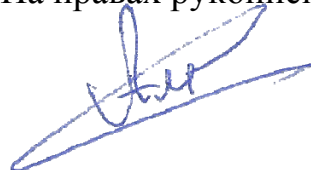


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ИМ. Л.В. КИРЕНСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



АЛТУНИН РОМАН РУСЛАНОВИЧ

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЯХ В ТОНКИХ  
ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ Al/Au И Fe/Si

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель  
кандидат физико-математических наук, доцент  
С.М. Жарков

Красноярск 2014

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	10
1.1 Теоретические модели расчета фазовой последовательности при твердофазной реакции .....	11
1.1.1 Модель Walser-Bene .....	12
1.1.2 Модель ENF .....	13
1.1.3 Сравнение моделей Walser-Bene и ENF .....	14
1.2 Фазообразование при твердофазной реакции в системе Al/Au .....	15
1.2.1 Экспериментальные исследования фазообразования при твердофазной реакции в системе Al/Au .....	18
1.2.2 Теоретические расчеты фазовой последовательности при твердофазной реакции в системе Al/Au .....	23
1.2.3 Сравнение экспериментальных и теоретических результатов .....	25
1.3 Фазообразование при твердофазной реакции в системе Fe/Si .....	27
1.3.1 Экспериментальные исследования фазообразования в системе Fe/Si ...	28
1.3.1.1 Сверхтонкие пленки Fe на подложке монокристаллического Si(100)	29
1.3.1.2 Сверхтонкие пленки Fe на подложке монокристаллического Si(111)	31
1.3.1.3 Тонкие пленки Fe на подложке монокристаллического Si .....	34
1.3.1.4 Мультислойные тонкие пленки (Fe/Si) <sub>n</sub> .....	38
1.3.2 Теоретические расчеты фазовой последовательности при твердофазной реакции в системе Fe/Si .....	42
1.3.3 Сравнение экспериментальных и теоретических и результатов .....	44
1.4 Постановка задачи исследования .....	46

2. УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ ..	47
2.1 Условия получения тонких пленок Al/Au .....	47
2.2 Условия получения пленок на основе Fe/Si .....	48
2.3 Просвечивающая электронная микроскопия, дифракция электронов, энергодисперсионный анализ .....	50
2.4 Анализ картин дифракции электронов .....	53
2.5 Подготовка поперечного среза образцов .....	53
3. ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ В ПЛЕНКАХ Al/Au .....	55
3.1 Исходное состояние пленок Al/Au .....	55
3.2 <i>In situ</i> исследования фазообразования при твердофазной реакции в тонких пленках Al/Au (скорость нагрева до 120°C/мин) .....	59
3.3 <i>In situ</i> исследования фазообразования при твердофазной реакции в тонких пленках Al/Au (скорость нагрева 20-24°C/мин) .....	63
3.4 Обсуждение полученных результатов .....	75
3.4.1 Исходное состояние тонких пленок Al/Au .....	75
3.4.2 Фазовая последовательность при твердофазной реакции в тонких пленках Al/Au .....	76
3.5 Выводы .....	81
4. ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ В ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ Fe/Si .....	83
4.1 Исследования фазообразования при твердофазной реакции в пленках Si/Fe/Si .....	83
4.1.1 Исходное состояние пленок Si/Fe/Si .....	83
4.1.2 <i>In situ</i> исследования фазообразования при твердофазной реакции в пленках Si/Fe/Si .....	87

4.2 <i>In situ</i> электронно-микроскопические исследования процесса твердофазной реакции в мультислойной системе (Fe/Si) <sub>3</sub> .....	92
4.3 Обсуждение полученных результатов .....	94
4.4 Выводы .....	98
5. ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ В ЭПИТАКСИАЛЬНОЙ СИСТЕМЕ Fe <sub>3</sub> Si(111)/Si(111).....	100
5.1 Исходное состояние системы Fe <sub>3</sub> Si(111)/Si(111).....	100
5.2. Исследования термической стабильности и фазообразования при твердофазной реакции в системе Fe <sub>3</sub> Si(111)/Si(111) .....	103
5.3 Выводы .....	106
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	108
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	110

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Миниатюризация современных электронных устройств привела к тому, что размеры составляющих компонентов могут достигать нескольких десятков нанометров. Тонкие пленки являются основой современной электроники. Они применяются в качестве активных элементов в интегральных схемах, и, пассивных элементах, в качестве соединяющих и металлизующих слоев. Стабильность физических свойств тонкопленочных систем определяет надежность микроэлектронных устройств, использующих эти соединения. На границе раздела тонкопленочных систем твердофазные реакции могут протекать при относительно низких температурах ( $0,1-0,5 \times T_{\text{плав.}}$  составляющих элементов) [1], что приводит к образованию новых соединений с другими физико-химическими свойствами.

В связи с бурным развитием электроники последние десятилетия активно проводятся исследования твердофазных реакций в бинарных системах. Можно выделить две основные группы бинарных соединений: металл-металл и металл-полупроводник. В группе металл-металл большое внимание уделяется бинарному соединению алюминий-золото. Это связано с широким применением этих материалов в микроэлектронике в качестве соединительных проводников, корпусов, а также металлизующих слоев [2]. Как известно, твердофазная реакция в системе Al/Au начинается уже при комнатной температуре [3–5], что вызывает фундаментальный интерес к механизмам массопереноса в этой системе.

В группе металл-полупроводник большое внимание уделяется системе Fe/Si. Соединения данной системы обладают уникальными физическими свойствами [6,7], которые имеют потенциальное практическое применение в оптоэлектронных светоизлучающих устройствах, инфракрасных детекторах и устройствах преобразования солнечной энергии [8]. Система Fe/Si также

представляет интерес благодаря возможности инъекции спин-поляризованных электронов в полупроводниковый слой, что открывает новые возможности для устройств спинтроники.

Одной из особенностей твердофазных реакций является то, что на границе раздела двух реагирующих материалов первой формируется одна определенная фаза, которая называется *первой фазой*. Важным вопросом является не только предсказание первой фазы, но и определение фазовой последовательности в процессе твердофазной реакции. Существует несколько теоретических моделей, предсказывающих фазовую последовательность при твердофазной реакции в пленочных системах, однако их применимость ограничена.

Главным требованием для новых материалов современной электроники и спинтроники является постоянность физико-химических свойств. Изучение процессов твердофазных реакций в тонких пленках на основе Al/Au и Fe/Si актуально, благодаря особенностям протекания твердофазных реакций, а также возможности практического применения этих систем.

Структурные *in situ* исследования процессов твердофазных реакций, инициированных термическим нагревом, в тонких пленках позволяют определить температуру начала реакции и получить информацию о фазообразовании непосредственно в процессе реакции. В диссертационной работе представлены экспериментальные электронно-микроскопические и электронографические *in situ* исследования фазообразования при твердофазных реакциях в тонких пленках на основе Al/Au и Fe/Si.

#### **Цель работы:**

Исследовать фазообразование в процессе твердофазных реакций в тонких пленках на основе Al/Au и Fe/Si методами *in situ* просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов, установить температуры начала твердофазных реакций и последовательности образования фаз в процессе термического нагрева образцов.

Для достижения цели были сформулированы и поставлены следующие **задачи исследования:**

1. Исследовать процессы фазообразования при твердофазных реакциях в тонких пленках на основе Al/Au и Fe/Si методами *in situ* просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов. Твердофазные реакции инициировать термическим нагревом образцов непосредственно в колонне просвечивающего электронного микроскопа. Установить температуры начала твердофазных реакций и фазы, формирующиеся в процессе нагрева пленок.
2. Методами *in situ* просвечивающей электронной микроскопии определить температуру начала твердофазной реакции, инициированной путем термического нагрева, непосредственно на границе раздела слоев Fe и Si в тонкопленочной мультислойной системе (Fe/Si)<sub>3</sub>.
3. Установить температуру начала твердофазной реакции между эпитаксиальной пленкой Fe<sub>3</sub>Si(111) и монокристаллической подложкой Si(111). Определить фазы, формирующиеся в процессе твердофазной реакции, инициированной путем термического отжига.

**Научная новизна** диссертации состоит в следующем:

1. Построена схематичная диаграмма, подробно демонстрирующая последовательность образования фаз в тонких пленках Al/Au в процессе твердофазной реакции, инициированной термическим нагревом.
2. Исследовано фазообразование при твердофазной реакции в тонких пленках Si/Fe/Si (Si в аморфном состоянии, Fe в поликристаллическом) в процессе термического нагрева в температурном диапазоне от 25°C до 900°C.
3. Исследована термическая стабильность и фазообразование при твердофазной реакции между эпитаксиальной пленкой Fe<sub>3</sub>Si(111) толщиной ≈20 нм и подложкой Si(111). Установлено, что при термических отжигах системы Fe<sub>3</sub>Si(111)/Si(111) вплоть до 400°C не происходит изменений фазового состава. Твердофазная реакция начинается с образования фаз ε-FeSi и β-FeSi<sub>2</sub> в процессе термического отжига при температуре 450°C.

**Практическая значимость работы**

Тонкие пленки Fe/Si являются многообещающими кандидатами для использования в оптоэлектронных светоизлучающих устройствах, инфракрасных

детекторах и устройствах преобразования солнечной энергии. Соединения алюминия и золота используется в СВЧ-транзисторах, работающих по КМОП-технологии. Результаты исследования инициированных термическим нагревом твердофазных реакций на границе раздела Al/Au и Fe/Si, имеют практическую значимость, так как способствуют определению безопасного температурного диапазона работы микроэлектронных устройств и приборов, функционирующих на основе этих материалов.

**Достоверность** результатов исследования обеспечена использованием современного научного оборудования для получения и исследования образцов, а также воспроизводимостью полученных экспериментальных результатов.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Схематичная диаграмма, подробно демонстрирующая последовательность и температуры образования фаз при твердофазной реакции, инициированной термическим нагревом, в тонких двухслойных пленках Al/Au (атомное содержание  $Al > Au$ ).
2. Последовательность и температуры образования фаз при твердофазной реакции, инициированной термическим нагревом, в тонких пленках Si/Fe/Si.
3. Экспериментальное установление области термической стабильности эпитаксиальной системы  $Fe_3Si(111)/Si(111)$ .
4. Фазообразование и ориентационные соотношения соединений, полученных в процессе твердофазной реакции между эпитаксиальной пленкой  $Fe_3Si(111)$  и монокристаллической подложкой Si(111), инициированной термическим отжигом.

#### **Личный вклад автора**

Формулировка цели и задач настоящего исследования, а также, основных выводов и положений, выносимых на защиту, осуществлялись автором, совместно с научным руководителем. Получение тонкопленочных образцов на основе Al/Au, расшифровка и анализ, полученных научных результатов исследований, осуществлялись лично автором.



### **Апробация работы**

Основные результаты, изложенные в диссертации, докладывались и обсуждались на конференциях различного уровня: 2-nd Japanese-Russian young scientists conference on Nano-materials and Nano-technology (Tokyo, 2010); XIV международном симпозиуме “Упорядочение в минералах и сплавах (ОМА-14)” (Лондон, 2011); XI International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis (SHS-2011) (Греция, 2011); XXIV Российской конференции по электронной микроскопии (РКЭМ-2012) (Черноголовка, 2012); V Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism: Nanomagnetism (EASTMAG)" (Россия, 2013); XII International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis (SHS-2013) (США, 2013); XXV Российской конференции по электронной микроскопии (РКЭМ-2014) (Черноголовка, 2014).

Исследования по теме выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 10-03-00993а, 14-03-00515а), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (соглашения №№ 14.В37.21.0832, 14.В37.21.1646), Министерства образования и науки Российской Федерации (в рамках гос. задания СФУ в части проведения НИР на 2013 г.) – в перечисленных проектах автор диссертации являлся ответственным исполнителем.

### **Публикации**

Основные результаты работы изложены в 14 публикациях, включая 5 статей в журналах, включенных ВАК в «Перечень» ведущих рецензируемых журналов, и 9 тезисов докладов и сборников научных трудов международных и российских конференций.

### **Объем и структура работы**

Диссертация состоит из введения, 5 разделов и заключения, изложенных на 121 странице печатного текста, включая 46 рисунков, 15 таблиц и списка цитируемой литературы из 114 наименований.

## 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Все исследования фазообразования при твердофазных реакциях можно условно разделить на две большие группы: бинарные соединения металл-металл и металл-полупроводник. В группе металл-металл большое внимание уделяется бинарному соединению алюминий-золото. Это связано с широким применением этих материалов в микроэлектронике в качестве соединительных проводников, корпусов, а также металлизующих слоев [2]. Как известно, твердофазная реакция в системе Al/Au начинается уже при комнатной температуре [3–5], что вызывает фундаментальный интерес к механизмам массопереноса в этой системе. Помимо фундаментального существует также и прикладной интерес к данной системе, например, в случае использования алюминия и золота в СВЧ-транзисторах, выполненных по CMOS (КМОП) технологии [9]. При использовании данной технологии кристалл транзистора, использующий алюминиевые части, контактирует с золотым корпусом и контактами. Твердофазная реакция между алюминием и золотом приводит к образованию интерметаллических соединений, снижающих прочность контакта. На рисунке 1 продемонстрировано образование интерметаллической фазы  $Al_2Au$ , иногда называемой «пурпурной чумой», на интерфейсе золотого контакта и металлизующей алюминиевой площадки, что может привести к разрыву в области контакта.

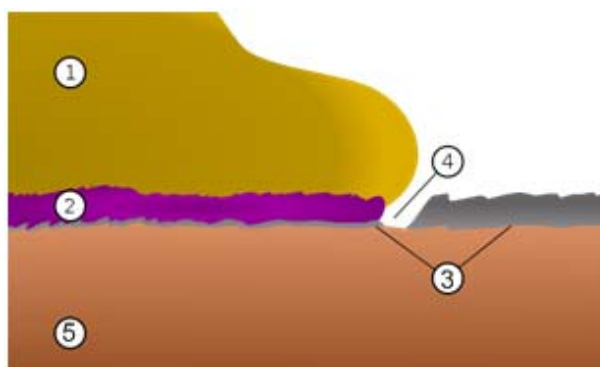


Рисунок 1. Изображение поперечного среза золотого контакта с алюминиевой металлизированной площадкой: (1) золотой контакт, (2) интерметаллическое соединение, (3) металлизированная площадка алюминия, (4) разрыв площадки, (5) медная подложка

В группе металл-полупроводник большое внимание уделяется системе Fe/Si. Соединения данной системы обладают уникальными физическими свойствами [6,7], которые имеют потенциальное практическое применение в оптоэлектронных светоизлучающих устройствах, инфракрасных детекторах и устройствах преобразования солнечной энергии [8]. Например, в работе [10] был продемонстрирован рабочий светодиод, работающий на основе кремния и железа. Система Fe/Si также представляет интерес благодаря возможности инжекции спин-поляризованных электронов в полупроводниковый слой, что открывает новые возможности для устройств спинтроники.

### 1.1 Теоретические модели расчета фазовой последовательности при твердофазной реакции

Одной из особенностей твердофазных реакций является то, что на границе раздела двух реагирующих материалов первой формируется одна определенная фаза, которая называется *первой фазой*. Важным вопросом является не только предсказание первой фазы, но и определение фазовой последовательности в

процессе твердофазной реакции. Твердофазная реакция в тонких пленках (толщиной до 100 нм) является неравновесным процессом, поэтому недопустимо использование стандартных равновесных термодинамических представлений для предсказания первой фазы [11]. Можно выделить две основные теоретические модели, которые предсказывают формирование первой фазы в бинарных системах – это модели Pretorius'a [12] и Walser-Bene [13,14].

### 1.1.1 Модель Walser-Bene

Walser и Bene [13] были одни из первых, кто сформировал свою модель предсказания первой фазы для бинарных систем. Авторы предполагали, что на границе раздела контактирующих веществ находится промежуточный аморфный слой, имеющий концентрацию, которая соответствует низкотемпературной точке эвтектики бинарной системы. Существует два правила Walser-Bene. Первое правило справедливо для систем металл-полупроводник [13] и звучит следующим образом: «Первой фазой, формирующейся при реакции на границе раздела в двухслойных системах будет самая стабильная конгруэнтно плавящаяся фаза, которая непосредственно граничит с низкотемпературной точкой эвтектики на фазовой диаграмме данной бинарной системы». В том случае, если существуют две конгруэнтно плавящиеся фазы по обе стороны от точки эвтектики, то первой будет формироваться более стабильная фаза, т.е., обладающая наибольшей температурой плавления. Таким образом, инконгруэнтно плавящиеся фазы не формируются в процессе твердофазной реакции в системе металл-полупроводник. Авторы [13] объясняют данное обстоятельство высоким энергетическим барьером, необходимым для формирования твердой фазы из жидкости для инконгруэнтных состояний. Для конгруэнтных состояний этот барьер ниже.

Второе правило было сформулировано для системы металл-металл [14]: «Первой фазой, формирующейся при твердофазной реакции в тонких

двухслойных металлических пленках является фаза, непосредственно примыкающая к низкотемпературной точке эвтектики на фазовой диаграмме».

### 1.1.2 Модель ЕНФ

Модель ЕНФ (The Effective Heat of Formation model) или модель эффективной теплоты формирования была основана Pretorius'ом и соавторами [12]. В этой модели модифицированная теплота формирования (эффективная теплота формирования) рассчитывается в зависимости от эффективной концентрации элементов, доступных на границе раздела (интерфейсе) двухслойной системы. Эффективная теплота формирования рассматривается как максимальное количество высвобожденного тепла на моль атомов, доступных в процессе формирования нового соединения при эффективной концентрации на границе раздела элементов. Процесс формирования фаз на границе раздела бинарной системы является динамичным и неравновесным. Взаимная диффузия предшествует образованию новой фазы. Таким образом, область, в которой происходит взаимная диффузия, вероятно, не будет иметь стехиометрический состав всего соединения. Вероятно, один элемент будет в избытке, а другой будет лимитировать (ограничивать) количество продукта (новой) фазы, которая будет формироваться в процессе твердофазной реакции. Авторы предполагают, что рост нового соединения на интерфейсе двухслойной системы происходит при эффективной концентрации, которая может значительно отличаться от реальной концентрации элементов. Если речь идет о тонких пленках, то эффективная концентрация элементов на границе раздела не зависит от толщины этих пленок. Эффективной концентрацией также называют концентрацию, которая приводит к наибольшей мобильности и поэтому определяется самой низкой точкой ликвидуса [15]. Таким образом, высвобожденное тепло зависит от эффективной

концентрации лимитирующего элемента и концентрации лимитирующего элемента в соединении, которое формируется в процессе:

$$\Delta H' = \Delta H^\circ \frac{\text{эффективная концентрация лимитирующего элемента}}{\text{концентрация лимитирующего элемента в соединении}}, \quad (1.1)$$

где  $\Delta H'$  – эффективная теплота формирования,  $\Delta H^\circ$  – стандартная теплота формирования (энтальпия) [16].

Правило ENF для системы металл-металл [16] гласит: «первой фазой, формирующейся в процессе взаимодействия между двумя металлами, является фаза с наименьшей эффективной теплотой формирования при концентрации соответствующей минимуму ликвидуса бинарной системы». После формирования первой фазы, для системы металл-металл модель ENF предсказывает фазу, которая формируется следующей на границе между первой фазой и оставшимся элементом – это фаза, которая содержит большую часть непрореагировавшего элемента и самую отрицательную эффективную теплоту формирования.

Для систем металл-кремний и металл-германий правило ENF звучит немного иначе [17]: «первой фазой, формирующейся в процессе взаимодействия металл-кремний и металл-германий является конгруэнтная фаза с самой отрицательной теплотой формирования при концентрации соответствующей минимуму ликвидуса бинарной системы». Дальнейшая фазовая последовательность может быть определена из следующего правила: «после формирования первой фазы, следующей формируется конгруэнтная фаза, которая содержит большую часть непрореагировавшего элемента и самую отрицательную эффективную теплоту формирования».

### 1.1.3 Сравнение моделей Walser-Bene и ENF

Подробное сравнение моделей Walser-Bene и ENF проведено в работе [11]. Показано, что обе модели правильно предсказывают первую фазу для следующих 53 пар: Ag-Al, Ag-Ga, Ag-In, Ag-Sn, Al-Co, Al-Cr, Al-Cu, Al-Hf, Al-Nb, Al-Ni, Al-

Ta, Al-Ti, Al-Zr, Au-Ga, Au-In, Au-Nb, Au-Sb, Au-Ta, Ca-Si, Co-Ge, Co-Si, Cr-Si, Cu-Ge, Cu-Mg, Cu-Pd, Cu-Pt, Cu-Sb, Cu-Si, Cu-Sn, Cu-Ti, Er-Si, Fe-Si, Ge-Hf, Ge-Mn, Ge-Ni, Ge-Pt, Ge-Rh, Ge-Ti, Hf-Si, Mg-Si, Mo-Si, Nb-Si, Os-Si, Pb-Pd, Pb-Pt, Pd-Si, Pt-Si, Si-Rh, Si-Ta, Si-V, Si-W, Si-Y, Si-Zr из 84 исследованных бинарных пар. Для семи бинарных пар: Al/Au, Al/Gd, Al/Fe, Au/V, Au/Cd, Au/Zn и Pt/Ti модель ENF верно предсказывает формирование первой фазы, в то время, как модель Walser-Bene ошибается. Для систем: Cu/Au, Cr/Pt, Cu/Zr, Gd/Si и Ge/Pd, точка эвтектики не определена достаточно точно, что не позволяет делать расчеты, т.к. обе модели зависят от минимальной точки ликвидуса. Для оставшихся систем: Al/Pt, Cu/Ga, Ge/Zr, Mn/Si и Pd/Ti, теоретические предсказания также не совпадают с экспериментом, причиной этому могут быть различные особенности, в том числе: присутствие примесей, проблемы зародышеобразования.

Главным преимуществом модели ENF перед Walser-Bene является то, что первая учитывает кинетические (эффективная концентрация) и термодинамические (теплота формирования) аргументы. Кроме того, модель ENF можно использовать для предсказания полной фазовой последовательности, в то время, как модель Walser-Bene предсказывает только первую фазу.

## 1.2 Фазообразование при твердофазной реакции в системе Al/Au

Использование алюминия в микроэлектронике в качестве контактов и металлизующего покрытия обосновано высокой электропроводностью и хорошей адгезией к различным материалам. Низкая температура плавления алюминия облегчает получение металлизующих покрытий, а огромная распространенность в земной коре (7,5%) определяет его доступность и низкую стоимость [12].

Золото имеет высокую теплопроводность, низкое электросопротивление, отличную сопротивляемость к усталости при изгибе, а также хороший коэффициент запылнения ступеньки, что важно для соединительных элементов [9].

Фазовая диаграмма Al/Au содержит пять стехиометрических соединений:  $\text{Al}_2\text{Au}$ ,  $\text{AlAu}$ ,  $\text{AlAu}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{Au}_5$  и  $\text{AlAu}_4$  [18]:

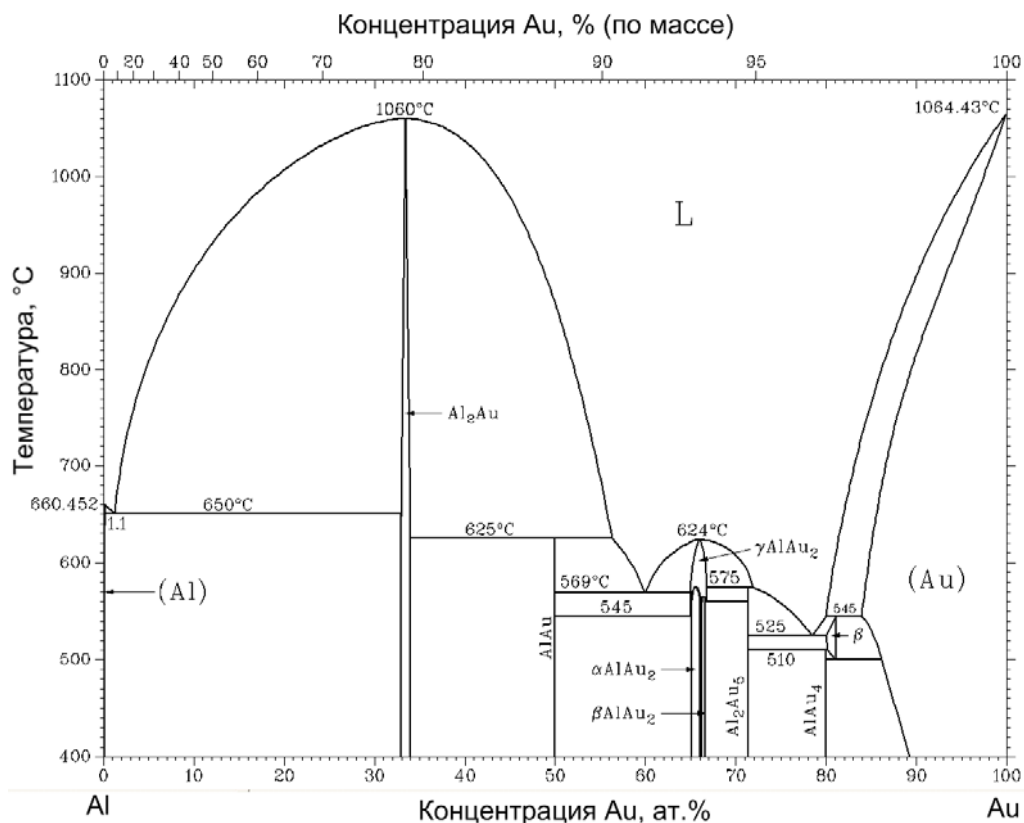


Рисунок 2. Фазовая диаграмма системы Al-Au [18]

Рассмотрим подробно каждое из стехиометрических соединений Al-Au [19]:

- 1) Фаза  $\text{Al}_2\text{Au}$  с кубической решеткой типа  $\text{CaF}_2$ , имеет пространственную группу  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}(225)$  и параметр решетки:  $a=5,997 \text{ \AA}$  [20].
- 2) Фаза  $\text{AlAu}$  с моноклинной решеткой типа  $\text{AlAu}$ , пространственная группа  $\text{P}21/\text{m}(11)$ , параметры решетки:  $a=6,403 \text{ \AA}$ ,  $b=3,335 \text{ \AA}$ ,  $c=6,321 \text{ \AA}$ , угол  $\beta=92,986$  [21].
- 3) Соединение  $\text{AlAu}_2$  имеет три модификации:



- Фаза  $\alpha$ -AlAu<sub>2</sub> с деформированной орторомбической решеткой типа MoSi<sub>2</sub>, пространственная группа Pnma(62), параметры решетки: a=6,715 Å, b=3,219 Å, c=8,815 Å [22].
  - Фаза  $\beta$ -AlAu<sub>2</sub> с деформированной орторомбической решеткой типа MoSi<sub>2</sub>, пространственная группа Pnmm(58), параметры решетки: a=8,801 Å, b=16,772 Å и c=3,219 Å [23].
  - Высокотемпературная фаза  $\gamma$ -AlAu<sub>2</sub> с тетрагональной решеткой типа MoSi<sub>2</sub>, пространственная группа I4/mmm(139), параметры решетки: a=3,349 Å, c=8,893 Å, [24].
- 4) Фаза Al<sub>2</sub>Au<sub>5</sub>: орторомбическая решетка, пространственная группа R3c(161), параметры решетки: a=7,71 Å, c=41,9 Å, [25].
- 5) Соединение AlAu<sub>4</sub> имеет две модификации:
- Фаза  $\alpha$ -AlAu<sub>4</sub> с кубической решеткой типа  $\beta$ -Mn, пространственная группа P4132(213), параметр решетки: a=6,919 Å [26].
  - Фаза  $\beta$ -AlAu<sub>4</sub> с тетрагональной решеткой типа HgMn, пространственная группа P4/mmm(123), параметры решетки: a=3,108 Å, c=3,418 Å [27].

Вышеописанные соединения Al-Au могут образовываться, как в процессе сварки золотых проводников и алюминиевых площадок в кремниевых твердых схемах, так и в результате твердофазной реакции при нагреве тонкопленочных систем Al/Au [28]. Экспериментальные исследования интерфейса массивных материалов затруднены, причиной этому является ряд ограничений исследовательских методов, не позволяющих исследовать непосредственно границу раздела между слоями. Поэтому, тонкие пленки могут служить удобной альтернативой для исследования начального этапа твердофазной реакции, протекающей на границе раздела контактов в микроэлектронных устройствах.

Первые систематические исследования пленок Al/Au начались в 60-х годах [29,30]. В результате длительного отжига пленок Al/Au (толщиной 12/10 нм) наблюдалось образование только двух фаз – Al<sub>2</sub>Au и AlAu<sub>2</sub>. Исследования адгезии пленок Al/Au к подложке показали, что адгезия интерметаллического соединения

Al-Au получилась больше, чем адгезия золота или алюминия (рисунок 3а). Исследования электропроводности тонких пленок Al/Au (рисунок 3б) выявили увеличение электросопротивления в процессе отжига пленок. Предполагается [29,30], что золото является главным диффузантом в системе Al/Au, однако авторы так и не могли объяснить, почему интерметаллические фазы формируются последовательно, а не одновременно.

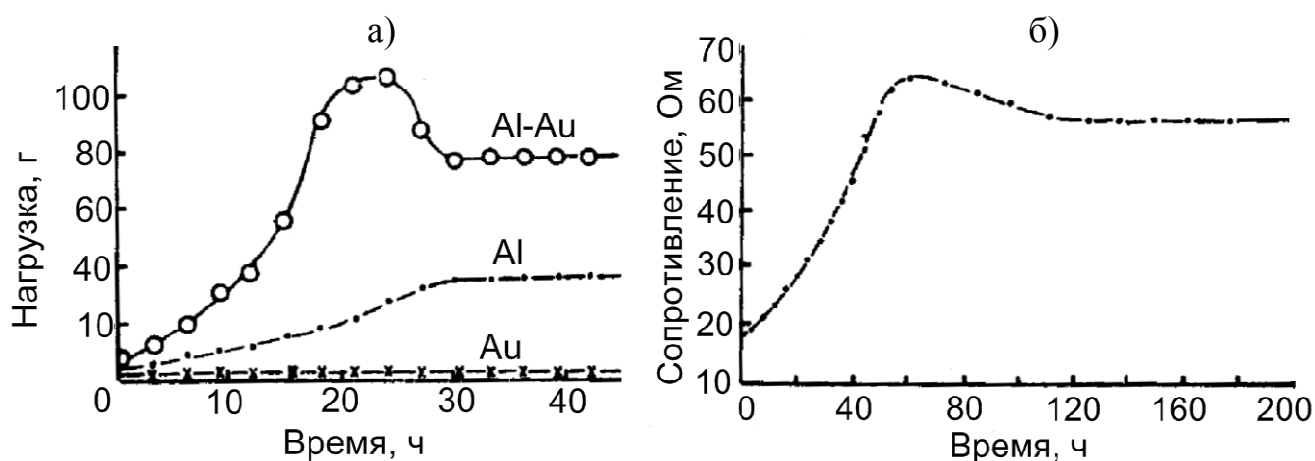


Рисунок 3. Результаты измерений адгезии (а) и сопротивления (б) пленок Al/Au [29,30]

Авторы работ [29,30] также никак не объясняли отсутствие других интерметаллических соединений, присутствующих на фазовой диаграмме Al-Au [31], что привлекло интерес других исследователей.

### 1.2.1 Экспериментальные исследования фазообразования при твердофазной реакции в системе Al/Au

В работе [28] впервые наблюдали последовательное образование фаз  $AlAu_2$ ,  $Al_2Au$ ,  $AlAu_4$  и  $Al_2Au_5$  (таблица 1), также зарегистрированы две неизвестные фазы. Толщины индивидуальных слоев в исследованных пленках составляли: алюминий 120-240 нм, золото 190-410 нм. Определено, что на фазообразование в пленках

Al/Au влияют следующие параметры: время, температура, а также исходное соотношение толщин пленок.

Таблица 1. Фазовая последовательность, полученная в результате твердофазной реакции в пленках Al/Au в работе [28]

Т, °С	Время, ч	Соотношение толщин пленок, $n=\sigma_{Au}/\sigma_{Al}$	Фазовая последовательность
100	150	0,6;1,2;3	AlAu <sub>2</sub> – AlAu <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> Au – Al <sub>2</sub> Au/Au
150	60	0,6	AlAu <sub>2</sub> – AlAu <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> Au – Al <sub>2</sub> Au
230	1	0,6	AlAu <sub>2</sub> – AlAu <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> Au – Al <sub>2</sub> Au
300	0,33	0,6	AlAu <sub>2</sub> – AlAu <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> Au – Al <sub>2</sub> Au
150	-	1,2	AlAu <sub>2</sub> – AlAu <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> Au – AlAu <sub>2</sub> /неизв. фаза №1
150	60	3	AlAu <sub>2</sub> – AlAu <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> Au <sub>5</sub> – AlAu <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> Au <sub>5</sub> /AlAu <sub>4</sub> – AlAu <sub>4</sub> /Au
230	3	3	AlAu <sub>2</sub> – AlAu <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> Au <sub>5</sub> – AlAu <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> Au <sub>5</sub> /AlAu <sub>4</sub> – AlAu <sub>4</sub> /Au
300	-	3	AlAu <sub>2</sub> – AlAu <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> Au <sub>5</sub> – AlAu <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> Au <sub>5</sub> /AlAu <sub>4</sub> /неизв. фаза №2

Первая попытка построения схематичной диаграммы (рисунок 4), демонстрирующей последовательность формирования фаз в процессе твердофазной реакции в пленках Al/Au в зависимости от времени и температуры была предпринята в работе [4]. Толщины индивидуальных слоев алюминия варьировались от 300 до 700 нм, золота – 100 до 300 нм. Конечная фаза зависела от материала, который оставался непрореагировавшим. В том случае, если оставался алюминий, то конечной являлась фаза Al<sub>2</sub>Au. Если оставалось непрореагировавшим золото, то наблюдали фазу AlAu<sub>4</sub>.

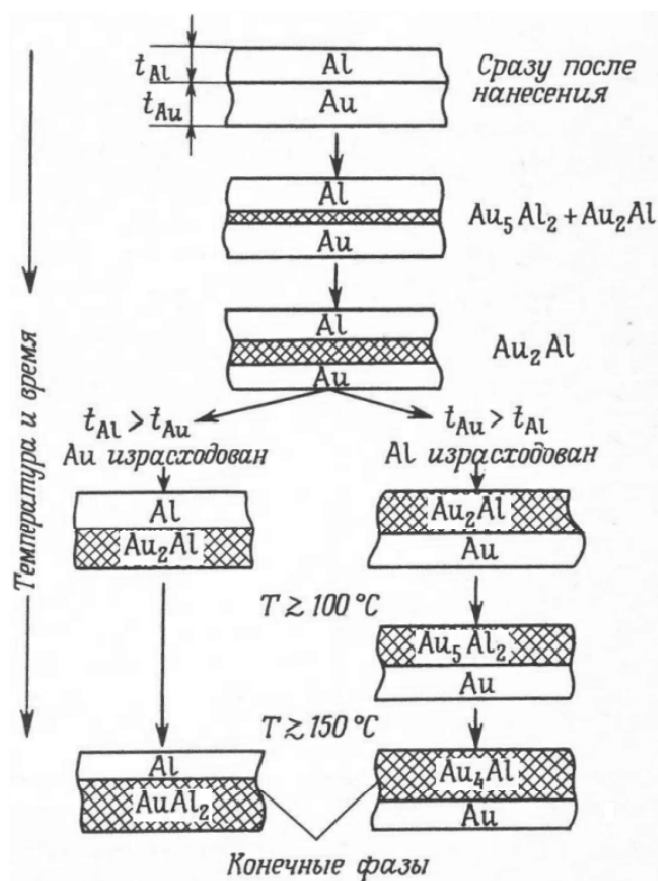


Рисунок 4. Схематическая диаграмма формирования фаз в пленках Al/Au [4]

Исследования фазовой последовательности в процессе твердофазной реакции в пленках Al/Au (толщина Al варьировалась от 550 до 50 нм, при этом толщина Au изменялась от 100 до 240 нм) были продолжены в работе [5]. В результате схематичная диаграмма была значительно расширена (рисунок 5). Однозначно объяснить, почему фазы формируются именно в этой последовательности, авторы работы не могли, но был сделан ряд предположений:

1. Новое интерметаллическое соединение начинает образовываться на границе раздела контактирующих элементов.
2. Между двумя прилегающими фазами существует промежуточный слой, имеющий определенный состав, который может отличаться от состава всего соединения.
3. Образование нового соединения определяется составом межфазного слоя и энергией, необходимой для формирования данного интерметаллического соединения.

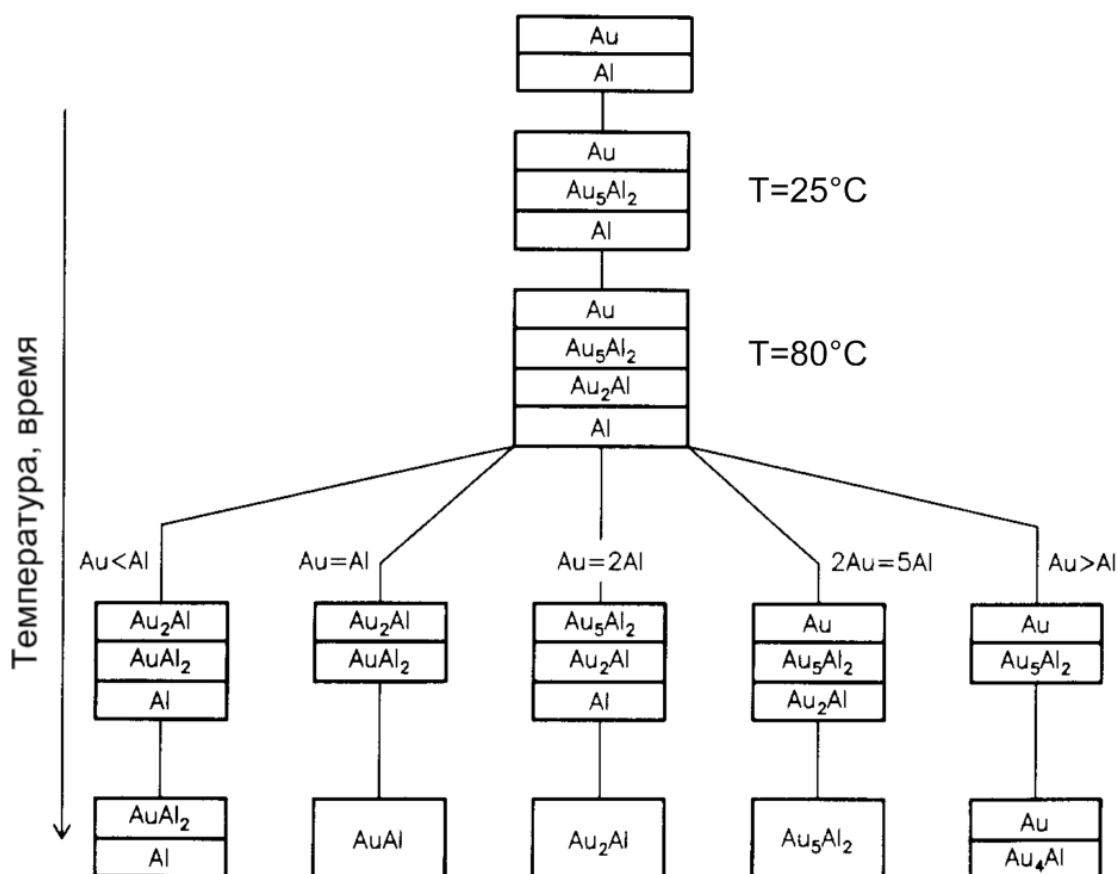


Рисунок 5. Схематическая диаграмма, демонстрирующая фазовую последовательность в тонких пленках Al/Au в зависимости от температуры и времени [5]

Также стоит отметить, что во всех случаях, кроме одного ( $\text{Au}=\text{Al}$ ) не наблюдали образование фазы  $\text{AlAu}$  (см. рисунок 5). В работе [11] сделано предположение, что большое температурное различие ( $\Delta T=200^{\circ}\text{C}$ ) между линией ликвидуса и точкой перитектики для фазы  $\text{AlAu}$  (см. рисунок 2) могло создать значительный энергетический барьер и предотвратить образование фазы  $\text{AlAu}$ .

В работах [32,33] исследования проводили на образцах двух типов: тип А: толщины пленок Al и Au – 0,3 и 1 мкм, соответственно; тип В:  $\text{Al}=\text{Au}=1$  мкм. Отжиг пленок производили в течение суток при фиксированных температурах: 125, 150 и  $175^{\circ}\text{C}$ . Получены фазовые последовательности в процессе твердофазной реакции для образцов типа А (таблица 2) и образцов типа В (рисунок 6).

Таблица 2. Фазовая последовательность, полученная в результате твердофазной реакции в пленках Al/Au для образцов типа А [33]

Время отжига, ч	Температура отжига, °С		
	125	150	175
0	Au+Al	Au+Al	Au+Al
0,25	Au+Al	Au+Al	Au+Al+Al <sub>2</sub> Au <sub>5</sub>
0,5	Au+Al	Au+Al+Al <sub>2</sub> Au <sub>5</sub>	Au+Al+Al <sub>2</sub> Au <sub>5</sub> +AlAu <sub>4</sub>
1	Au+Al+Al <sub>2</sub> Au <sub>5</sub>	Au+Al+Al <sub>2</sub> Au <sub>5</sub>	Au+Al <sub>2</sub> Au <sub>5</sub> +AlAu <sub>4</sub>
2	Au+Al+Al <sub>2</sub> Au <sub>5</sub>	Au+Al+Al <sub>2</sub> Au <sub>5</sub> +AlAu <sub>4</sub>	Au+Al <sub>2</sub> Au <sub>5</sub> +AlAu <sub>4</sub>
4	Au+Al+Al <sub>2</sub> Au <sub>5</sub>	Au+Al <sub>2</sub> Au <sub>5</sub> +AlAu <sub>4</sub>	Au+Al <sub>2</sub> Au <sub>5</sub> +AlAu <sub>4</sub>
8	Au+Al+Al <sub>2</sub> Au <sub>5</sub>	Au+Al <sub>2</sub> Au <sub>5</sub> +AlAu <sub>4</sub>	Au+Al <sub>2</sub> Au <sub>5</sub> +AlAu <sub>4</sub>
16	Au+Al+Al <sub>2</sub> Au <sub>5</sub> +AlAu <sub>4</sub>	Au+Al <sub>2</sub> Au <sub>5</sub> +AlAu <sub>4</sub>	Au+Al <sub>2</sub> Au <sub>5</sub> +AlAu <sub>4</sub>
24	Au+Al+Al <sub>2</sub> Au <sub>5</sub> +AlAu <sub>4</sub>	Au+Al <sub>2</sub> Au <sub>5</sub> +AlAu <sub>4</sub>	Au+Al <sub>2</sub> Au <sub>5</sub> +AlAu <sub>4</sub>

Показано, что изменение температуры отжига образцов влияло только на скорость образования фаз и почти никак не влияло на фазовую последовательность.

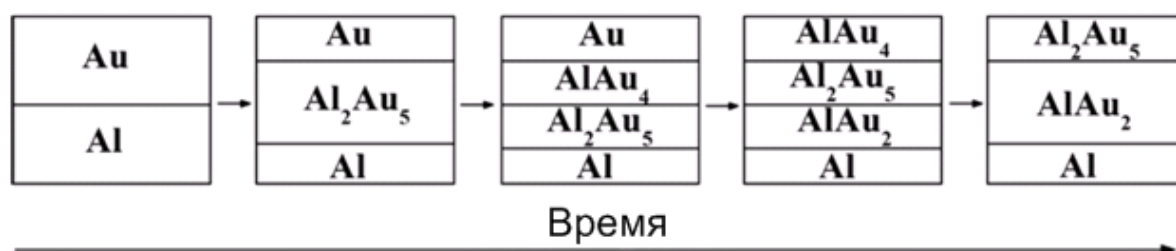


Рисунок 6. Фазовая последовательность, полученная в результате твердофазной реакции пленок Al/Au для образцов типа В [32]

Также можно выделить целую группу работ, посвященных исследованию формирования контактного соединения между алюминием и золотом, используя термический нагрев (150-220°C), ультразвук и давление (~70 мПа) [34–39]. Например, при прикреплении золотого проволочного контакта к алюминиевому металлизующему слою. В работе [39] методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии был рассмотрен процесс

твердофазной реакции при получении и последующем нагреве данного контактного соединения Al/Au. Очевидно, что фазовая последовательность при твердофазной реакции в данном случае отличается от фазовой последовательности, наблюдаемой в пленках Al/Au.

Работы [40,41] демонстрируют, что температуры плавления наночастиц алюминия и золота существенно не изменяется при уменьшении их размера до 10 нм. Таким образом, столь относительно низкая температура ( $0,15 \times T_{\text{плав}}$ ) инициирования твердофазной реакции в тонких пленках Al/Au не может быть объяснена с точки зрения обычных термодинамических переходов состояния вещества.

### **1.2.2 Теоретические расчеты фазовой последовательности при твердофазной реакции в системе Al/Au**

В соответствии с моделью ENF [12] (см.п.1.1.2) можно рассчитать эффективную теплоту формирования соединений Al-Au, и, на основе этого, установить фазовую последовательность при твердофазных реакциях в тонких пленках Al/Au. Данные расчеты были выполнены в работе [16]. Анализ фазовой диаграммы системы Al-Au (рисунок 7б) показывает, что низкотемпературная точка эвтектики приходится на состав  $\text{Al}_{0,220}\text{Au}_{0,780}$ . Таким образом, эффективная концентрация – это 78 ат.% Au и 22 ат.% Al (рисунок 7а). Вследствие этого, для соединений:  $\text{Al}_2\text{Au}_5$ ,  $\text{AlAu}_2$ ,  $\text{AlAu}$  и  $\text{Al}_2\text{Au}$  лимитирующим элементом является алюминий, а для  $\text{AlAu}_4$  – золото. Используя данные стандартной теплоты формирования, произведен расчет эффективной теплоты формирования для каждого соединения Al-Au (см.таблицу 3) [16].

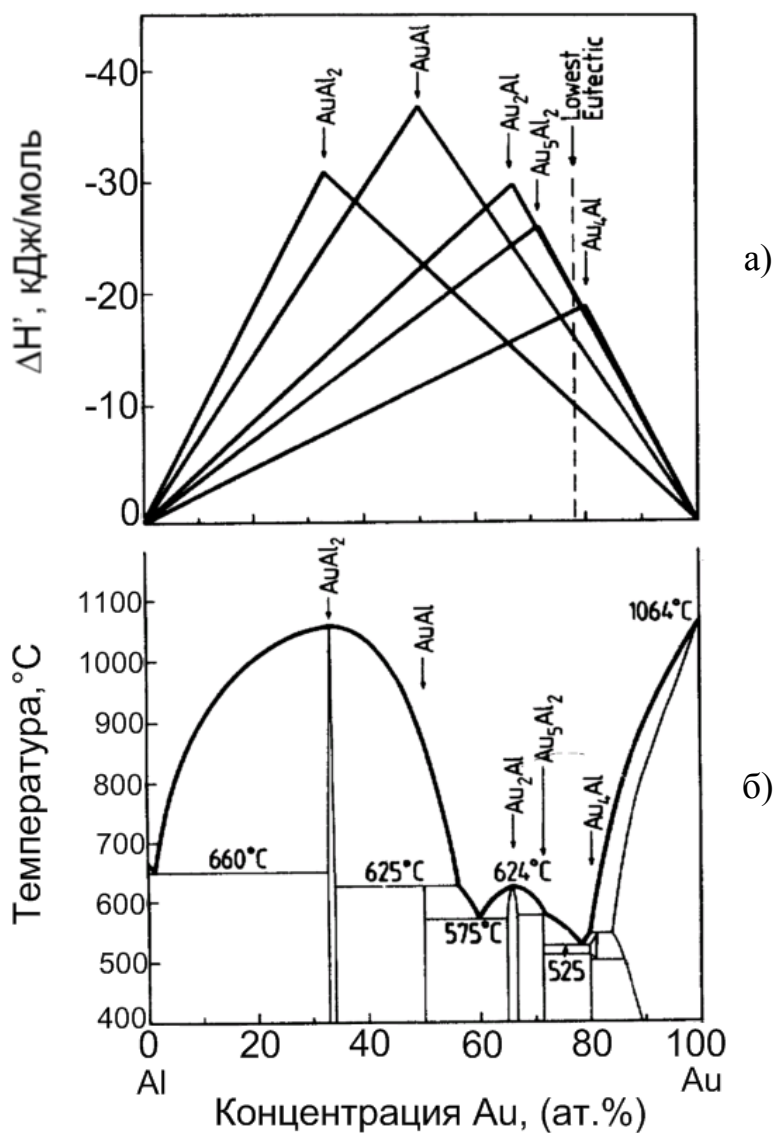


Рисунок 7. График зависимости эффективной теплоты формирования от концентрации (а) и фазовая диаграмма системы Al-Au (б) [16]

Таблица 3. Расчет эффективной теплоты формирования для соединений Al-Au (л.э. – лимитирующий элемент) [16]

Соединение	Au, ат.%/100	Al ат.%/100	$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	Л.э.	$\Delta H'$ , кДж/моль
$\text{AlAu}_4$	0,8	0,2	- 19	Au	$= - 19 \cdot (0,78/0,8) = - 18,5$
$\text{Al}_2\text{Au}_5$	0,714	0,286	- 26	Al	$= - 26 \cdot (0,22/0,286) = - 20$
$\text{AlAu}_2$	0,667	0,333	- 30	Al	$= - 30 \cdot (0,22/0,333) = - 19,8$
$\text{AlAu}$	0,5	0,5	- 37	Al	$= - 37 \cdot (0,22/0,5) = - 16,3$
$\text{Al}_2\text{Au}$	0,333	0,667	- 31	Al	$= - 31 \cdot (0,22/0,667) = - 10,2$



Следуя правилу ЕНФ [12], первой фазой должна формироваться фаза с самой отрицательной эффективной теплотой формирования, т.е., фаза  $Al_2Au_5$  ( $\Delta H^* = -20$  кДж/моль). Следует отметить, что эффективная теплота формирования фазы  $AlAu_2$  лишь незначительно меньше ( $\Delta H^* = -19,8$  кДж/моль). Разница между эффективной теплотой формирования фаз  $Al_2Au_5$  и  $AlAu_2$  составляет всего 0,2 кДж/моль. Другими словами, с термодинамической точки зрения вероятность формирования этих фаз примерно одинакова, возможно даже одновременное образование.

В соответствии с моделью ЕНФ при нагреве тонких пленок  $Al/Au$  в процессе твердофазной реакции фазовая последовательность при атомном содержании  $Al > Au$  будет выглядеть следующим образом:  $Al_2Au_5 \rightarrow AlAu_2 \rightarrow AlAu \rightarrow Al_2Au$ . В случае  $Al < Au$  будут последовательно формироваться две фазы:  $Al_2Au_5 \rightarrow AlAu_4$ .

В соответствии с моделью Walser-Bene [13] (см. п. 1.1.1) для систем металл-металл первой фазой, формирующейся в процессе твердофазной реакции является фаза, непосредственно примыкающая к низкотемпературной точке эвтектики на фазовой диаграмме. На фазовой диаграмме системы  $Al-Au$  (рисунок 8б) видно, что такой фазой является  $AlAu_4$ .

Таким образом, результаты расчетов теоретических моделей ЕНФ и Walser-Bene для системы  $Al/Au$  не согласуются между собой.

### 1.2.3 Сравнение экспериментальных и теоретических результатов

В работах [4,5,32,33] было экспериментально доказано, что  $Al_2Au_5$  является первой фазой, формирующейся в процессе твердофазной реакции, инициированной термическим отжигом, при этом некоторые авторы [28–30] ошибочно полагали, что первой формируется фаза  $AlAu_2$ . Можно предположить, что данная ошибка была допущена из-за того, что исследования проводили после длительного термического отжига. По этой же причине в работе [4] ошибочно

регистрировали одновременное формирование фаз  $AlAu_2$  и  $Al_2Au_5$ , когда на самом деле данные фазы формируются последовательно. Эту ошибку можно было избежать, проведя непрерывный *in situ* нагрев с регистрацией изменений фазового состава. Сопоставление экспериментальных результатов с результатами предсказаний модели ЕНФ [12] выявили, что модель ЕНФ корректно предсказываются первую фазу для системы  $Al/Au$ . В свою очередь модель Walser-Vene [13] первой фазой ошибочно предсказывает фазу  $AlAu_4$ .

Существуют противоречия в определении второй фазы при твердофазной реакции. Одна [32,33] группа экспериментальных работ утверждает, что второй фазой является  $AlAu_4$ , другая [4,5] –  $AlAu_2$ . При этом теоретическая модель ЕНФ предсказывает второй – фазу  $AlAu_2$ .

Конечная фаза в большинстве экспериментальных работ зависит от исходного соотношения алюминия и золота. В том случае, если алюминия больше, то конечной фазой является фаза  $Al_2Au$ . Если золота больше, то наблюдают фазу  $AlAu_4$ . Также может оставаться небольшое количество непрореагировавшего материала [4,5].

Таким образом, литературный обзор выявил противоречия в определении фазовых последовательностей в процессе твердофазной реакции в пленках  $Al/Au$ .

### 1.3 Фазообразование при твердофазной реакции в системе Fe/Si

На рисунке 9 представлена фазовая диаграмма бинарной системы Fe-Si [31].

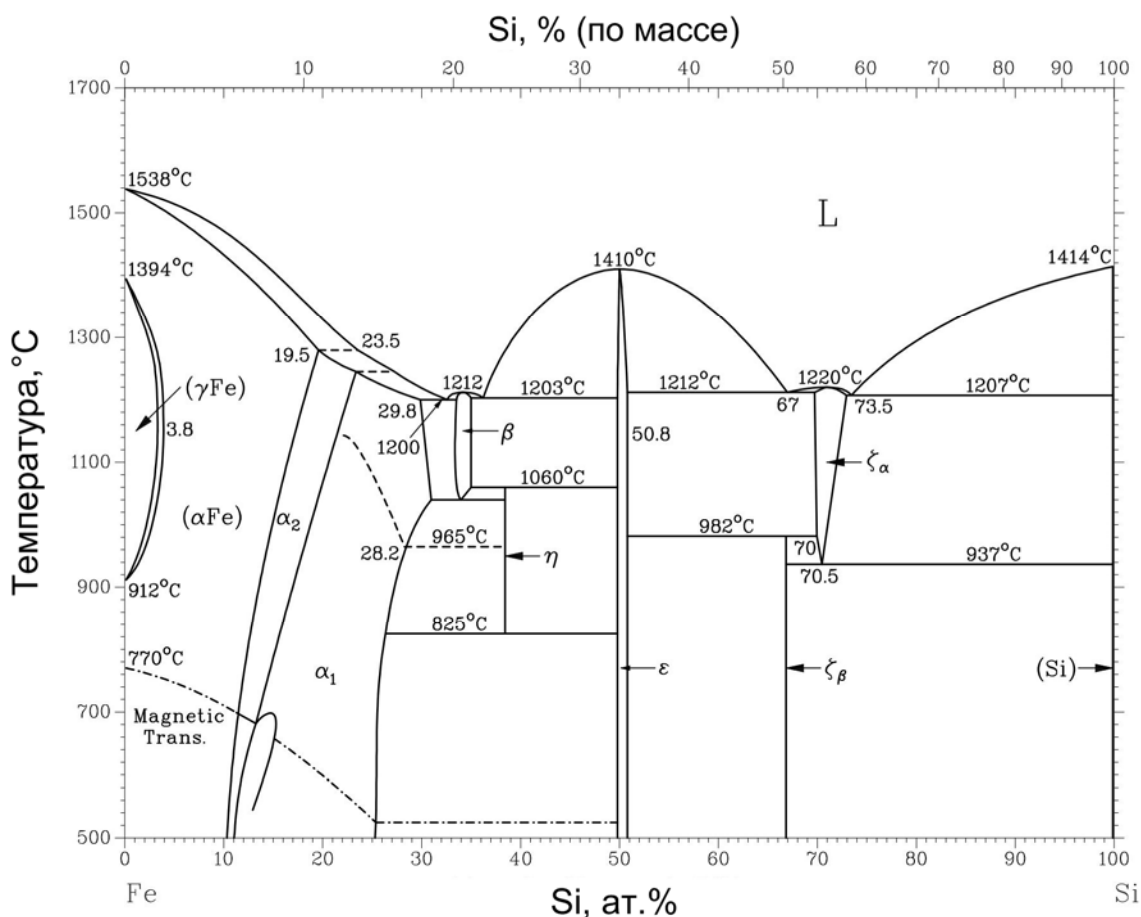


Рисунок 9. Фазовая диаграмма системы Fe-Si [31]

Возможно формирование следующих стехиометрических соединений: Fe<sub>3</sub>Si, Fe<sub>2</sub>Si, Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, FeSi и FeSi<sub>2</sub>. Ферромагнитные свойства фазы Fe<sub>3</sub>Si [42,43] интересны благодаря потенциальному применению этой фазы в устройствах спинтроники. Фаза FeSi<sub>2</sub> существует в трех модификациях: металлическая α-фаза с тетрагональной решеткой, полупроводниковая β-фаза с орторомбической решеткой и γ-фаза с кубической решеткой. Фаза β-FeSi<sub>2</sub> является многообещающим кандидатом для использования в транзисторах [44], а также в оптоэлектронных светоизлучающих устройствах, инфракрасных детекторах и

устройствах преобразования солнечной энергии [8]. Фаза  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> имеет узкую ширину запрещенной зоны – 0,87 eВ, а также очень высокий коэффициент оптического поглощения ( $\alpha > 10^5 \text{ см}^{-1}$ ) [8,45].

### 1.3.1 Экспериментальные исследования фазообразования в системе Fe/Si

Работы по исследованию процессов твердофазных реакций (ТФР) в системе Fe/Si можно условно разделить на три основные группы. Первая группа исследует начальный этап образования силицидов железа при твердофазной реакции между сверхтонкими пленками железа (толщиной до 3 нм) и монокристаллическим кремнием. Вторая группа – взаимодействие между тонкими пленками железа (толщиной от 3 нм до 150 нм) и монокристаллическим кремнием. Третья группа посвящена исследованию тонкопленочных мультислойных систем (Fe/Si)<sub>n</sub>. Физико-химических свойства и процессы фазообразования в данных группах значительно отличаются, поэтому они будут рассмотрены отдельно.

Большинство работ посвящено исследованию сверхтонких и тонких слоев железа на монокристаллической подложке кремния. Это связано с ориентированностью современных исследователей на микроэлектронную промышленность, а именно на технологию интегральных схем. Мультислойные системы (Fe/Si)<sub>n</sub> является подходящими кандидатами для изучения структур типа ферромагнетик/полупроводник, которые имеют потенциальное практическое применение в устройствах спинтроники [46,47].

### 1.3.1.1 Сверхтонкие пленки Fe на подложке монокристаллического Si(100)

Сверхтонкие пленки Fe толщиной до 30 монослоев (МС) в работе [48] получали путем термического напыления железа в сверхвысоком вакууме на монокристаллическую подложку Si(100) при комнатной температуре. Толщина одного монослоя  $\alpha$ -Fe в случае ориентации [110] составляет  $\approx 2 \text{ \AA}$ , с атомной плотностью  $1,7 \cdot 10^{15} \text{ атом/см}^2$ . Исследования показали, что первый монослой железа покрывает поверхность кремния почти равномерно. При напылении пленки толщиной более 1 МС происходит спонтанная реакция между железом и кремнием с образованием аморфного слоя силицида железа, состав которого близок к  $\text{Fe}_3\text{Si}$ . При толщине пленки Fe более 5 МС реакция между железом и кремнием существенно замедляется и начинает формироваться поликристаллическая пленка Fe с растворенными в ней атомами Si. Небольшое растворение кремния в слое железа продолжается до тех пор, пока толщина слоя железа не превысит 20 МС.

В работе [49] методом фотоэлектронной спектроскопии исследованы сверхтонкие слои Fe на подложке Si(100), полученные методами реактивного напыления и твердофазной эпитаксии. При напылении первых трех монослоев получены результаты аналогичные работе [48]. При увеличении толщины слоя железа больше трех МС наблюдали образование слоя железа. На основании проведенных исследований построена схематичная диаграмма (рисунок 10), демонстрирующая области формирования силицидов FeSi и  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> в зависимости от температуры и толщины слоя железа.

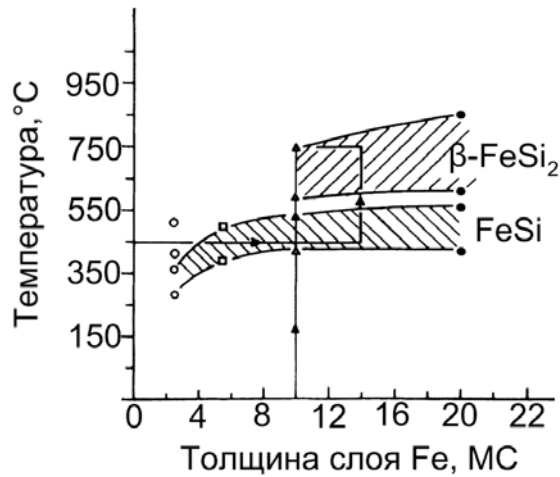


Рисунок 10. Схематичная фазовая диаграмма сверхтонких пленок Fe на Si(100) [49]

В работе [50] также исследовали начальную стадию фазообразования на границе раздела Fe и Si(100). Во время напыления сверхтонкого слоя железа  $\approx 3,4 \text{ \AA}$  при комнатной температуре наблюдали формирование разупорядоченного твердого раствора Fe-Si. При увеличении толщины железа до  $\approx 4,3 \text{ \AA}$  твердый раствор переходит в фазу Fe<sub>3</sub>Si. При нагреве до 150°C наблюдали образование стабильной фазы  $\epsilon$ -FeSi.

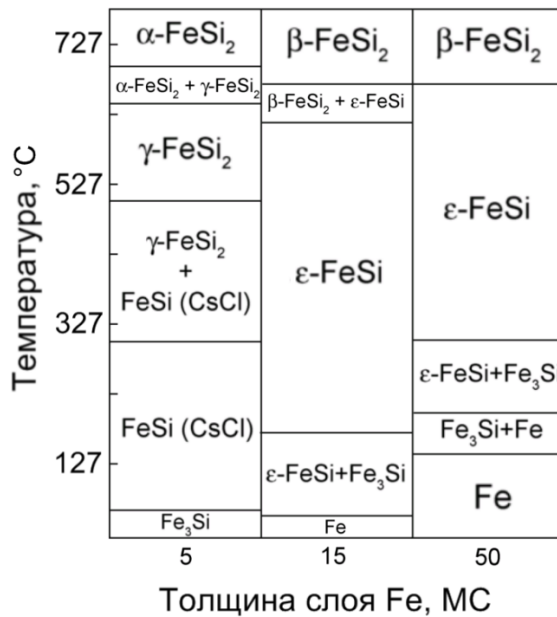


Рисунок 11. Схематичная фазовая диаграмма сверхтонких пленок Fe на Si(100) [51]

На рисунке 11 представлена фазовая диаграмма, демонстрирующая фазовую последовательность при твердофазной реакции в системе Fe/Si(111) [51,52]. Исследования показали, что при напылении 1-3 МС железа на поверхность Si(100) образуется твердый раствор кремния в железе. При увеличении слоя Fe до 5-7 МС наблюдается образование аморфной фазы Fe<sub>3</sub>Si. При дальнейшем увеличении толщины Fe наблюдали образование равномерной пленки на поверхности образца. При отжиге Fe(15 МС)/Si(100) наблюдали последовательное образование трех стабильных силицидов железа: Fe<sub>3</sub>Si, ε-FeSi и β-FeSi<sub>2</sub>.

Таким образом, твердофазная реакция в сверхтонких пленках Fe/Si(100) происходит следующим образом. При толщине слоя железа равной одному монослою формируется равномерная пленка Fe. При увеличении толщины слоя Fe >1 МС происходит спонтанная реакция между железом и кремнием с образованием аморфного слоя Fe-Si, а, при напылении Fe >3-5 МС аморфной фазы Fe<sub>3</sub>Si. При дальнейшем увеличении толщины Fe наблюдается рост пленки железа на поверхности образца. При нагреве системы Fe/Si(100), в зависимости от толщины слоя железа происходит формирование силицидов железа Fe<sub>3</sub>Si, FeSi и FeSi<sub>2</sub>.

### 1.3.1.2 Сверхтонкие пленки Fe на подложке монокристаллического Si(111)

Толщина одного монослоя α-Fe в случае ориентации [111] составляет ≈0,83 Å, с атомной плотностью 7,07\*10<sup>14</sup> атом/см<sup>2</sup>.

Для сверхтонких пленок Fe, полученных напылением на подложку Si(111) [53,54], схематичные диаграммы (см.рисунок 12 и 13), демонстрирующие фазовые последовательности при твердофазной реакции, выглядят иначе, чем в случае напыления на подложку Si(100) (см.рисунок 10 и 11).

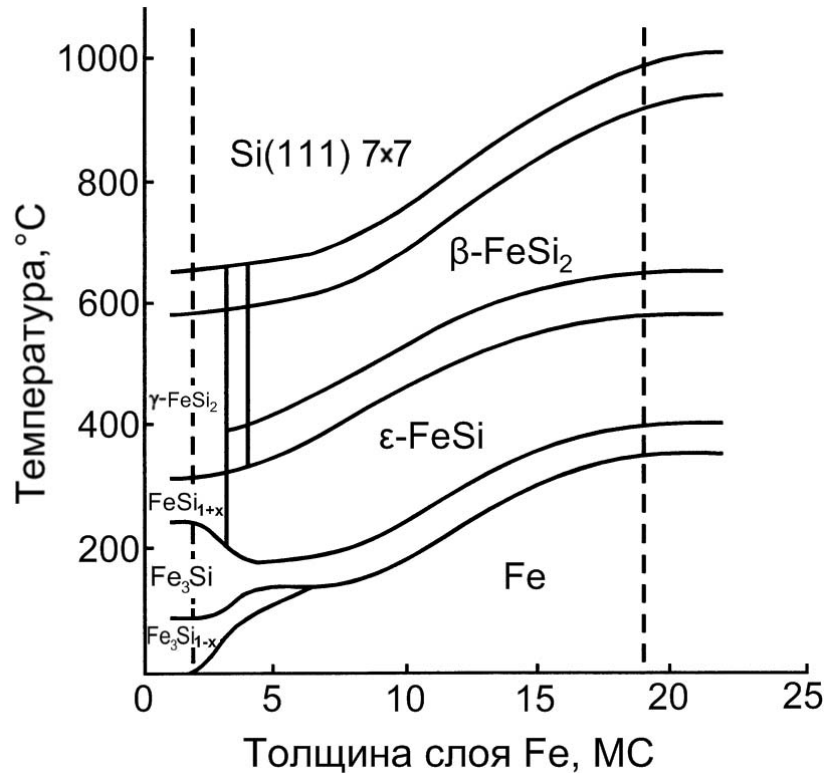


Рисунок 12. Схематичная фазовая диаграмма сверхтонких пленок Fe на Si(111) [53,54]

Анализ диаграммы (рисунок 12) показывает, что при напылении Fe толщиной  $< 2$  нм при комнатной температуре на поверхности Si(111) спонтанно формируются соединения типа  $\text{Fe}_3\text{Si}_{1-x}$ . Это связано с высокой растворимостью железа в кремнии при комнатной температуре [18]. При толщинах железа  $\leq 3,5$  нм наблюдали образование фазы  $\text{Fe}_3\text{Si}$  при температуре  $\approx 90^\circ\text{C}$ , при увеличении толщины железа до 4,8 нм температура формирования фазы  $\text{Fe}_3\text{Si}$  повышается до  $\approx 140^\circ\text{C}$  [53,54]. Дальнейшее увеличение толщины слоя Fe приводит к повышению минимальной температуры формирования не только первой фазы  $\text{Fe}_3\text{Si}$ , но и последующих фаз  $\text{FeSi}$  и  $\text{FeSi}_2$ . Фазовая диаграмма (рис.14) дает возможность определять температуры формирования фаз Fe-Si, как для твердофазной эпитаксии (solid phase epitaxy – напыление проводится на подложку при комнатной температуре с последующим нагревом), так и для реактивной эпитаксии (reactive deposition epitaxy – напыление на подложку, нагретую до определенной температуры).



Следует отметить, что в более поздней работе [55], тех же самых авторов, что и [53,54], не наблюдали формирования соединений типа  $\text{Fe}_3\text{Si}_{1-x}$  на начальном этапе формирования силицидов.

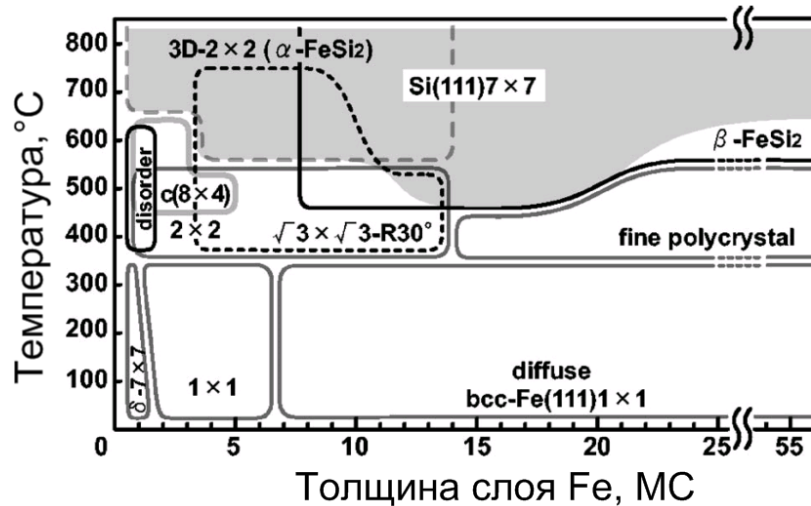


Рисунок 13. Схематичная фазовая диаграмма сверхтонких пленок железа на Si(111) [56]

На рисунке 13 представлена еще одна схематичная фазовая диаграмма сверхтонких пленок железа (0,2-56 нм) на подложке кремния (111), полученных методом твердофазной эпитаксии [56]. Исследования проводили в диапазоне температур 300-800 °C с шагом 100 °C, время отжига на каждом шаге – 10 минут. В соответствии с диаграммой (рисунок 13) при напылении  $\approx 1$  нм железа формируется структура типа  $\delta$ -7x7. Метастабильная фаза  $\text{FeSi}(111)1 \times 1$  со структурой типа CsCl формируются при толщинах железа от  $\approx 2$  до 7 нм. При дальнейшем увеличении толщины слоя железа наблюдается образование фазы  $\text{Fe}(111) 1 \times 1$  на поверхности образца. Стоит отметить, что в работе [56] также не наблюдали формирование фазы  $\text{Fe}_3\text{Si}$ , о которой сообщали в работах [53,54].

В работе [57] при напылении 2 нм железа на подложку кремния (111) наблюдали формирование твердого раствора Fe-Si и метастабильной фазы  $\text{FeSi}$  со структурой типа CsCl. При дальнейшем увеличении толщины Fe (>8 нм) наблюдался рост пленки железа на поверхности образца. При нагреве системы

Fe/Si(111) наблюдали последовательное формирование стабильных фаз  $\epsilon$ -FeSi и  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. Показано, что формированию фазы  $\epsilon$ -FeSi предшествует образование твердого раствора Fe-Si.

Анализ литературных данных по исследованию фазообразования при твердофазных реакциях при комнатной температуре между сверхтонкой пленкой Fe (толщиной  $< 7$  нм) и Si(111) показал, что наиболее часто формируется твердый раствор Fe-Si и метастабильная фаза FeSi со структурой типа CsCl. При увеличении толщины пленки железа ( $> 8$  нм) происходит рост пленки Fe на поверхности образца. Нагрев системы Fe/Si(111) приводит к последовательному формированию стабильных силицидов железа  $\epsilon$ -FeSi и  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. Таким образом, твердофазные реакции в сверхтонких пленках железа на подложке кремния (111) отличаются от реакций на подложке Si(100), в первом случае первой, формируется метастабильная фаза FeSi (со структурой CsCl), во втором наблюдали формирование фазы Fe<sub>3</sub>Si.

### 1.3.1.3 Тонкие пленки Fe на подложке монокристаллического Si

На основании обзора твердофазного взаимодействия сверхтонких пленок железа с монокристаллической подложкой кремния (см. п.1.3.1.1-1.3.1.2) было показано, что возможно формирование как стабильных соединений: Fe<sub>3</sub>Si,  $\epsilon$ -FeSi и  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, так и метастабильных соединений: FeSi со структурой CsCl и  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>. В случае твердофазных реакций между тонкими пленками железа (3÷150 нм) и монокристаллическим кремнием представляет интерес исследование фазообразования и установление зависимости между толщиной пленки железа и минимальной температурой формирования силицида в процессе твердофазной реакции.

Известно, что начало твердофазной реакции начинается с проникновения атомов кремния в решетку железа, что приводит к формированию твердого

раствора Fe-Si [58,59]. Среди разных групп исследователей существуют разногласия относительно первой фазы, формирующейся в процессе твердофазной реакции. Результаты экспериментальных исследований твердофазных реакций в тонких пленках Fe толщиной от 3 до 150 нм на подложке Si(100) и Si(111) представлены в таблице 4, приведены данные об условиях проведения исследований (тип подложки, температурные диапазоны наблюдаемых соединений и т.д.).

В работах [48,58,60] первой фазой, формирующейся в процессе твердофазной реакции между тонкой пленкой железа и монокристаллическим кремнием наблюдали фазу  $\text{Fe}_3\text{Si}$ . Формирование фазы  $\text{Fe}_3\text{Si}$  наблюдали в широком температурном диапазоне от 75 до 450°C. Небольшие температуры формирования – 75°C [48] наблюдали в относительно тонких пленках (~6 нм), в пленках толщиной  $\approx 100$  нм фаза  $\text{Fe}_3\text{Si}$  формируется при температуре 450°C [58].

В работах [44,61–63] первой фазой регистрировали стабильную фазу  $\epsilon\text{-FeSi}$ . Формирование фазы  $\epsilon\text{-FeSi}$  наблюдали при температурах от 400 до 500°C. Толщины пленок составили от 3 до 120 нм.

Независимо от того, какая фаза формируется первой –  $\text{Fe}_3\text{Si}$  или  $\text{FeSi}$ , следующей формируется стабильная фаза  $\beta\text{-FeSi}_2$  при температурах 550-625°C [48,58,61,62]. После  $\beta\text{-FeSi}_2$  при 900-1000°C наблюдается формирование высокотемпературной фазы  $\alpha\text{-FeSi}_2$  [59–61].

В некоторых работах на границе раздела между подложкой кремния и слоем железа присутствовал оксидный слой, который приводил к существенному повышению температуры формирования силицидов железа [59,60]:  $\text{Fe}_3\text{Si}$  – 600°C,  $\text{FeSi}$  – 700°C,  $\beta\text{-FeSi}_2$  – 800-900°C. При относительно низких температурах (<700°C) наличие оксидных слоев существенно влияет на температуру формирования силицидов железа и вызывает сдвиг в сторону более высоких температур от 150 до 300°C [64–70]. Однако, при температурах >900°C влияние оксидного слоя на фазообразование было незначительным, вызывая сдвиг на 50-100°C [59,60].

На основании анализа результатов экспериментальных исследований [48,51,58,61,63,71] построен график (рисунок 14), демонстрирующий зависимость между толщиной слоя железа и минимальной температурой формирования силицидов железа в системе: пленка железа на монокристаллическом кремнии. Работы, в которых обнаружены оксидные слои не учитывали. Известно [72], что с уменьшением размера частиц увеличивается их поверхностная энергия, и как следствие снижается потенциальная энергия Гиббса, что приводит к увеличению реакционной способности частиц. Это, в частности, продемонстрировано на рисунке 14. Видно, что чем тоньше пленка Fe, тем ниже минимальная температура формирования силицидов.

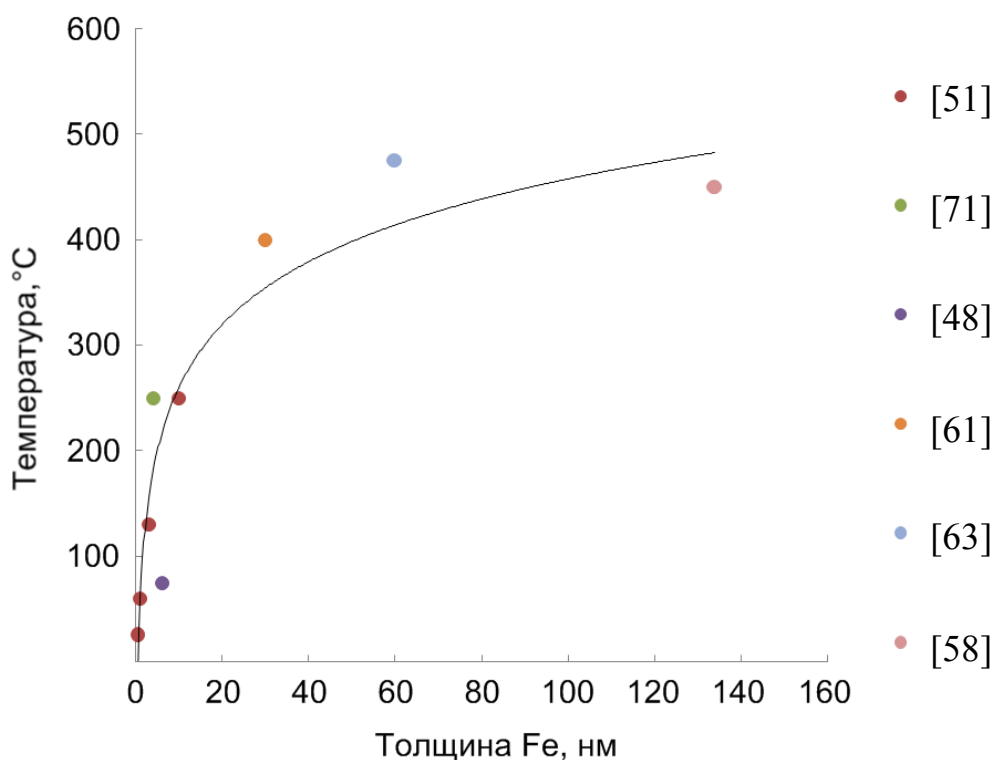


Рисунок 14. График зависимости минимальной температуры формирования силицидов и толщины слоя Fe в системе: пленка Fe на монокристаллическом Si.

На основании данных работ [48,51,58,61,63,71]

Таблица 4. Сводная таблица результатов исследований тонких пленок Fe/Si

Толщина Fe, нм	Подложка	Фаза	Температура, °C	Тип нагрева, диапазон исследования	Время отжига	Работа
3,2	Si(111)	FeSi	400-530	Отжиг T <sub>комн</sub> -750°C	1 мин.	[62]
		FeSi <sub>2</sub>	550-670			
6	Si(100)	Fe <sub>3</sub> Si	75-175	Отжиг T <sub>комн</sub> -750	-	[48]
		FeSi	350-450			
		FeSi <sub>2</sub>	550-650			
30	Si(100) Si(111)	FeSi	400	Отжиг 300-1100°C	1 ч	[61]
		small Fe <sub>3</sub> Si	450-500			
		Small FeSi+ big β-FeSi <sub>2</sub>	600			
		α-FeSi <sub>2</sub>	900-1100			
60	Si(111)	FeSi	475	Отжиг (475-625°C)	2 ч	[63]
		FeSi <sub>2</sub>	625		1 ч	
100	Si(100)	Перемешив.	600	Отжиг 600-1000°C	2 ч	[59]
		Fe <sub>1+x</sub> Si (0 ≤ x ≤ 2)	700			
		α-FeSi <sub>2</sub>	1000			
120	Si(111)	FeSi	500-625	Быстрый термический нагрев (200°C/сек) (500-750°C)		[44]
		β-FeSi <sub>2</sub>	675-750			
		Fe <sub>3</sub> Si + FeSi	550, 600	Отжиг при T <sub>фикс</sub>	1-2 мин	
134	Si(100) Si(111)	Fe <sub>3</sub> Si	450-525	Отжиг 450-600°C	80 мин.	[58]
		FeSi	450-525			
		FeSi <sub>2</sub>	550			
150	Si(100)	Fe <sub>3</sub> Si	600	Отжиг 600-1100°C	2 ч	[60]
		FeSi	700			
		FeSi+β-FeSi <sub>2</sub>	750			
		β-FeSi <sub>2</sub>	800-900			
		α-FeSi <sub>2</sub>	950-1100			

Таким образом, в результате твердофазной реакции между слоем Fe (толщиной от 3 до 150 нм) и монокристаллическим кремнием (100) или (111), на начальном этапе кремний диффундирует в слой железа, образуя твердый раствор. Затем, происходит образование фаз  $\text{Fe}_3\text{Si}$  или  $\varepsilon\text{-FeSi}$ . Дальнейший нагрев приводит к последовательному образованию фаз  $\beta\text{-FeSi}_2$  и  $\alpha\text{-FeSi}_2$ . Фазообразование силицидов железа на подложке Si(111) происходит немного быстрее, чем на Si(100) [58]. В случае твердофазной реакции между пленкой железа и подложкой Si(111) первой формируется фаза FeSi [44,62,63]. В случае подложки Si(100), как правило, первой формируется фаза  $\text{Fe}_3\text{Si}$  [48,58,60], за исключением работы [61], в которой наблюдали формирование фазы FeSi первой, а  $\text{Fe}_3\text{Si}$  – второй. Следует отметить, что в отличие от случая сверхтонких пленок железа на Si, в тонких пленках не наблюдали формирование метастабильных силицидов железа: FeSi (со структурой CsCl) и  $\gamma\text{-FeSi}_2$ .

На основании обзора литературы можно сделать вывод, что существует достаточно большое количество работ, посвященных исследованию процессов фазообразования при твердофазных реакциях между тонкими и сверхтонкими пленками железа и монокристаллическим кремнием. При этом, очень мало экспериментальных работ, исследующих фазообразование между тонкими эпитаксиальными слоями силицида железа и монокристаллическим кремнием. В частности, представляет интерес изучение фазообразования при твердофазных реакциях в системе  $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Si}$ .

#### 1.3.1.4 Мультислоиные тонкие пленки $(\text{Fe}/\text{Si})_n$

Можно выделить группу работ, посвященных исследованию фазообразования при твердофазных реакциях между поликристаллическим железом и аморфным кремнием в мультислоиных системах  $(\text{Fe}/\text{Si})_n$ .

В работе [63] исследованы процессы формирования силицида железа при взаимодействии тонкой пленки Fe (60 нм) и аморфного кремния (200 нм). Установлено, что рост фазы  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> в температурном диапазоне 525-625°C контролируется диффузией. Рассчитанная энергия активации формирования фазы  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> составила  $\approx 1,5$  эВ. В этой же работе проводили исследования твердофазных реакций между пленками железа и монокристаллической подложкой кремния, при этом рост фазы  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> наблюдали при более низкой температуре – 550°C. Известно [60,73,74], что рост фазы  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> в системе пленка железа – монокристаллический кремний лимитируется процессом нуклеации, при этом энергия активации составляет  $\approx 1,67$  эВ [58]. Таким образом, твердофазные реакции, протекающие в системах железо-аморфный кремний и железо-монокристаллический кремний отличаются. При этом, кремний является главным диффузантом для обеих систем [58,63].

В работе [75] исследовали два типа образцов. В первом случае – пленки (Fe/Si)<sub>12</sub>, слои Fe и Si толщиной 9 и 30 Å, соответственно, поочередно напыляли на монокристаллические подложки Si(100) и Si(111) со скоростью 0,5 Å/с. Температура подложки во время напыления равнялась комнатной. Уже в процессе напыления в пленке формируется фаза  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, независимо от типа подложки. По-видимому, аморфный кремний, полученный в процессе напыления, имел достаточное количество оборванных связей, что способствовало быстрому течению твердофазной реакции. Второй тип образцов – это пленки (Fe/Si)<sub>3</sub>/Si(111) полученные аналогичным способом, с толщиной слоев Fe и Si – 90 и 300 Å, соответственно. В исходном состоянии пленка представляла собой чередующиеся слои железа и кремния, фаз силицидов железа не наблюдали. После отжига образцов второго типа в течение двух часов при температуре 600°C в пленке сформировалась фаза  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>.

В работе [76] исследовали мультислойную систему (Fe/Si)<sub>3</sub>. Слои Fe и Si последовательно напыляли в вакууме  $6 \cdot 10^{-5}$  Па при комнатной температуре со скоростью 0,2-0,4 нм/с на подложку Si, покрытую тонким слоем SiO<sub>2</sub>. Толщины индивидуальных слоев железа и аморфного кремния составляли 12,3 и 20,8 нм,

соответственно. Исследования проводили при помощи спектроскопии обратнорассеянных ионов  $^4\text{He}^+$  и Мессбауэровской спектроскопии. После 32-часового отжига при температуре  $300^\circ\text{C}$  наблюдали перемешивание атомов Fe и Si, что привело к образованию твердого раствора на основе ОЦК Fe. При этой температуре в пленке также присутствовали фазы  $\alpha\text{-Fe}$  и аморфная фаза Fe-Si. Был сделан вывод, что процесс твердофазной аморфизации начинается с образования твердого раствора. После 4-часового отжига при температуре  $385^\circ\text{C}$  наблюдали формирование кристаллической фаз FeSi и  $\text{Fe}_3\text{Si}$ , а также твердого раствора на основе ОЦК Fe. Фаза FeSi в данных условиях была доминирующей. Предположено [76], что при  $300^\circ\text{C}$  только атомы кремния имели значительную мобильность, что привело к формированию аморфной фазы Fe-Si, тогда как при  $385^\circ\text{C}$  и кремний и железо становились достаточно мобильными, в результате сформировалась кристаллическая фаза FeSi.

Работа [77] продолжила исследования мультислойных систем  $(\text{Fe}/\text{Si})_3$ . Было исследовано два типа образцов. Толщины индивидуальных слоев железа и аморфного кремния образцов типа А составляли 12,3 и 20,8 нм, соответственно. Толщины образцов типа В: Fe(8 нм)/Si(13,6 нм)/Fe(4 нм)/Fe(13,6 нм)/Fe(8 нм) / Si(13,6 нм). Условия получения подобны работе [76]: напыление производили при  $T_{\text{комн}}$  со скоростью 0,2-0,4 нм/с. Проводили длительные отжижки при температурах  $300^\circ\text{C}$  и  $385^\circ\text{C}$  в течение 57 и 4 часов, соответственно. Исследования показали, что во время отжига при  $300^\circ\text{C}$  железо было главным диффундирующим элементом в системе, а мобильность Si при этой температуре была относительно небольшой, что противоречит результатам предыдущей работы тех же авторов [76]. При температуре  $385^\circ\text{C}$  мобильность атомов кремния увеличивается и становится сравнимой с мобильностью железа. Отжижки образцов при  $300^\circ\text{C}$  привели к формированию в пленке твердого раствора Fe-Si, аморфной фазы Fe-Si. Наблюдали также небольшое количество фаз FeSi,  $\text{Fe}_3\text{Si}$  и  $\text{FeSi}_2$ . После отжига при  $385^\circ\text{C}$  наблюдали образование кристаллической фазы FeSi. Аморфизация на начальном этапе твердофазной реакции объяснялась высокой ассиметричностью мобильности атомов железа и кремния. Авторы пришли к выводу, что



твердофазная реакция в тонких пленках  $(\text{Fe}/\text{Si})_3$  контролируется диффузией, при этом исключалось влияние диффузии по границам зерен.

В работе [78] исследовали формирование силицидов железа в мультислойных пленках  $(\text{Fe}/\text{Si})_3$ : толщина слоя кремния равнялась 1,5 нм, толщина железа варьировалась от 1,2 до 3,8 нм. Использовали различные подложки Si(100) и Si(111). Скорость напыления железа равнялась 0,3 нм/мин, кремния – 1,4 нм/мин. На рисунке 15 представлена температурная зависимость намагниченности системы  $(\text{Fe}/\text{Si})_3$ .

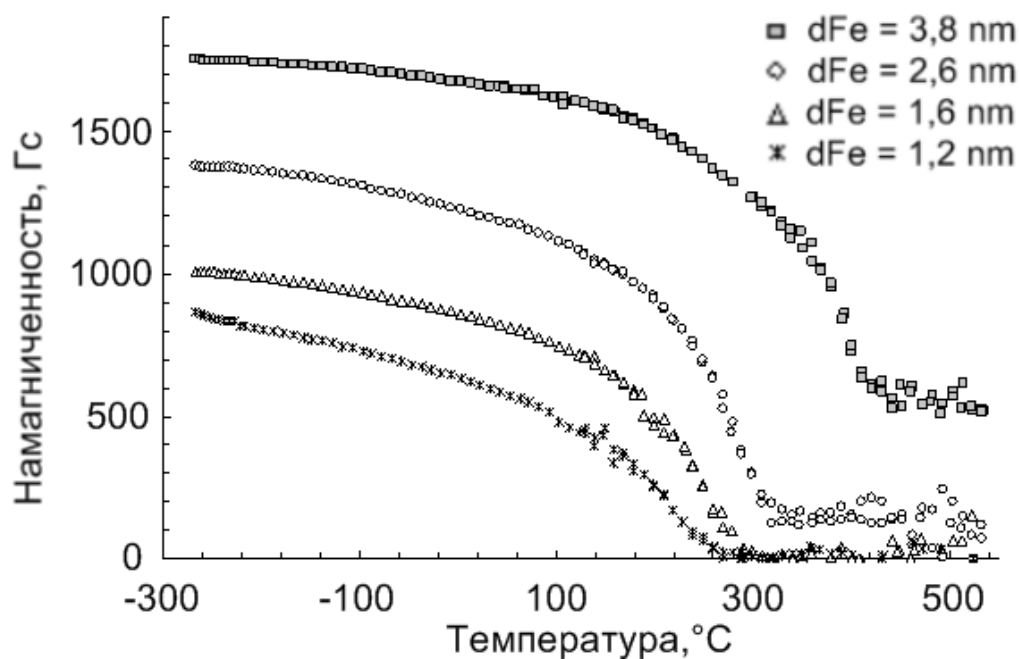


Рисунок 15. Температурная зависимость намагниченности системы  $(\text{Fe}/\text{Si})_3$  на подложке Si(100) [78]

В процессе нагрева системы  $(\text{Fe}/\text{Si})_3/\text{Si}$  наблюдали изменения намагниченности в температурном диапазоне 125-375°C. Предположено [78], что данные изменения связаны с формированием магнитных твердых растворов на основе ОЦК Fe и немагнитных силицидов железа FeSi и FeSi<sub>2</sub>. Однако, в данной работе не проводили исследований изменения фазового состава системы  $(\text{Fe}/\text{Si})_3/\text{Si}$  в процессе нагрева.

Таким образом, немногочисленные исследования фазообразования при твердофазных реакциях в мультислойных пленках  $(\text{Fe/Si})_n$  проведены путем длительного термического отжига при нескольких температурах: 300, 385°C [76,77] и 600°C [63,75]. Установлено, что после длительного отжига системы  $(\text{Fe/Si})_n$  при температуре 300°C в пленке формируются: твердый раствор на основе ОЦК Fe, аморфная фаза Fe-Si, а также небольшое количество кристаллических фаз FeSi, Fe<sub>3</sub>Si и FeSi<sub>2</sub>. После отжига при температуре 385°C в пленке остаются фаза FeSi, а также небольшое количество фазы Fe<sub>3</sub>Si и твердого раствора на основе ОЦК Fe. Отжиг системы при 600°C [63,75] приводит к формированию фазы  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. Существуют разногласия по поводу главного диффузанта при температуре 300°C, так в работе [76] утверждают, что это железо, а в работе [77] показано, что это кремний. До сих пор не установлено, какая именно фаза формируется первой в мультислойных системах  $(\text{Fe/Si})_n$  в процессе твердофазной реакции. Очевидно, что исследования фазообразования при твердофазных реакциях в мультислойных пленках  $(\text{Fe/Si})_n$  проведены в недостаточном объеме.

### **1.3.2 Теоретические расчеты фазовой последовательности при твердофазной реакции в системе Fe/Si**

В соответствии с моделью ENF [12] (см.п.1.1.2) можно рассчитать эффективную теплоту формирования соединений Fe-Si, и, на основе этого, установить фазу, которая формируется первой при твердофазных реакциях в пленках Fe/Si. Данные расчеты были выполнены в работе [17]. Анализ фазовой диаграммы системы Fe-Si (рисунок 16б) показывает, что низкотемпературная точка эвтектики приходится на состав Fe<sub>0,67</sub>Si<sub>0,33</sub>. Таким образом, эффективная концентрация – это 67 ат.% Fe и 33 ат.% Si (рисунок 16а). Вследствие этого, для соединений: Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, FeSi и FeSi<sub>2</sub> лимитирующим элементом является кремний, а для Fe<sub>3</sub>Si – железо. Используя данные стандартной теплоты формирования

произведен расчет эффективной теплоты формирования для каждого соединения Fe-Si (см.таблицу 5) [17].

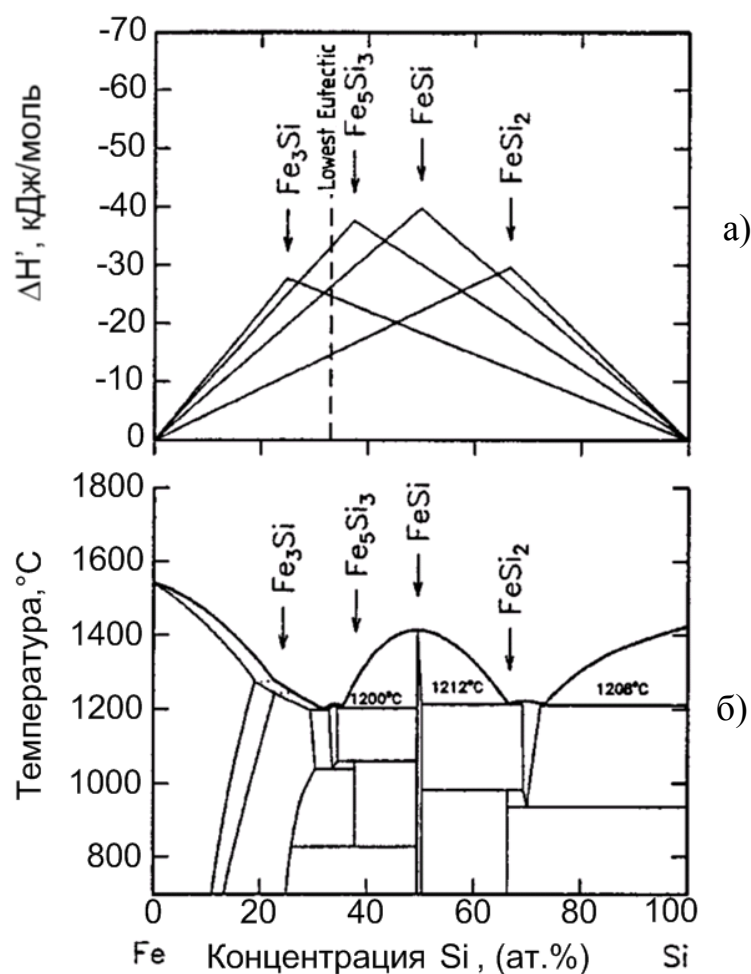


Рисунок 16. График зависимости эффективной теплоты формирования от концентрации (а) и фазовая диаграмма системы Fe-Si (б) [12]

Таблица 5. Расчет эффективной теплоты формирования для соединений Fe-Si (л.э. – лимитирующий элемент) [17]

Соединение	Конгруэнтность	Fe, ат.%/100	Si ат.%/100	$\Delta H^\circ$ , кДж/моль	Л.э.	$\Delta H'$ , кДж/моль
$Fe_3Si$	Нет	0,75	0,25	-25,8	Fe	$= -25,8 \cdot (0,67/0,75) = -23,05$
$Fe_5Si_3$	Нет	0,625	0,375	-37	Si	$= -37 \cdot (0,33/0,375) = -32,56$
$FeSi$	Да	0,5	0,5	-39,3	Si	$= -39,3 \cdot (0,33/0,5) = -25,4$
$FeSi_2$	Нет	0,333	0,667	-30,6	Si	$= -30,6 \cdot (0,33/0,667) = -15,1$

Следуя правилу ЕНФ [12], для системы металл-кремний при твердофазной реакции первой фазой должна формироваться конгруэнтная фаза с самой отрицательной эффективной теплотой формирования, т.е., фаза FeSi ( $\Delta H^{\circ} = -25,4$  кДж/моль). Однако, фазы Fe<sub>3</sub>Si, Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и FeSi<sub>2</sub> плавятся инконгруэнтно, поэтому нельзя определить фазовую последовательность для системы Fe/Si, применяя модель ЕНФ.

В соответствии моделью Walser-Bene [13] (см.п.1.1.1) для системы металл-кремний первой фазой, формирующиеся в процессе твердофазной реакции является самая стабильная конгруэнтно плавящаяся фаза, которая непосредственно граничит с низкотемпературной точкой эвтектики на фазовой диаграмме бинарной системы. На фазовой диаграмме системы Fe-Si (рисунок 16б) видно, что такой фазой является FeSi.

Таким образом, результаты предсказаний теоретических моделей ЕНФ и Walser-Bene совпадают.

### 1.3.3 Сравнение экспериментальных и теоретических и результатов

На основании экспериментальных данных литературного обзора (см.п.1.3.1) составлена таблица 6, в которой систематизированы сведения относительно первой фазы, формирующейся в процессе твердофазной реакции в системе Fe/Si для трех различных групп: тонких и сверхтонких пленок железа на подложке монокристаллического кремния, мультислойные пленки (Fe/Si)<sub>n</sub>. Анализ (см. таблицу 7) показывает, что существуют некоторые разногласия не только между отдельными группами, но и внутри самих групп: разные исследователи наблюдали различные «первые» фазы. Предположено (см.п.1.3.1), что первая фаза, формирующаяся при твердофазной реакции между тонкой и сверхтонкой пленкой железа и подложкой Si, зависит от ориентации подложки Si.

Исследования тонкопленочных мультислойных систем  $(\text{Fe}/\text{Si})_n$  проводили путем отжига образцов при фиксированной температуре, в результате, которого наблюдали образование сразу нескольких фаз. Таким образом, первая фаза, формирующаяся при твердофазной реакции в мультислойных пленках  $(\text{Fe}/\text{Si})_n$  определена не была.

Таблица 8. Сводная таблица экспериментальных исследований формирования первой фазы в процессе твердофазной реакции в системе Fe/Si

Система Fe/Si	Ориентация Si	Первая фаза	Работы
Сверхтонкие пленки Fe на монокристаллическом Si	(100)	$\text{Fe}_3\text{Si}$	[49–51]
	(111)	FeSi	[55–57,79]
		$\text{Fe}_3\text{Si}_{1-x}$	[53,54]
Тонкие пленки Fe на монокристаллическом Si	(111)	FeSi	[44,61–63]
	(100)	$\text{Fe}_3\text{Si}$	[48,58,60]
Мультислойные системы $(\text{Fe}/\text{Si})_n$	-	неизвестно	-

Теоретические модели EHF и Walser-Bene предсказывают, что первая фаза, формирующаяся в процессе твердофазной реакции в системе Fe/Si, будет FeSi. Это согласуется с результатами экспериментальных работ [44,56,57,61–63]. Однако, стоит отметить, что в работах [44,61–63] первой формируется стабильная фаза  $\epsilon\text{-FeSi}$ , а в работах [55–57,79] наблюдается метастабильная фаза c-FeSi со структурой типа CsCl. Таким образом, теоретические модели EHF и Walser-Bene не учитывают данные особенности фазообразования в системе Fe/Si.

#### 1.4 Постановка задачи исследования

На основании проведенного обзора литературы была поставлена **цель** настоящего исследования:

Исследовать фазообразование в процессе твердофазных реакций в тонких пленках на основе Al/Au и Fe/Si методами *in situ* просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов, установить температуры начала твердофазных реакций и последовательности образования фаз в процессе нагрева образцов.

Для достижения цели были сформулированы и поставлены следующие **задачи исследования**:

1. Исследовать процессы фазообразования при твердофазных реакциях в тонких пленках Al/Au и Fe/Si методами *in situ* просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов. Твердофазные реакции инициировать термическим нагревом в колонне просвечивающего электронного микроскопа. Установить температуры начала твердофазных реакций и фазы, формирующиеся в процессе нагрева пленок.
2. Методами *in situ* просвечивающей электронной микроскопии определить температуру начала твердофазной реакции, инициированной путем термического нагрева, непосредственно на границе раздела слоев Fe и Si в тонкопленочной мультислойной системе (Fe/Si)<sub>3</sub>.
3. Установить температуру начала твердофазной реакции между эпитаксиальной пленкой Fe<sub>3</sub>Si(111) и монокристаллической подложкой Si(111). Определить фазы, формирующиеся в процессе твердофазной реакции, инициированной путем термического отжига.

## 2. УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Условия получения тонких пленок Al/Au

Тонкие двухслойные пленки Al/Au, исследованные в данной работе, получены методом электронно-лучевого напыления в высоковакуумной установке MED-020 (Bal-Tec) лично автором в лаборатории электронной микроскопии центра коллективного пользования Сибирского федерального университета. Контроль толщины пленок осуществляли при помощи кварцевого резонатора QSG-100, который позволяет контролировать интегральную толщину напыляемой пленки с точностью до 0,01 нм. Напыление проводили в высоком вакууме  $10^{-5}$  Па. В качестве подложки для напыления пленок Al/Au использовали различные материалы: NaCl, покровное стекло, слюда, тонкая аморфная углеродная пленка-подложка, нанесенная на электронно-микроскопическую поддерживающую сеточку. Перед напылением пленок подложки очищали от загрязнений с помощью многостадийной химической обработки. Во избежание нагрева подложки были подобраны оптимальные параметры испарения тонких пленок, обеспечивающие минимальное время напыления (см. таблицу 9). Для напыления использовали только чистые исходные материалы (ADVENT) – 99,99% Au и 99,999% Al.

Таблица 9. Режимы получения тонких пленок Al/Au

Материал	Напряжение, кВ	Ток, мА	Скорость напыления, нм/с
Au	0,53	0,18	0,20-0,24
Al	0,43	0,13	0,16-0,19

Модульная высоковакуумная установка MED-020 позволяет поочередно напылять два материала. Схема образца приведена на рисунке 17. Толщины индивидуальных слоев алюминия и золота выбраны таким образом, что атомное соотношение Al:Au составляет  $\approx 1,5:1$ , т.е., атомное содержание Al>Au.

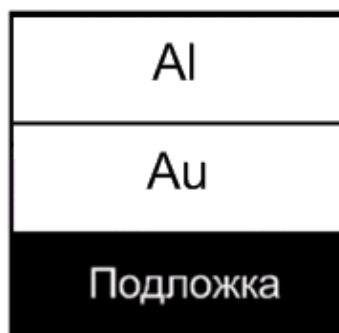


Рисунок 17. Схематическое изображение пленочного образца Al/Au

Для проведения электронно-микроскопических *in-situ* исследований, пленку, напыленную на NaCl, отделяли от подложки в дистиллированной воде и высаживали на электронно-микроскопическую объектную сеточку, изготовленную из молибдена. В случае пленок, напыленных на углеродную пленку-подложку, нагрев проводили на той же самой сеточке.

## 2.2 Условия получения пленок на основе Fe/Si

Пленки на основе Fe/Si, содержащие различное количество слоев Fe и Si были получены путем термического испарения в сверхвысоком вакууме методом молекулярно-лучевой эпитаксии на модернизированной установке «Ангара» в лаборатории физики магнитных явлений Института физики им.Л.В. Киренского СО РАН [78,80]. Базовый вакуум при напылении пленок составлял  $2.1 \cdot 10^{-7}$  Па. Материалы компонентов испаряли из тугоплавких тиглей, изготовленных из нитрида бора.



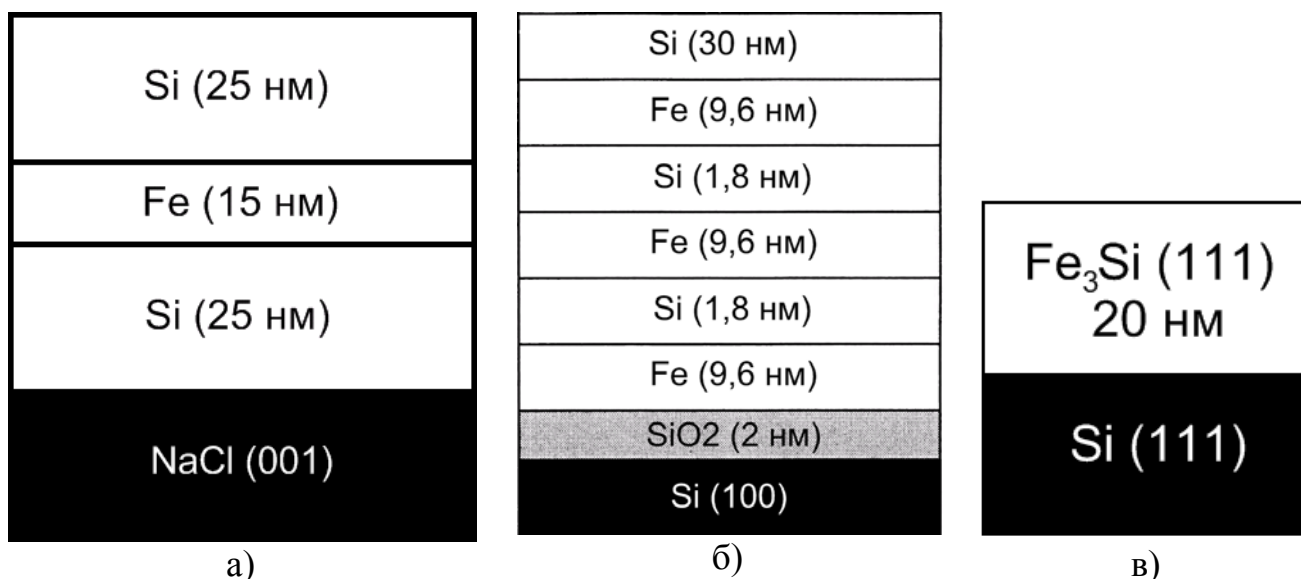


Рисунок 18. Схематическое изображение образцов: тип №1(а), №2(б), №3(в)

Скорость роста пленок составляла: 0,3 нм/мин для железа и 1,4 нм/мин для кремния. В качестве подложки для напыления пленок использовали монокристаллический NaCl(100), Si(100) и Si(111).

Для исследования твердофазных реакций в тонких пленках на основе Fe/Si было изготовлено несколько типов образцов:

Тип №1 – трехслойная система Si/Fe/Si на монокристаллической подложке NaCl (001). Толщины слоев кремния составляли  $\approx 25$  нм каждый, слой железа –  $\approx 15$  нм (рисунок 18а). Толщины индивидуальных слоев железа и кремния выбраны таким образом, что атомное соотношение Fe:Si составляет  $\approx 1:2$ , т.е., толщина Si > Fe. Трехслойная система была выбрана для того, чтобы избежать окисления слоя железа. Тонкие пленки Si/Fe/Si были отделены от подложки NaCl в дистиллированной воде и высажены на электронно-микроскопическую сеточку, изготовленную из молибдена.

Тип №2 (мультислойная система (Fe/Si)<sub>3</sub>) – слоистая система, состоящая из чередующихся слоев железа и кремния (рисунок 18б). Одним из факторов, влияющих на фазообразование в тонких пленках Fe/Si, является наличие примесей кислорода. Был изготовлен многослойный образец, чтобы предотвратить окисление слоев Fe и Si, которому неизбежно подвергаются

внешние слои пленки, контактирующие с воздухом и водой во время пробоподготовки поперечного среза. В качестве подложки использовали Si (100), на который был нанесен буферный аморфный слой SiO<sub>2</sub> толщиной 2 нм. Подложку отжигали в вакууме  $6,5 \times 10^{-7}$  Па в течение трех часов при температуре 250°C. Далее, поочередно напыляли слои железа (9,6 нм) и кремния (1,8 нм). Температура подложки при напылении равнялась комнатной. На мультислойную систему (Fe/Si)<sub>3</sub> напылен защитный слой аморфного кремния толщиной 30 нм.

Тип №3 – эпитаксиальная система Fe<sub>3</sub>Si(111)/Si(111)), полученная при помощи одновременного осаждения железа и кремния на атомарно чистую подложку Si(111) при температуре 150°C (рисунок 18в). Толщина эпитаксиального слоя Fe<sub>3</sub>Si(111) составляла 20 нм. Магнитные свойства и условия получения образца №3 описаны в работе [81].

### **2.3 Просвечивающая электронная микроскопия, дифракция электронов, энергодисперсионный анализ**

Микроструктура и элементный состав тонких пленок исследованы при помощи просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100 (термоэлектронный тип эмиссии LaB<sub>6</sub>, ускоряющее напряжение 200 кэВ), оборудованного энергодисперсионным спектрометром Oxford Inca x-sight. Данный спектрометр позволяет исследовать пространственное распределение химических элементов, при этом информацию можно получать от локальных областей размером до 10 нм. Фазовый состав исследованных образцов определяли на основе анализа картин дифракции электронов, полученных методом микродифракции от областей 0,1-1 мкм.

В данной работе для инициирования твердофазной реакции образцы подвергали термическому нагреву. Нагрев осуществляли непосредственно в колонне просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 (базовый вакуум

$1 \cdot 10^{-6}$  Па), используя специальный держатель образцов (Gatan Model 652 Double Tilt Heating Holder), предназначенный для контролируемого нагрева образцов от комнатной температуры до  $+1000^{\circ}\text{C}$ . Изменение морфологии и фазового состава в процессе твердофазных реакций осуществляли в режиме просвечивающей электронной микроскопии, а также дифракции электронов. Регистрацию электронно-микроскопических изображений и картин дифракции электронов проводили с помощью CCD камеры Gatan UltraScan 1000, и, высокоскоростной CCD камеры Gatan ES500W Erlangshen, позволяющей производить видеофиксацию со скоростью до 20 кадров/сек, с сохранением данных на персональный компьютер.

Электронно-микроскопические исследования образцов проведены к.ф.-м.н. С.М. Жарковым, при участии автора, в лаборатории электронной микроскопии центра коллективного пользования Сибирского федерального университета [82].

Для оценки точности определения элементного анализа исследованных образцов и измерения атомных межплоскостных расстояний проведены следующие эксперименты. Известно [83], что медь и золото имеют неограниченную растворимость друг в друге, при этом зависимость параметра кристаллической решетки твердого раствора Cu-Au от концентрации элементов имеет практически линейный характер. Была изготовлена серия тонкопленочных образцов Cu/Au с различным атомным соотношением меди и золота. В результате твердофазной реакции в пленках сформирован неупорядоченный твердый раствор замещения Cu-Au различного состава. На основании анализа картин дифракции электронов, полученных от пленок, определены параметры решетки твердого раствора Cu-Au для каждого состава [84–86]. Элементный анализ выполнен с помощью энергодисперсионной спектроскопии. На рисунке 19 приведена теоретическая линейная зависимость параметра решетки твердого раствора Cu-Au от концентрации элементов и данные, полученные экспериментально. На основании анализа рисунка 19 были рассчитаны погрешности измерений, которые

составили:  $\pm 1\%$  при определении межплоскостных расстояний и  $\pm 1$  ат. % при определении элементного состава образца.

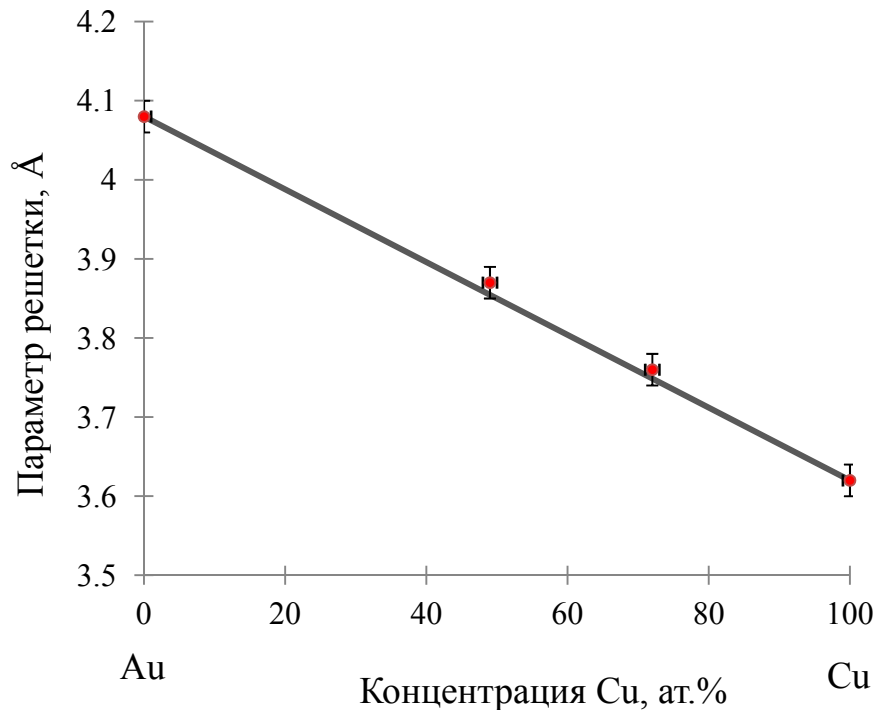


Рисунок 19. Зависимость параметра решетки твердого раствора Cu-Au от концентрации меди и золота

Оценка погрешности измерений температуры пленочных образцов при нагреве с помощью специального держателя образцов в просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 проведена следующим образом. В пленках  $\text{Cu}_{72}\text{Au}_{28}$  в результате отжига была сформирована атомно-упорядоченная структура  $\text{Cu}_3\text{AuI}$ . Проведен нагрев пленок  $\text{Cu}_3\text{AuI}$  с *in situ* регистрацией картин дифракции электронов. Установлено, что переход порядок-беспорядок начинается при температуре  $385^\circ\text{C}$  [85,86]. В соответствии с диаграммой состояний системы Cu-Au [31] при содержании меди 72 ат.% температура начала перехода атомно-упорядоченной структуры  $\text{Cu}_3\text{AuI}$  в атомно-неупорядоченную  $\text{Cu}_3\text{Au}$  составляет  $380^\circ\text{C}$ . Таким образом, можно принять погрешность измерений температуры пленочного образца в процессе *in situ* нагрева в электронном микроскопе  $\approx 1\%$ .

## 2.4 Анализ картин дифракции электронов

Расшифровку картин дифракции электронов проводили с использованием программы Gatan DigitalMicrograph [87]. Для анализа сильно текстурированных электронограмм использовали специальный скрипт Diff Tools – Rotation average [88], который математически усреднял значения интенсивностей рефлексов по всей окружности и, таким образом, позволял строить профиль интенсивности дифракционных рефлексов. При помощи программы Fityk [89] осуществляли вычитание фона, проводили анализ формы пиков, определяли максимумы интенсивностей дифракционных рефлексов. При идентификации фаз использовали базы данных кристаллических структур: ICDD PDF 4+ 2012 [90], Pearson's Crystal Data 2013/14 [91].

## 2.5 Подготовка поперечного среза образцов

Поперечные срезы образцов для электронно-микроскопических исследований получены по стандартной методике, следующим образом. Из образца, представляющего собой тонкопленочную систему (пленку), нанесенную на подложку, вырезали две прямоугольные пластинки размером 2,2\*4,0 мм. Пластинки склеивали между собой таким образом, чтобы пленки оказались внутри. Склейку производили в специальном держателе под давлением при помощи двухкомпонентной эпоксидной смолы (Gatan G1) при температуре 130°C в течение 10 минут. Затем, склеенный образец помещали в латунную трубочку, которую заполняли эпоксидной смолой, для затвердевания которой также производили отжиг при температуре 130°C в течение 10 минут. В дальнейшем трубочку с размещенным в ней образцом нарезали на диски толщиной 0,6-0,7 мм при помощи алмазной дисковой пилы. Полученные диски в дальнейшем

механически утоняли до толщины 80-100 мкм при помощи шлифовальной установки Gatan Disk Grinder Model 623. Далее, в уже утоненных дисках при помощи Gatan Dimple Grinder Model 656 формировали углубление до тех пор, пока толщина в центральной части образца не достигнет 10-20 мкм. Затем, образец утонялся при помощи прецизионной ионной полировальной установки Gatan Precision Ion Polishing System Model 691 до появления в нем отверстия ~10 мкм. Травление производили ионами аргона в вакууме  $5 \cdot 10^{-3}$  Па при ускоряющем напряжении 3 кВ под углом  $6^\circ$  к поверхности образца. Поперечные срезы образцов получены Е.Т. Моисеенко в лаборатории электронной микроскопии центра коллективного пользования Сибирского федерального университета.

### **3. ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ В ПЛЕНКАХ Al/Au**

Исследовано фазообразование при твердофазных реакциях, инициированных путем термического нагрева в двухслойных пленках Al/Au. Нагрев осуществляли непосредственно в колонне просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100. Толщина слоя золота составляла  $\approx 30$  нм, алюминия  $\approx 44$  нм (атомное содержание Al > Au). Результаты исследований представлены в работах [92–96].

#### **3.1 Исходное состояние пленок Al/Au**

Электронно-микроскопические исследования двухслойных пленок Al/Au показали, что пленки в исходном состоянии состоят из кристаллитов со средним размером  $15 \pm 5$  нм (рисунок 20а). Дифракционные рефлексы на электронограмме (рисунок 20б), полученной методом микродифракции от области порядка 1 мкм, имеют поликристаллический вид и соответствуют кубической гранецентрированной решетке (ГЦК). Такая структура является характерной как для алюминия, так и для золота. Однако, так как параметры решеток Al (пространственная группа Fm-3m,  $a=4.0494$  Å) [97], и, Au (пространственная группа Fm-3m,  $a=4.0786$  Å) [98], отличаются всего на 0,7%, то методом дифракции электронов практически невозможно различить рефлексы от фаз ГЦК Al и ГЦК Au. На электронограмме происходит наложение рефлексов от фаз Al и Au, приводящее лишь к незначительному уширению наблюдающихся дифракционных рефлексов. Расшифровка картины дифракции электронов, полученной от пленки Al/Au в исходном состоянии приведена в таблице 10.

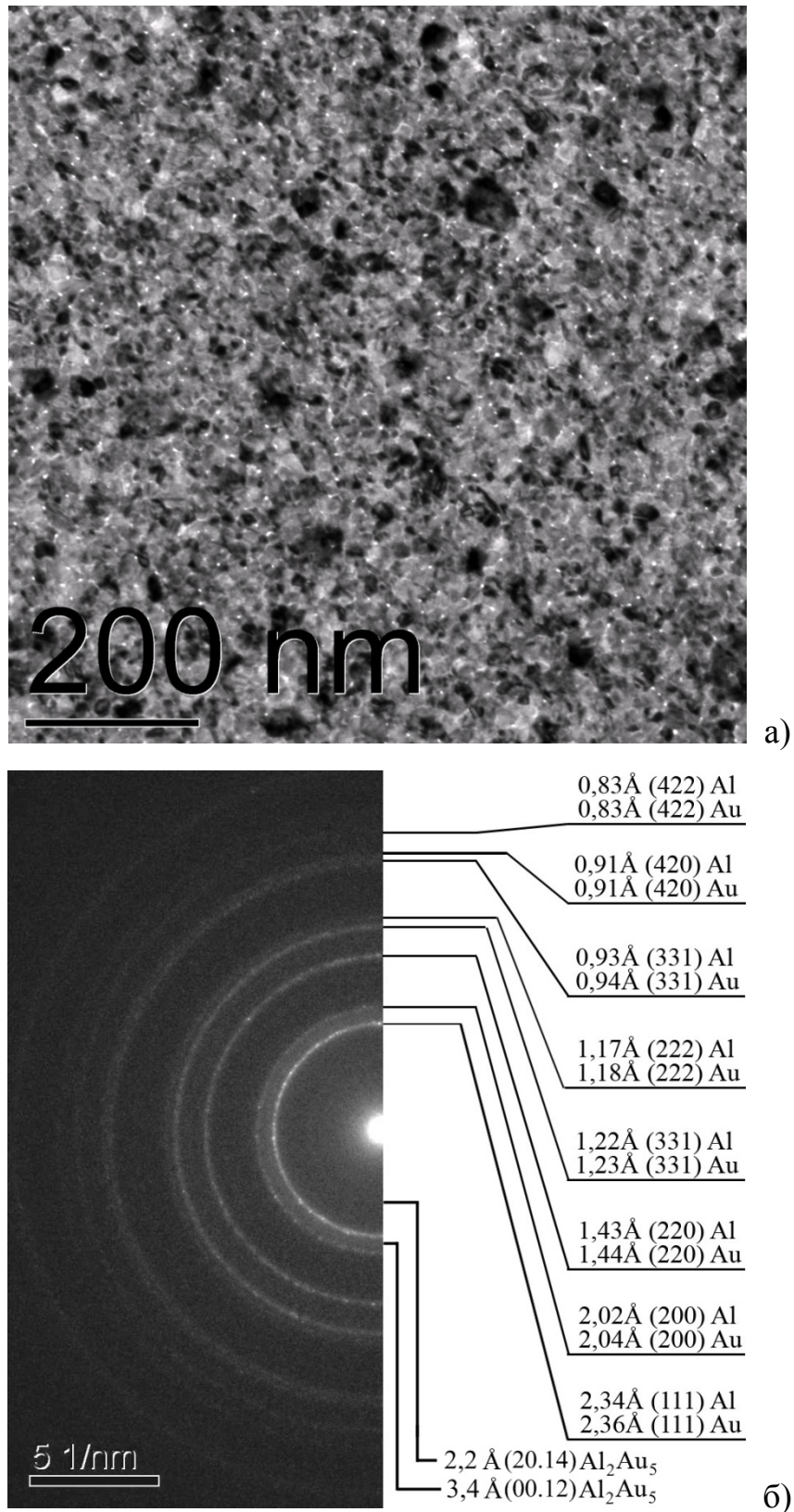


Рисунок 20. Электронно-микроскопическое изображение (а) и картина микродифракции электронов (б), полученные от пленки Al/Au в исходном состоянии



Таблица 10. Расшифровка картины дифракции электронов (см. рисунок 20), полученной от пленки Al/Au в исходном состоянии

Экспериментальные результаты			Al – fcc JCPDS (04-0787) S.G.: Fm3m(225) a=4,0494 Å [97]			Au - fcc JCPDS (04-0784) S.G.: Fm3m(225) a=4,0786 Å [98]		
№	d(Å)	I(отн.ед.)	d(Å)	I(отн.ед.)	hkl	d(Å)	I(отн.ед.)	hkl
1	3,5 (гало)	5						
2	<b>2,34</b>	<b>100</b>	<b>2,338</b>	<b>100</b>	<b>111</b>	<b>2,355</b>	<b>100</b>	<b>111</b>
3	2,2 (гало)	3						
4	<b>2,03</b>	<b>24</b>	<b>2,024</b>	<b>47</b>	<b>200</b>	<b>2,039</b>	<b>52</b>	<b>200</b>
5	<b>1,44</b>	<b>32</b>	<b>1,431</b>	<b>22</b>	<b>220</b>	<b>1,442</b>	<b>32</b>	<b>220</b>
6	1,23	27	1,221	24	311	1,230	36	311
7	1,18	7	1,169	7	222	1,177	12	222
8	1,02	2	1,012	2	400	1,019	6	400
9	0,95	3	0,929	8	331	0,936	23	331
10	0,93	10	0,905	8	420	0,910	22	420
11	0,83	3	0,827	8	422	0,832	23	422

Интенсивность дифракционных рефлексов определена из анализа профиля интенсивности (см. рисунок 21). Также, на электронограмме, полученной от пленок в исходном состоянии (рисунок 20б), обнаружены дифракционные рефлексы малой интенсивности в виде размытого гало. Центры дифракционных рефлексов (гало) соответствуют  $\approx 3,4 \text{ \AA}$  и  $2,2 \text{ \AA}$ . Предположительно, данные гало соответствуют дифракционным рефлексам фазы  $\text{Al}_2\text{Au}_5$  –  $d(0.0.12)=3,49 \text{ \AA}$  и  $d(2.0.14)=2,23 \text{ \AA}$ .

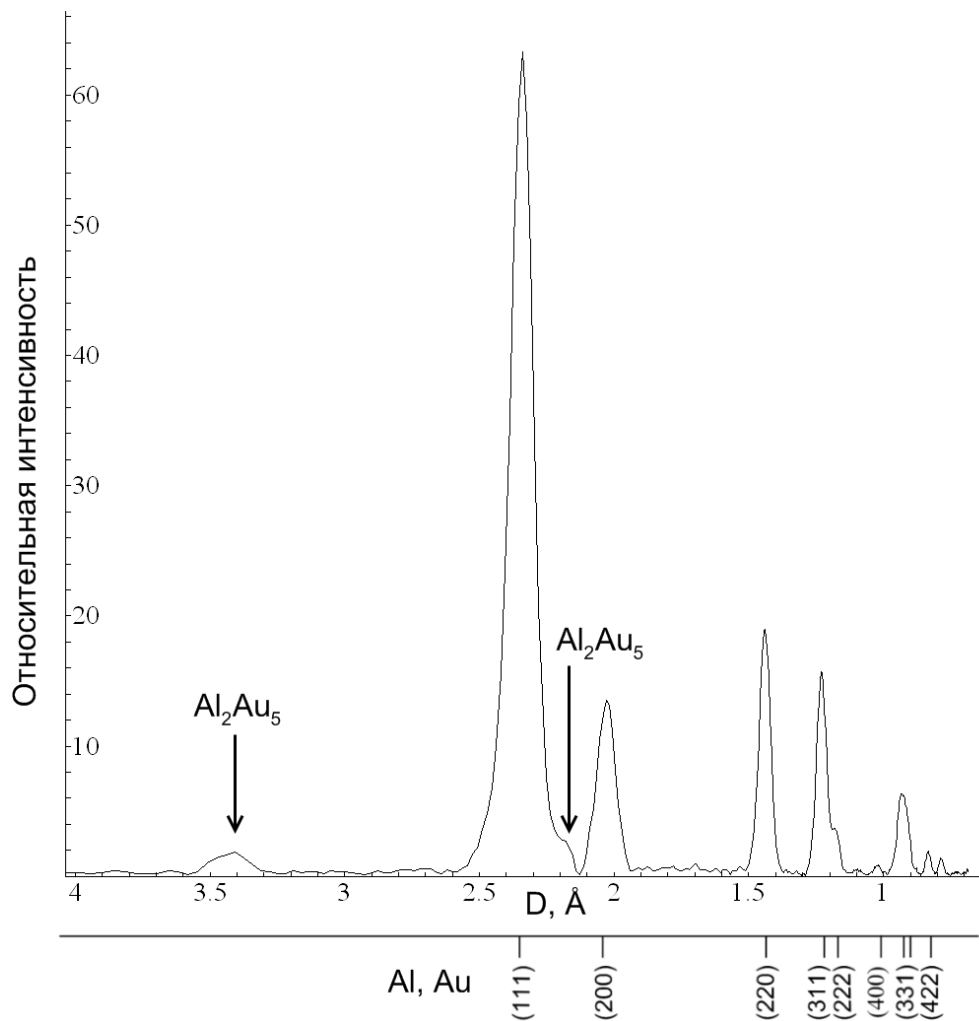


Рисунок 21. Профиль интенсивности дифракционных рефлексов электронограммы (см. рисунок 20б), полученной от пленки Al/Au в исходном состоянии

### **3.2 *In situ* исследования фазообразования при твердофазной реакции в тонких пленках Al/Au (скорость нагрева до 120°C/мин)**

С целью получения информации о фазах, формирующихся при твердофазной реакции в тонких пленках Al/Au были проведены структурные исследования при нагреве со скоростью до 120°C/мин. На рисунке 22 представлен график изменения температуры образца в процессе двухэтапного нагрева. Первый этап – нагрев до температуры 200°C (скорость нагрева до 120°C/мин), сопровождающийся непродолжительным отжигом ( $\approx 80$  сек) при 200°C, и охлаждение до комнатной температуры. Второй этап – нагрев до 300°C (скорость нагрева также до 120°C/мин), непродолжительный отжиг ( $\approx 80$  сек) при 300°C, с последующими охлаждением до комнатной температуры. Одновременно с нагревом образца производили регистрацию картин дифракции электронов со скоростью 6 кадров/мин. Таким образом, 1 кадр соответствовал изменению температуры образца от 5 до 20°C в зависимости от скорости нагрева на данном участке. Время экспозиции одной картины дифракции электронов составляло 2 сек.

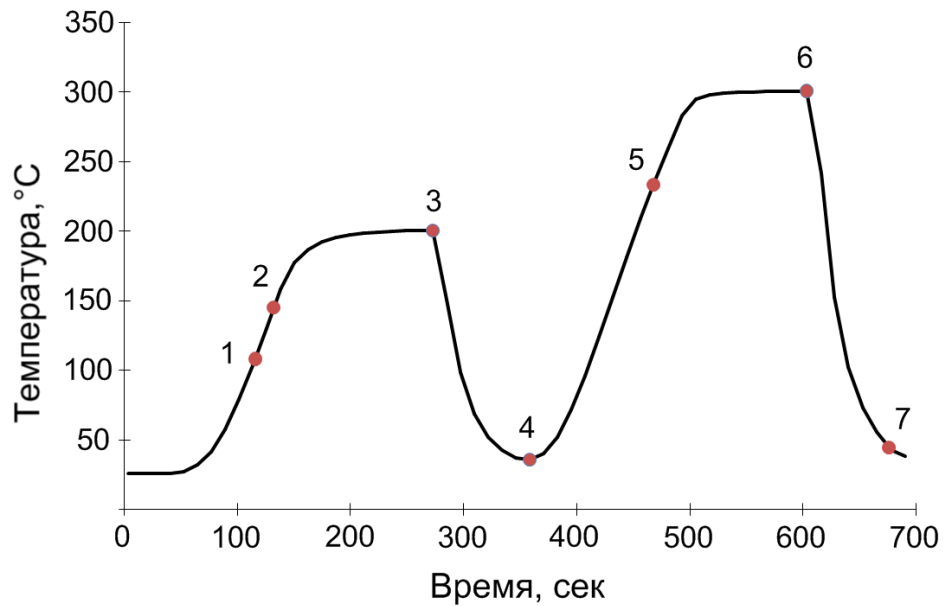


Рисунок 22. График изменения температуры пленки Al/Au в процессе двухэтапного нагрева

Начало твердофазной реакции на границе раздела между слоями золота и алюминия регистрируется при достижении температуры  $T=108\frac{+6}{-18}$  °C (точка "1" на рисунке 22). При этой температуре на электронограммах наблюдаются первые изменения межплоскостных расстояний и интенсивностей дифракционных рефлексов, что свидетельствует о начале твердофазной реакции, в результате которой формируются интерметаллические фазы Al-Au. При достижении температуры  $T=145\frac{+7}{-21}$  °C (точка "2" на рисунке 22) происходит качественное изменение набора дифракционных рефлексов и их интенсивностей на электронограмме. Картина дифракции электронов, полученная от пленки Al/Au при температуре  $145\frac{+7}{-21}$  °C (рисунок 23а) содержит дифракционные рефлексы, характерные для фаз:  $AlAu_2$  (пространственная группа  $I4/mmm$ ,  $a=3,349$  Å,  $c=8,893$  Å) [24],  $Al_2Au$  (пространственная группа  $Fm-3m$ ,  $a=5,997$  Å) [20] и слабоинтенсивные рефлексы фазы  $Al_2Au_5$  (пространственная группа  $R3c(161)$ ,  $a=7,71$  Å,  $c=41,9$  Å) [25].

В течение дальнейшего отжига при температуре 200°C (точка «3» на рисунке 22) в пленке остаются только фазы  $Al_2Au$  и  $AlAu_2$ . В процессе

охлаждения образца до комнатной температуры (отрезок «3-4» на рисунке 22) наблюдали только незначительные изменения интенсивностей дифракционных рефлексов фаз  $\text{Al}_2\text{Au}$  и  $\text{AlAu}_2$ .

При повторном нагреве (отрезок «4-5» на рисунке 22) при достижении температуры  $233\frac{+7}{-19}^\circ\text{C}$  на электронограммах наблюдаются только дифракционные рефлексы, соответствующие фазе  $\text{Al}_2\text{Au}$ . При дальнейшем увеличении температуры, вплоть до  $300^\circ\text{C}$ , с последующим непродолжительным отжигом (точка «6» на рисунке 22) и охлаждением до комнатной температуры (точка «7» на рисунке 22) значительных изменений дифракционных рефлексов на электронограммах не наблюдается.

Расшифровка картины дифракции электронов, полученной от пленки  $\text{Al}/\text{Au}$  после нагрева до  $300^\circ\text{C}$  показала, что в пленке присутствует только интерметаллическая фаза  $\text{Al}_2\text{Au}$ . Дифракционные рефлексы, соответствующие фазам чистого алюминия и золота обнаружены не были (см. рисунок 23).

Электронно-микроскопическое изображение (рисунок 24), полученное от пленки  $\text{Al}/\text{Au}$  после отжига при  $300^\circ\text{C}$  и охлаждения до комнатной температуры (точка "7" на рисунке 22) показывает, что средний размер кристаллитов фазы  $\text{Al}_2\text{Au}$  составляет  $35\pm 10$  нм.

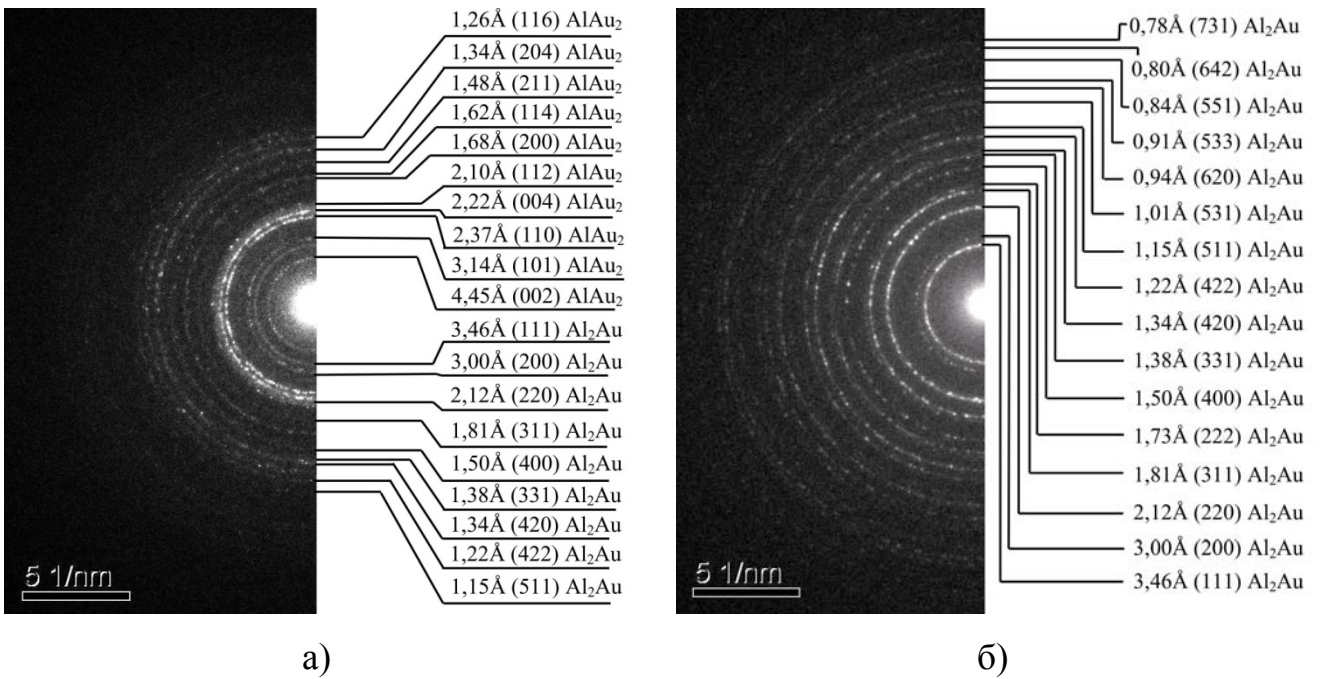


Рисунок 23. Картина дифракции электронов, полученная от пленки Al/Au, при нагреве до температуры:  $145_{-21}^{+7}$  °C (а) и 300°C (б)

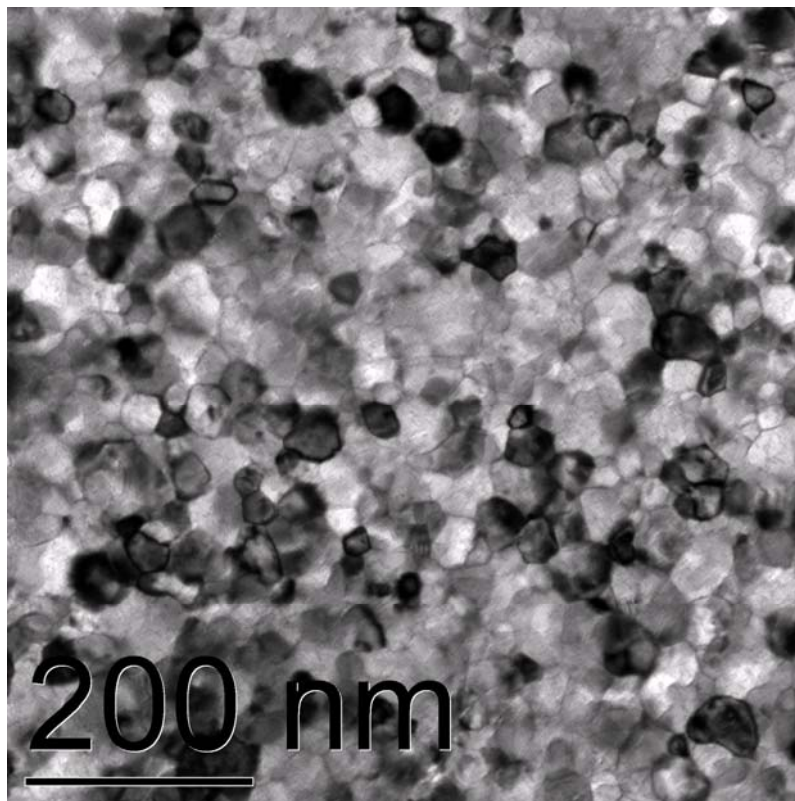


Рисунок 24. Электронно-микроскопическое изображение, полученное от пленки Al/Au после нагрева до  $T=300^{\circ}\text{C}$  (точка "7" на рисунке 22)

### **3.3 *In situ* исследования фазообразования при твердофазной реакции в тонких пленках Al/Au (скорость нагрева 20-24°C/мин)**

Исследования фазообразования при твердофазной реакции в пленках Al/Au, проведенные при термическом нагреве со скоростью  $\approx 120^\circ\text{C}$ , не позволили установить температуры образования фаз, что связано с большим температурным интервалом при регистрации электронограмм. С целью уточнения температур: инициирования твердофазной реакции и образования фаз, а также получения подробной информации о фазах, формирующихся в процессе твердофазной реакции, проведена серия одноэтапных термических нагревов тонких пленок Al/Au со скоростью 20-24°C/мин. Исследования проводили в температурном диапазоне от комнатной температуры до 220°C. Одновременно с нагревом образца производили регистрацию картин дифракции электронов со скоростью 6 кадров/мин., таким образом, 1 кадр соответствовал изменению температуры образца  $\approx 3,3-4,0^\circ\text{C}$ . Время экспозиции одной картины дифракции электронов составляло 5 сек.

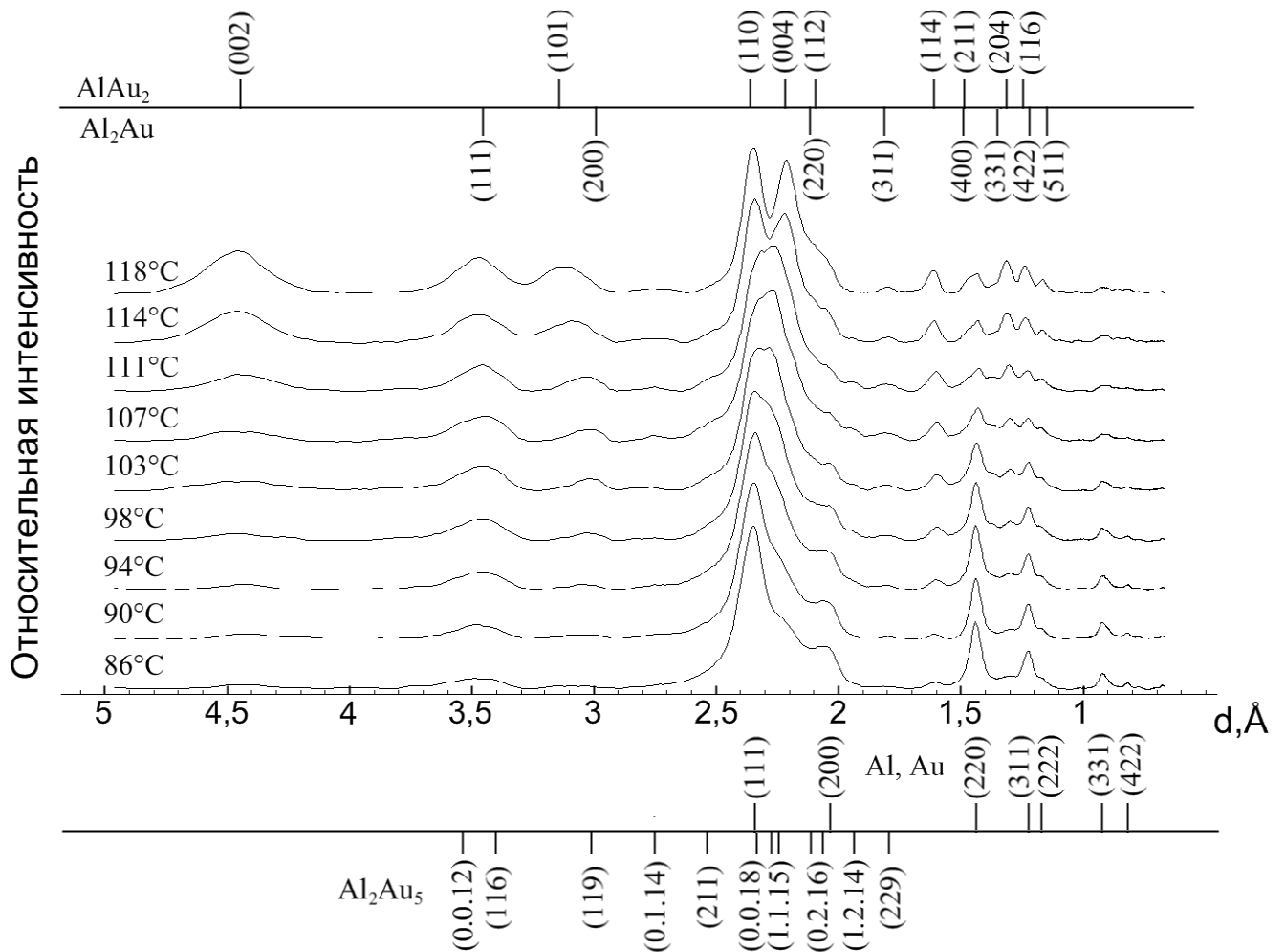


Рисунок 25. Динамика изменений относительной интенсивности дифракционных рефлексов электронограмм, полученных от пленки Al/Au в процессе нагрева в температурном диапазоне 86-118°C

Начало процесса твердофазной реакции в тонких пленках Al/Au регистрируется при температуре  $86_{-5}^{+3}$  °C. При этой температуре реакция проходит только в небольшом слое на границе раздела алюминия и золота. Об этом свидетельствует появление слабых дифракционных рефлексов фаз Al<sub>2</sub>Au<sub>5</sub> и AlAu<sub>2</sub>, при этом, интенсивности дифракционных рефлексов чистых алюминия и золота практически не изменяются. Дальнейший нагрев до температуры  $111_{-5}^{+3}$  °C приводит к значительному увеличению количества фазы Al<sub>2</sub>Au<sub>5</sub> во всем объеме пленки, о чем свидетельствуют высокие интенсивности дифракционных рефлексов, соответствующих данной фазе. Однако, уже при температуре  $118_{-5}^{+4}$  °C



наблюдали только слабоинтенсивные рефлексы фазы  $\text{Al}_2\text{Au}_5$ , что свидетельствует о минимальном количестве этой фазы в объеме.

На рисунке 25 представлены профили интенсивности дифракционных рефлексов электронограмм, полученных от пленки  $\text{Al}/\text{Au}$  при различных температурах нагрева. На основе анализа данных, приведенных на рисунке 25 можно сделать следующие выводы о фазообразовании во время нагрева пленки  $\text{Al}/\text{Au}$  в температурном диапазоне  $86\text{-}103^\circ\text{C}$ :

- При температуре  $86\frac{+3}{-5}^\circ\text{C}$  наблюдается увеличение интенсивностей рефлексов в виде гало  $\approx 2,2 \text{ \AA}$  и  $\approx 3,4 \text{ \AA}$ . Также наблюдается появление слабых рефлексов  $d(002)=4,45 \text{ \AA}$  и  $d(114)=1,62 \text{ \AA}$  фазы  $\text{AlAu}_2$ . Однозначно определить принадлежность рефлекса в виде гало  $\approx 2,2 \text{ \AA}$  к какой-либо определенной фазе на данном этапе не представляется возможным, можно предположить, что увеличение интенсивности в этой области связано с образованием рефлексов  $d(2.0.14)=2,23 \text{ \AA}$ ,  $d(1.1.15)=2,26 \text{ \AA}$  фазы  $\text{Al}_2\text{Au}_5$  и рефлекса  $d(004)=2,22 \text{ \AA}$  фазы  $\text{AlAu}_2$ .
- При  $T=90\frac{+3}{-5}^\circ\text{C}$  наблюдается появление очень слабых рефлексов  $d(119)=2,97 \text{ \AA}$ ,  $d(226)=1,86 \text{ \AA}$  фазы  $\text{Al}_2\text{Au}_5$  и рефлекса  $d(204)=1,34 \text{ \AA}$  фазы  $\text{AlAu}_2$ .
- При температуре  $94\frac{+3}{-5}^\circ\text{C}$  наблюдается появление слабых рефлексов  $d(2.0.14)=2,23 \text{ \AA}$ ,  $d(1.1.15)=2,26 \text{ \AA}$  фазы  $\text{Al}_2\text{Au}_5$  в области ранее наблюдаемого гало  $\approx 2,2 \text{ \AA}$ . Интенсивности всех рефлексов фазы  $\text{Al}_2\text{Au}_5$  будут увеличиваться вплоть до  $111\frac{+3}{-5}^\circ\text{C}$ . Также при температуре  $94\frac{+3}{-5}^\circ\text{C}$  наблюдается появление слабых дифракционных рефлексов в виде размытого гало  $d(111)=3,46 \text{ \AA}$ ,  $d(311)=1,81 \text{ \AA}$  и  $d(331)=1,37 \text{ \AA}$  фазы  $\text{Al}_2\text{Au}$ .
- При температуре  $T=103\frac{+3}{-5}^\circ\text{C}$  начинается постепенное уменьшение интенсивностей всех рефлексов от фаз чистых алюминия и золота. Точно оценить содержание в пленке фаз чистых алюминия и золота не представляется возможным, т.к. большинство рефлексов совпадают с рефлексами фаз  $\text{AlAu}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{Au}_5$  и  $\text{AlAu}_2$ . Однако, основываясь на значительном уменьшении

интенсивностей рефлексов (331) и (422) алюминия и золота можно сделать вывод, что уже при  $T=111\frac{+3}{-5}^{\circ}\text{C}$  количество этих фаз в пленке остается минимальным. Это свидетельствует о значительном массопереносе вещества из области чистых элементов Al и Au в область с интерметаллическими фазами Al-Au.

Расшифровка картины дифракции электронов (рисунок 26) тонкой пленки при  $T=111\frac{+3}{-5}^{\circ}\text{C}$  Al/Au подтверждает одновременное присутствие пяти фаз: чистых алюминия и золота, фаз  $\text{Al}_2\text{Au}_5$ ,  $\text{AlAu}_2$  и  $\text{Al}_2\text{Au}$  (см. таблицу 11). Наблюдаются все наиболее интенсивные дифракционные рефлексы фазы  $\text{Al}_2\text{Au}_5$ . Рефлексы (113), (024), (208), (0.2.10), (214), (125), (0.1.20), (226) отсутствуют на картине дифракции электронов (рисунок 26) из-за низкой относительной интенсивности. На основании анализа профиля интенсивностей (см. рисунок 27) можно сделать вывод, что дифракционные рефлексы фаз  $\text{AlAu}_2$  и  $\text{Al}_2\text{Au}$  имеют слабые интенсивности, что свидетельствует о небольшом количестве данных фаз в объеме пленки. На профиле интенсивности (см. рисунок 27) в области  $\approx 2,0-2,6$  Å наблюдается наложение дифракционных рефлексов фаз Al, Au,  $\text{Al}_2\text{Au}_5$ ,  $\text{AlAu}_2$  и  $\text{Al}_2\text{Au}$ , поэтому, расшифровка на этом участке была проведена путем анализа картины дифракции электронов (см. вставку на рисунке 27). Из-за наложения дифракционных рефлексов невозможно определить их реальную интенсивность в области  $\approx 2,0-2,6$  Å. Однако, анализируя интенсивность всех остальных рефлексов наблюдаемых фаз, можно предположить, что вклад рефлексов фазы  $\text{Al}_2\text{Au}_5$  в общую интенсивность при температуре  $111\frac{+3}{-5}^{\circ}\text{C}$  является доминирующим.



I			II			III			IV		
			3,16	5	024	<b>3,140</b>	<b>60</b>	<b>101</b>			
4	3,01	11	<b>2,97</b>	<b>40</b>	<b>119</b>				2,999	20	200
			2,81	20	208						
5	2,73	3	2,73	10	0.1.14						
			2,61	5	0.2.10						
6	2,50	10	<b>2,52</b>	<b>40</b>	<b>211</b>						
			2,45	10	214						
			2,42	10	125						
7	2,34	86	2,33	40	0.0.18	<b>2,370</b>	<b>100</b>	<b>110</b>			
8	2,26	100	<b>2,26</b>	<b>100</b>	<b>1.1.15</b>						
9	2,20	85	<b>2,23</b>	<b>100</b>	<b>2.0.14</b>	<b>2,223</b>	<b>100</b>	<b>004</b>			
10	2,12	25	2,10	10	1.2.11	2,097	20	112	<b>2,120</b>	<b>95</b>	<b>220</b>
11	2,04	11	2,06	5	0.2.16						
			1,99	5	0.1.20						
12	1,93	4	<b>1,93</b>	<b>40</b>	<b>1.2.14</b>						
			1,86	10	226						
13	1,79	4	1,78	10	229				<b>1,808</b>	<b>100</b>	<b>311</b>
									1,731	20	222
						1,677	40	200			
14	1,60	13				1,623	20	114			
									1,499	20	400
15	1,47	4				1,478	40	211			
16	1,43	8									
17	1,37	1							<b>1,376</b>	<b>45</b>	<b>331</b>
18	1,31	8				<b>1,338</b>	<b>80</b>	<b>204</b>	1,341	20	420
						1,324	20	213			
19	1,23	6				1,257	40	116	<b>1,224</b>	<b>45</b>	<b>422</b>
20	1,17	4							1,154	25	511
21	1,03	1							1,014	30	351
									0,990	10	600
23	0,93	4							0,940	20	620

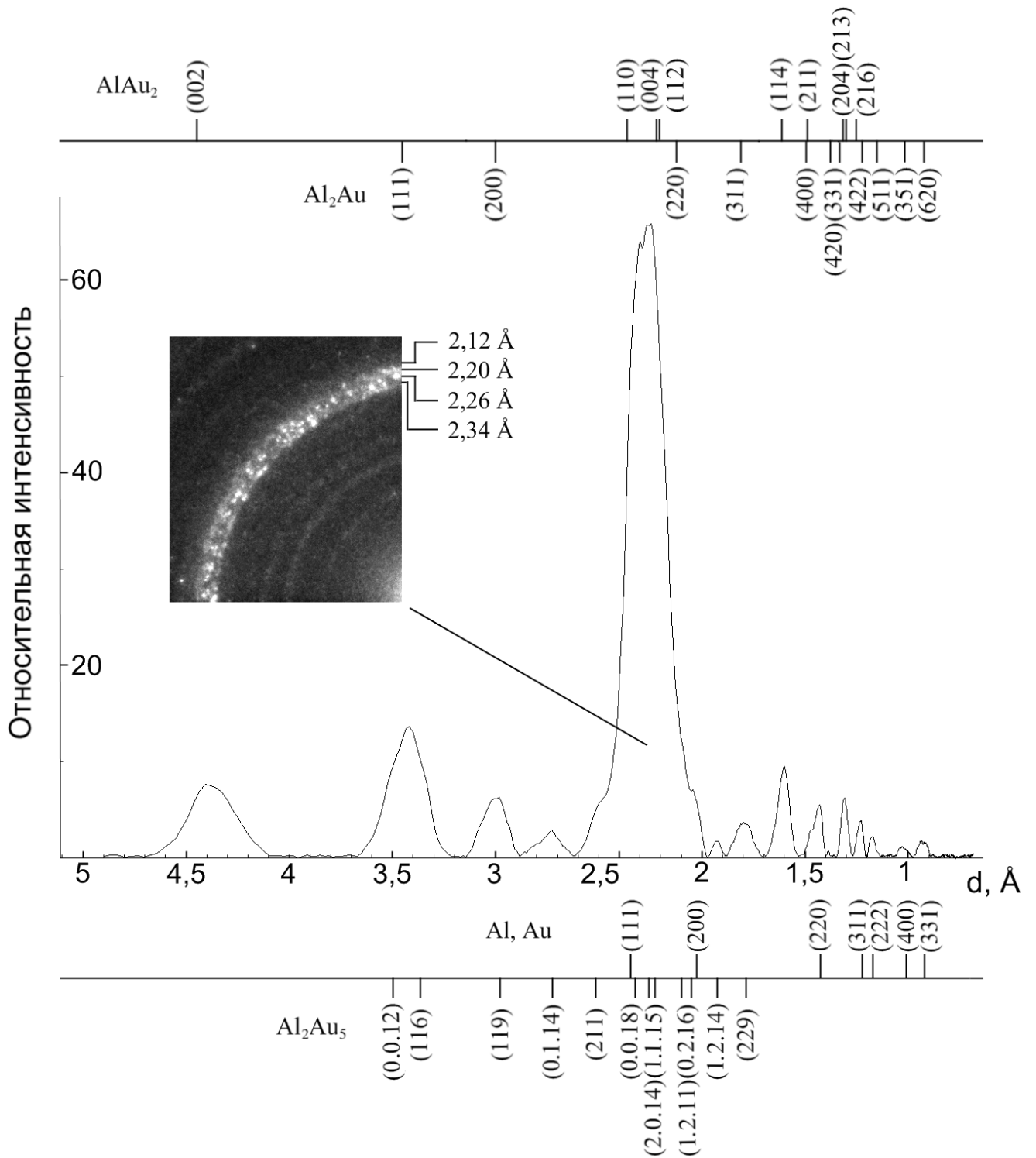


Рисунок 27. Профиль интенсивности дифракционных рефлексов электронограммы (см. рисунок 26), полученной от пленки Al/Au при  $T=111 \pm 3$  °C.

На вставке приведен фрагмент электронограммы

Таким образом, анализ профиля интенсивности дифракционных рефлексов электронограммы, полученной от пленки Al/Au при температуре  $111\frac{+3}{-5}$  °C (см. рисунок 27) выявил, что интерметаллическая фаза  $Al_2Au_5$  количественно доминирует по сравнению с фазами  $Al_2Au$  и  $AlAu_2$ , при этом фазы алюминия и золота присутствуют лишь в небольших количествах.

При температуре  $114\frac{+3}{-5}$  °C интенсивности дифракционных рефлексов фазы  $Al_2Au_5$  значительно уменьшаются, при этом, интенсивности всех рефлексов фаз  $AlAu_2$  и  $Al_2Au$  начинают резко увеличиваться. Можно предположить, что это вызвано диффузией атомов алюминия и золота из области с фазой  $Al_2Au_5$  в области с фазами  $AlAu_2$  и  $Al_2Au$ . Анализ интенсивностей дифракционных рефлексов выявил, что в температурном диапазоне 114-137°C фаза  $AlAu_2$  доминирует над фазой  $Al_2Au$ . В ходе дальнейшего нагрева интенсивности дифракционных рефлексов фазы  $Al_2Au$  увеличиваются, а интенсивности рефлексов фазы  $AlAu_2$  уменьшаются.

Профиль интенсивности дифракционных рефлексов и картина дифракции электронов, полученных от пленки Al/Au при температуре  $195\frac{+4}{-6}$  °C, представлены на рисунке 28 и на рисунке 29а, соответственно. Расшифровка картины дифракции электронов (см. таблицу 12) подтвердила соответствие наблюдаемых дифракционных рефлексов фазам  $AlAu_2$  и  $Al_2Au$ . Рефлексы  $d(112)=2,1$  Å,  $d(200)=1,68$  Å и  $d(116)=1,26$  Å фазы  $AlAu_2$  не наблюдали из-за низкой интенсивности. На основании отсутствия данных рефлексов, а также анализа профиля интенсивности можно сделать вывод, что количественно фаза  $Al_2Au$  преобладает над фазой  $AlAu_2$  при  $T=195\frac{+4}{-6}$  °C. Следует отметить, что начиная со  $195\frac{+4}{-6}$  °C на электронограммах перестают наблюдаться дифракционные рефлексы, принадлежащие фазе  $Al_2Au_5$ .

В температурном диапазоне 206-209°C значительно снижаются интенсивности дифракционных рефлексов фазы  $AlAu_2$  и уже при температуре 213°C на электронограммах не наблюдаются рефлексы данной фазы (рисунок 28 и

рисунок 29б). Расшифровка картины дифракции электронов при  $T=213_{-6}^{+4}$  °C (см.таблицу 13) подтвердила соответствие всех дифракционных рефлексов фазе  $Al_2Au$ . Также на дифрактограмме был обнаружен слабоинтенсивный (6 отн.ед.) дифракционный рефлекс  $\approx 2,35 \pm 0,02$  Å. Учитывая, что в исходном состоянии атомное соотношение алюминия и золота составляло  $\approx 1,5:1$ , а конечной фазой является  $Al_2Au$ , можно предположить, что некоторое количество золота должно остаться непрореагировавшим. Следовательно, данный рефлекс  $\approx 2,35 \pm 0,02$  Å принадлежит фазе чистого золота.

В течение дальнейшего нагрева до 220°C и уменьшения температуры до комнатной температуры значительных изменений не наблюдается: в пленке присутствует фаза  $Al_2Au$  и небольшое количество фазы чистого золота.

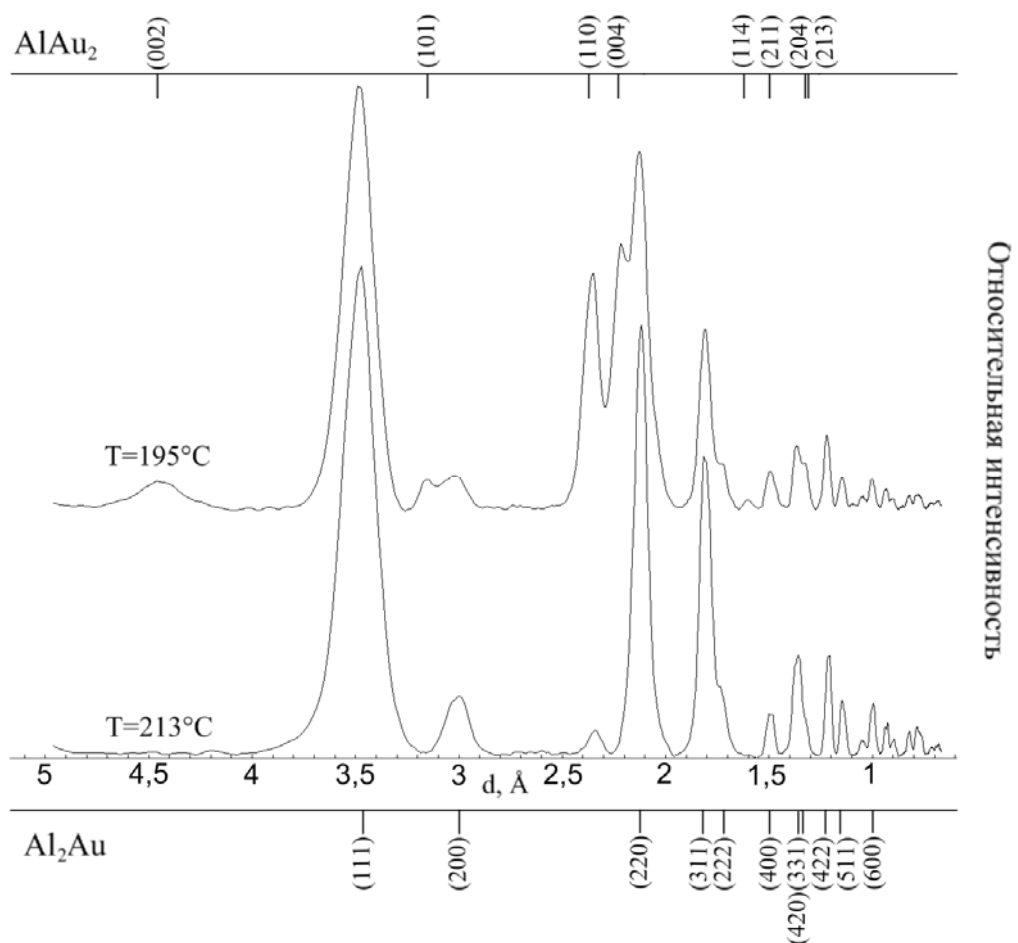


Рисунок 28. Профили интенсивности дифракционных рефлексов электронограмм, полученных от пленки Al/Au при температуре  $195_{-6}^{+4}$  °C и  $213_{-6}^{+4}$  °C

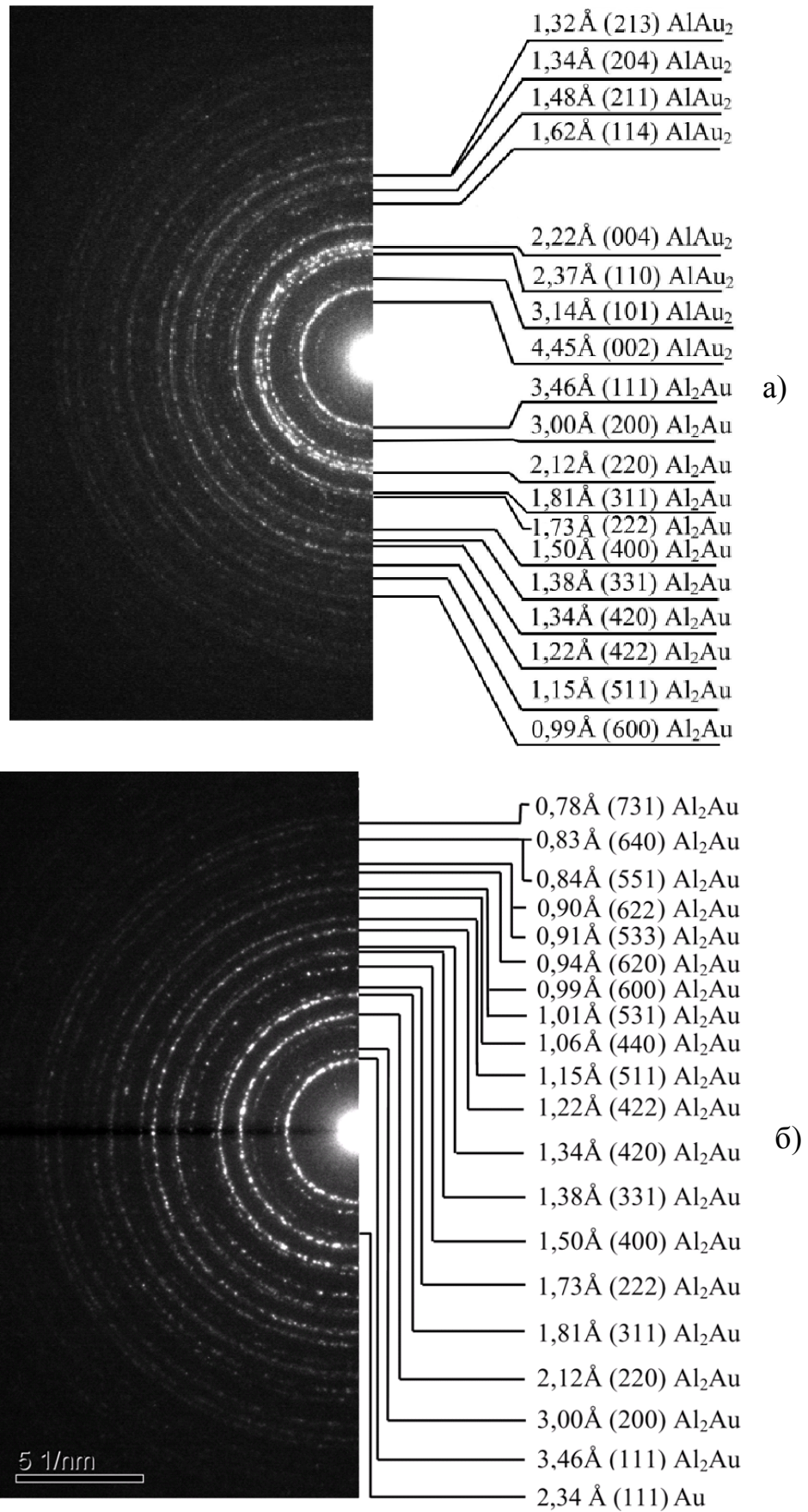


Рисунок 29. Картины дифракции электронов, полученные от пленок Al/Au при температуре  $195^{+4}_{-6}$  °C (а) и  $213^{+4}_{-6}$  °C (б)



Таблица 12. Расшифровка картины дифракции электронов (см. рисунок 29),  
полученной от тонкой пленки Al/Au при  $T=195\frac{+4}{-6}$  °C

Экспериментальные результаты			Al <sub>2</sub> Au - Cubic Fm3m(225) a=5,997Å [20]			AlAu <sub>2</sub> - Tetragonal I4/mmm(139) a=3,349Å, c=8,893Å [24]		
№	d(Å)	I(отн.)	d(Å)	I(отн.ед.)	hkl	d(Å)	I(отн.ед.)	hkl
1	4,41	6				4,450	20	002
2	<b>3,45</b>	<b>100</b>	<b>3,460</b>	<b>90</b>	<b>111</b>			
3	<b>3,13</b>	<b>16</b>				<b>3,140</b>	<b>60</b>	<b>101</b>
4	2,97	9	2,999	20	200			
5	<b>2,34</b>	<b>52</b>				<b>2,370</b>	<b>100</b>	<b>110</b>
6	<b>2,22</b>	<b>46</b>				<b>2,223</b>	<b>100</b>	<b>004</b>
7	<b>2,12</b>	<b>75</b>	<b>2,120</b>	<b>95</b>	<b>220</b>			
						2,097	20	112
8	<b>1,80</b>	<b>39</b>	<b>1,808</b>	<b>100</b>	<b>311</b>			
9	1,72	9	1,731	20	222			
						1,677	40	200
10	1,60	1				1,623	20	114
11	1,49	7	1,499	20	400			
						1,478	40	211
12	<b>1,37</b>	<b>14</b>	<b>1,376</b>	<b>45</b>	<b>331</b>			
13	<b>1,33</b>	<b>10</b>	1,341	20	420	<b>1,338</b>	<b>80</b>	<b>204</b>
						1,324	20	213
						1,257	40	116
14	<b>1,23</b>	<b>16</b>	<b>1,224</b>	<b>45</b>	<b>422</b>			
15	1,15	6	1,154	25	511			
16	1,01	6	0,990	10	600			

Таблица 13. Расшифровка картины дифракции электронов (см. рисунок 29б),  
полученной от тонкой пленки Al/Au при  $T=213\frac{+4}{-6}^{\circ}\text{C}$

Экспериментальные результаты			<b>Al<sub>2</sub>Au - Cubic</b> <b>Fm3m(225)</b> <b>a=5,997Å [20]</b>		
№	d(Å)	I(отн.ед.)	d(Å)	I(отн.ед.)	hkl
1	<b>3,46</b>	<b>100</b>	<b>3,460</b>	<b>90</b>	<b>111</b>
2	3,00	15	2,999	20	200
3	2,35	6			
4	<b>2,12</b>	<b>70</b>	<b>2,120</b>	<b>95</b>	<b>220</b>
5	<b>1,81</b>	<b>60</b>	<b>1,808</b>	<b>100</b>	<b>311</b>
6	1,73	12	1,731	20	222
7	1,50	14	1,499	20	400
8	<b>1,37</b>	<b>19</b>	<b>1,376</b>	<b>45</b>	<b>331</b>
9	1,33	4	1,341	20	420
10	<b>1,22</b>	<b>22</b>	<b>1,224</b>	<b>45</b>	<b>422</b>
11	1,15	10	1,154	25	511
12	1,06	3	1,060	16	440
13	1,01	8	1,014	30	531
			0,990	10	600
14	0,95	4	0,940	20	620
15	0,91	2	0,910	10	533
			0,900	8	622
16	0,84	3	0,860	6	444
			0,840	20	551
			0,830	6	640
17	0,80	4	0,800	30	642
			0,780	30	731

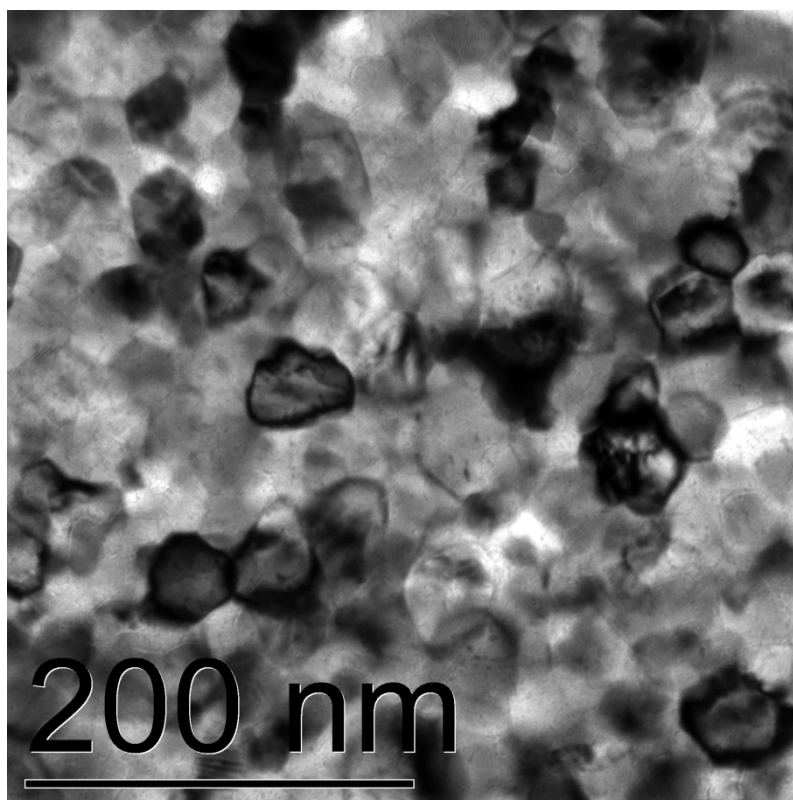


Рисунок 30. Электронно-микроскопическое изображение, полученное от пленки Al/Au после нагрева до  $T=220^{\circ}\text{C}$

Электронно-микроскопическое изображение (см. рисунок 30), полученное от пленки Al/Au после нагрева до  $220^{\circ}\text{C}$  и охлаждения до комнатной температуры, показывает, что пленка состоит из кристаллитов со средним размером  $46\pm 10$  нм.

### **3.4 Обсуждение полученных результатов**

#### **3.4.1 Исходное состояние тонких пленок Al/Au**

Известно [99], что чем выше температура подложки и чем дольше время напыления, тем больше вероятность формирования интерметаллической фазы уже в процессе получения тонких пленок. Поэтому в настоящей работе

температура подложки равнялась комнатной, а напыление производили при максимально высокой скорости, что соответственно сокращало время напыления.

Расшифровка картин дифракции электронов, полученных от пленок Al/Au в исходном состоянии (рисунок 20б) показала, что кроме дифракционных рефлексов от алюминия и золота присутствуют рефлексы в виде двух слабых гало. Предполагается, что гало соответствуют фазе  $Al_2Au_5$ . Известно, что твердофазная реакция может протекать в пленках Al/Au при комнатной температуре [3–5], а также в процессе получения тонких пленок [99]. Очевидно, что при получении пленок Al/Au, исследованных в данной работе сформировался небольшой промежуточный слой  $Al_2Au_5$  на границе раздела алюминий-золото. Точно оценить толщину данного слоя методом электронной дифракции не представляется возможным, однако, на основе анализа интенсивностей гало, можно предположить, что толщина слоя  $Al_2Au_5$  составляла  $\approx 1-2$  нм. В работах [3–5] наблюдали формирование интерметаллических фаз Al-Au в течение нескольких дней после получения пленок. Учитывая это обстоятельство, в настоящей работе электронно-микроскопические исследования проводили сразу после получения тонкопленочных систем.

### **3.4.2 Фазовая последовательность при твердофазной реакции в тонких пленках Al/Au**

Проведенные исследования фазообразования в процессе твердофазной реакции, инициированной при различных скоростях нагрева (от 20 до 120°C/мин) тонких пленок Al/Au не позволили установить зависимость между скоростью нагрева образцов и температурами образования фаз. Одна из возможных причин заключается в том, что в данном диапазоне скоростей нагревов отсутствует существенная зависимость между температурами образования фаз и скоростью нагрева. Другая причина – с увеличением скорости нагрева возрастает

температурный интервал между регистрируемыми электронограммами, т.е., существенно ухудшается точность определения температур образования фаз.

В настоящей работе установлено, что уже в процессе получения тонких пленок на интерфейсе Al/Au формируется небольшое количество фазы  $Al_2Au_5$ . Таким образом, первой фазой, формирующейся в процессе твердофазной реакции на границе раздела между слоями алюминия и золота, является фаза  $Al_2Au_5$ . Это согласуется с результатами экспериментальных работ [5,32,33,100], а также с предсказаниями теоретической модели ENF [12].

В процессе нагрева тонких пленках Al/Au при достижении  $86\frac{+3}{-5}^{\circ}C$  на картинах дифракции электронов наблюдается появление слабых дифракционных рефлексов, соответствующих фазам  $Al_2Au_5$  и  $AlAu_2$ . В работах [4,5] наблюдали одновременное формирование фаз  $AlAu_2$  и  $Al_2Au_5$  при аналогичных температурах:  $80^{\circ}C$  [5] и  $85^{\circ}C$  [4]. Следует отметить, что в отличие от настоящей работы, где скорость нагрева тонкопленочных образцов достигала  $24^{\circ}C/мин.$ , авторы [4,5] отжигали образцы при фиксированной температуре в течение 15 мин.

Результаты проведенных структурных исследований пленок Al/Au можно представить в виде схематической диаграммы (рисунок 31), которая демонстрирует фазовую последовательность в процессе твердофазной реакции, инициированной термическим нагревом. На основании анализа профилей интенсивности дифракционных рефлексов электронограмм, полученных от пленок в процессе нагрева от  $T_{комн}$  до  $220^{\circ}C$ , были установлены доминирующие фазы и определены качественные соотношения между наблюдаемыми интерметаллическими соединениями Al-Au. Анализ диаграммы (рисунок 31) показал, что фазы присутствовали в пленке при нагреве в следующих температурных диапазонах:  $Al_2Au_5(T_{комн}-192^{\circ}C)$ ,  $AlAu_2(86-203^{\circ}C)$  и  $Al_2Au(94-220^{\circ}C)$ . Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать вывод, что в исследованных пленках Al/Au при твердофазной реакции происходит последовательное формирование фаз:  $Al_2Au_5$ ,  $AlAu_2$ ,  $Al_2Au$ .

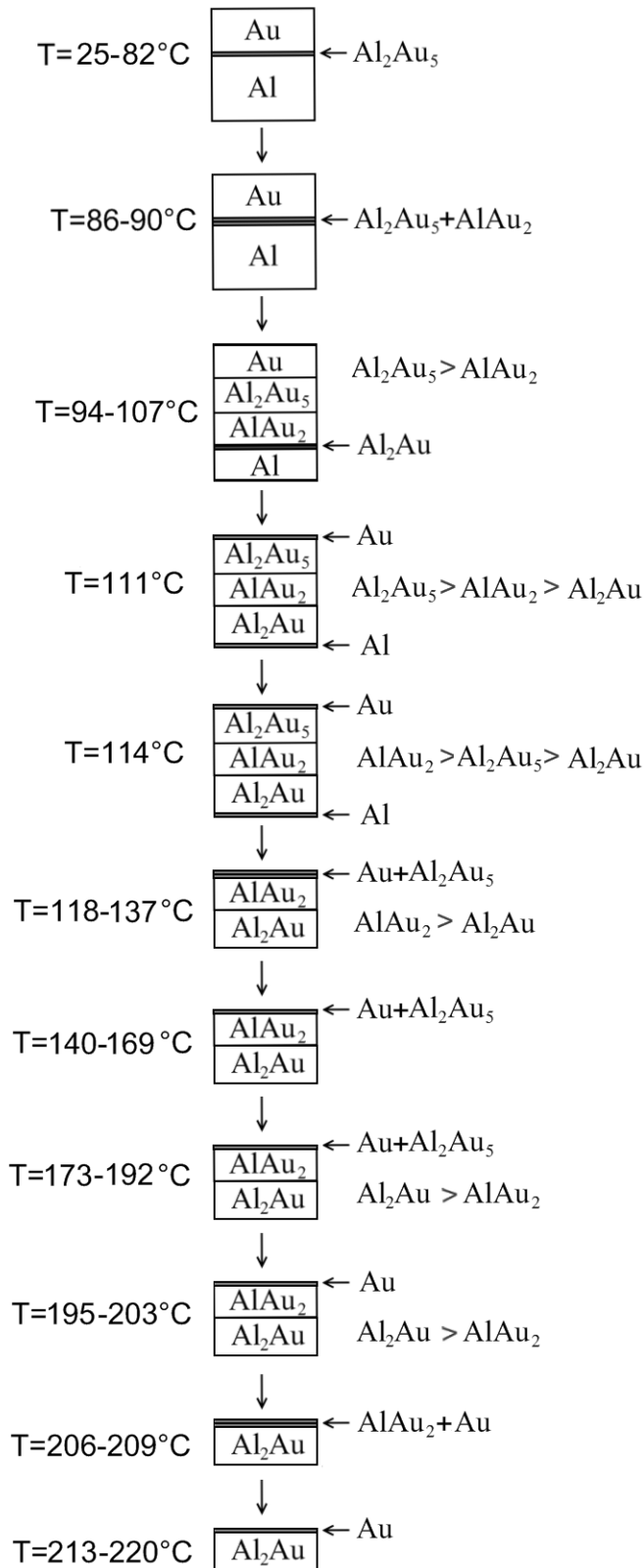


Рисунок 31. Схематическая диаграмма, демонстрирующая фазовую последовательность при нагреве в тонких пленках Al/Au (атомное содержание  $\text{Al} > \text{Au}$ )

Можно предположить, что фаза  $\text{Al}_2\text{Au}_5$  формируется первой потому, что имеет наименьшую эффективную теплоту формирования ( $\Delta H^\circ = -20$  кДж/моль) [12]. В ходе дальнейшего нагрева последовательно формируются фазы  $\text{AlAu}_2$  и  $\text{Al}_2\text{Au}$ , которые обладают более высокими значениями  $\Delta H^\circ$ :  $-19,8$  кДж/моль и  $-10,2$  кДж/моль, соответственно [12]. Это качественно согласуется с последовательностью образования фаз, предсказанной моделью ЕНФ [12] (атомное содержание  $\text{Al} > \text{Au}$ ):  $\text{Al}_2\text{Au}_5 \rightarrow \text{AlAu}_2 \rightarrow \text{AlAu} \rightarrow \text{Al}_2\text{Au}$ , а также с экспериментальными работами [4,5,100].

Однако, следует отметить, что в настоящей работе в процессе твердофазной реакции не наблюдали формирование следующих соединений  $\text{AlAu}_4$  и  $\text{AlAu}$ ; о которых сообщали другие исследователи [3–5,28,32,33]. Возможны несколько объяснений, почему в данной работе не наблюдается полная фазовая последовательность, предсказанная в работе [12], и, наблюдающаяся в работах [3–5,28,32,33].

Во-первых, как правило, для проведения исследований твердофазных реакций между алюминием и золотом используют толстые пленки (толщиной  $\sim 1$  мкм и больше), либо, массивные материалы, при этом, время отжига при фиксированной температуре составляет от нескольких десятков минут [5] до нескольких суток и даже месяцев. Вполне вероятно, что в процессе твердофазной реакции, возникающей при быстром нагреве пленок толщиной несколько десятков нанометров, формируются не все возможные фазы  $\text{Al}/\text{Au}$ , а только избранные.

Вторая причина, по которой в данной работе могли не наблюдать полную фазовую последовательность  $\text{Al}-\text{Au}$ , могла бы заключаться в методе регистрации картин дифракции электронов в процессе нагрева. Время экспозиции одной картины дифракции электронов составляло 5 сек, временной промежуток между кадрами (время передачи данных с CCD камеры на компьютер) – 2,5 сек. Поэтому, существует вероятность, что из-за относительно большой скорости нагрева и наличия временных промежутков, когда не происходила регистрация

картин дифракции электронов, в данном эксперименте не удалось зарегистрировать все промежуточные фазы Al-Au. Однако, основываясь на экспериментальных результатах, можно сделать вывод, что образование каждой фазы происходит через несколько этапов. Первый этап – зарождение фазы, характеризуется появлением на электронограммах слабых дифракционных рефлексов. На втором этапе происходит стремительный рост фазы с последующим ее уменьшением, интенсивности дифракционных рефлексов становятся максимальными, после чего начинают постепенно уменьшаться. Третий этап – характеризуется остаточным количеством фазы, на электронограммах наблюдаются дифракционные рефлексы с минимальной интенсивностью. Стоит отметить, что даже при относительно высоких скоростях нагрева (20-120°C/мин) для каждого этапа необходимо определенное количество времени (как правило, не меньше десяти секунд). Таким образом, маловероятно, чтобы какие-либо фазы, сформировавшиеся в процессе твердофазной реакции в тонких пленках Al/Au, не были зарегистрированы.

Третья причина, по которой, в настоящей работе не наблюдали образование фаз AlAu и AlAu<sub>4</sub> может заключаться в следующем. Данные фазы формируются только при определенном атомном соотношении исходных компонентов: алюминия и золота. В работах [4,5,28] фаза AlAu<sub>4</sub> формировалась только в тех случаях, когда толщина слоя золота значительно превышала толщину слоя алюминия, а в работе [5] наблюдали формирование фазы AlAu, когда атомное соотношение алюминия и золота в исходном состоянии составляло 1:1.

На основании установленных в настоящей работе температур образования фаз, можно оценить усредненный коэффициент диффузии  $D$  атомов алюминия и золота через слой продуктов реакции, используя соотношение  $x^2 = Dt$ , где  $t$  – время реакции,  $x$  – среднее смещение атомов от начальной границы интерфейса [101]. Показано (см. рисунок 31), что в температурном диапазоне 86-111°C происходит активное перемешивание атомов алюминия и золота, что приводит к образованию интерметаллических соединений практически во всем объеме пленки. Известно, что фазообразование в тонких пленках Al/Au лимитируется



диффузией. Время нагрева пленки Al/Au от температуры 86°C до 111°C составляло 61 секунду. Среднее смещение атомов от начальной границы интерфейса ( $x$ ) равно половине толщины двухслойной пленки Al/Au и составляет  $\approx 37$  нм. Таким образом, оценочное значение усредненного коэффициента диффузии через слой продуктов реакции в температурном диапазоне 86-111°C составляет:  $D \approx 2 \times 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с. В работе [28] были определены коэффициенты диффузии для пленок Al/Au при различных соотношениях толщин алюминия и золота. При температуре 150°C коэффициент диффузии составлял  $D = 5 \times 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с, что согласуется с оценками, полученными в настоящей работе. Авторы [28] полагали, что полученные значения коэффициента диффузии и энергии активации соответствуют диффузии по границам зерен.

С уменьшением размера кристаллитов увеличивается площадь их поверхности, следовательно, возрастает вклад диффузии по границам зерен. Средний размер кристаллитов алюминия и золота пленок Al/Au в исходном состоянии составлял  $15 \pm 5$  нм. Оценочное значение коэффициента диффузии, полученное в настоящей работе, соответствует зернограничной диффузии.

### 3.5 Выводы

1. Методами просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов проведены структурные *in situ* исследования процессов фазообразования при твердофазных реакциях, инициированных путем термического нагрева в тонких двухслойных пленках Al/Au. На основе проведенных структурных исследований построена схематическая диаграмма, подробно демонстрирующая температуры и последовательности образования фаз в пленках Al/Au (атомное содержание Al > Au).

2. Установлено, что начало твердофазной реакции в пленках Al/Au регистрируется при температуре  $86_{-5}^{+3}$  °C в процессе термического нагрева со скоростью 20-24°C/мин.
3. Определено, что в процессе твердофазной реакции при нагреве пленок Al/Au (атомное содержание Al>Au) последовательно формируются интерметаллические соединения: Al<sub>2</sub>Au<sub>5</sub> (пространственная группа R3c(161), a=7,71 Å, c=41,9 Å), AlAu<sub>2</sub> (пространственная группа I4/mmm, a=3,349 Å, c=8,893 Å), и, Al<sub>2</sub>Au (пространственная группа Fm-3m, a=5,997 Å).
4. Проведена оценка усредненного коэффициента диффузии алюминия и золота через слой продуктов реакции в температурном диапазоне 86-111°C:  $D \approx 2 \times 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с. Предположено, что на начальном этапе твердофазной реакции массоперенос атомов алюминия и золота происходит преимущественно по границам зерен.

## **4. ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ В ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ Fe/Si**

Исследовано фазообразование при твердофазных реакциях, инициированных путем термического нагрева в пленках Si/Fe/Si. Толщины индивидуальных слоев кремния составляли  $\approx 25$  нм, толщина слоя железа  $\approx 15$  нм. Тонкие пленки Si/Fe/Si были отделены от подложки NaCl в дистиллированной воде и высажены на электронно-микроскопическую сеточку, изготовленную из молибдена. Условия получения пленок описаны в п.2.2. Результаты исследований представлены в работах [102–106].

### **4.1 Исследования фазообразования при твердофазной реакции в пленках Si/Fe/Si**

#### **4.1.1 Исходное состояние пленок Si/Fe/Si**

Электронно-микроскопические исследования пленок Si/Fe/Si в исходном состоянии (рисунок 33а) показали, что пленки, состоят из кристаллитов железа (размером  $\sim 10$ -20 нм) и аморфного кремния. На картине дифракции электронов (рисунок 33б) наблюдаются поликристаллические кольца, соответствующие  $\alpha$ -Fe (пространственная группа Im-3m, параметр решетки  $a=2,866$  Å) [107], и гало, соответствующее аморфному кремнию. Профиль интенсивности дифракционных рефлексов пленки Si/Fe/Si в исходном состоянии (см. рисунок 33б) приведен на рисунке 34. В таблице 14 представлена расшифровка картины дифракции электронов (рисунок 33б), полученной от пленки Si/Fe/Si в исходном состоянии.

На картине дифракции электронов наблюдаются два наиболее интенсивных рефлекса (гало) аморфного кремния, еще один рефлекс Si –  $d(311)=1,636 \text{ \AA}$ , не наблюдается из-за малой интенсивности.

Анализ энергодисперсионного спектра, полученного от пленки Si/Fe/Si в исходном состоянии (рисунок 32) показал, что атомное соотношение Fe:Si $\approx$ 1:2. В пленке также присутствует  $\approx$ 20 ат.% кислорода. Основная причина появления такого большого количества кислорода – поверхностное окисление слоев кремния на воздухе, а также при отделении пленок Si/Fe/Si от подложки в воде. Следует отметить, что на дифракционных картинах, полученных от пленок Si/Fe/Si в исходном состоянии, не наблюдали дифракционных рефлексов, соответствующих оксиду кремния.

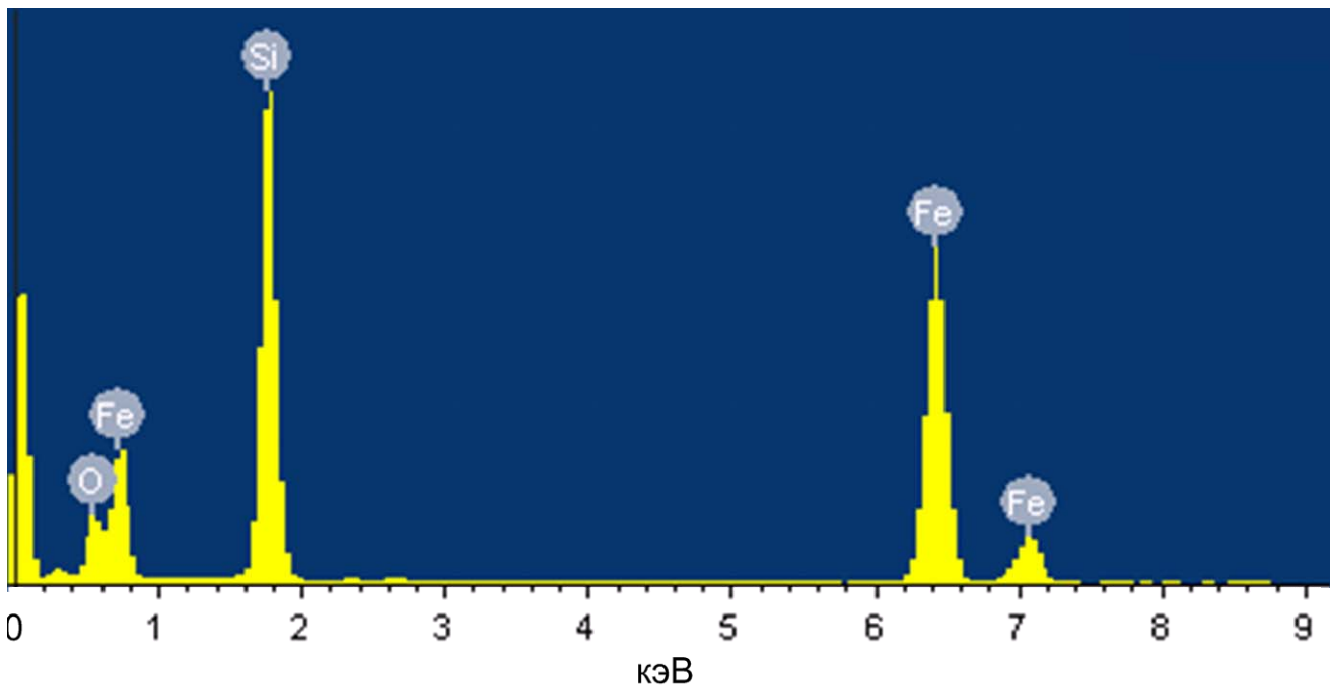


Рисунок 32. Энергодисперсионный спектр, полученный от пленки Si/Fe/Si в  
ИСХОДНОМ СОСТОЯНИИ

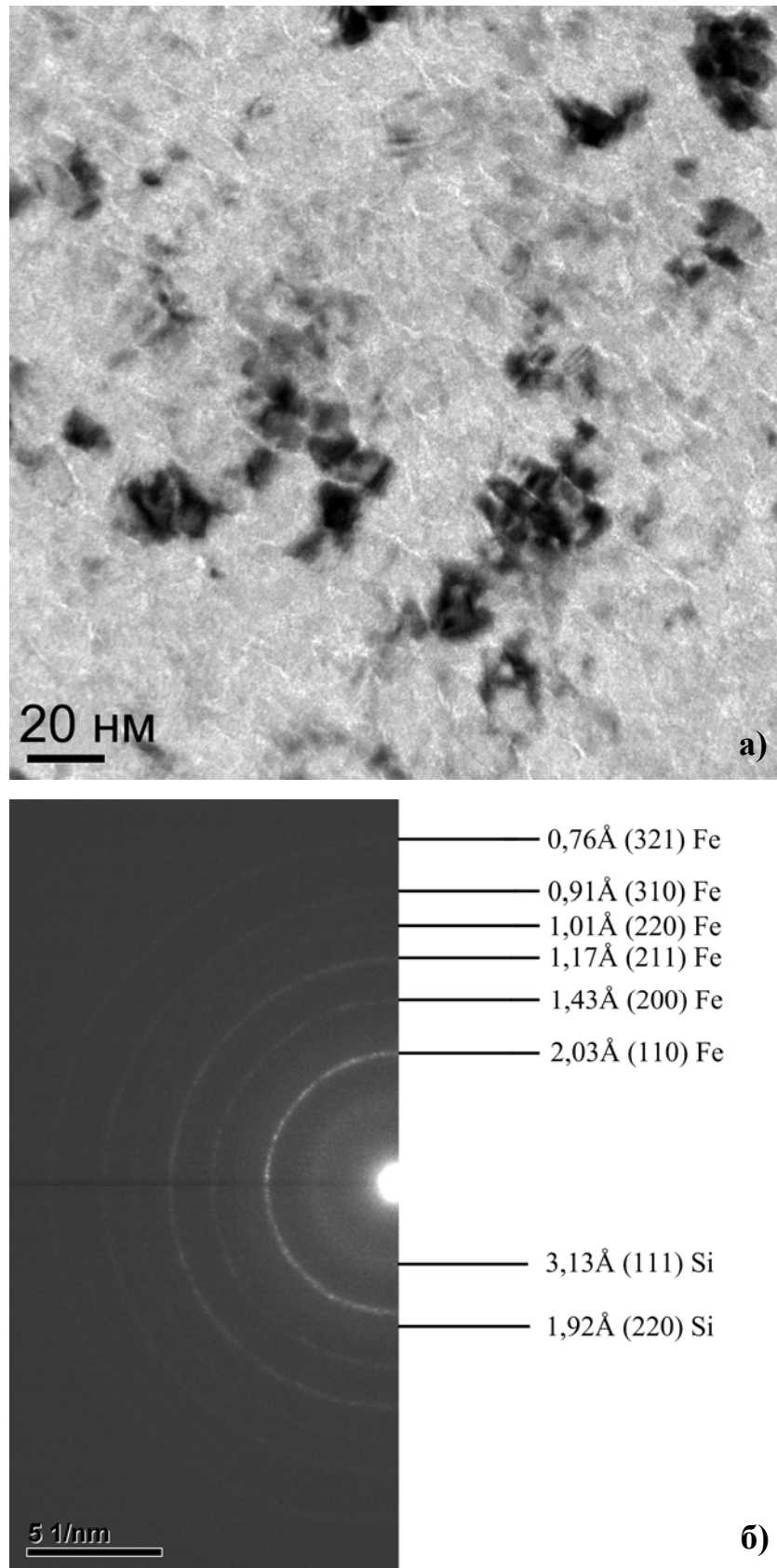


Рисунок 33. Электронно-микроскопическое изображение (а) и картина дифракции электронов (б), полученные от пленки Si/Fe/Si в исходном состоянии

Таблица 14. Расшифровка картины дифракции электронов (см. рисунок 33б) – пленки Si/Fe/Si в исходном состоянии

Экспериментальные результаты			Fe S.G.: Im-3m (229) a=2,864 Å [107]			Si S.G.: Fd-3m O2 (227) a=5,4271 Å [108]		
№	d(Å)	I(отн.ед)	d(Å)	I(отн.ед.)	hkl	d(Å)	I(отн.ед)	hkl
1	3,2(гало)	26				3,130	100	111
2	2,04	100	2,025	100	110			
3	1,9(гало)	15				1,919	67	220
						1,636	40	311
4	1,43	13	1,432	16	200			
5	1,16	23	1,169	30	211			
6	1,00	3	1,013	8	220			
7	0,90	5	0,906	10	310			
8	0,76	2	0,765	10	321			

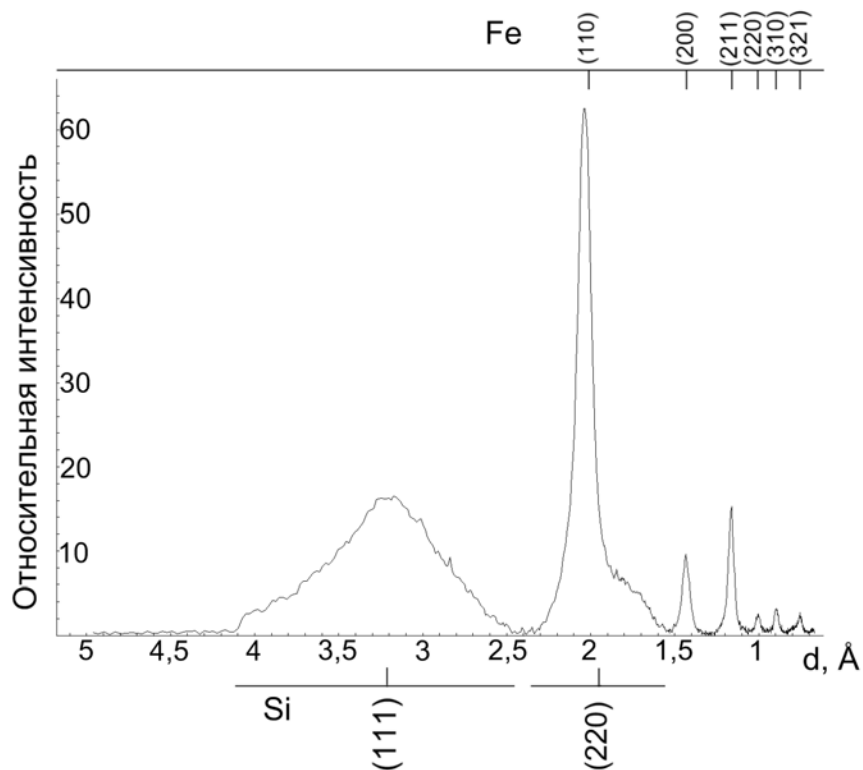


Рисунок 34. Профиль интенсивности дифракционных рефлексов электронограммы (см. рисунок 33), полученной от пленки Si/Fe/Si в исходном состоянии

#### 4.1.2 *In situ* исследования фазообразования при твердофазной реакции в пленках Si/Fe/Si

С целью получения информации о фазообразовании в процессе твердофазных реакций, пленки Si/Fe/Si были нагреты до 900°C со скоростью 8°C/мин. Одновременно с нагревом образца производили регистрацию картин дифракции электронов со скоростью 4 кадра/мин., таким образом, 1 кадр соответствовал изменению температуры образца  $\approx 2^\circ\text{C}$ . Время экспозиции одной картины дифракции электронов составляло 5 сек.

Начало твердофазной реакции между слоями железа и аморфного кремния зарегистрировано при температуре  $450_{-7}^{+6}$  °C. При этой температуре на картинах дифракции электронов наблюдаются небольшие изменения положений дифракционных рефлексов Fe. Происходит небольшой сдвиг ( $\approx 0,01$  Å) в сторону меньших межплоскостных расстояний.

На рисунке 35 представлены профили интенсивностей дифракционных рефлексов электронограмм, полученных от пленки Si/Fe/Si при различных температурах. При температуре  $499_{-7}^{+6}$  °C на электронограммах начинают появляться слабые дифракционные рефлексы, соответствующие кристаллической фазе  $\epsilon$ -FeSi (пространственная группа P213(198), параметр решетки  $a=4,49$  Å) [109]. Интенсивности дифракционных рефлексов фазы  $\epsilon$ -FeSi увеличиваются в процессе нагрева вплоть до температуры  $674_{-9}^{+8}$  °C.

При температуре  $550_{-8}^{+7}$  °C начинается постепенное уменьшение интенсивностей дифракционных рефлексов  $\alpha$ -Fe. При достижении  $674_{-9}^{+8}$  °C на электронограмме дифракционные рефлексы данной фазы не наблюдаются, что свидетельствует об окончании твердофазной реакции между  $\alpha$ -Fe и кремнием, в результате которой формируется кристаллическая фаза  $\epsilon$ -FeSi.

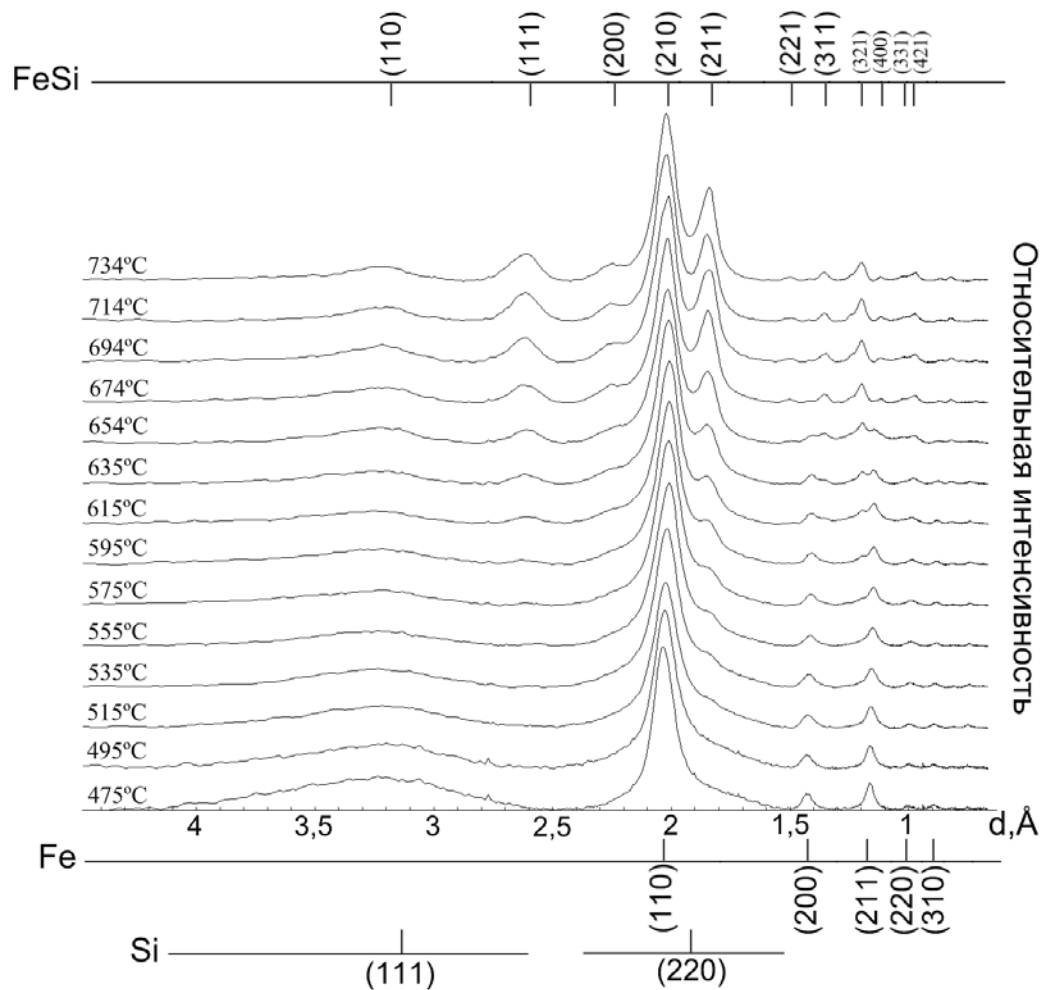


Рисунок 35. Динамика изменений профиля интенсивности дифракционных рефлексов электронограмм, полученных от пленки Si/Fe/Si при нагреве в температурном диапазоне 475-734°C

При температуре  $676_{-9}^{+8}$  °C на картине дифракции электронов помимо рефлексов фазы  $\epsilon$ -FeSi наблюдается гало ( $3,2 \pm 0,1$  Å), которое соответствует, как аморфному кремнию (Si  $d(111)=3,13$  Å), так и аморфной фазе Fe-Si ( $\epsilon$ -FeSi  $d(110)=3,17$  Å). При достижении температуры  $715_{-10}^{+8}$  °C на электронограммах не наблюдается данное гало, что свидетельствует о том, что аморфный кремний и аморфная фаза Fe-Si полностью прореагировали, сформировав кристаллическую фазу  $\epsilon$ -FeSi.

В течение дальнейшего нагрева (вплоть до 900°C) и последующего охлаждения пленки Si/Fe/Si до комнатной температуры на электронограмме



наблюдали лишь небольшое увеличение интенсивности рефлексов кристаллической фазы FeSi. Появления новых рефлексов не наблюдали.

Картина дифракции электронов (рисунок 37б) после нагрева тонкой пленки Si/Fe/Si до 900°C содержит только рефлексы кубической фазы  $\epsilon$ -FeSi (пространственная группа P213(198), параметр решетки  $a=4,49 \text{ \AA}$ ) [109]. Подробная расшифровка картины дифракции электронов (см. таблицу 15) не обнаружила следующие рефлексы – (220), (310), (222), (410), (330) и (420) из-за низкой интенсивности (<4 отн.ед). Профиль интенсивности дифракционных рефлексов пленки Si/Fe/Si после нагрева до 900°C приведен на рисунке 36. На рисунке 37а изображено электронно-микроскопическое изображение, полученное от пленки Si/Fe/Si, после нагрева до 900°C. Анализ изображения показал, что средний размер кристаллитов фазы  $\epsilon$ -FeSi составляет  $\approx 10\text{-}20 \text{ нм}$ .

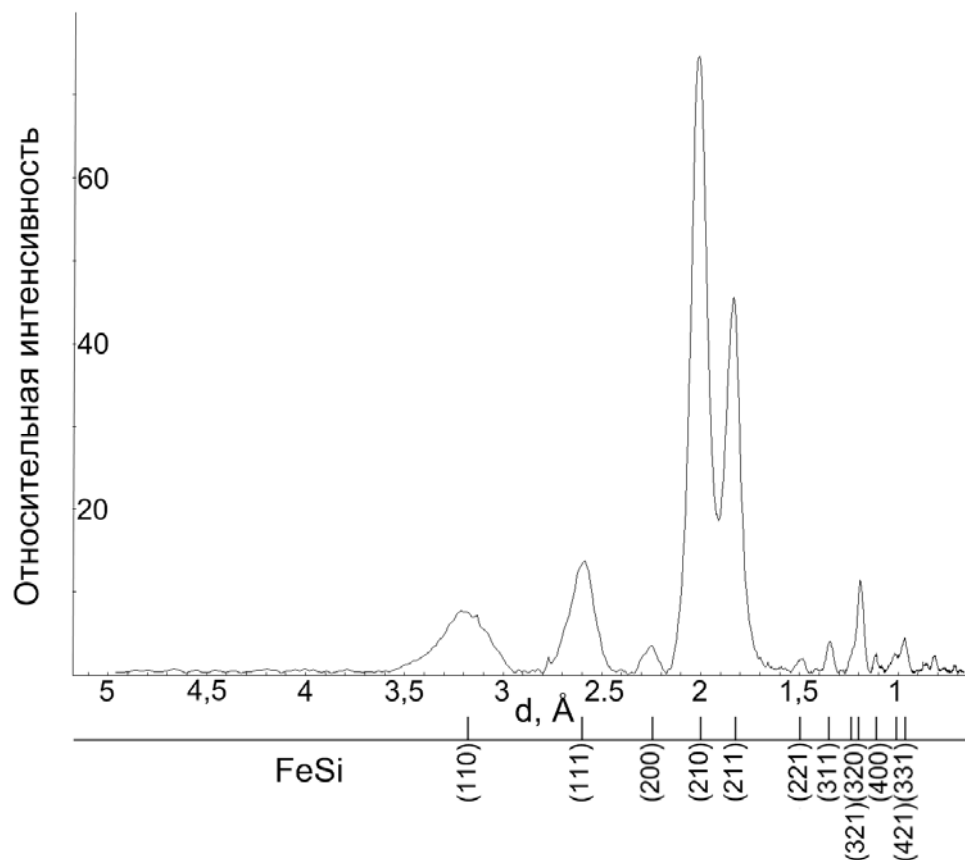


Рисунок 36. Профиль интенсивности дифракционных рефлексов электронограммы (см. рисунок 37б), полученной от пленки Si/Fe/Si после нагрева до 900°C

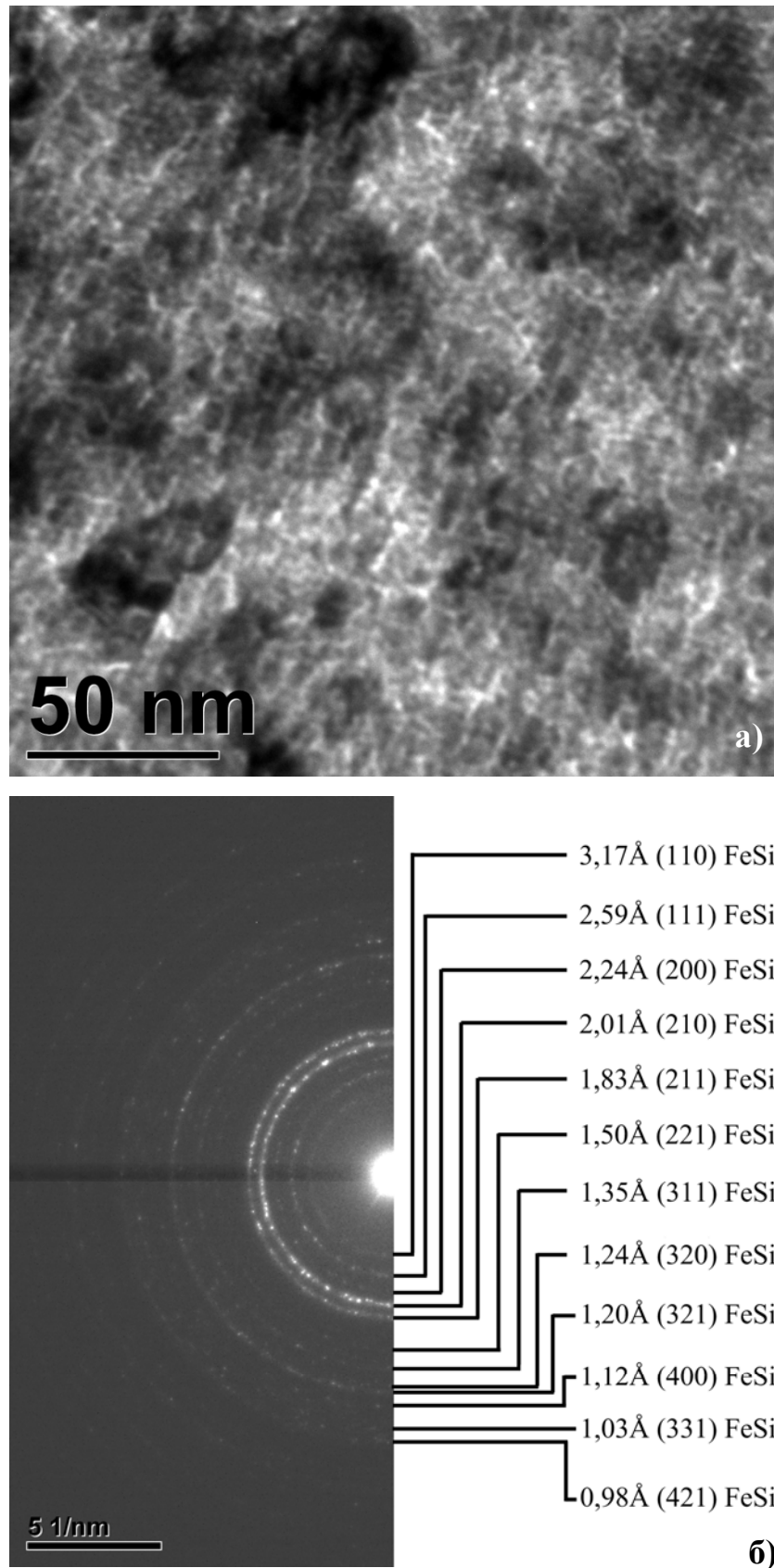


Рисунок 37. Электронно-микроскопическое изображение (а) и картина дифракции электронов (б), полученные от пленки Si/Fe/Si после нагрева до 900°C

Таблица 15. Расшифровка картины дифракции электронов (см.рисунок 37), полученное от пленки Si/Fe/Si после нагрева до 900°C

Экспериментальные результаты			ε-FeSi S.G.: P213(198) a=4,49 Å [109]		
№	d(Å)	I(отн.)	d(Å)	I(отн.)	hkl
1	3,20	10	3,174	21	110
2	2,60	18	2,591	13	111
3	2,26	4	2,243	8	200
4	2,00	100	2,008	100	210
5	1,84	60	1,832	48	211
			1,587	1	220
6	1,48	3	1,496	3	221
			1,419	3	310
7	1,35	5,5	1,353	8	311
			1,296	3	222
8	1,23	3,5	1,245	4	320
9	1,19	15	1,199	20	321
10	1,11	3	1,122	4	400
			1,089	2	410
			1,058	2	330
			1,033	1	420
11	1,01	3	1,029	4	331
12	0,97	5,5	0,979	8	421

#### 4.2 *In situ* электронно-микроскопические исследования процесса твердофазной реакции в мультислойной системе (Fe/Si)<sub>3</sub>

Начальный этап твердофазной реакции в мультислойной системе (Fe/Si)<sub>3</sub> исследован в геометрии поперечного сечения, используя метод просвечивающей электронной микроскопии. Технология получения поперечного среза описана в п.2.5.

С целью получения информации о процессах твердофазных реакций непосредственно на границе раздела между слоями Fe и Si был получен поперечный срез мультислойной системы (Fe/Si)<sub>3</sub>. Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения системы (Fe/Si)<sub>3</sub> представлено на рисунке 38. Хорошо различимы темные области – это слои Fe с толщиной 9,6 нм, яркие области – слои Si с толщиной 1,8 нм, защитный аморфный слой Si толщиной 30 нм, слой клея, монокристаллическая подложка Si (100), а также промежуточная область SiO<sub>2</sub> толщиной 2 нм.

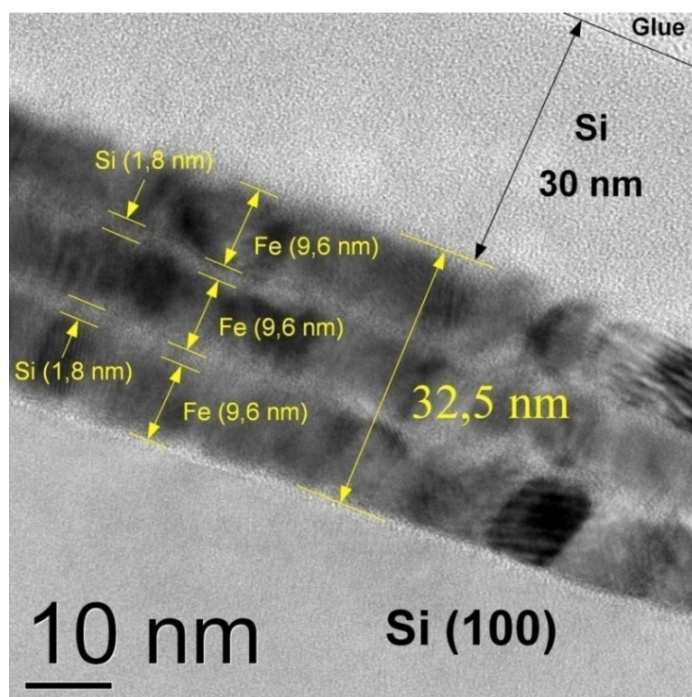


Рисунок 38. Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения мультислойной системы (Fe/Si)<sub>3</sub> в исходном состоянии

Мультислойная система  $(\text{Fe}/\text{Si})_3$  была нагрета от комнатной температуры до  $750^\circ\text{C}$  со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  непосредственно в колонне просвечивающего электронного микроскопа. Одновременно с нагревом образца производили видеорегистрацию электронно-микроскопических изображений со скоростью 15 кадров/сек.

Начало твердофазной реакции между железом и кремнием регистрируется при температуре  $\approx 350^\circ\text{C}$ . Яркие области между слоями железа становятся шире. На рисунке 39б показано изменение микроструктуры мультислойной системы  $(\text{Fe}/\text{Si})_3$  с увеличением температуры нагрева.

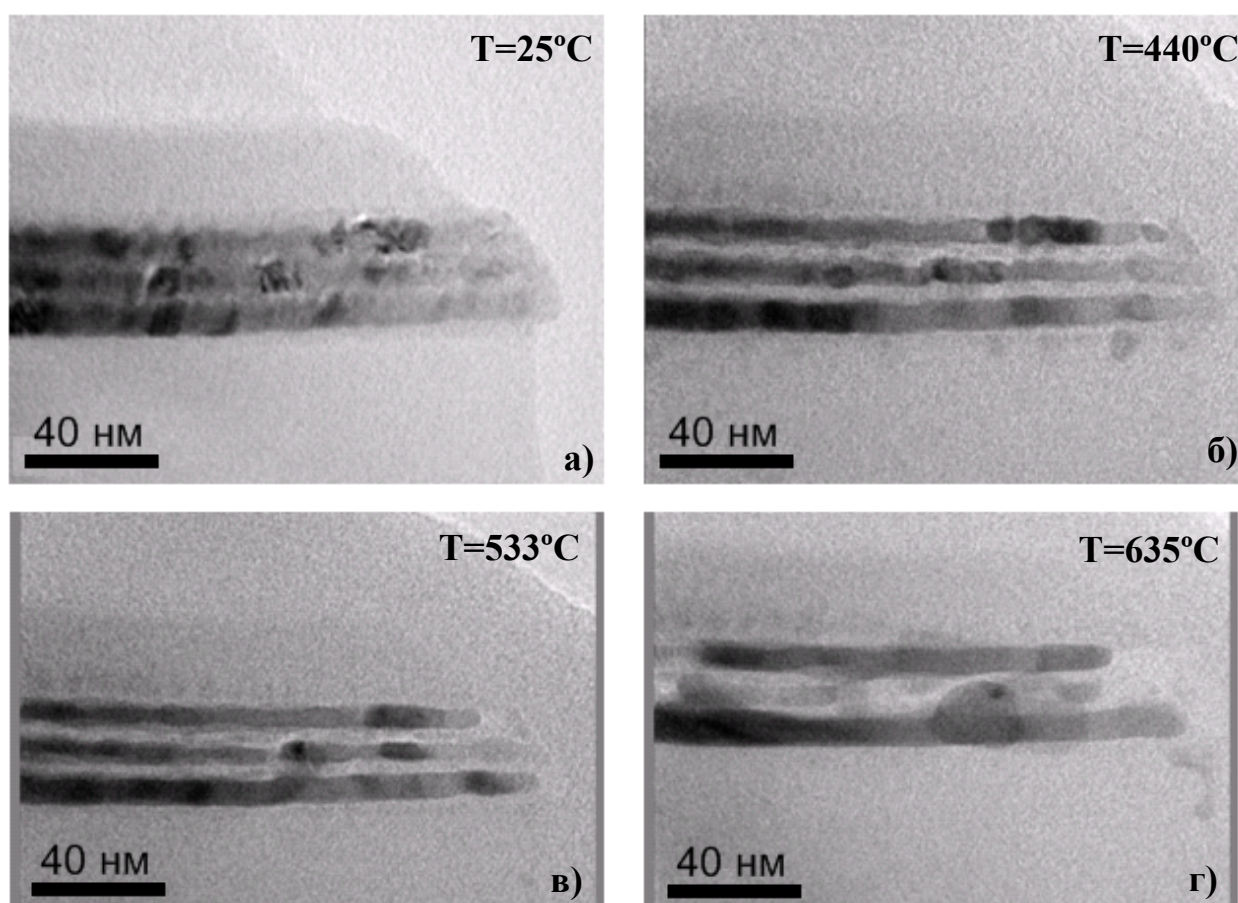


Рисунок 39. Электронно-микроскопические изображения поперечного сечения мультислойной системы  $(\text{Fe}/\text{Si})_3$  в исходном состоянии, до нагрева (а), при  $T=440\pm 5^\circ\text{C}$  (б), при  $T=533\pm 6^\circ\text{C}$  (в) и при  $T=635\pm 7^\circ\text{C}$

### 4.3 Обсуждение полученных результатов

В настоящей работе исследовано фазообразование при твердофазных реакциях в трехслойных (Si/Fe/Si) и мультислойных (Fe/Si)<sub>3</sub> пленках. Известно [58,59,76,77,110], что начало твердофазной реакции в тонких пленках на основе Fe/Si начинается с взаимной диффузии атомов железа и кремния, что приводит к образованию твердого раствора на основе ОЦК Fe и аморфной фазы Fe-Si. Причем данное утверждение справедливо как для тонких пленок железа на монокристаллической подложке кремния [58,59], так и для тонкопленочной системы железо-аморфный кремний [76,77,110]. Начало твердофазной реакции между слоями железа и аморфного кремния в пленках Si/Fe/Si регистрируется при температуре  $450_{-7}^{+6}$  °С в процессе нагрева со скоростью 8°С/мин. На электронограммах наблюдаются первые признаки формирования новых дифракционных рефлексов, связанных с образованием фазы Fe-Si. В мультислойной системе (Fe/Si)<sub>3</sub> первые изменения на электронно-микроскопических изображениях наблюдали при более низкой температуре ≈350°С.

Возможны два основных объяснения, почему в данных системах начало твердофазной реакции регистрируется при различных температурах. Во-первых, отличие в геометрии исследования пленок Si/Fe/Si и (Fe/Si)<sub>3</sub>. Мультислойные пленки (Fe/Si)<sub>3</sub> в процессе исследования были ориентированы плоскостью пленки параллельно пучку электронов (геометрия поперечного сечения – ”cross-section”). А пленки Si/Fe/Si в процессе исследования были ориентированы плоскостью пленки перпендикулярно пучку электронов (геометрия “in-plane”). В том случае, когда используется геометрия поперечного сечения регистрация каких-либо изменений на границе раздела между слоями может проходить раньше, чем в случае геометрии “in-plane”. В геометрии “in-plane” пучок электронов проходит последовательно через все слои пленки, поэтому для регистрации

промежуточного слоя необходимо, чтобы последний имел достаточную для детектирования толщину ( $\approx 1$  нм). Во-вторых, толщина слоев железа в исследованных системах отличалась. Обзор литературных данных показал (см. п.1.3.1.3), что в пленках на основе Fe/Si существует зависимость между толщиной слоя железа и температурой начала твердофазной реакции: чем тоньше слой Fe, тем ниже температура формирования фазы Fe-Si. В настоящей работе толщина слоя железа в мультислойной системе (Fe/Si)<sub>3</sub> была меньше, чем в трехслойных пленках Si/Fe/Si. Предположено, что это послужило причиной того, что твердофазная реакция в системе (Fe/Si)<sub>3</sub> регистрируется раньше, чем в пленках Si/Fe/Si.

В результате проведенных исследований установлено, что  $\epsilon$ -FeSi является первой фазой, формирующейся в процессе твердофазной реакции в пленках Si/Fe/Si при нагреве до  $499_{-7}^{+6}$  °C. Это согласуется с теоретическими моделями ENF [12] и Walser-Vene [14], а также с экспериментальными работами [44,61–63], в которых наблюдали формирование фазы  $\epsilon$ -FeSi в температурном диапазоне 400–550°C. Более низкие температуры формирования фазы  $\epsilon$ -FeSi – 400°C [61] и 475°C [63], наблюдали в работах, в которых твердофазные реакции инициировали путем длительного термического отжига. В настоящей работе твердофазная реакция инициирована термическим нагревом, поэтому полученная температура инициирования выше, чем в случае длительных отжигов.

Результаты проведенных структурных исследований пленок Si/Fe/Si представлены в виде схематической диаграммы (рисунок Рисунок 40), которая демонстрирует фазовую последовательность в процессе твердофазной реакции, инициированной термическим нагревом. На диаграмме не показаны окисленные внешние слои кремния, которые оставались неизменным при нагреве пленки от 25 до 900°C.

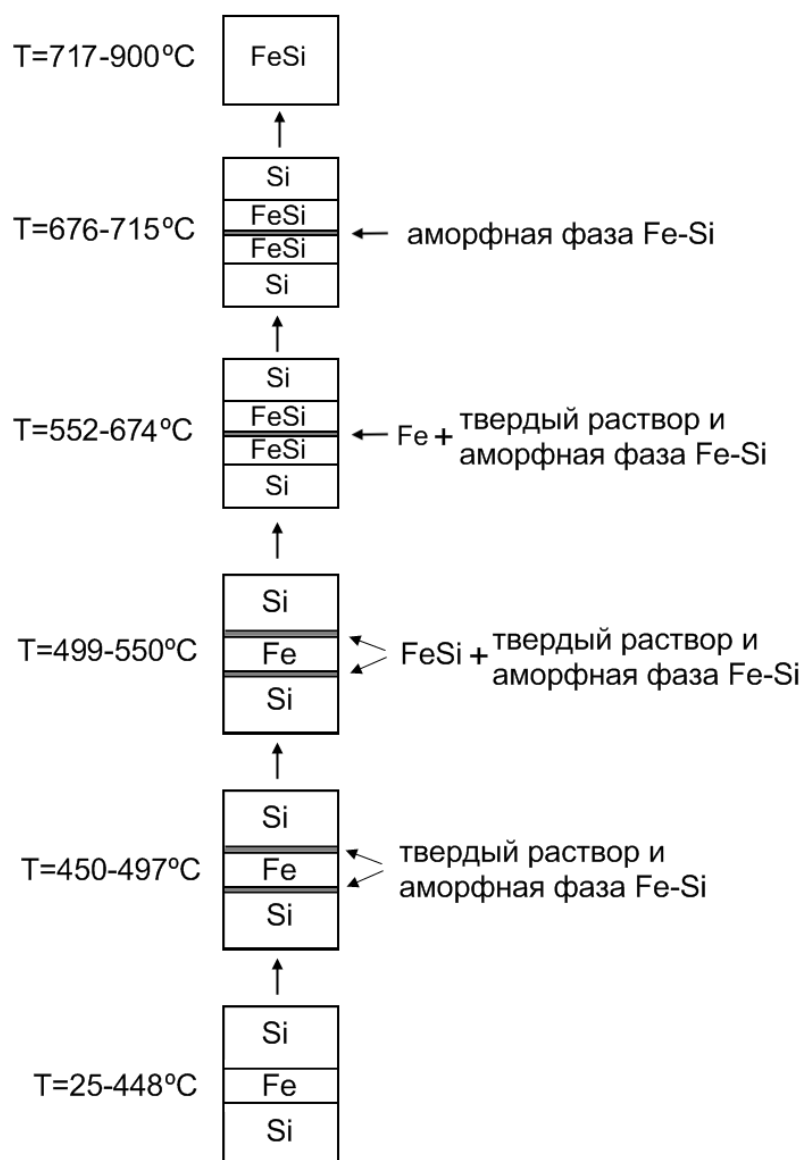


Рисунок 40. Схематичная диаграмма, демонстрирующая последовательность формирования фаз при твердофазной реакции в пленках Si/Fe/Si

В исследованных тонких пленках Si/Fe/Si в исходном состоянии отношение атомов Fe к Si составляет  $\approx 1:2$ , однако, в конечном состоянии (после нагрева до  $900^\circ\text{C}$ ) присутствует только фаза  $\varepsilon\text{-FeSi}$  (т.е., соотношение атомов 1:1), при этом, дифракционных рефлексов, соответствующих фазе чистого кремния не наблюдается. Следует отметить, что содержание кислорода в исходном состоянии и после нагрева оставалось неизменным. Можно предположить, что оксид кремния, сформировавшийся на внешних частях слоев Si при отделении тонких пленок Si/Fe/Si от подложки в воде, оставался стабильным вплоть до  $900^\circ\text{C}$  и не



вступал в реакцию. Однако, на электронограммах после нагрева тонкой пленки Si/Fe/Si до 900°C не наблюдали дифракционных рефлексов, соответствующих оксиду кремния. Можно предположить, что оксид кремния оставался в аморфном состоянии даже после нагрева до 900°C и различить слабоинтенсивные рефлекссы оксида кремния на фоне интенсивных поликристаллических рефлекссов фазы  $\epsilon$ -FeSi не представлялось возможным.

На основании установленных в настоящей работе температур образования фаз, можно оценить усредненный коэффициент диффузии  $D$  атомов железа и кремния через слой продуктов реакции, используя соотношение  $x^2 = Dt$ , где  $t$  – время реакции,  $x$  – среднее смещение атомов от начальной границы интерфейса. Начало твердофазной реакции в пленках Si/Fe/Si регистрируется в процессе нагрева при  $450_{-7}^{+6}$  °C. При температуре  $674_{-9}^{+8}$  °C расходуются все доступное для реакции чистое железо и интенсивности дифракционных рефлекссов фазы  $\epsilon$ -FeSi становятся максимальными. Известно, что образование фазы  $\epsilon$ -FeSi лимитируется диффузией. Время нагрева ( $t$ ) пленки Si/Fe/Si от температуры  $450_{-7}^{+6}$  °C до  $674_{-9}^{+8}$  °C составляло 28 минут. Среднее смещение атомов от начальной границы интерфейса ( $x$ ) равно половине толщины слоя Fe и одного слоя Si и составляет  $\approx 14$  нм. При оценке среднего смещения атомов не учитывали толщину внешних оксидных слоев кремния. На основании вышеприведенных значений было получено оценочное значение усредненного коэффициента диффузии атомов железа и кремния через слой продуктов реакции в температурном диапазоне 450-674°C:  $D \approx 1 \times 10^{-15}$  см<sup>2</sup>/с.

В работе [78] получены значения предэкспоненциального фактора  $D_0$  ( $1,67 \times 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с) и энергии активации (0,94 эВ) для мультислойной системы Fe/Si. Используя уравнение Аррениуса:  $D = D_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}$  можно рассчитать величину коэффициента диффузии  $D$  при температуре 562°C (которая является средней для диапазона 450-674°C, использованного для оценок в настоящей работе).

В результате расчета получено следующее значение:  $D=4 \times 10^{-15}$  см<sup>2</sup>/с, что по порядку величины согласуется с оценками, проведенными в настоящей работе.

#### 4.4 Выводы

1. Исследовано фазообразование при твердофазной реакции в тонких пленках Si/Fe/Si в процессе термического нагрева со скоростью 8°C/мин в широком температурном диапазоне (от 25°C до 900°C).
2. Установлено, что в исходном состоянии пленки Si/Fe/Si содержат  $\approx 20$  ат.% кислорода, что объясняется поверхностным окислением слоев кремния. Начало процесса твердофазной реакции в пленках Si/Fe/Si (толщины индивидуальных слоев кремния  $\approx 25$  нм, железа  $\approx 15$  нм) регистрируется при температуре  $450_{-7}^{+6}$  °C. При  $T=499_{-7}^{+6}$  °C формируется кристаллическая фаза  $\epsilon$ -FeSi, рост которой продолжается до  $T=674_{-9}^{+8}$  °C, когда слой Fe полностью вступает в реакцию. Формирования других фаз не наблюдали вплоть до 900°C. Содержание кислорода в пленках в исходном состоянии и после нагрева до 900°C оставалось неизменным. Предположено, что окисленный слой кремния при нагреве вплоть до 900°C не вступал в твердофазную реакцию с железом или силицидом железа.
4. Проведена оценка усредненного коэффициента диффузии железа и кремния через слой продуктов реакции в пленках Si/Fe/Si в температурном диапазоне 450-674°C:  $D \approx 1 \times 10^{-15}$  см<sup>2</sup>/с.
5. Проведены *in situ* электронно-микроскопические исследования процесса твердофазной реакции непосредственно на границе раздела слоев железа и кремния в плоскости поперечного сечения мультислойной системы (Fe/Si)<sub>3</sub>. Толщины индивидуальных слоев составляли: Fe – 9,6 нм, Si – 1,8 нм. Установлено, что начало процесса твердофазной реакции, инициированной

термическим нагревом в мультислойной системе  $(\text{Fe/Si})_3$  регистрируется при температуре  $\approx 350^\circ\text{C}$ .

6. Предположено, что более низкая температура инициирования твердофазной реакции в системе  $(\text{Fe/Si})_3$  по сравнению с исследованными пленками Si/Fe/Si обусловлена меньшей толщиной слоя железа.

## 5. ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ В ЭПИТАКСИАЛЬНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Fe}_3\text{Si}(111)/\text{Si}(111)$

Исследована термическая стабильность и процессы фазообразования при твердофазной реакции в эпитаксиальной системе  $\text{Fe}_3\text{Si}(111)/\text{Si}(111)$ . Эпитаксиальная пленка  $\text{Fe}_3\text{Si}$  толщиной  $\approx 20$  нм получена путем соосаждения Fe и Si на нагретую монокристаллическую подложку Si(111) в сверхвысоком вакууме [81]. Исследования проведены в геометрии поперечного сечения эпитаксиальной тонкопленочной системы  $\text{Fe}_3\text{Si}(111)/\text{Si}(111)$ . Результаты исследований представлены в работе [102].

### 5.1 Исходное состояние системы $\text{Fe}_3\text{Si}(111)/\text{Si}(111)$

Подробное описание технологии получения поперечного сечения тонкопленочных систем приведено в п.2.6. На рисунке 41 представлены электронно-микроскопические изображения поперечного сечения системы  $\text{Fe}_3\text{Si}(111)/\text{Si}(111)$ .

Электронно-микроскопические изображения высокого разрешения поперечного сечения системы  $\text{Fe}_3\text{Si}(111)/\text{Si}(111)$ , полученные от разных областей исследования представлены на рисунках 41б и 42а. Наблюдающиеся на рисунке 41б атомные межплоскостные расстояния составляют: 0,32 нм и 0,33 нм. Данные значения соответствуют атомным межплоскостным расстояниям Si  $d(111)=3,136 \text{ \AA}$  и  $\text{Fe}_3\text{Si}$   $d(111)=3,264 \text{ \AA}$  (пространственная группа  $Fm-3m(225)$ , параметр решетки  $a=5,655 \text{ \AA}$ ) [111]. Таким образом, подтверждается эпитаксиальная структура пленки  $\text{Fe}_3\text{Si}$  с ориентацией  $\text{Fe}_3\text{Si}[111] \parallel \text{Si}[111]$ .

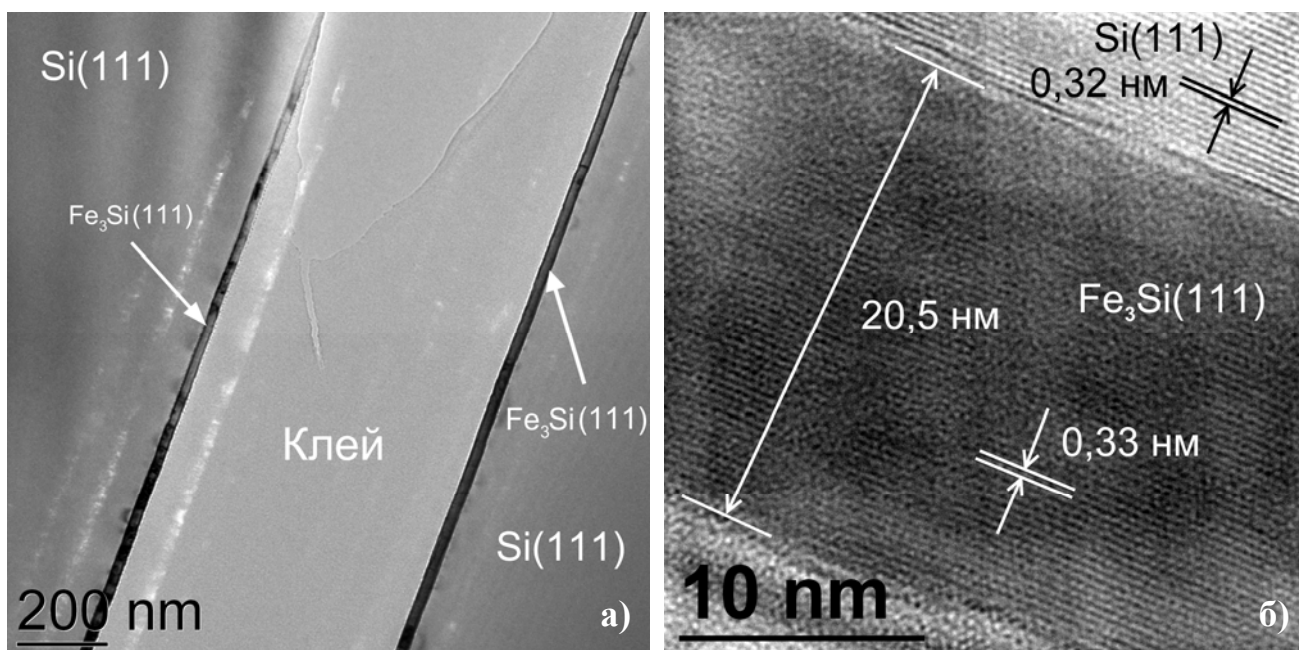


Рисунок 41. Электронно-микроскопические изображения поперечного сечения системы  $\text{Fe}_3\text{Si}(111)/\text{Si}(111)$  в исходном состоянии, полученные при небольшом увеличении (а), и, высоком разрешении (б)

На электронно-микроскопическом изображении поперечного сечения (рисунок 42а) системы  $\text{Fe}_3\text{Si}(111)/\text{Si}(111)$ , полученном от другой области исследования, хорошо различимы атомные плоскости, межплоскостные расстояния которых составляют 0,32 и 0,20 нм. На рисунке 42б представлено преобразование Фурье, полученное от электронно-микроскопического изображения (см. рисунок 42а). Анализ рисунка 42б позволил более точно измерить наблюдаемые на рисунке 42а межплоскостные расстояния:  $3,16 \pm 0,1 \text{ \AA}$  и  $2,03 \pm 0,1 \text{ \AA}$ . Данные значения согласуются с атомными межплоскостными расстояниями:  $\text{Si } d(111) = 3,136 \text{ \AA}$  и  $\text{Fe}_3\text{Si } d(220) = 1,99 \text{ \AA}$ , соответственно.

Угол между атомными плоскостями, наблюдающийся на рисунке 42а составляет  $\approx 35,5^\circ$ , что соответствует углу между плоскостями (220) и (111) в кубической решетке фазы  $\text{Fe}_3\text{Si} [111]$ , который составляет  $\approx 35,3^\circ$ . Что также подтверждает ориентацию эпитаксиальной структуры  $\text{Fe}_3\text{Si}[111] \parallel \text{Si}[111]$ .

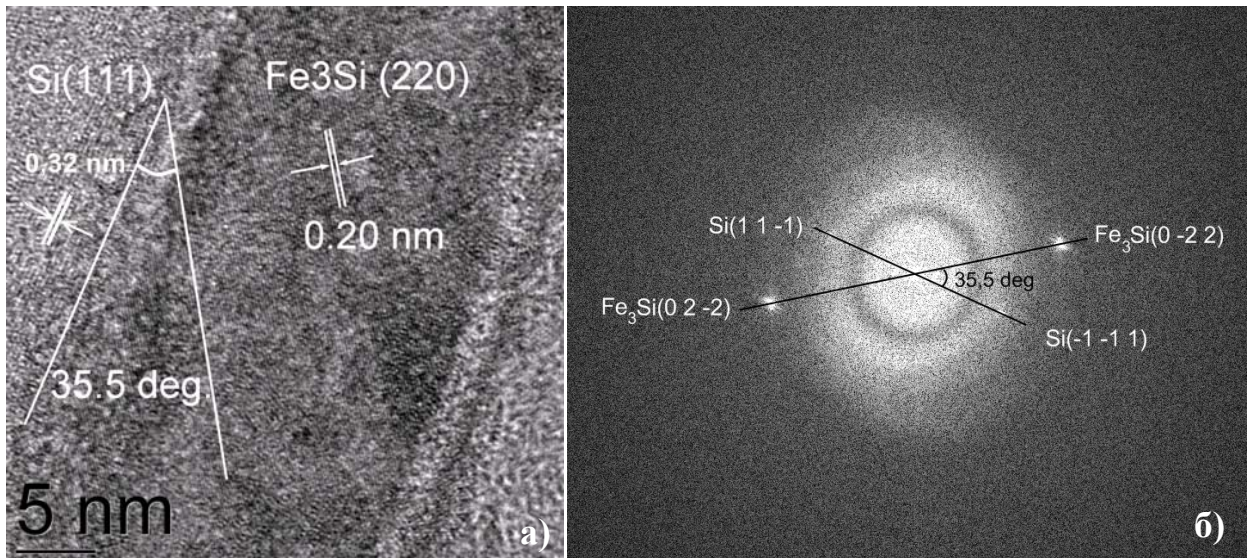


Рисунок 42. Электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения (а), полученное от поперечного сечения пленки Fe<sub>3</sub>Si/Si в исходном состоянии, и, соответствующее преобразование Фурье (б)

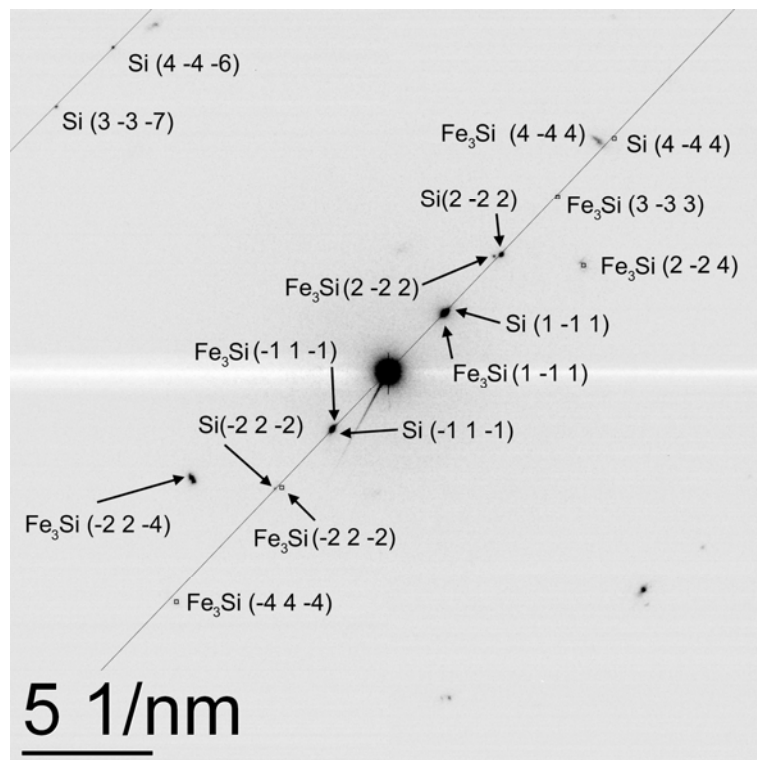


Рисунок 43. Картина дифракции электронов, полученная от пленки Fe<sub>3</sub>Si(111)/Si(111) в исходном состоянии

Картина дифракции электронов (рисунок 43), полученная от пленки Fe<sub>3</sub>Si(111)/Si(111) в исходном состоянии имеет монокристаллический вид.

Дифракционные рефлексы соответствуют фазам Si с ориентацией [110], и, Fe<sub>3</sub>Si с ориентацией [110]. На основе анализа дифракционных рефлексов и геометрии их взаимного расположения установлены следующие ориентационные соотношения: Fe<sub>3</sub>Si(111)[110] || Si(111)[110].

## 5.2. Исследования термической стабильности и фазообразования при твердофазной реакции в системе Fe<sub>3</sub>Si(111)/Si(111)

С целью исследования термической стабильности и фазообразования при твердофазной реакции в эпитаксиальной системе Fe<sub>3</sub>Si(111)/Si(111) непосредственно в колонне просвечивающего электронного микроскопа проведена серия термических отжигов при фиксированной температуре в диапазоне 200-550°C с шагом 50°C. Продолжительность отжига при фиксированной температуре составляла 30 минут. Изменений фазового состава на картинах дифракции электронов, полученных от системы Fe<sub>3</sub>Si(111)/Si(111) после отжигов при температурах 200-400°C обнаружено не было. Первые изменения на электронограммах наблюдали после отжига системы Fe<sub>3</sub>Si(111)/Si(111) при температуре 450°C.

Расшифровка картины дифракции электронов (рисунок 44), полученной методом микродифракции от эпитаксиальной системы Fe<sub>3</sub>Si(111)/Si(111) после отжига при 450°C, показала, что на электронограмме наблюдаются дифракционные рефлексы, соответствующие фазам Si, Fe<sub>3</sub>Si, ε-FeSi (пространственная группа P213(198), параметр решетки a=4,517 Å) [109] и β-FeSi<sub>2</sub> (пространственная группа Cmce(64), параметры решетки a=9,863 Å, b=7,791, c=7,833 Å) [112]. Обнаружена пара симметричных дифракционных рефлексов 1,38 Å. Однако, установить принадлежность данных рефлексов ни к одной из известных фаз Fe-Si [90,91] не удалось. На основе анализа дифракционных

рефлексов и геометрии их взаимного расположения установлены следующие ориентационные соотношения:  $\text{Fe}_3\text{Si}[111] \parallel \varepsilon\text{-FeSi}[120] \parallel \beta\text{-FeSi}_2[100] \parallel \text{Si}[111]$ .

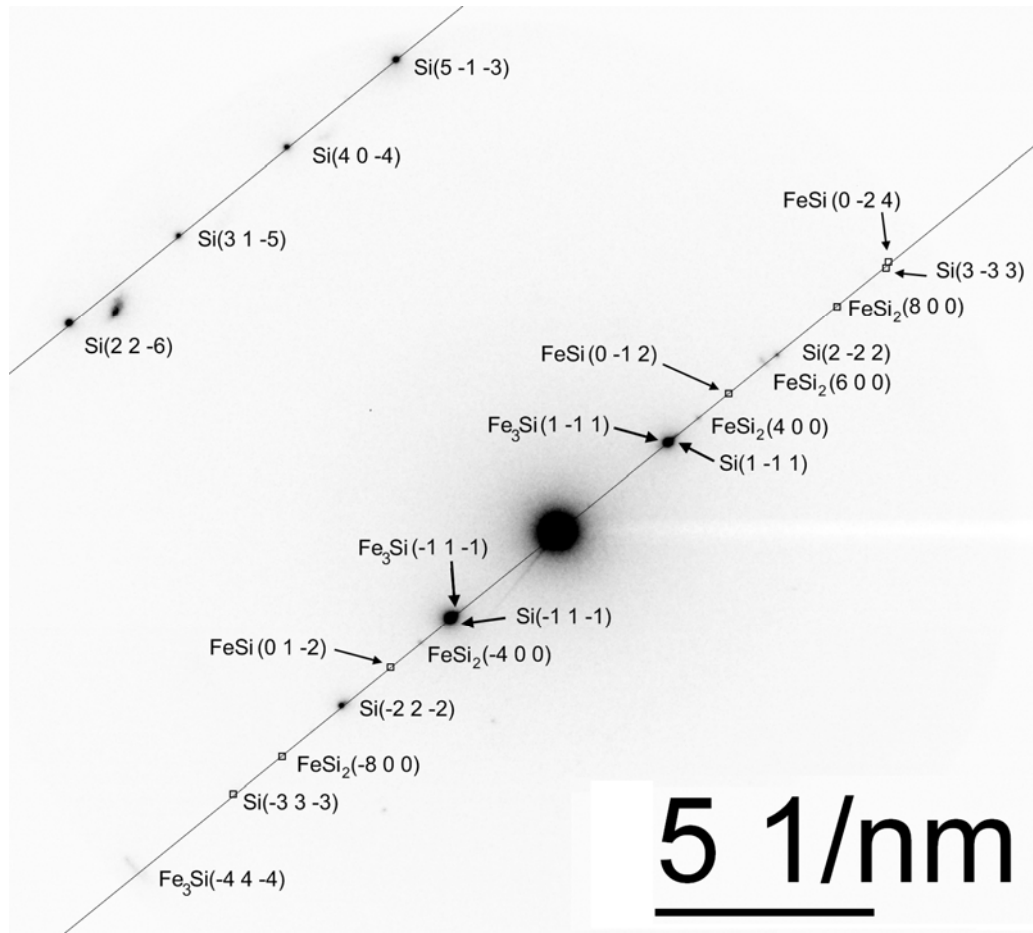


Рисунок 44. Картина дифракции электронов, полученная от системы  $\text{Fe}_3\text{Si}(111)/\text{Si}(111)$  после отжига при  $450^\circ\text{C}$

Расшифровка картины дифракции электронов (рисунок 45), полученной от системы  $\text{Fe}_3\text{Si}(111)/\text{Si}(111)$  после отжига при  $500^\circ\text{C}$  подтвердила присутствие фаз Si,  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\varepsilon\text{-FeSi}$  и  $\beta\text{-FeSi}_2$ . На основе анализа дифракционных рефлексов и геометрии их взаимного расположения (см. рисунок 45) установлены следующие ориентационные соотношения:  $\text{Fe}_3\text{Si}[111] \parallel \varepsilon\text{-FeSi}[111] \parallel \beta\text{-FeSi}_2[100] \parallel \text{Si}[111]$ . Таким образом, рост фаз  $\varepsilon\text{-FeSi}$  и  $\beta\text{-FeSi}_2$  происходит с когерентной ориентацией по отношению к исходным фазам  $\text{Fe}_3\text{Si}$  и Si. Подобный эффект наблюдался также в пленках  $\text{Fe}/\text{Pd}(001)$ , где в результате твердофазной реакции формируется



атомно-упорядоченная кристаллическая фаза  $L1_0$ -FePd [113]. Рост фазы происходит с ориентационным соотношением  $L1_0$ -FePd (001)[110] || Fe(001)[100].

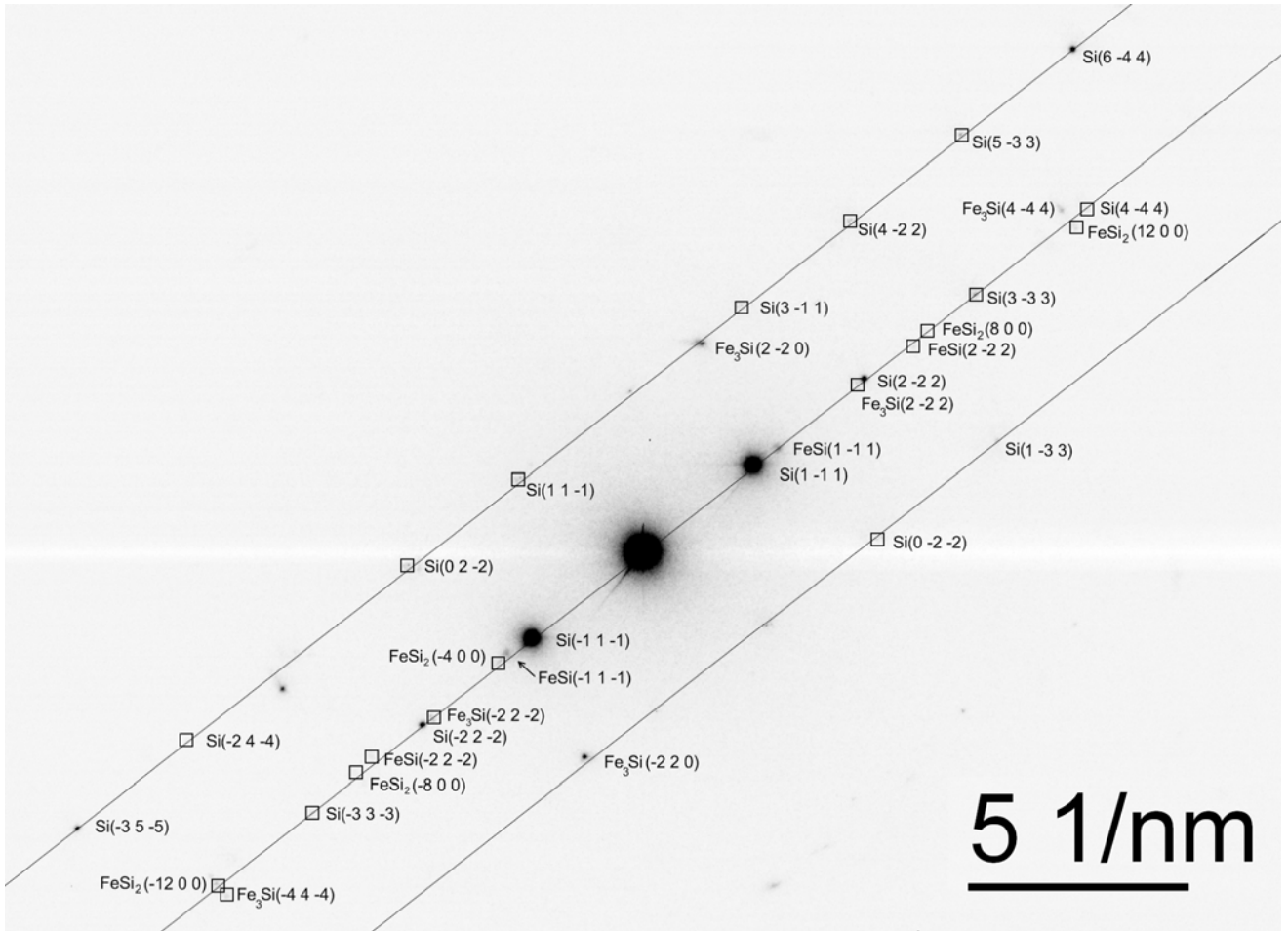


Рисунок 45. Картина дифракции электронов, полученная от системы  $Fe_3Si/Si(111)$  после отжига при  $500^\circ C$

Тридцатиминутный отжиг системы  $Fe_3Si/Si(111)$  при температуре  $550^\circ C$  не выявил изменений фазового состава.

Результаты структурных исследований зафиксированы в виде схематичной диаграммы (рисунок 46), демонстрирующей фазовую последовательность в процессе твердофазной реакции в эпитаксиальной системе  $\text{Fe}_3\text{Si}(111)/\text{Si}(111)$ .

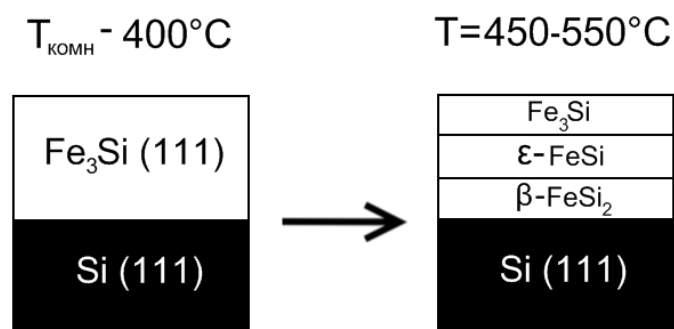


Рисунок 46. Схематическая диаграмма, демонстрирующая фазообразование в процессе твердофазной реакции в системе  $\text{Fe}_3\text{Si}(111)/\text{Si}(111)$

В работе [114] показано, что твердофазная реакция в системе  $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Si}(100)$  начинается при температуре  $60^\circ\text{C}$ . Однако, толщина пленки  $\text{Fe}_3\text{Si}$  в работе [114] составляла всего 5 монослоев ( $\approx 1$  нм). Как известно (см. п. 1.3.1.3), чем тоньше слой железа в системе: пленка Fe на подложке монокристаллического кремния, тем ниже минимальная температура формирования силицидов. Можно предположить, что в системе  $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Si}$  существует аналогичная зависимость между толщиной слоя  $\text{Fe}_3\text{Si}$  и температурой формирования силицидов. В настоящем исследовании толщина слоя  $\text{Fe}_3\text{Si}$  составляла  $\approx 20$  нм, что на порядок больше, чем в работе [114], поэтому начало твердофазной реакции регистрируется при более высоких температурах ( $450^\circ\text{C}$ ).

### 5.3 Выводы

1. В геометрии поперечного сечения исследована область термической стабильности эпитаксиальной системы  $\text{Fe}_3\text{Si}(111)/\text{Si}(111)$  методами *in situ* просвечивающей

электронной микроскопии и дифракции электронов. Проведены термические отжиги эпитаксиальной системы  $\text{Fe}_3\text{Si}(111)/\text{Si}(111)$  в диапазоне температур  $200\text{-}550^\circ\text{C}$  с шагом  $50^\circ\text{C}$ . Показано, что при термических отжигах вплоть до  $400^\circ\text{C}$  не происходит изменений фазового состава, т.е., не наблюдается процесса твердофазной реакции между эпитаксиальной пленкой  $\text{Fe}_3\text{Si}$  и подложкой  $\text{Si}(111)$ .

2. Установлено, что процесс твердофазной реакции между эпитаксиальной пленкой  $\text{Fe}_3\text{Si}(111)$  и монокристаллической подложкой  $\text{Si}(111)$  начинается с формирования фаз  $\varepsilon\text{-FeSi}$  и  $\beta\text{-FeSi}_2$  в процессе термического отжига при температуре  $450^\circ\text{C}$ . При дальнейших отжигах вплоть до  $550^\circ\text{C}$  изменений фазового состава не происходит.

3. Установлено, что рост фаз  $\varepsilon\text{-FeSi}$  и  $\beta\text{-FeSi}_2$  происходит с когерентной ориентацией по отношению к исходным фазам  $\text{Fe}_3\text{Si}$  и  $\text{Si}$ . Определены ориентационные соотношения формирующихся фаз после отжига при  $500^\circ\text{C}$ :  $\text{Fe}_3\text{Si}[111] \parallel \varepsilon\text{-FeSi}[111] \parallel \beta\text{-FeSi}_2[100] \parallel \text{Si}[111]$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов исследований, представленных в настоящей диссертационной работе, сделаны следующие выводы:

1. Методами *in situ* просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов исследованы процессы фазообразования при твердофазных реакциях, инициированных путем термического нагрева в тонких пленках Al/Au и Si/Fe/Si. Определены последовательности образования фаз в процессе твердофазных реакций. Построены схематические диаграммы, демонстрирующие температуры и последовательности образования фаз.
2. Начало твердофазной реакции в пленках Al/Au регистрируется при температуре  $86^{+3}_{-5}$  °C в процессе термического нагрева со скоростью 20°C/мин. Установлено, что в результате твердофазной реакции в пленках Al/Au (атомное содержание Al>Au) последовательно формируются интерметаллические соединения: Al<sub>2</sub>Au<sub>5</sub>, AlAu<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>Au. Проведена оценка усредненного коэффициента диффузии алюминия и золота через слой продуктов реакции в температурном диапазоне 86-111°C:  $D \approx 2 \times 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с.
3. Исследовано фазообразование при твердофазной реакции в тонких пленках Si/Fe/Si (толщины индивидуальных слоев кремния  $\approx 25$  нм, железа  $\approx 15$  нм) в процессе термического нагрева в температурном диапазоне от 25°C до 900°C (скорость нагрева 8°C/мин). Начало процесса твердофазной реакции в пленках Si/Fe/Si регистрируется при температуре  $450^{+6}_{-7}$  °C. При  $T = 499^{+6}_{-7}$  °C формируется кристаллическая фаза  $\epsilon$ -FeSi, рост которой продолжается до  $T = 674^{+8}_{-9}$  °C, когда слой Fe полностью вступает в реакцию. Формирования других фаз не наблюдали вплоть до 900°C. Проведена оценка усредненного коэффициента диффузии

железа и кремния через слой продуктов реакции в температурном диапазоне 450-674°C:  $D \approx 1 \times 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$ .

4. *In situ* электронно-микроскопические исследования процессов твердофазных реакций в мультислойной системе  $(\text{Fe}/\text{Si})_3$  показали, что начало реакции, инициированной термическим нагревом регистрируется в плоскости поперечного сечения при температуре  $\approx 350^\circ\text{C}$ . Толщины индивидуальных слоев составляли:  $\text{Fe} \approx 9,6 \text{ нм}$ ,  $\text{Si} \approx 1,8 \text{ нм}$ . Предположено, что более низкая температура инициирования твердофазной реакции в системе  $(\text{Fe}/\text{Si})_3$  по сравнению с исследованными пленками  $\text{Si}/\text{Fe}/\text{Si}$  обусловлена меньшей толщиной слоя железа.
5. Проведены термические отжиги эпитаксиальной системы  $\text{Fe}_3\text{Si}(111)/\text{Si}(111)$  в диапазоне температур 200-550°C с шагом 50°C. Показано, что данная система при термических отжигах вплоть до 400°C является термически стабильной. Установлено, что процесс твердофазной реакции между эпитаксиальной пленкой  $\text{Fe}_3\text{Si}(111)$  и монокристаллической подложкой  $\text{Si}(111)$  начинается с образования фаз  $\varepsilon\text{-FeSi}$  и  $\beta\text{-FeSi}_2$  в процессе термического отжига при 450°C. Установлено, что рост фаз  $\varepsilon\text{-FeSi}$  и  $\beta\text{-FeSi}_2$  происходит с когерентной ориентацией по отношению к исходным фазам  $\text{Fe}_3\text{Si}$  и  $\text{Si}$ . Определены ориентационные соотношения формирующихся фаз после отжига.

Автор выражает искреннюю признательность своему научному руководителю к.ф.-м.н. С.М. Жаркову; выражает благодарность Е.Т. Моисеенко за подготовку поперечных срезов и обсуждение полученных результатов; сотрудникам лаборатории физики магнитных явлений Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН за получение тонких пленок на основе  $\text{Fe}/\text{Si}$ , а также, за предоставленные для исследований мультислойные системы  $(\text{Fe}/\text{Si})_3$  и эпитаксиальную систему  $\text{Fe}_3\text{Si}(111)/\text{Si}(111)$ ; А.А.Зимину за обсуждение полученных результатов; всему коллективу лаборатории электронной микроскопии Центра коллективного пользования Сибирского федерального университета за полученные знания и опыт работы.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Поут, Дж. Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / Дж.Поут, К. Ту, Дж. Мейер. Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 576 с.
2. Jones J. A. Gold aluminiumintermetallics current and future considerations / J.A. Jones // ESA SP. – 1997. – P.411-415.
3. Eakins, D.E. An in situ TEM study of phase formation in gold-aluminum couples / D. E. Eakins, D. F. Bahr, M. G. Norton // Journal of Materials Science – 2004. – Vol.39 – №1 – P.165–171.
4. Campisano, S. Kinetics of phase formation in Au—Al thin films / S. Campisano, G. Foti, E. Rimini // Philosophical Magazine – 1975. – Vol.31 – №4 – P.903–917.
5. Majni, G. Gold-aluminum thin-film interactions and compound formation / G. Majni, C. Nobili, G. Ottaviani // Journal of Applied Physics – 1981. – Vol.52 – № 6 – P.4047.
6. Dézsi, I. Stable and metastable iron silicide phases on Si (100) / I. Dézsi, C. Fetzer, I. Szűcs, J. Dekoster // Surface science – 2005. – Vol.599 – № 1-3 – P.122–127.
7. Naito, M. Electron irradiation-induced phase transformation in  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> / M. Naito, M. Ishimaru, J.A. Valdez, K.E. Sickafus // Journal of Applied Physics – 2008. – Vol.104 – № 7 – P.073524.
8. Konuma, K. Formation of epitaxial  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> films on Si(001) as studied by medium-energy ion scattering / K. Konuma, J. Vrijmoeth, P.M. Zagwijn, J.W.M. Frenken, E. Vlieg, J.F. van der Veen // Journal of Applied Physics – 1993. – Vol. 73 – № 3 – P.1104.
9. Дидилев, С. Особенности использования золота и алюминия в мощных СВЧ-транзисторах, работающих в импульсном режиме / С. Дидилев // Компоненты и технологии – 2010. – Т.5 – С.15–18.

10. Leong, D.A. Silicon/iron-disilicide light-emitting diode operating at a wavelength of 1.5  $\mu\text{m}$  / D. Leong, M. Harry, K. Reeson, K. Homewood // *Nature* – 1997. – Vol. 387 – P.10–12.
11. Theron, C. First phase formation at interfaces: Comparison between Walser-Bené and effective heat of formation model / C. Theron, O. Ndwandwe // *Materials Chemistry and Physics* – 1996. – Vol.46 – P.238–247.
12. Pretorius, R. Thin film compound phase formation sequence: An effective heat of formation model / R. Pretorius, T. Marais, C. Theron // *Materials Science Reports* – 1993. – Vol.10 – P.1–83.
13. Walser, R.M. First phase nucleation in silicon–transition-metal planar interfaces / R. M. Walser, R. W. Bené // *Applied Physics Letters* – 1976. – Vol. 28 – № 10 – P.624.
14. Bene, R. First nucleation rule for solid-state nucleation in metal-metal thin-film systems / R. Bene // *Applied Physics Letters* – 1982. – Vol.41 – №6 – P.529–531.
15. Moore, H. Use of the effective heat of formation model to determine phase formation sequences of In-Se, Ga-Se, Cu-Se, and Ga-In multilayer thin films / H. Moore, D. Olson, R. Noufi // *Journal of electronic materials* – 1998. – Vol. 27 – № 12 – P.1334–1340.
16. Pretorius, R. Prediction of phase formation sequence and phase stability in binary metal-aluminum thin-film systems using the effective heat of formation rule / R. Pretorius, A. Vredenberg // *Journal of Applied Physics* – 1991. – Vol. 70 – № 7 – P.3636–3646.
17. Pretorius, R. Phase sequence of silicide formation at metal-silicon interfaces / R. Pretorius // *Vacuum* – 1990. – Vol. 41 – № 4-6 – P.1038–1042.
18. Okamoto, H. Al-Au phase diagram / H. Okamoto // *Journal Phase Equilibria* – 1991. – Vol.12 – №3. – P.10.
19. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Н.П.Лякишев. – М: Машиностроение, 1996. – 992 с.
20. Powder Diffraction File (PDF 4+) [Электронный ресурс] : Inorganic Phases, card #00-017-0877, 2012 – 4 электрон. опт. диска (CD-ROM).

21. Powder Diffraction File (PDF 4+) [Электронный ресурс] : Inorganic Phases, card #00-30-0019, 2012 – 4 электрон. опт. диска (CD-ROM).
22. Powder Diffraction File (PDF 4+) [Электронный ресурс] : Inorganic Phases, card#04-007-0987, 2012 – 4 электрон. опт. диска (CD-ROM).
23. Powder Diffraction File (PDF 4+) [Электронный ресурс] : Inorganic Phases, card#04-007-0988, 2012 – 4 электрон. опт. диска (CD-ROM).
24. Powder Diffraction File (PDF 4+) [Электронный ресурс] : Inorganic Phases, card #00-026-1005, 2012 – 4 электрон. опт. диска (CD-ROM).
25. Powder Diffraction File (PDF 4+) [Электронный ресурс] : Inorganic Phases, card#00-032-0014, 2012 – 4 электрон. опт. диска (CD-ROM).
26. Powder Diffraction File (PDF 4+) [Электронный ресурс] : Inorganic Phases, card #00-029-0036, 2012 – 4 электрон. опт. диска (CD-ROM).
27. Powder Diffraction File (PDF 4+) [Электронный ресурс] : Inorganic Phases, card #00-039-077, 2012 – 4 электрон. опт. диска (CD-ROM).
28. Колесников, Д.П. Взаимодействие алюминия с золотом в тонких слоях / Д.П. Колесников, А.Ф. Андрушко, Е.А. Сухина // Физика металлов и металловедение – 1972. – Т.34 – С.529–534.
29. Weaver, C. Diffusion in evaporated films of gold-aluminium / C. Weaver, L.C. Brown // Philosophical Magazine – 1962. – Vol. 7 – № 73 – P.1–16.
30. Weaver, C. Diffusion in gold-aluminium / C. Weaver, D.T. Parkinson // Philosophical Magazine – 1970. – Vol.22 – №176 – P.377–389.
31. Binary Alloy Phase Diagrams [Текст] / Т. В. Massalski, Н. Okamoto, Р. R. Subramanian and L. Kacprzak (ed.) ; 2nd ed., ASM International, Materials Park, Ohio, 1990. – 1751 p.
32. Xu, C. Interface transformations in thin film aluminum–gold diffusion couples / C. Xu, T. Sritharan, S.G. Mhaisalkar // Thin Solid Films – 2007. – Vol.515 – №13 – P.5454–5461.
33. Xu, C. Thin film aluminum–gold interface interactions / C. Xu, T. Sritharan, S.G. Mhaisalkar // Scripta Materialia – 2007. – Vol.56 – №6 – P.549–552.



34. Breach, C.D. New observations on intermetallic compound formation in gold ball bonds: general growth patterns and identification of two forms of Au<sub>4</sub>Al / C. D. Breach, F. Wulff // *Microelectronics Reliability* – 2004. – Vol. 44 – № 6 – P.973-981.
35. Li, J. Microstructural characteristics of Au/Al bonded interfaces / J. Li, L. Han, J. Duan // *Materials Characterization* – 2007. – Vol. 58 – № 2 – P.103-107.
36. Noolu, N. Phase transformations in thermally exposed Au-Al ball bonds / N. Noolu, N. Murdeshwar, K. Ely // *Journal of electronic materials* – 2004. – Vol. 33 – P.4.
37. Ji, H. Nano features of Al/Au ultrasonic bond interface observed by high resolution transmission electron microscopy / H. Ji, M. Li, J.-M. Kim, D.-W. Kim, C. Wang // *Materials Characterization* – 2008. – Vol. 59 – № 10 – P.1419-1424.
38. Ji, H. Comparison of interface evolution of ultrasonic aluminum and gold wire wedge bonds during thermal aging / H. Ji, M. Li, C. Wang, H. S. Bang, H. S. Bang // *Materials Science and Engineering: A* – 2007. – Vol.447 – № 1-2 – P.111-118.
39. Xu, H. Intermetallic phase transformations in Au–Al wire bonds / H. Xu, C. Liu, V. V. Silberschmidt, S. S. Pramana, T. J. White, Z. Chen, V. L. Acoff // *Intermetallics* – 2011. – Vol. 19 – № 12 – P.1808-1816.
40. Jones, F. The melting point of thin aluminium films / F. Jones, K. Wood // *British journal of applied physics* – 1964. – Vol.15 – P.185-187.
41. Buffat, P. Size effect on the melting temperature of gold particles / P. Buffat, J. Borel // *Physical Review A* – 1976. – Vol.13 – № 6 – P.2287-2298.
42. Hamaya, K. Epitaxial ferromagnetic Fe<sub>3</sub>Si/Si(111) structures with high-quality heterointerfaces / K. Hamaya, K. Ueda, Y. Kishi, Y. Ando, T. Sadoh, M. Miyao // *Applied Physics Letters* – 2008. – Vol.93 – №13 – P.132117.
43. Herfort, J. Epitaxial growth of Fe<sub>3</sub>Si/GaAs(001) hybrid structures / J. Herfort, H. - P. Schonherr, K.H. Ploog // *Applied Physics Letters* – 2003. – Vol. 83 – № 19 – P.3912.
44. Radermacher, K. Growth kinetics of iron silicides fabricated or ion beam synthesis by solid phase epitaxy / K. Radermacher, S. Mantl // *Thin solid films* – 1992. – Vol. 215. – P.76-83.

45. Makita, Y. Important research targets to be explored for  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> device making / Y. Makita, Y. Nakayama, Y. Fukuzawa, S. Wang, N. Otagawa, Y. Suzuki, Z. Liu, M. Osamura, T. Ootsuka, T. Mise, H. Tanoue // *Thin Solid Films* – 2004. – Vol. 461 – № 1 – P202–208.
46. Datta, S. Electronic analog of the electro-optic modulator / S. Datta, B. Das // *Applied Physics Letters* – 1990. – Vol. 56 – № 7 – P.665.
47. Wolf, A. Spintronics: a spin-based electronics vision for the future / A. Wolf, D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M.L. Roukes, Y. Chtchelkanova, D. M. Treger // *Science* – 2001. – Vol. 294 – №5546 – P.1488–95.
48. Gallego, J. Metallization-induced spontaneous silicide formation at room temperature: The Fe/Si case / J. Gallego, J. García, J. Alvarez, R. Miranda // *Physical Review B* – 1992. – Vol. 46 – № 20 – P.13339–13344.
49. Alvarez, J. Electronic structure of iron silicides grown on Si (100) determined by photoelectron spectroscopies / J. Alvarez, J. Hinarejos, E. Michel // *Physical Review B* – 1992. – Vol. 45 – № 24 – P.42–51.
50. Pronin, I.I. Magnetic-dichroism study of iron silicides formed at the Fe/Si(100) interface / I. I. Pronin, M.V. Gomoyunova, D.E. Malygin, D.V. Vyalikh, Y. S. Dedkov, S. L. Molodtsov // *Applied Physics A* – 2008. – Vol. 94 – № 3 – P.467–471.
51. Малыгин, Д.Е. Формирование силицидов железа и кобальта на поверхности чистого и окисленного монокристаллического кремния: автореф. дис. ... канд. ф.-м.наук: 01.04.04 / Малыгин Денис Евгеньевич. – СПб., 2009. – 17 с.
52. Gomoyunova, M.V. InitialstagesofironsilicideformationontheSi(100)2×1 surface / M.V. Gomoyunova, D.E. Malygin, I.I. Pronin, A.S. Voronchikhin, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov // *Surface Science* – 2007. – Vol.601 – №21 – P.5069–5076.
53. Alvarez, J. Determination of the Fe/Si (111) phase diagram by means of photoelectron spectroscopies / J. Alvarez, J. Hinarejos, E. Michel, R. Miranda // *Surface Science* – 1993. – Vol.288 – P.490–494.
54. Alvarez, J. Geometric and electronic structure of epitaxial iron silicides / J. Alvarez // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* – 1993. – Vol.11 – № 4 – P.929.

55. Alvarez, J. Initial stages of the growth of Fe on Si (111) $7\times 7$  / J. Alvarez, A. De Parga, J. Hinarejos // *Physical Review B* – 1993. – Vol.47 – № 23 – P.16048–16052.
56. Kataoka, K. Iron silicides grown by solid phase epitaxy on a Si(111) surface: Schematic phase diagram / K. Kataoka, K. Hattori, Y. Miyatake, H. Daimon // *Physical Review B* – 2006. – Vol.74 – №15 – P.155406.
57. Gomoyunova, M. V. Processes of silicide formation in the Fe/Si(111) $7\times 7$  system / M. V. Gomoyunova, D. E. Malygin, I. I. Pronin // *Physics of the Solid State* – 2008. – Vol.50 – № 8 – P.1579–1584.
58. Lau, S. Iron silicide thin film formation at low temperatures / S. Lau, J. Feng, J. Olowolafe, M. Nicolet // *Thin Solid Films* – 1975. – Vol. 25 – 415 –P422.
59. Zhang, J. Atomic diffusion in the interface of Fe/Si prepared by magnetron sputtering / J. Zhang, Q. Xie, Y. Liang, W. Zeng, Q. Xiao, Q. Chen, V. Borjanović, M. Jakšić, M. Karlusic, B. Gržeta, K. Yamada, J. Luo // *Physics Procedia* – 2011. – Vol. 11 – P.126–129.
60. Dimitriadis, C. Growth mechanism and morphology of semiconducting FeSi<sub>2</sub> films / C. Dimitriadis, J. Werner // *Journal of applied physics* – 1990. – Vol. 68 – № 1 – P.93–96.
61. Cheng, H.C. Interfacial reactions of iron thin films on silicon / H. C. Cheng, T. R. Yew, L. J. Chen // *Journal of applied physics* – 1985. – Vol.57 – №12 – P.5246.
62. Zhu, Q. Formation of iron silicide thin films / Q. Zhu, H. Iwasaki // *Journal of applied physics* – 1986. – Vol.60 – № 7 – P.2629–2631.
63. Erlesand, U. Formation of iron disilicide on amorphous silicon / U. Erlesand, M. Ostling, K. Boden // *Applied Surface Science* – 1991. – Vol.53 – P.153–158.
64. Orłowski, B. A. Study of Fe/Si multilayers by photoemission spectroscopy / B.A. Orłowski, B.J. Kowalski, K. Fronc, R. Zuberek, S. Mickevičius, F. Mirabella, J. Ghijsen // *Journal of Alloys and Compounds* – 2004. – Vol. 362 – № 1-2 – P.202–205.
65. Chemelli, C. Effects of the presence of native silicon oxide at the Fe/Si interface on the formation of silicides studied by Auger spectroscopy / C. Chemelli, D. D'Angelo, G. Girardi, S. Pizzini // *Applied Surface Science* – 1993. – Vol.68 – №2 – P.173–177.

66. Балашев, В.В. Влияние дефектов тонкого слоя оксида кремния на процессы силицидообразования в системе Fe/SiO<sub>2</sub>/Si(001) / В.В. Балашев, В.В. Коробцов, Т.А. Писаренко, Е.А. Чусовитин // Физика твердого тела – 2009. – Т. 51 – № 3 – С.565–571.
67. Luby, S. Interfacial reactions of thin iron films on silicon under amorphous silicon and SiO<sub>x</sub> capping / S. Luby, G. Leggieri, A. Luches, M. Jergel // Thin Solid Films – 1994. – Vol. 245 – P.55–59.
68. Гомоюнова, М.В. Взаимодействие атомов железа с поверхностью кремния, покрытого слоем естественного окисла / М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин, В.Н. Петров, А.Н. Титков, А.Ф. Ран // Журнал технической физики – 2009. – Т. 79 – № 8 – С.124–128.
69. Ворончихин, А.С. Формирование интерфейсных фаз силицидов железа на поверхности окисленного кремния в режиме твердофазной эпитаксии / А.С. Ворончихин, М.В. Гомоюнова, Д.Е. Малыгин, И.И. Пронин, А.Ф. Ран // Журнал технической физики – 2007. – Т. 77 – № 12 – С.55–60.
70. Garnier, M.G. Photoemission study of the iron-induced chemical reduction of silicon native oxide / M. G. Garnier, T. de los Arcos, J. Boudaden, P. Oelhafen // Surface Science – 2003. – Vol. 536 – № 1-3 – P.130–138.
71. Chrost J. Iron silicides grown on Si(100): metastable and stable phases / J. Chrost, J.J. Hinarejos, P. Segovia, E.G. Michel, R. Miranda // Surface Science – 1997. – Vol.371 – P.297–306.
72. Чернова, А.А. Элементарные процессы роста кристаллов / А.А. Чернова. – М.: Иностранная литература, 1959. – 299 с.
73. Borisenko V.E. Semiconducting silicides. – Springer Verlag, 2000. – Т.39.
74. Baldwin, N.R. Low temperature iron thin film-silicon reactions / N.R. Baldwin, D.G. Ivey // Journal of Materials Science – 1996. – Vol.31 – P.31–37.
75. Saul, C.K. Synthesis of iron silicides starting with Fe/Si multilayers / C.K. Saul, L. Amaral, W.H. Schreiner // Hyperfine Interactions – 1994. – Vol.83 – № 1 – P.321–325.

76. Principi, G. Solid state reaction in iron-silicon multilayers / G. Principi, A. Gupta, R. Gupta // *Hyperfine Interactions* – 1992. – Vol.69 – P.627–630.
77. Gupta, A. Amorphization in Fe-Si multilayers by solid-state reaction / A. Gupta, G. Principi, R. Gupta // *Phys. Rev. B* – 1994. – Vol.50 – № 5. – P.2833-2840/.
78. Varnakov, S.N. Magnetic properties and nonmagnetic phases formation in  $(\text{Fe/Si})_n$  films / S.N. Varnakov, S.V. Komogortsev, S.G. Ovchinnikov, J. Bartolomé, J. Sesé // *Journal of Applied Physics* – 2008. – Vol. 104 – № 9 – P.094703.
79. Rizzi, A. Electronic and vibrational properties of semiconducting crystalline  $\text{FeSi}_2$  layers grown on Si(111) / A. Rizzi, H. Moritz, H. Lüth // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* – 1991. – Vol.9 – №3 – P.912.
80. Varnakov, S.N. Automation of Technological Equipment for Obtaining Multilayer Structures in an Ultrahigh Vacuum / S.N. Varnakov, A.A. Lepeshev, S.G. Ovchinnikov, A.S. Parshin, M.M. Korshunov, P. Nevoral // *Instruments and Experimental Techniques* – 2004. – Vol.47 – №6 – P.839–843.
81. Яковлев, И.А. Исследование структурных и магнитных характеристик эпитаксиальных пленок  $\text{Fe}_3\text{Si/Si}(111)$  / И.А. Яковлев, С.Н. Варнаков, Б.А. Беляев, С.М. Жарков, М.С. Молокеев, И.А. Тарасов // *Письма в ЖЭТФ* – 2014. – № 111 – С.610–613.
82. Жарков, С.М. Методы современной просвечивающей электронной микроскопии в исследовании материалов / С.М. Жарков // *Журнал Сибирского федерального университета. Серия "Химия"* – 2009. – Т.4 – № 2. – С.294–306.
83. Вол, А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Том III / А.Е. Вол, И.К. Каган; под ред. И.Г. Вирко. – М.: "Наука" – 1976. – 816 с.
84. Моисеенко, Е.Т. Твердофазные реакции и атомное упорядочение в тонких пленках  $\text{Cu/Au}$  / Е.Т. Моисеенко, Р.Р. Алтунин, С.М. Жарков // *Труды 14-го международного симпозиума "Упорядочение в минералах и сплавах (ОМА-14)"*. – Ростов-на-Дону, Лоо. – 2011. – Т.2. – С. 50-51.
85. Моисеенко, Е.Т. Твердофазный синтез и атомное упорядочение в тонкопленочной системе  $\text{Cu/Au}$  (атомное соотношение  $\text{Cu:Au}=3:1$ ) / Е.Т.

- Моисеенко, Р.Р. Алтунин, С.М. Жарков // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т.76. – №10. – С.1283–1286
86. Жарков, С.М. Insitu исследования твердофазных реакций и атомного упорядочения в двухслойных нанопленках Cu/Au методами просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов / С.М. Жарков, Е.Т. Моисеенко, Р.Р. Алтунин, Г.М. Зеер // Журнал Сибирского федерального университета. Серия "Химия". – 2013. – Т.6. – №3. – С. 230-240.
87. Digital Micrograph: 1.83.841, [Электронный ресурс] : Gatan Inc., 2009.
88. Diff Tools, [Электронный ресурс] : Mitchell D, 2008.
89. Fityk: 0.9.8., [Электронный ресурс] : Wojdyr M., 2010.
90. Powder Diffraction File (PDF 4+) [Электронный ресурс] : Inorganic Phases, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, USA, 2012 – 4 электрон. опт. диска (CD-ROM).
91. Villars P., Cenzual K., Pearson's Crystal Data [Электронный ресурс] : Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on CD-ROM), ASM International®, Materials Park, Ohio, USA, 2011/2012 – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
92. Алтунин, Р.Р. Электронно-микроскопические in situ исследования процессов твердофазного синтеза в тонких двухслойных пленках Al/Au / Р.Р. Алтунин, С.М. Жарков // Известия Российской Академии Наук. Серия Физическая – 2013. – Т. 77 – № 8. – С.1091–1094.
93. Altunin R.R. Solid-state synthesis in Al based thin bilayer films / R.R. Altunin, E.T. Moiseenko, Yu.G. Semenova, S.M. Zharkov // The book of abstracts of 2-nd Japanese-Russian young scientists conference on Nano-materials and Nano-technology. – Tokyo. – 2010. – P.52.
94. Жарков С.М. Исследование процессов твердофазного синтеза в тонких двухслойных пленках Al/Au / С.М. Жарков, Р.Р. Алтунин // Тезисы докладов XXIII Российской конференции по электронной микроскопии (РКЭМ 2010). – Черногловка. – 2010. – С.207.

95. Altunin R.R. In situ transmission electron microscopy investigation of solid-state synthesis in Al/Au nanofilms / R.R. Altunin, S.M.Zharkov //The book of abstracts of Fifteenth Annual Conference YUCOMAT 2013.– Herceg Novi. – 2013. – P.23.
96. Жарков, С.М. *In situ* электронно-микроскопические и электронографические исследования процессов твердофазных реакций в тонких пленках / С.М. Жарков, Р.Р. Алтунин, Е.Т. Моисеенко, С.Н. Варнаков // Тезисы докладов XXIV Российской конференции по электронной микроскопии (РКЭМ-2012). – Черноголовка. – 2012. – С. 144.
97. Powder Diffraction File (PDF 4+) [Электронный ресурс] : Inorganic Phases, card #00-04-0787, 2012 – 4 электрон. опт. диска (CD-ROM).
98. Powder Diffraction File (PDF 4+) [Электронный ресурс] : Inorganic Phases, card #00-004-0784, 2012 – 4 электрон. опт. диска (CD-ROM).
99. Markwitz, A. Characterization of the interdiffusion in Au-Al layers by RBS / A. Markwitz, N. Vandesteene, M. Waldschmidt, G. Demortier // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry – 1997. – Vol. 358 – № 1-2 – P.59-63.
100. Vandenberg, J.M. A continuous x-ray study of the interfacial reaction in Au-Al thin-film couples / J. M. Vandenberg // Journal of Vacuum Science and Technology A. – 1981. – Vol.19 – № 1 – P.84.
101. Kidson, G. Some aspects of the growth of diffusion layers in binary systems / G. Kidson // The Journal of Nuclear Materials – 1961. – Vol.1 – № 1 – P.21–29.
102. Жарков, С. М. Твердофазные реакции в многослойных пленках Fe/Si / С. М. Жарков, Р. Р. Алтунин, Е. Т. Моисеенко, С. Н. Варнаков // Тезисы докладов XXV Российской конференции по электронной микроскопии (РКЭМ 2014). – Черноголовка. – 2014. – С. 174
103. Zharkov, S. M. *In situ* transmission electron microscopy and electron diffraction investigations of solid-state reactions in thin-film nanosystems / S. M. Zharkov, R. R. Altunin, E. T. Moiseenko, S. M. Varnakov // The book of abstracts of XII International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis (SHS-2013). – USA, South Padre Island. – 2013. – P. 203-204

104. Zharkov, S. M. *In situ* transmission electron microscopy investigation of solid-state reactions in Fe/Si multilayer nanofilms / S. M. Zharkov, R. R. Altunin, E. T. Moiseenko, S. M. Varnakov, S. G. Ovchinnikov // The book of abstracts of V Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism": Nanomagnetism (EASTMAG-2013). – Russky Island, Vladivostok. – 2013. – P.41
105. Zharkov, S.M. Solid-state reactions in Fe/Si multilayer nanofilms / S.M. Zharkov, R.R. Altunin, E.T. Moiseenko, G.M. Zeer // Solid State Phenomena – 2014. – Vol.215 – P.144–149.
106. Zharkov, S. M. *In situ* transmission electron microscopy investigations of solid-state synthesis in thin films / S. M. Zharkov, R. R. Altunin, Yu. G. Semenova, E. T. Moiseenko, S. N. Varnakov // The book of abstracts of XI International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis (SHS-2011). – Greece, Attica. – 2011. – P.78-79
107. Powder Diffraction File (PDF 4+) [Электронный ресурс] : Inorganic Phases, card #04-014-0171, 2012 – 4 электрон. опт. диска (CD-ROM).
108. Powder Diffraction File (PDF 4+) [Электронный ресурс] : Inorganic Phases, card #04-001-7247, 2012 – 4 электрон. опт. диска (CD-ROM).
109. Powder Diffraction File (PDF 4+) [Электронный ресурс] : Inorganic Phases, card #00-038-1397, 2012 – 4 электрон. опт. диска (CD-ROM).
110. Novet, T. New synthetic approach to extended solids: selective synthesis of iron silicides via the amorphous state / T. Novet, D. Johnson // Journal of the American Chemical Society – 1991. – P.3398-3403.
111. Powder Diffraction File (PDF 4+) [Электронный ресурс] : Inorganic Phases, card #04-001-8561, 2012 – 4 электрон. опт. диска (CD-ROM).
112. Powder Diffraction File (PDF 4+) [Электронный ресурс] : Inorganic Phases, card #04-007-1080, 2012 – 4 электрон. опт. диска (CD-ROM).
113. Жарков, С.М. Исследование процессов твердофазных реакций и переходов порядок – беспорядок в тонких пленках Pd/ $\alpha$ -Fe(001) / С.М. Жарков, Е.Т. Моисеенко, Р.Р. Алтунин, Н.С. Николаева, В.С. Жигалов, В.Г. Мягков // Письма в ЖЭТФ – 2014. – Т.99 – № 7 – С.472–477.



114. Гомоюнова, М.В. Формирование сверхтонких слоев силицидов железа на поверхности монокристаллического кремния / М.В. Гомоюнова, Д.Е. Малыгин, И.И. Пронин // Физика твердого тела – 2006. – Т.48 – №10. – С.1898–1902.