

О.В. Ляпіна, А.І. Костржицький

## До питання про одержання функціональних конденсаційних покриттів прямим випаровуванням сполук у вакуумі

Одеська національна академія харчових технологій, вул. Канатна, 112, м. Одеса, 65039,  
(0482) 29-11-31, E-mail: [profAIK@ipss.net](mailto:profAIK@ipss.net)

Розглянута в загальному виді задача про формування багатокомпонентних покриттів прямим випаровуванням сполук у вакуумі. На прикладі подвійних (Cu-Sn) і потрійних сполук (Cu-Sn-Ni і Cu-Sn-Al) проаналізовані основні закономірності формування конденсатів: кінетика випаровування і розподіли компонентів по товщині конденсату. Розглянуто загальні підходи до управління процесом випаровування з метою одержання заданих властивостей.

**Ключові слова:** закон Рауля, випаровування, конденсація, вакуум.

Стаття поступила до редакції 09.10.2004; прийнята до друку 24.11.2004.

У технології одержання багатокомпонентних функціональних плівок і покриттів методом випаровування і конденсації у вакуумі [1, 2] найбільше широко застосовується метод прямого випаровування сполук. Цей метод найбільш простий з погляду конструктивного рішення [1, 3], не вимагає застосування спеціальних внутрікамерних пристроїв за контролем процесу випаровування. У той же час, якість плівок, що формуються, відтворюваність їхніх функціональних властивостей, а також стабільність характеристик у різних умовах експлуатації [4, 5, 6] істотно залежать від закономірностей випаровування і конденсації. У випадку прямого випаровування сполук характер формування покриттів і їхніх властивостей будуть визначатися фракціонуванням сполук при їхньому випаровуванні [1, 3].

Пряме дослідження фракціонування сполук – досить складна задача з погляду апаратного рішення. Деякі практичні прийоми розглядаються в роботі [3]. Якщо ж об'єкти дослідження – тонкі плівки (до 1...3 мкм), то єдиним методом аналізу закономірностей випаровування і конденсації сполук є теоретичні розрахунки (наприклад, методики [2, 7, 8]). У даній роботі наведений приклад розв'язку задачі про випаровування бінарних сполук Cu-Sn і потрійних сполук Cu-Sn-Ni і Cu-Sn-Al, що рекомендовані для одержання функціональних покриттів у деяких виробках електронної техніки [4, 5].

Розв'язок задачі, що уводиться нижче, базується на наступних положеннях і допущеннях. По-перше, сполука покриття в будь-який момент часу визначається співвідношенням швидкостей випаровування компонентів. Це дозволяє використовувати формули Ленгмюра для швидкостей

випаровування компонентів. По-друге, закономірності випаровування компонентів істотно залежать від їхньої активності в розплаві; у свою чергу, активність може мінятися в залежності від концентрації розплаву. Тому в розрахунках передбачається виконання закону Рауля у всьому діапазоні сполук і температур випаровування. По-третє, розглядається режим конвективного перемішування розплаву в тиглі (так званий бездифузійний механізм масопереносу компонентів у випарнику). Це, у свою чергу, визначає рівність сполук поверхневого шару і всього об'єму розплаву. І, нарешті, по-четверте, при аналізі закономірностей конденсації передбачається, що густина конденсату є адитивна функція густини компонентів.

Припустимо, що в момент часу  $\tau = 0$  у випарнику знаходилося  $m_{10}$  і  $m_{20}$  двох компонентів, що утворять сполуку. До довільного моменту часу  $\tau$  у тиглі в результаті випаровування залишається  $m_1$  і  $m_2$  компонентів (усі розрахунки приведені до одиничної поверхні випаровування:  $[m_i] = \text{г/см}^2$ ). Використовуючи положення щодо швидкостей випаровування компонентів [9, 10] з врахуванням уведених раніше допущень, можна записати наступну систему рівнянь

$$\begin{cases} dm_1 = -k \cdot p_{10} \cdot f_1 \cdot \sqrt{\frac{M_1}{T}} \cdot n_1(\tau) d\tau \\ dm_2 = -k \cdot p_{20} \cdot f_2 \cdot \sqrt{\frac{M_2}{T}} \cdot n_2(\tau) d\tau \end{cases}, \quad (1)$$

яка описує зменшення маси кожного компонента  $dm_i$  за час випаровування  $d\tau$  при температурі  $T$ . Прийнемо наступні позначення  $M_1$  і  $M_2$  – молярні маси компонентів ( $M_1 = M_{\text{Cu}}$ ;  $M_2 = M_{\text{Sn}}$  у нашому

випадку);  $f_1$  і  $f_2$  – коефіцієнти активності компонентів у розплаві,  $n_1(\tau)$  і  $n_2(\tau)$  – їхні молярні частки в момент часу  $\tau$ ;  $k$  – постійний коефіцієнт, що залежить від обраних одиниць виміру тиску ( $k = 0,0585$ , якщо  $[p_i] = \text{мм рт.ст.}$ ,  $k = 7,7 \cdot 10^4$ , якщо  $[p_i] = \text{Па}$ );  $p_{10}$  і  $p_{20}$  – тиски насичених пар чистих компонентів при температурі  $T$ .

Оскільки експериментальних даних про активності компонентів у розплаві мало, припускаємо, що  $f_1 = f_2 = 1$  і тоді рішення системи диференціальних рівнянь (1) записується у виді:

$$\begin{cases} \frac{m_1}{k_1} + \frac{m_2}{k_2} = \tau_0 - \tau \\ m_1 = c \cdot m_2^\alpha \end{cases} \quad (2)$$

Тут прийняті наступні позначення:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{p_{10} \sqrt{M_1}}{p_{20} \sqrt{M_2}}; \quad c = \frac{m_{10}}{m_{20}^\alpha}; \quad \tau_0 = \frac{m_{10}}{k_1} + \frac{m_{20}}{k_2}; \\ k_1 &= k p_{10} \sqrt{\frac{M_1}{T}}; \quad k_2 = k p_{20} \sqrt{\frac{M_2}{T}}. \end{aligned} \quad (3)$$

Система рівнянь (2) визначає значення  $m_1$  і  $m_2$  у будь-який момент часу  $\tau$ ; отже, можна записати вираз для процентного вмісту сполуки розплаву у тиглі:

$$\omega_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}; \quad \omega_1 = 1 - \omega_2. \quad (4)$$

Використовуючи вирази для швидкостей випаровування компонентів [9], можна записати формули для розрахунку сполуки покриття  $\omega'_i$  у виді

$$\omega'_2 = \left[ 1 - \frac{1 - \omega_2}{\omega_2} \cdot \frac{p_{10} \sqrt{M_2}}{p_{20} \sqrt{M_1}} \right]. \quad (5)$$

Система (2) і формула (5) у загальному виді описують кінетику фракціонування сполук при їхньому випаровуванні у вакуумі.

Далі, якщо використовувати принцип адитивності (див. вище) для густин систем, що Кондесуються, [1] і врахувати вплив геометрії випаровування на характер формування покриттів при Кондесції на нерухомих підкладках [11], можна записати вираз для товщини  $h_0$  конденсату, що формується на підкладці, при повному випаровуванні наважки, тобто за час  $\tau_0$ , обумовленого формулою (3):

$$h_0 = \left( \frac{m_{10}}{\rho_1} + \frac{m_{20}}{\rho_2} \right) \cdot \gamma, \quad (6)$$

де  $\rho_1$  і  $\rho_2$  – значення густини чистих компонентів, що утворюють бінарну сполуку, наприклад,  $\rho_{\text{Cu}}$  і  $\rho_{\text{Sn}}$ . Коефіцієнт  $\gamma$  описує форму і розміри випарника [11], його емісійні характеристики [1, 2] і положення довільної точки на поверхні підкладки щодо випарника.

У момент часу  $\tau$  товщина покриття  $h_1$  у тій же точці на поверхні підкладки буде визначатися масою парів, що скондесувалися, у припущенні, що коефіцієнт конденсації пари кожного з компонентів дорівнює 1. Останнє припущення справедливе для більшості металів [10] у діапазоні технологічно

обґрунтованих температур конденсації [1, 2, 11]. Вираз для  $h_1$  може бути записаний у виді

$$h_1 = \left( \frac{m_{10} - m_1}{\rho_1} + \frac{m_{20} - m_2}{\rho_2} \right) \cdot \gamma. \quad (7)$$

Поєднуючи вирази (6) і (7), уведемо поняття відносної товщини покриття

$$h = \frac{h_1}{h_0} = 1 - \frac{m_1 \cdot \rho_2 + m_2 \cdot \rho_1}{m_{10} \cdot \rho_2 + m_{20} \cdot \rho_1}, \quad (8)$$

яке дозволяє описати розподіл компонентів по товщині покриття. З використанням виразів (2), (3), (4), (5) і (8) після нескладних перетворень, одержуємо вираз

$$\tau = \tau_0 - B_1 \left( \frac{1}{\omega'_2} - 1 \right)^{\alpha_1} - B_2 \left( \frac{1}{\omega'_2} - 1 \right)^{\alpha_2}, \quad (9)$$

$$h = 1 - A_1 \left( \frac{1}{\omega'_2} - 1 \right)^{\alpha_1} - A_2 \left( \frac{1}{\omega'_2} - 1 \right)^{\alpha_2}, \quad (10)$$

які зв'язують склад покриття з часом випаровування (формула (9)) і розподіл компонентів за товщиною покриття (формула (10)). Обидва вирази в неявній формі відбивають залежності  $\omega'_2 = f(\tau)$  і  $\omega'_2 = \varphi(h)$ .

У виразах (9) і (10) прийняті наступні позначення:

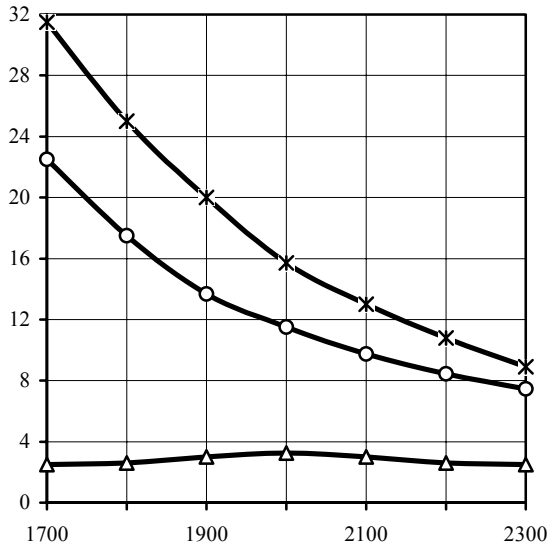
$$\begin{aligned} B_1 &= \frac{A}{\alpha^{\alpha_1} \cdot k_1}; \quad B_2 = \frac{A}{\alpha^{\alpha_2} \cdot k_2}; \quad A = \frac{m_{20}^{\alpha_1}}{m_{10}^{\alpha_2}}; \\ \alpha_1 &= \frac{\alpha}{\alpha - 1}; \quad \alpha_2 = \frac{1}{\alpha - 1}; \quad A_1 = \frac{A}{h_0 \cdot \rho_1 \cdot \alpha^{\alpha_1}}; \\ A_2 &= \frac{A}{h_0 \cdot \rho_2 \cdot \alpha^{\alpha_2}}. \end{aligned} \quad (11)$$

Розрахунки за формулами (9) і (10) проводяться, як правило, на ЕОМ, оскільки одержати в явному виді залежності  $\omega'_2 = f(\tau)$  і  $\omega'_2 = \varphi(h)$  досить складно.

Характер випаровування бінарних систем у часі, що визначає, у свою чергу, розподіл компонентів по товщині покриття, залежить від чисельних значень параметра  $\alpha$  (формула (2)). Цей параметр для будь-якої пари металів визначається співвідношенням молярних мас компонентів і співвідношенням величин тисків  $p_{i0}$  насичених пар компонентів при конкретній фіксованій температурі випаровування. Крім того чисельні значення  $\alpha$  певним чином залежать від температури (рис. 1). Якщо термодинамічні характеристики компонентів сполук сильно відрізняються, то для параметра  $\alpha$  характерно різке зниження зі зростанням температури випаровування (рис. 1, криві 1 і 2). При ідентичному характері залежностей  $p_i = f(T)$  величина параметра  $\alpha$  залишається постійною у всьому діапазоні температур випаровування (крива 3). Наприклад, для систем Cu-Sn і Ni-Co чисельні значення  $\alpha$  відповідно рівні 1,3668 і 1,1426 і не міняються з ростом температури в діапазоні 1700...2200 К.

Другим важливим в практичному відношенні висновком запропонованої методики розрахунку є те,

що чим ближче значення  $\alpha$  до одиниці, тим менше



**Рис. 1.** Залежність параметра  $\alpha$  (формула (2)) від температури випару:  
1 – Cu-Ni; 2 – Sn-Ni; 3 – Cu-Al

фракціонує сполука при випаровуванні. Іншими словами, ступінь відхилення чисельних значень параметра  $\alpha$  від одиниці визначає ступінь нерівномірності розподілу компонентів по товщині покриття. Саме з цієї причини система Cu-Sn була обрана в якості основної при одержанні функціональних покриттів в установках періодичної дії [2].

Аналогічну схему розрахунків можна запропонувати і для аналізу закономірностей випаровування і конденсації потрійних сполук. Опускаючи етапи постановки задачі і проміжних перетворень, запишемо розрахункові формули для кінетики фракціонування і для розподілу сполуки по товщині покриття у виді:

$$\tau = \tau_0 - B_3 \left( \frac{\omega'_1}{\omega'_2} \right)^{\beta_1} - B_4 \left( \frac{\omega'_1}{\omega'_2} \right)^{\beta_2} - B_5 \left( \frac{\omega'_1}{\omega'_2} \right)^{\beta_3}, \quad (11)$$

$$h = 1 - A_3 \left( \frac{\omega'_1}{\omega'_2} \right)^{\beta_1} - A_4 \left( \frac{\omega'_1}{\omega'_2} \right)^{\beta_2} - A_5 \left( \frac{\omega'_1}{\omega'_2} \right)^{\beta_3}. \quad (12)$$

Тут прийняті наступні позначення:

$$\tau_0 = \frac{m_{10}}{k_1} + \frac{m_{20}}{k_2} + \frac{m_{30}}{k_3}; \quad \beta_1 = \frac{1}{1-\beta}; \quad \beta_3 = \frac{1}{1-\beta};$$

$$\beta = \frac{k_2 \cdot M_1}{k_1 \cdot M_2}; \quad \beta_2 = \beta_3 \cdot \frac{k_3 \cdot M_2}{k_2 \cdot M_3}; \quad B_3 = \frac{\beta^{\beta_1} \cdot m_{20}^{\beta_1}}{k_1 \cdot m_1^{\beta_1-1}};$$

$$B_4 = \frac{\beta^{\beta_2} \cdot m_{30}}{k_3 \cdot m_{10}^{\beta_2} \cdot m_{20}^{\beta_3}}; \quad B_5 = \frac{\beta^{\beta_3} \cdot m_{20}^{\beta_1}}{k_2 \cdot m_{10}^{\beta_3}};$$

$$A_3 = \frac{\beta^{\beta_1} \cdot m_{20}^{\beta_1}}{h_0 \cdot \rho_1 \cdot m_1^{\beta_1-1}}; \quad A_4 = \frac{\beta^{\beta_2} \cdot m_{30}}{h_0 \cdot \rho_3 \cdot m_{10}^{\beta_2} \cdot m_{20}^{\beta_3}};$$

$$A_5 = \frac{\beta^{\beta_3} \cdot m_{20}^{\beta_1}}{h_0 \cdot \rho_2 \cdot m_1^{\beta_3}}; \quad h_0 = \frac{m_{10}}{\rho_1} + \frac{m_{20}}{\rho_2} + \frac{m_{30}}{\rho_3};$$

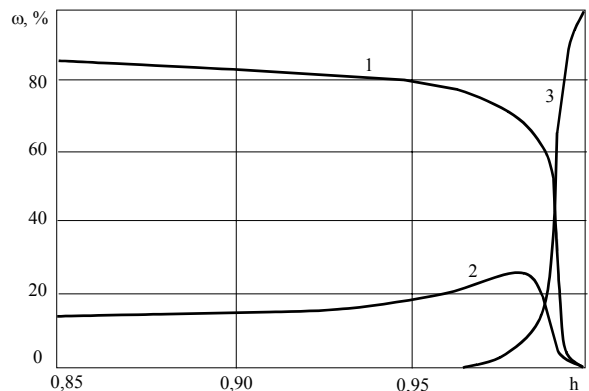
$$k_1 = k \cdot p_{10} \cdot \sqrt{\frac{M_1}{T}}; \quad k_2 = k \cdot p_{20} \cdot \sqrt{\frac{M_2}{T}};$$

$$k_3 = k \cdot p_{30} \cdot \sqrt{\frac{M_3}{T}};$$

$m_{i0}$  і  $\rho_{i0}$  визначені при постановці задачі про випаровування бінарних систем (див. вище); індекси 1, 2 і 3 для даного випадку відповідають міді (1), олову (2) алюмінію чи нікелю (3).

Як приклад застосування формул (11) і (12) на рис. 2 наведений розподіл міді, олова і нікелю по товщині покриття при випаровуванні сполук Cu (89 %) – Sn (10 %) – Ni (1 %). Температура випаровування 2173 К (1900 °С). Аналогічні криві були отримані і для інших співвідношень компонентів. Аналіз розрахункових даних показує, що випаровування трикомпонентних систем і характер формування покриття має деякі особливості. Так, наприклад, зміна концентрації Sn від 1 % до 10 % слабо змінює повний час випаровування наважки. Для наважки  $m_0 = 1 \text{ г/см}^2$  повний час випаровування міняється від 6,23 з (1 % Sn) до 6,09 з (10 % Sn). Зміна вмісту нікелю в наважки у тому ж діапазоні робить більш істотний вплив на час випаровування: значення  $\tau_0$  змінюються від 6,09 з (1 % Ni) до 14,98 з (10 % Ni).

Другою характерною рисою випаровування трикомпонентних сполук є те, що крива розподілу по товщині компонента, що має проміжні значення  $\rho_{i0}$  при фіксованій температурі, носить немонотонний характер. У нашому випадку це олово і крива залежності  $\omega_{\text{Sn}} = f(h)$  має максимум в області значень  $h = 0,85 \dots 0,98$  у залежності від змісту олова у вихідному навіщенні. Положення цього максимуму визначається і температурою випаровування: підвищення  $T$  супроводжується зсувом максимуму вправо по осі абсцис (рис. 2). Подібні закономірності були встановлені і для інших систем: Cu-Sn-Al, Cu-Sn-Co, Cu-Ni-Ti, Fe-Ni-Cr [2, 8] і ін. Варіюючи



**Рис. 2.** Розподіл міді (1), олова (2) і нікелю (3) по товщині покриття (формула (12)) при випаровуванні сполук Cu-Sn-Ni зі вмістом компонентів 89 % Cu, 10 % Sn і 1 % Ni.  $T = 2173 \text{ К}$

температуру, випаровування і вміст легуючого компонента (Ni) в основній системі Cu-Sn, можна забезпечити визначену товщину завершальних шарів конденсату, збагачених сполуками типу Sn-Ni, Sn-Al і ін. Це, у свою чергу, може вплинути на експлуатаційні характеристики плівок, наприклад, на їхню зносостійкість [1, 2], на фізико-хімічні властивості [5, 6] і на інші параметри.

Запропоновані теоретичні методи аналізу закономірностей випаровування багатокомпонентних систем і формування покриттів на їхній основі рекомендується використовувати при розробці технологічних параметрів нанесення тонких

функціональних плівок і при прогнозуванні їхніх очікуваних характеристик. Чисельні значення середніх і локальних сполук конденсатів, отримані розрахунковим шляхом, є єдиною можливою інформацією в тих випадках, коли інші методи аналізу незастосовні через малу товщину чи покриття вимагають застосування дорогих методів експериментального аналізу.

*Ляпіна О.В.* – аспірант;

*Костржицький А.І.* – докт. техн. наук, проф., завідувач кафедри фізичної і колоїдної хімії.

- [1] А.И. Костржицкий, О.В. Лебединский *Многокомпонентные вакуумные покрытия*. – М.: Машиностроение, 208 с. (1987).
- [2] А.И. Костржицкий. *Способы получения и свойства коррозионно-стойких вакуумных многокомпонентных плёнок и покрытий* / Автореф. дис... докт. техн. наук. М., НИДХИ им. Л.Я. Карпова, 37 с. (1988).
- [3] *Справочник оператора установок по нанесению покрытий в вакууме* / А.И. Костржицкий, В.Ф. Карпов, М.П. Кабанченко, О.Н. Соловьёва. М.: Машиностроение, 174 с. (1991).
- [4] А.Д. Соколов, А.И. Костржицкий. *Структура и защитные свойства ионно-плазменных покрытий из сплавов хрома на стали*. – *Физика и технология тонких плёнок* / Матер. IX Междунар. конф. – Ивано-Франковск, 2. С. 228-229. (2003).
- [5] Е.В. Ляпина, А.И. Костржицкий. *Влияние состава сплавов меди на коррозионную стойкость конденсированных систем*. Наукові праці ОНАХТ, Одеса, № 25. С. 206-212. (2003).
- [6] А.И. Костржицкий, Е.В. Ляпина, А.Д. Соколов. *Коррозионно-электрохимическое поведение конденсированных сплавов на основе меди вблизи стационарных потенциалов*. – Наукові праці ОНАХТ, Одеса, № 26. С. 261-269. (2003).
- [7] А.И. Костржицкий, Г.Н. Редунов. *Автоматизированный анализ закономерностей испарения и конденсации двойных металлических систем*. – Деп. в УкрНИИИТИ, № 1409 Ук. 85 Деп, 25.06.85. 22 с. (1985).
- [8] А.И. Костржицкий, Г.Н. Редунов, О.П. Соловьёва. *Алгоритмическое и программное обеспечение анализа закономерностей испарения и конденсации сплавов с числом компонентов более двух*. – Деп. в УкрНИИИТИ, № 1408 Ук 85 Деп., 24.06.85. 37 с. (1985).
- [9] Л. Холлэнд. *Нанесение тонких плёнок в вакууме*. М.: Госэнергоиздат, 608 с. (1963).
- [10] С. Дэшман. *Научные основы вакуумной техники*. М.: Мир, 716 с. (1964).
- [11] И.Л. Ройх, Л.Н. Колтунова, С.Н. Федосов. *Нанесение защитных покрытий в вакууме*. М.: Машиностроение, 368 с. (1976).

O.V. Lyapina, A.I. Kostrzhytski

## To the Question about the Receipt of Functional Condensation Coverers by Direct Evaporation in a Vacuum

*Odessa National Academy of Food Technologies, 112, Kanatna Str., Odessa, 65039,  
(0482) 29-11-31, E-mail: [profAIK@ipss.net](mailto:profAIK@ipss.net)*

A task about forming of multicomponent coverers by direct evaporation in a vacuum is considered in a general view. On the example of double (Cu-Sn) and triple connections (Cu-Sn-Ni and Cu-Sn-Al) the analysed basic conformities to the law of forming of condensates: kinetics of evaporation and distributing of components on the thickness of condensate. General approaches are considered to the process control of evaporation with the purpose of receipt of the set properties.