

Sr/Si(100) 表面 TiSi₂ 纳米岛的扫描隧道显微镜研究杨景景¹⁾ 杜文汉^{2)†}

1) (常州工学院物理实验中心, 常州 213002)

2) (中国科学技术大学微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026)

(2010年2月24日收到; 2010年6月27日收到修改稿)

为了解半导体衬底与氧化物之间存在的相互作用, 以及量子尺寸效应对不同再构体的影响, 制备了 1—2 个原子层厚的 TiSi₂/Si(100) 纳米岛, 并使用扫描隧道显微镜 (STM) 表征手段详细地研究了 TiSi₂/Si(100) 纳米岛的电子和几何特性. 结果发现: 这些纳米岛表面显示出明显的金属性; 其空态 STM 图像具有典型的偏压依赖性: 在高偏压下 STM 图像由三聚物形成的单胞构成, 并在低偏压下 STM 图像显示为密堆积的图案, 这些不同的图案反映出不同能量位的态密度有明显差异.

关键词: TiSi₂ 纳米岛, Sr/Si(100) 表面, 扫描隧道显微镜

PACS: 73.20.At, 68.37.Ef, 81.07.-b

1. 引言

由于量子隧穿效应的影响, 现代半导体技术一直在寻找新的高介电常数材料来替代传统栅介质层 SiO₂^[1-8]. 在下一代的集成电路器件中, 介电常数相对较低的 HfO₂ 已经不合需求, 栅极介电层必须使用介电常数更高的氧化物, 如 SrTiO₃ (室温下 SrTiO₃ 体材料介电常数在 300 左右, 比 SiO₂ 的 3.4 高两个数量级) 等. 而 SrTiO₃ 作为典型的氧化物衬底, 在高温超导氧化物的生长中也起到很重要的作用.

在 Si 衬底上生长出 SrTiO₃ 的氧化物外延膜, 它的单晶表面在不同的退火条件会产生很多不同的再构表面, 最为常见的包括 $c(4 \times 4)$, (2×2) 和 $(\sqrt{13} \times \sqrt{13}) - R33.7^\circ$ 等^[9]. 以上这些都是在校厚的 SrTiO₃ 薄膜或单晶条件时取得的结果. 而在薄膜厚度较薄情况下, 比如 1—2 个原子层的厚度, Kourkoutis 等人^[10] 确认在 SrTiO₃ 初始生长时出现了相分离的现象, 即只会形成 Sr/Si(100)- 2×1 再构表面与岛状 SrTiO₃ 共存的现象, 不会形成完整的 SrTiO₃ 膜. 这些岛的结构是什么样的, 岛的表面是什么样的电子结构和几何结构, 上述研究中并没有给出.

在本文中, 借助于扫描隧道显微镜这一表面科

学的有力工具^[11], 我们研究退火处理前后 SrTiO₃/Si(100) 表面的变化情况. 退火后的表面上出现具有再构结构的 TiSi₂ 纳米岛, 加深了热退火处理对 SrTiO₃/Si(100) 这一氧化物-半导体体系界面特性的理解.

2. 实验过程

由于 SrTiO₃ 的氧化物外延膜直接在 Si 衬底上的生长较为困难, 较为可行的方法是在 Si 衬底上制备一层 Sr/Si 再构, 在此基础上实现 SrTiO₃ 的氧化物外延膜的生长.

2.1. 衬底制备

实验所使用的仪器系统是一套完整的超高真空系统, 主要由以下几个部分组成: 进样室、样品中转室、分子束外延 (MBE) 室、STM 分析室. 将 Si(100) 衬底用超纯水和丙酮分别超声清洗数遍之后在 650 °C 下去气 12 h 以上, 去除有机杂质. 然后在极短时间内通较大电流使其温度达到 1200 °C, 并保持 30 s 以上. 在 15—30 min 内将 Si 片温度降到室温. 经过这样的步骤, 我们获得了表面缺陷率在几个百分比以内的典型 Si(100)- 2×1 再构. 然后将 Si(100)- 2×1 衬底通过真空机械手转移至 MBE 室,

† 通讯联系人. E-mail: whdu@mail.ustc.edu.cn

利用 SrO(99.9%, ALDRICH) 陶瓷靶进行激光脉冲沉积 SrO. 在 500—550 °C 范围里, 经过退火处理得到了再构为 Sr/Si(100)-2 × 1 的衬底, 如图 1 所示.

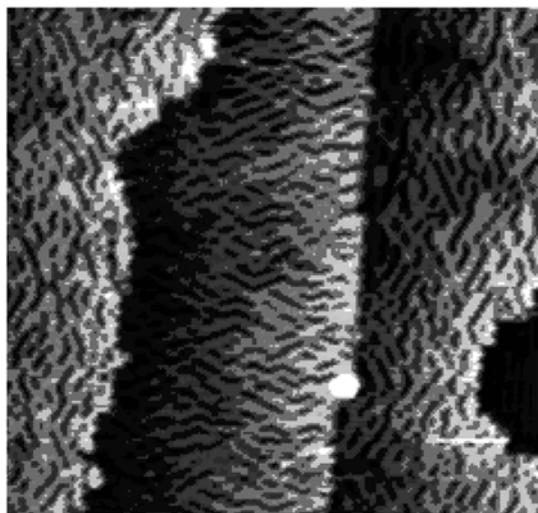


图 1 Sr/Si(100)-2 × 1 表面的 STM 图形

2.2. 样品制备

将样品高纯(99.999%, Aldrich) SrTiO₃ 研磨 48 h 以上, 利用压靶机在 15 MPa 的压力下保压 1 h, 然后在高温烧结炉(KSL-1700X)中 1300 °C 下烧结 24 h, 经过烧结后形成致密的浅黄色 SrTiO₃ 陶瓷靶. 从 XRD 结果中(如图 2 所示)可以看出该陶瓷靶最高峰是 SrTiO₃(110) 面, 与自然状态下最稳定的(110) 能量面相一致, 同时观察到有一定的 TiO₂ 相出现, 这就相当于富钛的靶材.

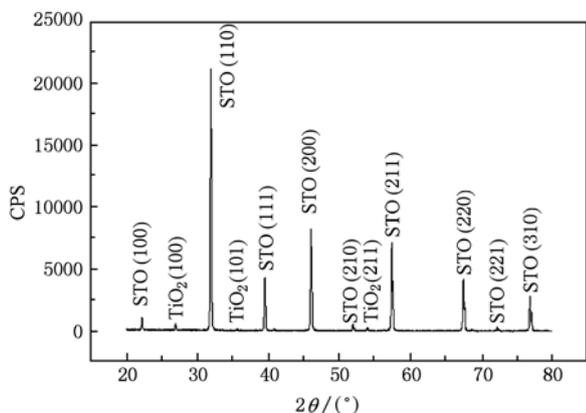


图 2 SrTiO₃ 多晶陶瓷靶的 XRD 图谱

在上述 Sr/Si(100)-2 × 1 衬底上, 利用脉冲激光沉积方法在室温下生长 0.5 nm 左右的 SrTiO₃

膜, 原位 600 °C 退火处理 20 min 以上, 使表面出现再构.

3. 结果分析

3.1. 退火前后的样品形貌

退火处理前的表面如图 3 所示, 可以看到表面上没有出现明显的结构, 是一层非晶膜.

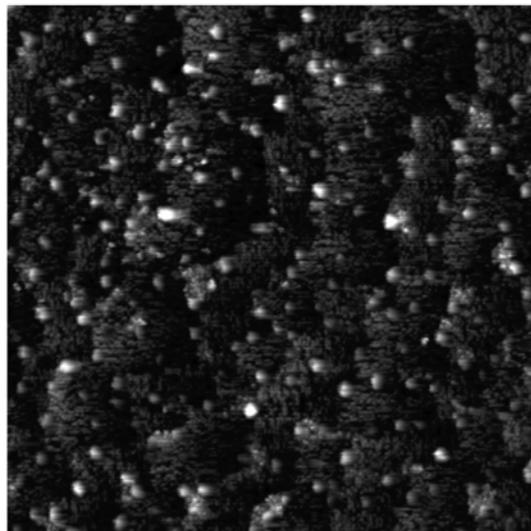


图 3 0.5 nm 厚 SrTiO₃ 膜未退火前的 STM 形貌像

经过退火处理后, 出现了图 4 所示的情况: 大面积 Sr/Si(100)-2 × 1 再构与一些直径几个纳米的纳米岛共存, 除了 2 × 1 其余区域为 Sr/Si(100)-2 × 3 再构的表面. 依赖于退火处理长短, Sr/Si 再构变化情况是: 初始时是大面积 Sr/Si(100)-2 × 1 与小的纳米岛共存, 后来出现 Sr/Si(100)-2 × 3 与 Sr/Si(100)-2 × 1^[12,13] 和纳米岛共存, 再退火会形成 Sr/Si(100)-2 × 3 与纳米岛共存.

3.2. 纳米岛的表面形貌特性

从图 5 中可以看到该岛的表面存在很强的偏压依赖性: 空态高偏压下(2.5 V)表面(图 5(a))的图像基本是由三角形的图案构成, 仔细观察这些三角形可以发现它们是类似三聚物(Trimer)的结构, 在一个三角形图案中出现三个亮点, 我们用小圆在图中表示这个三聚物; 随着偏压的降低, 三角形逐渐变的模糊, 在 0.9 V 左右时表面图像(图 5(b))显示的是类似紧密堆的原子结构, 偏压再降低至 0.5 V,

图像(图 5(c))又发生了变化,原本三聚体亮的位置暗淡下去,周围变亮,且能观察到以这些三聚体为中心的六个大点. 占据态时表面的 STM 图像(图 5(d))为正常的密堆积结构,没有观察到三聚物的

出现. 这些不同的偏压依赖图像使得我们更加关心这些不同位置的电子态到底有何种差异? 为此我们选取两个典型位置获取其电子结构,图 6 所示即给出我们获得的结果.

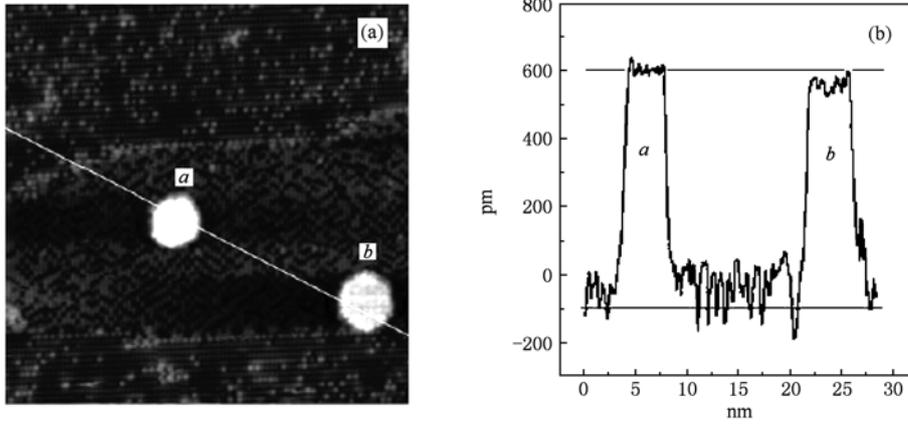


图 4 $\text{SrTiO}_3/\text{Sr}/\text{Si}(100)$ 薄膜退火后 $\text{Sr}/\text{Si}(100)-2 \times 1$ 与纳米岛共存的典型图像 (a) 为大尺度图像 (2.5 V, 50 pA, 35 nm); (b) 为图(a)中两个纳米岛的高度情况

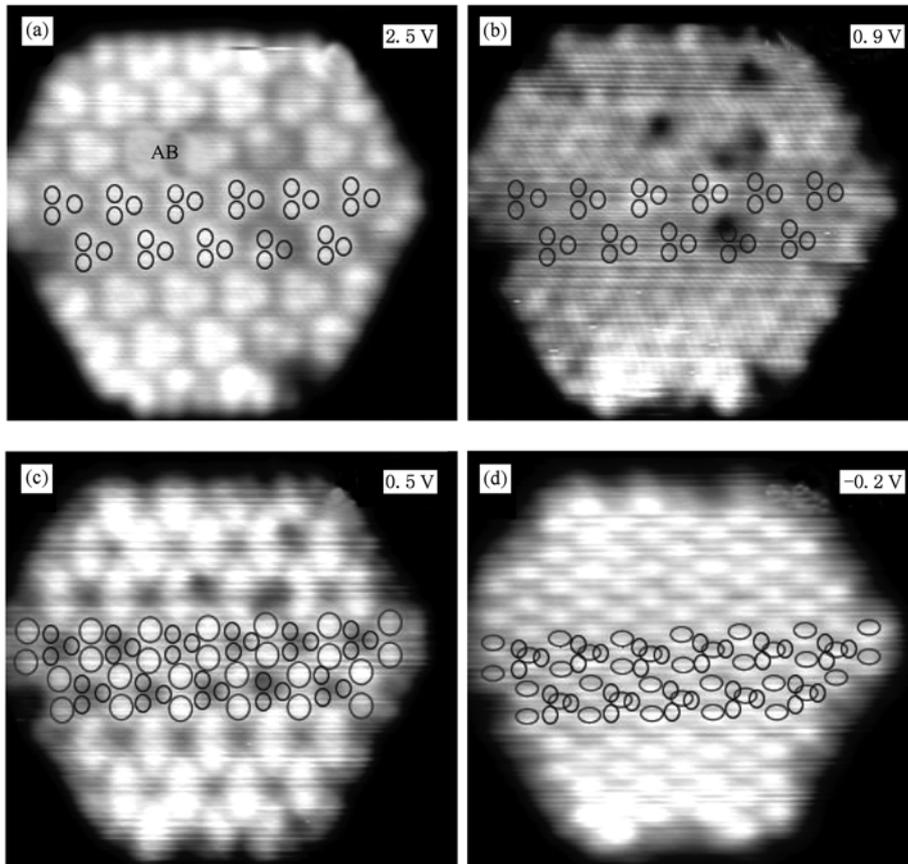


图 5 $\text{SrTiO}_3/\text{Si}(100)$ 退火处理后,同一纳米岛的典型偏压图 (a)–(d) 偏压分别为 2.5 V, 0.9 V, 0.5 V 和 -2.0 V, 隧穿电流为 20 pA, 图的尺寸为 13.3 nm \times 13.3 nm

在图 6 的 I - V 曲线中我们能够明显的看出该岛两个典型位置处(分别定义为 A, B)的电子结构为金属性. 在 dI/dV 曲线中,我们可以看出在占据态时,表面上两种典型位置处的态密度分布情况基本一致,都在 -1.32 V 处存在电子态,只是态密度强

度有一定差异,故此在 STM 图像上表现为亮和暗,并且占据态的图形随偏压没有明显差异;而空态下这两者的态密度差异很明显, B 位有一明显的 0.56 V 电子态存在,而 A 位则没有,这就可以解释为什么空态不同位置的图像会随偏压变化.

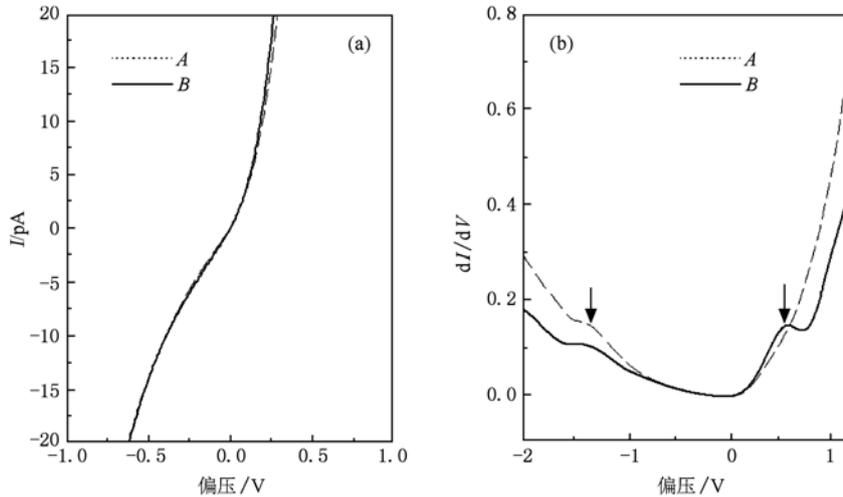
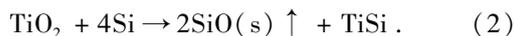
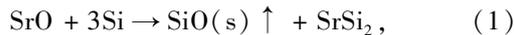


图 6 纳米岛两种典型位置电子态的 I - V 和 dI/dV 曲线

3.3. 纳米岛表面结构分析

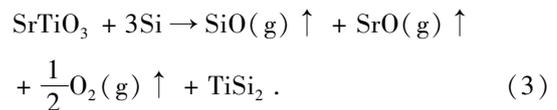
我们知道初始沉积的 SrTiO_3 薄膜中总共存在三种元素: Sr, Ti 和 O, 高温退火过程中, SrO 中的氧会和界面中的 Si 形成气态的 SiO 从表面溢出, 从而形成不同的 SrSi 再构, 在 Zhao 等人^[14] 的文章中, 我们注意到他们生长 $\text{C}_{54}-\text{TiSi}_2$ 纳米岛采用的初始条件是用 PLD 的方法沉积 TiO_2 膜(膜厚 0.5 nm), 然后高温退火(850 °C), 退火过程中 TiO_2 中的氧与界面层的 Si 同样会形成气态的 SiO 从表面溢出, 考虑到我们在 SrTiO_3 沉积时使用的是室温衬底, 并且膜厚在 1.0 nm 左右, 此时形成的是非晶状的 SrTiO_3 超薄膜, 而后我们又进行了高温退火, 与 Zhao 等的结果类似, 平均厚度仅为 2 个单层左右的 SrTiO_3 中的氧很有可能发生下面两种界面反应:



虽然我们生长的衬底是 $\text{Sr}/\text{Si}(100)-2 \times 1$ 表面, 该表面存在大量的表面缺陷, 室温下表面的 Sr 原子具有明显的一维移动性, 沉积过程中显然会有部分钛原子与裸露出来的 Si 原子作用生成 TiSi_2 成核中心, 在高温退火处理过程中, 表面一两层的原子移动较频繁, 很快就会在这些成核中心周围形成

TiSi_2 纳米岛.

Goncharova 等^[15] 利用中能离子散射 (medium energy ion scattering), 温度程序脱附 (temperature programmed desorption, TPD) 和原子力显微镜详细研究了真空条件下不同退火温度处理后, $\text{Si}(100)$ 上外延生长的 SrTiO_3 薄膜 ($20-1000$ Å) 界面组分和热稳定性. 他们的研究表明, 在 $450-475$ °C 的退火温度下, 界面处的组分是 $\text{Sr}-\text{Si}-\text{O}_x$, 更高的再结晶 (recrystalline) 温度会导致 Ti 原子扩散到 Si 衬底里形成 TiSi_x 岛. 这种界面结构可以稳定存在到 750 °C, 温度继续升高时晶格里的 Sr, Ti 和 O 变得无序, 当退火温度升高到 850 °C 以上时, SrTiO_3 膜开始降解, SrO 和 SiO 以气态形式溢出表面, 同时 Ti 原子扩散到硅衬底里. 高温下的降解反应可以表述为



SrSi_2 与 $\text{Si}(100)$ 会形成很好的外延型界面, 故此能够形成很大的再构表面, 而 TiSi_2 由于与衬底存在较大的晶格失配度, 在这种只有一两层厚度时可以生长成较小尺度的外延纳米岛. TiSi_2 存在两种典型的相: 一种是晶格近似正方形的 $\text{C}_{49}-\text{TiSi}_2$ (图 7 (a)), 另一种是六角排布的 $\text{C}_{54}-\text{TiSi}_2$ (图 7 (b)), 在

纳米岛 STM 图像中,我们观察到大量的六角图案,

表明此时的纳米岛表面排布结构为 C_{54} - $TiSi_2$.

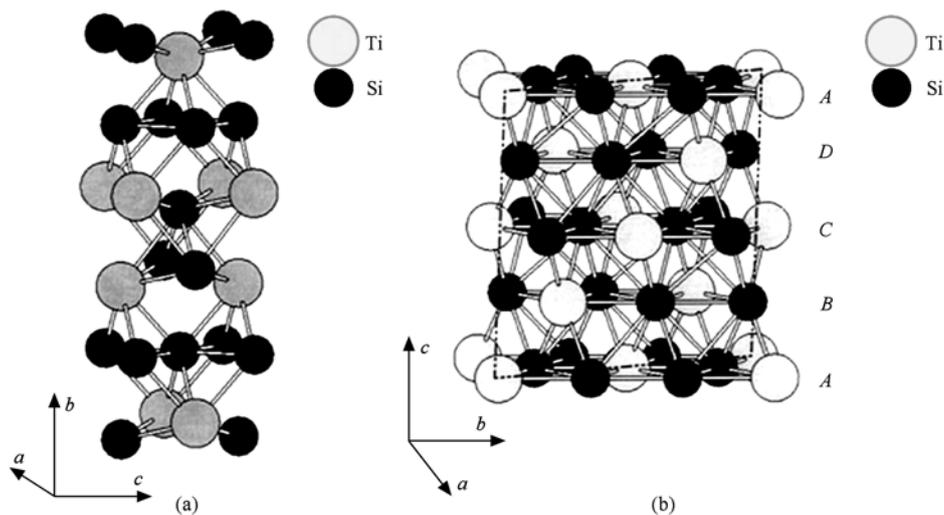


图7 (a) C_{49} - $TiSi_2$ 结构图;(b) C_{54} - $TiSi_2$ 结构图(灰色代表 Ti 原子,黑色代表 Si 原子)

4. 结 论

对于超薄 $SrTiO_3/Sr/Si(100)$ 体系,真空退火处理后非晶表面出现典型的纳米岛结构,这些纳米岛

具有下述特性:

1. 在样品正偏压条件下,偏压大小不同时纳米岛表现为六角结构、三角结构和密堆积结构.
2. 扫描隧道谱表明纳米岛具有金属特性.

-
- [1] Wei Y, Hu X M, Liang Y, Jordan D C, Craigo B, Droopad R, Yu Z, Demkov A, Edwards J L, Ooms W J 2002 *J. Vac. Sci. Technol. B* **20** 1402
 - [2] Liang Y, Gan S, Engelhard M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3591
 - [3] Hu X M, Li H, Liang Y, Wei Y, Yu Z, Marshall D, Edwards J, Droopad R, Zhang X, Demkov A A, Moore K, Kulik J 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 203
 - [4] Forst C J, Ashman C R, Schwarz K, Blochl P E 2004 *Nature* **427** 53
 - [5] Mckee R A, Walker F J, Chisholm M F 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 3014
 - [6] Mckee R A, Walker F J, Nardelli M B, Shelton W A, Stocks G M 2003 *Science* **300** 1726
 - [7] Niu F, Wessels B W 2007 *Journal of Crystal Growth* **300** 509
 - [8] Kingon A I, Maria J P, Streiffers S K 2000 *Nature* **406** 1032
 - [9] Kubo T, H Nozoye 2003 *Surf. Sci.* **542** 177
 - [11] Zhao M H, Sun J J, Wang D, Zou Z Q, Liang Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 636 (in Chinese) [赵明海、孙静静、王丹、邹志强、梁齐 2010 物理学报 **59** 636]
 - [10] Kourkoutis L, Hellberg C, Vaithyanathan V, Li H, Parker M, Andersen K, Schlom D, Muller D 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 036101
 - [12] Du W H, Wang B, Xu L, Hu Z P, Cui X F, Pan B C, Yang J L, Hou J G 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 164707
 - [13] Du W H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 031 (in Chinese) [杜文汉 2010 物理学报 **59** 431]
 - [14] Zhao F Z, Cui X F, Wang B, Hou J G 2006 *Appl. Surf. Sci.* **253** 2785
 - [15] Goncharova L V, Starodub D G, Garfunkel E, Gustafsson T, Vaithyanathan V, Lettieri J, Schlom D 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 014912

Scanning tunnelling microscope investigation of the TiSi₂ nano-islands on Sr/Si(100) surface

Yang Jing-Jing¹⁾ Du Wen-Han^{2)†}

1) (Changzhou Institute of Technology, Changzhou 213002, China)

2) (National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China)

(Received 24 February 2010; revised manuscript received 27 June 2010)

Abstract

For the investigation of the interface stability of SrTiO₃/Sr/Si(100) system during high temperature annealing process, we have grown 1—2 atom layer SrTiO₃ ultra-thin film on Sr/Si(100)-2 × 1 substrate using pulsed laser deposition technique. After annealing, we found that nano-scale islands appear in the surface. These nano-islands show metallic property by scanning tunneling microscopy, and the STM image shows bias voltage dependence of these nano-islands. Oxygen in the oxide reacts with silicon and forms volatile silicon monoxide during vacuum annealing, while Ti atoms in the oxide react with silicon, forming C₋₅₄ TiSi₂ islands.

Keywords: TiSi₂ nano-island, Sr/Si(100) surface, scanning tunnelling microscope

PACS: 73.20. At, 68.37. Ef, 81.07. – b

† Corresponding author. E-mail: whdu@mail.ustc.edu.cn