

Pt-Si 界面的椭偏光谱响应及 PtSi 的光学性质

陈土培 黄炳忠

(中山大学物理系, 广州)

1987年8月20日收到

本工作利用椭偏光谱法研究 Pt-Si 系统的界面状况, 结果指出, 未经任何热处理的 Pt/n-Si 样品的界面上存在着一性质上异于 Si 衬底和 Pt 膜的界面层, 但经 700°C 退火(固相反应)形成硅化物 PtSi 后, 原来的界面层消失。另外, 由椭偏光谱测量, 本工作获得了 PtSi 薄膜的光学性质, 这些光学性质可由 Lorentz-Drude 模型而得到比较好的解释, 该模型包含了三项具有不同的共振能量的束缚电子项及一项自由电子项的贡献。

主题词: 椭偏光谱法, 界面, 硅化物, 光学性质

一、引言

由于硅化物材料在大规模集成电路提高性能方面的重要作用, 近年对硅化物的研究兴趣日益增加, 但迄今对硅化物性质的了解仍很不全面。对硅化物性质的研究基本上是从电学测量方面进行, 电学方面以外其它领域的研究尚不多见, 因此也就无从把各方面的研究结果进行比较, 相互引证和补充。本文拟利用椭偏光谱法对由固相反应形成的 PtSi 从光学测量方面进行研究。通过这一工作我们希望能够提供电学测量以外的其它物理量, 另一方面也可以为 PtSi 在光电技术上的应用前景提供有用的参考。

二、Pt-Si 系统界面的椭偏光谱响应

本工作所要研究的硅化物 PtSi 是由淀积在 Si 衬底上的 Pt 与 Si 在高温下固相反应而形成的。因此, 在研究 PtSi 的光学性质之前, 需要了解未经任何热处理的 Pt/Si 的界面状况及形成硅化物后的 PtSi/Si 界面的状况。

关于未经热处理的 Pt/Si 界面, 有两种可能的情形: (a) 界面是突变的(或者说界面是很陡的) (b) 界面上存在着 Pt 原子与 Si 原子的混杂、键合甚至形成了硅化物, 则界面上存在着一个具有一定宽度的、性质上既不同于 Pt 膜也不同于 Si 衬底的界面层。利用椭偏光谱法^[1]可研究鉴别这两种情况。如果界面上存在着一有效的界面层, 由该法还可以得到界面层的宽度及界面层的光性。在椭偏法里, 如是情形 (a), 则可用空气-Pt

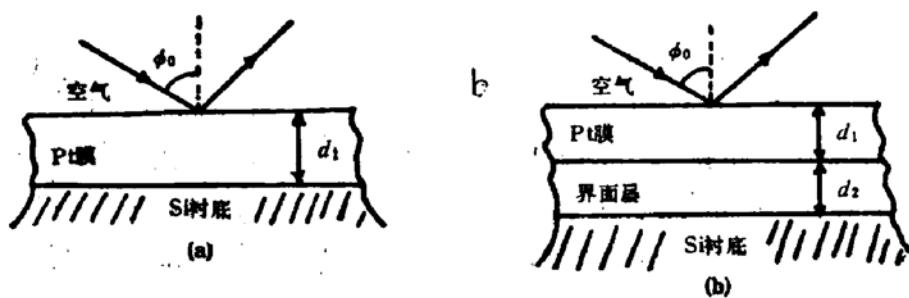


图1 (a) 三相模型 (b) 四相模型

膜-Si 衬底三相模型来描述,如图 1(a) 所示;如是情形 (b),界面层可等效成一相,则可用空气-Pt 膜-界面层-Si 衬底四相模型来描述,如图 1(b) 所示。

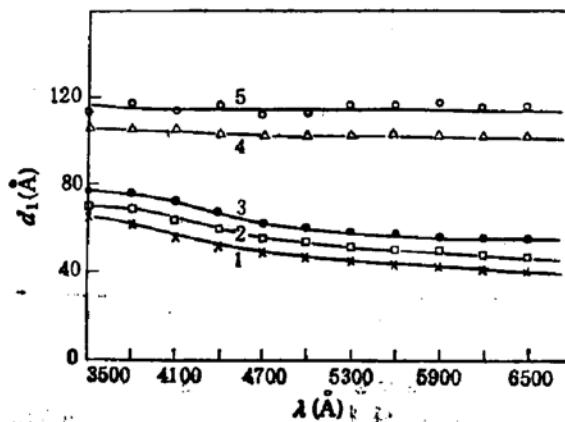
究竟是用三相模型来描述合适还是用四相模型合适,可以这样来确定:首先,由椭偏光谱测量,在一定的模型下,在每一个测量波长下都可计算出金属膜(Pt 膜)的厚度 d_1 (计算方法可参考文献 [2])。如果模型合适,则计算得到的 Pt 膜的厚度 d_1 不应随测量波长的改变呈某种规律性变化;如果模型不合适,则 d_1 有可能随波长呈规律性变化。如果用四相模型描述合适而三相模型不合适,则表明存在着一有效的界面层。如果实际情况不存在界面层,则四相模型的求解结果会蜕变成三相模型的结果。

我们对 5 个在完全相同的工艺条件下制备出来的 Pt/n-Si 样品(n-Si(111)片经常规的化学清洗及 HF 酸腐蚀后,在其上溅射淀积一层 Pt)进行椭偏光谱测量和计算。各样品依照膜厚从小到大的顺序用 1、2、3、4 和 5 编号。

计算结果指出,采用四相模型计算出来的所有样品的 Pt 膜厚度 d_1 值均不随测量波长呈规律性变化,其无规起伏的最大幅度不超过 5%。各样品的 d_1 值的平均值分别为 39 Å、46 Å、54 Å、95 Å 和 107 Å。另外,这 5 个样品在各个波长下求解出的界面层的厚度 d_2 均落在 30 ± 1 Å 的范围内, d_2 值随波长变化随机起伏不超过 3%。

然而,采用三相模型计算出来的 d_1 值会随测量波长呈规律性变化,如图 2 所示。从图 2 可看到,当 Pt 膜较薄时, d_1 值随波长增大而减小很显著,表明此时界面层对计算结果的影响很重要。而当 Pt 膜较厚时,这种变化就表现出不明显了。

上述结果表明, Pt/Si 样品的界面存在着一个性质上异于 Pt 膜和 Si 衬底的界面

图2 由三相模型计算得到的各个 Pt/Si 样品的 Pt 膜厚度 d_1 随测量波长的变化

层。

Pt/Si 样品在 9×10^{-6} 托的真空、700°C 的温度下退火处理, X 光衍射表明 Pt 膜已完全反应形成了终相硅化物 PtSi。我们选择 5 个 PtSi/Si 样品 (PtSi 膜厚约从 70 Å 变到 150 Å) 来研究界面问题。PtSi 膜表面用缓冲的 HF 酸仔细漂洗, 以除去氧化层(因为根据文献[4], 经过上述的热处理过程后有可能在硅化物层的顶部形成一薄层的硅的氧化物)。然后进行椭偏光谱测量和计算。采用三相模型计算出来的所有样品的 PtSi 膜厚度 d_1 均不随测量波长呈规律性变化, 其无规起伏最大不超过 4%。而在计算误差内, 我们发现四相模型的求解结果变成三相模型的结果, 即四相模型的计算结果给出界面层的厚度 $d_2 = 0$, 而给出的 PtSi 膜的厚度 d_1 与三相模型的结果没有差别。这表明, PtSi/Si 界面不存在着椭偏谱法可以探测得到的界面层。因此, 在下面将要讨论到的用椭偏谱法测量 PtSi 薄膜的光学性质的问题中, 我们可以采用空气-PtSi 膜-Si 衬底三相模型来进行椭偏计算(求解 PtSi 膜的光学常数或介电函数)。

三、PtSi 薄膜的光学性质

用椭偏光谱法测量吸收膜的光学性质已是一门成熟的技术^[1,2]。由椭偏测量数据计算薄膜的光学常数(折射率 n 和消光系数 k)需要采用一个合适的模型。前面我们已指出, PtSi/Si 样品可用空气-PtSi 膜-Si 衬底三相模型来描述。我们对一些膜厚在 300 Å 左右的 PtSi/Si 样品进行椭偏谱测量和计算, 获得了 PtSi 薄膜的光学性质。

本工作所选择的反映光学性质的参数包括: 与硅化物内部电子跃迁过程密切相关的依赖于光频 ν 的复介电函数的实部 $\epsilon_1(\nu) = n^2 - k^2$; 虚部 $\epsilon_2(\nu) = 2nk$; 光学电导率 $\sigma(\nu) = 2\pi\nu\epsilon_0\epsilon_2$; 反射率 $R(\nu) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$; 吸收系数 $\alpha(\nu) = \frac{4\pi k}{\lambda}$ 。

PtSi 薄膜的复介电函数的实部 ϵ_1 和虚部 ϵ_2 随光子能量的变化分别如图 3 和图 4 所示。在低能端, ϵ_1 具有绝对值较大的负值, 说明在低能端自由电子的贡献是重要的。而在能量较高时, ϵ_1 和 ϵ_2 都有多个峰结构, 且 $\epsilon_1 > 1$, 这部分主要由于束缚电子的贡

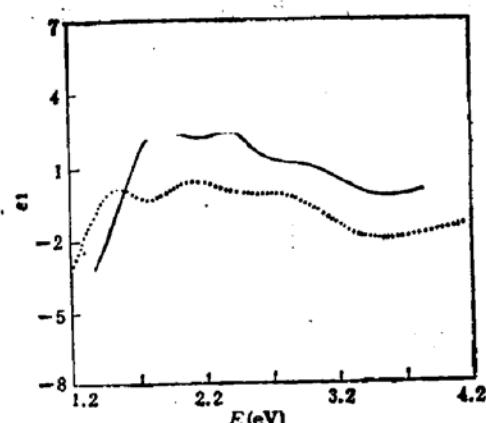


图 3 实线为由椭偏测量得到的 PtSi 的复介电函数的实部 ϵ_1 , 虚线为由 Lorentz-Drude 模型计算得到的 ϵ_1

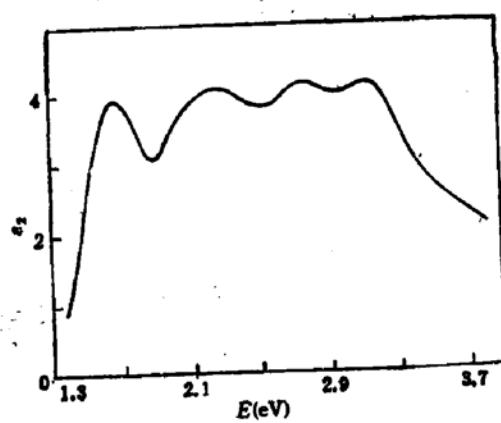


图 4 由椭偏测量得到的 PtSi 的复介电函数的虚部 ϵ_2

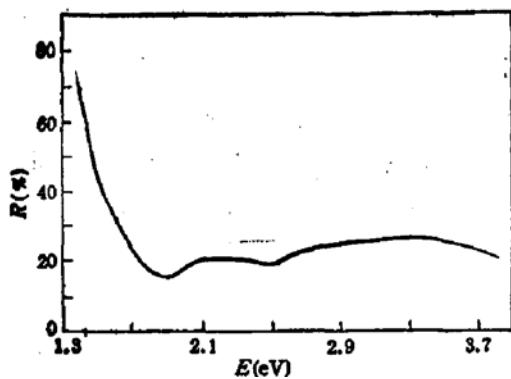
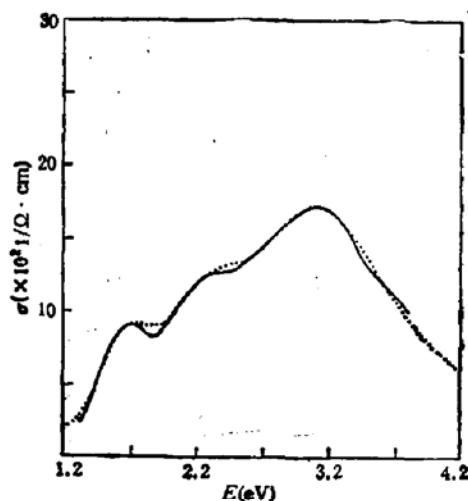
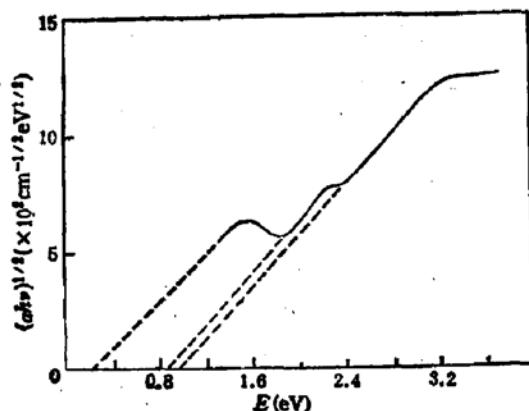


图 5 PtSi 的反射谱

图 6 实线是测量得到的 PtSi 光学电导率 σ , 虚线是 Lorentz-Drude 模型计算得到的 σ 图 7 $(ahv)^{1/2} \sim h\nu$

献。垂直反射谱 $R(\nu)$ 见图 5。在低能端(近红外区)反射率随光子能量增加而快速减小, 显示了在该能量区自由电子跃迁的性质。光学电导率 σ 随光子能量的变化如图 6 的实线所示。 $\sigma(\nu)$ 出现三个峰结构, 对应的能量分别为 1.7 eV、2.3 eV 和 3.1 eV, 这些峰与图 7 的 $(ah\nu)^{1/2} \sim h\nu$ 图中的三个肩状结构相对应。 $(ah\nu)^{1/2} \sim h\nu$ 图还出现三段直线结构(类似于半导体的带间跃迁情形), 延伸这三段直线将与能量轴相交于 0.19 eV、0.85 eV 和 0.94 eV。这些性质与下面将要讨论到的三种束缚电子的跃迁的贡献有关。

四、PtSi 光学性质的 Lorentz-Drude 模型的模拟

描述光学性质的基本参量可以是复介电函数之实部 ϵ_1 和虚部 ϵ_2 。但由于在下述的 Lorentz-Drude 模型中, 光学电导率 σ 具有较明显的结构特征, 因此, 我们把 ϵ_1 和 σ 作为基本参量加以研究。

在电磁辐射(光波)的作用下, PtSi 系统中的束缚电子和自由电子均应对其极化率和光学电导率有贡献。则

$$\sigma(\nu) = \sigma^b(\nu) + \sigma^f(\nu) \quad (1)$$

$$\epsilon_1(\nu) = 1 + \chi_b^b(\nu) + \chi_f^b(\nu) \quad (2)$$

其中, σ^b 和 χ_e^b 分别为束缚电子对光学电导率和极化率的贡献; σ^f 和 χ_e^f 分别为自由电子对光学电导率和极化率的贡献。

在经典图象里,束缚电子的行为就象一个 Lorentz 振子,它被一个准弹性力束缚到平衡位置上,在外场作用下作受迫阻尼振动。PtSi 系统中所包含的束缚电子可等效于许多这些振子的组合。设在 PtSi 系统中包含了 N 种不同的束缚电子,每一种束缚电子的浓度为 n_b^i , 同一种束缚电子对应于相同的准弹性倔强系数(或共振频率 ν_0^i)和阻尼系数 $2\pi\Gamma_b^i$ 。则由 Lorentz 模型^[2]的结果,所有束缚电子对光学电导率和极化率的贡献为

$$\sigma^b(\nu) = \sum_{i=1}^N \frac{e^2}{2\pi m_b^{i*}} \frac{n_b^i \Gamma_b^i \nu^i}{(\nu_0^i - \nu^i)^2 + \Gamma_b^i \nu^i} \quad (3)$$

$$\chi_e^b(\nu) = \sum_{i=1}^N \frac{e^2}{4\pi^2 \epsilon_0 m_b^{i*}} \frac{n_b^i (\nu_0^i - \nu^i)}{(\nu_0^i - \nu^i)^2 + \Gamma_b^i \nu^i} \quad (4)$$

这里 m_b^{i*} 为束缚电子的有效质量。由图 6 中的 σ 实验曲线可看到, σ 曲线存在着 3 个峰结构,表明存在着 3 种束缚电子的光跃迁,可取 $N = 3$ 。

在经典的 Drude 理论中,固体中的自由电子被认为受到正比于其速度的阻尼力的作用,它在电磁场的作用下作加速运动。按照 Drude 模型^[6]的结果,我们可得到 PtSi 系统中的自由电子对光学电导率和极化率的贡献,即

$$\sigma^f(\nu) = \frac{e^2}{2\pi m_f^*} \frac{n_f \left(\frac{1}{\tau} \right)}{\nu^i + \left(\frac{1}{\tau} \right)^2} \quad (5)$$

$$\chi_e^f(\nu) = -\frac{e^2}{4\pi^2 \epsilon_0 m_f^*} \frac{n_f}{\nu^i + \left(\frac{1}{\tau} \right)^2} \quad (6)$$

这里, n_f 为自由电子浓度, τ 为驰豫时间, m_f^* 为自由电子的有效质量。

由以上结果,(1)式和(2)式可写成:

$$\sigma(\nu) = \frac{e^2}{2\pi m_0} \left[\sum_{i=1}^3 \frac{n_b^{i*} \Gamma_b^i \nu^i}{(\nu_0^i - \nu^i)^2 + \Gamma_b^i \nu^i} + \frac{n_f^* \left(\frac{1}{\tau} \right)}{\nu^i + \left(\frac{1}{\tau} \right)^2} \right] \quad (7)$$

$$\epsilon_1(\nu) = 1 + \frac{e^2}{4\pi^2 \epsilon_0 m_0} \left[\sum_{i=1}^3 \frac{n_b^{i*} (\nu_0^i - \nu^i)}{(\nu_0^i - \nu^i)^2 + \Gamma_b^i \nu^i} - \frac{n_f^*}{\nu^i + \left(\frac{1}{\tau} \right)^2} \right] \quad (8)$$

其中, m_0 为电子的静止质量; $n^* = n m_0 / m^*$, n^* 定义为电子的有效浓度。

我们利用式(7),把 n_b^{i*} , Γ_b^i , ν_0^i 以及 n_f^* 和 τ 作为可调整参数,对 $\sigma(\nu)$ 的实验曲线进行拟合。最佳拟合参数见表 1。 $\sigma(\nu)$ 的拟合曲线如图 6 的虚线所示。可以看到,理论计算的 σ 曲线与实验的 σ 曲线符合得很好。利用表 1 的参数,由式(8)可以计算得到 ϵ_1 的理论曲线(如图 3 之虚线所示)。虽然 ϵ_1 的理论曲线与实验曲线有一定的偏移,但它们的形状基本上是一致的(在不同的能量区,二者均反映出自由电子跃迁和束缚电子跃迁

的特征)。然而,作为描述光学性质的两个基本参量的 σ 和 τ ,不能同时被拟合得很好。这一事实,反映了该经典模型的近似性。总的来说,该模型提供给我们一个图象,即 PtSi 系统中存在着自由电子和束缚电子,在低能端(近红外区)自由电子跃迁对光学性质的贡献是重要的,但在能量较高区,光学性质主要来自束缚电子的跃迁的贡献。

表 1

i	$n_f^*(\times 10^{22}/\text{cm}^3)$	$h\nu_0^*(\text{eV})$	$h\Gamma_b^*(\text{eV})$	$n_f^*(\times 10^{22}/\text{cm}^3)$	$\tau(\text{s})$
1	0.17	1.67	0.52		
2	0.32	2.30	0.86	0.90	4.14×10^{-13}
3	1.10	3.14	1.35		

如令光频 $\nu = 0$,由式(7)可得直流电导率

$$\sigma(0) = \frac{e^2 n_f^* \tau}{2\pi m_0} \quad (9)$$

表 1 给出 $n_f^* = 0.9 \times 10^{22}/\text{cm}^3$, $\tau = 4.14 \times 10^{-13}\text{s}$, 由上式可计算得 $\sigma(0) = 1.67 \times 10^3 (\Omega\text{cm})^{-1}$, 则 PtSi 的电阻率为 $6 \times 10^{-6}\Omega\text{cm}$, 与我们用直流四探针法测得的结果接近。这说明硅化物 PtSi 具有很好的导电性能。

五、结 论

Pt/Si 样品及由固相反应形成的 PtSi/Si 样品的界面状况可用椭偏光谱法加以研究。硅化物 PtSi 薄膜的光学性质由椭偏光谱法测定。PtSi 的光学性质可由经典的 Lorentz-Drude 模型而得到比较好的解释,该模型包含三项具有不同的共振频率的束缚电子项及一项自由电子项的贡献。

参 考 文 献

- [1] R. M. Azzam and N. M. Bashara, Ellipsometry and Polarized Light, North-Holland, Amsterdam, (1977).
- [2] 冯洪安、余玉贞、黄炳忠, 物理学报, 35, 319(1986).
- [3] I. Webman, J. Jortner and M. H. Cohen, Phys. Rev., B15, 5712(1977).
- [4] J. M. Poate, K. N. Tu and J. W. Mayer, Thin Films Interdiffusion and Reactions, 360, John Wiley & Sons Inc., (1978).
- [5] H. A. Lorentz, The Theory of Electrons, Leipzig, (1952).
- [6] P. Drude, Ann. Phys., 1, 566(1900); 3, 369(1900).

Spectroellipsometric Response of Pt-Si Interface and Optical Properties of Silicide PtSi

Chen Tupei and Huang Bingzhong

(Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou)

Abstract

The interface of Pt-Si system has been investigated by spectroscopic ellipsometry. The results show that there is an interface layer at the interface of unannealed Pt/n-Si(111) samples, but this interface layer disappears after the formation of silicide PtSi in the heating treatment at 700°C. The optical properties of silicide PtSi are also reported demonstrating that the optical properties can be described by Lorentz-Drude model with one free-electron term and three different bound-electron terms.

KEY WORDS: Spectroscopic ellipsometry, Interface, Optical property, Silicide