

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

**Я.Б. Улановский**

**ПРОЦЕСС ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФОЛЬГИ  
ИЗ ТРУДНОДЕФОРМИРУЕМЫХ СПЛАВОВ  
МЕТОДОМ ИСПАРЕНИЯ  
И КОНДЕНСАЦИИ В ВАКУУМЕ**

Монография



Москва 2014

УДК 544.3  
У47

Рецензенты:

д-р физ.-мат. наук, проф. *А.С. Аронин* (Институт физики твердого тела РАН);  
д-р физ.-мат. наук, проф. *А.Л. Петелин*

**Улановский Я.Б.**

У47      Процесс изготовления фольги из труднодеформируемых сплавов методом испарения и конденсации в вакууме : моногр. / Я.Б. Улановский. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2014. – 252 с. ISBN 978-5-87623-860-3

Впервые последовательно рассмотрены основные стадии нового технологического процесса изготовления фольги из металлов и сплавов вакуумным осаждением, созданы физические модели, достаточно адекватно описывающие рассматриваемый процесс и позволяющие проводить инженерные расчеты его основных параметров. Представленные результаты явились научной основой для создания промышленной технологии производства ультратонкой фольги, в том числе из труднодеформируемых титановых сплавов, а также для разработки в вакуумной технике устройств, аналогичных полупроводникам в электронике.

Для специалистов в области материаловедения, студентов и аспирантов технических вузов.

**УДК 544.3**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	6
Введение .....	12
Глава 1. Общие закономерности формирования структуры вакуумных конденсатов и основные требования к процессу промышленного получения тонкой фольги методом вакуумного осаждения .....	16
1.1. Механизмы процесса конденсации из газовой фазы и «первичная» структура конденсата.....	17
1.1.1. Критическая температура конденсации .....	19
1.1.2. Влияние температуры подложки на механизм конденсации .....	21
1.1.3. Формирование первичной структуры тонких пленок....	24
1.2. Структура «толстых» конденсатов .....	26
1.2.1. Влияние температуры подложки на структуру конденсатов.....	27
1.2.2. Текстурные эффекты в структуре вакуумных конденсатов.....	33
1.2.3. Особенности формирования структуры при конденсации на движущуюся ленту-подложку.....	37
1.2.4. Влияние степени разрежения, состава остаточных газов, скорости конденсации и толщины осаждаемого слоя на структуру конденсата .....	42
1.3. Основные требования к разработке технологического процесса изготовления фольги вакуумным осаждением.....	45
Глава 2. Создание комплекса специализированного оборудования и освоение производства фольги.....	51
2.1. Создание установок УВФ-75-1, УВФ-78-1 и установки для термической обработки фольги.....	52
2.2. Создание первой отечественной опытно-промышленной установки УВ68Л для изготовления фольги вакуумным осаждением.....	55
2.3. Создание высокопроизводительного агрегата УВФ-2,0 для получения фольги из труднодеформируемых сплавов и комплекса вспомогательного оборудования. Освоение производства фольги .....	60

Глава 3. Тепло- и массоперенос при высокоскоростном электронно-лучевом испарении металлов и вакуумном осаждении пара на движущуюся ленту-подложку.....	65
3.1. Расчет тепло- и массообмена между испарителем и подложкой.....	67
3.1.1. Методы описания пространственного распределения потоков излучения и пара.....	68
3.1.2. Определение локальных угловых коэффициентов излучения с ленты на лунку.....	80
3.1.3. Расчет плотностей потоков пара и тепла на поверхности ленты.....	87
3.1.4. Определение толщины конденсата, коэффициента использования пара и формы выравнивающего экрана.....	90
3.2. Математическое описание переноса тепла в движущейся ленте-подложке.....	92
3.3. Численное решение задачи.....	97
3.3.1. Алгоритм расчета температурного поля, усредненного по ширине и толщине ленты.....	97
3.3.2. Алгоритм расчета температурного поля, усредненного по ширине ленты.....	100
3.3.3. Алгоритм расчета температурного поля, усредненного по толщине ленты.....	104
3.4. Проверка адекватности разработанной математической модели.....	107
3.5. Применение разработанной математической модели для прогнозирования процессов тепломассопереноса при вакуумном осаждении.....	110
Глава 4. Основные закономерности процесса испарения многокомпонентных сплавов при непрерывной подпитке ванны.....	119
4.1. Состав равновесной ванны расплава при произвольном количестве компонентов сплава.....	120
4.2. Кинетика испарения многокомпонентных сплавов.....	124
4.3. Испарение расплавов, близких к разбавленным растворам.....	136
4.4. Определение коэффициентов активности и Генри. Сопоставление методик расчета равновесной ванны расплава.....	139
Глава 5. Разработка принципов выбора материалов подложки и антиадгезива.....	147

Глава 6. Сквозная пористость фольги, полученной методом вакуумной конденсации .....	155
6.1. Вакуумная герметичность и сквозная пористость фольги ...	156
6.1.1. Количественный критерий вакуумной герметичности фольги .....	157
6.1.2. Экспериментальное определение вакуумной герметичности фольги.....	159
6.2. Влияние параметров процесса вакуумного осаждения на характеристики сквозной пористости фольги .....	162
6.3. Модель образования сквозной пористости фольги .....	168
6.4. Расчет требуемых значений вакуумной герметичности фольги .....	176
6.5. Расчет газопроницаемости экранов из пористой фольги при повышенных температурах .....	179
Глава 7. Научно-практические исследования при разработке процесса получения тонкой фольги методом вакуумного осаждения пара на движущуюся ленту-подложку .....	188
7.1. Выбор концентрационного диапазона сплавов для практических применений .....	189
7.2. Подложка и антиадгезив – материал, структура и структурная взаимосвязь .....	190
7.3. Влияние параметров процесса вакуумного осаждения на структуру конденсатов .....	192
7.3.1. Температура подложки .....	193
7.3.2. Давление остаточных газов и скорость конденсации .....	214
7.4. Влияние параметров процесса конденсации на механические свойства конденсатов .....	218
7.5. Использование термической обработки конденсатов.....	222
7.6. Влияние условий конденсации на поверхность фольги .....	229
Глава 8. Использование результатов работы для решения производственных задач .....	235
Заключение.....	243
Библиографический список .....	244

*Посвящается одному из создателей  
советской авиационной металлургии  
и основателю всесоюзного института  
легких сплавов академику  
Александру Федоровичу Белову*

## **Предисловие**

Монография основана на диссертационной работе автора «Исследование закономерностей формирования структуры вакуумных конденсатов сплавов на основе титана и разработка процесса получения титановой фольги», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук и успешно защищенной в 1991 г. Работа выполнялась в период с 1973 по 1990 г. во Всесоюзном институте легких сплавов (ВИЛС) – одном из основных научно-исследовательских и технологических центров авиационной отрасли СССР того времени.

По существовавшим в то время положениям работа имела гриф «Для служебного пользования», что серьезно ограничивало возможности публикации ее результатов. В настоящее время эти формальные препятствия потеряли свою актуальность, а содержательная ценность систематического изложения для широкого круга научной общественности всего комплекса решенных проблем, по мнению автора, в полной мере сохранилась. Эту задачу и решает монография, предлагаемая вашему вниманию.

Основатель Всесоюзного института легких сплавов Министерства авиационной промышленности СССР академик Александр Федорович Белов был энтузиастом всего нового – технологических процессов, материалов и оборудования. В начале 1970-х годов на Международной конференции по вакуумной металлургии он услышал доклад американских специалистов, которые сообщили о якобы успешной разработке ими принципиально нового технологического процесса изготовления фольги из титановых сплавов методом испарения и конденсации в вакууме.

Этот метод заключался в следующем. В вакуумную камеру помещали слиток титанового сплава, из которого необходимо было получить фольгу. Поверхность слитка нагревали электронно-лучевой пушкой. Испаряющийся при этом сплав в виде покрытия осаждался на поверхность непрерывно движущейся над испарителем ленты-

подложки. Затем образовавшееся покрытие отделяли от подложки в виде готовой фольги. Для обеспечения возможности отделения конденсата от подложки на ее поверхность предварительно наносили специальное разделительное вещество – антиадгезив.

Ведущие специалисты ВИЛСа отнеслись к этой идее весьма скептически, так как было очевидно, что разработка такой технологии связана с необходимостью решения целого ряда принципиально новых задач.

Скептики не без основания говорили, что за многие десятилетия исследований даже традиционный процесс кристаллизации сплавов из жидкой фазы не был изучен с исчерпывающей полнотой. Также не до конца были изучены и процессы, связанные с формированием структуры фольги при ее последующем получении путем термомеханической обработки. Процесс же кристаллизации титановых сплавов из паровой фазы не был изучен вовсе, не говоря уже об отсутствии информации о возникающей структуре и физико-механических свойствах получаемой фольги.

Сложную задачу представляло и получение фольги с требуемым химическим составом, причем с равномерным распределением легирующих элементов по толщине, ширине и длине фольги. Дело в том, что титановые сплавы содержат легирующие компоненты с упругостью пара, различающейся в сотни и тысячи раз. При этом вначале из расплава будут испаряться компоненты с более высокой упругостью пара, а затем остальные. Поэтому необходимо было изучить кинетику и термодинамику процесса испарения сплавов, содержащих компоненты с различной упругостью пара.

Получаемая фольга должна обладать заданной толщиной с минимальными ее отклонениями по ширине и длине. А как известно, при испарении максимальная толщина образуется непосредственно над центром испарителя, по мере удаления от него толщина уменьшается. Поэтому необходимо было решить задачу пространственного распределения парового потока при высокоскоростном электронно-лучевом испарении.

Сложной задачей был выбор антиадгезива и технологических параметров его нанесения на ленту-подложку. Дело в том, что если отделение конденсата от подложки произойдет преждевременно над испарителем, то в этом случае фольга частично оплавится, так как не будет происходить теплоотвод через подложку. Также не должно происходить отделение конденсата от подложки при смотке в рулон,

иначе произойдет повреждение преждевременно отделившейся фольги, а после завершения процесса конденсат должен легко отделиться от подложки в виде готовой фольги.

Однако несмотря на понятные сложности, предложенная технология выглядела очень заманчиво, поскольку за одну технологическую операцию можно было получить готовый продукт – тонкую фольгу, тогда как традиционным методом прокатки для получения фольги из труднодеформируемых сплавов необходимо выполнить множество технологических операций, а получить тонкую и при этом широкую фольгу из титановых сплавов практически невозможно. Поэтому академик А.Ф. Белов принял решение о разработке в ВИЛСе технологии получения титановой фольги из труднодеформируемых титановых сплавов методом испарения и конденсации в вакууме, о котором сообщали американские специалисты.

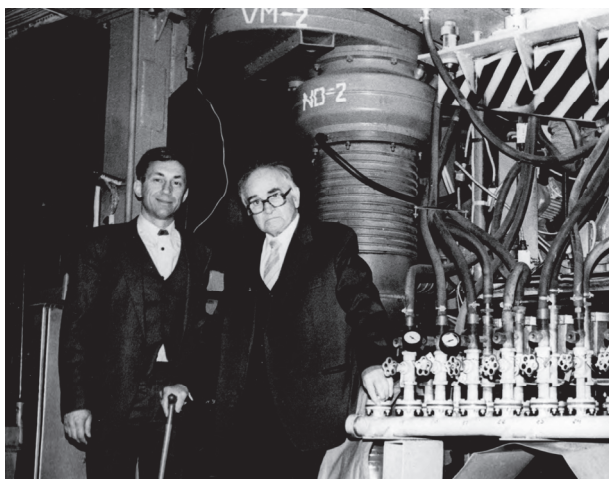
В то время, в период «холодной войны», мы еще не знали, что разработка новых технологических процессов нашими зарубежными коллегами сопровождалась разработанным ими своеобразными организационно-экономическими ноу-хау. Если новая разработка оказывалась успешной, то публикации по ней в научно-технической литературе прекращались, также переставали делать доклады по этой теме на международных конференциях. Если же разработка оказывалась неудачной, то появлялось множество публикаций в научно-технической литературе и делались доклады на международных научно-технических конференциях о якобы успешной разработке нового технологического процесса. Для чего это делалось? Вложенные средства на «тупиковую разработку» было уже не вернуть, в этом случае делалась попытка втянуть противоположную сторону в разработку этого процесса с тем, чтобы у противоположной стороны также при этом создавались значительные финансовые потери. Монография появилась на свет благодаря этому ноу-хау. Нам удалось успешно довести до конца разработку нового технологического процесса.

В 1972 г. автор этой книги, выпускник кафедры физической химии Московского института стали и сплавов, тогда еще достаточно молодой сотрудник ВИЛСа, успешно защитил кандидатскую диссертацию на тему «Диффузия водорода и развитие пористости в алюминии». В работе были получены ответы на наиболее актуальные научные вопросы и решен ряд практических задач по теме, относившейся к числу основных для ВИЛСа. До того в институте ежегодно прово-



дидлись конференции по взаимодействию водорода с алюминием и образованию пористости в алюминиевых полуфабрикатах. В своей кандидатской диссертации автор практически «закрыл» эту тему, ответив на основные возникавшие вопросы, после чего проведение дальнейших конференций на эту тему оказалось ненужным.

Хорошее знание физической химии, получение принципиально важных научных результатов и их успешное внедрение в промышленность, по-видимому, и побудили академика А.Ф. Белова назначить автора научным руководителем, а также организационным руководителем нового подразделения ВИЛСа, создаваемого для решения вышеуказанной проблемы.



Академик А.Ф. Белов и Я.Б. Улановский

Уже через несколько месяцев после назначения, несмотря на всеобщий скепсис, первые образцы фольги из титанового сплава были получены. Но это было только начало, лишь первые представления о реальной сложности грядущих проблем.

Наши основные эксперименты и технологические разработки были связаны с задачей получения фольги из титановых сплавов. Однако установленные в ходе работы закономерности процессов и методы решения технологических проблем имеют достаточно общий характер и могут быть применены к процессам получения фольги путем испарения и конденсации в вакууме из сплавов на основе других металлов.

Наряду с разработкой научных основ процесса были разработаны технологические параметры получения фольги и создан комплекс оборудования для ее промышленного производства.

В монографии также приведено одно из практических применений получаемой фольги при производстве изделий ответственного назначения. На основе предложенной нами теории газопроницаемости экранов, состоящих из нескольких слоев титановой фольги с заданной сквозной пористостью, для вакуумной техники разработано устройство, в чем-то аналогичное полупроводникам в электронике. Такое экранирующее устройство при невысокой температуре является газопроницаемым и обеспечивает откачку всех остаточных газов через поры в слоях фольги, а при достаточно высокой температуре оно становится избирательно газонепроницаемым и перекрывает доступ «вредных» компонентов остаточных газов к изделию, расположенному под экранами.

Необходимо отметить, что при выполнении данной работы автор встретился с замечательными учеными и специалистами, участие которых во многом способствовало успешному воплощению в жизнь данного замысла. Это, прежде всего, руководитель СКБ «Вакуумных покрытий» (в настоящее время фирма Сидрабе г. Рига), замечательный ученый и конструктор канд. техн. наук Эдгар Вениаминович Ядин; директор Института электросварки им. Е.О. Патона (г. Киев) академик Борис Евгеньевич Патон и начальник отдела того же института академик Борис Алексеевич Мовчан; главный инженер НИИ им. Векшинского (г. Москва) Владимир Владимирович Иванов, начальник лаборатории того же института Михаил Иванович Виноградов и ведущий специалист Владимир Федорович Ульянов; директор Харьковского физико-технического института академик Виктор Евгеньевич Иванов; специалисты АНТК им. Туполева: начальник отдела внедрения новой техники (одного из основных подразделений комплекса) замечательный инженер-конструктор Олег Николаевич Санков, главный технолог Владимир Васильевич Садков, начальник лаборатории канд. техн. наук Юрий Викторович Горшков; главный специалист Министерства авиационной промышленности Лев Исидорович Корселадзе, а также сотрудники ВИЛСа – заместитель директора института проф. Николай Федорович Аношкин, руководитель отделения канд. техн. наук Вячеслав Петрович Митин, начальник научно-производственного комплекса канд. техн. наук Владимир

Михайлович Ловцов, ученый секретарь канд. техн. наук Лев Хаскелевич Райтбарг, старший научный сотрудник канд. техн. наук Борис Абрамович Копелиович.

Особо хотел бы отметить специалистов, которые работали под моим непосредственным руководством – Евгения Степановича Жильцова, Александра Владимировича Бушуева, Валентина Федоровича Елисеева, Георгия Исааковича Дубника, Александра Федоровича Сорокина, Александра Дмитриевича Долматова, Виктора Степановича Жуковского, Тихона Сергеевича Третьякова и многих других.

Я особенно благодарен моему учителю – заведующему кафедрой физической химии МИСиС, заслуженному деятелю науки и техники РСФСР проф., докт. хим. наук Александру Абрамовичу Жуховицкому.

В заключение хочу выразить благодарность Ирине Владимировне Апыхтиной за всестороннюю помощь в оформлении данной монографии, а также заведующему кафедрой физической химии НИТУ «МИСиС» докт. хим. наук, профессору Михаилу Васильевичу Астахову, докт. физ.-мат. наук Юрию Рахмилевичу Немировскому за внимание, проявленное ими к настоящей работе.

## Введение

Неотъемлемой частью научно-технического прогресса является создание новых материалов и технологических процессов. Для развития авиационной и космической техники, современных ускорительных устройств, вакуумной техники и ряда других отраслей промышленности потребовалось получить уникальные фольговые материалы, в том числе – широкие ультратонкие из труднодеформируемых металлов, из сплавов сложного химического состава, многослойную фольгу, фольгу с повышенными характеристиками прочности, пластичности, жаропрочности, с регламентированной сквозной пористостью и др.

Традиционный метод получения фольги прокаткой исходной заготовки обладает рядом существенных ограничений.

Принципиальное ограничение на химический состав получаемой этим методом фольги накладывает растворимость легирующих элементов в исходном жидком расплаве. Этим методом практически невозможно изготовить широкую ультратонкую фольгу из труднодеформируемых сплавов. Получение многослойных фольг возможно лишь в ограниченном интервале соотношения толщины слоев и в ограниченной комбинации различных материалов. Кроме того, изготовление фольги из труднодеформируемых сплавов посредством постепенного многооперационного уменьшения толщины исходного слитка является весьма трудоемким процессом.

Этих недостатков лишен процесс изготовления фольги вакуумным осаждением. Процесс заключается в испарении сплава в вакууме, осаждении паров на поверхность непрерывно движущейся над испарителем ленты-подложки и последующем отделении конденсата от подложки в виде готовой фольги. Для обеспечения отделения конденсата на подложку предварительно наносят специальное разделительное вещество – антиадгезив.

В то время как в методе прокатки сначала получают толстый слиток и затем постепенно уменьшают его толщину, в данном процессе фольгу получают, последовательно наращивая ее толщину до требуемых значений.

Потенциальные преимущества такого процесса достаточно очевидны. Он позволяет получать широкую ультратонкую фольгу из разнообразных сплавов, так как ограничения по деформируемости в данном

случае не имеют значения. Можно изготавливать многослойные фольги путем последовательного осаждения различных металлов и сплавов, в широких пределах варьировать физико-механические свойства фольги за счет использования неограниченной растворимости различных элементов в паровой фазе и эффекта быстрой кристаллизации.

Другими преимуществами являются: отсутствие загрязнения окружающей среды, так как процесс осуществляется в герметичном оборудовании; возможность совмещения большинства технологических операций в одном агрегате и малооперационность процесса; отсутствие следов масла на поверхности фольги, характерных для метода прокатки.

Кроме того, указанный процесс создает уникальные возможности в разработке и исследовании новых сплавов. Обычно при исследовании и разработке новых сплавов выполняется большой объем работ по выплавке слитков с различной концентрацией выбранных легирующих элементов, изготовлению из слитков деформируемых полуфабрикатов, их термообработке, изготовлению образцов для механических испытаний, весьма трудоемкому изготовлению тонких образцов для электронно-микроскопических и других видов исследований и т.д.

Новый процесс позволяет получать за одну операцию уже готовые для непосредственных исследований структуры и свойств образцы фольги с плавно изменяющимся содержанием легирующих элементов. Варьируя температуру подложки, можно изучать в широком диапазоне влияние скорости кристаллизации на структуру и свойства получаемых сплавов. На этих же образцах можно затем изучать влияние режимов термической обработки на структуру и свойства получаемых новых сплавов.

И, наконец, вследствие неограниченной растворимости различных материалов в паровой фазе можно получать и исследовать образцы принципиально новых сплавов, которые не могут быть получены кристаллизацией из жидкого состояния из-за ограничений в растворимости компонентов.

Вышеуказанные преимущества говорят не только об уникальных потенциальных возможностях нового процесса, но и о целесообразности его более широкого применения как в металлургической практике, так и в материаловедении. Однако более широкое применение нового процесса во многом сдерживается отсутствием решения ряда научных задач, необходимых для разработки основных технологических параметров.

Для обеспечения требуемой толщины фольги, ее разнотолщинности и оптимальной температуры подложки необходимо было решить задачу массо- и теплопереноса при высокоскоростном испарении и осаждении пара на движущуюся ленту-подложку.

Для получения заданного химического состава фольги необходимо знать основные закономерности процесса испарения многокомпонентных сплавов.

Для обеспечения отделяемости фольги от подложки необходимо сформулировать принципы выбора материалов подложки и антиадгезива.

Для получения требуемых эксплуатационных свойств фольги было необходимо изучить общие закономерности процесса кристаллизации из газовой фазы, а также основные особенности формирования структуры и фазового состава вакуумных конденсатов сплавов.

Значительное внимание в книге уделено вопросам образования сквозной пористости фольги, полученной вакуумным осаждением, а также использованию особенностей технологического процесса для получения фольги с регулируемой в широких пределах сквозной пористостью и практическому использованию такой фольги в вакуумной технике, как своеобразного аналога полупроводников в электронике.

Известны различные способы испарения материалов в вакууме, однако для получения фольги в промышленных количествах целесообразно использовать наиболее производительное высокоскоростное электронно-лучевое испарение. Поэтому в данной книге рассмотрен именно этот метод испарения.

В литературе имеется определенная информация по вышеуказанным проблемам. Однако не были представлены физические модели, достаточно адекватно описывающие рассматриваемый процесс и в то же время позволяющие проводить инженерные расчеты, необходимые для определения и оптимизации его основных параметров.

Нами впервые последовательно рассмотрены основные стадии процесса высокоскоростного испарения и осаждении металлов и сплавов на движущуюся ленту-подложку в вакууме и получено цельное описание физических процессов, происходящих при изготовлении фольги вакуумным осаждением. Поэтому разработанные принципы и практические рекомендации в равной степени могут быть применены к изготовлению фольги из различных металлов и сплавов.

Основу данной монографии составили результаты, полученные в ходе успешного решения научных и производственно-технологических вопросов, связанных с получением фольги из титана и его сплавов методом вакуумного осаждения, а также описание некоторых из решенных задач практического использования уникальных свойств такой фольги.

В то же время комплексный характер стоявшей перед нами конкретной проблемы в сочетании с нетривиальностью используемых при ее решении физико-химических процессов и условий их контролируемой реализации создал объективные предпосылки и стимулы для рассмотрения научных и технологических задач в достаточно общем виде.

В монографии представлено изложение всего комплекса вопросов использования метода вакуумного осаждения для успешного и целесообразного получения тонкой фольги, что представляет, по мнению автора, несомненную научную и прикладную ценность. Сюда относится:

- изложение на основе литературных данных общих физико-химических закономерностей процесса вакуумного осаждения металлов и, в частности, результатов наших исследований сплавов титана (гл. 1);

- описание созданного в ходе работы комплекса оборудования, необходимого для стабильного получения качественной фольги (гл. 2);

- общее теоретическое решение задачи тепло- и массопереноса при вакуумном осаждении пара на движущуюся подложку (гл. 3) и задачи электронно-лучевого испарения многокомпонентных сплавов при непрерывной подпитке расплава (гл. 4);

- разработка принципов выбора материалов подложки и антиадгезива (гл. 5);

- вопросы образования и использования сквозной пористости фольги (гл. 6).

Результаты наших исследований структуры и свойств фольги, полученной вакуумным осаждением сплавов титана, представлены в гл. 7, а в гл. 8 приведен пример применения титановой фольги с регулируемой сквозной пористостью.

# **Глава 1. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ И ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ПРОЦЕССУ ПРОМЫШЛЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКОЙ ФОЛЬГИ МЕТОДОМ ВАКУУМНОГО ОСАЖДЕНИЯ**

Для понимания особенностей процесса изготовления фольги вакуумным осаждением, а также влияния основных технологических параметров на структуру и свойства фольги необходимо сначала рассмотреть имеющиеся результаты изучения общих закономерностей формирования структуры и ее связи со свойствами материала вакуумных конденсатов.

Структура тонкой фольги, получаемой методами вакуумного осаждения, формируется в результате:

- конденсации пара на подложке;
- термически активируемых структурных и/или фазовых изменений в ходе наращивания толщины конденсата до требуемого уровня;
- специальной термической обработки фольги.

Соответственно, структурно-чувствительные механические свойства в большей или меньшей степени определяются параметрами всех этих процессов.

Систематическое изложение и анализ результатов многочисленных теоретических и экспериментальных исследований процессов вакуумного осаждения представлены, в частности, в монографиях [1–4]. В данной главе будут кратко рассмотрены существующие общие представления о формировании вакуумных конденсатов, а также изложены результаты наших исследований влияния параметров процессов вакуумного осаждения и последующей термической обработки на структуру конденсатов ряда металлов и сплавов, полученные в ходе проведения модельных экспериментов.

Заметное влияние на структуру конденсата может оказывать используемый метод его получения. В частности, наличие электрического поля, ускоряющего ионы напыляемого материала, существенно изменяет такие важнейшие для формирования структуры характери-



стики процесса, как его энергетический баланс и сцепление конденсата с подложкой. Но из трех основных методов (катодное распыление, термическое напыление и ионное осаждение) лишь термическое напыление обеспечивает высокую производительность, требуемую для промышленного процесса получения тонкой и широкой фольги [5]. К этому методу получения вакуумных конденсатов относятся, в основном, приведенные ниже результаты.

### **1.1. Механизмы процесса конденсации из газовой фазы и «первичная» структура конденсата**

Первые работы по изучению процессов вакуумного осаждения относятся к началу XX века [6–8].

Процесс конденсации из паровой фазы можно условно подразделить на несколько последовательных стадий:

- соударение атомов металлического газа с поверхностью;
- миграцию атомов по поверхности;
- зарождение и рост конденсата.

При соударении с поверхностью атом попадает в физически адсорбированное состояние (адатом). Далее в зависимости от энергии падающего атома, температуры поверхности конденсации, плотности молекулярного пучка, природы конденсата и подложки происходит или реиспарение, или образование более прочной связи адсорбированного атома с поверхностью.

Под коэффициентом конденсации понимают вероятность того, что ударяющийся о поверхность атом будет захвачен ею, и измеряют его отношением числа атомов, фактически сконденсировавшихся на поверхности, к общему числу атомов, ударившихся о поверхность за то же время. Согласно [9–11], если массы атомов конденсата и подложки близки, а кинетическая энергия падающего атома превышает энергию десорбции не более, чем в 25 раз, то атом будет захвачен подложкой. Если атом конденсата гораздо легче атома подложки или если его кинетическая энергия велика, то коэффициент конденсации значительно меньше единицы.

В случае, когда массы соударяющихся атомов сравнимы, захваченный атом теряет почти всю кинетическую энергию уже за первые три периода колебания решетки [9]. Такой адатом перемещается по поверхности и среднее время его жизни на поверхности до момента десорбции  $\tau$ , запишется в виде [12]

$$\tau_s = \nu^{-1} \exp\left(\frac{\Theta_{\text{дес}}}{kT}\right), \quad (1.1)$$

где  $\nu$  – частота колебаний адсорбированного атома;  $\Theta_{\text{дес}}$  – энергия активации десорбции.

Среднее время релаксации  $\tau_R$ , необходимое для установления термодинамического равновесия между захваченным атомом и подложкой, составляет  $\tau_R \approx 2/\nu$  и, следовательно,

$$\tau_R \approx 2\tau_s \exp\left(-\frac{\Theta_{\text{дес}}}{kT}\right). \quad (1.2)$$

При больших энергиях связи, когда  $\Theta_{\text{дес}} \gg kT$ , время  $\tau_s$  велико, а  $\tau_R$  мало. В этом случае термодинамическое равновесие устанавливается быстро, атомы считаются локализованными и диффундирующими по поверхности. При  $\Theta_{\text{дес}} \approx kT$  равновесие атомов с подложкой устанавливается не сразу. Адатомы остаются «горячими» и коэффициент их конденсации меньше единицы.

Анализируя опубликованные в 1960–1970 годах теоретические работы по образованию конденсатов, Комник [3] отмечает, что попавшие на поверхность и находящиеся в адсорбированном состоянии подвижные атомы рассматриваются как «двумерный пар», где в результате столкновений атомов образуются комплексы (зародыши), рост которых и приводит к образованию пленки конденсата (средняя температура этого пара не обязательно совпадает с температурой подложки). Согласно [3], из этих теорий зародышеобразования следует, что «в начальный момент времени конденсация является неполной, т.е. коэффициент конденсации меньше единицы, но этот временной интервал относительно мал. Рост числа зародышей и их размера уменьшает вероятность их диссоциации и обеспечивает перекрытие полей захвата адсорбированных атомов, в результате чего устанавливается почти полная конденсация молекулярного пучка. Повышение температуры приводит к увеличению временного интервала начальной стадии неполной конденсации».

Отмечается также, что «зародышевый механизм образования конденсата не является универсальным и не отражает некоторых предельных случаев. Так, при очень низкой температуре коэффициент поверхностной диффузии мал, а время жизни атомов в адсорбированном состоянии велико, в результате чего конденсация представ-

ляет собой процесс накопления адсорбированных атомов, которые сохраняются вблизи места попадания на поверхность подложки. Другой пример – случай сильного взаимодействия конденсирующихся атомов с подложкой, например, при осаждении металлического пара на чистую поверхность родственного металла. В этом случае адсорбированные атомы обеспечивают формирование и рост слоя, кристаллографически сопряженного с подложкой (случай «сильной» эпитаксии). Этот процесс не требует образования устойчивых комплексов адсорбированных атомов».

Но, согласно [3], «зародышевый» механизм соответствует наиболее распространенным случаям конденсации на нейтральной или на инородной слабо ориентирующей подложке (случай «слабой» эпитаксии), где начальный этап формирования конденсата представляет собой процесс возникновения и роста зародышей. При этом очевидно, что «структура образующегося конденсированного слоя будет определяться в значительной степени числом таких зародышей, их взаимной ориентацией и взаимодействием в процессе роста», которые, в свою очередь, зависят от «температуры подложки, плотности падающего молекулярного пучка, определяющей концентрацию адсорбированных атомов, характера взаимодействия осаждаемых атомов с подложкой и т.п.».

К числу факторов, оказывающих наибольшее влияние на процесс вакуумной конденсации, относится температура подложки. В результате многочисленных исследований было установлено наличие характерных температур, при которых происходят качественные изменения процесса конденсации, проявляющиеся в достаточно резких (отчетливо выявляемых в эксперименте) изменениях структуры и свойств получаемых конденсатов.

### **1.1.1. Критическая температура конденсации**

Вуд [6] и Кнудсен [7] обнаружили факт существования критической температуры поверхности, выше которой конденсация на ней не происходит даже если система пересыщена. Кнудсен полагал, что существование критической температуры ( $T_{кр}$ ) обусловлено типом взаимодействия конденсирующейся частицы с подложкой: ниже  $T_{кр}$  атомы пара испытывают неупругий удар о поверхность и «прилипают» к ней, а выше  $T_{кр}$  происходит упругое соударение и отражение падающих на поверхность частиц. Конкретизируя идею «прилипа-

ния» атомов к поверхности при конденсации, Лэнгмюр [8] отметил, что при малых давлениях пара вероятность конденсации второго атома вблизи первого незначительна и она возрастает с ростом давления. Если на поверхности рядом оказываются два атома, то для испарения одного из них требуется повышенная энергия, так как нужно преодолеть не только притяжение между этим атомом и подложкой, но и между сконденсированными атомами. Поэтому скорость испарения таких сдвоенных атомов значительно меньше, чем единичных, а группы из большого количества атомов будут еще более устойчивыми.

Харитон и Семенов [13] экспериментально показали существование зависимости  $T_{кр}$  от плотности молекулярного пучка. Эта зависимость была объяснена в первоначальных теориях конденсации Френкеля [14] и Семенова [15].

Френкель исходил из двух основных положений:

- частицы молекулярного пучка после соударения с поверхностью подложки остаются на ней в течение некоторого среднего времени  $\tau$ , образуя двумерный пар;

- в результате соударений атомов образуются комплексы, имеющие более продолжительное время жизни на поверхности, чем единственный адсорбированный атом, причем для упрощения задачи были рассмотрены только комплексы из двух атомов.

По этой модели механизм конденсации предполагает прямой переход атомов из паровой фазы в кристаллическую ( $\Pi \rightarrow \text{К}$ ), а связь  $T_{кр}$  с критической плотностью молекулярного пучка  $m_{кр}$  имеет вид

$$m_{кр} = A \exp \left( - \frac{(U_0 + \Delta U_0)}{kT_{кр}} \right), \quad (1.3)$$

где  $A$  – константа;  $(U_0 + \Delta U_0)$  – сумма энергий адсорбции единичного атома и энергии диссоциации пары атомов.

В модели Семенова попадающие на подложку и мигрирующие по ней атомы рассматриваются как двумерный газ, переходящий при «насыщении» в двумерную жидкость, которая в дальнейшем кристаллизуется, т.е. реализуется механизм конденсации пар  $\rightarrow$  жидкость  $\rightarrow$  кристалл ( $\Pi \rightarrow \text{Ж} \rightarrow \text{К}$ ). При этом существует критическое давление  $P_{кр}$  (и соответствующая ему плотность молекулярного пучка), ниже которого на поверхности имеется лишь двумерный разре-

женный газ, а выше – двумерная жидкость, покрывающая поверхность сплошным мономолекулярным слоем. Это давление связано с температурой экспоненциальной зависимостью, аналогичной полуценной Френкелем:

$$P_{\text{кр}} = D \exp\left(-\frac{(U_0 + \Delta U_0)}{kT_{\text{кр}}}\right). \quad (1.4)$$

Последующие теоретические и экспериментальные исследования показали, во-первых, что для образования зародышей недостаточно возникновения парных атомных комплексов (они недостаточно устойчивы), а во-вторых – преимущественно образуются трехмерные зародыши и, начиная с самых малых толщин, осаждаемый слой имеет дискретную, а не сплошную структуру, предполагаемую в теории Семенова при осуществлении механизма П→Ж [12, 16–19]. Но, согласно [3], зависимость между плотностью потока и  $T_{\text{кр}}$ , получаемая на основе сложившихся современных представлений о механизме процесса конденсации, предполагающем образование зародышей конденсата из двумерного пара, имеет тот же экспоненциальный вид, что и в теориях Френкеля или Семенова. При этом условие достижения насыщения двумерного пара определяет пороговую скорость зародышеобразования.

В [3] отмечается также, что согласно имеющимся экспериментальным данным «эффект критической температуры конденсации четко проявляется лишь на нейтральных поверхностях высокой чистоты, не содержащих посторонних частиц и примесей, которые могли бы служить центрами конденсации двумерного пара», что теплота конденсации близка к теплоте испарения металла и что на  $T_{\text{кр}}$  существенное влияние оказывают физико-химические свойства подложки: «значения  $T_{\text{кр}}$  для данного вещества и выбранной плотности потока может измениться на несколько десятков или сотен градусов при изменении рода подложки».

### **1.1.2. Влияние температуры подложки на механизм конденсации**

Подробное экспериментальное исследование механизма процессов конденсации в вакууме выполнено в работах Палатника и Комника с сотрудниками. Эти исследования, а также анализ результатов изучения механизмов конденсации другими авторами, представлены в монографиях [2, 3].

На основании изучения структуры конденсатов, а также прямых электронно-микроскопических наблюдений процесса конденсации различных металлов было установлено, что в зависимости от температуры подложки  $T_{\text{п}}$  ( $T_{\text{п}} < T_{\text{кр}}$ ) на ней могут возникать как кристаллические, так и жидкие зародыши конденсата, т.е. могут реализовываться механизмы П→К или П→Ж соответственно. Оказалось, что для каждого металла существует характерная граничная температура подложки  $T_{\text{к/ж}}$ , при которой происходит смена механизма: при  $T_{\text{п}} < T_{\text{к/ж}}$  реализуется механизм П→К, а при  $T_{\text{п}} > T_{\text{к/ж}}$  – механизм П→Ж. Возникающая при  $T_{\text{п}} > T_{\text{к/ж}}$  жидкая фаза сохраняется (не кристаллизуется) тем дольше, чем выше температура подложки и чем меньше толщина сконденсированного металла.

Выполненные эксперименты показали, что для многих металлов при использовании нейтральных подложек температура  $T_{\text{к/ж}}$  связана с температурой плавления компактного материала  $T_s$  соотношением  $T_{\text{к/ж}} \approx 2/3 T_s$ . В то же время условия конденсации могут оказывать заметное влияние на температуру  $T_{\text{к/ж}}$ . Так, к росту  $T_{\text{к/ж}}$  и, соответственно, отношения  $T_{\text{к/ж}}/T_s$  приводит уменьшение угла смачивания жидким металлом поверхности подложки (в частности – переход от нейтральных аморфных к кристаллическим подложкам), загрязнение металла оксидами, которое зависит от давления остаточных газов в камере и скорости конденсации, и т.д. Однако «во всех случаях область температур, где начальная стадия образования конденсата осуществляется в жидкой фазе, простирается ниже температуры плавления на десятки и сотни градусов» [3].

Существующие представления о физической природе эффекта  $T_{\text{к/ж}}$  рассмотрены в [3].

Первоначальная трактовка явления конденсации металлов в жидкой фазе при  $T_{\text{п}} < T_s$  была основана на предположении о двумерности процесса конденсации, на что требуются затраты энергии  $\sim 2/3$  теплоты плавления массивного кристалла [20].

Позднее было высказано предположение, что причиной возникновения жидкой фазы при конденсации в интервале температур  $T_{\text{к/ж}} < T_{\text{п}} < T_s$  является снижение температуры плавления с уменьшением радиуса частиц малого размера [21]. В этом случае температура  $T_{\text{к/ж}}$  соответствует точке пересечения двух температурно-размерных зависимостей (зависимости температуры плавления от размера частицы и зависимости критического размера зародыша при конденса-

ции от температуры), а физическая природа эффекта  $T_{к/ж}$  приобретает, согласно [3], вполне определенное толкование: он возникает из-за того, что при  $T_{п} > T_{к/ж}$  равновесным состоянием частиц критического размера является не кристаллическое, а жидкое. Приведенные в [3] оценки свидетельствуют о том, что в рамках этой модели, по-видимому, можно объяснить наблюдаемые для различных металлов на нейтральных подложках близкие значения  $T_{к/ж}/T_s \approx 2/3$ , но, как пишет автор, «не удается дать однозначное объяснение факту увеличения температуры  $T_{к/ж}$  при переходе от аморфных к кристаллическим подложкам, а также при ухудшении вакуумных условий». В то же время отмечается, что «макроскопическое проявление температуры  $T_{к/ж}$  обеспечивается длительным сохранением жидкой фазы без кристаллизации, ... что частицы жидкой фазы при  $T > T_{к/ж}$  достигают размеров, превышающих как критический, так и равновесный (для кристаллизации) ... в результате склонности жидких металлов к сильным переохлаждениям (особенно в малых каплях в чистых условиях)».

Последний факт, очевидно, учитывает еще одна из рассмотренных в [8] трактовок эффекта  $T_{к/ж}$ : высказанные в работах Гладких с сотрудниками [22–24] предположения о том, что температура  $2/3 T_s$  является предельно низкой температурой, при которой возможно сохранение переохлажденного жидкого состояния (в экспериментах было получено соответствие температуры  $T_{к/ж}$  температуре кристаллизации тончайших слоев ряда металлов [2]). Из этих предположений следует, в частности, что наблюдаемые конкретные проявления механизма конденсации П→Ж при  $T_{п} > T_{к/ж}$  обусловлены более или менее длительным сохранением и ростом возникших жидких частиц в переохлажденном состоянии. Соответственно, влияние условий конденсации на получаемую в эксперименте температуру  $T_{к/ж}$  будет зависеть от большего или меньшего каталитического действия поверхности подложки, оксидов и т.п. на процесс кристаллизации первоначальной жидкой фазы, которое может приводить к изменениям  $T_{к/ж}$  в диапазоне температур  $\sim 2/3 T_s < T < T_s$ . Таким образом, данная трактовка обеспечивает качественно правдоподобное объяснение наблюдаемых различий результатов экспериментального определения температуры  $T_{к/ж}$  и отношения  $T_{к/ж}/T_s$ . В то же время, согласно [3], и для этой трактовки существуют определенные проблемы с количественными оценками возможных эффектов, а также с соответствием ее следствий полученным ранее результатам определения межфазной поверхностной энергии.

В работах Палатника с сотрудниками [25, 26] при температурах  $\sim 1/3 T_s$  (т.е. много ниже  $T_{к/ж}$ ) была обнаружено существование критической температуры подложки ( $Q_2$  – в авторских и  $T_1$  – в используемых нами здесь и далее обозначениях), вблизи которой в некотором интервале температур  $\Delta T_1$  происходило заметное изменение структуры и структурно-чувствительных свойств конденсатов многих материалов. Она была интерпретирована как еще одна температура изменения механизма конденсации. Предполагалось, что при  $T_1 < T_n < T_{к/ж}$  реализуется механизм П→К, а при  $T_n < T_1$  – механизм П→Ж с некоторыми особенностями, обусловленными относительно низкой температурой конденсации. В качестве подтверждений существования низкотемпературного механизма П→Ж рассматривались, в частности, наблюдаемые в экспериментах при  $T_n < T_1$  куполообразные структуры поверхности конденсатов некоторых металлов [25, 26], а также наличие частиц глобулярной формы в островковых (до образования сплошного слоя) конденсатах [20, 27, 28]. Соответствующие экспериментальные результаты и сделанные на их основании выводы приведены в [2].

Альтернативная трактовка « $T_1$ -эффекта» предложена в работах Комника [3, 21]. Существование для многих металлов особой температуры  $T_1 \approx 1/3 T_s$  и наблюдавшиеся при переходе через  $T_1$  изменения были объяснены температурной зависимостью процессов структурообразования в кристаллическом конденсате (см. ниже).

Соответственно, в этой трактовке глобулярная форма частиц, наблюдавшаяся при низкотемпературной конденсации металлов на нейтральных подложках [20, 27, 28], не может объясняться агрегатным (жидким) состоянием зародышей конденсации и ее происхождение требует, по-видимому, более детального анализа всей совокупности действующих факторов.

Несоответствие представлений о низкотемпературном переходе П→Ж реальной структуре толстых конденсатов, сформированных при  $T_n < T_1$ , отмечается в [4].

### **1.1.3. Формирование первичной структуры тонких пленок**

Процессы, приводящие в конечном итоге к образованию тонких пленок вследствие конденсации пара на подложке, были предметом многочисленных исследований, результаты которых представлены, например, в монографиях [2, 3, 17, 19].



Уже в первых электронно-микроскопических исследованиях начальной стадии образования тонких пленок было установлено, что пленки малой толщины представляют собой островковый конденсат, состоящий из отдельных частиц, а в дальнейшем детальную картину динамики морфологических преобразований структуры островковых пленок при конденсации на нейтральные и кристаллические подложки дали эксперименты с конденсацией непосредственно в электронном микроскопе, результаты которых соответствовали электронно-микроскопическим данным о конденсатах, полученных в автономных вакуумных камерах, и соответствовавших последовательным, но дискретным стадиям процесса формирования пленки [3, 19].

Согласно [3, 19], характерными особенностями формирования тонких пленок на начальной стадии конденсации в условиях достаточной термической активации диффузии атомов конденсата являются следующие.

1. В начальный момент возникает большое число беспорядочно распределенных трехмерных частиц-зародышей, причем появление их является внезапным и практически одновременным, а затем происходит рост зародышей без существенного изменения поверхностной плотности частиц.

2. С увеличением размера частиц при образовании контактов между ними (или при достаточном сближении стенок частиц) возникает взаимодействие между островками, приводящее к их слиянию. Процесс слияния взаимодействующих частиц в [3] называется коалесценцией. Коалесценция приводит к уменьшению поверхностной плотности частиц на подложке и, как правило, к увеличению зазоров между ними.

3. Срастание кристаллических частиц в конденсате может происходить и без коалесценции, с сохранением границы раздела между частицами и воспроизведением внешних очертаний при увеличении размера частиц. Такой процесс свойственен металлам с высокой упругостью пара, дающим даже на неориентирующих подложках хорошо ограненные кристаллические частицы (Mg, Zn, Cd, Be) [2].

4. Дальнейшее увеличение количества сконденсированного металла сверх некоторого критического приводит к быстрому образованию единой сетки из срастающихся частиц. Эта стадия характеризуется «лабиринтной» структурой. Между частицами сохраняются «каналы» равной ширины, образующие разветвленную систему просветов между частицами. На этом этапе пленка уже обладает электрической проводимостью металлического типа.