

УДК 539.67:621.315.592

ВЛИЯНИЕ СОРБЦИИ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ И ПАРОВ НА ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ХРОМА

Б.С. Лунин, С.Н. Торбин

(кафедра физической химии)

Рассмотрены неупругие явления в тонких пленках хрома, связанные с сорбцией атмосферных газов и паров. Наличие хромового покрытия приводит к резкому (почти на порядок) увеличению сорбционной способности поверхности, что связано с пористостью пленки и взаимодействием компонент атмосферы с молекулами оксида хрома. Показано, что связанное с сорбцией внутреннее трение обусловлено механически активируемым перераспределением молекул адсорбата в микропорах тонкой пленки.

Неупругие процессы, происходящие в тонких металлических пленках, представляют большой фундаментальный и практический интерес (ряд работ [1–5] посвящен их исследованию). Это связано с широким использованием металлических покрытий в прецизионных пьезокварцевых и механических резонаторах из кварцевого стекла, добротность которых достигает десятков миллионов. Диссипация в металлических покрытиях оказывается при этом одним из основных факторов, определяющих качество резонаторов. Наряду с внутренним трением, связанным с невысокой адгезией и со структурными дефектами тонких пленок (дислокации, точечные дефекты, границы зерен и т.д.), существенный вклад в потери энергии колебаний вносит сорбция покрытием атмосферных газов и паров. Сорбцию на металлах изучают на протяжении почти 100 лет многие исследователи, однако вопрос о ее влиянии на рассеяние энергии колебаний в тонких металлических пленках остается малоизученным.

Ранее мы провели исследование неупругих процессов, связанных с сорбцией атмосферных газов и паров тонкими пленками золота [6]. Было установлено, что возникающее при этом в пленке внутреннее трение обусловлено как физически адсорбированными молекулами, так и механически активируемой диффузией в порах тонкой пленки. Поры являются одним из основных дефектов тонких пленок, их поверхностная плотность и диаметр варьируются в очень широких пределах, создавая возможность капиллярной конденсации паров атмосферной воды. Прохождение упругой волны изменяет объем пор, стимулируя при этом диффузию находящихся там молекул воды.

В качестве материала покрытий высокодобротных резонаторов наряду с золотом часто используют хром, который в отличие от золота характеризуется очень высокой адгезией к кварцевому стеклу, что позволяет избежать неупругих эффектов (локальное отслаивание покрытия в микрообластях, пластическая деформация и т.п.). Хромовые пленки имеют недостатки, к ним следует отнести прежде всего высокий уровень внутренних напряжений, облегчающих движение дислокаций в пленке и тем самым создающих повышенный фон внутреннего трения. Это обстоятельство вынуждает максимально уменьшать толщину покрытия (до 200–300 Å). Другим недостатком является достаточно быстрое окисление хромовой пленки. Как известно, чистая поверхность металла при кратковременном (несколько минут) пребывании на воздухе даже при невысокой температуре покрывается слоем оксида толщиной в несколько десятков ангстрем [7]. Рост оксидной пленки прекращается лишь через несколько сотен часов. В развитии оксидных пленок большую роль играют поверхностные дефекты. Учитывая, что металлические пленки обладают большим количеством дефектов, процесс их окисления будет идти гораздо более интенсивно, чем при окислении поверхности массивного металла. Опыт показывает, что тонкие (200–400 Å) пленки хрома при хранении резонаторов на воздухе, теряют проводимость в течение нескольких месяцев, что соответствует полному превращению хрома в непроводящий оксид Cr_2O_3 . Вред от оксидных пленок, даже незначительных по толщине, состоит еще и в том, что они сильно увеличивают сорбционные свойства поверхности. Как правило, объем оксида металла на-

много превышает объем чистого металла, перешедшего в оксид (для хрома это отношение составляет 2,07 [7]). Поэтому при образовании оксидной пленки сразу же возникают сжимающие напряжения, приводящие к росту микротрещин и микропор. Это делает оксидные слои хорошим сорбентом прежде всего для молекул воды, способных к образованию водородных связей с оксидами [8]. Поэтому можно ожидать, что влияние сорбции атмосферных газов и паров на внутреннее трение в пленках хрома будет значительно сильнее, чем в пленках золота. Цель настоящей работы состояла в сравнении сорбционных свойств тонких пленок хрома и золота.

Экспериментальная часть

Использованную в настоящем исследовании экспериментальную технику и методику успешно применяли ранее при исследовании внутреннего трения в гидратированном поверхностном слое кварцевого стекла [9, 10]. Эксперименты проводили при комнатной температуре полусферическими резонаторами диаметром 20 мм, изготовленными из кварцевого стекла марки КУ-1. Полусферический резонатор представляет собой тонкостенную (толщина стенки менее 1 мм) полусферу с тонкой осевой крепежной ножкой. Такие резонаторы имеют высокое соотношение поверхность/объем, что делает их очень удобными для исследования поверхностных неупругих процессов, а высокая добротность, достигающая нескольких десятков миллионов, обеспечивает высокую чувствительность метода. Частота изгибных колебаний оболочки резонатора составляла ~ 8 кГц, для возбуждения в вакууме (10^{-5} мм рт. ст.) изгибных колебаний и измерения их амплитуды использовали емкостные датчики. Электрическая схема установки описана в [11]. На поверхность резонатора методом магнетронного напыления наносили тонкую пленку хрома толщиной около 300 Å.

В качестве меры внутреннего трения использована обратная механическая добротность Q^{-1} , равная:

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

где ΔW – энергия, рассеянная за один период колебаний; W – энергия колебаний резонатора.

Добротность Q определяли по времени затухания свободных колебаний в резонаторе.

Удаление сорбированных молекул с поверхности осуществляли длительным (несколько часов) прогревом резонатора в вакууме при 120°C, при этом

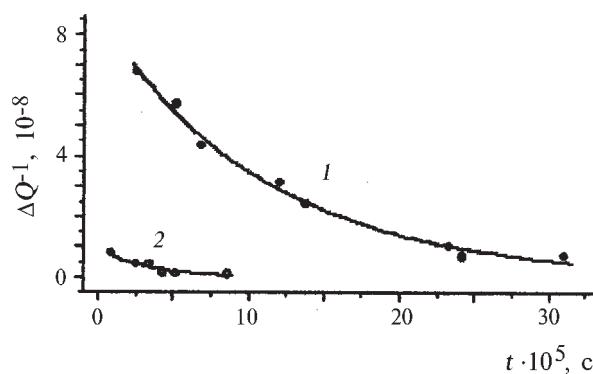
добротность резонатора была максимальной (Q_0). Пребывание резонатора на воздухе приводит к сорбции атмосферных газов и паров (прежде всего воды) тонкой пленкой, и после последующего вакуумирования добротность резонатора Q оказывается ниже Q_0 . Разность между величинами Q^{-1} и Q_0^{-1} и представляет собой потери, внесенные сорбцией:

$$\Delta Q^{-1} = Q^{-1} - Q_0^{-1}. \quad (2)$$

Результаты и обсуждение

На рисунке приведены экспериментальные данные, демонстрирующие изменение внутреннего трения, связанного с сорбцией атмосферных компонент от времени нахождения резонатора в вакууме.

Кривая 1 соответствует резонатору с тонкой пленкой хрома толщиной 300 Å, а кривая 2 – резонатору без покрытия. Видно, что наличие хромового покрытия приводит к резкому (почти на порядок) увеличению сорбционной способности поверхности. Характерное время десорбции по сравнению с поверхностью чистого кварцевого стекла увеличивается примерно в 4 раза. Отметим, что увеличение сорбционной способности поверхности кварцевого стекла с тонкой пленкой золота (толщиной около 2000 Å) составляет $(1...2) \cdot 10^{-8}$, т.е. значительно меньше, чем для гораздо более тонкой пленки хрома. По-видимому, в данном случае сорбция идет в основном за счет образования парами воды водородных связей с молекулами оксида хрома. Как и во всех тонких металлических пленках, в конденсатах хрома имеет место высокая концентрация пор, возникающих в результате продольной диффузии и конденсации вакансий [12]. Их поверхностная плотность зависит как от условий конденсации, так и от толщины покрытия, достигая максимума при толщине 70–



Зависимость фона внутреннего трения от времени нахождения резонатора (покрытие – хром) в вакууме при комнатной температуре

150 нм. Диаметр пор варьируется в очень широких пределах, достигая нескольких микрон [12]. Потенциал взаимодействия молекулы адсорбата с поверхностью микропоры отличается от потенциала взаимодействия с открытой поверхностью. Для идеальной поры зависимость потенциала взаимодействия по ее сечению имеет два симметричных минимума [13]. Прохождение через среду упругой волны деформирует пору, нарушает симметрию потенциала взаимодействия и вызывает перераспределение молекул адсорбата на поверхности адсорбента. Этот процесс происходит не мгновенно, а с некоторым запаздыванием, что и приводит к дополнительному внутреннему трению в тонкой пленке. Наиболее вероятным сорбционным процессом является протекание капиллярной конденсации паров атмосферной воды в порах пленки хрома. Из-за широкого рас-

пределения диаметра пор потенциал взаимодействия воды с поверхностью также меняется в больших пределах, приводя к широкому распределению времен релаксации.

Большая внутренняя поверхность пористой структуры приводит к высокой сорбционной способности хромового покрытия, а наличие сквозных пор – к окислению пленки по глубине и к сравнительно быстрой потере проводимости.

Полученные результаты показывают, что в технологическом процессе производства резонаторов важно учитывать влияние процессов сорбции, происходящих на поверхности металлических покрытий. Это влияние должно учитываться при изготовлении, хранении и обезгаживании высокодобротных механических резонаторов из кварцевого стекла с хромовым покрытием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Постников В.С., Белоногов В.К., Золотухин И.В. // Физика металлов и металловедение. 1967. **23**. №5. С. 946.
2. Белоногов В.К., Золотухин И.В., Иевлев В.М., Постников В.С. // Физика и химия обработки материалов. 1968. № 5. С. 163.
3. Постников В.С., Золотухин И.В., Скоробогатов В.С., Нетусов Ю.К. // Сб.: Механизмы внутреннего трения в полупроводниковых и металлических материалах. М., 1972. С. 122.
4. Harms U., Klose F., Neuhauser H., Fricke K., Peiner E., Schlachetzki A. // J. Alloys and Compounds. 2000. **310**. P. 449.
5. Pelosin V. Badawi K.F. Branger V. // Applied Physics Letters. 1995. **66**. P. 691.
6. Лунин Б.С., Торбин С.Н. // ЖФХ. 2005. **79**. №1. С. 1.
7. Кубашевский О.А., Гопкинс Б.А. Окисление металлов и сплавов. М., 1965.
8. Черепнин Н.В. Сорбционные явления в вакуумной технике. М., 1973.
9. Лунин Б.С., Торбин С.Н. // Изв. Тульского государственного университета. Сер. Материаловедение. 2002. № 3. С. 98.
10. Лунин Б.С., С.Н.Торбин // ЖФХ. 2003. **77**. № 4. С. 722.
11. Лунин Б.С., Торбин С.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. **41**. № 3. С. 172.
12. Жильков Э.А., Куров Г.А., Терехов Н.Д. // Электронная техника. Сер. 3. Микроэлектроника. 1978. Вып. 3 (75). С. 80.
13. Грег С., Синг Л. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М., 1984. С. 219.

Поступила в редакцию 11.03.03

EFFECT OF SORPTION OF ATMOSPHERE GASES AND VAPOUR ON INTERNAL FRICTION IN THIN CHROMIUM FILMS

B.S. Lunin, S.N. Torbin

(Division of Physical Chemistry)

Anelastic phenomenons in thin chromium films connected with sorption of atmosphere gases and vapour are under discussion. Presence of the chromium film leads to strong increase in surface sorption capacity and it is bound with porosity of the cover and interaction between air components and chromium oxide molecules. Connected with the sorption the internal friction is caused by mechanically activated diffusion in the pores of the thin film.