

# Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si 表面 Si 生长过程的扫描隧道显微镜研究\*

汪 雷<sup>1)2)</sup> 唐景昌<sup>1)</sup> 王学森<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 浙江大学物理系, 杭州 310027)

<sup>2)</sup> 香港科技大学物理系, 香港)

(2000 年 10 月 1 日收到, 2000 年 10 月 21 日收到修改稿)

利用原位扫描隧道显微镜和低能电子衍射分析了 Si 的纳米颗粒在 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si(111) 和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si(100) 表面生长过程的结构演变. 在生长早期  $T$  为 350—1075K 范围内, Si 在两种衬底表面上都形成高密度的三维纳米团簇, 这些团簇的大小均在几个纳米范围内, 并且在高温退火时保持相当稳定的形状而不相互融合. 当生长继续时, Si 的晶体小面开始显现. 在晶态的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(0001) 和 Si(111) 表面, Si 的 (111) 小面生长比其他方向优先, 生长方向与衬底 Si(111) 方向一致. 最后在大范围内形成以 (111) 为主的晶面. 相反, 在非晶的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表面, 即 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si(100), Si 晶体的生长呈现完全随机的方向性, 低指数面如 (111) 和 (100) 面共存, 但它们并不占据主导地位, 大部分暴露的小面是高指数面如 (113) 面. 对表面生长过程进行了探讨并给出了合理的物理解释.

关键词: 氮化硅, 扫描隧道显微镜, 纳米颗粒

PACC: 6116P, 6855

## 1 引 言

近年来, 由于微电子技术的发展和需要, 对单晶硅上的氮化硅薄膜的形成、性质和结构的研究越来越引起人们的重视<sup>[1-6]</sup>. 相比于传统的二氧化硅材料, 氮化硅有着显著的优点. 氮化硅可以作为在单晶硅上的介电层材料, 它在强电场或高的工作温度下比二氧化硅更加稳定<sup>[7]</sup>. 同时氮化硅能更有效地阻止杂质(例如 B)扩散. 所以, 氮化硅被当作一种未来的二氧化硅的替代材料, 并可应用在金属氧化物半导体场效应管(MOSFET)、存储电容等微电子器件之中, 并能够有效地减小集成电路的尺寸.

氮化硅薄膜可以通过将单晶硅暴露在氮化气体如 NH<sub>3</sub>, NO, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 或氮原子和离子之中形成<sup>[7-10]</sup>. 扫描隧道显微镜 (STM) 和低能电子衍射 (LEED) 研究已经发现在 Si(111) 上有序的氮化硅薄膜可以形成两种表面周期结构:  $8 \times 8$  和  $8/3 \times 8/3$ <sup>[5]</sup>, 但在生成的氮化硅薄膜表面存在很多缺陷. 与此不同, 在 Si(100) 表面氮化则会形成非晶的氮化硅薄膜. 这是由于 Si(111) 与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(0001) 的晶格失配很小(约为 1%)<sup>[5]</sup>, 而 Si(100) 与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 则存

在较大的晶格失配.

另一方面, 在半导体器件技术和表面物理领域, 金属或半导体在氮化硅薄膜上的生长也已成为一个越来越重要的课题. 例如, 高质量的氮化钾在 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(0001) 和 Si(111) 薄膜表面生长的研究<sup>[11]</sup>, 这在以 Si 为基底电路的光电集成设备上有应用的前景. 金属或半导体的生长会受到氮化硅薄膜的结构和性质影响, 而目前关于这方面的研究还非常缺乏.

本文报道 Si 在氮化硅表面气相沉积生长的系统实验研究. 分别考察了 Si 在有序的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(0001) 和 Si(111) 表面和无序的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si(100) 表面的生长过程, 从不同的生长形貌了解衬底结构对 Si 生长过程的影响. 同时, 也考察了不同的生长温度和退火温度对生长的 Si 层的影响.

## 2 实验过程

实验系统为 OMICRON 超高真空系统(包括一个分析室和一个准备室, 室压低于  $10^{-8}$  Pa). 系统配备 STM, LEED 和俄歇电子能谱(AES)设备可原位观测 Si 在氮化硅表面的生长情况. Si(111) 样品的制备通过切割 Si 片( $n$ 型,  $\rho$  约为  $10 \Omega\text{cm}$ ) 然后放在

\* 国家自然科学基金(批准号: 19974036) 及香港 SAR 科研补助金委员会(批准号: HKUST6127/97P, HKUST6154/99P) 资助的课题.

由耐热金属制成的预先除气过的样品架上,在  $T$  低于 1125 K 除气约 24 h,再在分析室内高温退火 ( $T$  为 1530 K) 1 min 以去除表面氧化物和污染物,退火时室压保持低于  $3 \times 10^{-7}$  Pa. 用 STM, LEED 观测可以发现,这时样品表面形成清洁的 Si(111)  $7 \times 7$  再构表面. 随后样品的氮化在准备室里进行,清洁的 Si 样品保持在 1175 K 暴露于  $5 \times 10^{-6}$  Pa 氨气中 20 min,然后在 1175 K 真空退火 2 min,这样在样品表面将形成一层氮化硅薄膜. 在分析室中用 STM 观测,氮化硅薄膜呈现  $3.07 \text{ nm}$  ( $0.384 \text{ nm} \times 8$ ) 周期性的原子结构,同时 LEED 图像也显示出三度对称的“ $8 \times 8$ ”的再构衍射点[分别见图 1(a)和(b)]. 综上所述,  $\text{Si}_3\text{N}_4(0001)$  薄膜已经在 Si(111)表面上形成<sup>[5]</sup>. 从 STM 图像还可以发现有很多的晶格缺陷存在于  $\text{Si}_3\text{N}_4(0001)$  表面[见图 1(a)]. 用同样的实

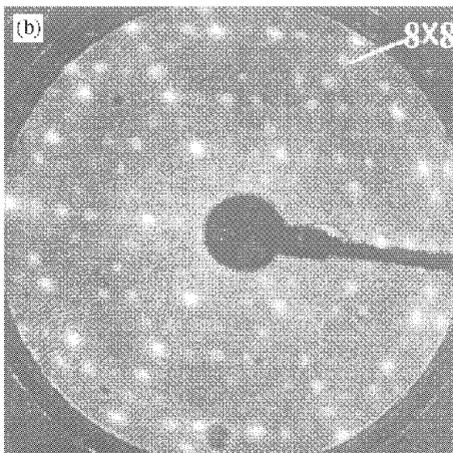
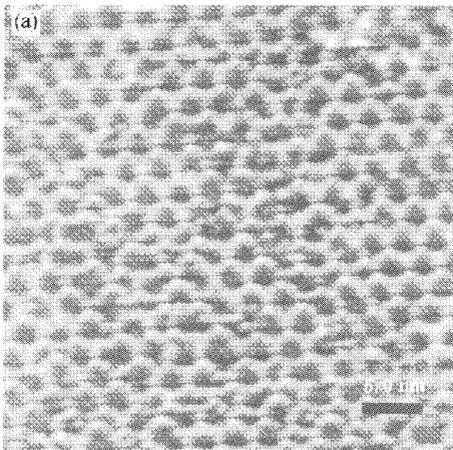


图1  $\text{Si}_3\text{N}_4$  生长在 Si(111) 衬底上的 STM 和 LEED 图像 (a) 为  $40.0 \text{ nm} \times 40.0 \text{ nm}$  空态 STM 图像,  $V_s = +4.06 \text{ V}$ ,  $I_T = 0.11 \text{ nA}$ , 图中示出  $3.07 \text{ nm}$  周期性的再构原胞; (b) 为  $\text{Si}_3\text{N}_4(0001)$  薄膜在电子能量为  $30 \text{ eV}$  时的 LEED 图像, 图中示出“ $8 \times 8$ ”周期性衍射点

验方法氮化 Si(100) 样品表面, 结果形成非晶的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜. 因为 Si(100) 和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  之间没有良好的晶格相似性, 所以 Si(100) 上的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  是各向同性的非晶薄膜(见图 2). 从 LEED 观测图像里没有发现任何的衍射点也可以证实这种  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜是完全非晶的.

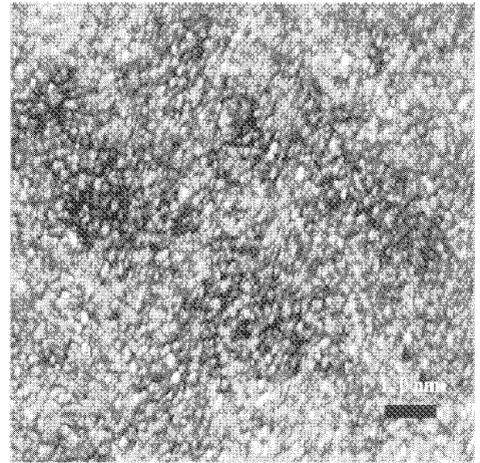


图2 非晶的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜的 STM 图像  $10.0 \text{ nm} \times 10.0 \text{ nm}$ ,  $V_s = +2.91 \text{ V}$ ,  $I_T = 0.28 \text{ nA}$ . Si(100) 单晶暴露在  $5 \times 10^{-6}$  Pa  $\text{NH}_3$ , 温度保持 1175 K 氮化 20 min, 接着在 1175 K 真空退火 2 min 形成

Si 在  $\text{Si}_3\text{N}_4$  表面上的气相沉积通过分析室内的热蒸发硅源进行, 蒸发过程室压保持低于  $4 \times 10^{-8}$  Pa. 比较生长早期的 STM 测量和生长后期对几百纳米厚度 Si 覆盖层的透射电子显微镜 (TEM) 测量, 可以确定 Si 的蒸发速率约为  $1.0 \text{ nm}/\text{min}$ .

### 3 实验结果

#### 3.1 Si 在 $\text{Si}_3\text{N}_4(0001)$ / Si(111) 表面的生长

首先, Si 被沉积在有序的  $\text{Si}_3\text{N}_4(0001)$  / Si(111) 表面上. 生长过程中衬底温度保持在 1075 K. 在不同的生长阶段获取了一系列的关于结构演化的 STM 图像(见图 3). 在生长早期(约  $15.0 \text{ nm}$  厚度的 Si 沉积), 在表面上形成高密度的三维团簇[见图 3(a)]. 这些团簇形状浑圆, 大小均在几个纳米范围内, 并且在生长或退火温度在  $350\text{--}1075 \text{ K}$  范围内保持相当的稳定性而不相互融合. 这可能是由于团簇内部原子间存在强的相互作用而与衬底的相互作用则相对较弱, 所以即使在高温下团簇间的粒子转移也很困难, 从而形成较稳定的纳米颗粒. 随着 Si

继续沉积,小颗粒开始长大,但形状变得不规则,可观察到小晶面开始在顶部形成,但从 STM 图像中难以分辨这些小面的结构细节[见图 3(b)].当 Si 沉积厚度超过 200.0 nm 时,大部分顶面均显示出 Si (111)晶面的特征,并且它们的取向与衬底 Si(111)的方向一致.这些(111)方向的 Si 岛生长明显快过其他方向的团簇.最终导致 Si(111)晶面成为整个表面上的主体结构[见图 3(c)].

### 3.2 Si 在 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(100)$ 表面的生长

作为比较,本文以 Si(100)为基底,将 Si 气相沉积在非晶的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  表面上.结果发现有不同的生长现象.实验条件保持与前面的实验一致,同样获得了

不同生长阶段的 STM 图像(见图 4).生长早期,在表面上形成高密度的三维团簇,这些颗粒与在  $\text{Si}_3\text{N}_4(0001)/\text{Si}(111)$  表面形成的颗粒很相似,它们都呈规则的圆形,大小约为几个纳米[见图 4(a)].这些纳米颗粒在不同生长温度或真空退火下也保持稳定.但随着 Si 沉积量的继续增加, Si 的颗粒体积增大而形成不规则的形状以及各种倾斜的晶面,而且顶面并不平整[见图 4(b)],这与前面的生长情况不同.在生长后期,较大的晶体岛形成,形状呈多面体,暴露出各种晶向的晶面.低指数面如(111)和(001)面同时存在但并不占主导地位.还有很多的高指数面如(113)面也存在于表面上[见图 4(c)和(d)].

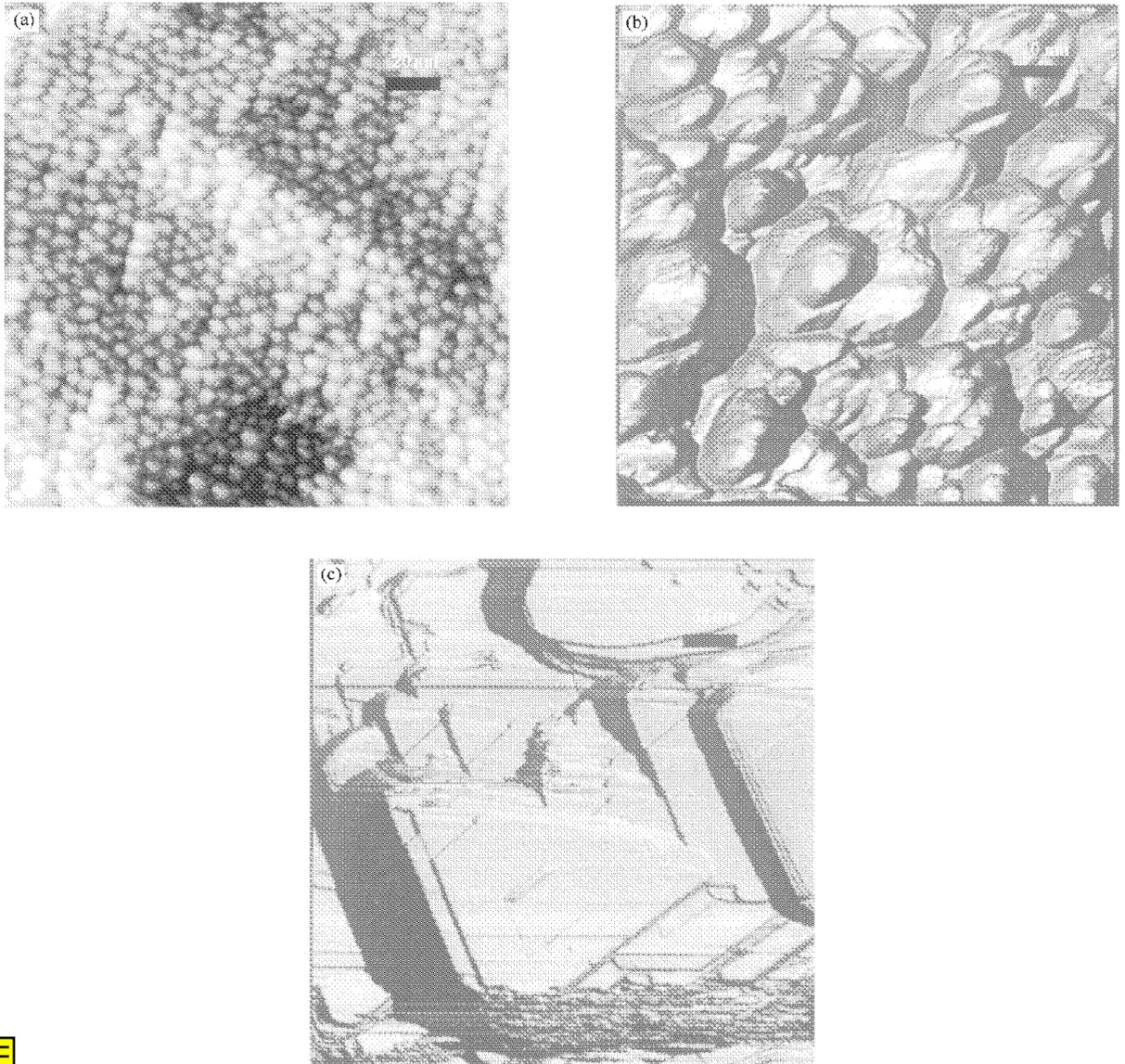


图 3 Si 气相沉积在  $\text{Si}_3\text{N}_4(0001)$  上不同阶段的 STM 图像  $T = 1075 \text{ K}$ . (a)为早期, 15.0 nm 厚度的 Si 沉积 (b)为中期, 105.0 nm Si 沉积 (c)为后期, 360.0 nm Si 沉积, 顶面为(111)晶向

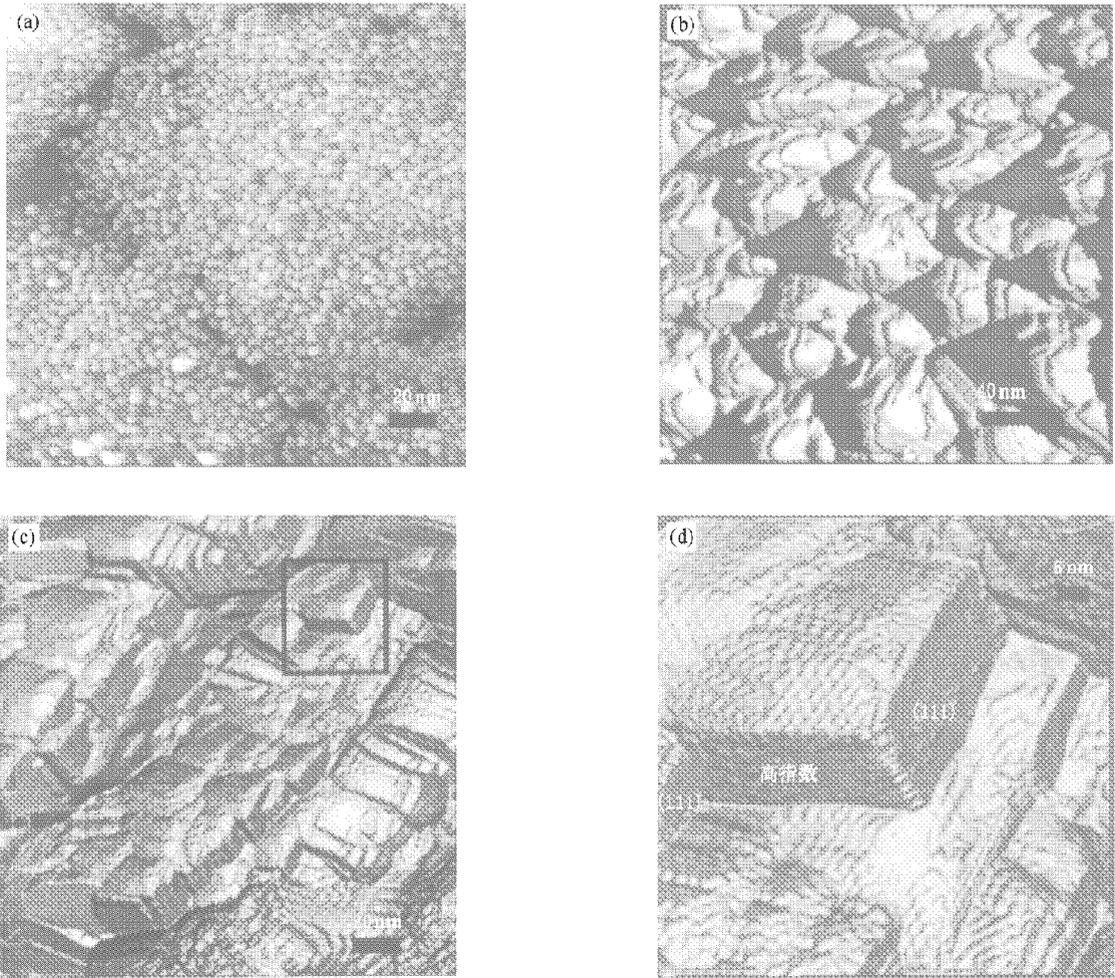


图4 Si气相沉积在非晶的 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 上不同阶段的STM图像  $T = 1075\text{ K}$ . (a)为早期, 22.5 nm厚度的Si沉积 (b)为中期, 180.0 nm Si沉积 (c)为后期, 450.0 nm Si沉积 (d)为(c)的部分区域放大图

## 4 讨 论

从上述实验结果可以发现, 在生长早期, 不管在有序的或无序的 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 表面, 总是形成高密度的稳定的三维团簇. 这种三维岛状生长模式(Volmer-Weber mode)可以从近平衡态的热力学观点来考察.  $\text{Si}$ 的表面自由能定义为 $\gamma_{\text{Si}}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的表面自由能为 $\gamma_{\text{SiN}}$ ,  $\text{Si}$ 和 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 之间的界面能则为 $\gamma_{\text{int}}$ . 很明显 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 薄膜可以层状生长模式外延在 $\text{Si}$ 表面上, 即 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 浸润 $\text{Si}$ . 这证明 $\gamma_{\text{int}} + \gamma_{\text{SiN}} \leq \gamma_{\text{Si}}$ . 而 $\text{Si}$ 以岛状凝聚生长模式生长在 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的表面上, 即 $\text{Si}$ 不浸润 $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 所以有 $\gamma_{\text{int}} + \gamma_{\text{Si}} > \gamma_{\text{SiN}}$ . 从而可以推论出 $\gamma_{\text{Si}} > \gamma_{\text{SiN}}$ . 上述讨论对无序或有序 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 表面上的生长都适用.

$\text{Si}$ 的生长结构受衬底性质的影响较大. 当衬底是晶态的 $\text{Si}_3\text{N}_4(0001)$ 时,  $\{111\}$ 晶面将会在表面大

范围地形成, 并且方向平行于基底的 $S(111)$ . 这主要是由于 $\text{Si}_3\text{N}_4(0001)$ 与 $S(111)$ 两者之间的晶格失配很小(约为1%). 当衬底是非晶态的 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 时, 两者之间不存在晶格相似性, 导致 $\text{Si}$ 晶体的生长方向存在随机性, 所以在表面上形成了很多的各种指数类型的小面.

在技术应用上希望得到层状的薄膜结构, 但是从热力学上看, 由于 $\text{Si}$ 不浸润 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 表面, 很难在 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 上形成原子级平滑的 $\text{Si}$ 薄膜. 所以有效的措施是使生长过程远离平衡态, 如分子束外延、低温生长和较快的沉积速率, 这时对生长过程起决定作用的是其动力学性质, 如扩散常数、扩散势垒等. 而其热力学性质如能量将不再起决定作用. 另外的有效方法是使用适当的表面活性剂, 以增加岛密度, 改善衬底与吸附层之间的相互作用性质, 使层状生长成为可能. 例如,  $\text{Sb}$ 已经被证明是一种很有效的表面活性剂, 在外延生长系统 $\text{Ge}/\text{Si}$ 和 $\text{Ag}/\text{Ag}$ 中很好地

实现了岛状生长到层状生长的过渡<sup>[12,13]</sup>.

实验结果证明一定范围内衬底温度或退火的影响对两种表面上的 Si 生长都很小,岛密度和形状都不随温度而改变.这可能是由于异质成核机制在生长早期成核阶段占据优势.由于氮化硅薄膜上存在很多缺陷,这些缺陷可以成为后来生长 Si 的成核中心,这种成核方式属于异质成核.而在这些核心上所凝聚形成的 Si 岛的密度不会随温度,沉积速率等条件改变.

## 5 结 论

利用超高真空条件下热力学沉积的方法系统地考察了 Si 在不同氮化硅薄膜上的生长过程,可以得出以下结论:

1. 在生长早期,在有序和无序的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜上都形成稳定的圆形纳米颗粒.

2. 在生长中期,有序  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜上开始形成顶面平整的 Si 的小面,而非晶的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜上则形成形状不规则的小晶粒,但顶部并不平整,晶面的取向具有随机性.

3. 在生长后期,有序  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜上形成大面积的平整顶面,其取向以 Si{111}晶向为主.而非晶的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜上则形成多晶面暴露的大晶体,形状为多面体,低指数面(111)和(001)面与高指数面(113)面等共存.

感谢香港科技大学物理系和浙江大学材料科学系李宗全教授帮助完成了样品的 TEM 分析,提供了薄膜厚度的有关数据.

[1] J.F. Delord, A.G. Schrott, S.C. Fain, Jr., *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**(1980), 517.

[2] D.V. Tsu, G. Lucovsky, M.J. Mantini, *Phys. Rev.*, **B 33**(1986), 7069.

[3] R. Wolkow, Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988), 1049.

[4] C. Tinadall, L. Li, O. Takaoka, Y. Hasegawa, T. Sakurai, *Surf. Sci.*, **380**(1997), 481.

[5] X.S. Wang, G. Zhai, J. Yang, N. Cue, *Phys. Rev.*, **B 60**(1999), 2146.

[6] G. Zhai, J. Yang, N. Cue, X.S. Wang, *Thin Solid Films*, **366**(2000), 121.

[7] T.P. Ma, *IEEE Trans. Electron Devices*, **45**(1998), 680.

[8] E. Bauer, Y. Wei, T. Müller, A. Pavlovska, I.S.T. Tsong, *Phys. Rev.*, **B 51**(1995), 17891.

[9] B. Röttger, R. Kliese, H. Neddermeyer, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 149**(1996), 1051.

[10] D. Bolmont, J. L. Bischoff, F. Lutz, L. Kubler, *Appl. Phys. Lett.*, **59**(1991), 2742.

[11] Y. Nakada, I. Aksenov, H. Okumura, *Appl. Phys. Lett.*, **73**(1998), 827.

[12] M. Horn-von Hoegen, B.H. Müller, A. Al-Falou, M. Henzler, *Phys. Rev. Lett.*, **71**(1993), 3170.

[13] H.A. Van der Vegt, H.M. Van Pinxteren, M. Lohmeier, E. Vlieg, J.M.C. Thornton, *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1992), 3335.

# SCANNING TUNNELING MICROSCOPY STUDY OF Si GROWTH ON Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si SURFACE\*

WANG LEI<sup>1,2)</sup> TANG JING-CHANG<sup>1)</sup> WANG XUE-SEN<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> (Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

<sup>2)</sup> (Department of Physics, Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong, China)

(Received 1 October 2000; revised manuscript received 21 October 2000)

## ABSTRACT

The growth of Si on silicon nitride surfaces has been studied using in situ STM, low energy electron diffraction and Auger electron spectroscopy. In the early stage ( $T = 350\text{--}1075\text{ K}$ ), Si nano-clusters can appear on different substrates. These clusters are round with sizes in the range of several nanometers. They are also rather stable when the substrate temperature changes (or annealing). As these clusters grow continually, crystalline facets start to form. On the crystalline Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (0001) / Si (111), Si islands with (111)-oriented top facets grow faster than others, and they are aligned with the original Si (111) substrate. Finally, Si (111) became the dominant feature on the whole surface. In contrast, on the amorphous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> surface, Si islands grow in random orientation. Low-index facets, such as (111) and (100), and high-index facets, such as (113), coexist. Some discussions are given to explain the above growth procedures.

**Keywords** : silicon nitride, scanning tunneling microscopy, nano-clusters

**PACC** : 6116P, 6855

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19974036), and the Research Grant Council of Hong Kong SAR (Grant No. HKUST6127/97P, HKUST6154/99P).