

Si 衬底上生长的 MnSi 薄膜和 MnSi_{1.7} 纳米线的 STM 和 XPS 分析*

石高明¹⁾²⁾ 邹志强^{1)2)†} 孙立民¹⁾ 李玮聪¹⁾ 刘晓勇¹⁾²⁾

1) (上海交通大学分析测试中心, 上海 200240)

2) (上海交通大学物理系, 上海 200240)

(2012 年 4 月 28 日收到; 2012 年 6 月 14 日收到修改稿)

本文采用分子束外延方法制备出 MnSi 薄膜和 MnSi_{1.7} 纳米线, 利用扫描隧道显微镜进行观察, 采用 X 射线光电子能谱仪系统地分析了 MnSi 薄膜和 MnSi_{1.7} 纳米线的 Mn 2p 和 Si 2p. 结果表明厚度为 ~0.9 nm 的 MnSi 薄膜表面为 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 重构, MnSi_{1.7} 纳米线长 500—1500 nm, 宽 16—18 nm, 高 ~3 nm. MnSi 薄膜的 Mn 2p_{1/2} 和 Mn 2p_{3/2} 峰位与 MnSi_{1.7} 纳米线相同, 均分别为 649.7 eV 和 638.7 eV. 结合能在 640—645 eV 和 ~653.8 eV 处的锰氧化合物的 Mn 2p_{3/2} 和 Mn 2p_{1/2} 峰证明在短暂暴露于空气中后 MnSi 薄膜和 MnSi_{1.7} 纳米线表面有氧化层形成. 相对于纯 Si 的 Si 2p 谱, 两种锰硅化合物的 Si 2p 谱向低结合能方向发生了位移, 表明随着锰硅化合物的形成 Si 的化学环境发生了变化.

关键词: X 射线光电子能谱, 扫描隧道显微镜, 纳米线, 薄膜

PACS: 73.22.-f, 68.37.Ef, 68.55.-a, 81.07.Gf

1 引言

近年来, 过渡族金属硅化物由于在光电器件、光纤互连、红外探测器、热电等领域的广泛应用而备受关注^[1-13]. 具有丰富物理特性的锰硅化合物也引起人们的很大兴趣. 它包括多种结构, 如 Mn₆Si₁, Mn₉Si₂, Mn₃Si, Mn₅Si₂, Mn₅Si₃, MnSi 和非化学配比的 MnSi_{1.7}^[2]. 其中 MnSi 是 B20 型金属间化合物, 具有铁磁性, 是自旋电子学器件研究的热点材料. 高锰硅化合物 MnSi_{1.7} 是锰含量为 36.36 at%—37 at% (Si/Mn 原子比为 1.70—1.75) 的化合物 (包括 Mn₄Si₇, Mn₁₁Si₁₉, Mn₁₅Si₂₆, Mn₂₆Si₄₅, Mn₂₇Si₄₇ 等), 是一种直接带隙半导体新材料, 其带宽约为 0.7 eV^[1,3-7], 又具有化学稳定性高、抗氧化性能好、无毒无污染、成本低等优点^[8,9], 在光电和热电领域有很大应用前景.

到目前为止, 关于锰的硅化物在硅衬底上生长的研究已有过不少报道. Higashi 等^[10] 使用扫描隧道显微镜 (STM)、低能电子衍射 (LEED)、俄歇电子能谱等仪器, 对沉积在 Si(111) 表面不同厚度的 MnSi 超薄薄膜进行了研究, 发现锰的沉积量超过 5 个原子层 (ML) 时, 从衬底扩散出来的硅原子的数量受到了限制, 导致 MnSi 薄膜出现很多孔洞, 并采用锰硅共蒸发的方法制备出平滑的 MnSi 薄膜. Kumar 等^[11] 利用 STM、LEED 和光电发射谱研究了沉积在 Si(111)-7×7 表面锰硅化合物薄膜的形貌、晶体结构和电子结构, 发现锰的沉积量为 1 ML 时, 锰硅化合物表面呈现 (1×1) LEED 花样, 价带谱表明其为半导体性, 而锰的沉积量在 1.5—5 ML 时, 金属性的 ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° 相出现, 光电发射谱中 Si 2p 数据表明两相表面均以硅原子终结. Tatsuoka 等^[12] 以铅作为活性剂, 通过反应外延的方法在 Si(111) 表面制备出 MnSi_{1.7} 多晶薄膜,

* 国家自然科学基金 (批准号: 61176017) 和上海市教育委员会科研创新项目 (批准号: 12ZZ025) 资助的课题.

† E-mail: zqzou@sjtu.edu.cn

并利用透射电子显微镜 (TEM) 深入研究了 $\text{MnSi}_{1.7}$ 多晶薄膜的结构以及薄膜与 Si(111) 衬底的取向关系. Hou 等^[13] 制备出 ~ 14 nm 厚的 n 型 $\text{MnSi}_{1.7}$ 薄膜, 其塞贝克系数在 483 K 时可达 $-967 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, 大大提高了热电转换效率. Zou 等^[4] 采用反应外延的方法分别在 Si(111), (110) 和 (100) 三种衬底上制备出锰的硅化物纳米线, 并对纳米线的化学组成、晶体结构和生长机理等方面进行了深入的分析. 上述研究大多集中在锰硅化合物的化学组成、形貌、结构以及生长动力学等方面, 对 MnSi 薄膜电子结构的了解并不全面, 还没有 Si(110) 表面生长的 $\text{MnSi}_{1.7}$ 纳米线电子结构方面的报道. 因此, 为了更深入地了解单晶硅表面自组装硅化物的电子结构, 有必要利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析技术对锰的硅化物薄膜和纳米线进行测量分析.

本文中, 我们采用分子束外延方法制备出 MnSi 薄膜和 $\text{MnSi}_{1.7}$ 纳米线, 利用 STM 和 XPS 对薄膜和纳米线作了系统的表征, 分析了 Mn 2p 和 Si 2p 谱, 发现薄膜和纳米线在短暂暴露于空气后表面会出现氧化层, 并计算了氧化态的锰分别在 MnSi 薄膜和 $\text{MnSi}_{1.7}$ 纳米线中的相对含量.

2 实验

MnSi 薄膜和 $\text{MnSi}_{1.7}$ 纳米线的制备和 STM 表征是在德国 Omicron 公司生产的超高真空分子束外延 (UHV-MBE)- 扫描隧道显微镜系统中进行的, 实验过程中腔体的真空度保持在 5×10^{-10} mbar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$) 以上. 衬底为磷掺杂的 n 型 Si(111) 和 Si(110) 晶片, 电阻率分别为 $\sim 1 \Omega\cdot\text{cm}$ 和 $\sim 0.01 \Omega\cdot\text{cm}$. 经过一系列标准的退火程序分别可以得到原子级清洁的 Si(111)- 7×7 和 Si(110)- 16×2 重构表面^[14] (此过程也叫做 flash). 纯度为 99.999% 的锰存放在钨坩埚中以产生蒸发原子束. 沉积速率通过分子束外延系统内部的检测器精确地检测出来, 并控制在 $0.03\text{--}0.5 \text{ ML}\cdot\text{min}^{-1}$ ($1 \text{ ML} = 7.8 \times 10^{14} \text{ atoms}\cdot\text{cm}^{-2} \approx 0.1 \text{ nm}$ 厚的锰原子层)^[15]. STM 所用的探针为电化学腐蚀得到的钨针尖, 所有的 STM 图像都是在室温、恒流模式下扫描得到的, 反馈电流为 $0.1\text{--}0.2 \text{ nA}$ ($1 \text{ nA} = 10^{-9} \text{ A}$), 隧道电压为 $+2.0 \text{ V}$.

MnSi 薄膜和 $\text{MnSi}_{1.7}$ 纳米线的 XPS 检测是使用日本岛津 -Kratos 公司生产的 Axis Ultra^{DLD} 型 X

射线光电子能谱仪完成的. X 射线源为单色化 Al $K\alpha$ (1486.6 eV), 功率为 150 W , 通能为 20 eV , 分析面积为 $700 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$, 采集样品垂直出射方向的信号. 所有的能谱实验都在室温下进行, 腔体的真空度保持在 $1 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ ($1 \text{ Torr} = 1.33322 \text{ Pa}$) 以上. 光电子能谱以 C 1s (结合能 = 284.8 eV) 为参比进行标定. 为了尽可能地减少锰硅化合物与大气接触, 实验所用样品从 UHV-MBE 系统取出后迅速装入真空干燥器中储存, 待 XPS 实验装样时再取出, 整个过程中样品暴露在空气中的时间不超过 10 min .

3 结果及讨论

3.1 MnSi 薄膜的 STM 和 XPS 分析

图 1(a) 是室温下在 Si(111)- 7×7 重构表面沉积 4 ML 的锰后在 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 下退火 1 h 形成锰硅化合物薄膜的 STM 图像, 图中锰硅化合物薄膜厚度为 $\sim 0.9 \text{ nm}$. 可以看出退火后的锰硅化合物并没有形成平整连续的薄膜, 而是出现了很多空洞, 这是由于 Mn-Si 反应所需的 Si 原子来自于衬底, 这些空洞成为 Mn-Si 反应中 Si 原子参与反应的通道. 图 1(a) 中插图为锰硅化合物薄膜的高分辨 STM 图, 可以看出锰硅化合物表面为 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 重构, 与 Higashi 等^[10] 报道的 MnSi 薄膜表面重构相同, 并且 Zou 等^[4,16] 已经使用 STM, TEM 和扫描隧道谱对表面重构为 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 的锰硅化合物进行了系统分析, 结果表明其为 B20 型的 MnSi 单晶结构. 为了便于分析 MnSi 薄膜的电子结构, 实验中使用锰团簇样品作为比较. 图 1(b) 是室温下在 Si(111)- 7×7 重构表面沉积 4 ML 锰后, 得到的锰团簇的 STM 图像. 如图所示, 平均直径为 $\sim 2 \text{ nm}$ 的锰团簇在 Si(111)- 7×7 重构表面呈无序排列.

图 2(a) 是 MnSi 薄膜和锰团簇样品在 Mn 2p 能级的 XPS 谱. 通过比较发现, MnSi 薄膜样品除了在 B ($640\text{--}645 \text{ eV}$) 和 D ($\sim 653.8 \text{ eV}$) 处出现与锰团簇样品相同的谱峰外, 还在 A (638.7 eV) 和 C (649.7 eV) 处出现两个峰. Ohtsu 等^[17] 报道了体相 MnSi 单晶的 Mn 2p 电子自旋 - 轨道裂分后 Mn $2p_{3/2}$ 和 Mn $2p_{1/2}$ 峰分别位于 638.8 和 650 eV , 与金属锰的 Mn 2p 峰位^[17] 相同. 因此, A 和 C 处的峰应该源于 MnSi 薄膜的 Mn $2p_{3/2}$ 和 Mn $2p_{1/2}$, 两峰

间隔为 11 eV. 图 2(a) 中, 锰团簇样品在 D (~653.8 eV) 和 B (640—645 eV) 处的谱峰源于锰氧化合物的 Mn 2p_{1/2} 和 Mn 2p_{3/2} [18–21]. 同样, MnSi 薄膜样品在 D 和 B 处的峰也源于锰氧化物. 表明 MnSi 薄膜暴露于大气后会被氧化, 出现氧化层. 这与 Ohtsu 等 [17] 使用 XPS 对 MnSi 单晶表面在氧气环境中初始氧化行为的研究结果相符. 我们知道锰的氧化物有很多种, 例如 MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄ 和 MnO. 对于其中 Mn 2p_{3/2} 能级的结合能, 不同的研究者给出了不同的结果. Audi 等 [18] 认为其结合能分别是 641.76, 641.32, 641.38 和 641.60 eV.

而其他研究者则认为 MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄ 的 Mn 2p_{3/2} 的峰位分别是 643.0^[19], 641.6^[20,21] 和 641.4 eV^[20,21]. 图 2(a) 中 B (640—645 eV) 处可能是由几个峰叠加在一起而成的包络峰, 因此仅通过 XPS 谱无法明确地判断锰氧化合物的类型. 我们采用 Shirley 本底扣除法, 选用 Gaussian-Lorentzian 线型对 MnSi 薄膜样品的 Mn 2p 峰进行拟合. 结果如图 2(b) 所示, 其中 P1, P2 归属于锰硅化合物, P3, P4 归属于锰氧化物. 通过积分分别求出了锰硅化合物和锰氧化合物的面积, 计算出 MnSi 薄膜被氧化的比例为 ~53%.

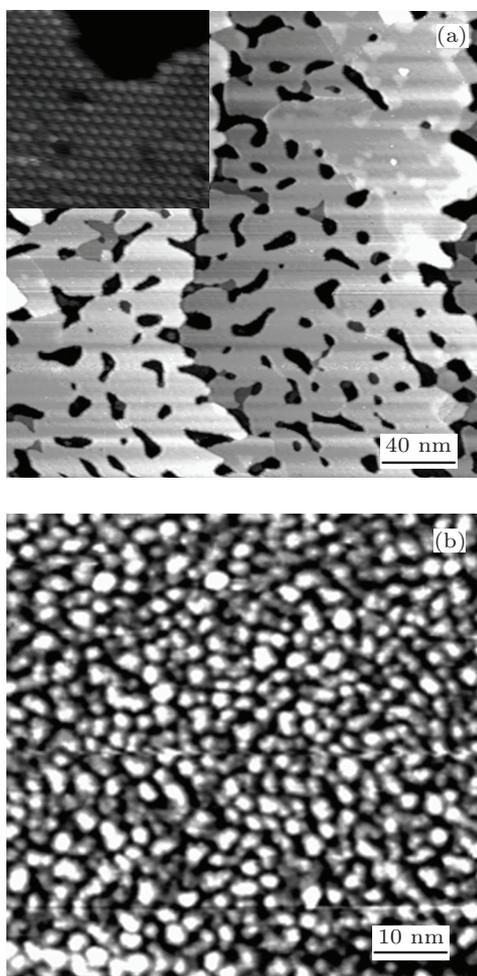


图 1 MnSi 薄膜和锰团簇的 STM 图 (a) 及插图和 (b) 的扫描范围分别为 200 nm × 200 nm, 10 nm × 10 nm 和 65 nm × 65 nm) (a) MnSi 薄膜, 插图为 MnSi 薄膜的原子级分辨率图; (b) Mn 团簇

图 2(a) 中锰团簇样品的 Mn 2p 谱在 E (639.3 eV) 处出现一个峰, 与块状金属 Mn 的 Mn 2p_{3/2} 结果 (639 eV^[22]) 有所不同. 出现这种现象的原因有

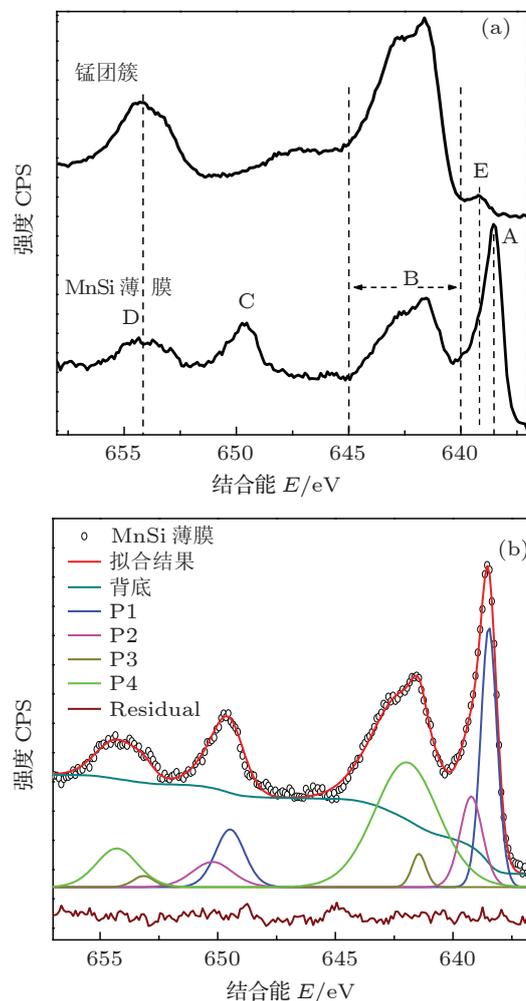


图 2 MnSi 薄膜和锰团簇 Mn 2p 的 XPS 谱 (a) 锰团簇与 MnSi 薄膜; (b) MnSi 薄膜 Mn 2p 谱的曲线拟合结果

两种可能, 一是终态效应, 即从导带中移走电子, 使原子簇具有能量 $e^2/2R$ (式中 R 为金属粒子平均半径, e 为电子电量), 此能量与导带电子对内层空

穴的屏蔽能相同,使费密能级提高了 $e^2/2R$,进而使其内层电子结合能增加 $\Delta E_B = e^2/2R$.^[23] 上式可以导出相应原子簇的平均半径 $R = e^2/2\Delta E_B$. 通过计算发现 $R = 1.2 \text{ nm}$,与 STM 测量结果(直径 $\sim 2 \text{ nm}$)大致相符. 另一种可能是室温下沉积在 Si(111)- 7×7 衬底上的锰原子虽然不与硅原子反应生成锰硅化合物,但是两者之间存在不可避免的电荷转移,导致 Mn 2p 结合能增加. 这种现象在其他体系中也有报道,例如在 Fe/ZnO(000-1)体系的研究中^[24],Fe 的沉积量为 0.5 ML 时金属态 Fe 的结合能较标准金属高约 1 eV. 综上所述, E (639.3 eV) 处的峰很可能源于锰团簇中金属态锰的 Mn 2p_{3/2}.

硅原子得电子能力较锰原子强,在与锰反应生成锰硅化合物的过程中,其化学环境会发生改变,从而使光电子能谱中 Si 2p 峰产生化学位移. 实验结果也证明了这一点. 图 3 是 MnSi 薄膜样品的 Si 2p 谱和锰团簇样品中 Si(111) 衬底的 Si 2p 谱. MnSi 薄膜样品 Si 2p_{1/2} 和 Si 2p_{3/2} 的结合能分别为 99.9 和 99.3 eV,较 Si(111) 衬底 (100.2 和 99.6 eV) 向低结合能方向的化学位移为 0.3 eV. 这一结果证明 Si 原子由于参与形成 MnSi 薄膜,化学环境发生了明显变化. 图中结合能在 $\sim 103 \text{ eV}$ 的峰对应于硅的氧化物的 Si 2p 峰,与 Ohtsu 等^[17] 对 MnSi 单晶在空气中被氧化后出现的硅的氧化物的 Si 2p 峰 (102.9 eV) 相差不大.

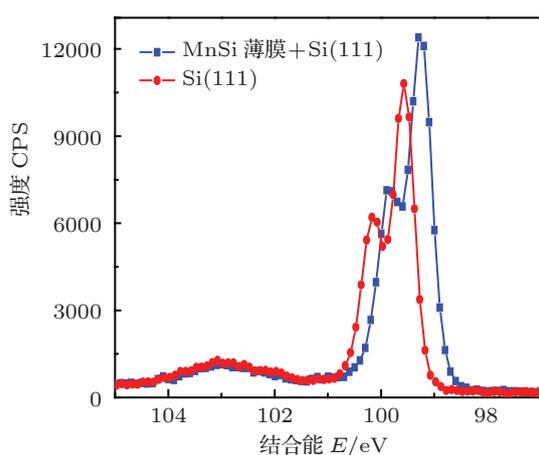


图 3 MnSi 薄膜样品的 Si 2p 谱和锰团簇样品中 Si(111) 衬底的 Si 2p 谱

3.2 MnSi_{1.7} 纳米线的 STM 和 XPS 分析

图 4(a) 是生长 MnSi_{1.7} 纳米线所用 Si(110) 衬

底的 STM 图,图中明暗相间的条纹是 Si(110)- 16×2 重构的典型特征之一.^[25] 在纳米线的生长过程中,会不可避免地出现锰的硅化物三维岛. 但是岛的生长过程受一些生长参数的影响,因此为了尽可能地促进纳米线的生长并抑制岛的出现,我们选择了适宜的生长温度和锰的沉积速率. 图 4(b) 是 575 °C 下在 Si(110)- 16×2 重构表面以 $0.03 \text{ ML}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率沉积 $\sim 2 \text{ ML}$ 锰后得到的锰硅化合物纳米线的 STM 表面形貌图,Zou 等^[4] 已经使用 TEM 和扫描隧道谱对锰硅化合物纳米线进行了分析,确定其为 MnSi_{1.7}. 图中 MnSi_{1.7} 纳米线长度在 500—1500 nm,宽 16—18 nm,高 $\sim 3 \text{ nm}$,并且能够跨过 Si(110) 表面台阶继续生长.

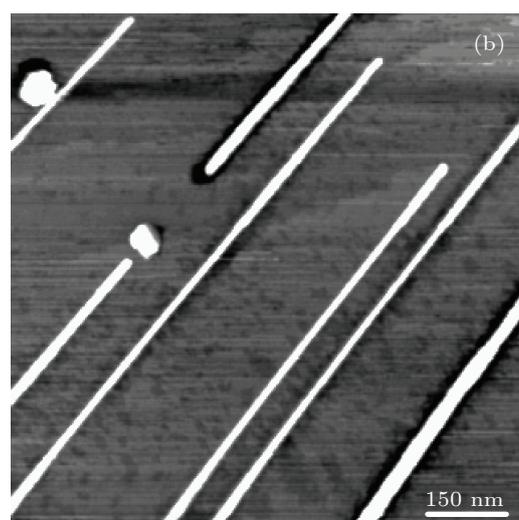
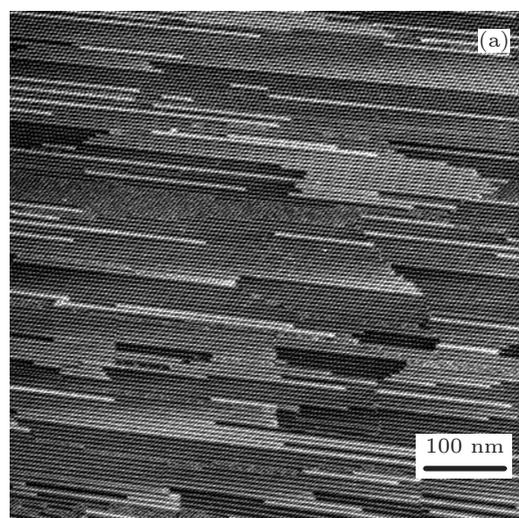


图 4 Si(110)- 16×2 重构表面和 MnSi_{1.7} 纳米线的 STM 图像 (a) Si(110)- 16×2 表面重构; (b) MnSi_{1.7} 纳米线; (a) 和 (b) 的扫描范围分别为 $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ 和 $800 \text{ nm} \times 800 \text{ nm}$

图 5(a) 是 $\text{MnSi}_{1.7}$ 纳米线的 Mn 2p 谱. 为了便于比较我们在图 5(a) 中也提供了 MnSi 薄膜的 Mn 2p 谱. 图中 A (638.7 eV) 和 C (649.7 eV) 处的峰分别源于 $\text{MnSi}_{1.7}$ 纳米线的 Mn $2p_{3/2}$ 和 Mn $2p_{1/2}$. D (~653.8 eV) 和 B (640—645 eV) 处的峰分别源于锰氧化物中 Mn $2p_{1/2}$ 和 Mn $2p_{3/2}$, 表明 $\text{MnSi}_{1.7}$ 纳米线在短暂暴露于空气后也出现了氧化层. 我们采取与图 2(b) 类似的方法对 $\text{MnSi}_{1.7}$ 纳米线的 Mn2p 谱线进行拟合, 结果如图 5(b) 所示. 分别计算锰氧化合物 (P3, P4) 和锰硅化合物 (P1, P2) 的面积, 得到 $\text{MnSi}_{1.7}$ 纳米线被氧化的比例为 ~49%.

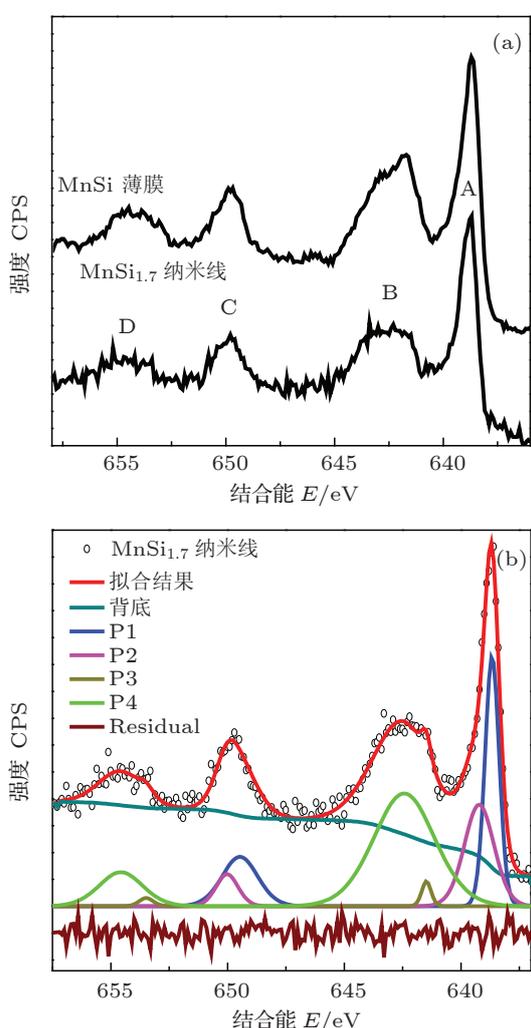


图 5 $\text{MnSi}_{1.7}$ 纳米线和 MnSi 薄膜 Mn2p 的 XPS 谱 (a) $\text{MnSi}_{1.7}$ 纳米线和 MnSi 薄膜; (b) $\text{MnSi}_{1.7}$ 纳米线 Mn2p 谱的曲线拟合结果

图 6 是 $\text{MnSi}_{1.7}$ 纳米线样品与 Si(110) 衬底样品在 Si 2p 的 XPS 谱图. $\text{MnSi}_{1.7}$ 纳米线样品的 Si $2p_{1/2}$ 和 Si $2p_{3/2}$ 峰位分别为 99.9 和 99.3 eV, 比 Si(110) 晶片样品 (100.1 和 99.5 eV) 向低结合能

方向的化学位移为 0.2 eV, 与 MnSi 薄膜 Si2p 谱中向低结合能方向的化学位移 (0.3 eV) 有所不同, 这是由于化学位移与价电子转移引起的势能变化有关, 与单个 Si 原子结合的 Mn 原子数的不同可能导致不同的势能变化, 从而出现不同的化学位移. 图 6 中结合能在 ~103 eV 处的峰归属于硅的氧化物的 Si 2p 峰, 与上文提到的 MnSi 薄膜中硅的氧化物的 Si 2p 峰位一致.

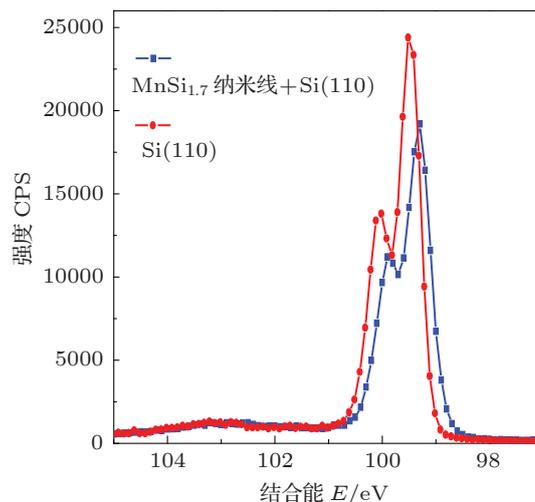


图 6 $\text{MnSi}_{1.7}$ 纳米线和 Si(110) 衬底样品 Si2p 的 XPS 谱

4 结论

本文采用 MBE 方法制备出 $\text{MnSi}_{1.7}$ 纳米线和 MnSi 薄膜, 利用 STM 进行了观察. MnSi 薄膜厚度为 ~0.9 nm, 表面为 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 重构, $\text{MnSi}_{1.7}$ 纳米线长 500—1500 nm, 宽 16—18 nm, 高 ~3 nm. 采用 XPS 分析技术对 MnSi 薄膜和 $\text{MnSi}_{1.7}$ 纳米线的 Mn 2p 和 Si 2p 进行了表征和分析, 结果表明两种锰硅化合物的 Mn 2p 谱图相近. 自旋 - 轨道裂分后 Mn $2p_{1/2}$ 和 Mn $2p_{3/2}$ 峰均分别位于 649.7 和 638.7 eV. 在短暂暴露于空气中后部分 MnSi 薄膜和 $\text{MnSi}_{1.7}$ 纳米线会被氧化, 从而形成氧化层. MnSi 薄膜和 $\text{MnSi}_{1.7}$ 纳米线 Si 2p 峰向低结合能方向的化学位移均证明了在锰硅化合物形成过程中 Si 的化学环境发生了变化, 这是由于 Si 原子的得电子能力较 Mn 原子强, 在 Mn-Si 反应中电子由 Mn 原子向 Si 原子转移造成的.

实验过程中, 黄惠忠教授在 XPS 数据分析方面给予了宝贵的建议和帮助, 在此致以衷心的感谢.

- [1] Schmitt A L, Higgins J M, Szczech J R, Jin S 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 223
- [2] Zhang Q, Takeguchi M, Tanaka M, Furuya K 2002 *J. Cryst. Growth* **237-239** 1956
- [3] Li W C, Zou Z Q, Wang D, Shi G M 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 066801 (in Chinese) [李玮聪, 邹志强, 王丹, 石高明 2012 物理学报 **61** 066801]
- [4] Zou Z Q, Li W C, Liang J M, Wang D 2011 *Acta Mater.* **59** 7473
- [5] Lian Y C, Chen L J 1986 *Appl. Phys. Lett.* **48** 359
- [6] Mahan J E 2004 *Thin Solid Films* **461** 152
- [7] Higgins J M, Schmitt A L, Guzei I A, Jin S 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 16086
- [8] Luo W H, Li H, Lin Z B, Tang X F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8783 (in Chinese) [罗文辉, 李涵, 林泽冰, 唐新峰 2010 物理学报 **59** 8783]
- [9] Petrova L I, Dudkin L D, Fedorov M I, Solomkin F Y, Zaitsev V K, Eremin I S 2002 *Tech. Phys.* **47** 550
- [10] Higashi S, Kocán P, Tochihara H 2009 *Phys. Rev. B* **79** 205312
- [11] Kumar A, Tallarida M, Hansmann M, Starke U, Horn K 2004 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** 1083
- [12] Tatsuoka H, Koga T, Matsuda K, Nose Y, Souno Y, Kuwabara H, Brown P D, Humphreys C J 2001 *Thin Solid Films* **381** 231
- [13] Hou Q R, Zhao W, Chen Y B, He Y J 2008 *Phys. Stat. Sol. (a)* **205** 2687
- [14] Stevens M, He Z, Smith D J, Bennett P A 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 5670
- [15] Zou Z Q, Wang H, Wang D, Wang Q K, Mao J J, Kong X Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 133111
- [16] Zou Z Q, Li W C 2011 *Phys. Lett. A* **375** 849
- [17] Ohtsu N, Oku M, Nomura A, Sugawara T, Shishido T, Wagatsuma K 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 3288
- [18] Audi A A, Sherwood P M A 2002 *Surf. Interface Anal.* **33** 274
- [19] Süzer Ş, Ertaş N, Ataman O Y 1999 *Appl. Spectrosc.* **53** 479
- [20] Briggs D, Seach M P 1994 *Practical Surface Analysis* (Vol. 1) (Chichester: Wiley) p607
- [21] Foord J S, Jackman R B, Allen G C 1984 *Philos. Mag. A* **49** 657
- [22] Martínez C, Cremer R, Neuschütz D, Richthofen A V 2002 *Anal. Bioanal. Chem.* **374** 742
- [23] Huang H Z 2007 *Surface Chemical Analysis* (Shanghai: East China University of Science and Technology Press) p20–21 (in Chinese) [黄惠忠 2007 表面化学分析 (上海: 华东理工大学出版社) 第 20–21 页]
- [24] Zhang W, Xu F Q, Wang G D, Zhang W H, Li Z M, Wang L W, Chen T X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 017104 (in Chinese) [张旺, 徐法强, 王国栋, 张文华, 李宗木, 王立武, 陈铁锌 2011 物理学报 **60** 017104]
- [25] Packard W E, Dow J D 1997 *Phys. Rev. B* **55** 15643

Scanning tunneling microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy studies of MnSi film and MnSi_{1.7} nanowires grown on Si substrates*

Shi Gao-Ming¹⁾²⁾ Zou Zhi-Qiang^{1)2)†} Sun Li-Min¹⁾
Li Wei-Cong¹⁾ Liu Xiao-Yong¹⁾²⁾

1) (*Instrumental Analysis Center, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China*)

2) (*Department of Physics, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China*)

(Received 28 April 2012; revised manuscript received 14 June 2012)

Abstract

Manganese silicides are promising industrial materials in optoelectronics and microelectronics fields. The study of electronic structures of manganese silicide film and nanowires is essential for a deeper understanding of their properties. In this paper, MnSi film and MnSi_{1.7} nanowires are prepared by molecular beam epitaxy method, and then observed by scanning tunneling microscopy (STM). The Mn 2p and Si 2p of MnSi film and MnSi_{1.7} nanowires are comprehensively studied using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results demonstrate that MnSi film with ~0.9 nm high is $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ reconstruction, and that the MnSi_{1.7} nanowires are about ~3 nm high, 16—18 nm wide and 500—1500 nm long. The binding energies of the Mn 2p_{1/2} level and Mn 2p_{3/2} level for MnSi film are 649.7 and 638.7 eV, respectively, which coincide with those of MnSi_{1.7} nanowires. The Mn 2p_{3/2} and Mn 2p_{1/2} peaks which are located at 640—645 eV and ~653.8 eV indicate that an oxide layer formed on the surfaces of film and nanowires because of short-time exposure to the atmosphere. The negative chemical shifts for MnSi film and MnSi_{1.7} nanowires from Si2p spectra indicate that with the formation of manganese silicides, the chemical state of Si is changed.

Keywords: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning tunneling microscopy (STM), nanowires, film

PACS: 73.22.-f, 68.37.Ef, 68.55.-a, 81.07.Gf

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61176017) and the Innovation Program of Shanghai Municipal Education Commission, China (Grant No. 12ZZ025).

† E-mail: zqzou@sjtu.edu.cn