



УДК 544

В. Д. Курочкін

Математичне моделювання процесу утворення шаруватих конденсатів при електронно-променевому випаровуванні–конденсації бінарних систем типу Cu–Cr

(Представлено академіком НАН України Ю. В. Найдічем)

Розглядається механізм спонтанного утворення шаруватих конденсатів при електронно-променевому випаровуванні з окремих тиглів та подальшої конденсації бінарних металевих систем. Моделювання кінетичним методом Монте-Карло росту кристалітів показує, що конкурентний механізм призводить до нелінійної залежності швидкості росту кристалітів кожної фази від густини потоків. Розрахунок масопереносу свідчить, що внаслідок відбиття від поверхні конденсату частини потоку атомів на поверхні ванн може утворюватися екрануюча плівка з більш тугоплавкого компонента, завдяки якій створюється зворотний зв'язок між швидкістю випаровування компонентів та складом конденсату. Показано, що при певних умовах це призводить до виникнення автоколивань, аперіодичного або стохастичного режимів конденсації. Разом з флуктуаціями температури ванн це може призводити до появи шаруватих структур із складною ієрархією товщини шарів, які спостерігаються в реальних конденсатах.

Електронно-променева технологія широко використовується як для нанесення покриттів, так і для одержання компактних матеріалів різного призначення [1–4]. Отримані таким методом композиційні матеріали Cu–Cr, Cu–Mo, Cu–W використовують для виготовлення електричних контактів [5]. Порівняно з методами порошкової металургії електронно-променева технологія забезпечує низький вміст газів у матеріалі, що є суттєвим для роботи електричних контактів. Вважалося, що спільне випаровування компонентів з двох ванн розплавів повинно призводити до утворення гомогенного матеріалу заданого складу. В дійсності, бінарні системи з міддю та другим компонентом, швидкість випаровування якого значно менша (Cu–Cr, Cu–Mo, Cu–W, Cu–Ni), утворюють шаруваті конденсати з великою різницею концентрацій компонентів у шарах і складною ієрархією товщини шарів, з квазіперіодичною структурою, незважаючи на стабільність параметрів обладнання [5]. Згідно з умовами експлуатації Cu–Cr контактів, відносна частка хрому у загальному потоці за

© В. Д. Курочкін, 2014

допомогою температури та діаметра ванн підтримується близько 30%. Характерною рисою цих конденсатів є наявність шарів з більш-менш рівномірною концентрацією, товщиною до декількох сотень мікромметрів при наявності прошарків завтовшки десятки нанометрів. Концентрація компонентів у шарах коливається від 95% Cu і 5% Cr до 20–30% Cu і відповідною кількістю хрому. Розподіл концентрації основних і домішкових атомів був виміряний за допомогою мас-спектрометра з жевріючим розрядом VG9000 [6]. Ці результати будуть використані в даній роботі для порівняння з розрахованою концентрацією компонентів у шарах.

Незважаючи на те що цей феномен давно відомий, кількісних розрахунків, які б пояснювали механізм його утворення, на даний момент не існує. Відомі гіпотези пояснюють утворення таких структур розпадом пересичених Cu–Cr розчинів на поверхні конденсату [7]. Згідно із фазовою діаграмою, система Cu–Cr має евтектику при температурі 1077 °C і приблизно 1,5% (ат.) хрому. Тому, якщо припустити можливість утворення у паровій фазі крапель “пересичених розчинів” (згідно з фазовою діаграмою, ці компоненти у рідкій фазі утворюють безперервні розчини), то їх розпад повинен призводити до типових евтектичних анізотропних структур. Пояснити появу виділених напрямків, паралельних підкладці макроскопічної товщини з вмістом хрому близько 3–5%, в той час як із співвідношення потоків очікується концентрація порядку 30–40%, згадані гіпотези не в змозі. Для системи Cu–Ni, яка має безперервні розчини в рідкій та твердій фазі, така гіпотеза тим більше неприйнятна, хоча конденсат з цих компонентів також має шарувату структуру [7]. Існує також припущення, згідно з яким поверхневий шар під час конденсації знаходиться у рідкому стані, що гіпотетично може призводити до виникнення шаруватості. Однак температура підкладки контролюється і підтримується на рівні 0,3–0,5 від температури плавлення, що підтверджується також чітко вираженою стовпчастою структурою кристалітів, осі яких направлені вздовж потоку конденсації. Крім того, такі аргументи також не дають відповіді на причини появи складної ієрархії товщини шарів.

Тому в даній роботі пропонується альтернативний підхід до пояснення цього явища, який ґрунтується на математичному моделюванні росту кристалітів бінарних систем та розрахунках процесів масопереносу. Логічно припустити, що основною причиною появи шаруватості є варіації потоків конденсації і особливості росту кристалітів. Механізм росту кристалітів був розглянутий раніше за допомогою математичної моделі з використанням кінетичного методу Монте-Карло [8, 9]. З’ясовано зв’язок між потоками конденсації, концентрацією центрів кристалізації та складом конденсату. Експериментально і теоретично було показано, що шари складаються із стовпчастих кристалітів, направлених вздовж потоку конденсації (рис. 1). Такий характер росту відповідає встановленій раніше закономірності, згідно з якою в діапазоні відношення температур підкладки до температури плавлення металу 0,3–0,5 утворюються стовпчасти кристаліти [3].

Адекватність моделі була підтверджена як близькістю змодельованих та реальних структур конденсатів, так і хорошою узгодженістю розрахованих і експериментальних даних щодо питомої електропровідності шарів [9].

Конкурентний механізм росту кристалітів, які утворюються на основі кожного компонента, призводить до s-подібної нелінійної залежності складу конденсату від швидкості випаровування компонентів (рис. 2). На відріжку від нуля до 50% по осі абсцис крива досить близька до експоненціального зростання. При відносній частці потоку одного з компонентів порядку 30% утворюється конденсат, який містить менше 5% цього компонента. Ця величина залежить також від чистоти компонентів і зменшується із зменшенням концентрації центрів кристалізації, тобто з підвищенням чистоти матеріалів (див. рис. 2).

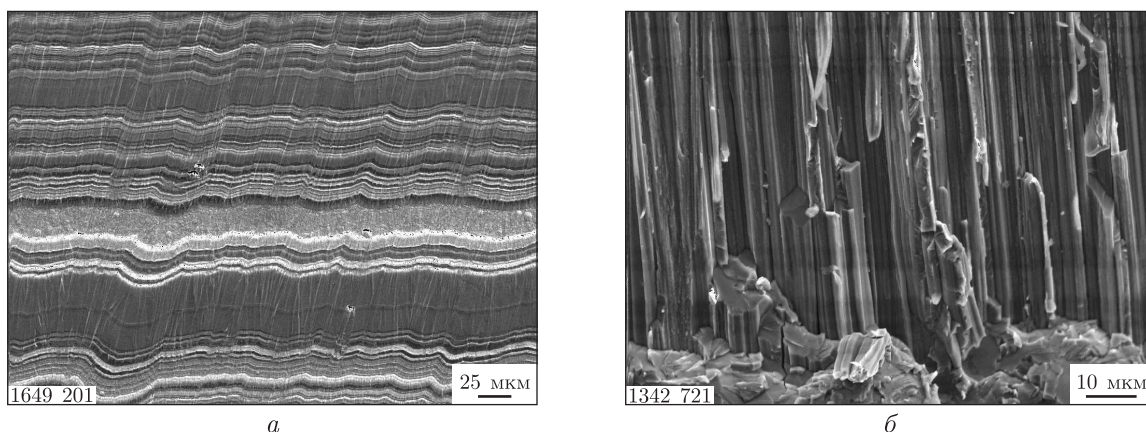


Рис. 1. Структура перерізу конденсата після травлення в жевріючому розряді (а) та характер поверхні після випробувань зразка на розрив (б). Темні шари збагачені міддю, світлі — хромом

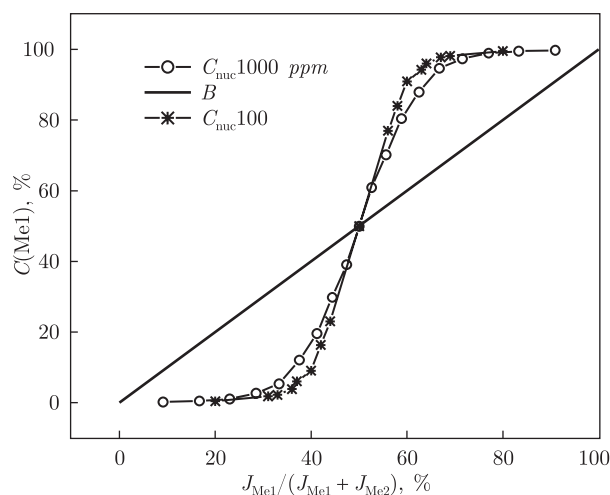


Рис. 2. Залежність концентрації компонента Me1 від його відносної частки у загальному потоці. Прямка відповідає концентрації, яка очікується із співвідношення потоків. Концентрації центрів кристалізації на хромі і міді — 0,1 та 0,01%

Решта потоку такого компонента відбивається від поверхні конденсату і частково осідає у ваннах розплавів. Ефект відбиття відомий у техніці електронно-променевого випаровування і використовується для формування плівок на поверхні розплавів за допомогою спеціальних “дзеркал”. Відомо, що при конденсації активна десорбція атомів з поверхні субстрату відбувається при відносній температурі поверхні $T/T_m = 0,75-0,8$ (T_m — температура плавлення) [3]. При бомбардуванні поверхні атомами виділяється поряд з кінетичною енергією також енергія конденсації. Для міді вона становить ~ 3 еВ на атом (300 кДж/моль), для хрому — 3,6–3,3 еВ), що більше, ніж на порядок перевищує кінетичну енергію атомів при температурі ванни розплаву. Таке бомбардування атомами одного компонента активізує десорбцію атомів іншого компонента, які слабо зв’язані з поверхнею. Повернення частки потоку більш тугоплавкого компонента (Cr, Mo, W, Ni) у ванну розплаву міді призводить до часткового запылення її поверхні і зменшення потоку її випаровування. В роботі [9] припускається, що разом з флуктуаціями температур тиглів екрануючі плівки можуть бути

причиною виникнення автоколивальних потоків і утворення шаруватих структур. Невелике зменшення потоку міді внаслідок конкурентного механізму росту призводить до сильної зміни складу конденсату (рис. 2), тобто до зменшення в ньому концентрації міді і відповідно збільшення концентрації хрому, що, в свою чергу, зменшує відбиття потоку хрому від поверхні конденсату і призводить до часткового очищення поверхні мідної ванни. Тепер вже надлишок парів міді відбивається від конденсату, збагаченого хромом, і осідає на поверхні тигля з розплавом хрому, частково екрануючи його випаровування. Таким чином, встановлюється негативний зворотний зв'язок між швидкістю випаровування компонентів і складом конденсату. Відомо, що присутність у системі нелінійного елемента та наявність зворотного зв'язку може призводити до різного типу процесів: аперіодичного, коливального або стохастичного.

Чисельний розрахунок масопереносу разом з моделлю Монте-Карло [8, 9] дає можливість розраховувати структуру та склад шарів при заданих густинах потоків компонентів, що конденсуються. Становить інтерес також вивчення впливу параметрів процесу (температури ванн розплавів, тілесних кутів для підкладки та ванн тощо) на залежність концентрації компонентів в конденсаті від його товщини. Для створення розширеної моделі в даній роботі розраховано потоки атомів, які відбиваються від конденсату, а також баланс потоків, які утворюють плівку іншого металу на поверхні ванн та призводять до її випаровування.

Потік атомів, що відбивається від поверхні конденсату, розподіляється рівномірно у напівсферу. Для визначення його частки, яка потрапляє у ванни розплавів, необхідно враховувати тілесний кут, під яким видно ванни з точок на поверхні конденсату. В роботі використовували відношення тілесних кутів $\varphi = \varphi_1/\varphi_2$, де φ_1 — кут, під яким видна ванна розплаву з точок на поверхні конденсату; φ_2 — кут, під яким видно поверхню конденсату з центра тигля. Потік атомів, що відбивається від конденсату і спрямований у ванну розплаву іншого компонента, визначається таким виразом:

$$J_{\text{Me1_to_Me2}}(t) = J_{\text{Me1}}(t)\phi\left(1 - \frac{C_{\text{Me1}}(t)}{C_{\text{rel_Me1}}(t)}\right) + k_b J_{\text{Me1}}(t), \quad (1)$$

де $J_{\text{Me1}}(t)$ — проекція потоку атомів металу Me_1 на нормаль до поверхні конденсату; $C_{\text{rel_Me1}}(t) = J_{\text{Me1}}(t)/J_{\text{total}}(t)$ — концентрація компонента в конденсаті, яка очікується із співвідношення потоків ($J_{\text{total}}(t)$ — сумарний потік); $C_{\text{Me1}}(t)$ — концентрація компонента Me_1 , яка розрахована за допомогою моделі Монте-Карло; $k_b J_{\text{Me1}}(t)$ — розсіяний від обладнання фон ($k_b \approx 0,01-0,03$). З виразу (1) видно, що в ті моменти часу, коли вміст компонента на поверхні конденсату дорівнює розрахованому із співвідношення потоків, відбитий потік зникає (за виключенням невеликого розсіяного фону). Із зростанням параметра φ збільшується частина відбитого потоку, яка потрапляє у ванну розплаву, що певною мірою характеризує величину зворотного зв'язку у даній автоколивальній системі. Величина параметра приймалася близькою до значень, які існують у реальних установках.

Ймовірність P попадання атома в площу S_A , яка у середньому припадає на один атом, при заданій густині потоку атомів J за інтервал часу Δt описується експоненціальним розподілом, з якого безпосередньо випливає, що час, необхідний для покриття поверхні суцільною плівкою, може бути визначений лише з певною ймовірністю:

$$\Delta t_1 = -\ln(1 - P)/(S_A J). \quad (2)$$

Ця формула відображає той очевидний факт, що при конденсації атоми розподіляються нерівномірно і утворюють плівку різної товщини. Розрахунки ведуться з кроком $\Delta t_2 \ll \Delta t_1$.

За час Δt_2 , враховуючи на порядок більший первинний потік атомів, що конденсуються, ніж відбитий потік, встигає утворитися суцільний шар конденсату завтовшки декілька десятків нанометрів. Його склад знаходиться з моделі Монте-Карло і описується залежністю, зображеною на рис. 2. Певну складність становить оцінка ефективної товщини плівки на поверхні ванн, яка може істотно вплинути на швидкість випаровування основного металу. При швидкостях випаровування, які використовують у технологічному процесі, за час утворення суцільної плівки на поверхні конденсату завтовшки декілька десятків атомних шарів на поверхні ванн відбитий потік утворює плівку завтовшки декілька атомних шарів (3–5). В моделі припускалося, що плівка тугоплавкого металу ефективною товщиною N_{eff} практично повністю затримує випаровування, а ослаблення швидкості випаровування основного металу ванни пропорційне товщині плівки та залежить від її суцільності. Внаслідок ймовірного характеру процесу плівка може мати вигляд острівців, які не повністю вкривають поверхню. Для з'ясування впливу параметра N_{eff} на характер процесу розрахунки проводилися для різних значень товщини ($N_{\text{eff}} = 5\text{--}100$ атомних шарів). Для кожної ванни розраховується товщина шару на поверхні ванни в нормованому на N_{eff} вигляді, яка вкривається плівкою за інтервал часу Δt_2 , та сумарна частина поверхні, яка вкрита плівкою з початку процесу. Вони визначаються з таких виразів:

$$S(\Delta t) = \frac{\Delta t_2 S_A^{**} (J_{\text{Me1_to_Me2}} - J_{\text{Me1_from_Me2}})}{N_{\text{eff}}}, \quad (3)$$

$$S(t) = S(t) + S(\Delta t), \quad (4)$$

де $J_{\text{Me1_to_Me2}}$ та $J_{\text{Me1_from_Me2}}$ — відповідно потоки більш тугоплавкого компонента на поверхню ванни та його потік, що випаровується за інтервал часу Δt_2 . Оскільки температури ванн відомі, розраховуються швидкості випаровування плівки іншого металу з поверхні ванн. При цьому враховували, що тонкі плівки можуть частково розчинятися у ванні основного металу і швидкість їх випаровування залежить від ступеня покриття ванни:

$$J_{\text{Me1_from_Me2}}(t) = J_{\text{Me1}} S(t). \quad (5)$$

Швидкості випаровування основного металу ванн, які частково вкриті плівкою іншого металу, визначалися відповідно з виразу

$$J_{\text{Me2}}(t) = J_{\text{Me2}}(1 - S(t)). \quad (6)$$

Тут J_{Me1} та J_{Me2} — швидкості випаровування металів з чистої поверхні ванн. Швидкості випаровування металів при заданих температурах знаходяться з відомих величин тиску пари за допомогою формули Кнудсена. Можна також застосовувати для цього теорію абсолютних швидкостей реакцій, яка дає досить точні значення, як було показано в роботі [10]. Використання значень швидкості випаровування для чистих металів плівок з поверхні ванн є певним спрощенням у моделі, що впливає на швидкість випаровування металу плівки, та числові значення амплітуди коливань, середні концентрації тощо, механізм процесу при цьому не змінюється.

Чисельне розв'язання задачі починається в припущенні чистої поверхні ванн розплавів при початкових значення потоків $J_{\text{Me1}}(t_0)$, $J_{\text{Me2}}(t_0)$, яке визначається лише металом, температурою поверхні ванн та їх діаметрами. На кожному кроці з моделі Монте-Карло знаходили склад поверхні, з якого за формулою (1) розраховували відбиті потоки, частину

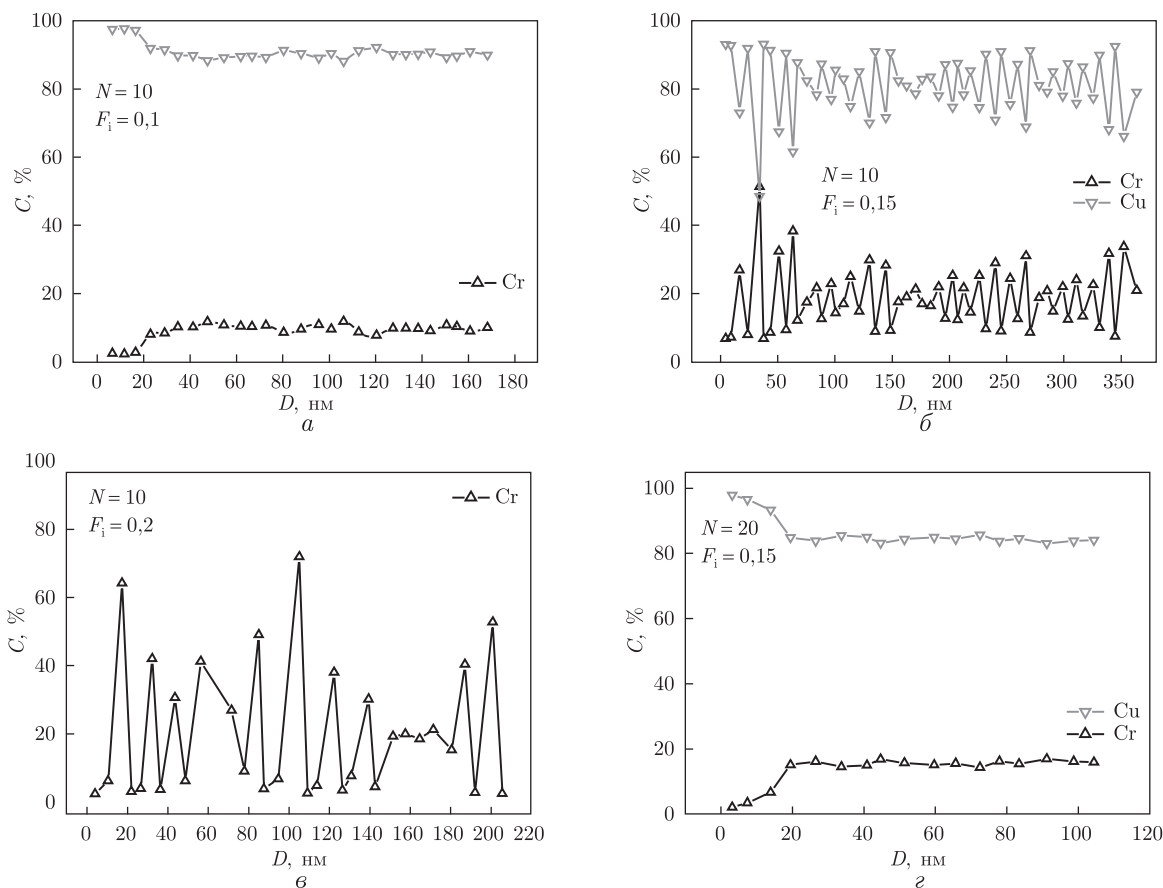


Рис. 3. Розподіл концентрації Cr(Cu) по глибині конденсату залежно від параметрів системи: $T(\text{Cu}) = 1700 \text{ K}$, $T(\text{Cr}) = 1770 \text{ K}$, $J_{\text{Cr}}(t_0)/J_{\text{total}}(t_0) = 0,33$, $k_b = 0,01$; $N = 10$, $\varphi = 0,1, 0,15, 0,2$, (а, б, в — відповідно); $N = 20$, $\varphi = 0,15$ (г)

поверхні розплавів, яка вкрита плівкою іншого металу за формулами (3), (4), потім обчислювали нові швидкості випаровування за формулою (6), які використовували в моделі Монте-Карло для знаходження складу конденсату. Виходячи з цього значення, розраховували за формулою (1) відбиті потоки, які спрямовані у ванни інших металів, нові значення частин ванн, вкритих екрануючими плівками і т. д. в циклі.

З розрахунків видно, що в даній системі дійсно виникають автоколивання (рис. 3). Із зростанням параметра φ збільшується амплітуда коливань, а також середнє значення концентрації. Оскільки розглядається бінарна система, другий компонент на деяких рис. 3 не показаний. Розрахунки проведено для випадку, коли концентрація центрів кристалізації на поверхні хрому для атомів міді така ж, як для атомів хрому на поверхні міді, і дорівнює 0,01% (ат.).

Важливо відзначити, що в автоколивальному режимі середня концентрація хрому значно більша, ніж за відсутності екрануючої плівки на поверхні міді, при тих же значеннях температур поверхні тиглів. Максимальна концентрація хрому в автоколивальному режимі в шарах становить 60–80%, що добре збігається з результатами, одержаними мас-спектрометричним методом [6]. При збільшенні ефективної товщини екрануючої плівки зменшується амплітуда коливань, а при подальшому зростанні процес стає аперіодичним (рис. 3, г).

Автоколивання є не єдиною причиною виникнення шаруватості конденсату. На перебіг процесу може також істотно впливати флуктуація температури ванн. Аперіодичний режим пояснює існування шарів конденсату з постійною концентрацією макроскопічної товщі. Для виведення процесу з цього стану достатньо невеликих флуктуацій температури поверхні ванни, що призводять до значної зміни густини потоків випаровування. Так для хрому і міді в даному температурному діапазоні зміни температури на 50 К призводять до зміни швидкості випаровування більше, ніж в два рази. Враховуючи, що такі коливання можливі для кожного компонента в різні боки, то подібних коливань, як впливає з рис. 2, більше, ніж достатньо, для утворення шарів із різною концентрацією компонентів. Додатковий внесок у нестабільність процесу дає нерівномірне осадження атомів в різних ділянках підкладки, яке залежить від проекції на нормаль потоку атомів, флуктуації концентрації центрів кристалізації, що залежить від однорідності зливків, ефективності вакуумної системи тощо.

У даній роботі ми не ставили за мету одержати точні числові значення концентрації компонентів у шарах та їх товщі. Задачею розрахунків було показати, що запропонований механізм може призводити до виникнення автоколивань. Дійсно, вони виникають в системі у широкому діапазоні змін швидкостей випаровування, прийнятих величин ефективної товщини екрануючої плівки, співвідношення діаметрів підкладки і ванн (параметра φ), концентрації центрів кристалізації. Ці параметри істотно впливають на характер коливань, їх частоту, амплітуду. Необхідною умовою виникнення автоколивань є значна різниця у швидкості випаровування компонентів та нелінійна залежність швидкості росту кристалітів від густини потоків компонентів, що є наслідком конкурентного росту кристалітів різних металів. Розрахунки показують, що в системі можливе встановлення аперіодичного режиму з досить стабільними концентраціями компонентів, які визначаються не лише початковими швидкостями випаровування, але всім комплексом процесів переносу та екранування плівкою тугоплавкого металу поверхні ванни більш легкого компонента. Запропонована математична модель пояснює утворення шарів складної ієрархії як із шарами мікронної, так і нанометричної товщини. Важливим аргументом на користь запропонованого підходу є узгодження між розрахованою максимальною концентрацією компонентів в шарах та експериментальними даними, одержаними мас-спектрометричним методом.

1. Мовчан Б. А., Малащенко И. С. Жаростойкие покрытия, осаждаемые в вакууме. – Киев: Наук. думка, 1983. – 230 с.
2. Movchan B. A., Yakovchuk K. Yu. Functionally graded EB-PVD coatings // Surface and Coat. Technology. – 2002. – **149**. – P. 252–262.
3. Movchan B. A. Inorganic materials and coatings produced by EBPVD // Surf. Eng. – 2006. – **22**. – P. 35–46.
4. Singh J., Wolfe D. E. Nanostructured component fabrication by electron beam-physical vapour deposition // J. of Mater. Engineering and Performance. – 2005. – **14**. – P. 448–459.
5. Хоменко Е. В., Минакова Р. В., Осокин В. А., Гречанюк Н. И. Структура и свойства медно-хромовых конденсатов и перспективы их использования в качестве вакуумных контактов // Электрич. контакты и электроды. – 2001. – С. 12–22.
6. Курочкин В. Д. Использование метода послыйного анализа вакуумных Cu–Cr конденсатов на масс-спектрометре с тлеющим разрядом // Порошк. металлургия. – 2006. – **7/8**. – С. 106–115.
7. Гречанюк Н. И., Минакова Р. В., Головкова М. Е. и др. Формирование методом электронно-лучевого испарения-конденсации Cu–Fe и Cu–Ni композиционных материалов и их свойства // Электрич. контакты и электроды. – 2012. – С. 150–160.
8. Курочкин В. Д., Кравченко Л. П., Минакова Р. В., Гречанюк М. И. Структура конденсированного композиционного материала Cu–Cr. Моделирование. Эксперимент // Там же. – 2004. – С. 4–19.
9. Курочкин В. Д. Механізм формування структури та розрахунки питомого електричного опору шарів Cu–Cr конденсатів // Доп. НАН України. – 2004. – **12**. – С. 93–100.

10. Курочкин В. Д. Частотный коэффициент в теории абсолютных скоростей реакций // Там само. – 2012. – 10. – С. 130–135.

Институт проблем материаловедения
им. И. М. Францевича НАН Украины, Київ

Надійшло до редакції 13.11.2013

В. Д. Курочкин

Математическое моделирование процесса образования слоистых конденсатов при электронно-лучевом испарении–конденсации бинарных систем типа Cu–Cr

Рассматривается механизм спонтанного образования слоистых конденсатов при электронно-лучевом испарении из отдельных тиглей и последующей конденсации бинарных металлических систем. Моделирование кинетическим методом Монте-Карло роста кристаллитов показывает, что конкурентный механизм приводит к нелинейной зависимости скорости роста кристаллитов каждой фазы от плотности потоков. Расчет массопереноса свидетельствует, что в результате отражения от поверхности конденсата части потока атомов на поверхности ванн может образовываться экранирующая пленка из более тугоплавкого компонента, благодаря которой создается обратная связь между скоростью испарения компонентов и составом конденсата. Показано, что при определенных условиях это приводит к возникновению автоколебаний, аperiodического или стохастического режимов конденсации. Вместе с флуктуациями температуры ванн это может приводить к появлению слоистых структур со сложной иерархией толщин слоев, которые наблюдаются в реальных конденсатах.

V. D. Kurochkin

Simulation of the process of formation of layered condensates at EB-PVD of binary systems of Cu–Cr type

The mechanism of spontaneous formation of layered condensates at the electron-beam physical vapor deposition from separate crucibles of binary metallic systems is discussed. Simulation of crystallite growth by the kinetic Monte Carlo method shows that the competitive mechanism leads to a nonlinear dependence of the crystallite growth rate in each phase on the density phase flows. The calculation of the mass transfer indicates that, as a result of the reflection from the condensate surface, atoms of the refractory component may form a shielding film of the more refractory component on the surface of a melt pool. This results in the formation of a feedback between the evaporation rate and the composition of the condensate. It is shown that, under certain conditions, this leads to the onset of self-oscillations of evaporation rates and establishing the oscillatory, aperiodic, or stochastic condensation modes. With fluctuations of the temperature of pools, this effect can lead to the formation of layered structures with complex hierarchies of the thicknesses of layers that are observed in real condensates.