

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный
исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения
Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН)
Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения
Российской академии наук - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН

На правах рукописи



Балашов Юрий Юрьевич

Твердофазные превращения в пленках Sn/Cu, Sn/Fe и Sn/Fe/Cu

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д-р. физ-мат. наук, доцент
Комогорцев Сергей Викторович

Красноярск 2025

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Обзор литературы	10
1.1. Особенности физических свойств тонких металлических пленок	10
1.2. Твердофазные реакции в пленках	11
1.2.1. Термодинамика реакций в металлических пленках	12
1.2.2. Кинетика реакций в пленках	14
1.2.3. Эффекты, связанные с реакциями в пленках	17
1.3. Пленочные системы Sn/Cu, Sn/Fe и Sn/Fe/Cu	27
Глава 2. Методы получения и исследования образцов	32
2.1. Получение образцов	32
2.1.1. Осаждение слоев исходных компонентов.....	33
2.1.2. Управление твердофазной реакцией с помощью отжига.....	34
2.2. Методы исследования образцов	35
2.2.1. Просвечивающая электронная микроскопия	35
2.2.2. Рентгенофазовый анализ. Рентгеноструктурный анализ	40
2.2.3. Метод крутящего момента	43
2.2.4. Исследование твердофазной реакции по электросопротивлению пленки	43
Глава 3. Продукты твердофазных реакций при нагреве тонкопленочной системы Sn/Cu ..	46
3.1. Фазовый состав и структура пленок при вакуумном отжиге	46
3.2. Исследования твердофазных превращений пленок Sn/Cu при вакуумном отжиге непосредственно в колонне микроскопа	49
3.3. Нарушения сплошности пленок при нагреве	53
3.4. Выводы к главе 3	56
Глава 4. Формирующиеся фазы и процессы при нагреве тонкопленочной системы Sn/Fe .	57
4.1. Фазовый состав и структура пленок при вакуумном отжиге	57
4.2. Нарушения сплошности пленок при нагреве	62
4.3. Выводы к главе 4	64
Глава 5. Твердофазные превращения в системе Sn/Fe/Cu	66
5.1. Фазовый состав и структура пленок при вакуумном отжиге	66
5.2. Взаимное расположение фаз и слоев на различных этапах отжига	70
5.3. Анализ фаз, наблюдавшихся на различных этапах реакции в пленке Sn/Fe/Cu	73
5.4. Выводы к главе 5	85

Заключение	87
Список литературы	88

Введение

Тонкие пленки широко используются в современных приложениях, связанных с системами обработки информации. Многообразие явлений, связанных со значительным вкладом поверхности и размерными эффектами, позволяет находить новые технические решения для совершенствования таких систем. Важным аспектом как в приложениях, так и в понимании свойств пленочных структур, являются твердотельные химические превращения в тонких пленках [1,2]. Эти превращения определяют как стабильность, так и новые способы формирования тонкопленочных структур. Твердотельные химических превращения в пленках представляют собой бурно развивающуюся область [2]. При исследовании твердофазных превращений, двух- и трехслойные пленки представляют собой методически удобный объект, предполагающий, что атомный транспорт осуществляется преимущественно в одном измерении.

Изучение твердофазных реакций в тонких пленках уже выявило ряд новых закономерностей, таких как правило первой фазы [3,4]; низкие, в сравнении с аналогичными в объемных образцах, температуры реакций [5]; высокая скорость атомного переноса.

Одной из удивительных находок, установленной в ходе исследований металлических трехслойных пленок, является наблюдение неожиданного взаимного расположения возникающих фаз [3,6]. Необычность, наблюдалась в [3] на примере пленок Ge/Ag/Mn, заключается в том, что интерметаллиды, формирующиеся в двухслойных пленках, состоящих только из верхнего и нижнего слоев трехслойной системы, формируются и в случае трехслойной системы, причем буферный слой оказывается химически чистым.

Высокие скорости превращений, наблюдаемые в эксперименте, являются специфичными для пленок, предполагая необходимость исследования и обсуждения механизмов ускоренного атомного переноса [3,6].

Информация о твердофазных реакциях в тонких пленках Sn/Cu, Sn/Fe и Sn/Fe/Cu интересна не только с фундаментальной, но и с прикладной точки зрения. В большинстве тонкопленочных систем, содержащих легкоплавкий компонент (например, Sn), используемых в микроэлектронике, реакции могут протекать при температуре близкой к комнатной. В результате таких реакций формируются новые соединения в межфазной области, что в конечном счете приводит к ухудшению работоспособности или полному выходу из строя оборудования. Примером могут служить места пайки, для которых система Sn/Cu является базовой при понимании процессов, происходящих в этих соединениях [7–9]. Уже предложен ряд методов повышения их надежности, направленных, как правило, на стабилизацию менее «вредных» соединений, подавляя появление более пагубных, с точки зрения работоспособности устройства [10,11]. Одним из решений является размещение между пленочными реагентами барьерного

слоя. Для системы Sn/Cu, таким слоем может стать слой Fe, так как в пленках Sn/Cu, главным диффузионным элементом является Cu [12], а Cu и Fe термодинамически не смешиваются вплоть до 850 °C [13]. Механизмы формирования интерметаллидов (Cu_6Sn_5 , FeSn_2 и FeSn), важные в технологии тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов [14–18], могут быть лучше изучены в тройных пленочных системах Cu-Fe-Sn.

Интересные возможности предоставляют новые методы исследования. Например, локальный элементный анализ поперечного среза многослойной пленки, выполненный в просвечивающем электронном микроскопе, может быть использован для изучения взаимного расположения фаз на различных стадиях твердофазной реакции, протекающей при различных температурах [10,19]. Также интересные и новые результаты получаются методом исследования фазовых превращений непосредственно в колонне электронного микроскопа [20,21].

Цель работы – изучить стабильность и кинетику формирования продуктов твердофазных превращений в пленках Sn/Cu, Sn/Fe и Sn/Fe/Cu при различных условиях их синтеза.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Изучить фазовый состав пленок формирующихся в результате твердофазных превращений при нагреве тонкопленочных систем Sn/Cu, Sn/Fe и Sn/Fe/Cu, с толщиной до 1 мкм, приготовленных термическим напылением в вакууме на различных подложках. Оценить температурные интервалы, характерные для формирования и существования определенного фазового состава, как при изотермическом отжиге, в течение определенного времени (от 0,5 до 1 часа), так и при непрерывном нагреве (со скоростью $\sim 4^{\circ}\text{C}/\text{мин}.$).

2. Выполнить анализ данных, полученных методом рентгенофазового анализа, на основе термодинамического рассмотрения (правило Оствальда).

3. Оценить кинетические параметры скоростей атомного переноса при формировании фаз в сравнении с аналогичными параметрами для структур со слоями более нескольких микрометров.

4. Исследовать взаимное расположение слоев фаз на поперечном срезе для продуктов реакции в трехслойной системе Sn/Fe/Cu, с помощью просвечивающего электронного микроскопа.

5. Предложить и обосновать схему превращений, непротиворечиво объясняющую наблюдаемую последовательность в расположении формирующихся слоев.

Научная новизна работы:

На примере тонкопленочных систем Sn/Cu, Sn/Fe и Sn/Fe/Cu, показано, что термодинамический анализ данных (правило Оствальда) по фазовому составу продуктов твердофазной реакции в многослойных пленках, может рассматриваться как дополнительный способ качественной оценки средней энергии Гиббса системы фаз в исследуемых пленках.

Предложена и обоснована схема превращений, объясняющая необычную наблюдаемую инверсию в расположении слоев, формирующихся при нагреве пленки Sn/Fe/Cu.

Теоретическая и практическая значимость

Полученная в работе информация важна в контексте надежности паянных соединений на основе контактов Sn/Cu при их нагреве.

Соединения Cu₆Sn₅, FeSn₂ и FeSn, синтезированные как в двойных системах Sn/Cu и Sn/Fe, так и в тройной Sn/Fe/Cu, представляют интерес при использовании в анодах Li-ионных аккумуляторов. В этой связи, продемонстрированный подход к синтезу данных интерметаллидов может быть полезен при разработке новых элементов питания.

Методы исследования:

Пленочные образцы получены методом послойного термического осаждения в вакууме (остаточное давление 10⁻⁶ Торр). В качестве подложек использовались материалы: стекло (SiO₂), MgO, NaCl; для разных систем – разные подложки, в зависимости от используемых методов, подробнее в главе 2. Твердофазные реакции в образцах инициировались вакуумным отжигом при различных постоянных температурах (100 ÷ 800 °C) и с постоянной скоростью нагрева (4 °C/мин.). Метод рентгеновской дифракции позволил установить фазовый состав пленок и некоторые характеристики кристаллической решетки (параметр решетки, взаимную растворимость элементов). Также образцы изучены рядом микроскопических методов: просвечивающая электронная микроскопия поперечных срезов пленок и при их (пленок) планарном расположении, растровая электронная микроскопия. Для изучения кинетики формирования фаз в пленках использован четырехзондовый метод измерения электросопротивления при постоянном нагреве (4 °C/мин.), а также просвечивающая электронная микроскопия при постоянном нагреве образца в камере микроскопа. Полученные данные использованы для термодинамических и кинетических оценок реакций.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. В пленке Sn/Cu, по мере ее нагрева, формируется только метастабильная высокотемпературная гексагональная фаза η-Cu₆Sn₅ (при отжиге 100 °C в течение 30 минут). Стабильной при данных температурах является моноклинная фаза η'-Cu₆Sn₅.

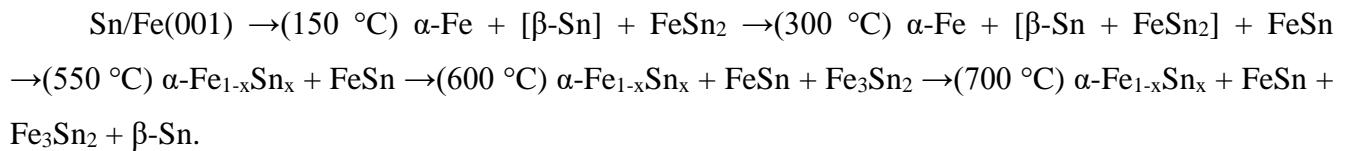
2. При скорости нагрева 4 °C/мин., в двухслойных тонких пленках Sn(55 нм)/Cu(30 нм) температурный интервал образования фазы η-Cu₆Sn₅ составляет от 95 до 260 °C.

3. Отжиг пленки Sn(200 нм)/Cu(30 нм) (не соответствующей стехиометрии Cu₆Sn₅) в течение 30 минут и температурах 250, 300 °C приводит к формированию фаз, соответствующих равновесной диаграмме состояния системы Cu-Sn.

4. Осаждение железа термическим вакуумным методом на монокристаллическую подложку MgO(001) дает эпитаксиальный рост Fe с соотношением: α-Fe(001)[100] ||

MgO(001)[110]. Отжиг при температурах до 800 °C не меняет этих эпитаксиальных соотношений между Fe и MgO.

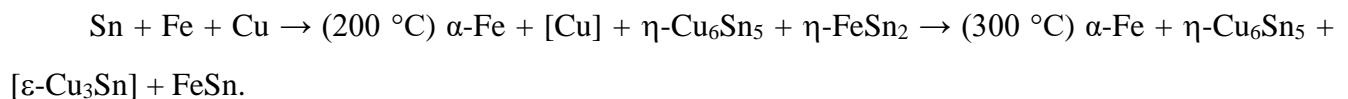
5. Для пленочной системы Sn/Fe последовательность появления фаз по мере повышения температуры отжига в течении 1 часа:



6. Тонкопленочная система Sn/Fe с общей толщиной 300 нм, достигает фазового равновесия при отжиге в течение 1 часа от 550 °C и выше.

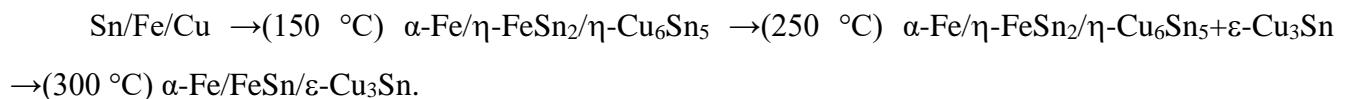
7. После отжига выше температур 550, пленки Sn/Fe, с общей толщиной 300 нм, теряют сплошность, а после нагрева до 800 °C наблюдаются только изолированные друг от друга островки со средним диаметром ~ 2-3 мкм.

8. В пленке Sn(160 нм)/Fe(70 нм)/Cu(130 нм), по мере повышения температуры изотермического отжига, в течении 40 минут, наблюдается следующая последовательность появления фаз:



9. Отжиг системы Sn/Fe/Cu в течение 40 минут при температурах 100 ÷ 500 °C приводит к концентрации олова в твердом растворе α-Fe, соответствующей предельной равновесной растворимости Sn в α-Fe, при температурах равных температурам отжига.

10. При отжиге системы Sn(400 нм)/Fe(170 нм)/Cu(300 нм), формируются фазы со следующим взаимным расположением слоев:



Достоверность:

Достоверность данных, представленных в диссертации, обусловлена использованием широко зарекомендовавших себя методов исследования свойств материалов. Результаты сравнивались с литературными данными. Все полученные результаты воспроизводимы и повторямы.

Апробация результатов работы. Основные результаты работы докладывались на VI Международной науч.-практ. конф. «Актуальные проблемы авиации и космонавтики», посвящ. Дню космонавтики (г. Красноярск, 2020); Междисциплинарной конференции молодых учёных ФИЦ КНЦ СО РАН по секции «Физика» (г. Красноярск, 2021); XXVII Международном симпозиуме «Нанофизика и наноэлектроника» (г. Нижний Новгород, 2023); II Всероссийской

научная школа по проблемам исследования в сильных и сверхсильных магнитных полях (г. Саров, 2024).

Публикации по теме диссертации.

Материалы диссертационной работы опубликованы в 4 статьях [A1-A4] в реферируемых зарубежных и российских научных журналах, входящих в перечень ВАК, а также в 3 сборниках тезисов докладов всероссийских и международных конференций [A5-A7].

Публикации в журналах из перечня ВАК РФ:

A1. Быкова Л.Е., Жарков С.М., Мягков В.Г., Балашов Ю.Ю., Патрин Г.С., Формирование интерметаллида Cu₆Sn₅ в тонких пленках Cu/Sn // Физика твердого тела. – 2021. – том 63. – вып. 12. – С. 2205-2209.

A2. Bykova L.E., Myagkov V.G., Balashov Yu.Yu., Zhigalov V.S., Patrin G.S., Solid-state synthesis of Cu₆Sn₅ intermetallic in Sn/Cu thin films // Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics. – 2022. – Vol. 15. – No. 4. – P. 493-499.

A3. Myagkov V.G., Zhigalov V. S., Bykova L.E., Solovyov L.A., Matsynin A.A., Balashov Y.Y., Nemtsev I.V., Shabanov A.V., Bondarenko G.N., Solid-state synthesis, dewetting, magnetic and structural characterization Fe_xSn_{1-x} layers in Sn/Fe(001) thin films // Journal of Materials Research. – 2021. – Vol. 36. – No. 15. – P. 3122–3133.

A4. Балашов Ю.Ю., Мягков В.Г., Быкова Л.Е., Волочаев М.Н., Жигалов В.С., Мацынин А.А., Галушка К.А., Бондаренко Г.Н., Комогорцев С.В. Особенности протекания твердофазных реакций в трехслойной пленочной системе Sn/Fe/Cu // Журнал технической физики. – 2023. – том 93. – вып. 7. – С. 1009-1013.

Публикации в сборниках трудов и тезисов конференций:

A5. Балашов Ю.Ю., Мягков В.Г., Волочаев М.Н., Жигалов В.С., Возникновение диффузионных процессов и последующих фазовых превращений между Cu и Sn через барьерный слой Fe // Сборник материалов VI Международной науч.-практ. конф. «Актуальные проблемы авиации и космонавтики», посвящ. Дню космонавтики (13–17 апр. 2020, г. Красноярск) в 3 томах; СибГУ им. М. Ф. Решетнева. – Красноярск, 2020. – том 1. – С. 306-307.

A6. Балашов Ю.Ю., Возникновение твердофазных реакций между слоями Cu и Sn через барьерный слой Fe // Сборник материалов междисциплинарной конференции молодых учёных ФИЦ КНЦ СО РАН по секции «Физика. (29 апр. 2021, г. Красноярск) / ИФ СО РАН. – Красноярск, 2021. – С. 13.

A7. Балашов Ю.Ю., Мягков В.Г., Быкова Л.Е., Волочаев М.Н., Жигалов В.С., Бондаренко Г.Н., Мацынин А.А., Галушка К.А., Комогорцев С.В., Особенности протекания твердофазных реакций в трехслойной пленочной системе Sn/Fe/Cu // Труды XXVII Международного

симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника» (13–16 марта 2023, г. Нижний Новгород): в 2 томах; ИПФ РАН. – Нижний Новгород, 2023. – том 1. – С. 351-352.

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии в постановке целей и задач работы, изготовлении и электронно-микроскопических исследований пленочных образцов, а также в обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке и написанию научных работ по результатам исследований.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 100 страницах, включая 40 рисунков и 9 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 190 наименований.

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Особенности физических свойств тонких металлических пленок

Бурное развитие электронных и некоторых других устройств, таких как устройства возобновляемых источников энергии, обязано открытиям и накоплению знаний, относительно планарных структур – пленок. Если при переходе от макромасштаба к субмикронным размерам, тела обычно сохраняют свои физические свойства, то при дальнейшем уменьшении размеров (толщины), свойства тел значительно отличаются от объемных аналогов. Специфика свойств тонких пленок проявляется в их механических, электрических, магнитных, оптических, химических свойствах.

Материал пленки, как правило, имеет повышенную дефектность, в сравнении с материалом объемных тел [22,23]. В металлических неэпитаксиальных пленках дефектность обычно выше для более тонких образцов [24,25]. Например, в работе [25] показано, что в пленках Cu с толщинами 1000, 600, 450 нм, плотность дислокаций соответственно равна 8,6; 13,8; $22,3 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Размерная зависимость присуща практически всем свойствам пленок, при этом ее исследование выступает в качестве важнейшей проблемы пленочного материаловедения [26].

В большинстве физических и химических явлений в пленках, важны поверхности пленок и, в частности, границы раздела слоев в многослойных пленках. По мере уточнения пленки, доля поверхности увеличивается, и ее влияние становятся все более существенными на все протекающие в пленке процессы [1], поскольку свойства материала вблизи поверхности принципиально различаются от свойств материала в объеме. Например, граница имеет свои электронные и электрохимические свойства, в отличие от объема. Также у границы раздела возникает большая неравновесность (огромные градиенты концентрации элементов, существенные градиенты напряжений). Иногда в тонких эпитаксиальных пленках нанометровых толщин реализуются квантовые эффекты (например, квантовые ямы) [1,27–29]. Для неэпитаксиальных пленок с толщиной > 50 нм, повышенная дефектность обычно приводит к тому, что размер их кристаллитов находится в наномасштабе, поэтому такие пленки, как правило, автоматически попадают в класс нанокристаллических материалов. По мере увеличения толщины пленок, средний размер кристаллитов в них увеличивается [30–33]. Например, в работе [33] на образцах, полученных методом магнетронного распыления, с толщинами от 10 до 1000 нм показано, что размер зерна G изменяется в зависимости от толщины пленки d в соответствии с выражением: $G = A \cdot d^n$, где для Cu $n = 0,4$.

Работ, в которых эмпирически устанавливалась такая зависимость, крайне много. Иногда, при изменении толщины пленки, отмечается изменение физических параметров на порядки [22,23,34–38].

Так, пленки толщиной от 1 Å до нескольких микрометров показывают сильную зависимость физических свойств от толщины [5,39,40], что проявляется в особенностях протекающих в пленках реакций.

1.2 Твердофазные реакции в пленках

Тонкие пленки используются повсеместно в современной технике. Кроме компонентов микроэлектроники, служат основными элементами, например, в устройствах преобразования солнечной энергии в электрическую, или в сверхпроводниковых приборах. Важное требование к тонкопленочным структурам в этих применениях состоит в том, чтобы они сохраняли свое строение. В структурах на основе массивных объектов или толстых слоев, взаимодиффузию и реакции на расстояниях 100 Å обычно можно не принимать во внимание. В случае же тонкопленочных структур – другое дело, здесь могут протекать резко выраженные реакции даже при комнатной температуре. Толщина пленок лежит в интервале от 10 Å до нескольких микрометров. Причем возможность экспериментально изучать эффекты переноса вещества в столь малых пространственных масштабах возникла несколько десятилетий назад.

Анализ состава и структуры пленок необходимо проводить как до, так и после реакции. После того, как определены физические и химические параметры, строятся модели структур и реакций. Несмотря на сложность рассматриваемых системам, во многих случаях удается выделить лишь один основной процесс или параметр. Поэтому структуры и физические процессы могут быть описаны с предельной простотой [1].

Твердофазные реакции в пленках характеризуются повышенными скоростями атомного переноса и роста продуктов реакции. Повышенная интенсивность массопереноса в тонких пленках при низких температурах обусловлена малыми расстояниями диффузии и высокой дефектностью слоев. Экспериментального наблюдают различные кинетические законы роста: зависимость толщины h растущей фазы от времени t может быть линейной ($h \sim t$), а может – степенной ($h \sim t^{1/n}$). Предполагается, что линейная зависимость $h \sim t$ будет наблюдаться, если скорость реакции ограничивается химической активностью элементов (перестроением атомных связей) [1]. Зависимость типа $h \sim t^{1/n}$ будет наблюдаться, если скорость роста новой фазы ограничивается процессами массопереноса реагента в реакционную зону. Подробнее этот вопрос будет рассмотрен в пункте 1.2.2.

1.2.1. Термодинамика реакций в металлических пленках

Как правило, пленки, состоящие из нескольких слоев чистых металлов, не являются равновесной системой. Градиент концентрации, или химического потенциала является движущей силой для возникновения массопереноса, сопровождающего формирование новой фазы (например, диффузия). На межфазной границе и в реакционном слое возникают большие градиенты концентрации химических элементов [1] (рисунок 1.1).

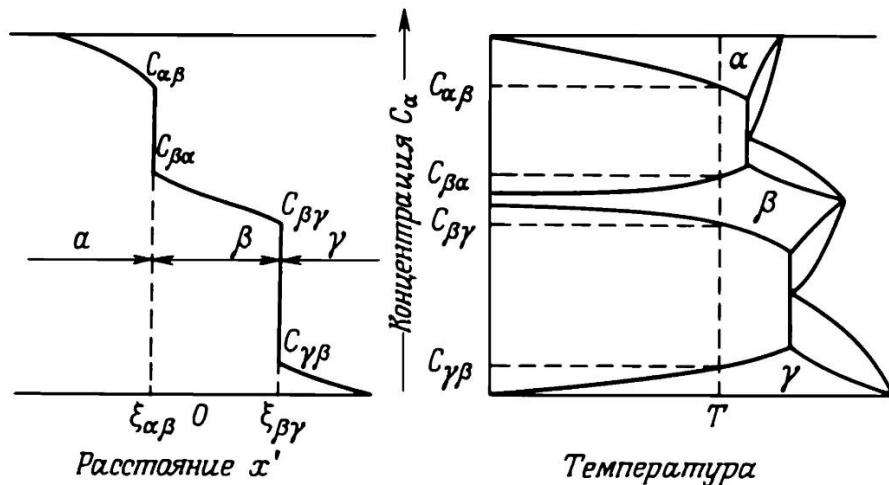


Рисунок 1.1 – Концентрационный профиль зоны с растущей фазой на межфазной границе [1].

Между концентрационным профилем зоны растущей фазы и соответствующей фазовой диаграммой наблюдается однозначная связь: ширина гомогенности фазы на диаграмме соответствует разности концентрации элементов на границах слоя этой фазы. Так как пленки характеризуются малыми размерами вдоль направления роста новой фазы, возникает существенный градиент концентрации не только на границе фаз, но и в их пределах.

Реакция возникнет, если разность энергии Гиббса G продуктов реакции и G исходных компонентов реакции отрицательная:

$$G(\text{продуктов}) - G(\text{исходных компонентов}) < 0.$$

Потенциал Гиббса G содержит энталпийный (H) и энтропийный вклады (TS) и зависит от температуры:

$$G = H - TS$$

Значения энталпии и энтропии также зависят от температуры:

$$H_{T_2} = H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \quad \text{и} \quad S_{T_2} = S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT,$$

где c_p – теплоемкость системы при постоянном давлении. Можно показать, что температурный вклад в изменение энталпии и энтропии несущественный, и часто такой температурной зависимостью можно пренебречь. Значения H_T и S_T в этом случае приравнивают к стандартным величинам H_{298}^0 и S_{298}^0 .

В эксперименте всегда измеряется относительная энталпия, это значит, что и энергия Гиббса – всегда относительна. В калориметрических экспериментах с твердофазными реакциями при установлении зависимости $\Delta G(T)$, за ноль принимают энергию исходных компонентов.

Правило Оствальда. При изотермических условиях, в системе может произойти целый каскад твердофазных реакций. Согласно «правилу ступеней Оствальда» (англ. Ostwald step rule) [41–43], при формировании каждой последующей фазы будет постепенно понижаться энергия системы. В процессе перехода в стабильное, равновесное состояние, система должна пройти через всю последовательность фаз, начиная от самой нестабильной (метастабильной) к термодинамически стабильной. Формирование первой нестабильной фазы, как будет показано далее в п.1.2.3, обусловлено кинетикой.

Множество научных вопросов возникает при исследовании взаимосвязи свойств объемных тел со свойствами их тонкопленочных аналогов. Хотя диаграмма состояния позволяет дать ответы на ряд вопросов, связанных с реакциями в тонких пленках, многие характеристики реакций в пленках не предугадываются по диаграмме равновесия. Например, в работе [44], на многослойной тонкопленочной системе Cu/W показано, как энергия фазовых границ и зерен, приводит к перемешиванию Cu и W при 600 °C, хотя согласно диаграмме состояния этого происходить не должно.

Свободная энергия системы зависит от многих факторов. Кроме фазового и структурного строения, степени дефектности, на энергию системы влияют макро- и микронапряжения, состояние свободной поверхности и т.д. Всё это создает разную степень неравновесности системы. На практике эта неравновесность связана с технологией приготовления пленки. Так, например, большинство методов термического испарения и ионно-плазменного распыления показывают умеренные скорости конденсации (порядка нескольких Å/c), что позволяет, при правильном подборе типа подложки и ее температуры, получать пленки с меньшей дефектностью (например, монокристаллические; с выраженной текстурой). Тип подложки и ее температура также являются важными технологическими факторами при осаждении конденсата. Массы подложки несоизмеримо больше массы осаждаемых слоев, и без специального подогрева подложки, при осаждении происходят огромные скорости теплоотвода от получаемой пленки в подложку. Так, при высокоскоростных методах испарения получаются неравновесные структуры – с нанокристаллическим (с размером кристаллитов порядка 2–5 нм), или аморфным строением, с высокой степенью дефектности, с большими внутренними напряжениями и т.д. [45].

Методы получения пленок делятся на две большие группы: осаждение из газовой фазы и рост из жидкой фазы. Примерами первой группы могут служить такие методы как: термическое испарение, молекуллярно-лучевая эпитаксия, методы распыления, химическое осаждение из

газовой фазы, молекулярное наслаждение; второй группы: химическое, электрохимическое (гальваническое) осаждение, пленки Ленгмюра-Блоджетт, самособирающиеся монослои [46].

Метод термического испарения, возможно, исторически первый, с помощью которого получили первые пленки. Согласно некоторым источникам [47], Майкл Фарадей использовал такой метод еще в 1838 году для получения покрытий. Тем не менее, метод широко используется в науке и производстве, в силу своей принципиальной простоты и одновременно высоким качеством получаемых структур. Процесс реализуется в вакууме (от 10^{-3} до 10^{-10} Торр). Основное ограничение – проблема с получением слоев сложного состава (соединений). Метод полезен, когда необходимо получить слой из атомов одного сорта, или набор одноэлементных слоев. Возможна неравномерность получаемых слоев по толщине вдоль плоскости пленки, как следствие переноса конденсируемого газа по прямым линиям случайному образом. С этой проблемой борются расположением нескольких источников в камере, придают вращение подложке, источник и подложку крепят на сферических поверхностях [45,46].

Часто пользуются распылительными методами, в частности, методом магнетронного распыления. В отличие от термических методов, процесс не является тепловым и не описывается законами термодинамики равновесных процессов; поверхность роста получает большую энергию от постоянно прилетающих атомов, наблюдается лучшая адгезия с подложкой; а также, при любом методе, состав мишени остается постоянным на протяжении всего процесса осаждения. Как правило, имеется возможность получить более равновесные структуры, но существенным недостатком методов распыления является низкая скорость роста пленки [45,46].

Среди методов осаждения из жидкой фазы, выделяется метод получения тонких пленок электрохимическим осаждением. Процесс имеет множество термодинамических и кинетических характеристик, и требует тщательной настройки. Например, важно точно контролировать разность потенциалов на электродах во избежание включения примесных атомов в пленку, оседающих из раствора. Большое влияние на качество пленки оказывает состав и качество раствора. Наиболее стабильный рост обычно обеспечивают растворы с высокой активностью растворимого вещества, низкой вязкостью и низкой скоростью роста. Метод ограничен получением исключительно проводящих материалов: металлов, полупроводников [46].

1.2.2. Кинетика реакций в пленках

Твердофазные реакции могут происходить при довольно низких температурах (даже при комнатной температуре). Как правило, скорость переноса атомов в реакционную зону определяет скорость роста новой фазы при твердофазной реакции. При невысоких температурах диффузионные процессы (именно с ними связывают перенос атомов) сильно замедлены, в

сравнении со скоростью диффузии в предплавильной области. Дефектность пленки ускоряет атомный перенос. При невысоких температурах (при которых происходят твердофазные реакции), в поликристаллических пленках, основным диффузионным механизмом является диффузия по границам зерен и дислокациям.

Процессы переноса в общем виде описываются общим уравнением переноса Фурье. Применительно к диффузионным процессам, этот закон выражен в уравнениях Фика (I и II законы Фика, соответственно):

$$J = -D\nabla C \quad \text{и} \quad \frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\left(D \frac{\partial C}{\partial x}\right),$$

где D – коэффициент диффузии. Коэффициент диффузии (который является мерой скорости диффузии) зависит от температуры, в соответствии с уравнением Аррениуса:

$$D = D_0 e^{(-Q/kT)},$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель, Q – энергия активации диффузии.

На большинстве фазовых диаграмм двойных систем, кроме первичных твердых растворов, присутствуют промежуточные фазы, и двухфазные области, расположенные между фазами. В системе слоев чистых металлов, на границе между ними, возникает взаимная диффузия элементов и диффузионная зона, в которой зарождаются и растут слои фаз, присущих на изотермическом срезе диаграммы состояния при данной температуре реакции.

Рассматривая твердофазную реакцию на атомном уровне, можно выделить несколько стадий ее протекания: 1) разрыв атомных связей в решетке атомов того же сорта; 2) перенос «меченого» атома в реакционную зону; 3) образование новых межатомных связей и перестройка решетки.

Лимитирующим кинетику реакции фактором может оказаться процесс перестройки межатомных связей. Тогда процесс роста новой фазы описывается линейной зависимостью толщины новой фазы от времени ($h \sim t$). Такая зависимость наблюдается при начальных стадиях роста, когда толщина слоя растущей фазы слишком мала, либо при наличии ускоренных механизмах переноса атомов в системе.

Если скорость роста новой фазы ограничивается процессами массопереноса реагента в реакционную зону, то будет наблюдаться степенная зависимость ($h \sim t^{1/n}$). При чем, по степени (n) такой зависимости можно судить о механизме переноса атомов реагента. Наблюдение квадратичной зависимости ($h \sim t^{1/2}$) указывает на реализацию переноса атомов посредством объемной диффузии (вакансационный механизм). Такую временную зависимость роста устанавливают в объемных телах и при высоких температурах. При обнаружении, что $2 < n < 4$, говорят о присутствии механизмов переноса атомов в реакционную зону, отличном от объемной диффузии (по границам зерен, дислокациям) [1].

Исследования [48,49] по формированию интерметаллидов в системах Sn/Fe показывают, что при отжигах при температурах $400 - 500$ °C, рост интерметаллида соответствует степенному закону от времени ($h \sim t^{1/2}$). Но при температурах 350 °C и ниже, наблюдается отклонение от параболической зависимости ($2 < n < 4$), при чем, чем ниже температура отжига образцов, тем выше значение n . Авторы связывают это со все большим вкладом зернограницкой диффузии в процесс роста интерметаллида, по мере снижения температуры отжига.

Скорость роста фазы описывается кинетической постоянной K , связывающей толщину слоя h растущей фазы, и время роста t :

$$h = Kt^{1/n}$$

Кинетическая постоянная K , аналогично описанию диффузионного процесса, имеет аррениусовскую температурную зависимость:

$$K = K_0 e^{(-Q/kT)}$$

Параметры Q (энергия активации образования фазы) и K_0 (предэкспоненциальный множитель) описывают кинетику данной твердофазной реакции. Чтобы их установить, проводят серию опытов, включающей изотермический нагрев системы при разных температурах и за различный временной интервал. Каждая серия опытов для образцов, выдержанных при одной и той же температуре, но в течение разного времени, в координатах ($h - t$) ложится на аппроксимирующую кривую (второго порядка). Эта кривая может быть отмечена точкой в аррениусовых координатах ($\lg K - 1/T$). Серии опытов, для отжигов при разных температурах, образуют серию точек в координатах ($\lg K - 1/T$), которые (точки), с учетом экспериментальной ошибки ложатся на прямую. Наклон этой прямой отвечает энергии активации процесса (Q), а пересечение прямой оси ординат при ($1/T \rightarrow 0$) соответствует значению K_0 .

Закон Колмогорова–Аврами–Джонса–Мела (КАДМ). К обработке кинетических данных можно подойти с разных сторон: 1) формально описать уравнением, наилучшим образом отвечающим экспериментальным данным, при этом не вдаваясь в физических смысл уравнения; 2) используя кинетические уравнения, законы, учитывающие природу тел и основанные на определенных физических моделях происходящих процессов. Ко второму подходу относится закон Колмогорова–Аврами–Джонса–Мела (КАДМ), который строится от моделей зарождения и дальнейшего роста новой фазы. Математически он может быть выражен следующим образом [50–53]:

$$S = 1 - e^{-K \cdot t^n},$$

где, S – степень превращения; t – время реакции, n – коэффициент, связанный с размерностью реакции. В пленках формирование соединений на интерфейсах можно представить как одномерный процесс; $n = 2$. В дальнейшем, для оценки, мы принимаем для нашего случая, именно это значение. Константа скорости превращения:

$$K = K_0 \cdot e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)}$$

Подставляя разные значения предэкспоненциального множителя K_0 и энергии активации формирования фазы E , получается S-образный график зависимости $S(K_0, E, t)$, показывающий степень превращения при реакции. Предполагая, что и в нашем случае кинетическая кривая $S(K_0, E, t)$ описывается стандартной для нее формой, можем задаться 2 граничными точками: при начале реакции $S_0 = 0,01$, $t = 0$ секунд; конец реакции – $S_f = 0,99$, t_f – количество секунд, затраченное на реакцию. Подбрав значения K_0 и E так, чтобы график $S(K_0, E, t)$ прошел через 2 введенные выше точки (граничные), можем считать, что кинетика процесса описывается значениями подобранных K_0 и E .

Существует определенная сложность в экспериментальном определении степени протекания реакции в пленках, связанная с масштабами этих тел. На сегодня пользуются разными прямыми и косвенными методами определения изменения структуры и степени превращения в пленках, по мере протекания реакции. Интересный подход к изучению кинетики твердофазной реакции в пленках предложен и успешно опробован на разных системах (Al/Au, Al/Cu, Ag/Al, Al/Fe, Cu/Au, Fe/Pd и т.д) авторами работ [20,21,54–58]: исследуемая пленка, состоящая из слоев разных металлов, помещается в колонну электронного просвечивающего микроскопа и подвергается нагреву с постоянной скоростью. При этом, микроскоп работает в дифракционном режиме, и регистрирует и записывает дифракционные картины, полученные облучением пленочного образца. По данной последовательности картин удается установить начало и конец формирования каждой из фаз при твердофазной реакции в пленке, и далее установить кинетические параметры процесса.

Для примера предложенных косвенных методов можно привести открытый закон приближения к намагниченности, который позволяет по кривой намагниченности судить о структуре ферромагнитных материалов (в том числе, пленок) [59].

1.2.3. Эффекты, связанные с реакциями в пленках

За время изучения твердофазных реакций в тонких пленках, выявлен ряд особенностей, отличающих их от реакций в объемных образцах. Например, Мягковым В.Г. в тонких пленках был впервые осуществлен самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) в автоволновом режиме горения [60]. В дальнейшем совместно с коллегами это превращение было изучено на разных тонкопленочных системах [60]. В объемных телах, такая реакция известна, как СВС на порошках. Необходимым условием возникновения таких реакций является их высокая экзотермичность. В сравнении с объемными образцами (СВС на порошках), в тонких пленках существенным становится интенсивный теплоотвод в подложку, так как массы тонких

пленок несопоставимо меньше масс подложек. Это приводит к разным температурам поджога образцов и различиям в кинетике. При изучении тонкопленочных систем был выявлен ряд закономерностей, отличающих ТФР в тонких пленках от таковых в объемных материалах.

Фаза, возникающая первой в межфазной области при твердофазных реакциях (Правило первой фазы). Экспериментально установлено, что в процессе старта твердофазных реакций (ТФР) в межфазной области бинарной системы, по мере повышения температуры отжига, первой образуется определенная фаза, в независимости от соотношения компонентов, технологии получения слоистых материалов и дальнейшей их обработки [61–65]. Появление первой фазы происходит при определенной температуре T_{in} , при данных термодинамических условиях. Дальнейший нагрев системы приводит к образованию других фаз, которые формируют последовательность их появления. В итоге, *правило первой фазы*, сформулированное В. Г. Мягковым таково: «первой фазой, образующейся на границе раздела пленочных конденсаторов, является фаза, которая на диаграмме состояний имеет наименьшую температуру структурно-фазового превращения» [45,60]. Такое структурно-фазовое превращение может быть любым из известных: порядок-беспорядок, мартенситное, спинодальный распад, эвтектическая реакция и т.д. [45,60]. Другими словами: при нагревании бислойной пленочной системы, состоящей из одноэлементных слоев, первой фазой, образующейся на границе раздела, является фаза бинарной системы из данных элементов, которая претерпевает структурно-фазовое превращение при наименьшей температуре. При этом оказывается, что температура начала ТФР часто близка к наименьшей температуре структурно-фазового превращения в бинарной системе.

Формулировки правила, согласно которому можно было предположить, какая фаза будет образовываться первой, при существовании разных на диаграмме фазового равновесия, ранее давались при исследованиях систем металл/Si [61,62]. К сожалению, они не объясняют всего многообразия полученных результатов при исследованиях тонкопленочных систем. Например, Вольсер и Бене, обобщив результаты экспериментальных работ по системам металл/Si, предлагают правило предсказания фазы, появляющейся первой на межфазной границе двойных тонкопленочных систем, по соответствующей диаграмме состояния [62]. Согласно их правилу, первой, в такой паре, образуется наиболее стабильное конгруэнтно плавящееся соединение, примыкающее к эвтектике с самой низкой температурой на диаграмме фазового равновесия. Однако фазы, образующиеся первыми на интерфейсе в тонких слоистых материалах, не всегда относятся к эвтектическому превращению и/или не имеют температурную область конгруэнтного плавления [63,64,66–69]. Например, в работе [70] показано, что это правило не работает для систем Ti/Si, Mn/Si, Zr/Si. Для металлических бинарных систем, в отличии от систем металл-кремний, особенности протекания твердофазных реакций могут отличаться. Например, на интерфейсе металл/Si фазообразование может начинаться с появления метастабильных

высокотемпературных соединений [71], что не обнаруживается в металлических системах. В работах [72–74], теория которых строится на диффузионном механизме образования и роста фаз, предполагается возможность образования фаз при любой температуре, повышение которой будет способствовать ускорению процесса возникновения фазы [45]. Однако известно, что реакцию между пленочными реагентами, с образованием какого-либо соединения, можно пронаблюдать только при температурах выше определенной пороговой T_{in} , так как для зарождения и дальнейшего роста зародыша необходимо преодолеть определенный энергетический барьер, определяемый кинетикой этого процесса.

Модели зарождения новой фазы указывают на то, что в появлении определенной фазы на интерфейсе, существенную роль играет кинематический фактор: сперва появляется та фаза, которая имеет наименьший энергетический барьер формирования. Для пояснения, рассмотрим бинарную систему, у которой на диаграмме фазового равновесия, при определенной температуре, кроме растворов α и γ и промежуточного стабильного соединения β , существуют метастабильные β' и β'' . При этом, выполняется неравенство: $\Delta G(\alpha+\beta) < \Delta G(\alpha+\beta') < \Delta G(\alpha+\beta'')$.

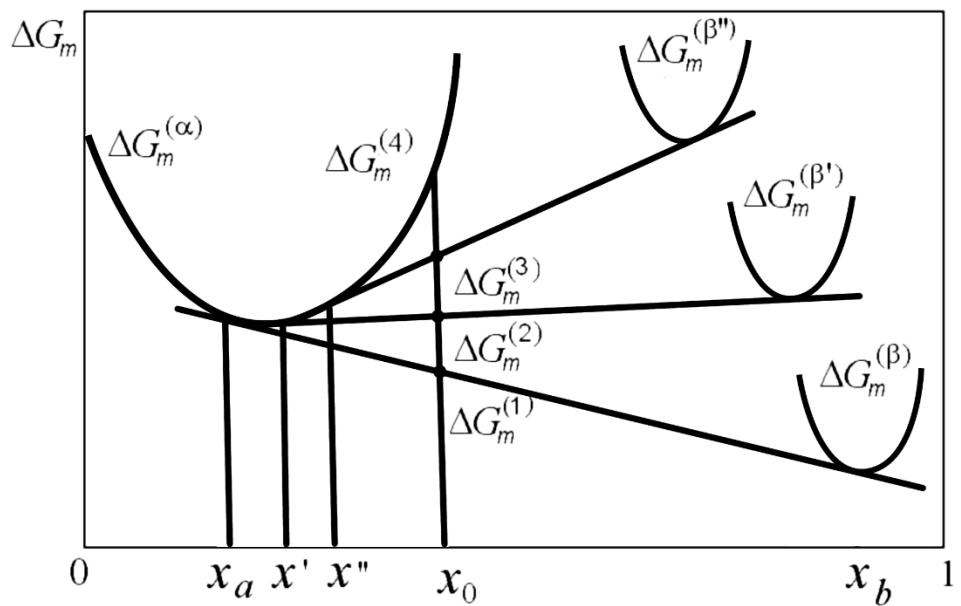


Рисунок 1.2 – Свободная энергия ΔG раствора α и промежуточных фаз [75].

Рисунок 1.2 показывает изменение только объемной свободной энергии системы, но не учитывает вклад энергии межфазной границы. Эта энергия может оказаться существенной, особенно в пленках. Если кристаллическая решетка стабильной β -фазы сильно отличается от решетки исходного α -раствора, когерентная граница не возникнет. Структура метастабильных β' - и β'' -фаз будет ближе к структуре α -раствора. Энергия границ α/β' и α/β'' будет ниже энергии границы α/β . В таком случае, работа образования критического зародыша метастабильной фазы окажется ниже, чем у стабильной, что приведет к более высокой вероятности формирования самой нестабильной (метастабильной) фазы (более высокой скорости роста). Таким образом, на

межфазной границе, первой будет формироваться фаза, привносящая минимальный выигрыш в свободную энергию системы, но показывающая наиболее высокую скорость роста. Дальше, будут формироваться более стабильные фазы, но растущие медленнее, пока на сформируется стабильная при данных условиях β -фаза [75].

Большинство твердофазных реакций в тонких пленках наблюдается при низких температурах – близких к комнатной, или даже ниже. Объемная диффузия при таких температурах крайне мала и не может объяснить наблюданную скорость массопереноса при твердофазных реакциях [45].

Неприменимость теорий и правил начальных стадий роста фаз, предложенных другими авторами, для всех исследуемых материалов, не делает их не верными. Возможно, они недостаточно полны, были выведены при анализе ограниченной группы элементов и т.д.

В работах [13,63–69,76–96] показано, что температура старта реакции T_{in} совпадает, или близко подходит к наиболее низкотемпературному структурно-фазовому переходу T_K для данной бинарной системы А-В. Так, температуры T_{in} в тонких пленках Cu/Au ($T_{in} = 240$ °C) [63,64], Pd/Co ($T_{in} = 400$ °C) [79] и Pt/Co ($T_{in} = 400$ °C) [80,81] совпадают с температурами фазового перехода порядок-беспорядок систем Cu-Au, Pd-Co и Pt-Co, соответственно. Температуры спинодального распада в системах Cu-Ni и Ge-Mn отвечают температурам начала реакции в тонкопленочных образцах Cu/Ni ($T_{in} = 350$ °C) [66] и Ge/Mn ($T_{in} = 120$ °C) [82]. Температуры начала реакции в пленках Ni/Al ($T_{in} = 207$ °C) [67], Cd/Au ($T_{in} = 67$ °C) [68,69], Ti/Ni ($T_{in} = \sim 100$ °C) [83], Sm/Co ($T_{in} = 350$ °C) [84], Ge/Co ($T_{in} = 275$ °C) [85], Sn/Cu ($T_{in} = 95$ °C) [77,78] и Al/Co ($T_{in} = 395$ °C) [65,86] соответствуют температурам мартенситного перехода в этих системах. Температуры твердофазных реакций в двуслойных пленках Ni/Fe ($T_{in} = 350$ °C) [87,88], Cu/Fe ($T_{in} = 850$ °C) [13], Pd/Fe ($T_{in} = 400$ °C) [90] и Fe/Pt ($T_{in} = 400$ °C) [89] совпадают с температурами эвтектоидного разложения в соответствующих системах. Равенство $T_{in} \approx T_K$ показано для эвтектических реакций в пленках Zn/Ni ($T_{in} = 180$ °C) [65], Sn/Fe ($T_{in} = 150$ °C) [76], Mn/Bi ($T_{in} = 120$ °C) [91], Al/Ge ($T_{in} = 200$ °C) [92] и Al/Mn ($T_{in} = 500$ °C) [93].

Также температуры начала реакции в двуслойных пленках Rh/Fe ($T_{in} = 100$ °C) [94], S/Fe ($T_{in} = 147$ °C) [95] и Se/Cu ($T_{in} = 107$ °C) [96] точно совпадают с переходами ферромагнетик-антиферромагнетик для системы Rh-Fe, металл-диэлектрик для S-Fe и с суперионным переходом для системы Se-Cu. Такие переходы не являются структурно-фазовыми, но также имеют самые низкие температуры каких-либо преобразований для этих систем. Магнитный порядок в веществе оказывает влияние на силу связи между атомами, и может вызывать перестроение структуры, изменение расстояния между атомами, а значит, возможно, перестроение магнитного порядка может вызвать химическое взаимодействие между разными веществами. Суперионный

переход, подразумевающий разупорядочение одной из подрешеток системы, при сохранении порядка другой, однозначно не определен как фазовый переход [97]. Но суперионный переход сопровождается обильным диффузионным потоком атомов, который также необходим и для твердофазных реакций.

Температуры начала реакции (образования первой фазы) T_{in} и минимального (по температуре) структурно фазового превращения на диаграмме равновесия T_K могут несколько не совпадать. Как отмечалось в работах, температура T_{in} зависит от толщин реагентов, дефектности пленок и т.д. Мы собрали работы В.Г. Мягкова и его группы по твердофазным реакциям в тонких пленках и сопоставили начальную температуру ТФР в каждой системе с температурой термически низшего структурно-фазового превращения на соответствующей фазовой диаграмме равновесия. Результат представлен на рисунке 1.3.

Видно, что в половине случаев наблюдается полное совпадение равенства $T_K = T_{in}$, в другой половине – реакции наступают раньше соответствующего превращения в системе на 50-150 °C. Отклонения, в основном, только в системах, у которых на фазовых диаграммах структурно-фазовым переходом, имеющим наименьшую температуру, является эвтектическое разложение. Скорее всего, причиной этому несоответствию становится слабая изученность низкотемпературных частей диаграмм. Так, например, предсказанное спинодальное разложение в системе Ge-Mn [98,99] имеет отличное согласие с температурой начала реакции в соответствующих пленках при 120 °C. Для систем с Al (Al-Ge и Al-Mn), наблюдается отклонение от правила, но обнаруженный мартенситный переход в системе Ni-Al согласуется с началом высоко экзотермичной реакции в пленке Al/Ni при (207 °C), с образованием стабильного эвдиатомного соединения AlNi, хотя данная диаграмма имеет эвтектику при 640 °C.

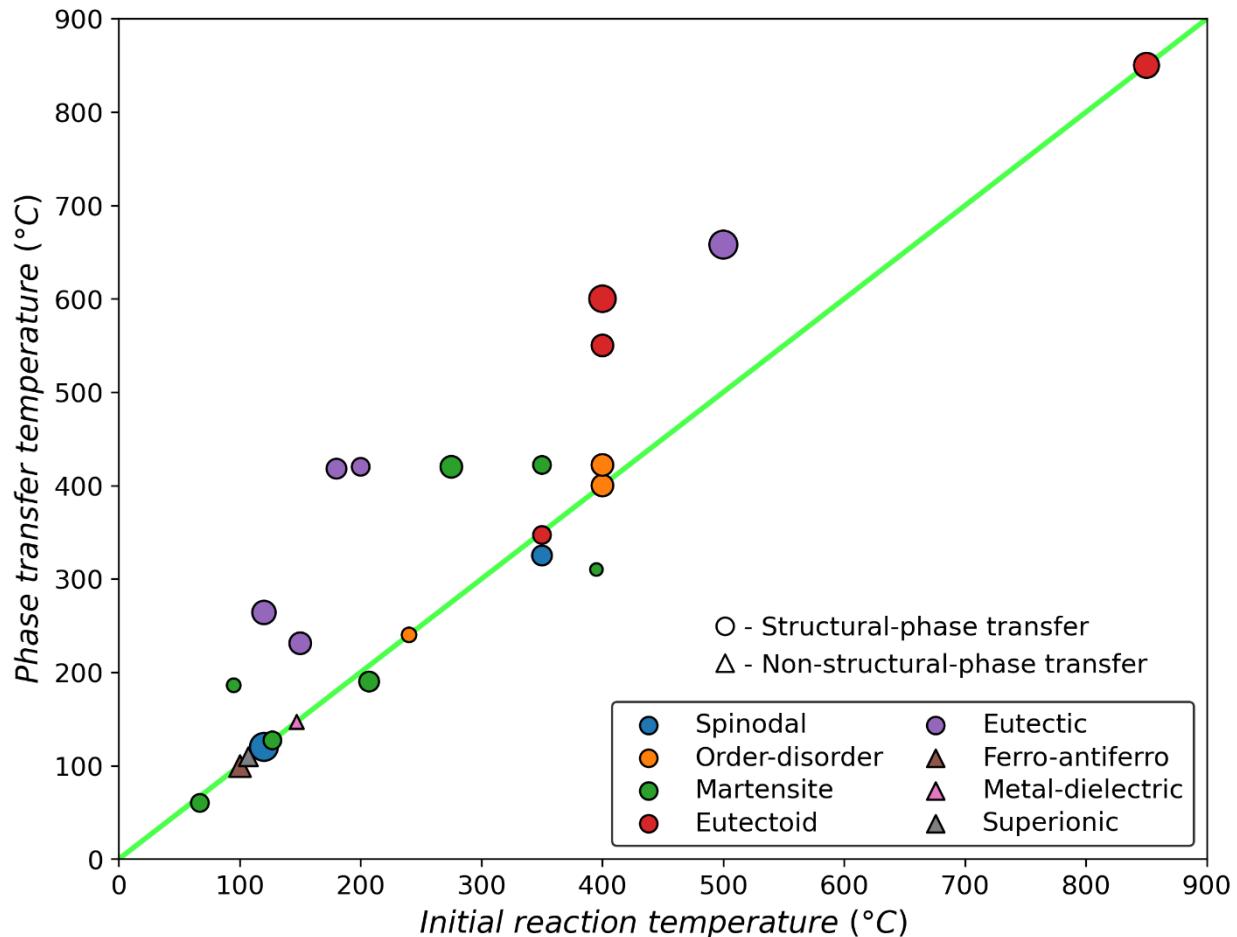


Рисунок 1.3 – Зависимость между температурами начала реакции (образования первой фазы) T_{in} и термически наименее структурно-фазового превращения на соответствующей диаграмме равновесия T_K . Размер маркеров соответствует общей толщине пленок, зеленая линия отвечает равенству $T_K = T_{in}$.

Так же можно заметить сильное отклонение (на ~ 150 °C) от правила в системах Fe-Pd и Fe-Pt. При этом, в системах Co-Pd и Co-Pt (диаграммы которых сильно схожи с диаграммами для Fe-Pd и Fe-Pt) наблюдается очень хорошее согласие температур $T_K = T_{in}$. Pt и Pd химически проявляют себя похожим образом, и предполагается, что в системах Fe-Pd и Fe-Pt самыми низкотемпературными структурно-фазовыми преобразованиями являются не эвтектоидные разложения, а мартенситные переходы, как это происходит в системах Co-Pd и Co-Pt [89,90]. Фазовая диаграмма, освещенная в литературе для системы Fe-Pt, вообще не имеет области ниже 600 °C.

Так же стоит заметить, что некоторое отклонение от правила наблюдается часто в системах с элементами, у которых в чистом виде имеется 2 и более полиморфных модификаций, таких как Co, или Mn. Так, кобальт обнаруживается в 2 модификациях (ГПУ и ГЦК), стабильных при комнатной температуре, марганец имеет вообще 4 модификации. Повышенная склонность к

полиморфизму у таких элементов должна способствовать увеличению количества превращений и в системах с другими элементами, в том числе и в низкотемпературных областях диаграмм.

Так же интересно, что в системе Ge/Co образование первой фазы подходит под правило Бене и Вольсера для силицидов (Ge и Si относятся к одной группе элементов по таблице Менделеева, имеют одинаковую структуру, оба могут образовывать с переходными металлами электронные соединения). Как будет показано дальше (Глава 3), система Cu-Sn, образующая также ряд электронных соединений, удовлетворяет и правилу Бене-Вольсера, и правилу первой фазы В.Г. Мягкова. В системе Cu-Sn, соединение Cu_6Sn_5 , образующееся на границе раздела Sn/Cu первым, по мере повышения температуры, и удовлетворяющее правилу Бене-Вольсера, имеет аллотропное превращение (при 186 °C), которое является наиболее низкотемпературным структурно-фазовым преобразованием в системе. Так, можно предположить, что у соединений Co_5Ge_7 и CoGe_2 (образующиеся первыми в системе [85]) имеются структурные превращения в районе температур 275 и 300 С, соответственно.

Таким образом, равенство температур $T_{in} = T_K$, не только дает возможность предугадывать температуры начала реакций между пленочными реагентами по фазовой диаграмме равновесия, но и, наоборот, делает исследования твердофазных реакций в тонких пленках работой по уточнению бинарных фазовых диаграмм. Также предполагается [65,67–69,83–86], что все вышеизложенные факты указывают на то, что и химические реакции, и соответствующие структурные превращения обусловлены одним и тем же химическим взаимодействием.

Неожиданный сценарий твердофазных реакций в трехслойных металлических тонких пленках. Одна из удивительнейших находок – неожиданное расположение возникающих в ходе ТФР фаз в тонкопленочных металлических трехслойных структурах. Необычность заключается в том, что интерметаллиды, формирующиеся в двухслойных пленках, состоящих только из верхнего и нижнего слоев трехслойной системы, формируются и в случае трехслойной системы, причем буферный слой оказывается крайним в системе и химически чистым.

Известно, что расстояния межатомного взаимодействия сопоставимы с диаметром атома и резко убывает с разнесением атомов на большие расстояния. Поэтому считается, что помещение тонкого слоя (толщиной до 50 нм) между пленочными реагентами, химически инертного к обоим, должно сдерживать твердофазную реакцию в системе. Эксперименты показывают [3,6,63,69,100,101], что введение инертного слоя между реагентами с толщиной более 0,5 мкм, а в некоторых случаях более 2 мкм (более 10^3 параметров решетки), не сдерживают реакцию между нижним и верхним слоями. Ниже приведены результаты работ, в которых наблюдался и изучался данный эффект.

Ni/Ag/Fe. Изучению тройной системы предшествовали исследования пленок Fe/Ni [87,88].

В работах установлено, что твердофазная реакция в системе Fe/Ni начинается при 350 °C, с образованием соединения Ni₃Fe в межфазной области. Поместив химически инертный к реагентам слой, например, Ag, можно было ожидать, что реакция не произойдет, пока Ag ни начнет взаимодействовать с одним из крайних слоев системы. В работе [101] пронаблюдали поведение тонкопленочной системы Ni(52 нм)/Ag(X нм)/Fe(130 нм) по мере повышения температуры, где X – 60, 420 и 900 нм. Отжиг проводили в вакуумной печи в диапазоне температур от 280 до 930 °C. Показано, что 60 нм буферный слой Ag не сдерживает реакцию, которая произошла уже при 370 °C, после которой наблюдается соединение Ni₃Fe, при отсутствии каких либо соединений с атомами Ag. Слой Ag остался химически чистым. Более толстые слои Ag (420 и 900 нм) заметно повысили температуру наступления реакции, которая произошла при ~ 530 °C, однако, также не подавили ее. При том, что проведенные в этой же работе предварительные эксперименты с двойными системами Ag/Fe и Ag/Ni показали, что реакции в них не происходят вплоть до 900-950 °C. Также для тройной системы Ni/Ag/Fe установлено, что именно атомы Ni переходят через слой Ag к слою Fe и образуют с ним соединения системы Ni-Fe.

Au/Co/Cu. Из работ [63,64] известно, что в пленках Au/Cu температура начала реакции $T_{in} = 240$ °C, при которой образуются упорядоченные фазы AuCuI и AuCuII. В работе [63], исследованы твердофазные реакции в тонкопленочной системе Au(100 нм)/β-Co(X)/Cu(150 нм), где X = 210 и 480 нм, при нагреве ее в диапазоне температур от 250 до 600 °C. Оказывается, слой β-Co не сдерживает реакцию между Au и Cu, а лишь слегка повышает температуру ее наступления. Так, в пленке Au/β-Co(210 нм)/Cu температура начала реакции $T_{in} = 300$ °C, а в Au/β-Co(480 нм)/Cu – $T_{in} = 350$ °C, при которых, как это было и без барьераного слоя, образуются фазы AuCuI и AuCuII, при отсутствии соединений с Co, слой которого остался в исходном состоянии. Предварительные исследования, проведенные в той же работе [63] показали, что нагрев пленок Co/Cu и Au/Co до 600 °C не приводит к возникновению в них каких-либо реакций. Отмечено, что в системе именно атомы Cu переносятся через слой Co к слою Au, образуя соединения системы Au-Cu.

Авторы работы также изготовили образец, в котором толщина барьераного слоя Co составила 2,5 мкм, и показали, что реакция все равно происходит, однако температура ее наступления поднимается до 600 °C.

Результаты сходятся с работами других авторов [102,103], которые исследовали поликристаллические пленки Cu/Co/Au.

Cd/Fe/Au. Эксперименты показали, что начало реакции в пленках Au/Cd начинается при $T_{in} = 60$ °C [68,69]. В работе [69] исследуется твердофазная реакция в образцах Cd/Fe(420 нм)/Au. Толщины слоев Cd и Au во всех образцах лежали в диапазонах 250-300 и 80-100, соответственно. Реакцию инициировали двумя способами: методом нагрева непрореагированной трехслойной системы (Cd/Fe/Au) в течении 10 минут и методом осаждения слоя Cd на предварительно осажденные слои Fe/Au, подогретые до 120 °C. Так, результат одинаковый вне зависимости от метода инициирования реакции в пленке: введенный слой Fe толщиной 420 нм не подавляет реакцию между Au и Cd, которая начинается при 120 °C. При чем, слой Fe обнаруживается наверху пленки, а весь слой Cd поглощается в пользу образования интерметаллидов системы Au-Cd. То есть, при ТФР в этой системе именно атомы Cd переходят к слою Au через слой Fe.

В предварительном эксперименте показано, что в пленках Cd/Fe никакого перемешивания не происходит до 300 С.

Cu/Fe/β-CuZn. Система Cu/β-CuZn известна из экспериментов Киркендалла, используя которую он установил, с помощью помещенных химически инертных к меди и бронзе молибденовых маркеров на интерфейсе Cu/β-CuZn, что атомы Zn по вакансационному механизму перетекают к слою Cu, с образованием α-CuZn, более интенсивно, чем атомы Cu к слою β-CuZn.

В работе [100] для изучения реакций в системе Cu/Fe/β-CuZn, были изготовлены образцы Cu/β-CuZn без барьерного слоя, и образцы Cu/Fe/β-CuZn, толщина слоя Fe в которых составляла 420 и 850 нм. Толщины Cu и β-CuZn лежали в диапазонах 400-500 и 800-1000 нм, соответственно. Отжиг проводили при температурах от 30 до 300 °C, с шагом 30 °C и выдержкой при каждом этапе термообработки в течении 60 минут. В образцах без барьерного слоя установлено, что температура формирования первой фазы ε-CuZn₅ ниже комнатной температуры. Последовательность появления фаз по мере нагрева системы заканчивается образованием α-CuZn, температура появления которой ниже 200 °C ($T < 200$ °C). В образцах Cu/Fe/β-CuZn с толщинами слоя Fe 420 и 850 нм реакция начиналась при $T_{in} = 250$ °C, с образованием фазы α-CuZn. В экспериментах подтверждается, что именно атомы Zn из β-CuZn перемещаются через барьерный слой Fe к слою Cu.

В работе также были сделаны предварительные эксперименты, которые показали, что Zn и Cu не реагируют с Fe до 350 С.

Pd/Ag/Fe. В работе [6] проведены исследования систем Pd/Fe и Pd/Ag/Fe, где толщины слоев Ag составляли 0,5; 1,0 и 2,2 мкм. Во всех образцах толщины слоев Pd и Fe составляли 130 и 180 нм, соответственно. Отжиг пленок проводился при температурах от 300 до 700 °C, с шагом 50 °C, и выдержкой при каждой температуре в течении 30 мин. Установлено, что в образце Pd/Fe и в образцах Pd/Ag/Fe с толщиной Ag 0,5 и 1,0 нм реакция начинается в диапазоне температур

400–450 °C, с образованием соединения L₁₀-FePd. Также, в системе Pd/Fe, наряду с L₁₀-FePd, обнаруживается еще и соединение L₁₂-FePd₃. Палладий является главным диффундирующими элементом в системе. Толщина 2,2 мкм слоя Ag не подавила реакцию между атомами Fe и Pd, но температура начала реакции увеличилась до 550 °C. Хотя, согласно фазовым диаграммам, Ag не смешивается ни с Pd, ни с Fe до температуры 960 °C.

Ge/Ag/Mn. В работе [3] представлены результаты исследований твердофазных реакций в тонкопленочной системе Mn/Ag/Ge, с толщинами слоя Ag равными 0,3; 1 и 2,2 мкм. Также, для сравнения, был изготовлен образец Ge/Mn. Во всех образцах выдерживалось атомарное соотношение Mn:Ge = 3:2, с общей толщиной 400 нм. Все образцы отжигались при температурах от 50 до 500 °C, с шагом 50 °C, с выдержкой в печи при каждой температуре в течении 1 часа. Температуры начала реакции в системах Ge/Mn, Ge/Ag(0,3 мкм)/Mn, Mn/Ag(1 мкм)/Ge и Mn/Ag(2,2 мкм)/Ge были равны 120, 150, 200 и 250 °C, соответственно. Во всех случаях первой фазой была Mn₅Ge₃. Авторы допускают, что смещение по температурам, по мере увеличения толщины диффузационного барьера, может происходить из-за малого времени отжига.

Отдельно была изготовлена пленка Mn(0,2 мкм)/Ag(0,4 мкм)/Ge(0,2 мкм) для визуального установления главного диффузационного компонента в системе. Так, было показано, что именно атомы Ge переходят к слою Mn, через буферный слой Ag.

Это явление, широко обсуждаемое в ряде работ, выполненных группой В.Г. Мягкова [3,6,63,69,100,101], также наблюдалось авторами работах других [102–105].

Кроме приведенного выше, в работах [3,6,63,69,100,101] отмечены были и другие интересные особенности ТФР в трехслойных металлических пленках. Так, замечено, что после реакции между верхним и нижним слоями в тройных системах, буферный слой остается в исходном состоянии. То есть, после прохождения реакции, решетка эпитаксиально выросших барьерных слоев сохраняла свои кристаллографические направления, относительно плоскости пленки. При столь быстрых переносах реакционных атомов сквозь буферный слой по механизмам объемной диффузии, по идеи, стоит ожидать существенное (качественно заметное) перераспределение атомов. Поэтому возникло предположение [3,6,63,69,100,101], что перенос атомов происходит по неким каналам (pinholes) в пленках.

Так же, можно заметить, что при большой разнице температур плавления элементов, участвующих в реакции, при разделении их буферным слоем, поток атомов в реакционную зону наблюдается именно более легкоплавкого элемента. При любой твердофазной реакции можно выделить три основных этапа: 1 - разрыв связей с соседними атомами; 2 – перенос атома в реакционную зону; 3 – перераспределение атомов в реакционной зоне и установление новых

связей. Низкие температуры плавления указывают на слабые межатомные связи в веществе. Поэтому раньше должны рваться связи у атомов легкоплавких элементов.

В приведенных выше работах [3,6,63,69,100,101] даются предложения о причинах наблюдаемого явления. Предполагается, что диффузия не является единственным, а иногда и главным, механизмом переноса атомов через барьерные слои и продукты реакции. Но по большому счету, остается непонятным, по какому механизму протекает реакция в трехслойных металлических пленках, и почему буферный слой не сдерживает реакцию между пленочными реагентами.

Проблема актуальна в разных практических приложениях. Например, при изготовлении печатных плат, чтобы избежать реакции между кремниевой подложкой и медными токопроводящими дорожками, между Cu и Si располагают диффузионно-барьерные слои из разных металлов, таких как Ta, W, Ti (и их нитриды или карбиды), либо сплавы, основанные на платиновой группе элементов, например, Ru [106]. Также, в технологии изготовления многослойных рентгеновских зеркал, в которых толщины слоев составляют ~ 5-10 нм, крайне важным становится отсутствие шероховатости на границе между слоями, которая появляется вследствие перемешивания атомов используемых материалов. Что бы избежать нежелательное перемешивание на интерфейсах, в межфазную область вводят диффузионные барьеры. Так, авторы работы [107], для улучшения качества границ между слоями Ru/Be помещают диффузионно-барьерный слой Mo.

1.3. Пленочные системы Sn/Cu, Sn/Fe и Sn/Fe/Cu

Большинство используемых в микроэлектронике пленочных систем подвержены нежелательным твердофазным реакциям при комнатных температурах, или в процессе пайки и эксплуатации. В числе прочих мест, такие реакции могут происходить в местах пайки. В результате, в межфазной области формируются интерметаллидные соединения, физико-механические свойства которых отличаются от исходных компонентов [108,109]. А настоящая тенденция к уменьшению толщины пленочных элементов приводит к увеличению удельного объема, подвергающегося твердофазным реакциям, и к повышению химической активности реагентов [5]. Припой с высоким содержанием свинца 95Pb5Sn имеет температуру плавления ~ 300 °C, а эвтектический SnPb припой температуру 183 °C. В последнее время растет интерес к использованию припоев с точкой плавления ниже 180 °C. Одной из причин является проблема коробления возникающая, когда размер чипа увеличивается [110]. Начиная с 2006 г., связанного со вступлением в силу международного соглашения «RoHS», ограничивающего в изготовлении разной продукции использование вредных веществ, в том числе и свинец, ведущие

производители электронных устройств разных стран переходят на, так называемую, бессвинцовую технологию [9]. Как следствие, большинство современных припоев состоят из Sn, легированного разными элементами (Ag, Cu, Bi, Zn, In и т.д.), для придания необходимых свойств [111]. Система Sn/Cu является базовой, для изучения процессов, происходящих в паяных соединениях.

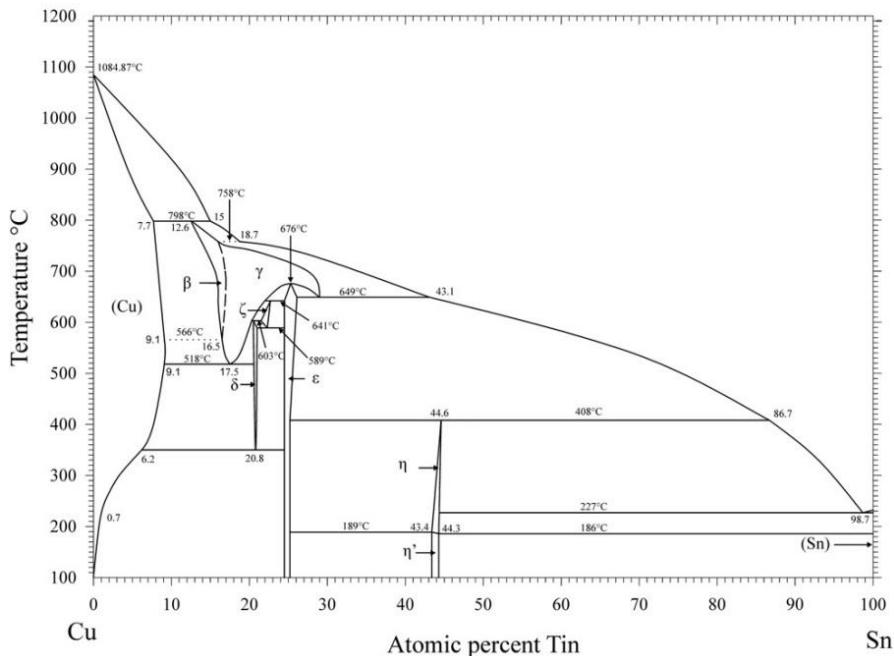


Рисунок 1.4 – Фазовая диаграмма Sn-Cu [9].

Известно, что в данной системе образуется интерметаллид Cu_6Sn_5 [112–114], обладающий, согласно фазовой диаграмме Cu-Sn (рисунок 1.4), двумя кристаллическими модификациями: низкотемпературной моноклинной η' - Cu_6Sn_5 (пространственная группа $C2/c$) и высокотемпературной гексагональной η - Cu_6Sn_5 (пространственная группа $P6_3/mmc$). Полиморфный переход $\eta \rightarrow \eta'$ происходит при 186 °C и ниже, и приводит к объемному расширению на 2.15 % [115], и, как следствие, к возникновению внутренних напряжений в местах пайки.

Постоянно пополняется список новых кристаллических модификаций со стехиометрией Cu_6Sn_5 . Так, в температурном диапазоне 186 – 350 °C, возможно появление кристаллической модификации η^8 - Cu_6Sn_5 , свыше 350 °C – η^6 - Cu_6Sn_5 . Кроме того, замечена модификация η^{4+1} - Cu_6Sn_5 , элементарную ячейку которой можно представить в виде объединения четырех ячеек η^8 -фазы и одной ячейки η' -фазы. Такая модификация появляется в системе, если ее температура поднимется выше 210 °C. Структурные модификации η^6 , η^8 и η^{4+1} относятся к моноклинной сингонии [8]. Также на интерфейсе $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu}$ появляется соединение ε - Cu_3Sn при достижении системой температуры 125 °C и выше [116].

Однако, понимание процессов формирования интерметаллида Cu_6Sn_5 и атомного переноса в межфазной области Cu/Sn до сих пор сильно ограничено, что не позволяет контролировать или подавлять нежелательную твердофазную реакцию в соединениях.

Кроме нежелательных реакций в пленках, твердофазные реакции дают возможность, при относительно низких температурах, синтезировать необходимые пленочные материалы, являющиеся определенными фазами в соответствующих би- или многокомпонентных системах. Соединение Cu_6Sn_5 применяется в качестве материала анода литиевых аккумуляторов [117,118].

Соединения системы Sn/Fe интересны своими магнитными свойствами. На фазовой диаграмме Fe-Sn (рисунок 1.5) можно видеть существование твердых растворов Fe(Sn) и ряд промежуточных фаз (интерметаллидов).

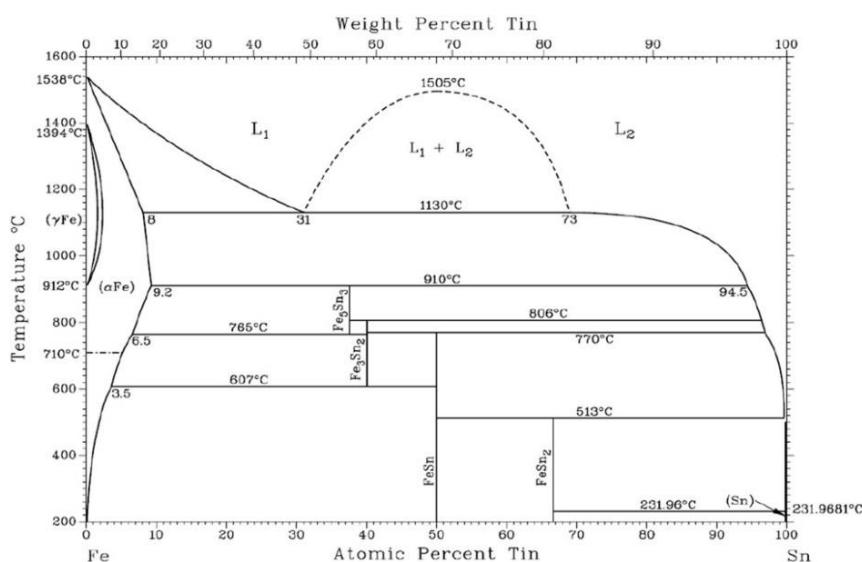


Рисунок 1.5 – Фазовая диаграмма Fe-Sn [49,119].

Ферромагнитные соединения Fe_3Sn , Fe_5Sn_3 с гексагональной и Fe_3Sn_2 с ромбоэдрической структурами проявляют обширный набор свойств как для фундаментальных исследований, так и для практического применения. Фаза Fe_3Sn может использоваться в качестве постоянного магнита, не имеющего в составе редкоземельных элементов [120–122]. Соединения Fe_3Sn , Fe_3Sn_2 и FeSn можно рассматривать, как послойную конструкцию из слоев Fe_3Sn и Sn в которых может наблюдаться гигантский топологический эффект Холла [123] и большой аномальный эффект Холла [124] в Fe_3Sn_2 . Большие эффекты Холла показаны и в кристаллической структуре Fe_5Sn_3 [125,126]. Соединения менее обогащенные Fe – фазы FeSn_2 и FeSn – не проявляют ферромагнитных свойств и, согласно фазовой диаграмме равновесия Fe-Sn, являются стабильными при комнатной температуре. FeSn_2 является антиферромагнетиком, интенсивность исследований которых в последнее время растет. Антиферромагнетики используются в разных многослойных структурах микроэлектронных компонентов, например, в элементах магнитной памяти (MRAM), магниточувствительных сенсорах и т.д. Также фаза FeSn_2 может

использоваться в качестве анодов литиевых аккумуляторов, а фаза FeSn – в устройствах фотовольтаики [127–130].

Известна проблема деградации паяных соединений из-за формирования интерметаллидов в межфазной области. С одной стороны, интерметаллиды являются хрупкими, в сравнении с исходными компонентами. С другой, при формировании соединений на интерфейсе, из-за разности плотностей, вследствие эффекта Киркендалла, вокруг формируемых соединений появляются поры. Y. Liu с коллегами, в работе [131], моделируя в эксперименте процесс пайки, показывают появление таких пустот при реакции $\text{Sn}/\text{Cu} \rightarrow \text{Sn}/\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu}$. На рисунке 1.6 приведен фрагмент результата такой реакции, где верхний слой является оловом, нижний – медью, а между ними сформированное соединение Cu_6Sn_5 , овалом выделена область с порами, появившимися в следствие эффекта Киркендалла [131].

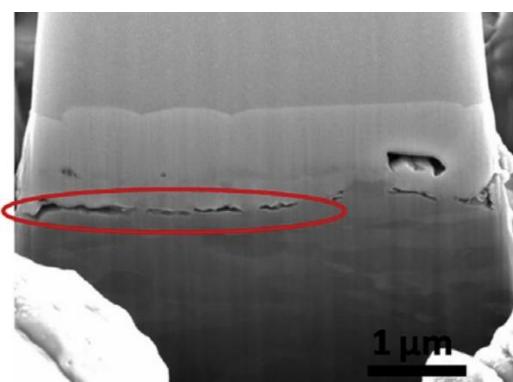


Рисунок 1.6 – Фрагмент образца с формируемыми порами (отмечены овалом) в межфазной области, при реакции $\text{Sn}/\text{Cu} \rightarrow \text{Sn}/\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu}$ [131].

Чтобы подавить рост интерметаллидов, предлагается легировать оловянный припой, например никелем [132], или вводить тонкий слой Ni [10,11,133] в реакционную зону, чтобы стабилизировать более предпочтительные, с точки зрения надежности, соединения. Но полностью избежать проблемы с возникновением паразитных реакций не удается, применяя такой подход. Другим вариантом, могло бы стать помещение барьераного слоя между реагентами, чтобы подавить между ними реакцию. В системе Cu-Sn главным диффузионным элементом является Cu [12]. Так, поместив элемент, не реагирующий с Cu при температурах, используемых в производстве и эксплуатации микроэлектроники, и разнеся реагенты (слои Cu и Sn) на расстояния много больше, чем расстояние межатомного взаимодействия, можно было бы ожидать, что удастся подавить реакцию. Зная, что в тонких пленках Cu/Fe реакция не происходит до температуры 850 °C [13], система Sn/Fe/Cu могла бы стать перспективной в попытках сдержать нежелательную реакцию в паяных соединениях. Но разделом выше (п. 1.2.3.) показано, что в металлических трехслойных тонких пленках реакции могут развиваться непредсказуемым

образом. Так, изучение ТФР в системе Sn/Fe/Cu интересно как с практической точки зрения (в приложениях увеличения надежности паяных соединений), так и с научной.

Авторы работы [134] помещали слой Fe между Cu и Sn, чтобы избежать роста усов на поверхности Sn. О возникновении интерметаллидов, или о подавлении их роста, в работе не сообщается.

Глава 2. Методы получения и исследования образцов

2.1. Получение образцов

Очистка покровных стекол.

Часть пленочных образцов наносилась на покровные стекла. Большое влияние на качество осаждаемого материала оказывает чистота поверхности подложки.

Для очистки требуется: 4 стакана из термического стекла с крышками; оснастка, для закрепления образцов; чистящее средство (стиральный порошок без красителя); перекись водорода; изопропиловый спирт. Чистые стаканы и оснастку необходимо ополоснуть дистиллированной водой.

1. Сначала механически удаляются крупные загрязнения со стекол: каждое покровное стекло тщательно оттирается тряпкой с чистящим средством под краном, затем ополаскивается дистиллированной водой и помещается в оснастку.

2. Наполняются 3 стеклянных стакана:

- Первый наполняется дистиллированной водой, так, чтобы при погружении в этот стакан покровные стекла были полностью скрыты;
- Второй должен содержать мыльный раствор (для раствора берется дистиллированная вода);
- В третьем должен находиться 10-% раствор перекиси водорода.

3. Стекла (в оснастке) помещаются в стакан с дистиллированной водой, накрываются крышкой, и выдерживаются в кипящей воде 5-10 минут, после чего ополаскиваются дистиллированной водой.

4. Затем, она помещаются в стакан с мыльным раствором и промываются в ультразвуковой ванне – 3 мин.

5. Далее, необходимо выдержать стекла в кипящей мыльной воде – 5 мин. (для удаления органических загрязнений), после чего ополоснуть их дистиллированной водой.

6. Выдержать стекла в кипящей дистиллированной воде – 3-5 мин.

7. Выдержать стекла в кипящем растворе перекиси водорода – 5 мин. (для удаления неорганических загрязнений);

8. Далее, стекла необходимо выдержать в кипящей дистиллированной воде – 5-10 мин.

9. И наконец, производится сушка изопропиловым спиртом: в четвертый стакан необходимо налить 100 мл изопропилового спирта; оснастка со стеклами помещается в стакан, который прикрывается крышкой; стакан необходимо выдержать при повышенной температуре до полного испарения спирта.

2.1.1. Осаждение слоев исходных компонентов

Изготовление всех пленочных образцов (систем Sn/Cu, Sn/Fe и Sn/Fe/Cu) производилось термическим методом: тигель с источником (навеской) нагревался с помощью электронной бомбардировки кольцевым катодом, принцип которого описан ниже, а схема тигельных испарителей, с дополнительным тиглем из Al_2O_3 и без него, приведена на рисунке 2.1 [45].

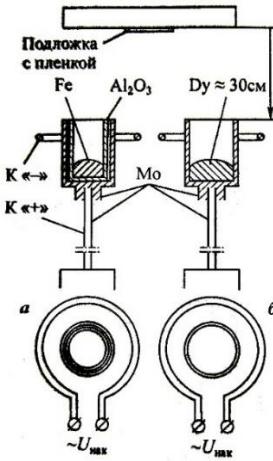


Рисунок 2.1 – Схемы тигельных испарителей с кольцевым катодом, применяемая для термического осаждения пленок с разогревом источника электронной бомбардировкой тигля; а – с алюндовым тиглем (Al_2O_3), б – без него [45].

В работе, для получения образцов, применялась установка вакуумного напыления УВН-2М-1. Откачка вакуума в установке производится масляным диффузионным и форвакуумным механическим насосами. Получаемый рабочий вакуум составляет порядка 10^{-6} Торр, фиксируемый вакуумметром – ВИТ-2. Также установка позволяет измерить толщину пленки и скорость конденсации с помощью кварцевого измерителя.

На установке установлены пять испарителей резистивного типа и тигельный испаритель с кольцевым катодом, разогреваемый электронной бомбардировкой. Дополнительный тигель (из Al_2O_3) использовался для испарения относительно тугоплавких материалов (Fe).

Подводимая мощность (рассеиваемая на тигле) меняется регулировкой напряжения и тока эмиссии с помощью блока питания. Рассеиваемая мощность задается материалом навески-источника (температурой его испарения) [135,136].

Слои Cu и Fe осаждали при повышенной температуре (250°C), слой Sn – при комнатной, чтобы избежать неконтролируемой реакции между Sn и остальными слоями. Для испарения использовались материалы высокой чистоты: Cu (99,99%), Fe (99,99%) и Sn (99,995%).

Выбор термического вакуумного осаждения слоев реагентов, в качестве метода изготовления образцов, обусловлен повсеместностью использования в изготовлении

тонкопленочных структур, относительной простотой процесса и получением достаточного качества компонентов синтеза.

2.1.2. Управление твердофазной реакцией с помощью отжига

Осуществлялся также на установке УВН-2М-1 при остаточном давлении в камере порядка 10^{-6} Торр. Как правило, образцы нагревались до температур от 50 до 300, либо от 50 до 500 °C, с шагом 50 °C, и выдержкой их в камере в течение 40 мин. (точнее о каждой системе сказано ниже). После каждого этапа отжига, образцы подвергались исследованиям.

Образцы Sn/Cu были получены на стеклянных подложках и монокристаллических подложках NaCl. Образцы на стеклянных подложках использовались для рентгенофазового анализа, так как аморфные материалы не оставляют отдельных отражений на рентгенограммах. Образцы на подложках NaCl необходимы были для исследований в просвечивающем электронном микроскопе. Толщины слоев составляли 110 и 60 нм для Sn и Cu, соответственно. Для *in-situ* ПЭМ-исследований была подготовлена отдельная группа образцов Sn(55 нм)/Cu(30 нм) на свежесколотой подложке NaCl(001), так как для таких исследований требовались образцы более тонкие (менее 100 нм). Для исследований в сканирующем электронном микроскопе толщины слоев были 200 и 30 нм для Sn и Cu, соответственно. Образцы подвергались вакуумному отжигу при температурах от комнатной до 300 °C, с шагом 50 °C, и выдержкой при каждом этапе отжига в течение 30 минут.

Образцы Sn/Fe осаждались на монокристаллических подложках MgO. Некоторые соединения системы Fe-Sn интересны своими магнитными свойствами, для которых кристаллографическая ориентация зерен играет существенную роль. Поэтому в качестве подложки выбран монокристалл MgO. Исходные образцы имели разные соотношения олова и железа: Sn(25 at.%)/Fe(75 at.%)/MgO и Sn(7 at.%)/Fe(93 at.%)/MgO, то есть, толщины слоев составляли: Sn(45 нм)/Fe(255 нм) и Sn(130 нм)/Fe(170 нм). Пленки подвергались вакуумному отжигу при постоянных температурах от 50 до 800 °C, с шагом 50 °C, и с выдержкой при каждой из этих температурах в течение 1 часа.

Образцы Sn/Fe/Cu. Исследования выполнены на 2-х различных трехслойных пленках Sn/Fe/Cu: пленка на ситалловой подложке Sn(130 нм)/Fe(70 нм)/Cu(160 нм), далее «серия А», и на монокристаллической подложке MgO пленка Sn(400 нм)/Fe(170 нм)/Cu(300 нм), далее «серия В». Образцы подвергались отжигу в вакуумной печи при температурах от комнатной до 500 °C, с шагом 100 °C (для рентгенофазового анализа), либо с шагом 50 °C (для исследований поперечных срезов) и выдержкой при каждой температуре в течение 40 минут (серия А), 30 минут (серия В).

2.2. Методы исследования образцов

Для характеристики и исследования образцов были использованы дифракционные (информация о структуре) и микроскопические и спектроскопические (элементный анализ и морфология) методики. Также измерялись электрическое сопротивление и магнитные свойства для получения дополнительной информации о фазовом составе образцов.

2.2.1. Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) используется, как один из основных прямых методов изучения структуры тонкопленочных материалов вплоть до атомного уровня. Метод ПЭМ предполагает прохождение электронного пучка сквозь изучаемый объект, взаимодействуя, в основном, с электростатическими потенциальными полями ядер, составляющих исследуемое вещество [137]. В результате наблюдается целый комплекс излучений (рисунок 2.2) [138], который позволяет судить о структуре образца.

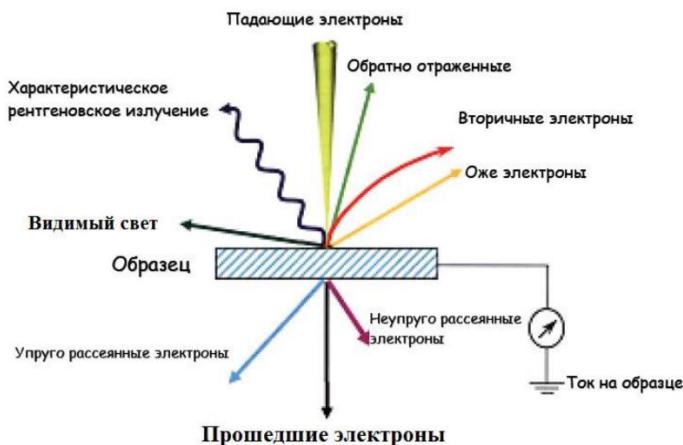


Рисунок 2.2 – Типы сигналов при взаимодействии электронного пучка с образцом [138].

Так, например, упруго-рассеянные электроны позволяют установить кристаллическую структуру, формируют изображение «в темном поле», прошедшие электроны – внутреннюю структуру, формируют изображение «в светлом поле», с помощью неупруго-рассеянных электронов или характеристического рентгеновского излучения возможно провести элементный анализ и т.д.

Электронная микроскопия является отдельной наукоемкой областью знаний. Принцип работы ПЭМ-микроскопов, соответствующие методы исследования и интерпретации получаемых данных хорошо освещены в литературе, например в [138–143]. Дальше, приведем лишь краткое описание основ ПЭМ-исследований и конструкцию просвечивающего электронного микроскопа.

Просвечивающий электронный микроскоп состоит из: колонны микроскопа, вакуумной системы и системы высоковольтного трансформатора и источника питания. Колонна микроскопа включает в себя: электронную пушку, которая излучает поток электронов; систему линз, посредством которой происходит управление яркостью и перемещение электронного луча, а также изменение размера области наблюдения; рабочую камеру, в которую помещают образец; систему линз визуализации, позволяющей масштабировать (увеличивать) изображение (или дифрактограмму, в зависимости от режима работы микроскопа); камеру наблюдения, с расположенной в ней CCD камерой, фиксирующей изображение (или дифрактограмму).

Конфигурация настроек линз и диафрагм ПЭМ-микроскопов позволяют формировать изображения разного типа, вести исследования в разных режимах, на чем строятся разные методики исследований с помощью просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 2.3 [142], приведены разные схемы формирования изображений в электронном микроскопе.

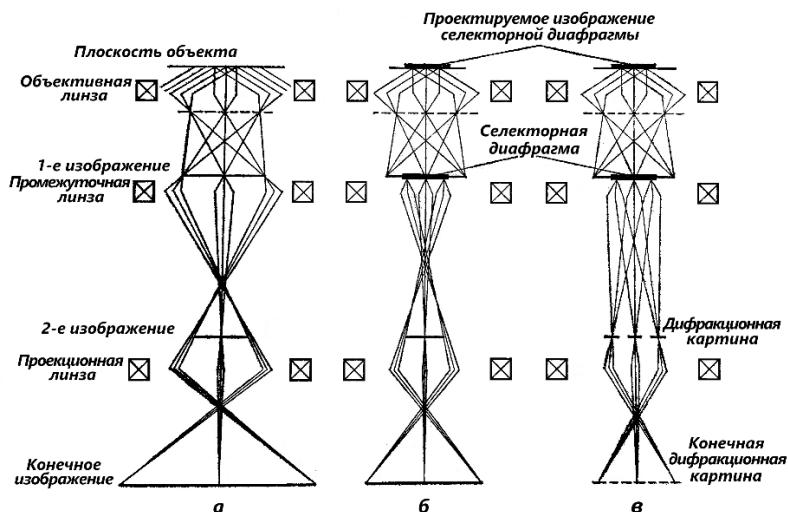


Рисунок 2.3 – Схемы формирования изображений в электронном микроскопе; а – обычное изображение, б – изображение от выбранного участка, в – электронограмма от выбранного участка [142].

В данной работе использовались следующие методы исследований:

1. В режиме светлого поля формируются изображения структуры пленок, с контрастным выделением границ между фазами. Контраст тем заметнее, чем больше различаются атомные номера элементов, составляющих эти фазы. Это позволяет, при облучении электронным пучком, направленным перпендикулярно плоскости пленки, определить размер, форму и распределение отдельных кристаллитов разных фаз в образце. А при облучении поперечных срезов пленок позволяет установить толщину, взаимное расположение и равномерность по толщине отдельных слоев.

2. Методом дифракции электронов устанавливались присутствующие фазы в образце. Получаемые картины представляют собой набор колец (или набор им соответствующих точек), каждое из которых сопоставляется с определенным межплоскостным расстоянием в присутствующих фазах (в рамках работы использовалось программное обеспечение Gatan Digital Micrograph [144]). Сопоставлением найденных межплоскостных расстояний со справочной литературой (использовали базы данных ICDD PDF 4+ 2014 и 2018 [145,146]) определяется какие именно фазы присутствуют в образце. Методом сходящегося пучка возможно облучать отдельные кристаллиты, с характерным размером порядка 20 нм. При методе *in-situ* дифракционные картины, при непосредственном отжиге пленок в колонне микроскопа, получали с частотой 1 кадр/°С. Это позволило, для отдельных пленок установить такие параметры твердофазных реакций, как температуры начала реакции и ее окончания в пленке, скорость реакции, есть ли переходные фазы при реакции.

3) Энерго-дисперсионный анализ, проводимый вдоль линии, перпендикулярной плоскости пленки, в купе с другими методами (рентгенофазовый анализ), позволил установить взаимное расположение фаз в пленках.

Исследования, в основном, проводились на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi HT-7700, позволяющего проводить элементный анализ, посредством установленного энерго-дисперсионного спектрометра Bruker XFlash 6T/60, в центре коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. *In-situ* исследования (часть образцов системы Sn/Cu) проводились с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100, также оборудованного энерго-дисперсионным спектрометром Oxford Inca x-sight; нагрев образцов непосредственно в колонне микроскопа проводился с помощью держателя образца Gatan Model 652 Double Tilt Heating Holder, позволяющего контролировать нагрев образца в диапазоне температур от комнатной до 1000 °С.

Подготовка образцов значительно влияет на качество получаемых ПЭМ изображений, и чаще становится более трудоемким процессом, чем работа непосредственно на микроскопе. Стоит сразу отметить, что толщина образцов для ПЭМ исследований не должна превышать ~100 нм. В настоящей работе, пленки располагались в колонне микроскопа двумя способами: либо так, что плоскость пленки была перпендикулярна падающему электронному пучку, либо позволяя снимать поперечные срезы пленок. Подготовка образцов при этом становится принципиально разной.

В первом случае (когда необходимо расположить пленку перпендикулярно падающему пучку), для осаждения пленок использовались водорастворимые подложки из NaCl. После осаждения, пленку вместе с подложкой опускали (пленкой вверх) в дистиллированную воду. Когда подложка растворяется, пленка всплывает на поверхность воды, после чего она

отлавливается специальной для просвечивающей микроскопии просматриваемой сеткой. Далее сетка устанавливается в держателе для образца, который помещается в микроскоп.

Во втором случае (для исследования поперечных срезов пленок) был применен метод с использованием системы фокусируемого ионного пучка (ФИП), с помощью растрового ионного микроскопа Hitachi FB2100, оборудованного однолучевой системой ФИП; относящегося к центру коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Методика подготовки поперечных срезов образцов с помощью системы ФИП. Система фокусируемого ионного пучка (ФИП) широко применяется в науке и технике для получения изображений и травления образцов. Конструктивно микроскоп с системой ФИП практически ничем не отличается от обычного растрового электронного микроскопа, но вместо фокусируемого пучка электронов используется пучок ионов с энергией 1-50 keV. В качестве источника ионов применяются разные материалы, но чаще всего используются источники жидкотекущего галлия (LMIS). В конструкции таких микроскопов присутствует ионная пушка, где галлий находится в контакте с вольфрамовой иглой и подогревается [147–149]. Расплавленный Ga смачивает кончик иглы, образуя каплю определенной формы [150]. Под действием электрического поля, атомы Ga ионизируются и покидают поверхность. Фокусировка пучка осуществляется посредством системы электростатических линз. Диаметр пятна пучка ионов в таких микроскопах составляет несколько нанометров [151].

Для качественных результатов исследований в ПЭМ необходимо, чтобы толщина просматриваемого фрагмента образца была не более 100 нм. Микроскоп с ФИП позволяет вырезать методом травления пробы образцов субмикронных размеров, и даже меньше. Также, с помощью ФИП, на поверхность образца можно наносить защитный слой (маску), например, из вольфрама, что позволяет защитить от травления соседние зоны.

При работе с ФИП, стоит знать некоторые особенности, например, что ионный пучок вызывает некоторую аморфизацию поверхностного слоя материала при сканировании и внедрение ионов галлия в поверхностный слой исследуемого объекта; переосаждение выбитых ионов и атомов материала образца на соседние области. С повреждениями подобного характера борются понижением энергии первичного пучка и созданием защитного слоя путем первичного осаждения электронным пучком высокой плотности и пост-обработкой образцов с помощью другого оборудования [152].

В данной работе, приготовление поперечных срезов образцов проводилось на установке ФИП FB2100 (Hitachi, Япония). В качестве источника ионов в установке используется жидкотекущий галлий, в качестве возможного осаждаемого материала – вольфрам, ускоряющее напряжение составляет 10-40 кВ. Максимальные размеры исходного образца: 10x6x1 мм;

Установка является однолучевой и не позволяет предварительно сканировать образец без разрушения верхнего слоя, поэтому, перед работой в ПЭМ, исследуемые пленки покрывались слоем аморфного Ge, толщиной порядка 500 нм, методом термического вакуумного испарения.

Отбор пробы (ламели) достаточно трудозатратный и включает солидное количество особенностей. Дальше осветим лишь кратко этапы пробоподготовки образцов, проведенные с помощью ФИП FB2100, для исследований поперечных срезов пленок в просвечивающем электронном микроскопе:

1) Для начала необходимо на область, выбранную для исследований, нанести защитную вольфрамовую маску, которая определяет размер будущего образца. Так, длина маски – 5-7 мкм, ширина – 0,3-0,4 мкм, толщина – 1 мкм (время осаждения 5 минут).

2) Вырезается ламель (проба) травлением образца ионным пучком по трем сторонам от вольфрамовой маски (вдоль двух длинных сторон и одной короткой), на глубину порядка 5-6 мкм. Далее, наклонив образец на 60°, подрезают (ионным пучком) нижнюю часть ламели (рисунок 2.9).

3) Ламель переносится на иглу, расположенную на микроманипуляторе. Микроманипулятор подводится к краю уже вырезанной с трех сторон ламели до касания с ней иглой, которая припаивается к ламели вольфрамовой маской. После этого, ламель отрезается с оставшейся четвертой стороны и отводится на безопасное расстояние от образца, чтобы последующие манипуляции с образцом не задели и не сломали иглу.

4) Далее происходит смена держателя с изначальным образцом на держатель с полукольцом для крепления ламелей.

5) Образец крепится к полукольцу на специальном выступе вольфрамовой маской и отрезается от иглы микроманипулятора.

5) Последним этапом является приданье необходимой толщины ламели (100 нм и менее). Этот этап включает в себя несколько стадий травления ионным пучком с разными характеристиками.

Осаждение выбитых атомов и ионов материала на соседних участках, а также некоторые недостатки, приведенные выше (имплантация атомов Ga и т.д.) предполагает проведение последующей полировки ионами Ar⁺ с низкой энергией.

Лично автором проведены все исследования на электронном просвечивающем микроскопе, а также соответствующая подготовка образцов (поперечных срезов методом ФИП; образцы для исследований с перпендикулярно проходящим пучком электронов через пленку), за исключением специально оговоренных случаев (in-situ исследования системы Sn/Cu с отжигом пленки непосредственно в колонне микроскопа).

2.2.2. Рентгенофазовый анализ. Рентгеноструктурный анализ.

На каждом этапе исследований устанавливалась кристаллическая структура пленок с помощью рентгенофазового анализа. Метод основан на правиле Вульфа-Брэгга, которое показывает однозначное соответствие между рисунком совокупности пятен, полученных вследствие дифракции проходящего сквозь образец рентгеновского излучения, и кристаллической структурой, которую имеет материал образца. Правило Вульфа-Брэгга математически выглядит следующим образом:

$$2d_{hkl} \sin \Theta = n\lambda,$$

где, d_{hkl} – межплоскостное расстояние отражающей системы плоскостей, Θ – угол отражения дифрагированного пучка.

После облучения образца рентгеновским излучением, полученная дифракционная картина сверяется с базой данных, которая содержит накопленную информацию о положениях дифракционных пиков всех известных структур. При полном соответствии найденных дифракционных пиков с пиками какой-либо структуры, обозначенной в такой базе, устанавливается присутствующая фаза в образце. Как правило, в исследуемых объектах присутствующих фаз больше одной.

В настоящей работе, рентгенофазовый анализ образцов проводился на дифрактометре ДРОН-4. Конструкция дифрактометра включает в себя рентгеновскую трубку (источник характеристического рентгеновского излучения; $\lambda = 0,15406$ нм, CuK α -излучение) и детектор излучения, которые расположены на гониометре, необходимого для вращения исследуемого объекта и перемещения детектора по окружности, в центре которой расположен блок для установки образца. При синхронном вращении детектора и образца вокруг оси гониометра регистрируются дифрагированные рентгеновские пучки, которые преобразуются в электрические импульсы. Усиленные электрические импульсы и используются в качестве информационного сигнала рентгеновского излучения.

Если в образце присутствует несколько фаз, как обычно и бывает на практике, дифракционные пики от разных фаз могут накладываться друг на друга, что может усложнить задачу расшифровки дифрактограмм. В этом случае, при анализе полученных результатов привлекаются дополнительные методы исследования.

Для определения кристаллографической ориентации (образцы Sn/Fe) применен дифрактометр PANalytical X'Pert PRO, оборудованный детектором PIXcel.

Толщины слоев и их соотношения измерялись методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа с помощью спектрометра СПАРК-I, модифицированного под пленочные образцы.

Рентгеноструктурный анализ. Спектры рентгеновской дифракции несут в себе множество количественной информации об образце. Например, по интенсивностям пиков дифракционной картины можно установить взаимное соотношение присутствующих фаз в образцах, ширина пиков связана с размерами отдельных кристаллитов и их дефектностью, смещение положения пиков говорит об искажении кристаллической структуры и т. д.

Профиль дифракционного пика может быть описан функцией распределения Гаусса [153]:

$$g(\theta) = A \exp\left(-\frac{(\theta-\theta_0)^2}{2\theta_G^2}\right),$$

где θ – угол дифракционного отражения, θ_G – второй момент функции Гаусса, A – нормирующий множитель.

Так, подобрав кривую Гаусса, наиболее близко описывающую форму дифракционного пика, например, пользуясь методом наименьших квадратов, можно установить ряд параметров, жестко связанных со структурой имеющихся фаз в образце. Так, предэкспоненциальный множитель A отвечает высоте кривой, или интенсивности пика h_G ($A = h_G$). Отношение интенсивностей дифракционных пиков разных фаз (h_A и h_B) пропорционально объемным долям каждой фазы (C_A и C_B) [154]:

$$\frac{h_A}{h_B} = K \frac{C_A}{C_B}$$

Линейный коэффициент пропорциональности K для каждой пары фаз индивидуален. Взаимодействуя в основном с электронными оболочками атомов исследуемого материала, рентгеновское излучение чувствительно к порядковому номеру химических элементов в образце, что учитывается коэффициентом K . В пленках оценка по интенсивностям пиков имеет свои ограничения. Например, наличие текстуры в образце не дает возможность корректно определить толщины слоев [155].

Говоря о ширине пика, пользуются величиной полной ширины на его полувысоте ($FWHM_G$). Параметр $FWHM_G$ связан с θ_G соотношением:

$$FWHM_G = 2 \theta_G \sqrt{2 \ln 2} = 2,355 \theta_G$$

Значение параметра решетки любой фазы не сложно получить, зная угол отражения дифрагированного пучка, с помощью формулы Вульфа-Брегга:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta,$$

где λ – длина волны характеристического излучения используемой при эксперименте рентгеновской трубки ($\lambda = 0,15406$ нм, $CuK\alpha$); d – вычисляемое межплоскостное расстояние.

Зная параметр решетки твердого раствора, можно оценить концентрацию растворенного элемента с помощью закона Вегарда, который показывает линейную зависимость параметра

решетки от концентрации примесного компонента (при условии образования раствора замещения) [156]:

$$a = a_1 + (a_2 - a_1) \cdot C_{\text{пр}},$$

где a_1 – параметр решетки основного компонента, a_2 – параметр решетки примесного компонента, $C_{\text{пр}}$ – концентрация (at.%) примесного компонента, a – параметр решетки полученного твердого раствора. Так как Sn не имеет структуру ОЦК, как Fe, в решетки которого оно растворяется, пользоваться приведенного выше формулой, с физической точки зрения неправильно. Перепишем часть закона Вегарда с параметром решетки примесного компонента через радиус атома Sn:

$$a = a_{Fe} + \left(\frac{4}{\sqrt{3}} r_{Sn} - a_{Fe} \right) \cdot C_{\text{пр}},$$

где r_{Sn} – радиус атома Sn. Концентрацию Sn в твердом растворе рассчитаем, как:

$$C_{\text{пр}} = \frac{a - a_{Fe}}{\frac{4}{\sqrt{3}} r_{Sn} - a_{Fe}}$$

Как известно, часто эксперимент показывает некоторое отклонение от линейного закона Вегарда в зависимости параметр решетки – концентрация компонентов. Исследования [122] показывают, например, хорошую линейную связь увеличения параметра решетки $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Sn}_x$ и содержания олова, как минимум до 6 at.% Sn, что продемонстрировано на рисунке 2.4.

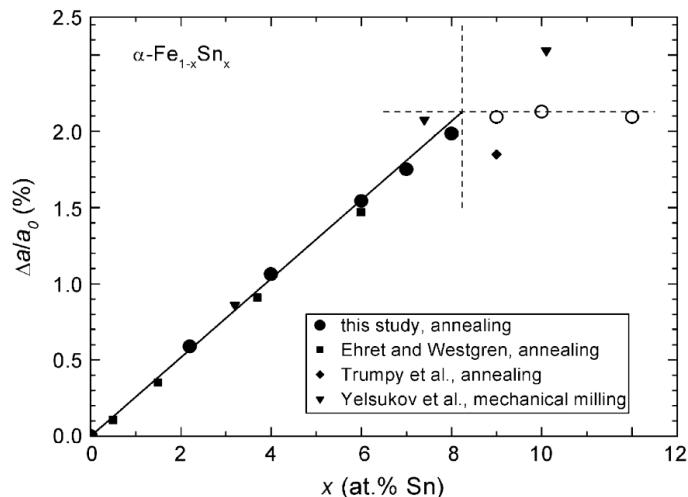


Рисунок 2.4 – Изменение постоянной решетки $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Sn}_x$ при увеличении содержания Sn [122].
(здесь, «This study» – соответствуют исследованию статьи [122]).

2.2.3. Метод крутящего момента

Метод торсионного магнитометра, как метод измерения намагниченности и анизотропии в тонких пленках, является надежным и универсальным. При измерении, пленочный образец закрепляется на вертикальной торсионной нити. На образец накладывается магнитное поле, под действием которого он начинает закручиваться. С помощью системы зеркал, с нанесенной на них измерительной шкалой, измеряют угол закручивания образца, по которому судят о величине крутящего момента образца, возникшего под действием внешнего магнитного поля.

Если образец поместить во внешнее магнитное поле H , направленное под углом Ψ к оси легкого намагничивания (ОЛН) пленки, то намагниченность займет промежуточное значение между направлением магнитного поля и оси легкого намагничивания, и составит угол Θ с направлением поля H . Свободная энергия такой системы описывается выражением:

$$E = [-M_S H \cos \Theta + K_{\perp} \sin^2(\Psi - \Theta)]V \quad (2.1)$$

Если условия равновесия сохраняются и углы Ψ и Θ имеют малые значения, получаем:

$$\frac{\Psi H}{L_{\text{крут}}} = \frac{1}{M_S V} + \frac{H}{2K_{\perp} V}, \quad (2.2)$$

где K_{\perp} – константа перпендикулярной анизотропии, M_S – намагниченность насыщения, V – объем магнитного материала пленки, $L_{\text{крут}}$ – крутящий момент, который определяется согласно выражению:

$$L_{\text{крут}} = M_S V H \sin \Theta \quad (2.3)$$

Из зависимости $\Psi H / L_{\text{крут}} = f(H)$, зная объем магнитного материала V , можно получить значения M_S (точка пересечения с осью ординат) и K_{\perp} (точка пересечения с осью абсцисс) [157]. В настоящей работе методом торсионного магнитометра измерялись намагниченность насыщения M_S и константа анизотропии K_{\perp} , у систем с ферромагнитным материалом – Fe (Sn/Fe и Sn/Fe/Cu). Метод позволяет уточнить температуры начала реакции и образования фаз.

2.2.4. Исследование твердофазной реакции по электросопротивлению пленки

В предыдущих разделах (2.2.1-2.2.3), исследование образцов проводилось при комнатной температуре, после их охлаждения от температуры отжига. Поскольку фазовый состав пленки при температуре отжига может отличаться от фазового состава при комнатной температуре, полезно проследить поведение электросопротивления, измеряемого непосредственно при данной температуре. Это также позволяет устанавливать температуру начала образования фаз и температуру завершения твердофазной реакции, при определенной скорости нагрева. Измерения поведения электросопротивления при нагреве от исходного состояния системы являются относительно простым и надежным методом, позволяющим добиться этих целей.

В отсутствии фазовых, структурных и морфологических превращений, электросопротивление многофазного металлического образца демонстрирует линейную обратимую корреляцию с температурой. Проявление нелинейности и необратимости в поведении электросопротивления указывает на протекание необратимых процессов (например, твердофазные реакции).

В работе применялась специальная автоматизированная установка [158]. В установке реализован четырех зондовый метод измерения сопротивления образцов. Точность измерения составляет $\pm 0,2\%$. Температура образца контролируется термопарой, изготовленной из материалов хромель-алюмель. При измерении температуры образца от 0 до $+1000^{\circ}\text{C}$ погрешность измерений составляет $\pm 3^{\circ}\text{C}$. Также установлен полупроводниковый датчик для измерения температуры окружающей среды, учет которой необходим при измерении термопарой. Материал зондов – латунь.

Так как зонды установки, которые подводятся к верхнему слою пленки (Sn), изготовлены из латуни, может возникнуть вопрос о корректности проведения таких исследований, поскольку в работе, помимо Fe, изучаемая система включает слои Sn и Cu. Дело в том, что метод является интегральным, то есть, значение сопротивления предполагает протекание тока через весь образец между зондами (расстояние L), а реакция между зондом и верхним слоем может протекать в диаметральном направлении от точки касания зондом пленки на расстояние r. А так как $r \ll L$, предполагается, что реакцией можно пренебречь.

Для обработки сигналов, перевод их в цифровой формат и записи на компьютер, присутствует блок узлов КУ-ФЦП-КУС, представляющий из себя плату (обработка сигналов в стандарте шины ISA IBM PC 286/386/486/Pentium) с программируемым контроллером K580BB55A и аналогово-цифровым преобразователем K1113ПВ1. Плата интегрирована в блок компьютера IBM PC.

Управляющая программа написана на языке Паскаль. Данные сохраняются в формате «DAT» (текстовый формат данных, представление данных аналогично формату «csv»).

Таблица 1. Методы исследования образцов. Поведение электросопротивление при изменении температуры ($R(T)$), рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ (XRD), крутильный анизометр (Mag), электронная растровая микроскопия (SEM), электронная просвечивающая микроскопия (TEM), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX).

Пленка	Методы исследования
Sn/Cu	R(T), XRD, SEM, TEM, EDX
Sn/Fe	R(T), XRD, Mag, SEM, EDX
Sn/Fe/Cu	R(T), XRD, Mag, TEM, EDX

Глава 3. Продукты твердофазных реакций при нагреве тонкопленочной системы Sn/Cu

3.1. Фазовый состав и структура пленок при вакуумном отжиге

Исследованиям системы предшествовало измерение электросопротивления R пленки Sn(200 нм)/Cu(30 нм) при последовательном нагреве-охлаждении образца в вакуумной камере. Это дает возможность судить о начале и завершении необратимых процессов при нагреве пленок. Такое исследование позволяет, предварительно выделить этапы твердофазной реакции и оценить режимы отжига пленки.

На рисунке 3.1 представлена зависимость электросопротивления $R(T)$ пленки Sn(200 нм)/Cu(30 нм) от ее температуры (при скорости нагрева $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$), стрелки указывают последовательность (нагрев/остужение), штриховыми линиями обозначены характерные температуры при которых обратимый рост сопротивления, характерный для металлической пленки, сменяется необратимыми изменениями. Сопротивление системы монотонно и обратимо увеличивается по мере повышения температуры, вплоть до $T_0 = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$. Выше температуры $T_0 = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$ начинается необратимое изменение сопротивления. Как будет показано дальше (см. п.3.2), при $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ и скорости нагрева $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$ в пленке начинается реакция $6\text{Cu} + 5\text{Sn} \rightarrow \eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$.

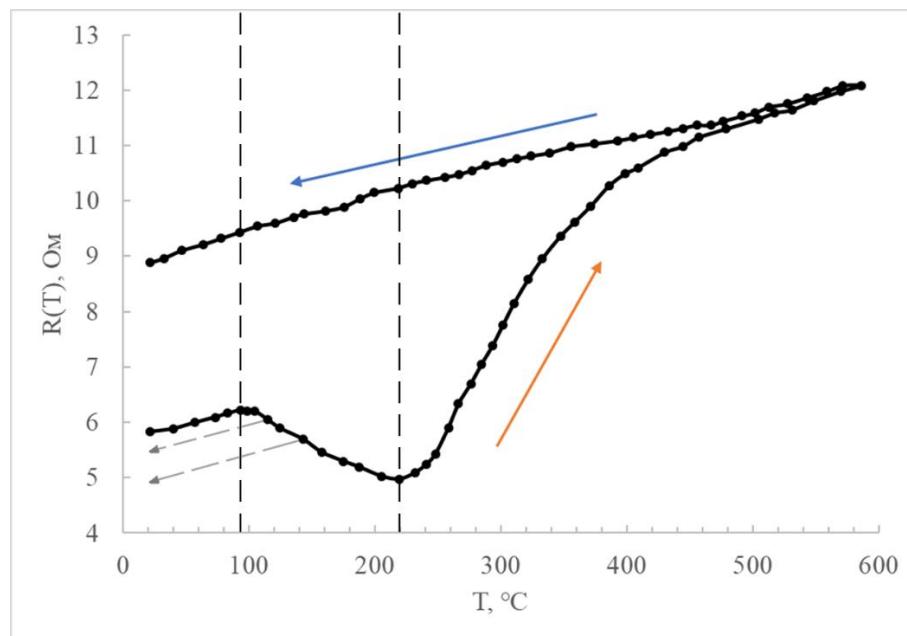


Рисунок 3.1 – Зависимость электросопротивления пленки Sn(200 нм)/Cu(30 нм) от температуры ее нагрева.

Формирование интерметаллида в пленке должно приводить к росту удельного электросопротивления, поэтому снижение электросопротивления при $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ может показаться

странным. Этот ход кривой $R(T)$ вызван тем, что основной вклад в сопротивление пленки связан с процессами, приводящими к росту эффективной толщины пленки, что в итоге приводит к падению полного сопротивления образца. Изначально напыленный слой олова, как будет показано дальше (п.5.1), характеризуется значительным разбросом толщины в различных участках пленки. При средней толщине 200 нм, изначального слоя Sn толщина наиболее тонких участков может доходить до 10 нм, при этом сопротивление будет определяться однородным по толщине слоем Cu (30 нм). Нагрев приводит к гомогенизации слоя олова по толщине приводя к его эффективному утолщению (в ~ 7 раз) по сравнению с толщиной слоя меди. Формирующийся слой интерметаллида $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ (см., например п.5.1) также однороден по толщине.

Также характер зависимости $R(T)$ при нагреве качественно меняется (необратимое снижение сопротивления сменяется его ростом) при 220-230 °C и выше 420 °C сопротивление демонстрирует обратимый линейный рост, что свидетельствует о завершении необратимых процессов. Объяснение этого поведения будет дано в виду данных пункта 3.3.

Исходя из наблюдений процессов с помощью резистивных данных (рисунок 3.1), последующие изотермические отжиги были проведены из исходного состояния при температурах (100, 200, 250, 300 °C) в течение 30 мин.

Рентгеновские дифракционные картины (рисунок 3.2), полученные от исходных образцов (170 нм) и после этапов отжига, дают возможность судить о структурно-фазовых переходах. Согласно рисунку 3.2a, исходный образец полностью состоит из чистых слоев $\beta\text{-Sn}$ (пространственная группа I4₁/amd, параметры решетки: $a = 5.831 \text{ \AA}$, $b = 5.831 \text{ \AA}$, $c = 3.182 \text{ \AA}$; PDF Card #00-004-0673) и Cu (пространственная группа Fm-3m, параметры решетки: $a = 3.615 \text{ \AA}$; PDF Card #00-004-0836). Рентгенограмма пленки, отожжённой при 50 °C была тождественна рентгенограмме исходной пленки.

После дальнейшего отжига при 100 °C (рисунок 3.2b) появились слабые рефлексы при $2\theta = \sim 30,1$ и $\sim 43,2$ °, идентифицированные, как дифракционные пики, соответствующие фазе $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ гексагональной сингонии (пространственная группа R₃/mmc, параметры решетки: $a = 4,206 \text{ \AA}$, $c = 5,097 \text{ \AA}$; PDF Card #04-047-1575), что свидетельствует о начале реакции между слоями Sn и Cu при температурах $50 < t \leq 100$ °C. После отжига пленок при 200 °C (рисунок 3.2c) интенсивность дифракционных пиков, соответствующих $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$, заметно увеличилась, в то время как пики, соответствующие Sn и Cu, теряют интенсивность, что указывает на продолжающуюся реакцию между изначальными пленочными реагентами. Дифракционная картина, полученная от образца после отжига при 250 °C (рисунок 3.2d), показывает интенсивность пиков, соответствующих Sn, чуть выше уровня шума, при ярких рефлексах $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$. Это означает, что к этому моменту формирование фазы $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ практически завершено.

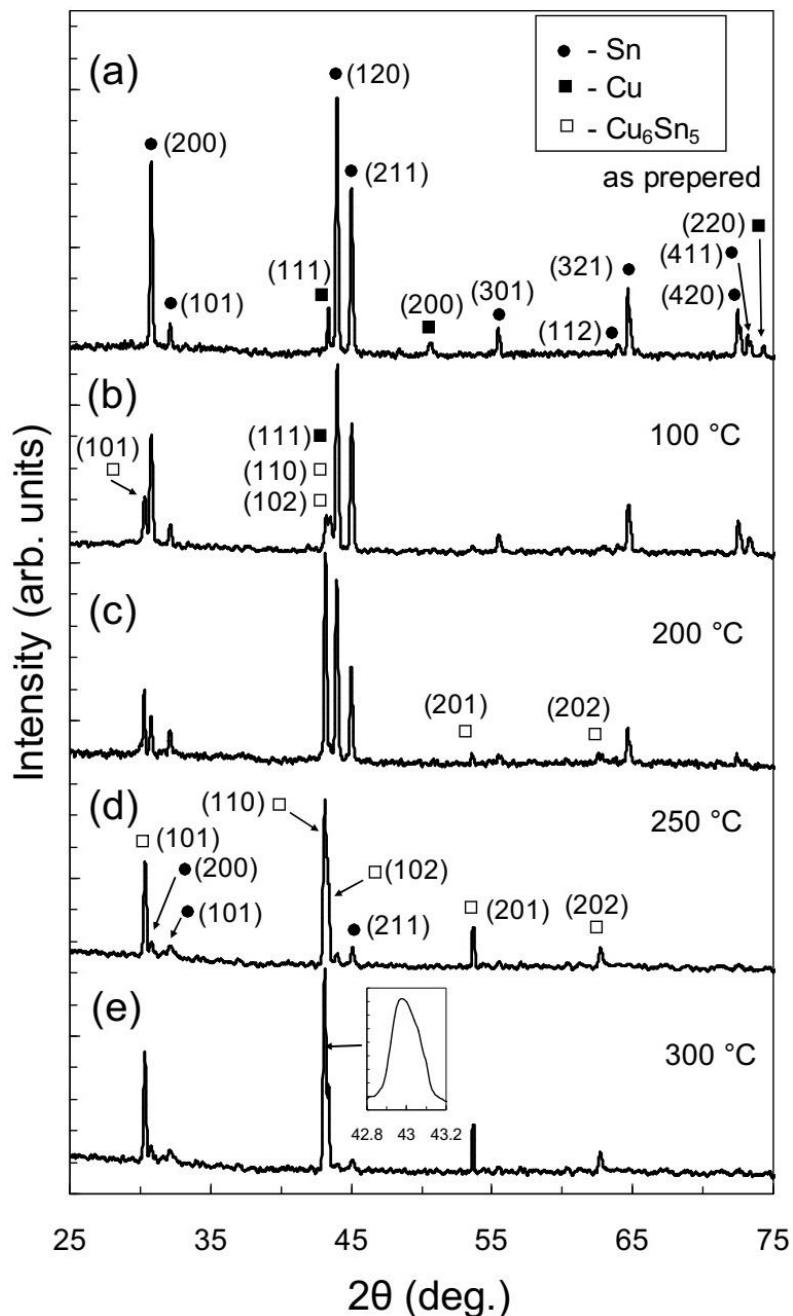


Рисунок 3.2 – Рентгенограммы, полученные от исходных образцов Sn(110 нм)/Cu(60 нм) и после этапов отжига.

После отжига при 300 °C и последующего охлаждения до комнатной температуры образец полностью состоит из гексагональной фазы η - Cu_6Sn_5 . Согласно равновесной фазовой диаграмме системы Sn-Cu при температурах до 186 °C стабильна моноклинная фаза η' - Cu_6Sn_5 . В нашем эксперименте мы наблюдаем формирование гексагональной фазы η - Cu_6Sn_5 , стабильной при температурах выше 186 °C. Последующие отжиги, при температуре (50 \div 300 °C) не приводят к формированию η' - Cu_6Sn_5 фазы. Причиной стабилизации фазы η - Cu_6Sn_5 при охлаждении от 300 °C может быть то, что прямые и обратные полиморфные переходы могут несколько не совпадать по температуре (температурный гистерезис) [67–69,83]. Формирование

метастабильной фазы $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ при температурах $\sim 100^\circ\text{C}$ можно объяснить последовательным понижением энергии в процессе реакции. В соответствии с «правилом ступеней Оствальда», появление последующих фаз должно сопровождаться постоянным понижением энергии всей системы, то есть, метастабильная фаза должна возникать раньше стабильной. Окончательный переход к стабильному состоянию $\eta'\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$, как мы покажем ниже, требует большего времени превращения. Размер зерен сформировавшейся фазы $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ оцененный по ширине дифракционных рефлексов составил $d = 55 \pm 5 \text{ нм}$. Эта оценка согласуется с оценкой размера зерна по изображению полученному с помощью электронного просвечивающего микроскопа (рисунок 3.3).

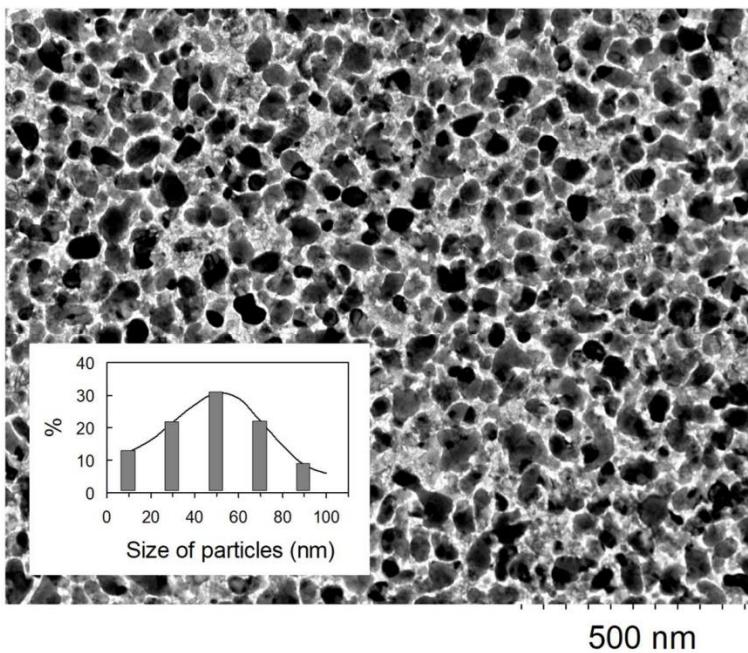


Рисунок 3.3 – Изображение пленки Sn(110 нм)/Cu(60 нм), полученное в просвечивающем электронном микроскопе, после отжига при 300°C .

3.2. Исследования твердофазных превращений пленок Sn/Cu при вакуумном отжиге непосредственно в колонне микроскопа

Дифракционная картина, приведенная на рисунке 3.4, показывает, что исходный пленочный образец полностью состоит из: $\beta\text{-Sn}$ (пространственная группа I4₁/amd, параметры решетки: $a = 5,831 \text{ \AA}$, $b = 5,831 \text{ \AA}$, $c = 3,182 \text{ \AA}$; PDF Card #00-004-0673) и Cu (пространственная группа Fm-3m, параметры решетки: $a = 3,615 \text{ \AA}$; PDF Card #00-004-0836). Интерметаллидных соединений в пленке не обнаружено.

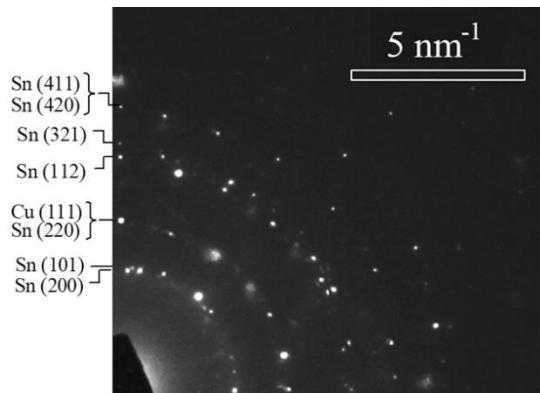


Рисунок 3.4 – Электронограмма, полученная от исходной пленки Sn(55 нм)/Cu(30 нм)

Слой Cu, при осаждении на монокристалл NaCl, получил преимущественную кристаллографическую ориентацию: Cu(111) || NaCl(001). По мере нагрева пленки, дифракционная картина не менялась вплоть до достижения $T = 95$ °C, когда стали появляться дифракционные пятна, соответствующие фазе $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ гексагональной сингонии (пространственная группа $P\bar{6}_3/mmc$, параметры решетки: $a = 4,206$ Å, $c = 5,097$ Å; PDF Card #04-047-1575).

Приведенные дифракционные картины на рисунке 3.5, показывают присутствие рефлексов $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ при нагреве пленки до 100 °C (рисунок 3.5, a) и увеличении их интенсивности при нагреве пленки до 200 °C (рисунок 3.5, b), но уменьшение рефлексов, соответствующих чистым Cu и Sn. Это свидетельствует о продолжении роста $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$.

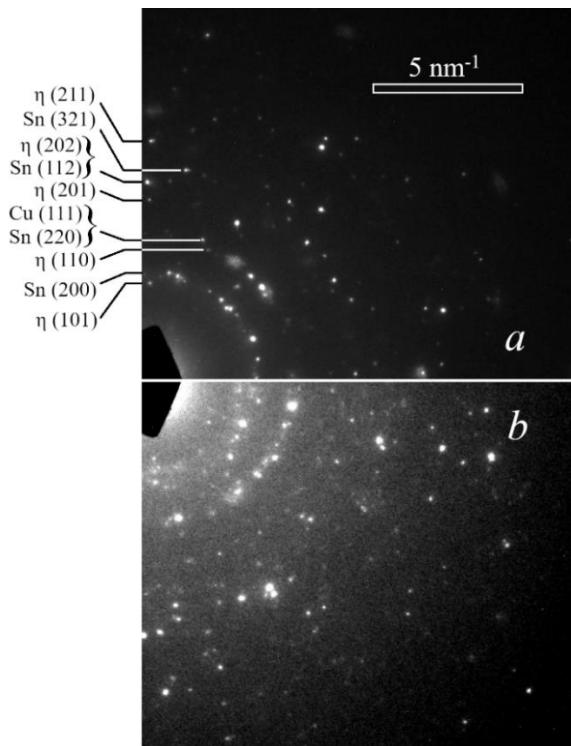


Рисунок 3.5 – Электронограммы, полученные от пленки Sn(55 нм)/Cu(30 нм) при ее нагреве до 100 °C (a) и 200 °C (b).

При нагреве системы выше температуры плавления олова (232°C), дифракционные отражения Sn полностью пропали. При нагреве образцов в диапазоне температур $260 - 300^{\circ}\text{C}$ и после его охлаждения до комнатной дифракционная картина содержала рефлексы только $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$. То есть, при $T = 260^{\circ}\text{C}$ исходные слои Cu и Sn прореагировали полностью. При охлаждении образца с 300°C до комнатной температуры структурный переход $\eta \rightarrow \eta'$ отсутствовал. Далее, пленочный образец $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$, извлеченной из микроскопа, был выдержан при комнатной температуре в течение 40 дней. О результате структурно-фазовых изменений в образце можно судить по дифракционной картине (рисунок 3.6). Видно, что в образце появились отражения, соответствующие моноклинной фазе $\eta'\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ (пространственная группа C2/c, постоянные решетки $a = 10,926 \text{ \AA}$, $b = 7,113 \text{ \AA}$, $c = 9,674 \text{ \AA}$, PDF Card #04-014-9975). Таким образом, в пленке началось полиморфное превращение $\eta \rightarrow \eta'$ приводящее к наблюдению смеси фаз $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ и $\eta'\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$.

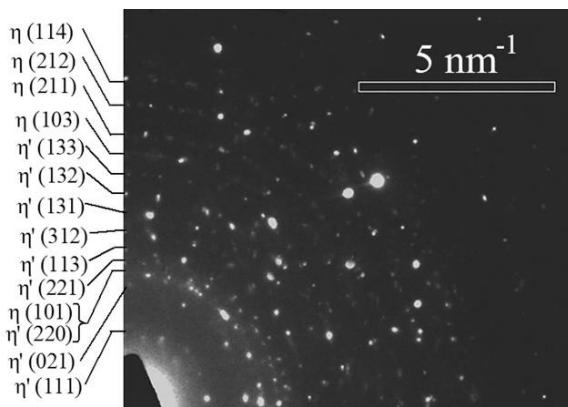


Рисунок 3.6 – Дифрактограмма, полученная от пленки Cu_6Sn_5 , выдержанная в течение 40 дней при комнатной температуре

Также при различных температурах нагрева пленок были сделаны изображения в обычном режиме работы микроскопа (не дифракционном).

На рисунке 3.7 представлены изображения структуры пленок $\text{Sn}(55 \text{ нм})/\text{Cu}(30 \text{ нм})$ в исходном состоянии (a) и при температурах 100 (b), 200 (c), 300°C (d), после того как пленка остыла до комнатной температуры (e) и после старения пленки при комнатной температуре в течение 40 дней (f). Изображения показывают постоянный рост зерен $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$, после их появления при 95°C , по мере повышения температуры (при $100^{\circ}\text{C} \sim 50 \text{ нм}$; при $300^{\circ}\text{C} - 100 \text{ нм}$ и более). После старения пленки в течение 40 дней, формирование двухфазного состояния $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5 + \eta'\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$, приводит к уменьшению размеров однородных областей на рисунке 3.7 f.

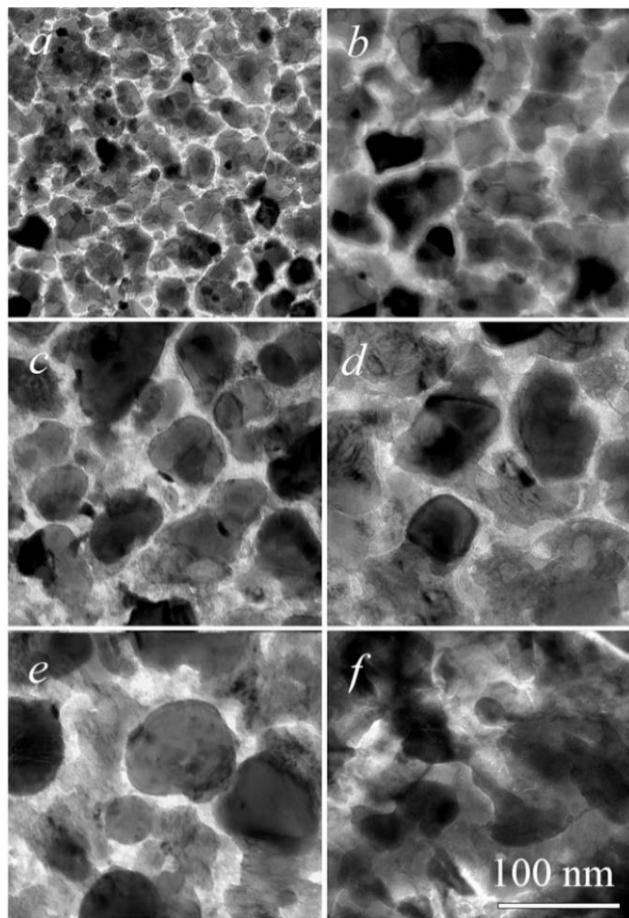


Рисунок 3.7 – ПЭМ-изображения структуры пленок Sn/Cu: а) в исходном состоянии б) после нагрева до 100 °C в) 200 °C г) 300 °C д) после охлаждения 300 – 25 °C е) после старения при комнатной температуре в течение 40 дней.

Температурные зависимости свободной энергии G интерметаллида Cu_6Sn_5 , приведенные в работах [159,160], имеют следующий вид:

$$G(T) = -6600 - 0,74899 \cdot T$$

$$G(T) = -7444 - 0,29 \cdot T$$

Отрицательная величина G означает, что формирование $\eta\text{-}\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ из чистых компонентов термодинамически выгодно при любой температуре (до температуры разложения этого соединения 408 °C).

Сделаем некоторые оценки, касающиеся кинетики протекающей реакции. В тонкой пленке Sn(55 нм)/Cu(30 нм) исследованной в колонне микроскопа, при твердофазной реакции в диапазоне температур $T = 95 - 260$ °C за время $t = 2,5 \times 10^3$ с (скорость нагрева 4°C/мин) формируется слой $\eta\text{-}\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ толщиной 80 нм. Оценим кинетические константы этого процесса и сравним с литературными данными. Кинетика химической реакции хорошо описывается законом Колмогорова-Аврами-Джонса-Мэла (КАДМ) [50–53]:

$$S = 1 - e^{-K \cdot t^n},$$

где S – степень превращения; t – время реакции, n – коэффициент, связанный с размерностью реакции. В пленках формирование соединений на интерфейсах можно представить как одномерный процесс; $n = 2$. В дальнейшем, для оценки, мы принимаем для нашего случая, именно это значение. Константа скорости превращения:

$$K = K_0 \cdot e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)}$$

Подставляя разные значения предэкспоненциального множителя K_0 и энергии активации формирования фазы E , получается S-образный график зависимости $S(K_0, E, t)$, показывающий степень превращения при реакции $\text{Sn} + \text{Cu} \rightarrow \eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ (количество сформированной фазы $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$, относительно максимально возможного количества при известных толщинах исходных компонентов). Предполагая, что и в нашем случае кинетическая кривая $S(K_0, E, t)$ описывается стандартной для нее формой, можем задаться 2 граничными точками: при начале реакции $S_0 = 0,01$; $t = 0$ секунд; конец реакции – $S_0 = 0,99$; $t = 2,5 \times 10^3$ секунд. Подобрав значения K_0 и E так, чтобы график $S(K_0, E, t)$ прошел через 2 введенные выше точки (граничные), можем считать, что кинетика процесса описывается значениями подобранных K_0 и E . Оцененные таким образом кинетические константы роста $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$:

$$K_0 = 10^{-3}, E = 35 \text{ кДж/моль}$$

Таблица 2. Энергия активации формирования $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ (E) из работ [161–165].

E , кДж/моль	133,8	85,4	81	47,3	46
Ссылка	[161]	[162]	[163]	[164]	[165]

Полученное низкое значение энергии активации роста $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ можно объяснить малой толщиной образцов. Работы, данные из которых приведены в таблице 2, выполнены на образцах микрометровой или миллиметровой толщины, в то время как наша пленка имела общую толщину 85 нм. Поскольку в тонких пленках объемная доля границ зерен выше, чем в толстых, можно предположить, что основным механизмом переноса атомов через реакционный слой является диффузия атомов по границам зерен и дислокациям, как известный механизм ускоренной диффузии в пленках.

3.3. Нарушения сплошности пленок при нагреве

В предыдущих пунктах (исследования с помощью рентгенофазового анализа и электронной просвечивающей микроскопии) описаны пленки, состав которых близко соответствует стехиометрии Cu_6Sn_5 . В этом пункте рассмотрим результаты микроскопических

исследований пленок, обогащённых оловом Sn(75 at.%)/Cu(25 at.%). Согласно фазовой диаграмме (рисунок 3.8), при таком составе равновесный фазовый состав представляет собой (η - $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{Sn}$), где твердая фаза η - Cu_6Sn_5 является равновесной до температур 408 °C, твердая фаза Sn – до температуры 227 °C. Выше 227 °C реализуется двухфазная смесь (твердая фаза η - Cu_6Sn_5 + жидкая фаза Sn). При таком нагреве пленка может потерять сплошность за счет перехода матричной фазы Sn в жидкое состояние. Это дает дополнительную возможность наблюдать форму и размер фазовых включений η - Cu_6Sn_5 с помощью электронного растрового микроскопа. Ниже описаны результаты этих наблюдений.

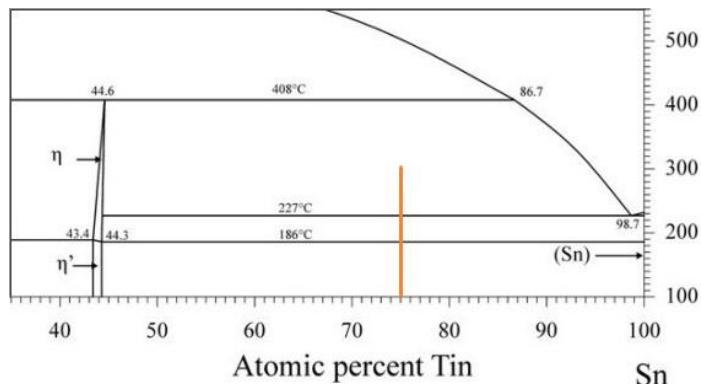


Рисунок 3.8 – Часть фазовой диаграммы Sn-Cu из [9], оранжевая линия соответствует количеству Sn и Cu в пленке Sn(200 нм)/Cu(30 нм).

На рисунке 3.9 представлены изображения поверхности пленок Sn/Cu на стеклянной подложке после их отжига при 250 °C (a, b, c) и 300 °C (d, e, f).

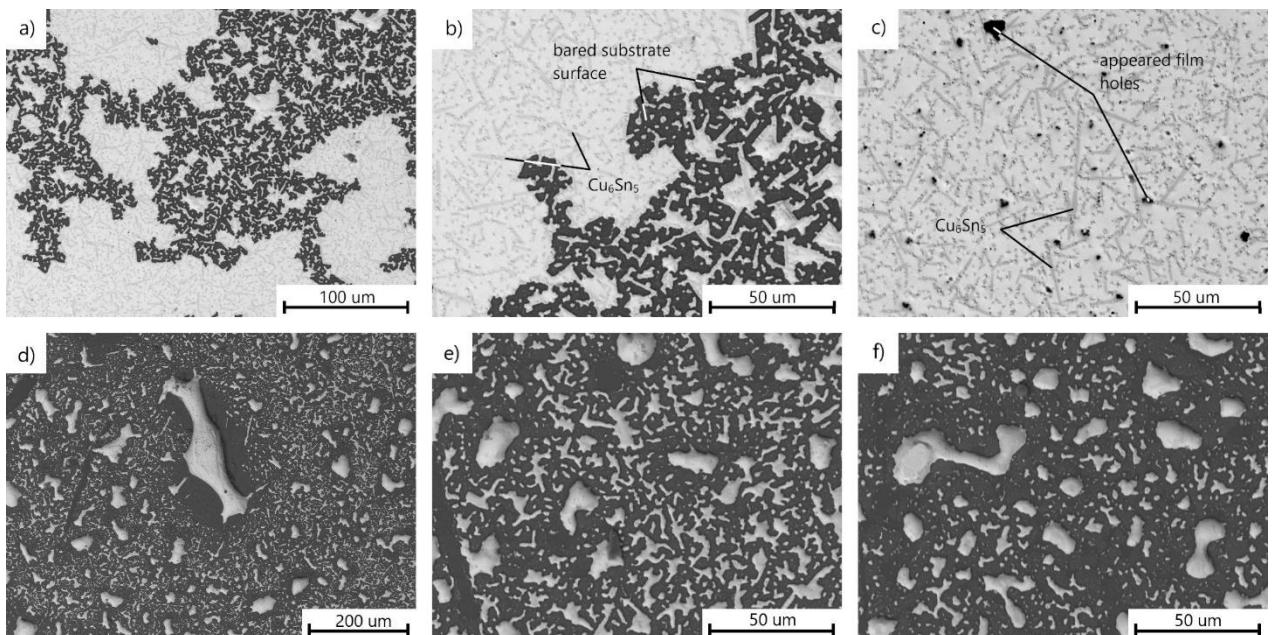


Рисунок 3.9 – Изображения поверхности пленки Sn(200 нм)/Cu(30 нм) на стеклянной подложке после отжига при: a, b, c) 250 °C; d, e, f) 300 °C, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа.

В отожжённом при 250 °C образце (рисунок 3.9, *a-c*), наблюдаются как области с открытой поверхностью подложки (темные участки на изображениях), так и области, покрывающие сплошным слоем поверхность подложки. При дальнейшем нагреве системы до 300 °C (рисунок 3.9, *d-f*), вся пленка собирается в отдельные островки, не оставляя сплошных участков. При этом сплошные области демонстрируют двухфазное строение: серые игольчатые выделения в белой матрице. Несплошные области состоят из игольчатых островков с размером и формой аналогичными размерам и форме серых игольчатых выделений в сплошных областях. При этом игольчатые островки окружены фазой, которая, по-видимому, претерпела переход твердое – жидкое – твердое состояние, при нагреве выше температуры плавления олова. Так образом, можно предполагать, что светлая фаза представляет из себя Sn, а серая игольчатая – η -Cu₆Sn₅.

Это подтверждается результатами локального элементного анализа. На рисунке 3.10 приведена карта распределения элементов Sn и Cu участка поверхности пленки Sn/Cu после отжига при 250 °C.

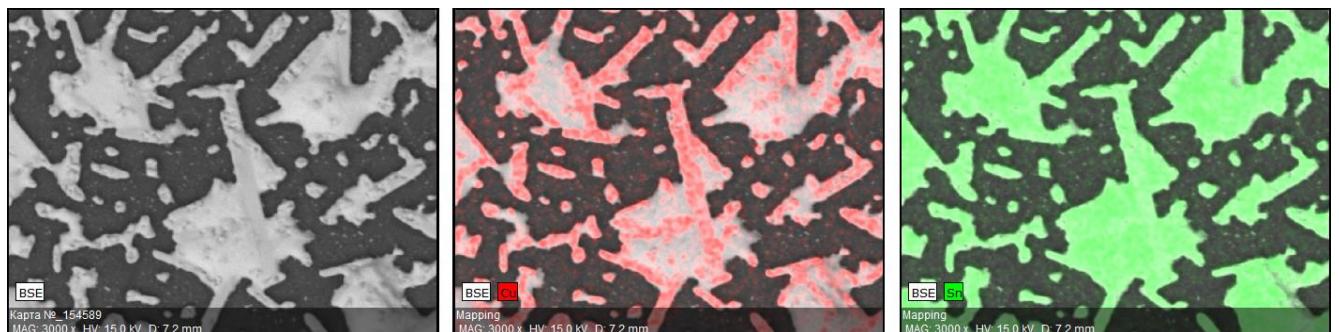


Рисунок 3.10 – Карта распределения элементов Cu (красный) и Sn (зеленый) фрагмента поверхности пленки Sn/Cu после ее отжига при 250 °C.

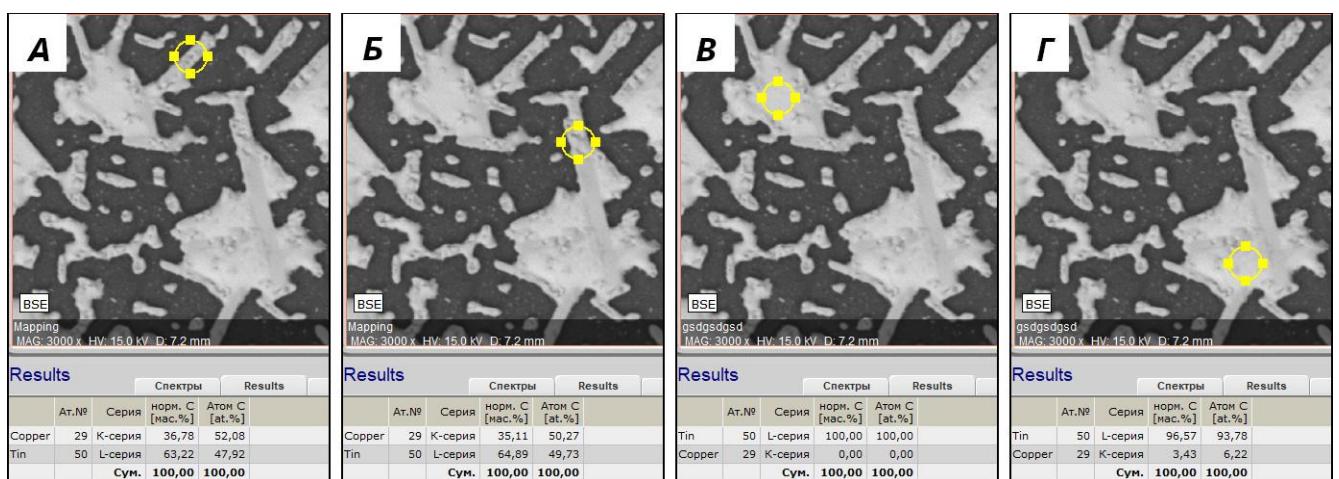


Рисунок 3.11 – Локальный элементный анализ некоторых участков поверхности пленки Sn/Cu после ее отжига при 250 °C.

Локальный элементный анализ пленки показал, что соотношение Sn и Cu в более темных участках пленки (рисунок 3.11, A-B) близко к соотношению элементов в соединении Cu_6Sn_5 (Cu 54,5 ат.%, Sn 45,5 ат.%), наличие которого после отжига выше 100 °C выявлено по результатам рентгенофазового анализа (рисунок 3.2), а также с помощью ПЭМ-исследований (раздел 3.2).

Средний элементный состав по изображениям соответствует элементному составу, оцененному по толщинам слоев. Таким образом, отжиг пленки Sn(200 нм)/Cu(30 нм) при 250 °C в течение 30 минут приводит ее к термодинамически равновесному фазовому составу.

Результаты исследований, приведенные в данной главе, опубликованы в работах [A1,A2].

3.5. Выводы к главе 3

1. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что в пленке Sn/Cu, по мере ее нагрева, формируется только метастабильная высокотемпературная гексагональная фаза η - Cu_6Sn_5 (при отжиге 100 °C в течение 30 минут). Стабильной при данных температурах является моноклинная фаза η' - Cu_6Sn_5 .

2. Исследовано формирование интерметаллида Cu_6Sn_5 в двухслойных тонких пленках Sn(55 нм)/Cu(30 нм) при нагреве непосредственно в колонне просвечивающего электронного микроскопа (по картинам локальной дифракции электронов) от комнатной температуры до 300 °C. При скорости нагрева 4 °C/мин. установлен температурный интервал образования фазы η - Cu_6Sn_5 (от 95 до 260 °C).

3. Оцененная энергии активации (35 кДж/моль) формирования фазы η - Cu_6Sn_5 значительно ниже соответствующей энергии формирования фазы в объемном состоянии. Это служит указанием на то, что основным механизмом переноса атомов является не объемная диффузия, а, например, диффузия по границам зерен и дислокациям.

4. Отжиг пленки Sn(200 нм)/Cu(30 нм) (не соответствующей стехиометрии Cu_6Sn_5) в течение 30 минут и температурах 250, 300 °C приводит к формированию фаз, соответствующих равновесной диаграмме состояния системы Cu-Sn.

Глава 4. Формирующиеся фазы и процессы при нагреве тонкопленочной системы Sn/Fe

4.1. Фазовый состав и структура пленок при вакуумном отжиге

Исследованиям системы предшествовало измерение электросопротивления $R(T)$ пленки Sn/Fe по мере ее непрерывного нагрева (со скоростью $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$). На рисунке 4.1 представлены результаты таких измерений для образца Sn(45 нм)/Fe(255 нм), стрелками обозначены направления эксперимента (нагрев/остужение). На графике можно выделить 3 области (разделены пунктирными линиями). До температуры $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, график демонстрирует линейный обратимый рост, что соответствует поведению металлической двухслойной системы с неизменным фазовым составом и морфологией. При $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, начинается резкий и необратимый рост электросопротивления, что указывает на начало реакции между Sn и Fe. Следующее структурно-фазовое преобразование в пленке наблюдается при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ниже будет показано, что при $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше формируется соединение FeSn_2 , а при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ – FeSn .

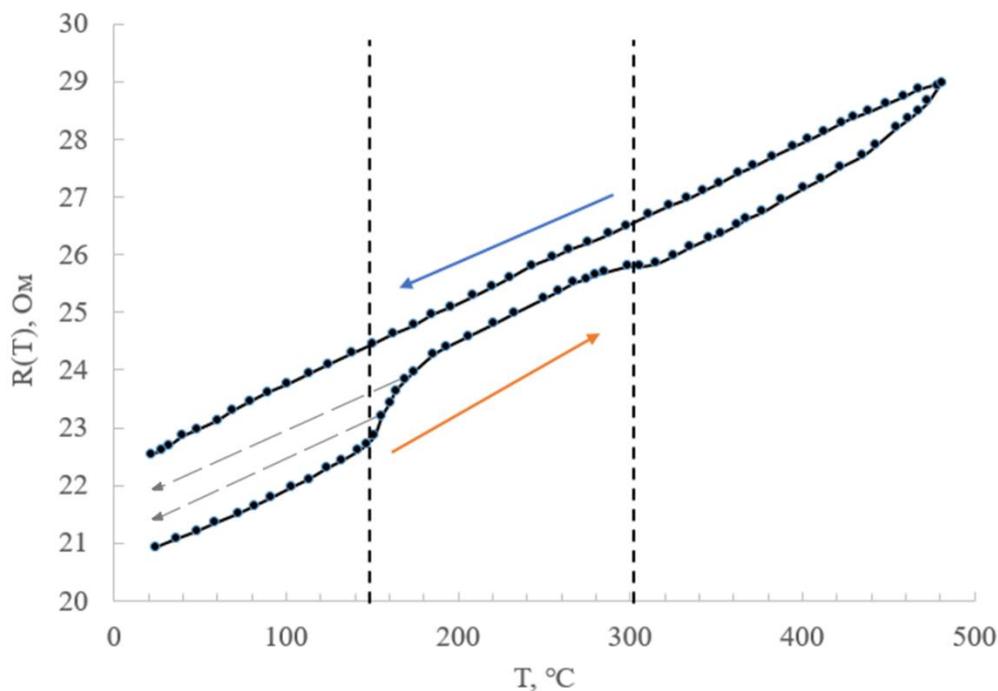
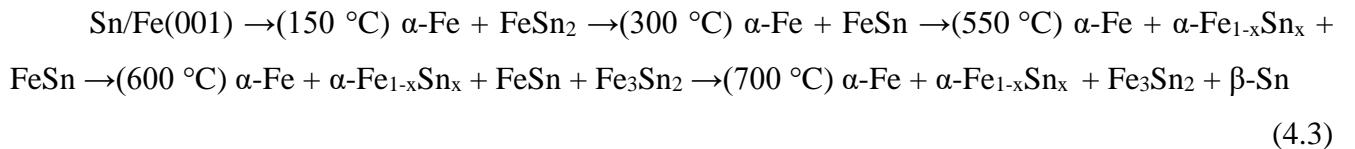


Рисунок 4.1 – Зависимость электросопротивления пленки Sn(45 нм)/Fe(255 нм), от температуры ее нагрева.

Результаты рентгенофазового анализа тонкопленочных образцов Sn/Fe(001)/MgO(001) (рисунок 4.2,*a*) показывают образующиеся фазы и их температуры формирования в пленке в результате изотермического отжига в течение 1 часа, для образцов с разной толщиной слоев исходных компонентов (соотношением компонентов):

Для Sn(45 нм)/Fe(255 нм), или Sn(7 ат.%)/Fe(93 ат.%):



Для Sn(130 нм)/Fe(170 нм), или Sn(25 ат.%)/Fe(75 ат.%):

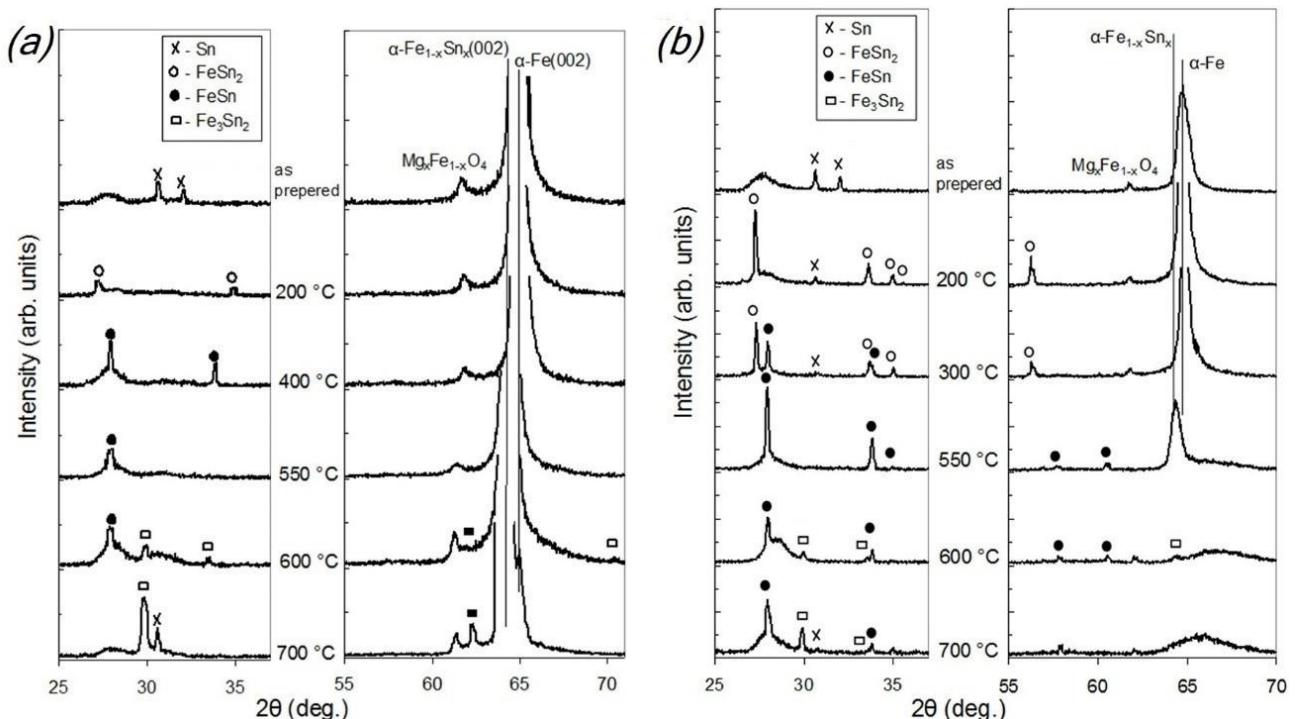
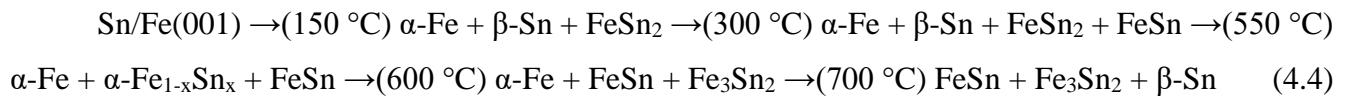


Рисунок 4.2 – Рентгенограммы, полученные от пленок: a) Sn(45 нм)/Fe(255 нм)/MgO(001) и b) Sn(130 нм)/Fe(170 нм)/MgO(001) в исходном состоянии и после этапов отжига.

Наиболее интенсивный пик на дифракционных картинах из рисунка 4.2 соответствует (002)Fe. Также наблюдается рефлекс (220) твердого раствора $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$. Нагрев пленки Sn/Fe до 150°C приводит к образованию соединения FeSn_2 , о чем свидетельствует появление пиков (200) и (211) при $2\theta = 27,3^\circ$ и $35,0^\circ$, соответственно (PDF Card #04-001-0929, PDF Card #04-0747). При температуре отжига 300°C появилось соединение FeSn (появляются рефлексы (101) и (110) при $2\theta = 27,9^\circ$ и $33,8^\circ$, соответственно (PDF Card #09-0212), что соответствует твердофазной реакции: $\text{FeSn}_2 + 2\text{Fe} \rightarrow (300^\circ\text{C}) 2\text{FeSn}$. После отжигов при температурах $300 \div 550^\circ\text{C}$, пленка с меньшим содержанием Sn (7 ат.%) содержит только фазы FeSn и Fe . Такой фазовый состав соответствует составу, предсказываемому равновесной фазовой диаграммой Fe-Sn. Таким образом, отжиг пленки Sn(45 нм)/Fe(255 нм) при 300°C , в течение часа, привел к фазовому равновесию. В пленке

Sn(130 нм)/Fe(170 нм), равновесный фазовый состав ($\text{FeSn} + \text{Fe}$) достигнут только при отжиге 550 °C (в течение 60 минут). После отжига образца Sn(45 нм)/Fe(255 нм) при 550 °C, пик (002)_{Fe} заметно сместился (рисунок 4.2, а), что указывает на изменение параметра решетки Fe, из-за формирования твердого раствора $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Sn}_x$. Величину положения этого пика можно использовать для оценки концентрации олова в твердом растворе, опираясь на правило Вегарда [$a = a_{Fe} + \left(\frac{4}{\sqrt{3}}r_{Sn} - a_{Fe}\right) \cdot C_{np}$, где a_{Fe} – параметр решетки Fe, a_{Sn} – параметр решетки Sn, r_{Sn} – радиус атома Sn, C_{np} – концентрация примесных атомов]. В итоге, оцененная концентрация атомов Sn в $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Sn}_x$ составляла 3,9; 4,1 и 4,5 при температурах 600; 700 и 800 °C, соответственно.

Рисунок 4.3 показывает, что в пленке Sn/Fe, охлажденной до комнатной температуры после отжига при 600 °C, наблюдается твердый раствор с концентрацией олова в решетке железа, соответствующей предельной равновесной растворимости Sn в $\alpha\text{-Fe}$ при 600 °C. Таким образом, скорость охлаждения после отжига (~ 10 °C/мин.) достаточна для закалки высокотемпературного состояния, в комнатной температуре представляющего собой в пересыщенный твердый раствор. В пленках Sn/Fe, охлажденных до комнатной температуры после отжига при 700 и 800 °C, концентрации олова в твердом растворе ниже предельной равновесной растворимости Sn в $\alpha\text{-Fe}$ при температурах равных температуре отжига. Это означает, что при охлаждении от этих температур пересыщенный (при охлаждении) твердый раствор успевает частично перейти в двухфазное состояние, состоящее из раствора с меньшей концентрацией олова плюс включений чистого олова. Действительно, рисунок 4.2 показывает, что после отжига при температурах выше 600 °C выделяется $\beta\text{-Sn}$. Это связано с тем, что при более высоких температурах интенсивность диффузии выше.

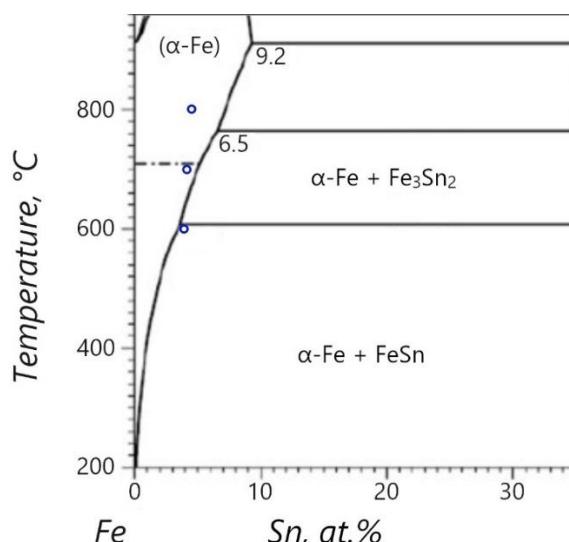


Рисунок 4.3 – Часть фазовой диаграммы Fe-Sn из [49,119]. Синие кольца – количество Sn, растворенного в $\alpha\text{-Fe}$, полученное из рентгеноструктурного анализа (рисунок 4.2).

Асимметричное рентгеновское сканирование, при использовании отражений (042) для MgO, (030) для $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Sn}_x$, показало следующее кристаллографическое ориентационное соотношение:

$$\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Sn}_x(001)[100] \parallel \text{MgO}(001)[110]$$

Приведенное выше ориентационное соотношение наблюдалось в исходной пленке Sn/Fe/MgO(001), и сохранялось после отжигов при всех используемых температурах (до 800 °C).

На рисунке 4.4 отображена зависимость относительной намагниченности $M_s(T_a)/M_s^0$ и относительной константы магнитной анизотропии $K(T_a)/K^0$ от температуры отжига, для образцов Sn(45 нм)/Fe(255 нм)/MgO(001) (рисунок 4.3,a) и Sn(130 нм)/Fe(170 нм)/MgO(001) (рисунок 4.3,b). Измеренные значения K^0 и M_s^0 исходных образцов составили: $K^0 = 4,25 \times 10^5$ эрг·см⁻³ и $M_s^0 = 1450$ Гс для пленки Sn(45 нм)/Fe(255 нм)/MgO(001) и $K^0 = 2,8 \times 10^5$ эрг·см⁻³ и $M_s^0 = 960$ Гс для пленки Sn(45 нм)/Fe(255 нм)/MgO(001).

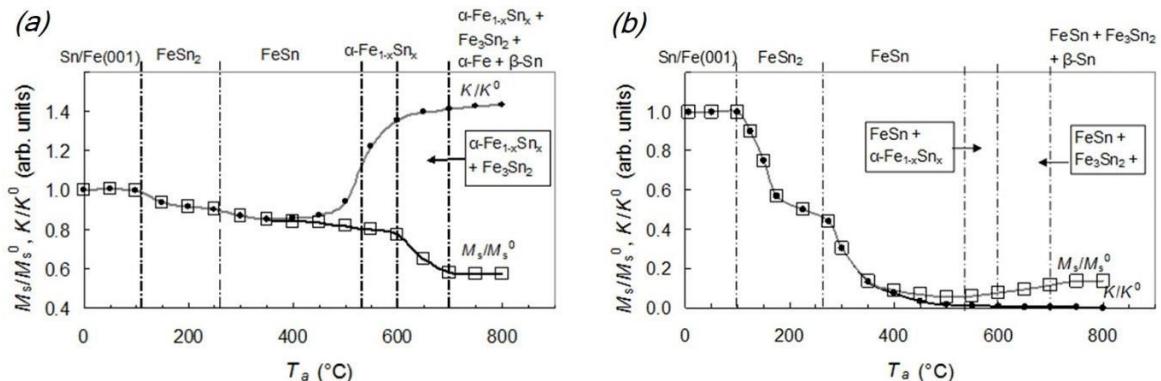


Рисунок 4.4 – Зависимость намагниченности M_s/M_s^0 и констант анизотропии K/K^0 от температуры отжига образцов: a) Sn(45 нм)/Fe(255 нм)/MgO(001) и b) Sn(130 нм)/Fe(170 нм)/MgO(001)

В обоих образцах отношения $M_s(T_a)/M_s^0$ и $K(T_a)/K^0$ остаются неизменными вплоть до температуры $T_a = \sim 150$ °C, подтверждая отсутствие реакции между слоями Sn и Fe. Далее выделяется два диапазона уменьшения $M_s(T_a)/M_s^0$ при температурах: 120 – 280 °C и 280 – 550 °C для Sn(45 нм)/Fe(255 нм)/MgO(001), 120 – 280 °C и 280 – 600 °C для Sn(130 нм)/Fe(170 нм)/MgO(001), что соответствует формированию в обоих образцах: фазы FeSn₂ для первого температурного диапазона и фазы FeSn – для второго. Так же эта картина уточняет минимальные температуры образования этих фаз в пленке Sn/Fe(001).

Рост значения $K(T_a)/K^0$ при температуре отжига $T_a = 550$ °C для обеих пленок показывает начальные температуры формирования ферромагнитных фаз. Более подробное рассмотрение

результатов исследования магнитных характеристик пленочной системы Sn/Fe(001) приведено в работе [76].

Проанализируем полученные последовательности появления фаз с термодинамической точки зрения. Диаграмма на рисунке 4.5 объединяет температурные зависимости свободной энергии ΔG интерметаллидов системы Sn-Fe, освещенные в литературе [166–173]. Поскольку данные различных работ, касающихся одних и тех же соединений, существенно разнятся в разных работах и характеризуются определенными экспериментальными ошибками, энергия, относящаяся к одной фазе, на рисунке 4.5 представлена не линией, а размытой зоной. Следует ожидать, что последовательность наблюдаемых продуктов реакций, по мере повышения температуры отжига, должна удовлетворять условию постоянного понижения энергии системы ($\Delta G_0 > \Delta G_1 > \dots > \Delta G_n$) начиная с начального наиболее неравновесного состояния. Согласно (4.3) и (4.4) сначала образуется фаза FeSn_2 при 150 °C. Согласно рисунку 4.5 видно, что этой фазе соответствуют более высокие энергии. Таким образом, ее появление в самом начале выглядит закономерным. Далее, в течение отжига при 300 °C, формируется FeSn . В соответствии с «правилом ступеней Оствальда», зона (центр зоны) ΔG для FeSn должна располагаться ниже, чем зона (центр зоны) ΔG для FeSn_2 . Далее, при 600 °C формируется фаза Fe_3Sn_2 , во всех образцах. Значит, это соединение при данной температуре должно иметь значение свободной энергии в среднем ниже, чем у соединений FeSn_2 и FeSn . Последовательность (4.4) показывает, что после отжига даже при 800 °C, фазы FeSn , Fe_3Sn_2 присутствуют одновременно. Это может указывать на то, что зоны ΔG у этих соединений должны пересекаться.

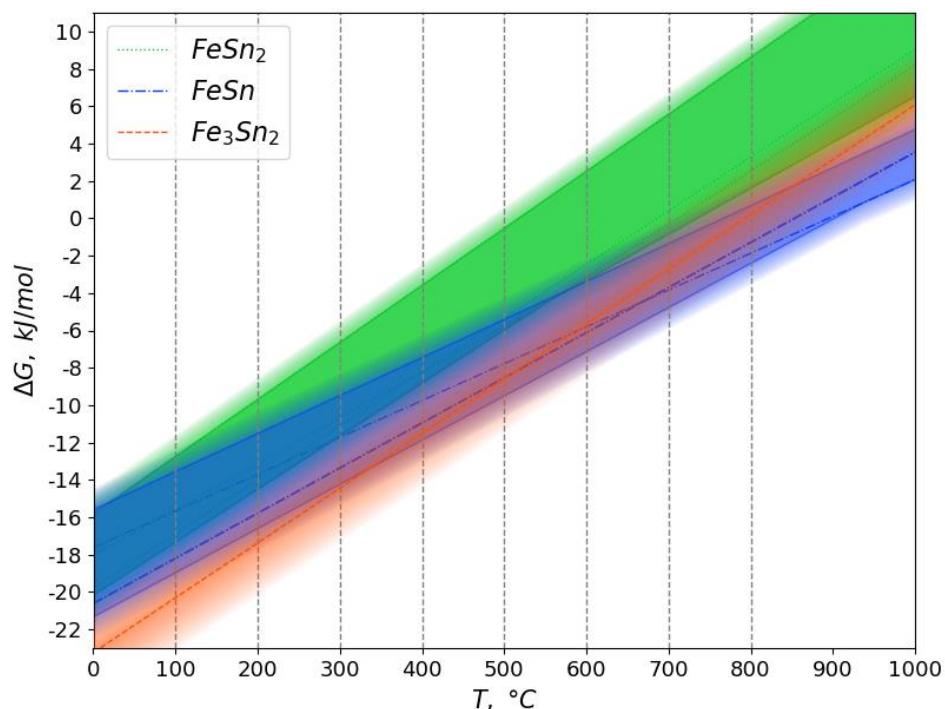


Рисунок 4.5 – Температурные зависимости свободной энергии ΔG интерметаллидов системы Fe-Sn, построенные на основании данных из работ [166–173].

Согласно последовательности (4.3), после отжига при 700 °C, кроме выделившегося при охлаждении Sn и раствора α -Fe(Sn), в образце остается только соединение Fe_3Sn_2 . Это подразумевает, что, для данной температуры, на рисунке 4.5 центр зоны ΔG для Fe_3Sn_2 должен находиться ниже центра зоны ΔG для FeSn . Именно это мы наблюдаем на рисунке 4.5.

Таким образом, анализ показал, что положение зон ΔG интерметаллидов на рисунке 4.5 полностью соответствует установленным последовательностям появления фаз в пленках Sn/Fe (4.3) и (4.4).

Традиционный метод построения фазовых диаграмм использует калориметрические исследования при охлаждении расплава компонентов до комнатных температур. Низкотемпературная область диаграмм обычно слабо исследована, по причине крайне низких значений коэффициентов массопереноса, что приводит к неоправданно длительным экспериментам. Исследования твердофазных реакций в пленочном состоянии уточняет низкотемпературную область фазовых диаграмм. Термодинамический анализ данных, полученных методом рентгенофазового анализа, может рассматриваться как дополнительный способ качественной оценки средней энергии Гиббса системы фаз в исследуемых пленках, с учетом того, что фазовый состав, формирующийся при нагреве образца, соответствует принципу постепенного понижения свободной энергии системы на каждом этапе реакции (правило Оствальда).

4.2. Нарушения сплошности пленок при нагреве

Последнее время растет интерес к, эффекту, называемому в англоязычной литературе solid-state dewetting [174–176]. Нагрев пленки на подложке до определенной температуры (ниже температуры плавления), приводит к потере ее сплошности, приводя к замене сплошной пленки массивом островков. С одной стороны, этот эффект формирования островков может оказывать пагубное воздействие на устройства микро- и наноэлектроники. С другой стороны, его можно использовать как подход к изготовлению массивов микро- и наночастиц равномерно распределенных по поверхности. Это, например, используется в пайке BGA микросхем, или в качестве катализатора в процессах роста углеродных нанотрубок [174,175]. Мы также наблюдали данный эффект в пленках Sn/Fe с помощью растрового электронного микроскопа. После каждого этапа отжига исследовалась морфология поверхности пленок (рисунок 4.6).

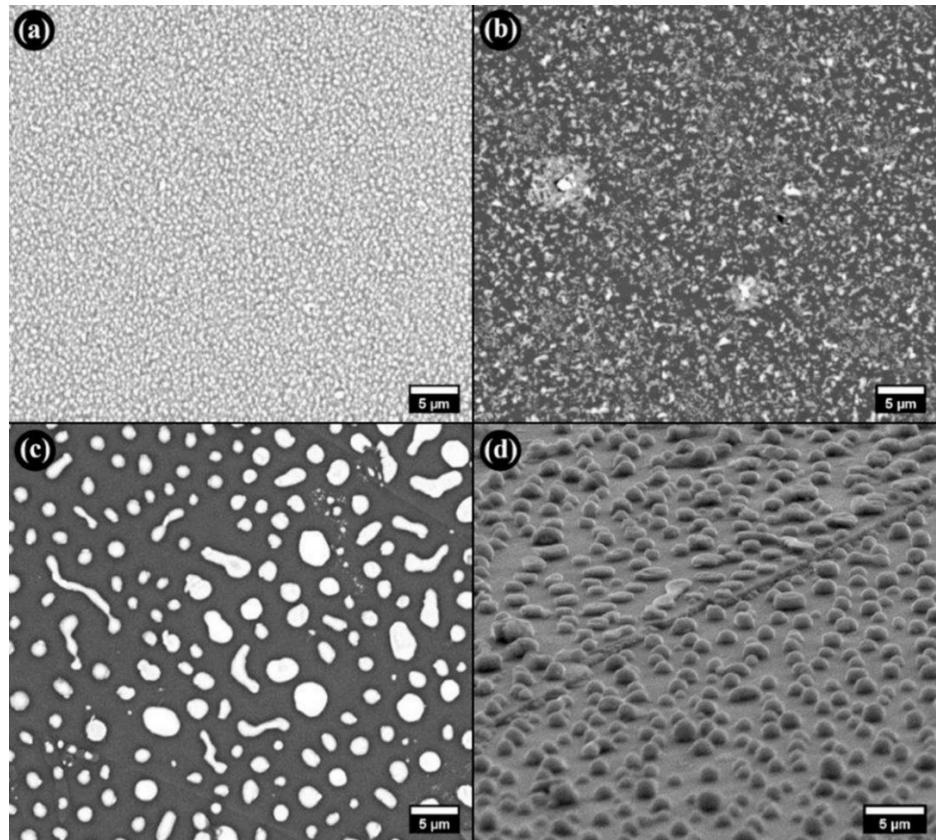


Рисунок 4.6 – Изображения поверхности пленок Sn(45 нм)/Fe(255 нм)/MgO(001): *a*) исходный образец; и после отжига при *b*) 600 °C, *c* и *d*) 800 °C.

Рисунок 4.6, *a* показывает поверхность исходного образца пленки Sn(45 нм)/Fe(255 нм)/MgO(001). Пленка при этом остается полностью сплошной (не имеет разрывов), что сохранялось в пленке Sn(45 нм)/Fe(255 нм)/MgO(001) при нагревах до 550 °C включительно. После отжига пленки при 600 °C, как это показано на рисунке 4.6, *b*, появляются разрывы, связанные между собой. При дальнейшем нагреве системы эффект продолжается и при 800 °C (рисунок 4.6, *c*) структура пленки представляет собой изолированные островки со средним диаметром $d = \sim 2$ мкм. Рисунок 4.6, *d* показывает, что сформированные при 800 °C островки являются полусферическими.

На рисунке 4.7 показана морфология поверхности исходной пленки Sn(130 нм)/Fe(170 нм)/MgO(001) (рисунок 4.7*a*), после ее отжига при 600 °C (4.7*b*) и после отжига при 800 °C (4.7*c* и 4.7*d*). Видно, что данный эффект идентичен в пленках Sn(130 нм)/Fe(170 нм)/MgO(001) и Sn(45 нм)/Fe(255 нм)/MgO(001): температура начала процесса 600 °C, температура, при которой наблюдаются отдельные островки 800 °C, средний размер полученных островков при 800 °C $d = \sim 3$ мкм. Но форма сформированных островков теперь сферическая, что показано на рисунке 4.7*d*. Интересно, что при таком интенсивном массопереносе сохранились преимущественные кристаллографические направления

(эпитаксиальные соотношения) для $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Sn}_x$, относительно подложки. Наблюдаемые закономерности формирования массивов островков могут быть полезны для приложений использующих формирование поверхностей с данной морфологией [177].

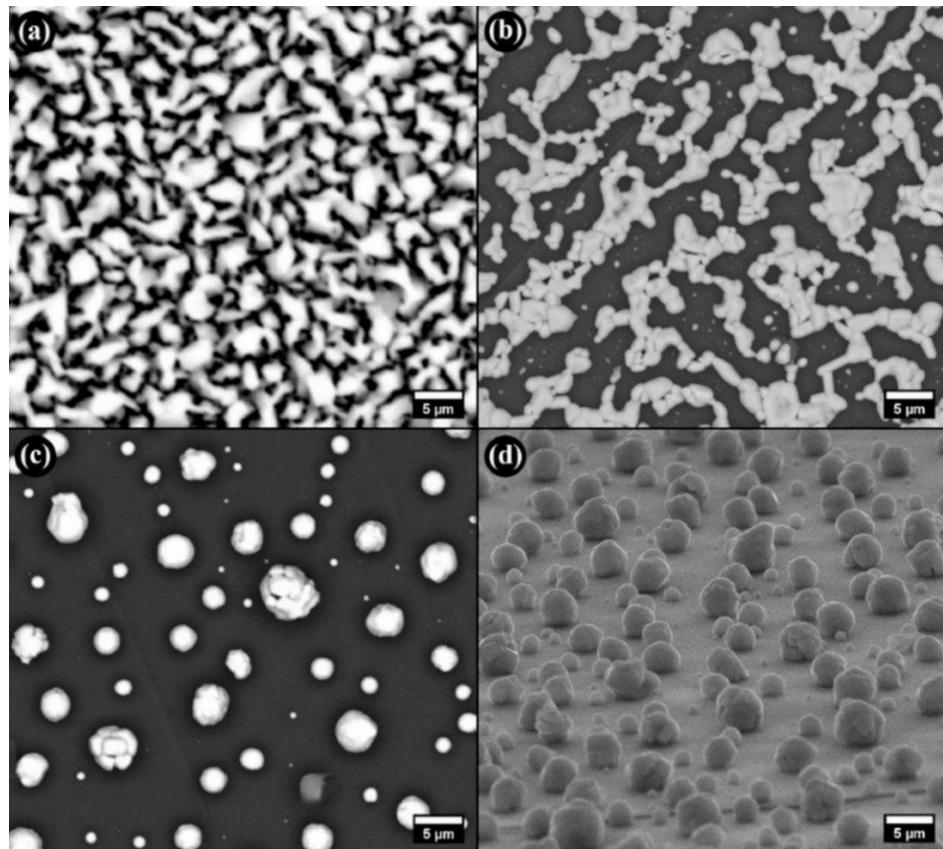


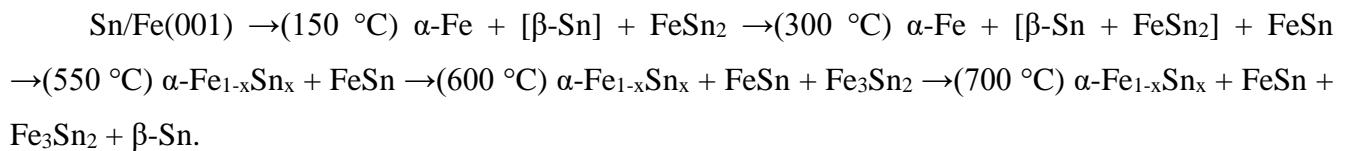
Рисунок 4.7 – Изображения поверхности пленок Sn(130 нм)/Fe(170 нм)/MgO(001): *a*) исходный образец; и после отжига при *b*) 600 °C, *c* и *d*) 800 °C.

Результаты исследований, приведенные в данной главе, опубликованы в работе [A3].

4.3. Выводы к главе 4

1. Осаждение железа термическим вакуумным методом на монокристаллическую подложку MgO(001) дает эпитаксиальный рост Fe с соотношением: $\alpha\text{-Fe}(001)[100] \parallel \text{MgO}(001)[110]$. Отжиг при температурах до 800 °C не изменяет этих эпитаксиальных соотношений между Fe и MgO.

2. Для пленочной системы Sn/Fe установлена последовательность появления фаз по мере повышения температуры отжига в течении 1 часа:



3. Показано, что фазовый состав пленки на каждом этапе отжига не противоречит принципу последовательного понижения свободной энергии системы (правило Оствальда).

4. Тонкопленочная система Sn/Fe достигает фазового равновесия при температурах отжига от 550 °C и выше. Об этом же свидетельствует как соответствие наблюдаемого фазового состава равновесной диаграмме, так и соответствие наблюдаемых концентраций олова в растворе α -Fe предельной равновесной растворимости олова в железе.

5. После отжига выше температур 550 °C исследуемые пленки теряют сплошность, а после нагрева до 800 °C наблюдаются только изолированные друг от друга островки со средним диаметром ~ 2-3 мкм.

Глава 5. Твердофазные превращения в системе Sn/Fe/Cu

5.1. Фазовый состав и структура пленок при вакуумном отжиге

Поведение сопротивления пленки Sn/Fe/Cu от температуры (рисунок 5.1), указывает на наличие необратимых процессов (твердофазных реакций) начиная со 100 °C. Характерные температуры старта различных превращений связаны с заметным отклонением от линейного обратимого роста сопротивления. Например, при нагреве выше 100 °C сопротивление с ростом температуры уменьшается, а выше 150 °C наблюдается практически неизменное сопротивление, что, как будет показано далее, связано с образованием интерметаллида FeSn₂. Вблизи температуры ~ 240 °C сопротивление испытывает резкий необратимый рост. Характерные температуры в поведении сопротивления позволяют сделать выбор температур для дальнейшего анализа фазового состава (шаг 100°C). Для анализа поперечных срезов был использован более мелкий шаг в изменении температуры отжига (50°C).

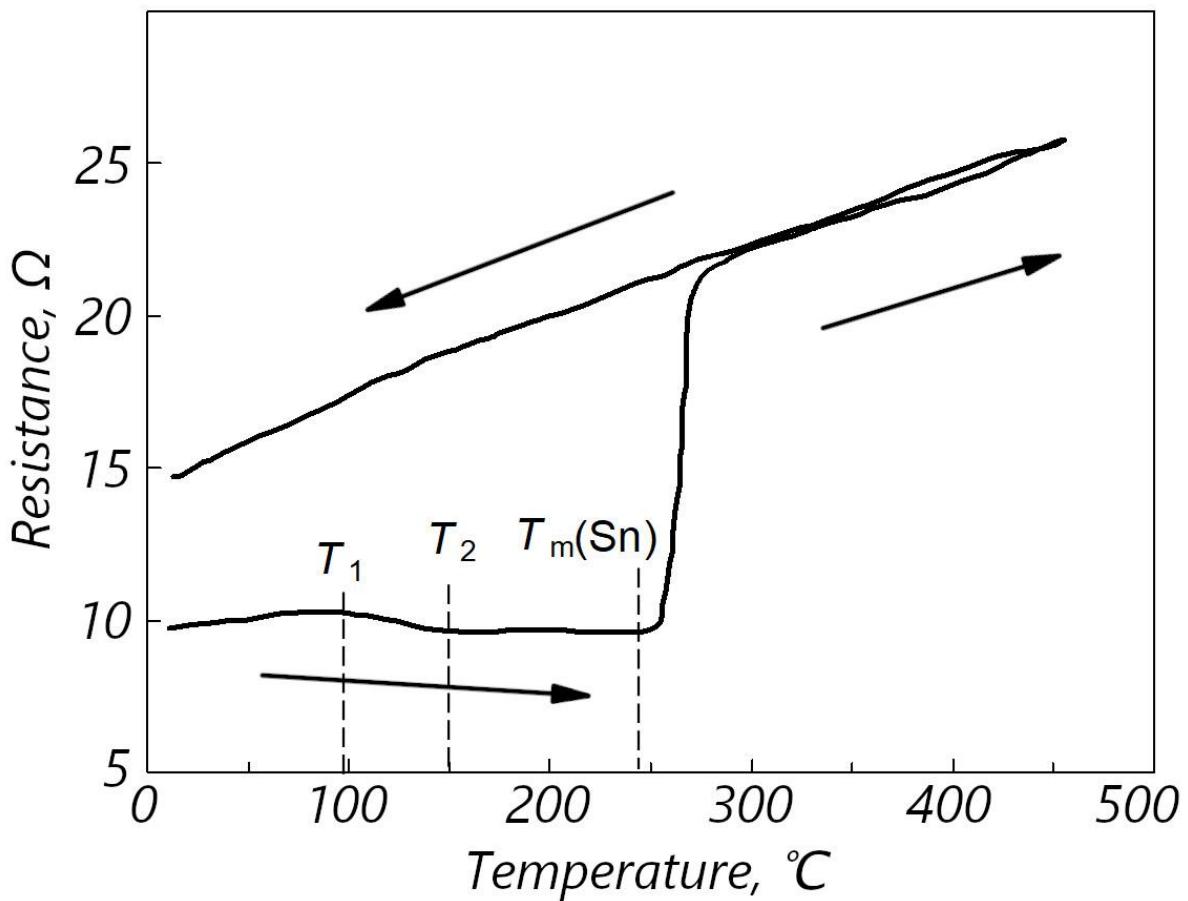
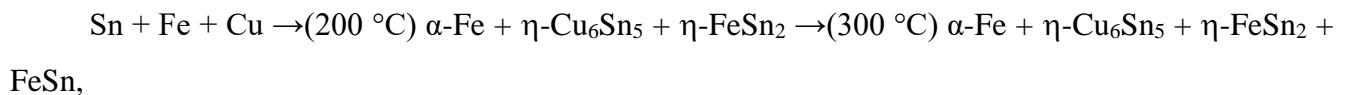


Рисунок 5.1 – График сопротивления пленки Sn(160 нм)/Fe(70 нм)/Cu(130 нм) в зависимости от температуры отжига.

Результаты исследования фазового состава (рисунок 5.2) дают фазовую последовательность для «серии А» (пленки полученные отжигом трехслойной пленки Sn(160 нм)/Fe(70 нм)/Cu(130 нм) на подложке SiO_2):



и для «серии В» (пленки полученные отжигом трехслойной пленки Sn(400 нм)/Fe(170 нм)/Cu(300 нм) на подложке MgO):

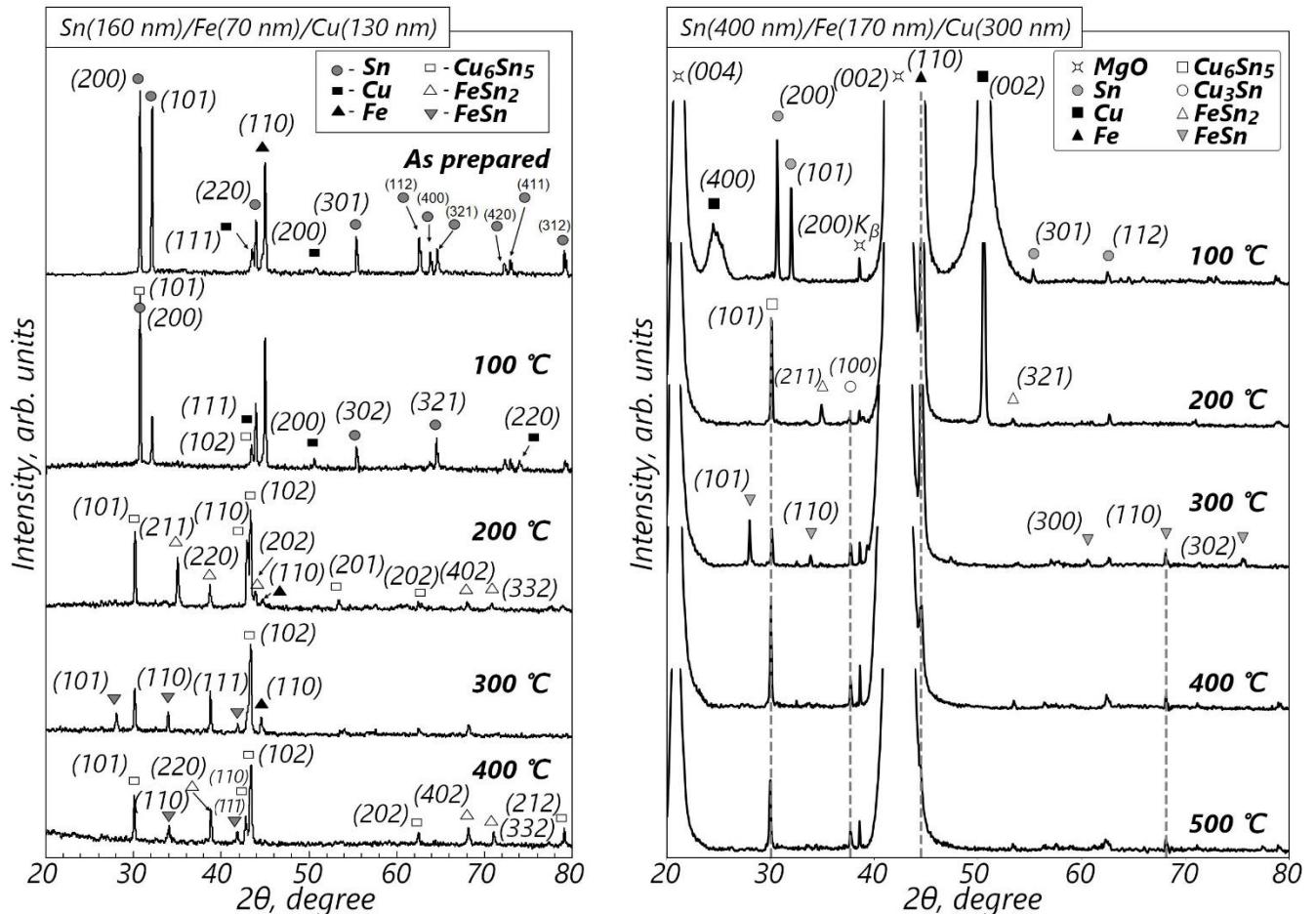


Рисунок 5.2 – Дифракционные картины, полученные от: пленок Sn(160 нм)/Fe(70 нм)/Cu(130 нм) при отжигах от комнатной температуры до 400 °С, и пленок Sn(400 нм)/Fe(170 нм)/Cu(300 нм) при отжигах от комнатной температуры до 500 °С.

Дифракционные отражения фаз идентифицированы как: $\beta\text{-Sn}$ (PDF Card № 00-004-0673); Fe (PDF Card № 06-696) и Cu (PDF Card № 00-004-0836); $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ (PDF Card № 00-047-1575); FeSn_2 (PDF Card № 04-001-0929); FeSn (PDF Card № 09-0212).

Реакция начинается в температурном диапазоне $100 < T < 200^\circ\text{C}$. При нагреве двухслойных пленок Sn/Cu и Sn/Fe, было установлено формирование интерметаллидов $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ и FeSn_2 , при

температурах $T_{in} = 95^{\circ}\text{C}$ и $T_{in} = 150^{\circ}\text{C}$, соответственно (см. 3 и 4 главу). Отжиг пленок Sn/Fe/Cu при 200°C в течение 40 мин. приводит к формированию этих интерметаллидов в образцах, вне зависимости от подложки. Формирование FeSn в трехслойных системах в течение отжига при 300°C , также соответствует установленной последовательности формирования фаз в двойной системе Sn/Fe. После отжига пленки Sn(160 нм)/Fe(70 нм)/Cu(130 нм) при 400°C , на дифрактограмме присутствуют только отражения от фаз Cu_6Sn_5 , FeSn_2 и FeSn , а отражения от меди, железа и олова полностью исчезают. В финале термообработки «серии А» получена плёночная структура, состоящая из интерметаллидов $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{FeSn}_2 + \text{FeSn}$. Отметим, что эти интерметаллиды вызывают интерес, в приложениях связанных с изготовлением анодов тонкопленочных твердотельных литий-ионных аккумуляторов [14–18]. Отличие полученной фазовой последовательности для «серий А и В» можно объяснить разностью толщин изначальных компонентов. В «серии А», в отличии от «серии В», медный слой полностью переходит в интерметаллид при более низкой температуре. Далее, когда температура превышает 200°C , соединение Cu_3Sn образуется в «серии В», при этом, в «серии А» такой интерметаллид не наблюдается при всех температурах отжига, поскольку медь необходимая для его формирования уже исчерпана.

Детальное изучение профиля рентгеновских дифракционных картин (рисунок 5.2) показывает, что пики некоторых фаз смещаются, по мере повышения температуры отжига образцов. Это означает, что кристаллическая решетка претерпевает искажения. На рисунке 5.3 показано изменение межплоскостного расстояния (110) в слое Fe, в зависимости от температуры отжига пленок Sn/Fe/Cu на подложках SiO_2 и MgO .

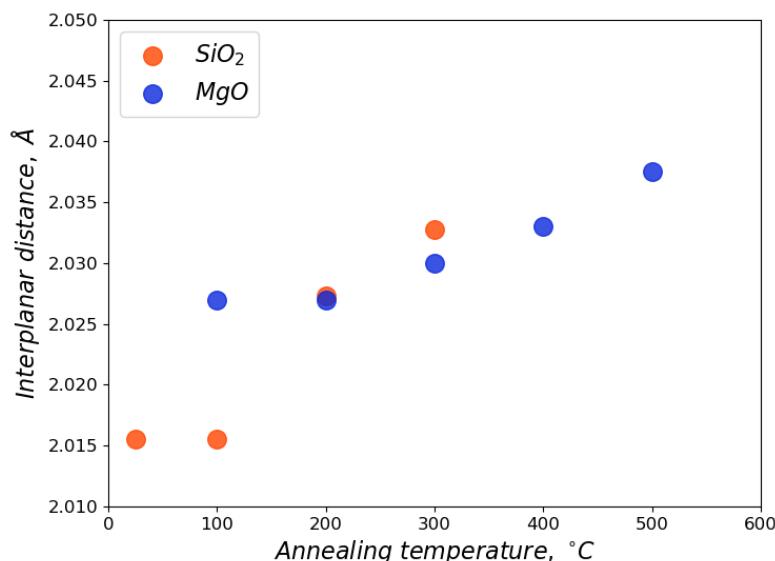


Рисунок 5.3 – Увеличение межплоскостного расстояния Fe(110) в тройных пленочных системах Sn/Fe/Cu на аморфной SiO_2 и монокристаллической $\text{MgO}(001)$ подложках, по мере увеличения температуры их отжига.

Из рисунка 5.3 видно, что параметр решетки на первых стадиях отжига не меняется, но при $T_{an} > 100$ °C для образца на аморфной подложке, и $T_{an} > 200$ °C – для MgO, межплоскостные расстояния Fe(110) начинают увеличиваться. Это увеличение происходит из-за растворения атомов Sn в решетке Fe.

Оценим концентрацию растворенного количества Sn в решетке α -Fe с помощью закона Вегарда:

$$a = a_{Fe} + \left(\frac{4}{\sqrt{3}} r_{Sn} - a_{Fe} \right) \cdot C_{np},$$

где a_{Fe} – параметр решетки Fe, a_{Sn} – параметр решетки Sn, r_{Sn} – радиус атома Sn, C_{np} – концентрация атомов олова. Оцененные значения C_{np} приведены в таблице 3.

Таблица 3. Рассчитанные значения концентрации Sn в решетке Fe в пленках Sn/Fe/Cu на подложке MgO.

Температура отжига T_{an} , °C	Межплоск. расстояние d для Fe(110), nm	Содержание Sn в растворе, ат.%
100	2,027	0,1±0,1
200	2,027	0,1±0,1
300	2,030	0,6±0,2
400	2,033	1,1±0,2
500	2,038	1,9±0,2

На рисунке 5.4 приведена часть фазовой диаграммы Fe-Sn [49,119], на которую нанесены концентрации Sn в α -Fe_{1-x}Sn_x, после отжига при разных температурах, для образца на подложке MgO.

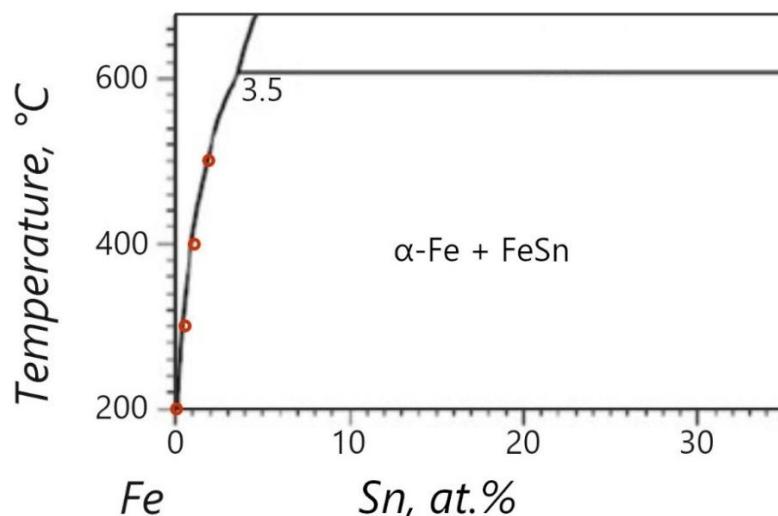


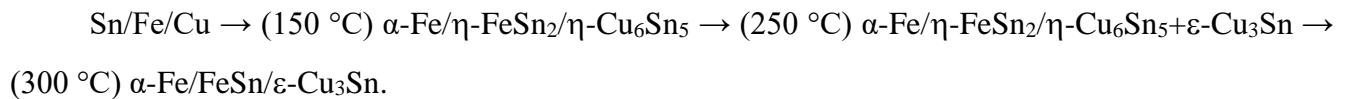
Рисунок 5.4 – Фрагмент равновесной фазовой диаграммы системы Fe-Sn из [49,119].

Оранжевые круги соответствуют составу слоя твердого раствора α -Fe_{1-x}Sn_x, установленному для трехслойных пленок, отожженных при данных температурах.

Видно, что концентрация, оцененная для слоев Fe-Sn соответствует предельной растворимости Sn в $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Sn}_x$ при термодинамическом равновесии в системе Sn-Fe. Это наблюдение будет использовано при обсуждении кинетики превращений в пленках в п. 5.3.

5.2. Взаимное расположение фаз и слоев на различных этапах отжига

На изображениях поперечных срезов пленки, полученных для «серии В» (рисунок 5.5), хорошо различимы границы кристаллитов и слоев. Локальный элементный анализ вдоль толщины пленки показывает равномерное распределение элементов Sn, Fe и Cu в пределах каждого слоя и резкое изменение концентрации этих элементов на границах между слоями. Сопоставив полученные атомные концентрации в пределах каждого слоя со стехиометрическими соотношениями в фазах, установленных с помощью рентгенофазового анализа, обнаруживается следующее взаимное расположение слоев формирующихся фаз:



Необычно выглядит взаимное расположение слоев $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$, $\eta\text{-FeSn}_2$ сформировавшихся при отжиге 150 °C, а также слоя $\alpha\text{-Fe}$ (рисунок 5.5, для 150 °C). Для твердофазной реакции, в процессе которой атомный перенос осуществляется за счет диффузии, представляется естественным, в первую очередь, ожидать формирование структуры типа $\text{Fe}_m\text{Sn}_n/\text{Fe/Cu}$. Наблюдения же показывают, что после обработки при 150 °C слой Fe оказался вверху, а нижний слой представляет собой $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$. Отметим, что слой $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ мог сформироваться только при переносе атомов олова через слой $\alpha\text{-Fe}$, при этом расположение слоев $\alpha\text{-Fe}$ и $\eta\text{-FeSn}_2$ ($\alpha\text{-Fe}/\eta\text{-FeSn}_2$) оказывается инвертированным по отношению к изначальному расположению слоев Sn/Fe. Подобная «странный» в последовательности твердофазных реакций и взаимном расположении фаз наблюдалась ранее [3,6,63,69,100,101]. Авторы связывали это как с необычными механизмами атомного транспорта, так и с необычными межатомными взаимодействиями [6]. Известно, что в двойной системе Cu-Sn основным диффундирующем компонентом является Cu [12]. Наблюданное в нашем случае взаимное расположение слоев указывает на то, что атомный транспорт осуществляется за счет Sn. В работе [178], при исследовании кинетики реакционной диффузии в системе твердо-Fe/жидкое-Sn, показано, что при отжиге диффузионных пар Fe/Sn в температурном диапазоне 703—773 K образуется фаза FeSn_2 в виде слоя, который имеет столбчатую микроструктуру, что обеспечивает ускоренную миграцию атомов Sn и Fe. Отметим, что в этих условиях, в системе с легкоплавким компонентом, можно ожидать ускоренный диффузионный перенос, например, по границам зерен или через тройные стыки зерен.

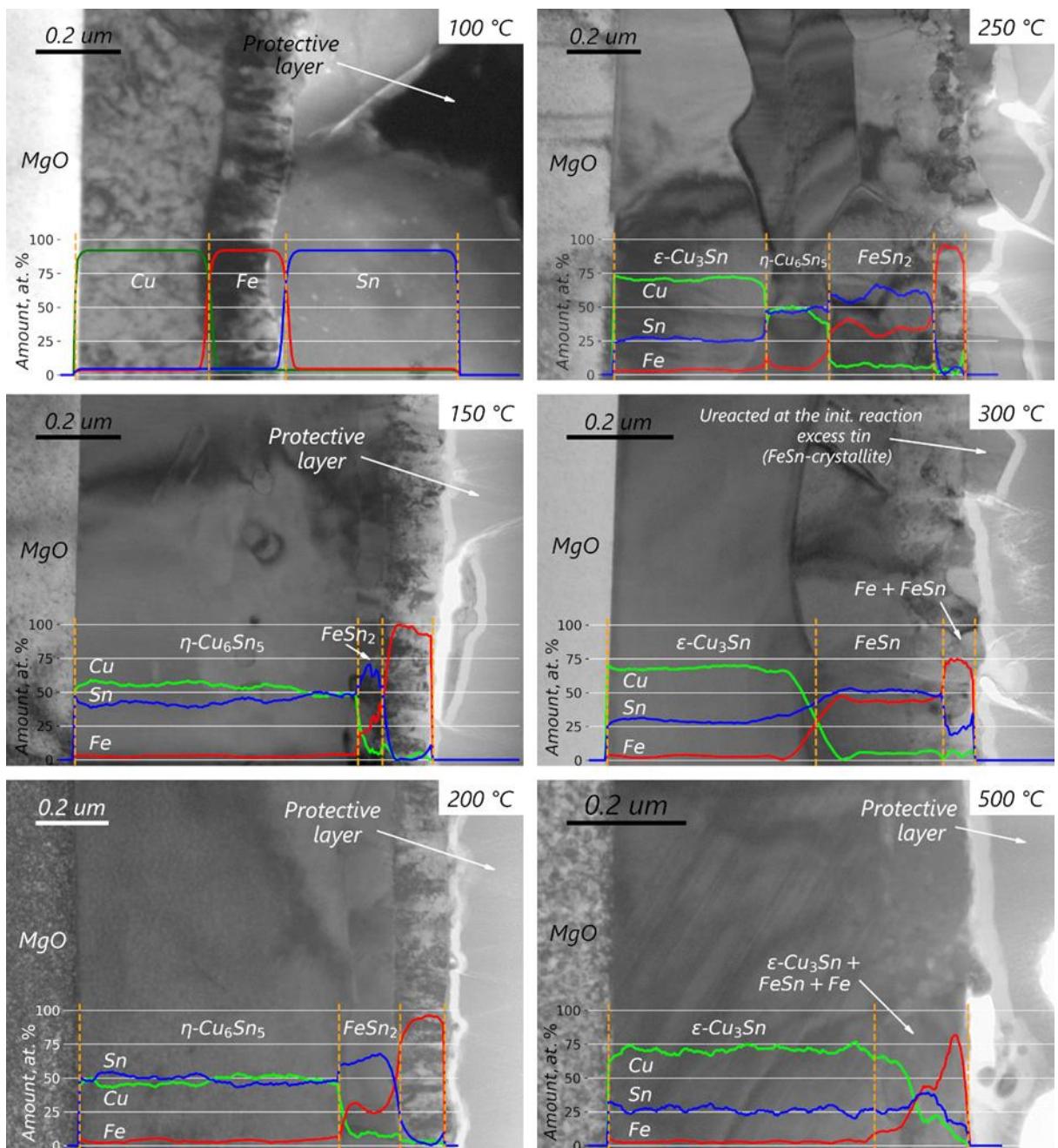


Рисунок 5.5 – Поперечные срезы пленок после отжига при различных температурах ($100 \div 500^\circ\text{C}$), с нанесенными поверх графиками атомарных соотношений элементов Sn, Fe, Cu вдоль толщин образцов.

Некоторое расхождение фазового состава, наблюдавшегося на поперечных срезах, с данными РГФА, может быть связано с локальностью данных, измеряемых с помощью энергодисперсионного спектрометра. Неравномерность по толщине слоя Sn в исходной пленке (см. рисунок 5.5, для 100°C) является причиной неоднородности фазового состава по площади отожженной пленки. Заметим, что такая неоднородность по толщине слоя Sn не помешала сформировать слои однородной толщины, образующихся при отжиге (см. рисунок 5.5, для температур больше 100°C).

Обычно на границах фаз $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}_6\text{Sn}_5$, формирующихся в системе Sn-Cu наблюдаются макропоры, образующиеся вследствие эффекта Киркендалла и понижающие прочность электрических контактов [10,116]. В нашем случае таких пор не наблюдается. Поры должны возникать вследствие существенной разницы в плотностях между появляющимся соединением $\epsilon\text{-}\text{Cu}_3\text{Sn}$ и фазы $\eta\text{-}\text{Cu}_6\text{Sn}_5$, при реакции на интерфейсе $\eta\text{-}\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu} \rightarrow \eta\text{-}\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\epsilon\text{-}\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}$. По всей видимости, введенное железо снижает интенсивность поступления атомов в реакционную зону, делая процесс роста фаз более равновесным (и с меньшим количеством дефектов). Как следствие, поры, которые появляются при стекании дислокаций на границы зерен, снижающее напряжения, вызванные разностью плотностей граничащих фаз, не образуются. Данный факт может оказаться полезным для увеличения надежности паянных соединений.

Изображения поперечных срезов пленок дают возможность получить точные значения толщин образовавшихся фаз при разных температурах и оценить по ним мольные соотношения формирующихся фаз. Мольное отношение фаз пленки после отжига при 300 °C нанесенное на тройную фазовую диаграмму в соответствии с правилом рычага (голубая точка на рис. 5.6) показывает близкое согласие с точкой, нанесенной с учетом количества компонент в данной пленке (красная точка). Это указывает на то, что в каком бы месте пленки мы ни взяли пробу поперечного среза, результаты были бы точно такими же.

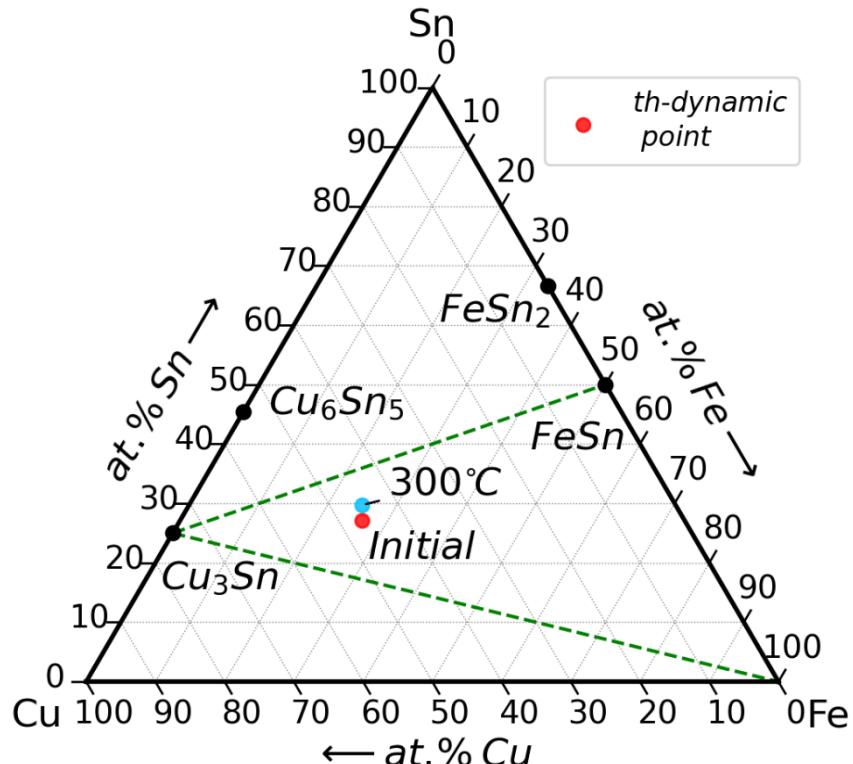


Рисунок 5.6 – Тройная фазовая диаграмма Cu-Fe-Sn, с нанесенными на нее точками, соответствующими мольным отношениям имеющихся фаз в пленках после разных стадий отжига.

5.3. Анализ фаз, наблюдаемых на различных этапах реакции в пленке Sn/Fe/Cu

В п. 5.1 показано, что при нагреве пленки Sn/Fe/Cu могут наблюдаться разные последовательности появления фаз, например, если образцы имеют разную подложку, или толщину. Рассмотрим каждую из установленных последовательностей с применением термодинамических данных.

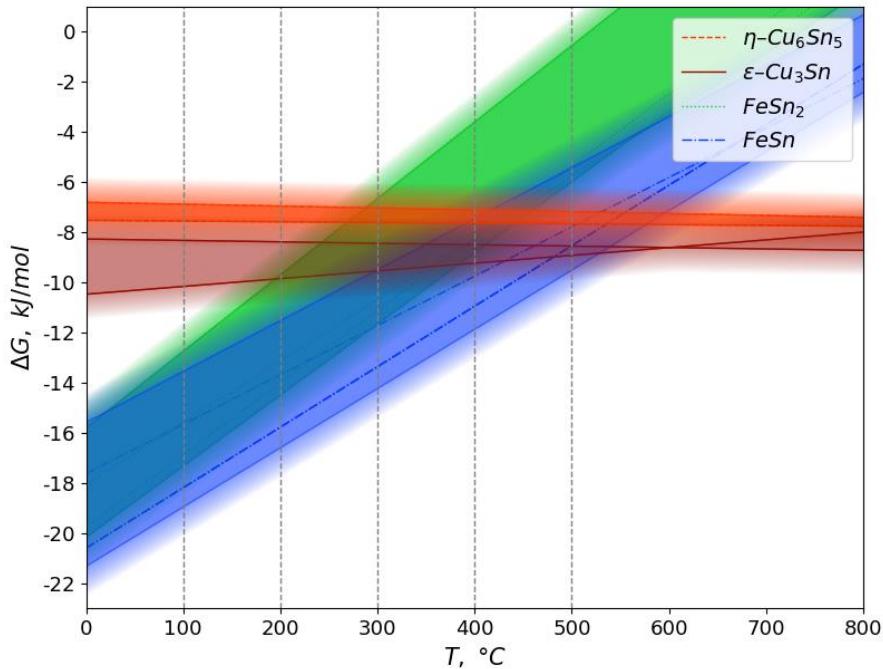
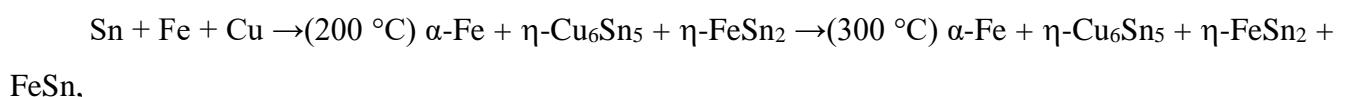


Рисунок 5.7 – Температурная зависимость свободной энергии Гиббса $\Delta G(T)$ для интерметаллидов систем Fe-Sn и Cu-Sn, построенная на основании данных работ [159,160,166–171,173].

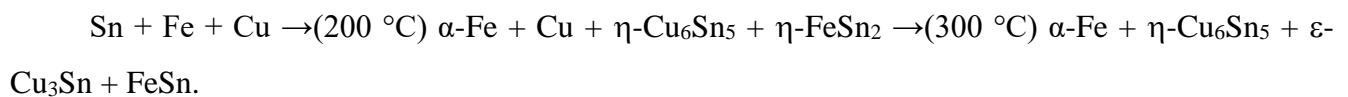
На рисунке 5.7 объединены данные [159,160,166–171,173] о температурной зависимости свободной энергии интерметаллидов систем Fe-Sn и Cu-Sn. Поскольку данные различных работ, касающихся одних и тех же соединений, существенно разнятся в разных работах и характеризуются определенными экспериментальными ошибками, энергия, относящаяся к одной фазе, на рисунке 5.5 представлена не линией, а размытой зоной. Следует ожидать, что последовательность наблюдаемых продуктов реакций, по мере повышения температуры отжига, должна удовлетворять условию постоянного понижения энергии системы ($\Delta G_0 > \Delta G_1 > \dots > \Delta G_n$) начиная с начального наиболее неравновесного состояния, например, для тройной системы Cu + Fe + Sn. С помощью рентгенофазового анализа (рисунок 5.2), в пленке Sn/Fe/Cu на SiO₂ подложке установлена следующая последовательность возникновения фаз:



Например, отжиг при 200 °C в течении 40 мин. приводит к формированию наиболее высоких по энергии (ближайшим к наиболее неравновесному состоянию Cu + Fe + Sn) фаз η -Cu₆Sn₅ и η -FeSn₂. Отжиг при 300 °C приводит к формированию системы (η -Cu₆Sn₅ + η -FeSn₂ + FeSn). Согласно рисунку 5.7 центр зоны FeSn несколько ниже центра зоны FeSn₂, и тем более, ниже центра зоны η -Cu₆Sn₅, таким образом, формирование системы при 300 °C также не противоречит рисунку 5.7, как и вся наблюдаемая нами последовательность появления фаз для пленки Sn/Fe/Cu на подложке SiO₂.

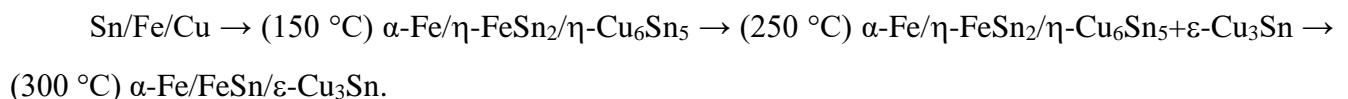
Постепенное приведение системы к термодинамически равновесному составу предполагает последовательное формирование (с последующим исчезновением) всех метастабильных фаз. Может возникнуть вопрос, почему не сформировалось соединение Cu₃Sn. Фаза Cu₃Sn формируется на границе Cu₆Sn₅/Cu, то есть, для ее формирования необходим слой чистой меди, который, в случае данной пленки, полностью иссяк к моменту достижения температуры, при которой формируется C₃Sn.

Для пленки Sn/Fe/Cu на подложке MgO, с помощью рентгенофазового анализа (рисунок 5.2), установлена следующая последовательность появления фаз:



Применяя приведенные выше рассуждения к этой последовательности, можно ожидать, что ее энергия также должна последовательно понижаться на рисунке 5.7 по мере нагрева системы. Однако, на рисунке 5.7, это наблюдается не однозначно. Может, например, возникнуть вопрос, почему не сформировалось соединение Cu₃Sn при 200 °C. Последовательного понижения энергии, можно добиться сдвинув линии на рисунке 5.7 на 100 – 150 °C влево. Необходимость такого действия, позволяет смотреть на термодинамический анализ данных, полученных методом рентгенофазового анализа, как на дополнительный способ качественной оценки средней энергии Гиббса системы фаз в исследуемых пленках.

Общее соответствие рисунку 5.7 наблюдается и у обнаруженной фазовой последовательности в пленках Sn/Fe/Cu по их поперечным срезам с помощью электронной просвечивающей микроскопии (рисунок 5.5):



Обсудим «стрange» взаимное расположение слоев в пленке Sn/Fe/Cu/MgO после отжига при 150 °C, в течение 40 минут, определенной с помощью электронной просвечивающей микроскопии (рисунки 5.5 и 5.8).

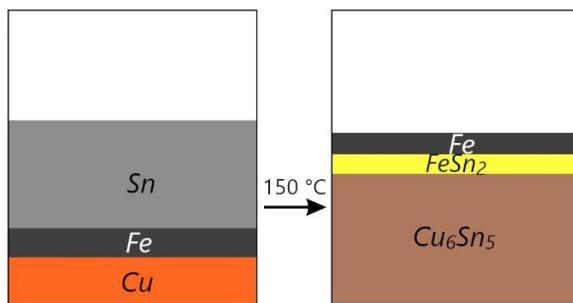


Рисунок 5.8 – Схема расположения слоев в пленке до ее отжига и после отжига при 150 °С.

Расположение слоев Fe/FeSn₂ инвертировано по отношению к слоям Sn/Fe в изначальном (не отожжённом) образце. На рисунке 5.9 представлена возможная схема происходящей реакции в пленке Sn/Fe/Cu при температуре 150 °С. Реакция будет протекать условно в 3 этапа.

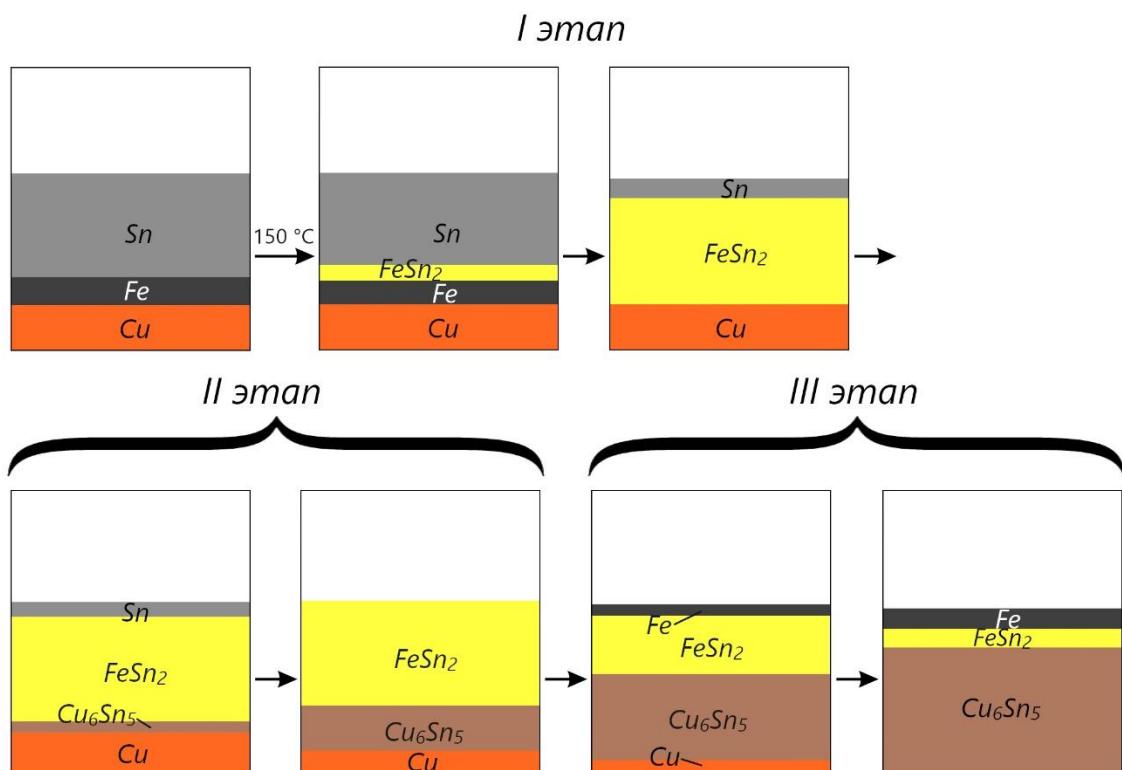


Рисунок 5.9 – Возможная схема происходящей реакции в пленке Sn/Fe/Cu/MgO при температуре 150 °С.

Реакции происходят на контактных поверхностях разных фаз. Fe и Cu, согласно диаграмме состояний Fe-Cu, не образуют соединений и, как минимум, до 850 °С не растворяются друг в друге. Значит, реакция должна начинаться на интерфейсе Sn/Fe. Итак, реакция в пленке может протекать по следующей схеме:

I этап: на интерфейсе Sn/Fe начинается реакция с образованием интерметаллида FeSn₂, так как именно это соединение появляется первым при ТФР в системе Sn/Fe в межфазной области

(см. главу 4). Этап закончится, когда реакция $\text{Sn}/\text{Fe} \rightarrow \text{Sn}/\text{FeSn}_2/\text{Fe}$ пройдет на всю глубину слоя чистого Fe;

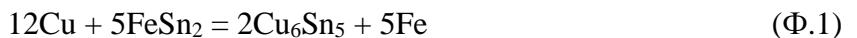
II этап: теперь, когда атомы Sn подошли вплотную к слою Cu, начнется реакция между атомами Cu и Sn с образованием соединения Cu_6Sn_5 . II этап оканчивается полным поглощением оставшегося чистого Sn в пользу образования интерметаллида Cu_6Sn_5 ;

III этап: растет слой Cu_6Sn_5 и утончается FeSn_2 , с выделением чистого Fe с одной стороны пленки и поглощением чистой меди – с другой. Этот этап будет продолжаться, пока не иссякнет вся оставшаяся чистая медь.

Согласно «правилу Оствальда» (англ. Ostwald step rule) [41–43], реакция сможет протекать по такой схеме, если энергия системы на каждом этапе реакции будет постоянно понижаться. Для оценки I и II этапов можем воспользоваться рисунком 5.7. I этапу соответствует реакции $\text{Sn} + \text{Fe} \rightarrow \text{FeSn}_2$. Энергия интерметаллида FeSn_2 меньше суммарной энергии чистых компонентов, из которых он состоит. Что можно видеть на рисунке 5.7.

II этапу соответствует реакция $\text{Sn} + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_6\text{Sn}_5$. Это приводит к еще большему понижению энергии (рисунок 5.7). Отметим, что не стоит в этом случае на рисунке 5.7 сравнивать уровень энергии для FeSn_2 и Cu_6Sn_5 между собой. На II этапе, формирование Cu_6Sn_5 происходит без изменения количества фазы FeSn_2 , поэтому, в любом случае, если энергия формируемого соединения при данной температуре ниже энергии чистых компонентов, то и энергия всей системы понижается вне зависимости от взаимного расположения $\Delta G(T)$ на рисунке 5.7 для соединений FeSn_2 и Cu_6Sn_5 .

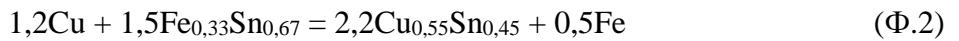
На III этапе, должна идти реакция $\text{FeSn}_2 + \text{Cu} \rightarrow \text{Fe} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$, согласно уравнению:



И в этом случае пользоваться рисунком 5.7 нельзя. На I этапе, формируется интерметаллид FeSn_2 . Поскольку здесь Cu не принимает участие в реакции, то эти превращения аналогичны превращениям в двойной системе Sn/Fe (см. главу 4). На II этапе, формируется Cu_6Sn_5 , а количество Fe при этом не меняется. Изменение энергии системы в этом случае будет аналогично изменениям в двойной системе Sn/Cu (см. главу 3). Далее (на III этапе), в реакции участвуют все три элемента Sn, Fe, Cu и интерметаллиды разных бинарных систем, определяя энергию которых авторы за относительный ноль принимали разный уровень энергии (для системы Sn-Cu: $\Delta G_{\text{Sn}} + \Delta G_{\text{Cu}} = 0$, для системы Sn-Fe: $\Delta G_{\text{Sn}} + \Delta G_{\text{Fe}} = 0$). Для оценки реакции $5\text{FeSn}_2 + 12\text{Cu} \rightarrow 5\text{Fe} + 6\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ необходима общая система отсчета. Кроме того, в реакции стоит учесть разное количество молей образующихся (выделяющихся) и разлагающихся (поглощаемых) фаз.

Так, к известным из литературы зависимостям $\Delta G(T)$ для FeSn_2 и Cu_6Sn_5 , можем прибавить $\Delta G^0(T)$ составляющих их компонентов, учитывая стехиометрию соединений. Реакция на III этапе

предполагает, что все выделяющееся Sn при разложении FeSn₂, уходит на образование Cu₆Sn₅. По этой причине, уравнение (Ф.1), для удобства, стоит преобразовать к виду, где количество Sn будет равно 1 молю (в левой и правой частях уравнения):



Реакция будет протекать, если суммарная свободная энергия ее продуктов будет ниже суммарной свободной энергии исходных компонентов:

$$\Delta G = \sum \Delta G_{\text{прод.}} - \sum \Delta G_{\text{исх. комп.}} < 0$$

Или:

$$\Delta G = [2,2\Delta G(\text{Cu}_{0,55}\text{Sn}_{0,45}) + 0,5\Delta G(\text{Fe})] - [1,5\Delta G(\text{Fe}_{0,33}\text{Sn}_{0,67}) + 1,2 \Delta G(\text{Sn})] < 0 \quad (\text{Ф.3})$$

Для решения (Ф.3) возьмем зависимость свободной энергии ΔG(T) для FeSn₂ и для Cu₆Sn₅, в пределах значений из представленных в литературе для FeSn₂ и для Cu₆Sn₅ (см. рисунок 5.7). На рисунке 5.10, показаны температурные зависимости ΔG(T) для суммы энергии исходных компонентов (2,2ΔG(Cu_{0,55}Sn_{0,45}) + 0,5ΔG(Fe)) и суммы энергии продуктов (1,5ΔG(Fe_{0,33}Sn_{0,67}) + 1,2 ΔG(Sn)) III этапа реакции.

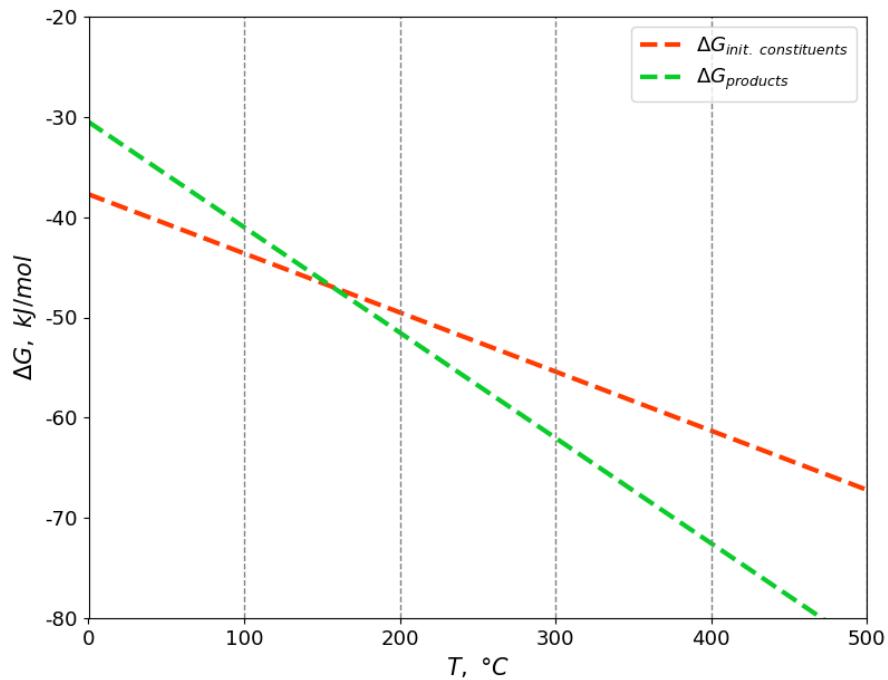


Рисунок 5.10 – Температурная зависимость свободной энергии ΔG(T) для исходных компонентов (ΔG_{init. constituents}) и продуктов (ΔG_{products}) реакции $12\text{Cu} + 5\text{FeSn}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + 5\text{Fe}$.

Так, при 150 °C, значение приобретаемой свободной энергии, при реакции $1,2\text{Cu} + 1,5\text{Fe}_{0,33}\text{Sn}_{0,67} \rightarrow 2,2\text{Cu}_{0,55}\text{Sn}_{0,45} + 0,5\text{Fe}$, будет описываться выражением:

$$\begin{aligned} \Delta G &= [2,2\Delta G(\text{Cu}_{0,55}\text{Sn}_{0,45}) + 0,5\Delta G(\text{Fe})] - [1,5\Delta G(\text{Fe}_{0,33}\text{Sn}_{0,67}) + 1,2 \Delta G(\text{Cu})] = \\ &= [2,2 \cdot (-19,4) \text{ кДж/моль} + 0,5 \cdot (-7) \text{ кДж/моль}] - [1,5 \cdot (-23,8) \text{ кДж/моль} + 1,2 \cdot (-9) \text{ кДж}] = \\ &= 0,3 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Учитывая экспериментальную ошибку, результат расчета показывает, что при 150 °C реакция может пойти. Более того, рисунок 5.10 показывает, что, по мере увеличения температуры выше 150 °C, реакция $1,2\text{Cu} + 1,5\text{Fe}_{0,33}\text{Sn}_{0,67} \rightarrow 2,2\text{Cu}_{0,55}\text{Sn}_{0,45} + 0,5\text{Fe}$ становится все более термодинамически выгодной. Например, при 180 °C, соответственно (Ф.3), $\Delta G = -1,1 \text{ кДж/моль}$. Итак, анализ показывает, что реакция, связанная с III этапом термодинамически обоснована.

Достаточно ли 40 мин отжига при 150 °C для реализации последовательности превращений, показанной на рисунке 5.7? Встает вопрос о времени, необходимом для протекания этих реакций. Проведем оценку такого времени на примере реакции, протекающей на I этапе. I этап (рисунок 5.7) связан с ростом FeSn₂, в итоге которого в реакцию вступает весь объем железа. Как видно из изображения поперечного среза образца (рисунок 5.5), изначальная толщина слоя Fe равна 170 нм.

Оценим толщину слоя FeSn₂ который должен сформироваться в итоге. Из стехиометрии соединения FeSn₂ имеем:

$$h_{\text{FeSn}_2} = \frac{3 \cdot \rho_{\text{Fe}} \cdot h_{\text{Fe}} \cdot M_{\text{FeSn}_2}}{M_{\text{Fe}} \cdot \rho_{\text{FeSn}_2}} = 820 \text{ нм}$$

Таблица 4. Константы скорости роста FeSn₂ (K_0, Q_a) и скорости диффузии (D_0, Q_a) в диффузионной паре Sn/Fe, освещенные в литературе [48,49,178–184]. Приведено время, требуемое на формирование FeSn₂ (толщиной 820 нм) или диффузию Sn в Fe (на расстояние 170 нм), рассчитанное на основании данных, приведенных другими авторами источниках (графа «ссылки»).

Реакция	$K_0 (D_0)$, см ² /с	Q_a , кДж/моль	Требуемое время t на соотв. реакцию в системе Sn/Fe при 150 °C	Ссылки
Рост FeSn ₂ (820 нм)	$2,53 \times 10^5$	198	$7,7 \times 10^{10}$ с (2450 лет)	[179]
Рост FeSn ₂ (820 нм)	$2,18 \times 10^3$	170	$3,1 \times 10^9$ с (98 лет)	[178]
Рост FeSn ₂ (820 нм)	3,53 *	123	$4,2 \times 10^6$ с (48 суток)	[180]
Рост FeSn ₂ (820 нм)	$3,114 \times 10^{-6}$	46,76	$1,3 \times 10^3$ с (22 минуты)	[49]
Рост FeSn ₂ (820 нм)	19,65	50	$3,4 \times 10^{-5}$ с (< 1 секунды)	[48]
Объемная диффузия Sn через решетку Fe (170 нм)	$2,6 \times 10^4$	314	$6,9 \times 10^{28}$ с (2×10^{21} лет)	[181,182]
Объемная диффузия Sn через решетку Fe (170 нм)	0,8	160	$1,9 \times 10^{10}$ с (616 лет)	[183]
Зернограничная диффузия Sn через слой Fe (170 нм)	9,2	166,6	$1,2 \times 10^{10}$ с (382 года)	[184]

* – значение получено на основе данных, взятых из соответствующей статьи.

Время необходимое для формирования слоя FeSn₂ толщиной 820 нм или диффузию Sn в Fe на расстояние 170 нм, можно оценить как:

$$t = \frac{h^2}{D},$$

где:

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{Q_a}{kT}}$$

В случае роста FeSn₂, вместо D и D₀ подставляются на K и K₀, соответственно.

Разброс литературных данных по D₀ и Q_a в бислойе Fe/Sn (см. таблицу 4) приводит к огромному разбросу в оценке времени формирования слоя FeSn₂. Видно, что среди оценок времени встречаются величины меньше 40 мин. Таким образом, литературные данные в принципе допускают возможность процесса, показанного на рисунке 5.7.

В таблице 5, на основе литературных данных из [181–184] приведены оценки времени, требуемого на протекание диффузии Sn в α-Fe на толщину 170 нм (толщину слоя Fe в трехслойной системе Sn/Fe/Cu на подложке MgO).

Таблица 5. Оценка требуемого времени на протекание диффузии Sn в слое α-Fe при используемых в данной работе температурах отжига образцов, сделанная на основе данных из работ [181–184].

Реакция	Требуемое время t на соотв. реакцию в системе Sn/Fe при:							Ссылки
	25 °C	100 °C	150 °C	200 °C	250 °C	300 °C	500 °C	
Объемная диффузия Sn через решетку Fe (170 нм)	1,3×10 ⁴⁵ с (4×10 ³⁷ лет)	1,1×10 ³⁴ с (4×10 ²⁶ лет)	6,9×10 ²⁸ с (2×10 ²¹ лет)	5,5×10 ²⁴ с (2×10 ¹⁷ лет)	2,6×10 ²¹ с (8,4×10 ¹³ лет)	4,8×10 ¹⁸ с (1,5×10 ¹¹ лет)	1,9×10 ¹¹ с (6×10 ³ лет)	[181,182]
Объемная диффузия Sn через решетку Fe (170 нм)	3,7×10 ¹⁸ с (1,1×10 ¹¹ лет)	8,6×10 ¹² с (2,7×10 ⁵ лет)	1,9×10 ¹⁰ с (616 лет)	1,6×10 ⁸ с (5 лет)	3,3×10 ⁶ с (38 дней)	1,3×10 ⁵ с (37 часов)	23 с	[183]
Зернограничная диффузия Sn через слой Fe (170 нм)	5,2×10 ¹⁸ с (1,6×10 ¹¹ лет)	6,9×10 ¹² с (2,2×10 ⁵ лет)	1,2×10 ¹⁰ с (382 года)	8,0×10 ⁷ с (2,5 года)	1,4×10 ⁶ с (16 дней)	4,9×10 ⁴ с (14 часов)	6 с	[184]

Из таблицы 5 видно, что в целом 40 минут недостаточно для диффузии олова на глубину 170 нм в слое α-Fe. Выше, на рисунке 5.4, было показано, что оцененная растворимость Sn в α-Fe_{1-x}Sn_x при всех температурах отжига (100–500 °C) точно ложится на фазовую диаграмму Sn-Fe, что указывает на достижение равновесия в слое α-Fe при всех используемых в работе температурах отжига, то есть, 40 минут, в нашем случае, достаточно для диффузии олова в пределах слоя железа. Это указывает на то, что в данных пленках перенос идет гораздо быстрее, чем в объемных телах.

Обсудим возможный механизм ускоренной диффузии в исследуемых пленках. Различные слои, характеризуются различным линейным коэффициентом термического расширения (ЛКТР) в пределах заданного диапазона температур. Это может приводить к дефектам структуры, в частности к возникновению свободного объема, что может способствовать ускорению атомного переноса вообще и диффузии в частности. Оценим этот эффект.

Таблица 6. Линейный коэффициент термического расширения (ЛКТР) Sn, Fe, Cu, при различных температурах [185].

Sn		Fe		Cu	
T, K	ЛКТР, 10^{-6} K^{-1}	T, K	ЛКТР, 10^{-6} K^{-1}	T, K	ЛКТР, 10^{-6} K^{-1}
273	21	373	12,1	293	16,7
373	26,2	1133	16,7	400	17,58
473	31,6			600	18,92

При 150°C тепловая деформация материалов слоев пленки, относительно их изначального состояния ($\Delta l = (l^{150^\circ\text{C}} - l)/l$, где Δl – относительное удлинение слоя при 150°C , $l^{150^\circ\text{C}}$ – линейный размер слоя при 150°C , l – линейный размер слоя при комнатной температуре). Результат показан в таблице 7.

Таблица 7. Относительное удлинение Sn, Fe и Cu при нагреве от комнатной температуры до 150°C , и разница расширения между слоями при 150°C .

Материал	ЛКТР при 150°C , 10^{-6} K^{-1}	Относительное удлинение при 150°C	Граница	Разница расширения на границе при нагреве от комнатной температуры до 150°C
Sn	28,858	$3,6 \times 10^{-3}$	Sn/Fe	0,00205
Fe	12,422	$1,6 \times 10^{-3}$	Fe/Cu	0,00067
Cu	17,762	$2,2 \times 10^{-3}$		

Разница между значениями линейного расширения Sn и Fe при 150°C составляет 0,205 %.

Согласно оценкам по изображениям электронной просвечивающей микроскопии характерный размер кристаллитов Fe составил 25 – 50 нм. Это соответствует размеру области когерентного рассеяния из спектров рентгеновской дифракции (~ 25 нм).

Механические напряжения на поверхностях раздела слоев должны приводить к их деформации. При этом можно ожидать, что деформация в системе кристаллитов будет предпочтительнее, чем деформация самих кристаллитов. Это должно приводить к дополнительному свободному объему в межкристаллитных границах. Оценим этот эффект как $\Delta l^{Sn/Fe}/R^{Fe:Fe}$ (где, $\Delta l^{Sn/Fe}$ – разница расширения на границе Sn/Fe при 150°C , $R^{Fe:Fe}$ – расстояние

между центрами кристаллитов Fe/Fe). При $R^{Fe:Fe} = 25$ нм, зерна Fe отдаляются друг от друга на 0,51 Å; при $R^{Fe:Fe} = 50$ нм, зерна Fe - на 1,02 Å. Далее конвертируем эту деформацию в добавочную эффективную объемную концентрацию вакансий (см. таблицу 8 и обсуждение). Затем, предполагая, что концентрация вакансий может быть выражена как:

$$C_v = Ae^{\left(\frac{E_F}{kT^*}\right)}, \quad (5.1)$$

где, C_v – концентрация вакансий, A – предэкспоненциальный множитель, учитывающий привносимое изменение термической энтропии соседних с вакансией атомов; k – постоянная Больцмана, оценим эффективную температуру T^* соответствующую данной концентрации вакансий. Оценка T^* дает 883 °С. Времена, рассчитанные для эффективной температуры T^* , диффузии Sn в $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Sn}_x$, приведены в таблице 8.

Требуемое время на преодоление 170 нм слоя $\alpha\text{-Fe}$	Согласно константам скорости диффузии из работ:
< 5 часов	[181,182]
6 мс	[183]
1 мс	[184]

Как видно, теперь оценки времени необходимые для достижения равновесной концентрации олова в железе не превышают (либо сопоставимы по порядку величины) с временем отжига (40 мин.).

Также, как была сделана оценка эффективной температуры T^* для увеличенной концентрации вакансий, аналогично можно оценить эффективное понижение энергии активации переноса атомов Sn в $\alpha\text{-Fe}$.

После 40 минут отжига при 150 °С (рисунок 5.5) толщина всех слоев однородна. Расчёт количества исходных компонент, необходимого для формирования фаз после отжига при 150 °С, с толщиной слоев, наблюдаемой на рисунке 5.5, позволяет оценить среднюю толщину исходных слоев: $H_{Sn} = 586$ нм, $H_{Fe} = 167$ нм, $H_{Cu} = 273$ нм. Эта оценка хорошо согласуется с оценками по срезу после отжига при 100 °С. При таких толщинах исходных компонентов, I этап предложенной выше схемы закончится не полным поглощением Fe, в пользу образования FeSn_2 , а полным поглощением Sn. С другой стороны, ускоренная диффузия способствует подходу атомов Sn вплотную к слою Cu, и неполное исчерпание Fe не мешает произойти реакции ($12\text{Cu} + 5\text{FeSn}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + 5\text{Fe}$) с выделением чистого Fe на поверхности пленки, которая в соответствии с рисунком 5.1 начинается при ~ 240 °С. На рисунке 5.11 приведена схема реакции, согласно которой пойдет реакция в данном случае.

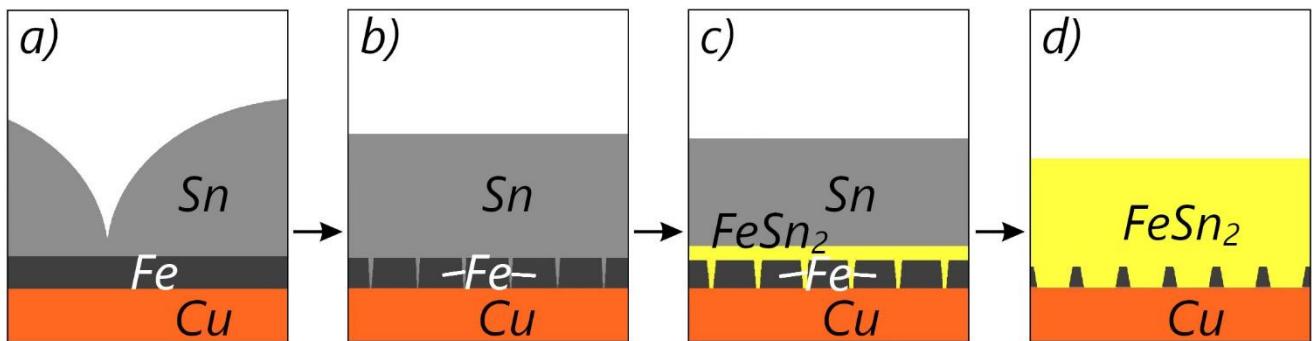
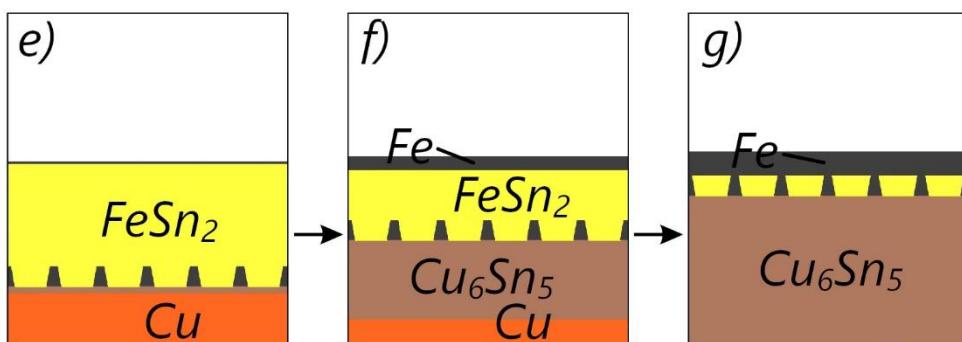
I этап*II этап*

Рисунок 5.11 – Схема реакций в пленках Sn(568 нм)/Fe(167 нм)/Cu(273 нм) по мере ее нагрева.

Необратимые процессы, к которым относятся обсужденные выше химические превращения, проявляются на поведении электросопротивления пленки при непрерывном нагреве с постоянной скоростью 4 °C/мин. (рисунок 5.1). Твердофазные превращения, предложенные в схеме на рисунке 5.9, начинаются от температуры 150 °C ($2\text{Sn} + \text{Fe} \rightarrow \text{FeSn}_2$). Обсудим возможные причины снижения электросопротивления, наблюдающегося при нагреве выше 100 °C. На поперечном срезе пленки при 100 °C (рисунок 5.5) можно видеть, что слой Sn крайне неоднороден по толщине. Например, на некоторых участках слой Sn имеет толщину 20 нм. В тоже время есть участки, где толщина Sn более 700 нм. Уменьшение сопротивления при нагреве выше 100 °C можно связать с процессом гомогенизации толщины слоя Sn (рисунок 5.11, *a-b*), связанным, например, с ускоренной поверхностной диффузией атомов олова [131,186], либо с возрастанием текучести олова по мере приближения к температуре плавления (230 °C). В исходном состоянии сечение, а следовательно, и сопротивление, определяются участками с минимальной толщиной олова. С отжигом неоднородность по толщине уменьшается, минимальное сечение возрастает, приводя к уменьшению сопротивления. Формирование фазы FeSn₂ при нагреве выше 150 °C (рисунок 5.11, *c-d*) должно было бы приводить к повышению сопротивления образца. Наблюдаемый на рисунке 5.1, при 150 – 230 °C, почти горизонтальный участок можно объяснить тем, что гомогенизация толщины слоя Sn не закончилась к моменту

начала образования фазы FeSn_2 . Конкурирующее влияние процессов выравнивания толщины (понижение сопротивления) и образования фазы FeSn_2 (повышение сопротивления) может служить объяснением практически неизменного сопротивления в диапазоне температур $150 - 230^\circ\text{C}$.

Стоит заметить, что схема на рисунке 5.11, если не учитывать гомогенизацию слоя Sn и раздвижение кристаллитов Fe вследствие разности температурных коэффициентов расширения слоев пленки, схожа со схемой, представленной на рисунке 5.9. Отличие только в отсутствии II этапа, после I этапа начинается III этап. Согласно какой схеме пойдет реакция (со II этапом, или без него) в каждом конкретном случае, будет зависеть от взаимного соотношения исходных компонентов. Как только закончится все чистое Sn наверху пленки, вследствие реакции $2\text{Sn} + \text{Fe} \rightarrow \text{FeSn}_2$ (рисунок 5.11, d), начинается реакция $12\text{Cu} + 5\text{FeSn}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + 5\text{Fe}$ (рисунок 5.11, e-g).

Схему 5.11 можно использовать для полукачественной оценки поведения сопротивления. На рисунке 5.12 представлен результат промоделированного поведения электросопротивления пленки Sn/Fe/Cu по мере ее нагрева в сравнении с измеренным поведением сопротивления.

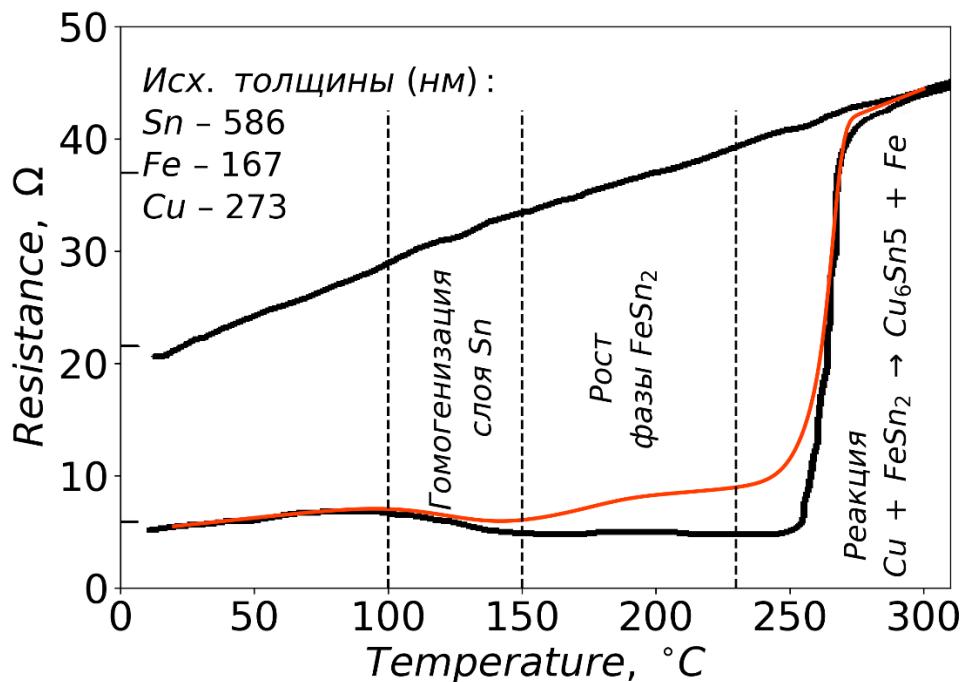


Рисунок 5.12 – Согласование рассчитанного (оранжевая линия) по предложенной схеме графика электросопротивления пленки Sn/Fe/Cu по мере ее нагрева, и экспериментально полученного (черная линия).

Как видно, наблюдается согласие смоделированного и экспериментального графиков. Так как электросопротивление снималось четырех-зондовым методом, и расстояние между зондами несоизмеримо больше толщины пленки, при расчете использовалась модель параллельного

соединения проводников (или резисторов), где каждый слой представлен отдельным резистором с соответствующим удельным электросопротивлением, но изменяющимся по мере нагрева сечением (толщиной слоя): $\rho_{Sn} = 11,5 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$, $\rho_{Fe} = 9,71 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$, $\rho_{Cu} = 1,68 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$, $\rho_{FeSn_2} = 100 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$, $\rho_{Cu_6Sn_5} = 17,5 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ [185,187–190].

На этапе гомогенизации слоя Sn и реакции $2Sn + Fe \rightarrow FeSn_2$, схема параллельного соединения удовлетворяет уравнению:

$$\frac{1}{R_{общ}} = \frac{w}{l} \cdot \sum \frac{h_i}{\rho_i},$$

где, $R_{общ}$ – искомое сопротивление всей системы в данный момент времени; w и l – геометрические параметры; h_i – толщина слоя i -ой фазы; ρ_i – удельное электрическое сопротивление слоя i -ой фазы. Если учесть стехиометрические соотношения исходных компонентов и продуктов реакций, для этапа гомогенизации слоя Sn и реакции $2Sn + Fe \rightarrow FeSn_2$, можем записать:

$$\frac{1}{R_{общ}} = \frac{w}{l} \cdot \left(\frac{H_{Sn} - 0,949 \cdot h_{FeSn_2}}{\rho_{Sn}} + \frac{h_{FeSn_2}}{\rho_{FeSn_2}} + \frac{H_{Fe} - 0,207 \cdot h_{FeSn_2}}{\rho_{Fe}} + \frac{H_{Cu}}{\rho_{Cu}} \right)$$

Где, H_i – изначальная толщина слоя i -ой фазы (в случае Sn, учитываются самые узкие участки слоя, который с ростом температуры выравнивается по толщине). При реакции $12Cu + 5FeSn_2 \rightarrow 2Cu_6Sn_5 + 5Fe$, в уравнение выше добавляется еще одно слагаемое: $\left(\frac{h_{Cu_6Sn_5}}{\rho_{Cu_6Sn_5}} \right)$.

Рост интерметаллидов, а также процесс гомогенизации слоя Sn, учитывали в соответствии с законом Колмогорова-Аврами-Джонсона-Мела (КАДМ) [50–53]:

$$S = 1 - e^{-K \cdot t^n},$$

где константа скорости превращения:

$$K = K_0 \cdot e^{\left(\frac{-E}{RT} \right)}$$

Подобранные соответствующие кинетические константы (K_0 и E) в уравнении КАДМ для каждого из процессов приведены в таблице 9.

Таблица 9. Кинетические константы в уравнениях Колмогорова для каждого из процессов ТФР в пленке Sn/Fe/Cu.

Процесс	$K_0, \text{см}^2/\text{с}$	$E, \text{кДж}/\text{моль}$
Гомогенизация слоя Sn	$5 \cdot 10^{-4}$	48,5
Рост $FeSn_2$	10^3	83
Рост Cu_6Sn_5	10^{30}	380

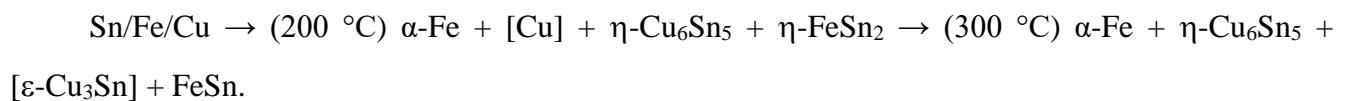
Кинетические константы для FeSn_2 , из таблицы 9, удовлетворительно согласуются с литературными значениями из работы [49]. Константы скорости роста Cu_6Sn_5 имеют крайне высокие значения, потому как старт этого процесса, в данном случае, связан с полным исчерпанием чистого Sn наверху пленки, а не достижением необходимой температуры.

Расхождение рассчитанного и экспериментального графиков в диапазоне 150 – 230 °C, вероятно, связано с примитивностью модели. Согласно схеме 5.11, на этом этапе реакции происходит рост FeSn_2 не только как самостоятельного слоя, но и между кристаллитами Fe, что не учтено в простой модели параллельного соединения.

Результаты исследований, приведенные в данной главе, опубликованы в работах [A4-A7].

5.4. Выводы к главе 5

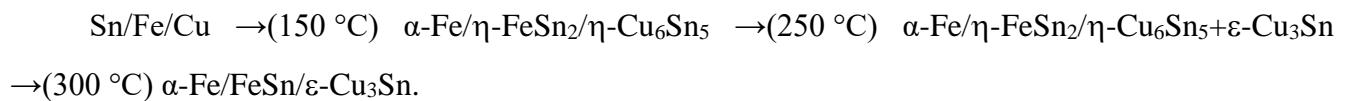
1. С помощью рентгенофазового анализа установлена последовательность появления фаз в пленке Sn/Fe/Cu по мере повышения температуры отжига в течении 40 минут:



2. Наблюдаемые последовательности появления фаз термодинамически обоснованы: показано постоянное понижение свободной энергии системы по мере ее нагрева. Фазовый состав, предсказываемый тройной фазовой диаграммой системы Sn-Fe-Cu, согласуется с фазовым составом, наблюдаемым после отжига при 300 °C в течении 40 мин., указывая на достижение полного термодинамического равновесия.

3. Отжиг системы Sn/Fe/Cu в течение 40 минут при температурах 100 ÷ 500 °C приводит к концентрации олова в твердом растворе $\alpha\text{-Fe}$ соответствующей предельной равновесной растворимости Sn в $\alpha\text{-Fe}$ при температурах равных температурам отжига.

4. Исследование с помощью просвечивающего электронного микроскопа поперечного среза многофазных пленок, формирующихся при отжиге системы Sn/Fe/Cu обнаруживает следующее взаимное расположение слоев:



В пленке, отожжённой при 150 °C, наблюдается любопытное расположение слоев Fe/FeSn_2 , инвертированное к изначальному положению осажденных слоев Sn и Fe.

5. Предложена схема превращений, объясняющая наблюдаемую инверсию в расположении формирующихся слоев, и представляющая собой последовательность нескольких быстропротекающих твердофазных реакций ($\text{Sn/Fe/Cu} \xrightarrow{150^\circ\text{C}} \text{Sn/FeSn}_2/\text{Fe/Cu} \longrightarrow \text{Sn/FeSn}_2/\text{Cu}$)

—> Sn/FeSn₂/Cu₆Sn₅/Cu —> FeSn₂/Cu₆Sn₅/Cu —> Fe/FeSn₂/Cu₆Sn₅/Cu —> Fe/FeSn₂/Cu₆Sn₅). Дано термодинамическое и кинетическое обоснование непротиворечивости предложенной схемы. Схема подтверждается численным моделированием электросопротивления пленки по мере протекания реакции и сравнением результатов моделирования с экспериментально установленным поведением электрического сопротивления. Предложен механизм ускоренного атомного переноса в исследуемых пленках, связанный с деформациями в системе кристаллитов, обусловленными разностью коэффициентов термического расширения слоев.

Заключение

1. Установлен фазовый состав многофазных пленок формирующихся в результате твердофазных превращений при нагреве тонкопленочных систем Sn/Cu, Sn/Fe и Sn/Fe/Cu. Оценены температурные интервалы, характерные для формирования и существования определенного фазового состава, как при изотермическом отжиге, в течение определенного времени (от 0,5 до 1 часа), так и при непрерывном нагреве (со скоростью $\sim 4^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$).

2. Термодинамический анализ данных, полученных методом рентгенофазового анализа, может рассматриваться как дополнительный способ качественной оценки средней энергии Гиббса системы фаз в исследуемых пленках. Анализ основан на том, что фазовый состав, формирующийся при нагреве образца, соответствует принципу постепенного понижения свободной энергии системы на каждом этапе реакции (правило Оствальда).

3. Оценки энергии активации либо скорости атомного переноса (например, при формировании фаз $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$, FeSn_2 и диффузии олова через слой железа) указывают на то, что в исследуемых пленках, с толщиной от десятков до сотен нанометров, эти скорости как правило выше таких скоростей в пленках с толщиной от десятков до сотен микрометров. Низкие энергии активации в тонких пленках, приводящие к высоким скоростям атомного переноса связаны с большей дефектностью атомной структуры в сравнении с объемными слоями, что приводит к преобладанию, например, диффузии по межзеренным границам, дислокациям.

4. Исследование поперечного среза многофазных пленок, формирующихся при отжиге системы Sn/Fe/Cu обнаруживает интересную особенность взаимного расположения слоев наблюдаемых фаз: пленка, отожжённая при 150°C , демонстрирует расположение слоев Fe/FeSn_2 , инвертированное к изначальному положению осажденных слоев Sn и Fe.

5. Предложена схема превращений, объясняющая наблюдаемую инверсию в расположении формирующихся слоев, и представляющая собой последовательность нескольких быстропротекающих твердофазных реакций ($\text{Sn/Fe/Cu} \xrightarrow{150^{\circ}\text{C}} \text{Sn/FeSn}_2/\text{Fe/Cu} \longrightarrow \text{Sn/FeSn}_2/\text{Cu} \longrightarrow \text{Sn/FeSn}_2/\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu} \longrightarrow \text{FeSn}_2/\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu} \longrightarrow \text{Fe/FeSn}_2/\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu} \longrightarrow \text{Fe/FeSn}_2/\text{Cu}_6\text{Sn}_5$). Дано термодинамическое и кинетическое обоснование непротиворечивости предложенной схемы. Схема подтверждается численным моделированием электросопротивления пленки по мере протекания реакции и сравнением результатов моделирования с экспериментально установленным поведением электрического сопротивления. Предложен механизм ускоренного

атомного переноса в исследуемых пленках, связанный с деформациями в системе кристаллитов, обусловленными разностью коэффициентов термического расширения слоев.

Список литературы

1. Дж. Поут, К. Ту, Дж. Мейер. Тонкие пленки: взаимная диффузия и реакции / ред. Дж. Мейер. Москва: Мир, 1982. 576 с.
2. Rogachev A.S. Reactive multilayer nanofilms: time of scientific and technological maturity // Russian Chemical Reviews. 2024. Vol. 93, № 1. P. RCR5106.
3. Myagkov V.G. et al. Solid state synthesis of Mn₅Ge₃ in Ge/Ag/Mn trilayers: Structural and magnetic studies // J Solid State Chem. 2017. Vol. 246. P. 379–387.
4. Walser R.M., Bené R.W. First phase nucleation in silicon–transition-metal planar interfaces // Appl Phys Lett. 1976. Vol. 28, № 10. P. 624–625.
5. Adams D.P. Reactive multilayers fabricated by vapor deposition: A critical review // Thin Solid Films. 2015. Vol. 576. P. 98–128.
6. Myagkov V. et al. Long-range chemical interactions in solid-state reactions: effect of an inert Ag interlayer on the formation of L1₀-FePd in epitaxial Pd(0 0 1)/Ag(0 0 1)/Fe(0 0 1) and Fe(0 0 1)/Ag(0 0 1)/Pd(0 0 1) trilayers // Philosophical Magazine. 2014. Vol. 94, № 23. P. 2595–2622.
7. Görlich J., Schmitz G., Tu K.N. On the mechanism of the binary Cu/Sn solder reaction // Appl Phys Lett. 2005. Vol. 86, № 5. P. 053106.
8. Wu Y.Q. et al. A new phase in stoichiometric Cu₆Sn₅ // Acta Mater. 2012. Vol. 60, № 19. P. 6581–6591.
9. Fürtauer S. et al. The Cu–Sn phase diagram, Part I: New experimental results // Intermetallics (Barking). 2013. Vol. 34. P. 142–147.
10. Chia P.Y., Haseeb A.S.M.A. Intermixing reactions in electrodeposited Cu/Sn and Cu/Ni/Sn multilayer interconnects during room temperature and high temperature aging // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2015. Vol. 26, № 1. P. 294–299.
11. Chia P., Haseeb A., Mannan S. Reactions in Electrodeposited Cu/Sn and Cu/Ni/Sn Nanoscale Multilayers for Interconnects // Materials. 2016. Vol. 9, № 6. P. 430.
12. Tu K.N., Thompson R.D. Kinetics of interfacial reaction in bimetallic Cu-Sn thin films // Acta Metallurgica. 1982. Vol. 30, № 5. P. 947–952.
13. Myagkov V.G. et al. The γ-Fe formation in epitaxial Cu(001)/Fe(001) thin films by the solid-state synthesis: Structural and magnetic features // J Magn Magn Mater. 2009. Vol. 321, № 14. P. 2260–2264.

14. Tan X.F. et al. Characterisation of lithium-ion battery anodes fabricated via in-situ Cu₆Sn₅ growth on a copper current collector // J Power Sources. 2019. Vol. 415. P. 50–61.
15. Pu W. et al. Electrodeposition of Sn–Cu alloy anodes for lithium batteries // Electrochim Acta. 2005. Vol. 50, № 20. P. 4140–4145.
16. Mao O., Dunlap R.A., Dahn J.R. Mechanically Alloyed Sn-Fe(-C) Powders as Anode Materials for Li-Ion Batteries: I. The Sn₂Fe-C System // J Electrochem Soc. 1999. Vol. 146, № 2. P. 405–413.
17. Mao O., Dahn J.R. Mechanically Alloyed Sn-Fe(-C) Powders as Anode Materials for Li-Ion Batteries: III. Sn₂Fe : SnFe₃ C Active/Inactive Composites // J Electrochem Soc. 1999. Vol. 146, № 2. P. 423–427.
18. Lin Z. et al. Recent development of Sn–Fe-based materials as a substitute for Sn–Co–C anodes in Li-ion batteries: a review // Mater Chem Front. 2021. Vol. 5, № 3. P. 1185–1204.
19. Shao H. et al. Thermal reliability investigation of Ag-Sn TLP bonds for high-temperature power electronics application // Microelectronics Reliability. 2018. Vol. 91. P. 38–45.
20. Altunin R.R., Moiseenko E.T., Zharkov S.M. Kinetics of diffusion and phase formation in a solid-state reaction in Al/Au thin films // J Alloys Compd. 2024. Vol. 1002. P. 175500.
21. Moiseenko E.T. et al. Thermokinetic study of intermetallic phase formation in an Al/Cu multilayer thin film system // Materialia (Oxf). 2023. Vol. 28. P. 101747.
22. Иевлев В. М. Тонкие пленки неорганических материалов: механизм роста и структура. Воронеж: Издательско-полиграфический центр Воронежского государственного университета, 2008. 496 с.
23. Eckertová L. Physics of Thin Films. Boston, MA: Springer US, 1977.
24. Narayandas K., Radhakrishnan M., Balasubramanian C. Thickness dependence of defect density in silver films // Thin Solid Films. 1980. Vol. 67, № 2. P. 357–364.
25. Keller R.-M., Baker S.P., Arzt E. Quantitative analysis of strengthening mechanisms in thin Cu films: Effects of film thickness, grain size, and passivation // J Mater Res. 1998. Vol. 13, № 5. P. 1307–1317.
26. Р. А. Андриевский. Наноматериалы: концепция и современные проблемы. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). 2002. Т. XLVI, № 5.
27. Zhang C. et al. Thin-Metal-Film-Based Transparent Conductors: Material Preparation, Optical Design, and Device Applications // Adv Opt Mater. 2021. Vol. 9, № 3.
28. Dawber M., Rabe K.M., Scott J.F. Physics of thin-film ferroelectric oxides // Rev Mod Phys. 2005. Vol. 77, № 4. P. 1083–1130.
29. Su W.B., Chang C.S., Tsong T.T. Quantum size effect on ultra-thin metallic films // J Phys D Appl Phys. 2010. Vol. 43, № 1. P. 013001.

30. Kumar K.J., Raju N.R.C., Subrahmanyam A. Thickness dependent physical and photocatalytic properties of ITO thin films prepared by reactive DC magnetron sputtering // Appl Surf Sci. 2011. Vol. 257, № 7. P. 3075–3080.
31. Yakubovsky D.I. et al. Optical constants and structural properties of thin gold films // Opt Express. 2017. Vol. 25, № 21. P. 25574.
32. Shaaban E.R., Afify N., El-Taher A. Effect of film thickness on microstructure parameters and optical constants of CdTe thin films // J Alloys Compd. 2009. Vol. 482, № 1–2. P. 400–404.
33. Dulmaa A. et al. On the grain size-thickness correlation for thin films // Acta Mater. 2021. Vol. 212. P. 116896.
34. Немонтов В.А. Электротехнические материалы в мехатронике. Владимир: Изд-во ВлГУ, 2021. 304 с.
35. Dutta S. et al. Thickness dependence of the resistivity of platinum-group metal thin films // J Appl Phys. 2017. Vol. 122, № 2.
36. Liu H.-D. et al. Thickness dependent electrical resistivity of ultrathin (< 40 nm) Cu films // Thin Solid Films. 2001. Vol. 384, № 1. P. 151–156.
37. Ding G. et al. Thickness and microstructure effects in the optical and electrical properties of silver thin films // AIP Adv. 2015. Vol. 5, № 11.
38. Rafea M.A., Farag A.A.M., Roushdy N. Controlling the crystallite size and influence of the film thickness on the optical and electrical characteristics of nanocrystalline Cu₂S films // Mater Res Bull. 2012. Vol. 47, № 2. P. 257–266.
39. Siegel R.W. Nanostructured materials // Nanostructured Materials. 1993. Vol. 3, № 1–6. P. 1–18.
40. Lalitha S. et al. Characterization of CdTe thin film—dependence of structural and optical properties on temperature and thickness // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2004. Vol. 82, № 1. P. 187–199.
41. Ostwald W. Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper: 1. Abhandlung: Übersättigung und Überkaltung // Z. Phys. Chem. 1897. Vol. 22U, № 1. P. 289–330.
42. Van Santen R.A. The Ostwald step rule // J Phys Chem. 1984. Vol. 88, № 24. P. 5768–5769.
43. Rein ten Wolde P., Frenkel D. Homogeneous nucleation and the Ostwald step rule // Physical Chemistry Chemical Physics. 1999. Vol. 1, № 9. P. 2191–2196.
44. Druzhinin A.V. et al. The effect of interface stress on the grain boundary grooving in nanomaterials: Application to the thermal degradation of Cu/W nano-multilayers // Scr Mater. 2021. Vol. 199. P. 113866.
45. Мягков В.Г., Жигалов В.С. Твердофазные реакции и фазовые превращения в слоистыхnanoструктурах / ред. В. Ф. Шабанов. Новосибирск: Российская акад. наук, Сибирское отд-ние,

Ин-т физики им. Л. В. Киренского, М-во образования и науки Российской Федерации, Сибирский гос. аэрокосмический ун-т им. М. Ф. Решетнева, 2011. 156 с.

46. Цао Г., Ван И. Наноструктуры и наноматериалы. Синтез, свойства и применение. Научный мир / ред. В.Б. Зайцев. Москва: Московский гос. ун-т им. М. Ломоносова, Науч.-образовательный центр по нанотехнологиям, 2012. 520 с.
47. Shahidi S., Moazzenchi B., Ghoranneviss M. A review-application of physical vapor deposition (PVD) and related methods in the textile industry // The European Physical Journal Applied Physics. 2015. Vol. 71, № 3. P. 31302.
48. Hsu S.-J., Lee C.C. Growth Kinetics of Intermetallic Compounds Between Sn and Fe Liquid–Solid Reaction Couples // J Electron Packag. 2016. Vol. 138, № 4.
49. Wang X. et al. Growth behavior of intermetallic compounds in Fe/Sn diffusion couples // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2019. Vol. 30, № 13. P. 12639–12646.
50. Kolmogorov A.N. On the Statistical Theory of Crystallization of Metals // Bull. Acad. Sci. USSR. Ser. Math. 1937. Vol. 3. P. 355–359.
51. Avrami M. Kinetics of Phase Change. I General Theory // J Chem Phys. 1939. Vol. 7, № 12. P. 1103–1112.
52. Avrami M. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei // J Chem Phys. 1940. Vol. 8, № 2. P. 212–224.
53. Avrami M. Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III // J Chem Phys. 1941. Vol. 9, № 2. P. 177–184.
54. Moiseenko E.T. et al. Peculiarities of Intermetallic Phase Formation in the Process of a Solid State Reaction in (Al/Cu)_n Multilayer Thin Films // JOM. 2021. Vol. 73, № 2. P. 580–588.
55. Zharkov S.M. et al. Kinetic study of a solid-state reaction in Ag/Al multilayer thin films by in situ electron diffraction and simultaneous thermal analysis // J Alloys Compd. 2021. Vol. 871. P. 159474.
56. Алтунин Р.Р., Моисеенко Е.Т., Жарков С.М. Структурные фазовые превращения при твердофазной реакции в двухслойной тонкопленочной наносистеме Al/Fe // Физика твердого тела. 2020. Т. 62, № 1. С. 158.
57. Zharkov S.M., Moiseenko E.T., Altunin R.R. L1₀ ordered phase formation at solid state reactions in Cu/Au and Fe/Pd thin films // J Solid State Chem. 2019. Vol. 269. P. 36–42.
58. Zharkov S.M. et al. Study of solid-state reactions and order-disorder transitions in Pd/α-Fe(001) thin films // JETP Lett. 2014. Vol. 99, № 7. P. 405–409.
59. Komogortsev S.V., Iskhakov R.S., Sheftel E.N., Harin E.V., Krikunov A.I., Eremin E.V. Magnetization Correlations and Random Magnetic Anisotropy in Nanocrystalline Films Fe₇₈Zr₁₀N₁₂ // Solid State Phenomena. 2012. Vol. 190. P. 486–489.

60. Мягков В.Г. Структурные превращения и химические взаимодействия в двухслойных металлических нанопленках : диссертация ... доктора физико-математических наук : 01.04.07. Красноярск, 2008. 296 с.
61. Zhang M. et al. Initial phase formation in Nb/Si multilayers deposited at different temperatures // J Appl Phys. 1996. Vol. 80, № 3. P. 1422–1427.
62. Walser R.M., Bené R.W. First phase nucleation in silicon–transition-metal planar interfaces // Appl Phys Lett. 1976. Vol. 28, № 10. P. 624–625.
63. Myagkov V.G. et al. Long-range chemical interaction in solid-state synthesis: The formation of a CuAu alloy in Au/ β -Co(001)/Cu(001) epitaxial film structures // JETP Lett. 2009. Vol. 90, № 2. P. 111–115.
64. Myagkov V.G. et al. Solid-phase reactions, self-propagating high-temperature synthesis, and order-disorder phase transition in thin films // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. 2000. Vol. 71, № 5. P. 183–186.
65. Myagkov V.G. et al. Solid-phase reactions and the order-disorder phase transition in thin films // Technical Physics. 2001. Vol. 46, № 6. P. 743–748.
66. Myagkov V.G. et al. Solid-phase synthesis of solid solutions in Cu/Ni(001) epitaxial nanofilms // JETP Lett. 2008. Vol. 88, № 8. P. 515–519.
67. Myagkov V.G. et al. Formation of NiAl Shape Memory Alloy Thin Films by a Solid-State Reaction // Solid State Phenomena. 2008. Vol. 138. P. 377–384.
68. Myagkov V.G., Bykova L.E., Bondarenko G.N. Solid-state synthesis and martensitic transformations in thin films // Doklady Physics. 2003. Vol. 48, № 1. P. 30–33.
69. Myagkov V.G. et al. Long-range nature of chemical interaction in solid-phase reactions: Formation of martensite phases of an Au-Cd Alloy in Cd/Fe/Au film systems // Doklady Physical Chemistry. 2010. Vol. 431, № 1. P. 52–56.
70. Zubarev E.N. Reactive diffusion in multilayer metal/silicon nanostructures // Uspekhi Fizicheskikh Nauk. 2011. Vol. 181, № 5. P. 491.
71. Holloway K., Do K.B., Sinclair R. Interfacial reactions on annealing molybdenum-silicon multilayers // J Appl Phys. 1989. Vol. 65, № 2. P. 474–480.
72. Clevenger L.A. et al. Interdiffusion and phase formation in Cu(Sn) alloy films // J Appl Phys. 1998. Vol. 83, № 1. P. 90–99.
73. Bergstrom D.B. et al. Reaction paths and kinetics of aluminide formation in Al/epitaxial-W(001) model diffusion barrier systems // J Appl Phys. 1995. Vol. 78, № 1. P. 194–203.
74. Wang W.H., Wang W.K. Silicide formation in Co/amorphous Si multilayers // J Appl Phys. 1994. Vol. 76, № 3. P. 1578–1584.

75. Б. А. Калин. Физическое материаловедение, II том / ред. Б. А. Калин. Москва: МИФИ, 2007. Т. 2. 608 с.
76. Myagkov V.G. et al. Solid-state synthesis, dewetting, and magnetic and structural characterization of interfacial Fe_xSn_{1-x} layers in Sn/Fe(001) thin films // J Mater Res. 2021. Vol. 36, № 15. P. 3121–3133.
77. Быкова Л.Е. и др. Формирование интерметаллида Cu₆Sn₅ в тонких пленках Cu/Sn // Физика твердого тела. 2021. Т. 63, № 12. С. 2205.
78. Bykova L.E. et al. Solid-state Synthesis of Cu₆Sn₅ Intermetallic in Sn/Cu Thin Films // J. Sib. Fed. Univ. Math. Phys. 2022. Vol. 15, № 4. P. 493–499.
79. Myagkov V.G. et al. Fourfold Magnetic Anisotropy of CoPd Alloy, Obtained by Solid State Reactions in Epitaxial Pd/hcp-Co and Pd/fcc-Co Bilayers // Solid State Phenomena. 2015. Vol. 233–234. P. 571–574.
80. Myagkov V.G. et al. Solid-state synthesis, rotatable magnetic anisotropy and characterization of Co_{x-1}Pt_x phases in 50Pt/50fccCo(001) and 32Pt/68fccCo(001) thin films // J Alloys Compd. 2021. Vol. 861. P. 157938.
81. Myagkov V.G. et al. Phase formation sequence, magnetic and structural development during solid-state reactions in 72Pt/28fcc-Co (001) thin films // J Alloys Compd. 2017. Vol. 706. P. 447–454.
82. Myagkov V.G. et al. Formation of ferromagnetic germanides by solid-state reactions in 20Ge/80Mn films // Thin Solid Films. 2014. Vol. 552. P. 86–91.
83. Myagkov V.G. et al. Solid-phase reactions, self-propagating high-temperature synthesis, and martensitic transformations in thin films // Doklady Physics. 2002. Vol. 47, № 2. P. 95–98.
84. Zhigalov V.S. et al. Solid-State Synthesis of Co-Sm(110) Epitaxial Films with Large Magnetocrystalline Anisotropy // Solid State Phenomena. 2010. Vol. 168–169. P. 188–191.
85. Myagkov V.G. et al. Solid-phase synthesis of cobalt germanides in epitaxial Ge/β-Co(001) and Ge/α-Co(100) nanofilms // Doklady Physical Chemistry. 2010. Vol. 431, № 2. P. 72–76.
86. Miagkov V.G. et al. Solid-phase reaction of aluminum with the hexagonal and cubic phases of cobalt in film systems // Technical Physics. 2002. Vol. 47, № 8. P. 1049–1052.
87. Myagkov V.G. et al. Solid-state synthesis in Ni/Fe/MgO(001) epitaxial thin films // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. 2004. Vol. 80, № 7. P. 487–490.
88. Myagkov V.G. et al. Solid-state synthesis and phase transformations in Ni/Fe films: Structural and magnetic studies // J Magn Magn Mater. 2006. Vol. 305, № 2. P. 534–545.
89. Zhigalov V.S. et al. Rotational magnetic anisotropy in polycrystalline FePt films fabricated by solid-state synthesis // Physics of the Solid State. 2018. Vol. 60, № 1. P. 178–182.
90. Myagkov V.G. et al. Solid-state synthesis and magnetic properties of epitaxial FePd₃(001) films // J Magn Magn Mater. 2012. Vol. 324, № 8. P. 1571–1574.

91. Myagkov V.G. et al. Structural and magnetic features of solid-phase transformations in Mn/Bi and Bi/Mn films // JETP Lett. 2016. Vol. 103, № 4. P. 254–259.
92. Myagkov V.G., Bykova L.E. Fractal clusters and self-propagating high-temperature synthesis in thin Al/Ge films // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. 1998. Vol. 67, № 5. P. 334–338.
93. Myagkov V.G., Bykova L.E., Bondarenko G.N. Self-propagating high-temperature synthesis and formation of quasicrystals in Al/Mn bilayer thin films // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. 1998. Vol. 68, № 2. P. 131–134.
94. Myagkov V.G. et al. Solid-state synthesis, magnetic and structural properties of interfacial B2-FeRh(001) layers in Rh/Fe(001) films // Sci Rep. 2020. Vol. 10, № 1. P. 10807.
95. Myagkov V.G. et al. Special features of self-propagating high-temperature synthesis in two-layer S/Fe thin films and metal-dielectric transitions in iron monosulfide // Doklady Physics. 2000. Vol. 45, № 4. P. 157–159.
96. Myagkov V.G., Bykova L.E., Bondarenko G.N. Superionic transition and self-propagating high-temperature synthesis of copper selenide in thin films // Doklady Physics. 2003. Vol. 48, № 5. P. 206–208.
97. Korneva M.A., Starikov S. V. Atomistic simulation of a superionic transition in UO₂ // Physics of the Solid State. 2016. Vol. 58, № 1. P. 177–182.
98. Devillers T. et al. Structure and magnetism of self-organized Ge_{1-x}Mnx nanocolumns on Ge(001) // Phys Rev B. 2007. Vol. 76, № 20. P. 205306.
99. Fukushima T. et al. Spinodal Decomposition under Layer by Layer Growth Condition and High Curie Temperature Quasi-One-Dimensional Nano-Structure in Dilute Magnetic Semiconductors // Jpn J Appl Phys. 2006. Vol. 45, № 4L. P. L416.
100. Myagkov V.G. et al. Long-range chemical interaction in solid-state synthesis: The Kirkendall effect and solid-state reactions in Cu/β-CuZn and Cu/Fe/β-CuZn film systems // JETP Lett. 2010. Vol. 91, № 12. P. 665–669.
101. Myagkov V.G. et al. Long-range chemical interaction in solid-state synthesis: Reaction of Ni with Fe in epitaxial Ni(001)/Ag(001)/Fe(001) trilayers // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2009. Vol. 18, № 2. P. 117–124.
102. Madakson P., Liu J.C. Interdiffusion and resistivity of Cu/Au, Cu/Co, Co/Au, and Cu/Co/Au thin films at 25–550 °C // J Appl Phys. 1990. Vol. 68, № 5. P. 2121–2126.
103. Madakson P. Interdiffusion, hardness and resistivity of Cr/Cu/Co/Au thin films // J Appl Phys. 1991. Vol. 70, № 3. P. 1374–1379.
104. Shern C.S. et al. Alloying of Co ultrathin films on Pt(111) with Ag buffer layers // J Appl Phys. 2000. Vol. 88, № 2. P. 705–709.

105. Ho H.Y. et al. Alloy formation of Ni ultrathin films on Pt(1 1 1) with Ag buffer layers // *Appl Surf Sci.* 2004. Vol. 237, № 1–4. P. 306–310.
106. Li Z. et al. Recent Advances in Barrier Layer of Cu Interconnects // *Materials.* 2020. Vol. 13, № 21. P. 5049.
107. Smertin R.M. et al. Influence of Mo interlayers on the microstructure of layers and reflective characteristics of Ru/Be multilayer mirrors // *Opt Express.* 2022. Vol. 30, № 26. P. 46749.
108. Morozov A. et al. Experimental and Theoretical Studies of Cu-Sn Intermetallic Phase Growth During High-Temperature Storage of Eutectic SnAg Interconnects // *J Electron Mater.* 2020. Vol. 49, № 12. P. 7194–7210.
109. Hailong B. et al. Influence of Ag content on the formation and growth of intermetallic compounds in Sn–Ag–Cu solder // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* 2020. Vol. 31, № 13. P. 10105–10112.
110. Liu Y., Tu K.N. Low melting point solders based on Sn, Bi, and In elements // *Mater Today Adv.* 2020. Vol. 8. P. 100115.
111. Abdelhadi O.M., Ladani L. IMC growth of Sn-3.5Ag/Cu system: Combined chemical reaction and diffusion mechanisms // *J Alloys Compd.* 2012. Vol. 537. P. 87–99.
112. Kunwar A. et al. Combining multi-phase field simulation with neural network analysis to unravel thermomigration accelerated growth behavior of Cu₆Sn₅ IMC at cold side Cu–Sn interface // *Int J Mech Sci.* 2020. Vol. 184. P. 105843.
113. Somidin F. et al. Characterising the polymorphic phase transformation at a localised point on a Cu₆Sn₅ grain // *Mater Charact.* 2018. Vol. 138. P. 113–119.
114. Meinshausen L. et al. Electro- and thermomigration-induced IMC formation in SnAg3.0Cu0.5 solder joints on nickel gold pads // *Microelectronics Reliability.* 2013. Vol. 53, № 9–11. P. 1575–1580.
115. Li M.Y., Zhang Z.H., Kim J.M. Polymorphic transformation mechanism of η and η' in single crystalline Cu₆Sn₅ // *Appl Phys Lett.* 2011. Vol. 98, № 20.
116. Vuorinen V. et al. Solid-State Reactions between Cu(Ni) Alloys and Sn // *J Electron Mater.* 2007. Vol. 36, № 10. P. 1355–1362.
117. Hu R.Z., Zeng M.Q., Zhu M. Cyclic durable high-capacity Sn/Cu₆Sn₅ composite thin film anodes for lithium ion batteries prepared by electron-beam evaporation deposition // *Electrochim Acta.* 2009. Vol. 54, № 10. P. 2843–2850.
118. Xing Y. et al. Three-dimensional nanoporous Cu₆Sn₅/Cu composite from dealloying as anode for lithium ion batteries // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2018. Vol. 261. P. 237–243.
119. Singh M., Bhan S. Contribution to the Fe—Sn system // *J Mater Sci Lett.* 1986. Vol. 5, № 7. P. 733–735.

120. Sales B.C. et al. Ferromagnetism of Fe₃Sn and Alloys // Sci Rep. 2014. Vol. 4, № 1. P. 7024.
121. Echevarria-Bonet C. et al. Structural and magnetic properties of hexagonal Fe₃Sn prepared by non-equilibrium techniques // J Alloys Compd. 2018. Vol. 769. P. 843–847.
122. Giefers H., Nicol M. High pressure X-ray diffraction study of all Fe–Sn intermetallic compounds and one Fe–Sn solid solution // J Alloys Compd. 2006. Vol. 422, № 1–2. P. 132–144.
123. Li H. et al. Large topological Hall effect in a geometrically frustrated kagome magnet Fe₃Sn₂ // Appl Phys Lett. 2019. Vol. 114, № 19.
124. Wang Q. et al. Anomalous Hall effect in a ferromagnetic Fe₃Sn₂ single crystal with a geometrically frustrated Fe bilayer kagome lattice // Phys Rev B. 2016. Vol. 94, № 7. P. 075135.
125. Li H. et al. Large anisotropic topological Hall effect in a hexagonal non-collinear magnet Fe₅Sn₃ // Appl Phys Lett. 2020. Vol. 116, № 18.
126. Li H. et al. Large anomalous Hall effect in a hexagonal ferromagnetic Fe₅Sn₃ single crystal // Phys Rev B. 2020. Vol. 101, № 14. P. 140409.
127. Wan Y. et al. Facile Synthesis of FeSn₂ Alloy Nanoparticles as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries // Energy and Environment Focus. 2013. Vol. 2, № 1. P. 63–67.
128. Leibowitz J., Allcorn E., Manthiram A. FeSn₂–TiC nanocomposite alloy anodes for lithium ion batteries // J Power Sources. 2015. Vol. 295. P. 125–130.
129. Xu K. et al. Bimetallic metal-organic framework derived Sn-based nanocomposites for high-performance lithium storage // Electrochim Acta. 2019. Vol. 323. P. 134855.
130. Oh H.-J. et al. FeSn alloy/graphene as an electrocatalyst for the counter electrode of highly efficient liquid-junction photovoltaic devices // J Alloys Compd. 2018. Vol. 754. P. 139–146.
131. Liu Y., Chu Y.-C., Tu K.N. Scaling effect of interfacial reaction on intermetallic compound formation in Sn/Cu pillar down to 1 μm diameter // Acta Mater. 2016. Vol. 117. P. 146–152.
132. Wu Y.Q. et al. Determination of the minimum Ni concentration to prevent the η to η₄₊₁ polymorphic transformation of stoichiometric Cu₆Sn₅ // Scr Mater. 2013. Vol. 68, № 8. P. 595–598.
133. Horváth B., Illés B., Shinohara T. Growth of intermetallics between Sn/Ni/Cu, Sn/Ag/Cu and Sn/Cu layered structures // Thin Solid Films. 2014. Vol. 556. P. 345–353.
134. Vianco P.T. et al. Mitigation of Long Whisker Growth Based upon the Dynamic Recrystallization Mechanism // J Electron Mater. 2020. Vol. 49, № 1. P. 888–904.
135. Василенко Н.В., Ивашов Е.Н., Ковалев Л.К. Вакуумное оборудование тонкопленочной технологии производства изделий электронной техники : Учеб. для студентов вузов, обучающихся по спец. “Электрон. машиностроение” : В 2 т. / ред. Л. К. Ковалева, Н. В. Василенко. Красноярск: Сиб. аэрокосм. акад. : Кн. изд-во, 1995. Т. 1. 255 с.
136. Василенко Н.В., Ивашов Е.Н., Ковалев Л.К. Вакуумное оборудование тонкопленочной технологии производства изделий электронной техники : Учеб. для студентов

- вузов, обучающихся по спец. “Электрон. машиностроение”: В 2 т. / ред. Ковалева Л.К., Василенко Н.В. Красноярск: Сиб. аэрокосм. акад. : Кн. изд-во, 1996. Т. 2. 415 с.
137. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела. Москва: Высш. шк., 2000. 493 с.
 138. Фульц Б., Хау Дж.М. Просвечивающая электронная микроскопия и дифрактометрия материалов / ред. Мохова А.В. Москва: Техносфера, 2011. 903 с.
 139. Williams D.B., Carter C.B. Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science. Berlin: Springer, 2009. 760 p.
 140. Хирш П., Хови А., Николсон Р. Электронная микроскопия тонких кристаллов. Москва: Мир, 1968. 574 с.
 141. Томас Г., Гориндж М.Дж. Просвечивающая электронная микроскопия металлов. Москва: Наука, 1983. 320 с.
 142. Эндрюс К., Дайсон Д., Киоун С. Электронограммы и их интерпретация. Москва: Мир, 1971. 256 с.
 143. Синдо Д., Оикава Т. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. Москва: Техносфера, 2006. 249 с.
 144. Digital Micrograph: 1.83.841. Gatan Inc, 2009.
 145. Powder Diffraction File (PDF 4+) Inorganic Phases. International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, USA, 2014.
 146. Powder Diffraction File (PDF 4+), Inorganic Phases Database, International Center for Diffraction Data (ICDD), Swarthmore, PA, USA [Electronic resource]. 2018.
 147. Orloff J., Swanson L.W., Utlaut M. Fundamental limits to imaging resolution for focused ion beams // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. 1996. Vol. 14, № 6. P. 3759–3763.
 148. Reyntjens S., Puers R. A review of focused ion beam applications in microsystem technology // Journal of Micromechanics and Microengineering. 2001. Vol. 11, № 4. P. 287–300.
 149. Orloff J., Swanson L., Utlaut M. High resolution focused ion beams: FIB and its applications: Fib and its applications: the physics of liquid metal ion sources and ion optics and their application to focused ion beam technology. Springer Science & Business Media, 2003.
 150. Giannuzzi L.A., others. Introduction to focused ion beams: instrumentation, theory, techniques and practice. Springer Science & Business Media, 2004.
 151. Koch J. et al. Creation of nanoelectronic devices by focussed ion beam implantation // IECON'99. Conference Proceedings. 25th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society (Cat. No. 99CH37029). 1999. Vol. 1. P. 35–39.
 152. Khizroev S., Litvinov D. Focused-ion-beam-based rapid prototyping of nanoscale magnetic devices // Nanotechnology. IOP Publishing, 2003. Vol. 15, № 3. P. R7.

153. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 416 с.
154. Кнотько А.В., Пресняков И.А., Третьяков Ю.Д. Химия твердого тела. Москва: Academia, 2006. 301 с.
155. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Растворгувєв Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Москва: МИСИС, 1994. 328 с.
156. Б.А. Калин. Физическое материаловедение, I том / ред. Б.А. Калин. Москва: МИФИ, 2007. Т. 1. 636 с.
157. Жигалов В.С. и др. Методы получения магнитных слоев и исследования их физических свойств: учеб. пособие // Красноярск: СибГАУ. 2008.
158. Быкова Л.Е. Твердофазный синтез в двухслойных тонких металлических пленках, связанный с мартенситными превращениями в продуктах реакции. Институт физики им. ЛВ Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 2005.
159. Li D. et al. The Cu–Sn phase diagram part II: New thermodynamic assessment // *Intermetallics* (Barking). 2013. Vol. 34. P. 148–158.
160. Liu X.J. et al. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the phase equilibria in the Cu-Sn and Cu-Sn-Mn systems // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2004. Vol. 35, № 6. P. 1641–1654.
161. Starke E., Wever H. // *Z. Metallk.* 1964. Vol. 55. P. 107–113.
162. Yuan Y. et al. Investigation of diffusion behavior in Cu–Sn solid state diffusion couples // *J Alloys Compd.* 2016. Vol. 661. P. 282–293.
163. Paul A., Ghosh C., Boettinger W.J. Diffusion Parameters and Growth Mechanism of Phases in the Cu-Sn System // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2011. Vol. 42, № 4. P. 952–963.
164. Kumar S., Handwerker C.A., Dayananda M.A. Intrinsic and Interdiffusion in Cu-Sn System // *J Phase Equilibria Diffus.* 2011. Vol. 32, № 4. P. 309–319.
165. Kawakatsu I., Osawa T. Wettability of Liquid Tin on Solid Copper // *Transactions of the Japan Institute of Metals*. 1973. Vol. 14, № 2. P. 114–119.
166. Kumar K.C.H., Wollants P., Delaey L. Thermodynamic evaluation of Fe-Sn phase diagram // *Calphad*. 1996. Vol. 20, № 2. P. 139–149.
167. Lei J.P. et al. Formation and characterization of intermetallic Fe–Sn nanoparticles synthesized by an arc discharge method // *Intermetallics* (Barking). 2007. Vol. 15, № 12. P. 1589–1594.
168. Lafaye P. et al. Thermodynamic modelling of the Fe–Sn–Zr system based on new experiments and first-principles calculations // *J Alloys Compd.* 2020. Vol. 821. P. 153200.

169. Eremenko V.N., Churakov M.M., Pechentkovskaya L.E. Conditions of Stannide Formation During the Interaction of Fe With a Sn-Pb Melt and Their Thermodynamic Properties // Izv. Akad. Nauk SSSR, Met. 1976. Vol. 4. P. 58–62.
170. Zabyr L., Fitzner K. - // Arch. Hutn. 1984. Vol. 29. P. 227–233.
171. Huang Y.-C., Gierlotka W., Chen S.-W. Sn–Bi–Fe thermodynamic modeling and Sn–Bi/Fe interfacial reactions // Intermetallics (Barking). 2010. Vol. 18, № 5. P. 984–991.
172. Bochkanov F.Yu. et al. Electrical Current-Assisted Reactive Crucible Technique: Case Study of the Fe-Sn System. 2023.
173. Meschel S.V., Kleppa O.J. Standard enthalpies of formation of some 3d, 4d and 5d transition-metal stannides by direct synthesis calorimetry // Thermochim Acta. 1998. Vol. 314, № 1–2. P. 205–212.
174. Sonawane D., Choudhury A., Kumar P. New Insights into Dewetting of Cu Thin Films Deposited on Si // Langmuir. 2020. Vol. 36, № 20. P. 5534–5545.
175. Thompson C. V. Solid-State Dewetting of Thin Films // Annu Rev Mater Res. 2012. Vol. 42, № 1. P. 399–434.
176. Gentili D. et al. Applications of dewetting in micro and nanotechnology // Chem Soc Rev. 2012. Vol. 41, № 12. P. 4430.
177. Leroy F. et al. How to control solid state dewetting: A short review // Surf Sci Rep. 2016. Vol. 71, № 2. P. 391–409.
178. Hida M., Kajihara M. Observation on Isothermal Reactive Diffusion between Solid Fe and Liquid Sn // Mater Trans. 2012. Vol. 53, № 7. P. 1240–1246.
179. Sueyoshi H. et al. Consumption of Soldering Iron by Pb-Free Solder // Mater Trans. 2006. Vol. 47, № 4. P. 1221–1226.
180. Huang Y. et al. Dissolution and interfacial reactions of Fe in molten Sn-Cu and Sn-Pb solders // J Mater Res. 2007. Vol. 22, № 10. P. 2924–2929.
181. Torres D.N., Perez R.A., Dyment F. Diffusion of tin in α -iron // Acta Mater. 2000. Vol. 48, № 11. P. 2925–2931.
182. Hennesen K., Keller H., Viefhaus H. Diffusion coefficients of Sn in α -Fe determined by surface segregation studies and by a tracer method // Scripta metallurgica. 1984. Vol. 18, № 11. P. 1319–1322.
183. Sarafianos N. Volume diffusion in the Fe \square Sn system // Materials Science and Engineering. 1986. Vol. 80, № 1. P. 87–91.
184. Bernardini J. et al. The role of solute segregation in grain boundary diffusion // Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences. 1982. Vol. 379, № 1776. P. 159–178.

185. Дриц М.Е. и др. Свойства элементов / ред. чл.-кор. АН СССР Ч. В. Копецкий, канд. техн. наук Е. С. Шпичинецкий. Москва: "Металлургия," 1985. 672 с.
186. Yang C. et al. Effect of Sn surface diffusion on growth behaviors of intermetallic compounds in cu/Ni/SnAg microbumps // Mater Charact. 2020. Vol. 159. P. 110030.
187. Frederikse H.P.R., Fields R.J., Feldman A. Thermal and electrical properties of copper-tin and nickel-tin intermetallics // J Appl Phys. 1992. Vol. 72, № 7. P. 2879–2882.
188. Armbrüster M. et al. Chemical Bonding in Compounds of the CuAl₂ Family: MnSn₂, FeSn₂ and CoSn₂ // Chemistry – A European Journal. 2010. Vol. 16, № 34. P. 10357–10365.
189. Amin N.A.A.M. et al. Effect of Ag content and the minor alloying element Fe on the electrical resistivity of Sn–Ag–Cu solder alloy // J Alloys Compd. 2014. Vol. 599. P. 114–120.
190. Jaffery H.A. et al. Effect of temperature and alloying elements (Fe and Bi) on the electrical resistivity of Sn–0.7Cu solder alloy // RSC Adv. 2016. Vol. 6, № 63. P. 58010–58019.