1968 г. Август *Том 95, вып. 4*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

539.4

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

Л. С. Палатник, А. И. Ильинский

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 613
1. Методика механических испытаний 614
1.1. Метод стирания 614
1.2. Метод микротвердости 615
1.3. Метод быстровращающегося ротора 616
1.4. Метод изгиба («выдувания») 616
1.5. Метод растяжения 616
2. Прочность конденсированных пленок 618
2.1. Влияние толщины 618
2.2. Влияние температуры подложки и скорости конденсации 621
2.3. Влияние степени вакуума и способа испарения 623
2.4. Пленки сплавов 625
2.5. Внутренние макронапряжения в пленках 626
2.6. Усталостная прочность конденсированных пленок 626
3. Деформация и разрушение пленок 627
3.1. Диаграммы растяжения 627
3.2. Особенности деформации и разрушения пленок 630
3.3. Ползучесть и долговечность пленок 631
3.4. Эффект прокатки вакуумных конденсатов 632
4. Структура (субструктура) высокопрочных конденсированных пленок . . . 633
5. Многослойные вакуумные конденсаты 638
6. Заключение 642
Цитированная литература 643

ВВЕДЕНИЕ

К числу новых материалов, определяющих прогресс современной науки и техники, относятся пленки, получаемые конденсацией в вакууме. Одним из весьма интересных и малоисследованных свойств пленок является их высокая прочность. Вместе с тем известно, что приближение реальной прочности материалов к теоретической, рассчитанной на основе сил межатомного взаимодействия, относится к числу актуальнейших проблем современной физики твердого тела.

В последние годы прочность, близкую к теоретической, удалось получить на нитевидных кристаллах —«усах» [1, 2]. Изучение конденсированных пленок, имеющих, в отличие от «усов», малый размер h не в двух, а лишь в одном измерении, может оказаться весьма перспективным для изыскания новых высокопрочных материалов. Кроме того, как будет видно из дальнейшего, малый размер h в пленках может превосходить h в «усах» на несколько порядков.

Выяснение причин высокой прочности пленок представляет значительный научный и прикладной интерес. Вместе с тем конденсаты, содержащие практически все известные дефекты кристаллической решетки, благодаря малой толщине h являются весьма удобным объектом для получения прямой информации о взаимодействии различных дефектов,

о влиянии свободной поверхности пленок и субструктуры на процесс движения дислокаций и других дефектов и пр.

Данные о механических свойствах необходимы в связи с широким использованием пленок в современной технике. Например, среди работ по физике ферромагнитных слоев можно выделить группу исследований, посвященных влиянию напряжений на магнитные характеристики и доменную структуру пленок [44]. Естественно, что при постановке подобных работ необходимы сведения о механических свойствах изучаемых пленок. Этот вопрос представляет интерес и с инженерной точки зрения, поскольку при создании новых микроминиатюрных устройств (радиоэлектронных, средств телеизмерительной техники и др.) широко применяются пленочные ферромагнитные материалы, причем нередко предусматривается возможность работы этих устройств в условиях действия вибраций, больших ускорений и т. п.

Первые сведения о высокой прочности вакуумных конденсатов появились в монографии С. А. Векшинского [3]. По данным автора, прочность на разрыв пленок Al значительно превышала прочность фольги той же толщины, изготовленной обычной вальцовкой. К настоящему времени опубликовано несколько десятков работ, посвященных изучению механических свойств пленок в весьма широком интервале $h \cong 0{,}02—70$ *мкм*. При этом наибольшее число исследований появилось в последние 5—6 лет.

Деление пленок на «тонкие» и «массивные» («толстые») является условным и приобретает четкий физический смысл лишь при рассмотрении определенного структурного состояния и конкретного физического свойства. Критерием тонкопленочного состояния для механических свойств может служить критическая толщина $h_к$ (или интервал $h_к$), ниже которой параметр h непосредственно влияет на структуру конденсатов. Как будет видно из дальнейшего, для изученных металлических пленок величина $h_к$ близка к 0,2—0,4 *мкм*.

В настоящем обзоре предпринята попытка систематизации известных отечественных и зарубежных исследований по механическим свойствам тонких и массивных пленок. Изложению экспериментальных результатов предшествует краткий обзор методов механических испытаний пленок. На основе совместного рассмотрения субструктуры и механических свойств высказаны соображения о природе высокой прочности пленок. В заключение обсуждены возможности практического использования высокопрочных конденсированных пленок.

1. МЕТОДИКА МЕХАНИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ

Ниже кратко рассмотрены известные к настоящему времени методы оценки механической прочности тонких и массивных пленок. Отметим, что данные вопросы применительно к тонким пленкам подробно описаны в [105].

1.1. Метод стирания [4, 5]

Этот метод явился исторически первым методом оценки прочности (подразумеваются твердость и адгезия пленок) конденсированных покрытий, не отделенных от подложки. Для сравнения прочности различных пленок определялось количество стираний, производимых стирающим элементом (резина, замша) при определенном давлении, необходимых для снятия покрытия. Отметим, что твердость и адгезия пленок часто являются противоречивыми свойствами, что может искажать результаты подобных испытаний.

1.2. Метод микротвердости

В связи с трудностями механических испытаний специфических объектов — конденсированных пленок, возрастает роль измерения микротвердости H, которая связана определенным образом с пределом прочности и может быть использована для оценки механических свойств [6, 33]. Существенным при исследовании вакуумных конденсатов является то обстоятельство, что здесь измеряется уже не твердость отдельных зерен, а некоторая интегральная величина, которую следует рассматривать как макротвердость, поскольку диагональ отпечатка обычно значительно превышает размеры кристаллитов [6]. Для получения истинных значений твердости при изучении пленок (а также тонких листов, поверхностных покрытий и пр.) необходимо, чтобы отношение толщины h образца к глубине отпечатка h^* превосходило некоторое число n ($h/h^* > n$). О величине этого важнейшего параметра имеются самые разнообразные и противоречивые сведения [6, 33].

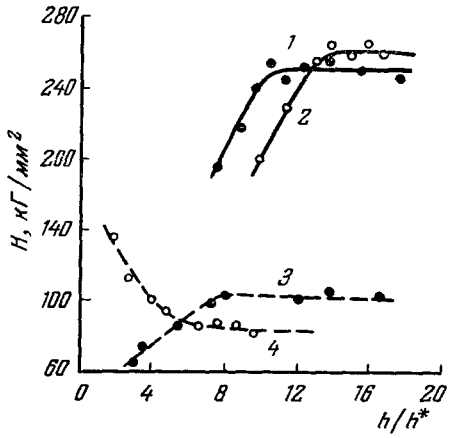

Рис 1. Зависимость микротвердости H от отношения h/h^* для пленок Cu на алюминиевых (*1—3*) и стальных (*4*) подложках.

$P = 50$ *г* (*1*) и 20 *г* (*2—4*).

Первое систематическое изучение этого вопроса было проведено в работе [6], в которой исследовались различные сочетания слоя (пленки Cr, Bi и Cu) и подложки (стекло, сталь, Al). Полученные результаты позволили объяснить причину расхождений в определении n. Оказалось, что для мягких слоев на твердых подложках (Bi на стекле, стали) значение n ниже, чем для твердых слоев на мягких подложках (Cr на стали). Значения n составляли 4—9. В дальнейшем были проведены исследования [33] с целью обоснования методики измерения H высокопрочных пленок Cu и Al, конденсированных в широком интервале температур на различных подложках. Типичный «тарировочный» график представлен на рис. 1. Как видно, кривые имеют два характерных участка — наклонный и горизонтальный. Ход первого определяется влиянием подложки, поскольку H слоя, измеряемая на этом участке, зависит от H подложки. Горизонтальный участок соответствует истинной H, измеренной при $h/h^* > n$, т. е. при отсутствии влияния подложки. Критическое значение n определялось местом перехода наклонного участка кривой в горизонтальный и изменялось от 5 до 13. Было показано, что наиболее неблагоприятными (в смысле влияния подложки) являются сочетания твердый слой — мягкая подложка. Например, если при измерении H пленок Cu на «твердых» стали или стекле влияние подложки начинало проявляться с 14 *мкм*, то на «мягком» алюминии — уже при 22 *мкм* [33]. Методические вопросы измерения H пленок рассмотрены также в [43]. Существующая методика измерения H на приборах типа ПМТ-3 позволяет испытывать пленки начиная с h около 10 *мкм*. Заметим, что при усовершенствовании аппаратуры, например при использовании прибора для измерения субмикротвердости (СМТ)[7], появится возможность испытания пленок толщиной около 1 *мкм*.

Рассмотренная выше методика может быть также использована для изучения микротвердости электроосажденных и др. покрытий.

1.3. Метод быстровращающегося ротора

Метод разработан Бимсом с сотрудниками [12] и использован для измерения прочности на разрыв и адгезии пленок, осажденных гальваническим способом на стальной цилиндр. Пленки разрушались под действием центробежных сил, возникающих при быстром вращении ротора в вакууме. Движение ротора вызывалось вращающимся магнитным полем. При испытании создавалось одноосное напряженное состояние.

1.4. Метод изгиба («выдувания»)

Метод впервые описан Бимсом с сотрудниками [13]. Испытуемая пленка закрепляется на открытом конце трубки круглого или прямоугольного сечения. «Выдувание» осуществляется за счет создания регулируемой разности давлений по обе стороны образца. Полагая, что пленка при изгибе принимает сферическую форму, напряжение σ и деформацию ε рассчитывают по формулам

$$\sigma = \frac{Pa^2}{4hd}, \qquad \varepsilon = \frac{2}{3}\frac{d^2}{a^2},$$

где P — разность давлений, a — радиус отверстия в трубке, d — прогиб и h — толщина пленки. Пленки при испытании находятся в двухосном напряженном состоянии.

Данный метод, в отличие от роторного, позволяет получить сведения о диаграмме деформации пленок. К числу недостатков метода следует отнести недостаточно обоснованное предположение о форме прогиба пленки [41], которое может приводить к заметным ошибкам в расчетах.

Описанные выше методы (за исключением микротвердости) использовались для испытания пленок с $h \cong 0{,}01$—$0{,}3$ *мкм*.

1.5. Метод растяжения

Испытания пленок на растяжение значительно отличаются от аналогичных испытаний массивных материалов. Трудности изучения пленок усугубляются тем, что еще очень мало исследованы вопросы механической прочности фольги, получаемой при прокатке массивных материалов [64]. Важно отметить, что для пленок, по сравнению с массивными образцами, резко возрастает отношение поверхности образца к объему и, следовательно, увеличивается роль поверхностных дефектов, действующих как источники напряжений; при этом их влияние на прочность и пластичность возрастает с уменьшением h. Особенно заметную роль играют края образца-пленки, являющиеся источниками зарождающихся при деформации дислокаций [11]. Весьма показательны опыты Орована [10] по растяжению вырезанных пластинок слюды толщиной 10 *мкм*. Применив захваты, освободившие кромки слюды от напряжений (захваты несколько у́же образца), Орован получил почти десятикратное возрастание прочности — с 35 до 320 *кГ/мм*^{2}.

Испытуемые пленки обычно вырезаются в форме прямоугольных полосок; использование специальных масок [22] позволяет препарировать пленки необходимой формы с неповрежденными краями. Роль масок возрастает при испытании хрупких пленок, для которых особенно велико влияние поверхностных дефектов [37].

С уменьшением h усиливаются «краевые эффекты», появляются «морщины» из-за неоднородного приложения нагрузки к пленке и др., что приводит к значительному разбросу значений прочности [15, 18]. В этой связи заслуживает внимания метод рулонов («свертков»), использованный

при испытании пленок с $h = 0{,}07—0{,}4$ *мкм* [26, 29]. Конденсированные слои осаждались на подложку с подслоем коллодия; при растворении последнего пленки под действием остаточных макронапряжений (см. п. 2.5) сворачивались в цилиндрические трубочки — «свертки». Использование образцов данной формы позволило избавиться от отмеченных выше недостатков (см. также [34]).

При испытаниях на растяжение пленки крепятся к захватам микромашины, один из которых неподвижен, а другой — приводится в движение силами веса [15], электромагнитного поля [18, 26, 28, 29] или силами упругости проволоки [15, 17]. Перемещение подвижного захвата, измеренное, например, оптическим способом, пропорционально общему удлинению. Заметим, что, как правило, пленки испытывались на микромашинах, предназначенных для изучения прочности «усов». Указанная методика использовалась для пленок в интервале h от нескольких *мкм* до 0,06 *мкм*. Оригинальный способ был предложен [31, 38] для еще более тонких пленок (0,015—0,05 *мкм*) — растяжение на поверхности воды. При этом суммарное трение в установке и сила поверхностного натяжения были малы по сравнению с разрушающей нагрузкой. Отметим, что и в данном случае не удается избавиться от влияния «краевых эффектов».

Испытания более толстых пленок проводились на усовершенствованных микромашинах [22, 27, 33], используемых обычно для изучения прочности полимерных и пластмассовых пленок, а также на микромашине рычажно-весового типа с автоматическим нагружением [34], подобно машине для испытания «усов» сплавов [9]. Деформация измерялась индикатором часового типа; диаграмма растяжения строилась по точкам.

К числу основных недостатков описанных конструкций относятся отсутствие автоматической записи диаграммы растяжения, а также весьма низкая жесткость. Последняя характеристика приобретает особенно большое значение ввиду малой абсолютной деформации пленок до разрушения (подробнее см. [8]). В связи с этим нами была сконструирована жесткая микромашина для испытания пленок с автоматической регистрацией. Схема ее приведена на рис. 2. Нагружающее устройство состоит из электродвигателя и редуктора, соединенного с клином, позволяющим регулировать скорость перемещения подвижного захвата в пределах 0,002—1 *мм/мин* в зависимости от угла наклона клина, регулируемого микрометром. В постоянном соприкосновении с клином находится шток упора, который через траверсу передает усилие на захват машины. Захваты смонтированы на каретках, перемещающихся на шариках, лежащих в пазах неподвижного основания. Усилия регистрируются индуктивным дифференциальным датчиком, силовым элементом которого является шайба из бериллиевой бронзы. Диапазон измеряемых нагрузок составляет 0,05—5 *кГ*, что позволяет испытывать пленки (и фольги) в широком интервале h. Машина отличается весьма высокой жесткостью — около $3 \cdot 10^{-5}$ *мм/Г*. Диаграмма деформации регистрируется самопишущим потенциометром в координатах P и Δl (P — усилие, Δl — абсолютная деформация, равная Vt, где V — скорость перемещения подвижного захвата, а t — время испытания). Испытания с малой скоростью на жесткой микромашине позволили получить ценные сведения о шейкообразовании, истинной прочности, предельной пластичности пленок (см. п. 3.1).

Анализ работ по механическим свойствам пленок показывает, что наибольшее число исследований выполнено с помощью методов «выдувания» и растяжения, дающих наиболее полную информацию о диаграмме деформации. При этом растяжение является общепринятым методом испытания, позволяющим сравнивать результаты для пленок и массивных материалов, например фольг; трудности испытаний при малых h

способствовали развитию метода «выдувания», имеющего ряд преимуществ (отсутствие «краевых эффектов», однородное приложение напряжений и др.). Как будет видно из дальнейшего, оба метода дают значительный разброс значений прочности; при этом трудно разделить влияние методик испытания и препарирования.

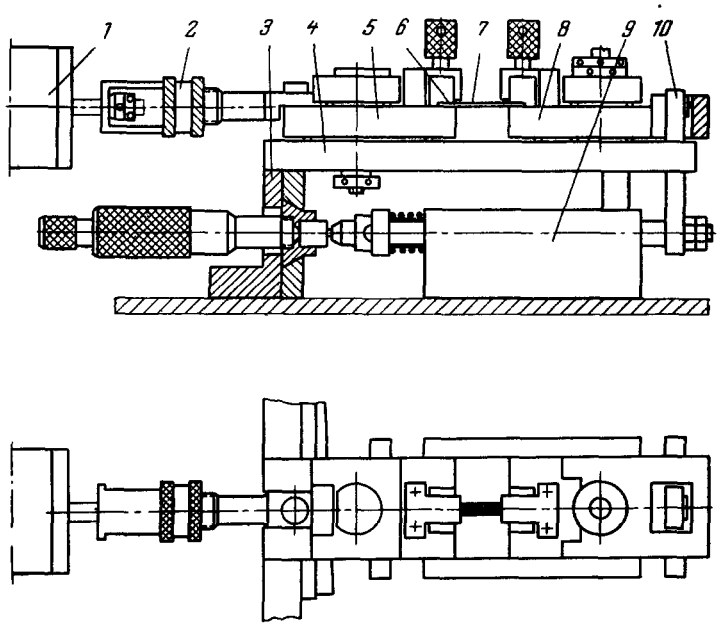

Рис. 2. Схема микромашины для испытания пленок с автоматической регистрацией диаграммы растяжения.

1 — индуктивный датчик, *2* — винтовая пара, *3* — узел клина, *4* — основание, *5*, *8* — подвижные каретки, *6* — зажим, *7* — образец-пленка, *9* — направляющая траверсы, *10* — траверса.

Описанные выше трудности привели к развитию прямых методов измерения механических характеристик — определению упругой деформации по изменению межплоскостных расстояний пленок с $h \cong 0{,}01-0{,}1$ *мкм*, нагружаемых непосредственно в электронном микроскопе [58] или электронографе [30, 61]. Отметим, что подобные измерения могут быть выполнены также для более толстых пленок с использованием рентгенодифрактометрии [63].

2. ПРОЧНОСТЬ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПЛЕНОК

2.1. Влияние толщины

Большинство работ по изучению механических свойств конденсатов посвящено тонким пленкам толщиной $h \leqslant 1$ *мкм*. Интерес к исследованиям в указанном интервале h обусловлен рядом причин. Прежде всего, уже первые испытания тонких пленок позволили получить аномально высокую прочность, что сразу же привлекло внимание к этим объектам. Кроме того, для современной теории упрочнения большой интерес представляют вопросы взаимодействия дислокаций со свободной поверхностью; при этом роль поверхности резко возрастает при уменьшении размеров исследуемых объектов. Наконец, в современной технике (радио-

электронике, вычислительной технике и пр.) наиболее широко используются пленки с $h \leqslant 1$ *мкм*.

Имеющиеся сведения о связи между прочностью и толщиной пленок весьма противоречивы. Еще в первых работах Бимса с сотрудниками [12], посвященных исследованию электроосажденных пленок Ag и Au с помощью метода ротора, было обнаружено заметное возрастание прочности при $h < 0{,}2$ *мкм*.

Наибольшее количество результатов о влиянии толщины пленок получено с помощью методов изгиба и растяжения.

а) Метод изгиба («выдувания»). Экспериментальные результаты, полученные при испытании пленок (в основном поликристаллических), приведены в сводной табл. I. При этом указаны наибольшие значения прочности (разброс достигал 100%).

Таблица I

Метод «выдувания»

Металл	Температура подложки $T_п$, °С	Толщина h, *мкм*	Предел прочности $\sigma_р$, *кГ/мм²*	Изменение $\sigma_р$ при уменьшении h	Литература	$\sigma_в$ обычных металлов [66, 68]	Примечание
Ag	Близка к комнатной	0,2—0,02	20—60	Увеличение	13	14	
Au	То же	0,2—0,02	12—58	»	13	12—13	
Au	375°	0,3—0,1	12—25	»	19	12—13	Монокристаллические пленки
Ag	Близка к комнатной	0,06—0,01	65—120	»		14	
Al	То же	0,07—0,01	50—120	»		6	
Cu	» »	0,07—0,02	110—165	»	30	20	
Ge	» »	0,08—0,01	50—120	»		7	
Ni	300°	0,07—0,02	80—110	»		33	См. рис. 3, *а*
Fe	300°	0,08—0,02	Около 90	Не изменяется		18—25	Возможно окисление
Ni	220°	0,26—0,02	138—90	Уменьшение		33	См. рис. 3, *б*
Fe	Не указана	0,2—0,02	92—74	»	36	18—25	

При анализе работ, посвященных методу изгиба, отметим следующее. По мнению большинства авторов, прочность пленок возрастает при уменьшении h. При этом наибольшие значения прочности намного превышают соответствующие характеристики обычных металлов металлургического производства. Однако реализованные значения прочности значительно отличаются по величине. Например, наибольшие значения $\sigma_р$ для пленок Ag с $h \cong 0{,}02$ *мкм*, препарированных в близких условиях, составляли 50—60 *кГ/мм²* [13] и 90 *кГ/мм²* [30]. Более того, при изучении пленок Ni было обнаружено прямо противоположное влияние толщины (ср. [30] и [36], рис. 3). Отмеченные расхождения свидетельствуют прежде всего о значительном влиянии чистоты металла, условий препарирования и испытания на получаемые результаты. Далее, для весьма тонких пленок с $h \leqslant 0{,}02$—$0{,}03$ *мкм* могут проявляться нарушения их сплошности, приводящие к аномальной зависимости $\sigma_р$ от h (см., например, [36]). При испытании тончайших пленок существенный вклад может внести поверхностное натяжение [30]. Наконец, по данным [41], расчеты при испытаниях по методу «выдувания» могут быть связаны со значительными ошибками, поскольку пленка не деформируется в виде сферы, как это обычно принимается.

Таблица II

Металл	$T_п$, °С	h, *мкм*	$\sigma_в$, *кГ/мм²*,	Изменение $\sigma_в$ при уменьшении h	Литература	$\sigma_в$ обычных металлов [66, 68]	Примечание
Au	Около 100, 300°	7—0,7	37—79	Не изменяется	15	12—13	Моно- и поликристаллические пленки
Au	Не указана	12,5—0,5	23—51	То же	16	12—13	То же
Au	< 150, 300°	1,5—0,06	20—48	» »	18	12—13	» »
Au	Около 40°, 300°	5—0,2	20—35	» »	28	12—13	» »
Ni	Около 50°	0,4—0,07	160—225	Увеличение	26, 29	33	См. рис. 4
Cu	Не указана	4,6—1,7	45—90	»	27	20	
Ag	Близка к комнатной	0,05	54		31	14	Растяжение на поверхности воды
		0,015	69	»			
Ag	100—140°	50—1	20—50	»	Данные авторов	14	См. рис. 6
Cu	120—160°	75—0,5	50—90	»	34	20	См. рис. 5
Ni	240—270°	30—3	100—130	Не изменяется	Данные авторов 32	33	
Au	110—150°	20—10	30—44	То же	24	12—13	
Al	180—220°	50—25	14—22	» »	33	6	
Fe	400—420°	30—10	66—74	» »	32	18—25	

б) Метод растяжения. При испытаниях на растяжение были получены сведения о механических свойствах пленок в весьма широком интервале толщин — от 0,06 до 75 *мкм* (табл. II). В табл. II

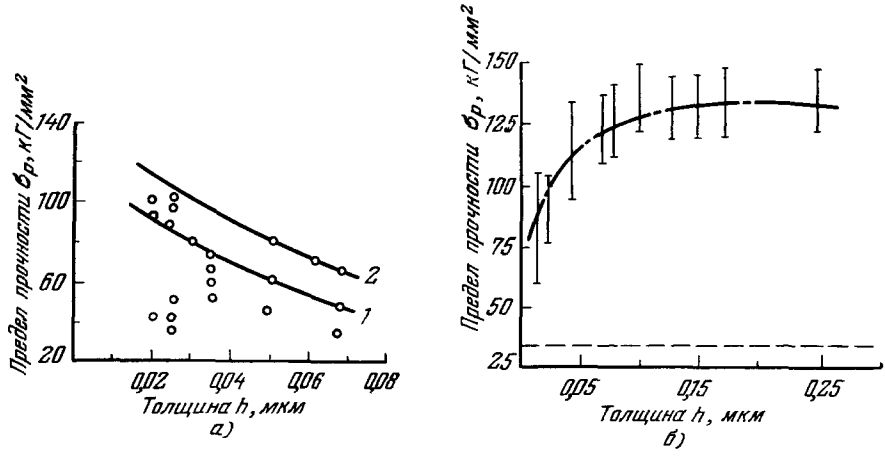

Рис. 3. Зависимость прочности пленок Ni от толщины (метод «выдувания».)

а) Кривые средней (*1*) и максимальной (*2*) прочности [30]; *б*) кривая средней прочности. Вертикальные линии характеризуют разброс значений $\sigma_р$, пунктиром указана прочность обычного массивного Ni [36].

приведены наибольшие значения прочности. Как видно, пленки в несколько раз прочнее отожженных массивных металлов (и даже холоднодеформированных; см. рис. 4).

Систематическое изучение механических свойств пленок было начато авторами данного обзора в 1960 г. Первые исследования проводились на образцах толщиной в несколько десятков *мкм*. Выбор значений h был обусловлен рядом методических соображений: при $h \geqslant 10$ *мкм* появляются возможности измерения микротвердости (см. п. 1.2), облегчается разработка методики механических испытаний и дифрактометрического изучения субструктуры и пр. В дальнейшем было предпринято комплексное изучение механических свойств и субструктуры значительно более тонких пленок (табл. II; [24, 34]).

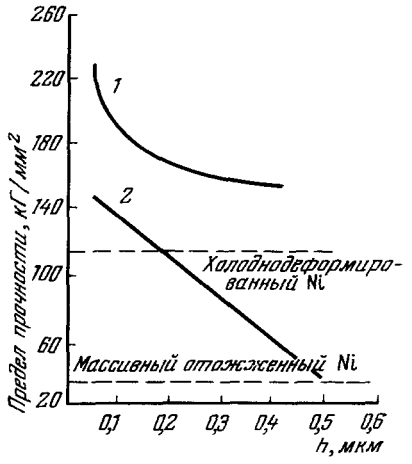

Рис. 4. Зависимость прочности пленок Ni от толщины (растяжение) [29].
1 — свежесконденсированные, *2* — отожженные пленки.

Анализ данных, полученных с помощью метода растяжения, выявляет не только противоречивость сведений о влиянии h, но и большой разброс достигнутых значений прочности. Помимо отмеченной выше роли условий препарирования (см. также п. 2.3), возможно также проявление специфики механических испытаний тонких пленок — особенно «краевых эффектов» (см. п. 1.5), роль которых возрастает с уменьшением h. В этой связи для тонких образцов ($h < 1$ *мкм*) заслуживает внимания метод рулонов («свертков») [26, 29], связанный с уменьшением перекосов при растяжении и снижением влияния указанных эффектов. Правда, в данном случае определенное влияние могут оказывать неоднородные остаточные напряжения в пленке-рулоне [40].

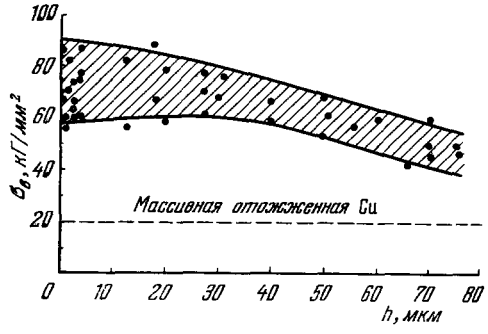

Рис. 5. Предел прочности пленок Cu различной толщины [34].
H = 200 — 250 *кГ/мм²*, $T_п$ = 120—160° С.

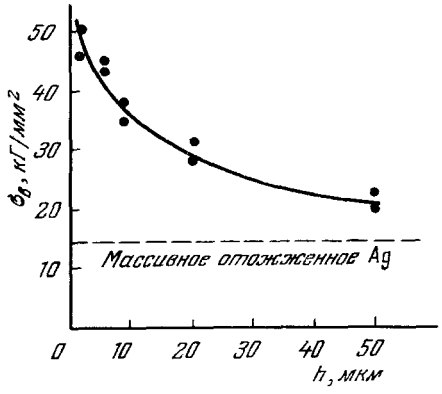

Рис. 6. Предел прочности пленок Ag различной толщины.

2.2. Влияние температуры подложки и скорости конденсации

Одним из важных параметров, определяющих механические свойства конденсатов, является температура подложки при конденсации $T_п$. Влияние $T_п$ подробно изучено в работах [24, 32, 33, 42]. На рис. 7 в качестве

примера приведены результаты испытаний пленок Ni толщиной около 20 *мкм*. Как видно, повышение $T_п$ от 140 до 300° С приводит к двукратному снижению $\sigma_в$.

Аналогичные закономерности проявляются для всех изученных нами металлов.

Сведения о влиянии $T_п$ на прочнось более тонких пленок весьма ограничены. Соответствующие данные приведены лишь в работе [36], где обнаружена связь между прочностью пленок Ni с $h = 0{,}07$ *мкм*, испытанных по методу выдувания, и параметром $T_п$ (рис. 8). Эти данные близки к результатам испытаний на растяжение пленок Ni с толщиной на два порядка больше (см. рис. 7).

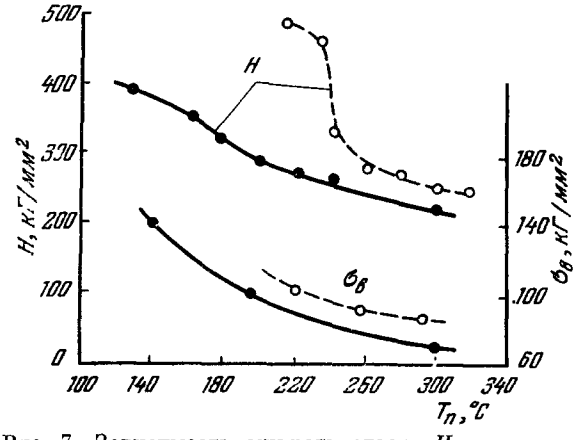

Рис. 7. Зависимость микротвердости H и предела прочности $\sigma_в$ пленок Ni от $T_п$ ($h = 20 \pm 5$ *мкм*). ○ — конденсаты тигельные (Т), ● — конденсаты бестигельные (БТ).

Отжиг также приводит к значительному разупрочнению, которое протекает по-разному для тонких и толстых пленок. Например, по нашим данным, отжиг высокопрочных пленок Cu в вакууме при $T = 300°$ С приводит к двукратному снижению прочности ($\sigma_в = 32 - 36$ *кГ/мм²*), причем в интервале $h = 5$—50 *мкм* не наблюдается заметного влияния толщины. По данным [29] отжиг пленок Ni толщиной 0,07—0,5 *мкм* при 650—700° С дает почти двукратное уменьшение $\sigma_в$, однако при этом сохраняется зависимость прочности от толщины (см. рис. 4). При $h > 0{,}4$—$0{,}5$ *мкм* прочность не зависит от толщины и приближается к значениям $\sigma_в$ для массивного отожженного Ni.

С другой стороны, измерения методом выдувания [38] показали, что прочность пленок Au и Ge при постоянной толщине (0,025—0,035 *мкм*) практически не изменяется при повышении температуры отжига до 400—500° С.

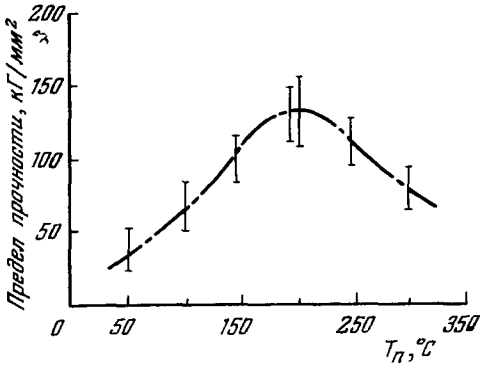

Рис. 8. Влияние температуры подложки $T_п$ на прочность пленок Ni с $h = 0{,}07$ *мкм* [36].

К числу наименее изученных параметров относится скорость конденсации $\omega_к$. Имеющиеся сведения о влиянии $\omega_к$ на механические свойства относятся к толстым пленкам [33, 34].

Например, при уменьшении $\omega_к$ в 4—5 раз (с 1,5—2 до 0,3—0,5 *мкм/мин*) прочность конденсатов меди снижается примерно на 15%. При этом чем меньше $\omega_к$, тем больше проявляется зависимость прочности от толщины [34]. Как показано в [24], при определенных условиях препарирования прочность пленок почти не зависит от h даже в интервале 15—150 *мкм*.

2.3. Влияние степени вакуума и способа испарения

Известно, что в процессе испарения и конденсации металлов в вакууме происходит поглощение остаточных газов конденсированными слоями, которое определяется давлением газов, а также химическим взаимодействием с препарируемой пленкой. Это поглощение уменьшается при улучшении вакуума и увеличении скорости конденсации.

Сведения о влиянии степени вакуума на механические свойства пленок весьма ограничены. Изучение вакуумных дистиллятов Cr [45], конденсированных в условиях различного вакуума, показало, что по мере улучшения вакуума происходит снижение микротвердости (табл. III).

Таблица III [45]

Давление, *тор* . .	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}
Микротвердость, *кГ/мм*^{2}	200	180	140	120

Данное явление, по мнению авторов [45], обусловлено «легирующим» воздействием остаточных газов.

В работе [27] отмечалось, что ухудшение вакуума в пределах 10^{-5}—10^{-4} *тор* приводит к снижению прочности пленок Cu при растяжении.

Эксперименты последних лет показали, что особенно большое влияние на свойства конденсатов оказывает способ испарения. Для препарирования пленок обычно используются нагреватели в виде проволоки или фольги из тугоплавких металлов (Ta, Mo, W); при этом испаряемый металл помещается либо непосредственно на нагреватель, либо в тигель из огнеупорного материала (Al_2O_3, BeO и др.)[46]. Указанные способы называют тигельными, в отличие от бестигельных, в которых испаряемый металл не соприкасается непосредственно с нагревателем или тиглем, например испарение методами электронной бомбардировки или высокочастотного нагрева металла во взвешенном состоянии [48, 51, 55]. Одно из основных требований к материалу нагревателя — отсутствие взаимодействия с испаряемым металлом. Как показали последние эксперименты [49, 50, 54, 55], в ряде случаев необходимо пересматривать известные рекомендации [46] по выбору материала нагревателей.

Таблица IV

Метод испарения (литература)	54		33	55
	Al_2O_3	BeO		
Микротвердость, *кГ/мм*^{2}	330	200	90	16

Наибольший эффект был получен при измерении микротвердости пленок Al, проявляющего весьма высокую химическую активность. Для испарения использовались тигли из Al_2O_3 и BeO [54], вольфрамовый нагреватель [33] и БТ метод [55]. В табл. IV отобраны данные измерений на пленках с $h = 20$—50 *мкм*, конденсированных при $T_п = 200°$.

Как видно, наибольшей твердостью обладают конденсаты Al, «легированные» окислами алюминия в результате взаимодействия металла с огнеупором [55]. Указанное взаимодействие проявляется также при использовании нагревателей из W [33] и особенно тиглей из BeO [54], что не соответствует известным литературным данным [46, 55].

К числу новых результатов относится также обнаруженное [55] взаимодействие испаряемой меди и тигля из Al_2O_3. При этом микротвердость БТ

конденсатов Cu при сравнимых $T_п$ уменьшилась в 1,5—2 раза. Процессы указанного взаимодействия носят сложный характер и изучены еще недостаточно. Например, с помощью метода радиоактивных изотопов было показано [50], что при испарении пермаллоя с W-спирали происходит загрязнение пленок металлом испарителя (около 0,01%), которое уменьшается при повторных экспериментах, а также с улучшением вакуума.

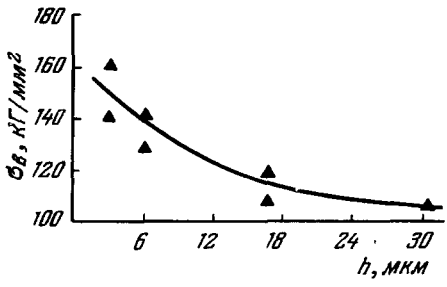

Рис. 9. Зависимость прочности БТ пленок Ni от толщины.

Нами было изучено влияние способа испарения на механические свойства пленок Ni толщиной 3—30 *мкм*. Конденсаты препарировались двумя способами: из алундовых тиглей в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ *тор*, а также путем электронной бомбардировки БТ прутка металла той же чистоты (99,99%) в вакууме $5 \cdot 10^{-7}$ *тор*; скорость конденсации $\omega_к = 0{,}1$ — 0,2 *мкм/мин*. Результаты представлены на рис. 7. Как видно, при переходе к БТ испарению снижаются значения $\sigma_в$ и особенно H. Однако БТ пленки удается препарировать при более низких $T_п$ (см. п. 2.5), что позволяет реализовать высокую прочность — около 140 *кГ/мм²*. Для БТ конденсатов, в отличие от Т, наблюдается явная зависимость прочности от h (рис. 9). Так, значения $\sigma_в$ возрастают от 110 до 160 *кГ/мм²* при уменьшении h от 30 до 4 *мкм* (ср. с данными п. 2.1 для Т пленок). Заметно уменьшается также разброс $\sigma_в$ за счет возрастания пластичности.

Таким образом, при сравнимых условиях конденсации пленки Ni, «легированные» продуктами взаимодействия тигля и расплавленного металла, прочнее, чем БТ. Однако при снижении $T_п$ и уменьшении h удается препарировать более прочные и пластичные БТ пленки, для которых $\sigma_в \approx 160$ *кГ/мм²*. Следует отметить хорошее совпадение этого значения $\sigma_в$ с данными [29] для пленок Ni с $h \approx 0{,}4$ *мкм*.

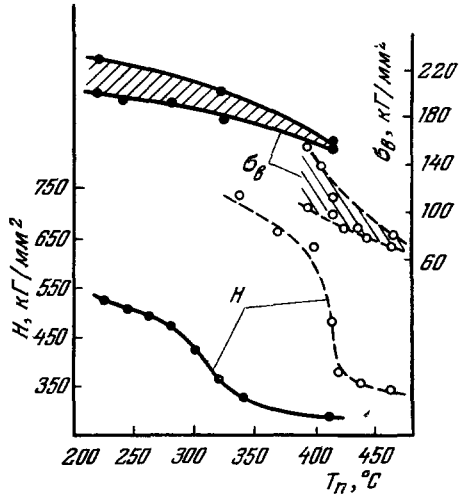

Рис. 10. Зависимость H и $\sigma_в$ пленок пермаллоя от $T_п$.
○ — конденсаты Т, ● — конденсаты БТ

Аналогичные исследования проводились нами также для конденсатов пермаллоя (80% Ni — 20% Fe), препарированных в описанных выше условиях. Из-за высокой хрупкости Т пленок испытания на растяжение проводились лишь при $T_п > 390°$ С. Как видно (рис. 10), несмотря на значительное уменьшение H, прочность БТ пленок при сравнимых $T_п$ практически не изменилась. Причина состоит в высокой хрупкости Т пленок, которая занижает величину $\sigma_в$. Для БТ пленок пластичность возрастает, что приводит к уменьшению разброса $\sigma_в$ до 15%.

Наибольшая прочность, реализованная при испытаниях БТ пленок пермаллоя, достигала чрезвычайно высоких значений — 220 *кГ/мм²*, что в 3—4 раза превышает прочность массивных сплавов [67].

2.4. Пленки сплавов

Сведения о прочности пленок сплавов весьма ограничены. Первые результаты [25] были получены для конденсатов хромистых бронз с h = = 2—30 *мкм*. Разработанная методика позволила препарировать сплавы постоянного состава в интервале $T_п$ от 140 до 360° С. В работе [25] и дальнейших экспериментах было показано, что прочность пленок практически не зависит от h и уменьшается с ростом $T_п$. Основные результаты приведены в табл. V. Из таблицы следует, что легирование медных пленок хромом приводит к значительному упрочнению, при этом конденсаты сплавов в два раза прочнее массивных состаренных хромистых бронз.

Таблица V

Материал	H_{max}, *кГ/мм²*	$\sigma_{в\ max}$, *кГ/мм²*
Пленки бронзы (0,3—0,4 % Cr)	270	70
Пленки бронзы (0,8—2 % Cr)	420	120
Массивная бронза (0,7—1,2% Cr) после старения [69]	150	55

Важнейшим преимуществом сплавов по сравнению с пленками металлов является стабилизация высокопрочного состояния при повышенных температурах.

В работе [36] методом «выдувания» измерялась прочность пленок пермаллоя в интервале h, равном 0,02—0,2 *мкм*. Наибольшие значения $\sigma_р$ составляли 70—120 *кГ/мм²*. Некоторое снижение $\sigma_р$ при уменьшении h авторы связывали с неоднородностью пленок по толщине, особенно проявляющейся для тончайших пленок.

Пленки пермаллоя, широко используемые в современной микроэлектронике, служили также объектом исследования в работе [52]. При этом наряду с механическими изучались магнитные свойства. Деформация осуществлялась как путем изгиба металлической подложки с неотделенной пленкой, так и путем обычного растяжения. Прочность пленок при $T_п$ = 200—270° составляла 180 *кГ/мм²* для h = 0,1—0,3 *мкм* и 140 *кГ/мм²* для h = 1,5—3 *мкм* против 53—63 *кГ/мм²* для массивного сплава [52].

Еще более высокие значения прочности были реализованы для пленок пермаллоя, препарированных в «чистых» условиях методом электроннолучевого нагрева в вакууме $5 \cdot 10^{-7}$ *тор* (см. выше, рис. 10). Наибольшая прочность пленок с h = 15 *мкм*, конденсированных при $T_п$ около 230° С, составляла 220 *кГ/мм²*, что в 3—4 раза превышает прочность массивных сплавов [52].

Таким образом, пленки сплавов намного прочнее массивных сплавов металлургического производства; при этом, как и для металлов, получены противоречивые сведения о наибольших значениях $\sigma_в$ и условиях их реализации, что обусловлено, по-видимому, влиянием методики препарирования и испытания. Сказанное подтверждают результаты трех рассмотренных выше работ по пленкам пермаллоя близкого состава (80—85% Ni, 20—15% Fe).

2.5. Внутренние макронапряжения в пленках

При изложении экспериментальных данных по механическим свойствам пленок необходимо упомянуть о наличии в них значительных внутренних макронапряжений. Не останавливаясь на этих вопросах, подробно рассмотренных в обзоре [56], мы лишь отметим, что возникающие напряжения по величине могут заметно превосходить предел текучести массивного материала. Например, растягивающие напряжения в пленках толщиной 0,1—0,3 *мкм*, конденсированных при $T_п$, близкой к комнатной, составляют для Cu, Ag и Au 10—20 *кГ/мм*^{2}, для Ni, Fe и пермаллоя — около 100 *кГ/мм* [56]. Это свидетельствует о высокой прочности пленок и указывает на необходимость учета влияния напряжений на механические свойства конденсатов, не отделенных от подложки.

Рост растягивающих напряжений при снижении $T_п$ приводит к самопроизвольному разрушению пленок; в связи с этим существует $T_п$, ниже которой не удается препарировать неповрежденные пленки, не отделенные от подложки. Величина $T_п^*$ для каждого металла зависит от h и условий препарирования (в [57] эти вопросы рассмотрены для пленок Be). Например, при переходе от Т к БТ конденсатам Ni величина $T_п^*$ уменьшается от 200 до 100—130° С (см. рис. 7), что свидетельствует о снижении растягивающих напряжений в бестигельных пленках.

2.6. Усталостная прочность конденсированных пленок

Насколько нам известно, в литературе отсутствуют сведения об этой важнейшей механической характеристике пленок.

Ниже приведены первые результаты, полученные нами при усталостных испытаниях вакуумных конденсатов на знакопеременный консольный изгиб. Объектом исследования служили пленки Ni с h = 20—30 *мкм*, нагружаемые с частотой 1300 циклов в минуту. База испытаний составляла $N = 10^6$ циклов. Типичные усталостные кривые приведены на рис. 11.

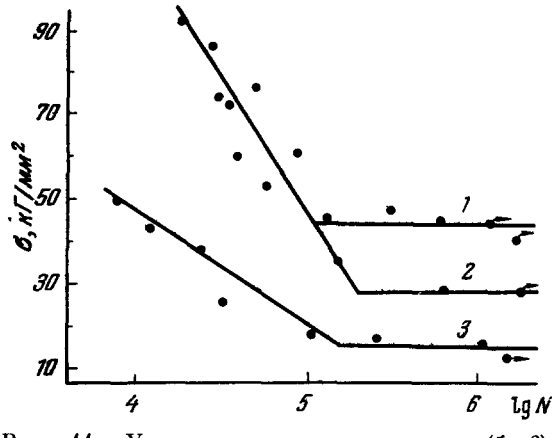

Рис. 11. Усталостные кривые пленок (*1*, *2*) и фольг (*3*).
$T_п$ = 260° (*1*) и 400° С (*2*); h = 20 — 30 *мкм*.

Как видно, на кривых долговечности наблюдается резкий перелом, свидетельствующий о наличии у пленок четко выраженного предела усталости $\sigma_у$. Значения $\sigma_у$ составляют 42 *кГ/мм*^{2} ($T_п$ = = 260°) и 28 *кГ/мм*^{2} ($T_п$ = = 400 °), значительно превышая соответствующие характеристики массивного отожженного (18 *кГ/мм*^{2}) и даже холоднодеформированного Ni (28 *кГ/мм*^{2}), статическая прочность которых $\sigma_в$ = 50 и 117 *кГ/мм*^{2} [100]. Для пленок, так же как и для массивных металлов [8], выполняется соотношение $\sigma_у \cong 0{,}35—0{,}4\ \sigma_в$.

Известно, что существенное влияние на усталостную прочность материалов оказывает масштабный фактор: с уменьшением размеров образца

возрастает σ_y [8]. Для выяснения влияния данного фактора проводились испытания отожженных фольг Ni сравнимой толщины (20—30 *мкм*), полученных путем прокатки массивного материала с последующим отжигом. Как видно (см. рис. 11), σ_y пленок значительно превышает σ_y фольг, для которых циклическая прочность составляет около 13 *кГ/мм*^{2} ($\sigma_в$ = = 30 *кГ/мм*^{2}).

Таким образом, весьма высокая циклическая прочность конденсированных пленок обусловлена не масштабным фактором, а их большой статической прочностью.

3. ДЕФОРМАЦИЯ И РАЗРУШЕНИЕ ПЛЕНОК

3.1. Диаграммы растяжения

Наиболее полная информация о деформационном поведении пленок была получена с помощью диаграмм растяжения. Рассмотрим основные экспериментальные результаты.

а) Характерной особенностью диаграмм растяжения высокопрочных пленок является значительное упрочнение *), за счет которого они выдерживают напряжения, намного превосходящие предел прочности массивной наклепанной фольги (рис. 12).

Сильное влияние на диаграммы растяжения оказывает параметр h (рис. 13). Чем больше h, тем ниже напряжения, при которых начинается

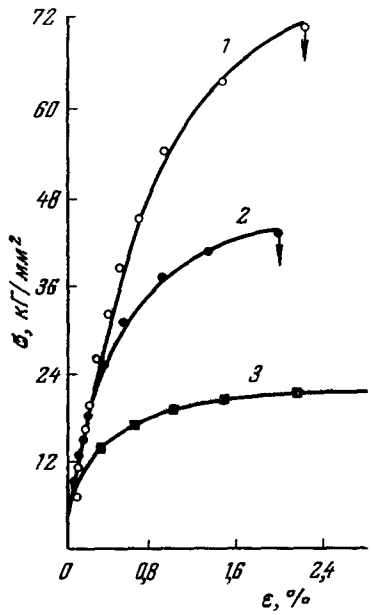

Рис. 12. Диаграммы растяжения конденсированной пленки (*1*), наклепанной (*2*) и отожженной (*3*) фольги Cu.

H = 250 (*1*), 130 (*2*) и 50 *кГ/мм*^{2} (*3*); $h \cong 20$ *мкм*.

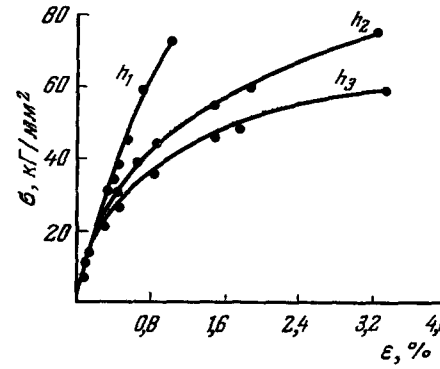

Рис. 13. Диаграммы растяжения высокопрочных пленок Cu различной толщины [34].

h_1 = 0,8 *мкм*, h_2 = 28 *мкм*; h_3 = 50 *мкм*.

заметная пластическая деформация, и ниже предел текучести $\sigma_{0,2}$ [34]. Аналогично сказывается повышение $T_п$ [23, 24, 32, 33].

Моно- и поликристаллические пленки имеют подобные кривые растяжения, при этом для первых отсутствует область легкого скольжения [15, 28, 35].

*) Заметим, что значительное упрочнение наблюдается также при испытании массивных пленок на сопротивление сжатию [37].

б) На диаграммах растяжения уже при низких напряжениях наблюдается «неупругий эффект» [15, 18, 20] — линии разгружения и повторного нагружения имеют разный наклон (рис. 14, кривая со стрелками).

Выдержка образца при постоянном напряжении ниже предела текучести приводит к появлению пластической деформации (рис. 15). Подобная ползучесть (крип) при комнатной температуре обнаружена для моно- и поликристаллических пленок в широком интервале толщин [15, 18, 23, 24, 27] и обусловлена в основном особенностями структуры [24], а не спецификой механических испытаний этих объектов [15].

в) Оценка модуля упругости E пленок по наклону кривых разгружения [15, 18, 24, 29, 33], а также по данным рентгено-тензометрического

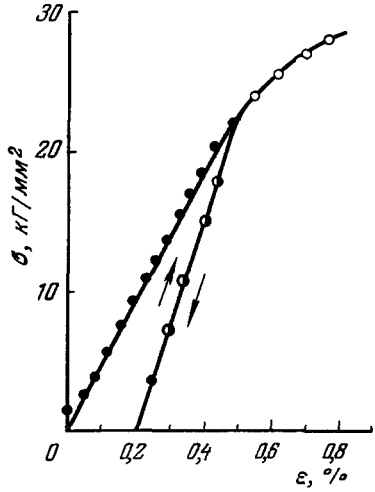

Рис. 14. Диаграмма растяжения монокристальной пленки Au (h = = 1,7 *мкм*) [15].

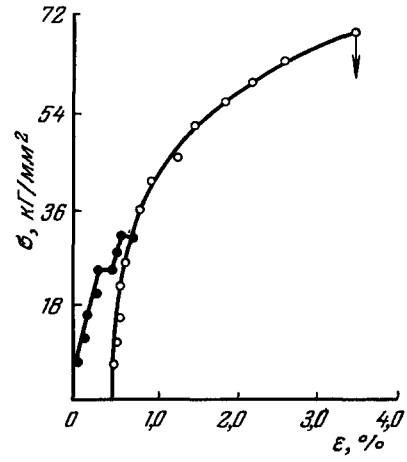

Рис. 15. Диаграмма растяжения пленок Cu (h = 22 *мкм*) с ползучестью [24]. ● — Нагружение; ○ — разгружение и повторное нагружение.

исследования [62] дает значения, близкие к табличным данным для массивных материалов. Повышенные значения E, обнаруженные при испытании тончайших пленок методом «выдувания» [19, 30, 31], объясняются исходным напряженным состоянием этих объектов [30, 31].

г) Пленки характеризуются значительной упругой деформацией ε_y, достигающей при $h < 0{,}1$ *мкм* около 0,6—0,8% [26]. Величина ε_y снижается с ростом h, оставаясь, однако, на весьма высоком уровне; например, для пленок Au при h = 0,5—3 *мкм* значения ε_y достигают 0,2—0,3% [15, 16], пленок Ni при $h \approx 20$ *мкм* — около 0,2% [32]. Значительное влияние на ε_y оказывает способ испарения, например, для БТ пленок Ni ($h \cong 16$ *мкм*) величина ε_y составляет менее 0,1%.

Высокой упругостью обладают пленки сплавов. Так, для испытанных нами пленок пермаллоя и хромистой бронзы при h около 20 *мкм* $\varepsilon_y \approx 0{,}3\%$. Для сравнения отметим, что ε_y высокопрочной легированной стали после ТМО составляет около 0,2% [103].

Метод «выдувания», как и растяжение, дает весьма высокие значения ε_y. Например, при h = 0,02—0,2 *мкм* наибольшие значения ε_y составляют 0,5—0,6% [30, 36]. Указанные измерения относятся к макроскопической деформации, обусловленной не только строением и свойствами самих кристаллитов, но и их взаимодействием, строением границ

и пр. Представляет интерес определение предельной упругой деформации кристаллической решетки, зависящей от сил межатомного взаимодействия и степени совершенства строения кристаллов. Первые подобные измерения по изменению межплоскостных расстояний были проведены для монокристаллических пленок Au, деформируемых внутри электронного микроскопа [15, 58, 59]. Значения ε_y при $h = 0{,}05$ *мкм* достигали 1%. Однако на эти результаты могла повлиять низкая точность измерения межплоскостных расстояний по монокристаллическим электронограммам без эталона. Последующие измерения были выполнены на поликристаллических пленках Al и Ag, деформируемых в электронографе и снимаемых одновременно с эталоном [60, 61]. Наибольшие значения ε_y составляли 0,4—0,5%. Аналогичные результаты были получены при электронографических измерениях ε_y в тонких пленках Al, Ni, Ge и Fe [30].

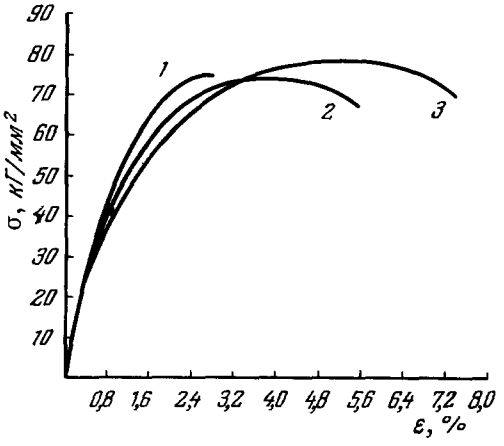

Рис. 16. Диаграмма растяжения высокопрочных пленок Cu на жесткой микромашине. h = 17 (*1*), 30 (*2*) и 60 *мкм* (*3*).

Рентгено-тензометрические исследования показали [62], что высокие упругие свойства кристаллитов сохраняются при увеличении h пленок на два порядка. Так, для конденсатов Cu и Ni при h около 20 *мкм* значения ε_y достигали соответственно 0,2 и 0,4%.

Таким образом, упругая деформация тонких пленок на порядок выше, чем у массивных образцов. Соответствующие расчеты напряжений с использованием табличных значений E дают результаты, согласующиеся с рассмотренными выше данными механических испытаний.

д) Разрушению пленок предшествует, помимо упругой, пластическая деформация $\varepsilon_п$, возрастающая при увеличении h *) [24, 30, 34], повышении $T_п$ [23, 24], а также при переходе от Т к БТ испарению. Имеющиеся данные характеризуются сильным разбросом, поскольку, помимо влияния чистоты пленок и условий их препарирования, значительное влияние на величину $\varepsilon_п$ оказывает методика испытания и в первую очередь жесткость микромашин (см. п. 1.5): чем меньше податливость машин, тем точнее может быть измерена общая деформация до разрушения ε [8, 28].

Приведем данные о влиянии h и способа испарения на деформацию пленок. Например, проведенные нами испытания высокопрочных пленок Cu на жесткой микромашине показали, что при увеличении h от 1 до 50 *мкм* значения $\varepsilon_п$ возрастают от 0,8 до 6%. Для Т и БТ пленок Ni ($h \approx$ $\approx$16 *мкм*, $\sigma_в \approx$ 100—120 *кГ/мм*^{2}) значения $\varepsilon_п$ составляют соответственно около 0,7 и 1,4%.

е) В большинстве работ по изучению механических свойств пленок, проведенных на «податливых» машинах, не удалось обнаружить шейкообразования. Лишь в [28] испытания на жесткой машине позволили выявить шейку при деформации монокристаллических пленок Au толщиной в несколь-

*) Отметим, что параметр h заметно влияет на величину $\varepsilon_п$ для массивных фольг [97–99].

ко *мкм*. Подобные эффекты наблюдались нами для поликристаллических пленок Cu и Ni. Испытания проводились на машине, описанной в п. 1.5. Как видно (рис. 16), шейка выявляется более четко с ростом h. При этом впервые удалось оценить истинный предел прочности $S_в$, составляющей для конденсатов Cu и Ni соответственно 110—140 и 170—200 *кГ/мм*^{2}. Эти значения $S_в$ близки к предельной прочности, реализованной для тончайших пленок Cu[30] и Ni [29].

3.2. Особенности деформации и разрушения пленок

Представляют интерес сведения об особенностях пластической деформации пленок, поскольку даже для массивных фольг эти вопросы изучены лишь при $h > 100$ *мкм* [64].

Для исследования данных вопросов нами проводился ряд экспериментов. На поверхность пленок наносилась сетка рисок с интервалом от 50 до 500 *мкм*, позволившая изучить распределение равномерной ($\varepsilon_р$) и сосредоточенной ($\varepsilon_с$) деформаций по длине образца. Как оказалось, для отожженных пленок Cu с $h = 50$ *мкм* $\varepsilon_р = 8—12\%$ и $\varepsilon_с = 70—90\%$, что в два раза меньше соответствующих значений для цилиндрических образцов [64]. В отличие от цилиндрических образцов, сосредоточенная деформация пленок локализуется в весьма узкой области возле трещины разрыва. При этом размер зоны локализации весьма близок к значению h. Таким образом, общая пластичность пленок определяется в основном величиной $\varepsilon_р$, при этом чем тоньше пленка, тем уже зона локализации и тем бо́льшую роль играет равномерная деформация.

При изучении механических свойств пленок обычно отмечается их весьма малая пластичность. Однако необходимо учитывать, что значительная часть ε приходится на долю составляющей $\varepsilon_р$, которая мало отличается от $\varepsilon_р$ для высокопрочных массивных материалов. Например, для высокопрочных пленок Cu ($\sigma_в = 70$ *кГ/мм*^{2}) с $h = 20$ *мкм* $\varepsilon_р$ достигает 2,5%. С другой стороны, нагартованная сталь с близким $\sigma_в$ имеет $\varepsilon = 11\%$, тогда как $\varepsilon_р = 3\%$ [65]. Такие же значения $\varepsilon_р$ имеет сталь, подвергнутая термомеханической обработке.

Специфика деформации пленок, так же как и фольг, обусловливает возможность разрушения, пластичного по природе, но хрупкого по внешнему проявлению [64]. Действительно, при исчерпании «запаса» $\varepsilon_р$ дальнейшее удлинение практически невозможно из-за резкой локализации деформации. К тому же образец может обладать большой потенциальной энергией упругой деформации. В результате происходит разрушение с весьма высокой скоростью. При этом чем тоньше пленка, тем меньше зона локализации деформации и, следовательно, тем больше проявление хрупкого разрыва, для которого характерно отсутствие локализации возле трещины.

Аналогичные выводы получены при изучении дислокационного механизма разрушения монокристаллических пленок в трансмиссионном электронном микроскопе [15, 58, 59]. Когда упругая деформация достигает ~1%, пленка разрушается с весьма большой скоростью. Разрушение сводится к мгновенной пластической деформации, обусловленной весьма сильным утончением образца и высокими напряжениями к моменту появления пластического течения, осуществляемого путем прохождения дислокаций через пленку по механизму поперечного скольжения, а также за счет возникновения новых дислокационных источников. Описанный механизм относится также к монокристаллическим электроосажденным пленкам [15].

3.3. Ползучесть и долговечность пленок

Как отмечалось выше, для пленок при выдержке под напряжением $\sigma < \sigma_{0,2}$ при комнатной температуре наблюдается значительная ползучесть. Ниже изложены результаты авторов, полученные в развитие работ [24, 62] на пленках Cu, испытанных на микромашине со специальным устройством для поддержания постоянного напряжения и регистрацией деформации (см. например, [106]).

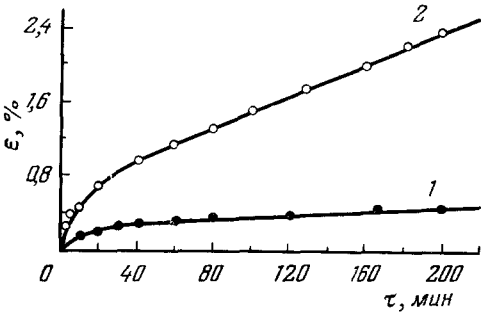

Рис. 17. Кривые ползучести пленок Cu ($T_п$ = = 120°, h = 30 *мкм*). σ = 25 (*1*) и 42 *кГ/мм²* (*2*).

Типичные кривые ползучести высокопрочных конденсатов Cu приведены на рис. 17. С течением времени скорость ползучести непрерывно уменьшается (стадия неустановившейся ползучести), после чего начинается стадия стационарной ползучести с постоянной скоростью v. При этом v резко возрастает с увеличением приложенного напряжения. Для пленок Cu при изменении v на четыре порядка хорошо выполняется линейная зависимость $\lg v$ от напряжения (см. также [62]). Согласно исследованиям С. Н. Журкова и сотрудников [101, 102],

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{Q_0 - \gamma\sigma}{RT}\right), \tag{1а}$$

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT}\right), \tag{1б}$$

где τ — время до разрушения, v_0, τ_0, Q_0 и U_0 — константы, γ — структурно чувствительный критерий прочности. В исследованиях [101, 102] преимущественно использовалась зависимость (1б) — с целью повышения точности измерений за счет использования широкого интервала значений τ.

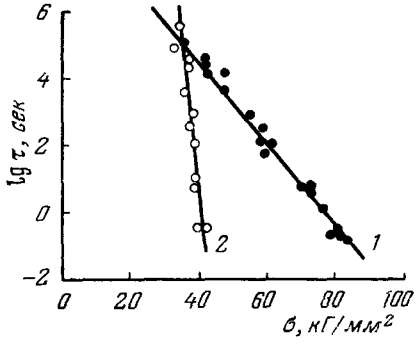

Рис. 18. Временна́я зависимость прочности пленок Cu.
1 — свежесконденсированные ($T_п \cong 120°$) и *2* — отожженные (250° С) пленки.

Результаты исследования долговечности пленок представлены на рис. 18. Как видно, при изменении τ от 10^{-1} до 10^5 *сек* выполняется линейная зависимость $\lg \tau$ от приложенного напряжения. Если допустить, что соотношение (1б) применимо к вакуумным конденсатам, то оказывается, что $\gamma = 0{,}18$ *ккал·мм²/моль·кГ*, что на порядок величины меньше γ для массивной меди [102]. С другой стороны, $\gamma \sim 1/\alpha$, где α — средний угол разориентировки блоков в поликристалле. Таким образом, величина α в пленках может на порядок превышать α для массивных металлов, что подтверждается результатами прямых измерений с помощью электронографического метода микропучка [76].

Из уравнения (1б) следует, что $U = U_0 - \gamma\sigma = RT \ln \tau/\tau_0$. Приняв $\tau_0 \cong 10^{-13}$ *сек*, можно построить зависимость $U(\sigma)$ и путем экстраполяции оценить U_0— энергию активации процесса разрушения при нулевом напряжении [101].

Расчеты для высокопрочных пленок меди дают $U_0 \cong 30$ *ккал/моль* (параметры U_0 и Q_0 близки по величине). Отжиг пленок при 250° С, не изменяя линейного характера зависимости (рис. 18), приводит к значительному росту U_0 — до 60 *ккал/моль*.

Согласно кинетической концепции разрушения [101], значения параметра U_0 должны быть близки к энергии сублимации металла, т. е. энергии связи атомов в кристаллической решетке, равной для меди 82 *ккал/моль*. По последним сведениям [107], аномальные значения U_0, обнаруженные для массивных металлов в неравновесном состоянии, являются кажущимися — данные отклонения обусловлены лишь нестабильностью структуры, т. е. непостоянством параметра γ. Проверка нестабильности производится путем специальной обработки результатов измерений при различных температурах испытания [107]. Подобный прием неприменим к весьма неравновесным объектам — конденсированным пленкам (см. рис. 18). Можно лишь отметить, что продолжительный отжиг при 100° С (3 часа) не изменяет полученной зависимости и значений U_0. Кроме того, длительное нагружение пленок (6 суток при 32 *кГ/мм*^{2}) не изменяет заметно их прочности.

Для корректного объяснения наблюдаемых аномалий необходимы структурные исследования объектов в процессе их испытания [107]. Заметим в заключение, что вследствие значительных субструктурных различий пленок и массивных неравновесных металлов возможно следующее предположительное объяснение указанных отклонений. Дефекты кристаллической решетки, содержащиеся в большом количестве в пленках, в частности, вакансии, микропоры и пр., могут приводить к снижению стартового активационного барьера U_0 (Q_0). Иными словами, эти дефекты должны облегчать процесс разрыва межатомных связей в испытуемом образце. Отжиг способствует уменьшению количества дефектов и, следовательно, увеличению параметра U_0 (Q_0).

Таким образом, изучение ползучести и длительной прочности конденсированных пленок, помимо важного прикладного значения, может оказаться перспективным для дальнейшего развития и обобщения кинетической теории разрушения.

3.4. Эффект прокатки вакуумных конденсатов

В работах [70, 71] имеются сведения о том, что пластическая деформация (10—30%) приводит к уменьшению количества избыточных точечных дефектов в закаленных массивных металлах. Поскольку конденсированные пленки содержат большое число точечных дефектов (см. гл. 4), нам представлялось интересным исследовать влияние деформации на прочность этих объектов.

Первые опыты по прокатке пленок Cu показали [24], что деформация на 15—35% приводит к снижению прочностных характеристик, которое особенно заметно для конденсатов с наибольшей прочностью. В последнее время были исследованы высокопрочные пленки Cu и Ag (h = 30—50 *мкм*) при последовательном увеличении степени прокатки до 80%. Через каждые 10—15% деформации проводились измерения микротвердости H и предела прочности $\sigma_в$. Результаты приведены на рис. 19 и в табл. VI.

Таблица VI

Степень прокатки, %	0	25	35	50
Предел прочности, *кГ/мм*^{2} . .	73—82	64—72	68—78	68—73

На графике указаны средние значения H; разброс не превышал $\pm 3\%$. Как видно, кривые изменения H для Cu и Ag имеют немонотонный характер. С увеличением степени прокатки до 20—30% происходит заметное разупрочнение пленок; при этом значения $\sigma_в$ уменьшаются до $\sim 15\%$. При деформации около 40% наблюдается возрастание H и $\sigma_в$, однако «исходные» значения не достигаются. Дальнейшее увеличение степени прокатки приводит к разупрочнению пленок; величины H и $\sigma_в$ приближаются к характеристикам массивных прокатанных металлов.

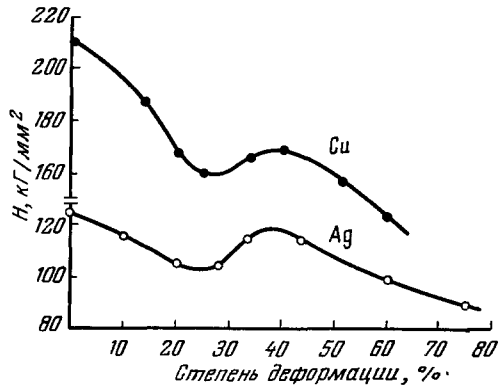

Рис. 19. Влияние прокатки на микротвердость пленок Ag и Cu с $h = 20—50$ *мкм*.

Примечателен тот факт, что согласно [70, 71] удаление избыточных вакансий обнаружено (по изменению электросопротивления) именно при деформациях 10—30%. Более того, по данным [72] зависимость электросопротивления закаленных образцов Pt от степени деформации характеризуется кривой с минимумом (ср. с рис. 19).

Механизм разупрочнения, связанного с ликвидацией избыточных точечных дефектов, может быть описан в настоящее время лишь в общих чертах [70]. Дислокации при своем движении «поглощают» точечные дефекты; при этом с ростом приложенного напряжения «расчищается» путь для новых дислокаций и, следовательно, облегчается их продвижение, что должно приводить к разупрочнению. Реверсивное изменение прочности пленок при деформациях выше 20—30% связано, по-видимому, с изменением субструктуры из-за накопления большого числа новых дислокаций в процессе прокатки. Сближение механических характеристик пленок и массивного деформированного металла при последующей прокатке (выше 40%) может быть обусловлено целым рядом факторов: уменьшением углов разориентации блоков, нарушением совершенного строения блоков-кристаллитов (см. [60]) и пр.

Для окончательного объяснения описанного эффекта прокатки необходимы дальнейшие исследования.

4. СТРУКТУРА (СУБСТРУКТУРА) ВЫСОКОПРОЧНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПЛЕНОК

Структура и субструктура пленок, образующихся в условиях огромных переохлаждений и пересыщений по сравнению с условиями кристаллизации массивных тел, является самостоятельной темой, заслуживающей подробного обзора. Мы лишь вкратце рассмотрим этот вопрос в объеме, необходимом для объяснения приведенных выше экспериментальных результатов и выяснения природы высокой прочности пленок.

а) Конденсированные пленки при определенных условиях препарирования содержат все известные дефекты кристаллической решетки — точечные, линейные, поверхностные и объемные. Основная информация об указанных дефектах была получена при исследованиях монокристаллических пленок на трансмиссионном (просвечивающем) электронном микроскопе высокого разрешения (см., например, обзор [73]).

Поскольку образование пленок связано с чрезвычайно быстрой закалкой конденсирующихся слоев металла, эти объекты могут содержать большое число вакансий. Например, при исследовании пленок Au [73] были обнаружены дислокационные петли, возникающие в результате «захлопывания» скоплений вакансий *). Наблюдалась также другая разновидность точечных дефектов — скопления атомов остаточных газов, попадающих в конденсат в процессе его роста. Пленки содержат большое число дислокаций, плотность которых даже для монокристаллических объектов достигает 10^{10}—10^{11} $см^{-2}$ [73]. Исследования пленок металлов и сплавов позволили также обнаружить большое количество дефектов упаковки деформационного и двойникового типов [73]. При этом было показано [74], что плотность этих дефектов возрастает с понижением $T_п$ и увеличением $\omega_к$. Примером объемных дефектов в пленках являются микропоры, образование которых связывают с коалесценцией вакансий [75].

б) Развитие дифракционных методов исследования (электронографии, рентгенографии) позволило получить в последнее время ценные сведения о субструктуре вакуумных конденсатов.

Во-первых, мозаичная структура тонких пленок отличается высокой дисперсностью: минимальные размеры блоков-кристаллитов составляют всего около 0,003—0,01 *мкм* [24, 77-79, 82]. Дисперсность возрастает при снижении $T_п$ [21, 34, 79, 81, 82], росте $\omega_к$ [34, 79] и уменьшении h в интервале $<0{,}1$ *мкм* [77, 79].

Во-вторых, имеются весьма большие микронапряжения [21, 34, 77-82], свидетельствующие о высоком пределе упругой деформации блоков, что согласуется с данными прямых измерений деформации при внешнем нагружении пленок [60, 62].

В-третьих, углы разориентировки α между блоками мозаичности в пленках достигают десятков градусов [76], превышая на порядок α для массивных металлов.

Наличие весьма развитой субструктуры и множества дефектов кристаллической решетки обусловливают значительную неравновесность пленок [53], приводящую к большим изменениям субструктуры в процессе конденсации и даже последующего вылеживания при комнатной температуре. Например, для массивных пленок наблюдается значительная структурная неоднородность по толщине [34, 83].

Известно, что стабильность структуры металлов в значительной мере зависит от содержания примесей; при этом даже тысячные доли процента смещают температуру рекристаллизации на десятки градусов [84]. В этой связи показательны данные о влиянии степени вакуума [34, 85] и способа испарения [49, 55] на структуру вакуумных конденсатов. Например, при улучшении вакуума от 10^{-2} до 10^{-9} *тор* размер кристаллитов в тонких пленках Au возрастает от 0,01 до 3 *мкм* [85].

в) Изложенные выше особенности субструктуры конденсатов позволяют объяснить ряд экспериментальных результатов (см. гл. 2 и 3)

*) Приближенная оценка наибольшей концентрации вакансий в пленках, проведенная косвенным методом по изменению параметра кристаллической решетки [89], дает чрезвычайно высокие значения — около 0,1—0,2%, что более чем на порядок превышает концентрацию вакансий в закаленных обычными способами массивных металлах.

и высказать соображения о природе высокой прочности пленок. Отметим, что возможности детального анализа ограничены из-за малого числа работ по совместному изучению субструктуры и механических свойств, проводившихся лишь для пленок с $h \geqslant 0{,}5$ *мкм* [21, 24, 34]. Согласно современным представлениям, высокая прочность может быть достигнута при наличии большого числа эффективно заторможенных дислокаций. Как отмечалось выше, пленки содержат множество дефектов кристаллической решетки, которые должны в значительной мере задерживать движение дислокаций, что подтверждается характером кривых деформации, связанных со значительным упрочнением (см. п. 3.1).

К числу основных причин торможения дислокаций в пленках относятся также малые размеры кристаллитов при их значительной разориентировке. Последние эксперименты свидетельствуют о значительной роли «легирования» остаточными газами и примесями из испарителя.

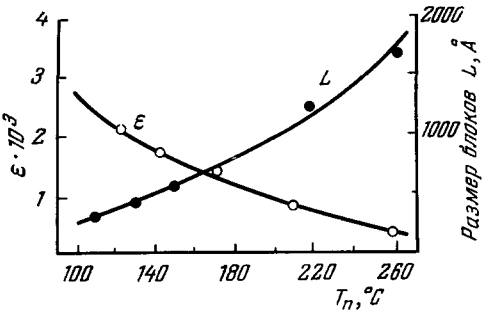

Рис. 20. Влияние $T_п$ на размер блоков L и величину микродеформации ε в пленках Cu [34].

Отмеченные особенности субструктуры позволяют провести некоторую аналогию между пленками и массивными металлами, деформированными при низких температурах [15, 18, 39], которые также характеризуются предельной искаженностью кристаллической решетки. В пользу такого сравнения приведем последние результаты [86], согласно которым прокатка меди на 90% при 20° К позволяет получить фольгу с прочностью 65—67 *кГ/мм*^{2} (сравни с прочностью пленок Cu; табл. II).

Рассмотрим влияние условий препарирования на субструктуру и механические свойства; при этом воспользуемся данными для пленок Cu с $h \geqslant 0{,}5$ *мкм*, для которых проводилось совместное изучение указанных вопросов [21, 24, 34].

С повышением $T_п$ наблюдается монотонный спад дифракционного расширения, рост размера блоков и снижение микродеформаций (микронапряжений) (рис. 20). Минимальный размер блоков составляет всего 250 Å. Уровень микронапряжений в пленках значительно выше предела текучести массивной меди, достигая 60 *кГ/мм*^{2}. Указанные изменения субструктуры сопровождаются снижением значений H и $\sigma_в$.

Как отмечалось выше, неравновесность пленок приводит к значительной неоднородности их по толщине, выявляемой при измерении H [33] и изучении структуры [34, 83]. При образовании конденсатов, наряду с формированием дисперсного поверхностного слоя, обращенного к испарителю, происходят процессы отдыха и рекристаллизации в ранее сконденсированных слоях. Поэтому степень структурной неоднородности определяется толщиной конденсата и длительностью процесса препарирования. Разупрочнение пленок в процессе их формирования приводит к наблюдаемой зависимости прочности от толщины (см. рис. 5). При этом степень разупрочнения зависит от теплостойкости металла, что подтверждается данными для пленок Ag (см. рис. 6) и Ni (см. п. 2.1). Заметное влияние оказывает также параметр $\omega_к$. Так, при уменьшении $\omega_к$ наблюдается более резкое снижение прочности с ростом h в связи с увеличением продолжительности пребывания пленок при $T_п$. Наоборот, чем больше $\omega_к$, тем меньше проявляется зависимость прочности от h [34].

Выше отмечалось значительное влияние степени вакуума и способа испарения на структуру и, следовательно, прочность конденсатов. Уменьшение «легирующих» примесей в пленках ускоряет процессы перехода в более равновесное состояние, изменяя при этом зависимость структуры и прочности от h и условий препарирования: $T_п$, $\omega_к$. Например, для БТ конденсатов Ni, помимо разупрочнения, проявляется зависимость прочности от h (см. рис. 9; ср. с данными п. 2.1 и 2.3 для Т пленок). Еще в большей степени развиваются процессы разупрочнения в менее теплостойких металлах. По нашим данным, прочность БТ пленок Cu, конденсированных при $T_п = 80—100°$ С, в интервале $h = 1—15$ *мкм* практически не зависит от h и составляет 40—50 *кГ/мм*^{2} (ср. с рис. 5).

Приведенные выше примеры свидетельствуют о том, что наличие неконтролируемых примесей в пленках (остаточные газы, материал испарителя и пр.) относится к числу основных причин разброса экспериментальных результатов различных авторов (см. гл. 2).

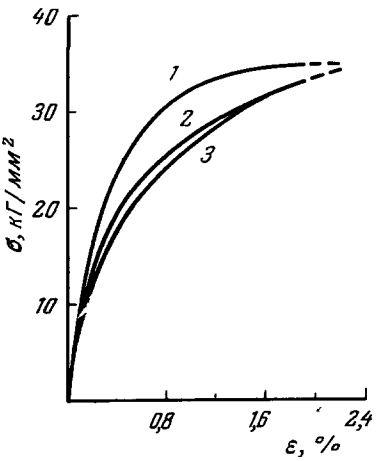

Рис. 21. Диаграмма растяжения отожженных (300° С) пленок Cu. $h = 15$ (*1*), 30 (*2*) и 60 *мкм* (*3*).

Исследование субструктуры и механических свойств конденсатов [34] показало, что при $h \geqslant 0{,}5$ *мкм* не проявляется «эффект толщины», поскольку прочность определяется не параметром h, а кинетикой разупрочнения пленок. Этот вывод подтверждается также отсутствием зависимости $\sigma_в$ от h (при $h \geqslant 0{,}5$ *мкм*) для отожженных пленок различных металлов — Cu (см. п. 2.2), Ni [29].

Повышение предела прочности за счет уменьшения h можно ожидать лишь в интервале $h \leqslant 0{,}1—0{,}2$ *мкм*, в котором уже сказывается субструктурный «эффект толщины» [34], т. е. параметр h непосредственно влияет на субструктуру конденсатов и, в частности, на величину блоков мозаичности (подробнее см. ниже).

Механические испытания отожженных пленок при $h \geqslant 0{,}5$ *мкм* показали, что несмотря на близкие значения $\sigma_в$, наблюдается значительное отличие диаграмм растяжения (рис. 21). Как видно, чем толще пленка, тем ниже напряжения, при которых начинается заметная пластическая деформация, и ниже предел текучести $\sigma_{0,2}$. Действительно, при увеличении h от 15 до 60 *мкм* величина $\sigma_{0,2}$ уменьшается от 28 до 18 *кГ/мм*^{2}. Для объяснения этого явления изучалась структура отожженных пленок [88]— определялись размеры кристаллитов, дающих точечные рефлексы на рентгенограммах (ср. с данными изучения субструктуры пленок по размытию интерференционных линий [34]). Как оказалось, процессы укрупнения кристаллитов L весьма чувствительны к параметру h. Действительно, измерения методом микропучков показали, что в отожженных пленках при $h = 40$ *мкм* $L = 3$ *мкм*, а при $h = 0{,}5$ *мкм* величина L составляет лишь около 0,1 *мкм* [88]. Таким образом, проявляется «структурный» (в отличие от «субструктурного» [34]) эффект толщины. Подобный эффект обусловлен, по-видимому, взаимодействием границ растущих кристаллитов с поверхностью пленки, поскольку размер L в направлении нормали к плоскости пленки не может превышать h. Возможно также уменьшение вероятности образования центров рекристаллизации при уменьшении h. При малых L затрудняется движение дислокаций, что приводит к наблюдаемому росту $\sigma_{0,2}$.

Определенное влияние на движение дислокаций может оказывать также поверхность [91] пленки, роль которой возрастает при уменьшении h. Показательны следующие результаты: на поверхность отожженных поликристаллических пленок Cu с h около 15 и 50 *мкм* конденсировались с обеих сторон тончайшие (~0,2 *мкм*) слои Cr. Как оказалось, покрытие приводит к возрастанию $\sigma_{0,2}$ более тонких пленок на ~30%. Значения $\sigma_в$ при этом не изменились. Подобные эффекты наблюдались ранее лишь на массивных монокристаллах [91]. Некоторое влияние на рост $\sigma_{0,2}$ с уменьшением h может оказывать также так называемый «масштабный» фактор [8].

Помимо рассмотренных выше источников высокой прочности вакуумных конденсатов, резервом дальнейшего повышения $\sigma_в$ является уменьшение h. При этом «эффект толщины» начинает проявляться при $h \leqslant 0{,}1$—0,2 *мкм* [13, 29, 30]. Причины данного явления могут быть рассмотрены лишь в общих чертах, поскольку исследования субструктуры этих объектов [76-82] выполнены вне связи с прочностными характеристиками.

При объяснении возрастания прочности с уменьшением h рассматриваются [30] следующие факторы:

1) наличие большого числа дефектов кристаллической решетки;

2) поверхностное натяжение, вызывающее сжимающие напряжения в пленке;

3) повышенная прочность тончайшего поверхностного слоя, обусловленная, например, окислением;

4) закрепление дислокаций поверхностью пленки;

5) уменьшение длины скопления дислокаций.

Анализ влияния фактора 1) на прочность при $h \leqslant 0{,}5$ *мкм* был проведен выше. Что касается более тонких пленок, то, в отличие от [13-15, 29], в работе [38] на основании изучения отожженных и свежесконденсированных пленок был сделан вывод о том, что указанная причина не может играть существенную роль в интервале $h = 0{,}01$—0,07 *мкм*. С другой стороны, по данным [29] отжиг пленок Ni при $h \geqslant 0{,}07$ *мкм* приводит к значительному разупрочнению.

Результаты [38] можно отчасти объяснить возможным окислением тончайших пленок в процессе отжига. Таким образом, можно полагать, что фактор 1) является одним из необходимых условий реализации высокой прочности в тонких пленках. По данным расчета [30], величина сжатия, связанная с наличием поверхностного натяжения, отвечает повышению прочности всего на 20—40 *кГ/мм*^{2} для самых тонких исследованных пленок с $h \cong 0{,}01$ *мкм*.

Если, в соответствии с факторами 3) и 4), считать, что дислокации закреплены на внешних поверхностях пленки, то разрушающие напряжения должны превысить значение Gb/h, где G — модуль сдвига и b — вектор Бюргерса. Естественно предположить, что эта зависимость может выполняться в случае монокристаллических пленок [15, 73].

Отмечая роль поверхности в повышении прочности пленок, необходимо упомянуть о многообразных формах этого влияния [91], резко возрастающего при уменьшении h.

Экспериментальные данные для поликристаллических пленок [29, 30] хорошо описываются соотношением

$$\sigma_в = \sigma_0 + Kh^{-1/2}, \qquad (2)$$

формально отвечающим известной формуле Петча для поликристаллов [92], если размер зерна (длину скопления дислокаций) заменить толщиной пленки. В пользу такой замены могут быть приведены данные о существовании связи между размером кристаллитов и параметром h [29, 79]

(см. также гл. 5). Вследствие большого разброса экспериментальных точек нет оснований утверждать, что последний механизм повышения прочности 5) является решающим; возможен также определенный вклад других указанных факторов.

В этой связи можно привести данные [15] о том, что тончайшие пленки Au, «утонченные» из массивного металла, не проявляют повышенной прочности. Этот пример подчеркивает важность субструктурного фактора. Правда, к подобным результатам следует относиться осторожно, поскольку испытания тончайших пленок на разрыв связаны со значительными экспериментальными трудностями, не говоря уже о занижении $\sigma_в$ из-за неоднородной толщины электрополированных образцов.

Высокая прочность тончайших конденсированных пленок ($h \leqslant \leqslant 0{,}05$ *мкм*), по мнению авторов [60], может быть обусловлена наличием весьма дисперсных и сильно разориентированных блоков с совершенной структурой. Прочность бездислокационных блоков, выросших из отдельных зародышей, близка к теоретической, однако при деформации пленок она лимитируется прочностью дефектных границ.

Проанализируем вкратце работы [15, 18, 36], в которых, в отличие от [13, 19, 26, 29, 30], не удалось обнаружить возрастание σ_b при $h \leqslant 0{,}1$—$0{,}2$ *мкм* (см. п. 2.1). Основной причиной является, по-видимому, методика препарирования и испытания образцов и в первую очередь влияние «краевых эффектов», которое удалось избежать в [26, 29] путем испытания пленок в виде рулонов. Значительное влияние, возрастающее с уменьшением h, может оказать также рельеф подложки — иллюстрацией являются рассмотренные выше результаты исследования пленок Ni, конденсированных на подслой коллодия (см. рис. 3, *а*) и NaCl (см. рис. 3, *б*).

При $h > 0{,}2$ *мкм* зависимость $\sigma_в$ от h определяется кинетикой разупрочнения пленок в процессе конденсации; при этом параметр h оказывает косвенное влияние на прочность пленок, определяя в основном лишь продолжительность их пребывания при $T_п$. Сказанное подтверждается субструктурными исследованиями [34], а также механическими испытаниями как отожженных металлических пленок [29], так и пленок сплавов (см. п. 2.4), для которых прочность практически не зависит от h.

В заключение отметим, что метод вакуумной конденсации может быть использован также для реализации другого предельного состояния — препарирования пленок с совершенной, бездефектной структурой. Согласно недавно появившемуся сообщению [47], монокристаллические пленки Cd толщиной 0,15 *мкм* с весьма совершенным строением, деформированные внутри электронного микроскопа, выдерживали упругую деформацию около 2,5—3,5%. Ограниченность литературных сведений по данному вопросу обусловлена экспериментальными трудностями, связанными с получением подобных конденсатов (БТ испарение, сверхвысокий вакуум и пр.).

5. МНОГОСЛОЙНЫЕ ВАКУУМНЫЕ КОНДЕНСАТЫ

К числу эффективных способов стабилизации высокопрочных конденсированных пленок при повышенных температурах относится метод слоевых композиций [87]. При этом важнейшим преимуществом слоевых композиций, или, иначе, многослойных конденсатов (МСК) — соединения множества чередующихся слоев компонент (рис. 22) — является стабилизация высокопрочного состояния при практически любых h (наибольшие h ограничены лишь возможностями экспериментальной техники и в наших опытах достигали 0,1 *мм*). Механические свойства МСК можно варьировать в широких пределах, изменяя толщину и прочность составляющих

пленок. Важно добавить, что согласно [93, 96] создание гетерогенных («скелетных») структур является наиболее перспективным способом образования материалов с уникальными физико-механическими свойствами.

Анализ последних данных [29, 30] свидетельствует о том, что одним из резервов значительного повышения прочности пленок, помимо изменения субструктуры, является уменьшение их толщины. Отсюда появляются заманчивые перспективы создания с помощью метода МСК-материалов макроскопических размеров с прочностью, близкой к теоретической, состоящих из множества тончайших пленок.

Рис. 22. Поперечный шлиф МСК (× 1800). $h_{ш}^{Fe} \cong 0{,}3$ *мкм*, $h_{ш}^{Cu} \cong 0{,}5$ *мкм*.

Результаты первых экспериментов описаны в [90]. Составляющими МСК служили пленки Cu и Fe, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к компонентам МСК [87]. МСК препарировались с помощью специального автоматического устройства. Слоевой состав определялся расчетным путем и контролировался методом рентгеновского фазового анализа на дифрактометре УРС-5 ОИМ. Ниже приведены результаты исследования [90], а также последние данные.

Эксперименты показали, что весьма существенное увеличение прочности МСК (при неизменных $T_{п}$ и слоевом составе) достигается при уменьшении шага МСК. На рис. 23 представлены результаты исследования

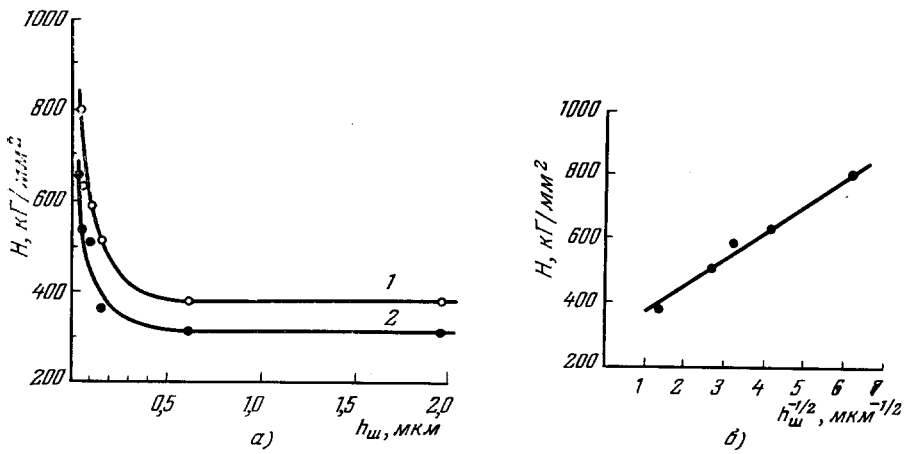

Рис. 23. Зависимость микротвердости МСК постоянного состава от шага $h_{Ш}$. $T_{п} = 240°$ (*1*) и 300° С (*2*).

МСК, содержащего 50—60% Fe. Общая толщина составляла 15—25 *мкм*. Суммарный шаг компонент, т. е. шаг МСК $h_{ш} = h_{ш}^{Cu} + h_{ш}^{Fe}$, варьировался от 2 до 0,03 *мкм*. Как видно, при $h_{ш} \leqslant 0{,}2$—$0{,}3$ *мкм* наблюдается значительный рост H, достигающей около 800 *кГ/мм²*, что в пять раз превышает твердость массивных сплавов. Таким образом, при неизменном

слоевом составе наблюдается более чем двукратное возрастание твердости МСК. Построение аналогичной зависимости для $\sigma_в$ затруднено из-за хрупкости пленок. Одним из возможных способов снижения хрупкости МСК является уменьшение содержания Fe. В связи с этим была исследована серия образцов МСК постоянного состава, содержащих 20—30%Fe. Как и в случае МСК с более высоким содержанием Fe, существенное увеличение прочности может быть достигнуто при уменьшении $h_ш$ (рис. 24). При этом наряду с возрастанием твердости наблюдается значительное увеличение $\sigma_в$ до значений около 130 *кГ/мм*^{2}. Эта величина

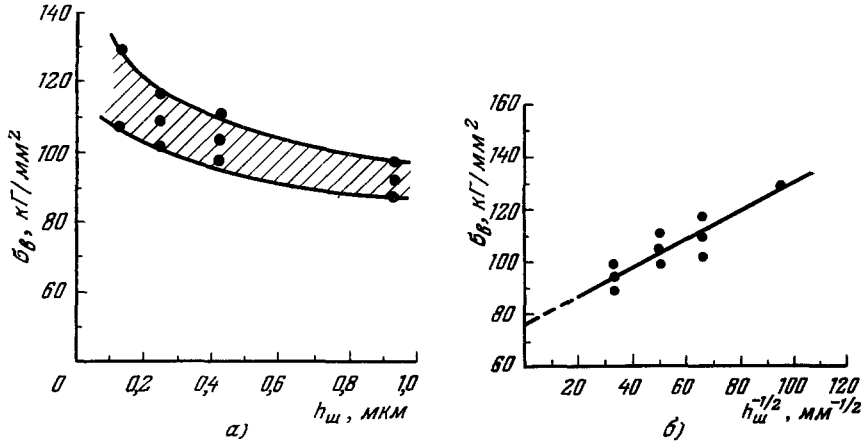

Рис. 24. Зависимость предела прочности МСК постоянного состава от шага $h_ш$.

в 2,5 раза превышает прочность массивных состаренных сплавов [67] и близка к наибольшей прочности «усов» сплавов соответствующего состава [94]. Обработка экспериментальных данных дает линейную зависимость H и $\sigma_в$ от $h_ш^{-1/2}$ (см. рис. 23, *б* и 24, *б*), совпадающую с известными соотношениями для твердости [95] и предела прочности [92], если размер кристаллитов (длину скопления дислокаций) в последних заменить шагом МСК. Таким образом, подтверждаются закономерности, установленные при изучении зависимости прочности от h пленок в интервале 0,02—0,4 *мкм* [29, 30].

Рис. 25 иллюстрирует влияние шага на диаграммы растяжения МСК. С уменьшением $h_ш$ заметно возрастают упругие свойства и прочность. Так, значения $\varepsilon_у$ возрастают от 0,3 до 0,6% (сравни с $\varepsilon_у$ для пленок металлов и сплавов — п. 3.1).

Прочность МСК увеличивается также с ростом содержания Fe. На рис. 26 приведены результаты, полученные при $h_ш \geqslant 0{,}5$ *мкм*, для которого прочность не зависит от $h_ш$. Как видно, при $T_п \approx 250°$ С экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую, т. е. выполняется соотношение аддитивности, свидетельствующее об отсутствии заметной взаимной диффузии компонент МСК, что подтверждается также рентгенографическими данными. При более высоких $T_п$ наблюдается отклонение от прямой, обусловленное, по-видимому, развитием диффузионных процессов. Во всем интервале концентраций твердость МСК в несколько раз превышает твердость массивных сплавов [67].

Основные закономерности, установленные для МСК Cu — Fe, наблюдались нами также при изучении другой системы, Ni — Ag, компоненты которой практически нерастворимы друг в друге в твердом состоянии. Наиболее важные результаты были получены при изучении влияния h

пленок-компонент на субструктуру. Исследования проводились на дифрактометре УРС-50 ИМ; анализировались линии (111), (220), (222) Ag с учетом анизотропии модуля упругости. Пленки Ag выбирались по соображениям удобства расчета. Для оценки среднего размера блоков мозаичности L и величины

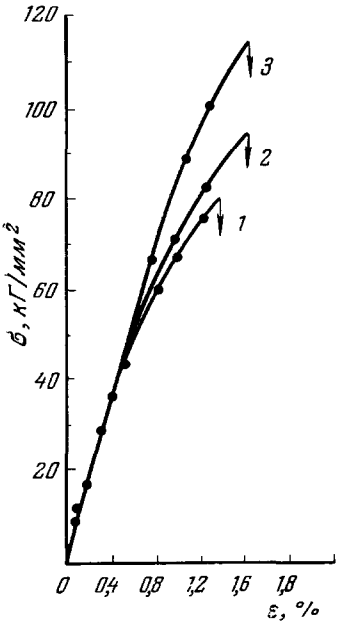

Рис. 25. Диаграммы растяжения МСК Cu — Fe с шагом $h_{ш}$ = 0,9 (*1*), 0,2 (*2*) и 0,1 *мкм* (*3*).

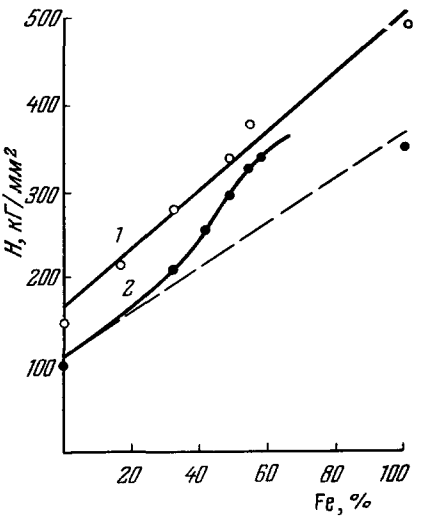

Рис. 26. Зависимость микротвердости H от слоевого состава МСК. $T_{п}$ = 250° (*1*) и 300°С (*2*).

микронапряжений $\Delta d/d$ использовался графический способ Холла при аппроксимации функциями Гаусса и Коши, дающими, как известно, предельные значения измеряемых величин.

В табл. VII приведены значения истинного дифракционного расширения в зависимости от $h_{ш}$ пленок Ag.

Как видно, уменьшение величины шага приводит к значительному размытию линий.

Соответствующие данные о величине блоков мозаичности и микронапряжений приведены в табл. VIII и на рис. 27.

Таблица VII

Шаг Ag, *мкм*	(*hkl*)	β, *мрад*
0,03	(111)	9
	(220)	12
	(222)	12,35
0,09	(111)	6,45
	(220)	9,14
	(222)	9,67
0,22	(111)	3,2
	(222)	5,25

Таблица VIII

Шаг пленок Ag, *мкм*	Расчет по Коши		Расчет по Гауссу	
	L, Å	$\Delta d/d \cdot 10^3$	L, Å	$\Delta d/d \cdot 10^3$
0,03	220	0,9	190	1,8
0,09	320	0,9	260	1,6
0,22	830	0,8	630	1,2

Уменьшение шага сопровождается сильным диспергированием блоков и ростом микронапряжений. При этом L и твердость H хорошо коррелируют между собой. Таким образом, величина блоков мозаичности в МСК определяется толщиной составляющих пленок и изменяется симбатно с $h_ш$. Данный вывод подтверждает правомерность замены величины кристаллитов шагом МСК в приведенных выше соотношениях (см. также гл. 4).

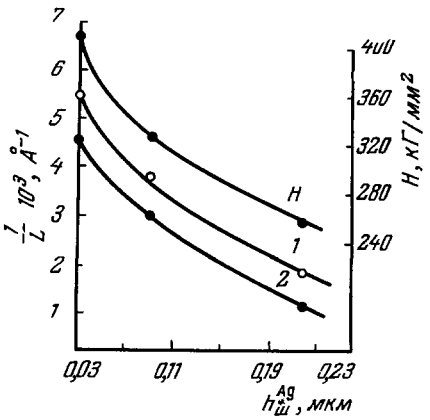

Рис. 27. Зависимость размера блоков мозаичности и микротвердости от шага пленок Ag. (Расчет по Гауссу (*1*) и Коши (*2*).)

Обнаруженная зависимость прочности от шага МСК обусловлена тем, что по мере уменьшения h затрудняется работа дислокационных источников и сокращаются пути свободного перемещения дислокаций. Сказанное иллюстрируется также диаграммами растяжения МСК (см. рис. 25).

Проведенные эксперименты свидетельствуют о возможностях использования метода МСК для создания материалов макроскопических размеров с весьма высокой прочностью. С изменением соотношений h и значений $\sigma_в$ составляющих пленок появляются широкие возможности варьирования механических свойств МСК. В частности, весьма перспективным может оказаться использование в качестве компонент пленок тугоплавких окислов, карбидов, нитридов и пр.

Переход к многослойным структурам, связанный с резким увеличением роли межфазных поверхностей, открывает перспективы генерирования новых свойств, не достижимых в составляющих материалах.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение остановимся на возможных аспектах практического использования высокопрочных конденсированных пленок. При этом будут рассмотрены, естественно, лишь те области применения, которые связаны с высокими механическими свойствами конденсатов, ибо общеизвестно широкое применение пленок в современной микроэлектронике, вычислительной и полупроводниковой технике и пр.

Как известно, в настоящее время в технике широко используются гальванические покрытия. Однако нанесение покрытий из многих электролитов сопровождается наводораживанием и охрупчиванием и ограничено определенным кругом металлов и сплавов, поскольку многие металлы или комбинации сплавов не могут быть нанесены гальваническим путем.

Первые опыты показали [104], что в качестве защитных износостойких покрытий с успехом могут быть использованы высокопрочные вакуумные конденсаты (табл. IX).

Действительно, как следует из табл. IX с данными сравнительных испытаний различных видов покрытий (на трение скольжения со смазкой), по износостойкости вакуумные конденсаты хрома в 5—6 раз превосходят никель-фосфорные покрытия и в 1,5—2 раза — гальванические хромовые покрытия и цементированные стали.

По нашим данным, вакуумные покрытия (ВП) обладают также весьма высокой абразивной износостойкостью, сравнимой с износостойкостью

лучших гальванических покрытий (ГП). При этом, если износостойкость ГП хрома снижается вдвое уже при отпуске до 300° С, износостойкость ВП практически не изменяется при нагреве вплоть до 300—400° С.

Первые эксперименты свидетельствуют также о значительной перспективности использования пленок в качестве защитных усталостных покрытий.

Таблица IX

Вид покрытия	Микротвердость, кГ/мм²	Линейный износ, мкм
Никель-фосфорное гальваническое.	750—950	38
Цементированная сталь 18Х2Н4ВА	650—750	10—13
Хромовое гальваническое	950—1200	7—14
Вакуумный конденсат хрома . . .	550—750	4—8

Как отмечалось выше, резервом дальнейшего повышения прочности пленок является уменьшение толщины. В этой связи представляется многообещающим использование многослойных конденсатов, позволяющих реализовать весьма высокую прочность (и другие ценные физические свойства — электрические, магнитные и пр.) при значительных толщинах объектов. При этом за счет использования различных сочетаний компонент МСК появляются большие возможности варьирования указанных свойств.

В последнее время большой интерес вызывают так называемые волокнистые композиции, которые относят к материалам будущего,— металлы, армированные высокопрочными нитевидными кристаллами («усами»), тончайшими проволоками и пр. Есть основания полагать, что в качестве армирующего материала с успехом могут быть использованы тонкие пленки и в первую очередь пленки окислов, нитридов, карбидов и пр.

Наконец, пленки могут с успехом использоваться в различных приборах и устройствах, элементы которых должны обладать высокой прочностью при малых размерах и весе.

Таков далеко не полный перечень возможных практических приложений высокопрочных вакуумных конденсатов.

Харьковский политехнический институт
имени В. И. Ленина

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. S. S. Brenner, Growth and Perfection of Crystals, N. Y., 1958, стр. 157.
2. Э. М. Надгорный, Ю. А. Осипьян, М. Д. Перкас, В. М. Розенберг, УФН **67** (4), 625 (1959).
3. С. А. Векшинский, Новый метод металлографического исследования сплавов, М., ОГИЗ, 1944.
4. К. Д. Синельников, И. Н. Шкляревский, Тр. ХГУ 2, 9 (1950).
5. И. Н. Шкляревский, Там же, стр. 37.
6. Л. С. Палатник, В. М. Косевич, Г. В. Федоров, «Заводская лаборатория», № 6, 759 (1958).
7. Е. С. Беркович, Методы испытания на микротвердость, М., «Наука», 1965, стр. 125.
8. Я. Б. Фридман, Механические свойства металлов, М., Оборонгиз, 1952.
9. И. А. Одинг, И. М. Копьев, в сб. «Исследования по высокопрочным сплавам и нитевидным кристаллам», М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 3.
10. E. Orowan, Z. Phys. **82**, 235 (1933).
11. P. B. Hirsch, M. J. Whelan, Nature **182**, 296 (1958).
12. J. W. Beams, W. E. Walker, K. S. Morton, Phys. Rev. **87**, 524 (1952); J. W. Beams, J. W. Breazeale, W. L. Bart, Phys. Rev. **100**, 1657 (1955).

13. J. W. Beams, Structure and Properties of Thin Films, N. Y., 1959, стр. 183.
14. J. E. Gordon, см.[1], стр. 233.
15. J. W. Menter, D. W. Pashley, см.[13], стр. 111.
16. D. M. Marsh, см.[13], стр. 124.
17. D. M. Marsh, J. Sci. Instrum. **36**, 165 (1959).
18. C. A. Neugebauer, J. Appl. Phys. **31**, 1096 (1960).
19. A. Catlin, W. P. Walker, J. Appl. Phys. **31**, 2135 (1960).
20. S. Jovanovich, C. S. Smith, J. Appl. Phys. **32**, 121, 1961.
21. Л. С. Палатник, А. И. Ильинский, Г. В. Федоров, ФММ **11**, 815 (1961).
22. Л. С. Палатник, А. И. Ильинский, ФТТ **3**, 2813 (1961).
23. Л. С. Палатник, А. И. Ильинский, ДАН СССР **146**, 79 (1962).
24. А. И. Ильинский, Кандидатская диссертация (Харьковский политехнический институт, 1963).
25. Л. С. Палатник, А. И. Ильинский, ФММ **15**, 620 (1963).
26. C. D'Antonio, J. Hirschorn, L. Tarshis, Trans. Met. Soc. AIME **227**, 1346 (1963).
27. И. А. Одинг, И. Т. Алексанян, ДАН СССР **151**, 829 (1963).
28. J. M. Blakely, J. Appl. Phys. **35**, 1756 (1964).
29. R. L. Grunes, C. D'Antonio, F. K. Kies, J. Appl. Phys. **36**, 2735 (1965).
30. Б. Я. Пинес, Нгуен Суан Тянь, ФММ **19**, 899 (1965).
31. Нгуен Суан Тянь, Автореферат кандидатской диссертации (ХГУ, 1965).
32. Л. С. Палатник, А. И. Ильинский, А. Г. Равлик, ФММ **19**, 310 (1965).
33. Л. С. Палатник, А. И. Ильинский, Г. В. Федоров, В. С. Дьяченко, Изв. вузов (Физика), № **1**, 122 (1966).
34. Л. С. Палатник, М. Я. Фукс, А. И. Ильинский, О. Г. Алавердова, ФММ **22**, 744 (1966).
35. M. Fukamachi, S. Nagakura, S. Oketani, Acta Met. **14**, 62, 1966.
36. П. И. Круковер, В. А. Буравихин, ФММ **22**, 144 (1966).
37. З. М. Гелунова, П. О. Пашков, ФММ **21**, 940 (1966).
38. Б. Я. Пинес, Нгуен Суан Тянь, Phys. Stat. Sol. **13**, 225 (1966).
39. C. A. Neugebauer, Physics of Thin Films, v. 1, N.Y., Acad. Press, 1963.
40. L. A. Tarshis, T. R. Wilshaw, J. Appl. Phys. **37**, 3322 (1966).
41. R. Papirno, J. Appl. Phys. **32**, 1175 (1962).
42. Л. С. Палатник, Н. Т. Гладких, ДАН СССР **140**, 567, 1961.
43. Л. С. Палатник, Н. Т. Гладких, Заводская лаборатория, № 9, 1097 (1964).
44. В. А. Буравихин, В. Г. Казаков, Изв. АН СССР, сер. физ. **29**, 668 (1965).
45. В. М. Амоненко, А. А. Круглых, Г. Ф. Тихинский, ФММ **7**, 868 (1959).
46. Л. Холлэнд, Нанесение тонких пленок в вакууме, М., Госэнергоиздат, 1963.
47. J. C. Crump, J. W. Mitchell, Bull. Amer. Phys. Soc. 8, 204 (1963).
48. М. И. Виноградов, ПТЭ **4**, 3 (1960).
49. J. E. Davey, J. Vacuum Sci. and Technol. **2**, 12 (1965).
50. W. D. Miller, Vacuum **15**, 569 (1965).
51. J. Van Andenhove, Rev. Sci. Instr. **36**, 383 (1965).
52. А. Г. Лесник, Л. М. Сандлер, Структура и свойства металлических пленок, Киев, «Наукова думка», 1966, стр. 10.
53. Л. С. Палатник, см. [52], стр. 4.
54. Л. С. Палатник, Г. В. Федоров, А. И. Федоренко, А. И. Прохватилов, ФММ **20**, 574 (1965).
55. Г. В. Федоров, Л. С. Палатник, В. А. Дудкин, ФММ **22**, 400 (1966).
56. М. Я. Фукс, Л. С. Палатник, А. А. Козьма, А. И. Ильинский, А. Г. Равлик, Структура и свойства металлических пленок, Киев, «Наукова думка», 1968, стр. 95.
57. Л. С. Палатник, А. И. Федоренко, ФММ **18**, 69 (1964).
58. D. W. Pashley, Proc. Roy. Soc. **A255**, 218 (1960).
59. Г. Бассет, Д. Пашли, Новые электронно-микроскопич. исследования, М., «Мир», 1961, стр. 178.
60. Л. С. Палатник, М. Я. Фукс, Б. Т. Бойко, А. Т. Пугачев, ДАН СССР **151**, 556 (1963).
61. Б. Т. Бойко, А. Т. Пугачев, Заводская лаборатория, № 4, 445 (1966).
62. М. Я. Фукс, Л. С. Палатник, А. И. Ильинский, В. В. Белозеров, ФТТ **9**, 751 (1967).
63. А. И. Ильинский, Н. П. Сапелкин, М. Я. Фукс, Заводская лаборатория, № 8, 1033 (1967).
64. П. О. Пашков, Разрыв металлов, Л., Судпромгиз, 1960.
65. К. М. Погодина-Алексеева, Л. П. Шаронова, Металловедение и термическая обработка, М., 1964, стр. 104.

66. А. Е. Вол, Строение и свойства двойных металлических систем, т. **1**, М., Физматгиз, 1959.
67. А. Е. Вол, Строение и свойства двойных металлических систем, т. **2**, М., Физматгиз, 1962.
68. М. П. Славинский, Физико-химические свойства элементов, М., Металлургиздат, 1952.
69. М. В. Мальцев, Т. А. Барсукова, Ф. А. Борин, Металлография цветных металлов и сплавов, М., Металлургиздат, 1960.
70. А. Х. Коттрелл, Вакансии и точечные дефекты, М., Металлургиздат, 1961, стр. 7.
71. В. А. Перваков, И. С. Петренко, В. И. Хоткевич, ФММ **12**, 460 (1961).
72. J. J. Jackson, Bull. Amer. Phys. Soc. **8**, 216 (1963).
73. D. W. Pashley, Advances in Physics **14**, 327 (1965).
74. B. W. Sloope, C. O. Tiller, J. Appl. Phys. **32**, 1331 (1961).
75. Л. С. Палатник, Н. Т. Гладких, Л. В. Герловская, ФММ **20**, 396 (1965).
76. Л. С. Палатник, М. Я. Фукс, Б. Т. Бойко, В. Б. Парийский, ФММ **11**, 864 (1961).
77. Л. С. Палатник, М. Я. Фукс, Б. Т. Бойко, В. Б. Парийский, ФММ **13**, 71 (1962).
78. Л. С. Палатник, М. Я. Фукс, Б. Т. Бойко, А. Т. Пугачев, ФММ **17**, 726 (1964).
79. Л. С. Палатник, М. Я. Фукс, Б. Т. Бойко, П. А. Панчеха, ФММ **22**, 73 (1966).
80. М. Я. Фукс, А. А. Козьма, Л. С. Палатник, ФММ **20**, 103 (1965).
81. A. Segmüller, Z. Metallkunde **54**, 247 (1963).
82. Р. В. Вук, Ф. Р. Шеннинг, Ф. Витт, Монокристаллические пленки, М., «Мир», 1966, стр. 91.
83. Л. С. Палатник, С. С. Дьяченко, А. И. Ильинский, Л. Д. Воловик, ФММ **18**, 461 (1964).
84. Л. Н. Лариков, Физические основы прочности и пластичности металлов, М., Металлургиздат, 1963, стр. 255.
85. L. E. Murr, M. C. Inman, Phil. Mag. **14**, 135 (1966).
86. И. А. Гиндин, М. Б. Лаз'арева, В. П. Лебедев, Я. Д. Стародубов, ФММ **23**, 138 (1967).
87. Л. С. Палатник, А. И. Ильинский, ДАН СССР **54**, 575 (1964).
88. Л. С. Палатник, М. Я. Фукс, А. И. Ильинский, О. Г. Алавердова, П. Г. Гевлич, ФММ **23**, 892 (1967).
89. Л. С. Палатник, А. И. Ильинский, ФТТ **4**, 3564 (1962).
90. Л. С. Палатник, А. И. Ильинский, Н. П. Сапелкин, ФТТ **8**, 2515 (1966).
91. Е. С. Махлин, Механизмы упрочнения твердых тел, М., Металлургиздат, 1965, стр. 340.
92. И. Д. Петч, в сб. «Успехи физики металлов», М., т. 2, 1958.
93. A. C. Cottrell, J. Birmingham. Metal. Soc. **44**, 2 (1964).
94. T. S. Ke, J. Wan, Scientia Sinica **10**, 301 (1961).
95. E. O. Hall, Nature **173**, 848 (1954); Б. М. Ровинский, Л. М. Рыбакова, ФММ **17**, 554 (1964).
96. Л. С. Палатник, Электричество, № 2, **62**; № 4, 32 (1940).
97. K. Okawara, T. Nakamura, Nip. Kinz. Gakkai-Si, **21**, 378 (1957) (японск.).
98. D. Brandom, J. Nutting, Acta. Met. **7**, 101 (1959).
99. A. Lawley, S. Shuster, Trans. Met. Soc. AIME **230**, 2 (1964).
100. А. Буркхардт, Механические и технологические свойства чистых металлов, М., Металлургиздат, 1941.
101. С. Н. Журков, А. И. Слуцкер, В. И. Бетехтин, ФММ **13**, 718 (1962); ФТТ **5**, 1326 (1963); ФММ **17**, 4 (1964).
102. В. И. Бетехтин, Автореферат кандидатской диссертации (ЛФТИ, 1965).
103. В. Д. Садовский и др., в сб. «Исследования по высокопрочным сталям и нитевидным кристаллам», М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 54.
104. Л. С. Палатник, А. И. Ильинский, Л. Я. Гольдштейн, В. А. Гуйва, ФХММ № 4, (1968). 3
105. П. И. Круковер, В. А. Буравихин, в сб. «Физика магнитных пленок» Иркутского гос. пед. ин-та, Иркутск, 1967, стр. 200.
106. Э. Е. Томашевский, А. И. Слуцкер, Заводская лаборатория **8**, 994 (1963).
107. С. Н. Журков В. И Бетехтин, А. И. Петров, ФММ **24**, 161; **24**, 338 (1967).