

# Pt/Si 和 Pd/Si 肖特基接触的 XPS 研究

戴道宜 鲍敏杭 田曾举 姜国宝

(复旦大学现代物理研究所)

1983年6月4日收到

用 XPS 测量了 Pt/Si 和 Pd/Si 肖特基接触界面处的芯态谱和价带谱。界面处有硅化物  $M_2Si$  存在,对界面处金属芯态谱随光电子发射角变化的反常现象作了初步探讨。

XPS 测量是在 ESCALAB-5 型电子能谱仪上进行的。选用  $MgK_{\alpha}$  激发源,通能 20eV。在真空中用直流溅射工艺分别在电阻率为几欧·厘米的 N 型 Si (111) 晶片上淀积近 500 Å Pt 膜和近 300 Å Pd 膜制成 #1 和 #3 样品。#1 和 #3 样品在  $N_2$  中分别经 350°C、15 分钟和 300°C、20 分钟热处理后制备成 #2 和 #4 样品。另取纯度为 99.999% 的 Pt 片和 Pd 片作标样。测试表明 #2 和 #4 样品表面已全部转变为单一相硅化物  $M_2Si$ , 即分别为  $Pt_2Si$  和  $Pd_2Si$ 。

Pt 片、#1 样品在 Pt/Si 界面处及 #2 样品表面  $Pt_2Si$  的 Pt 4f 芯态谱峰如图 1 所示。图

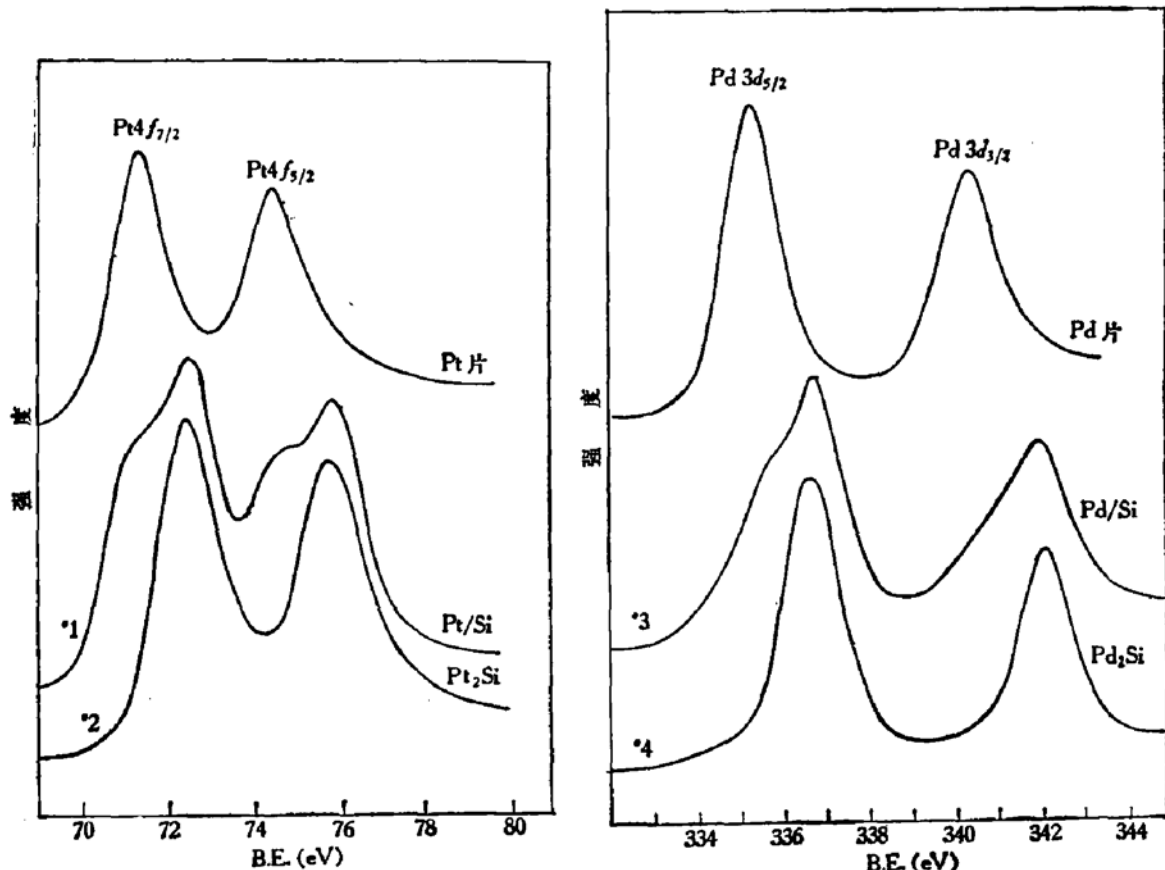


图 1

图 2

2 给出了 Pd 片、#3 样品在 Pd/Si 界面处及 #4 样品表面 Pd<sub>2</sub>Si 的 Pd3*d* 芯态谱峰。#1 样品经用能量 2keV、束流密度 12 μA/cm<sup>2</sup> 的 Ar<sup>+</sup> 溅射刻蚀至观察到 Pt4*f*<sub>7/2</sub> 峰有强度可比拟的硅化物 Pt<sub>2</sub>Si 的 Pt4*f*<sub>7/2</sub> 峰和金属 Pt 的 Pt4*f*<sub>7/2</sub> 峰同时出现时作为 Pt/Si 界面。#2 样品的 Pd/Si 界面同样经 Ar<sup>+</sup> 刻蚀后获得。此外在测量图 1 和图 2 时, 还同时测量了 Si 的芯态谱及相应的价带谱, 限于篇幅, 图谱从略。

本实验中测得 Pt 片及 Pt<sub>2</sub>Si 的 Pt4*f*<sub>7/2</sub> 峰的结合能分别为 71.3 和 72.4 eV, Pt<sub>2</sub>Si 中 Si2*p* 的结合能为 100.5 eV, 与 Gruthaner 等<sup>[1]</sup> 给出的 71.3、72.5 和 100.5eV 相符。Pt/Si 界面处 Pt 4*f* 峰半宽, 与 Pt 和 Pt<sub>2</sub>Si 的 Pt4*f* 相比, 明显展宽且呈双峰结构, 它们的峰位分别与 Pt 和 Pt<sub>2</sub>Si 的结合能相近, 界面处 Si2*p* 的结合能为 99.5eV, 处在衬底 Si 和 Pt<sub>2</sub>Si 的 Si2*p* 结合能 99.3 和 100.5 eV 之间, 表明在室温下淀积的 Pt 膜与衬底 Si 已发生界面反应并形成硅化物 Pt<sub>2</sub>Si。

Pd/Si 界面情况与 Pt/Si 相似。Pd 片和 Pd<sub>2</sub>Si 的 Pd3*d*<sub>5/2</sub> 峰以及 Pd<sub>2</sub>Si 中 Si2*p* 的结合能分别为 335.3、336.7 和 99.8 eV, 与 Gruthaner 等<sup>[2]</sup> 的结果 335.4、336.8 和 99.7 eV 相近。Pd/Si 界面处的 Si2*p* 峰的结合能 99.5 eV 处在衬底 Si 和 Pd<sub>2</sub>Si 的 Si2*p* 峰结合能 99.3 和

99.7 eV 之间, 同样看到界面处 Pd3*d*<sub>5/2</sub> 峰的展宽及双峰结构且双峰的峰位亦基本上相应于 Pd 片及 Pd<sub>2</sub>Si 中 Pd3*d*<sub>5/2</sub> 峰的结合能, 同样表明室温下 Pd 与衬底 Si 发生界面反应形成硅化物 Pd<sub>2</sub>Si。

Pt/Si 界面价带谱中 5*d* 峰变宽, 结合

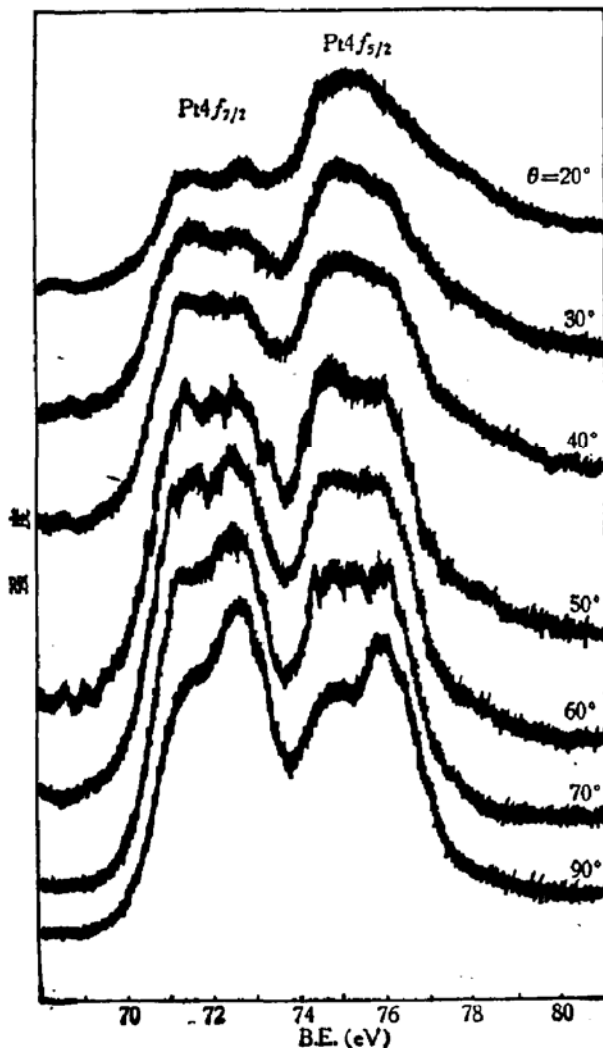


图 3

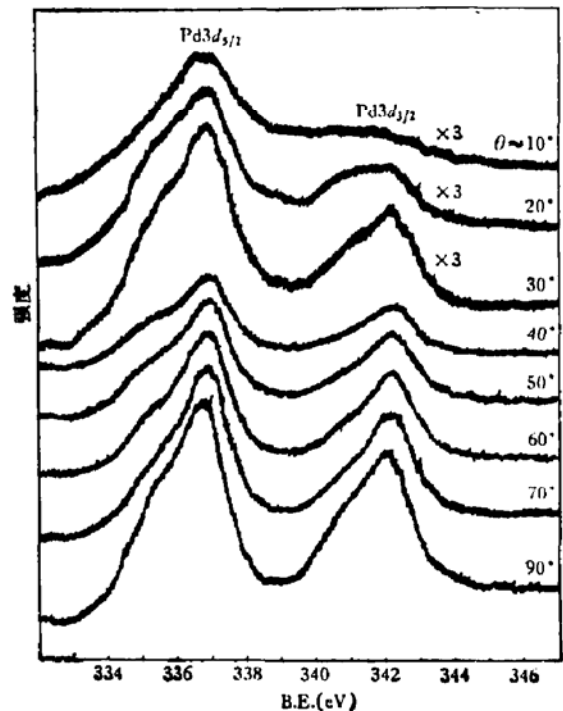


图 4

能高于 Pt 片而低于  $Pt_2Si$  相应的数值。Pd/Si 界面价带谱中  $4d$  峰展宽、结合能亦高于 Pd 片低于  $Pd_2Si$  相应的数值。

综合芯态谱和价带谱的测量,在 Pt/Si 和 Pd/Si 界面,由于金属原子与衬底硅原子之间因  $d-p$  杂化引起电荷再分布,根据金属芯态谱峰及价带中  $d$  带的结合能均高于纯金属的结合能,可见电荷流动方向是由金属到衬底硅,与前人结果<sup>[3,4]</sup>相符,由此在界面处形成硅化物  $M_2Si$ ,与清洁有序表面的情况相似。

为进一步研究界面特性,图 3 给出了 Pt/Si 界面处  $Pt4f$  峰随光电子发射角  $\theta$  的变化,其测量装置示意图参看文献 [5]。Pd/Si 界面处  $Pd3d$  峰随  $\theta$  的变化如图 4 所示,对比图 3 和图 4,可见存在下述两个主要差异。

首先, $Pt4f$  峰强度随  $\theta$  明显变化,而  $Pd3d$  峰随  $\theta$  变化不明显。对 Pt/Si 界面, $\theta$  变小时  $Pt_2Si$  峰强度与 Pt 峰强度比增加,说明存在着  $Pt_2Si$  沿深度方向的浓度梯度而非突变界面,与 Spicer<sup>[3]</sup>等在清洁有序硅表面得到的界面非原子突变而是存在由类硅化物组成较宽的界面的结果相符。在 Pd/Si 界面  $Pd_2Si$  在深度 20—30 Å 范围内近于均匀分布,不存在浓度梯度,Pd/Si 并非突变而是缓变界面,与 Gruthaner<sup>[2]</sup>等在清洁有序硅表面得到的界面相当缓慢,在浓度梯度的终端形成  $Pd_2Si$ ,界面处并非存在单一相的硅化物的结果相近。

其次是两自旋分裂峰相对强度比随  $\theta$  变化趋势相反。 $Pt4f_{7/2}$  与  $Pt4f_{5/2}$  峰强度比  $R(Pt)$  随  $\theta$  下降明显变小,由  $\theta$  近  $90^\circ$  时的 1.1 变化到  $\theta$  较小时的近 0.6,下降率高达近 54%,而本文中 Pt 和  $Pt_2Si$  在近正发射时分别为 1.0 和 1.1,Gruthaner<sup>[2]</sup>等的结果分别为 1.1 和 1.1。实验中 Pt 片的  $R(Pt)$  基本与  $\theta$  无关。 $Pd3d_{5/2}$  和  $Pd3d_{3/2}$  峰强度比  $R(Pd)$  则随  $\theta$  下降而有所增加,由近正发射时的 1.4 增加到  $\theta$  小时的 2.0,即增长近 50%,而本实验中对 Pd 片和  $Pd_2Si$  在近正发射时的  $R(Pd)$  分别为 1.3 和 1.4 (6),且 Pd 片的  $R(Pd)$  与  $\theta$  基本无关。下面对  $R(Pt)$  和  $R(Pd)$  随  $\theta$  反常变化的现象进行初步探讨。作者设想其原因与 Pt 原子穿过硅表面氧化层在 Pt/Si 界面处因  $d-p$  杂化引起电荷再分布并形成部分  $Pt_2Si$  有关,亦与界面表面组分的深度分布有关。至于 Pd/Si 界面的反常现象,除上述原因外, $R(Pd)$  变化趋势与  $R(Pt)$  相反,且变化幅度小,可能与 Pd/Si 界面处  $d-p$  杂化程度比 Pt/Si 界面轻有关。Shirley<sup>[6]</sup>认为电子相关效应会影响多重分裂峰的能量及谱峰的相对强度,并把气体 Eu 的  $4d_{5/2}$  和  $4d_{3/2}$  峰强度比为 2.5 的反常归因于多重分裂效应,Menzel<sup>[7]</sup>观察到清洁 W 表面的  $4f_{7/2}$  和  $4f_{5/2}$  峰强度比大于 1,在重度氧化时变为小于 1。因此本实验中 Pt/Si 和 Pd/Si 界面自旋分裂峰强度随  $\theta$  的反常变化显然与不同取样深度内电子组态、电子相关效应、定域化学环境及化学组分不同有关。而  $Ar^+$  溅射效应影响较小。至于硅表面氧化层的影响尚待研究。

感谢希德教授和陆栋副教授的热心指导及杨敏同志帮助绘图。

### 参 考 文 献

- [1] P. J. Gruthaner, F. J. Gruthaner and A. Madhukar, *J. Vac. Sci. Technol.*, **20**, 680 (1982).
- [2] P. J. Gruthaner, F. J. Gruthaner, A. Madhukar and J. W. Mayer, *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**, 649 (1981).
- [3] G. Rossi, I. Abbati, L. Braicovich, I. Lindau and W. E. Spicer, *Solid State Commu.*, **39**, 195

- (1981). *Phys. Rev.*, **25**, 3627 (1982).
- [4] P. S. Ho, P. E. Schmid and H. Föll, *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 782 (1981).
- [5] 戴道宣、唐厚舜等, *物理学报*, **32**, 1328 (1983).
- [6] D. A. Shirley, in "Photoemission in Solid I", Edited by M. Cardona and L. Ley, 1978, Chap. 4.
- [7] D. Menzel, in "Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces", Edited by B. Feuerbacher, B. Fitton, R. F. Willis, A. Wiley-Interscience Publication, 1978, Chap. 13. p. 391.

## An Investigation of Pt/Si and Pd/Si Schottky Contacts by XPS

Dai Daoxuan, Bao Minhang, Tian Zengju and Jiang Guobao  
(*Institute of Modern Physics, Fudan University*)

### Abstract

The spectra of the core level and valence band at Pt/Si and Pd/Si Schottky contacts have been measured by XPS. The result shows the existence of silicide of  $M_2Si$  at the interface. Anomalous phenomenon of the metal core spectra change with photoelectron emission angle has been discussed briefly.