

a-Ge/Au 双层膜退火后分形区的形成*

侯 建 国 吴 自 勤

(中国科学技术大学基础物理中心)

1988 年 1 月 3 日收到

本文用透射电子显微镜观察了 a-Ge/Au 双层膜在不同退火温度后出现的分形区域,并计算了它们的分数维数. 100℃ 退火时,触发分形结晶区的成核位较少,形成良好的具有无规分叉、自相似的分形区,分数维数为 1.785 ± 0.01 . 200℃ 退火时,成核位迅速增加,除了分数维数为: 1.818 ± 0.008 的分形区外,还出现孤立的无枝叉结构的岛状区域. 300℃ 退火时,只出现尺寸很不相同的两种岛状区域. 对上述枝叉状、岛状区域的出现以及 a-Ge 膜的晶化和 Au 膜缩聚之间的关系进行了讨论.

一、引 言

近年来,用动力学生长模型研究不同学科中观察到的生长图形的工作越来越多^[1],特别是 Witten 和 Sander^[2] 提出扩散控制聚集模型 (DLA 模型)后,极大地促进了这一领域工作的进展. 现在用计算机模拟^[3]和平均场理论^[4]得到的具有无规分叉、自相似结构的 DLA 图形,已经为人们所熟知,并应用到电沉积^[5,6]、介电击穿^[7]和粘滞图形^[8]等各个不同的领域,但这些现象发生的尺度都已较大. Elam 等人^[9]报道了在溅射生长 NbGe₂ 薄膜过程中,微观尺度上的分形凝过程.

自从 Oki 等人^[10]通过电子衍射发现金属蒸积在 a-Ge 上可大大降低 a-Ge 的晶化温度以来,这方面的工作越来越深入,对诱导晶化的机制提出了一些不同的解释^[11,12],张人佺等人^[13]比较系统地研究了 a-Ge/多晶 Au 和 a-Ge/单晶 Au 双层膜的晶化过程,提出了晶界三叉点为优先成核位置的观点,比较好地解释了金属诱导晶化的机制. 但是他们都没有研究退火温度对金属膜缩聚的影响,也没有对缩聚区进行分形研究,实际上在双层膜系统中早就观察到与 DLA 图形非常相似的区域^[11,13]. 段建中等人^[14]在有中间相存在的 Pd-Si 合金膜中发现并计算了这种缩聚区的分数维数. 随 Pd-Si 合金膜的成份从 Pd-Si 44 at% 改变到 Pd-Si 62%,分数维数从 1.78 改变到 1.55,在 Pd-Si 合金膜中分形区的出现之前还发出金属(或金属硅化物)和 Si 反应生成新的金属硅化物的过程,情况比较复杂,因此有必要对简单的共晶 a-Ge/Au 系进行系统的分形研究. 本文用 TEM, EDS 和显微光密度计对 a-Ge/Au 双层膜在不同退火温度下出现的缩聚区进行了研究,计算了缩聚区的分数维数,并对可能的生长机制进行了讨论.

二、实 验 方 法

试样真空蒸积在新解理的 NaCl (100) 面上,真空度达 2×10^{-5} Torr 时开始蒸积,

* 中国科学院科学基金资助的课题.

蒸积时真空度优于 $(3-5) \times 10^{-5}$ Torr, 为使界面尽可能清洁, 两次蒸积在同一真空下进行, 间隔不超过 30s, a-Ge 膜厚约 25 nm, Au 膜厚约 30 nm, 蒸积好的样品在小于 5×10^{-5} Torr 的真空下退火.

透射电子显微镜观察在 200kV 加速电压下进行, 由于 AuL_α 特征峰 (9.70 keV) 和 GeK_α 特征峰 (9.88 keV) 部分重叠, 在定量分析中我们收集了 GeL_α (1.19 keV) 和 AuM_α (2.14 keV) 特征峰强度, 然后通过无标样法, 得到微区的相对组分. 为了确定原子的扩散情况, 还需要知道各个分析区域内原子数目的增减. 由于峰强度正比于分析区域内的原子数目, 我们以未退火样品 Au 和 Ge 的峰强度值为标准, 可以在相同实验条件下得到各个分析区域内原子数目的增减情况. 为使数据可靠, 在同一种区域取四个分析点, 得到平均的峰强度值. 由于 Au 膜在下, Ge 膜在上, 我们还对峰强度进行了吸收修正^[15], AuM_α 峰强度将由于样品的吸收而衰减为 0.941, GeL_α 的峰强度则衰减为 0.990.

为了计算分数维数, 需要对电子显微镜照片进行数值化处理, 使用 PDS-显微光密度计的 COMTAL 影象处理系统, 利用缩聚区和非缩聚区的不同衬度, 确定一个灰度判定标准, 从而得到一个 256×256 的密度矩阵, 缩聚区密度 $\rho = 1$, 非缩聚区密度 $\rho = 0$. 用两种方法求出缩聚区的分数维数. 第一种方法是 Sandbox 方法^[16], 取一系列边长为 L 的正方形 ($L_{\max}$ 小于缩聚区的最大直径), 分别计算正方形内不为零的格点数 $N = \sum_i \rho_i$, 以 $\ln N$ 和 $\ln L$ 作图, 斜率就是分数维数 d_f . 这一方法的关键是使得每一次所选正方形的几何中心和正方形内缩聚区的质量中心重合. 另一种方法是求密度矩阵的相关函数 $C(r) = \frac{1}{N} \sum_{r'} \rho(r') \rho(r + r')$ ^[17], N 为不为零的格点总数, r' 对所有格点求和, 若相关函数的线性区斜率为 a , 则分数维数 $d_f = 2 + a$, 每种温度随机取四个花样进行分析计算, 然后求平均, 数值拟合用最小二乘法. 计算工作在超级小型机 CAD 系统上进行.

三、实验结果

1. 透射电子显微镜观察表明: 100℃ 退火 30min 后, a-Ge 在某些区域开始晶化, 并出现大小约几百毫微米的不规则缩聚区. 继续退火至 4h, 缩聚区已长大至几个微米大小, 形成与 DLA 图形很相似的无规分叉的缩聚图形区域[见图 1 (见图版 I)]. 电子衍射表明: 缩聚区内含有较大的 Ge 晶粒. 不同缩聚区之间有明显的边界, 如图 1 下部中间有两个分叉图形的核心相距很近, 但并没有连接起来, 这两个分叉图形均向外发展, 直至靠近另外的分叉图形后停顿下来, 形成长比宽大得多的图形. 这两个分叉图形上方还有一个小的分叉图形, 它也似乎受到排斥而只能向上发展. 图 1 有三种衬度: 黑色衬度区, 选区电子衍射已看不到 Ge 的衍射环, 说明 Ge 的衍射已经非常微弱, 灰色衬度区中 Ge 仍是非晶态. X 射线 EDS 微区定量分析结果表明: 灰色衬度区中的相对组分和 Au, Ge 特征谱强度在退火过程中均没有变化(表 1), 说明 Au, Ge 原子数在此区域保持不变, 仍处于未退火时的状态. 黑色衬度区相对灰色衬度区, Au 峰强度增加了约 1.7 倍, Ge 峰强度则降低了约 70%, 说明黑色衬度区 Au 原子数显著增多, Ge 原子数显著减少. 白色衬度区则相反, Ge 峰增加了约 1.3 倍, Au 峰则降低了约 40%, 因此可以确定在退火

过程中, Au 原子从缩聚区向外扩散并富集在黑色区域,同时 Ge 原子反向扩散。由于峰强度的变化可近似等于原子数的变化,而原子数的变化可近似等于膜厚的变化,很容易计算得到 Au, Ge 双层膜退火后其厚度基本不变,保持在 55 nm 左右。

不同退火温度,双层膜的形貌完全不同。图 2 (见图版 I) 为 200℃ 退火 30min 后的形貌图和衍射图。图中除有一些分形区外,还可以看到许多孤立的白色小岛,分形区枝叉比 100℃ 时显著地粗。衍射结果表明,分形缩聚区的 Ge 晶粒大于非缩聚区。值得注意的是此时灰色衬度的非缩聚区,电子衍射表明含有多晶 Ge,但晶粒较小,EDS 结果表明 Au 和 Ge 的原子数基本不变,而分形区域周围黑色衬度区和分形区的 EDS 结果都表明在退火过程中发生了 Ge 和 Au 的相互扩散,因此这两种区域可能具有不同的晶化机制。图 3 (见图版 II) 为 300℃ 退火 30min 后的形貌图和衍射图。图中已经看不到分叉型缩聚区,只有两种尺寸相差很大的岛状缩聚区。大的岛状缩聚区的衍射结果表明含有相当大的 Ge 单晶粒。这两种温度的定量分析结果也列于表 1。

表 1 不同退火温度样品定量分析结果

1. 相对组分 (at%) 电压: 200 kV 束流: 10 μ A X 射线出射角: 68°

温 度 (°C)	未 退 火		100		200		300	
	Au	Ge	Au	Ge	Au	Ge	Au	Ge
白色衬度区			33.2	66.8	30.4	69.6	31.6	68.4
灰色衬度区	59.9	40.2	59.5	40.5	59.8	40.2	61.8	38.2
黑色衬度区			93.5	6.5	90.21	9.8		

2. 不同区域原子数增减比

温 度 (°C)	未 退 火		100		200		300	
	Au	Ge	Au	Ge	Au	Ge	Au	Ge
白色衬度区			0.651 $\pm$ 0.05	1.30 $\pm$ 0.1	0.594 $\pm$ 0.02	1.36 $\pm$ 0.1	0.591 $\pm$ 0.2	1.33 $\pm$ 0.2
灰色衬度区	1	1	0.994 $\pm$ 0.01	1.01 $\pm$ 0.07	0.991 $\pm$ 0.01	0.984 $\pm$ 0.1	1.01 $\pm$ 0.02	1.00 $\pm$ 0.05
黑色衬度区			1.67 $\pm$ 0.07	0.28 $\pm$ 0.07	1.62 $\pm$ 0.1	0.29 $\pm$ 0.04		

2. 分数维数计算: 图 4 (见图版 II) 为二值化后各种退火温度下样品缩聚区花样。从图中可以很明显地看出缩聚的形状随退火温度发生了很大变化。图 5 和图 6 为 100℃, 200℃ 缩聚区 $\ln N - \ln L$ 和 $\ln C(r) - \ln R$ 之间的关系曲线。可以看出前者具有良好的线性关系,后者在一定格矢范围内也具有线性关系,这与过去文献所报道的 DLA 图形的相关函数性质是一致的。300℃ 退火样品中大的岛状缩聚区,用 Sandbox 方法得到的维数是 1.98 ± 0.017 ,但相关函数法看不到线性区域。因此我们可以肯定 100℃, 200℃ 样品的缩聚区的确是具有空间相关不变性的分数维数结构,并且分数维数随着退火温度的增加而增加,两种方法求得的分数维数符合得比较好(见表 2)。

表 2 不同温度缩聚区的分数维数

温度(°C)	Sandbox 方法		相关函数方法		
	分数维数	相关系数	分数维数	相关系数	相关长度(格矢)
100	1.785 ± 0.01	0.999	1.789 ± 0.014	0.981	$6 \leq r \leq 40$
200	1.808 ± 0.008	0.999	1.816 ± 0.016	0.990	$4 \leq r \leq 25$
300	1.980 ± 0.017	0.999			

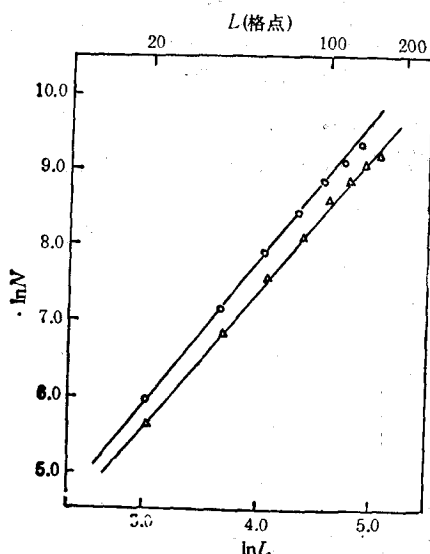


图 5 100°C, 200°C 退火样品分形区域的 Sandbox 关系曲线 斜率为分数维数;
 Δ 为 $T = 100^\circ\text{C}$; $\circ$ 为 $T = 200^\circ\text{C}$

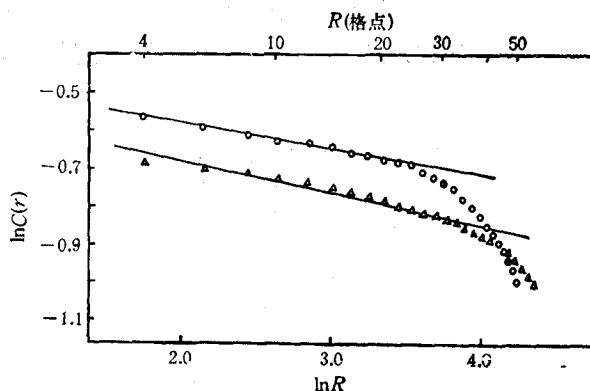


图 6 100°C, 200°C 退火样品分形区域的密度相关函数 分数维数 $d = 2 + a$, a 为线性区斜率;
 Δ 为 $T = 100^\circ\text{C}$; $\circ$ 为 $T = 200^\circ\text{C}$

四、讨 论

1. 双层膜的缩聚行为 文献[12]认为缩聚区中金属原子通过表面扩散而离去, 而 Ge 膜即使晶化后仍不缩聚. 从我们的实验观察结果看, 不同的退火温度, 导致不同的原子扩散和薄膜缩聚行为, 在一定温度退火时, 不仅有金属膜的缩聚过程, 还有半导体原子的反向扩散过程.

低温退火 ($T = 100^\circ\text{C}$), 热激活比较低, 只有那些处于最有利形核位置的 Ge 原子才能晶化成核, 并以这些晶核为中心逐渐向外生长, 从图 1 可以看出这种晶核的数目比较少. 同时在晶化热的促进下 Au 原子向非缩聚区扩散, Ge 原子则向缩聚区扩散, 这两种过程相互促进, 直至黑色衬度区中的 Ge 原子基本扩散完毕. 较高温度退火 ($T = 200^\circ\text{C}$), 除了上述过程外, 小岛状缩聚区、缩聚区和非缩聚晶化区的出现表明在较高的热激活下, a-Ge 的成核位迅速增加, Ge 原子易于在原地成核晶化. 从图 2 还可以看到只有在分形区周围以及分形枝干之间才出现黑色的富 Au 区域, 这表明 Ge 原子界面横向扩散是形成分形缩聚区的必要条件. 更高温度退火 ($T = 300^\circ\text{C}$), 由于热激活足够高, a-Ge 膜发生通常的成核长大型晶化. 某些处于自由能较高的区域(如应变区域), 高温下应变能集

中释放,促使晶粒迅速长大,吞并周围的小晶粒,并使 Au 原子离去,从而形成含有大 Ge 晶粒的岛状缩聚区.另外岛状缩聚区的衬度不均匀,还有一些很小的灰色区域,可能是 Ge 和 Au 的共熔合金.在缩聚区形成过程中,集中释放的应变能或晶化热使局部温度高于共晶温度,造成“界面熔化”^[17],从而形成共熔合金,这也从另一角度说明了这种缩聚区的形成原因.

2. 分形缩聚区与 DLA 图形 图 7 为典型的 DLA 图形,它的分数维数是 1.68^[3],与不同温度下的分形区域比较(见图 4),可以发现它们之间结构上的异同: 1. 辐射状主干从一中心朝外生长,生长过程中又分裂成枝干,这些枝干有可能继续分裂出更小的枝干. 2. DLA 结构较开放,而分形缩聚区则比较密集,表现在主干之间的张角小于 DLA 结构,这是造成分形缩聚区维数高于 DLA 结构的原因.虽然它们分数维数不同,但相关函数的线性相关性质是一致的,线性相关区域从几个格矢到几十个格矢.

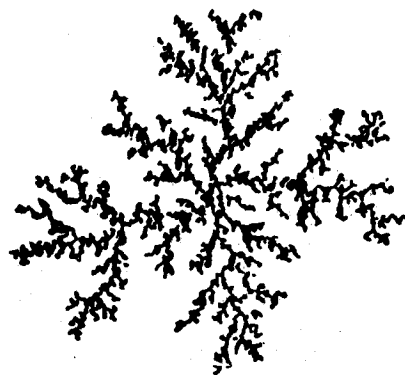


图 7 典型的二维 DLA 图形^[3]

在 DLA 模型中,一个无规粒子在时刻 t 处于 r 的几率 $\phi(r, t)$ 满足 Laplace 方程 $\nabla^2 \phi = 0$,而图形的每一格点的生长速率正比于图形格点和它近邻格点的几率梯度: $V \propto \nabla \phi$.在双层膜系统中,我们已经从实验中看到 Ge 原子和 Au 原子的相互扩散过程是形成分形区的条件,借用枝晶生长理论中^[18]的热力学边界条件,分形结晶区的界面生长速率 $V_n = -an \cdot \nabla c$ (界面),式中 n 为界面法向, ∇c 为界面处的浓度梯度或温度梯度,应用质量守恒条件 $\nabla \cdot V_n = 0$,则得 $\nabla^2 c = 0$,因此这两种过程满足类似的方程.当然以上讨论仅是最简化的情形,在实际体系中情况要复杂得多.造成它们结构和维数不同的原因可能是由于它们生长机制的不同,DLA 结构是粒子在扩散场中无规行走并粘附在一起的生长图形,在远离图形的随机方向上所产生的粒子要经过长距离的无规行为才能到达图形并参与生长,而双层膜中分形缩聚区的形成是两种原子相互扩散的结果,并且这种生长过程是相当局域的,只有在结晶区附近很小区域内的 Ge 原子和 Au 原子参与生长,这一点可以从图 3 和图 4 中分形区周围只存在很狭窄的黑色衬度区上看出.

在典型的 DLA 模型中,粒子的粘附几率 $\rho = 1$,若 $\rho < 1$,则可得到枝干较粗,维数较高的图形^[3],但代价是生长时间更长.在双层膜中,不同的退火温度导致不同的分形区域和维数,与 DLA 的结果相反,温度越高,生长时间越快,枝干越粗,维数也越高.因此我们认为在双层膜退火过程中,可能存在着两种不同的晶化生长机制,一种是长程扩散控制的晶化生长机制,另一种是通常的成核长大型晶化机制.前者晶化区的生长是原子通过长程扩散的方式到达结晶区并参与生长,后者则是结晶区长吞并周围的小晶粒.两种机制相互竞争.在低温下 ($T = 100^\circ\text{C}$),前者占主导地位,导致分形缩聚区的出现.高温下 ($T = 300^\circ\text{C}$),后者占主导地位,出现非分形的岛状缩聚区. $T = 200^\circ\text{C}$ 则可看成是介于两者之间.

总之,这一方面的工作还刚刚开始,许多问题还不太清楚,如为什么这些分形结晶区

的生长是相互影响的,但两个相邻结晶区的枝干却不相连?为什么在独立生长时,分形团聚区的外部轮廓是圆形,表现出比 DLA 图形更好的各向同性?其它许多物理因素如晶化热,薄膜应力,表面扩散,退火环境怎样控制分形区的生长过程,这些令人感兴趣的问题都有待于进一步的研究.

本校结构中心电镜室张庶元老师、谭舜老师在实验上给予大力帮助,特致谢忱.

- [1] L. M. Sander, *Nature*, **322**(1986), 7890.
- [2] T. A. Witten and L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.*, **47**(1981), 1400.
- [3] P. Meakin, *Phys. Rev.*, **A27**(1983), 1495.
- [4] M. Muthukumar, *Phys. Rev. Lett.*, **50**(1983), 839.
- [5] M. Matsushita *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **53**(1984), 286.
- [6] HUANG Yun (黄昀), *et al.*, *Chin. Phys. Lett.*, **8**(1987), 361.
- [7] L. Niemeyer *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **52**(1984), 1033.
- [8] L. Paterson *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **52**(1984), 1621.
- [9] W. T. Elam *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **54**(1985), 701.
- [10] F. Oki *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **8**(1969), 1056.
- [11] S. R. Herd *et al.*, *J. Non-Cryst. Sol.*, **7**(1972), 309.
- [12] H. S. Randhawa *et al.*, *Phys. Stat. Sol.*, **a37**(1976), 313.
- [13] 张人佶等, *物理学报*, **35**(1986), 365; ZHANG Ren-ji *et al.*, *Chin Phys. Lett.*, **2**(1985), 221.
- [14] Duan Jian-zhong *et al.*, *Sol. Stat. Comm.*, **64**(1987), 1.
- [15] N. J. Zaluzec *et al.*, Ed., *Introduction to Analytical Electron Microscopy*, New York, Plenum, (1979), **Ch. 4**.
- [16] R. Forrest *et al.*, *J. Phys. A*, **12**(1979), L109.
- [17] B. K. Chakraverty, *Proceeding of 17th ICTP* (1984), p. 171.
- [18] J. Nittmann *et al.*, *Nature*, **321**(1986), 663.

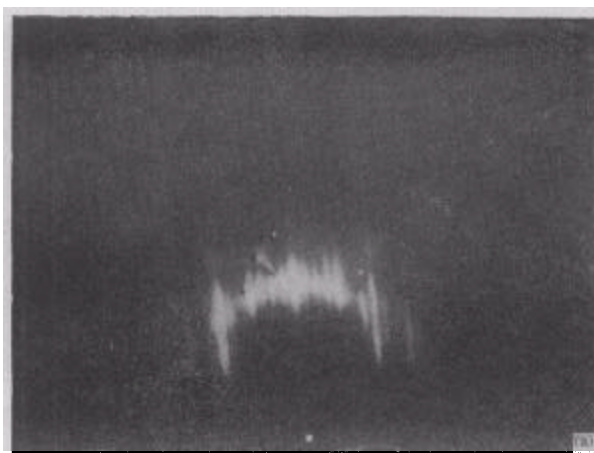
APPEARANCE OF FRACTAL REGION IN ANNEALED a-Ge/Au BILAYER THIN FILMS

HOU JIAN-GUO WU ZI-QIN

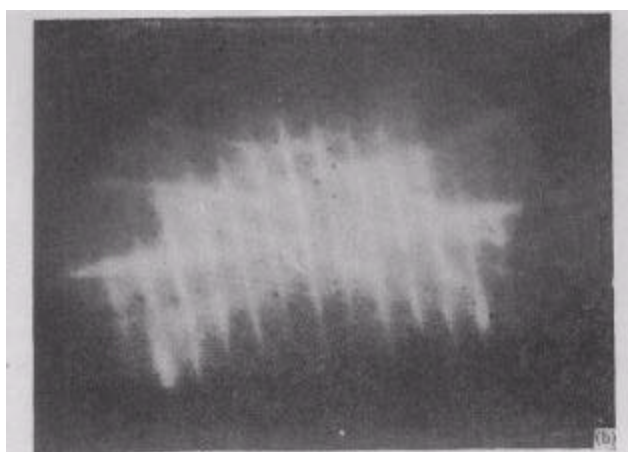
(Fundamental Physics Center, University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

Fractal regions in a-Ge/Au bilayer thin films after annealing at different temperatures were investigated by TEM, and fractal dimensions were calculated. For 100°C annealing, uncleating positions are fewer, large tenuous scale-invariant regions formed with fractal dimension of 1.785 ± 0.01 , for 200°C annealing, uncleating positions increased rapidly, besides thicker fractal region with fractal dimension of 1.818 ± 0.008 , many isolated island-like regions formed. After 300°C annealing, only two kind of island-like regions formed with very different size. The relationship between crystallization of a-Ge film, condensation of Au film and mechanism of appearance of fractal region was discussed based on structural and quantitative analyses.



(a) Si(111)-(7 × 7) 再构[110]



(b) Si(100)-(2 × 1) 再构[010]

图 1 经超高真空高温热处理后的清洁 Si 衬底表面的 RHEED 图样

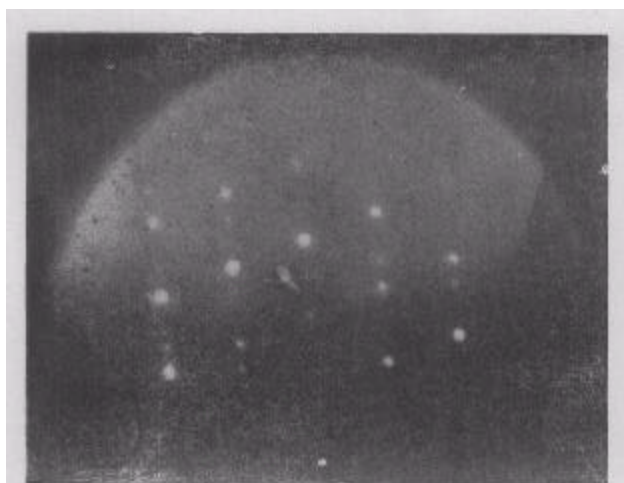
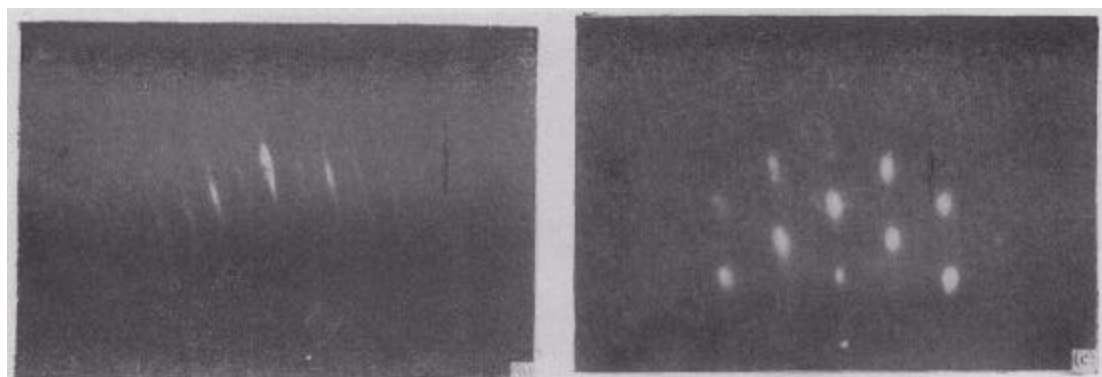
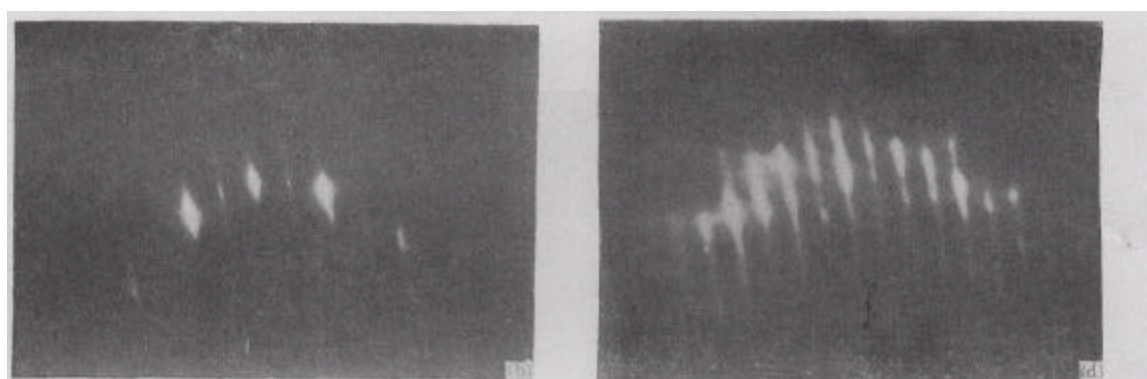


图 2 Si(111) 衬底上室温淀积 30 Å Ge 然后加热至 200°C 得到的 RHEED 图样 [110]入射方向



(a) $\text{Ge}(1000\text{\AA})/\text{Si}(111)$ (2×2) 再构 $[110]$

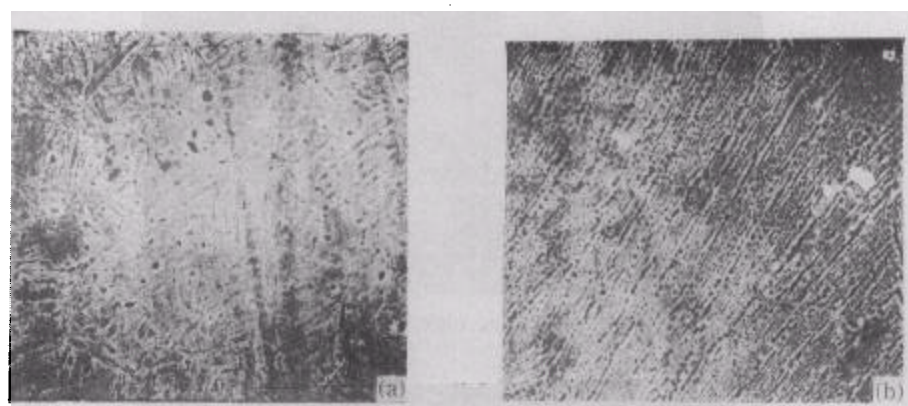
(c) $\text{Ge}(30\text{\AA})/\text{Si}(100)$ $[010]$



(b) $\text{Ge}(1\mu\text{m})/\text{Si}(111)$ (2×8) 再构 $[110]$

(d) $\text{Ge}(1000\text{\AA})/\text{Si}(100)$ (2×1) 再构 $[010]$

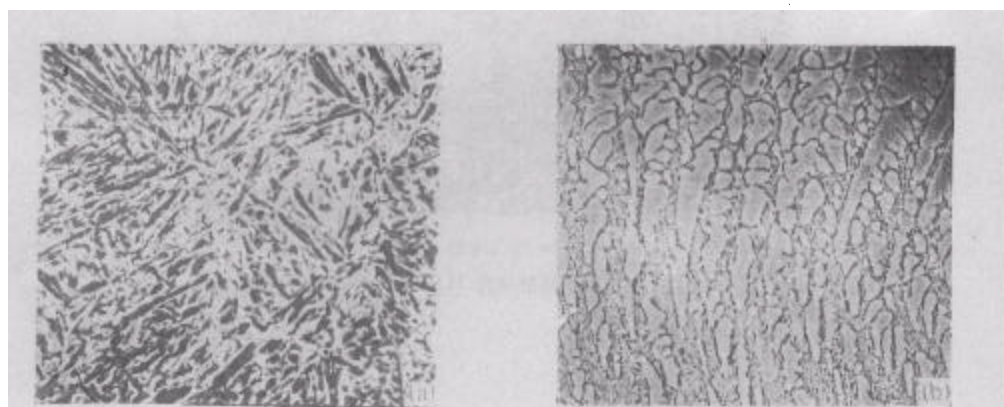
图 5 Si(111) 和 Si(100) 衬底外延过程中再构的变化 ($T = 300^\circ\text{C}$)



(a) 热影响区

(b) 合金化区

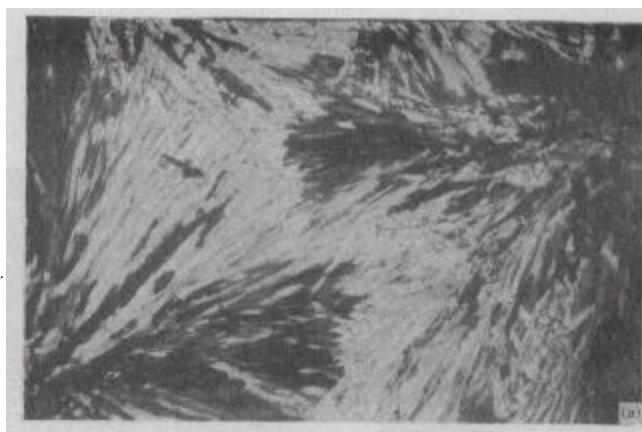
图3 渗碳层的显微组织 ($\times 1000$)



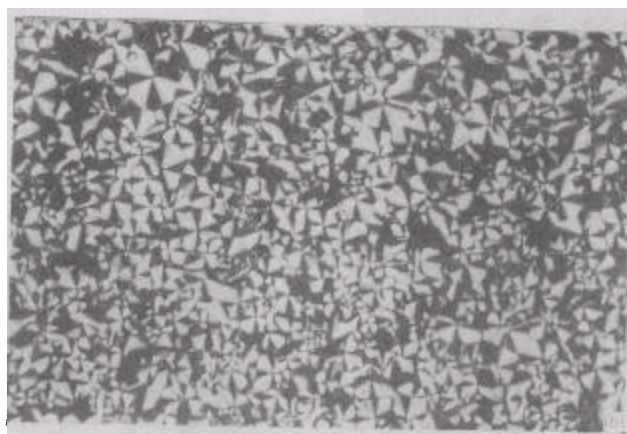
(a) 热影响区

(b) 合金化区

图4 碳硼共渗层的显微组织 ($\times 2000$)



(a) $n = 9$; 100°C $\times 320$



(b) $n = 5$; 100°C $\times 320$

图 2 在偏光显微镜下观察到的 HATB 的织构(正交偏振片)

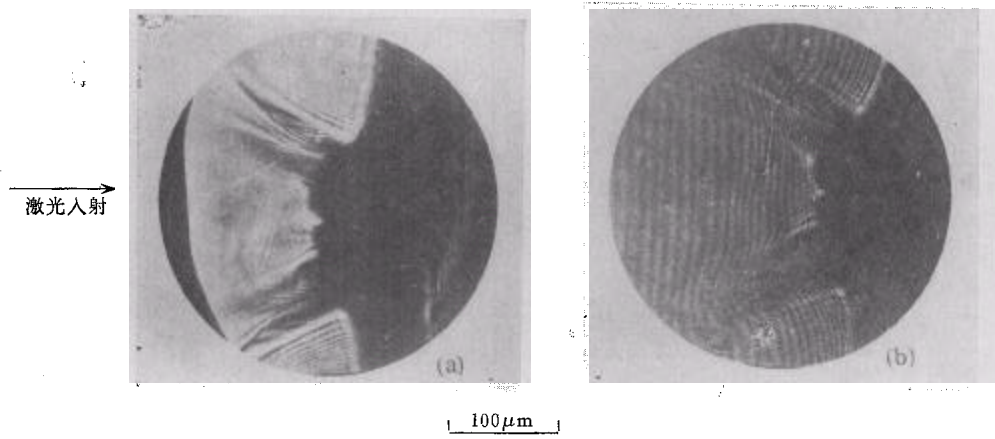


图3 同时拍摄到的等离子体阴影图(a)和干涉图(b) 等离子体与靶交界处存在着“牛角尖”状的喷流结构。线状聚焦激光在靶面功率密度为 $2.5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, 探针光平行焦线, 延迟时间 $\Delta t = 2.9 \text{ ns}$, 靶为 $100 \mu\text{m}$ 厚的铜平面靶

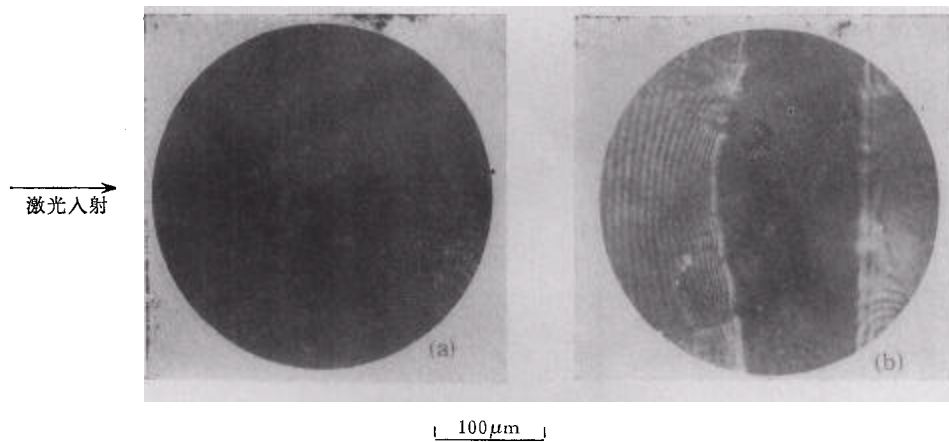


图4 同时拍摄到的 5° 法拉第旋转偏振图(a)和等离子体干涉图(b) 在等离子体边缘的不均匀性结构附近存在着磁场。点状聚焦激光功率密度为 $6.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$; 延迟时间 $\Delta t = 220 \text{ ps}$, 靶为 $100 \mu\text{m}$ 厚的镁靶

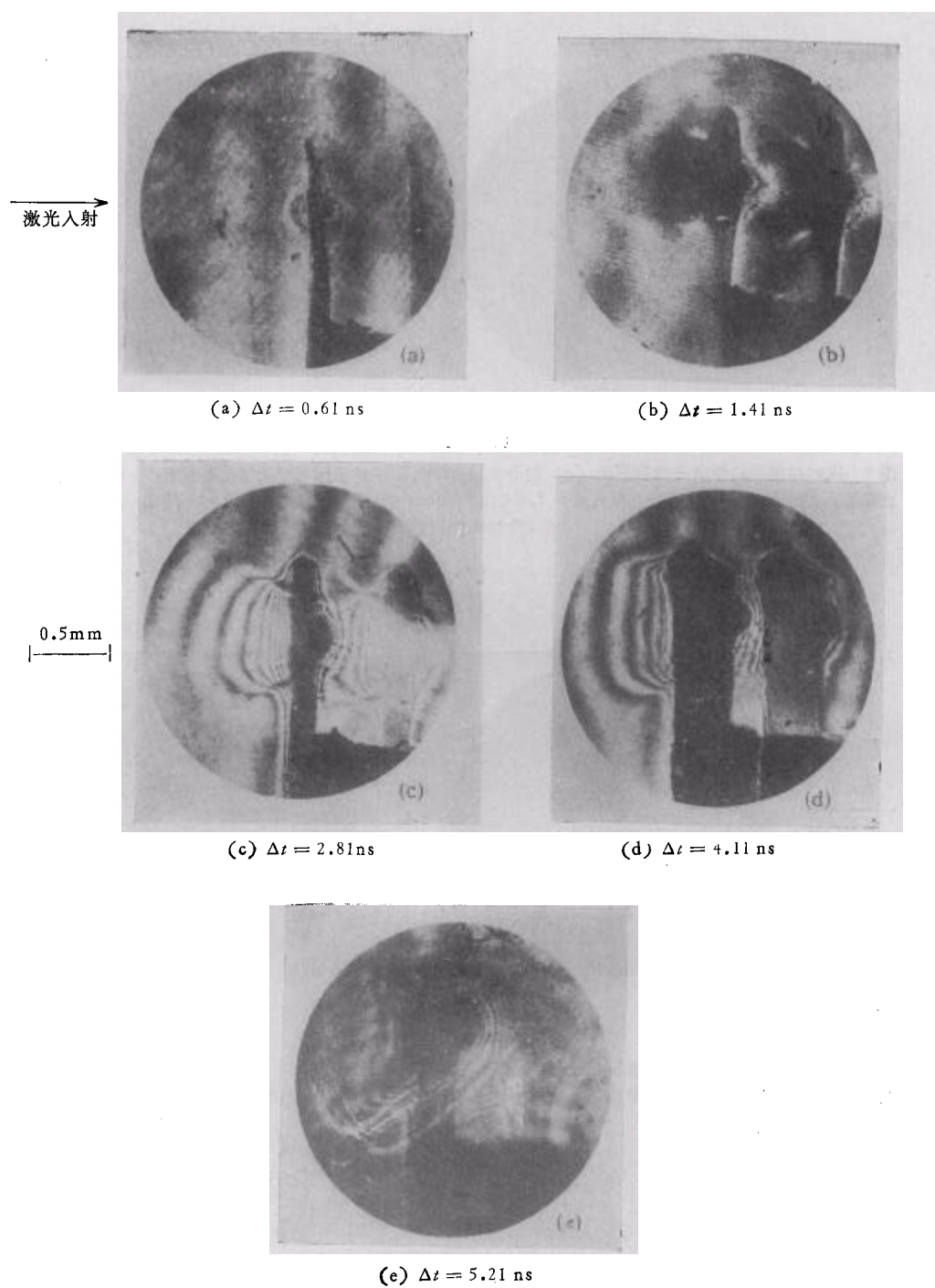


图6 用五时间点分幅诊断系统拍摄到的等离子体干涉图 图下所标为延迟时间。
点状聚焦激光功率密度为 $6.3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$

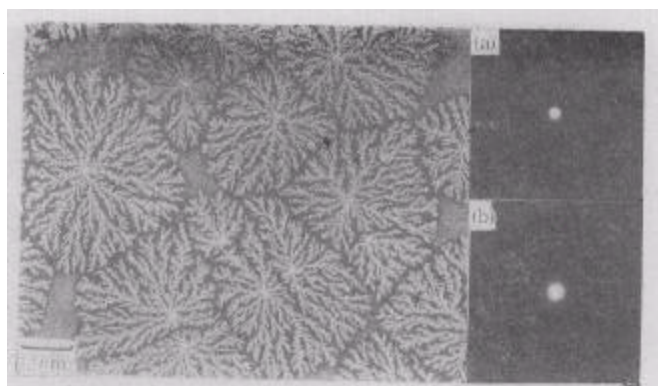


图 1 样品 100°C 退火 4h 的形貌图和选区电子衍射
(a) 为非分形区(黑色衬度区) (b) 为分形区

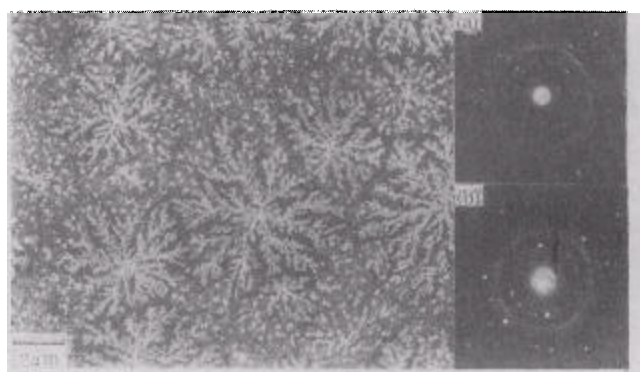


图 2 样品 200°C 退火 30min 后的形貌图和选区电子衍射
(a) 为非分形区; (b) 为分形区

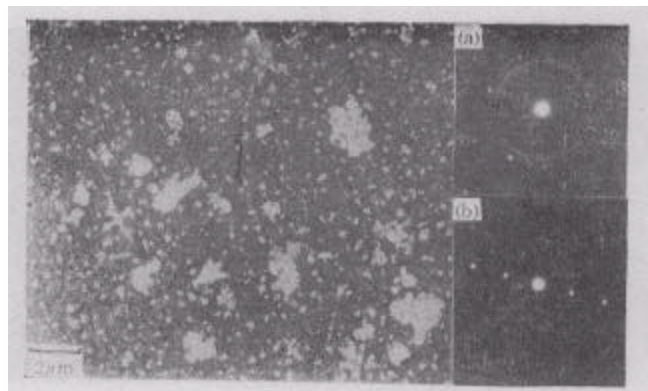
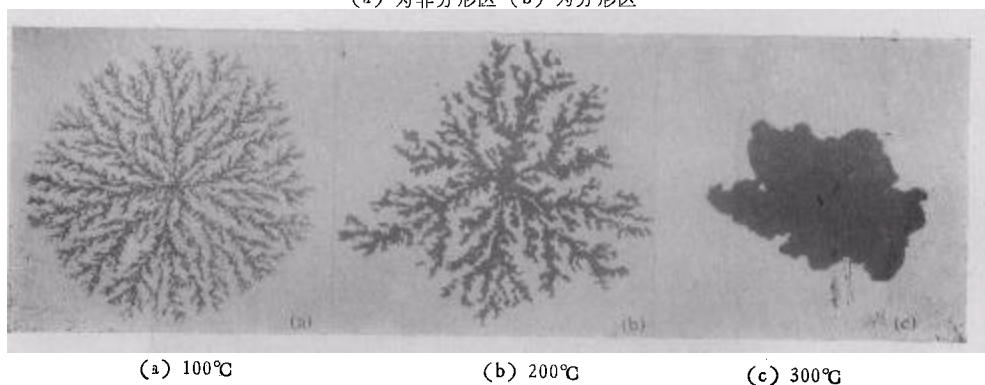


图3 样品 300℃ 退火 30 min 后的形貌图和选区电子衍射
(a) 为非分形区 (b) 为分形区



(a) 100℃

(b) 200℃

(c) 300℃

图4 二值化后的不同退火样品缩聚区花样