

## 第二章 基本理論

本實驗所探討主題的是屬於磁性超薄膜的領域，因此對於磁性物理、表面科學與薄膜成核成長理論方面，也應用甚多。基於實驗結果必須以理論基礎作為後盾，所以本章之內容將針對進行本實驗所必須瞭解之各項理論基礎做一番概述。

### 2-1 磁性物質[11]

所謂磁性薄膜，是指以磁性物質沉積於某種基板(如：Si、Ge、MgO...等)，厚度約只有幾百奈米以下的樣品。其磁性現象的表現，主要是由於沉積於基板上的磁性物質本身的特性，以及在製備薄膜過程中所產生的變化；因此在研究磁性薄膜的磁性現象前，必須先對磁性物質的基本特性具有一些了解。

物質的磁性起源於物質中原子磁矩間之排列或磁矩之交互作用力所形成[12]，原子磁矩主要有三個來源：

1. 電子軌道(Orbital)磁矩：電子繞原子核公轉所產生的磁矩。
2. 電子自旋(Spin)磁矩：電子內稟所產生的磁矩。
3. 原子核磁矩：原子核內稟或公轉運動所產生的之磁矩，但原子核磁矩之值很小，一般可以忽略(與電子磁矩比較而言)。

## 2-1-1 磁性物質的種類

在介紹物質磁性種類之前，需對磁參數有所認識，再探討磁性分類。首先由電磁學中可知  $B = H + 4\pi M$ 。其中， $B$  為磁束密度、 $H$  為外加磁場、 $M$  為物質受外加磁場下所感應的磁化量。

當物質置於外加磁場  $H$  時，它的磁化強度  $M$  將會發生變化。兩者之間的關係可以下列公式表示

$$M = \chi H \quad (2-1)$$

$\chi$  稱為物質的磁化率(magnetic susceptibility)，表示物質磁化難易的程度。物質依照其磁化率的大小及符號來區分，大致可以分成下列幾類 [7,13,14]:

### (1) 反磁性 (diamagnetism)

反磁性效應的發生，是由於電子軌道運動的結果。由於反磁性物質中每一個電子軌道上的電子都是成對的，亦即每一個軌道上都有二個旋向相反的電子，個別電子繞行原子核所產生的磁矩會相互抵消，因此使得反磁性物質本身並不具有磁性，且其淨磁矩為零。當外加一磁場於此物質時，軌道上的電子會失去平衡，使電子的軌道角動量改變而產生一淨磁矩  $m$ ，由冷次 (Lentz) 定律，此淨磁矩的方向應與外加磁場的方向相反，所以磁化率  $\chi$  為一負值，通常在  $-10^{-5}$  左右。反磁性效應在所有的物質中都會發生，是一種弱磁性，由於包括感應磁



矩，而感應磁矩與原子的方向無關，因此熱擾動並不影響反磁性的感磁率，因此其磁化率與溫度無關[7,15-18]。

## (2) 順磁性 (paramagnetism)

順磁性的磁化率  $\chi$  為很小的正數，與反磁性一樣為弱磁性，但其磁化方向與外加磁場相同，且磁化率與溫度有關。構成順磁性的原因是因為原子或分子內有不成對電子出現，使順磁性物質中每個原子的淨磁矩並不為零，但由於原子與原子之間的磁矩方向不一而互相抵消，所以整體而言順磁性物質的淨磁矩為零，而不具有磁性。當外加一磁場時，這種不成對的電子易受外加磁場的影響而旋轉，使這些原子磁矩順著外加磁場方向而排列，因而產生了與外加磁場方向相同的淨磁矩。此淨磁矩會受熱擾動影響，而使得原子磁矩的排列受到破壞，因此其磁化率與溫度有關。

## (3) 鐵磁性 (ferromagnetism) 物質和居禮溫度

### 1. 鐵磁性 (ferromagnetism)

鐵磁性物質，包括鐵、鈷、鎳及其化合物與合金等材料，主要的特性在其具有很大的磁化率，亦即  $\chi$  值為一很大的正數。鐵磁性物質與順磁性物質一樣，原子本身都具有不成對電子而造成原子的淨磁矩不為零。不過鐵磁性物質與順磁性物質有一個非常不同的地方，就是鐵磁性物質鄰近兩個原子之磁矩彼此間會有交互作用，此交互作用使

得鄰近的磁矩會指向同一方向，這是一種量子效應。

為了降低淨磁能，鐵磁性物質內會分為許多小磁域 (magnetic domain)，每個磁域介於幾微米到 1 毫米間，大約包含  $10^{15} \sim 10^{16}$  個原子。縱使沒有外加磁場，鐵磁性物質仍擁有來自自旋電子並且排列整齊的磁矩。同一個磁域內的磁矩，因磁域中原子磁偶極矩間的強烈耦合作用，使得各磁矩互相平行排列，且指向同一方向，亦即每一個磁域本身便有一飽和磁化值，稱為自生磁化。這些磁域之間有磁壁 (domain wall) 相隔，每一個磁域內包含了數百萬個小磁矩。在外加磁場時，不同磁域磁矩之指向並不相同，如圖(2-1) 所示，所以整個鐵磁性物質的總磁矩為零。

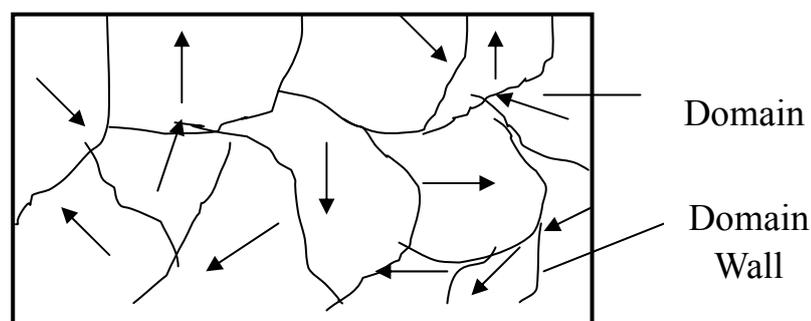


圖 2-1 鐵磁性物質的磁域結構[19]

當外加磁場作用於鐵磁性材料上時，由於磁域的磁矩受到一磁力矩作用，使得磁域中的磁矩開始旋轉至與外加磁場同一方向。旋轉開始時，磁域中的磁壁亦會移動。如果外加磁場夠大，則最後整個鐵磁

性物質會從多重磁域 (multi domain) 狀態變為單一磁域 (single domain) 狀態，而此時的磁化值稱之為飽和磁化量  $M_S$  (saturation magnetization) [18]。

當外加磁場降為零時，磁化值並未回到零，會有一殘留的磁化值，此稱之為殘磁  $M_R$  (remanence)。當磁場繼續往反方向增加時，磁化值會降至零，此時的磁場大小稱之為矯頑力  $H_C$  (coercive force)。若將外加磁場大小與物質的磁化值大小作圖，可以得到一磁滯曲線 (hysteresis loop)，如圖(2-2)，此為鐵磁性物質的重要特徵。

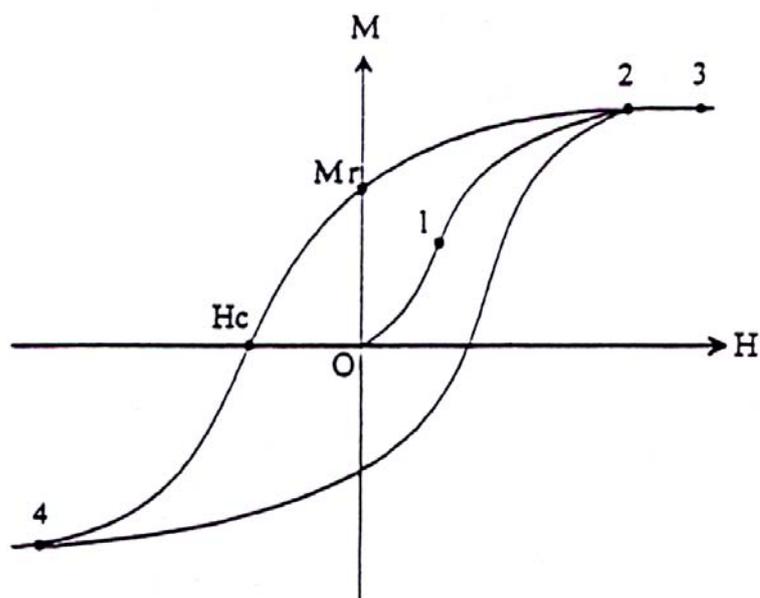
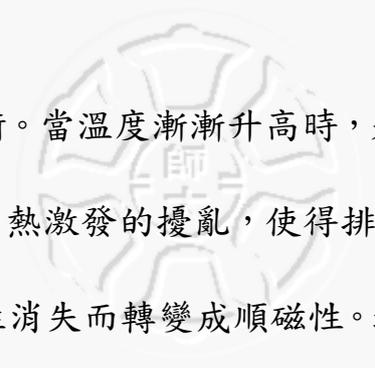


圖 2-2 典型的鐵磁性物質磁滯曲線圖[17]

## 2. 居禮溫度

由於熱能會導致鐵磁性物質的磁偶極矩偏離完美的平行排列方式，所以因此導致鐵磁性物質的磁偶極矩平行排列的交換能，會和導



致散亂化的熱能相抗衡。當溫度漸漸升高時，若溫度增加至熱能大於交換能時，因磁矩受到熱激發的擾亂，使得排列秩序開始變得凌亂，這時鐵磁材料的鐵磁性消失而轉變成順磁性。這個磁性性質發生變化時的溫度即稱為居里溫度  $T_C$ 。當鐵磁性材料從高溫降溫至低於居里溫度時，鐵磁性磁域將再形成，材料變回鐵磁性[20]。一般常見的鐵磁性材料塊材，Fe 的居里溫度約為  $770^\circ\text{C}$ ，Co 的居里溫度約為  $1123^\circ\text{C}$ ，Ni 的居里溫度約為  $358^\circ\text{C}$ [16, 18]。

#### (4)反鐵磁性 (antiferromagnetism) 和涅爾溫度

##### 1.反鐵磁性 (antiferromagnetism)

反鐵磁性亦為弱磁性，磁化率  $\chi$  為很小的正數，磁化方向與外加磁場相同，磁化率與溫度相關，但隨溫度變化情形較順磁性物質特殊。當溫度低於涅爾溫度  $T_N$  (Néel temperature) 時，隨著溫度的提高，磁化率增大，而當溫度高於  $T_N$  時，磁化率則隨著溫度的提高而變小時，為順磁性。當溫度低於  $T_N$  時，磁矩的排列則趨向於反平行。如圖 2-3 所示。通常  $T_N$  都低於室溫，所以欲測量反鐵磁性通常要將溫度降到相當低的溫度[7,15,18]。

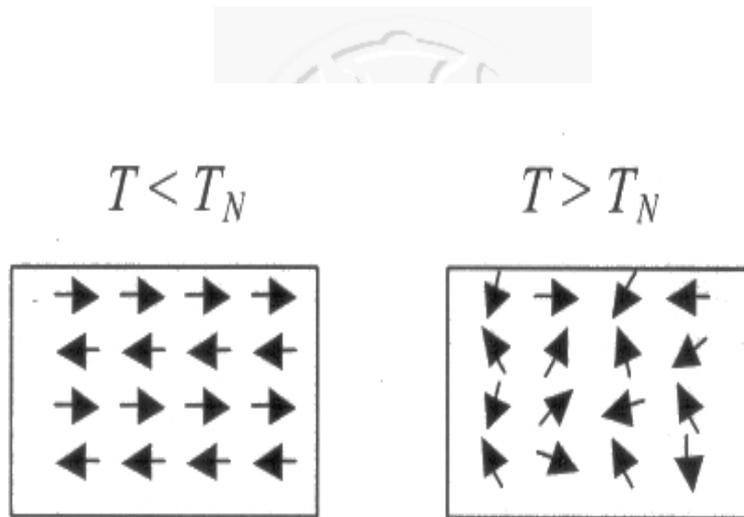


圖 2-3 涅爾溫度與磁矩排列關係[21,22]

反鐵磁性層又可分為兩種，一種為補償面，另一種為未補償面，不同之處在於反鐵磁層第一層的淨磁矩是否為零，如圖(2-4)所示。

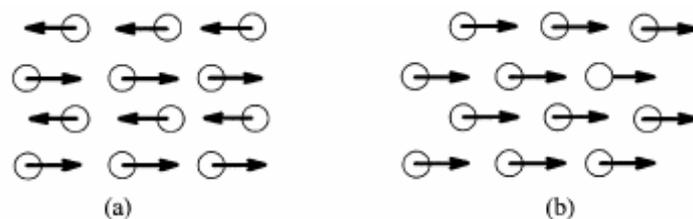


圖 2-4 補償(a)及未補償(b)的反鐵磁層[4]

## 2. 涅爾溫度

在反鐵磁材料中，因磁矩受到彼此之間交換耦合的作用，而成交錯的反平行排列，所以相互抵銷後其淨磁矩為零。在此也有一類似居禮溫度的特徵溫度，當溫度升高，因受到熱擾動的效應影響，使得磁矩的排列開始變得混亂，不再是反平行排列時，反鐵磁性材料便從反鐵磁性轉變成順磁性，這一個變換的特徵溫度即為涅爾溫度  $T_N$ 。當

溫度持續下降，則反鐵磁材料的磁矩將再度形成反平行排列。一般常見的反鐵磁塊材的涅爾溫度分別為 CoO 為 290 K, NiO 為 520 K, Cr 為 310 K, FeO 為 200 K[4]。更多的反鐵磁材料的涅爾溫度如表(2-1)。

表 2-1 反鐵磁物質的涅爾溫度[4]

Material	$T_N(K)$	Material	$T_N(K)$
NiO	520	$\alpha$ -Mn	95
CoO	290	Cr	310
$Co_xNi_{1-x}O$	290-520	$Pt_xMn_{1-x}$	480-980
CoO/NiO	290-520	$Ir_xMn_{1-x}$	690
FeO	200	$Cr_xAl_{1-x}$	900
$Fe_2O_3$	950	FeS	610
$Fe_xNi_{1-x}O$	200-520	FeF <sub>2</sub>	79
$Cr_2O_3$	310	MnF <sub>2</sub>	67
$Fe_{50}Mn_{50}$	490	CrN	260
$Ni_{50}Mn_{50}$	1070		

## 2-2 磁異向性理論[4]

所謂磁異向性(magnetic anisotropy)是指物質內在能量會隨著自發磁化方向改變而產生變化的一種現象。即當一固定的外加磁場沿著磁性物質的不同方向磁化時，各方向上的磁化強度大小各不相同。其中較容易達到磁化飽和的方向稱之為易磁化軸(easy axis)，較難達到磁化飽和的方向稱為難磁化軸(hard axis)，而此種內在的能量則稱為「磁異向能」，磁異向性是令磁滯曲線呈現不同形狀的眾多因素中影響最大的。

通常會用磁異向能來討論易軸及難軸方向。所謂的磁異向能  $E$  是欲將自生磁化方向轉至外加磁場方向所要做的功，而易軸方向即為  $E$  最小的方向，一般而言可以以下式表示：

$$E = K \sin^2 \theta \quad (2-2)$$

$K$ ：磁異向性常數，通常以  $\text{erg/cm}^3$  為單位。

$\theta$ ：如圖 2-5，磁化方向與法線方向的夾角。

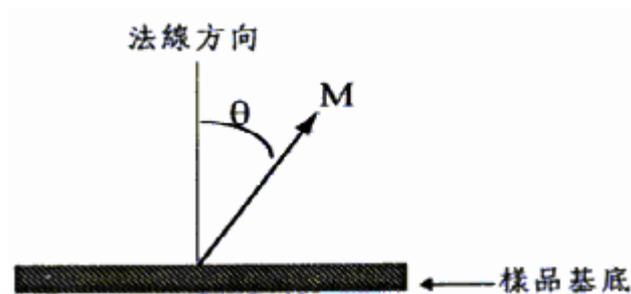


圖 2-5 磁化方向與法線方向的夾角  $\theta$  角示意圖[11]

由式(2-2)可知，當  $K > 0$  時， $\theta$  角越小則  $E$  越小，代表易軸偏向於垂直樣品表面。反之，當  $K < 0$  時， $\theta$  角越大則  $E$  越小，代表易軸偏向於平行樣品表面。

$K$  通常可以分成塊材部份  $K_v$  及薄膜部份  $K_s$ ，以具有垂直磁異向性多層膜如 Co/Pt、Co/Pd、Co/Ir 等為例：若磁性層的厚度為  $t$ ，則有效的磁異向性常數  $K_{\text{eff}}$  可以表示為[18]

$$K = K_{\text{eff}} = K_v + 2 K_s/t \quad (2-3)$$

其中，2 倍  $K_s$  是考慮兩個介面對  $K_s$  的貢獻相同。由式(2-3)可知，如果以  $Kt$  對  $t$  作圖，便可由其斜率得知  $K_v$ ，而由與  $Kt$  軸的交點可得  $2 K_s$ ，如圖 2-6 所示[23]。由圖中斜率為負值可知  $K_v$  為小於零的常數，從  $Kt$  軸截距可知  $K_s$  為大於零的常數。

當磁性層厚度增加時，由式可看出  $K_{\text{eff}}$  隨  $1/t$  減少，直到厚度增加至某臨界厚度  $t_c$  以上時，樣品的易磁化軸會由垂直樣品表面轉至平行於樣品表面，這種現象稱之為自旋再取向轉變 (spin reorientation transition, SRT)，此臨界厚度  $t_c$  可表示為

$$t_c = -2 K_s / K_v \quad (2-4)$$

當應用於超薄磁性單層膜時，公式(2-3)中之  $2K_s$  則應修正為  $K_s + K_s^{\text{metal/UHV}}$ ，其中  $K_s^{\text{metal/UHV}}$  表示為「磁性層/真空」介面貢獻之單位面積磁異向能。實際應用於材料系統時，須考慮介面粗糙度 (roughness)、交互擴散 (interdiffusion) 與薄膜應力等因素，它們有可能影響  $K_v$  與  $K_s$ ，進而影響所決定之磁化方向轉變厚度[24]。

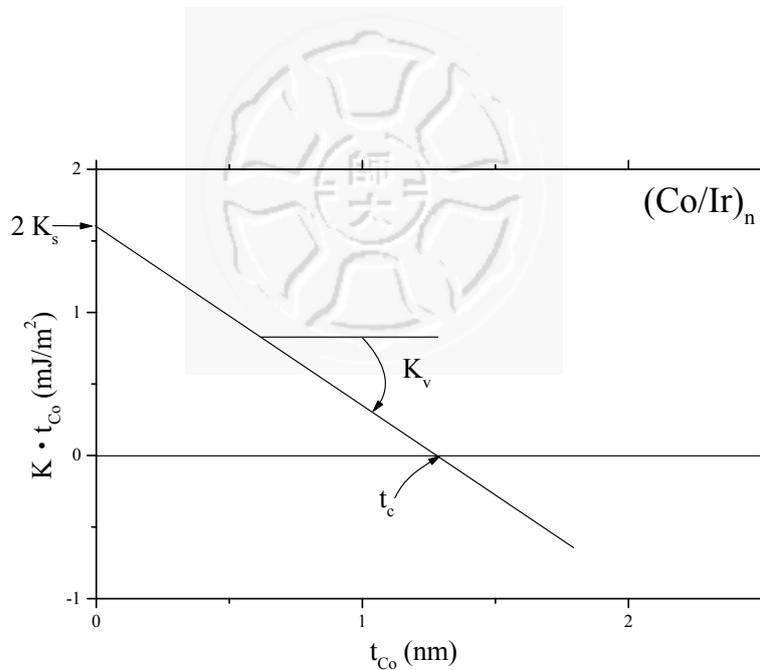


圖 2-6  $K \cdot t_{Co}$  與  $t_{Co}$  關係圖[23]

一般磁異向性的種類大致可分為[20,25,26]：

(1)形狀異向性(shape anisotropy)：

當自旋受到磁晶軸的影響而排列時，樣品的表面會被極化而形成磁偶極矩 (dipole)，這些磁偶極矩本身會有交互作用，而磁偶極矩交互作用 (dipole-dipole interaction) 的能量即為淨磁能。在沒有外加磁場之下，若自旋全部排列成同一方向，則會有最大淨磁能。為了降低淨磁能，則自旋會偏向於形成磁域，同一個磁域內的自旋都指向同一方向。若樣品為一狹長型之連續體，自旋應全部排列成同一方向，但為降低淨磁能，會形成二軸對稱之磁域結構，自生磁化方向指向試片之邊緣，則長邊之方向將成為最易磁化軸。因此，將磁偶極矩交互作用所產生之磁異向性，受樣品形狀所影響的現象，稱為形狀異向性。

## (2)磁晶異向性(magnetocrystalline anisotropy)：

在磁單晶（晶格排列整齊有序）的晶體中，磁異向能與自發磁化強度和晶軸的方向有關，即與材料的晶體對稱性有關的現象稱之為磁晶異向性。這種磁晶異向性產生於晶體結構本身上的異向性，是各種磁異向性中最基本的一種。磁晶異向性產生的主要原因為自旋-軌道耦合(spin-orbital coupling)，自旋-軌道的交互作用會使得物質的自發磁化方向沿著晶軸的方向，所以通常磁晶異向性的易磁化軸方向即為晶體的晶軸方向。若晶體只具有單一的異磁化軸，則稱為「單軸異向性」(uniaxial anisotropy)，是磁晶異向性中最簡單的一種形式。通常會利用磁晶異向能  $F_C$  來描述薄膜之磁異向性，對於單軸異向性的樣品，其磁晶異向能可表示為：

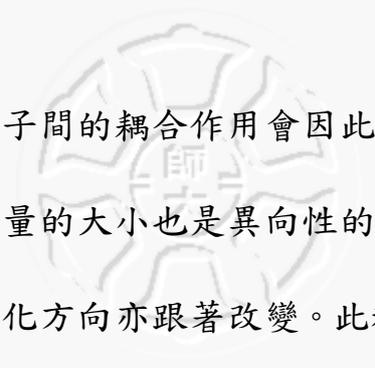
$$F_C = K_C \sin^2 \theta \quad (2-5)$$

其中  $K_C$  為磁晶異向性常數， $\theta$  為磁化方向與易磁化軸的夾角。

對於超薄膜的磁晶異向性而言，由於薄膜很薄，其三維對稱性會被破壞而變成二維對稱。然而表面對稱性的維度降低，會使磁晶表面異向性增強許多，在某些薄膜系統中，當表面異向性(surface anisotropy)之重要性大於體異向性(volume anisotropy)時，會使易磁化軸呈現垂直樣品表面的現象。

## (3)應力異向性(stress anisotropy)：

將一磁性物質置入一磁場中，會因外加磁場的作用而產生磁化現



象；其內部各方向上原子間的耦合作用會因此發生變化，造成物質產生極小的形變，此形變量的大小也是異向性的；磁晶軸的對稱性也會受到破壞，而其自發磁化方向亦跟著改變。此種現象便稱為磁彈異向性(magnetoelastic anisotropy)或磁伸縮異向性(magnetostriction anisotropy)，統稱為應力異向性。對於一個各方向磁伸縮相同的樣品，其應力異向能可表示為：

$$E = \frac{3}{2} \lambda_m \sigma \cos^2 \theta \quad (2-6)$$

其中： $\lambda_m$ 為磁致伸縮係數、 $\sigma$ 為應力、 $\theta$ 為自發磁化方向和應力方向間之夾角。

#### (4)感應磁異向性(induced magnetic anisotropy)：

所謂感應磁異向性，是指材料的備製或處理過程中所產生之磁異向性，依其不同之成因大致可分為三種：

- 1.生長感應磁異向性
- 2.熱處理感應磁異向性
- 3.晶體形變感應磁異向性

#### (5)交換磁異向性：

將溫度在居禮溫度之下的鐵磁性物質與溫度在涅爾溫度之下且磁矩排列整齊的反鐵磁性物質放在一起，則反鐵磁性物質之磁矩將影響鐵磁性物質之磁矩，而使鐵磁性物質磁矩易偏向一方向。此交換磁

異向性將在下節詳細敘述。



## 2-3 交換磁異向性

### 2-3-1 理想鐵磁/反鐵磁介面模型

由鐵磁層與反鐵磁層組成所導致的交換偏向效應，可以由 Meiklejohn 和 Bean 所提出的簡易基本模型解釋，如圖(2-7)。

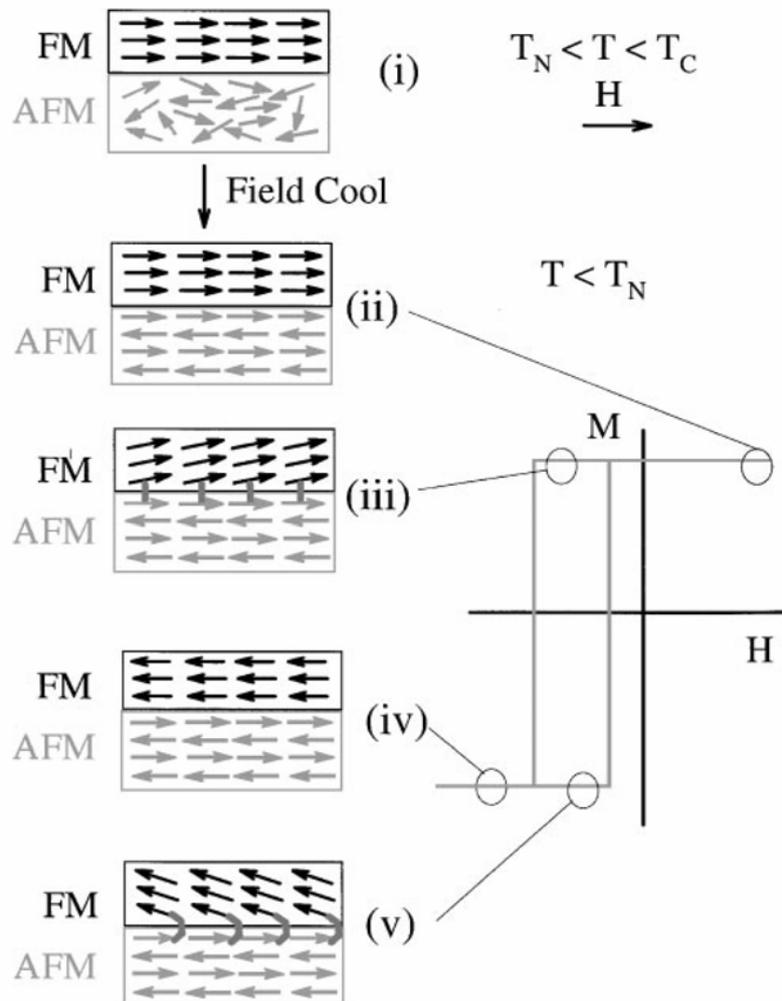
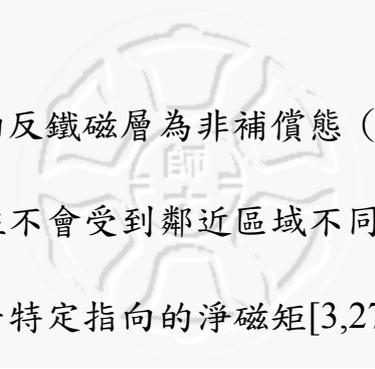


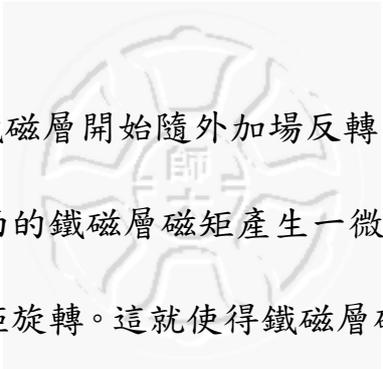
圖 2-7 理想 FM/AF 介面模型磁滯曲線示意圖[4]

此一模型假設鐵磁與反鐵磁層皆為單一磁域，且具有原子級平坦



的介面，而在介面上的反鐵磁層為非補償態 (uncompensated)。亦即在這一晶面上的磁矩並不會受到鄰近區域不同向磁矩的影響而抵銷，因此晶面上產生一特定指向的淨磁矩[3,27-29]。

接下來從未加場的情況開始，逐步對交換偏向場的發生做說明。在此鐵磁與反鐵磁系統中，室溫一般而言於鐵磁層的居禮溫度之下，反鐵磁層的涅爾溫度之上，此時給予一外加磁場  $H$ ，使鐵磁層中的磁矩將會隨著外加場偏轉，與  $H$  順向排列。而反鐵磁層在涅爾溫度之上，即是呈現順磁性，不會隨著外加場偏轉，如圖 2-7(i)。接著維持此一外加場並將系統冷卻至涅爾溫度之下，也就是場冷卻(field cooling, FC)。此時反鐵磁態產生，而形成一未補償態的反鐵磁層。而由於鐵磁層磁矩會被外加場固定住，因此在降溫時，反鐵磁層界面處會受到此定向磁矩的影響，也就是反鐵磁層最上層的磁矩會和鐵磁層磁矩同向，才會有最低的能量。接下來的反鐵磁層磁矩便依此順序互為反平行[30-32]排列，如圖 2-7(ii)。接著當外加磁場偏轉時，因為反鐵磁層的磁異向能大於外加場的能量，所以反鐵磁層的磁矩不會被外加場偏轉，依然維持原本的方向。而由於在鐵磁層跟反鐵磁層的界面處有耦合的效應，反鐵磁層不隨外場改變的的磁矩將會影響鐵磁層的磁矩進而影響磁滯曲線，接下來便對磁滯曲線每一部份的變化做說明。



在圖 2-7(iii)中，鐵磁層開始隨外加場反轉，而界面處反鐵磁層不動的磁矩會對同在界面的鐵磁層磁矩產生一微小的力矩，可以想像為拉力阻擋鐵磁層的磁矩旋轉。這就使得鐵磁層磁矩要完全翻轉所需的外加場增加，也就是需要額外的外加場來克服這微小的力矩。到了圖 2-7(iv)，鐵磁層磁矩已經完全反轉。圖 2-7(v)進行再次的外加場反轉時，界面處反鐵磁層的磁矩此時反而成為翻轉鐵磁層磁矩的助力，因此第二次反轉所需的外加場反而變小。如此一來，整個磁滯曲線便會向起始外加場的反方向產生偏移，這就是所謂的交換偏向現象。

### 2-3-2 交換偏向場的理論模型

在 2-3-1 所提出來的是屬於直覺式的簡易模型。再這個模型中，假定磁化作用能有一次性(coherent)的翻轉，則系統單位面積總能可以寫為

$$E/s = -HM_{FM}t_{FM} \cos(\theta - \beta) + K_{FM}t_{FM} \sin^2 \beta + K_{AFM}t_{AFM} \sin^2 \alpha - J_{INT} \cos(\beta - \alpha) \quad (2-7)$$

其中 H：外加磁場，M：磁化量，K：磁異向性， $J_{INT}$ ：介面交換耦合常數，s：膜面積。而各參數與角度的關係在圖 2-8 中表現出來，通常會假設鐵磁層與反鐵磁層的磁異向性 K 在同一方向。

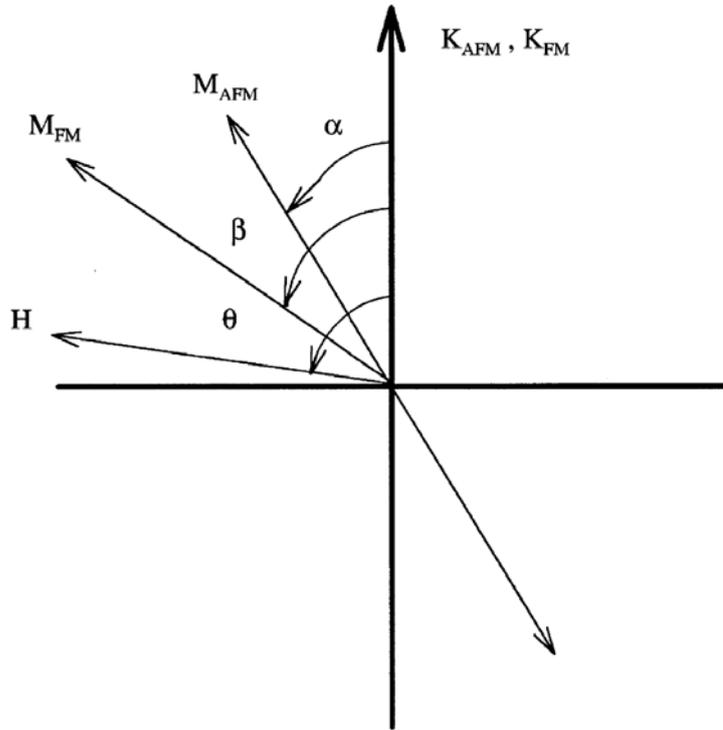


圖 2-8 FM 和 AFM 的磁化方向、其異向性方向與涉及交換偏向效應之所有角度示意圖[4]

式(2-7)的第一項是外加磁場作用在 FM 層的能量項，第二項是 FM 層的異向性能，第三項是 AFM 層的異向性能，第四項是界面的耦合能。儘管這個模型已將很多的重要參數都引入，我們仍需假設模型中所牽涉的鐵磁層與反鐵磁層中的 domain 不存在，使鐵磁層與反鐵磁層的磁異向性軸平行，並在介面上產生強磁性的耦合。

一般而言，反鐵磁異向性能遠大於鐵磁異向性能，所以 FM 層的磁異向性將可以被忽略，亦即  $K_{FM}t_{FM} \ll K_{AFM}t_{AFM}$ ，則式(2-7)可以改寫為

$$E/s = -HM_{FM}t_{FM} \cos(\theta - \beta) + K_{AFM}t_{AFM} \sin^2 \alpha - J_{INT} \cos(\beta - \alpha) \quad (2-8)$$

當  $\alpha$  和  $\beta$  都取極小時，得式(2-9)

$$H_E = \frac{J_{INT}}{M_{FM} t_{FM}} \quad (2-9)$$

如果要觀察交換偏向現象的話，還須於  $K_{AFM} t_{AFM} \geq J_{INT}$  此條件下使  $\alpha$  獨立於  $\beta$  並保持很小的值讓系統最小化。如果  $J_{INT} \gg K_{AFM} t_{AFM}$  的話，將使  $(\beta - \alpha)$  為一很小的值，這代表 AFM 和 FM 的磁矩將一起旋轉，也就是磁滯曲線的平移將不會出現，只會讓  $H_C$  增加而已。但是這種忽略 AFM/FM 的 domain 存在的簡單模型會使得計算值較實驗值大上幾個數量級。這主要是因為理想介面模型在鐵磁層受外加場翻轉時，會在介面產生一極大的能量，這與現實不符合。

而 Mauri 等人在 1987 年引述了磁域壁 (domain wall) 的概念，因為在理想模型中鐵磁層與反鐵磁層都是單一磁域，且反鐵磁層的磁矩並不會因為鐵磁層磁矩翻轉而變化，因此在介面產生極大能量。於是 Mauri 提出在反鐵磁層會形成一有限寬的磁域壁，而藉由此一磁域壁，理想模型中所釋放的能量將被吸收。

因此鐵磁層翻轉所造成的介面能應該等於形成反鐵磁層磁域壁的能量  $4\sqrt{A_{AF} K_{AF}}$ ，其中  $A_{AF}$  為衡量反鐵磁層中次晶格受外加場影響難易與否之數值， $K_{AF}$  為反鐵磁層的單軸異向性常數。由此可得到交換偏向場的大小為[30,31]

$$H_E = \frac{\Delta\sigma}{2M_s t_{FM}} = \frac{4\sqrt{A_{AF} K_{AF}}}{2M_s t_{FM}} \quad (2-10)$$

## 2-4 薄膜成長理論[36]

磁性薄膜的磊晶結構就如同材料的結構特性，會影響物質特性，其中亦包含磁性。因此在做磁性量測與分析前，先瞭解基本的薄膜成長機制，將有助於本實驗探討分析磁性的工作。

### 2-4-1 成長理論

在蒸鍍薄膜時，蒸鍍材料的粒子以氣相方式吸附到樣品表面上，而後在樣品表面上沈積形成固相的薄膜，這是一連串的相變化過程。

就物理的觀點來看，影響薄膜成長的主要因素有：

- 一、 基板的溫度與結構，
- 二、 沈積原子與基板間的自由能，
- 三、 蒸發速率及沈積原子的動能，
- 四、 晶格不匹配度 (lattice mismatch)，
- 五、 沈積原子的入射角度。

這些都將影響薄膜的形成、密度與結構[37]。

以熱力學的觀點來說明薄膜形成之相變過程。此過程中， $\Delta G$  為整體自由能的變化， $\Delta G_v$  為體積自由能，為一負值， $\gamma$  為表面自由能，為一正值， $r$  為成核成長中原子團之半徑，則成核成長過程中整體自由能之變化為：

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (2-11)$$

如圖 2-9，成核的初始，由表面自由能  $\gamma$  所主導，隨著原子團的半徑增加，整體自由能增加。當原子團半徑等於臨界成長半徑  $r^*$  時，稱為臨界核，而其整體自由能在此達到最大。在原子團半徑大於臨界核半徑後，整體自由能改由體積自由能來主導，且整體自由能開始下降，而原子團也因此能夠穩定成長。

從晶格不匹配度(失配度)來看，可以從兩種原子的大小來判別，即從兩種原子的晶格常數來看：

$$\eta = \frac{|r_B - r_A|}{r_B} \times 100\% \quad (2-12)$$

式(2-12)中， $\eta$  為晶格不匹配度， $r_A$  與  $r_B$  分別為吸附層原子晶格常數與基板原子晶格常數。如果  $\eta < 2\%$ ，則表示基板原子與吸附原子的大小差不多，有利於 S. K. Mode 與 F. M. Mode 的成長模式，反之則是相差太大，則傾向於 V. W. Mode 的成長模式[38]。

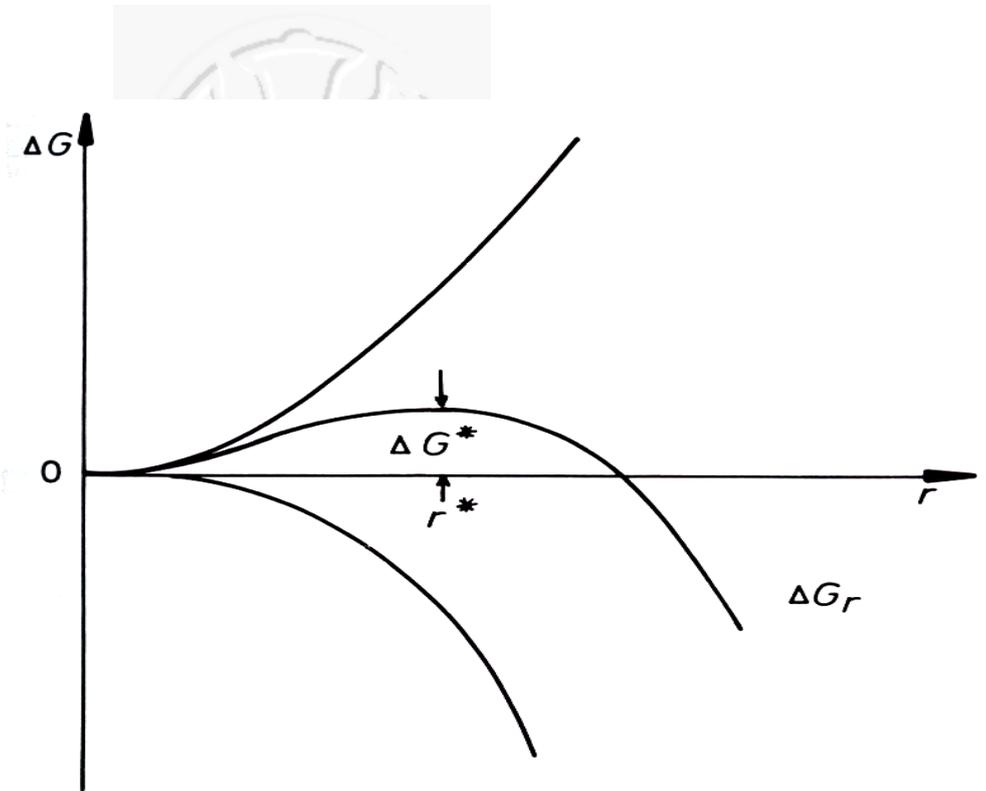


圖 2-9 成核成長中自由能之變化圖[39]

## 2-4-2 成長模式[36]

一般薄膜磊晶其最常見的可分為三種成長模式(growth mode)如圖 2-10 所示：

### (1) Frank-Van der Merwe mode (F. M. mode)

此種薄膜之成長模式，又稱層狀成長(layer-by-layer growth)模式。當原子沈積到基材表面時，會以層接層的方式往上成長，以此模式成長之薄膜會有較佳之表面平整度，如圖 2-10 (1)所示。

### (2) Vollmer-Weber mode (V. W. mode)

此種薄膜之成長方式，又稱為島狀成長(island growth)模式，其一開始便直接以三維島狀的方式成長。各個島狀膜獨立成長，形成如大

海中成群的小島般分佈，如圖 2-10 (2)所示。

### (3)Stranski-Krastanov mode (S. K. Mode)

此種薄膜成長方式，又稱為混合型成長模式，其一開始是以層接層之方式成長，成長到某一階段後，改以島狀成長的方式成長，如圖 2-10 (3)所示。

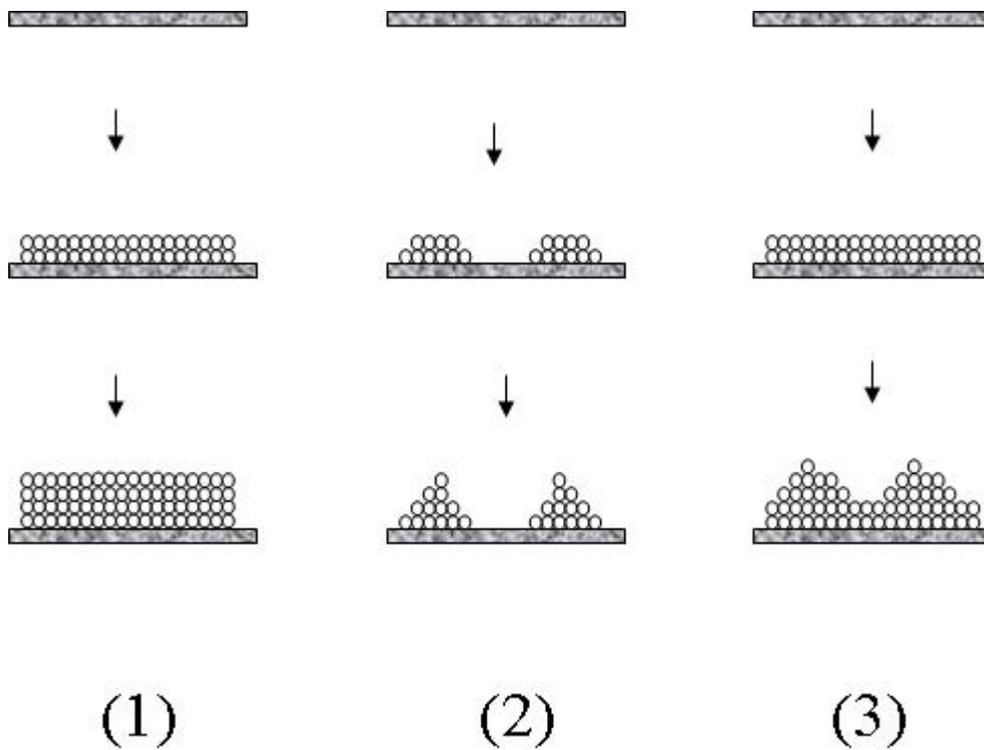


圖 2-10 薄膜成長模式(1) FM mode (2) VW mode (3) SK mode[36]

## 2-5 表面原子鍵結

由於表面是物質與外界首先接觸的地方，所以與外界之間的互動也是最為直接、頻繁與複雜。也因為如此，許多物質的表面，常會顯現出與塊材內部迥然不同的性質，而引起研究學者的注意。而所謂的表面，即為<斷鍵> (broken bonds) 之處，也就是原子鍵結之不連續處。在一個新的表面中，重構 (reconstruction) 與鬆弛 (relaxation) 的現象是很重要的一環。也由於其二者之作用影響，將使得材料的表面形成與塊材不同之結構，進而使其表面顯現出不同的物理性質 [33]。

在材料表面的原子，即斷鍵之原子，為降低其整體能量，可能彼此吸引或其它形式之變化造成表面結構自然的重新排列。或是由於外層吸附異種原子等因素之影響，而使得材料表面結構，由外觀看來，似乎已經發生了改變。也就是說，以塊材所預期的表面結構，會與從外觀上所觀察到之結構有所不同，此一現象被稱為重構。圖 2-11 (a) 所顯示的是一個由塊材結構所預期之表面，(c) 則是假設最外層 4 個原子平面發生重構現象後之表面結構 [33]。

圖 2-11(b) 則顯示出一個發生鬆弛現象之表面。鬆弛現象之發生，乃由於斷鍵原子非如塊材內部原子般受到完整鍵結之束縛，因而於斷鍵後依其鍵能之形式，可能向外或向內移動其位置。

斷鍵形成之處為一種鍵結能量的不平衡態，因而將促使系統之整體能量為之提高，此由於表面斷鍵所增加的能量，便是所謂的表面能 (surface energy)。因為表面之能量較塊材本體為高，故將使材料之表面為降低其能量而極易與外界產生作用。

表面能之大小與其斷鍵數有關，斷鍵數愈多，則表面能愈高。自然界之規律中，傾向於以最低自由能的狀態來存在。因此，材料之表

面能愈低，在無外力作用下，較容易顯現出來[33-35]。

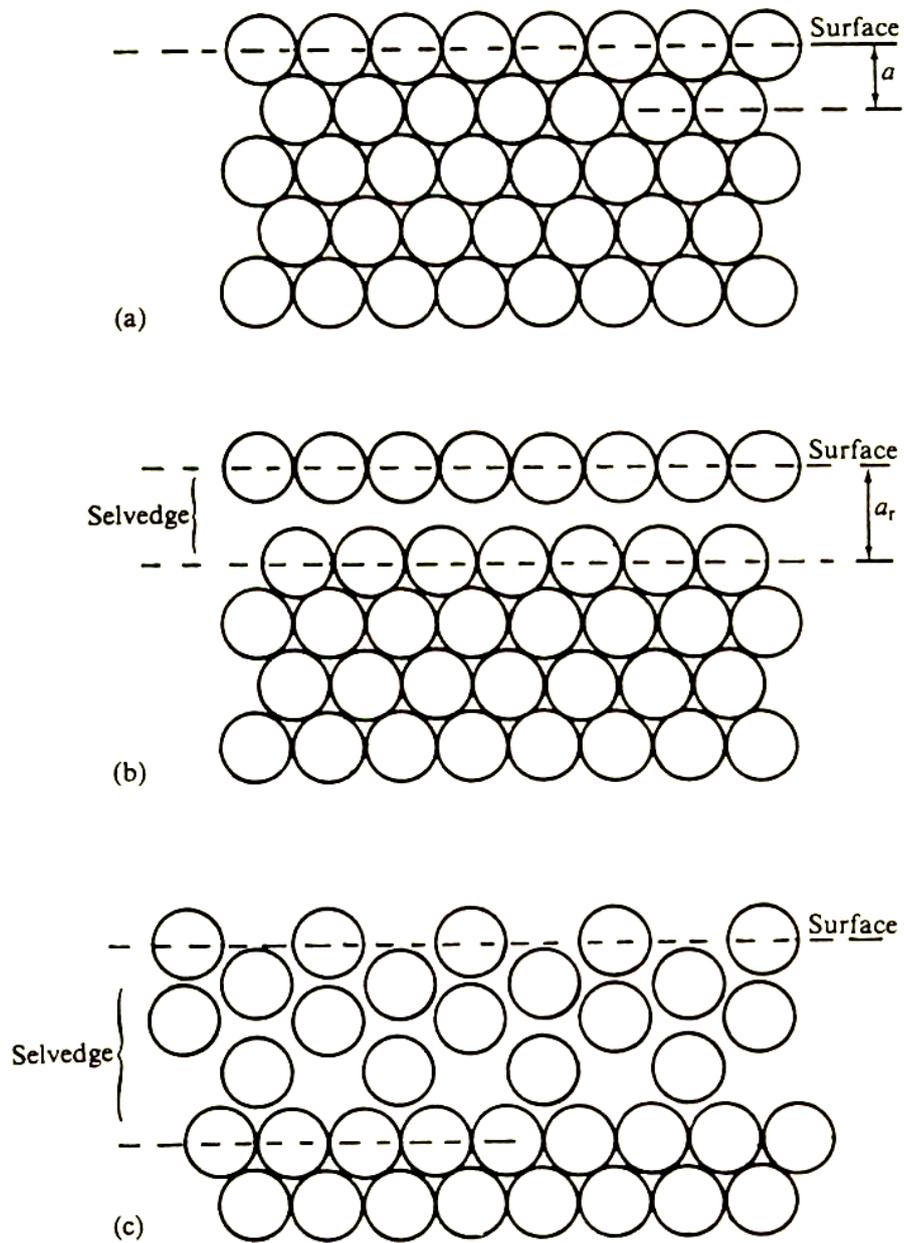


圖 2-11 表面結構模型(a)為以塊材所預期之表面結構，(b)表面發生鬆弛現象，(c)表面發生重構現象[34]