

退火对非晶 Ge/晶态 Ag 迭层膜性质的影响

刘宏宝 王冀洪 王昌燧 薛 白 张裕恒

(中国科学技术大学物理系)

1986年8月8日收到

提 要

本文利用X射线衍射,扫描电子显微镜和电阻温度关系的测量,研究了非晶 Ge/晶态 Ag 迭层膜的退火行为。低温电阻的测量温区为 80—300 K,同时给出了室温电阻和退火温度的关系。实验发现一个新的互扩散现象:随着退火温度的升高,Ge 不断晶化,同时,部分 Ge 由于扩散而溶于 Ag 中,退火温度再升高,扩散到 Ag 中的 Ge 又重新析出。利用电阻变化估算出 Ge/Ag 互扩散的激活能为 0.15 eV。

本文还讨论了退火过程中各结构下的输运性质。

一、引 言

近年来,金属/半导体界面的工作很受重视,但这方面的工作多是着重于研究体系的结构^[1]、形成动力学和扩散机制^[2],很少研究这个体系的输运性质以及在加热退火过程中扩散、互溶、晶化等不同阶段体系输运性质的变化。

此外,有关 Ge 和 Ge 及其它金属界面的超导电性的起源问题,引起了很多学者的关注^[3,4]。显然,考虑 Ge/Ag 界面的扩散及相互作用行为对输运性质的影响,对探讨 Ge/Ag 界面引起的超导电性问题,将是有益的。

本文对非晶 Ge/晶态 Ag 体系进行不同温度的退火。对这些退火处理的样品,利用 X 射线衍射,观察了非晶 Ge 的晶化;利用扫描电子显微镜 (SEM),观察了非晶 Ge/晶态 Ag 体系的扩散和缩聚,并且用电子探针给出膜经过退火后的横向(沿膜面方向)不均匀性;对应这些特殊结构,测量了 80—300 K 温区内电阻温度关系。实验发现一个新的扩散过程。由这些不同手段的实验结果,分析探讨了由退火导致不同结构下的输运性质。

二、实验结果

1. 样品制备

非晶 Ge/晶态 Ag 迭层膜是利用电子束蒸发 Ge 和 Ag 材料制备的。所用衬底是经过常规方法清洗的表面抛光的玻璃片。真空度为 5×10^{-6} Torr,蒸发衬底温度约为 300 K。

首先在衬底上蒸镀上一层 Ag,之后再调换靶材,蒸镀第二层 Ge,样品的形状如图 1

所示。Ag 的蒸发速率为 $72 \text{ \AA}/\text{s}$, Ge 的蒸发速率为 $9 \text{ \AA}/\text{s}$, 样品的厚度为非晶 Ge 2000 \AA / 晶态 Ag 1000 \AA 。真空退火炉的真空度为 3×10^{-2} Torr 左右, 退火温度分别为 $100, 200, 300, 400$ 和 500°C 。

对没有退火和不同温度下退火的样品分别做了 X 射线衍射, 扫描电子显微镜和电导的测量。

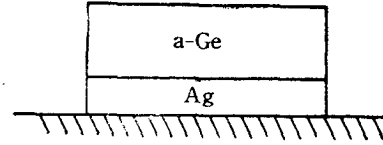


图 1 样品示意图

2. X 射线衍射结果

X 射线是 CuK_α 辐射, 衍射仪工作条件为 50 kV , 150 mA 。图 2 给出了不同退火样

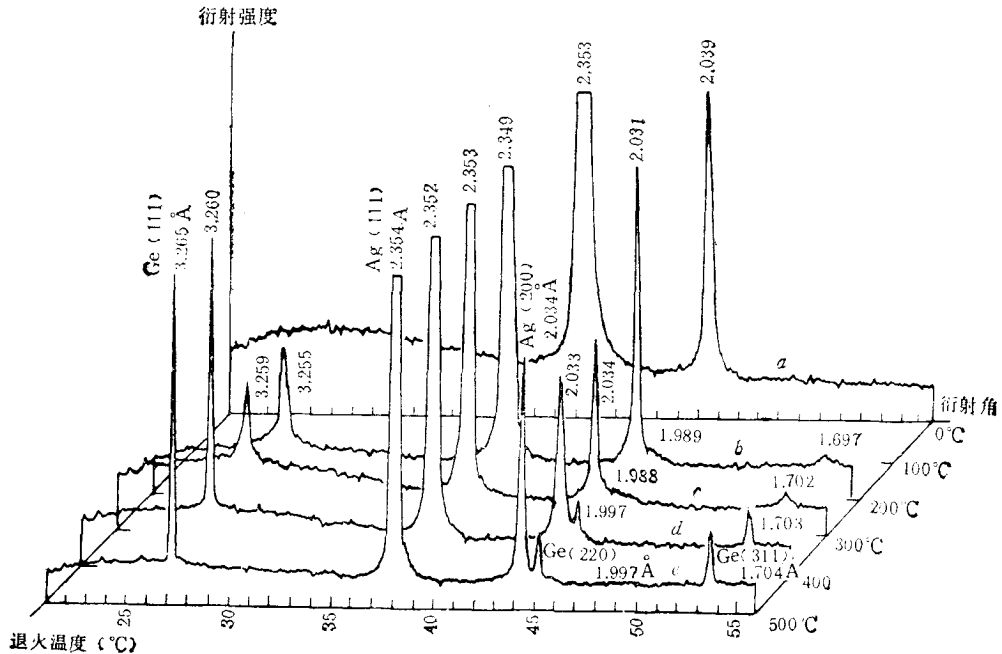


图 2 未退火和不同温度退火样品的 X 射线衍射图

品的 X 射线衍射图。衍射线 a 给出刚制备好样品的衍射图案。从衍射线可以看到只有很尖锐的 Ag 在 (111) 和 (200) 面上的衍射峰, 这说明 Ag 膜是十分好的晶态。衍射包络线表示出 Ge 是很好的非晶态。衍射线 b 是 200°C 真空退火 1 小时样品的衍射图。除了 Ag 峰外, Ge (111) 面上的衍射峰明显出现, 在 Ge 的 (220) 和 (311) 面上也显露出弱的衍射峰。这表明退火达 200°C 时, 非晶 Ge 膜已经晶化, 显然在我们制备样品的条件和退火处理下, 非晶 Ge 膜的晶化温度低于 200°C 。衍射线 c 是 300°C 真空退火 1 小时样品的衍射图。这时 Ge 的各面上衍射峰强度和 200°C 退火情况相差无几, 这说明从 200°C 增加到 300°C 退火, Ge 的晶化并不严重, 但是 Ag 在 (111) 面和 (200) 面的衍射峰强度比 200°C 退火却有明显的减弱。衍射线 d 是 400°C 真空退火 1 小时样品的衍射图。看出这时 Ge 在 (111) 面上的衍射峰强度有很大增强, 同时在 Ge 的 (220) 和 (311) 面上的衍射峰强度也有一定增强, 说明 400°C 退火后使 Ge 的晶粒长大, 而和 300°C 退火情况相比,

Ag 在 (111) 面和 (200) 面的衍射峰强度几乎没有变化。衍射线 c 给出 500°C 退火 1 小时样品的衍射图。这时在 Ge 的 (111), (220) 和 (311) 面上的衍射峰都较 400°C 有所增强, 同时 Ag(111) 和 (200) 面上的衍射峰又重新增强。

3. 扫描电子显微镜结果

对于上述进行 X 射线衍射的样品作了扫描电子显微镜观察。

没有退火的迭层膜, 扫描电子显微镜形貌图表明上层是完全均匀的非晶 Ge 的形貌, 图上为均匀的暗区。图 3(a), (b), (c) 和 (d) (见图版 I) 分别给出 200, 300, 400 和 500°C 真空退火 1 小时样品的表面形貌图。对 200, 300 和 500°C 退火 1 小时的样品, 我们还做了 Ag 成分线分析。

图 3(a) 给出 200°C 退火的情况, Ge 膜表面已出现不均匀, 暗区为 Ge 密度高处, X 射线衍射表明其中部分 Ge 已晶化。图 3(a) 中密集的亮线是 Ag 成分线, 它表明底层 Ag 只在小尺度上出现横向(即沿膜面)不均匀性。图 3(b) 给出 300°C 退火的情况, 此时 Ge 以小晶粒嵌在膜中(小暗点), 亮区为含 Ge 的 Ag。它对应于图 2 中衍射线 c。从 Ag 的成分线可以看到 Ag 的横向不均匀性比 200°C 增强。

经 400°C 退火 1 小时, SEM 给出 Ge 晶粒长大, 且十分密集地嵌在 Ag 体中。到 500°C 退火 1 小时, 与 400°C 相比, 在 400°C 密集的 Ge 晶粒已连接起来形成岛状, 此时 Ge 体岛与 Ag 体岛互相交错, Ge 岛的暗度和 Ag 岛的亮度分明, 清晰。Ag 成分线给出 Ag 横向不均匀性严重。此外, 对暗、亮岛区成分分析表明: 暗区对应于高浓度 Ge, 其中有少量 Ag; 亮区对应于高浓度 Ag, 并含少量 Ge。

4. 电阻温度曲线

我们采用标准的四端引线法测量了上述诸样品的电阻温度关系。测量温区为 80—300 K。测温利用标定好的铜-康铜热电偶。从实验结果可以看到, 不同退火的样品除了阻值发生很大变化外, 其曲线的斜率变化很小。随退火温度的升高, 样品电阻变化很迅速(见图 4)。

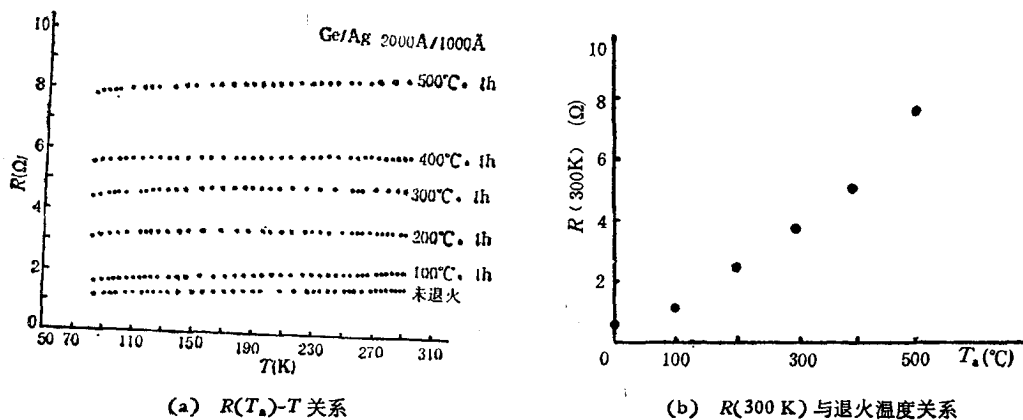


图 4

三、讨 论

1. 非晶 Ge 的晶化和 Ag 的缩聚

电子束蒸发制备出的非晶 Ge/晶态 Ag 迭层膜各层厚度均匀, 经退火两者相互扩散, 到 500℃ 退火. 从图 3(d) 可看出, Ag, Ge 以岛状相互交错, Ge 区呈现结晶, 均匀的底层 Ag 重新缩聚. 据上述的 X 射线衍射和 SEM 照片, 可以讨论这个非晶 Ge 晶化和 Ag 缩聚过程.

样品退火时, 上层的非晶 Ge 原子要迁移, 趋向于重新排列而晶化, 这样, 在非晶 Ge 膜中首先将出现 Ge 原子排列密度的不均匀性. 同时, 热激活的一部分 Ag 原子向疏密度 Ge 区扩散, 致使 Ag 的晶粒纵向生长. 为了简单, 我们假设 Ag 晶粒以球冠的形状向疏密度 Ge 区扩散长大, 这样势必使疏密度的 Ge 膜凸起, 如图 5(b) 所示. Ge 膜的凸起引起表面能的增加. 为了降低体系能量, Ge 原子必须从球冠中央向四周迁移, 见图 5(c). 这些迁移的 Ge 增大了密区 Ge 的密度.

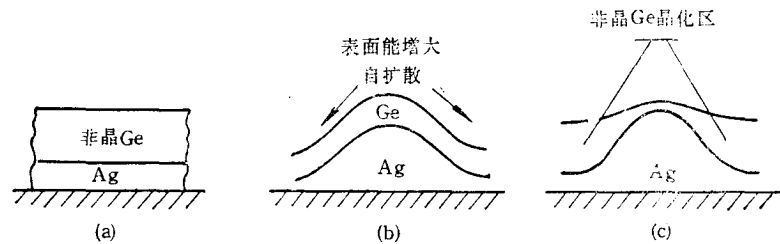


图 5 Ge 晶化、Ag 缩聚过程示意图

对单纯的非晶 Ge 膜, 其晶化主要靠热激活使原子迁移重新排列而完成, 但在非晶 Ge/晶态 Ag 迭层体系中, Ag 的重新缩聚给 Ge 原子向密集处迁移提供驱动力. 这些密集的 Ge 原子相互作用增强, 易于重新排列产生晶化, 这也就是迭层体系中 Ge 晶化温度低的原因. 当然上述讨论的非晶者的晶化和 Ag 的重新扩散缩聚是相互依存的, Ge 原子的迁移为 Ag 的扩散缩聚提供方便, 而 Ag 的缩聚将促进 Ge 原子的迁移.

2. Ge-Ag 互扩散中的新现象

从图 2 可以看到 Ag 衍射峰的变化过程是: 首先随着退火温度的升高, Ag 衍射峰的强度逐渐减弱(从图 2 中 a—c), 当退火温度到 400℃ 后又开始增强. 其相应的形貌图给出退火过程中 Ag, Ge 相互扩散, 到 200℃ 与 300℃, Ge 成为嵌在 Ag 中的小晶粒, 400℃ 后 Ge 晶粒长大逐渐形成相互渗透的岛, 如图 3(d). 上述结果似乎是由于退火, Ag 和 Ge 互扩散, Ag 以小颗粒进入 Ge 层, 温度低时 Ag 缩聚的颗粒大, 随温度升高扩散加骤, Ag 将以小颗粒进入 Ge 层, 因此 Ag 的颗粒细化导致 Ag 峰的逐渐减弱. 而当温度再升高时, Ge 和 Ag 各自再结晶, 故退火温度超过 400℃ 后, 除了 Ge 峰不断增强外, Ag 峰也增强.

然而, 仔细分析图 3 和观察形貌图中 Ag 含量的扫描轨迹, 可知上述讨论的过程并非

如此简单。首先从图 3(b) 和 (c) 明显看出 300℃ 是 Ge 以小颗粒嵌到 Ag 中, 而 400℃ 是无定形颗粒状 Ag, Ge 的混合, 400℃ 的 Ag 颗粒远小于 300℃, 那么 400℃ 的 Ag 峰强度要比 300℃ 弱, 而实验上由峰值的强度计数给出 400℃ Ag 峰比 300℃ 略有增强; 再则实验给出暗区 Ge 有 Ag 的含量, 同样亮区的 Ag 中亦有 Ge 含量。因而除了上述过程外, 还存在一个新的扩散过程: 当退火时, Ag-Ge 互扩散, 在 Ag 中 Ge 可视为杂质, 因此含杂质 Ge 的 Ag 体就不如纯 Ag 晶化完整, 故 Ag 峰低, 且相应形貌图中 Ag 区亮度不强。随退火温度的升高, Ge 向 Ag 中扩散使 Ag 中 Ge 含量增高, 其效果将使 Ag 峰不断减弱。有必要强调指出这种扩散过程必须有非晶 Ge 的扩散源存在。但是由于退火致使非晶 Ge 不断晶化, 这将导致向 Ag 中扩散的非晶 Ge 不断减少, 即扩散源的量不断降低。由于扩散源浓度的降低, Ag 中的含 Ge 量成为过饱和, 以致 Ag 所含高浓度的 Ge 将重新析出或脱溶, 使得 Ag 中含杂量减少, 故 Ag 的晶化程度重新增强, X 射线衍射的 Ag 峰亦将增强。因而图 2 给出的 Ag 衍射峰随退火温度升高的变化过程是扩散和脱溶的竞争结果。

3. 电阻温度关系

我们知道, 对于金属材料, 在高温时电阻率为

$$\rho(T) = \rho_i(T) + \rho_0, \quad (1)$$

其中 $\rho_i(T) \propto AT$ 来自声子对电子散射的贡献。 ρ_0 为剩余电阻率, 它是杂质、缺陷、晶界等对电子散射的结果, 基本上不随温度变化。

在我们研究的体系中, 图 4(a), (b) 是 $R(T_a)-T$ 和 $R(300K)-T_a$ 的实验结果。未退火的迭层电阻主要来自 Ag 膜, 因为非晶 Ge 膜的电阻比 Ag 膜约大五个数量级, 所以实验测得的电阻基本上是两者并联中的 Ag 膜的结果。这也说明未退火的迭层膜, Ag 与 Ge 之间的互扩散非常小。

图 4(a) 中退火在 400℃ 以下的样品, 其 $R(T_a)-T$ 关系都可用 (1) 式描述。由图 3(a), (b) 和 (c) 可以看到互扩散除了导致 Ag 中含有 Ge 以外, 在 Ag 中还嵌进小颗粒的 Ge, 因此 ρ_0 主要来自扩散在 Ag 中的杂质 Ge 和嵌在 Ag 中小颗粒 Ge 对电子的散射。实验给出 $\rho_i(T)$ 基本不变, 说明随 T_a 的升高体系中声子对电子的散射基本不变。

当 $T_a > 400^\circ\text{C}$, 已没有 Ag 的通路, 缩聚的 Ag 和晶化的 Ge 形成彼此交错的岛(图 3(d)), 此时电流必须流经 Ge, 因此 ρ_0 主要来自 Ge 电阻, 其 $R(T_a)-T$ 关系可简单地看作 ρ_{Ag} 和 ρ_{Ge} 贡献之和, 但在 80—300 K 温区中, ρ_{Ge} 变化不大, 故实验得到的 $R(T_a)-T$ 的斜率基本上还是 $\rho_{Ag}(T)$ 的, 所以对这种导电机理, (1) 式仍然适用。

4. 非晶 Ge/晶态 Ag 迭层体系互扩散激活能的估计

由 Munitz 和 Komen^[9] 公式

$$d(\Delta R)/dt \propto \exp(-Q/kT_a), \quad (2)$$

其中 ΔR 是退火引起的电阻变化, t 是退火时间, Q 是表征特定体系扩散特性的参量, 叫做扩散激活能, T_a 是绝对温度。再根据 2000 Å 非晶 Ge/1000 Å 晶态 Ag 迭层膜体系退火后电阻的变化(图 6), 求得此体系扩散激活能约为 0.15 eV。

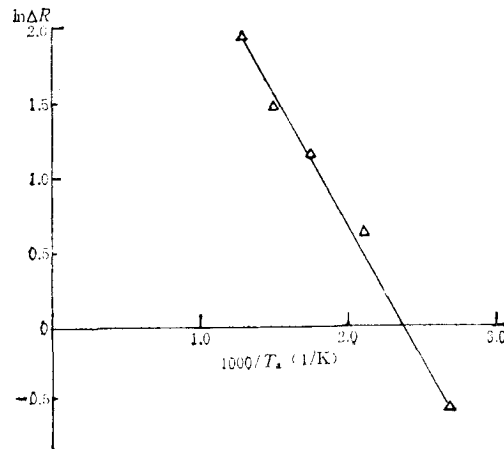


图6 $\ln \Delta R - \frac{1}{T_a}$ 关系

中国科学院青年基金资助的课题。

参 考 文 献

- [1] M. Murakani and D. de Fontaine, *J. Appl. Phys.*, **47**(1976), 2857.
- [2] 张人佶、褚圣麟、吴自勤, *物理学报*, **35**(1986), 365.
- [3] 赵忠贤、金锋、倪泳明、马明荣、车广灿, *物理*, **10**(1981), 604.
- [4] W. Klement, *J. Inst. Metals*, **90**(1961—1962), 27.
- [5] A. Munitz and Y. Komen, *Thin Solid Films*, **112**(1984), 139.

THE EFFECT OF ANNEALING ON THE PROPERTIES OF AMORPHOUS GERMANIUM/CRYSTALLINE SILVER BILAYER

LIU HONG-BAO WANG JI-HONG WANG CHANG-SUI XUE BAI ZHANG YU-HENG

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

ABSTRACT

By using X-ray diffraction, SEM and the measurement of sheet resistance, the effect of annealing of a-Ge/c-Ag bilayer were studied. Sheet resistance of the bilayers were measured in the range 80—300 K. The relation between sheet resistance at room temperature and annealing temperature was presented. A new diffusion mechanism was found. As the temperature increased, amorphous germanium crystallize. In the meantime, a part of Ge diffuse into Ag. When the temperature went on increasing, the germanium which diffused into silver would separate out again. The activation energy of diffusion was estimated to be 0.15 eV by means of measuring the sheet resistance of bilayer.