

Ge/Au, Ge/Ag 双层膜和 Ge-Au, Ge-Ag 合金膜中非晶 Ge 的晶化

张 人 佶

(清华大学机械工程系)

褚 圣 麟

(北京大学物理系)

吴 自 勤

(中国科学技术大学基础物理中心)

1985 年 3 月 4 日收到

提 要

本文对 Ge/Au, Ge/Ag 双层膜和 Ge-Au, Ge-Ag 合金膜的退火过程进行了透射电子显微镜观测,对 Ge/多晶 Au (或 Ag) 还进行了加热过程的原位观测. 观测表明,多晶 Au 和单晶 Au 膜的存在使非晶 Ge 的晶化温度 T_c 的下降显著不同,可由晶界三叉点等处为非晶 Ge 的有利形核位置来解释. 双层膜的缩聚区中由于局域优先晶化的影响,不仅 T_c ($\approx 100^\circ\text{C}$) 比非缩聚区中 ($T_c \approx 150^\circ\text{C}$) 低,而且形成直径为 $1-2\mu\text{m}$ 的 Ge 大晶粒. 而 Ge/多晶 Ag 和 Ge/单晶 Ag 膜的 T_c 均约为 280°C . 合金膜中金属含量较低时 ($C_{\text{Au}} < 17\text{at}\%$, $C_{\text{Ag}} < 18\text{at}\%$), T_c 高于相应的 Ge/多晶 Au (Ag) 膜;金属含量较高时, T_c 低于 Ge/多晶 Au (Ag) 膜. 这说明过饱和和金属原子的存在使得非晶 Ge 的晶化势垒大大降低.

一、引 言

随着半导体工艺和电子器件研究工作的发展,关于非晶态半导体与金属组成的薄膜的晶化性质的研究越来越深入. Oki 等人^[1]、Bosnell 和 Voisey^[2] 通过电子衍射发现,把能与 Ge 形成共晶合金(共晶温度 T_h) 的金属蒸积在非晶 Ge (简写成 a-Ge) 上可大大降低 a-Ge 的晶化温度 T_c . Herd 等人^[3] 得到如下实验规律: a-Si/金属膜中 a-Si 在 $\sim 0.72 T_h$ (K) 下晶化, a-Ge/金属膜中 a-Ge 在 $(0.63-0.68) T_h$ (K) 下晶化. Sigurd 等人^[4]、Ottaviani 等人^[5] 提出扩散-沉淀-成核与长大的双层膜的晶化机制. 近年来,Chang 等人^[6] 对 Au/a-Si 系、Tsai 等人^[7] 对 Au/a-Si:H 系均观察到类似的晶化过程. 另一方面,Chopra 等人^[8]、Nath 等人^[9] 研究了 Ge-金属合金膜,发现室温蒸积下金属含量不超过某一 C_{max} 时,生成 Ge-金属均匀非晶相,由于合金化后 a-Ge 的晶化激活能降低,合金膜的 T_c 通常随着金属含量的增加而下降. Randhawa 等人^[10] 得到 C_{max} 的经验公式(但物理意义不明确),并认为两种膜中金属的作用不同. 双层膜中主要是界面成核促

进晶化;合金膜中促进作用主要表现在体内。

本文对 a-Ge/多晶 Au (或 Ag) 和 a-Ge/单晶 Au (或 Ag) 膜及不同成分的 Ge-Au (或 Ag) 合金膜进行了透射电子显微镜观测,分析了两种膜中 a-Ge 的 T_c 值下降的原因。

二、实验方法

试样真空蒸积在新鲜解理的 NaCl(100) 面上。真空度达 2×10^{-5} Torr 开始蒸积,蒸积时为 $(3-5) \times 10^{-5}$ Torr。蒸积率为 $1.0-2.5$ nm/s。双层膜的蒸积分次进行,中间暴露于大气。单晶 Ag 膜在 300°C 下蒸积。先在 300°C 下蒸积 ~ 200 nm 的单晶 Ag 膜,再在 350°C 下蒸积单晶 Au 膜。蒸积率 Ag 为 $0.4-0.8$ nm/s, Au 为 $0.2-0.3$ nm/s。在 60% 的硝酸溶液中腐蚀掉 Ag,得单层单晶 Au 膜。

表 1 列出双层膜中各纯元素膜的膜厚(称重法估算)及晶粒大小,合金膜厚度均为 ~ 50 nm。

真空度达 2×10^{-5} Torr 后真空扩散炉快速升温($\sim 2-3$ min)达指定温度开始计时。薄膜退火时间通常为 30 min。X 射线能谱微区成分分析的方法见文献[11]。a-Ge/多晶 Au (或 Ag) 原位加热观测在 JEM-1000 高压电子显微镜上进行,升温速度较慢(~ 10 min 至 $\sim 200^\circ\text{C}$),并拍摄录象。

表 1 蒸积膜的膜厚及晶粒大小

		JEM-6C (100kV)	JEM-200CX (200kV)	JEM-1000 (1000kV)
a-Ge	$t(\text{nm})$	16	22	44
Au	$t(\text{nm})$	29	40	80
	$d(\text{nm})$	10	10	12
	$\rho(/ \text{cm}^2)$	1.0×10^{12}	1.1×10^{12}	1.5×10^{12}
Ag	$t(\text{nm})$	26	35	71
	$d(\text{nm})$	60	62	65
	$\rho(/ \text{cm}^2)$	2.5×10^{10}	2.4×10^{10}	2.3×10^{10}

注: t 为膜厚, d 为平均晶粒尺寸, ρ 为平均晶粒密度。

三、实验结果

1. 室温试样的透射电子显微镜观测

由衍射图知纯 Ge 膜及双层膜中的 Ge 均为 a-Ge。Ge/多晶金属膜中金属晶粒尺寸与纯金属膜类似(见表 1)。Ge/单晶金属膜中金属膜有几百个毫微米大小的空洞,也与纯金属膜类似。

表 2 为合金膜室温观测结果。Au 含量为 17 at% 时出现极细的 Au 晶粒(图 1(a)(见图版 I)), Randhawa 等人^[10]得到 C_{max} 约为 20 at%, 二者的不同是由分凝引起的。Au 含

表 2 室温沉积合金膜的成分与电子显微镜观测

1. Ge-Au 膜

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Au wt%	2	5	10	15	25	35	50	65	80
Au at%	0.75	1.9	3.9	6.1	10.9	16.6	26.9	40.6	59.6
室温膜形貌	未见晶粒								
室温膜衍射	a-Ge 环								
	a-Ge 环 + Au(111)环								
	a-Ge 环 + Au-Ge 亚稳相点环								
	a-Ge 环 + Au-Ge 亚稳相点环								
	D~20 nm 亚稳相点环, 片层宽~25 nm, 片层长~0.2 μm								
	Au-Ge 亚稳相点环								

2. Ge-Ag 膜

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ag wt%	2	5	10	15	25	35	50	65	75
Ag at%	1.4	3.4	7.0	10.6	18.3	26.6	40.2	55.6	66.9
室温膜形貌	未见晶粒	$d < 10 \text{ nm}$ $\rho \sim 0.5 \times 10^{11} / \text{cm}^2$	$d < 10 \text{ nm}$ $\rho \sim 2 \times 10^{11} / \text{cm}^2$	$d \sim 10 \text{ nm}$ $\rho \sim 2.5 \times 10^{11} / \text{cm}^2$	$d \sim 10 \text{ nm}$ $\rho \sim 2.5 \times 10^{11} / \text{cm}^2$	$d \sim 15 \text{ nm}$ $\rho \sim 3 \times 10^{11} / \text{cm}^2$	$d \sim 15 \text{ nm}$ $\rho \sim 3 \times 10^{11} / \text{cm}^2$	$d \sim 20 \text{ nm}$ $\rho \sim 4 \times 10^{11} / \text{cm}^2$	$d \sim 20 \text{ nm}$ $\rho \sim 4 \times 10^{11} / \text{cm}^2$
室温膜衍射	a-Ge 环	a-Ge 环 + Ag(111) 环				a-Ge 环 + 多晶 Ag 环			

量为 27 at% 时膜发生偏析,出现 Ge-Au 单斜亚稳相^[12],多余的 Ge 为 a-Ge [图 1(b)(见图版 I)]. Au 含量为 41 at% 时出现辐射条纹区[图 1(c)(见图版 I)], Au 含量为 60 at% 时膜具有片层结构, a-Ge 环消失. Ag 含量为 4 at% 时见到细小 Ag 晶粒及 Ag (111) 环,这也是分凝造成的 ($T = 1000^{\circ}\text{C}$ 时 Ag 的饱和蒸汽压比 Ge 大 2—3 个数量级). Ag 含量为 18 at%, 平均晶粒尺寸增加到 $\sim 10\text{ nm}$ [图 1(d)(见图版 I)]. 电子衍射表明 Ge-Ag 膜总是由 a-Ge 和 Ag 晶粒所组成.

2. 双层膜和合金膜的 T_c 的确定

双层膜退火时膜分为缩聚区(指金属膜的缩聚)和非缩聚区. 由表 3 可知 a-Ge/多晶 Au 膜缩聚区的 T_c 约为 100°C , 非缩聚区的 T_c 约为 150°C ^[13]. a-Ge/多晶 Ag 膜缩聚区的 T_c 约为 280°C [图 2(见图版 I)], 非缩聚区的 T_c 约为 300°C . 对于不同蒸积次序和厚度比的双层膜,缩聚区和非缩聚区的 T_c 均不变. 退火温度升高,缩聚区的 Ge 晶粒明显增大. 微区成分分析表明缩聚区 Ge 含量很高,非缩聚区较低.

表 3 双层膜退火试样的选区衍射结果

1. a-Ge/多晶 Au 膜								
衍射结果 区域	退火条件	50°C	100°C	150°C	200°C	260°C	300°C	330°C
		30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min
缩聚区		无	c-Ge 点环+Au 环(弱)	同左	同左	同左	c-Ge 点环+强 Ge 点+Au 环(弱)	同左
非缩聚区		a-Ge 环+Au 环	同左	c-Ge 环(弱)+Au 环	同左	同左	同左	同左
								(熔化后再结晶)

2. a-Ge/多晶 Ag 膜								
衍射结果 区域	退火条件	200°C	260°C	280°C	300°C	330°C	400°C	430°C
		30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min	30 min
缩聚区		a-Ge 环+Ag 环(弱)	同左	c-Ge 环+Ag 点环(弱)	同左	同左	c-Ge 点环+Ag 点环(弱)	同左
非缩聚区		a-Ge 环(弱)+Ag 环	同左	同左	c-Ge 环(弱)+Ag 点环	同左	同左	同左

a-Ge/单晶 Ag 膜也是 280°C 时开始晶化 [图 3(见图版 II)]. 280°C 及更高温度退火单晶 Ag 膜均未缩聚. 而 a-Ge/单晶 Au 膜 330°C 下退火 a-Ge 仍未晶化^[13], 各退火温度下单晶 Au 膜亦均未缩聚.

表 4 为我们的结果与文献的比较. a-Ge 的晶化与膜的制备条件及观测方法关系很大,表 4 中简要列出. 由表 4 可见,文献的 a-Ge/多晶 Ag 膜的 T_c 值差别较大,本文的

表4 a-Ge/多晶Au和a-Ge/多晶Ag膜 T_c 值的比较

试样	共晶温度($^{\circ}\text{C}$)	晶化温度 $T_c(^{\circ}\text{C})$			
		文献[1]	文献[2]	文献[3]	本文
a-Ge	—	400—420	300—350	300—400	缩聚区 450 非缩聚区
a-Ge/多晶Au	356	87—105	~100	125	100 150
a-Ge/多晶Ag	651	194—209	~200	322	~280 ~300
实验条件	观测方法	电子衍射相机(加热率 1—4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	退火膜电子衍射电阻测量	电子衍射电子显微镜加热台	真空退火 30min 电子显微镜观测、 电子衍射
	膜厚 (nm)	a-Ge 膜: 10—30 双层 膜比共晶富 Ge	a-Ge 膜 < 30 金属膜任意	a-Ge 膜: 20 金属膜: 20	见表1
	蒸积前真空度 (Torr)	5×10^{-8}	10^{-6}	$\sim 10^{-6}$	2×10^{-7}
	衬底	NaCl	—	NaCl	NaCl
	蒸积率 (nm/s)	0.5—1	2—3	—	1—2.5

表5 Ge-Au 合金膜退火试样的电子显微镜观测

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
退火温度($^{\circ}\text{C}$)	400	250	200	150	100	50			
形貌	未见晶粒	有晶粒出现	有晶粒出现	有晶粒出现	有晶粒出现	$d \sim 12\text{nm}$			
电子衍射	a-Ge 环	a-Ge 环	a-Ge 环	a-Ge 环 + Au (111)环	a-Ge 环 + Au (111)环	a-Ge 环 + Au 环; Au(111) (200)间有新环			
退火温度($^{\circ}\text{C}$)	450	300	250	200	150	100	50	50	50
形貌	$d \leq 10\text{nm}$	$d \sim 10\text{nm}$	$d \sim 10\text{nm}$	$d \sim 10\text{nm}$	$d \sim 10\text{nm}$	$d \sim 15\text{nm}$	白区: $d \sim 30\text{nm}$ 黑区: $d \sim 15\text{nm}$	白区: $d \sim 50\text{nm}$ 黑区: $d \sim 25\text{nm}$	类似于共晶条纹 组织, 宽为白区: $\sim 20\text{nm}$, 黑区: $\sim 30\text{nm}$
电子衍射	c-Ge 环	c-Ge 环 + Au (111)环(极弱)	c-Ge 环 + Au (111)环(弱)	同左	同左	c-Ge 环 + Au 环, 上述新环 消失	c-Ge 环 + Au 环, Au(111), Ge(220)间 有新环	同左	c-Ge 环 + Au 点 环, Au(111), Ge (220)间有新环

结果在它们之间。我们还进一步发现双层膜中 a-Ge 的晶化是不均匀的,不在同一温度下发生,金属膜缩聚区的 T_c 值总是低于非缩聚区。

表 5 为 Ge-Au 膜退火试样的观测结果。Au 成分较低 ($\leq 17\text{at}\%$) 的合金膜, Au 含量越高, T_c 越低。当 Au 含量为 $27\text{at}\%$ 时, 50°C 下退火 Au-Ge 亚稳相发生不完全的分解, a-Ge 已经晶化。由图 4 (见图版 II) 可见, Ge-60at% Au 膜 50°C 退火后膜由室温的片层结构变为共晶条纹状结构; 300°C 退火后膜由黑区和白区所组成。Ge-Ag 膜

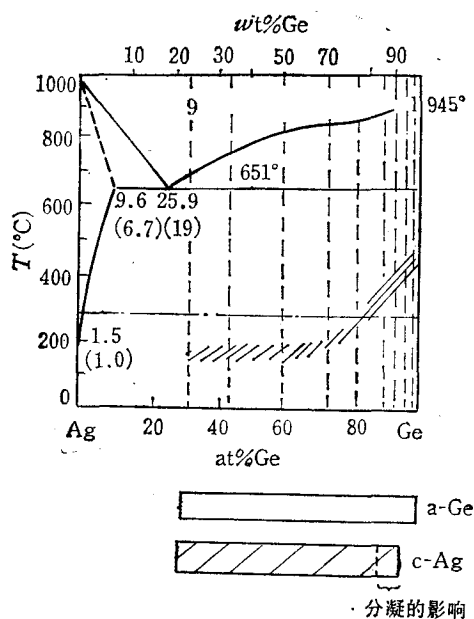
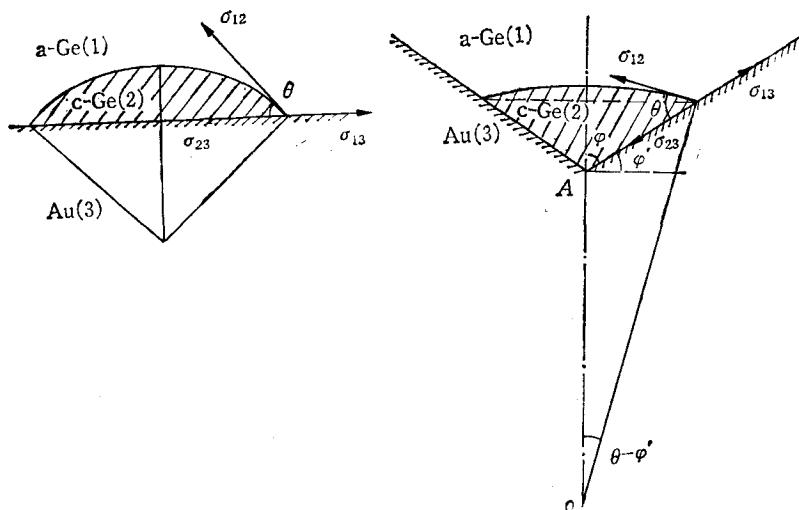


图 6 Ag-Ge 相图 为 Ge-Ag 膜 T_c ; 为 a-Ge/Ag 膜 T_c



(a) 平坦界面

(b) 晶界三叉点 ($\theta > \varphi'$) 形核

图 8 a-Ge/多晶 Au 膜晶界三叉点 a-Ge 形核简化示意图

有类似的结果. 由图 5(a), (b) (见图版 III) 可见, Ge-18at% Ag 膜在 250—300℃ 间晶化, 退火过程中聚集长大的 Ag 晶粒有许多孪晶. 图 5(c) (见图版 III) 表明 Ge-67 at% Ag 膜在 150℃ 下已开始晶化.

图 6 将双层膜和合金膜的 T_c 值均标在 Ag-Ge 相图上 (Au-Ge 相图见文献[13]). 由图 6 可见, 当名义 Ag 含量大于 18 at% 时, 合金膜的 T_c 低于双层膜.

3. 双层膜的原位加热观测

由原位加热观测可知双层膜中 a-Ge 的晶化既与加热温度有关, 也与加热时间有关. 由图 7 (见图版 III) 可见缩聚区的并合及残留的 Au 晶粒小岛 (标为 A). 区内的圆形白色区域是 Ge 膜, 黑色衬度表明剩余的细小 Au 晶粒覆盖在 Ge 膜之上. 由辐射状等倾条纹的分布知 Ge 大晶粒的尺寸约为 $1 \mu\text{m}$ ^[13]. 由录象记录可知, 13 min 加热至 130℃ 时开始形成缩聚区, 初期扩展很快, 迅速地在 8 s 内长大至 $\sim 0.1 \mu\text{m}$, 以后随着温度的升高和时间的推移而缓慢地长大^[13].

四、讨 论

1. 晶界三叉点为 a-Ge 有利形核位置

多晶 Au 膜表面的晶界三叉点为 a-Ge 的有利形核位置是双层膜 T_c 降低的重要原因. 在 a-Ge 的体内成核需形成球形晶核界面; 在 a-Ge 与 Au 的界面成核需形成球冠状界面; 而在界面的晶界三叉点成核只需形成很小的新界面. 下面用简化模型 (见图 8) 进行计算.

设界面张力有轴对称的性质, 且晶界三叉点处形成圆锥形界面, 图 8(b) 为凸球冠的情形 (润湿角 $\theta > \varphi' = \frac{\pi}{2} - \varphi$, φ 为圆锥半角), 则形核功为

$$\Delta F_v = s_{12}\sigma_{12} + s_{23}(\sigma_{23} - \sigma_{13}) + (V_1 + V_2)\Delta F_v \quad (1)$$

其中, s_{12} 为 c-Ge 和 a-Ge 的界面 (球冠表面), s_{23} 为 c-Ge 和 c-Au 的界面 (圆锥侧面), V_1 为晶胚的球冠部分体积, V_2 为圆锥部分体积, 计算后得

$$\Delta F_v = \left(4\pi r^2\sigma_{12} + \frac{4\pi r^3}{3}\Delta F_v \right) f_1(\theta, \varphi'). \quad (2)$$

其中 r 为球冠半径. 与平坦界面时的推导类似, 可得临界形核功公式, 只是形状因子公式不同

$$\Delta F_v^* = \Delta F_v^* f_1(\theta, \varphi') = \frac{16\pi}{3} \frac{(\sigma_{12})^3}{(\Delta F_v)^2} f_1(\theta, \varphi'). \quad (3)$$

$$f_1(\theta, \varphi') = \frac{1}{2} [1 - \cos(\theta - \varphi')] - \frac{\sin^2(\theta - \varphi') \cos \theta}{4 \cos \varphi'} \quad (4a)$$

或者写成 θ, φ 的函数

$$f(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} [1 - \sin(\theta + \varphi)] - \frac{\cos^2(\theta + \varphi) \cos \theta}{4 \sin \varphi}. \quad (4b)$$

对 $\theta \leq \varphi'$ (即润湿性好), a-Ge 极易在晶界三叉点成核, 可认为 $f_1(\theta, \varphi') = 0$. $f_1(\theta, \varphi') - \theta$ 曲线见文献[13], 虚线为台阶成核的 $f(\theta) - \theta$ 曲线^[15]. 由(4)式知, 只要 φ' 适当大 ($\varphi' \geq 30^\circ$), 通常 $f_1(\theta, \varphi') \ll 1$, 表明 a-Ge/多晶 Au 膜的 T_c 远低于 a-Ge/单晶 Au 膜是由于晶界三叉点成核. θ 较大时, $f_1(\theta, \varphi') \sim 1$, Herd 等人^[3]观测到 a-Si/多晶 Au 和 a-Si/单晶 Au 膜的 T_c 相同很可能是由于 θ 较大. 多晶 Ag 膜对 a-Ge 晶化的促进作用不明显是由于: (1) Ag 膜表面形成氧化层不利于界面及晶界三叉点成核. (2) 多晶 Ag 膜晶粒尺寸比 Au 膜约大一个数量级, 晶界三叉点成核位置要少得多. (3) 很可能 c-Ge/Ag 的 θ 较大, 则临界形核功下降不大.

2. 双层膜中缩聚区的形成与扩展

程万荣和吴自勤^[16]、蔡伟和吴自勤^[17] 研究了合金膜加热时空洞的形成与扩展, 并用近似方法计算出空洞扩展速率. 在双层膜中升温时 a-Ge 膜发生晶化, 晶化潜热的释放促使金属膜缩聚区的扩展大大加快, 其尺寸比纯金属膜中大一个数量级. 根据表面扩散引起缩聚的模型^[16], 可以认为晶化提供的能量使表面扩散大大加快. 微区成分分析^[11]表明, 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, 此区中主要含 Ge. 这表明共价键元素半导体 Ge 的表面扩散激活能比 Au 和 Ag 高.

3. 双层膜中 a-Ge 局域优先晶化的能量模型

Germain 等人^[14] 对 a-Ge 膜、Chopra 等人^[8] 对 a-GeTe 膜观测到晶化的不均匀性, 但未系统观测. 我们发现双层膜中 a-Ge 晶化分四种情况^[13]: (1) a-Ge/多晶金属膜非缩聚区发生通常的成核长大型晶化. (2) 缩聚区中较低温度短时间内某些能量有利的局域内 Ge 优先成核并长大. 如果起始晶化区附近的有利形核位置也被触发而迅速成核与长大, 形成雪花状缩聚区. (3) 起始晶化区 Ge 晶粒迅速长大吞并周围的 Ge 小晶粒, 形成等轴状缩聚区. (4) a-Ge/单晶金属膜.

用类似于 Takamori 等人^[18] 对 a-Ge 爆炸晶化提出的能量模型可解释双层膜中的晶化 (见图 9). 优先晶化的局域处于应变状态, 即自由能较高的状态 (B 点), 此处的 a-Ge 的晶化势垒低. 快速加热 (如退火开始阶段) 应变能集中释放, 对晶化的促进大 (B 点 $\rightarrow$ C 点). 缓慢加热 (如原位观测时) 应变能逐渐释放, 促进作用很小 (B 点 $\rightarrow$ A 点 $\rightarrow$ C 点).

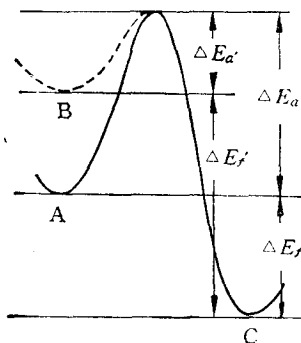


图 9 a-Ge 晶化的自由能曲线示意图

4. Ge-金属非晶合金膜的形成条件及其晶化

Ge-金属系蒸汽原子与温度低于玻璃转化温度 T_g 的衬底碰撞时能否形成稳定非晶合金膜由三个因素决定^[19-21]: (1) 蒸积温度 T_e 和衬底温度 T_s , 这是最基本的热力学因素。(2) 影响蒸积过程中长大相的动力学因素。(3) 我们认为对多组元膜, 原子成分也是重要因素。Ge-金属合金膜的长大相如果是 α -Ge 相, 则周围相金属原子浓度可能高于长大相, 从而影响最终生成的膜的结构。上述因素是相互关联的。我们将纯组元膜相形成温度关系图^[22] 推广到合金膜, 得到相对衬底温度 x -相对蒸汽温度 y -原子成分 z 三维关系图 (见图 10)。

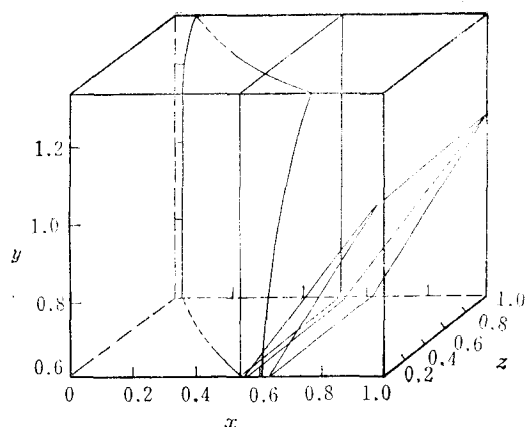


图 10 真空蒸积 Ge-金属合金膜的相形成关系示意图

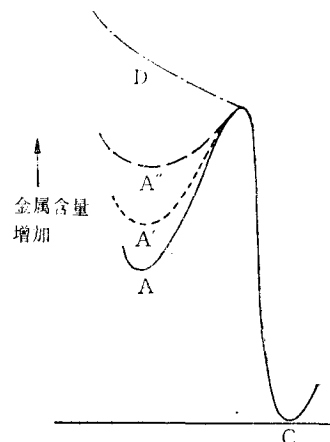


图 11 非晶 Ge-金属合金相自由能随金属含量而变化

合金膜的 T_e 随金属含量的增加而下降。由图 11 可知, 当金属含量较少且膜无偏析时, 金属原子的影响是由于金属原子进入 α -Ge 的四面体组态, 改变了体系的自由能曲线。金属含量愈高, 晶化势垒愈低, T_e 值下降。当金属含量较多时, 膜中出现金属相或 Ge-金属亚稳相的晶粒。这时除上述因素外还发生界面优先成核。两种因素同时起作用, 当 $C_{Au} > 17\text{at}\%$ 或 $C_{Ag} > 18\text{at}\%$ 时, 合金膜的 T_e 值低于双层膜。

北京大学电镜室汪裕萍、盖秀贞、张小平、张解东, 有色金属研究总院电镜室刘安生、李永洪、王锋、张晶, 物理研究所杨大字、邹进等同志在实验上大力帮助, 特致谢忱。

参 考 文 献

- [1] F. Oki *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **8**(1969), 1056.
- [2] J. R. Bosnell and U. C. Voisey, *Thin Solid Films*, **6**(1970), 161.
- [3] S. R. Herd *et al.*, *J. Non-Cryst. Sol.*, **7**(1972), 309.
- [4] D. Sigurd *et al.*, *J. Non-Cryst. Sol.*, **12**(1973), 135; *J. Appl. Phys.*, **45**(1974), 1740.
- [5] G. Ottaviani *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **45**(1974), 1730.
- [6] C. A. Chang *et al.*, *J. Vac. Sci. Tech.*, **21**(1982), 639.
- [7] C. C. Tsai *et al.*, *J. Vac. Sci. Tech.*, **21**(1982), 632.
- [8] K. L. Chopra *et al.*, *Phys. Stat. Sol.*, **a27**(1975), 645; **a33**(1976), 333; *Thin Solid Films*, **47**(1977), 203.
- [9] P. Nath *et al.*, *Phys. Stat. Sol.*, **a34**(1976), 405.
- [10] H. S. Randhawa *et al.*, *Phys. Stat. Sol.*, **a37**(1976), 313; *Sol. Stat. Commun.*, **21**(1976), 73; *J.*

- Non-Cryst. Sol.*, **29**(1978), 311.
- [11] 张人佺等, 电子显微学报, **3**(4)(1984), 69.
- [12] G. W. Rackham and J. W. Steeds, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **41**(1978), 178.
- [13] Zhang Ren-ji *et al.*, *Chinese Physics Letters*, **2**(1985), 221.
- [14] P. Germain *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **48**(1977), 1909; **50**(1978), 6986.
- [15] B. K. Chakraverty and G. M. Pound, *Acta Met.*, **12**(1964), 851.
- [16] 程万荣、吴自勤, 物理学报, **31**(1982), 1387.
- [17] 蔡伟、吴自勤, 物理学报, **31**(1982), 1380.
- [18] T. Takamori *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **20**(1972), 201; *J. Mater. Sci.*, **8**(1973), 1809; **9**(1974), 159.
- [19] A. Barna *et al.*, *J. Non-Cryst. Sol.*, **8—10**(1972), 36.
- [20] E. Pocza *et al.*, *J. Vac. Sci. Tech.*, **6**(1969), 472.
- [21] B. C. Giessen and C. N. Wagner, *Liquid Metals*, Dekker, New York, (1972), 633.
- [22] I. Gutzow and I. Avramov, *J. Non-Cryst. Sol.*, **16**(1974), 128; *Thin Solid Films*, **85**(1981), 203.

CRYSTALLIZATION OF AMORPHOUS Ge IN Ge/Au, Ge/Ag BILAYER FILMS AND Ge-Au, Ge-Ag ALLOY FILMS

ZHANG REN-JI

(Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University)

CHU SHENG-LIN

(Department of Physics, Peking University)

WU ZI-QIN

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

ABSTRACT

In this article, as-evaporated and annealed samples of Ge/Au, Ge/Ag bilayer films and Ge-Au, Ge-Ag alloy films were investigated by TEM. In situ observations of Ge/polycrystalline Au (p-Au) and Ge/p-Ag films during heating were also made by TEM. It is found that crystallization temperature T_c of amorphous Ge (a-Ge) in a-Ge/p-Au is much lower than T_c of a-Ge/monocrystalline Au (m-Au). It is shown that the boundary triple points and other interface defects of p-Au films are the favourable nucleating positions for a-Ge crystallization in bilayer films. T_c of a-Ge in the condensation regions of Ge/p-Au films ($\approx 100^\circ\text{C}$) is lower than T_c ($\approx 150^\circ\text{C}$) in the noncondensation regions. There are some large Ge grains in the condensation regions because of the effect of favourable crystallization in local regions. T_c of a-Ge in a-Ge/p-Ag and a-Ge/m-Ag films is about 280°C . T_c of alloy films is higher than that of correlative bilayer films when metallic content in alloy film is low ($C_{\text{Au}} < 17\text{at}\%$, $C_{\text{Ag}} < 18\text{at}\%$). T_c of alloy films is lower than that of bilayer films when metallic content is relatively high. It is because of supersaturation metallic atoms which reduce the crystallization potential barrier of a-Ge significantly.