

C₆₀ 分子在 Si(111)-7×7 表面分子束外延生长的 STM 研究*

赵明海^{1,2)} 孙静静²⁾ 王丹²⁾ 邹志强²⁾ 梁齐^{2)†}

1) 上海交通大学物理系, 上海 200240)

2) 上海交通大学分析测试中心, 上海 200240)

(2009 年 4 月 23 日收到, 2009 年 4 月 28 日收到修改稿)

在超高真空中采用分子束外延 (molecular beam epitaxial) 技术进行 C₆₀ 分子在硅 (111)-7×7 表面的生长, 并利用扫描隧道显微镜进行原位研究. 室温下, 相对于无层错半胞 (unfaulted half unit cell), C₆₀ 更易于吸附在有层错半胞 (faulted half unit cell) 表面台阶处的电子悬挂键密度最高. 通过控制温度和时间进行退火处理后, C₆₀ 分子会向着台阶的方向扩散并聚集. 测量分子在不同吸附位置的直径和高度, 发现由于不同位置分子与衬底的相互作用强度的不同, 其分子直径和高度也存在一定差异. 还研究了 C₆₀ 分子在 Si(111)-7×7 表面的多层生长模式, 并且通过 600℃ 退火处理在硅表面形成了有序的单层结构, 从而实现了 C₆₀ 分子在硅表面从 Stankovski-Krastanov 三维岛状模式到 Frank-van der Merwe 层状生长模式的转变.

关键词: C₆₀ 分子, 分子束外延, Si(111)-7×7, 超高真空扫描隧道显微镜

PACC: 8120T, 0777, 8115C, 6170A

1. 引言

从 1985 年 Kroto 等人^[1]发现和 1990 年 Krätschmer 等人^[2]成功大量合成 C₆₀ 以来, 富勒烯家族就引起了广大科技工作者的关注. 到现在为止, 人们已经对 C₆₀ 分子在多种物质表面有了研究, 从半导体砷化镓^[3,4], 硅^[5-7]等, 到导体金^[8,9], 铝^[10,11]等, 在这其中考虑到实际应用, 半导体是最有吸引力的. 在半导体材料中具有代表性的表面结构——Si(111)-7×7 重构有着丰富的电子结构, 人们对它的研究已经很成熟, 特别是 DAS (dimier-adatom-stack) 模型^[12]已被广泛认可, 因此 C₆₀ 分子在硅表面的分子束外延生长情况以及分子与重构原子之间的相互作用研究在半导体物理和分子器件^[13]方面有着广泛的应用前景. C₆₀ 分子与硅表面原子的相互作用受到多种因素的影响, 其中包括衬底结构, 生长温度, 分子与表面接触的方向, 分子的覆盖度等. 可以通过控制这些条件, 进行 C₆₀ 在硅表面生长模式的研究, 这对形成

具有半导体材料性质的碳硅化合物有很重要的实际意义^[14].

超高真空扫描隧道显微镜除了能够提供原子级的分辨率, 还可以得到电子的态密度等信息, 因此在表面研究中起到了重要的作用. 本文将介绍利用分子束外延技术进行 C₆₀ 分子在硅表面的生长, 然后在扫描隧道显微镜下进行原位扫描观察. 我们特别研究了 C₆₀ 分子在 Si(111)-7×7 表面台阶附近的生长情况, 如果能够实现分子在台阶附近的可控制性生长, 将对晶体生长和外延生长的研究起到非常重要的作用. 另外我们还研究了 C₆₀ 分子在硅表面的多层生长模式, 通过适当的退火处理, 可以在硅表面形成稳定有序分子单层结构, 这样形成的碳硅化合物在光电子器件^[15,16]上有很大的潜在应用价值且能与现行硅半导体技术很好结合, 因此碳化硅单晶薄膜的研究^[17]也有很大意义.

2. 实 验

在本文中所涉及到的实验是在德国 Omicron 公

* 国家自然科学基金(批准号:10674095)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: qiliang@sjtu.edu.cn

司生产的超高真空扫描隧道显微镜(UHV-STM)系统中进行的.该系统包括一个样品制备腔体(即分子束外延腔体完成样品的制备)和一个样品分析腔体(进行样品原位扫描).衬底采用P掺杂的n型Si(111)晶片,经过一系列标准退火形成完整的7×7表面重构.处理硅片的过程:衬底样品通过快速进样口进入样品制备腔体,先通过长时间的背烘模式加热进行除气,温度最高到600℃,再经过直流模式加热到900℃,最后经过快速退火到1250℃持续20s,迅速降到900℃,最终慢慢降到室温.重复上述过程就可以得到较完整的7×7表面重构.在分子束外延腔体中,纯度为99.9%的C₆₀粉末装在一个钼坩埚中进行电子束蒸发,在蒸发前进行了大约10h的高温(温度为200℃)除气处理.蒸发量大约控制在每分钟0.2单层(1 Monolayer = 9.8×10^{13} molecules/cm²[18])蒸

发过程中腔体真空保持在不低于 1×10^{-9} mbar(1 bar = 10^5 Pa).当样品完成整个制备过程后通过磁性传输杆被送到分析腔体,进行原位扫描.实验中所使用的STM针尖是经电化学腐蚀得到的钨针尖,所有的STM图像都是室温时在恒流模式下得到的,其中隧道电流为0.1—0.2 nA,针尖-样品偏压控制在0.6—3.0 V.

3. 实验结果及讨论

3.1. C₆₀分子室温生长的分布

Si(111)-7×7表面由于结构不同可以分为四个部分来研究,即有层错半胞,无层错半胞,顶角空洞和台阶.

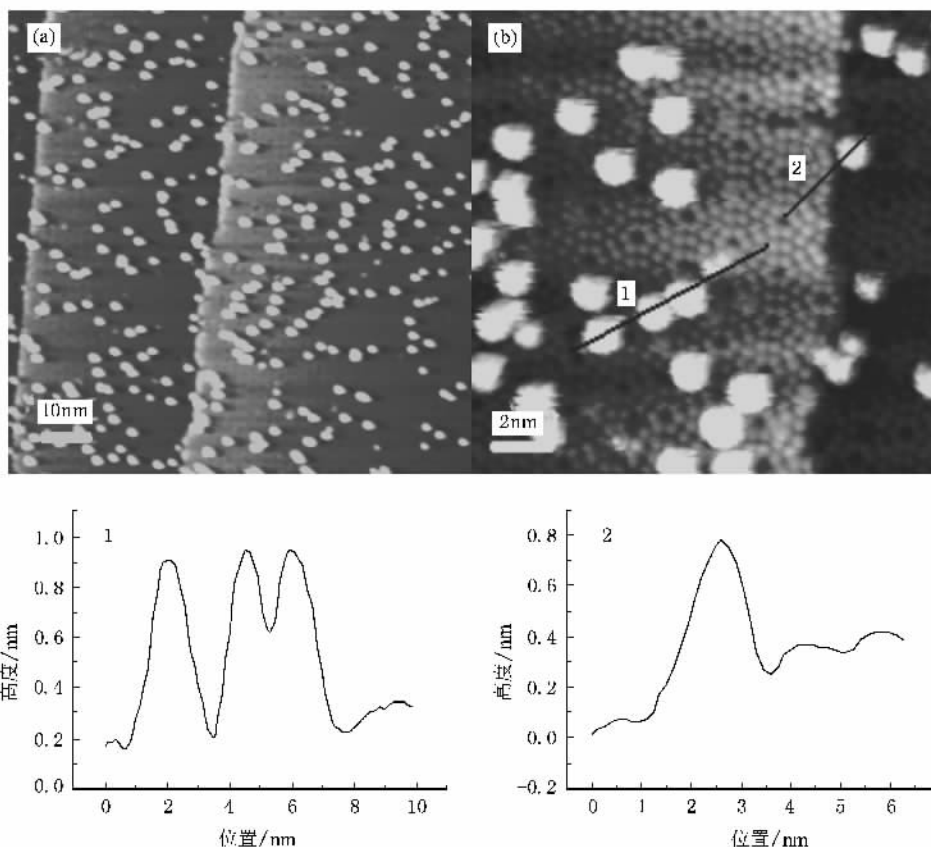


图1 室温时C₆₀分子在Si(111)-7×7表面生长情况(样品偏压:+3 V,隧道电流0.1 nA)(a)100 nm×100 nm(b)20 nm×20 nm(曲线1,2分别为(b)中测量分子的直径和高度的剖面图)

图1(a)为室温下C₆₀分子在Si(111)-7×7表面生长扫描得到的STM图像.我们统计了超过1000个分子的吸附位置,结果发现大约50%的C₆₀分子占据有层错半胞,30%占据无层错半胞,13%占据顶角

空洞和7%占据台阶.在有层错半胞吸附了半数的分子是由于层错半胞在费米能级附近有较高的电子态密度分布,能量较高.层错半胞化学性质比较活泼,C₆₀分子容易从硅原子吸收电子,因此C₆₀分子在

层错半胞的吸附率最高,被吸附分子也较为稳定,我们比较 C_{60} 分子在硅表面的高度和直径也证实了这样的结论;由 DAS 模型可知顶角空洞处只有一个电子悬挂键,电子发生从硅原子到分子的转移概率大大降低,所以有很少分子在空洞处吸附;从理论上分析,台阶的形成是由于硅片制作过程中切片方向与 (111) 方向不完全垂直造成的.台阶附近有着比层错半胞更高的悬挂键分布,是因为台阶是一个平面内的单胞断裂与另一平面内单胞再结合而形成的,单胞的断裂产生了大量的悬挂键,事实上在台阶附近吸附的 C_{60} 分子只是很少的一部分.我们认为这是因为台阶附近出现的断裂半胞数相对于整个硅样品表面总的单胞数是很少的一部分,也就是说虽然台阶对分子的吸附作用很强,利用分子束外延进行各向同性 C_{60} 分子的蒸发,分子正好落在台阶附近的概率是很低的.

我们分别测量了 C_{60} 分子在四个典型吸附位置的直径和高度. C_{60} 分子的空间直径为 7.1\AA ,但在 STM 图像中考虑到针尖形状的影响,分子直径应该在 12.3\AA 左右^[19].如图 1(b) 所示,我们测量 C_{60} 分子在不同吸附位置的分子直径.在有层错半胞,无层错半胞,顶角空洞和台阶四个不同位置分子平均横向直径分别是 15.3\AA , 16.0\AA , 16.8\AA , 16.5\AA .这些值远远大于 C_{60} 分子的空间直径,我们认为这里有两个原因:一是针尖的影响,扫描隧道显微镜所使用的探针直径与扫描样品表面颗粒的大小可以相比拟时,探针针尖与样品对扫描图像的贡献是一样的,因此在 STM 图像中对分子进行测量时,所得结果包含了扫描探针的信息.二是 C_{60} 分子本来是球状的,但由于

硅表面有较高密度电子分布,电子与分子之间的相互作用使分子的形状发生一定的变化,分子在与衬底表面垂直的方向上被压缩,从而使分子横向直径增大.分子直径的不同变化也在一定程度上反映出分子在硅表面不同位置时与衬底的相互作用的不同.这一点也可以从 C_{60} 分子的高度分布看出,从图 1 中曲线 1 和 2 中我们可以看出分子在四个吸附位置的高度分别是 6.3\AA , 6.6\AA , 6.8\AA , 4.5\AA .在有层错半胞,无层错半胞,顶角空洞三个位置吸附的分子高度略小与分子的空间直径.在 STM 图像中的高低起伏取决于表面原子与针尖原子之间的隧道电流的大小,因此观察 C_{60} 分子的高度图,更能够比较真实的了解样品表面的信息.在台阶位置的吸附分子的高度远小于其他位置分子的高度,可以说明当 C_{60} 分子吸附于表面台阶附近时,分子与衬底之间的相互作用最强.

3.2. 进行退火处理

室温下, C_{60} 分子在硅表面沉积并进行原位扫描后,值得我们进一步研究的是:分子在台阶位置的选择吸附是由于衬底较高悬挂键密度的存在,使得分子受到最强的相互作用,那么能不能实现分子在台阶附近的可控性生长?我们在分析腔体直接对样品进行了加热退火处理,通过控制退火时间和退火温度,我们发现在温度 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时加热 30 s 后,就可以实现 C_{60} 分子向台阶方向的定向移动并聚集.如图 2 所示,室温沉积后直接对样品进行扫描后得到图 2(a),图中分子分布符合上述室温生长分布规律,但是经过 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 的退火处理后,分子发生向台阶方向

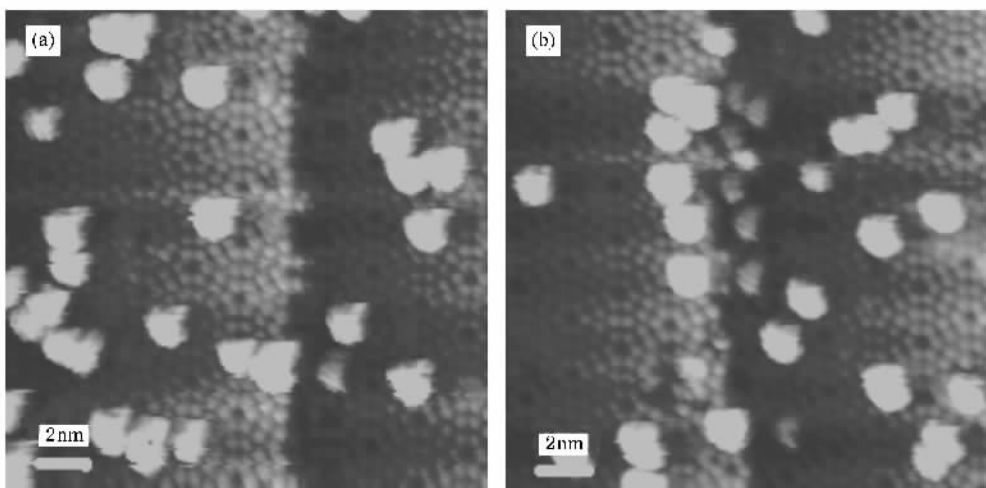


图 2 $20\text{ nm} \times 20\text{ nm}$ (a) 室温生长 (b) 经过 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 30 s

的定向移动,如图 2(b)所示. 我们可以看到大部分原来分布在层错半胞,无层错半胞及顶角空洞处的分子聚集到了台阶附近. 另外我们还发现台阶类型也发生了变化,台阶由无层错型变为层错型. 如果台阶处上层台面的边缘结构是层错半胞称之为层错型台阶(F 台阶);如果是无层错半胞称之为无层错型台阶(U 台阶)^[20]. 台阶的类型取决于退火温度和退火时间,因此我们认为在控制退火温度为 300°C 和时间为 30 s 时,台阶易于形成层错型台阶,这也可能对分子的移动起到了一定的作用. 退火后分子聚集于台阶附近,我们可以得到的结论是:利用分子束外延技术进行 C_{60} 分子在硅表面的各向同性生长时,分子被吸附到台阶位置的比例很小,但是台阶是最易于吸附的位置,且分子与衬底的相互作用最强.

我们还通过控制生长温度观察了 C_{60} 分子在硅表面的沉积吸附情况. 在蒸发过程中,我们控制衬底

的温度为 300°C ,由于利用分子束外延技术是通过控制生长速率来实现分子亚单层的生长,所以要得到一定的覆盖度的样品就只能通过控制蒸发时间来实现. 待样品降到室温后,扫描得到图 3,图 3(a)可以看到分子并没有集中吸附于台阶附近;在相同沉积速率和时间条件下, C_{60} 分子的覆盖度明显降低;硅衬底表面的 7×7 重构受到一定程度的破坏. 我们认为造成这样结果的原因是:衬底温度升高使得 C_{60} 分子在硅表面的吸附率降低,温度升高衬底表面重构被破坏,晶格缺陷密度的增加使得这样的位置对 C_{60} 分子有着更强的吸附作用,尽管只有为数不多的 C_{60} 分子可以到达这样的吸附位置,但是分子一旦被吸附就有可能与表面发生反应,从而分子与衬底的相互作用不再是简单的电子转移,因此也不可能向台阶附近移动,如图 3(b)所示,我们可以清楚地看到分子基本都吸附于表面重构受到破坏的缺陷位置.

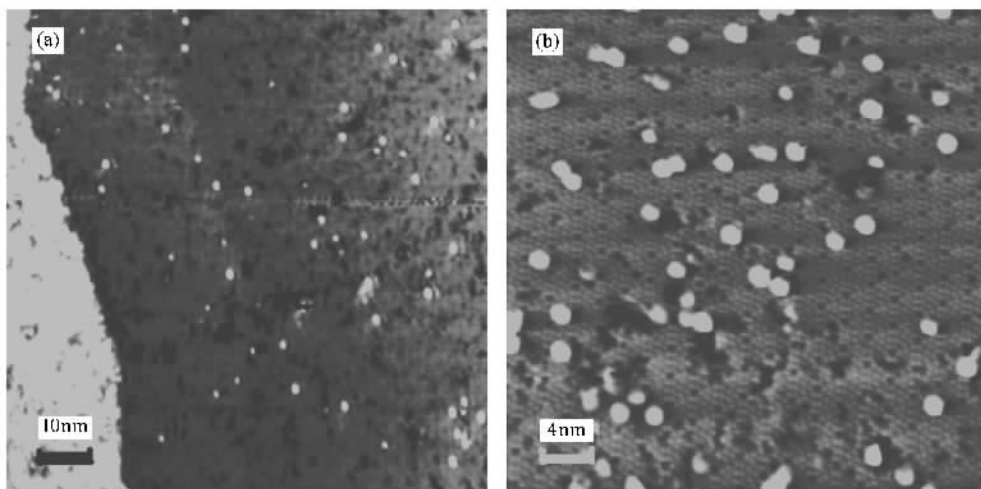


图 3 沉积温度 300°C 时的扫描备 (a) $100\text{ nm} \times 100\text{ nm}$; (b) $50\text{ nm} \times 50\text{ nm}$

3.3. 分子多层生长模式

为了较系统的研究 C_{60} 分子在硅表面的生长模式,我们还通过增加分子束外延(MBE)蒸发速率和延长蒸发时间来完成了 C_{60} 分子的大覆盖度沉积,结果表明可以通过控制退火过程实现 C_{60} 分子生长模式的转变.

图 4(a)为增加分子覆盖度后扫描得到的 STM 图像. 从图中可以看出:分子发生了团聚并形成小的岛状结构,逐渐长大的小岛相连成网络状,只留下少量孤立的空白区,而且在形成的岛状结构上也没有表现出 C_{60} 分子的规则取向,这种生长模式可以称为典型

的 Stankski-Krastanov 三维岛状模式. 在空白区域处仍可以清楚地看到完整 7×7 表面重构,在 STM 图像中, C_{60} 分子仍为球形,可以说明这里岛的组成都是未反应的 C_{60} 分子,衬底也没有受到明显的破坏.

文献^[21]认为 C_{60} 分子在 $S(111)-7 \times 7$ 表面的室温生长超过三层时,可以得到有特定取向的“双区域(double domain)”岛状生长结构,两种岛状结构的方向与岛的高度和尺寸大小无关,无序到有序的转变主要发生在衬底表面的顶角空洞处,形成有序结构的主要动力来源于层内分子之间的范德华力. Chen 等人^[22]也研究了 C_{60} 分子在硅表面从亚单层到单层的生长情况,在室温下得到了有序的单层结构.

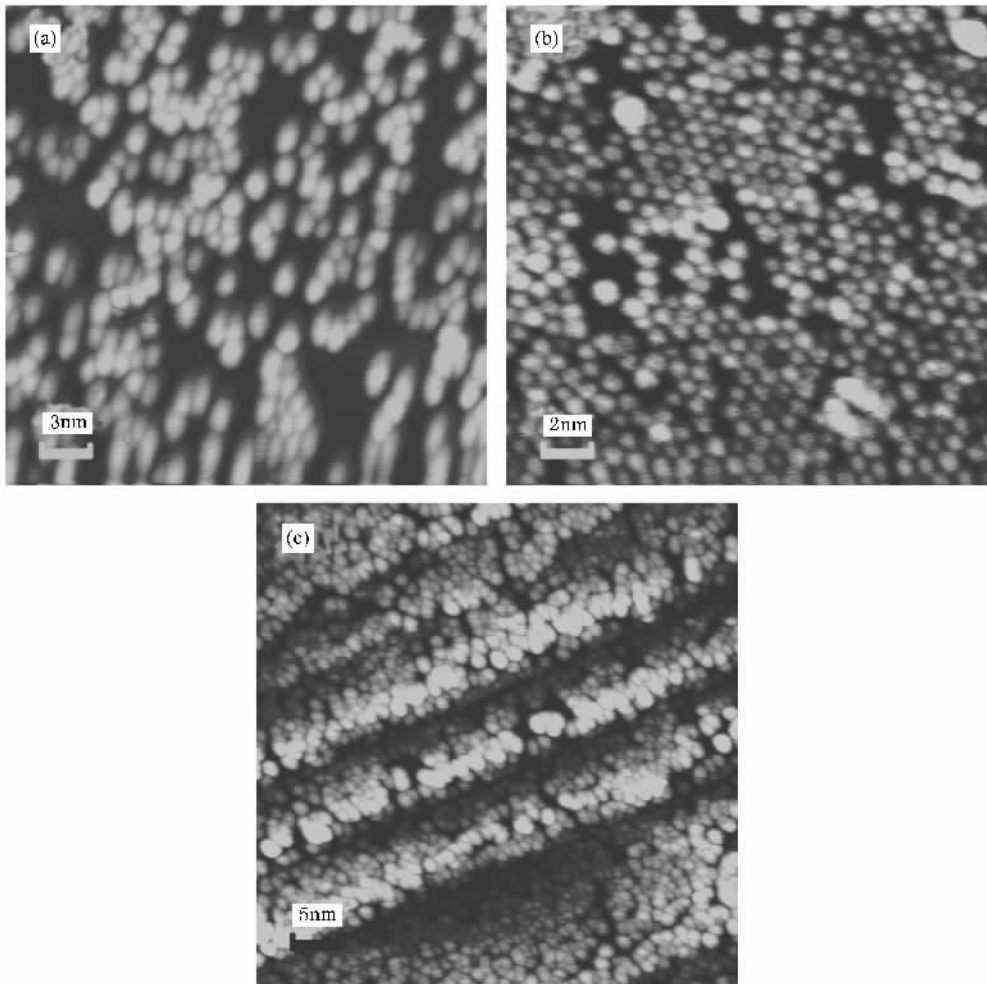


图4 (a)室温下蒸发,分子团聚的STM图像 (b)经过600℃退火处理,形成规则有序单层机构 (c)分子的Frank-van der Merwe层状模式生长

我们对图4(a)中样品进行了600℃退火处理,图4(b)为退火后扫描得到的图像,从图像上看,与退火前相比发生了很大变化,分子形成了较为有序的单层分子紧密排列结构.随着退火温度的上升,分子在岛状晶核周围的扩散率不断增大,这样形成的表面形貌是由热力学决定的稳定相貌.这与Xu等人^[21]提出的“双区域”岛状结构基本符合,不同的是我们所得到的结果是经过适当的退火处理,分子在硅表面的第一层生长时表现出的有序结构,分子与衬底之间的相互作用远大于分子之间的范德华力,这样得到的结构更为稳定.

在退火后形成这样有序的结构,除去温度升高带来的影响外,主要受到以下几个因素的影响:1)衬底表面的二维晶格对称性,2) C_{60} 分子在表面的扩散率,3)分子沿岛状结构边缘的迁移.小覆盖度时,从分子在硅表面的情况来看,室温下分子在硅表面是

不扩散的,所以膜的生长过程近似于扩散限制聚集,在硅原子重构表面上岛状结构是随机的.当温度升高,分子沿岛状晶核的扩散不断增大时,衬底各向异性使分子沿不同方向的扩散率不同,就可以形成与衬底重构表面形貌相似的结构,即衬底的对称性在分子层的对称性中表现出来.

在这种有序分子结构样品上继续增加分子的覆盖度,我们发现 C_{60} 表现出Frank-van der Merwe层状生长模式,如图4(c)所示.第一层的生长受到动力学因素限制,分子会团聚成岛状结构,经过加热退火后分子形成了热力学决定的稳定结构.在此基础上继续进行分子蒸发,衬底对再次蒸发分子的作用力减小,分子的再生长就类似于同相外延生长,所以 C_{60} 分子的生长表现出层状生长模式.随着分子层数的增加,分子受到衬底作用减弱的同时,分子之间的相互作用也在变弱,分子的转动加剧,这对分子形成

层状结构也起到了一定作用。

4. 结 论

本文研究了利用分子束外延技术进行 C_{60} 分子在 $Si(111)-7 \times 7$ 表面的沉积生长特点,包括分子在层错半胞,无层错半胞,顶角空洞以及台阶四个可能吸附位置的分布情况;加热处理后的分子分布的变化;控温生长和分子的成膜生长。在室温条件下,相对于无层错半胞, C_{60} 分子易于吸附在层错半胞,少

数分子吸附在顶角空洞和台阶位置。由于衬底的吸附作用不同,分子在不同位置时直径和高度也有一定差异。在 300°C 下对样品加热 30 s 后, C_{60} 分子有向台阶附近移动并聚集的趋势。在控制衬底温度为 300°C 生长时,表面 7×7 重构受到一定的破坏,并没有增加分子的吸附率。 C_{60} 分子在 $Si(111)-7 \times 7$ 表面成膜生长,通过 600°C 退火处理在硅表面形成了有序稳定的单分子层结构,从而实现了 C_{60} 分子在硅表面从 Stankski-Krastanov 三维岛状模式到 Frank-van der Merwe 层状生长模式的转变。

- [1] Kroto H W , Heath J R , Brien S C O , Curl R F , Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162
- [2] Krättschmer W , Lamb L D , Fostiropoulos K , Huffman D R 1990 *Nature* **347** 354
- [3] Li Y Z , Chander M , Patrin J C , Weaver J H , Chibante L P F , Smalley R E 1991 *Science* **252** 547
- [4] Li Y Z , Chander M , Patrin J C , Weaver J H , Chibante L P F , Smalley R E 1991 *Science* **253** 429
- [5] Chen D , Sarid D 1994 *Phys. Rev. B* **49** 7612
- [6] Sakamoto K , Harada M , Kondo D , Kimura A , Kakizaki A , Suto S 1998 *Phys. Rev. B* **58** 13951
- [7] Suto S , Kasuya A , Hu C W , Wawro A , Sakamoto K , Wakita T , Goto T , Nishina Y 1996 *Mater. Sci. Eng. A* **217/218** 34
- [8] Altman E I , Smalley R E 1992 *Surf. Sci.* **279** 49
- [9] Kuk Y , Kim D K , Suh Y D , Park K H , Noh H P , Oh S J , Kim K S 1992 *Phys. Rev. Lett.* **70** 1948
- [10] Hamza A V , Dykes J , Mosley W D , Dinh L , Balooch M 1994 *Surf. Sci.* **318** 368
- [11] Johansson M K J , Maxwell A J , Gray S M , Brühwiler P A , Mancini D C , Johansson L S O , Martensson N 1996 *Phys. Rev. B* **54** 13472
- [12] Brommer K D , Needels M , Larson B , Joannopoulos J D 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 1355
- [13] Zhang H Y , Wang L G , Zhang X M , Yu D W , Li Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6271 (in Chinese) [张鸿宇、王利光、张秀梅、郁鼎文、李 勇 2008 物理学报 **57** 6271]
- [14] Huang C P , Su C C , Ho M S 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 7712
- [15] He S L , Li H N , Wang X X , Kurash I , Qian H J , Su R , Abbas M I , Zhong J , Hong C H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1400 (in Chinese) [何少龙、李红年、王晓雄、I. Kurash、钱海杰、苏 润、M. I. Abbas、钟 俊、洪才浩 2005 物理学报 **54** 1400]
- [16] Jin H , Bu F L , Wang R , Li L H , Yang W Y , Zhang L G , An L N 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2594 (in Chinese) [金 华、卜凡亮、王 蓉、李丽华、杨为佑、张立功、安立楠 2009 物理学报 **58** 2594]
- [17] Liu B , Tang W J , Song Z X , Chen Y S , Xu K W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2042 (in Chinese) [刘 波、唐文进、宋忠孝、陈亚芍、徐可为 2009 物理学报 **58** 2042]
- [18] Chen D , Sarid D 1994 *Surf. Sci.* **318** 74
- [19] Wang X D , Hashizume T , Shinohara H , Nishina Y S , Sakurai T 1992 *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** L983
- [20] Miyake K , Okawa S , Takeuchi O , Futaba D N 2001 *J. Vac. Sci. Technol. A* **19** 1549
- [21] Xu H , Chen D M , Creager W N 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 1850
- [22] Chen D , Chen J , Sarid D 1994 *Phys. Rev. B* **50** 10905

STM studies of the epitaxial growth of C_{60} molecules on $Si(111)-7 \times 7$ surface^{*}

Zhao Ming-Hai^{1,2)} Sun Jing-Jing²⁾ Wang Dan²⁾ Zou Zhi-Qiang²⁾ Liang Qi^{2)†}

¹ *Department of Physics, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China*

² *Instrumental Analysis Center, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China*

(Received 23 April 2009; revised manuscript received 28 April 2009)

Abstract

The results of UHV-STM investigation of C_{60} at various adsorption sites on $Si(111)-7 \times 7$ surface using MBE were presented. At room temperature, molecules prefer the faulted half unit cell to unfaulted half unit cell. Through controlling the annealing temperature and time, C_{60} molecules could directionally move towards step edges where the density of electronic dangling bonds is the highest. The measurement of diameter and height at each adsorption site shows different intensities of interaction between molecules and Si atoms. We also studied the multilayer growth process of C_{60} molecules on $Si(111)-7 \times 7$ surface, and observed the local ordering of the first layer after annealing at 600°C , which shows the realization of the growth mode transformation from Stankski-Krastanov to Frank-van der Merwe mode.

Keywords : C_{60} molecule, molecular beam epitaxial, $Si(111)-7 \times 7$, UHV-STM

PACC : 8120T, 0777, 8115C, 6170A

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10674095).

[†] Corresponding author. E-mail : qiliang@sjtu.edu.cn