

# Ni<sub>3</sub>Si 的键合及电子结构

徐 永 年

(复旦大学现代物理研究所)

徐 建 华

(中国科学院上海冶金所)

1984年8月6日收到

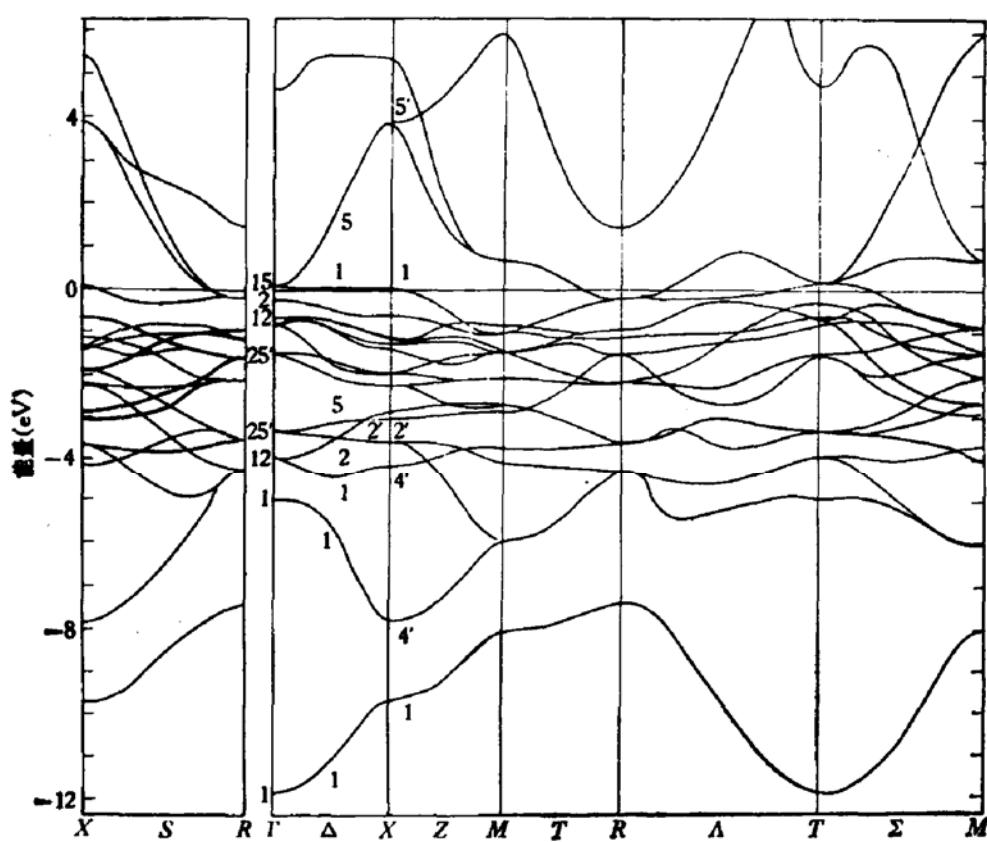
用自洽 LMTO 方法算得 Ni<sub>3</sub>Si 化合物的能带结构与 LCGO 结果符合得相当好;与 LCGO 结果不同的是:本工作表明离子性对化学键的贡献非常小,在 Ni<sub>3</sub>Si 中每一 Ni 原子有 10.03 个电子,然而, Ni 3d 电子却略有减少。Ni 3p 电子芯移计算值与 Franciosi 等实验研究可相比较,表明计算所得电荷转移的大小是合理的。

## 一、引 言

近年来人们予过渡金属硅化物/Si 界面极大关注,这是因为它关系到集成微电子器件中肖脱基势垒、欧姆接触及栅间连线等方面,它直接影响到器件的可靠性<sup>[1]</sup>。由于同步辐射谱、XPS 及 UPS 等实验技术的迅速进步,对于在过渡金属/Si 界面处生成的过渡金属硅化物的电子结构研究已有不少进展<sup>[2]</sup>。关于立方氟化钙结构的 NiSi<sub>2</sub> 化合物的电子结构及化学键已有不少报道<sup>[3]</sup>。然而,关于 Ni<sub>3</sub>Si 化合物的能带结构计算,据我们所知,仅见 Bylander 等一则报道<sup>[4]</sup>。他们用自洽 LCGO 方法得到每个 Ni 原子有 10.3 个电子,3d 电子有 9 个;因而认为离子键、共价键有同金属键同样重要的贡献。我们用自洽 LMTO 方法<sup>[5]</sup>研究了 Ni<sub>3</sub>Si 化合物,计算所得能带结构及状态密度与文献 [4] 的报道十分一致;然而,我们的结果表明,每个 Ni 原子仅得到 0.03 个电子的电荷转移, Ni 的 3d 电子数却比纯镍值略见减少,与 NiSi<sub>2</sub> 的情况相似,离子性对化学键的贡献极小,这是与文献 [6] 关于 Ni 3p 芯移以及 Pauling 电负性估计是一致的。此外,计算所得状态密度的峰值位置说明 [7] 及 [6] 中光电子谱中诸峰乃是非键镍 d 轨道的贡献。

## 二、方法及结果

Ni<sub>3</sub>Si 化合物取简立方 Cu<sub>3</sub>Au 结构,它的点阵参数为 3.507 Å,由于 Cu<sub>3</sub>Au 为密堆积结构,因而适用 Muffin-tin 势模型,取 Ni 原子的 Wigner-Seitz 球半径为 1.36 Å,它十分接近于纯镍值 (1.37 Å), Si 原子的 Wigner-Seitz 球半径为 1.48 Å。计算采用自洽半相对性 LMTO 方法,即在哈密顿量中略去自旋-轨道耦合项,交换关联势采用 Hedin-Lundqvist 形式<sup>[8]</sup>。在 1/48 立方简约布里渊区内先取 10 个 k 点迭代至收敛,然后,用 35 个 k 网格

图 1  $\text{Ni}_3\text{Si}$  的能带结构沿立方  $1/48$  布里渊区高对称轴

点再迭代至收敛。它的能带结构及状态密度曲线分别示于图 1 及图 2；状态密度计算

采用  $0.1 \text{ eV}$  宽化的直方图方法。为比较起见图 2 中将 [4] 的结果一并列出。图 3 给出了计算态密度曲线与 Shiraki 等<sup>[7]</sup>及 Franciosi 等<sup>[6]</sup>光电子谱实验结果的比较。表

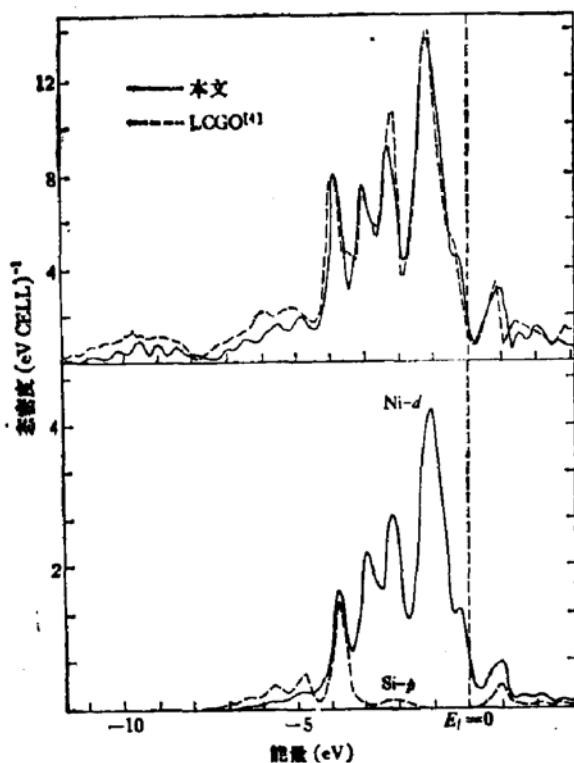
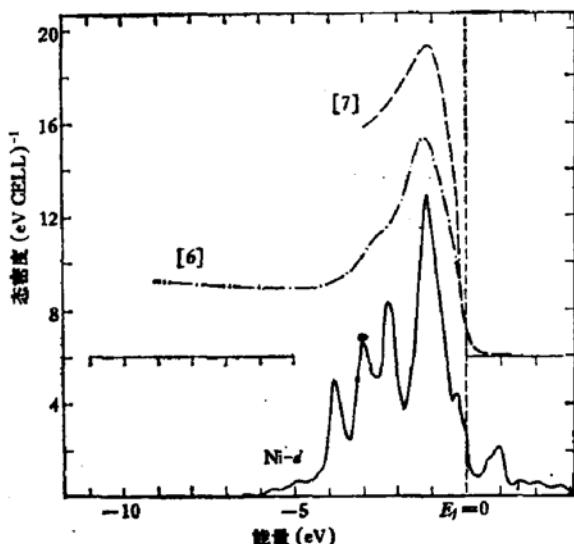
图 2  $\text{Ni}_3\text{Si}$  的总态密度、 $\text{Ni}-d$  及  $\text{Si}-p$  部分状态密度图 3  $\text{Ni}_3\text{Si}$  的状态密度计算值与价带光电子谱

表 1 给出了包含在 Ni 位及 Si 位每一 Wigner-Seitz 球内的总电子数及依角量子数  $l$  分解的部分电子数。表 2 列出了在  $\text{Ni}_3\text{Si}$  化合物中  $\text{Ni} 3p$  电子的结合能  $E_B$  及芯移  $\Delta E_B$  计算值及  $\text{Ni}_2\text{Si}$  光电子谱中相应的实验值<sup>[6]</sup>。

表 1 包含在 Ni 位及 Si 位上每一 Wigner-Seitz 球内总电子数及依角量子数  $l$  分解的部分电子数

	$\text{Ni}_s$	$\text{Ni}_p$	$\text{Ni}_d$	$\text{Ni}_t$	$\text{Si}_s$	$\text{Si}_p$	$\text{Si}_d$	$\text{Si}_t$
Ni f.c.c. <sup>[12]</sup>	0.67	0.74	8.59	10.00	—	—	—	—
本文	0.66 <sub>2</sub>	0.85 <sub>2</sub>	8.52	10.03 <sub>4</sub>	1.29 <sub>1</sub>	2.04 <sub>9</sub>	0.52 <sub>9</sub>	3.86 <sub>9</sub>
$\text{Ni}_3\text{Si}$ <sup>[4]</sup>	0.38 <sub>3</sub>	0.88 <sub>9</sub>	9.01 <sub>9</sub>	10.29 <sub>4</sub>	0.80 <sub>4</sub>	1.91 <sub>1</sub>	0.40 <sub>3</sub>	3.11 <sub>1</sub>

表 2 在金属镍、 $\text{Ni}_3\text{Si}$ 、 $\text{Ni}_2\text{Si}$  及  $\text{NiSi}_2$  中  $\text{Ni} 3p$  的结合能  $E_B$  及芯移。(取费米能作能量零点, 单位 eV)。最后一列为包含在 Ni Wigner-Seitz 球内电荷转移量。单位: 电子/原子

	$E_B$ ( $\text{Ni} 3p_{3/2}$ )	$\Delta E_B$ ( $\text{Ni} 3p$ )	$E_B$ ( $\text{Ni} 3p_{1/2}$ )	$\Delta E_B$ ( $\text{Ni} 3p$ )	$q$ (Ni)	
	实验值 [6]	计算值	本文	LCGO[4]		
Ni	65.7	0.0	62.4	0.0	0.0	—
$\text{Ni}_3\text{Si}$	—	—	62.4 <sub>3</sub>	0.0 <sub>3</sub>	+0.03	+0.29
$\text{Ni}_2\text{Si}$	65.34	$-0.36 \pm 0.39$	—	—	—	—

### 三、讨 论

图 1 给出的  $\text{Ni}_3\text{Si}$  自洽 LMTO 能带结构,除去在个别点(象  $X'_1$  及  $X'_2$ )外,它与 [4] 的结果十分一致。处在略高于费米能级以上十分平坦的  $\Delta'_1$  带,它的端点位置  $\Gamma_{1s}$  及  $X'_1$  分别为 0.0326 eV 及 0.0503 eV,接近于 LCGO 相应值分别为 0.0394 eV 及 0.0408 eV。计算所得状态密度曲线每个峰值的位置及峰的形状与 LCGO 结果完全吻合(图 2)。由图 2 可见  $p-d$  杂化成键构成了镍硅化合物电子结构的基本特征。成键及反键峰分别处于非键峰的两侧。与  $\text{NiSi}_2$  相比它的成键及非键峰均向费米能级靠近;成键峰在费米能级以下 -3.8 eV 处( $\text{NiSi}_2$  相应峰则处于 -5 eV 处);它的非键部分远较  $\text{NiSi}_2$  为宽( $\text{Ni}_3\text{Si}$  为 3.4 eV,  $\text{NiSi}_2$  为 2.0 eV),在这个区间内包括费米能级以下的三个主峰,然而,较之金属性纯镍它的非键峰位置已明显地移向费米能级以下高结合能处,即所谓类贵金属的电子结构。在  $\text{Ni}_3\text{Si}$  中它的反键组合的贡献则完全移到高出费米能级 0.5 eV 以上的区间。

与 Shirahi 等<sup>[7]</sup>关于  $\text{Ni}_3\text{Si}$  的光电子谱测量结果相比较,状态密度的计算结果十分清楚地表明: 相应于光电子谱中在费米能级以下大约 1 eV 处的主峰仅是镍非键主峰的贡献。此外,与文献 [6] 中关于  $\text{Ni}_3\text{Si}$  同步辐射光电子谱中存在费米能级以下 -1.3 eV 及 -2.7 eV 处的两个结构相比较,可以推想它们都应来自  $\text{Ni} d$  非键态的贡献。与 [6] 认为通常在光电子谱中观察到的是并不参与镍硅成键的  $\text{Ni} d$  特征的结论是一致的。

值得注意的是:(1)当生成  $\text{Ni}_3\text{Si}$  时,每个 Ni 球仅得到 0.03 个电子的电荷转移(表 1);它比 [4] 的结果小一个量级,看来离子性对化学键的贡献很小。这与镍、硅有相等的电负性(1.8)<sup>[10]</sup>以及文献 [6] 关于镍硅化合物中  $\text{Ni} 3p$  及  $\text{Si} 2p$  电子芯移研究结果是一致

的。在  $\text{Ni}_2\text{Si}$ 、 $\text{NiSi}$  及  $\text{NiSi}_2$  硅化物系列中，他们观察到  $\text{Si} 2p$  能级仅有极小的以及近于不变的向高结合能方向移动，由此表明电荷转移在这些系统中应是很小的。并且，(ii)  $\text{Ni} 3p$  电子芯移的计算值 ( $+0.05$ )<sup>†</sup>，它在计算的误差范围内与 [6] 中给出的  $\text{Ni}_2\text{Si}$  相应的芯移实验值  $-0.36 \pm 0.39$  eV 可相比较 (表 2)\*，说明计算所得电荷转移量的大小似应合理的。因为在化合物中  $\text{Ni} 3p$  电子芯移的大小是与电荷转移直接相关的。尽管，在  $\text{Ni}_2\text{Si}$  中每个镍原子球内得到了 0.03 个电子，而它的  $d$  电子数却略有减少\*\*，从而减弱了对  $3p$  电子的屏蔽作用；在  $\text{Ni}_3\text{Si}$  中，可以是一个微小的  $3p$  芯移，相应的移动在  $\text{NiSi}_2$  中是明显地向着高结能方向<sup>[3]</sup>。

作者对于谢希德教授的热忱指导，以及张开明先生、谢雷鸣先生的有益讨论表示感谢。本工作得到 (83) 数基金准字 17 号资助。

### 参 考 文 献

- [1] S. P. Murarka, *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**, 775 (1980).
- [2] G. W. Ruboloff, *Surface Science*, **132**, 268 (1983).
- [3] 徐建华、谢雷鸣及徐永年, 物理学报, **33**, 1480 (1984).
- [4] D. M. Bylander, Leonard Kleinman and Kenneth Mednick, *Phys. Rev. B*, **25**, 1090 (1982).
- [5] O. K. Anderson, *Phys. Rev. B*, **12**, 3060 (1975).  
T. Jarlborg and G. Arbman, *J. Phys. F*, **6**, 189 (1976).
- [6] A. Franciosi, J. H. Weaver and F. A. Schmidt, *Phys. Rev. B*, **26**, 546 (1982).
- [7] Y. Shiraki, K. L. Kobayashi, H. Daimon, A. Ishizuka, S. Sugaki and Y. Murata, *Physica*, **117B** and **118B**, 843 (1983).
- [8] L. Hedin, B. I. Lundqvist and S. Lundqvist, *Solid State Commun.*, **9**, 537 (1971).
- [9] John C. Fuggle, F. Ulrich Hillebrecht, R. Zeller, Zygmunt Zolnerek and Peter A. Bennett, *Phys. Rev. B*, **27**, 2145 (1983).
- [10] W. Gordy, W. J. O. Thomas, *J. Chem. Phys.*, **24**, 439 (1955).
- [11] R. E. Watson, J. Hudis and M. L. Perlman, *Phys. Rev. B*, **4**, 4139 (1971).
- [12] T. Jarlborg and A. J. Freeman, *J. Magn. Magn. Mat.*, **32**, 6 (1980).

\* 在芯移计算中没有计及张弛效应。[6] 认为在镍硅化合物中它的效应是很小的。

† 由于缺少  $\text{Ni}_3\text{Si}$  的  $\text{Ni} 3p$  芯移的实验结果。 $\text{Ni}_2\text{Al}$  中  $\text{Ni} 2p$  芯移有相似变化规律 [9]。

\*\* 在过渡金属化合物中，必需区别  $d$  电子与导电电子首先由 Watson<sup>[14]</sup> 所指出；关于镍硅化合物文献 [6] 曾从  $\text{Ni}_2\text{Si}$ 、 $\text{NiSi}$  及  $\text{NiSi}_2$  的光电子谱变化规律首先提出电子组态变化的效应。

## Bonding and Electronic Structure of Ni<sub>3</sub>Si

Xu Yongnian

(Institute of Modern Physics, Fudan University)

Xu Jianhua

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

### Abstract

By using self-consistent LMTO method, the calculated band structure of Ni<sub>3</sub>Si is in reasonable agreement with the LCGO result; on the other hand, a substantial difference between the two results is mentioned. The result obtained by us shows that the ionicity is negligibly small in the Ni<sub>3</sub>Si, each Ni atom has 10.03 electrons, while the number of Ni 3d electrons is slightly decreased with respect to the pure metallic nickel. The comparision between the calculated Ni 3p core level shift and the A. Franciosi et al. photoemission experimental data indicates that the size of the charge transfer seems reasonable.

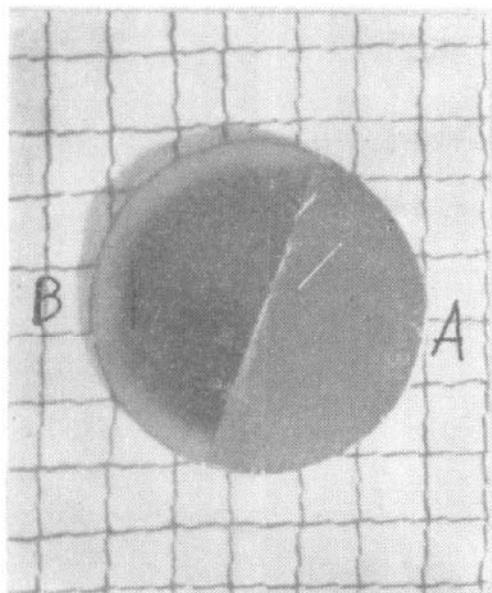


图 1 同一个硅片采用不同的加工方法形成“氧化雾”的差别

A 半：双磨单抛 B 半：双磨双抛

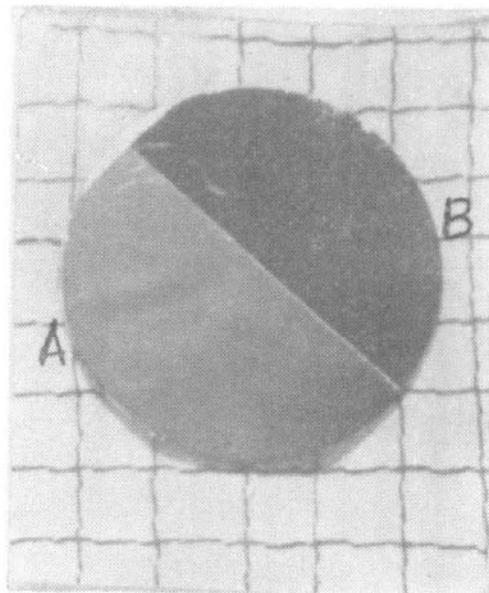


图 2 已形成“氧化雾”的硅片，经两步处理“氧化雾”的消除

A 半：形成的“氧化雾” B 半：“氧化雾”的消除

$$[O_i] = 1.48 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

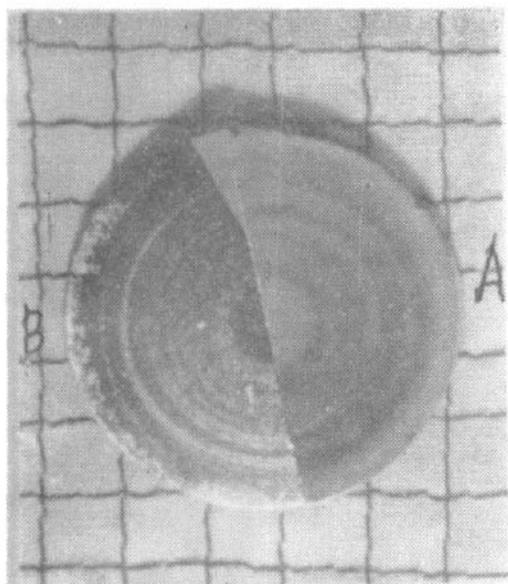


图 3 弱漩涡与“氧化雾”的互补图形

A 半：“氧化雾”形成的花纹 B 半：弱漩涡花纹

$$[O_i] = 1.20 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

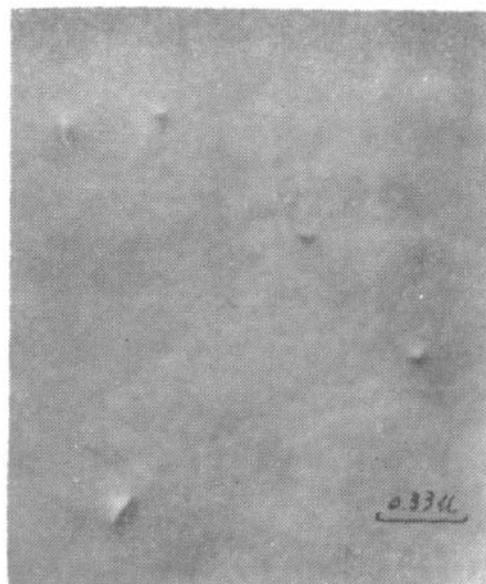


图 4 透射电子显微镜观察到的黑-白斑