

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

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении «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 (ИФ СО РАН).

Научный **Комогорцев Сергей Викторович**,
руководитель: д-р физ.-мат. наук, доцент, заведующий лабораторией
физики магнитных пленок ИФ СО РАН

Официальные **Зеер Галина Михайловна**,
оппоненты: канд. техн. наук, доцент, Федеральное государственное
автономное образовательное учреждение высшего
образования «Сибирский федеральный университет»,
доцент кафедры материаловедения и технологии
обработки материалов Политехнического института;

Пустовалов Евгений Владиславович,
д-р физ.-мат. наук, доцент, Федеральное
государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Дальневосточный
федеральный университет», профессор департамента
информационных и компьютерных систем Института
математики и компьютерных технологий

Ведущая **Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт металлургии и материаловедения им.
А.А. Байкова Российской академии наук (г. Москва)**

Защита состоится 20 июня 2025 г. в 16:00 на заседании
диссертационного совета № 24.1.228.01 при ФИЦ КНЦ СО РАН по
адресу: 660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50, стр. 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФ СО РАН и на
официальном сайте ИФ СО РАН:

http://kirensky.ru/ru/councils/dis/meet_dcounc

Автореферат разослан « » мая 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д-р физ.-мат. наук

Втюрин Александр Николаевич

Общая характеристика работы

Актуальность темы. 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 химические 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 представляют 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 ~ 4 °C/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

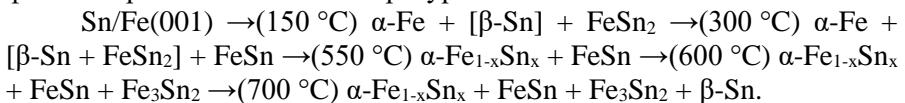
постоянных температурах ($100 \div 800$ °C) и с постоянной скоростью нагрева (4 °C/мин.). Метод рентгеновской дифракции позволил установить фазовый состав пленок и некоторые характеристики кристаллической решетки (параметр решетки, взаимную растворимость элементов). Также образцы изучены рядом микроскопических 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.

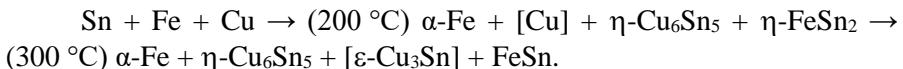
5. Для пленочной системы Sn/Fe последовательность появления фаз по мере повышения температуры отжига в течении 1 часа:



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

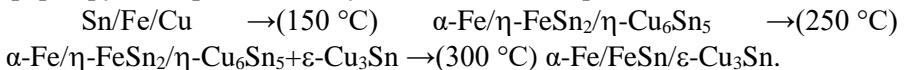
7. После отжига выше температур 550 °С, пленки Sn/Fe, с общей толщиной 300 нм, теряют сплошность, а после нагрева до 800 °С наблюдаются только изолированные друг от друга островки со средним диаметром ~ 2–3 мкм.

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 °С 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 повторяемы.

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 Всероссийская 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 в реферируемых зарубежных и российских научных журналах, входящих в перечень ВАК, а также в 3 сборниках тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

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

Структура и объем научно-квалификационной 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.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследований, положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе дано краткое введение в особенности физических свойств тонких пленок и некоторые особенности происходящих в них твердофазных реакций. Представлены актуальные, и используемые в данной работе, методы оценки термодинамики и кинетики происходящих в пленках процессов. Отдельное внимание удалено некоторым ярким эффектам, которые были обнаружены сравнительно недавно, и до сих пор не получившие однозначного объяснения. Например, эффект, наблюдаемый в трехслойных металлических пленках, при котором, после произошедшей твердофазной реакции в пленке, наблюдается неожиданное появление и взаимное расположение образующихся фаз. При этом температуры реакции, соответствующей эффекту, кажутся значительно ниже ожидаемых.

Во второй главе представлено оборудование и методы получения тонких пленок Sn/Cu, Sn/Fe и Sn/Fe/Cu и их исследований. Освещаются принципы используемых в работе методов исследования твердофазных реакций в пленках. Приводится обоснование выбранных методов. Особое внимание удалено электронно-микроскопическим методам исследования пленок и подготовки образцов для электронной микроскопии.

В третьей главе описаны микроструктурные исследования тонких пленок Sn/Cu до отжига и после каждого его этапа [A1,A2]. Также описаны исследования электросопротивления пленок, при протекании реакций в них, по мере повышения температуры. Приведены установленная последовательность формирования фаз по мере нагрева и параметры твердофазной реакции в пленке, такие как температуры начала и завершения реакции и скорость реакции, оценена энергия активации формирования (35 кДж/моль) фазы $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$, появляющейся первой в межфазной области Sn/Cu, при нагреве. Показана морфология поверхности пленок Sn/Cu после различных температур отжига.

В разделе 3.1 приведены результаты рентгенофазового анализа пленок Sn/Cu при их ступенчатом вакуумном отжиге до 300 °C. Исследованиям системы предшествовало измерение электросопротивления R пленки Sn(200 нм)/Cu(30 нм) при постоянном нагреве образца в вакуумной камере (рисунок 1). Полученный график $R(T)$ пленки Sn/Cu дает возможность судить о начале и завершении необратимых процессов при нагреве пленок и пр. Резкое изменение характера графика при температуре $T_0 = 95$ °C соответствует началу взаимодействия Sn и Cu с образованием, как будет видно дальше, соединения Cu_6Sn_5 . Формирование интерметаллида в пленке должно приводить к росту удельного электросопротивления, поэтому снижение электросопротивления при 95 °C может показаться странным. Формирование соединения Cu_6Sn_5 сопровождается эффективным увеличением толщины слоя олова (в ~7 раз), который в исходных пленках сильно неоднороден, что и приводит к уменьшению электросопротивления.

Рентгеновский дифракционный анализ (рисунок 1) исходных образцов (с общей толщиной 170 нм) и после этапов их отжига, показывает, что исходный образец полностью состоит из чистых слоев $\beta\text{-Sn}$ и Cu. Но отжиг при 100 °C, в течение 30 минут, привел к формированию фазы $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ (гексагональной сингонии), между слоями Sn и Cu. Согласно фазовой диаграмме системы Sn-Cu, при температурах до 186 °C стабильна моноклинная фаза $\eta'\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$. Появление метастабильной высокотемпературной гексагональной $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ можно объяснить с помощью «правила ступеней Оствальда», в соответствии с которым, появление последующих фаз должно сопровождаться постоянным понижением энергии всей системы, то есть, метастабильная фаза должна возникать раньше стабильной.

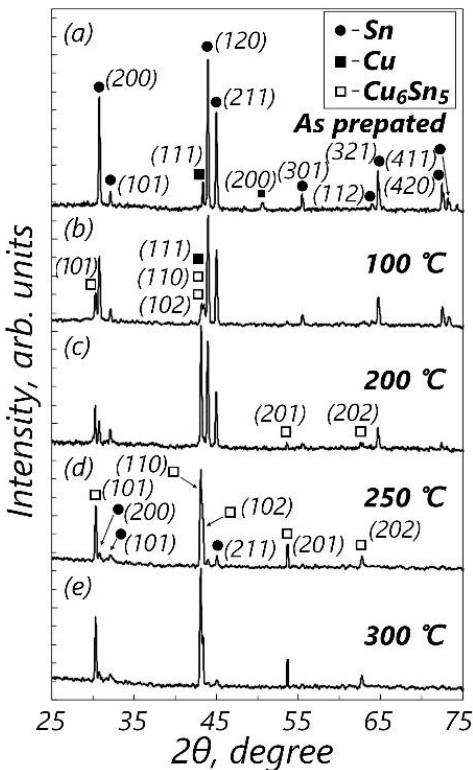


Рисунок 1 – Рентгенограммы, полученные от исходных образцов Sn(110 нм)/Cu(60 нм) и после этапов отжига.

На рисунке 2 приведен дифракционный кадр для 100 °С. Исследования показали, что, при данной скорости нагрева, температура начала реакции в пленке 95 °С, а завершения – 260 °С. Зная толщину пленки, температуры начала и окончания реакции, а также скорость нагрева образца, пользуясь законом Колмогорова-Аврами-Джонса-Мэла (КАДМ) [22–25] и законом Аррениуса, можно оценить энергию активации формирования фазы η -Cu₆Sn₅. В нашем случае она составила 35 кДж/моль, что ниже освещенных в литературе данных (46 кДж/моль и выше). Это можно объяснить малой толщиной образцов. Работы, освещенные в литературе, выполнены на образцах микрометровой или миллиметровой толщины, в то время как наша

После отжига при 300 °С и последующего охлаждения до комнатной температуры образец полностью состоит из гексагональной фазы η -Cu₆Sn₅. Оценка размера зерен по ширине дифракционных рефлексов, с помощью формулы Шеррера: $d = k\lambda/\beta \cos\theta$, показывает, что размер зерен сформированной фазы η -Cu₆Sn₅ составил $d = 55 \pm 5$ нм.

Раздел 3.2 посвящен микроструктурным исследованиям системы Sn/Cu при вакуумном отжиге непосредственно в колонне микроскопа, работающем в дифракционном режиме. В результате эксперимента был получен набор дифракционных картин от образца Sn(55 нм)/Cu(30 нм) на каждый интервал (1–2 °С) нагрева системы, при средней скорости нагрева 4 °С/мин.

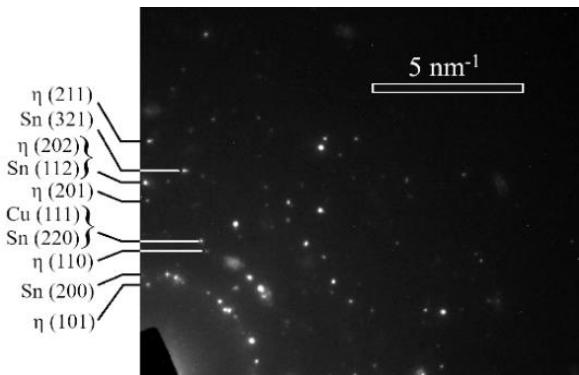


Рисунок 2 – Электронограмма, полученная от пленки Sn(55 нм)/Cu(30 нм) при ее нагреве до 100 °С.

пленка имела общую толщину 85 нм. Поскольку с уменьшением толщины пленки, объемная доля границ зерен растет, можно предположить, что основным механизмом переноса атомов через ракционный слой является диффузия атомов по границам зерен и дислокациям, как известный механизм ускоренной диффузии в пленках.

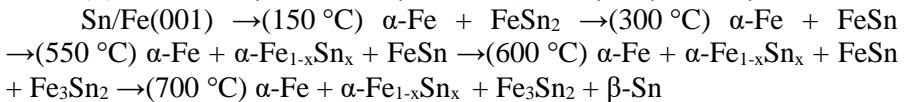
Также исследования показали, что при нагреве системы до 300 °С и после дальнейшего ее охлаждения до комнатной температуры, пленка состоит только из высокотемпературной η - Cu_6Sn_5 , которая стабильна выше 186 °С. Структурный переход $\eta \rightarrow \eta'$ наблюдался только при старении пленки в течение 40 дней.

Раздел 3.3 посвящен исследованию морфологии пленок Sn(200 нм)/Cu(30 нм), проведенных с помощью растрового электронного микроскопа. Пленки – сильно неравновесные тела, и пока эта неравновесность сохраняется, следует ожидать протекания реакций в пленке. Интересен вопрос, когда тонкопленочный образец придет в равновесное состояние. Согласно фазовой диаграмме, данное соотношение Sn и Cu (3:1 ат.%) предполагает, что выше 227 °С реализуется двухфазная смесь (твердая фаза η - Cu_6Sn_5 + жидккая фаза Sn). Исследования показали, что пленка Sn(200 нм)/Cu(30 нм), при отжиге в течение 30 минут при 250 °С, теряет сплошность вдоль поверхности. В результате, пленка разбилась на островки двухфазных областей, компоненты которых соответствуют фазовой диаграмме, при данном соотношении компонентов, что показал (T,t)-ход.

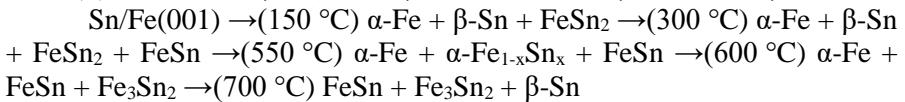
В четвертой главе описаны структурно-фазовые исследования тонких пленок Sn(45 нм)/Fe(255 нм) и Sn(130 нм)/Fe(170 нм), с помощью рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, магнитных и микроскопических исследований, как по мере повышения температуры изотермического отжига, так и с помощью измерения электросопротивления при постоянном нагреве пленки со средней скоростью 4 °C/мин. [A3]. Установлены последовательности появления фаз по мере нагрева и параметры твердофазной реакции в пленках, такие как температуры начала и завершения реакции, скорость реакции. Даны термодинамические оценки происходящим реакциям в пленке. Показана морфология поверхности пленок Sn/Fe после различных температур отжига. Установлены кристаллографические соотношения эпитаксиально выросшего слоя Fe на MgO: $\alpha\text{-Fe}(001)[100] \parallel \text{MgO}(001)[110]$, которые сохраняются вплоть до 800 °C.

В разделе 4.1. По результатам рентгенофазового анализа (рисунок 3), магнитных и электрических измерений пленок, установленные фазовые последовательности, в зависимости от соотношения 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.%):



Последовательность появления фаз в пленках соответствует «правилу ступеней Оствальда», то есть, формирование каждой последующей фазы не противоречит принципу последовательного понижения свободной энергии системы.

Рисунок 3с 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

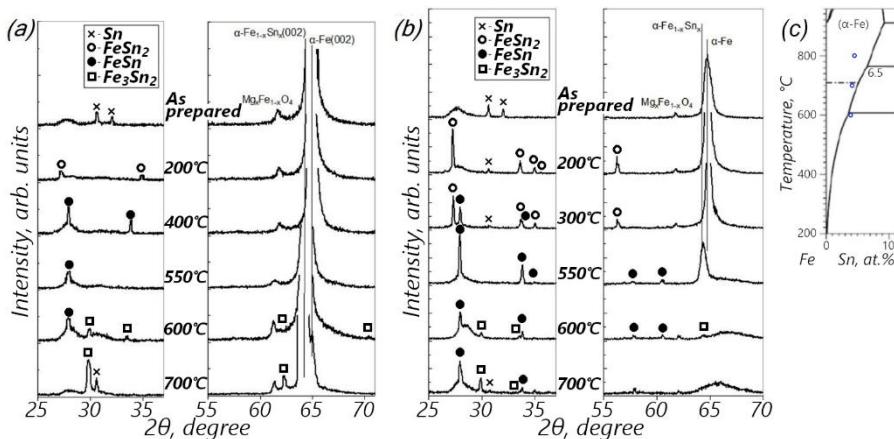


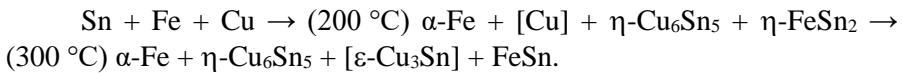
Рисунок 3 – Рентгенограммы, полученные от пленочных образцов:
а) Sn(45 нм)/Fe(255 нм)/MgO(001) и б) Sn(130 нм)/Fe(170 нм)/MgO(001) в исходном состоянии и после этапов отжига; в) Часть фазовой диаграммы Fe-Sn из [26,27] с нанесенным количеством Sn, растворенного в α -Fe, полученное из рентгеноструктурного анализа.

(~ 10 °C/мин.) достаточна для закалки высокотемпературного состояния, в комнатной температуре представляющего собой пересыщенный твердый раствор. Вместе с установленным фазовым составом при разных температурах отжига, это позволяет заключить, что тонкопленочная система Sn/Fe достигает фазового равновесия при температурах отжига от 550 °C и выше. При температурах 700 и 800 °C интенсивность диффузии выше, и при охлаждении после отжигов при этих температурах, олово частично выходит из решетки железа, поэтому предельной растворимости Sn в α -Fe для этих температур отжига не наблюдается.

Раздел 4.2 посвящен исследованию морфологии поверхности пленок Sn/Fe, после отжигов образцов при различных температурах, с помощью растрового электронного микроскопа. 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. Сформированные при 800 °C островки являются полусферическими для пленки Sn(45 нм)/Fe(255 нм) и сферическими – для Sn(130 нм)/Fe(170 нм).

В пятой главе описаны результаты микроструктурных и электрических исследований пленок Sn/Fe/Cu, при протекании в них реакций по мере повышения температуры [A4-A7]. Приведены установленная последовательность формирования фаз по мере нагрева и параметры твердофазной реакции в пленке, такие как температуры начала и окончания реакции, энергия активации формирования соединений системы. Даны термодинамические и кинетические оценки. Отдельное внимание отводится исследованию поперечных срезов пленок, которые позволили установить взаимное расположение продуктов реакции в пленках, в которых обнаруживается необычность. Наблюдаемому эффекту дано объяснение, построена модель предполагаемой череды этапов реакции; модель позволила рассчитать поведение электросопротивления системы. Сопоставление расчетного R(T) и экспериментального показывает ее легитимность.

В разделе 5.1 посвящен структурно-фазовым исследованиям пленочных систем Sn/Fe/Cu, с помощью рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа образцов до и после каждого этапа изотермического отжига, а также с помощью измерения электросопротивления пленки при постоянном нагреве. Исследования выполнены на 2-х различных трехслойных пленках Sn/Fe/Cu: пленка на ситалловой подложке Sn(130 нм)/Fe(70 нм)/Cu(160 нм) и на монокристаллической подложке MgO пленка Sn(400 нм)/Fe(170 нм)/Cu(300 нм). Установленная последовательность появления фаз (рисунок 4а) в пленке Sn/Fe/Cu по мере повышения температуры отжига, в течении 40 минут:



Наблюдаемые последовательности появления фаз соответствуют постоянному снижению 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 минут, указывая на достижение полного термодинамического равновесия.

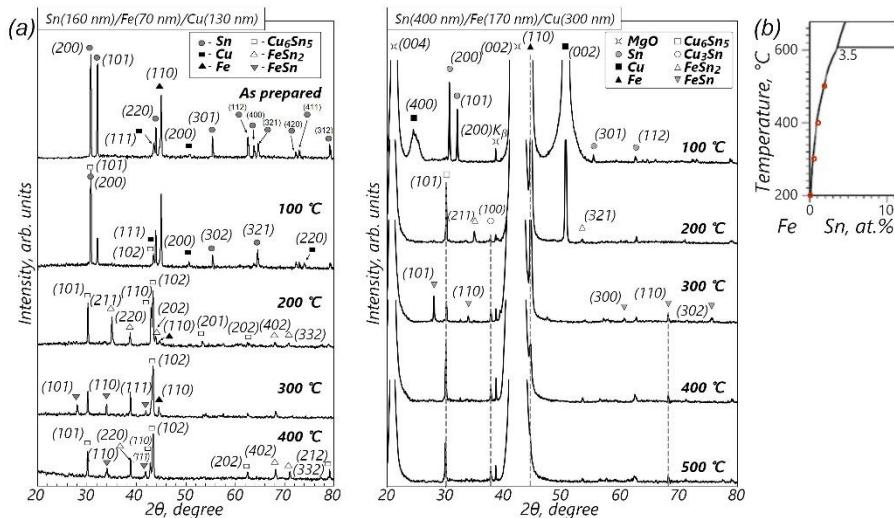
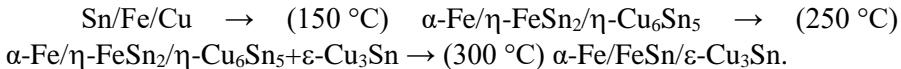


Рисунок 4 – а) Дифрактограммы, полученные от: пленок Sn(160 нм)/Fe(70 нм)/Cu(130 нм) при отжигах от комнатной температуры до 400 °C, и пленки Sn(400 нм)/Fe(170 нм)/Cu(300 нм) при отжигах от комнатной температуры до 500 °C; б) количество Sn, растворенного в α -Fe, полученное из рентгеноструктурного анализа.

Отжиг системы Sn/Fe/Cu в течение 40 минут при температурах 100 \div 500 °C приводит к концентрации олова в твердом растворе α -Fe соответствующей предельной равновесной растворимости Sn в α -Fe при температурах равных температурам отжига (рисунок 4б).

В разделе 5.2 приводятся результаты исследований поперечных срезов пленки Sn(400 нм)/Fe(170 нм)/Cu(300 нм), изученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа (рисунок 5). Локальный элементный анализ вдоль толщины пленки, учитывая результат рентгенофазового анализа, позволил установить взаимное расположение слоев формирующихся фаз:



Необычно выглядит взаимное расположение слоев η -Cu₆Sn₅, η -FeSn₂ сформировавшихся при отжиге 150 °C, а также слоя α -Fe (рисунок 6, для 150 °C). Расположение слоев α -Fe и η -FeSn₂ (α -Fe/ η -FeSn₂) оказывается инвертированным по отношению к

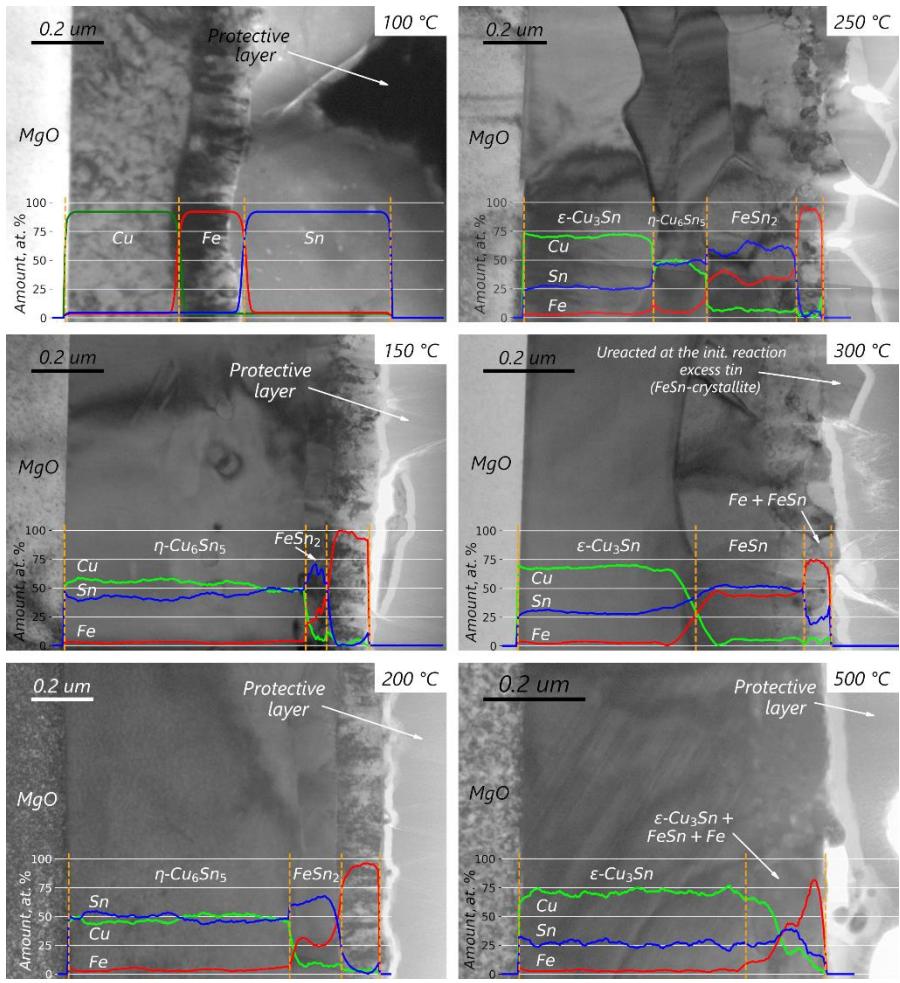


Рисунок 5 – Поперечные срезы пленок после отжига при различных температурах ($100 \div 500^{\circ}\text{C}$) с нанесенными поверх графиками атомарных соотношений элементов Sn, Fe, Cu вдоль толщин образцов.

изначальному расположению слоев Sn/Fe. Так, слой $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ мог сформироваться только при переносе атомов олова через слой $\alpha\text{-Fe}$. Подобная «странный» в последовательности твердофазных реакций и взаимном расположении фаз наблюдалась ранее [3,6,28–31]. Авторы связывали это как с необычными механизмами атомного транспорта, так и с необычными межатомными взаимодействиями [6].

Нанесение мольных отношений имеющихся фаз в пленках после разных стадий отжига на тройную фазовую диаграмму этой системы показывает приведение системы к точке термодинамического равновесия данной системы с данным соотношением компонентов при 300 °C.

В разделе 5.3 приведен термодинамический анализ наблюдаемых последовательностей формирования фаз (рисунки 4 и 5) по мере нагрева пленки Sn/Fe/Cu, который показывает постепенное понижение энергии системы при появлении каждой последующей фазы, не зависимо от подложки и толщины образцов. Проведенный анализ позволяет рассматривать такой термодинамический анализ данных, полученных методом рентгенофазового анализа, как дополнительный способ качественной оценки средней энергии Гиббса системы фаз в исследуемых пленках.

Отдельно обсуждается «странное» взаимное расположение слоев в пленке Sn/Fe/Cu/MgO после отжига при 150 °C в течение 40 минут, определенной с помощью электронной просвечивающей микроскопии (рисунок 5, для 150 °C). Предлагается схема, согласно которой, система, при 150 °C, может прийти к обнаруженному взаимному расположению слоев, пройдя через условных 3 этапа (рисунок 6). Каждый этап термодинамически обоснован. Кинетические оценки показывают, что скорость реакции за 1 час при 150 °C, слишком высокая, при сопоставлении ее с данными, освещенными в литературе.

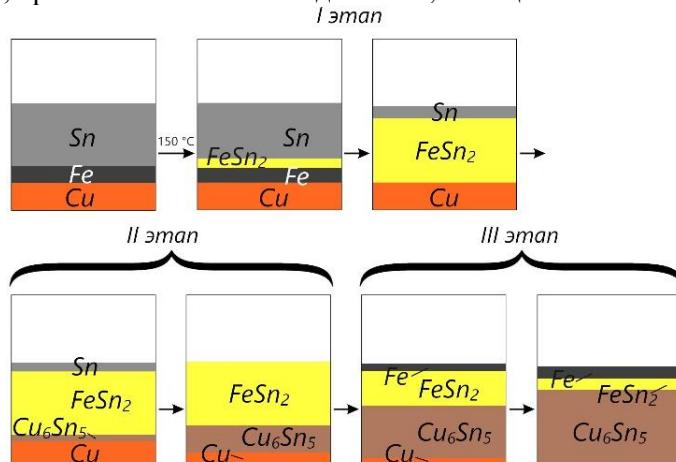


Рисунок 6 – Возможная схема происходящей реакции в пленке Sn/Fe/Cu/MgO при температуре 150 °C.

Предполагается, что причиной ускоренного переноса атомов в реакционную зону, является механическое раздвижение при 150 °С кристаллитов Fe слоями Sn и Cu, из-за различия термических коэффициентов расширения. Образующиеся межкристаллитные области становятся ускоренными путями переноса атомов. Схема на рисунке 6 была использована для полуколичественной оценки температурного поведения сопротивления пленочной системы Sn/Fe/Cu, которое также было измерено экспериментально в п. 5.1. Промоделированный и экспериментальный графики хорошо согласуются. Это стало еще одним аргументом правильности предложенной схемы протекающей реакции в пленке Sn/Fe/Cu.

Основные результаты:

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 ~ 4 °C/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 η -Cu₆Sn₅, FeSn₂ 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 аналогичных 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/FeSn₂, 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.

Публикации по теме диссертации.

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.

А5. 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.

А6. 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.

А7. 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.

Список цитируемой литературы:

1. Дж. Поут, К. Ту, Дж. Мейер. Тонкие пленки: взаимная диффузия и реакции / ed. 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. Kolmogorov A.N. On the Statistical Theory of Crystallization of Metals // Bull. Acad. Sci. USSR. Ser. Math. 1937. Vol. 3. P. 355–359.
23. Avrami M. Kinetics of Phase Change. I General Theory // J Chem Phys. 1939. Vol. 7, № 12. P. 1103–1112.
24. 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.
25. Avrami M. Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III // J Chem Phys. 1941. Vol. 9, № 2. P. 177–184.
26. 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.
27. Singh M., Bhan S. Contribution to the Fe—Sn system // J Mater Sci Lett. 1986. Vol. 5, № 7. P. 733–735.
28. 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.
29. 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.
30. 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.
31. 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.

Отпечатано в типографии Института физики им. Л. В. Киренского
Сибирского отделения Российской академии наук
– обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН.

Тираж 80 экз. Заказ № 2. Объём 1,4 усл. печ. л. Формат 60x84/16.
660036, Красноярский край, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50/38

