

05;11;12

Кинетика дефектообразования в тонкопленочных вакуумных конденсатах

© К.Ю. Фроленков, В.С. Шоркин

Орловский государственный технический университет,
302020 Орел, Россия
e-mail: Lara@ostu.ru

(Поступило в Редакцию 21 ноября 2006 г. В окончательной редакции 17 октября 2007 г.)

Выдвинута гипотеза о взаимосвязи изменения относительной дефектной площади тонкопленочных покрытий с уменьшением в них внутренних напряжений с течением времени. Считая материал пленки вязкоупругим, подчиняющимся реологическому соотношению Максвелла–Томсона, на основании этой гипотезы получена и экспериментально проверена математическая модель кинетики дефектообразования в тонкопленочных вакуумных конденсатах при нормальных условиях их хранения и эксплуатации. Удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных позволяет рекомендовать разработанную модель для качественной и количественной оценки процесса старения тонкопленочных покрытий, полученных методом конденсации в вакууме.

PACS: 68.35.Dv, 68.60.-p

В тонкопленочных структурах с течением времени происходит самопроизвольное изменение физических свойств при неизменных внешних условиях. Этот процесс называется старением. Старение, в конечном итоге, приводит к увеличению дефектности тонкопленочных покрытий и, как правило — ухудшению их эксплуатационных характеристик. Целью настоящей работы явились разработка и экспериментальная проверка математической модели, позволяющей прогнозировать на длительный срок процесс дефектообразования в тонкопленочных вакуумных конденсатах на стеклянной основе при нормальных условиях их эксплуатации и хранения.

Под дефектом покрытия, в соответствии с [1], понимается любое несовершенство сплошности и однородности материала в системе покрытие–основа, возникшее в процессе получения и эксплуатации покрытия. В работе [1] рассматривались только те дефекты, которые можно определить путем оптических наблюдений за состоянием поверхности напыленных пленок. Критерием количественной характеристики дефектности служила относительная дефектная площадь S — величина, равная отношению суммарной площади дефектов к общей площади исследуемого покрытия, при оценке дефектности покрытий, полученных методом конденсации в вакууме, в первом приближении, можно воспользоваться гипотезой о равномерном распределении дефектов по поверхности конденсата [2]. Согласно этой гипотезы, предположено, что размеры всех дефектов одинаковы и равны среднему диаметру дефекта $\langle d \rangle$, а междефектные расстояния, измеренные между любой парой ближайших дефектов в произвольно выбранном направлении равны среднему междефектному расстоянию „ r “. Отсюда можно показать, что

$$S = \frac{\langle d \rangle^2}{(\langle d \rangle + \langle r \rangle)^2}. \quad (1)$$

Определение дефектности осуществлялось на микроинтерферометре МИИ-4 в отраженном свете при 600-кратном увеличении с порешностью $\pm 0.03 \mu\text{m}$.

Объектом исследования явились образцы тонкопленочных покрытий из Cr, Ni (нанесение выполнялось методом косвенного катодного нагрева), GeO (нанесение выполнялось методом магнетронного реактивного распыления) и трехслойное покрытие, представляющее собой композицию из последовательных слоев Cu–CoNi–GeO (Cu и CoNi — наносились методом электронно-лучевого испарения, GeO — методом косвенного катодного нагрева). В качестве основы использовались пластины, изготовленные из стекла К-8, что позволяло существенно повысить контраст наблюдений. Толщина напыленных пленок, измеренная по ступенькам и сколам с помощью микроинтерферометра МИИ-4 составляла $0.2 \pm 0.03 \mu\text{m}$. Рентгенографические исследования пленок осуществлялись на дифрактометре ДРОН-2.0. Полученные пленки являлись поликристаллическими и характеризовались ярко выраженной собственной текстурой, что находится в согласии с данными, приведенными в [1,3].

Количественная оценка изменения дефектности покрытий с течением времени осуществлялась путем экспресс-испытаний на старение. Экспресс-испытания проводились при постоянной влажности воздуха $95 \pm 1\%$ и температуре $100 \pm 1^\circ\text{C}$.

Почти все пленки, независимо от способа их формирования, находятся в состоянии напряжения [3]. Основными причинами возникновения напряженного состояния в вакуумных конденсатах являются несоответствие термических коэффициентов линейного расширения материалов пленки и основы, а также отличие атомарной структуры материала в слоях, прилегающих к межфазной границе, от структуры того же материала вдали от этой границы [1,2,4]. Возникновение напряжений

в процессе образования покрытия и, как следствие, развитие релаксационных явлений приводят к возникновению неустойчивой системы дефектов вакансионного и дислокационного типов [1]. Дислокации под влиянием приложенного напряжения могут выходить на поверхность тонкой пленки по пересекающимся плоскостям скольжения [5,6], что приводит к образованию микроскопически наблюдаемых дефектов покрытия. А поскольку, как известно [1,3,7], релаксация возникающих напряжений происходит за счет размножения и перемещения дислокаций, было выдвинуто предположение о наличии связи между напряженным состоянием вакуумных конденсатов и появлением в них наблюдаемых дефектов. Учитывая эту связь, в первом приближении можно принять гипотезу о том, что относительное изменение внутренних напряжений в тонкопленочном покрытии равно изменению его относительной дефектной площади

$$\frac{\sigma_0 - \sigma(\tau)}{\sigma_0 - \sigma_f} = \Delta S, \quad (2)$$

где σ_0 — начальное напряжение, возникающее в покрытии после вакуумной конденсации; σ_f — конечное напряжение в покрытии при $\tau \rightarrow \infty$; τ — время.

При выводе математической модели кинетики дефектообразования тонкопленочных покрытий допущено, что по всей толщине покрытия продольные деформации одни и те же в любом направлении, т.е. материал пленки равномерно деформирован (растянут или сжат), сдвиговые деформации отсутствуют, а напряженное состояние $\sigma(\tau)$ в любом направлении, параллельном поверхности основы, можно считать одномерным, зависящим только от времени. Одномерный случай выбран с целью упрощения математических рассуждений. С учетом того, что взаимодействие дислокаций друг с другом и с различными препятствиями в кристалле можно разделить на два вида [8]: дальнедействующее („кулоновское“) и близкодействующее (контактное, „неупругое“), процесс релаксации напряжений был описан в рамках теории, построенной на основании реологического соотношения Максвелла–Томсона [9], которое в рассматриваемой ситуации сводится к виду:

$$Hn\dot{\varepsilon} + E\varepsilon = \sigma + n\dot{\sigma}, \quad (3)$$

где n — время релаксации — величина, характеризующая внутренние механические свойства материала пленки; E — длительный модуль упругости; H — мгновенный модуль упругости; ε — относительное удлинение; $\dot{\varepsilon}$ — скорость изменения относительного удлинения; σ — механическое напряжение в пленке; $\dot{\sigma}$ — скорость изменения механического напряжения в пленке. Поскольку с течением времени деформация покрытия остается неизменной, то можно записать

$$\varepsilon = \varepsilon_0 = \text{const}. \quad (4)$$

С учетом (4) выражение (3) принимает вид

$$\sigma + n\dot{\sigma} = E\varepsilon_0 \quad \text{или} \quad \sigma + n \frac{d\sigma}{d\tau} = E\varepsilon_0. \quad (5)$$

Это соответствует случаю, когда после осаждения на основу и охлаждения пленка получает постоянную во времени деформацию ε_0 , а возникшие в ней механические напряжения уменьшаются в связи с размножением и перемещением дислокаций.

Решением уравнения (5) является зависимость

$$\sigma(\tau) = E\varepsilon_0 + (H - E)\varepsilon_0 e^{-\tau/n}. \quad (6)$$

Из (6) следует, что в начальный момент времени ($\tau = 0$):

$$\sigma_0 = H\varepsilon_0, \quad (7)$$

а конечное напряжение σ_f в покрытии ($\tau \rightarrow \infty$) задается выражением

$$\sigma_f = E\varepsilon_0. \quad (8)$$

С учетом (6), (7) и (8), а также гипотезы (2) для количественной оценки увеличения относительной дефектной площади ΔS можно получить:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{\sigma_0 - \sigma(\tau)}{\sigma_0 - \sigma_f} = \frac{H\varepsilon_0 - [E\varepsilon_0 + (H - E)\varepsilon_0 e^{-\tau/n}]}{H\varepsilon_0 - E\varepsilon_0} \\ &= 1 - e^{-\tau/n}. \end{aligned} \quad (9)$$

Для практических расчетов по (9) необходимо знать численное значение параметра n , который можно считать показателем интенсивности старения исследуемого покрытия. Специфики тонкопленочных структур, получаемых методом конденсации в вакууме (фазовая и структурная неравновесность, адгезионная связь с основой, релаксация механических напряжений и т.п.), не предоставляет возможности определения этой величины аналитическими методами. Очевидно, что для каждого конкретного случая она принимает собственное значение. Параметр n можно рассчитать по величине относительной дефектной площади покрытия в начальной после напыления момент времени $\tau = 0$ и в момент времени $\tau = \tau_1 > 0$. При том должны быть определены относительные дефектные площади $S(0) = S_0$ и $S(\tau_1) = S_1$. После этого записывается уравнение для определения n :

$$\Delta S_1 = S_1 - S_0 = 1 - e^{-\tau_1/n}. \quad (10)$$

Отсюда можно получить

$$n = -\frac{\tau_1}{\ln(1 - \Delta S_1)}. \quad (11)$$

Значения S , а следовательно и ΔS , обычно бывают малы по сравнению с единицей. Учитывая это, для n можно получить приближенное выражение:

$$n = \frac{\tau_1}{\Delta S_1}, \quad (12)$$

(разлагая в степенной ряд $\ln(1 - \Delta S_1) = -[\Delta S_1 + \frac{\Delta S_1^2}{2} + \frac{\Delta S_1^3}{3} \dots]$, при $\Delta S_1 \ll 1$ правомерно пренебречь членами второго и более высоких порядков малости).

Результаты сравнения экспериментальных S_{exp} и расчетных S_{cal} данных по определению дефектности тонкопленочных покрытий после экспресс-испытаний на старение

Материал покрытия	S_0	S_1	ΔS_1	ΔS	S_{cal}	S_{exp}
Cr	$6.16 \cdot 10^{-4}$	$6.80 \cdot 10^{-4}$	$0.64 \cdot 10^{-4}$	$3.19 \cdot 10^{-4}$	$9.34 \cdot 10^{-4}$	$8.66 \cdot 10^{-4}$
Ni	$5.70 \cdot 10^{-4}$	$10.87 \cdot 10^{-4}$	$5.17 \cdot 10^{-4}$	$25.80 \cdot 10^{-4}$	$31.50 \cdot 10^{-4}$	$28.10 \cdot 10^{-4}$
GeO	$9.74 \cdot 10^{-3}$	$31.98 \cdot 10^{-3}$	$22.24 \cdot 10^{-3}$	$105.26 \cdot 10^{-3}$	$115.00 \cdot 10^{-3}$	$145.00 \cdot 10^{-3}$
Cu–CoNi–GeO	$5.01 \cdot 10^{-3}$	$6.03 \cdot 10^{-3}$	$1.02 \cdot 10^{-3}$	$5.11 \cdot 10^{-3}$	$10.12 \cdot 10^{-3}$	$9.77 \cdot 10^{-3}$

С учетом (12) из выражения (9) можно вывести:

$$\Delta S = 1 - \exp\left(-\Delta S_1 \frac{\tau}{\tau_1}\right). \quad (13)$$

С помощью последнего выражения предлагается осуществлять оценку изменения относительной дефектной площади тонкопленочных покрытий с течением времени.

Справедливость полученного выражения была проверена путем сравнения приведенных в работе [2] результатов экспериментов по определению относительной дефектной площади тонкопленочных покрытий до (S_0) и после (S_{exp}) экспресс-испытаний на старение с данными расчетов по указанной формуле. Расчетное значение (S_{cal}) относительной дефектной площади при этом определялось из выражения:

$$S_{\text{cal}} = S_0 + \Delta S. \quad (14)$$

Для определения эмпирической величины ΔS_1 , входящей в выражение (13), дополнительно была определена относительная дефектная площадь S_1 исследуемых образцов при их выдержке в условиях экспресс-испытаний на старение в течение $\tau_1 = 24$ h. Общее время τ выдержки образцов составляло 120 h. Результаты сравнения экспериментальных и расчетных данных приведены в таблице.

Анализ полученных данных свидетельствует об удовлетворительном согласии расчетных и экспериментальных результатов оценки развития дефектности тонкопленочных покрытий с течением времени, что позволяет рекомендовать разработанную математическую модель для качественной и количественной оценки процесса старения тонкопленочных покрытий, полученных методом конденсации в вакууме на стеклянную основу.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ проекта № 03-01-96479-p2003цчр_a, а также при финансовой поддержке Орловского филиала Института проблем информатики РАН.

Список литературы

- [1] Бабад-Захрятин А.А. Дефекты покрытий. М.: Энергоатомиздат, 1987. 152 с.
- [2] Фроленков К.Ю., Шоркин В.С., Ростовцев Н.М., Фроленкова Л.Ю., Раменская С.М. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2006. № 8. С. 43–46.

- [3] Технология тонких пленок: Справочник / Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. Т. 2. М.: Сов. радио. 1977. 768 с.
- [4] Шоркин В.С. // Тр. 5-й Междунар. конф. „Пленки и покрытия 98“ / Под ред. В.С. Клубника. СПб: Полиплазма, 1998. С. 380–383.
- [5] Веттегрень В.И., Гиляров В.Л., Рахимов С.Ш., Светлов В.Н. // ФТТ. 1998. Т. 40. Вып. 4. С. 668–671.
- [6] Веттегрень В.И., Рахимов С.Ш., Светлов В.Н. // ФТТ. 1998. Т. 40. Вып. 12. С. 2180–2183.
- [7] Орлов А.М., Соловьев А.А., Явтушенко И.О., Скворцов А.А. // ФТТ. 2007. Т. 49. Вып. 6. С. 1039–1043.
- [8] Малыгин Г.А. // УФН. 1999. Т. 169. № 9. С. 979–1010.
- [9] Огибалов П.М., Ломакин В.А., Кишкин Б.П. Механика полимеров. М.: Изд-во МГУ, 1975. 528 с.