

硅衬底上薄金膜的椭圆偏光谱和光学性质*

陈 东

莫 党

(微电子研究所)

(物理学系)

摘 要

用椭圆偏振光谱法测量了 Au 膜—Si 衬底系统在紫外—可见光范围的光学性质, 其结果不能用理想的突变界面模型来解释。分析了空洞、表面粗糙及过度层对椭圆偏振光谱的影响, 此外, 还考虑了界面处形成的 Au—Si 合金层, 并用经典振子模型来进行分析。分析表明, 后者对 Au—Si 系统的椭圆偏光谱影响最大。综合上述因素, 可使椭圆偏振光谱的理论计算值与实验结果符合得很好。低温退火后 (100°C, 10 分钟), Si 原子扩散到 Au 膜表面并容易与氧作用形成氧化层。

关键词 金属半导体接触, 界面, 固体光学性质, 椭圆偏光法

一、引 言

由于技术上的重要性, 金属与半导体的接触在近半个世纪中得到广泛的研究^[1]。随着实验技术的不断发展, 从不同的侧面对这个问题所进行的细微研究表明, 金属与半导体接触的界面附近会出现各种现象, 诸如原子结构的改变, 化学反应, 相互扩散和混杂等等。不同的金属与半导体接触的界面情况亦能有很大的区别。

Au—Si 接触是一种典型的金属—半导体接触, 也是近十多年来在这一领域中研究得最多的对象之一^[2]。大量的研究表明 Au—Si 的接触界面很不稳定, 有显著的界面相互作用。从背散射、电子能谱、电子衍射及电镜等表面和深度剖析技术得出的主要结果可以概括如下: 当 Au 膜淀积在清洁的 Si 表面时, 由于 Au 与 Si 的界面相互作用, Si 原子会从晶格中释出, 在界面处与 Au 混杂, 形成一个 Au—Si 界面合金层。该界面层是不稳定的。低温加热 (远低于 Au—Si 共溶温度 375°C) 会增加 Si 原子的释出, 并向外表面扩散。扩散到 Au 表面的 Si 原子很容易与氧分子化合形成氧化物。

本文于 1986 年 3 月收到

* 本文部分内容曾在第二届亚太物理学会议 (印度 Bangalore, 1986.1) 上报告过

本文用椭圆偏振光谱方法对 Au—Si 界面的光学性质进行了研究。光学性质反映了物质的微观结构与宏观介电响应的关系。用椭圆偏振光谱法来讨论 Au—Si 界面的结构,就作者所知,过去还没有。本工作测量了不同膜厚,不同处理的 Au—Si 样品在紫外—可见光范围的椭圆偏振光谱,其结果不能用理想的突变界面模型来解释。我们分析了空洞、表面粗糙及过渡层对椭圆偏振谱的影响。考虑了这些因素后,理论曲线趋向于接近实验曲线。为了在整个测量波段范围内使理论曲线与实验曲线有较好的符合,我们采用经典振子模型来描述 Au—Si 界面合金层的贡献。计及上述因素,可以得出与实验结果符合得相当好的理论谱线。此外,我们还研究了退火对椭圆偏振光谱和结构的影响。结果表明椭圆偏振光谱法也是一个研究金属—半导体接触界面的有效途径,所得的结果与背散射和电子能谱研究的结果是基本吻合的。

二、实验方法

椭圆偏振光谱法^[3]通过分析偏振光从样品反射后偏振状态的改变,获得所测样品的光学参数和结构参数。本研究采用中山大学物理系研制的 TPP-1型椭圆偏振光谱仪^[4]。该仪器采用光度法进行测量,测定方法见文献^[5]。测量波长范围为2900~6000 Å。对应于某一波长,转动检偏器,测出达到光电倍增管处的光强变化,根据〔5〕中有关公式,可算出椭圆偏参数 ϕ , Δ 。改变波长 λ ,便测得 $\phi(\lambda)$, $\Delta(\lambda)$ 的偏振光谱。

样品制备采用真空蒸发淀积方法。在蒸镀 Au 膜前,经过清洗后的单晶硅衬底放于 5% HF 酸中腐蚀几分钟,以去掉表面氧化层;然后,立即放于真空室内。蒸发时,真空度为 10^{-4} 托。样品与蒸发源相距40cm,不同的 Au 膜厚度由玻璃陪片的透过率区分。曾制备一系列不同膜厚(30~200 Å)的样品。

三、结果及分析

1. 测量结果与突变界面模型

图1中符号点是对样品1与样品2所测得的偏振光谱 $\phi_m(\lambda)$, $\Delta_m(\lambda)$ (m 表示测量值),其中样品2的膜厚比样品1的为大,蒸发时间为20~30秒。首先考察突变界面模型是否可用。设 Au 膜与衬底 Si 的界面是理想突变的,即没有过渡层存在。那末,给定膜的厚度 d ,对于已知的膜与衬底的光学常数,在不同的波长下可以算得椭圆偏振光谱 $\phi_c(\lambda)$, $\Delta_c(\lambda)$ ^[6]。(c表示计算值)其中纯 Au 和纯 Si 的光学常数取自文献〔7, 8〕。调节参数 d 作最优化计算,与测量曲线 $\phi_m(\lambda)$, $\Delta_m(\lambda)$ 进行拟合。图1还给出了拟合的结果。其中实线为模型计算曲线。很明显,仅仅改变 d ,不能使 $\phi_c(\lambda)$, $\Delta_c(\lambda)$ 与测量曲线同时具有较好的拟合。因为,随参数 d 增加, $\phi_c(\lambda)$ 向上移, $\Delta_c(\lambda)$ 向下移,减小 d 则相反,也就是说,当 $\phi_c(\lambda)$ 与 $\phi_m(\lambda)$ 符合较好时, $\Delta_c(\lambda)$ 与 $\Delta_m(\lambda)$ 就偏离,反之亦然。图2是四块不同 Au 膜厚度的样品测得的 $\phi_m-\Delta_m$ 值与由突变界面模型计算的 $\phi_c-\Delta_c$ 曲线的比较。测量波长为6328 Å, Au 膜的光学常数取自文献〔9〕。可见,当

膜较厚时, 测量点与理论计算曲线相符合, 但是随着膜厚 d 的减小, 测量点与计算出现偏离。图 1 与图 2 表明, 实际 Au 膜 d 很小时, Au—Si 衬底系统不能用理想的突变界面模型来定量描述。

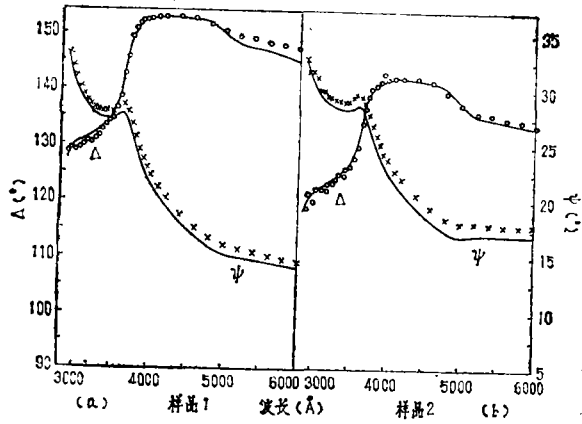


图 1 (a)(b)分别为两块不同膜厚的样品测得的偏振光谱(符号点)与用突变界面模型调节膜厚 d 所计算的偏振光谱(实线)的比较
Fig. 1. Ellipsometric spectra of Au film on Si which are compared with the curves calculated from ideal abrupt interface model.

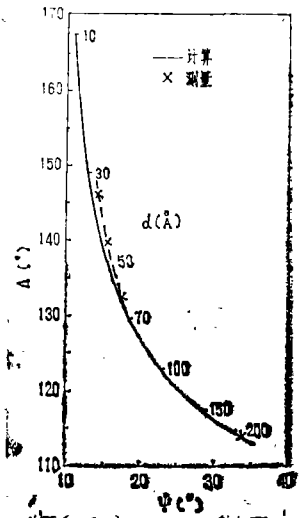


图 2 不同 Au 膜厚度的样品测得的 $\psi-\Delta$ 曲线(虚线)与突变界面模型计算的 $\psi-\Delta$ 曲线(实线)比较
Fig. 2. $\psi-\Delta$ curves of Au-Si samples with different film thicknesses. Dash line: Experimental result. Solid line: Calculated from ideal abrupt interface model.

2. 空洞、表面粗糙及过渡层的影响

下面我们来分析可能引起图 1 与图 2 中测量与计算的偏离的两方面原因。一是由于 Au 膜中存在空洞及表面粗糙等因素的影响^[10], 使其光学常数与文献〔7〕中的纯 Au 体内光学常数不同。二是由于 Au 膜与 Si 衬底的界面不是突变的, 而是存在一个过渡层。首先考虑一下 Au 膜光学性质的变化所产生的影响。这里采用 Bruggeman 有效介质近似公式 (EMA)^[10]

$$f_v \frac{1 - (\epsilon)}{1 + 2(\epsilon)} + (1 - f_v) \frac{\epsilon_{Au} - (\epsilon)}{\epsilon_{Au} + 2(\epsilon)} = 0 \quad (1)$$

讨论空洞对光学常数的影响。其中，空洞的介电常数为1， ϵ_{Au} 为纯Au的介电常数， $\langle \epsilon \rangle$ 为膜的等效介电常数， f_v 为膜中空洞体积分数。用一个50Å Au膜—Si衬底模型对系统进行模拟，对于不同的 f_v ， $\langle \epsilon \rangle$ 由(1)式给出，进而计算出椭圆偏谱。图3(a)，(b)分别为不同的 f_v 对 $\langle \epsilon \rangle$ 和偏振光谱的影响。将图3(b)与图1进行比较分析，可以判定，即使考虑了空洞的影响，仍不能明显改善图1中实验与模型计算的偏差。

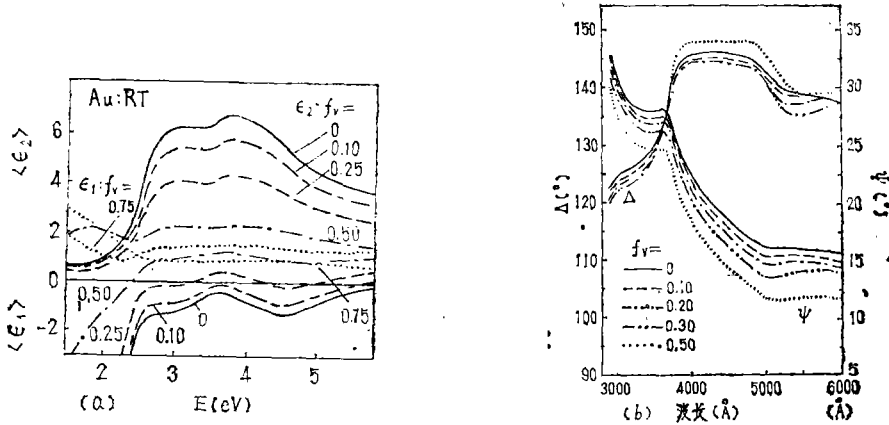


图3 (a)为空洞体积分数 f_v 对Au的介电常数的影响，(b)为一50Å Au膜—Si衬底模型中膜内 f_v 对偏振光谱曲线的影响

Fig. 3. (a) Effect of increasing void fraction f_v on the apparent dielectric function of Au. (b) Effect of increasing void fraction f_v of 50Å Au film on the ellipsometric spectra of Au-Si model.

表面粗糙可以用一个有效介质表面层来模拟^[10]。设一个55Å Au膜—Si衬底模型，其中Au膜有25Å的表面粗糙层，该层的粗糙度由所含空洞体积分数 f_v 来表示，介电常数仍由(1)式给出。图4(a)，(b)分别给出了不同表面粗糙度对Au介电常数和椭圆偏振光谱的影响。计算表明，Au膜表面粗糙的影响与空洞的相类似。因此可以认为，这时，空洞和表面粗糙不是引起图1中偏差的主要原因。

下面讨论界面处过渡层的影响。设过渡层为Au与Si的混杂层，则过渡层的光学模型仍可用EMA模型来近似。设Si的介电常数为 ϵ_{Si} ，用它代替(1)式中空洞的介电常数，并以Si的体积分数 f_{Si} 代替 f_v ，则Au—Si混合的EMA公式写成

$$f_{Si} \frac{\epsilon_{Si} - \langle \epsilon \rangle}{\epsilon_{Si} + 2\langle \epsilon \rangle} + (1 - f_{Si}) \frac{\epsilon_{Au} - \langle \epsilon \rangle}{\epsilon_{Au} + 2\langle \epsilon \rangle} = 0 \quad (2)$$

考察一个50Å Au膜—过渡层—Si衬底系统，保持Au量不变，改变过渡层的厚度，计算椭圆偏振光谱的变化趋势。其中过渡层内Si的体积分数 $f_{Si} = 0.3$ ，介电常数由(2)式给出。图5给出了计算的结果，(a)、(b)分别相应于过渡层由单晶Si或非晶Si与Au混合的情形。非晶Si的光学常数取自文献[11]。将图5与图1比较，可以看到，如果计及在界面处的过渡层，可以使模型计算更接近测量曲线。

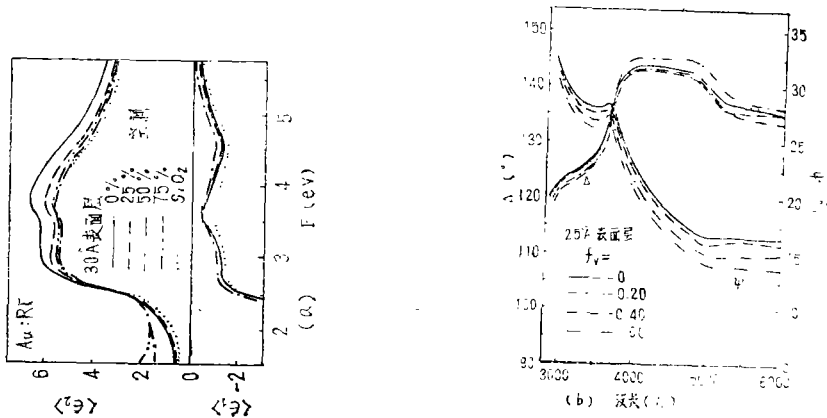


图 4 (a)模拟表面粗糙层的粗糙度对Au的介电常数的影响, (b)模拟表面粗糙层的粗糙度对椭圆偏振光谱曲线的影响

Fig. 4. (a) Effect of varying degree of surface roughness on the apparent dielectric function of Au, (b) Effect of varying degree of surface roughness of Au film on the ellipsometric spectra of Au-Si model.

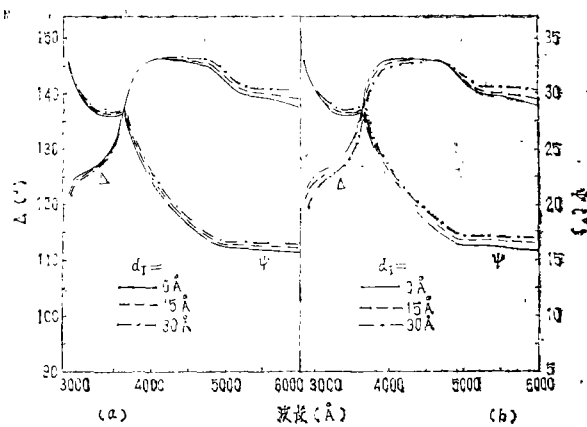


图 5 模拟计算不同的过渡层厚度对偏振光谱曲线的影响
(a)设过渡层为单晶Si与Au混合
(b)设过渡层为非晶Si与Au混合

Fig. 5. Effect of Au-Si alloy interface layer on the ellipsometric spectra of Au-Si model. (a) Interface layer consists of c-Si and Au. (b) Interface layer consists of a-Si and Au.

3. Au—Si 合金过渡层的经典振子模型

考虑了用 EMA 有效介质近似描述的过渡层, 可以缩小图 1 中实验与理论计算的分歧, 然而, 还不能做到在整个测量波段范围内使计算与测量有很好的符合。一些研究表明, 在 Au—Si 界面的过渡层中是一个富 Au 的 Au—Si 合金层。Hiraki⁽¹²⁾ 等指出, 在富 Au 的 Au—Si 合金中, Si 呈金属状态。另一方面, 也有工作研究了大块 Au—Si 合金的光学性质, 例如 Hausser⁽¹³⁾ 等研究结果表明, 随着合金组分的改变, 自由电子的弛豫时间, 有效电子密度均会发生明显的变化。E. Huber 和 M. von Allmen⁽¹⁴⁾ 曾用经典

振子模型描述了大块 Au—Si 合金的光学性质,得到了较好的结果。因此,我们把他们用的振子模型推广到界面过渡层。具体计算上,把合金过渡层的光学性质看成来自三个方面的贡献,即

$$\epsilon(\omega) = \epsilon^d(\omega) + \epsilon^b(\omega) + \epsilon^f(\omega) \quad (3)$$

式中 $\epsilon^d(\omega)$ 为金属带间跃迁的贡献, $\epsilon^b(\omega)$ 为 Si 束缚电子的贡献, $\epsilon^f(\omega)$ 表示自由电子的贡献。将 (3) 式写成振子形式,得

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{m_0} \left[\frac{n_d^*}{\omega_{0d}^2 - \omega^2 + i\Gamma_d\omega} + \frac{n_b^*}{\omega_{0b}^2 - \omega^2 + i\Gamma_b\omega} - \frac{n_f^*}{\omega(\omega + i/\tau)} \right] \quad (4)$$

其中 e 为电子电量, m_0 为电子质量, n_d^* 和 n_b^* 分别为对应于 Au 中带间跃迁和 Si 束缚电子的有效电子密度, ω_{0d} 和 ω_{0b} 为它们的共振频率, Γ_d , Γ_b 为相应振子的阻尼系数。

n_f^* 为自由电子有效密度, τ 为弛豫时间, ω 为光的频率。参数 τ , n_d^* , n_b^* , n_f^* 及 Γ_d , Γ_b 与合金的组分有关,而与光的波长关系很小^{[13][14]}可以认为它们与波长无关。具体的计算表明,用振子模型描述的合金过渡层,此有效介质过渡层更好地描述 Au—Si 界面的光学性质,能与椭圆偏振光谱测量结果定量地符合。

如图 6 所示,第一层为纯 Au 层,厚度为 d_f , 空洞体积分数为 f_0 , 光学常数为 n_f , k_f , 由文献 [7] 给出。第二层为富 Au 的 Au—Si 合金过渡层,厚度为 d_r , Si 组分为 f_{si} , 光学常数为 n_r , k_r , 由 (4) 式确定。此外,考虑到由于 Au 与 Si 在界面处相互作用使界面处呈凹凸状而加上的一个等效粗糙界面层第三层,厚度估计为 10\AA 左右,光学常数为 n_r , k_r 。为简单起见,设该层为单晶硅与金的混合层, n_r , k_r 由 EMA 求得,其中 Si 的组分约为 0.4。最后为 Si 衬底,光学常数为 n_s , k_s , 由文献 [8] 给出。

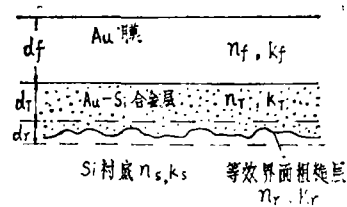


图 6 Au膜—Si衬底系统的光学结构示意图

Fig. 6. An optical model of Au film on Si.

综合以上分析,我们对实验测量的椭圆偏振光谱进行拟合计算,主要采用振子模型的合金过渡层模型,还加上 Au 膜中空洞及界面粗糙的影响。调节一系列与波长无关的参数,可以在所测波长范围内与实验曲线进行拟合。其中主要参数有厚度 d_f 和 d_r (它们主要决定了偏振谱的上下位置),自由电子弛豫时间 τ (它主要对光谱的长波部分起作用),Si 束缚电子阻尼系数 Γ_b (它主要对曲线的中间部分比较敏感),Au 带间跃迁参数 n_d^* 和 Γ_d (主要起调节短波范围的作用)。电子有效密度 n_b^* , n_f^* , 根据文献 [14] 由 f_{si} 决定。图 7 是对样品 1 和样品 2 的拟合结果,其中实线为模型计算曲线。可见,这时实验与模型计算曲线符合得很好。

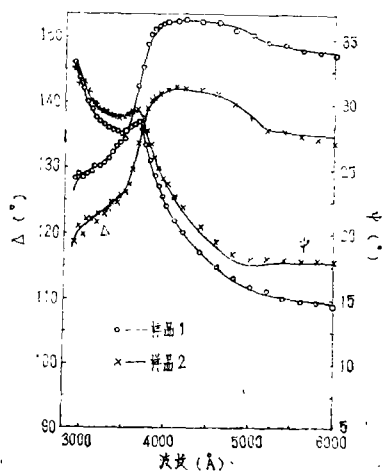


图 7 由图 6 结构计算的偏振光谱 (实线) 与样品 1, 2 测得的偏振光谱 (符号点) 比较
 Fig. 7. Comparison between curves calculated from our model and experimental points.

4. 低温退火实验及外表面氧化硅层

将样品 1 和样品 2 放在空气中, 100°C 温度下退火 10 分钟, 然后进行测量, 发现偏振光谱 $\Delta_m(\lambda)$ 与 $\phi_m(\lambda)$ 发生了明显的变化。变化的情形表明 Si 衬底上总的膜厚增加了。这是由于在退火时, Si 向外面扩散, 在 Au 膜表面与氧作用形成氧化层所引起的。在图 6 的结构上加上一 SiO_2 层, 折射率取 $n_{\text{SiO}_2} = 1.46$, 在保持退火前后 Au 量不变的条件下对样品进行拟合计算。图 8 (a) (b) 分别为样品 1 和样品 2 退火前后偏振光谱的比较以及拟合计算的结果。它表明, 在样品 1 表面退火后生长了一层 37 Å 厚的 SiO_2 层, 在样品 2 上生长了 15 Å 左右的氧化硅层。

本工作得到中国科学院科学基金的资助。

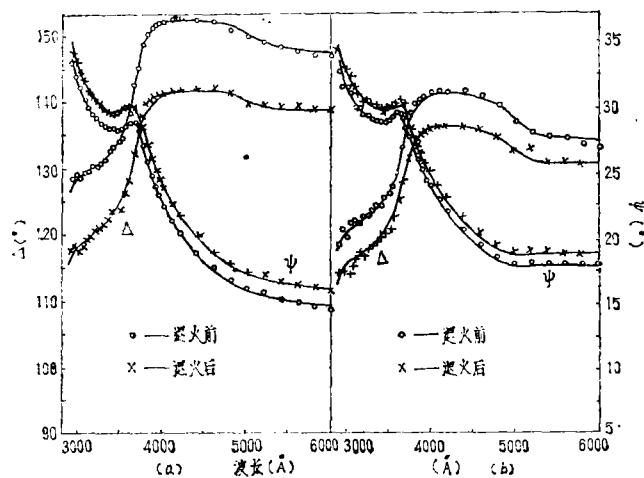


图 8 (a) 样品 1 和 (b) 样品 2 在低温 (100°C) 退火 (10 分钟) 前后偏振光谱的变化 (符号点) 以及它们的拟合计算结果 (实线)

Fig. 8. Ellipsometric spectra of Au-Si samples before and after low temperature annealing (100°C, 10 min.).

参 考 文 献

- [1] 潘士宏、莫党, 物理学进展, 5 (1985), 66.
- [2] A. Hiraki, *Jap. J. Appl. Phys.*, 22 (1983), 549.
- [3] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light* (North-Holland, Amsterdam 1977).
- [4] 江任荣、陈树光、叶贤京、莫党, 仪器仪表学报, 4 (1983), 440.
- [5] 莫党、陈树光、余玉贞、黄炳忠, 物理学报, 29 (1980), 673.
- [6] 莫党、叶贤京, 物理学报, 30 (1981), 1287.
- [7] P. B. Johnson and R. W. Christy, *Phys. Rev.*, B6(1972), 4370.
- [8] D. E. Aspnes and A. A. Studna, *Phys. Rev.*, B27(1982), 985.
- [9] I. Ohlidal, F. Lukes, *Thin Solid Films* 85(1981), 181.
- [10] D. E. Aspnes, E. Kinsbron and D. D. Bacon, *Phys. Rev.*, B21 (1980), 3290.
- [11] D. T. Pierce and W. E. Spicer, *Phys. Rev.*, B5 (1972), 3017.
- [12] A. Hiraki, A. Shimzu and M. Iwami, *Appl. Phys. Lett.*, 26 (1975), 57.
- [13] E. Hauser, R. J. Zirke and J. Tauc., *Phys. Rev.*, B19 (1979), 6331.
- [14] E. Huber, M. von Allmen, *Phys. Rev.*, B28 (1983), 2979.

Ellipsometric Spectra and Optical Properties of Thin Gold Film on Silicon Substrate

Chen Dong Mo Dang

Abstract

Optical properties of a system consisting of thin Au film and Si substrate have been measured by a spectroscopic ellipsometry over the range from ultra-violet to visible light. The ideal abrupt interface model is no longer reasonable for explaining the experimental results. The influences of voids, surface roughness and transition interface layer on ellipsometric spectra and the formation of an Au—Si alloy interface layer, in which the optical properties are described by a classical vibrator model, have been analysed. Our calculated results show that the formation of an Au—Si alloy interface layer is the major factor influencing the ellipsometric spectra of Au film—Si substrate systems. The ellipsometric spectra calculated from our analysis fit in with the measured values. After low temperature annealing (100°C, 10 min.) Si atoms migrate through the Au film to the surface where they react with oxygen and form an oxide layer.

Keywords metal-semiconductor contact; interface; optical properties of solids; ellipsometry