



國立臺灣大學電機資訊學院電子工程學研究所

博士論文

Graduate Institute of Electronics Engineering

College of Electrical Engineering and Computer Science

National Taiwan University

Doctoral Dissertation

鉍薄膜於 Si(111) 基板上的類凡德瓦磊晶行為與奈米  
線的量子侷限效應研究

Study on Quasi-van der Waals Epitaxy of Bismuth Thin  
Films on Si(111) and Quantum Confinement Effects in  
Bismuth Nanowires

周結

Chieh Chou

指導教授：林浩雄 博士

Advisor: Hao-Hsiung Lin, Ph. D.

中華民國 114 年 7 月

July, 2025



## 致謝

對於在研究所的 10 年時間感到感恩。在心裡想過很多次，哪天我寫致謝的時候要寫下這個寫下那個，寫下對這個友善環境的感恩。

這個哪天真的讓我給拖太久了，2025 年 8 月 8 日的今天，我依然感恩，不過我需要一點時間來好好想想，未來一兩個月的時間我想好好地傳達出去。



## 摘要

本論文探討鉍 (Bi) 薄膜於 Si(111) 基板上的類凡德瓦磊晶成長特性，結合 EBSD、TEM 與變溫 XRD 量測，分析其在低維尺度下的結構性質，並進一步延伸至奈米線製程與能帶模擬，探討尺寸與晶向對其量子侷限與電子傳輸行為的影響。

在實驗與量測分析部分，本研究採用分子束磊晶技術於 Si(111) 基板上沉積 Bi 薄膜，透過低溫成長條件 ( $5\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 與超高真空環境 ( $\sim 10^{-9}\text{ Torr}$ ) 控制原子層級的成長行為。為配合低溫條件，於樣品載台表面鍍上一層  $1\text{ }\mu\text{m}$  厚的 GaAs 層，以改善輻射熱交換、穩定溫度並提升重現性。成長過程中使用反射式高能電子繞射 (RHEED) 進行 *in-situ* 觀測，確認薄膜在初期即展現二維層狀的生長模式，並與基板形成明確的晶向對齊關係。

薄膜沉積後，利用 EBSD、SAED 與高解析 X 光繞射等方法，觀察 Bi 薄膜在 Si(111) 表面的類凡德瓦磊晶堆疊特性。結果顯示，薄膜於垂直方向主要沿 Bi(0001) 成長，水平方向則傾向與基板形成  $\text{Si}[-110]\parallel\text{Bi}[-1-120]$  的對齊關係，對應  $6\times 6\text{ Bi}:7\times 7\text{ Si}$  的重合點晶格 (coincidence site lattice)。另亦觀察到約  $4.7^{\circ}$  偏轉的次穩排列模式，對應  $3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3}\text{ Bi}:\sqrt{37}\times \sqrt{37}\text{ Si}$  的重合晶格，反映 Bi/Si 的對齊關係存在多種可能。水平方向亦觀察到孿晶與晶界的形成，其中較薄樣品更常出現晶向旋轉偏差，顯示薄膜堆疊行為受到基板表面週期的影響，呈現類凡德瓦磊晶特徵性的界面特性。

本研究亦擬合 Bi 薄膜的 bilayer 厚度與層間距比值 ( $b/d$ )，結果顯示各樣品皆穩定維持在  $0.404\text{--}0.407$  範圍，顯示雙層厚度  $b$  會隨垂直應變略為調整，並與堆疊週期保持比例一致，反映 Bi 薄膜可在類凡德瓦磊晶條件下穩定維持其層狀結構。此外，垂直與水平方向的晶格應變關係，顯著偏離 bulk Bi 的彈性響應，顯示晶界與基板對齊對薄膜應變行為具關鍵影響。

在能帶特性部分，本研究以鉍奈米線為模型系統，結合 Lax 模型與有限差分



法，模擬不同寬度與晶向下的量子侷限效應。模擬結果指出，薄膜侷限條件下的能隙主要由電子能帶抬升主導，而在奈米線結構中，電洞能帶亦出現顯著變化。此外，特定傳輸方向（如沿 binary 軸）的電子因其橫向有效質量較大，較不易受到侷限作用，導致整體能隙開啟受限。然而該方向雖難以開啟能隙，但由於傳輸有效質量較小，反而具備較佳的載子傳輸特性，顯示出量子侷限與導通性能間的取捨關係。

為驗證上述模型，本研究採用由實驗室學弟蔡連晉製備並完成電性量測之 Bi(11-20) 奈米線陣列樣品，其厚度由 MBE 磅晶控制為 12 nm，通道寬度則以氮離子束微影定義於 20–500 nm。實驗結果顯示，當線寬縮小至 20–30 nm 時，片電阻與等效能隙會顯著上升，其中 20 nm 元件擬合得  $\Delta E$  約為 360 meV。本研究以此實驗結果為依據進行能帶模擬，所得趨勢與實測資料高度一致，驗證本模型對 Bi 奈米線量子侷限行為的預測能力。

整體而言，本研究建立從薄膜磅晶至奈米線能帶調控的實驗與模擬架構，說明 Bi 材料於矽基平台中因侷限與方向性所導致的結構與電子性質變化，並為鉻的低維元件設計提供物理依據。

**關鍵字：** 鉻薄膜、類凡德瓦磅晶、變溫 X 光繞射、雙層結構分析、量子侷限效應



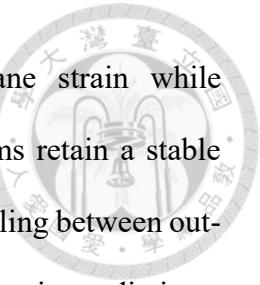
## Abstract

This dissertation investigates the quasi-van der Waals epitaxial growth characteristics of bismuth (Bi) thin films on Si(111) substrates. By combining EBSD, TEM, and variable-temperature X-ray diffraction (XRD) measurements, we analyze the structural properties of Bi films at low dimensional scales. The study further extends to nanowire fabrication and band structure modeling to explore how size and crystallographic orientation influence quantum confinement and electronic transport behavior.

For experimental analysis, Bi thin films were deposited on Si(111) substrates via molecular beam epitaxy (MBE) under low-temperature (5–120 °C) and ultra-high vacuum ( $\sim 10^{-9}$  Torr) conditions to control atomic-scale growth. A 1  $\mu\text{m}$  GaAs layer was coated on the sample holder to improve radiative heat exchange and ensure thermal stability. In-situ reflection high-energy electron diffraction (RHEED) confirmed that the films adopted a two-dimensional layered growth mode and formed a well-aligned epitaxial relationship with the substrate.

Post-growth structural characterization using EBSD, SAED, and high-resolution XRD revealed that the Bi films predominantly grow along the Bi(0001) direction, with an in-plane alignment of  $\text{Si}[-110] \parallel \text{Bi}[-1-120]$ , corresponding to a  $6 \times 6$  Bi :  $7 \times 7$  Si coincidence site lattice (CSL). In addition, a metastable configuration with  $\sim 4.7^\circ$  rotation was observed, matching a  $3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$  Bi :  $\sqrt{37} \times \sqrt{37}$  Si CSL, indicating the presence of multiple interface arrangements. Twin domains and grain boundaries were found, especially in thinner films, suggesting that the periodicity of the substrate surface affects the stacking behavior, consistent with characteristics of quasi-van der Waals epitaxy.

We analyzed the ratio between bilayer thickness and interlayer spacing (b/d) across multiple diffraction planes. All samples maintained a stable b/d of 0.404–0.407,



indicating that bilayer thickness adjusts slightly under out-of-plane strain while preserving a consistent stacking proportion. This suggests that Bi films retain a stable layered structure under quasi–van der Waals conditions. The strain coupling between out-of-plane and in-plane lattice constants deviates markedly from bulk elastic predictions, underscoring the roles of grain boundaries and epitaxial alignment in thin-film Bi.

To examine band structure characteristics, Bi nanowires were modeled using the Lax model and finite difference method, evaluating quantum confinement for various widths and orientations. Simulations show that in confined Bi films, bandgap opening is mainly driven by conduction band shifts, whereas in nanowires, valence band shifts also become significant. Certain transport directions (e.g., the binary axis) exhibit larger transverse effective masses, leading to weaker confinement and smaller bandgap openings, but also smaller transport masses and higher mobility—revealing a trade-off between confinement and conductivity.

For model validation, Bi(11-20) nanowire arrays fabricated by our lab member Lien-Chin Tsai were grown via MBE to 12 nm thickness and patterned by helium ion beam lithography into 20–500 nm channels. Electrical measurements showed a pronounced increase in sheet resistance and effective bandgap for widths below 30 nm, with the 20 nm device yielding  $\Delta E \sim 360$  meV. Simulations closely matched these trends, confirming the model’s predictive capability for Bi nanowire quantum confinement.

This work integrates experimental and modeling approaches, linking thin-film epitaxy with band structure modulation in Bi nanowires, and clarifies structure–property relationships governed by dimensional confinement and crystallographic orientation, providing a solid basis for low-dimensional Bi-based device design.

**Keywords:** Bismuth thin film, Quasi–van der Waals epitaxy, Variable-temperature X-ray diffraction, Bi-layer structure analysis, Quantum confinement effect

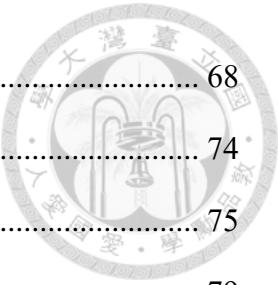
# 目次



致謝 .....	I
摘要 .....	II
Abstract.....	IV
目次 .....	VI
圖次 .....	IX
表次 .....	XII
第一章 緒論 .....	1
1.1 研究背景 .....	1
1.1.1 銅的晶體結構 .....	1
1.1.2 銅的磊晶研究 .....	2
1.1.3 銅的量子侷限效應 .....	4
1.2 研究動機 .....	6
1.3 論文架構 .....	7
第二章 銅薄膜磊晶與測定方式 .....	8
2.1 銅/矽(111)基板的分子束磊晶 .....	8
2.2 磊晶特性的測定 .....	12
2.2.1 X 光繞射分析 .....	12
2.2.2 電子背向散射繞射分析 .....	15
2.2.3 穿透式電子顯微鏡量測 .....	16
第三章 銅/矽(111)基板的凡德瓦爾磊晶特性 .....	18
3.1 銅薄膜中的孿晶特性 .....	18
3.1.1 Bi(0003) 繞射峰的 $\omega$ - $2\theta$ 分析 .....	18
3.1.2 孿晶與水平方向晶向分佈特性 .....	19
3.2 銅/矽(111)基板的對齊模型 .....	24



3.2.1 $\phi$ 掃描與 EBSD 分析：早期成長階段鉻薄膜的晶體取向分佈.....	24
3.2.2 鉻/矽(111)基板的 coincidence site model.....	26
3.3 Relaxed Bi 薄膜的晶格結構分析與方法建立 .....	28
3.3.1 晶格常數 $a$ 與 $c$ 的量測 .....	28
3.3.2 鉻雙層厚度與雙層間距比值 $b/d$ 的決定 .....	30
3.4 鉻薄膜的應變特性 .....	32
3.4.1 鉻薄膜中的應變起源 .....	32
3.4.2 strained Bi 晶格常數 $c$ 、 $a$ 、 $b$ 的量測分析 .....	33
3.4.3 Bi 薄膜的 $c-a$ 關係分析.....	41
3.5 結論 .....	43
第四章 鉻晶體的變溫特性分析 .....	45
4.1 變溫 X 光繞射量測與準確度評估 .....	45
4.2 Bi(000m) 多階繞射面變溫 X 光繞射結果.....	48
4.3 變溫 DWF 分析 .....	53
4.4 結論 .....	57
第五章 鉻奈米線的二維量子侷限效應 .....	58
5.1 鉻的布里淵區與費米面 .....	58
5.1.1 鉻等效質量的各向異性 .....	58
5.1.2 鉻的能帶結構以及非拋物線性的電子能帶 .....	61
5.2 二維量子侷限效應的數值計算 .....	64
5.2.1 有效質量模型與理論推導 .....	64
次能帶 (subband) 展開形式展開形式.....	65
5.2.2 幾何結構與邊界條件 .....	65
5.2.3 二維橫截面之有限差分離散法建構 .....	66
5.2.4 非拋物線性能帶處理 (L 點電子) .....	67
5.2.5 與解析解之比對驗證 .....	68



5.3 量子侷限效應計算結果 .....	68
5.4 鈮奈米線的電傳輸特性 .....	74
5.4.1 鈮奈米線的製備與電性量測 .....	75
5.4.2 鈮奈米線的等效能隙計算 .....	79
5.5 結論 .....	82
第六章 結論 .....	84
參考文獻 .....	86



## 圖次

圖 1.1 鈮晶體的三方晶格結構示意圖 .....	2
圖 1.2(a) 鈮的布里淵區與等能面分布 (b) T 與 L 點能帶的 E-k 關係圖 .....	5
圖 2.1 RHEED 圖樣於 Bi 磚晶前後的比較.....	10
圖 2.2 本研究中進行 MBE 採用之樣品安裝與溫控結構示意圖 .....	11
圖 2.3 HRXRD 量測幾何示意圖 .....	14
圖 2.4 HRXRD 非對稱面測量設定示意圖 .....	14
圖 2.5 Si(111) 基板之 HRXRD 校準結果 .....	15
圖 2.6 Si(111) 基板之 EBSD 測試結果 .....	16
圖 2.7 基板於 zone axis [1-10] 方向下之選區電子繞射圖 .....	17
圖 3.1(a) S0741(C) 的 $\omega$ - $2\theta$ HRXRD 掃描結果 (b)干擾函數模型擬合結果.....	19
圖 3.2(a) S0741(C) 的 (a) EBSD IPF-Z 與 (b) IPF-X mapping 圖 .....	21
圖 3.3 Bi/Si 選區電子繞射圖 .....	21
圖 3.4 S0741(C) 的 XRD $\varphi$ 掃描結果 .....	23
圖 3.5 S0850(C)、S0802(C) 與 S0795(C) 的 $\varphi$ 掃描與 IPF-X mapping 圖 .....	25
圖 3.6 Bi/Si(111) 界面堆疊模式與重合點格子示意圖 .....	27
圖 3.7 S0741(C) 的 Bi(000m) 繞射面之 $\omega$ - $2\theta$ 掃描結果 .....	29
圖 3.8 S0741(C) 的非對稱面 $\omega$ - $2\theta$ 掃描結果.....	29
圖 3.9 S0741(C)的強度比值函數 $F(b/d)$ 對 $b/d$ 的關係圖 .....	32
圖 3.10 S0850(C) 的 Bi(000m) 繞射面之 $\omega$ - $2\theta$ 掃描結果 .....	34
圖 3.11 S0802(C) 的 Bi(000m) 繞射面之 $\omega$ - $2\theta$ 掃描結果 .....	35
圖 3.12 S0795(C) 的 Bi(000m) 繞射面之 $\omega$ - $2\theta$ 掃描結果 .....	35
圖 3.13 S0850(C) 的鈮薄膜橫截面 TEM 晶格圖像.....	36
圖 3.14 S0850(C)、S0802(C)、與 S0795(C) 的 Bi(01-14) 面 $\omega$ - $2\theta$ 掃描結果	37
圖 3.15 S0850(C)、S0802(C) 與 S0795(C) 的強度比值函數 $F(b/d)$ 對 $b/d$ 關係	



圖 .....	40
圖 3.16 本研究的 Bi 薄膜樣品與文獻報告之晶格常數 $c-a$ 關係圖比較 .....	42
圖 4.1 本研究中 Si(111) 基板的變溫晶格常數與文獻報告結果之比較 .....	47
圖 4.2 S0741(C) 與 S0882(A) 於 293K、200K、100K、50K 下的 Bi(000m) 繞射面的 $\omega-2\theta$ 掃描結果 .....	49
圖 4.3 S0741(C) 與 S0882(A) 於 293K、200K、100K、50K 下的平均晶格常數 $c$ 與其標準差 .....	50
圖 4.4 S0741(C) 與 S0882(A) 的 Bi 薄膜 (a) 晶格常數 $a$ 與 (b) $\Delta c/c _{293K}$ 隨溫度變化的趨勢比較 .....	52
圖 4.5 S0741(C) 與 S0882(A) 的 Debye-Waller 係數 $B$ 與單晶 Bi 的實驗數據以及理論模型比較 .....	56
圖 5.1(a) 銻布里淵區中 electron pocket 與 hole pocket 的分佈及其等能面形狀示意圖 (b) 奈米線方向角度 $\theta$ 的定義 (c) L(A) pocket 在不同傳輸方向下的等能橢圓截面 .....	61
圖 5.2 銻在 (a) T 點的拋物線能帶結構，以及在 (b)、(c) L(A) 點的非拋物線能帶結構，對應波向量 $k_{\parallel}$ 沿 binary 軸 ( $\theta=0^\circ$ ) 與 bisectrix 軸 ( $\theta=90^\circ$ ) 的方向 .....	63
圖 5.3 L(A) 與 L(B) pocket 的前三個侷限模態波函數在 Bi 奈米線橫截面 ( $12 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$ ) 中的分布，奈米線方向為 $\theta=90^\circ$ 。 .....	69
圖 5.4 Bi 奈米線 ( $12 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$ ) 中 L(A) pocket 沿不同方向 ( $\theta=0^\circ, 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ$ ) 的能帶結構 (300 K) .....	71
圖 5.5 三個 L-point pocket (L(A)、L(B)、L(C)) 在不同奈米線方向下所對應的 $E_{g,L}-T$ ，計算條件為 $10 \text{ nm} \times 12 \text{ nm}$ 奈米線、300 K。 .....	72
圖 5.6 三種幾何結構下，四個 pocket (L(A)、L(B)、L(C)、T) 的第一個侷限能階隨尺寸變化的行為。三種結構分別為：Bi 薄膜、沿 $\theta=60^\circ$ 的奈米線以及沿 $\theta=90^\circ$ 的奈米線 (奈米線高度為 12 nm)。 .....	74



圖 5.7 鈮奈米線元件的製程流程示意圖 .....	77
圖 5.8 鈮奈米線通道的氮離子顯微鏡影像 .....	77
圖 5.9(a)線寬約 31 nm 的 Bi 奈米線元件於 EBSD 量測時所拍攝之 SEM 影像。(b) 為對應區域的 EBSD IPF X 晶向圖。 .....	78
圖 5.10(a) 鈮奈米線在不同線寬下的片電阻隨溫度變化情形 (b) 線寬 20 nm 奈米線的變溫電導擬合結果 .....	81
圖 5.11 鈮奈米線的等效能隙 $\Delta E$ 與通道寬度的關係，圖中包含文獻資料以及本研究量測數據與理論計算。 .....	82



## 表次

表 2.1 後續分析中所使用的五片 Bi/Si(111) 薄膜樣品之磊晶條件與厚度.....	11
表 3.1 S0741(C) 薄膜樣品與文獻中高品質 Bi 單晶之晶格常數比較.....	32
表 3.2 S0850(C)、S0802(C)、與 S0795(C) 的 Bi(000m) 繞射面 XRD 擬合結果。 .....	
.....	36
表 3.3 銷的晶格常數資料整理，涵蓋文獻資料中單晶、磊晶初期階段，以及本研究 中不同厚度與晶粒尺寸的樣品。 .....	38
表 3.4 本研究鈦薄膜樣品與文獻資料中之 $b/d$ 比值與 Debye-Waller 因子比較	40
表 4.1 S0741(C) 的 Si 基板變溫晶格常數 $a$ 及 FWHM.....	47
表 4.2 S0882(A) 的 Si 基板變溫晶格常數 $a$ 及 FWHM.....	48
表 4.3 S0741(C) 與 S0882(A) 在不同溫度下的晶格常數 $c$ .....	50
表 4.4 S0741(C) 與 S0882(A) 在不同溫度下的 $b/d$ 計算結果.....	54
表 4.5 S0741(C) 與 S0882(A) 在不同溫度下的 Debye-Waller 係數 $B$ 值 .....	57
表 4.6 S0741(C) 與 S0882(A) 的晶粒統計數據.....	57
表 5.1 銷的能帶結構參數 ( $\Delta_0$ 、 $E_{gL}$ 、 $M_e$ ) 隨溫度變化的關係。 .....	63
表 5.2 L(A) pocket 在不同傳輸方向下的次能帶能階、傳輸有效質量與 $E_{g,L(A)-T}$ 。模 擬條件為 300K，奈米線尺寸為 20 nm × 12 nm 。 .....	72

# 第一章

## 緒論



### 1.1 研究背景

#### 1.1.1 銻的晶體結構

鉍 (Bi) 為自然界中原子序最高的穩定非放射性元素 ( $Z=83$ )，其結晶結構為三方晶系 (trigonal system)，如圖 1.1 所示 [1]。鉍的晶格常數為  $a_p = 4.7236 \text{ \AA}$ 、夾角  $\alpha_p = 57.35^\circ$ ，略微偏離面心立方 (FCC) 晶格的理想夾角  $60^\circ$ ，單位晶胞中包含兩個原子 (basis = 2)。鉍的三方晶格結構可視為由 FCC 岩鹽結構經微小變形而來。此變形源自於 Peierls distortion [2]，該變形使三方軸 (trigonal axis, 即 **c** 軸) 方向上的週期變為兩倍，在倒空間上使布里淵區尺寸縮小一倍，導致能帶重新分裂，使系統能量下降。圖 1.1 中亦以黑色線框標示等效的六方晶胞 (hexagonal cell)，用以輔助說明鉍結構與 FCC 的對應關係，其等效晶格常數為  $a = 4.546 \text{ \AA}$ 、 $c = 11.862 \text{ \AA}$  [1]。

在實空間中，鉍原子沿 **c** 軸方向形成一系列以共價鍵連接的雙層結構 (bilayer, BL)。每個雙層由上下兩層鉍原子構成，下層原子 (淺藍色) 與上層原子 (綠色) 之間具有強共價鍵結；而相鄰雙層則透過較弱的 van der Waals 或半共價 (quasi-covalent) 鍵結維繫，三個雙層組成一個完整的堆疊週期。雙層厚度為  $b \approx 1.58 \text{ \AA}$  [3–4]，雙層間距  $d = c/3$ 。

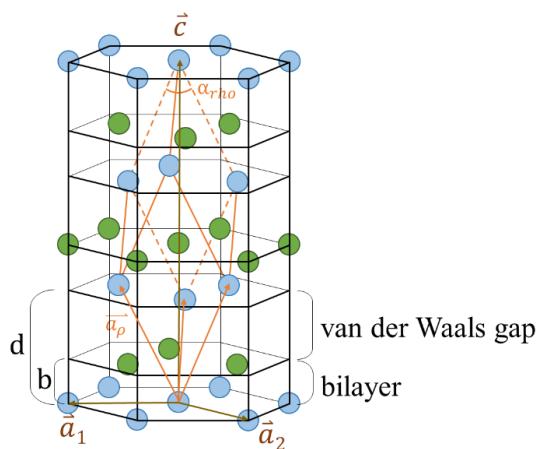


圖 1.1 鈦晶體的三方晶格結構示意圖。圖中橘色框線為 trigonal 單元格，晶格常數為  $a_p=4.7236\text{ \AA}$ 、夾角  $\alpha_p=57.35^\circ$  [1]。鈦原子沿 **c** 軸方向形成三個雙層，每個雙層厚度為  $b \approx 1.58\text{ \AA}$  [3-4]，相鄰雙層間以 van der Waals 鍵連接，雙層間距離為  $d$ ，滿足  $c=3d$ 。淺藍色與綠色分別代表雙層中的下層與上層原子。圖中亦以黑色線框表示六方晶胞，對應晶格常數為  $a=4.546\text{ \AA}$ 、 $c=11.862\text{ \AA}$ 。

### 1.1.2 鈦的磊晶研究

典型的半導體材料，如矽與鉻，具有鑽石結構 (diamond structure) 其原子間主要為方向性強的共價鍵。化合物半導體 (如 GaAs、InP 或 GaN) 雖由不同元素組成，亦以共價鍵性為主，並伴有部分離子鍵性。共價鍵的方向性使得在異質磊晶 (heteroepitaxy) 中，基板與磊晶層之間須具備良好的晶格匹配 (lattice match) 關係，特別是在界面二維平面中需擁有相近晶格常數與對應的晶面結構。若晶格常數不完全匹配，則可能形成具應變的假晶層 (pseudomorphic layer)，磊晶層的晶格常數會受到基板晶格的約束，產生拉伸或壓縮應變。當磊晶層厚度超過臨界厚度 (critical thickness)，應變能會以產生失配差排 (misfit dislocation) 形式釋放，進而導致晶格鬆弛 [5-7]。此外，部分穿透至上層的穿透差排 (threading dislocation) 會對元件性能造成影響，需透過變晶成長 (metamorphic growth) 設計緩衝層以降低其密度。



近年來，二維材料如石墨烯、 $\text{MoS}_2$  等的出現，開啟了另一類異質成長機制，稱為類凡德瓦磊晶（quasi-van der Waals epitaxy）[8-9]。由於二維層狀材料間以非方向性的 van der Waals 力結合，與共價鍵不同，其介面不再需要嚴格晶格匹配，也不會產生明顯的差排或鬆弛機制。因此，在這類磊晶系統中，即使晶格常數差異顯著，仍可實現穩定的異質成長。然而，由於缺乏共價鍵的拉力與方向性約束，磊晶層的晶向排列往往一致性較差，容易形成旋轉 domains 或多晶向的區域，這是類凡德瓦磊晶中重要的研究議題之一。

鉢在  $\text{Si}(111)$  基板上的成長，為層狀材料在半導體基板上的異質磊晶提供了典型實例。Nagao 等人 [10] 於經  $7\times 7$  表面重構的  $\text{Si}(111)$  基板上，以分子束磊晶（MBE）方法沉積 Bi 薄膜，並利用低能電子繞射（LEED）與掃描式穿隧顯微鏡（STM）觀察其成長行為。結果顯示，在沉積厚度為 0–5 monolayers 時，會形成具 (01–12) 晶向、但變形為黑磷雙層二維結構的 Bi grains。此初期結構可用自由懸浮層模型（free-standing slab model）加以解釋，有助於規避與基板的共價鍵結，並促進穩定成長。在此過程中，同時也開始觀察到 (0003) 六方晶格的成核；而在沉積厚度超過 5 monolayers 後，前述黑磷樣雙層結構會轉變為六方晶格。且這些奈米尺寸的晶粒會互相併合，最終形成連續薄膜，展現基於類凡德瓦磊晶的成長特性。

Kammler 等人 [11] 則以 LEED 技術觀察在  $\text{Si}(111)-7\times 7$  基板上成長至 7 ML 時的 Bi 薄膜。結果發現，Bi 晶粒具有約 2% 的應變，並與基板六方晶格呈現 6 : 7 的晶格對準現象 ( $6a_{\text{Bi}} \approx 7a_{\text{Si}}$ ) 屬於典型的共格（commensurate）對齊形式，其晶格常數呈整數倍匹配，展現出優異的磊晶特性。此觀察結果進一步證實，儘管 Bi 層與基板之間不形成共價鍵，其成長仍顯示出穩定方位對齊，與一般共價鍵驅動的 pseudomorphic 成長模式有所不同，突顯出類凡德瓦磊晶在晶格對準與應變機制上的特性差異。



### 1.1.3 鈮的量子侷限效應

鈮具有典型的半金屬能帶結構，導帶與價帶於布里淵區（Brillouin zone）邊界輕微重疊，使其在室溫下仍具有有限本質載子濃度。圖 1.2(a) 所示為鈮的布里淵區，因其實空間晶格結構接近 FCC，故其 BZ 亦與 FCC 晶格相似。然而，由於 trigonal 方向的壓縮變形，原本位於 FCC 結構四個 L 點上的能帶，分裂為沿 trigonal 軸的 T 能帶與三個相互呈  $120^\circ$  旋轉對稱的 L 能帶 [12-13]，標示如圖中橢球。這三個 L 能帶具有小的直接能隙，室溫約為  $36\text{ meV}$  [14]，並展現強非拋物線性。另一方面，T 能帶的價電帶頂在室溫時高於 L 帶導電帶底約  $100\text{ meV}$ ，兩者構成鈮的間接能帶結構，能帶重疊隨溫度下降減小（例如在  $77\text{ K}$  時僅約  $38\text{ meV}$ ），E-K 關係如圖 1.2(b) 所示。由於導帶與價帶在室溫下僅重疊約  $4\text{ kT}$ ，鈮的本質載子濃度介於  $10^{18}\text{ cm}^{-3}$  級距，其性質已接近窄能隙半導體如 InSb。

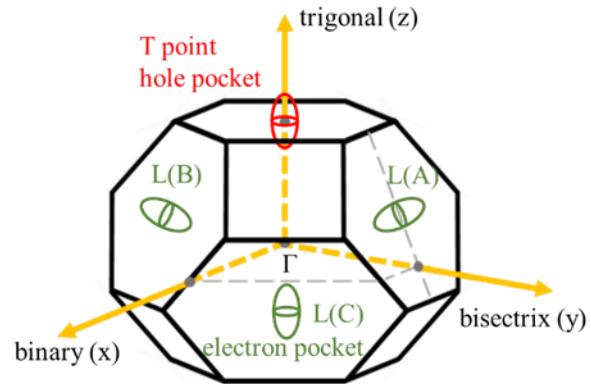
鈮能帶的等能面橢球展現出強烈的各向異性，有效質量張量在特定方向上極小：T 帶短軸質量約為  $0.059\text{ m}_0$ ，L 帶在最輕方向上的質量則低至  $0.00113\text{ m}_0$ ，且具溫度依賴性 [15-16]。由於其有效質量極小與低本質濃度，早期即有研究提出可透過量子侷限效應使 T 帶的價帶頂下降、L 帶的導帶底上升，進而開啟能隙，使鈮由半金屬轉變為半導體 [12-13]。

Lin 等人針對圓柱狀鈮奈米線進行量子侷限效應的理論計算 [17]；結果顯示，當奈米線沿  $[01-12]$  方向排列且直徑縮小至約  $49\text{ nm}$  以下，在  $77\text{ K}$  時即可開啟能隙、轉變為半導體。其後，Xiao 等人以 MBE 法成長鈮薄膜，並提出表面金屬態與塊材（bulk）半導體態並存的並聯傳導模型，用以分析變溫導電行為，並由實驗驗證其一維量子侷限效應 [18]。Kroger 等人延續此模型進行系列量測，發現當膜厚降至 20 BL（約  $8\text{ nm}$ ）時，能隙可開啟至  $0.2\text{ eV}$  [19]。近期，Tyndall Institute 的 Gity 等人 [20] 提出以不同厚度鈮材料構成新型半金屬/半導體同質接面元件的構想。他們採用 MBE 成長鈮薄膜，並以蝕刻方式製造出厚度差異，形成半金屬與半導體的 Schottky 接面，再透過變溫 I-V 量測獲得接面位障。研究指出，當



(0003) 晶向的厚度縮至約 1.5 nm 時，可形成約 0.34 eV 的接面位障，推估其半導體能隙約為 0.70 eV。

(a)



(b)

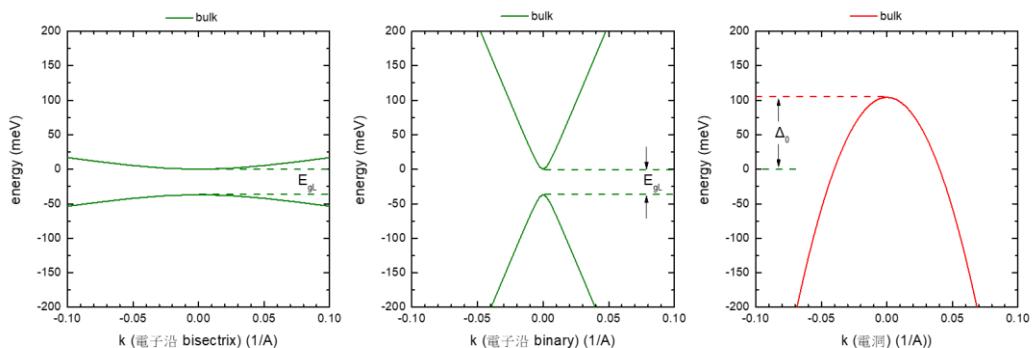


圖 1.2 銻的布里淵區與等能面分布。圖中標示三個相互呈  $120^\circ$  旋轉對稱的 L 點 (L(A)、L(B)、L(C)) 及一個 T 點，分別對應於電子與電洞 pocket。T 點沿 trigonal 軸方向，為價電帶頂；L 點則為導電帶底。(b) T 與 L 點能帶的 E-k 關係概要圖。L 帶具有極小的直接能隙（室溫約 36 meV），且具顯著的非拋物線性；T 帶則為近似拋物線的價電帶，室溫下能量高於 L 帶導帶底約 100 meV，構成間接能帶重疊的半金屬特性。



## 1.2 研究動機

隨著元件尺寸邁入奈米尺度，材料的原子排列、晶格形變與能帶結構之間的相互影響日益重要，成為決定元件性能的核心因素。矽基元件在極限微縮下面臨遷移率下降、短通道效應與能帶工程瓶頸等挑戰，促使研究者積極尋找具異質整合潛力的低維材料系統。Bi 是一種具有長費米波長並伴隨顯著自旋軌道耦合效應的半金屬材料 [15]。其方向性極強、非拋物線性的能帶結構，使其在奈米尺度下展現出能隙開啟與有效質量調變等量子效應，成為探討低維能帶可調性的理想系統。

在異質整合方面，Bi 可在多種基板上形成類凡德瓦磊晶結構，尤其在 Si(111) 表面，其以 (0001) 方向垂直成長、並在界面平面上偏好與 Si 晶格以特定角度對齊，原子排列具明確的方向選擇性 [11]，展現出類凡德瓦磊晶的特性，適合應用於低維元件的異質堆疊。然而，Bi 與基板之間的非共價鍵結，使得薄膜在成長過程中容易形成孿晶與晶界結構，導致局部應變分布不均，進而可能影響其電傳輸特性。

雖然已有理論指出，Bi 在低維侷限條件下可由半金屬轉變為具能隙的半導體，過去也有研究模擬其在圓柱形奈米線中的能帶變化行為 [17]。但這些理論多採用理想化的圓柱幾何，與實際半導體製程中常見的「薄膜磊晶十蝕刻」方式不相符。實際製作的奈米線多為具固定寬度與厚度的長方柱體，因此其能帶轉變條件與晶向依賴性仍缺乏系統性的探討。本研究即針對這類長方柱幾何與晶向設定，建構更貼近實作條件的模型，作為分析與設計 Bi 奈米線元件的基礎。

因此，本研究以 Si(111) 為基板，系統性探討 Bi 薄膜與奈米線的磊晶行為、應變特性與能帶調控能力。藉由 EBSD、SAED、HRXRD 等實驗方法，觀察並分析 Bi 薄膜的類凡德瓦磊晶堆疊特性，並探討其應變可能來源與晶格無序程度，建立從鈮/矽對齊模型；此外，亦發展針對量子侷限效應之模擬與能帶分析架構。期能釐清 Bi 在矽基平台中由結構演化至能帶轉變的關鍵調控機制，並為未來低維鈮系元件的設計與應用提供物理依據。



### 1.3 論文架構

本論文共分為六章，內容安排如下：

第二章介紹鉍薄膜的分子束磊晶製程與基本結構特性，說明於 Si(111) 基板上生長鉍薄膜之實驗條件、製程流程與分析方法，包括高解析 X 光繞射、EBSD 與 SAED 等技術。

第三章探討鉍薄膜在矽基板上的類凡德瓦磊晶特性，首先分析其孿晶與水平 (in-plane) 方向上的與晶向分佈，並結合  $\varphi$  掃描與 coincidence site model 解釋旋轉對齊行為；同時，建立晶格常數與雙層厚度的量測與分析方法，並應用於不同厚度、晶粒尺寸樣品之應變行為比較，以系統性探討 Bi 在類凡德瓦磊晶下的結構特性。

第四章以變溫 X 光繞射實驗為主軸，分析 Bi 薄膜在不同溫度下的晶格常數變化、rocking curve 譜形與 Debye-Waller 因子變化，進一步探討應變、晶界結構與靜態無序的關聯性。

第五章聚焦於鉍奈米線的二維量子侷限效應，結合理論模擬與實驗驗證，分析能帶開啟條件與方向依賴性。模擬部分採用 Lax 模型與有限差分法求解橫向二維侷限下的能帶結構，並透過鉍奈米線元件實作與變溫電性量測驗證侷限效應對傳輸行為的影響。

第六章為結論，統整本研究於 Bi 薄膜與奈米線中的主要發現，並說明其在低維材料整合與電子性質調控上的應用潛力。



## 第二章

### 鉍薄膜磊晶與測定方式

本研究系統性探討以分子束磊晶技術於 Si(111) 基板上成長之 Bi 薄膜的結構特性。MBE 提供高純度且具高度可控性的成長環境，結合使用反射式高能電子繞射（reflection high-energy electron diffraction, RHEED）的 *in situ* 技術，於磊晶過程中即時監控薄膜表面形貌與結構變化，協助釐清磊晶初期的成核行為與界面演化。

為量測 Bi 薄膜的晶格常數（包含水平晶格常數  $a$ 、垂直晶格常數  $c$  與雙層厚度  $b$ ），本研究採用高解析度 X 射線繞射（high-resolution X-ray diffraction, HRXRD）進行詳細分析。另為釐清 Bi 薄膜與 Si 基板間的磊晶取向關係(epitaxial orientation relationship)，結合 HRXRD  $\varphi$  掃描、選區電子繞射(selected area electron diffraction, SAED) 與電子背向散射繞射(electron backscatter diffraction, EBSD) 等技術進行比對分析。

藉由上述方法，本研究在後續的第三、四章節探討了 Bi 薄膜中的孿晶結構(twin domains)、Bi/Si(111) 的堆疊模式、晶格應變與晶粒特性，建立對其微觀結構的詳細理解。

#### 2.1 鉍/矽(111)基板的分子束磊晶

分子束磊晶是一種於超高真空(約  $10^{-9}$  Torr)條件下進行的薄膜沉積技術，透過高純度元素源產生的分子束，在精確控制原子通量與基板溫度的情況下，使原子層級的成長得以實現。超高真空環境不僅可有效抑制雜質污染，亦有助於提升原子在基板表面的平均自由程，確保成長過程的高純度與高可控性。

分子束磊晶的主要優點包括低沉積速率所帶來的厚度控制能力、適合進行異質結構與奈米材料的精準製備，以及便於進行界面行為與成長機制的 *in situ* 觀測。此技術廣泛應用於層狀材料、量子結構與高品質單晶薄膜的研究與製備。



本研究於分子束磊晶沉積前，對基板進行一系列表面清潔與氧化層去除處理，以確保界面潔淨。具體步驟如下：首先，將 Si(111) 晶圓置於 80 °C 的異丙醇中加熱，以去除晶圓切割過程所殘留之顆粒與殘膠。接著依序在丙酮、甲醇與異丙醇中各浸泡 2 分鐘，以清除表面有機污染物，並再浸入 2% 氢氟酸 (HF) 溶液中 1 分鐘，以去除自然氧化層並形成氫鈍化的 Si 表面。

處理後的晶圓立即載入 SVTAMBE 系統，並在超高真空環境（約  $10^{-8}$  Torr）中，於緩衝腔 (buffer chamber) 以 300 °C 烘烤 1 小時進行預脫附，以去除表面吸附之水分子與揮發性污染物。隨後轉移至成長腔 (growth chamber)，再以 850 °C 進行 5 分鐘的熱脫附，以進一步去除殘餘氧化物並恢復 Si(111) 表面之  $7\times7$  重構，作為鉻原子有序成核之起始界面。

鉻薄膜的成長條件如下：鉻源溫度設於 600–630 °C，以提供穩定的分子束；沉積速率約為 24 Å/min；為避免基板高溫導致鉻原子脫附或聚集成島狀，本研究將基板溫度控制於 5–120 °C 的低溫區間，以抑制過度擴散與三維島狀形成，促進初始層的穩定成長。薄膜厚度藉由校準後的 flux gauge 監測鉻分子束壓力並搭配成長時間推估。成長過程中使用反射式高能電子繞射進行 *in situ* 監測，以即時觀察表面結構演變。如圖 2.1(a-b) 所示，在沉積鉻之前，Si(111) 表面呈現明顯的  $7\times7$  重構圖樣，圖中可觀察到明亮的 bulk line 反射條紋、分佈於其間的重構點 (reconstruction spots)，以及明顯的 Kikuchi band，顯示基板表面具有高度有序的原子排列與重構結構。

當沉積鉻約 30 秒後，RHEED 圖樣即出現明顯的 streaky line，顯示薄膜表面已進入二維層狀成長模式，並維持相對平整的形貌。圖 2.1(c-d) 為沉積約 300 秒後所拍攝，streaky 特徵依然清晰可見。由其間距可推算對應於倒空間中的 (1 -1) 與 (1 1) 方向，兩者間距相差約  $(\sqrt{3})$  倍，反映出 Bi 薄膜水平方向具有明確的有序排列與取向選擇性，對應於  $\text{Bi}(11-20) \parallel \text{Si}(1-10)$  的磊晶關係。

低成長溫度的控制為本研究中的一項重要課題。在所使用的分子束磊晶系統



中，腔體內壁設有液態氮冷卻的低溫罩(cryoshroud)，用以抑制氣體脫附(outgassing)並降低背景壓力，以提供穩定的超高真空成長環境。樣品以 face-down 配置嵌入金屬載台，使其表面直接朝向鉍蒸鍍源(Bi K-cell)，以進行材料沉積；背面則由一組電阻式加熱圈搭配陶瓷墊片提供熱源，以維持所需成長溫度。為穩定熱環境，本研究於每次成長前，皆預先在載台表面鍍上一層約  $1\text{ }\mu\text{m}$  厚之 GaAs 薄膜。由於 GaAs 具較高之紅外波段發射率，推測可提升載台與周圍結構之間的輻射熱交換效率，進而有助於溫度維持於穩定範圍內。磊晶溫度的讀值則透過熱電偶感測加熱圈上的溫度，作為間接控制載台溫度之依據。圖 2.2 顯示本研究於 MBE 成長過程中所採用之樣品安裝與溫控結構示意圖。

後續章節分析中將使用五片樣品，其相關參數列於表 2.1。在第三章中，首先以厚度  $82\text{ nm}$  的 S0741(C) 作為 relaxed 樣品的基準，進行晶格常數分析；同章節亦會分析三片厚度約  $10\text{ nm}$  的 strained 樣品，分別為 S0850(C)、S0802(C) 與 S0795(C)。第四章的變溫量測則選用 S0741(C) 與 S0882(A) 進行比較，分別代表 relaxed 與 strained 樣品，其磊晶溫度與生長時間如表中所示。

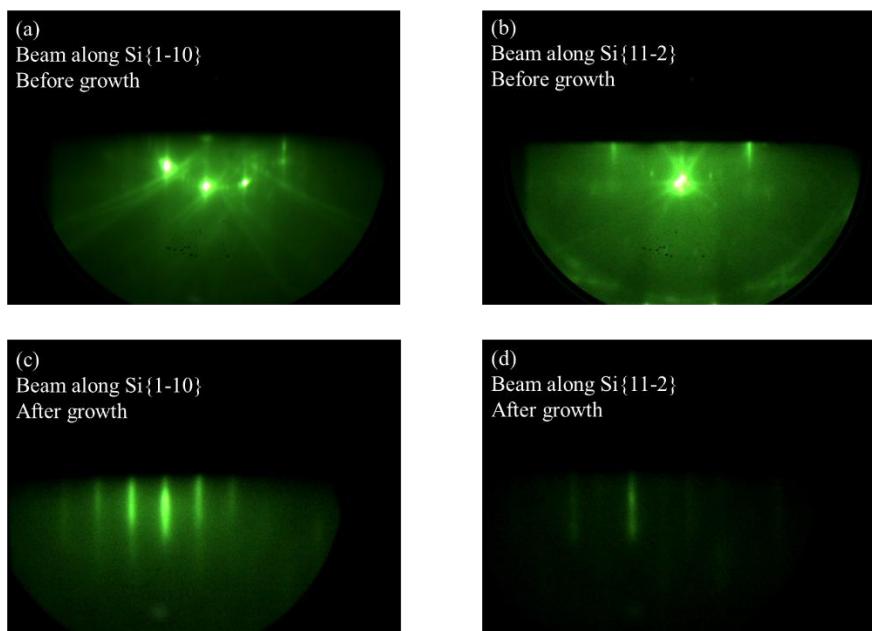


圖 2.1 RHEED 圖樣於 Bi 磊晶前後的比較。(a, b) 為 Si(111) 基板呈現  $7\times 7$  重構圖樣，包含 bulk line、重構點與 Kikuchi band。(c, d) 為沉積鉍約 300 秒後所得圖



樣，出現明顯 streaky line，顯示薄膜具二維層狀結構。(a, c) 電子沿 Si[1-10] 方向入射，(b, d) 電子沿 Si[11-2] 方向入射。Bi streak 間距對應於 (1-1) 與 (1 1) 方向，顯示 Bi(11-20) || Si(1-10) 的磊晶關係。

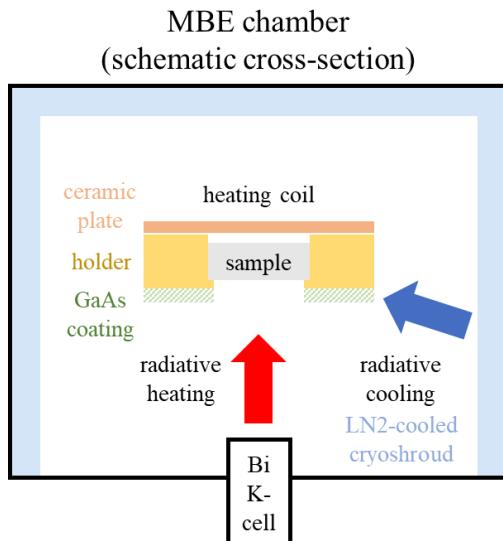


圖 2.2 RHEED 圖樣於 Bi 磊晶前後的比較。(a, b) 為 Si(111) 基板呈現  $7\times7$  重構圖樣，包含 bulk line、重構點與 Kikuchi band。(c, d) 為沉積鈔約 300 秒後所得圖樣，出現明顯 streaky line，顯示薄膜具二維層狀結構。(a, c) 電子沿 Si[1-10] 方向入射，(b, d) 電子沿 Si[11-2] 方向入射。Bi streak 間距對應於 (1-1) 與 (1 1) 方向，顯示 Bi(11-20) || Si(1-10) 的磊晶關係。

表 2.1 後續分析中所使用的五片 Bi/Si(111) 薄膜樣品之磊晶條件與厚度。

樣品編號	磊晶溫度	磊晶時間	樣品厚度	分析重點
S0741(C)	130 °C	30 min	82 nm	Relaxed/變溫樣品
S0850(C)	5 °C	5 min	13 nm	Strained 樣品
S0802(C)	5 °C	5 min	9 nm	Strained 樣品
S0795(C)	5 °C	5 min	11 nm	Strained 樣品
S0882(A)	5 °C	11 min	26 nm	變溫樣品



## 2.2 磷晶特性的測定

為建立後續 Bi 薄膜分析之基礎，本節首先以 Si(111) 基板作為標準系統，進行繞射方位校正與儀器設定驗證。以下將依序介紹本研究所使用之 HRXRD、EBSD 與穿透式電子顯微鏡 (TEM) 系統之基本原理、量測條件與代表性結果，並說明各項技術在本研究中如何應用於確認基板晶向與薄膜磷晶品質。

### 2.2.1 X 光繞射分析

X 射線繞射是一種非破壞性結構分析技術，透過晶體中原子面對 X 射線產生布拉格繞射 (Bragg diffraction) 現象，來推算晶格間距與原子排列。其基本原理遵循布拉格定律：

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

其中  $d$  為晶面間距， $\theta$  為入射角， $\lambda$  為 X 射線波長， $n$  為繞射階數。當 X 射線與晶面法線形成特定夾角，並滿足相長干涉條件時，即會產生強烈的繞射訊號。

圖 2.3 所示為本研究所採用的高解析度 X 射線繞射量測幾何。實驗使用 Bruker D8 Xpert 繞射儀，X 射線光源為 Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ )，多數情況下於入射端加裝 Ge(004) 或 Ge(220) 單色器，以有效抑制 K $\beta$  雜訊與次級反射訊號。在偵測器端則加裝狹縫 (slit)，提升角解析度與訊號對比。

為執行  $\omega$ - $2\theta$  掃描、 $\omega$  掃描與  $\varphi$  掃描等不同繞射測量模式，樣品與偵測器皆可圍繞數個自由度進行旋轉調整。圖中各角度定義如下：

- $\omega$ ：樣品的傾角，表示樣品表面法線與入射 X 射線之夾角。 $\omega$ - $2\theta$  掃描中，通常設置為  $\omega = \theta$ 。
- $2\theta$ ：偵測器旋轉角度，對應入射與繞射光束的夾角，是布拉格條件成立與否的主要判斷變數。
- $\varphi$ ：樣品繞其表面法線方向的旋轉角度，常用於  $\varphi$  掃描，分析水平晶向分佈對稱性與方位關係。



- $\chi$ : 樣品的傾斜角，調整晶面法線與入射 X 射線的夾角。此角度控制斜入射繞射條件，用於非對稱繞射分析。

進行特定非對稱晶面的繞射測量時，需調整  $\varphi$  與  $\chi$  角度，以使選定晶面之法向量進入繞射平面中。圖 2.4 示意說明以 Si(220) 為例的量測設定步驟，第三章中的 Bi(0114)、(1015)、與 (1126) 等晶面亦採用相同配置與對應角度設定。

為驗證繞射系統之角度設定與儀器解析度，本研究以高品質單晶 Si(111) 與 Si(220) 為標準樣品，進行繞射校準測試，結果如圖 2.5 所示：

- 圖 2.5(a, b) 為 Si(111) 與 Si(220) 面的  $\omega-2\theta$  掃描，用以確認繞射峰位置是否對應理論布拉格角，並從半高寬 (FWHM) 評估系統展寬 (instrumental broadening) 與角度解析能力。
- 圖 2.5(c, d) 為對應晶面之  $\omega$  掃描 (rocking curve)，藉由其 FWHM 判斷儀器解析極限。由於高品質 Si 晶體本身缺陷與應變極低，其實測展寬主要反映儀器本身的角度解析函數。
- 圖 2.5(e, f) 為 Si(220) 面的  $\varphi$  掃描，分析基板水平方向對稱性與旋轉對準精度。圖 (e) 顯示其 FWHM；圖 (f) 則呈現明顯的三重對稱性 (3-fold symmetry)，對應 Si(111) 晶面之三方對稱排列特徵。

上述校準結果亦作為後續鈮薄膜水平方向晶向分析與磊晶品質判斷之重要參考。

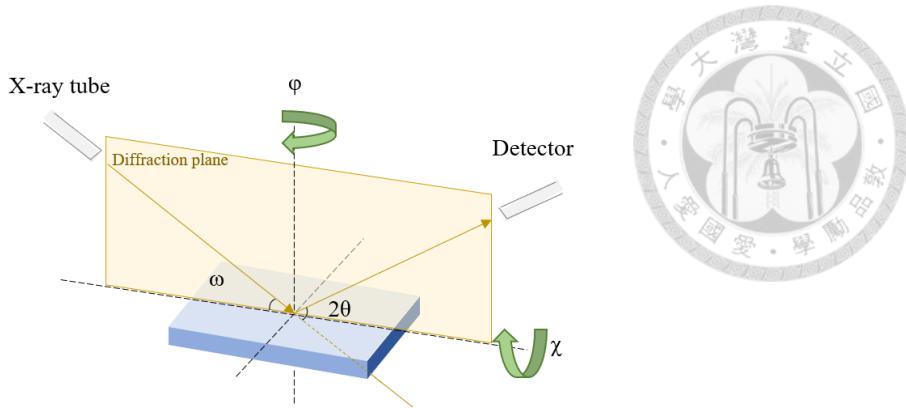


圖 2.3 HRXRD 量測幾何示意圖。圖中標示樣品旋轉角  $\omega$ 、偵測器旋轉角  $2\theta$ ，以及樣品的方位角  $\varphi$  與傾斜角  $\chi$ ，分別用於控制樣品水平方向晶向的方位調整，以及樣品法線方向相對於入射 X 光的傾斜角度。此幾何配置可用於執行  $\omega$ - $2\theta$  掃描、 $\omega$  掃描、 $\varphi$  掃描與非對稱繞射等多種量測模式。

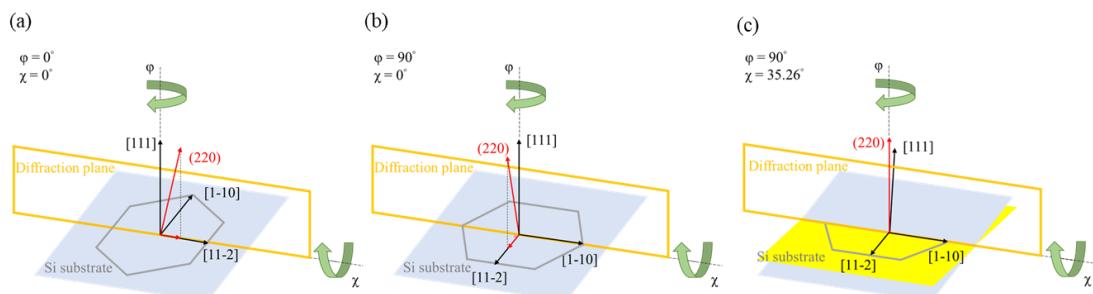


圖 2.4 HRXRD 測量設定示意圖。HRXRD 非對稱面測量設定示意圖。(a)  $\varphi = 0^\circ$  時，Si 基板  $[112]$  晶向平行於繞射平面；(b) 旋轉至  $\varphi = 90^\circ$ ， $(220)$  晶面法向量垂直於繞射平面；(c) 傾斜  $\chi = 35.26^\circ$  使  $(220)$  法向進入繞射平面，以完成  $\omega$ - $2\theta$  掃描。 $\text{Bi}$  的  $(0\bar{1}4)$ 、 $(10\bar{1}5)$ 、 $(1\bar{1}2\bar{6})$  等面向亦依相同設定量測。

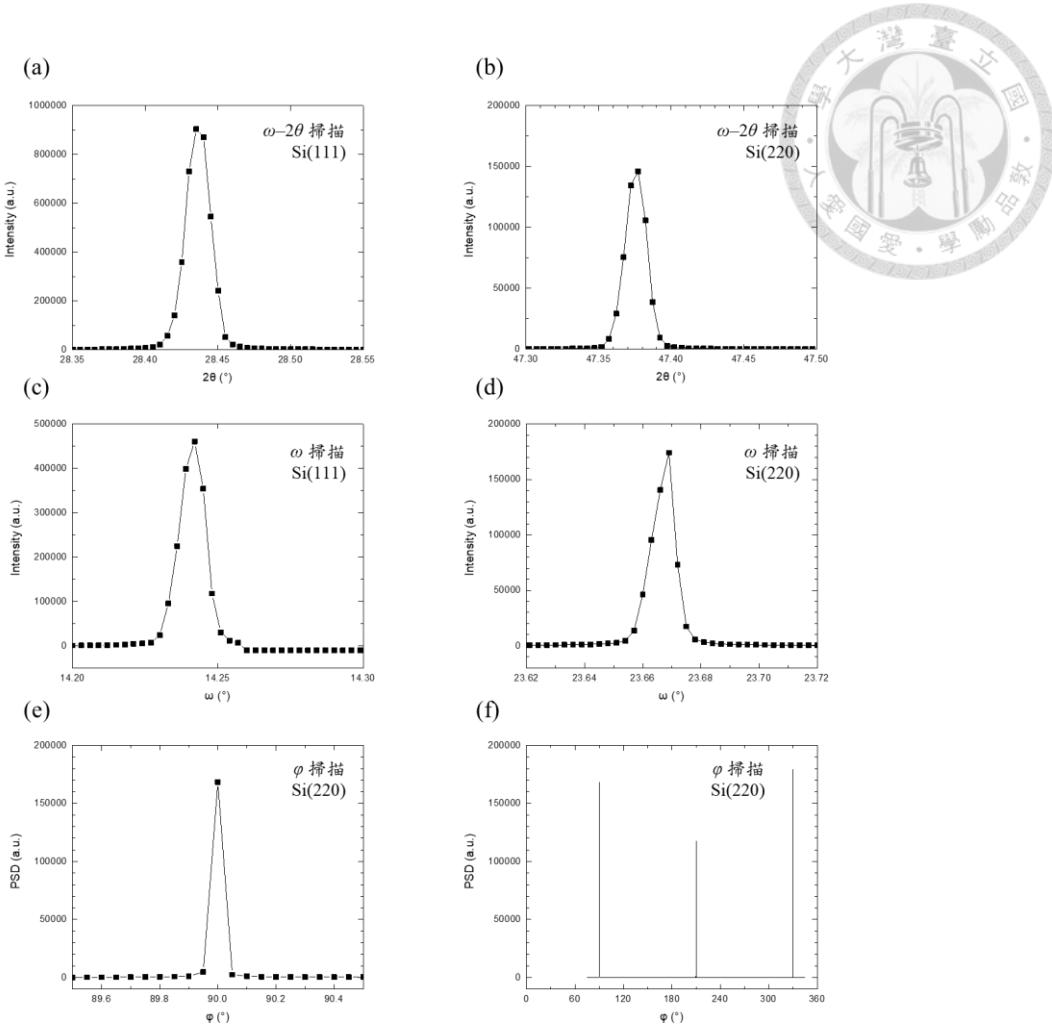


圖 2.5 單晶 Si 樣品之 HRXRD 校準結果。(a) 與 (b) 分別為 Si(111) 與 Si(220) 面的  $\omega$ - $2\theta$  掃描，用以確認繞射峰位置與儀器角度設定的準確性；(c) 與 (d) 為對應晶面的  $\omega$  掃描 (rocking curve)，可評估儀器本身之角度解析度；(e) 與 (f) 為 Si(220) 面的  $\varphi$  掃描，其中 (e) 顯示繞射訊號的半高寬，(f) 呈現三重對稱性 (3-fold symmetry)，對應 Si(111) 水平方向的三方對稱排列特徵。

## 2.2.2 電子背向散射繞射分析

電子背向散射繞射 (以下簡稱 EBSD) 是一種安裝於掃描式電子顯微鏡 (SEM) 中的技術，可用於分析材料的晶體取向與晶粒結構。利用入射電子束與樣品晶格間的彈性散射互作用，在樣品表面形成特徵性的背向散射繞射圖樣 (Kikuchi bands)，進而辨識晶體的結構類型、晶格取向、晶界特性與孿晶分佈。



本研究中，EBSD 被應用於觀察 Bi 薄膜與 Si(111) 基板間的磊晶取向關係、晶粒尺寸與水平方向晶向分佈。量測使用 JEOL JSM-7800F PRIME 場發射掃描式電子顯微鏡 搭配 EBSD 偵測模組，並採用 Oxford Instruments 的 AZtec 軟體進行圖樣索引與分析。電子束以 20 kV 加速電壓、70° 傾角入射於經鏡面拋光處理之樣品表面，並透過螢光螢幕即時擷取 Kikuchi 圖樣。

為驗證 EBSD 系統的量測精度與樣品表面前處理品質，本研究以單晶 Si(111) 為標準樣品進行測試。圖 2.5(a) 為 {110} 面的 pole figure，可辨識九個繞射極點，包含赤道上的六個與極區附近的三個點，對應 Si 晶體中 {110} 晶面的立方對稱排列，顯示樣品具備良好的三方對稱性與水平方向晶向一致性。圖 2.6(b) 與 (c) 分別為 inverse pole figure 沿 Z 軸與 X 軸的晶向對應圖 (IPF-Z 與 IPF-X)，色彩分布一致，分別對應 [111] 與 [11-2] 晶向。結果顯示基板具有高度結晶品質與穩定取向，可作為後續 Bi 薄膜磊晶分析之可靠參考。

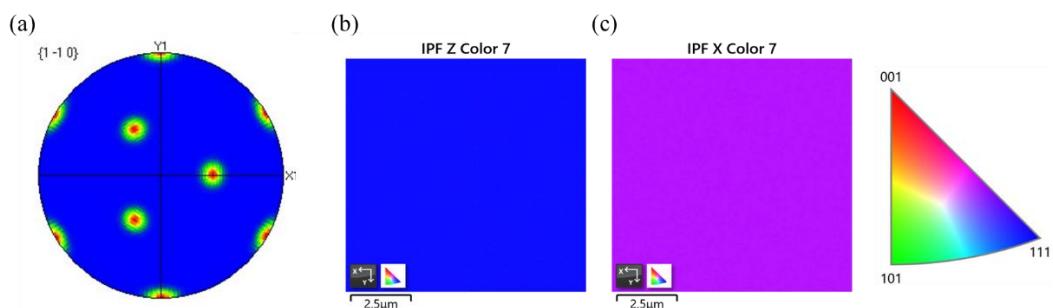


圖 2.6 Si(111) 基板之 EBSD 測試結果。(a) {110} pole figure，顯示典型九點分布的三方對稱性；(b) 與 (c) 分別為 IPF-Z 與 IPF-X 圖，對應 [111] 與 [11-2] 晶向，色彩分布集中且一致，反映晶向均一且穩定。

### 2.2.3 穿透式電子顯微鏡量測

穿透式電子顯微鏡（以下簡稱 TEM）為一種高解析度材料分析工具，能在奈米尺度下觀察樣品的結構、形貌、晶格排列與繞射特性。其中，選區電子繞射（以



下簡稱 SAED) 為 TEM 中廣泛應用的繞射模式之一，可用於分析局部區域的晶體結構與取向關係。

SAED 利用電子束與晶體原子面間的彈性散射，在樣品特定區域形成繞射點陣圖樣，這些繞射點位置與間距由晶格常數與 zone axis 決定，並可進一步推得晶體的對稱性、取向、晶面間距與是否存在孿晶。與 XRD 相比，SAED 的優勢在於能在奈米尺度解析單一晶粒的繞射資訊，是分析異質磊晶系統中界面結構與方位匹配的關鍵工具。

在本研究中，TEM 與 SAED 被應用於觀察 Bi 薄膜與 Si(111) 基板間的磊晶關係。為建立系統對照與幾何校準，圖 2.7 顯示來自 Si(111) 基板之 SAED 圖樣，其 zone axis 為  $[\bar{1}10]$ 。透過圖中所附的比例尺與繞射幾何對稱性，計算並標示出主要晶面方向，包括 Si(002)、Si(111) 與 Si(1 $\bar{1}\bar{1}$ )，同時明確標示出基板表面法線方向 ( $[111]$ )。此結果與先前 XRD  $\phi$  掃描所觀察到的三方對稱性相符，亦與 EBSD 所得之 IPF Z 圖中 Si 晶體取向一致，進一步證實該樣品表面具備高取向一致性的單晶性質。SAED 所呈現的繞射點陣排列與對應的 zone axis 標定結果，提供了明確的幾何關係佐證，顯示本實驗配置具備可靠的繞射圖樣解析能力，可支援後續 Bi 薄膜之晶體結構比對與晶格方向分析。

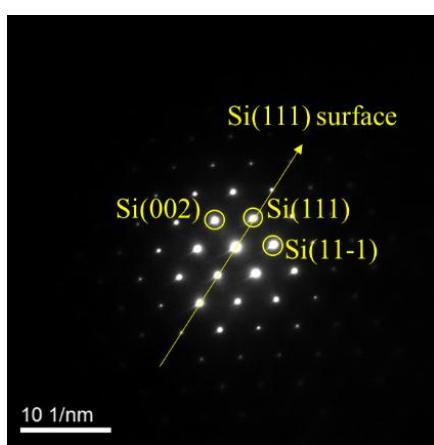


圖 2.7 單晶 Si(111) 基板於 zone axis  $[\bar{1}10]$  方向下之選區電子繞射 (SAED) 圖樣。圖中依比例尺計算標註出主要繞射晶面方位，包括 Si(002)、Si(111) 與 Si(1 $\bar{1}\bar{1}$ )，並指示出表面法線方向 Si[111]。

### 第三章

## 銻/矽(111)基板的凡德瓦爾磊晶特性



### 3.1 銻薄膜中的礫晶特性

銻與矽基板間缺乏共價鍵結構，使得晶體在初期成核時對基板晶格對稱性的敏感性降低。銻本身為具三方對稱的層狀材料，其原子層通常以 ABC 順序堆疊，而在缺乏共價鍵導引的情況下，也可能採用鏡像對稱的 ACB 堆疊方式。當此類鏡像等效的堆疊構型於不同成核位置隨機出現時，便會形成多區域的礫晶區域，並在其交界處產生明確的晶界。

本章將針對 Bi 薄膜中的礫晶區域進行結構分析，以樣品 S0741(C) 為例，透過 XRD $\phi$  掃描、EBSD 與 SAED 等技術，從繞射對稱性、水平方向晶向取向等方式，系統性探討鏡像礫晶的存在與分佈特徵。

#### 3.1.1 Bi(0003) 繞射峰的 $\omega$ -2θ 分析

圖 3.1(a) 顯示樣品 S0741(C) 的  $\omega$ -2θ HRXRD 掃描結果。主要繞射峰出現在  $22.45^\circ$ ，對應 Bi(0003) 晶面，峰形周圍可觀察到明顯的 thickness fringes，顯示該薄膜具有良好的厚度均勻性與表面平整性。為定量分析薄膜厚度，採用基於干涉效應的 XRD 強度擬合模型，其干涉函數定義如下：

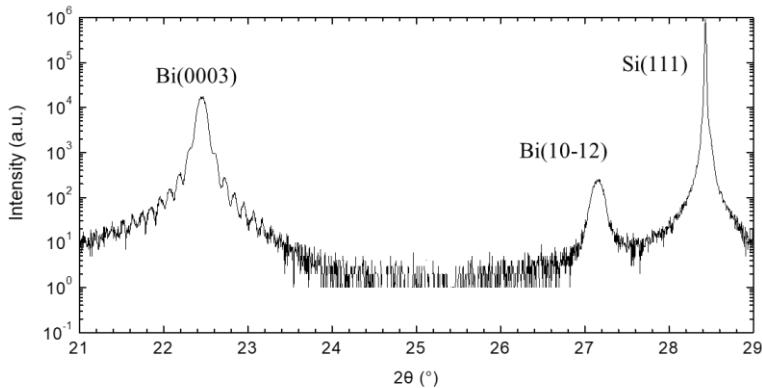
$$I_p(\theta) = I_0 \frac{\sin^2 \left[ \pi M \left( \frac{\sin \theta}{\sin \theta_B} \right) \right]}{\sin^2 \left[ \pi \left( \frac{\sin \theta}{\sin \theta_B} \right) \right]} \quad (3.1)$$

其中， $\theta$  是入射 X 射線與平面之間的角度， $\theta_B$  是該繞射面對應的布拉格角，M 是繞射面的數量， $I_0$  是常數強度。擬合結果如圖 3.2(b)，樣品厚度約為 81.5 nm。結果顯示，儘管 Bi 與 Si 之間存在約 18% 的晶格常數不匹配，薄膜仍主要沿 c 軸方向有序成長。擬合結果同時得出晶格常數  $c = 11.873 \text{ \AA}$ ，與文獻值  $11.862 \text{ \AA}$  相近，顯示該樣品具有低內部應變。關於晶格常數與應變的進一步分析會於第 3.3 節



討論。另在  $27.16^\circ$  處可見一較弱繞射峰，對應 Bi (10-12) 面，顯示 Bi 薄膜中存在部分晶粒，其晶向偏離主成長方向。

(a)



(b)

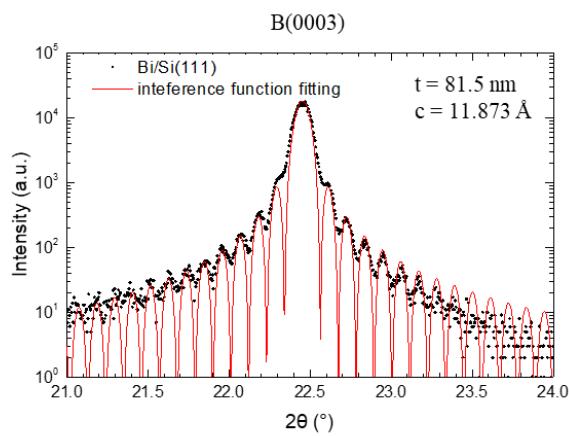


圖 3.1 樣品 S0741(C) 的  $\omega$ - $2\theta$  HRXRD 掃描結果，主要繞射峰位於  $22.45^\circ$ ，對應 Bi (0003) 面，峰形周圍可見明顯 thickness fringes，顯示薄膜具有良好的厚度均勻性與界面平整性。(b) 以干涉函數模型擬合圖 3.1(a) 中的 fringe 結構，估算出薄膜厚度約為 81.5 nm。

### 3.1.2 彈晶與水平方向晶向分佈特性

為探討 Bi 薄膜在水平方向的晶向分佈與彈晶結構，本節整合電子背散射繞射、選區電子繞射與 X 射線繞射  $\varphi$  掃描等實驗結果，針對樣品 S0741(C) 進行



結構特徵分析。透過 EBSD 所繪製的 IPF 圖，可明確辨識出薄膜表面法向方向的晶體取向，以及平行表面的晶向分佈；SAED 圖樣則揭示孿晶變體 (twin variants) 之間的鏡像對應關係，以及其與基板晶向之相對方位關係。進一步結合  $\varphi$  掃描結果，可明確釐清 Bi 孫晶變體與 Si 基板晶向之對齊程度與分佈行為。

圖 3.2(a) 與圖 3.2(b) 分別為樣品表面法向方向 (Z) 與水平方向 (X) 的 IPF 映射圖，圖中所標示的晶體方向可參考右側的色碼扇區。圖 3.2(a) 顯示整體區域幾乎呈一致的紅色，僅於晶界處出現少數黑點，顯示 Bi 薄膜以 [0003] 晶向垂直於 Si(111) 表面成長，具良好的垂直取向一致性。黑點區域對應於晶界或局部缺陷，使晶向無法準確解析。在圖中未見 Bi(10-12) 晶粒（理應呈現紫色或黃色），此現象可由 XRD 結果進行解釋：圖 3.1(a) 中 (10-12) 與 (0003) 的繞射強度比約為 1/60，而根據結構因子推估，其實際晶粒數量比僅約為 1/1600。由於 EBSD 掃描範圍僅涵蓋數百個晶粒，未觀測到 (10-12) 晶粒可視為統計上合理結果。圖 3.2(b) 顯示 Bi 薄膜於水平方向的晶粒分佈情形。圖中顯示晶粒大小多為數微米等級，絕大多數晶粒呈草綠色或深藍色，僅有少數為散落的淺藍色。草綠色晶粒數量明顯多於深藍色，顯示代表 [01-10] 晶向的草綠色為優選方向 (preferred orientation)；次多的深藍色對應 [10-10] 晶向，與 [01-10] 夾角為  $60^\circ$ 。淺藍色晶粒對應 [11-20] 的旋轉變體 (rotational variants)。

為進一步說明 Bi 孫晶相與 Si 基板之間的晶格對應關係，圖 3.3 顯示來自兩個不同孿晶區域的選區電子繞射圖樣，電子入射的 zone axis 延 Si[1-10] 方向。圖 3.3(a) (Area A) 與圖 3.3(b) (Area B) 中，可同時觀察到來自 Bi 薄膜與 Si(111) 基板的繞射點，分別構成兩組相似的六邊形排列。在 Area A 中，Bi 的繞射點構成較小的六邊形，與基板的六邊形排列邊緣平行，顯示兩者具良好的方位對應關係。而在 Area B 中，Bi 的繞射點則相對於 Bi(0003) 軸呈鏡像對稱，呈現典型的孿晶形式，並可判定 Bi 可於 Si(111) 基板上以兩種鏡像堆疊方式進行磊晶成長，其中一種為  $\text{Bi}[11-20] \parallel \text{Si}[1-10]$ ，另一種為  $\text{Bi}[-1-120] \parallel \text{Si}[1-10]$ ，兩者在平行表面方向



旋轉了  $180^\circ$ 。值得注意的是，在 Area A 的繞射圖中，Si 的禁制繞射點 (forbidden diffraction spot) (002) 與 (00-2) 顯著暗於其他 Si 點，而鄰近位置的 Bi(10-12) 與 Bi(-101-2) 點則特別明亮，推測與其結構因子較強有關，進一步支持了對繞射點的指認結果。

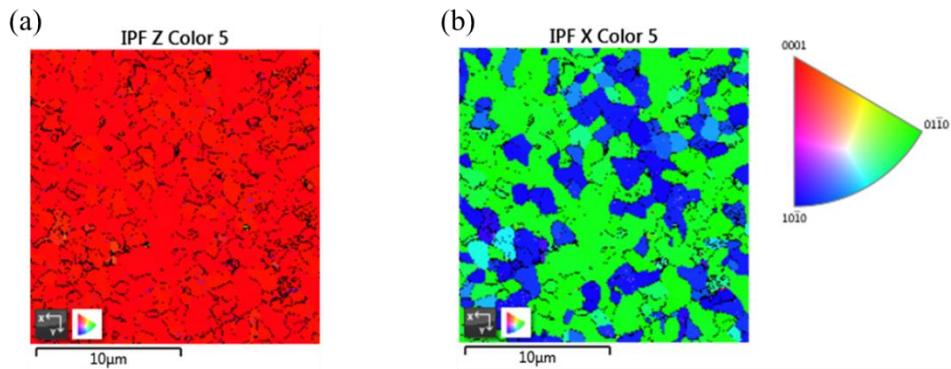


圖 3.2(a) 樣品 S0741(C) 的 EBSD IPF-Z，顯示晶體方向在樣品表面法向方向的分佈情形。整體區域幾乎呈一致的紅色，對應 Bi 的 [0003] 晶向，顯示薄膜具有良好的 c 軸取向與高度的面外一致性。(b) 相同區域於水平方向 (IPF-X) 的晶向分佈圖。晶粒呈草綠色與深藍色為主，分別對應 [01-10] 與 [10-10] 晶向，夾角為  $60^\circ$ ，顯示 Bi 薄膜具孿晶結構，其中以 [01-10] 為主要水平方向取向。

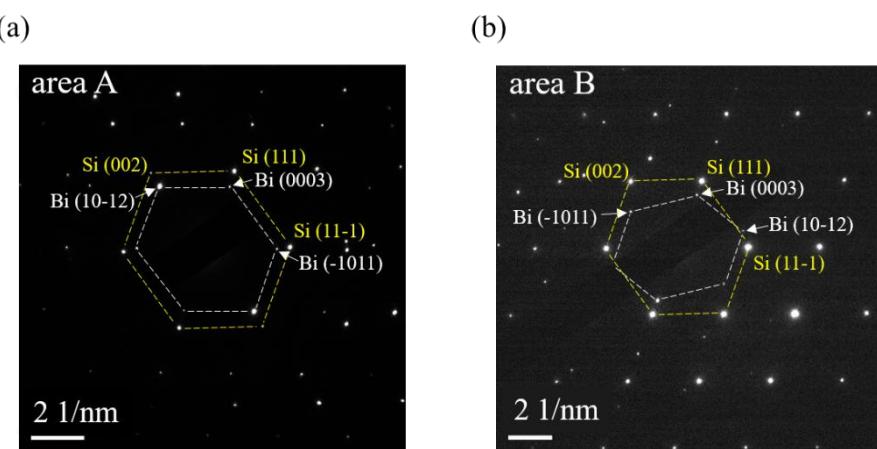


圖 3.3 SAED 圖樣，分別取自 TEM 試片中兩個具有磊晶關係的 Bi 晶粒區域。(a) 區域 A：Bi 與 Si(111) 基板的繞射點構成兩組六邊形，邊緣方向平行，顯示 Bi



晶粒與基板具良好的方位對應關係。(b) 區域 B : Bi 繞射點相對 Bi(0003) 軸呈鏡像對稱，與區域 A 構成一對孿晶結構。兩組繞射圖樣皆沿 Si[1-10] zone axis 拍攝，可明確辨識 Bi 孫晶相於基板上以鏡像關係磊晶成長的特性。

為更深入探討 Bi 孫晶相與 Si 基板之間的水平方向對應關係，針對 Bi 的傾斜晶面 (01-14)、(10-15)、(11-26) 與 Si 基板的 (220) 面進行了 XRD  $\varphi$  掃描。值得注意的是，當晶格常數滿足  $c = \sqrt{6} a$  時，trigonal 晶格可視為 FCC 結構的變體，Bi 的 {01-14} 面對應於 FCC 結構中的 {220} 面。由於 Bi 的實際  $c/a$  值僅比  $\sqrt{6}$  大 6.5%，因此選擇 Bi(01-14) 與 Si(220) 的  $\varphi$  掃描結果作為對比，以判斷何種孿晶相較能遵循 Si 基板的堆疊序列。

三個 Bi 晶面的  $\varphi$  掃描結果如圖 3.4(a–c) 所示，圖 3.4(d) 為 Bi(01-14) 與 Si(220) 的對比圖。量測過程中，當  $\varphi = 0^\circ$ ，Si 基板的 [1-12] 方向與繞射面平行。對於 Bi(01-14)、(10-15)、(11-26) 等傾斜晶面，樣品先旋轉至  $\varphi = 90^\circ$ ，使該晶面法向量垂直於樣品表面，接著再以  $\chi$  角傾斜樣品，使晶面進入繞射平面，進行  $\omega - 2\theta$  掃描並微調至最佳布拉格角後，執行  $\varphi$  掃描；(11-26) 面則以  $\varphi = 60^\circ$  開始進行。

從圖 3.4(a) 與 (b) 可見，Bi(01-14) 與 Bi(10-15) 的  $\varphi$  掃描均呈現三重對稱性，每組繞射峰由三個強峰與三個弱峰交錯構成，對應兩種孿晶結構。其對稱性與右上角 EBSD pole figure 插圖結果高度一致，顯示兩種主要取向彼此相差  $60^\circ$ ，分別對應主孿晶與其鏡像孿晶。強峰對應與 Si 晶向對齊的主要孿晶區域，弱峰則來自其鏡像晶粒。圖 3.4(c) 顯示 Bi(11-26) 面的  $\varphi$  掃描結果。該繞射面具六重對稱，即使單一變體亦會出現六個繞射峰；本研究觀察到的繞射強度分佈則來自兩種孿晶變體的疊加，與 EBSD 結果相符。圖 3.4(d) 中，Bi(01-14) 與 Si(220) 的  $\varphi$  掃描結果對應良好，三個強 Bi 繞射峰與 Si 的 (220) 峰位置差異小於  $0.25^\circ$ ，顯示 Bi 薄膜中主要孿晶變體的水平方向堆疊方向與 Si 基板高度對齊，呈現一致的堆



疊序列。儘管 Bi(0003) 層為 van der Waals 結構，仍可見基板對其磊晶堆疊方向產生明顯導向作用。此外，圖中 Bi 繞射訊號在對數強度刻度下於邊緣出現低強度延展，反映出少量晶粒具有水平方向取向偏差。此現象可能源自 Bi 與 Si 在 a 軸晶格常數上的高度不匹配。關於基板對磊晶行為的影響機制，將於第 3.2 節進一步探討。

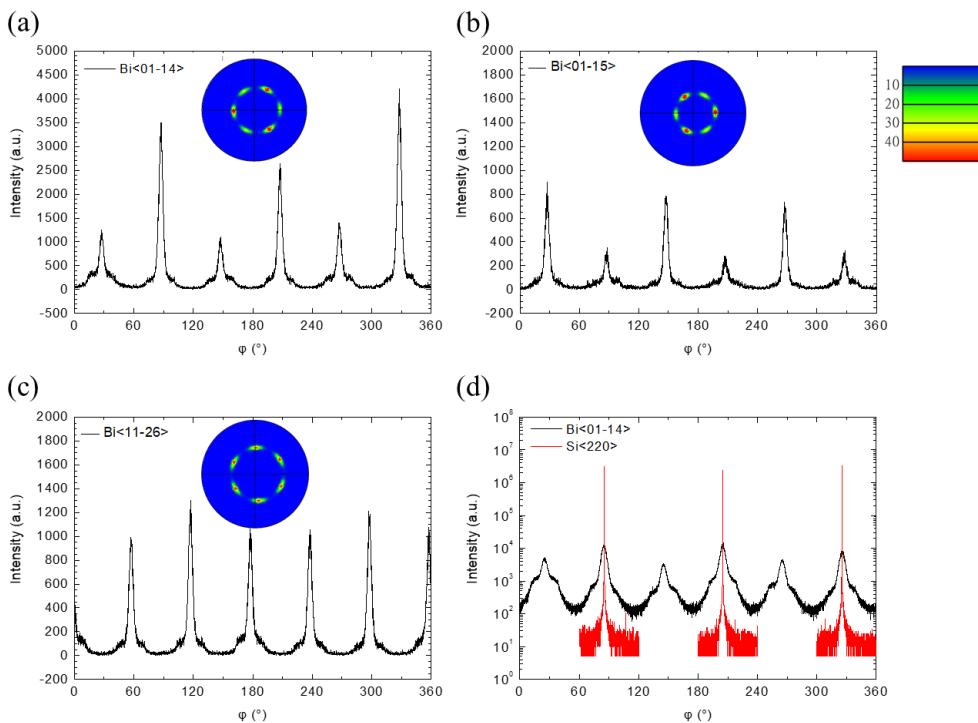


圖 3.4 樣品 S0741(C) 的 XRD  $\phi$  掃描結果。(a) 與 (b) 分別對應 Bi(01-14) 與 Bi(10-15) 晶面。圖中呈現三重對稱性，繞射峰由三個強峰與三個弱峰交錯構成，對應兩種孿晶結構，彼此相差  $60^{\circ}$ 。(c) Bi(11-26) 晶面為六重對稱， $\phi$  掃描結果展現出由主孿晶與鏡像孿晶共同造成的繞射特徵。(d) Bi(01-14) 與 Si(220) 面的  $\phi$  掃描比較圖，三個強 Bi 繞射峰與 Si 的三個 (220) 峰位置高度對應， $\phi$  角誤差小於  $0.25^{\circ}$ ，顯示 Bi 薄膜的主孿晶向與 Si 基板在水平方向上具良好對齊性。



## 3.2 鈮/矽(111)基板的對齊模型

### 3.2.1 $\varphi$ 掃描與 EBSD 分析：早期成長階段鈮薄膜的晶體取向分佈

為進一步理解鈮薄膜在不同成長條件下的堆疊模式與水平方向晶向分佈，本節選取三組厚度約為 12 nm 的樣品（S0850(C)、S0802(C)、S0795(C)），結合高解析 XRD 的 Bi(01-14) 面  $\varphi$  掃描與 EBSD 映射圖進行分析。這些樣品相較於前節討論之 S0741(C) 更薄，反映出早期成長階段中晶粒取向的偏好與堆疊方式的選擇，整體結構也更容易受到基板原子對應關係與界面形貌的影響。

圖 3.5(a) 至 (c) 分別顯示上述三組樣品的  $\varphi$  掃描結果與 IPF-X 映射圖。圖 3.5(a) 為樣品 S0850(C)，其  $\varphi$  掃描圖中每一組 Bi(01-14) 繞射峰皆出現雙峰分裂，呈現六對繞射訊號，顯示樣品中同時存在兩組水平方向晶向略有偏差的孿晶組合。進一步分析顯示，在第一組孿晶對中，可觀察到其主孿晶之繞射峰在  $\varphi$  角上幾乎與基板 Si(220) 完全對齊，而相對應的次孿晶則與主孿晶呈  $60^\circ$  夾角，符合孿晶旋轉關係。相較之下，第二組孿晶對的主孿晶繞射峰相對於第一組主孿晶偏移約  $3.6^\circ$ ，而其次孿晶則與第一組次孿晶間的角度差約為  $5.0^\circ$ 。此結果顯示樣品中除主要孿晶組合外，亦存在另一組偏轉之孿晶對，反映出成核與堆疊過程中晶粒與基板晶向的對齊具具有偏好性，但非唯一。EBSD 圖像顯示其晶粒尺寸可達數十微米。

圖 3.5(b) 為樣品 S0802(C)的結果，其  $\varphi$  掃描圖中僅觀察到一組孿晶對，對應六個等間隔的繞射峰，且各峰強度相近，顯示該孿晶對中的兩種取向分佈比例接近，未呈現明確主次之分。雖其中一對繞射峰與基板 Si(220) 的方位誤差小於  $0.1^\circ$ ，對應關係良好，但整體而言，未顯示出優勢取向，反映成核階段中界面導向作用較弱。EBSD 結果顯示晶粒尺寸約為  $1\text{--}2 \mu\text{m}$ 。

圖 3.5(c) 為樣品 S0795(C)，其  $\varphi$  掃描圖呈現三強三弱交錯排列，對應典型的單一孿晶結構。三個強峰對應一組與基板 Si(220) 方位偏差約  $1.4^\circ$  的孿晶對，為樣品中的主導取向；較弱三峰則為其鏡像孿晶對應的訊號。圖中於  $\varphi = 310^\circ$  處



尚可觀察到一個細小的繞射峰，顯示在孿晶組合主導下，樣品中仍存在少數晶向偏離的晶粒。EBSD 結果顯示晶粒大小約為  $1\text{--}2 \mu\text{m}$ 。

綜合上述觀察可見，三組樣品儘管厚度相近，但其孿晶堆疊行為與水平方向對齊特性顯著不同。S0850(C) 展現出最強的選擇性與最大晶粒尺寸，且獨有一組旋轉偏差雙峰結構；S0802(C) 為孿晶分佈均勻但缺乏方向性導引；S0795(C) 則具優勢孿晶對，但伴隨一定程度的局部偏差。此一差異反映 Bi 薄膜堆疊序列與晶向分佈深受初始成核條件與基板晶格影響。值得注意的是，S0850(C)  $\varphi$  掃描中所觀察到的雙峰分裂結構，顯示 Bi 晶粒於水平方向發生數度偏轉，對應兩組不同對齊角度的孿晶堆疊。為釐清此偏轉角的物理起源與界面機制，下一節將引入 coincidence site model（重合點模型），自原子層級的堆疊幾何出發，說明不同堆疊方式下所對應的水平方向旋轉角度與其物理意義。

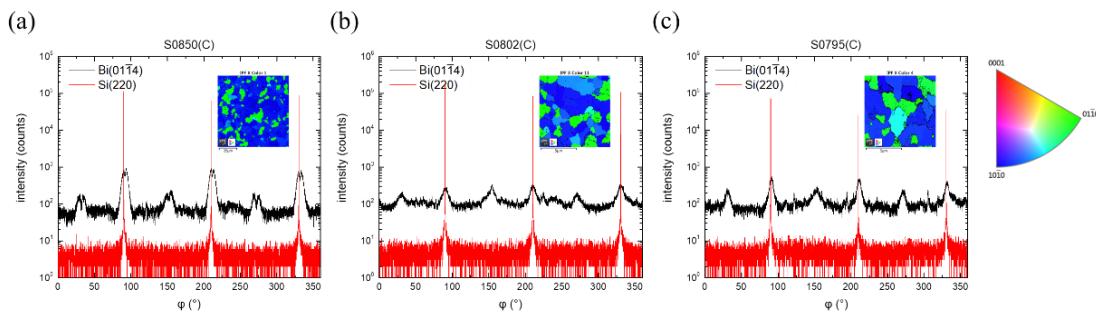


圖 3.5 三組樣品 S0850(C)、S0802(C) 與 S0795(C) 之 Bi(01-14) 面  $\varphi$  掃描與 EBSD IPF-X 映射結果比較。(a) S0850(C)：繞射峰出現雙峰分裂，對應兩組偏差約  $3.6^\circ\text{--}5^\circ$  的孿晶對；主孿晶與 Si(220) 對齊，晶粒尺寸達數十微米。(b) S0802(C)：六個繞射峰強度相近，顯示單一孿晶對中無明顯主次之分，晶粒尺寸約  $1\text{--}2 \mu\text{m}$ 。(c) S0795(C)：呈三強三弱排列，主孿晶與 Si(220) 偏差約  $1.4^\circ$ 。另可見  $\varphi = 310^\circ$  存在微弱繞射峰，顯示樣品中仍存在少數晶向偏離的晶粒。



### 3.2.2 銻/矽(111)基板的 coincidence site model

為進一步釐清樣品 S0850(C) 的 Bi(01-14)  $\varphi$  掃描中所觀察到的繞射峰分裂行為，本節從原子層級的堆疊幾何出發，分析 Bi/Si(111) 界面在不同排列方式下所形成的重合點（coincidence site）關係。圖 3.6(a) 顯示先前文獻報導的  $6 \times 6$  Bi 對應  $7 \times 7$  Si 的界面堆疊模型 [10, 11]，可合理對應於 S0850(C) 中與 Si(220) 精確對齊的主繞射訊號，顯示其主要晶粒族群具有高度的 epitaxial 對齊性。

在此模型中，假設 Bi 晶格常數滿足  $6a_{\text{Bi}} \approx 7a_{\text{Si}}$ ，Bi 原子優先佔據 Si(111) 表面密排六角結構（surface hexagonal lattice）中的三種高對稱位點 A、B、C：其中 A 位點對應於矽原子正上方，B 與 C 則為該表面結構中與 A 對應的另外兩個高對稱位置。由於 Bi 原子在晶體中同時具有共價鍵與半共價鍵，其鍵長存在差異，因而可能使 Bi 原子位於 Si 原子正上方的 A 位點，或佔據其他兩處密堆積的 B 與 C 位點。如圖所示，A 與 B 或 C 位點上的 Bi 原子構成一個  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$  ( $a_{\text{Bi}}$ ) 的超晶胞，並以虛線六邊形表示。其中中心原子位於 A 位點，六個角原子則交錯分布於 B 與 C 位點。此排列下，A 點的 Bi 原子與下方 Si(111) 表面形成  $6 \times 6$  ( $a_{\text{Bi}}$ ) 對應  $7 \times 7$  ( $a_{\text{Si}}$ ) 的重合點格子。

相較之下，圖 3.6(b) 所示為一種旋轉偏移後的次穩堆疊模型。此排列中，Bi 晶格略為旋轉，使第六個 Bi 原子由圖 3.6(a) 中的 B6 位點偏移至鄰近的 C6 位點，並伴隨晶格常數略微拉伸至  $6a_{\text{Bi}} \approx 7.024a_{\text{Si}}$ ，對應的水平方向旋轉角約為  $4.7^\circ$ 。該模型構成一個  $3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$  ( $a_{\text{Bi}}$ ) 超晶胞，對應 Si 表面的  $\sqrt{37} \times \sqrt{37}$  ( $a_{\text{Si}}$ ) 重合點格子，其幾何排列仍呈現以 A 點為中心的三重對稱特徵，並伴隨邊緣 B/C 位點的交錯分布。

Yaginuma 等人 [10] 透過 DFT 計算指出，當 free-standing Bi 原子層達三個雙層 (3BL) 以上時，六角晶核可穩定附著於 Si(111) 表面，且其最佳匹配條件為  $a_{\text{Bi}} \approx (7/6)a_{\text{Si}}$ ，與前述模型假設相符。此成核階段的穩定性將進一步決定後續薄膜的堆疊序列與取向偏好。值得注意的是，Kammler 等人 [11] 亦曾在 Bi 覆蓋度達



7 monolayers (ML) 時觀察到旋轉約  $4.7^\circ$  的偏轉取向晶粒，與上述偏轉模型所對應的角度高度一致。

本研究中樣品厚度約為 25–30 個雙層，已明顯超出早期成核階段，這些薄膜已經歷晶粒合併形成連續層，並可能開始出現鬆弛現象。在晶粒合併與後續鬆弛的過程中，由於晶界形成或應力鬆弛所產生的剪應力，可能進一步導致水平方向晶格方向的偏轉。因此，所觀察到的晶格角度略微偏離理論預測值。此外，亦嘗試將第六個 Bi 原子由 B6 位置平移至其他相鄰的 B 位或 C 位，以模擬不同的錯位排列，發現這些情況下計算得到的晶格常數  $a_{\text{Bi}}$  相較於準確對位的情況皆至少偏差 4.9%，因此推測這些排列方式並不符合實際的 Bi 晶格結構。

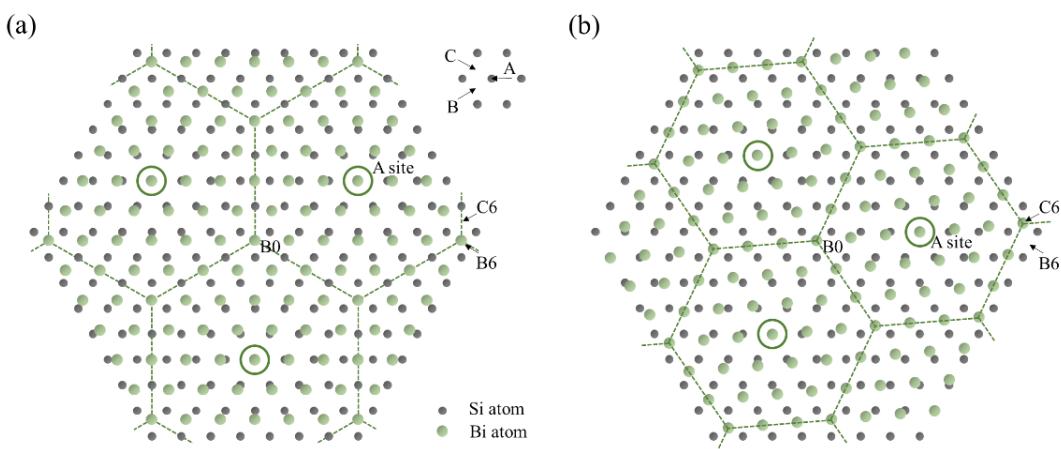


圖 3.6 Bi/Si(111) 界面堆疊模式與重合點格子示意圖。(a) 為文獻報導之穩定堆疊模式：Bi 原子（綠）分佈於 Si(111) 表面（灰）上的三類高對稱位點 A（中心）、B（邊角）與 C（邊角），構成  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$  ( $a_{\text{Bi}}$ ) 超晶胞，六邊形虛線標示晶胞邊界，圈起的 Bi 原子與下方 Si 原子構成  $6 \times 6$  ( $a_{\text{Bi}}$ ) 對應  $7 \times 7$  ( $a_{\text{Si}}$ ) 的重合點格子；(b) 偏轉堆疊模式：Bi 晶格相對基板旋轉約  $4.7^\circ$ ，第六個 Bi 原子偏移至鄰近對稱位點，形成  $3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$  ( $a_{\text{Bi}}$ ) 對應  $\sqrt{37} \times \sqrt{37}$  ( $a_{\text{Si}}$ ) 的次穩重合點格子，對應實驗中次優取向學晶所對應之偏移繞射訊號。



### 3.3 Relaxed Bi 薄膜的晶格結構分析與方法建立

本節將針對鬆弛狀態下的 Bi 薄膜 (S0741(C)) 進行晶格常數量測，包含水平方向晶格常數  $a$ 、垂直晶格常數  $c$ ，以及雙層厚度  $b$  的計算。藉此建立參考基準，作為後續應變樣品分析之對照。

#### 3.3.1 晶格常數 $a$ 與 $c$ 的量測

鉍晶體屬於三方晶系，本研究中使用以下通式來對  $(hklm)$  面的晶面間距  $d(hklm)$  進行分析：

$$\frac{1}{d_{(hklm)}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{m^2}{c^2} \quad (3.2)$$

其中  $a$  與  $c$  分別為水平方向與垂直方向的晶格常數。本節所進行的晶格常數量測與分析，皆以第 3.1 節所介紹的鬆弛樣品 S0741(C) 為對象，作為後續應變樣品比較的基準。

垂直晶格常數  $c$  是透過一系列  $(000m)$  面的 XRD 反射進行計算，包括  $\text{Bi}(0003)、(0006)、(0009)$  與  $(00012)$  等繞射峰。圖 3.7 顯示其對應的  $\omega$ - $2\theta$  掃描圖。結合多個  $(000m)$  的峰值數據進行最小平方法，可抑制儀器誤差與峰位偏移的影響，進而提升數值精度。擬合結果顯示，平均  $c$  軸長度為  $11.870 \text{ \AA}$ ，標準偏差為  $0.0015 \text{ \AA}$ ，相關數值彙整於表 3.1。

圖 3.8(a-c) 呈現  $\text{Bi}(01-14)、(10-15)、(11-26)$  三個傾斜晶面於六個不同  $\phi$  角下的  $\omega$ - $2\theta$  掃描結果。相較於垂直方向的  $\text{Bi}(000m)$  繞射，這些晶面展現出明顯的方向性變化，不僅布拉格角變動幅度較大，FWHM 亦明顯較寬，反映水平方向晶格常數  $a$  於樣品中呈現一定程度的分佈。此現象與圖 3.4(d) 中  $\text{Bi}(01-14)\phi$  掃描邊緣的低強度延展結果相呼應，進一步指出 Bi 薄膜在水平方向的結構非均勻性，可能受到鏡像攀晶、晶界分布，以及鉍與矽基板間對齊方式的影響。

針對上述三個晶面，在每個  $\phi$  角下皆可量測其布拉格角，並利用前述式 (3.2)



計算得到水平方向晶格常數  $a$ ，其中  $c$  採用前段已量測之平均值  $11.870\text{ \AA}$ 。總計進行 18 組計算 (3 個晶面  $\times$  6 個  $\varphi$  角)，所得到之  $a$  軸平均值為  $4.545\text{ \AA}$ ，標準偏差為  $0.0096\text{ \AA}$ ，結果亦彙整於表 3.1。

為評估樣品的磊晶應變狀態，本研究將所測得的晶格常數與文獻中高品質 Bi 單晶的數據進行比較。Barrett [22] 以區域熔煉法製備理想 Bi 單晶，其  $a = 4.546\text{ \AA}$ 、 $c = 11.862\text{ \AA}$ ，其數值廣泛被作為鬆弛狀態下的參考。相較之下，S0741(C) 樣品的  $a$  與  $c$  軸晶格常數平均值皆與文獻幾乎一致，顯示整體而言薄膜已趨近完全鬆弛。考慮本樣品厚度約為  $81.5\text{ nm}$ (約 200 個雙層)，其應變已幾乎完全釋放，反映 Bi/Si 界面上的凡德瓦間隙對異質磊晶鬆弛行為的顯著影響。

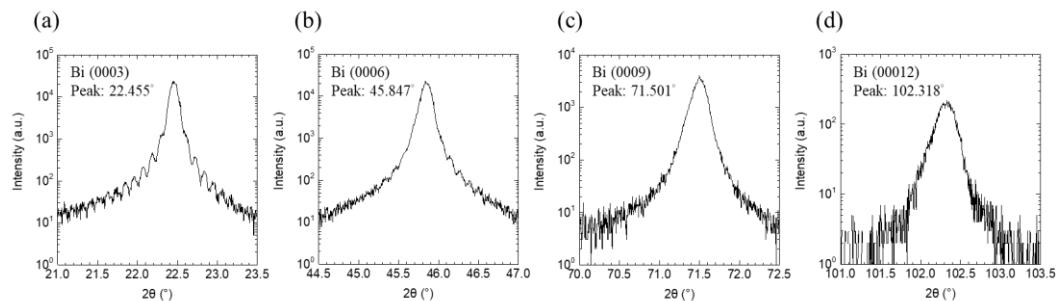


圖 3.7 樣品 S0741(C) 於多個  $(000m)$  繞射面下的  $\omega-2\theta$  掃描圖。圖中 (a)、(b)、(c)、(d) 分別對應 Bi(0003)、Bi(0006)、Bi(0009) 與 Bi(00012) 繞射峰。藉由以上繞射面資料進行最小平方擬合得到垂直方向晶格常數  $c$ 。

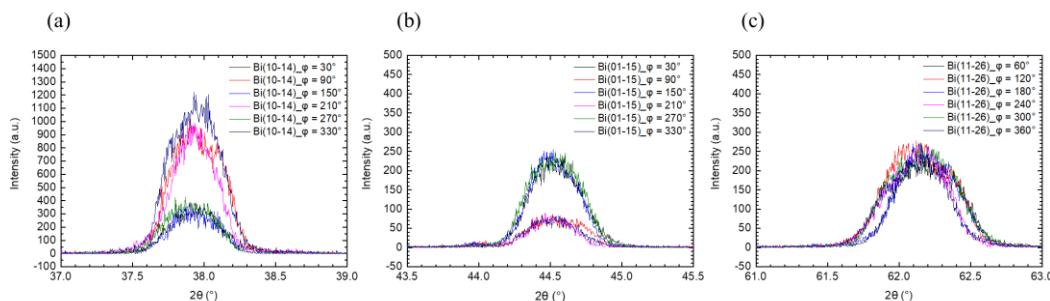


圖 3.8 樣品 S0741(C) 的非對稱面  $\omega-2\theta$  掃描結果。圖中 (a)、(b)、(c) 分別對應 Bi(10-14)、Bi(01-15) 與 Bi(11-26) 三個傾斜晶面。每張圖皆顯示  $\varphi = 30^{\circ}、90^{\circ}、$



150°、210°、270°、與 330° 的繞射強度分佈。各  $\varphi$  下角布拉格峰位置與 FWHM 出現明顯變化，反映出晶粒間存在水平方向取向差異與結構非均勻性。

### 3.3.2 鈮雙層厚度與雙層間距比值 $b/d$ 的決定

除了晶格常數  $c$  與  $a$  外，雙層厚度  $b$  亦為描述鈮結構的重要參數，但其無法直接由 XRD 的峰值角度獲得。由於鈮原子的雙層結構中，上下兩層原子分別屬於不同的子晶格（如圖 1.1 所示）， $b$  值的大小直接影響結構因子，進而改變各晶面的繞射強度。基於此，本研究以不同晶面的相對繞射強度為基礎，推導雙層厚度  $b$  的數值。

然而，XRD 繞射強度亦受到布拉格角  $\theta$ 、 $DWF e^{-2W}$ 、以及晶面指數等多項因素影響，須進一步考量吸收、極化、熱振動等校正項。為簡化分析，僅列出與  $b/d$ 、 $\theta$ 、 $e^{-2W}$ 、以及 Miller 指數  $(000m)$  相關項次。推導得到的 XRD 積分強度  $I$  可表示為下式 [22]：

$$I = Ae^{-2W}f_j^2LA_c \left\{ 1 + \cos \left[ \frac{2\pi}{3} \left( 1 + \frac{b}{d} \right) m \right] \right\} \quad (3.3)$$

其中， $A$  為與入射角度無關的常數， $f_j$  為原子散射因子， $L$  為 Lorentz-polarization 因子， $A_c$  為吸收修正因子。本研究聚焦於  $(000m)$  系列的對稱晶面，因此  $W$  可表為：

$$W = 8\pi^2 \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \langle \bar{r}_\perp^2 \rangle = \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 B \quad (3.4)$$

其中， $\langle \bar{r}_\perp^2 \rangle$  是垂直方向的原子平均方均根位移， $B = 8\pi^2 \langle \bar{r}_\perp^2 \rangle$  為 Debye-Waller 係數。Bi 原子的原子散射因子  $f_j$  是布拉格角和波長的函數，使用文獻中的多項式公式計算 [23]。洛倫茲因子  $L$  包括極化因子和角速度。本實驗的 HRXRD 使用 Ge (220) 4-bounce 單色器，Lorentz-polarization 因子由下式給出：

$$L = \frac{1 + \cos^8 2\theta_M \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} \quad (3.5)$$

其中， $\theta_M$  是 Ge (220) 的布拉格角， $\cos 2\theta_M = 0.7033$ 。鈮對 Cu-K $\alpha$  吸收係數為



$\mu = 2391 \text{ /cm}$  [23]，考慮薄膜厚度  $t = 81.5 \text{ nm}$ ，校正因子  $A_c$  由下式給出：

$$A_c = 1 - \exp\left(\frac{-2\mu t}{\sin \theta}\right) \quad (3.6)$$

綜合以上，定義理論強度與實測強度之比值函數  $F(b/d)$ ，如下：

$$F\left(\frac{b}{d}\right) = \frac{I/A}{I_{\text{exp}}} = \frac{e^{-2Wf_j^2LA_c} \left\{ 1 + \cos\left[\frac{2\pi}{3}\left(1 + \frac{b}{d}\right)m\right] \right\}}{I_{\text{exp}}} \quad (3.7)$$

選定  $(000m)$  繞射面後， $m$  與  $\theta$  為已知參數，故此函數僅與  $b/d$ 、 $B$ 、與比例常數  $F$  三個參數有關，故需至少三組獨立晶面來解出三個變數。本研究選取  $(0006)$ 、 $(0009)$  與  $(0012)$  三個高階反射面作為解算依據，扣除背景並經積分後作為輸入，代入前述式 (3.7) 與比值函數  $F(b/d)$ ，進而聯立求解  $b/d$  與 Debye-Waller 係數  $B$ 。

圖 3.9 呈現四個晶面（含未參與求解的  $(0003)$  面）的  $F(b/d)$  對  $b/d$  函數關係。三條曲線在  $b/d = 0.4055$  處交會，對應 Debye-Waller 係數  $B = 2.538 \text{ \AA}^2$ 。計算結果詳列於表 3.1。 $(0003)$  面因其布拉格角較小，易受消光效應(extinction effect) 影響，故未納入擬合，文獻亦建議避免使用 [22]。然而其曲線仍與交點非常接近，所對應的  $F(b/d)$  僅比交點低 11%。

此外，表 3.1 亦列出 Barret 所報導之區域熔煉 Bi 單晶的對應參數作為比較。本研究推得的  $b/d$  與 Barret 幾乎一致，差異約 0.6% 落在實驗的量測精度內；而  $B$  值則高出單晶 Bi 超過兩倍。推測此差異反映出本研究中薄膜樣品因磊晶生長於 Si 基板，其結構受限於晶格常數不匹配、水平方向晶向分佈不均以及晶粒之間所形成的晶界應力，進而引致額外的靜態原子位移，造成晶格無序的提升。關於較高 Debye-Waller 係數  $B$  的起因，將於第四章之變溫 XRD 分析中進一步探討。

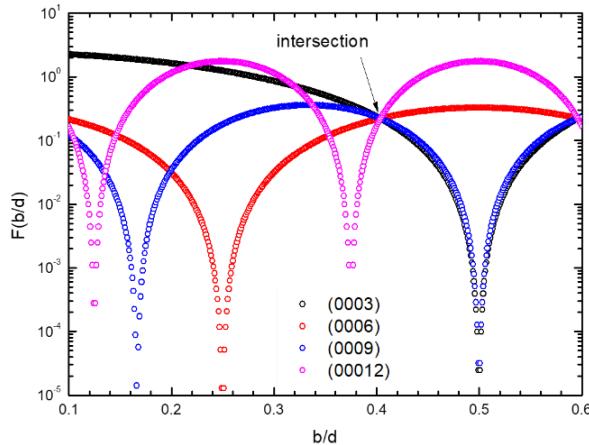


圖 3.9 Bi(0006)、(0009)、(00012) 三個繞射面的強度比值函數  $F(b/d)$  對  $b/d$  的理論曲線。每條曲線代表該繞射面理論強度與實驗強度之比值。三條曲線於  $b/d = 0.4055$  處交會，對應的 Debye-Waller 因子為  $B = 2.538 \text{ \AA}^2$ 。另標示未參與求解的 (0003) 面，其曲線亦接近交點位置，支持擬合結果的一致性。

表 3.1 S0741(C) 薄膜樣品與文獻中高品質 Bi 單晶之晶格常數比較。文獻數據取自 C. S. Barrett 以區域熔煉法製備之 Bi 單晶 [22]，作為鬆弛狀態的比較基準。

晶格常數	$a (\text{\AA})$	$c (\text{\AA})$	$c/a$	$b/d$	$B (\text{\AA}^2)$
C. S. Barrett	$4.546 \pm 0.0005$	$11.862 \pm 0.001$	2.609	$0.40408 \pm 0.00047$	1.144
S0741(C)	$4.545 \pm 0.0096$	$11.870 \pm 0.0015$	2.612	0.4055	2.538

## 3.4 銻薄膜的應變特性

### 3.4.1 銻薄膜中的應變起源

在前節的討論中可見，厚度達  $81.5 \text{ nm}$  的鈮薄膜，其晶格常數  $a, c$  皆相當接近文獻中高品質 Bi 單晶的晶格常數  $4.546 \text{ \AA}$  [22]。這顯示即使鈮與矽之間存在約 17% 的晶格失配，晶格已幾乎完全鬆弛。然而，對於厚度較小或鄰近界面的區域



而言，水平方向晶格常數可能仍受到基板影響，造成局部壓縮或拉伸，進而在垂直方向上產生層間距變化與結構應變。這些應變行為不僅改變晶格幾何，也可能影響電子能帶與聲子模態。因此，釐清薄膜在磊晶初期或有限厚度下的應變狀態具有重要意義。

Nagao 等人 [10] 研究 Bi 薄膜於 Si(111)-7×7 表面上的成長行為，發現當厚度超過約 6 個 monolayers 時，薄膜轉變為具有 Bi(0001) 堆疊的單晶相。其水平方向晶格常數經由 SPA-LEED 測得為  $4.480 \pm 0.004 \text{ \AA}$ ，較體相值縮小約 1.3%。該常數對應於 Bi(0001) 與 Si(111)-7×7 表面形成 6:7 單位胞匹配關係（圖 3.6(a)）。在另一個系統中，Hirahara 等人 [24] 報導 Bi(0001) 薄膜於 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>(111) 基板上成長時，展現出更顯著的水平方向壓縮現象。透過 LEED 與同步輻射 XRD 測得的  $a$  值為  $4.39 \pm 0.05 \text{ \AA}$ ，與 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 本身的  $4.38 \text{ \AA}$  幾乎相同，顯示水平方向晶格常數已壓縮接近基板，與單晶 Bi 相比壓縮約 3.3%。

為進一步釐清 Bi 薄膜於類凡德瓦磊晶條件下，在應變尚未完全釋放階段所展現的晶格行為與結構差異，本節分析第 3.2 節所使用之三片鈮薄膜樣品，分別為 S0795(C)、S0802(C) 與 S0850(C)。三者皆生長於相同磊晶條件下，磊晶溫度 5 °C、Bi BEP 約為  $2.2 \times 10^{-7} \text{ torr}$ ，依據生長速率推估的標稱厚度約為 12 nm。由於 Bi 薄膜具有 granular 結構特性，即使成長條件一致，仍可能在晶體排列與微結構表現上存在差異。為比較這些樣品在應變狀態下的晶格變化，本章延續第 3.3 節所建立的分析方法，分別針對其晶格常數  $c$ 、 $a$  以及雙層厚度  $b$  進行系統性評估。

### 3.4.2 strained Bi 晶格常數 $c$ 、 $a$ 、 $b$ 的量測分析

圖 3.10(a) 至 (d) 分別顯示樣品 S0850(C) 的 Bi(0003)、(0006)、(0009) 和 (00012) 面之  $\omega$ -2θ 掃描結果。Bi(0003) 繞射峰呈現明顯的 thickness fringes，透過干涉函數（式 (3.1)）進行擬合萃取出對應的晶面間距  $d$ 、層數  $M$  與晶格常數  $c$ 。其中，擬合結果顯示 Bi(0003) 的層數  $M=33$ ，對應為鈮的雙層數，據此估算薄膜



厚度約 13 奈米。相較之下，高階繞射面  $\text{Bi}(0006)$ 、 $(0009)$ 、 $(00012)$  並未呈現清晰的干涉條紋，因此改以 Gaussian 函數擬合其繞射峰位置以求得面間距，並結合所有結果推導出平均  $c$  值。整體平均  $c$  為  $11.932\text{\AA}$ ，較文獻報導的塊狀 Bi 值  $11.862\text{\AA}$  大了 0.5%，顯示薄膜存在垂直拉伸應變。樣品 S0802(C) 與 S0795(C) 的  $\omega$ - $2\theta$  掃描結果分別呈現在圖 3.11 與圖 3.12，兩者的平均  $c$  分別為  $11.944\text{\AA}$  與  $11.953\text{\AA}$ ，同樣存在垂直拉伸應變。上述參數總結在表 3.2 中。值得一提的是，S0802(C) 與 S0795(C) 的 XRD 量測是在國家同步輻射研究中心 (National Synchrotron Radiation Research Center, NSRRC) 的台灣光子源 (Taiwan Photon Source, TPS) 09A 進行，量測使用的光源為能量  $13.3\text{ keV}$  的水平偏振光，對應的波長為  $0.932\text{\AA}$ ，對比師大 HRXRD 使用的  $\text{Cu K}_{\alpha 1}$  能量  $8.04\text{ keV}$ ，布拉格繞射會發生在較小的角度。TPS 09A 光源的能量強度亦較強，因此在 S0802(C) 與 S0795(C) 樣品的量測中，可觀察到  $\text{Bi}(00015)$  繞射面的訊號。本小節中各樣品的 XRD 繞射峰擬合由吳佳軒學妹執行，其分析結果亦收錄於其碩士論文中作為主要內容之一 [25]。

圖 3.13(a) 為樣品 S0850(C) 的鉍薄膜橫截面 TEM 晶格圖像。由 TEM 獲得的厚度為 31-32 個原子層，這與干涉函數擬合 (0003) 面得到的層數  $M=33$  相近。圖 3.13(b) 為該樣品的 SAED 圖樣，其 zone axis 沿  $\text{Si}[-110]$  方向。Bi 與 Si 繞射點的排列方式與圖 3.3(a) 一致，顯示  $\text{Si}[-110] \parallel \text{Bi}[-1-120]$  的磊晶關係。

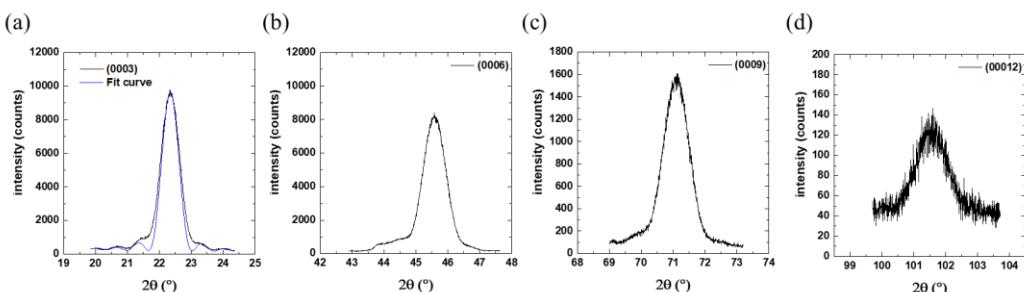


圖 3.10(a-d) 樣品 S0850(C) 的  $\text{Bi}(0003)$ 、 $(0006)$ 、 $(0009)$  及  $(00012)$  面之  $\omega$ - $2\theta$  掃描結果。其中圖 3.10(a) 中的藍線為干涉函數擬合曲線，對應繞射面數  $M=33$ 。

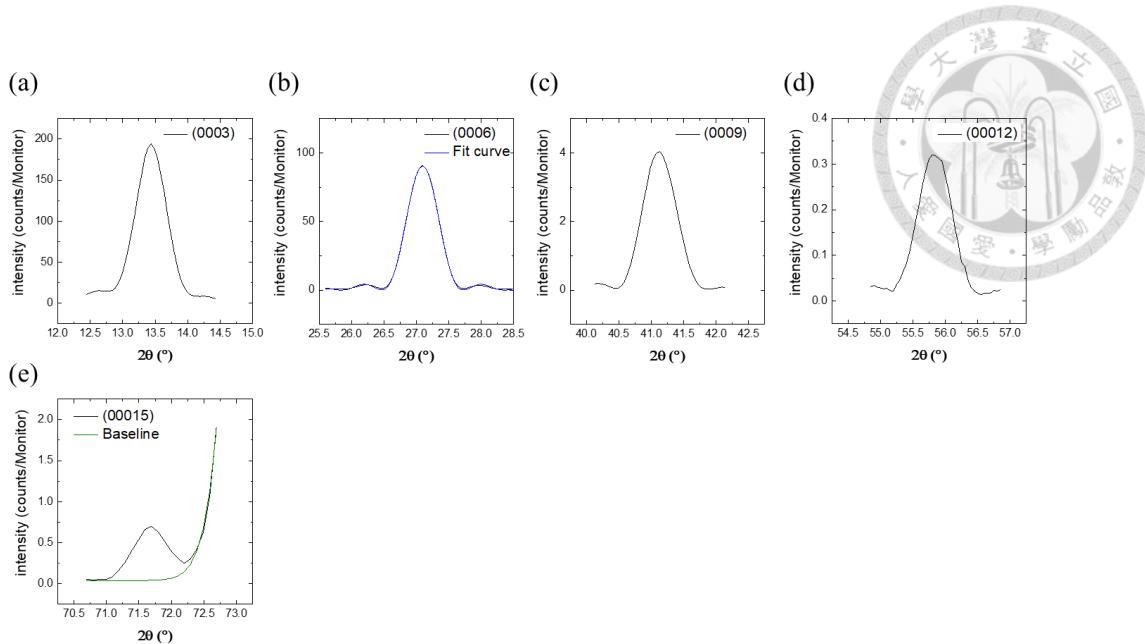


圖 3.11(a–e) 樣品 S0802(C) 的 Bi(0003) 至 Bi(00015) 面  $\omega$ – $2\theta$  掃描結果。(b) 中藍線為干涉函數擬合曲線，對應繞射面數  $M = 22$ ；(e) 中綠線為 Si(444) peak 延伸造成的 background 訊號。

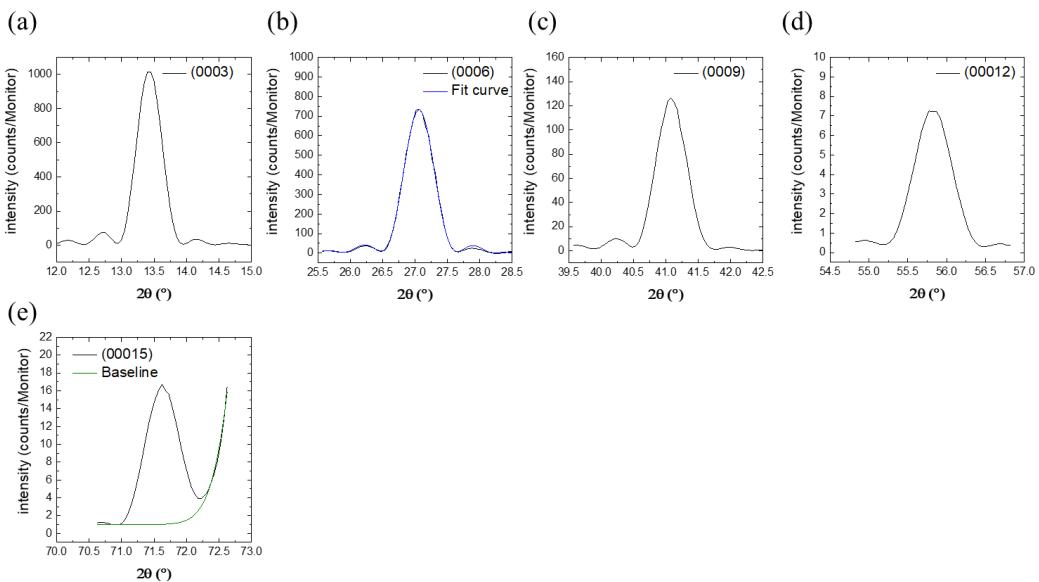


圖 3.12(a–e) 樣品 S0795(C) 的 Bi(0003) 至 Bi(00015) 面  $\omega$ – $2\theta$  掃描結果。(b) 中藍線為干涉函數擬合曲線，對應繞射面數  $M = 27$ ；(e) 中綠線為 Si(444) peak 延伸造成的 background 訊號。

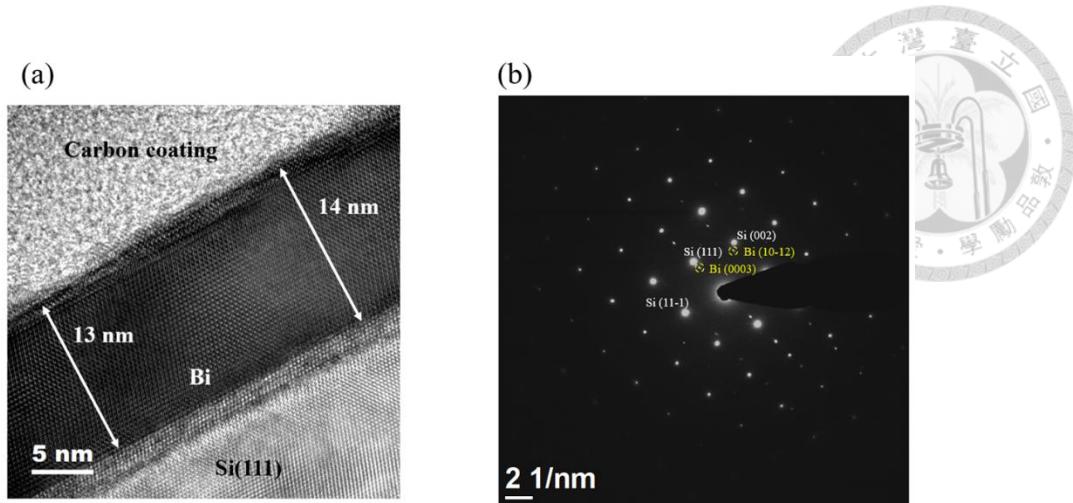


圖 3.13(a) 樣品 S0850(C) 的鉻薄膜橫截面 TEM 晶格圖像，厚度與利用干涉函數擬合得到的 13 nm 接近。(b) SAED 圖樣，zone axis 為 Si[-110]，顯示 Si[-110] 對齊 Bi[-1-120] 的磊晶關係。

表 3.2 三組鉻薄膜樣品 S0850(C)、S0802(C)、與 S0795(C) 的 XRD 對稱繞射面量測結果。表中列出各樣品經由干涉函數擬合或 Gaussian 擬合所得到的層數 M、面間距  $d$  以及對應推導的晶格常數  $c$ 。

	S0850(C)		S0802(C)		S0795(C)	
M	33		22		27	
	$d$ (Å)	$c$ (Å)	$d$ (Å)	$c$ (Å)	$d$ (Å)	$c$ (Å)
(0003)	3.977	11.931	3.984	11.951	3.987	11.960
(0006)	1.989	11.934	1.990	11.939	1.992	11.953
(0009)	1.325	11.927	1.327	11.943	1.328	11.955
(00012)	0.995	11.935	0.995	11.946	0.996	11.949
(00015)	(未量測)	(未量測)	0.796	11.940	0.797	11.948

為了研究鉻薄膜的水平方向晶向分佈，本研究針對非對稱晶面 (01-14) 進行 XRD  $\omega$ -2θ 掃描。圖 3.14(a) 至 (c) 呈現三個鉻薄膜樣品在該繞射面上的量測結



果。晶格常數  $a$  的計算依據為式 (3.1)，其中垂直方向晶格常數  $c$  採用表 3.2 中對稱晶面測得之平均值。計算結果顯示，三樣品鉻薄膜的  $a$  值分別為  $4.519\text{ \AA}$ 、 $4.508\text{ \AA}$ 、 $4.505\text{ \AA}$ ，皆略低於文獻中報導之塊狀鉻晶體參數  $4.546\text{ \AA}$  [22]，顯示薄膜在水平方向存在輕微壓縮，應變大小落在  $-0.6\% \sim -0.9\%$ 。

為進一步比較不同成長條件下鉻薄膜的晶格常數變化，表 3.3 彙整了本研究四片樣品與文獻中數個具代表性之晶格常數資料，比較對象包括單晶 bulk Bi [22]、生長於 Si(111) 或  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ (111) 基板上的初始磊晶結構 (6ML 或 6BL) [10, 24]，以及 Shirasawa 等人所報導的 6 nm 厚 Bi 薄膜 [26]。各案例中所呈現的  $a$  與  $c$  值差異，反映出基板材料、成長厚度與晶粒尺寸皆對鉻薄膜晶體結構有著顯著影響。晶格常數  $a$  與薄膜厚度之間並未呈現單調變化，顯示 granular 結構內部可能受多種應變機制影響。

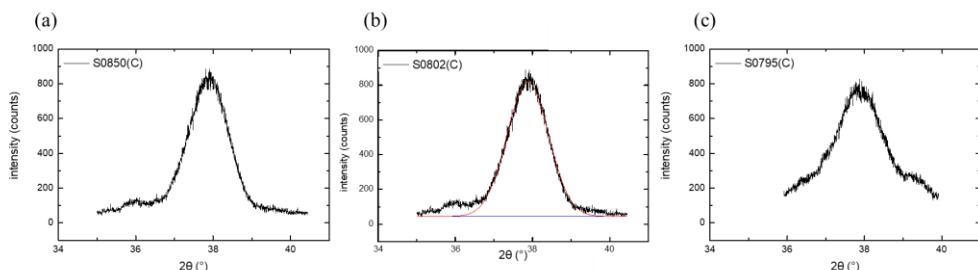


圖 3.14(a)–(c) 為樣品 S0850(C)、S0802(C)、與 S0795(C) 的 Bi(01-14) 面  $\omega$ – $2\theta$  掃描結果。



表 3.3 銷的晶格常數資料整理，涵蓋單晶（Barrett）、磊晶初期階段（Nagao、Shirasawa、Hirahara）與本研究中不同厚度與晶粒尺寸的樣品。備註<sup>a</sup>：單層厚度（ML），對應於  $c/3$ ，數值取自 Ref. [10] 的圖 2k。備註<sup>b</sup>：雙層厚度，對應  $b$ 。

備註<sup>c</sup>：雙層間厚度，定義為  $c/3-b$ 。

	$c(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$	Thickness	Grain size	Method
Barrett [22]	$11.862 \pm 0.001$	$4.546 \pm 0.0002$	Ingot	Single crystal	XRD
Nagao [10]	$4.0 \pm 0.2^a$	$4.480 \pm 0.01$	$> 6 \text{ ML}$	-	STM, SPA-LEED
Hirahara [24]	$1.64 \pm 0.04^b$ $2.42 \pm 0.04^c$	$4.39 \pm 0.05$	6 BL	-	SPA-LEED
Shirasawa [26]	$11.96 \pm 0.04$	$4.50 \pm 0.02$	6 nm	-	Surface XRD
S0741(C)	$11.870 \pm 0.003$	$4.545 \pm 0.01$	81.5 nm	$\sim 1 \mu\text{m}$	XRD (D8)
S0850(C)	$11.932 \pm 0.0015$	$4.519 \pm 0.01$	13 nm	$12.5 \mu\text{m}$	XRD (D8)
S0802(C)	$11.944 \pm 0.005$	$4.508 \pm 0.02$	9 nm	$\sim 1 \mu\text{m}$	XRD (NSRRC)
S0795(C)	$11.953 \pm 0.005$	$4.505 \pm 0.02$	11 nm	$\sim 2 \mu\text{m}$	XRD (NSRRC)

為確認銷雙層厚度  $b$  是否受應變影響，本節延續 3.3.2 小節中的分析方法，將樣品 S0850(C)、S0802(C) 與 S0795(C) 之  $\omega-2\theta$  掃描結果（圖 3.10、3.11 與 3.12）套用比值函數  $F(b/d)$ ，計算對應的雙層厚度比值  $b/d$  與 Debye-Waller 級數  $B$ 。此處計算參數與 3.3.2 有兩點差異：首先，S0802(C) 與 S0795(C) 樣品是使用同步輻射光源進行量測，入射光高度偏振，故計算時，式 polarization 因子設為 1。其次，選用參與計算的繞射面調整為 (0009)、(00012) 與 (00015) 以避免低角度晶面的繞射強度受拋光效應影響。

三組樣品的  $F(b/d)$  計算結果如圖 3.15 所示，對應的  $b/d$  分別為 0.405、0.407 與 0.404。這些數值及其對應的 Debye-Waller 級數  $B$  已整理於表 3.4，並與文獻中 Barrett [22] 與 Hirahara [24] 報導的結果比較。表 3.4 所列六組樣品的  $b/d$  變化僅約 0.7%，顯示在不同厚度、成長條件與基板類型下， $b/d$  皆維持在相近數值。即使如 Hirahara 等人研究的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系統，其水平方向晶格常數  $a$  的應變



高達  $-3.3\%$ ,  $b/d$  依然保持在  $0.404$ , 顯示  $b/d$  不隨應變顯著變化。值得注意的是，三方晶格結構的 Bi 其  $b/d$  為  $0.404$ ，而 FCC 岩鹽結構中， $b/d$  則為  $0.5$ 。如第 1.1.1 節所述，此變形源自 Peierls 所提出的機制，稱為 Peierls distortion [2]，其沿  $c$  軸方向使 basis 原子相對位移，破壞原本高對稱結構的週期性以降低系統能量。Fritz 等人 [27] 以超快 X 光繞射實驗，在光脈衝激發電子的同時記錄 Bi (0003) 反射的繞射強度變化，並由此反推出 basis 沿三方軸方向的平衡位置。結果顯示，當載子濃度約達總價電子數的  $1\%$  時， $b/d$  約為  $0.419$ ，已明顯向  $0.5$  偏移，對應 Peierls distortion 顯著減弱。根據他們的 DFT 計算，當激發濃度進一步提升至約  $2\%-2.5\%$  時，平衡位置將更接近  $b/d=0.5$ ，並接近高對稱相的轉變門檻。與 Fritz 等人的高載子激發結果相比，本研究在靜態條件下觀察到的  $b/d$  變化極小，顯示在這些條件下，應變對 Peierls distortion 的影響遠不及電子激發所造成的瞬時變化。

另一方面，從 Debye-Waller 係數 B 的觀察可發現，三組薄膜樣品的 B 值皆顯著高於文獻中塊狀單晶 Bi 的值 (Barrett:  $1.144 \text{ \AA}^2$ )，提升幅度至少達  $50\%$ 。顯示樣品中存在明顯的靜態無序。比較不同厚度樣品之間的趨勢，可見 B 值大致隨厚度增加而升高，這種現象可從類凡德瓦磊晶的生長特性加以理解：在類凡德瓦磊晶中，鈮薄膜與矽基板間並無強烈的化學鍵結，而是透過較弱的凡德瓦力維持層狀結構的堆疊，使得不同晶向的晶粒能夠以較寬鬆的排列方式共存於薄膜中。文獻指出，當薄膜成長初期厚度約為  $4\text{--}8$  個 bilayer 時，不同水平方向晶向的晶粒在橫向擴張過程中會彼此接觸 [10]，並產生晶界。晶界的缺陷進而在晶粒中造成不同的應變。S0850(C) 的 B 值高達  $3.694 \text{ \AA}^2$ ，此結果與其  $\phi$  掃描中明顯的雙峰結構相呼應，該樣品的 Bi/Si 存在明顯的雙重對齊結構，可能為造成垂直方向散射衰減顯著的主因之一。

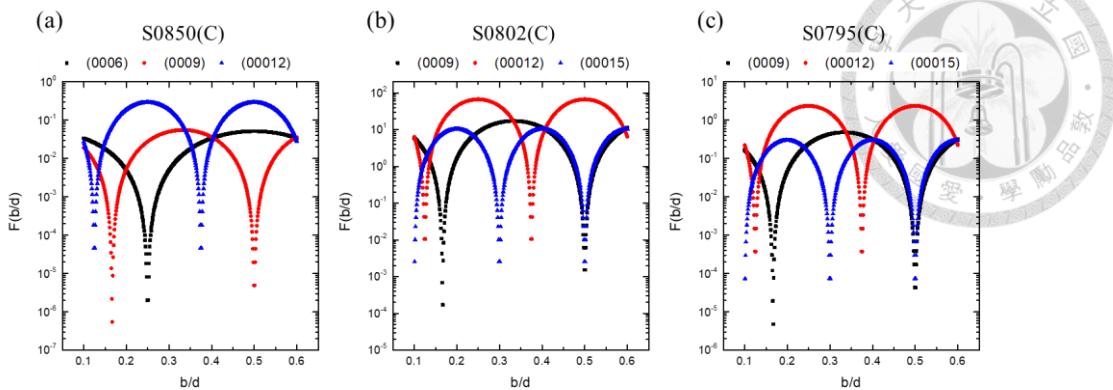


圖 3.15 為三個樣品 S0850(C)、S0802(C) 與 S0795(C) 的繞射強度比值函數  $F(b/d)$  隨  $b/d$  變化之關係圖。S0850(C) 的計算選用 Bi(0006)、(0009) 及 (00012) 三個繞射面；S0802(C) 與 S0795(C) 則分別選用 Bi(0009)、(00012) 與 (00015) 三個繞射面進行計算。

表 3.4 銷薄膜樣品與文獻資料中之  $b/d$  比值與 Debye-Waller 因子比較。整理本研究三片 Bi 薄膜與文獻中單晶與異質磊晶樣品的雙層厚度比值  $b/d$ 、垂直方向 Debye-Waller 因子  $B$  及厚度。備註<sup>a</sup>:  $b/d$  值由文獻中提供的  $b$  以及  $d-b$  計算而得。

	$b/d$	$B (\text{\AA}^2)$	Thickness
Barret [22]	0.404	1.144	Ingot
Hirahara [24]	0.404 <sup>a</sup>	-	-
S0741(C)	0.4055	2.538	81.5 nm
S0850(C)	0.405	3.694	13 nm
S0802(C)	0.407	1.802	9 nm
S0795(C)	0.404	2.249	11 nm



### 3.4.3 Bi 薄膜的 $c-a$ 關係分析

圖 3.16 彙整本研究四組鉍薄膜樣品所量測之晶格常數  $c$  與  $a$  的關係，並與數篇相關文獻結果進行比較 [4, 22, 24]。除生長於  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基板上的 6 BL 鉍薄膜外 [24]，其餘所有生長於矽基板上的樣品皆分布於圖中兩條垂直虛線之間，這兩條虛線分別對應於：左側為重合點晶格值  $a_{\text{Bi}} = 7a_{\text{Si}}/6 = 4.480 \text{ \AA}$  [4]，右側為單晶鉍晶格常數  $a_{\text{Bi}} = 4.546 \text{ \AA}$  [22]。前者代表初期成核階段與 Si 基板達到匹配時的對齊關係，後者則為區域熔煉法製得之無應變 bulk Bi，作為完全鬆弛之參考值。圖中實線為一條經驗擬合曲線，絕大多數資料點均分布於其上或附近。假設系統處於雙軸應變狀態，則  $c$  與  $a$  的變化關係可由下式描述：

$$\frac{\varepsilon_{zz}}{\varepsilon_{xx}} = \frac{(c/c_0) - 1}{(a/a_0) - 1} = -\frac{2C_{13}}{C_{33}} \quad (3.8)$$

其中  $\varepsilon_{zz}$  與  $\varepsilon_{xx}$  分別為垂直與水平方向應變， $c_0$ 、 $a_0$  為完全鬆弛時的晶格常數， $C_{13}$ 、 $C_{33}$  為鉍晶體的彈性常數。此處採用 Barrett 所測得的  $c_0$  與  $a_0$  作為完全鬆弛狀態的參考晶格常數，擬合所得之應變比  $-2C_{13}/C_{33}$  為  $-0.781$ ，顯著低於 Eckstein [28] ( $-1.286$ ) 根據 bulk Bi 單晶所推導的彈性常數，顯示本研究中薄膜與 bulk Bi 的應變行為存在明顯差異。根據 Yaginuma 等人以第一性原理進行的模擬，free-standing Bi 薄膜在水平方向的晶格常數  $a_{\text{Bi}}$  具有顯著的厚度依賴性 [10]：當雙層數自 1 增至 8， $a_{\text{Bi}}$  逐漸趨近 bulk 值，對應的「表觀應變」由  $-5.3\%$  下降至  $-0.8\%$ 。此結果說明，隨著厚度增加，薄膜結構逐步趨向體材料的鬆弛狀態。

進一步而言，應變可區分為兩種定義：「表觀應變」係指薄膜相對於塊狀鉍晶格常數的偏差；而「有效應變」則考慮 free-standing Bi slab 的厚度效應，改以相同厚度下的自由懸空狀態為比較基準。由於自由狀態下的  $a_{\text{Bi}}$  隨厚度變化，不同應變定義將導致對  $c-a$  關係的不同詮釋。在  $\text{Bi/Si}(111)$  薄膜的初期成長階段，其水平方向晶格常數  $a_{\text{Bi}}$  受到基板週期與 Bi 原子對齊關係的導引，通常鎖定於接近重合點的值（約  $4.480 \text{ \AA}$ ）。隨厚度增加，Bi 原子逐漸脫離基板導引、趨近自由



狀態，伴隨應變鬆弛與晶格常數的再調整，使  $a_{\text{Bi}}$  與  $c$  皆逐步向鬆弛值靠攏。然而，實際晶格常數的變化仍可能受到晶粒尺寸、孿晶比例與原子排列偏轉等微觀結構影響，導致偏離理想的鬆弛趨勢。

值得注意的是，常見半導體材料如 Si 與 InSb，其 (111) 面在雙軸應變條件下的垂直-水平應變比分別僅約 -0.44 與 -0.61，顯著低於本研究薄膜所呈現的 -0.781。這種差異反映出 Bi 在垂直方向具有明顯的 bilayer 堆疊與凡德瓦間隙結構，使其在雙軸應變下展現出有別於傳統半導體的應變響應特性。

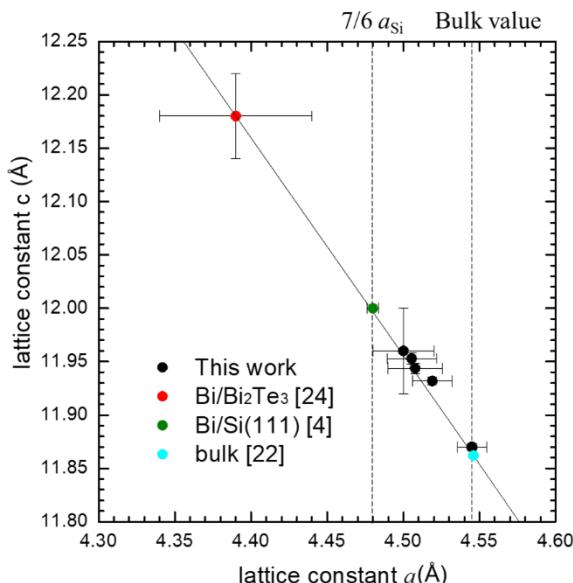


圖 3.16 本研究四組 Bi 薄膜樣品的晶格常數  $c$  與  $a$  的關係圖。虛線分別對應重合晶格值  $a = 4.480 \text{ \AA}$  與塊狀 Bi 的  $a = 4.546 \text{ \AA}$ ，並與相關文獻資料進行比較 [4, 22, 24]。圖中實線為雙軸應變模型假設下的線性關係，滿足  $(c/c_0 - 1) = -0.781(a/a_0 - 1)$  結果。



### 3.5 結論

本章針對在 Si(111) 基板上成長的鉍薄膜進行系統性結構分析，涵蓋晶向分佈、晶格常數量測、雙層結構穩定性與應變行為，並藉由 EBSD、SAED、XRD 等多項技術驗證其類凡德瓦磊晶特性。在孿晶與晶向分佈方面，本研究確認 Bi 薄膜傾向以 (000l) 方向垂直成長，水平方向主要展現 Bi[01-14] 面族對齊 Si[220]，並伴隨少量孿晶變體。藉由  $\varphi$  掃描與 coincidence site 模型分析，亦揭示 Bi 原子層可與 Si(111) 晶格形成特定旋轉對齊關係，其中主要對應 Si[-110] || Bi[-1-120] 的排列組合，形成  $6 \times 6$  Bi :  $7 \times 7$  Si 的重合點晶格 (coincidence site lattice)。

進一步比較三組早期成長階段的 Bi 薄膜樣品，可觀察到不同程度的  $\varphi$  掃描雙峰分裂、主孿晶對齊偏差與晶粒大小差異，反映初期成核與晶界導引機制對薄膜堆疊方向的顯著影響。對應上述實驗觀察，本研究進一步提出 coincidence site model 幾何推導，指出主對齊堆疊與偏轉排列之間存在約  $4.7^\circ$  的旋轉角差，對應  $3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$  Bi :  $\sqrt{37} \times \sqrt{37}$  Si 的重合點晶格。該模型成功重現  $\varphi$  掃描中觀察到的雙峰位置，顯示 Bi/Si(111) 界面可容許多種近似匹配的堆疊方式，為類凡德瓦磊晶所展現的界面特性。

在晶格常數分析方面，S0741(C) 樣品作為鬆弛狀態下的代表，其  $a$ 、 $c$  與 bilayer 厚度  $b$  均與文獻中的單晶 Bi 相符。進一步分析三組具有不同厚度與應變條件的 strained 樣品後發現，儘管  $a$  與  $c$  皆隨應變發生變化， $b/d$  比值仍穩定維持於 0.404–0.407 的窄幅範圍，顯示雙層厚度會隨垂直應變略為調整，使其與堆疊週期  $d=c/3$  同步變化，反映 Bi 薄膜在應變條件下仍能保持規則的層狀堆疊特性。相較之下，Debye–Waller 因子  $B$  則呈現明顯的厚度與結構相關性，普遍高於文獻中塊狀 Bi 的參考值，此現象歸因於薄膜初期，不同晶向的 Bi 晶粒於橫向擴張時彼此接觸而產生的晶界。

此外，晶格常數  $a$  與  $c$  呈現雙軸耦合行為，本研究擬合所得的應變比  $-2C_{13}/C_{33}$  為  $-0.781$ ，顯著低於由文獻中 bulk Bi 的彈性常數推導之結果 (Eckstein:



-1.286)，顯示薄膜的晶格變化不完全符合理想彈性行為。此差異可歸因於 Bi 薄膜初期生長時，其原子排列會受到基板表面晶格週期與對齊關係的限制，以及 Bi 晶格常數  $a$  與  $c$  皆會隨厚度逐漸調整的特性 [10]；此外，晶界、孿晶等微觀結構亦可能使實際晶格常數偏離理想的鬆弛行為。

整體而言，本章結果突顯 Bi 薄膜於 Si(111) 上的類凡德瓦磊晶行為，在初期階段受限於重合點堆疊導向，而隨厚度增加則呈現鬆弛。透過建立晶格常數與 DWF 的量測方法，本章奠定後續第四章變溫分析之比較基準，為理解磊晶鈮薄膜中應變與 bilayer 結構的分析提供基礎依據。



## 第四章 鉻晶體的變溫特性分析

本研究在第三章中探討了 relaxed 與 strained 鉻薄膜的晶體結構特性，結果顯示，無論是整體應變狀態，還是垂直方向的 Debye-Waller 因子，皆未呈現與薄膜厚度之間的明顯對應關係。相較之下，兩者變化更可能受到水平方向晶向不一致與晶粒尺寸差異等結構因素所影響。這些擾動除了影響應變行為，也可能引起局部且與熱振動無關的原子偏移，進一步改變 DWF 值。此一觀察顯示，DWF 的溫度依賴性除了來自 phonon 热振動外，亦可能包含來自基板與晶界附近的靜態結構無序。為進一步區分 DWF 中來自熱振動與靜態結構偏移的貢獻，本章結合變溫 X 光繞射實驗，分析不同樣品在多種溫度下的晶格常數、應變與 DWF 行為，並進一步探討其變化與樣品中基板效應、晶界擾動等微觀結構特徵之間的關聯。

本章所採用的變溫 XRD 實驗涵蓋兩組 Bi/Si 樣品，分別對應於 relaxed 與 strained 類型。relaxed 樣品為第三章所使用之 S0741(C)，厚度約 82 nm；strained 樣品則為本章新增採用的 S0882(A)，厚度約 26 nm，較第四章使用樣品略厚，可提供夠繞射強度以進行高階繞射面之分析。四片樣品皆在 293 K、200 K、100 K 與 50 K 等四種溫度下進行 XRD 測量，並涵蓋 Bi(0003)、Bi(0006)、Bi(0009)、Bi(00012) 四個繞射面。本章分析內容可分為三部分。首先，比較兩片樣品的垂直晶格常數  $c$  隨溫度變化的趨勢，評估應變行為。其次，透過 Rocking Curve 與  $\omega$ - $2\theta$  掃描的譜形與半高寬變化，分析微應變 (microstrain) 與繞射訊號的展寬機制。最後，透過不同階數繞射峰的強度變化推導 DWF，進一步分析其溫度依賴性與樣品內部結構特徵之關聯。

### 4.1 變溫 X 光繞射量測與準確度評估

本章所使用的 XRD 量測係於陽明交通大學儀器中心進行，使用設備為 Bruker D8 Discover 高效能可變溫多功能 X 光繞射系統。與先前章節中的量測條



件不同，本章進行之變溫 XRD 實驗未加裝單色器模組，因此繞射圖譜中同時包含來自  $\text{Cu K}\alpha_1$  與  $\text{K}\alpha_2$  兩種波長成分的貢獻。此特性將對繞射峰的位置與形狀造成疊加效應，尤其在高階繞射面上會表現為可分辨的雙峰結構。

為正確萃取晶格常數與後續 DWF 之溫度依賴性分析，本章所有樣品之繞射資料均採用雙峰擬合處理，以分離  $\text{Cu K}\alpha_1$  與  $\text{K}\alpha_2$  之訊號貢獻。擬合過程中所使用的波長參數分別為  $\text{K}\alpha_1 = 1.5406 \text{ \AA}$ ， $\text{K}\alpha_2 = 1.5444 \text{ \AA}$ ，並考慮兩者強度比與峰形關係作為約束條件，以確保結果符合實際 X 光源的物理特性。

為驗證實驗系統於變溫量測下的 XRD 準確度，本研究以樣品中矽基板的 Si(111) 與 Si(333) 繞射峰作為校正依據，分別於樣品 S0741(C) 與 S0882(A) 上測量矽繞射峰。圖 4.1(a) 呈現了 S0741(C) Si(333) 之擬合結果，可明顯分辨出由  $\text{K}\alpha_1$  與  $\text{K}\alpha_2$  所形成的雙峰結構。藉由 Voigt 函數分別擬合兩個峰後，S0741(C) 測得 Si(333) 繞射峰對應的矽晶格常數為  $5.4304 \text{ \AA} (\text{K}\alpha_1)$  與  $5.4305 \text{ \AA} (\text{K}\alpha_2)$ ，與文獻值  $5.431 \text{ \AA}$  的差異為  $0.0005 \text{ \AA}$ ，在本實驗的誤差範圍內 [29]。繞射峰的半高寬分別為  $0.073^\circ$  與  $0.078^\circ$ ，擬合結果中的雙峰強度比亦符合理論上  $\text{K}\alpha_1:\text{K}\alpha_2 \approx 2:1$  之預期值。其中， $\text{K}\alpha_1$  與  $\text{K}\alpha_2$  的強度比接近 2:1 是由銅原子 2p 電子能階的統計權重所決定。依據量子態簡併度， $2\text{p}_{3/2}$  與  $2\text{p}_{1/2}$  的簡併度分別為 4 與 2，兩者躍遷機率比應為 2:1，反映於  $\text{K}\alpha_1 (2\text{p}_{3/2} \rightarrow 1\text{s})$  與  $\text{K}\alpha_2 (2\text{p}_{1/2} \rightarrow 1\text{s})$  特徵 X 射線之相對強度。

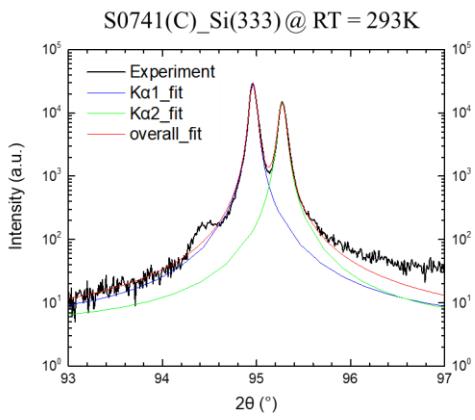
進一步結合 Si(111) 與 Si(333) 兩繞射面之量測數據，計算 S0741(C) 與 S0882(A) 兩樣品在各溫度下的平均晶格常數及其標準差，結果如圖 4.1(b) 所示。圖中黑線代表文獻中單晶矽隨溫度變化的晶格常數 [29]，作為比較基準；黑點與紅點則分別對應 S0741(C) 與 S0882(A) 所測得的 Si 晶格常數，誤差棒 (error bar) 則表示 Si(111) 與 Si(333) 所得晶格常數之標準差。整體而言，實驗值與文獻值高度一致，驗證本變溫 XRD 系統於量測過程中具有良好的準確性與穩定性。

表 4.1 與表 4.2 分別列出 S0741(C) 與 S0882(A) 於各溫度下透過雙峰擬合



得到的 Si 晶格常數與對應的繞射峰半高寬，詳細數據可作為本研究後續樣品晶格常數校正的依據。

(a)



(b)

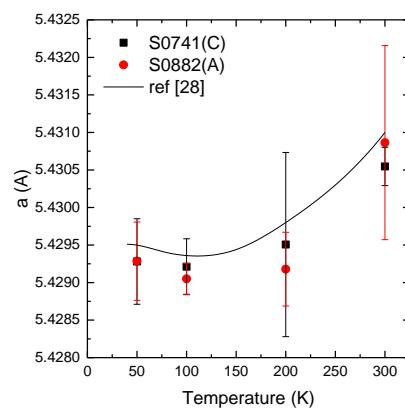


圖 4.1(a) S0741(C) Si(333) 的 XRD 實驗資料（黑線）與 Voigt 函數擬合結果，分別標示  $K\alpha_1$ （藍線）、 $K\alpha_2$ （綠線）及總擬合曲線（紅線）。(b) 圖中呈現 Si(111) 與 Si(333) 兩繞射面所推算之平均晶格常數隨溫度變化的關係。黑線為文獻中單晶矽的變溫晶格常數，黑點與紅點則分別代表樣品 S0741(C) 與 S0882(A) 的實驗結果，標準差以 error bar 表示。

表 4.1 S0741(C) 樣品於不同溫度下，基板 Si 的晶格常數  $a$  及 Si(333)  $K\alpha_1$  繞射峰的 FWHM。晶格常數  $a$  取自 Si(111) 與 Si(333) 的平均值。

S0741(C)_Si	300K	200K	100K	50K
$a$ (Å)	$5.4306 \pm 0.0003$	$5.4295 \pm 0.0012$	$5.4292 \pm 0.0004$	$5.4293 \pm 0.0006$
FWHM (°)	0.083	0.089	0.081	0.080



表 4.2 S0882(A) 樣品於不同溫度下，基板 Si 的晶格常數  $a$  及 Si(333)  $K\alpha_1$  繞射峰的 FWHM。晶格常數  $a$  取自 Si(111) 與 Si(333) 的平均值。

S0882(A)_Si	300K	200K	100K	50K
$a$ ( $\text{\AA}$ )	$5.4309 \pm 0.0013$	$5.4292 \pm 0.0005$	$5.4291 \pm 0.0002$	$5.4293 \pm 0.0005$
FWHM ( $^{\circ}$ )	0.077	0.075	0.075	0.075

## 4.2 Bi(000m) 多階繞射面變溫 X 光繞射結果

為探討 Bi 薄膜於不同溫度下的晶格膨脹與結構變化，本研究對樣品 S0741(C) 與 S0882(A) 分別進行 Bi(0003)、Bi(0006)、Bi(0009)、Bi(00012) 四個高階 (000m) 面之變溫 XRD  $\omega$ - $2\theta$  掃描。各反射面皆於 293K、200K、100K 與 50K 四個溫度下進行量測，分析繞射峰位置、強度與半高寬隨溫度之變化情形。

圖 4.2(a)–(d) 分別顯示 S0741(C) 於 Bi(0003)、(0006)、(0009) 與 (00012) 四個繞射面的變溫掃描結果。隨著溫度降低，繞射峰位置逐漸偏移至高角度方向，反映出  $c$  軸晶格常數隨溫度下降而縮小，符合熱收縮行為的預期；同時可觀察到低溫下繞射峰強度增加，顯示 Debye-Waller factor 減小，對應原子熱振動幅度的降低。此外，在 Bi(0009) 與 Bi(00012) 繞射結果中，呈現出來自  $\text{Cu K}\alpha_1$  與  $\text{K}\alpha_2$  波長貢獻的雙峰結構。

圖 4.2(e)–(h) 則展示 S0882(A) 相同條件下 Bi(0003) 至 (00012) 繞射面的變溫掃描結果。由於 S0882(A) 為較薄樣品，在 Bi(0003) 繞射峰中可清楚觀察到明顯的 fringe 結構，對應實際厚度約 26 nm。此 fringe 特徵在各量測溫度下皆穩定存在，顯示薄膜界面平整度良好且於變溫過程中未出現明顯結構破壞。

本研究對 Bi(0003) 至 Bi(00012) 四個繞射面進行擬合，並於每個溫度下計算  $c$  軸晶格常數之平均值與標準差，以獲得兩樣品在不同溫度下的平均晶格常數。相關擬合結果彙整於表 4.3，並繪製於圖 4.3。其餘擬合參數（如 FWHM 與積分強度）則將作為第 4.3 節中 Debye-Waller factor 計算之依據。根據第三章的 HRXRD



量測結果，S0741(C) 於室溫下的 **c** 軸晶格常數為  $11.870 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ，而本章中變溫 XRD 於 293 K 時擬合得到的值為  $11.866 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ，兩者在誤差範圍內一致，顯示不同量測條件下所取得的晶格常數具良好再現性。另一組樣品 S0882(A) 在室溫下的 **c** 軸晶格常數為  $11.916 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ，對應約 0.46% 的張應變 [21, 30]。進一步比較 100 K 與 293 K 間的晶格常數變化，本研究中 S0741(C) 與 S0882(A) 分別呈現 -0.50% 與 -0.51% 的收縮幅度，顯著大於文獻所報導的 -0.33%。此結果顯示，磊晶 Bi 薄膜在降溫過程中可能承受額外的應力，導致垂直晶格常數收縮幅度增大。後續段落將進一步探討此應變的可能成因。

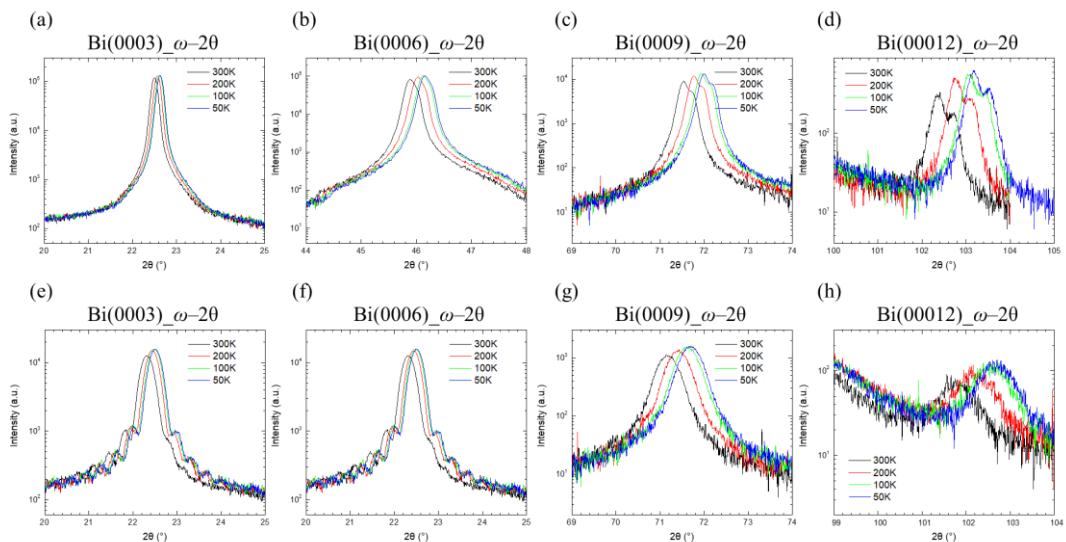


圖 4.2(a–d) S0741(C) 與 (e–h) S0882(A) 於 293K、200K、100K、50K 四個溫度下 Bi(0003)、Bi(0006)、Bi(0009)、Bi(00012) 四個繞射面的  $\omega$ - $2\theta$  掃描結果。不同顏色曲線分別代表各溫度下的繞射結果。

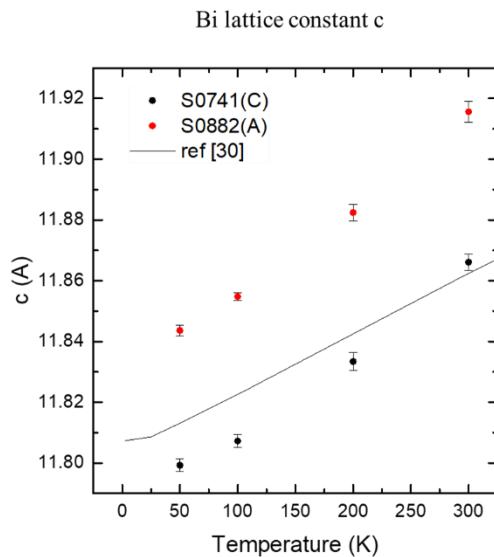


圖 4.3 S0741(C) (黑點) 與 S0882(A) (紅點) 於 293K、200K、100K、50K 四個溫度下，根據 Bi(0003) 至 Bi(00012) 四個繞射面平均所得之  $c$  軸晶格常數與標準差；黑線對應文獻報導之單晶 Bi 的變溫  $c$  軸晶格常數，作為比較參考 [21, 30]。

表 4.3 S0741(C) 與 S0882(A) 兩樣品於不同溫度下，根據 Bi(0003)、(0006)、(0009)、(00012) 四個繞射面之擬合結果，所計算的平均  $c$  軸晶格常數。

$c$ (Å)	300K	200K	100K	50K
S0741(C)_Bi	$11.866 \pm 0.003$	$11.833 \pm 0.003$	$11.807 \pm 0.002$	$11.799 \pm 0.002$
S0882(A)_Bi	$11.916 \pm 0.003$	$11.882 \pm 0.003$	$11.855 \pm 0.001$	$11.844 \pm 0.002$

為了解析 Bi 薄膜於不同溫度下的水平方向晶格常數變化，本研究採用雙軸應變模型，將實驗量測所得的垂直晶格常數  $c$  轉換為對應的水平方向晶格常數  $a$ 。在雙軸應變假設下，垂直應變  $\varepsilon_{zz}$  與水平應變  $\varepsilon_{xx}$  間的關係為：

$$\frac{\varepsilon_{zz}}{\varepsilon_{xx}} = \frac{(c/c_0) - 1}{(a/a_0) - 1} = -\frac{2C_{13}}{C_{33}} \quad (4.1)$$

其中  $c_0$  與  $a_0$  為 bulk Bi 在對應溫度下的晶格常數 [21]， $C_{13}$  與  $C_{33}$  為 Bi 的彈性常數，引用自 Eckstein 等人 [28] 的數據。



圖 4.4(a) 顯示根據上述模型計算出的水平方向晶格常數  $a_{\text{Bi}}$  隨溫度的變化。藍點與綠點分別對應本研究中 S0741(C) 與 S0882(A) 兩樣品，黑線則為文獻中 bulk Bi 的  $a$  值作為比較基準 [21]。此外，圖中紅線表示 Si 基板的變溫晶格常數，對應右側 y 軸，其數值係依幾何關係與重合點條件換算而得：

$$a_{\text{Si}} = \frac{6}{7} \cdot \sqrt{2} \cdot a_{\text{Bi}} \quad (4.2)$$

此換算反映 hcp 結構的 Bi 與 Si(111) 面的幾何堆疊關係，以及 Bi-Si 之間的 6:7 週期的重合模式。根據計算結果，樣品 S0741(C) 與 S0882(A) 的水平方向晶格常數  $a_{\text{Bi}}$  值皆隨溫度降低而略為縮小。然而，相較於 bulk Bi，薄膜樣品的  $a$  值隨溫度變化幅度明顯較小，尤以 200 K 至 293 K 區間最為明顯，僅約 -0.01%；相比之下，bulk Bi 與 Si 基板在相同溫度區間內則分別縮小約 0.1% 與 0.02%。此結果顯示，薄膜 Bi 在降溫過程中，其水平方向受到顯著的應力限制，導致晶格常數的變化幅度被抑制。

本研究在第三章中提出 freestanding 與 coincidence site 模型，以說明 Bi 的類凡德瓦爾磊晶特性，理論上基板對薄膜的交互作用應較為微弱。然根據本章觀察結果，Bi 薄膜在降溫過程中仍可能受到一定程度的水平方向限制，其來源可能包括：一方面為基板界面的限制作用，另一方面則為晶界所引致的局部殘餘應力。L. E. Koutsokeras 等人的研究即提供了後者的相關佐證 [31]。作者系統性探討了以反應式磁控濺鍍法 (Reactive Magnetron Sputtering) 沉積的 ZrN 薄膜中，晶界對殘餘應力的貢獻。該研究分離了晶粒內應力 ( $\sigma_{\text{intra}}$ ) 與晶界應力 ( $\sigma_{\text{gb}}$ )，並以

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_{\text{intra}} + \sigma_{\text{gb}} \quad (4.3)$$

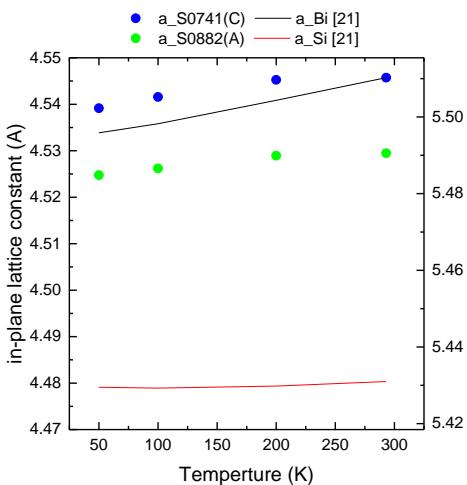
描述總應力的組成。研究結果顯示應力會累積於晶界，使材料於升降溫或生長過程中無法自由膨脹收縮，成為誘發與控制殘餘應力的關鍵因素，其中晶界應力  $\sigma_{\text{gb}}$  可達總應力的 40%。由於晶界網路的存在，且本研究中的溫度範圍相當低，使晶界遷移率受限，難以隨溫度變化有效調整其應力狀態。結果導致晶界所產生的殘餘應力無法釋放，使鈮薄膜水平方向晶格常數  $a_{\text{Bi}}$  隨溫度變化的幅度受限。在後續的



第 4.3 節中，針對變溫 DWF 的分析會進一步確認此說法。

圖 4.4(b) 顯示晶格常數  $c$  相對 293K 的變化百分比 ( $\Delta c/c_{293K}$ ) 隨溫度變化。藍點與綠點分別為樣品 S0741(C) 與 S0882(A) 的變化；黑線代表 bulk Bi 晶格常數  $c$  隨溫度的變化趨勢；紅線則表示與 Si 基板形成 6:7 共格關係 (commensurate) 的 Bi 薄膜之理論變溫行為。圖中可見，在 293K 與 200K 這兩個溫度下，兩片薄膜樣品的  $\Delta c/c_{293K}$  值與共格 Bi 的趨勢相當接近；而在 100K 與 50K 時， $\Delta c/c_{293K}$  則稍微偏離，顯示低溫下薄膜中的應力有所釋放，使得  $c$  軸方向的應變緩解。值得一提的是，本章節中的變溫量測進行過兩次升降溫循環，觀察結果一致，顯示此一應力釋放過程為可逆的彈性行為，並未對薄膜結構完整性造成破壞。

(a)



(b)

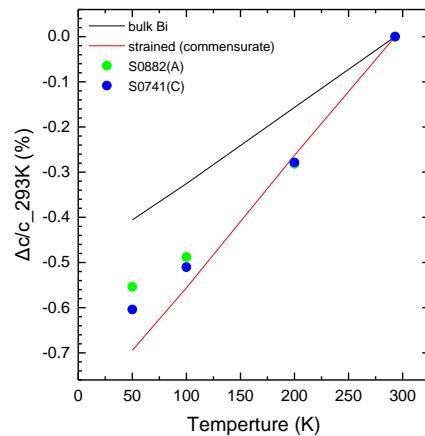


圖 4.4(a) Bi 薄膜水平方向晶格常數  $a$  隨溫度變化的比較。藍點與綠點分別為樣品 S0741(C) 與 S0882(A)，數值依據雙軸應變模型，透過晶格常數  $c$  反推所得。黑線為文獻中 bulk Bi 的  $a$  值變化趨勢 [21]，作為無應變參考；紅線為 Si 基板的晶格常數，對應右側  $y$  軸，其數值由左側  $y$  軸乘以  $6/7 \times \sqrt{2}$  換算。(b) 晶格常數  $c$  相對 293 K 的變化量 ( $\Delta c/c_{293K}$ ) 隨溫度變化的比較。藍點與綠點為本研究樣品，黑線表示 bulk Bi 的變化趨勢，紅線為與 Si 基板共格配對時之  $c$  軸應變行為。樣品在溫度 200 K 以上接近共格行為，低溫則略微偏離。



### 4.3 變溫 DWF 分析

DWF 綜合反映繞射強度因靜態結構缺陷與原子熱振動所造成的衰減。低溫下的強度削弱主要來自位錯與晶界等靜態無序；而隨溫度升高，原子熱運動加劇，導致額外衰減。藉由變溫繞射實驗觀察 DWF 的變化趨勢，可分辨這兩種機制的影響，進一步評估樣品的結構缺陷程度與原子熱振動行為。

在本研究中，S0741(C) 與 S0882(A) 樣品的變溫 DWF ( $e^{-2W}$ ) 可由 XRD 積分強度推得，相關分析方法與公式可參見第三章中對繞射強度函數  $F(b/d)$  的推導：

$$F\left(\frac{b}{d}\right) = \frac{I/A}{I_{\text{exp}}} = \frac{e^{-2W} f_j^2 L A_c \left\{ 1 + \cos \left[ \frac{2\pi}{3} \left( 1 + \frac{b}{d} \right) m \right] \right\}}{I_{\text{exp}}} \quad (4.4)$$

$$W = 8\pi^2 \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \langle \bar{r}_\perp^2 \rangle = \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 B \quad (4.5)$$

其中， $b$  為鉑雙層厚度， $d = c/3$  為相鄰雙層的垂直間距， $A$  為與入射角度無關的常數， $f_j$  為原子散射因子， $L$  為 Lorentz-polarization 因子， $A_c$  為吸收修正因子， $\langle \bar{r}_\perp^2 \rangle$  是垂直方向的原子平均方均根位移， $B$  為 Debye-Waller 係數。本實驗採用未加裝單色器的 X 光源，式 (3.5) 中  $\theta_M$  的項忽略， $L = \frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin 2\theta}$ 。

表 4.4 列出了 S0741(C) 與 S0882(A) 兩樣品在 293 K、200 K、100 K 與 50 K 的  $b/d$  結果。S0741(C) 的標準差為 0.00026，S0882(A) 為 0.00041，兩者的變化幅度與量測精準度 ( $\pm 0.0005$ ) 相當，顯示  $b/d$  在量測條件下幾乎沒有變化，反映 basis 原子在三方軸上的相對位置主要由 Peierls distortion 決定，且對溫度不敏感。S0882(A) 的  $b/d$  平均值 (0.40560) 略高於 S0741(C) (0.40393)，此差異雖僅約 0.0017，仍可能與較薄樣品的能帶結構受量子侷限效應影響有關，但此推測尚需進一步研究驗證。

表 4.4 S0741(C) 與 S0882(A) 樣品於不同溫度下的  $b/d$  計算結果。

$b/d$	293K	200K	100K	50K	平均值	標準差
S0741(C)	0.4038	0.4040	0.4036	0.4043	0.40393	0.00026
S0882(A)	0.4062	0.4054	0.4057	0.4051	0.40560	0.00041

S0741(C) 與 S0882(A) 樣品在不同溫度下計算得到的 B 值 如表 4.5 所示，相關結果繪製於圖 4.5 (a)。圖中同時比較了本研究數據與 bulk Bi 的中子繞射實驗數據（空心圓點）[32]、Barrett 等人報告的實驗結果（實心方形）[22]，以及理論上根據 Debye 模型、Einstein 模型與兩者結合所計算的預測曲線。從圖中可見，S0741(C)（紅點）與 S0882(A)（綠三角）的 B 值均顯著高於 bulk Bi，顯示薄膜樣品具有較大的原子熱振動或靜態無序。為了同時考慮原子的靜態位移貢獻  $\langle u^2 \rangle_{\text{stat}}$  與熱振動貢獻  $\langle u^2 \rangle_{\text{vibration}}$ ，本研究將總均方位移表示為 [33]

$$\langle u^2 \rangle_{\text{total}} = \langle u^2 \rangle_{\text{stat}} + \langle u^2 \rangle_{\text{vibration}} \quad (4.6)$$

其中熱振動部分進一步以 Debye 模型與 Einstein 模型的組合，分別描述聲學模態與光學模態的貢獻，總 B-factor 則可分解為

$$B_{\text{total}} = B_{\text{stat}} + B_{\text{vibr}} = B_{\text{stat}} + B_{\text{acoustic}} + B_{\text{optical}} \quad (4.7)$$

在含有多原子 basis 的晶體中，primitive cell 內每個獨立原子提供 3 個振動自由度，總計  $3n$  條聲子分支，其中  $n$  為 primitive cell 中原子數。對於本研究的 Bi 晶體，primitive cell 含 2 個 Bi 原子，因此總共有 6 條聲子分支，包括 3 條聲學模態（acoustic branches）與 3 條光學模態（optical branches）。根據能量均分原理，每個自由度在古典極限下平均獲得相同的熱能，所有聲子模態對 DWF 均有獨立且可加的貢獻。

由於聲學模態數佔模態總數的 50%，以 Debye 模型描述聲學模態時，應將 Debye 模型標準公式 [33] 的計算結果乘上聲學模態比例 0.5，以反映其在總模態中的實際比例：



$$B_{\text{acoustic}}(T) = \frac{6h^2}{Mk_B\theta_D} \left[ \frac{1}{4} + \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right] \times 0.5 \quad (4.8)$$

其中  $h$  為普朗克常數、 $k_B$  為波茲曼常數、 $M$  為單原子質量、 $\theta_D$  為 Debye 溫度。

光學模態可使用 Einstein 模型 [33] 估算其貢獻：

$$B_{\text{optical}}(T) = 8\pi^2 \langle u_{\text{optical}}^2 \rangle = 8\pi^2 \times \frac{h}{8\pi^2\mu\nu} \coth\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right) \quad (4.9)$$

其中  $\mu$  為光學模態的減縮質量、 $\nu$  為特徵振動頻率。為了簡化計算，本研究以 zone center 處的光學聲子頻率作為代表，並使用對應的減縮質量 ( $209/2$  amu) 計算光學模態的  $B_{\text{optical}}(T)$ 。計算得到的  $B_{\text{vibr}} = B_{\text{acoustic}} + B_{\text{optical}}$  組合模型能良好描述圖 4.5(a) 中 bulk Bi 的實驗趨勢。

同樣在圖 4.5(a) 中，S0882(A) 樣品  $B$  值隨溫度變化的斜率與 bulk Bi 的實驗結果相近，顯示其溫度依賴性主要來自原子的整體熱振動行為。根據式 (4.7) 可估算其靜態貢獻約為  $B_{\text{stat}} \sim 0.7 \text{ \AA}^2$ 。由此對應的方均根位移約為  $\sqrt{\langle u_{\text{stat}}^2 \rangle} = \sqrt{\frac{B_{\text{stat}}}{8\pi^2}} \approx 0.094 \text{ \AA}$ ，相當於鉍雙層厚度 ( $1.58 \text{ \AA}$ ) 的 6% 左右，顯示樣品存在顯著的靜態無序。相較之下，S0741(C) 樣品的  $B_{\text{stat}}$  值在不同溫度下變化較大，範圍介於  $1.6\text{--}2.1 \text{ \AA}^2$ ，且於  $300 \text{ K}$  時有明顯上升，反映其靜態無序可能更為強烈，且具有明顯的溫度相依性。

圖 4.5(b) 與 (c) 分別為 S0741(C) 與 S0882(A) 樣品的 EBSD band contrast mapping，掃描範圍皆為  $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ 。透過量測系統搭配的 AZTEC Crystal 軟體統計圖像中的晶粒數量、等效圓直徑與晶界長度，結果列於表 4.6。S0741(C) 樣品擁有更多的晶粒數量 (387 顆)、較小的平均等效圓直徑 ( $0.9 \pm 0.6 \mu\text{m}$ )，以及較長的晶界總長度 ( $1065 \mu\text{m}$ )；而 S0882(A) 則具有較少的晶粒數 (188 顆)、較大的平均晶粒尺寸 ( $1.3 \pm 0.9 \mu\text{m}$ ) 以及較短的晶界總長度 ( $506.8 \mu\text{m}$ )。

為探討晶界對原子振動的影響，Zhang 等人 [34] 以分子動力學模擬含晶界的金屬系統，計算不同溫度下晶界與晶粒內部原子的平均平方位移 (mean square displacement, MSD)。結果顯示，晶界區域的 MSD 數值顯著高於晶粒內部，表示



晶界中的原子具有更大的熱振動幅度。進一步分析指出，晶粒內部的 MSD 隨溫度近似線性增加，符合 harmonic 模型的預期；但晶界中的 MSD 在高溫下出現明顯非線性增長。此行為反映晶界原子的局部結構無序對熱激發與更為敏感，可能影響材料的繞射強度變化。結合文獻的模擬結果與本研究的實驗觀察，S0741(C) 樣品中較高的晶界密度，可能促使靜態無序與局部應變累積，導致其 B 值偏高；相對地，S0882(A) 較大的晶粒與較低的晶界密度有助於抑制靜態貢獻，與其較低的 B 值相符。

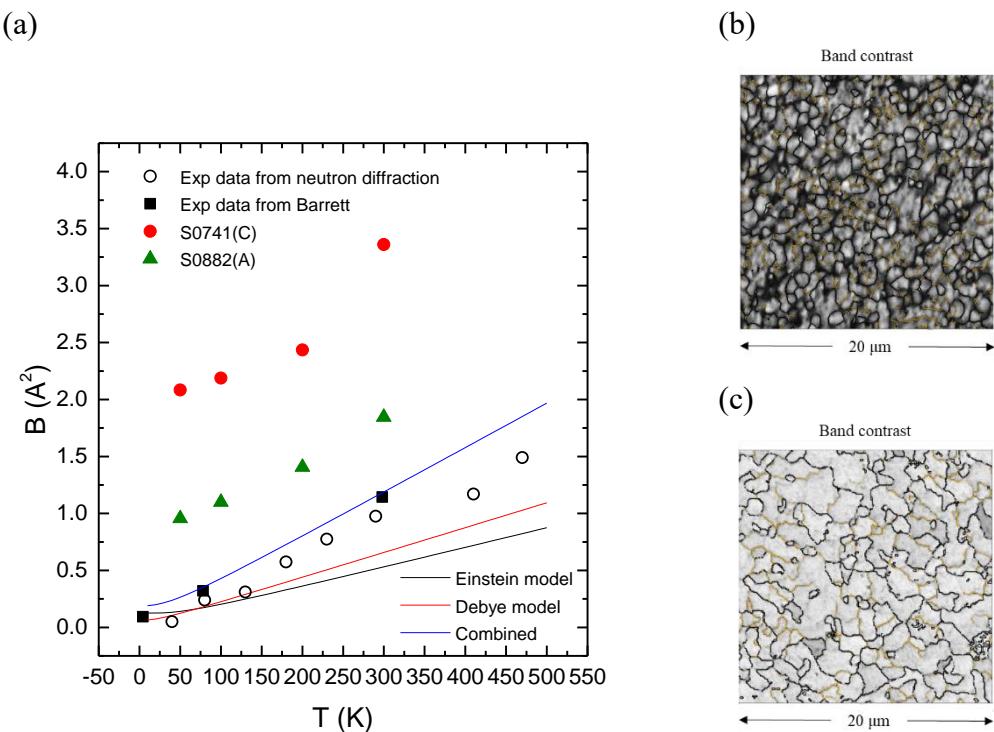


圖 4.5(a) S0741(C) (紅點) 與 S0882(A) (綠三角) 樣品在不同溫度下計算得到的 B 值，與 bulk Bi 的實驗數據 [22, 37] 及理論模型 (Debye 模型、Einstein 模型與組合模型) 比較。(b)、(c) 分別為 S0741(C) 與 S0882(A) 樣品的 EBSD band contrast 圖，掃描範圍為  $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ 。圖像經 AZTEC Crystal 軟體自動辨識晶粒與晶界輪廓，用以統計晶粒尺寸與晶界長度等參數。



表 4.5 S0741(C) 與 S0882(A) 樣品在不同溫度下的 Debye-Waller 係數 B 值，由比值函數式 (4.4) 求得。

B ( $\text{\AA}^2$ )	293K	200K	100K	50K
S0741(C)	3.360	2.435	2.188	2.083
S0882(A)	1.845	1.407	1.100	0.957

表 4.6 S0741(C) 與 S0882(A) 樣品的晶粒統計數據，來自 EBSD band contrast mapping 圖像中晶粒辨識結果，包含晶粒數量、等效圓直徑與晶界長度。

BC mapping	晶粒數量(個)	等同圓直徑 (微米)	晶界長度 (微米)
S0741(C)	387	$0.9 \pm 0.6$	1065
S0882(A)	188	$1.3 \pm 0.9$	506.8

## 4.4 結論

本章以變溫 X 光繞射實驗系統探討 Bi/Si(111) 薄膜於不同應變狀態與溫度條件下的晶格常數變化、微應變行為與 Debye-Waller 因子。實驗結果顯示，薄膜的垂直晶格常數  $c$  隨溫度降低而收縮，S0741(C) 與 S0882(A) 的  $\Delta c/c$  值皆顯著高於 bulk Bi，反映出薄膜在降溫過程中承受額外應力。進一步以雙軸應變模型反推出的水平方向晶格常數  $a$ ，其隨溫度的變化幅度明顯低於 bulk Bi，顯示薄膜在水平方向可能受到基板拘束與晶界應力的共同限制。

DWF 分析顯示，S0882(A) 的 B 值隨溫度變化的趨勢與理論熱振動模型相符，推估其靜態貢獻  $B_{\text{stat}}$  約為  $0.7 \text{\AA}^2$ ；相較之下，S0741(C) 的 DWF 整體變化幅度較大， $B_{\text{stat}}$  可達  $2.1 \text{\AA}^2$ ，反映出其具有更強烈的靜態無序。結合 EBSD 掃描結果進一步推測，S0741(C) 擁有較高的晶界密度與更細小的晶粒尺寸，可能導致局部結構擾動與非彈性貢獻增加，進而造成其較大的 B 值表現。



## 第五章 鉻奈米線的二維量子侷限效應

當材料尺寸縮小至奈米尺度，其電子波函數會受到空間限制，使能帶結構與載子傳輸性質明顯不同於 bulk，這一現象即為量子侷限效應（quantum confinement effect），是低維材料研究中的核心課題之一。對半金屬鉻而言，因其本身在室溫下的導帶與價帶呈現約  $\sim 100\text{ meV}$  的能帶重疊（band overlap）與強烈的各向異性 [14]，有效質量極輕、載子平均自由徑較長，因此在十奈米等級下即容易觀察到能隙開啟的現象 [17]。本章將聚焦於 Bi 奈米線系統中量子侷限效應的展現，並探討尺寸、晶向與溫度等參數對其能帶結構與電子傳輸特性的影響。

本研究採用前章所製備之高品質 Bi(0001) 薄膜，藉由氦離子束微影（He ion beam lithography）技術，成功製備出具明確晶向之單晶 Bi 奈米線結構 [35]。奈米線高度由薄膜厚度決定，固定為  $12\text{ nm}$ ，寬度則控制在  $20\text{--}200\text{ nm}$  範圍內。該結構具備良好的邊界品質，為探討量子侷限效應提供理想平台。

本章將分為兩部分進行分析。首先，藉由自行開發之 MATLAB 模擬程式，建構不同幾何與晶向下的 Bi 奈米線能帶模型，計算其對應的能隙與有效質量，並觀察其隨溫度與尺寸變化的趨勢。其次，透過變溫霍爾量測實際觀察不同寬度奈米線的電阻與載子行為，進一步由實驗結果萃取能隙大小並與模擬結果進行對比驗證。

本章的研究目標，除了確認 Bi 奈米線中的能隙開啟與有效質量變化外，也試圖釐清晶向與邊界條件對量子侷限強度的調控能力，並為 Bi 基低維結構的設計與優化建立物理依據。

### 5.1 鉻的布里淵區與費米面

#### 5.1.1 鉻等效質量的各向異性

鉻為一種具小能帶重疊的半金屬，其導帶與價帶分別於布里淵區的 L 點與 T



點附近形成 electron pockets 與 hole pocket，構成具各向異性的費米面結構。這些 pockets 對應的有效質量張量不僅決定載子在不同晶向下的傳輸行為，也影響能帶在量子侷限條件下的變化趨勢。圖 5.1(a) 顯示鉑布里淵區的三維倒空間結構，三個 electron pockets 對稱分佈於等價的 L 點，圍繞布里淵區中心呈  $120^\circ$  排列；hole pocket 則位於由  $\Gamma$  點延伸至 T 點的對稱軸上 [12]。為了更清楚呈現這些 pocket 的相對位置，圖 5.1(b) 顯示其沿 trigonal 軸方向投影至平面後的幾何關係。由圖可見，三個 L 點以  $120^\circ$  間隔對稱分佈於六邊形邊緣，而 hole pocket 則位於中心區域。圖中同時定義了奈米線方向相對於 binary 軸的角度  $\theta$ ，作為後續分析奈米線各向異性能帶結構的方向參考依據。

鉑的 hole pocket 在 0 K 時對應的有效質量張量  $M_h$  為近似對角形式，數值如下 [12] (單位為電子靜止質量  $m_0$ )：

$$M_h = \begin{bmatrix} 0.059 & 0 & 0 \\ 0 & 0.059 & 0 \\ 0 & 0 & 0.634 \end{bmatrix} \quad (5.1)$$

該張量顯示 hole pocket 在水平方向具有對稱且較小的有效質量，代表載子傳輸能力較強；而在 trigonal 軸方向，質量顯著增加，反映出明顯的晶向各向異性。

Electron pockets 的有效質量張量  $M_e$  則為非對角形式，顯示存在不同方向間的耦合特徵，其在 0 K 下的數值如下 (單位為電子靜止質量  $m_0$ )：

$$M_e = \begin{bmatrix} 0.00113 & 0 & 0 \\ 0 & 0.26 & 0.0195 \\ 0 & 0.0195 & 0.00443 \end{bmatrix} \quad (5.2)$$

此張量反映出顯著的各向異性與方向間的耦合現象：其中某些方向質量極小 (如  $0.00113 m_0$ )，對應極輕的電子傳輸質量；而部分平面則具有非零的 off-diagonal 項 (如  $m_{23} = 0.0195 m_0$ )，導致 electron pocket 的費米面呈傾斜的、具各向異性的橢球體形狀。

圖 5.1(c) 顯示 L(A) pocket 在不同傳輸方向 (相對於 binary 軸的角度  $\theta$ ) 下的等能面橢圓截面。從圖中可見，隨著傳輸方向從  $\theta = 0^\circ$  增加至  $90^\circ$ ，橢圓輪廓



逐漸收縮，對應的長軸與短軸有效質量分別為：

- 在  $\theta=0^\circ$  時，長軸為  $1.5558 m_0$ ，短軸為  $0.0176 m_0$ ，長軸方向與水平方向夾角約為  $4.3^\circ$ ；
- 在  $\theta=90^\circ$  時，長軸為  $0.0177 m_0$ ，短軸為  $0.0067 m_0$ ，長軸方向與垂直方向對齊。

此結果顯示 electron pocket 形狀與有效質量張量間的對應，並說明鉻奈米線方向選擇對於能帶結構與載子傳輸的影響。

整體而言，鉻的費米面由三個 electron pockets 及一組 hole pocket 所組成，體積極小，形狀封閉，並展現強烈的晶向依賴。這些特性不僅解釋了 bulk Bi 在室溫下的低載流子濃度與高遷移率，也為後續分析低維條件下的量子侷限行為與能帶結構提供了重要的物理基礎。

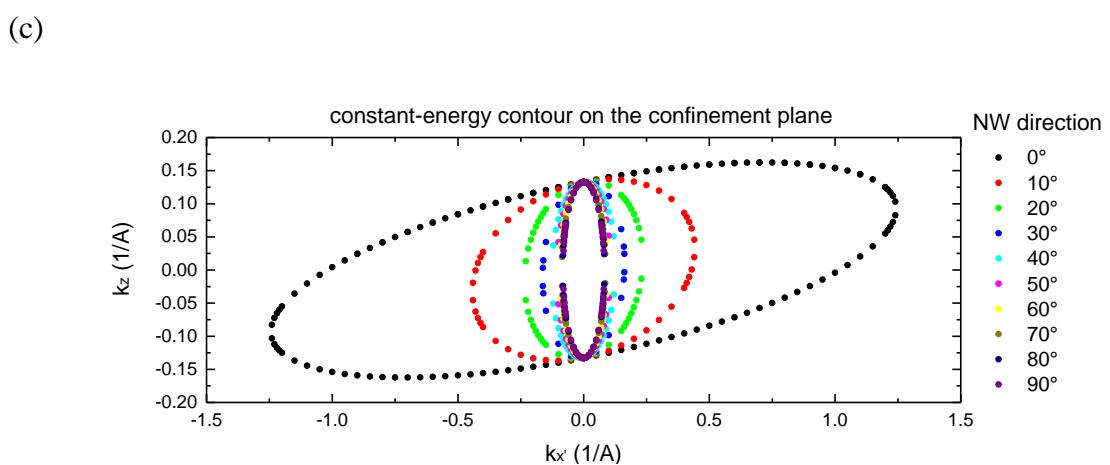
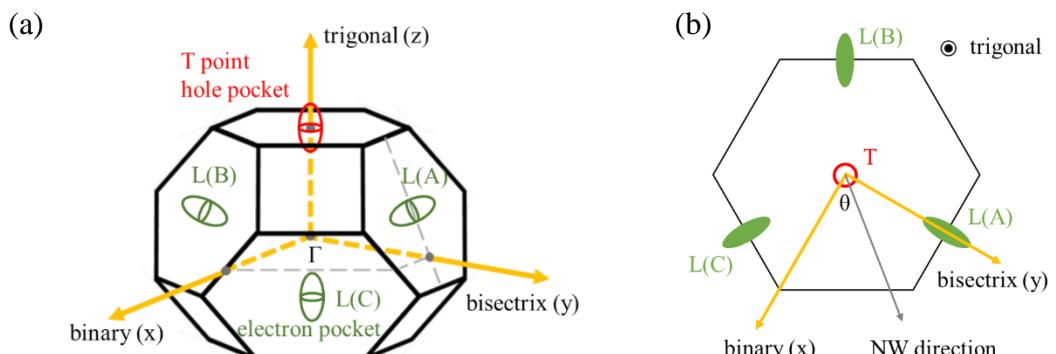




圖 5.1 銱布里淵區中 electron pockets 與 hole pocket 的分佈與等能面形狀。(a) 三維布里淵區示意圖，顯示三個 electron pockets 位於等價的 L 點，hole pocket 沿  $\Gamma$ -T 軸分佈。(b) 沿 trigonal 軸方向的投影圖，標示 L、T 點位置與奈米線方向角度  $\theta$ 。(c) L(A) pocket 在不同傳輸方向下的等能橢圓截面，顯示其方向依賴的等能面形狀與有效質量變化。

### 5.1.2 銳的能帶結構以及非拋物線性的電子能帶

銳在第一布里淵區的 T 點附近形成一個 hole pocket，對應於價帶頂端的區域。文獻指出 [12]，該 hole pocket 的等效質量幾乎不隨溫度變化。電洞的能量-動量關係可由拋物線型近似良好描述，表達如下：

$$E_T(\vec{k}) = E_{T,0} - \frac{\hbar^2}{2m_0} \vec{k} \cdot M_h^{-1} \cdot \vec{k} \quad (5.3)$$

其中， $E_{T,0}$  為 T 點處價帶最高點的能量， $m_0$  為自由電子質量， $\vec{k}$  為相對於 T 點的波向量， $M_h^{-1}$  為 hole pocket 有效質量張量的反矩陣。

與 T 點的 hole pocket 不同，銳在 L 點所形成的三個 electron pockets 呈現出明顯的非拋物線性特徵。文獻指出，在 300 K 時，L 點附近導帶與價帶之間的能隙僅約 36 meV，兩者能帶耦合強烈，使其能量-動量關係無法以單純的二次函數描述。拋物線有效質量近似在此失效，必須採用更進一步的理論模型處理。本研究中採用 Lax 等人提出 [36] 之理論模型來描述該區域的能帶結構。此模型考慮導帶與價帶間的混成效應，能準確呈現能帶的非拋物線形變，對應的能量-動量關係式如下：

$$E_L(\vec{k}) = -\frac{E_{gL}}{2} \left( 1 - \sqrt{1 + \frac{2\hbar^2}{m_0 E_{gL}} \vec{k} \cdot M_e^{-1} \cdot \vec{k}} \right) \quad (5.4)$$

其中， $E_{gL}$  為 L 點導帶與價帶間的能隙， $\vec{k}$  為相對於 L 點的波向量， $M_e^{-1}$  為 electron pocket 有效質量張量的反矩陣。該模型在  $\vec{k} \rightarrow 0$  時可還原為有效質量模



型，而在較大波向量下，能帶逐漸偏離二次近似，展現非線性彎曲行為，銜接從低能至高能的能帶特徵。圖 5.2(a–c) 為根據式 (5.3) 與 (5.4) 所計算的 bulk Bi 能帶結構，分別對應 T 點的拋物線能帶與 L(A) 點在不同方向下的非拋物線能帶模型。圖中所使用的  $k_{\parallel}$  定義為  $x-y$  平面上（即垂直 trigonal 軸）的波向量動量。其中，圖 5.2(a) 為 T 點的能帶，因其在  $x-y$  平面上具等向性，故未特別標示方向；5.2(b) 與 5.2(c) 分別對應  $k_{\parallel}$  沿 binary 軸 ( $\theta=0^\circ$ ) 與 bisectrix 軸 ( $\theta=90^\circ$ ) 方向的能帶分佈，顯示出明顯的方向依賴性與非拋物線性特徵。圖 5.2(d) 進一步呈現不同奈米線方向  $\theta$  下 electron L(A) pocket 與 hole pocket 的傳輸有效質量變化，可見電子傳輸質量在不同角度下具有顯著差異，最大差異可達約  $1.6 m_0$ ，反映出 electron pocket 的強烈各向異性與其對載流子傳輸行為的影響；而 hole pocket 的傳輸質量則為各向同性，為  $0.059 m_0$ 。前述 bulk Bi 能帶結構為後續量子侷限模擬之基礎。能帶結構相關參數，如 band overlap ( $\Delta_0$ )、 $E_{gL}$  與  $M_e$  的溫度相依性列於表 5.1。需特別說明的是，後續模擬將以此無應變 (strain-free) bulk 結構為基準，並未額外納入晶格應變的影響。

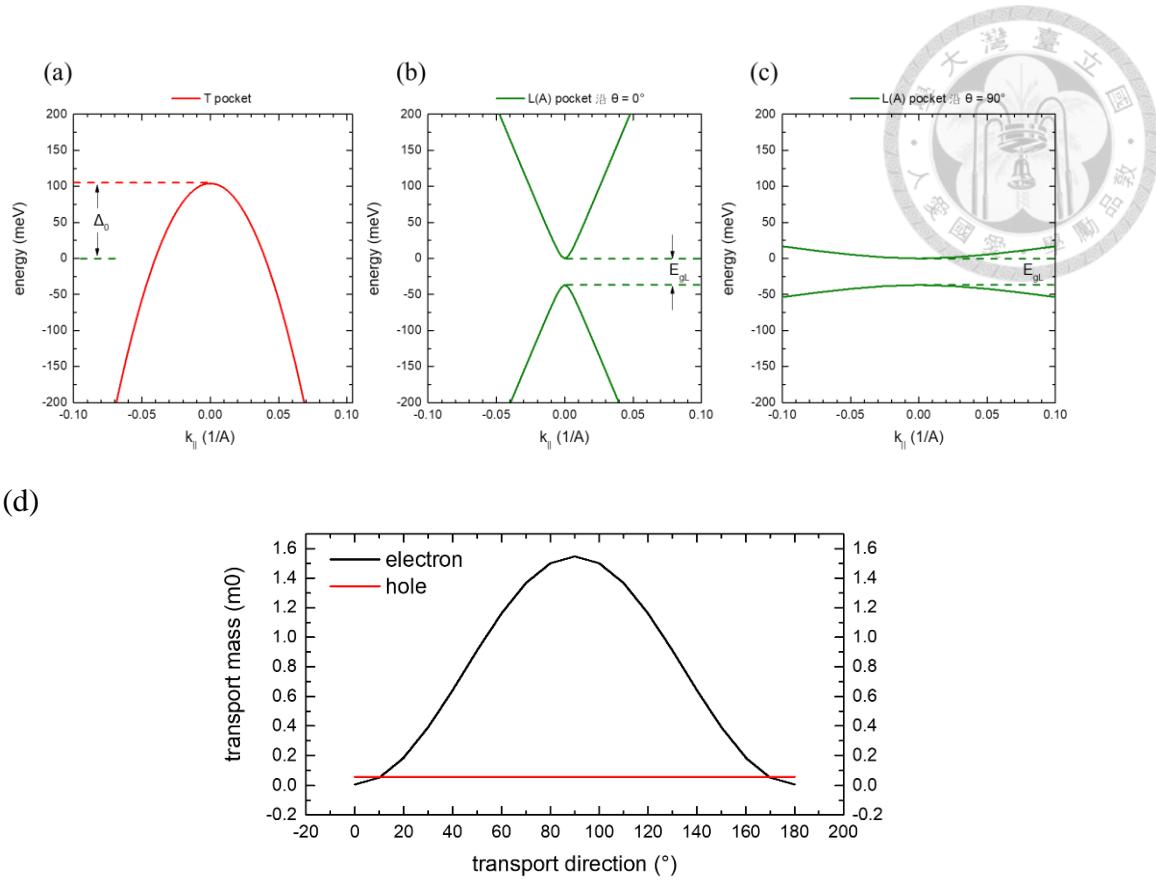


圖 5.2(a) 銻在 T 點的拋物線能帶結構，基於等效質量模型計算；(b) 與 (c) 為 L(A) 點的非拋物線能帶結構，分別對應波向量  $k_{\parallel}$  沿 binary 軸 ( $\theta=0^\circ$ ) 與 bisectrix 軸 ( $\theta=90^\circ$ ) 方向之結果。計算使用 Lax 等人提出之模型（式 (5.4)）。(d) 不同傳輸方向  $\theta$  下 L(A) electron 與 hole 的傳輸有效質量變化，反映出電子的方向依賴性與電洞的各向同性特徵。

表 5.1 銻的能帶結構參數 ( $\Delta_0$ 、 $E_{gL}$ 、 $M_e$ ) 隨溫度變化的關係。

	<b>Temperature dependence</b>
Band overlap ( $\Delta_0$ ) (meV)	$\Delta_0(T) = \begin{cases} -38, & T < 80 \text{ K} \\ -38 - 0.044(T - 80) + 4.58 \times 10^{-4}(T - 80)^2 - 7.39 \times 10^{-6}(T - 80)^3, & T > 80 \text{ K} \end{cases}$
Direct bandgap at the L point ( $E_{gL}$ ) (meV)	$E_{gL}(T) = 13.6 + 2.1 \times 10^{-3}T + 2.5 \times 10^{-4}T^2$
Effective mass components $m_{e,ij}$ (L-point electron)	$[m_e(T)]_{ij} = \frac{[m_e(0)]_{ij}}{1 - 2.94 \times 10^{-3}T + 5.56 \times 10^{-7}T^2}$



## 5.2 二維量子侷限效應的數值計算

### 5.2.1 有效質量模型與理論推導

為模擬鉑奈米線中 T 點與 L 點處之載子在侷限結構下所呈現的能帶量子化行為，本研究首先基於有效質量模型，推導在侷限結構中載子波函數所滿足的本徵值問題。計算方法參考 Lin 等人 [17] 對圓柱奈米線系統的處理，並將該方法推廣應用於本研究所採用之長方柱幾何與座標系，其中：

- $x'$  為奈米線傳輸方向（自由方向）；
- $y'$ 、 $z$  為垂直於傳輸方向  $x'$  的兩個侷限方向（橫向侷限平面）；
- 有效質量張量的反矩陣記為  $\alpha = [\alpha_{ij}]$ ，並已轉換至  $(x',y',z)$  座標系下表示。

#### ➤ 有效質量薛丁格方程與波函數展開

在有效質量近似下，包絡波函數  $\Psi(x',y',z)$  滿足下列形式的薛丁格方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2} \nabla \cdot (\alpha \nabla \Psi) = E\Psi \quad (5.5)$$

將波函數沿自由方向  $x'$  作變數分離表示：

$$\Psi(x',y',z) = u(y',z) e^{ik_{x'}x'} \quad (5.6)$$

代入原式並展開，可得包含一階導數的交叉項。為消除此類交叉項，參考 Lin 等人之處理方式，對波函數再引入一組相位轉換：

$$\Psi(x',y',z) = \tilde{u}(y',z) \exp \left[ ik_{x'} \left( x' - \frac{\alpha_{12}}{\alpha_{22}} y' - \frac{\alpha_{13}}{\alpha_{33}} z \right) \right] \quad (5.7)$$

經此變換後，所有與  $\partial u / \partial y'$ 、 $\partial u / \partial z$  有關的一階導數交叉項將被完全抵消，使薛丁格方程最終簡化為：

$$\alpha_{22} \frac{\partial^2 \tilde{u}}{\partial y'^2} + \alpha_{33} \frac{\partial^2 \tilde{u}}{\partial z^2} = -\lambda \tilde{u} \quad (5.8)$$

其中本徵值  $\lambda$  為：

$$\lambda = \frac{2}{\hbar^2} \left( E - \frac{\hbar^2 k_{x'}^2}{2m_{x'}} \right) \quad (5.9)$$



➤ 傳輸方向的有效質量表示式

$x'$  軸方向上的有效質量為：

$$\frac{1}{m_{x'}} = \alpha_{11} - \frac{\alpha_{12}^2}{\alpha_{22}} - \frac{\alpha_{13}^2}{\alpha_{33}} \quad (5.10)$$

這亦可等價寫為：

$$m_{x'} = \hat{x}' \cdot \mathbf{M} \cdot \hat{x}' \quad (5.11)$$

表示為有效質量張量  $\mathbf{M}$  沿  $x'$  傳輸方向之投影。

➤ 次能帶 (subband) 展開形式展開形式

次能帶最低能量 (subband edge energy) 記為  $\varepsilon_{nm}$ ，則總能量可展開為：

$$E_{nm}(k_{x'}) = \varepsilon_{nm} + \frac{\hbar^2 k_{x'}^2}{2m_{x'}} \quad (5.12)$$

其中  $(n,m)$  為對應侷限態的模態量子數。本研究將利用有限差分法求解此二維本徵值問題，求解  $T$  點電洞侷限模態之次能帶能階；後續並將於 5.2.4 小節中引入非拋物線性修正，以模擬  $L$  點電子在量子侷限下之能帶。

### 5.2.2 幾何結構與邊界條件

本研究所模擬之奈米線為具有固定厚度與寬度的長方柱形結構，其傳輸方向設定為  $x'$ ，而  $y'$  與  $z$  為橫向侷限方向。模擬中需對二維侷限區域進行適當的幾何離散化與邊界條件設定，以反映長方柱幾何中的空間限制。

在有效質量近似下所導出的二維定態本徵值問題中，波函數  $\tilde{u}(y', z)$  受到奈米線物理邊界的約束。由於電子（或電洞）無法穿透奈米線外部，侷限區域邊緣須強制波函數為零：

$$\tilde{u}\left(y' = \pm \frac{L_y}{2}, z\right) = 0, \quad \tilde{u}\left(y', z = \pm \frac{L_z}{2}\right) = 0 \quad (5.13)$$

其中  $L_y$  與  $L_z$  分別代表奈米線在  $y'$  與  $z$  方向的寬度與厚度。此此條件對應於理想的無限深位能井模型，確保波函數侷限於奈米線內部。



### 5.2.3 二維橫截面之有限差分離散法建構

為求解第 5.2.1 小節中所導出的二維定態方程式，本研究採用有限差分法（Finite Difference Method, FDM）對橫向侷限平面 ( $y'-z$ ) 進行離散近似。本研究在數值模型中採用長方柱形奈米線結構，其幾何形狀與實驗中以離子束微影製備之實際樣品相符。因此，可在直角座標系下建立規則網格，並透過差分格式近似偏微分項。

首先將模擬區域離散為  $N_{y'} + 1$  個  $y'$  向節點與  $N_z + 1$  個  $z$  向節點（包含邊界點），其中， $N_{y'}$  與  $N_z$  分別為  $y'$  與  $z$  方向上的網格數，對應的網格間距為：

$$\Delta y' = \frac{L_{y'}}{N_{y'}}, \quad \Delta z = \frac{L_z}{N_z} \quad (5.14)$$

對波函數  $u(y', z)$  的二階偏導數採中心差分近似，離散後的拉普拉斯算符在內部節點可表示為：

$$\frac{\partial^2 \tilde{u}}{\partial y'^2} \approx \frac{\tilde{u}_{l+1,J} - 2\tilde{u}_{l,J} + \tilde{u}_{l-1,J}}{\Delta y'^2}, \quad \frac{\partial^2 \tilde{u}}{\partial z^2} \approx \frac{\tilde{u}_{l,J+1} - 2\tilde{u}_{l,J} + \tilde{u}_{l,J-1}}{\Delta z^2} \quad (5.15)$$

將上述差分近似代入不含時薛丁格方程式 (5.5)，即可在每個網格節點上對應出一組代數方程。透過逐點組裝，可構建出一個稀疏的哈密頓矩陣  $\hat{H}$ ，滿足下列本徵值問題：

$$\hat{H}\vec{u} = \lambda\vec{u} \quad (5.16)$$

其中  $\vec{u}$  網格波函數以行主順序 (row-major order) 展開成的一維向量表示， $\lambda$  為對應本徵值 (subband 能階)。由於邊界點的波函數值已知為零，僅需對內部網格點建立離散方程式，從而有效簡化求解規模。所得矩陣具備稀疏性（即矩陣中僅有少數元素為非零，對應於每個節點與其鄰近節點的耦合）與對稱性，便於後續以數值方法高效求解本徵值問題。

至此，已完成橫向侷限區域的二維離散建構，並建立哈密頓矩陣本徵值問題，可用於求解 T 點電洞所對應之能階結構與侷限波函數。本數值架構亦可作為基礎，



延伸應用於 L 點電子之模擬，其能帶結構具備明顯的非拋物線性，後續將在 5.2.4 中詳述其修正處理方式。

#### 5.2.4 非拋物線性能帶處理 (L 點電子)

鉢中 L 點電子具有明顯的非拋物線性能帶特徵，此特性可由式 (5.4) 的 Lax 模型描述。為處理此非拋物線性，能帶關係可改寫為下列修正形式 [17]：

$$-\frac{\hbar^2}{2} \nabla \cdot \alpha \cdot \nabla \Psi(r) = E \left( 1 + \frac{E}{E_{gL}} \right) \Psi(r) \quad (5.17)$$

其中  $E_{gL}$  為 L 點能隙。為簡化此非線性本徵值問題，文獻中引入一個 primitive energy：

$$\tilde{E} = E \left( 1 + \frac{E}{E_{gL}} \right) \quad (5.18)$$

$\tilde{E}$  的本徵值問題已可透過有限差分法求解 (式 (5.16))，並得到各個模態的次能帶最低能量  $\tilde{\varepsilon}_{nm}$  與對應波函數  $\tilde{u}(y', z)$ 。總能量  $\tilde{E}_{nm}(k_x')$  可由侷限能階與自由方向的動能項組合表示為：

$$\tilde{E}_{nm}(k_x') = \tilde{\varepsilon}_{nm} + \frac{\hbar^2 k_{x'}^2}{2\tilde{m}_{x'}}$$

對應之非拋物線性的電子能量：

$$E_{nm}(k_x') = -\frac{E_{gL}}{2} + \frac{E_{gL}}{2} \sqrt{1 + \frac{4\tilde{E}_{nm}(k_x')}{E_{gL}}} \quad (5.20)$$

在低能區，能量可進一步展開為：

$$E_{nm}(k_x') \approx \varepsilon_{nm} + \frac{\hbar^2 k_{x'}^2}{2m_{x',nm}^*} \quad (5.21)$$

其中：

$$\varepsilon_{nm} = -\frac{E_{gL}}{2} + \frac{E_{gL}}{2} \sqrt{1 + \frac{4\tilde{\varepsilon}_{nm}}{E_g^L}} , m_{x',nm}^* = \sqrt{1 + \frac{4\tilde{\varepsilon}_{nm}}{E_{gL}}} \cdot \tilde{m}_{x'} \quad (5.22)$$

此處的轉換關係可將數值解中求得的 primitive 模態能量  $\tilde{\varepsilon}_{nm}$  對應回 L 點電子



在非拋物線能帶下的模態能量  $\varepsilon_{nm}$ 。由於該關係包含根號項，實際能量  $\varepsilon_{nm}$  會小於  $\tilde{\varepsilon}_{nm}$ ，且非拋物線性也使得軸向有效質量  $m_{x',nm}^*$  隨模態能階上升而變大。

### 5.2.5 與解析解之比對驗證

為驗證本章數值方法之準確性，比對  $\theta = 90^\circ$  時的 L(A) 能帶的數值計算結果與解析解。由於  $\theta = 90^\circ$  時鉻的等能橢圓的長短軸恰好平行侷限方向，因此 primitive 模態能量  $\tilde{\varepsilon}_{nm}$  有解析解，可表為：

$$\tilde{\varepsilon}_{nm} = \frac{\hbar^2}{2m_y^*} \left( \frac{n\pi}{L_y} \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_z^*} \left( \frac{m\pi}{L_z} \right)^2$$

以尺寸為  $12\text{ nm} \times 20\text{ nm}$  的奈米線為例，計算基態  $\varepsilon_{11}$ ，解析解與數值解分別為， $86.1\text{ meV}$  與  $85.9\text{ meV}$ ，誤差僅約  $0.25\%$ ，驗證本方法的數值準確性。

此外，為進一步驗證本研究數值方法的準確性，本研究亦模擬了寬度設為  $10^5\text{ nm}$  的 Bi 奈米線之侷限能階。此結構可視為一維侷限系統，即僅厚度方向具有限制，橫向方向則可近似視為無窮大。在此條件下，能階具有解析解，其解析形式由洪豈奇學弟 [37] 先前針對薄膜 Bi 所推導。對比結果顯示，在不同厚度條件下，本研究之數值模擬皆與解析解高度吻合，顯示所建立的有限差分模型具備良好可信度，能有效描述侷限結構下的能階分佈。

## 5.3 量子侷限效應計算結果

圖 5.3 顯示在奈米線沿 bisectrix 方向( $\theta=90^\circ$ )排列，橫截面為  $12\text{ nm} \times 20\text{ nm}$  時，L(A) 與 L(B) pocket 電子前三個模態所對應之侷限波函數在  $y'-z$  平面中的分佈與對應能量。從圖中可見，L(A) 對應的能階分別為  $86、144、146\text{ meV}$ ，顯著高於 L(B) 的  $66、86、114\text{ meV}$ ，反映出 L(A) 在此方向下受到更強侷限的量子效應。此結果與圖 5.1(c) 中等能線橢圓圖像相互呼應。在  $\theta = 90^\circ$  時，L(A) pocket 的等能橢圓最為狹窄，對應最小的等效質量橫向分量，因此侷限能階上升最明顯；



相對地，L(B) 橢圓較寬（對應  $\theta=30^\circ$ ），表徵其橫向等效質量較大，對應較低的量子化能階。

進一步觀察第二激發態的波函數分佈，可見 L(A) 模態在 z 方向具一個節點，而 L(B) 模態則在 y' 方向出現三個節點，顯示其激發模態排列順序受到有效質量張量各向異性的主導。這樣的節點分布變化，清楚展現出侷限態波函數的空間分布特徵與能量順序，皆與材料的質量異向性緊密相關。

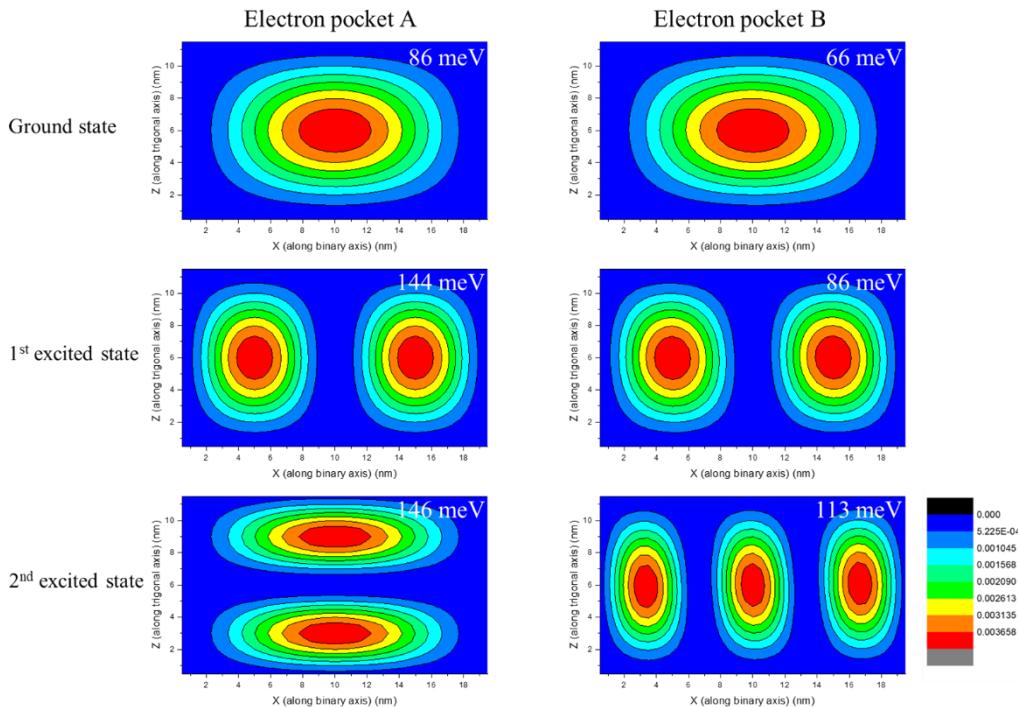


圖 5.3 L(A) 與 L(B) pocket 的前三個侷限模態波函數在 Bi 奈米線橫截面 ( $12\text{ nm} \times 20\text{ nm}$ ) 中的分布。奈米線方向為  $\theta = 90^\circ$ ，對應 bisectrix 軸。圖中顯示不同模態在空間上的分布特徵，特別是第二激發態的波函數在節點結構上呈現明顯差異。

圖 5.4 顯示室溫 (300 K) 下，Bi 奈米線橫截面為  $20\text{ nm} \times 12\text{ nm}$  時，L(A) pocket 沿不同傳輸方向 ( $\theta = 0^\circ, 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ$ ) 的能帶結構。圖中黑色曲線為未受侷限的 bulk-like 能帶，而紅色、藍色與紫色曲線則分別對應第一、第二與第三個



侷限次能帶的非拋物線性能帶。從能階與曲率的變化可看出，L(A) pocket 的侷限次能帶結構有明顯的方向相關性。首先，第一個 subband 能階（紅線）隨  $\theta$  增加而上升：從  $\theta=0^\circ$  的 57.7 meV 降至  $\theta=90^\circ$  的 85.9 meV。第二與第三模態亦呈現相同趨勢，其能階變化範圍分別為  $58.3 \rightarrow 143.2$  meV，與  $59.3 \rightarrow 146.1$  meV。

另一方面，各 subband 對應的有效質量  $m_{x'}$  亦明顯隨方向變化：以第一 subband 為例， $m_{x'}$  自  $\theta=0^\circ$  的  $0.03 m_0$  增至  $\theta=90^\circ$  的  $8.79 m_0$ 。對 L(A) pocket 而言，當  $\theta=90^\circ$  時，波函數受到的量子侷限效果最為顯著，因為此時有效質量在橫向侷限平面上最小；但同時，其在傳輸方向上的有效質量最大。相反地，當  $\theta=0^\circ$  時傳輸有效質量最小，但橫向侷限最弱。能帶的侷限強度與傳輸效率在不同方向之間形成一種明顯的 trade-off 關係。前述數據整理在表 5.2。

為進一步判斷能隙是否開啟，本研究定義 L-T 能隙為：

$$E_{g,L-T} = \Delta_0 + \varepsilon_{L,1st} + \varepsilon_{T,1st}$$

其中，300K 時 band overlap  $\Delta_0 = -104.2$  meV， $\varepsilon_{L,1st}$  與  $\varepsilon_{T,1st}$  分別為 L 點電子與 T 點電洞在侷限條件下的第一個 subband 能階。當  $E_{g,L-T}$  為正時，即表示奈米線中產生 bandgap。根據計算，對於橫截面尺寸為  $20\text{ nm} \times 12\text{ nm}$ ，奈米線方向  $\theta = 90^\circ$  之結構，L(A) pocket 的  $E_{g,L-T}$  於室溫下為正，顯示該方向下已滿足 L(A) pocket 的能隙開啟條件。

圖 5.5 繪出三個 L-point pocket (L(A)、L(B)、L(C)) 在不同傳輸方向下所對應的  $E_{g,L-T}$  值，計算條件為  $10\text{ nm} \times 12\text{ nm}$  的奈米線橫截面與溫度 300 K。為使趨勢變化更為明顯，此處採用較小橫截面尺寸，以強化量子侷限效應。圖中可見，隨著傳輸方向改變，儘管對單一 pocket 而言， $E_{g,L-T}$  的變化範圍約為 22 meV 至 107 meV，但當同時考慮三個 pocket 中能量最低者時，實際有效能隙僅落在約 22 meV 至 50 meV 之間。三條曲線皆呈現出明顯的方向性變化，並具有  $120^\circ$  的週期性，反映出 Bi 晶體結構的三重對稱性。在  $\theta = 30^\circ, 90^\circ, 150^\circ$  的方向，三個 pocket 同時處於相對較強侷限狀態，對應的整體能隙達到最大值 50 meV；而在  $\theta$

$=0^\circ, 60^\circ, 120^\circ$  時，會對應到特定 L pocket 倒限最弱的方向，導致整體能隙有最小值 22 meV。

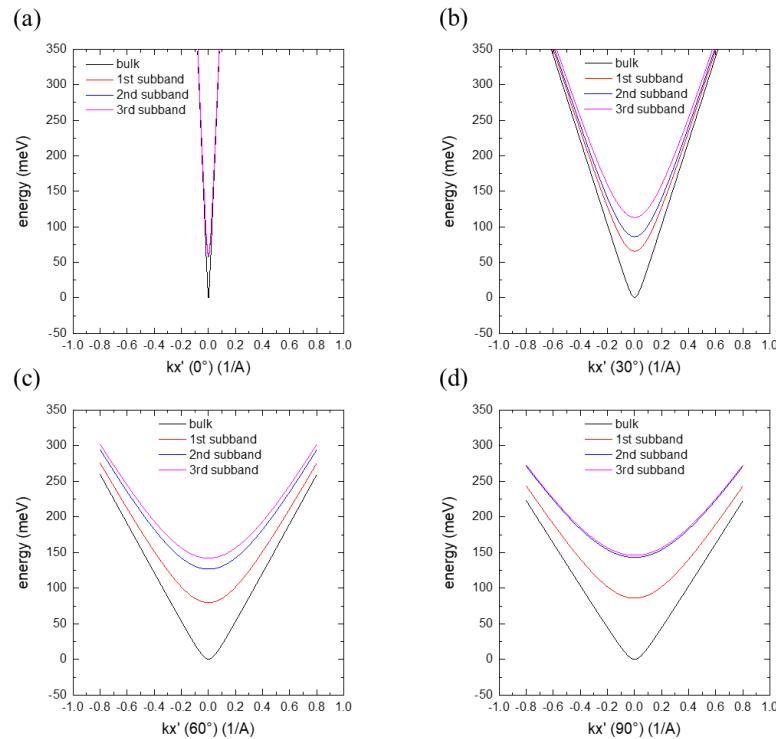


圖 5.4 Bi 奈米線 ( $12\text{ nm} \times 20\text{ nm}$ ) 中 L(A) pocket 沿不同方向 ( $\theta = 0^\circ, 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ$ ) 的能帶結構 (300 K)。黑色為未倒限的 bulk 能帶，紅、藍、紫色曲線分別對應第一至第三個 confined subband。能階與曲率皆隨方向變化而改變，顯示出量子倒限強度與傳輸質量的 trade-off 行為。

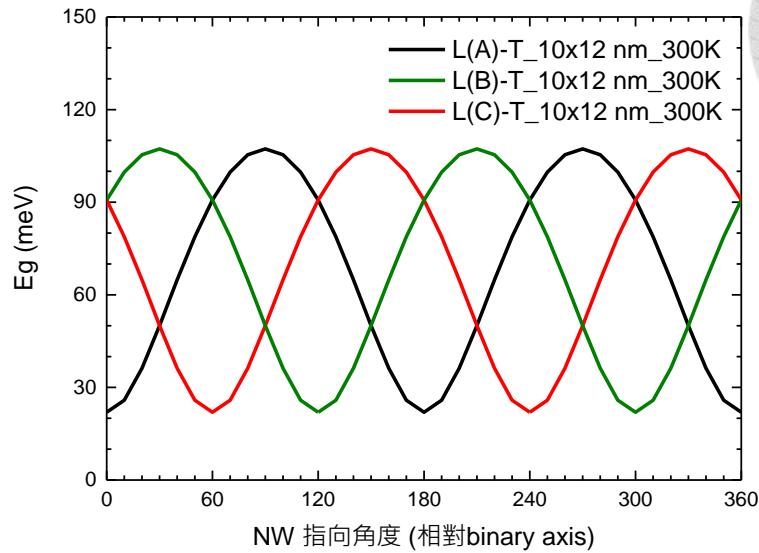
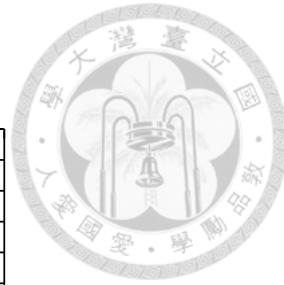


圖 5.5 三個 L-point pocket (L(A)、L(B)、L(C)) 在不同傳輸方向下所對應的  $E_{g,L-T}$  (第一電子能階與電洞能階之差)，計算條件為  $10\text{ nm} \times 12\text{ nm}$  奈米線、300 K。圖中顯示三個 pocket 各自之 bandgap 皆呈現方向性的週期變化，具  $120^\circ$  週期性。 $\theta = 30^\circ, 90^\circ, 150^\circ$  為能隙最大方向； $\theta = 0^\circ, 60^\circ, 120^\circ$  為能隙最小方向。奈米線於特定方向的有效能隙由三個 L-point pocket 中能隙最小者決定，數值範圍約為 22 meV 至 50 meV。

表 5.2 L(A) pocket 在不同傳輸方向下的次能帶能階、傳輸有效質量與  $E_{g,L(A)-T}$ 。模擬條件為 300K，奈米線尺寸為  $20\text{ nm} \times 12\text{ nm}$ 。

20 nm × 12 nm , 300K				
L(A) pocket	$\theta = 0^\circ$	$\theta = 30^\circ$	$\theta = 60^\circ$	$\theta = 90^\circ$
$\epsilon_{1\text{st}}$ (meV)	57.7	65.6	79.6	85.9
$\epsilon_{2\text{nd}}$ (meV)	58.3	86.2	126.7	143.2
$\epsilon_{3\text{rd}}$ (meV)	59.3	113.1	142.1	146.1
$m^*_{x'}(m_0)$	0.03	1.79	6.20	8.79
$E_{g,L(A)-T}$ (meV)	-26.4	-18.5	-4.5	1.8



圖 5.6 探討 Bi 奈米結構中量子侷限對能帶結構的影響，具體比較三種幾何條件下，四個不同 pocket (L(A)、L(B)、L(C)、T) 第一個 confined 能階隨尺寸變化的行為。三種幾何分別為：Bi 薄膜（僅厚度方向侷限）、奈米線沿  $\theta = 60^\circ$  以及奈米線沿  $\theta = 90^\circ$ 。其中，薄膜樣品的厚度由 50 nm 漸減至 12 nm，用以觀察單向侷限對能階的影響；奈米線樣品則固定厚度為 12 nm，並改變橫向寬度，以探討雙向侷限條件下的能階演化。圖中上排為室溫 (300 K) 結果，下排為低溫 (77 K) 結果。此處所有能量皆以 bulk Bi 的 L 點導帶作為基準。

300 K 的結果顯示，不同幾何結構對侷限能階具有明顯影響。以 Bi 薄膜為例，當厚度從 50 nm 降至 12 nm，能帶結構的主要變化集中於電子部分，而 T 點電洞的侷限能階幾乎不變。這可歸因於 T 點電洞在 trigonal (z) 方向具有較大的有效質量（約為  $0.634 m_0$ ），對厚度侷限反應較弱。相較之下，奈米線結構在雙向侷限下，T 點電洞亦展現顯著能階變化。例如，在  $\theta = 60^\circ$  的奈米線中，當寬度由 50 nm 縮小至 12 nm，L(A)、L(B) pocket 的電子第一 subband 能階從 61 meV 上升至 110 meV；T 點電洞的第一能階則從 98 meV 降至 56 meV，變化幅度與電子相當；L(C) pocket 在此方向下幾乎未受侷限影響，能階僅上升約 0.5 meV，限制了整體 bandgap 的打開。另一方面，在  $\theta = 90^\circ$  的奈米線中，L(A) pocket 的 confined 能階隨寬度從 50 nm 縮小至 12 nm 而上升約 50 meV；L(B) 與 L(C) 則上升約 20 meV。整體而言，在室溫下欲實現有效 bandgap 開啟，橫截面尺寸必須縮小至約  $15 \text{ nm} \times 12 \text{ nm}$  以下，方能使三個 L-point 電子能階同時高於 T 點電洞能階，滿足開啟能隙的臨界條件。

進一步觀察 77 K 下的結果，可見侷限效應更加明顯，整體 bandgap 隨之擴大。以厚度為 12 nm 的 Bi 薄膜為例，即已展現出約 62 meV 的 bandgap；而對於同厚度的奈米線結構，能隙打開更為顯著： $12 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$  的奈米線在  $\theta = 60^\circ$



時對應約 80 meV 的有效能隙，在  $\theta = 90^\circ$  時則可達約 90 meV。如此顯著的能隙開啟提供了實驗觀測的可能性，為後續變溫載子濃度測量提供理論支撐。

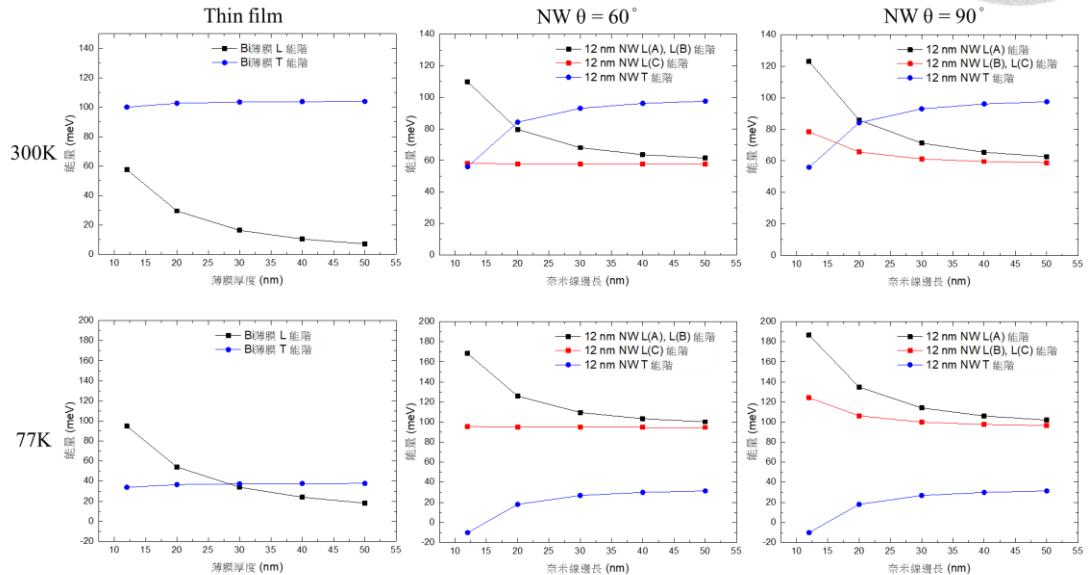


圖 5.6 三種幾何結構下，四個 pocket (L(A)、L(B)、L(C)、T) 的第一個侷限能階隨尺寸變化的行為。三種結構分別為：Bi 薄膜、沿  $\theta = 60^\circ$  的奈米線以及沿  $\theta = 90^\circ$  的奈米線（奈米線高度為 12 nm）。圖中上排為 300 K 的結果，下排為 77 K 的結果，能量 0 點為 L-conduction band。

## 5.4 銻奈米線的電傳輸特性

有了前述理論模擬的基礎，本節進一步實作鈮奈米線結構，並探討其電性表現。實驗中採用黃光微影與氦離子束微影 (He-ion beam lithography) 等製程技術，將磊晶厚度為 12 nm 的鈮薄膜製備為奈米線陣列結構，並整合形成 Hall bar 元件。所得奈米線通道寬度範圍涵蓋 20 nm 至 500 nm，對應不同程度的量子侷限條件。元件製程由實驗室學弟蔡連晉負責完成，而後續霍爾量測系統之建構則由我與蔡連晉共同協作完成 [35]。本節將詳細說明元件幾何結構與量測架構，並呈現實測結果中隨奈米線尺寸變化所反映之量子侷限行為。



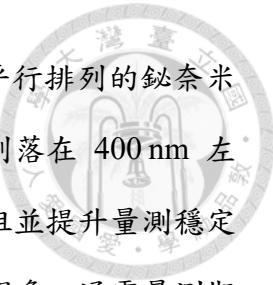
#### 5.4.1 鈮奈米線的製備與電性量測

奈米線的製備由蔡連晉負責完成，相關製程細節與設計理念摘錄自其碩士論文 [35]。本研究則著重於後續之電性分析與模擬比較。鈮奈米線元件的製備流程可分為兩大階段：首先透過兩次黃光微影步驟依序完成金屬電極圖形與絕緣區域定義，接續則以氦離子束微影精確定義中心奈米線區域。完整製程如圖 5.7 所示，簡述如下：

黃光微影階段，首先將磊晶鈮薄膜樣品旋塗 AZ5214 正光阻 (1000 rpm 10 秒 + 4000 rpm 40 秒，光阻厚度約  $1.7 \mu\text{m}$ )，經  $105^\circ\text{C}$  軟烘 60 秒後，以 SUSS MJB4 曝光機進行曝光 ( $365 \text{ nm}$ 、 $7 \text{ mW/cm}^2$ 、16 秒)，再以 2.38% TMAH 顯影 25 秒，定義 HIBL 中央區與 Hall bar 外圍圖形。隨後通入  $\text{CHF}_3$  氣體執行 RIE 蝕刻 90 秒，去除指定區域之鈮膜，並去除光阻以完成第一次微影。接續進行第二次黃光微影以定義金屬電極位置，鍍膜步驟使用 FULINTEC 電子束蒸鍍系統依序鍍上 30 nm 的 Bi 及 100 nm 的 Au (速率分別為  $0.1 \text{ nm/s}$  和  $0.14 \text{ nm/s}$ )，並以 NMP 溶液進行 Lift-off 製程，完成金屬圖形定義。

後續進行奈米線定義，先以丙酮、異丙醇與去離子水清洗樣品，並旋塗 PMMA 950K A2 光阻 (5000 rpm, 40 秒) 後於  $180^\circ\text{C}$  軟烘 180 秒。隨後將樣品裝載至 ZEISS ORION NanoFab 氦離子直寫系統，完成對焦與曝光校正後，於中央區域進行圖形曝光。曝光參數為離子束電流  $1 \text{ pA}$ 、加速電壓  $30 \text{ keV}$ 、光圈聚焦  $8 \mu\text{m}$ 、spacing  $6 \text{ nm}$ 、dwell time  $3 \mu\text{s}$ ，劑量為  $8.3 \mu\text{C}/\mu\text{m}^2$ 。

氦離子束曝光完成後，以  $\text{MIBK:IPA} = 1:3$  冰浴顯影 35 秒，異丙醇靜置 30 秒後吹乾，並通入  $\text{CHF}_3$  於 RIE 系統中進行蝕刻 ( $90 \text{ W}$ 、 $29 \text{ SCCM}$ 、 $1.4 \text{ Pa}$ )，蝕刻速率約  $0.4 \text{ nm/s}$ ，時間依鈮膜厚度調整。最終使用  $70^\circ\text{C}$  NMP 搭配超音波震盪 5 秒，再以異丙醇與去離子水各清洗 30 秒去除 PMMA，完成奈米線製程。所得元件在中央區域形成多條寬度落於  $20\text{--}500 \text{ nm}$  的鈮奈米線通道，構成 Hall bar 結構，兩側則為黃光製程所定義之金屬電極。



其中一組代表性樣品如圖 5.8 所示，其中央通道包含十條平行排列的鉍奈米線，線寬約為 20 nm，厚度與原始薄膜相同（約 12 nm），長度則落在 400 nm 左右。此處將奈米線設計為 array 結構，主要是為了降低通道總電阻並提升量測穩定性。文獻指出 [38]，Bi 較容易出現電遷移（electron migration）現象，通電量測期間通道結構可能逐漸劣化；透過分散電流於多條通道，以減緩局部熱效應與導電路徑劣化的問題。圖 5.8(a) 為該元件在氮離子顯微鏡下的影像，視野範圍為 3 μm，可清楚辨識出鉍通道區域為淺色、兩側經 RIE 蝕刻後裸露的矽基板區域為深色。圖中亦標示後續進行電性量測時的電流注入方向 (I) 與電壓測定點 ( $V_+$ 、 $V_-$ ) 之相對位置。圖 5.8(b) 為中央區域的放大影像，視野範圍為 1 μm，呈現鉍奈米線的細節輪廓。可見奈米線邊緣略有粗糙，線寬呈現數奈米程度的不均勻性。由於 20 nm 屬於高度量子侷限尺度，即使是數奈米的幾何變異亦可能導致不同位置的侷限能階出現差異，進而影響能帶結構與電性行為的均勻性。本研究未進一步建構非理想結構下的模型分析，後續等效能隙推算以寬度 error bar 呈現尺寸變異的範圍。

為進行鉍奈米線元件之霍爾效應與電阻量測，本研究建置一套低溫四點量測系統，所使用之儀器與設備如下。電流由 Keithley 263 Calibrator/Source 提供，穩定施加定值電流以進行四點導通測量；橫向電壓 ( $V_+$ 、 $V_-$ ) 則由 Agilent 34401A 數位電錶讀取，實現高解析度之電壓偵測。為進行變溫量測，系統先以真空幫浦將樣品腔體抽至  $9 \times 10^{-3}$  Pa 以下，以降低氣體導熱所造成之熱交換。冷卻則由壓縮機驅動的低溫系統提供，將元件所在之銅柱降溫至 10 K 以下，並透過 Model 335 Cryogenic Temperature Controller 穩定控制其溫度。整體量測涵蓋溫度範圍為 300 K 至 10 K。

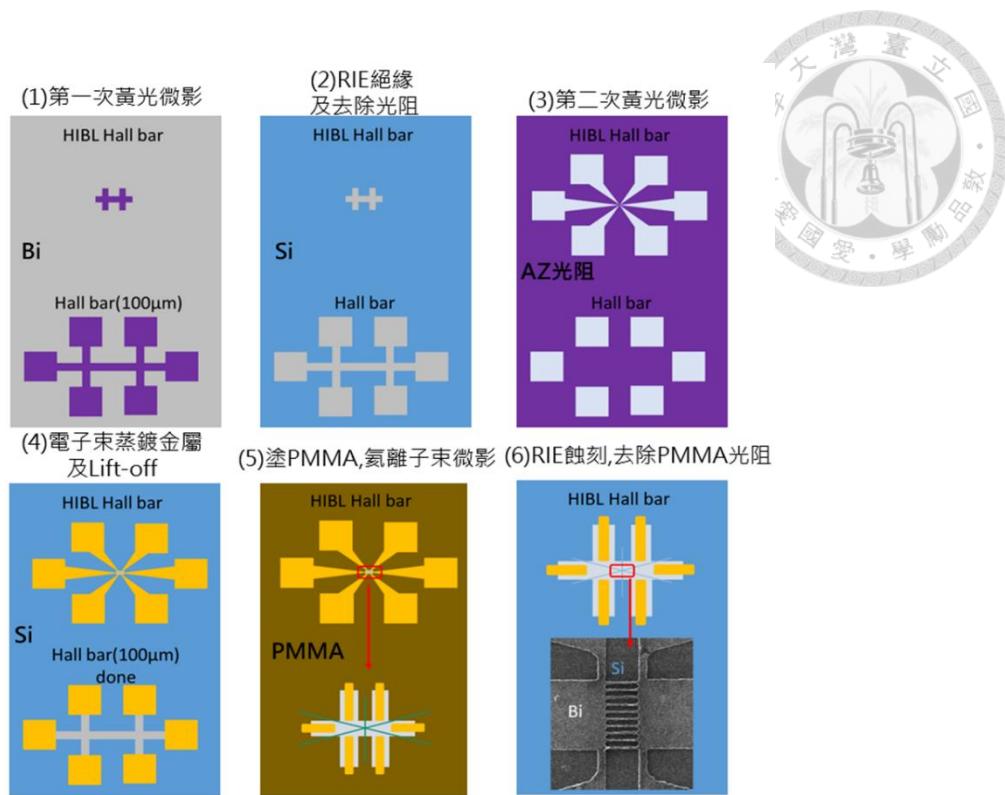


圖 5.7 鈮奈米線元件的製程流程示意圖，製程由蔡連晉 [35] 執行，包括兩次黃光微影與氮離子束微影步驟，依序完成金屬電極與奈米線通道的圖形定義。圖中附有氮離子顯微鏡影像，顯示奈米線通道已成功定義於中央蝕刻區域中。

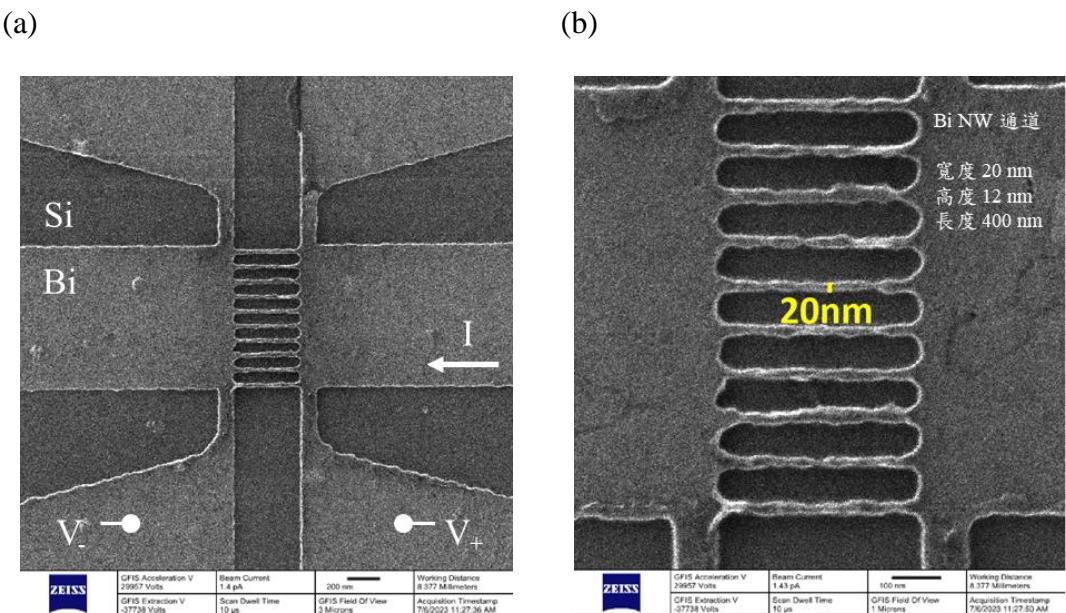


圖 5.8(a) 鈮奈米線通道的氮離子顯微鏡影像，視野範圍為  $3\mu\text{m}$ ，淺色區域為 Bi



通道，深色區域為 Si 基板。圖中標示後續量測中電流與電壓端位置。(b) 放大影像（視野範圍  $1\mu\text{m}$ ），可見通道內包含 10 條約  $20\text{ nm}$  寬的鉻奈米線。奈米線長度約  $400\text{ nm}$ ，高度約  $12\text{ nm}$ 。此元件由蔡連晉 [35] 完成製作與影像取得。

為確認奈米線通道的晶體取向與結晶品質，對一組線寬約  $31\text{ nm}$  的 Bi 奈米線樣品進行 EBSD 分析。圖 5.9(a) 為量測時拍攝的 SEM 影像，可清楚辨識出奈米線區域。圖 5.9(b) 為對應區域的 EBSD IPF X 晶向圖，其中綠色區域為 Bi，紫色區域為 Si，兩者對應的晶向方向可由右側的色碼圖判讀。由圖中可知，Bi 的 IPF X 顏色對應 x 方向為 Bi(01-10)，Si 則為 Si(11-2)。考慮元件實際電流傳輸方向沿圖中的 y 軸，對應晶向為 Bi(11-20)，對應於圖 5.1(b) 中定義的方向角度  $\theta = 60^\circ$ 。

值得注意的是，圖中 Bi 奈米線通道在 EBSD 影像中呈現單一晶向，且該區域未觀察到晶界，顯示其磊晶品質足以使晶粒尺寸超過奈米線寬度，進而在元件尺度下形成單晶通道。

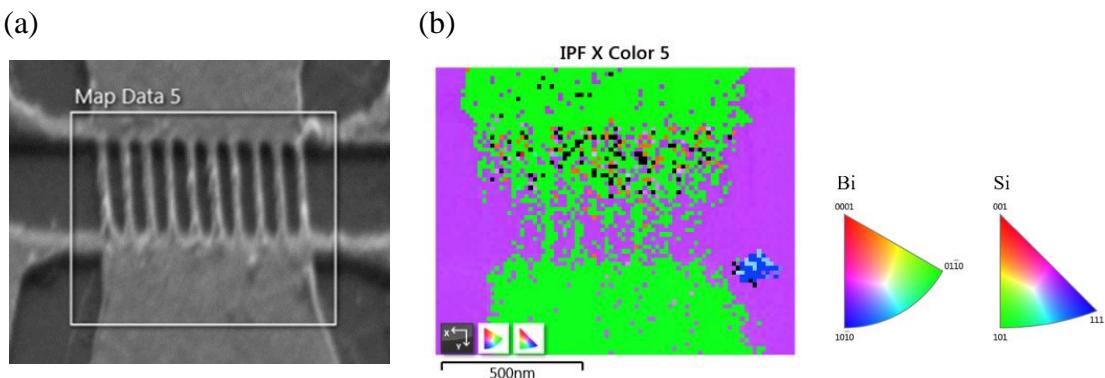


圖 5.9(a) 為線寬約  $31\text{ nm}$  的 Bi 奈米線元件於 EBSD 量測時所拍攝之 SEM 影像。(b) 為對應區域的 EBSD IPF X 晶向圖，綠色區域為 Bi，紫色區域為 Si，晶向方向可由右側色碼圖判讀。電流傳輸方向沿圖中 y 軸，對應晶向為 Bi(11-20)，即為 5.1 節中定義之方向角度  $\theta = 60^\circ$ 。



### 5.4.2 鈮奈米線的等效能隙計算

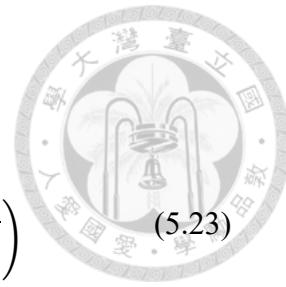
圖 5.10(a) 顯示不同線寬奈米線元件與黃光 Hall bar 結構的變溫片電阻結果。整體趨勢顯示，片電阻隨線寬縮小而顯著上升，符合量子侷限效應所導致有效載子數減少的預期。進一步觀察各元件在 300 K 至 200 K 溫區內的變化幅度，可見 20 nm 樣品之片電阻上升約 40%，而 30–38 nm 元件則僅增加 15–17%，變化相對較小。相比之下，黃光製程之 Hall bar 元件片電阻變化最小，約為 10%。此類電阻隨溫度降低而升高的趨勢，定性上類似於半導體中熱激發載子濃度隨溫度下降而減少的行為 ( $n_i \propto \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right)$ )。其中，片電阻對溫度變化的敏感程度可對應至能隙的大小，即溫度依賴性越明顯，代表能隙越大。

為詳細分析元件的等效能隙大小，本研究參考 Xiao 等人 [18] 提出的並聯導電模型，將總電導表示為表面態與主體態電導的並聯組合，對應公式如下：

$$G(T) = (G_0^{-1} + \alpha T)^{-1} + G_1 \exp\left(-\frac{\Delta E}{2k_B T}\right) \quad (5.22)$$

其中，第一項為表面態傳輸，假設其電阻隨溫度呈線性變化 [18]， $G_0$  為低溫極限下的電導值， $\alpha$  為其溫度係數；第二項為主體態傳輸，假設其受熱激發載子數量控制， $\Delta E$  為等效能隙， $G_1$  為與載子遷移率相關之常數項。圖 5.10(a) 中，元件的電導在溫度低於 200 K 時變化趨緩，對應式 (5.22) 中表面態導電的特徵行為。圖 5.10(b) 則展示將該模型應用於 20 nm 線寬奈米線的實際擬合結果，擬合結果良好再現實驗曲線。擬合得到參數為  $\Delta E = 361$  meV，驗證在  $T > 200$  K 的溫度區間電導的變化受熱激發主導，支持其具有顯著的等效能隙。

根據第 5.3 節的推導結果可知，鈮奈米線的能隙會隨溫度改變，且在任一溫度下，來自三個不同 L 點電子 pocket (A、B、C) 的能隙  $E_{g,L(A)}$ 、 $E_{g,L(B)}$ 、 $E_{g,L(C)}$  並不相同。在忽略其他載子來源下，整體載子濃度可近似為三個 L 點 pocket 所對應載子濃度的平均值：



$$\begin{aligned} \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 n_{L(i)} &= \frac{1}{3} (n_{L(A)} + n_{L(B)} + n_{L(C)}) \\ &\approx \frac{1}{3} \left( e^{-\frac{E_{g,L(A)}}{2k_B T}} + e^{-\frac{E_{g,L(B)}}{2k_B T}} + e^{-\frac{E_{g,L(C)}}{2k_B T}} \right) \end{aligned} \quad (5.23)$$

進一步計算等效能隙時，載子濃度可表示為

$$n(T) \propto \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right) \quad (5.24)$$

因此，將  $\ln n(T)$  對  $1/T$  作線性擬合，即可由斜率萃取出等效能隙  $\Delta E$ 。本研究中， $\Delta E$  的擬合溫度範圍選擇為 200–300 K，以避開低溫下表面態導電或雜質貢獻的干擾。實際使用範圍則依各樣品以式 (5.22) 擬合的結果為準。

圖 5.11 彙整了實驗與理論計算所得到的等效能隙  $\Delta E$  隨奈米線寬度變化的關係。圖中的實驗點係透過式 (5.22) 擬合而得，包含兩組樣品資料：紅色圓點對應於 S0963(B)，為蔡連晉學弟製備之奈米線陣列通道元件；紫色三角則對應於 S0881(B)，為謝依珊學妹製備之單根奈米線通道元件 [39]。其中通道寬度 100000 nm 處的能量點，對應實驗室以黃光微影製備之 100  $\mu\text{m}$  通道元件，以及文獻 [19] 中 12 nm Bi 薄膜的結果（綠點），等效能隙分別為 75 meV、44 meV 與 120 meV，三者差異推測來自於薄膜厚度的不均勻性。由於該尺寸下，橫向侷限的貢獻可忽略，可視為一維量子侷限下的結果。圖中所示之 error bar 則表示實際奈米線通道寬度的變異範圍。

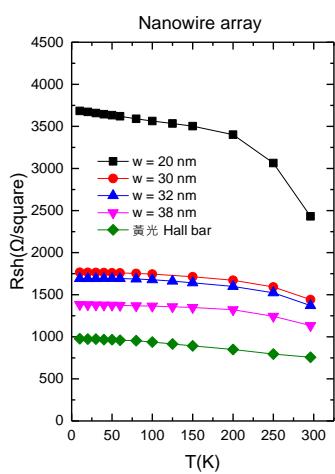
圖中的理論曲線是依據式 (5.24) 計算，分別對應於不同厚度 (14 nm、12 nm、10 nm) 的奈米線結構，展示其在量子侷限效應下，等效能隙隨通道寬度變化的預測趨勢。當線寬小於約 30 nm 時，曲線呈現明顯上升，顯示系統已進入顯著的量子侷限區域， $\Delta E$  隨通道寬度縮小迅速增加。與實驗結果比較，S0963(B) 樣品所對應之  $\Delta E$  實驗值大致落於理論曲線之間，並在小線寬區域呈現快速上升，與理論預測趨勢一致，驗證本模型對奈米線能隙行為的描述具有良好準確性。相較之下，



S0881(B) 的  $\Delta E$  數值略低於相同線寬下的理論預測，可能與其線寬較大、內部出現晶界的機率較高有關，進而產生額外載子貢獻，導致等效能隙出現低估。

需特別說明的是，圖中所示等效能隙為依據式 (5.24) 針對一固定溫度區間內之載子濃度擬合所萃取。關於鉑奈米線在不同溫度下之能隙變化，以及三個 L-point pockets 所對應之侷限能階，可回顧第 5.3 節中的理論推導與分析結果。

(a)



(b)

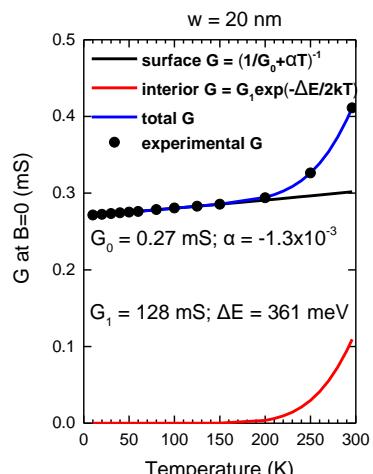


圖 5.10(a) 不同線寬之鉑奈米線片電阻隨溫度變化的比較。整體趨勢顯示片電阻隨線寬縮小而明顯上升，200 K 以下則趨於平緩，反映出量子侷限效應導致的有效載子數下降與表面態導電的貢獻。(b) 線寬 20 nm 奈米線之電導資料以式 (5.22) 擬合，黑線與紅線分別代表表面與主體導電的貢獻。主體導電性主要在高溫區（約 200 K 以上）顯著，低溫下則以表面導電為主。

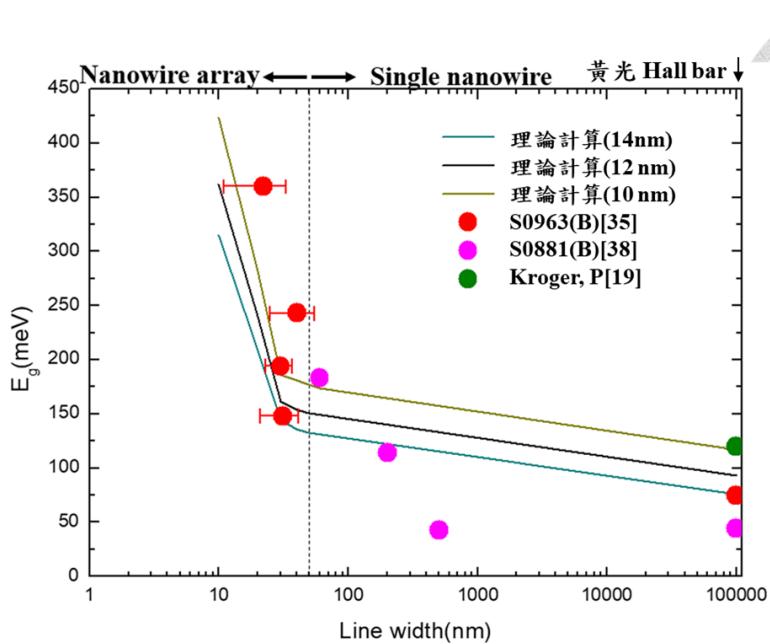


圖 5.11 鈮奈米線與  $10\ \mu\text{m}$  通道元件的等效能隙  $\Delta E$  隨通道寬度變化情形。紅色圓點代表 S0963(B) 奈米線陣列元件，紫色圓點為 S0881(B) 單根奈米線元件，綠色圓點則對應文獻中  $12\ \text{nm}$  鈮薄膜的等效能隙，可作為本研究黃光 Hall bar 結構的參考。理論曲線為依據式 (5.24) 計算所得，當線寬縮小至約  $30\ \text{nm}$  以下時， $\Delta E$  隨尺寸縮小快速上升，與實驗趨勢一致。圖中 error bar 為實際奈米線通道寬度的變異範圍。

## 5.5 結論

本研究基於薛丁格方程式，結合 Lax 模型與有效質量張量，建立鈮奈米線能帶結構的理論模型。首先，針對  $L$  點電子具備強烈非拋物線性與晶向各向異性的能帶特性，採用有效質量理論並展開其張量元件至任意傳輸方向，建立具方向依賴性的有效質量表示式。為進一步求解侷限態之能階結構，本文將波函數沿奈米線傳輸方向  $x'$  進行變數分離，表示為

$$\Psi(x', y', z) = u(y', z) e^{ik_{x'} x'}$$

代入三維薛丁格方程後，進一步引入一組相位轉換，以消除由有效質量張量交叉項所導致的  $\partial u / \partial y'$ 、 $\partial u / \partial z$  等一階導數耦合，使方程最終簡化為定義於  $y'-z$  平面上



的二維本徵值問題。本文隨後於橫向侷限區域套用有限差分法進行數值離散，求解不同幾何與晶向條件下的侷限能階與對應的傳輸有效質量，作為分析量子侷限效應與能隙開啟行為之依據。

模擬結果顯示，L 點電子在 bisectrix 方向( $\theta=90^\circ$ )展現出最強的侷限效果，最早產生能隙開啟現象，並對應較大的傳輸有效質量。相較之下，T 點電洞在薄膜結構中受到侷限影響極小，但在奈米線結構其侷限效應顯著增強，顯示二維侷限條件對 T 點能帶具有關鍵性影響。此外，模擬結果指出，若欲在室溫下實現能隙開啟，奈米線橫截面需縮小至約  $15\text{ nm} \times 12\text{ nm}$  以下；在  $77\text{ K}$  條件下，侷限效應則更加顯著，整體 bandgap 顯著放大。對於  $12\text{ nm} \times 20\text{ nm}$  奈米線，其在傳輸方向  $\theta=60^\circ$  時的有效能隙約為  $80\text{ meV}$ ， $\theta=90^\circ$  時則可進一步擴大至約  $90\text{ meV}$ ，顯示晶向控制在能帶調變中亦扮演關鍵角色。

根據前述模擬所提出的幾何與晶向設計條件，本研究進一步實作鈮奈米線元件，奈米線通道由蔡連晉學弟協助以氦離子束微影技術成功定義，具備明確晶向與邊界控制。所製得之奈米線為陣列形式，通道寬度涵蓋  $20\text{--}500\text{ nm}$ ，厚度約為  $12\text{ nm}$ 。EBSD 分析結果顯示該通道區域具有單一晶向排列，且未觀察到晶界。後續進行的變溫四點電性量測結果顯示，當奈米線寬度縮小至  $20\text{--}30\text{ nm}$  時，片電阻與等效能隙皆明顯上升，反映出顯著的量子侷限效應。其中，最窄通道樣品在  $200\text{--}300\text{ K}$  溫區擬合得到的等效能隙  $\Delta E$  高達  $360\text{ meV}$ ，與理論模擬的預測趨勢一致，驗證鈮在奈米尺度下可由半金屬轉變為具能隙的半導體。

整體而言，本研究以模擬結果為設計依據，成功實現高品質鈮奈米線陣列的製備與實驗驗證，並清楚展現出奈米尺度下鈮所表現出的強烈量子侷限效應與晶向依賴性。本章所建立的模擬與實驗架構，有助於深入理解鈮奈米線中的能帶侷限機制，並為後續能帶調控與元件設計提供具體的物理依據與設計參考。



## 第六章

### 結論

本論文探討鉍 (Bi) 薄膜於 Si(111) 基板上的類凡德瓦磊晶行為，從原子層級的成長特性出發，結合結構量測、應變分析與能帶模擬，深入探討 Bi 材料在低維尺度下的晶體與電子特性。研究架構橫跨薄膜磊晶、晶體結構分析、變溫繞射實驗，並進一步結合奈米線能帶模擬，從實驗觀測與理論計算的角度，說明 Bi 在與尺寸侷限條件下的載子傳輸行為。

在薄膜成長部分，本研究採用低溫 MBE 於 Si(111) 上成功磊晶高品質鉍薄膜，並經由 EBSD、TEM 與高解析 XRD 驗證其垂直沿 Bi(0001) 成長，水平晶向主要對應 Si[-110]||Bi[-1-120]，對應  $6 \times 6$  Bi :  $7 \times 7$  Si 的排列關係。進一步觀察  $\varphi$  掃描結果，可見主對齊方向旁尚存在約  $3.6^\circ$  到  $5.0^\circ$  偏轉的雙峰結構。為說明此現象，本研究透過 coincidence site model 幾何推導，指出該偏轉角可對應  $3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$  Bi :  $\sqrt{37} \times \sqrt{37}$  Si 的重合點晶格，顯示 Bi/Si 界面於初期成核階段可形成多種具幾何對應關係的堆疊方式。隨薄膜厚度增加，原先由界面導引的堆疊關係逐漸鬆弛，進一步發展出攀晶與晶界結構，呈現多重取向的堆疊行為，為類凡德瓦磊晶特有之成長特性。

在晶格結構分析方面，本研究參考單晶鉍的繞射強度分析方式，並將其應用至薄膜樣品，透過多繞射面資料擬合 bilayer 厚度與層間距比值。擬合結果顯示，各樣品的  $b/d$  比值皆穩定維持於 0.404–0.407 範圍內，顯示雙層厚度  $b$  會隨垂直應變產生調整。此一現象反映 Bi 薄膜可在 quasi-van der Waals 磊晶條件下穩定維持其層狀堆疊結構。進一步探討垂直與水平晶格常數之應變關係，發現其應變比 ( $-2C_{13}/C_{33}$ ) 顯著偏離 bulk Bi 的彈性響應，說明薄膜 Bi 的晶格應變受到基板對齊、晶界與攀晶的共同影響。



變溫 XRD 分析顯示，Bi 薄膜的垂直晶格常數  $c$  隨降溫而收縮，其  $\Delta c/c$  幅度明顯大於 bulk Bi；水平方向的晶格常數  $a$  則幾乎不隨溫度變化，反映出薄膜受基板拘束與晶界應力所限制，導致熱應變行為受到抑制。

Bi 薄膜樣品的 Debye-Waller 係數  $B$  整體明顯高於文獻中 bulk Bi 的參考值，反映出薄膜中存在額外的靜態貢獻。S0882(A) 的  $B_{\text{stat}}$  約為  $0.7 \text{ \AA}^2$ ，而 S0741(C) 則高達  $2.1 \text{ \AA}^2$ ，顯示樣品間靜態無序程度的明顯差異。結合 EBSD 掃描結果推論，較高的晶界密度與細小晶粒結構可能導致局部結構擾動與非彈性貢獻增加，進而使  $B$  值顯著上升。

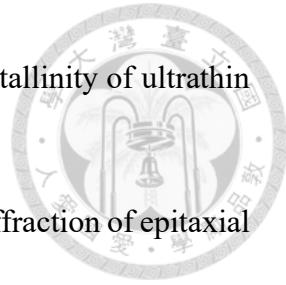
最後，本研究以鉍奈米線為模型系統，結合薛丁格方程式、有效質量模型與 Lax 模型，搭配有限差分法，建立能帶模擬架構，分析橫向侷限對奈米線能帶結構的影響。模擬結果顯示，L 點電子在不同晶向下的量子侷限強度具高度方向性，其中於 bisectrix 方向 ( $\theta = 90^\circ$ ) 最易開啟 bandgap，對應最大的傳輸有效質量。另一方面，T 點電洞雖在薄膜結構中侷限效應不明顯，但在奈米線結構中則呈現侷限效應顯著增強的趨勢。模擬另指出，室溫下若欲實現顯著能隙開啟，奈米線尺寸需縮小至約  $15 \text{ nm} \times 12 \text{ nm}$  以下。實驗部分則採用實驗室先前製備之單晶 Bi 奈米線陣列的變溫電阻資料，並引用 Xiao 等人提出的並聯導電模型進行分析，所對應的等效能隙約為  $361 \text{ meV}$ 。模擬亦採用相同定義方式估算等效能隙，其結果與實驗值接近，顯示本模擬模型能合理反映奈米線中尺寸侷限所引起的能帶變化，並具備實用的設計參考價值。

綜合上述，本研究從生長、材料結構分析、變溫特性到電傳輸性質，探討鉍薄膜在矽基平台上的類凡德瓦磊晶成長行為與尺寸侷限效應。實驗結果顯示，Bi 薄膜在 Si(111) 上可透過重合點晶格形成具選擇性的多取向堆疊關係，展現其類凡德瓦堆疊特性與應變行為。另一方面，模擬與電性分析結果顯示，Bi 奈米線的能帶結構對尺寸與晶向高度敏感，展現出明顯的量子侷限效應，相關結果可作為未來鉍基奈米元件設計中能隙調控與晶向控制的依據。



## 參考文獻

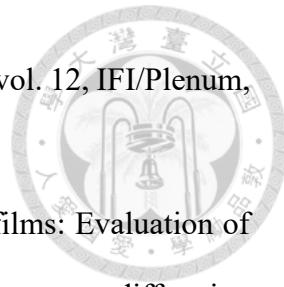
- [1] I. Aguilera, C. Friedrich, and S. Blügel, “Electronic phase transitions of bismuth under strain from relativistic self-consistent GW calculations,” *Phys. Rev. B* **91**, 125129 (2015).
- [2] R. Peierls, *More Surprises in Theoretical Physics*, Section 2.3, p. 27, Princeton Univ. Press, Princeton (1991).
- [3] Z. Liu, C. X. Liu, Y. S. Wu, W. H. Duan, F. Liu, and J. Wu, “Stable nontrivial  $Z_2$  topology in ultrathin Bi(111) films: A first principles study,” *Phys. Rev. Lett.* **107**, 136805 (2011).
- [4] T. Nagao, J. T. Sadowski, M. Saito, S. Yaginuma, Y. Fujikawa, T. Kogure, T. Ohno, Y. Hasegawa, S. Hasegawa, and T. Sakurai, “Nanofilm allotrope and phase transformation of ultrathin Bi film on Si(111)-7×7,” *Phys. Rev. Lett.* **93**, 105501 (2004).
- [5] D. L. Smith, *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*, pp. 279–293, McGraw Hill Inc. (1995).
- [6] J. W. Matthews, “Defects associated with the accommodation of misfit between crystals,” *J. Vac. Sci. Technol.* **12**, 126 (1975).
- [7] J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, “Defects in epitaxial multilayers,” *J. Cryst. Growth* **27**, 118 (1974).
- [8] A. M. Munshi, D. L. Dheeraj, V. T. Fauske, D. C. Kim, A. T. J. van Helvoort, B. Fimland, and H. Weman, “Vertically aligned GaAs nanowires on graphite and few-layer graphene: Generic model and epitaxial growth,” *Nano Lett.* **12**, 4570 (2012).
- [9] Y. Tchoe, J. Jo, M. Kim, and G.-C. Yi, “Catalyst-free growth of InAs/In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As coaxial nanorod heterostructures on graphene layers using molecular beam epitaxy,” *NPG Asia Mater.* **7**, e206 (2015).
- [10] S. Yaginuma, T. Nagao, J. T. Sadowski, M. Saito, K. Nagaoka, Y. Fujikawa, T.



- Sakurai, and T. Nakayama, “Origin of flat morphology and high crystallinity of ultrathin bismuth films,” *Surf. Sci.* **601**, 3593 (2007).
- [11] M. Kammler and M. Horn-von Hoegen, “Low energy electron diffraction of epitaxial growth of bismuth on Si(111),” *Surf. Sci.* **576**, 56 (2005).
- [12] A. J. Levin, M. R. Black, and M. S. Dresselhaus, “Indirect L to T point optical transition in bismuth nanowires,” *Phys. Rev. B* **79**, 165117 (2009).
- [13] Z. Zhang, X. Sun, M. S. Dresselhaus, J. Y. Ying, and J. Heremans, “Electronic transport properties of single-crystal bismuth nanowire arrays,” *Phys. Rev. B* **61**, 4850 (2000).
- [14] M. P. Vecchi and M. S. Dresselhaus, “Temperature dependence of the band parameters of bismuth,” *Phys. Rev. B* **10**, 771 (1974).
- [15] R. T. Isaacson and G. A. Williams, “Alfvén-wave propagation in solid-state plasmas. III. Quantum oscillations of the Fermi surface of bismuth,” *Phys. Rev.* **185**, 682 (1969).
- [16] G. E. Smith, G. A. Baraff, and J. M. Rowell, “Effective g factor of electrons and holes in bismuth,” *Phys. Rev.* **135**, A1118 (1964).
- [17] Y.-M. Lin, X. Sun, and M. S. Dresselhaus, “Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires,” *Phys. Rev. B* **62**, 4610 (2000).
- [18] S. Xiao, D. Wei, and X. Jin, “Bi(111) thin film with insulating interior but metallic surfaces,” *Phys. Rev. Lett.* **109**, 166805 (2012).
- [19] P. Kröger, D. Abdelbarey, M. Siemens, D. Lükermann, S. Sologub, H. Pfür, and C. Tegenkamp, “Controlling conductivity by quantum well states in ultrathin Bi(111) films,” *Phys. Rev. B* **97**, 045403 (2018).
- [20] F. Gity, L. Ansari, M. Lanius, P. Schuffelgen, G. Mussler, D. Grützmacher, and J. C. Greer, “Reinventing solid state electronics: Harnessing quantum confinement in Bismuth



- thin films,” *Appl. Phys. Lett.* **110**, 093111 (2017).
- [21] P. Cucka and C. S. Barrett, “The crystal structure of Bi and of solid solutions of Pb, Sn, Sb and Te in Bi,” *Acta Crystallogr.* **15**, 865 (1962).
- [22] C. S. Barrett, “The structure of bismuth at low temperatures,” *Aust. J. Phys.* **13**, 209 (1960).
- [23] A. D. Krawitz, *Introduction to Diffraction in Materials Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Danvers, MA (2001).
- [24] T. Hirahara, T. Nagao, and S. Hasegawa, “Growth and surface structure of ultrathin Bi(111) films on Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>(111) substrates,” *Phys. Rev. B* **82**, 155309 (2010).
- [25] 吳佳軒, “應變鈮薄膜的結構特性,” 碩士論文 (2022) .
- [26] T. Shirasawa, M. Ohyama, W. Voegeli, and T. Takahashi, “Interface of a Bi(001) film on Si(111)7×7 imaged by surface X-ray diffraction,” *Phys. Rev. B* **84**, 075411 (2011).
- [27] D. M. Fritz, D. A. Reis, B. Adams, R. A. Akre, J. Arthur, C. Blome, P. H. Bucksbaum, A. L. Cavalieri, S. Engemann, S. Fahy, R. W. Falcone, P. H. Fuoss, K. J. Gaffney, M. J. George, J. Hajdu, M. P. Hertlein, P. B. Hillyard, M. Horn-von Hoegen, M. Kammler, J. Kaspar, R. Kienberger, P. Krejcik, S. H. Lee, A. M. Lindenberg, B. McFarland, D. Meyer, T. Montagne, É. D. Murray, A. J. Nelson, M. Nicoul, R. Pahl, J. Rudati, H. Schlarb, D. P. Siddons, K. Sokolowski-Tinten, Th. Tschentscher, D. von der Linde, and J. B. Hastings, “Ultrafast bond softening in bismuth: Mapping a solid’s interatomic potential with X-rays,” *Science* **315**, 633 (2007).
- [28] Y. Eckstein, A. W. Lawson, and D. H. Reneker, “Elastic constants of bismuth,” *J. Appl. Phys.* **31**, 1534 (1960).
- [29] C. P. Herrero, “Dependence of the silicon lattice constant on isotopic mass,” *Solid State Commun.* **110**, 243 (1999).
- [30] Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor, and P. D. Desai, “Thermal expansion –



metallic elements and alloys,” *Thermophysical Properties of Matter*, vol. 12, IFI/Plenum, New York (1975).

[31] L. E. Koutsokeras and G. Abadía, “Intrinsic stress in ZrN thin films: Evaluation of grain boundary contribution from in situ wafer curvature and ex situ x-ray diffraction techniques,” *J. Appl. Phys.* **111**, 093509 (2012).

[32] P. Fischer, I. Sosnowska, and M. Szymanski, “Debye-Waller factor and thermal expansion of arsenic, antimony and bismuth,” *J. Phys. C: Solid State Phys.* **11**, 1043 (1978).

[33] P. Li, I.-W. Chen, and J. E. Penner-Hahn, “X-ray-absorption studies of zirconia polymorphs. III. Static distortion and thermal distortion,” *Phys. Rev. B* **48**, 10082 (1993).

[34] H. Zhang, D. J. Srolovitz, J. F. Douglas, and J. A. Warren, “Grain boundaries exhibit the dynamics of glass-forming liquids,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **106**, 7735 (2009).

[35] 蔡連晉,“鈮奈米線陣列氮離子束微影製備與其能隙分析,” 碩士論文 (2024) .

[36] B. Lax and J. G. Mavroides, “Cyclotron resonance in metals,” *Solid State Phys.* **11**, 261 (1960).

[37] 洪豈奇,“鈮薄膜的霍爾效應與場效特性分析,” 碩士論文 (2021) .

[38] S. Sangiao, J. M. Michalik, L. Casado, M. C. Martínez-Velarte, L. Morellón, M. R. Ibarra, and J. M. De Teresa, “Conductance steps in electromigrated Bi nanoconstrictions,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 5132 (2013)

[39] 謝依珊,“鈮奈米線的製作與其傳導特性研究,” 碩士論文 (2022) .