

06

## Субструктура интерметаллического соединения $\text{Cu}_3\text{Sn}$ в тонкопленочном состоянии

© А.Н. Макрушина, В.А. Плотников, Б.Ф. Демьянов, С.В. Макаров

Алтайский государственный университет,  
656049 Барнаул, Россия  
e-mail: plotnikov@phys.asu.ru

Поступило в Редакцию 1 августа 2018 г.  
В окончательной редакции 1 августа 2018 г.  
Принято к публикации 1 декабря 2018 г.

Исследована субструктура кристалла интерметаллического соединения  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , синтезированного в ходе последовательной конденсации тонких слоев меди и олова на подложку при температуре  $150^\circ\text{C}$ . Соединение  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  существует в очень узкой области гомогенности и имеет длиннопериодическую плотноупакованную упорядоченную сверхструктуру, тип сверхструктуры был определен как  $\text{D0}_{19}$ . Установлено, что кристалл содержит большое количество следов сдвига решетки, являющихся результатом движения дислокаций, что обусловлено напряженным состоянием кристалла, которое можно охарактеризовать, как всестороннее растяжение. Путем анализа электронно-микроскопического изображения установлено, что следы сдвига в кристалле  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  параллельны плоскостям  $(\bar{1}\bar{1}21)$  и  $(11\bar{2}1)$ , относящимся к пирамидальной системе скольжения II-го типа и принадлежащим к одной из основных систем скольжения наряду с базисной и призматической плоскостями. Следы скольжения возникли в результате движения частичных дислокаций, о чем свидетельствует величина сдвига, равная половине межплоскостного расстояния. Так как кристалл упорядочен, скольжение осуществляется парой сверхчастичных дислокаций, а данный след скольжения может быть сверхструктурным или комплексным дефектом упаковки.

DOI: 10.21883/JTF.2019.06.47639.298-18

### Введение

В последние годы структура и свойства интерметаллического соединения  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  привлекает внимание все большего числа исследователей, работающих в различных областях физики конденсированного состояния. Интерметаллид  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  является одной из двух фаз, наряду с  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , существующих при комнатных температурах в системе  $\text{Cu-Sn}$ . Свойства интерметаллидов  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  и  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  имеют существенное значение для микроэлектроники в связи с неконтролируемым их образованием на границе раздела медь–олово, что приводит к возникновению локальных напряжений и развитию трещин, и оказывает негативное влияние на прочность паяных контактов [1,2]. Разрушение контакта происходит, как правило, по интерметаллическому слою [3,4], хотя небольшой слой интерметаллической фазы может оказывать положительное влияние, увеличивая прочность сцепления припоя с подложкой [5–7].

Помимо того, что фаза  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  входит как компонент во все элементы, в которых присутствует контакт  $\text{Cu}$  и  $\text{Sn}$ , она может применяться и как самостоятельный материал при синтезе покрытий и тонких пленок [8,9]. Кристаллическая структура  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  сохраняет свою решетку вплоть до температуры плавления, что позволяет выращивать массивные монокристаллы этого соединения обычным способом роста из расплава методом Бриджмена. Поэтому исследование прочностных и деформационных свойств кристаллов  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  в настоящее время приобретает большое значение.

Стехиометрическое соединение  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  имеет сверхструктуру  $\text{D0}_{19}$  [10], которую можно представить в виде уложенных в стопку одинаковых слоев гексагональной конфигурации  $\dots abababab \dots$ . Структура  $\text{D0}_{19}$  является родственной структуре  $\text{L1}_2$ , в которой наблюдают чередование гексагональных слоев в последовательности  $\dots abcabcabc \dots$ . Существует большое количество соединений, имеющих, подобно  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , сверхструктуру  $\text{D0}_{19}$  —  $\text{Mg}_3\text{Cd}$ ,  $\text{Cd}_3\text{Mg}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Mn}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}$ . Больше всего работ посвящено исследованию интерметаллида  $\text{Ti}_3\text{Al}$ , свойства же  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  практически не изучены. Известно, что многие кристаллы со сверхструктурой  $\text{L1}_2$  обладают аномальной температурной зависимостью прочностных характеристик [11]. Можно ожидать, что и в интерметаллидах  $\text{D0}_{19}$  температурные аномалии также будут присутствовать.

Сложность исследования  $\text{D0}_{19}$  заключается еще и в том, что температурные аномалии в монокристаллах накладываются на ориентационную зависимость деформационного поведения. В соединениях со сверхструктурой  $\text{D0}_{19}$  имеется сильная зависимость предела текучести от ориентации относительно направления деформации. Например, в  $\text{Ti}_3\text{Sn}$  для ориентации  $[0001]$  предел текучести при комнатной температуре равен 200 МПа и уменьшается с ростом температуры (нормальное поведение), а при отклонении ориентации на  $40^\circ$  предел текучести равен 1200 МПа, и он увеличивается с повышением температуры испытания (аномальное поведение) [12]. Резкая зависимость механических свойств от ориента-

ции и низкая пластичность сплавов со сверхструктурой  $D0_{19}$  при комнатной температуре является следствием малого количества систем скольжения, обеспечивающих деформацию при данном направлении нагружения [12]. Для понимания особенностей поведения сплавов со сверхструктурой  $D0_{19}$  необходимо прямое исследование систем дислокационного скольжения, определение действующих плоскостей и направлений скольжения, выявление векторов Бюргера сверхдислокаций и вариантов их расщепления на частичные с образованием поверхностных дефектов (антифазных границ, дефектов упаковки).

В настоящей работе исследуется структурное состояние интерметаллического соединения  $Cu_3Sn$ , синтезируемого в бинарных пленках  $Cu/Sn$  наряду с интерметаллическим соединением  $Cu_6Sn_5$ .

## Материал и методика исследования

Для исследования структуры и механизмов образования интерметаллических соединений  $Cu_6Sn_5$  и  $Cu_3Sn$  на стеклянную подложку были последовательно нанесены два слоя чистых металлов  $Cu$  и  $Sn$ : первый слой — медь, второй — олово. Нанесение слоев выполнялось в вакууме путем термического испарения металлов. В процессе конденсации металлических слоев пленки  $Cu/Sn$  подложка находилась при температуре  $150^\circ C$ .

Структурные исследования проводились в лаборатории „ИРГЕТАС“ Восточно-Казахстанского государственного технического университета им. Д. Серикбаева на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения JEM–2100 при ускоряющем напряжении 200 kV.

## Кристаллическая структура

Кристаллическую структуру интерметаллического соединения  $Cu_3Sn$  первоначально относили к ромбической сингонии [13], параметры решетки которой имеют следующие значения:  $a = 0.549$  nm,  $b = 0.432$  nm,  $c = 0.474$  nm [14].

Соединение  $Cu_3Sn$  существует в очень узкой области гомогенности и имеет упорядоченную структуру, как и многие другие интерметаллиды. Тип сверхструктуры был определен как  $D0_{19}$  [15,16], стехиометрическая формула которой может быть описана как  $AB_3$ . Решетка сплавов со сверхструктурой  $D0_{19}$  представляется в виде уложенных в стопку одинаковых атомных слоев гексагональной конфигурации. Каждый слой состоит из атомов сортов А и В в стехиометрическом соотношении. Последовательность укладки слоев в сверхструктуре  $D0_{19}$  соответствует укладке слоев решетки ГПУ металла. Элементарная ячейка сверхструктуры  $D0_{19}$  показана на рис. 1.

В дальнейшем было показано, что сверхструктура  $D0_{19}$  соединения  $Cu_3Sn$  является длиннопериодической

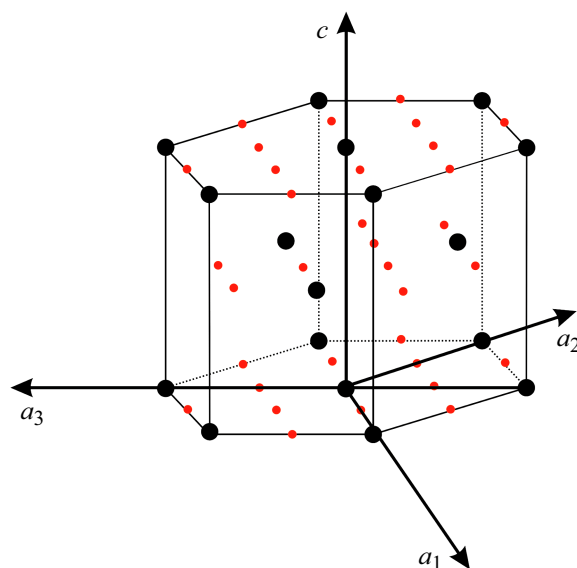


Рис. 1. Элементарная ячейка сверхструктуры  $D0_{19}$ : серые точки — атомы меди; черные — атомы олова.

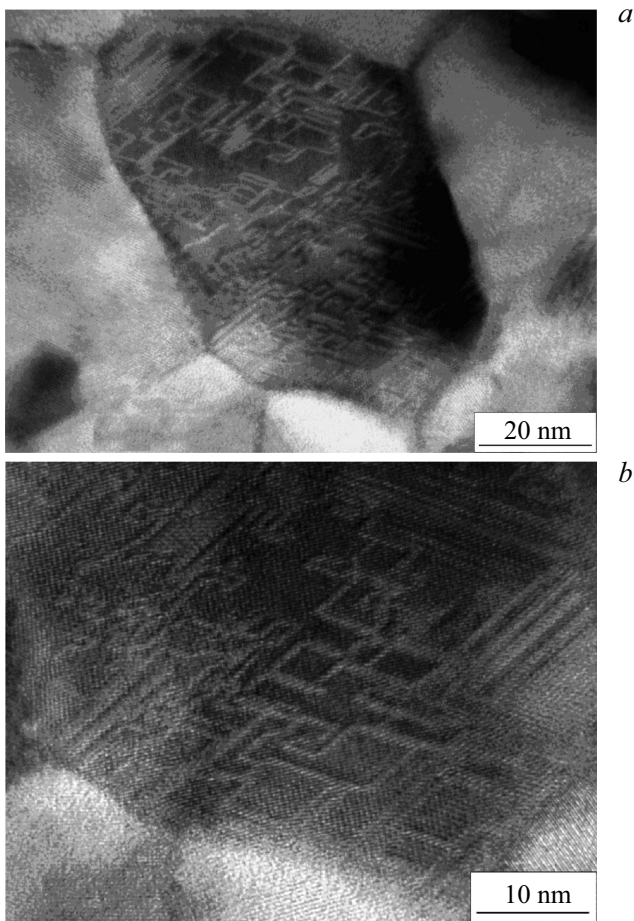
плотнупакованной с параметрами  $a = 0.553$ ,  $b = 4.775$ ,  $c = 0.432$  nm [15,17]. Последние исследования подтверждают, что длиннопериодическая решетка является наиболее равновесной формой этого соединения [18].

## Деформация решетки $Cu_3Sn$

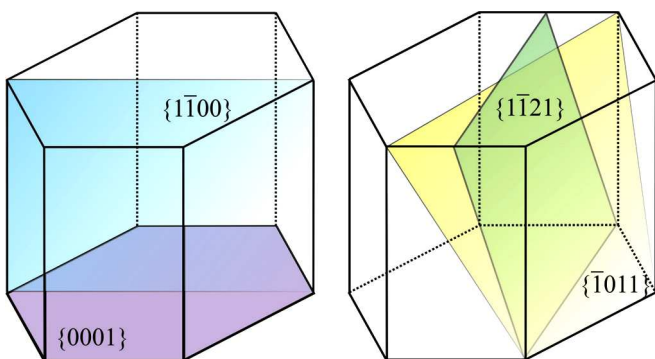
На рис. 2 показан монокристалл  $Cu_3Sn$ , включенный в поликристаллическую матрицу тонкой пленки  $Cu_6Sn_5$ . Кристалл имеет вытянутую форму с размерами по высоте 90 nm, по ширине 50 nm. Внутренняя область кристалла содержит большое количество следов сдвига решетки в результате движения дислокаций. Напряжения, вызвавшие деформацию кристалла  $Cu_3Sn$ , присутствуют только в решетке этой фазы, соседние зерна  $Cu_6Sn_5$  свободны от дислокаций, в них также отсутствует контраст, возникающий при наличии упругого искажения кристалла. Деформацию зерна  $Cu_3Sn$  можно объяснить сверхструктурным сжатием вследствие уменьшения объема кристалла при упорядочении [19]. Такое напряженное состояние кристалла можно охарактеризовать как всестороннее растяжение.

Таким образом, в исследуемом монокристалле деформация осуществляется не путем нагружения вдоль выделенной оси, нагрузка равномерно распределена по всему объему кристалла. Такое „равновесное“ нагружение позволяет выявить предпочтительные системы скольжения и определить дислокации и возможные варианты их перестройки на начальных стадиях пластического течения.

В сплавах со сверхструктурой  $D0_{19}$  имеются 4 основные плоскости скольжения, показанные на рис. 3: базисная  $\{0001\}$ , призматическая и две пирамидальные плоскости — I-го типа  $\{\bar{1}100\}$  и II-го типа  $\{11\bar{2}1\}$ . Многочисленные исследования методом электронной



**Рис. 2.** Деформированный монокристалл  $Cu_3Sn$  в окружении зерен  $Cu_6Sn_5$  (a) и увеличенный участок нижней части кристалла (b).



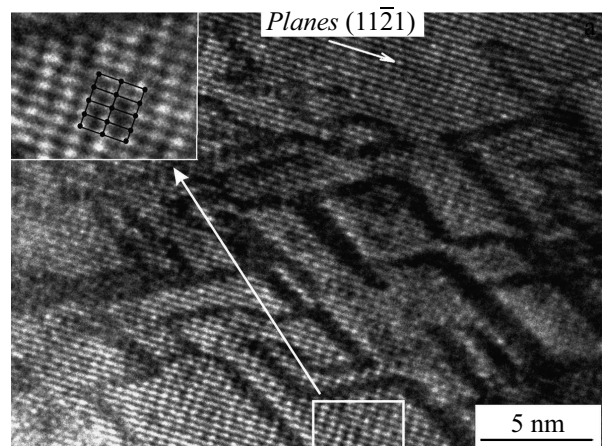
**Рис. 3.** Плоскости скольжения в сплавах со сверхструктурой  $D0_{19}$ .

микроскопии [20–23], а также теоретические расчеты [24,25] показали сильную зависимость скольжения по той или иной системе от условий эксперимента, таких как температура, скорость деформации.

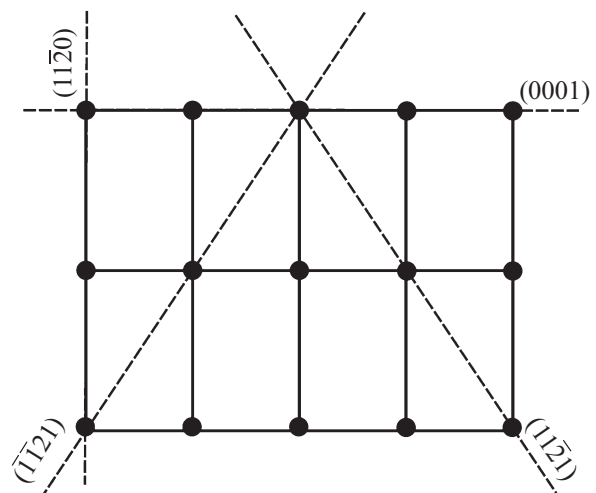
На рис. 4 показана структура деформированного монокристалла  $Cu_3Sn$ . Хорошо видны кристаллографические плоскости, в отдельных областях условия дифрак-

ции позволяют увидеть атомную структуру кристалла. В верхнем левом углу показано увеличенное изображение атомной структуры решетки с прорисовкой позиций атомов. Прямые измерения межатомных и межплоскостных расстояний показали, что изображение является проекцией на кристаллографическую плоскость  $(\bar{1}\bar{1}00)$ . Атомные ряды на рис. 4 представляют собой плоскости  $(11\bar{2}1)$ , ориентированные перпендикулярно плоскости  $(\bar{1}\bar{1}00)$ .

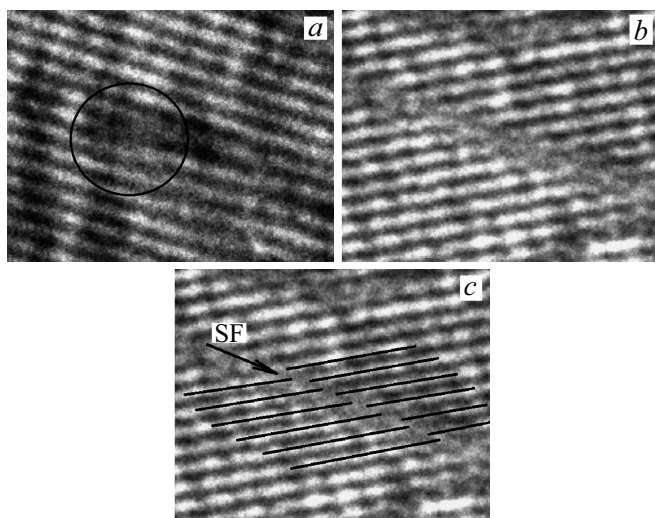
Анализ электронно-микроскопического изображения (рис. 4) показал, что следы сдвига в кристалле  $Cu_3Sn$  параллельны плоскостям  $(\bar{1}\bar{1}21)$  и  $(11\bar{2}1)$ . Эти плоскости относятся к пирамидальной системе скольжения II-го типа и являются одной из основных систем скольжения наряду с базисной и призматической плоскостями. На рис. 5 схематично показана атомная структура плоскости  $(\bar{1}\bar{1}00)$  с указанием проекций базисной плоскости  $(0001)$  и перпендикулярной ей плоскости  $(11\bar{2}0)$  по отношению к плоскостям  $(\bar{1}\bar{1}21)$  и  $11\bar{2}1$ .



**Рис. 4.** Структуры деформированного монокристалла  $Cu_3Sn$ , полученные методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии.



**Рис. 5.** Кристаллографическая плоскость  $(\bar{1}\bar{1}00)$ .



**Рис. 6.** Дислокация (а), сдвиг кристаллографических плоскостей в следе скольжения дислокаций с образованием ДУ (b), прорисовка кристаллографических плоскостей (с).

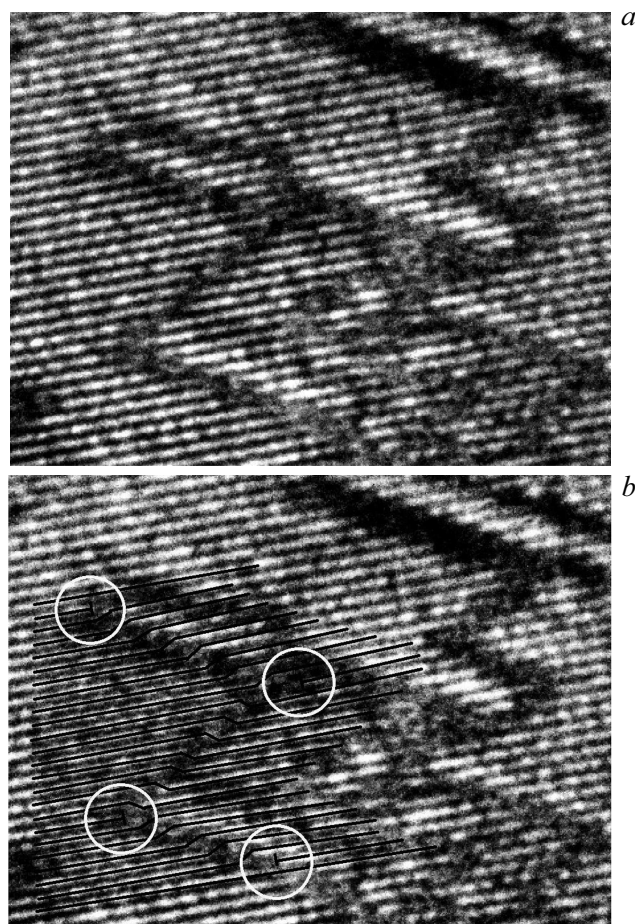
Краевая дислокация, показанная на рис. 6,а, представляет собой оборванную плоскость  $\{11\bar{2}1\}$ . Такие дислокации достаточно часто встречаются в исследуемом кристалле, однако открытым остается вопрос о том, является ли их движение причиной формирования наблюдаемых следов скольжения. Как показал анализ кристаллографического сдвига в следе скольжения, линия следа является полосой ДУ. Типичный след скольжения и его прорисовка, приведенная на рис. 6, b, c, свидетельствуют, что величина сдвига равна половине межплоскостного расстояния. В этой связи можно предположить, что след возник в результате движения не полной, а частичной дислокации. Учитывая, что кристалл имеет сверхструктуру и скольжение осуществляется парой сверхчастичных дислокаций, данный дефект может быть сверхструктурным ДУ (СДУ) или комплексным ДУ (КДУ), в последнем случае он должен содержать также и антифазную границу (АФГ) [26].

Чтобы сделать предположение о типе плоского дефекта, который генерируется за движущейся дислокацией, необходимо определить направление сдвига. Так как линии скольжения параллельны плоскостям  $\{11\bar{2}1\}$ , существует две возможности для направления скольжения —  $\langle 2113 \rangle$  и  $\langle 1126 \rangle$ . Довольно сложно определить только путем наблюдения проекции линии скольжения, какой тип направлений скольжения активирован. Поэтому можно предположить, что в данном случае наиболее вероятным является скольжение типа  $\{1121\} \langle 1126 \rangle$ , которое установлено для  $Ti_3Al$ , деформированном при температурах ниже 573 К, и  $Ti_3Sn$  [12,27]. В этих исследованиях в дополнение к дислокациям в базисной плоскости наблюдались широко диссоциированные пары дислокаций на плоскости типа  $\{1121\}$  с общим вектором Бюргерса  $1/3 \langle 1126 \rangle$ , но дислокации с вектором Бюргерса  $\langle 2113 \rangle$  не обнаружены. Методами компьютерного моделирования

изучалась структура ядер дислокаций, расщепленных в плоскостях пирамиды I-го и II-го типов в  $Ti_3Al$  [24,28]. Результаты моделирования показали возможность движения дислокаций по плоскостям  $\{1121\}$  с расщеплением на сверхчастичные с вектором Бюргерса  $1/6 \langle 1126 \rangle$ .

Наиболее важным результатом, полученным в работе [12], является почти атермическая и даже слегка обратная температурная зависимость критического сдвигового напряжения для пирамидального скольжения  $\{1121\} \langle 1126 \rangle$ . Это может свидетельствовать также в пользу возможного существования температурной аномалии прочностных свойств в интерметаллиде  $Cu_3Sn$ .

Как следует из рис. 4, следы скольжения дислокаций образуют замкнутую лабиринтную структуру. Встречаются редкие случаи, когда след оборван, а на краю следа, как правило, присутствует дислокация. Все наблюдаемые следы ориентированы вдоль плоскостей  $\{1121\}$ . Интересной особенностью следов скольжения являются угловые структуры — следы сходятся под углом  $60^\circ$ , но не пересекаются. На рис. 7 приведены угловые конфигурации следов скольжения и прорисовка сдвига кристаллографических плоскостей вблизи углов. Обнаружено, что в вершине угла присутствует дислокация,



**Рис. 7.** Следы скольжения дислокаций с образованием углов (а), прорисовка кристаллографических плоскостей и дислокаций в вершинах углов (b).

а следы скольжения представляют собой ДУ, которые также заканчиваются дислокациями.

Можно предположить, что механизм образования угловых конфигураций связан с расщеплением полной сверхдислокации на частичные. Например, возможно расщепление сверхдислокации, находящейся в базисной плоскости, на частичные дислокации с вектором Бюргера, позволяющим скольжение в плоскости пирамиды. При этом образуется сидячая конфигурация, связанная полосами ДУ. Теоретический анализ показывает большое количество вариантов образования подобных конфигураций [11,24,28].

## Заключение

Интерметаллическое соединение  $Cu_3Sn$  синтезируется при конденсации меди и олова на подложку при температуре выше  $100^\circ C$ . Характерной особенностью кристаллов является развитая лабиринтная система следов скольжения, ориентированных вдоль плоскостей  $\{1121\}$ , представляющих собой результат пирамидального скольжения  $\{1121\} \langle 1126 \rangle$ . Кристаллы  $Cu_3Sn$  упорядочены, сверхструктура определена как  $D0_{19}$ . Величина сдвига равна половине межплоскостного расстояния, т. е. скольжение в сверхструктуре  $D0_{19}$  осуществляется парой сверхчастичных дислокаций, формирующих сверхструктурный ДУ (СДУ). Деформацию кристалла  $Cu_3Sn$  можно объяснить сверхструктурным сжатием вследствие уменьшения объема кристалла при упорядочении. Такое напряженное состояние кристалла можно охарактеризовать как всестороннее растяжение.

## Список литературы

- [1] Yao D., Shang J.K. // Metallurgical and Materials Transactions A. 1995. Vol. 26. P. 2677–2685.
- [2] Flandorfer H., Saeed U., Luef C., Sabbar A., Ipser H. // Thermochemica Acta. 2007. Vol. 459. P. 34–39.
- [3] Jeong S.W., Kim J.H., Lee H.M. // J. Electron. Mater. 2004. Vol. 33. N 12. P. 1530–1544.
- [4] Fix A.R., Nuchter W., Wilde J. // Solder. Surf. Mount Technol. 2008. Vol. 20. N 1. P. 13–21.
- [5] Laurila T., Vuorinen V., Kivilahti J.K. // Mater. Sci. Engineer. R. 2005. Vol. 49. P. 1–60.
- [6] Xia Y., Xie X., Xie X. // J. Mater. Sci. 2006. Vol. 41. P. 2359–2364.
- [7] Liu B., Tian Y., Feng J., Wang C. // J. Mater. Sci. 2017. Vol. 52. P. 1943–1954.
- [8] Макрушина А.Н., Плотников В.А. В сб. Перспективные материалы и технологии. Материалы международного симпозиума. В 2-х частях. / Под ред. В.В. Рубаника. 2017. С. 134–136.
- [9] Nam D.H., Kim R.H., Han D.W., Kwon H.S. // Electrochimica Acta. 2012. Vol. 66. P. 126–132.
- [10] Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов: Справочник: в 2 т.: Пер. с англ. П.К. Новика и др. / Под ред. И.И. Новикова, И.Л. Рогельберга. 2-е изд. перераб. М.: Металлургиздат, 1962.
- [11] Гринберг Б.А., Сюткина В.И. Новые методы упрочнения упорядоченных сплавов. М.: Металлургия, 1985. 174 с.
- [12] Hashimoto T., Nakamura M., Takeuchi S. // Mater. Transactions. 1990. Vol. 31. N 3. P. 195–199.
- [13] Bernal J.D. // Nature. 1928. Vol. 122. N 3063. P. 54.
- [14] Chen W.-H., Yu C.-F., Cheng H.-C., Lu S.-T. // Microelectronics Reliability. 2012. Vol. 52. P. 1699–1710.
- [15] Watanabe Y., Fujinaga Y., Iwasaki H. // Acta Cryst. B. 1983. Vol. 39. P. 306–311.
- [16] Brooks P.L., Gillam E. // Acta Metallur. 1970. Vol. 18. P. 1181–1185.
- [17] Muller C.J., Lidin S. // Acta Cryst. B. 2014. Vol. 70. P. 879–887.
- [18] Furtauer S., Li D., Cupid D., Flandorfer H. // Intermetallics. 2013. Vol. 34. P. 142–147.
- [19] Клопотов А.А., Потекаев А.И., Козлов Э.В., Тюрин Ю.И., Арефьев К.П., Солоницина Н.О., Клопотов В.Д. Кристаллогеометрические и кристаллохимические закономерности образования бинарных и тройных соединений на основе титана и никеля. Томск: Изд-во Томского политех. ун-та, 2011. 312 с.
- [20] Minonishi Y., Yoo M.H. // Philosophical Magazine Lett. 1990. Vol. 61. N 4. P. 203–208.
- [21] Minonishi Y. // Philosophical Magazine A. 1991. Vol. 63. N 5. P. 1085–1093.
- [22] Umakoshi Y., Nakano T., Takenaka T., Sumimoto K., Yamane T. // Acta Metall. Mater. 1993. Vol. 41. N 4. P. 1149–1154.
- [23] Legros M., Couret A., Caillard D. // Philosophical Magazine A. 1996. Vol. 73. N 1. P. 81–99.
- [24] Яковенкова Л.И., Карькина Л.Е., Рабовская М.Я. // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 10. С. 61–69.
- [25] Oguma R., Matsumura S. // Trans. Mat. Res. Soc. Jpan. 2015. Vol. 40. N 4. P. 325–329.
- [26] Старостенков М.Д., Демьянов Б.Ф. // Металлофизика и новейшие технологии. 1985. Т. 7. № 3. С. 128–130.
- [27] Court S.A., Lofvander J.P.A., Loretto M.H., Fraser H.L. // Philosophical Magazine A. 1989. Vol. 59. N 2. P. 379–399.
- [28] Яковенкова Л.И., Карькина Л.Е., Рабовская М.Я. // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 1. С. 60–66.