

## ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК Мо, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ НА *a*-Si

В.А. Севрюкова, Е.Н. Зубарев, В.В. Кондратенко, Ю.П. Першин, В.О. Цебенко

*Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт"*  
*Украина*

Поступила в редакцию 08.06.2011

Методами электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии изучена структура слоев Мо, выращенных методом магнетронного распыления на аморфном кремнии в зависимости от номинальной толщины слоев молибдена. При номинальной толщине  $1.5 \leq t_{\text{Mo}}^{\text{ном}} < 1.9$  нм слой молибдена состоит из кластеров, которые следует рассматривать как переходное состояние из полностью разупорядоченного (аморфного) состояния в кристаллическое. Переход из кластерного состояния в кристаллическое происходит в интервале толщин  $1.9 \leq t_{\text{Mo}}^{\text{ном}} \leq 2.5$  нм растущего слоя Мо. Образующиеся кристаллы Мо имеют неравноосную форму с размером  $3 \div 4 \times 15 \div 30$  нм и состоят из блоков. Короткая ось неравноосных кристаллов параллельна направлению  $[1\bar{1}0]$ . По мере увеличения толщины слоя Мо кристаллы приобретают все более равноосную форму за счет процесса рекристаллизации.

**Ключевые слова:** аморфное состояние, кластер, межфазные границы, кристаллизация, просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская дифрактометрия.

Методами електронної мікроскопії і рентгенівської дифрактометрії вивчено структуру шарів Мо, які вирощувалися методом магнетронного розпилювання на аморфному кремнії в залежності від номінальної товщини шарів молібдену. При номінальній товщині  $1.5 \leq t_{\text{Mo}}^{\text{ном}} < 1.9$  нм шар молібдену складається з кластерів, які слід розглядати як перехідний стан від повністю розупорядкованого (аморфного) в кристалічний. Перехід із кластерного стану в кристалічний відбувається інтервалі товщини  $1.9 \leq t_{\text{Mo}}^{\text{ном}} \leq 2.5$  нм шару молібдену, який наростає. Кристали Мо, які утворюються, мають нерівновісну форму з розмірами  $3 \div 4 \times 15 \div 30$  нм і складаються з блоків. Коротка вісь нерівновісних кристалів паралельна напрямку  $[1\bar{1}0]$ . При збільшенні товщини шару Мо кристали набувають все більш рівно вісну форму завдяки процесу кристалізації.

**Ключові слова:** аморфний стан, кластер, міжфазні межі, кристалізація, просвітлююча електронна мікроскопія, рентгенівська дифрактометрія.

The structure of molybdenum layers deposited by direct current magnetron sputtering onto the amorphous silicon (*a*-Si) layers as function of nominal layer thickness was studied by methods of transmission electron microscopy X-ray diffractometry. Molybdenum layers with nominal thickness  $1.5 \leq t_{\text{Mo}}^{\text{ном}} < 1.9$  nm consist of clusters which should be considered as a transient state between strongly disordered (amorphous) state and crystal one. A transition from clusters to polycrystals takes place within the thickness range of  $1.9 \leq t_{\text{Mo}}^{\text{ном}} \leq 2.5$  nm. Resulting Mo crystallites have an inequiaxial form with dimensions of  $(3 - 4) \times (15 - 30)$  nm<sup>2</sup> and consist of blocks. The lateral axis of inequiaxial crystallites is parallel to  $[1\bar{1}0]$  direction. As the metal layer thickness increases Mo-crystallites take the more regular form at the expense of a recrystallization.

**Keywords:** amorphous state, cluster, interfaces, crystallization, transmission electron microscopy, X-ray diffractometry.

### ВВЕДЕНИЕ

Силициды переходных металлов широко используются в современной полупроводниковой кремниевой индустрии, поскольку они имеют низкое удельное электросопротивле-

ние и достаточно высокие температуры плавления. Практическая важность силицидов переходных металлов послужила толчком для многочисленных экспериментальных исследований процессов роста, диффузии и фазо-

образования в системах "металл-кремний" [1 – 3].

Некоторые многослойные периодические структуры металл-кремний оказались очень перспективными отражающими элементами в оптике дальнего ультрафиолетового (EUV) диапазона ( $1 \leq \lambda \leq 50$  нм) вследствие высоких экспериментально достигнутых коэффициентов отражения [4, 5]. В последние годы были продемонстрированы существенные успехи в изготовлении высокоотражающих многослойных рентгеновских зеркал (МРЗ) Mo/Si в связи с их перспективностью для рентгеновской литографии на длину волны 13.4 нм и астрофизических исследований [6 – 9]. Период многослойных рентгеновских зеркал Mo/Si на длину волны 13.4 нм при угле падения близком к нормальному равняется  $H \approx 7$  нм, а оптимальная толщина молибденового слоя составляет  $0.4H \approx 2.8$  нм. В связи с этим большинство структурных исследований было выполнено на многослойных системах Mo/Si примерно с такой конструкцией. Существенные результаты, способствующие пониманию реальной структуры этих многослойных периодических покрытий, как в исходном состоянии, так и после отжига, были получены методом высокоразрешающей электронной микроскопии поперечных срезов [10 – 17]. Во многих работах авторы наблюдали переход молибдена из аморфного состояния в кристаллическое при толщине молибдена порядка 2 нм [10, 15 – 17] т.е. вблизи оптимальной толщины слоя молибдена (2.8 нм). Было установлено влияние данного перехода на структуру многослойных систем Mo/Si и их рентгенооптические характеристики [16]. Оптические свойства многослойных рентгеновских зеркал зависят от плотности слоев исходных компонентов, межфазных шероховатостей, наличия промежуточных фаз на границах раздела и их состава. Структурное состояние слоя молибдена влияет на эти характеристики МРЗ. В случае поперечных срезов информация о морфологии и структуре зерен молибдена получается из очень тонких сечений образца, что является существенным недостатком данной методи-

ки. Из таких снимков трудно сделать статистическую обработку по размерам и форме кристаллических зерен.

В данной работе была поставлена задача детального исследования трёхслойных пленок Si/Mo/Si традиционным методом просвечивающей электронной микроскопии в плане и многослойных Si/Mo...Si/Mo/Si покрытий методом рентгеновской дифрактометрии с целью получения информации о структуре пленок молибдена, выращенных на аморфном кремнии, в широком интервале толщин.

## МЕТОДИКА

Для получения трёхслойных Si/Mo/Si и многослойных Si/Mo...Si/Mo/Si покрытий использовался метод прямого магнетронного распыления, который позволяет получать наиболее совершенные рентгеновские зеркала для различных диапазонов длин волн электромагнитного излучения. Этот метод дает возможность выращивать слоистые системы с очень гладкими межфазными границами раздела при низких температурах подложки ( $40 \div 50$  °C). Это необходимо для слоистых систем металл/кремний, испытывающих взаимодействие при незначительном нагреве.

Процесс нанесения многослойных покрытий осуществляется следующим образом. Вначале установка откачивается до высокого вакуума ( $1.3 \cdot 10^{-4}$  Па), затем в камеру напускается инертный газ аргон до давления  $1 \div 3 \cdot 10^{-1}$  Па, и включаются магнетронные источники. Когда режим работы магнетронов становится стабильным, осуществляется очередное нанесение слоев кремния и металла на подложку, которая закреплена на вращающейся карусели. Содержание молибдена в распыляемых мишенях составляло 99.95% вес, а содержание кремния в кремниевой мишени составляло 99.999% вес. Объемная доля аргона в рабочем газе составляла 99.993%, а объемные доли кислорода и азота не превышали 0.0007% и 0.005%, соответственно. Массовая концентрация водяных паров была не более 0.007 г/м<sup>3</sup>. Скорость осаждения кремния и молибдена составляла  $0.3 \div 0.5$  нм/с.

Для электронно-микроскопических исследований была изготовлена серия трехслойных образцов Si/Mo/Si. Номинальная толщина слоев кремния была постоянной во всех образцах и составляла  $t_{\text{Mo}}^{\text{ном}} = 5$  нм. Номинальная толщина осаждаемого молибдена изменялась в широком интервале толщин  $0.15 \leq t_{\text{Mo}}^{\text{ном}} \leq 30$  нм. Подложками для данной серии образцов служили свежие сколы KCl. Отделение образцов от подложки осуществлялось окунанием сколов KCl в дистиллированную воду при комнатной температуре. Образцы вылавливались на поддерживающие медные сеточки.

Электронно-микроскопические исследования выполнялись на электронном микроскопе ПЭМ-У (SELM1, г. Сумы) при электронно-оптическом увеличении  $\times 108000 \div 540000$  и ускоряющем напряжении 100 кВ. Разрешение электронного микроскопа по линиям (атомным плоскостям) составляет 0.2 нм. При получении светлорольных изображений первичный пучок проходил строго по центру объективной диафрагмы. Все приведенные ниже микрофотографии темных полей, за исключением специальных оговорок, получены при одинаковых условиях. Объективная диафрагма диаметром 30 мкм размещалась на месте отражения (110) кристаллического молибдена (или первого гало от дисилицида молибдена) в районе 12 часов при рассмотрении микродифракции в колонне микроскопа. Участок микродифракционной картины, участвующий в формировании темнопольного изображения, выводился на оптическую ось микроскопа при помощи отклоняющей системы. Угол поворота микродифракционной картины относительно изображения составляет  $54^\circ$  по часовой стрелке.

Для рентгенодифрактометрических исследований были изготовлены толстые ( $t_{\text{Si}} = 1$  мкм) пленки кремния, а также многослойные покрытия Si/Mo...Si/Mo/Si. Номинальная толщина кремния в каждом периоде многослойного покрытия была постоянной и равнялась  $t_{\text{Mo}}^{\text{ном}} = 5$  нм, как и в образцах для электронно-микроскопических исследо-

ваний, а номинальная толщина молибдена изменялась от образца к образцу. Количество периодов в многослойном покрытии подбиралось таким, чтобы суммарная толщина чистого, непрореагировавшего с молибденом, кремния равнялась 1 мкм. Подложками служили пластины полированного кремния марки 76-1A2У-КЭФ5-380 с ориентировкой (100).

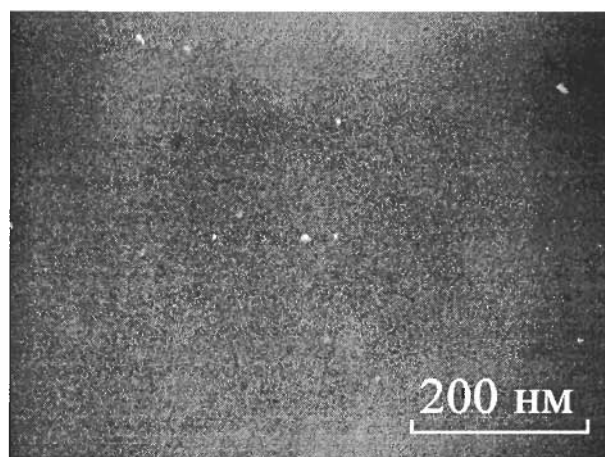
Рентгенодифрактометрические исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3М в монохроматизированном Cu-K $\alpha$  излучении ( $\lambda = 0.154$  нм). Монохроматизация обеспечивалась графитовым кристаллом-монохроматором, установленным перед детектором рентгеновского излучения. Для уменьшения сильных отражений от монокристаллической Si-подложки образец поворачивался на несколько градусов относительно зеркальной геометрии.

## РЕЗУЛЬТАТЫ. ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

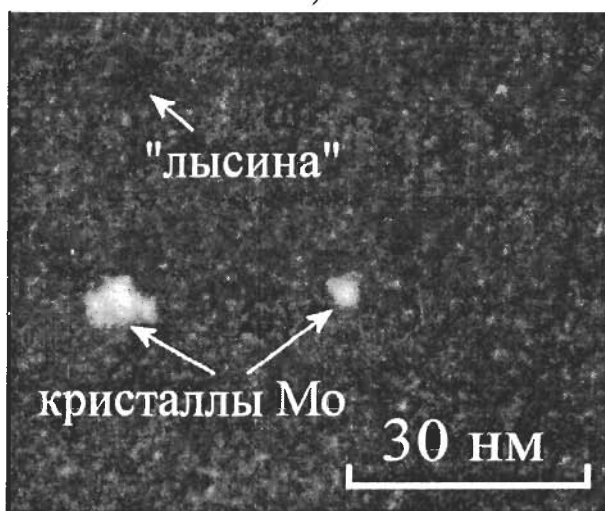
Изображение образцов с номинальной толщиной  $t_{\text{Mo}}^{\text{ном}} < 1.9$  нм в светлом поле имеет типичный контраст для аморфного вещества. Это характерная рябь, появляющаяся при дефокусировке объективной линзы. Здесь и ниже означает номинальную толщину осаждаемого слоя. Необходимо помнить, что часть молибдена расходуется на образование аморфных перемешанных зон (АПЗ) на межфазных границах Mo-на-Si и Si-на-Mo. АПЗ образуются в начальный момент осаждения слоя молибдена на кремнии и наоборот. В работе [17] показано, что средний состав двух АПЗ соответствует дисилициду молибдена  $\text{MoSi}_2$ . Известно [17, 18], что на образование слоя дисилицида молибдена толщиной  $t_{\text{MoSi}_2}$  с табличной плотностью затрачивается слой молибдена толщиной  $t_{\text{Mo}} = 0.39 \cdot t_{\text{MoSi}_2}$  и слой кремния толщиной  $t_{\text{Si}} = 0.99 \cdot t_{\text{MoSi}_2}$ . Толщина силицидного слоя на межфазной границе Mo-на-Si обычно составляет  $t_{\text{Mo-на-Si}} \approx 1.2$  нм, и она не зависит от кристаллического совершенства молибденового слоя [15, 17]. Толщина силицидного слоя на противоположной

межфазной границе зависит от совершенства молибдена. Она равна  $t_{\text{Si-на-Mo}} \approx 1.2$  нм, когда молибден аморфный (случай симметричных АПЗ) и уменьшается до  $t_{\text{Si-на-Mo}} \approx 0.6$  нм при переходе молибдена из аморфного состояния в кристаллическое (случай асимметричных АПЗ) [15 – 17]. Таким образом, реальная толщина слоя чистого молибдена меньше номинальной примерно на 0.94 нм в случае симметричных АПЗ и на 0.7 нм в случае асимметричных АПЗ.

Наиболее информативным электронно-микроскопическим методом исследования начальных стадий кристаллизации аморфного молибдена оказалась методика темнопольных изображений. Первые отдельные кристаллы Мо заметной величины и примерно равноосной формы с поперечным размером  $l = 2.5 \div 4$  нм обнаруживаются в пленке молибдена толщиной  $t_{\text{Mo}}^{\text{ном}} = 1.9$  нм (рис. 1а). На микродифракционной картине эти кристаллы проявляются в виде отдельных размытых точек на фоне первого гало от аморфного дисцилида молибдена и аморфного/кластерного молибдена. Одновременно на сером светящемся фоне появляются более темные пятна – “лысины”. Это области, соответствующие кристаллическому молибдену, который при данных условиях получения темнопольного изображения находится не в отражающем положении. В темном поле эти области отражают слабее, чем серая матрица. Особое внимание стоит уделить серой матрице. При большом суммарном (электронно-оптическом плюс оптическом) увеличении в серой матрице выявляются малые святающиеся области-кластеры, размер которых меньше размера кристаллов молибдена в 2 – 4 раз, т.е. составляет  $1 \div 2$  нм (рис. 1б). Рис. 1б представляет собой увеличенный участок центральной области рис. 1а. На нем видны два кристалла Мо, причем больший кристалл состоит из отдельных блоков, “лысина” и кластеры. Аналогичные кластеры также наблюдаются в образцах с меньшей толщиной молибденового слоя  $t_{\text{Mo}}^{\text{ном}} = 1.7$  нм и  $t_{\text{Mo}}^{\text{ном}} = 1.5$  нм.



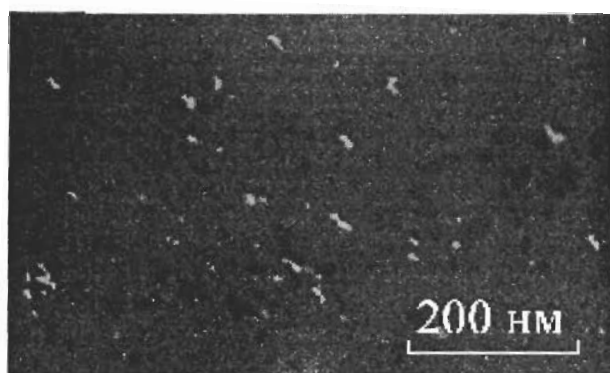
а)



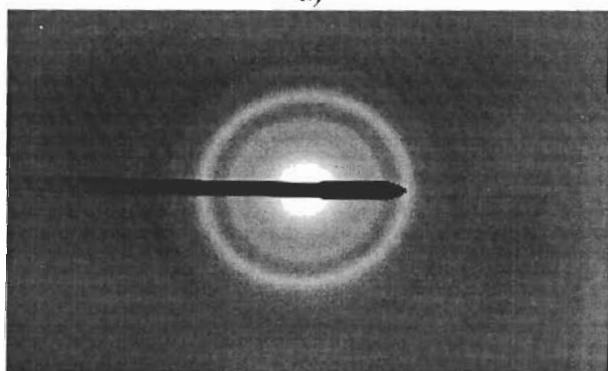
б)

Рис. 1. Темнопольное электронно-микроскопическое изображение образца с номинальной толщиной молибдена  $t_{\text{Mo}}^{\text{ном}} = 1.9$  нм (а) и увеличенное изображение центральной области этого же снимка (б).

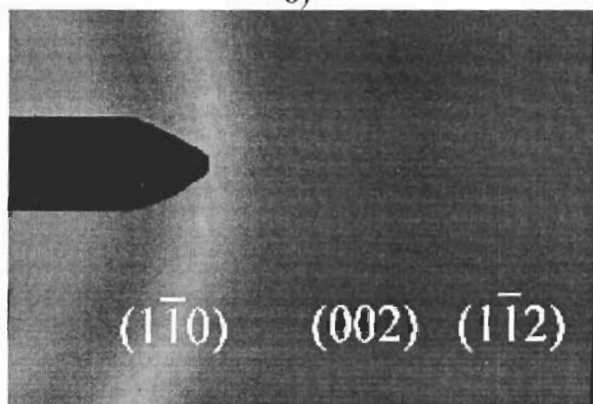
Увеличение толщины молибдена до  $t_{\text{Mo}}^{\text{ном}} = 2.1$  нм сопровождается увеличением доли кристаллической фазы молибдена и увеличением количества “лысин” (рис. 2а). В кристаллической фазе можно выделить два типа зерен: примерно равноосные со средним размером порядка 4 нм, и сильно неравноосные с размером  $3 \div 4 \times 15 \div 30$  нм. Короткая ось неравноосных кристаллов параллельна направлению  $[1\bar{1}0]$ , а длинная ось располагается вдоль перпендикулярного направления  $[001]$ , при условии, что направление  $[110]$  перпендикулярно слою молибдена. Наличие аксиальной текстуры  $[110]$  в пленках Мо, полученных методом магнетронного распыления на аморфный кремний, подтверждено



а)



б)

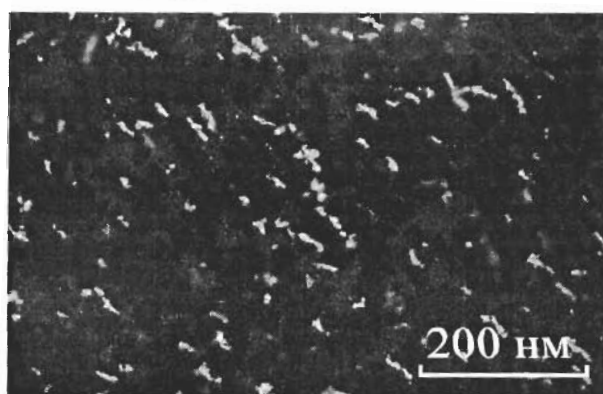


в)

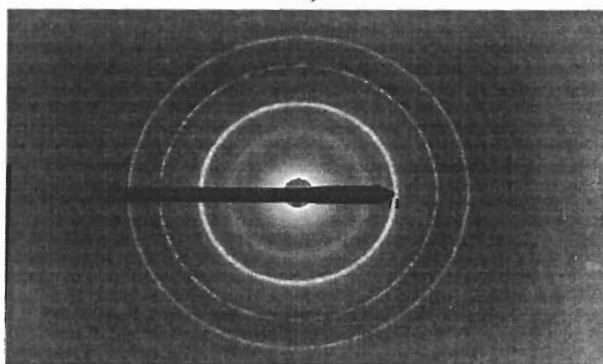
Рис. 2. Темнопольное электронно-микроскопическое изображение образца с номинальной толщиной молибдена  $t_{Mo}^{ном} = 2.1$  нм (а), соответствующая микродифракционная картина (б) и увеличенный фрагмент этой картины (в).

многочисленными работами [10 – 18]. При толщине пленки молибдена  $t_{Mo}^{ном} = 2.1$  нм на микродифракционной картине (рис. 2б, в) впервые появляются отражения (002) от кристаллов молибдена. При меньших толщинах пленки Mo на месте отражения (002) на микродифракционных картинах явно обнаруживаются уменьшение интенсивности.

При дальнейшем увеличении толщины молибденового слоя ( $t_{Mo}^{ном} = 2.3$  нм) доля кристаллической фазы (светящиеся кристаллы и “лысины”) увеличивается (рис. 3а). На мик-



а)



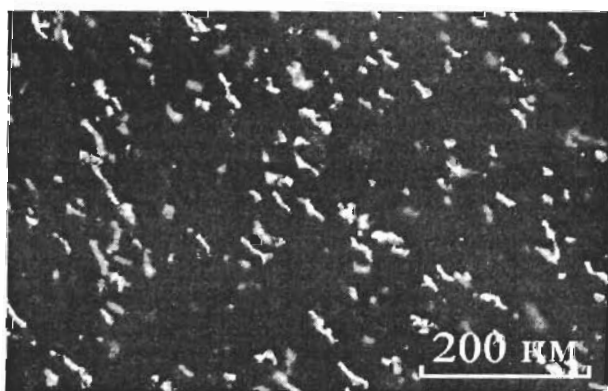
б)

Рис. 3. Темнопольное электронно-микроскопическое изображение (а) и соответствующая микродифракционная картина (б) образца с номинальной толщиной молибдена  $t_{Mo}^{ном} = 2.3$  нм.

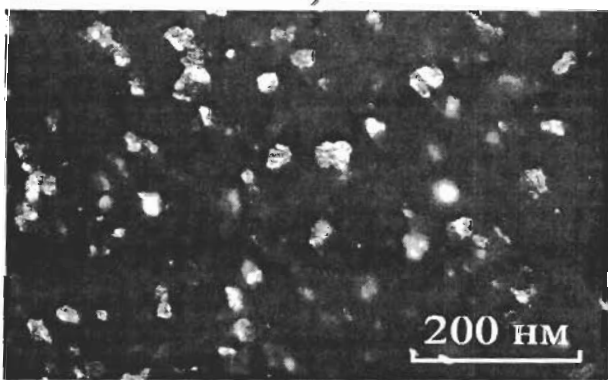
родифракционной картине (рис. 3б) хорошо видны дифракционные линии от кристаллического ОЦК молибдена и гало от аморфного кремния. Площадь, занимаемая “лысинами”, соответствует объемной доле кристаллической фазы, поскольку кристаллы молибдена монокристаллические по толщине молибденового слоя. Это наблюдали многие авторы на поперечных срезах многослойных структур Mo/Si [10 – 18]. Размер кристаллов вдоль большей оси увеличивается и для отдельных кристаллов достигает размера  $50 \div 70$  нм. Кристаллы состоят из блоков. Доля серой матрицы, соответствующая кластерам, уменьшается. Необходимо отметить, что места, соответствующие “лысинам” также имеют неоднородный контраст, но этот контраст более мелкий (тонкий), чем от серой матрицы. Поскольку в объективную диафрагму помимо отражения (110) Mo попадает также первое гало от двух силицидных слоев, этот контраст, очевидно, связан с изображением аморфного дисилицида Mo в темном поле.

При номинальной толщине молибденового слоя  $t_{Mo}^{ном} = 2.5$  нм остаются только единичные малые области, соответствующие серой матрице (рис. 4а). Можно считать, что при данной номинальной толщине молибденового слоя заканчивается процесс кристаллизации молибденового слоя.

При дальнейшем увеличении номинальной толщины молибдена кристаллы приобретают все более равноосную форму. Процесс рекристаллизации зерен Мо сопровождается увеличением их размера вдоль малой оси без видимого изменения размера вдоль большой оси. При  $t_{Mo}^{ном} \geq 30$  нм кристаллы практически равноосные (рис. 4б).



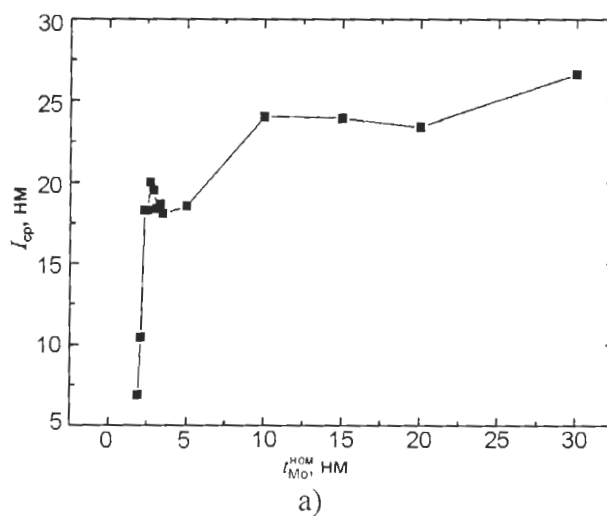
а)



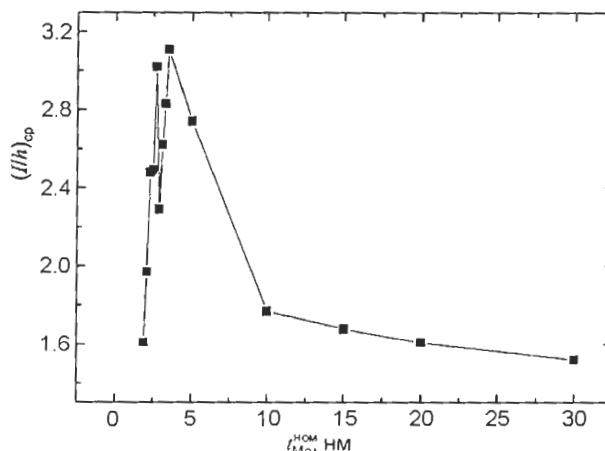
б)

Рис. 4. Темнопольное электронно-микроскопическое изображение образца с номинальными толщинами молибдена  $t_{Mo}^{ном} = 2.5$  нм (а) и  $t_{Mo}^{ном} = 30$  нм (б).

Результаты измерения линейных размеров кристаллов из темнопольных изображений представлены на рис. 5а, б. На начальных стадиях кристаллизации и роста зерна молибдена растут преимущественно в одном латеральном направлении более быстро, чем в другом вплоть до толщины молибдена 3,5 нм, по-



а)



б)

Рис. 5. Зависимости средней длины кристаллов молибдена (а) и среднего отношения длины кристаллов к их ширине молибдена (б) от толщины молибденового слоя.

сле чего они начинают принимать все более равноосную форму (происходит значительное замедление роста в одном направлении). По мере увеличения толщины молибденового слоя от 3,5 нм до 30 нм кристаллы приобретают все более равноосную форму вследствие процесса рекристаллизации.

## РЕНТГЕНДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис 6а, б, в представлены участки дифрактограмм от МПП Si/Mo...Si/Mo/Si с различной (0.92, 1.9 и 2.7 нм) номинальной толщиной молибденового слоя. На всех представленных дифрактограммах присутствуют два отражения. Одно из них, в районе  $27 - 28^\circ$ , соответствует первому гало от аморфного кремния. Второе отражение в интервале уг-

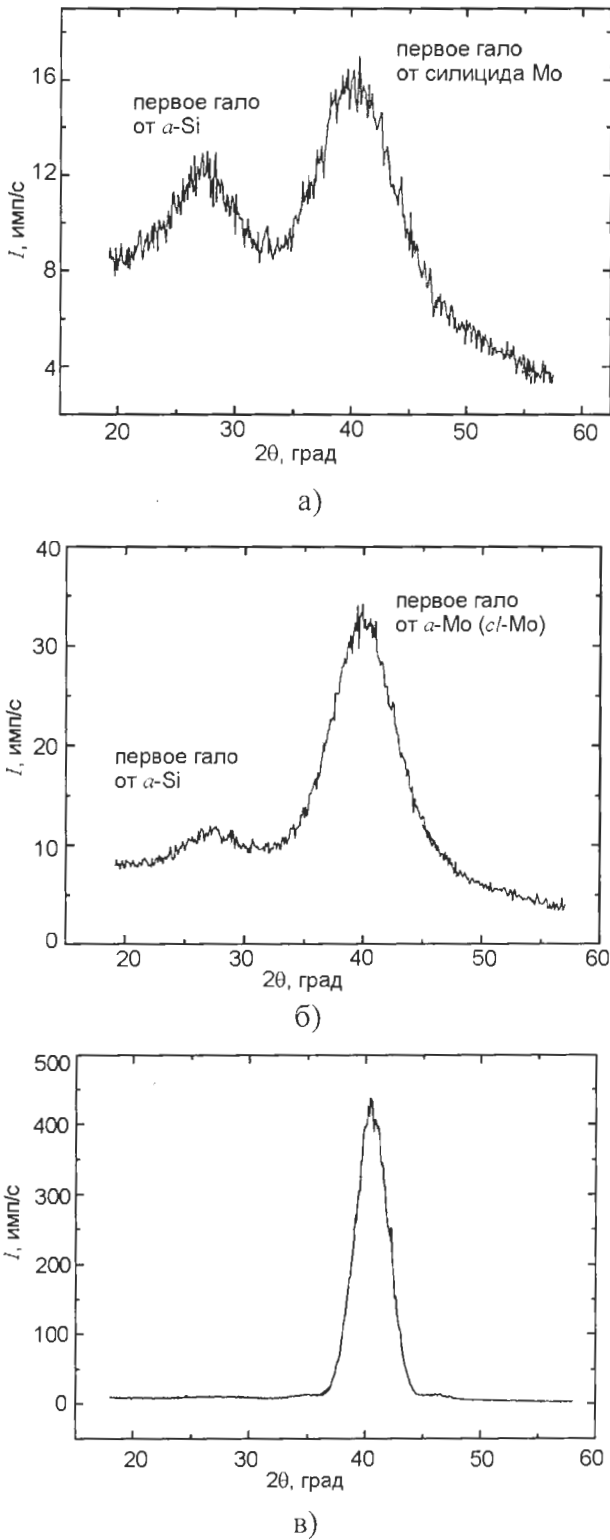


Рис. 6. Фрагменты участков дифрактограмм от МПП Si/Mo...Si/Mo/Si с различной номинальной толщиной молибденового слоя 0.92 (а), 1.9 (б) и 2.7 нм (в).

лов  $40 - 43^\circ$  в зависимости от номинальной толщины молибденового слоя соответствует первому гало от силицида молибдена, первому гало от аморфного силицида и аморфного/кластерного молибдена и кристаллического

молибдена. Кроме того, на всех дифрактограммах в районе  $70^\circ$  присутствуют “хвосты” от сильного отражения (400) от подложки. Обработка дифракционных отражений от аморфного/кластерного молибдена и молибденосодержащего слоя в случае полного расходование молибдена на образование силицидного слоя производилось следующим образом. Вначале к двум отражениям (аморфного кремния, аморфного/кластерного молибдена или силицида) проводился фон в виде прямой, который затем вычитался из значений интенсивности в этом угловом интервале. Затем полученные таким образом отражения аппроксимировались функцией Гаусса, из которой находилось угловое положение отражения ( $2\theta$ ) (рис. 7а) и его полуширина ( $\Delta(2\theta)$ ) (рис. 7б).

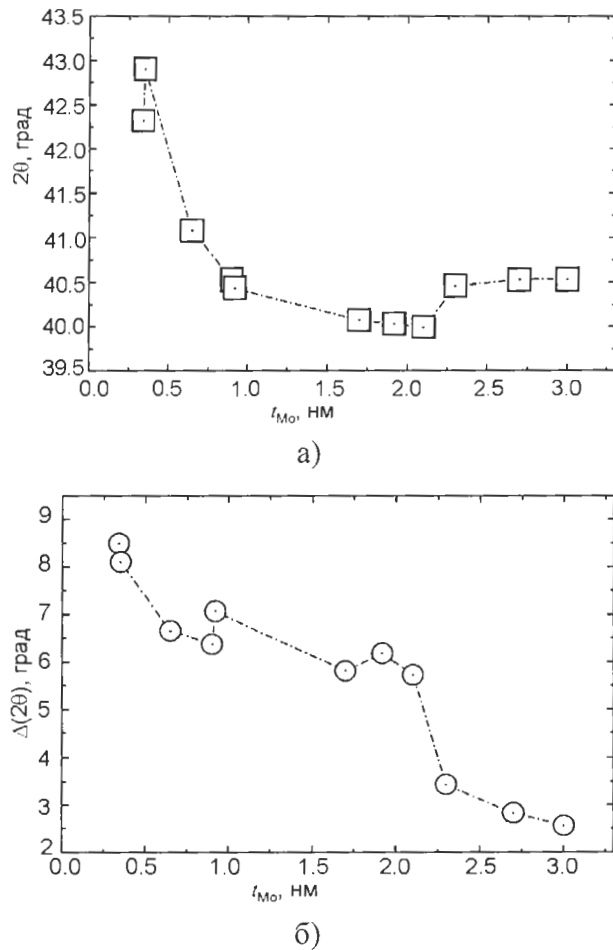


Рис. 7. Зависимость углового положения отражения от молибденосодержащих слоев ( $2\theta$ ) (а) и их полуширина ( $\Delta(2\theta)$ ) (б) от номинальной толщины молибденового слоя в МПП Si/Mo...Si/Mo/Si.

Результаты обработки дифракционных отражений (угловое положение и полуширина пика на половине высоты) от молибденсодержащего слоя для образцов с различной толщиной слоя молибдена для наглядности приведены на рис. 7а, б. При переходе молибдена из аморфного (кластерного) состояния в кристаллическое полуширина дифракционного отражения уменьшается, что впервые наблюдал автор работы [19]. При дальнейшем увеличении номинальной толщины слоя Мо ( $t_{\text{Mo}}^{\text{НОМ}} > 2.5$  нм) полуширина отражения (110)Мо еще уменьшается, а его угловое положение смещается в сторону больших углов к табличному значению для чистого молибдена ( $2\theta \approx 40.6^\circ$ ).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как отмечалось выше, при номинальной толщине  $t_{\text{Mo}}^{\text{НОМ}} < 0.47$  нм весь слой молибдена затрачивается на образование лишь одной зоны на межфазной границе Мо-на-Si толщиной  $t_{\text{Mo-на-Si}} \approx 1.2$  нм. В случае многослойной структуры при увеличении номинальной толщины слоя молибдена начинает образовываться АПЗ на границе Si-на-Мо при осаждении кремния на слой уже сформированного слоя молибдена. При этом, при номинальной толщине  $0.47 < t_{\text{Mo}}^{\text{НОМ}} < 0.94$  нм весь слой молибдена затрачивается на образование двух АПЗ, которые смыкаются. При большей номинальной толщине слоя молибдена  $t_{\text{Mo}}^{\text{НОМ}} > 0.94$  нм в многослойной структуре присутствует слой чистого молибдена, который не провзаимодействовал с кремнием.

Из рис. 6а видно, что при самых малых толщинах слоя молибдена увеличение толщины сопровождается смещением углового положения первого гало от молибденсодержащего слоя в сторону меньших углов. Особенно это сильно заметно при номинальной толщине  $t_{\text{Mo}}^{\text{НОМ}} < 0.5$  нм, т.е. когда формируется АПЗ только на межфазной границе Мо-на-Si. Аналогичная тенденция проявляется и на зависимости полуширины дифракционного отражения от номинальной толщины слоя молибдена (рис. 6б). Смещение углового по-

ложения гало от аморфного силицида при номинальной толщине молибдена  $t_{\text{Mo}}^{\text{НОМ}} < 0.94$  нм при образовании АПЗ на межфазной границе Мо-на-Si может свидетельствовать об изменении состава силицида с увеличением слоя молибдена.

Очевидно, переменный состав АПЗ на межфазной границе Мо-на-Si делает слой силицида толщиной  $t_{\text{Mo-на-Si}} \approx 1.2$  нм неидеальным барьером для атомов кремния. Атомы кремния проникают в слой нарастающего молибдена и способствуют его аморфизации. Эта идея высказывалась в работе [16]. Незначительная доля кремния остается в кристаллическом молибдене в виде твердого раствора замещения после его кристаллизации. Подтверждением этого служат заниженные значения периода решетки в ненапряженном сечении по сравнению с табличными, измеренные в слоях Мо малой толщины в многослойных структурах Мо/Si [20]. Атомный радиус кремния меньше атомного радиуса молибдена, что и обуславливает уменьшение параметра кристаллической решетки.

Кроме того, в работе [16] утверждается, что кристаллизация аморфного молибдена происходит в узком интервале ( $\approx 0.2$  нм) толщины растущего слоя Мо. Однако, как следует из экспериментальных данных этой работы, скачкообразный переход из аморфного в кристаллическое состояние следует считать дискуссионным. С одной стороны, полуширина дифракционного отражения сильно разупорядоченного молибдена при его номинальной толщине  $1.7 < t_{\text{Mo}}^{\text{НОМ}} < 1.9$  нм составляет  $\Delta(2\theta) \approx 6^\circ$  (рис. 6б), что типично для рентгеноаморфных веществ. Полуширина дифракционного отражения от однослойной пленки  $\alpha$ -Si толщиной  $t_{\text{Si}} = 1$  мкм составляет  $\Delta(2\theta) = 5.2^\circ$ . Кремний, осажденный методом магнетронного распыления при низкой температуре подложки можно считать истинно аморфным. Его кристаллизация начинается только при его нагреве выше, чем  $600^\circ\text{C}$ .

С другой стороны, что это за малые области размером  $1 \div 2$  нм, отчетливо святящиеся в темном поле (рис. 1б). В случае совершенно



разупорядоченного (аморфного) вещества оно должно светиться однородно в темном поле. Поскольку темнопольное изображение формируется только за счет дифракционного контраста, авторы склонны считать, что малые светящиеся области, которые собственно и создают серый фон на изображении, являются кластерами молибдена. Кластеры следует рассматривать как переходное состояние между полностью разупорядоченным (аморфным) и упорядоченным кристаллическим состоянием молибдена. Как уже отмечалось в предыдущем разделе, на микродифракционных картинах от образцов с номинальной толщиной молибденового слоя  $t_{\text{Mo}}^{\text{ном}} \leq 1.9$  нм на месте отражения (002) явно обнаруживается уменьшение интенсивности. Таким образом, в рассматриваемых кластерах уже имеется дальний порядок вдоль кристаллографических направлений типа  $\langle 110 \rangle$ , перпендикулярных плотноупакованным плоскостям, однако он пока отсутствует вдоль перпендикулярных направлений типа  $\langle 100 \rangle$ . Подтверждением этого является смещение дифракционного отражения от аморфного/кластерного молибдена в сторону меньших углов  $2\theta \approx 40^\circ$  по сравнению с угловым положением дифракционного отражения (110)Mo  $2\theta \approx 40.6^\circ$ . Как отмечалось выше кластеры наблюдаются даже в образцах с номинальной толщиной молибденового слоя  $t_{\text{Mo}}^{\text{ном}} = 1.7$  нм и  $t_{\text{Mo}}^{\text{ном}} = 1.5$  нм. С учетом того, что на образование АПЗ на межфазной границе Мо-на-Si расходуется примерно 0.5 нм чистого Мо, кластеры уже наблюдаются в пленке чистого молибдена толщиной порядка 1 нм.

По мере увеличения толщины молибденового слоя концентрация кремния в нем уменьшается, и слой молибдена начинает кристаллизоваться с поверхности. Плотноупакованные плоскости (110) имеют минимальную поверхностную энергию, вследствие чего образуется аксиальная текстура [110]. Образование кристаллов молибдена и их дальнейший рост сопровождается непрерывным выделением избыточного кремния в соседние области, поскольку растворимость кремния в

кристаллическом молибдене существенно меньше, чем в аморфном (кластерном). Это повышает стабильность аморфного состояния прилегающих к кристаллу областей до больших толщин молибденового слоя и растягивает интервал кристаллизации молибденового слоя на 0.6 нм толщины слоя молибдена. Неравноосная форма кристаллов молибдена может свидетельствовать о том, что выделение избыточного кремния происходит главным образом в направлении  $[1\bar{1}0]$  Мо, т.е. перпендикулярно плотноупакованным плоскостям. Это приводит к повышению концентрации кремния на боковых поверхностях плоскостей  $(1\bar{1}0)$ , ограничивает рост кристаллов Мо в этом направлении и может вызывать неоднородные напряжения вблизи кристаллов.

Первые кристаллы Мо заметного размера ( $l = 2.5 \div 4.0$  нм) наблюдаются в образце с номинальной толщиной молибдена  $t_{\text{Mo}}^{\text{ном}} = 1.9$  нм, а процесс кристаллизации полностью заканчивается при номинальной толщине  $t_{\text{Mo}}^{\text{ном}} = 2.5$  нм. Все эти эффекты должны приводить к формированию больших межфазных шероховатостей обеих поверхностях молибденового слоя. Этот факт обнаруживается экспериментально при помощи атомно-силовой микроскопии [16], а также при моделировании малоугловых рентгеновских спектров.

При малой толщине молибденового слоя кристаллы Мо имеют сильно неравноосную игольчатую форму, огранены вдоль длинной оси преимущественно плоскостями (110) и состоят из блоков. Согласно классической теории зарождения и роста изменение энергии Гиббса определяется: 1) разностью удельных энергий Гиббса кристаллов новой фазы и матрицы; 2) удельной межфазной энергией и 3) удельной упругой энергией [21]. В случае тонкопленочных систем необходимо также учитывать поверхностную энергию [22]. Особенно это важно тогда, когда зарождение кристаллов новой фазы происходит с растущей поверхности пленки, как в нашем случае. Минимизация поверхностной, межфазной и

упругой энергии будет определять форму кристаллов новой фазы.

В металлических пленках, полученных из потоков с повышенной энергии, как правило, формируются сжимающие напряжения [23]. В работе [20] методом рентгеновской тензометрии в скользящей геометрии исследованы напряжения и период решетки молибдена в ненапряженном сечении в слоях молибдена с различной номинальной толщиной слоев молибдена. Показано, что при  $t_{\text{Mo}}^{\text{ном}} = 2.7$  нм, т.е. в только зародившихся кристаллах в молибденовых слоях формируются большие сжимающие напряжения  $\sigma \approx -2.3$  ГПа. По мере увеличения толщины молибденового слоя напряжения в нем существенно уменьшаются [20]. Мы считаем, что зависимость напряжений от толщины молибдена в нашем случае имеет аналогичный характер, поскольку условия роста молибденового слоя близки. Влияние энергии упругой деформации на форму образующихся кристаллов новой фазы в матрице может быть определяющим. Согласно [21] для упругого случая упругая энергия становится минимальной, когда образуются выделения новой фазы в форме дисков или пластин. Большие сжимающие напряжения способствуют образованию и росту игольчатых кристаллов. По мере увеличения толщины слоя молибдена кристаллы приобретают все более равновесную форму вследствие процесса собирательной рекристаллизации. Таким образом, существует корреляция между морфологией кристаллов молибдена и напряжениями в слоях молибдена по мере увеличения их толщины.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При конденсации атомов Мо на слой аморфного Si образуется слой аморфного силицида толщиной примерно 1.2 нм. Смещение углового положения первого гало от силицидного слоя по мере увеличения номинальной толщины молибдена может свидетельствовать об изменении состава или структуры образующегося силицида на межфазной границе Мо-на-Si. После образования силицид-

ного слоя начинается рост сильно разупорядоченного слоя Мо. Силицидный слой не является идеальным барьером для более подвижных атомов кремния, которые, попадая в слой Мо, приводят к образованию разупорядоченного молибдена. При номинальной толщине  $1.5 \leq t_{\text{Mo}}^{\text{ном}} < 1.9$  нм, что соответствует примерно  $1.0 \leq t_{\text{Mo}} < 1.4$  нм реальной толщины, слой молибдена состоит из кластеров размером  $1 \div 2$  нм. Кластерное состояние молибдена следует рассматривать как переходное состояние из полностью разупорядоченного (аморфного) состояния в кристаллическое. При дальнейшем увеличении толщины слоя Мо наблюдается его переход из кластерного состояния в кристаллическое. Переход осуществляется в интервале толщин  $1.9 \leq t_{\text{Mo}}^{\text{ном}} \leq 2.5$  нм растущего слоя Мо. В данном интервале толщин сосуществуют кластерная и кристаллическая фазы. Образующиеся кристаллы Мо имеют сильно неравноосную форму с размерами  $3 \div 4 \times 15 \div 30$  нм. Кристаллы состоят из отдельных блоков. Короткая ось неравноосных кристаллов параллельна направлению  $[1\bar{1}0]$ . При увеличении толщины слоя Мо кристаллы приобретают все более равноосную форму за счет процесса рекристаллизации и становятся полностью равноосными при номинальной толщине Мо порядка  $t_{\text{Mo}}^{\text{ном}} \approx 20 \div 30$  нм. Существует корреляция между морфологией кристаллов молибдена и напряжениями в слоях молибдена. Это служит подтверждением роли внутренних напряжений в образовании неравноосных кристаллов Мо в начальные моменты кристаллизации и роста их в аморфной (кластерной) молибденовой матрице.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мьюарка Ш. Силициды для СБИС. – М.: Мир, 1986. – 176 с.
2. Поут Дж., Ту К.Н., Мейер Дж. Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции. – М.: Мир, 1982. – 576 с.
3. Tu K.N., Mayer J.W., Feldman L.C. Electronic thin film science: for electrical engineers and materials scientists. – New York: Macmillan Publishing Company, 1992. – 421 p.

4. Ceglio N.M., Stearns D.G., Gaines D.P., Hawryluk A.W., Trebes J.E. Multipass amplification of soft x rays in a laser cavity//Opt. Lett. – 1988. – Vol. 13, I. 2. – P. 108-110.
5. Uspenskii Yu.A., Vinogradov A.V., Levashov V.E., Pershin Yu.P., Fedorenko A.I., Zubarev E.N., Fedotov V.Yu. High-reflectivity multilayer mirrors for a vacuum-ultraviolet interval of 35–50 nm//Opt. Lett. – 1998. – Vol. 23, I. 10. – P. 771-773.
6. Louis E., Yakshin A., Goerts P., Oestreich S., Stuik R., Maas E.L., Kessels M.J.H., Bijkerk F., Haid M., Muellender S., Mertin M., Schmitz D., Scholze F., Ulm G. Progress in Mo/Si multilayer coating technology for EUVL optics//Emerging Lithographic Technologies IV, Proc. of SPIE. – 2000. – Vol. 3997. – P. 406-411.
7. Folta J.A., Bajt S., Barbee T.W., Grabner R.F., Mirkarimi P.B., Nguyen T.D., Schmidt M.A., Spiller E.A., Walton C.C., Wedowski M., Montcalm C. Advances in multilayer reflective coatings for extreme ultraviolet lithography//Emerging Lithographic Technologies III, Proc. of SPIE. – 1999. – Vol. 3676. – P. 702-709.
8. Bajt S., Alameda J.B., Barbee T.W., Clift W.M., Folta J.A., Kaufmann B.B., Spiller E.A. Improved reflectance and stability of Mo/Si multilayers//Soft X-Ray and EUV Imaging Systems II, Proc. of SPIE. – 2000. – Vol. 3997. – P. 65-75.
9. Braun S., Mai H., Moss M., Scholz R., Leson A. Mo/Si multilayers with different barrier layers for applications as extreme ultraviolet mirrors//Jpn. J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 41, Part 1, № 6B. – P. 4074-4081.
10. Petford-Long A.K., Stearns M.B., Chang C.-H., Nutt R.S., Stearns D.G., Seglio N.M., Hawryluk A.M. High resolution electron microscope study of x-ray multilayer structure//J. Appl. Phys. – 1987. – Vol. 61, № 4. – P. 1422-1428.
11. Holloway K., Do K.B., Sinclair R. Holloway K. Interfacial reactions on annealing molybdenum-silicon multilayers//J. Appl. Phys. – 1989. – Vol. 65, I. 2. – P. 474-480.
12. Stearns D.G., Cheng Y., Stearns M.B., Stith J.H., Ceglio. Thermally induced structural modification of Mo-Si multilayers//J. Appl. Phys. – 1990. – Vol. 67, I. 5. – P. 2415-2427.
13. Stearns M.B., Chang C.-H., Stearns D.G. Optimization of growth conditions of vapor deposited Mo/Si multilayers//J. Appl. Phys. – 1992. – Vol. 71, I. 1. – P. 187-195.
14. Rosen. R.S., Stearns D.G., Viliardos M.A., Kasner M.E., Vernon S.P., Cheng Y. Silicide layer growth rates in Mo/Si multilayers//Appl. Opt. – 1993. – Vol. 32, № 34. – P. 6975-6980.
15. Зубарев Е.Н., Кондратенко В.В., Польцева О.В., Севрюкова В.А., Федоренко А.И., Юлин С.А. Межфазные перемешанные зоны в сверхрешетках Mo-Si//Металлофиз. и новейш. технол. – 1997. – Т. 19, № 8. – С. 56-63.
16. Bajt S., Stearns D.G., Kearney P.A. Investigation of the amorphous-to-crystalline transition in Mo/Si multilayers//J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 90, I. 2. – P. 1017-1025.
17. Yulin S., Feigl T., Kuhlmann T., Kaiser N., Fedorenko A.I., Kondratenko V.V., Poltseva O.V., Sevryukova V.A., Zolotaryov A.Yu., Zubarev E.N. Interlayer transition zones in Mo/Si superlattices//J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 92, I. 3. – P. 1216-1220.
18. Zubarev E.N., Zhurba A.V., Kondratenko V.V., Pinegyn V., Sevryukova V.A., Yulin S., Feigl T., Kaiser N. The structure, diffusion and phase formation in Mo/Si multilayers with stressed Mo layers//Thin Solid Films. – 2007. – Vol. 515. – P. 7011-7019.
19. Windt David L. Stress, microstructure, and stability of Mo/Si, W/Si, and Mo/C multilayer films//J. Vac. Sci. Technol. A. – 2000. – Vol. 18, I. 3. – P. 980-991.
20. Pinegyn V.I., Zubarev E.N., Kondratenko V.V., Sevryukova V., Yulin S.A., Feigl T., Kaiser N. Structure and stressed state of molybdenum layers in Mo/Si multilayers//Thin Solid Films. – 2008. – Vol. 516. – P. 2973-2980.
21. Кан Р.У., Хаазен П. Физическое материаловедение. Т. 2. – М.: Металлургия, 1987. – 624 с.
22. Wang Z.M., Wang J.Y., Jeurgens L.P.H., Mittemeijer E.J. Thermodynamics and mechanism of metal-induced crystallization in immiscible alloy systems: Experiments and calculations on Al/a-Ge and Al/a-Si bilayers// Phys. Rev. B – 2008. – Vol. 77. – P. 045424/1-045424/15.
23. Hoffman D.W., Thornton J.A. Internal stresses in Cr, Mo, Ta, and Pt films deposited from a planar magnetron source//J. Vac. Sci. Technol. – 1981. – Vol. 20, I. 3. – P. 355-358.

**LITERATURA**

1. Myurarka Sh. Silitsidy dlya SBIS. – M.: Mir, 1986. – 176 s.
2. Pout Dzh., Tu K.N., Meyer Dzh. Tonkiye plenki. Vzaimnaya diffuziya i reaktsii. – M.: Mir, 1982. – 576 s.
3. Tu K.N., Mayer J.W., Feldman L.C. Electronic thin film science: for electrical engineers and materials scientists. – New York: Macmillan Publishing Company, 1992. – 421 p.
4. Ceglio N.M., Stearns D.G., Gaines D.P., Hawryluk A.W., Trebes J.E. Multipass amplification of soft x rays in a laser cavity//Opt. Lett. – 1988. – Vol. 13, I. 2. – P. 108-110.
5. Uspenskii Yu.A., Vinogradov A.V., Levashov V.E., Pershin Yu.P., Fedorenko A.I., Zubarev E.N., Fedotov V.Yu. High-reflectivity multilayer mirrors for a vacuum-ultraviolet interval of 35–50 nm//Opt. Lett. – 1998. – Vol. 23, I. 10. – P. 771-773.
6. Louis E., Yakshin A., Goerts P., Oestreich S., Stuik R., Maas E.L., Kessels M.J.H., Bijkerk F., Haid M., Muellender S., Mertin M., Schmitz D., Scholze F., Ulm G. Progress in Mo/Si multilayer coating technology for EUVL optics//Emerging Lithographic Technologies IV, Proc. of SPIE. – 2000. – Vol. 3997. – P. 406-411.
7. Folta J.A., Bajt S., Barbee T.W., Grabner R.F., Mirkarimi P.B., Nguyen T.D., Schmidt M.A., Spiller E.A., Walton C.C., Wedowski M., Montcalm C. Advances in multilayer reflective coatings for extreme ultraviolet lithography//Emerging Lithographic Technologies III, Proc. of SPIE. – 1999. – Vol. 3676. – P. 702-709.
8. Bajt S., Alameda J.B., Barbee T.W., Clift W.M., Folta J.A., Kaufmann B.B., Spiller E.A. Improved reflectance and stability of Mo/Si multilayers//Soft X-Ray and EUV Imaging Systems II, Proc. of SPIE. – 2000. – Vol. 3997. – P. 65-75.
9. Braun S., Mai H., Moss M., Scholz R., Leson A. Mo/Si multilayers with different barrier layers for applications as extreme ultraviolet mirrors//Jpn. J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 41, Part 1, № 6B. – P. 4074-4081.
10. Petford-Long A.K., Stearns M.B., Chang C.-H., Nutt R.S., Stearns D.G., Seglio N.M., Hawryluk A.M. High resolution electron microscope study of x-ray multilayer structure//J. Appl. Phys. – 1987. – Vol. 61, № 4. – P. 1422-1428.
11. Holloway K., Do K.B., Sinclair R. Holloway K. Interfacial reactions on annealing molybdenum-silicon multilayers//J. Appl. Phys. – 1989. – Vol. 65, I. 2. – P. 474-480.
12. Stearns D.G., Cheng Y., Stearns M.B., Stith J.H., Ceglio. Thermally induced structural modification of Mo-Si multilayers//J. Appl. Phys. – 1990. – Vol. 67, I. 5. – P. 2415-2427.
13. Stearns M.B., Chang C.-H., Stearns D.G. Optimization of growth conditions of vapor deposited Mo/Si multilayers//J. Appl. Phys. – 1992. – Vol. 71, I. 1. – P. 187-195.
14. Rosen R.S., Stearns D.G., Viliardos M.A., Kasner M.E., Vernon S.P., Cheng Y. Silicide layer growth rates in Mo/Si multilayers//Appl. Opt. – 1993. – Vol. 32, № 34. – P. 6975-6980.
15. Zubarev Ye.N., Kondratenko V.V., Poltseva O.V., Sevryukova V.A., Fedorenko A.I., Yulin S.A. Mezhfaznyye peremeshannyye zony v sverkhreshetkakh Mo-Si//Metallofiz. i noveysh. tekhnol. – 1997. – T. 19, № 8. – С. 56-63.
16. Bajt S., Stearns D.G., Kearney P.A. Investigation of the amorphous-to-crystalline transition in Mo/Si multilayers//J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 90, I. 2. – P. 1017-1025.
17. Yulin S., Feigl T., Kuhlmann T., Kaiser N., Fedorenko A.I., Kondratenko V.V., Poltseva O.V., Sevryukova V.A., Zolotaryov A.Yu., Zubarev E.N. Interlayer transition zones in Mo/Si superlattices//J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 92, I. 3. – P. 1216-1220.
18. Zubarev E.N., Zhurba A.V., Kondratenko V.V., Pinegyn V., Sevryukova V.A., Yulin S., Feigl T., Kaiser N. The structure, diffusion and phase formation in Mo/Si multilayers with stressed Mo layers//Thin Solid Films. – 2007. – Vol. 515. – P. 7011-7019.
19. Windt David L. Stress, microstructure, and stability of Mo/Si, W/Si, and Mo/C multilayer films //J. Vac. Sci. Technol. A. – 2000. – Vol. 18, I. 3. – P. 980-991.
20. Pinegyn V.I., Zubarev E.N., Kondratenko V.V., Sevryukova V., Yulin S.A., Feigl T., Kaiser N. Structure and stressed state of molybdenum layers in Mo/Si multilayers//Thin Solid Films. – 2008. – Vol. 516. – P. 2973-2980.
21. Kan R.U., Khaazen P. Fizicheskoye materialovedeniye. T. 2. – M.: Metallurgiya, 1987. – 624 s.

22. Wang Z.M., Wang J.Y., Jeurgens L.P.H., Mittemeijer E.J. Thermodynamics and mechanism of metal-induced crystallization in immiscible alloy systems: Experiments and calculations on Al/a-Ge and Al/a-Si bilayers// Phys. Rev. B – 2008. – Vol. 77. – P. 045424/1-045424/15.
23. Hoffman D.W., Thornton J.A. Internal stresses in Cr, Mo, Ta, and Pt films deposited from a planar magnetron source//J. Vac. Sci. Technol. – 1981. – Vol. 20, I. 3. – P. 355-358.