

Pt/Si 界面的椭圆偏振光谱研究

陈土培 黄炳忠
(中山大学物理系)

提 要

本文应用椭圆偏振光谱法,研究未经热处理的Pt/(n -Si)界面。在3500 Å~6500 Å的光谱范围内,对椭圆偏振光谱的测量数据进行分析计算,以确定界面的光学响应。结果表明,Pt/(n -Si)界面存在着界面层,其厚度 $d_0=30\pm 1$ Å。本工作同时得到了该界面层的表观光学常数谱和介电函数谱。应用有效介质理论对界面层的介电函数谱进行拟合分析,结果指出,界面层存在着富硅的氧化物(其平均效果是SiO_{1.54}),界面区是Pt、Si和富硅氧化物的物理混合和化学混合区。

关键词: 椭圆偏振光谱法; 界面; 界面层; 有效介质理论。

一、引 言

金属/Si界面发生的物理和化学变化会严重地影响肖特基势垒的特性。对于某些金属,如Pd和Pt,在室温下也会在界面上发生金属原子与Si原子的混杂及化学键合^[1~3]。此时在界面上则会形成一个物理性质和化学性质既不同于金属膜也不同于Si衬底的界面层。用常规的表面分析方法研究仅有几Å到几十Å厚的界面区往往是比较困难的,因为要受到这些技术本身的深度分辨力的限制或者离子剥蚀所产生的影响。椭圆偏振光谱法是一种极灵敏的非破坏性的光学测量方法,由该法可获得有关介质的光学性质(介电性质),而这些性质反映了介质的结构特性,从而获得有关界面的信息。

本工作对五个在完全相同的工艺条件下制备出来的Pt/Si样品进行椭圆偏振光谱测量和计算。

二、Pt/Si 界面的椭圆偏振光谱研究

1. 原理及方法

设有如图1的四相系统。波长为 λ 的单色光以 ϕ_0 角(本工作 $\phi_0=70^\circ$)入射。椭圆偏振测量给出椭圆参数 ψ 和 Δ 。系统的 p 光复数反射系数与 s 光的复数反射系数之比给出

$$\left. \begin{aligned} \rho &= \text{tg } \psi \exp(i\Delta) = (R_p/R_s), \\ R_\alpha &= (\tau_{01}^\alpha + R_{12}^\alpha x_1) / (1 + \tau_{01}^\alpha R_{12}^\alpha x_1), \quad (\alpha = p, s) \\ x_1 &= \exp\left(-i \frac{4\pi}{\lambda} N_1 d_1 \cos \phi_1\right), \\ R_{12}^\alpha &= (\tau_{12}^\alpha + \tau_{23}^\alpha x_2) / (1 + \tau_{12}^\alpha \tau_{23}^\alpha x_2), \\ x_2 &= \exp\left(-i \frac{4\pi}{\lambda} N_2 d_2 \cos \phi_2\right), \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

另有由 Snell 定律描述的关系

$$N_0 \sin \phi_0 = N_1 \sin \phi_1 = N_2 \sin \phi_2 = N_3 \sin \phi_3, \quad (2)$$

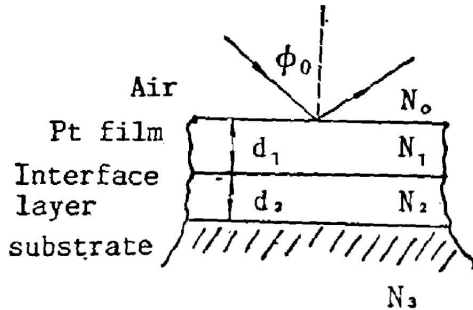


Fig. 1 Four-phase model

式中 $N_i (i=0, 1, 2, 3)$ 为第 i 种介质的复数折射率, $N_i = n_i - ik_i$, n 和 k 分别为折射率和消光系数; $r_{ij}^\alpha (i, j=0, 1, 2, 3)$ 为 α -偏振光 ($\alpha=p, s$) 在第 i, j 介质的界面上的菲涅尔反射系数^[4]; $\phi_i (i=1, 2, 3)$ 为光在第 i 种介质内的复数入射角; d_1 和 d_2 分别为第一膜层和第二膜层的厚度。若 $d_2 = 0$, 四相系统自动退化成三相系统, 此时 $R_{12}^\alpha = r_{13}^\alpha (\alpha=p, s)$ 。

实际上, 由(1)、(2)式可得到如下形式的方程

$$\left. \begin{aligned} \psi &= f_1(n_1, k_1, n_2, k_2, n_3, k_3, d_1, d_2, \lambda), \\ \Delta &= f_2(n_1, k_1, n_2, k_2, n_3, k_3, d_1, d_2, \lambda), \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

函数 f_1 和 f_2 由(1)、(2)式给出, 它们不能写成明显的解析形式。

对于 Pt/Si 系统, 若存在性质上异于金属膜和 Si 衬底的界面层时, 可作为一个四相系统处理(界面层则作为一个等效相)。若不存在界面层, 则可作为三相系统处理。

若 Pt/Si 系统当作四相系统研究时, 需要求解的未知参量有: Pt 膜的厚度 d_1 及其在某一波长 λ 下的光学常数 n_1 和 k_1 ; 界面层的厚度 d_2 及其在某一 λ 下的 n_2 和 k_2 。Si 衬底的光学常数 n_3 和 k_3 为已知。在某一 λ 下的椭圆测量只给出一对 ψ, Δ , 可建立的方程个数少于待求未知量个数, 解无法确定。为了解决该问题, 我们采用多厚度法。设有 M 个完全相同的工艺条件下制造出来的不同膜厚(膜厚相差不是太大)的 Pt/Si 样品。这些样品的金属膜的光学常数 n_1 和 k_1 可以认为是相同的*, 而这些样品的界面层的表观光学常数 n_2 和 k_2 及界面层厚度 d_2 也应相同, 唯有这 M 个样品的纯 Pt 膜(图 1 中第 1 种介质)的厚度不同, 分别记为 $d_1^j, j=1, 2, \dots, M$ 。椭圆测量可以建立 $2M$ 个不相关的方程

$$\left. \begin{aligned} \psi^j &= f_1(n_1, k_1, n_2, k_2, n_3, k_3, d_1^j, d_2, \lambda), \\ \Delta^j &= f_2(n_1, k_1, n_2, k_2, n_3, k_3, d_1^j, d_2, \lambda), \end{aligned} \right\} (j=1, 2, \dots, M) \quad (4)$$

共有 $(5+M)$ 个未知量。要有确定解, 必须 $2M \geq (5+M)$, 即 $M \geq 5$, 因此, 本工作 5 个样品。

若 Pt/Si 系统当作三相系统处理时, $\alpha_2=0$, 上述方程退化成与 n_2 及 k_2 无关, 此时, 未知参量只有 n_1, k_1 及 d_1^j , 共 $(2+M)$ 个。若 $M=5$, 显然可满足唯一求解条件。

不管是三相系统还是四相系统, 求解上述方程只能通过数值解法, 即设定一目标函数, 然后进行最优化计算。对于三相系统, 需要进行 $(2+M)$ 维搜索; 对于四相系统, 需要进行 $(5+M)$ 维搜索。为了使需搜索的维数减至最少, 本工作按照下述的方法设定目标函数。由(1)式中第(3)式可得

$$d_1^j = \frac{\lambda \ln x_1^j}{4\pi M_1 \cos \phi_1}, \quad (j=1, 2, \dots, M) \quad (5)$$

x_1^j 的求解参见文献[5]。从数学上来看, d_1^j 是 $\psi^j, \Delta^j, n_1, k_1, n_2, k_2, n_3, k_3, d_2$ 及 λ 的函

* 作者曾对各个实验样品的 ψ, Δ 值进行理论计算和实验测试, 结果均符合得很好。

数。从物理上来考虑, d_1^j 应是一个正实数, 且与 λ 无关。 $\text{Im}(d_1^j) = 0$, $\text{Re}(d_1^j) > 0$ 。因此, 可以选取目标函数

$$F = \sum_{j=1}^M [\text{Im}(d_1^j)]^2 \quad (6)$$

在该目标函数中, d_1^j 不再以参变量的形式出现。因此, 对三相系统, 搜索空间由 $2+M$ 维减少到 2 维 (n_1, k_1); 对四相系统, 由 $5+M$ 维减少到 5 维 (n_1, k_1, n_2, k_2, d_2)。这使得计算大为容易。同时, 在某一波长下, 由最优化条件对 $\text{Re}(d_1^j)$ 进行计算, 可以得到 Pt 膜的厚度。

对于 Pt/Si 系统, 是用四相模型描述合适还是用三相模型合适, 可根据这样的原则来确定: 如果模型合适, 则计算得到的 d_1^j (正实数) 不应随波长的改变呈某种规律性变化; 如果模型不合适, 则 d_1^j 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变成三相模型的结果。

2. 结果与讨论

我们对 5 个在完全相同的条件下制备出来的 Pt/Si 样品进行椭圆偏振光谱测量和计算。各样品依照膜厚从小到大的顺序用 j 编号, $j=1, 2, 3, 4, 5$ 。

计算结果指出, 采用四相模型计算出来的所有样品的 d_1 值均不随波长呈规律性变化, 其无规起伏的最大幅度不超过 5%, 作者认为, 这一起伏纯系实验误差和计算误差造成的。各样品的 d_1 平均值分别为: 39 Å、46 Å、54 Å、95 Å 和 107 Å。另外, 各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%。

图 2 所示的是用三相模型计算出来的 d_1^j 随测量波长的变化情况。图 2 显示, 当金属膜较薄时, d_1 值随波变化就较显著, 这表明此时界面层对计算结果的影响就较大。

三相模型与四相模型的定量差别可用下式来描述

$$R^j = \frac{d_{1\text{三相}}^j - d_{1\text{四相}}^j}{d_{1\text{四相}}^j} \times 100\% \quad (7)$$

式中 $d_{1\text{三相}}^j$ 和 $d_{1\text{四相}}^j$ 分别为在某一波长下用三相和四相模型计算出来的 d_1^j 值 (正实数)。从图 3 可看到, 对所有样品, 随着波长的增大, 三相模型与四相模型的差别变得越来越小; 而随

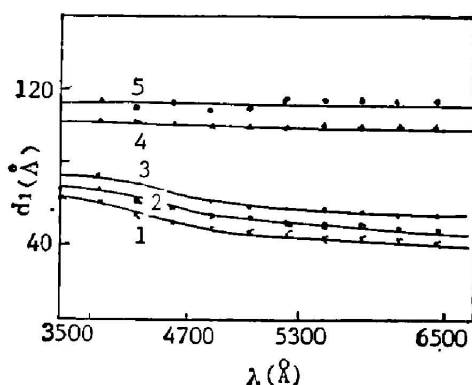


Fig. 2 d_1^j versus λ based on the three-phase model

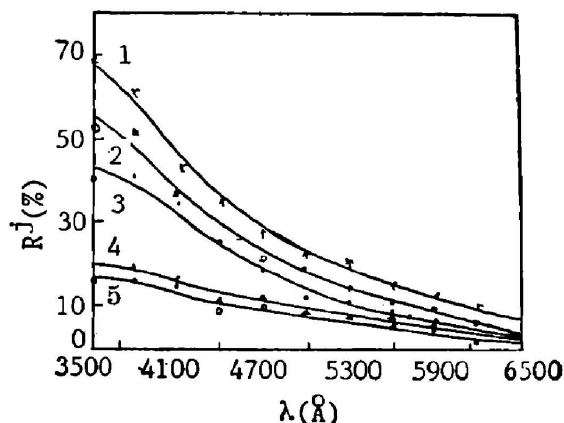


Fig. 3 R^j versus λ

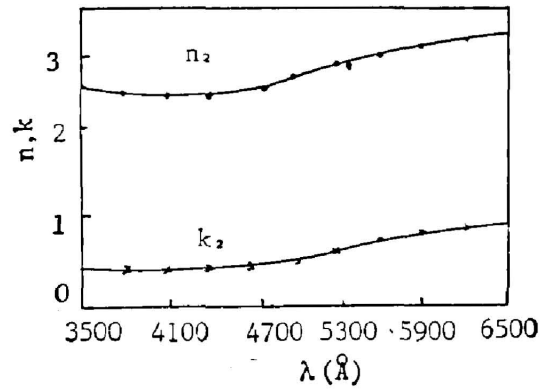


Fig. 4 The optical constants of the interface layer

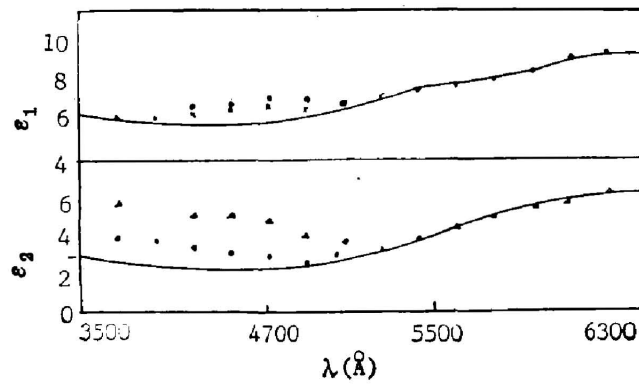


Fig. 5 The two solid lines represent ϵ_1^{SF} and ϵ_2^{SF} , respectively; "O" (or "x") and " Δ " (or ".") respectively represent ϵ_1 and ϵ_2 given by the calculation based on the EMT under the conditions of $\epsilon_{\text{oxide}} = \epsilon_{\text{SiO}_2}$ (or $\epsilon_{\text{oxide}} = \epsilon_{\text{SiO}_2, 74}$), $Y = 0.11$ and $Z = 0.38$

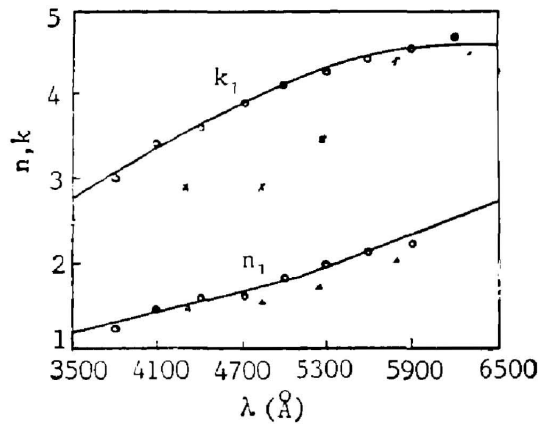


Fig. 6 ". ." and "o" represent n and k of the Pt film obtained in this work, respectively; " Δ " and "x" represent n and k of pure bulk Pt respectively, after ref. [6]

着 Pt 膜的厚度的增加, 三相模型与四相模型的差别也变得越来越小。实际上, 图 2 和图 3 所反映的是同一事实。

从以上结果显然可以看出, 四相模型较三相模型更适合描述了 Pt/Si 系统。从而说明该系统存在着一个界面层, 其光学常数如图 4 所示, 复介电函数 $\epsilon_{SB} = \epsilon_1^{SB} + i\epsilon_2^{SB}$ 如图 5 所示。我们也同时得到了 Pt 膜的光学常数, 如图 6 所示。

三、界面层介电函数谱的有效介质理论分析

在上述工作中, 我们已获得了界面层的复介电函数谱 $\epsilon_{SB}(\lambda)$, 试图应用有效介质理论对其进行拟合分析。由于 Pt/Si 系统是由在经化学腐蚀的 Si 表面上淀积一层 Pt 而成的, 在淀积 Pt 前, Si 表面就已存在着十多埃厚的自然氧化层^[7], 故可认为该界面层可能由 Pt、Si 及 Si 的氧化物混合而成。它们的复介电函数分别为 ϵ_{Pt} 、 ϵ_{Si} 及 ϵ_{oxide} , 所占的体积分数分别为 Y 、 Z 及 $(1-Y-Z)$ 界面层可以看成由这些介质组成的异质系统, 其有效复介电函数为 ϵ_{eff} 。依据有效介质理论^[8]有

$$\left. \begin{aligned} Y \left(\frac{\epsilon_{Pt} - \epsilon_{eff}}{\epsilon_{Pt} + 2\epsilon_{eff}} \right) + Z \left(\frac{\epsilon_{Si} - \epsilon_{eff}}{\epsilon_{Si} + 2\epsilon_{eff}} \right) + (1-Y-Z) \left(\frac{\epsilon_{oxide} - \epsilon_{eff}}{\epsilon_{oxide} + 2\epsilon_{eff}} \right) = 0, \\ 0 \leq Y \leq 1, 0 \leq Z \leq 1, 0 \leq (1-Y-Z) \leq 1, \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

若已知 ϵ_{Pt} 、 ϵ_{Si} 和 ϵ_{oxide} , 对于一组 (Y, Z) , 可由 (8) 式求解出 ϵ_{eff} , 然后与 ϵ_{SB} 比较。我们的任务是要寻求一组 (Y, Z) 值, 使得在整个工作波段内 $\epsilon_{eff}(\lambda)$ 与 $\epsilon_{SB}(\lambda)$ 的差别最小。评价函数可选取

$$\delta = \left[\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N |\epsilon_{eff}(\lambda) - \epsilon_{SB}(\lambda)|^2 \right]^{1/2}, \quad (9)$$

式中 N 是通过整个工作波段内相等波长间隔的点数。

若氧化物为 SiO_2 , 其介电函数取自文献 [9]: ϵ_{Pt} 取自本工作得到的数值; ϵ_{Si} 取无定形硅数据^[10]。其最优化的拟合结果见图 5。拟合结果给出 $Y=0.11$, $Z=0.33$ 。如果 ϵ_{Si} 取单晶硅数据, 则由于 $\epsilon_{eff}(\lambda)$ 与 $\epsilon_{SB}(\lambda)$ 偏差太大而无法拟合。这说明在界面层中, Si 并不是以原子有规则致密排列的形式出现的, 而可能是以无定形硅的形式出现。

上述的拟合结果, 在长波段, ϵ_{eff} 与 ϵ_{SB} 符合得很好, 但在短波段则偏差较大。作者认为氧化物不是 SiO_2 , 而是 SiO_x 。我们试图利用 SiO_x 的介电函数进行拟合。 ϵ_{SiO_x} 由下式给出^[11]

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_{\text{SiO}_2} + \epsilon_{\text{SiO}_x} (A\epsilon_{\text{Si}} - B\epsilon_{\text{SiO}_2}) - (A-B+1)\epsilon_{\text{Si}}\epsilon_{\text{SiO}_x} = 0, \\ A = \frac{1.583x + 0.4253(2-x)(x-2.123)(x+0.968)}{0.417x - 0.4253(2-x)(x-2.123)(x+0.968)}, \\ B = \frac{0.417x + 0.09468(2-x)}{0.417x - 0.4253(2-x)(x-2.123)(x+0.968)}, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

式中 SiO_2 和 Si 的数据取自文献 [9, 12]。利用 ϵ_{SiO_x} 进行拟合计算, 结果给出 $x=1.54$, $Y=0.11$, $Z=0.33$ 。如图 5 所示, 采用 $\epsilon_{\text{SiO}_{1.54}}$ 拟合, ϵ_{eff} 与 ϵ_{SB} 在短波段的偏离可以在较大程度上得到改善, 而在长波段则几乎不产生影响。这表明界面层中存在的氧化物不是 SiO_2 , 而是富硅的氧化物。产生这种情况的一个可能原因是, Pt 与 Si 表面的自然氧化物 (SiO_2 或接

近 SiO_2) 发生作用, 破坏了原来的 Si—O 键, 释放出一些 O 原子, 使得 Pt 与 Si 原子的互扩散容易进行, 并使得被释放出的 O 原子与扩散过来的 O 原子结合, 结果形成富硅的氧化物, 关于其他金属(如 Pd 和 Au)与 Si 表面自然氧化物的作用, Miller 等^[3]也曾注意或观测过。

在作了上述努力后, 由有效介质理论计算得到的 ϵ_{eff} 与 ϵ_{SM} 在很宽的波段内符合得很好, 但在波长较短处仍有一定的偏差。我们认为这是由于有效介质理论只是考虑了 Pt、Si 及氧化物的物理混合情形, 而未顾及它们的化学作用而产生的影响。实际上, 在这混合区, 一些 Pt 原子与 Si 原子会发生键合而形成类似硅化物的物质, 但没有证据表明, 已形成了具有稳定化学配比的硅化物^[13]。

四、结 论

(1) 椭圆偏振光谱法是研究金属/Si 界面的一种非破坏性的有效方法。

(2) Pt/Si 界面存在着一有效厚度为 $30 \pm 1 \text{ \AA}$ 的界面层, 其光学(介电)性质既不同于 Pt 膜也不同于 Si 衬底。

(3) 有效介质理论的分析结果表明, 界面层存在着富硅的氧化物; 界面区是 Pt、Si 及氧化物的混合区, 除了物理混合外, 还存在着化学混合。

作者感谢余玉贞副教授对本工作所给予的有益的讨论。

参 考 文 献

- [1] J. L. Freeouf, G. W. Rubloff *et al.*; *Phys. Rev. Lett.*, 1979, **43**, No. 24 (Dec), 1836~1839.
- [2] G. W. Rubloff, P. S. Ho *et al.*; *Phys. Rev. (B)*, 1981, **B23**, No. 8 (Apr), 4183~4195.
- [3] J. N. Miller, S. A. Schwarz, *et al.*; *J. Vac. Sci. Technol.*, 1980, **17**, No. 5 (Sep/Oct), 920~923.
- [4] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara; *«Ellipsometry and Polarized Light»*, (North-Holland, Amsterdam, 1977), Chapter 4.
- [5] 冯洪安, 余玉贞, 黄炳忠; *«物理学报»*, 1986, **35**, No. 3 (Mar), 319~327.
- [6] 饭田修一等; *«物理学常用数表»*, (科学出版社, 1979年), p. 118.
- [7] F. Lukes; *Surf. Sci.*, 1972, **30**, No. 1 (Mar), 91~100.
- [8] I. Webman, J. Jortner *et al.*; *Phys. Rev. (B)*, 1977, **B15**, No. 12 (Jun), 5712~5723.
- [9] A. J. Warneck, P. J. Loprest; *IBM J. Res. Develop.*, 1973, **17**, No. 3 (Mar.), 256~258.
- [10] D. T. Pierce, W. E. Spicer; *Phys. Rev. (B)*, 1972, **B5**, No. 8 (Apr), 3017~3029.
- [11] K. Hubner, E. Rogmann; *et al.*; *«Insulating Films on Semiconductors»*, (Proc. Intern. Conf. on Insulating Films on Semiconductors, 1981), p. 30.
- [12] G. E. Jellison Jr., F. A. Modine; *J. Appl. Phys.*, 1982, **53**, No. 5 (May), 3745~3753.
- [13] L. Braicovich *et al.*; *J. Vac. Sci. Technol.*, 1980, **17**, No. 5 (Sep/Oct), 1005~1008.

Ellipsometric study on the interface of Pt-Si system

CHEN TUPEI AND HUANG BINGZEONG

(Physics Department of Zhongshan University, Guangzhou)

(Received 23 September 1987; revised 17 December 1987)

Abstract

Spectroscopic ellipsometric data, of which incident-light wavelength ranges from 3500 Å to 6500 Å, has been analyzed to determine the optical response of the interface between Pt and *n*-Si(111). The result shows an interface layer of thickness $d_s = 30 \pm 1$ Å, whose optical and dielectric properties are very different from the ones of the Pt film or the Si substrate. At the same time, the apparent optical constant spectra and dielectric function spectra of the interface layer were obtained in this work. A calculation based on the effective medium theory (EMT) was done to fit the dielectric function spectra of the interface layer. The result indicates the existence of Si-rich oxide in the interface layer, which can be ascribed to the reduction of the native Si oxide on the surface of Si substrate caused by Pt. The result also suggests that the interface layer is a physical and chemical mixing region of Pt, Si and Si-rich oxide.

Key words: spectroscopic ellipsometry; interface; interface layer; effective medium theory.