

Pd/a-Si:H 界面反应研究*

沈 波** 赵特秀 刘洪图 吴志强 金 澄
(中国科技大学物理系, 合肥)

许 振 嘉

(中国科学院半导体研究所, 北京)

1988年9月26日收到, 1990年1月19日修改定稿

本文使用 IERS (干涉增强喇曼散射), TEM 和 SIMS 等方法研究了 Pd/a-Si:H 界面反应的热退火行为, 发现 Pd/a-Si:H 界面在室温下形成非晶互混层; 经 160°C 退火, 形成晶态 Pd₂Si 相, 比 Pd/c-Si 界面反应温度低; 经 500°C 退火, 未与 Pd 反应的非晶硅出现晶化现象。本文还观察了界面反应过程中氢的行为, 发现由于界面反应, 导致 a-Si:H 中的氢在较低温度下就开始释放。

主题词 硅化物, 干涉增强喇曼散射 (IERS), 真空热退火, 晶化, 释氢

一、引言

由于在太阳能电池等光电器件及其他电子器件中的应用前景, 金属和氢化非晶硅之间的接触及金属/a-Si:H 界面反应等问题逐步受到重视^[1-2]。Thomas 和 Piekrusko 等人分别研究了 Pd/a-Si:H 肖特基电池的热稳定性^[3,4], 结果显示热退火引起的界面变化对肖特基结的理想因子和电池的饱和电流等参数均有影响。Nemanich 领导的小组运用 IERS 等方法对 Pd/a-Si:H 的界面反应进行了分析^[5], 他们发现在室温下 Pd/a-Si:H 界面已有互混, 并有晶态硅化物 Pd₂Si 产生的迹象。Hentzell 等用 TEM 和 RBS 进行了类似的工作^[6], 认为室温下 Pd/a-Si:H 界面确有互混, 但须经一定温度退火才会形成 Pd₂Si。从以上报道看到, 与有关 Pd/c-Si 界面反应的研究工作相比, 有关 Pd/a-Si:H 界面反应的研究工作还较少, 且已报道的部分结果不完全一致, 有待进一步深入。我们利用干涉增强喇曼散射 (IERS)、透射电镜 (TEM)、二次离子质谱 (SIMS) 等技术对 Pd/a-Si:H 界面反应及反应过程中 a-Si:H 的晶化和氢的释放等问题进行了研究。

二、实 验

本文所用 a-Si:H 样品均为辉光放电方法制备。生长时, 衬底温度 250°C, SiH₄ 流量

* 中国科技大学结构分析开放实验室科研基金资助项目。

** 现地址: 南京大学物理系。

~ 35 sccm H₂ 流量 ~ 60 SCCM, 压力 $\sim 5.6 \times 10^{-1}$ 托。金属 Pd 采用钨丝加热蒸发, 蒸发台预真空 $\sim 1.5 \times 10^{-5}$ 托。膜厚用元素分析仪称重估算。样品在真空中退火, 退火真空度 $\sim (1-2) \times 10^{-5}$ 托。

IERS (Interference Enhanced Raman Scattering) 是近几年发展起来的一种对薄膜分析非常灵敏的喇曼谱技术^[2]。原理如图 1 所示, 它采用具有不同光学性能的多层膜结构, 运用光的干涉效应使反射光干涉相消, 而喇曼散射信号则干涉增强。这样可以观察到原来较弱的喇曼散射信号。

我们所用的 IERS 样品结构为: Pd(5nm)/a-Si:H(10nm)/SiO₂(40nm)/Al(100nm)/衬底。样品测试在配有三光栅单色仪的 SPEX-1403 喇曼谱仪上进行, 采用背散射方式, Ar⁺ 离子激光器输出功率 150mW, 波长 514.5nm。

TEM 样品结构是 Pd(10nm)/a-Si:H(50nm), 淀积在新鲜解理的 NaCl 衬底上。观察前用蒸馏水漂去 NaCl, 再用铜网把淀积膜捞起置于电镜观察室中, 样品观察在 H-800 透射电镜上进行, 电子加速电压 200kV, 形貌像放大了 10 万倍。

SIMS 样品结构为 Pd(20nm)/a-Si:H(1μm)/衬底。测试在 RIBER 二次离子质谱仪上进行。Ar⁺ 离分枪电压 3kV, 电流 25mA, Ar⁺ 压 $\sim 2.6 \times 10^{-6}$ 托。

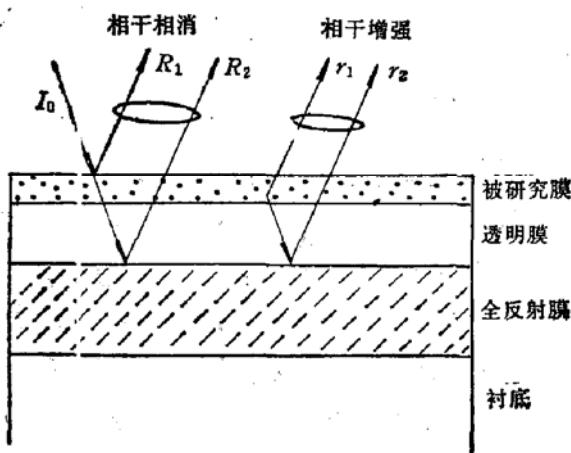


图 1 IERS 样品结构及原理示意图

三、结 果

1. Pd/a-Si:H 界面反应的热退火行为

图 2 是 Pd/a-Si:H 界面反应的 IERS 谱。图(a)是 a-Si:H 的喇曼谱, 位于 480cm⁻¹ 和 150cm⁻¹ 的峰分别是非晶硅的 To 和 TA 振动模^[7]; 淀积金属 Pd 后, 如图(b)所示, TO 峰强度下降, 而 TA 峰明显展宽, 形成一个峰包。经 160℃, 30 分钟退火后, (图(c)所示), 喇曼谱上在 118cm⁻¹ 和 195cm⁻¹ 等处出现了尖锐的谱峰, 它们与文献报道的 Pd₂Si 喇曼峰位一致^[8], 因此可以认为在 Pd/a-Si:H 界面形成了晶态 Pd₂Si 相。随退火温度升高, 谱峰强度增大而半宽度减小。经 500℃, 30 分钟退火, 在 520cm⁻¹ 处出现一个凸起的弱峰(如图(e)箭头所示), 由于晶态 Si 的 To 振动模位置是 520cm⁻¹^[8], 可以认为未与 Pd 反应的非晶硅出现了晶化的迹象。

在进行喇曼测试的同时, 我们也进行了 TEM 观察。图 3 是 Pd/a-Si:H 界面反应的选区电子衍射(SAD)和相应的形貌像*。从图看到: 经 210℃, 30 分钟退火, SAD 图上的衍射环(图 3(b)所示)已不同于金属 Pd(图 3(a)所示), 经标定, 确定为 Pd₂Si 的

* 图 3 见图版 1.

多晶衍射环，同时，形貌像上出现 Pd_2Si 晶粒衬度，其尺度约为 20—30nm。随退火温度提高， Pd_2Si 衍射环逐步变得明锐，形貌像中的 Pd_2Si 晶粒尺度也逐步增大，400℃ 退火后，其尺度约为 70—80nm。经 500℃ 退火，SAD 图上的非晶硅晕环上出现了衍射点[图 3(d) 所示]，说明出现了硅晶态相；相应的形貌像上除 Pd_2Si 晶粒衬度外，还出现了较小的晶粒衬度，这极可能是晶化后的硅多晶颗粒，其尺度约为 10—20nm。

2. $Pd/a-Si:H$ 界面反应过程中氢的行为

对于 $a-Si:H$ 加热过程中的释氢问题，过去已有一些工作报道^[3-10]。研究表明：加热到一定温度（释氢点），所含的氢会不断释放出来。关于 $Pd/a-Si:H$ 界面反应过程中氢的行为，显然也是令人感兴趣的。为了观察有可能出现的释氢现象，我们用金相显微镜对退火过程中的样品表面形貌作原位观察，显微镜放大倍数 800，样品置于真空观察室中，真空中 $\sim 1 \times 10^{-5}$ 托，加温速率为 20℃/分钟。

图 2 不同退火温度下的 $Pd/a-Si:H$ 样品 IERS 谱 (a) $a-Si:H$, (b) $Pd/a-Si:H$ (未退火), (c) 160℃ 退火, (d) 350℃ 退火, (e) 500℃ 退火

图 4* 是摄像机取得的一系列退火温度下的样品表面形貌。从中看到：退火温度升至 170℃ 时，原来很平洁的样品表面开始出现白色气泡状斑点；随退火温度升高，斑点越来越密集，约 300℃ 时，整个样品表面几乎被白色斑点覆盖。

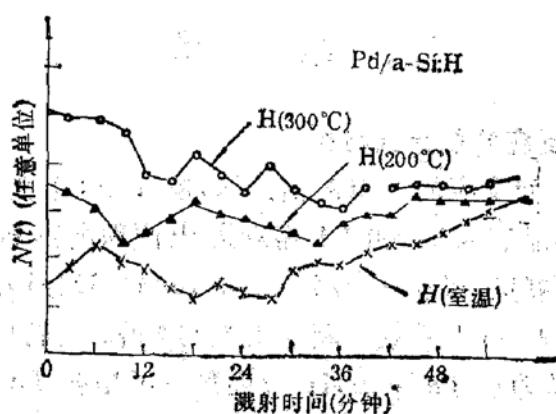


图 5 不同退火温度下， $Pd/a-Si:H$ 样品中的氢含量深度分布

针对以上现象，我们做了 SIMS 深度成分分析，观测氢在样品表层中的分布。如图 5 所示：未退火样品的金属 Pd 层中已有氢的存在，但含量较少。200℃ 退火形成 Pd_2Si 后，氢含量明显上升，并在样品表层出现积聚。300℃ 退火后，氢含量进一步增大，特别是样品表层中氢明显增多。

* 图 4 见图版 II。

四、讨 论

分析 IERS 谱看到: Pd 淀积到 a-Si:H 上后, 非晶硅 TA 峰展宽成一个峰包, 这是 Pd 原子和 Si 原子在界面相互混和, 形成界面互混层所致。经 160°C 退火后, 界面反应形成晶态 Pd_2Si 相, 由于 $Pd/c-Si$ 界面反应温度最低约 180°C^[11], 因此可认为: $Pd/a-Si:H$ 界面反应温度低于 $Pd/c-Si$ 界面。其原因可能是: (1) 非晶硅无序结构(类似海绵状结构)有利于界面互扩散, 因此, 有利于降低界面反应温度; (2) 非晶硅是亚稳态, 因此, 从能量角度讲, 这有利于 Si 网络的破坏, 使 Si-Si 键断裂形成 Pd-Si 键; (3) a-Si:H 中大量氢的存在有利于 Pd/Si 界面反应, 因为据报道^[12]。氢注入 $Pd/c-Si$ 界面或样品在氢气氛中退火, 会减小界面反应的退火激活能, 促进 Pd_2Si 形成。

根据 TEM 结果分析: a-Si:H 衬底上形成的 Pd_2Si 是多晶状态, 不存在择优取向, 这与 c-Si 衬底上 Pd_2Si 的外延生长或择优取向生长是不一样的。

从 IERS 和 TEM 结果中都可以看到: 经 500°C 退火, 未与 Pd 反应的非晶硅出现晶化迹象, 而通常认为的非晶硅晶化温度在 650°C 以上^[13]。因此可认为: 淀积金属层的诱导作用使接近 Pd/Si 界面和 Pd_2Si/Si 界面的非晶硅晶化温度降低。金澍等在其研究金属诱导晶化的报道中认为^[14]: a-Si:H 上金属层的诱导作用使 Si 原子成核温度降低, 即晶化激活能减小, 这与我们所得的结果是一致的。

与 IERS 和 TEM 分析相比较, 可以发现金相观察中的样品表面形貌变化正好发生在硅化物形成的温区, 前人在分析 a-Si:H 释氢问题时也曾观察到类似现象^[15]。因此可以设想, 当退火温度超过 160°C 以后, 界面反应使 Pd-Si 键合形成 Pd_2Si , 原来与 Si 键合的大量氢原子被置换出来, 外扩散到样品表面并结合成氢气逸出。随退火温度升高, Pd/Si 界面反应加快, 氢的外扩散和氢气的释放也随之加快, 故在金相观察中看到越来越显著的表面形貌变化。SIMS 分析也能观测到样品表面层中的氢原子浓度不断增高。

在 SIMS 分析中还发现: 未退火样品金属 Pd 层中也有少量氢的存在, 这可能有两个原因: (1) Pd 淀积到 a-Si:H 上后, 在界面附近形成 Pd-Si 互混层, 其中原与 Si 键合的氢被置换出来扩散进入 Pd 层中; (2) a-Si:H 中部分以间隙形式存在的游离态氢原子会扩散通过界面进入 Pd 层中。

据文献报道^[16]: a-Si:H 的最低释氢温度约 370°C。因此可以认为: 由于 Pd/Si 界面反应, 导致较低温度下出现氢的释放现象。

五、结 论

1. 由于 a-Si:H 的无序网络结构有利于 Pd/Si 界面互扩散, 加上界面区有一定的氢含量, 使 $Pd/a-Si:H$ 界面反应温度低于 $Pd/c-Si$ 界面。与 c-Si 衬底不同, a-Si:H 衬底上形成的 Pd_2Si 是多晶颗粒, 不存在择优取向。随退火温度升高, Pd_2Si 晶粒尺度逐步增大。
2. 由于金属 Pd 的诱导作用, 经 500°C 退火, 未与 Pd 反应的非晶硅出现晶化迹象; 而

无金属层时的非晶硅晶化温度在 650℃以上。

3. 在 Pd/a-Si:H 界面反应过程中, 原与 Si 原子键合的氢原子被置换出来, 并外扩散至样品表面结合成氢气逸出。由于界面反应, a-Si:H 中氢的释放温度比无金属 Pd 层时的释氢温度低。

参 考 文 献

- [1] D. E. Carlson and C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.*, 28, 671 (1976).
- [2] M. J. Thomson, R. J. Nemanich and C. C. Tsai, *Surf. Sci.*, 132, 250 (1983).
- [3] J. H. Thomas and D. E. Carlson, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 415 (1981).
- [4] S. W. Pieleszko, et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, 20(3), 801 (1982).
- [5] R. J. Nemanich and C. C. Tsai, *J. Vac. Sci. Technol.*, 19(3), 685 (1981).
- [6] H. T. G. Hentzell, P. A. Psaras and K. N. Tu, *Mat. Lett.*, 3(7/8), 255 (1985).
- [7] D. Bermejo and M. Cardona, *J. Non-crys. Solids.*, 32, 405 (1979).
- [8] I. H. Campbell and P. M. Fanchet, *Solid State Commun.*, 58(10), 739 (1986).
- [9] W. Beyer and H. Wagner, *J. Non-crys. Solids.*, 59/60, 161 (1983).
- [10] M. Reinelt, S. Kalbitzer and G. Moller, *J. Non-crys. Solids.*, 59/60, 169 (1983).
- [11] K. N. Tu, et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, 11, 86 (1974).
- [12] A. Paccagrella, G. Majni and G. Ottaviani, *Appl. Phys. Lett.*, 47(8), 806 (1985).
- [13] S. R. Herd, et al., *J. Non-crys. Solids.*, 7, 309 (1972).
- [14] 金澍、许振嘉等, *半导体学报*, 10(3), 186(1989).
- [15] 张正南等, 中国科学院半导体研究所硕士研究生论文, (1984).

Investigation of Interfacial Reaction of Pd/a-Si:H

Shen Bo, Zhao Texiu, Liu Hongtu, Wu Zhiqiang, Jin Shu and C. C. Hsu

(Institute of semiconductor, Academia Sinica, Beijing)

Abstract

By means of IERS, TEM, SIMS and other methods, the interfacial reaction of Pd/a-Si:H at different annealing temperatures is investigated, and the crystallization of a-Si:H and the behaviour of hydrogen during the Pd/a-Si:H interfacial reaction is analysed. It is found that the intermixing layer in the interface was formed at room temperature. The reaction temperature for Pd/a-Si:H interface is about 160°C lower than that for Pd/c-Si interface. After annealing at 500°C, the a-Si:H in Pd/a-Si:H interface was crystallized by metal-induced action. During the reaction of Pd/a-Si:H interface, the hydrogen evolution in a-Si:H was also observed.

Key words Silicide, Interference enhanced Raman scattering (IERS), Vacuum annealing, Crystallization, Hydrogen evolution