

从头计算方法比较 TiSi₂ 的 C54 相和 C49 相*汪涛 戴永兵¹ 欧阳斯可 沈荷生 王庆康 吴建生¹

(上海交通大学微纳米科学技术研究院;

¹上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200030)

摘要 采用平面波超软赝势描述多电子体系, 利用密度泛函理论和广义梯度近似, 计算出 C54 相和 C49 相 TiSi₂ 的晶格常数、体弹性模量、形成能、电子态密度 (DOS) 和 Mulliken 电荷布居等性质. 通过比较这两种物质的性质, 发现尽管两者形成能很相近, 但 C49 相结构对称性差、体弹性模量小、熔点低, Ti 原子 *d* 轨道的反键强、离子性弱. 这些性质上的差异和 C49 相 TiSi₂ 在固相反应中优先形成有关.

关键词: TiSi₂, 体弹性模量, 从头计算, 超软赝势

中图分类号: TN304.02, O641

金属硅化物广泛应用于大规模集成电路工艺中, 在尺寸不断缩小的集成电路接触和局部互连技术中有重要作用. 由于线宽及电路速度的要求在不断提高, 对硅化物形成工艺也提出了新的要求. TiSi₂ 目前在硅化工艺中应用最普遍, 它的电阻率低, 热稳定性较好. 另外, 因为氧在 Ti 中的溶解度高, 较之其它金属, Ti 层可以有效地减少氧对硅化反应的影响^[1], 而且氧在生成的硅化物中溶解度不高, Si 与 Ti 反应中产生雪犁效应使氧元素向表面扩散^[2].

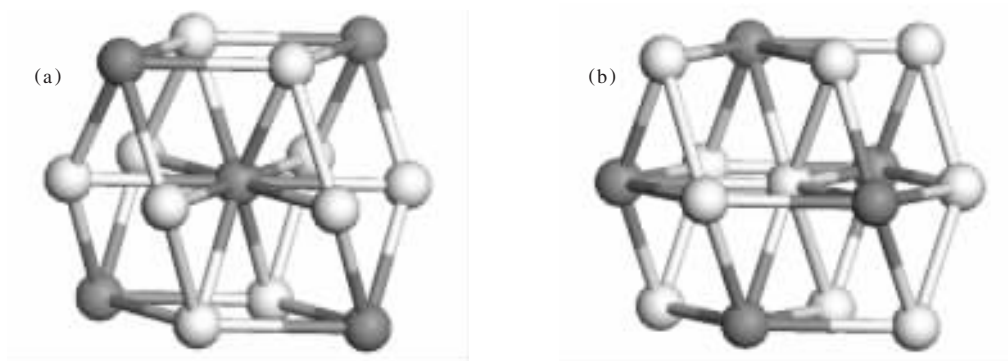
TiSi₂ 有两相, 分别是电阻较高的亚稳 C49 相 (电阻率为 60 ~ 70 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$) 和电阻较低的正交晶系 C54 相 (电阻率为 15 ~ 20 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$). 为了降低电阻, 需要采用 C54 相的 TiSi₂. C54 相形成一般采用两步退火完成, 原因之一是硅在硅化反应中是主要的扩散物质, 如果初始退火温度过高的话, 会形成过多的横向硅化物和桥连短路; 另外一个重要原因就是 C54 相 TiSi₂ 的形成受成核限制^[3]. 两步退火可以减少横向硅化物的形成 (一步退火后去除了富余的金属), 还能最终完成 C49 相向 C54 相的转变^[4]. 第一步退火通常是在 600 ~ 700 °C 的氮气保护下反应生成 TiSi₂ 的 C49 相, 其后在高温 (通常高于 800 °C) 下进行二次退火, 使 TiSi₂ 高阻的 C49 相转化成低阻的 C54 相. 随着集成度的提高, 线宽的缩小,

这种转化就越难, 往往需要提高退火温度以促进 C54 相成核^[5].

除了实验方面有大量的研究外^[6], 也对 C54 相 TiSi₂ 进行了广泛的理论研究. Miglio 等^[7-10] 采用紧束缚分子动力学方法研究 C54 相 TiSi₂ 的结构、电子和热力学特性、缺陷、扩散动力学和表面特性. 全势线性蛋糕模子轨道法 (full potential linear muffin-tin orbital method) 也被用来研究 C54 相 TiSi₂ 的弹性常数及其晶体结构^[11]. 但对 C49 相 TiSi₂ 的理论研究很少, Miglio 等^[8-10] 采用紧束缚分子动力学方法比较 C49 相和 C54 相在不同晶面的表面能, 并详细地研究了两种化合物中的缺陷, 如空位、间隙原子、层错等. 本文采用从头计算方法研究比较这两种化合物的性质差异.

1 计算模型和方法

采用量子力学模块 CASTEP (Cambridge serial total energy package) 进行计算. 在晶体周期性势场中, 采用三维周期性边界条件, 构筑 TiSi₂ 晶体^[12]. 将多电子体系波函数用平面波函数展开, 为了尽量减少平面波函数个数, 采用超软赝势 (ultrasoft pseudopotentials) 来描述离子实与价电子之间的相互作用. 在倒易空间中, 通过多次试算来确定平面波截断能 (E_{cut}), 增加该值能改善计算精度, 但却会延长

图1 C54相 TiSi₂中钛、硅原子周围近邻原子分布Fig. 1 First and second nearest neighbor atoms in C54 TiSi₂ surrounding Ti (a), and Si (b) (●:Ti; ○:Si)

计算时间,最后截断能定为 380 eV,使得晶胞总能量差别小于 0.01 eV/atom.对电子相关项采用密度泛函理论(DFT)和广义梯度近似(GGA)^[13]进行计算.在模型的结构优化中,采用了BFGS算法(Broyden Fletcher Goldfarb and Shanno, BFGS).为了达到较好的精度,计算采用的收敛条件为 $\leq 2.0 \times 10^{-6}$ eV/atom.计算中采用TiSi₂常规晶胞($a \times b \times c$)进行计算.

2 结果与讨论

表1所示为c-Si、c-Ti、C54相TiSi₂和C49相TiSi₂晶胞结构参数.C49相为体心正交结构,C54相是面心正交结构,内含紧密排列的准六边形结构.晶胞弛豫后,这两种硅化物中钛原子和硅原子周围近邻原子的分布如图1和图2所示,图中深色球代表钛原子而浅色球表示硅原子,中心原子和近邻原子之间的距离列在表2中.如图1(a)所示,在结构弛豫后的C54相结构中,离中心钛原子0.2555~0.2815 nm距离之间有十个硅原子构成最近邻原子层,其中六个分布在(001)面上构成一个准六边形,还有四个在钛原子形成四面体结构.钛原子的次近邻层有四个钛原子,离中心钛原子距离为0.3207 nm.图1(b)显示每个硅原子周围都有5个钛原子和5个硅原子位于最近邻原子层中,和中心硅原子的距离在0.2532~0.2815 nm之间.次近邻原子层

中有4个硅原子,与中心硅原子的距离为0.3201 nm或0.3220 nm.在C49相TiSi₂中,每个钛原子的最近邻原子层也有十个硅原子,通过对比图1(a)和图2(a),不难发现C49相中近邻原子不像在C54相结构中那样紧凑规整地排列,也不能在(001)面上形成准六边形结构,最近邻原子键角分布的不同削弱了在C49相中共价键.此外,在C49相中还存在两种硅原子分布方式(Si I和Si II),如图2(a,b)所示.可见C49相的对称性和稳定性都不如C54相.实验证明,在C49相TiSi₂中容易形成高密度的堆垛层错,特别是在沿**b**轴方向上,这可能导致它比C54具有更高的电阻,同时也证明C49相结构相对C54相而言不稳定^[14].

弛豫后晶格常数以及相应体积归纳于表3中.对于空间群为 $P6_3/mmc$ 的晶体钛,晶格常数实验值 $a = b = 0.2951$ nm, $c = 0.4679$ nm,理论计算出的晶格常数: $a = b = 0.2932$ nm, $c = 0.4674$ nm,晶胞体积的理论计算值和实验值相差仅-1.4%.晶体硅的空间群为 $Fd\bar{3}m$,计算出的晶格常数为0.537 nm,实验值是0.5431 nm,两者误差也仅有-1.1%.本文计算出的C54相和C49相TiSi₂晶格常数分别为 $a = 0.8140$ nm, $b = 0.4774$ nm, $c = 0.8483$ nm和 $a = 0.3514$ nm, $b = 1.3383$ nm, $c = 0.3534$ nm,该理论计算结果和表3中不同实验测量出的晶格常数也很接近.尽管这四种物质晶格常数理论计算值

表1 晶体硅、钛和TiSi₂的晶体结构参数Table 1 Structural data for the TiSi₂, c-Ti and c-Si

	Structure	Space group	Site	Special position	Prototype
c-Ti	A3	$P6_3/mmc$	Ti	(0, 0, 0)	Mg
c-Si	A4	$Fd\bar{3}m$	Si	(0.125, 0.125, 0.125)	Diamond
TiSi ₂	C54	$Fddd$	Ti	(0, 0, 0); (0.25, 0.25, 0.25)	TiSi ₂
			Si	$\pm(0.333, 0, 0)$	
	C49	$Cmcm$	Ti	$\pm(0, 0, 102, 0.25)$	ZrSi ₂
			Si I	$\pm(0, 0, 752, 0.25)$	
			Si II	$\pm(0, 0, 446, 0.25)$	

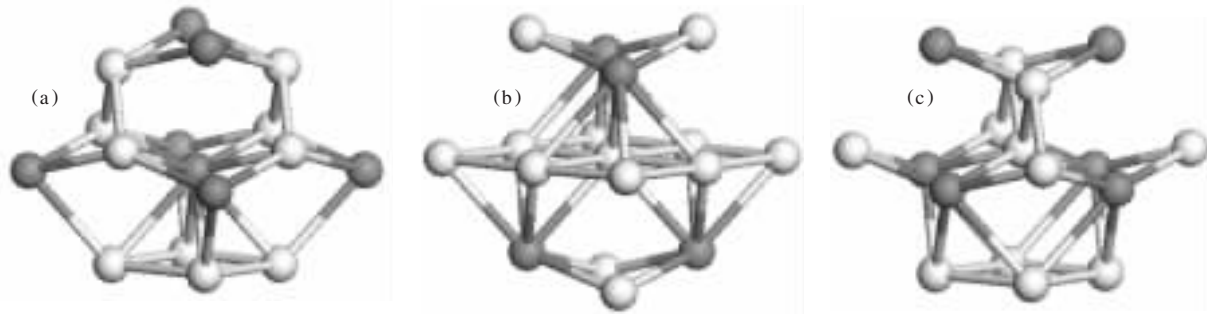


图 2 C49 相 TiSi₂ 中钛、Si I 和 Si II 原子周围近邻原子分布

Fig. 2 First and second nearest neighbors in the C49 TiSi₂ surrounding Ti (a), Si I(b), and Si II(c) (: Ti; : Si)

和实验值还是有微小误差，但这在广义梯度近似 (GGA) 的误差范围之内。

体弹性模量对材料而言是一个重要的参数，要用精确的方法来计算，计算结果和实验值对比见表 4。我们计算得到的 C54 相体弹性模量与文献 [16] 中报导的体弹性模量 (146.8 GPa) 相差较大，但和文献 15 中的实验结果 (126.9 GPa) 很接近。本文计算出来的 C49 相 TiSi₂ 体弹性模量略小于文献 [17] 的值 (102.9 GPa)，后者是通过杨氏模量 (E) 的实验值 (142 GPa) 和泊松比 ν (0.27) 计算出来的，计算公式为 $B = E / (3 - 6\nu)$ ， B 表示体弹性模量。弹性常数能够提供一些邻近原子之间键的特性和结构稳定性的一些信息。很明显，C49 相 TiSi₂ 的体弹性模量远小于 C54 相 TiSi₂ 的体弹性模量。这一方面可能和金属原子间距离有关，在 C49 相中金属原

子之间最短距离为 0.36 nm，而在 C54 相中该距离是 0.30 nm，减小了 16%。此外，C54 相密排的原子堆积层中存在准六边形的硅原子环，该结构也增加了 C54 相结构的刚性。众所周知，弹性常数和熔点之间有一定联系，较小的 C49 相的弹性模量也反映在其较低的熔点 [15-18]。

表 4 还列出每分子总能量计算值，C49 相和 C54 相的总能量几乎相等。Grimaldi 等 [19] 采用紧束缚分子动力学方法计算出两种物质的总能量差为 0.15 eV/atom。此外，文献报导两者的体自由能的差别估计为 0.02 ~ 0.05 eV/atom [20-21]。根据表 4 的数据可以计算出由 c-Ti 和 c-Si 形成 TiSi₂ 时，C54 相和 C49 相 TiSi₂ 的形成能分别为 -1.665、-1.664 eV。负值表明 Ti 和 Si 反应生成 TiSi₂ 是一个放热反应。本文理论计算出 C54 相 TiSi₂ 的形成

表 2 TiSi₂ 弛豫后的结构中钛、硅原子周围最近邻和次近邻原子分布

Table 2 First-neighbor and second-neighbor coordination around Ti and Si sites in TiSi₂

Central atom	C49			C54		
	Number of atom	Type	d/nm	Number of atom	Type	d/nm
Ti	4	Si II	0.2633	4	Si	0.2555
	2	Si I	0.2695	4	Si	0.2750
	2	Si I	0.2703	2	Si	0.2815
	2	Si II	0.2865	4	Ti	0.3208
	2	Ti	0.3600			
	2	Ti	0.3620			
	2	Ti	0.3850			
Si I	4	Si I	0.2553	2	Ti	0.2555
	2	Ti	0.2695	2	Ti	0.2750
	2	Ti	0.2703	1	Ti	0.2790
	2	Si II	0.3206	2	Si	0.2527
	2	Si II	0.3210	1	Si	0.2688
	2	Si I	0.3600	2	Si	0.2814
	2	Si I	0.3620	2	Si	0.3201
Si II	2	Si II	0.2393	2	Si	0.3218
	4	Ti	0.2633			
	2	Ti	0.2865			
	4	Si I	0.3210			
	2	Si II	0.3600			

表 3 实验与理论优化晶胞参数值及相应体积

Table 3 The equilibrium structural parameters from this work and from experiments

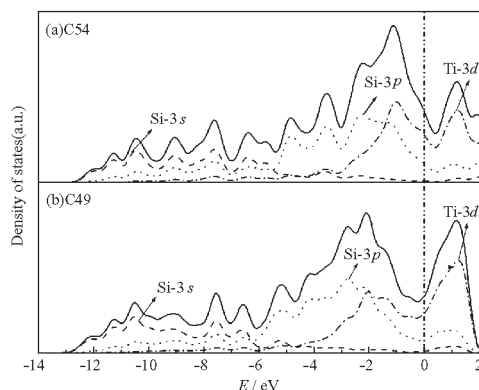
Phases	References	a/nm	b/nm	c/nm	V_0/nm^3
Ti	(this work)	0.2932	0.2932	0.4674	0.04018
	Ref. 22	0.2951	0.2951	0.4679	0.04075
Si	(this work)	0.5370	0.5370	0.5370	0.15485
	Ref. 22	0.5431	0.5431	0.5431	0.16019
C54-TiSi ₂	(this work)	0.8140	0.4774	0.8483	0.32965
	Ref. 24	0.8267	0.4800	0.8551	0.33932
	Ref. 25	0.8269	0.4798	0.8553	0.33934
C49-TiSi ₂	(this work)	0.3514	1.3383	0.3534	0.16620
	Ref. 26	0.3620	1.3760	0.3605	0.17957
	Ref. 14	0.3560	1.3610	0.3560	0.17249
	Ref. 17	0.3620	1.3760	0.3605	0.17001

表 4 TiSi₂ 的体弹性模量、总能量和原子的 Mulliken 电荷布居Table 4 Bulk modulus and calculated total energy and Mulliken electronic charges(in e) in TiSi₂

	B/GPa	References	Total energy (eV)	Mulliken population		
				Ti	Si I	Si II
C54-TiSi ₂	125.99	(this work)	-1824.3364	+0.09		-0.045
	146.80	Ref. 16				
	126.90	Ref. 15				
C49-TiSi ₂	94.6	(this work)	-1824.3355	+0.19	-0.04	-0.15
	102.9	Ref. 17				
Ti			-1605.5082			
Si			-108.5818			

能稍大于实验值 (-1.77 eV)^[22]. 实验值是在常温下测量得到的, 而本文理论计算条件是在 0 K , 所以理论值和实验值还有一些误差.

图 3(a) 是 C54 相 TiSi₂ 的电子态密度图, 它和文献 [11, 23] 报导的理论计算结果比较一致. 能量为零处是费米能级, 总电子态密度在费米能级附近恰好是波谷位置. 一方面和这两种金属硅化物的金属性相一致, 在 IC 工业中正是因为它具有金属性才被广泛地应用; 另一方面降低带结构能. C49 相电子态密度图形状和 C54 相的电子态密度图相仿, 但在 C49 相在费米能级以上有个更大、更尖锐的峰, 该峰对应于 Ti 原子 $3d$ 轨道的反键. 因为

图 3 TiSi₂ 的电子态密度图Fig. 3 Calculated density of states of TiSi₂

(a) C54 phase, (b) C49 phase

C54 相中较高的对称形使得钛原子 $3d$ 轨道和硅原子 $3p$ 轨道更有效地交迭, 所以相应费米能级以上的峰要比 C49 相的弱. 这也表明 C54 相 TiSi₂ 的更稳定.

表 4 还给出 TiSi₂ 的 Mulliken 电荷布居分析结果, 在 C54 相 TiSi₂ 中, 钛和硅的电荷分别是 $+0.090$ 和 -0.045 , 在相应 C49 相中钛原子电荷为 $+0.19$, 大于 C54 相中钛原子电荷. Si I 原子电荷为 -0.04 , 和 C54 相中硅原子电荷相近. Si II 电荷为 -0.15 , 大于 C54 相中硅原子电荷. 从两者的 Mulliken 电荷可见 C54 相比 C49 相离子性更强.

Miglio 等^[27]采用紧束缚分子动力学计算并比较 C54 相和 C49 相 TiSi₂ 的弹性性质和原子均方根位移, 推测由于 C49 相物理特性较“软”, 才优先形成. 我们用从头计算方法计算得到的结果也证实 C49 相 TiSi₂ 各方面性质较“软”, 如结构对称性差, 体弹性模量小, 熔点低, Ti 原子 d 轨道的反键强, 离子性弱. 尽管这两种硅化物的形成能很相近, 但当钛与硅发生固相反应时, 还是优先形成 C49 相 TiSi₂.

3 结论

本文采用从头计算方法计算出 C54 相和 C49 相 TiSi₂ 的晶体结构、形成能、电子态密度和 Mulliken 电

荷布居等性质, 对这两种金属硅化物有了进一步的了解. 和 C54 相 TiSi₂ 相比, C49 相 TiSi₂ 结构对称性差, 体弹性模量小, 熔点低, Ti 原子 3d 轨道的反键强, 离子性弱. 两种硅化物结构和性质的相差太大, 才使得从 C49 相向 C54 相转变需要较高的温度.

References

- Barbour, J. C.; Fischer, A. E.; Veen, J. F. *J. Appl. Phys.*, **1987**, **62**: 2582
- Gambino, J. P.; Colgan, E. G. *Mater. Chem. Phys.*, **1998**, **52**(2): 99
- Ottaviani, G.; Tonini, R.; Giubertoni, D.; Sabbadini, A.; Marangon, T.; Queirolo, G.; La Via, F. *Microelectron. Eng.*, **2000**, **50**: 153
- Pantel, R.; Levy, D.; Nicolas, D. *J. Appl. Phys.*, **1987**, **62**(10): 4319
- Roy, R. A.; Clevenger, L. A.; Cabral, C.; Saenger, K. L.; Brauer, S.; Jordan-Sweet, J.; Bucchignano, J.; Stephenson, G. B.; Morales, G.; Ludwig, K. F. *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, **66**(14): 1732
- Li, D. F.; Gu, C. Z.; Guo, C. X.; Yue, S. L.; Hu, C. W. *Chin. Phys. Lett.* **2003**, **20**(8): 1329 [李丹峰, 顾长志, 郭彩欣, 岳双林, 胡长文. 中国物理快报 (*Zhongguo Wuli Kuaibao*), **2003**, **20**(8): 1329]
- Iannuzzi, M.; Miglio, L.; Celino, M. *Phys. Rev. B*, **2000**, **61**(21): 14405
- Iannuzzi, M.; Raiteri, P.; Celino, M.; Miglio, L. *J. Phys. - Condens. Matter.*, **2002**, **14**: 9535
- Miglio, L.; Iannuzzi, M.; Raiteri, P.; Celino, M. *Microelectron. Eng.*, **2001**, **55**: 83
- Iannuzzi, M.; Miglio, L. *Surface Sci.*, **2001**, **479**: 201
- Ravindran, P.; Fast, L.; Korzhavyi, P. A.; Johansson, B.; Wills, J.; Eriksson O. *J. Appl. Phys.*, **1998**, **84**(9): 4891
- Seqall, M. D.; Lindan, P. J. D.; Probert, M. J.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Clark, S. J.; Payne, M. C. *J. Phys. - Cond. Matt.*, **2002**, **14**(11): 2717
- Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, **77**: 3865
- Beyers, R.; Sinclair, R. *J. Appl. Phys.*, **1985**, **57**(12): 5240
- Nakamura, M. *Metall. Mater. Trans. A*, **1994**, **25**: 331
- Hill, R. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, **1952**, **65**(5): 349
- Jongste, J. F.; Loopstra, O. B.; Janssen, G. C. A. M.; Radelaar, S. *J. Appl. Phys.*, **1993**, **73**(6): 2816
- Fine, M. E.; Brown, L. D.; Marcus, H. L. *Script Metallurgica*, **1984**, **18**: 951
- Grimaldi, M. G.; La Via, F.; Raineri, V.; Bocelli, S.; Galli, M.; Marabelli, F.; Bonoli, F.; Iannuzzi, M.; Miglio, L. *Microelectron. Eng.*, **1997**, **37**: 441
- Ma, Z.; Allen, L. H. *Phys. Rev. B*, **1994**, **49**(19): 13501
- Westbrook J. H. *Intermetallic compounds*. New York: Wiley, 1967: 38
- Lide, D. R. *Handbook of chemistry and physics*. 78th ed., Boca Raton: Chemical Rubber Company Press, 1997
- Ekman, M.; Ozolins, V. *Phys. Rev. B*, **1998**, **57**(8): 4419
- Rosenkranz, R.; Frommeyer, G. *Zeitschrift Fur Metallkunde*, **1992**, **83**: 685
- Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B*, **1994**, **49**(20): 14251
- Joint Committee on Powder Diffraction Standards, File 10-25527
- Miglio, L.; Iannuzzi, M.; Celino, M.; Pastorelli, R.; Bottani, C.; Sabbadini, A.; Pavia, G. *Appl Phys. Lett.*, **1999**, **74**(24): 3654

Comparison between C54 and C49 Phase of TiSi₂ by *ab initio* Calculations*

Wang Tao Dai Yong-Bing¹ Ouyang Si-Ke Shen He-Sheng Wang Qing-Kang Wu Jian-Sheng¹

(*Research Institute of Micro/ Nano Science and Technology, Shanghai Jiao Tong University;*

¹*School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030)*

Abstract The *ab initio* plane-wave ultrasoft pseudopotential method based on generalized gradient approximation (GGA) has been utilized to compare C49 and C54 TiSi₂ in terms of the structural, elastic and electronic properties. It has been found out that C49 TiSi₂ has less symmetry and smaller bulk modulus, lower melting point, stronger antibonding states above Fermi level, weaker ionicity than C54 TiSi₂, even though their formation energies are almost equal to each other.

Keywords: TiSi₂, Bulk modulus, *Ab initio*, Ultrasoft pseudopotential