

Электронная структура и спектральные свойства пленок дисилицида никеля

© Н.С. Переславцева, С.И. Курганский

Воронежский государственный университет,
394693 Воронеж, Россия

E-mail: phssd18@main.vsu.ru.

(Поступила в Редакцию 16 ноября 1998 г.
В окончательной редакции 2 марта 1999 г.)

Пленочным методом линейаризованных присоединенных плоских волн рассчитаны электронная структура, полные и локальные парциальные плотности электронных состояний, фотоэлектронные и рентгеновские эмиссионные спектры различных серий для всех неэквивалентных атомов пленки дисилицида никеля. Сопоставление полученных результатов с известными экспериментальными данными позволило интерпретировать особенности спектральных свойств этого материала.

Силициды переходных металлов интересны в связи с их использованием в интегральных схемах для создания барьеров Шоттки, омических контактов, в гетероструктурах на монокристаллическом кремнии и в эпитаксиальных пленках силицидов [1,2]. Вследствие этого силициды активно изучались как экспериментально, так и теоретически. Были получены интересные, подчас противоречивые результаты, причем некоторые из них до сих пор не нашли должного объяснения.

При экспериментальном исследовании дисилицида никеля NiSi₂ [3] были обнаружены существенные различия в L_{2,3} спектрах Si для объемного и пленочного образцов, а именно сильное увеличение интенсивности пика вблизи уровня Ферми (E_F) для пленки NiSi₂ по сравнению с объемным образцом. В дальнейшем этот эффект был подтвержден целым рядом экспериментальных работ [4–9]. Однако попытки объяснения наблюдаемого эффекта на основе теоретических расчетов электронной структуры объемного кристалла дисилицида никеля [4,6,7,9–17] в целом нельзя признать удовлетворительными, поскольку эти расчеты, давая качественно правильные результаты для объемного кристалла, не отвечали на главный вопрос о трансформации спектра при переходе к пленочному образцу, а электронная структура пленки NiSi₂ теоретическими методами ранее не изучалась.

В данной работе нами впервые выполнено теоретическое исследование электронного строения пленок дисилицида никеля и на его основе проведена интерпретация экспериментально наблюдаемых результатов.

1. Метод расчета

Для расчета электронной структуры пленок использовался метод линейаризованных присоединенных плоских волн, формализм которого подробно описан в [18]. С помощью полученных в результате зонного расчета собственных функций $\Psi_{i,k}(r)$ и собственных значений энергии $E_i(\mathbf{k})$ были вычислены такие характеристики,

как плотность состояний

$$n(E) = \frac{2}{S_{BZ}} \sum_i \int_{S_{BZ}} \delta(E - E_i(\mathbf{k})) d\mathbf{k} \quad (1)$$

(i — номер энергетической зоны, S_{BZ} — площадь двумерной зоны Бриллюэна); рентгеновские эмиссионные спектры, интенсивность которых имеет вид

$$I(E) = \frac{2}{S_{BZ}} \sum_i \int_{S_{BZ}, E_i(\mathbf{k}) \leq E_F} M_i^2(\mathbf{k}) \delta(E - E_i(\mathbf{k}) + E_c) d\mathbf{k} \quad (2)$$

($M_i^2(\mathbf{k})$ — матричный элемент вероятности рентгеновского перехода, E_c — энергия основного состояния, на которое происходит переход) и фотоэлектронные спектры, интенсивность которых может быть представлена в виде

$$I(E, \omega) = \frac{2}{\pi} \mathcal{K} \left| \frac{A}{\omega c} \right|^2 \sum_{s,l} \sigma_l^s(E, \omega) n_{sl}(E) \quad (3)$$

($\hbar\omega$ — энергия возбуждения, σ_l^s — сечение фотоионизации, n_{sl} — локальные парциальные плотности электронных состояний (ПЭС), A — векторный потенциал).

Интегрирование по двумерной зоне Бриллюэна в этих выражениях проводилось комбинированным методом треугольников [19], вычисление рентгеновских эмиссионных спектров подробно описано в [20], а фотоэлектронных спектров — в [21].

В пленках наличие поверхности приводит к исчезновению периодичности структуры в направлении z , перпендикулярном поверхности. Таким образом, трансляционная симметрия сохраняется лишь в плоскости XY , параллельной поверхности пленки, а следовательно, кристаллическая решетка Бравэ для пленки становится двумерной (всего имеется 5 типов двумерных решеток Бравэ в отличие от 14 типов трехмерных [22]). Поэтому элементарная ячейка пленки, определяемая как и для кристаллов, как объем пространства, который, будучи подвергнут всем трансляциям решетки Бравэ, заполняет

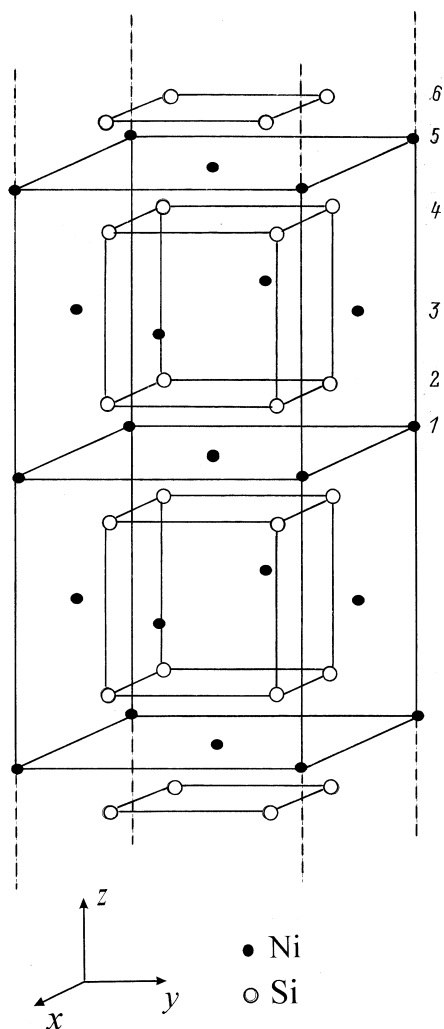


Рис. 1. Элементарная ячейка (001) пленки дисилицида никеля. В пленке первого типа присутствуют слои: 1, 3 и 5 — центральный, промежуточный и приповерхностный слои никеля; 2, 4 и 6 — внутренний, промежуточный и поверхностный слои кремния. В пленке второго типа: 1, 3 и 5 — центральный, промежуточный и поверхностный слои никеля; 2 и 4 — внутренний и приповерхностный слои кремния.

все пространство, нигде не перекрываясь сам с собой и не оставляя промежутков, становится бесконечной в направлении z нормали к поверхности пленки.

Пленка (001) NiSi_2 , для которой мы провели расчет спектральных характеристик, имеет кубическую структуру типа флюорита (CaF_2) с постоянной решетки $a_0 = 5.4066 \text{ \AA}$ [23,24]. Расчет проводился для двух вариантов структуры пленки: поверхность пленки состоит из атомов Si (пленка первого типа) и соответственно атомов Ni (пленка второго типа). Толщина пленки первого типа без учета вакуумных областей составляет 13.5165 \AA , что соответствует двум элементарным ячейкам объемного кристалла плюс два дополнительных поверхностных слоя кремния, а толщина пленки второго типа 10.8132 \AA , что соответствует двум элементарным

ячейкам объемного образца. На рис. 1 приведена элементарная ячейка пленки первого типа, ячейка пленки второго типа получается из нее путем удаления поверхностных слоев кремния (обозначение атомов приведено в подписи к рисунку).

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 2 и 3 приведены локальные парциальные ПЭС соответственно атомов Ni и Si для пленки первого типа. Как видно из рис. 2, s - и p -парциальные ПЭС атомов Ni распределены по всей валентной зоне и величина их вклада в полную локальную ПЭС атомов Ni существенно меньше, чем от энергетически более локализованной d -парциальной ПЭС, основной пик которой приходится на 3.2 eV ниже E_F . s -состояния Si сосредоточены в двух энергетических областях: $6\text{--}12$ и $0\text{--}2 \text{ eV}$ ниже E_F ; по мере приближения к поверхности происходит сдвиг основного максимума первой области в сторону E_F , что обусловлено уменьшением глубины потенциальной ямы для электронов в поверхностных слоях, а также увеличение плотности s -состояний во второй области. Главный максимум p -локальной парциальной ПЭС Si при приближении к поверхности также немного сдвигается к E_F и уменьшается по величине, одновременно с этим несколько увеличивается плотность p -состояний вблизи E_F .

На рис. 4 приведены рассчитанные нами фотоэлектронные спектры пленки NiSi_2 для различных значений энергии возбуждения $\hbar\omega$, которые мы сравнили со спектрами, полученными экспериментальным путем [10,12,25], а в таблице указано положение главного максимума этих спектров. Как следует из расчета, основной пик этих спектров обусловлен d -состояниями Ni и с увеличением энергии возбуждения от 12 до 120 eV происходит его удаление от E_F с 3.19 до 3.3 eV . При малых значениях энергии падающего фотона ($12\text{--}17 \text{ eV}$) в спектрах можно выделить небольшие "наплывы" на участках $0\text{--}2$ и $7\text{--}8 \text{ eV}$ ниже E_F , которые соответствуют s -состояниям Si. С увеличением $\hbar\omega$ до 21 и 30 eV эти наплывы постепенно исчезают, так как сечение фотоионизации для d -состояний Ni с ростом энергии возбуждения растет быстрее, чем для s -состояний атомов Si и, следовательно, вклад d -состояний Ni будет существенно больше. Уже при $\hbar\omega = 40 \text{ eV}$ полученные спектры отвечают только лишь d -состояниям Ni.

Положение главного максимума фотоэлектронных спектров (eV) для различных значений энергии возбуждения $\hbar\omega$ (eV)

$\hbar\omega$	12	17	26	120
Настоящий расчет	3.19	3.19	3.24	3.30
[10]	3.09	3.10	—	—
[12]	2.88 ± 0.5	2.94 ± 0.5	2.91 ± 0.5	—
[24]	3.15	3.15	3.15	3.15

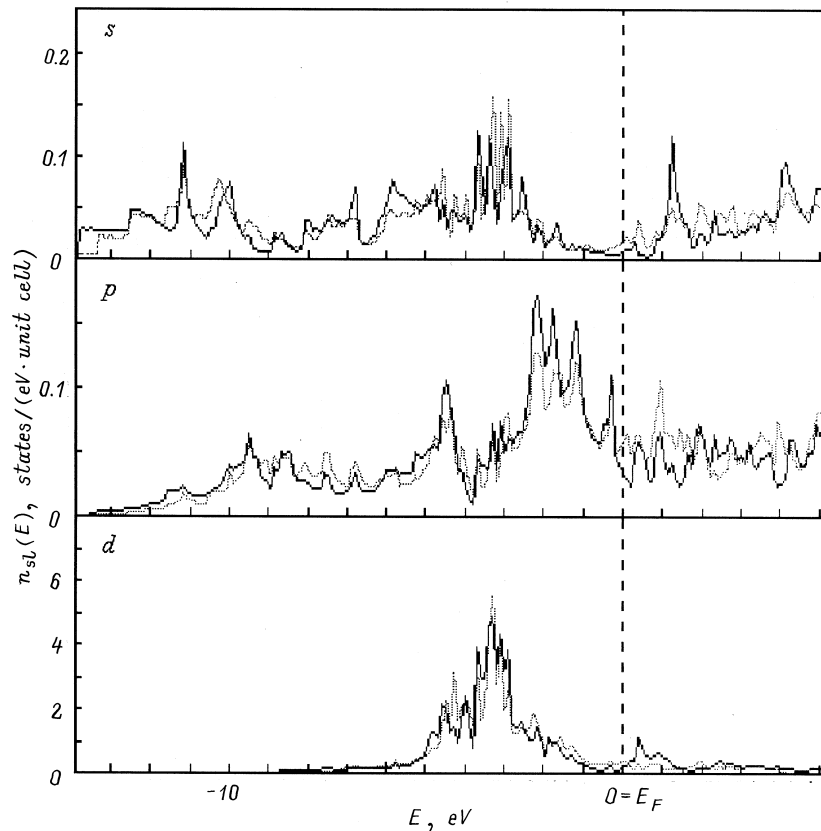


Рис. 2. Локальные s - p - и d -парциальные ПЭС атомов Ni пленки первого типа: сплошной линией обозначены ПЭС атомов центрального слоя, штриховой — приповерхностного.

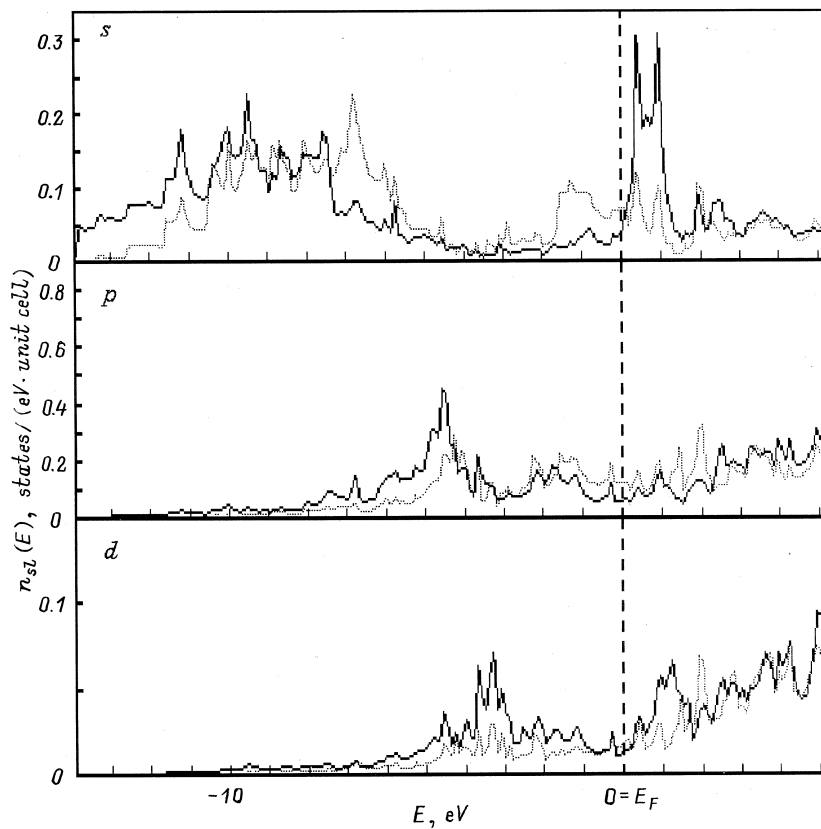


Рис. 3. Локальные s -, p - и d -парциальные ПЭС атомов Si пленки первого типа: сплошной линией обозначены ПЭС атомов внутреннего слоя, штриховой — поверхностного.

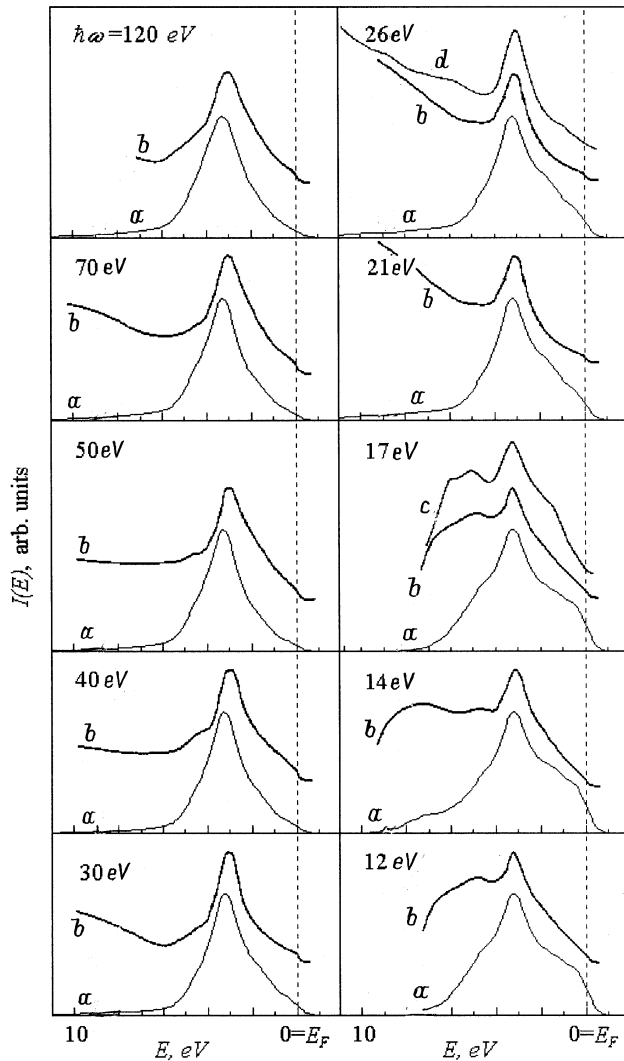


Рис. 4. Фотоэлектронные спектры NiSi_2 для различных значений энергии падающего кванта $\hbar\omega$: a — настоящий расчет; b , c , d — эксперименты [10,12,24] соответственно.

Нами были рассчитаны рентгеновские эмиссионные спектры различных серий для всех атомов пленок обоих типов. На рис. 5–7 проведено их сопоставление с имеющимися экспериментальными спектрами [5,6,8,9]. Наибольший интерес вызывают $L_{2,3}$ спектры атомов Si, изображенные на рис. 5. В соответствии с дипольными правилами отбора эти спектры отражают распределение s - и d -состояний Si в валентной зоне. Как следует из расчета, максимумы при энергиях ~ 8 – 10 и 1 eV ниже E_F обусловлены s -состояниями, а пик вблизи 3.2 eV — d -состояниями, причем относительная интенсивность последнего невелика, так как матричный элемент вероятности перехода для s -состояний примерно на порядок больше, чем для d -состояний. Другими словами, $L_{2,3}$ спектры Si обусловлены преимущественно s -состояниями. Однако сравнение этих спектров с соответствующими s -локальными парциальными ПЭС показывает, что интенсивность ближнего к уровню Фер-

ми максимума относительно максимума при энергии ~ 8 – 10 eV в рентгеновском спектре больше, чем для соответствующих s -парциальных ПЭС. Это обусловлено тем, что с увеличением энергии матричный элемент вероятности перехода монотонно возрастает, поэтому особенности ПЭС вблизи уровня Ферми в эмиссионном спектре проявляются сильнее, чем вдали от E_F .

Особого внимания заслуживают изменения, происходящие с пиком при энергии ~ 1 eV. Согласно нашим расчетам, по мере приближения к поверхности его относительная интенсивность в пленке первого типа значительно возрастает, а в пленке второго типа — убывает. Этот факт можно объяснить следующим образом.

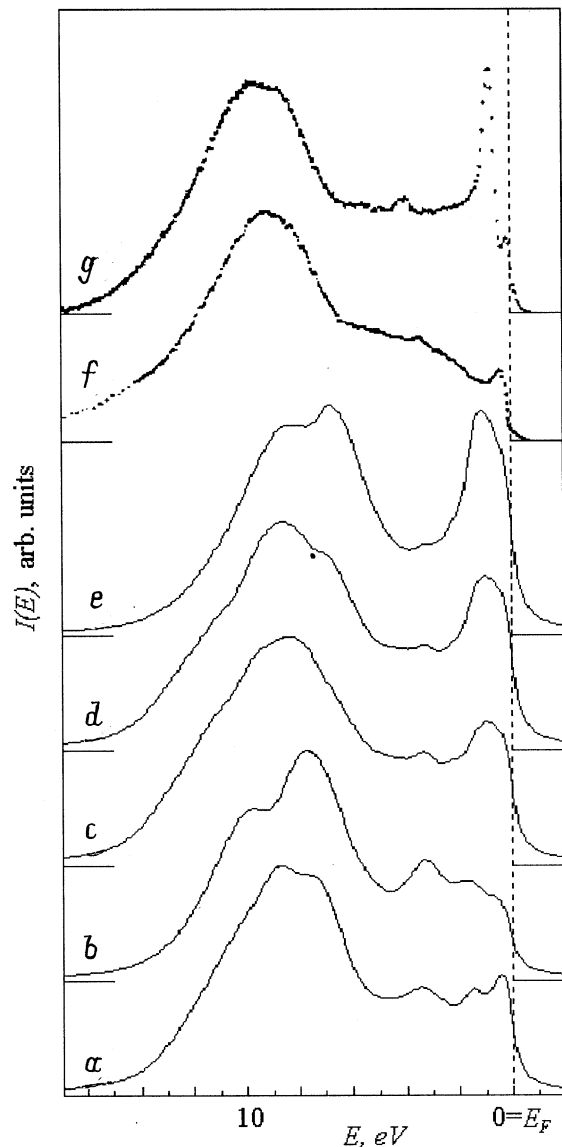


Рис. 5. Рентгеновские эмиссионные $\text{Si-L}_{2,3}$ спектры: a, b — атомов внутреннего и приповерхностного слоев пленки второго типа; c, d, e — атомов внутреннего, промежуточного и поверхностного слоев пленки первого типа; f, g — эксперименты [5,9] для объемного и пленочного образцов NiSi_2 соответственно.

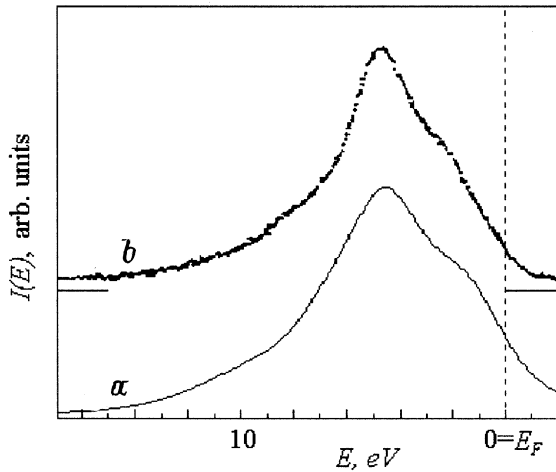


Рис. 6. Рентгеновские эмиссионные Si-K $_{\beta}$ спектры NiSi $_2$: *a* — настоящий расчет, *b* — эксперимент [6].

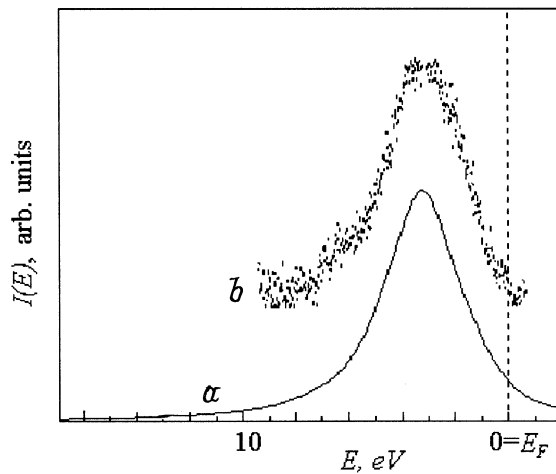


Рис. 7. Рентгеновские эмиссионные Ni-M $_{2,3}$ спектры NiSi $_2$: *a* — настоящий расчет, *b* — эксперимент [8].

Межатомные расстояния Si-Ni в дисилициде никеля (2.3411 Å [23,24]) меньше, чем расстояния Ni-Ni в кристаллическом никеле (2.48 Å [26,27]) и Si-Si как в кристаллическом кремнии (2.68 Å [26,27]), так и в дисилициде никеля (2.7033 Å [23,24]). Сумма атомных радиусов Si и Ni (2.58 Å [23,24]) также несколько больше межатомного расстояния Si-Ni в дисилициде NiSi $_2$. Поэтому при объединении атомов кремния и никеля в кристалл дисилицида никеля волновые функции валентных электронов атомов Si как бы "накрывают" атомы Ni и на атомах Si образуется эффективный положительный заряд, а на атомах Ni — эффективный отрицательный заряд, что подтверждает эксперимент [4]. Таким образом, эксперимент и теория показывают, что в объемном кристалле происходит перетекание электронного заряда от атомов Si к атомам Ni. В пленке же первого типа, поверхность которой состоит из атомов Si, ситуация оказывается несколько иной. Если внутренние атомы Si координированы атомами Ni точно

так же, как и в объемном кристалле, то поверхностные атомы Si контактируют с атомами Ni только лишь с одной стороны (рис. 1) и, следовательно, в этом случае от Si к Ni переходит меньшее число электронов. Таким образом, становится понятным, что для поверхностных атомов Si характерна большая величина эффективного электронного заряда, чем в объемном варианте, а значит, по мере приближения к поверхности плотность электронных состояний на Si вблизи E_F увеличивается. Эти качественные рассуждения объясняют полученное в расчете возрастание плотности s -состояний в прифермиевской области для поверхностных атомов Si по сравнению с объемными, что хорошо заметно на рис. 3. Как следствие возрастает интенсивность $L_{2,3}$ спектров вблизи E_F для поверхностных атомов Si по сравнению с внутренними, как это видно из рис. 5, *c, d, e*.

Результаты расчетов рентгеновских $L_{2,3}$ спектров для атомов Si пленки второго типа дают еще одно качественное подтверждение наших рассуждений. В этом случае мы имеем дело с диаметрально противоположной ситуацией: поверхностный атом Ni, будучи окруженным атомами Si только лишь с одной стороны, оттягивает на себя большее число электронов от атома Si, нежели в объемном варианте. Таким образом, по мере приближения к поверхности плотность s -состояний под уровнем Ферми для атомов Si будет уменьшаться и, следовательно, интенсивность пика вблизи E_F понизится, что хорошо видно на рис. 5, *a, b*.

Отметим также, что заметное изменение формы спектров других серий атомов Si и Ni при приближении к поверхности не обнаруживается, что отражает рис. 6 и 7. Это происходит потому, что s -состояния Si и соответственно изменения их плотности проявляются только лишь в $L_{2,3}$ спектрах. Кроме того, сравнительно малое изменение плотности s -состояний вблизи E_F дополнительно усиливается в этих спектрах за счет относительно большого значения матричного элемента вероятности перехода в этой области.

Рассмотренные нами пленки первого и второго типов моделируют два возможных варианта реализации структуры NiSi $_2$: соответственно с избытком и недостатком атомов Si по сравнению с Ni. Как следует из наших расчетов, относительно низкая интенсивность Si- $L_{2,3}$ спектров объемных кристаллов в области вблизи E_F обусловлена тем, что объемные кристаллы дисилицида никеля всегда имеют некоторый дефицит кремния [28]. Возрастание же интенсивности этого максимума для пленочных образцов объясняется увеличением процентного содержания Si относительно Ni и появлением сверхстехиометрического кремния.

Список литературы

- [1] Е.Л. Сакович, В.П. Лесникова, Л.Я. Портнов, Т.В. Макаревич, В.В. Баранов. Поверхность 3, 44 (1994).
- [2] В.Н. Черняев. Технология производства интегральных микросхем и микропроцессоров. Радио и связь, М. (1987). 464 с.

- [3] Э.П. Домашевская, Ю.А. Юраков, В.М. Андреещев, С.М. Каральник. *Металлофизика* **2**, 5, 24 (1980).
- [4] С.В. Власов, Э.П. Домашевская, А.Г. Нармонеv, Г.Г. Попов, О.В. Фарберович, Ю.А. Юраков. *Металлофизика* **9**, 3, 97 (1987).
- [5] H. Nakamura, M. Iwami, M. Hirai, M. Kusaka, F. Akaо, H. Watable. *Phys. Rev.* **B41**, 17, 12 092 (1990).
- [6] P.J.W. Weijс, G. Wiech, W. Zahorowski, K.H.J. Buschow. *Phys. Scr.* **41**, 4, 629 (1990).
- [7] P.J.W. Weijс, M.T. Czyzyk, J.F. van Acker, W. Speier, J.B. Goedkoop, H. van Leuken, H.J.M. Hendrix, R.A. de Groot, G. van der Laan, K.J.H. Buschow, G. Wiech, J.C. Fuggle. *Phys. Rev.* **B41**, 17, 11 899 (1990).
- [8] J.J. Jia, T.A. Callcott, W.L. O'Brien, Q.Y. Dong, J.-E. Rubensson, D.R. Mueller, D.L. Ederer, J.E. Rowe. *Phys. Rev.* **B43**, 6, 4863 (1991).
- [9] P. J.W. Weijс, H. van Leuken, R.A. de Groot, J.C. Fuggle, S. Reiter, G. Wiech, K.H.J. Buschow. *Phys. Rev.* **B44**, 15, 8195 (1991).
- [10] Y.I. Chabal, D.R. Hamann, I.E. Rowe, M. Schluter. *Phys. Rev.* **B25**, 12, 7598 (1982).
- [11] D.M. Bylander, L. Kleinman, K. Mednick, W.R. Grise. *Phys. Rev.* **B26**, 12, 6379 (1982).
- [12] Yu.-J. Chang, J.L. Erskine. *Phys. Rev.* **B26**, 12, 7031 (1982).
- [13] J. Tersoff, D.R. Hamann. *Phys. Rev.* **B28**, 2, 1168 (1983).
- [14] J.H. Weaver, A. Franciosi, V.L. Moruzz. *Phys. Rev.* **B29**, 6, 3293 (1984).
- [15] O. Bisi, L.W. Chano, K.N. Tu. *Phys. Rev.* **B30**, 8, 6009 (1984).
- [16] O. Bisi. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **54**, 13 (1986).
- [17] W. Speier, E. van Leuken, J.C. Fuggle, D.D. Sarma, L. Kumar, B. Dauth, K.H.J. Buschow. *Phys. Rev.* **B39**, 9, 3293 (1989).
- [18] H. Krakauer, M. Posternak, A.J. Freeman. *Phys. Rev.* **B19**, 4, 1706 (1979).
- [19] S.I. Kurganskii, O.I. Dubrovskii, E.P. Domashevskaya. *Phys. Stat. Sol. (b)* **129**, 1, 293 (1985).
- [20] S.I. Kurganskii, M.A. Kharchenko, O.I. Dubrovskii, A.M. Bugakov, E.P. Domashevskaya. *Phys. Stat. Sol. (b)* **185**, 1, 179 (1994).
- [21] Е.Р. Лихачев, С.И. Курганский. *Изв. АН. Сер. физ.* **61**, 5, 996 (1997).
- [22] М.П. Шаскольская. *Кристаллография. Изд. 2 -е. Высш. шк., М.* (1984). 376 с.
- [23] Е.И. Гладышевский. *Кристаллохимия силицидов и германидов. Металлургия, М.* (1971). 296 с.
- [24] П.В. Гельд, Ф.А. Сидоренко. *Силициды переходных металлов. Металлургия, М.* (1972). 574 с.
- [25] A. Franciosi, J.H. Weaver, F.A. Schmidt. *Phys. Rev.* **B26**, 2, 546 (1982).
- [26] *Справочник химика/ Под ред. Б.П. Никольского. 1. Изд. 2-е. Химия, Л.* (1966). 1071 с.
- [27] В.Г. Ормонт. *Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. Высш. шк., М.* (1982). 528 с.
- [28] Г.В. Самсонов, Л.А. Дворина, Б.М. Рудь. *Силициды. Металлургия, М.* (1979). 271 с.