

## 表面原子分子動態行為的研究

黃英碩

本院物理所副研究員

表面擴散、表面化學反應、磊晶成長等動態現象是非常古老但也十分重要的研究課題，雖然長久以來有無數的相關研究，但也因太複雜而難以深入瞭解。然而，現今產業技術不斷地演進，對新材料、新元件、及新技術的需求也更形緊迫，因此從原子、分子尺度來瞭解這些動態現象中的每一基本機制是十分必要的。1980年代以後，由於掃描穿隧顯微術(Scanning Tunneling Microscopy, STM)的發明及技術不斷演進，在平坦表面上直接觀察單一原子、分子及其運動已漸成可能，我們在物理所的研究群利用可變溫 STM 觀察一些表面上單一原子、分子的擴散行為及化學反應，並研究磊晶成長的基本機制。

### 原子分子表面擴散

擴散是表面動態現象中最重要最基本的機制之一，因此，從原子、分子尺度瞭解擴散機制及其在各種動態現象中扮演的角色，並量取原子或分子移動的活化能，將十分有助於瞭解表面化學反應、磊晶成長等複雜現象。我們利用可變溫 STM 觀察表面上單一原子、分子的跳動行為，並量得每一基本原子分子運動的活化能等參數。特別重要的是中間態的捕捉，中間態在很多動態現象中扮演著關鍵性的角色，但因其有生命期短、數量少的特性，傳統技術很難偵測中間態的存在，更難對其作研究。我們以可變溫 STM 成功地捕捉中間態，並決定出它們的能量。

### 1. 氧分子在矽(111)表面

矽的氧化是半導體技術中一個很重要的步驟，但它的過程十分複雜，於是很多人研究初期氧分子如何吸附到矽表面，這個問題的解答有助於瞭解後續的氧化過程。我們用 STM 在不同溫度下直接觀察矽(111)表面，放入少量  $O_2$  分子後觀察產生的變化。我們發現在矽(111)- $7\times 7$  表面吸附的氧分子，當溫度超過  $250^\circ C$  以上就會在矽的表面原子上跳躍，我們發現氧分子跳躍過程中會經歷兩個時間短暫的中間態 ( $I^*_i$  及  $I^*_f$ )，再到下一個位置 (圖一，見封底)，這些中間態透露出氧分子跳躍時跟矽表面原子化學鍵的打斷及形成的過程。我們也實驗量得每一基本步驟的活化能及中間態的能量，過去對表面分子的基本運動只能依賴猜測及理論推算，尚無這樣對單一分子事件的直接觀察及量測。另外，我們也觀察到氧分子在更高溫時跟矽原子的反應過程，及兩個氧分子在矽表面反應的過程，這類觀察有助於對矽表面氧化程序有更基本的瞭解。

### 2. 氫原子在矽(111)- $7\times 7$ 表面

在半導體材料的處理過程中，常常使用到氫，因此氫跟矽的作用在基礎科學研究及半導體技術中是一個相當重要的題目。我們也完成氫原子在矽(111)- $7\times 7$  表面擴散行為的研究，氫原子在  $280^\circ C$  以上就會在此表面跳動，我們決定出氫原子在不同位置的相對能量，及氫原子跳躍過程的活化能，我們也解析出一個中間態，其跳躍途徑與先前理論預測相符。此外，我們也觀察數個氫原子在矽(111)- $7\times 7$  表面產生的化學反應。根據我們對不同原子、分子在半導體表面的動態研究，我們發現原子分子的吸附位置、跳動、及反應，與表面未成對電子 (dangling bond) 的結構有相當密切的關係。

## 磊晶成長

由於 STM 技術的引進，磊晶成長的研究進入一新境界，STM 具有極佳的空間解析度，非常適合觀察磊晶成長過程的演變，這有助於我們去瞭解磊晶成長過程中的各種原子機制。我們用 STM 研究表面催化成長(Surfactant-mediated epitaxy, SME)，它是於 1989 年由 IBM 的一研究群首先提出，SME 採取分子束磊晶(molecular beam epitaxy)的方式蒸鍍元素，但不同的是成長薄膜前需在基板(substrate)上鍍約一原子層的某元素(稱為 surfactant)，SME 的一個特色是在成長過程，surfactant 會一直浮在最上層，而不被埋進薄膜中。近十年，很多人嘗試各種 surfactant 在異質介面的成長，SME 能有效地抑制三維島的出現，而達到所謂的層狀成長(layer-by-layer growth)，這對很多先進元件、特殊薄膜結構的製作是很關鍵，但是 SME 的物理機制一直是個謎，目前大多數人認為 surfactant 大大降低表面原子的擴散，也認為因此而抑制三維島狀成長。我們用單層鉛作為 surfactant，在矽(111)表面長鍍薄膜，我們發現在室溫下就可長品質很好的薄膜，而且 200°C 以下，三維島不會出現。若沒有這層鉛，鍍薄膜需要在 450°C 以上的溫度才可在矽(111)表面成長，而且約 4 原子層後即開始以三維島狀成長。我們做了一系列的實驗來探討此系統最初期的二維鍍島如何成核(nucleation)及成長(growth)，結果顯示鉛反而大大增快鍍原子的表面擴散，我們發現此系統在二維島的密度、大小及形狀完全違背傳統成核理論的描述及過去對成核成長的認知。在蒸鍍初期，成核及成長被鉛層所抑制，直到鍍量達到一起始值，而且加溫可促使成核成長的發生，

顯示成核成長需越過一能障(energy barrier)，一般認為，降溫可促使核的出現，此發現與傳統認知剛好相反。

當原子蒸鍍到基板表面上，如果溫度不是太低，原子在表面會到處移動，這些原子可能相聚而成核(nucleation)，核(nucleus)是最小的穩定二維島，一旦形成，它極可能藉著更多原子吸附到其邊緣而成長(growth)為更大的二維島。對於磊晶成長初期現象的描述，目前已有的一套發展多年的成核理論(nucleation theory，在此我稱其為傳統成核理論)。一些金屬蒸鍍到金屬表面上的成長，已證實此成核理論可以給予很好的描述，現今此理論被廣泛採用來解釋各種系統的磊晶成長現象，甚至推算出原子在表面的擴散常數，但很少人質疑傳統成核理論是否適用於他們的系統。

我們認為有兩大主要機制—擴散(diffusion)及反應(reaction)—在主宰磊晶成長初期的成核成長現象。傳統成核理論只適用於一極限狀況，即是擴散受限(diffusion limited)，因其假設原子擴散到階梯(step edge)時，立即吸附上去，無需克服任何能障，表面擴散是決定成核成長最重要的原子機制，很多金屬系統屬於此條件，因此可以適用。而我們的系統剛好屬於另一極限，擴散很快，瓶頸步驟是成核及成長時需要與鉛置換的過程，此置換反應需克服一能障，其遠大於擴散的能障。因此，此系統是反應受限(reaction limited)。目前尚無其它反應受限系統被報導，理論也缺乏，大家不清楚反應對成核成長有何影響，因此反應一直被忽視，我們藉著對反應受限系統的研究來探討反應對成核成長的效應。我們相信半導體磊晶成長雖不一定是反應受限的系統，但反應的角色常比擴散重要，很多人仍用傳統成核理

論來詮釋實驗結果，推導出擴散常數等，這是有很大的問題。另外，我們的結果也顯示反應時牽涉的可能是原子團而非單獨原子，目前理論只考慮單獨原子的行為也是很有問題的，我們感覺到要更深入瞭解如半導體等共價鍵結材料(covalently bonded materials)的磊晶成長，有必要先探討原子團在表面的擴散及反應的行為。值得一提的是此實驗是由自製 STM 所完成。

爲了對磊晶成長初期成核成長機制有更深入的瞭解及給予正確的描述，我們認爲有必要發展一更周延、完整的成核理論，此理論應適當地考慮擴散及反應的角色，並考慮原子團的行為。另外，我們對鍺在鉛覆蓋矽(111)所提出的成長機制，也可能有助於釐清 SME 成長機制的謎。



黃英碩

學經歷：

國立臺灣大學電機工程學系學士(1984)

美國哈佛大學應用物

理學碩士(1988)、博士(1993)

國立臺灣大學電機工程學系助教(1986-1987)

美國哈佛大學 Division of Applied Sciences 博士後研究(1993-1994)

中央研究院物理所助研究員(1994-1998)、副研究員(1998- 迄今)

## 化學過程中的雙狹縫現象：水分子光分解過程中的量子干涉效應

楊學明

本院原子與分子科學研究所副研究員

楊學明博士於一九九五年底開始在中央研究院原分所擔任副研究，主要從事化學動力學之實驗研究工作，經過三年多來的努力，取得一些優秀的研究成果。

1. 首先他和他的同事們建立了一套世界上最爲先進的通用型交叉分子束儀器，此儀器在許多指標上均是世界上同類儀器中首屈一指的。例如：儀器偵測器的真空度( $< 10^{-12}$  torr)以及雜訊背景均是世界最好的，儀器的偵測靈敏度也是同類儀器中最優秀的。利用此一新建的儀器，他們對分子的光分解過程以及交叉分子束雙分子反應作了大量的研究工作。由於新的儀器具有超低的 H 與 H<sub>2</sub> 背景，使他們能對分子光分解過程中 H 和 H<sub>2</sub> 脫離過程進行深入的實驗研究，發現了許多有趣的動力學現象，已有多篇文章發表在國際一流的雜誌上。此外，利用此一儀器我們還對 O(<sup>1</sup>D)與 CH<sub>4</sub>， SiH<sub>4</sub> 及其它分子的化學反應作了詳細的實驗研究，這些研究工作爲多通道反應過程的動力學研究提供了不可多得的例證。

2. 經過幾年的努力，楊博士和他的同事們成功地建立了一套性能優良的氫原子雷德堡態時間飛渡譜裝置。利用此一裝置，他們對水分子的光分解進行全面且深入的實驗研究，得到了一系列非常有意義的結果。首先他們解決了長期以來困擾科學家的水分子在 A 態光分解過程研究中理論和實驗結果不相吻合的