

Анализ концентрационных зависимостей в трёхкомпонентных вакуумных конденсатах

В.М. Андронов¹, И.П. Гребенник¹, С.В. Дукаров²

¹Харьковский государственный университет.

Украина, 310077, г. Харьков, пл. Свободы 4

²Научный физико-технологический центр, г. Харьков

Выполнен анализ концентрационных зависимостей составов трёхкомпонентных вакуумных конденсатов по производным dz/dt , где z, t – ортогональные координаты точек в концентрационном треугольнике, связанные с концентрациями c_i соотношениями $z = c_2 \sin 60^\circ$, $t = 1 - c_1 - c_2 \cos 60^\circ$. Предложены способы получения трёхкомпонентных сплавов, соответствующих квазибинарным сечениям тройной диаграммы состояния.

Виконано аналіз концентраційних залежностей складів трикомпонентних вакуумних конденсатів згідно похідних dz/dt , де z, t – ортогональні координати точок у концентраційному трикутнику, зв'язані з концентраціями c_i співвідношеннями $z = c_2 \sin 60^\circ$, $t = 1 - c_1 - c_2 \cos 60^\circ$. Запропоновано способи одержання трикомпонентних сплавів, що відповідають квазібінарним перетинам потрійної діаграми стану.

PACS: 68.55.-a, 81.15

Введение

Известно, что концентрации трёхкомпонентных сплавов описываются точками внутри равностороннего треугольника, для которых c_i – косоугольные координаты соответствующей точки. Применение косоугольных координат затрудняет использование их для описания концентрационных зависимостей. Исключение составляют прямые, параллельные сторонам треугольника, для которых достаточно указать величины $c_i = \text{const}$. Для других квазибинарных сечений, использование косоугольных координат не позволяет проводить их описание. В то же время от этого недостатка можно освободиться, если перейти от косоугольных координат c_i к ортогональным z, t (рис.1) с помощью соотношений [1]

$$z = c_2 \sin 60^\circ, \quad t = 1 - c_1 - c_2 \cos 60^\circ \quad (1)$$

Здесь декартова система координат $z - t$ размещена так, что начало координат совпадает с одной из вершин концентрационного треугольника (например, 1), а ось абсцисс – с одной из сторон (например 1-3).

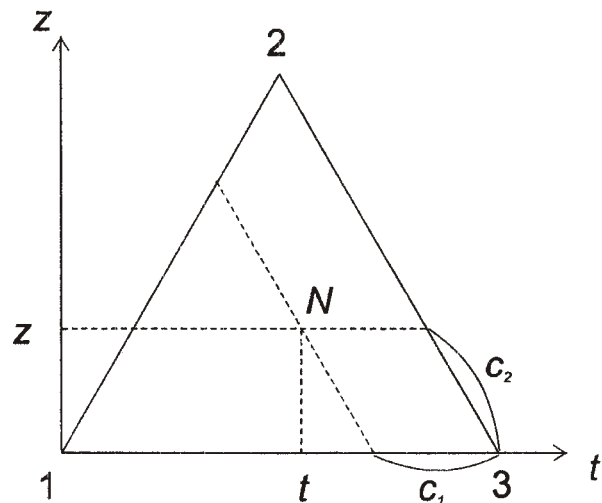


Рис. 1 Связь в концентрационном треугольнике 1-2-3 между концентрациями c_i в точке N (косоугольная система координат) и ортогональными координатами z, t .

В этом случае ход зависимости $z = f(t)$ можно анализировать, определяя производную dz/dt в разных

точках (z, t) . Такой подход наиболее целесообразен при получении трёхкомпонентных вакуумных конденсатов переменного состава, распределение концентрации в которых, как и в двойных сплавах [2], определяются законами распределения на подложке толщины испаряемых компонентов. Как и для двухкомпонентных сплавов, толщины конденсатов в любой точке подложки зависят от геометрии испарения, масс испаряемых веществ и типа используемых испарителей [3,4]. На основании знания геометрии расположения k испарителей по отношению к подложке, масс испаряемых материалов m_{ik} ($i = 1, 2, 3$ для трёхкомпонентных сплавов) можно рассчитать концентрации c_i , а по ним – величины z, t из выражений (1).

Распределение концентрации трёхкомпонентных сплавов на плоской подложке

В этом случае в точке P , отстоящей на расстояниях r_k от проекций испарителей на плоскость подложки (рис 2), концентрации c_i могут быть рассчитаны из формул:

$$c_i = \frac{\sum_k \rho_i l_{ik}}{\sum_i \sum_k \rho_i l_{ik}} \quad (2)$$

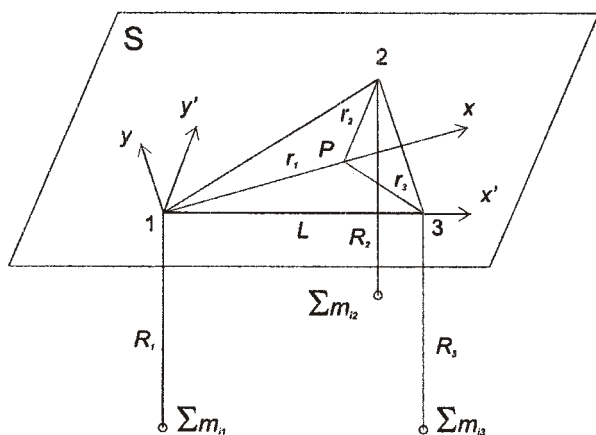


Рис. 2. Схема размещения осей координат (x, y) , (x', y') на плоской подложке S относительно проекций испарителей k_i в вершинах равностороннего треугольника 1-2-3. OE – медиана, R_i – расстояния от проекций испарителей до точки P

Здесь $l_{ik} = \frac{1}{\rho_i} m_{ik} F_k(r)$ – толщина плёнки компонента i , испаренного из испарителя k и сконденсированного в точке P , m_{ik} , ρ_i – массы и плотности компонентов, $F_k(r_k)$ – функция распределения, конкретный вид которой зависит от типа испарителя и геометрии напыления. По рассчитанным c_i можно построить

графики зависимости $z = f(t)$ и проанализировать положение этой кривой в концентрационном треугольнике 1-2-3.

Одним из способов анализа зависимости $z = f(t)$ является нахождение производной dz/dt и её изменения от точки к точке. Особый интерес представляет определение условий, при которых производная dz/dt оказывается постоянной. В этом случае прямая $z = Kt + M$ описывает одно из квазибинарных сечений тройной диаграммы.

Учитывая сложный характер зависимости $z = f(t)$ в общем случае, для получения производной dz/dt в разных точках подложки $P(r_1, r_2, r_3)$ целесообразно перейти к новым переменным α, β, γ

$$\alpha = \sum_k m_{1k} F_k(r_k), \quad \beta = \sum_k m_{2k} F_k(r_k), \quad \gamma = \sum_k m_{3k} F_k(r_k). \quad (3)$$

В этих переменных c_i, z, t приобретают вид:

$$c_1 = \frac{\alpha}{\alpha + \beta + \gamma}, \quad c_2 = \frac{\beta}{\alpha + \beta + \gamma}, \quad (4)$$

$$z = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\beta}{\alpha + \beta + \gamma}, \quad t = \frac{1}{2} \frac{\beta + 2\gamma}{\alpha + \beta + \gamma} \quad (5)$$

Определив производные по r_k переменных z, t

$$\begin{aligned} \frac{dz}{dr_k} &= \frac{\partial z}{\partial \alpha} \frac{d\alpha}{dr_k} + \frac{\partial z}{\partial \beta} \frac{d\beta}{dr_k} + \frac{\partial z}{\partial \gamma} \frac{d\gamma}{dr_k}, \\ \frac{dt}{dr_k} &= \frac{\partial t}{\partial \alpha} \frac{d\alpha}{dr_k} + \frac{\partial t}{\partial \beta} \frac{d\beta}{dr_k} + \frac{\partial t}{\partial \gamma} \frac{d\gamma}{dr_k}, \end{aligned} \quad (6)$$

можно затем найти производную dz/dt в любой точке подложки $P(r_1, r_2, r_3)$.

Основываясь на (3) получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial z}{\partial \alpha} &= \frac{\partial z}{\partial \gamma} = -\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\beta}{(\alpha + \beta + \gamma)^2}, \\ \frac{\partial z}{\partial \beta} &= \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\alpha + \gamma}{(\alpha + \beta + \gamma)^2}, \quad \frac{\partial t}{\partial \alpha} = -\frac{\beta + 2\gamma}{2(\alpha + \beta + \gamma)^2}, \\ \frac{\partial t}{\partial \beta} &= \frac{\alpha - \gamma}{2(\alpha + \beta + \gamma)^2}, \quad \frac{\partial t}{\partial \gamma} = \frac{2\alpha + \beta}{2(\alpha + \beta + \gamma)^2} \end{aligned} \quad (7)$$

Для нахождения $\frac{d\alpha}{dr_k}, \frac{d\beta}{dr_k}, \frac{d\gamma}{dr_k}$ необходимо конкретизировать вид функций $F_k(r_k)$.

Пусть для испарения компонентов используются плоские направленные испарители малой площади. В этом случае $F_k(r_k) = \frac{R_k^2}{\pi(R_k^2 + r_k^2)}$ и тогда

$$\begin{aligned} A &= \frac{d\alpha}{dr_k} = -\frac{4}{\pi} \sum_k \frac{m_{1k} r_k R_k^2}{(R_k^2 + r_k^2)^3}, \\ B &= \frac{d\beta}{dr_k} = -\frac{4}{\pi} \sum_k \frac{m_{2k} r_k R_k^2}{(R_k^2 + r_k^2)^3}, \\ C &= \frac{d\gamma}{dr_k} = -\frac{4}{\pi} \sum_k \frac{m_{3k} r_k R_k^2}{(R_k^2 + r_k^2)^3}. \end{aligned} \quad (8)$$

Подставляя выражения для производных (7) и (8) в (6) получим

$$\begin{aligned} \frac{dz}{dr_k} &= \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\beta A - (\alpha + \gamma) B + \beta C}{(\alpha + \beta + \gamma)^2}, \\ \frac{dt}{dr_k} &= \frac{1}{2} \frac{(\beta + 2\gamma) A - (\alpha - \gamma) B + (2\alpha - \beta) C}{(\alpha + \beta + \gamma)^2} \end{aligned} \quad (9)$$

Следовательно, выражение для dz/dt приобретает вид

$$\frac{dz}{dt} = \sqrt{3} \frac{\beta A - (\alpha + \gamma) B + \beta C}{(\beta + 2\gamma) A - (\alpha - \gamma) B - (2\alpha + \beta) C} \quad (10)$$

Полученное выражение (10) может быть использовано при анализе распределения концентрации трёхкомпонентных конденсатов на плоской подложке для некоторых частных случаев (при различной геометрии расположения испарителей, их количества, размещения компонентов $i = 1, 2, 3$ на испарителях и их масс m_{ik}).

1. Испарение чистых компонентов ($m_{ik} = 0$, при $i \neq k$), размещенных в одной плоскости ($R_1 = R_2 = R_3 = R$), параллельной плоскости подложки. Испарители размещены в вершинах равностороннего треугольника со стороной L (рис.2). В этом случае выражения (3) имеют следующий вид

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{m_{11} R^2}{\pi(R^2 + r_1^2)^2}, \quad \beta = \frac{m_{22} R^2}{\pi(R^2 + r_2^2)^2}, \\ \gamma &= \frac{m_{33} R^2}{\pi(R^2 + r_3^2)^2} \end{aligned} \quad (11)$$

С учётом этих выражений производные dz/dt в любой точке $P(r_1, r_2, r_3)$ подложки S (рис.2) могут быть записаны следующим образом

$$\frac{dz}{dt} = \frac{\sqrt{3}[m_{11}m_{22}Q_3(r_k) - m_{22}m_{33}Q_1(r_k)]}{m_{11}m_{22}Q_3(r_k) + 2m_{11}m_{33}Q_2(r_k) + m_{22}m_{33}Q_1(r_k)} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \text{Здесь } Q_1 &= (R^2 + r_1^2)^3 (r_2 - r_3), \quad Q_2 = (R^2 + r_2^2)^3 (r_1 - r_3), \\ Q_3 &= (R^2 + r_3^2)^3 (r_1 - r_2). \end{aligned}$$

Выражение (12) имеет достаточно сложный вид, однако в плоскости S можно выбрать три направления (вдоль медиан равностороннего треугольника 1-2-3),

где $dz/dt = \text{const}$. Вдоль этих направлений $z = Kt + M$ (квазибинарное сечение). Для точек вдоль медианы, выходящей, например, из вершины 1, $r_1 \neq r_2 = r_3$, $Q_2(r_k) = Q_3(r_k)$, $Q_1(r_k) = 0$ и

$$\frac{dz}{dt} = \sqrt{3} \frac{m_{22}}{m_{22} + 2m_{33}}, \quad (13)$$

т.е. наклон прямой $z = Kt + M$ зависит лишь от соотношения между массами компонентов, расположенных на равноудалённых от медианы испарителях. Если ввести в плоскости подложки оси x , y (рис.2), то точки вдоль медианы ОЕ описываются формулами

$$\begin{aligned} r_1 &= \sqrt{x^2 + y^2}, \quad r_2 = \sqrt{(L-x)^2 + y^2}, \\ r_3 &= \sqrt{(L/2 \pm x)^2 + 3/4 L^2} \end{aligned} \quad \text{Для системы координат } (x', y'), \text{ в которой ось } x' \text{ совмещена с медианой}$$

$$\begin{aligned} \text{выполняются соотношения } r_1 &= x, \\ r_2 = r_3 &= \sqrt{(L-x)^2 + L^2/4} \end{aligned}$$

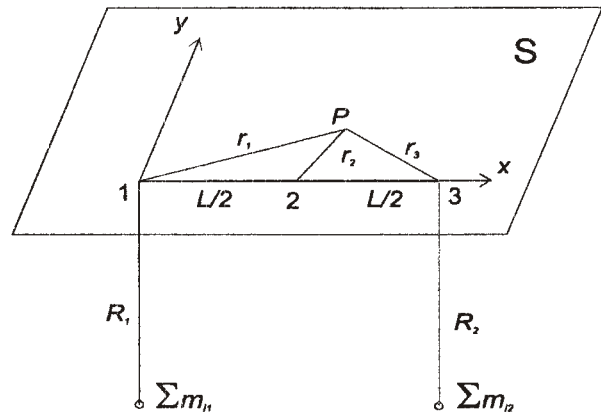


Рис. 3. Схема размещения осей координат (x, y) , на подложке S относительно проекций испарителей 1, 2, 3, расположенных на прямой вдоль оси x , r_i – расстояния от проекций испарителей до точки P

2. Испарение чистых компонентов из трёх испарителей, расположенных в одной плоскости ($R_1 = R_2 = R_3 = R$) на одной прямой, на расстояниях $L/2$ друг от друга. В этом случае распределение концентрации на подложке вдоль оси x (рис.3), т.е. при $r_1 = x$, $r_2 = L/2 \pm x$, $r_3 = L - r_1 = L - x$, описывается, как и в предыдущем общем случае, сложной зависимостью $z = f(t)$, а производные dz/dt – выражением (12). Однако и в этом случае на подложке можно указать направление (параллельное оси y), для точек на котором можно записать $r_1 \neq r_2 = r_3$. Следовательно, в этом направлении трёхкомпонентные сплавы имеют составы, отвечающие квазибинарному сечению тройной диаграммы с $dz/dt = \text{const}$ (в соответствии с (13)).

3. Испарение компонентов из двух испарителей.

Здесь можно рассмотреть общий случай: а) испарение трёх компонентов из двух испарителей (составы сплавов в испарителях различны, т.е. $m_{i1} \neq m_{i2}$) и частные, возникающие при отсутствии в испарителях некоторых компонентов сплавов: б) испарение двух компонентов из двух испарителей (например, когда $m_{31} = m_{32} = 0$); в) испарение чистого компонента (1) и двухкомпонентного сплава (2,3), т.е. $m_{21} = m_{31} = m_{12} = 0$.

а) В любой точке P плоскости S (рис.4) при использовании плоских направленных испарителей малой площади для α , β и γ ($R_1 = R_2 = R$) можно записать

$$\alpha = \frac{m_{11}R^2}{\pi(R^2 + r_1^2)} + \frac{m_{21}R^2}{\pi(R^2 + r_2^2)},$$

$$\beta = \frac{m_{21}R^2}{\pi(R^2 + r_1^2)} + \frac{m_{22}R^2}{\pi(R^2 + r_2^2)},$$

$$\gamma = \frac{m_{31}R^2}{\pi(R^2 + r_1^2)} + \frac{m_{32}R^2}{\pi(R^2 + r_2^2)}$$

Тогда, найдя значения производных $\frac{\partial z}{\partial(\alpha, \beta, \gamma)}$,

$$\frac{\partial t}{\partial(\alpha, \beta, \gamma)}, \frac{d(\alpha, \beta, \gamma)}{dr_k}, \text{ получим}$$

$$\frac{dz}{dt} = \frac{\sqrt{3}[m_{22}(m_{11} + m_{31}) - m_{21}(m_{12} + m_{32})]}{m_{11}m_{22} - m_{31}(m_{22} + 2m_{21}) + m_{32}(m_{21} + 2m_{11})} \quad (14)$$

Таким образом, при таком способе получения тройных сплавов все сплавы на подложке S принадлежат при данных m_{ik} одному и тому же квазибинарному сечению, наклон которого определяется формулой (14).

Случай (б) приводит к получению квазибинарных сечений с наклоном

$$\frac{dz}{dt} = \sqrt{3} \frac{m_{22}m_{11} - m_{21}m_{32}}{m_{11}m_{22} + m_{32}m_{21} + 2m_{11}m_{32}}, \quad (15)$$

$$(m_{12} = m_{31} = 0),$$

а в случае (в), когда из одного источника испаряется чистый компонент (например, $m_{11}, m_{21} = m_{31}$), для dz/dt получается выражение

$$\frac{dz}{dt} = \sqrt{3} \frac{m_{22}}{m_{22} + 2m_{32}} \quad (16)$$

При получении трёхкомпонентных сплавов, представляющих квазибинарные сечения, помимо наклона прямых, необходимо ещё задавать в уравнении прямой $z = Kt + M$ ещё и величину отрезка M , отсекаемого прямой с наклоном $K = dz/dt$ на оси z .

Если записать уравнение прямой, проходящей

через две точки z', t' и z'', t'' , можно получить выражение для M в виде:

$$M = \sqrt{3} \frac{c'_2(1 - c'_1) - c'_2(1 - c'_1)}{2(c'_1 - c'_1) + c'_2 - c'_2} \quad (17)$$

Подставляя в (17) выражения (4) получим соответствующие соотношения для M .

Так в случае (а) – испарения из двух источников.

$$M = \frac{\sqrt{3}(m_{21}m_{32} - m_{22}m_{31})}{m_{11}m_{22} - m_{31}(m_{22} + 2m_{21}) + m_{32}(m_{21} + 2m_{11})} \quad (18)$$

Для случая (в) прямая проходит через одну из вершин треугольника 1-2-3. Сечения, параллельные стороне 1-2 концентрационного треугольника, отвечающие одинаковой концентрации компонента 3 в обоих испарителях, т.е.

$$\frac{m_{31}}{m_{31} + m_{21} + m_{11}} = \frac{m_{32}}{m_{32} + m_{22} + m_{12}} = c_3, \text{ характеризуется значениями}$$

$$K = \sqrt{3}, \quad M = -\sqrt{3} c_3, \quad \varphi = \arctan K = 60^\circ$$

Таким образом, описание концентрационных зависимостей трёхкомпонентных вакуумных конденсатов на плоской подложке с помощью ортогональных координат z, t позволяет выявить условия получения квазибинарных сечений и исследовать затем связь свойство – состав таких сплавов на плоскости, как и в случае двухкомпонентных сплавов.

- 1 В.М. Андронов, И.П. Гребенник, С.В. Дукаров, *Труды украинского вакуумного общества*, 2, 55 (1996).
- 2 С.А. Векшинский, *Новый способ металлографического исследования сплавов*, ОГИЗ-Гостехиздат, Москва-Ленинград (1944).
- 3 В.В. Слущкая, *Тонкие плёнки в технике сверхвысоких частот*, Гостехиздат, Москва (1962).
- 4 *Технология тонких плёнок*, Справочник, т. 1, Советское радио, Москва (1979).

The analysis of concentration dependencies in three-component vacuum condensates

V.M. Andronov, I.P. Grebennik, S.V. Dukarov

The analysis of concentration dependencies of compositions of three-component vacuum condensates was carried out starting from the derivatives dz/dt , where z, t - orthogonal coordinates of points in side a concentration triangle that are related with concentrations c_i according to formulas $z = c_2 \sin 60^\circ$, $t = 1 - c_1 - c_2 \cos 60^\circ$. The method were proposed of obtaining three-component alloys corresponding to the ternary diagram of state.