

Au、Al/a-Si:H 热退火行为研究*

金 澜 刘洪图 赵特秀 吴志强 沈 波

(中国科学技术大学物理系,合肥)

许 振 嘉

(中国科学院半导体研究所,北京)

1987年10月16日收到

本文借助改进的干涉增强喇曼散射技术、AES分析和高温金相显微镜在位观察研究了Au、Al/a-Si:H系统的真空热退火行为。发现受金属复盖的a-Si:H的晶化温度和其激活能均比未复盖的a-Si:H要低得多; a-Si:H上的Al-Si互溶温度也比C-Si上的低,并且该互溶作用在350℃退火后加剧; Al诱导的a-Si:H晶化后,在表面上有一连续的低阻Si(Al)析出层,它可使Al/a-Si:H的肖特基结转为欧姆结。

主题词: 非晶硅, 金属诱导晶化, 干涉增强喇曼散射

一、引言

随着第一个a-Si:H肖特基结太阳能电池的产生,金属/a-Si:H界面开始引起人们注意^[1-3],但对其研究至今还不很深入。鉴于a-Si:H在太阳能电池,薄膜晶体管和摄象器件等方面的应用背景,金属/a-Si:H界面仍需进一步研究。

Herd等^[4]在1972年用透射电子显微术研究受金属覆盖蒸发非晶硅热退火行为时发现,受某些金属覆盖的非晶硅其晶化温度将降低,即金属诱导晶化。近来,有关金属和a-Si:H界面结构研究^[5,6]也报道了a-Si:H金属诱导晶化。a-Si:H疏松的非晶结构和H的释放是影响金属/a-Si:H界面行为的重要因素,使其不同于金属/c-Si。我们主要借助干涉增强喇曼散射技术(IERS)^[7],研究了Au、Al/a-Si:H的热退火行为。喇曼光谱直观地表明在低温退火后,a-Si:H受金属诱导首先微晶化,然后晶粒再进一步长大。利用喇曼光谱结果,我们还估算了晶化激活能值。另外,还用高温金相显微镜在位观察了退火过程中的表面形貌变化,用AES分析了退火后的成份。

二、实 验

IERS技术通过合理设计样品构形,满足下述条件,以实现对界面分析:

(i) 衬底不被激发产生体信号;

* 中国科学技术大学结构分析中心资助课题。

- (ii) 反射光干涉相消,使入射光尽可能多地被吸收,激发喇曼信号;
- (iii) 喇曼散射信号几乎不再被吸收,干涉相增。相应的样品构形为四层结构,依次为被研究金属、a-Si:H、透明介质膜 SiO₂、反射 Al 层及衬底。通过计算^[8],可得到在某一入射波长下满足上述条件时的有关各层厚度。

我们选择 Ar⁺ 激光器 5145 Å 光束作为入射光。在单面抛光的单晶硅片上,先蒸镀一层不透明的 Al 膜,再溅射约 400 Å 厚 SiO₂,然后用辉光放电方法生长约 100 Å 厚 a-Si:H(衬底温度为 250°C)。取出后,尽可能快地放入真空镀膜机,蒸镀约 50 Å 厚金属后再进行真空热退火。蒸发金属的预真空度和真空退火的真空度均为 1—2 × 10⁻⁵ Torr。这些样品的反射谱表明在 5145 Å 附近有一反射极小峰^[9],达到了预期目的。

喇曼光谱测量是在配备三光栅单色仪并由计算机控制的 Spex-1403 喇曼光谱仪上进行。采用背散射构形,样品置于空气中。所用入射光功率为 150mw。高温金相显微镜在位观察在日本 HT-4 上进行, AES 分析在 VG ESCA Lab MK-II 上完成。

三、结果和讨论

图 1—3 是 a-Si:H、Au/a-Si:H 和 Al/a-Si:H 退火前后的喇曼谱。A 散射峰 (~520 cm⁻¹) 是晶体和微晶硅的典型喇曼散射峰,是由布里渊区中心附近的光学声子参加的喇曼散射所引起的。B 散射峰 (~480 cm⁻¹, 较宽) 是无定形硅所特有的,是由长程无序材料中动量选择规则被破坏,各种动量声子都可以参加喇曼散射所引起的。C 散射峰 (~2020 cm⁻¹) 是 Si-H 拉伸振动模。

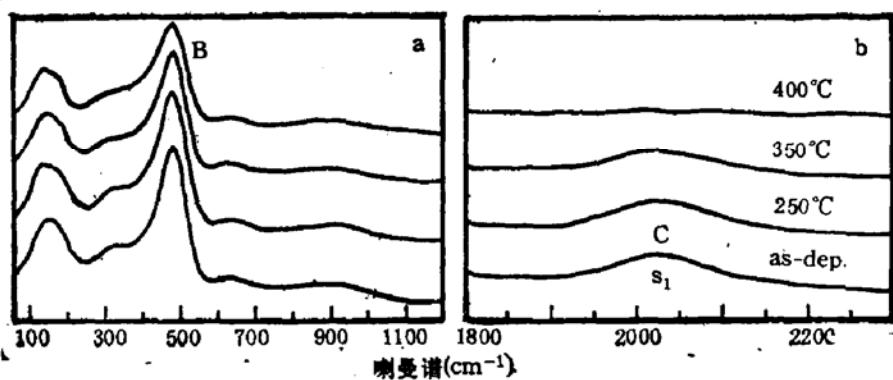


图 1 a-Si:H 退火前后喇曼光谱

图 1 表明,在 350°C 退火后,H 略有放出。而在 400°C 退火后,H 大量放出。

图 2 表明,在 250°C—350°C 之间,Au 诱导 a-Si:H 晶化。喇曼谱在略低于 520 cm⁻¹ 处出现锐峰 A, 同时在 200—400 cm⁻¹ 处有一延展的包。前者来自 a-Si:H 晶化部分,后者可能来自 Au-Si 互溶相。

图 3 表明在 350°C 退火后,Al 已诱导 a-Si:H 微晶化。提高退火温度后,出现锐峰 A, 表明晶粒进一步长大。460°C 退火后,对应于晶化部分的 A 散射峰在 515 cm⁻¹。另外,在 350°C 等温退火的结果表明,随着退火时间的延长,喇曼谱基本不变,微晶不进一步

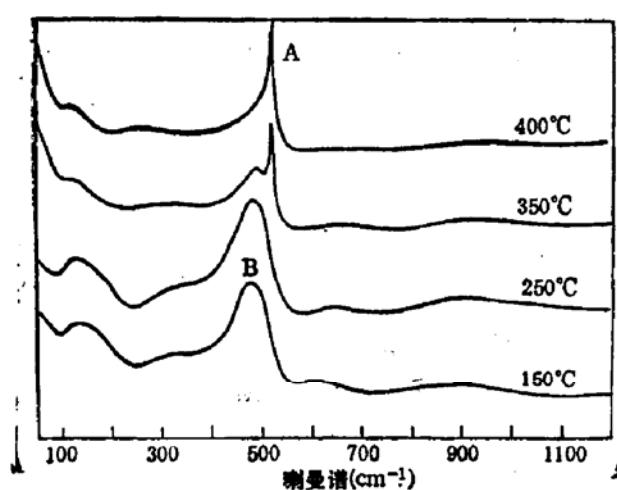


图 2 Au/a-Si:H 退火后喇曼光谱

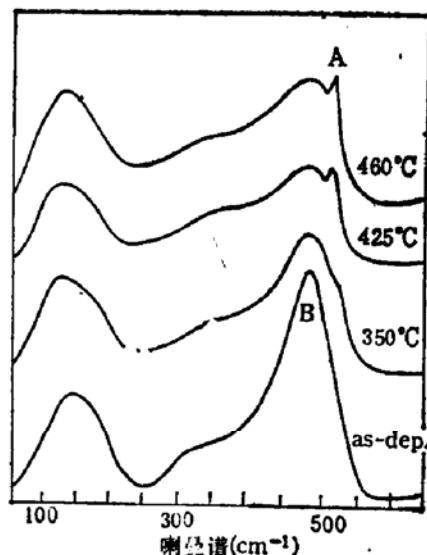


图 3 Al/a-Si:H 退火前后喇曼光谱

长大。说明金属诱导晶化的过程仍是热激活的。

实验中发现 Au/a-Si:H 喇曼谱低波数噪音比 Al/a-Si:H 的大得多，原因是前者比后者在光学上显得粗糙。另外，诱导晶化温度比[5]要高一些，原因是制备样品的预真空度较低，有较严重的杂质沾污。

由于金属诱导晶化仍是一热激活过程，我们可以来估算其激活能。设 x_0 和 X 是退火前后晶态部分的体积因子，由[10]有

$$x = 1 - (1 - x_0) \exp(-B t^m) \quad (1)$$

其中， $B^{1/m} = \nu \exp(-E_a/kT)$ 。由(1)易得

$$\ln \left(\frac{1 - x_0}{1 - x} \right) = (\nu t)^m \exp(-mE_a/kT) = (\nu t)^m \exp(-E_a/kT) \quad (2)$$

其中， $E_a = mE$ 。称为激活能，由 $\ln \ln \left(\frac{1 - x_0}{1 - x} \right) \sim \frac{1}{kT}$ 关系可得。

对一测得的喇曼光谱，可将其分解为非晶和晶体两部分的贡献。设 I_c 、 I_s 为该两部分的积分， σ_c 和 σ_s 为相应的散射截面，则

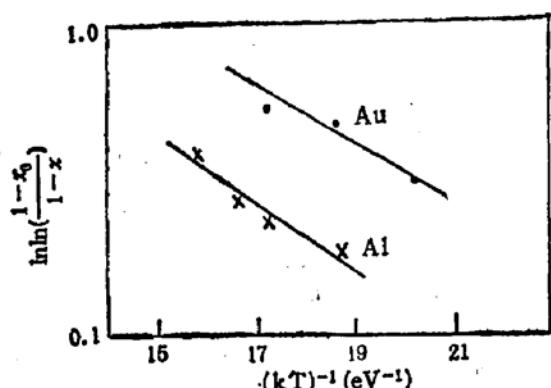
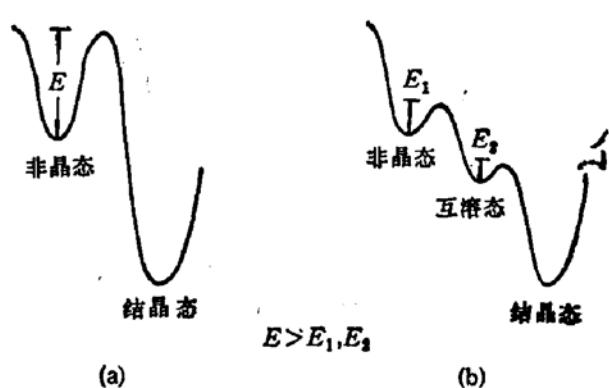
$$\begin{cases} I_c = \sigma_c X \\ I_s = \sigma_s (1 - x) \end{cases} \quad (3)$$

令 $y = \sigma_c/\sigma_s$ ， $X' = I_c/(I_c + I_s)$ ，则

$$X = X' / [X' + y(1 - X')] \quad (4)$$

这样，在得到不同温度退火的喇曼谱后，由(4)得 X ，再由(2)得激活能 E_a 。

按此步骤，[11]得到 n⁺-a-Si:H:F(P) 激活能为 0.8 eV，未掺杂 a-Si:H:F 激活能为 3.7 eV。由图 4，我们得到 Au、Al 诱导晶化激活能为 0.2—0.3 eV。 y 在此近似取 0.88^[12]。可见，由于金属的诱导作用，晶化激活能大为降低。我们认为，M/a-Si:H 界面在一定温度退火后，由于界面互扩散而形成界面互溶相 (Intermixing phase)。该中间亚稳相的形

图4 $\ln \ln [(1-x_0)/(1-x)] \sim 1/kT$ 关系图图5 a-Si 晶化(a) 和 a-Si 金属诱导晶化(b)
自由能示意图简图

成给结晶带来大量成核中心,使 a-Si 晶化激活能降低。图 5 给出了受和未受金属诱导晶化的自由能示意图。

我们还用金相显微镜在位观察了样品 Al(500 Å)/a-Si:H(2 μm)/C-Si 和 Al(500 Å)/C-Si 在退火过程中的表面形貌变化,见图 6(图版 I)。温度从室温升至 350℃,在 350℃ 恒温 30min 后自然冷却。加热过程中的真空度 $< 2.0 \times 10^{-5}$ Torr。Al/a-Si:H 样品在加热至 270℃ 时,出现颗粒状凝聚,表明 Al 和 Si 开始互溶。随着退火温度的提高,这些颗粒数目不断增加。至 350℃ 时,急剧增加并连接成小岛。在 350℃ 等温退火过程中,这些小岛不断向外延伸,从而相互连接。在 30min 后,表面不再变化,表明互溶趋于饱和。图中大量小圆黑点为释氢气泡。从其出现的温度和数量看,我们认为 Si 和 Al 互溶前可能光释氢,即 Al-Si 互溶相中不含 H。这一看法尚需进一步实验验证。图 7 是该样品退火前

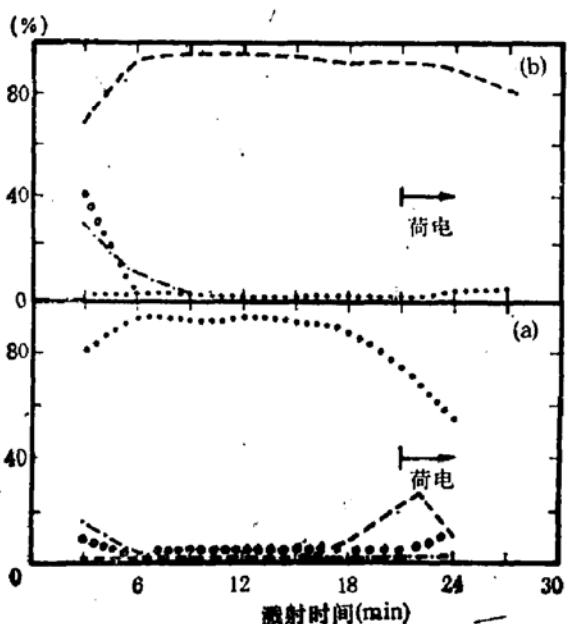
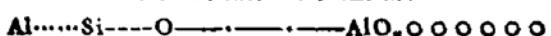


图7 Al/a-Si:H 退火前后的 XAES

(a) 退火前, (b) 退火后



后的 AES 深度剖析，表明退火后，硅在样品表面析出。退火前剖析至 a-Si 时，如所预期地出现荷电效应，而退火后对硅析出层的剖析初期并无荷电效应。该结果说明析出层是掺 Al 的低阻层。扫描 AES 分析表明该层较致密。解释了 Al/a-Si:H 肖特基结退火后转变为欧姆结的实验现象^[13]。样品 Al/C-Si 在同样的退火过程中没有任何变化。Al/a-Si:H 互溶温度低于 Al/C-Si 互溶温度的原因，我们认为是 a-Si:H 疏松的非晶结构，使 Si 向 Al 层的迁移变得更容易。同时，H 的释放也是加剧 Al 和 Si 互溶的重要因素。它不但可给 Si 外扩散打开通路，同时使 Si 键不再被其饱和，使 Si 原子更易和 Al 互溶。

四、结 论

1. 在 350℃ 退火后，Au、Al 均已诱导 a-Si:H 晶化。在此温度下，Au 诱导的晶化颗粒要比 Al 诱导的大得多，后者是微晶；
2. 金属诱导作用使晶化激活能明显降低，由通常的 3—4eV 降为 0.2—0.3eV；
3. a-Si:H 疏松的非晶结构和 H 的外扩散使 Al 和 a-Si:H 的互溶比 Al 和 C-Si 的互溶要容易；
4. Al 诱导 a-Si:H 晶化后，会形成低阻 Si(Al) 析出层，使肖特基结转变为欧姆结。

感谢许存义、季明荣、吴建新、蔡维理和韩念慈同志在实验中给予的帮助。

参 考 文 献

- [1] D. E. Carlson and C. R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 671 (1976).
- [2] J. H. Thomas and D. E. Carlson, *J. Electrochem. Soc. Solid State Science and Technology*, **128**, 415 (1981).
- [3] D. E. Carlson and C. W. Magee, Photovoltaic Solar Energy Conf., Berlin, April 23—26, 1979.
- [4] S. R. Herd, et al., *J. Non-Crys. Solids*, **7**, 309 (1972).
- [5] C. C. Tsai, et al., *Physica*, **117B & 118B**, 953 (1983).
- [6] H. T. G. Hentzell, et al., *Met. Lett.*, **3**, 255 (1985).
- [7] G. A. N. Connell, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 31 (1980).
- [8] O. S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films* (1955), P. 69.
- [9] 刘洪图等,中国科学技术大学学报, **18**, 38 (1988).
- [10] J. E. Burke, et al., *Prog. Metal Phys.*, **3**, 220 (1952).
- [11] J. Gonzalez-Hernandez, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 90 (1982).
- [12] R. Tsu, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 534 (1982).
- [13] M. J. Thompson, et al., *Surf. Sci.*, **132**, 250 (1983).

Study on Thermal Annealing Behaviors of Au、Al/a-Si:H Systems

Jin Shu, Liu Hongtu, Zhao Texiu, Wu Ziqiang, Shen Bou

(University of Science and Technology of China, Hefei)

Hsu Chenchia

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing)

Abstract

The vacuum-annealing behaviors of Au, Al/a-Si: H systems have been investigated by means of the improved IERS technique, AES analysis and high temperature metallography in site observation. It is found that the crystallization temperature and activation energy of metal-covered a-Si: H are much lower than those of non-covered a-Si: H; Al-Si intermixing temperature for Al/a-Si: H is also lower than that for Al/c-Si, and the intermixing action will increase after annealing at above 350°C; After Al-induced crystallization of a-Si: H, a continued low-resistance segregated Si(Al) layer will exist at the surface, Thus enabling the Schottky barrier junction to become ohmic contact for Al/a-Si: H.

KEY WORDS: Amorphous Silicon, Metal-induced crystallization, Interference enhanced Raman Scattering