第 21 卷第 8 期　　半 导 体 学 报　　Vol. 21, No. 8
2000 年 8 月　　CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTORS　　Aug., 2000

软 X 射线发射光谱法研究过渡金属硅化物的价电子能带结构

王金良　王天民

(北京航空航天大学理学院材料物理与化学研究中心, 北京　100083)

摘要: 用软 X 射线发射光谱法对 MnSi、$MnSi_{1.7}$这两种组成的过渡金属锰硅化物的价电子能带构造进行了研究. 首先在硅表面上形成了 MnSi、$MnSi_{1.7}$单一相薄膜, 并用 X 射线衍射谱得到证实. 然后测量了这两种锰硅化物的软 X 射线发射光谱 Si-K_β 发射光谱和 Si-$L_{2,3}$发射光谱, Si-K_β 发射光谱反映的是硅化物的价电子能带的 Si-p 部分电子态密度, 而 Si-$L_{2,3}$发射光谱反映的是硅化物的价电子能带的 Si-s, d 部分电子态密度. MnSi、$MnSi_{1.7}$的 Si-$L_{2,3}$发射光谱具有不同的形状. 这些不同形状的原因, 对比着这两种硅化物的晶体结构和价电子的能带结构进行了分析与讨论.

关键词: 软 X 射线发射光谱法; 锰硅化物; 价电子态密度; Si-$L_{2,3}$和 Si-K_β 价带发射谱
PACC: 6140
中图分类号: O471.5　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 0253-4177(2000)08-0754-06

Valence Band Density of States of Transition Metal Silicides Studied by Soft X-Ray Emission Spectroscopy

WANG Jin-liang and WANG Tian-min

(*Research Center for Materials Physiscs and Chemistry, College of Science, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing* 100083, *China*)

Received 3 June 1999, revised manuscript received 5 August 1999

Abstract: Electronic states of the transition metal manganese silicides, with the composition being MnSi or $MnSi_{1.7}$, are investigated by soft X-ray emission spectroscopy. The formation of MnSi and $MnSi_{1.7}$ with single phase is identified by X-ray diffraction. Si-K_β and Si-$L_{2,3}$ emission band spectra are measured, where the Si-K_β reflects the valence-band density of states with p-symmetry and the latter reflects the one with s-

WANG Jin-liang (王金良), male, was born in 1964, postdoctoral of Research Center for Materials Physics and Chemistry College of Science, Beijing University of Aeronautics and Astronautics. The research area is semiconductor materials. E-mail: wangjinl@public.fhnet.cn.net

1999-06-03 收到, 1999-08-05 定稿

and /or d-symmetry. The spectrum of Si-$L_{2,3}$ for $MnSi_{1.7}$ is different from that for MnSi. The origin of this difference has been discussed in comparison with those silicides.

Key words: soft X-ray emission spectroscopy; Mn-silicides; valence band density of states; Si-$L_{2,3}$ and Si-K_β emission band spectra

PACC: 6140

Article ID: 0253-4177(2000)08-0754-06

1　引言

过渡金属与硅的接触系统一向被人们所重视,主要是因为它具有在界面处形成肖特基势垒、过渡金属硅化物的外延生长、制作器件的可靠性和耐火性等特性.在硅基底上沉积金属薄膜,通过固相反应法,形成金属硅化物,在半导体工业上具有很广泛的应用.虽然人们对过渡金属硅化物有过很多研究,但是仍有许多问题在过渡金属硅化物本身或过渡金属与硅的接触特性等方面没有得到解决.例如肖特基接触势垒的高度[1,2]等.大多数过渡金属硅化物都是金属性化合物,比如 Ni-硅化物、Cr-硅化物等,它们都能很好地、完整地依靠外延生长在硅基底上.而使人们最感兴趣的是在硅基底上依靠外延生长出的半导体特性硅化物.这是因为它们能够在将来的硅微电子和光电子器件中起到重要的作用.具体的应用包括光纤通讯、红外探测器[3]等方面.在这些半导体特性硅化物中,有些能够稳定的依靠外延生长在硅基底上,例如 $CrSi_2$、$MnSi_{1.7}$、β-$FeSi_2$ 等.我们所关注的是在单晶硅基底上生长出锰硅化物薄膜和锰硅化物的电子态.过去从理论和实验上对锰硅化物的价电子态密度的研究基本上都是用光电子能谱法[4—6].光电子能谱法只能给出硅化物的费米能级下的总的价电子态密度.而软 X 射线发射光谱法,例如 Si-$L_{2,3}$和 Si-K_β 发射谱线,能够给出元素 Si 和符合一定对称性选择规律的价电子态密度的更加详细的信息.因此,软 X 射线发射光谱法是一种研究硅化物的价电子态密度的非常适用的方法.Rubloff 等人用光电子能谱法研究了过渡金属硅化物的价电子能带结构并建立了过渡金属硅化物的价电子能带结构模型[7].但是,最近的理论计算结果[8,9]与软 X 射线发射光谱法[10,11]的研究表明,此模型并不完全正确,需要进一步的改进.

本文我们主要阐述的是锰硅化物的生长和通过软 X 射线发射光谱法对锰硅化物的价电子态密度的研究.而且,把检测到的锰硅化物的软 X 射线发射光谱与锰硅化物的价电子态密度的理论计算结果进行了比较.提出了新的过渡金属硅化物的价电子结构模型.

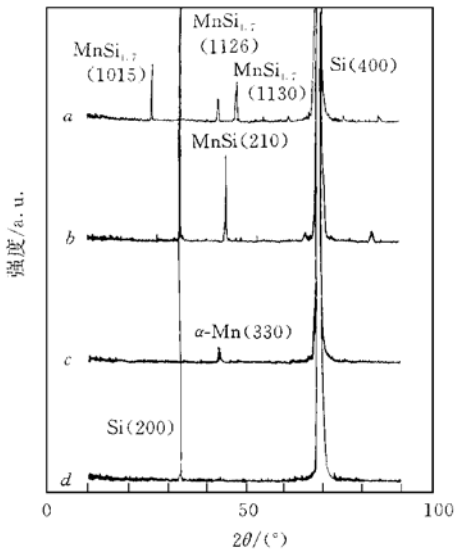

图 1　硅基底上蒸发锰的试样
(a) 600℃、1h 热处理; (b) 400℃、30min 热处理;
(c) 没有经过热处理的 X 射线衍射谱.
(d) 为了比较方便列出的硅单晶的 X 射线衍射谱.
FIG. 1　Testing Sample Evaporated on Si Based Substrate

2　实验方法

在硅基底上制备锰硅化物,首先,我们把 5 寸 p 型、晶面取向为(100)的单面抛光的单晶硅片切割成 5mm×15mm 的矩形,然后,在有机溶液中超声波清洗 15min 之后,放入 2% 的氢氟酸(HF∶H_2O= 1∶50)中漂洗,除去

硅表面的自然氧化层. 随后立即放入高真空室中, 对真空室抽真空. 当真空度达到 10^{-6}Pa 以下时, 给硅基底通电加热, 通电电流为 0.5 A, 通电时间为 10min. 接着我们加大电流到 7A, 给硅基底二十次的瞬间脉冲退火, 开、关时间分别为 5s. 这样我们就得到了非常纯净的硅表面. 硅基底冷却到室温之后, 通电加热放入锰(锰的纯度为 99.99%)碎块的钨丝小篮子, 使锰蒸发沉积在硅基底上. 沉积锰的厚度用水晶振动子膜厚测试仪直接在真空室中进行测量来确定(实际上, 试样取出后我们用多重反射干涉法进一步进行了确认). 本次实验沉积锰的厚度大约为 240 nm. 沉积完锰之后, 在高真空室中直接通电加热退火 Mn(薄膜)/Si(基底)试样. 由于锰与硅从界面开始进行固相反应, 逐渐在硅基底上就生成了锰硅化合物. 从 XRD 与 SXES 的结果得知, 大约 400℃, 30min 退火的情况下, 得到 MnSi 薄膜. 大约在 600℃, 1 小时退火的情况下, 得到 $MnSi_{1.7}$薄膜[12]. XRD 结果显示于图 1. 试样的退火温度是用铂铑-铂热电偶来测量.

软 X 射线发射光谱如 Si-$L_{2,3}$、Si-K_β 光谱能够用软 X 射线发射光谱仪测得. 软 X 射线发射光谱仪这种装置是由日本岛津制作所生产的, 它包括一个电子枪、一个光子探测器、一个光栅衍射分光器和一个晶体分光器组成. 在 Si-$L_{2,3}$价带发射光谱的光子能量范围内, 此谱仪的能量分辨率小于 0.5eV. 同时, 在 Si-K_β 价带发射光谱的光子能量范围内, 此谱仪的能量分辨率小于 2 eV. 详细的装置系统请参看文献[13].

3 结果与讨论

图 2 与图 3 分别对应的是从 MnSi、$MnSi_{1.7}$薄膜和单晶硅检测出的 Si-$L_{2,3}$和 Si-K_β 发射带光谱. 横轴表示的是以费米能级为基准, 从测试出的软 X 射线的发射光子的能量转化为的价电子态密度的结合能的大

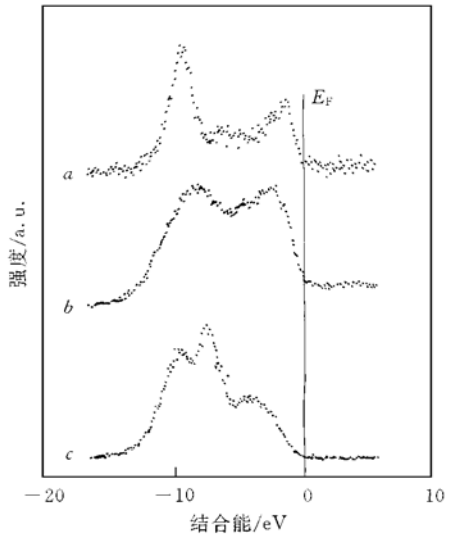

图 2 锰硅化物与硅单晶的 Si-$L_{2,3}$价带发射光谱
各光谱分别为(a) MnSi、(b) $MnSi_{1.7}$、(c) 硅单晶. 图中虚线表示费米能级. 各光谱是在入射电子能量 E_p= 5.0keV 时测量的.

FIG. 2 Emission Spectra of Mn-Silicides and Si-$L_{2,3}$

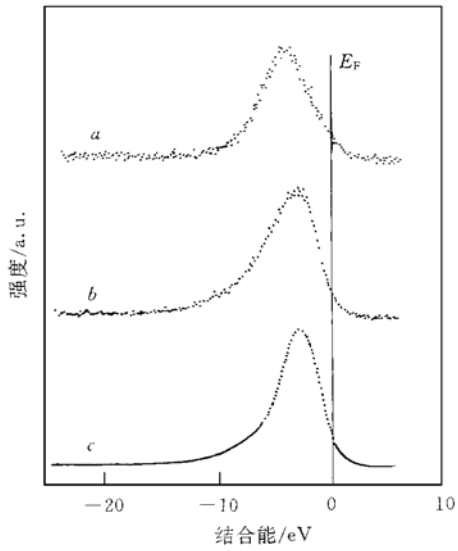

图 3 锰硅化物与硅单晶的 Si-K_β 价带发射光谱
各光谱分别为(a) MnSi、(b) $MnSi_{1.7}$、(c) 硅单晶. 图中虚线表示费米能级. 各光谱是在入射电子能量 E_p= 5.0keV 时测定的.

FIG. 3 Emission Spectra of Mn-Silicides and Si-K_β

小. 费米能级的确定, 我们根据 XPS (X-ray Photoemission Spectroscopy) 实验测出物质的 Si2p 能级 E(2p), 再用软 X 射线发射光谱法测出物质的 X 射线的特征谱线 Si-K_α 的能级($E(K_\alpha)$). 假定软 X 射线发射

光谱的 Si-$L_{2,3}$和 Si-K_β 发射光谱的发射光子的能量分别为 $E(L_{2,3})$ 和 $E(K_\beta)$, 则 Si-$L_{2,3}$谱线反映的物质的价电子能带中与 Si-s 或 d 部分态密度相应的结合能 $E_b(s,d)$ 和 Si-K_β 谱线反映的物质的价电子能带中与 Si-p 部分态密度相应的结合能 $E_b(p)$ 可以用下列公式表示:

$$E_b(s,d) = E(L_{2,3}) - E(2p) \quad (1)$$

$$E_b(p) = E(K_\beta) - E(2p) - E(K_\alpha) \quad (2)$$

根据(1)式和(2)式就可得出费米能级的位置. 此外, 为了使检测出的 Si-$L_{2,3}$和 Si-K_β 发射光谱限定在锰硅化物的薄膜层内, 我们选择的入射电子的能量是 E_p= 5keV. 从图 2 的 Si-$L_{2,3}$价带发射谱我们可以看出, 两种锰硅化物具有不同形状的发射谱, 而且, 它们也不同于单晶硅的发射谱. 这些发射谱形状的不同是由于这些物质形成时的化学键的不同所引起的价电子能带结构的不同所造成的. 硅单晶的 Si-$L_{2,3}$价带发射谱具有两个峰值, 分别在结合能为- 10eV 和- 7.5 eV 附近. 而 MnSi 与 $MnSi_{1.7}$的 Si-$L_{2,3}$价带发射谱在结合能为- 10eV 附近, 只有一个峰值. 这说明从单晶硅形成硅化物时硅的正四面体结合键的长程有序被打乱, 也就是说硅化物中不存在硅原子与硅原子之间的正四面体结合键的长程有序, 这与 MnSi 和 $MnSi_{1.7}$的晶体结构[4, 16]也是相吻合的. 这种解释同样适用于非晶硅, 因为非晶硅的 Si-$L_{2,3}$价带发射谱在结合能为- 10eV附近, 也只有一个峰值[14, 15]. 对于单晶硅、MnSi 与 $MnSi_{1.7}$的 Si-$L_{2,3}$价带发射谱的形状在结合能为- 2eV 附近有不同的解释. 我们可以用这三种物质的结晶体内硅原子的最近邻原子是硅还是锰原子, 或者说最近邻原子间距离有怎样的差别来进行说明. 表 1 列出了 Si、MnSi、$MnSi_{1.7}$结晶体的几个主要的参数[16, 17]. 比较这些晶体中最近邻原子间距离时, 我们发现 MnSi 或者是 $MnSi_{1.7}$的 Si-Si 原子间的最近邻距离比 Si-Mn 原子间的最近邻距离大, 也就是说硅锰化合物的任意一个 Si 原子的最近邻原子全部是 Mn 原子. 因此, 我们认为 MnSi、$MnSi_{1.7}$以及 Si 的 Si-$L_{2,3}$发射带谱线在结合能- 2eV 附近形状不同的主要原因就是因为 Si 原子周围的最近邻 Mn 原子的个数与 Si-Mn 原子间的距离不同而形成的.

表 1　Si、MnSi、$MnSi_{1.7}$晶体的几个参数

(括号里的数字为最近邻原子的个数)

Table 1　Parameters of Si, MnSi and $MnSi_{1.7}$ Crystal

	Si 单晶	MnSi	$MnSi_{1.7}$
结构类型	立方晶系	立方晶系	正方晶系
空间群	Fd3m	P213	$I\bar{4}2d$
晶格常数/nm	a= 0.543	a= 0.456	a= 0.553
			c= 6.531
最近邻原子间距离/nm			
Si-Si	0.235(4)	0.279(6)	0.255(12)
Si-Mn		0.231(1)	0.232(5)
		0.239(3)	0.237(4)
		0.255(3)	0.238(8)
Mn-Mn		0.273(6)	0.298(4)

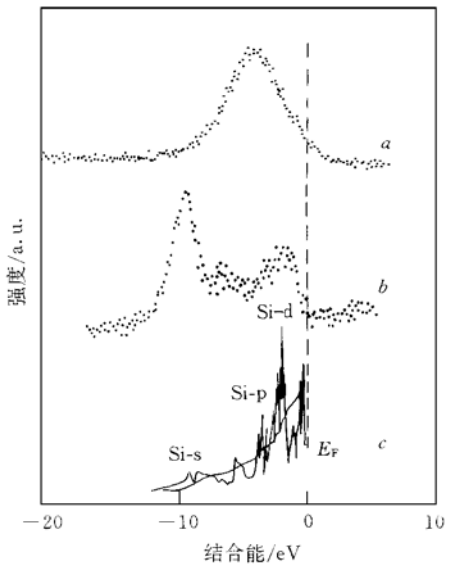

图 4　MnSi 的(a) Si-K_β 价带发射光谱、(b) Si-$L_{2,3}$价带发射光谱、(c) 理论计算的 MnSi 价电子能带中的 Si-s、p、d 电子态密度

FIG. 4　Emission Spectra of MnSi and Electron State Density

从图 3 可以看出 MnSi、$MnSi_{1.7}$以及单晶硅的 Si-K_β 价带发射谱有以下特征: (1) 谱线峰值的结合能的大小随着 Mn 的浓度的减少而增加. (2) 谱线峰值的半高宽随着 Mn 的减少而减少. 在 Mn-Si 二元硅化物中 Si 的 p 状态与 Mn 的 d 状态混合、杂化便形成了锰硅化合物的 Si-p 结合与反结合状态. 所以, Si-K_β 发射带光谱对应于 Si-p 部分态密度的价电子带结构.

图 4 是实验测得的 MnSi 的软 X 射线发射光谱与用

Iterative Extended Huckel 原理计算出的 MnSi 的 Si-s, p, d 价电子态密度[4]的比较图. 根据偶极子选择定则, 从 MnSi 试样中检测出的 Si-K_β 价带发射谱线给出了反映价电子能带中 Si-p 部分态密度的信息. 谱线的形状有以下特征, 结合能 E_b= - 5eV 附近有一个峰值, 这个结构就是由于前面提到的 Rubloff 模型[7]的各个价带电子中的 Si p 与 Mn d 的成键态与反键态形成了 Si-p 部分电子态密度. 此外, MnSi 试样的 Si-$L_{2,3}$ 价带发射光谱在结合能- 10eV 附近的峰值与理论计算结果的 Si-s 部分态密度所对应, - 2eV 附近的峰值与理论结果的 Si-d 部分态密度所对应. 所以 MnSi 的 Si-$L_{2,3}$价带发射光谱反映的是 MnSi 价带电子中的 Si-s 和 d 部分电子态密度. 而且, 也可以说明我们从实验与理论计算中都证实了 MnSi 的价电子能带上部存在着 Si-d 部分电子态密度.

表 2 Si-$L_{2,3}$和 Si-K 价带发射谱的最大峰值的结合能值/eV

Table 2 Binding Energy at Maximum Peak of Emission Spectra for Si-$L_{2,3}$ and Si-K

物质	Si-$L_{2,3}$	Si-K_β
MnSi	- 9.3	- 4.3
$MnSi_{1.7}$	- 8.3	- 2.5
Si	- 7.7	- 2.1

理论计算的 $MnSi_{1.7}$的价带电子的部分态密度还没有报道, 所以我们不能对实验所测得 $MnSi_{1.7}$的 Si-$L_{2,3}$价带发射光谱与理论结果进行比较. 下面, 我们将对 $MnSi_{1.7}$、MnSi 和 Si 单晶的软 X 射线发射光谱的相似点与不同点进行比较并给出理论解释. 首先, 我们比较一下它们三者的 Si-K_β 价带发射光谱(图 3 所示). 这三个 Si-K_β 价带发射光谱的形状非常相似, 但峰值的结合能的位置各不同. 而且, 这三个 Si-K_β 价带发射光谱的峰值的结合能的位置随着物质 Si 成分的浓度的增加向低能方向移动. 同样, 三个 Si-$L_{2,3}$发射带光谱的高结合能部分的峰值也是随着物质 Si 成分的浓度的增加向低能方向移动. 表 2 列出了这些发射带光谱的峰值的结合能的大小. 它们为什么会出现这些相同点和不同点呢, 我们可以从这三种物质的结构来分析. $MnSi_{1.7}$是一个正方晶系, Mn 原子与最紧邻的 Si 原子间距离分别为 0.232、0.237、0.238 nm, Si 原子与最紧邻的 Si 原子间距离为 0.255nm. 另外, MnSi 是一个立方晶系, Mn 原子与最紧邻的 Si 原子间距离分别为 0.231、0.239、0.255 nm, Si 原子与最紧邻的 Si 原子间距离为 0.279 nm. 由于它们的晶体结构中具有这样各种不同的 Si—Si 与 Mn—Si 化学键的结合, 才使得 MnSi 和 $MnSi_{1.7}$的价带电子具有不同的结构, 价带电子态密度也不同, 这样反映价带电子态密度的 Si-$L_{2,3}$和 Si-K_β 发射带光谱也就不同, 从而使它们的软 X 射线发射谱具有图 2 和图 3 那样的形状.

$MnSi_{1.7}$与 MnSi 的 Si-$L_{2,3}$价带发射光谱在高结合能一侧的峰值具有明显的不同形状, $MnSi_{1.7}$的光谱的峰值的半高宽比 MnSi 的光谱的峰值的半高宽大, 我们认为主要的原因是 $MnSi_{1.7}$中 Si—Si 键的距离比 MnSi 中 Si—Si 键的距离短所形成的. 这是因为由于 Si 原子与 Si 原子间距离的减小, Si—Si 键的强度增加, 与 Si—Si 键相应的波函数的重叠增大, Si-s 态的半高宽就增大. 也就是说, Si 原子与 Si 原子间的距离直接影响着 Si-s 轨道的波函数的重叠, 决定着价电子能带下部 Si-s 部分电子态密度的宽度. 同样, 在低结合能一侧 $MnSi_{1.7}$的 Si-$L_{2,3}$价带发射光谱的峰值的半高宽比 MnSi 的 Si-$L_{2,3}$价带发射光谱的峰值的半高宽大, 这也是因为 $MnSi_{1.7}$中 Mn—Si 键的平均距离比 MnSi 中 Mn—Si 键的平均距离短所形成的. 由于 Mn 原子与 Si 原子间平均距离的减小, Mn—Si 键的强度增加, 与 Mn—Si 键相应的波动函数的重叠增大, Si-d 态的半高宽就增大. 也就是说, Mn 原子与 Si 原子间的平均距离直接影响着 Si-d 轨道的波动函数的重叠, 决定着价电子能带上部 Si-d 部分电子态密度的宽度.

$MnSi_{1.7}$的 Si-K_β 价带发射光谱与 MnSi 的 Si-K_β 价带发射光谱的相同点与不同点可以解释如下. 他们具有相同的形状, 这是因为我们前面已表述过的 Si-K_β 价带发射光谱反映的是物质的价电子能带中 Si p 与 Mn d 轨道成键态与反成键态中的 Si-p 部分电子态密度. 而 $MnSi_{1.7}$的 Si-K_β 发射带光谱的峰值的结合能值位置比 MnSi 的 Si-K_β 发射带光谱的小, 我们认为主要的原因是 $MnSi_{1.7}$中的一个 Si 原子的最紧邻的 Mn 原子和 Si 原子的个数大于 MnSi 中的一个 Si 原子的最紧邻的 Mn 原子和 Si 原子的个数而形成的.

4 结论

本研究主要是用软 X 射线发射光谱法分析了锰硅化物的形成与它们的不同的电子结构, 如 MnSi、

$MnSi_{1.7}$的价带电子态密度,并与单晶硅进行了比较. 得出如下结论: (1) 锰硅化物中原子间距离越小,表征原子间结合键的波函数的重叠越大,价电子态密度的宽度也就越大,反映态密度的软 X 射线发射光谱的 $Si\text{-}L_{2,3}$价带发射光谱的峰值的半高宽也就越大. (2) 锰硅化物的 $Si\text{-}K_{\beta}$ 价带发射光谱明确地反映了价带电子的 Si-p 成键态与反成键态. (3) 对两种锰硅化物的 $Si\text{-}L_{2,3}$价带发射光谱的研究,我们还得出锰硅化物的价电子能带的上部结构中存在着 Si-d 电子态密度. 并提出过渡金属硅化物的价电子能带结构中存在着 Si-d 部分电子态密度新的价电子能带结构模型.

参　考　文　献

[1] R. Tung, Phys. Rev. Lett., 1984, **52**: 461.

[2] M. Liehr, P. E. Schmid, F. K. Legoues *et al.*, Phys. Rev. Lett., 1985, **54**: 2139.

[3] J. Derrien, J. Chevrier, V. Le Thanh *et al.*, Appl. Surf. Sci., 1992, **56—58**: 382.

[4] O. Nakanishi, A. Yanase and A. Hasegawa, J. Magn. Mater., 1980, **15—18**: 879.

[5] A. Kakizaki, H. Sugawara, I. Nagakura *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., 1982, **51**: 2597.

[6] M. C. Bost and J. E. Mahan, J. Electron. Mater., 1987, **16**: 386.

[7] G. W. Rubloff, Surf. Sci., 1983, **132**: 268.

[8] H. Nakayama, M. Iwami, M. Hirai *et al.*, Phys. Rev., 1990, **B41**: 12092.

[9] S. Kawamoto, M. Hirai, M. Kusaka *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 1993, **32**: 597.

[10] V. R. Galakhov, E. Z. Kurmav, S. N. Samin *et al.*, Appl. Surf. Sci., 1993, **72**: 73.

[11] S. Yamauchi, M. Hirai, M. Kusaka *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 1994, **33**: 1012.

[12] J. L. Wang, M. Hirai, M. Kusaka *et al.*, Appl. Surf. Sci., 1997, **113/114**: 53.

[13] M. Iwami, H. Nakayama, M. Hirai *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 1990, **29**: 1353.

[14] P. A. Bruhwiler and S. E. Schnatterly, Phys. Rev., 1989, **B39**: 12649.

[15] V. Hietschold and G. Seifert, Phys. Status Solid, 1985, **129**: K136.

[16] H. W. Knott, M. H. Mueller and L. Heaton, Acta Cryst., 1967, **23**: 549.

[17] J. A. Blackbum, Anal. Chem., 1965, **37**: 1000.