

GaAs(100)衬底上 C₆₀单晶膜的取向生长^{*}

姚江宏 邹云娟 张兴旺

(兰州大学物理系, 兰州 730000)

陈光华

(北京工业大学应用物理系, 北京 100022)

(1996 年 7 月 30 日收到)

利用双温区真空蒸发沉积技术成功地在 GaAs(100)衬底上实现了完全(111)取向的 C₆₀单晶膜的生长. 用扫描电子显微镜和 X 射线衍射技术对 C₆₀单晶膜的形貌和结构进行了分析. 结果表明: 能实现 C₆₀取向生长的衬底温度范围很窄, 温度过高或过低都易造成晶粒的取向无序. 对实验结果做出了合理的解释, 并讨论了 C₆₀单晶膜的生长机制.

PACC: 6110; 6855

1 引 言

自从 C₆₀被发现以及能够用常规方法大量合成以来, 这种新的碳的同素异形体就引起了人们极大的兴趣和广泛的关注^[1,2]. 作为一种新型分子材料, 人们期望其在超导、磁性、光电特性以及非线性光学方面取得突破性进展. 作为半导体家族中的一员, C₆₀也在电子器件方面具有广泛的应用前景. 随着研究的深入, 人们不仅关心其分子本身的性质, 而且对由 C₆₀分子形成的范德瓦耳斯固体和单晶体的各种性质也进行了大量研究. 许多研究工作者开始把注意力集中到 C₆₀膜的沉积工艺、物理特性以及结构特性的研究上^[3-5], 因为高质量的 C₆₀膜不仅有利于人们进一步了解富勒烯及富勒烯衍生材料的物理、化学性质, 并能为其将来的应用打下基础. 如果能够提高 C₆₀膜的沉积技术, 合理控制膜的生长条件, 很方便地制备出高质量的 C₆₀膜, 这样伴随着薄膜界面维数的降低, 颗粒大小的合理控制, 薄膜性能的改善, 必将推动 C₆₀膜在应用领域的全面发展.

GaAs 是最常用、最重要的半导体材料之一, 它经常用作外延生长半导体膜的衬底材料. 考虑到 C₆₀是一种新型分子半导体材料, 它在半导体衬底上成膜质量的好坏, 直接影响着其在半导体器件方面的应用前景. Yoneda 等^[6]用分子束外延技术在 GaAs(111)面上实现了 C₆₀膜的外延生长, 但他们生长的膜较薄. 另外, Li 等^[7]也研究了 C₆₀膜在 GaAs(110)面上的生长情况. 本文用双温区真空蒸发沉积技术通过合理控制生长条件, 成功地在 GaAs(100)面上生长出了(111)取向的 C₆₀单晶膜, 并在合理解释实验结果的基础上, 讨论了 C₆₀单晶膜的生长机制.

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

2 实 验

实验所用 C_{60} 粉末由电弧制备技术获得, 经高压液相色谱分离提纯, 其纯度可达 99.8% 以上. $GaAs$ 衬底首先放入 $H_2SO_4:H_2O_2:H_2O=5:1:5$ 的混合液浸泡 1min, 用去离子水冲洗后再放入丙酮中超声清洗, 最后用氮气吹干. 蒸发沉积前取少量的 C_{60} 粉末放入钼舟中, 在 $6.6 \times 10^{-4} Pa$ 的高真空下, 加热到 $300^\circ C$ 左右保持几小时, 以除去 C_{60} 粉末中可能残存的有机溶剂, 然后将钼舟加热至 $400-450^\circ C$, 打开挡板, 开始蒸发沉积. 沉积速率约为 $0.1 nm/min$, 沉积时 $GaAs$ 衬底温度控制在 $80-220^\circ C$ 范围内. X 射线衍射谱在 D-Max-2400 型 X 射线衍射仪上获得 (使用铜靶), 扫描电子显微镜在 JEM-1200EX/S 型分析电子显微镜上完成.

3 结果与讨论

用扫描电子显微镜对生长的 C_{60} 单晶膜的表面形貌进行了观察. 图 1 为一典型样品的扫描电子显微镜图. 该样品厚约 $180 nm$, 源端温度为 $450^\circ C$, 衬底温度为 $190^\circ C$, 从图 1 中可看出 C_{60} 单晶膜样品由许多横向尺寸约 $1-3 \mu m$ 排列致密的晶粒组成, 而且晶粒外形比较规整, 排列整齐, 表面光滑, 说明膜的质量较好. 但从图 1 中也不难发现许多晶粒是由孪晶组成的, 并有多次成核现象.

用 D-Max-2400 型 X 射线衍射仪测定了 C_{60} 单晶膜的结构. 图 2 所示为其他生长条件不变, 仅衬底温度不同的一组样品的 X 射线衍射图. 图 2 谱线 a—f 所对应的衬底温度分别为 $80, 160, 180, 190, 200$ 和 $220^\circ C$. 从图 2 可明显看出, 衬底温度对单晶膜的结构和取向生长有很大影响. 图 2 谱线 c, d, e 的 (hhh) 衍射峰较强, 而 C_{60} 粉末样品 X 射线衍射图中经常出现的强度较大的 (220), (311) 布拉格峰此处很弱或根本没有出现. 这说明衬底温度在 $180-200^\circ C$ 范围内, 单晶膜基本沿 (111) 方向织构生长. 图 2 谱线 d 除了 (111) 取向的 4 级衍射峰外, 别无它峰, 由此可见我们生长的 C_{60} 膜是完全沿 (111) 取向的 fcc 结构单

晶膜, 并由此测得 C_{60} 单晶膜的点阵常数为 $1.428 nm$. 随着衬底温度的降低, 图 2 谱线 a 和 b 所示的 X 射线衍射图中出现了 (220) 和 (311) 峰, 说明单晶膜的取向生长变差. 当衬底温度为 $80^\circ C$ 时, C_{60} 单晶膜中出现了 hcp 结构. 而在衬底温度超过 $200^\circ C$ 时, 单晶膜的质量也变坏; 图 2 谱线 f 为衬底温度为 $220^\circ C$ 时的 X 射线衍射谱, 图中也出现了 C_{60} 的 (220) 和 (311) 衍射峰. 可见衬底温度对 C_{60} 单晶膜的质量影响很大, 且在 $GaAs(100)$ 衬底上实现 C_{60} 单晶膜

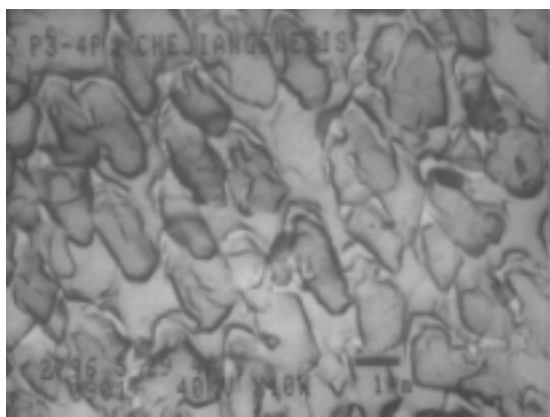


图 1 典型的 C_{60} 单晶膜的表面形貌图

的取向生长必需的衬底温度范围很窄,温度过高或过低都不利于 C₆₀单晶膜的取向生长.

由图 2 谱线 *d* 的(111)衍射峰的半高宽(FWHM),采用谢乐公式可得该样品沿(111)方向晶粒尺寸为 107nm.衬底温度降低时,晶粒尺寸也减小.当衬底温度较高时,尽管晶粒尺寸稍大,但晶粒取向开始变得杂乱.

我们还对在同一衬底温度(190℃)、同样生长条件下沉积的不同厚度的 C₆₀单晶膜做了 X 射线衍射分析,如图 3 所示.结果表明,不同厚度的样品均呈现强烈的(111)取向生长.且(111), (222), (333)三个衍射峰的强度比值也不随膜厚变化.这说明 C₆₀单晶膜从开始生长就是取向生长.只要合理控制生长条件就能得到取向很好且厚度较大的单晶膜.因此采用我们的实验方法及生长条件可以生长出几百纳米厚的(111)取向的 C₆₀单晶膜.

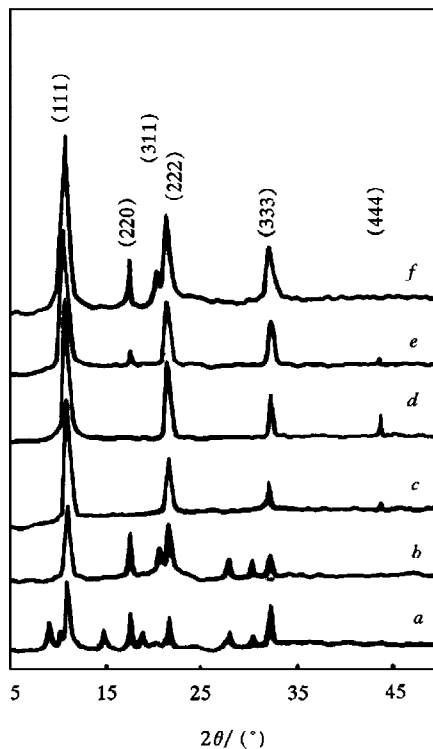


图 2 不同衬底温度 C₆₀膜的 X 射线衍射图 谱线 *a* 为 80℃;谱线 *b* 为 160℃;谱线 *c* 为 180℃;谱线 *d* 为 190℃;谱线 *e* 为 200℃;谱线 *f* 为 220℃

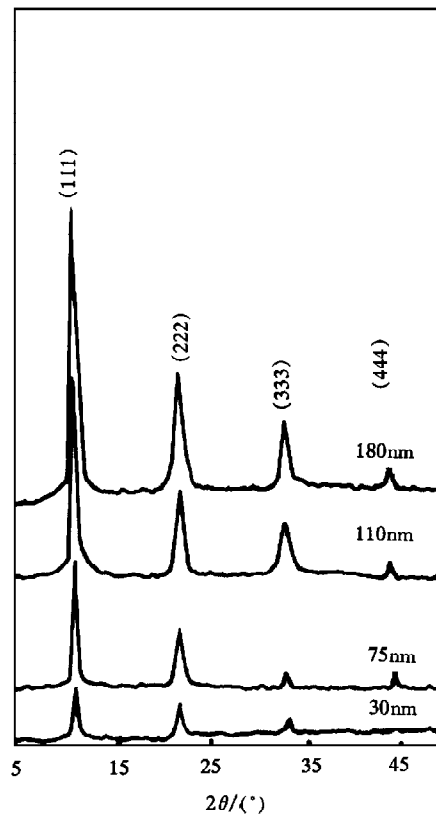


图 3 不同厚度 C₆₀单晶膜的 X 射线衍射图

对于外延生长单晶,衬底的选择很重要,其中一条就是要求衬底与外延生长的晶体之间满足一定的晶格匹配条件.但以前的研究表明,单晶 C₆₀容易生长在表面作用比较弱的衬底上(例如:MoS₂^[8], GaSe^[9], GeS^[9], 云母^[10,11]等),而并不需要严格的晶格匹配.

Heband 等^[4]研究了硅衬底上生长的 C_{60} 膜, 发现在氢钝化的硅上容易实现 C_{60} 膜的取向生长, 而在未钝化的硅上生长的 C_{60} 膜都是单晶的. 另外, Xiao 等^[12]在非晶衬底上也实现了 C_{60} 膜的取向生长. 这都说明要获得高度取向的 C_{60} 膜, 晶格匹配并不是最关键的因素, 而具有弱表面键的衬底却是不可缺少的条件. 本工作中, 我们在 GaAs(100) 面上实现了高度取向 C_{60} 外延膜的生长, 其中的一个重要原因就是由于 GaAs 衬底与 C_{60} 分子弱的相互作用以及适当的衬底温度, 使得 C_{60} 分子在衬底上具有大的迁移率, 当 C_{60} 分子或分子团吸附到衬底上后, C_{60} 分子的高迁移率使其能迁移到衬底上适当位置, 并自行调整取向, 在进一步的成核和生长过程中, 由于晶核与衬底之间的作用小于 C_{60} 分子与晶核间的作用, 故膜中的 C_{60} 晶粒能够在某一方向择优成核生长. 又由于 C_{60} 的 fcc 结构的 $\{111\}$ 面是密排面, 生长过程中具有最低的界面自由能, 所以 C_{60} 在弱作用的衬底上将以能量上最为有利的 (111) 方向取向生长. 此外, GaAs 的晶格常数为 0.565nm , 而 C_{60} 晶体的晶格常数为 1.414nm . 晶格错配已经超出了实现外延生长的极限. 此外, 由于 C_{60} (111) 面是六角对称的, 要实现晶格匹配意义上的 fcc 结构 C_{60} 膜 (111) 方向外延生长, 则要求衬底的生长面也具有六角对称性, 而 GaAs(100) 面是四角对称的, 因此不能实现晶格匹配意义上的外延生长. 基于我们的实验以及他人的报道^[13], 发现 C_{60} 的晶格常数并不随衬底点阵常数的不同而有所变化. 这都表明 C_{60} 单晶膜的生长与晶格匹配关系不大, 而具有弱表面键的衬底是一个不可缺少的条件. 我们实验得出的 fcc 结构 C_{60} 的晶格常数为 1.428nm , 稍稍大于单晶 C_{60} 的晶格常数, 这可能是由于膜内存在的应力所引起的.

决定外延生长的另外两个基本因素是衬底温度和沉积速率. 本实验中 C_{60} 粉末在源区被加热升华后, 由于自身的热运动及扩散作用, 气态的 C_{60} 分子由源区向生长区运动, 随着温度下降, C_{60} 的饱和蒸汽压也下降, 在此过程中, 部分 C_{60} 分子会因碰撞吸附而结合成大小不等的分子团, 这些气态的 C_{60} 分子及分子团到达衬底后, 吸附在衬底表面, 并自行调整取向, 成核生长. 在这个过程中, 源端温度、衬底温度和温度梯度以及由此而决定的饱和度直接影响着 C_{60} 膜的取向生长. 如前所述, 在本实验中衬底温度的改变 (相应的温度梯度也改变), 对 C_{60} 膜的取向生长影响极大. 只有在很窄的温度范围内, C_{60} 膜才能在 GaAs(100) 衬底上取向生长. 衬底温度较低时, 温度梯度增大, 因此平均而言吸附到衬底上的 C_{60} 分子团较大, 故在衬底上的迁移率较低, 并难以自行调整取向, 而且低的衬底温度本身所造成的低迁移率也不利于 C_{60} 膜取向生长, 所以在衬底温度较低时容易导致 C_{60} 薄膜多晶生长. 而当衬底温度较高时, 温度梯度较小, 不利于成核, 而且会造成较多的热缺陷, 也难以形成良好取向的单晶膜.

4 结 论

利用双温区真空蒸发沉积技术在 GaAs(100) 面上生长出了完全 (111) 取向的 C_{60} 单晶膜, 发现生长条件尤其是衬底温度对 C_{60} 膜的取向生长影响极大. 能实现 C_{60} 膜取向生长的衬底范围很窄, 温度过高或过低都容易造成晶粒的取向无序. 另外, 衬底晶格是否匹配对 C_{60} 膜的取向生长影响不大, 而具有弱表面键的衬底对实现 C_{60} 膜的取向生长则是必需的.

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath and S. C. O'Brian, *Nature*, **318**(1985), 162.
- [2] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, *Nature*, **347**(1990), 354.
- [3] G. Gensterblum, K. Hevesi and B. Y. Han, *Phys. Rev.*, **B50**(1994), 11981.
- [4] A. F. Hebard, O. Zhou and Q. Zhong, *Thin Solid Films*, **257**(1995), 147.
- [5] S. Henke, K. H. Thurer and S. Geier, *Appl. Phys.*, **A60**(1995), 383.
- [6] Y. Yoneda, K. Sakaue and H. Terauchi, *Jpn. J. Phys. Soc.*, **63**(1994), 3560.
- [7] Y. Z. Li, J. C. Patrin, M. Chander *et al.*, *Science*, **252**(1991), 547.
- [8] M. Sakurai, H. Tada, K. Saiki and A. Koma, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(1991), L1892.
- [9] G. Gensterblum, L. M. Yu *et al.*, *Appl. Phys.*, **A56**(1993), 175.
- [10] J. E. Fischer, E. Werwa and P. A. Heiney, *Appl. Phys.*, **A56**(1993), 193.
- [11] A. Fartash, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 1877.
- [12] R. F. Xiao, W. C. Ho *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **77**(1995), 3572.
- [13] W. Zhao, W. L. Zhou *et al.*, *J. Sol. Stat. Chem.*, **112**(1994), 412.

THE ORIENTED GROWTH OF C₆₀ FILMS ON GaAs(100) SUBSTRATE

YAO JIANG-HONG ZOU YUN-JUAN ZHANG XING-WANG

(Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

CHEN GUANG-HUA

(Department of Applied Physics, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022)

(Received 30 July 1996)

ABSTRACT

Entirely (111) oriented C₆₀ single films are grown successfully on GaAs (100) substrate by a physical vapor deposition technique with double temperature zone. The structure and morphology of films are studied by X-ray diffraction and SEM. The results show that the highly oriented growth of C₆₀ films occurs only at narrow range of substrate temperature, higher or lower substrate temperature leads to random orientation of grains. A reasonable explanation for experimental results is given and the growth mechanism of C₆₀ epitaxial films is discussed.

PACC: 6110; 6855