

ПЛЕНКИ ЖЕЛЕЗА НА КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ: СТРУКТУРА И ЕЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ НАГРЕВЕ

© 2016 С. Н. Салтыков¹, А. М. Ховив²

¹Липецкий государственный технический университет, ул. Московская, 30, 398600 Липецк, Россия

²Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: saltsn@mail.ru

Поступила в редакцию 15.02.2016 г.

Аннотация. Процесс фазообразования в пленках железа толщиной 20—270 нм на кремниевой подложке, протекающий в ходе термической обработки, состоит из двух стадий. В исходном состоянии взаимная диффузия железа и кремния отсутствует, а при 130 °С ширина переходной области «пленка/подложка» увеличивается до 30 нм. При температуре менее 130 °С наблюдается увеличение параметра решетки железа с 2.8663 Å (обычная ОЦК-решетка) до 2.8737 Å и образование твердого раствора Fe(Si). При температуре 180 °С формируется фаза Fe₅Si₃, которая является упорядоченным твердым раствором и в «объемном» состоянии существует только при температуре выше 800 °С. В состоянии тонкой пленки обнаружена стабилизация этой фазы при комнатной температуре. Впервые показана зависимость фазового состава пленки от превращений структуры. Образование фазы Fe(Si) и стабилизация Fe₅Si₃ во всем интервале толщины инициированы процессом полигонизации структуры железа, а при толщине пленки более 100 нм развивается процесс рекристаллизации структуры.

Ключевые слова: пленка железа, структура, полигонизация, рекристаллизация, фазообразование.

ВВЕДЕНИЕ

Тонкопленочные металлические материалы являются объектом исследования, имеющим широкую перспективу применения в самых различных областях современной науки и техники, что обусловлено их уникальными физико-химическими свойствами. Изучению структуры и свойств тонких пленок железа посвящено огромное количество работ [1—6]. Это связано, во-первых, с тем, что пленки железа имеют широкое применение в микроэлектронике, где важное значение имеют различные свойства пленок, зависящие от фазового состава пленки и ее структуры. Во-вторых, интерес представляют двух- и многокомпонентные пленки на основе железа. Так, система «Fe-Cu» в объемном состоянии является в термодинамическом отношении довольно простой, однако в виде тонких пленок в качестве объекта исследования приобретает новую актуальность, что обусловлено несколькими причинами. В двух- и мультислойных пленках Fe-Cu обнаружен эффект гигантского магнетосопротивления [7, 8], который лежит в основе работы магнитных записывающих устройств (i). Согласно

[9, 10], в тонких пленках Fe-Cu имеют место эффекты Холла и Кондо, которые обуславливают применение таких пленок в датчиках электрического и магнитного полей (ii). Исследования в направлениях (i) и (ii) реализуются достаточно давно. Однако еще одно направление изучения системы Fe-Cu является относительно новым и связано с поиском путей улучшения коррозионных и механических свойств сталей (iii). По данным [11, 12], добавка меди к низкоуглеродистой стали вместо триады дорогостоящих легирующих элементов (Nb, Ti, V) с последующей термической обработкой приводит к появлению улучшенных механических и коррозионных характеристик. Причиной этого являются наноразмерные преципитаты, которые согласно [11], представляют собой частицы насыщенного твердого раствора меди в железе с концентрацией меди более 1 %, что существенно выше, чем в равновесном «объемном» состоянии (0.38 %). Первые сообщения о возможности формировании твердого раствора Fe(Cu) с высокой концентрацией меди представлены в [13], а изучению его состава и структуры посвящен ряд работ.

Однако условия формирования преципитатов Fe(Cu) по-прежнему остаются малоизученными. В прикладном аспекте, особый интерес представляет формирование на поверхности стали тонкого слоя, содержащего преципитаты Fe(Cu). При реализации поверхностного легирования важнейшим этапом является термическая обработка, ведущая к формированию необходимой структуры материала, а на основе результатов [13—16] можно ожидать, что важную роль в механизме формирования преципитатов Fe(Cu) может играть структура и фазовый состав поверхностного слоя. Таким образом, актуальным представляется систематическое исследование структуры и состава тонких пленок железа, меди, двухслойных пленок Fe-Cu, а также взаимосвязь превращений структуры пленок и их фазового состава. Такое исследование является многоэтапным, первый этап которого состоит в изучении структуры тонких пленок железа и влияния температуры на ее превращения и фазовый состав. Исследованию структуры пленок железа посвящено огромное количество работ, в которых изучали формирование пленок железа на различных подложках. Цель настоящей работы состоит в изучении возможности и условий формирования наноразмерных преципитатов Fe(Cu) в тонкопленочных системах. Нанесение тонких пленок предполагает использование подложек определенной химической природы и структуры, которые оказывают существенное влияние на состав и структуру пленки. Исходя из того, что основным элементом современной микроэлектроники является кремний, представляется целесообразным использовать кремниевую подложку. Это позволит, не ограничиваясь поверхностным легированием стали, существенно расширить область применения полученных результатов в направлениях (i) и (ii).

В ряде работ показано, что на первом этапе формирования пленки, железо обладает ГЦК-решеткой, которая в «объемном» состоянии существует только при температуре выше 911 °С в виде γ -Fe [1, 2]. Авторы [11] доказали существование некоторой «критической» толщины пленки (1.5 нм), величина которой соответствует фазовому переходу $\gamma \rightarrow \alpha$ -переходу с трансформацией решетки ГЦК \rightarrow ОЦК и изменением параметра решетки. Однако по данным [17] «критическая» толщина пленки железа существенно больше (10 нм). Стабилизация фазы γ -Fe определяется скоростью охлаждения и температурой подложки [17]. В [18] показано, что в пленке железа имеются кристаллы

фазы δ -Fe, которая в «объемном» состоянии существует только при температуре выше 1400 °С. Стабилизация фаз γ -Fe и δ -Fe в пленке железа зависит от кристаллографической ориентации подложки кремния [18].

В работах [3—5] исследовали морфологию поверхности пленок железа. Авторы [3, 4] показали, что в интервале толщины от 6 до 350 нм структура пленки железа содержит кластеры неизометрической округлой формы и одиночные «кристаллоподобные образования». При этом обнаружена линейная зависимость размера кластера от толщины пленки [4, 5], с пороговым значением толщины, равным 40 нм [3] или 30 нм [4]. При толщине пленки более 100 нм [3] размер кластера становится постоянным и не зависит от толщины.

Важной особенностью использования кремниевой подложки для пленок железа является вероятность формирования силицидов железа в составе пленки. Обычно поверхность кремния покрыта слоем естественного оксида. Мнения различных авторов о возможности диффузии железа и кремния через слой оксида кремния существенно расходятся. В соответствии с [6, 19] атомы железа могут диффундировать через слой оксида кремния с образованием твердого раствора. В отличие от этого, авторы [20] показали, что при комнатной температуре слой оксида кремния представляет собой монокристаллический барьер для атомов железа. По данным [20], диффузия атомов наблюдается только при повышенных температурах по дефектам оксида кремния. Аналогичный результат получен в [21], где показана возможность взаимной диффузии кремния и железа только в условиях нагрева. Что касается продуктов процесса силицидообразования в пленке железа, то результаты, полученные разными авторами, необычайно многообразны. В пленке железа наблюдали образование фаз FeSi [22], Fe₃Si₃ [23], γ -FeSi₂ [24], α -FeSi₂ [22], β -FeSi₂ [25]. Существенно различаются взгляды авторов и на толщину пленки, при которой начинается формирование силицида железа. По мнению авторов [22, 24] взаимодействие между железом и кремнием начинается при толщине пленки в несколько монослоев с образования твердого раствора [23]. При изменении температуры происходит взаимное превращение фаз силицида железа [26].

Большое количество работ посвящено изучению электрических и магнитных свойств пленок железа. В [3] показано, что имеются три интервала толщины, в которой электропроводность меняется различным образом. При толщине пленки менее

40 нм электропроводность постоянна, в интервале от 40 до 70 нм наблюдается резкое увеличение электропроводности, а при толщине больше 70 нм электропроводность линейно зависит от толщины. Однако, полученные данные авторы [3] связывают только с переходом пленки от островковой к сплошной путем коалесценции. В [4] осуществлена оценка длины свободного пробега электрона в пленке в зависимости от толщины.

Таким образом, в литературе представлено достаточно много разнообразных сведений о фазовом составе пленок железа, продуктах процесса силицидообразования, изменениях морфологии поверхности и структуры пленок железа при нагреве. Однако механизм формирования той или иной фазы связывают, в основном, с образованием специфической границы раздела Fe/Si, на которой развивается перемешивание на атомном уровне [22, 27, 28]. Интенсивность этого процесса существенно зависит от температуры. С другой стороны, известно, что нагрев металлического материала всегда сопровождается такими изменениями его структуры, как возврат (аннигиляция точечных дефектов), полигонизация (появление новых границ за счет движения дислокаций) и рекристаллизация (образование зародышей новых зерен). При этом каждое из этих превращений реализуется в определенном температурном интервале. Исходя из этого, при объяснении фазового состава пленок, следует принимать во внимание вероятные превращения структуры и возможность их влияния на механизм фазообразования. Однако применительно к тонким пленкам, такие превращения структуры рассматриваются недостаточно, а сведения об их влиянии на процессы фазообразования в пленках железа в литературе практически отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки железа получали на подложке монокристаллического кремния (100) в интервале толщины (h) от 24 до 270 нм методом магнетронного напыления (напряжение 500 В, ток разряда 0.5 А). Содержание примесных атомов в мишени составляло не более 0.01 ат%. Изучение структуры пленки осуществляли методами растровой электронной микроскопии (прибор JSM-6380LV, EDX) и атомно-силовой микроскопии (прибор Solver P47Pro). В отдельных экспериментах перед реализацией атомно-силового исследования использовали кратковременное химическое травление поверхности пленки в растворе азотной кис-

лоты в спирте. Изменения, происходящие в структуре пленок при нагреве и охлаждении, изучали *in-situ* методом высокотемпературного рентгенофазового анализа (прибор ARL X'TRA, $\lambda_{\text{Cu}}=1.5405\text{Å}$, геометрия Брэгга—Брентано, термовакуумная камера NTK-1200N, база дифрактометрических данных ICDD-2007). Оценку среднего размера области когерентного отражения пленки осуществляли на основе соотношения Шеррера, а определение величины искажения параметра решетки — на основе соотношения Вегарда. Для построения концентрационных профилей химических элементов по глубине пленки использовали метод резерфордского обратного рассеяния. Измерение зависимостей электросопротивления пленок от температуры осуществляли стандартным четырехзондовым методом. Все температурные измерения (РФА, электросопротивление пленки) осуществляли в интервале температур от комнатной до 500 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты РФА показали, что пленки формируются в низкотемпературной модификации α -Fe, имеющей ОЦК решетку. Какие-либо иные фазы в пленке отсутствуют. Значения среднего диаметра зерна (d), рассчитанные по уширению основного рефлекса (110), лежат в интервале от 9 до 20 нм (табл. 1). Результаты АСМ-исследования поверхности показали, что пленки имеют четко выраженное глобулярное строение (рис. 1а) со средним диаметром глобулы (D), представленным в табл. 1. Данные показали (табл. 1), что размер глобулы превышает размер зерна в 3—6 раз. Часто величину D , найденную из результатов АСМ, отождествляют со средним размером зерна [29, 30]. Полученные нами данные доказывают, что это является не вполне корректным. После химического травления пленки, результаты АСМ показали (рис. 1 б, в), что на ее поверхности вытравливаются границы. Размер вытравливаемых зерен близок к величине, найденной по данным РФА. Это является доказательством того, что глобула в своем объеме пронизана межзеренными границами и в действительности представляет собой конгломерат зерен. При этом в состав глобулы могут входить зерна с различной кристаллографической ориентировкой. Поэтому глобула в отличие от зерна не является областью когерентного рассеяния и не фиксируется методом РФА. Концентрационные профили элементов по глубине пленки (рис. 2) свидетельствуют, что в отдельных случаях содержание кис-

лорода достигает 10 %. Поскольку максимальная растворимость кислорода в равновесной решетке железа не превышает 0.1 %, а оксидные фазы в пленке не обнаружены, то кислород, выявляемый методом РОР, является адсорбционным, располагается на межзеренных границах и относится

к слою естественного оксида на поверхности кремния. Ширина переходной области Fe/Si (рис. 2) является узкой и не превышает 10 нм, что доказывает отсутствие взаимной диффузии железа и кремния и дополнительно подтверждается результатами [6, 19].

Таблица 1. Характеристики структуры пленок железа

№	h , нм	$2\theta_{(110)}$, °	d_{110} , Å	$d_{\text{табл}}$	Δ , °	d , нм	D , нм
1	24	44.66	2.0283	2.0268	0.88	9.8	41.7
2	45	44.65	2.0288		0.56	15.3	48.7
3	62	44.67	2.0279		0.50	17.2	65.0
4	100	44.67	2.0279		0.51	16.8	82.0
5	150	44.66	2.0284		0.46	18.7	98.3
6	173	44.66	2.0284		0.50	17.2	92.7
7	208	44.66	2.0284		0.47	18.1	78.0
8	270	44.66	2.0284		0.52	16.5	70.0

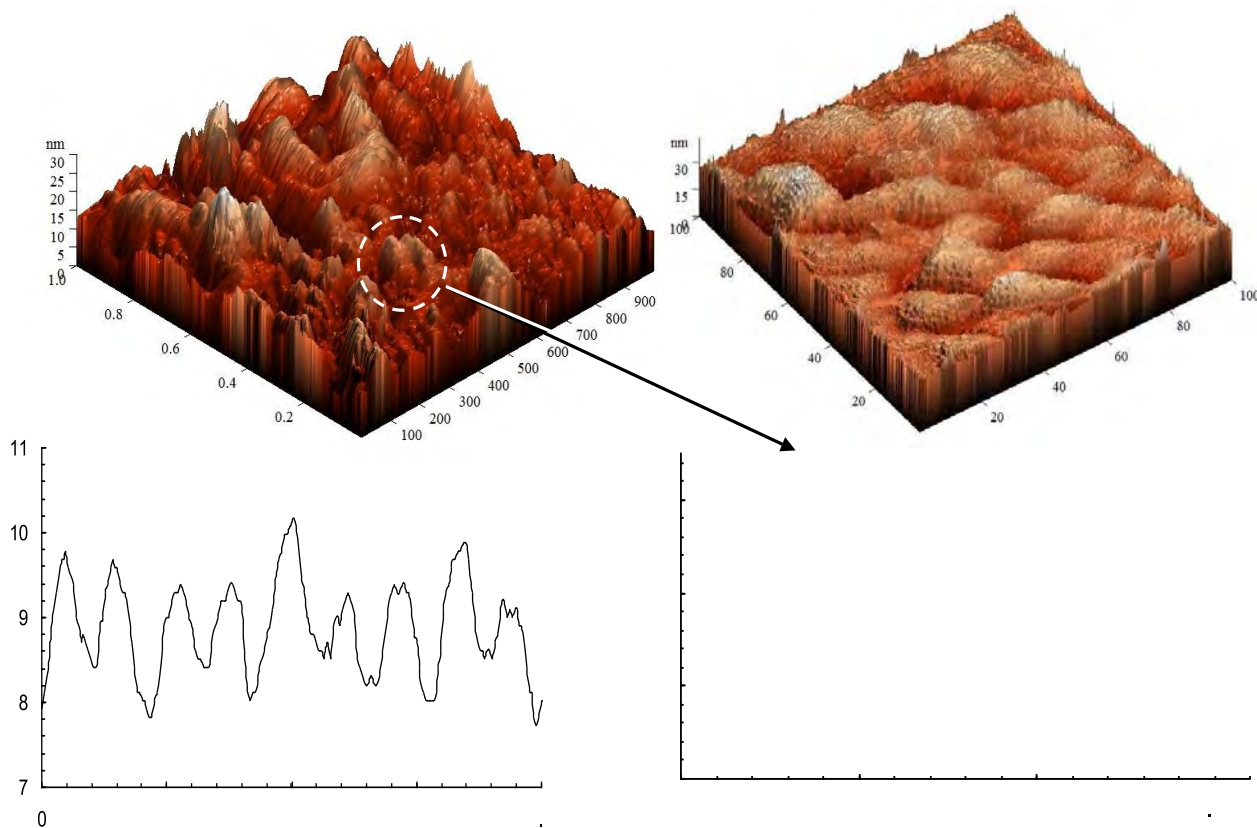


Рис. 1. АСМ-сканы (а, б) и профили поверхности (в, г) поверхности пленок железа в исходном состоянии (а, в) и после азотнокислого травления (б, г)

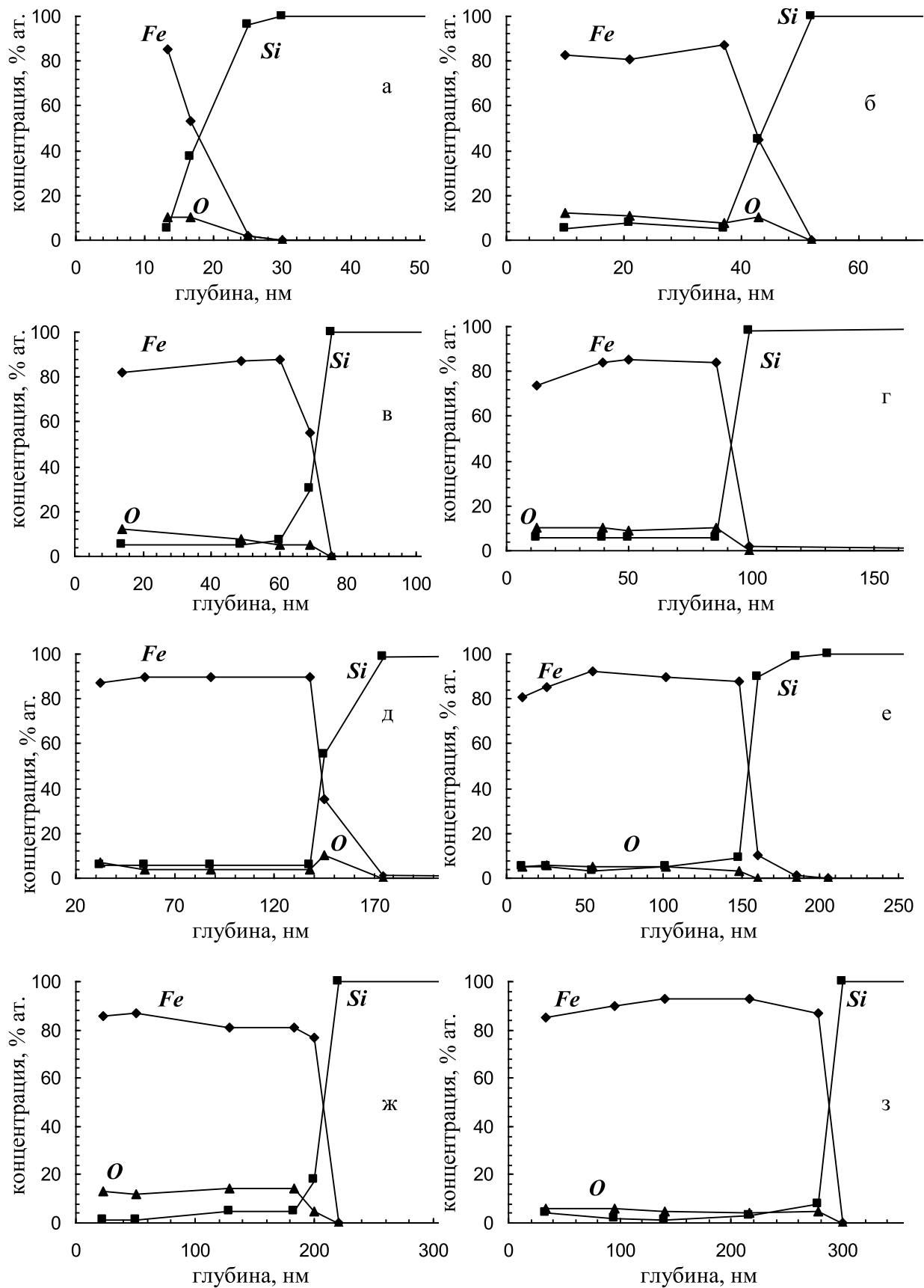


Рис. 2. Концентрационное распределение элементов по глубине пленок железа толщиной 24 (а), 45 (б), 62 (в), 100 (г), 150 (д), 173 (е), 208 (ж) и 270 (з) в исходном состоянии

При нагреве пленок железа в их структуре происходят следующие изменения. При достижении температуры 130 °С (рис. 3) наблюдается искажение решетки железа (основной рефлекс (100) смещается в сторону меньших углов) с увеличением ее параметра до значения 2.8737Å (в исходном состоянии пленки эта величина составляет 2.8663Å). Концентрационные профили элементов после нагрева и охлаждения (рис. 4) отличаются от исходных (рис. 2) тем, что ширина переходной области Fe/Si существенно увеличивается, и в ней появляются промежуточные точки. Это косвенно свидетельствует о том, что при темпе-

ратуре 130 °С развивается взаимная диффузия железа и кремния, возможность которой при повышенной температуре была отмечена ранее в [20, 21]. Однако оценка величины искажения решетки осуществлена впервые. Совокупность данных РОР и РФА позволяет сделать вывод о формировании твердого раствора в переходной области Fe/Si. Такой процесс наблюдали также в [23], однако вопрос о базовой решетке твердого раствора оставался открытым. Полученные нами результаты свидетельствуют, что наблюдаемый твердый раствор формируется на базе искаженной решетки α -Fe.

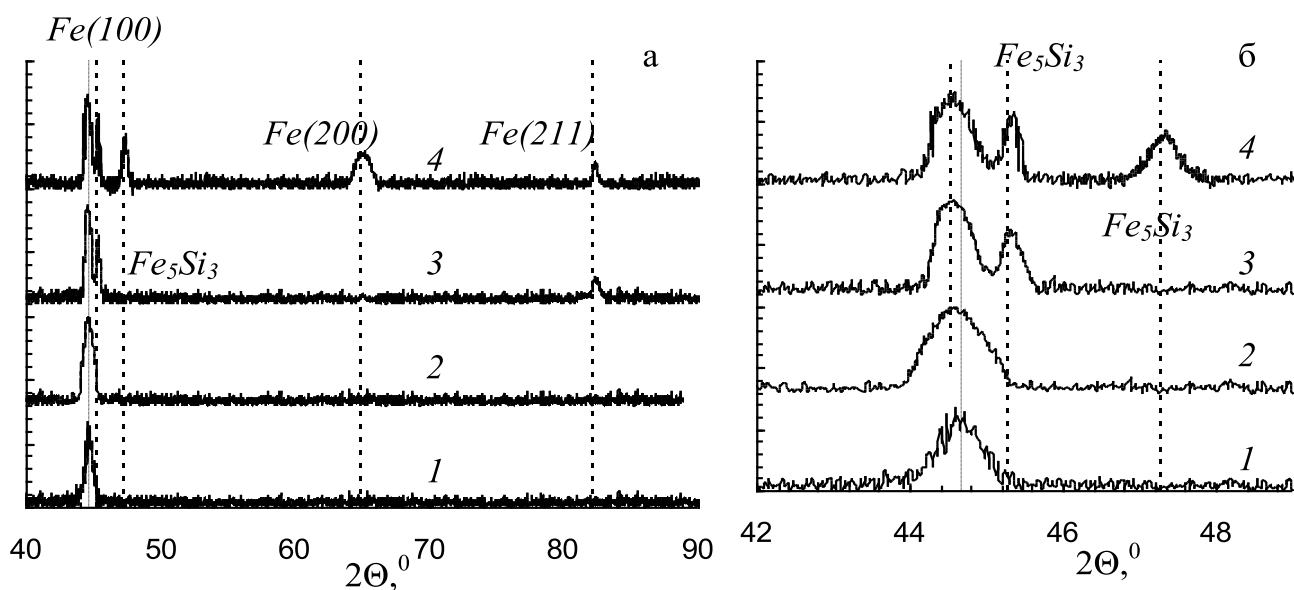


Рис. 3. Результаты высокотемпературного РФА (а) и фрагмент дифрактограмм (б) пленок железа толщиной 45 нм в исходном состоянии (1) и при температурах 130 (2), 180 (3) и 300 (4) °С

Увеличение температуры до 180 °С ведет к образованию фазы Fe_5Si_3 , содержание кремния в которой составляет не менее 38 %. В предыдущих работах образование такой фазы наблюдали только на начальном этапе формирования монослойной пленки железа на поверхности кремния. При этом фаза не является стабильной и превращается в другие силициды [23]. Известно, что в «объемном» состоянии силицид Fe_5Si_3 представляет собой упорядоченный твердый раствор (η -фаза), существующий только при температуре выше 825 °С. На поверхности Si(100) в пленке железа впервые обнаружено не только образование силицида Fe_5Si_3 при существенно более низкой температуре, но и его стабилизация при комнатной температуре. Также установлено, что после образования фазы Fe_5Si_3 деформация решетки железа до параметра 2.8737Å, обнаруженная при температуре 130 °С, сохраняется при более вы-

соких температурах (рис. 5). Другими словами, при температуре 180 °С в составе пленки находятся и твердый раствор, и фаза Fe_5Si_3 . Это означает, что указанный силицид формируется без предварительного распада твердого раствора. В «объемном» состоянии в системе Fe-Si при комнатной температуре стабильной является только ϵ -фаза, которая в наших пленках не обнаружена. Ранее ϵ -фазу в пленке железа наблюдали в [22], однако ее формирование было обусловлено не прямым взаимодействием железа и кремния, а трансформацией фазы Fe_3Si [24], которая вначале превращается в ϵ -FeSi (температура менее 250 °С), затем в γ -FeSi₂ (температура 350 °С), а затем формируется β -FeSi₂ (температура выше 500 °С) [26]. Однако в нашем случае наблюдается непосредственное образование фазы Fe_5Si_3 , а какие-либо иные фазы, в том числе Fe_3Si [54], предшествующие образованию Fe_5Si_3 , обнаружены не были.

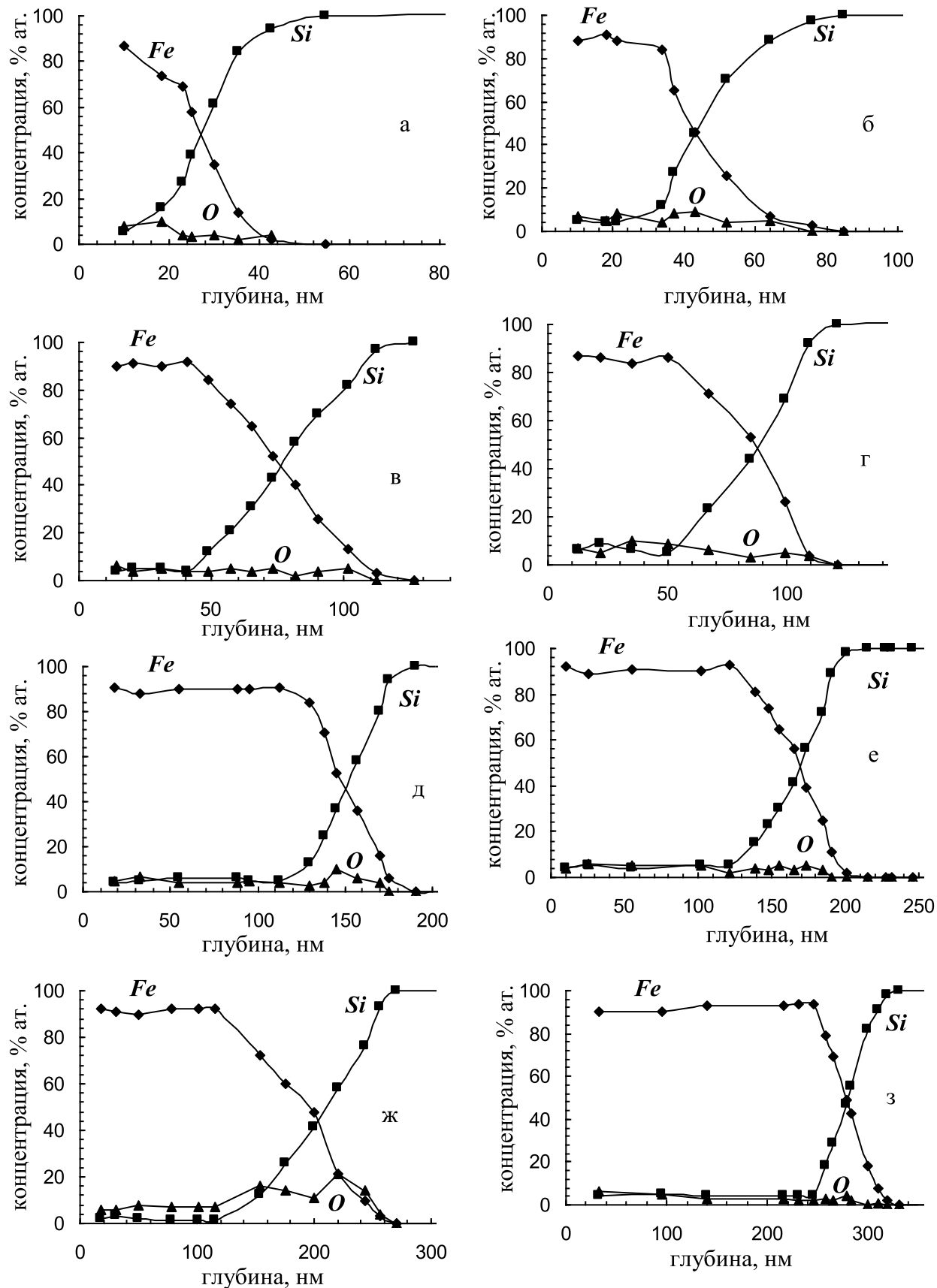


Рис. 4. Концентрационное распределение элементов по глубине пленок железа толщиной 24 (а), 45 (б), 62 (в), 100 (г), 150 (д), 173 (е), 208 (ж) и 270 (з) после цикла «нагрев—охлаждение»

Обнаруженные закономерности сохраняются на пленках более высокой толщины (рис. 5). Для выяснения причин этого следует учесть то, что взгляды различных авторов на минимальную толщину пленки, при которой может образоваться Fe_5Si_3 , различаются. Так, согласно [24] это наблюдается при толщине пленки 5—6 монослоев, а в соответствии с [22] — при толщине не менее 10 монослоев. Непосредственное образование обнаруженной нами фазы Fe_5Si_3 может быть обусловлено суще-

ственно большей толщиной пленки. Однако сама по себе толщина пленки не может являться физико-химическим фактором, определяющим ее фазовый состав. Можно предположить, что таким фактором является структура пленки, в которой при нагреве вероятны процессы полигонизации и рекристаллизации. Их развитие в тонких пленках железа во взаимосвязи с фазовым составом ранее практически не изучалось. Попытка исследования такой взаимосвязи предпринята в настоящей работе.

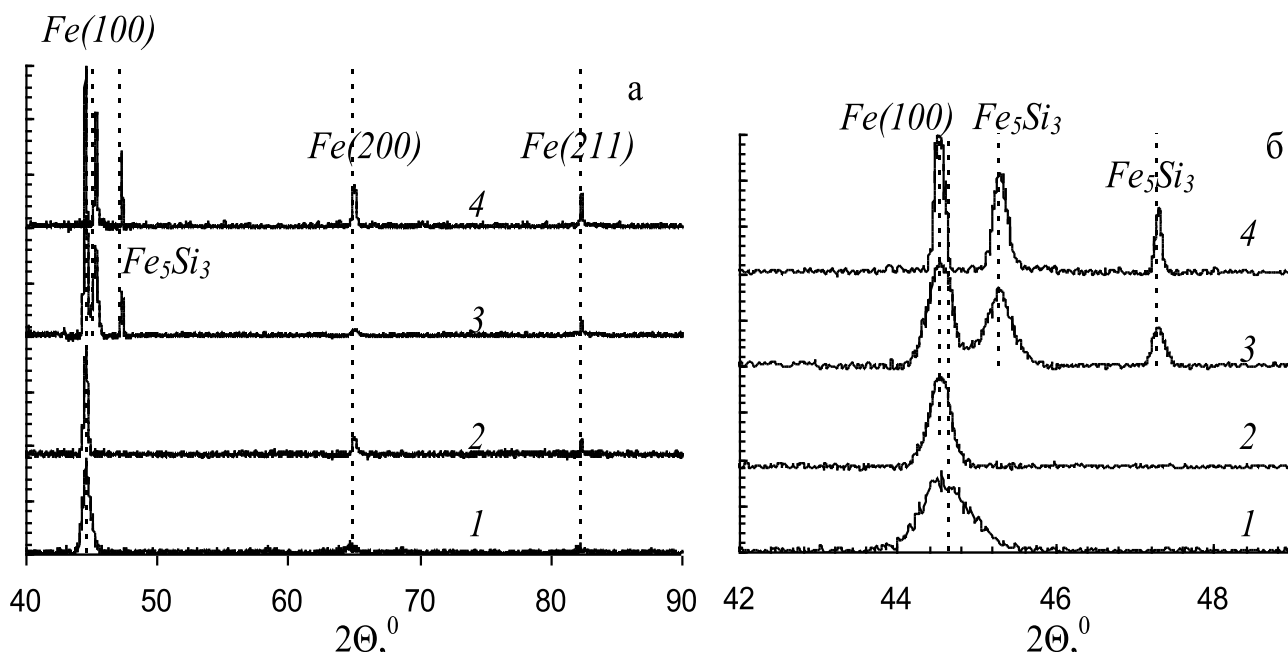


Рис. 5. Результаты высокотемпературного РФА (а) и фрагмент дифрактограмм (б) пленок железа толщиной 100 нм в исходном состоянии (1) и при температурах 130 (2), 180 (3) и 300 (4) °С

Одной из непосредственных характеристик структуры пленки является средний размер ее зерна. Его зависимости от толщины пленки в исходном состоянии (рис. 6, кривая 1) и после ее нагрева и охлаждения (рис. 6, кривая 2) имеют общую тенденцию, состоящую в увеличении размера зерна с ростом толщины пленки. Однако на этих зависимостях можно выделить некоторое «критическое» значение толщины, равное 100 нм. При $h < 100$ нм размер зерна в исходном состоянии выше, чем после нагрева, а при $h > 100$ нм — наоборот. Очевидно, что появление «критического» значения толщины является проявлением размерного эффекта. Для выяснения его природы необходимо проанализировать совместные изменения структуры и состава пленок железа. Наиболее информативными инструментами для этого являются высокотемпературный РФА, реализуемый in-situ, и высокотемпературные измерения электросопротивления с построением R - T -кривых.

Результаты показали, что все полученные R - T -кривые можно разделить на две группы (рис. 7) в зависимости от толщины пленки. «Критическое» значение толщины пленки, при котором R - T -кривые одной группы переходят в другую, составляет приблизительно 100 нм. Это значение толщины хорошо коррелирует с тем, которое было обнаружено на зависимостях размера зерна от толщины пленки. R - T -зависимости первой группы ($h < 100$ нм) содержат три области (рис. 7а): при $T < T_1$ сопротивление пленки практически не изменяется (область I), в интервале температур между T_1 и T_2 наблюдается резкое уменьшение сопротивления (область II), при $T > T_2$ происходит небольшое увеличение сопротивления (область III). R - T -зависимости второй группы ($h > 100$ нм) характеризуются отсутствием температурной точки T_2 (рис. 7б). Численные значения температурных точек T_1 и T_2 представлены в табл. 15.

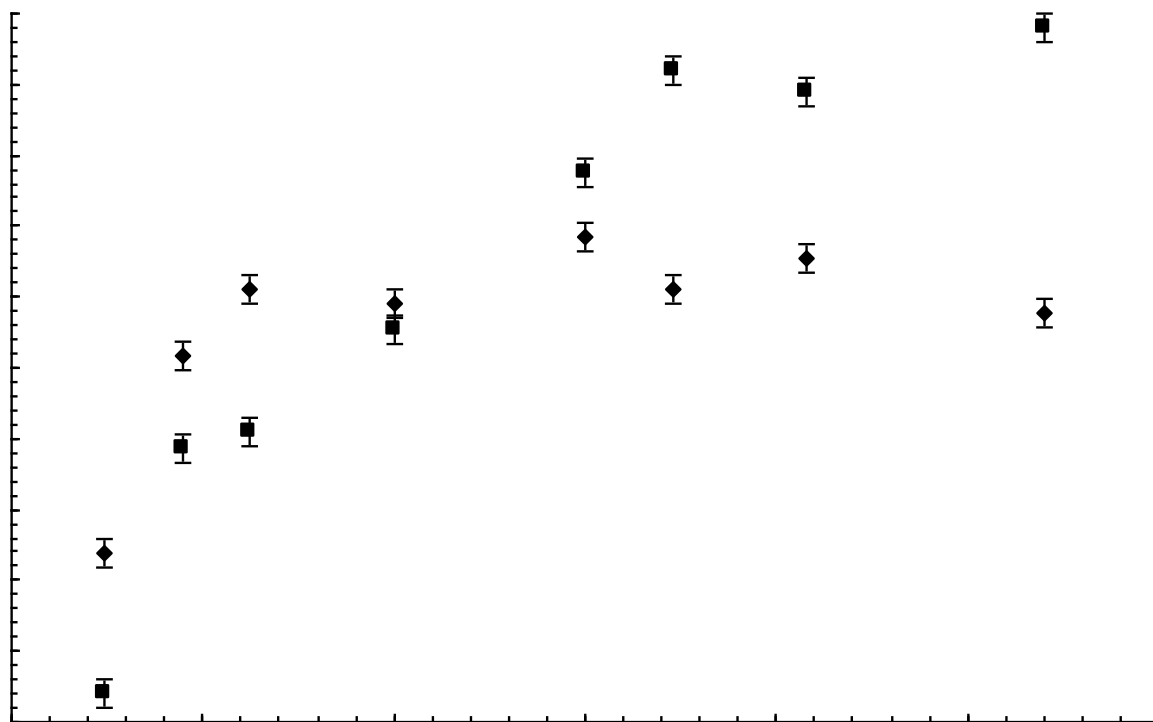


Рис. 6. Зависимость среднего размера зерна пленок железа в исходном состоянии (1) и после цикла «нагрев—охлаждение» (2) от толщины

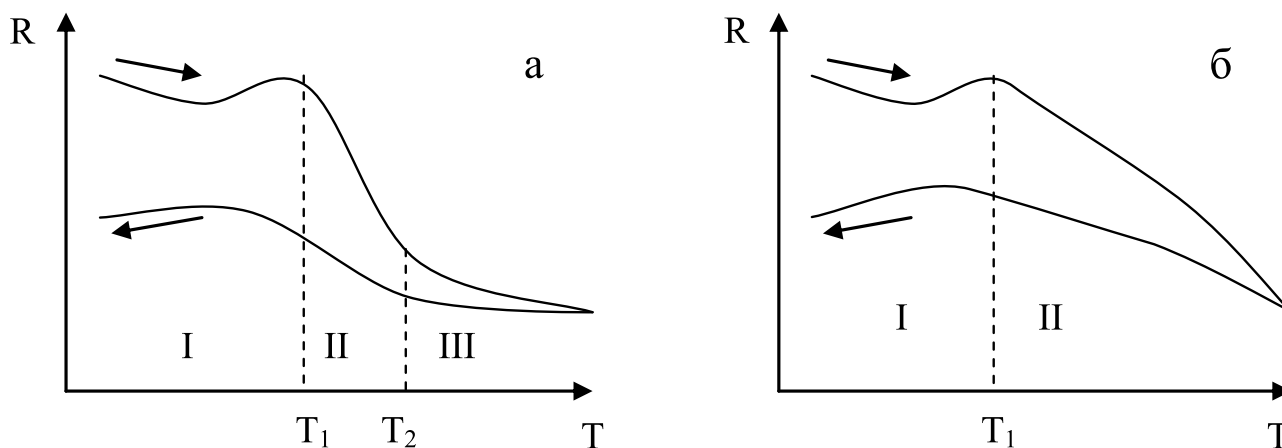


Рис. 7. Схемы температурных зависимостей электросопротивления пленок железа при толщинах менее (а) и более (б) 100 нм. Римскими цифрами обозначены номера областей с пояснениями в тексте

Для интерпретации полученных R - T -зависимостей будем рассматривать их в совокупности с результатами высокотемпературного РФА. Размеры зерна каждой пленки в различных температурных интервалах представлены на рис. 8. Данные свидетельствуют, что при $T < T_1$ размер зерна практически не изменяется, в интервале $T_1 < T < T_2$ происходит уменьшение размера зерна более чем на

25 %, при $T > T_2$ размер зерна остается постоянным. Известно, что с ростом температуры сопротивление металла должно возрастать, в то время как на наших R - T -кривых наблюдается его уменьшение. Для объяснения этого следует принять во внимание то, что сопротивление пленки в исходном состоянии существенно выше расчетной величины железа в «объемном» состоянии (табл. 2).

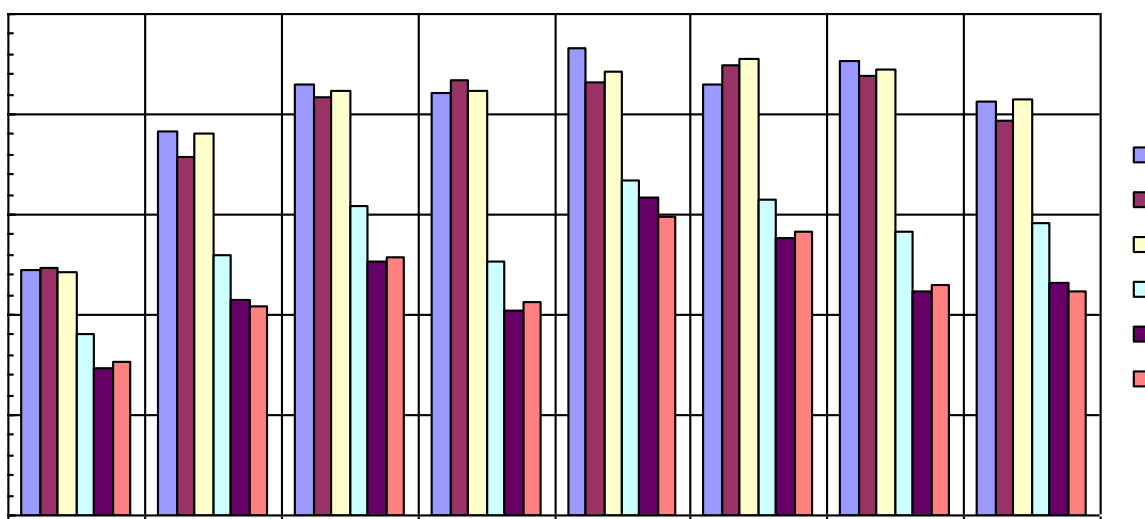


Рис. 8. Гистограмма распределения среднего размера зерен пленок железа разной толщины (по данным высокотемпературного РФА) при различной температуре (указана справа)

Таблица 2. Электросопротивление пленок железа и температурные точки R-T-зависимостей

№	h , нм	$R_{исх}$, Ом	$R_{охл}$, Ом	$R_{расч}$, Ом	T_1 , °C	T_2 , °C
1	24	185.0	67.0	27.4	240	440
2	45	80.0	28.0	14.6	250	400
3	62	42.0	20.6	10.6	300	420
4	100	50.0	8.6	6.6	365	-
5	150	16.1	7.5	4.4	385	-
6	173	22.0	4.7	3.8	380	-
7	208	19.4	5.4	3.2	360	-
8	270	6.9	2.4	2.4	320	-

Например, по данным [31] различие может достигать 55 %. Причиной этого является структура, содержащая дефекты, являющиеся центрами рассеивания носителей заряда. Например, в [3, 28] описано резкое увеличение проводимости с ростом толщины пленки, что обусловлено изменением количества дефектов структуры. Снижение сопротивления пленки с ростом температуры, наблюдаемое на наших R-T-кривых, в действительности обусловлено снижением концентрации центров рассеяния носителей заряда и приближением структуры к равновесному состоянию. При этом сопротивление уменьшается, приближаясь к рас-

четному значению. Некоторое уменьшение сопротивления при $T < T_1$, а также постоянство среднего размера зерна могут свидетельствовать о развитии процесса возврата структуры, состоящего в снижении концентрации точечных дефектов за счет их аннигиляции. Второй стадией температурного превращения структуры металла обычно является полигонизация зерен, развивающаяся путем перемещения дислокаций и образования областей кристалла, свободных от дислокаций. Наблюдаемое уменьшение сопротивления и размера зерна в интервале $T_1 < T < T_2$ косвенно подтверждают развитие полигонизации зерен. В интервале $T > T_2$, по

нашему мнению, развивается третья стадия превращения структуры — рекристаллизация зерен. Известно, что температура инициирования рекристаллизации не является постоянной величиной и зависит от концентрации дефектов, а, следовательно, и от толщины пленки. С ростом толщины пленки количество дефектов уменьшается, что ведет к повышению температуры инициирования рекристаллизации и объясняет исчезновение точки T_2 на R - T -зависимостях пленок второй группы ($h > 100$ нм).

Таким образом, появление «критического» значения толщины пленки железа, равного 100 нм, обусловлено особенностями превращениями структуры с ростом температуры. При $h < 100$ нм происходят превращения: возврат структуры, полигонизация, рекристаллизация, а при $h > 100$ нм стадия рекристаллизации отсутствует. Также следует отметить, что формирование твердого раствора в переходной области Fe/Si начинает протекать в температурном интервале возврата структуры, а появление фазы Fe_5Si_3 может быть обусловлено развитием полигонизации. Полученные данные являются свидетельством взаимосвязи между процессами образования фаз и превращениями структуры пленки, что требует дальнейшего продолжения исследований.

ВЫВОДЫ

1. В пленках железа, полученных магнетронным напылением на подложку монокристаллического кремния, установлено существование глобул, средний размер которых по результатам АСМ в 3—6 раз больше, чем размер зерен, найденных по данным РФА. Доказано, что глобулы представляют собой конгломерат из зерен различной кристаллографической ориентировки.

2. Установлены стадии фазовых превращений, протекающих в пленке железа. При температуре 130 °С формируется твердый раствор Fe(Si), что сопровождается расширением решетки железа и увеличением ее параметра. При температуре 180 °С формируется силицид железа Fe_5Si_3 , для которого впервые обнаружена стабилизация при комнатной температуре при толщине пленок более 20 нм. Образование силицида Fe_5Si_3 происходит без распада твердого раствора.

3. Обнаружено «критическое» значение толщины пленки железа, равное 100 нм, появление которого обусловлено различием превращений структуры, развивающихся при нагреве пленки. При толщине менее 100 нм происходят возврат струк-

туры, полигонизация и рекристаллизация. При толщине более 100 нм процесс рекристаллизации отсутствует, что обусловлено уменьшением дефектности пленки с ростом толщины.

4. Формирование твердого раствора Fe(Si) происходит в температурном интервале возврата структуры (аннигиляция точечных дефектов), что может являться причиной последующего образования силицида Fe_5Si_3 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hathaway K. B., Cheng S. F., Mansour A. N. // *J. Magn. Mater.*, 1993, vol. 126, p. 79.
- Kummerle W., Gradmann U. // *Solid State Commun.*, 1977, vol. 24, p. 33.
- Gubiotti G., Albin L., Tacchi S., Carlotti G., Gunnella R., Crescenzi M. De. // *Phys. Rev. B*, 1999, vol. 60, p. 17150.
- Antonets I. V., Kotov L. N., Nekipelov S. V., Golubev Ye. A. // *Technical Physics*, 2004, vol. 49, p. 306.
- Antonets I. V., Kotov L. N., Nekipelov S. V., Karpushov E. N. // *Technical Physics*, 2004, vol. 49, p. 1496.
- Gomoyunova M. V., Voistrik T. E., Pronin I. I. // *Technical Physics*, 2009, vol. 54, p. 753.
- Sadashivaiah P. J., Sankarappa T., Sujatha T., Santoshkumar R. // *Vacuum*, 2010, vol. 85, p. 466.
- Tacchi S., Bruno F., Carlotti G., Cvetko D., Floreano L., Gubbiotti G., Madami M., Morgante A., Verdini A. // *Surface Science*, 2002, vol. 507—510, p. 324.
- Xu W. J., Zhang B., Wang Z., Chu S. S., Li W. // *Eur. Phys. J.*, 2008, vol. 65, p. 233.
- Bergmann G. // *Eur. Phys. J.*, 2006, vol. 54, p. 19.
- Deschamps A., Militzer M., Poole W. J. // *ISIJ Int.*, 2001, vol. 41, p. 196.
- Fine M. E., Liu J. Z., Asta M. D. // *Materials Science and Engineering A*, 2007, vol. 463, p. 271.
- Hornbogen E. // *Acta Metall.*, 1962, vol. 10, p. 525.
- Othen P. J., Jenkins M. L., Smith G. D. W., Phytian W. J. // *Philos. Mag. Lett.*, 1991, vol. 64, p. 383.
- Pareige P., Russell K. F., Miller M. K. // *Appl. Surf. Sci.*, 1996, vol. 94—95, p. 362.
- Goodman S. R., Brenner S., Low J. R. // *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1973, vol. 4, p. 2363.
- Gubbiotti G., Albin L., Carlotti G., Loreti S., Minarini C., Crescenzi M. De. // *Surface Sci.*, 1999, vol. 680, p. 433.
- Saltykov S. N., Khoviv A. M., Maksimenko A. A. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, vol. 56, p. 331.
- Gomoyunova M. V., Malygin D. E., Pronin I. I. // *Technical Physics*, 2006, vol. 51, p. 1243.
- Garnier M. G., Arcos T., Boundaden J. // *Surf. Sci.*, 2003, vol. 536, p. 130.
- Saltykov S. N., Khoviv A. M. // *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2010, vol. 12, № 1, p. 61.

22. Alvarez J., Hinarejos J. J., Michel E. G. // *Phys. Rev. B*, 1992, vol. 45, p. 14042.
23. Hasegama M., Kaboyeshi N., Hayashi N. // *Surf. Sci.*, 1996, vol. 357—358, p. 931.
24. Gallego J. M., Miranda R. // *J. Appl. Phys.*, 1991, vol. 69, p. 1377.
25. Bertoncini P., Wetzels P., Berling D. // *Phys. Rev. B*, 1997, vol. 60, p. 11123.
26. Arzt E. // *Acta Mater.*, 1998, vol. 16, p. 5611.
27. Kataoka K., Hattori K., Miyatake Y., Daimon H. // *Phys. Rev. B*, 2006, vol. 74, p. 155406.
28. Alvarez J., Parga A. L., Hinarejos J. J., Figuera J. // *Phys. Rev. B*, 1993, vol. 47, p. 16048.
29. Tsushima R., Michishita Y., Fujii S., Okado H., Umezawa K. // *Surf. Sci.*, 2005, vol. 73, p. 579.
30. Ou M. N., Yang T. J., Harutyunyan S. R., Chen C. D. // *Appl. Phys. Letts.*, 2008, vol. 92, p. 063101.
31. Gusev A. I. // *Phys. Usp.*, 1998, vol. 41, p. 49.

THE IRON FILMS ON SILICON SUBSTRATE: STRUCTURE AND TRANSFORMATION UNDER TEMPERATURE

© 2016 S. N. Saltykov¹, A. M. Khoviv²

¹Lipetsk State Technical University, st. Moskovskaya, 30, 398600 Lipetsk, Russia

²Voronezh State University, Universitetskaya sq., 1, 394006 Voronezh, Russia

e-mail: saltsn@mail.ru

Received 15.02.2016

Abstract. The phase-formation process in iron films with thickness 20—270 nm on silicon substrate during annealing is studied and two temperature points (130 and 180 °C) are found. In initial state the mutual diffusion is absent. Under temperature 130 °C the width of transition region «film-substrate» is increasing up to 30 nm. Under these the increasing of iron lattice parameter is observed and solid solution Fe(Si) is formed. Under temperature 180 °C the phase Fe₃Si₃ which is an ordered solid solution and which exists under 800 °C only is formed and stabilized in thin film state. The dependence of film phase composition on structural transformation is shown for the first time. The forming of Fe(Si)-phase is initiated by polygonization process of iron structure and when film thickness is more than 100 nm the recrystallization process of iron structure is observed.

Keywords: iron film, structure, polygonization, recrystallization, phase-formation.

REFERENCES

- Hathaway K. B., Cheng S. F., Mansour A. N. // *J. Magn. Mater.*, 1993, vol. 126, p. 79. DOI:10.1016/0304—8853(93)90550-L
- Kummerle W., Gradmann U. // *Solid State Commun.*, 1977, vol. 24, p. 33. DOI:10.1016/0038—1098(77)90559—2
- Gubiotti G., Albin L., Tacchi S., Carlotti G., Gunnella R., Crescenzi M. De. // *Phys. Rev. B*, 1999, vol. 60, p. 17150. DOI: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.60.17150
- Antonets I. V., Kotov L. N., Nekipelov S. V., Golubev Ye. A. // *Technical Physics*, 2004, vol. 49, p. 306.
- Antonets I. V., Kotov L. N., Nekipelov S. V., Karpushov E. N. // *Technical Physics*, 2004, vol. 49, p. 1496.
- Gomoyunova M. V., Voistrick T. E., Pronin I. I. // *Technical Physics*, 2009, vol. 54, p. 753.
- Sadashivaiah P. J., Sankarappa T., Sujatha T., Santoshkumar R. // *Vacuum*, 2010, vol. 85, no. 3, p. 466. DOI:10.1016/j.vacuum.2010.08.024
- Tacchi S., Bruno F., Carlotti G., Cvetko D., Floreano L., Gubiotti G., Madami M., Morgante A., Verdini A. // *Surface Science*, 2002, vol. 507—510, p. 535. DOI:10.1016/S0039—6028(02)01305—5
- Xu W. J., Zhang B., Wang Z., Chu S. S., Li W. // *Eur. Phys. J.*, 2008, vol. 65, p. 233.
- Bergmann G. // *Eur. Phys. J.*, 2006, vol. 54, p. 19.
- Deschamps A., Militzer M., Poole W. J. // *ISIJ Int.*, 2001, vol. 41, p. 196. DOI: http://doi.org/10.2355/isijinternational.41.196
- Fine M. E., Liu J. Z., Asta M. D. // *Materials Science and Engineering A.*, 2007, vol. 463, p. 271. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2006.07.164
- Hornbogen E. // *Acta Metall.*, 1962, vol. 10, p. 525. DOI:10.1016/0001—6160(62)90197—9
- Othen P. J., Jenkins M. L., Smith G. D.W., Phytian W. J. // *Philos. Mag. Lett.*, 1991, vol. 64, p. 383.
- Pareige P., Russell K. F., Miller M. K. // *Appl. Surf. Sci.*, 1996, vol. 94—95, p. 362. DOI:10.1016/0169—4332(95)00398—3
- Goodman S. R., Brenner S., Low J. R. // *Metallurgical and Materials Transactions B.*, 1973, vol. 4, p. 2363. DOI: 10.1007/BF02669376
- Gubiotti G., Albin L., Carlotti G., Loreti S., Minarini C., Crescenzi M. De. // *Surface Sci.*, 1999, vol. 680, p. 433. DOI:10.1016/S0039—6028(99)00156—9

18. Saltykov S. N., Khoviv A. M., Maksimenko A. A. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, vol. 56, p. 331. DOI:10.1134/S003602361103020X
19. Gomoyunova M. V., Malygin D. E., Pronin I. I. *Technical Physics*, 2006, vol. 51, p. 1243.
20. Garnier M. G., Arcos T., Boundaden J. *Surf. Sci.*, 2003, vol. 536, p. 130. DOI:10.1016/S0039—6028(03)00581—8
21. Saltykov S. N., Khoviv A. M. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2010, vol. 12, no. 1, p. 61. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_12_1_2010_010.pdf
22. Alvarez J., Hinarejos J. J., Michel E. G. *Phys. Rev. B*, 1992, vol. 45, p. 14042.
23. Hasegama M., Kaboyeshi N., Hayashi N. *Surf. Sci.*, 1996, vol. 357—358, p. 931.
24. Gallego J. M., Miranda R. *J. Appl. Phys.*, 1991, vol. 69, p. 1377. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.347276>
25. Bertocini P., Wetzel P., Berling D. *Phys. Rev. B*, 1997, vol. 60, p. 11123.
26. Arzt E. *Acta Mater.*, 1998, vol. 16, p. 5611. DOI:10.1016/S1359—6454(98)00231—6
27. Kataoka K., Hattori K., Miyatake Y., Daimon H. *Phys. Rev. B*, 2006, vol. 74, p. 155406. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.74.155406>
28. Alvarez J., Parga A. L., Hinarejos J. J., Figuera J. *Phys. Rev. B*, 1993, vol. 47, p. 16048. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.47.16048>
29. Tsushima R., Michishita Y., Fujii S., Okado H., Umezawa K. *Surf. Sci.*, 2005, vol. 579, p. 73. DOI:10.1016/j.susc.2005.01.051
30. Ou M. N., Yang T. J., Harutyunyan S. R., Chen C. D. *Appl. Phys. Letts.*, 2008, vol. 92, p. 063101. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2839572>
31. Gusev A. I. *Phys. Usp.*, 1998, vol. 41, p. 49.

Салтыков Сергей Николаевич — д. х. н., доцент, заведующий кафедрой химии, Липецкий государственный технический университет; тел.: +7 (474) 2328155, e-mail: saltsn@mail.ru

Saltykov Sergey N. — Dr. Sci. (Chem.), Associate Professor, Lipetsk State Technical University; ph.: +7 (474) 2328155, e-mail: saltsn@mail.ru

Ховив Александр Михайлович — д. х. н., д. ф-м. н., профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел. +7 (473) 2208869, e-mail: khoviv@vsu.chem.ru

Khoviv Alexander M. — Dr. Sci. (Chem.), Dr. Sci. (Chem., Phys.-Math.), Full Professor, Voronezh State University; ph.: +7 (4732) 208869, e-mail khoviv@vsu.chem.ru