УДК 669.621.315.592:54-165

Р.І. Никируй

Технологічні чинники ґазодинамічного осадження наноструктурованих конденсатів CdS, ZnS

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

Наведено вирази для термодинамічних параметрів пари ґазодинамічного потоку за лінійним ґрадієнтом температур вздовж циліндричного каналу. Розраховано залежність коефіцієнта та результуючої швидкості конденсації, густини потоку пари, ступеня пересичення та критичного перерізу пари кадмій сульфіду та цинк сульфіду від температури випаровування матеріалу, ґрадієнта температури вздовж стінок камери та безрозмірної координати для одержання найбільш досконалої структури.

Ключові слова: наноструктури II-VI, осадження із ґазодинамічного потоку пари.

R.I. Nykyruy

Technology Factors of Gas-Dynamical Deposition of the Nanostructure Condencates CdS, ZnS

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

The expression for the thermodynamic parameters of the gas-dynamic stream of steam shown in approximation of linear temperature gradient along the cylindrical channel of chamber. There was calculate the dependence of the velocity and the resulting condensation, vapor flux density, degree of supersaturation and the critical section of both a cadmium and zinc sulfide pair of evaporation temperature of the material, the temperature gradient along the chamber walls and the dimensionless coordinates to obtain the most perfect structure.

Key words: II-VI nanostructures, gas-dynamical deposition.

Стаття поступила до редакції 02.09.2013; прийнята до друку 30.09.2013.

Вступ

Завдяки своїм унікальним фізичним властивостям, сполуки II-VI знайшли широке застосування у низці високоефективних приладів мікро-, опто- та акусто-електроніки. На їх основі створені та успішно працюють світлоемісійні діоди, лазери, детектори випромінювання, сенсори, електрооптичні модулятори, оптичні покриття, сонячні елементи тощо. Також, використання сполук II-VI (до них відносять ZnS, CdS, HgS, ZnO, ZnSe, CdSe, HgSe, CdO, ZnTe, CdTe, HgTe, HgO) поширене в приладах террагерцевого діапазону; високопотужних електронних приладах; піро- й п'єзоелектронних приладах; компенсаційних ґазових сенсорах; в якості антивідбивних покриттів [1].

Важливою галуззю використання сполук CdS є приймачі інфрачервоного випромінювання, зокрема ІЧ-лазери, що переналаштовуються, лазери з електронним накачуванням у видимій ділянці випромінювання, хвильові пластини для ІЧ-оптики. Гетеросистеми CdS/CdTe дають можливість отримати сонячні елементи із ККД 16,5%.

Останнім часом увагу дослідників привертають плівки цинк сульфіду. Їх використовують у якості базових шарів тонкоплівкових електролюмінесцентних пристроїв [2, 3], як антивідбиваючі покриття для сонячних елементів [4-6], нетоксичні шари оптичного вікна для плівкових гетеропереходів на основі сполук $CuInSe_2$ (CIS), $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ (CIGS) та CdTe [7, 8], поглинаючі шари детекторів α-частинок [9] та ін. Актуальною є тонкоплівкова технологія виготовлення електролюмінесцентних пристроїв, адже вони мають суттєві преваги над звичайними рідинно-кристалічними дисплеями. Важливою є стабільна робота цих пристроїв у жорстких кліматичних та експлуатаційних умовах [10, 11].

Найбільш поширеним електролюмінофором є ZnS. У прикладній люмінесценції ZnS відіграє приблизно таку ж роль, як кремній у напівпровідниковій електроніці. Ця сполука широко використовується під час створення високовольтних і низьковольтних катодолюмінофорів, фотолюмінофорів, радіолюмінофорів та інших люмінесцентних приладів [12]. Порошкові люмінофори на основі цинк сульфіду, леґованого міддю, мають квантовий вихід ~ 100 %. Це стало можливим через велику глибину рівнів центрів люмінесценції у матеріалі та пов'язану із цим малу ймовірність втрат енергії на збудження фононів [13].

Крім цього, завдяки високій прозорості у діапазоні $\lambda = (370\text{-}1000)$ нм, плівки ZnS набули широкого використання, як альтернативного до CdS шару оптичного вікна сонячних елементів на основі халькопіритних сполук CIS, CIGS та CdTe (рис. 1) [7].

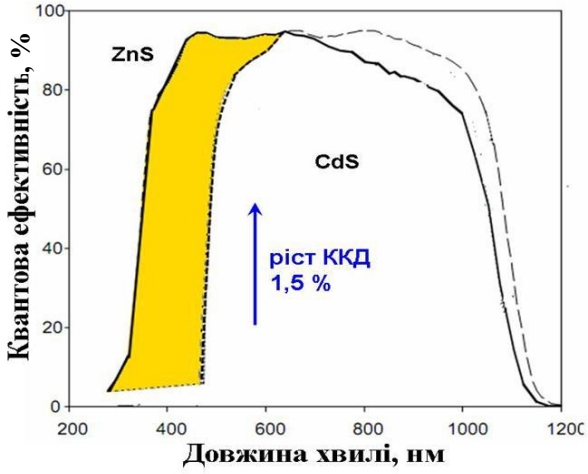


Рис. 1. Зростання квантової ефективності СЕ під час заміни плівок CdS на ZnS [1].

Особливо слід відзначити перспективу використання плівок ZnS у сонячній енергетиці, що обумовлено їх унікальними оптичними характеристиками. Так, коефіцієнт відбиття *R* плівок цинк сульфіду в діапазоні довжин хвиль 400-700 нм становить <1%, що робить їх незамінимими під час використання як одно- так і двошарових (разом з MgF_2) [14] антивідбиваючих покриттів для сонячної енергетики на основі шарів кремнію. Зменшуючи оптичні втрати на відбивання, такі покриття збільшують ККД фотоелементів приблизно на 1-2 % [5, 15], що є досить вагомим результатом.

Зміни властивостей матеріалів під час переходу в нанокристалічний стан відкривають перспективи під час створення матеріалів і структурних елементів нанорозмірної ділянки [16]. Тому, велику увагу приділяють розробці нових технологій виготовлення високоякісних і стабільних нанокристалів на основі напівпровідникових матеріалів у твердотільних матрицях різного типу та дослідженню їх люмінесцентних характеристик.

До основних методів отримання наноматеріалів відносяться порошкова технологія, інтенсивна пластична деформація, контрольована кристалізація з аморфного стану та плівкова технологія. Найбільше поширення для отримання плівок отримали вакуумні методи напилення (включаючи молекулярно-променеву епітаксію) та ґазофазне осадження [17]. Залежно від температури підкладки і швидкості осадження, можна отримувати монокристалічні, полікристалічні або аморфні плівки.

До особливостей отримання сполук II-VI відносять:

1. Висока температура топлення ($T_{топл}$=1365 K – CdTe, $T_{топл}$=2196 K – ZnS).
2. Сублімація з дисоціацією під час випаровування ($AB \rightarrow A+1/2B_2$).
3. Велика різниця тиску компонентів (P_A, P_B) сполук.
4. Двофазність (сфалерит та в'юрцит). Сфалерит відповідає найщільнішій кубічній (3C) ґратці …AaBbCcAaBbCc… кристалоґрафічних площин, у той же час як в'юрцит характеризується найщільнішою гексагональною (2H) ґраткою …AaBbAaBb AaBb.
5. Політипізм (низька енергія утворення дефектів пакування).
6. Несиметрична ділянка гомоґенності.

Все це ускладнює отримання монокристалів та плівок з керованими властивостями.

У зв'язку із вищенаведеним, дослідження методів синтезу та властивостей плівок на основі сполук II-VI конкретного складу важливі як для практичного їх використання, так і для вивчення фундаментальних фізичних і хімічних процесів, які мать місце під час отримання та експлуатації напівпровідникових структур.

Метою роботи є розрахунок параметрів пари ґазодинамічного потоку напівпровідникових сполук CdS та ZnS для прогнозованого керування технологічними процесами вирощування наноплівок.

I. Експериментальна частина

Нанокристали напівпровідників CdS і ZnS отримували шляхом осадження пари із ґазодинамічного потоку у камері циліндричної форми (діаметр D = 0,05 м, довжина L = 0,08 м, температура випаровування T_s = 923 K, ґрадієнт температури вздовж стінок камери $dT_c/dx = -3\cdot10^3$ K·м$^{-1}$) (табл. 1).

Критичний переріз конденсації пари визначали за виразом [18]:

$$x_{кр} \approx [T_S(1-\eta) + (1,3RT_S^2 / E_S) / (dT_C / dx)], \quad (1)$$

де E_S – енергія випаровування. Параметр η являє собою відношення енергій випаровування тонкої плівки та масивного матеріалу (табл. 1).

Залежності відносних значень профілів ґазодинамічних змінних розраховували від безрозмірної координати $\xi = (x\text{-}x_{кр})/(L\text{-}x_{кр})$, ґрадієнта температури вздовж стінки камери dT/dx та температури випаровування матеріалу T_s. Нормування параметрів пари проводили до їх значення в

початковому ґазодинамічному перерізі або, що те ж саме, за їх значеннями у критичному перерізі конденсації. В інтервалі $x_0 \le x \le x_{кр}$ параметри пари, яка рухається в циліндрі, не змінюються.

Для визначення оптимальних умов вирощування конденсатів у методі ґазодинамічного потоку пари вибирають зведені параметри процесу препарування (ґеометричні розміри камери, температура випаровування і ґрадієнт температури вздовж стінок камери) та знаходять профілі вздовж стінок камери. На основі їх аналізу можна визначити ділянку камери, у якій властивості конденсатів найбільш повно задовольняють представлених до них вимог.

Таблиця 1

Основні характеристики та розрахункові дані параметрів ґазодинамічного потоку пари сполук ZnS і CdS

	ZnS	**CdS**
Енергія випаровування сполук 1-го моля речовини за 0 К, E_s [Дж·моль$^{-1}$]	289,8	214,0
Молекулярна маса речовини, m [кг]	0,0975	0,144
Відношення енергій випаровування плівки до енергії випаровування масивного матеріалу, η	1,0	0,983
Температура пари в початковому перерізі, T_1 [К]	646	646
Тиск насиченої пари, $p_н$ [Па]	13,2	3,46
Густина речовини, ρ [кг/м^3]	8240	4825
Густина насиченої пари, $\rho_н$ [кг/м^3]	$1{,}68\cdot10^{-4}$	$6{,}4\cdot10^{-5}$
Густина пари у початковому перерізі, ρ_1 [кг/м^3]	$5{,}53\cdot10^{-5}$	$7{,}87\cdot10^{-4}$
Тиск пари у початковому перерізі, p_1 [Па]	3,05	0,799
Швидкість пари, u_1 [м/с]	277,72	228,47
Витратна дія у початковому перерізі, G_1 [кг/с]	$3{,}1\cdot10^{-5}$	$9{,}47\cdot10^{-6}$
Критичний переріз, $x_{кр}$ [м]	0,011	0,020

II. Результати та обговорення

Теоретичні викладки щодо теорії ґазодинамічного потоку викладено у [19] та попередніх роботах автора [20].

Параметри ґазодинамічного потоку, пов'язані із процесами масопереносу, визначаються розміщенням підкладки, на якій відбувається конденсація. У зв'язку із цим, на рис. 2 наведено залежності основних параметрів пари (коефіцієнти конденсації α, нормовані значень густини (ρ/ρ_1), результуюча швидкість конденсації ($\omega^* = \omega/\omega_1$), ступінь пересичення парової фази (ψ)) від безрозмірної координати (ξ) для кадмій сульфіду та цинк сульфіду. З рис. 2 видно, що під час зростання ξ внесок ревипаровування швидко зменшується і за $\xi \ge 0{,}6$ коефіцієнт конденсації стає близьким до одиниці (рис. 2 – криві 1). Тому, на ділянці камери $\xi \ge 0{,}6$, рух пари досить точно можна описати функцією $M(\xi)$, яка, разом з тим, не враховує ревипаровування зі стінок камери. При цьому можна вважати, що кожна молекула пари, що потрапила на стінку камери, конденсується на її поверхні.

Залежність розрахованих значень результуючої швидкості конденсації ω^* від безрозмірної координати ξ (рис. 2 – криві 2) вказує на те, що за $\xi \approx 0{,}28$ для CdS (а) та $\xi \approx 0{,}18$ для ZnS (б) (що відповідає максимуму ω^*) отримуємо плівки найбільшої товщини. За $\xi \approx 0{,}6$ крива швидкості конденсації зазнає зламу, що теж, як і у випадку із α свідчить про переважаючий вплив процесів конденсації над процесами ревипаровування в ділянці високих значень ξ.

Відносна густина пари характеризується максимальним значенням у точці початку конденсації ($x = x_{кр}$, $\xi = 0$) (рис. 2 – крива 3). Зменшення ρ/ρ_1 із зростанням ξ можна пояснити тим, що за наявності у камері витратної дії (конденсації) тиск пари, по

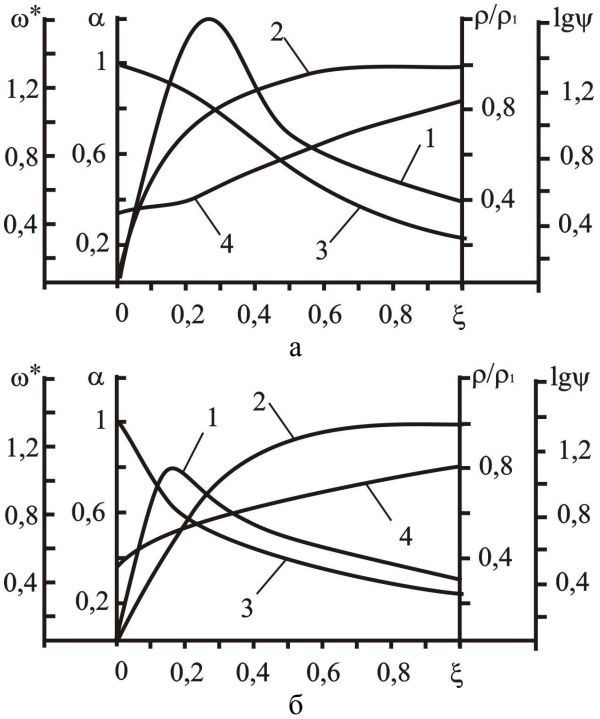
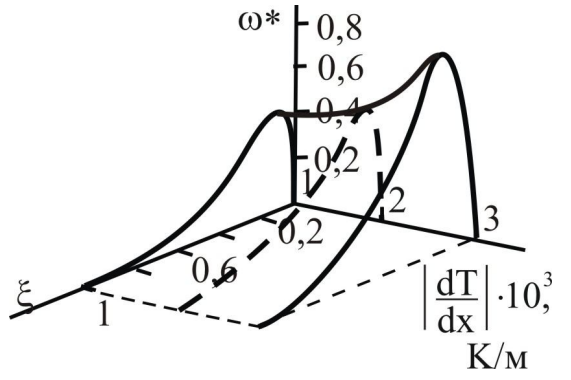


Рис. 2. Профілі параметрів ґазодинамічного потоку пари CdS (а) та ZnS (б) результуючої швидкості конденсації ω* (1), коефіцієнта конденсації α (2), нормованих значень густини потоку пари ρ/ρ_1 (3) та ступеня пересичення парової фази ψ (4). Температура випаровування $T_s = 923$ К, ґрадієнт температури вздовж стінок камери $dT_C/dx = -3\cdot10^{-3}$ К/м, довжина камери L = 0,08 м, діаметр d = 0,05 м.

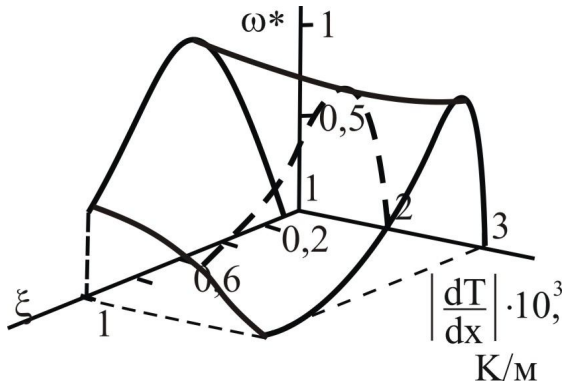
мірі віддалення його від поверхні випаровування, зменшується, що призводить до зростання довжини вільного пробігу молекули та відповідного зменшення густини. За відповідних умов пара може розрідитися настільки, що довжина вільного пробігу λ стане співрозмірною із розмірами самої камери, що спричинить перетворення ґазодинамічного потоку в молекулярний. Аналогічним чином можна пояснити і зростання ступеня пересичення парової фази біля конденсації на підкладці (рис. 2 – крива 4).

Параметри ґазодинамічного потоку пари залежать, у першу чергу, від температури випаровування $T_в$, ґрадієнта температури вздовж стінок dT_C/dx, а також визначаються місцем розміщення конденсуючої підкладки ξ (рис. 3). На ділянці $\xi = 0$ конденсація пари відсутня ($\alpha = 0$). За $0 \le \xi \le 0{,}3$ для CdS і $0 \le \xi \le 0{,}4$ для ZnS спостерігається різке зростання коефіцієнта конденсації $0 \le \alpha \le 0{,}9$. Для безрозмірної координати $\xi \approx 1$ внесок ревипаровування зменшується і коефіцієнт наближається до одиниці ($\alpha \approx 1$).

Деяка відмінність розподілу параметрів рухомої пари за довжиною камери для цих матеріалів пов'язана, у першу чергу, із величиною енергії випаровування E_S (табл. 1).



а

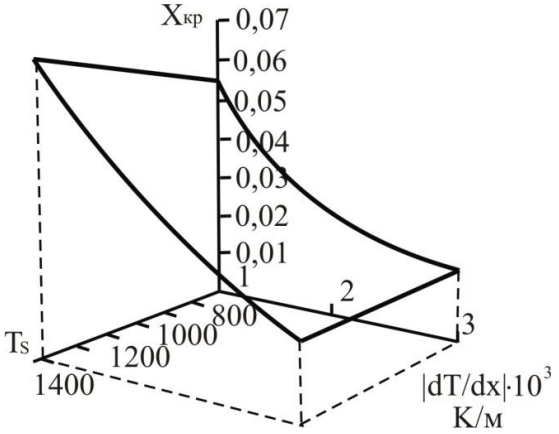


б

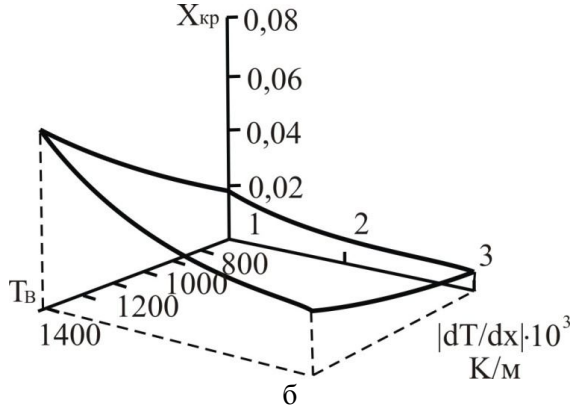
Рис. 3. Залежність результуючої швидкості конденсації ω* для CdS (а) та ZnS (б) від ґрадієнта температури dT_C/dx та безрозмірної координати ξ (температура випаровування T_S, 923 К; ґеометричні розміри камери: довжина – L = 8 см, діаметр – d = 5 см).

Більшу величину енергії випаровування E_S має цинк сульфід та близькі значення плюмбум (II) сульфіду (табл. 1), тому внесок ревипаровування у масообмін на стінках для нього є найменшим, що обумовлює максимальні значення результуючої швидкості конденсації (рис. 2, в – крива 3). При цьому, по мірі збільшення енергії випаровування, максимуми в залежностях ω*(ξ) від CdS до ZnS зсуваються в ділянку менших значень ξ. Більш наочно така динаміка показана на рис. 3 а для CdS та на рис. 3 б для ZnS. Подальший більш плавний спад ω* характерний для обох сполук, що обумовлено зменшенням тиску пари в камері. Пара може настільки розрідитися, що ґазодинамічний потік перетвориться в молекулярний. Положення максимуму результуючої швидкості конденсації відповідає умовам синтезу наноплівок найбільшої товщини. При цьому збільшення dT_C/dx призводить до зсуву ξ_{max}, що відповідає максимальним значенням швидкості конденсації у ділянці менших значень безрозмірної координати (рис. 2). Так само діє збільшення температури випаровування.

На рис. 4 наведено просторову діаґраму критичного перерізу конденсації $x_{кр}$. Аналіз діаґрам дозволяє зробити ряд важливих висновків про



а



б

Рис. 4. Залежність координати критичного перерізу $x_{кр}$ CdS (а), ZnS (б) від ґрадієнта температури dT_C/dx та температури джерела T_S (L = 8 см, d = 5см).

характер зміни параметрів пари, а також оптимальних режимів отримання плівок. Так, довжина ділянки конденсуючої підкладки $x_{кр}$, на якій відсутній шар конденсату, зростає як під час збільшення температури випаровування T_S, так і під час зменшення ґрадієнта температури dT_C/dx. Зменшення абсолютного значення ґрадієнта сприяє більш різкому зростанню $x_{кр}$, ніж збільшення температури випаровування. За достатньо малих значень ґрадієнта ($dT_C/dx = 50$ К/см) для $T_S = 900…1400$ К відстань критичного перерізу перевищує довжину камери ($x_{кр} > L$) і рівноваґова конденсація матеріалу проходитиме за межами випарної камери.

Оптимальним фізико-хімічним умовам росту наноплівок відповідають низькі значення ступеня пересичення парової фази ψ та значні швидкості конденсації ω^* в умовах інтенсивного ревипаровування. Для кадмій сульфіду цим вимогам краще всього задовольняє інтервал зміни безрозмірної координати $0{,}22 \le \xi \le 0{,}35$. За ґрадієнту температури $dT_C/dx = 30$ К/см відстань від випарника, що відповідає осадженню найбільш досконаліших шарів на підкладках, складає $x \approx 2{,}0$ см. Для цинк сульфіду ці значення складають: $0{,}11 \le \xi \le 0{,}14$ і $x \approx 1{,}1$ см відповідно.

Висновки

1. Розраховано параметри ґазодинамічного потоку пари (коефіцієнт конденсації α, результуюча швидкість конденсації ω^*, пересичення парової фази ψ) для кадмій сульфіду та цинк сульфіду. Встановлено їх залежності від ґрадієнта температури вздовж стінок камери dT_C/dx.

2. Виявлено залежність параметрів ґазодинамічного потоку пари від складу сполуки, обумовлену різними значеннями базових величин – енерґії випаровування, тиску і густини насиченої пари.

3. Отримано інтервали значень параметрів ґазодинамічного потоку пари, що відповідають оптимальним умовам осадження конденсатів CdS та ZnS.

Література

1. Отримання тонких плівок ZnS, ZnO, ZnSe методом спрей-піролізу [Електрнний ресурс]: 2012 р. – Режим доступу http://ekt.elit.sumdu.edu.ua/downloads/science/Sp_microel.pdf.
2. A.O. Yoshimasa, Electroluminescent displays (World Scientific, New York, 1995).
3. M. Haase, J. Qiu, H. Cheng [et al.], Appl. Phys. Lett., 59, 1272 (1991).
4. K.W. Boer, J.A. Duffie (Amer. Solar Energy Soc. Inc., New York, 1988).
5. U. Gangopadhyay, K. Kyunghae, D.Mangalaraj [et al.], Applied Surface Science, 230, 364 (2004).
6. A. Hovhannisyan, Journal of Contemporary Physics, 43 (3), 136 (2008).
7. D. Hariskos, S. Spiering, M. Powalla, Thin Solid Films, 480-481, 99 (2005).
8. M. Islam, S. Ishizuka, A. Yamada [et al.], Solar Energy Materials and Solar Cells, 93 (6), 970 (2009).
9. H. Kashani, Thin Solid Films, 288 (1), 50 (1996).
10. О. Костина А. Данько, В. Белецкий, Компоненты и технологии, 7, 32 (2007).
11. А. Абилих, К. Харконен, А. Паккала [и др.], Современная электроника, 4, 22 (2008).
12. Y.C. Zhu, Y. Bando, Chem. Phys. Lett., 377, 367 (2003).
13. А.Н. Георгобиани, УФН, 113 (1), 129 (1974).
14. I. Kavakli and K. Kantarli, Turk. J. Phys., 26, 349 (2002).
15. В.М. Андреев, В.П. Хвостиков, В.Р. Ларионов, ФТП, 33 (9), 1070 (1999).
16. S. Kar, S.K. Panda, B. Satpati, P.V. Satyam, S. Chaudhuri, J. Nanostructures Nanosci. Nanotechnol., 6, 771 (2006).
17. R. Viswanatha, S. Sapra, H. Amenitsch, B. Sartori, D.D. Sarma, J. Nanosci. Nanotechnol., 7, 1726 (2007).
18. М.А. Лоп'янко, Р.І. Никируй, І.В. Калитчук, Фізика і хімія твердого тіла, 7 (2), 235 (2006).
19. Ю.З. Бубнов, М.С. Лурье, Ф.Г. Старос, Г.А. Филаретов (Ленинград, 1975).
20. Р.І. Никируй, Автореф. дис….кандидата фіз.-мат. наук (Івано-Франківськ, 2011).

Никируй Ростислав Іванович – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри соціально-економічних та природничих дисциплін Коломийського інституту.