

H 在 Pt/Si 上的化学吸附对 Pt/Si 界面特性的影响

徐 国 定 张 涛

(河南师范大学物理系, 新乡 453002)

1991 年 8 月 7 日收到 1991 年 11 月 30 日修改定稿

本文在一维紧束缚近似下, 利用格林函数方法和复能积分技术, 研究了 H 在 Pt/Si 上的化学吸附对 Pt/Si 界面特性的影响。分别以紧束缚的 d 轨道模型和 sp 杂化轨道模型描述金属 Pt 和衬底 Si, 计算了在 H 被吸附前、后 Pt/Si 的界面能和吸附前、后 Pt 的厚度对局域在 Si 一边的界面电子态密度的影响。

PACC: 7120, 7390, 6848, 7340N

一、引 言

由于金属硅化物有电阻率低、热稳定性好、接触面平整和容易刻蚀等一系列优点, 因而在超大规模集成电路工艺中受到了广泛的重视。尤其是近年来, 该工艺向实际应用方面的迅速发展^[1]使得人们在实验方面作了大量的研究工作。吴春武等^[2]对 Ni/Si、Pt/Si 和 Ir/Si 系列进行了研究, 季明荣等^[3]利用光电子谱技术 (XPS 和 UPS) 和间隙扩散模型^[4]研究了 Pt/Si 界面的化学性质。而在这类半导体器件的制造过程中, 工艺控制方面, 如退火环境(气氛)对器件的界面接触特性、质量有着极为重要的影响。样品表面对痕量氢或氧等其它杂质的吸附都会影响金属与半导体的密接^[5,6], 使器件往往在界面处易脆断, 对器件的制作和使用寿命极其不利。为了从理论上对这一现象给予说明, 详细了解接触界面的微观特性, 本文利用紧束缚的格林函数方法和复能积分技术, 研究了 H 在 Pt/Si 上的化学吸附及 Pt 的层厚对 Pt/Si 界面能及界面局域态密度的影响。所得的一些结果可以定性地解释某些实验现象, 也可以为了解 Pt/Si 接触微观的电子特性提供理论上的借鉴。

二、模型和公式

(1) 模型的描述

本文所采用的模型如图 1 所示。金属 Pt 薄层用一维紧束缚的 d 轨道链描述, 半无限的衬底 Si 用一维 sp 杂化轨道链描述^[7]。其中, α_1 , $-\beta_1$ 分别为 Pt 的原子能级和交迭积分; $-V_1$ 为 Si 的 n 格点上的两个杂化轨道 $\left(\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_r \pm \varphi_p)\right)|1\rangle$ 和 $|2\rangle$ 间的

* 本文联系人现在地址: 河南省科学技术协会, 郑州, 450003.

交换积分, $-V_2$ 为 Si 的 n 格点上杂化轨道 $|2\rangle$ 与 $n+1$ 格点上杂化轨道 $|1\rangle$ 间的交换积分; E_a 为吸附原子的有效吸附能级, β 为吸附原子与 Pt 的耦合强度. 假设 Pt、Si 在界面处由耦合强度 γ 耦合起来. 为了简化计算, 忽略界面, 表面晶格畸变和互扩散因素的影响.

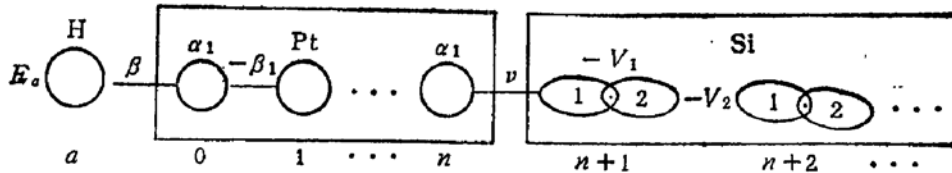


图1 H-Pt/Si 体系, 其中 $[0, n]$ 部分为金属 Pt, $[n+1, +\infty)$ 部分为半导体 Si

(2) 界面能公式

由 Kalkstein 和 Soven(KS)^[8] 方法得到在格点 (Wannier) 表象中, 吸附原子吸附后, 界面形成以前, 界面处 Pt 的格林函数为

$$g_i^i(n, n) = G_M(n, n) + \frac{\beta^2 G_{aa} G_M(n, 0) G_M(0, n)}{1 - \beta^2 G_{aa} G_M(0, 0)}, \quad (1)$$

其中, $G_M(l, l')$ (这里 $l, l' \in [0, n]$) 为 Pt 薄层中 l, l' 两格点间的格林函数矩阵元, 其表达式为

$$G_M(l, l') = \frac{t_1}{\beta_1(t_1^2 - 1)} \{t_1^{l-l'} - t_1^{l'+l+2} + K(t_1^{l+2} - t_1^{-l})(t_1^{l'+2} - t_1^{-l'})\}, \quad (2)$$

式中,

$$K = \frac{t_1^{2n+2}}{t_1^{2n+4} - 1}, \quad t_1 = -z_1 + \sqrt{z_1^2 - 1}, \quad (3)$$

$z_1 = \frac{z - \alpha_1}{2\beta_1}$, $z = E + i0^+$ 为复能量, $G_{aa} = \frac{1}{z - E_a}$ 为吸附原子的格林函数.

半导体衬底 Si 的表面格林函数为^[7]

$$G_{Si}(n+1, n+1) = (1 + V_1 t_2 / V_2) / z. \quad (4)$$

这里, $t_2 = z_2 - \sqrt{z_2^2 - 1}$, $z_2 = \frac{z^2 - V_1^2 - V_2^2}{2V_1 V_2}$.

根据 Yaniv^[9] 的界面能公式和复能积分方法^[10], 将界面能 ΔW 写为

$$\Delta W = \frac{2}{\pi} \int_0^1 \frac{dx}{(1-x)^2} \operatorname{Re} F(x), \quad (5)$$

其中

$$F(z) = \ln [1 - \gamma^2 g_i^i(z) G_{Si}(z)]. \quad (6)$$

此时式中 $z = E_F + i \frac{x}{1-x}$ 为复能积分所需而引入的复能量, E_F 为半导体 Si 的费米能级, 在数值计算时取为能量的零点. 取 $\beta = 0 \text{ eV}$ 时(5)式给出吸附 H 前 Pt/Si 的界面能, $\beta = 3.837 \text{ eV}$ 时(5)式给出吸附 H 后 Pt/Si 的界面能.

(3) 局域界面态密度公式

若将吸附和界面形成后总体系中两格点间格林函数矩阵元记为 $g^a(l, m)$, 将吸附前, Pt/Si 耦合体系中的两格点间的格林函数矩阵元记为 $G^r(l, m)$, 则由 Dyson 方程得

$$g^a(n+1, n+1) = G^r(n+1, n+1) + \frac{\beta^2 G^r(n+1, 0) G^r(0, n+1) G_{ss}}{1 - \beta^2 G^r(0, 0) G_{ss}}, \quad (7)$$

其中

$$G^r(n+1, n+1) = \frac{1}{G_{Si}^{-1}(n+1, n+1) - \gamma^2 G_M(n, n)},$$

$$G^r(n+1, 0) = \gamma G_M(n, 0) G^r(n+1, n+1) = G^r(0, n+1),$$

$$G^r(0, 0) = G_M(0, 0) + \gamma^2 G_M(0, n) G_M(n, 0) G^r(n+1, n+1).$$

故, 局域在界面处 Si 一边的态密度为

$$\rho_{n+1}(z) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } g^a(n+1, n+1). \quad (8)$$

取 $\beta = 0\text{eV}$ 时(8)式给出吸附 H 前局域在 Si 一边的界面态密度, $\beta = 3.837\text{eV}$ 时(8)式给出吸附 H 后局域在 Si 一边的界面态密度; $\beta = 0\text{eV}$ 和 $\gamma = 0\text{eV}$ 时(8)式给出纯净的半导体 Si 的表面态密度.

三、结果与讨论

在进行数值计算时, 以 Si 的费米能级 E_F 为能量的零点, 取 H 的有效吸附能级为 -2.32eV . 为满足 H 在大块 Pt 上的化学吸附能值 β 取为 3.837eV , γ 取为平均值 $(\beta_1 + V_2)/2 = 1.51\text{eV}^{[10]}$, 有关 Si 的参数以 Si(111) 面为例, 具体数值列于表 1^[7].

表 1 计算中所用到的参数值(以 eV 为单位)

参数 元素	α_1	β_1	V_1	V_2	E_F
Pt	-3.71	1.825	—	—	-0.77
Si	—	—	0.6	1.19	0.0

表 2 和表 3 分别给出了 H 被吸附前、后时 Pt/Si 界面的界面能随 Si 上 Pt 的层数的变化关系。从中可以看到, 在吸附 H 前 Pt/Si 界面能随着 Pt 层数的增加而增加, 并逐渐趋向一个定值。当 Pt 层数 $N_{Pt} = 7$ 时, 界面能达到了临界值。这表明, Pt/Si 结合随 Pt 层厚度的增加而更加牢固, 当覆盖 7 层 Pt 以后 Pt/Si 结合最牢固。在吸附 H 之后, 除覆盖一层 Pt 外, 界面能随 Pt 层的变化关系与未吸 H 前相似; 但最值得注意的是, 在同一个 Pt 覆盖层下, 吸附 H 后的界面能降低了。这就说明了在 Pt/Si 界面控制中, 样品表面对氢或氧等其它杂质的吸附, 影响金属与半导体的密接^[5,6], 是器件往往在界面处易脆断的原因。

要了解金属与半导体结的宏观特性, 就必须首先了解结的微观特性, 因为结的宏观特性往往与其微观的电子和原子结构密切相关。为此, 我们研究了界面处的局域电子态密

表2 $\beta = 0\text{eV}$ 时, Pt/Si 界面能 $\Delta W(\text{eV})$ 随 Pt 层数 N_{Pt} 的变化

N_{Pt}	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ΔW	0.960	1.145	1.192	1.206	1.210	1.211	1.212	1.212	1.212	1.212

表3 $\beta = 3.837\text{eV}$ 时, Pt/Si 界面能 $\Delta W(\text{eV})$ 随 Pt 层数 N_{Pt} 的变化

N_{Pt}	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ΔW	1.218	0.909	1.107	1.176	1.200	1.208	1.210	1.211	1.212	1.212

度。

图2给出了 $\beta = 0\text{eV}$ 和 $\gamma = 0\text{eV}$ 情况下界面 Si 一边的电子态密度曲线。它对应的是半导体 Si 的纯净表面的电子态密度。此时的态密度曲线为对称分居在 Si 的费米能级两边的两条曲线,分别对应于 Si 的价带和导带态密度。两部分间宽度约为 1.17eV 的区域对应 Si 的禁带,在中央,即费米能级处有一孤立能级(限于篇幅,本文不打算讨论因表面,界面及表面吸附引起的局域态问题。吸附能否引起局域态,主要取决于吸附原子与衬底的作用强度,作用较强时可以诱发局域态,甚至形成表面复合物,否则不可能诱发局域态。)它对应于 Si 的表面态,这是由于 $V_2 > V_1$ 引起的,称为 Shockley 表面态。以上结论与文献[6]上的结论完全一致。

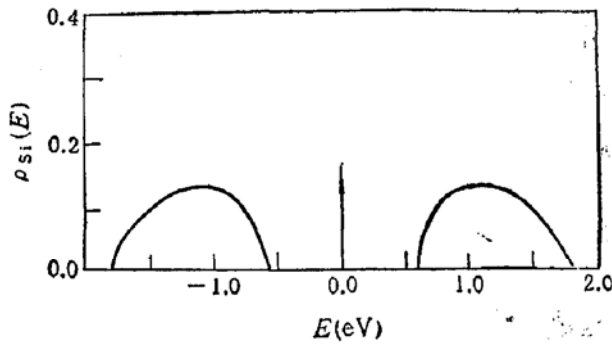
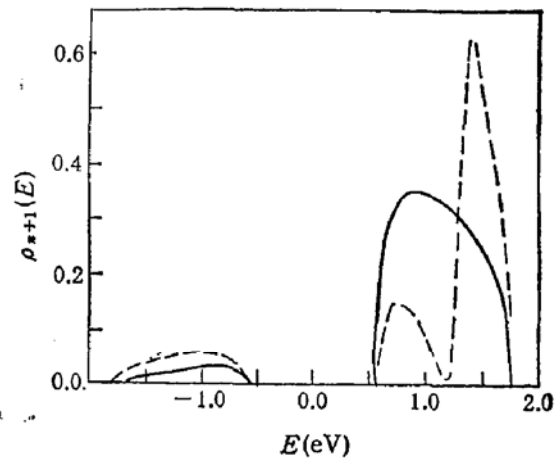
图2 $\beta = 0\text{eV}$ 和 $\gamma = 0\text{eV}$ 时,局域在界面 Si 一边的电子态密度曲线

图3 2层 Pt 时局域在 Si 一边的界面态密度曲线 (—) 吸H前, (----) 吸H后

图3是 Si 上覆盖 2 层 Pt 时,吸附 H 之前和之后局域在 Si 一边的界面电子态密度曲线。可以看到,吸附 H 后与吸附 H 前相比,价带和导带态密度都发生了变化。价带态密度变大,但不太显著,导带态密度变化显著,出现了两个“类共振”峰,与吸附 H 前的峰值相比,一个峰值变低,但位置没发生移动,它对应于 Si 的导带底电子态密度;另一个峰值很高,它对应于 Si 的导带顶的电子态密度。这说明刚形成界面时因吸附在界面附近引起的强散射效应的影响,使 Si 的导带电子态向高能级方向密集^[11]。图4为 Si 上覆盖 5 层 Pt 时,吸附 H 前、后,局域在 Si 一边的界面电子态密度曲线。吸附 H 后与吸附 H 前相比,导带态密度所受影响很小,而价带态密度却受到较大的影响,表现为价带的峰值变

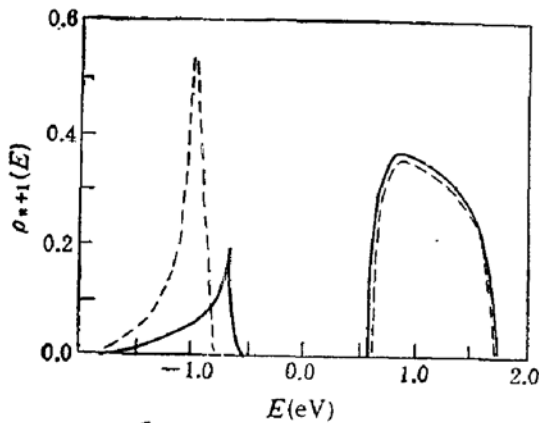


图4 5层 Pt 时,局域在 Si 一边的界面态密度曲线 (——)吸附H前, (----)吸附H后

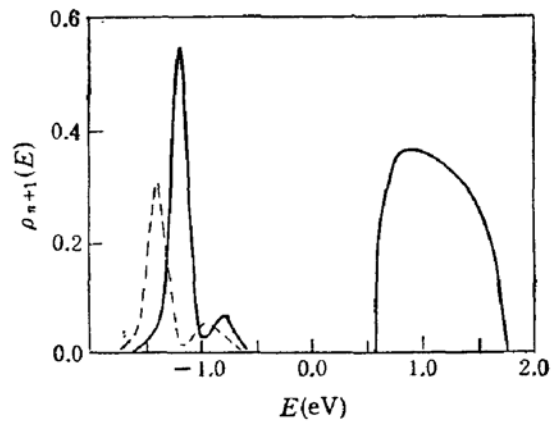


图5 15层 Pt 时,局域在 Si 一边的界面态密度曲线 (——)吸附H前, (----)吸附H后,此时导带曲线已互相重合

高,约为吸H前的三倍,位置向低能级方向移动。为了进一步考察 Pt 的层厚及H的吸附对 Pt/Si 界面电子特性的影响,图5给出了 Si 上覆盖15层 Pt 时,吸附H前后,局域在 Si 一边的界面电子态密度曲线。两种情况相比较可知,导带态密度几乎不受吸附和 Pt 层厚的影响,而价带态密度所受影响仍很明显,吸附H后在价带内出现的电子态密度峰值都不同程度地降低了,同时位置都向低能级方向移动。比较图3、4、5可知,在 Pt/Si 形成稳定接触之前(即覆盖1—5层 Pt),Pt 的层厚对 Si 的导带、价带态密度都有较大的影响;H的吸附对它们的影响也是如此。当 Pt/Si 形成稳定的接触之后(即覆盖>5层 Pt),Pt 的层数对 Si 的价带态密度仍有较大的影响,而导带态密度几乎不受 Pt 层数的影响。这一结论与1978年 Lowy 等人^[12]用三维紧束缚模型研究具有简单立方结构的金属与具有 CsCl 结构的半导体形成界面时所得出的结论一致。H的吸附对 Si 的价带,导带态密度有与 Pt 厚度相同行为的影响。

四、结 论

以上是在一维紧束缚近似下,利用格林函数方法,研究了H在 Pt/Si 上的化学吸附对 Pt/Si 界面特性的影响。现将所得结论归纳如下:

(1) H在 Pt/Si 上的吸附使 Pt/Si 界面能降低,导致 Pt/Si 接触不牢固。

(2) H的吸附和 Pt 的层厚,在 Pt/Si 不稳定接触时对 Si 的价带(顶)、导带态密度都有显著的影响,在 Pt/Si 稳定接触后(5层 Pt 以后),对 Si 的价带态密度影响仍然显著,而对导带态密度几乎没有影响。

以上结论对于从微观角度(即 Pt/Si 界面的电子结构),理解金属和半导体接触,提供了一定的指导和帮助,对金属-半导体接触工艺制作方面也提供了借鉴。

参 考 文 献

- [1] S. P. Muarka, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B4**,1325 (1986).
 [2] 吴春武,殷士瑞,张敬平,范缙文,刘家瑞,朱沛然,半导体学报,10,659(1989).

- [3] 季明荣, 吴建新, 李宝骐, 半导体学报, **9**, 524(1988).
- [4] K. N. Tu and J. W. Mayer, *Thin Films Interaction And Interdiffusion*, Eds. J. M. Poate, K. N. Tu and J. W. Mayer, Wiley, New York, (1978), Chap. 10.
- [5] 李映雪, 武国英, 张国炳, 王佑祥, 半导体学报, **10**, 615(1989).
- [6] 李宝骐, 季明荣, 吴建新, 半导体学报, **9**, 484(1988).
- [7] E. N. Foo and S. G. Davison, *Surf. Sci.*, **55**, 274(1976).
- [8] D. Kalkstein and P. Soven, *Surf. Sci.*, **26**, 85(1971).
- [9] A. Yaniv, *Phys. Rev.*, **B17**, 3904(1978).
- [10] S. G. Davison and S. M. Bose, *Surf. Sci.*, **136**, 59(1984).
- [11] S. M. Bose and E. N. Foo, *Phys. Rev.*, **B10**, 3534(1974).
- [12] D. N. Lowy and A. Madhuker, *Phys. Rev.*, **B17**, 3832(1978).

Effects of H Chemisorption on Properties of Pt/Si Interface

Xu Guoding and Zhang Tao

(Department of Physics, Henan Normal University, Xinxiang, 453002)

Abstract

The effects of H chemisorption on Pt/Si on the properties of Pt/Si interface are investigated by using the Green's-function method and the complex-energy-plane integration technique within the limits of one-dimensional tight-binding approximation. The metal Pt and substrate Si are described by the finite d-orbital chain and the semi-infinite sp-hybrid orbital chain, respectively. The Pt/Si interface energy and the interface local density of states at Si side are computed before and after H was absorbed.

PACC: 7120, 7390, 6848, 7340N