

УДК 621.43 + 532.525

**ДИНАМИКА РАСПЫЛИВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ****Драганов Б.Х.<sup>1</sup>**, доктор технических наук, **Долинский А.А.<sup>2</sup>**, академик НАН Украины<sup>1</sup> *Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины, ул. Героев Оборона, 15, Киев, 03041, Украина*<sup>2</sup> *Институт технической теплофизики НАН Украины, ул. Желябова, 2а, Киев, 03680, Украина*

Викладено основи розпилювання багатоконпонентних матеріалів. Наведено аналіз і розрахунок розпилювання на основі теорії каскаду. Сформульовано математичну модель та викладено метод розрахунку динаміки розпилювання багатоконпонентних матеріалів.

Изложены основы распыливания многокомпонентных материалов. Приведены анализ и расчет распыливания на основе теории каскада. Сформулирована математическая модель и изложен метод расчета динамики распыливания многокомпонентных материалов.

Bases cutting multicomponent materials. The analysis and calculation of cutting based on the theory stage. The mathematical model and calculation method set out spray dynamics of multicomponent materials.

Библ. 9.

**Ключевые слова:** распыливание, многокомпонентный материал, теория каскада, мишень, Онсагер, Казимир, принцип Кюри, феноменологический анализ, термодинамическая сила, поток, тензор, симметрия.

Цель исследования - разработать метод исследования распыливания многокомпонентных материалов.

К многокомпонентным материалам относятся сплавы, химические соединения. Основным эффектом при распыливания является то, что частицы отрываются от поверхности нестехиометрические, в результате чего изменяется поверхностная концентрация. Причем ее изменения зависят от массы иона, его энергии, температуры мишени.

Многокомпонентные материалы подвергают распыливанию с целью очистки их поверхности, для напыления тонких пленок сплавов и химических или интерметаллических соединений, в том числе диэлектрических и органических, а также для выявления малораспыливающих материалов, необходимых в экспериментах по исследованию управляемого термоядерного синтеза [1].

Многокомпонентные материалы могут быть разделены на однофазные и многофазные. Однофазные материалы характеризуются всюду одинаковым соотношением компонентов, равномерно распределенных по объему мишени. Они могут быть монокристаллическими, поликристаллическими, аморфными. В поликристаллических однофазных материалах различные зерна могут иметь различную ориентацию, а вблизи границ зерен возможна сегрегация одного из компонентов или примесей.

Многофазные материалы состоят из зерен различного состава, которые могут отличаться и кристаллической структурой. Большинство сплавов, а также смеси различных материалов, таких как прессованные порошки и материалы, представляющие собой однофазную матрицу с выделениями другого соединения, включаются в эту группу. Некоторые сплавы в зависимости от концентрации могут быть и однофазными, и многофазными [1].

Коэффициенты распыливания различных компонен-

тов мишени, вообще говоря, отличаются от коэффициентов распыливания соответствующих однокомпонентных мишеней с той же концентрацией, а полный коэффициент распыливания материала обычно не равен сумме коэффициентов распыливания однокомпонентных мишеней.

Материал и методика исследования. В случае многокомпонентных мишеней приходится вводить несколько различных коэффициентов распыливания.

Полный коэффициент распыливания  $Y$ , как и в случае однокомпонентной мишени, является средним числом рассеянных атомов. Приходится на одну первичную (падающую) долю. Учитывается каждый удаленный атом независимо от его массы.

Парциальный коэффициент распыливания  $Y_i$  компонента и многокомпонентного материала можно определить как среднее число рассеянных атомов сорта  $i$ , приходящийся на один первичный ион.

Таким образом, полный и парциальные коэффициенты распыливания связаны между собой соотношением [2]:

$$Y = \sum_i Y_i. \quad (1)$$

Коэффициент распыливания компонента  $Y_i^c$  определяется как парциальный коэффициент распыливания  $Y_i$ , разделенный на равновесную поверхностную концентрацию  $C_i^s$  компонента и в процессе распыливания:

$$Y_i^c = Y_i / C_i^s. \quad (2)$$

При таком определении в явной форме выделяется тривиальная зависимость парциального коэффициента распыливания от концентрации (т. е. то обстоятельство, что парциальный коэффициент распыливания стремится к нулю, когда к нулю стремится концентрация). Сравнивая коэффициент распыливания компонента с коэффициентом распыливания соответствующей однокомпонентной мишени, можно судить о влиянии матрицы на распыление.

Иногда  $Y_i^c$  включает в себя еще и поправки на различие атомных плотностей в сплаве и в чистом компоненте. В литературе парциальным коэффициентом распыления часто называют обе величины  $Y_i$  и  $Y_i^c$ , но необходимо уточнять, что именно –  $Y_i^c$  или  $Y_i$  – понимается под парциальным коэффициентом распыления [2].

В равновесном режиме отношение числа распыленных атомов компонента А до величины для компонента В должно быть равным отношению объемных концентраций  $c_A/c_B$ :

$$n_A/n_B = c_A/c_B. \quad (3)$$

С учетом того, что по определению коэффициента распыления отношение числа рассеянных атомов  $n_A/n_B$  равно отношению парциальных коэффициентов распыления  $Y_A/Y_B$ , получаем следующее соотношение между поверхностными концентрациями  $c_A^s, c_B^s$  и объемными концентрациями,  $c_A, c_B$  для равновесного режима [3]:

$$Y_B^c/Y_B^c = (Y_A/Y_B) (c_B^s/c_B^s). \quad (4)$$

Формула позволяет экспериментально определять соотношения коэффициентов распыления компонентов и их зависимость от концентрации для данной бинарной системы.

Для теоретического исследования применен прямой способ, основанный на интегрировании вдоль траектории движения.

Введем функции [4]:

$$\delta_{ij}(v) = \int dv' dv'' \delta_{ij}(v, v', v''). \quad (5)$$

$$\delta_i(v) = \sum_{j=1}^n \delta_{ij}(v) p_j. \quad (6)$$

$$\sum_i v = n \cdot \delta_i(v). \quad (7)$$

$i, j = 1, \dots, N$ ,

где  $p_i = n_i/n$  концентрация атомов  $i$ -го компонента.

Введем также функцию

$$\varphi_i(r, v) = \sum_i v v f_i(r, v). \quad (8)$$

В приближении парных столкновений уравнение для одночастичной функции  $f(r, v)$  распределения имеет вид:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \frac{\partial f}{\partial r} = \int (v_1 - v) \frac{\partial f^2}{\partial R}(r, v, r_1, v_1, t) dr_1 dv_1. \quad (9)$$

где  $R = r_1 - r, f(r, v) dr dv$  – число атомов элемента объема фазового пространства координат  $r$  и скоростей  $v$ .

$f(r, v, r_1, v_1, t)$  – парная функция распределения атомов с координатами  $r$  и  $r_1$ . Причем все атомы в веществе считаются неразличимыми, а интегрирование ведется по всему объему  $V$ . Полученное уравнение справедливо для любого соотношения пробегов и радиусов атомов. Считается, что характеристики потока первичных частиц, которые генерируют источник первых выбитых атомов каскада, заданы. С учетом усреднения по времени парная функция распределения  $f^{(2)}$  определяется таким образом:

$$f^{(2)}(r, v, r_1, v_1, t) dr dv dr_1 dv_1.$$

Есть вероятность того, что в элементе фазового пространства  $dr_1 dv_1$  содержится один из атомов мишени, а любой другой находится в элементе фазового пространства  $dr_1 dv_1$ . Для ограниченной среды поток частиц на границе можно рассчитать, используя для нахождения вблизи границы безграничное приближение и транспортный оператор, учитывающий корреляцию атомов и, следовательно, увеличение в направлении нормали.

Важность распыления, мишеней (сплавов и соединений) обусловлена целым рядом обстоятельств. Во-первых, даже при распылении чистых материалов, как правило, происходит внедрение ионов в мишень, и, вследствие этого, их состав меняется с последующим распылением многокомпонентной мишени; во-вторых, изучение распыления многокомпонентных материалов весьма важно в промышленности, в частности, для технологии производства тонких пленок, различных покрытий, при легировании материалов и так далее. Основная сложность расчета распыления многокомпонентных материалов заключается в том, что в процессе бомбардировки мишени состав ее все время меняется за счет каскадного перемешивания, имплантации, диффузии, преимущественного распыления и других процессов. Поэтому задачу теоретического описания распыления принято разделять на две части: расчет распыления многокомпонентного материала заданного состава и учет изменений, происходящих в мишени за счет бомбардировки в процессе распыления (вторичные эффекты) [5].

Поверхностный слой, из которого при распылении вылетают атомы (около 5...10 А) формируется за счет всех возможных процессов переноса материала. Этот поверхностный слой имеет выраженный дополнительный градиент концентрации, происхождение которого может быть связано с преимущественным распылением, сегрегацией, радиационно-ускоренной диффузией. Распыление жидкости в виде струи производится различными способами, в том числе форсунками [6]. Выполним анализ динамики плоскостных многокомпонентных сред.

В основе описания методами динамики сплошных гетерогенных сред следует исходить из представления о взаимнопроницаемом движении компонентов смеси, занимающих один и тот же объем. Подобный континуум представляет собой совокупность  $N$  континуумов, каждый из которых относится к своей составляющей (фазе или компоненту) смеси и заполняет один и тот же объем, занятый смесью. Для каждого из этих составляющих континуума в каждой точке определяется обычным образом плотность (приведенная)  $\rho_i$  (масса  $i$ -й составляющей в единице объема среды), скорость ( $i = 1, 2, \dots, N$ ), а затем и другие параметры, относящиеся к своему континууму и своей составляющей смеси. Таким образом, в каждой точке объема, занятого смесью, будут определены  $N$  плотности  $\rho_i$ ,  $N$  скоростей  $v_i$  и т.д.

Кроме того, исходя из этих величин, можно определить параметры, характеризующие смесь в целом, а именно: плотность смеси и среднее массовой (барицен-

трической) скорости смеси:

$$\rho = \sum_{i=1}^N \rho_i, \rho v = \sum_{i=1}^N \rho_i v_i. \quad (10)$$

Иногда удобно пользоваться скоростями, которые называют диффузионными, представляющие скорости движения составляющих относительно центра масс смеси или среды в целом:

$$w_i = v_i - v, \sum_{i=1}^N \rho_i w_i = 0. \quad (11)$$

В этих уравнениях приняты обозначения:  $N$  общее число фаз;  $\rho_i$  – плотность компонента;  $v$  – вектор массовой скорости;  $w_i$  – приведенная скорость, м/с.

Сформулированные задачи целесообразно решать методами неравновесной термодинамики [7].

В качестве определяющих (реологических) соотношений, которые дополняют систему уравнений, основанных на процессах химического обмена, применяют феноменологические соотношения необоротных процессов (соотношение Онсагера) [8].

$$I_k = \sum_{k=1}^N L_{kl} X_l; (k=1, 2, \dots, N), \quad (12)$$

где  $N$  – число независимых физических процессов;  $L_{kl}$  – матрица феноменологических (кинетических) коэффициентов, связывающая между собой потоки и термодинамические силы  $X_l$ .

Потоки и термодинамические силы есть, в общем случае, тензорными величинами любого ранга. Физический смысл кинетических коэффициентов может быть выяснен в рамках молекулярно-кинетической теории. Число отличных от кинетических коэффициентов в (12) ограничивается принципом Кюри [9], согласно которому компоненты (имеются в виду составляющие векторов вдоль осей координат) потоков будут зависеть не от всех компонентов термодинамических сил. Так, например, в случае изолированной системы процессы различной тензорной размерности не взаимодействуют друг с другом. Кроме того, в рамках соотношений Онсагера принимаются в качестве независимого постулата соотношения симметрии Онсагера-Казимира – так называемый принцип взаимности [3]:

$$L_{kl} = (B, \Omega) = \varepsilon_k \varepsilon_l L_{lk} (-B, -\Omega). \quad (13)$$

Здесь  $B$  – магнитная индукция,  $\Omega$  – угловая скорость вращения системы,  $\varepsilon_k = 1$  для четных (энергия, концентрация) и  $\varepsilon_l = -1$  для нечетных (плотность импульса) макроскопических параметров (четных или нечетных функций скоростей частиц). В отсутствие внешнего магнитного поля соотношение симметрии (13) для изотропного поля приобретает более простой вид:

$$L_{kl} = L_{lk}, \quad (14)$$

где  $L_{jk}$  – скалярные величины.

Согласно основным постулатам термодинамики необратимых процессов, в состояниях, близких к состоянию термодинамического равновесия, термодинамические потоки можно представить в виде линейных функций от термодинамических сил [10]:

$$I_{qj} = L_{00}^{jk} X_{0k} - \sum_{\beta=1}^N L_{0\beta}^{jk} X_{\beta k}; \quad (15)$$

$$I_{\alpha j} = L_{\alpha 0}^{jk} X_{0k} - \sum_{\beta=1}^N L_{\alpha\beta}^{jk} X_{\beta k}.$$

Кинетические коэффициенты  $L_{\alpha\beta}^{jk} (\alpha, \beta = 0, 1, \dots, N)$  представляют собой тензоры, зависящие от переменных состояния и параметров, характеризующих геометрическую симметрию среды. Согласно общей теории тензорных функций свойства симметрии изотропных сред вполне характеризуются метрическим тензором  $q^{jk}$ . Все тензоры будут тензорными функциями только метрического тензора:

$$L_{\alpha\beta}^{jk} = L_{\alpha\beta} q^{jk}, \quad (16)$$

где  $q^{(jk)}$  – скалярные величины.

В прямоугольной системе координат определяемые соотношения примут вид:

$$I_{qj} = L_{00}^{jk} X_{0k} - \sum_{\beta=1}^N L_{0\beta} X_{\beta j}; \quad (17)$$

$$I_{\alpha j} = L_{\alpha 0}^{jk} X_{0k} - \sum_{\beta=1}^N L_{\alpha\beta} X_{\beta j}.$$

Из условия симметрии Онсагера-Казимира следует

$$L_{\alpha\beta} = L_{\beta\alpha} (\alpha, \beta = 0, 1, \dots, N), \quad (18)$$

что уменьшает число феноменологических коэффициентов.

Для турбулентных многокомпонентных смесей запишем соотношение термодинамических сил через потоки  $I_{qj}^T$  и  $I_{\alpha j}^T (\alpha = 0, 1, \dots, N)$ :

$$I_{qj}^T - L_{00}^T X_{0j}^T = \sum_{\beta=1}^N L_{0\beta}^T \left[ X_{\beta j}^T - \frac{M_\beta}{M_N} X_{Nj}^T \right]; \quad (19)$$

$$I_{\alpha j}^T - L_{\alpha 0}^T X_{0j}^T = \sum_{\beta=1}^N L_{\alpha\beta}^T \left[ X_{\beta j}^T - \frac{M_\beta}{M_N} X_{Nj}^T \right]. \quad (20)$$

Здесь  $L_{\beta j}^T (\beta = 0, 1, \dots, N)$  – термодинамические силы, которые определяются выражением

$$L_{\beta j}^T = -(\bar{P}/\bar{n}_\beta) d_{\beta j}^T I \sum_{\beta=1}^N \bar{Z}_\beta L_{\beta j}^T = 0, \quad (21)$$

где  $\bar{n}_\beta (r, t)$  – среднее значение плотности (на единицу объема) молекул компонента  $\beta$ ;  $d_{\beta j}^T$  – линейно зависящие векторы процесса ( $\sum_{\beta=1}^N d_{\beta j}^T = 0$ ).

Следует подчеркнуть, что при анализе гидродинамических и тепломассовых процессов феноменологический подход позволяет получить определяющее соотношение для термодинамических потоков диффузии и тепла, а также удобные для расчета алгебраические формулы, связывающие между собой коэффициенты молекулярного процесса.

### Выводы

Анализ процесса распыления многокомпонентных материалов на основе метода теории каскадов позволяет получить достоверную и надежную информацию об изучаемых явлениях.

Исследование закономерности распыления частей многокомпонентных материалов рекомендуется учредить на методе моделирования динамики гетерогенных сред.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Berish R* (ed) Sputtering by Particle Bombardement. I. Topics Appl. Phys. Vd 47 Springer, Berlin 1981
2. *Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых тел.* Е. С. Молчанова. – М. Мир, 1989. – 448 с
3. *Zigmund P.* Proc of the «Fourth International Conference Secondary Ion/Mass Spectrometry, SIMS–IV, Part. Stringer–Verlay, Berlin, Heidelberg. New-York – 1984 – P.2 .. 27.
4. *Плетнев В.В.* Современное состояние теории физического распыления неупорядоченных материалов. // В кн: Итоги науки и техники. Пучки заряженных частиц и твердое тело. Том 5.5 Винити 1981– с.4 – 62.
5. *Исихара А.* Статическая физика – М.: Мир, 1973 – 471с.
6. *Бородин В. А.* Распыление жидкостей / В.А.Бородин, Ю.Ф.Детяткин, Л. А. Клячко, Я. И. Ягодкин //М.: Машиностроение, 1967 – 264 с.
7. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. – М. 1960.
8. *Onsager L.* Reciprecal relations in invisible processes // Chem. Rev. – 1931. – № 37 – P.405–426.
9. *Prigogine I., Kondepudi F.* Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures. – New-York: John Wiley & Sons, 1 Edition, 1998. – 508 p.
10. *Долинский А. А.* Гидродинамика техногенных выбросов в окружающую среду / А.А. Долинский, Б.Х. Драганов // Киев: ИТТФ – 2015 – 106 с.

## DYNAMICS OF SPRAYING MULTICOMPONENT MATERIALS

B.Kh.Draganov, A.A.Dolinsky

<sup>1</sup>National University of Bioresources and Nature Management of Ukraine, 15, Goroev Oborony str., Kiev, 03041, Ukraine

<sup>2</sup>Institute of Engineering Thermophysics, National Academy of Sciences of Ukraine, Zhelyabova str., 2a, Kiev, 03680, Ukraine

Bases cutting multicomponent materials. The analysis and calculation of cutting based on the theory stage. The mathematical model and calculation method set out spray dynamics of multicomponent materials.

Analysis of the process of sputtering multicomponent materials on the basis of the cascade theory method allows one to obtain reliable and reliable information about the phenomena studied.

Investigation of the pattern of atomization of parts of multicomponent materials is recommended to be established on the method of modeling the dynamics of heterogeneous media.

Ref. 9.

**Key words:** multi-material cutting theory stage, mishent, Onzacher, Kazimierz, the principle Curie phenomenological analysis, thermodynamic power flux tensor simpetriya.

1. *Berish R.* (ed) Sputtering by Particle Bombardement. I. Topics Appl. Phys. Vd 47 Springer, Berlin 1981.
2. *Molchanova E.* Fundamental and applied aspects of sputtering of solids. Moskva: Mir, 1989. 448 p. (Rus)
3. *Zigmund .* Proc of the «Fourth International Conference Secondary Ion / Mass Spectrometry, SIMS - IV, Part. Stringer-Verlay, Berlin, Heidelberg. New-York. 1984. P.2 .. 27.
4. *Pletniov V.* The current state of the theory of physical dispersion of disordered materials. Itogi nauki I tehniki. Tom 5.5. Viniti. 1981. P.4-62. (Rus).
5. *Isihara A.* Static physics// Moskva: Mir, 1973. 471p. (Rus).
6. *Borodin V.* Spraying of liquids/ Borodin V., Detiatkin Y., Kliachko L, Jagodkin J. Moskva: Mashynostrojenije-1967. 264p. (Rus).
7. *Prigogyne I.* Introduction to the thermodynamics of irreversible processes. M .1960. (Rus).
8. *Onsager L.* Reciprocal relations in invisible processes // Chem. Rev. 1931. № 37. P. 405-426
9. *Prigogyne I., Kondepudi F.* Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures. NewYork: John Wiley & Sons, 1 Edition, 1998. 508 p.
10. *Dolinsky A.* Hydrodynamics of technogenic emissions into the environment / Dolinsky A, Draganov B. Kyiv, ITTF. 2015. 106 p.(Rus).

Получено 17.11.2017

Received 17.11.2017