

УДК 621.9  
EDN: EJBSPW

PACS: 81.10.Aj, 61.72.uf

## Влияние толщины затравочного слоя аморфного германия на золото-индуцированную кристаллизацию тонких пленок германия

В. О. Константинов, Ф. А. Самохвалов, М. А. Морозова, Е. А. Баранов

*Исследовано влияние толщины затравочного слоя аморфного германия на процесс золото-индуцированной кристаллизации пленок германия. Эксперименты проводились на подложках из кварцевого стекла и монокристаллического кремния с использованием метода магнетронного распыления для осаждения слоев аморфного германия и золота. Образцы подвергались высоковакуумному отжигу при температурах от 260 до 300 °С в течение 20–60 часов. Методами сканирующей электронной микроскопии (SEM), спектроскопии комбинационного рассеяния света (Raman) и рентгенофазового анализа (XRD) изучены морфология, кристаллическая структура и фазовый состав пленок. Результаты показали, что толщина затравочного слоя  $a$  аморфного германия существенно влияет на кинетику кристаллизации и размер кристаллитов германия. Образцы с более тонким затравочным слоем (4 нм) демонстрируют более высокую плотность зародышеобразования, в то время как увеличение толщины затравочного слоя (до 10 нм) способствует увеличению размера кристаллитов. Полученные данные подтверждают, что золото-индуцированная кристаллизация позволяет контролировать структуру и свойства поликристаллического германия, что делает его перспективным материалом для применения в микроэлектронике и оптоэлектронике.*

*Ключевые слова:* золото-индуцированная кристаллизация; аморфный германий; затравочный слой; поликристаллический германий; комбинационное рассеяние света.

DOI: 10.51368/2307-4469-2025-13-2-141-148

### Введение

Золото-индуцированная кристаллизация (ЗИК) аморфных полупроводниковых пленок является перспективным методом получения поликристаллических материалов для различных применений, включая тонкопленочные транзисторы, солнечные элементы и сен-

соры [1]. В отличие от твердофазной кристаллизации [2], ЗИК позволяет снизить температуру кристаллизации и контролировать размер и ориентацию кристаллитов, что открывает возможности для создания материалов с заданными свойствами. В данном контексте, германий (Ge) представляет особый интерес, так как обладает высокой подвижностью но-

Константинов Виктор Олегович<sup>1</sup>, н.с.

E-mail: konstantinovitp@yandex.ru

Самохвалов Фаддей Алексеевич<sup>1,2</sup>, инженер.

E-mail: faddeysamokhvalov@gmail.com

Морозова Марина Анатольевна<sup>1</sup>, н.с., к.ф.-м.н.

E-mail: morozova.itp@gmail.com

Баранов Евгений Александрович<sup>1</sup>, с.н.с., к.ф.-м.н.

E-mail: itpbaranov@gmail.com

<sup>1</sup> Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук.

Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 1.

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет.

Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2.

Статья поступила в редакцию 17.02.2025

После доработки 3.03.2025

Принята к публикации 7.04.2025

Шифр научной специальности: 1.3.8

© Константинов В. О., Самохвалов Ф. А., Морозова М. А., Баранов Е. А., 2025

сителей заряда и совместим с кремниевой технологией [3].

Исследования, посвященные изучению механизмов и кинетики металл-индуцированной кристаллизации аморфного германия (a-Ge) с использованием различных металлических слоев, включая золото (Au) показали, что ключевую роль в процессе кристаллизации играет диффузия атомов Ge в Au и образование зародышей кристаллической фазы Ge на границе раздела Au/a-Ge. При этом, на процесс кристаллизации оказывают влияние различные факторы, такие как температура отжига, толщина слоев Au и a-Ge, а также наличие примесей [4].

Особое внимание уделяется влиянию затравочного слоя на кристаллизацию аморфного материала в процессе металл-индуцированной кристаллизации (МИК), что стало предметом активных исследований в последние годы. Добавление слоя германия между подложкой и алюминиевым слоем способствует улучшению процесса МИК за счет повышения концентрации германия в алюминии, что ускоряет процесс нуклеации и способствует образованию крупных кристаллов при низких температурах [1]. Использование затравочного слоя германия толщиной 1 нм, значительно улучшает рост кристаллов, способствуя их развитию при низких температурах, порядка 275 °С, и обеспечивая формирование крупных зерен, диаметром более 100 мкм. При этом тонкий затравочный слой германия не только способствует ранней нуклеации, но и контролирует размер зерен, в то время как более толстые затравочные слои (порядка 3–10 нм) могут привести к высокой частоте нуклеации и меньшему размеру зерен [5]. Влияние затравочного слоя также сказывается на ориентации кристаллов в слое германия. Применение затравочного слоя германия и мембранного слоя ( $\text{AlO}_x$  или  $\text{GeO}_x$ ) позволяет добиться высокой степени ориентации (111) для кристаллов германия [6]. Это улучшает электрические и оптические характеристики материала, что делает его подходящим для применения в высокоскоростных транзисторах и солнечных элементах [1].

Целью работы является исследование влияния толщины затравочного слоя аморфного германия на процесс золото-индуцированной кристаллизации пленок германия.

## Эксперимент

В эксперименте использовались подложки из кварцевого стекла и монокристаллического кремния с подслоем термического оксида размером 12×18 мм. Подложки были предварительно очищены с использованием ПАВ и изопропилового спирта в ультразвуковой ванне.

На подложки были осаждены затравочные слои аморфного германия различной толщины ( $d$ ) 4 нм, 7 нм и 10 нм, с использованием магнетронного распыления в режиме HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering) с частотой 2,5 кГц и длительностью импульса 200 мкс в атмосфере Ar (99,9996 %) при комнатной температуре. В качестве мишени использовали монокристаллический Ge (99,99 %). Давление в камере во время синтеза составляло 0,35 Па, мощность разряда – 34 Вт. Скорость роста пленки составляла примерно 12 нм/мин, а ее толщина контролировалась временем осаждения. Далее на образцы был нанесен тонкий слой золота толщиной 90 нм с использованием метода термовакuumного напыления при комнатной температуре. Скорость роста пленки золота составляла около 6 нм/мин, и ее толщина регулировалась временем осаждения. Затем на приготовленные образцы была нанесена ультратонкая пленка из аморфного германия толщиной 2 нм с использованием метода магнетронного распыления в режиме, описанном выше. По завершении процесса осаждения образцы выдерживались на воздухе в течение 12 часов для окисления тонкого слоя аморфного германия и образования мембранного слоя субоксида германия ( $\text{GeO}_x$ ) на поверхности золота [6]. Этот слой служит диффузионным барьером, и его толщина также контролирует плотность образования зародышей, что способствует увеличению среднего размера кристаллических структур. Далее был осажден слой аморфного германия толщиной 95 нм с использованием магнетронного распыления в режиме, описанном выше.

В результате исходные слоистые образцы имели структуру «подложка/a-Ge/Au/ $\text{GeO}_x$ /a-Ge», которая показана на рисунке 1. Толщина пленок определялась по поперечному сколу с применением сканирующей электронной микроскопии (SEM).

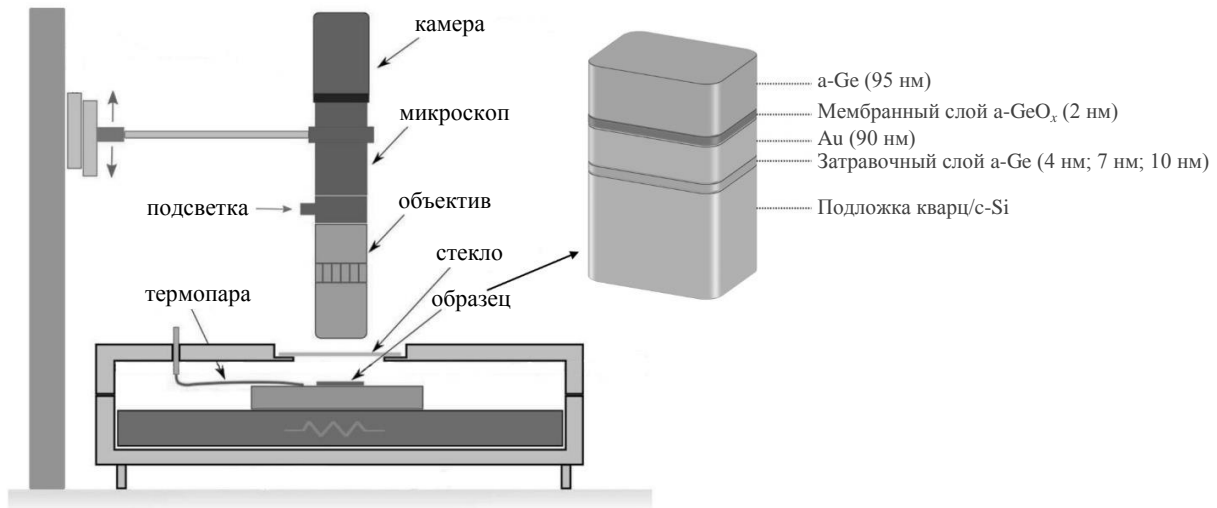


Рис. 1. Схема *in situ* оптической микроскопии и структура образца

Полученные образцы были подвергнуты высоковакуумному отжигу при давлении около  $10^{-5}$  Па и температурах от 260 до 300 °С в течение 20÷60 часов. Образцы были размещены на нагревательной поверхности так, что осажденные структуры были ориентированы вверх. Нагрев осуществлялся с помощью трубчатого электронагревателя (ТЭН), размещенного со стороны атмосферы и оснащенного функцией регулировки температуры. Данная конструкция позволяла достигать заданных температурных значений и обеспечивать их стабильное поддержание в течение всего эксперимента. С помощью *in situ* оптической микроскопии, схема которой показана на рисунке 1, проводилось определение времени завершения процесса кристаллизации.

Метод оптической микроскопии (ОМ) использовался для изучения морфологии отожженных образцов. Для анализа кристаллической структуры пленок применялась спектроскопия комбинационного рассеяния

света (Raman) как со стороны пленки, так и со стороны подложки. Спектры Raman регистрировались в геометрии обратного рассеяния и в качестве источника возбуждения использовался  $Ar^{+}$ -лазер с длиной волны 514,5 нм. Образцы исследовались с применением рентгенофазового анализа (XRD) на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием  $CuK\alpha$  излучения и линейного детектора LYNXEYE XE-T в диапазоне  $10-70^{\circ} 2\theta$ .

### Результаты и дискуссия

SEM-изображения поперечного среза образца с  $d = 10$  нм до термического отжига показали однородность и непрерывность слоев золота и германия, как представлено на рисунке 2. Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) показал наличие примеси кислорода в пленке германия на уровне 1 ат. %.

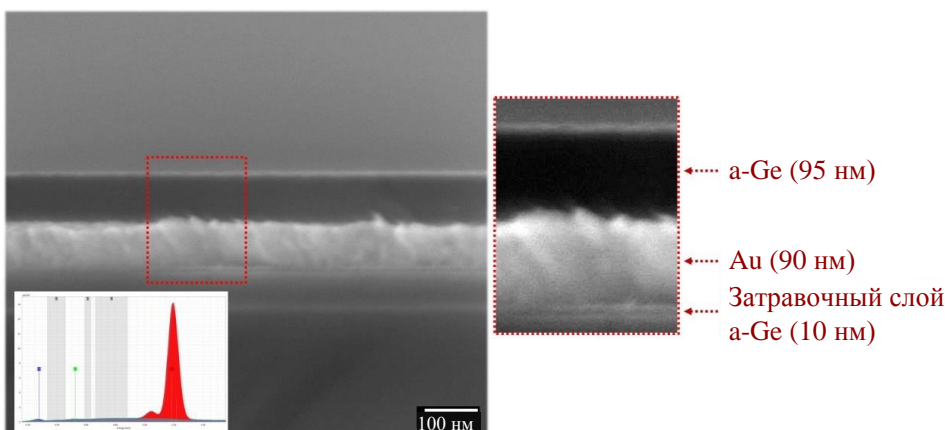


Рис. 2. SEM-изображения поперечного среза образца с  $d = 10$  нм до термического отжига. На вставке показаны данные, полученные методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

На рисунке 3 представлены спектры комбинационного рассеяния света, которые были зарегистрированы со стороны подложки для образцов, подвергнутых термической обработке при температуре 260 °С. Исследовались образцы с затравочным слоем аморфного германия толщиной 4 нм и 10 нм. На спектрах для обоих типов образцов наблюдались узкие пики при волновом числе около  $300 \text{ см}^{-1}$ , характеризующиеся шириной на полувысоте приблизительно  $5 \text{ см}^{-1}$ . Данные пики свидетельствуют о наличии поликристаллического германия [7], что подтверждает успешное протекание процесса золото-индуцированной кристаллизации.

Оптическая микроскопия показала, что золото из исходного нижнего слоя мигрировало в верхний слой, образуя круглые пятна. Это отчетливо прослеживается на микрофотографиях пленок для образцов с затравочным слоем толщиной 4 нм на рисунке 4а и 10 нм на рисунке 4б, соответственно. Темные участки на изображениях соответствуют областям аморфного германия, тогда как светлые области идентифицированы как золотая пленка. Это подтверждено анализом спектров Raman, где в светлых областях отсутствуют характерные пики, что согласуется с оптическими свойствами золота. Сравнение микрофотографий демонстрирует значительное влияние

толщины затравочного слоя на кинетику процесса ЗИК. Образцы с затравочным слоем толщиной 4 нм характеризуются существенно более высокой плотностью образования зародышей по сравнению с образцами, где толщина затравочного слоя составляет 10 нм. Это указывает на то, что уменьшение толщины затравочного слоя способствует увеличению плотности зародышеобразования, что, в свою очередь, влияет на морфологию и структурные свойства конечных пленок.

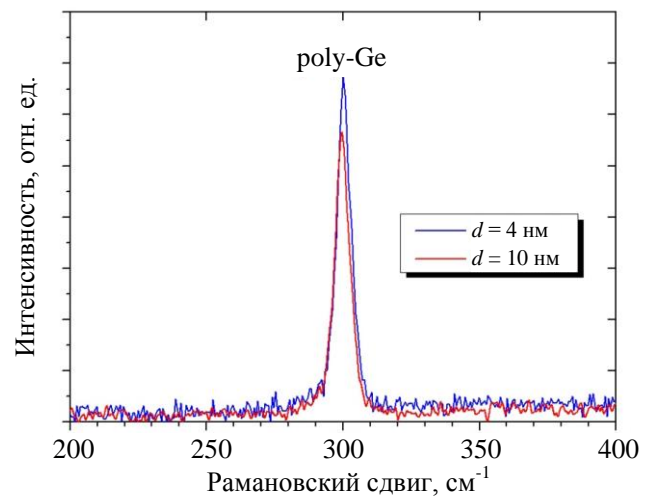
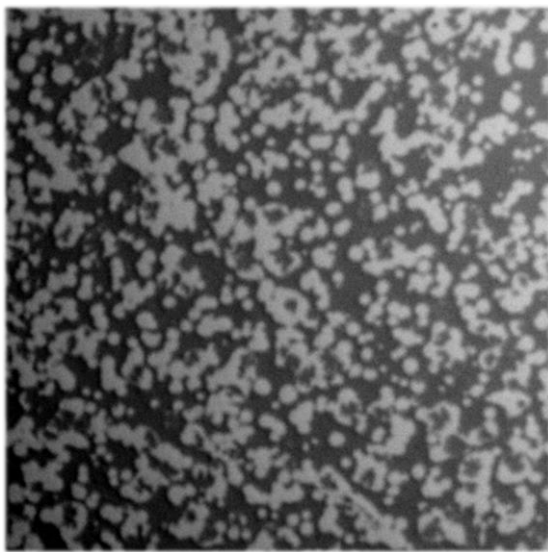
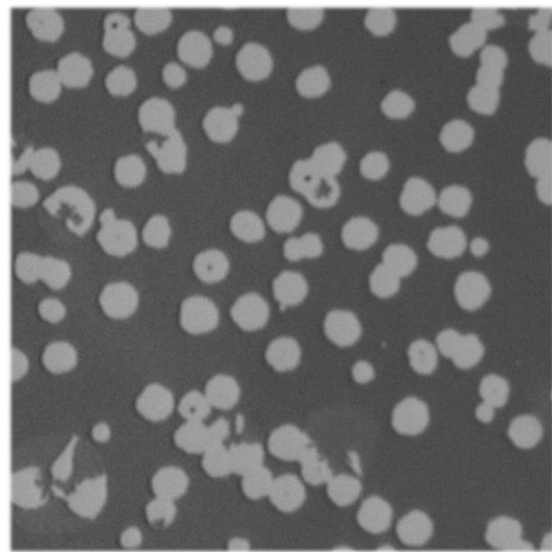


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света были зарегистрированы со стороны подложки для образцов, подвергнутых термической обработке при температуре 260 °С



а)



б)

Рис. 4. Изображение ОМ со стороны пленки для образцов после отжига при 260 °С: а) – образца с толщиной затравочного слоя 4 нм; б) – образца с толщиной затравочного слоя 10 нм. Размер изображения 300×300 мкм

Таким образом, результаты спектроскопии Raman и оптической микроскопии подтверждают, что толщина затравочного слоя аморфного германия является критическим параметром, определяющим кинетику и механизм золото-индуцированной кристаллизации.

Результаты рентгенофазового анализа подтвердили успешную золото-индуцированную кристаллизацию аморфного германия, с образованием поликристаллического материала, как показано на рисунке 5. На дифракционных картах наблюдаются пики, соответствующие кристаллическому германию, включая интенсивный максимум на  $27,3^\circ$ , что соответствует плоскости (111), а также менее выраженные пики на  $45,4^\circ$ ,  $53,8^\circ$  и  $66,1^\circ$ , соответствующие плоскостям (220), (311) и (400). Эти данные подтверждают образование кри-

сталлического германия с предпочтительной ориентацией по плоскости (111), независимо от толщины затравочного слоя и температуры отжига, что является индикатором успешного прохождения процесса кристаллизации. Данные XRD согласуются с результатами других исследований [8] в области золото-индуцированной кристаллизации германия, где также показано преобладание ориентации (111) в результате ЗИК германия с использованием золота. Согласно работе [9], рост кристаллитов с ориентацией (111) происходит на границе раздела «подложка-металл», что в нашем случае указывает на преобладание зарождения кристаллитов в затравочном слое. На дифракционной карте также присутствуют рефлексы, соответствующие кристаллическому золоту с ориентацией (111), (220) и (311) с центрами на  $38,3^\circ$ ,  $44,6^\circ$  и  $64,8^\circ$ .

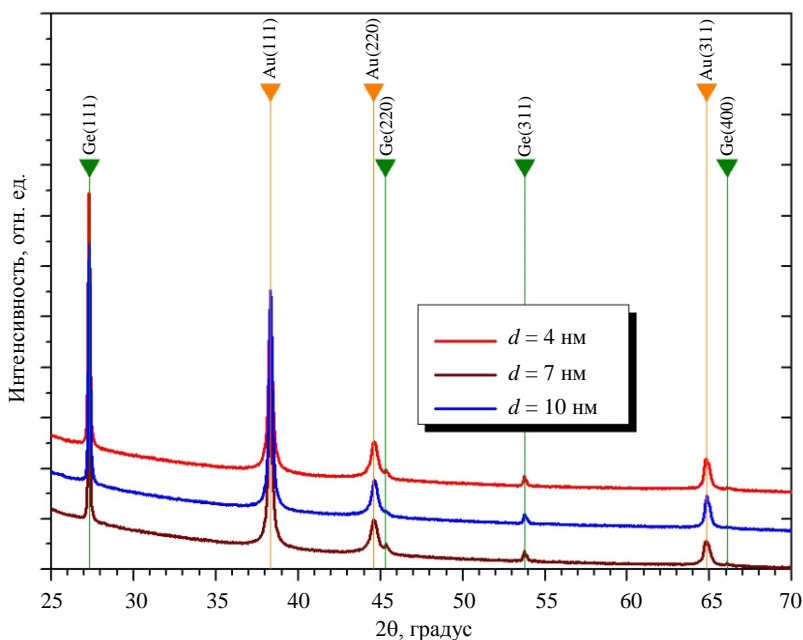


Рис. 5. Результаты рентгенофазового анализа для образцов, подвергнутых термической обработке при температуре  $260^\circ\text{C}$

Анализ рентгеновских дифракционных спектров позволил определить область когерентного рассеяния, размер которой в данном исследовании соответствует диаметру кристаллита германия. Размеры кристаллитов были рассчитаны с применением формулы Шеррера на основе отдельных дифракционных максимумов с учетом инструментального уширения пиков (относительно эталонного пика c-Si). Погрешность оценки составила приблизительно 10%. Следует отметить, что для некоторых дифракционных максимумов

точное определение размера кристаллитов оказалось невозможным из-за близости ширины пиков германия к значениям эталона, что свидетельствует о размере кристаллитов, превышающем 0,5 мкм. Были изучены зависимости размера кристаллитов германия от толщины затравочного слоя для образцов, подвергнутых отжигу при температурах  $300^\circ\text{C}$  и  $260^\circ\text{C}$ , как показано на рисунке 6. При температуре отжига  $300^\circ\text{C}$  размер кристаллитов германия увеличивается от 50 до 100 нм при увеличении толщины затравочного слоя с 4 до

10 нм для плоскости (220). Для плоскости (311) наблюдается увеличение размера кристаллитов германия с 150 до 220 нм при увеличении толщины затравочного слоя с 4 до 10 нм. Однако для температуры отжига 260 °С данная тенденция сохраняется не для всех ориентаций. Для плоскости (311) размер кристаллитов германия возрастает с 250 до 270 нм при увеличении толщины затравочного слоя с 7 до 10 нм, в то время как для плоскости (220) размер кристаллитов германия уменьшается с 70 до 50 нм при увеличении толщины затравочного слоя с 4 до 10 нм.

Полученные результаты согласуются с данными, представленными в работе [7], где анализ ширины пиков на полувысоте (FWHM) с использованием формулы Шеррера показал,

что увеличение температуры отжига способствует росту размеров кристаллитов германия. Согласно их исследованиям, размер кристаллитов, оцененный по FWHM, варьируется от 20–30 нм при 300 °С до более 40 нм при 500 °С. Однако важно отметить, что в указанной работе рассматривалась система с температурой выше эвтектической точки Au-Ge, что затрудняет прямое сравнение температурных зависимостей размеров кристаллитов. В настоящей работе для ориентации (111) при температуре отжига 300 °С размер кристаллитов оказался почти на порядок больше, чем значения, приведенные в [7]. Это расхождение может быть связано с различиями в экспериментальных условиях, таких как методы подготовки образцов, толщина пленок или состав материалов.

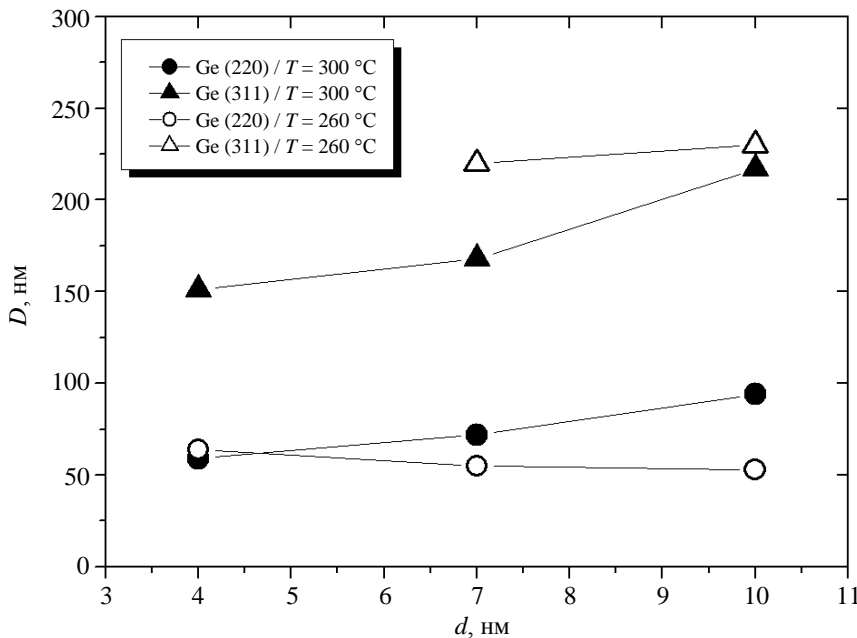


Рис. 6. Размер кристаллитов германия  $D$  в зависимости от толщины затравочного слоя  $d$  для образцов после отжига

### Заключение

Исследование влияния толщины затравочного слоя аморфного германия на процесс золото-индуцированной кристаллизации показало, что уменьшение толщины затравочного слоя существенно увеличивает плотность зародышеобразования, что напрямую влияет на морфологию и размеры кристаллитов в конечных пленках. С помощью спектроскопии Рамана и рентгеновской дифракции было подтверждено образование поликристаллического германия с предпочтительной ориентацией по плоскости (111), независимо от толщины за-

травочного слоя. Измерения показали, что для образцов с меньшей толщиной затравочного слоя наблюдается более быстрый процесс кристаллизации и увеличение среднего размера кристаллитов. Кроме того, влияние температуры отжига также имело важное значение: при более низких температурах наблюдалась тенденция к уменьшению размера кристаллитов с увеличением толщины затравочного слоя для некоторых ориентаций. Таким образом, использование затравочного слоя в процессе МИК предоставляет значительные преимущества для улучшения качества и стабильности кристаллизации германия на

низкотемпературных подложках, открывая новые возможности для создания гибких и экономически эффективных устройств на основе германия.

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  
№ 121031800218-5 (синтез тонких пленок).

Синтез тонких пленок осуществлен  
с использованием уникальной научной установки  
«Вакуумный газодинамический комплекс»  
ИТ СО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Toko K., Numata R., Oya N., Fukata N., Usami N., Suemasu T. / Appl. Phys. Lett. 2014. Vol. 104. № 2. P. 022106.
2. Kim M. S., Lee J. S., Kim Y. S., Joo S. K. / J. Korean Phys. Soc. 2005. Vol. 47. № 9. P. 404.
3. Cheng B., Cheng L., Liu Z., Xue C. / J. Semicond. 2016. Vol. 37. № 8. P. 081001.
4. Sunthornpan N., Kimura K., Kyuno K. / J. Vac. Sci. Technol. B. 2022. Vol. 40. № 3. P. 030601.
5. Numata R., Toko K., Nakazawa K., Usami N., Suemasu T. / Thin Solid Films. 2014. Vol. 557. P. 143.
6. Pelati D., Patriarche G., Mauguin O., Largeau L., Brisset F., Glas F., Oehler F. / Cryst. Growth Des. 2017. Vol. 17. № 10. P. 5783.
7. Kabacelik I., Kulakci M., Turan R., Unal N. / Surf. Interface Anal. 2018. Vol. 50. № 7. P. 744.
8. Park J. H., Suzuki T., Kurosawa M., Miyao M., Sadoh T. / Appl. Phys. Lett. 2013. Vol. 103. № 8. P. 082102.
9. Aoki R., Park J. H., Miyao M., Sadoh T. / ECS J. Solid State Sci. Technol. 2016. Vol. 5. № 3. P. 179.

PACS: 81.10.Aj, 61.72.uf

## Effect of amorphous germanium seed layer thickness on gold-induced crystallization of germanium thin films

V. O. Konstantinov<sup>1</sup>, F. A. Samokhvalov<sup>1,2</sup>, M. A. Morozova<sup>1</sup> and E. A. Baranov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Kutateladze Institute of Thermophysics of the Siberian Branch  
of the Russian Academy of Sciences

1, Lavrentieva Ave., Novosibirsk, 630090 Russia

<sup>2</sup> Novosibirsk State University

2, Pirogova st., Novosibirsk, 630090 Russia

Received 17.02.2025; revised 3.03.2025; accepted 7.04.2025

*This paper investigates the effect of the thickness of the amorphous germanium seed layer on the process of gold-induced crystallization of germanium films. The experiments were carried out on quartz glass and monocrystalline silicon substrates using the magnetron sputtering method to deposit amorphous germanium and gold layers. The samples were subjected to high vacuum annealing at temperatures between 260 and 300 °C for 20–60 hours. The morphology, crystal structure and phase composition of the films were studied using scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy and X-ray phase analysis (XRD). The results showed that the thickness of the amorphous germanium seed layer significantly affects the kinetics of crystallization and the size of the germanium crystallites. Samples with a thinner seed layer (4 nm) show a higher nucleation density, while an increase in seed layer thickness (up to 10 nm) contributes to an increase in crystallite size. The data obtained confirm that gold-induced crystallization makes it possible to control*

***the structure and properties of polycrystalline germanium, making it a promising material for use in microelectronics and optoelectronics.***

**Keywords:** gold-induced crystallization; amorphous germanium; seed layer; polycrystalline germanium; Raman scattering.

REFERENCES

1. Toko K., Numata R., Oya N., Fukata N., Usami N. and Suemasu T., Appl. Phys. Let. **104** (2), 022106 (2014).
2. Kim M. S., Lee J. S., Kim Y. S. and Joo S. K., J. Korean Phys. Soc. **47** (9), 404 (2005).
3. Cheng B., Cheng L., Liu Z. and Xue C., J. Semicond. **37** (8), 081001 (2016).
4. Sunthornpan N., Kimura K. and Kyuno K., J. Vac. Sci. Technol. B. **40** (3), 030601 (2022).
5. Numata R., Toko K., Nakazawa K., Usami N. and Suemasu T., Thin Solid Films. **557**, 143 (2014).
6. Pelati D., Patriarche G., Mauguin O., Largeau L., Brisset F., Glas F. and Oehler F., Cryst. Growth Des. **17** (10), 5783 (2017).
7. Kabacelik I., Kulakci M., Turan R. and Unal N., Surf. Interface Anal. **50** (7), 744 (2018).
8. Park J. H., Suzuki T., Kurosawa M., Miyao M. and Sadoh T., Appl. Phys. Let. **103** (8), 082102 (2013).
9. Aoki R., Park J. H., Miyao M. and Sadoh T., ECS ECS J. Solid State Sci. Technol. **5** (3), 179 (2016).