

ПРИМЕНЕНИЕ КВАЗИБИНАРНЫХ СЕЧЕНИЙ ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СМАЧИВАНИЯ ГАЛЛИЕМ ПЛЕНОК Ag-Au-Ga

В.М. Андронов, И.П. Гребенник, С.В. Дукаров^{*}
(Харьковский государственный университет,
^{*}Научный физико-технологический центр, г. Харьков)

Получены пленки сплавов Ag-Au-Ga заданных интервалов составов и проведено исследование смачивания их тонкими слоями галлия. Обнаруженная немонотонная зависимость зоны растекания от концентрации объясняется изменением величин межфазных поверхностных энергий на границах твердое тело - жидкость - среда.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важных физико-химических характеристик разнообразных материалов является их способность смачиваться жидкой фазой. Известно, что неограниченное смачивание (растекание) определяется комбинацией величин σ_{ik} - межфазных поверхностных энергий на границах твердое тело (1), жидкость (2), среда (3) в виде

$$\Delta\sigma = \sigma_{13} - \sigma_{12} - \sigma_{23}, \quad (1)$$

где $\Delta\sigma$ является движущей силой процесса растекания [1]

Представляет интерес исследование неограниченного смачивания каплями расплавов поверхности тонких пленок сплавов. В работах [2,3] было исследовано растекание галлия по поверхности тонких пленок сплавов серебро-золото и серебро-галлий в широком интервале концентраций. Было показано, что концентрационная зависимость зоны растекания X (исследовалось линейное растекание, характеристикой которого является размер области растекания в направлении, перпендикулярном границе пленки расплава в виде полосы) имеет весьма немонотонный характер, указывая на немонотонный характер концентрационных зависимостей σ_{ik} , от величины которых зависит размер X [1]

В настоящей работе приведены результаты изучения особенностей растекания гал-

лия по поверхности тонких пленок сплавов тройной системы серебро-золото-галлий.

ПОЛУЧЕНИЕ КВАЗИБИНАРНЫХ СЕЧЕНИЙ ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ

Исследуемые сплавы получали конденсацией на плоскую протяженную подложку, испаряя компоненты из двух источников. При этом, варьируя число компонентов на каждом испарителе и их массы можно было получать на подложке, как и в известном методе С.А. Векшинского, набор тройных сплавов с плавно изменяющейся концентрацией.

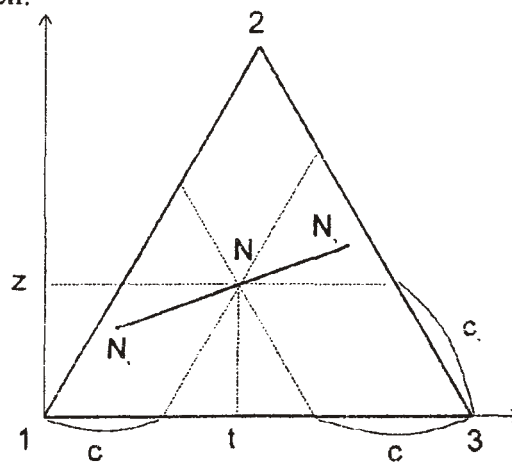


Рис. 1 Расположение концентрационного треугольника в плоскости $z - t$. Точками N_1, N_2 отмечены границы сечений, отвечающих концентрациям сплавов на бесконечной подложке

Преимуществом данного способа получения тройных сплавов является то, что их состав отвечает не произвольно располо-

женным точкам внутри концентрационного треугольника, а представляет участок прямой линии - квазибинарного разреза диаграммы тройной системы. Это позволяет строить зависимости свойство-состав тройного сплава на плоскости, как и для случая двойных сплавов. Поскольку целесообразно заранее планировать состав получаемых пленок, необходимо связать состав испаряемых из двух испарителей сплавов с требуемым положением прямой внутри концентрического треугольника.

Пусть на каждом из испарителей $k = 1, 2$ размещены крупинки металлов $i = 1, 2, 3$ с массами m_{ik} . При этом независимо от закона распределения конденсатов по толщине в разных точках подложки образующиеся на ней тройные сплавы окажутся имеющими концентрации, лежащие между точками N_1, N_2 (рис. 1) с концентрациями, соответствующими концентрациям сплавов на испарителях. Сплавы исходных составов на ограниченной подложке не реализуются, если испарение происходит из обоих испарителей. Положение точек N_1 и N_2 , определяю-

щих границы интервала получаемых при испарении и конденсации тройных сплавов, определяются законами распределения конденсата на конкретной подложке.

Введем декартову систему координат $z - t$ (см. рис. 1), разместив ее так, чтобы начало координат совпадало с одной из вершин концентрационного треугольника (например, 1), а ось абсцисс - с одной из его сторон (1 - 3). Тогда уравнение прямой, проходящей через точки N_1 и N_2 , может быть записано в виде

$$z = At + B. \quad (2)$$

Декартовы координаты любой точки внутри концентрационного треугольника связаны с концентрациями соответствующего этой точке тройного сплава формулами:

$$z = c_2 \sin 60^\circ, \quad t = 1 - c_1 - c_2 \cos 60^\circ \quad (3)$$

Используя (3) для точек N_1 и N_2 , получаем параметры прямой (2):

$$\begin{aligned} A &= \sqrt{3}(c_{22} - c_{21}) / [2(c_{11} - c_{12}) + c_{21} - c_{22}]; \\ B &= \sqrt{3}[c_{21}(1 - c_{12}) - c_{22}(1 - c_{11})] / [2(c_{11} - c_{12}) + c_{21} - c_{22}] \end{aligned} \quad (4)$$

Концентрации образующихся в разных точках подложки (x, y) тройных сплавов определяются массами испаряемых металлов m_{ik} законами распределения конденсата, зависящими от типа испарителей, и описываются выражениями:

$$c_i = (m_{i1} + \beta m_{i2}) / (\sum m_{i1} + \beta \sum m_{i2}), \quad (5)$$

$$\begin{aligned} A &= \sqrt{3} [m_{22} \sum m_{i1} - m_{21} \sum m_{i2}] / [(2m_{11} + m_{21}) \sum m_{i2} - (2m_{12} + m_{22}) \sum m_{i1}], \\ B &= \sqrt{3} [m_{21} m_{32} - m_{22} m_{31}] / [(2m_{11} + m_{21}) \sum m_{i2} - (2m_{12} + m_{22}) \sum m_{i1}] \end{aligned} \quad (6)$$

Прямые, проходящие через одну из вершин треугольника, например 1 (соответствующие случаю, когда на одном из испарителей ($k=i$) находится один из металлов), характеризуются па-

где $\beta(x, y)$ - функция, конкретный вид которой зависит от закона распределения толщины конденсата на подложке. В то же время параметры прямой (2) после подстановки выражений (5) в (4) не зависят от $\beta(x, y)$ и определяются только массами испаряемых металлов в соответствии с формулами:

параметрами: $A = \sqrt{3} m_{22} / (m_{22} + 2m_{32})$, $B = 0$, $0 < \varphi < 60^\circ$, ($\varphi = \arctg A$). Сечения, параллельные стороне 1 - 2, отвечают одинаковой концентрации компонента 3 в обоих испарителях.

рителях, т.е. $m_{31}/(m_{31} + m_{21} + m_{11}) = m_{32}/(m_{32} + m_{22} + m_{12}) = c_3$. При $m_{12} = m_{21} = 0$ начало и конец отрезка прямой находятся на сторонах треугольника. При этом $A = \sqrt{3}$, $B = -\sqrt{3}c_3$, $\varphi = 60^\circ$

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения экспериментов по растеканию путем испарения и конденсации в вакууме 10^{-4} Па на стеклянные пластины были получены тройные сплавы системы Ag-Au-Ga (Ag - 1, Au - 2, Ga - 3) переменного состава с плавно изменяющейся концентрацией вдоль прямых соответствующих сечений.

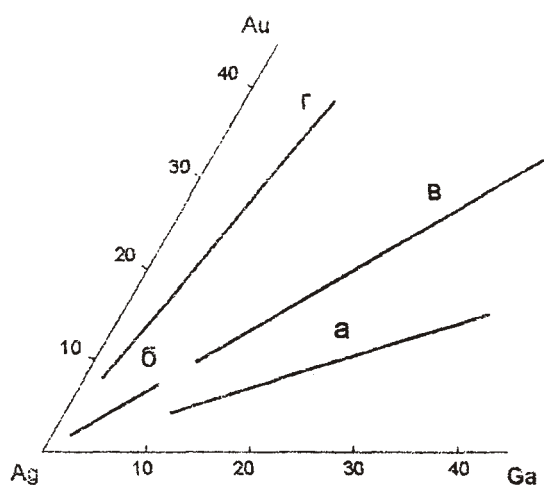


Рис. 2. Участки квазибинарных сечений диаграммы системы Au-Ag-Ga, соответствующих исследованным сплавам

В экспериментах были использованы сплавы, отвечающие участкам сечений через вершину 1 треугольника (отрезки а, б, в, г на рис.2) под углами $\varphi = 17^\circ$ (а), 30° (б, в), 50° (г) к оси 1-3. Расчет концентраций сплавов выполнен с помощью соотношения (5). При размещении подложки, когда вдоль ее длины проектируется линия, соединяющая оба испарителя и расположенная в этом направлении оси y , выражение для β приобретает вид:

$$\beta = \left\{ \left[R^2 + (x^2 + y^2) \right] / \left[R^2 + \left(L - \sqrt{x^2 + y^2} \right)^2 \right] \right\}^2, \quad (7)$$

где R - расстояние от испарителей до подложки, L - расстояние между испарителями,

которые проектируются в точки $(0,0)$ и $(0,L)$ подложки, соответствующие концентрациям в точках N_1 и N_2 (см. рис.1). Выражение (7) отвечает используемому в работе закону распределения конденсата на плоской подложке при испарении металлов из плоских испарителей малой площади.

Отношения между массами испаряемых металлов составляли: $m_{11} : m_{22} : m_{32} = 3,3 : 1 : 2,3$ (а); $17,2 : 1 : 1$ (б); $2,35 : 1 : 1$ (в); $19,3 : 4,4 : 1$ (г). Суммарная толщина конденсата в разных точках подложки $(0, y)$ отклонялась от средней (30 нм) для всех пленок тройных сплавов в пределах от 5 до 20%.

Исследовали линейное растекание галлия из полосы шириной 0,4 мм и толщиной 70 нм, расположенной вдоль оси y . Полосу получали путем испарения и конденсации Ga на стеклянную подложку с нанесенной на нее пленкой тройного сплава переменного состава через прижатую к ней щелевую диафрагму. Перед нанесением линейного источника Ga пленку тройных сплавов для удобства дальнейших измерений X разделяли в поперечном направлении на полосы шириной 2 или 3 мм, что давало возможность в одном эксперименте получать сведения о величине зоны растекания X по поверхности сплавов 20 - 30 концентраций для каждого сечения, строя зависимости $X = f(c_1, c_2, c_3)$. В свою очередь, зависимости $X = f(y) = f(c_1, c_2, c_3)$ позволяют судить о концентрационных зависимостях движущей силы растекания $\Delta\sigma$ [1]. Точность измерения X составляла $(\pm 1,43 \cdot 10^{-2})$ мм. Измерения велись при комнатной температуре, область растекания, судя по микроинтерференционным снимкам в МИИ-4, имела постоянную толщину и ступеньку на границе зоны растекания.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.3 приведены зависимости $X = f(y)$ на участках сечений тройных сплавов (г), (в), изображенных на рис.2. Аналогичный вид имеют зависимости $X = f(y)$ для

участков (б), (а). Как видно из приведенных на рис.3 кривых, зависимости $X = f(y)$ имеют весьма неплавный ход с максимумами большей или меньшей высоты. Кроме того, их присутствие обуславливает асимметричный ход зависимостей $X = f(y)$ вблизи сильных максимумов.

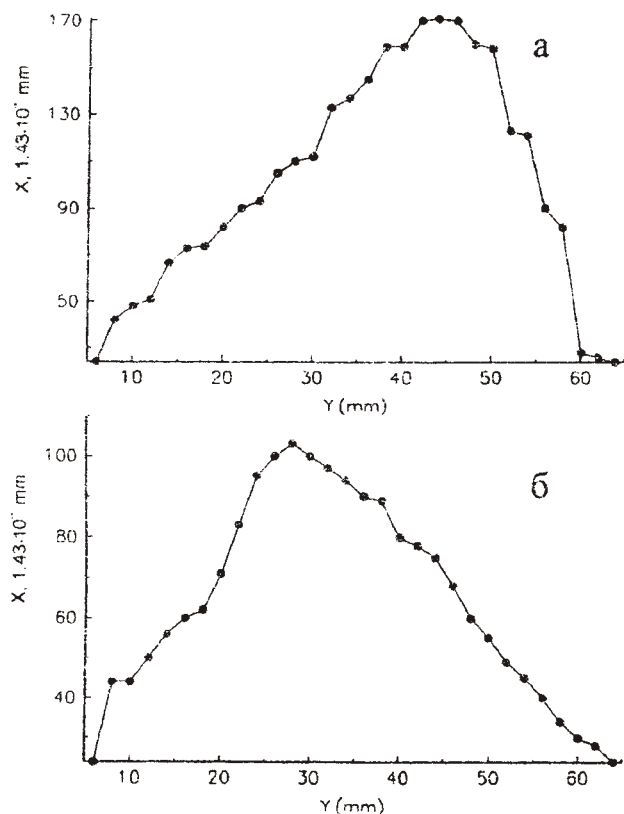


Рис. 3. Зависимости размеров зоны линейного растекания капель галлия по поверхности тонких пленок сплавов Ag-Au-Ga, отвечающих участкам сечений "в" (а) и "г" (б) (см. рис. 2)

Данные о концентрациях тройных сплавов серебро-золото-галлий (в атомных процентах), отвечающих максимумам и на кри-

вых $X = f(y)$ всех исследованных серий, приведены в таблице.

Обращает на себя внимание то, что, как и в случае растекания галлия по поверхности двойных сплавов (Ag – Ga, Ag – Au [2,3]), слабые максимумы отвечают атомным составам $n/(Z+1)$, где $Z=12$, $n=1,2,3$, $n/(Z+1) \approx C_{Au} + C_{Ga}$, т.е., вероятно, указывают на образование в сплавах подложки кластерной структуры на основе ГЦК-решетки в трехкомпонентных твердых растворах. Если кластеры в двойных твердых растворах А – В на основе решетки А с координационным числом Z образуются при электронных конфигурациях $n/(Z+1) = C_B$, то в тройном твердом растворе при $n = n_B + n_C$ имеем $n/(Z+1) = C_B + C_A$. При этом одно и то же значение $n/(Z+1)$ (например, $n=2$), равное 15,38, отвечает тройным сплавам Ag-Au-Ga, расположенным на различных сечениях $\varphi = 30$ и 50° , где суммы концентраций примесей C_{Au} , C_{Ga} в атомных процентах входят в различных соотношениях (см. табл.). То же относится и к другим значениям $n/(Z+1)$. Как следует из данных таблицы, некоторые максимумы (в том числе самые сильные) на кривых $X = f(y)$ не отвечают составам $n/(Z+1)$ с $Z=12$. Это, возможно, связано с образованием в сплавах тройной системы соответствующих составов фаз, обладающих более высокими значениями поверхностной энергии σ_{13} , что и обуславливает увеличение движущей силы растекания $\Delta\sigma$, а, значит, и размера зоны растекания.

ДАННЫЕ О ПОЛОЖЕНИЯХ МАКСИМУМОВ НА ГРАФИКАХ ЗАВИСИМОСТЕЙ

$$X = f(y) = f(C_{Ag}, C_{Au}, C_{Ga})$$

φ°	C, ат.%					X $1,43 \cdot 10^{-2}$, mm
	C_{Ag}	C_{Au}	C_{Ga}	$C_{Au} + C_{Ga}$	$n/(Z+1), \%$	
1	2	3	4	5	6	7
17	46,3	7,1	46,6	53,7	53,85	58
17	39,3	8,0	52,7	60,7	61,52	44

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7
30	93,0	1,9	5,1	7,0	7,60	70
30	88,3	3,0	8,7	11,7	-	140
30	84,3	4,0	11,7	15,7	15,38	69
30	68,3	8,3	23,4	31,7	30,76	67
30	63,2	9,6	27,2	36,8	38,46	93
30	52,7	12,3	35,0	47,3	46,10	159
30	48,7	13,3	38,1	51,3	-	171
30	43,9	14,7	41,4	56,1	53,85	158
30	40,7	15,5	43,8	52,3	61,52	121
50	84,6	9,3	6,1	15,4	15,38	75
50	83,5	9,9	6,6	16,5	15,38	78
50	82,4	10,7	6,9	17,6	-	89
50	77,7	13,6	8,7	22,3	23,0	103
50	70,1	18,2	11,7	22,9	30,76	56

ВЫВОДЫ

Таким образом, при проведении исследований по смачиванию трехкомпонентных сплавов жидкими расплавами использование квазидвумерных сечений позволяет выявлять составы сплавов, обладающих "плохой" и "хорошей" смачиваемостью. Так, сплавы Ag-Au-Ga, состав которых отвечает сечению $\varphi = 17^\circ$, смачиваются галлием значительно хуже, чем отвечающие определенным участкам сечений $\varphi = 30$ и 50° . Кроме этого, обнаружен немонотонный ход зависимости $X = f(\varphi)$.

В качестве причины немонотонного (осциллирующего) характера концентрационных зависимостей различных физических свойств двойных твердых растворов в [4] было выдвинуто предположение о макроскопической кластеризации растворов на основе атомно-кристаллических группировок дискретного состава. Поскольку в нашем случае размер зоны растекания определяется величиной движущей силы растекания $\Delta\sigma$, можно предположить, что здесь, как и в [2,3], такой осциллирующий характер

имеет межфазная поверхностная энергия σ_{13} по отношению к составу в области существования непрерывных твердых растворов тройной системы Ag-Au-Ga. Кластерная структура в пределах первой координационной сферы может приводить к осцилляциям при атомных концентрациях, равных $n/(Z+1)$, где для тройной системы Ag-Au-Ga $n/(Z+1) \approx C_{Au} + C_{Ga}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М. Химия, 1976.
2. Гребенник И.П. // Адгезия расплавов и пайка материалов. 1991 №25 С. 34-46.
3. Андронов В.М., Гребенник И.П., Шерстюк В.А. Метастабильные фазовые состояния - теплофизические свойства и кинетика релаксации. Т. 2. Свердловск, 1989 С. 101-102.
4. Иванов И.Г., Сиренко А.Ф., Андронов В.М., Рохас Х.А. // УФЖ. 1985 Т. 30. №9 С. 1853-1855.

Статья поступила

в редколлегию 21.10.97

в редакцию 25.11.97