

Au/a-Si:H 界面 X 射线光电子能谱和俄歇电子能谱研究*

钟战天 王大文¹⁾ 廖显伯 范 越 李承芳 牟善明

中国科学院半导体研究所, 北京, 100083; 中国科学院表面物理实验室, 北京, 100080

1990 年 4 月 9 日收到

采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 和俄歇电子能谱 (AES) 对 Au/a-Si:H 界面进行了研究. 实验表明, Au/a-Si:H 界面最初形成过程是以金属团生长形式出现, 当 Au 淀积量超过一定值后, Au 和 Si 开始互扩散并进行化学反应, 结果形成 Au-Si 互溶区. 利用光发射方法证实, 热处理 Au/a-Si:H 界面导致淀积膜中 Si 岛形成.

PACC: 6855; 7340N; 6140; 7960

一、引 言

由于利用非晶态 Si 材料研制成了太阳能电池和电子器件, 使得金属和非晶态 Si 界面研究亦活跃起来. Au 和晶体 Si 的界面形成过程早已进行了广泛的研究^[1-6]. 由于非晶态 Si 和晶体 Si 的物理结构和电子态存在很大差别, 于是金属在非晶态 Si 的界面形成过程和界面反应不同于晶体 Si. 过去, 金属和非晶态 Si 接触的研究主要集中在金属诱导晶化^[7,8]和电学性能测量方面^[9,10]. Tsai 等人^[11]利用干涉增强喇曼散射技术 (IERS)、透射电子显微镜 (TEM)、扫描俄歇微探针 (SAM) 和电学测量, 研究分析了 Au/a-Si:H 界面反应. 他们发现, 室温下 Si 扩散到 Au 膜中, 对它进行 150°C 以上热处理, 结果生成晶化 Si 岛.

本文中采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 和俄歇电子能谱 (AES) 研究 Au 和 a-Si:H 界面, 得到新的重要结果. 揭示了 Au 淀积在非晶态 Si 表面的初始生长规律和界面反应情况, 以及真空热处理对界面反应和界面元素互扩散的影响. 特别是对金属/a-Si:H 界面初始形成过程的研究有助于了解界面反应机构. 另外, 利用光电子能谱方法, 证实和补充了 Tsai 等人提出的 Au/a-Si:H 界面形成的模型^[11].

二、实 验

利用辉光放电使得 SiH₄ 气体分解成 SiH₃, SiH₂ 等原子基团, 然后淀积在 250°C 温

* 国家自然科学基金资助的课题.

1) 清华大学无线电电子学系.

度的玻璃衬底上生成 a-Si:H 薄膜。制成的非晶态薄膜含有 8% 的 H, 膜厚约为 6000 Å。

利用 PHI-610 俄歇电子能谱仪测量了 Au/a-Si:H 界面的组分深度分布。在 AES 测量中, 入射电子束能量为 3 keV, 束流为 3 μ A。该实验所用的 Au/a-Si:H 样品是在普通的真空室中制成的。淀积的 Au 膜厚度为 1600 Å, 称为厚 Au 膜样品。

Au/a-Si:H 界面形成过程和界面反应的 XPS 实验是采用 VG MICROLAB MKII 电子能谱仪, 在 2×10^{-10} Torr 超高真空条件下进行。该设备具有分析室和制备室。生长完毕的 a-Si:H 薄膜片子, 从生长室中取出后, 立刻放入电子能谱仪的超高真空室中进行实验。在制备室中以很低的淀积速率 (≈ 1 Å/min) 使高纯 Au 蒸发到 a-Si:H 衬底上, 衬底温度取 200°C 和室温。每次淀积完一定 Au 量的样品, 在超高真空条件下传送到分析室中进行 XPS 测量。激发光源用 MgK α 的 X 射线 ($h\nu = 1253.6$ eV), 分析器的通过能量为 20 eV。利用计算机测量谱峰的面积作为 XPS 峰强度。

三、结果与讨论

1. Au/a-Si:H 结构的组分深度分布

对于厚 Au 膜样品, 热处理对 Au/a-Si:H 结构的组分深度分布的影响如图 1 所示。

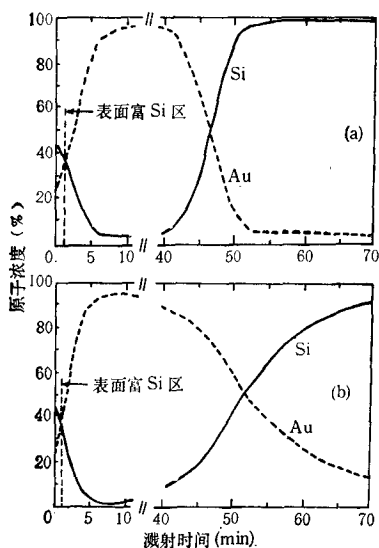


图 1 没有经过热处理 (a) 和 270°C 热处理 (b) 的厚膜 Au/a-Si:H 结构的组分深度分布

Ar 离子的溅射速率为 30 Å/min。没有经过热处理的样品, 界面处元素分布不陡, 已经出现元素互扩散(图 1(a))。当经过 270°C 热处理后, 界面过渡区展宽, Au, Si 互扩散变得十分明显, Si 元素几乎扩散到整个 Au 膜中, 如图 1(b) 所示。另外, 注意到, 较多的 Si 原子穿过 Au 层聚集在 Au 膜表面附近, 形成富 Si 区。这种现象即使在没有经过热处理的样品中也存在。众所周知, 一方面由于淀积的 Au 原子的影响, 使得 Si 原子容易地由 a-Si:H 中移出^[3], 另一方面, Au 金属晶格存在许多空洞, Au 膜表面产生空位^[12], 从而促使 Si 向 Au 膜扩散, 并聚集在 Au 膜表面附近。由于非晶态 Si 在热处理下有助于使 Si—H 键断开, 释放出 H, 因此加剧了 Au/a-Si:H 界面处元素互扩散。

2. 界面形成过程与界面反应

Au 和 a-Si:H 接触的电学性能与其界面形成和界面反应是有关的。XPS 技术能有效地提供界面反应的化学键信息。图 2 表示不同淀积量的 Au/a-Si:H 的 Si2p 和 Au4f 芯能级光电子能谱。显然, 随着淀积时间增加, 每个芯能级峰的强度和结合能都在发生变化, 其变化规律如图 3 和图 4 所示。利用计算机测量出 XPS 谱中 Au4f 峰和 Si2p 峰面积作为峰强度, 同时计算出不同 Au 淀积量的 Au 峰和 Si 峰强度比, 如图 3 所示。可以

清楚地看到, Au/Si 强度比随淀积时间变化曲线存在拐点,它位于某一个淀积时间处,被称为临界淀积时间或临界淀积量。当小于临界淀积时间,处于 Au 淀积在 a-Si:H 的最初阶段时, Au/Si 强度比变化非常缓慢。这表征 Au 膜生长形式不是层-层生长,而是三维生长成 Au 金属团。超过临界淀积时间,第二淀积阶段开始后, Au/Si 强度比增加很快。这时界面处发生 Au 和 Si 互扩散,金属团消失,形成 Au, Si 互溶区。由图 3 还可看出,较高衬底温度的 Au/Si 强度比较大,这意味着 Au 金属团的大小和形状随衬底温度改变。在测量 Au/a-Si:H 的芯能级谱中观察到,超过某一个 Au 淀积量时, Si2p 和 Au4f 芯能级发生化学位移:随着 Au 淀积量的增加, Si2p 芯能级移向高结合能,而 Au4f 移向低结合能,即 Si2p 与 Au4f 的结合能之差 $\Delta E = [(Si2p) - (Au4f)]$ (如图 2 所示)增大。这些结合能随淀积时间的变化示于图 4 中。值得注意的是,结合能变化曲线也存在临界淀积时间,而且与图 3 中 Au/Si 强度比曲线相同。例如,衬底温度为 200°C 时,能量差 ΔE (图 4) 和 Au/Si 强度比(图 3)变化都具有 10 min 的临界淀积时间。由图 4 看出,低于临界淀积时间,能量差 ΔE 不变,即此时界面处还没有发生化学反应;而超过临界淀积时间, ΔE 很快增大,淀积的 Au 和衬底的 Si 发生化学反应,形成 Au—Si 键。

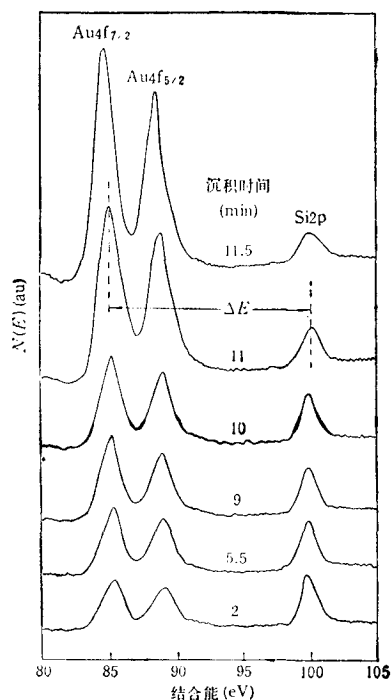


图 2 不同淀积时间的 Al/a-Si:H 的芯能级光电子谱 a-Si:H + Au

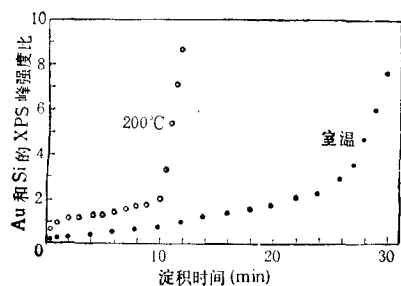


图 3 XPS 谱中 Au4f 峰与 Si2p 峰强度比随 Au 淀积时间的变化 a-Si:H + Au

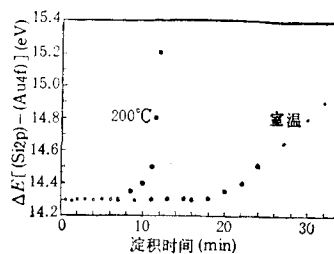


图 4 Si2p 与 Au4f 峰结合能之差随 Au 淀积时间的变化 a-Si:H + Au

对非晶态 Si 中的微结构和高密度缺陷已进行过不少的研究^[13-17]。Messier 和 Ross^[15]指出,在 a-Si:H 体内存在许多“空洞”(voide),其表面非常粗糙:a-Si:H 表面呈现出菜花式结构或岛状结构。岛的横向尺寸在 25—300 Å 范围内,岛间距约为 100 Å^[14]。基于非晶态 Si 的表面结构特点和上面得到的光电子能谱的实验结果,提出一个模型去描述 Au/a-Si:H 界面初始形成过程和界面反应,如图 5 所示。非晶态 Si 表面具有凹凸不平的

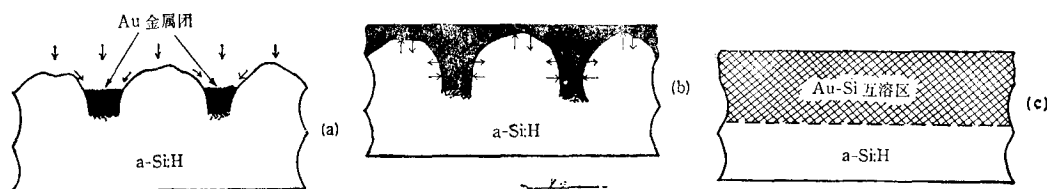


图5 描述 Au/a-Si:H 界面初始形成过程和界面反应模型的剖面图 (a) 蒸发到表面的 Au 原子趋向落入岛间空隙中, 形成金属团; (b) 进一步淀积 Au 到达临界淀积值, Au 和 Si 开始互扩散并形成 Au—Si 键; (c) 最后形成 Au—Si 合金互溶区

岛, 蒸发到表面的 Au 原子趋于落入岛间空隙中形成 Au 金属团(图 5(a)). 这种生长形式从能量角度看是有利的. 随着淀积时间的增加, 金属团逐渐增大直到淀积的 Au 填平岛间空隙, 甚至又覆盖了非常薄的一层 Au, 如图 5(b) 所示, 此时 Au 淀积量已达到或超过临界值. 淀积的 Au 金属中存在可动的自由电子, 它们电屏蔽了非晶态 Si 中成键的电子库仑相互作用, 削弱了 Si—Si 键和 Si—H 键. 金属淀积量的增大引起可动的自由电子的数量和自由度增加, 从而加深了对非晶态 Si 中键的影响. 超过某一个金属淀积值后, 这种屏蔽作用终于破坏 Si—Si 键和 Si—H 键(这类似于 Hiraki 等人^[1-3]提出的屏蔽模型), 于是 Au 和 Si 开始互扩散和进行化学反应, 金属团消失, 最终形成均匀的 Au—Si 合金互溶区(图 5(c)). 此外, 增加衬底温度有利于蒸发的 Au 原子由岛上落入岛间隙中去, 加速金属团生长. Au 和非晶态 Si 的界面形成过程是与晶体 Si 不同的. Au 淀积在晶体 Si 上最初是层-层生长成 Au 膜, 然后开始互扩散和界面反应^[1-3]. 这种 Au 膜生长形式之不同, 是由于非晶态 Si 和晶体 Si 在物理结构、电子态等差别而造成的.

3. 热处理对 Au/a-Si:H 界面的影响

最后一次 Au 淀积结束后, 淀积成的 Au/a-Si:H 样品 (Au 膜厚度约为 60 Å) 在超

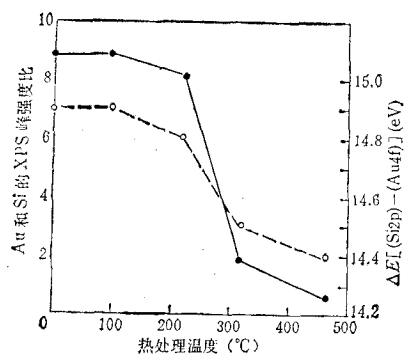


图6 Au4f 与 Si2p 峰强度比(用实心圆点和实线表示)以及 Si2p 和 Au4f 峰结合能之差 $\Delta E[(\text{Si}2p) - (\text{Au}4f)]$ (以空心圆点和虚线表示)随热处理温度的变化 a-Si:H+Au

高真空制备室中进行热处理 10 min, 并在分析室中进行 XPS 测量. 图 6 表示 Au 与 Si 峰强度比以及相应结合能之差 ΔE 随热处理温度的变化, 它们的变化规律相同. 热处理温度小于 200°C 时基本上没有变化, 也即在这个温度范围内, Au/a-Si:H 界面的 XPS 谱峰强度比和 ΔE 与未经热处理样品一样. 如上所述, 这时 Au 和 Si 已有互扩散和化学反应, 形成 Au—Si 键. 而 Tsai 等人^[11]用 IERS 多种手段测量这类结构 Au/a-Si:H 样品并没有发现存在界面化学反应. 当热处理温度超过 200°C 后, Au/Si 强度比和能量差 ΔE 都很快减小, 其数值接近 Au 淀积第一阶段时的 Au/Si 强度比 (0.5) 和没有发生 Au, Si 相互作用

时的 Si2p 与 Au4f 峰结合能之差 ΔE (1.43). 这些实验结果表明: 已有 Au, Si 互扩散和化学反应而形成的均匀合金层, 在热处理下 Au 和 Si 原子各自聚合在一起, 不存在

Au-Si 化学反应,也就是说原先均匀的 Au-Si 合金互溶区中的 Si 原子,在加热过程中逐渐凝聚成 Si 岛, Au 原子被挤在 Si 岛狭缝中形成金属集合物,这与 Tsai 等人^[11]的结果一致. 由此,利用光电子发射谱方法研究 Au/a-Si:H 界面,证实和补充了 Tsai 等人提出的 Au/a-Si:H 界面形成的模型.

四、结 论

用 XPS 和 AES 研究 Au 和 a-Si:H 界面形成过程和界面反应,得到如下结论:

1. Au/a-Si:H 结构存在元素互扩散和界面反应,形成均匀 Au-Si 合金互溶区. 同时, Si 原子穿过 Au 膜聚集在表面附近,形成富 Si 区.
2. 小于临界淀积时间的最初生长阶段,被淀积的 Au 以三维生长形式生成金属团. 而 Au 淀积量超过临界值后, Au 和 Si 开始互扩散,并进行化学反应形成 Au-Si 键.
3. 基于非晶态 Si 的表面结构特点,提出了 Au/a-Si:H 界面形成模型.
4. 真空热处理加剧 Au/a-Si:H 界面处元素互扩散. 热处理温度超过 200°C 后,淀积膜存在 Si 岛和 Au 聚合在 Si 岛之间. 利用光电子发射谱方法证实和补充了 Tsai 等人提出的 Au/a-Si:H 界面形成的模型.

作者感谢孔光同志有益的讨论,崔玉德、张立宝和段丽虹同志在实验中给予的帮助.

- [1] K. Okuno, T. Ito, M. Iwami and A. Hiraki, *Solid State Commun.*, **34**(1980), 493.
- [2] A. Hiraki, *J. Electrochem. Soc.*, **127**(1980), 2662.
- [3] A. Hiraki, *Surface Science*, **168**(1986), 74.
- [4] J. L. Freeouf, P. S. Ho and T. S. Kuan, *Phys. Rev. Lett.*, **43**(1979), 1836.
- [5] L. Braicovich, C. M. Garner, P. R. Skeath, C. Y. Su, P. W. Chye, T. Lindau and W. E. Spicer, *Phys. Rev.*, **B20**(1979), 5131.
- [6] M. Iwami, T. Terada, H. Tochihara, M. Kubota and Y. Murata, *Surface Science*, **194**(1988), 115.
- [7] S. R. Herd, P. Chaudhari and M. H. Brodsky, *J. Non-Cryst. Solids*, **7**(1972), 309.
- [8] C. C. Tsai, R. J. Nemanich, M. J. Thompson and B. L. Stafford, *Physica*, **117B&118B**(1983), 953.
- [9] C. R. Wronski and D. E. Carlson, *Solid State Commun.*, **23**(1976), 421.
- [10] M. J. Thompson, N. M. Johnson, R. J. Nemanich and C. C. Tsai, *Appl. Phys. Lett.*, **39**(1981), 274.
- [11] C. C. Tsai, R. J. Nemanich and M. J. Thompson, *J. Vac. Sci. Technol.*, **21**(1982), 632.
- [12] V. G. Weizer and N. S. Fatemi, *J. Appl. Phys.*, **64**(1988), 4618.
- [13] A. Staudinger and S. Nakahara, *Thin Solid Films*, **45**(1977), 125.
- [14] J. C. Knights and R. A. Lujan, *Appl. Phys. Lett.*, **35**(1979), 244.
- [15] R. Messier and R. C. Ross, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 6220.
- [16] C. C. Tsai, J. C. Knights, G. Chang and B. Wacker, *J. Appl. Phys.*, **59**(1986), 2998.
- [17] P. Danesh and B. Pantchev, in *"Amorphous Silicon and Related Materials"*, edited by Hellmut Fritzsche, World Scientific Publishing Company, Singapore, (1988), p. 81.

XPS AND AES STUDY FOR Au/a-Si:H INTERFACE

ZHONG ZHAN-TIAN WANG DA-WEN* LIAO XIAN-BO

FAN YUE LI CHENG-FANG MOU SHAN-MING

Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing, 100083; Laboratory for

Surface Physics, Academia Sinica, Beijing, 100080

(Received 9 April 1990)

ABSTRACT

The Au/a-Si:H contact has been investigated by XPS and AES. It is found that the metal cluster occurs, at initial formation process of Au/a-Si:H interface, and after exceeding the critical Au deposition value, the interdiffusion and chemical reaction of Au and Si begin and Au-Si intermixing region is formed. Furthermore, the experimental results of photoemission study confirm that Si islands are formed after annealing the interface of Au/a-Si:H.

PACC: 6855; 7340N; 6140; 7960

* Radio and Electronics Department, Tsinghua University, Beijing, China.