

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИСПАРЕНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ

А.С. Палатник, Г.Ф. Федоров, П.Н. Богатов
(Харьков)

Конденсированные тонкие пленки различных сплавов представляют большой практический и научный интерес. Метод вакуумной конденсации позволяет получать тонкие пленки сплавов двумя различными способами:

- 1) испарением компонентов сплава из отдельных источников на общую подложку (метод С.А. Векшинского);
- 2) испарением исходного сплава из одного источника.

Первый способ непригоден для получения конденсатов сплавов с одинаковым составом на достаточно большой площади. Однако этот способ дает возможность получать образцы переменного состава многокомпонентных систем. С помощью метода С.А. Векшинского выполнен ряд работ по исследованию диаграмм состояний различных многокомпонентных сплавов [1-3]. Однако, как показывают последние исследования, даже при испарении компонентов из отдельных источников можно получать значительные области конденсата с одинаковым составом. Примером могут служить результаты исследования систем $Mg-Sb$, $Cd-Sb$ и $Zn-Sb$ в которых образуются химические соединения с конгруэнтными точками плавления.

Известно, что повышение температуры подложки T приводит к улучшению стехиометрии соединений и к увеличению раз-

меров блоков подобных фаз. При исследовании сплавов переменного состава данных систем выяснилось, что при значительном повышении T_n (для системы Mg-Sb например, $T_n > 350^\circ\text{C}$) начинают существенно увеличиваться размеры области стехиометрического состава химического соединения. Причем, эта область расширяется с повышением T_n в сторону легколетучего компонента (такими компонентами были Mg, Cd и Zn). Это объясняется тем, что коэффициент конденсации атомов легколетучего компонента $\alpha < 1$ при повышенных T_n . В районе стехиометрического состава соединения атомы Mg, Cd и Zn образующие молекулы соединения с атомами Sb остаются в конденсате, а избыточные по отношению к стехиометрии атомы этих металлов реиспаряются.

При втором способе испарения состав пара над тиглем определяется не только составом исходного сплава в испарителе, но и кинетикой перемещения атомов компонентов в расплаве. Этот способ в настоящее время является единственным для получения конденсированных пленок сплавов с одинаковым составом на достаточно большой площади. Однако, если компоненты значительно отличаются по упругости паров, то получение пленок таких сплавов связано со значительными трудностями вследствие того, что отдельные компоненты сплава испаряются неодинаково, и состав пленки может очень сильно отличаться от состава исходного сплава.

Следует отметить, что при испарении из тигля недиссоциирующего химического соединения состав конденсата равен составу исходного сплава, однако этот случай не представляет особого интереса, так как существует весьма мало соединений, не диссоциирующих хотя бы в малой степени при испарении.

Выяснение закономерностей испарения сплавов требует тщательных экспериментальных исследований в первую очередь процессов, происходящих непосредственно в расплаве и определяющих характер испарения сплава. В настоящей работе изучались закономерности испарения сплавов, имеющих достаточно простые типичные диаграммы состояний. О процессах испарения сплавов в значительной мере судят по конечному продукту - конденсату, поэтому испарение осуществлялось в атмосфере инертного газа, что приводило к объемной конденсации сплавов и образованию чрезвычайно дисперсного порошка сплава [4-7]. Преимуществом данного метода конденсации является то, что все количество металла, испарившееся из тигля, обязательно конденсируется в

объеме и может быть исследовано, в то время как при поверхностной конденсации сплава атомы одного из компонентов могут реиспариваться с подложки и изменять состав конденсата сплава. Изучение состава таких конденсатов может дать ложные сведения о составе паровой фазы над тиглем.

I. Испарение сплавов проводилось в вакуумной установке, которая откачивалась до давления $1 \cdot 10^{-2}$ тор, промывалась аргоном, затем снова откачивалась до заданного давления аргона [8].

Исследование процессов испарения сплавов проводилось на системах Pb-Sb и Zn-Cd (эвтектического типа), Pb-Bi (с ограниченной растворимостью компонентов, образующих соединение с инконгруэнтной точкой плавления) и Mg-Cd (непрерывный ряд твердых растворов).

Системы Pb-Sb и Pb-Bi изучались с помощью рентгеновского фазового количественного анализа. Для определения фазового состава сплавов эвтектического типа (Pb-Sb) предварительно изготавливались эталонные двухфазные смеси из порошков чистых металлов. Затем строились градуировочные графики соотношения интенсивности линий на рентгенограммах, по которым определялось содержание компонентов в конденсатах.

Содержание компонентов в конденсатах сплавов Zn-Cd и Mg-Cd определялось с помощью спектрального анализа по разности почернений расположенных рядом спектральных линий 2557,96 Å Zn и 2573,1 Å Ca, 2748,58 Å Ca и 2795,53 Å Mg, имеющих близкие потенциалы ионизации. Предварительно были изготовлены эталонные смеси из конденсатов чистых компонентов и построены градуировочные графики в координатах: ΔS (разность почернений линий компонентов) - C (содержание компонентов в конденсате).

Известно, что с возрастанием времени испарения τ_u состав расплава обогащается менее летучим компонентом. Для уменьшения влияния τ_u на состав расплава нагрев испарителя осуществлялся в форсированном режиме. Кроме того, влияние τ_u было сведено к минимуму тем, что конденсат составлял 2-4% веса загрузки сплава. Для различных температур испарения t_u были так подобраны τ_u , чтобы вес конденсата (10-40 мг) был примерно постоянным.

Испарение сплавов Pb-Sb проводилось при t_u от 800 до

до 1300° , температуре конденсации $t_c = 80^{\circ}$ и давлении аргона $P = 3$ мм рт.ст.

При $t_u = 800^{\circ}$ имеет место заметное избирательное испарение сурьмы (рис. I), так как упругость пара Sb выше, чем Pb ,

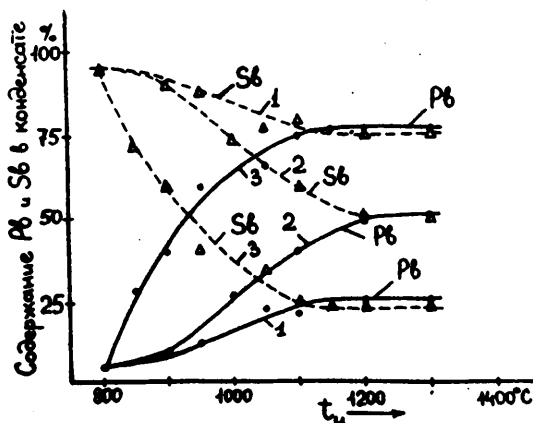


Рис. I. Составы конденсатов сплавов $Pb-Sb$ в зависимости от температуры испарения t_u . Исходные сплавы: I - 25% Pb , 2 - 50% Pb , 3 - 75% Pb .

приблизительно в 3,5 раза. С увеличением t_u содержание свинца в конденсатах увеличивается, и при $t_u \geq 1200^{\circ}$ состав конденсата полностью совпадает с составом исходного сплава (рис. I). Температура $t_{uk} \approx 1200^{\circ}$, начиная с которой конденсат уже не отличается по составу от исходного сплава, остается практически постоянной для всех исследованных нами сплавов с содержанием свинца от 25 до 75 вес. %.

Изучение закономерностей испарения сплавов $Pb-Bi$ показало, что скорости испарения компонентов данных сплавов, как и сплавов $Pb-Sb$ выравниваются при $t_u \geq 1200^{\circ}$.

Сплавы $Zn-Cd$ (10, 25, 50, 75, 90 и 95% Zn) испарялись при давлении аргона $P = 10$ тор, $t_c = 80^{\circ}$ и t_u от 400 до $900^{\circ}C$. Заметим, что упругость пара Cd выше, чем Zn в 13 раз (при 400°). С возрастанием t_u содержание менее летучего компонента (Zn) в конденсатах монотонно увеличивается. Экспериментально достигнуть t_{uk} не удалось, так как дальнейшее повы-

шение t_u ($> 900^\circ\text{C}$) приводило к выбросу сплава из испарителя. Температура t_{uk} для сплавов Zn-Cd была определена довольно точно экстраполяцией и составляет $1500 \pm 100^\circ$.

Сплавы Mg-Cd (25, 50, 75, 90 и 95% Mg) испарялись при $P = 10$ тор, $t = 80^\circ$ и t_u от 500 до 1000° . При $t_u = 500^\circ$ $\frac{P_{Cd}}{P_{Mg}} \approx 170$, поэтому наблюдается значительное избирательное испарение Cd. С повышением t_u содержание Mg в конденсате возрастает. Однако, как и в предыдущем случае, t_{uk} в изученном интервале t_u не достигается. На основании результатов исследования предыдущих систем, в которых t_{uk} либо было определено экспериментально (Pb-Sb, Pb-Bi), либо достаточно точно экстраполировано (Zn-Cd), предполагаем, что в данной системе также существует t_{uk} . Удалось грубо оценить эту величину: t_{uk} составляет $2200 \pm 200^\circ$.

Подобное влияние температуры испарения сплава на состав конденсата можно объяснить следующим образом. Испарение компонентов с поверхности жидкого сплава при отсутствии конвекции в расплаве приводит к тому, что в поверхностном слое устанавливается меньшая концентрация легколетучего компонента, чем в основной массе, и возникает диффузия его атомов из глубины расплава к поверхности. Уменьшение концентрации в поверхностном слое приводит к снижению скорости испарения данного компонента, так как последняя при прочих равных условиях пропорциональна концентрации.

Выравнивание скоростей испарения компонентов сплава с повышением t_u вызвано различными по величине изменениями скорости диффузии атомов легколетучего компонента в расплаве и упругости паров труднолетучего компонента. Действительно, обзор экспериментальных работ [9-11] показывает, что с возрастанием температуры испарения сплава упругость паров труднолетучего компонента увеличивается быстрее, чем скорость диффузии атомов легколетучего компонента в жидком сплаве, что приводит к выравниванию скоростей испарения компонентов при некоторой "критической" температуре t_{uk} .

Проведенные эксперименты показывают, что чем больше разница в упругостях компонентов сплавов, тем выше температура испарения t_u необходимая для выравнивания скоростей испарения компонентов.

П. При испарении сплавов из цилиндрических тиглей (этот случай характеризуется большой величиной отношения массы испаряемого сплава к площади испаряющей поверхности) состав паровой фазы в значительной мере зависит от процессов, происходящих в расплаве. Поэтому в последующей работе изучались зависимости составов конденсатов сплава Pb-Sn и распределение компонентов по глубине тигля от времени испарения сплава [12].

Сплав (50% Pb и 50% Sn) испарялся при температуре испарения $t_u = 1100^\circ\text{C}$ из алунодовых тиглей в вакууме $1 \cdot 10^{-4}$ тор. Испаритель укреплялся на манипуляторе таким образом, чтобы имела возможность его перемещения в горизонтальной плоскости. Испаряемый сплав конденсировался на медную подложку, расположенную горизонтально на расстоянии 25-30 мм от поверхности испарения. Между испарителем и подложкой был установлен экран со щелью, который перемещался вместе и с испарителем, что обеспечивало постоянную геометрию испарения. На подложку конденсировался дискретный ряд пленок, соответствующих состоянию испаряемого сплава в каждый промежуток времени. Конечный состав сплава в тигле фиксировался быстрым охлаждением.

Объектами исследования служили пленки - конденсаты сплавов Pb-Sn и остатки испаряемых сплавов в тиглях, которые подвергались спектральному количественному анализу. Распределение компонентов сплава по высоте тигля определялось спектрографированием боковой поверхности остатков.

Результаты исследования конденсатов сплава Pb-Sn показали, что испарение компонентов происходит крайне неравномерно. В начальный период времени испарения (4-6 мин) в пленках спектрографически обнаруживаются лишь следы олова, что указывает на содержание порядка 0,1% Sn (рис. 2). Согласно литературным данным [9] при $t_u = 1100^\circ\text{C}$ отношение упругостей паров компонентов сплава $P_{\text{Pb}}/P_{\text{Sn}} \approx 10^3$. В этом случае

$$\frac{V_{\text{Sn}}}{V_{\text{Pb}}} = \frac{c_{\text{Sn}} P_{\text{Sn}}}{c_{\text{Pb}} P_{\text{Pb}}} \cdot \sqrt{\frac{M_{\text{Pb}}}{M_{\text{Sn}}}} \approx 0,001,$$

где V , c , P , M - соответственно скорость испарения, концентрация^{х)} в сплаве, упругость пара и молекулярный вес. Таким

х) Поскольку применяемая нами методика является полуколичественной, в дальнейшем для упрощения во всех формулах фигурируют не активности, а концентрации компонентов (что приводит к ошибке не более, чем на 30%).

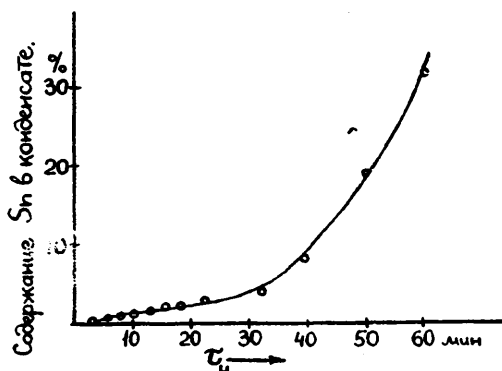


Рис. 2. Зависимость содержания Sn в конденсатах сплава Pb-Sn от времени испарения

образом, в начальный промежуток времени закон Рауля выполняется удовлетворительно.

По мере испарения концентрация свинца в поверхностном слое уменьшается. Поверхность расплава обогащается трудно-летучим компонентом (Sn), а так как скорость испарения при всех прочих равных условиях пропорциональна концентрации, то v_{Sn} резко возрастает. При достаточно большом времени испарения τ_u ($\tau_u = 40-60$ мин) концентрация Sn в конденсатах значительно повышается (до 32% при $\tau_u = 60$ мин). На этой стадии испарения сплава имеет место кажущееся невыполнение закона Рауля. Для различных τ_u были спектрографически исследованы остатки сплавов в тиглях и построены кривые содержания Pb по глубине тигля (рис. 3). Кривые показывают значительное понижение концентрации свинца по мере приближения к поверхности испарения.

Зная из рис. 3 концентрации компонентов в поверхностном слое при различных значениях τ_u можно рассчитать с помощью закона Рауля значения концентраций Sn в конденсатах в зависимости от τ_u и сравнить их с экспериментально найденными (таблица).

Для значений $\tau_u = 50-60$ мин неточности в расчете c_{Sn} вызваны тем, что спектрографически были обнаружены лишь сле-

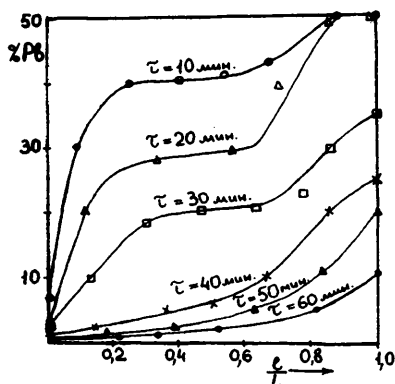


Рис. 3. Распределение РЬ по глубине тигля в испаряемых сплавах ($\frac{l}{L}$ - отношение расстояния от исследуемой точки до поверхности испарения к высоте остатка сплава).

ды РЬ в поверхностных слоях данных остатков, и мы смогли лишь грубо оценить содержание РЬ. Как видно из таблицы, экспериментально найденные значения концентраций Sn в конденсатах достаточно хорошо совпадают с концентрациями, рассчитанными из составов поверхностных слоев.

Таблица

τ , мин	c_{Pb} в поверхностном слое остатка, %	c_{Sn} в конденсате, %	c_{Sn} расчетное, %
10	7	1	1
20	2,5	2	3
30	2	3,5	4
40	1	8,5	7,5
50	0,1	19	40
60	0,1	32	40

Таким образом, при испарении сплавов из тиглей состав конденсата в каждый момент времени определяется составом поверхностного слоя, а не расплава в целом. Так как поверхность испарения с увеличением τ все больше обогащается труднолетучим компонентом, концентрация труднолетучего компонента в конденсате значительно выше той, которая может быть рассчитана с помощью закона Рауля из среднего состава расплава.

Итак, с учетом кинетики испарения (с учетом изменения концентраций компонентов в поверхностном слое расплава) закон Рау-

ля удовлетворительно выполняется с точностью до коэффициента активности $\gamma = \frac{a}{c}$ где a - активность, c - концентрация.

В данной работе удалось оценить также коэффициент диффузии D атомов Pb в жидком Sn. Найденные значения D ($5 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$) мало отличаются от литературных значений

D в жидких металлах, что указывает на отсутствие заметной конвекции в расплаве.

Е. Для того, чтобы оценить влияние кинетики испарения и диффузии компонентов в расплаве при нагреве сплава в печи сопротивления, была применена методика высокочастотного нагрева [13]. Высокочастотное электромагнитное поле осуществляет интенсивный нагрев и в то же время полностью гомогенизирует расплав за счет создаваемых им потоков, поэтому диффузией компонентов в жидком сплаве можно пренебречь. Исследование конденсатов и остатков сплавов в тиглях показало, что в случае непрерывного интенсивного перемешивания расплава с помощью высокочастотного электромагнитного поля испарение сплава удовлетворительно подчиняется закону Рауля с точностью до коэффициента активности.

Л и т е р а т у р а

1. С.А. Векшинский. Новый метод металлографического исследования сплавов. М., Гостехиздат, 1944.
2. В.С. Коган, Б.Я. Пинес. ЖЭТФ, 31, 1244, 1951.
3. Л.С. Палатник, Г.В. Федоров и Н.Т. Гладких. ФММ, 8, 378, 1959.
4. Л.С. Палатник, Г.В. Федоров, П.Н. Богатов. ДАН СССР, 158, 3, 1964.
5. Л.С. Палатник, Г.В. Федоров, П.Н. Богатов, ФТТ, 7, 9, 1965.
6. Л.С. Палатник, Г.В. Федоров, П.Н. Богатов, ФТТ, 8, 1, 1966.
7. Л.С. Палатник, Г.В. Федоров, П.Н. Богатов и А.М. Дудкина, Порошк. металлургия, 5, 10, 1967.
8. Л.С. Палатник, Г.В. Федоров, П.Н. Богатов, ФММ, 21, 3, 1966.
9. С.Дэшман. Научные основы вакуумной техники, М., Изд-во "Мир", 1964.
10. Д.Холлэнд. Нанесение тонких пленок в вакууме, М., Госэнергиздат, 1963.
11. R.E. Eckert, H.G. Drickamer, J.Chem. Phys., 20, 13, 1952.
12. Л.С. Палатник, Г.В. Федоров, П.Н. Богатов, ФММ, 21, 5, 1966.
13. Л.С. Палатник, Г.В. Федоров, П.П. Богатов, В.А. Дудкин, А.А. Топтыгин, Укр.физ.ж., 8, 1966.