

Ti/Si 和 Ti/O/Si 界面相互作用的研究

李宝骐 季明荣 吴建新

(中国科学技术大学结构中心, 合肥)

许 振 嘉

(中国科学院半导体研究所, 北京)

1987年6月11日收到

本文利用 XPS、UPS 和 AES 等分析技术, 对不同清洁处理的 Ti/Si(111) 界面进行了研究。在超高真空 ($\sim 4 \times 10^{-10}$ mbar) 中, 高纯 Ti(99.99%) 淀积在 Si(111) 表面上, Ti/Si 界面产生相互作用。Ti $2p$ 和 Si $2p$ 芯能级产生化学位移, 利用电子组态变化的观点解释了所观测到的化学位移。具有氧玷污的 Ti 蒸发源, 淀积在 Si(111) 表面上, 没有观察到界面相互作用。如果在 Si(111) 表面存在极薄的氧化层, 则在界面处首先形成 Ti 的氧化物。文中讨论了氧玷污对界面互作用的影响。

主题词: 金属-半导体界面, XPS, UPS, AES

一、引言

金属-半导体界面微观电子结构的研究是非常活跃的领域。近几年来, 在这方面已做了许多工作^[1-3], 研究主要集中在近贵重金属/硅界面。难熔金属/硅界面的研究还处于初级阶段, 而这些界面又是实际器件中应用最广泛的。Butz 等人^[3]利用电子能谱对 Ti/Si 界面的相互作用进行了研究, 认为在室温条件下, Ti/Si 界面不产生相互作用。Iwami 等人^[4]利用电子能量损失谱 (ELS) 对 Ti/Si 界面进行了研究, 指出 Ti/Si 界面在室温条件下产生相互作用。本文利用 XPS、UPS 和 AES 等技术, 对不同清洁处理的 Ti/Si 界面, 进行了细致地研究。结果表明: 氧是影响界面相互作用的关键因素, 同时也对相互作用产生的化学位移进行了讨论。

二、实验

实验所用样品为 P-CZ Si(111), 电阻率为 5 Ω·cm。样品经过常规化学清洗, 用 HF 漂去表面自然氧化层后, 放进超高真空系统中, 用 Ar $^+$ 殒射 (2 kV, 20 μA) 清洗表面。对 Ti/Si 样品, Ar $^+$ 殒射后, AES 和 XPS 观察不到 O、C 玷污, 而对 Ti/O/Si 样品, 殒射后进行 XPS 测量, Si 表面氧信号强度大约为 Si 信号强度的 10%, 没有观察到 C 信号。XPS、UPS 和 AES 测量是在 ESCALAB MK-II 电能谱仪上进行的。XPS 使

用 Mg 靶 ($h\nu = 1253.6\text{eV}$), 通过能为 20eV . UPS 使用 HeI ($h\nu = 21.2\text{eV}$), 通过能为 5eV . Ti 膜蒸发是在能谱仪制备室中进行的, 采用 W 丝加热, 蒸发源的纯度分别为 99.5% 和 99.99%. 蒸发速率通过改变蒸发电流控制. 用石英振子测厚仪测量蒸发膜的厚度. 分析室的真空度为 $4 \times 10^{-10}\text{mbar}$, 制备室的真空度为 $6 \times 10^{-10}\text{mbar}$.

三、结果与讨论

1. Ti/Si 界面

在清洁的 Si(111) 表面上, 室温条件下淀积不同厚度的 Ti 膜, Ti 蒸发源的纯度为 99.99%, 在 Ti 蒸发过程中, XPS 和 AES 都没有出现 O.C 信号, 但 UPS 谱中发现有 O($2p$) 电子发射峰, 如图 3 所示. 这是因为 Ti 对 O 有较大的粘附系数, 在此真空中 ($\sim 6 \times 10^{-10}\text{mbar}$) 有极少量氧吸附是很难避免的. 随着金属层厚度的增加, Si $2p$ 信号强度减小, 但下降曲线高于 Ti/Si 突变界面计算出的 Si $2p$ 指数下降曲线, 如图 1 所示. 这个结果可以说明 Ti-Si 界面在室温条件下, 已发生界面相互作用.

淀积大约 1.0\AA 的 Ti 膜后, Si $2p$ 芯能级向低束缚能方向有 0.2 eV 的化学位移. 同时, Ti $2p_{3/2}$ 芯能级向高束缚能方向有 0.4 eV 的化学位移, 随着淀积层的增加, 化学位移的数值保持不变, 如图 2 所示. 这个结果与近贵重金属/硅界面相互作用的结果有很大差别. 在我们的实验条件下, XPS 观测到的化学位移主要有两种可能来源, 一种是 Ti-Si 界面发生相互作用, Si 与 Ti 芯能级所处的化学环境发生变化, 使芯能级产生化学位移. 另一种是由于金属淀积在硅表面, 使得衬底能带发生弯曲, 引起芯能级的化学位移. 对于 Ti-Si 系统, Ti/Si 界面产生费米能级钉扎, 钉扎位置大约在价带顶 $\frac{1}{3}$ 处, 由此硅表面处能带发生弯曲, 实验所用的

衬底为 P 型硅片, 导带和芯能级向下弯曲, 其结果会使芯能级向高束缚能方向移动, 与实验结果不符, 另外, 能带弯曲不会使金属芯能级产生明显的化学位移. 已有的理论和实验结果表明^[3], 过渡金属与 Si 相互作用, Si p -电子与过渡金属 d 电子产生杂化, 形成成键态和反键态. 杂化的结果使金属和硅的电子组态发生变化, 而金属与硅之间的电荷转移很小. 淀积的 Ti 金属膜, 在界面处与硅混合. Ti-Si 相互作用减弱了 Ti-Ti 之间的相互作用, 使得 $s-d$ 杂化很大程度上被解除, s 、 d 带局域化, 趋向于恢复原子状态的 d^2s^2 组态, 其结果使 d 电子向 s 电子转化, 价电子对芯能级屏蔽作用减, 因此 Ti $2p_{3/2}$ 向高束缚能方向移动. 另一方面, $p-d$ 电子杂化也使 Si 电子组态发生变化, 金刚石结构的 Si 衬底 sp^3 杂化解体. 由于 Ti d 电子数较少 (2 个 d 电子), 参与杂化 p 电子的需求量较少, 结果使 p

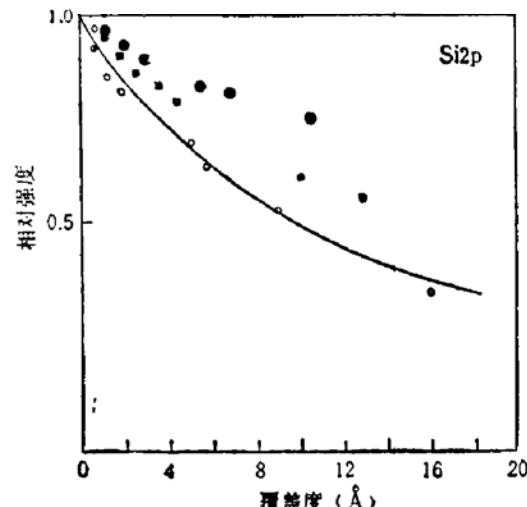
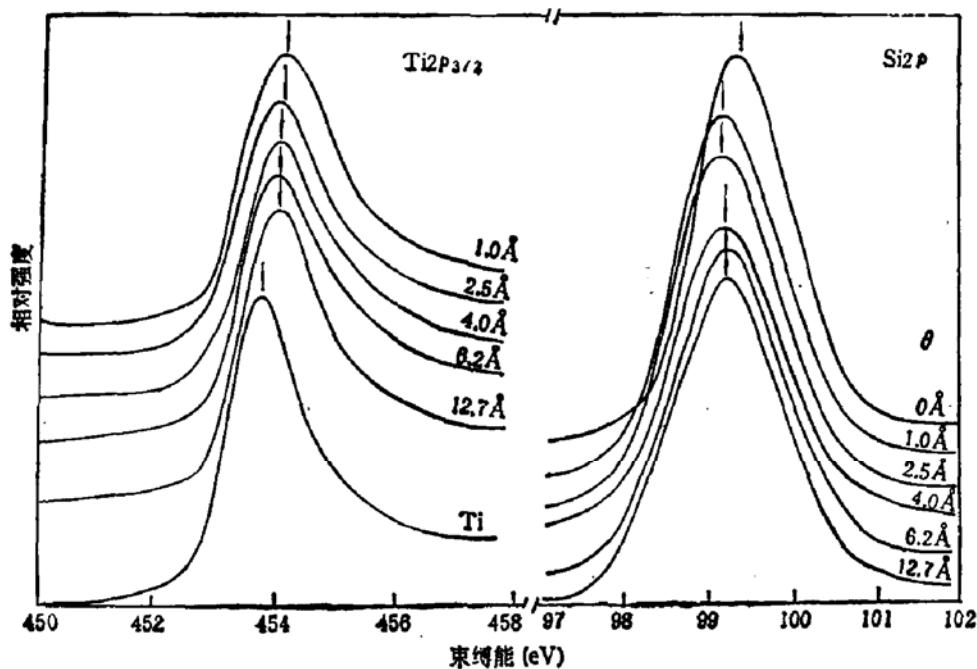
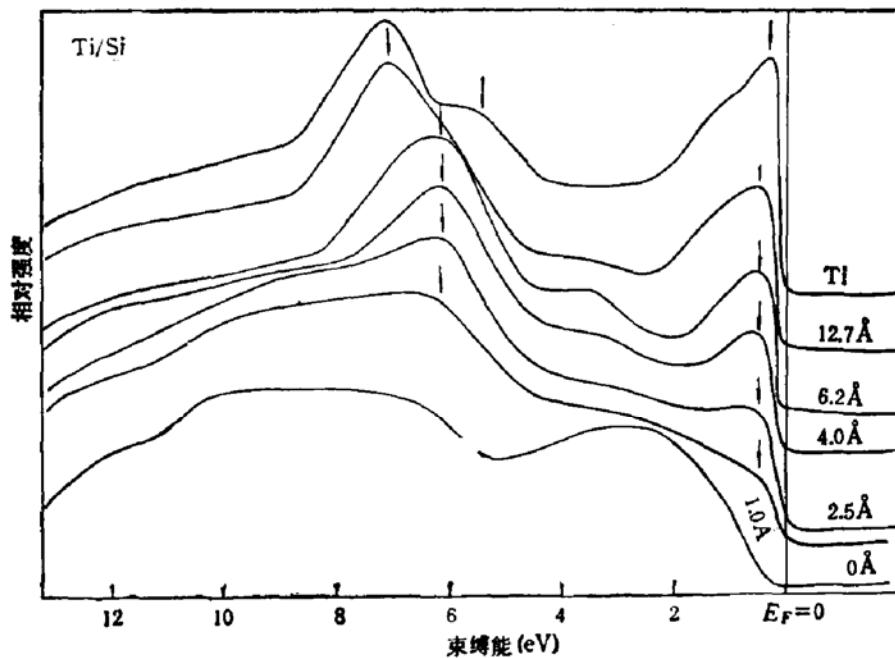


图 1 在不同蒸发条件下, Si $2p$ 信号强度随金属覆盖度的变化. (○) 室温蒸发的 Ti/Si 界面; (●) 室温蒸发的 Ti(O)/Si 界面; (◎) 在 300°C 蒸发的 Ti(O)/Si 界面; (—) 突变的 Ti/Si 界面

图 2 不同覆盖度的条件下, $\text{Ti}2p$ 和 $\text{Si}2p$ 芯能级的 XPS 谱图 3 不同 Ti 覆盖度的 UPS 谱 ($\hbar\nu = 21.2 \text{ eV}$)

电子向 s 电子转移, 有恢复 s^2p^2 组态的趋势, 这种转移的结果使得价电子对芯能级电子的屏蔽作用加强, 因此, $\text{Si}2p$ 芯能级向低束缚能方向移动。

不同 Ti 覆盖层的 UPS 谱如图 3 所示。纯 Si 表面谱中在 1.8—4.0 eV 的贡献主要来自 $\text{Si}3p$ 电子的发射。随着金属覆盖度的增加, $\text{Si}3p$ 贡献减弱, -0.6 eV 的 $\text{Ti}(3d)$ 发射逐渐加强, 在 -6.2 eV 处出现与氧有关的峰, 随着金属覆盖度的增加, 氧含量增大, 在 5.4 eV 和 7.1 eV 出现双峰。根据 Butz 等人的结果, 这个峰是吸附在 Ti 表面 $\text{O}(2p)$ 态的发射峰, 这是由于 Ti 与 O 有较强的粘附系数, 在 $4 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ 真空中玷污所引起的。当覆盖度为 12.7 \AA 时, 其 UPS 谱接近纯 Ti 结构, 覆盖度大于 30 \AA 时, UPS 谱表明为纯

金属 Ti 的谱。对于难熔金属硅化物,理论计算结果表明^[5]: p 电子与 d 电子杂化的反键态在费米能级以上,而成键态峰大约在费米能级以下 5~6eV 处,其数值与具体材料有关,而对于 Ti/Si 界面的情况,这个范围内的氧峰可能会掩盖杂化峰,所以在 UPS 谱中观察不到杂化的杂化的成键是正常的。

2. Ti(O)/Si 界面

以纯度为 99.5% 并且有氧玷污的 Ti 作为蒸发源,在室温条件下,在清洁硅表面上淀积不同厚度的 Ti 膜。不同厚度 Ti 淀积层的 XPS 和 UPS 谱如图 4 和图 5 所示。从 UPS 谱中可以看出,氧含量明显大于高纯 Ti 源蒸发膜的氧含量,XPS 和 AES 谱可以观察到氧的存在。从 XPS 和 AES 结果估算氧的含量大约为 Ti 含量的 5%,氧增多主要是由于蒸发源不清洁引起的。XPS 结果证实,Ti 膜中的氧并没有与 Ti 形成氧化物,而是以吸附的形式存在 Ti 淀积层中。在淀积过程中, $Ti2p$ 和 $Si2p$ 芯能级并没有观察到化学位移,这个结果说明:在室温条件下 $Ti(O)$ 与 Si 没有相互作用产生。另外, $Si2p$ 峰强度随金属覆盖度的变化,是明显的指数下降,如图 1 所示,这也说明了 Ti/Si 界面没有相互作用产生。

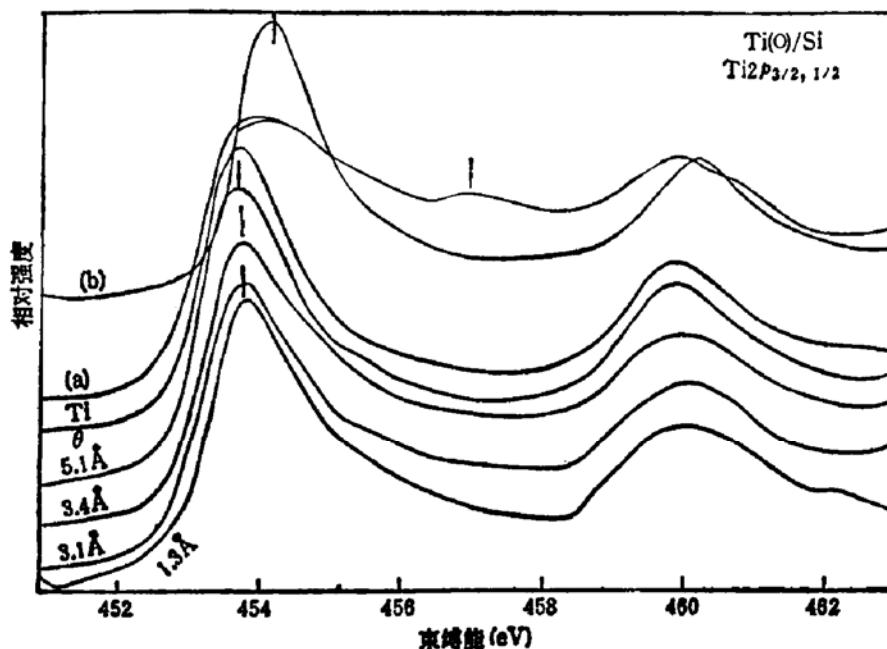


图 4 以纯度为 99.5% Ti 作为蒸发源,不同 $Ti(O)$ 覆盖度的 $Ti2p$ 芯能级 XPS 谱。(a) $500^{\circ}C$, 30 分钟退火 25 \AA $Ti(O)$ 膜的表面 XPS 谱; (b) 退火后经 Ar^+ 激射 (3kV , $30\mu\text{A}$, 3 分钟) 的 XPS 谱

25 \AA $Ti(O)$ 淀积膜经 $500^{\circ}C$, 30 分钟退火, $Ti2p_{3/2}$ 在 457.00 处出现新的峰,如图 4(a) 所示,经校准后这个峰是 Ti_2O_3 中 $Ti2p_{3/2}$ 电子的发射峰。UPS 谱中 $O(2p)$ 峰明显增强并且出现双峰,如图 5(a) 所示,与文献报道^[6]的 Ti_2O_3 UPS 谱一致。经过 Ar^+ 激射 (3kV , $30\mu\text{A}$, 3 分钟) 表面氧化物完全被刻蚀掉,XPS 和 UPS 都没有观察到有氧的存在。 $Ti2p_{3/2}$ 峰向高束缚能方向有 0.4eV 的化学位移,如图 4(b) 所示。UPS 谱与 $TiSi_2$ 相得到的谱相同^[7],如图 5(b) 所示。这说明经 $500^{\circ}C$ 退火后, Ti-Si 界面发生相互作用,形成 $TiSi_2$ 硅化物,使得吸附的氧被驱赶到表面,形成 Ti 的氧化物。

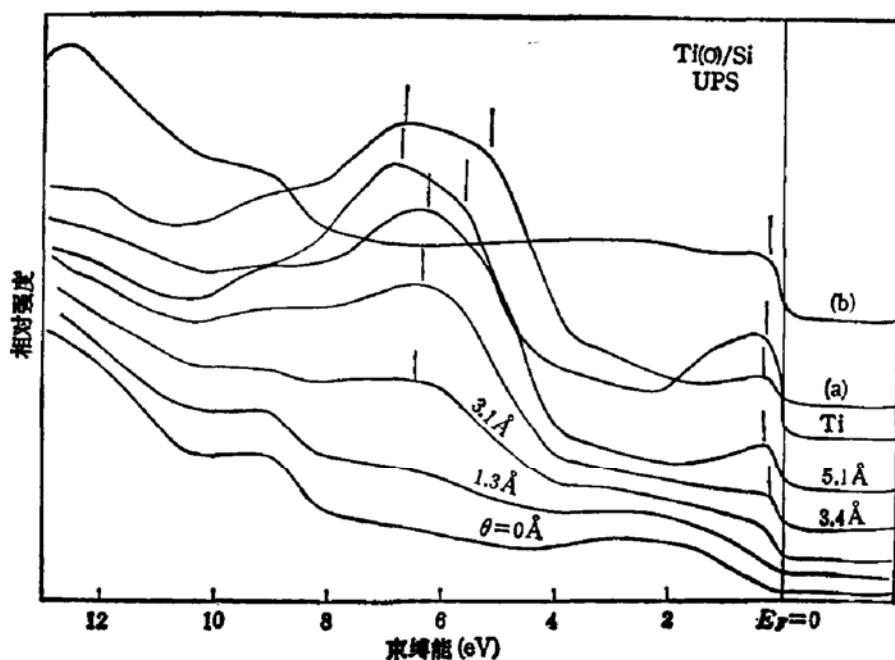


图 5 以纯度为 99.5% Ti 为蒸发源, 不同 Ti(O) 覆盖度的 UPS 谱 ($h\nu = 21.2\text{eV}$)。
(a) 500°C - 30 分钟退火 25 Å Ti(O) 膜的表面 UPS 谱; (b) 退火后经 Ar⁺ 激射
(3kV, 30μA, 3 分钟) 的 UPS 谱

在 300°C 条件下沉积金属膜, 衬底 Si₂p 信号强度随着金属沉积层的变化曲线如图 1 所示, 其相对强度远慢于指数下降, 这说明界面有相互作用产生。XPS 和 UPS 谱的化学位移也证实了界面相互作用产生, Ti 膜中仍有一定量氧含量, 但 Ti-Si 相互作用驱使氧集中表面。

3. Ti(O)/O/Si 界面

Si 表面在 Ar⁺ 激射清洗过程中, 留有较薄 (~0.5 ML) 氧化层。在具有氧化物的 Si 表面 Ti 金属膜, 不同厚度 Ti 膜的 XPS 如图 6 所示。在沉积层较薄时, 纯 Ti₂p_{3/2} (454.2 eV) 附近出现一个小峰, 其峰为 TiO₂ 的 Ti₂p_{3/2} (456.50 eV) 的发射峰。随着沉积层的增加, 456.50 eV 峰变小, 在 455.40 eV 处出现新的峰, 这个峰为 TiO 的 Ti₂p_{3/2} 的发射峰。沉积层厚度继续增加, 纯 Ti 峰变大, 掩盖了钛氧化物峰。在较薄金属层的情况下, 界面 Si-O 键首先断裂, 氧与 Ti 形成金属氧化物 TiO₂, 随着金属层的增加, 氧的含量不能满足形成 TiO₂ 的需要, 使得富氧化合物变为单氧化合物。

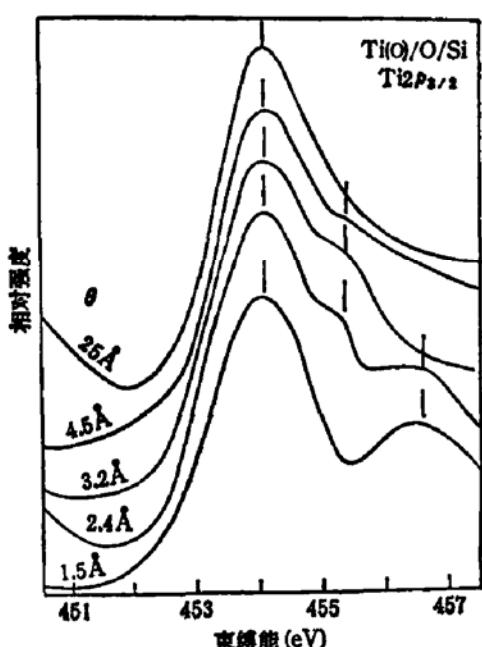


图 6 不同 Ti(O) 覆盖度 Ti(O)/O/Si
样品 Ti₂p_{3/2} 芯能级 XPS 谱

沉积层厚度继续增加, 界面的氧已耗尽, Ti-O 反应停止。纯金属峰变大, 掩盖了氧化物峰。在这种沉积的条件下, Ti-Si 没有相互作用产生。500°C-30 分钟退火, 在表面能够观察到 Ti 的氧化物。经过 Ar⁺ 激射 (3kV, 30μA, 6 分钟) 刻蚀, 氧化物消失, 出现硅化物相, 继续激射刻蚀也没有发现氧化物存在。这说明 500°C 退火后, Ti-Si 界

面发生相互作用,使得界面 Ti-O 键断裂,形成硅化物,O 被驱赶到表面,与 Ti 形成金属氧化物。

四、结 论

(1) 高纯 Ti 蒸发源在超高真空中淀积在清洁 Si(111) 表面上,在几个单层范围内,室温产生相互作用。作用引起的化学位移可以用电子组态变化解释。

(2) 具有一定量氧玷污的 Ti 蒸发源在超高真空中淀积在清洁硅表面上,氧含量较高,Ti-Si 界面在室温下没有观察到相互作用。在这种情况下,氧是以吸附状态存在于钛膜中。

(3) 在 Ti-Si 界面存在氧化层的情况下,在界面处首先形成 Ti 的氧化物,经 500℃ 退火,在界面处形成硅化物,氧被驱赶到表面。

参 考 文 献

- [1] A. Fracosi and J. H. Weaver, *Surf. Sci.*, 132, 324(1983).
- [2] K. N. Tu and J. W. Mayer, *Thin Film Interaction and Diffusion*, Ed. J. M. Poate, K. N. Tu and J. W. Mayer, Wiley, new york, (1978).
- [3] R. Butz, G. W. Rubloff, T. Y. Tan, and P. S. Ho, *Phys. Rev.*, B30, 5421(1984).
- [4] M. Iwami, S. Hashinomot, and A. Hiriki, *Solid State commun.*, 49, 459(1984).
- [5] G. W. Rubloff and P. S. Ho, *J. Vac. Sci. Technol.*, A1, 771(1983).
- [6] G. W. Rubloff and P. S. Ho, *Thin Solid Films*, 89, 433(1982).
- [7] G. Peto, E. Zsoldos, L. Guczi, and Z. Schay, *Solid State Commun.*, 57, 817(1986).

Investigation of Interaction at Ti/Si and Ti/O/Si Interface

Li Baoqi, Ji Mingron, Wu Jianxin

(University of Science and Technology of China)

and Hsu Chenchia

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

The interaction at Ti/Si and Ti/O/Si interfaces prepared under various conditions are characterized by use of the techniques of XPS, AES and UPS. Very thin clean Ti films evaporated on atomically clean Si(111) surface interact with Si substrate and form intermixing phase at room temperature. The deposition of Ti with oxygen contamination on clean Si(111) surface show that the interface is unreacted at room temperature. However, with moderate annealing (300°C), the intermixing of Ti and Si atoms has been observed. Ti(O) overlayer on Si(111) with very thin oxide produces the formation of the Ti oxide-TiO and TiO₂. The change of core level and valence spectra at the interaction interface compared with pure Ti and Si are discussed with the change of electron configurations.

KEY WORDS:Metal-Semiconductor Interface, XPS, AES, UPS