

二維鉛量子島的成長機制與過程

文 / 蘇維彬、張嘉升、鄭天佐

摘要

鉛在低溫的矽(111)7×7 表面會形成邊緣陡峭且表面平坦的島嶼結構。島的厚度局限在 4~9 個原子層之間，並且隨著蒸鍍量的增加而呈現二維成長行為。這種有別於傳統的磊晶成長其基本的機制起源於量子尺寸效應。利用掃描穿隧顯微儀觀察鉛島成長的初始階段以及分析鉛島面積分佈的結果，我們可以對這種多層的二維量子島的成長過程予以清楚的描述。

一、前言

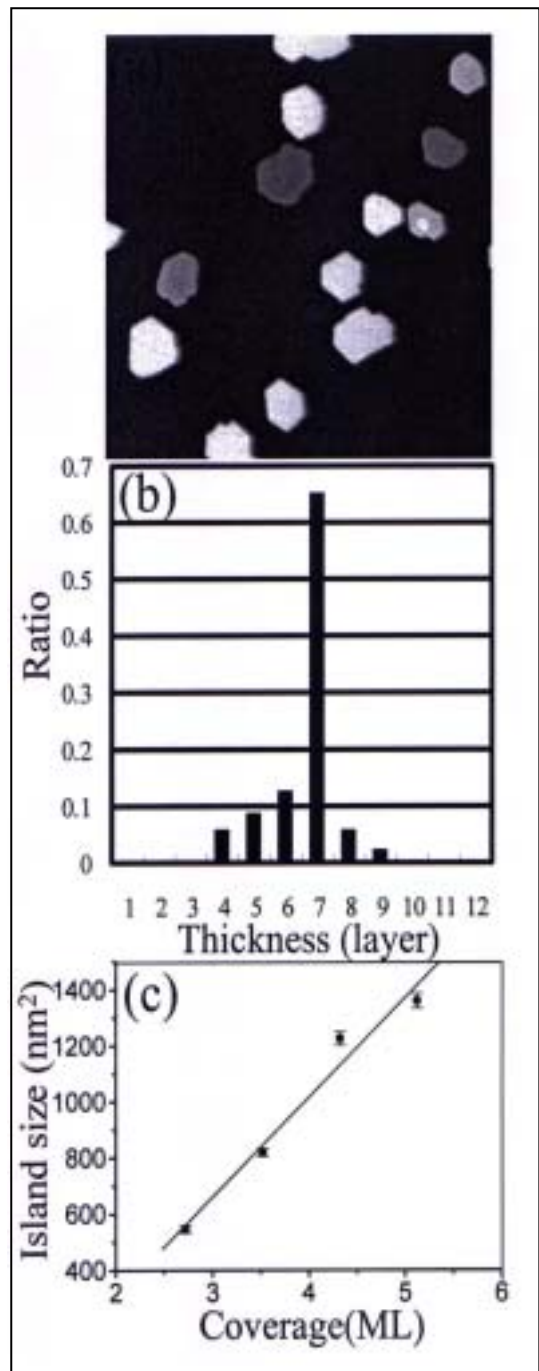
在半導體上成長出具有原子平整度(atomic flatness)的金屬薄膜多年來一直是重要的研究領域。其原因不僅是基於科學上的興趣與探索，也因為這方面的研究亦具有應用上的價值。然而由於在金屬/半導體界面存在著不可避免的應力(stress)，因此金屬經常會形成三維的山丘結構而非平坦的薄膜。基於這原因，要在半導體上產生平坦的金屬薄膜在過去是一困難的目標。直到 Smith 等[1]利用低溫蒸鍍再回溫的方法，成功地將具有原子平整度的銀薄膜成長在砷化鎵(110)表面，這方面的研究才出現突破。此外，這種方法會使銀薄膜具有七個原子層的臨界厚度(critical thickness)，也就是即使銀的蒸鍍量低於七個單層(monolayer 簡稱 ML)，薄膜的厚度依然是七個原子層，只是薄膜會有空洞出現。這種新的成長行為在兩年後由 Zhang 等[2]的理論計算得到合理的解釋。Zhang 等認為這種成長模式

起源於量子尺寸效應(quantum size effect)，也就是銀薄膜中的電子的波向量在垂直表面方向被量子化(quantized)。這種效應會驅使銀原子排列成平坦的表面，並且由於金屬/半導體界面存在電荷轉移(charge transfer)進而導致銀薄膜具有臨界厚度。Zhang 等將這種因電子而產生的成長行為稱作 electronic growth，以有別於傳統成長模式[3]。之後 Gavioli 等[4]發現利用相同的方法也可在矽(111)7×7 表面成長出平坦並具有臨界厚度的銀薄膜，更進一步證實低溫蒸鍍是在半導體上形成平坦薄膜的有效方法。其原因在於低溫可以抑制原子的動能而使薄膜在開始形成階段是由奈米的原子團所組成。之後隨著回溫，由原子團形成的薄膜會逐漸轉變為具有晶格結構的薄膜。其間，量子尺寸效應因為薄膜晶格化而顯現，進而驅使薄膜在回溫後具有均勻而且特定的厚度。最近 Budde 等[5]利用 Spot-Leed 觀察鉛在低溫的矽(111)7×7 表面的成長，發現鉛可以直接形成

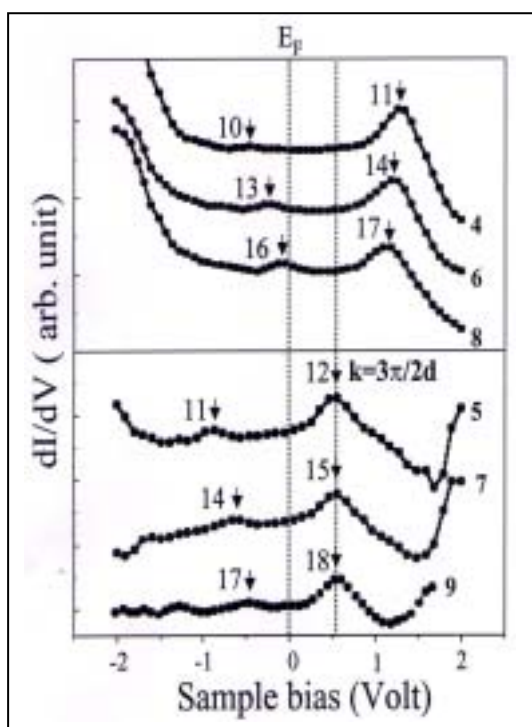
表面平坦並且邊緣陡峭的島嶼結構。這些鉛島的厚度都是七個原子層，而且隨著蒸鍍量的增加，島的厚度不變，只有面積隨之增加，呈現二維的成長行為。這些成長的特徵反映出鉛島的形成機制亦是起源於量子尺寸效應。然而由於鉛島可以不需要回溫就可直接形成，表示量子尺寸效應並不全然要在薄膜結構中才可展現。因此鉛島的形成過程必定不同於銀在砷化鎵(110)與矽(111)7×7 表面的成長過程，而這部份 Budde 等[5]在文獻中並無清楚的描述。本文將介紹利用掃描穿隧顯微儀(scanning tunneling microscopy 簡稱 STM)觀察鉛島成長的起始階段以及分析鉛島面積的分佈，可以描繪出鉛島的形成過程。

二、鉛島中的量子態

為了證實 Budde 等的觀察結果,我們利用低溫 STM 觀察鉛島的成長[6,7], 圖一(a)是蒸鍍量 3.2 ML 的鉛在 208 K 的矽(111)7×7 表面所形成的表面形貌影像。在鉛島產生之前,約有 2 ML 的鉛消耗在形成鉛的 wetting layer , 剩餘的鉛才在 wetting layer 上形成鉛島。這些鉛島的邊緣陡峭並且表面平坦,厚度的量測亦顯示七個原子層厚的鉛島佔有最高的比例,如圖一(b)所示。因此我們的 STM 觀察與 Budde 等的 Spot-Leed 觀察一致。然而,除了 7 層外,圖一(b)顯示還有 4、5、6、8、9 層厚的鉛島存在。這些厚度的島雖然是少數,但卻反映鉛島的成長並不像 Spot-Leed 觀察的只有單一厚度。圖一(c)顯示鉛島的平均面積會隨蒸鍍量的增加而線性增加,表示鉛島具有二維成長的行為,這點與 Spot-Leed 的觀察一致。二維成長正是造成鉛島的邊緣陡峭並且表面平坦的原因,而其中的物理機制即是前述的

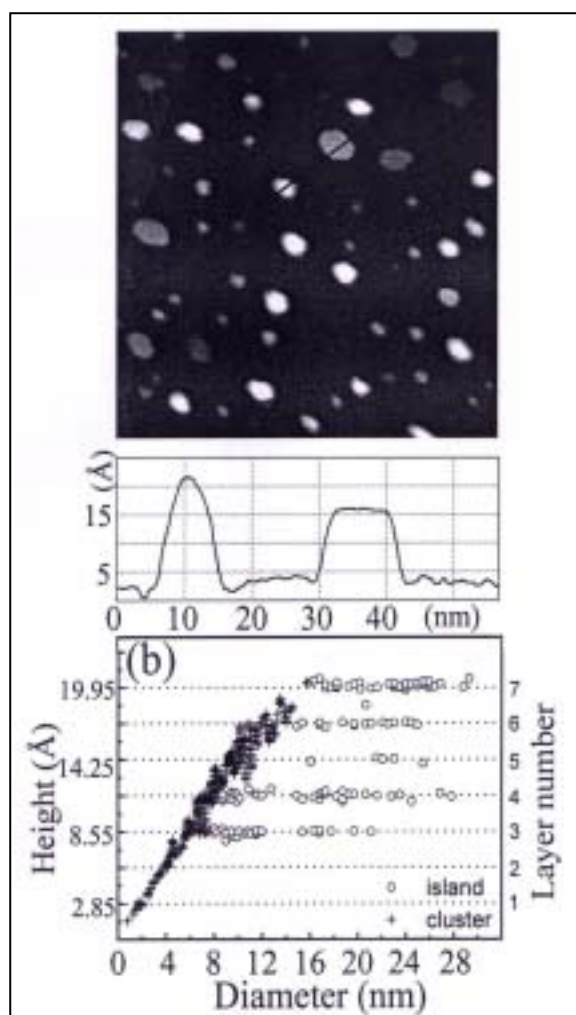


圖一：(a) 鉛島在表面形成的 STM 影像。(b)不同厚度 鉛島的比例分佈圖。(c)鉛島平均面積與蒸鍍量之關係圖。



圖二： STS 在鉛島上量測的能譜曲線。

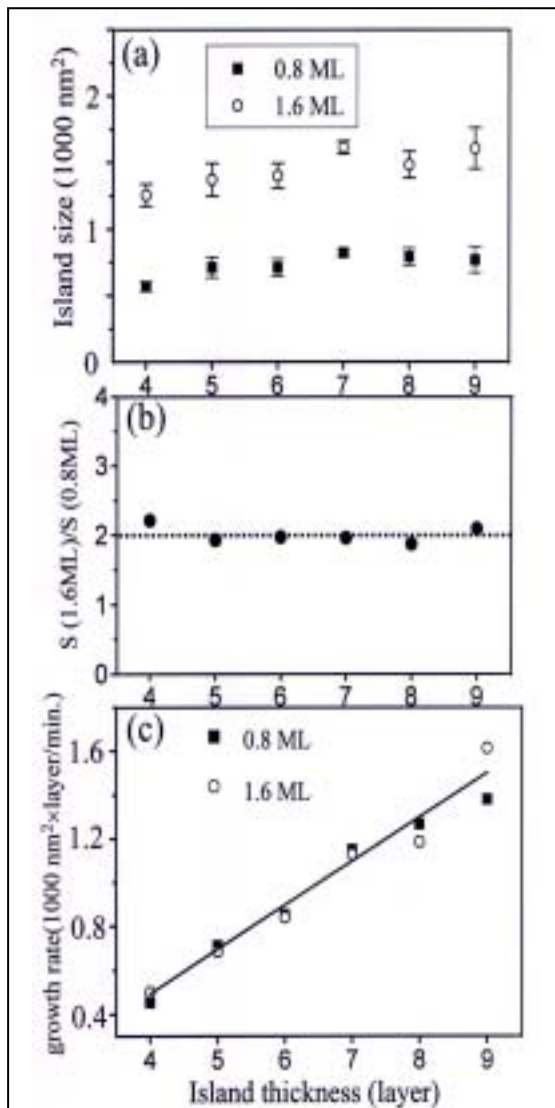
量子尺寸效應。為了證實量子尺寸效應的確存在於鉛島中，我們利用掃描穿隧能譜(scanning tunneling spectroscopy 簡稱 STS)量測鉛島的電性。圖二是對 4 ~ 9 層厚的鉛島進行能譜量測的 $dI/dV-V$ 曲線。右側的數字代表鉛島厚度，而所對應的每條曲線中有觀察到兩個尖峰(peak)的特徵，尖峰之間的能量差會隨著鉛島厚度的增加而減少。電子在垂直於鉛島表面的方向可被視為局限在一維的量子阱(quantum well)中。根據量子力學，阱中所形成的量子態之間的能量差亦會隨著阱的寬度的增加而減少。既然量子阱的寬度應正比於鉛島的厚度，所觀察到的尖峰特徵即是鉛島中的量子態(quantum state)。因此可證實量子尺寸效應的確存在於鉛島中。



圖三：(a)鉛島形成初期的 STM 影像，顯示原子團與島共存於表面。(b)原子團與島的高度對直徑的分佈圖，顯示有三維到二維的成長轉變。

三、 三維到二維的成長轉變

由於鉛島是在低溫下直接形成，因此其成長必然先從成核(nucleation)開始。然而在成核之後，鉛島是經歷什麼過程才具有多原子層的厚度，在先前的研究中並無解釋。為了探索這個過程，我們利用 STM 觀察鉛島成長的起始階段。圖三(a)是蒸鍍量 2.32 ML 的鉛在 170 K 的矽(111)7×7 表面所形成的表面形貌影像。在這條件下，除了有鉛島形成，我們亦觀察到有三維原子團(cluster)結構出現。圖中沿



圖四：(a)面積、(b)面積成長比率、(c)體積成長速率與厚度之關係圖。

著箭頭跨過一原子團與島的形貌曲線(圖三(a)下方)顯示島具有二維的平坦表面而原子團具有三維的結構。圖三(b)是我們分析數百個原子團與島的直徑和高度，並以高度對直徑作圖的統計結果。圖中顯示原子團(+ 符號)的高度正比於直徑，顯示原子團是以三維模式成長。此外，島(o 符號)的高度對應到與直徑無關的數種原子層數(4~7)，顯示前述的二維成長。既然原子團是島的前身，因此鉛島的形成

過程存在三維到二維的成長轉變 (growth transition)[8]。之前的文獻已指出鉛在室溫的矽(111)7×7 表面是遵循 Stransi-Krastanov (SK)成長模式[9]，也就是在 wetting layer 形成後再以三維模式成長。雖然我們的實驗是在低溫下進行，但是成核後的原子數量還太少以至無法產生夠強的量子尺寸效應以影響成長，因此在這階段依然是 SK 的三維成長模式。然而當原子數量多到足以引發量子尺寸效應時，三維到二維的成長轉變就會發生，因此使三維的原子團蛻變成具有多原子層的二維鉛量子島。此外，成長轉變亦反映一有趣的訊息：即使是一奈米尺寸的三維原子團，它的成長亦可以被量子尺寸效應所影響。這並不遵循著一般的觀念：量子尺寸效應對成長的影響只能展現在薄膜結構中，如銀在砷化鎵(110)面上的形成。

當成長轉變發生後，鉛島以二維成長增加其面積。然而由於鉛島有不同的厚度，因此我們進一步分析鉛島的厚度與其面積的關係。圖四(a)是在 0.8 ML 與 1.6 ML (wetting layer 形成後的蒸鍍量)時，不同厚度的平均鉛島面積。圖中顯示在這兩個蒸鍍量下，島的平均面積並不隨厚度有明顯的變化。當蒸鍍量從 0.8 ML 增加至 1.6 ML，不同厚度的島面積也都變為原來的兩倍，如圖四(b)所示。這表示鉛島面積的成長速率與厚度無關，因此鉛島體積的成長速率會正比於其厚度，如圖四(c)所示。這顯示愈厚的島其吸收原子的能力愈強。此外，圖四(b)亦反映一訊息：既然所有厚度的鉛島都處於二維成長的狀態，較厚的鉛島就不是從較薄的鉛島成長而來。我們認為島的厚度決定於成長轉變時機，較晚轉變的三維原子團會變成較厚的鉛島，反之亦然。而大部份的原子團會在相同的時機

轉變成七層的島，因此七層的鉛島佔有最大的比例。

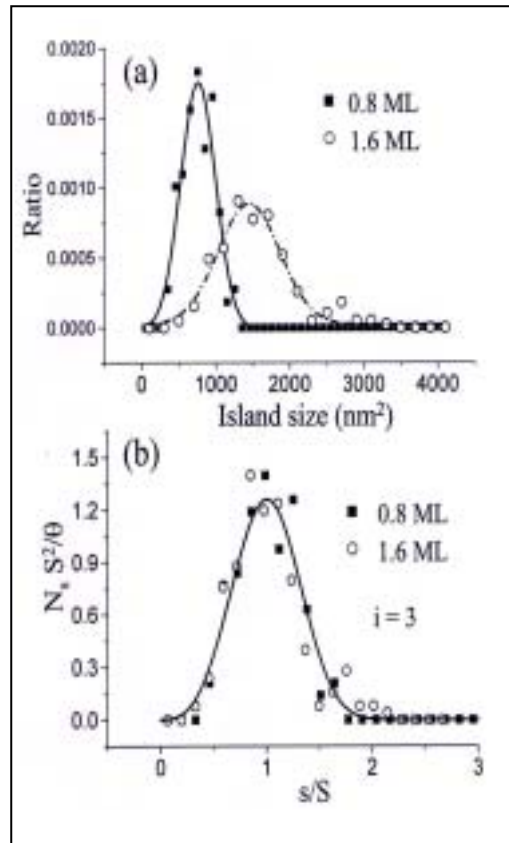
四、Scaling 理論

在一些同質成長 (homoeptaxy) 的系統中 [10,11]，單層島嶼是成長初期的結構。島在形成後會具有面積的分佈，而這分佈可以關連到島在成核階段的臨界尺寸 (critical size)。所謂臨界尺寸在定義上是指形成穩定的核種 (nucleus) 所需的原子數減一。例如臨界尺寸是 1 表示兩個原子會形成穩定的核種，2 表示穩定的核種需要三個原子，以此類推。核種形成後便以二維成長而形成單層的島嶼。臨界尺寸在實驗上並不易觀察但可利用 scaling 理論 [12] 予以推論。根據這個理論，不同的臨界尺寸 i 會對應不同的 scaling 函數 $f_i(u)$ ，而這函數會依據下列的方程式而關連到實驗上的島嶼面積分佈。

$$f_i(s/S) = N_s(\theta) S^2 / \theta \quad (1)$$

其中 $N_s(\theta)$ 是蒸鍍量為 θ 時，島面積為 s 的數量密度 (number density)， S 為島平均面積。因此在方法上，可以利用方程式 (1) 將實驗所得的島嶼面積分佈轉換成實驗的 scaling 數據，再與理論的 scaling 函數比對，則可求出臨界尺寸。

雖然鉛島具有多層厚度，但由於其具有二維成長行為並且面積不隨厚度有明顯的變化，因此等效上可以將這些多層的島嶼視為單層的島嶼。然而我們是否可以進一步利用分析單層島嶼的 scaling 理論來分析多層的鉛島以求出其臨界尺寸。我們的看法是：既然鉛島是在低溫下直接形成，它們的成



圖五：(a) 鉛島面積分佈圖。(b) 面積分佈經方程式 (1) 轉換後的 scaling 數據。圖中曲線為臨界尺寸為 3 的 scaling 函數。

長初期必然經過成核的過程。雖然之後有三維原子團的形成，但其原子數量應遠低於成長轉變後的平坦島嶼的原子數量。因此臨界尺寸的訊息會反映在鉛島的面積分佈。根據上述看法，我們認為 scaling 理論依然適合用於分析多層的鉛島。圖五 (a) 是在 0.8 ML 與 1.6 ML (wetting layer 形成後的蒸鍍量) 時的鉛島面積分佈。利用方程式 (1)，可以將這兩個分佈轉換成幾乎相同分佈的 scaling 數據，如圖五 (b) 所示。我們將 scaling 數據與 scaling 函數比對，發現與臨界尺寸為 3 的 scaling 函數 (圖五 (b) 中的曲線) 最為吻合。因此鉛島在成核階段，要有

四個原子才可形成穩定的核種。

五、 結論

基於上述的觀察與分析，我們可以對鉛島成長的機制與過程予以清楚的描述。首先，在 wetting layer 形成之後，每四個原子會形成穩定的核種。在成核之後，SK 成長模式驅使核種形成三維的原子團結構。當原子團的原子數量多到可以建立夠強的量子尺寸效應以抑制 SK 成長時，會出現三維到二維的成長轉變，之後原子團開始發展出陡峭的邊緣與平坦的表面而形成二維的鉛量子島。我們認為上述的形成過程可能存在於量子尺寸效應引發的成長行為中，因此未來將研究其他的金屬/半導體系統以了解所描述的過程是否具有普遍性。

參考資料:

- [1] A.R. Smith, K.J. Niu, and C.K. Shih, *Science* **273**, 226 (1996).
- [2] Z. Zhang, Q. Niu, and C.K. Shih, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5381 (1998).
- [3] A. Zangwill, *Physics at Surfaces* (Cambridge University Press, New York, 1988).
- [4] L. Gavioli, K.R. Kimberlin, M.C. Tringides, J.F. Wendelken, and Z. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 129 (1999).
- [5] K. Budde, E. Abram, V. Yeh, and M.C. Tringides, *Phys. Rev. B* **61**, R10602 (2000).
- [6] W.B. Su, S.H. Chang, W.B. Jian, C.S. Chang, L.J. Chen, and T.T. Tsong, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5116 (2001).
- [7] S.H. Chang, W.B. Su, W.B. Jian, C.S. Chang, L.J.

Chen, and T.T. Tsong, *Phys. Rev. B* **65**, 245401 (2002).

- [8] W.B. Su, S.H. Chang, H.Y. Lin, Y.P. Chiu, T.Y. Fu, C.S. Chang, and T.T. Tsong **68**, 033405 (2003).
- [9] H.H. Weitering, D.R. Heslinga, and T. Nibma, *Phys. Rev. B* **45**, 5991 (1992).
- [10] J.A. Stroscio and D.T. Pierce, *Phys. Rev. B* **49**, R8522 (1994).
- [11] F. Tsui, J. Wellman, C. Uher, and R. Clarke, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3164 (1996).
- [12] J.G. Amar and F. Family, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2066 (1995).

作者簡介

蘇維彬，國立清華大學物理博士，現任職中央研究院物理研究所助研究員，研究專長為表面科學、掃描探針顯微術、金屬在半導體的磊晶成長、奈米科學、表面電性結構量測。

Email: wbsu@phys.sinica.edu.tw

張嘉升，美國亞利桑那州立大學物理博士，現任職中央研究院物理研究所研究員，研究專長為表面科學與化學、原子操縱術、低維量子效應、奈米結構材料、掃描探針顯微術之發展。

Email: ishwang@phys.sinica.edu.tw

鄭天佐，美國賓州州立大學物理博士，現任職中央研究院物理研究所特聘研究員，研究專長為表面科學、表面電子與原子動態學、原子顯微學、場發射現象。

Email: tsongtt@phys.sinica.edu.tw