

## NiSi<sub>2</sub> 化合物的电子结构\*

徐建华 谢雷鸣 徐永年

(中国科学院上海冶金研究所) (复旦大学现代物理研究所)

1983年12月26日收到

### 提 要

采用自洽 LMTO 方法, 计算了 NiSi<sub>2</sub> 化合物的电子结构. 所得结果与 ARUPS 光电子谱结果以及 LAPW 等计算结果符合得相当好. 在 NiSi<sub>2</sub> 化合物中 Ni 3*p* 芯能级移动是与镍原子的电子组态变化有关; 镍的 3*d* 电子减少导致对镍的 3*p* 电子屏蔽作用减弱. 计算结果表明离子性对化学键贡献很小.

当过渡金属原子淀积在原子的清洁单晶硅表面上时, 在室温下会生成薄层硅化物, 此种反应产物出现在过渡金属-硅界面处, 它直接影响硅电子器件的性能. 由于硅化物通常是金属性的, 且有良好的热稳定性, 用它来代替铝作引线在超大规模集成电路应用中有相当大的吸引力<sup>[1]</sup>. 近年来, 大量研究工作旨在了解此类界面的基本性质<sup>[2]</sup>, 特别是它们的成键机理以及电子结构<sup>[3]</sup>. 然而, 为了弄清界面电子结构, 首先需要知道它们的体能带结构.

存在于过渡金属 *d* 轨道与 Si 3*p* 轨道之间的杂化成键决定了过渡金属硅化物电子结构的基本特征<sup>[4]</sup>. Si 3*s* 轨道近乎不参与成键.

关于 NiSi<sub>2</sub> 化合物的电子结构及化学键的研究曾有不少报道. 然而, 关于它的化学键仍有不少争议. 因 NiSi<sub>2</sub> 化合物在 Fermi 能级处硅的部分状态密度与简单金属可相比较, BiSi 等人<sup>[5]</sup> 认为硅是处在金属态而非共价态. 当镍原子与硅原子生成 NiSi<sub>2</sub> 时, 每个镍原子将失去 0.08 个电子, 由于电荷转移很小, 因而认为离子性对化学键的贡献可略去. Chabal 等人<sup>[6]</sup> 曾用 LAPW 方法第一次给出了 NiSi<sub>2</sub> 化合物的能带结构. 同时, 他们给出的状态密度曲线可看作是在自由电子背景上叠加一个窄的 Ni *d* 峰, 但此 Ni *d* 峰远在 Fermi 能级以下. 因而, 他们认为 NiSi<sub>2</sub> 是一种“类贵金属”化合物, 并指出 NiSi<sub>2</sub> 的金属特性并不是由于 Ni *d* 电子, 而是类 *s*、类 *p* 型自由电子的贡献. Bylander 等人<sup>[7]</sup> 给出 NiSi<sub>2</sub> 的 LCGO 能带计算结果尽管与 LAPW 结果十分相近, 然而, 当生成 NiSi<sub>2</sub> 时, 每个镍原子将得到 1.12 个电子的电荷转移. Tersoff 和 Hamann<sup>[8]</sup> 认为在 NiSi<sub>2</sub> 化合物中离子性可以忽略, 硅原子的状态极类似于块状硅中的情况, 仍保持 *sp*<sup>3</sup> 杂化方式, 这也就是为何 NiSi<sub>2</sub> 取氟化钙结晶结构的原因. Franciosi 等人<sup>[9]</sup> 利用同步辐射研究了块状硅化物 Ni<sub>2</sub>Si, NiSi 及 NiSi<sub>2</sub> 的光电子谱. 芯能级移动研究表明: 离子性对化学键贡献很小. 他们认为 Ni 3*p* 能级结合能的移动是与它的电子组态变化有关. Ni 3*p*<sub>2</sub> 芯能级结

\* 中国科学院科学基金资助的课题.

合能在 NiSi<sub>2</sub> 中较之纯金属镍向高结合能方向移动  $1.60 \pm 0.39\text{eV}$ , 与 Shirley 等人<sup>[10]</sup> 报告原子性镍较之块状金属镍 3p, 3d 能级向高结合能处移动 11.2eV 趋向是一致的。

本文报道了 NiSi<sub>2</sub> 化合物的电子结构, 电荷转移及 Fermi 能级处的状态密度的自洽 LMTO<sup>[11]</sup> 计算结果, 计算中采用了重叠 Wigner-Seitz 球 (以下简称 W-S 球) 近似。镍原子的 W-S 球半径为 2.58au<sup>[1]</sup> 十分接近于纯镍相应值 2.60au, 因而有可能估计电荷转移值。计算所得能带结构及状态密度峰值位置皆很好地与 ARUPS 光电子谱结果<sup>[12]</sup> 以及其他计算结果<sup>[6,7]</sup> 相一致 (见表 1, 图 1 和图 2)。强的 Ni3d-Si3p 成键组合构成了态

表 1 NiSi<sub>2</sub> 化合物在不可约 Brillouin 区内几个特殊对称点上结合能的计算值及实验值  
取 Fermi 能级作能量零点 (eV)

对 称 点	结 合 能			实 验 值 <sup>[12]</sup>
	本 文	计 算 值		
		LAPW <sup>[6]</sup>	LCGO <sup>[7]</sup>	
L <sub>3</sub> '	1.29	1.19	1.41	2.05±0.20
L <sub>3</sub> (上)	3.54	3.48	3.46	3.13±0.10
L <sub>3</sub> (下)	4.86	4.81	4.95	4.50±0.10
Γ <sub>12</sub>	3.50	3.63	3.61	3.20±0.10
Γ <sub>25'</sub>	5.35	5.19	5.29	4.90±0.10
Γ <sub>2'</sub>	0.46	0.13	0.27	0.50±0.10
X <sub>2</sub>	3.38	3.25	3.22	2.84±0.10
X <sub>3'</sub>	4.71	4.31	4.63	4.40±0.20

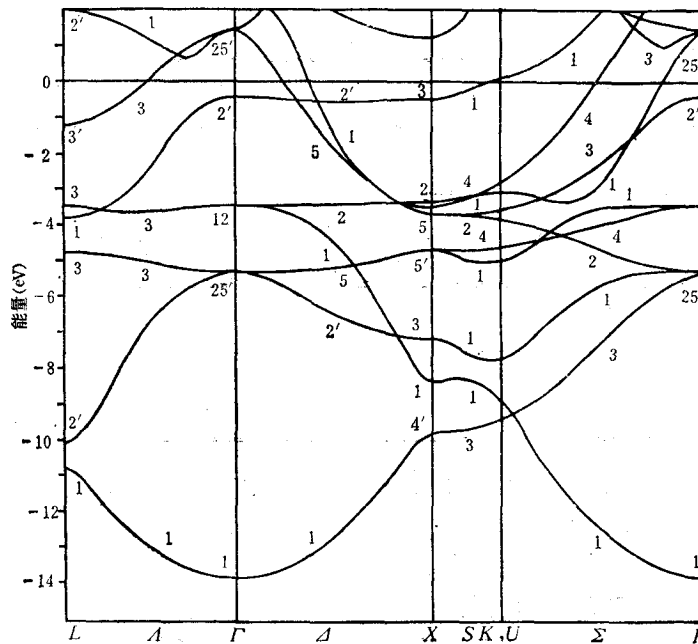
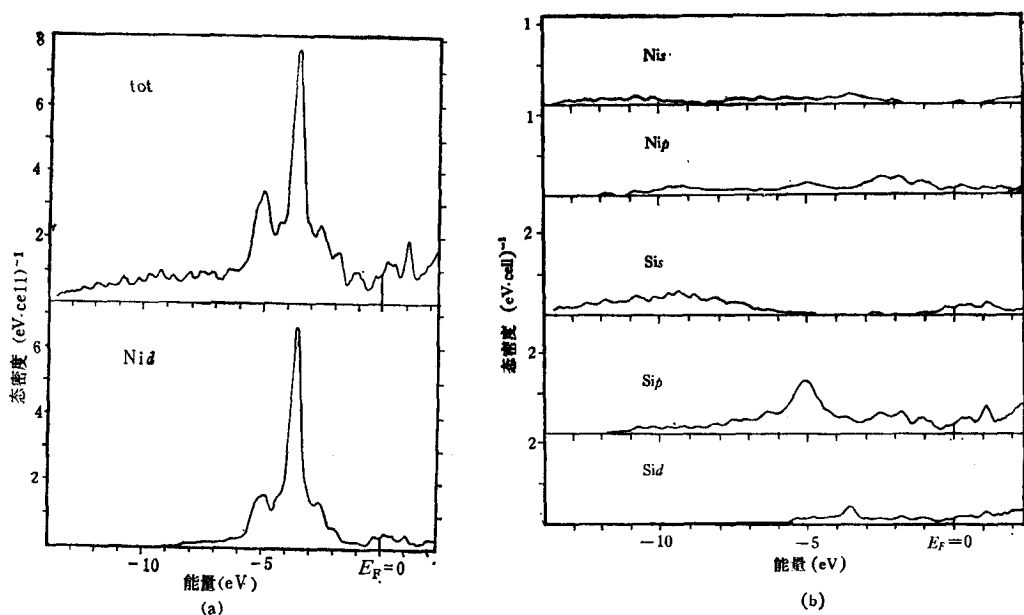


图 1 NiSi<sub>2</sub> 化合物沿 fcc Brillouin 区高对称轴的自洽 LMTO 计算能带结构

1) NiSi<sub>2</sub> 化合物具有氟化钙结晶结构, 点阵参数  $a = 5.406 \text{ \AA}$ .

图 2  $\text{NiSi}_2$  化合物的总态密度和依原子类型分类、依角量子数  $l$  分类的分态密度曲线表 2 每一 W-S 球内总电子数和依不同原子类型分类及依角量子数  $l$  分类的电子数

$\text{Ni}_l$	$\text{Ni}_p$	$\text{Ni}_d$	$\text{Ni}_{\text{tot}}$
0.69	0.99	8.45	10.13
$\text{Si}_l$	$\text{Si}_p$	$\text{Si}_d$	$\text{Si}_{\text{tot}}$
1.32	2.13	0.48	3.93

表 3  $\text{Ni } 3p_{3/2}$  能级在金属镍及  $\text{NiSi}_2$  化合物中的结合能  $E_b$   
取 Fermi 能作能量零点, 芯移  $\Delta E_b = E_b(\text{NiSi}_2) - E_b(\text{Ni})$  (eV)

	$E_b(\text{Ni})$	$E_b(\text{NiSi}_2)$	$\Delta E_b$
计算值	62.4	64.3	1.9
实验值 <sup>[9]</sup>	65.7	67.3	$1.60 \pm 0.39$

密度曲线上  $-5\text{eV}$  处峰, Fermi 能级附近是  $\text{Ni}_d\text{-Si}_p$  反键组合, 它们从 Fermi 能级以下  $-3.5\text{eV}$  处起,  $\text{Ni}_3p\text{-Si}_3p$  反键组合的主要贡献相应于 Fermi 能级以上的空轨道诸峰。介于成键及反键组合间的主峰几乎是纯镍的  $3d\text{-}e_g$  轨道, 仅混有少量  $\text{Si } 3d$  分量 (在  $\Gamma_{12}$  点混有约 7%  $\text{Si } 3d$  分量)<sup>[9]</sup>。从能带结构图清楚可见相应于  $d_{x^2-y^2}$  轨道的能级在 Brillouin 空间相当大范围内是十分平坦的, 因而它构成了态密度曲线上  $-3.56\text{eV}$  处的主峰。表 2 给出了每种原子在 W-S 球内的总电子数及依不同角量子数  $l$  分类的分量

1) 在硅化物中, 计入硅原子  $d$  轨道, 可以计及  $\text{Ni}_d\text{-Si}_d$  相互作用,  $\text{Si}_d$  态对总态密度贡献很小。

值. 由表 2 可见, 当生成 NiSi<sub>2</sub> 化合物时, 虽然与 Bylander 的结果相似镍原子将获得电子, 但数值上要小得多, 每个镍原子仅得到 0.13 个电子. 关于 CoSi<sub>2</sub> 化合物的详细结果我们将另行报道, 计算结果表明它的电荷转移更小, 每个钴原子仅得大约 0.1 个电子. 看来离子性对化学键的作用很小. 支持这一点的另一证明是 Ni3*p* 芯电子能级在 NiSi<sub>2</sub> 化合物中较之金属性镍向高结合能方向移动(表 3), 计算结果证实了 Franciosi 等人在 NiSi<sub>2</sub> 中观察到一个 Ni 3*p* 芯能级的正向移动<sup>1)</sup>. 这个移动现在可以用在 NiSi<sub>2</sub> 化合物中镍的电子组态变化来解释, 在 NiSi<sub>2</sub> 化合物中镍的 *d* 电子组态为 3*d*<sup>8.99</sup> (表 2) 而不是金属性镍的为 3*d*<sup>9.4</sup>, 因而尽管在 NiSi<sub>2</sub> 化合物中镍原子得到 0.13 个电子, 但在空的 *d* 轨道上却失去了 0.14 个电子, 因而导致减弱了对它的 3*p* 轨道的屏蔽作用. 这与 Franciosi 等人<sup>1)</sup> 的结果在富硅的镍硅化合物中镍倾向于变得类原子化相一致. 也就是说, 单个镍原子喜处在异类原子包围的环境中. 事实上, 在 NiSi<sub>2</sub> 及 CoSi<sub>2</sub> 化合物中每一个镍(或钴)原子正好规则地被八个硅原子所包围, 这也许就是这些化合物喜取氟化钙结构的原因. 尽管在 NiSi<sub>2</sub> 化合物中成键及非键 *d* 轨道都在 Fermi 能级以下深处, 是完全占满了的, 但需指出的是镍的 3*d* 轨道仅容纳了 8.5 个电子, 也就是说有相当数量的空 *d* 轨道(确切地说为 Ni 3*d*—Si 3*p* 的反键组合)出现在 Fermi 能级以上, 构成介于 1—2eV 处诸反键峰, 它们没有被电子所占据. 对 NiSi<sub>2</sub> 化合物金属性导电有贡献的正是在 Fermi 能级近旁的这些 Ni 3*d*—Si 3*p* 反键组合; 并且硅的 *s*, *p* 电子与镍的 *d* 电子对导电有近乎相等的贡献. 由于 Ni 3*d*—Si 3*p* 间很强的杂化成键作用, 使在 NiSi<sub>2</sub> 化合物中硅原子很难保持像在块状硅中的硅原子一样的 *sp*<sup>3</sup> 组态, 尽管硅原子的 *s*, *p* 部分状态密度曲线的一般特色仍与纯硅相应曲线十分接近, 但它的电子组态为 *s*<sup>1.3</sup>*p*<sup>2.1</sup>(*d*<sup>0.5</sup>), 介于 *s*<sup>2</sup>*p*<sup>2</sup> 及 *sp*<sup>3</sup> 组态之间.

对于谢希德教授的热忱指导, W. E. Spicer 教授及张开明、王迅同志有益的讨论表示感谢. 特别感谢吴自良教授的鼓励与支持以及上海计算技术研究所提供了良好的计算工作条件.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] S. P. Muraka, *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**(1980), 775.
- [ 2 ] K. N. Tu and J. W. Mayer, *Thin Film-Interdiffusion and Reactions*, Ed. J. M. Poate, K. N. Tu and J. W. Mayer (New York: Wiley Interscience), (1978), p. 10.
- [ 3 ] M. Schluter, *Thin Solid Films*, **93**(1982), 3;  
G. W. Rubloff and P. S. Ho, *Thin Solid Films*, **93**(1982), 21;  
G. W. Rubloff, *Surface Sciences*, **132**(1983), 268.
- [ 4 ] P. S. Ho, G. W. Rubloff, J. E. Lewis, V. L. Moruzzi and A. R. Williams, *Phys. Rev. B*, **22**(1980), 4784.
- [ 5 ] O. Bisi and C. Calandra, *J. Phys. C*, **14**(1981), 5479.
- [ 6 ] Y. J. Chabal, D. R. Hamann, J. E. Rowe and M. Schluter, *Phys. Rev. B*, **25**(1982), 7598.
- [ 7 ] D. M. Bylander *et al.*, *Phys. Rev. B*, **26**(1982), 6379.

1) Franciosi 等人<sup>[9]</sup>对块状硅化物 Ni<sub>2</sub>Si, NiSi 及 NiSi<sub>2</sub> 光电子谱研究, 给出它们的 Ni 3*p*<sub>3/2</sub> 芯移分别为 -0.36±0.39, -0.03±0.39 和 +1.60±0.39eV; 通过镍硅化合物系列时, Ni 3*p* 芯移不但大小上有变化, 而且符号也改变了.

- [ 8 ] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B*, **28**(1983), 1168.  
[ 9 ] A. Franciosi, J. H. Weaver and F. A. Schmidt, *Phys. Rev. B*, **26**(1982), 546.  
[10] D. A. Shirley, R. L. Martin, S. P. Kowalczyk, F. R. McFeely and L. Ley, *Phys. Rev. B*, **15**(1977), 544.  
[11] O. K. Anderson, *Phys. Rev. B*, **12**(1975), 3060;  
T. Jarlborg and G. Arbman, *J. Phys. F*, **6**(1976), 189.  
[12] Yu-Jeng Chang and J. L. Erskine, *Phys. Rev. B*, **26**(1982), 7031.

## ELECTRONIC STRUCTURE OF NiSi<sub>2</sub>

XU JIAN-HUA XIE LEI-MING

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

XU YONG-NIAN

(Institute of Modern Physics, Fudan University)

### ABSTRACT

The electronic structure of NiSi<sub>2</sub> was calculated by using the self-consistent LMTO method. Our result was found to be in reasonable agreement with the results of ARUPS photoemission experiment and other calculations. The change in the Ni electron configuration was found to be responsible for the Ni3*p*<sub>3/2</sub> core level binding energy shift; the decrease of Ni3*d* electrons weakened the screening effect for the Ni3*p* electrons. The result of calculation showed that the ionicity plays a minor role in chemical bond.