

Особенности протекания твердофазных реакций в трехслойной пленочной системе Sn/Fe/Cu

© Ю.Ю. Балашов,¹ В.Г. Мягков,¹ Л.Е. Быкова,¹ М.Н. Волочаев,¹ В.С. Жигалов,¹ А.А. Мацынин,¹
К.А. Галушка,² Г.Н. Бондаренко,¹ С.В. Комогорцев¹

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
660036 Красноярск, Россия

² Сибирский федеральный университет,
660041 Красноярск, Россия
e-mail: y.balashov@yandex.ru

Поступило в Редакцию 6 апреля 2023 г.

В окончательной редакции 6 апреля 2023 г.

Принято к публикации 6 апреля 2023 г.

Выяснение механизмов твердофазных реакций в тонких пленках Sn/Fe/Cu интересно как с фундаментальной точки зрения, так и в виду важности формирующихся интерметаллидов в технологии контактных соединений и тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов. С помощью комплексного подхода, включающего рентгенофазовый анализ и локальный элементный анализ поперечного среза пленки, изучены фазовый состав и взаимное расположение фаз на различных стадиях твердофазной реакции, протекающей при различных температурах. Наблюдаемая последовательность формирующихся фаз существенно отличается от ожидаемой, если бы массоперенос осуществлялся посредством объемной диффузии через формирующиеся слои.

Ключевые слова: тонкие пленки, просвечивающая электронная микроскопия, энергодисперсионная спектроскопия, механизмы массопереноса.

DOI: 10.21883/JTF.2023.07.55761.73-23

Введение

Проблема стабильности работы многослойных пленочных систем в нанoeлектронике выводит на передний план необходимость исследования диффузии и твердофазных химических реакций в тонких пленках, содержащих несколько слоев различного химического состава. Фундаментальные основы твердотельных химических превращений представляют собой также бурно развивающуюся область. Для таких исследований 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 [1,2]; низкие, в сравнении с аналогичными в объемных образцах, температуры реакций [3]; высокая скорость атомного переноса.

Одной из удивительных находок, установленной в ходе исследований металлических трехслойных пленок, является наблюдение неожиданного взаимного расположения возникающих фаз [1,4]. Необычность, наблюдаемая в [1] 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.

В качестве механизма атомного переноса при твердотельных реакциях принято рассматривать диффузию. Однако высокие скорости превращений, наблюдаемые в эксперименте и другие особенности [1,4] указывают, что диффузия не является единственным, а иногда и основным, механизмом переноса.

Информация о твердофазных реакциях в тонких пленках Sn/Fe/Cu интересна не только с точки зрения накопления экспериментальных знаний в твердотельной химии. Механизмы формирования интерметаллидов в таких системах (Cu₆Sn₅, FeSn₂ и FeSn) важны как в технологии контактных соединений [5–7], так и в технологии тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов [8–10].

В настоящей работе локальный элементный анализ поперечного среза трехслойной пленки Sn(400 nm)/Fe(170 nm)/Cu(300 nm), выполненный в просвечивающем электронном микроскопе, использован для изучения взаимного расположения фаз на различных стадиях твердофазной реакции, протекающей при различных температурах. Этот подход дает уникальную возможность выявить взаимное расположение фаз в продуктах твердофазных реакций [7,11]. Данная работа является логическим продолжением исследований твердофазных реакций в двухслойных пленочных системах Sn/Fe [12] и Sn/Cu [13,14], позволивших установить последовательность и некоторые особенности твердофазных реакций между отдельными парами слоев Sn и Fe, Sn и Cu.

1. Методика экспериментов и приготовление образцов

Исследования выполнены на 2-х различных трехслойных пленках Sn/Fe/Cu: пленка на ситалловой подложке Sn(130 nm)/Fe(70 nm)/Cu(160 nm), далее „серия А“, и на монокристаллической подложке MgO пленка Sn(400 nm)/Fe(170 nm)/Cu(300 nm), далее „серия В“. Трехслойные пленки получали термическим осаждением в вакууме при остаточном давлении $1.3 \cdot 10^{-4}$ Па при комнатной температуре. Для распыления использовались материалы высокой чистоты: Cu (99.99%), Fe (99.99%) и Sn (99.995%). Толщины слоев Sn и Cu контролировали методом рентгенофлуоресцентного анализа. Отжиг образцов производился также в вакууме $1.3 \cdot 10^{-4}$ Па при различных температурах в течение 40 min (серия А), 30 min (серия В). Фазовый состав исследовали с помощью дифрактометра ДРОН-4-07 с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ (длина волны 0.15418 nm). Локальный элементный анализ поперечного среза пленок выполнен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, с помощью просвечивающего электронного микроскопа Hitachi HT7700, оснащенного энергодисперсионным спектрометром Bruker X-Flash 6T/60. Поперечные срезы изготавливали с помощью однолучевой системы фокусируемого ионного пучка (FIB, Hitachi FB2100). Все измерения проводились при комнатной температуре. Зависимость электросопротивления пленки от температуры измерена четырехзондовым методом с прижимными контактами в вакууме $1.3 \cdot 10^{-4}$ Па с постоянной скоростью нагрева и последующего охлаждения $\sim 4^\circ\text{C}/\text{min}$. Точность измерения как сопротивления, так и температуры составляла $\pm 0.5\%$.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Поведение сопротивления пленки Sn(160 nm)/Fe(70 nm)/Cu(130 nm) в зависимости от температуры (рис. 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 достижении 100°C сопротивление уменьшается, что, как будет показано далее, связано с образованием фазы Cu_6Sn_5 . Вблизи температуры плавления олова ($\sim 230^\circ\text{C}$) сопротивление резко увеличивается. 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).

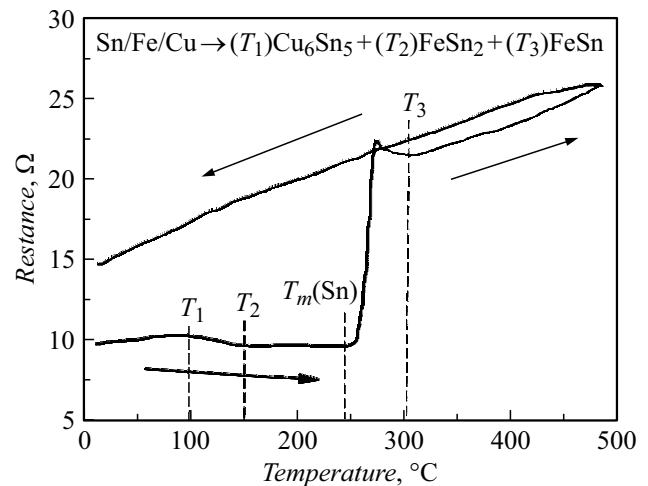
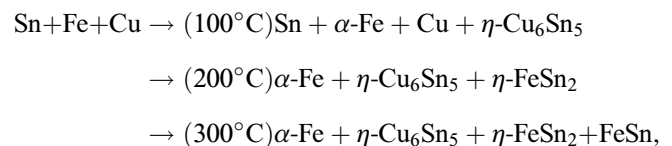
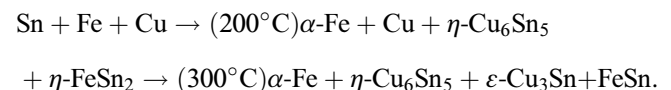


Рис. 1. График сопротивления пленки Sn(160 nm)/Fe(70 nm)/Cu(130 nm) в зависимости от температуры отжига.

Результаты исследования фазового состава (рис. 2) дают фазовую последовательность для серии А:



и для серии В:



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 № 01-076-8244).

Отметим, что отжиг пленки Sn(160 nm)/Fe(70 nm)/Cu(130 nm) при 100°C привел к формированию только фазы $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ несмотря на то, что Cu и Sn разделены слоем Fe. В работах по формированию пленок интерметаллида $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ в двухслойных тонких пленках Sn/Cu [13,14] установленная температура инициации реакции приводящей к формированию фазы $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ также $T_{\text{in}} \sim 100^\circ\text{C}$. Ранее установлены температуры инициирования $\sim 150^\circ\text{C}$ для FeSn_2 и $\sim 300^\circ\text{C}$ для FeSn в пленках Sn/Fe [12]. После отжига пленки 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. Интересно, что в финале термообработки серии А получена пленочная структура, состоящая из интерметаллидов $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{FeSn}_2 + \text{FeSn}$, перспективных для изготовления анодов тонкопленочных твердотельных литий-ионных аккумуляторов [8–10]. Отличие полученной фазовой последовательности для серий А и В связано с

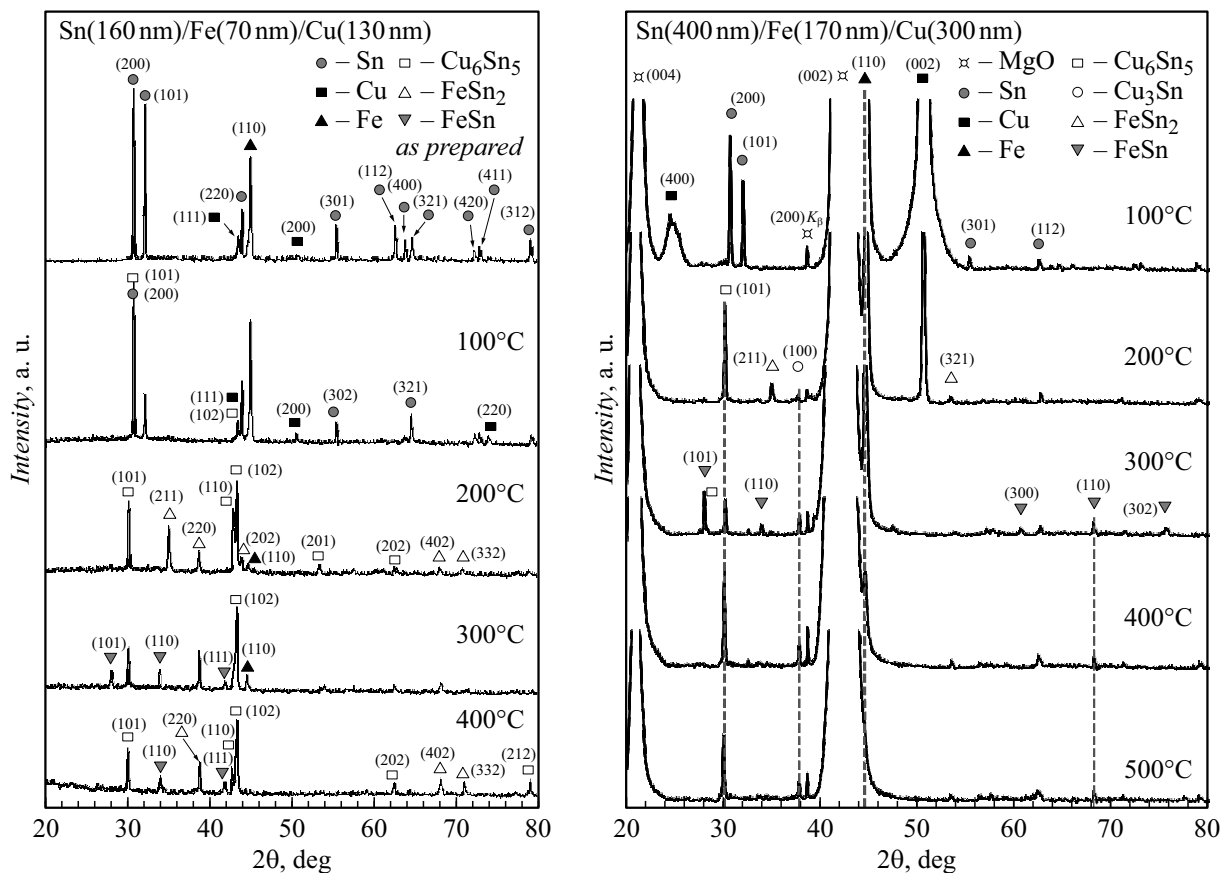
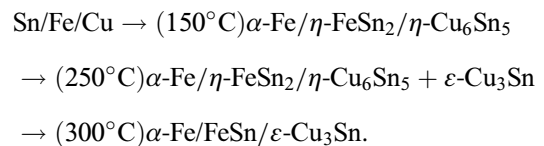


Рис. 2. Дифрактограммы, полученные от пленок Sn(160 nm)/Fe(70 nm)/Cu(130 nm) при отжигах от комнатной температуры до 400°C, и пленки Sn(400 nm)/Fe(170 nm)/Cu(300 nm) при отжигах от комнатной температуры до 500°C.

тем, что процесс реакции между пленочными реагентами зависит не только от природы самих реагентов, но и толщины слоев и структуры выбранной подложки. Например, монокристаллическая подложка (MgO) способствует росту осаждаемого материала с выраженной текстурой и меньшей концентрацией дефектов [15]. Аморфная подложка подразумевает отсутствие текстуры и повышенную дефектность пленки. Наряду с варьированием толщин слоев, это влияет на параметры массопереноса компонентов. В нашем случае это проявляется в отличии температуры начала реакции для серий А и В и согласуется с исследованиями реакций в тройных тонкопленочных системах с инертным буферным слоем между реагентами [1,4]. Это также помогает понять, почему в серии А, в отличие от серии В, медный слой полностью переходит в интерметаллид при более низкой температуре. Далее, когда температура превышает 200°C, соединение Cu₃Sn 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.

На изображениях поперечных срезов пленки, полученных для серии В (рис. 3), хорошо различимы границы кристаллитов и слоев. Локальный элементный анализ вдоль толщины пленки показывает равномерное распре-

деление 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 η -Cu₆Sn₅, η -FeSn₂, сформировавшихся при отжиге 150°C, а также слоя α -Fe (рис. 3). Для твердофазной реакции, в процессе которой атомный перенос осуществляется за счет диффузии, представляется естественным, в первую очередь, ожидать формирование структуры типа Fe_mSn_n/Fe/Cu. Наблюдения же показывают, что после обработки при 150°C слой Fe оказался сверху, а нижний слой представляет собой η -Cu₆Sn₅. Отметим, что слой η -Cu₆Sn₅ мог сформироваться только при переносе атомов олова через слой α -Fe, при этом расположение слоев

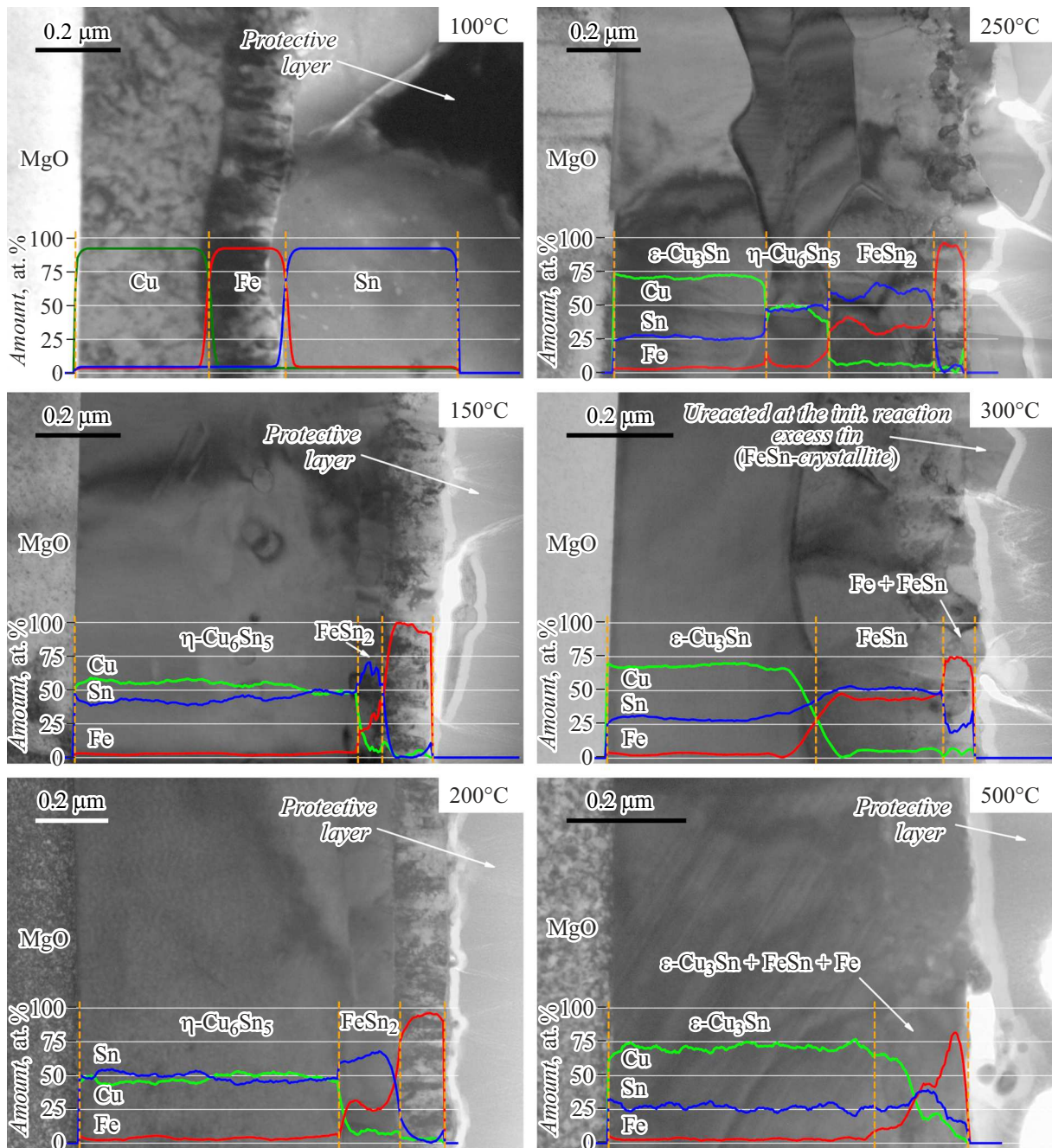


Рис. 3. Поперечные срезы пленок после отжига при различных температурах (100–500°C) с нанесенными поверх графиками атомарных соотношений элементов Sn, Fe, Cu вдоль толщин образцов.

α -Fe и η -FeSn₂ (α -Fe/ η -FeSn₂) оказывается инвертированным по отношению к изначальному расположению слоев Sn/Fe. Подобная „странность“ в последовательности твердофазных реакций и взаимном расположении фаз наблюдалась ранее [1,4] и может быть связана как с необычными механизмами атомного транспорта, так и с необычными межатомными взаимодействиями [4]. Так же хорошо известно, что в двойной системе Cu-Sn основным диффундирующим компонентом является Cu [16]. Наблюдаемое в нашем случае взаимное

расположение слоев указывает на то, что атомный транспорт осуществляется за счет Sn. В работе [17] при исследовании кинетики реакционной диффузии в системе твердое–Fe/жидкое–Sn показано, что при отжиге диффузионных пар Fe/Sn в температурном диапазоне 703–773 K образуется фаза FeSn₂ 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 не только диффузионный перенос, но и,

например, капиллярный перенос через тройные стыки зерен.

Некоторое расхождение фазового состава, наблюдаемого на поперечных срезах, с данными РФА, может быть связано с локальностью данных, измеряемых с помощью энергодисперсионного спектрометра. Неравномерность по толщине слоя Sn в исходной пленке (рис. 3, 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 (рис. 3, 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 вследствие эффекта Киркендалла, образуются макропоры, понижающие прочность электрических контактов [7,18]. Интересно отметить, что в нашем случае таких пор не наблюдается. Такие поры должны возникать вследствие существенной разницы в плотностях между появляющимся соединением $\varepsilon\text{-Cu}_3\text{Sn}$ и фазы $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$, при реакции на интерфейсе $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu} \rightarrow \eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5/\varepsilon\text{-Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}$. 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.

Заключение

С помощью комплексного подхода, включающего рентгенофазовый анализ и локальный элементный анализ поперечного среза пленки, изучен фазовый состав и взаимное расположение фаз на различных стадиях твердофазной реакции, протекающей при различных температурах в пленках Sn/Fe/Cu. Показано, как последовательность фаз, формирующихся при последовательном повышении температуры термообработки, отличается для пленочных структур с различной толщиной слоев и различной подложкой. Наблюдаемая последовательность формирующихся фаз существенно отличается от ожидаемой, если бы массоперенос осуществлялся посредством объемной диффузии через формирующиеся слои. Кроме того, обнаружено, как то, что атомный транспорт осуществляется за счет Sn, в то время как в двойной системе Cu/Sn основным диффундирующим компонентом является Cu, так и то, что первой формирующейся фазой является фаза Cu_6Sn_5 .

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V.G. Myagkov, L.E. Bykova, A.A. Matsynin, M.N. Volochaev, V.S. Zhigalov, I.A. Tambasov, Yu.L. Mikhlin, D.A. Velikanov, G.N. Bondarenko. *J. Solid State Chem.*, **246**, 379 (2017). DOI: 10.1016/j.jssc.2016.12.010
- [2] E.G. Colgan. *Mater. Sci. Reports*, **5**, 1 (1990). DOI: 10.1016/S0920-2307(05)80005-2
- [3] D.P. Adams. *Thin Solid Films*, **576**, 98 (2015). DOI: 10.1016/j.tsf.2014.09.042
- [4] V. Myagkov, O. Bayukov, Yu. Mikhlin, V. Zhigalov, L. Bykova, G. Bondarenko. *Philos. Mag.*, **94**, 2595 (2014). DOI: 10.1080/14786435.2014.926037
- [5] J. Görlich, G. Schmitz, K.N. Tu. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 053106 (2005). DOI: 10.1063/1.1852724
- [6] Y.Q. Wu, S.D. McDonald, J. Read, H. Huang, K. Nogita. *Scripta Mater.*, **68**, 595 (2013). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2012.12.012
- [7] P.Y. Chia, A.S.M.A. Haseeb. *J. Mater Sci: Mat. Electron.*, **26**, 294 (2015). DOI: 10.1007/s10854-014-2398-9
- [8] W.H. Pu, X.M. He, J.G. Ren, C.R. Wan, C.Y. Jiang. *Electrochim. Acta.*, **50**, 4140 (2005). DOI: 10.1016/j.electacta.2005.01.041
- [9] O. Mao, R.A. Dunlap, J.R. Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 405 (1999). DOI: 10.1149/1.1391622
- [10] O. Mao, J.R. Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 414 (1999). DOI: 10.1007/s10854-014-2398-9
- [11] H. Shao, A. Wu, Y. Bao, Y. Zhao, G. Zou, L. Liu. *Microelectron. Reliability*, **91**, 38 (2018). DOI: 10.1016/j.microrel.2018.08.004
- [12] V.G. Myagkov, V.S. Zhigalov, L.E. Bykova, L.A. Solovyov, A.A. Matsynin, Yu.Yu. Balashov, I.V. Nemtsev, A.V. Shabanov, G.N. Bondarenko. *J. Mater. Res.*, **36**, 3121 (2021). DOI: 10.1557/s43578-021-00312-4
- [13] Л.Е. Быкова, С.М. Жарков, В.Г. Мягков, Ю.Ю. Балашов, Г.С. Патрин. *ФТТ*, **63** (12), 2205 (2021). DOI: 10.21883/FTT.2021.12.51685.139
- [14] L.E. Bykova, V.G. Myagkov, Y.Y. Balashov, V.S. Zhigalov, G.S. Patrin. *J. Sib. Fed. Univ. Math. Phys.*, **15** (4), 493 (2022). DOI: 10.17516/1997-1397-2022-15-4-493-499
- [15] J.M. Purswani, T. Spila, D. Gall. *Thin Solid Films*, **515**, 1166 (2006). DOI: 10.1016/j.tsf.2006.07.142
- [16] K.N. Tu, R.D. Thompson. *Acta Metall.*, **30**, 947 (1982). DOI: 10.1016/0001-6160(82)90201-2
- [17] M. Hida, M. Kajihara. *Mater. Trans.*, **53**, 1240 (2012). DOI: 10.2320/matertrans.M2012060
- [18] V. Vuorinen, T. Laurila, T. Mattila, E. Heikinheimo, J.K. Kivilahti. *J. Electron. Mater.*, **36**, 1355 (2007). DOI: 10.1007/s11664-007-0251-0