

锰的硅化物薄膜在 Si(100)-2×1 表面生长的 STM 研究*

李玮聪¹⁾ 邹志强^{1)2)†} 王丹¹⁾ 石高明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)

(2011 年 3 月 2 日收到; 2011 年 6 月 3 日收到修改稿)

锰的硅化物在微电子器件、自旋电子学器件等领域具有良好的应用前景, 了解锰的硅化物薄膜在硅表面的生长规律是其走向实际应用的关键步骤之一. 本文采用分子束外延方法在 Si(100)-2×1 表面沉积了约 4 个原子层的锰薄膜, 并利用超高真空扫描隧道显微镜研究了该薄膜与硅衬底之间在 250—750 °C 范围内的固相反应情况. 室温下沉积在硅衬底表面的锰原子与衬底不发生反应, 薄膜由无序的锰团簇构成; 当退火温度高于 290 °C 时, 锰原子与衬底开始发生反应, 生成外形不规则的枝晶状锰硅化物和富锰的三维小岛; 325 °C 时, 衬底上开始形成平板状的 MnSi 小岛; 525 °C 时, 枝晶状锰硅化物完全消失, 出现平板状的 MnSi_{1.7} 大岛; 高于 600 °C 时, 富锰的三维小岛和平板状的 MnSi 小岛全部消失, 只剩下平板状的 MnSi_{1.7} 大岛. 这些结果说明退火温度决定了薄膜的形态和结构. 在大约 600 °C 退火时岛的尺寸随着退火时间的延长而逐渐增大, 表明岛的生长遵从扩散限制的 Ostwald 熟化机理.

关键词: 扫描隧道显微镜, 锰的硅化物, 固相反应, Ostwald 熟化

PACS: 68.37.Ef, 68.55.-a, 68.43.Jk

1 引言

多年来, 关于硅表面外延生长过渡族金属硅化物的研究一直备受关注^[1-17]. 这些过渡族金属硅化物可以在微电子器件中用作欧姆接触、肖特基势垒接触、低电阻的互联线和门电极^[1,2]. 相比其他的金属硅化物, 锰的硅化物在高温下具有更多的化学组成和晶体结构, 也拥有更丰富的物理性质. 例如 MnSi 具有铁磁性, Wu 等^[18,19] 通过理论计算发现超薄的 MnSi 薄膜表现出很高的自旋极化度, 因此成为自旋电子学器件研究的热点材料之一^[3,4]. 而非化学配比的 MnSi_{1.7} 则是极少数的半导体性的硅化物之一, 是一种很有潜力的硅基光电材料和高温热电材料^[1,5], 例如 Hou 等^[6,7] 制备的 MnSi_{1.7} 薄膜具有很高的 Seebeck 系数和较低的电阻, 表现出良好的热电性能. 因此, 研究锰的硅化物在硅表面的生长规律进而通过对其生

长条件的控制来获得这些具有优异特性的硅化物结构, 对于微电子器件的应用和进一步发展都有着重要的意义.

到目前为止, 已有一些学者做了关于锰的硅化物在 Si(100) 表面生长的报道: Lian 等^[5] 将 Si(100) 和 Si(111) 衬底加热至 300 °C 并沉积了厚度为 30 nm 的锰, 在 300 和 1000 °C 通过两步退火法得到了 MnSi_{1.7} 的外延薄膜. Wang 等^[1] 利用固相外延的方法, 在 400 和 600 °C 退火分别得到了 MnSi 和 MnSi_{1.7}. Teichert 等^[8,9] 则在 400—750 °C 反应外延得到了 MnSi_{1.7} 薄膜, 并研究了不同温度下薄膜的形态变化、生长动力学以及锰与硅共沉积的情况. Lippitz 等^[3] 在 Si(100) 表面沉积了 1.5 个原子层 (ML) 的锰并退火, 当退火温度低于 450 °C 时得到的是无序的团簇, 在 450—480 °C 得到了 MnSi 和 Mn₅Si₃. Krause 等^[10] 在 Si(100) 表面沉积了 0.2 ML 的锰并在 300—700 °C 退火, 发

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

† E-mail: zqzou@sjtu.edu.cn

现硅化物岛的生长过程遵从 Ostwald 熟化机理并计算得到了硅化物岛团聚的激活能. Wang 等^[11]利用分子束外延 (MBE) 方法在 Si(100) 表面沉积了分别含锰 10%, 30% 和 50% 的锰硅薄膜并在 300—600 °C 的温度范围内退火, 之后利用拉曼光谱检测到 MnSi 和 MnSi_{1.73}. 任鹏等^[15]将 Si(100) 衬底加热至 600 °C 并利用分子束外延共蒸发的方法得到了厚度约 80 nm 的 Mn_xSi_{1-x} 薄膜, 之后利用 X 射线衍射和 X 射线吸收近边结构方法研究了其成分和结构. 上述的研究大多集中于确定 Si(100) 表面生长的锰的硅化物的结构相, 但对于固相反应过程中锰的硅化物的形成、不同结构之间的转变以及薄膜的形态演化等还没有深入的认识.

研究这些问题能够帮助我们更好地理解锰的硅化物在硅表面的生长行为, 为今后能够可控地制备出各种结构的锰的硅化物提供依据. 本文中我们采用 MBE 方法在 Si(100) 表面沉积了一层约 4 ML 的锰薄膜, 并利用超高真空扫描隧道显微镜对其在 250—750 °C 范围内退火的情况进行了细致的观察, 分析了锰的硅化物在 Si(100) 表面固相反应生长过程中形态、结构的演化规律以及生长动力学.

2 实验

本文涉及的实验均在德国 Omicron 公司生产的超高真空分子束外延 (UHV-MBE)- 扫描隧道显微镜 (STM) 系统中进行. 实验过程中, 真空腔体中的真空度控制在 5×10^{-10} mbar 以上. 采用磷掺杂的 n 型 Si(100) 晶片作为衬底, 其电阻率约为 0.01 Ω·cm. 经过一系列标准的退火过程后可得到原子级平整的 Si(100)-2×1 重构表面. 将纯度为 99.999% 的锰放在钨坩埚中以产生蒸发原子束. 锰原子的沉积速率可由 MBE 系统内部的检测器精确测得, 沉积速率控制在 0.5 ML/min ($1 \text{ ML} = 7.8 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2 \approx 0.1 \text{ nm}$). 样品的退火采用了焙烘加热和直流加热两种方式. 焙烘是通过样品架底部的钨电阻丝加热烘烤样品, 加热温度最高可达 600 °C, 其温度可由系统内部的热电偶测得. 直流方式是在样品两端加一定的电压并通直流使样品的温度升高, 加热温度最高可达 1300 °C. 样品表面生成物的尺寸等数据均由随机选取的多幅扫描图像统计得到. STM 扫描采用的是电化学腐蚀得到的钨针尖, 所有的 STM 图像均是在室温、

恒电流模式下扫描得到的, 扫描偏压为 +2.0 V, 反馈电流为 0.2 nA ($1 \text{ nA} = 10^{-9} \text{ A}$).

3 结果与讨论

图 1 是 Si(100)-2×1 表面在室温下沉积了约 4 ML 的锰以及之后分别在 250, 290, 325, 350 和 440 °C 退火 1 h 的 STM 图像. 室温下 (图 1(a)), 沉积在硅衬底表面的锰原子形成了团簇. 这些团簇的平均直径小于 5 nm, 分布呈无序状. 这个结果与之前在 Si(111)-7×7 表面沉积锰的结果^[20,21]有类似之处, 即室温下沉积的锰原子与硅衬底不发生反应, 仅形成团簇. 当沉积的锰原子量超过 1 ML 之后, 随着沉积量的增加, 锰原子则以层状模式 (Frank-van der Merwe model) 无序地向上堆积. 在 250 °C 退火 1 h 后 (图 1(b)), 样品表面的形貌发生了变化, 之前沉积的锰团簇发生分解, 但仍为无序结构. 这是由于温度的升高使得锰原子有足够的动能来克服相互之间团聚的作用力而向周围扩散, 但扩散能力十分有限. 当退火温度升高至 290 °C 时 (图 1(c)), 无序的团簇结构转变成大量外形为颗粒状、短棒状的结构, 一部分该结构相互连接呈枝晶状. 此外, 还出现了数量不多的三维小岛 (如图 1(c) 中箭头所示), 岛的平均高度约为 10 nm, 平均直径约为 50 nm. 这些枝晶结构以及小岛的周围均显露出硅衬底, 且与衬底的交界处存在类似坑洞的缺陷. 由此可知, 当温度达到 290 °C 以上时, 锰原子与衬底开始发生反应, 坑洞很可能是衬底表面的部分硅原子参与反应并形成小岛以后留下的. 退火温度升高至 325 °C (图 1(d)), 几乎所有的颗粒状、短棒状结构均转变成不规则的枝晶状结构, 三维小岛没有明显的变化. 对图 1(d) 的局部区域放大 (如图 3(a) 所示) 后发现, 在一些裸露的硅衬底上存在数量极少的平板状小岛. 这些小岛的外形明显与枝晶结构有所不同, 其高度也远低于枝晶结构 (小于 2 nm), 很可能是直接在衬底表面生成的. 当退火温度达到 350 °C (图 1(e)) 时, 枝晶状结构逐渐减少, 三维小岛的数量迅速增加. 原子的扩散能力在这个退火温度下进一步提高, 原子得以沿着枝晶状结构的边缘扩散, 形成大量具有规则外形的小岛. 而当退火温度进一步升高至 440 °C (图 1(f)) 时, 大部分的枝晶状结构都消失了, 取而代之的是具有规则外形的小岛, 部分岛的尺寸明显增大, 高度也有所增

加. 同时, 更多的衬底开始显现, 衬底上平板状小岛的数量也逐渐增多.

图 2 是样品分别在更高的温度 525, 约 600, 约 700 和约 750 °C 退火 1 h 的 STM 图像. 当退火温度达到 525 °C 时 (图 2(a)), 样品表面的形貌发生了较明显的变化, 枝晶状结构完全消失, 三维小岛的数量明显减少, 出现了一些尺寸较大且外形不规则的岛 (如图 2(a) 中顶部箭头所示). 通过岛的截面轮廓图发现, 这些岛均为平板状岛 (图 2(e)), 而周围的小岛 (图 2(f)) 均是三维的. 通过测量这些三维岛的尺寸, 没有发现明显增大或增高的迹象, 而岛的数量却在减少, 这很可能意味着三维小岛在这个温度不能稳定存在而部分发生了分解, 释放出的原子再次发生形核, 并长大形成尺寸较大的平板状岛. 在大量裸露的衬底上, 可以看到数量较多的平板状小岛 (如图 2(a) 中方框所示的区域), 其高度远低于三维小岛和尺寸较大的平板状岛. 退火温度升高至约 600 °C (图 2(b)) 时, 三维小岛和衬底上的

平板状小岛全部消失, 只剩下尺寸较大且外形规则的平板状岛. 退火温度达到约 700 °C (图 2(c)) 时, 尺寸较大的平板状岛也开始逐渐消失. 退火温度在约 750 °C (图 2(d)) 时, 平板状岛全部消失, 衬底上只有少量残留的硅化物以及缺陷. 这是高温退火过程中原子发生了热脱附的结果.

图 3(b) 是样品在 325 °C 退火时衬底表面生成的平板状小岛的高分辨图像, 为 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 的重构结构. 分析这些平板状小岛的扫描隧道谱 (STS), 如图 3(d) 所示的 $I-V$ 特性曲线 (图 3(a) 中所有 “×” 号标记处的平均结果) 表明这些岛是金属性的, 这与我们之前在 Si(111) 得到的 MnSi 相的 $I-V$ 特性曲线^[12,13] 基本相同. 从上述两点可以确定, 这些平板状小岛为 MnSi 相. 这与 Wang 等^[1] 得出的结果一致. 在该温度下, 硅原子的扩散能力很弱, 只有富硅的衬底表面能够提供 MnSi 形成所需的大量硅原子, 很好地解释了只在裸露的硅衬底表面观察到平板状小岛的原因. 图 3(c) 是样品在 525 °C 退火时

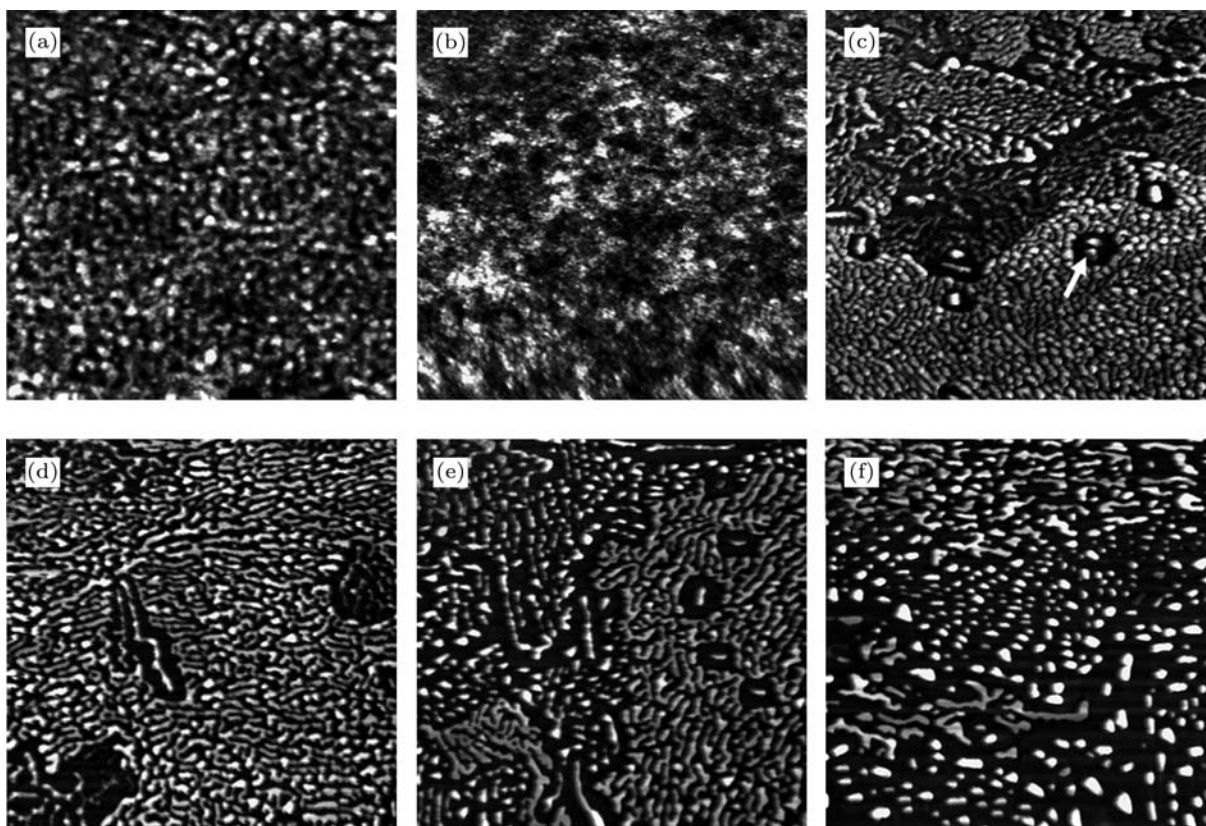


图 1 室温下 Si(100) 表面沉积了 4 ML 的锰以及之后在不同温度退火 1 h 后得到的 STM 图像 (a) 室温; (b) 250 °C; (c) 290 °C; (d) 325 °C; (e) 350 °C; (f) 440 °C; 其中 (a) 和 (b) 的扫描范围为 $100 \times 100 \text{ nm}^2$, (c)—(f) 的扫描范围为 $1000 \times 1000 \text{ nm}^2$

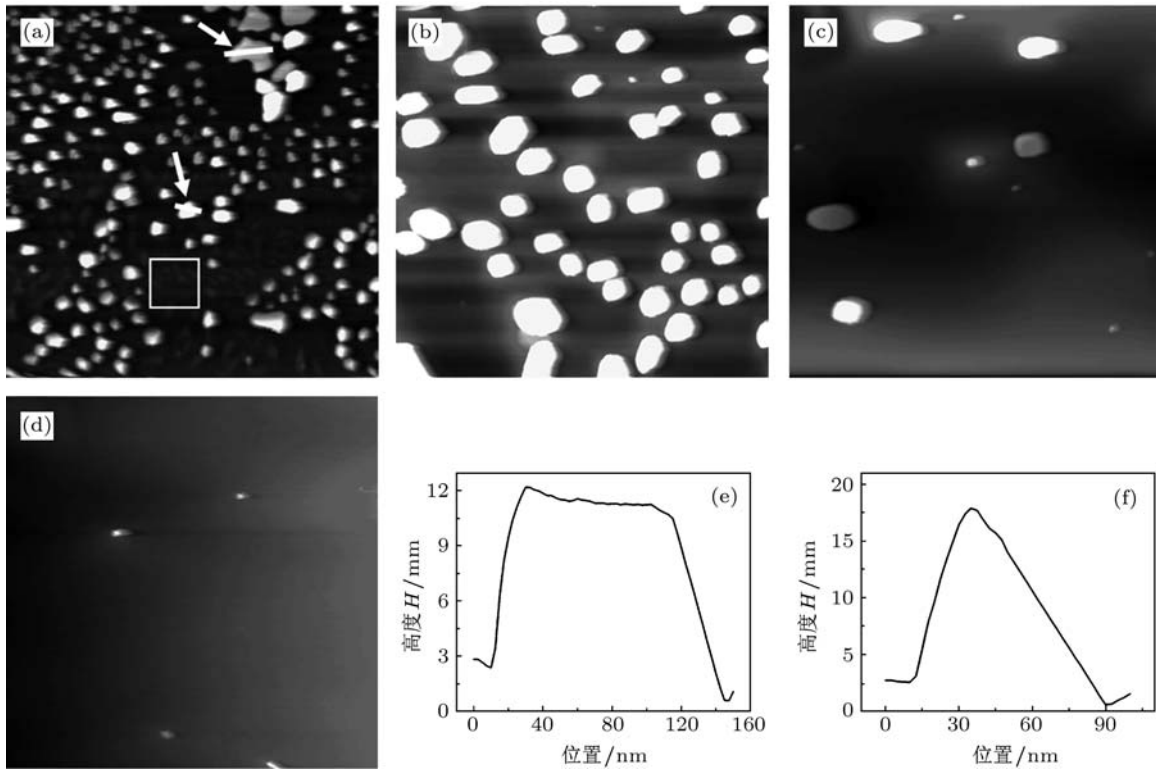


图2 室温下 Si(100) 表面沉积了 4 ML 的锰在不同温度下退火 1 h 后得到的 STM 图像以及生成物的截面轮廓图 (a) 525 °C; (b) 约 600 °C; (c) 约 700 °C; (d) 约 750 °C; 扫描范围均为 $1000 \times 1000 \text{ nm}^2$; (e) 和 (f) 分别为 (a) 中箭头所示的平板状岛和三维岛的截面轮廓图

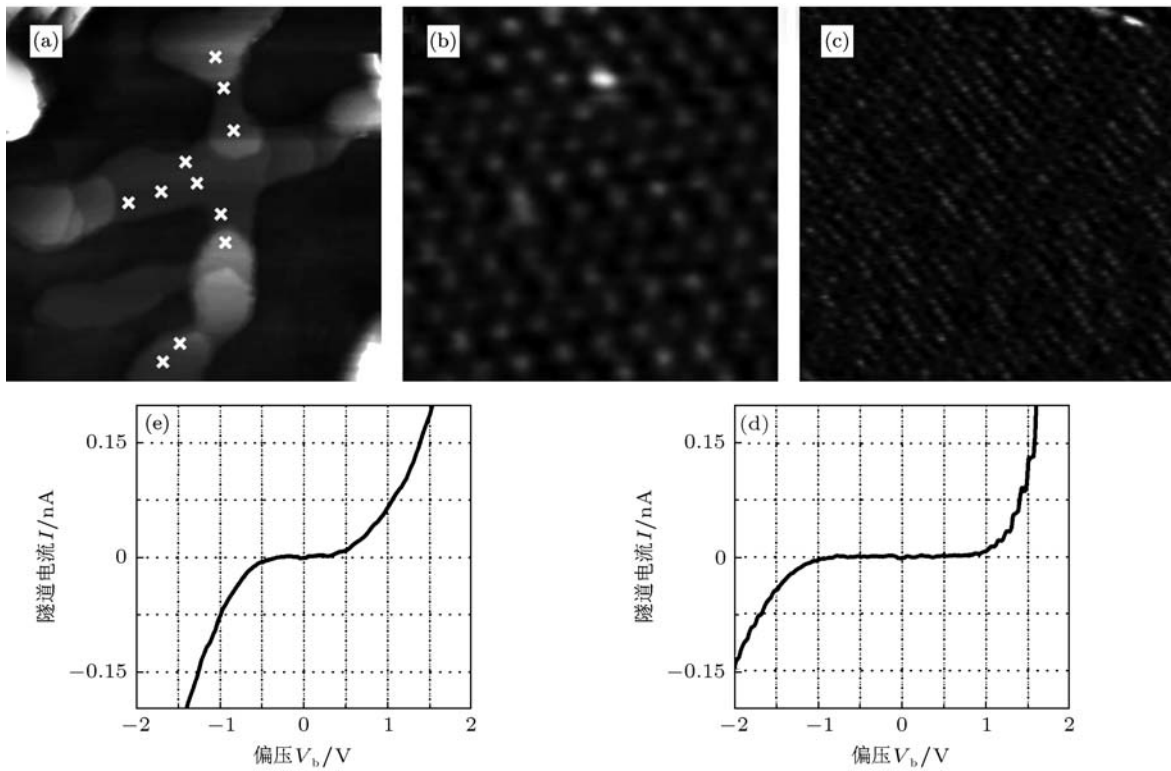


图3 (a) 325 °C 退火时衬底表面生成的平板状小岛的 STM 图像, 扫描范围为 $100 \times 100 \text{ nm}^2$; (b) 平板状小岛的高分辨图像, 扫描范围为 $6 \times 6 \text{ nm}^2$; (c) 525 °C 退火时衬底表面生成的平板状大岛的 STM 高分辨图像, 扫描范围为 $35 \times 35 \text{ nm}^2$; (d) 平板状小岛的 I - V 特性曲线, 为 (a) 中所有“x”号标记处的平均结果; (e) 平板状大岛的 I - V 特性曲线, 为多处的平均结果

出现的较大尺寸的平板状岛的 STM 高分辨图像, 其表面重构与生长在 Si(111) 表面的 $\text{MnSi}_{1.7}$ 纳米线的表面重构类似^[14]. 同样, 分析这些岛的 STS, 如图 3(e) 所示的 $I-V$ 特性曲线 (多处的平均结果) 表明这些岛是半导体性的, 禁带宽度约为 0.8 eV, 该特性与体相的 $\text{MnSi}_{1.7}$ 化合物的电学性质相符^[2]. 根据上述两点, 我们认为这些较大尺寸的平板状岛为 $\text{MnSi}_{1.7}$ 相. 其在 Si(100) 表面形成的温度约为 525 °C, 与之前的研究结果基本一致. 对于三维小岛, 其大量出现的温度为 350 °C, 而此时硅原子的扩散能力很弱, 所以它们应该是富锰相. 此外, 三维小岛的外形与 Lippitz 等^[3] 得到的 Mn_5Si_3 岛的外形基本相似, 并且在 525 °C 以上退火时小岛发生分解而逐渐消失. 因此我们认为这些三维小岛很可能是 Mn_5Si_3 相.

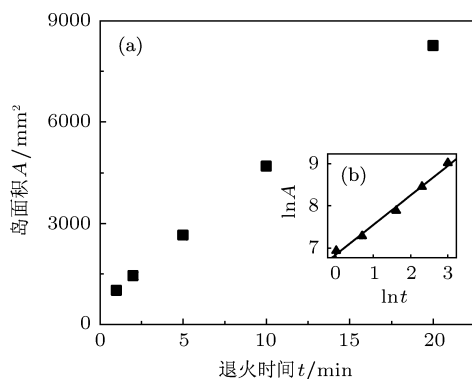


图 4 (a) 约 600 °C 退火时硅化物岛的平均面积 A 与退火时间 t 之间的关系; (b) $\ln A \propto n \ln t$ 的线性拟合结果

样品在约 600 °C 退火时, 我们发现岛的尺寸随着退火时间的延长而逐渐增大. 图 4 是岛的平均面积 A 与退火时间 t 之间的关系图. 岛的熟化过程可以用公式 $A \propto t^n$ 来描述. 之前的研究^[22,23] 表明, 当系统属于扩散限制的熟化过程时, $n = 2/3$; 而系统属于脱附/吸附限制的熟化过程时, $n = 1$. 对 $\ln A \propto n \ln t$ 进行线性拟合, 得到 $n \approx 0.701 \pm 0.036$. 这意味着岛在 Si(100) 表面的熟化过程遵从的是扩散限制的 Ostwald 熟化机理. 这与 Si(111) 表面的情况^[13] 有所不同.

4 结论

锰的硅化物薄膜在 Si(100)-2×1 表面固相反应生长的过程中, 薄膜的形态和结构会随着退火温度的升高而发生转变. 在室温至 250 °C 的温度范围内, 薄膜是由无序分布的锰团簇构成; 当退火温度高于 290 °C 时, 锰原子与衬底表面的硅原子开始发生反应, 生成枝晶状的锰硅化物和富锰的三维小岛; 325 °C 时开始形成平板状的 MnSi 小岛, 其数量随着退火温度的进一步升高而增加; 当退火温度高于 525 °C 时, 富锰的三维小岛和平板状的 MnSi 小岛逐渐消失, 但有平板状的 $\text{MnSi}_{1.7}$ 大岛生成, 在该过程中, 岛的长大符合扩散限制的 Ostwald 熟化机理.

- [1] Wang J L, Hirai M, Kusaka M, Iwami M 1997 *Appl. Surf. Sci.* **113–114** 53
- [2] Tanaka M, Zhang Q, Takeguchi M, Furuya K 2003 *Surf. Sci.* **532–535** 946
- [3] Lippitz H, Paggel J J, Fumagalli P 2005 *Surf. Sci.* **575** 307
- [4] Kumar A, Tallarida M, Hansmann M, Starke U, Horn K 2004 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** 1083
- [5] Lian Y C, Chen L J 1986 *Appl. Phys. Lett.* **48** 359
- [6] Hou Q R, Zhao W, Chen Y B, Liang D, Feng X, Zhang H Y, He Y J 2007 *Phys. Status Solidi A* **204** 3429
- [7] Hou Q R, Zhao W, Chen Y B, He Y J 2010 *Mater. Chem. Phys.* **121** 103
- [8] Teichert S, Sarkar D K, Schwendler S, Giesler H, Mogilatenko A, Falke M, Beddies G, Hinneberg H J 2001 *Microelectron. Eng.* **55** 227
- [9] Teichert S, Schwendler S, Sarkar D K, Mogilatenko A, Falke M, Beddies G, Kleint C, Hinneberg H J 2001 *J. Cryst. Growth* **227–228** 882
- [10] Krause M R, Stollenwerk A J, Licurse M, LaBella V P 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 041903
- [11] Wang J L, Su W F, Xu R, Fan Y L, Jiang Z M 2009 *J. Raman Spectrosc.* **40** 335
- [12] Zou Z Q, Wang H, Wang D, Wang Q K 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 133111
- [13] Zou Z Q, Wang D, Sun J J, Liang J M 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 014302
- [14] Wang D, Zou Z Q 2009 *Nanotechnology* **20** 275607
- [15] Ren P, Liu Z L, Ye J, Jiang Y, Liu J F, Sun Y, Xu P S, Sun Z H, Pan Z Y, Yan W S, Wei S Q 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4322 (in Chinese) [任鹏, 刘忠良, 叶剑, 姜泳, 刘金锋, 孙玉, 徐彭寿, 孙治湖, 潘志云, 闫文盛, 韦世强 2008 物理学报 **57** 4322]
- [16] Qiu Y F, Du W H, Wang B 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 036801 (in Chinese) [邱云飞, 杜文汉, 王兵 2011 物理学报 **60** 036801]
- [17] Yang J J, Du W H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 037301 (in Chinese) [杨景景, 杜文汉 2011 物理学报 **60** 037301]
- [18] Wu H, Hortamani M, Kratzer P, Scheffler M 2004 *Phys. Rev. Lett.*

- 92 237202
 [19] Hortamani M, Wu H, Kratzer P, Scheffler M 2006 *Phys. Rev. B* **74** 205305
 [20] Wang D Y, Wu H Y, Chen L J, He W, Zhan Q F, Cheng Z H, 2006 *J. Phys.: Condens. Mat.* **18** 6357
 [21] Wang J Z, Jia J F, Xiong Z H, Xue Q K 2008 *Phys. Rev. B* **78** 045424
 [22] Fitting L, Zeman M C, Yang W C, Nemanich R J 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 4180
 [23] Theis W, Bartelt N C, Tromp R M 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 3328

STM study of growth of manganese silicide thin films on a Si(100)-2×1 surface*

Li Wei-Cong¹⁾ Zou Zhi-Qiang^{1)2)†} Wang Dan¹⁾ Shi Gao-Ming¹⁾²⁾

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

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

(Received 2 March 2011; revised manuscript received 3 June 2011)

Abstract

Manganese silicides are promising candidates for microelectronics and spintronics materials. A good understanding of their growth mechanisms is a crucial step toward their practical applications. In this paper, a Mn film of ~ 4 monolayer is deposited on a Si(100)-2×1 surface by molecular beam epitaxy. The solid reaction between the Mn film and the silicon substrate in a temperature range of 250—750 °C is studied using scanning tunneling microscopy. At room temperature, the as-deposited Mn atoms do not react with the silicon atoms and the film consists of disordered Mn clusters. When the sample is annealed at a higher temperature than 290 °C, the Mn begins to react with the Si and forms small three-dimensional (3D) islands of Mn-rich silicides and silicide islands of dendritic shapes. When the annealing temperature reaches 325 °C, small tabular islands, which correspond to MnSi, start to grow on the Si substrate. At an annealing temperature of 525 °C, silicide islands with dendritic shapes all disappear; meantime several large tabular islands, which correspond to MnSi_{1.7}, are formed. When the annealing temperature is higher than 600 °C, 3D islands and small tabular islands all disappear while large tabular islands remain there. These results demonstrate that the morphology and the structure of the film strongly depend on annealing temperature. The average size (area) of the remaining islands increases with the increase of annealing time. Time dependence of the averaged island area indicates that the growth of the islands follows the diffusion limited Ostwald ripening mechanism.

Keywords: scanning tunneling microscopy, manganese silicide, solid phase reaction, ostwald ripening

PACS: 68.37.Ef, 68.55.–a, 68.43.Jk

* 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