

METALLIC SURFACES AND FILMS

PACS numbers: 05.60.Cd, 07.05.Fb, 52.77.Dq, 81.05.Bx, 81.15.Cd

Розрахунок розподілу елементного складу багатокомпонентних металевих покриттів на внутрішній поверхні труб малого діаметра

Ю. О. Космінська, В. І. Перекрестов, Г. С. Корнющенко

*Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова 2,
40007 Суми, Україна*

Для нанесення багатокомпонентних високоентропійних металевих покриттів із покращеними захисними властивостями авторами запропоновано новий пристрій на основі магнетронного розпорощення та ефекту пустотілого катода, в якому мішень виконана у вигляді складеного стрижня. Область використання цього пристрою включає нанесення покриттів на внутрішню поверхню труб малого діаметра (від 4 см). У представленій роботі розвинуто математичну модель масоперенесення розпорощеної речовини для зазначеного пристрою, яка дозволяє розраховувати розподіл молярних часток компонентів покриття в залежності від координати поверхні осадження, конфігурації складеної мішені-стрижня та геометричних розмірів основних конструктивних елементів пристрою.

Ключові слова: магнетронне розпорощення, молярна частка, пустотілий катод, складена мішень, математична модель масоперенесення.

A sputtering device for deposition of multicomponent high-entropy metallic coatings with increased protective properties is proposed. The device is based on magnetron sputtering and hollow cathode effect with the sputtering target in the form of a composite rod. Application of the sputterer includes deposition of coatings onto the inner surface of low diameter pipes (above 4 cm). In the present work, a mathematical model is developed for the sputterer

Corresponding author: Yuliya Oleksandrivna Kosminska
E-mail: y.kosminska@phe.sumdu.edu.ua

Sumy State University, 2 Rymsky-Korsakov Str., UA-40007 Sumy, Ukraine

Citation: Yu.O. Kosminska, V.I. Perekrestov, and G.S. Kornyushchenko, Calculation of Elemental Composition Distribution of Multicomponent Metallic Coatings Deposited onto Inner Surfaces of Low Diameter Pipes, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 41, No. 6: 733–749 (2019) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.41.06.0733](https://doi.org/10.15407/mfint.41.06.0733).

that describes mass transfer of the sputtered material and allows calculating mole fraction distribution of the coating components depending on the surface coordinates, composite rod-like target configuration, and geometrical parameters of the main construction elements as well. Formulation of the model starts with consideration of the physical background and the sputterer features. Mole fraction equations are derived from cosine distribution of sputtered atoms and Gaussian-type alterations of the sputtered flux due to scattering on the working ambient particles. First, the mole fraction distribution is obtained for no-scattering conditions and cross-section geometry and the rod made of two half cylinders. After adding scattering factors, the model is validated and adjusted by comparison with experimental data. And as the most promising for application, the rod configuration in the form of longitudinal sequential discs set is considered. The developed model allows detailed designing of the sputterer configuration and determining deposition conditions of high-entropy metallic coatings with specified compositions.

Key words: magnetron sputtering, mole fraction, hollow cathode, composite target, mathematical model of mass transfer.

Для нанесения многокомпонентных высокоэнтропийных металлических покрытий с улучшенными защитными свойствами авторами предложено новое устройство на основе магнетронного распыления и эффекта полого катода, в котором мишень выполнена в виде составного стержня. Область применения этого устройства включает нанесение покрытий на внутреннюю поверхность труб малого диаметра (от 4 см). В представленной работе для указанного устройства развита математическая модель массопереноса распыленного вещества, которая позволяет рассчитывать распределение молярных долей компонент покрытия в зависимости от координаты поверхности осаждения, конфигурации составной мишени-стержня и геометрических размеров основных конструктивных элементов устройства.

Ключевые слова: магнетронное распыление, молярная доля, полый катод, составная мишень, математическая модель массопереноса.

(Отримано 18 грудня 2018 р.)

1. ВСТУП

Розвиток сучасного матеріалознавства та нанотехнологій суттєво залежить від розробки технологій синтезу нових функціональних покриттів, тонких плівок та наноструктур. На даний час велика увага приділяється як розробці нових підходів, так і вдосконаленню існуючих, включаючи технології на основі іонно-плазмового розпорошення. Так, останнім часом для методу магнетронного розпорошення запропоновані та використовуються нові варіанти його реалізації. Поряд із класичними високочастотним розпорошенням та розпорошенням на постійному струмі з'явилися та набули широкого розповсюдження незбалансоване магнетронне розпорошен-

ня, імпульсне магнетронне розпорошення високої потужності та ін. [1–6].

Авторами цієї роботи розвинуто альтернативний підхід на основі магнетронного розпорошення на постійному струмі та розроблено запатентовану серію розпорошувачів, відмінністю яких є використання в одному пристрої ефекту пустотілого катода та магнетронного ефекту [7–14]. Можливі різні вісесиметричні конфігурації цих розпорошувачів залежно від форми і розмірів пустотілого катода та, відповідно, розпорошувальної мішені. У цій роботі розглядається задача масоперенесення розпорошеної речовини для вісесиметричного розпорошувача із напівзамкненим циліндричним пустотілим катодом та складеною мішенню у вигляді стрижня, розташованого на вісі пристрою [10–12]. Принцип роботи цього пристрою та результати його експериментальної апробації щодо режимів роботи та нанесення двокомпонентних покриттів металів представлені в [15]. Зазначений пристрій можна використовувати для нанесення захисних покриттів з високою адгезією на внутрішні поверхні труб малих діаметрів ($\cong 4$ см). Зокрема, можна формувати багатокомпонентні високоентропійні сплави (ВЕС), що характеризуються підвищеними мікротвердістю, трибологічними характеристиками та стійкістю до високотемпературних перепадів [16]. Такі можливості пристрою відкривають перспективи використання покриттів для підвищення експлуатаційних характеристик широкого спектра різних за призначенням труб. При цьому для отримання максимальної ентропії змішування елементний склад покриттів повинен містити не менше п'яти металів з молярними частками в межах 5–35% [17]. При формуванні таких покриттів необхідно витримувати рівномірність покриттів за товщиною, структурою та фазовим складом з одночасною реалізацією їх максимально можливих захисних характеристик, визначених вимогами конкретного застосування труб. При використанні розробленого розпорошувача стрижнів його геометричні характеристики, будова складеної мішені та обраний режим роботи суттєво впливають на результуючу структуру та склад покриття. Таким чином, для прогнозування експериментальних результатів в цій роботі ставиться задача створити математичну модель масоперенесення розпорошеної речовини від мішені до поверхні осадження, яка дозволила б проводити числові оцінки розподілу елементного складу покриттів вздовж поверхні осадження залежно від конструкції складеної мішені-стрижня при оптимальному режимі роботи розпорошувача.

2. ПРИЙНЯТА ФІЗИЧНА МОДЕЛЬ МАСОПЕРЕНЕСЕННЯ РОЗПОРОШЕНОЇ РЕЧОВИНИ

Розпорошувач стрижнів для отримання покриттів на основі ВЕС

працює на комбінації ефекту пустотілого катода з ефектом дії схрещених електричного та магнітного полів. Основні елементи пристрою представлено на рис. 1.

На відміну від класичних магнетронних розпорошувачів, цей пристрій має магнітну систему, розташовану в анодному вузлі, що дозволяє створити область концентрованої плазми розряду навколо стрижня та в об'ємі пустотілого катода. Розпорошена речовина осаджується переважно на внутрішній поверхні труби (рис. 1), розташованій концентрично до пустотілого катода та стрижня. Рівномірне розпорошення мішені-стрижня відбувається при оптимальних тисках робочого газу (аргону) $\sim 5\text{--}6$ Па. При цьому відомо, що залежно від середньої довжини вільного пробігу, тиску робочого газу, геометричних розмірів простору та співвідношення мас розпорошених атомів та частинок робочого газу може реалізовуватись різний характер масоперенесення розпорошених атомів, а саме прямолінійний рух без зіткнень з частинками робочого газу або внаслідок зіткнень — зворотне розсіяння та зворотна дифузія [18]. При зазначених тисках починають проявлятися процеси зворотного руху атомів, однак в експерименті при тиску 5 Па осадження розпорошених та зворотно розсіяних атомів на поверхні мішені-стрижня не

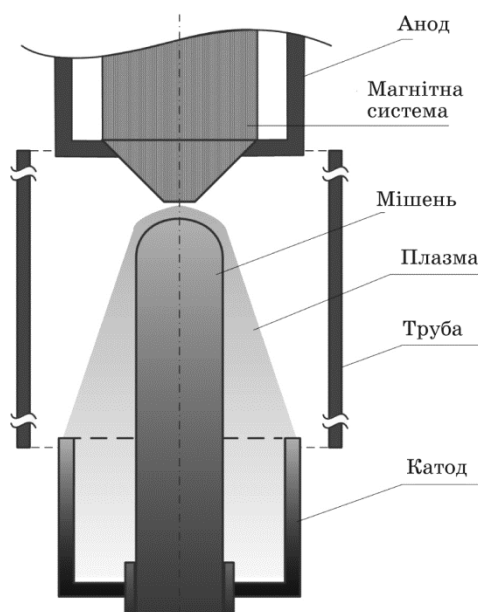


Рис. 1. Схема розпорошувача мішеней-стрижнів. Розпорошена речовина осаджується в радіальному напрямі на внутрішній поверхні труби.

Fig. 1. Schematic representation of the sputterer. The substance is deposited in radial direction on the inner surface of the pipe.

спостерігалось. Тому в цій роботі математична модель масоперенесення створюється в два етапи: спочатку в наближенні низького тиску робочого газу та прямолінійних розпорошених потоків, а далі — для умов підвищеного тиску з урахуванням можливого неінтенсивного розсіяння на частинках робочої атмосфери. При цьому приймається, що розпорошення мішені є рівномірним, а весь потік розпорошених атомів осаджується на поверхні росту.

3. МОДЕЛЬ МАСОПЕРЕНЕСЕННЯ РОЗПОРОШЕНОЇ РЕЧОВИНИ ДЛЯ СКЛАДЕНОЇ ДВОКОМПОНЕНТНОЇ МІШЕНІ У ВИГЛЯДІ ДВОХ НАПІВЦИЛІНДРІВ

У цьому розділі розвинута математична модель масоперенесення розпорошених атомів у просторі від мішені-стрижня до внутрішньої поверхні труби для конфігурації розпорошувача, при якій мішень складається з двох поздовжніх напівциліндрів різних металів. Така конфігурація відповідає експерименту роботи [15]. Модель дозволяє оцінювати елементний склад двокомпонентних покриттів та обчислювати молярні частки компонентів покриття залежно від координати поверхні та можливого розташування підкладок в перерізі труби. Підкладки встановлюються в різних точках внутрішньої поверхні труби з метою уможливити подальші дослідження структурно-фазового стану, елементного складу та захисних властивостей покриттів.

На рисунку 2 показано поперечний переріз розпорошувальної системи, що включає мішень, трубу, на внутрішню поверхню якої наноситься покриття, з можливими місцями розташування підкладок, та простір між ними, в якому розглядається масоперенесення. У цій конфігурації мішені достатньо розглядати розпорошені потоки в площині, показаній на рис. 2, оскільки в експерименті можна створити оптимальні умови для рівномірного розпорошення стрижня по довжині l , таким чином, уникнути залежності елементного складу від координати z в достатньому діапазоні довжини.

Спочатку розвинуто спрощену модель для прямолінійних потоків при середній довжині вільного пробігу λ , що перевищує діаметр труби, або низькому тиску робочого газу P_{Ar} . Вихідним рівнянням моделі є кутовий розподіл розпорошених атомів. Добре відомо, що при іонному розпорошенні кутовий розподіл розпорошених атомів можна задовільно описати косинусоїдальним розподілом, запропонованим для кнудсенівської ідеальної комірки [19]. У випадку розпорошення косинусоїдальний розподіл передбачається теорією каскадних зіткнень для бомбардування поверхні під прямим кутом, але в той же час експерименти та комп'ютерні симуляції показують відхилення від нього. Перш за все, реальна картина кутового розподілу залежить від енергії падаючих частинок та структури пове-

рхні. Враховуючи зазначені фактори, запропоновано різні варіанти апроксимацій розподілу для різних поверхонь та значень енергії частинок [20]. У представленій нами роботі припускається косинусоїдальний розподіл, який задовільно описує розпорошення дрібнодисперсної полікристалічної мішені з поверхнею без переважальної кристалографічної орієнтації [21].

Таким чином, кутовий розподіл представляє собою кількість атомів d^2N_{sp} , розпорошених з елементу поверхні dS_t , за одиницю часу в межах тілесного кута $d\omega$, і виражається як

$$d^2N_{sp} = N_0 \cos \varphi \frac{d\omega}{\pi} dS_t, \quad (1)$$

де φ — кут вильоту атомів, N_0 — швидкість розпорошення матеріалу, $\text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Згідно [18], швидкість розпорошення можна прирівняти до коефіцієнта розпорошення K з точністю до деякого множника C , що визначається експериментально та враховує інші фактори, такі як іонний струм, тиск робочого газу, напруга розряду та ін., тобто $N_0 = CK$. Тілесний кут $d\omega$ в (1) можна виразити через кут θ падіння потоку розпорошених атомів на елемент поверхні росту dS_s як

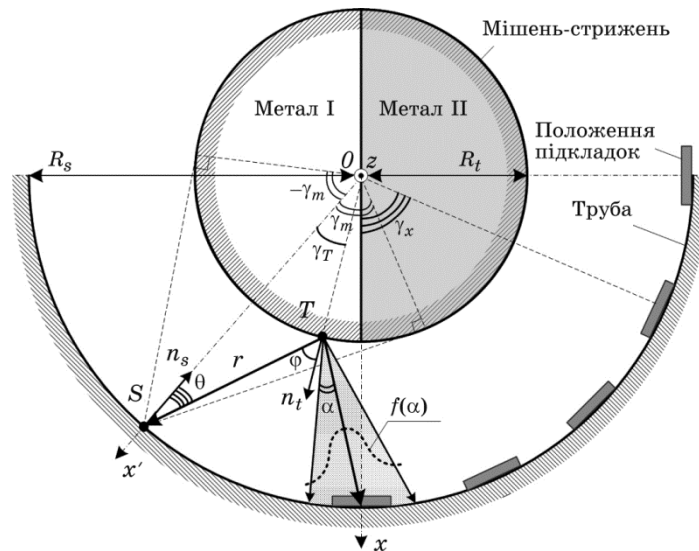


Рис. 2. Модель масоперенесення розпорошеної речовини для мішені, складеної з двох напівциліндричних стрижнів різних металів, в радіальному перерізі розпорошувальної системи.

Fig. 2. The radial cross-section of the sputterer presents the mass transfer model for sputtered substance. The target is composed of the two half-cylindrical rods of different metals.

$$d\omega = dS_s \cos\theta / r^2.$$

Розв'язання поставленої в роботі задачі базується на знаходженні молярних часток n кожного компонента складеної мішені залежно від координати поверхні росту. Для цього необхідно знайти кількість атомів кожного компонента, що надходить на елемент циліндричної поверхні росту dS_t за одиницю часу, спираючись на розподіл (2). Так, будемо розглядати надходження розпорошених атомів в довільну точку поверхні росту S від довільної точки поверхні мішені T (рис. 2). Положення точки S еквівалентно положенню рухомої осі x' та визначається кутовою координатою γ_x відносно нерухомої осі x . Взаємне положення точок S та T визначається кутом γ_T , який змінюється в обмеженому діапазоні $(-\gamma_m, \gamma_m)$. В циліндричній системі координат елемент dS_t можна записати через радіус мішені R_t як $dS_t = dz \cdot R_t d\gamma_T$, завдяки чому загальний вираз для обчислення кількості атомів $dN(\gamma_x)$, що прибувають на одиницю поверхні росту в точку S від всіх точок T в межах поля зору $\gamma_T \in [-\gamma_m, \gamma_m]$ та на одиницю довжини, набуває вигляду

$$\frac{dN(\gamma_x)}{dS_s dz} = \int_{\gamma_T} \frac{N_0 R_t}{\pi r^2} \cos\varphi \cos\theta d\gamma_T, \quad (2)$$

де інтегрування вздовж поверхні мішені замінюється на інтегрування за кутом γ_T , тобто за «полем зору». Для взяття інтеграла (2) необхідно виразити r , $\cos\varphi$ та $\cos\theta$ через γ_T .

Так, r легко виражається за теоремою косинусів з трикутника ΔSTO (рис. 2):

$$r = R_s \sqrt{1 + \rho^2 - 2\rho \cos\gamma_T}, \quad (3)$$

де R_s — радіус циліндричної поверхні росту (внутрішній радіус труби), $\rho = R_t/R_s \in (0, 1)$. З ΔSTO також за теоремою синусів та з урахуванням (3) отримуємо:

$$\sin\varphi = \frac{\sin\gamma_T}{\sqrt{1 + \rho^2 - 2\rho \cos\gamma_T}}, \quad \cos\varphi = \sqrt{1 - \frac{\sin^2\gamma_T}{1 + \rho^2 - 2\rho \cos\gamma_T}}. \quad (4)$$

Оскільки в ΔSTO : $\theta + \gamma_T + \pi - \varphi = \pi$, то

$$\cos\theta = \cos(\varphi - \gamma_T) = \cos\varphi \cos\gamma_T + \sin\varphi \sin\gamma_T. \quad (5)$$

Після підстановки (3)–(5) в (2), маємо:

$$\frac{dN(\gamma_x)}{dS_s dz'} = \int_{-\gamma_m(\gamma_x)}^{\gamma_m(\gamma_x)} \frac{N_0 \rho}{\pi} \frac{(\cos\gamma_T - \rho)^2 \cos\gamma_T + (\cos\gamma_T - \rho) \sin^2\gamma_T}{(1 + \rho^2 - 2\rho \cos\gamma_T)^2} d\gamma_T, \quad (6)$$

де $z' = z/R_s$. При інтегруванні (6) необхідно приймати до уваги, що залежно від положення γ_T до «поля зору» можуть потрапляти точки T , які належать різним компонентам мішені (рис. 2).

На рисунку 3 представлено обчислені молярні частки компонент покриття на прикладі міді та нікелю залежно від кутової координати поверхні росту γ при різних співвідношеннях ρ радіусів мішені та труби. Видно, що розподіл компонент є несиметричним і внесок компоненти з більшим коефіцієнтом розпорошення в основному переважає. Точка поверхні труби, що відповідає за еквімолярний склад покриття, зміщена в бік слабко розпорошеного компонента тим більше, чим більшою є відстань «мішень–труба». Дійсно, коефіцієнти розпорошення Cu та Ni іонами аргону з енергією 600 еВ складають 2,3 та 1,5, а їх енергії розпорошення 17 еВ та 21 еВ відповідно [22], і потік атомів Cu повинен бути інтенсивнішим. Крім цього, згідно рис. 3, для координати $\gamma = 0$ характерним є стале співвідношення компонентів 4:1 незалежно від величини ρ .

Реальний експеримент в оптимальному режимі роботи розпорошувача проходить при підвищених тисках робочого газу $P_{Ar} \sim 5\text{--}6$ Па для труби діаметром 4 см та стрижня діаметром 1 см. В цих умовах виконується співвідношення $273P_{Ar}R_s(1-\rho)/T \geq \lambda$ [18], що означає

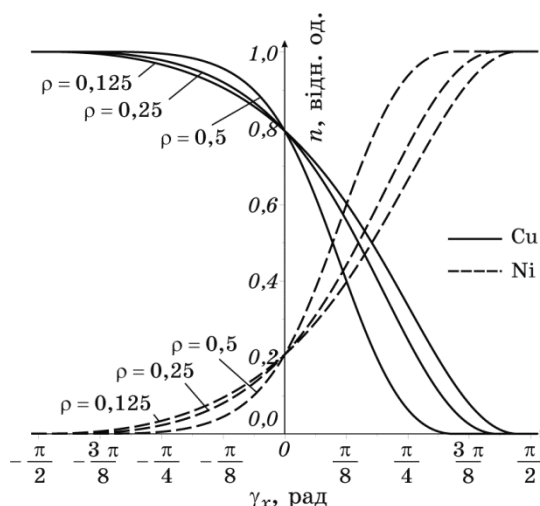


Рис. 3. Розподіл молярних часток компонентів покриття Cu–Ni вздовж азимутальної координати γ поверхні росту (або положення підкладок). Розподіл відповідає схемі на рис. 2 та моделі прямолінійного масоперенесення при низькому тиску.

Fig. 3. Mole fraction distribution of a Cu–Ni coating along the azimuthal coordinate γ of the growth surface (or substrates location). The distribution corresponds to the Fig. 2 and to the model of rectilinear mass transfer under low pressure.

наявність відносно неінтенсивного розсіяння розпорошених атомів в робочій атмосфері. Тому можна прийняти, що поверхні осадження досягнуть всі розпорошені атоми, зазнаючи розширення потоку за певним кутовим розподілом $f(\alpha)$ (рис. 2). Тоді $f(\alpha)$ задаватиме ту відносну частину потоку атомів, розпорошених з точки T в напрямку φ , яка потрапить в точку S . За функцію $f(\alpha)$ приймемо функцію Гауса, вважаючи кут α таким, що визначає кінцеву ширину потоку атомів, розпорошених з точки T :

$$f(\alpha) = \frac{\Omega}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\alpha^2}{2\sigma^2}\right), \quad (7)$$

де Ω — емпіричний коефіцієнт, що підлягає визначенню за експериментальними даними для уточнення розкиду.

Це дозволяє визначити також максимальну кінцеву ширину потоку рівною 6σ . Очевидно, що дисперсія σ залежить від відстані, що пройшли атоми вздовж прямої ST (рис. 2). Знайти σ можна з рівняння послаблення прямого потоку частинок внаслідок процесів розсіяння [23], тобто:

$$f(\alpha = 0) = \frac{\Omega}{\sigma\sqrt{2\pi}} = \exp\left[-\frac{r(\varphi)}{\lambda}\right]. \quad (8)$$

Звідки маємо:

$$\sigma = \frac{\Omega}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[\frac{r(\varphi)}{\lambda}\right]. \quad (9)$$

З урахуванням цього кількість осаджуваних атомів кожної компоненти в довільній точці S буде визначатись підсумовуванням вкладів від розширених потоків атомів, розпорошених в напрямку φ зі всіх точок T . Вихідний вираз (2) запишеться як

$$\frac{dN(\gamma_x)}{dS_s dz} = \int \int_{\gamma_T \varphi} \frac{N_0 R_t}{\pi r^2} f(\alpha, \varphi) \cos \varphi \cos \theta d\varphi d\gamma_T \quad (10)$$

і в розширеному вигляді

$$\begin{aligned} \frac{dN(\gamma_x)}{dS_s dz'} &= \frac{N_0 \rho}{\pi} \times \\ &\times \int \int_{\gamma_T \varphi} \frac{|1 - \rho \cos \gamma_T|}{(1 + \rho^2 - 2\rho \cos \gamma_T)^{3/2}} \cos \varphi \exp\left[-\frac{\alpha^2}{2\sigma^2} - \frac{r(\varphi)}{\lambda}\right] d\varphi d\gamma_T, \end{aligned} \quad (11)$$

де інтегрування за φ проводиться в межах $[-\pi/2, \pi/2]$, а за $\gamma_T = \gamma_T(\gamma_x)$ — в межах тієї частини периметра мішені, що знаходиться

в прямому «полі зору», а також у «тіні», з урахуванням максимальної ширини потоку $\beta\sigma$ та обох компонентів. Для обчислення інтеграла (11) кут розсіяння α з рис. 2 знаходиться як

$$\alpha = \gamma_T + \arcsin \left[\frac{\rho \sin \gamma_T}{(1 + \rho^2 - 2\rho \cos \gamma_T)^{1/2}} \right] - \varphi. \quad (12)$$

На основі (11) були обчислені залежності молярних часток Cu та Ni залежно від координати поверхні росту при різних співвідношеннях ρ , які приведено на рис. 4. Очевидно, що ця модель з урахуванням розсіяння показує більш пологі зміни молярних часток компонентів порівняно з моделлю прямолінійного масоперенесення без урахування розсіяння та дає задовільний збіг з експериментальними даними роботи [15], що відображено на рис. 4. Для координати $\gamma_x = 0$ зберігається особливість фіксованого співвідношення компонентів незалежно від відстані «мішень–труба», яке пропор-

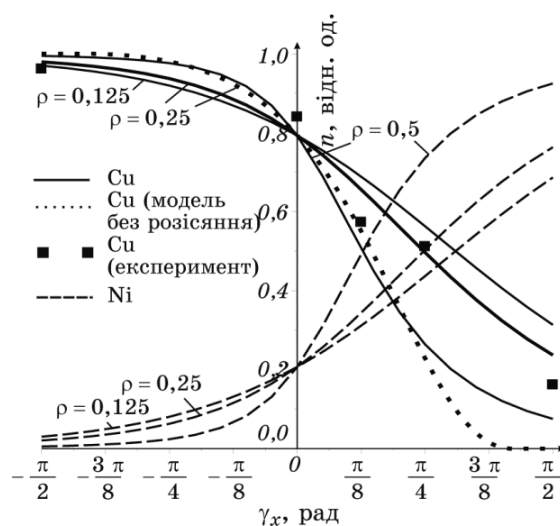


Рис. 4. Розподіл молярних часток компонентів покриття Cu–Ni вздовж азимутальної координати γ поверхні росту (або положення підкладок). Розподіл відповідає схемі на рис. 2 та моделі масоперенесення з урахуванням розсіяння на частинках робочого середовища при підвищеному тиску у порівнянні з експериментальними даними [15] і прямолінійним масоперенесенням.

Fig. 4. Mole fractions distribution of a Cu–Ni coating along the azimuthal coordinate γ of the growth surface (or substrates location). The distribution corresponds to the Fig. 2 and to the mass transfer model considered scattering on the working ambient particle under increased pressures. Comparison to experimental data from [15] and rectilinear mass transfer is given.

ційне співвідношенню швидкостей розпорошення компонент.

Використовуючи вдосконалену модель (11), можна проводити прогнозування елементного складу покриттів вздовж кутової координати, розподілу покриттів за товщиною, а також передбачати розміщення підкладок для отримання необхідного ступеня перемішування компонент, що важливо для осадження ВЕС покриттів.

4. МОДЕЛЬ МАСОПЕРЕНЕСЕННЯ РОЗПОРОШЕНОЇ РЕЧОВИНИ ДЛЯ ПОЗДОВЖНЬО СКЛАДЕНОЇ БАГАТОКОМПОНЕНТНОЇ МІШЕНІ

У цьому розділі пропонується адаптування математичної моделі масоперенесення розпорошених атомів, розвинутої в розділі 3, для багатокомпонентної конфігурації мішені-стрижня у вигляді послідовного набору шайб. Така структура складеної мішені представляє собою гнучкий спосіб регулювати склад ВЕС-покриттів за рахунок зміни товщини, кількості та послідовності складових. Результируюча математична модель дозволяє обчислювати розподіл молярних часток всіх компонентів мішені залежно від координати вздовж осі пристрою.

На рисунку 5 в поздовжньому перерізі показано схематичну бу-

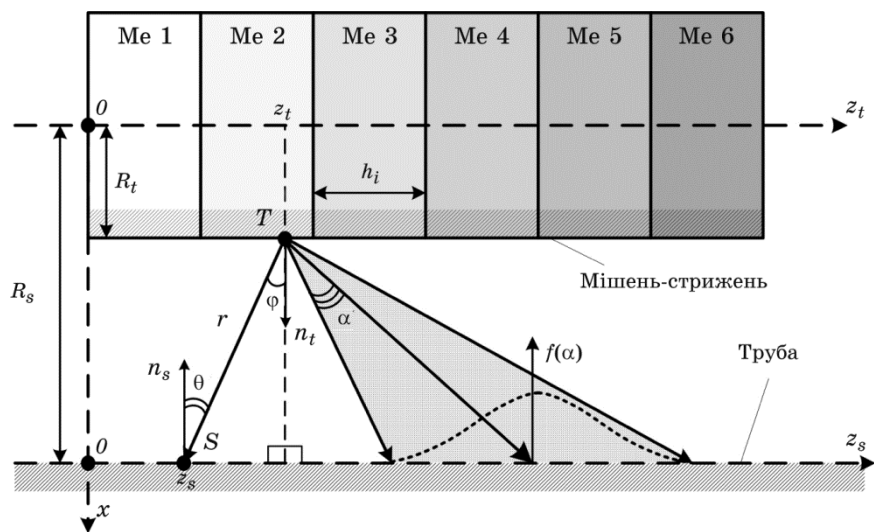


Рис. 5. Модель масоперенесення розпорошеної речовини для складеної мішені-стрижня, що представляє собою послідовність декількох дисків різних металів, в осьовому перерізі розпорошувальної системи.

Fig. 5. Mass transfer model for sputtered substance shown in axial section. The target is composed of a longitudinal sequence of a few discs of different metals.

дову шестикомпонентної мішені-стрижня та параметри математичної моделі. Потoki розпорошеної речовини розглядаються в площині представленого перерізу з урахуванням незначного розсіяння на частинках робочого середовища. Так, вихідним співвідношенням для обчислення кількості атомів, осаджуваних на елементі поверхні труби за одиницю часу на одиницю довжини поперечної дуги є косинусоїдальний кутовий розподіл (1), в якому $d\omega = dS_s \cos\theta / r^2$, $dS_t = dz_t dl_t$, $dS_s = dz_s dl_s$, де dl_s та dl_t — дугові елементи поперечного перерізу поверхні труби та мішені відповідно. Тоді кількість атомів $dN(z_s)$, що розпорошені з довільної точки T координати z_t та надходять до довільної точки S координати z_s за одиницю часу, визначається виразом

$$\frac{dN(z_s)}{dl_s dl_t} = \int \int_{z_t, \varphi} \frac{N_0}{\pi r^2} f(\alpha) \cos \varphi \cos \theta d\varphi dz_t. \quad (13)$$

З геометричних міркувань з рис. 5 отримуємо, що $\varphi = \theta$, $\cos \varphi = R_s(1-\rho)/r$, $r^2 = R_s^2(1-\rho)^2 + (z_s - z_t)^2$. Функція $f(\alpha)$, як і в розділі 3, описує долю атомів від розширених потоків, що потраплять в точку S , і визначається виразами (7)–(9). Для обчислення інтеграла в (13) з рис. 5 можна виразити кут розсіяння α через координати z_s , z_t і кут φ :

$$\alpha = \arctg \left[\frac{z_s - z_t}{R_s(1-\rho)} \right] - \varphi. \quad (14)$$

Тоді вираз (13) набуває вигляду

$$\frac{dN(z_s)}{dl_s dl_t} = \int \int_{z_t, \varphi} \frac{N_0}{\pi} \frac{\cos^2 \varphi}{R_s^2(1-\rho)^2 + (z_s - z_t)^2} \exp \left[-\frac{\alpha^2}{2\sigma^2} - R_s \frac{1-\rho}{\lambda \cos \varphi} \right] d\varphi dz_t. \quad (15)$$

При інтегруванні (15) за координатою z_t необхідно брати до уваги послідовність та товщину наборних шайб. За кутом φ інтегрування (15) проводиться в межах $[-\pi/2, \pi/2]$.

Рисунок 6 ілюструє результати обчислень молярних часток n шести металевих компонент мішені з послідовністю шайб Cu–Ni–Co–Fe–Cr–Ti однакової товщини h для різних геометричних розмірів мішені та труби. Така послідовність металів відповідає зміні коефіцієнтів розпорошення від максимального для міді до мінімального для титану [22]. Система графіків на рис. 6, a – z показує перехід від нерівномірного до рівномірного розподілу молярних часток компонентів вздовж довжини труби. Це дає можливість оцінити геометричні параметри експерименту, які б відповідали рівномірному розподілу і одночасно технічному завданню експерименту. Кінцевою метою є нанесення ВЕС-покриттів оптимального складу при мінімально можливому діаметрі труби. Випадок на рис. 6, b є таким, що

найбільш задовольняє цій вимозі. Тому для посилення рівномірності розподілу компонентів при $R_s = 4$ см, $\rho = 0,25$ можна запропонувати зміну послідовності металевих шайб на Fe–Co–Cu–Ni–Cr–Ti та зменшення кількості найбільш та найменш інтенсивно розпорозуваних компонент (Cu та Ti відповідно) за рахунок зменшення товщини шайб.

У результаті розподіл компонентів стає таким, як показано на рис. 7, а з нерівномірністю $n = 2-15\%$. З метою максимально наблизити молярні частки всіх компонент до еквімолярного складу можна також запропонувати зниження ρ від 0,25 до 0,125 при збереженні однакової товщини шайб (рис. 7, б). У такому випадку діапа-

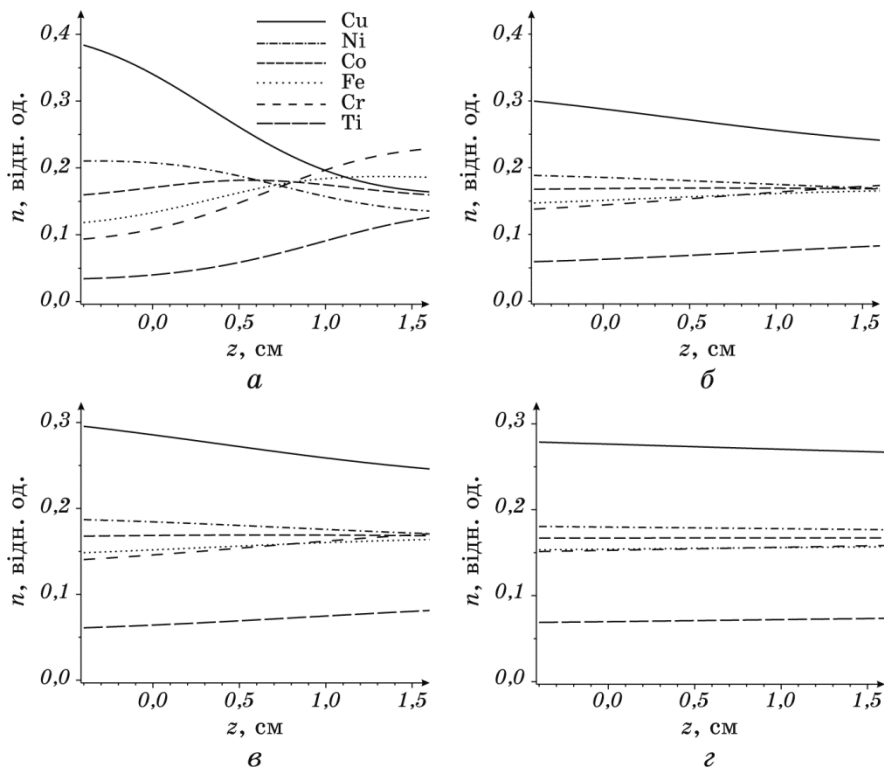


Рис. 6. Розподіл молярних часток компонентів покриття вздовж осьового перерізу труби при послідовності дисків наборної мішені Cu–Ni–Co–Fe–Cr–Ti (а — $R_s = 4$ см, $\rho = 0,6$, $h = 0,2$ см; б — $R_s = 4$ см, $\rho = 0,25$, $h = 0,2$ см; в — $R_s = 8$ см, $\rho = 0,6$, $h = 0,2$ см; з — $R_s = 8$ см, $\rho = 0,25$, $h = 0,2$ см).

Fig. 6. Mole fractions distribution of the coating components along the pipe axial section for the target composed of the discs sequence Cu–Ni–Co–Fe–Cr–Ti (а— $R_s = 4$ cm, $\rho = 0.6$, $h = 0.2$ cm; б— $R_s = 4$ cm, $\rho = 0.25$, $h = 0.2$ cm; в— $R_s = 8$ cm, $\rho = 0.6$, $h = 0.2$ cm; з— $R_s = 8$ cm, $\rho = 0.25$, $h = 0.2$ cm).

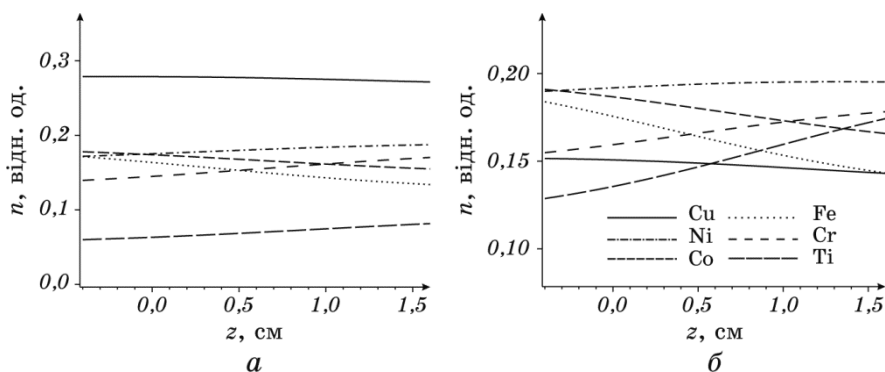


Рис. 7. Розподіл молярних часток компонентів покриття вздовж осевого перерізу труби при послідовності дисків наборної мішені Fe–Co–Cu–Ni–Cr–Ti (*a* — $R_s = 4$ см, $\rho = 0,25$, товщина Cu-диска 0,1 см, товщина Ti-диска 0,4 см, для інших металів $h = 0,2$ см; *б* — $R_s = 4$ см, $\rho = 0,125$, $h = 0,2$ см).

Fig. 7. Mole fractions distribution of the coating components along the pipe axial section for the target composed of the discs sequence Cu–Ni–Co–Fe–Cr–Ti (*a*— $R_s = 4$ cm, $\rho = 0.25$, Cu-disk is 0.1 cm thick, Ti-disk is 0.4 cm thick, for other metals $h = 0.2$ cm; *б*— $R_s = 4$ cm, $\rho = 0.125$, $h = 0.2$ cm).

зон молярних часток компонентів знаходиться в діапазоні 13–19%.

Необхідно відзначити, що для більш детального визначення конфігурації розпорошувача для отримання ВЕС-покриттів можна попередньо залучати методи дизайну їх складу на основі статистичної термодинаміки [24, 25].

5. ВИСНОВОК

Розвинута математична модель масоперенесення розпорошеної речовини в розпорошувачі складених стрижнів дозволяє оцінювати і прогнозувати розподіл молярних часток компонентів осаджуваного покриття на внутрішній поверхні труб малих діаметрів (від 4 см). Запропоновані рівняння враховують косинусоїдальний кутовий розподіл розпорошених атомів та їх розсіяння при взаємодії з частинками робочого середовища. Результуючі розподіли молярних часток компонентів представлено в залежності від діаметра труби, діаметра стрижня, розміру складових компонентів стрижня та координати поверхні росту в площині поперечного та поздовжнього перерізів розпорошувача.

Для конкретних практичних задач при отриманні покриттів високоентропійних металевих сплавів із заданими захисними властивостями розроблена математична модель дозволить детально спроектувати конфігурацію розпорошувача і визначити умови форму-

вання покриттів заданого складу. Слід зазначити, що модель також потребує уточнення і порівняння з експериментальними розподілами молярних часток для конфігурації стрижня у вигляді послідовності шайб.

Роботу виконано за підтримки Державним бюджетом України в рамках науково-дослідної роботи «Закономірності структуроутворення покриттів високоентропійних багатоелементних систем на внутрішніх поверхнях труб малих діаметрів» № 0118U003573.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. O. Baranov, K. Bazaka, H. Kersten, M. Keidar, U. Cvelbar, S. Xu, and I. Levchenko, *Appl. Phys. Rev.*, **4**, Iss. 4: 041302-1 (2017).
2. I. Levchenko, M. Keidar, S. Xu, H. Kersten, and K. (Ken) Ostrikov, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **31**, Iss. 5: 050801-1 (2013).
3. A. Anders, *Surf. Coatings Technol.*, **204**, Iss. 18–19: 2864 (2010).
4. J. G. Han, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, No. 4: 043001-1 (2009).
5. P. J. Kelly and R. D. Arnell, *Vacuum*, **56**, Iss. 3: 159 (2000).
6. J. Musil, P. Baroch, J. Vlcek, K. H. Nam, and J. G. Han, *Thin Solid Films*, **475**, Iss. 1–2: 208 (2005).
7. В. І. Перекрестов, О. А. Мокренко, Ю. О. Космінська, *Розпилювальний пристрій для нанесення у вакуумі надпоруватих покриттів з металів або слабколетких речовин на плоскі підкладки*: Патент 92525 UA, МКЛ С23С 14/35, С23С 14/24, Н01J 27/02 (Бюл. № 21: 4) (2010).
8. В. І. Перекрестов, Ю. О. Космінська, А. С. Корнющенко, *Пристрій для формування вакуумних конденсатів*: 80775 UA, МКЛ С23С14/35 (Бюл. № 17: 1) (2007).
9. В. І. Перекрестов, О. Д. Погребняк, Ю. О. Космінська, *Пристрій для нанесення покриттів у вакуумі*: Патент 57940A UA, МКЛ С23С14/35 (Бюл. № 7: 1) (2003).
10. В. І. Перекрестов, Ю. О. Космінська, О. А. Мокренко, Б. В. Дьошин, *Пристрій для нанесення покриттів у вакуумі*: Патент 37359 UA, МКЛ С23С 14/35 (Бюл. № 22: 3) (2008).
11. В. І. Перекрестов, О. Д. Погребняк, Ю. О. Космінська, *Пристрій для нанесення покриттів у вакуумі*: Патент 57952 UA, МКЛ С23С14/35 (Бюл. № 7: 1) (2003).
12. В. І. Перекрестов, Ю. О. Космінська, *Пристрій для нанесення покриттів у вакуумі*: Патент 69723 UA, МКЛ С23С14/35 (Бюл. № 9: 1) (2004).
13. В. І. Перекрестов, О. Д. Погребняк, Ю. О. Космінська, *Розпилювальний пристрій для нанесення покриттів у вакуумі*: Патент 69974 UA, МКЛ С23С14/35 (Бюл. № 9: 1) (2004).
14. В. І. Перекрестов, Ю. О. Космінська, *Розпилювальний пристрій для нанесення покриттів у вакуумі*: Патент 76257 UA, МКЛ С23С14/35 (Бюл. № 7: 1) (2006).
15. В. И. Перекрестов, С. Н. Кравченко, Ю. А. Косминская, И. Н. Кононенко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **33**, № 2: 203 (2011).
16. D. V. Miracle, and O.N. Senkov, *Acta Materialia*, **122**: 448 (2017).

17. А. Д. Погребняк, А. А. Багдасарян, И. В. Якущенко, В. М. Береснев, *Успехи химии*, **82**, № 11: 1027 (2014).
18. В. Н. Черняев, *Физико-химические процессы в технологии РЭА* (Москва: Высшая школа: 1987).
19. *Handbook of Thin Film Technology* (Eds. L. I. Maissel and R. Glang) (New York: McGraw-Hill: 1970), p. 1.
20. *Reactive Sputter Deposition* (Eds. D. Depla and S. Mahieu) (Berlin: Springer-Verlag: 2008).
21. *Handbook of Thin Film Technology* (Eds. L. I. Maissel and R. Glang) (New York: McGraw-Hill: 1970), p. 352.
22. *Handbook of Thin Film Technology* (Eds. L. I. Maissel and R. Glang) (New York: McGraw-Hill: 1970), p. 405.
23. В. Д. Соболев, *Физические основы электронной техники* (Москва: Высшая школа: 1979).
24. A. Kumar and M. Gupta, *Metals*, **6**, Iss. 9: 199-1 (2016).
25. Sh. Guo and C. T. Liu, *Progr. Natural Sci.*, **21**, No. 6: 433 (2011).

REFERENCES

1. O. Baranov, K. Bazaka, H. Kersten, M. Keidar, U. Cvelbar, S. Xu, and I. Levchenko, *Appl. Phys. Rev.*, **4**, Iss. 4: 041302-1 (2017).
2. I. Levchenko, M. Keidar, S. Xu, H. Kersten, and K. (Ken) Ostrikov, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **31**, Iss. 5: 050801-1 (2013).
3. A. Anders, *Surf. Coatings Technol.*, **204**, Iss. 18–19: 2864 (2010).
4. J. G. Han, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, No. 4: 043001-1 (2009).
5. P. J. Kelly and R. D. Arnell, *Vacuum*, **56**, Iss. 3: 159 (2000).
6. J. Musil, P. Baroch, J. Vlcek, K. H. Nam, and J. G. Han, *Thin Solid Films*, **475**, Iss. 1–2: 208 (2005).
7. V. I. Perekrestov, O. A. Mokrenko, and Yu. O. Kosminska, *Rozpylyvalnyy Prystriy dlya Nanesennya u Vakuumi Nadporuvatykh Pokryttiv z Metaliv abo Slabkoletkykh Rechovyn na Ploski Pidkladky* [Sputtering Device for Deposition Highly Porous Coatings of Metals or Weakly Volatile Substances Onto Flat Substrates in Vacuum]: Patent 92525 UA, MKI C23C 14/35, C23C 14/24, H01J 27/02 (Bul. No. 21: 4) (2010) (in Ukrainian).
8. V. I. Perekrestov, Yu. O. Kosminska, and A. S. Korniyushchenko, *Prystriy dlya Formuvannya Vakuumnykh Kondensativ* [Device for Deposition of Vacuum Condensates]: Patent 80775 UA, MKI C23C14/35 (Bul. No. 17: 1) (2007) (in Ukrainian).
9. V. I. Perekrestov, O. D. Pogrebnyak, and Yu. O. Kosminska, *Prystriy dlya Nanesennya Pokryttiv u Vakuumi* [Device for Deposition of Condensates in Vacuum]: Patent 57940A UA, MKI C23C14/35 (Bul. No. 7: 1) (2003) (in Ukrainian).
10. V. I. Perekrestov, Yu. O. Kosminska, O. A. Mokrenko, and B. V. Dyoshin, *Prystriy dlya Nanesennya Pokryttiv u Vakuumi* [Device for Deposition of Condensates in Vacuum]: Patent 37359 UA, MKI C23C 14/35 (Bul. No. 22: 3) (2008) (in Ukrainian).
11. V. I. Perekrestov, O. D. Pogrebnyak, and Yu. O. Kosminska, *Prystriy dlya Nanesennya Pokryttiv u Vakuumi* [Device for Deposition of Condensates in

- Vacuum]: Patent 57952 UA, MKI C23C14/35 (Bul. No. 7: 1) (2003) (in Ukrainian).
12. V. I. Perekrestov and Yu. O. Kosminska, *Prystriy dlya Nanesennya Pokryttiv u Vakuumi* [Device for Deposition of Condensates in Vacuum]: Patent 69723 UA, MKI C23C14/35 (Bul. No. 9: 1) (2004) (in Ukrainian).
 13. V. I. Perekrestov, O. D. Pogrebnyak, and Yu. O. Kosminska, *Rozpylyvalnyy Prystriy dlya Nanesennya Pokryttiv u Vakuumi* [Sputtering Device for Deposition of Condensates in Vacuum]: Patent 69974 UA, MKI C23C14/35 (Bul. No. 9: 1) (2004) (in Ukrainian).
 14. V. I. Perekrestov and Yu. O. Kosminska, *Rozpylyvalnyy Prystriy dlya Nanesennya Pokryttiv u Vakuumi* [Sputtering Device for Deposition of Condensates in Vacuum]: Patent 76257 UA, MKI C23C14/35 (Bul. No. 7: 1) (2006) (in Ukrainian).
 15. V. I. Perekrestov, S. N. Kravchenko, Yu. O. Kosminska, and I. N. Kononenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **33**, No. 2: 203 (2011) (in Russian).
 16. D. B. Miracle, and O. N. Senkov, *Acta Materialia*, **122**: 448 (2017).
 17. A. D. Pogrebnyak, A. A. Bagdasaryan, I. V. Yakushchenko, and V. M. Beresnev, *Russ. Chem. Rev.*, **82**, No. 11: 1027 (2014) (in Russian).
 18. V. N. Chernyaev, *Fiziko-Khimicheskie Protsessy v Tekhnologii REA* [Physical and Chemical Processes in Electronics Technology] (Moscow: Vysshaya Shkola: 1987) (in Russian).
 19. *Handbook of Thin Film Technology* (Eds. L. I. Maissel and R. Glang) (New York: McGraw-Hill: 1970), p. 1.
 20. *Reactive Sputter Deposition* (Eds. D. Depla and S. Mahieu) (Berlin: Springer-Verlag: 2008).
 21. *Handbook of Thin Film Technology* (Eds. L. I. Maissel and R. Glang) (New York: McGraw-Hill: 1970), p. 352.
 22. *Handbook of Thin Film Technology* (Eds. L. I. Maissel and R. Glang) (New York: McGraw-Hill: 1970), p. 405.
 23. V. D. Sobolev, *Fizicheskie Osnovy Elektronnoy Tekhniki* [Fundamental Physics of Electronic Engineering] (Moscow: Vysshaya Shkola: 1979) (in Russian).
 24. A. Kumar and M. Gupta, *Metals*, **6**, Iss. 9: 199-1 (2016).
 25. Sh. Guo and C. T. Liu, *Progr. Natural Sci.*, **21**, No. 6: 433 (2011).