

Р.І. Никируй, М.А. Лоп'янко, В.Ю. Потяк

Параметри газодинамічного потоку пари сульфіду цинку у циліндричному каналі

*Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Галицька, 201, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua*

Наведено аналітичні вирази для розрахунку основних параметрів газодинамічного потоку пари у циліндричній камері та розраховано їх профілі для сульфіду цинку у залежності від геометричних розмірів камери, градієнта температури, вздовж її стінок, природи матеріалу та температури його випарування.

Ключові слова: газодинамічний потік, сульфід цинку, параметри пари.

Стаття постуила до редакції 12.01.2012; прийнята до друку 15.03.2012.

Вступ

Широкозонні сполуки ZnS у теперішній час знайшли широке застосування при виготовленні сонячних елементів, електролюмінісентних діодів, діелектричних фільтрів, оптоелектронних пристроїв та інше [1]. В зв'язку з цим, приділяється значна увага вдосконаленню існуючих та пошуку нових методів отримання якісних плівок двокомпонентних матеріалів з відтворюваними структурними та електрофізичними характеристиками.

Технологія отримання нових матеріалів для приладових структур напівпровідникової електроніки на сьогоднішній день залишається актуальною [1-2]. Вона передбачає створення матеріалів з прогнозованими властивостями та конкурентноспроможних приладів на їх основі для потреб моніторингу навколишнього середовища, охорони здоров'я, телекомунікацій, тощо. Перспективними у цьому плані є бінарні напівпровідникові матеріали на основі сполук $A^{IV}B^{VI}$: PbS, PbSe та PbTe, зокрема, наноструктури [1, 3-7]. Останні є найменш вивченими об'єктами, хоча прогнозують суттєво інші фізичні властивості.

Напівпровідникові нанокристаліти або нуль-вимірні квантові точки значно відрізняються від інших низькорозмірних структур, оскільки складаються із 10^3 - 10^6 атомів. Значна доля цих атомів знаходиться на поверхнях наноструктур, що є визначальним у формуванні їх властивостей, зокрема модифікації зонної структури [1]. У зв'язку із цим розробка методик одержання таких наноструктур, які б забезпечили добре відтворення, високу ступінь керування властивостями у процесі вирощування є достатньо актуальною.

Метою роботи є дослідження профілів параметрів газодинамічного потоку пари для ZnS, визначення їх залежності від геометричних розмірів камери та оптимізація технологічних факторів вирощування наноструктурного матеріалу.

I. Елементи теорії газодинамічного потоку

Для визначення оптимальних умов вирощування наноконденсатів 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 представленим до них вимогам.

Профілі газодинамічних змінних розраховуються у вигляді функції від безрозмірної координати ξ . Для циліндричної камери довжиною l і діаметром D $\xi = (x - x_{кр}) / (L - x_{кр})$. Нормування параметрів пари проводиться по їх значенням у початковому газодинамічному перерізі або, що те ж саме, за їх значеннями в критичному перерізі конденсації ($x = x_{кр}$). В інтервалі $x_0 \leq x \leq x_{кр}$ параметри пари, яка рухається в циліндрі не змінюється.

Газодинамічні змінні однозначно можна виразити через число Маха (M). З цією метою знаходять залежність M від безрозмірної координати ξ . Рівняння $M = M(\xi)$ має різний вигляд для двох областей: із врахуванням ревіпаровування пари зі стінок камери (підкладки) і без врахування ревіпаровування [8]. Згідно [8-11], коефіцієнт конденсації (α), нормовані значення 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) визначаються як:

$$\begin{aligned} a &= 1 - \left(\frac{1+0,2M^2}{1,2} \right)^3 \exp \left(-\frac{6,88x}{1-0,242x} \right); \\ \frac{r}{r_1} &= \left(\frac{1,2}{1+0,2M^2} \right)^{2,5}; \\ \frac{p}{p_1} &= \left(\frac{1,2}{1+0,2M^2} \right)^{3,5}; \\ \frac{T}{T_1} &= \frac{1,2}{1+0,2M^2}; \\ \frac{G}{G_1} &= M \left(\frac{1,2}{1+0,2M^2} \right)^3; \\ \frac{u}{u_1} &= M \sqrt{\frac{1,2}{1+0,2M^2}}; \\ w^* &= \frac{w}{w_1} = 1,6 \left[\left(\frac{1,2}{1+0,2M^2} \right) - \exp \left(-\frac{6,68}{1-0,242x} \right) \right]; \\ y &= \frac{r(T)}{r_H(T_C)}. \end{aligned}$$

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.

Значення тиску (p_1), витрати пари (G_1) і швидкості потоку (u_1) в початковому газодинамічному перерізі:

$$\begin{aligned} p_1 &= r_1 (RT_1 / m), \\ u_1 &= \sqrt{gRT_1 / m}, \\ G_1 &= r_1 u_1 (pD^2 / 4). \end{aligned}$$

Для двоатомного сульфідів цинку ($\gamma = C_p/C_v = 7/5$). Густина пари в початковому перерізі $r_1 = 0,33r_i(\dot{O}_i)$. Густина насиченої пари знайдено з рівняння стану ідеального газу $r_i(\dot{O}) = m p_i(T_s) / RT$. Коефіцієнти А і В в рівнянні $\ln p_i = \frac{B}{T} + A$ температурної залежності пружності парів сульфідів цинку наводяться в ряді робіт, наприклад [12-14]: А = 11,92, В = 13390 град.

При лінійній зміні температури вздовж камери

положення критичного перерізу конденсації для двоатомної пари визначається із виразу

$$x_{\text{ед}} = \frac{T_s - \dot{O}_{\text{ед}}}{dT_C / dx}.$$

Тут $T_{\text{кр}}$ – температура підкладки в критичному перерізі, для двоатомного газу вона визначається з виразу

$$\dot{O}_{\text{ед}} \approx T_s [1 - 1,3\dot{O}_s / (A_s / R)].$$

E_s – енергія випаровування сполуки.

II. Параметри газодинамічного потоку пари сульфідів цинку

Аналіз технологічних процесів осадження пари зручно проводити на основі залежностей коефіцієнта конденсації (α), швидкості результуючої конденсації (ω^*), ступеня пересичення парової фази ($\ln \psi$) та інших згідно (1)-(3) від безрозмірної координати (ξ), розмірів камери (діаметра d та довжини L), градієнта температури вздовж стінок в камері $\frac{dT_C}{dx}$ та температури випаровування T_s .

Таблиця 1.

Основні характеристики для розрахунку параметрів газодинамічного потоку пари сполук ZnS.

	ZnS
Енергія випаровування сполук 1-го моля речовини при 0 К, E_s , Дж·моль ⁻¹	289800
Молекулярна маса речовини, м, кг	0,0975
Відношення енергій випаровування плівки до масивного матеріалу, η	1
Температура пари в початковому перерізі, T_1 , К	646
Тиск насиченої пари, p_n , Па	13,2
Густина насиченої пари ρ_n , кг/м ³	$1,68 \cdot 10^{-4}$
Густина пари в початковому перерізі, ρ_1 , кг/м ³	$5,53 \cdot 10^{-5}$
Тиск пари в початковому перерізі, p_1 , Па	3,05
Швидкість пари, u_1 , м/с	277,72
Витратна дія в початковому перерізі, G_1 , кг/с	$3,1 \cdot 10^{-5}$
Критичний переріз, $x_{\text{кр}}$, м.	0,011

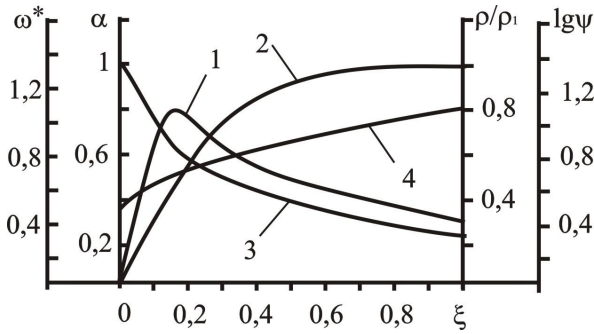


Рис. 1. Профілі параметрів газодинамічного потоку пари ZnS: результуючої швидкості конденсації ω^* (1), коефіцієнта конденсації α (2), нормованих значень густини потоку пари ρ/ρ_1 (3) та ступеня пересичення парової фази ψ (4). Температура випаровування $T_s = 923$ К, градієнт температури вздовж стінок камери $dT_c/dx = -3 \cdot 10^{-3}$ К/м, довжина камери $L = 0,08$ м, діаметр $d = 0,05$ м.

Розрахунки параметрів пари проведено для двох областей: із врахуванням та без врахування процесів реєпаровування зі стінок камери. Отримано, що при $0,1 \leq x \leq 0,2$ значення числа Маха приблизно однакові для обох областей і плавно переходять одна в одну. Із врахуванням цього, на рис. 2-5

побудовано сумарні криві, які до значення $x \leq 0,15$ враховують процеси реєпаровування і не враховують їх для вищих значень безрозмірної координати.

2.1. Профілі параметрів. Параметри газодинамічного потоку, які пов'язані із процесами масопереносу визначаються розміщенням підкладки, на якій відбувається конденсація. У зв'язку із цим, на рис. 1 наведено залежності основних параметрів пари від безрозмірної координати (ξ) для сульфиду цинку. Видно (рис. 1 – крива 1), що при зростанні ξ внесок реєпаровування швидко зменшується і при $\xi \geq 0,6$ коефіцієнт конденсації стає близьким до одиниці. Тому на ділянці камери $\xi \geq 0,15$ рух пари досить точно можна описати функцією $M(\xi)$, що не враховує реєпаровування зі стінок камери. При цьому можна вважати, що кожна молекула пари, що потрапила на стінку камери, конденсується на ній.

Залежність розрахованих значень результуючої швидкості конденсації ω^* від безрозмірної координати ξ (рис. 1 – крива 2) вказує на те, що при $\xi \approx 0,35$ (що відповідає максимуму ω^*) отримуємо півки найбільшої товщини. При $\xi \approx 0,6$ крива швидкості конденсації зазнає зламу, що теж, як і у випадку з α свідчить про переважаючий вплив процесів конденсації над процесами реєпаровування в області високих значень ξ .

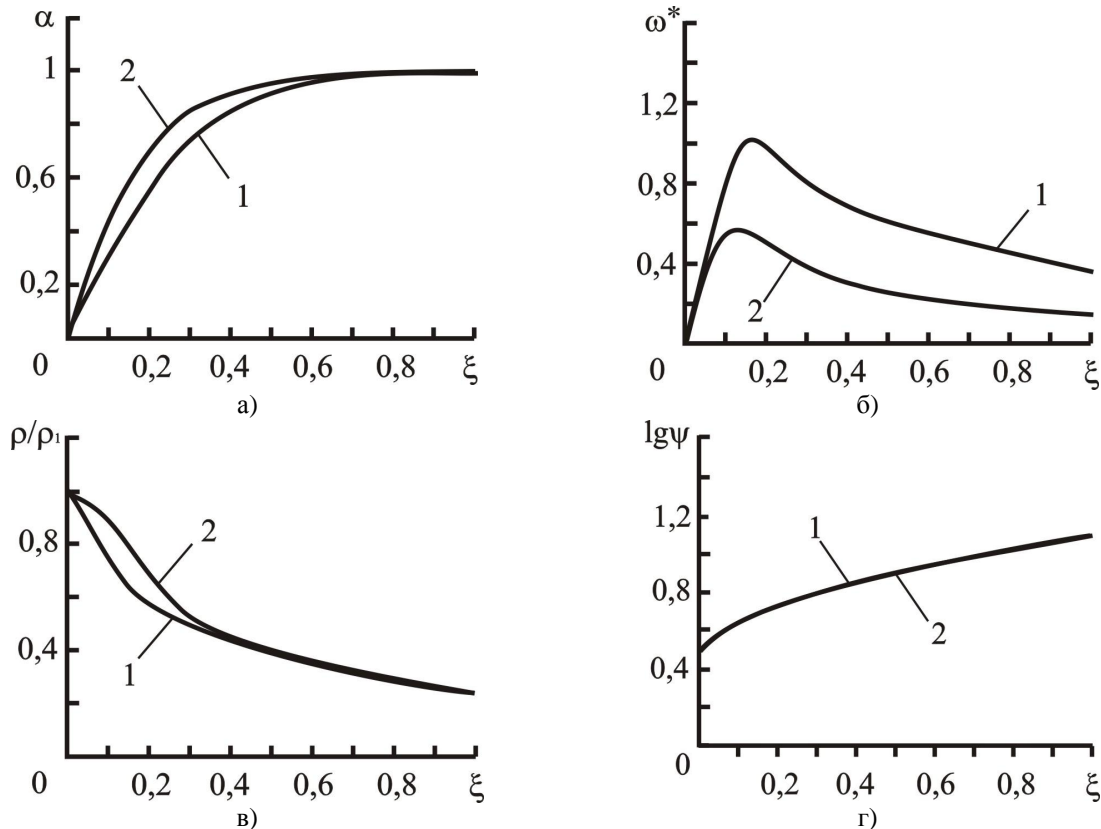


Рис. 2. Залежності коефіцієнта конденсації α (а), результуючої швидкості конденсації ω^* (б), нормованих значень густини потоку пари ρ/ρ_1 (в), ступеня пересичення парової фази $\ln \psi$ (г) для телуриду свинцю, отриманого осадженням із газодинамічного потоку пари. Довжина камери L , м: 0,08 (1), 0,04 (2); $T_s = 923$ К та $dT_c/dx = -3 \cdot 10^{-3}$ К/м, $d = 0,052$ м.

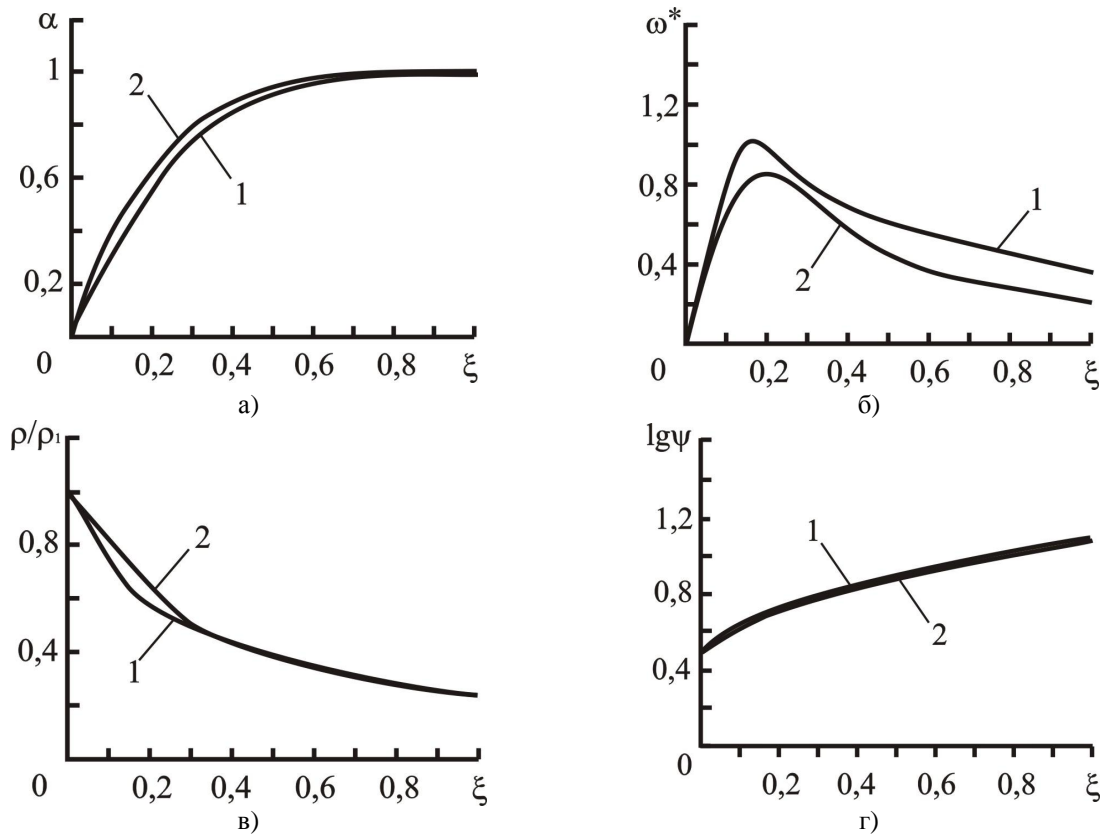


Рис. 3. Профілі коефіцієнта конденсації α (а), результуючої швидкості конденсації ω^* (б), нормованих значень густини потоку пари ρ/ρ_1 (в), ступеня пересичення парової фази $\ln \psi$ (г) для сульфідіду цинку, отриманого осадженням із газодинамічного потоку пари. Діаметр камери d , м: $5,2 \cdot 10^{-2}$ (1), $8 \cdot 10^{-2}$ (2); $L=8 \cdot 10^{-2}$ і, $dT_c/dx = -3 \cdot 10^{-3}$ К/м, $T_s = 923$ К.

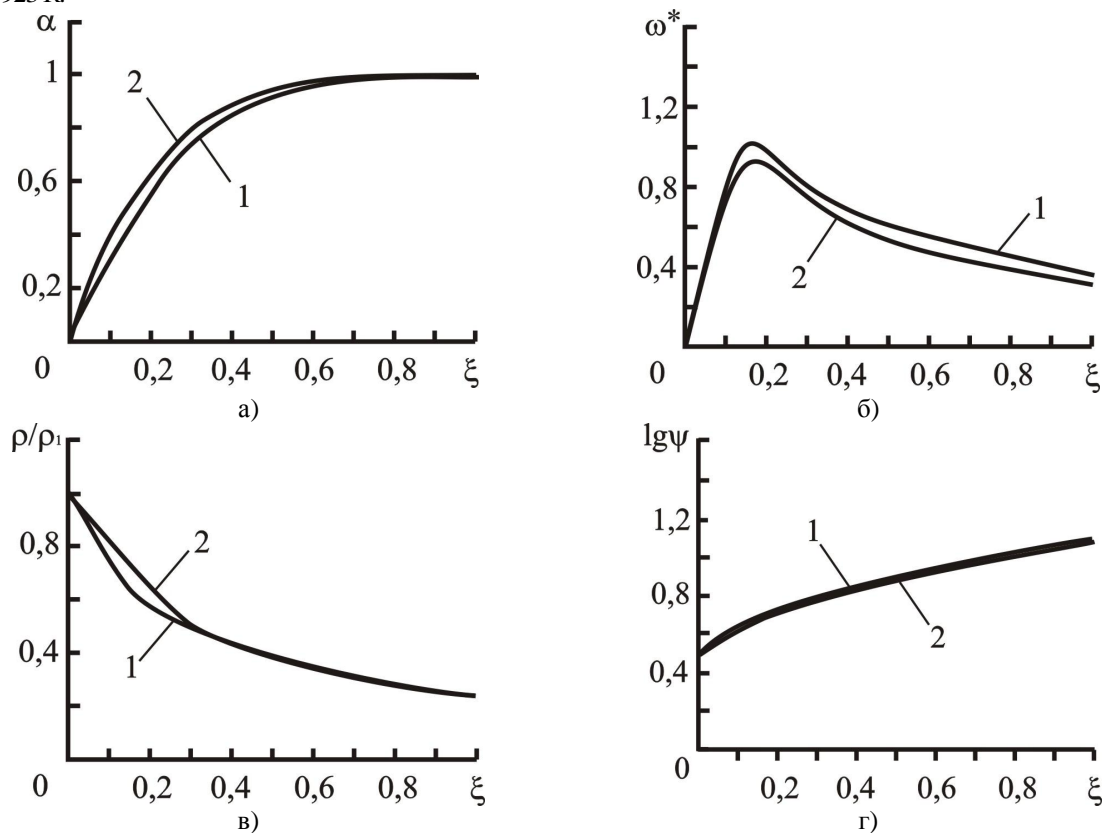


Рис. 4. Профілі коефіцієнта конденсації α (а), результуючої швидкості конденсації ω^* (б), нормованих значень густини потоку пари ρ/ρ_1 (в), ступеня пересичення парової фази $\ln \psi$ (г) для сульфідіду цинку, отриманого осадженням із газодинамічного потоку пари. Градієнт температури вздовж стінок камери dT_c/dx , К/і: $-2 \cdot 10^3$ (1), $-3 \cdot 10^3$ (2); $T_s = 923$ К, $L = 0,08$ м, $d = 0,052$ м.

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 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 спів розмірною із розмірами самої камери, що спричинить перетворення газодинамічного потоку в молекулярний. Аналогічним чином можна пояснити і зростання ступеня пересичення парової фази біля конденсації на підкладки (рис. 1 – крива 4).

2.2. Геометричні розміри камери. Вплив геометричних розмірів камери (довжина L , діаметр d) досліджено при фіксованих температурних параметрах ($T_s = 923K$, $\frac{dT_c}{dx} = -3 \cdot 10^{-3} K/m$) (рис. 2, 3). Отримано що із зміною діаметру чи

довжини камери положення максимуму швидкості конденсації практично не зміщується відносно значень безрозмірної координати і залишається $\xi \approx 0,18$ (рис. 2,б, 3,б). Однак збільшення діаметру камери (d) обумовлює більш різке збільшення результуючої швидкості конденсації (рис. 3,б – крива 2), що має певний технологічний зміст. Аналогічне зменшення ω^* спостерігається і при зменшенні довжини камери L (рис. 2,б – крива 2). Це пов'язано із тим, що збіднення ж потоку за рахунок конденсації при цьому зменшується, оскільки рухомий потік пари зростає пропорційно d^2 , а конденсація пари стінками – пропорційно збільшенню поверхні стінок, тобто пропорційно d . Різке ж зменшення швидкості конденсації при $\xi \geq 0,2$ (рис. 2,б і 3,б) відповідає зменшенню густини пари в камері (рис. 2,в і 3,в).

При цьому як збільшення діаметра камери d , так і зменшення її довжини L призводять до більш плавної зміни ступеня пересичення пари (рис. 2,г і 3,г – криві 2) і різкішого росту коефіцієнта конденсації, особливо для області $0,0 \leq x \leq 0,4$ (рис. 2,а і 3,а – криві 2).

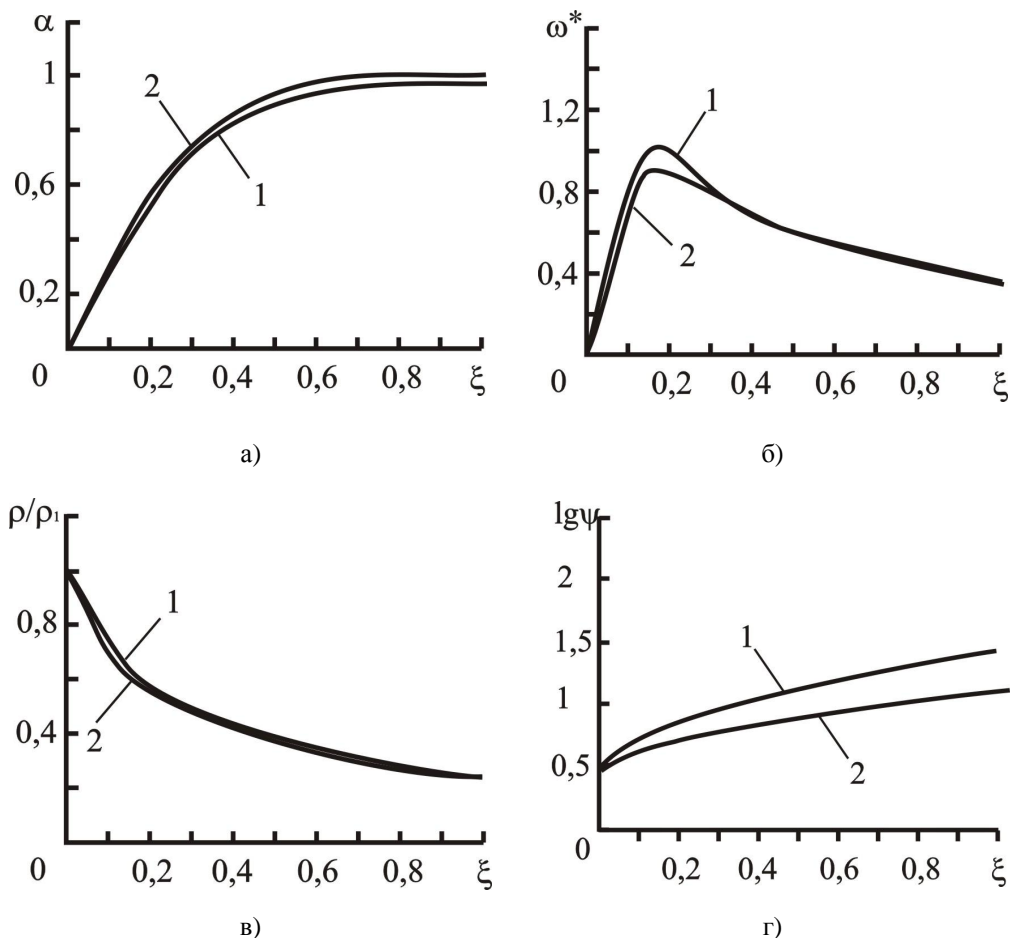


Рис. 5. Профілі коефіцієнта конденсації α (а), результуючої швидкості конденсації ω^* (б), нормованих значень густини потоку пари ρ/ρ_1 (в), ступеня пересичення парової фази $\ln \psi$ (г) для телуриду свинцю, отриманого осадженням із газодинамічного потоку пари. Температура випаровування T_s , К: 923 (1), 823 (2), $dT_c/dx = -3 \cdot 10^{-3} K/m$, $L = 0,08$ м, $d = 0,052$ м.

Таблиця 2.

Оптимальні параметри газодинамічного потоку пари (коефіцієнта конденсації α , результуючої швидкості конденсації ω^* , ступеня пересичення парової фази ψ , нормованих значень густини пари ρ/ρ_1 та безрозмірної координати ξ) для плівок та наноструктур сульфіду цинку при $dT_c/dx = 3 \cdot 10^3 \text{ K/m}$, $T_s = 923 \text{ K}$, $L = 0,08 \text{ м}$, $d = 0,05 \text{ м}$: 1 – за умови утворення плівок найбільшої товщини; 2 – в області критичного перерізу (можливість формування наноструктур).

	ZnS	
	1	2
α	0,42	*
ω^*	1,06	*
$\ln \psi$	0,7	0,5
ρ/ρ_1	0,6	0,98
$x, \text{ м}$	0,02	0,011
ξ	0,15	0

* – числові значення параметрів відповідають початку конденсації пари.

За відсутності ревіпаровування вплив геометричного чинника визначається тільки відношенням L/d . Проте врахування ревіпаровування показує, що зміна довжини камери L при фіксованих T_s , $\frac{dT_c}{dx}$ створює на параметри пари більш сильну дію, ніж зміна діаметру, оскільки L входить також і в експоненціальний множник $\left(\exp\left(-\frac{6,68}{1-0,242x}\right) \right)$, де $\xi = (x-x_{кр})/(L-x_{кр})$. Тобто при зменшенні довжини камери, для забезпечення постійної градієнта температури $\frac{dT_c}{dx}$, доводиться збільшувати температуру кришки камери, що призводить до розширення зони ефективного ревіпаровування.

2.3. Температурні фактори. Аналіз залежностей параметрів пари ZnS від температурних факторів – температури випаровування (T_s) і градієнта температури вздовж стінок циліндричної камери (dT_c/dx) – проведено за умови сталих значень $L = 0,08 \text{ м}$, $d = 0,052 \text{ м}$ (рис. 4, 5). Так, із рис. 5,г слідує, що при постійному градієнті температури вздовж стінок камери ступінь пересичення зростає із зменшенням T_s . Коефіцієнт конденсації α , навпаки, зростає при збільшенні температури випаровування T_s (рис. 5,а – крива 1)

Дослідження впливу градієнта температури на параметри пари проводилося експериментально при фіксованій температурі випаровування $T_s = 923 \text{ K}$

(рис. 4, 5). Видно, що зменшення за модулем $\frac{dT_c}{dx}$ зміщує криві $\alpha(\xi)$ в область малих значень ξ (рис. 4,а і 5,б). Це призводить, до відповідного зсуву ξ_{\max} , що відповідає максимуму величини w_{\max}^* (рис. 4,а і 5,б).

Таким чином зменшення $\frac{dT_c}{dx}$ діє на параметри подібно збільшенню T_s .

Довжина ділянки підкладки, на якій відсутній шар конденсату $x_{кр}$ зростає із збільшенням температури випаровування T_s та зменшенням градієнта температури (рис. 6,а). Причому, більш різкому зростанню $x_{кр}$ сприяє насамперед зменшення градієнта $\frac{dT_c}{dx}$, ніж зростання температури T_s . У розглядуваному інтервалі градієнта температури вздовж стінок камери спостерігається $x_{кр} < L$, що свідчить про те, що конденсація відбувається у межах випарної камери.

Оптимальним фізико-технічним умовам росту плівок відповідають максимальні значення $\omega^*(\xi)$ і низькі значення ступеня пересичення (рис.6,б,г), які напряду пов'язані із густиною потоку пари (рис. 6, б, г). Для плівок ZnS таким умовам відповідають значення безрозмірної координати $\xi = 0,15$ та $x = 0,02 \text{ м}$. (табл. 2).

Висновки

1. Наведено вирази для розрахунку параметрів газодинамічного потоку пари сульфіду цинку у випадку розхідної дії у циліндричній камері.
2. Розраховано залежності параметрів пари від безрозмірної координати.
3. Досліджено вплив геометричних розмірів циліндричної камери, градієнта температури вздовж стінок, температури випаровування на профілі параметрів газодинамічного потоку.
4. Визначено оптимальні умови осадження пари, що забезпечують формування конденсату із наперед заданими характеристиками.

Робота виконана у рамках наукових проектів ДФФД Держінформнауки (№ реєстрації 0112U003693) та МОН України (№ реєстрації 0107U006768).

Никурий Р.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

Лоп'яно М.А. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

Потяк В.Ю. – аспірант.

- [1] Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы // *Рос.хим.ж.*, **XLVI**(5), сс. 50-56 (2002).
- [2] W.T. Tsang, in: R.K. Willardson, A.C. Beer (Eds.) // *Semiconductors and Semimetals*, Academic Press, New York, **24**, pp. 397 (1990).

- [3] Д.М. Фрейк, Л.И. Межиловская, А.Д. Фрейк, Л.И. Никируй. Нанотехнологии полупроводниковых материалов и наноэлектроника. // *IV Международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии»*. Кисловодск, Россия. (2006).
- [4] Фрейк Д.М., Лопянка М.А., Никируй Р.И., Гриджук М.Я. Рост и структура нанокристаллов соединений $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{II}B^{VI}$, осажденных из газодинамического потока пара // *III Международная конференция по физике кристаллов КРИСТАЛЛОФИЗИКА XXI века*. Черноголовка, Россия. (2006).
- [5] М.А. Лопянка, Р.И. Никируй, М.Я. Гриджук. Получение полупроводниковых наноматериалов $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{II}B^{VI}$ осаждением газодинамического течения пара // *Международная конференция по химии твердого тела*. Кисловодск, Россия (2006).
- [6] Фрейк Д.М., Галушак М.А., Межиловская Л.И. *Физика и технология полупроводниковых пленок*. Выща школа, Львов 152 с. (1988).
- [7] *Патент України на винахід № 79638*. Спосіб отримання нанокристалів напівпровідників: С 30В 11/02 / С 30В 1100/ Д.М. Фреїк, М.А. Лоп'янка, В.В. Борик, Р.І. Никируй (Україна); Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника. – № а 200503893 Заявл. 25.04.05 Опубл. 10.07.07 Бюл. № 10.
- [8] Бубнов Ю.З., Лурье М.С., Старос Ф.Г., Филаретов Г.А. *Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме*. Л. (1975).
- [9] Д.М. Фреїк, М.А. Лоп'янка, А.К. Школьній, Р.І. Никируй. Нанокристали сполук IV-VI, осажені із газодинамічного потоку пари // *Фізика і хімія твердого тіла*, **6**(1), сс. 28-33 (2005).
- [10] М.А. Лоп'янка, Р.І. Никируй, І.В. Калитчук. Параметри газодинамічного потоку пари кадмій телуриду // *Фізика і хімія твердого тіла*, **7**(2), сс. 235-240 (2006).
- [11] Д.М. Фреїк, М.А. Лоп'янка, А.К. Школьній, Р.І. Никируй. Нанокристали сполук IV-VI, осажені із газодинамічного потоку пари // *Фізика і хімія твердого тіла*. **8**(3), сс. 451-456 (2007).
- [12] R. Bhargava, editors. Properties of wide band gap II–VI semiconductors. – London, United Kingdom: INSPEC, The Institution of Electrical Engineers; - p. 238 (1997).
- [13] Silvestri V.J., Lyons V.I. Vapour phase equilibria for the systems GaAs–GaI_x–As_y and Ga–GaI_x. “J. Electr. Soc.”, 1962, v. 19, p. 963.
- [14] Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. М., «Энергия», 1967.

R.I. Nykyruy, M.A. Lopyanko, V.Yu. Potyak

Gas-Dynamical Steam of Stream Parameters of the Zinc Sulphide in Cylindrical Channel

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 the analytical describe of the basic gas-dynamical steam of stream parameters in cylindrical channel and calculate their profiles for the zinc sulphide due the geometrical sizes of chamber, temperature gradient along walls, type of materials, and evaporation temperature.