

І.І. Штаблавий, С.І. Мудрий, У.І. Людкевич

## Трансформація структури при нагріванні та механізм термічного розширення евтектики Sn-Bi

*Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія 8, 79005 Львів, Україна, [ihor.shtablavyi@lnu.edu.ua](mailto:ihor.shtablavyi@lnu.edu.ua)*

Методом високотемпературної рентгенівської дифрактометрії та оберненим методом Монте-Карло досліджено структуру ближнього порядку рідкої евтектики Sn-Bi в інтервалі температур 420 – 1120 К. Отримано температурні залежності міжатомних відстаней в межах першої координаційної сфери та об'ємного коефіцієнта термічного розширення. Використовуючи формалізм статистично-геометричного методу Вороного-Делоне досліджено зміну вільного об'єму зі зміною температури. Проведені дослідження дали змогу встановити наявність розмитого структурного перетворення рідкої евтектики і визначити температурну межу цього перетворення. Результати досліджень можуть бути використані для вдосконалення технології формування паяних з'єднань в електроніці та інших суміжних галузях.

**Ключові слова:** структура ближнього порядку, термічне розширення, вільний об'єм.

*Стаття постуила до редакції 02.13.2017; прийнята до друку 05.06.2017.*

### Вступ

Розвиток мікро- та наноелектроніки спонукає до все глибшого вивчення та вдосконалення процесів з'єднання окремих елементів у великі електронні системи з багатофункціональними властивостями. Взагалі кажучи, якими б досконалими та високопродуктивними не були елементи сучасної електроніки, без надійного та довговічного їх з'єднання вони функціонувати не можуть. Одним з найоптимальніших методів з'єднання є паяння, для якого використовують низку припоїв різного складу та концентрацій [1]. Використання припоїв на основі евтектики Sn-Pb на даний час заборонене в країнах Європейського Союзу та інших, у зв'язку з токсичністю свинцю, незважаючи на їхні оптимальні властивості та ступінь досконалості технологій паяння. Зважаючи на це, ведеться інтенсивний пошук безсвинцевих припоїв, властивості яких були б максимально близькими до властивостей припоїв Sn-Pb [2-4]. Серед найважливіших вимог до паяних з'єднань відносять добру змочуваність паяної основи припоєм, низьку температуру плавлення припою (~180 °С), добрі механічні властивості, протидія надмірному росту ниткоподібних кристалів олова, швидке утворення тонкого шару інтерметалічних фаз на межі з'єднання та ін. [5-7]. Останні два фактори відіграють чи не найважливішу роль в процесі

формування насамперед механічних властивостей паяних з'єднань. На формування фаз в кристалічному стані великий вплив має як склад та концентрація припоїв, так і температурні режими процесу паяння. У зв'язку з цим, на сьогодні залишаються актуальними роботи з дослідження та оптимізації процесів паяння та припоїв, які для цього використовують.

Серед всієї різноманітності припоїв особливої уваги заслуговують сплави системи Sn-Bi. Додавання 43 ат. % вісмуту до олова веде до формування евтектики з температурою плавлення 139 °С. Іншою перевагою сплавів цієї системи є те, що тут не формуються сполуки, які могли б негативно впливати на механічні властивості паяних з'єднань, ці припої є дешевими, а їхні властивості є добре вивченими [8].

Як свідчить низка досліджень, при взаємодії припоїв на основі Sn-Bi з мідною підкладкою, спочатку відбувається формування сполуки  $Cu_6Sn_5$  з подальшим утворенням  $Cu_3Sn$  яка формується в процесі старіння [9]. В системі Bi-Cu інтерметалічні сполуки не утворюються [10]. При формуванні паяних з'єднань на нікелевій основі в основному спостерігається формування сполуки  $Ni_3Sn_4$ . Сполука  $NiBi_3$  формується лише тоді, коли вміст вісмуту сягає 98 % [11]. Встановлено, що на формування шару інтерметаліду на межі з'єднання значний вплив має легування припою деякими елементами, а також

термо-часові режими паяння. Щодо останнього, необхідно зазначити, що досить значний масив досліджень впливу температури та часу на процес паяння не дає однозначних відповідей на питання про кінетику формування інтерметалічних фаз, а також не дає змоги сформулювати технологічних рекомендацій щодо режимів паяння [12-15]. Вказані недоліки можна усунути лише усестороннім вивченням факторів, які можуть мати вплив на процеси дифузії та фазоутворення на межі рідкий припій-підкладка. Одним з таких факторів є атомна структура рідкого припою та її трансформація зі зміною температури.

На даний час структуру більшості рідких металів та сплавів вивчено досить детально [16], в тому числі детально досліджено структуру та структурно чутливі властивості сплавів Sn-Bi в широкому концентраційному інтервалі [17-20]. За результатами цих робіт можна стверджувати про існування переважаючої взаємодії між атомами різного сорту, що веде до формування димерів [17], а також кластерів які є стабільними в широкому температурному інтервалі. Аналіз структури розплавів системи Sn-Bi в концентраційному інтервалі 25 - 60 ат% Bi дав змогу встановити наявність кількох типів кластерів ( $Sn_{75}Bi_{25}$ ,  $Sn_{64}Bi_{36}$ ,  $Sn_{53}Bi_{47}$  (евтектична концентрація) та  $Sn_{40}Bi_{60}$ ) які є стабільними при температурах, які близькі до температури плавлення [18]. Підвищення температури, за даними роботи [19] веде до перебудови кластерів евтектичного сплаву без суттєвих змін основних структурних параметрів, таких як найбільш імовірні міжатомні відстані та координаційні числа. В роботі [20], за результатами дослідження температурних залежностей питомого опору, вказується на можливість значних структурних перетворень в інтервалі температур 700-800К шляхом кооперативних переміщень атомів.

Як впливає зі сказаного, процес плавлення та подальшого нагрівання розплавів системи Sn-Bi супроводжується структурними перетвореннями, протікання яких має значний вплив на процеси змочування, дифузії, формування фаз та кристалізацію сплавів цієї системи. Зважаючи на це, в даній роботі проведено детальні дослідження структури рідкого евтектичного сплаву  $Sn_{57}Bi_{43}$  в температурному інтервалі 420-1120 К.

## I. Методика експерименту

Структуру розплавів досліджували за допомогою високотемпературного рентгенівського дифрактометра, який давав змогу отримувати криві інтенсивності дифрагованого випромінювання при різних температурах до 1400 К. Зразок розміщували в камері дифрактометра, заповненій гелієм, для запобігання його окисненню. Геометрія розміщення вхідної щілини рентгенівського променя, монохроматизованого за допомогою кристала LiF, центра камери і вхідної щілини лічильника відповідала схемі фокусування типу Бреґг-Брентано [21]. Точність вимірювання інтенсивності

випромінювання була в межах 2 – 3 % і залежала від вибраного часу експозиції в кожній точці. Температуру вимірювали й підтримували з точністю  $\pm 2$  К.

Отримані експериментальні кутові залежності інтенсивності дифрагованого випромінювання усереднювали методом найменших квадратів, а після цього в них вводили поправки на поляризацію, поглинання й аномальну дисперсію. Приведення до електронних одиниць здійснювали за допомогою методу, описаного в [22]. Виправлені і пронормовані криві інтенсивності використовували для розрахунку структурних факторів (СФ), парних кореляційних функцій (ПКФ) та функцій радіального розподілу атомів. Ці функції давали змогу обчислювати основні параметри ближнього порядку  $r_1$  - найбільш імовірну міжатомну відстань та  $Z$  - кількість найближчих сусідів. Крім найбільш імовірних міжатомних відстаней аналізували також температурні залежності середніх та середніх квадратичних міжатомних відстаней, а також вивчали температурні зміни межі першої координаційної сфери, яку визначали за положенням мінімуму за першим максимумом ПКФ. Аналізували також профіль структурного фактора, визначали положення його основного максимуму  $k_1$  та висоту  $S(k_1)$ .

Найбільш імовірні міжатомні відстані визначали за положенням першого максимуму парної кореляційної функції, а середні та середні квадратичні міжатомні відстані обчислювали відповідно до співвідношень:

$$\langle r_1 \rangle = \frac{\int_{r_0}^{r_{\min}} r g(r) dr}{\int_{r_0}^{r_{\min}} g(r) dr}; \quad \sqrt{\langle r_1^2 \rangle} = \sqrt{\frac{\int_{r_0}^{r_{\min}} r^2 g(r) dr}{\int_{r_0}^{r_{\min}} g(r) dr}}$$

Використовуючи температурну залежність густини, а також температурні залежності найбільш імовірних, середніх та середніх квадратичних міжатомних відстаней, обчислювали коефіцієнт термічного розширення.

$$b_r = -\frac{1}{r} \frac{dr}{dT} \quad (1)$$

$$b_{mp} = \frac{3}{r_1} \frac{dr_1}{dT} \quad (2)$$

$$b_{md} = \frac{3}{\langle r_1 \rangle} \frac{d\langle r_1 \rangle}{dT} \quad (3)$$

$$b_{rms} = \frac{3}{(\langle r_1^2 \rangle)^{1/2}} \frac{d(\langle r_1^2 \rangle)^{1/2}}{dT} \quad (4)$$

Для більш детального дослідження, проводили реконструкцію структури розплавленої евтектики  $Sn_{57}Bi_{43}$  оберненим методом Монте-Карло (RMC). Для процесу моделювання, створювали кубічну комірку, яка містила 10000 атомів. Розміри модельної комірки були вибрані відповідно до густини розплаву

при температурі експерименту. Мінімально можливі відстані між атомами  $R_{ij}$  приймали як точку перетину лівої вітки першого максимуму експериментальної ПКФ з віссю абсцис. В результаті, отримували парціальні парні кореляційні функції, за допомогою яких визначали парціальні міжатомні відстані та межі першої координаційної сфери. Розподіл атомів в модельованій комірці використовували для розрахунку вільного об'єму відповідно до загально прийнятої методики [23].

## II. Результати та їх обговорення

Як відомо, основні висновки про структуру рідин можна зробити з аналізу СФ та функцій атомного розподілу, які розраховують на їх основі. На рис. 1

температур.

Наявність на правій вітці максимумів СФ напливу у вигляді плеча, особливо при температурах близьких до температури плавлення, вказує на наявність груп атомів відстані між якими є меншими за найбільш імовірні. Як було зазначено в роботі [17], в сплавах на основі Віта Sn можлива наявність димерів на основі атомів одного типу, або пар різносортих атомів. Структуру таких сплавів неможливо описати в рамках простої моделі твердих сфер, але можливо це зробити шляхом введення додаткового відштовхувального параметра на відстанях  $\sigma < r < \lambda\sigma$ . Відповідно до цієї моделі, зміна висоти першого максимуму СФ зумовлена аналогічною зміною середньої атомної густини  $\rho_0$ .

Як видно з рис.2, висота першого максимуму СФ лінійно зменшується з підвищенням температури.

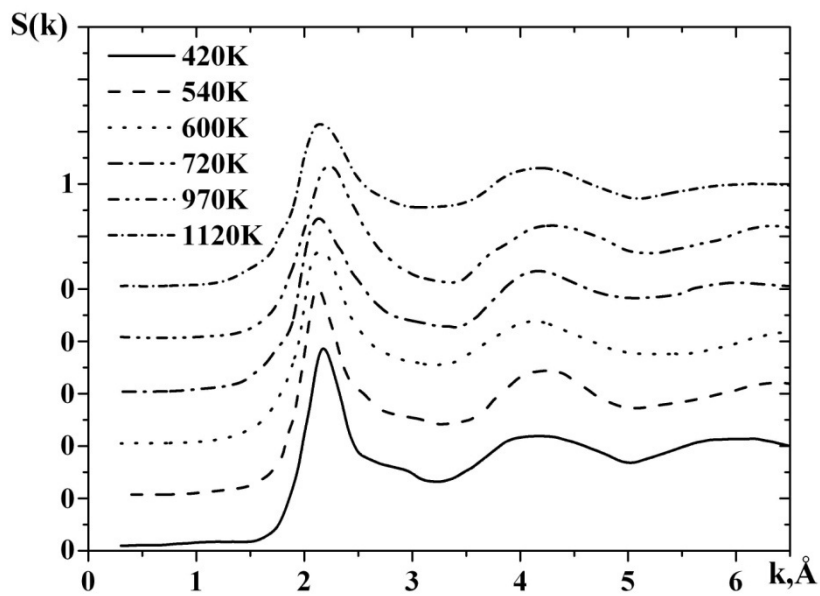


Рис. 1. СФ евтектичного розплаву Sn<sub>57</sub>Bi<sub>43</sub>.

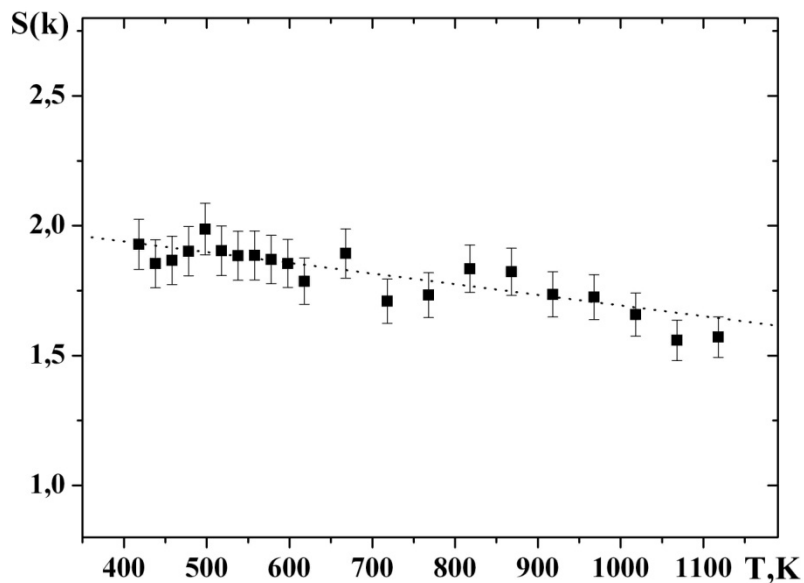


Рис. 2. Температурна залежність висоти першого максимуму СФ рідкої евтектики Sn<sub>57</sub>Bi<sub>43</sub>.

наведено СФ для рідкої евтектики Sn<sub>57</sub>Bi<sub>43</sub> для деяких Температур. Така поведінка даного параметру є типовою для

### Трансформація структури при нагріванні...

більшості розплавів та вказує на зменшення середньої кількості атомів в одиниці об'єму розплаву. Зважаючи на значні взаємодії між атомами які формують димери, зменшення середньої атомної густини при температурах, які близькі до температури плавлення, не може бути викликане збільшенням міжатомних відстаней.

Дійсно, як бачимо на рисунка 3, підвищення температури в межах 420 – 950 К веде навіть до незначного зменшення відстаней, і лише за температур вищих 950 К спостерігаємо збільшення міжатомних відстаней. Така поведінка стосується не лише найбільш імовірних міжатомних відстаней, але і середніх та середніх квадратичних міжатомних відстаней, які враховують асиметрію розподілу міжатомних відстаней в межах першої координаційної сфери по відношенню до положення першого максимуму ПКФ.

Зменшення міжатомних відстаней відповідно супроводжується зменшенням координаційного числа (рис. 4.), що веде до ущільнення структури ближнього порядку в межах першої координаційної сфери.

Детальнішу інформацію про трансформацію структури ближнього порядку можна отримати з аналізу парціальних структурних параметрів, зокрема, парціальних найбільш імовірних відстаней  $r_{ij}$  (рис. 5) та парціальних відстаней, які характеризують межу першої координаційної сфери  $r_{ij}^{\min}$  (рис. 6.). Як бачимо, підвищення температури від 420 К до 800 – 900 К веде до зменшення парціальних міжатомних відстаней та межі першої координаційної сфери, що свідчить про ущільнення структури в межах першої координаційної сфери. Подальше підвищення температури веде до

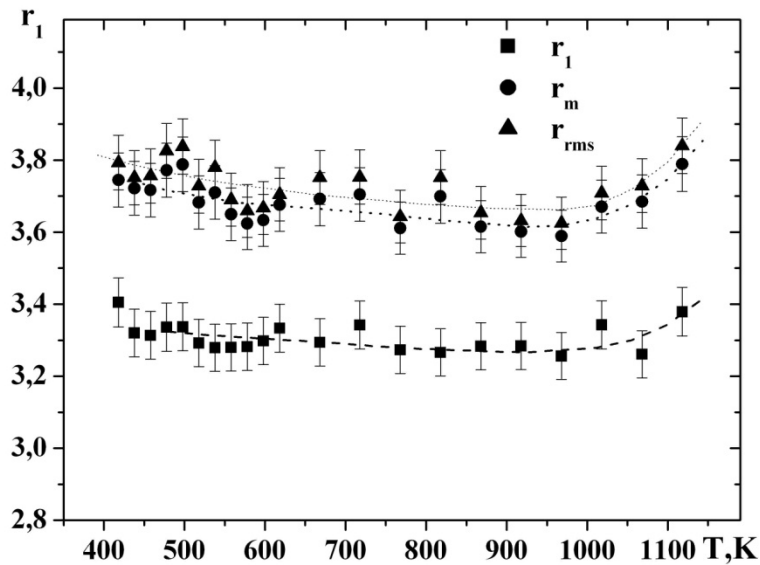


Рис. 3. Температурна залежність міжатомних відстаней рідкої евтектики Sn<sub>57</sub>Bi<sub>43</sub>

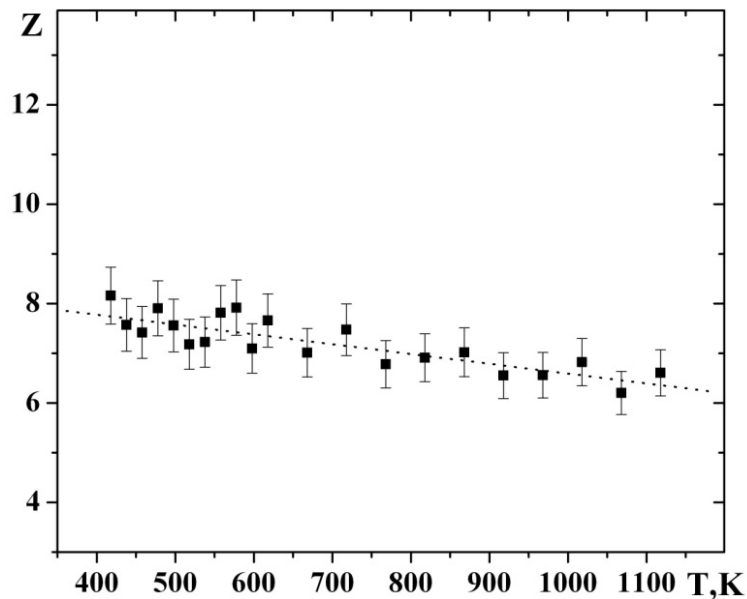


Рис. 4. Залежність координаційного числа від температури рідкої евтектики Sn<sub>57</sub>Bi<sub>43</sub>.

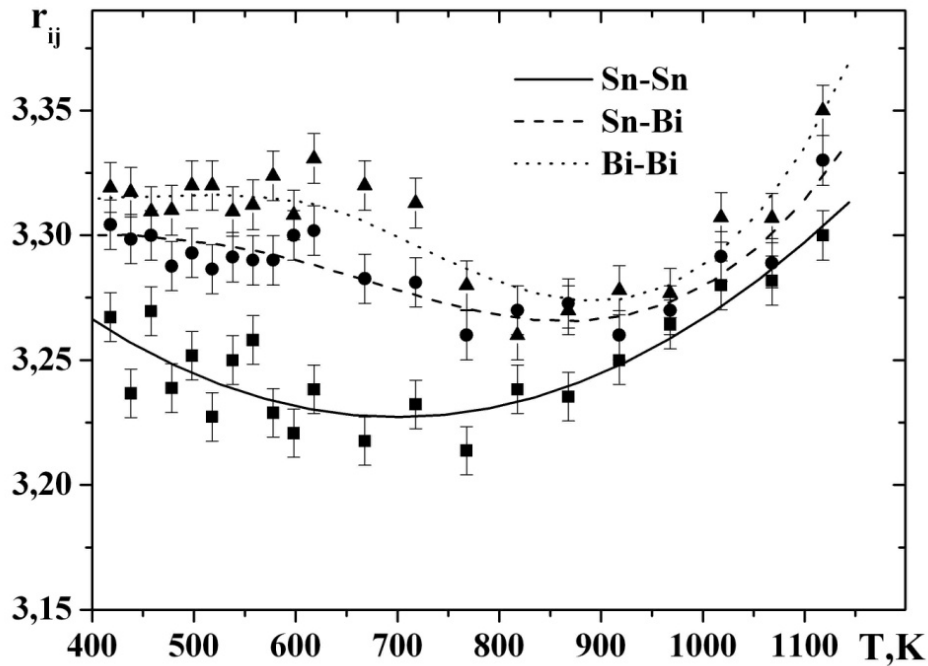


Рис. 5. Температурна залежність парціальних найбільш імовірних міжатомних відстаней розплаву  $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$

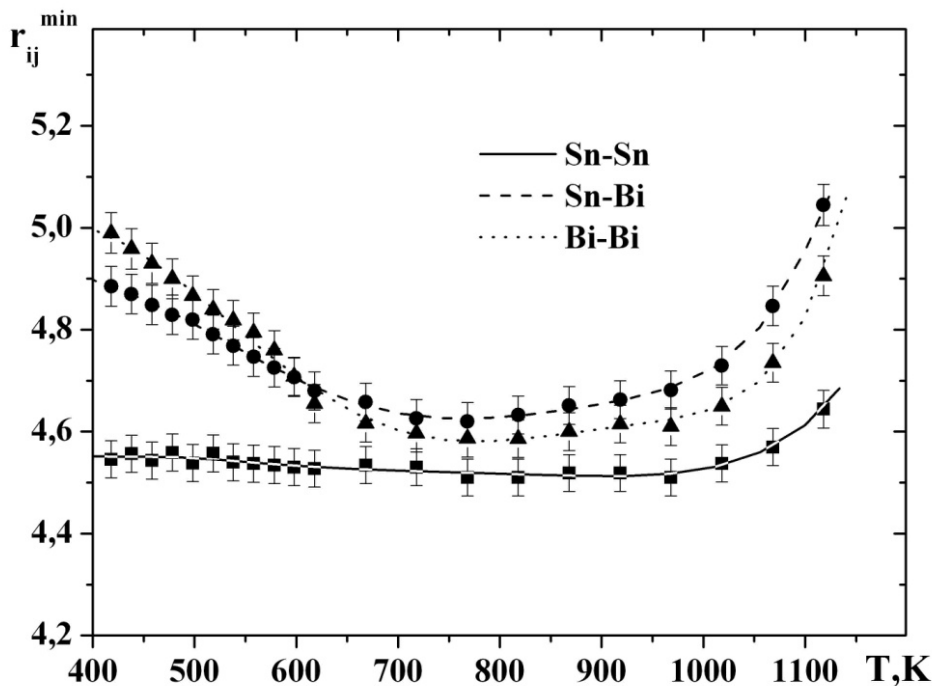


Рис. 6. Залежність межі першої координаційної сфери від температури рідкої евтектики  $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ .

зростання вказаних параметрів, вказуючи тим самим на значні структурні перетворення в рідкому стані. Інтервал температур 800-900 К, в якому відбуваються зміни температурних залежностей основних структурних параметрів, співпадають з температурами аномальних змін електропровідності та в'язкості рідкої евтектики  $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$  [20, 23]. Такі аномальні зміни вказаних структурно чутливих властивостей можуть виникати в результаті структурних перетворень, які супроводжуються зменшенням розміру кластерів у рідині та переходу

від мікронеоднорідної структури до розчину.

Температурні залежності міжатомних відстаней дали нам можливість обчислити додатково коефіцієнт термічного розширення досліджуваної евтектики в межах першої координаційної сфери (локальний коефіцієнт) відповідно до співвідношень (2)-(4) та порівняти з коефіцієнтом розширення обчисленим з температурної залежності густини (рис. 7). Як бачимо, в температурному інтервалі 420 – 950 К локальний коефіцієнт термічного розширення є негативним, в той час як об'ємний коефіцієнт

термічного розширення обчислений відповідно до температурної залежності густини є додатним у всьому інтервалі температур. Така особливість температурної залежності коефіцієнту термічного розширення свідчить про ущільнення локальної структури рідини в межах першої координаційної сфери разом зі збільшенням об'єму рідини в результаті термічного розширення. Такі зміни є можливими лише у випадку трансформації вільного об'єму в розплаві.

Використовуючи розподіл атомів в комірці для моделювання структури оберненим методом Монте-Карло було пораховано вільний об'єм відповідно до

методу, описаного в роботі [22] (рис. 8). На цьому рисунку наведено відносний вільний об'єм,  $V_f/V$  (тут  $V$  - об'єм модельної комірки з атомами), та відносний флуктуаційний вільний об'єм  $V_{f0}/V$ . Як видно з рисунка, порахований відносний вільний об'єм має великі значення що спричинене перекриванням вписаних в порожнини сфер, якщо порожнини мають розміри співмірні або більші за розмір атома. Для визначення ступеня перекриття при різних температурах було пораховано відношення вільного об'єму обчисленого за даними

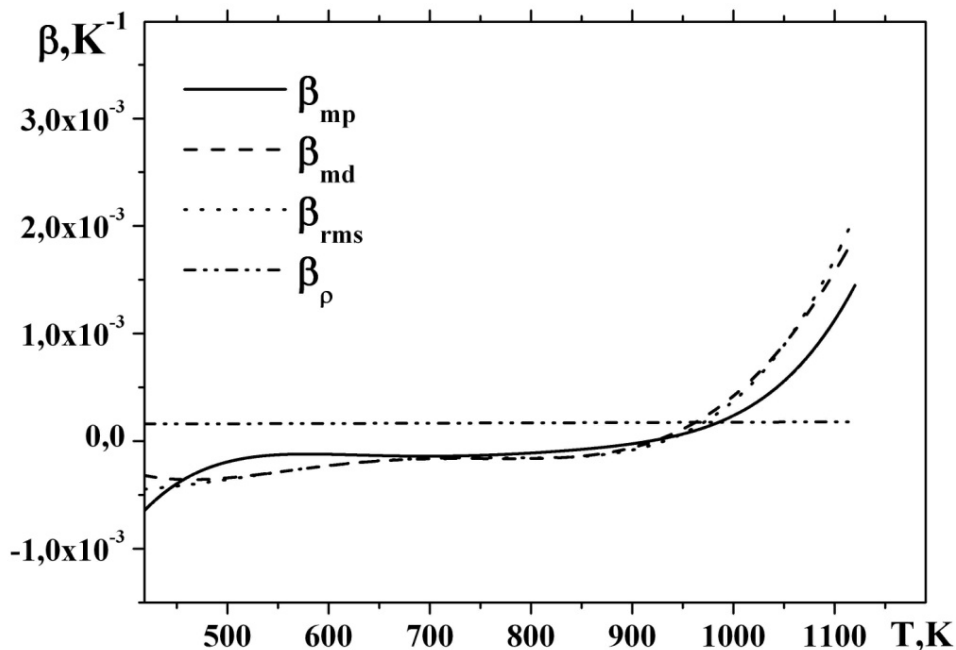


Рис. 7. Температурна залежність коефіцієнта термічного розширення евтектики Sn<sub>57</sub>Bi<sub>43</sub>.

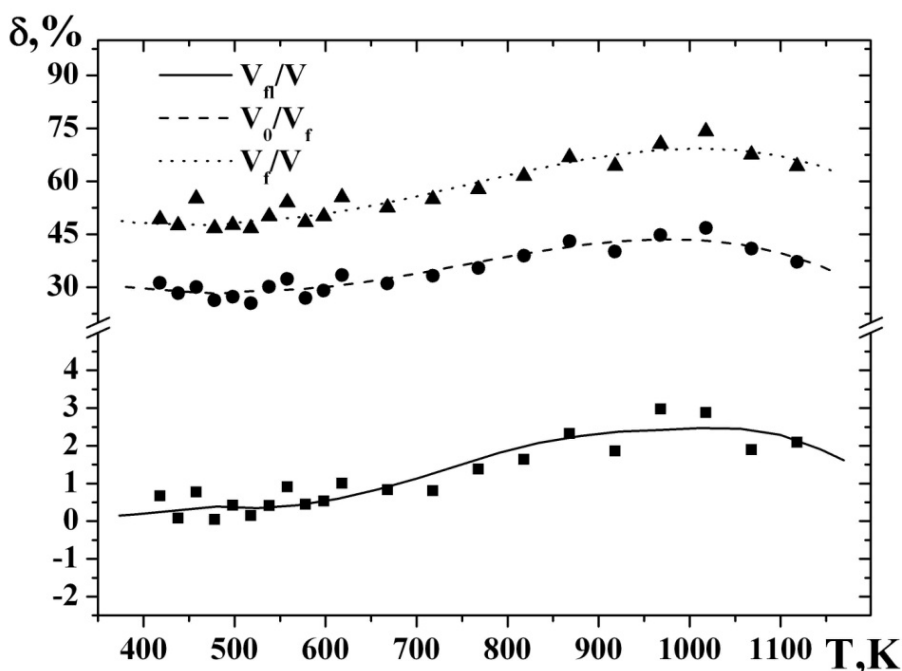


Рис. 8. Залежність вільного об'єму від температури рідкої евтектики Sn<sub>57</sub>Bi<sub>43</sub>.

густини  $V_0$ , до вільного об'єму  $V_f$ . Як бачимо, ступінь перекриття складає близько 35%. Динаміка зміни вільного об'єму з температурою узгоджується з міркуваннями викладеними вище. Зокрема, в інтервалі температур 420 – 900 К спостерігається збільшення вільного об'єму, а при подальшому нагріванні він навіть дещо зменшується.

## Висновки

В результаті дослідження структури рідкої евтектики Sn<sub>57</sub>Bi<sub>43</sub> в широкому інтервалі температур (420 – 1120 К) встановлено немонотонну зміну значень міжатомних відстаней в межах першої координаційної сфери. Виявлено, що в околі температур 800 – 900 К відбувається зміна знаку температурної залежності як міжатомних відстаней, так і величин пов'язаних з ними – об'ємного коефіцієнта термічного розширення та вільного об'єму. Від'ємні значення локального коефіцієнта

термічного розширення вказують на ущільнення структури ближнього порядку в межах першої координаційної сфери, в результаті чого відбувається збільшення вільного об'єму. При досягненні температури 800 К відбуваються структурні перетворення пов'язані з переходом від мікронеоднорідної будови розплаву до статистичного розподілу атомів в результаті чого міжатомні відстані в межах першої координаційної сфери зростають, а швидкість збільшення вільного об'єму зменшується. Вказаний температурний інтервал структурних перетворень узгоджується з температурним інтервалом зміни в'язкості та електропровідності сплавів системи Sn-Bi.

**Штаблавий І. І.** - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики металів;  
**Мудрий С. І.** - доктор фізико-математичних наук, завідувач кафедри фізики металів  
**Людкевич У. І.** - молодший науковий співробітник кафедри фізики металів.

- [1] M.E. Loomans, S. Vaynman, G. Ghosh, M.E. Fine, J Electron Mater. 23, 741 (1994).
- [2] A. Rahn, The basics of soldering (NewYork: John Wiely & Sons, 1993).
- [3] K.N. Tu, Solderjointtechnology: material, properties, andreliability.(NY, USA: Springer 2007).
- [4] H.R. Kotadia, P.D. Howes, S.H. Mannan, 54, 1253 (2014)
- [5] T. Laurila, V. Vuorinen, JK. Kivilahti, Mater Sci Eng R – Rep.49, 1 (2005).
- [6] T. Laurila, V. Vuorinen, M. Paulasto-Krockel, Mater Sci Eng R – Rep. 68, 1(2010).
- [7] M. Abteu, G. Selvaduray, Mater Sci Eng R – Rep27, 95 (2000).
- [8] F. Hua, Z. Mei, A. Lavagnino, Eutectic Sn–Bi asan alternative Pb-freesolder. In: Proceedings of aninternational summiton lead-freeelectronic sassemblies, IPC Works'99; S/03/08/01/06(1999).
- [9] J. F. Li, S. H.Mannan, M. P. Clode, D. C. Whalley, D. A. Hutt, ActaMater 54, 2907 (2006).
- [10] T. B. Massalski, Binary alloy phase diagram(Metals Park, OH: ASM., 1990).
- [11] J. Li, S. H. Mannan, M. P. Clode, C. Liu, K. Chen, D. C. Whalley, Trans Compon Packag Technol. 31, 574 (2008).
- [12] M. S.Suh, C. J. Park, H. S.Kwon, Materials Chemistry and Physics 110, 95 (2008).
- [13] P.T. Vianco, A.C. Kilgo, and R. Grant, JournalofElectronicMaterials, 24 (10), (1995).
- [14] H. Xiaowu, L. Yulong, Z. Min, MaterSci: MaterElectron, 24, 2027 (2013).
- [15] W. H. Tao, Chem. Mater. 13, 1051(2001).
- [16] Y. Waseda, The structure of non crystalline materials(Mc. Graw-Hill, New York, USA, 1980).
- [17] S. Takeda, S. Tamakiand Y. Waseda, Journal of the Physical Society of Japan 53(10), 3447 (1984).
- [18] S. Mudry, I. Shtablavyi and I. Shevernoga, Physics and Chemistry of Liquids 50(5), 630 (2012).
- [19] S. Mudry, I. Shtablavyi, I. Shevernoga, PolishJournalofChemical Technology, 15(3), 61 (2013).
- [20] L. Mingyang, G. Haoran, L. Fang, Z. Min, L. Rongxue, L. Shujing, Journal of Molecular Liquids 204, 27 (2015).
- [21] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials (Springer, 2008).
- [22] D.T. Cromer, J.T. Waber, Acta Crystallogr. 18(5), 104(1965).
- [23] N.N. Medvedev, V.P. Voloshin, V.A. Luchnikov, M.L. Gavrilova, J. Comput Chem. 27, 1676 (2006).
- [24] W. Aiqing, L. Guo, L. Changsong, J. Erguang, Z. Zhengang, Physica B 369, 51 (2005).

I.I. Shtablavyi, S.I. Mudry, U.I. Liudkevych

## The Transformation of the Structure at Heating and Mechanism of Thermal Expansion of Sn-Bi Eutectic Alloy

*Ivan Franko National University of Lviv, Kyrylo and Mephodii str., 8, 79005 Lviv,  
Ukraine [ihor.shtablavyi@lnu.edu.ua](mailto:ihor.shtablavyi@lnu.edu.ua)*

The short range order structure of Sn-Bi liquid eutectic alloy in the temperature range of 420-1120 K have been investigated by means of high-temperature diffraction and Reverse Monte-Carlo methods. The temperature dependencies of the interatomic distances within the first coordination sphere and volume coefficient of thermal expansion have been obtained. Our studies allowed us to establish the existence of structural transformation in liquid eutectic alloy and define the temperature limit of this transformation. It was revealed that in the vicinity of temperatures of 800-900 K a change in the sign of the temperature dependence of interatomic distances as well as variables associated with them occurs. Negative values of local thermal expansion coefficient indicate the compaction of short range order structure within the first coordination sphere, resulting in an increase in free volume. At a temperature of 800 K the structural changes associated with the transition from microheterogeneous structure to statistical distribution alloy is occurring. Results of our investigations can be used to improve the technology of forming solder joints in electronics and other related industries.

**Key words:** the structure of the near order, thermal expansion, free volume.