

РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ В СЛОИСТОЙ ПЛЁНОЧНОЙ СИСТЕМЕ Ag-Ge

А. А. Миненков, С. И. Богатыренко, А. П. Крышталь

*Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина,
Украина, Харьков,*

Поступила в редакцию 30.09.2015

В данной работе приводятся результаты систематического экспериментального исследования размерной зависимости эвтектической температуры в бинарной плёночной системе Ag-Ge. Плёночная система формировалась путём последовательной конденсации компонентов в высоком вакууме при комнатной температуре. Эвтектическая температура T_E как функция толщины плёнки серебра была определена при помощи *in situ* и *ex situ* ПЭМ методов. Обнаружено существенное понижение T_E при уменьшении характерного размера системы. Показано, что образование жидкой фазы в системе происходит лишь при толщинах плёнки серебра больше $\approx 1,2$ нм, при этом минимальная температура, при которой происходит образование зародыша жидкой фазы, составила ≈ 200 °С.

Ключевые слова: эвтектическая температура, размерный эффект, *in situ* ПЭМ, система Ag-Ge, тонкие плёнки.

РОЗМІРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ЕВТЕКТИЧНОЇ ТЕМПЕРАТУРИ У ШАРУВАТІЙ ПЛІВКОВІЙ СИСТЕМІ Ag-Ge

О. О. Мінєнков, С. І. Богатирєнко, О. П. Кришталь

У даній роботі наводяться результати систематичного експериментального дослідження розмірної залежності евтектичної температури в бінарній плівковою системі Ag-Ge. Плівкова система формувалася шляхом послідовної конденсації компонентів у високому вакуумі при кімнатній температурі. Евтектична температура T_E як функція товщини плівки срібла була визначена за допомогою *in situ* та *ex situ* ПЕМ методів. Виявлено значне зниження T_E при зменшенні характерного розміру системи. Показано, що утворення рідкої фази в системі відбувається лише при товщинах плівки срібла більших за $\approx 1,2$ нм, при цьому мінімальна температура, необхідна для утворення зародка рідкої фази склала ≈ 200 °С.

Ключові слова: евтектична температура, розмірний ефект, *in situ* ПЕМ, система Ag-Ge, тонкі плівки.

EFFECT OF SIZE ON EUTECTIC TEMPERATURE LOWERING IN Ag-Ge LAYERED FILMS

A. A. Minenkov, S. I. Bogatyrenko, A. P. Kryshstal

We report the results of the systematic experimental investigation of the eutectic temperature size dependence for Ag-Ge binary system. The Ag-Ge layered films have been produced by sequential deposition of components in vacuum at room temperature. The eutectic temperature T_E as a function of Ag film thickness has been measured in a wide range of film thicknesses with use of *in situ* and *ex situ* TEM techniques. The significant lowering of T_E with the film thickness reduction was registered. In particular, the lowest thickness of the Ag film required for the liquid phase formation at the metal-semiconductor interface was estimated to be ≈ 1.2 nm, while the onset temperature of this process was found to be ≈ 200 °С.

Keywords: eutectic temperature, size effect, *in situ* TEM, the Ag-Ge binary system, thin films.

ВВЕДЕНИЕ

Эвтектические бинарные сплавы имеют большое значение для ряда современных технологий. Естественно, что для успешного применения таких систем необходимо иметь представление о степени взаимодействия их компонентов, которое принято описывать

фазовой диаграммой состояния. Это приобретает решающее значение при использовании наноразмерных структурных элементов, так как уменьшением размера компонентов приводит к значительному изменению физических свойств многокомпонентных систем, включая условия их фазового равновесия [1–3].

Теоретические расчеты и экспериментальные данные указывают на смещение границ фазовых диаграмм в область более низких температур при уменьшении размера одного или обоих компонентов системы. В частности, наблюдается понижение эвтектической и перитектической температуры [4–7], сдвиг линий ликвидуса и солидуса [6, 8, 9], а также увеличение взаимной растворимости [10–12]. Малый объем компонентов в наноразмерных системах приводит к ограничению зарождения и роста новых фаз, следовательно, фазовая диаграмма может претерпевать еще более значительные изменения [3].

К сожалению, имеющиеся экспериментальные данные достаточно ограничены и не позволяют проследить эволюцию фазовой диаграммы в широком диапазоне характерных размеров и, в особенности, при толщинах менее 20 нм. Это является актуальной задачей, так как наши недавние исследования показали, что плавление при эвтектической температуре в бинарных системах Sn-Bi и Au-Ge ниже определенного характерного размера не происходит [13, 14]. Так, в системе Sn-Bi жидкая фаза не образовывалась при толщинах висмута или олова менее 2 нм, а в системе Au-Ge, где плёнка золота пребывала в контакте с толстой плёнкой германия — при массовых толщинах пленки Au менее 0,2–0,3 нм. Таким образом, целью настоящей работы является дальнейшее систематическое экспериментальное исследование влияния размерного фактора на закономерности эвтектического плавления в бинарных системах.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования была выбрана слоистая плёночная система Ag-Ge. Компоненты данной бинарной системы в массивном состоянии образуют фазовую диаграмму эвтектического типа, при этом эвтектический состав формируется в системе при 24,5 ат. % германия и температуре 651 °С. Твердофазная растворимость германия в серебре (X_a) при эвтектической температуре достигает 9,6 ат. %, в то время как при комнатной температуре она не превышает

0,1 ат. %. Растворимость серебра в твёрдом германии незначительна [15].

Слоистые пленки Ag-Ge является удобным модельным объектом для исследования фазовых превращений в бинарных наносистемах, и их использование имеет ряд преимуществ. Во-первых, плёнка германия является сплошной уже при толщинах в несколько монослоёв, что обеспечивает атомарный контакт с плёнкой серебра. Во-вторых, атомные номера Ge и Ag существенно отличаются, что обеспечивает значительный фазовый контраст. Кроме того, стоит заметить, что Ge при комнатной температуре конденсируется в аморфную фазу и сохраняет её при последующем отжиге вплоть до ≈ 500 °С [16]. В целом, слоистые плёнки являются крайне удобным объектом для исследования влияния размерного фактора на физические характеристики системы, так как позволяют, варьируя толщину слоёв компонентов, управлять характерным размером и составом образцов в широком диапазоне.

Для определения эвтектической температуры в слоистых плёночных системах Ag-Ge мы использовали два экспериментальных подхода. Первый метод основан на исследовании кристаллической структуры плёнок при нагреве непосредственно в электронном микроскопе. Второй — на определении точки плавления образца по резкому изменению его морфологии. В обоих случаях слоистые пленки формировались при комнатной температуре путем последовательного термического испарения компонентов из независимых источников при давлении $5 \cdot 10^{-8}$ Торр. Массовые толщины компонентов системы определялись при помощи пьезоэлектрического кварцевого датчика. В качестве подложки использовались свежесколотые монокристаллы KCl. Перед осаждением плёнки подложка дегазировалась при 200–250 °С в течение 2 часов.

Для экспериментов по определению эвтектической температуры, выполненных согласно первому методу, указанному выше, формировались трёхслойные плёночные образцы Ge/Ag/Ge с толщинами плёнок серебра и германия, варьируемыми в диапазоне от 1 до 50 нм и от 5 до 75 нм соответственно. Использование трёхслойных плёночных систем позволило предотвратить

разбиение плёнки серебра при образовании в системе жидкой фазы и, тем самым, сохранить её массовую толщину (характерный размер системы) практически неизменной. Выбор толщин плёнок германия был обусловлен двумя факторами. Прежде всего — необходимостью сохранения целостности и механической стабильности образцов во всём диапазоне исследуемых температур. С другой стороны — толстая плёнка германия снижает интенсивность дифракционных линий серебра, что делает невозможным надёжную регистрацию точки плавления в системе. Для последующего ПЭМ исследования полученные образцы отделялись от подложки путём растворения соли в дистиллированной воде и вылавливались на Ni электронно-микроскопические сеточки.

Структура пленок отслеживалась в ходе *in situ* ПЭМ нагрева до температуры ≈ 650 °С, при этом регистрировалась непрерывная последовательность микродифракционных картин. Типичная скорость нагрева и охлаждения составляла $0,5 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$. Точность определения температуры составляла $\pm 2\%$ во всем исследуемом диапазоне температур.

В основе второго подхода лежит морфологический критерий, хорошо зарекомендовавший себя как метод определения эвтектической температуры [7, 14]. Он предполагает отслеживание резкого изменения морфологии пленки, происходящего при плавлении. Методология исследования состояла из двух этапов: (I) нагрев до эвтектической температуры плёнок с толщиной, непрерывно меняющейся вдоль подложки; (II) нагрев плёнки постоянной толщины на подложке с градиентом температуры. Такой комплексный подход позволил установить как толщину плёнки, которая плавится при определённой температуре (I), так и температуру плавления плёнки определённой толщины (II). Таким образом, были подготовлены две серии образцов. Для этого монокристаллы KCl, используемые в качестве подложки, предварительно покрывались слоем аморфного углерода. Данный слой предотвращал взаимодействие между исследуемой системой и подложкой во время последующего цикла нагрева-охлаждения. После охлаждения до

комнатной температуры образцы Ag/Ge/C отделялись от подложки путем растворения соли в дистиллированной воде и помещались на электронно-микроскопические сеточки для дальнейшего ПЭМ исследования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифракционные картины плёночной системы Ge/Ag/Ge с толщинами слоёв по 25 нм каждый при разных температурах. На дифрактограмме образца, находящегося при комнатной температуре, отчётливо видно кольцо (111) серебра, а также диффузное гало, соответствующие аморфному германию (рис. 1а). При нагреве, дифракционная картина остаётся неизменной вплоть до температуры 250 °С, когда в системе, наряду с гало, начинают выявляться пики кристаллического германия (см. рис. 1б). В тоже время, интенсивность дифракционных пиков серебра уменьшается, что отчётливо видно на зависимости, представленной на рис. 2. При дальнейшем нагреве интенсивность пиков кристаллического серебра непрерывно падает и при температуре 620 °С следы кристаллического серебра исчезают. При температуре 610 °С (рис. 1в) на дифрактограмме можно видеть едва различимое кольцо кристаллического серебра, в то время как на дифракционной картине, полученной при 620 °С (рис. 1г) кристаллическое серебро не наблюдается, а присутствует лишь диффузное гало. Таким образом, температура плавления эвтектики в системе с характерным размером 25 нм составила ≈ 615 °С.

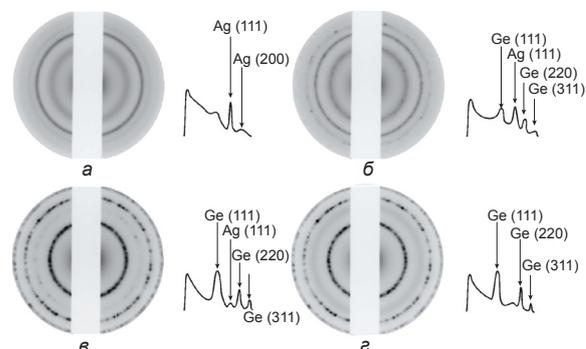


Рис. 1. Микродифракционные картины системы Ge/Ag/Ge при температуре 20 °С (а), 250 °С (б), 610 °С (в), 620 °С (г). Характерный размер системы — 25 нм

Подобным образом эвтектическая температура T_E была определена для образцов

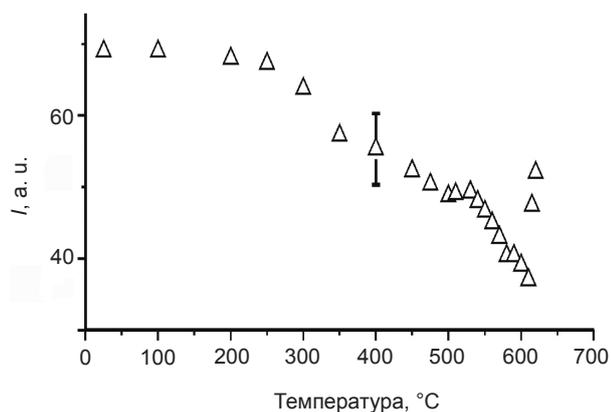


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности пика (111) Ag в образце с характерным размером 25 нм

с характерным размером от 3 до 50 нм. Результаты представлены на рис. 5 (■). К сожалению, определить T_E для более тонких образцов, в рамках этой методики, крайне затруднительно, поскольку плёночная система разрушается во время *in situ* нагрева. Поэтому, для дальнейших исследований использовался морфологический критерий, основное внимание при этом было уделено определению минимальных значений толщины серебра и температуры, необходимых для образования жидкой фазы.

Для определения так называемой критической толщины контактного плавления плёночная система Ag/Ge/C с толщиной плёнки германия 5 нм и плёнкой серебра переменной толщины (0,5–3,5 нм) отжигались при эвтектической температуре в течение 30 минут непосредственно после формирования. На рис. 3 приведены типичные микроскопические снимки образцов с различной толщиной плёнок серебра.

На микроснимках образцов (рис. 3а–в) видны сферические частицы, равномерно распределённые по площади. Эти частицы, судя по их форме, образовались в результате формирования в системе жидкой эвтектики и её последующей кристаллизации при охлаждении. Этот результат является ожидаемым, так как образование жидкой фазы всегда меняет морфологию пленок [7, 14]. Кроме того, при формировании жидкой эвтектики, в случае достаточно большого количества серебра, обнажается углеродный подслои. Это происходит потому, что частицы жидкой эвтектики не смачивают аморфный

углерод, но смачивают плёнку германия. В результате частицы двигаются в сторону германия и собираются в большие островки. Следы данного движения отчётливо видны на снимках (рис. 3а–в). Также видно, что размер данных сферических частиц постепенно уменьшается с понижением характерного размера системы, и ниже определённой граничной толщины, которая составила $\approx 1,2$ нм, следы движения и крупные частицы не наблюдаются (рис. 3г). При этом морфология плёнки претерпевает резкое изменение. Таким образом, установлено, что формирование жидкой фазы при эвтектической температуре в системе Ag-Ge происходит лишь при массовой толщине плёнки серебра больше $\approx 1,2$ нм.

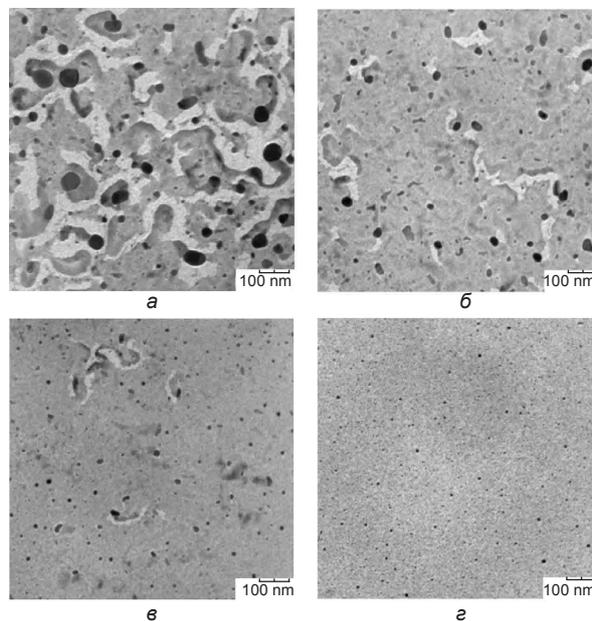


Рис. 3. Микроскопические снимки плёночной системы Ag/Ge/C отожжённой при эвтектической температуре. Толщина плёнки Ge — 5 нм, массовые толщины плёнки Ag: 3,5 нм (а), 2 нм (б), 1,5 нм (в), 1,2 нм (г)

Следует отдельно упомянуть, что наряду с резким изменением морфологии плёночной системы (рис. 3в, г) также наблюдается изменение её кристаллической структуры. Так, на дифракционной картине бинарной системы с толщиной плёнки серебра 1,5 нм выявляются не только диффузные гало от аморфного германия, но и дифракционные кольца, соответствующие кристаллическому германию (рис. 4а). В то время как на дифрактограммах от образцов с толщиной серебра меньше критической

присутствует только гало аморфного германия (рис. 4б). Этот факт однозначно указывает на то, что кристаллизация германия происходит при непосредственном участии жидкой фазы. Данное наблюдение имеет фундаментальное значение, так как свидетельствует в пользу контактного плавления, как наиболее вероятного механизма металл-индуцированной кристаллизации полупроводников [16].

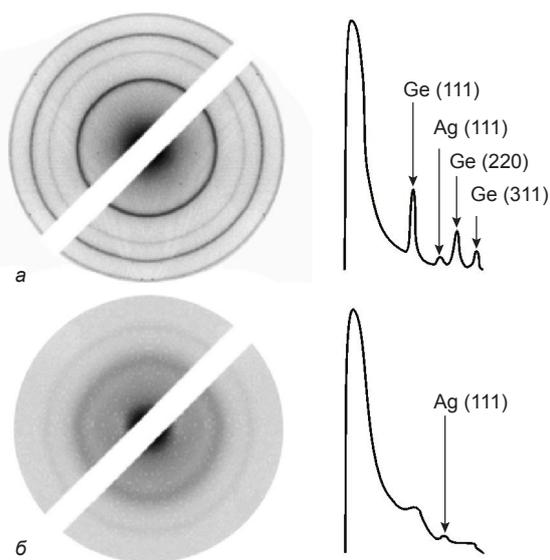


Рис. 4. Микродифрактограммы и соответствующие профили интенсивности. *a* — образец, представленный на рис. 3в, *б* — образец, представленный на рис. 3г.

Для определения минимальной температуры, необходимой для образования жидкой фазы в системе Ag-Ge и, как следствие, кристаллизации плёнки аморфного германия, формировались образцы с толщинами слоёв германия и серебра 2–3 нм и 1,5 нм соответственно. При последующем нагреве исследуемых систем, образование кристаллического германия наблюдалось только в образцах, нагретых до температур больше 200 °С. То есть, жидкая фаза в системе Ag/Ge с толщиной плёнки серебра 1,5 нм формировалась при температуре около 200 °С. При любых толщинах пленок серебра и германия ниже этой температуры контактного плавления в системе не происходило. Кроме того, если толщина серебра меньше критического значения, жидкая фаза при эвтектической температуре не формируется. Соответствующая точка (□) показана на рис. 5.

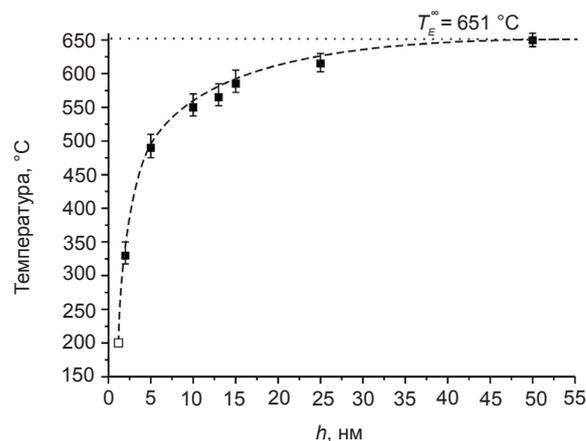


Рис. 5. Размерная зависимость эвтектической температуры T_E для плёночной системы Ag-Ge, h — массовая толщина плёнки Ag (характерный размер системы), T_E^∞ — значение эвтектической температуры, характерное для массивных образцов. ■ — результаты in situ ПЭМ исследования, □ — точка, полученная при помощи морфологического критерия

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Принимая во внимание приведенные выше результаты, процесс плавления в бинарной плёночной системе Ag-Ge представляется следующим образом. При нагревании образца, при температуре около 200 °С, на границе металл-полупроводник происходит зарождение жидкой фазы, т. е. контактное плавление. Однако зародыш жидкой фазы является нестабильным в силу размерной зависимости температуры плавления эвтектики. При повышении температуры, количество жидкой фазы в системе увеличивается, и полный переход в равновесное жидкое состояние происходит при температуре, соответствующей эвтектической температуре частиц заданного размера. Очевидно, что если толщина пленки находится ниже критического значения, жидкая фаза на границе раздела не формируется. Следовательно, в свою очередь, не будет происходить и кристаллизации аморфного германия, что и наблюдалось экспериментально. Существование критической толщины контактного плавления так же было обнаружено нами ранее для систем Au/Ge и Bi/Sn [13, 14], таким образом, данный эффект, вероятно, свойственен всем эвтектическим системам.

В результате исследования, эвтектическая температура T_E в системе Ag-Ge была систематически измерена как функция массовой толщины пленки Ag, варьируемой в широком диапазоне. Было показано, что T_E

рассматриваемой системы значительно снижается с уменьшением характерного размера. Наименьшая температура, необходимая для формирования жидкой фазы на границе раздела металл-полупроводник по результатам исследования составила 200 °С, в то время как минимальная требуемая для данного процесса толщина пленки Ag была оценена как $\approx 1,2$ нм.

ЛИТЕРАТУРА

- Renji Z., Li L., Ziqin W. Phase diagrams study of the formation and crystallization of Gemetal amorphous alloy films // *J Mater Sci.* — 1993. — Vol. 28. — P. 1705–1724.
- Kaptay G. Nano-Calphad: extension of the Calphad method to systems with nano-phases and complexions // *J Mater Sci.* doi: 10.1007/s10853-012-6772-9, 2012.
- Shirinyan A. S., Gusak A. M., Wautelet M. Phase diagram versus diagram of solubility: What is the difference for nanosystems // *Acta Materialia.* — 2005. — Vol. 53. — P. 5025–5032.
- Palatnik L. S., Boiko B. T. On the state diagram of aluminum-copper alloys in thin films // *Phys. Met. Metallogr.* — 1961. — Vol. 11. — P. 119–122.
- Gladkikh N. T., Chizhik S. P., Larin V. I., Grigor'eva L. K., Sukhov V. N. Phase diagrams of binary alloys in condensed films // *Soviet Phys. Dokl.* — 1988. — Vol. 33. — P. 362–364.
- Jesser W. A., Shiflet G. J., Allen G. L., Crawford J. L. Equilibrium phase diagrams of isolated nano-phases // *Mat. Res. Innovat.* — 1999. — Vol. 2. — P. 211–216.
- Gladkikh N. T., Bogatyrenko S. I., Krysh-tal A. P., Anton R. Melting point lowering of thin metal films (Me = In, Sn, Bi, Pb) in Al/Me/Al film system // *Appl. Surf. Sci.* — 2003. — Vol. 219. — P. 338–346.
- Chen C. L., Lee J. G., Arakawa K., Mori H. Quantitative analysis on size dependence of eutectic temperature of alloy nanoparticles in the Ag-Pb system // *Applied Physics Letters.* — 2011. — Vol. 98. — P. 083108-1.
- Lee J., Lee J., Tanaka T., Mori H., Penttilä K. Phase Diagrams of Nanometer-Sized Particles in Binary Systems // *JOM.* — 2005. — Vol. 57. — P. 56–59.
- Lee J. G., Mori H. TEM Studies on Phase Stability in Nanometer-sized Alloy Particles // *Solid State Phenomena.* — 2007. — Vol. 127. — P. 135–140.
- Braidy N., Purdy G. R., Botton G. A. Equilibrium and stability of phase-separating Au-Pt nanoparticles // *Acta Materialia.* — 2008. — Vol. 56. — P. 5972–5983.
- Sutter E. A., Sutter P. W. Size-Dependent Phase Diagram of Nanoscale Alloy Drops Used in Vapor-Liquid-Solid Growth of Semiconductor Nanowires // *ACSNANO.* — 2010. — Vol. 4. — P. 4943–4947.
- Gladkikh N. T., Krysh-tal A. P., Sukhov R. V. Contact melting in layered film systems of the eutectic type // *Phys. Solid State.* — 2010. — Vol. 52. — P. 633–640.
- Krysh-tal A. P., Sukhov R. V., Minenkov A. A. Critical thickness of contact melting in the Au/Ge layered film system // *Jalcom.* — 2012. — Vol. 512. — P. 311–315.
- Okamoto H. Phase Diagrams for Binary Alloys // ASM International. — United States, 2000.
- Sinclair R., Konno T. J. In situ HREM: application to metal-mediated crystallization // *Ultra-microscopy.* — 1994. — Vol. 56 — P. 225–232.

LITERATURA

- Renji Z., Li L., Ziqin W. Phase diagrams study of the formation and crystallization of Ge-metal amorphous alloy films // *J Mater Sci.* — 1993. — Vol. 28. — P. 1705–1724.
- Kaptay G. Nano-Calphad: extension of the Calphad method to systems with nano-phases and complexions // *J Mater Sci.* doi: 10.1007/s10853-012-6772-9, 2012.
- Shirinyan A. S., Gusak A. M., Wautelet M. Phase diagram versus diagram of solubility: What is the difference for nanosystems // *Acta Materialia.* — 2005. — Vol. 53. — P. 5025–5032.
- Palatnik L. S., Boiko B. T. On the state diagram of aluminum-copper alloys in thin films // *Phys. Met. Metallogr.* — 1961. — Vol. 11. — P. 119–122.
- Gladkikh N. T., Chizhik S. P., Larin V. I., Grigor'eva L. K., Sukhov V. N. Phase diagrams of binary alloys in condensed films // *Soviet Phys. Dokl.* — 1988. — Vol. 33. — P. 362–364.
- Jesser W. A., Shiflet G. J., Allen G. L., Crawford J. L. Equilibrium phase diagrams of isolated nano-phases // *Mat. Res. Innovat.* — 1999. — Vol. 2. — P. 211–216.

7. Gladkikh N. T., Bogatyrenko S. I., Krysh-tal A. P., Anton R. Melting point lowering of thin metal films (Me = In, Sn, Bi, Pb) in Al/Me/Al film system // *Appl. Surf. Sci.* — 2003. — Vol. 219. — P. 338–346.
8. Chen C. L., Lee J. G., Arakawa K., Mori H. Quantitative analysis on size dependence of eutectic temperature of alloy nanoparticles in the Ag-Pb system // *Applied Physics Letters*. — 2011. — Vol. 98. — P. 083108–1.
9. Lee J., Lee J., Tanaka T., Mori H., Penttilä K. Phase Diagrams of Nanometer-Sized Particles in Binary Systems // *JOM*. — 2005. — Vol. 57. — P. 56–59.
10. Lee J. G., Mori H. TEM Studies on Phase Stability in Nanometer-sized Alloy Particles // *Solid State Phenomena*. — 2007. — Vol. 127. — P. 135–140.
11. Braidy N., Purdy G. R., Botton G. A. Equilibrium and stability of phase-separating Au-Pt nanoparticles // *Acta Materialia*. — 2008. — Vol. 56. — P. 5972–5983.
12. Sutter E. A., Sutter P. W. Size-Dependent Phase Diagram of Nanoscale Alloy Drops Used in Vapor-Liquid-Solid Growth of Semiconductor Nanowires // *ACSNANO*. — 2010. — Vol. 4. — P. 4943–4947.
13. Gladkikh N. T., Krysh-tal A. P., Sukhov R. V. Contact melting in layered film systems of the eutectic type // *Phys. Solid State*. — 2010. — Vol. 52. — P. 633–640.
14. Krysh-tal A. P., Sukhov R. V., Minenkov A. A. Critical thickness of contact melting in the Au/Ge layered film system // *Jalcom*. — 2012. — Vol. 512. — P. 311–315.
15. Okamoto H. Phase Diagrams for Binary Alloys // *ASM International*. — United States, 2000.
16. Sinclair R., Konno T. J. In situ HREM: application to metal-mediated crystallization // *Ultramicroscopy*. — 1994. — Vol. 56. — P. 225–232.