

На правах рукописи

**АЗАТЪЯН Сергей Геннадьевич**

**ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК И  
НАНОСТРУКТУР В СИСТЕМЕ Mn/Si(111)**

Специальность — 01.04.10

Физика полупроводников

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико–математических наук



Владивосток — 2008

Работа выполнена в Институте автоматике и процессов управления ДВО РАН

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
профессор  
**Зотов Андрей Вадимович**

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор  
**Чеботкевич Людмила Алексеевна**

доктор физико-математических наук,  
**Котляр Василий Григорьевич**

Ведущая организация: **Амурский государственный университет,**  
г. Благовещенск

Защита состоится 29 декабря 2008 г. в 12:00 на заседании диссертационного совета Д005.007.02 при Институте автоматике и процессов управления Дальневосточного отделения Российской Академии наук по адресу:  
690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5, ИАПУ ДВО РАН

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале библиотеки Института автоматике и процессов управления ДВО РАН по адресу:  
690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5, ИАПУ ДВО РАН

Автореферат разослан 20 ноября 2008 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
к.т.н., доцент



Гамаюнов Е.Л.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

**Актуальность темы исследования.** В настоящее время идет постоянное наращивание возможностей и мощностей цифровых и электронно-вычислительных устройств. С другой стороны данное увеличение производительности таких устройств упирается в два, возможно самых основных, препятствия — невозможность бесконечного уменьшения размеров и невозможность постоянного повышения частоты, например, процессора компьютера. Оба этих препятствия связаны с выделением тепла. Несмотря на постоянное совершенствование технологии производства, направленное на решение этой проблемы (например, замена двуокиси кремния на двуокись гафния или внедрение атомов Ge в решетку Si для создания напряженного слоя), физические принципы незыблемы, и достаточно скоро может возникнуть ситуация, при которой дальнейшее увеличение производительности вычислительных устройств будет невозможно без кардинального изменения принципов самой приборной составляющей данной техники. Возможная замена электронного носителя информации (когда в качестве регистрируемого значения выступает электрический ток) на сегодняшний день видится в использовании квантовых свойств частиц — носителей информации [1]. Одним из таких свойств является спин электрона.

Спинтроника (от *спин* и *электроника*) — это область квантовой электроники, в которой для физического представления информации наряду с зарядом используется спин частиц, связанный с наличием у них собственного механического момента. Использование спина электрона в качестве носителя информации может достаточно сильно упростить создание материальной базы будущих спинтронных приборов [2]. Основными материалами, необходимыми для создания спинтронных приборов, должны быть материалы, имеющие ферромагнитные или антиферромагнитные свойства. Одними из перспективных материалов для создания различных устройств в спинтронике (инжекторов спин-поляризованных электронов, фильтров или проводников таких носителей) являются магнитные полупроводники на основе  $3d$ - или  $4f$ -металлов, особенно марганца [2]. В последнее время появился ряд теоретических работ [3, 4], посвященных исследованию магнитных полупроводников Si/Ge, Si и Ge, легированных атомами Mn, а также влиянию других  $n$ - и  $p$ -примесей на магнитные свойства атомов марганца в этих магнитных полупроводниках. Теоретическая работа [5] посвящена непосредственно изучению пленки моносилицида марганца на кремнии, как хорошего магнитного полупроводника с высокой степенью спин-поляризации на атомах марганца — возможный источник спин-поляризованных электронов.

С другой стороны, кремний и марганец, вместе и по отдельности, а также с другими элементами, могут формировать структуры с ферромагнитны-

ми и антиферромагнитными свойствами. Например, антиферромагнетиками являются: чистый массивный марганец (температура Нееля равна  $\sim 100$  К),  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  ( $T_N=62\div 68$  К),  $\text{MnSiO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  ( $T_N=50$  К),  $\text{ThMn}_2\text{Si}_2$  ( $T_N=483$  К) [6]; ферромагнетиками:  $\text{MnSi}$  (температура Кюри  $\sim 100$  К) [6], кластеры марганца с числом атомов  $< 10$  [7] и кластеры  $(\text{MnO})_x$ , где  $x \leq 9$  [8]. Также аморфный кремний может выступать в качестве проницаемого барьера для туннелирования спин-поляризованных электронов в системе ферромагнетик — изолятор — сверхпроводник [2].

Исследование системы  $\text{Mn}/\text{Si}$  имеет большое значение как для фундаментальной науки, так и с прикладной точки зрения, как возможный материал — кандидат для использования в спинтронике. Прежде, чем будут проводить исследования спинтронных свойств данной системы, необходимо исследовать ее структурные характеристики. Стоит отметить также, что уменьшение размеров элементарных полупроводниковых приборов на кристалле, когда в качестве техпроцесса используется литография (на данный момент только начинается разработка 32 нм техпроцесса), упирается в физические принципы самого метода, не позволяющие дешево и/или существенно уменьшить физический размер элементарного полупроводникового прибора. Поэтому, в качестве новой технологии предлагается технология самосборки приборов, часто — на поверхности полупроводников. Таким образом, исследование системы марганец (адсорбат) — поверхность кремния является обязательным этапом в комплексном изучении системы  $\text{Mn}/\text{Si}$  для дальнейшего развития фундаментальной науки и решения практических задач.

**Целью диссертационной работы** являлось определение механизмов формирования тонких пленок и наноструктур в системе  $\text{Mn}/\text{Si}(111)$ , как функций условий роста. Для этого предполагалось решить следующие основные задачи:

1. Исследовать рост поверхностных фаз и тонких пленок в системе  $\text{Mn}/\text{Si}(111)$  в условиях, близких к равновесным (при относительно низких скоростях напыления  $\text{Mn}$   $0,15\div 0,30$  монослоя/мин).
2. Исследовать особенности формирования границы раздела  $\text{Mn}/\text{Si}(111)$  в неравновесных условиях (при относительно высокой скоростях напыления  $\text{Mn}$   $1,3\div 2,4$  МС/мин и комнатной температуре подложки).
3. Определить условия формирования в системе  $\text{Mn}/\text{Si}(111)$  различных наноструктур (атомных кластеров и их массивов, двумерных и трехмерных nanoостровков).

**Научная новизна работы.** Работа содержит новые экспериментальные и методические результаты, наиболее важные из которых следующие:

1. Экспериментально определено влияние условий роста на формирование границы раздела Mn/Si(111) в широком диапазоне скоростей напыления Mn, температур подложки и количества напыленного марганца.
2. С помощью метода сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) исследовано формирование пленки марганца при покрытиях  $\leq 1$  МС на поверхности Si(111)7×7 при комнатной температуре (КТ).
3. Проведено исследование роста наноразмерных структур марганца на Si(111)7×7 при покрытиях 0,05÷0,30 МС и температурах отжига 320÷550°C.
4. Обнаружено формирование ранее неизвестных структур Mn–Si на поверхности Si(111)7×7: кольцевые кластеры марганца и поверхностная фаза Si(111)7×7 с замещением адатомов Si на атомы Mn.
5. На основе полученных экспериментальных данных предложена модель структуры 10-атомного пирамидального кластера Mn на Si(111)7×7.

**Практическая ценность.** В ходе проведения исследований были испытаны технологические приемы роста и определены условия формирования тонких пленок марганца и силицида марганца, а также различных наноструктур на их основе (атомных кластеров и островков). Эти данные могут быть применены для создания элементной базы для спинтроники с использованием сверхвысоковакуумных технологий кремния.

Предложенная по результатам исследований модель атомных кластеров марганца на Si(111)7×7 может служить отправной точкой для проведения теоретических расчетов, направленных на оценку пригодности массива таких кластеров в качестве квантовых объектов на поверхности.

Обнаруженное при проведении исследований замещение части адатомов кремния в структуре Si(111)7×7 на атомы марганца, а также зависимость электронной плотности таких атомов Mn от занимаемого ими положения, может быть использовано для создания сверхтонких магнитных полупроводников или элементов памяти в электронных устройствах.

**На защиту выносятся следующие основные положения:**

1. Формирование границы раздела Mn/Si(111) при относительно низкой скорости напыления марганца 0,15÷0,30 МС/мин (т.е., в условиях, близких к равновесным) приводит к последовательному образованию поверхностных фаз: Si(111)7×7–Mn при покрытии Mn 0,2 МС и Si(111)1×1–Mn при 1÷1,5 МС. При дальнейшем напылении Mn при комнатной температуре наблюдается послойный рост пленки марганца, а при температуре

350°C происходит формирование силицида MnSi со структурой  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  на поверхности.

2. Формирование границы раздела Mn/Si(111) при неравновесных условиях (высокая скорость напыления 1,3÷2,4 МС/мин при комнатной температуре образца) не приводит к образованию поверхностных фаз, а на поверхности формируются атомные кластеры без четко выраженной структуры («аморфные» атомные кластеры) и трехмерные наноостровки.
3. Отжиг поверхности Mn/Si(111)7×7, содержащей 0,05÷1,0 МС Mn, в диапазоне температур 320÷450°C приводит к формированию двух видов атомных кластеров, имеющих четко выраженную структуру («кристаллических» кластеров); более крупных трехмерных островков; а также плоских двумерных островков силицида со структурой  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  на поверхности. Кристаллические атомные кластеры первого типа имеют пирамидальную форму и состоят из ~10 атомов Mn. Кластеры второго типа — это кольцевые кластеры, имеющие диаметр 7Å и центр в положении T<sub>1</sub>.
4. При температуре 550°C атомные кластеры нестабильны, на поверхности формируются только плоские двумерные островки силицида со структурой  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ , а в поверхностной структуре подложки Si(111)7×7 происходит частичное замещение адатомов кремния на атомы марганца.

**Апробация результатов работы.** Основные результаты работы были представлены и обсуждались на следующих конференциях и научных семинарах: Летнем ежегодном региональном Научном семинаре Физического общества Японии для студентов, аспирантов и молодых ученых в префектурах районов Чюгоку и Сайгоку (г. Ямагучи, Япония, 2-го августа 2003 г.); Осеннем ежегодном Научном семинаре Физического общества Японии для студентов, аспирантов и молодых ученых (г. Окаяма, Япония, 20–23 сентября 2003 г.); 7<sup>ой</sup> Международной конференции по атомарно-контролируемым поверхностям, границам раздела и наноструктурам, ACSIN-7 (г. Нара, Япония, 17–20 ноября 2003 г.); 9<sup>ом</sup> Международном симпозиуме по передовым физическим направлениям, ISAPF-9 (г. Цукуба, Япония, 1–4 марта 2004 г.); 12<sup>ой</sup> Международной конференции по пленкам и поверхностям твердого тела, ICSFS-12 (г. Хамамацу, Япония, 21–25 июня 2004 г.); 9<sup>ой</sup> конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по физике полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов, ПДММ-2005 (г. Владивосток, Россия, 18–21 мая 2005 г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 4 статьи в научных журналах и 6 тезисов докладов, представленных на молодежных, региональных и международных конференциях и семинарах.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных результатов работы, списка цитируемой литературы и одного приложения. Общий объем диссертации составляет 126 страниц, включая 46 рисунков, список литературы из 115 наименований и, в качестве приложения, — список сокращений, используемых в тексте, из 1 листа.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** показана актуальность темы исследования, сформулированы цели и основные задачи диссертационной работы, изложены научная новизна и практическая ценность полученных результатов, указаны защищаемые положения, представлен список конференций и семинаров, на которых докладывались результаты диссертационной работы, приведен список публикаций по тематике диссертационной работы, а также даны краткие сведения об объеме и структуре самой диссертации.

**В первой главе** дано краткое описание развития науки о поверхности полупроводников; даны базовые сведения о поверхности Si(111), ее структурах и модификациях; представлен обзор литературных данных о формировании нанокластеров и кольцевых кластеров на поверхности Si(111). В данной главе также представлен расширенный обзор литературных экспериментальных и теоретических данных о формировании системы Mn/Si(111) при различных условиях: разных температурах подложки и покрытиях адсорбированного марганца, а также в присутствии стороннего адсорбата.

**Во второй главе** кратко рассмотрены экспериментальное оборудование, методы и методики, использованные для проведения представленных в диссертации исследований. Эксперименты выполнялись на двух сверхвысоковакуумных (СВВ) исследовательских системах: однокамерная система Varian VT-112 и трехкамерная система фирмы Unisoku. Первая СВВ-система были оснащена такими экспериментальными методами, как дифракция медленных электронов (ДМЭ), электронная оже-спектроскопия (ЭОС), спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ). Другая СВВ-система была оборудована методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). В конце главы приведены методики подготовки образцов монокристаллического кремния и получения атомарно-чистой поверхности этих образцов в условиях сверхвысокого вакуума.

**Третья глава** диссертационной работы посвящена комплексному исследованию интегральными экспериментальными методами (ДМЭ, ЭОС, СХПЭЭ) системы Mn/Si(111) при напылении атомов марганца с разной скоростью осаждения (от 0,15 до 2,4 МС/мин) в диапазоне покрытий 0,2÷5 МС на поверхность Si(111)7×7 при комнатной температуре, а также при последующем отжиге при 350°С и при напылении на нагретую до температуры 350°С подложку.

Вначале приводятся все полученные методами ДМЭ, ЭОС и СХПЭЭ данные. Согласно ДМЭ данным, напыление при КТ 0,2 МС марганца на Si(111)7×7 с последующим отжигом при 350°С приводит к появлению на картине дифракции одновременно существующих, четко выраженных рефлексов от структур 7×7 и 1×1. Напыление при КТ 4 МС со скоростью осаждения 0,15 МС/мин и напыление при КТ 1,25 МС с такой же скоростью с последующим отжигом при 350°С формируют на поверхности структуры, которые демонстрируют похожие картины ДМЭ с рефлексами 1×1. Однако в первом случае наблюдается сильный фон.

Также похожие картины ДМЭ с одинаковыми рефлексами от структуры  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  существуют и для поверхностей, полученных двумя разными способами. Первая поверхность сформирована однократным напылением при КТ 3÷4 МС марганца с последующим отжигом при 350°С. Другая поверхность формируется двукратным напылением при КТ и отжигом при 350°С после каждого напыления: 1,5 МС — образовывалась поверхностная фаза (ПФ) Mn/Si(111)1×1; затем еще 3 МС. Для второй поверхности картина ДМЭ была более совершенна, чем для первой поверхности: отсутствовал фон, а рефлексы  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  были более четкие.

На рисунке 1 показаны данные ЭОС для разных условий формирования системы Mn/Si(111), представленные как зависимость отношения оже-пигов от покрытия марганца. Для анализа использовались оже-пики Si с энергией 91 эВ и оже-пики марганца с энергиями 40 и 589 эВ. Использование двух разных оже-пигов для марганца связано с разной длиной свободного пробега электрона (4,3 и 14,69 Å в марганце), что позволяет более точно судить о процессах роста тонких пленок марганца. При напылении марганца при КТ со скоростью 2,4 МС/мин ЭОС показывает почти линейную зависимость оже-данных от покрытия (Рис.1аII или Рис.1гI) в диапазоне 0÷2,5 МС. С другой стороны, ДМЭ исследования демонстрируют ослабление и исчезновение рефлексов 7×7 на картинах дифракции при покрытиях 0,2÷0,4 МС. Для более низкой скорости напыления 0,15 МС/мин кривая оже-данных имеет другую зависимость от покрытия (Рис.1бI), а на картинах дифракции наблюдается сосуществование рефлексов 7×7 и 1×1 до ~1 МС (затем до 5 МС существуют только 1×1).

После отжига вид кривых зависимости оже-данных от покрытия также за-

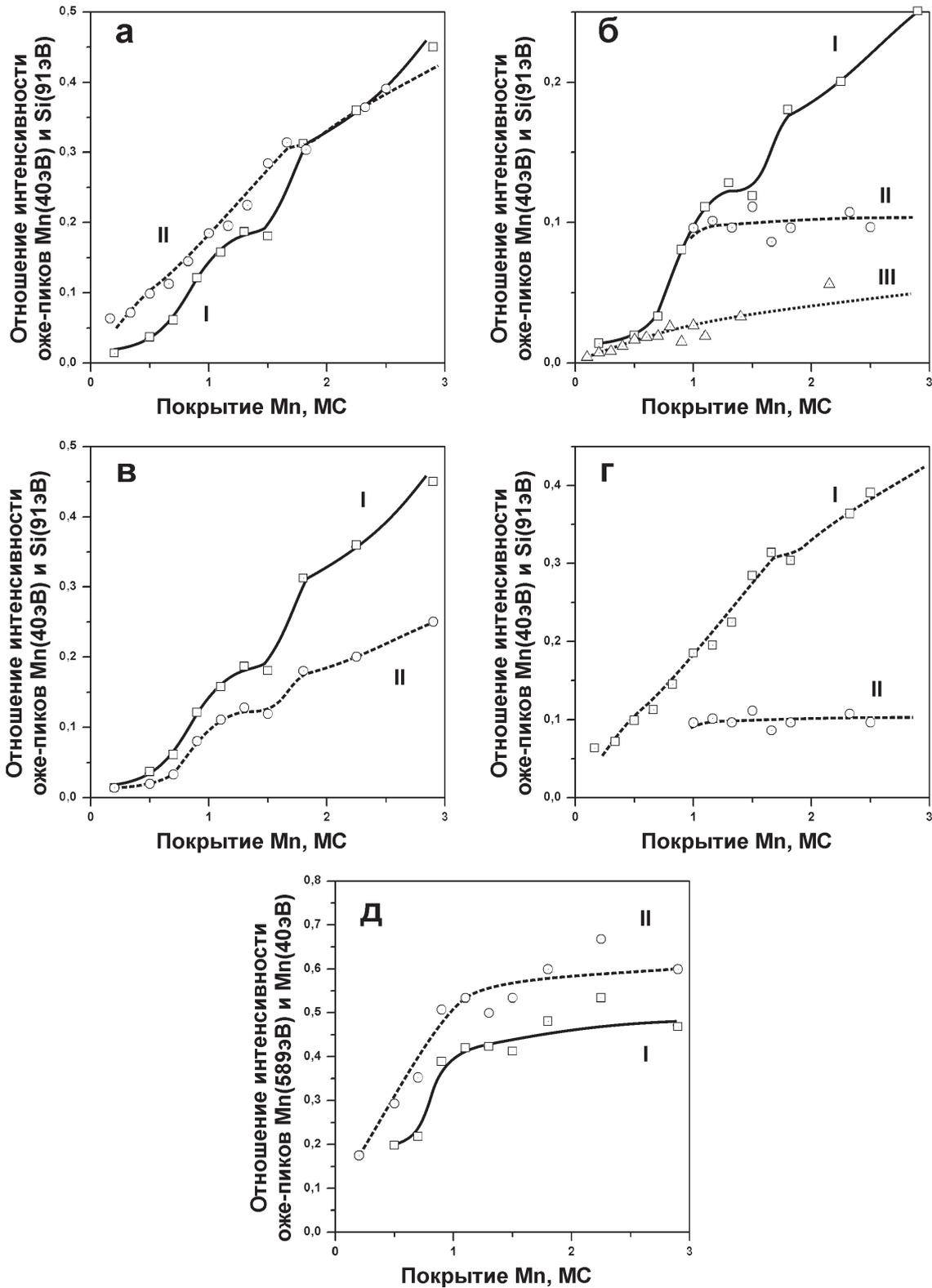


Рис. 1. Сравнение оже-данных: (а) напыление при КТ при 0,15 (I) и 2,4 МС/мин (II); (б) после отжига при 350°С 3 мин при 0,15 (I) и 2,4 МС/мин (II), кривая (III) — напыление на нагретую до 350°С поверхность при 0,3 МС/мин; (в) 0,15 МС/мин до (I) и после (II) отжига; (г) 2,4 МС/мин до (I) и после (II) отжига; (д) отношения интенсивностей оже-пиков Mn при 0,15 МС/мин до (I) и после (II) отжига

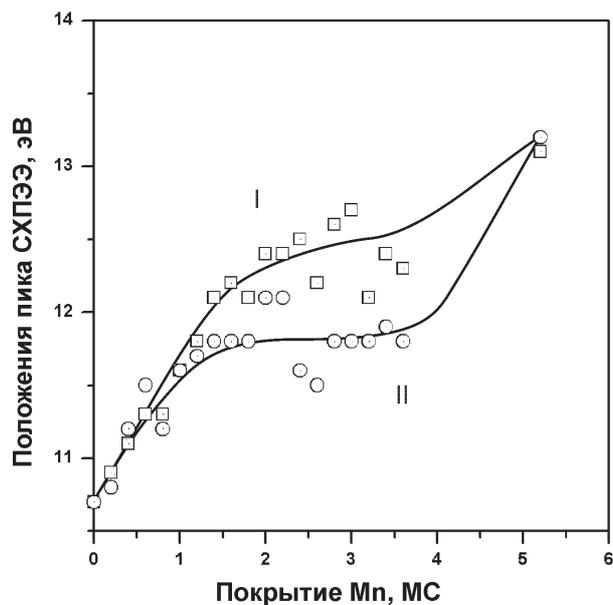


Рис. 2. Зависимости изменения положения СХПЭЭ пика поверхностного плазмона от покрытия Mn (2,4 МС/мин) до (I) и после (II) отжига при 350°С

висит от скорости напыления. Для скорости осаждения 0,15 МС/мин кривая оже-данных имеет два хорошо различимых плато для покрытий 0,2÷0,7 МС и 1÷1,5 МС (Рис.1бI или Рис.1вII). Согласно данным ДМЭ, первое плато соответствует ПФ 7×7, второе — ПФ 1×1. При скорости осаждения 2,4 МС/мин для покрытий 1÷2,5 МС значение кривой оже-данных практически не меняется (Рис.1бII или Рис.1гII). На картинах дифракции существуют рефлексы 1×1, а после 1,5 МС появляются очень слабые рефлексы  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ .

Напыление атомов Mn на образец, нагретый до 350°С, при скорости 0,3 МС/мин показывает более слабую (по сравнению с другими условиями формирования) зависимость изменения оже-данных от покрытия (Рис.1бIII). Метод ДМЭ демонстрирует только рефлексы модифицированной структуры 7×7.

Данные СХПЭЭ показывают, что при скорости напыления 2,4 МС/мин положение пика поверхностного плазмона кремния меняется в диапазоне 10,5÷13 эВ, как при КТ, так и после отжига при 350°С (Рис.2). В обоих случаях положение пика меняется из-за изменения числа валентных электронов на один атом кремния на поверхности. Однако после отжига происходит формирование совместной структуры кремний–марганец.

Напыление марганца до 0,75 МС при КТ со скоростью 0,15 МС/мин (равновесные условия) на поверхность Si(111)7×7 приводит к формированию ПФ Si(111)7×7–Mn. Такая же ПФ формируется и при напылении на нагретую до 350°С поверхность (при скорости 0,3 МС/мин). Данная ПФ, очевидно, является описанным в работах [9, 10] массивом кластеров марганца, расположенных в обеих (или только с дефектом упаковки) половинках элементарной ячейки 7×7. Дальнейшее напыление (>0,75 МС) при той же скорости при

КТ приводит к дополнительному образованию относительно плоских островков, которые после отжига становятся более высокими, что приводит к резкому уменьшению значения отношения интенсивностей оже-пиков Mn и Si (Рис.1в). При  $\theta_{Mn}=1\div 1,5$  МС наблюдается плато у кривой зависимости оже-данных от покрытия как после напыления при КТ, так и после отжига (Рис.1в). ДМЭ демонстрируют похожие картины дифракции  $1\times 1$ . Таким образом ПФ Si(111) $1\times 1$ -Mn формируется уже при КТ и остается после отжига. Дальнейшее напыление приводит к послойному росту марганца (механизм роста Франка-ван-дер-Мерве) до отжига и с формированием островков (механизм Странски-Крастанова) после отжига.

При неравновесных условиях напыления (большая скорость 2,4 МС/мин) наблюдается иной механизм роста марганца. Не наблюдается образования ПФ Si(111) $7\times 7$ -Mn ни при напылении при КТ, ни после отжига. После напыления  $0,2\div 0,4$  МС пропадают рефлексы  $7\times 7$ , а на картине ДМЭ присутствуют только рефлексы  $1\times 1$ , что говорит о формировании небольших островков марганца (возможно «аморфных» атомных кластеров), которые неупорядоченно растут на поверхности. После отжига при  $\theta_{Mn}=1\div 2,5$  МС поверхность покрыта ПФ Si(111) $1\times 1$ -Mn, на которой существуют большие трехмерные островки марганца. При покрытии  $\leq 1,5$  МС на поверхности появляются nanoостровки моносилцида марганца, которые проявляются на картинах ДМЭ как слабые рефлексы  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ . Формирование силицида марганца также подтверждается данными СХПЭЭ, когда после отжига пик с энергией 12,5 эВ (соответствующий плазмону границы раздела марганец — кремний) смещается до 11,8 эВ (Рис.2). Такое смещение именно с формированием химических связей кремний — марганец в моносилциде марганца.

Структура  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ , полученная в два этапа с использованием ПФ Si(111) $1\times 1$ -Mn, более совершенна по сравнению со структурой, полученной за один этап.

Это объясняется тем, что образование ПФ Si(111) $1\times 1$ -Mn разрушает ПФ Si(111) $7\times 7$  и приводит к частичному взаимодействию атомов марганца и кремния (образование несовершенного силицида).

В заключении главы делаются следующие выводы о влиянии условий напыления на формирование системы Mn/Si(111). При условиях напыления близким к равновесным (низкая скорость напыления при КТ и отжиге при  $350^\circ\text{C}$ ) происходит последовательное формирование ПФ Si(111) $7\times 7$ -Mn и Si(111) $1\times 1$ -Mn с последующим послойным ростом (при КТ) или с образованием моносилцида марганца  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  (после отжига). При близких к неравновесным условиям (высокая скорость напыления) идет формирование неупорядоченных атомных островков марганца (при КТ). А отжиг такой поверхности приводит к формированию ПФ Si(111) $1\times 1$ -Mn ( $\theta_{Mn}\geq 1$  МС) и появлению на ней островков моносилцида марганца ( $\theta_{Mn}\geq 1,5$  МС). Формирование

пленки моносилицида марганца при больших покрытиях ( $\theta_{Mn} \geq 3 \text{ МС}$ ) и отжиге с использованием предварительно сформированной ПФ Si(111)1×1–Mn дает более совершенную структуру, чем одинарный отжиг такой же пленки марганца.

**Четвертая глава** диссертационной работы посвящена исследованию методом СТМ границы раздела марганец — Si(111)7×7, сформированной напылением до 1 МС марганца при КТ.

В ведении четвертой главы кратко указываются условия при которых исследуется система Mn/Si(111) и причины исследования формирования поверхности системы при малых покрытиях марганца, напыленных при КТ.

В этой главе приводятся данные, полученные методом СТМ от поверхностей, сформированных при КТ при скоростях напыления марганца 1,3 и 2,4 МС/мин для покрытий 0,1÷1 МС.

СТМ-данные результата напыления 0,1 МС марганца для двух скоростей представлены на рисунке 3. Видно, что при более низкой скорости напыления формирование кластеров марганца на поверхности имеет достаточно хаотичный характер. Предпочтительные размер, форма и положения которых показаны светло-серыми фигурами на Рис.3б. Такие кластеры, не имеющие определенной формы и размера, а также не формирующих упорядоченные массивы, будем называть «аморфными» атомными кластерами. Только в некоторых случаях наблюдается формирование небольших треугольных кластеров в центре половинок элементарной ячейки 7×7. При более высокой скорости напыления (2,4 МС/мин) атомы марганца в основном формируют только такие треугольные кластеры (как выделено на Рис.3в).

Дальнейшее допыление атомов марганца до 0,2 и 0,5 МС приводит к следующему. При высокой скорости напыления увеличивается ширина атомных кластеров в пределах половинок элементарной ячейки 7×7, либо наблюдается слияние соседних кластеров, располагающихся в соседних половинках 7×7, ширина такого слившегося кластера увеличивается с увеличением покрытия (см. Рис.4). Для низкой скорости напыления (1,3 МС/мин) также наблюдается увеличение ширины атомных кластеров, но такие кластеры имеют большее разнообразие в форме, размерах и местоположении. При этом кластеры почти не сливаются, а растут в своих половинках элементарной ячейки (Рис.4).

При 1 МС марганца наблюдается почти полное покрытие поверхности атомами марганца при обоих скоростях напыления (Рис.4). Однако при скорости напыления 2,4 МС/мин формируются атомные кластеры почти одинаковой формы и размеров, каждый из которых занимает практически всю элементарную ячейку 7×7, оставляя только ~7% общей площади, незаполненной атомами марганца. В противоположность этому, при более низкой скорости напыления (1,3 МС/мин) наблюдается формирование атомных кластеров раз-

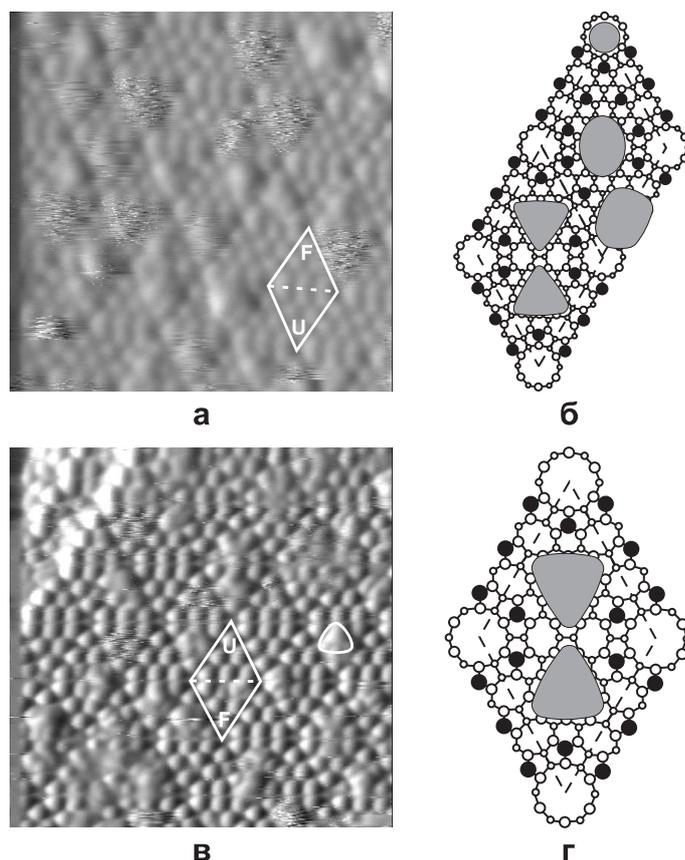


Рис. 3. СТМ-изображения заполненных состояний ( $V_t=+1,5$  В,  $I=0,4$  нА,  $\sim 135\text{\AA} \times 135\text{\AA}$ ) поверхности Mn/Si(111), полученной напылением 0,1 МС марганца при КТ при 1,3 (а) и 2,4 МС/мин (в) (здесь и далее выделена элементарная ячейка Si(111)  $7 \times 7$  и буквами «F» и «U» указаны половинки ячейки с дефектом упаковки и без дефекта упаковки, соответственно). (б) и (г) — схематические иллюстрации предпочитаемого роста атомных кластеров марганца на поверхности для 1,3 и 2,4 МС/мин, соответственно

ной формы, местоположения и размера, кластеры могут занимать как только половинки, так и полностью ячейку  $7 \times 7$ . При этой скорости общая площадь, непокрытая атомами марганца, составляет  $\sim 20\%$ .

В третьем разделе главы обсуждаются причины немного различных механизмов роста марганца на Si(111) при КТ для достаточно близких скоростей напыления (1,3 МС/мин и 2,4 МС/мин). Рассматривается сравнение кинетического и радиационного влияния от источника марганца. Предполагается, что основной причиной такого различия является радиационное влияние.

В выводах главы указывается, что при напылении на Si(111)  $7 \times 7$  при КТ со скоростью  $1,3 \div 2,4$  МС/мин Mn растет в виде «аморфных» атомных кластеров, формируя более упорядоченную структуру при более высокой скорости напыления, что может быть объяснено влиянием радиационного излучения источника марганца на температуру подложки.

**Пятая глава** посвящена исследованию методом СТМ морфологии поверхности системы Mn/Si(111), полученной напылением при КТ  $0,05 \div 0,30$  МС и

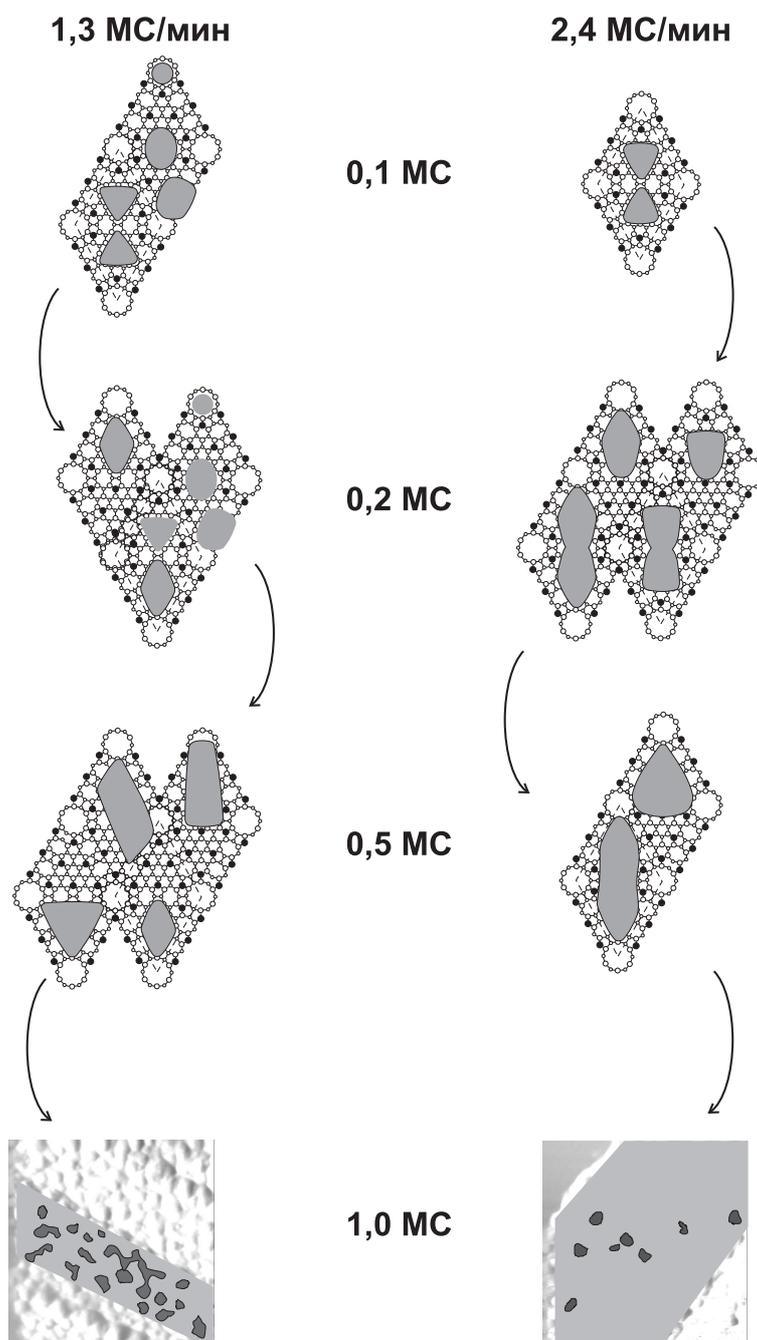


Рис. 4. Схематическое сравнение роста марганца на поверхности при КТ для двух разных скоростей осаждения 1,3 и 2,4 МС/мин, полученного при СТМ-исследовании. Светло-серым цветом показана наиболее предпочитаемая форма и место роста атомных кластеров марганца, а темно-серым (нижняя пара) — незаполненные марганцем области чистого кремния

1 МС Mn на поверхность Si(111)7×7 с последующим отжигом при 320÷550°С в течение 1 минуты.

При 320°С для покрытия 0,05÷0,15 МС Mn поверхность представляет из себя комбинацию «кристаллических» кластеров, имеющих размер, примерно равный размеру половинки ячейки 7×7, и лежащих в ее пределах; наноструктурок неправильной формы с линейными размерами 50÷90 Å, лежащих на краях ступеней и группах ступеней; и чистой поверхности кремния с ча-

стично дефектной структурой  $7 \times 7$  (Рис.5). Наноостровки состоят в основном из атомов марганца. Для  $\theta_{Mn} < 0,1$  МС все «кристаллические» кластеры являются пирамидальными кластерами, похожими на описанные в работах [9–11] (Рис.6). При  $\theta_{Mn} \geq 0,1$  МС наблюдается, помимо пирамидальных кластеров, другой тип кластеров — кольцевой кластер (КК), у которого СТМ-изображение незаполненных состояний выглядит как кольцо из 6 максимумов с центром, сдвинутым к одной из боковых сторон половинки ячейки  $7 \times 7$  (Рис.6).

Для покрытия  $0,15 \div 0,30$  МС Mn поверхность состоит из тех же структур, что и для  $0,05 \div 0,15$  МС. Однако наноостровки образуются не только на краях ступеней и группах ступеней, как для более низкого покрытия, но и на террасах. В последнем случае вокруг наноостровков наблюдаются разрушения структуры  $7 \times 7$  в виде кратеров. Можно предположить, что такие наноостровки состоят из атомов марганца и кремния, но еще не являются совершенным силицидом типа MnSi. Число пирамидальных кластеров уменьшается, а число КК немного увеличивается, по сравнению с  $0,05 \div 0,15$  МС.

Для покрытия 1 МС поверхность состоит из наноостровков разных форм и размеров (минимальный — размер половинки ячейки  $7 \times 7$ ); плоских двумерных островков силицида марганца со структурой  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  на поверхности; структуры  $7 \times 7$  с большим количеством дефектов.

После отжига при  $370^\circ\text{C}$  для покрытия  $0,05 \div 0,15$  МС Mn происходит формирование таких же структур, что и после отжига при  $320^\circ\text{C}$ . Однако, число пирамидальных кластеров существенно уменьшается, тогда как число и размер наноостровков увеличивается ( $75 \div 115 \text{ \AA}$ ). Также увеличивается количество КК и число дефектов структуры  $7 \times 7$ . Для покрытия  $0,15 \div 0,30$  МС

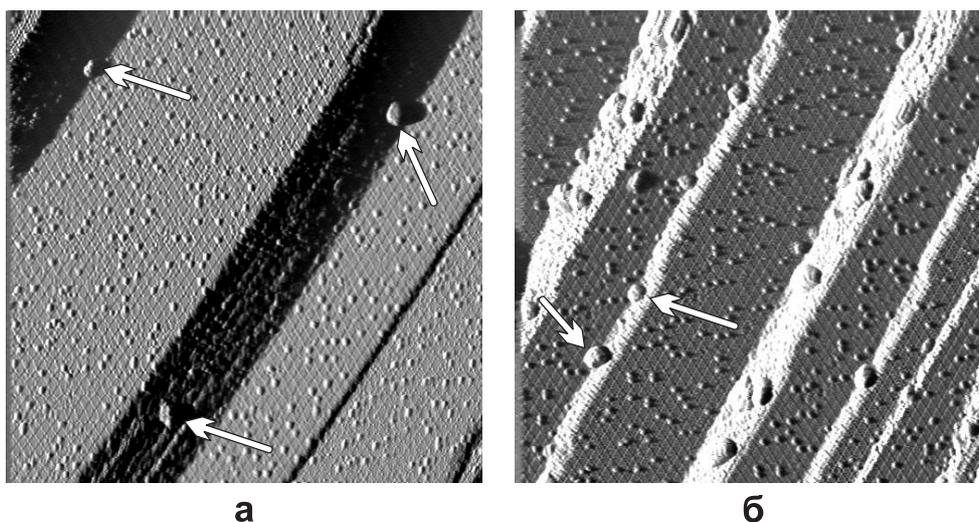


Рис. 5. СТМ-изображения заполненных состояний ( $V_t = +1,5 \text{ В}$ ,  $I = 0,3 \text{ нА}$ ,  $\sim 1250 \times 1250 \text{ \AA}^2$ ) поверхности Mn/Si(111) после отжига при  $320^\circ\text{C}$ . Покрытие марганца  $0,07$  МС (а) и  $0,10$  МС (б). Стрелками указаны наноостровки, расположенные на краях ступеней и группах ступеней

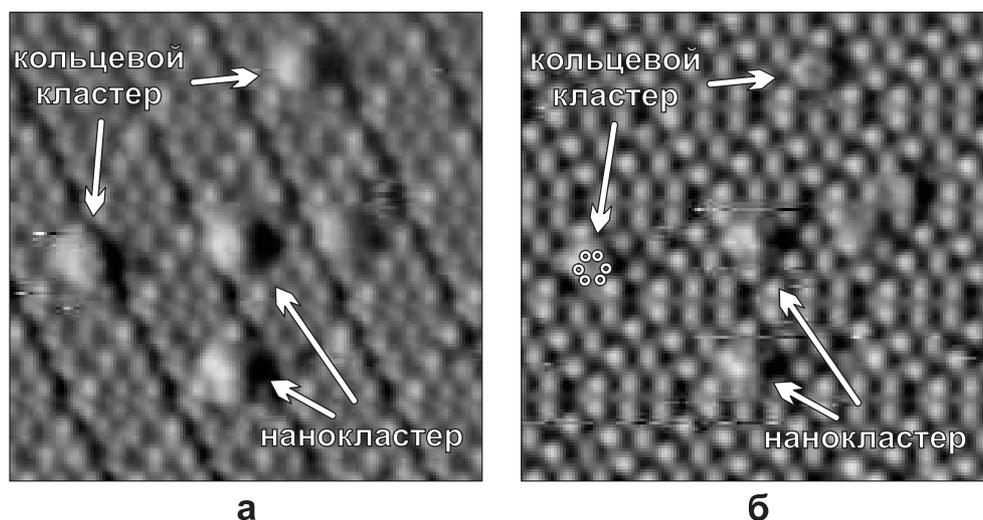


Рис. 6. Сравнение СТМ-изображений пирамидальных кластеров и кольцевых кластеров марганца, сформированных при напылении 0,13 МС при КТ и отжиге при 320°С. На (а) представлено СТМ-изображение заполненных состояний, на (б) — СТМ-изображение незаполненных состояний поверхности Mn/Si(111). Максимумы одного из кольцевых кластеров на (б) обозначены белыми кольцами для лучшего восприятия

Mn на поверхности наблюдается (помимо тех же структур, что и после отжига при 320°С) формирование плоских островков моносилцида марганца  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ . В случае расположения таких островков на террасах также наблюдается образование вокруг них кратеров. Для покрытия 1 МС на поверхности существуют такие же структуры, что и после отжига при 320°С.

При 450°С для покрытия 0,05÷0,15 МС Mn поверхность состоит из структуры  $7 \times 7$  с большим числом дефектов и плоских островков MnSi  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  на ступенях и группах ступеней, имеющих ограниченную форму (что характерно при формировании нанокристаллов на поверхности). Большая часть дефектов структуры  $7 \times 7$  является замещение адатомов кремния на атомы марганца. Для покрытия 0,15÷0,30 МС Mn поверхность также состоит из структуры

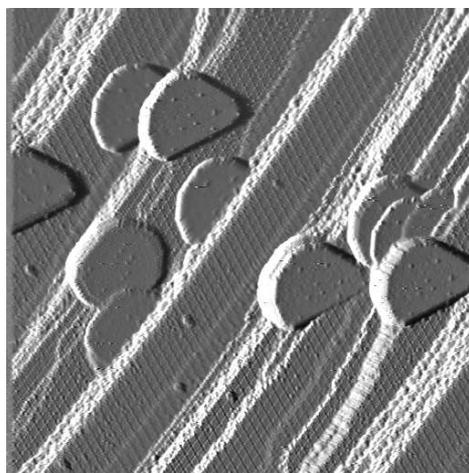


Рис. 7. СТМ-изображение заполненных состояний ( $V_t=+1,5$  В,  $I=0,3$  нА,  $\sim 1230 \times 1230 \text{ \AA}^2$ ,  $\theta_{Mn}=0,3$  МС) поверхности Mn/Si(111) после отжига при 550°С

Температура, °С	Покрытие марганца, МС		
	0,05–0,10–0,15	0,15–0,3	1
320	пирамидальные кластеры; наноостровки кольцевые кластеры	пирамидальные кластеры; кольцевые кластеры; наноостровки; наноостровки на террасах	плоские островки $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ; наноостровки; наноостровки на террасах
370		плоские островки $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ; пирамидальные кластеры; кольцевые кластеры; наноостровки; наноостровки на террасах	
450		плоские островки $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ; кольцевые кластеры; структура 7x7 с атомами Mn	плоские островки $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ; наноостровки; наноостровки на террасах; структура 7x7 с атомами Mn
550		плоские островки $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ; структура 7x7 с атомами Mn	

Рис. 8. «Фазовая диаграмма» системы Mn/Si(111) для покрытия 0,05÷0,30 МС и 1 МС, напыленного при КТ и отожженного при температурах 320, 370, 450 и 550°С

7×7 с внедренными атомами Mn; островками MnSi  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ , которые располагаются, как на ступенях, так и на террасах; а также небольшого числа КК. При покрытии 1 МС Mn поверхность покрыта структурой 7×7 с внедренными атомами Mn; наноостровками (разнообразного размера и формы); и плоских островков  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ , которые растут исключительно от ступеней.

После отжига при 550°С для покрытия 0,05÷1 МС Mn наблюдается формирование исключительно ПФ Si(111)7×7 с дефектами (в основном, внедренными атомами Mn) и плоских островков MnSi  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  (Рис.7).

На Рис.8 представлена обобщенная «фазовая диаграмма».

Далее рассматриваются возможные причины независимости плотности «кристаллических» кластеров от покрытия для 0,05÷0,15 МС Mn при отжиге при 320°С (число же наноостровков увеличивается с покрытием). Такой причиной может быть образование атомами марганца небольших промежуточных кластеров (метакластеров), количество которых обратно пропорционально среднему расстоянию между осажденными атомами марганца (т.е., растет с увеличением покрытия). Такие кластеры имеют подвижность, достаточную, чтобы в процессе отжига достичь краев ступеней и сформировать там наноостровки или слиться с уже существующими. Тогда как «кристаллические» кластеры, в частности, пирамидальные кластеры, остаются на месте (или мигрируют недалеко от места образования), так как имеют существенно меньшую подвижность при такой температуре отжига.

Приводится более детальное рассмотрение «кристаллических» кластеров: пирамидальные кластеры марганца и кольцевые кластеры марганца.

Пирамидальный кластер имеет пирамидальную форму с треугольным ос-

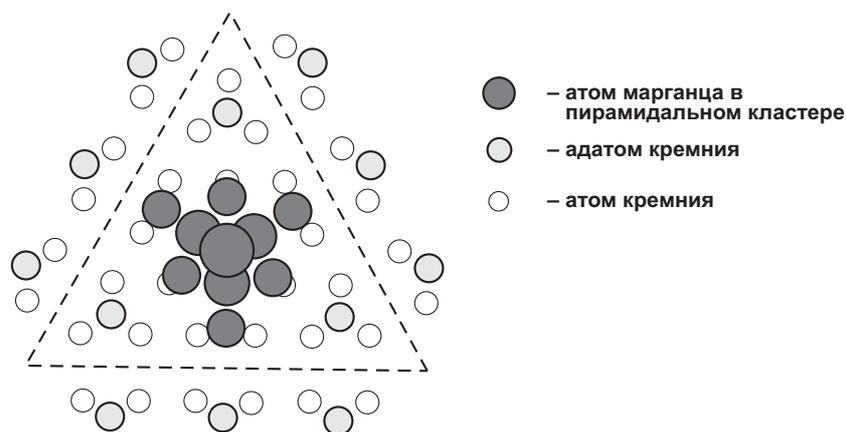


Рис. 9. Здесь представлена предполагаемая модель пирамидальных кластеров марганца в половине элементарной ячейке  $7 \times 7$ , где изображенный размер атомов марганца уменьшается при удалении от точки просмотра

нованием и одиночным атомом наверху. Из предположения, что при покрытии  $0,05 \text{ МС}$  атомы марганца не мигрируют к ступеням для образования nanoостровков (которые формируются там исключительно из атомов, осевших на краях ступеней или группах ступеней), а образуют исключительно пирамидальные кластеры, рассчитано предположительное число атомов марганца, из которых состоит пирамидальный кластер —  $\sim 10$ . Предложена модель такого пирамидального кластера. Эта модель основывается на том, что основание треугольной пирамиды состоит из 6 атомов (в статье [12] приводится пример формирования 6-атомных магических кластеров Mn на массиве магических кластеров In на  $\text{Si}(111)7 \times 7$ ). Верхняя часть пирамиды имеет один атом (как видно на Рис.6б). Таким образом должен существовать средним слой, состоящий из трех атомов (Рис.9).

Кольцевой кластер Mn существует в системе Mn/Si(111) для покрытия  $0,10 \div 0,30 \text{ МС}$  и отжиге при температуре ниже  $450^\circ\text{C}$  (для  $0,30 \text{ МС}$  наблюдалось существование небольшого числа КК и после отжига при  $450^\circ\text{C}$ ). Размеры и местоположение КК Mn: диаметр —  $\sim 7 \text{ \AA}$ , расстояние между ближайшими максимумами —  $\sim 3,8 \text{ \AA}$ , местоположение центра —  $T_1$ . Этими параметрами КК Mn отличается от КК  $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$  и  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ , которые формируются с участием других металлов [13, 14]. Кольцевой кластер марганца похож на КК Si [15], но существует в другом температурном диапазоне и КК Si может занимать не только позиции около боковых сторон половинок  $7 \times 7$ , но и угловые позиции [15]. КК марганца также формируется на дефектах поверхности: на дне кратеров вокруг nanoостровков и плоских островков  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ , выросших на террасах; а также вдоль доменных границ.

В выводах пятой главы указывается, что отжиг поверхности Mn/Si(111) $7 \times 7$ , содержащей  $0,05 \div 1,0 \text{ МС}$  Mn, в диапазоне температур  $320 \div 450^\circ\text{C}$  приводит к формированию двух видов «кристаллических» кластеров (пирамидальные кластеры и кольцевые кластеры), более крупных

трехмерных островков, а также плоских двумерных островков моносилицида марганца со структурой  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  на поверхности. Предложенная модель пирамидального кластера состоит из 10 атомов, имеет форму треугольной пирамиды с 6 атомами в основании и одним верхним атомом. Кольцевые кластеры более стабильны по температуре, чем пирамидальные кластеры. После отжига при температуре  $550^\circ\text{C}$  на поверхности остаются только плоские наноструктуры MnSi, а в поверхностной структуре подложки Si(111)7×7 происходит частичное замещение атомов кремния на атомы марганца.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Используя методы электронной оже-спектроскопии, дифракции медленных электронов, спектроскопии характеристических потерь энергии электронами и сканирующей туннельной микроскопии было проведено исследование механизмов формирования тонких пленок и наноструктур в системе Mn/Si(111), как функций условий роста. На основе результатов проведенных исследований были сделаны следующие выводы:

1. Установлено, что формирование системы Mn/Si(111) при относительно низкой скорости напыления  $0,15 \div 0,30$  МС/мин (условия, близкие к равновесным) в диапазоне от комнатной температуры до  $350^\circ\text{C}$  приводит к последовательному образованию двух поверхностных фаз: Si(111)7×7–Mn (при покрытии Mn  $0,2$  МС) и Si(111)1×1–Mn ( $1 \div 1,5$  МС). При дальнейшем напылении Mn при комнатной температуре наблюдается послойный рост пленки марганца, а при температуре  $350^\circ\text{C}$  происходит формирование силицида MnSi со структурой  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  на поверхности. Однократное напыление такого же количества Mn и отжиг при  $350^\circ\text{C}$  также приводит к образованию пленки силицида MnSi, но более низкого структурного качества.
2. При относительно высокой скорости напыления ( $1,3 \div 2,4$  МС/мин) и комнатной температуре (неравновесные условия) образование поверхностных фаз не наблюдается, а на поверхности формируются атомные кластеры без четко выраженной структуры («аморфные» атомные кластеры). При скорости напыления  $2,4$  МС/мин кластеры равномерно заполняют все элементарные ячейки подложки Si(111)7×7 таким образом, что при покрытии  $1$  МС на поверхности образуется непрерывный упорядоченный массив атомных кластеров. При скорости напыления  $1,3$  МС/мин на поверхности кроме атомных кластеров формируются более крупные трехмерные островки.
3. Обнаружено, что отжиг системы Mn/Si(111)7×7, содержащей  $0,05 \div 1,0$  МС Mn, в диапазоне температур  $320 \div 450^\circ\text{C}$  приводит к формированию следующих структур на поверхности: два типа атомных

кластеров с четко выраженной структурой («кристаллические» кластеры); более крупные трехмерные наноструктуры; плоские двумерные островки моносилцида марганца со структурой  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  на поверхности.

4. «Кристаллические» кластеры первого типа — пирамидальные кластеры — формируются преимущественно при температуре  $320^\circ\text{C}$  и малых покрытиях ( $0,05\text{ МС}\leq\theta_{\text{Mn}}\leq 0,3\text{ МС}$ ). Пирамидальный кластер содержит  $\sim 10$  атомов Mn и, согласно предложенной структурной модели, имеет одиночный верхний атом и шестиатомное треугольное основание. Кластеры второго типа — кольцевые кластеры — формируются при покрытиях  $\geq 0,1\text{ МС}$  и обладают большей термической стабильностью. Кольцевой кластер имеет диаметр  $7\text{ \AA}$  и центр в положении  $T_1$ .
5. Показано, что отжиг поверхности Mn/Si(111) $7\times 7$  при температуре  $550^\circ\text{C}$  приводит к распаду атомных кластеров. На поверхности формируются только плоские двумерные наноструктуры MnSi со структурой  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$  на поверхности, а в поверхностной структуре подложки Si(111) $7\times 7$  происходит частичное замещение адатомов кремния на атомы марганца.

Основные результаты диссертации представлены в следующих печатных работах:

1. *Shivaprasad S.M., Anandan C., Azatyan S.G., Gavriljuk Y.L., Lifshits V.G.* The formation of Mn/Si(111) interface at room and high temperature. // Surf. Sci. — 1997. — V. 382 — P. 258–265.
2. *Azatyan S., Hirai M., Kusaka M., Iwami M.* AES and STM investigations of room temperature Mn deposition onto Si(111) at different deposition rates. // Appl. Surf. Sci. — 2004. — V. 237, N. 1–4. — P. 105–109.
3. *Azatyan S.G., Iwami M., Lifshits V.G.* Mn clusters on Si(111) surface: STM investigation. // Surf. Sci. — 2005. — V. 589, N. 1–3. — P. 106–113.
4. *Азатьян С.Г., Лифшиц В.Г.* Исследование методом СТМ кластеров системы Mn/Si(111) // Вестник ДВО РАН — 2005. — № 6. прил. — с. 30–37.
5. *Azatyan S., Hirai M., Kusaka M., Iwami M.* Room temperature Mn deposition onto Si(111): STM, AES. // Abstracts of the Meeting of The Physical Society of Japan, Summer Meeting of Chyugoku and Saigoku Prefectures, August 2, 2003, Yamaguchi, Japan, P. 52.
6. *Azatyan S., Hirai M., Kusaka M., Iwami M.* RT Mn deposition onto Si(111). // Abstracts of the Meeting of The Physical Society of Japan, Autumn Meeting, September 20–23, 2003, Okayama, Japan, P. 87.

7. *Azatyany S., Hirai M., Kusaka M., Iwami M.* AES and STM investigations of room temperature Mn deposition onto Si(111) at different deposition rates. // Abstracts of the 7th Conference on Automatically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, November 17–20, 2003, Nara, Japan, P. 160.
8. *Azatyany S., Hirai M., Kusaka M., Iwami M.* STM investigation of Mn/Si(111) surface morphology at different temperatures annealing and Mn coverage. // Abstracts of the 9th International Symposium on Advanced Physical Fields, March 1–4, 2004, Tsukuba, Japan, P. 117.
9. *Azatyany S., Hirai M., Kusaka M., Iwami M.* Mn nanoclusters on Si(111) surface: STM investigation. // Abstracts of the 12th International Conference on Solid Films and Surfaces, Congress Center, June 21–25, 2004, Hamamatsu, Japan, P. 86.
10. *Азатьян С.Г., Лифшиц В.Г.* СТМ исследования субмонослойных покрытий марганца на поверхности Si(111). // Труды 9-ой конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по физике полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов, 18–21 мая, 2005 года, Владивосток, с. 21.

## Список литературы

- [1] *Валиев К.А., Кокин А.А.* Квантовые компьютеры: надежды и реальность. — Москва, Ижевск: ПХД, 2004. — 320 с.
- [2] *Žutić I., Fabian J., Sarma S. Das.* Spintronics: Fundamentals and applications. // Rev. Mod. Phys. — 2004. — V. 76, N. 2. — P. 323–410.
- [3] *Arantes J.T., da Silva A.J.R., Fazzio A., Antonelli A.* Theoretical investigation of a Mn-doped Si/Ge heterostructure. // Phys. Rev. B. — 2007. — V. 75, N. 7. — P. 075316-1–075316-4.
- [4] *Wu H., Kratzer P., Scheffler M.* Density-Functional Theory Study of Half-Metallic Heterostructures: Interstitial Mn in Si. // Phys. Rev. Lett. — 2007. — V. 98, N. 11. — P. 117202-1–117202-4.
- [5] *Hortamani M., Kratzer P., Scheffler M.* Density-functional study of Mn monosilicide on the Si(111) surface: Film formation versus island nucleation. // Phys. Rev. B. — 2007. — V. 76, N. 23. — P. 235426-1–235426-9.
- [6] Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.
- [7] *Stepanyuk V.S., Hergert W., Wildberger K., Nayak S.K., Jena P.* Magnetic bistability of supported Mn clusters. // Surf. Sci. — 1997. — V. 384, N. 1–3. — P. L892–L895.

- [8] *Nayak S.K., Jena P.* Giant magnetic moments and magnetic bistability of stoichiometric MnO clusters. // *Phys. Rev. Lett.* — 1998. — V. 81, N. 14. — P. 2970–2973.
- [9] *Wang D.-Y., Chen L.-J., He W., Zhan Q.-F., Cheng Z.-H.* Preferential arrangement of uniform Mn nanodots on Si(111)-7×7 surface. // *J.Phys.D.* — 2006. — V. 39, N. 2. — P. 347–350.
- [10] *Wang H., Zou Z.-Q.* Self-organized growth of Mn nanocluster arrays on Si(111)-(7×7) surfaces. // *Appl. Phys. Lett.* — 2006. — V. 88, N. 10. — P. 103115-1–103115-3.
- [11] *Evans M.M.R., Glueckstein J.C., Nogami J.* Epitaxial growth of manganese on silicon: Volmer-Weber growth on the Si(111) surface. // *Phys. Rev. B.* — 1996. — V. 53, N. 7. — P. 4000–4004.
- [12] *Li J.-L., Jia J.-F., Liang X.-J., Liu X., Wang J.-Zh., Xue Q.-K., Li Zh.-Q., Tse J.S., Zhang Zh., Zhang S.B.* Spontaneous assembly of perfectly ordered identical-size nanocluster arrays. // *Phys. Rev. Lett.* — 2002. — V. 88, N. 6. — P. 066101-1–066101-4.
- [13] *Parikh S.A., Lee M.Y., Bennett P.A.* Formation conditions and atomic structure of the Si(111)- $\sqrt{19}$  Ni surface. // *Surf. Sci.* — 1996. — V. 356, N. 1–3. — P. 53–58.
- [14] *Tsai M.-H., Dow J.D., Bennett P.A., Cahill D.G.* Electronic structure and stability of ring clusters in the Si(111)-( $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ )Co surface. // *Phys. Rev. B.* — 1993. — V. 48, N. 4. — P. 2486–2492.
- [15] *Hwang I.-S., Ho M.-S., Tsong T.-T.* Dynamic behavior of Si magic clusters on Si(111) surfaces. // *Surf. Sci.* — 2002. — V. 514, N. 1–3. — P. 309–318.

Азатьян Сергей Геннадьевич

**ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК И НАНОСТРУКТУР В  
СИСТЕМЕ Mn/Si(111)**

Автореферат

Подписано к печати 17 ноября 2008 г. Усл. п.л. 1,2. Уч.-изд.л. 1.  
Формат 60×84/16. Тираж 100 экз. Заказ № 45

---

Издано ИАПУ ДВО РАН. 690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5  
Отпечатано в ИАПУ ДВО РАН.  
690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5

