

國立交通大學

物理研究所

碩士論文

研究水分子在氯化鈉/鍺(100)表面之

化學反應



Core-Level Photoemission Study of Water

exposing on NaCl/Ge(100)

研究生：翁靖勛

指導教授：林登松 教授

中華民國九十七年七月

研究水分子在氯化鈉/鍺(100)表面之化學反應

指導學生：翁靖勳

指導教授：林登松 教授

國立交通大學物理學研究所

摘要

本文討論H₂O在 1ML NaCl/Ge(100)-(2×1)上的化學反應與加熱反應。在室溫下Ge(100)表面上利用分子束磊晶蒸鍍 1ML NaCl，接著於NaCl/Ge(100)表面曝 18000L H₂O，最後再加熱，以核心層光電子激發術觀察樣品表面的原分子反應過程。由Ge 3d和Cl 2p光電子強度可知NaCl有Cl-Ge的鍵結產生，曝H₂O後，有OH-Ge的鍵結產生，Ge *dangling bond*的光電子強度減少且出現GeO¹⁺的光電子強度。接著，也觀察到Na 2p和Cl 2p的束縛能有減少約 0.3 eV的現象，代表H₂O與Ge *dangling bond*對於表面上NaCl的影響。最後加熱樣品，發現Na 2p和Cl 2p的束縛能有回復到未曝水NaCl的狀態且鍺塊材的強度有明顯增加現象而Na 2p和Cl 2p強度明顯有降低，表示有部份H₂O及NaCl脫附於Ge(100)表面。而由光電子強度發現，GeO¹⁺並沒有脫附表面的情況發生。

**Core-Level Photoemission Study of Water exposing on
NaCl/Ge(100)**

Student : Chin-Hsun Weng Advisor : Prof. Deng-Sung Lin

Institute of Physics

National Chiao Tung University

Abstract

This article discuss water exposing on 1ML NaCl/Ge(100) sample for reacting and annealing observation. In RT, we use MBE to expose NaCl on clean Ge(100) surface. Then, use leak valve to expose water on sample. Finally, annealing sample and use the XPS to study surface behavior. For spectrum, we find Cl-Ge bond on Germanium surface. After exposing water, we are not only observing Ge^+ intensity increase but also Ge monoxide intensity. For binding energy, Sodium and Chlorine decrease about 0.3 eV. Finally, Water, Sodium and Chlorine desorb by annealing, but Ge monoxide doesn't change. Also, we find binding energy change from Sodium and Chlorine state to Sodium-Chlorine state.

致謝

非常感謝我的指導老師 林登松教授對我碩士研究的指導與教誨，深受老師每天工作到夜晚與敬業實驗精神所感動，真的是獲益良多，尤其對於我們每個人生活方面也給予關心與協助，真的是非常感謝老師，我很想說，您真的把實驗室帶的很好，再次深深的謝謝老師，辛苦您了。也非常感謝口試委員唐述中教授及江進福教授對於碩士論文研究方面的建議與幫助。

首先，感謝世鑫學長、明峰學長、仁陽學長和宏道學長在實驗與理論上給我知識與建議，在我有困難的時候，總是能夠不厭其煩的幫助不成材的我。世鑫學長，有能力把我們這群”小孩子”給整頓好，深感佩服，同時也希望”足球隊”的精神能持續下去。宏道學長對於實驗的熱誠、追求理想及坦率的個性，是實驗室的寶藏，還有不要拖拖拉拉，趕快結婚阿。更感謝展源、中廷這兩年來一起努力學習與切磋，時常與我討論實驗中的問題，能跟你們當同窗同學，真的是很開心，尤其是碩二的苦日子中，能夠一起分享生活中的點點滴滴，一起熱烈討論物理，一起分享生活中的每件事情，能夠在實驗室實在是件幸福的事情。展源，能夠碰到你這個奇人真是我人生中的一大發現，無論在科學路還是感情上，總是能夠有自己的觀點，雖然有些不是那麼的 precise，但既然選擇了 STM 為人生的志向，那就要努力做到，不然到時候就要敲門了...阿，還有要努力的地方不是只有實驗，還有很多，希望你攻讀博士之路的交友能更為廣闊。中廷，雖然你喜歡當實驗室反派的角色，但是實驗室內也不能沒有你，沒有你出去吃飯就沒有話題了。至於感情之路，努力加油吧。同時感謝靈櫻、曉穎、欣樺三位學妹能夠在我需要的時候給予我加油和鼓勵，沒有妳們三姐妹，真的會少了歡笑，明年要好好努力阿，加油。最後，祝福大家在發現”自我”真理的道路上都能夠快快樂樂的且也都能夠找尋到適合的另一半。

最後非常感謝我的父母與哥哥和佳穎的支持，在我做研究的兩年期間內，能夠更無顧慮的努力學習與研究。也非常感謝世達、誌彰、聖雄，俊閔、憲銓、文炳、心鵬、奎廷等好友的支持與鼓勵，讓我覺來到交通大學物理研究所是一件非常驕傲的事，因為有妳們，非常謝謝你們大家。

目錄

摘要.....	ii
致謝.....	iv
目錄.....	v
一 簡介.....	1
1.1 研究動機.....	1
1.2 實驗樣品介紹---Ge(100)-2x1.....	2
1.3 超高真空.....	5
1.4 磊晶成長模式.....	6
1.5 相關文獻.....	7
1.5.1 氯化鈉於Ge(100)-(2x1)表面反應之研究.....	7
1.5.2 水分子於Ge(100)-(2x1)表面反應之研究.....	8
1.5.3 水分子於氯化鈉表面反應之研究.....	10
1.5.4 氧化層於Ge(100)-2x1表面反應之研究.....	13
1.5.5 利用分子束磊晶成長鹼金屬鹵素之研究.....	14
二 實驗設備與原理.....	15
2.1 真空系統.....	15
2.1.1 真空幫浦.....	15
2.1.2 真空計.....	17
2.1.3 抽真空與烘烤.....	18
2.2 同步輻射光源.....	20
2.3 核心層光電子激發術.....	26
2.3.1 光電效應(Photoelectron effect).....	26
2.3.2 化學位移(Cheical Shift).....	28
2.3.3 能譜解析(Spectrum Anylisis).....	29
2.3.4 背景基線扣除(Background Removal).....	30
2.3.5 譜峰曲線密合技術(Curve Fitting).....	30
2.4 半球型電子能量分析儀.....	31
2.5 分子束磊晶法(Molecular Beam Epitaxy).....	32
2.6 樣品準備.....	33

三 實驗數據分析與討論	34
3.1 蒸鍍 1ML NaCl於Ge(100)面上之反應	34
3.1.1 實驗作法	34
3.1.2 光譜分析	34
3.2 曝水於 1ML NaCl/Ge(100)面之反應	36
3.2.1 實驗作法	36
3.2.2 光譜分析	36
3.3 曝水於 1ML NaCl/Ge(100)面之加熱反應	38
3.3.1 實驗作法	38
3.3.2 光譜分析	38
四 結果與討論	46
4.1 蒸鍍 1ML NaCl於Ge(100)面上之反應	46
4.2 曝水於 1ML NaCl/Ge(100)面之反應	47
4.3 曝水於 1ML NaCl/Ge(100)面之加熱反應	48
參考文獻	49



一 簡介

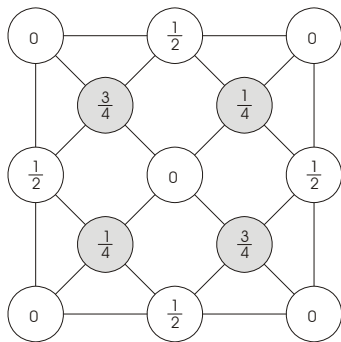
1.1 研究動機

由於表面原子的結構與行為影響到原子間的物理和化學變化，所以表面的原子結構和行為是表面科學最基本的研究課題。由於工業上的需要，廣泛的應用於電子組件的薄膜結構及其相關的研究逐漸變的重要，對於表面上的原子或分子的吸附，薄膜蒸鍍以及薄膜成長的行為及過程都是目前表面科學所研究的重要課題。對於表面原子上的結構測量，常見有 XPS，UPS，LEED，HREEL 等等。在高解析度下原子核層的 X 光光電子發射術(XPS)是上述研究的重要工具。它提供表面層原子的化學種類成分與原子的局部性的結合鍵的週遭環境等詳盡資料，這種技術的發展主要是得力於同步輻射光源的發展。

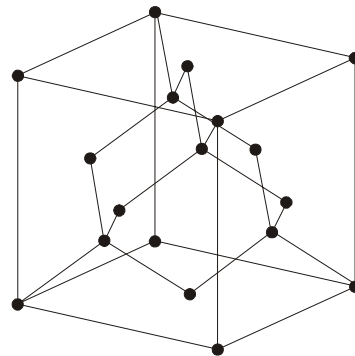
對於超薄層的氯化鈉於 Ge(100)面上以及在生活中隨處可見的鹽類溼度潮解等，都均已經有許多人使用不同的技術和方法討論(見 reference)，但是，對於 Ge(100)基板、超薄層氯化鈉以及水三者之間交互作用的研究，並沒有看到相關的文獻，三者之間異質界面(heterojunction)的交互作用，及其物值之間的表面變化是非常有趣的，也很適合做為表面科學的研究主題。

1.2 實驗樣品介紹----Ge (100) -2x1

鎘的晶體結構為鑽石結構 (Diamond Structure)，如下圖所示，其晶格常數為 $a=5.66\text{\AA}$ ($1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$)，由週期表來看，鎘是四價元素，所以它的鍵結形狀是四面體。



(A)



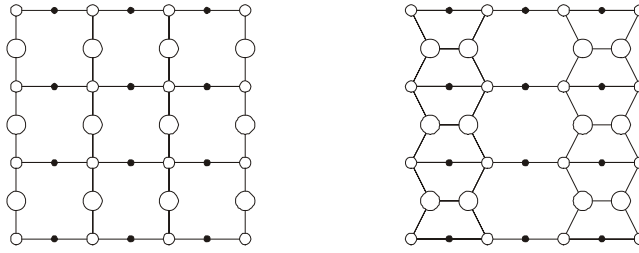
(B)

圖：(A) 矽晶體正面鑽石結構圖

(B) 矽晶體側面鑽石結構圖

Ge(100)為沿著鎘晶格方向 $[100]$ 作切割所得到的表面。當切割形成 Ge(100)表面時，表面上的鎘原子只剩下兩個鍵和塊材 (bulk) 的鎘原子結合，另外兩個會懸空形成懸空鍵 (dangling bond)。但在這樣的結構下，表面能量不是最低的，其表面會形成重構的 2×1 的結構 (此表面的重構結構為 Ge(100)表面能量最低的鍵結穩態)。而 Schlier 和 Farnsworth[1]在 Si(100)- 2×1 LEED 圖中，提出雙原子單體 (Dimer) 的模型，矽與鎘都是四價元素，原子鍵結形狀一為四面體。雙原子單體模型中，相鄰兩個原子會形成一個雙電子單體，其四個斷鍵會鍵結在一起，兩個會形成 σ 和 σ^* 鍵，另外兩個是斷鍵為 σ 和 σ^* 鍵，形成對稱的雙原子單體結構，如下圖。其後 Levine[2]和 Chadi[3]修正了這個模型，她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[4]都指出雙原子單體是傾斜 (buckled) 的。如下圖。

(A) 正視圖

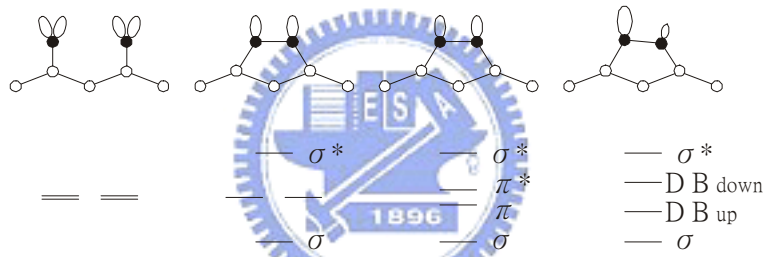


(B) 側視圖



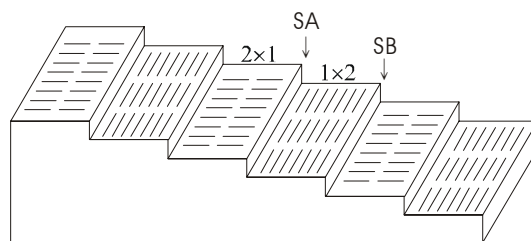
圖：(A) Ge (100) 表面結構正視圖

(B) Ge (100) 表面結構側視圖

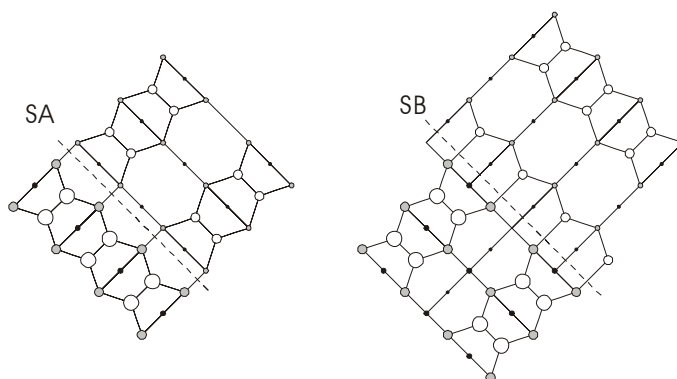


圖：相鄰鍺原子斷鍵之間的作用情形

當沿著鍺晶體[100]方向夾一小角度 α 做切割時，Ge(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階梯(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。如下圖。



圖：鋳(100)特殊階梯結構以及 2×1 和 1×2 階梯平台



圖：SA 和 SB 階梯正視圖

1.3 超高真空

所謂的真空度，泛指一個密閉空間內所含氣體量的多寡，在科學界常用的單位，以 torr 來表示氣壓的大小（一大氣壓 = 760 torr），而真空的分類，大略可分為以下幾種：一：粗略真空（rough vacuum：760—1 torr）二：中度真空（medium vacuum：1— 10^{-3} torr）三：高真空（high vacuum： 10^{-3} — 10^{-7} torr）四：超高真空（ultra-high vacuum： 10^{-7} torr 以下）

超高真空（ultra-high vacuum）部分，是實驗研究常需要的工作範圍，常需約在 10^{-10} torr 左右的工作壓力，此為避免非實驗所需的外在氣體影響實驗的精確度； 10^{-10} torr 左右算是相當高的真空度，通常要到這樣的壓力環境，光是用真空幫浦來抽氣，是無法很快速的達到這樣的壓力範圍，會影響實驗的急迫性與效率；因幫浦的抽氣，大都指的是真空腔內的懸浮氣體部分，而在超高真空以上時，影響真空腔壓力的部分，是存在於真空腔壁中的殘存氣體，如：氫氣，水等；烘烤（Baking）整個真空腔是常用到的輔助方式，讓附在真空腔壁上的氣體得以有足夠的能量脫附，而讓幫浦抽出。

1.4 磊晶成長模式

原子成長模式主要有下列三種：

(1) Layer by layer growth(Frank-van der Merwe)：

此種模式磊晶通常具有較高的結晶性，其主要因素是磊晶原子之間的作用力小於磊晶原子和基板之間的作用力，且通常具有較快的擴散(diffuse)速度。



(取自 Ohring: Chapter 5, sections 4-6)

(2) Island growth(Volmer-Weber)：

此種模式磊晶通常形成三維的島嶼，其主要因素是磊晶原子之間的作用力大於磊晶原子和基板之間的作用力，且通常具較慢的擴散(diffuse)速度。



(取自 Ohring: Chapter 5, sections 4-6)

(3) Mixed growth(Stranski-Krastanov)：

此種模式磊晶一開始主要是 layer by layer 的成長模式，接下來主要會是以 island 成長模式為主，故以 mixed growth 稱之。



(取自 Ohring: Chapter 5, sections 4-6)

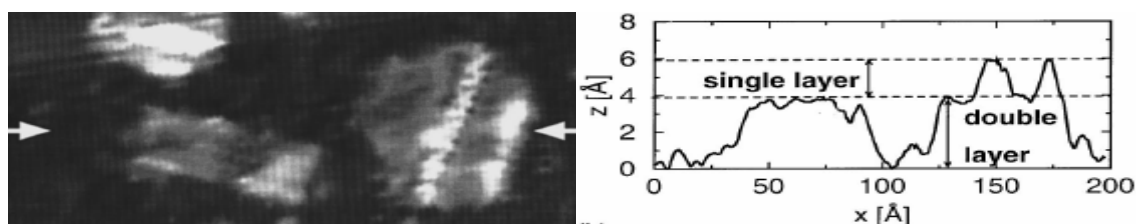
1.5 相關文獻

由於本文是曝水於超薄層鹼金屬鹵素/Ge(100)面的研究，故本節針對過去 NaCl-Ge(100)，H₂O-NaCl(高溫及低溫)，H₂O-Ge(100)，Ge(100) oxidation以及分子束磊晶(Molecular Beam Epitaxy, MBE)成長鹼金屬鹵素的研究做以下介紹。

1.5.1 氯化鈉於 Ge(100)-(2×1)表面反應之研究

Gloeckler et al.[5]研究了利用掃描式探針顯微鏡(Scanning tunneling microscopy, STM)儀器可測量到在Ge(100)表面上成長少於1ML(Monolayer)氯化鈉晶體。他們發現在蒸鍍氯化鈉少於1ML時，氯化鈉晶體會在Ge(100)表面上行Volmer-Weber-type的成長模式，如下圖所示。更進一步的指出氯化鈉成長在Ge(100)面上的模式是雙層(double layer)的成長模式，不會有單層(single layer)的產生，且於Ge(100)的階梯上會形成地毯式(carpetlike)的成長。我們實驗室有嘗試蒸鍍1ML的氯化鈉於Ge(100)表面上，發現會有高低起伏不同的成長方式，對於Volmer-Weber-type的分子聚集模式是更加確定的，且也發現有地毯式的成長方式，但是，至於是雙層還是單層的成長，尚未有定論，目前則正在積極研究當中。

對於成長氯化鈉於Ge(100)面上的鍵結反應，目前為止Chang et al.[6]所作的研究指出，矽懸空鍵主要是和氯原子鍵結，不會和鈉原子鍵結，又由於矽跟鍺同是四族半導體，故應該會有雷同的現象，至於詳細的情況，會於近期之內發表。



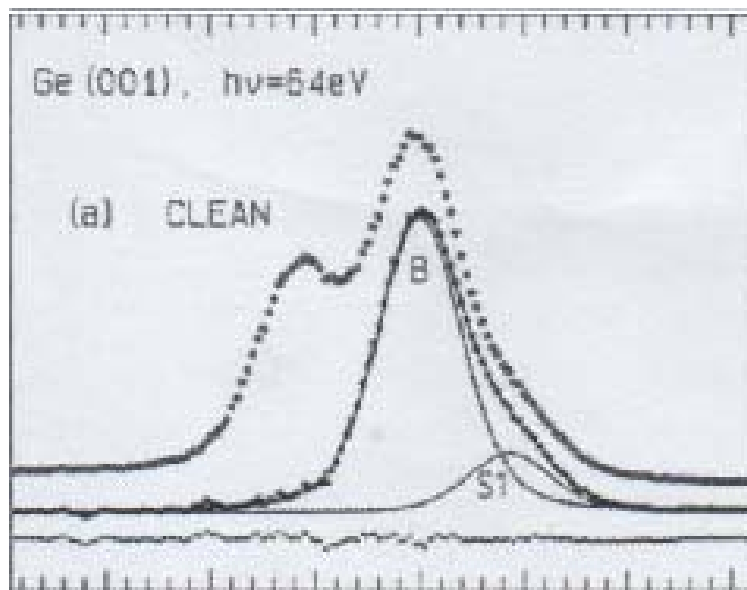
圖：x 軸是上圖箭頭連線的剖面圖(取自 K.Gloeckler *et al.*, Phys. Rev. B., **54**,7705(1996))

1.5.2 水分子於 Ge(100)-(2×1)表面反應之研究

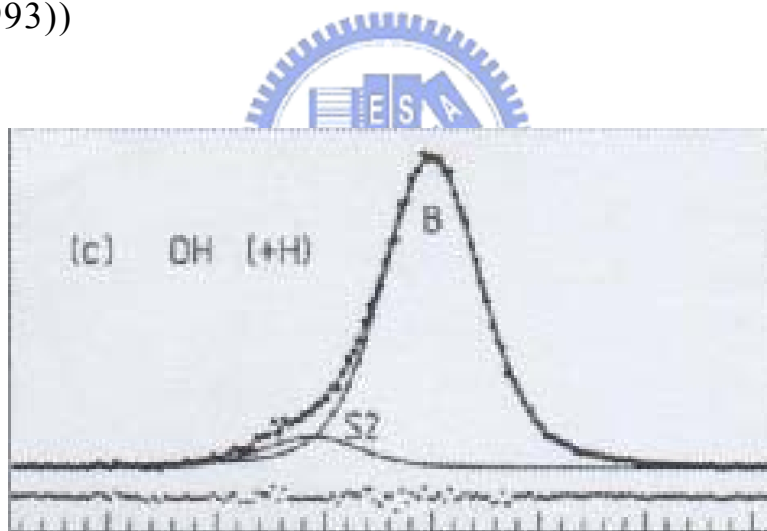
Papagno et al. [7] 和 Koebbel et al. [8] 分別利用 High-Resolution electron-energy-loss spectroscopy(HREELS) 及 Scanned energy mode photoelectron diffraction(PhD)的技術來測量水分子於 Ge(100)的表面行為。這兩篇論文的曝水方式都是先在低溫下約 130K(Liquid-Nitrogen temperature) 之下成長 1L(Langmuir)的水分子於 Ge(100)表面上，之後升溫至室溫 300K 進行測量。測量於 130K 的表面結果，發現會有 H、OH 及未解離的水分子於 Ge(100)表面上，升溫至室溫 300K 後，會發現水分子完全解離成 OH 和 H，且於介面上 OH 和 Ge(100)會有鍵結現象發生。

Kuhr et al.[9] 利用歐傑電子能譜儀 (Auger electron spectroscopy, AES)儀器研究出，隨著不同的鍺晶向表面(100)和(111)，發現在室溫下，水於 Ge(100)的表面會解離成 OH 和 H，而在 Ge(111)的面上則不會有任何的改變，仍是水分子。

Ranke et al.[10] 利用 X 光光電子能譜術 (Core level Photoelectron Spectroscopy, XPS)觀測到乾淨 Ge(100)表面懸空鍵的束縛能，up-atom 之懸空鍵相對 Ge *bulk* 小約 0.5 eV，而 down-atom 則混在 Ge *bulk* 的訊號內。Ge(100)表面加水後，up-atom 之懸空鍵消失，出現 OH-Ge 的鍵結光譜，其束縛能相對 Ge *bulk* 大約 0.6 eV，而 H 則與 Ge *bulk* 訊號重疊，故利用 XPS 光譜是難以看到 H-Ge 鍵結，見下圖一、二。



圖一：乾淨 Ge(100)面上，x 軸之刻度與圖 2 相同；此 Ge *Bulk* 訊號經過 spin-orbit decomposition(取自 W. Ranke *et al.*, Surf. Sci., **292**, 10(1993))



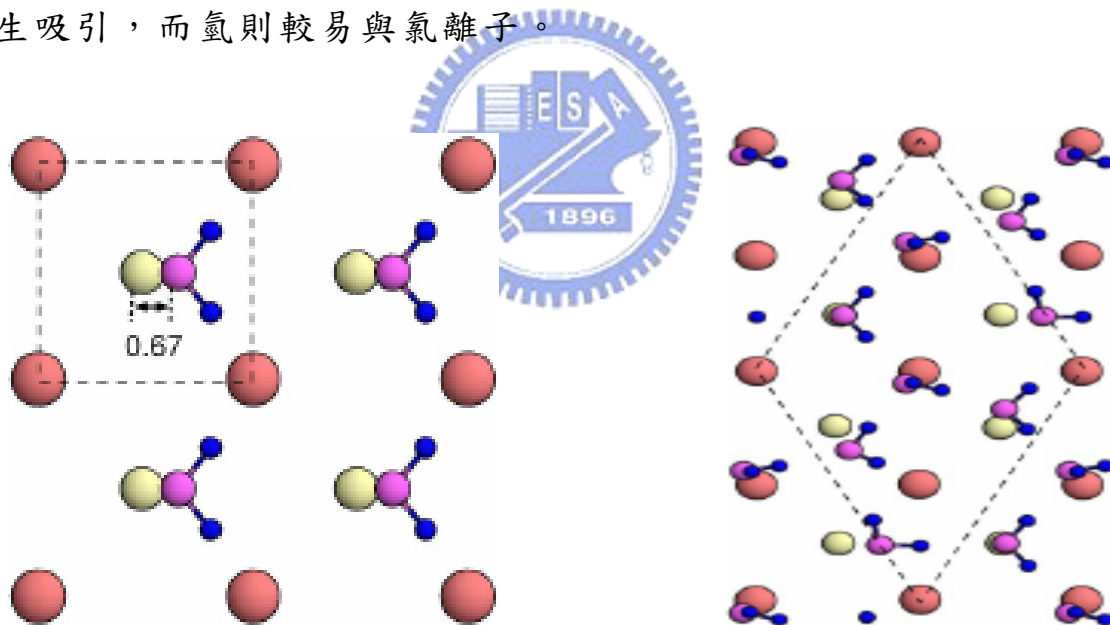
圖二：水曝在鍺(100)面上；此 Ge *Bulk* 訊號經過 spin-orbit decomposition(取自 W. Ranke *et al.*, Surf. Sci., **292**, 10(1993))

1.5.3 水分子於氯化鈉表面反應之研究

首先介紹在低溫(約 100K)(a)而後介紹室溫(b)。

(a)低溫:

Park et al.[11]和 Yang et al.[12]的研究，主要是利用密度泛函理論(density functional theory, DFT)搭配廣義梯度近似(Generalized gradient approximation, GGA)的模擬計算。結果指出，水分子排列方式隨著曝上氯化鈉晶體表面的水分子數目而發生改變，從 1ML 的 1×1 結構(見下圖一)，轉換成 2ML 的 $c(4\times 2)$ 結構(見下圖二)，究其原因主要是受到水分子之間氫鍵的影響，當水分子覆蓋增加時，水分子與水分子之間鍵結增強，相對地水分子與氯化鈉之間鍵結減弱，同時水分子中的氧較易與鈉離子發生吸引，而氫則較易與氯離子。



圖一： 1×1 (距離單位為Å)

圖二： $c(4\times 2)$

；紅色粒子為氯原子，土色粒子為鈉原子，藍色為氫原子，粉紅色為氧原子。(取自 Jung Mee Park *et al.*, Phys. Rev. B, **69**, 233403(2004))

Foelsch 和 Henzler[13]利用低能電子繞射儀(Low-energy electron diffraction, LEED)測量出(曝水氣方式是利用水蒸汽壓，而測量方式是利用質譜儀)在水分子會在氯化鈉表面形成 $c(4\times 2)$ 的晶體結構。而 Bruch et al.[14]也利用氦原子散射(Helium Atom Scattering, HAS)發現到水分子形成 1×1 的結構於氯化鈉表面上。而 Park et al.[11]指出水分子會有這兩種晶體的原因是由於水分子的覆蓋率以及樣品準備的不同所造成的。Foelsch et al.[13]同時也指出在缺陷(defect)和台階的地方，水分子會有解離成 OH 的情況發生。

(b)室溫:

Ewing et al.[15][16]利用紅外光光譜(Infrared Spectroscopy, IR)可測量出(曝水氣方式是直接控制相對溼度(Relative Humidity, RH)，未有直接測量原子層數)，在室溫之下，水分子的行為會隨著不同的覆蓋率而有所改變。水分子在低覆蓋率時，約 0.5ML，其水分子和氯化鈉表面的作用力較強，而使得水分子在氯化鈉表面上會有 Frank-van der Merwe-type 的成長模式。在 1.5ML 下，水分子跟水分子之間的氫鍵作用力漸增，使得開始有 Volmer-Weber-type 的成長模式發生，而到 3ML 時，氯化鈉離子會有解離成鈉和氯，水分子與低溫時相同，較易吸引鈉原子，由此看出水分子有助於離子之傳輸。見下圖。

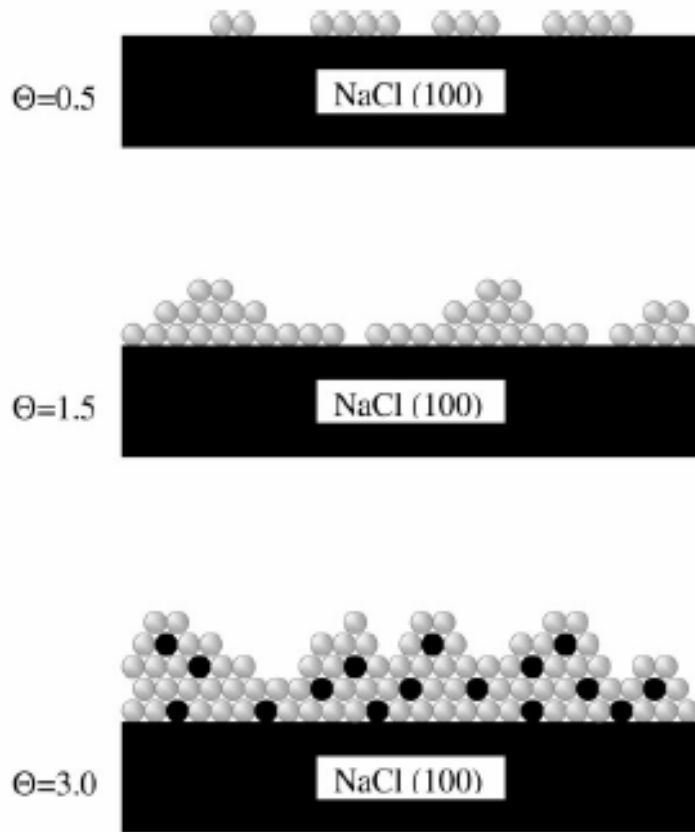
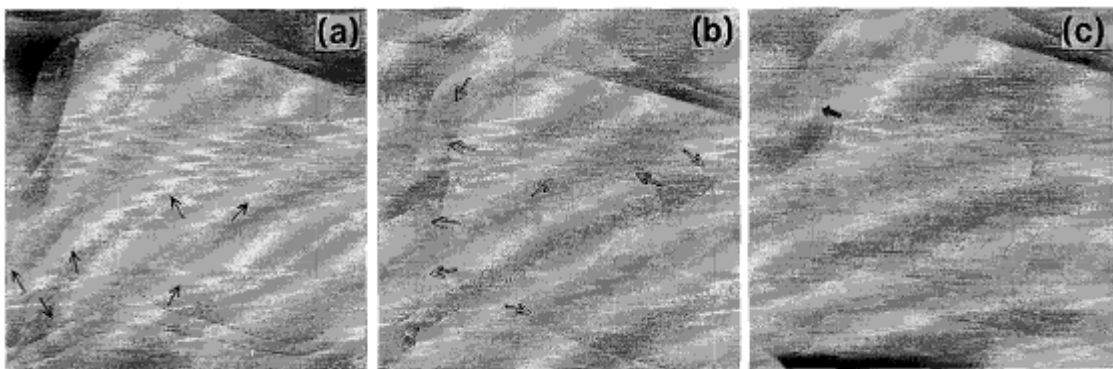


圖:黑色圈圈為解離的氯和鈉離子(取自 E.Ewing *et al.*, Surf. Sci.,**427-428**, 102(1999))

Shindo *et al.*[17] 利用原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscopy, AFM) 得到室溫下氯化鈉階梯會有移動現象。她們發現在相對溼度小於 50% 的情況下，階梯不會移動，而到相對濕度為 52%，階梯會開始有跑動的現象，到了 65%，跑動更加劇烈，見下圖(a)(b)(c)。

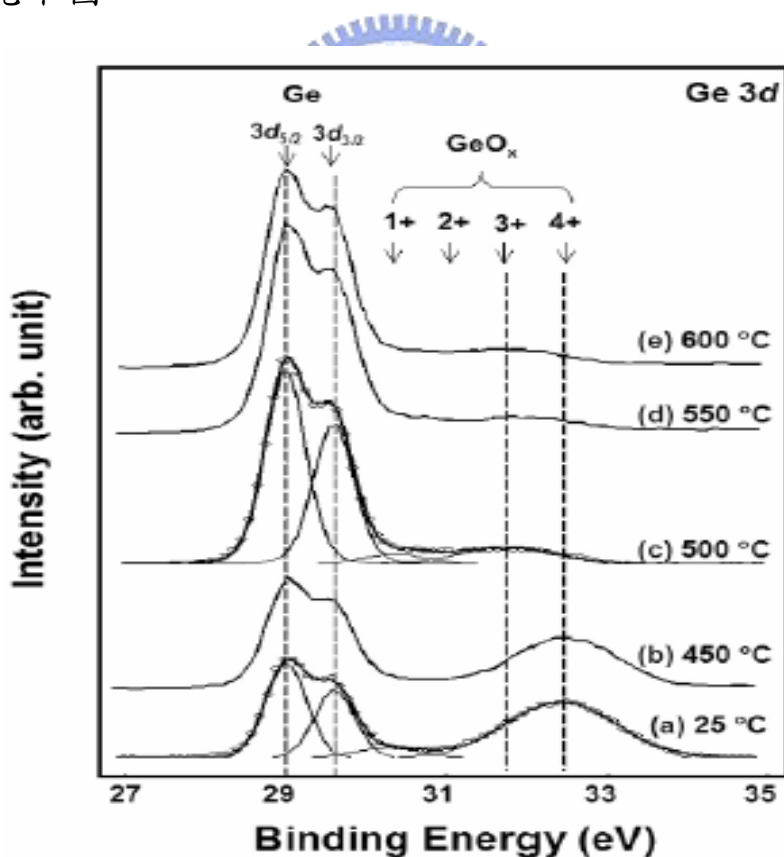


圖(a):相對溼度 50% 圖(b):相對溼度 52% 圖(c):相對溼度 65%
 (取自 H. Shindo *et al.*, Surf. Sci., **357-358**, 111(1996))

Cabrera-Sanfeliix et al.[18]利用密度泛函計算搭配廣義梯度進似可計算出水分子可移動於氯化鈉表面上且形成島嶼(island)，氫鍵則是扮演島嶼的主要角色。同時也指出水分子移動的模式主要可分為移動(translations)和翻轉(reorientations)，這兩種的機制可解釋形成島嶼的方式。

1.5.4 氧化層於 Ge(100)-2×1 表面反應之研究

Prabhakaran et al.[19]、Jungwoo OH et al.[20] 和 Molle et al.[21]利用X光光電子能譜術，在Ge(100)表面上吸附氧氣，得到Ge(100)面上超薄氧化層的光電子能譜。其中，氧化鍺(GeO₂)之束縛能比鍺基板至少大 2.8 eV，而次氧化鍺(GeO_x，x<2)至少大 0.8 eV，見下圖。



圖：Ge¹⁺(Ge₂O)；Ge²⁺(GeO)；Ge³⁺(Ge₂O₃)；Ge⁴⁺(GeO₂)(取自 Jungwoo OH *et al.*, Journal of ELECTRONIC MATERIALS, **33**, 364(2004))

1.5.5 利用分子束磊晶成長鹼金屬鹵素之研究

Yang et al.[22]的研究指出，鹼金屬鹵素(Alkali Halides)分子再利用分子束磊晶的方式成長時，會在平台上跑動而停止吸附於階梯，對氯化鈉的分子束磊晶，通常是以氯化鈉雙原子分子為最小單位元，如下圖所示。再者，如長晶在異質接面上，會有配合底部晶格常數的鬆弛(relax)效應，但是對於本實驗的氯化鈉和Ge(100)面而言，兩者晶格常數相差 0.5%，故不會有所謂的錯合(misfit)的情況發生。

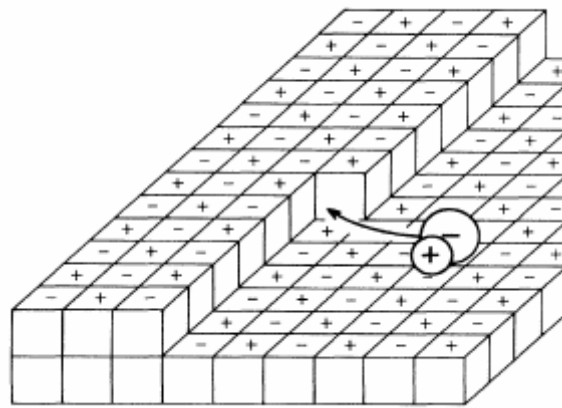


圖:鹼金屬鹵素分子成對吸附於階梯(取自 M. H. Yang *et al.*, Phys. Rev. Letters, **62**, 2476(1989))

二 實驗設備與原理

2.1 真空系統

本實驗為研究鍍樣品表面現象，需在較乾淨的實驗環境中進行，以避免外在因素影響實驗的進行（如樣品表面被氧化、表面吸附一些非實驗所需的氣體...等），因此實驗需在超高真空（約 1×10^{-10} torr）下進行操作；真空系統重要的幾個部分包括幫浦、氣壓計、真空腔....等。

2.1.1 真空幫浦

幫浦的作用，猶如抽水馬達一般，是為了把一密閉空間中的氣體抽至所需要的壓力範圍；在一個密閉空間裡含有不同的氣體，而各氣體因其性質的不同，對於被幫浦抽出去的效能與速率，就會有不同的差別；而不同的幫浦其作用的工作壓力範圍及被使用的目的也有不同，通常選用幫浦，會考慮到以下的條件而被選定：所能到達的最低壓力(ultimate pressure)，有效的工作範圍壓力(指的是有一定效能的抽氣速度範圍).抽氣速率的大小及排氣口的壓力。

以下簡介一些實驗室常用的真空抽氣幫浦：

(一) 機械幫浦：抽氣壓力範圍為 $760 \text{ torr} - 10^{-3} \text{ torr}$ 左右，適用於低真空範圍的抽氣或用做中度真空範圍的旋轉渦輪幫浦的前級幫浦 (front pump)；其原理為：進氣→壓縮→隔絕→排氣，早期一些機械幫浦含有油以利幫浦運作（如旋片幫浦 (Rotation-vane Pump) 的油作用於潤滑、氣密.....等），但油氣常會影響真空腔內的真空度尤其需要高真空以上時，現在的機械幫浦大都為改良型的無油式幫浦。

(二) 旋轉渦輪幫浦：抽氣壓力範圍為 $10^{-2} - 10^{-9}$ torr 左右，適用於高真空或超高真空的抽氣，其原理為藉由氣體分子及高速運動

的機件互相碰撞的作用下，把待抽的氣體分子排出系統外；當任意方向速度的氣體分子打到幫浦旋轉葉片的表面後，使原任意方向的氣體分子朝同一個方向（葉片為傾斜，並給予被撞分子一動量），最終由幫浦出口被抽出。近代渦輪幫浦是設計能在分子流的環境下使用，如此不但可減輕幫浦機械結構的負擔，並能使幫浦得到最佳化，因此一般旋轉渦輪幫浦都會再接一個機械幫浦當成前級幫浦，使旋轉渦輪幫浦達到最佳化的使用效率。

（三）：離子幫浦：其抽氣範圍為 10^{-3} - 10^{-11} torr 左右，適用於高真空及超高真空中，尤其常應用於實驗研究中；其由許多圓管形陽極單元與陰極構成，每一單元為一個抽氣體，且作用相同；其原理為自由電子向陽極運動，途中碰撞氣體分子並使之游離化，此時變成有兩個電子繼續往陽極，而被游離化的帶正電氣體分子受陰極吸引，而磁場作用為增加自由電子路徑使碰撞機率增加（螺旋狀）；帶正電的氣體分子往陰極加速並碰撞而產生濺射，將陰極的鈦濺射出，而被濺射的鈦與活性氣體反應產生固態化合物在陽極處形成鈦膜；而有些帶正電的氣體分子則撞擊陰極並埋入其中，達到抽氣效果。

（四）：鈦昇華幫浦：其原理為利用鈦物質的吸氣功能（getter），鈦為活性強的物質，其可以和許多氣體形成固態化合物，鈦先由燈絲加熱昇華，在幫浦壁上形成鈦膜並吸附氣體，通常使用於 10^{-4} torr 以下氣壓，因氣壓過高可能使燈絲上形成化合物而抑制鈦昇華的作用，且隨氣壓的降低其使用的時間也可降低，因為氣壓低表示真空腔內的氣體分子很少，不須昇華過多的鈦來達抽氣效果。

2.1.2 真空計

另一真空系統中重要的設備為測量真空度的真空計，以下簡介幾個實驗中常用到的真空計：

(一)：熱偶真空計：量測範圍為 $1-10^{-3}$ torr左右，其原理為腔內的氣體分子與發熱體碰撞並帶走熱量，因氣體分子數多時，相對能帶走的熱量會較多，則發熱體的溫度變低，電熱偶壓降低，反之則溫度升高、熱電偶壓較大，由此來當作壓力大小的指示。

(二)：Pirani真空計：量測範圍為 $760\text{torr}-10^{-1}$ torr左右，與熱偶真空計類似，但其感測頭內有一熱電阻係數大的發熱體，當氣體分子帶走發熱體的熱量多時，發熱體溫度降低，而電阻值降低，反之升高，由電阻值的變化來測量壓力的大小。

(三)：離子真空計：其測量範圍為 $10^{-1}-10^{-12}$ torr左右，其原理為由熱燈絲放射的電子被加速後，與腔內的氣分子碰撞並使之游離，而被游離的氣體分子被Collector收集，由其收集到的離子數所形成的電流大小與真腔內壓力成比例關係，由此方式可測量電壓。

2.1.3 抽真空與烘烤

超高真空是表面物理實驗常需的工作環境； 10^{-10} torr左右是我們所需要達到的真空度，這是一個很低的壓力區域，以目前的各種幫浦來抽氣，可能無法在短時間內達到此壓力範圍，對於實驗的效率是一個很大的影響，因此必須要額外補助來達成，而baking整個真空腔的方式是達到此真空度一個很重要的方法。

當真空腔內部接觸到大氣時（因需要更換實驗所需要的樣品及換探針……等需要打開真空腔），因大氣中含有許多不同的氣體尤其是水氣，會充滿整個真空腔及附在真空腔內壁中，且因為真空腔與大氣相通，此時真空腔內氣壓同於大氣約一大氣壓。

當所需的準備工作完成，先把真空腔重新密閉，並檢查是否螺絲皆適當鎖緊（因需要的真空度很高，因此既使有一點點的外漏都是影響很大的），而後打開主真空室及連接前級幫浦之間的微調洩氣閥（leak valve），啟動乾式幫浦（Oil-free scroll vacuum pump），乾式幫浦把真空腔內的氣壓由常壓（760 torr）抽至約 10^{-3} torr左右（此為旋轉渦輪幫浦的啟動壓力），再啟動旋轉渦輪幫浦（Turbo pump），啟動後幫浦會由低轉速漸至平衡轉速（56k rpm），因實驗室真空腔並不大，讓幫浦持續運作約十數小時左右抽至約 10^{-6} torr的氣壓（約可以啟動離子幫浦的安全範圍內），在這段期間內，可由其抽氣的聲音及壓力降低的速度來判斷其是否抽氣正常或是有外漏的現象，以避免烘烤開始時壓力會因持續有漏氣而降不下來；經約十數小時抽氣後，壓力降至約 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ torr左右時，可開始烘烤的的程序，首先把圍繞在腔外壁上的加熱帶（需均勻纏繞加熱帶於整個真空腔，使整個真空腔各處皆適度的加熱到，尤其熱氣的密度比較冷的空氣為小，因此加熱帶纏繞應以真空腔底部四周圍等為主，才能使整個真空腔內不至於形成上部熱下部冷的不均勻情況）的伏特數調整至約數十伏左右（調整伏特數大小並沒有一定的程序，依經驗與當時工作環境所需而定），這只約所需最終加熱溫度的幾分之一左右，因為剛開始加熱真空腔時吸附在腔內壁上的氣體與水氣會因溫度的上升

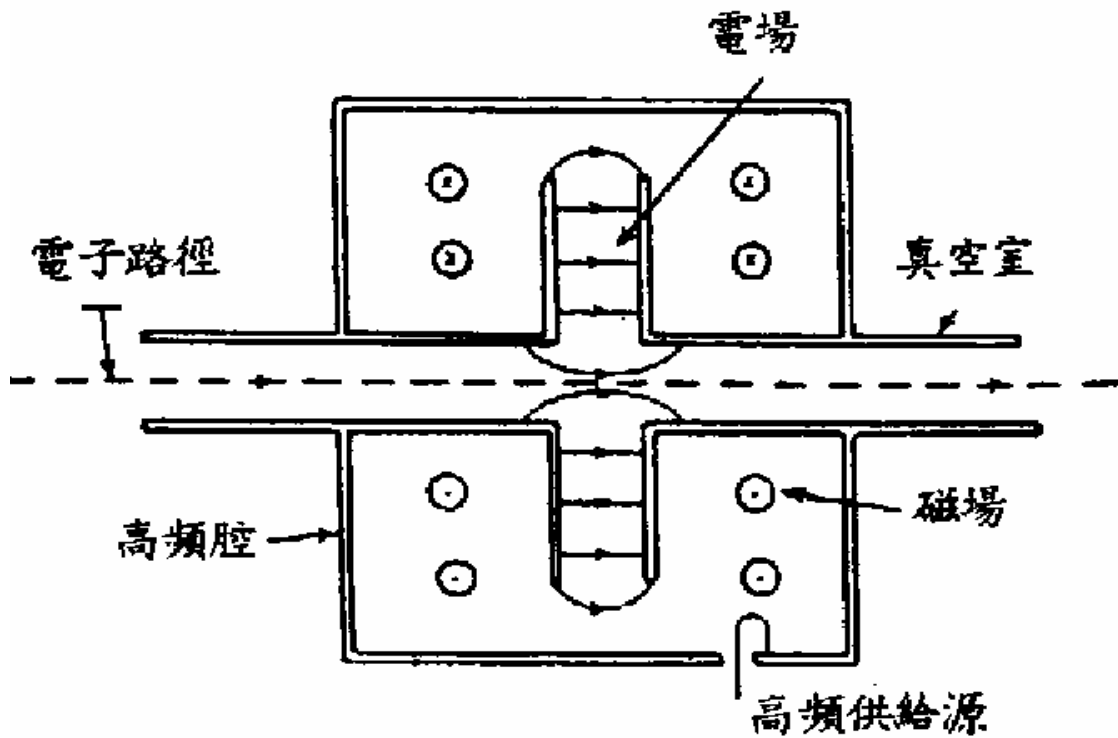
而會較多量的釋放出來，使整個真空腔內的氣壓上升頗快，如果這時如只用離子幫浦來抽（不用渦輪幫浦輔助），很可能因氣壓的突然快速增加而超出離子幫浦的安全工作範圍，而損耗離子幫浦的使用壽命，因此先繼續使用旋轉渦輪幫浦，使吸附於腔內表面的一些氣體及水氣（較因易溫度上升而離開表面的）從幫浦中抽出，這段時間須約 2-3 個小時左右，至氣壓穩定顯示，真空腔壁內的氣體及水氣已部分脫離，打開離子幫浦，關掉主真空腔及連接旋轉渦輪幫浦間的閥門，關掉旋轉渦輪幫浦，利用離子幫浦來抽真空，並打開鈦昇華幫浦（約 20 mA）來輔助離子幫浦抽真空；而後再慢慢調整烘烤真空腔的溫度上升，每次調整溫度會使氣壓短暫上升，因仍存於腔壁的氣體等有更足夠的能量脫離，因此當壓力趨於穩定的下降時，再調整溫度上升；此步驟約讓烘烤的工作持續約一整天以上的時間（依真空腔的大小而定）。

約一天以上後停止烘烤，這時的真空腔氣壓範圍約在 10^{-8} torr 的範圍，趁真空腔溫度仍高的時候，每隔一段時間打開一次鈦昇華幫浦來抽氣，使氣壓漸漸下降，但隨時間的增加而間隔也增加，因為隨壓力降得很低時已不需用頻繁開關鈦昇華來達成較快降壓的功能，約讓整個真空腔冷卻至室溫約半天的時間，最後氣壓降至約所需的工作壓力 10^{-10} torr 左右。

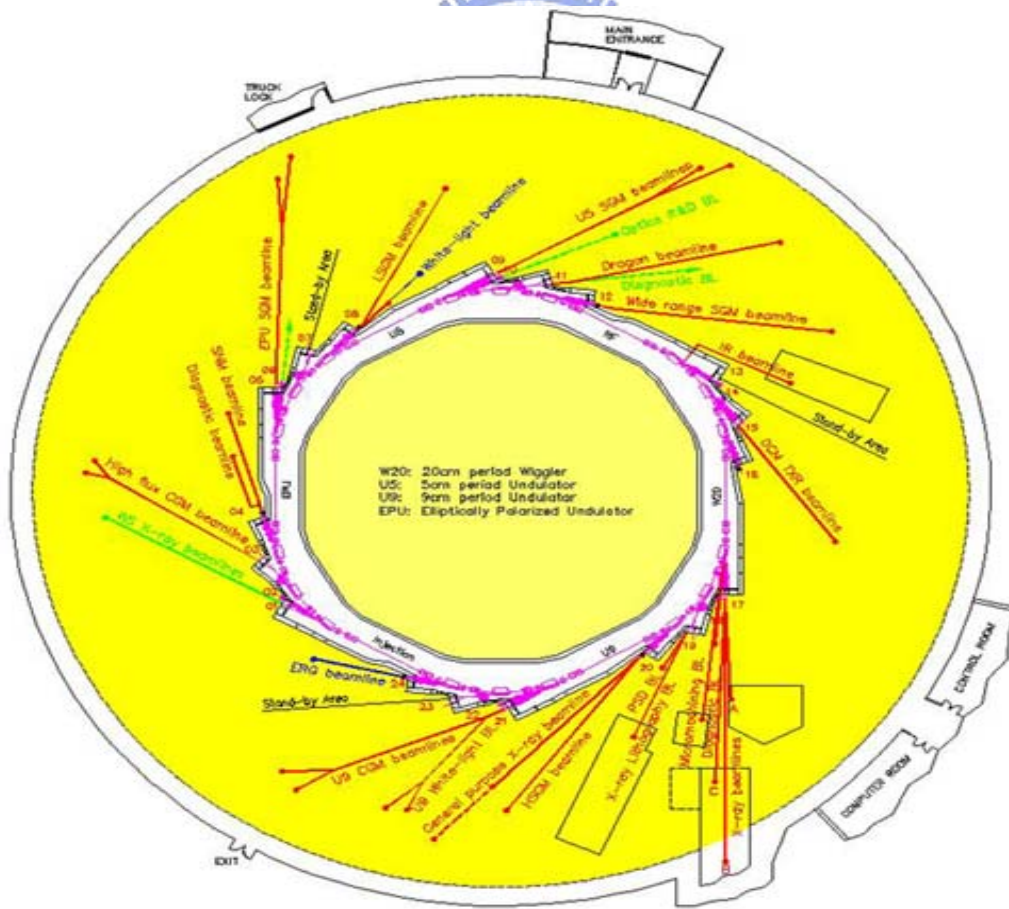
2.2 同步輻射光源

依據電力理論，帶電粒子加速時會輻射出電磁波；當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[23][24]。我們所使用的是同步輻射中心(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、儲存環(storage ring)與光束線(beamline)；注射器的作用是將帶電粒子迅速加速至接近光速(1.5GeV)，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。

儲存環內還有高頻共振系統，利用共振腔注入微波，在腔內造成交變的交流電場，當電子在適當的相位通過電場時，使電子能夠“同步”的在共振腔內加速獲得能量，用以補充電子束因輻射所耗損的能量(注意：並不會超過進入共振腔時的能量)，因此電子在儲存環內運行並不會改變其軌道與半徑，見圖一。此種能量消耗主要是輻射阻尼所致，對於電子所消耗的能量，可以看成在電子上的運動阻尼。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，分開裝置的扇形光束線，可擴大實驗空間，減少實驗室擁擠的現象。下圖二為同步輻射中心儲存環的光束線分布圖(參考同步輻射中心網頁)。



圖一：共振腔示意圖(取自鄭國川講義)



圖二：同步輻射中心儲存環的光束線分布圖(取自 NSRRC 網頁)

我們所使用的光束線為寬能量球面分光儀光束線(Wide Range SGM beamline)，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 電子伏特的光能量；刻劃密度低能量部份為 300 l/mm、600 l/mm 與 1200 l/mm，高能量部份為 400 l/mm、800 l/mm 與 1600 l/mm，。下圖三為 Wide Range SGM beamline 的規劃圖（參考同步輻射中心網頁）

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，其主要特性有：

1.強度極高、穩定性佳：

一個光源的強度（intensity）指的是它所發射的電磁波的功率，而亮度（brightness）則指的是光源在每單位之立體角內所發射的功率，它與光源的大小有關。一帶電粒子（電荷 e ，靜止質量 m ）以速率 $\beta = v/c$ （ c 為光速），能量 E ，在均勻磁場中以半徑為 ρ 做圓周運動時，其輻射功率為

$$P = \frac{2}{3} \frac{e^2 c}{\rho^2} \beta^4 \left(\frac{E}{mc^2} \right)^4,$$

此式顯示出輻射功率與帶電粒子能量及其靜止質能比的關係，故以強輻射為目標的儲存環，最恰當的帶電粒子當然是質量輕的電子（或正子）了。電子每轉一圈，損耗於電磁輻射的能量，可由上式得到，為

$$\Delta E = \frac{2\pi\rho}{v} P = \frac{4\pi}{3} \frac{e^2}{\rho} \beta^3 \left(\frac{E}{mc^2} \right)^4,$$

顯然迴轉的半徑 ρ 愈小，則輻射的能量愈大，半徑與所加的偏轉磁場成反比。對於同步輻射的設計，電子發出輻射的能量消耗，可被共振腔所補充，故對於電子的穩定性是很高的，其光束線生命週期大約大於9個小時。

2.波長連續、可調、範圍寬廣：

對於實驗中，為了激發核心層內的不同束縛能階常常需要用到不同的能量的光，同步輻射的能譜是連續的，從X光一直延伸到紅外線。圖四顯示各種不同電子能量的同步輻射的能譜。顯然，電子的能量愈高，則能譜愈向波長短的方向延伸。能譜在波

長短處有一截止點，表示每一同步輻射儀所發出的光子能量有一高限；我們可以定義一「臨界光子能量」 ϵ_c ，作為能譜分布情形的指標：

$$\epsilon_c = 0.0665BE^2,$$

其中B以千高斯為單位，E以十億電子伏特為單位。臨界波長 λ_c 與臨界光子能量的關係為：

$$\epsilon_c = \frac{hc}{\lambda_c}$$

3.具高度偏振性：

同步輻射具很高的偏振性，其電磁波的電場方向，主要的是與電子軌道同一平面，且平行於電子加速度的方向。在電子運動的方向，其輻射為100%的線偏振，若對各波長及垂直張角積分，則仍有75%的線偏振。以上所談為對單一電子而言，若為一電子束，則各電子分布於電子理想軌道附近的某一範圍，這會使得偏振的百分率降低。

4.具時間脈波結構：

用作同步輻射的儲存環，存放的一段段的電子束的數目與補充輻射能的射頻系統的頻率有關。電子束在軌道上運動的週期應是射頻週期的整數倍，這個整數稱為儲存環的諧頻數 (harmonic number)。這個數目，一般說來不小，換句話說，儲存於環內的電子束的個數不少。

5.准直性特佳：

若電子以比光速小很多的速率作圓周運動，則其輻射的角分布可表示如圖五(a)的情形，在實驗室裏幾乎四面八方均可見其輻射。但若速度接近光速，由於相對論性效應，在實驗室裏將看見如圖五(b)的分布情形，同步輻射指向電子切線運動的方向。輻射束在垂直於軌道平面的半張角方均根約為 $1/\gamma (mc^2/E)$ ，可見電子能量愈高，則張角愈小。對於1GeV的電子而言，半張角約為0.5毫徑，可以說是相當的狹窄了。

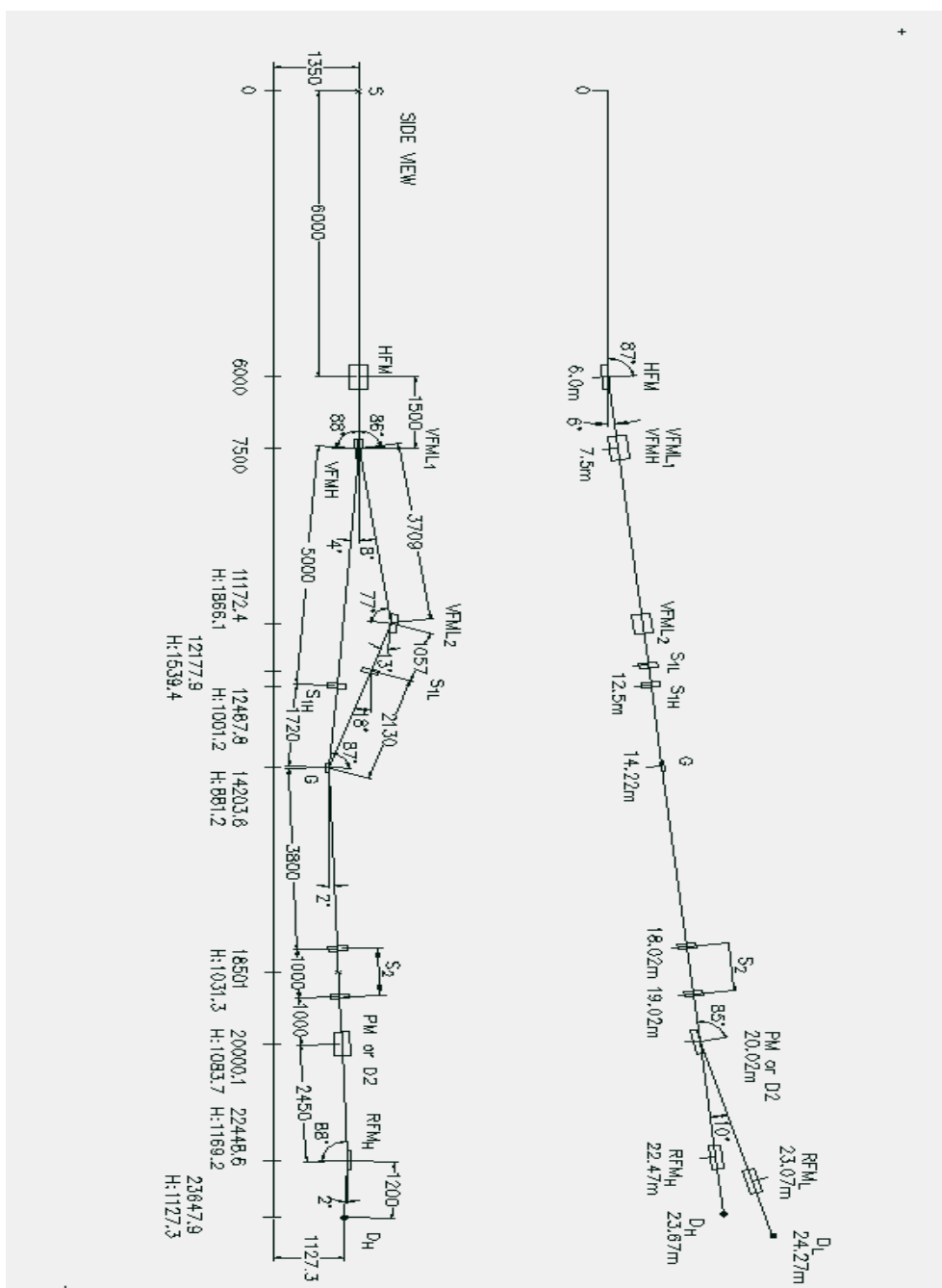
6.超高真空環境：

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，但總是有和殘氣

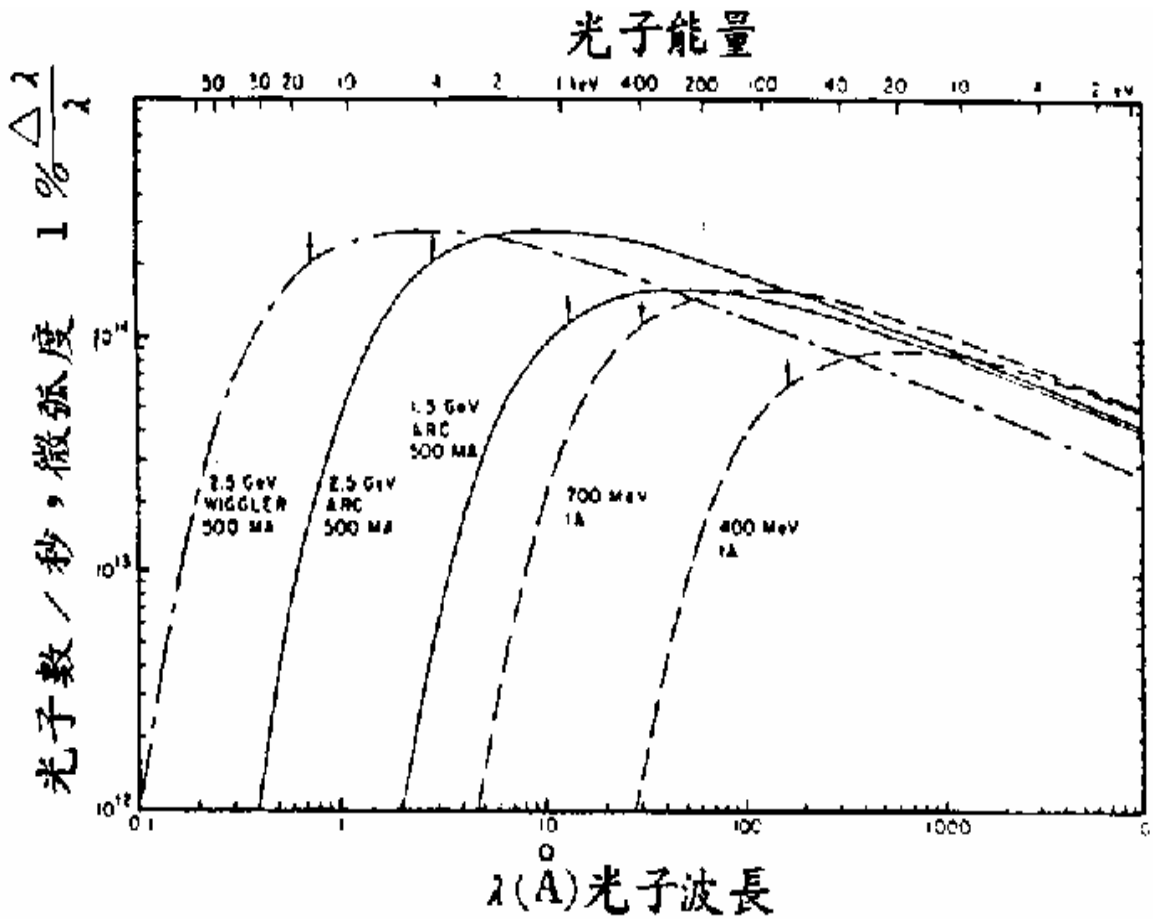
分子散射的機會，散射導致電子運動方向的改變，偏離正常的軌道，甚至碰到真空室壁而消失。而對於電子與電子之間的交互作用是可以忽略的，主要是因為電子運動方向的電場相對於垂直方向電場小很多所致，可用下列數學關係式表達：

$$E_{\perp} = \gamma^3 E_{\parallel}$$

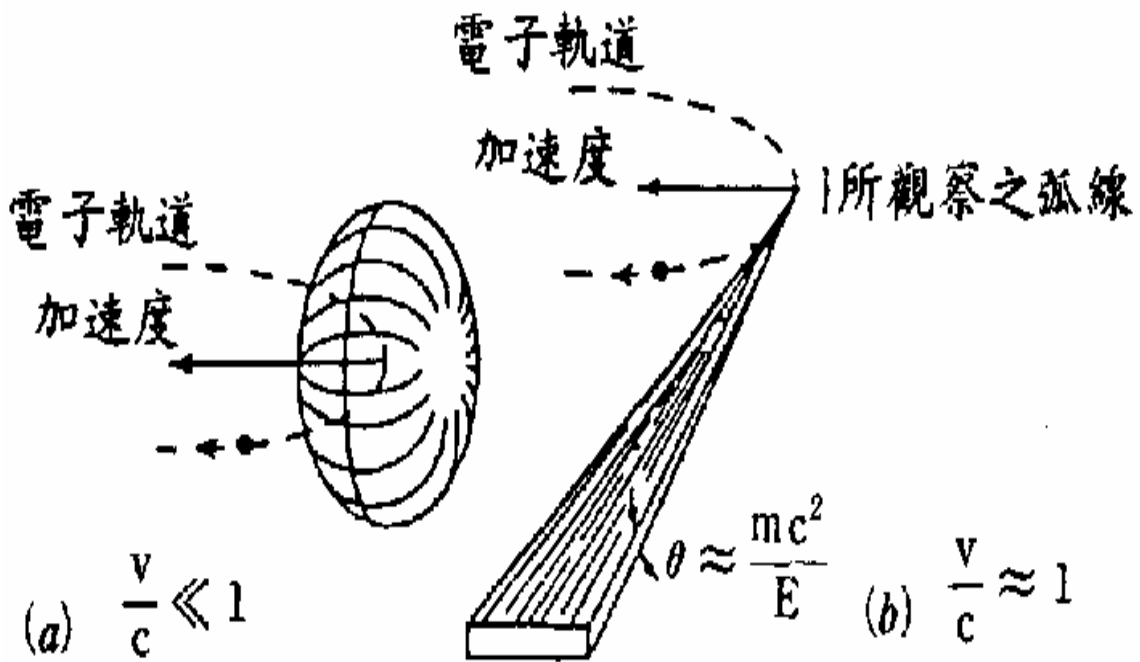
其中 γ 是 v (電子速度)/ c ，其中加速器的 γ 大約為 2600，可見垂直方向效應是可忽略的；而平行方向是平行於電子運動軌道的方向 [24]。



圖三：Wide Range SGM beamline 的規劃圖（取自 NSRRC 網頁）



圖四：波長分布圖(取自張秋男講義)



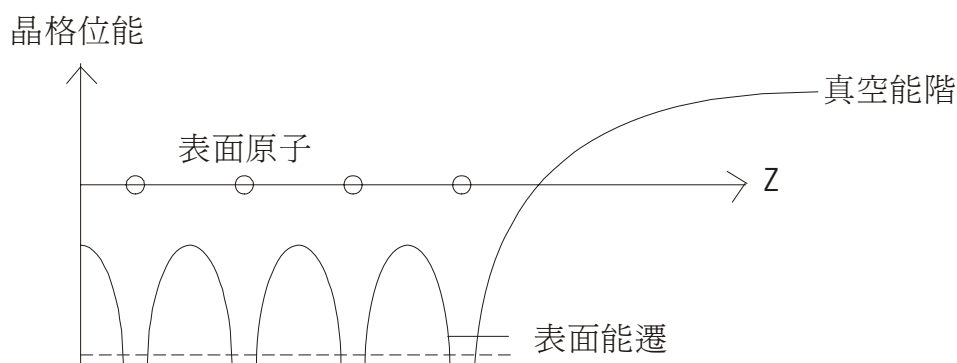
圖五(取自張秋男講義)

2.3 核心層光電子激發術

核心層光電子激發術是利用測量原子的核心層被入射光子激發的電子之動能，因不同鍵結情形的原子中電子有束縛能的不同，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。通常核心層指的是原子較內部的能階部份，而一般指的是束縛能大於 20 電子伏特、軌道半徑小於 0.3 Å 的部份。

2.3.1 光電效應(Photoelectron effect)

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)，由下圖的理想化簡單固體，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。

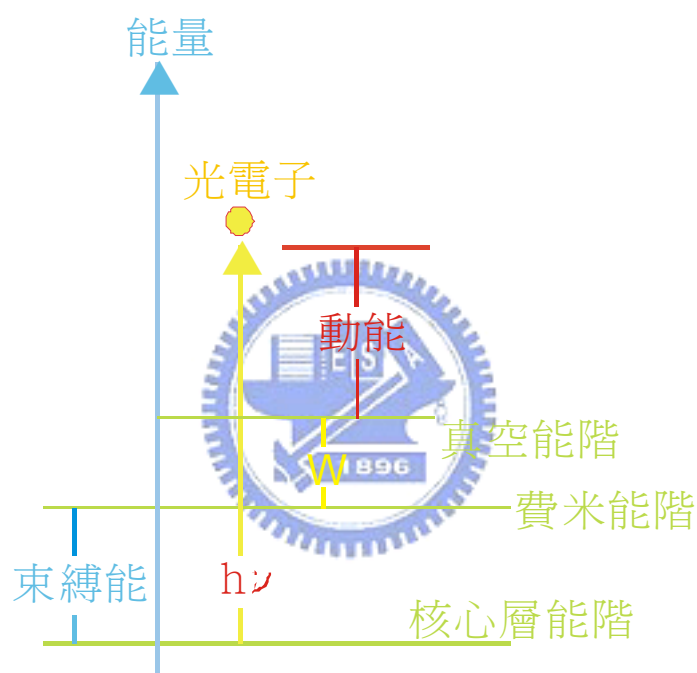


圖：理想化一維固體表面附近核心層能階表示圖

下圖為光電子激發表示圖，縱軸為能量大小，當能量為 $h\nu$ 的光子打到樣品表面，撞擊表面的原子核心層電子，核心層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。由愛因斯坦光電效應的能量守恆式，可推算光電子的動能：

$$h\nu - E_k - W = \Phi_b$$

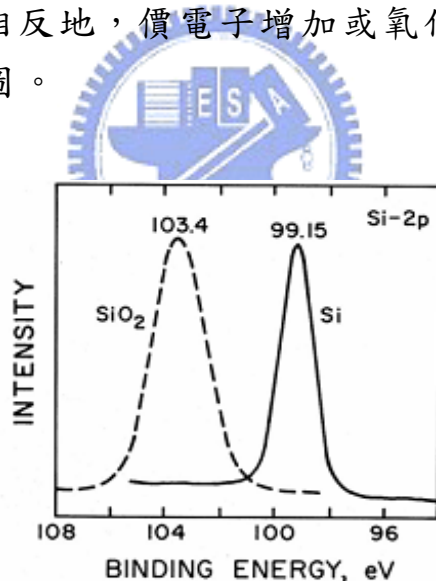
其中 $h\nu$ 為光子的能量； E_k 為光電子動能； W 為功函數，是費米能階與真空能階的差； Φ_b 為電子的束縛能



圖：核心層光電子激發表示圖

2.3.2 化學位移(Cheical Shift)

1981年獲得諾貝爾物理獎的 Kai Siegbahn，用光電能譜發現化學位移(Cheical Shift)，使得光電子能譜術成為研究高能物理與原子固態物理的橋樑。化合物中的原子因價電子參與鍵結而有電子轉移的現象，所以原子不呈現電中性，陰電性(electronegativity)強的元素會因此具較高的負電荷密度，相反地，陰電性弱的元素會具正電荷密度；內層電子會受到此靜電力影響，能階因而產生了變化，正電荷將導致元素光電子動能的減少，相當於我們所量測到的光電子束縛能會較原子態的電子束縛能為高，反之，具負電荷的元素所量測得到的光電子束縛能會往低能處遷移。因此化合物因化學態或氧化態的改變所造成電子束縛能的變化方向，當價電子被移離或氧化態增加時，電子束縛能會朝高能位移動，相反地，價電子增加或氧化態減小時，電子束縛能會減小。如下圖。



圖：矽及二氧化矽光電子能譜

2.3.3 能譜解析(Spectrum Anylisis)

一般光電子能譜的數據處理包括了決定各訊號峰能量定性分析及量測強度，以計算各元素原子濃度之定量分析，這些工作都需要將光電子能譜訊號峰的位置、強度確切決定出來，這些數據處理程序可包括平滑化(smoothing)、背景訊號扣除(background removal)及譜峰曲線密合技術(curve fitting)。平滑化的目的乃是將訊號-雜訊比不佳的能譜線利用數學方法轉化成均勻平滑的曲線，以方便電子能譜的研判，並利於後續譜峰的改良處理，必須謹慎處理選擇能譜平滑化的條件，以免造成能譜的嚴重失真;在許多光電子能譜中，常會遭遇到複雜重疊的光電子訊號譜峰，為了鑑定不同的化學態或是計量個別訊號峰強度，必須將這混合堆疊的訊號峰分離;譜峰曲線配湊便是用以執行這些數據分析處理的一個重要步驟，不過固態材料的光電子訊號峰是疊坐在一連續的背景訊號線上，在進行譜峰曲線配湊前，必須先將背景訊號扣除，背景訊號扣除方法弱不正確，便會影響譜峰曲線配湊結果，進而訪礙光電子能譜定性與定量分析的正確性，背景訊號扣除與譜峰曲線配湊是光電子能譜數據處理較常遇到的工作。

能譜上的主要訊號來自於光電子，光電子訊號峰的位置及形狀與原子內的電子組態結構有密切關聯;由於電子自旋角動量與電子軌域角動量的偶合作用(l - s coupling)，電子軌域角動量大於零者(即 $p, d, f...$)會分裂成為高低兩種能階，因此當光電子的發射不來自 s 軌域時，會產生兩條能譜線，以 $2p$ 電子而言，其符號分別為 $2p_{1/2}$ 及 $2p_{3/2}$ ，兩者的動能位置差異即是這兩能階的位能差，而兩訊號鋒內的面積比值即反應出此二能階的電子能態密度比值，例如 $2p_{1/2} : 2p_{3/2} = 1 : 2$;當原子序很小時，這能差往往小於 0.5 電子伏特。當原子序越大，則二能階能量差異增加，這種二重分裂的光電子訊號再本實驗的電子能譜上非常明顯 [25]。

2.3.4 背景基線扣除(Background Removal)

固態材料的光電子能譜內，光電子訊號峰是疊坐在背景訊號基線上，這些背景訊號是由樣品內之背向散射電子(back-scattered)與非彈性散射之二次電子所組合而成。自一積分能譜來看，這背景線呈現出梯狀的變化，每一光電子訊號峰的低動能處有較高的訊號強度，由於背向散射電子是由入射電子引發，他的訊號強度與電子能量呈現指數函數增加其分部曲線廣闊平滑，在狹窄的譜峰能量範圍內，可視之為單純的直線背景，而非彈性散射之二次電子則源自於部分損失能量的光電子，(或歐傑電子等其他受激發游離之二次電子)，因此由二次電子引發之背景訊號強度會隨光電子訊號峰的強度與形狀改變，所以在處理背景基線移除時，必須考慮這兩電子群對背景基線的影響。常用的扣除方式主要有二：Linear 和 Shirley，我們在此使用 Shirley background。



2.3.5 譜峰曲線密合技術(Curve Fitting)

譜峰曲線合配主要目的是用數學方法分離複雜重疊的光電子訊號，以鑑定不同的化學態或是計量個別訊號峰強度，譜線配湊法將分析結果與一些理論數學函數比對，例如高斯函數(Gaussian function)或勞倫斯函數(Lorentzian function)，假設有一配湊函數為 $F(X_k, Q_i)$ ，其中 X_k 是某一數據點位置，而 Q_i 則是對應於 X_k 之相關配湊參數，在XPS能譜裡， X_k 即是每一束縛能量測點，當 Y_k 代表實際的分析結果，最佳化的配湊便是使 X_k 點的 $F(X_k, Q_i)$ 與 Y_k 兩者平方根的差異總合達到極小，這即是最小平方配湊法(least square fitting);有許多的數學函數可以用來做配湊函數，常用者為高斯函數與勞倫斯函數，一般數據分析處理系統都有完整的背景移除與譜線合配功能。

2.4 半球型電子能量分析儀

應用核心層光電子激發術來取得能譜的儀器，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。當同步輻射光的能量為 $h\nu$ 打到樣品上，將束縛於原子內的電子激發出來，原先電子帶有束縛能 Φ_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： $h\nu - E_k - W = \Phi_b$ ， Φ_b 為電子的束縛能。被激發的電子脫離樣品表面後進入分析儀，會先通過一組電場透鏡，我們利用改變控制透鏡的阻滯電壓 V_{retarded} (retarded potential)，使得不同動能的入射電子會有相同的穿越能量 E_p ： $E_k - eV_{\text{retarded}} = E_p$ ，我們的分析儀主要是偵測阻滯電壓的不同來判斷光電子的動能。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誤差範圍，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：

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

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（通過分析儀必符合此方程式）。

X光電子能譜術的解析度主要由三項決定：光束線的能寬 ΔE_p ，原子發射光電子後回復最低能態所需的鬆弛時間(relaxation time)效應 ΔE_N ，以及光電子分析器的解析度。解析度能以下關係式表示： $\Delta E_{\text{total}}^2 = \Delta E_p^2 + \Delta E^2 + \Delta E_N^2$ 。其中儀器解析度可由以下式子表示：

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

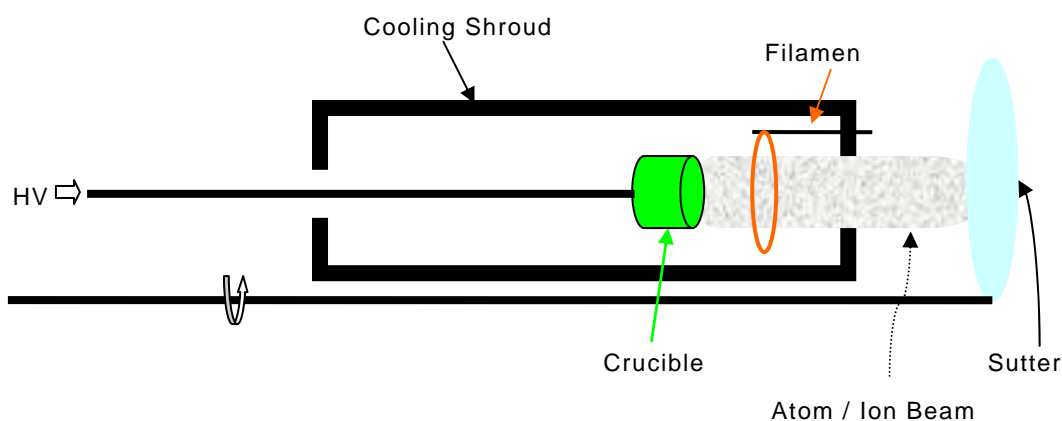
其中 D 為狹縫的寬度， R_0 為分析儀平均半徑， α 為電子束進入分

析儀時在進入狹縫的半角。由上列方程式可發現，如果 R_0 越大，則儀器解析度越準確。我們由金屬銅基板測量得我們所使用的球形能量解析儀的解析度約 0.1 eV，相較於同步輻射光束線 ΔE_p 以及鬆弛時間 ΔE_N 均大很多，僅在此只考慮儀器解析度 [26][27]。

2.5 分子束磊晶法(Molecular Beam Epitaxy)

分子束磊晶原理是用電流加熱燈絲，而處於高熱的燈絲容易游離出電子，在經由高電場的加速使熱電子撞擊坩鍋，以達到加熱坩鍋的效果。所需成長的材料則放在坩鍋之中，當爐溫升至一定高度時，爐中的材料會以電中性原子束或分子束(neutralize)的形式蒸發出來，最後再經由 Shutter 控制其分子蒸鍍在我們的基板上面。磊晶成長的速率完全由單位時間內射到樣品表面的分子數目決定，這可以很容易的由加熱坩鍋的電流所控制。

本次實驗中，利用薄膜測厚儀(Thickness Monitor)的量測，決定蒸鍍 1ML NaCl 於 Ge(100)的量值。由薄膜測厚儀的量測可知，當給予電流 50nA 的速率蒸鍍 60 秒於 Ge(100)的表面上，即為 1ML。如下圖。

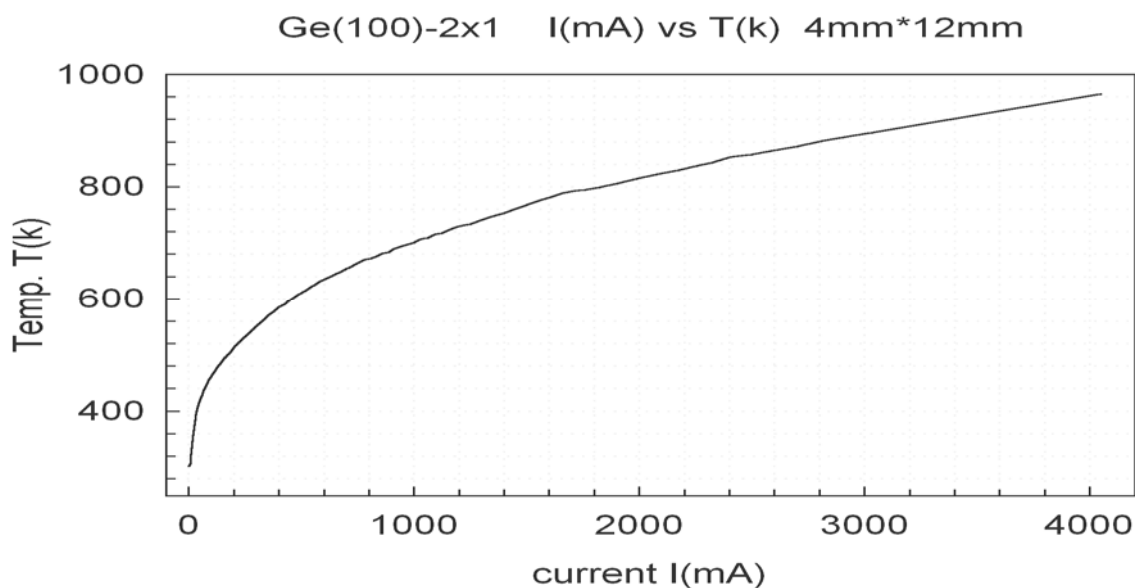


圖：MBE 儀器示意圖

2.6 樣品準備

實驗中使用的樣品為Ge(100)，我們取長約 12 mm，寬約 4 mm的乾淨Ge(100)樣品，放至於樣品架上，樣品放入真空腔內前，用高壓的惰性N₂氣體往樣品表面噴做第一步粗略的清理樣品工作；第二步清理樣品表面：樣品的一端接地，另一端則輸入電壓，樣品因電壓差及本身有電阻而產生電流，而使樣品被加熱，加熱樣品至 700°C左右約十幾小時，可使附於樣品的雜質（含氫氣體）與氧化層因熱而脫附，在正式實驗開始前，樣品兩端通電流約 7 A以上約一分鐘，使表面重新排列且讓樣品更為乾淨。

在實驗過程中需討論到樣品被加熱時不同溫度下表面原子排列變化的情形，因此需了解外加電壓使樣品產生電流通過的電流值與溫度的關係，本實驗室之前學長姐們已做過在 Ge(100)-2x1（樣品長與寬與本實驗使用之樣品一致），茲就樣品溫度的量測做說明：給樣品一個電壓，使樣品產流通過而造成高溫（因本身有電阻），樣品因此產生熱輻射，利用紅外線測溫儀（Infrared pyromometer）量測，並利用熱偶計（thermal couple）直接接觸樣品表面的方式進行直接量測溫度，可得到樣品電流與熱偶計所得溫度的關係，將兩種結果做比較及校正，即可得到溫度與通過樣品電流的關係表[28]，見下圖。



三 實驗數據分析與討論

為研究水於 1 ML NaCl/Ge(100)之介面原子在室溫時的鍵結反應，最後增加溫度，觀察銻懸空鍵，氯化鈉與水分子之間的變化。主要分成三部分，第一部份主要是討論蒸鍍氯化鈉於 Ge(100)面之反應，第二部分主要是針對曝水於 1ML NaCl/Ge(100)面的化學位移和譜線強度的變化，第三部份是討論曝水於 1ML NaCl/Ge(100)面之加熱反應對化學位移與譜線強度變化。

3.1 蒸鍍 1ML NaCl 於 Ge(100)面上之反應

3.1.1 實驗作法

首先在室溫下使用乾淨的 Ge(100)，經過 1.2 節對於銻表面的研究，發現銻表面會有雙原子單體的結構出現，進一步的，還會有傾斜(buckled)的情況發生。接著利用分子束磊晶(EFM3)的方式(50nA, 60 秒)蒸鍍上 1ML 氯化鈉於 Ge(100)的表面再進行量測。

3.1.2 光譜分析

對於成長 1ML的氯化鈉於Ge(100)上，所顯示的光電子能譜，在Ge *bulk*的強度會變小，且會有Cl 2*p*及Na 2*p*的強度出現，圖一、二、三、四。值得注意的是，Ge *dangling bond*的強度會減少，而Ge⁺有出現的趨勢，這代表所蒸鍍上的氯化鈉會和懸空鍵有鍵結反應，圖一、三。至於是氯原子或是鈉原子，則無法單用光電子能譜判斷出，需要有其他儀器幫助了解。

1.4.2 節的研究顯示，對於Ge(100)表面的成長機制主要是Volmer-Weber-type，氯化鈉會成長滿 1ML時先成長第二層於第一層上方，使得蒸鍍 1ML的覆蓋率不會到達百分之百，而對於實驗室利用掃描式穿隧顯微鏡發現，雙原子單體的懸空鍵主要會與氯

原子吸引，故於核心層光電子能譜上，*Ge dangling bond*的強度會消失，轉而變成 Ge^+ 的增加，增加的強度主要來自Cl-Ge所產生的鍵結，並不會是和Na-Ge鍵結的訊號，圖一、三。



3.2 曝水於 1ML NaCl/Ge(100)面之反應

3.2.1 實驗作法

利用微調洩氣閥曝水分子於 1ML NaCl/Ge(100)的表面，並進行光電子能譜量測。由於實驗用的薄厚測厚儀已經用於測量氯化鈉厚度上，對於水分子的層數目並不能確實知道，這裡以 Lagmuir($=10^{-6}$ torr \times 1 秒， L)表示，共曝了 30 分鐘的水，當時的氣體壓力為 1×10^{-5} torr，故共曝了 18000 Lagmuir的水於樣品上。

3.2.2 光譜分析

對於水分子曝於 1ML NaCl/Ge(100)的表面所顯示的光電子能譜，發現主要訊號有兩地方的光譜有較明顯特徵的變化，分別以 3.2.2a:(Ge *dangling bond*、 Ge^+ 、Ge *monoxide*的光電子強度)和 3.2.2b:(氯原子與鈉原子束縛能位移)兩部份來表示。

3.2.2a:光電子強度

分析發現Ge *bulk*、Cl 2*p*和Na 2*p*的強度均再度下降，表示水分子成功的曝於鍍表面，圖一、二、三、四，同時， Ge^+ 發現有持續增加和Ge *dangling bond*持續減少的趨勢，其中Ge *dangling bond*光譜強度的增加主要是因為發生OH-Ge鍵結所造成的(至於為何是OH-Ge鍵結，見下面的分析)，圖一、三。從束縛能來看，有比Ge *bulk*束縛能小 1.3 電子伏特的光電子出現，經由 1.4.4 節比對束縛能圖譜訊號發現，此光電子訊號應當是氧化層 Ge *monoxide*的光電子，表示氧原子有滲透到鍍基板內形成一價的氧化層，至於氧化層的深度主要應會分布在最表層上，圖五。值得注意的是，於鍍上蒸鍍氯化鈉在曝水的 Ge^+ 光電子圖譜，發現有增加的現象產生，但是對於所增加的光電子是否全部均來自於Cl-Ge鍵結，並不是完全確定的。1.4.2 的研究指出，水分子於乾

淨的Ge(100)基板表面時，於表面上形成OH-Ge鍵結，其鍵結的光電子束縛能大約大於 0.6 電子伏特，恰好有和Cl-Ge鍵結之束縛能相同範圍大小的電子束縛能，且由於訊號強度不強，增加了分析上的困難，故並無法確定究竟有多少訊號是來自於Cl-Ge或是OH-Ge，只能確定光電子訊號大小主要是Cl-Ge和OH-Ge，這兩個鍵結構成Ge⁺增加的光電子強度，見圖一、三、五。

3.2.2b: 化學位移

光電子譜線的另一個特徵為電子束縛能的改變，其改變來自於Cl 2*p* 及 Na 2*p* 的光譜均有減少約 0.3 eV。經由 1.4.3 的研究，在室溫下，氯化鈉晶體曝水分子，發現水會吸引鈉原子，使得鈉原子脫離氯原子造成氯化鈉解離。由於水的電負度 (electronegativity) 較氯原子來的小，故鈉原子的電子密度會比氯化鈉晶體時的鈉原子還要來的高，使得鈉原子的束縛能降低。氯原子則是因為鈉原子的脫離，相對於有銻懸空鍵和鈉原子的情況，氯原子轉而向銻懸空鍵吸引電子，也得到更多的電子密度，同樣也使得鈉原子的束縛能降低，見圖五、六。

3.3 曝水於 1ML NaCl/Ge(100)面之加熱反應

3.3.1 實驗作法

加熱的裝置主要是通給樣品電流，因半導體本身有電阻，使樣品產生電流通過且因為電子與核的碰撞造成基板溫度上升。本實驗所加熱的電流分別是 100 毫安培和 300 毫安培，時間各為 1 分鐘。

3.3.2 光譜分析

通電流 100 毫安培一分鐘，進行能譜量測，再通 300 毫安培一分鐘，再進行測量。發現主要訊號有兩地方的光譜有較明顯特徵的變化，分別以 3.3.2a:(*Ge dangling bond*、 Ge^+ 、*Ge monoxide* 的光電子強度)和 3.3.2b:(氯原子與鈉原子束縛能位移)兩部份來表示。

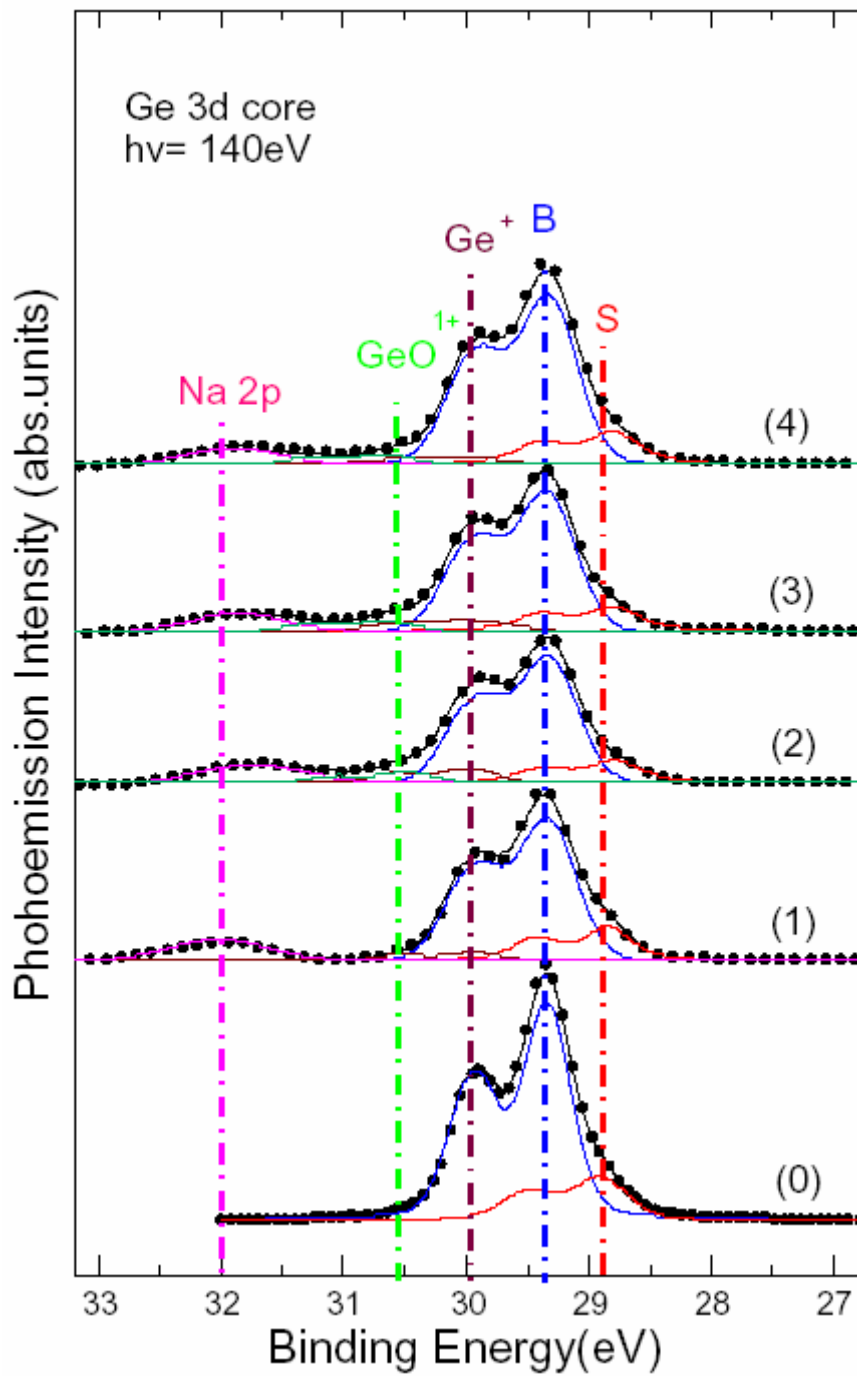
3.3.2a:光電子強度

樣品經過加熱的後，首先看到 *Ge bulk* 和 *Ge dangling bond* 的光電子強度會有回復增加的情況出現，而鈉原子、氯原子的光電子強度有減少的情況，證明加熱會有氯原子及鈉原子脫附於樣品上，圖一、二、三、四。 Ge^+ 有下降的傾向，表示 Cl-Ge 鍵結或是 OH-Ge 鍵結有脫附的情況發生，但因兩者的訊號交雜在一起，因此無法由圖譜知得分別各有多少比例脫附於鍍基板上，圖一、三。對於氧化層 GeO^{1+} 的光電子並沒有減少，主要是由於樣品的溫度尚未到達去除氧化層的溫度，表示氧化鍵結於鍍基板內的氧原子不會脫附於鍍基板，見圖一、三。

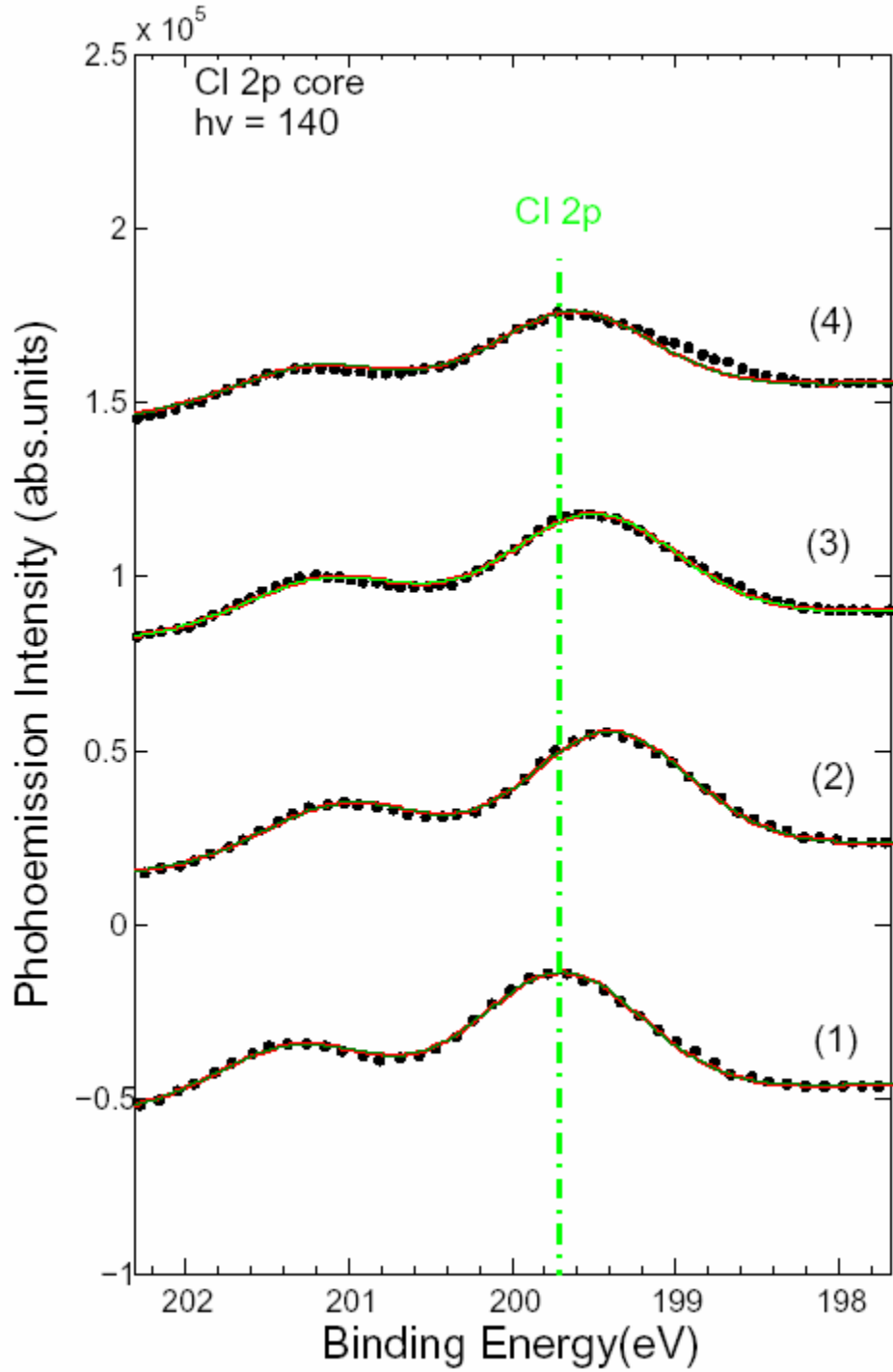
3.3.2B:化學位移

對於化學位移來說，圖譜較特別的部份是氯原子及鈉原子上的化學位移。從曝水後減少 0.3 eV 的束縛能，到加熱後，開始回復到原來在鍍基板上蒸鍍氯化鈉的束縛能，代表水分子因為加熱而脫附於鈉原子的表面，使得鈉原子與氯原子於加熱後又開始重新結合成氯化鈉在 Ge(100)基板上，見圖五、六。

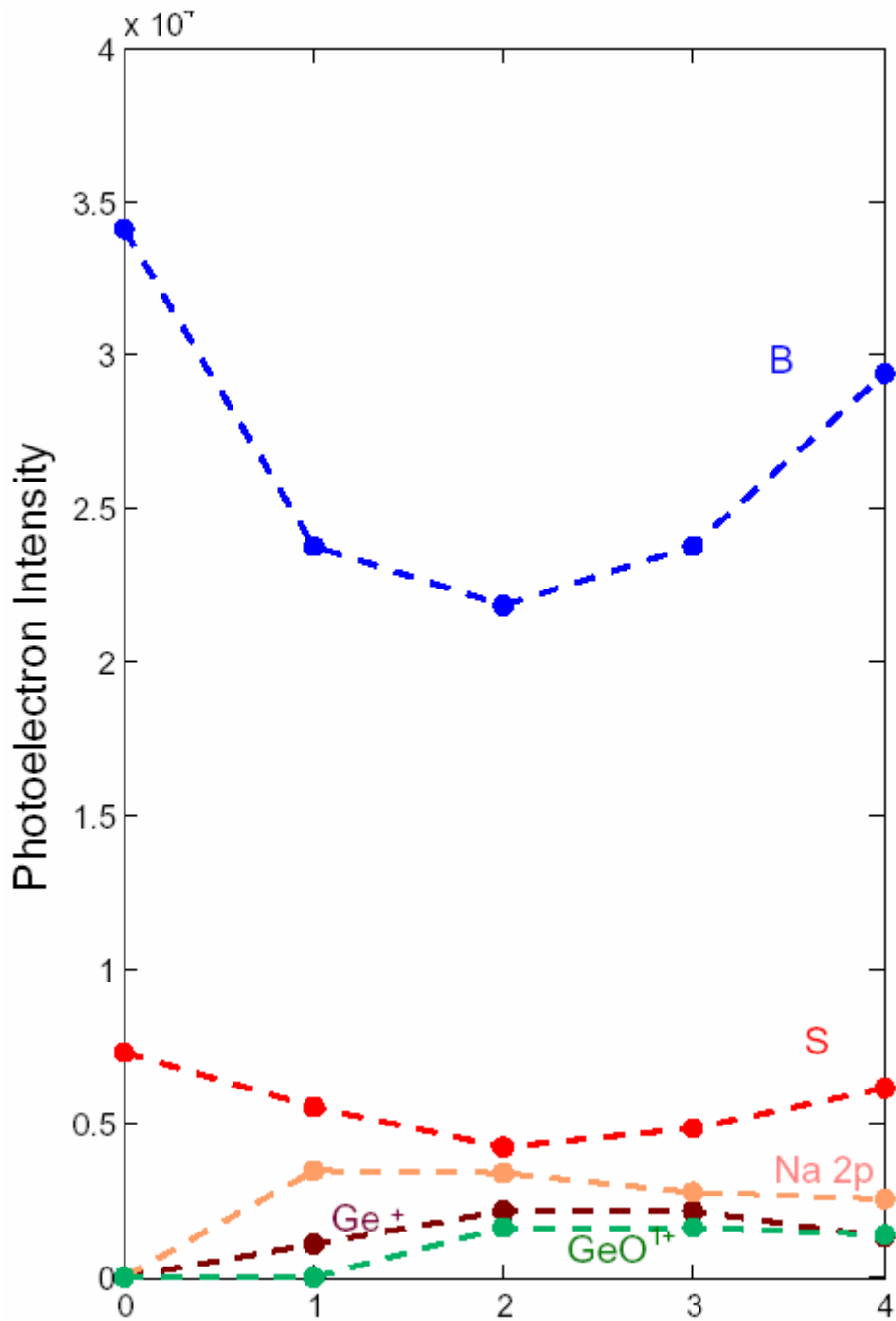




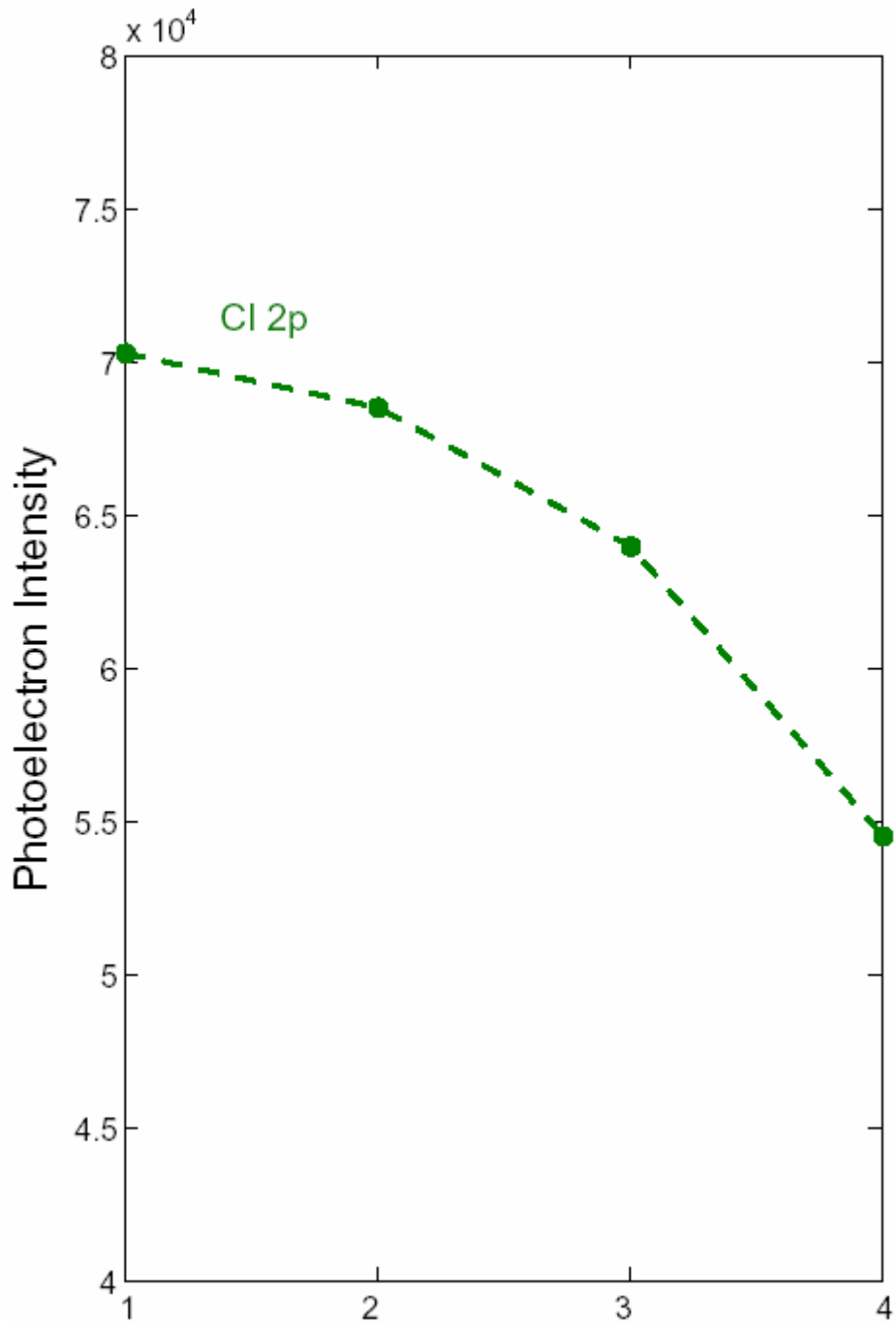
圖一：(0)乾淨鍺(100)表面；(1)單層氯化鈉於鍺(100)表面；(2)曝18000L 水於氯化鈉/鍺(100)表面；(3)通 100 毫安培於樣品；(4)通 300 毫安培於樣品。



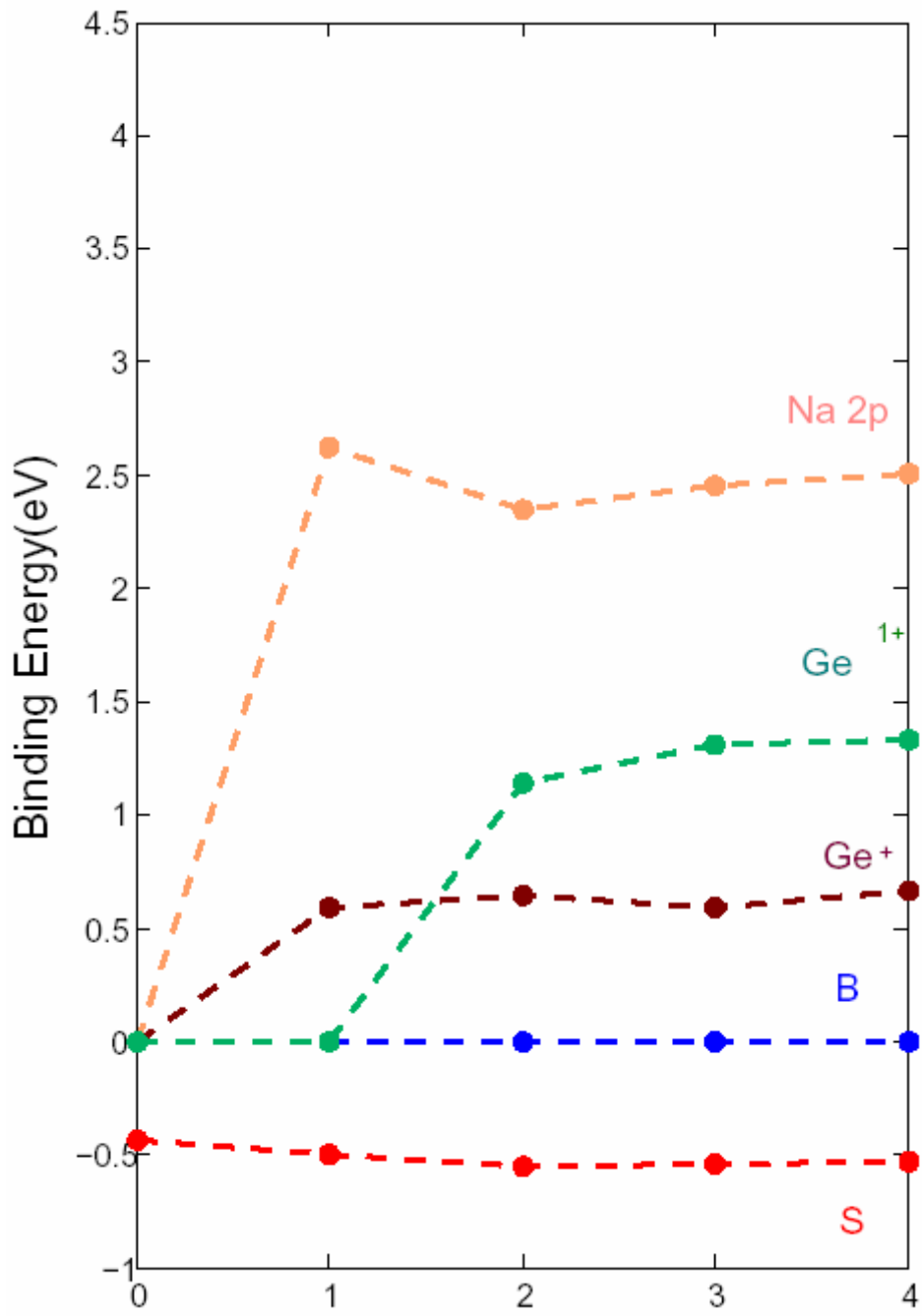
圖二：(1)單層氯化鈉於鋳(100)；(2)曝 18000L 水於氯化鈉/鋳(100)表面；(3)通 100 毫安培於樣品；(4)通 300 毫安培於樣品。



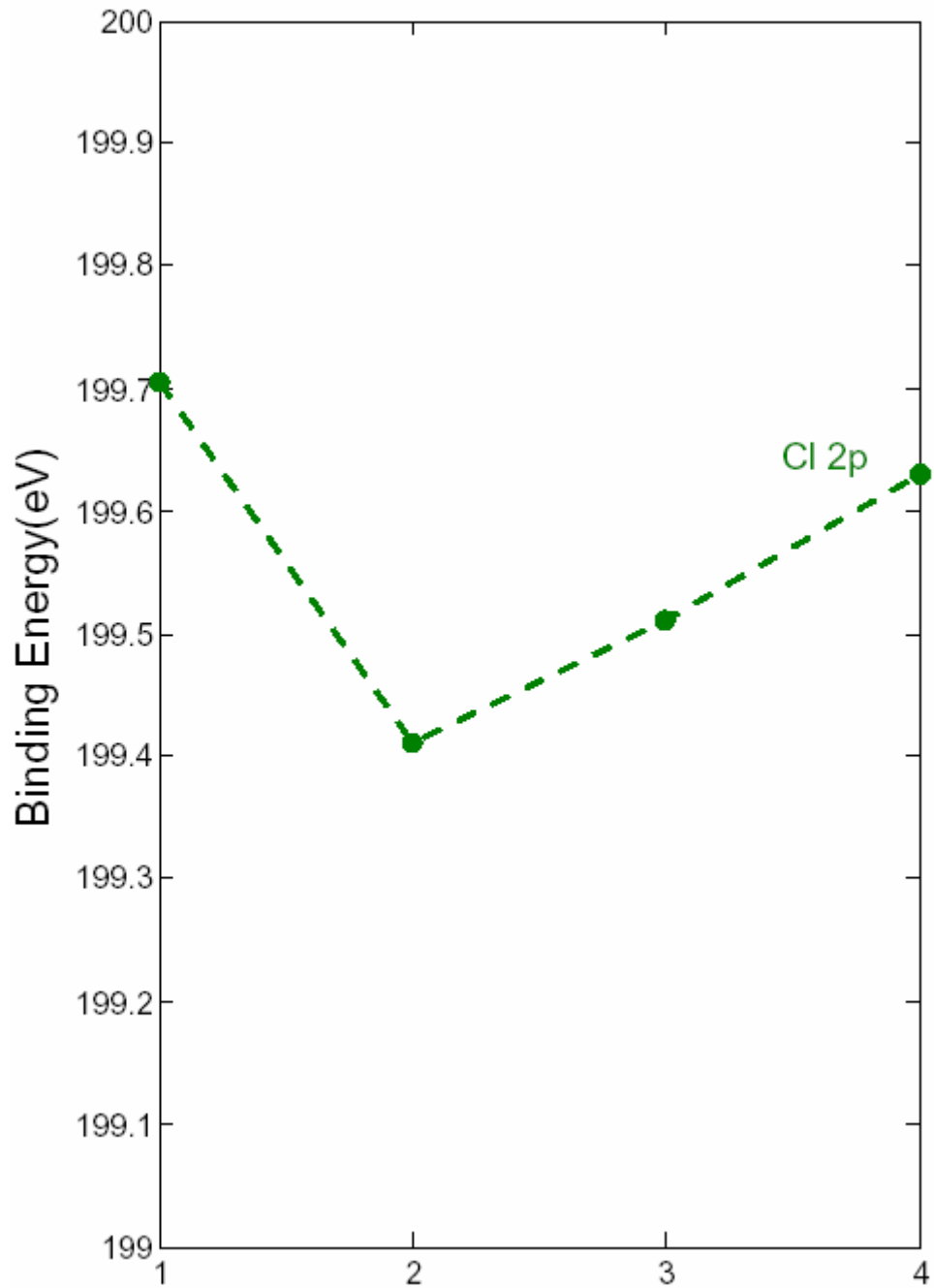
圖三：X 軸的 0、1、2、3、4 分別於以下所述。(0)乾淨鍺(100)表面；(1)單層氯化鈉於鍺(100)表面；(2)曝 18000L 水於氯化鈉/鍺(100)表面；(3)通 100 毫安培於樣品；(4)通 300 毫安培於樣品。



圖四：X 軸的 1、2、3、4 分別於以下所述。(1)單層氯化鈉於鍺(100)表面；(2)曝 18000L 水於氯化鈉/鍺(100)表面；(3)通 100 毫安培於樣品；(4)通 300 毫安培於樣品。



圖五：X 軸的 0、1、2、3、4 分別於以下所述。(0)乾淨鍺(100)表面；(1)單層氯化鈉於鍺(100)表面；(2)曝 18000L 水於氯化鈉/鍺(100)表面；(3)通 100 毫安培於樣品；(4)通 300 毫安培於樣品。



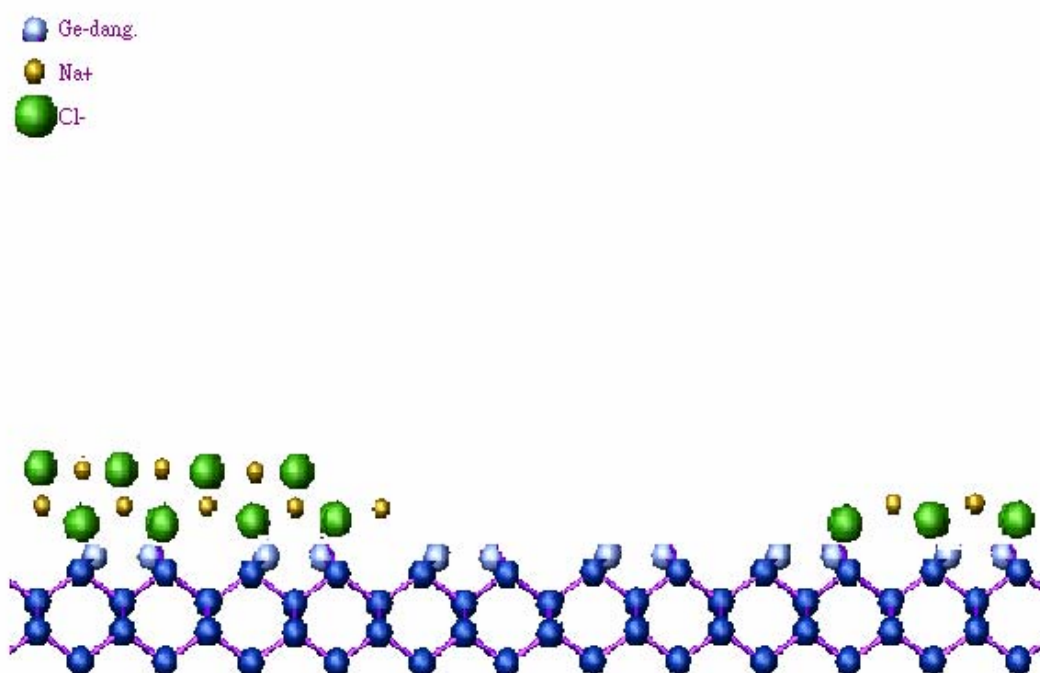
圖六：X 軸的 1、2、3、4 分別於以下所述。(1)單層氯化鈉於鍺(100)表面；(2)曝 18000L 水於氯化鈉/鍺(100)表面；(3)通 100 毫安培於樣品；(4)通 300 毫安培於樣品。

四 結果與討論

利用分子束磊晶法在 Ge(100)表面上成長 1ML 的氯化鈉分子，並在這些樣品上吸附水分子，最後再加熱樣品。利用核心層光電子激發術，來觀察隨樣品成長與加熱時，介面原子的行為。本章 4.1、4.2、4.3 的原子空間位置圖來解釋圖譜所得出的結果，有助於了解微小世界的的神奇反應。

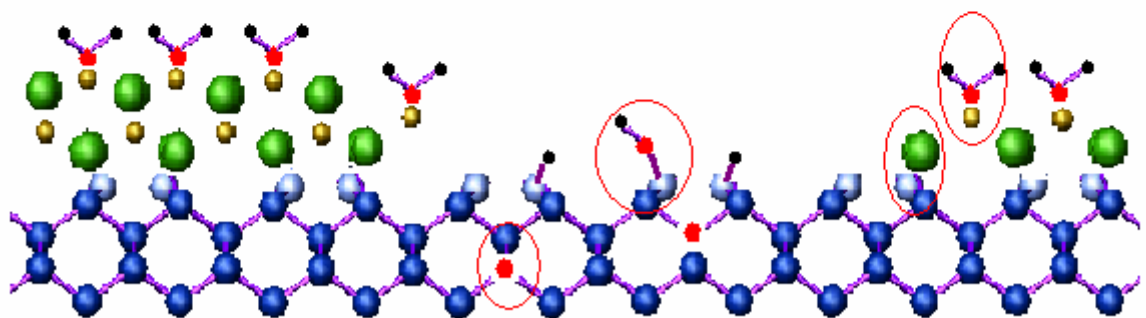
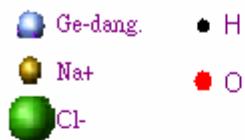
4.1 蒸鍍 1ML NaCl 於 Ge(100)面上之反應

在乾淨的 Ge(100)表面上利用分子束磊晶的方式蒸鍍 1ML 氯化鈉。從光譜強度上，發現氯化鈉有成長上 Ge(100)表面，近來研究發現，氯化鈉和 Ge(100)基板的交互作用，主要是氯原子有和鍺基板的懸空鍵做鍵結，鈉原子不會和鍺基板的懸空鍵做鍵結，且分子束成長氯化鈉的方式會有 Volmer-Weber-type 的長晶結構，如下圖所示。



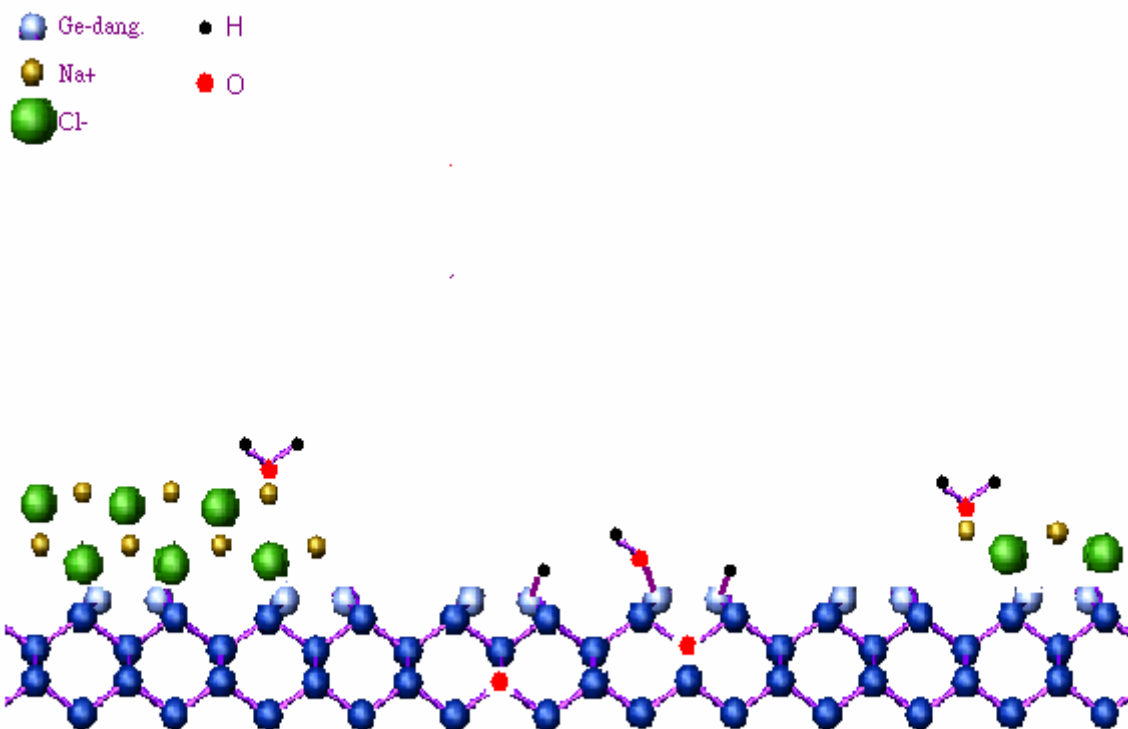
4.2 曝水於 1ML NaCl/Ge(100)面之反應

利用微調洩氣閥曝水 18000L 於 1ML NaCl/Ge(100)表面上。首先發現由光電子強度和化學位移判斷，會有氧化層於表層鍍基板內產生。由光電子強度及其相關的文獻來看，應有 OH-Ge 的鍵結產生，但由於此束縛能正好與 Cl-Ge 鍵結的束縛能相同，故無法由此得知 OH-Ge 和 Cl-Ge 之間的鍵結數目的詳細量值。最後，從化學位移和相關文獻來看，發現水分子有吸引鈉原子的情形，而使得介面上的氯原子轉而與鍍表面形成較大的吸引力，如下圖所示。



4.3 曝水於 1ML NaCl/Ge(100)面之加熱反應

在水於 1ML NaCl/Ge(100)的表面上，分別通 100 毫安培和 300 毫安培一分鐘的電流加熱此樣品。首先由光電子強度來看，發現氯化鈉和水均有脫附於鍺基板表面，且發現氧化層並不會有脫附的現象。最後，由化學位移來看，水分子有脫離那表面的情況發生，使氯化鈉又重新鍵結於 Ge(100)表面之上，如下圖所示。



參考文獻

- [1] Schlier R. E, Farnsworth and H. E., J. Chem. Phys., **30**, 917 (1959).
- [2] Levine, J. D., Surf. Sci., **34**, 90 (1973).
- [3] Chadi, D. J., Phys. Rev. Letter., **43**, 43 (1979).
- [4] J. J. Boland, Science, **262**, 1703 (1993).
- [5] K. Gloekler, M. Sokolowski, A. Soukopp and R. Umbach, Phys. Rev. B., **54**, 7705 (1996).
- [6] Chan-Yuen Chang, M.S. thesis, National Chiao-Tung University (2008).
- [7] L. Papagno and L. S. Caputi, Phys. Rev. B., **40**, 8443 (1989).
- [8] A. Koebbel, M. Polcik, D. R. Lloyd, I.T. McGovern, O. Schaff, R. Lindsay, A. J. Patchett, A. M. Bradshaw and D.P. Woodruff, Surf. Sci., **540**, 246 (2003).
- [9] H.J. Kuhr and W. Ranke, Surf. Sci., **187**, 98 (1987).
- [10] W. Ranke and J. Wasserfall, Surf. Sci., **292**, 10 (1993).
- [11] Jung Mee Park, Jun-Hyung Cho and Kwang S. Kim, Phys. Rev. B., **69**, 233403 (2004).
- [12] Yong Yang, Sheng Meng and E. G. Wang, Phys. Rev. B., **74**, 245409 (2006).
- [13] S. Foelsch and M. Henzler, Surf. Sci., **247**, 269 (1991).
- [14] L. W. Bruch, A. Glebov, J. P. Toennies and H. Weiss, J. Chem. Phys., **103**, 5109 (1995).
- [15] Michelle Foster and George E. Ewing, Surf. Sci., **427-428**, 102 (1999).
- [16] Sreven J. Peters and George E. Ewing, J. Phys. Chem. B, **101**, 10880 (1997).
- [17] H. Shindo, M. Ohashi, K. Baba and A. Seo, Surf. Sci., **375-358**, 111 (1996).
- [18] Pepa Cabrera-Sanfelix, Andres Arnau, George R. Darling and

- Daniel Sanchez-Portal, J. Phys. Chem. B, **110**, 24559 (2006).
- [19] K. Prabhakaran, F. Maeda, Y. Watanabe and T Ogino, Appl. Phys. Letters, **76**, 2244 (2000).
- [20] Jungwoo OH and Joe C. Campbell, J. of Electronic materials, **33**, 364 (2004).
- [21] Alessaanro Molle, Md. Nurul Kabir Bhuiyan, Grazia Tallarida and Marco Fanciulli, Appl. Phys, Letters, **89**, 0835904 (2006).
- [22] M. H. Yang and C. P. Flynn, Phys. Rev. Letters, **62**, 2476 (1989).
- [23] J.D. Jackson, *Electrodynamics 3rd Edition* (Wiley, 1998).
- [24] K.R.Chu, Lecture of electrodynamics Ch14.
- [25] J.J, Sakurai, *Modern Quantum Mechanics Revised Edition* (Addison-Wesley Press, 1994)
- [26] M. P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Wiley&Sons, 1983).
- [27] C.M. Wong, *Materials Analysis* (Chinese Materials Science Society Press, 1998)
- [28] Meng-wen Wu, M.S. thesis, National Chiao-Tung University (2008).