

金屬薄膜的量子尺寸效應

中央研究院原子與分子科學研究所 魏金明

摘要

當金屬薄膜厚度變得越來越薄的時候，它們的基本性質受到量子力學效應的影響越來越顯著，譬如功函數、表面能等性質會隨著薄膜厚度產生明顯的振盪現象，而且振盪的週期可由塊材費米能面垂直於薄膜表面的波向量決定。這個有趣的發現顯示長久以來學界使用於模擬表面研究的超晶格方法，由於使用模擬表面之原子層數偏低，往往無法得到正確地理論計算結果。

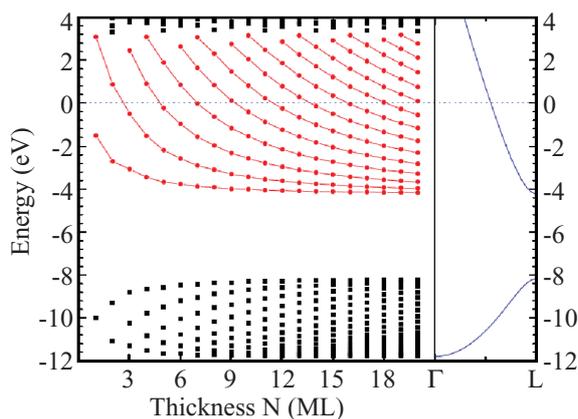
一、前言

長久以來，在半導體上成長出具有原子平整度(atomic flatness)的金屬薄膜，一直是表面科學研究重要的領域之一，其主要原因除了科學上的興趣與探索之外，也因為這方面的基礎研究具有應用上的潛力及價值。然而由於金屬與半導體的晶格常數往往極不一致(不具有簡單的整數比關係)，導致在金屬與半導體界面存在著不可避免的應力(stress)，因此金屬成長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，一直是相當困難的目標。然而近幾年來，在金屬生長於半導體磊晶現象研究上，發現到一個極為有趣而且沒有預期到的現象。首先 Smith 等人[1]利用低溫蒸鍍再回溫的方法，成功地成長出具有原子平整度的銀薄膜在 GaAs(110)的表面，這方面的研究開始出現突破，隨後在 Ag/Si(111) [2]及 Pb/Si(111) [3-5]等系統都發現到這種有趣的現象。

在 Ag 成長於 GaAs (110)的系統，銀薄膜的成長具有七個原子層的臨界厚度(critical thickness)，即使銀的蒸鍍量低於七個單層，薄膜的厚度依然是七個原子層，唯薄膜間會有空洞出現。這種新的成長模式，由 Zhang 等人[6]的理論計算得到初步的解釋，他們認為這種成長模式的起源在於電子受限於薄膜內引起的量子尺寸效應(quantum size effect) [7]，亦即是銀薄膜中的

電子的波向量在垂直表面方向被量子化(quantized)，這種效應驅使銀原子排列成平坦的表面，進而導致銀薄膜具有臨界厚度，並將這種因電子效應產生的成長行為模式稱作 electronic growth，以有別於傳統成長模式。Gavioli 等人[2]亦發現在 Si(111)7×7 表面上也可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。然而目前研究最透徹的系統是鉛在低溫下 Si(111)7×7 表面的成長[3-5,8-9]，由於這個系統的量子尺寸效應是如此的強，因此產生許多令人驚訝的有趣現象。首先鉛在 Si(111)7×7 表面形成鉛的 wetting layer 之後，便直接形成表面平坦且邊緣陡峭七個原子層的島嶼結構，而隨著鉛蒸鍍量的增加，島嶼的厚度不變，只有島嶼面積隨之增加，呈現二維的成長行為，這些成長的特徵明顯反映出鉛島的形成機制，亦是起源於量子尺寸效應。更令人感到有趣的是即使在低溫的情況下，鉛島的層數與厚度都呈現出雙層增加(bilayer increment)的現象[4]，而利用低溫電子掃描穿隧顯微鏡(scanning tunneling microscopy)量測靠近費米能階的電子量子態，也出現依賴鉛島層數 even-odd 不同的振盪現象[5,8]。以上所敘述的實驗結果基本上都是使用自由電子氣的果醬模型(free-electron-like jellium model)來分析及解釋。

當薄膜的厚度逐漸變薄至奈米尺寸時，量子局限(quantum confinement)效應對系統的物理性質，可以預期會產生重大的影響。首先在垂直於薄膜表面的 z 方向上，電子被限制在有限區域內，因而形成能量分離的量子井態[10]，若考慮自由電子氣模型，其在 xy 方向上的能量色散關係為拋物線，因此可形成一系列與量子井態相關的次能帶(energy subband)。當薄膜厚度增加時，費米能階上的次能帶開始逐一地與費米能階相交，並掉落在費米能階以下，薄膜系統的物理性質因此隨著厚度增加而產生週期性的振盪現象。然而實際上金屬薄膜的厚度是不連續的，而



圖一 左邊是 Pb(111)薄膜在 Γ 點量子井態能階隨薄膜厚度增的函數；右邊則是 Pb 塊材 (bulk) 延著(111)方向在 Γ 點的能量色散關係

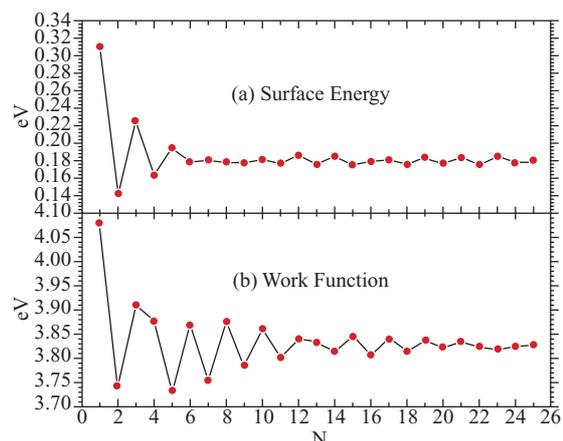
且在平行於薄膜的方向上，有晶體的能帶效應 (crystal band structure effect)，為了能夠對『金屬薄膜的量子尺寸效應』有一個定量而毫無疑慮的深入理解，使用密度泛函理論為基礎的第一原理計算方法，來探討並研究這些有趣的金屬薄膜系統，顯然是無法避免的。以下我將討論利用電子密度泛函理論計算得到的 Pb(111)[11]及 Al(111)[12]等兩個金屬薄膜系統的結果，最後再做一個簡單的總結。

圖一左邊顯示的是 Pb(111)薄膜在 Γ 點量子井態能階(相對於費米能階)位置，隨著薄膜厚度增加的函數，圖一右邊則是 Pb 塊材(bulk)費米能面垂直於薄膜表面(111)方向，在 Γ 點的能量色散 (energy dispersion)關係。觀察圖一，可以發現塊材能量色散範圍限定薄膜量子井態存在的範圍， s - p 的能隙間隔是 4 eV，而且決定薄膜性質的量子井態是來自於 p 能帶。如果將這些 p 能帶量子井態的能階，如圖一的分類連接起來，可以發現到大約薄膜厚度每增加 2.2 層，就有一個未佔據的量子井態與費米能階相交，而掉到費米能階以下形成佔據態，這與實驗上觀察到鉛島厚度呈現出雙層增加的現象，互相一致。

對 s - p 金屬而言，量子井態的能階可以用以下的量子化條件(quantization condition)來描述：

$$2k(\varepsilon)Nd + 2\Phi(\varepsilon) = n2\pi$$

這裡 k 是在能帶中相對於能量 ε 的波向量， N 是薄膜的原子層數， d 是原子層間的距離， n 是從 0 開始的整數， $\Phi(\varepsilon)$ 是電子波函數在薄膜及真空



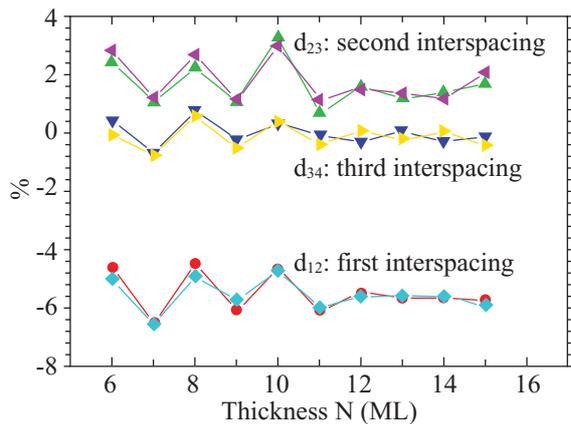
圖二 (a) Pb(111)薄膜的表面能及(b) Pb(111)薄膜的功函數，兩者都呈現週期約為 2.2 層的振盪現象

界面的相位移(phase shift)。使用這個關係式，可計算出未佔據量子井態與費米能階相交形成佔據態的週期如下：

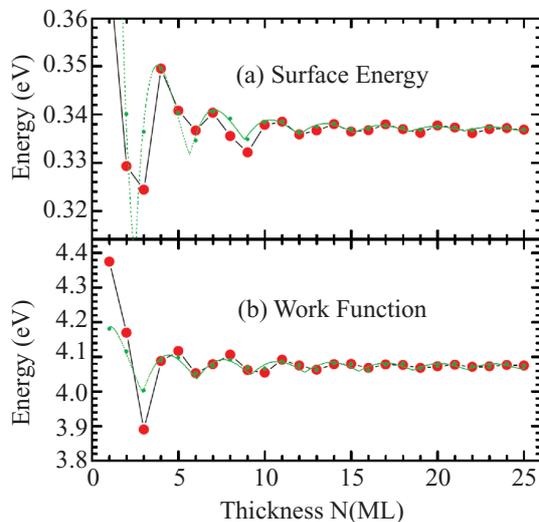
$$\Delta N = \pi / (k_F d)$$

這裡的 k_F 是費米波向量。從圖一右邊，將 k_F 對 L 做測量，可得到 k_F 為 $0.45(\pi/d)$ ，因此 $\Delta N = 2.2$ ，這與圖一左邊薄膜厚度每增加 2.2 層，就有一個未佔據量子井態與費米能階相交，進而形成佔據態的現象互相一致。以上的分析，提示 2.2 層的振盪週期應該存在於薄膜的各種相關物理性質，譬如：表面能、功函數及表面鬆弛(surface relaxation)……等等。

圖二顯示 Pb(111)薄膜的表面能及功函數，兩者都呈現週期約為 2.2 層的振盪現象，這是由於 $(k_F d / \pi)$ 非常靠近可以產生完美地 even-odd 振盪的數值(1/2)的緣故。令人驚異的是這個系統量子尺寸的效應是如此的強，即使薄膜厚度在 20 層(亦即 5.6 奈米)以上，仍可以清楚地看到 even-odd 的振盪現象。除了表面能、功函數之外，Pb(111)薄膜的表面鬆弛也有類似 even-odd 的振盪現象(見圖三)，包括薄膜表面的第一間距(d_{12})、第二間距(d_{23})及第三間距(d_{34})都顯現週期為 2 層的振盪現象，而且其振盪幅度高達 2%。以上所敘述的電子密度泛函理論的計算結果，都與表面 X-射線繞射[13]、及低能電子繞射[14]的實驗測量，互相一致。事實上，更令人驚奇的是包括 Pb(111)薄膜的超導溫度[15]、及 Pb 原子在 Pb(111)薄膜上的擴散位壘(diffusion barrier) [16]，



圖三 Pb(111) 薄膜的表面鬆弛：第一間距 (d_{12})、第二間距(d_{23})及第三間距(d_{34})，都呈現週期為 2 層的振盪現象



圖四 (a) Al(111)薄膜的表面能及(b) Al(111)薄膜的功函數，兩者呈現週期約為 3 層的振盪現象

也都隨著薄膜厚度的增加，呈現 even-odd 的振盪現象。從以上 Pb(111)薄膜的例子，可以立即詢問的一個重要問題是：是否還有其它金屬薄膜的量子尺寸效應可以觀察，並測量得到？答案當然是肯定的。譬如，Ag 薄膜成長於 Fe(100)上，其振盪週期約為 5.5 層[17]。另外一個明顯的例子，則是 Al(111)的薄膜系統，因為其費米波向量 k_F 延著(111)方向的大小，使得 $(k_F d/\pi) = 2.86$ ，非常接近 3 的緣故，這將導致 Al(111)薄膜的相關物理性質，隨著薄膜厚度的增加，呈現週期為 3 層的振盪現象。圖四顯示 Al(111)薄膜的表面能及功函數，兩者確實如預期，隨著薄膜厚度的增加，呈現週期為 3 層的振盪現象。從 Pb(111)及

Al(111)薄膜系統的例子來看，是否可以說：所有金屬薄膜的量子尺寸效應都可以觀察並測量得到？答案應該是不必然如此，雖然量子尺寸效應不管如何都會存在，但除非是費米波向量的半波長與原子層間距有相當簡單的整數比關係，否則量子尺寸效應產生的效應，可能不容易顯現。

綜合以上的討論，當金屬薄膜厚度變薄至奈米尺寸時，它們的基本性質受到量子力學效應的影響變的顯著，尤其是當延著垂直於薄膜表面『費米波向量的半波長與原子層間距有相對簡單的整數比關係』時，量子尺寸效應會變的非常顯著，薄膜的許多特性，譬如功函數、表面能等性質會隨著薄膜厚度產生明顯的振盪現象，而且振盪的週期可由費米波向量的大小來決定。又從觀察 Pb(111)及 Al(111)的薄膜系統可以知道，即使在 15 或 20 個原子層的厚度時，系統仍然有相當大的量子尺寸效應，這些事實顯示長久以來學界使用於模擬表面研究的超晶格方法，由於使用模擬表面之原子層數往往偏低，因此無法得到正確地理論計算結果。

參考資料

- [1] A.R. Smith, K.-J. Chao, Q. Niu and C.K. Shih, *Science*, **273**, 226 (1996).
- [2] L. Gavioli, K.R. Kimberlin, M.C. Tringides, J.F. Wendelken and Z. Zhang, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 129 (1999).
- [3] K. Budde, E. Abram, V. Yeh and M.C. Tringides, *Phys. Rev. B*, **61**, R10602 (2000); V. Yeh, L. Berbil-Bautista, C.Z. Wang, K.M. Ho and M.C. Tringides, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 5158 (2000).
- [4] M. Hupalo, S. Kremmer, V. Yeh, L. Berbil-Bautista and M.C. Tringides, *Surf. Sci.*, **493**, 526 (2001); M. Hupalo and M. C. Tringides, *Phys. Rev. B*, **65**, 115406 (2002).
- [5] 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).
- [6] Z. Zhang, Q. Niu and C.K. Shih, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 5381 (1998).
- [7] F.K. Schulte, *Surf. Sci.*, **55**, 427 (1976).
- [8] I.B. Altfeder, K.A. Matveev, and D.M. Chen,

- Phys. Rev. Lett.*, **78**, 2815(1997).
- [9] M. M. Ozer, Yu Jia, B. Wu, Z. Zhang and H. H. Weitering, *Phys. Rev. B*, **72**, 113409 (2005).
- [10] T.-C. Chiang, *Surf. Sci. Rep.*, **39**, 181 (2000).
- [11] C. M. Wei and M. Y. Chou, *Phys. Rev. B*, **66**, 233408 (2002).
- [12] C. M. Wei and M. Y. Chou (unpublished).
- [13] P. Czoschke, H. Hong, L. Basile and T.-C. Chiang, *Phys. Rev. B*, **72**, 035305 (2005).
- [14] A. Mans, J. H. Dil, ARHF Ettema and H. H. Weitering, *Phys. Rev. B*, **72**, 155142 (2005).
- [15] Y. Guo, et. al., *Science*, **306**, 1915 (2006).
- [16] T. L. Chen, C. Wang, M. Hupalo, M. Tringides and K. M. Ho, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 226102 (2006).
- [17] D. A. Lu, T. Muller, J. J. Paggel, M. Y. Chou and T. C. Chiang, *Science*, **292**, 1131 (2001).