

铬硅化物的形成及其界面反应*

丁孙安 许振嘉

(中国科学院半导体研究所)
(中国科学院表面物理实验室)

李宝骐 周一峰

(中国科技大学结构分析中心)

1990年3月14日收到

利用 AES, XRD, UPS, XPS 等技术研究了(0—1000 Å) Cr-Si(111), (100) 系统在不同真空条件, 不同温度热处理和不同 Si 表面状态下, 铬硅化物的形成及其界面反应演化问题。在一定条件下, 铬硅化物的形成规律为: Cr/Si → CrSi₁ → CrSi₂, 其中 CrSi₁ 是一个亚稳相。Cr-Si 界面在室温下的反应演化过程是: 金属 Cr/富 Cr 相 (2—4 Å)/Cr-Si 互混相 (~10 Å)/富 Si 相 (~2 Å)/Si。Cr-Si 界面只有加热后才能形成确定化学配比的硅化物。形成各种硅化物的条件除与退火温度, 真空条件有关外, 还与覆盖度 θ, 硅表面状态和热处理时间有关。对于 Cr-Si 界面及铬硅化物的电子性质也进行了讨论。

主题词 硅化物的形成, 金属-半导体界面, XPS, UPS

一、引言

CrSi₂(0001) 面与 Si(111) 面的晶格能很好地相互匹配, 目前已实现在 Si(111) 面上外延生长 CrSi₂^[1]。此外, Cr 原子具有 3d⁵4s¹ 的电子结构, 是 3d 过渡金属中具有 5 个(半满) 3d 电子的元素, 铬金属及其硅化物具有自己十分独特的物理性质^[2]。因此, 对 Cr-Si 系统的研究在实际应用和基础研究两方面都具有重要意义。近年来, 对过渡金属硅化物的研究已有许多工作, 但对 Cr-Si 系统的研究仍十分少。A. Franciosi 等人利用同步辐射研究了铬硅化物的电子结构和 Cr-Si 界面的反应^[3]。F. Nava 等研究了 Cr-Si 薄膜的电学性质和结构的温度依赖关系^[4]。P. Wetzel 等人研究了 Cr-Si(111) 在热处理条件下的 CrSi₁ 与 CrSi₂ 形成的问题^[5]。但是, 对 Cr-Si 界面的反应与不同厚度(薄层与超薄层(ML))的 Cr-Si 系统的硅化物形成问题的研究还很不够。本文利用 AES, XRD, UPS, XPS 等技术, 较深入地研究了室温及不同温度的退火下, Cr(0—1000 Å) 与 Si 之间的反应和铬硅化物的形成问题。这些结果对如何制备铬硅化物具有重要意义。

* 国家自然科学基金资助项目。

二、实验

实验用的硅片为 Si(111) 和 Si(100) 两种，电阻率 $\rho \sim 0.6-6(\Omega \cdot \text{cm})$ 。Cr 的纯度为 99.99%。样品的制备分为以下几种：

A 类样品：在经常规化学清洗的 Si(100) 片上，用 W 丝加热蒸发 1000 Å 的纯 Cr（真空间度较低， $\sim 10^{-6}$ 托）。蒸发前，W 丝和 Cr 源都经长时间真空去气，以保证得到清洁的 Cr 膜。所得 Cr-Si 样品，在真空炉 ($\sim 8 \times 10^{-6}$ 托) 中经各种温度退火，以便形成铬硅化物。

B 类样品：在 UHV ($\sim 10^{-10}$ 托) 中，对 Cr 源反复加热去气，然后在清洁的 Si(111) 面上淀积 400 Å 的高纯 Cr 膜。清洁的 Si(111) 表面是通过 Ar^+ 离子溅射清洗后，再高温 ($\sim 850^\circ\text{C}$) 处理除去表面损伤得到的。样品经退火后形成各种硅化物。

C 类样品：在 UHV 中，原子级清洁的 Si(111) 表面上淀积 0.5—60(Å) 的纯 Cr，原位观察室温及各种加热条件下铬硅化物的形成与演化。

以上样品的 Cr 膜蒸发厚度都是利用石英振子测厚仪测量的^[2]，用铂铑-铂电热偶原位测温。

分析手段采用了 X 射线衍射 (XRD)，俄歇电子能谱 (AES)，光电子谱 (UPS, XPS)。光电子谱是在 ESCALAB-MKII 多功能组合谱仪上进行的。XPS 用 Mg 靶 ($h\nu = 1253.6\text{eV}$)，通过能 $\sim 20\text{eV}$ ，UPS 用 HeI 光源 ($h\nu = 21.2\text{eV}$)，通过能 $\sim 5\text{eV}$ 。

三、实验结果与讨论

I. Cr-Si 系统的薄膜反应

A、B 两种样品虽同属薄膜型样品，但界面构成不同。因为 A 类样品是在低真空下形成的，硅表面存在一层很薄 ($\sim 30\text{ \AA}$) 的 SiO_2 ，实质是 Cr/SiO₂/Si 系统；而 B 类样品是在高真空下形成的，界面不存在或存在极少量的氧，可认为是 Cr/Si 系统。

A 类样品经退火处理后的结果如表 1 所示。图 1 为 A 类样品在 650°C , 30min 退火条件下的典型结果。

表 1 低真空形成的 ($\sim 1000\text{ \AA}$) Cr-Si(100) 界面退火处理后反应结果

热处理条件	结 果
350°C, 30min	没有形成稳定的硅化物
450°C, 30min	未观察到硅化物的 X 射线衍射峰，但 AES 分析说明在 Cr-Si 界面处形成 $\text{Cr:Si} \approx 1:2$ 和 $\text{Cr:Si} = 1:1$ 混合而成的极薄的硅化物层。这些硅化物的组份逐渐变化，无稳定组份区域
500°C, 30min	在 Si 表面上的 1000 Å Cr 全部反应，形成确定的六角晶系硅化物： CrSi_2
600°C, 30min	结果同上

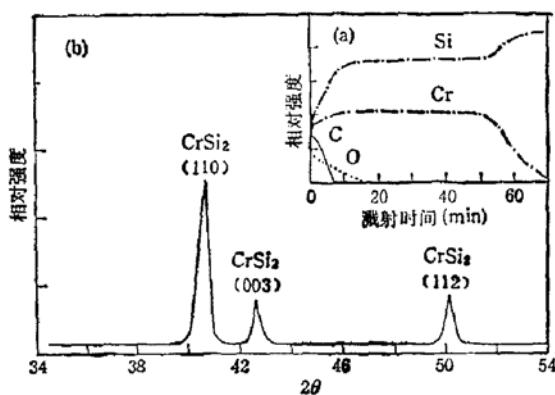


图 1 低真空($\sim 10^{-6}$ 托)下形成的($\sim 1000 \text{ \AA}$)Cr-Si(100)界面, 经 650°C , 30 min 退火形成 CrSi_2 . (a): AES 深度剖面结果, 说明界面上的O被赶到最表面. (b): XRD 结果表明界面全部形成 CrSi_2 .

由图 1(a)可见, 退火后样品表面有少量O、C沾污. 这说明形成硅化物后, 界面上存在的氧被全部驱赶到表面层.

B类样品是在超高真空中原子级清洁的Si(111)面上淀积高纯Cr, 所以氧的阻挡层作用大为降低. 实验证明, 低于 400°C , 30 min热处理, 未观察到任何确定的铬硅化物; $\sim 450^\circ\text{C}$, 30 min热处理后, 开始形成 CrSi_2 ; 高于 450°C , 30 min的热处理, 形成唯一确定的硅化物 CrSi_2 . 由此可见, 在有氧阻挡层的情况下, CrSi_2 的形成温度提高 $\sim 50^\circ\text{C}$, 但都可以形成 CrSi_2 .

Cr/Si界面经退火形成 CrSi_2 后, 如果在 CrSi_2 之上还存在没有反应的Cr, 则室温下样品在真空中放置 ~ 12 小时后, CrSi_2 就会自动转化为 $\text{CrSi}^{[6]}$. 因此, CrSi_2 是一个亚稳相, 而 CrSi 则相对稳定. 根据P. Wetzel^[6]的结果, CrSi 的形成温度约是 400°C , CrSi_2 的形成温度约为 450°C . 由于 CrSi_2 的顶层上存在富余的Cr金属层, 即形成Cr/ CrSi_2 /Si结构. 此时, 长时间中Cr有可能不断扩散到 CrSi_2 中, 逐步形成稳定的 CrSi 相. 所以, 若希望得到稳定的 CrSi_2 , 就必须同时控制Cr金属膜的厚度与热处理的温度和时间. 这是必须考虑的重要条件. 过去发表的工作中, 有人认为Cr-Si系统只存在 CrSi_2 , 实质是没有把条件掌握好. 我们认为, 当Cr膜的厚度满足一定条件时, 铬硅化物的形成次序应当是: $\text{Cr}/\text{Si} \rightarrow \text{CrSi}_2 \rightarrow \text{CrSi}$.

II. Cr-Si界面的反应演化

(1) 室温下界面的形成与反应

利用芯能级特征峰强度随金属覆盖度增加而衰减的变化来研究界面反应是一种有效的方法. 我们设想Cr-Si界面可分为三种结构: a, 界面层是互混相, 组份线性缓变; b, 无相互作用的Cr/Si突变界面; c, 完全反应的 CrSi_2/Si 突变界面. 在此基础上进行理论估算. 图2中的(a)、(b)、(c)三条曲线分别对应于上面三种界面结构(详细推导见[7]). 在具体计算中, Si_{2p} 光电子在衬底Si中和金属Cr中的逃逸深度分别为 22.7 \AA 和 14.4 \AA , 又根据Penn公式^[8]得到 Si_{2p} 光电子在 CrSi_2 中的逃逸深度为 16.4 \AA . 对于组份线性缓变模型, 我们认为 Si_{2p} 光电子在互混相中的逃逸深度也是线性变化的, 即:

$$\lambda_1 = 22.7 - (22.7 - 14.4) \cdot \frac{L}{L_m} \quad (\text{\AA}) \quad (1)$$

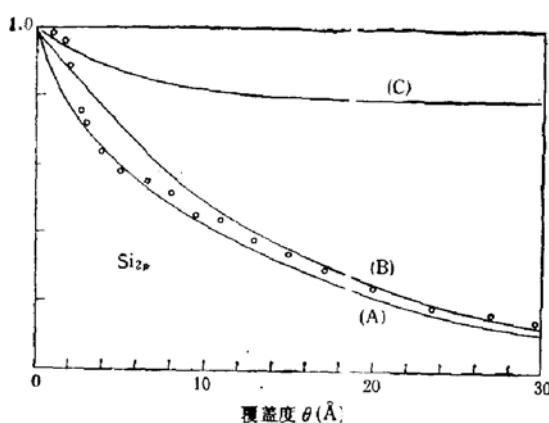


图 2 Si_{2p} 信号强度随金属覆盖度的变化 (a) 线性缓变界面, (b) Cr/Si 突变界面,
(c) CrSi_1/Si 突变界面, (○) 测量的实验点

这里, λ_1 为互混相中的逃逸深度; L 为互混相膜厚; L_m 为互混相的最大膜厚, 由实验确定为 25 Å 。三种界面的金属覆盖度 θ 与膜厚 L 的关系分别为:

$$\text{a. } \theta = L^2 / (2 \cdot L_m) \quad (2)$$

$$\text{b. } \theta = L \quad (3)$$

$$\text{c. } \theta = 0.328L \quad (4)$$

显然, Si 衬底的结晶度对 $\text{Cr}-\text{Si}$ 界面有重要影响^[2]。本实验中 Si 表面属于非晶状态。图 2 同时给出 Si_{2p} 信号强度随覆盖度 θ 变化的实验点。当 $\theta < 2 \text{ Å}$ 时, Si_{2p} 强度下降缓慢, 此时 Cr 原子浓度很低, 界面可认为是富 Si 相。考虑到光电子具有一定的逸出深度, 此时衬底 Si 的光电子发射仍占主要地位。 Cr 原子只可能与 Si 表面层的少数 Si 原子起反应。 $\theta > 2 \text{ Å}$ 时, Si_{2p} 强度急剧下降。在 $2.5 < \theta < 10(\text{Å})$ 这一阶段, 实验数据与曲线(a)比较符合, 可以认为在界面形成互混相。虽然难以确定互混相的准确成份, 但基本符合组份线性缓变模型。 θ 进一步增大, 界面 Cr 原子浓度大大提高, 形成富 Cr 相。当 $\theta > 15 \text{ Å}$ 时, 在界面互混相之上开始形成金属 Cr 膜, 这时 Si_{2p} 强度随金属 Cr 层的加厚而指数下降。由此可见, 随着 θ 的增加, $\text{Cr}-\text{Si}$ 界面反应的演化可以分三个阶段描述, 即: 富 Si 相, 互混相, 富 Cr 相。

以上对室温下 $\text{Cr}-\text{Si}$ 界面形成过程的分析, 在图 3 的 UPS 谱随覆盖度 θ 的变化中同样得到证实。纯 Si 的 UPS 谱, 与标准的 $\text{Si}(111)-7 \times 7$ 结构的 UPS 谱一致^[9]。当 Cr 覆盖度 $\theta = 1.0 \text{ Å}$ 时, Si_{3p} 峰大幅度下降, 在 E_F 以下 0.8 eV 处出现 Cr_{3d} 非键 d 态发射峰 A, 在 2.0 eV 处出现宽峰 B。这是由于此时 Cr 原子倾向进入 $\text{Si}(111)$ 表面晶格间隙, 使得 $\text{Cr}-\text{Cr}$ 之间距离增大, 相互作用减弱, $d-d$ 电子的相互作用也随之减弱, Cr 金属的 $d-s$ 电子杂化大部份被解除。所以此时与 $d-s$ 电子杂化有关的峰消失, d 带局域化, d 带中心位于较高的束缚能位置, Cr_{3d} 与 Si_{3p} 有强烈的杂化作用。根据 $\text{Cr}-\text{Si}$ 系统硅化物的理论计算^[10], B 峰对应于 Cr_{3d} 与 Si_{3p} 杂化的成键态峰。由此可见, 在富 Si 相, $\text{Cr}-\text{Si}$ 之间的原子反应还是较强的。随 θ 增加, Si 表面的 Cr 原子数增加, 增强了 $\text{Cr}-\text{Si}$ 的相互作用, 以致减弱了 $\text{Si}-\text{Si}$ 键, 发生 $\text{Si}-\text{Si}$ 键的断裂。断键的 Si 原子与 Cr 原子形成界面互混相。同时, 由于 $\text{Cr}-\text{Cr}$ 的相互作用增强, 非键 d 态(A 峰)向 E_F 方向移动, 相对强度也增加。当 $\theta = 12 \text{ Å}$ 时, d 态的移动达到最大, 标志着互混相的形成。 θ 继续增

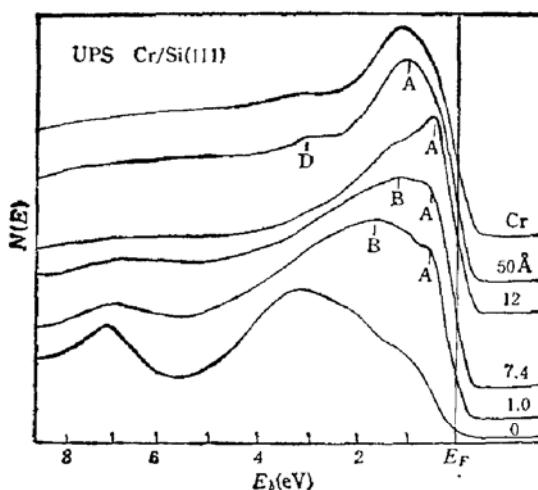


图 3 Si(111)-7×7 上不同 Cr 覆盖界面及纯金属 Cr 的 UPS 谱. $h\nu = 21.2\text{eV}$

加, d 态峰变宽, 被电子占据的 d 带中心向高束缚能方向移动, 与 $d-s$ 杂化有关的 D 峰逐渐增加, 最后转化为纯金属 Cr 的特征谱型.

(2) Cr-Si 界面的变温实验

图 4(a)、(b) 所示为三种不同覆盖(θ 分别为: 6\AA , 10\AA , 30\AA) 界面经不同温度退火(退火时间 $\sim 20\text{min}$)后的 XPS 分析结果. 我们主要讨论了芯能级峰结合能(E_b)的变化和峰的线型变化. 根据 Doniach 和 Sunjić 将 MND 理论应用于 XPS 的结果^[11]可知, E_p 附近态密度的增加, 会在 XPS 峰的高结合能端引起拖尾, 使峰型不对称. 为了讨论芯能级 XPS 谱峰的线型拖尾问题, 我们定义 α_T 为峰线型的拖尾参数:

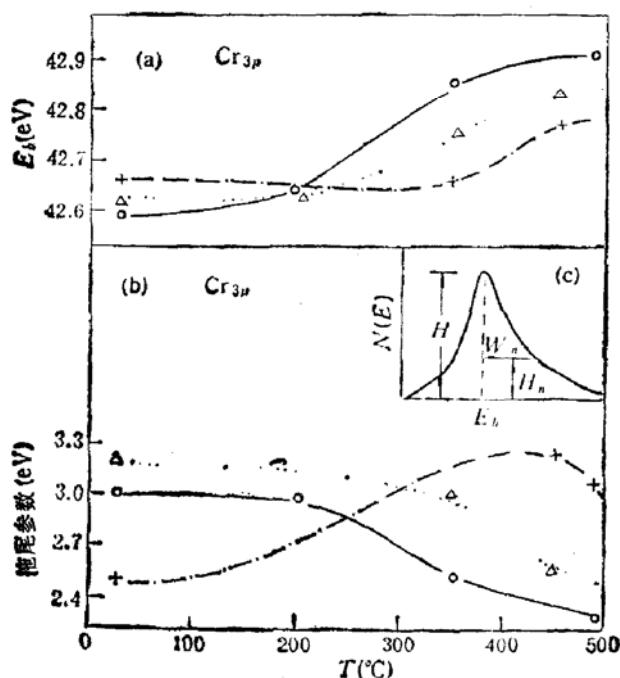


图 4 三种覆盖界面 ((……) 对应 $\theta = 6\text{\AA}$; (—) 对应 $\theta = 10\text{\AA}$; (—·—) 对应 $\theta = 30\text{\AA}$) 经不同温度退火(退火时间 $\sim 20\text{min}$)后, Cr_{3p} 峰的 (a) 结合能 (E_b) 变化, (b) 峰型拖尾参数 (α_T) 变化

$$\alpha_T = \frac{1}{5} \sum_{n=1}^5 W_n \quad (5)$$

如图 4(c) 所示, W_n 为对应于 $H_n = 0.1nH$ ($n = 1, 2, 3, 4, 5$) 处的高能端峰半宽。

室温下 Cr 淀积在 Si 衬底上, 经退火可形成硅化物。但形成各种硅化物的条件, 除了与退火温度有关外, 还与金属覆盖度 θ 及退火时间有关。图 4(a) 中, Cr_{3p} 结合能在三种界面上的变化趋势大致相同, 随温度升高结合能向高能方向移动, 而且当温度升至 250—300°C 之后, 这种移动才较明显。这说明界面在高温下发生了反应。图 4(b) 中拖尾参数随温度的变化也可说明这一点。室温下, $\theta = 30 \text{ \AA}$ 的界面具有较其它两种界面低的拖尾参数。这是由于这种界面已形成金属膜, 而其它两种界面属于互混相。随温度的升高, 这种界面在没有形成硅化物之前, Cr 向 Si 衬底进一步扩散, Cr 金属膜消失, 形成互混相。然后在高温(450—500°C)退火之下, 界面开始形成硅化物。其它两种界面则在退火处理后, 由互混相直接变为硅化物。这样, 对应的 α_T 曲线也表现出不同的趋势。虽然图 4(a)、(b) 中各曲线变化趋势大致相同, 但在起始温度及变化程度上仍存在较大差别。这说明硅化物的形成条件是相当复杂的。实验证明, Cr-Si 界面在 350—400°C 的退火条件下, 可以形成 CrSi , 而在 450—500°C 退火后可形成 CrSi_2 。 $\theta = 10 \text{ \AA}$ 的界面, 高温(450°C)退火之后, $\text{Si}_{2p}/\text{Cr}_{2p}$ 信号强度之比大致是低温(350°C)退火后的二倍, 可以认为界面分别形成 CrSi_2 和 CrSi 。对于其它覆盖度的界面, 相同的退火条件下, 可认为至少部分形成了 CrSi 和 CrSi_2 。换句话说, 形成各种硅化物的条件(超高真空下, 没有氧阻挡层存在), 首先取决于温度, 然后退火时间的长短要根据界面金属覆盖度的大小而定。

III. Cr-Si 界面的电子性质

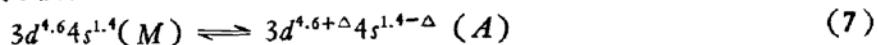
在 XPS 研究中, 分析芯能级峰结合能的变化是最有效的研究手段之一。图 5(a), (b) 分别给出室温下 Cr-Si 界面上 Si_{2p} 、 Cr_{2p} 结合能随覆盖度 θ 的变化。 $\theta < 2 \text{ \AA}$ 时为富 Si 相, Si_{2p} 结合能基本上与衬底 Si 一致。 θ 增加, E_b 开始下降, 在 $\theta > 18 \text{ \AA}$ 后, Si_{2p} 的 E_b 基本保持在 99.53 eV。这对应于纯金属膜已经形成的界面。 Cr_{2p} 结合能随 θ 增加而增加。当 $\theta > 18 \text{ \AA}$ 后, 结合能由低覆盖时的 574.30 eV, 上升并保持在 574.45 eV。这些变化规律也说明前面给出的室温界面构成模型是正确的。

Si_{2p} 结合能随 θ 增加的移动方向, 与其它 3d 过渡金属硅化物中相一致。但 Cr_{2p} 结合能随 θ 增加的移动方向与其它 3d 过渡金属相反。关于 Cr_{2p} 芯能级结合能的反常位移方向问题, 我们在文献[2]与[12]中已作了详细讨论, 这里只简单说明一下。根据 Williams 和 Lang^[13] 的考虑, 原子由金属状态转变为硅化物后, 芯能级结合能的变化 ΔE^{SM} 主要来自三部份的贡献, 即

$$\Delta E^{SM} = \Delta E_{conf.}^{SM} + \Delta E_{chem.}^{SM} + \Delta E_{relax}^{SM} \quad (6)$$

$\Delta E_{conf.}^{SM}$ 代表金属电子组态变化所引起的结合能变化; $\Delta E_{chem.}^{SM}$ 代表金属(d 电子)与 Si 化学反应所引起的结合能变化; ΔE_{relax}^{SM} 代表弛豫效应引起的结合能变化。在 3d 过渡金属硅化物中, 电子组态变化所引起的结合能变化是决定性的。同时可以证明, d 电子与 s 电子的电荷转移方向决定结合能变化的方向。自由 Cr 原子具有 $3d^54s^1$ 的电子结构, 是 3d 过渡元素中唯一具有半满 d 亚壳层的元素。这种 d 亚壳层是比较稳定的。在金属状态下, Cr 原子的电子结构为 $3d^4.64s^{1.4}$ ^[13]。当 θ 很小时, 由于 Cr-Cr 间距很大, Cr 原子变为类自

由原子状态。这时为了保持较稳定的 d 亚壳层的半满状态, 电子组态发生如下变化:



$$0 \leq \Delta \leq 0.4$$

即 s 态向 d 态产生电荷转移。在其它 $3d$ 过渡金属中, 一般都是 d 态向 s 态产生电荷转移^[2]。

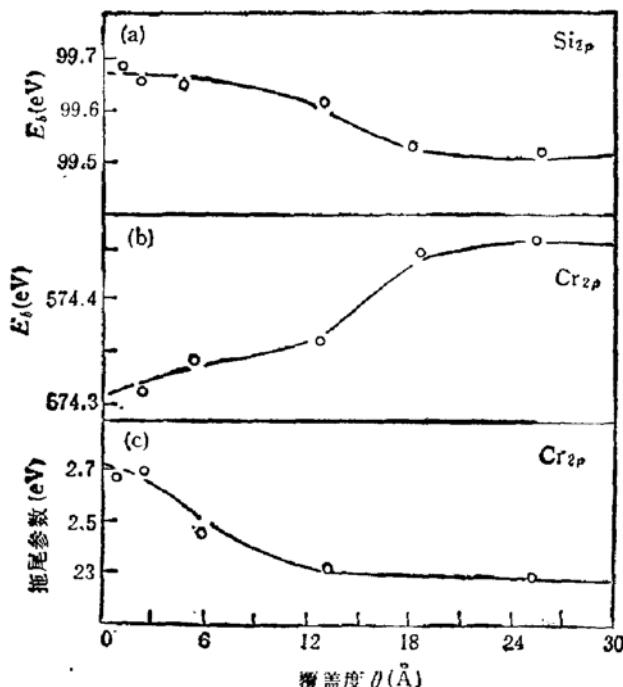


图 5 室温下 Cr-Si 界面的 XPS 结果 (a) Si_{2p} 结合能随 θ 的变化; (b) Cr_{2p} 结合能随 θ 的变化; (c) Cr_{2p} 峰的线型拖尾参数随 θ 的变化

光电子发射是多电子过程, 分析起来比较困难。芯能级的光离化伴随着由位于 E_F 之下满的价带到 E_F 之上空的导带的电子激发。显然, 这种电子-空穴对的激发几率主要与光离化截面和 E_F 附近的态密度有关。由于我们讨论的是芯能级的光离化, 因此分子和固体中的原子与自由原子相比, 芯能级光离化截面很接近^[14]。于是在我们的讨论中, 对同一元素的同一芯能级, 无论原子状态如何, 都可认为其光离化截面相同。这样, E_F 附近的态密度越高, 引起的电子-空穴对激发几率就越大。由于金属中电子态的连续分布, 就在芯能级谱峰的高结合能端产生一个较强的拖尾。也就是说峰线型拖尾与 E_F 附近态密度大小很有关系。

图 5(c) 所示为室温下 Cr_{2p} 芯能级峰的拖尾参数 α_T 随覆盖度 θ 增加而下降的变化。当 $\theta > 15 \text{ \AA}$ 时, 界面上形成纯金属层, 这时的 α_T 比互混相的 α_T 小, 说明互混相在 E_F 处的态密度比金属 Cr 的高。图 4(b) 中三条曲线也说明互混相在 E_F 附近具有最高的态密度, 其次是 $CrSi$ 和 $CrSi_2$, 最后是纯金属 Cr。比较图 6 中的 UPS 谱, 同样能说明这一点。此外, A. Franciosi 等人^[3]的理论计算也表明, 与 $CrSi$ 和 $CrSi_2$ 相比, 金属 Cr 在 E_F 附近具有最低的态密度, 而 $CrSi$ 则在 E_F 附近具有较高的态密度。我们的其它实验结果^[2]也表明, Cr_{2p} 芯能级峰的线型拖尾在 $CrSi_2$ 中比纯 Cr 中大。以上分析说明, 芯能级谱峰的线型拖尾程度, 比较好地反映了硅化物及金属中 E_F 附近的态密度大小, 而且在

3d 过渡金属中, 只有 Cr 硅化物比纯金属 Cr 在 E_F 附近具有较高的态密度^[12]。

无论图 4 的 XPS 结果, 还是图 6 的 UPS 结果都表明, 室温下 Cr-Si 界面不可能形成确定的硅化物 (CrSi 或 CrSi₂), 而大约在 $2 < \theta < 12(\text{\AA})$ 时, 形成界面互混相, 其组分变化接近线性缓变。互混相属于混晶或多晶, 不同条件的退火处理后, 可以形成各种确定的硅化物。界面互混相的最大特点是在 E_F 附近具有很高的态密度, 与其它 Cr 硅化物相比表现出明显的金属性。这可能是由于此时 Cr 的原子性增强, d 态更加局域化, d 带中心位置向 E_F 方向移动的结果。

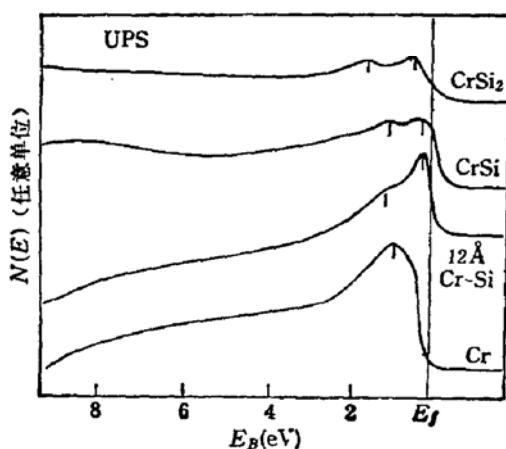


图 6 CrSi₂、CrSi、($\sim 12\text{\AA}$) Cr-Si(111) 互混相及纯 Cr 金属的 UPS 谱 $h\nu = 21.2\text{eV}$

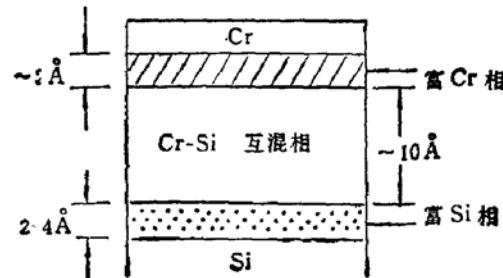


图 7 室温下 Cr-Si 界面反应结构

四、结 论

1. 淀积 Cr(60—1000 Å) 在清洁的 Si(111) 或 Si(100) 表面上, 经 450°C-30min 热处理形成 CrSi₂。CrSi₂ 是亚稳相, 若表面还存在一定量金属 Cr, 则室温下长时间(例如 12 小时)放置后, CrSi₂ 会自动转化为 CrSi。在较低真空($\sim 1 \times 10^{-6}$ 托)下淀积 Cr, 形成 CrSi₂ 所需的热处理温度和时间稍高于 450°C, 30min, 这是由于表面的氧阻挡层的影响。但一旦形成 CrSi₂ 或 CrSi 后, CrSi₂ (或 CrSi)-Si 界面上的氧将全部被驱赶至表面顶层。

2. 淀积 Cr(0—60 Å) 在原子级清洁的 Si(111) 表面上, 室温下 Cr-Si 界面的形成结构如图 7 所示。界面上主要是互混相, 其组分线性缓变。互混相不是确定的硅化物, 在 E_F 附近具有很高的态密度, 因而与其它硅化物相比, 表现出较强的金属性。

3. Cr-Si 界面只有在加热后才能形成确定的硅化物。但形成各种硅化物的条件除了与退火温度有关外, 还与金属覆盖度 θ 和退火时间有关。此外, 界面是否存在氧对硅化物的形成也有影响。氧是一种阻挡层, 但不能使 Cr-Si 界面不产生反应。

4. 由于 Cr 原子电子结构的特殊性 ($3d^5 4s^1$), 在芯能级结合能变化方面表现为 Cr_{2p}, 芯能级结合能在金属中比互混相中高。这一性质与其它 3d 过渡金属的性质是相反的。芯能级谱峰线型拖尾程度较好地反映了硅化物及金属中 E_F 附近态密度的大小。铬硅化物

(包括互混相)中 E_F 附近态密度高于金属 Cr 中 E_F 附近态密度, 这也是与其它 3d 过渡金属及其硅化物的性质相反的。

参 考 文 献

- [1] Y. Shiau, H. C. Chang and L. J. Chan *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 524 (1984).
- K. Oura, S. Okada and T. Hanawa Eds: F. Abeles and M. Croset, Proc. 8th IVC, Cannes, 201 (1980).
- [2] 许振嘉, 金属硅化物, 王守武主编: 半导体器件的研究与进展, 第二册, 科学出版社, 1990.
- 李宝骐: 中国科技大学博士论文(1988).
- [3] A. Franciosi, J. H. Weaver, D. G. O'Neill, F. A. Schmidt, O. Bisi and C. Calandra *Phys. Rev.*, **28B**, 7000 (1983).
- [4] F. Nava, T. Tien and K. N. Tu *J. Appl. Phys.*, **57**, 2018 (1985).
- [5] 周一峰: 中国科技大学硕士论文(1989).
- [6] P. Wetzel, C. Piri, J. C. Peruchetti, D. Bolmont and G. Gewinnen *Phys. Rev.*, **35B**, 5880 (1987).
- [7] 季明荣、吴建新, 李宝骐、许振嘉 *半导体学报*, **9**(5), 524(1988).
- [8] David R. Penn *J. Electrospectroscopy and Related Phen.*, **9**, 29(1976).
- [9] G. V. Hansson, R. I. G. Uhrberg and S. A. Flodstrom *J. Vac. Sci. Technol.*, **6**, 1287 (1979).
- [10] A. Franciosi, J. H. Weaver, and D. G. O. Neill *J. Vac. Sci. Technol.*, **21**(2), 624 (1982).
- [11] S. Doniach and M. Sunjic *J. Phys. C, Solid St. Phys.*, **3**, 285 (1970).
- [12] C. C. Hsu, Baoqi Li and Sunan Ding Proc. IVC 11 and ICSS 7, Kologae, 1989.
- [13] A. R. Williams and N. D. Lang *Phys. Rev.*, **40**, 954 (1978)
- [14] 曹立礼, X射线光电子谱. 陆家和主编, 表面分析技术, 电子工业出版社, 1987.

Formation of Chromium Silicides and Reaction at Cr-Si Interface

Ding Sunan, Hsu Chenchia

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing)

Li Baoqi and Zhou Yifeng

(University of Science and Technology of China)

Abstract

The evolution of interface reaction and silicides formation of the (0-1000Å) Cr-Si (111), (100) system are investigated by AES, XRD, UPS and XPS. Under given conditions, the formation process of chromium silicides is of Cr/Si → CrSi₂ → CrSi, where CrSi₂ is a metastable phase. The structure of a Cr/Si interface formed at RT is found as: metal Cr/Cr-rich phase (2-4Å)/intermixed Cr-Si phase (~10Å)/Si-rich(~2Å)/Si. Cr-Si interface can result in the formation of silicides with definite stoichiometry only when annealed at high temperatures (>350°C). Besides annealing temperature and vacuum conditions, the formation of Chromium silicides depends upon metal coverage, condition of silicon surface, and annealing time as well. The electronic properties of the Cr/Si interface and Chromium silicides has also been discussed.

Key words Silicide formation, Metal-semiconductor interface, UPS, XPS