

國立交通大學

物理研究所

碩士論文

氯化鈉在鍺表面上的長晶過程



Atomic Layer Epitaxy of NaCl on Ge Surface

研究生：羅中廷

指導教授：林登松 教授

中華民國九十七年七月

氯化鈉在鍺表面上的長晶過程
Atomic Layer Epitaxy of NaCl on Ge Surface

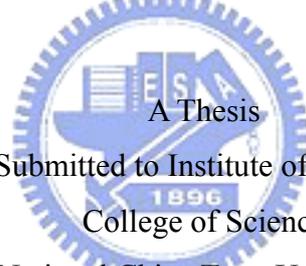
研究生：羅中廷

Student : Choung-Ting Luo

指導教授：林登松

Advisor : Deng-Sung Lin

國立交通大學
物理研究所
碩士論文



Submitted to Institute of Physics
College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Physics

July 2006

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年七月

氯化鈉在鍺表面上的長晶過程

學生：羅中廷

指導教授：林登松 教授

國立交通大學物理研究所碩士班

摘要

本論文是研究氯化鈉在鍺(100)表面上的長晶過程。實驗方法是以同步輻射光為光源，透過觀測 Ge 3d、Na 2p、Cl 2p 以及氯化鈉價電帶的 X 光光電子激發能譜，以便了解樣品表面的原子結構。在交疊成長氯原子與鈉原子於鍺表面的過程中，會讓表面電位產生變化，出現能帶偏移(Band-Offset)的現象。我們於超薄的氯化鈉絕緣層上方，吸附滿氯原子之後，這時表面電荷密度提高，而接面上鍺原子的電荷密度降低，氯化鈉能帶因此產生能帶偏移。能帶偏移幅度為 1.66 eV ~ 1.76 eV。接著，於表面上再度成長鈉原子後，會讓表面電荷回到中性，能帶也因此回到了原始的狀況。

Atomic Layer Epitaxy of NaCl on Ge Surface

Student : Choung-Ting Luo Advisor : Prof. Deng-Sung Lin

Institute of Physics

National Chiao Tung University

Abstract

This thesis describes the atomic layer epitaxy of NaCl on Ge(100) surface. The experimental method employed is the high-resolution X-ray photoemission spectroscopy using synchrotron radiation as the photon source. Photoelectron spectra from the Ge *3d*, Na *2p* and Cl *2p* core levels and from the NaCl valence band have been analyzed for the growth NaCl crystals. We can observe the NaCl band-offset when growing Cl and Na atoms alternately. Chlorine termination of NaCl ultra-thin film can increase the charge density on the surface, leading to the NaCl band offset. The valence band offset ranges from 1.66 ~ 1.67 eV. Finally, when evaporating about 1.2ML of the Na atoms on the surface. The surface returns to charge neutrality, and the bands become flat again.

致謝

感謝上蒼給了我這個機會，能夠拜在林登松老師的門下，學習表面物理。感謝老師這兩年的栽培，讓我在當中獲得了不少寶貴的東西。還要特別感謝仁陽學長的教導，讓我在實驗技巧、生活樂趣上有著莫大的助益。還有世鑫學長這一年來的陪伴，在這一年實驗當中，大大小小的事情，都能夠幫上很大的忙。以及宏道學長，在最後半年進行 XPS 實驗當中，沒有你的幫忙，我一定不能上手的這麼快。還要感謝明峰學長，在暑假的時候幫剛上手實驗的我，處理了很多新手的問題。同屆的展源與靖勳，與你們的這兩年的相處都相當愉快，在實驗這條道路上，我們互相扶持的走下去，即使未來各分東西，這段美好的回憶，都會永存在心中。三位學妹，欣樺、靈櫻、曉穎，雖然這一年的相處時間不多，但是在我們大家的互動間，都帶給了我莫大的動力，繼續向前。

最後還要感謝我的家人，即使遠在國外，沒有你們精神上的支持，我不能夠在物理這條道路上，走的這麼久，走的這麼遠。



目 錄

中文提要	i
英文提要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
一、	論文簡介	01
1.1	研究動機.....	01
1.2	鍺(100)面表面結構.....	02
1.3	相關文獻回顧.....	06
1.3.1	NaCl 在 Ge(100)表面上的結構.....	06
1.3.2	LiF 成長於 Ge(100)表面.....	07
1.3.3	接面偶極層導致的能帶變化.....	08
二、	實驗設備及技術	09
2.1	真空系統.....	09
2.2	同步輻射光源.....	11
2.3	核心層光電子激發術.....	13
2.4	半球型電子能量分析儀.....	15
2.5	樣品準備.....	17
2.5.1	Ge(100)的處理過程.....	17
2.5.2	化學氣相沈積法.....	18
2.5.3	真空蒸鍍法.....	19
三、	實驗結果與討論	20
3.1	鈉成長於氯/鍺(100)表面.....	20
3.2	氯化鈉成長過程.....	30
3.2.1	氯化鈉能帶位移.....	30
3.2.2	能帶傾斜的討論.....	37
3.3.3	鍺的能帶彎曲.....	39
四、	結論	41
參考文獻	43

第一章 論文簡介

1.1 研究動機

現在半導體晶片中的介電層厚度，已經薄到不容易確實長在晶圓上。若把氧化層長的厚一點，閘極電容會跟著降低，導致通道中就沒有足夠的電荷來導電。而氧化層太薄則會有嚴重的漏電流效應。因此半導體業界一直在尋找所謂的高 K 值（高介電常數）材料，來做為閘極介電層。例如氧化鈣及鈦酸鋁等，它們能製造較厚的介電層，又無損閘極做為微電子開關的能力。也能製造較薄的介電層而能改善嚴重的漏電流問題。但是在基板上長一層絕緣體，並不像直接將其氧化那麼簡單。因此我們研究離子固體在 IV 族半導體晶面上的成長機制與原子結構，以便幫助了解其中特性。

進行這項實驗較佳的方法是一種名為原子層磊晶法（Atom Layer Epitaxy）的技術，它採用由小分子組成的氣體，將樣品暴露在此氣體中夠久，讓表面形成一層單分子厚的薄膜。接著以第二種氣體加以處理，讓它與第一種氣體產生反應，形成鍍膜所需的材料，製造出分子厚的薄覆層。重覆輪流施用這兩種氣體，便可以在基板上沉積出我們想要的厚度。

雖然鹼金屬的許多奇特性質，導致半導體業界在製程的過程中，盡量避免直接蒸鍍鹼金屬原子於基板上，但這並不影響我們探討更基本的物理現象。

文獻上探討鹽類離子固體沉積的研究，無論是在金屬或半導體上，都是把鹽類晶體直接蒸鍍在基板上。研究顯示此種成長模式會有島嶼(Islands)的生成(參考論文[1])，而使得均勻成長鹽類是一大考驗。本實驗室在過去也曾利用光電子能譜、掃描穿隧電流顯微鏡、非接觸式原子力顯微鏡來研究於矽晶表面上的氯化鈉結構。綜合上述考量，我們使用原子層磊晶法，以得到平坦的氯化鈉薄膜，方便我們研究成長在同為 IV 族的鍺晶之特性。

1.2 鍺(100)面表面結構

鍺的晶體結構和矽晶體一樣是屬於鑽石結構(Diamond Structure)，如圖 1.2.1 所示。其晶格常數為 5.658\AA ($1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$)。由週期表來看，鍺是四價元素，所以原子的鍵結形狀是四面體。

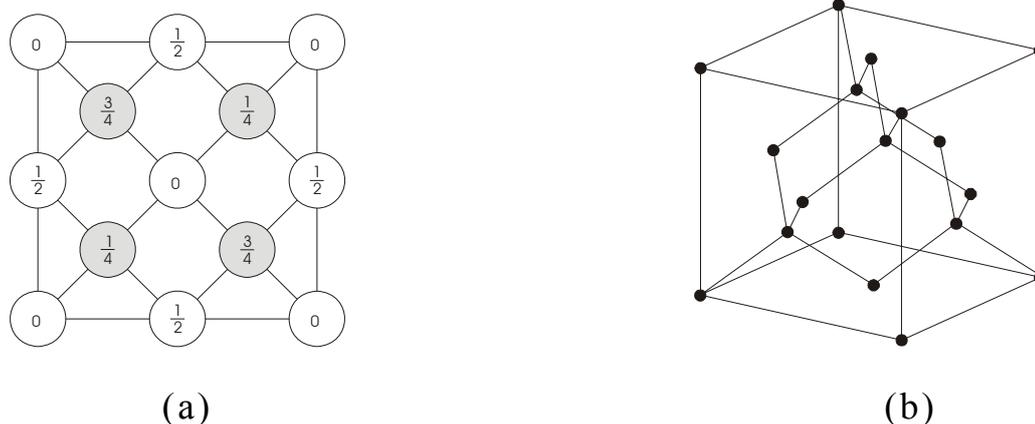


圖 1.2.1 (a)鍺晶體正面鑽石結構圖。(b)鍺晶體側面鑽石結構圖。

鍺(100)是沿著鍺晶體 $[100]$ 方向做切割所得到的表面。當切割形成鍺(100)表面時，表面上的鍺原子只剩兩個鍵和下層的鍺原子結合，另外兩個會懸空形成懸空鍵(Dangling Bond)。但在這樣的結構下，表面能量並不是最低的，因此表面結構會產生重構(Reconstruct)。而Schlier和Farnsworth在矽(100)的低能電子繞射圖譜中，提出雙原子單體(Dimer)的模型[2]，矽與鍺同是四價元素，原子鍵結形狀亦為四面體。雙原子單體模型中，相鄰的兩個原子會形成一個雙原子單體，其四個懸空鍵會鍵結在一起，兩個會形成 σ 鍵和 σ^* 鍵，另兩個是懸空鍵為 π 鍵和 π^* 鍵，形成對稱的雙原子單體結構，如圖 1.2.2。後來Levine[3]和Chadi[4]修正了這個模型，他們認為雙原子單體並不是對稱結構，而之後的許多實驗結果與理論計算(見論文[5])都指出雙原子單體是呈之字型的結構。如圖 1.2.3 所示。

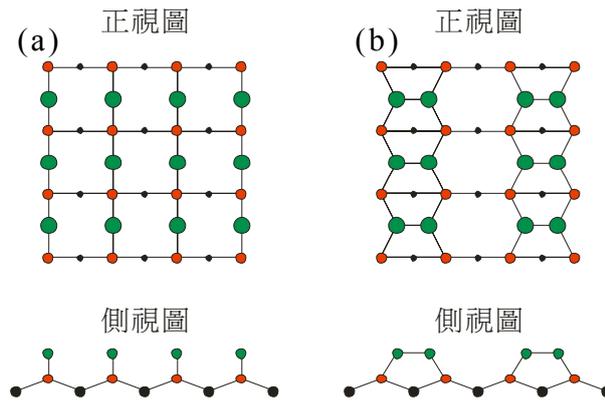


圖 1.2.2 (a) 鋅(100)表面重構前的的正視與側視圖。(b) 表面重構後的正視與側視圖。

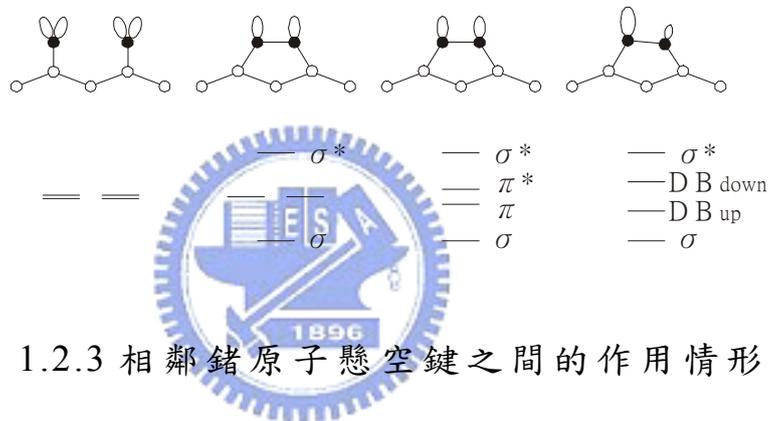


圖 1.2.3 相鄰鋅原子懸空鍵之間的作用情形。

當沿著鋅晶體[100]方向夾一小角度 α 做切割時，鋅(100)表面會形成不同的台階結構(Step Structure)，當沿著雙原子單體的方向切割時，平台(Terrace)上的原子排列會沿著單一層原子高的台階(記為S)而呈現90度的旋轉，分別形成 2×1 和 1×2 結構，其中原子排列方向平行階梯邊緣的稱為A階梯，垂直階梯邊緣的稱為B階梯。如圖 1.2.4 和圖 1.2.5 所示。

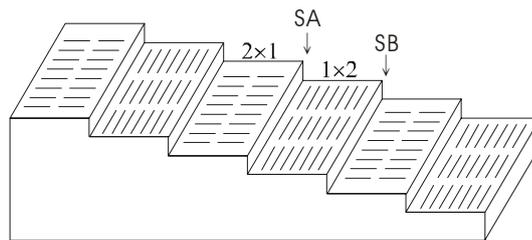


圖 1.2.4 鋅(100)特殊階梯結構以及 2×1 和 1×2 階梯平台。

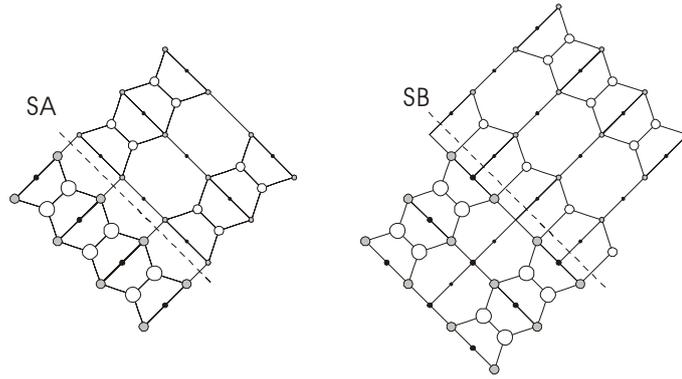


圖 1.2.5 SA 和 SB 階梯正視圖。

圖 1.2.6 為入射光子能量 140eV 時，乾淨的鍺(100)的 Ge 3d 的核心層光電子能譜。由圖中我們可以分析出兩個分量，每個分量有兩個譜峰(Peak)，分別是 Ge 3d_{3/2} 和 Ge 3d_{5/2}，這兩個譜峰的強度(Intensity)比約為 0.6。兩個分量中的一個為塊材(Bulk)分量，我們將它標為 B。在 B 分量的右邊有一個不是很明顯的懸空鍵分量，我們將它標為 S。其相對塊材分量的束縛能為 -0.48 eV。本次實驗是藉由 Cu(111)費米能階(Fermi Level)定為束縛能之零點，再相對乾淨的 Ge(100)表面之 Ge 3d_{5/2} 塊材分量去做調整，每一條光電子能譜皆對入射光電子強度做歸一化。Ge 3d 與 Na 2p 核心層光電子能譜所用入射的光電子能量為 140 eV；Cl 2p 核心層光電子能譜所用入射的光電子能量則為 240 eV。

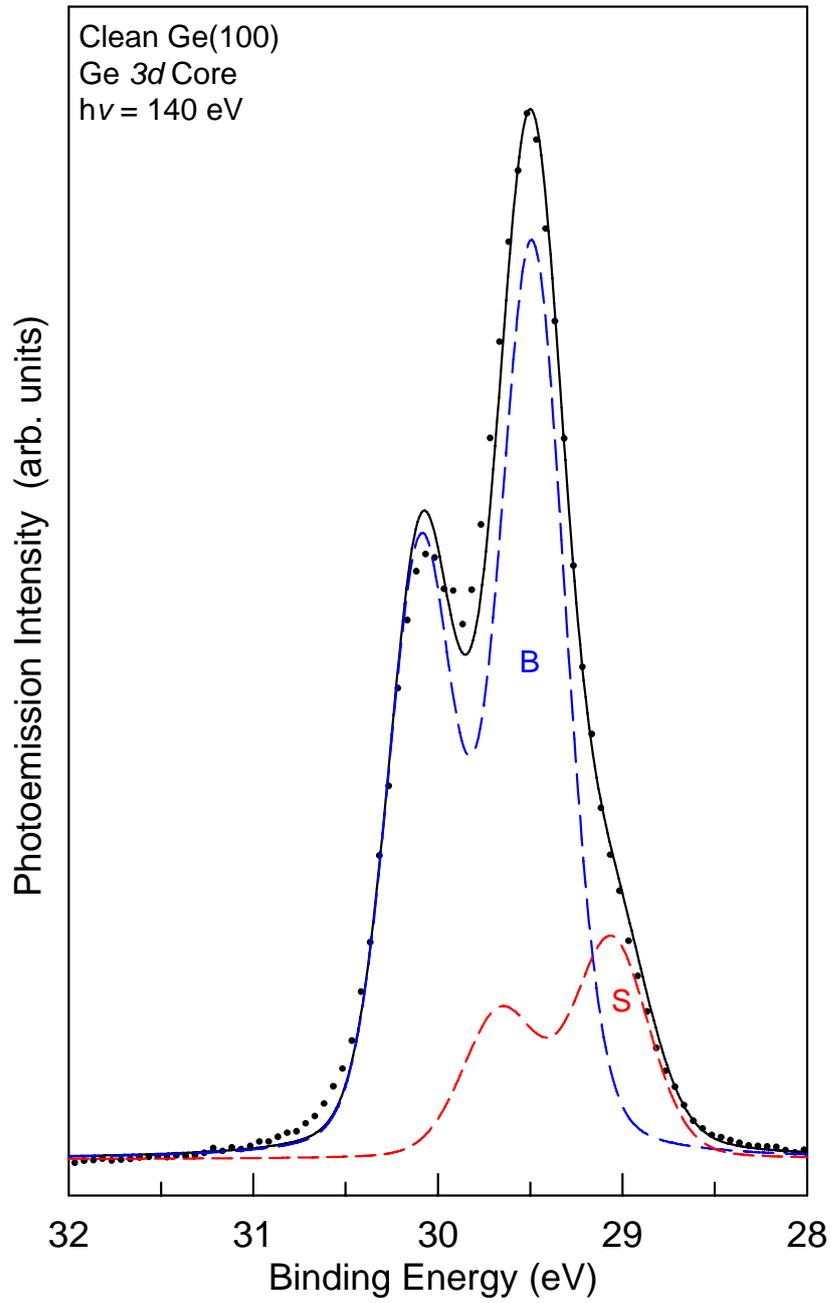


圖 1.2.6 乾淨的鍺(100)表面之 Ge 3d 核心層光電子能譜圖。

1.3 相關文獻回顧

1.3.1 NaCl 在 Ge(100) 表面上的結構

在 Glöckler 的實驗裡[1]，利用掃描穿隧電子顯微術 (STM) 來觀察氯化鈉在鍺(100)上的結構。在重構的鍺(100)表面保持 150K，直接蒸鍍氯化鈉在此表面上，如圖 1.3.1。這種長晶方法，會讓氯化鈉以 Volmer-Weber 的成長模式，沉積於鍺表面上。首先會先形成雙原子層 (Double Layer, DL) 的島嶼 (Island)，如圖 1.3.2 所示，接下來氯化鈉會在島嶼上方以單原子層 (Single Layer) 結構成長。而單層結構的偶極矩為平躺於表面，可觀察到有鏈狀的情形產生。

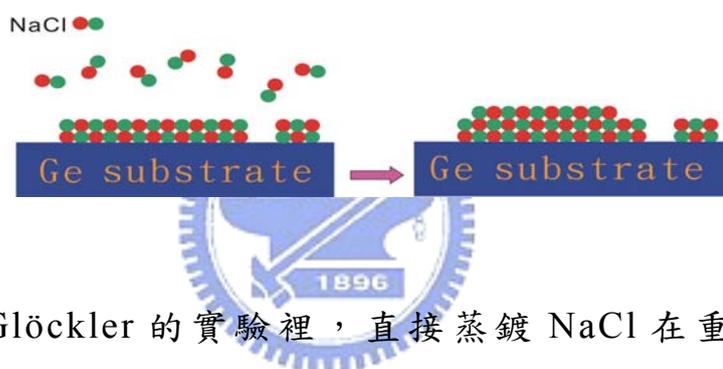


圖 1.3.1 在 Glöckler 的實驗裡，直接蒸鍍 NaCl 在重構的鍺(100) 表面示意圖。

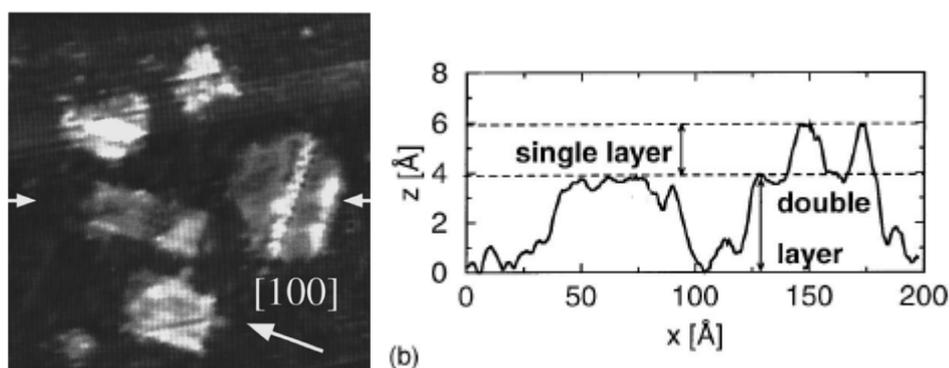


圖 1.3.2 (a) $200 \times 200 \text{ \AA}^2$ 的氯化鈉雙原子層結構的掃描穿隧電子顯微術影像。(b) 為介於雙箭頭間，探針顯示高度圖。(皆取自論文[1])

1.3.2 LiF 成長於 Ge(100) 表面

在 Lapiano-Smith 等人的實驗[6]，採用同步輻射光源的激發光譜，去研究具有最大的能隙、最大的電子親和力的鋰化氟的材料特性。在室溫下成長鋰化氟於乾淨的鍍表面上。當在加熱樣品約 500°C，觀測鋰化氟的價電帶最大值，隨著加熱時間的變化情形，如圖 1.3.3 所示。其價電子能帶傾斜的幅度為 7.3~7.6 eV。

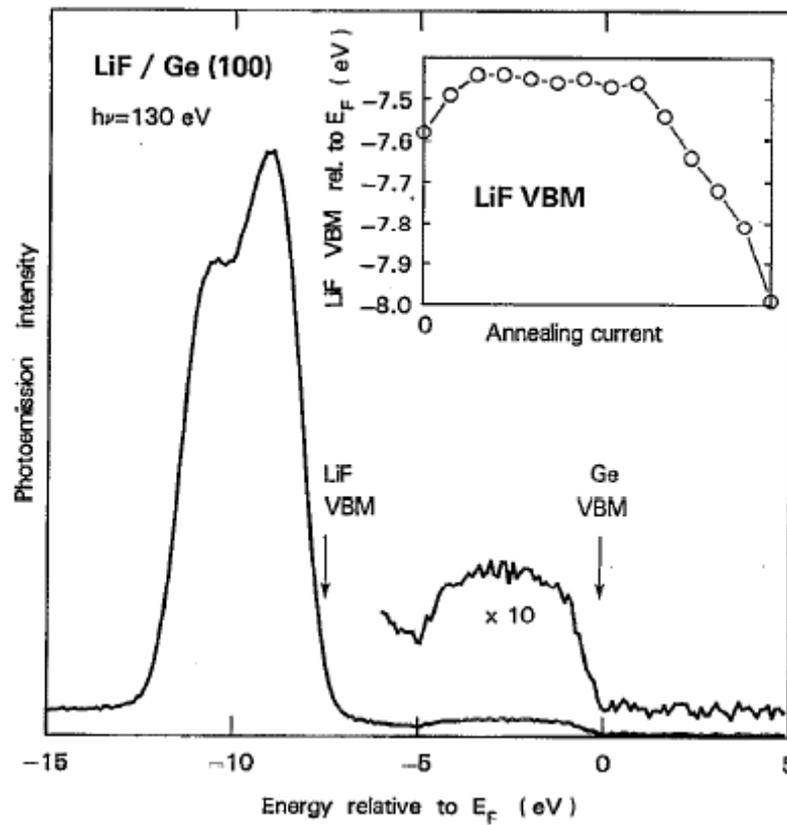


圖 3.1.3 鋰化氟的價電帶最大值，隨著加熱時間的變化情形(取自論文[6])。

1.3.3 接面偶極層導致的能帶變化

在 Capasso 等人的實驗中[7]，提出了利用分子束磊晶法，將 GaAs-AlGaAs 所形成的偶極層，成長在 P 型的 GaAs 基材上，其能帶將會有所改變，如圖 3.1.4 所示。偶極層的電場為 $\sigma/\epsilon = eNt/\epsilon$ 。其中 N 為摻雜濃度 ($10^{17} \sim 10^{19} / \text{cm}^3$)， t 為摻雜的厚度 ($< 100 \text{ \AA}$)，如圖 3.1.4(b)。偶極層的電位差為 $\Delta\Phi = (\sigma/\epsilon)d$ ，其中， d 為偶極層之間距 ($\leq 200 \text{ \AA}$)。此時價電帶之變化為 $\Delta E + e\Delta\Phi + e(\sigma/\epsilon)t$ 。

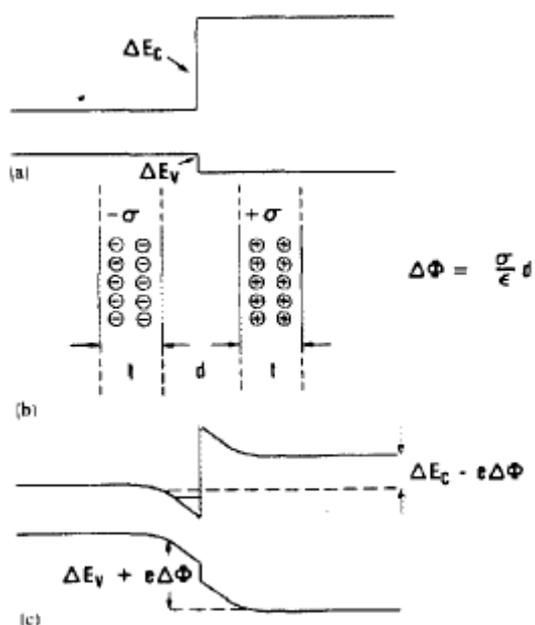


圖 1.3.4 (a)為未摻雜前的異質接面能帶圖。(b)為接面摻雜的偶極層示意圖。(c)受到偶極層影響的能帶圖。(取自論文[7])

第二章 實驗設備及技術

2.1 真空系統

乾淨的鍍(100)表面的懸空鍵 (Dangling Bond) 很容易和空氣中的分子發生反應。因此要利用 X 光光電子能譜術 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 觀察鍍晶體表面的原子結構，必須在超高真空(UHV, $<10^{-7}$ torr)下操作。

要抽到超高真空，通常不是一個幫浦 (Pump) 就可獨立完成，一般需要用 2~3 個幫浦連結分次抽氣。每一種幫浦都有其工作範圍與效益，種類可依抽氣形態大致分為排氣式幫浦和儲氣式幫浦。排氣式幫浦是將氣體由特定空間內排出至大氣，而儲氣式幫浦則是利用物理或化學作用將氣體分子永久或暫時吸附在系統內。

抽真空的步驟，首先是啟動前級幫浦 (Fore Pump) 抽氣，前級幫浦是連接大氣跟次級幫浦之間的幫浦，可將主真空腔 (Main Chamber) 由一大氣壓抽至初略真空狀態。本次實驗採用的前級幫浦為乾式幫浦 (Dry Pump)，其優點是並非使用油來做潤滑，因此不怕油的蒸汽倒流到主真空腔造成污染。

接著啟動的是渦輪旋轉幫浦 (Turbo Pump)，抽氣數小時後會將主真空腔抽至約 10^{-7} torr，此時壓力不再下降，此時必須加以烘烤 (Baking)，烘烤的目的是為了將附著在主真空腔腔壁上的水氣趕離主真空腔，趕出來的離子再由渦輪旋轉幫浦排出或由離子幫浦 (Ion Pump) 吸收。

烘烤時必須均勻持續加熱，直到加熱溫度為 $110\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 125\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，之後保持在此溫度至少 24 小時，此時可將渦輪旋轉幫浦與乾式幫浦關掉，只使用離子幫浦抽氣，以免突然停電時造成氣體回流。加熱時必須注意，若壓力高於 10^{-5} torr 時必須暫時停止烘烤，待壓力下降至 10^{-5} torr 以下時再繼續加熱，目的是保護離子幫浦。

當系統壓力維持穩定不再下降，停止烘烤令真空腔慢慢冷卻，並同時使用數次鈦昇華幫浦 (Titanium Sublimation Pump) 幫助氣壓下降。當主真空腔溫度降到室溫時，真空度便可低於 10^{-9} torr。

整個實驗站的配備包括：真空腔、乾式幫浦、渦輪旋轉幫浦、離子幫浦、鈦昇華幫浦、半球形電子能量分析儀(Hemispherical Analyzer)、樣品轉動傳送操作軸(Manipulator)等等，如圖 2.1.1 所示。

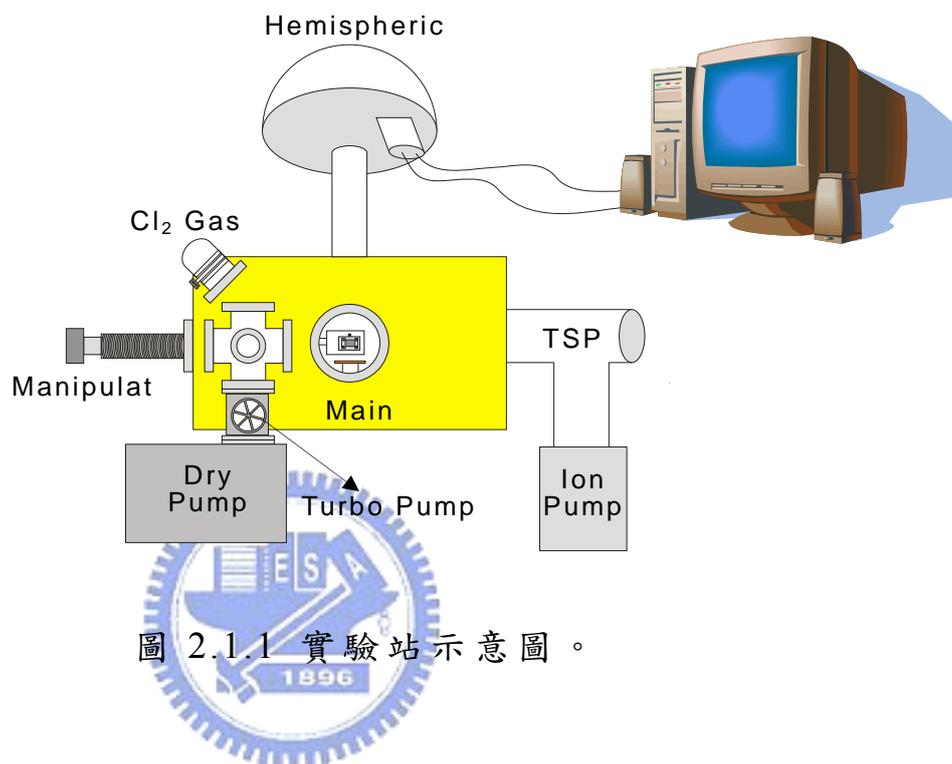


圖 2.1.1 實驗站示意圖。

2.2 同步輻射光源

依據電磁學理論，帶電粒子加速時會輻射出電磁波；如圖 2.2.1，電子以極接近光速飛行時，受到磁場作用會產生偏轉，而在其切線方向釋放出輻射光，這就是輻射光的來源。

我們所使用的是位於新竹的國家同步輻射研究中心(NSRRC)所提供的同步輻射光源，產生同步輻射光的設備主要有三個：注射器(Injector)、儲存環(Storage Ring)與光束線(Beam-Line)，如圖 2.2.2。注射器的作用是將帶電粒子迅速加速至接近光速，被加速後的帶電粒子經由傳輸線導入儲存環中；而儲存環則是將電子聚集累積起來，並利用各種不同的磁鐵作用使電子束不斷的偏轉，使電子束能在細如絲的固定環形軌道中運行，並因偏轉而產生同步輻射光，為避免電子束與空氣分子碰撞而耗損能量，減少電子束運轉壽命，因此電子束軌道必須是在超高真空狀態，此外，儲存環內還有高頻共振系統，用以補充電子束因輻射所耗損的能量；此外在每一個電子束偏轉的地方都可以開一個窗口，利用一條導管與其內部的光學元件將同步輻射光引出來，稱此引光系統為光束線。

我們所使用的光束線為寬能量球面分光儀光束線(Wide Range SGM Beam-Line)，此光束線採用的是兩個不同的入口狹縫，為的是包含所有光柵的能量範圍，其共有六面光柵，涵蓋了 10~1500 eV 的光能量；刻劃密度低能量部份為 300 (1/mm)、600 (1/mm)與 1200 (1/mm)，高能量部份為 400 (1/mm)、800 (1/mm)與 1600 (1/mm)。

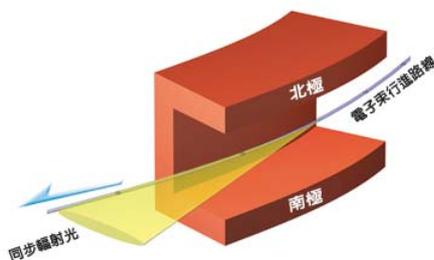


圖 2.2.1 同步輻射光產生示意圖。(取自國家同步輻射研究中心網頁 <http://www.nsrcc.org.tw/>)

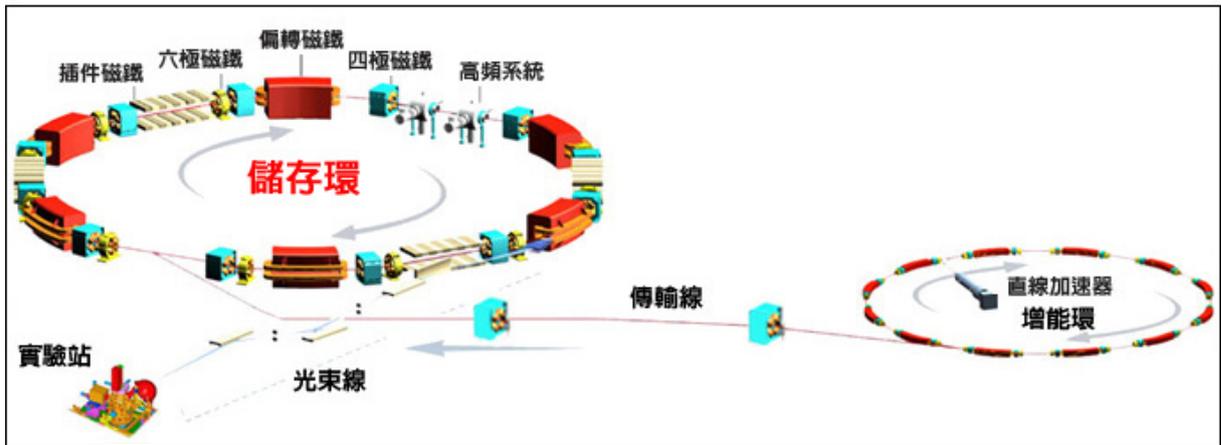


圖 2.2.2 國家同步輻射研究中心加速器示意圖。(取自國家同步輻射研究中心網頁 <http://www.nsrcc.org.tw/>)

同步輻射光源有許多特性優於傳統光源，可減少實驗上的誤差及縮短實驗時間，其特性有：

1. 強度極高。
2. 波長連續。
3. 準直性佳。
4. 光束截面積極小。
5. 具有時間脈波與偏振性。



2.3 X 光光電子能譜術

X 光光電子能譜術是利用測量原子內的電子，被入射光子所激發出的動能，由能量守恆定律，可推算光電子的束縛能。因不同鍵結情形的原子，其電子束縛能有所不同，因此被同樣能量的光子激發，但偵測到的電子動能會不同，而藉由測量這些不同動能的電子，可以得知樣品較表層原子的鍵結情形及其所表示的化學成份。

核心層能階(Core Level)，指的是原子較內部的能階部份，而一般指的是束縛能大於 20eV 的部份，其軌道半徑小於 0.3 \AA 。當原子凝聚成固態狀，其內部原子的核心波函數並不重疊，是保持其原來單一原子時的波函數，但接近固體表面的原子有部份因周遭環境有改變，使得原子位能發生些許的改變，也因此固體表面的核心層電子束縛能也產生些微的能量位移(Energy Shift)，由圖 2.3.1 的理想化簡單固體，來表示表面原子的位能井(Potential Well)因真空能障(Potential Barrier)的影響而發生改變。

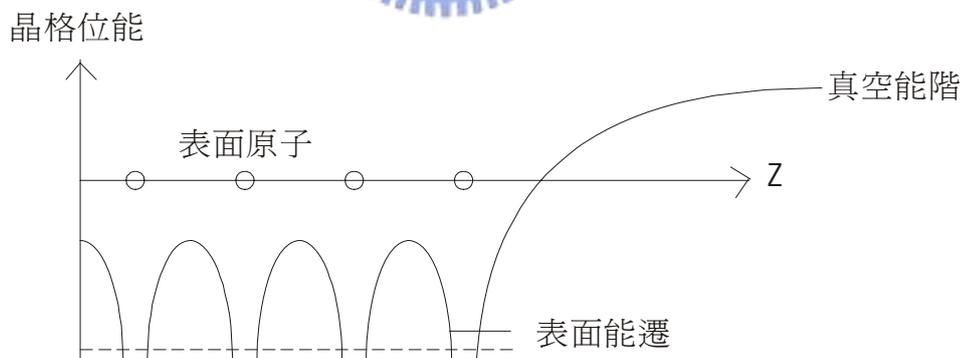


圖 2.3.1 理想化一維固體表面附近核心層能階表示圖。

圖 2.3.2 為光電子激發示意圖，縱軸為能量大小，當能量為 $h\nu$ 的光子打到樣品表面，撞擊表面的原子內的電子，電子吸收光子能量並克服束縛能，脫離原來的電子軌域，我們稱被激發的電子為光電子。由能量守恆定律，可推算電子的束縛能為：

$$E_b = h\nu - E_k - \Phi$$

其中 E_b 為電子的束縛能； $h\nu$ 為光子的能量； E_k 為光電子動能； Φ 為功函數，是費米能階與真空能階的差。

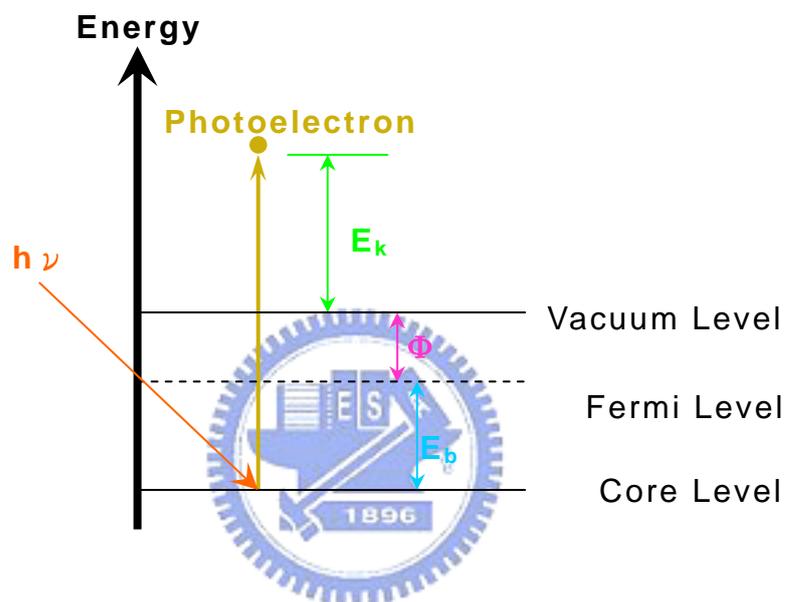


圖 2.3.2 為光電子激發示意圖。

2.4 半球型電子能量分析儀

我們利用的是半球形電子能量分析儀，來偵測樣品被入射的同步輻射光所激發出來的光電子動能。圖 2.4.1 為分析儀的簡單表示圖。

當同步輻射光以 $h\nu$ 的能量打到樣品上，將被束縛於原子內的電子激發出來，原先電子帶有束縛能 E_b ，經吸收同步輻射光子能量 $h\nu$ 後，電子被激發並逃離樣品表面且帶有動能 E_k ，其過程可由下式表示之： $E_b = h\nu - E_k - \Phi$ ， Φ 為樣品本身即存在的功函數。被激發的電子脫離樣品表面後進入分析儀，會先通過一組透鏡，之後進入分析儀的半球形區域，而此區域包含了兩個同心半球，其半徑分別為 R_1 和 R_2 ，此區域為分析儀的主要部份，其目的為篩選我們所想要的能量範圍，在兩個半球間加入一電壓，較大的半球，半徑為 R_2 ；接上負電壓而較小的半球，半徑 R_1 ，接上正電壓，此時在此兩半球之間會造成平行電場。

當一動能 E_p 的電子通過半徑 R_0 的軌道，則 E_p 與 V_0 的關係為：

$$eV_0 = E_p \left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right)$$

令內、外半球的電壓分別為 V_1 與 V_2 時：

$$V_1 = E_p \left(2 \frac{R_0}{R_1} - 1 \right)$$

$$V_2 = E_p \left(2 \frac{R_0}{R_2} - 1 \right)$$

其中 E_p 為穿越能量 (Pass Energy)，所謂穿越能量其意義為只有動能等於該設定值的電子才能通過分析儀。

其解析度可由以下式子表示：

$$\Delta E = E_p \left(\frac{D}{2R_0} + \alpha^2 \right)$$

其中 D 為狹縫的寬度， R_0 為分析儀平均半徑， α 為電子束進入分析儀時在進入狹縫的半角。為了要有相同的解析度，我們利用改變控制透鏡的前端阻止電壓，使得不同動能的入射電子會有相同的穿越能量。

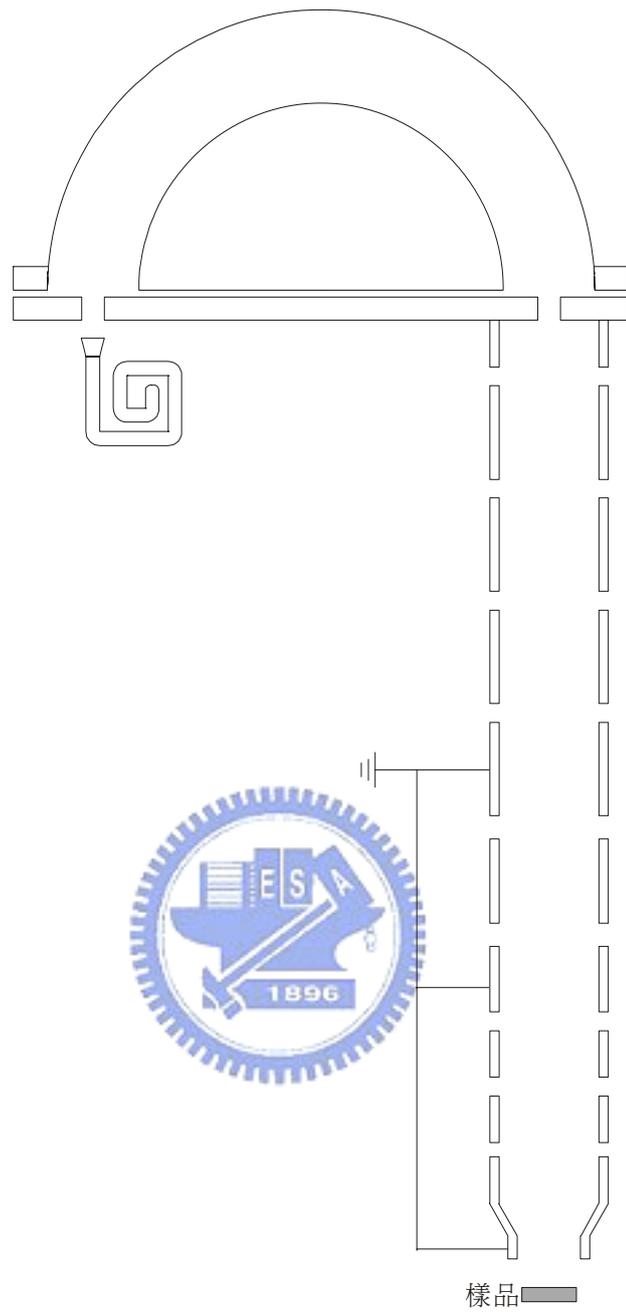


圖 2.4.1 半球形電子能量分析儀示意圖。

2.5 樣品準備

2.5.1 Ge(100)的處理過程

本文的實驗所使用的樣品為 P 型鍺的單晶。我們取長約 12mm，寬約 4mm 的鍺(100)樣品，固定在樣品架(Sample Holder)上，如圖 2.5.1。將樣品放入真空腔中，加熱樣品至 600°C，並保持在這個溫度持續十幾小時，如此可使樣品表面的雜質熱脫附掉。實驗前，再使用氬離子(Ar⁺)濺鍍槍(Sputtering Gun)，將樣品表面面向氬離子濺鍍槍，將氬離子加速打在樣品上，令樣品上的電流約為 3.0 μA，持續濺鍍二十分鐘，再通以 6.0A 的電流 1 分鐘，使表面達到約 800°C，讓表面原子結構重新排列，即可得到乾淨的鍺(100)表面。

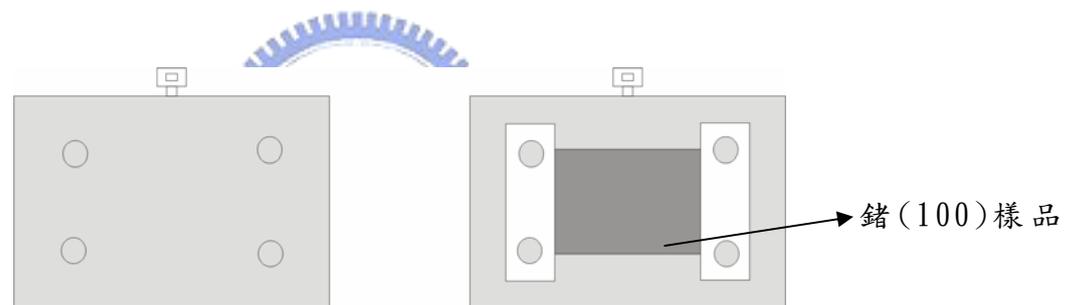


圖 2.5.1 樣品與樣品架示意圖。

2.5.2 化學氣相沈積法

化學氣相沈積法 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 在生長薄膜的技術上常被廣泛使用，此反應是利用化學反應的方式，使得氣態反應物在樣品表面上沈積生成薄膜狀的固態生成物。欲反應的氣體是經由擴散效應到達樣品表面，因能量傳遞而受熱的樣品，會提供足夠能量供氣體進行化學反應。

在本次的實驗中，真空腔系統內部的的基本氣壓維持在 5×10^{-10} torr 左右。我們在乾淨的鍺(100)表面上飽和吸附氯原子，所用的方法為：曝上氯氣體，使真空腔內部壓力達 2×10^{-8} torr 持續 2 分鐘， Cl_2 分子會裂解成 Cl，吸附在鍺(100)表面的斷鍵上，如圖 2.5.2。完成曝氯後的樣品表面，每個鍺原子上面都接了一個氯原子，其覆蓋率就可稱為 1 ML (Monolayer)。

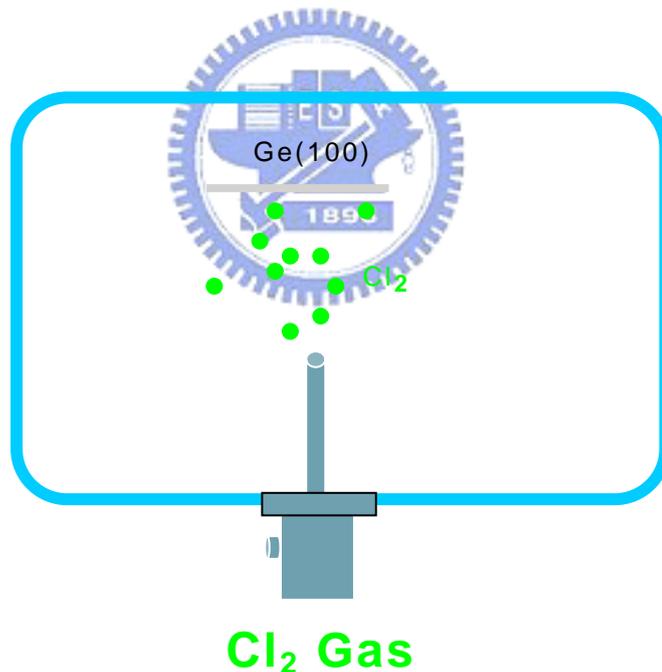


圖 2.5.2 Cl_2 氣體曝氯裝置示意圖。

2.5.3 真空蒸鍍法

真空蒸鍍法是在高真空下為金屬加熱，使其熔融、蒸發，冷卻後在樣品表面形成金屬薄膜的方法。蒸鍍鈉原子時我們使用的是鹼金屬分散器(Alkali metal dispenser)，其最大的優點在於只要提供固定電流，鈉原子單位面積通量便會非常穩定。我們於室溫下將樣品置於鹼金屬分散器正上方約距離 5 公分處，如圖 2.5.3 所示。首先背對著鹼金屬分散器，然後加電流至 5.8 A(約 700 °C)於鹼金屬分散器，等候 80 秒，使靶材上的溫度均勻，使鈉原子蒸鍍出來單位面積的通量達到穩定。再將樣品轉向正對著鹼金屬分散器，即可經由控制時間來得到我們所要蒸鍍鈉的量。

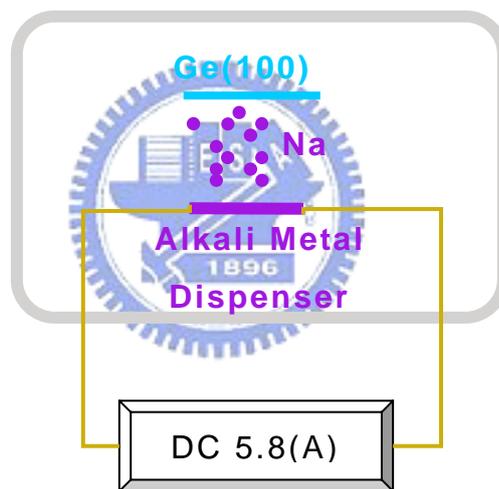


圖 2.5.3 鹼金屬分散器裝置示意圖。

第三章 實驗結果與討論

3.1 鈉成長於氯/鍺(100)表面

本實驗目的是以真空蒸鍍法，成長鈉原子於氯/鍺(100)表面上，定量出成長 1 ML(Monolayer)的鈉原子所需之蒸鍍(Evaporate)時間。

首先我們於室溫下曝氣 2.4 L (Langmuir, $1 \text{ L}=10^{-6} \text{ torr}\cdot\text{sec}$) 在乾淨的鍺(100)表面上，使每一個鍺原子皆接上一個氯原子，此時多餘的氯便不會再吸附上去，氯原子的覆蓋率即為 1 ML。

當在表面曝氣 2.4 L 的氯氣之後，我們等待真空系統內部背景氣壓回復至 3×10^{-10} torr 以下。接著我們通予直流電流 5.8 A 於鹼金屬分散器(Alkali Metal Dispenser)，蒸鍍鈉原子於氯/鍺(100)表面上，去量測不同蒸鍍時間的光電子能譜，以定出成長 1 ML 的鈉原子所需蒸鍍時間。

圖 3.1.1 與圖 3.1.2 為不同鈉原子蒸鍍時間的 Ge 3*d* 與 Na 2*p* 的核心層光電子圖。蒸鍍時間標於譜線左方。每一條光電子能譜皆對入射光電子強度做歸一化，Ge 3*d* 與 Na 2*p* 核心層光電子能譜所用入射的光電子能量為 140 eV。

我們於圖 3.1.1 中可觀察到，因為 Ge 3*d* 與 Na 2*p* 的核心層光電子能譜相當接近(29.1、30.3 eV)[8]，在後續的實驗數據中，甚至會出現 Na 2*p* 的核心層光電子能譜已經與 Ge 3*d* 的核心層光電子能譜有部分重疊的情形發生。因此我們必須對 Ge 3*d* 與 Na 2*p* 核心層光電子能譜同時進行譜峰曲線密合技術(Curve Fitting)的處理，以便分析其各譜線之特性。

圖 3.1.1 中乾淨的 Ge(100)光電子能譜(圖 3.1.1 中譜線左方標為 Clean 的譜線)，我們於 1.2 小節介紹過，比較圖 3.1.1 中成長 1 ML 的氯原子後的光電子能譜(標為 Cl/Ge)，我們可以發現 S 分量完全消失，而在 B 分量的左邊出現一個明顯的分量，其相對束縛能是 0.58 eV，標為 Ge⁺分量。

圖 3.1.2 是將光電子能譜，透過曲線密合技術中，最小平方回歸法(Least Square Regression)處理後，為針對 Ge 3d 不同分量的能譜強度積分(Integrated Intensity)，對鈉蒸鍍時間的關係圖。飽和吸附氯原子後，Ge 3d 光電子能譜中的 S 分量完全消失，轉而出現了 Ge⁺分量，在各分量的強度積分關係圖中，更可發現其 S 分量下的強度積分，與曝氣之後所出現的 Ge⁺分量的相同。這表示著 Ge(100)表面上已經沒有單獨鍍原子存在，完全的接上了氯原子，此時 S 分量便完全的轉化成了 Ge⁺分量。所以我們可以推測此時氯原子，已經確實地飽和吸附在 Ge(100)表面上。

隨著鈉的蒸鍍時間增加，我們可以觀察到 Ge⁺的分量開始減少，而 S 分量則開始再度出現。我們推測 Ge⁺分量是由 Ge-Cl 鍵結所造成的，而 S 分量則是由 Ge(100)的懸空鍵所貢獻而成，因此當我們成長鈉原子在表面上後，鈉原子會在樣品表面上遊走(Migrate)，漸漸的與表面上的氯原子鍵結形成氯化鈉[9]，打斷了原本氯原子與鍍原子的鍵結，因而導致 Ge(100)的懸空鍵再度出現。當蒸鍍 20 秒鈉的時候，我們可以觀察到此時 Ge⁺分量幾乎已經完全消失，表示絕大多數的氯原子已經不與鍍原子鍵結，轉而去跟鈉原子形成氯化鈉，我們便能研判當 Ge⁺分量幾乎已經完全消失，此時鈉、氯原子的數目比例約莫相等。因此根據上述理由，我們便能預估 1ML 的鈉蒸鍍時間為應介於 15-20 秒之間。而更詳細的估算，將在接下來的實驗數據分析中做更進一步的研究。

圖 3.1.1 Ge 3d、Na 2p 核心層光電子圖。乾淨的鍺(100)表面飽和吸附氯原子後，蒸鍍上不同時間的鈉原子。蒸鍍時間標於譜線左方，入射光子能量為 140 eV。標示 B、S、Ge⁺ 為分析的結果，分別表示為鍺(100)塊材(Bulk)分量，以長虛線表示；表面懸空鍵分量，以短虛線表示；樣品表面 Ge⁺分量，以點虛線表示。

圖 3.1.2 Ge 3d 能譜各分量之強度積分關係圖。其中縱軸為能譜分量面積，橫軸為鈉蒸鍍時間，其中標示為 Clean 的點為：乾淨的鍺(100)的能譜分量；標示為 0 的點為：鍺(100)表面上飽和吸附氯原子時的能譜分量。圓點為塊材分量(B)之強度積分、方點為表面懸空鍵分量(S)、菱形點為樣品表面 Ge⁺分量。Ge⁺分量於鈉蒸鍍 20 秒之後，便已消失。

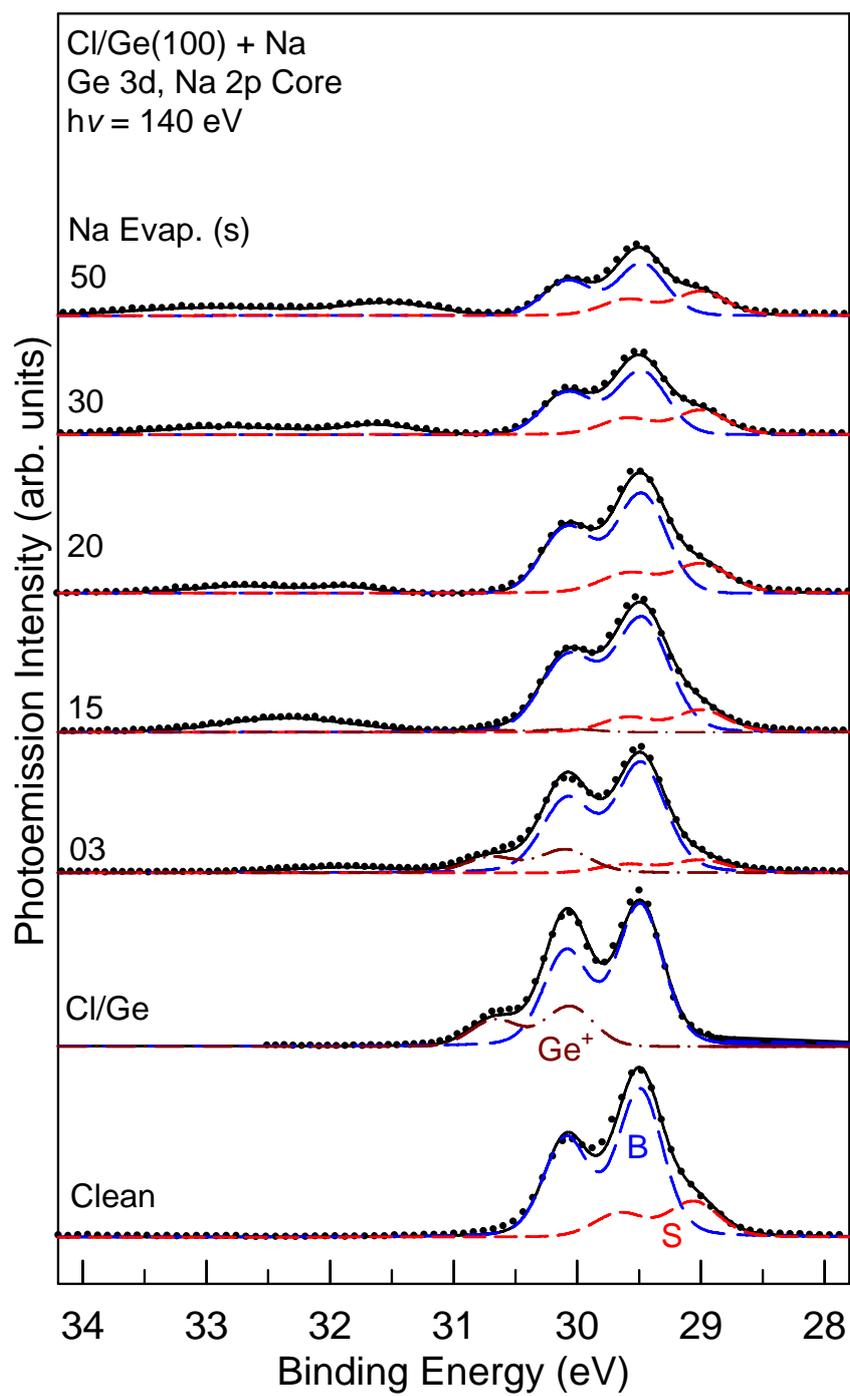


圖 3.1.1 Ge 3d、Na 2p 核心層光電子圖。

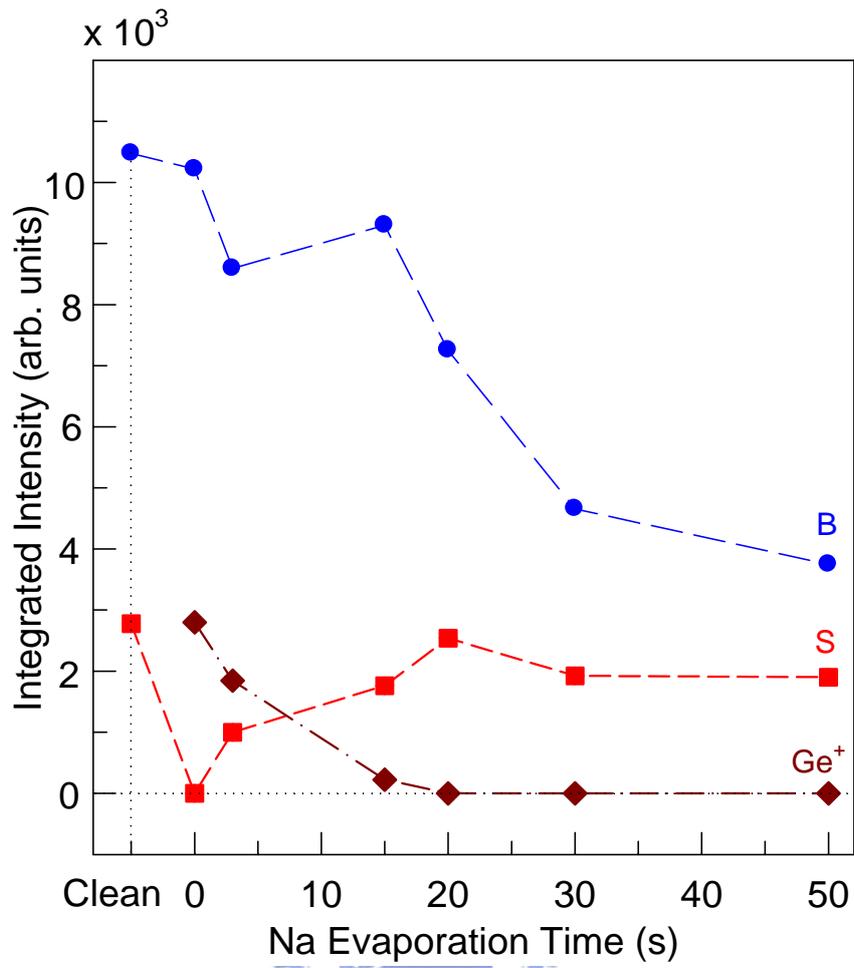


圖 3.1.2 Ge 3d 能譜各分量之強度積分關係圖。

圖 3.1.3 為光電子能譜透過曲線密合技術處理後，針對位於 31.5 eV~34.0 eV 的 Na 2*d* 光電子能譜作圖。我們可以發現在蒸鍍 20 秒鈉之後，Na 2*d* 光電子能譜開始出現 A、B 兩個分量。我們可以推測其成長機制如下：鈉原子剛開始蒸鍍到氯/鍍(100)表面上時，會先與氯原子鍵結形成一層平鋪的氯化鈉[10]，如圖 3.1.4(b)。當蒸鍍的鈉超過 1 ML 之後，由 HÄKKINEN 和 MANNINEN 的研究[11]可以知道，此時的過多的鈉原子，會在氯原子的正上方與之作鍵結，如圖 3.1.4(c)所示。

我們觀察到蒸鍍 20 秒鈉之後，出現了束縛能較大的 A 分量與較小的 B 分量。由於位於第二層的鈉原子只與下層的氯原子產生鍵結；而第一層的鈉原子，則是於同一平面上接上了四個氯原子。因此第一層的鈉原子相較於第二層的鈉原子，其電子密度來的更低。因此我們可以研判 A 分量是處於第一層氯化鈉的鈉原子所激發出的光電子能譜。而 B 分量則是位於第二層的鈉原子所激發出的光電子能譜。圖 3.1.5 為 Na 2*p* 不同分量的能譜強度積分。從圖中我們可以看到，當鈉蒸鍍 20 秒之時，A、B 分量強度積分比為 4：1。因此我們可以反推回去，去估算出 1ML 的鈉蒸鍍時間為 16 秒。我們以下的實驗便以蒸鍍 16 秒的鈉之覆蓋率定為 1ML。

圖 3.1.3 針對位於 31.5 eV~34.0 eV 的 Na 2*d* 光電子能譜作圖，入射光子能量為 140 eV。蒸鍍時間標於譜線右方，可見到蒸鍍 20 秒之後出現 A、B 兩個分量。A 為第一層鈉原子之貢獻，以長虛線表示；B 為第二層鈉原子之貢獻，以短虛線表示。

圖 3.1.4 鈉原子在氯/鍺(100)表面成長示意圖(視角為[110]方向)。(a)為吸附滿氯原子的鍺(100)表面。圖中鍺原子標為灰色，氯原子標為綠色。表面上的每個鍺原子皆一對一地吸附一個氯原子，其覆蓋率即為 1 ML。(b)為鈉原子成長於吸附滿 1 ML 氯原子的鍺(100)表面之情形。鈉原子會在表面上遊走，漸漸地與表面上的氯原子鍵結形成一層氯化鈉。圖中鈉原子標為紫色。(c)為蒸鍍超過 1 ML 之鈉原子成長情形。鈉原子會先再第一層形成穩定的 Na-Cl 結構，多餘的鈉原子會位於第二層，與第一層的氯原子進行鍵結。

圖 3.1.5 Na 2*p* 能譜各分量之強度積分關係圖。其中縱軸為能譜分量面積，橫軸為鈉蒸鍍時間，0 點為鍺(100)表面上飽和吸附氯原子，尚未成長上鈉原子。空心圓點為各分量強度積分之總和、方點為 A 分量強度積分、實心圓點為 B 分量強度積分。鈉蒸鍍 20 秒時，A、B 分量強度積分比為 4：1。

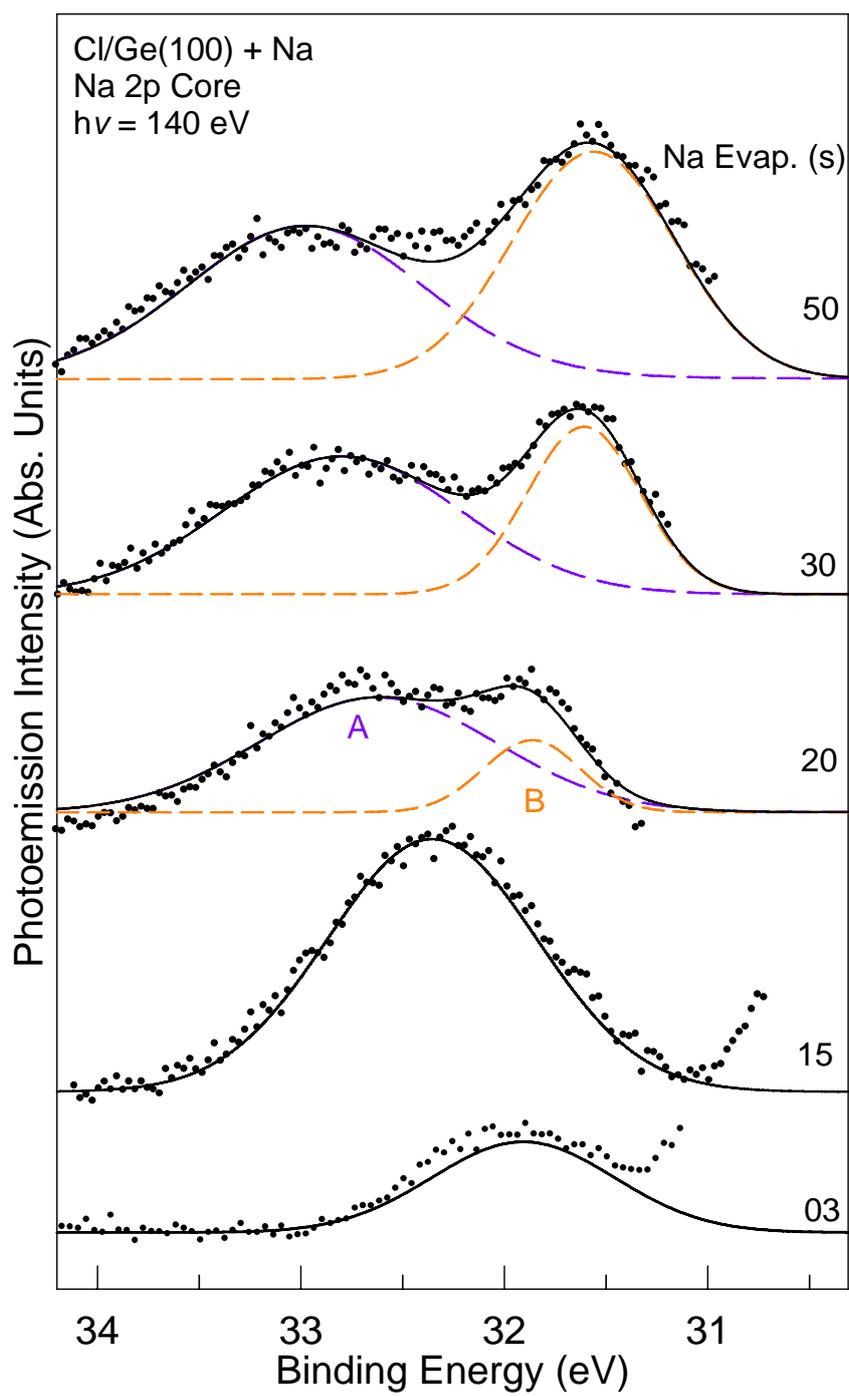


圖 3.1.3 Na 2d 光電子能譜圖。

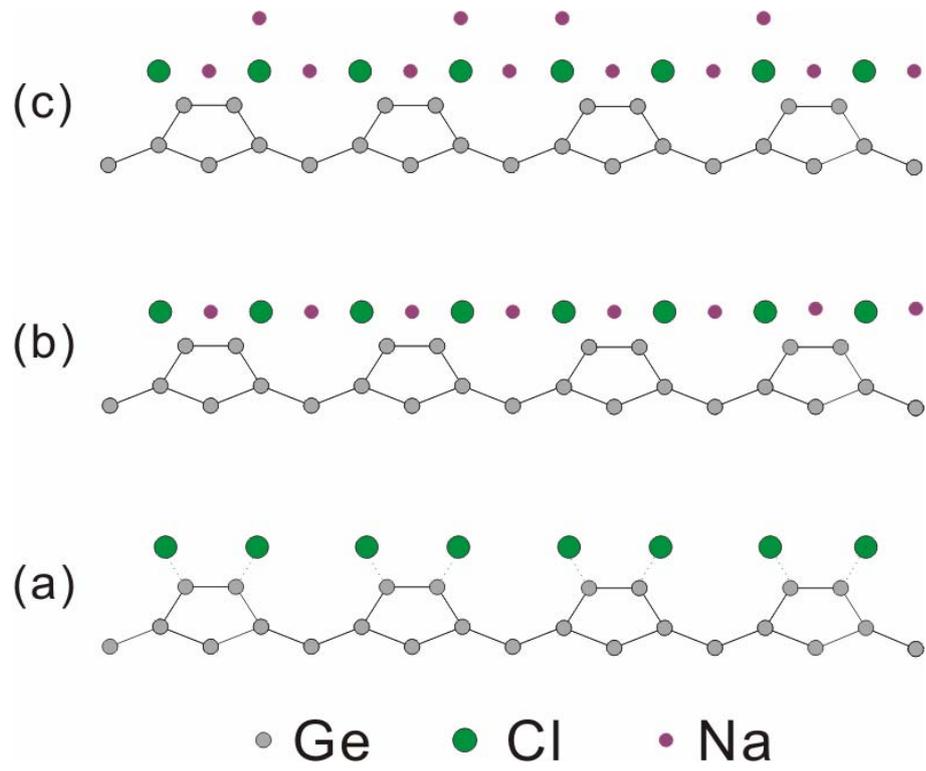


圖 3.1.4 鈉原子在氯/鍺(100)表面成長示意圖。



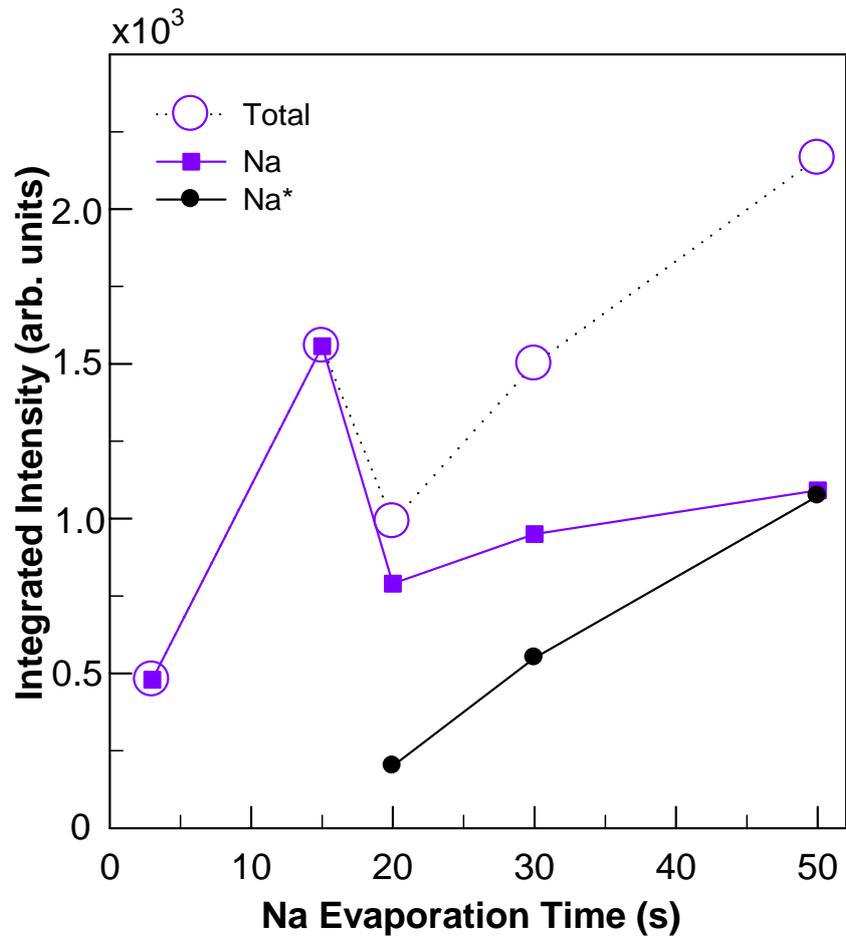


圖 3.1.5 Na 2p 能譜各分量之強度積分關係圖。

3.2 氯化鈉成長過程

3.2.1 氯化鈉能帶位移

在接下來的實驗數據中，我們將以下的兩個長晶步驟，稱為成長一個週期(Cycle)的氯化鈉晶體：1.先在表面曝上氯氣 2.4 L，使表面飽和吸附氯原子；2.再蒸鍍上 1.2 ML 的鈉原子，以形成一層的氯化鈉晶體。即便鈉原子雖略多，卻可保證氯化鈉晶體確實長滿一層，但其特性又不會差距太多。

圖 3.2.1 為在鍺(100)表面上，成長各個週期的氯化鈉晶體，Ge 3d、Na 2p 的核心層光電子圖。我們將每條能譜強度皆對乾淨的 Ge 3d 塊材分量強度去做歸一化，以方便觀察各能譜之變化情形。圖 3.2.2 為 Cl 2p 的核心層光電子圖。長晶的週期數，標於能譜右方。將各能譜透過曲線密合技術的分析，我們可觀察到：當成長完第一層的氯化鈉，再繼續往下個週期成長的過程中，當表面飽和吸附氯原子後，可以發現 Ge 3d 能譜的 S 分量消失、而 Ge⁺分量則再度出現；Na 2p 與 Cl 2p 的能譜皆向右位移。接下來於表面上，再度成長上鈉原子，完成第二週期的長晶。我們可以發現 Ge 3d 能譜的 Ge⁺分量消失、S 分量再度出現；而 Na 2p 與 Cl 2p 的能譜，則向左位移，回到了第一週期時的位置。類似的情形我們在成長第三週期的氯化鈉過程中，依舊可以被觀察到，其中 Na 2p 能譜平均位移了 1.67 eV；而 Cl 2p 能譜則平均位移了 1.76 eV。

圖 3.2.3 為 Cl 3p 的光電子能譜圖，我們將 p 型鍺的價電帶最高值 (Valence Band Maximum, VBM)，定為 0.1 eV [10]。我們在圖中一樣可以發現到，氯化鈉的價電帶最高值，隨著氯化鈉晶體成長過程，與 Na 2p、Cl 2p 的能譜相同，會有左右的位移。

圖 3.2.4 為透過曲線密合技術分析後，各光電子能譜的譜峰束縛能，其位移之示意圖。圖中能譜的相對束縛能，是將乾淨的 Ge 3d 塊材分量的束縛能定為 0 eV，將每一條能譜相對應去作調整。因此我們更可以清楚的見到，氯化鈉的各個能譜，皆隨著長晶過程，會有著相同的束縛能變化。我們可以研判，這是氯化鈉

的能帶，整體在做變動，也就是出現了能帶偏移(Band offset)的現象。



圖 3.2.1 在鍺(100)表面上，成長各個週期的氯化鈉晶體，Ge 3d、Na 2p 核心層光電子圖。入射光子能量為 140 eV，每條能譜皆將 Ge 3d 的塊材分量對應乾淨的 Ge(100)做歸一化。氯化鈉長晶的週期數，標於能譜右方。Ge 3d 能譜其 S、Ge⁺分量，會隨著氯化鈉成長過程，交替出現。Na 2p 能譜會隨著氯化鈉的成長過程，有著左右的位移，平均位移量為 1.66 eV。

圖 3.2.2 在鍺(100)表面上，成長各個週期的氯化鈉晶體，Cl 2p 核心層光電子圖。入射光子能量為 240 eV，氯化鈉長晶的週期數，標於能譜右方。Cl 2p 能譜會隨著氯化鈉的成長過程，與 Na 2p 能譜一般，有著相同的位移趨勢，平均位移量為 1.76 eV。

圖 3.2.3 在鍺(100)表面上，成長各個週期的氯化鈉晶體，Cl 3p 光電子能譜圖。入射光子能量為 140 eV，氯化鈉長晶的週期數，標於能譜右方。此圖是位於鍺(100)表面與氯化鈉的價電子帶最大值區域。P 型鍺的價電帶最高值定為 0.1 eV，而氯化鈉價帶會隨著長晶過程再作位移。平均位移量為 1.72 eV。

圖 3.2.4 為透過曲線密合技術分析後，光電子譜峰之束縛能位移圖。圖中能譜的相對束縛能，是將乾淨的 Ge 3d 塊材分量的束縛能定為 0 eV，將每一條能譜相對應去作調整。各點之位移量，皆標於曲線旁。Ge 3d 譜峰以圓形標示之；Cl 2p 譜峰以菱形標示之，其平均位移量為 1.76 eV；Na 2p 譜峰標以正方形標示之，其平均位移量為 1.67 eV；Cl 3p 譜峰以正三角標示之，其平均位移量為 1.72 eV。

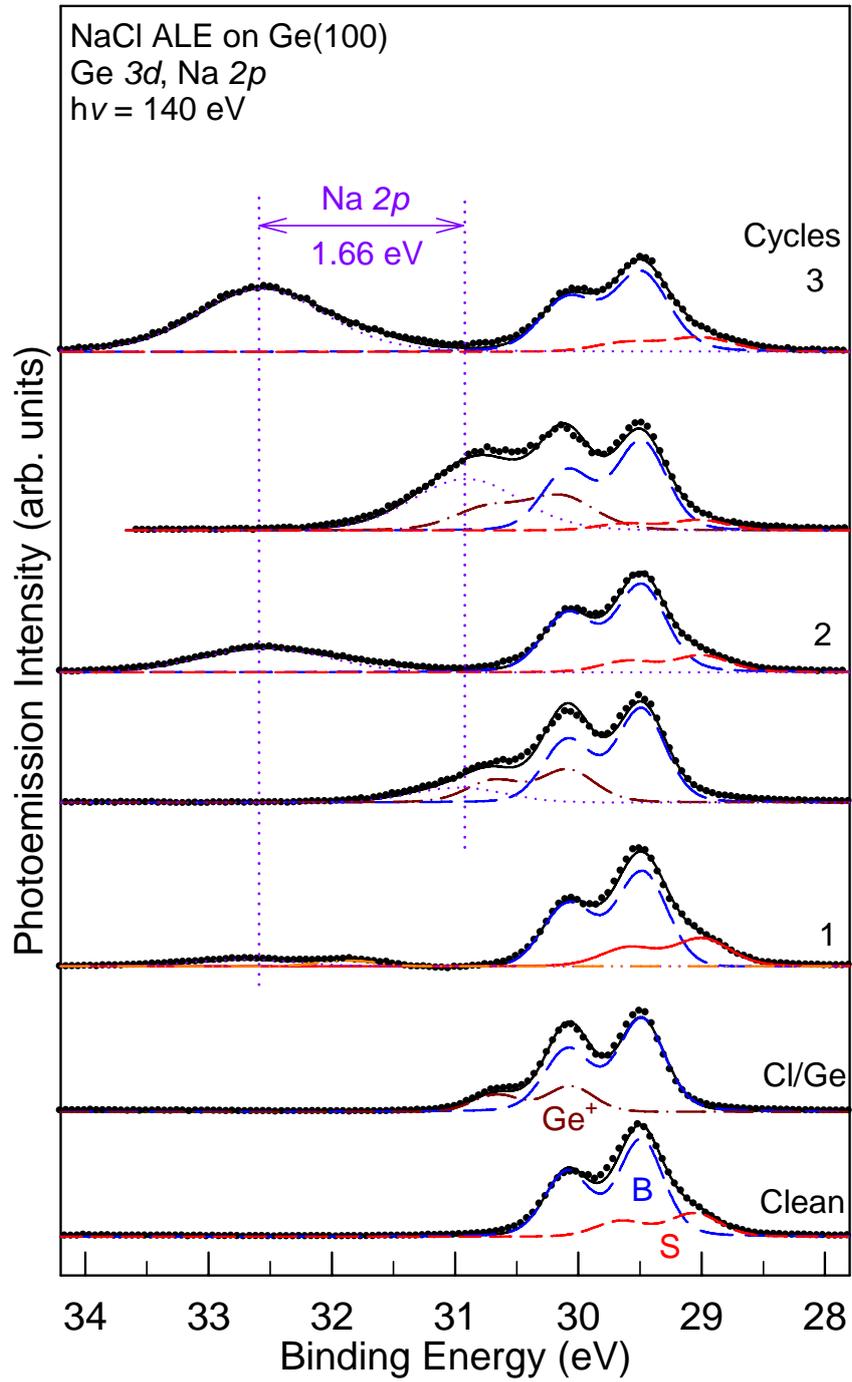


圖 3.2.1 Ge 3d、Na 2p 核心層光電子圖。

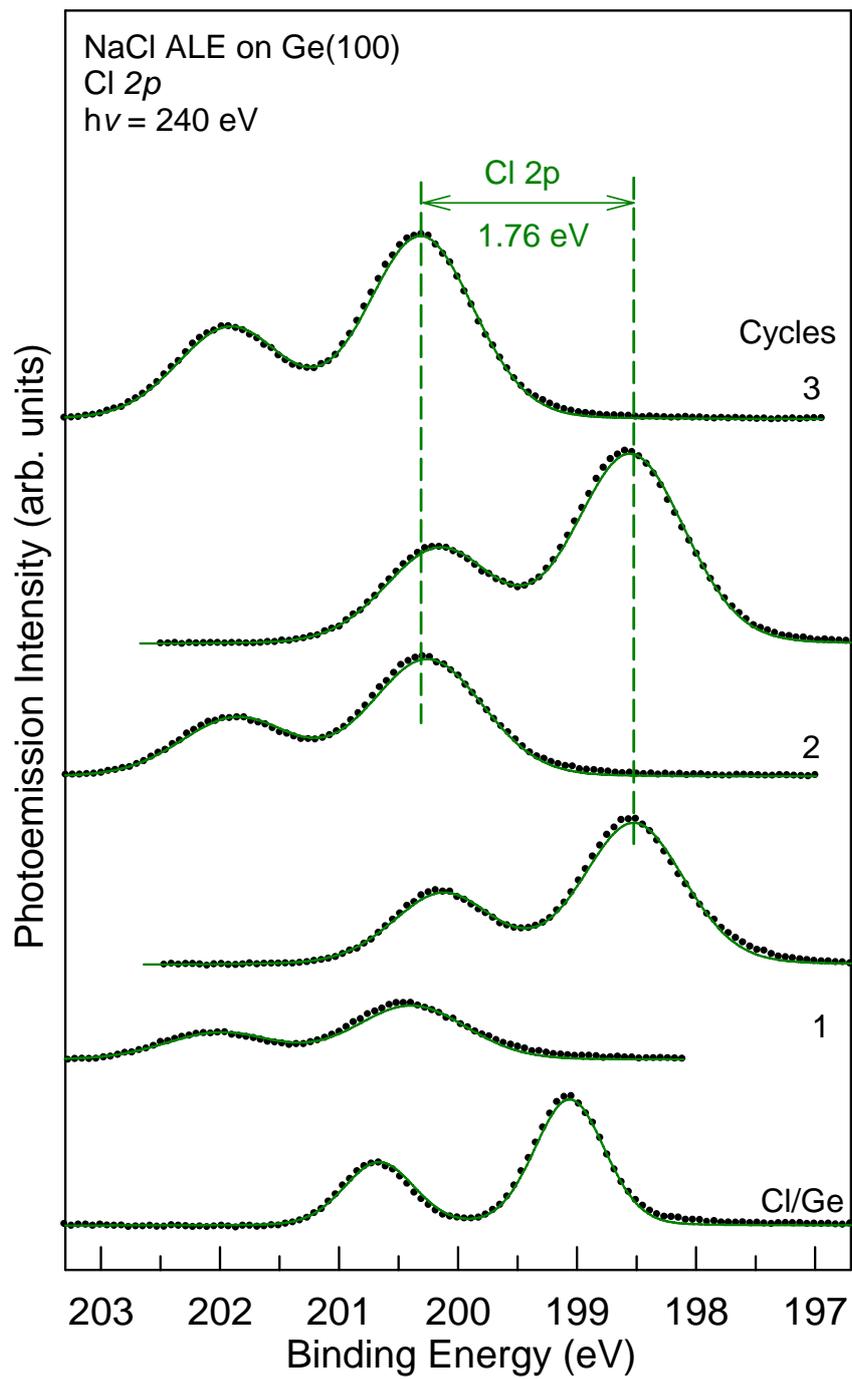


圖 3.2.2 Cl 2p 核心層光電子圖。

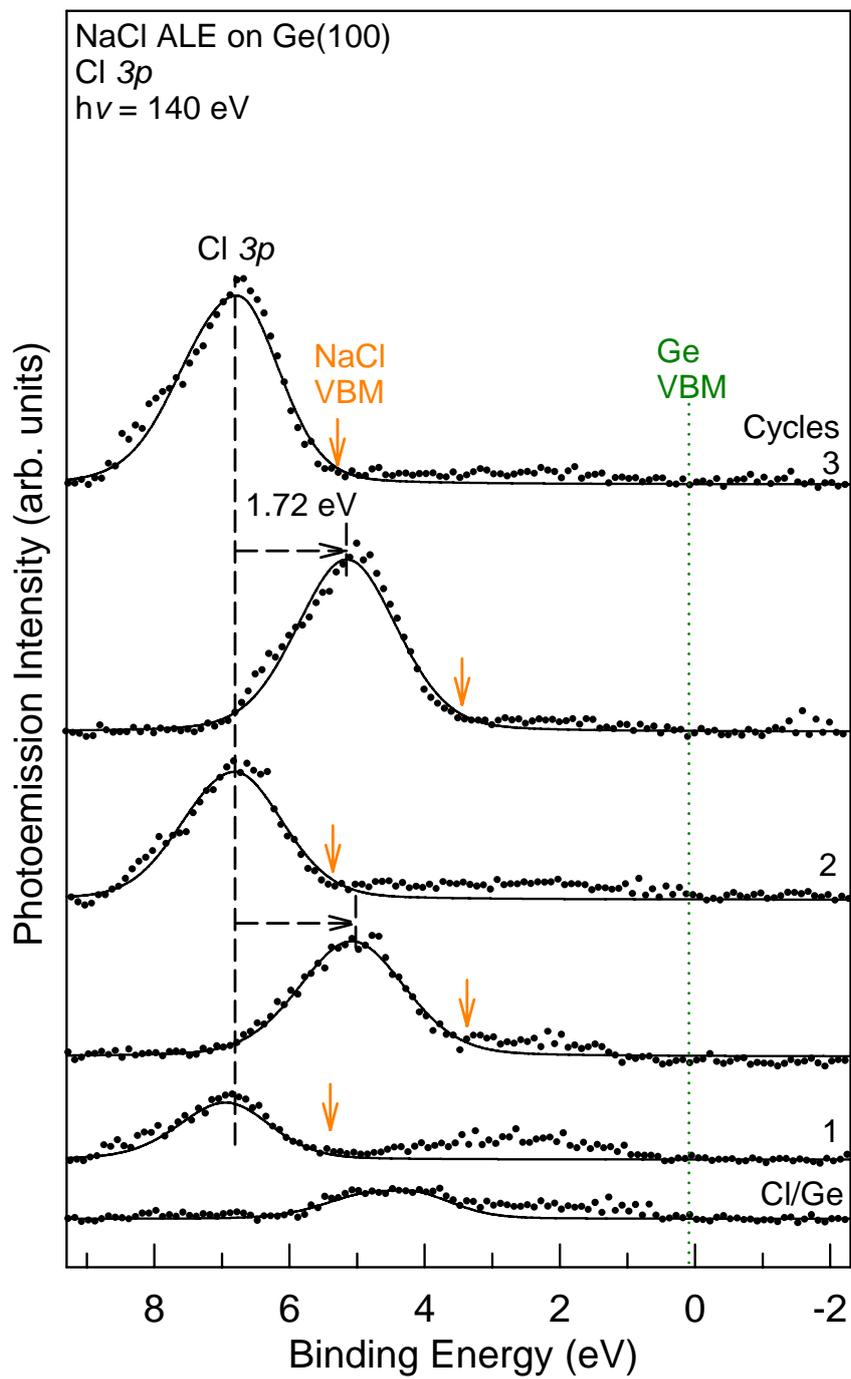


圖 3.2.3 Cl 3p 光電子能譜圖。

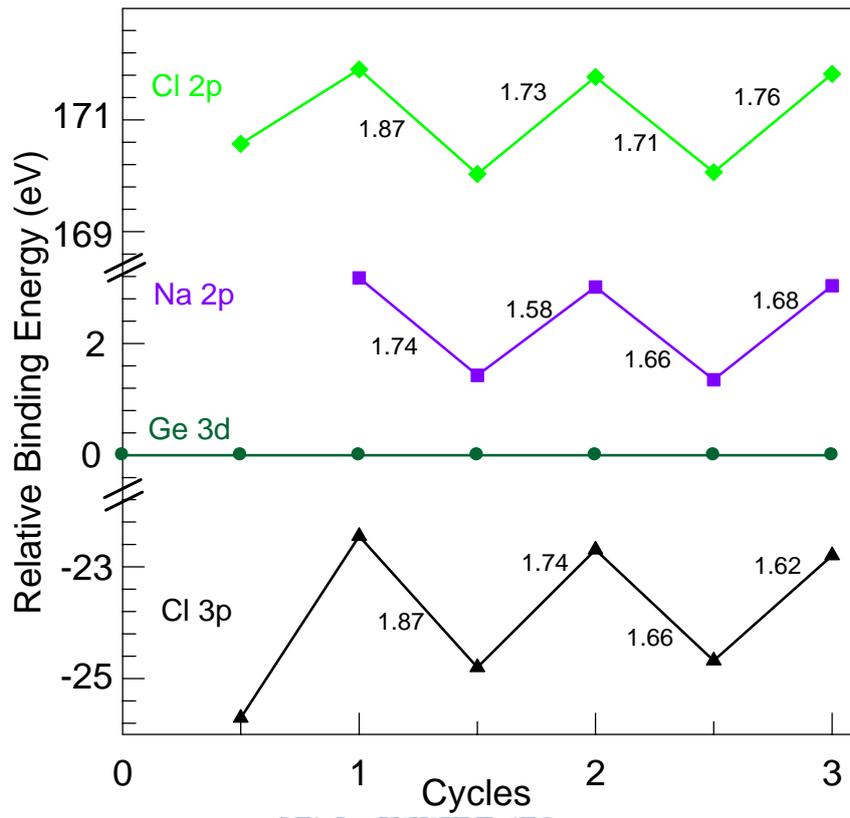


圖 3.2.4 光電子譜峰之束縛能位移圖。



3.2.2 能帶偏移的討論

由上述的實驗數據中，我們可以發現，以原子層磊晶法成長氯化鈉晶體，在成長的過程中，氯化鈉的能帶會有偏移的現象發生。根據 Capasso 等人的研究[7]，我們提出以下的模型來解釋此現象：在鍺(100)表面成長一個週期的氯化鈉後，此時表面上覆蓋著一層超薄的絕緣層，如圖 3.2.5(a)。接下來我們於表面上再次飽和吸附氯原子，由於氯原子的電負度(Electro Negativity, 3.16)與電子親和力(Electron Affinity, 3.62 eV)皆遠大於鈉原子(0.93、0.55 eV)以及鍺原子(1.81、1.23 eV)，而最上層的氯原子，只與正下方的鈉原子作鍵結，形成垂直表面方向的氯化鈉的單位晶胞(Unit Cell)，如圖 3.2.5(b)，其電子密度因而會較第一層的氯原子來的更高，使表面電位下降，而讓氯化鈉各能譜的束縛能，也因此隨之減低。

當我們再次成長鈉原子於表面上時，鈉原子會在表面上遊走，直到與氯原子鍵結，形成第二層的氯化鈉，表面再度回到電中性，如圖 3.2.5(c)。此時氯化鈉各能譜的束縛能，便因此回到未成長第二週期的氯化鈉晶體前之狀態。同理，我們再繼續往上成長第三週期的氯化鈉晶體，同樣的情形再度發生，因此我們也觀察到了相同的現象，如圖 3.2.5(d)、(e)。

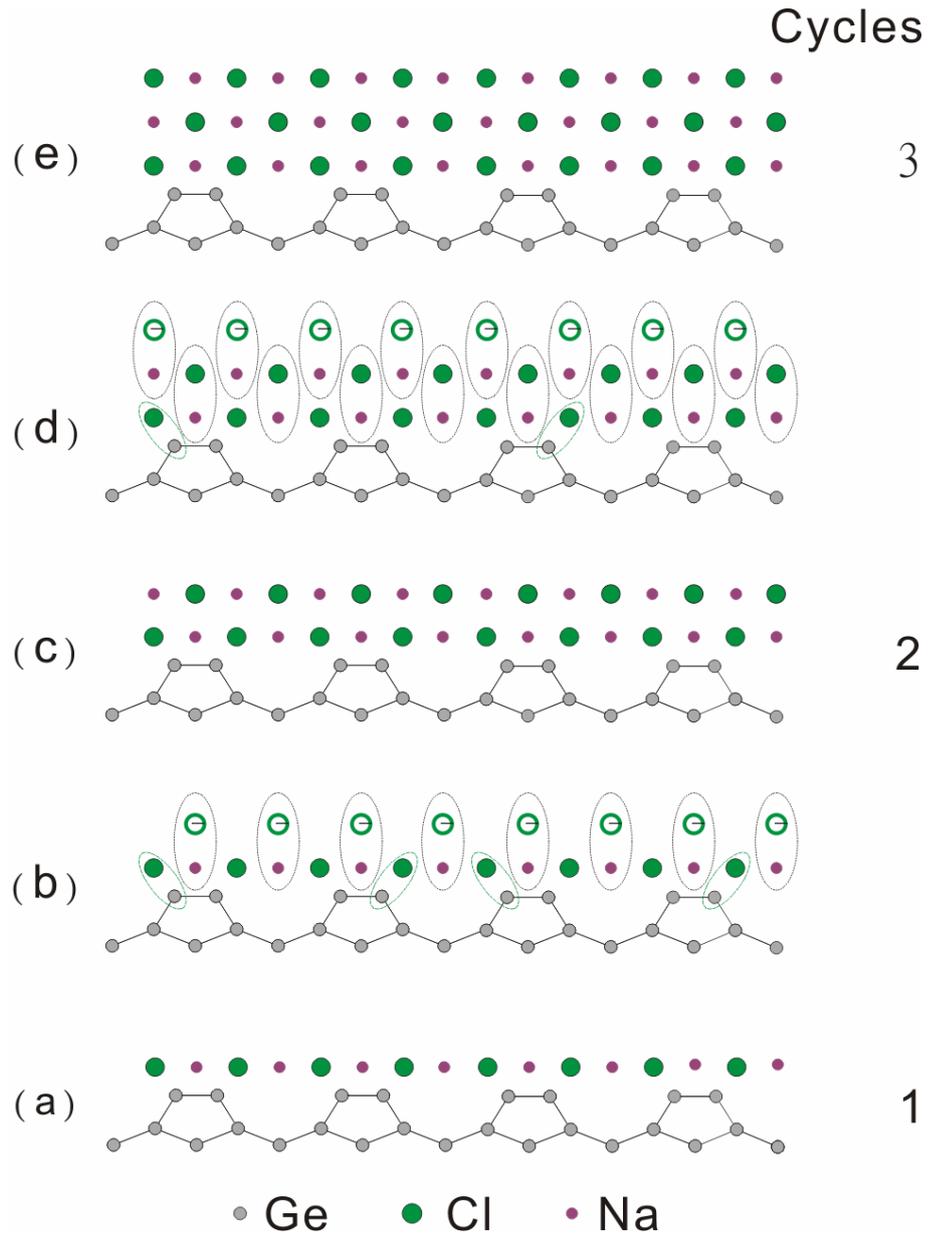


圖 3.2.5 氯化鈉成長於鍺(100)表面過程示意圖。(a)成長一個週期氯化鈉晶體於鍺(100)表面上。(b)於(a)表面上再飽和吸附氯原子後，第二層的氯原子會與正下方的鈉原子作鍵結，形成垂直表面方向的氯化鈉的單位晶胞，使表面電荷密度上升。(c)再成長鈉原子，完成第二週期的長晶，表面回到電中性。(d)再飽和吸附上氯原子，使表面電位再度下降。(e)再成長鈉原子，完成第三週期的長晶。

3.2.3 鍺的能帶彎曲

接下來我們重新去檢視，氯化鈉成長過程中，Ge 3d 的塊材分量尚未對齊前的數據。圖 3.2.6 為 Ge 3d 塊材分量譜峰束縛能、氯化鈉之價帶最大值，這二者對長晶過程做圖。我們可以發現，Ge 3d 塊材分量亦會隨著長晶過程，其能譜也出現了能帶彎曲 (Band Bending) 的現象。但是其位移方向卻和氯化鈉之能譜相反。這是由於在氯化鈉絕緣層上飽和吸附氯原子，此時最上方的氯原子會與下層的鈉原子形成鍵結，出現垂直的氯化鈉單位晶胞，迫使部分第一層的氯原子，轉而向氯化鈉絕緣層與鍺接面的鍺原子進行鍵結，可由 Ge 3d 的核心層光電子能譜上，出現了 Ge^+ 的分量，加以佐證，接面上鍺原子的電子密度因而降低，如圖 3.2.5 所示。於鍺-氯化鈉接面上的鍺原子電位相對於塊材內部(其電位為零)要來的高，因導致了與氯化鈉能帶傾斜方向相反的能帶彎曲現象。而在隨著長晶的過程，在鍺接面上所成長的氯化鈉絕緣層厚度，逐漸增加。我們可以觀察到，鍺的能帶彎曲程度隨之下降，這是由於絕緣層逐漸變厚，對於基底所產生之影響，也因而逐漸減弱。

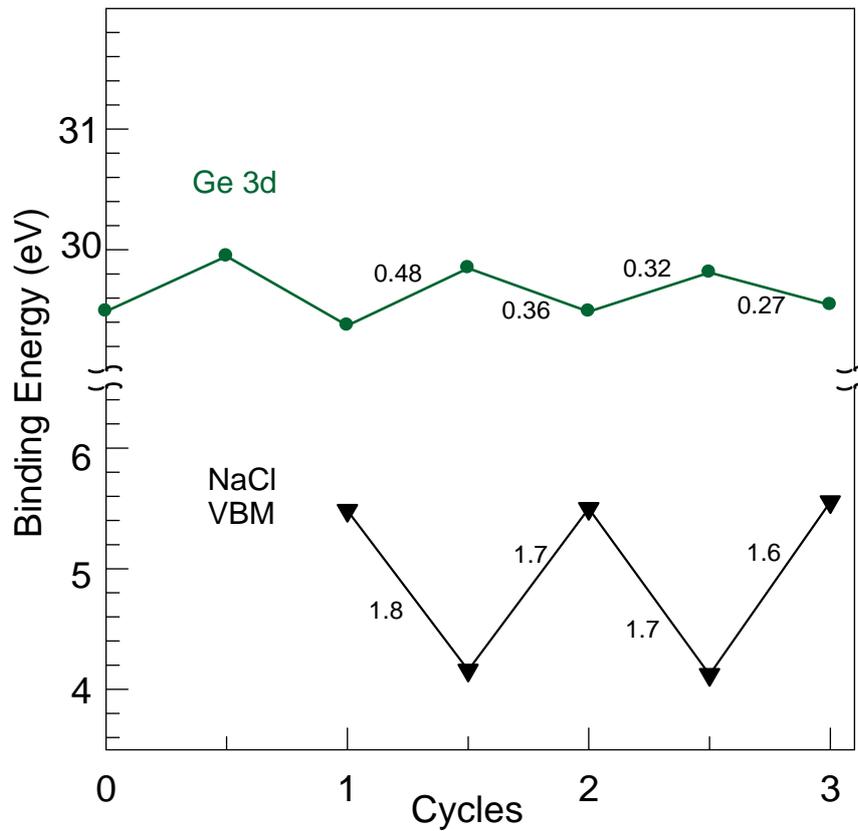


圖 3.2.6 氯化鈉長晶過程中，Ge 3d 的塊材分量與氯化鈉能帶位移變化圖。綠色圓點為 Ge 3d 的塊材分量譜峰束縛能；黑色倒三角點為氯化鈉之價帶最大值。各點之位移量，皆標於曲線旁。銻的能帶彎曲方向與氯化鈉能帶偏移方向相反。銻的能帶彎曲的程度亦隨著絕緣層成長厚度而減弱。

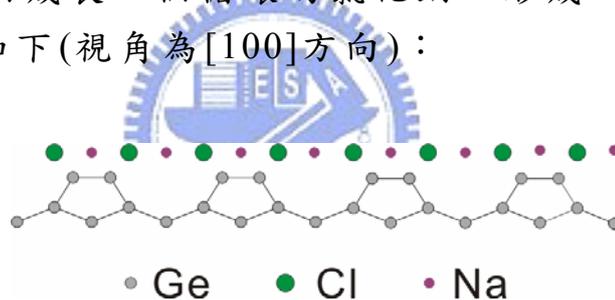
第四章 結論

本次實驗中，我們利用 X 光光電子激發術，觀察以原子層磊晶法成長氯化鈉薄膜於鍺(100)表面上之現象。分別討論了鈉原子成長在氯/鍺(100)表面上的情形。以及我們以原子層磊晶法，交疊成長氯原子與鈉原子時，所出現的氯化鈉能帶偏移與鍺能帶彎曲的現象。

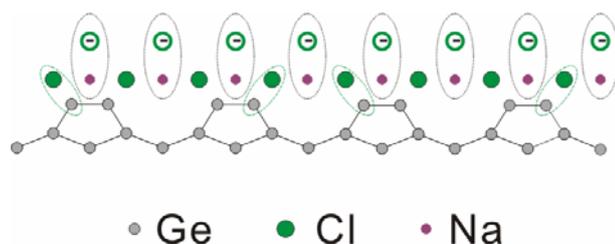
蒸鍍鈉原子在氯/鍺(100)表面上，是為了定出鈉原子成長 1 ML 所需時間。隨著鈉原子的成長，觀察 Ge 3d 與 Na 2p 光電子能譜，我們可以定出 1 ML 的鈉蒸鍍時間為 16 秒。

至於氯化鈉的能帶偏移、鍺的能帶彎曲現象的產生，是由於當我們交疊成長氯原子與鈉原子時，會讓表面的電荷密度產生改變。樣品表面原子結構變化如下：

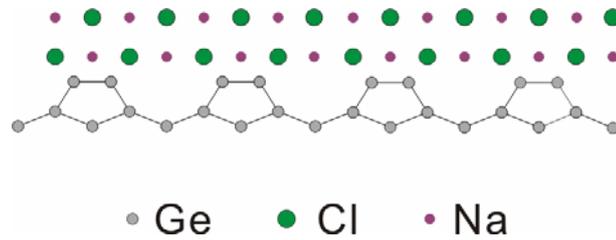
1. 於鍺(100)表面成長一個循環的氯化鈉，形成一層超薄的絕緣層。結構圖如下(視角為[100]方向)：



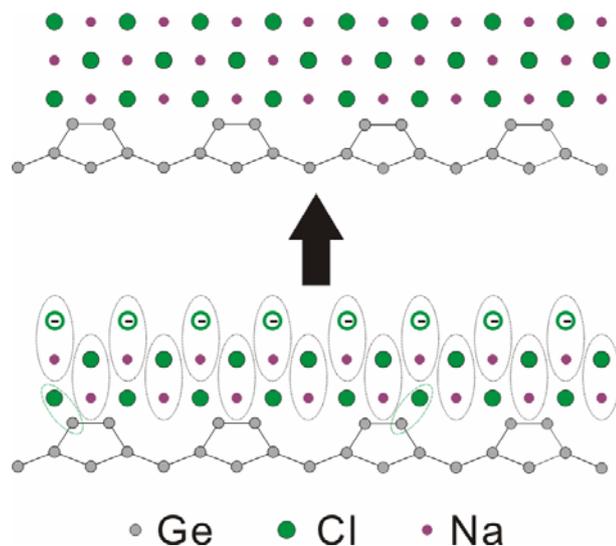
2. 於表面上再次飽和吸附氯原子，第二層的氯原子與第一層的鈉原子，形成垂直表面的氯化鈉單位晶胞。因而使表面的氯原子帶負電，而接面上的 Ge 原子帶正電。結構圖如下(視角為[100]方向)：



3. 於表面上成長 1.2 ML 的鈉原子，完成第二循環的長晶。此時表面回到電中性。結構圖如下(視角為[100]方向)：



4. 接下來，繼續成長第三循環的氯化鈉，表面電荷變化情形，與成長第二循環時雷同。但因絕緣層厚度提高，對於基底的影響便有所降低。結構圖如下(視角為[100]方向)：



這種由於表面成長上不同的原子，因鍵結所導致電荷密度改變，甚至在成長了三個原子層的氯化鈉後，依舊會影響到基底的現象，是相當少見的。在這當中，還有些尚未釐清的現象，例如：1.若繼續成長到第四個循環以上，是否還會有此現象出現？若還是會有能帶傾斜的現象產生，其機制是否還是相同呢？2.當基底改為同為 IV 族的矽晶體，會不會有所影響呢？這些問題，將於之後的實驗去驗證我們的模型是否依舊正確，以及補齊有所不足之處。

參考文獻

- [1] K. Glöckler, M. Sokolowski, A. Soukopp, and E. Umbach, *Phys. Rev. B*, **54**, 7705 (1996).
- [2] R. E. Schlier and H. E. Farnsworth, *J. Chem. Phys.* **30**, 917 (1959).
- [3] Jules D. Levine, *Surf. Sci.*, **34**, 90 (1973).
- [4] D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 43 (1979).
- [5] J. J. Boland, *Science*, **262**, 1703 (1993).
- [6] D. A. Lapiano-Smith, E. A. Eklund, F. J. Himpsel and L. J. Terminello, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2174 (1991).
- [7] Federico Capasso, Alfred Y. Cho, Khalid Mohammed, and Philip W. Foy, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 664 (1985).
- [8] *Handbook of Monochromatic XPS Spectra*, edited by B. Vincent Crist, (Wiley, New York, 2000).
- [9] C. -H. Chiu, M. S. thesis, National Chiao-Tung University, Taiwan, (2005).
- [10] C. -Y. Chang, M. S. thesis, National Chiao-Tung University, Taiwan, (2008).
- [11] H. Häkkinen and M. Manninen, *Europhys. Lett.*, **34**, 177 (1996).
- [12] T. Miller, E. Rosenwinkel, and T. -C. Chiang, *Phys. Rev. B*, **30**, 570 (1984).