

Pd/a-Si:H 界面的光电子能谱研究*

赵特秀 沈 波** 刘洪图

(中国科技大学物理系,合肥)

季明荣 吴建新

(中国科技大学结构分析中心,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

本文利用光电子能谱(XPS、UPS)技术研究了Pd淀积层与离子注入制备的a-Si:H层组成的系统。本工作分析了Pd/a-Si:H的界面键合状态及组分分布的变化对价带谱与芯能级谱的影响,并与Pd/C-Si系统的结果进行了比较。结果表明:Pd/a-Si:H界面具有与Pd/C-Si界面相似的电子结构;但是,Pd原子在a-Si:H中具有较大的扩散速率,因此,处于更富Si的环境中。

主题词: 金属-半导体界面,非晶硅,硅化物、UPS、XPS

一、引言

W. E. Spear等用辉光放电气相沉积技术实现了非晶硅的掺杂调制后^[1],非晶硅的研究和应用取得了很大进展;相应地,金属-非晶硅界面及非晶硅衬底上金属硅化合物的研究也引起了广泛兴趣。光电子能谱是研究表面、界面电子结构的重要工具,L. Leg 和 B. Von. Roedern等用光电子能谱对a-Si的电子结构进行了分析^[2,3],其工作表明:a-Si的无序结构使其电子结构与C-Si有所不同。P. S. Ho等对Pd/C-Si系统进行了一系列光电子能谱研究^[4-6],且从理论上进行了分析,他们的工作表明:Pd4d电子和Si3p电子杂化形成共价键,代替了Si中的sp³杂化,且提出了界面富Si相的假设。

本工作主要讨论Pd/a-Si:H系统的电子结构。我们认为:a-Si和c-Si在原子结构和电子结构上的异同,必将反映在它们与金属的相互作用上,因此分析a-Si:H与Pd的界面电子结构是很有意义的。

* 本工作为中国科技大学结构分析开放实验室科研基金资助项目。

** 现址:南京大学物理系。

二、实 验

基片为 n-(111)Si(*p*)，电阻率 $2\sim 5 \Omega \cdot \text{cm}$ 。硅片经离子注入 Si 和 H 形成 a-Si:H，注入剂量和能量分别为：Si²⁸—— $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, 120KV; H¹—— $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, 10KV。Raman 分析表明，样品表面已非晶化。

这里，我们要说明的是：尽管离子注入是一种较新的探索和制备非晶态表面层的技术，但就非晶硅的制备而言，广泛采用的且具有实用价值的方法是辉光放电法。不过，由于在我们实验室的条件下，辉光放电法制得的 a-Si:H 样品含氧量太高，因此我们采用了离子轰击法来制备样品。我们认为：从研究 Pd/a-Si:H 界面的目的而言，离子轰击是一种可行的手段。与辉光放电法相比较，离子轰击(注入)的方法制得的非晶硅薄膜有更多的缺陷，纵向均匀性较差。但就界面的研究而言，重要的是界面附近的状况，纵向的不均匀性并不重要。

单晶及非晶样品分别经常规化学清洗后送入真空室，用 Ar⁺ 离子溅射进行表面清洁(2KV, 10~30nA)，对 C-Si 样品，溅射后再退火(650°C, 10min.)，以减少表面损伤。金属 Pd 膜的沉积采用 W 丝热蒸发，沉积厚度由石英振子测厚仪测定^[7-8]。

光电子能谱测量在 ESCA LAB-MARK-II 型电子能谱仪上进行，XPS 使用 Al 靶($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$)，UPS 使用 HeI 光源($h\nu = 21.2 \text{ eV}$)，谱仪制样室基底真空 $1 \times 10^{-9} \text{ mbar}$ ，分析室真空保持在 $5 \times 10^{-10} \text{ mbar}$ 以下。

三、结 果 与 讨 论

1. 价带谱

图 1 是 a-Si:H 和 C-Si 的价带谱比较。由图可见：在 HeI 光源的条件下，含氢非晶硅和单晶硅的价带谱基本相似，主要表现为：峰 I (类 P 峰) 和峰 II (S 导出峰) 的位置和形状基本一致，此点反映了这样的事实，即 a-Si 仍具有四面体组态，与 C-Si 相比，最近邻原子数不变，最近邻原子间距不变。但是，a-Si:H 和 C-Si 的价带谱也存在一些差别，表现在：① a-Si:H 中的类 P 峰更靠近 E_F (二者类 P 峰极大值的位移 $\Delta E \approx 0.5 \text{ eV}$)，这主要与非晶硅中存在大量空位缺陷产生的隙态有关，同时，非晶硅中 Si-Si 键键角的变化也引起类 P 峰前移；②在 C-Si 价带谱中，束缚能 $E_b = 0.8 \text{ eV}$ 处，存在与表面态相关的特征峰，而非晶硅表面则不存在本征表面态峰。

由于本实验中 UPS 使用 HeI 光源，受光电离截面影响，a-Si:H 价带谱中没有显现两个 S 导出峰的合并，也没有出现与 Si-Hn 键相关的特征峰。

当 Pd 逐步加厚地沉积在非晶硅表面时，我们得到逐步变化的 Pd/a-Si:H 系统的价带谱，从而反映界面电子结构随 Pd 覆盖度的变化。在实验中，Pd 沉积层厚度从亚单层增加到 50 埃，最后对样品进行原位退火，其结果如图 2 所示。

从图中看到：当 Pd 沉积层较薄时(1 埃以下)在 $E_b = 4.6 \text{ eV}$ 附近出现凸起，对应 Pd-Si 键合的成键态特征(C 峰)，而在 $E_b = 2.8 \text{ eV}$ 附近非键的 Pd 4d 电子发射峰则很

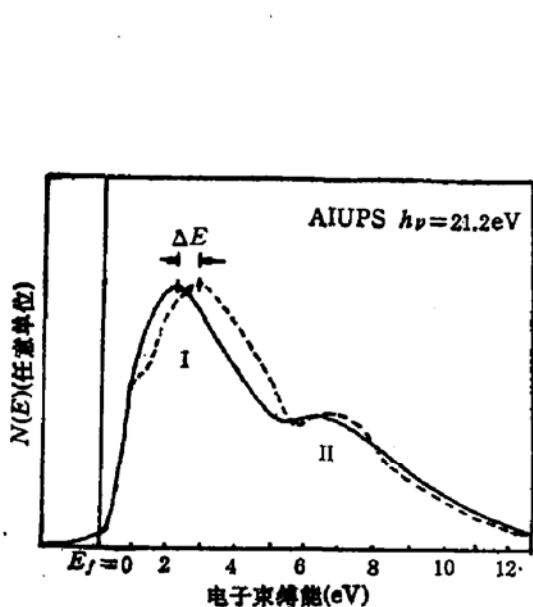


图 1 a-Si:H 和 C-Si 价带谱的比较
(AIUPS, $h\nu = 21.2\text{eV}$) —— a-Si:H,
----C-Si (图中减除了 Ar^+ 离子散射引起的 Ar 特征峰)

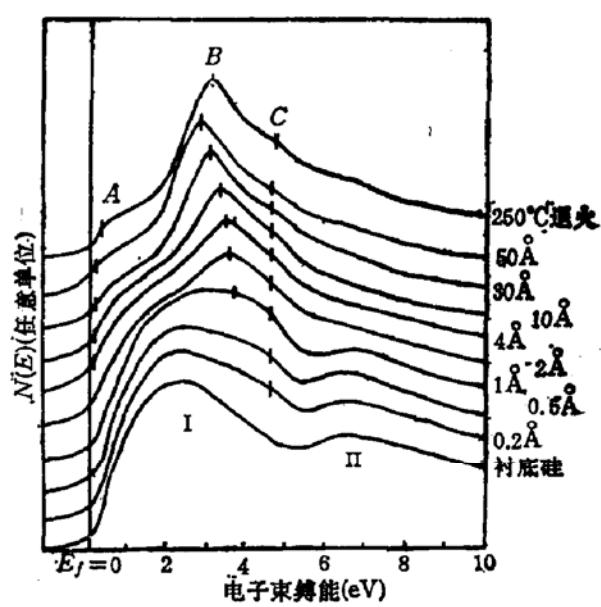


图 2 Pd/a-Si:H 系统的价带谱
(AIUPS, $h\nu = 21.2\text{eV}$)

不明显。这说明：在 Pd 沉积厚度处于亚单层时，Pd 4d 电子和 Si 3p 电子的相互作用是主要的，而 Pd-Pd 相互作用很弱，这一结果与界面富 Si 环境的分析相互一致。Pd 沉积层增厚后，非键的 Pd 4d 峰 (B 峰) 逐步明显，当 $\theta = 2$ 埃时，B 峰位置在 $E_b = 3.4\text{eV}$ 处，随着沉积层加厚，B 峰逐渐向 E_F 靠近，当 $\theta = 50\text{\AA}$ 时，B 峰位置在 $E_b = 2.0\text{eV}$ 处。

尽管界面价带谱的几个特征峰 (反键态峰 A、成键态峰 C、非键态峰 B) 与晶相 Pd_2Si 的相应特征峰相对应，说明它们有类似的电子结构，但 B 峰位置的连续变化表明：界面形成的仅仅是类 Pd_2Si 相，并不是有明确化学计量比的 Pd_2Si 。 $\text{Pd}/\text{a-Si:H}$ 系统价带谱，特别是 B 峰位置的连续变化，说明了类 Pd_2Si 相结构的变化，且反映了界面原子组份的变化。

当非晶硅表面 Pd 的覆盖度很低，Pd 原子处于富 Si 环境中，使 Pd-Pd 作用很弱，导致 $\text{Pd}4d$ 电子增强了局域化，具有较高的束缚能，当 Pd 沉积层相当厚之后，Pd-Pd 金属键加强，使 B 峰向纯金属 Pd 的 4d 峰位靠近，具有较低的束缚能。在 Pd 4d 态峰移动的同时，Pd-Si 键合的成键态峰位置基本不随 Pd 沉积厚度变化，说明此键合是较稳定的。

最后，当样品经 250°C ，5 分钟退火后， $\text{Pd}4d$ 峰重又下移至 $E_b = 2.8\text{eV}$ 处，与晶相 Pd_2Si 的非键态峰位置一致，这说明退火后，类 Pd_2Si 相转变形成了 Pd_2Si 。

与 Pd/C-Si 系统比较， $\text{Pd}/\text{a-Si:H}$ 系统的价带谱具有一些不同的特征，主要表现在 Pd 沉积层较薄时。图 3 给出了两者的一些比较。

图 3(a) 是沉积层厚度 $\theta = 0.5$ 埃的情况，此时，a-Si:H 和 C-Si 的价带谱中类 P 峰 (峰 I) 的位置差别依然存在；但是，对 $\text{Pd}/\text{a-Si:H}$ 系统，在 $E_b = 4.7\text{eV}$ 处出现了较明显的成键态特征，而在 Pd/C-Si 系统中，并没有明显的出现相应特征，说明 Pd 与非晶硅中的 Si 原子更易形成 Pd-Si 键，这一点与非晶硅本身是亚稳态这一事实是一致的。图

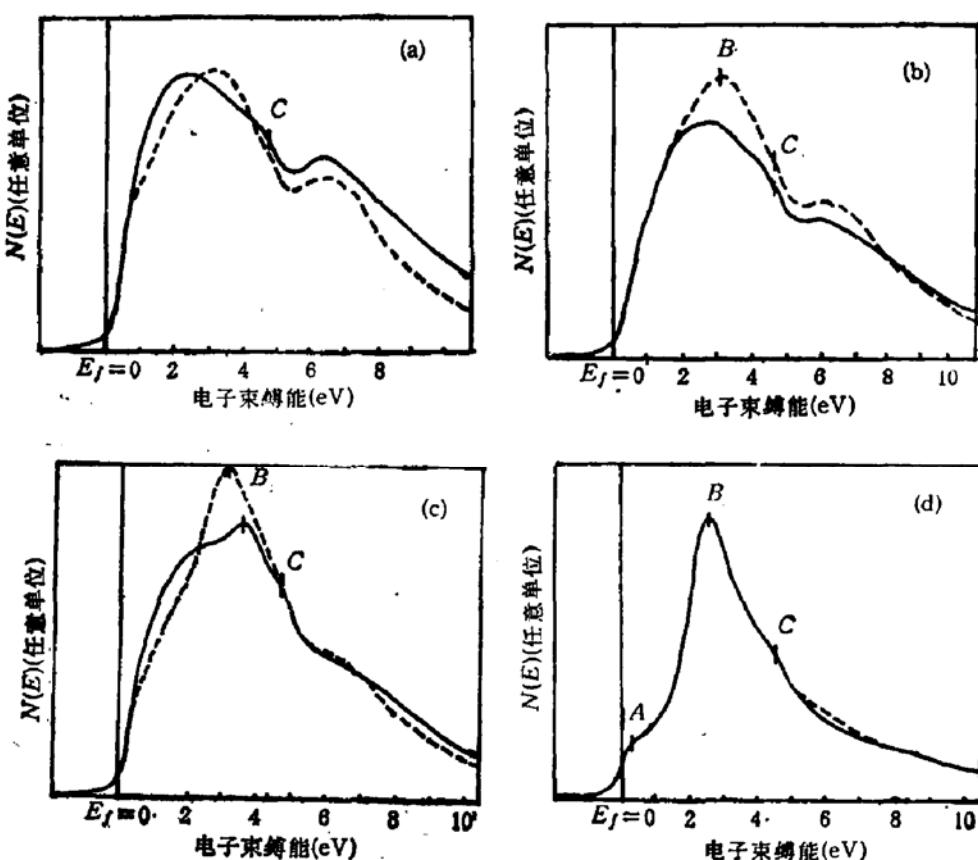


图 3 Pd/a-Si:H 与 Pd/C-Si 系统价带谱的比较. Pd 淀积层厚度分别为,
(a) 0.5 埃, (b) 1 埃, (c) 2 埃, (d) 30 埃.
——Pd/a-Si:H, - - - Pd/C-Si

3(b) 是 Pd 层厚为 1 埃的情况, 此时, 在 Pd/C-Si 系统中出现了明显的 Pd $4d$ 态非键峰 ($E_b = 3.1\text{eV}$); 而对 Pd/a-Si 系统, 并无明显的 Pd $4d$ 态峰出现, 只是在 $E_b = 4.7\text{eV}$ 处的成键态特征更强了, 这进一步说明了 Pd 原子与非晶硅中的 Si 原子更易形成键合态。淀积层达 2 埃时(图 3(c) 所示), 两谱均有明显的 Pd $4d$ 态峰, 但对 Pd/C-Si 系统, B 峰较强, $E_b = 3.0\text{eV}$, 而对 Pd/a-Si:H 系统, B 峰较弱, $E_b = 3.4\text{eV}$. 由此, 我们可以推断: 在 a-Si:H 表面, Pd 原子有较高的扩散速率, 使 Pd 原子处于富 Si 程度更高的环境中, 因此, Pd-Si 键合比 Pd/C-Si 系统更强一些, 并且非键的 Pd $4d$ 峰有更高的束缚能。

当 Pd 淀积厚度不断增加, 两谱的差别逐步减小。图 3(d) 是淀积厚度 30 埃的情况, 此时, 两谱的差别基本消失, B 峰的位置在 $E_b = 2.6\text{eV}$ 处, 略小于 Pd₂Si 中 B 峰的位置 ($E_b = 2.8\text{eV}$), 而接近纯金属 Pd 的相应峰位。可以认为: 在较厚的淀积条件下, 两种样品表面均出现了富 Pd 现象, 且显现相同的价带结构, 即基底的影响不再在表面价带谱中出现。

2. 芯能级谱

图 4 是 Pd/a-Si:H 系统 Pd $3d_{5/2}$ 芯能级谱随 Pd 淀积层厚度的变化。从图中看到: 在淀积厚度 $\theta = 0.5$ 埃时, Pd $3d_{5/2}$ 峰相对金属 Pd 向高束缚能方向移动了约 1.5eV , 大于 Pd₂Si 中相应峰的化学位移 ($\Delta E = 1.3\text{eV}$)。随淀积层增厚, 该芯能级峰向

低束缚能方向移动,当沉积厚度为 50 埃时,该峰相对于金属 Pd 的化学位移已减到 0.9 eV。

经 250°C 5 分钟退火后,峰位重又向高束缚能方向移动,化学位移与 Pd_2Si 中相应峰趋于一致。

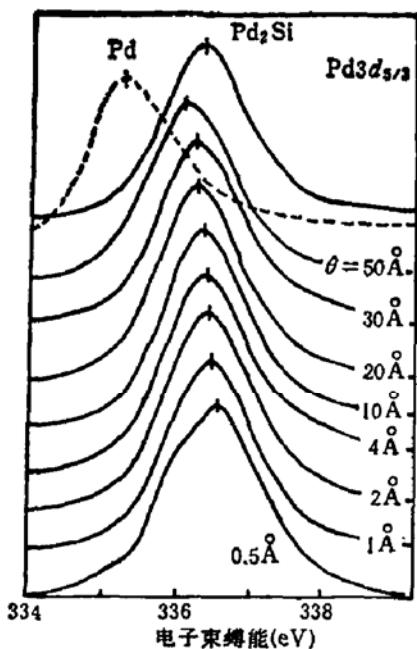


图 4 Pd $3d_{5/2}$ 芯能级谱随 Pd 沉积层厚度的变化

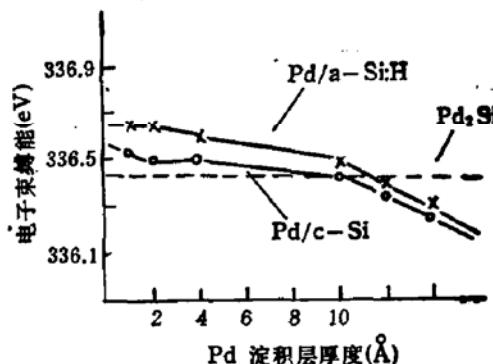


图 5 Pd $3d_{5/2}$ 芯能级化学位移随 Pd 沉积层厚度变化的趋势

Pd $3d_{5/2}$ 峰对应束缚能的这种变化同样可由界面原子组份的变化作出解释。当 Pd 沉积层较薄时, Pd 原子处于富 Si 的环境中,使 Pd $4d$ 电子局域化,共有化电子的减少减弱了弛豫作用,使 Pd $3d$ 芯能级有较大的束缚能。Pd 层增厚后, Pd 组分比提高,使 Pd-Pd 作用增强,因此, 3d 芯能级峰位更靠近金属 Pd 的相应峰位,即化学位移减小。

图 5 是 Pd/a-Si:H 系统和 Pd/C-Si 系统中 Pd $3d_{5/2}$ 芯能级峰位随 Pd 层厚度变化趋势的比较。由图可见:当沉积层厚度小于 10 埃时,Pd/a-Si:H 系统中的 Pd 芯能级有较大的束缚能,当沉积层增厚后,两者差别减小。此结果可归结为界面扩散速率的差

别,因为 Pd 在 Pd/a-Si:H 界面具有更高的扩散速率,因此使 Pd 原子处于相对更强的富 Si 环境中,从而有更高的束缚能。

以上分析,由 Si $2p$ 芯能级强度的变化趋势而进一步得到证实。图 6 绘出了 Pd/a-Si:H 和 Pd/C-Si 系统中 Si $2p$ 芯能级峰强随 Pd 沉积层增厚衰减的曲线。从中看到:在 Pd 沉积层较薄时(10 埃以下), Pd/a-Si:H 系统中 Si $2p$ 峰衰减较慢,从另一角度反映了 Pd 有较高的扩散速率。

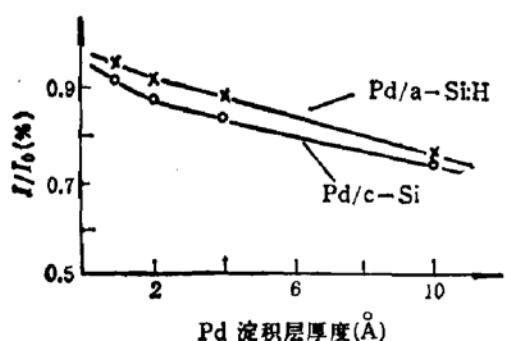


图 6 Si $2p$ 峰强度随 Pd 沉积层增厚而衰减的趋势

四、结 论

1. Pd/a-Si:H 界面行为总体上与 Pd/C-Si 界面是相似的: 在很薄覆盖度时(θ 小

于1埃), Pd原子处于富Si环境中, Pd-Si键合起主要作用;当沉积层厚度增加, Pd-Pd作用增强, 非键的Pd₄d峰表征了界面的类Pd₂Si相特征。250℃退火后, 类Pd₂Si相转变为Pd₂Si。

2. 由于非晶硅的无序网络中存在大量的空位等缺陷, 使Pd原子在a-Si:H中有更高的扩散速率。因此, 在较薄的覆盖度下(θ 小于10埃), Pd/a-Si:H界面相对Pd/C-Si界面具有更高的Si原子组份比, 使价带谱及芯能级谱与Pd/C-Si界面相比更具有富Si特征。

参 考 文 献

- [1] W. E. Spear, and P. G. le Comber, *Philos. Mag.*, **33**(6), 935(1976).
- [2] L. Ley, *Semiconductor and Semimetal*, **21**(13), 392(1984).
- [3] B. Von Roedern, L. Ley, M. Cardona, and F. W. Smith, *Phil. Mag.*, **B40**(6), 433(1979).
- [4] P. S. Ho, G. W. Rubloff, J. E. Lewis, V. L. Moruzzi, and A. R. Williams *Phys. Rev.*, **B23**(8), 4183 (1981).
- [5] G. W. Rubloff, P. S. Ho, J. P. Freeouf, and J. E. Lewis, *Phys. Rev.*, **B22**(10), 4784(1980).
- [6] P. J. Grunthaner, F. J. Grunthaner, A. Madhukar, and J. W. Mayey, *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**(3), 649 (1981).
- [7] Te-Xiu Zhao *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B1**(3), 610(1983).
- [8] R. R. Daniels *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 895(1982).

Photoemission Study of Pd/a-Si:H Interface

Zhao Texiu, Shen Bo, Liu Hongtu

(Department of Physics, USTC, Hefei)

Ji Mingrong, Wu Jianxin

(The Center of Structure Analysis, USTC, Hefei)

C. C. Hsu

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing)

Abstract

Using both ultraviolet and X-ray photoemission spectroscopy, we have studied the Pd/a-Si:H system and the effects of the changes of chemical bond and composition at interfaces on the electronic structure and on the core level spectra. The results have been compared with that of the Pd/c-Si system. It is shown that both Pd/a-Si:H interface and Pd/c-Si interface have similar electronic structure and interfacial characteristic. However, Pd atoms in a-Si:H have higher diffusibility, and are under more Si-rich circumstance than in c-Si.

KEY WORDS Metal-semiconductor interface, Amorphous silicon, Silicide, UPS, XPS