

國立交通大學

物理研究所

碩士論文

單一原子層離子固體在矽晶面上的成長

與奇特排列

Growth and Atomic Arrangement of a Single Layer

NaCl on Si(100)

研究生：張展源

指導教授：林登松 教授

中華民國九十七年七月

單一原子層離子固體在矽晶面上的成長與奇特排列
Growth and Atomic Arrangement of a Single Layer NaCl on
Si(100)

研究生：張展源

Student : Chan-Yuen Chang

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

A Thesis

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 2008

Hsinchu, Taiwan

中華民國九十七年七月

單一原子層離子固體在矽晶面上的成長與奇特排列

學生：張展源

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

在本研究中，我們利用掃描穿隧電子顯微術來探討室溫下矽晶面上二維之單一原子層氯化鈉的電子結構與表面形貌。不同於傳統分子束磊晶方式，我們這次使用原子層沉積的方式來進行本次實驗。首先成長一層氯，形成氯/矽(100)- 2×1 的表面結構，接著再蒸鍍鈉原子在此表面上。由得到一系列隨著氯化鈉面積成長的 STM 影像，除了讓我們對其影像產生過程有更深一層的了解之外，對其依附成長機制也能獲得進一步的理解。從我們的實驗數據，可以歸納出下面幾點結論：

- (1) 鈉原子會在氯/矽(100)- 2×1 面上遊走，然後沉積在已形成的二維氯化鈉島嶼之邊緣位置。
- (2) 當鈉原子的量不足已形成單一原子層氯化鈉薄層時，為了使二維氯化鈉島嶼內部有效緩和氯化鈉與矽的晶格常數差異，氯連帶最表層矽原子的位置出現同相「之字型」的結構。從得到的 STM 影像可以推測此時的氯化鈉島嶼對 STM 探針而言，扮演著類似真空層般的角色。
- (3) 單一原子層氯化鈉形成時，氯化鈉彼此之間的作用力變強而與基底的連結與之前島嶼階段相比更為微弱，以類似地毯的方式依附在矽表面上，佔據態影像所顯示的訊號也由先前矽表面態轉變為氯化鈉態。

Growth and Atomic Arrangement of a Single Layer NaCl on Si(100)

Student : Chan-Yuen Chang

Adviser : Prof. Deng-Sung Lin

Institute of Physics

National Chiao Tung University

Abstract

In this study, the electronic structure and morphology of single 2D NaCl layer heteroepitaxially grown on Si(100) are investigated by using scanning tunneling microscopy (STM) at room temperature. Instead of the conventional method of depositing NaCl molecules on the surface of semiconductor directly, we expose the clean Si(100) surface to Cl₂ forming Cl/Si(100)-2 × 1 structure first and then evaporate sodium atoms on the Cl-saturated Si(100)-2 × 1 surface. Atomic resolved STM images for NaCl on the surface allow us not only to obtain further insight into the STM imaging process but also to clarify the heteroepitaxial growth process. From the experiment results, we conclude that :

- (1) The arriving sodium atoms migrate on the Cl/Si(100)-2 × 1 surface, and then are captured at the edge of 2D NaCl islands.
- (2) If the amount of sodium atoms is less than that of single atomic NaCl layer, then the topmost chlorine-terminated silicon layer within 2D NaCl islands forms an in-phase zig-zag structure in order to relax the lattice constant mismatch between NaCl and Si efficiently. According to the STM images, we also suggest that the NaCl layer is transparent to electron tunneling.
- (3) Because a strong binding exists within single atomic NaCl layer, the interaction between NaCl and Si will be weaker than the former islands stage. Therefore, the single atomic NaCl layer is just like a carpet attached on Si(100) surface, and the occupied tunneling signal convert Si(100) surface states into NaCl states.

獻給我最親愛的家人



目 錄

摘 要.....	I
ABSTRACT	II
誌 謝.....	III
目 錄.....	IV
第一章 簡介.....	1
1.1 研究動機.....	1
1.2 矽晶體的結構.....	2
1.3 相關論文.....	6
1.3.1 氯化鈉在鍺(100)面上的初始成長.....	6
1.3.2 氯化鈉在鋁(111)及鋁(100)面上的成長.....	7
1.3.3 氯化鈉在銅晶面上的成長.....	9
第二章 實驗儀器操作與原理.....	10
2.1 真空系統.....	10
2.1.1 抽真空概略程序.....	10
2.1.2 真空元件介紹.....	12
2.2 掃描穿隧電子顯微術(SCANNING TUNNELING MICROSCOPY: STM)	13
2.2.1 儀器原理.....	13
2.2.1 STM細部結構和影像擷取概述.....	15
2.3 探針製作、樣品準備及溫度量測.....	20
2.3.1 探針製作.....	20
2.3.2 樣品準備.....	23
2.3.3 樣品的溫度量測.....	24
2.4 曝氣方法.....	26
第三章 實驗結果與討論.....	27
3.1 氯化鈉在矽(100)晶面上的成長機制.....	27
3.1.1 鈉原子在表面上的遊走行為.....	27
3.1.2 氯化鈉的成長模式.....	31
3.2 氯化鈉在矽(100)晶面上的STM影像.....	35

3.2.1 未滿單一原子層氯化鈉的原子影像.....	35
3.2.2 單一原子層氯化鈉的原子影像.....	38
第四章 結論.....	40
參考文獻.....	43



第一章 簡介

1.1 研究動機

介電層在晶圓中的成長是半導體製程的重要課題之一，如果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。如果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介電常數材料，來做為閘極介電層，例如氧化鈣、鈦酸鋁、...等，除了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。但是在半導體材料上成長原子層等級的絕緣體，不像直接讓表面氧化那麼簡單，涉及到許多奈米尺度下的不同原子間交互作用行為。一般來說，目前介電層在金屬或半導體晶面上的成長過程大致上可分為兩類：

- (1) 分子束磊晶(Molecular beam epitaxy)方式成長[1-7]：首先將成長的材料則放在坩鍋當中，利用電子束轟擊來加熱坩鍋，使內部材料達到熔化溫度，進而以原子束或分子束的形式蒸發然後沉積在樣品表面上。
- (2) 原子層沉積(Atomic layer deposition)法[8,9]：由小分子組成的氣體，將基底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。目前在製程技術應用上，除了可以有效解決超薄高介電材料鍍膜需求外，亦可應用於半導體奈米製程技術之銅擴散阻絕層；同時可用於複雜的 DRAM 電容結構與微機電元件等技術所需的高深寬比均勻鍍膜製程。

除了應用科學方面的重要性之外，對於基礎科學而言，看似簡單的依附成長過程，實則牽涉眾多複雜的交互作用力，正好提供一個平台讓我們對不同晶體間鍵結有更深一層的了解。

綜合以上，近幾十年來，許多人利用一些繞射(如 LEED[1]、...等)或其它表面技術來從事薄膜成長的相關研究，也得到許多豐碩的成果。直到最近，掃描穿隧電子顯微術(STM)的使用可以讓我們對表面形貌之細部特徵有更詳細的認識，對於長晶過程也提供前所未有的清晰資訊。文獻上關於離子固體在半導體晶面上成長的研究[2]，是直接把晶體蒸鍍在基板上，其氯化鈉偶極矩的方向尚存有很大爭議，所以我們這次採用先曝氣氣在蒸鍍鈉原子的方式試圖釐清其成長機制；此外，對於依賴穿隧電流得到影像的 STM

技術而言，成長像氯化鈉之類的絕緣層在半導體上，藉由得到的影像，使我們期待對於目前了解最少但也是最關鍵的影像解釋能夠作出綿薄的貢獻。

1.2 矽晶體的結構

矽的晶體結構為鑽石結構(Diamond Structure)，其空間晶格是面心立方(Face-centered cubic: Fcc)，如圖 1.2.1 所示，其晶格常數 $a = 5.43 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) 為傳統立方晶胞的邊長；在週期表上，矽是四價元素，所以它是四面體的共價鍵結。將矽晶體沿著 $[100]$ 方向切割，則這個新產生的切割面就是我們要的矽(100)表面，如圖 1.2.2 所示：

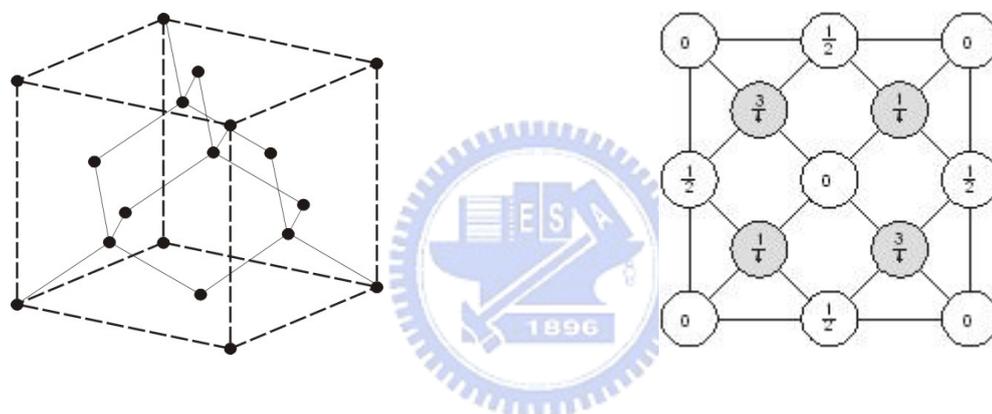


圖 1.2.1 (a)矽晶體鑽石結構圖。 (b)矽晶體正面鑽石結構圖。



圖 1.2.2 矽(100)表面側視圖。

矽(100)最特別是它的表面會形成雙原子單體(Dimer)結構，原因是矽(100)是沿著矽晶體 $[100]$ 方向做切割時所得到的表面，當切割形成矽(100)表面時，表面上的矽原子只剩兩個鍵和下層的矽原子結合，另外兩個會形成懸空鍵(Dangling bond)，如圖 1.2.4 所示。在這樣的結構下，矽的表面能量

並不是最低、最穩定的，如圖 1.2.3 所示，因此矽的表面結構會產生重構 (Reconstruction) 而形成雙原子單體的結構，如圖 1.2.5 所示。在雙原子單體結構中，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 和 σ^* 電子態，另兩個懸空鍵構成 π 和 π^* 電子態。

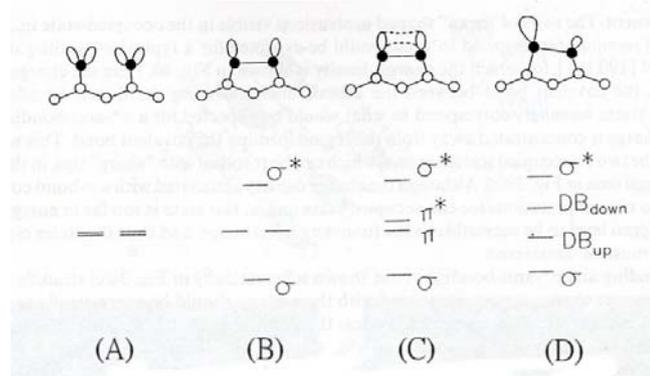


圖 1.2.3 矽(100)表面重構能階圖。

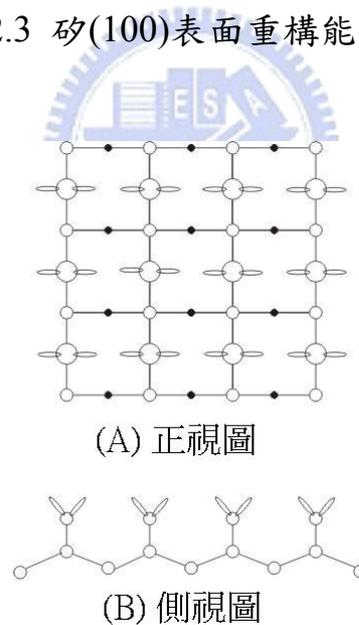


圖 1.2.4 矽(100)表面重構前的正視與側視圖(圓圈愈小表示為愈內層的原
子)。

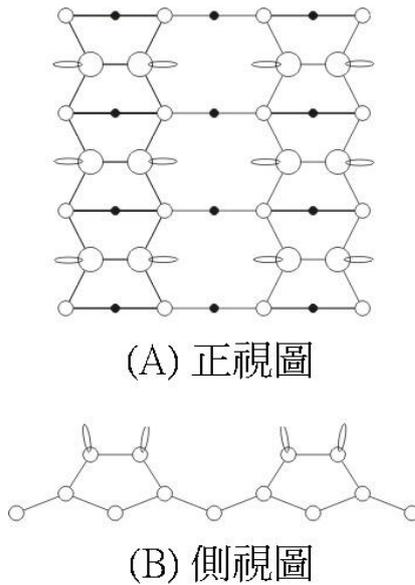


圖 1.2.5 矽(100)- 2×1 表面重構後的正視與側視圖(圓圈愈小表示為愈內層的原子)。

因此我們可以明顯的看出它是矽(100)- 2×1 的結構，然而由於 π 和 π^* 態的鍵結非常弱，只要有外來的原子接近樣品表面時，就很容易打斷此鍵，而與外來的原子形成鍵結，如圖 1.2.6 所示。當氯氣分解且飽和吸附於整個矽(100)表面時，表面的矽皆只與一個氯原子鍵結，我們稱氯的曝氣量為 1ML (Monolayer)，此時表面稱為氯/矽(100)- 2×1 。

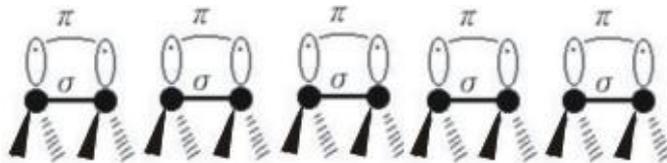


圖 1.2.6 矽(100)- 2×1 表面重構後鍵結圖。

當我們沿著矽(100)方向夾一個小角度 α 作切割時，矽(100)- 2×1 表面會形成構造不同的台階結構(Step structure)，在相鄰的兩個不同階梯結構的雙原子單體行(Dimer row)排列方式會正好是呈現相互垂直狀排列，分別形成 2×1 和 1×2 結構，其中 1 代表 3.84 \AA ；雙原子單體行排列方向與台階邊緣平行者稱為A台階(S_A)，與階梯邊緣垂直者稱為B台階(S_B)，其中 S_B 多為不規

則的鋸齒狀， S_A 較為平整，如圖 1.2.7 所示。

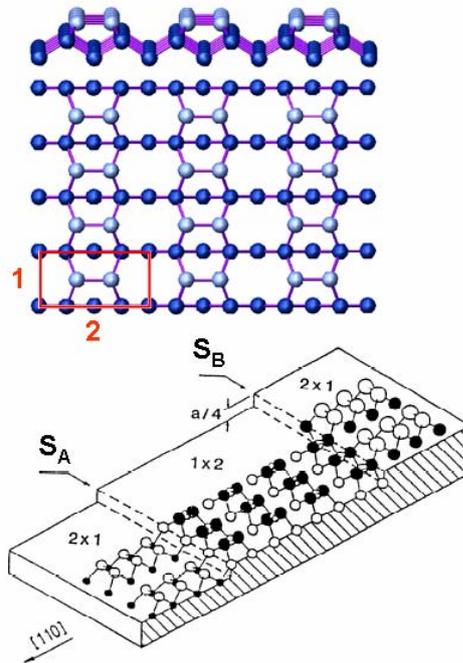


圖 1.2.7 矽(100)表面台階狀結構圖，相鄰兩台階的雙原子單體行排列方向，呈現相互垂直。



1.3 相關論文

1.3.1 氯化鈉在鍺(100)面上的初始成長

Glöckler 等人於 1996 年利用分子束磊晶的方式成長氯化鈉在鍺(100)面上[2]，如圖 1.3.1.1(a)所示，根據圖 1.3.1.1(c)的探針顯示高度(3.8-2.0 Å)推測其成長方式為雙—單一原子層(Double-single-layer)的模式成長，也就是一次直接成長雙原子層結構，此時氯化鈉偶極矩以垂直基底表面的方式排列，氯化鈉分子再接續平躺(Flat-lying)其上成為第三層。由於首雙原子層成長尚未完全，第三層就接續其上，這證明了氯化鈉島嶼之間的作用力大於與基板間的鍵結，成長過程歸類於 Volmer-Weber 成長。圖 1.3.1.1(b)為雙原子層氯化鈉的原子結構，其晶格常數量測約 4 Å，極接近氯化鈉塊材氯—氯或鈉—鈉離子的距離(約 3.98 Å)，此文推測凸點應該是鈉離子。除此之外，他們也對得到的 STM 影像提出一套看法：

- (1) 鍺的佔據態最高值高於氯化鈉的佔據態最高值約 4.2 eV，所以氯化鈉佔據態電子無法在所加的偏壓約 2.7 eV 內成為有效的穿隧電流來源。
 - (2) 穿隧電流最主要的來源是由鍺塊材或鍺(100)面的佔據態(Filled state)電子穿透絕緣層及真空層所組成的穿隧能障(Tunneling barrier)而得到。
- 報導中也在台階附近做了探針顯示高度—位置曲線，證明在少量氯化鈉雙原子層時，就以類似地毯的方式依附其上。

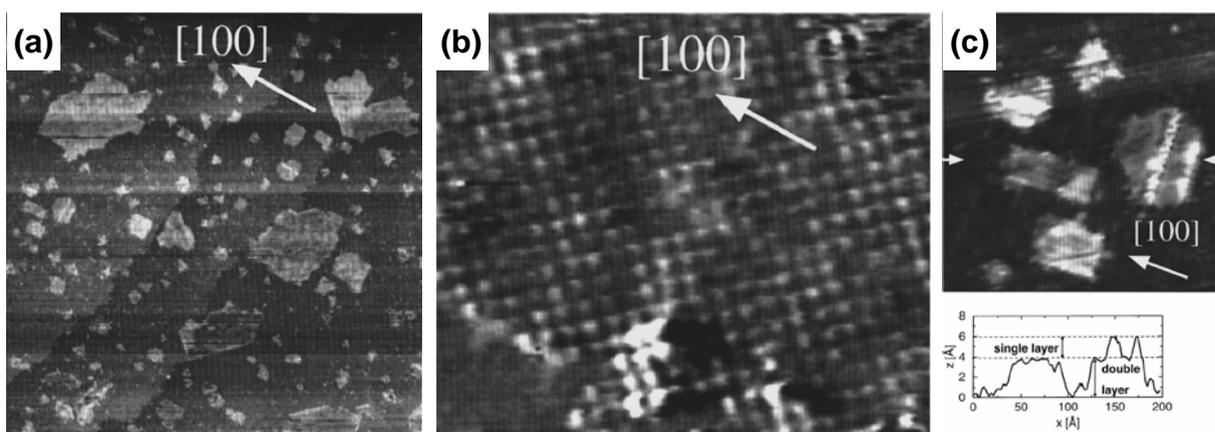


圖 1.3.1.1 (佔據態影像) (a)在鍺(100)表面以分子束磊晶方式成長氯化鈉，其覆蓋率約 0.15 雙原子層； $113 \times 113 \text{ nm}^2$, 2.7 V, 700 pA (取自論文[2])。(b)鎖定圖(a)雙原子層結構之氯化鈉島嶼的STM影像，晶格常數量測約 4 Å； $9.8 \times 8.1 \text{ nm}^2$, 2.7 V, 1800 pA (取自論文[2])。(c)對圖中箭頭中間部份做探針顯示高度—位置曲線，並由此推測為雙—單一原子層的模式成長 (取自論文[2])。

1.3.2 氯化鈉在鋁(111)及鋁(100)面上的成長

Hebenstreit 等人同時使用了分子束磊晶[3]和原子層沉積的方式[8]分別在鋁晶面上成長氯化鈉，當使用分子束磊晶的方法，無論在鋁(100)或鋁(111)晶面上，都可以得到氯化鈉(100)面的島嶼結構，如圖 1.3.2.1(a)所示，且由於氯化鈉島嶼與鋁表面的鍵結力量微弱，使得在第一層氯化鈉尚未成長完全時，第二層就開始成長。此文[3]也利用了理論計算方式得到在費米能階附近氯離子相對於鈉離子的位置存在較大的佔據態密度(Density of occupied states)，因此推斷 STM 所得到的凸起影像是氯離子，而不是如論文[2]所說的鈉離子。再者，由圖 1.3.2.1(b)的探針顯示高度—位置曲線得知，雙原子層氯化鈉方格內的亮暗落差(Corrugation)會大於單一原子層氯化鈉方格內的亮暗落差。最後，由於氯化鈉成長愈多層，在能帶間距(Band gap)中的狀態密度(Density of state)會減少，因此，使得單一原子層氯化鈉的探針顯示高度遞減，如圖 1.3.2.1(c)所示。

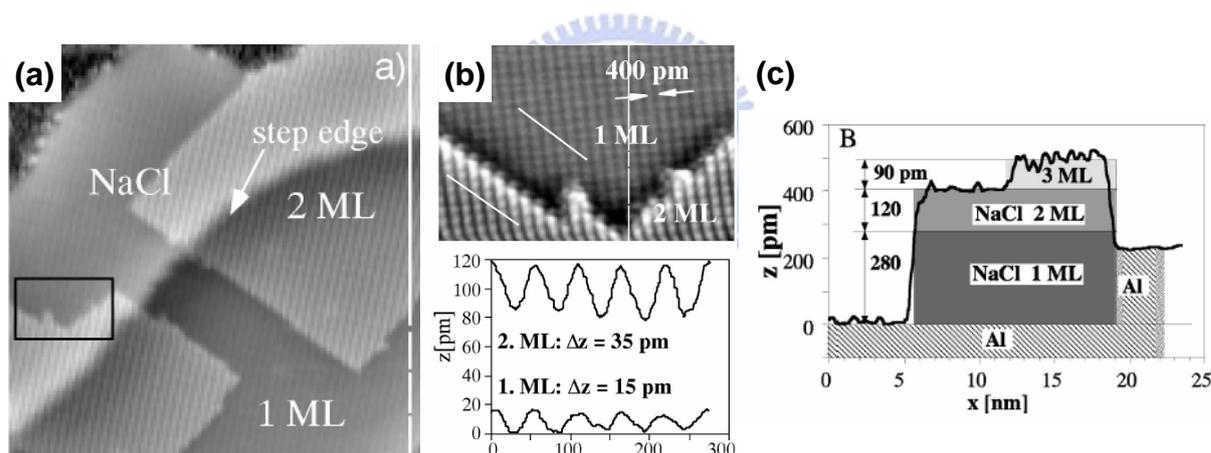


圖 1.3.2.1 (佔據態影像) (a)在鋁(111)表面以分子束磊晶方式成長氯化鈉，圖為在台階附近的STM影像; $49 \times 43 \text{ nm}^2$, 1.2 V, 610 pA (取自論文[3])。(b)上方是單一原子層氯化鈉的影像，下方部分是雙原子層氯化鈉。由探針顯示高度—位置曲線得知，雙原子層氯化鈉方格內的亮暗落差會大於單一原子層氯化鈉方格內的亮暗落差; 1.2 V, 610 pA (取自論文[3])。(c)當氯化鈉成長愈多層，單一原子層的探針顯示高度變小; 2.2 V, 120 pA (取自論文[3])。

但是當在鋁(111)或鋁(100)面上蒸鍍鈉原子時，表面會分別重構成 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 及 $c(2 \times 2)$ 的結構，此時接續曝氣，表面會形成圖 1.3.2.2(a) 所示的氯化鈉(111)島嶼。倘若接續在分子束磊晶法成長的氯化鈉(100)島嶼

結構上，如圖 1.3.2.1(a)所示，蒸鍍鈉原子可使部分氯化鈉島嶼(100)轉換成(111)的面，如圖 1.3.2.2(b)右半部所示，計算顯示氯化鈉(111)島嶼平均由兩個帶 $+\frac{1}{2}$ 價的鈉離子層與一個帶 -1 價的氯離子層構成非極性的表面。

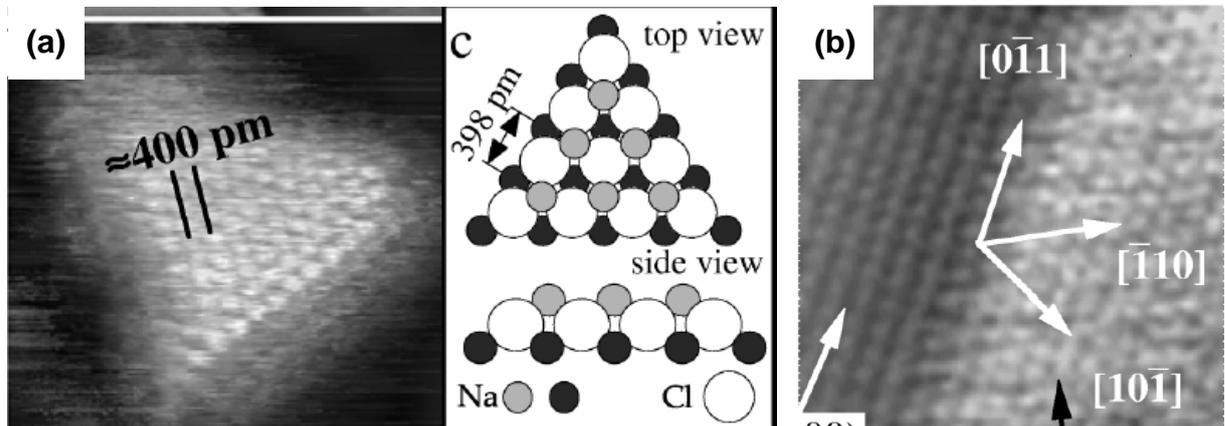


圖 1.3.2.2 (佔據態影像) (a)在鋁(111)面上利用先蒸鍍鈉原子再曝氯氣的原子層沉積法得到氯化鈉(111)島嶼; $7 \times 7 \text{ nm}^2$, 1.2 V, 300 pA (取自論文[8])。 (b)接續在分子束磊晶法成長的氯化鈉(100)面的島嶼上，如圖 1.3.2.1(a)所示，之後，蒸鍍鈉原子可使部分氯化鈉(100)轉換成(111)的面; $7 \times 7 \text{ nm}^2$, 2.5 V, 450 pA (取自論文[8])。

1.3.3 氯化鈉在銅晶面上的成長

Repp、Fölsch 等人對離子固體在金屬表面的成長做了一系列的研究，包括在銅(211)面[4]、銅(311)面[5-7]、銅(531)面[5,7]、...等。其中在銅(311)面上，由於原本台階似的形貌，如圖 1.3.3.1(a)所示，在氯化鈉用分子束磊晶方式成長上去後，Smoluchowski 利用功函數方法來探討金屬表面形貌曲折所造成的影響[13]，推測出表面之電荷調整的兩個基本結論：

- (1) 負電荷分佈在表面垂直位置相對較低的地方。
- (2) 平緩效應(Smoothing effect)：導電電子之分佈不會完全遵循著表面的形貌。

在高度曲折的銅(311)面上，基底表面較高的地方呈現正電分佈，較低的地方則是負電分佈，氯離子與鈉離子分別座落在相反電荷分佈的位置，如圖 1.3.3.1(b)所示。這樣，在氯化鈉及銅表面間產生強的靜電吸引力足以克服氯化鈉與銅(311)面晶格常數高達約 6% 的差異。由於之間存在強的靜電吸引力，在蒸鍍量不及 1ML 氯化鈉的量僅可以得到具單一原子層高度氯化鈉島嶼的影像，如圖 1.3.3.1(c)所示，且當第一層氯化鈉成長完後，第二層才會開始成長，但第三、四層是發生在第二層成長還未完全結束的情況。

論文中也在實驗上利用探針脫附的方式證實圖 1.3.3.1(c)中 STM 凸起的影像是氯離子[5]。

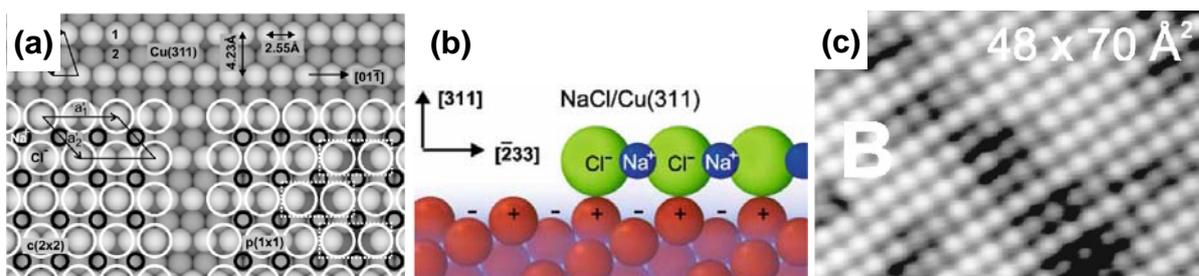


圖 1.3.3.1 (a)銅(311)面的模型，白色圓圈為氯，黑色為鈉，氯化鈉在其上的排列有 $c(2 \times 2)$ 及 $p(1 \times 1)$ 兩種(取自論文[5])。(b)根據Smoluchowski平緩效應而在氯化鈉與皺折表面間形成強的鍵結(取自論文[5])。(c) (佔據態影像)氯化鈉在銅(311)面的STM影像[7]，兩個鄰近氯原子呈現較暗顏色肇因於銅(311)面存在的缺陷，如圖(a)的虛線所示; $4.8 \times 7 \text{ nm}^2$ (取自論文[7])。

第二章 實驗儀器操作與原理

2.1 真空系統

所謂真空是指在一固定空間內的部分氣體被排出後，其內部氣體壓力小於一大氣壓時(atm)，即稱為真空。而常使用的壓力單位以torr、Pa、mbar等較為普遍，在本實驗中常用的壓力單位是torr，而一大氣壓相當於 760 torr。依真空程度的不同可分為四個階段：(1)粗略真空，壓力範圍：760-1 torr；(2)中度真空，壓力範圍：1- 10^{-3} torr；(3)高真空，壓力範圍： 10^{-3} - 10^{-7} torr；(4)超高真空，壓力範圍： 10^{-7} - 10^{-10} torr。操縱掃描穿隧顯微術(STM)來直接研究矽(100)- 2×1 表面結構時，因樣品表面的懸空鍵容易與空氣中的非實驗性原子、分子發生化學鍵結。因此，為能得到正確的實驗結果，其壓力在實驗進行中維持在超高真空(Ultra-high vacuum: UHV)的環境為極重要的條件之一。

本實驗所使用到的真空腔系統，包含了一個主真空腔 (Main chamber)、一個乾式幫浦(Dry vacuum pump)、一個渦輪旋轉幫浦(Turbo pump)、一個離子幫浦(Ion pump)，一個鈦昇華幫浦(Titan sublimate pump)、一個熱偶真空計(Thermal conductivity gauge)、一個離子真空計(Ion gauge)以及氯氣瓶(Cl_2)和鈉鈹材，如圖 2.1.1.1 所示。

2.1.1 抽真空概略程序

(1) 使用前級幫浦，將真空腔內部的氣壓由一大氣壓抽至粗略真空；前級幫浦有許多種類，有氣體動力式幫浦與機械式幫浦，其中機械式幫浦必須使用潤滑油來潤滑幫浦內部機械構造，但由於真空腔內部與外界大氣的壓力差所致，使得機械式幫浦的油蒸氣容易回流至主真空腔內部，因而造成污染，為了避免這類問題的發生，我們抽真空所選用的前級幫浦，通常是乾式幫浦(Dry vacuum pump)。

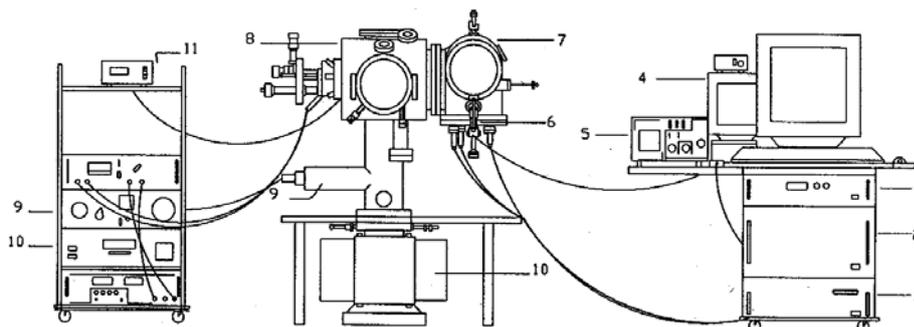


圖 2.1.1.1 本實驗真空系統：(1)STM 加熱控制器；(2)STM 單元控制器；(3)STM 電腦工作站；(4)CCD camera 顯示器；(5)示波器；(6)CCD camera；(7)STM 真空腔；(8)主真空腔；(9)鈦昇華幫浦與鈦昇華幫浦控制器；(10)離子幫浦與離子幫浦控制器；(11)離子真空計(取自論文[11])。

- (2) 啟動渦輪旋轉幫浦：真空系統開始粗抽時，當前級幫浦將真空腔內氣壓抽至 10^{-3} torr 以下，達到渦輪旋轉幫浦的工作範圍後，即可啟動渦輪旋轉幫浦，在渦輪旋轉幫浦抽氣約 4 至 6 小時後，真空腔內部氣壓即停留在 10^{-7} torr 附近不再下降。
- (3) 烘烤(Baking)真空腔：為了達到超高真空度，必須經由烘烤真空腔讓附著在真空腔內壁的水氣及其它氣體，經由加熱而被趕離腔壁。在剛開始烘烤時，由於在真空腔內壁的水氣和其他氣體含量很大，所以氣壓會上升很快，只須把烘烤溫度加至 60°C 至 70°C 附近即可。
- (4) 啟動離子幫浦：在 2 小時至 4 小時後啟動離子幫浦，幫助真空腔內部氣壓下降。之後就可以將主真空腔均勻的加熱到 100°C 至 120°C ，此時即可把渦輪旋轉幫浦關閉。將真空腔保持在此溫度下必須超過 24 小時，最後在記錄離子幫浦控制器的離子電流經過 8 小時不再大幅度改變後，即可停止烘烤，讓真空腔慢慢的冷卻 24 小時，同時並配合鈦昇華幫浦幫助氣壓下降，本實驗裝置，主真空腔系統內部氣壓約可降至 1×10^{-10} torr 或更低。

2.1.2 真空元件介紹

- (1) 真空腔(Vacuum chamber)：此超高真空系統腔體的材質為不銹鋼，其真空狀態的維持是先由機械幫浦粗抽約 10^{-3} torr，再由渦輪幫浦抽氣達 10^{-7} - 10^{-8} torr，接著使用離子幫浦，偶而使用鈦昇華幫浦輔助，目前壓力最好可達 5×10^{-11} torr。
- (2) 真空幫浦(Vacuum pump)：將某特定空間內氣體分子數目減少而形成真空狀態的裝置，目前，本系統有機械幫浦、旋轉渦輪幫浦、離子幫浦及鈦昇華幫浦。
 - (2.1) 機械幫浦(Mechanical pump)：工作範圍為 1 atm至 10^{-3} torr，原理為利用進氣→壓縮→隔絕→排氣的順序將氣體排出。一般機械幫浦在高真空系統中是扮演這粗抽的角色。
 - (2.2) 旋轉渦輪幫浦(Turbo pump)：工作範圍為 10^{-2} torr至 10^{-9} torr，原理為利用高速旋轉之葉片將能量傳遞給氣體分子，使原本任意方向運動的氣體分子，得到一額外的速度分量而朝排氣口排出。
 - (2.3) 離子幫浦(Ion pump)：工作範圍為 10^{-3} torr至 10^{-11} torr，適用於高真空及超高真空中，其由許多圓管形陽極單元與陰極構成，每一單元為一抽氣體作用相同，原理為利用兩片高壓電(約 5000 V)版使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，外加一個磁場可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產生濺射，將陰極的鈦濺射出來，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，有些帶正電的氣體分子則撞擊陰極並埋入其中，達到抽氣的效果。(為增加離子幫浦的使用期限，其工作壓力最好小於 10^{-6} torr，烘烤離子幫浦時溫度不要超過 220°C 避免把離子幫浦內的磁鐵被消磁。)
 - (2.4) 鈦昇華幫浦(Titanium sublimation pump)：其主要工作範圍為 10^{-4} torr 以下，其原理是利用電流將鈦絲加熱，令其昇華並附著於腔壁上，利用鈦活性強的原理，進一步與一些活性氣體反應形成固體化合物，而使得主真空腔內部的氣壓下降。
- (3) 離子真空計(Ion gauge)：利用加熱的燈絲產生電子，並經由電場的加速使電子撞擊氣體分子而造成氣體分子離子化，由氣體分子離子化之比率估算出剩餘氣體的數量，進而推得真空壓力的大小。

2.2 掃描穿隧電子顯微術(Scanning tunneling microscopy: STM)

2.2.1 儀器原理

在古典物理理論中，當電子的總能小於位能障礙能量時，電子即無法通過此位能障，如圖 2.2.1.1 所示：

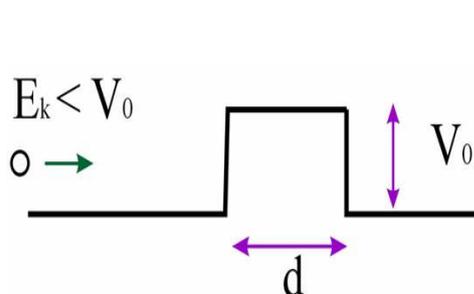


圖 2.2.1.1 古典理論。

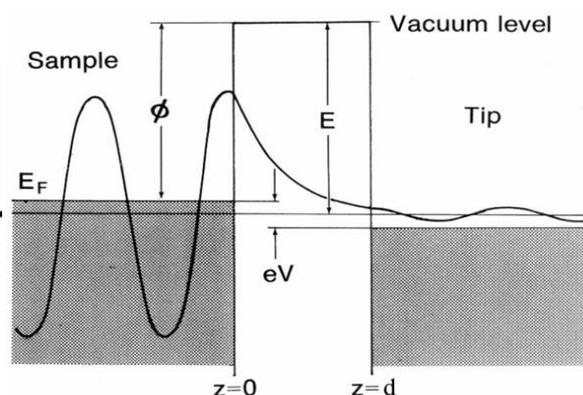


圖 2.2.1.2 量子理論。

但在近代量子物理理論中，上述情況是可發生的，如圖 2.2.1.2 所示。在 STM 的穿隧效應是發生在電子穿過一個由探針、半導體樣品和中間的真空部分所構成的位能障礙。

STM 的基本架構就是用金屬的探針接近一導體的樣品，其距離約 5-10 Å (10^{-10} m)，並在樣品和探針間外加一偏壓 ($U \leq 4$ V) 後，在探針和樣品間會有一微弱的電流產生 (約 0.01-50 nA)，而探針和樣品間微弱電流的大小和針尖與樣品間的距離有關，針尖和樣品間的距離越大則電流越小，距離越小電流越大，STM 即利用此特性來獲得樣品表面高低起伏圖像。對一般金屬而言 (功函數約 4-5 eV)，1 Å 的間距差可導致穿隧電流約 10 倍的增減。如圖 2.2.1.3 所示，穿隧電流密度 (Tunneling current density) 可表示為：

$$j = \frac{D(V)V}{z} \cdot \exp(-A\Phi^{1/2}z)$$

Z ：探針與樣品間距

$D(V)$ ：電子態密度

Φ ：穿隧能障

由上式可得當 z 每減少 1 Å， j 就會增加約 10 倍，因此，如果可以把電流訊號誤差控制在 2%，則表面高度偵測可精確到約 0.01 Å [12]。至於在水平方向的解析度，則受限於針尖的大小，一般約為 1-2 Å。

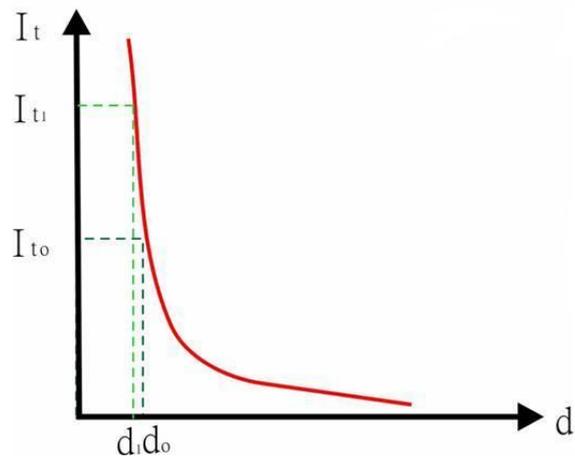


圖 2.2.1.3 位能障礙寬度與穿隧電流關係圖。



2.2.1 STM 細部結構和影像擷取概述

掃描穿隧顯微鏡的主要組成包括：掃描頭、探針、樣品台、步進器、避震裝置、電子及控制系統，如圖 2.2.2.1 所示：

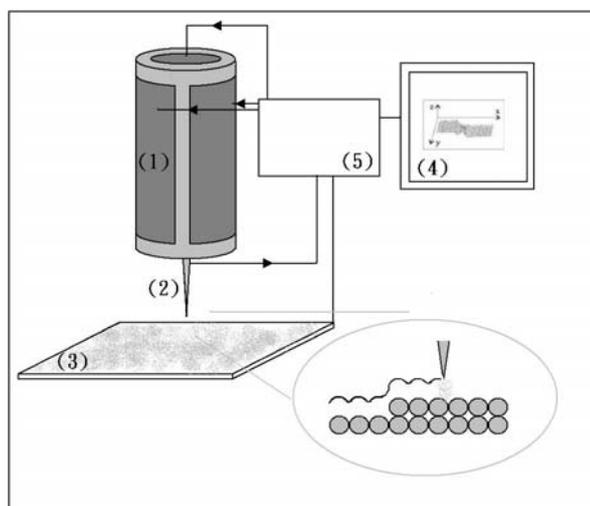


圖 2.2.2.1 STM 簡圖：(1)壓電管(掃描頭)；(2)探針；(3)樣品和樣品台；(4)STM 影像(電腦)；(5)回饋電路。

- (1) 掃描頭(Scanner)：STM 能精準地控制探針的上下及左右掃描，應歸功於一種特殊材料—壓電陶瓷(Piezoelectric ceramic)，壓電陶瓷是一種會隨著電壓變化而僅微小改變長度(或厚度)的材質，它可用來建構 STM 的掃描頭，分別控制 x、y、z 三個互相垂直的軸，而金屬針就位於 z 軸上。進行掃描時，施加電壓在 x、y 軸，可驅動金屬探針在樣品表面連續來回掃描；同時施加電壓於 z 軸，使之隨著回饋電路，調整當穿隧電流高於設定值，z 軸後縮使穿隧電流減少；若低於設定值則伸長。壓電材料(Piezoelectric materials)不僅結構堅硬，用普通電壓源即可提供小於 1 \AA 的精確度，所以幾乎所有的掃描頭均以此材料製成。經過這些年的發展，目前最普遍的模式是以壓電陶瓷管鍍上金屬，然後在外壁均分為四極做平行於樣品表面(x 和 y 方向)的掃描；內壁相對於外壁做探針及樣品間距(z 方向)的調變。掃描的範圍是由陶瓷管的長度、管壁的厚度、管徑及所加電壓的大小來決定，一般都可達幾個 μm 。掃描頭前端可接探針或樣品。
- (2) 探針(Tip)：一般都是用 0.38 mm 的鎢絲(Tungsten)，以電化學的方法，

在 NaOH 溶液中腐蝕，針尖的直徑大都在幾百個 Å 的範圍。具高解析度的探針常可在掃描過程中以瞬時強電場來促使針尖結構的改變而獲得。

- (3) 樣品台(Sample stage)：由於樣品經常更換，因此，樣品台的設計必須考慮到牢靠、方便及對樣品的包容性；另外，若是與其它系統結合，也需考慮其間的轉換機制。
- (4) 步進器(Stepper)：穿隧電流是在原子尺寸的間距下才能發生，欲將探針和樣品帶到這樣的距離必須具有步距約在 1000 Å 的功能，並且步進頻率必須能夠調節到 1 kHz，以免太耗時。依驅動的方式可分為齒輪式(Stepper motor)、尺蠖(Inchworm)式及滑動(Slip-stick)式等。
- (5) 避震裝置(Vibration isolation)：為了維持穩定的電子穿隧間距，不同頻率的震動都必須儘量屏蔽。我們所使用的裝置為磁浮避震。週全的設計可使系統的共振頻率降至 2-3 Hz，已可屏蔽大部分的環境震動干擾。對於極低頻的震動，唯有靠探針及樣品間堅固的結構組合來克服。
- (6) 電流放大器(Current amplifier)：由於作為回饋信號之穿隧電流 I_T 很小(約 1 nA)，必須先將其放大成電壓訊號 V_T 輸出。一個簡單的低雜訊運算放大器(Operational amplifier)加上精準電阻便能擔負這部分的工作。在此階段，對雜訊屏蔽的要求很高，作法上，儘量縮短信號線並以正確的接地保護，通常即可達到目的。

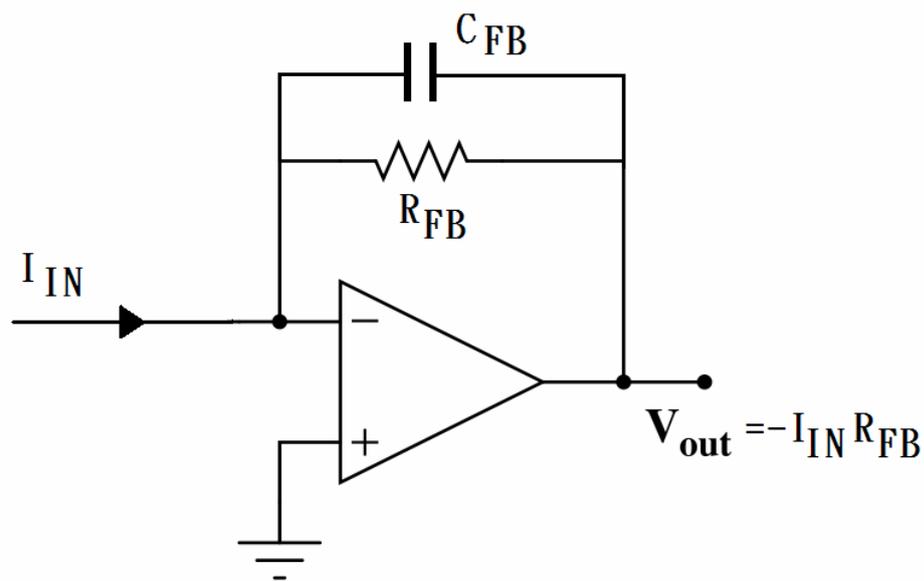


圖 2.2.2.2 運算放大器示意圖。

- (6) 邏輯放大器(Logarithmic amplifier)：如 2.2.1 節的原理得知，穿遂電流密度 j 與樣品和針尖距離 z 呈現以下負指數的形式：

$$j = \frac{D(V)V}{z} \cdot \exp(-A\Phi^{1/2}z)$$

這種非線性的關係使得控制針尖位置變的非常困難，於是透過邏輯放大器將輸入的穿遂電流放大的電壓 V_T 訊號轉換成與間距 Z 呈線性關係的電壓訊號 V_L 。

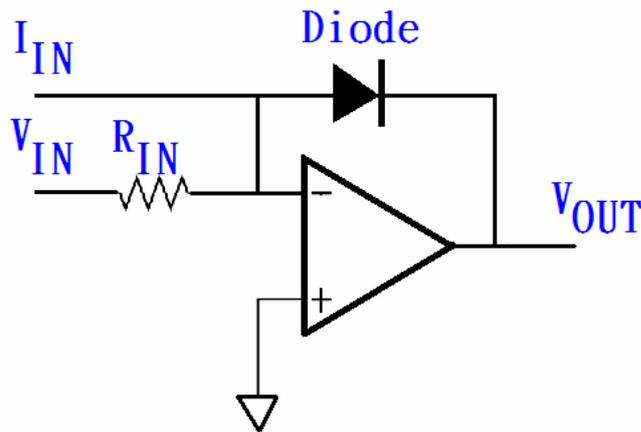


圖 2.2.2.3 邏輯放大器示意圖。

- (7) 電子及控制系統(Electronics and controller)：該部分含回饋電路及電腦介面，如圖 2.2.2.4 所示。回饋電路的主要目的是以差分放大器(Differential amplifier)來驅動接在掃描頭上之 z 軸電壓源，用來調節在掃描過程中的電子穿隧間距。電腦介面主要是以多個數位／類比(D/A)及類比／數位(A/D)轉換器，連通電腦以控制操作的流程。目前，因為電腦功能的增強，控制系統有愈趨數位化的傾向，使儀器的操作更簡單，後續的影像儲存及處理更方便。

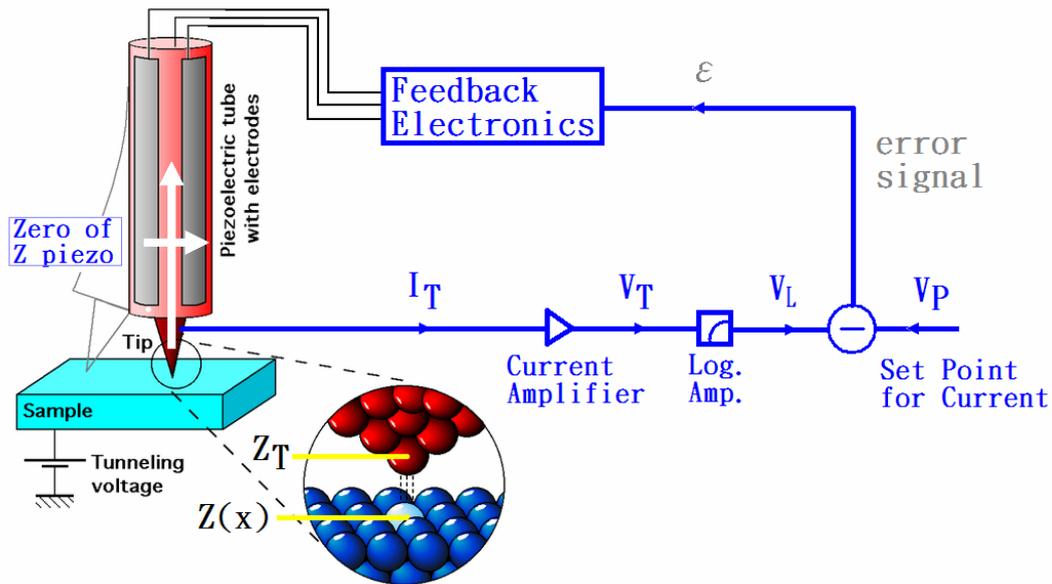


圖 2.2.2.4 STM 回饋線路簡圖。

- (8) 電腦(Computer): 電腦的功能在執行控制、協調、運算、及即時顯像等；其後續之功能則在影像儲存、分析、及處理方面。

STM 擷取影像的工作模式可分為三種型態：

- (1) 定電流取像法(Constant current mode): 該法是以設定的穿隧電流(約 1nA) 為回饋訊號。由於探針與樣品表面的間距和穿隧電流有十分靈敏的關係，設定穿隧電流值即鎖定探針和樣品表面之間距。當探針在樣品表面掃描時，探針必須隨表面之起伏調整其高度(即 z 值)，使穿隧電流維持固定值，如圖 2.2.2.5 所示；因此，以探針的高度變化來成像，就反映出樣品表面的形貌。
- (2) 定高度取像法(Constant height mode): 該法乃是直接以穿隧電流值來呈像。當探針以設定的高度掃描樣品表面時，由於表面的高低變化，導致探針和樣品表面的間距時大時小，穿隧電流值也隨之改變，如圖 2.2.2.6 所示。該法的好處是可做快速掃描以捕捉一些表面動態；缺點是掃描範圍內的樣品表面起伏不能太大，否則極容易損壞探針。

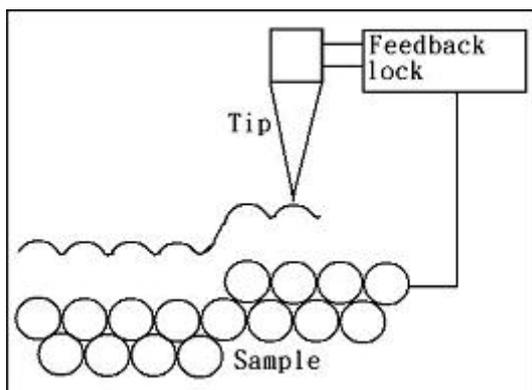


圖 2.2.2.5 定電流取像法。

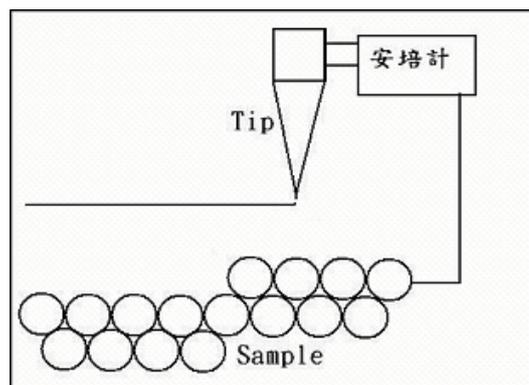


圖 2.2.2.6 定高度取像法。

- (3) 電流密度取像法(Current imaging tunneling spectroscopy, CITS)：該法乃結合了上述兩種方法，並在其中引進偏壓調變為取像變數，作法是以定電流模式為架構，讓探針在回饋系統的控制下，在掃描過程中保持一定的探針/樣品間距。然後在每一點，瞬時切斷回饋作用，並利用這段期間，將偏壓在預定的範圍內調變，同時記錄不同偏壓所產生之穿隧電流。一般偏壓的調變均已數位化，將某一偏壓在掃描範圍內各點的電流組合起來，即構成一幅二維電流密度分佈圖。以此法取像，因回饋系統必須不斷地開關，比較費時(約需幾分鐘)，且做一次，其實等於儲存了上百個影像的資訊，記憶容量需求很大，不過，以現代的電腦容量，這已不是問題。

2.3 探針製作、樣品準備及溫度量測

2.3.1 探針製作

探針的針尖結構是 STM 技術中要解決的主要問題之一。針尖的大小、形狀不僅影響著 STM 圖像的形狀，而且也影響著測定的電子態。如果針尖的最尖端只有一個穩定的原子而不是多重針，那麼穿隧電流就會很穩定，而且可獲得到原子級分辨圖像。如果針尖表面若有氧化層，則其電阻可能高於穿隧間隙的電阻值，因而導致在樣品和針尖在產生穿隧電流前，兩者發生碰撞。

目前製作針尖主要方法有化學蝕刻、機械成形法等，由於鎢針尖滿足 STM 儀器剛性的要求，因而廣泛地被使用，但是鎢針在水溶液或在空氣中，容易形成表面氧化物(通常是 WO_3)，因此在真空中使用前，須先在超真空系統中高溫烘烤探針。我們的探針製作方法為化學蝕刻，依其製作過程的不同，可區分為 DC 探針及 AC 探針兩種，如圖 2.3.1.3 所示，以下僅選擇介紹 DC 探針的製作過程，製作探針所使用的材料是純度 99.99 % 的鎢線 (Tungsten)。



DC 探針製造步驟：

- (1) 將直徑 0.38 mm 的鎢線截成約 6 mm 的長度，並將鎢線與直流電源正極相接，另一負極與不鏽鋼環連接，並且將兩者完全沒入重量百分率濃度為 10 % 的氫氧化鈉溶液 (NaOH) 中，如圖 2.3.1.1 所示。
- (2) 通以 15 V 的直流電壓約 3-5 秒，使得鎢線表面的氧化保護層被去除。
- (3) 將不鏽鋼線繞成的直徑約 3 cm 的圓環置於液體表面，將鎢線由圓環中心點放入至液面下約 1-2 mm 處，如圖 2.3.1.2 所示。
- (4) 通以 7 V 之直流電約 25 分鐘，探針即可製作完成，圖 2.3.1.3(a) 為製作完成的 DC 探針影像。

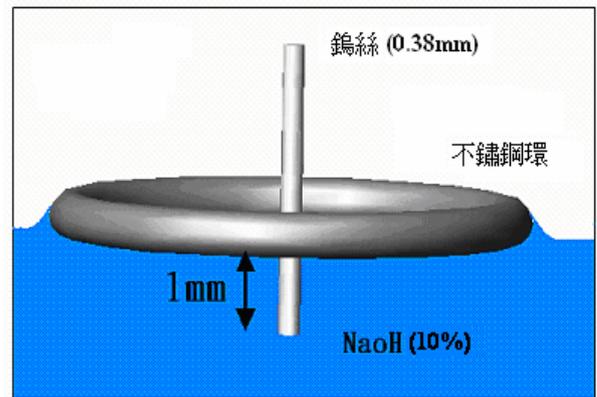
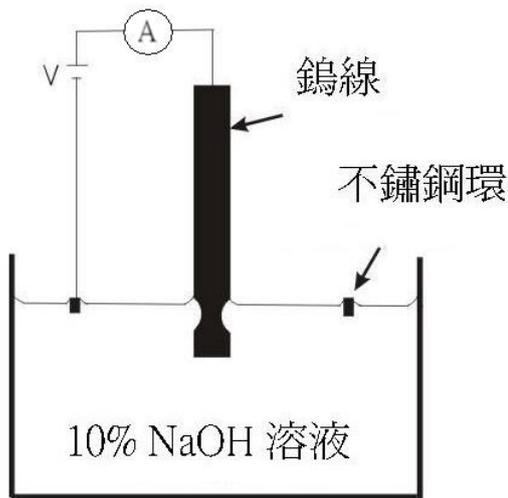


圖 2.3.1.1 製作 DC 探針裝置圖。

圖 2.3.1.2 鎢絲與液面間的相對位置。

- (5) 把製作好的探針以去離子水浸泡 30 分鐘後，以甲醇清洗乾淨。
- (6) 將製作好的探針置於 STM 探針架(Tip holder)上，如圖 2.3.1.4，即可送入傳送腔(Transport chamber)裡抽真空和烘烤，待烘烤至少 16 小時後即可送入主真空腔中使用。

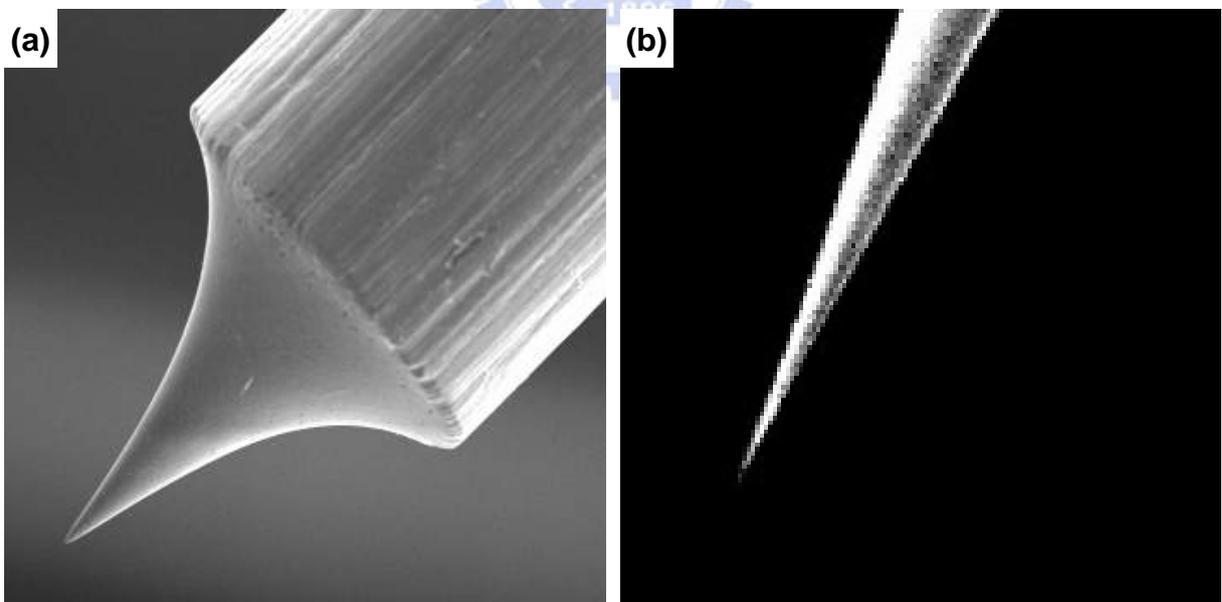


圖 2.3.1.3 (a),(b)分別為 DC 與 AC 探針。

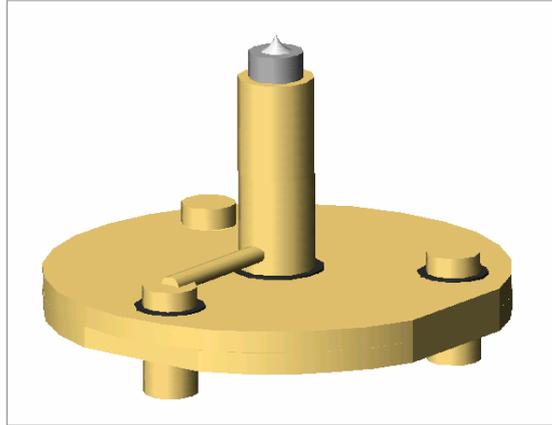


圖 2.3.1.4 STM 探針架。

塑造針尖使其更尖銳的方法：

- (1) 電子轟擊(Electron bombard)：利用電子束把針尖表面的雜質物質轟擊掉 (Emission current 5 mA 高電壓 1 kV 每次轟擊維持 10 秒)。
- (2) 讓針尖輕輕碰觸樣品表面，使針尖和樣品表面磨擦並把針尖上不該有的雜質移除。此方法較具有破壞性。
- (3) 在掃描樣品時可以瞬間加大樣品和探針間的電壓(約 3-5 V)，藉改變探針尖端的原子排列以達重塑效果。

2.3.2 樣品準備

本實驗所使用的樣品為 $1 \times 8 \text{ mm}^2$ 的矽(100)- 2×1 ，在樣品製備完成後，須先用高壓氮氣將樣品表面上的雜質噴除，以達到第一步粗略的清潔，才能放入真空腔系統。在準備使用樣品前，亦需先加熱樣品架(Sample holder)，如圖 2.3.2.1 所示，使得樣品架上的雜質因受熱而脫附。在樣品架背後緊連著一串燈絲，將燈絲通以電流 $I = 1.5 \text{ A}$ 之直流電源，此時電壓為 7 V 、功率約為 10 瓦特 ，即可加熱樣品架，時間大約是 $4\text{-}6 \text{ 小時}$ 。

接著將交流電源 300 mA 直接通過樣品，將樣品加熱到約至 $700\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$ ，使樣品表面的雜質熱脫附掉，此步驟約需 12 小時 以上。接下來就是樣品表面活化(Flash)的步驟，所謂活化就是將樣品通過 $I = 3.9 \text{ A}$ 之直流電持續約 10 秒 二次，使樣品溫度高達 $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ ，而使得表面的雜質和氧化層被去除掉，之後藉由快速降溫可使表面重構為乾淨的 $\text{Si}(100)\text{-}2 \times 1$ 表面。在每次活化後，必須等到氣壓降至 $5 \times 10^{-10} \text{ torr}$ 以下時，方可繼續進行下一次的活化過程。以後每次使用這個樣品實驗時，只需將樣品活化 10 秒 一次即可。在活化階段完成時，設法讓樣品的溫度在 5 分鐘 內慢慢降溫，此步驟可使得樣品的表面較為平坦，而且缺陷也較少。樣品的平均使用壽命，大約可重覆活化過程三至五次。

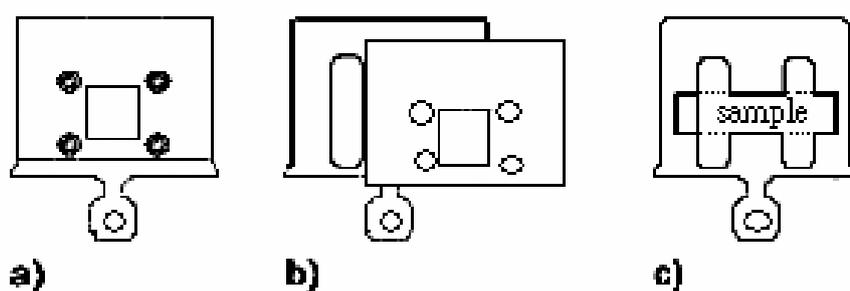


圖 2.3.2.1 STM 樣品架示意圖。

2.3.3 樣品的溫度量測

本實驗樣品溫度之量測，首先我們使得真空腔系統內部的基本氣壓維持在 5×10^{-8} torr 附近，接著我們使用熱偶計(Thermocouple)直接將它接觸於 $1 \times 8 \text{ mm}^2$ 的矽(100)- 2×1 樣品表面上，再以外加電流的方式來加熱樣品，因矽半導體樣品高電阻(1-50 K Ω)的特性而產生高溫，最後量測通以電流加熱樣品時的溫度。

經我們對樣品通以交流電源及直流電源實驗，實驗數據顯示兩個種類不同的電源在樣品表面上所產生的功率($P = IV$)大致相同，另外通以電流加熱樣品方式如採行慢慢加大電流或瞬間加大電流，樣品表面上所產生的功率($P = IV$)亦大致相同[10]，圖 2.3.3.1 為我們對樣品兩端通以交流電源之電流，所得到的樣品電流與溫度關係圖。

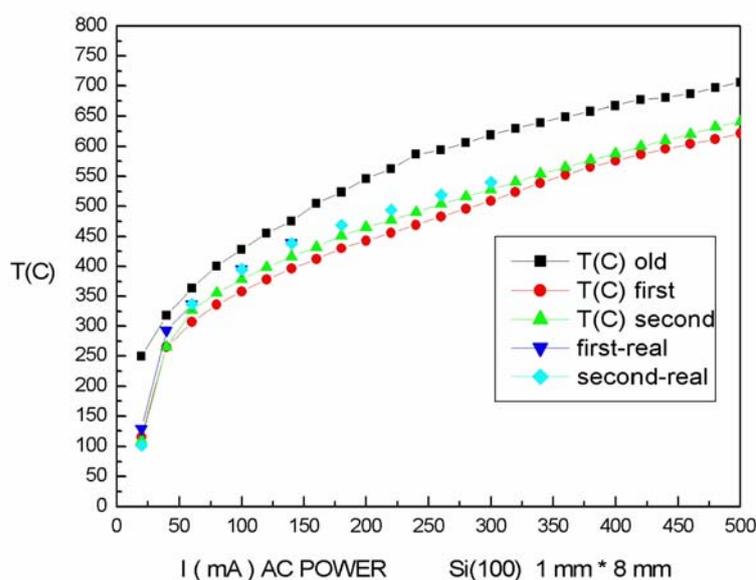


圖 2.3.3.1 加熱樣品電流與樣品表面溫度關係圖(取自論文[10])。

另因本實驗常須以電流來加熱處理樣品表面，於是我們想了解樣品在真空腔系統內部加熱後，其溫度冷卻的速率快慢及時間長短，所以我們使得真空腔系統內部的基本氣壓維持在 5×10^{-8} torr 附近，然後使用熱偶計直接將它接觸於 $1 \times 8 \text{ mm}^2$ 的矽(100)- 2×1 樣品表面上，以外加交流電源 500 mA，時間為 1 分鐘來加熱樣品，然後即時關閉交流電源，每間隔 2 分鐘記錄樣品溫度一次，得到樣品表面的下降溫度與時間關係，如圖 2.3.3.2 所示。

由圖 2.3.3.2，我們可以了解加熱樣品關閉交流電源後 3 分鐘內，樣品表面的溫度即可迅速下降至 150 °C 附近，大約再經過 30 至 50 分鐘的冷卻，樣品表面的溫度即可回復至室溫附近。

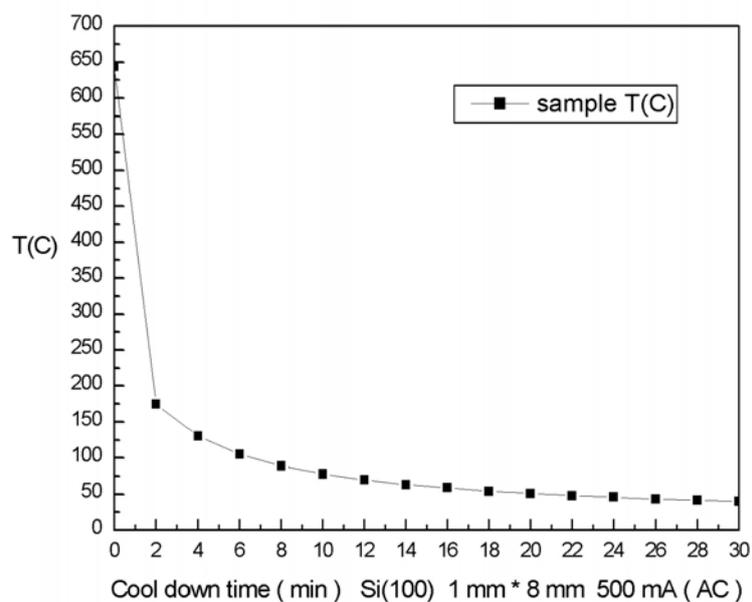


圖 2.3.3.2 樣品冷卻溫度與時間關係圖(取自論文[10])。



2.4 曝氣方法

為了在蒸鍍時能得到高純度的鈉原子，我們必須先對鹼金屬分散器 (Alkali metal dispenser) 兩端通電流進行釋氣 (Degas)，使附著在靶材表面的雜質受熱脫離。釋氣時，慢慢加大電流，氣壓維持 3×10^{-9} torr 以下，直到最大釋氣電流為 3.7 A (約 540°C) 真空腔基本氣壓維持在 3×10^{-10} torr 以下，才可停止此過程。

本實驗中，真空腔系統內部的基本氣壓維持在 1×10^{-10} torr 附近，使用原子層沉積法，過程如下：

在乾淨的矽(100)- 2×1 表面上飽和吸附氯，所用的方法為曝氣氯氣體，使真空腔內部壓力達 5×10^{-9} torr 持續 1 分鐘，氯氣分子會裂解成氯原子吸附在矽(100)- 2×1 表面的懸空鍵上。完成曝氣後的樣品表面，每個矽原子上面都接了一個氯原子，其覆蓋率就可稱為 1 ML。在矽(100)- 2×1 表面上曝滿一層氯之後，我們等待真空系統內部的基本氣壓回復至 3×10^{-10} torr 以下。接著我們先將樣品置於鹼金屬分散器正前方並背對著它，實驗裝置如圖 2.4.1 所示，然後加電流 5.8 A (約 660°C) 於鹼金屬分散器，等候 80 秒，使靶材上的溫度均勻，鈉原子蒸鍍出來單位時間的通量達到穩定後，再將樣品轉向正對著鹼金屬分散器約 5 公分處，即可經由控制時間來得到我們所要蒸鍍鈉原子的量。

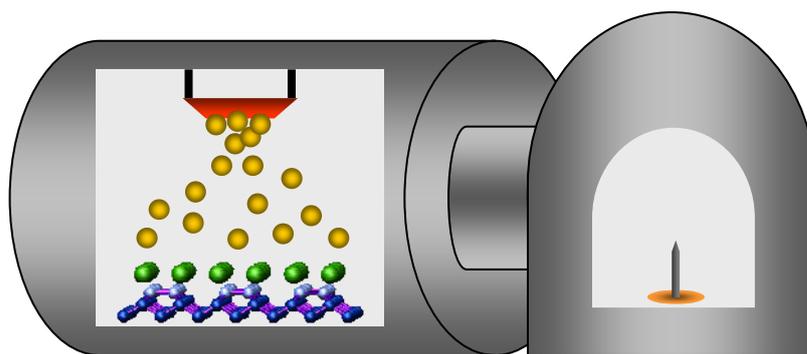


圖 2.4.1 實驗裝置示意圖：蒸鍍鈉原子在氯/矽(100)- 2×1 的表面上。

第三章 實驗結果與討論

3.1 氯化鈉在矽(100)晶面上的成長機制

本實驗是研究氯化鈉在矽(100)- 2×1 表面上的生成機制與原子結構。首先我們要讓乾淨的矽(100)- 2×1 晶面上飽和吸附氯氣，所用的方法為曝氯氣氣體，使真空腔內部壓力達 5×10^{-9} torr 持續 1 分鐘，氯氣分子為了降低系統的表面能量，於是裂解成氯原子吸附在矽(100)- 2×1 表面的懸空鍵上。完成曝氯後的樣品表面，每個矽原子上面都接了一個氯原子，結構表示成氯/矽(100)- 2×1 ，覆蓋率亦為 1 ML，如圖 3.1.1 所示：

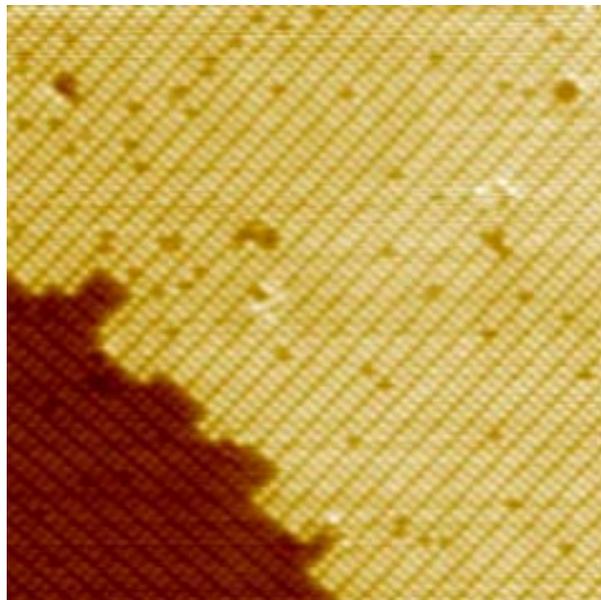


圖 3.1.1 (非佔據態影像)氯/矽(100)- 2×1 面上，台階附近影像； $20 \times 20 \text{ nm}^2$, 2 V, 200 pA。

3.1.1 鈉原子在表面上的遊走行為

接著在氯/矽(100)- 2×1 的表面上開始蒸鍍鈉原子，隨著鈉原子蒸鍍量的多寡而得到非佔據態(Empty state)影像如圖 3.1.1.1(a-d)，由於氯化鈉是絕緣層，當探針經過時，為了得到固定穿隧電流而使得探針必須更靠近表面，所以氯化鈉圖樣才會比其它位置顏色還來的深。在圖 3.1.1.1(a)上，可發現鈉原子會開始在表面上成長形成氯化鈉二維島嶼的結構且鈉原子在表面分佈不是非常的均勻，而是會有聚集產生，這代表當鈉原子上去後，會在表面上遊走(Migrate)最後成核(Nucleation)，再從氯化鈉二維島嶼呈現塊狀分

布，而非條狀，可以推測鈉原子在表面遊走時，平行或垂直雙原子單體行方向的能障應該是接近的，也就是說，並沒有特別偏好的成核方向。

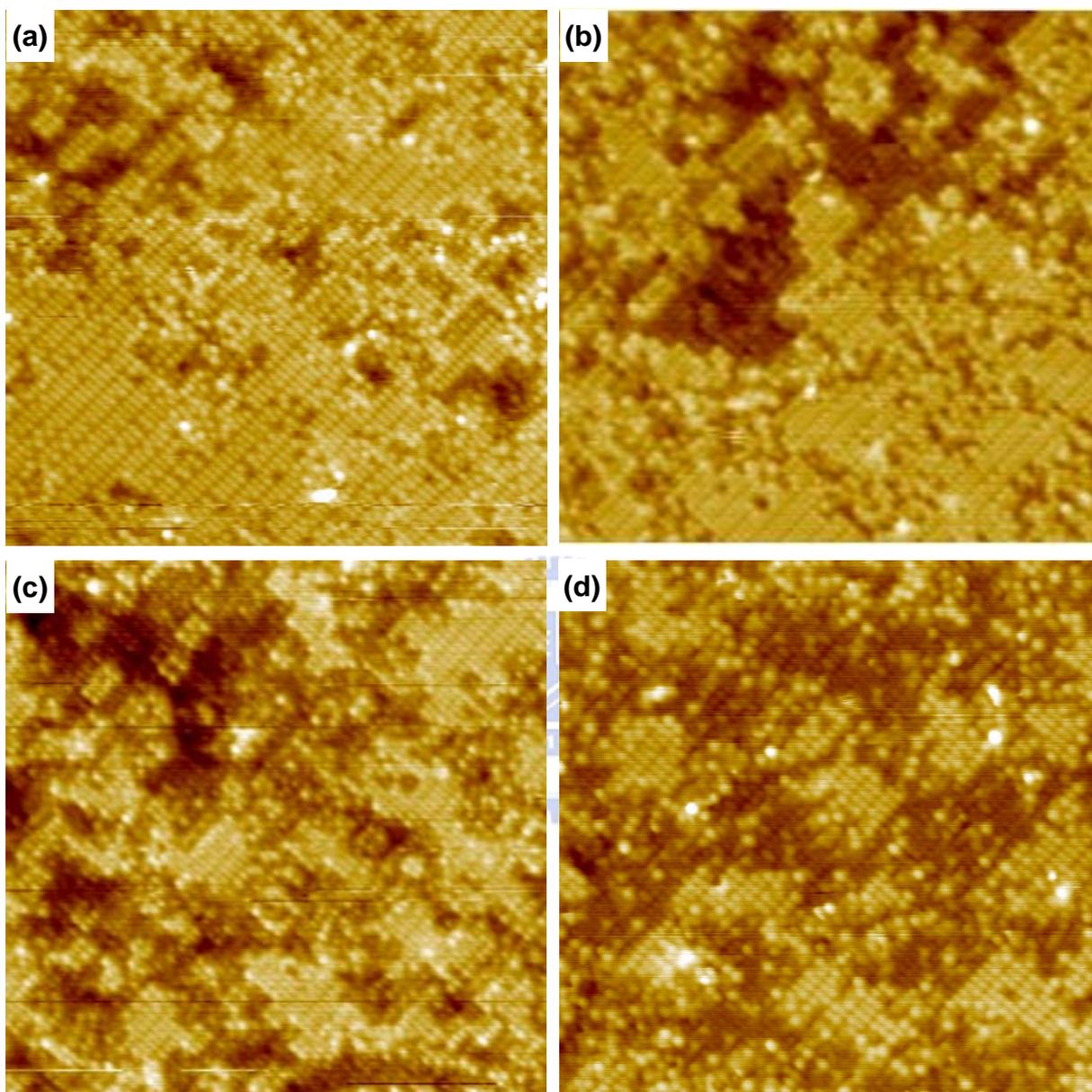


圖 3.1.1.1 (非佔據態影像) (a)蒸鍍鈉原子 15 秒; $20 \times 20 \text{ nm}^2$, -2.7 V , 150 pA 。(b)蒸鍍鈉原子 30 秒; $20 \times 20 \text{ nm}^2$, -2.2 V , 200 pA 。(c)蒸鍍鈉原子 50 秒; $20 \times 20 \text{ nm}^2$, -2.4 V , 200 pA 。(d)蒸鍍鈉原子 60 秒; $20 \times 20 \text{ nm}^2$, -2.2 V , 250 pA 。

關於成核過程，Oura 等人在書[12]中有較為詳細的描述。鈉原子在表面上遊走可能遭遇情形如下：

- (1) 如果表面溫度夠高，可能會直接脫附(Desorption)而離開表面，其在表面存在的時間 τ_{ads} 可由下式來表示：

$$\tau_{\text{ads}} = \nu^{-1} \exp\left(\frac{E_{\text{ads}}}{\kappa_{\text{B}} T}\right)$$

E_{ads} ：表面的束縛能(Bound energy)

κ_{B} ：玻茲曼常數(Boltzmann constant)

T ：樣品表面的絕對溫度

由於本實驗是在室溫下進行，此種機制不是本實驗考慮的重點。

- (2) 遇到另一個鈉原子而開始形成聚集。剛開始少量的聚集可能會形成不穩定的狀態(Metastable)，因此，回覆到單一原子繼續遊走的機率很大，直到聚集量超過臨界島嶼尺寸(Critical island size)後，整個島嶼變的很穩定，這時島嶼繼續變大的機率會大於回覆的機率，也因此會不斷成長。
- (3) 遊走過程可能會被已經存在的聚集吸引或者陷入表面缺陷位置。

由上述所歸納的三項可能在表面發生的情況，對照我們所得到的實驗數據 3.1.1.1(a-d)，可發現在圖 3.1.1.1(a)，蒸鍍鈉 15 秒時，表面上鈉原子的量就已經足夠聚集而形成穩定的二維島嶼，而之後島嶼成長就大致遵循著上述(3)的過程，但如果在表面跳動的鈉原子數目不夠以至於未達臨界島嶼的尺寸，就可能會出現(2)所提到的表面不穩定的狀態，這也就是為什麼我們在蒸鍍鈉時間少於 15 秒時，得不到相對應量的數據。

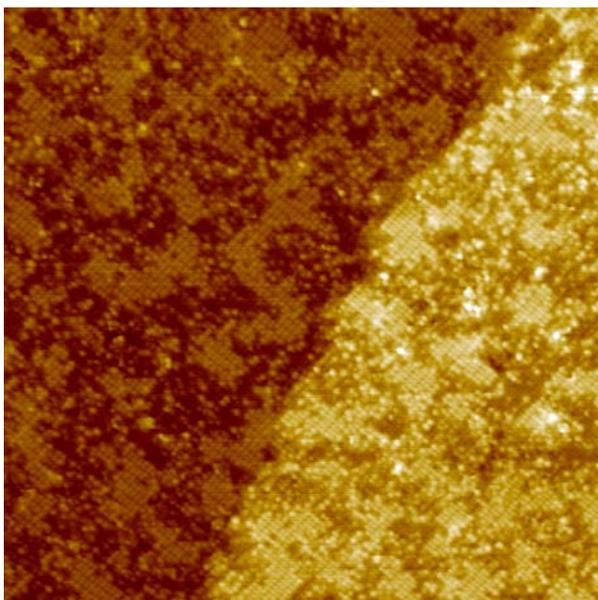


圖 3.1.1.2 (非佔據態影像)蒸鍍鈉原子 60 秒; $40 \times 40 \text{ nm}^2$, -2.2 V , 250 pA 。

圖 3.1.1.2 顯示氯化鈉成核位置傾向較為均勻的分佈，並沒有特別偏向台階的情形發生，這代表鈉原子在表面遊走過程中較容易被已經存在的二維氯化鈉島嶼吸引而非受到表面缺陷(如：台階、...等)的影響。



3.1.2 氯化鈉的成長模式

圖 3.1.2.1(a-d)為一系列氯化鈉成長的佔據態影像，圖 3.1.2.1(a),(b)顯示隨著蒸鍍鈉原子的量增多，氯化鈉二維島嶼的面積漸漸增大，直到蒸鍍鈉原子的時間到達 70 秒時，如圖 3.1.2.1(c)所示，單一原子層的氯化鈉形成並且依附成長在表面上。

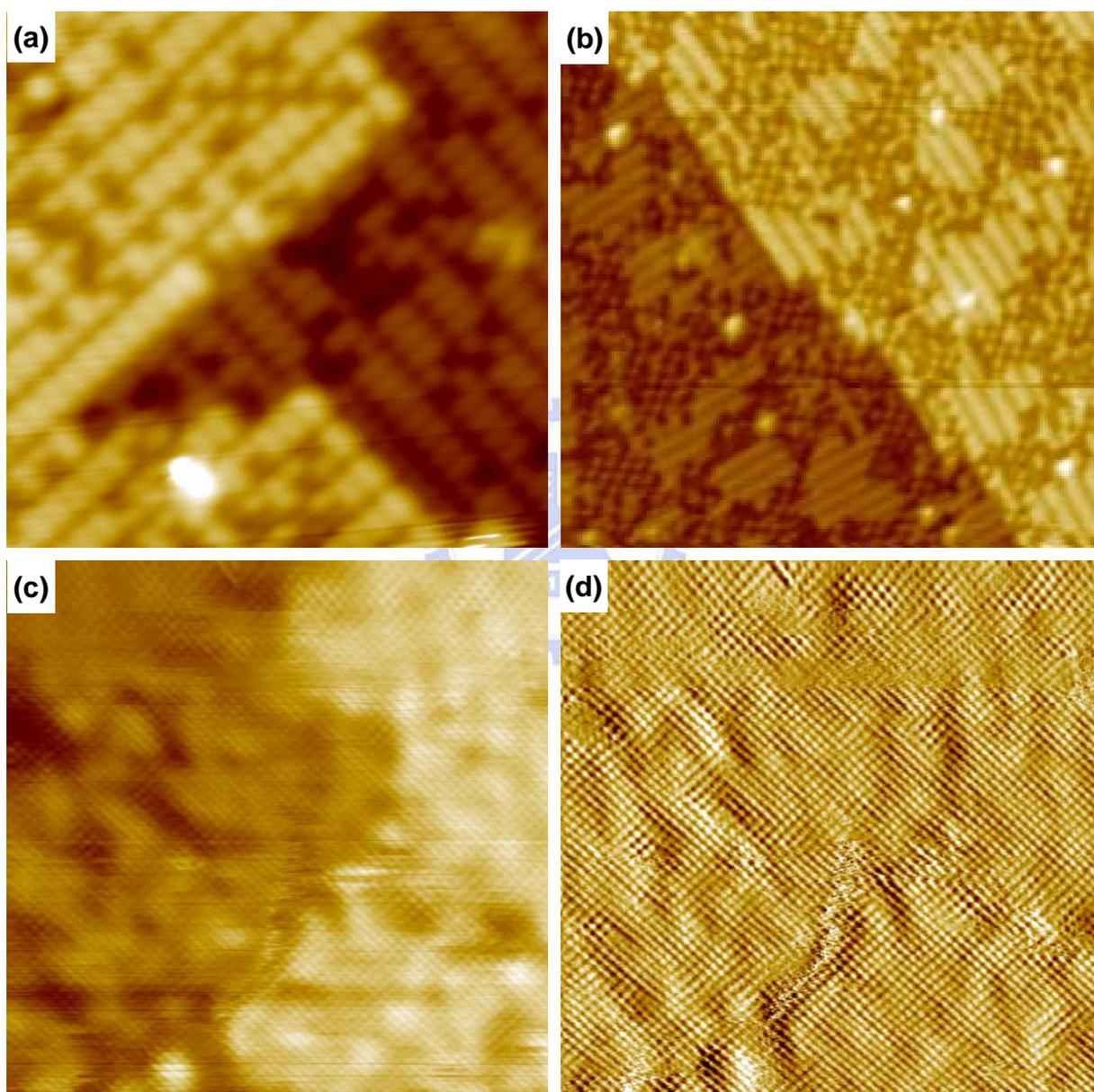


圖 3.1.2.1 (佔據態影像) (a)蒸鍍鈉原子 20 秒; $9 \times 9 \text{ nm}^2$, 2.2 V, 200 pA。 (b)蒸鍍鈉原子 30 秒; $20 \times 20 \text{ nm}^2$, 2.4 V, 150 pA。 (c)蒸鍍鈉原子 70 秒; $20 \times 20 \text{ nm}^2$, 2.4 V, 100 pA。 (d)為圖 3.1.2.1(c)實際得到穿隧電流與設定電流的差值影像。

當鈉原子遊走最後會成核座落在四顆氯原子中間的位置，如圖 3.1.2.2(b) 所示，而使得整體表面形成穩定的結構，但由於矽的晶格常數只有 5.43 Å，小於氯化鈉的晶格常數為 5.63 Å，晶格常數的差異約 3.6 %。為了緩和二維氯化鈉島嶼內部晶格常數的差異，氯連帶最表層矽原子的位置出現所謂同相(In-phase)「之字型」(Zig-zag)結構，可參照圖 3.1.2.2(b-d)所顯示的模型，如此可使得矽表面上氯—鈉—氯離子的空間長度增長，以便更接近氯化鈉的晶格常數，而圖 3.1.2.2(a)白色區域內為得到的相對應實驗數據，清楚顯示上述同相「之字形」的結構，至於原子影像解釋的部分將會在 3.2.1 節有更進一步的討論。

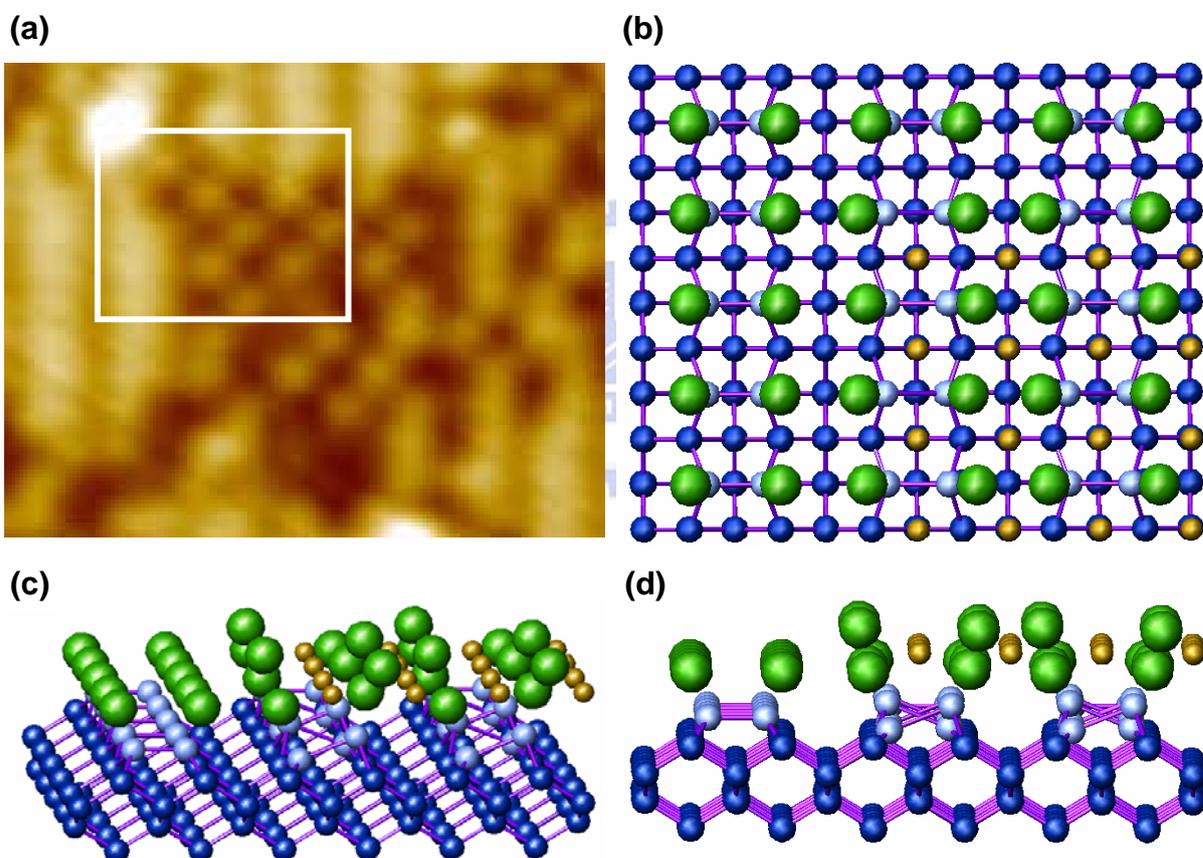


圖 3.1.2.2 (佔據態影像) (a)為圖 3.1.2.1(b)的縮圖。(b-d)為圖(a)中白色區域各面向的原子結構示意圖，黃、綠、藍分別代表為鈉原子、氯原子及矽原子。

當鈉原子的數量到達單一原子層氯化鈉的鈉原子數量時，單一原子層的氯化鈉形成並依附在矽(100)表面上，如圖 3.1.2.3(a)所示。鎖定著台階部份而得到圖 3.1.2.3(b)，氯化鈉表面呈現高低起伏不平的形貌，方格影像的

亮暗落差(Corrugation)約 0.2 \AA ，接近 Hebenstreit 等人所量測到單一原子層氯化鈉在鋁(111)面的亮暗落差(0.15 \AA)，而不是雙原子層氯化鈉的值(0.35 \AA)，詳情可參見圖 1.3.2.1(b) [3]，或許影像的亮暗落差可以成為氯化鈉原子層厚度的表徵。至於同一台階內顯示高度的最高落差可達約 1.25 \AA ，與矽(100)面台階高度 1.36 \AA 相近，台階高度可參照圖 3.1.2.3(c)藍色虛線所示，這反應了單一原子層氯化鈉彼此之間作用力變強而與基底的鍵結變的比先前未滿單一原子層的氯化鈉島嶼更為微弱，若細部觀察台階邊緣位置的探針顯示高度曲線，原本垂直的台階邊緣變成更平緩的曲線分佈，彷彿氯化鈉以類似地毯(Carpetlike)的方式依附在矽表面上。

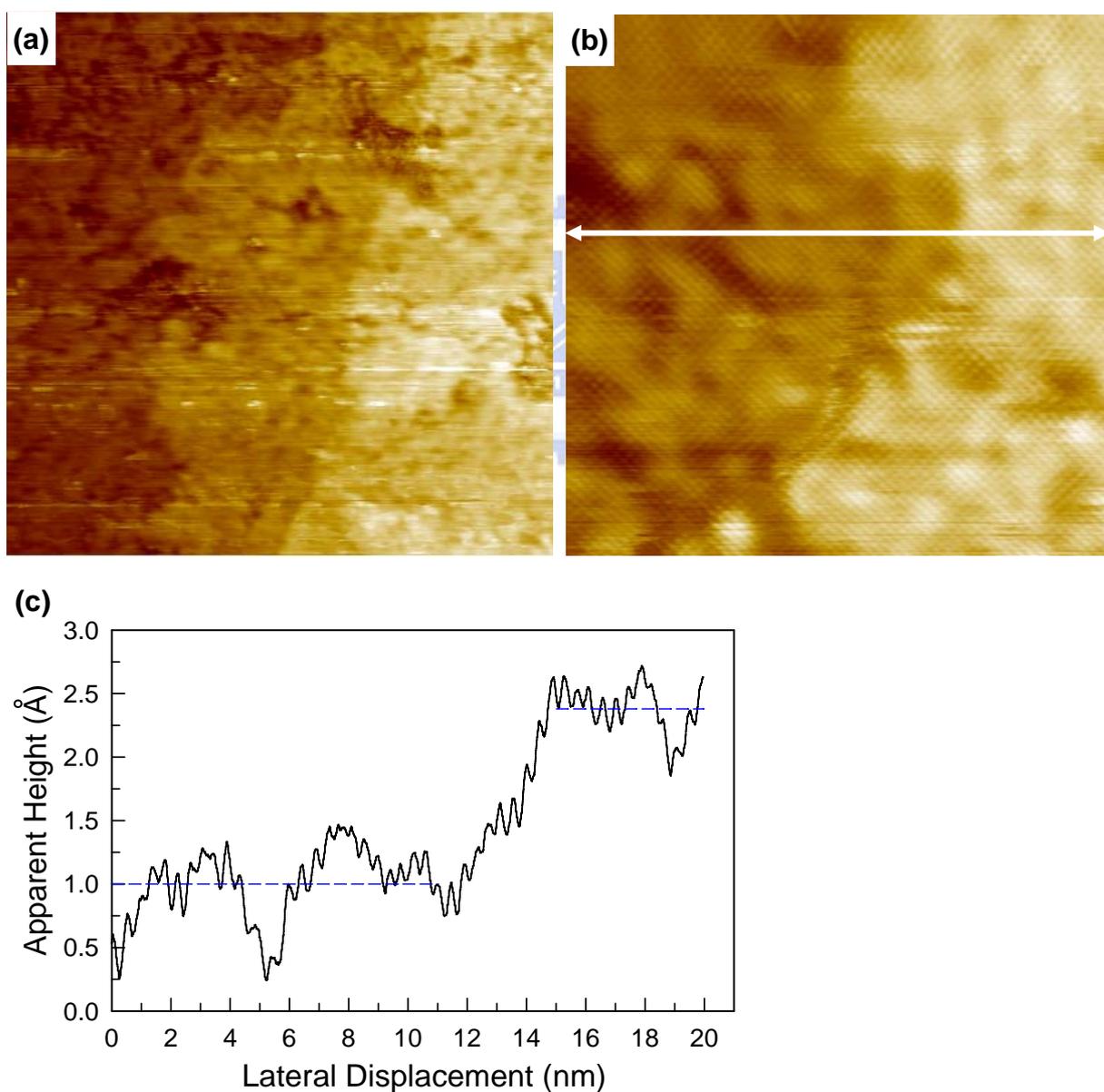


圖 3.1.2.3 (佔據態影像) (a)蒸鍍鈉原子 70 秒; $150 \times 150 \text{ nm}^2$, 2.4 V, 100 pA。

(b)鎖定圖(a)台階附近位置所得到影像; $20 \times 20 \text{ nm}^2$, 2.4 V, 100 pA。(c)將圖(b)白線部份做STM探針顯示高度—位置曲線。

同樣類似氯化鈉結構的STM影像也出現在利用分子束磊晶方式成長氯化鈉在與矽(100)結構類似的鍍(100)面[2]，Glöckler 等人利用探針顯示高度推測出其成長模式為雙—單一原子層的方式(詳情可參見 1.3.1 節說明)，觀察在少量雙原子層氯化鈉島嶼成長時，便以類似地毯的方式依附，同樣成長階段如圖 3.1.2.1(a),(b)則顯示單一原子層氯化鈉島嶼與基板間擁有較強的鍵結。我們合理推測可能的原因為：由於雙原子層的氯化鈉偶極矩以垂直基底表面的方式排列，單一原子層的氯化鈉偶極矩則是接近平行基底表面的排列方式，因此，雙原子層氯化鈉之間的鍵結勢必大於單一原子層結構，因此，在同樣成長階段，與基板間的鍵結就會變的比單一原子層結構來得微弱。當然，我們也提供了一個可以利用實驗的方法做更進一步確認的平台，在此單一原子層氯化鈉的根基上，再利用分子束磊晶方式來成長氯化鈉，藉由比較 Glöckler 等人結果[2]中氯化鈉偶極矩的排列方式，應該可以更進一步釐清雙—單一原子層的成長機制。



3.2 氯化鈉在矽(100)晶面上的 STM 影像

3.2.1 未滿單一原子層氯化鈉的原子影像

本節主要是探討當絕緣層在半導體表面時，STM 得到影像所透漏的意義為何？在蒸鍍鈉原子的量數目不足以形成單一原子層氯化鈉的影像中，可由存在部分氯/矽(100)- 2×1 表面雙原子單體結構來推斷最表層矽原子的相對位置，如圖 3.2.1.1(a)所示：

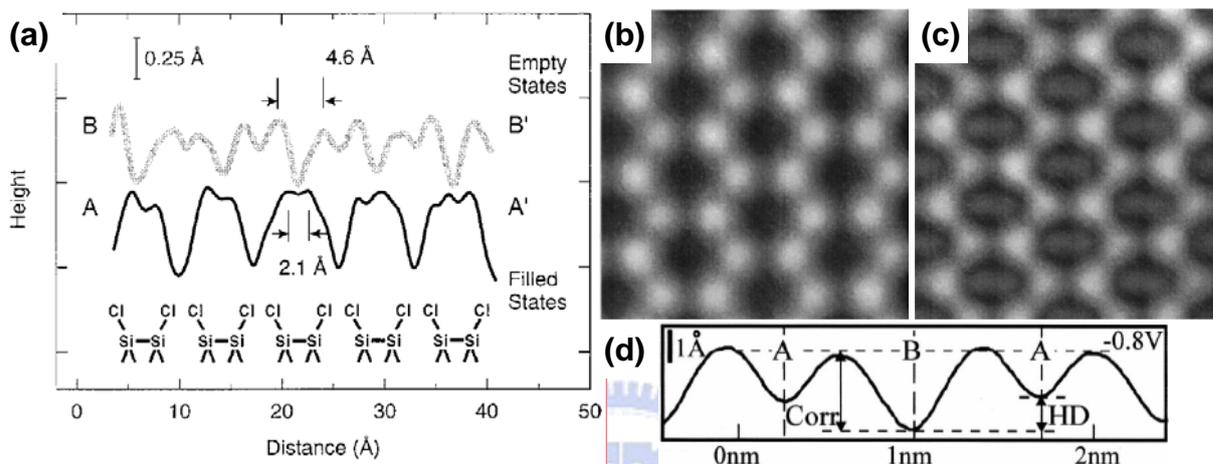


圖 3.2.1.1 (a)A、B 分別為氯/矽(100)面佔據態和非佔據態影像的 STM 探針顯示高度—位置曲線(取自論文[14])。(b),(c) 分別為溫度在 63 K 時乾淨矽(100)表面之反相(Out-of-phase)「之字型」結構的佔據態(1 V, 100 pA)與非佔據態(1 V, 100 pA)影像， π 與 π^* 態電子訊號分別顯示在此結構矽原子位置較高或較低的地方(取自論文[15])。(d) K. Hata 等人使用 0.8 V 的偏壓來對反相「之字型」結構的佔據態影像作探針顯示高度—位置曲線，且其結論証實影像亮暗落差會隨著所外加的偏壓值不同而有所改變(取自論文[16])。

在圖 3.2.1.2 中，顏色較深的區塊顯然是氯化鈉二維島嶼所在的位置，參照圖 3.2.1.1(a)可得到最表層矽原子的相對位置，發現島嶼內部凸起與凹陷影像都在原本對應的雙原子單體位置，再者，比較圖 3.2.1.1(b)乾淨矽(100)表面所顯示的佔據態影像，除了相位差異之外，影像的高相似程度使得我們可以大膽推測 STM 得到奇特之排列影像是來自矽表面同相「之字型」結構的訊號，如果是這樣，代表在這個成長階段，氯化鈉二維島嶼對 STM 的探針所得影像而言，扮演著類似真空層般的角色。這是一個令人感到震驚但卻是可以理解的結果，誠如 Glöckler 等人對氯化鈉在鍺(100)面上之 STM

影像所提出的推論[2]：

- (1) 鎳的佔據態最高值高於氯化鈉的佔據態最高值約 4.2 eV，所以氯化鈉佔據態電子無法在所加的偏壓約 2.7 eV 內成為有效的穿隧電流來源。
- (2) 穿隧電流最主要的來源是由鎳塊材或鎳(100)面的佔據態電子穿透絕緣層及真空層所組成的穿隧能障而得到。

由於矽與鎳的電子結構類似，上述見解基本上可以用來解釋我們的實驗系統。根據以上推論，所顯示的穿隧電流訊號主要來自於矽表面的佔據態電子，這裡我們以真實的實驗數據來證實了此推論的可行性。

此外，除了同相「之字型」結構，有些其它不規則結構出現在相同的區塊，推測這可能與某些地方尚未填滿鈉原子有關。

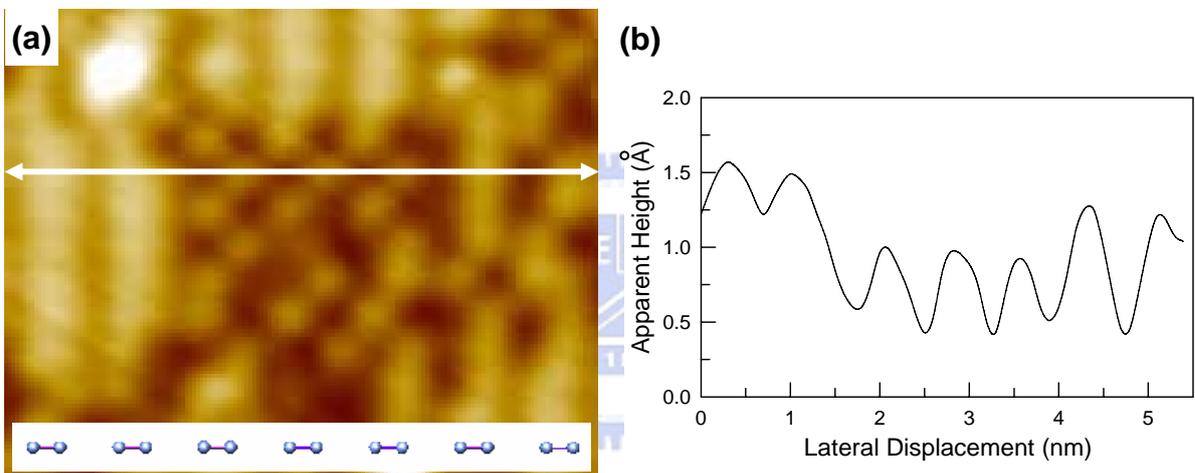


圖 3.2.1.2 (佔據態影像) (a)為圖 3.1.2.1(b)的縮圖，下排是代表矽(100)表層矽雙原子單體結構的參考位置。(b)將圖(a)白線部份做 STM 探針顯示高度一位置曲線。

圖 3.2.1.2(b)是將圖(a)白線部份做 STM 探針顯示高度一位置曲線，曲線上每一點高度代表具有相同的局部(Local-)狀態密度 $\rho(E, r)$ 積分的垂直位置 [3]：

$$\rho_V(r) = \int_{E_F+U}^{E_F} \rho(E, r) dE$$

U：外加至樣品的偏壓

如果上面成長一層絕緣層而必然會使來自矽表面的訊號降低，為了得到固定的 $\rho_V(r)$ ，探針顯示高度變低是合理預期的結果，由圖 3.2.1.2(b)中同相「之

字型」結構訊號的亮暗落差約 0.5 \AA 左右，在論文[16]中針對反相「之字型」結構之佔據態影像所量到的亮暗落差約 $2-3 \text{ \AA}$ 左右，如圖 3.2.1.1(d)所示。造成這種差距的原因，除了與外加的偏壓有關，極可能是由於 π 表面態電子訊號因絕緣層而減弱，進而縮短探針顯示高度的亮暗落差，由此可知，氯化鈉二維島嶼對 STM 的探針所得影像還是會造成訊號減弱的影響，並非百分之百扮演著真空層般的角色。

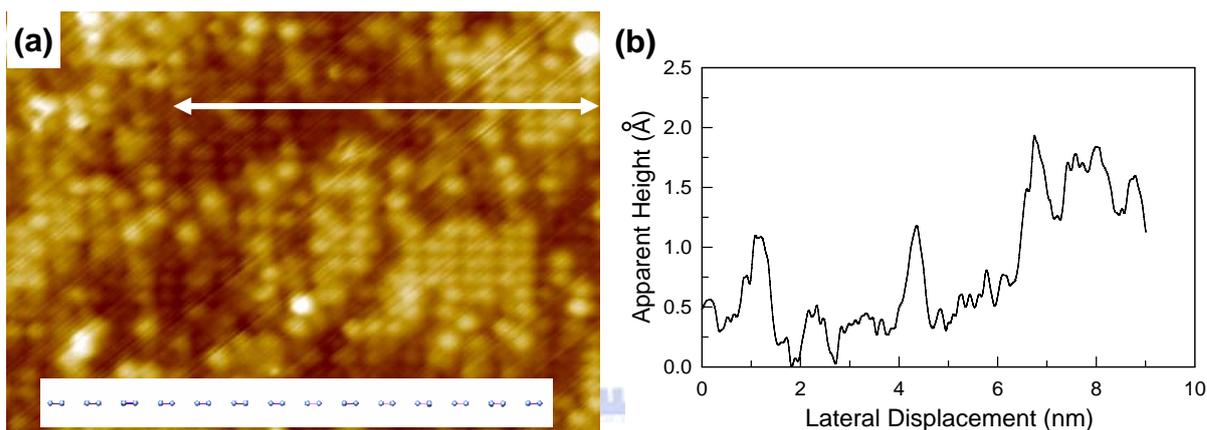


圖 3.2.1.3 (非佔據態影像) (a)為圖 3.1.1.1(d)的縮圖，下排是代表矽(100)表層矽雙原子單體結構的參考位置。(b)將圖(a)白線部份做 STM 探針顯示高度一位置曲線。

圖 3.2.1.3 是非佔據態的影像，利用圖 3.2.1.1(a)的比對可得到最表層矽原子的相對位置，在氯化鈉二維島嶼的地方出現類似雙原子單體的結構，據此，我們認為所得到非佔據態的影像極可能還是來自矽表面非佔據態的訊號。但為何不見前面所討論同相「之字型」的表層矽原子結構？我們的推測是，由比對圖 3.2.1.1(c)的矽表面非佔據態 π^* 電子訊號，顯然，多出來的部份是雙原子單體中間態的電子訊號，這可能是源自於氯化鈉與矽表面非佔據態的能階非常接近，在電子穿遂時產生某種共振的結果，相對的，在佔據態影像由於矽的佔據態最高值遠高於氯化鈉的佔據態最高值，所以這種情形應該是可以被排除[2]。

3.2.2 單一原子層氯化鈉的原子影像

在氯/矽(100)- 2×1 面上，如圖 3.2.2.1(a)所示，蒸鍍足夠量的鈉原子之後，單一原子層氯化鈉就會形成且如地毯方式依附在表面上，得到如圖 3.2.2.1(b)正方形晶格的影像，經由仔細量測後可得到其晶格長數約 3.9 \AA ，極接近氯化鈉塊材氯-氯離子或鈉-鈉離子的距離(約 3.98 \AA)，可見 STM 所顯示的凸起點應該是其中一種離子(氯或鈉)的影像。Hebenstreit 等人針對單一原子層氯化鈉在鋁晶面上的電子狀態密度分佈做了一系列計算[3]，雖然氯離子位置的穿遂能障大於鈉離子，但這並不代表氯離子位置的功函數大於鈉離子，所以不能如 Glöckler 等人認為顯示的凸起影像就是鈉離子[2]，因為穿遂能障 Φ 為：

$$\Phi = \frac{\hbar^2}{8m_e} \left(\frac{d \ln I}{dz} \right)$$

I：得到的穿遂電流

Z：探針與樣品間距

亦即穿遂能障愈高是代表著狀態密度隨著探針變高而遞減的愈快，當探針位置變高時，不同位置的狀態密度會變的接近[3]，所以 STM 得到的凸起影像是狀態密度垂直遞減率最高的位置，也就是氯離子所在的位置。除了理論計算的方式，Repp 等人也在實驗上做出證明，他們藉由電子束轟擊的方式(樣品偏壓調高至大於 7 V)來脫附銅(311)面上單一原子層氯化鈉影像中位於凸起位置的原子，進而證實是氯離子[5]。

對於 3.2.1 節所討論在未滿單一原子層的氯化鈉影像，得到的結論是：訊號來自於同相「之字型」結構矽表面態電子。但為何在單一原子層氯化鈉形成時探針所得到的是氯離子訊號？我們提出的解釋是，在形成單一原子層的氯化鈉時，由於彼此間作用力變強，與矽基板的連結變的比之前氯化鈉二維島嶼階段更為微弱，出現如圖 3.1.2.3(a-c)皺摺的結構，空間上來說，氯化鈉薄層與矽基板的間距變大。所以從矽表面上來的訊號，在透過中間新增加真空層產生的穿遂能障，耗弱部分訊號，最後再經過氯化鈉，而成為我們所得到訊號的主要來源。以這種角度來思考，在氯化鈉薄層與矽基板間距增加進而使來自矽表面的訊號減弱，是佔據態影像產生改變的最大主因。

當我們想要在外加偏壓 3 V 內取得單一原子層氯化鈉的非佔據態影像時，因為探針出現極度不穩定情況而使得得到數據是一件不可能的事，推

測單一原子層氯化鈉的電子狀態結構，非佔據態在從費米能階算起 3 V 內沒有任何電子狀態的存在，迥異於先前在氯化鈉島嶼階段之非佔據態的電子狀態的密度分佈，原因可能與中間新增加真空層而使得電子狀態密度分佈產生改變有關。

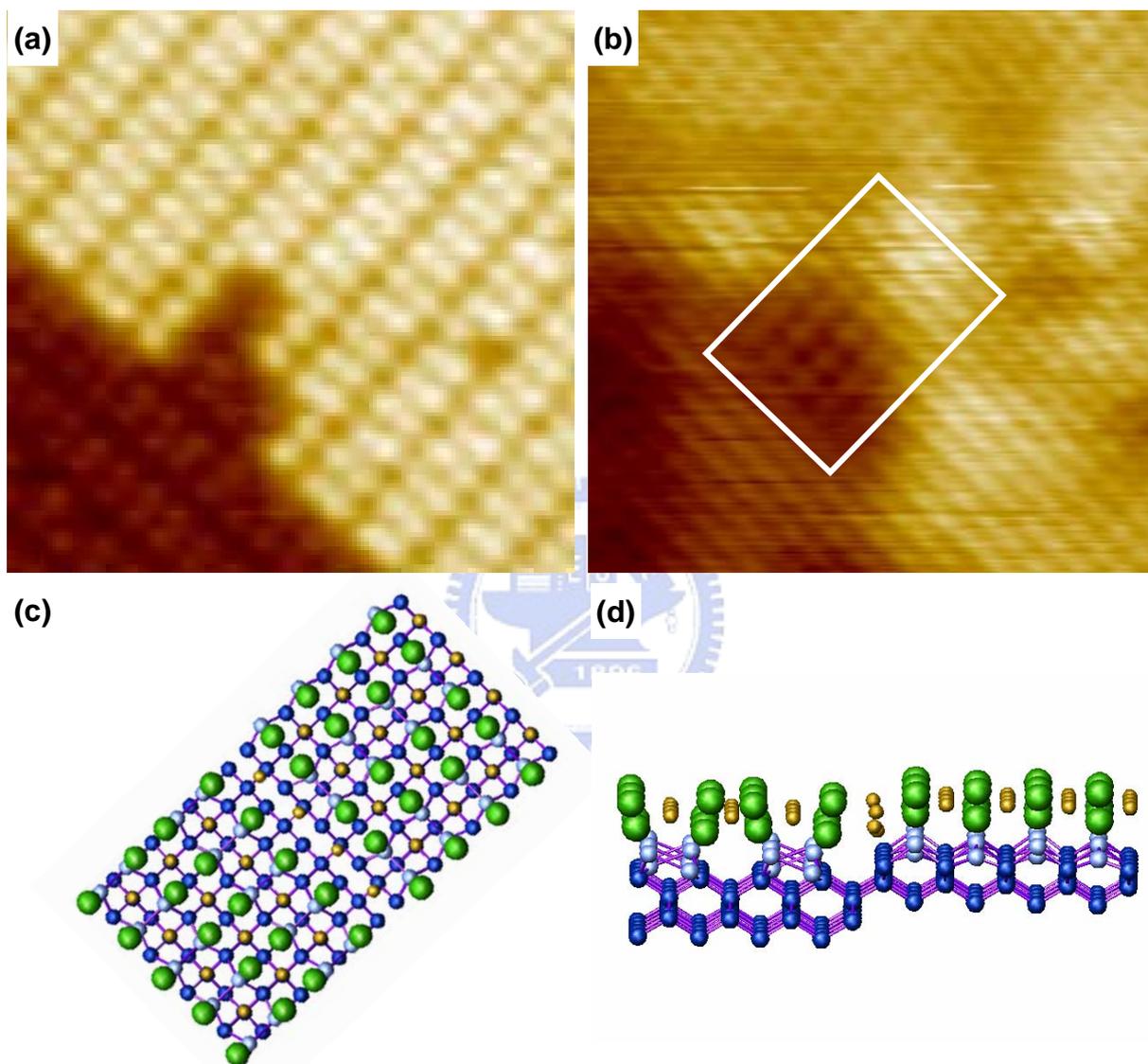
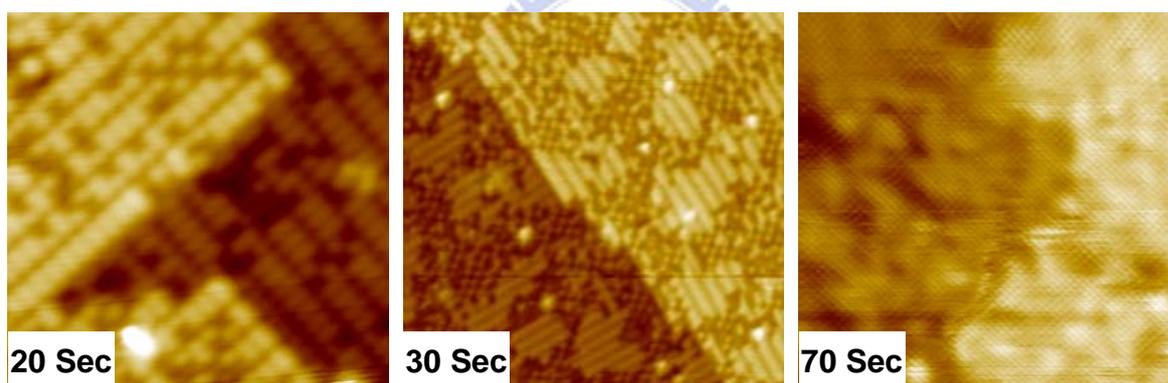


圖 3.2.2.1 (a) (非佔據態影像) 矽/矽(100)- 2×1 面上, S_B 類型的台階; $6 \times 6 \text{ nm}^2$, 2 V, 200 pA。 (b) (佔據態影像) 為圖 3.1.2.3(b) 的截圖, 單一原子層氯化鈉依附其上, 由晶格常數推測凸起點應該是其中一種離子; $6 \times 6 \text{ nm}^2$, 2.4 V, 100 pA。 (c), (d) 為圖 (b) 中白色框線內各面向的原子結構示意圖, 黃、綠、藍分別代表為鈉原子、氯原子及矽原子。

第四章 結論

半導體元件日益微小化，現行的製程技術與材料皆面臨極大的挑戰，未來半導體技術將朝向大面積、日趨縮減的奈米級線寬、更薄的介電薄膜及更嚴苛的厚度均勻性等方向演進，這些技術門檻無疑對現有薄膜製程是非常大的挑戰。鑑此，為了尋找更好的製程技術與進一步了解長晶過程，不同於傳統上利用分子束磊晶方式[1-7]，在此希望透過另一種長晶方式—原子層沉積法，來進行我們的實驗。本篇論文我們利用蒸鍍鈉原子在氯/矽(100)- 2×1 面上的方式來成長單一原子層的離子固體，透過完整取到一系列的超薄絕緣層在半導體晶面上的佔據態與非佔據態影像，如圖 4.1 所示，除了在成長機制方面比較與分子束磊晶法的異同之外，也讓我們透過絕緣層上的影像來推敲其所代表的意義，藉此，對於 STM 影像的了解無形中也更加的深入。

Filled state images



Empty state images

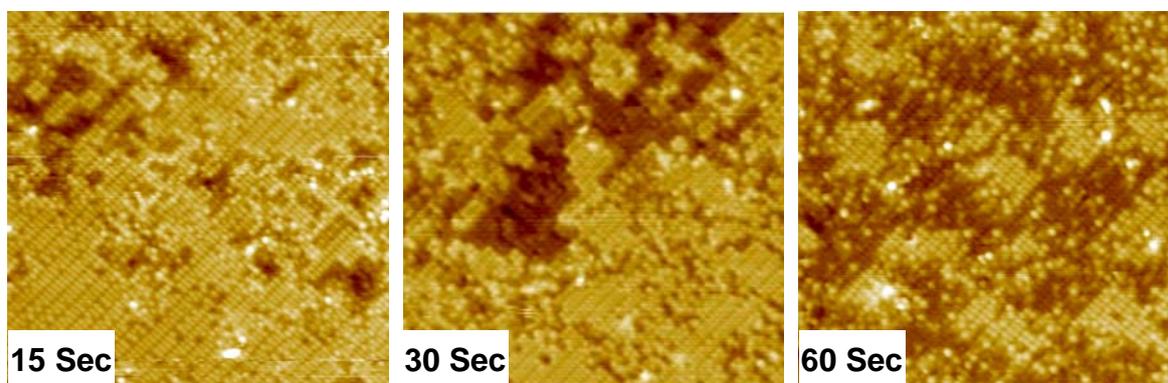


圖 4.1 依序由蒸鍍鈉量的多寡得到一系列氯化鈉成長在矽(100)晶面上的 STM 影像，分別包含佔據態(上排)與非佔據態(下排)數據，影像左下角部份

為蒸鍍鈉的時間。

鈉原子如何與鍵結在矽表面上的氯產生反應？由圖 4.1 所示，氯化鈉不均勻分佈可發現當鈉原子上去後，會在表面上跳動最後成核，再由氯化鈉的二維島嶼呈現塊狀分布，而非條狀，可以推測鈉原子在表面跳動時，平行或垂直雙原子單體方向的能障應該是接近的，也就是說，並沒有特別偏好的成核方向。除此之外，從未滿單一原子層氯化鈉與單一原子層氯化鈉的佔據態影像可推測：當鈉原子跳動最後成核而座落在四顆氯原子中間的位置，如圖 3.1.2.2(b)模型所示，為了使二維氯化鈉島嶼內部有效緩和氯化鈉與矽的晶格常數差異(約 3.6 %)，氯連帶最表層矽原子的位置出現所謂同相「之字型」結構，如此可使得矽表面上氯-鈉-氯的空間長度增長。但是當氯化鈉面積擴大(蒸鍍鈉 70 秒)時，由於單一原子層之氯化鈉彼此間的作用力變的更強，同相「之字型」結構已經不能緩和晶格常數的差異，取而代之出現皺摺且如地毯般的依附方式，這可由數據中台階附近位置的探針顯示高度曲線觀察得知。由於此種成長過程被侷限在材料表面，比起利用分子束磊晶的方式[2]具有更高的階梯覆蓋率與極佳厚度均勻性，這也是目前業界在挑戰高深寬比溝槽上成長介電層所利用的方法之一。

對於依賴穿隧電流得到影像的STM而言，絕緣層對其成像所造成的影響為何？在未滿單一原子層氯化鈉的表面，佔據態與非佔據態訊號分別來自於同相「之字型」結構表層矽原子位置較高的 π 與位置較低的 π^* 表面態的電子，此外非佔據態訊號也額外存在雙原子單體中間態的電子訊號，說明了絕緣層對STM探針而言，扮演著類似真空層般的角色。當單一原子層氯化鈉形成時，由於彼此間作用力變強，與矽基板鍵結也比之前島嶼階段的情況更弱，因此，氯化鈉薄層與基板的垂直距離變大，所以從矽表面上來的訊號，在透過中間新增加真空層所產生的穿隧能障，耗弱部分訊號，最後再經過氯化鈉，佔據態影像顯示的訊號也由先前矽表面態轉變為氯化鈉態。

原子層沉積法確實能夠成功在矽(100)晶面上成長一層氯化鈉，誠然，由於鹼金屬元素存在許多奇特的行為，使得半導體業界盡量避免使用關於此種元素的製程。儘管如此，我們藉由本次實驗證明了此法可能是比較好的長晶方式，除了高階梯覆蓋率之外，更具備極佳厚度均勻性。另外，針對直接以氯化鈉分子吸附的成長機制[2]，可以在此單一層氯化鈉的根基

上，再利用分子束磊晶方式來成長氯化鈉，藉由比較 Glöckler 等人結果[2] 中氯化鈉偶極矩的排列方式，來更進一步釐清雙—單一原子層的成長機制。此外，我們對 STM 影像的解釋雖然有助於我們對成像過程更深一層的了解，但仍欠缺許多理論與模擬的佐證，顯然，這部份還值得投下更深入的研究與討論。

由於許多分子或原子表現在絕緣層上的物理或化學性質迥異於金屬或半導體晶面[17]。至此，我們也提供了單一原子層厚度的絕緣層—半導體平台，以便於利用 STM 來更進一步探究分子或原子在絕緣層表面所展現的特性。



參考文獻

- [1] C. Schwennicke, J. Schimmelpfennig, and H. Pfnür, Surf. Sci. **424**, L321 (1999).
- [2] K. Glöckler, M. Sokolowski, A. Soukopp, and E. Umbach, Phys. Rev. B **54**, 7705 (1996).
- [3] W. Hebenstreit, J. Redinger, Z. Horozova, M. Schmid, R. Podloucky, P. Varga, Surf. Sci. **424**, L321 (1999).
- [4] S. Fölsch, A. Helms, S. Zöphel, J. Repp, G. Meyer, and K. H. Rieder, Phys. Rev. Lett. **84**, 123 (2000).
- [5] J. Repp, S. Fölsch, G. Meyer, and K. H. Rieder, Phys. Rev. Lett. **86**, 252 (2001).
- [6] F. E. Olsson, M. Persson, J. Repp, and G. Meyer, Phys. Rev. B **71**, 075419 (2005).
- [7] S. Fölsch, A. Riemann, J. Repp, G. Meyer, and K. H. Rieder, Phys. Rev. B **66**, 161409 (2002).
- [8] W. Hebenstreit, M. Schmid, J. Redinger, R. Podloucky, and P. Varga, Phys. Rev. Lett. **85**, 5376 (2000).
- [9] C. H. Chiu, M.S. thesis, National Chiao-Tung University, Taiwan (2005).
- [10] J. C. Yang, M.S. thesis, National Chiao-Tung University, Taiwan (2003).
- [11] P. H. Wu, M.S. thesis, National Chiao-Tung University, Taiwan (2006).
- [12] *Surface science: An introduction*, edited by K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, and M. Katayama (Springer, Berlin, 2003).
- [13] R. Smoluchowski, Phys. Rev. **60**, 661 (1941).
- [14] I. Lyubinetzky, Z. Dohna'lek, W. J. Choyke, and J. T. Yates, Jr., Phys. Rev. B **58**, 7950 (1998).
- [15] T. Yokoyama and K. Takayanagi, Phys. Rev. B **61**, R5078 (2000).
- [16] K. Hata, S. Yasuda, and H. Shigekawa, Phys. Rev. B **60**, 8164 (1999).
- [17] J. Repp and G. Meyer, Appl. Phys. A: Materials Science & Processing **85**, 399 (2006).