PtSi 超薄膜厚度的一种检测方法研究

刘爽宁永功张毅张怀武陈艾

(电子科技大学信息材料工程学院,成都 610054)

刘俊刚 杨家德

(重庆光电技术研究所 重庆 400060)

李昆

(材料工程研究所,新加坡 119260) (2000年12月15日收到:2001年2月23日收到修改稿)

介绍了采用角分辨 X-射线光电子解谱(angle resolved X-ray photoelectric spectrum(ARXPS))测试薄膜不同角度光 电子能谱强度,计算电子平均自由程,从而计算出 PtSi 超薄膜厚度的方法,并给出其透射电子显微镜(TEM)晶格象 验证结果.实验表明该方法简单易行,适用于其他超薄膜厚度的测量.

关键词:PtSi 超薄膜,小角度 X 射线电子能谱,TEM 晶格象 PACC:0762

1 引 言

近年来,集成电路和光子器件对薄膜的要求越 来越薄,超薄膜的研究和应用是目前相关领域的热 点^[12].PtSi 薄膜主要用于红外探测领域.研究表 明^[34]薄型(小于 10nm)PtSi 探测器的量子效率比厚 型(约为 60nm)PtSi 探测器高出 32 倍多.研究 PtSi 超 薄膜具有重要意义.

常规测薄膜厚度方法(如电阻法)用于超薄膜, 由于薄膜界面上的散射和薄膜结构与块材结构不同,以及附着和被吸附的残余气体对电阻的影响,产 生电阻率尺寸效应^[5],因此相对测试误差较大^[6];目前,采用透射电子显微镜(TEM)晶格象^[78]能直观、 准确测出超薄膜厚度,但制样困难.所以在超薄膜的 制备中,研究一种简单易行检测薄膜厚度的方法具 有重要意义.本文介绍了用 angle resolved X-ray photoelectric spectrum(ARXPS)研究 PtSi 超薄膜厚度方 法,测出 4—5nm 的 PtSi 超薄膜厚度,同 TEM 晶格象 测厚结果相比,十分准确.

2 理论推导

ARXPS 测薄膜厚度是利用当 X 射线光电子能 谱入射角度改变时 出射信号强度会随之变化 ,而该 变化与薄膜厚度有关系的特点^[9].

2.1 单层厚度公式推导

对于单层膜存在^[9]:

$$I_{f}^{d} = I_{f}^{\infty} (1 - e^{-d/\lambda_{f} \sin \alpha}),$$
 (1)

$$I_s^d = I_s^0 e^{-d/\lambda_f \sin\alpha} , \qquad (2)$$

式中 I_f^d , I_s^{α} 分别为膜厚度为d 和无穷大时出射光电 子强度; I_s^d , I_s^0 分别为外层膜厚度为d 时基底出射强 度和基底本底强度; λ_f , α 是电子在薄膜的平均自由 程和入射角.

两式相除并取对数有

$$d = \ln\left(\frac{I_f^d}{I_s^d K} + 1\right) \lambda_f \sin\alpha , \qquad (3)$$

式中 $K = I_f^{\infty} / I_s^0$.

光电子强度还存在关系[9]:

$$I = n f \sigma \theta \gamma \lambda A T , \qquad (4)$$

其中 n 为每立方米的原子数 f 为 X 射线的强度 σ 为光电截面 θ 为仪器角度效率因子 y 为光电过程 效率因子 λ 为平均电子自由程 A 为样品有效探测 面积 T 为仪器的探测效率因子 $f \sigma \theta y A T$ 只 与仪器有关 因此

$$K = \frac{I_f^{\infty}}{I_s^0} = \frac{n_0 f \sigma \theta y A T \lambda_0}{n_s f \sigma \theta y A T \lambda_s} = \frac{n_0 \lambda_0}{n_s \lambda_s} , \qquad (5)$$

 λ_0 , λ_s 可求, I_f^d , I_s^0 可测, 即 d 可求.

(6)

2.2 多层膜厚度求解推导

图 1 是 PtSi/Si 薄膜的微结构示意图,薄膜微结 构为 SiO₂/Pt₁₋₂Si/Si 双层结构.将(1)式拓展,基底的 光电子谱经过薄膜 1、薄膜 2 衰减后能探测的强 度为

$$I_{s} = I_{s}^{\infty} e^{-d_{2}/\lambda_{2} \sin \alpha} e^{-d_{1}/\lambda_{1} \sin \alpha} .$$

$$I_{s} I_{2}$$

$$\downarrow$$

$$I_{s} I_{s} I_{s}$$

$$\downarrow$$

$$I_{s} I_{s}$$

$$\downarrow$$

$$I_{s}$$

$$I_{s}$$

$$\downarrow$$

$$I_{s}$$

$$I_{s$$

图 1 PtSi 薄膜的微结构图

薄膜 2 发出的光电子经过 d_2 和 d_1 衰减后 ,其强度 表达式为

 $I_{2} = I_{2}^{\infty} (1 - e^{-d_{2}/\lambda_{2} \sin \alpha}) e^{-d_{1}/\lambda_{1} \sin \alpha}.$ (7)

薄膜1光电子强度为

$$I_1 = I_1^{\infty} (1 - e^{-d_1/\lambda_1 \sin \alpha}).$$
 (8)

(6)式分别除以(7)(8)式取对数可得

$$d_2 = \lambda_2 \sin \alpha \ln \left(1 + \frac{I_2 I_s^{\infty}}{I_2^{\infty} I_s} \right) , \qquad (9)$$

$$d_{1} = \lambda_{1} \sin \alpha \ln \left(1 + \frac{I_{1} I_{s}^{*}}{I_{s} I_{1}^{\infty}} e^{-d_{2}^{\prime} \lambda_{2} \sin \alpha} \right). \quad (10)$$

2.3 非弹性自由程的计算

采用以下公式计算非弹性自由程^{10]}:

$$\begin{split} \lambda &= E/\{E_P^2[\beta \ln(\gamma E) - C/E + D/E^2]\},\\ E_P &= 28.8(N_v \rho/M)^{1/2},\\ \beta &= -0.0216 + 0.944 (E_P^2 + E_g^2)^{1/2} + 7.39 \times 10^4 \rho,\\ \gamma &= 0.191 \rho^{-0.50},\\ C &= 1.97 - 0.91 u,\\ D &= 53.4 - 20.8 u,\\ u &= N_v \rho/M, \end{split}$$

式中 ρ 为物质密度 , N_p 为每单位晶胞的原子或分子 所含的价电子数 ,M 为每单位晶胞的原子或分子原 子量之和.

其中 Pt₂Si, PtSi 薄膜的密度近似从结构参量 求得

$$\rho = \frac{Mn}{6.02 \times 10^{23} V} , \qquad (12)$$

式中 n 为每个晶胞内分子数, V 为体积.

3 实 验

在清洁 P-S(100) 衬底上溅射 Pt, 退火形成 PtSi 膜.此膜是 Pt₂Si和 PtSi 的混合膜, 混合膜的平均自 由程是由两物相共同贡献,因此它们所占比例十分 重要.根据(11)(12)式分别计算出 PtSi, Pt₂Si 平均 自由程,而两物相比可通过 XPS 谱峰拟合求得.

XPS 及谱峰拟合:实验在出射角为 90°时取谱, 以保证被收集信号最强,谱峰拟合条件为:保持 4f_{7/2} Af_{5/2}峰强度比为简并轨道数(2*j*+1)之比即 4: 3,分裂能为 3.3eV 峰位分别保持 Pt₂S(71.9eV),Pt-S(72.5eV),半高宽为 1.24eV^[11]使谱线拟合的多个 解为唯一解.得出物相比,从而计算出混合膜的平均 自由程.

ARXPS :在出射角为 70°—35°区间分别采谱 ,根据(6)-(10) 武求出 d.

XPS ,ARXPS 分析是在 Microlab Mark [] 表面分析 仪中进行的 ,真空度为 3 × 10⁻⁷ Pa ,采用 Alkα X 射线 源三通道半球分析仪 ,分析器通过能为 20eV ,步长 为 0.05eV ,用 Cls 进行芯能级校正 ,取 CAE 分析模 式 ,消除荷电效应 ,扫描次数为 7.

用透射电子显微镜观察 1[#],2[#] 样品晶格象:实验是在 Philips CM 300 TEM 中进行,TEM 为场发射, 电压为 300kV.先将样品分裂为两半,再面对面黏接 在一起;然后将其截面用机械方法减薄到大约 80μm,再用离子减薄方式研磨得到一深度约为 10μm 凹坑 送入透射电子显微镜中得晶格象.

4 结果与讨论

Pt₂Si 形成结合能比 PtSi 低, 金属 Pt 溅射到单晶 Si 上后, 退火过程中首先 Pt 原子同 Si 原子反应生成 Pt₂Si 随着温度增高 Pt₂Si 再与 Si 原子反应生成 Pt-Si ,由于氧等多种因素的影响, 最终 PtSi 膜的物相成 分为 Pt₂Si 和 PtSf⁶¹.又由于 Pt₂Si 和 PtSi 的平均自由 程不同,所以混合膜的平均自由程应是两物相按所 占比例共同贡献的结果.这里列出 PtSi 层有关参量 计算及测试结果.表 1 是平均自由程计算结果.

50 卷

	表 1 平均自由程计算结果								
名称,	o/(g/cm ³)	N_v	$E_g/{\rm eV}$	М	$E_k/{\rm eV}$	σ	λ/nm		
PtSi	12.4	14	1	223.2	1386.9	0.27	2.03		
Pt_2Si	15.2	24	1	418.3	1386.4	0.27	1.85		



图 2 样品 1 的谱峰拟合图

图 2 和图 3 分别是样品 1 2 的 XPS 图及谱峰拟合, 通过拟合可知样品 1 中 PtSi 为 48%, Pt₂Si 为 52%; 样品 2 中 PtSi 为 12%。Pt₂Si 为 88%。从而可计算 出混合膜的平均自由程。分别收集样品在出射角为 70°—35°区间的 ARXPS 谱,测出各测试点 Pt4f 和 Si2p 强度,代入(6)-(10)式计算出膜层厚度,结果 见表 2。



图 3 样品 2 的谱峰拟合图

	厚度 <i>l</i> /nm		TEM 晶格象结果/nm		相对误差/%	
用皮切(*) 一	1 #	2#	1 #	2#	1 #	2#
70	40.3	50.6				
60	38.8	50.1				
55	39.5	53.3				
50	37.8	54.3				
45	39.7	48.5				
35	38.5	51.2				
平均	39.1	51.3	37.5	50.0	4.2	2.6

表 2 PtSi 超薄膜厚度测试结果





图 4 1[#] 2[#] 的 TEM 晶格象

样品 1[#] 2[#] 的 TEM 晶格象列于图 2。厚度测试 结果见表 2. 由于薄膜的一些物理参量与块材存在差异(如 密度),薄膜物相成分比例的确定不完全精确,以及 测试误差难以避免,都会给计算过程带来误差.实验 表明,该方法能用于 PtSi 超薄膜厚度检测,并为其他 超薄膜厚检测提供参考.

5 结 语

通过用 TEM 晶格象测试结果比较表明,用 ARXPS 能较为准确地确定超薄膜的厚度,该方法制 样简单,测试方便快捷,误差较小.

- [1] S. Jin, H. Bender, K. Meax et al., J. Mater. Res., 14(1999), 2577.
- [2] R.A. Donaton S. Jin ,H. Bender et al., Electronchemical and Solid-State Letters 2 (4) (1999), 195.
- [3] A. Sellai , P. Dawson , Semicond . Sci . Technol . , 13(1998) , 700.
- [4] Y.S. Yang, Infrared & Laser Technology, 22(1993), 26(in Chinese] 杨亚生 红外与激光技术 22(1993), 26].
- [5] X.X.Qu et al., Film Physics (Electronic Industry Press, Beijing, 1994) (in Chinese] 曲喜新等,薄膜物理(电子工业出版社,北 京,1994)].
- [6] S.Liu et al., Vacuum Science and Technology 20(4)(2000),293

(in Chinese] 刘 爽等,真空科学与技术学报,20(4) 2000), 293].

- [7] S. Liu et al., Laser & Infrared 30(4)(2000), 238(in Chinese] 刘 爽等,激光与红外.30(4)(2000), 238].
- [8] P. Ruterana, K. Solt, P. A. Buffat, Surf. Sci., 251-252(1991), 150.
- [9] D. Briggs J. C. Riviere ,In :Practical Surface Analysis (John Wiley , 1987).
- [10] S. Tanume, C. J. Powell, D. R. Penn, Surf. Interf. Analy., 17 (1991), 971.
- [11] S. Morgan, J. Rhwilliams, Appl. Surf. Sci., 56-58 (1992), 493.

STUDY ON A METHOD OF THE THICKNESS MEASUREMENT OF ULTRA-THIN PtSi FILM

LIU SHUANG NING YONG-GONG ZHANG YI ZHANG HUAI-WU CHEN AI

(Institute of Information Material Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

LIU JUN-GANG YANG JIA-DE

(Chongqing Optoelectronics Research Institute , Chongqing 400060 , China)

LI KUN

(Institute of Materials Research and Engineering ,Singapore 119260,Singapore) (Received 15 December 2000; revised manuscript received 23 February 2001)

ABSTRACT

Based on X-ray photoelectron spectrum intensity measurements of thin film by ARXPS, a method of determination of the thickness of PtSi ultra-thin films through calculations of electrom mean free path, is described in this article. The result of calculation is in agreement with that of the TEM crystal lattice images analysis. It shows that the method is convenient and can be used to determine the thickness of other ultra-thin films.

Keywords : ultra-thin PtSi film , ARXPS , TEM crystal lattice images PACC : 0762