

УДК 539.67: 669.24

## НЕУПРУГИЕ ПРОЦЕССЫ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ЗОЛОТА И МЕДИ, НАНЕСЕННЫХ НА КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО

Б.С. Лунин

*(кафедра физической химии)*

Исследовано внутреннее трение в тонких пленках золота и меди, нанесенных на поверхность высокочастотных резонаторов из кварцевого стекла. Показано, что в килогерцовом диапазоне частот при температуре 0...100°С в таких резонаторах наблюдается интенсивный пик внутреннего трения, связанный с низкой адгезией покрытия к подложке. Внутреннее трение в тонкой пленке золота может быть существенно уменьшено введением в нее второго компонента (меди), образующего с золотом твердый раствор и улучшающего адгезию покрытия к кварцевому стеклу. Введение второго компонента также уменьшает дислокационное и зернограничное внутреннее трение. Стабилизация диссипативных характеристик двухкомпонентного покрытия достигается термообработкой.

Неупругие процессы в тонких металлических пленках золота и меди, представляют большой интерес, что связано с использованием этих покрытий при изготовлении кварцевых высокочастотных механических резонаторов волновых твердотельных гироскопов. Один из основных факторов, определяющих добротность резонаторов, – диссипация в проводящих покрытиях, величина которой должна быть на уровне  $10^7$  [1].

В металлических тонких пленках имеют место такие же неупругие процессы, что и в массивных металлах, а именно, термоупругие потери [2], потери, связанные с точечными дефектами [3], дислокациями [4], фазовыми превращениями [5], а также внутреннее трение на границах зерен [6]. Однако отличия в структуре тонких пленок, большое количество дефектов, механические напряжения и размерные эффекты приводят к значительно более высокому уровню внутреннего трения по сравнению с массивными металлами. Неупругим процессам в тонких пленках был посвящен ряд работ (см., например [7–11]).

В большинстве опытов тонкие металлические пленки напыляли на подложку, отделяли от нее, и в полученном пленочном образце исследовали затухание свободных изгибных колебаний. Эти исследования показали, что на диссипацию в тонкой пленке сильное влияние оказывает размер зерен конденсата. В поликристаллических пленках с мелкозернистой структурой уровень потерь возрастает во много раз. В качестве примера на рис. 1 приведена характерная

температурная зависимость внутреннего трения в тонкой пленке меди [9].

Для конденсата с мелкодисперсной (величина зерна ~0,2 мкм) структурой характерен высокий уровень внутреннего трения (рис. 1, кривая 1), тогда как для конденсатов со сравнительно большим размером зерен уровень внутреннего трения гораздо ниже (рис. 1, кривая 2). Данные, приведенные на рис. 1, указывают также на достаточно большую величину высокотемпературного фона внутреннего трения в тонкой пленке по сравнению с массивным металлом. Согласно данным, приведенным в работе [12], высо-

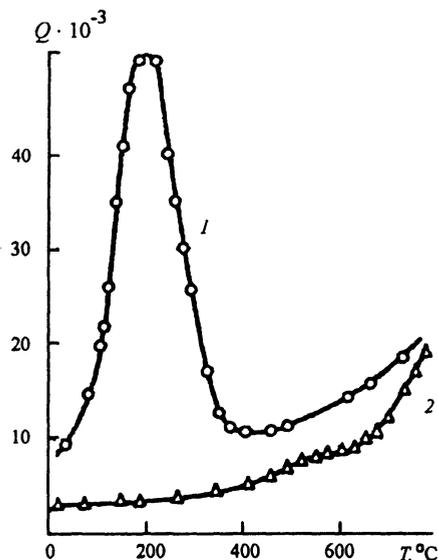


Рис. 1. Температурная зависимость внутреннего трения в медных пленках. Размер зерна, мкм: 1 – 0,2; 2 – 10

котемпературный фон связан с переползанием дислокаций. Поскольку скорость переползания дислокаций пропорциональна механическим напряжениям, уровень которых в тонких пленках обычно значителен, становится понятной высокая интенсивность высокотемпературного фона.

Неупругие процессы в тонкой пленке, отделенной от подложки, могут отличаться от процессов, протекающих в металлическом покрытии кварцевого резонатора из-за взаимодействия *конденсат-подложка*. Более точное представление о них можно получить, исследуя внутреннее трение в тонких пленках, конденсированных на поверхности высокочастотного резонатора. Малые потери в таком резонаторе-подложке позволяют детально исследовать природу неупругих процессов, протекающих в этой системе.

Цель данной работы состояла в исследовании влияния адгезии тонкой пленки к подложке на внутреннее трение и в разработке подходов к снижению

потерь в высокочастотных резонаторах из кварцевого стекла с металлическими покрытиями.

### Техника эксперимента

В настоящей работе применяли экспериментальную технику и методику, успешно использованную ранее при исследовании неупругих процессов в высокочастотных механических резонаторах из кварцевого стекла [13]. Эксперименты проводили с цилиндрическими и полусферическими резонаторами, изготовленными из кварцевого стекла марки КУ-1. На рис. 2 показан внешний вид резонаторов и их расположение в цилиндрической вакуумной камере.

Полусферический резонатор представляет собой тонкостенную полусферу диаметром ~30 мм, в которой возбуждаются изгибные колебания (рис. 2, а). Частота изгибных колебаний определялась формой колебаний полусферы и составляла 8,5 и 17,0 кГц. При измерениях полусферический резонатор закреп-

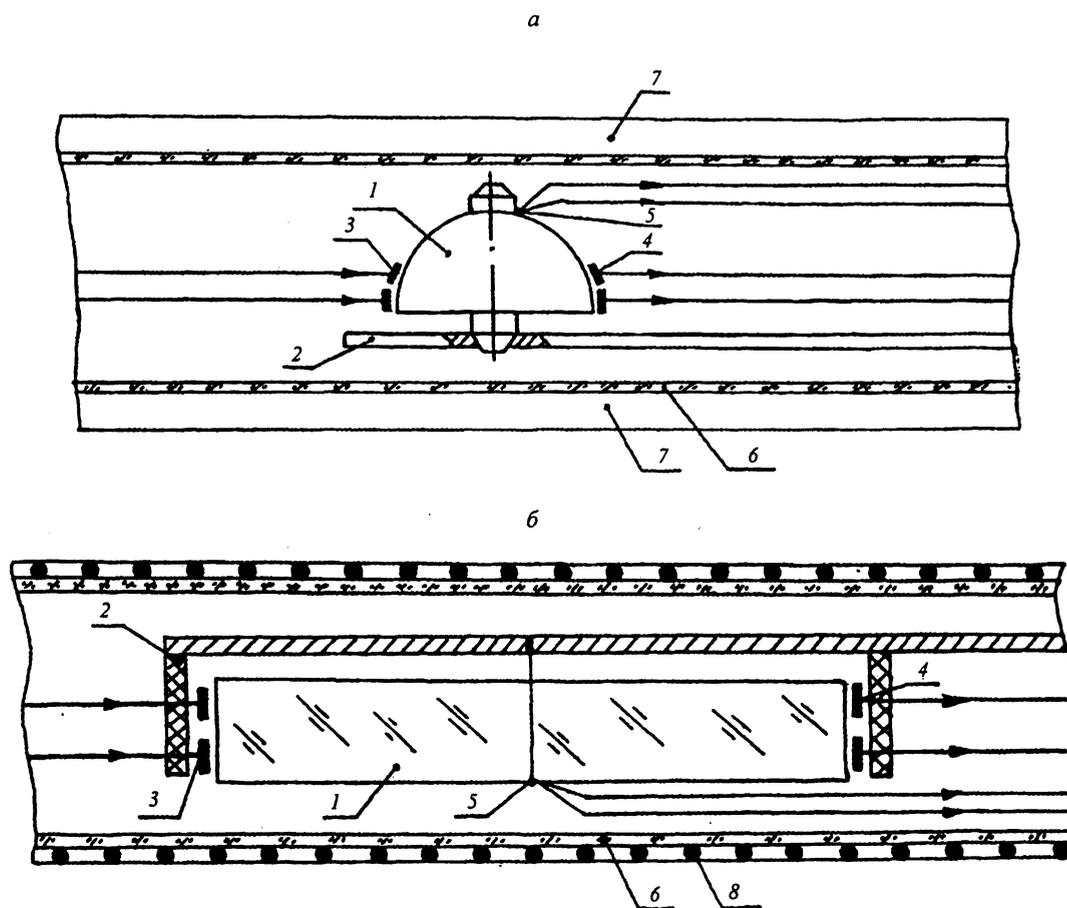


Рис. 2. Расположение полусферического (а) и цилиндрического (б) резонаторов в вакуумной термокамере: 1 – резонатор; 2 – держатель; 3 – электроды возбуждения; 4 – измерительные электроды; 5 – термopapa; 6 – трубчатая вакуумная камера; 7 – азотная рубашка охлаждения; 8 – электронагреватель

ляли в держателе за осевую ножку. Для возбуждения изгибных колебаний и измерения амплитуды колебаний использовали емкостные электроды. Температуру определяли с помощью термопары медь-константан.

Цилиндрический резонатор длиной ~100 мм подвешивали в специальном держателе в положении равновесия в петле из вольфрамовой проволоки (рис. 2, б). Возбуждение продольных колебаний на частотах 25...50 кГц и их регистрацию осуществляли с помощью емкостных электродов. Для изменения температуры резонаторов в диапазоне -50...+160°C снаружи устанавливали электронагреватель или азотную рубашку охлаждения. Вакуумная система установки позволяла поддерживать внутри камеры вакуума до  $10^{-5}$  мм рт. ст.

Металлические покрытия толщиной около 200 нм наносили на внутреннюю поверхность полусферического резонатора и на торцевые поверхности цилиндрического резонатора. В качестве меры внутреннего трения использовали обратную механическую добротность  $Q^{-1}$ , определяемую по времени затухания свободных колебаний в резонаторе:

$$Q^{-1} = \frac{\Delta W}{2\pi W} = \frac{1}{\pi f \tau}, \quad (1)$$

где  $\Delta W$  – энергия, рассеянная за один период колебаний;  $W$  – энергия колебаний резонатора;  $f$  – частота колебаний;  $\tau$  – время затухания свободных колебаний.

При нанесении металлического покрытия начальная добротность резонатора  $Q$  уменьшалась до  $Q_1$ . Разность между величинами  $Q_1^{-1}$  и  $Q^{-1}$  представляет собой потери, внесенные в резонатор тонкой пленкой:

$$\Delta Q_f^{-1} = Q_1^{-1} - Q^{-1}. \quad (2)$$

Смысл использования резонаторов двух типов заключается в том, что возбуждаемые в них колебания различны. При продольных колебаниях цилиндрического резонатора его торцы остаются плоскими и металлическое покрытие практически не деформируется, испытывая только отрывные нагрузки, приводящие к локальному отслаиванию пленки и соответственно к внутреннему трению. При этом величина  $\Delta Q_f^{-1}$  будет зависеть в основном от прочности связи конденсата с подложкой. При изгибных колебаниях полусферы тонкая пленка деформируется вместе с

подложкой и вносимые потери  $\Delta Q_f^{-1}$  определяются всеми перечисленными выше факторами.

Для определения потерь в собственно материале тонкой пленки  $Q_f^{-1}$ , нанесенной на поверхность полусферического резонатора, можно воспользоваться следующей формулой [11]:

$$Q_f^{-1} = \frac{\Delta Q_f^{-1} Y_g h}{3 Y_f d_f}, \quad (3)$$

где  $Y_g$  и  $Y_f$  – модули Юнга кварцевого стекла и материала покрытия;  $d_f$  – толщина пленки;  $h$  – толщина стенки полусферической оболочки резонатора.

Потери в тонкой пленке, нанесенной на торцы цилиндрического резонатора, составляют:

$$Q_f^{-1} = \frac{\Delta Q_f^{-1} L \rho_g (\pi + 1)}{2 d_f \rho_f}, \quad (4)$$

где  $L$  – длина цилиндра;  $\rho_g$  и  $\rho_f$  – плотность кварцевого стекла и материала пленки.

#### Результаты и обсуждение

На рис. 3 приведена температурная зависимость потерь в тонкой пленке меди, нанесенной методом вакуумного напыления на торцы цилиндрического резонатора при комнатной температуре. Адгезия к кварцевому стеклу медной пленки, сконденсированной в таких условиях, невысока, и это приводит к появлению неупругого процесса. На первый взгляд, чтобы сдвинуть даже слабосвязанную с подложкой металлическую пленку, необходимо создать значительное напряжение, которое не развивается при колебаниях торца цилиндра. Так, при энергии связи 0,2 эВ\* величина этого напряжения составляет ~500 МПа. Но если в тонкой пленке имеются остаточные механические напряжения или концентрации напряжений в локальных микрорегионах, связанные с неоднородностью поверхности, то тогда даже небольшое дополнительное напряжение, создаваемое при колебаниях, может привести к отслаиванию покрытия в микрорегионах [14], локальным пластическим деформациям и как следствие к интенсивному внутреннему трению.

Эксперименты показали, что величина наблюдаемого пика внутреннего трения, а также положение его максимума на температурной оси зависят от

\* Такое значение энергии связи характерно для ван-дер-ваальсового взаимодействия конденсата и подложки.

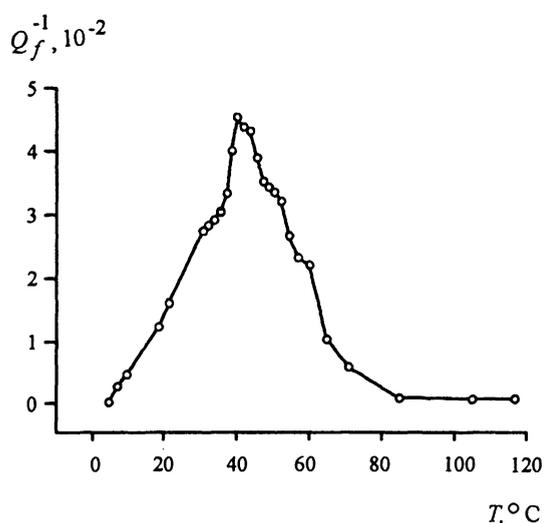


Рис. 3. Температурная зависимость потерь в тонкой пленке меди, нанесенной на торцы цилиндрического резонатора

толщины покрытия и условий осаждения. Энергия активации неупругого процесса, определенная по температурному сдвигу максимума пика при изменении частоты колебаний [3], составляет 5–9 ккал/моль, что довольно близко к величине энергии связи пары *медь–стекло* [15]. Отметим, что в этом эксперименте не наблюдалось характерного, растущего с повышением температуры фона внутреннего трения, хорошо заметного на рис. 1. Для пленок золота пластические деформации и внутреннее трение, связанные с низкой адгезией, более интенсивны, так как энергия связи для пары *золото–стекло* еще меньше. Между тем именно золото представляет наибольший интерес с практической точки зрения: оно обладает высокой электропроводностью, химической стойкостью, не окисляется, имеет небольшую (по сравнению, например, с хромом) сорбционную способность и сравнительно невысокий уровень внутренних напряжений. Поэтому снижение внутреннего трения, связанного с низкой адгезией золота к кварцевому стеклу, весьма актуально.

Известно, что адгезия зависит от способа нанесения покрытия, и наилучшие результаты дает метод магнетронного распыления. Большое значение имеют и условия напыления, например, Маттокс показал, что распыление золота в атмосфере аргон–кислород увеличивает адгезию золотой пленки к кварцевому стеклу больше, чем на порядок [16]. По мнению автора этой работы, увеличение адгезии связано с об-

разованием окиси золота и ее диффузии в поверхностный слой кварцевого стекла.

Хорошо известным вариантом увеличения прочности сцепления пленки золота со стеклом является предварительное нанесение металлического подслоя, имеющего хорошую адгезию к стеклу. В работе [17] изучали адгезию золотого покрытия к кварцевому стеклу с подслоем хрома. Было установлено, что адгезия существенно зависит от толщины слоя хрома, причем резкое ее увеличение наблюдается при толщине подслоя хрома свыше 400 Å, когда, по мнению авторов, пленка хрома становится непрерывной. Этот эффект, по-видимому, связан с взаимной диффузией металлов и образованием на границе раздела фаз твердого раствора. На это указывает и зависимость адгезии от времени, прошедшего после напыления пленки, а также от температуры. Однако этот диффузионный процесс в двухслойной пленке, повышая адгезию, существенно увеличивает и внутреннее трение. Как показывает опыт, добротность полусферических резонаторов с двухслойным покрытием CrAu нестабильна и при комнатной температуре не превышает 5–8 миллионов (при добротности резонатора без покрытия 15–20 миллионов).

Учитывая, что взаимная диффузия будет иметь место до тех пор, пока имеется градиент концентраций, целесообразно напылять не двойной металлический слой, а двухкомпонентную пленку, где одним из ее компонентов является золото, а другим – металл, образующий с золотом твердый раствор и имеющий достаточно хорошую адгезию к кварцевому стеклу. Таким вторым компонентом золотой пленки может быть, например, медь, имеющая достаточно хорошие адгезионные свойства при нанесении покрытия методом магнетронного распыления и при использовании ионной бомбардировки для предварительной очистки поверхности резонатора. Кроме того, можно ожидать, что введение второго компонента в умеренной концентрации в чистый металл приведет к дополнительному закреплению дислокаций и к снижению фона внутреннего трения. Подтверждением этого соображения может служить работа [18], где исследовалось внутреннее трение в тонких пленках сплава AlAg. Было установлено, что интенсивность фона внутреннего трения при комнатной температуре в пленке Al–20,7%Ag уменьшилась

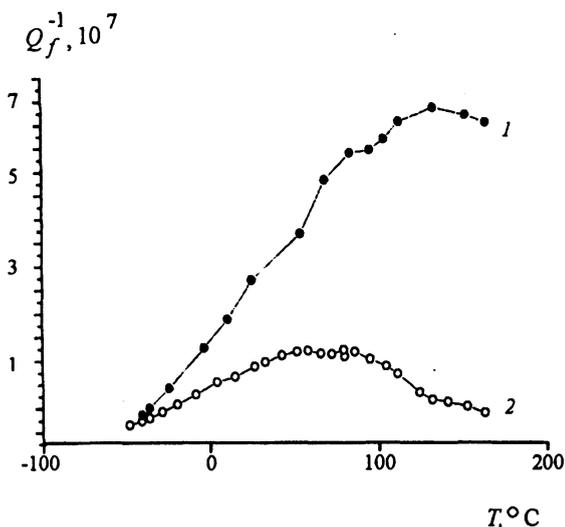


Рис. 4. Влияние AuCu-покрытия на добротность полусферического резонатора: 1 – резонатор без покрытия; 2 – резонатор с напыленной 200 нм Au–20%Cu тонкой пленкой

примерно вдвое по сравнению с пленкой чистого алюминия.

Хотя присутствие второго компонента приводит к возникновению процессов упорядочения в пленке, связанные с ними пики внутреннего трения расположены в области достаточно высоких температур и не должны заметно влиять на потери в области средних температур, являющихся рабочими для подавляющего большинства современных приборов. Авторы [19], исследуя внутреннее трение в массивных образцах сплавов AuCu, действительно обнаружили при температуре  $\sim 400^\circ\text{C}$  интенсивный пик внутреннего трения, влияние которого очень мало при температуре ниже  $200^\circ\text{C}$ . Для проверки этой гипотезы в настоящей работе было исследовано внутреннее трение в тонкой (200 нм) Au–20%Cu пленке, нанесенной на поверхность полусферического резонатора. Покрытие наносилось магнетронным распылением составной AuCu-мишени.

На рис. 4 показаны измеренные температурные зависимости добротности резонатора до и после нанесения на него этого покрытия. Видно, что при низких температурах обе кривые совпадают, т.е. вносимые тонкой пленкой потери невелики. С ростом температуры внутреннее трение в покрытии растет и добротность металлизированного резонатора падает.

Достигнутое значение добротности металлизированного резонатора является высоким и в большинстве случаев достаточным для практического приме-

нения, однако весьма существенным является вопрос о температурной и временной стабильности этого бинарного покрытия, так как многие приборы, имеющие в своем составе такие резонаторы, работают в достаточно широком диапазоне температур ( $-50\dots+100^\circ\text{C}$ ). Для выяснения температурной стабильности потерь в бинарном покрытии были выполнены два отжига металлизированного резонатора при температуре  $160^\circ\text{C}$ . После каждого отжига измеряли зависимость добротности резонатора от температуры и по формулам (2)–(3) рассчитывали зависимость  $Q_f^{-1}(T)$ . Результаты этого опыта приведены на рис. 5. Хорошо видно, что после каждого отжига потери в металлическом покрытии возрастают. Причина этого эффекта связана с тем, что при одновременном напылении компонентов сплава на достаточно холодную (по сравнению с температурой перехода порядок–беспорядок сплава) подложку, структура тонкой пленки не соответствует равновесному состоянию. По-существу, мы имеем дело с некоторой метастабильной фазой сплава, в которой протекают термически активированные процессы упорядочения. Кинетика подобных процессов в некоторых бинарных тонких пленках была изучена в [20–22]. Кинетику фазовых превращений отслеживали по изменению электрического сопротивления тонкой пленки и по электронно-микроскопическим данным. Было установлено, что аморфная структура пленки уже при низких температурах трансформируется в однофазную кристаллическую структуру, и только затем, при достаточно высоких температурах, пере-

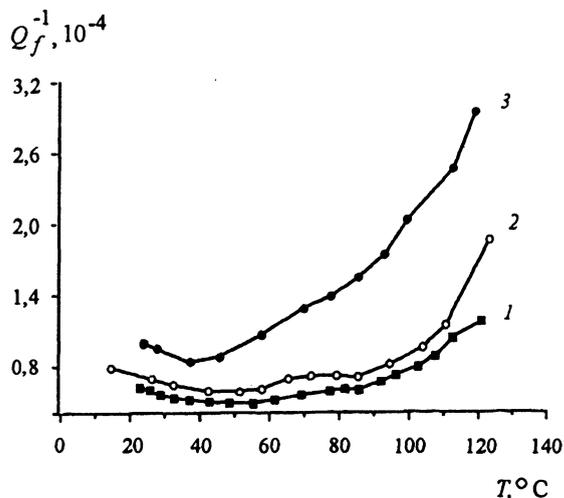


Рис. 5. Внутреннее трение в AuCu-тонкой пленке: 1 – после напыления; после отжига при  $160^\circ\text{C}$ : 2 – первого; 3 – второго (продолжительность каждого отжига 2 ч)

ходит в равновесную двухфазную структуру. К выводу о сложном характере фазовых превращений в сплаве AuCu пришли и авторы цикла работ [23–26], исследуя разными методами механизм и кинетику этих процессов. Согласно их данным процесс упорядочения начинается со стадии зарождения и роста микродоменов, которая продолжается несколько минут при температуре 260°C. Затем происходит образование и рост Z-фазы – промежуточной метастабильной структуры (продолжительность процесса составляет ~10 мин при 260°C). На третьей стадии упорядочения происходит фазовое превращение Z-фазы в однофазное упорядоченное состояние (продолжительность этой стадии составляет около 2 ч при 260°C). Конечная структура оказывается достаточно стабильной при температуре ≤400°C.

Эти результаты позволяют объяснить нестабильность внутреннего трения при термоциклировании (рис. 5) образованием в пленке промежуточной структуры. Кроме того, можно ожидать стабилизации внутреннего трения на некотором уровне при отжиге AuCu-пленки при температуре 260°C. Для проверки этого предположения были выполнены еще два отжига того же самого металлизированного резонатора при этой температуре. Результаты эксперимента, приведенные на рис. 6, показали, что действительно отжиг при 260°C существенно уменьшает имеющиеся потери в покрытии (сравним кривую 1 на рис. 6 с кривой 3 на рис. 5), кроме того они становятся стабильными, что указывает на переход структуры плен-

Изменение энергии активации неупругого процесса и потери в тонкой пленке вблизи ~75°C при последовательных отжигах металлизированного резонатора

Номер отжига	Температура отжига, °C	$Q_f^{-1}(T \sim 75^\circ\text{C}), 10^{-3}$	Энергия активации $E$ , ккал/моль
1	160	8,8	14,7
2	160	33	14
3	260	13,6	15
4	260	8,6	18,1

ки в устойчивое состояние. Потери в этом состоянии несколько выше, чем в исходном (кривая 1, рис. 5), что, вероятно, связано с изменением объема при фазовых переходах, ведущих к изменению механических напряжений в пленке и соответственно к изменению внутреннего трения. Отметим, что уровень фона внутреннего трения в исследованном бинарном покрытии действительно низок и при комнатной температуре составляет  $\sim 7 \cdot 10^{-5}$ , что близко к величине фона внутреннего трения в массивных металлах. Детальный анализ экспериментальных данных показал наличие небольшого пика внутреннего трения на зависимости  $Q_f^{-1}(T)$  в области температур ~75°C (для частоты колебаний резонатора 8,5 кГц) и в области ~85°C – для частоты колебаний 17 кГц.

Этот подъем внутреннего трения связан, по-видимому, с локальными разрывами связи конденсат-подложка. Рассчитанная энергия активации неупругого процесса оказалась в пределах 12–18 ккал/моль. В таблице представлены данные о потерях в металлической тонкой пленке при  $T \approx 75^\circ\text{C}$  и значении энергии активации неупругого процесса  $E$  для всех последовательных циклов отжига. Видно, что уменьшение энергии активации сопровождается ростом потерь. Очевидно, это связано с изменением напряжений в пленке в ходе описанных фазовых превращений. С ростом напряжений  $E$  падает, соответственно вероятность разрыва связи конденсат-подложка возрастает, приводя к росту внутреннего трения. После релаксации внутренних напряжений в ходе образования стабильной структуры пленки, энергия разрыва связи возрастет, а внутреннее трение уменьшается.

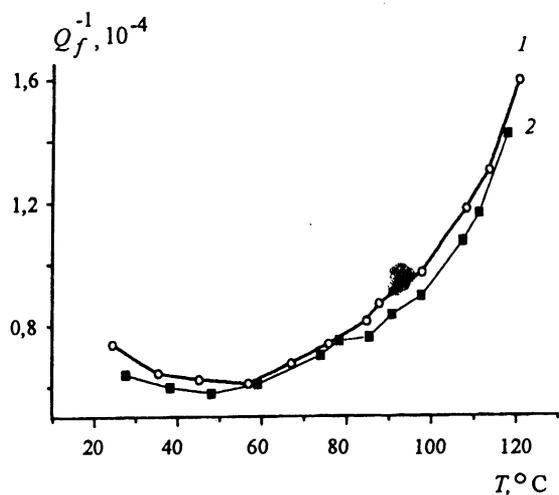


Рис. 6. Внутреннее трение в AuCu-тонкой пленке после отжига при 260°C: 1 – первого; 2 – второго (продолжительность каждого отжига 2 ч)

При низкой адгезии тонких пленок золота и меди, нанесенных на поверхность высокочастотных резонаторов из кварцевого стекла, наблюдается интенсивный пик внутреннего трения в килогерцовом диапазоне частот при температурах 0...100°C, который может быть связан с отслаиванием покрытия и пластической деформацией в микрообластях поверхности. Внутреннее трение в тонкой пленке золота может быть существенно

уменьшено введением в нее второго компонента (меди), образующего с золотом твердый раствор и улучшающего адгезию покрытия к кварцевому стеклу. Кроме того, введение второго компонента закрепляет дислокации, что приводит к уменьшению дислокационного и зернограничного внутреннего трения. Стабилизация диссипативных характеристик двухкомпонентного покрытия AuCu достигается термообработкой при 260°C.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лунин Б.С., Данчевская М.Н. // Конверсия. 1994. №6. С. 24.
2. Зинер К. // Упругость и неупругость металлов / Под ред. С.В. Вонсовского. М., 1954. С. 9.
3. Физическая акустика / Под ред. У. Мэсона. Т. III. Часть А. М., 1969.
4. Granato A., Lucke K. // J. Appl. Phys. 27. 1956. N 6. P. 583.
5. Кривоглаз М.А. // Физика металлов и металловедение. 1961. 12. № 3. С. 338.
6. Даринский Б.М., Федоров Ю.А. // Механизмы внутреннего трения в полупроводниковых и металлических материалах. М., 1972. С. 117.
7. Постников В.С., Белоногов В.К., Золотухин И.В. // Физика металлов и металловедение. 1967. 23. №5. С. 946.
8. Белоногов В.К., Золотухин И.В., Иевлев В.М., Постников В.С. // Физика и химия обработки материалов. 1968. № 5. С. 163.
9. Постников В.С., Золотухин И.В., Скоробогатов В.С., Нетысов Ю.К. // Механизмы внутреннего трения в полупроводниковых и металлических материалах / Под ред. Ф.Н.Тавадзе, В.С. Постникова, Л.К. Гордиенко. М., 1972. С. 122.
10. Harms U., Klose F., Neuhauser H., Fricke K., Peiner E., Schlachetzki A. // J. Alloys Compounds. 2000. 310. P. 449.
11. Pelosin V., Badawi K.F., Branger V. // Appl. Phys. Lett. 1995. 66. N 6. P. 691.
12. Пинес Б.Я., Кармазин А.А. // Физика металлов и металловедение. 1966. 22. № 4. С. 632.
13. Лунин Б.С., Торбин С.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. 41. С. 224.
14. Marshall D.B., Evans A.G. // J. Appl. Phys. 56. 1984. N 10. P. 2632.
15. Технология тонких пленок / Справочник / Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. Т. 2. М., 1977.
16. Mattox D.M. // J. Appl. Phys. 37. 1966. N 9. P. 3613.
17. Weaver C., Hill R.M. // Phil. Mag. 4. 1959. N 46. P. 1107.
18. Постников В.С., Абрамов В.В., Золотухин И.В., Белоногов В.К. // Механизмы внутреннего трения в полупроводниковых и металлических материалах. М., 1972. С. 90.
19. Мальцева Г.К., Постников В.С., Усанов В.В. // Физика металлов и металловедение. 1963. 16. № 2. С. 302.
20. Mader S., Nowick A.S., Widmer H. // Acta Metallurgica. 15. 1967. N 2. P. 203.
21. Mader S., Nowick A.S. // Acta Metallurgica. 15. 1967. N 2. P. 215.
22. The use of thin films in physical investigations / Ed. J.C. Anderson. London; N.Y., 1966. P. 433.
23. Земцова Н.Д., Соколова А.Ю. // Физика металлов и металловедение. 1996. 82. № 2. С. 105.
24. Земцова Н.Д., Кабанова И.Г. // Физика металлов и металловедение. 1997. 84. № 3. С. 78.
25. Земцова Н.Д., Кабанова И.Г. // Физика металлов и металловедение. 1999. 87. № 2. С. 74.
26. Земцова Н.Д., Кабанова И.Г. // Физика металлов и металловедение. 2000. 89. № 3. С. 75.

Поступила в редакцию 04.10.04

## ANELASTIC PROCESSES IN GOLD AND COPPER THIN FILMS APPLIED ON SILICA GLASS

B.S. Lunin

(Division of Physical Chemistry)

Internal friction in gold and copper thin films applied on surface of high Q-factor silica glass resonators was investigated. An intensive internal friction peak connected with low adhesion between the coating and the substructure is observed at temperature 0...100°C in kilohertz frequency range. The internal friction in the gold thin film may be significantly decreased by adding in it a second component that form solid solution with gold and improves the adhesion of the coating to silica glass. Adding of the second component decreases grain-boundary and dislocation internal friction too. Stabilization of dissipation property of the two-component coating is reached by annealing.