

Р.І. Никируй

Використання методу газодинамічного потоку пари для осадження сполук PbS та ZnS

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

Наведено вирази для термодинамічних параметрів пари газодинамічного потоку за лінійним градієнтом температур вздовж циліндричного каналу. Розраховано залежність числа Маха, коефіцієнта і результуючої швидкості конденсації, густини потоку пари, ступеня пересичення та критичного перерізу пари сульфідів кадмію, свинцю та цинку від температури випаровування матеріалу, градієнта температури вздовж стінок камери та безрозмірної координати для одержання найбільш досконалої структури.

Ключові слова: газодинамічний потік пари, PbS, ZnS, тонкі плівки.

R.I. Nykyruy

Gas-Dynamic Stream of Steam for PbS and ZnS Deposition

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

Shows the expression for the thermodynamic parameters of the gas-dynamic stream of steam in linear temperature gradient along the cylindrical channel. Dependence of Mach number, coefficient and the resulting rate of condensation of steam flux density, degree of supersaturation, and the critical section of pair of the both lead and zinc sulfide, from the evaporation temperature of the material, and the temperature gradient along the chamber walls, and the dimension less coordinates to obtain the most perfect structure.

Key words: gas-dynamic stream of steam, PbS, ZnS, thin films.

Стаття постуила до редакції 02.09.2013; прийнята до друку 30.09.2013.

Вступ

Підвищену увагу дослідників останнім часом привертають плівки PbS та ZnS завдяки широкому використанню їх у приладових структурах сучасної електроніки [1-5]. Найбільш цікавими є напівпровідникові наноструктури цих матеріалів, оскільки вони проявляють особливі властивості, що пов'язані із густиною станів та оптичними відгуками. Виникнення впорядкованих структур на поверхні та в епітаксійних плівках напівпровідників охоплює широке коло явищ у фізиці та хімії твердого тіла і в напівпровідниковій технології [6]. Створення нуль-вимірних (квантових точок) та одновимірних (ниткових нанокристалів) нанооб'єктів є важливим як для фундаментальної фізико-хімії, так і для потенційних застосувань в електронних та оптоелектронних приладових структурах. PbS відомий своїми якісними характеристиками під час використання в оптоелектроніці, зокрема у фотоприймачах та детекторах інфрачервоного випромі-

нювання. Широкий спектр фізичних властивостей нанокристалічних плівок ZnS знайшов практичну реалізацію під час виготовлення акустоелектричних приладів (підсилювачів та детекторів ультразвуку, тензосенсорів), світлодіодів, адресних комутаторів в оптичних запам'ятовуючих пристроях, електролюмінісцентних екранів, електрооптичних елементів тощо [7]. Тому розробка методів синтезу й вивчення механізмів осадження нанокристалічних плівок PbS та ZnS мають науковий та прикладний характер.

Враховуючи значну кількість теоретичних робіт, важливими, із практичної точки зору, є методи отримання нанокристалічних матеріалів, які б забезпечили добре відтворення та високу ступінь керування властивостями у процесі вирощування нанокристалів.

Метою роботи є розрахунок параметрів пари газодинамічного потоку напівпровідникових сполук PbS та ZnS для прогнозованого керування технологічними процесами вирощування нанокристалів.

I. Експериментальна частина

1. Для визначення оптимальних умов вирошування конденсатів у методі газодинамічного потоку пари вибирають зведені параметри процесу препарування (геометричні розміри камери, температура випаровування, градієнт 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 представленим до них вимогам.

2. Нанокристали напівпровідників PbS і ZnS отримували шляхом осадження пари із газодинамічного потоку у камері циліндричної форми (діаметр $D = 0,05$ м, довжина $L = 0,08$ м, температура випаровування $T_S = 923$ К, градієнт температури вздовж стінок камери $dT_C/dx = -3 \cdot 10^3$ К·м⁻¹) (табл. 1).

Критичний переріз конденсації пари визначали із виразу [8]:

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

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

Таблиця 1

Основні характеристики та розрахункові дані параметрів газодинамічного потоку пари сполук ZnS і PbS

	ZnS	PbS
Енергія випаровування сполук 1-го моля речовини за 0 К, E_S [кДж·моль ⁻¹]	289,8	286,0
Молекулярна маса речовини, m [кг]	0,0975	0,239
Відношення енергій випаровування плівки до енергій випаровування масивного матеріалу, η	1,0	0,983
Температура пари в початковому перерізі, T_1 [К]	646	646
Тиск насиченої пари, p_n [Па]	13,2	1,33
Густина речовини, ρ [кг/м ³]	8240	7610
Густина насиченої пари, ρ_n [кг/м ³]	$1,68 \cdot 10^{-4}$	$4,14 \cdot 10^{-5}$
Густина пари у початковому перерізі, ρ_1 [кг/м ³]	$5,53 \cdot 10^{-5}$	0,307
Тиск пари у початковому перерізі, p_1 [Па]	3,05	0,307
Швидкість пари, u_1 [м/с]	277,72	177,34
Витратна дія у початковому перерізі, G_1 [кг/с]	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$4,76 \cdot 10^{-6}$
Критичний переріз, $x_{кр}$ [м]	0,011	0,016

Залежності відносних значень профілів газодинамічних змінних розраховано від безрозмірної координати $\xi = (x-x_{кр})/(L-x_{кр})$, градієнта температури вздовж стінки камери dT/dx та температури випаровування матеріалу T_S . Нормування параметрів пари проведено до їх значення в початковому газодинамічному перерізі або, що те ж саме, за їх значеннями в критичному перерізі конденсації. В інтервалі $x_0 \leq x \leq x_{кр}$ параметри пари, яка рухається в циліндрі, не змінюються.

3. Всі газодинамічні змінні можна однозначно виразити через число Маха (M). Для цього у роботі знайдено залежність числа Маха як функції від безрозмірної координати ξ . Рівняння $M = M(\xi)$ має різний вигляд для двох ділянок: $0 \leq \xi \leq x_{кр}$ – із врахуванням ревіпаровування пари зі стінок камери (підкладки) та $x_{кр} \leq \xi \leq 1$ – без врахування ревіпаровування.

Розв'язок рівняння $M = M(\xi)$ для 1-ї ділянки із використанням розкладу у ряд Маклорена знайдено у роботах [8, 9]:

$$M(\xi) = 1 + m_1\xi + \frac{1}{2}m_2\xi^2 + \frac{1}{6}m_3\xi^3 + \dots, \quad (2)$$

де m_1, m_2, m_3 – розрахункові коефіцієнти.

Задаючи різні значення ξ (від 0 до 1) можна обчислити відповідні числа Маха.

4. Розрахунок коефіцієнтів конденсації α , нормованих значень густини (ρ/ρ_1), температури (T/T_1), витрати (G/G_1), швидкості потоку (u/u_1) пари, результуючої швидкості конденсації ($\omega^* = \omega/\omega_1$), ступеня пересичення парової фази (ψ) проведено за виразами [8, 9]:

$$\alpha = 1 - \left(\frac{1 + 0,2M^2}{1,2} \right)^3 \exp\left(-\frac{6,88\xi}{1 - 0,242\xi} \right); \quad (3)$$

$$\frac{\rho}{\rho_1} = \left(\frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right)^{2,5}; \quad (4)$$

$$\frac{p}{p_1} = \left(\frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right)^{3,5}; \quad (5)$$

$$\frac{T}{T_1} = \frac{1,2}{1 + 0,2M^2}; \quad (6)$$

$$\frac{G}{G_1} = M \left(\frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right)^3; \quad (7)$$

$$\frac{u}{u_1} = M \sqrt{\frac{1,2}{1 + 0,2M^2}}; \quad (8)$$

$$\omega^* = \frac{\omega}{\omega_1} = 1,6 \left[\left(\frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right) - \exp\left(-\frac{6,68}{1 - 0,242\xi} \right) \right]; \quad (9)$$

$$\psi = \frac{\rho(T)}{\rho_H(T_C)} \quad (10)$$

У (3)-(10) індекс «1» вказує на значення відповідного параметру в початковому перерізі, ρ_H – густина насиченої пари за температури стінки камери у цьому ж перерізі.

Нормуючий параметр ω_1 являє собою потік частинок пари в початковому газодинамічному перерізі.

Для 2-ї ділянки безрозмірна координата ξ та число Маха пов'язані співвідношенням [8]:

$$x = 3,13M - 8,38 \arctg(0,447M) + 0,406. \quad (11)$$

Залежність (11) є неявною відносно M , але задаючи різні M , можна розрахувати залежність $M = M(\xi)$. У виразі швидкості результуючої конденсації для цієї ділянки відсутній експоненціальний член, пов'язаний із врахуванням ревіпарування частинок зі стінки камери [8, 9]:

$$\frac{\omega}{\omega_1} = \frac{a}{1,2} \left(\frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right)^3 \quad (12)$$

II. Результати та обговорення

1. Профілі параметрів. Параметри газодинамічного потоку, пов'язані із процесами масопереносу, визначаються розміщенням підкладки, на якій відбувається конденсація пари. У зв'язку із цим, на рис. 1 наведено залежності основних параметрів пари від безрозмірної координати (ξ) для сульфурів плюмбуму та цинку.

Як видно з рис. 1, а, б (криві 1), під час зростання ξ внесок ревіпарування швидко зменшується і за $\xi \geq 0,6$ коефіцієнт конденсації стає близьким до одиниці. Тому на ділянці камери $\xi \geq 0,6$ рух пари досить точно можна описати функцією $M(\xi)$, яка вже не враховує ревіпарування зі стінок камери. При цьому можна вважати, що кожна молекула пари, що потрапила на стінку камери, конденсується на ній.

Температура випарування $T_s = 923$ К, градієнт температури вздовж стінок камери $dT_C/dx = -3 \cdot 10^{-3}$ К/м, довжина камери $L = 0,08$ м, діаметр $d = 0,05$ м.

Залежність розрахованих значень результуючої швидкості конденсації ω^* від безрозмірної координати ξ (рис. 1, а, б – криві 2) вказує на те, що за $\xi \approx 0,25$ для PbS (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 коефіцієнтом конденсації α свідчить про переважаючий вплив процесів конденсації над процесами ревіпарування у ділянці високих значень ξ .

Відносна ж густина пари характеризується максимальним значенням у точці початку конденсації ($x = x_{кр}$, $\xi = 0$) (рис. 1 – крива 3). Зменшення

ρ/ρ_1 із зростанням ξ можна пояснити тим, що за наявності у камері витратної дії (конденсації) тиск пари по мірі віддалення її від поверхні випарування 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 співмірною із розмірами самої камери, що спричинить перетворення газодинамічного потоку в молекулярний. Аналогічним чином можна пояснити і зростання ступеня пересичення парової фази біля конденсації на підкладці (рис. 1 – крива 4).

2. На рис. 2 наведено залежності від безрозмірної координати коефіцієнта конденсації α , швидкості результуючої конденсації ω^* , нормованих значень густини потоку пари ρ/ρ_1 і ступеня пересичення парової фази $\ln \psi$ для сполук PbS та ZnS.

Параметри газодинамічного потоку пари залежать, у першу чергу, від температури випарування T_v , градієнта температури вздовж стінок dT_C/dx , а також визначається місцем розміщення конденсуючої підкладки ξ (рис. 1, а). На ділянці $\xi = 0$ конденсація пари відсутня ($\alpha = 0$). За $0 \leq \xi \leq 0,3$ для PbS і $0 \leq \xi \leq 0,4$ для ZnS спостерігається різке зростання коефіцієнта конденсації $0 \leq \alpha \leq 0,9$. Для безрозмірної координати $\xi \approx 1$ внесок ревіпарування зменшується і коефіцієнт наближається до одиниці ($\alpha \approx 1$).

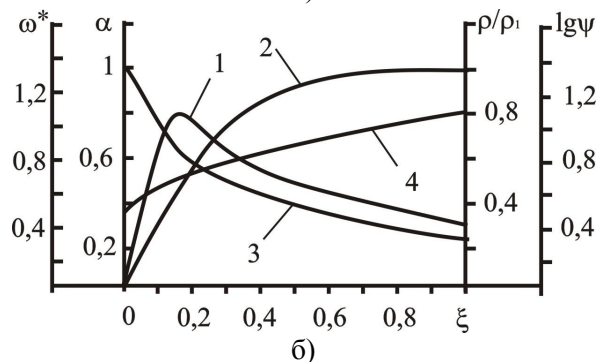
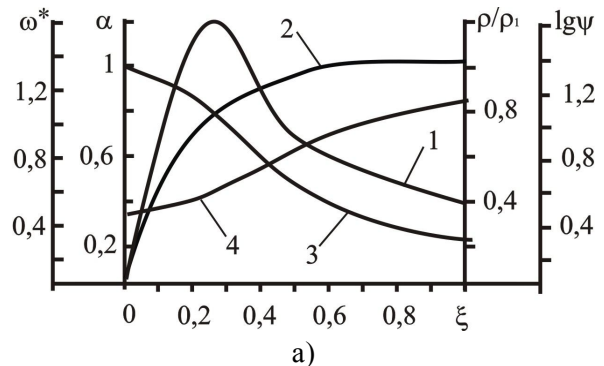


Рис. 1. Профілі параметрів газодинамічного потоку пари PbS (а) та ZnS (б): результуючої швидкості конденсації ω^* (1), коефіцієнта конденсації α (2), нормованих значень густини потоку пари ρ/ρ_1 (3) та ступеня пересичення парової фази ψ (4).

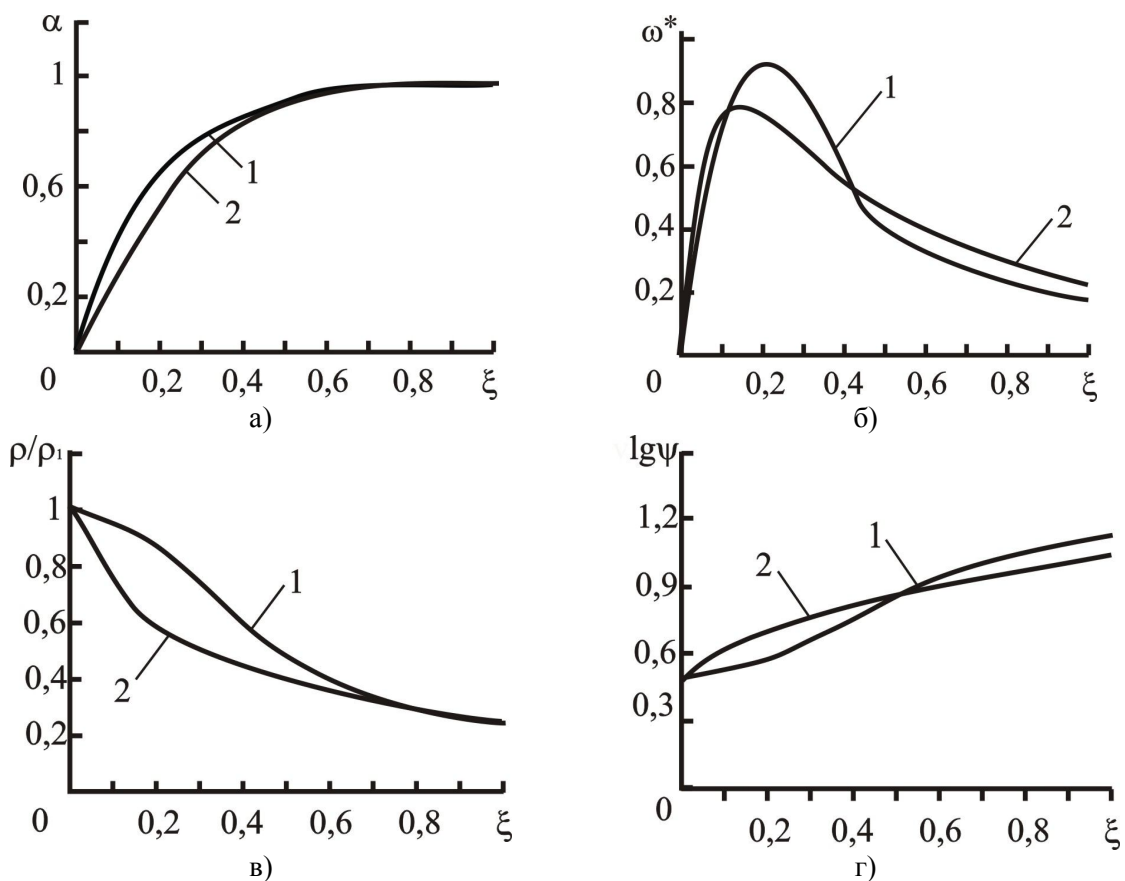


Рис. 2. Залежності коефіцієнта конденсації α (а), результуючої швидкості конденсації ω^* (б), нормованих значень густини потоку пари ρ/ρ_1 (в) і ступеня пересичення парової фази $\ln \psi$ (г): 1 – PbS, 2 – ZnS ($dT_c/dx = 3 \cdot 10^3$ К/м, $L = 0,08$ м, $d = 0,05$ м, $T_s = 923$ К).

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).

Більшу величину енергії випаровування E_s має цинк сульфід та близькі значення плумбум (II) сульфід (табл. 1), тому внесок ревіпаровування у масообмін на стінках для нього є найменшим, що обумовлює максимальні значення результуючої швидкості конденсації (рис. 1, в – крива 3). При цьому, по мірі збільшення енергії випаровування, максимумами в залежностях $\omega^*(\xi)$ від PbS до ZnS зсуваються в ділянку менших значень ξ (рис. 2, б). Більш наочно така динаміка показана на рис. 3, а для PbS та рис. 3, б для ZnS. Подальший більш плавний спад ω^* характерний для всіх сполук, що зумовлено зменшенням тиску пари в камері (рис. 2, в). Пара може настільки розрідитися, що газодинамічний потік перетвориться в молекулярний. Положення максимуму результуючої швидкості конденсації відповідає умовам синтезу плівок найбільшої товщини. При цьому збільшення dT_c/dx призводить до зсуву ξ_{max} , що відповідає максимальним значенням швидкості конденсації в ділянці менших значень безрозмірної координати (рис. 3). Так само впливає і збільшення температури випаровування.

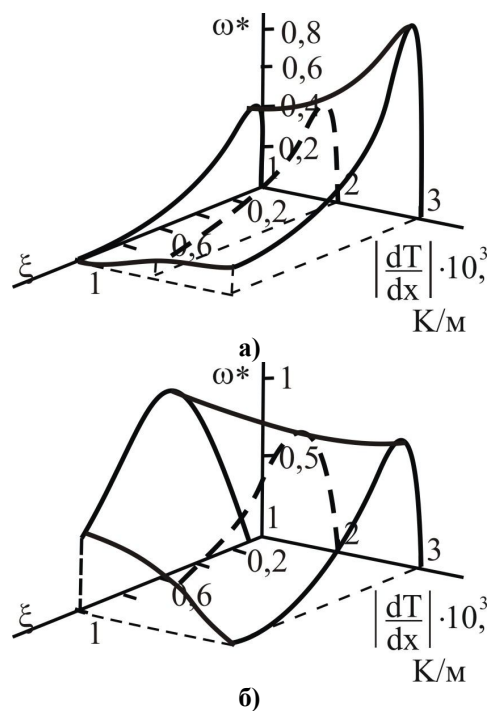


Рис. 3. Залежність результуючої швидкості конденсації ω^* для PbS (а), ZnS (б), від градієнта температури dT_c/dx та безрозмірної координати x (температура випарування T_s , 923 К; $L = 8$ см, $d = 5$ см).

3. На рис. 4 наведено просторову діаграму критичного перерізу конденсації $x_{кр}$. Аналіз діаграм дозволяє зробити ряд важливих висновків про характер зміни параметрів пари, а також оптимальні режими отримання плівок. Так, довжина ділянки конденсуючої підкладки $x_{кр}$, на якій відсутній шар конденсату, зростає як при збільшенні температури випаровування T_S , так і зменшенні градієнта температури dT_C/dx . Зменшення абсолютного значення градієнта сприяє більш різкому зростанню $x_{кр}$, ніж збільшення температури випаровування. За достатньо малих значень градієнта $dT_C/dx = 50$ К/см для $T_S = (900-1400)$ К, відстань критичного перерізу перевищує довжину камери ($x_{кр} > L$) і рівновагова конденсація матеріалу спостерігатиметься за межами випарної камери.

4. Оптимальним фізико-хімічним умовам росту плівок відповідають низькі значення ступеня пересичення парової фази ψ (рис. 2, г) та значні швидкості конденсації ω^* (рис. 2, б) в умовах інтенсивного ревіпаровування. Для плумбум (II) сульфїду цим вимогам краще всього задовольняє інтервал зміни безрозмірної координати $0,18 \leq \xi \leq 0,25$. За градієнту температури $dT_C/dx = 30$ К/см, відстань від випарника, що відповідає осадженню найбільш досконалих шарів на підкладках, складає $x \approx 1,6$ см. Аналогічно, для цинк сульфїду ці значення складають: $0,11 \leq \xi \leq 0,14$ і $x \gg 1,1$ см, відповідно.

Висновки

1. Розраховано параметри газодинамічного потоку пари (коефіцієнт конденсації α , результуюча швидкість конденсації ω^* , пересичення парової фази ψ) для цинк сульфїду та плумбум (II) сульфїду. Визначено їх залежності від градієнта температури вздовж стінок камери dT_C/dx .

2. Виявлено залежність параметрів газодинамічного потоку пари від складу сполуки,

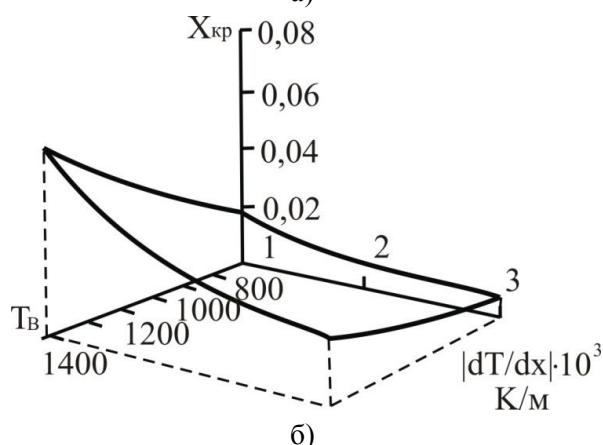
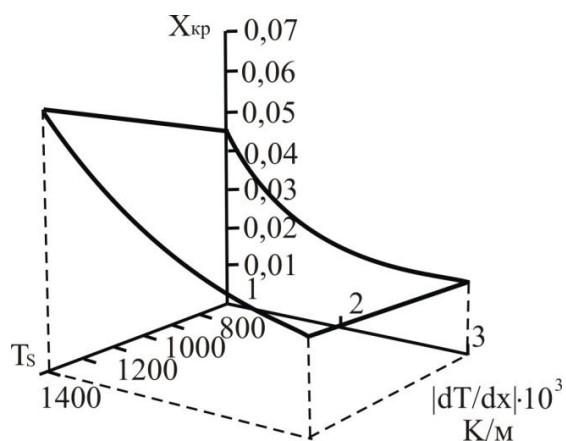


Рис. 4. Залежність координати критичного перерізу $x_{кр}$, PbS (а), ZnS (б) від градієнта температури dT_C/dx та температури джерела T_S ($L = 8$ см, $d = 5$ см).

зумовлену різними значеннями базових величин – енергії випаровування, тиску і густини насиченої пари.

3. Отримано інтервали значень параметрів газодинамічного потоку пари, що відповідають оптимальним умовам осадження пари.

Література

1. L. Esaki, R. Tsu, IBM J. Res. Dev., 14, 61 (1970).
2. S.K. Mandal, S. Chaudhuri, A.K. Pal, Thin Solid Films, 357, 102 (1999).
3. C. Ricolleau, L. Audinet, M. Gandais, T. Gacoïn, J.P. Boilot, Journal of Crystal Growth, 203, 486 (1999).
4. С.А. Медведєв, Фізика и химиясоединений АПВVI (Мир, Москва, 1970).
5. П.Г. Криницьн, С.П. Попов, Ю.А. Чульжанов, Г.М. Рылов, П.Г. Криницьн, Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение: Тр. IV Межд. Конф (ВНИИСИМС, Александров, 1999), с. 140.
6. Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Щукин, П.С. Копьев, Ж.А. Алферов, Д. Бимберг, ФТП, 32 (4), 385 (1998).
7. Д.Н. Борисенко, автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук (Черноголовка, 2005).
8. М.А. Лоп'янок, Р.І. Никируй, І.В. Калитчук, Фізика і хіміятвердоготила, 7 (2), 235 (2006).
9. Ю.З. Бубнов, М.С. Лурье, Ф.Г. Старос, Г.А. Филаретов, Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме (Ленинград, 1975).

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