

Д.М. Фреїк<sup>1</sup>, М.А. Лоп'янка<sup>1</sup>, А.К. Школьний<sup>2</sup>, Р.І. Никируй<sup>1</sup>

## Нанокристали сполук IV-VI, осаджені із газодинамічного потоку пари

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,  
вул. Галицька, 201, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)

<sup>2</sup>Інститут менеджменту і економіки "Галицька Академія",  
вул. Вовчинецька, 225, Івано-Франківськ, 76006, Україна

Наведено вирази для термодинамічних параметрів пари газодинамічного потоку при лінійному градієнті температури вздовж циліндричного каналу. Розраховано залежність критичного перерізу, коефіцієнта і результуючої швидкості конденсації та ступеня пересичення пари телуриду олова від технологічних факторів та досліджено їх вплив на особливості росту конденсату.

**Ключові слова:** нанокристали, газодинамічний потік, параметри пари, телурид олова.

Стаття поступила до редакції 11.10.2004; прийнята до друку 10.12.2004.

### Вступ

Наноелектроніка – нова область науки і техніки, в основі якої лежить необхідність встановлення фундаментальних закономірностей, що визначають фізико-хімічні особливості формування нанорозмірних структур [1].

Важливу роль у наноматеріалах посідають технологічні аспекти – методи одержання. Серед найбільш поширених слід відзначити порошкові технології, інтенсивні пластичні деформації, контрольовану деформацію з аморфного стану, тонкоплівкові технології [1]. Об'єктами нанотехнологій є наноізолятори, нанополімери, нанопористі матеріали, багато чисельні вуглецеві наноструктури, нанобіоматеріали, супрамолекулярні структури і каталізатори [2]. Наноструктури зараз поділяються на такі три групи [2]:

- квантові точки (КТ) (quantum dots (QD)) – структури, розміри яких у всіх трьох напрямках складають декілька міжатомних відстаней;
- квантові дроти (КД) (quantum wires (QWr)) – структури, розміри яких у двох напрямках складають декілька міжатомних відстаней, а розмір у третьому напрямку є макроскопічною величиною;
- квантові ями (стінки) (КЯ, КС) (quantum wells (QW)) – структури, розмір яких в одному напрямку складає декілька міжатомних відстаней, а розміри у двох інших напрямках є макроскопічними. Для таких наносистем характерними є квантово-розмірні ефекти, які відсутні у масивних матеріалах.

На даний час практично реалізовано тільки декілька типів наноматеріалів – наноструктурна нікельова фольга, магнітом'який сплав, багат шарові напівпровідникові гетеро структури, надтверді нітридні плівки [1].

Метою цієї роботи є вивчення можливостей одержання нанокристалів напівпровідникових сполук осадженням пари із газодинамічного потоку в умовах близьких до насичення.

### I. Параметри газодинамічного потоку пари

Розглянемо пару, що протікає по циліндричному каналу з градієнтом температури  $\frac{dT_c}{dx}$  (рис. 1).

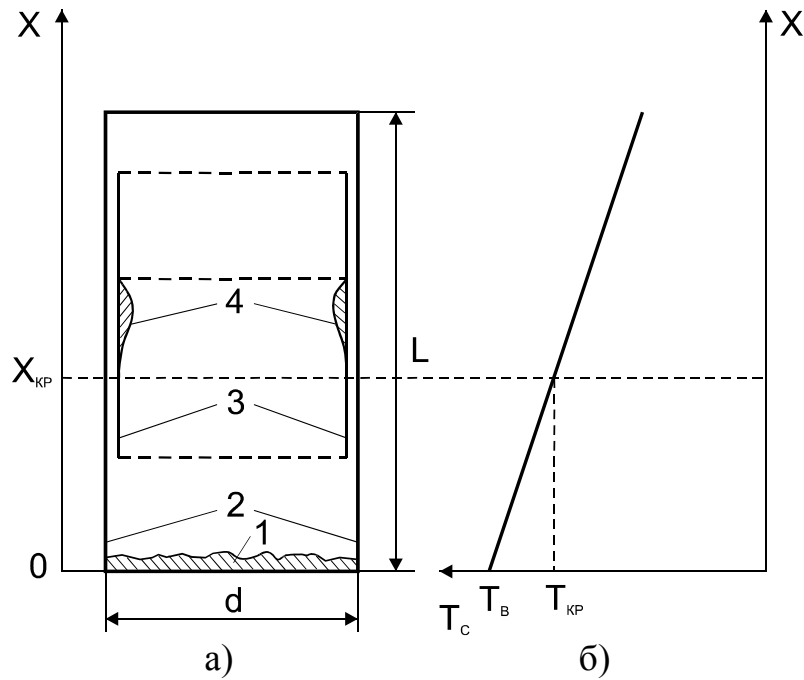
Вважаючи рух пари стаціонарним і одновимірним, а також використовуючи закони збереження потоків маси, імпульсу і енергії та рівняння ідеального газу, можна знайти вираз для коефіцієнта конденсації  $\alpha$ , нормованих значень густини парів  $\rho/\rho_1$ , тиску  $P/P_1$ , температури  $T/T_1$ , її втрат  $G/G_1$ , швидкості потоку пари  $v/v_1$  і результуючої швидкості конденсації  $\omega^* = \omega/\omega_1$  [3,4]:

$$\alpha = 1 - \Phi^3 \exp f; \quad \rho/\rho_1 = \Phi^{2,5};$$

$$P/P_1 = \Phi^{3,5}; \quad T/T_1 = \Phi;$$

$$G/G_1 = M\Phi^3; \quad v/v_1 = M\Phi^{0,5};$$

$$\omega/\omega_1 = 1,6(\Phi - \exp f);$$



**Рис. 1.** Схема реалізації газодинамічного потоку пари у квазізамкнутому об'ємі (а) і розподіл температури  $T_C$  вздовж стінки камери (б): 1 – наважка для випаровування; 2 – стінки камери; 3 – підкладка; 4 – конденсат.

$$\Phi = \frac{1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2}{\frac{\gamma + 1}{2}}; \quad f = \frac{6,88\xi}{1 - 0,242\xi};$$

$$\xi = \frac{x - x_{kp}}{L - x_{kp}};$$

$$x_{kp} = \left[ T_B(1 - \eta) + 1,3 \frac{RT_B}{E_s} \right] \frac{dT_C}{dx}, \quad (1)$$

де  $E_s$  – енергія випаровування сполуки;  $\eta$  – відношення енергій випаровування плівки і масивного матеріалу, близьке до одиниці;

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{5} \text{ (для двоатомного газу).}$$

Всі газодинамічні змінні однозначно виражені через число Маха, яке дорівнює відношенню швидкості потоку пари в довільному перетині до місцевої швидкості звуку [3].

Важливий параметр пари – ступінь пересичення парової фази, чисельно рівний відношенню густини пари в деякому перерізі до густини насиченої пари при температурі стінки камери в цьому ж перерізі

$$\psi = \frac{\rho(T_B)}{\rho_H(T_C)}. \quad (2)$$

Враховуючи, що значення параметрів двоатомної пари в початковому газодинамічному перерізі визначаються як

$$\rho_1 = 0,33 \rho_H(T_C),$$

$$\rho_H(T_C) = \frac{P_B(T_B)m}{RT_B},$$

а тиск насиченої пари

$$\lg P_H = -\frac{A}{T} + B \quad [5],$$

рівняння (2) перетворимо до вигляду:

$$\psi = 0,33 \frac{T_C}{T_B} \left( \frac{1}{\Phi} \right)^{2,5} \exp A \left( \frac{1}{T_C} - \frac{1}{T_B} \right)^{2,3025}. \quad (2')$$

Температура стінок камери  $T_C$ , при якій осаджується пара

$$T_C = T_{kp} - \frac{dT_C}{dx} \cdot \xi (L - x_{kp}). \quad (3)$$

Таким чином, важливими термодинамічними параметрами, що обумовлюють формування структури конденсатів і їх основні характеристики є ступінь пересичення пари  $\psi$ , коефіцієнт конденсації  $a$  і швидкість результуючої конденсації  $\omega^*$ .

## II. Розрахунок параметрів газодинамічного потоку пари телуриду олова

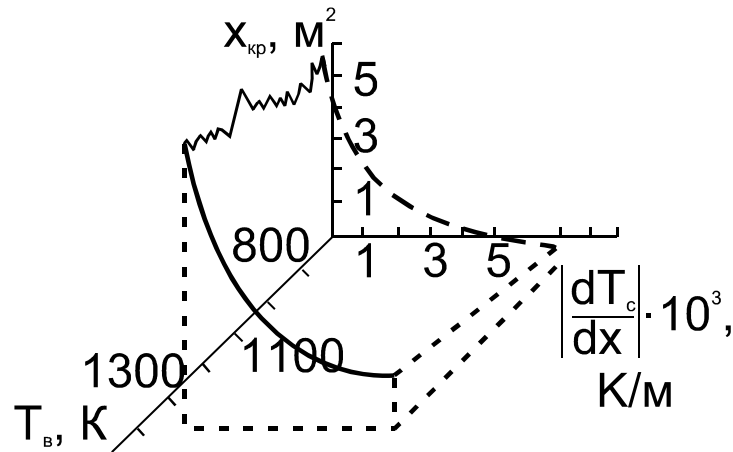
Результати комп'ютерного розрахунку залежностей профілів термодинамічних параметрів пари ( $x_{kp}$ ,  $\psi$ ,  $a$ ,  $\omega^*$ ) для ізолюваної витратної дії від безрозмірної координати  $\xi$  чи  $T_{II}$  для  $x_{kp}$  і градієнта температури вздовж стінок  $\frac{dT_C}{dx}$  для телуриду олова

представлено на рис. 2, рис. 3. Межі зміни технологічних параметрів:  $0 \leq \xi \leq 1,0$ ;

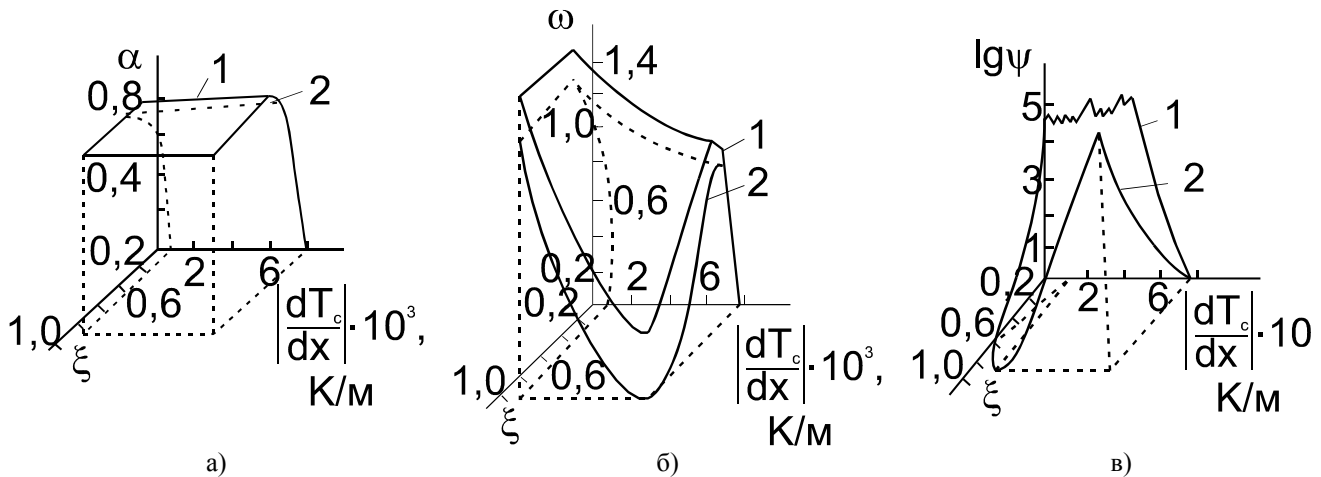
$$900 \text{ K} \leq T_B \leq 1400 \text{ K}; \quad \frac{dT_C}{dx} = 5 \dots 80 \text{ K/cm}; \quad L = 8 \text{ cm};$$

$d = 3 \text{ cm}$ .

Аналіз діаграм дозволяє зробити ряд важливих висновків про характер зміни параметрів пари, а



**Рис. 2.** Залежність розрахованого значення критичного перерізу  $x_{кр}$ , для SnTe від градієнта температури  $\frac{dT_c}{dx}$  та температури випаровування  $T_{II}$  ( $L = 8$  см,  $d = 3$  см).



**Рис. 3.** Залежність розрахованих значень коефіцієнта конденсації  $\alpha$ , результуючої швидкості конденсації  $\omega^*$  та ступеня пересичення парової фази  $\psi$  SnTe від градієнта температури  $\frac{dT_c}{dx}$  та безрозмірної координати  $\xi$  (температура випарування  $T_B$ , К: 1 – 900; 2 – 1200;  $L = 8$  см,  $d = 3$  см).

також оптимальних режимів отримання плівок. Так, довжина ділянки конденсуючої підкладки  $x_{кр}$ , на якій відсутній шар конденсату, зростає як при збільшенні температури випаровування  $T_B$ , так і зменшенні градієнта температури  $\frac{dT_c}{dx}$  (рис. 2). Зменшення

абсолютного значення градієнта сприяє більш різкому зростанню  $x_{кр}$ , ніж збільшення температури випаровування. При достатньо малих значеннях градієнта  $\frac{dT_c}{dx} = 5$  К/см для  $T_B = 900 \dots 1400$  К відстань критичного перерізу перевищує довжину камери ( $x_{кр} > L$ ) і рівноважна конденсація матеріалу проходить за межами випарної камери.

Коефіцієнт конденсації  $\alpha$ , як і швидкість конденсації  $\omega^*$  та пересичення  $\psi$ , залежить, в першу чергу, від температури випаровування  $T_B$ , градієнта температури вздовж стінок  $\frac{dT_c}{dx}$ , а також

визначається місцем розміщення конденсуючої підкладки  $\xi$  (рис. 3). На ділянці  $x = x_{кр}$ ,  $\xi = 0$  конденсація пари відсутня ( $\alpha = 0$ ). При  $0,0 \leq \xi \leq 0,4$  спостерігається різке зростання коефіцієнта конденсації  $0,0 \leq \alpha \leq 0,9$ . Для безрозмірної координати  $0,0 \leq \xi \leq 1,0$  внесок ревіпарування зменшується і коефіцієнт наближається до одиниці ( $\alpha \approx 1,0$ ) (рис. 3,а).

Результуюча швидкість конденсації пари  $\omega^*$  на стінки камери залежить від технологічних параметрів  $\xi$ ,  $\frac{dT_c}{dx}$ ,  $T_{II}$ . Початкове збільшення нормованої швидкості конденсації обумовлене деяким зменшенням ревіпарування пари (рис. 3,б). Подальший більш плавний спад  $\omega^*$  залежить від зменшення тиску пари в камері. Пара може настільки розрідитися, що газодинамічний потік перетвориться в молекулярний. Положення максимуму швидкості конденсації відповідає умовам синтезу плівок

найбільшої товщини. Зменшення  $\frac{dT_C}{dx}$  призводить до зсуву  $\xi_{\max}$ , що відповідає максимальним значенням швидкості конденсації у області великих значень безрозмірної координати. Так само діє збільшення температури випаровування (рис. 3).

Ступінь пересичення  $\psi$  зростає із зростанням  $\xi$  і спаданням температури випаровування. Зменшення градієнта температури вздовж стінок камери  $\frac{dT_C}{dx}$  веде до зменшення значення пересичення  $\psi$  (рис. 3,в).

Оптимальним фізико-хімічним умовам росту плівок відповідають низькі значення ступеня пересичення парової фази і значні швидкості конденсації в умовах інтенсивного ревіпарування. Для телуриде олова цим вимогам краще всього задовольняє інтервал зміни безрозмірної координати  $0,2 \leq \xi \leq 0,4$  при малих значеннях градієнта температури  $\frac{dT_C}{dx} = (10 \dots 20) \text{ К/см}$ . При  $T_{II} = 900 \text{ К}$  та  $T_B = 1200 \text{ К}$  зростання найбільш досконалих шарів відбувається на конденсуючих підкладках, розташованих на відстані 3,7...8,0 см від випарника.

Проведений розрахунок впливу геометричних розмірів камери на значення параметрів пари

телуриду олова при фіксованому температурному режимі препарування вказує, що довжина камери  $L$  впливає на зростання ступеня пересичення, подібно збільшенню  $\frac{dT_C}{dx}$  і зменшенню  $T_B$ .

### III. Кристалічна структура телуриду олова на слюді

На підкладках із сколів слюди, розташованих у напрямі руху пари, у області критичного перерізу ( $x = x_{кр}$ ) при  $\psi = 1,8 \dots 6,2$ ;  $a = 0,1 \dots 0,2$ ;  $\omega^* = 0,2 \dots 0,4$ , не дивлячись на наявність переважних напрямів газового потоку, відбувається ріст окремих структурно-досконалих тривимірних частинок-тетраєдрів (рис. 4, а,б,в,г). В умовах зростання, близьких до нормальних, не спостерігається викривлення ребер, які обмежують форми кристалів; грані, ребра і вершини переміщуються узгоджено. Поверхнева густина кристаліграфічних форм складає  $\sim 2 \cdot 10^6 \text{ м}^{-2}$ , що у  $10^7 \dots 10^9$  разів менше густини зародків при отриманні плівок відкритим випаровуванням у вакуумі. На гранях  $\{111\}$  кристалів-зародків при сильних збільшеннях помітна шарова будова. У ряді випадків спостерігається також утворення пірамід  $3m$

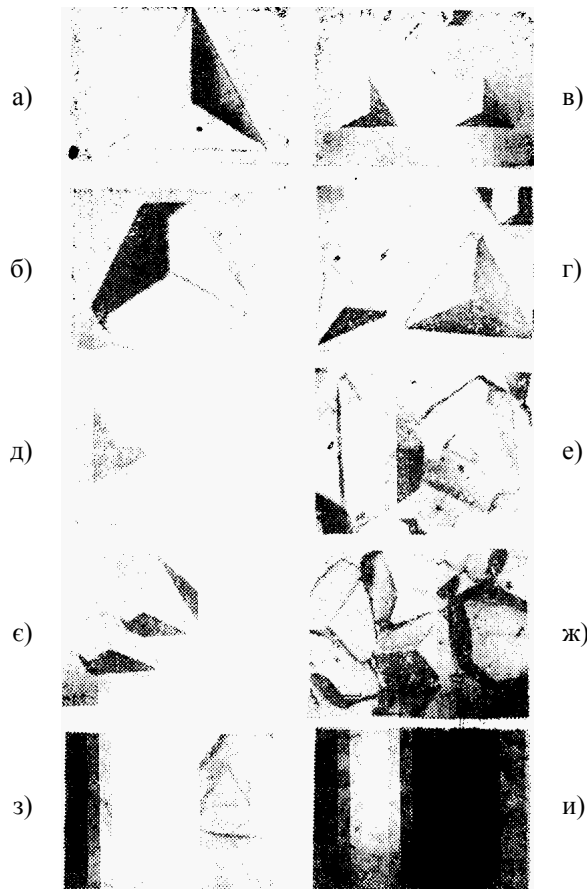


Рис. 4. Кристалічна структура SnTe, осадженого на слюді, розміщеній паралельно потоку пари при  $\frac{dT_C}{dx} = -5 \cdot 10^3 \text{ К/м}$  і пересиченні пари  $\psi$ : а,б – 2, 4; в, г, д, е – 12; є – 34, ж –  $2 \cdot 10^2$ ; з, и –  $3 \cdot 10^4$ .

симетрії, але з усіченими вершинами (рис. 4, б).

При віддаленні від поверхні випарника вздовж осі камери і зростанні пересичення пари значно збільшується густина кристалів-зародків, зменшуються їх лінійні розміри (рис. 4, є, ж). У цих умовах кристалізації змінюється топологія пірамід росту, їх симетрія знижується від  $3m$  до  $m$  і до  $1$ . Найчастіше виявляється трансформація основ пірамід. Причиною спостережуваних явищ у групах пірамід може бути, зокрема, те, що вони закривають одна одну від напрямлених потоків пари, яка підживлює ріст кристалів. При значних пересиченнях  $\psi > 10^2$ ;  $a = 0,9 \dots 1,0$ ;  $\omega^* = 0,9$  симетрія пірамід ще більше понижується (рис. 4, ж). У більшості випадків вони втрачають тригональну форму. Переважаючим механізмом росту є розростання і зрощення тривимірних острівців первинних зародків. Зрощення острівців без злиття частинок викликає появу дефектів і пор на межах зрощення. Слід зазначити анізотропію спікання зародків. Легко зростаються тетраедри, розташовані вершинами один до одного в напрямку  $\langle 112 \rangle$ . Значно важче спікаються двійникові кристали з протилежною орієнтацією. При цьому утворюються канали вздовж напрямів  $\langle 110 \rangle$ . Округлення кутів, що відбувається в процесі зростання, полегшує процес спікання.

Описані риси зростання плівок на слюді характерні для механізму епітаксії Фольмера-Вебера [4]. Тривимірні кристаліти виникають при незначному пересиченні, коли адшар надзвичайно розріджений, що спостерігається при механізмі слабкої адгезії, яка обумовлює виражену орієнтацію кристала-конденсату на підкладці. Це проявляється в існуванні для однієї і тієї ж пари кристал-підкладка декількох епітаксійних співвідношень, які реалізуються в різних умовах осадження, а також одночасно.

Після утворення суцільної плівки на її поверхні виникають нові центри зародження (рис. 4, і, н). У ряді випадків на поверхні можна спостерігати своєрідні фігури зростання, що є усіченими тетраедрами або їх комплексами, а також кристали з

гексагональною симетрією. У таких епітаксійних плівках виникає перехідна область порядку середніх розмірів острівців, що утворюються з окремих зародків до моменту їх спікання в суцільний шар. При автоепітаксії спостерігається «проростання» дислокацій, двійникових меж, дефектів упаковки з нижнього шару у верхній, а також прояв принципу «еволюційної селекції». Ростуть швидше кристали переважних орієнтацій.

Результати, приведені для телуриду олова, відображають загальну закономірність процесів зростання епітаксійних плівок, отриманих в квазізамкненому об'ємі з температурно-градієнтними стінками.

Слід зазначити, що якщо на слюді спостерігається епітаксійний ріст кристалів, то на аморфній підкладці відбувається неорієнтоване наростання конденсату.

## Висновки

Запропоновано вирощування нанокристалів напівпровідникових сполук із газодинамічного потоку пари в умовах, близьких до насичення.

Наведено вирази для основних параметрів газодинамічного потоку пари, що протікає по циліндричному каналу із градієнтом температури і виконано їх розрахунок для телуриду олова.

Досліджено механізми росту нанокристалів SnTe на сколах слюди, розміщеної вздовж потоку пари.

**Фреїк Д.М.** – заслужений діяч науки і техніки України, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;  
**Лоп'янка М.А.** – кандидат фізико-математичних наук, докторант кафедри фізики і хімії твердого тіла;  
**Школьний А.К.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент;  
**Никируй Р.І.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1] Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы // *Рос. хим. ж.*, **XLVI**(5), сс. 50-56 (2002).
- [2] Герасименко Н.Н. Наноразмерные структуры в имплантированных полупроводниках // *Рос. хим. ж.*, **XLVI**(5), сс. 30-41 (2002).
- [3] Бубнов Ю.З., Лурье М.С., Старос Ф.Г., Филаретов Г.А. *Вакуумное нанесение пленок в квазізамкненом объеме*. Л. (1975).
- [4] Фреїк Д.М., Галушак М.А., Межиловская Л.И. *Физика и технология полупроводниковых пленок*. Выща школа, Львов 152 с. (1988).
- [5] Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Галушак М.О., Пиц М.В., Матеїк Г.Д. *Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках  $A^IV B^VI$* . Плай, Івано-Франківськ 164 с. (1999).

Нанокристали сполук IV-VI, осаджені із газодинамічного потоку пари

D.M. Freik<sup>1</sup>, M.A. Lopyanka<sup>1</sup>, A.K. Shkolnyi<sup>2</sup>, R.I. Nykyruy<sup>1</sup>

## **Nanosystems of IV-VI compounds, precipitate from gas-dynamical stream of steam**

<sup>1</sup>*Physical-Chemical Institute at the 'Vasiliy Stefanyk' Precarpathian National University,  
201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)*

<sup>2</sup>*Institut of menedjment and economic 'Galitskaya akademy',  
225, Vovchinetskaya Str., Ivano-Frankivsk, 76006, Ukraine*

Expressions are resulted for the thermodynamics parameters of gas-dynamical stream of steam at the linear temperature gradient along a cylinder channel. Dependence of critical cross, coefficient and resulting condensation velocity and degree of satiety of tin telluride steam from technological factors is expected and their influence on the features of growth of condensate is explored.