

УДК 539.213.27; 536.241; 536.42; 532.78

## **Влияние толщины пленки аморфного германия на процесс золото-индуцированной кристаллизации\***

**А.О. Замчий<sup>1</sup>, В.А. Непомнящих<sup>1,2</sup>, В.О. Константинов<sup>1</sup>,  
Е.М. Старинская<sup>1</sup>, В.А. Володин<sup>2,3</sup>, Е.А. Баранов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск*

<sup>2</sup>*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет*

<sup>3</sup>*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск*

E-mail: itpbaranov@gmail.com

Представлены результаты экспериментального исследования по золото-индуцированной кристаллизации тонких пленок аморфного германия (a-Ge). Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и оптической микроскопии изучено влияние исходной толщины пленки a-Ge на морфологию материала, полученного в результате отжига бислойных структур Au/a-Ge. Рассмотрены соотношения толщин a-Ge/Au, равные 1,1 и 2,3. Низкотемпературный отжиг образцов в компоновке «кварц/Au/a-Ge» был осуществлен в атмосфере высокого вакуума ( $10^{-4}$  Па) при температуре 300 °С в течение 24 ч. Метод спектроскопии КРС показал, что отжиг образцов привел к полной кристаллизации a-Ge с образованием поликристаллического германия (poly-Ge) как в нижнем, так и в верхнем слое образцов. Для образца с a-Ge/Au = 2,3 в результате реализации механизма обмена слоями была получена сплошная пленка poly-Ge на подложке, при этом в верхнем слое образца сформировались хиллоки poly-Ge за счет кристаллизации a-Ge в присутствии Au. Для образца с a-Ge/Au = 1,1 в нижнем слое сформировалась несплошная пленка poly-Ge со степенью покрытия 30 %. В верхнем слое образца в результате процессов «взрывной» кристаллизации, а также вторичной кристаллизации, индуцированной Au, формируется материал poly-Ge.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, индуцированная золотом кристаллизация, поликристаллический германий, хиллоки.

---

\* Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-79-10079, <https://rscf.ru/project/22-79-10079/>) (диагностика и отжиг тонких пленок) и в рамках государственного задания ИТ СО РАН № АААА-А19-119061490008-3 (синтез тонких пленок). Синтез тонких пленок осуществлен с использованием уникальной научной установки «Вакуумный газодинамический комплекс» ИТ СО РАН. Оборудование для регистрации спектров КРС предоставлено центром коллективного пользования «ВТАН» НГУ.

## Введение

Пленки поликристаллического германия (poly-Ge) высокого качества на низкотемпературных подложках (стекло, пластик и др.) являются привлекательным материалом для полупроводниковых приложений, таких как тонкопленочные транзисторы [1] и многопереходные солнечные элементы [2, 3].

Металло-индуцированная кристаллизация (МИК) [4–6] пленок аморфного германия (a-Ge) является перспективным методом получения высококачественного кристаллического материала при низких температурах и, таким образом, совместима с использованием стеклянных [7] или пластиковых [8] подложек. В настоящее время интенсивно изучается МИК a-Ge с использованием эвтектических металлов (Me), таких как Al [9], Au [8] и др. [4]. Отжиг бислойной структуры a-Ge/Me при температурах ниже эвтектической точки системы Ge–Me приводит к процессу обмена слоями [4, 5, 10], который заключается в замене слоя Me пленкой poly-Ge [8, 11]. В последние годы Au привлекает внимание в качестве металла-катализатора в процессе МИК a-Ge. Процесс Au-индуцированной кристаллизации (AuIC) a-Ge реализуется при температурах  $\leq 300$  °C [1, 8, 11–15], что позволяет использовать гибкие пластиковые подложки [8].

Несмотря на то что существует много исследований, посвященных термической обработке системы Ge–Au, информация о морфологии кристаллического Ge, получаемого при AuIC a-Ge, в зависимости от параметров процесса (например, исходной слоистой тонкопленочной структуры) практически отсутствует.

В настоящей работе представлено экспериментальное исследование по влиянию исходного соотношения толщин пленок a-Ge и Au на морфологию бислойных тонкопленочных структур, полученных в процессе AuIC a-Ge.

## Эксперимент

Пленки золота осаждались методом термического испарения Au (99,99 %). Осаждение осуществлялось на подложки из плавленого кварца, прошедшие предварительную стадию помывки, при комнатной температуре. Для формирования бислойных структур a-Ge/Au слои a-Ge осаждались на структуры кварц/Au при комнатной температуре методом магнетронного распыления в режиме постоянного тока в плазме Ar (99,9999 %) при давлении распыления 0,3 Па и мощности постоянного тока 35 Вт с использованием мишени Ge (99,99 %).

Толщина пленок Au была фиксированной и составляла 45 нм, а значения толщины пленок a-Ge составили 50 и 105 нм, при этом погрешность измерений  $\pm 10$  %. Таким образом, исходное соотношение толщин слоев a-Ge/Au в образцах равнялось 1,1 и 2,3.

Образцы со структурой «кварц/Au/a-Ge» были отожжены при 300 °C в течение 24 ч в вакуумной ( $10^{-4}$  Па) печи. Печь была оснащена системой *in situ* мониторинга на базе оптического микроскопа Navitar Zoom 6000 Ultrazoom для наблюдения за морфологией поверхности образцов [10]. Процесс отжига завершался при прекращении изменений морфологии образца, наблюдаемых в оптический микроскоп.

Структура отожженных образцов исследовалась методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) с длиной волны возбуждения 514,5 нм (Ar<sup>+</sup>-лазер) в геометрии обратного рассеяния на приборе T64000 Horiba Jobin-Yvon. Диаметр светового пятна зондирующего излучения составлял около 20 мкм. Мощность лазерного излучения, достигающего образца, составляла порядка 1 мВт. Для определения толщины и структуры слоев в осажденной и отожженной бислойных системах был использован метод сканирующей электронной микроскопии (микроскоп JEOL JSM-6700 F).

## Результаты и дискуссия

В спектре КРС образцов до отжига со стороны пленки присутствует широкая полоса с максимумом интенсивности на  $275 \text{ см}^{-1}$ , связанная с эффективной плотностью колебательных состояний для аморфного германия [16]. Спектр КРС со стороны подложки образца представляет собой типичный спектр кварца ( $\text{SiO}_2$ ) [17], поскольку сплошная пленка золота не содержит характерных пиков в измеряемой области спектра.

Отжиг образцов приводит к существенной трансформации спектров КРС. Пропадает полоса, соответствующая аморфному германию, и проявляется узкий пик с центром на  $\approx 300 \text{ см}^{-1}$ , наличие которого указывает на формирование кристаллической структуры германия в образце. Такой вид спектра характерен для измерений образцов с различным отношением толщин  $a\text{-Ge}/\text{Au}$ , полученных как со стороны пленки, так и со стороны подложки.

На рис. 1а представлены спектры КРС, полученные после отжига образца с отношением толщин слоев  $a\text{-Ge}/\text{Au} = 1,1$ . Спектры были получены со стороны пленки (top) и со стороны подложки (bottom) и соответствуют областям, указанным на изображениях с оптического микроскопа (см. рис. 1b и 1c). Оба спектра содержат узкий пик с центром на  $\approx 300 \text{ см}^{-1}$  и значением ширины на полувысоте  $5,5 \text{ см}^{-1}$ , что подтверждает формирование материала poly-Ge. На рис. 1c (изображение с оптического микроскопа, полученное со стороны подложки) отчетливо различимы сформированные в результате отжига в нижнем слое образца темные кристаллиты Ge. При этом светлые области соответствуют исходной пленке золота, что также подтверждается спектроскопией КРС. Эти же темные области poly-Ge наблюдаются через верхний слой образца, хоть и менее отчетливо, как видно на снимке с оптического микроскопа, выполненном со стороны пленки (см. рис. 1b). При этом светлых областей, соответствующих Au, на снимке не видно, что свидетельствует о частичном перемещении Au в верхний слой в результате отжига.

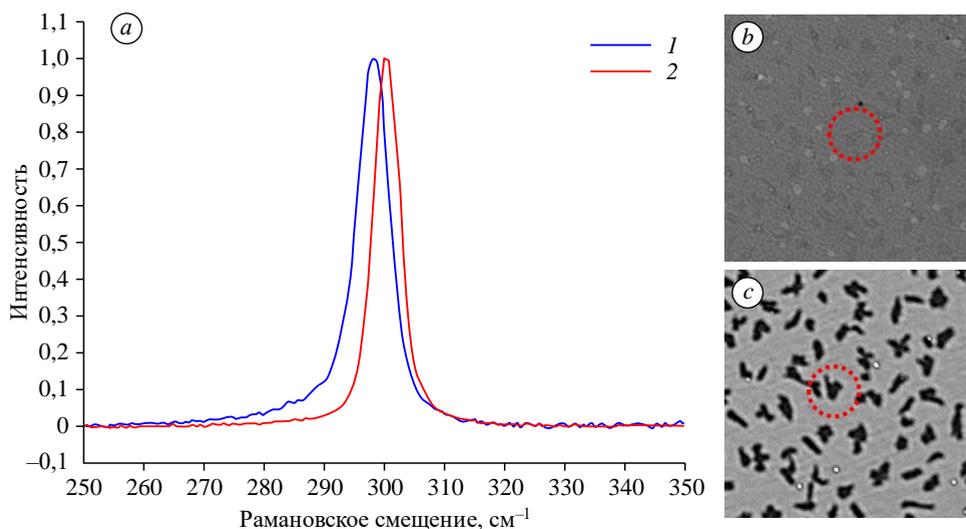


Рис. 1. Спектры КРС со стороны пленки (1) и подложки (2) для образца с отношением  $a\text{-Ge}/\text{Au} = 1,1$  после отжига (а) и изображения с оптического микроскопа (размер  $100 \times 100 \text{ мкм}$ ), полученные со стороны пленки (b) и подложки (c), на которых выделены области лазерной диагностики.

Спектр КРС, полученный со стороны пленки, не содержит плеча, соответствующего а-Ge, что свидетельствует о полной кристаллизации верхнего слоя в процессе AuIC. Стоит отметить, что положение пика poly-Ge, полученного со стороны пленки, более смещено в красную волновую область по сравнению с poly-Ge со стороны подложки, что указывает на большую деформацию растяжения. Это можно объяснить разницей в коэффициентах теплового расширения между пленками Ge и кварцевой подложкой.

Таким образом, использование соотношения  $a\text{-Ge}/\text{Au} = 1,1$  в исходном образце в результате AuIC а-Ge приводит к формированию пленки poly-Ge в нижнем слое, что характерно для процессов, протекающих по механизму обмена слоями [4, 5, 10], а также полной кристаллизации верхнего слоя а-Ge. При этом пленка poly-Ge, сформированная в нижнем слое, является несплошной и имеет степень покрытия порядка 30 %.

На рис. 2а представлены спектры КРС, полученные после отжига образца с отношением толщин слоев  $a\text{-Ge}/\text{Au} = 2,3$ . Спектры, полученные со стороны пленки и со стороны подложки, соответствующие областям, указанным на изображениях с оптического микроскопа (см. рис. 2b и 2c), практически идентичны и соответствуют материалу poly-Ge (положение пика  $\approx 300 \text{ см}^{-1}$ , значение ширины на полувысоте  $5 \text{ см}^{-1}$ ). На рис. 2c (изображение с оптического микроскопа, полученное со стороны подложки) видно, что в результате AuIC а-Ge в режиме обмена слоями в нижнем слое образца формируется сплошная пленка poly-Ge (степень покрытия — 100 %). При этом Au перемещается в верхний слой (светлые области на рис. 2b), инициируя вторичную кристаллизацию в верхнем слое [11, 18] с формированием хиллоков [19, 20] poly-Ge (темные области на рис. 2b) со средним латеральным размером  $5 \div 10 \text{ мкм}$ .

Таким образом, для случая  $a\text{-Ge}/\text{Au} = 2,3$  в процессе AuIC а-Ge наблюдается классический механизм обмена слоями с образованием пленки poly-Ge в нижнем слое и перемещением металла в верхний слой. При этом полученное соотношение толщин обеспечивает

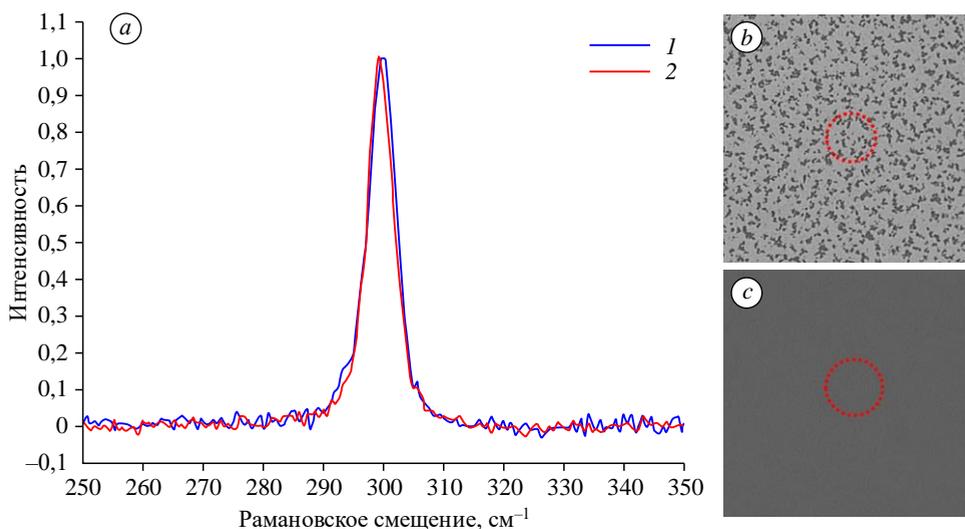


Рис. 2. Спектры КРС со стороны пленки (1) и подложки (2) для образца с отношением  $a\text{-Ge}/\text{Au} = 2,3$  после отжига (а) и изображения с оптического микроскопа (размер  $100 \times 100 \text{ мкм}$ ), полученные со стороны пленки (b) и подложки (c), на которых выделены области лазерной диагностики.

формирование сплошной пленки poly-Ge. Из более ранних исследований известно, что степень покрытия, близкая к 100 % для системы Ge–Au, достигается для значений  $a\text{-Ge}/\text{Au} \approx 1,6$  [11]. В процессе отжига избыточный аморфный материал в верхнем слое кристаллизуется при участии Au, образуя хиллоки poly-Ge, что определяет высокую шероховатость пленки. Известно, что энергия активации процесса кристаллизации хиллоков выше, чем у пленки в нижнем слое [19]. Таким образом, подавление процесса формирования хиллоков в верхнем слое возможно за счет снижения температуры процесса AuIC a-Ge. Альтернативным подходом, как показано в работах [18, 20], является добавление в систему «полупроводник–металл» кислорода (использование нестехиометрических оксидов вместо беспримесных полупроводников в качестве исходного тонкопленочного материала), что также приводит к подавлению процесса формирования хиллоков.

Для случая  $a\text{-Ge}/\text{Au} = 1,1$ , помимо реализации механизма обмена слоями, приводящий к формированию несплошной пленки poly-Ge в нижнем слое образца, идет кристаллизация верхнего слоя a-Ge, механизм которой, ввиду незначительного перемещения Au в пленку, отличен от вторичного процесса AuIC a-Ge. По-видимому, в процессе отжига реализуется механизм «взрывной» кристаллизации слоя a-Ge, описанный для системы Ge–Al [21], характеристикой которого является зарождение кристаллитов на границе раздела a-Ge/Au. Этот процесс является твердотельной кристаллизацией, инициированной присутствием металла в системе. Стоит отметить, что некоторый вклад в кристаллизацию верхнего слоя также вносит незначительная часть золота, проникающая в a-Ge в результате обмена слоями. Наличие конкурирующего процесса «взрывной» кристаллизации является причиной низкой степени покрытия пленки poly-Ge, растущей в нижнем слое (30 %), несмотря на достаточно высокое значение соотношения толщин  $a\text{-Ge}/\text{Au} = 1,1$ .

В работе [22] показано, что увеличение толщины a-Ge в структуре исходного образца приводит к снижению среднего размера кристаллита Ge (а следовательно, к увеличению плотности зародышеобразования) в нижнем слое в процессе алюминий-индуцированной кристаллизации. Таким образом, можно предположить, что в случае  $a\text{-Ge}/\text{Au} = 2,3$  повышенная плотность зародышеобразования способствует более быстрому протеканию кристаллизации, что обеспечивает протекание процесса всецело по механизму обмена слоями и позволяет избежать «взрывной» кристаллизации верхнего слоя. Для случая  $a\text{-Ge}/\text{Au} = 1,1$  плотность нуклеации снижается, что приводит к замедлению процесса AuIC a-Ge по механизму обмена слоями и способствует реализации «взрывной» кристаллизации.

### Заключение

Проведено экспериментальное исследование процесса золото-индуцированной кристаллизации тонких пленок аморфного германия при температуре 300 °С. С использованием методов спектроскопии КРС и оптической микроскопии показано влияние исходного соотношения толщин пленок a-Ge и Au на морфологию материала, формирующегося в результате отжига образцов в компоновке «кварц/Au/a-Ge».

Метод спектроскопии КРС подтвердил полную кристаллизацию a-Ge, сопровождающуюся формированием материала poly-Ge как в верхнем, так и в нижнем слоях образцов с исходными соотношениями тощин 1,1 и 2,3. Для образца с  $a\text{-Ge}/\text{Au} = 2,3$  процесс AuIC a-Ge протекает по механизму обмена слоями. В результате отжига формируется

сплошная пленка poly-Ge (степень покрытия — 100 %) в нижнем слое образца, при этом Au перемещается в верхний слой, индуцируя в нем формирование хиллоков poly-Ge со средним латеральным размером  $5 \div 10$  мкм. Для образца a-Ge/Au = 1,1, помимо реализации механизма обмена слоями, приводящего к формированию несплошной пленки poly-Ge (степень покрытия 30 %) в нижнем слое, по-видимому, реализуется процесс «взрывной» кристаллизации верхнего слоя a-Ge, обусловленный образованием зародышей кристаллического Ge на интерфейсе a-Ge/Au. Таким образом, реализация механизма «взрывной» кристаллизации определяет несоразмерно низкую степень покрытия пленки poly-Ge для случая a-Ge/Au = 1,1. Возможным фактором, влияющим на описанный механизм кристаллизации в образце с a-Ge/Au = 1,1, является снижение плотности нуклеации в процессе обмена слоями с уменьшением толщины исходного слоя a-Ge.

### Список литературы

1. Higashi H., Kasahara K., Kudo K., Okamoto H., Moto K., Park J.-H., Yamada S., Kanashima T., Miyao M., Tsunoda I., Hamaya K. A pseudo-single-crystalline germanium film for flexible electronics // *Appl. Phys. Lett.* 2015. Vol. 106. P. 041902-1–041902-5.
2. Nishida T., Nakata M., Suemasu T., Toko K. Minority carrier lifetime of Ge film epitaxial grown on a large-grain seed layer on glass // *Thin Solid Films*. 2019. Vol. 68. P. 98–102.
3. Nishida T., Moto K., Saitoh N., Yoshizawa N., Suemasu T., Toko K. High photoresponsivity in a GaAs film synthesized on glass using a pseudo-single-crystal Ge seed layer // *Appl. Phys. Lett.* 2019. Vol. 114. P. 142103-1–142103-4.
4. Toko K., Suemasu T. Metal-induced layer exchange of group IV materials // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2020. Vol. 53. P. 373002-1–373002-17.
5. Zamchiy A.O., Baranov E.A. Polycrystalline silicon thin films for solar cells via metal-induced layer exchange crystallization // *Coatings*. 2022. Vol. 12, No. 12. P. 1926-1–1926-5.
6. Wang Z., Jeurgens L.P.H., Mittemeijer E.J. Metal-Induced Crystallization: Fundamentals and Applications. 1<sup>st</sup> ed. CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2015. 320 p.
7. Toko K., Nakazawa K., Saitoh N., Yoshizawa N., Usami N., Suemasu T. Double-layered ge thin films on insulators formed by an Al-induced layer-exchange process // *Cryst. Growth Des.* 2013. Vol. 13. P. 3908–3912.
8. Park J.-H., Kasahara K., Hamaya K., Miyao M., Sadoh T. High carrier mobility in orientation-controlled large-grain ( $\geq 50$   $\mu\text{m}$ ) Ge directly formed on flexible plastic by nucleation-controlled gold-induced-crystallization. // *Appl. Phys. Lett.* 2014. Vol. 104. P. 252110-1–252110-4.
9. Toko K., Nakazawa K., Saitoh N., Yoshizawa N., Suemasu T. Self-organization of Ge (111)/Al/glass structures through layer exchange in metal-induced crystallization // *Cryst. Eng. Comm.* 2014. Vol. 16. P. 9590–9595.
10. Zamchiy A.O., Vorobyov Y.V., Lunev N.A., Konstantinov V.O., Sakhapov S.Z., Maximovskiy E.A., Baranov E.A. Kinetics of gold-induced layer exchange crystallization of amorphous silicon suboxide films: Experimental and theoretical study // *J. Alloys Compd.* 2023. Vol. 939. P. 168818-1–168818-9.
11. Sunthornpan N., Kimura K., Kyuno K. Morphology of Ge thin films crystallized by Au-induced layer exchange at low temperature (220 °C) // *J. Vac. Sci. Technol. B*. 2022. Vol. 40. P. 030601-1–030601-6.
12. Park J.-H., Suzuki T., Kurosawa M., Miyao M., Sadoh T. Nucleation-controlled gold-induced-crystallization for selective formation of Ge (100) and (111) on insulator at low-temperature (250 °C) // *Appl. Phys. Lett.* 2013. Vol. 103. P. 082102-1–082102-4.
13. Sunthornpan N., Hirose K., Kyuno K. Fabrication of an atomically smooth Ge (111) surface by Au-induced crystallization at 170 °C // *Appl. Phys. Lett.* 2023. Vol. 122. P. 172101-1–172101-6.
14. Singh C.K., Amaladass E.P., Parida P.K., Sain T., Pango S., Dhara S. A very low temperature (170 °C) crystallization of amorphous-Ge thin film on glass via Au induced layer exchange process in amorphous-Ge/GeO<sub>x</sub>/Au/glass stack and electrical characterization // *Appl. Surf. Sci.* 2021. Vol. 541. P. 148679-1–148679-9.
15. Aoki R., Park J.-H., Miyao M., Sadoh T. Low-temperature formation of large-grain ( $\geq 10$   $\mu\text{m}$ ) Ge at controlled-position on insulator by gold-induced crystallization combined with diffusion-barrier patterning // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2016. Vol. 5(3). P. 179–182.
16. Wihl M., Cardona M., Tauc J. Raman scattering in amorphous Ge and III–V compounds // *J. Non-Cryst. Solids*. 1972. Vol. 8. P. 172–178.
17. Henderson, G.S., Neuville D.R., Cochain B., Cormier L. The structure of GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses and melts: A Raman spectroscopy study // *J. Non-Cryst. Solids*. 2009. Vol. 355, No. 8. P. 468–474.

18. **Zamchiy A.O., Baranov E.A., Starinskiy S.V., Lunev N.A., Merkulova I.E.** Fabrication of polycrystalline silicon thin films by gold-induced crystallization of amorphous silicon suboxide // *Vacuum*. 2021. Vol. 192. P. 110462-1–110462-4.
19. **Widenborg P.I., Aberle A.G.** Surface morphology of poly-Si films made by aluminium-induced crystallisation on glass substrates // *J. Cryst. Growth*. 2002. Vol. 242. P. 270–282.
20. **Zamchiy A.O., Baranov E.A., Maximovskiy E.A., Volodin V.A., Vdovin V.I., Gutakovskii A.K., Korolkov I.V.** Fabrication of polycrystalline silicon thin films from a-SiO<sub>x</sub> via the inverted aluminium-induced layer exchange process // *Mater. Lett.* 2020. Vol. 261. P. 127086-1–127086-4.
21. **Wang Z.M., Wang J.Y., Jeurgens L.P.H., Mittemeijer E.J.** Explosive crystallisation of amorphous germanium in Ge/Al layer systems; comparison with Si/Al layer systems // *Scr. Mater.* 2006. Vol. 55. P. 987–990.
22. **Nakazawa K., Toko K., Saitoh N., Yoshizawa N., Usami N., Suemasu T.** Large-grained polycrystalline (111) Ge films on insulators by thickness-controlled Al-induced crystallization // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2013. Vol. 2 (11). P. Q195–Q199.

*Статья поступила в редакцию 6 апреля 2024 г.,  
после доработки — 26 июня 2024 г.,  
принята к публикации 8 ноября 2024 г.*