

a-Ge/Ag 迭层中的临近效应和互扩散

张裕恒 刘宏宝

(中国科学技术大学物理系)

1987 年 8 月 25 日收到

提 要

本文研究了不同厚度 Ag 膜与 2000 Å 非晶 Ge 膜形成的迭层行为。发现随 Ag 膜厚度的减小,迭层的室温电阻率愈来愈小于相同厚度单层 Ag 膜的室温电阻率,实验在室温下得出明显的临近效应。当对这些迭层退火时,实验得到十分不同的电阻 R_{300K} 与退火温度 T_a 的关系以及不同 T_a 下各种 $R(T_a)-T$ 的关系。由 X 射线衍射结构分析电子显微镜观察和电子探针扫描成分分析的结果,本文给这些退火过程中的新现象以物理解释。

一、引 言

我们已报道了 2000 Å 非晶 Ge/1000 Å Ag 迭层(简写 2000 Å a-Ge/1000 Å Ag)退火过程中 Ag 和非晶 Ge 的互扩散,非晶 Ge 的晶化过程,Ag 膜的缩聚效应等^[1],得到一系列新的实验现象。很自然地使我们想到当 Ag 层厚和薄时,这种互扩散、缩聚、晶化效应等将会不同于上述。

龚昌德等人^[2]指出当金属和半导体接触时,如果金属的 Fermi 面落在半导体能隙中,将会在半导体一侧若干原子层的能隙中感应起态密度。但在 2000 Å a-Ge/1000 Å Ag 系统中,即使存在这种效应,在电导测量中由于厚的 Ag 层也掩盖了这个很有意义的临近效应。

本文测量了不同厚度 Ag 膜的电阻率和相应 a-Ge/Ag 迭层的电阻率,发现随 Ag 膜厚度的减小迭层的电阻越来越小于相应的 Ag 膜的电阻,实验给出明显的临近效应。当对这些迭层退火时,实验得到十分不同的 R_{300K} 与退火温度 T_a 的关系以及不同退火温度下 $R(T_a)-T$ 的关系。由 X 射线衍射的结构分析,电子显微镜照片和电子探针扫描成分分析的结果,本文给这些退火过程中的新现象以物理解释。

二、实 验 结 果

a-Ge/Ag 迭层膜的制备是用电子束先将纯度为 99.999% 的 Ag 蒸发到用常规方法清洗的抛光玻璃片上,然后调换靶源,再将 99.999% 的 Ge 蒸发覆盖 Ag 膜,Ag 的蒸发速率为 72 Å/s, Ge 的蒸发速率为 9 Å/s。镀 Ag 和换靶镀 Ge 都是在真空度 $<5 \times 10^{-6}$ Torr 的真空室中进行,蒸发时衬底温度为 300K。我们分别制备的 a-Ge/Ag 迭层的厚度为

2000 Å/2000 Å, 2000 Å/1000 Å, 2000 Å/500 Å 和 2000 Å/100 Å 四组样品. 分别取出一个在真空退火炉中进行 100°C, 200°C, 300°C, 400°C 和 500°C 历时 1h 退火, 退火炉的真空度为 3×10^{-2} Torr.

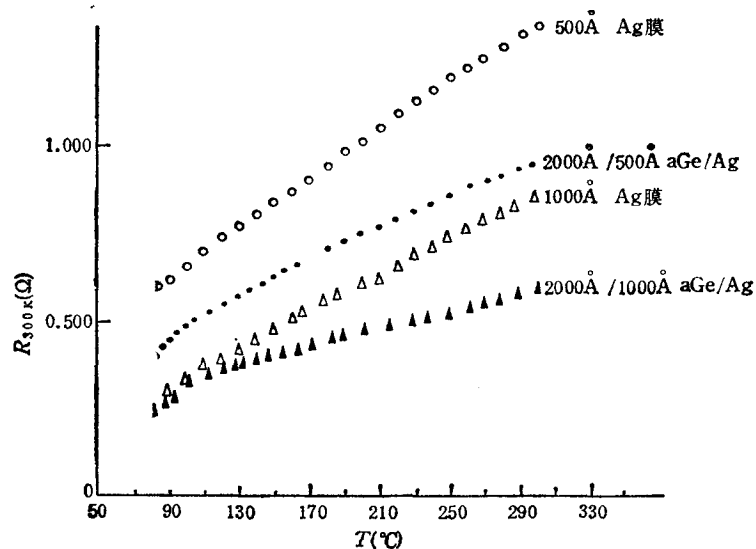


图1 2000 Å a-Ge/500 Å Ag 选层和 500 Å Ag 膜, 2000 Å a-Ge/1000 Å Ag 选层和 1000 Å Ag 膜的 R_{300K} 与 T 的关系

○ 为 500 Å Ag 膜; ● 为 2000 Å a-Ge/500 Å Ag 选层; △ 为 1000 Å Ag 膜;
▲ 为 2000 Å a-Ge/1000 Å Ag 选层

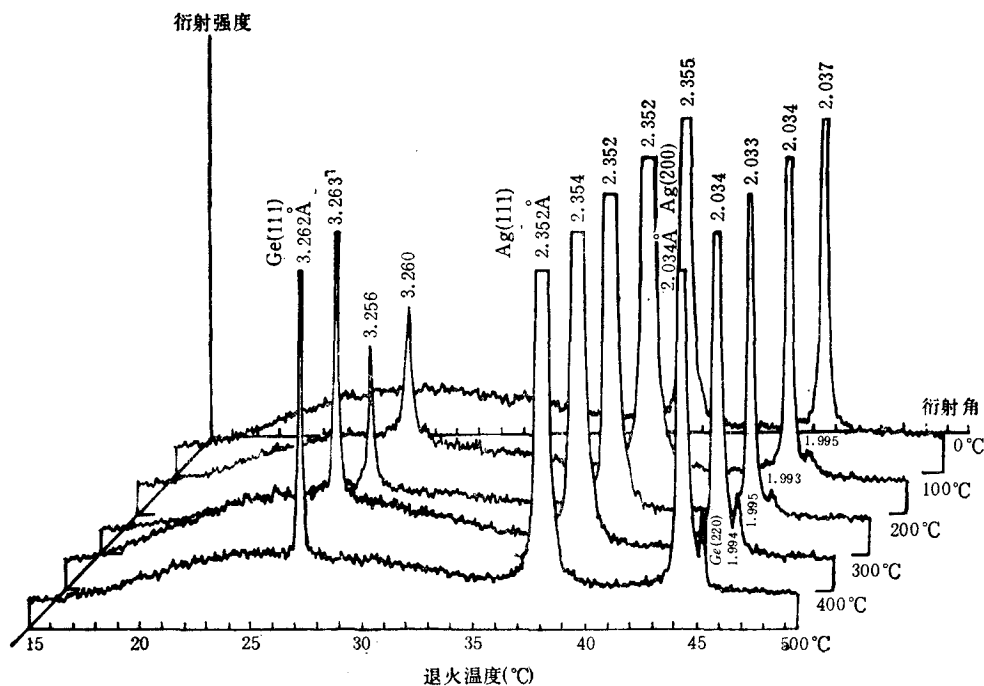


图2 2000 Å a-Ge/2000 Å Ag 选层经 200°C, 300°C, 400°C 和 500°C 退火的 X 射线衍射图

表 1 不同厚度 Ag 膜和 a-Ge 迭层的室温电阻率

迭层中 Ag 膜的厚度 (Å)	100	500	1000	2000
$\rho_{300K} \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$	0.136	0.95	1.2	3.16

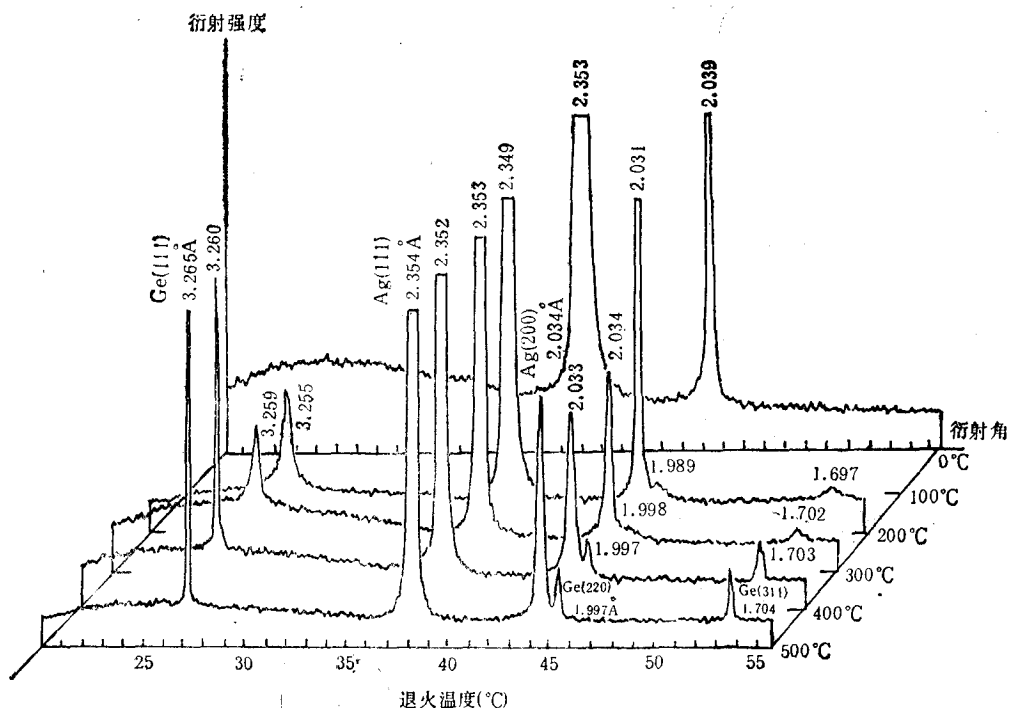


图 3 2000 Å a-Ge/1000 Å Ag 迭层经 200°C, 300°C, 400°C 和 500°C 退火的 X 射线衍射图

表 2 2000 Å a-Ge/2000 Å Ag 迭层在 Ag (220) 面上 X 射线衍射峰随 T_a 变化

退火温度(°C)	100	200	300	400	500
Ag (220) 面上衍射峰强度计量	8589	7398	4744	6796	9516

1. 原始样品的结构、形貌和电导

对室温下制备的样品进行 X 射线衍射和电子显微镜、电子扫描观察给出:除了在(111)和(220)面上的典型的 Ag 峰外, Ge 为非晶;表面形貌照片为均匀的暗度相同的非晶 Ge;沿膜面的 Ag 分布均匀. 这些结果表明 Ag, Ge 未形成固溶相^[1], 迭层界面互扩散很弱, 可以认为是较清晰的界面. 图 1 给出 2000 Å a-Ge/1000 Å Ag 迭层, 1000 Å Ag 膜与 2000 Å a-Ge/500 Å Ag 迭层, 500 Å Ag 膜的电阻 R_{300K} 与温度 T 关系. 100 Å 和 2000 Å Ag 的迭层膜的 $R_{300K}-T$ 关系分别在后面给出的退火过程中的 $R(T_a)-T$ 关系中. 2000 Å 厚的单层 Ge 膜是典型的半导体电阻温度关系, 阻值在 $10^4-10^5 \Omega$ 量级. 因此膜电阻几乎全部是 Ag 膜的贡献. 但从图 1 实验结果明显地看到, 迭层膜的电阻低于单膜, 在温度

高于 90K, $R_{300K}-T$ 的斜率小于 $R_{Ag}-T$, 这个结果给出 Ag 膜与 a-Ge 膜形成迭层后其电阻率大大降低. 表 1 给出不同厚度 Ag 膜迭层的室温电阻率. 大块 Ag 的室温电阻率是 $1.49 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$.

2. 退火效应——互扩散

1) 退火过程中的互扩散

图 2 和图 3 分别为 2000 Å a-Ge/2000 Å Ag 和 2000 Å a-Ge/1000 Å Ag 迭层不同退火的 X 射线衍射线. 从实验结果看到随 T_a 增加, 非晶 Ge 不断晶化, Ge 在 (111) 面、(311) 面衍射峰出现并迅速增强; Ag 衍射峰出现一个新的变化过程, 从图 3 上明显看到 Ag 在 (220) 面上的衍射峰, 在 $T_a < 300^\circ\text{C}$ 退火时逐渐减小, 当 T_a 再升高又重新增加, 图 2 由于 Ag 层厚衍射峰强, 这个过程表现不明显, 但峰的强度计数却很清楚地给出如图 1 的结果, 见表 2. 对 500 Å 和 100 Å Ag 迭层亦有类似结果.

图 4 和图 5 (见图版 I), 图 6 和图 7 (见图版 II) 的照片分别是 2000 Å, 1000 Å, 500 Å

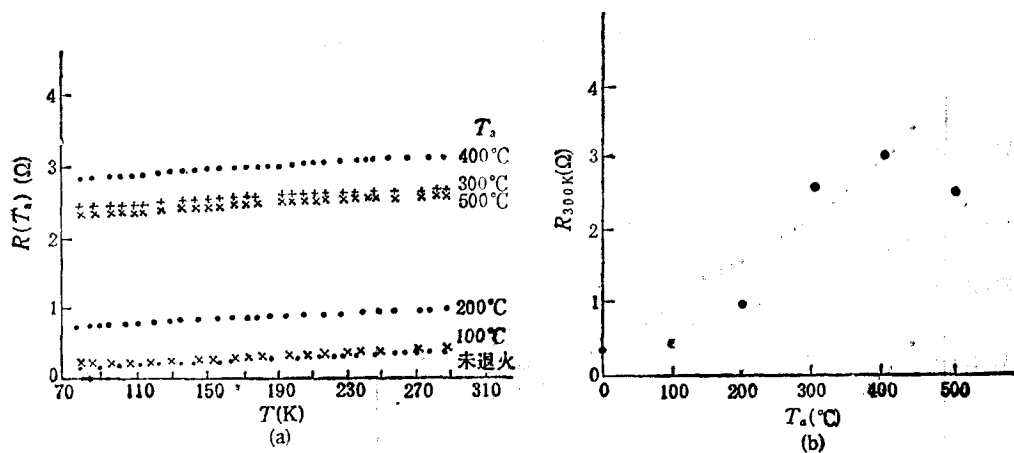


图 8 2000 Å a-Ge/2000 Å Ag 的 $R(T_a)-T$ 和 $R_{300K}-T_a$ 关系

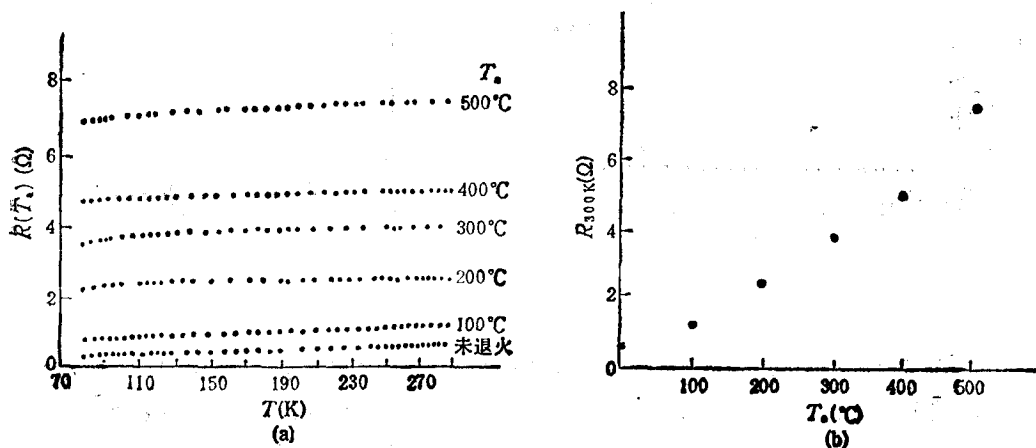
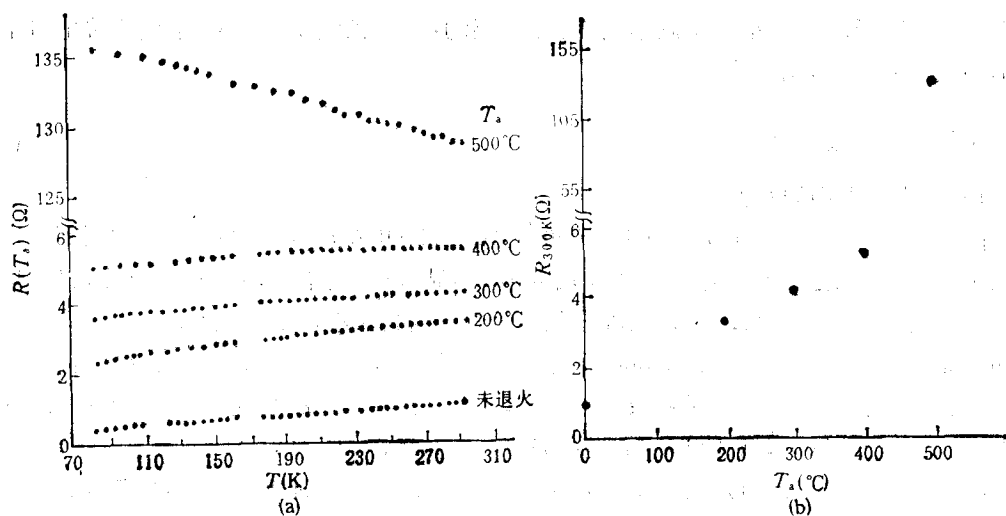
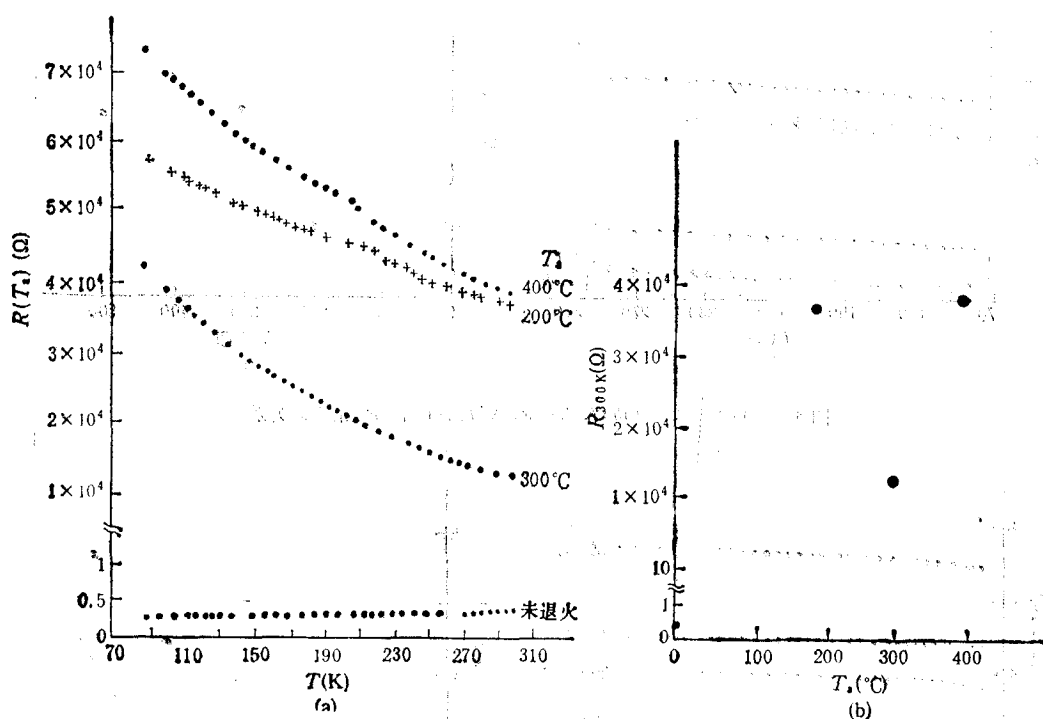


图 9 2000 Å a-Ge/1000 Å Ag 的 $R(T_a)-T$ 和 $R_{300K}-T_a$ 关系

图 10 2000 Å a-Ge/500 Å Ag 的 $R(T_s)$ - T 和 R_{300K} - T_s 关系图 11 2000 Å a-Ge/100 Å Ag 的 $R(T_s)$ - T 和 R_{300K} - T_s 关系

和 100 Å Ag 膜和 2000 Å a-Ge 迭层不同退火温度下的电子显微镜照片和电子探针给出的 Ag 成分分析。对 2000 Å a-Ge/2000 Å Ag 迭层在 300°C 退火 1h 在 3k 放大倍数下, 电子显微镜照片给出均匀暗区, 400°C 出现明暗交错花纹照片, 见图 4(a)。对于 1000 Å 和 500 Å Ag 迭层, 在 300°C 即出现花纹, 见图 5(a) 和图 6(a); 而对 100 Å 的情

况,则是在 200℃ 就出现花纹,见图 7(a). 从图 4(a) 和 (b), 图 5(c) 可明显看到 Ag 沿膜面的不均匀性. 这些结果说明在 Ge/Ag 迭层中不仅存在 Ag 的缩聚扩散(见照片中亮区),底层 Ag 缩聚成无定形小颗粒渗透到逐渐晶化的 Ge 间隙中,致使上层的 Ge 表面上出现 Ag 的图形,而且从 Ag 的成分扫描线还清楚地看到 Ag, Ge 存在原子间的互扩散.

2) 不同温度退火的 $R(T_a)-T$ 关系

图 8(a), 图 9(a), 图 10(a) 和图 11(a) 分别给出 2000 Å、1000 Å、500 Å 和 100 Å Ag 与 2000 Å a-Ge 迭层的室温和经 100℃, 200℃, 300℃, 400℃ 和 500℃ 退火后,样品的 $R(T_a)-T$ 关系,图 8(b), 9(b), 10(b) 和 11(b) 分别给出室温电阻 R_{300K} 与 T_a 的关系. 实验发现未经退火的诸样品的 $R_{300K}-T$ 关系都是典型的金属型的,且阻值都在欧姆量级. 对于 2000 Å 和 1000 Å Ag 迭层,退火后除了阻值 ($<10\Omega$) 增加外, $R(T_a)-T$ 关系近似平行于 $R_{300K}-T$; 对 500 Å Ag 膜迭层样品,在 $T_a < 400^\circ\text{C}$, $R(T_a)-T$ 和上述类似,当 $T_a = 500^\circ\text{C}$ 时,不仅阻值猛增了两个量级(达百欧),而且 $R_{500^\circ\text{C}}-T$ 出现半导体型关系,见图 10(a); 对 100 Å Ag 膜迭层,出现十分奇特的 $R(T_a)-T$ 和 $R_{300K}-T_a$ 关系,当 $T_a > 200^\circ\text{C}$, 不仅 R_{300K} 值比未退火的值增加了约四个数量级,并出现半导体型 $R(T_a)-T$ 关系,而且对 $T_a = 200^\circ\text{C}$ 和 400°C 样品,以某一特定温度为界限出现两种类型半导体的温度关系,见图 11(a).

至于 $R_{300K}-T_a$ 关系,对 1000 Å 和 500 Å Ag 迭层,随 T_a 增加 R_{300K} 单调增加;对 2000 Å Ag 迭层,在 $T_a = 400^\circ\text{C}$ 时, R_{300K} 出现极值;对于 100 Å Ag 迭层, $T_a = 200^\circ\text{C}$ 和 400°C , R_{300K} 大于 $T_a = 300^\circ\text{C}$ 的值.

三、讨 论

1. 临近效应

由于 2000 Å 厚的 Ge 膜的电阻在 $10^5\Omega$ 数量级,而我们研究的所有不同厚度的 Ag 膜皆在 Ω 数量级,如果 Ge/Ag 迭层是其简单的 Ag, Ge 膜并联,则迭层的电阻应是 Ag 膜的电阻. 但图 1 和表 1 给出的迭层电阻低于相应的单独 Ag 膜电阻,且随 Ag 膜厚度的减小其效应愈来愈大. 显然这个效应来自迭层中存在的相互作用.

当金属与半导体接触时,在体系达到平衡之后,金属与半导体的化学势必须相等,通常造成肖特基势垒^[3]. 如果只考虑迭层中两层接触面的薄层,则可简化为一个十分简单的模型: 金属的 Fermi 面落在半导体能隙中. 龚昌德^[2]指出当金属与半导体接触时,在半导体一侧若干原子层内半导体的能隙中可以被感应起态密度,记其态密度为 $N_g(\epsilon)$. 这就表明在半导体一侧存在可以为热激发电子占据的空态. 我们知道金属的自由电子态密度为

$$N_n = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \epsilon^{\frac{1}{2}} \frac{1}{e^{(\epsilon - E_F)/kT} + 1}, \quad (1)$$

则在 Fermi 面上的空态数 N_p 为

$$N_p = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \epsilon^{\frac{1}{2}} \left[1 - \frac{1}{e^{(\epsilon - E_F)/kT} + 1} \right]. \quad (2)$$

由于半导体能隙中空态的存在,则可被金属中激发电子占据的态密度为 $N_p + N_g$. 金属中的电导是正比于 $N_n N_p$, 显然由于临近效应导致电子的电导将从 $N_n N_p$ 增加到 $N_n(N_p + N_g)$. 将此模型进一步简化可以认为体系的电阻是 Ag 膜的电阻 R_{Ag} 与临近效应造成的电阻率很低的一层很薄的“临近效应膜”电阻 R_s 的并联. 由此模型可以很容易地说明图 1 的实验结果. 当迭层中的 Ag 膜薄时,电阻大,迭层电阻中 R_s 起主要作用,随 Ag 膜厚度的增加,其电阻越来越小,并联后 R_s 的作用也越来越小. 如表 1 所述.

2. 互扩散

实验给出两种互扩散现象:一种是 Ge, Ag 原子间新的互扩散,随 T_a 升高先出现 Ge 原子扩散到 Ag 中, T_a 再升高, Ge 又重新析出,见图 2 及表 2 Ag 的 (220) 面衍射峰的变化. 另一种是 Ag 的缩聚扩散. 对 2000 Å a-Ge/1000 Å Ag 迭层的两种结果已在文献 [1] 中讨论了.

本文的形貌照片给出,当 Ag 膜薄时出现花纹的退火温度低,如对 Ag 膜是 100 Å, $T_a = 200^\circ\text{C}$ 退火 1h, 照片见到花纹; Ag 膜厚则 T_a 高才出现,如对 2000 Å Ag 膜,在 400°C 退火 1h 才出现花纹. 这是 Ag 的缩聚扩散的必然结果, Ag 膜薄,缩聚颗粒的尺寸小,因此这些小颗粒的 Ag 容易向非晶 Ge 中扩散,反之则不易. 正是由于这个原因,小的 Ag 缩聚颗粒阻碍 Ge 晶粒长大,而在厚的 Ag 膜中缩聚颗粒大,则其间隙亦大,提供了 Ge 长成大晶粒的条件,从图 4 到图 6 可以看到,同样 500°C 退火 1h, 长成的 Ge 晶粒为从 500 Å, 1000 Å 到 2000 Å 逐渐增大.

3. a-Ge/Ag 迭层退火过程中的电导

图 8 到图 11 给出十分不同的 $R(T_a)-T$ 的关系. 对 2000 Å 和 1000 Å Ag 的迭层,从电子显微镜形貌图可见,退火温度低时, Ge 是以结晶小颗粒嵌在 Ag 母体中,随 T_a 升高 Ge 晶粒长大,甚至形成 Ag, Ge 交错的岛 (如图 5 500°C 退火的情况), 从沿膜面的电子探针 Ag 成分线给出, Ag 虽出现很强的不均匀性,但 Ag 岛还是相联的,因此体系的电导主要受到 Ag 中声子的散射,故出现近似于平行的 $R(T_a)-T$ 关系. 随 T_a 增加,电阻值增加是由于 Ag 中的 Ge 杂质和 Ge 结晶颗粒界面的散射贡献不断增强之故. 对 2000 Å 迭层,图 2 的 X 射线衍射给出,由于 Ag 的缩聚颗粒大,故在同样的 T_a 下 Ag 峰和 Ge 峰都强于 1000 Å Ag 膜的情况,见图 1. 对 500°C 退火,出现大的 Ge 晶粒,这样原子 Ge 更容易从 Ag 中析出以致 Ag 的电导率增加,再加上大晶粒 Ge 造成界面散射小,故 2000 Å Ag 迭层在 500°C 退火后电阻反而减小,见图 8(a) 和 (b).

对于较薄的 500 Å 的 Ag 膜迭层,在 400°C 退火温度以下和上述相同,电导来自于 Ag, 而当经 500°C 退火 1h 后,小颗粒 Ag 的缩聚和小颗粒 Ge 的晶粒混杂交错,见图 6(c), Ag 不形成通路,电流必须流经 Ge, 因此体系的电阻从 Ω 数量级猛升到百 Ω 数量级. 且 $R_{500^\circ\text{C}}-T$ 电阻关系主要来自 Ge, 出现负的电导温度系数.

对于很薄的 100 Å Ag 膜迭层很容易发生缩聚颗粒扩散,退火到 200°C Ag 缩聚颗粒已扩散到 Ge 表面,另外图 7(a) 的形貌图给出 Ag 区很暗,说明 Ag 中含较多的 Ge 原子,且由于 Ag 少,细微的 Ag, Ge 交错使体系 Ag 不连通,因而电阻主要来自 Ge 的贡献,其

阻值达 $10^4 \Omega$ 数量级.

我们的实验给出,随 Ge 的逐渐晶化,其电阻降低(图未画出),当 T_a 到 300°C 退火 1h 后,由于 Ge 晶化,以至体系电阻反而从 200°C 退火的 $3.6 \times 10^4 \Omega$ 降到 $1 \times 10^4 \Omega$. 当 T_a 再升高,不仅 Ge 的晶化区扩大,而且 Ge 中的 Ag 杂质析出,Ge 中载流子数减少,故阻值又重新增加到 $3.7 \times 10^4 \Omega$. 这个退火过程见图 11(a) 和 (b).

4. a-Ge/Ag 迭层退火过程中临近效应的再现

我们知道半导体中的杂质、缺陷、应力等可以引起能带畸变,甚至使金属-半导体接触体系中金属的 Fermi 面不落到能隙中,以致从金属流入半导体的电流必须穿越半导体一侧的位垒;其次如果 0K 时金属的 Fermi 面仍落于能隙,但由于半导体内的晶格热振动等价于对能带的畸变,则促使 Fermi 面不落于能隙中.

由这个模型,图 11(a) 中经 200°C 和 400°C 退火的迭层,其 $R(T_a)-T$ 关系就很容易解释了. 200°C 退火形成 Ag, Ge 交错的岛,此时 Ag 中被扩散进的 Ge 原子改变纯 Ag 的 Fermi 能,且 Ge 中加入 Ag 杂质使 Ag 的 Fermi 面不落入 Ge 的有效能隙,体系载流来自 Ge,故出现半导体的 $R_{200^\circ\text{C}}-T$ 关系.

$$R_{200^\circ\text{C}} \propto e^{\alpha_1 E_g / kT} \quad T > 210\text{K}, \quad (3)$$

式中 E_g 是 Ge 的能隙, α_1 是加入 Ag 杂质的修正系数. 而当温度降到 210K 以下时, Ge 的晶格热振动的减小相当于逐渐减小这些有效能隙 $\alpha_1 E_g$ 的畸变,致使 Fermi 面落入能隙 $\alpha_1 E_g$ 中发生临近效应,则

$$R_{200^\circ\text{C}} \propto e^{\alpha_2 E_g / kT} \quad T < 210\text{K}. \quad (4)$$

这里的 $\alpha_2 < \alpha_1$ 来自临近效应使原来的有效能隙 $\alpha_1 E_g$ 中感应起态密度,导致更小的有效能隙 $\alpha_2 E_g$. 因此 $T > 210\text{K}$ 和 $T < 210\text{K}$ 有两种半导体的电阻温度关系.

经 300°C 退火 1h 后, Ge 从 Ag 中析出, Ge 晶化程度增加,因此就 Ge 而论,其阻值要降低(结晶态电阻小于非晶), Ge 的能隙增大,假设 $\alpha_1 = 1$. 同时 Ag 的 Fermi 面由于 Ge 杂质的析出也变化,若此时 Ag 的 Fermi 面不落于 E_g 中,且 Ge 的晶格振动并不影响 Ag 的 Fermi 面不落到 E_g 中,则在所测量温区内

$$R_{300\text{K}} \propto e^{E_g / kT}. \quad (5)$$

当 400°C 退火 1h, Ge 晶粒长大,除了体系电阻升高外, Ag-Ge 整齐界面增加, Ge 能隙畸变小. 在高温区 ($>200\text{K}$), 等价的晶格振动导致能隙的畸变使 Fermi 面不落入能隙中,故在 $T > 200\text{K}$ 下, $R_{400^\circ\text{C}}-T$ 按 (5) 式规律,因此此段 $R_{400^\circ\text{C}}-T$ 完全平行于 300°C 退火情况;当 $T < 200^\circ\text{C}$, Fermi 面落入能隙,则

$$R_{400^\circ\text{C}} \propto e^{\alpha E_g / kT}, \quad (6)$$

α 是临近效应的修正系数. 故 400°C 退火亦出现类似于 200°C 退火的两种半导体 $R-T$ 关系.

参 考 文 献

- 【1】 刘宏宝、王冀洪、王昌燧、薛白、张裕恒,物理学报, 36(1987), 924.

- [2] 龚昌德、邢定钰、刘楣, 物理学报, **33**(1984), 967.
[3] 谢希德、方俊鑫, 固体物理学, 上海科学技术出版社.

THE PROXIMITY EFFECT AND MUTUAL DIFFUSION IN a-Ge/Ag LAYERS

ZHANG YU-HENG LIU HONG-BAO

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

In the present work, the behaviors of a-Ge/Ag composite layers are studied. These layers are composed of amorphous Ge film with thickness 2000 Å and Ag film with different thickness. It is found that, when the thickness of Ag film decreases, the electrical resistivity of the composite layer at room temperature becomes more and more smaller than that of Ag monolayer with the same thickness. The proximity effect at room temperature is shown clearly by experiment. As the samples are annealed, we obtain various $R(T_a)$ - T relations under different annealing temperature T_a and various dependences of R_{300K} on T_a for layers with different thickness of Ag film. Based on structural analysis by XRD and composition analysis by EMP, and observation with TEM and SEM, the new phenomena are explained.