

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.01,544.03,544.2

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ В ПАРОВОЙ ФАЗЕ ПРИ ВАКУУМНОМ
ИСПАРЕНИИ МЕХАНИЧЕСКОЙ СМЕСИ ПОРОШКОВ СЕЛЕНИДА
И ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ

© 2019 г. А. П. Беляев^{a,*}, В. П. Рубец^b, В. В. Антипов^b

^a Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет,
197376, Санкт-Петербург, Россия

^b Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, Санкт-Петербург, Россия

* e-mail: alexei.belyaev@pharminnotech.com

Поступила в редакцию 09.11.2018 г.

После доработки 09.02.2019 г.

Принята к публикации 12.02.2019 г.

Исследовано влияние температуры на состав паровой фазы, пропускаемой через тепловое поле, после испарения механической смеси порошков селенида и теллурида кадмия. Установлено, что варьированием температуры можно изменять состав паровой фазы во всем диапазоне концентраций. Результаты исследований удовлетворительно объяснены влиянием температуры на функцию распределения частиц в соответствии с массами молекул, составляющих смесь. Приведены температурные зависимости состава паровой фазы для нескольких механических смесей порошков $(\text{CdSe})_x(\text{CdTe})_{1-x}$, где $x = 0.45-0.90$.

Ключевые слова: паровая фаза, вакуумная сублимация, соединения A_2V_6 , диффузионное перемешивание пара

DOI: 10.1134/S0044453719090024

Тонкие пленки, без которых сегодня трудно представить современный информационный мир, электронику, оптику и повседневную жизнь, осаждением впервые были получены в 1857 г. Фарадеем при распылении металлических проволочек в инертной атмосфере [1]. Тогда тонкие пленки рассматривались лишь как удобный объект для физических исследований. В настоящее же время они стали основой современных технологий получения веществ, материалов и изделий. Отсюда огромный прогресс в технологических методах синтеза пленок. Тем не менее метод синтеза из паровой фазы остается актуальным. С ним связаны технологии получения полупроводниковых материалов электроники [2–4], наноматериалов [5–7], катализаторов [8], различного вида детекторов [9] и даже методы модификации лекарственных веществ [10]. Поэтому процессы, протекающие в паровой фазе, вызывают устойчивый интерес исследователей [11–13]. В связи с этим в данной работе изучено влияние теплового поля на паровую фазу при испарении механической смеси порошков селенотеллуридов кадмия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования включали в себя технологические эксперименты и рентгенофазовый анализ. Модельным объектом была выбрана механическая смесь порошков CdTe и CdSe . Смесь помещали в испарительную камеру 3 (рис. 1), нагревали до температуры $T_{\text{is}} = 970$ К, сублимировали, после чего уже в виде пара направляли в тепловое поле 4, сформированное внутри цилиндрического резистивного нагревателя. Температуру поля варьировали в диапазоне 800–1400 К. Температуру испарителя и теплового поля измеряли с помощью термодатчиков 1, 2. Заданное значение температуры поддерживали с помощью терморегулятора. Состав паровой фазы на выходе из теплового поля оценивали по составу конденсированной пленки, образующейся на подложке из слюды при комнатной температуре. Низкая температура подложки обеспечивала полную конденсацию пара, выходящего из теплового поля. Эксперимент проводили в вакууме $\sim 10^{-3}$ Па.

Состав конденсированных пленок вычисляли по межплоскостным расстояниям в предположении о выполнении правила Вегарда. Рентгенофазовый анализ пленок проводили на автоматизи-

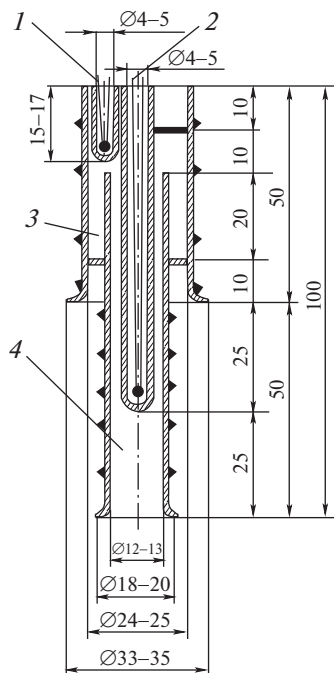


Рис. 1. Конструкция реактора для исследования влияния теплового поля на функцию распределения паровой фазы; 1, 2 – термопары, 3 – испаритель, 4 – зона теплового поля.

рованном рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 с источником $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Спектры обрабатывали в программе Crystallographic Search-Match v. 2.0.3.1 Oxford Crystalsystems. При расшифровке использовали стандартную базу данных PDF-2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследования влияния теплового поля на состав паровой фазы демонстрирует рис. 2, где представлены температурные зависимости состава паровой фазы для нескольких механических смесей порошков $(\text{CdSe})_x(\text{CdTe})_{1-x}$, $x = 0.45-0.90$. Видно, что тепловое поле позволяет изменять состав паровой фазы, выходящей из испарителя, практически во всем диапазоне концентраций, причем диапазон изменений зависел от состава испаряемого порошка. Большое содержание селенида теллура способствовало расширению диапазона.

Для того чтобы понять механизм действия теплового поля обратим внимание на особенность материалов A_2B_6 – их диссоциацию при сублимации. Молекулы испаряемого вещества в паровой фазе практически отсутствуют, и паровая фаза состоит из двухатомных молекул элементов соединений шестой группы и атомов металла [14]. Это означает, что при испарении механической смеси порошков CdTe и CdSe паровая фаза в ис-

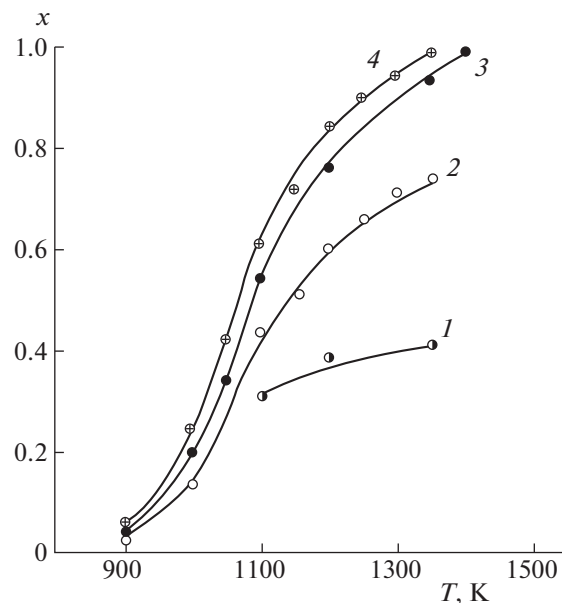


Рис. 2. Температурные зависимости состава паровой фазы для нескольких механических смесей порошков $(\text{CdSe})_x(\text{CdTe})_{1-x}$, где $x = 0.45$ (1), 0.75 (2), 0.85 (3) и 0.9 (4).

парителе содержит лишь молекулы Cd, Se₂ и Te₂. Их содержание над порошковой смесью, несмотря на близость теплот сублимации компонентов, не соответствует составу порошковой смеси [15] – соединения A_2B_6 сублимируют неконгруэнтно. Из испарителя паровая фаза попадает в тепловое поле и на выходе из него конденсируется на подложку при комнатной температуре. Как следует из состава пленок на подложке, паровая фаза на выходе обогащена по сравнению с порошковой смесью, легким компонентом Se, следовательно, в силу закона сохранения массы, паровая фаза на входе в тепловое поле обогащается тяжелым компонентом Te. Это проявляется в характере сублимации смеси – уменьшается интенсивность сублимации гранул порошка теллурида кадмия (равновесие реакции $2\text{CdTe} = 2\text{Cd} + \text{Te}_2$ смещается влево). Возникает самосогласованный процесс, стремящийся к стационарному состоянию с конкретным составом для паровой фазы на входе и выходе из теплового поля, зависящим от температуры теплового поля.

Стационарное состояние сохраняется до тех пор, пока уменьшение интенсивности сублимации CdTe будет способно компенсировать диффузионный поток тяжелых компонентов из зоны теплового поля. После этого состав паровой фазы перестает зависеть от температуры теплового поля и оказывается примерно равным составу испаряемой смеси. В обсуждаемом эксперименте $x \approx 0.3$.

Предлагаемая модель соответствует открытой системе, для корректного описания которой необходимо использовать систему законов сохранения, уравнение баланса энтропии, уравнения состояния и феноменологические уравнения, связывающие необратимые потоки (тепла, вещества, вязкости, химических реакций) и термодинамические силы, входящие в выражение для интенсивности источников энтропии. Решение подобной задачи далеко нетривиально, и оно – не предмет настоящей работы. Здесь же мы, не претендуя на полноту описания эффекта “теплового поля”, приведем лишь некоторые уравнения, свидетельствующие в пользу предлагаемой модели. Так, авторы [16] в приближении независимой диффузии [17] в многокомпонентных системах, используя феноменологическое выражение

$$i = -\rho D \left(\nabla c + \frac{k_T}{T} \nabla T \right),$$

где ρ – плотность газового потока, D – коэффициент диффузии (определяет диффузионный поток при наличии одного только градиента концентрации), $k_T D = D_T$ – коэффициент термодиффузии (определяет поток, вызываемый градиентом температуры), k_T – термодиффузионное отношение, пришли к выводу, что в двухкомпонентной системе легкий газ концентрируется в местах с большей температурой, что, кстати, используется в методах разделения изотопов. Для обсуждаемого эксперимента это означает, что тепловое поле, расположенное на пути распространения пара, перераспределяет содержание компонентов в сторону увеличения содержания легких молекул. Экспериментальное подтверждение этого – данные рис. 2. Чем выше была температура теплового поля, тем больше пар обогащался селеном – компонентом с молярной массой, значительно меньшей, чем у теллура (78.96 против 127.60). Об этом же свидетельствует анализ влияния температуры на функцию распределения частиц по скоростям. Согласно [18], положение максимума функции распределения (наиболее вероятная скорость \bar{v}_x) зависит от температуры T и массы m частиц:

$$\bar{v}_x = \sqrt{\frac{2kT}{m}}, \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана. Массы молекул Se_2 и Te_2 отличаются в ~ 2 раза. Поэтому изменение температуры по-разному влияет на функции распределения, следовательно, варьирование температуры пара должно приводить к изменению его состава. Гипотеза подтверждается влиянием состава механической смеси, загружаемой в испаритель, на возможности управления составом пара. Как следует из уравнения (1), при большой массе частиц влияние температуры на функцию распределения должно ослабевать, что мы и наблюдаем в рассматриваемом эксперименте. При высоком содержании теллурида кадмия в механической смеси состав пара слабо зависит от температуры теплового поля T_f .

Таким образом, из представленных результатов следует, что тепловое поле регулирует состав паровой фазы, изменяя функцию распределения частиц в соответствии с массами молекул, составляющих смесь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга М.: “Советское радио”, 1977. 664 с.
2. Беляев А.П., Рубец В.П., Калинин И.П., Нурждин М.Б. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 10. С. 1847.
3. Беляев А.П., Рубец В.П., Антупов В.В. и др. // 2011. ФТП. Т. 45. № 10. С. 1348.
4. Grabau M., Steinrück H.-P., Papp C. // Surface Science. 2018. V. 677. № 11. P. 254.
5. Samaddar P., Ok Y.S., Kim K.-H. et al. // J. Cleaner Production. 2018. V. 197. № 10. P. 1190.
6. Lepeshev A.A., Karpov I.V., Ushakov A.V. et al. // International Journal of Nanoscience. 2016. V. 15. № 4. Ar. № 1550027.
7. Беляев А.П., Рубец В.П., Антупов В.В. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 2. С. 345.
8. Liu C., Chen Z., Qian N., Ma Y. // Ceramics International. 2018. V. 44. № 11. P. 19535.
9. Srinivasan P., Jeyaprakash B.G. // Journal of Alloys and Compounds. 2018. V. 768. № 11. P. 1016.
10. Беляев А.П., Рубец В.П., Антупов В.В. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 4. С. 586.
11. Yang P., Zhang Y., Wang et al. // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2018. V. 127. № 12. P. 1014.
12. Grabau M., Steinrück H.-P., Papp C. // Surface Science. 2018. V. 677. № 11. P. 254.
13. Dittmar A., Wollweber J., Schmidbauer M. // Journal of Crystal Growth. 2018. V. 500. № 10. P. 74.
14. Калинин И.П., Алесковский В.Б., Симашкевич А.В. Эпитаксиальные пленки соединений A_2B_6 . Л.: ЛГУ, 1978. 311 с.
15. Крестовников А.Н., Тимошин И.А., Кострюкова А.А. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 6. С. 1440.
16. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Теоретическая физика. Физическая кинетика. Т. X. М.: Физматлит, 2002. 536 с.
17. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 3 изд. М.: Наука, 1987. 504 с.
18. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Статистическая физика. Т. V. М.: Физматлит, 1995. 608 с.