

М.А. Лоп'яно, Р.І. Никируй

Оптимізація параметрів газодинамічного потоку пари для CdS, CdSe, CdTe

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua*

Наведено вирази для термодинамічних параметрів пари газодинамічного потоку при лінійному градієнті температури вздовж циліндричного каналу. Розраховано залежність числа Маха, коефіцієнта і результуючої швидкості конденсації, густини потоку пари, ступеня пересичення та критичного перерізу пари халькогенідів кадмію від температури випаровування матеріалу, градієнта температури вздовж стінок камери та безрозмірної координати для одержання найбільш досконалої структури.

Ключові слова: CdS, CdSe, CdTe, нанокристали, газодинамічний потік пари.

Стаття постуила до редакції 18.04.2006; прийнята до друку 10.10.2006.

Вступ

В останні роки особлива увага приділена вирощуванню, та синтезу напівпровідників CdS, CdSe та CdTe через їх широке використання у приладових структурах сучасної електроніки [1,2,3,4,5]. Найбільш цікавими є напівпровідникові наноструктури цих матеріалів, оскільки вони проявляють особливі властивості, пов'язані із густиною станів та оптичними відгуками. Значна кількість досліджень, проведеними на даний час фактично реконструювали сучасну фізику напівпровідникових приладів [6,7].

Не дивлячись на значну кількість теоретичних робіт, на сьогодні немає завершених методів одержання нанокристалів цих матеріалів, які б забезпечили добре відтворення, високу ступінь керування властивостями у процесі вирощування.

Метою роботи є розрахунок параметрів пари газодинамічного потоку напівпровідникових сполук CdSe, CdS та CdTe для прогнозованого керування технологічними процесами вирощування.

I. Експеримент і теоретичні розрахунки

Для визначення оптимальних умов вирощування конденсатів у методі газодинамічного потоку пари вибирають зведені параметри процесу препарування (геометричні розміри камери, температура випаровування і 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 представлених до них вимог.

Нанокристали напівпровідників CdS, CdSe та CdTe 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 $dT/dx = -3 \cdot 10^3$ град·м⁻¹) (таблиця).

Критичний переріз конденсації пари визначали із виразу [8]:

$$x_{\text{ед}} \approx [T_s(1 - \eta) + (1,3RT_s^2 / E_s) / (dT_c / dx)], \quad (1)$$

де E_s – енергія випаровування. Параметр η являє собою відношення енергій випаровування тонкої плівки і масивного матеріалу (таблиця).

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

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

Таблиця

Основні характеристики сполук CdS, CdSe, CdTe і даних для розрахунку параметрів газодинамічного потоку пари.

	CdS	CdSe	CdTe	
Енергія випаровування сполук 1-го моля речовини при 0 К, E_s , Дж·моль ⁻¹	214000	198000	182700	
Молекулярна маса речовини, m, кг	0,144	0,191	0,239	
Густина речовини, ρ , кг/м ³	4825	5810	5850	
Відношення енергій випаровування плівки до масивного матеріалу, η	0,983	0,99	0,968	
Температура пари в початковому перерізі, T_1 , К	646	646	646	
Тиск насиченої пари, $p_{н}$, Па	1,33	7,32	1,33	
Густина насиченої пари $\rho_{н}$, кг/м ³	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$1,80 \cdot 10^{-4}$	$4,10 \cdot 10^{-4}$	
Густина пари в початковому перерізі, ρ_1 , кг/м ³	0,79	1,67	3,04	
Тиск пари в початковому перерізі, p_1 , Па	$7,87 \cdot 10^{-4}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$3,04 \cdot 10^{-3}$	
Швидкість пари, u_1 , м/с	228,47	198,38	177,34	
Витратна дія в початковому перерізі, G_1 , кг/с	$9,47 \cdot 10^{-6}$	$2,31 \cdot 10^{-5}$	$4,71 \cdot 10^{-5}$	
Розрахункові параметри	a	1,96	1,95	1,73
	b	5,93	5,16	4,47
	c	0,21	0,21	0,18
Коефіцієнти	m_1	1,97	1,81	1,58
	m_2	-2,62	-2,02	-1,53
	m_3	14,35	11,05	6,12
Максимальне значення безрозмірної координати, ξ_{\max}	0,028	0,032	0,069	
Максимальне значення результуючої швидкості конденсації ω^*_{\max}	0,462	0,4607	0,4327	
Максимальне значення числа Маха M_{\max}	1,05	1,06	1,11	
Критичний переріз, $x_{кр}$, м.	0,020	0,018	0,027	

$x_{кр} \leq \xi \leq 1$ – без врахування ревіпаровування.

Розв'язок рівняння $M = M(\xi)$ для 1-ї області 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 коефіцієнти m_1, m_2, m_3 :

$$m_1 = -\frac{a}{4} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{8b}{a}} \right),$$

$$m_2 = a \frac{-\frac{m_1}{3} + \frac{b}{2m_1} \left(c - \frac{b}{2} \right) + \frac{5}{12} b}{1 + ab/4m_1^2},$$

$$m_3 = \left\{ -\frac{a}{12} \left(\frac{b^3}{9} m_1^2 + 4m_2 \right) + \right.$$

$$+ ab \left[\frac{(m_1 + c)(4m_1/3 + c) + 4(m_1^2 + m_2)/3 + c(m_1/3 + c)}{2m_1} + \right.$$

$$+ \frac{-2(4m_1/3 + c)(bm_1 + m_1^2 + m_2) +}{4m_1^2} +$$

$$+ \frac{2b(b/3 - c)m_1 + b(m_1^2 + m_2) - 2m_1 m_2}{4m_1^2} +$$

$$\left. \left. + \frac{(m_1^2 + m_2)^2}{4m_1^3} \right] \right\} \frac{6m_1^2}{6m_1^2 + ab}.$$

Тут параметри a, b, c:

$$a = \frac{\gamma + 1}{2} \sqrt{\frac{2}{\pi\gamma}} \frac{L - x_{кр}}{d}$$

$$b = \frac{\eta E_s (L - x_{кр})}{RT_{кр}^2} \frac{dT_c}{dx} \quad (3)$$

$$c = \frac{(L - x_{кр})}{T_{кр}} \frac{dT_c}{dx},$$

де $\gamma = C_p/C_v = 1,4$, E_s – енергія випаровування, η – відношення енергій випаровування тонкої плівки і масивного матеріалу, $T_{кр}$ – температура у критичній області, $R = 8,31$ Дж·моль⁻¹·град⁻¹ – універсальна газова стала.

Значення всіх розрахункових коефіцієнтів наведено у таблиці.

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

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]:

$$\alpha = 1 - \left(\frac{1 + 0,2M^2}{1,2} \right)^3 \exp\left(-\frac{6,88\xi}{1 - 0,242\xi} \right); \quad (5)$$

$$\frac{\rho}{\rho_1} = \left(\frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right)^{2,5}; \quad (6)$$

$$\frac{p}{p_1} = \left(\frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right)^{3,5}; \quad (7)$$

$$\frac{T}{T_1} = \frac{1,2}{1 + 0,2M^2}; \quad (8)$$

$$\frac{G}{G_1} = M \left(\frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right)^3; \quad (9)$$

$$\frac{u}{u_1} = M \sqrt{\frac{1,2}{1 + 0,2M^2}}; \quad (10)$$

$$\omega^* = \frac{\omega}{\omega_1} = 1,6 \left[\left(\frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right) - \exp\left(-\frac{6,68}{1 - 0,242\xi} \right) \right]; \quad (11)$$

$$\psi = \frac{\rho(T)}{\rho_H(T_C)}, \quad (12)$$

тут індекс „1” вказує на значення відповідного параметру у початковому перерізі, ρ_H – густина насиченої пари при температурі стінки камери в цьому ж перерізі.

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

Для 2-ї області безрозмірна координата ξ та число Маха зв'язані співвідношенням [8,9]

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

Залежність (13) є неявною відносно M , але задаючи різні M , можна розрахувати значення $M = M(\xi)$. У виразі швидкості результуючої конденсації для цієї області відсутній

експотенційний член, пов'язаний із ревіпаруванням частинок зі стінки камери [8,9]:

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

II. Результати та їх аналіз

На рис. 1 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 CdS, CdSe, CdTe.

Параметри газодинамічного потоку пари залежать, у першу чергу, від температури випаровування T_b , градієнта температури вздовж стінок $\frac{dT_c}{dx}$, а також визначається місцем

розміщення конденсуючої підкладки ξ (рис. 1,а). Так, зокрема, для коефіцієнта конденсації α на ділянці близькій до $\xi \sim 0$ конденсація пари відсутня ($\alpha = 0$). При $0 \leq \xi \leq 0,3$ 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 ($\alpha \approx 1,0$) (рис. 1,а).

Деяка відмінність розподілу параметрів рухомої пари по довжині камери для цих матеріалів пов'язана, у першу чергу, з величиною енергії випаровування E_s (таблиця).

Найбільшою величиною енергії випаровування E_s володіє сульфід кадмію (таблиця), тому внесок ревіпарування в масообмін на стінках для нього є найменшим, що обумовлює найбільші значення результуючої швидкості конденсації (рис. 1,б – крива 1). При цьому, в міру збільшення енергії випаровування E_s , максимуми в залежностях ω^* (ξ)

зміщуються зсуваються в область менших значень ξ від CdTe до CdS (рис. 1,б). Подальший більш плавний спад ω^* характерний для всіх сполук, що обумовлено зменшенням густини пари в камері (рис. 1,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 $\frac{dT_c}{dx}$

приводить до зсуву ξ_{max} , що відповідає максимальним значенням швидкості конденсації у області менших значень безрозмірної координати. Так само діє збільшення температури випаровування [9].

Суттєва відмінність базових параметрів енергії випаровування E_s , тиску p_H і густини ρ_H насиченої пари CdS від CdSe та CdTe (таблиця) визначає різку залежність швидкості конденсації сульфід кадмію від градієнта температури (рис. 2,а).

На рис. 3 наведено просторову діаграму критичного перерізу конденсації $x_{кр}$. Аналіз діаграм

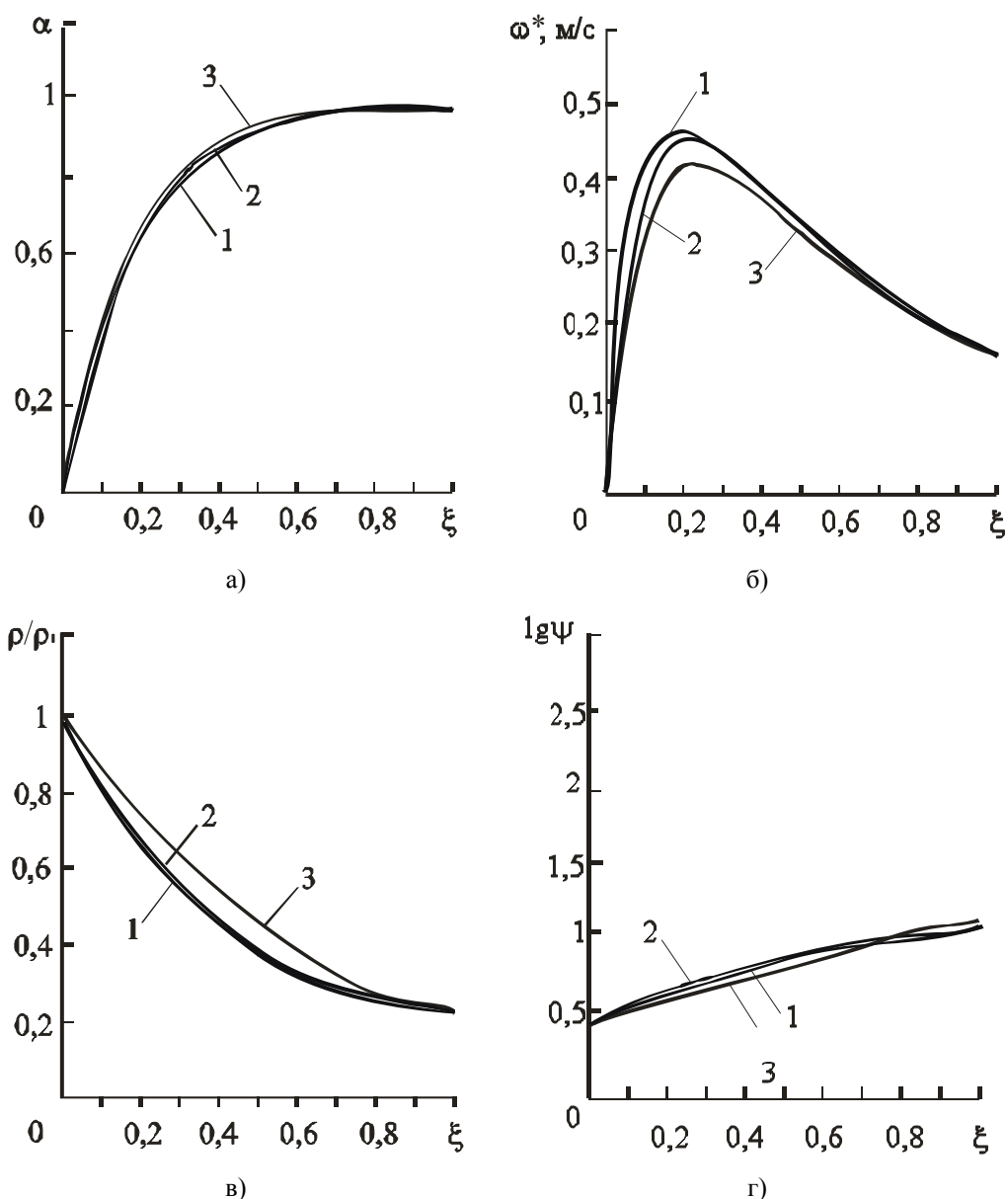


Рис. 1. Залежності коефіцієнта конденсації α (а), результуючої швидкості конденсації ω^* (б), нормованих значень густини потоку пари ρ/ρ_1 (в) і ступеня пересичення парової фази $\ln \psi$ (г):

1 – CdS, 2 – CdSe, 3 – CdTe ($\frac{dT_c}{dx} = 3 \cdot 10^3$ К/м, $L = 0,08$ м, $d = 0,052$ м, $T_S = 923$ К).

дозволяє зробити ряд важливих висновків про характер зміни параметрів пари, а також оптимальних режимів 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 $\frac{dT_c}{dx}$ вздовж камери.

Зменшення абсолютного значення градієнта сприяє більш різкому зростанню $x_{кр}$, ніж збільшення температури випаровування. При достатньо малих значеннях градієнта $\frac{dT_c}{dx} = 5 \cdot 10^3$ К/м для

$T_S = 900 \dots 1400$ К відстань критичного перерізу перевищує довжину камери ($x_{кр} > L$) і рівноважна конденсація матеріалу проходить за межами

випарної камери.

Оптимальним фізико-хімічним умовам росту плівок відповідають низькі значення ступеня пересичення парової фази ψ (рис. 1,г) і значні швидкості конденсації ω^* (рис. 1,б; рис. 2) в умовах інтенсивного ревіпарування. Для телуриду кадмію цим вимогам краще всього задовільняє інтервал зміни безрозмірної координати $0,15 \leq \xi \leq 0,45$. При градієнті температури $\frac{dT_c}{dx} = 3 \cdot 10^3$ К/см відстань від

випарника, що відповідає осадженню найбільш досконаліших шарів на підкладках, складає $x \approx 2,7$ см. Аналогічно, для сульфїду і селенїду кадмію ці значення будуть: $0,18 \leq \xi \leq 0,3$ і $x \approx 2,0$ см; $0,15 \leq \xi \leq 0,35$ і $x \approx 1,8$ см, відповідно (таблиці).

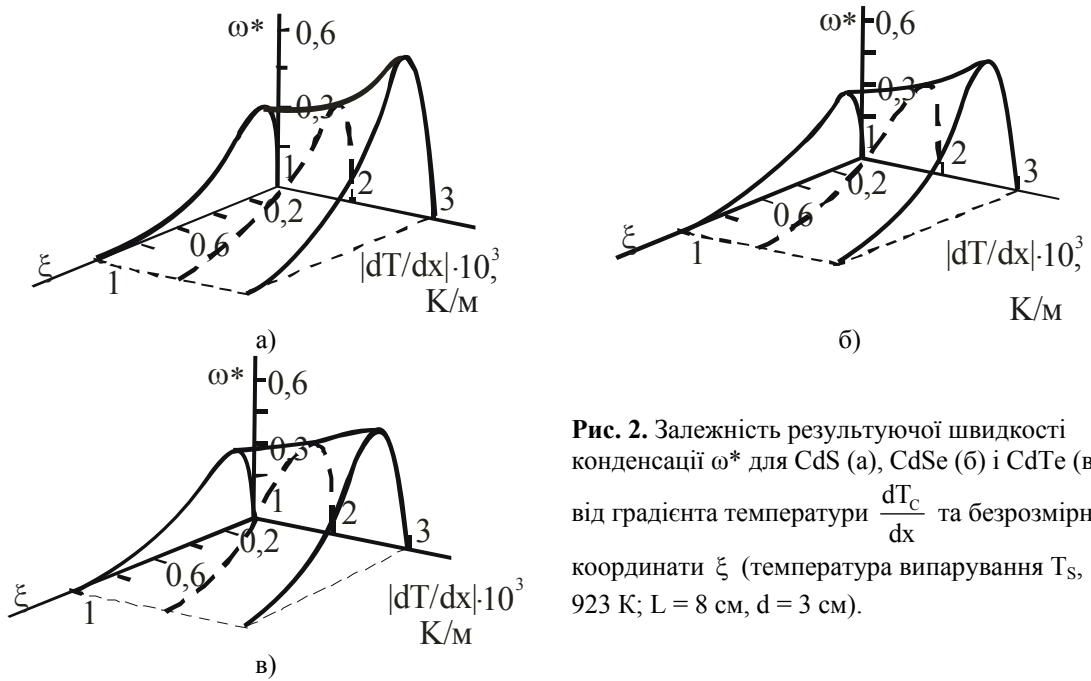


Рис. 2. Залежність результуючої швидкості конденсації ω^* для CdS (а), CdSe (б) і CdTe (в) від градієнта температури $\frac{dT_C}{dx}$ та безрозмірної координати ξ (температура випарування T_S , 923 К; $L = 8$ см, $d = 3$ см).

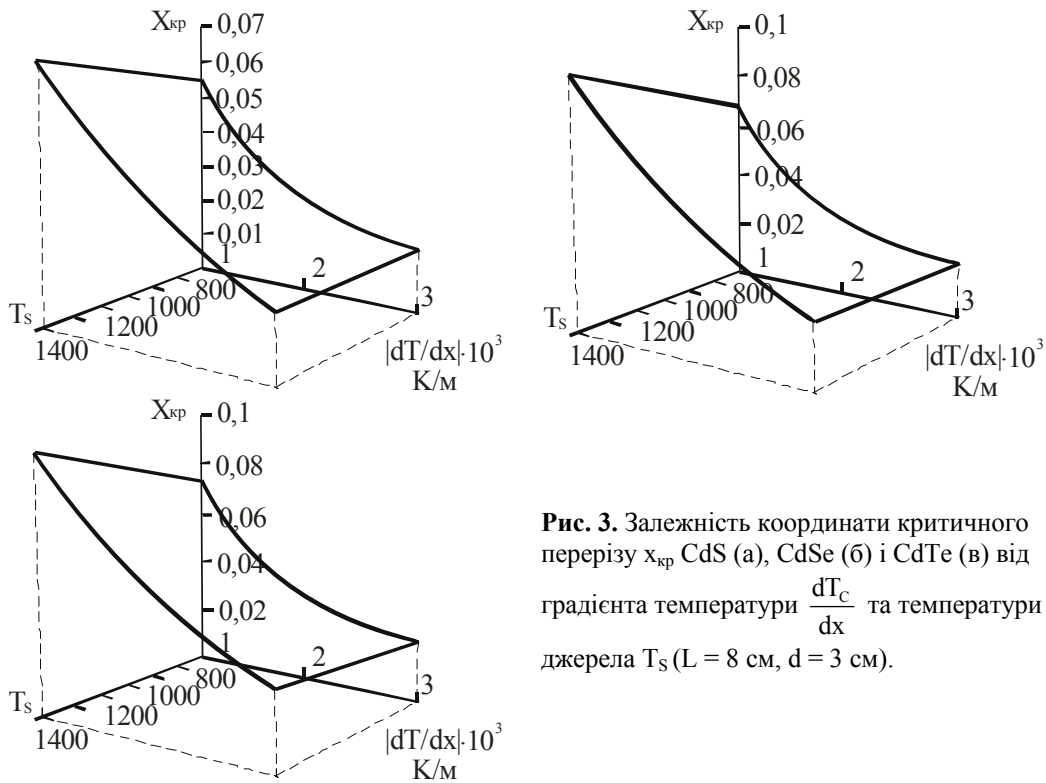


Рис. 3. Залежність координати критичного перерізу $x_{кр}$ CdS (а), CdSe (б) і CdTe (в) від градієнта температури $\frac{dT_C}{dx}$ та температури джерела T_S ($L = 8$ см, $d = 3$ см).

Висновки

1. Розраховано параметри газодинамічного потоку пари (коефіцієнт конденсації α , результуюча швидкість конденсації ω^* , пересичення парової фази ψ) для сульфїду, селенїду та телуриду кадмію. Встановлено їх залежності від градієнта температури вздовж стїнок камери $\frac{dT_C}{dx}$, температури випаровування T_S та безрозмірної координати ξ .

2. Виявлено залежність параметрів

газодинамічного потоку пари від складу сполук, обумовлену різними значеннями базових величин – енергії випаровування, тиску і густини насиченої пари.

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

Автори щиро вдячні проф. Фреїку Д.М. за постановку задач дослідження, цінні зауваження та допомогу при підготовці статті.

Робота виконувалася при фінансовій підтримці МОН України (Державний реєстраційний номер 0106U000221).

Лоп'янку М.А. – кандидат фізико-математичних наук, докторант кафедри фізики і хімії твердого тіла; **Никируй Р.І.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1] C. Ricolleau, L. Audinet, M. Gandais, T. Gacoin, J.P. Boilot. 3D morphology of II-VI semiconductor nanocrystals grown in inverted micelles // *Journal of Crystal Growth*, **203**, pp. 486-499 (1999).
- [2] S.K. Mandal, S. Chaudhuri, A.K. Pal. Nanocryst: 78 CdTe films deposited by high-pressure sputtering: carrier transport at low temperature // *Thin Solid Films*, **357**, pp. 102-110 (1999).
- [3] L. Esaki, R. Tsu // *IBM J. Res. Dev.*, **14**, p. 61 (1970).
- [4] *Фізика і хімія соєдинєний A^{II}B^{VI}*: Пер. с англ. / Под ред. С.А. Медведєва. – Мир, М. (1970).
- [5] П.Г. Крилицын, С.П. Попов, Ю. А. Чульжанов, Г.М. Рылов. Изучение условий выращивания кристаллов CdTe и Cd_{1-x}Zn_xTe. // *Тр. IV Межд. Конф. «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение»*. 18-22 окт. 1999. Александров: ВНИИСИМС, **1**, сс. 140-149 (1999).
- [6] Е.В. Колобкова, А.А. Липовский, В.Г. Мелехин, В.Д. Петриков. Изучение методами оптической спектроскопии кинетики роста нанокристаллов CdTe, сформированных в германофосфатных стеклах // *Фізика і хімія стекла*, **31**(6), сс. 977-987 (2005).
- [7] Ю.Н. Гаврилюк, Е.А. Глушков, К.Р. Чурбанов и др.. // В кн.: *Тез. докл. I Всесоюзн. конф. Получение и свойства соєд. A^{II}B^{IV} A^{IV}B^{VI}*. – М., с.164 (1974).
- [8] Ю.З. Бубнов, М.С. Лур'є, Ф.Г. Старос, Г.А. Филаретов. *Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме*. – Л. (1975).
- [9] М.А. Лоп'янку, Р.І. Никируй, І.В. Калитчук. Параметри газодинамічного потоку пари кадмій телуриду // *Фізика і хімія твердого тіла*, **7**(2), сс. 235-240 (2006).

М.А. Lopjanko, R.I. Nykuryu

The Calculation of Technology Parameters of Gas-Dynamical Steam of Stream of Nano-Structured CdS, CdSe, CdTe

*Physical-Chemical Institute at the Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua*

There are shown dependence of the thermal-dynamical parameters of the gas-dynamical steam of stream at the linear temperature gradient along cylinder channel of chamber. The dependence of the Makh number, efficient, and the result velocity of condensation, density of the steam of stream, steam pressure, temperature, expend actions, range of satiety of the cadmium chalkogenides from the temperature of evaporated material, and temperature gradient along chamber walls, and Dimensionless coordinate for reception of more perfect structure.