

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ГЕРМАНИЯ В ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ СИСТЕМЕ Ge/Al

© 2019 г. А. Н. Бельтюков^{1,*}, В. А. Волков¹, А. И. Чукавин¹, Р. Г. Валеев¹,
А. Э. Муслимов², В. М. Каневский²

¹ Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия

² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: beltukov.a.n@gmail.com

Поступила в редакцию 25.04.2019 г.

После доработки 25.04.2019 г.

Принята к публикации 25.04.2019 г.

Проведены исследования кристаллизации тонких пленок германия при вакуумном термическом осаждении на поверхность алюминия. Методами атомно-силовой микроскопии и рентгеновской дифракции показаны значительные изменения морфологии и кристаллической структуры пленок в зависимости от температуры формирования. Определены температурные диапазоны роста аморфных и поликристаллических пленок германия. Показано, что понижение температуры кристаллизации германия до 300°C связано с размерным эффектом и объясняется в рамках модели металл-индуцированной кристаллизации.

DOI: 10.1134/S0023476119050060

ВВЕДЕНИЕ

Разработке и изучению методов низкотемпературного формирования тонких полупроводниковых пленок в последнее время уделяется большое внимание в связи с развитием так называемой “гибкой” электроники, где различные функциональные устройства формируются на органических подложках. Интерес к германию обусловлен малой шириной запрещенной зоны, высокой концентрацией и подвижностью носителей заряда, что позволяет, в частности, использовать его в высокоэффективных солнечных элементах и создавать высокоскоростные тонкопленочные транзисторы с низким энергопотреблением [1, 2]. Одним из перспективных подходов к получению поликристаллических пленок германия считается процесс низкотемпературной металл-индуцированной кристаллизации. Как правило, данный процесс заключается в послойном осаждении германия и некоторых металлов, например алюминия [3], никеля [2] или золота [4], и длительном отжиге (до нескольких суток). При отжиге вследствие термодиффузии происходит перемешивание слоев, сопровождающееся образованием пересыщенного твердого раствора, из которого затем выделяются кристаллиты германия.

Наиболее низкие температуры кристаллизации германия достигнуты при использовании алюминия. Al-индуцированная кристаллизация обусловлена диффузией атомов германия через

внешний слой алюминия к свободной поверхности и всегда начинается на границе раздела слоев, что определяет ход кристаллизационного процесса. Кроме того, как показывают исследования, при уменьшении размера частиц для системы Ge–металл наблюдаются увеличение взаимной растворимости компонентов, смещение линий ликвидуса в область меньших температур, понижение температуры эвтектики [5]. Целью настоящей работы является исследование особенностей кристаллизации тонких пленок германия при их осаждении методом вакуумного термического напыления на поверхность алюминия в зависимости от температуры подложки.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Осаждение пленок проводили на модернизированной сверхвысоковакуумной установке LAS-2000 (Riber) на стеклянные подложки [6]. Для испарения гранул алюминия (99.999%) в камере шлюза дополнительно устанавливали резистивный испаритель. Осаждение алюминия осуществляли при комнатной температуре подложки. Толщину пленки алюминия контролировали интерферометрическим методом на микроинтерферометре Линника “МИИ-4”. Средняя толщина составила 120 ± 30 нм. После осаждения алюминия образец переводили в камеру осаждения германия без извлечения на атмосферу, где отжи-

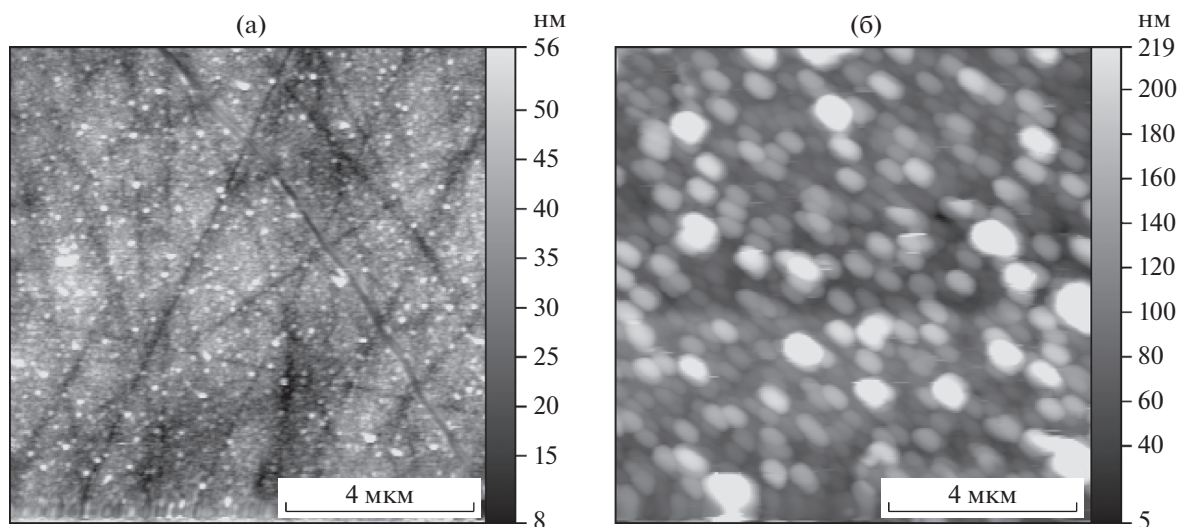


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности пленки алюминия до (а) и после (б) отжига.

гали при температуре 500°C в течение 30 мин. Затем на образце устанавливали заданную температуру и проводили осаждение германия с постоянной скоростью порядка $30 \text{ \AA}/\text{мин}$ в течение 10 мин. Таким образом, было получено восемь образцов при различной температуре подложки от 60 до 500°C .

Морфологию полученных образцов исследовали методом зондовой микроскопии на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Solver P47 (NT MDT). Съемку проводили в контактном режиме с использованием стандартного кремниевого кантилевера. Обработку и анализ изображений, включая стандартные процедуры вычета фоновой плоскости и поиска зерен, осуществляли в программе Gwyddion [7]. Исследования кристаллической структуры образцов проводили на рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex 600 с $\text{CoK}\alpha$ -излучением в режиме фокусировки по Брэггу–Брентано. Фазовый анализ проводили с использованием программного обеспечения QualX и структурной базы данных POW_COD [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

АСМ-изображения пленки алюминия до и после отжига представлены на рис. 1 (справа от изображений приведена шкала псевдоцвета, отображающая распределение высот). Видно, что осажденная при комнатной температуре подложки пленка алюминия имеет мелкозернистый рельеф поверхности, на котором наблюдаются риски от подложки. После отжига пленки происходит рост зерен алюминия и значительно увеличивается шероховатость. Средний размер зерен составляет около 280 нм . В дальнейшем при осаждении германия на поверхность алюминия тем-

пература подложки не превышала температуру отжига и не могла привести к значительным структурным изменениям в пленке алюминия. Поэтому все дальнейшие изменения рельефа поверхности связываются с осаждением германия, а температура подложки принимается за единственный переменный параметр.

На рис. 2 представлены АСМ-изображения поверхности образцов после осаждения германия при различных температурах подложки ($60, 150, 200, 250, 300, 500^{\circ}\text{C}$). Дополнительную информацию можно получить из данных о средней шероховатости R_a , представленных на рис. 3, где горизонтальными линиями показаны шероховатости поверхности подложки ($6 \pm 2 \text{ нм}$) и пленки алюминия после отжига ($39 \pm 2 \text{ нм}$). При температуре подложки 60°C германий формирует на поверхности алюминия сферические кластеры со средним диаметром около 150 нм . При этом шероховатость поверхности снижается в 2 раза по сравнению с пленкой алюминия. Далее при температурах до 150°C значительного изменения ни в морфологии, ни в шероховатости не наблюдается. Повышение температуры до 250°C приводит к снижению шероховатости, практически достигающей значения для исходной поверхности подложки. Значительные изменения наблюдаются при температуре конденсации 300°C . Происходит резкое увеличение размера кластеров и шероховатости поверхности. При дальнейшем повышении температуры форма и размеры кластеров, а также шероховатость поверхности образцов приближаются к значениям чистой поверхности пленки алюминия.

На всех дифрактограммах образцов наблюдается широкое аморфное гало от подложки (2θ от 20° до 40°) и пики кубической фазы алюминия

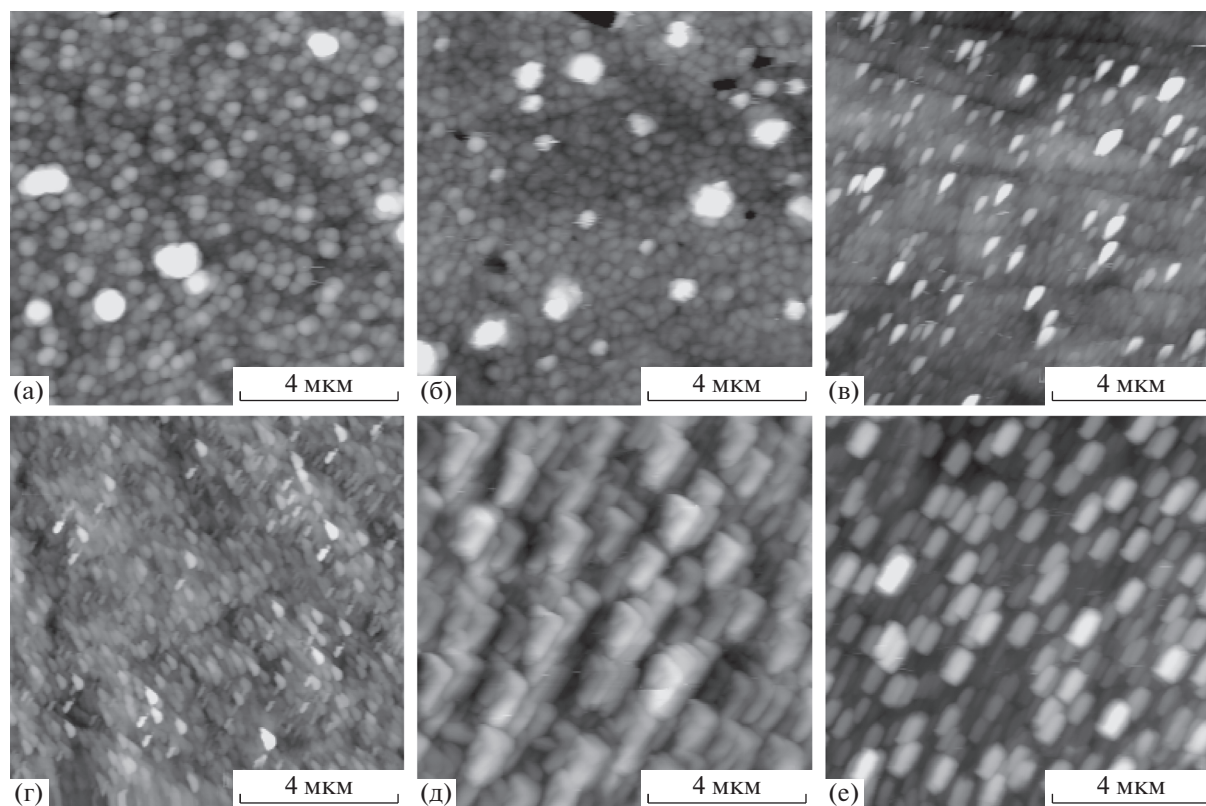


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности образцов после осаждения германия при различных температурах подложки: а – 60, б – 150, в – 200, г – 250, д – 300, е – 500°С.

(рис. 4). Изменение температуры конденсации германия, как и предполагалось, не оказывает влияния на кристаллическую структуру пленки алюминия. Постоянная решетки составляет $4.047 \pm 0.001 \text{ \AA}$, что близко к кристаллографическим значениям (4.0495 \AA). Пики от германия при низких температурах осаждения не наблюдаются. Проведенные ранее исследования показали, что пленки и наноструктуры германия, осажденные при данных условиях, имеют аморфную структуру [9]. Отсутствие типичного в таком случае аморфного гало, вероятно, связано с низким соотношением сигнал–шум из-за малой концентрации германия. На дифрактограммах образцов, полученных при температуре подложки 300°С и выше, наблюдаются максимумы, соответствующие кубической фазе германия. Значение постоянной решетки $5.63 \pm 0.01 \text{ \AA}$ оказывается немного ниже по сравнению с кристаллографическим значением (5.6575 \AA). Изменение межплоскостных расстояний в тонкой кристаллической пленке зачастую обусловлено напряжениями, возникающими на границе пленки с подложкой и вызванными несоответствием их решеток. Однако в случае большой разницы, что имеет место для системы Ge–Al, образование на границе раздела дислокаций несоответствия приводит к релакса-

ции механических напряжений [10]. В связи с этим наблюдаемое снижение значения постоянной решетки германия может быть обусловлено образованием твердого раствора $\text{Ge}_{1-x}\text{Al}_x$. В со-

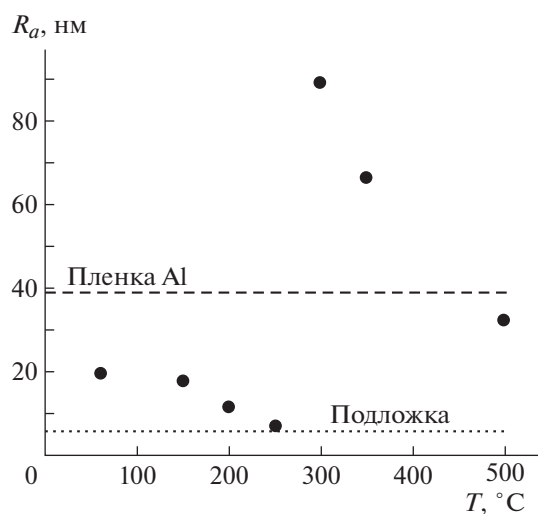


Рис. 3. Зависимость средней шероховатости от температуры подложки. Горизонтальные линии – шероховатость поверхности подложки (снизу) и пленки алюминия после отжига (сверху).

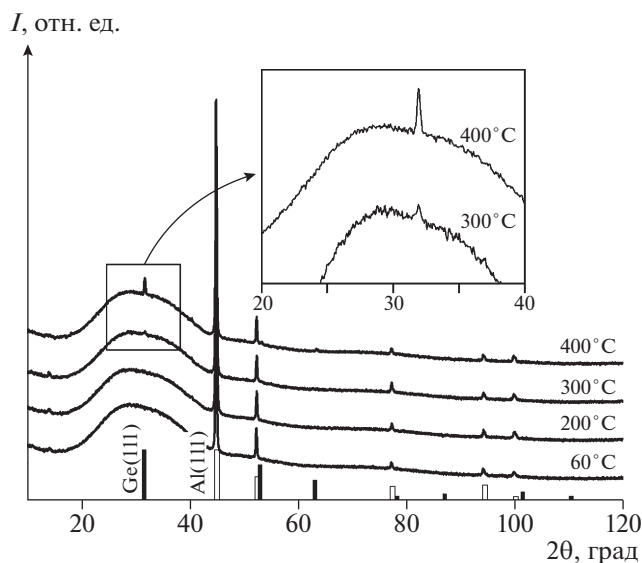


Рис. 4. Изображения рентгеновской дифракции в зависимости от температуры подложки при осаждении Ge и штрих-диаграммы Al № 00-151-2488 и Ge № 00-901-1999 из рентгеноструктурной базы данных POW_COD. I – интенсивность отражения.

ответствии с правилом Вегарда концентрация растворенного Al в Ge в таком случае составляет $x = 0.017$. Отметим, что в соответствии с фазовой диаграммой для равновесного твердого раствора $\text{Ge}_{1-x}\text{Al}_x$ значение x не превышает 0.002 [11].

Сопоставление данных АСМ и рентгеноструктурного анализа приводит к выводу, что скачкообразное изменение морфологии с ростом температуры (между 250 и 300°C) связано с кристаллизацией пленок германия. При более низких температурах конденсации германий образует на поверхности Al аморфные кластеры. При этом повышение температуры в диапазоне от 60 до 250°C приводит к возрастанию коэффициента поверхностной диффузии адатомов, что повышает вероятность заполнения неровностей и снижает тем самым шероховатость. После появления центров кристаллизации при 300°C происходит развитие ярко выраженных кристаллических граней за счет пристраивания адатомов германия к плоскостям с низкой энергией (с малыми значениями индексов (h, k, l)). При дальнейшем увеличении температуры конденсации увеличиваются площадь захвата конденсирующихся атомов и вероятность их пристраивания к плоскостям с большими значениями индексов (h, k, l) , что приводит к равномерному росту кристаллитов и снижению шероховатости.

Известно, что температура кристаллизации объемных образцов аморфного германия составляет около 500°C [12]. Однако в исследуемом случае значительное влияние оказывает процесс вза-

имной диффузии атомов германия и алюминия, что в соответствии с механизмом металл-индуцированной кристаллизации понижает температуру кристаллизации [13]. При осаждении германия на поверхность алюминия за счет термодиффузии происходит его растворение в твердой металлической пленке алюминия. Это приводит к образованию метастабильного твердого раствора, который при увеличении концентрации германия с ростом времени напыления распадается на две кристаллические фазы твердых растворов на основе Ge и Al [3]. Энергетически движущая сила этого изотермического растворения и роста кристаллитов обеспечивается более высокой свободной энергией аморфного материала по сравнению с энергией кристаллического материала. Кинетически металлический слой обеспечивает необходимую среду растворителя [14].

С другой стороны, необходимо также учитывать влияние малой толщины пленки германия. Понижение температуры фазового перехода в низкоразмерных системах с точки зрения термодинамики можно объяснить дополнительным вкладом поверхностной энергии в свободную энергию системы. Наиболее широко для описания изменения температуры фазового перехода с размерами структуры используется формула [15, 16]:

$$T = T_0 \left(1 - \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\lambda f d} \right) = T_0 \left(1 - \frac{b}{d} \right), \quad (1)$$

где T_0 – температура фазового перехода для объемного материала, λ – теплота превращения, σ_1 и σ_2 – удельные поверхностные энергии высоко- и низкотемпературных фаз соответственно, d – характерный размер структуры (толщина пленки, радиус нанонити или сферической частицы и т.п.), f – форм-фактор, такой, что fd пропорционально отношению числа атомов на поверхности и внутри структуры. В зависимости от знака разности $(\sigma_2 - \sigma_1)$ температура перехода может как увеличиваться, так и уменьшаться. В данном случае эта разность больше нуля, что говорит об уменьшении температуры перехода. Для германия коэффициент $b = 2.3$ нм [15], что позволяет рассчитать T , приняв для тонкой пленки $f = 2$ согласно [16]. Таким образом, за счет пониженной размерности системы температура фазового перехода должна уменьшиться на 5.75%. Это, согласно фазовой диаграмме системы Al–Ge [11], приводит к расширению концентрационной области существования твердого раствора, что ускоряет процесс металл-индуцированной кристаллизации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы особенности кристаллизации тонких пленок германия при их осаждении мето-

дом вакуумного термического напыления на поверхность алюминия в зависимости от температуры подложки. Методами атомно-силовой микроскопии и рентгеновской дифракции показаны значительные изменения морфологии и кристаллической структуры пленок в зависимости от температуры формирования. Определены температурные диапазоны роста аморфных и поликристаллических пленок германия. Показано, что в исследуемой системе за счет размерного эффекта и термодиффузии атомов Ge и Al температура кристаллизации германия понижается до 300°C. При этом образуется фаза твердого раствора $\text{Ge}_{0,983}\text{Al}_{0,017}$, что свидетельствует об увеличении взаимной растворимости компонентов в исследуемом случае и также может быть объяснено малой толщиной пленки германия.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН и ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” при УдмФИЦ УрО РАН при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-79-10285).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee W.J., Sharp J., Umana-Membreno G.A. et al. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2015. V. 30. P. 413.
2. Sadoh T., Kamizuru H., Kenjo A., Miyao M. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 192114.
3. Katsuki F., Hanafusa K., Yonemura M. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. P. 4643.
4. Park J.H., Suzuki T., Kurosawa M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. P. 082102.
5. Kryshchal A.P., Sukhov R.V., Minenkov A.A. // J. Alloys Compd. 2012. V. 512. P. 311.
6. Валеев Р.Г., Бельтюков А.Н., Ветошкин В.М. и др. // Вакуумная техника и технология. 2010. Т. 20. № 4. С. 235.
7. Nečas D., Klapetek P. // Cent. Eur. J. Phys. 2012. V. 10. № 1. P. 181.
8. Altomare A., Corriero N., Cuocci C. et al. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 598.
9. Valeev R., Beltiukov A., Mukhgalin V., Zakirova R. // Mater. Res. Express. 2016. V. 3. P. 015902.
10. Arthur J.R. // Surf. Sci. 2002. V. 500. P. 189.
11. McAlister A.J., Murray J.L. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. № 4. P. 341.
12. Toko K., Nakao I., Sadoh T. et al. // Solid State Electron. 2009. V. 53. P. 1159.
13. Germain P., Squelard S., Bourgoin J. // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. P. 1909.
14. Sigurd D., Ottaviani G., Arnal H.J., Mayer J.W. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. P. 1740.
15. Wautelet M. // Nanotechnology. 1992. V. 3. P. 42.
16. Gladkikh N.T., Bogatyrenko S.I., Kryshchal A.P., Anton R. // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 219. P. 338.