

國立交通大學

物理研究所

碩士論文

由單一原子層影像探討

氯化碘分子於矽晶面之吸附過程

Imaging the ICl-saturated Silicon Surfaces

研 究 生：侯 曉 穎

指 導 教 授：江 進 福 教 授

林 登 松 教 授

中華民國九十八年六月

由單一原子層影像

探討氯化碘分子於矽晶面之吸附過程

Imaging the ICl-saturated Silicon Surfaces

研究生：侯曉穎

Student : Hsiao-Ying Hou

指導教授：江進福

Adviser : Dr. Tsin-Fu Jian

林登松

Dr. 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

中國民國九十八年六月

由單一原子層影像探討氯化碘分子於矽晶面之吸附過程

學生：侯曉穎

指導教授：林登松 教授

江進福 教授

國立交通大學物理研究所碩士班

摘 要

由於半導體工業的需求，矽單晶是易獲得的高品質共價鍵晶體樣品，而氯化碘分子為一典型的相異原子所構成之雙原子鹵素分子。我們利用具原子級影像解析的掃描穿隧顯微鏡為工具，在曝露過氯化碘氣體分子的矽表面上直接攝取原子影像，觀察與分析氯與碘這兩種不同的吸附原子在矽晶表面上形成有序的排列，以瞭解雙原子分子在共價鍵晶面上的詳細化學吸附過程。

我們發現飽和吸附氯或碘原子的矽(100)表面上，主要的吸附反應為裂解式吸附。但氯化碘氣體分子通量不同時，其在矽(100)表面吸附後的 STM 影像也不盡相同。高通量氯化碘氣體分子有效撞擊且吸附於矽表面後，氯原子和碘原子在矽(100)表面的雙原子單體列上呈現交錯排列，形成 $c(2 \times 2)$ 結構，理論計算結果顯示這種排列的系統能量最低、最穩定。但當相對低通量氯化碘氣體分子吸附於矽(100)表面， $c(2 \times 2)$ 有序排列僅小區域零星地散佈於矽表面。這是因為有效吸附的氣體分子通量降低，氯化碘分子與表面上已形成之吸附物交互作用也較小所導致。另外，在本實驗過程中，我們曾經遇到氯化碘分子純度降低的問題，也找到了可讓進行相關實驗者作為參考的解決方法。

Imaging the ICl-saturated Silicon Surfaces

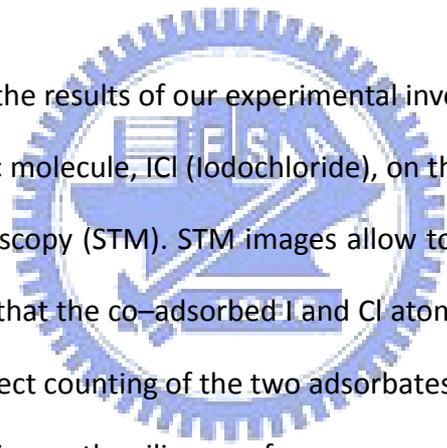
Student: Hsiao-Ying Hou

Adviser: Dr. Tsin-Fu Jian

Dr. Deng-Sung Lin

**Institute of Physics
National Chiao Tung University**

Abstract



This thesis reports the results of our experimental investigation on the adsorption of a prototypical diatomic molecule, ICl (Iodochloride), on the Si(100) – 2×1 surface by scanning tunneling microscopy (STM). STM images allow to distinguish between I and Cl adsorbates and reveal that the co-adsorbed I and Cl atoms form a $c(2 \times 2)$ structure at room temperature. Direct counting of the two adsorbates shows that the majority of ICl adsorption is dissociative on the silicon surface.

We also explored the effect of molecular flux on the chemisorption process. STM images show that a high flux results a well ordered $c(2 \times 2)$ structure. With a low flux, the ICl-saturated surface exhibits a partial ordered structure with patches of $c(2 \times 2)$ domains scattered on the surface. We attributed the different adsorbate structure to the interaction between the incident molecules and the adsorbates. Our results are in agreement with a separated simulation study of adsorbate-adsorbate interactions.

致謝

太好啦!來得及在這鳳凰花開的季節順利畢業。過去這七百多個日子，一起努力、一起玩樂；一塊兒揮汗鎖螺絲，在同步熬夜作實驗…等。每一段記憶都很清晰，讓人捨不得忘記呀！實驗室的各位。

感謝展源學長與世鑫學長，是你們帶領我進入 STM 這塊領域。感謝仁陽學長與欣樺，從儀器安置到實驗的順利進行，是你們的陪伴與幫助，我們才能一起度過重重難關。感謝中廷學長在我們有困難時，熱心地伸出援手，讓我們及早解決問題。感謝宏道學長、盈秀學姐在最後這段時間，藉由理論計算，幫助我們推演理論模型。感謝明峰學長，不論是實驗或是電腦的問題都可以與你討論且獲得解答，獲益良多。還有靈櫻、欣樺，和你們在同一個實驗室當同學真的很幸福，你們倆的溫暖關懷，還有那一次次彷彿可以聊到天荒地老的情景我都記得。最後，最要感謝的是我的爸爸媽媽，是您們不辭辛苦的養育之恩，才能讓我無後顧之憂地完成學業，電話另一端傳來您們的叮嚀與關心，百分百的支持都讓我好感激，爸、媽，謝謝您。

實驗室的各位夥伴，未來的路，我們仍要彼此勉勵、各自在不同崗位努力吧!

目錄

| | |
|---|-----------|
| 摘要 | i |
| Abstract..... | ii |
| 致謝 | iii |
| 目錄 | iv |
| 第一章 簡介 | 1 |
| 1.1 研究動機..... | 1 |
| 1.2 矽晶體結構..... | 2 |
| 1.2.1 矽(100)切面..... | 2 |
| 1.3 氯化碘(Iodine monochloride)..... | 5 |
| 1.4 相關文獻 | 6 |
| 1.4.1 氯化碘分子在矽(111)-7×7 面上的吸附行為 | 6 |
| 1.4.2 溴化碘分子在矽(111)-7×7 面上的吸附行為 | 8 |
| 1.4.4 氯化氫分子在矽(100)-2×1 面上的吸附行為 | 10 |
| 第二章 實驗儀器操作與原理..... | 11 |
| 2.1 真空系統 | 11 |
| 2.1.1 真空元件介紹 | 11 |
| 2.1.2 真空系統之抽氣程序與氣壓維持 | 14 |
| 2.2 量子穿隧效應 | 18 |
| 2.3 掃描穿隧顯微術(Scanning tunneling microscopy : STM)..... | 21 |
| 2.3.1 掃描穿隧顯微鏡構造 | 21 |
| 2.3.2 掃描穿隧顯微鏡之影像擷取 | 24 |
| 2.4 探針製作、樣品製備與其溫度量測 | 26 |
| 2.4.1 探針製作 | 26 |
| 2.4.2 矽(100)樣品實驗前之準備程序..... | 29 |

| | |
|---------------------------------------|-----------|
| 2.4.4 樣品之溫度量測 | 31 |
| 2.5 樣品製備 | 33 |
| 第三章 實驗結果與討論 | 34 |
| 3.1 前言:..... | 34 |
| 3.2 高通量氯化碘分子在矽(100)面上之吸附反應研究 | 35 |
| 3.2.1 實驗步驟:..... | 35 |
| 3.2.2 實驗結果:..... | 36 |
| 3.2.3 分析與討論:..... | 38 |
| 3.3 低通量氯化碘分子在矽(100)面上之吸附反應研究 | 52 |
| 3.3.1 實驗:..... | 52 |
| 3.3.2 實驗結果與分析:..... | 53 |
| 3.4 實驗檢討與改進:..... | 59 |
| 第四章 結論 | 61 |
| 附錄A 氯化碘分子於矽(111)面上之STM影像 | 63 |
| A.1 樣品製備 | 63 |
| A.1.1 實驗前樣品之準備程序 | 63 |
| A.1.2 實驗曝氣 | 64 |
| A.2 實驗結果 | 64 |
| 參考文獻..... | 68 |

第一章 簡介

1.1 研究動機

在半導體工業，矽單晶是容易獲得之高品質共價鍵晶體樣品；而氯化碘分子為一典型的相異原子所構成之雙原子鹵素分子(Heteronuclear diatomic molecule)。有別於相同原子構成之雙原子分子(Homonuclear diatomic molecule)於表面上的吸附研究[1-5]，我們更想知道相異原子之雙原子分子吸附於表面後將如何[5-8]？兩種不同的原子都可吸附於表面嗎？兩種原子彼此間有無競爭關係？在表面上是形成規則排列嗎(如圖 1.1.1 所示)？於是我們利用具原子級影像解析的掃描穿隧顯微鏡為工具，選擇氯化碘分子作為實驗對象，在曝露過氯化碘氣體分子的矽表面上直接攝取原子影像，觀察與分析氯與碘這兩種不同的吸附原子在矽晶表面上形成有序的排列，藉此瞭解雙原子分子在共價鍵晶面上的詳細化學吸附過程。

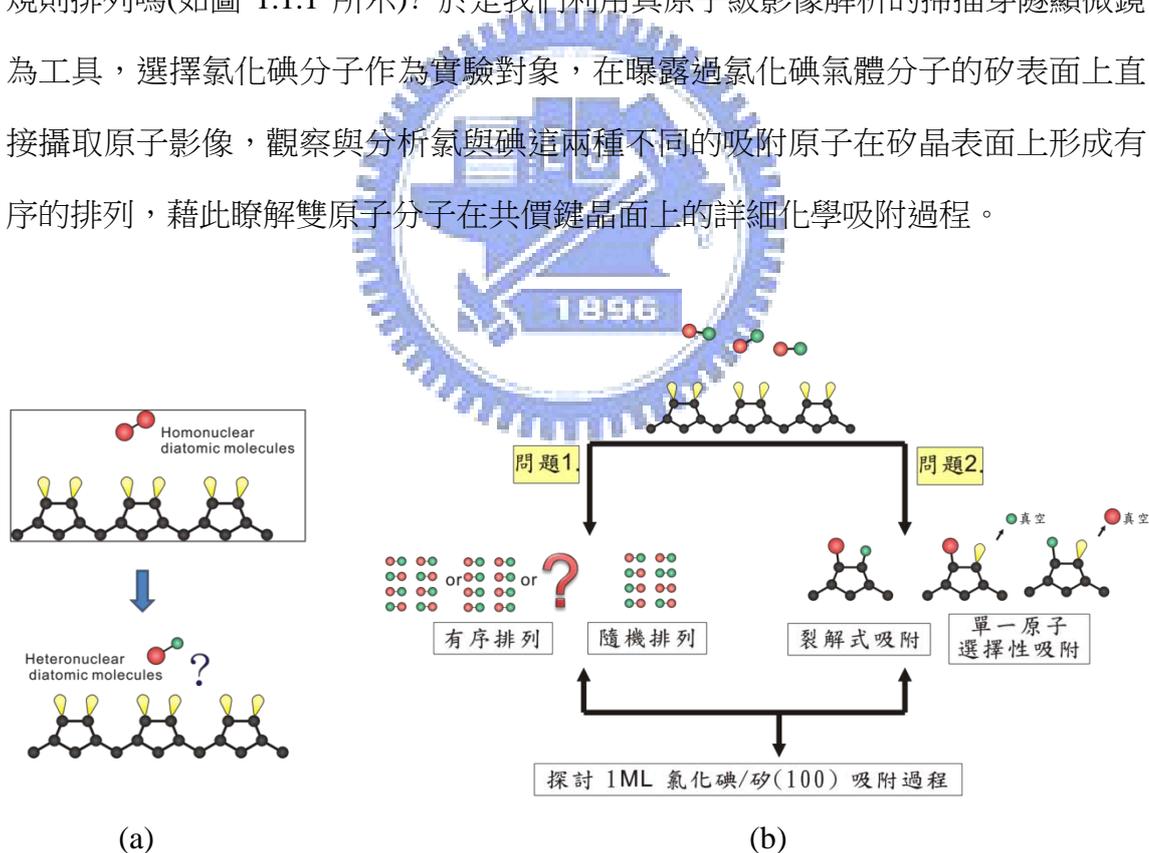


圖 1.1.1 本實驗動機示意圖。圖(a)為以相同原子組合之雙原子分子出發，探討相異原子組合之雙原子分子在表面上的吸附情形。圖(b)則表示我們想藉由實驗來探討的問題。

1.2 矽晶體結構

矽的晶體是鑽石結構(Diamond structure)，其空間晶格為面心立方(Face-centered cubic: FCC)，如圖 1.2.1 所示。晶格常數 $a = 5.43 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$)，為傳統立方的邊長。在週期表上，矽屬四價元素，所以它是四面體的共價鍵結。

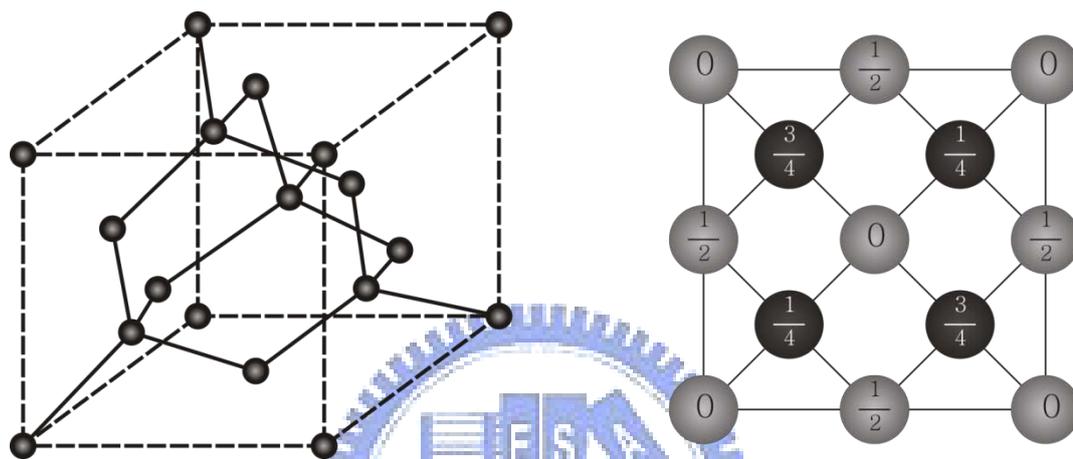


圖 1.2.1 圖(a)為矽晶體鑽石結構圖。圖(b)為矽晶體鑽石結構之上視圖。圖上的數字代表: 以底面為基準，設為零，鑽石結構中每個矽原子與底面的相對距離。

沿著圖 1.2.1 立方體不同的切面切割，可得表面結構不同的矽晶面，本實驗使用的樣品為延著(100)方向作切割的矽(100)晶面，於 1.2.1 小節介紹之。

1.2.1 矽(100)切面

矽晶體延(100)方向做切割，破壞了其共價鍵鍵結(covalent bonds)，可以得到矽(100)晶體。矽(100)表面的每一個原子剩下兩個共價鍵與下層原子結合，另兩個位於斷裂切面上的共價鍵則形成兩個活性鍵軌域 (dangling-bond orbitals)，如圖 1.2.2 所示。

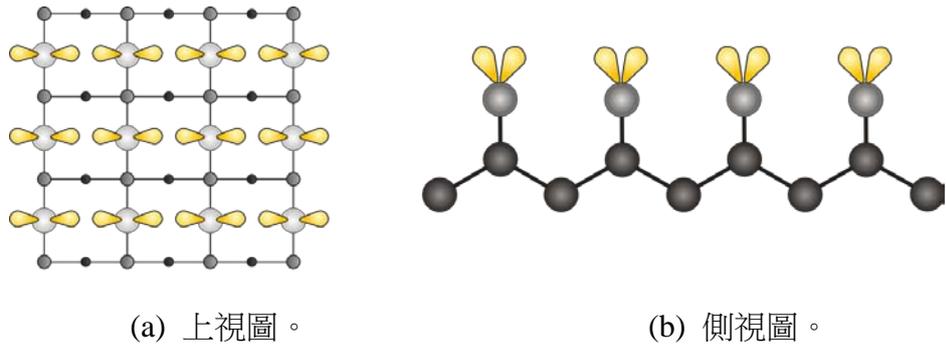


圖 1.2.2 圖(a)為矽(100)重構前表面之上視圖。圖上圓圈越小表示為越內層的原子，塗上黃色、樣貌如兔子耳朵者即為表面活性鍵。圖(b)為矽(100)重構前表面之側視圖。

由於此狀態具高度不穩定性，表面將重構(Reconstruct)以降低能量。重構後兩兩矽原子靠近鍵結，稱之形成雙原子單體(Dimer)，見圖 1.2.3。此舉並不造成幾何上的大改變，也不需要增加原子數目以完成重構。雙原子單體結構中，四個活性鍵之其中兩個形成 σ 和 σ^* 電子態，另兩個活性鍵則形成 π 和 π^* 電子態，如圖 1.2.4 所示。此為矽(100) - 2×1 結構[9]。而雙原子單體延伸即雙原子單體行(Dimer row)。

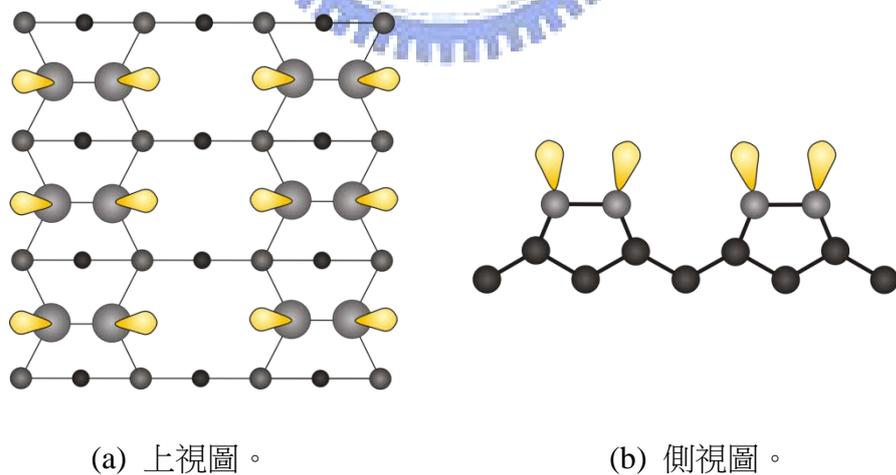


圖 1.2.3 圖(a)為矽(100) - 2×1 ，重構後表面之上視圖。圖上圓圈越小表示為越內層的原子，塗上黃色、樣貌如兔子耳朵者即為表面活性鍵。圖(b)為矽(100) - 2×1 ，重構後表面之側視圖。

π 和 π^* 鍵結非常微弱，外來吸附原子一旦靠近矽(100)– 2×1 表面，很容易打斷此鍵結，進而吸附在表面上，見圖 1.2.5 所示。以氯氣雙原子分子為例，當氯氣雙原子分解且飽和吸附於矽(100)表面上時，表面每一個矽原子皆與單個氯原子鍵結，可稱氯氣的曝氣量為 1 ML，且此表面結構為：氯/矽(100)– 2×1 。

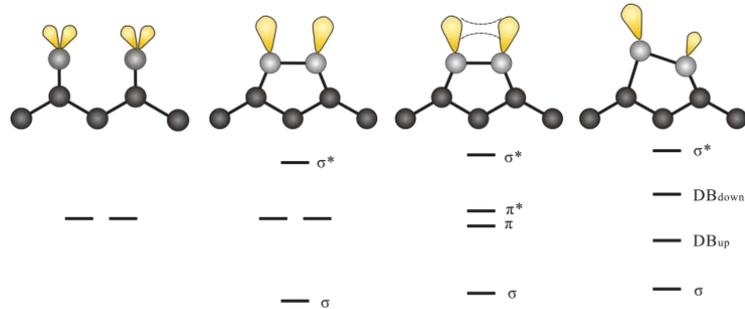


圖 1.2.4 矽(100)表面重構之能階表示圖。



圖 1.2.5 矽(100)– 2×1 表面重構後之鍵結表示圖。

沿著矽(100)的方向，作小角度 α 的切割時，矽(100)– 2×1 表面可得兩種不同的台階結構(Step structure)，稱為A台階(S_A)和B台階(S_B)。其中雙原子單體行排列與台階邊緣平行者稱為A台階，台階邊緣較為平整；雙原子單體行排列與台階垂直者稱為B台階，台階邊緣成不規則鋸齒狀。兩兩相鄰台階，雙原子單體行均互相垂直，如圖 1.2.6 所示。

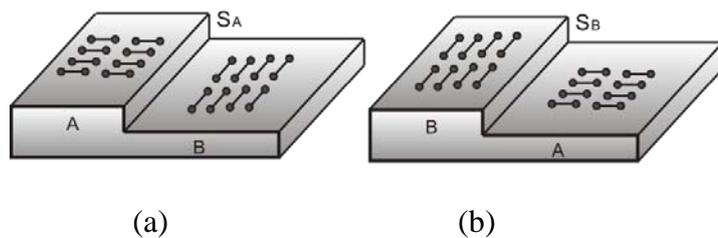


圖 1.2.6 矽(100)– 2×1 表面之台階圖示。圖(a)為 A 台階；圖(b)為 B 台階。

1.3 氯化碘(Iodine monochloride)

本實驗所使用的氯化碘合成物(synthesis)取自德國默克股份有限公司。氯化碘合成物在室溫下為黑棕色濃稠液體狀，溶點為 26 °C，沸點為 97 °C，化學式為 ICl，每一個分子是由一個氯原子和一個碘原子以共價鍵結合而成，其分子量為 162.36 g/mol，室溫下的蒸氣壓約為 40 torr[10]。

在氯化碘分子中，氯原子的電負度比碘原子還強，因此，氯原子較為帶負電，而碘原子較為帶正電，是為極性分子。如圖 1.3.1 所示。另外製表(表 1.3.1)標示氯化碘分子的鍵能、鍵長以及與矽原子鍵結後，碘、矽原子間和氯、矽原子間鍵能與鍵長的實驗值。由矽、氯以及矽、碘之鍵能可以推測氯化碘分子吸附於矽表面為自發性反應(Spontaneous)，且裂解式吸附($2.08 \text{ eV} < 3.95 \text{ eV} + 2.34 \text{ eV}$)以及單一原子選擇性吸附($2.08 \text{ eV} < 3.95 \text{ eV}$ 且 $2.08 \text{ eV} < 2.34 \text{ eV}$)均可能發生。

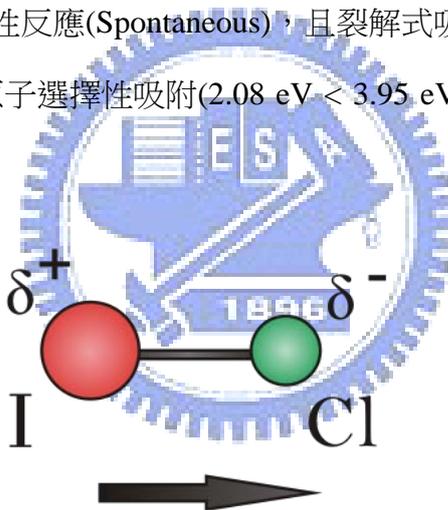


圖 1.3.1 氯化碘極性分子示意圖。由於氯原子電負度較強，因此較帶負電；相對的，碘原子較帶正電。

| | 氯化碘 | 氯-矽原子間 | 碘-矽原子間 |
|----|---------|---------|---------|
| 鍵能 | 2.08 eV | 3.95 eV | 2.34 eV |
| 鍵長 | 2.32 Å | 2.02 Å | 2.44 Å |

表 1.3.1 氯化碘分子，氯、矽原子間，以及碘、矽原子間的鍵能與鍵長。

1.4 相關文獻

1.4.1 氯化碘分子在矽(111) – 7 × 7 面上的吸附行為

Kummel 等人，利用超聲波分子束(monoenergetic supersonic molecular beams)載裝氯化碘分子，在室溫下成長氯化碘分子於矽(111) – 7 × 7 表面上[7]。利用掃描穿隧顯微鏡(STM)觀測吸附位置，以分析氯化碘分子是裂解式吸附(dissociative adsorption)或選擇式吸附(abstractive adsorption)；同時也利用歐傑電子能譜儀(AES)對吸附原子定量，得碘原子和氯原子之吸附數量比。

在使用掃描穿隧顯微鏡得到的圖像裡，他們發現氯化碘分子低覆蓋率(Low coverage)時，(覆蓋率為表示吸附數量的多寡，當所有可反應的樣品表面原子都吸附上外來吸附物，稱此覆蓋率為 1 ML, 1 monolayer。)吸附物只會吸附於矽(111) – 7 × 7 表面之最上層原子(adatom)的活性鍵(dangling bonds)，為圖 1.4.1(a)中黑色鍵頭所指暗點，其餘則是尚未與吸附物鍵結的矽(111) – 7 × 7 最上層原子(adatom)之活性鍵(dangling bonds)。計數這些吸附物，不論入射分子的數量多寡，氯化碘分子在低覆蓋率的情況下(氯化碘分子約佔 0.02 ~ 0.06 ML)，單一個吸附原子占 58 %，鄰近的成對吸附原子占 28 %，而三個以上成群出現的吸附原子占 14 %。單一個吸附原子的數量，反映了氯化碘分子在此覆蓋率下有選擇式(Abstractive)吸附的傾向。

而從歐傑電子能譜圖，解析出吸附原子中有碘原子數量較多的情況，碘原子: 氯原子 = 1 : 0.3；稱此為具「碘原子選擇性(I-selective)」吸附。

作者對此實驗結果的解釋為：氯化碘分子的最高占據分子軌域(HOMO)有百分之七十位於碘原子上，而價電殼層電子雲密度百分之六十位於碘原子上，見圖 1.4.2。所以當氯化碘分子靠近樣品表面的同時，分子會轉為碘原子端朝下，因此碘原子與矽原子之半填滿活性鍵鍵結，接著氯化碘分子的鍵結斷裂，氯原子則回到真空中，為選擇性吸附行為。作者宣稱這種吸附模式主宰了整個低覆蓋率的表面，即便以能量的觀點而言，這種吸附行為所釋放的熱量是最少的，見圖 1.4.3 之

1.1 式。

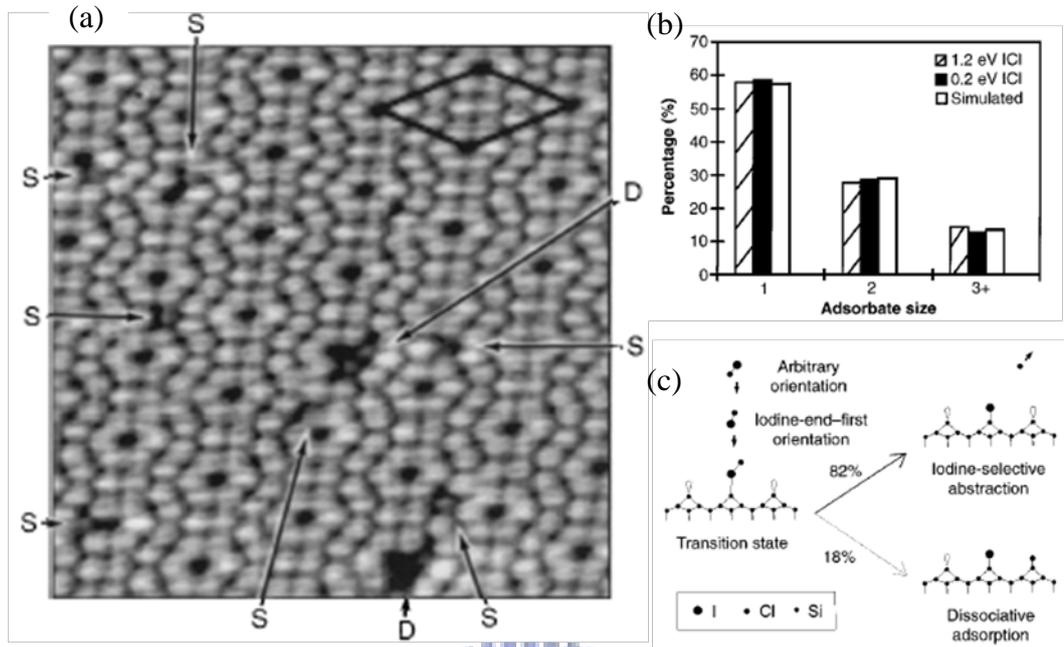


圖 1.4.1 圖(a)為氯化碘/矽(111) - 7×7 0.028 ML 之 STM 影像圖。圖中 S 表示單一個吸附物原子，D 為鄰近的兩個吸附原子，但無法由此影像分辨原子種類。掃圖時樣品偏壓為+2 V，穿隧電流為 0.48 nA，氯化碘分子入射的能量為 1.2 eV。圖(b)為計數 STM 影像中原子數量與模擬結果比較圖。圖(c)表示了：氯化碘分子覆蓋率為 0.051 ML 時，選擇式吸附(82 %)為主要的吸附模式。



圖 1.4.2 左圖：氯化碘分子最高占據分子軌域(HOMO)。右圖：氯化碘分子價電殼層(Valence shell)之電子雲密度。

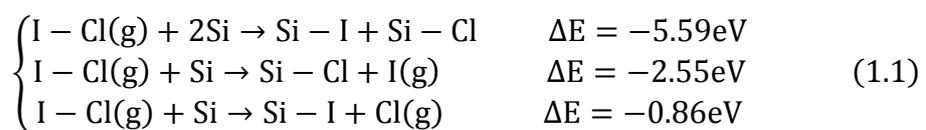


圖 1.4.3 裂解式與選擇性吸附後所釋放的能量。

1.4.2 溴化碘分子在矽(111)–7×7 面上的吸附行為

同樣 Kummel 的團隊，在室溫下，使用超聲波分子束(monoenergetic supersonic molecular beams)載裝溴化碘分子，使成長於矽(111)–7×7 表面上。利用掃描穿隧顯微鏡(STM)觀測吸附位置，見圖 1.4.4，與歐傑電子能譜確定溴原子與碘原子吸附物的數量[8]。

他們發現溴化碘分子在矽(111)表面上的吸附情形不同於氯化碘分子。定量來說，不論曝氣的覆蓋率為多少，溴原子與碘原子的數量比幾乎為 1：1，沒有原子選擇性吸附；定性而言，溴化碘分子吸附模式仍以選擇式吸附為主。入射溴化碘分子能量為 0.15 eV 和 0.82 eV 時，選擇式吸附機率分別為 0.90 ± 0.03 與 0.77 ± 0.03 。

為什麼會有不同於氯化碘分子的吸附模式呢？此論文作者計算了溴化碘分子之分子軌域後，發現溴化碘分子的最高占據分子軌域(HOMO)是平均且對稱地分佈於溴原子和碘原子上，見下圖 1.4.5。

所以當少量溴化碘分子靠近矽(111)表面時，分佈於溴原子或碘原子之最高占據分子軌域(HOMO)均可與表面矽原子之半滿懸空鍵(Dangling bonds)反應，同時存在著溴原子與矽原子半滿懸空鍵鍵結， $\text{Si}\dots\text{Br}\dots\text{I}(\text{s})$ ；或是碘原子與矽原子半滿懸空鍵反應， $\text{Si}\dots\text{I}\dots\text{Br}(\text{s})$ ，這兩種過度態(Transition state)。接著，此過度態的溴化碘分子鍵斷裂，未與矽鍵結之末端碘或溴原子彈出，回到真空層，為選擇式吸附。提高溴化碘分子吸附數量至把整個表面曝滿也是如此。由於溴原子或碘原子先吸附的機率參半，再加上少量由裂解式(Dissociative)吸附反應產生的溴原子和碘原子，定量而言，溴和碘原子吸附物之數量比為 1：1。同時將溴化碘分子在矽(111)面上所有可能的吸附模式以圖 1.4.6 表示之。

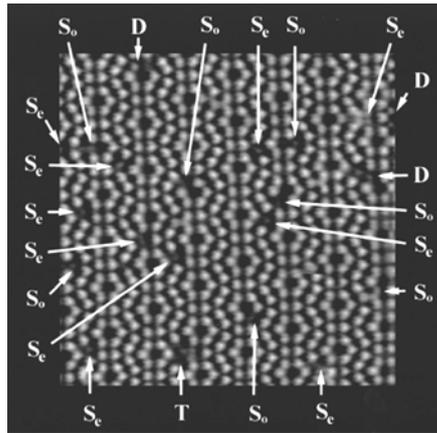


圖 1.4.4 溴化碘分子在矽(111)面上的 STM 影像圖。圖中 S 表示單一個吸附物原子，D 為鄰近的兩個吸附原子，但無法由此影像分辨原子種類。掃圖時樣品偏壓為+0.8 V，穿隧電流為 0.48 nA，氯化碘分子入射的能量為 0.82 eV。

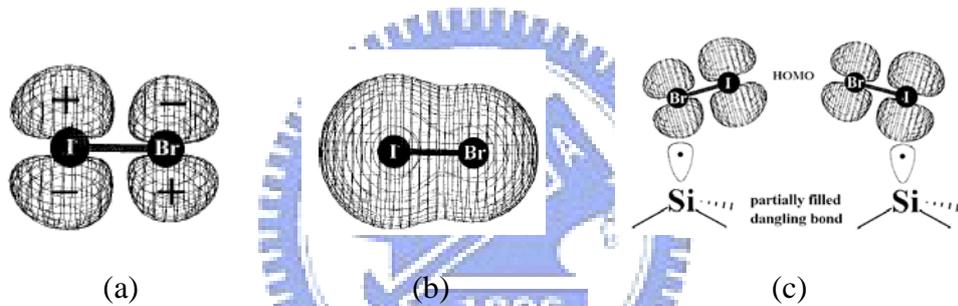


圖 1.4.5 圖(a)為溴化碘分子之最高占據分子軌域(HOMO)。圖(b)表示價電殼層之電子雲分佈。圖(c)為當溴化碘分子接近矽原子時，幾乎對稱的 HOMO 平均地分佈於溴原子或碘原子上，因此溴或碘原子與矽原子半滿懸空鍵鍵結之機率參半。

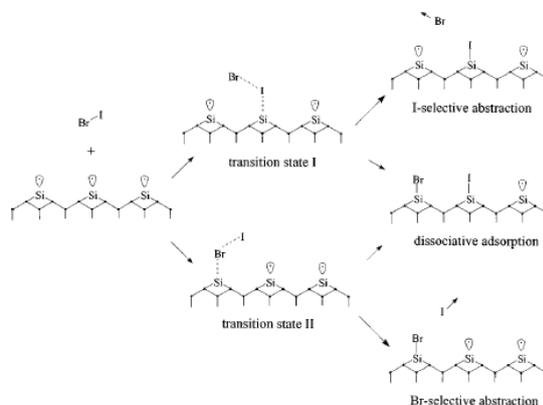


圖 1.4.6 溴化碘分子在矽(111)面上所有可能的吸附模式。

1.4.4 氯化氫分子在矽(100) – 2×1 面上的吸附行為

在 Lin 的實驗室，使用掃描穿隧顯微鏡，從事相異原子所構成之雙原子分子 – 氯化氫於矽(100)表面的吸附研究[11]。他們發現氯化氫分子吸附於矽(100)表面時，裂解式吸附(Dissociative adsorption)為主要傾向，但亦存在氫選擇性吸附(H-selective abstractive adsorption)。同時發現氯化氫分子在低溫下和室溫皆存在氫原子、氯原子交錯排列的區域；室溫時，以氫、氯形成 z 字形排列為主，隨著溫度下降，110K 時，氫、氯交錯之有序排列擴大，由 STM 影像可以觀察到氫、氯形成 c (2×2)的有序區域，散佈在樣品表面上，如圖 1.4.7 所示。考慮氯或氫原子吸附時與表面上已吸附物之間的交互作用(Segment-adsorbate interaction)，計算得之：氯原子與氯原子交錯吸附時，能量小於吸附於同一對矽雙原子單體上之能量，因此，可合理地解釋氯原子在雙原子單體上傾向交錯吸附。

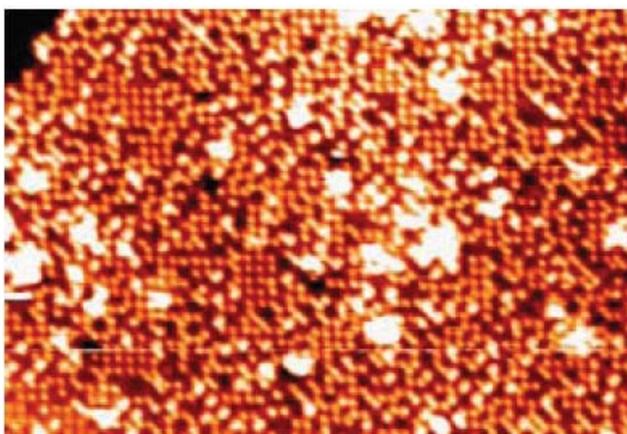


圖 1.4.7 低溫下，1 ML 氯化氫分子吸附於矽(100)表面上。圖上亮點為氯原子，暗點為氫原子，可見氯原子形成之 c (2×2) 區域散佈於表面上。

第二章 實驗儀器操作與原理

2.1 真空系統

將固定空間內的氣體排出使小於一大氣壓(atm)，稱為真空。描述真空狀態的單位是壓力單位，常用者有：torr、Pa、mbar；而本實驗所使用壓力單位為 torr，一大氣壓定義為 760 torr。一般而言，依排出氣體量的多寡來定義不同的真空度，分為以下四個階段：

- (1) 粗略真空(Rough vacuum)，真空壓力範圍自 760 - 1 torr 稱之。
- (2) 中度真空(Medium vacuum)，真空壓力範圍自 1 - 10^{-3} torr稱之。
- (3) 高真空(High vacuum)，真空壓力範圍自 10^{-3} - 10^{-7} torr稱之。
- (4) 超高真空(Ultra-high vacuum)，真空壓力範圍自 10^{-7} - 10^{-10} torr稱之。

本實驗之樣品置備、樣品曝氣、STM掃描取圖，都是在 10^{-10} torr之超高真空環境下完成。



2.1.1 真空元件介紹

下列為本實驗所需之超高真空元件，分別介紹之：

- (1) 真空腔(Vacuum chamber): 由不鏽鋼所製成的腔體，包括主真空腔(Main chamber)和傳動真空腔(Transport chamber)，如圖 2.1.1 所示。樣品製備與實驗皆在主真空腔，傳動真空腔則是用來運送樣品與探針進出主真空腔與外界。利用真空幫浦抽氣使真空腔體達超高真空，壓力最好可至 1.2×10^{-10} torr。
- (2) 離子真空計(Ion gauge): 用來量測真空腔的氣壓，量測範圍為 10^{-1} - 10^{-12} torr。利用熱燈絲所產生的電子，經過電場加速，撞擊氣體分子使之離子化。計算這

些離子化的的氣體分子數量，換算相對離子流大小，可得真空壓力大小。

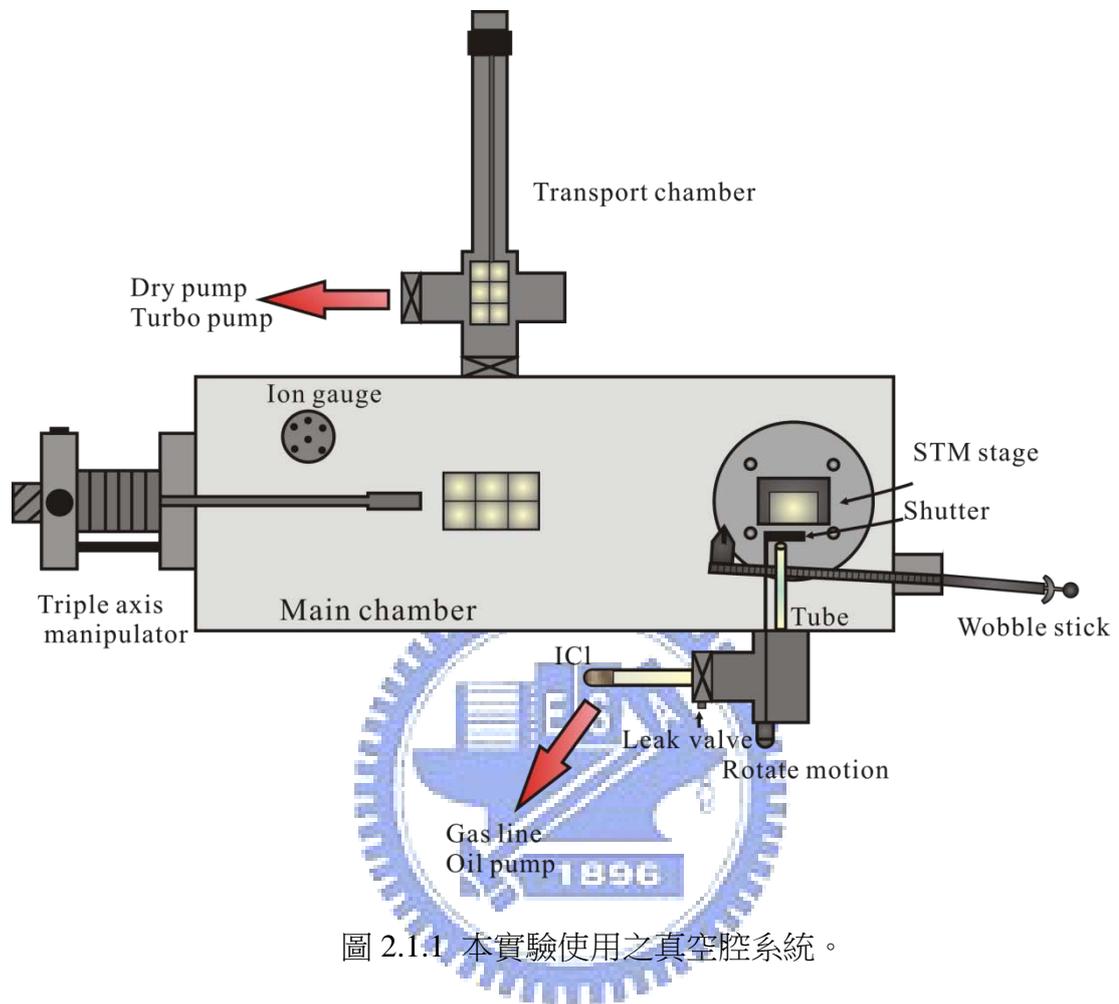


圖 2.1.1 本實驗使用之真空腔系統。

(2) 真空幫浦(Vacuum pump): 減少固定空間內的氣體量使小於一大氣壓(atm)所使用的工具即真空幫浦。根據不同的抽氣方式，區分為排氣式和儲氣式幫浦。前者是將真空腔體中的氣體排出至大氣；後者則是經物理或化學作用讓氣體永久或暫時地吸附在真空腔腔體內。以下介紹本實驗所使用的真空幫浦。

- a. 機械幫浦(Mechanical pump): 工作範圍為 1 atm到 10^{-3} torr。利用進氣、壓縮、隔絕、排氣之循環程序將氣體排出。常作為高真空系統之前期粗抽幫浦。
- b. 旋轉渦輪幫浦(Turbo pump): 工作範圍為 10^{-2} 至 10^{-9} torr。利用高速旋轉的葉片，將動能傳遞給真空腔內的氣體分子，使原本朝任意方向運動的氣體分子得到額外的速度分量，改朝向排氣口處排出。

- c. 離子幫浦(Ion pump): 工作範圍為 10^{-3} 至 10^{-11} torr, 適用於高真空與超高真空系統。離子幫浦腔體內含八個圓管狀陰、陽極單元, 利用兩片高壓電版(約 5000 V)使自由電子由陰極向陽極移動, 移動的同時, 自由電子和腔體內部的氣體分子碰撞且使氣體分子成為帶正電的離子, 同時產生另一顆自由電子。這些先後產生的電子繼續往陽極運動且不斷地和腔內氣體分子碰撞, 帶正電的離子化氣體則是往陰極移動, 撞上陰極的鈦板, 發生鈦濺射反應, 這些濺射出來的活性鈦與氣體離子反應後形成固態化合物狀的鈦膜, 附著於腔壁上, 或是有些帶正電的氣體離子撞擊陰極後就深埋其中, 以達到抽氣效果。至於外加磁場, 則是用來增加自由電子的運動軌跡(螺旋狀), 使碰撞機率增加, 以提高抽氣速率。為增加離子幫浦的使用期限, 應注意以下兩點: 1. 工作壓力最好小於 10^{-6} torr 2. 烘烤離子幫浦時溫度不要超過 220°C , 避免離子幫浦內的磁鐵被消磁。
- d. 鈦昇華幫浦(Titanium sublimation pump): 工作範圍為 10^{-4} torr 以下。對鈦絲通電流, 使鈦絲發熱且昇華為鈦蒸氣, 並在幫浦的腔壁上形成鈦膜。由於鈦的活性很強, 腔體內的氣體分子將吸附於鈦膜上, 形成固體化合物, 進而使主真空腔內部的氣壓下降。

2.1.2 真空系統之抽氣程序與氣壓維持

本實驗環境需求為超高真空，為使主腔體達超高真空環境，必須串連多個幫浦抽氣，如圖 2.1.2 所示，為本實驗真空系統。主真空腔串連粗抽乾式幫浦、渦輪旋轉幫浦、鈦昇華幫浦以及離子幫浦。幫浦抽氣再加上高溫烘烤已達潔淨且超高真空的環境要求。抽氣與烘烤的步驟以下敘述之，同時附上升溫與降溫時，氣壓與烘烤時間的參考曲線圖。

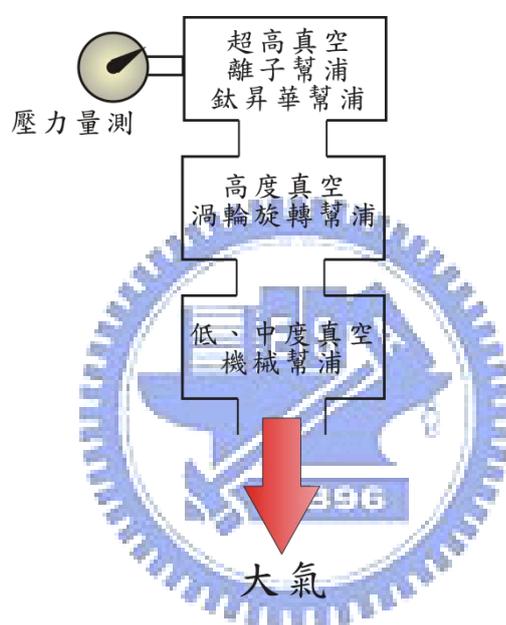


圖 2.1.2 真空幫浦之串連示意圖。

(1) 真空腔開始抽氣：

傳動真空腔連接粗抽幫浦(本實驗使用乾式幫浦)抽氣，真空腔體氣壓由一大氣壓降至粗略真空。待氣壓達渦輪旋轉幫浦之工作的範圍， 10^{-3} torr 以下，啟動渦輪旋轉幫浦，持續運作 24 小時後，真空腔氣壓可達高度真空，約停留在 10^{-7} torr 附近，不再下降。

(2) 烘烤(Baking)真空腔：

為使主真空腔達超高真空，必須藉烘烤真空腔體使附著於壁上的水氣及其他氣體因受熱而離開腔壁，進而被抽出真空腔體外。烘烤初期，由於真空腔體內水

氣及其他氣體含量很大，氣壓上升很快，溫度應加到 60 °C 至 70 °C 即可。以避免氣壓上升太快且大於 10^{-6} torr，否則將造成真空腔內金屬氧化。

(3) 啟動離子幫浦：

升溫至 60、70 °C 後，即可啟動離子幫浦，以幫助降低真空腔內的氣壓。根據氣壓決定升溫幅度，最後均勻的提高真空腔溫度至 100 °C ~ 120 °C。

(4) 烘烤 24 小時：

當真空腔溫度均勻的保持在 100 °C ~ 120 °C，可關閉主真空腔與傳動真空腔之間的閥門，並關閉渦輪旋轉幫浦，讓主真空腔在此溫度下烘烤 24 小時。

(5) 真空腔冷卻：

主真空腔烘烤 24 小時後，觀察離子幫浦的離子電流與氣壓不再大幅改變，即可停止烘烤，等待主真空腔冷卻，此時配合鈦昇華幫浦抽氣可幫助主真空腔氣壓下降。最終氣壓可降至 1.0×10^{-10} torr 或更低。



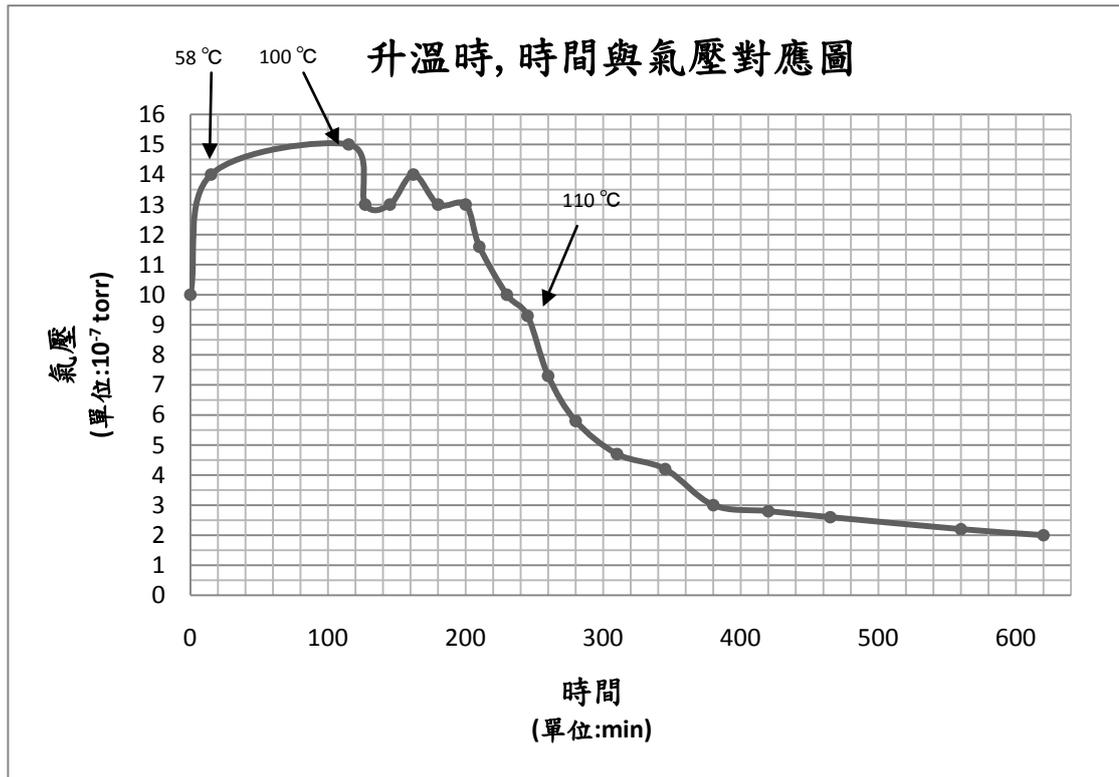


圖 2.1.3 升溫時，真空腔氣壓、時間、溫度關係圖。在圖上可見氣壓呈現先升後降的趨勢。

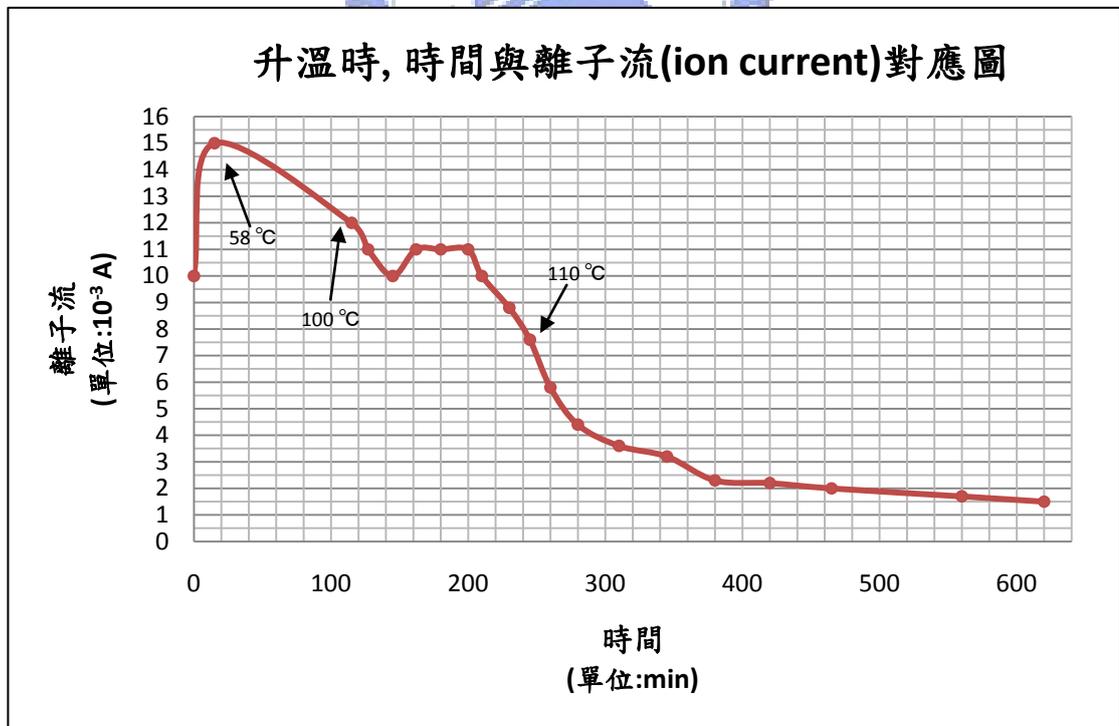


圖 2.1.4 升溫時，真空腔離子流、時間、溫度關係圖。在圖上可見離子流與上圖之氣壓一樣有先升後降趨勢。

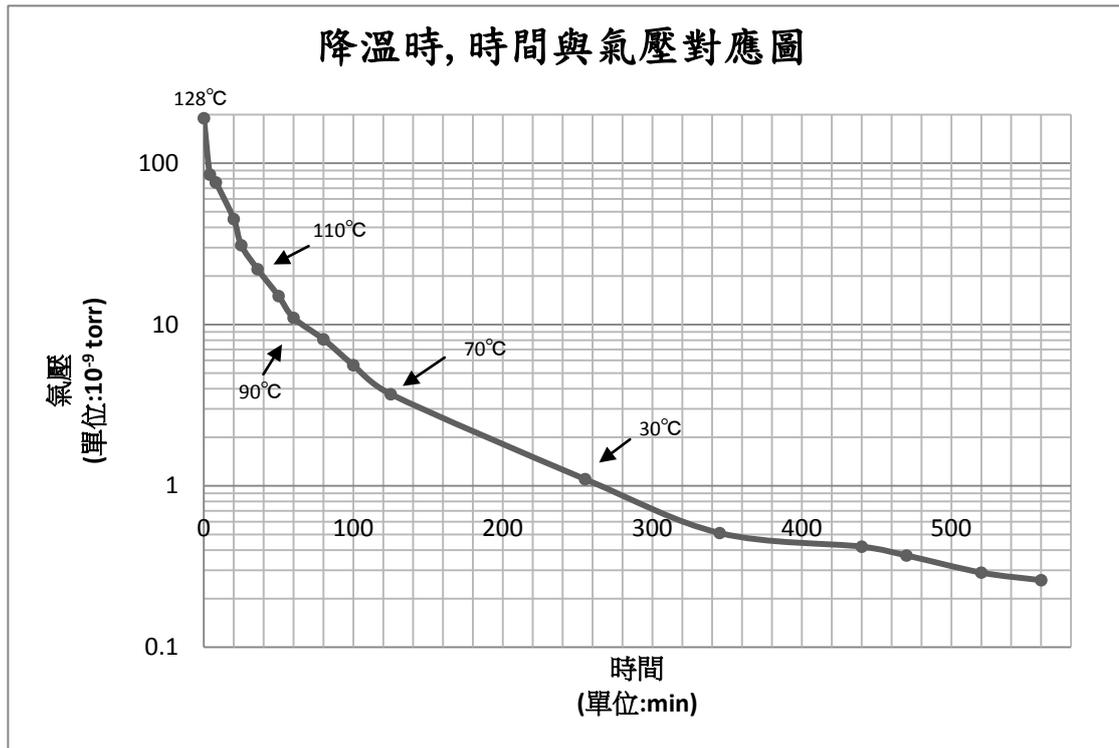


圖 2.1.5 降溫時，真空腔氣壓、時間、溫度關係圖。

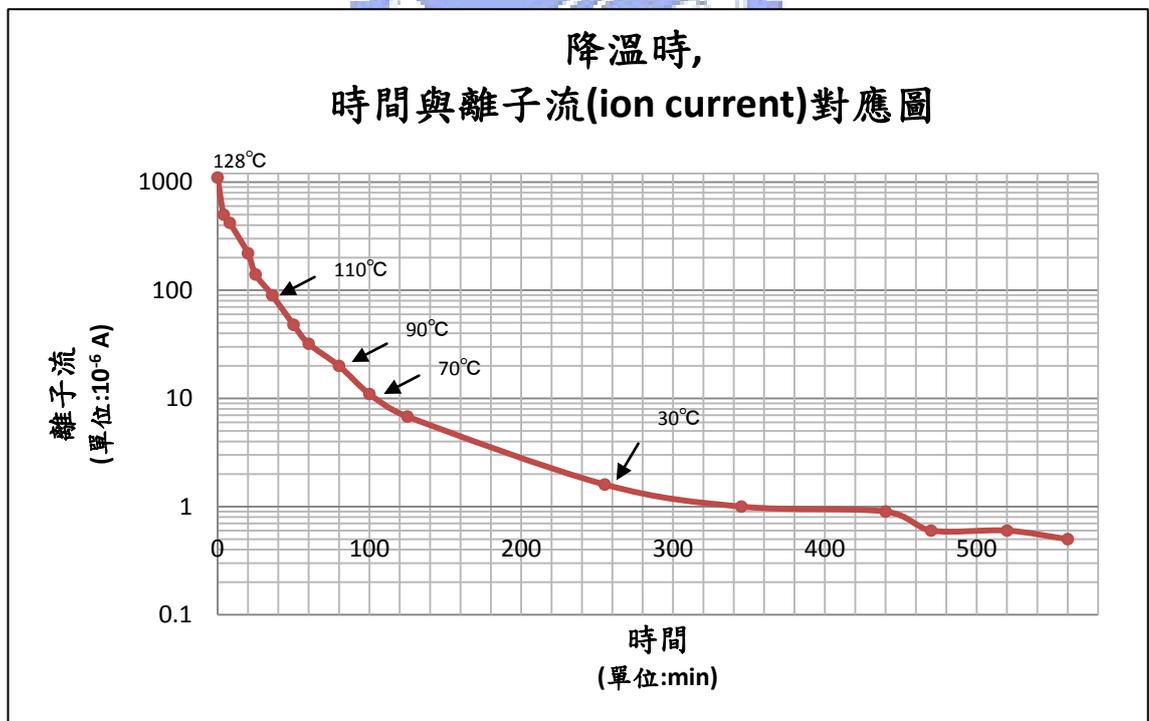


圖 2.1.6 升溫時，真空腔離子流、時間、溫度關係圖。

2.2 量子穿隧效應

依據古典力學理論，當電子總能小於位能壘之能量，電子是不可穿越過去的。但若樣品與探針間距離夠小，此時電子可以穿越能量較高的真空位能壘，也必須用量子力學來解釋這些行為。如下圖 2.2.1 所示為樣品、探針、真空位能壘及電子穿隧效應示意圖。

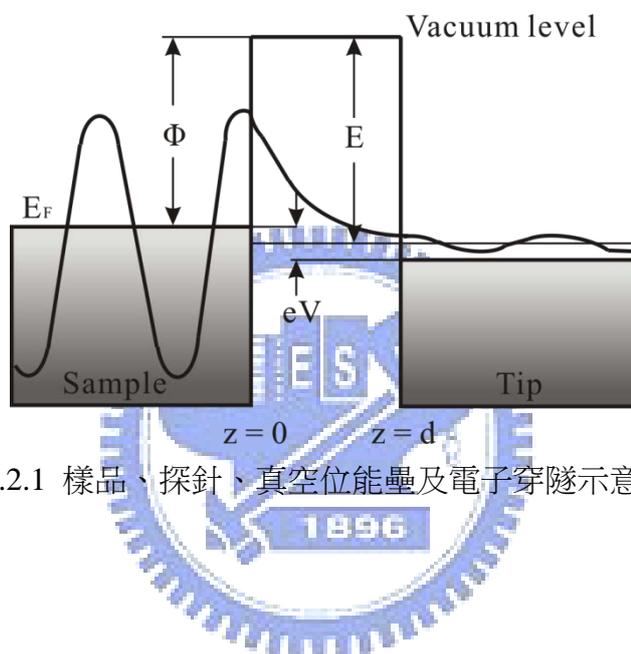


圖 2.2.1 樣品、探針、真空位能壘及電子穿隧示意圖。

這個發生於樣品與探針之間的電子穿隧效應理論簡介如下。由量子力學裡的薛丁格方程(Schrödinger eq.)出發。計算如下圖 2.2.2 所示之一維位能壘問題。其位能可寫成

$$V(z) = \begin{cases} V_0 & 0 < z < d \\ 0 & z < 0 \text{ or } z > d \end{cases} \quad (2.1)$$

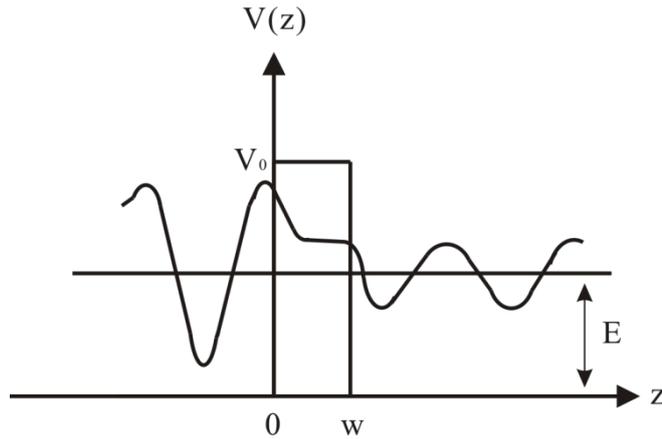


圖 2.2.2 寬度 w ，能量為 V_0 之位能壘及波函數示意圖。

根據位能 $V(z)$ ，寫下其相對應薛丁格方程：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(z) + V(z)\psi(z) = E\psi(z) \quad (2.2)$$

其中 $\psi(z)$ 為電子波函數， $E(z)$ 為電子能量。解此方程式可得波函數如下：

$$\psi(z) = \begin{cases} Ae^{ik_1z} + Be^{-ik_1z} & z < 0 \\ Ce^{k_2z} + De^{-k_2z} & 0 < z < w \\ Fe^{ik_1z} & z > w \end{cases} \quad (2.3)$$

其中

$$K_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad K_2 = \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar} \quad (2.4)$$

將 $z = 0$ 與 $z = w$ 之邊界條件連續性代入(2.3)式，可得穿隧機率 T 。穿隧機率是將穿越位能壘的電子流除以入射的電子流，寫下化簡與近似後的式子，如下所示：

$$T = |F/A|^2 \approx \frac{16k_1^2 k_2^2}{(k_1^2 + k_2^2)^2} e^{-2k_2 w} \quad (2.5)$$

由(2.5)式可知，穿隧機率只和位能壘寬度的指數值成正比。

當樣品導體與探針距離非常靠近，約 $5 \sim 10 \text{ \AA}$ ，樣品導體與探針之電子波函數重疊。加一電場 ($\leq 4 \text{ V}$) 於樣品或探針，即可誘發電子穿越其間之真空位能壘。穿隧電流 (約 $0.01 \sim 50 \text{ nA}$) 大小則和樣品與探針的電子態密度 (density of state)、位能壘能量、與針尖和樣品之距離成正比。如下 (2.6) 式所示：

$$I(r_0, V) \propto \int_{E_F}^{E_F+eV} dE \rho_T(E + eV) \rho_S(r_0, E) T(E, eV) \quad (2.6)$$

其中

$\rho_S(r_0, E)$: 樣品之定點電子態密度

$\rho_T(E, eV)$: 探針之電子態密度

$T(E, eV)$: 電子之穿隧機率 (即 2.5 式)

eV : 樣品或探針上所加的偏壓

掃描穿隧顯微鏡即利用定點量測到的穿隧電流大小，以獲得樣品表面高底起伏圖像。由 (2.5) 與 (2.6) 式，可推得：對一般金屬而言 (功函數約 $4 \sim 5 \text{ eV}$)，樣品與探針間距增加 1 \AA ，則穿隧電流約增大 10 倍。圖 2.2.3 為位能壘寬度與穿隧電流關係圖。

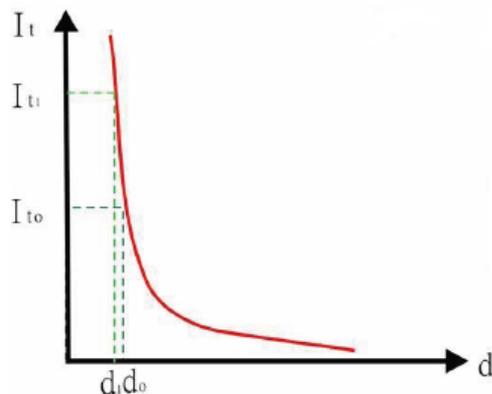


圖 2.2.3 為位能壘寬度與穿隧電流關係圖 [12]。

2.3 掃描穿隧顯微術(Scanning tunneling microscopy : STM)

本實驗為使用掃描穿隧顯微鏡觀測原子解析尺度下的影像，下面將依顯微鏡組成構造與影像擷取模式加以介紹之。

2.3.1 掃描穿隧顯微鏡構造

掃描穿隧顯微鏡由 G. Binnig and H. Rohrer 兩位在 1981 共同發明製作，他們也因此發明而共同獲得 1986 年的諾貝爾物理獎。因應時間而變化的原子解析影像解決了許多凝態物理學、化學與生物學上的問題。

掃描穿隧顯微鏡主要由掃描頭(Scanner)、探針(Tip)、樣品台(Sample stage)、步進器(Stepper)、避震裝置(Vibration isolation)、電子控制系統(Controller)所構成，如圖 2.3.1 所示。各個構造與功能在以下描述之。

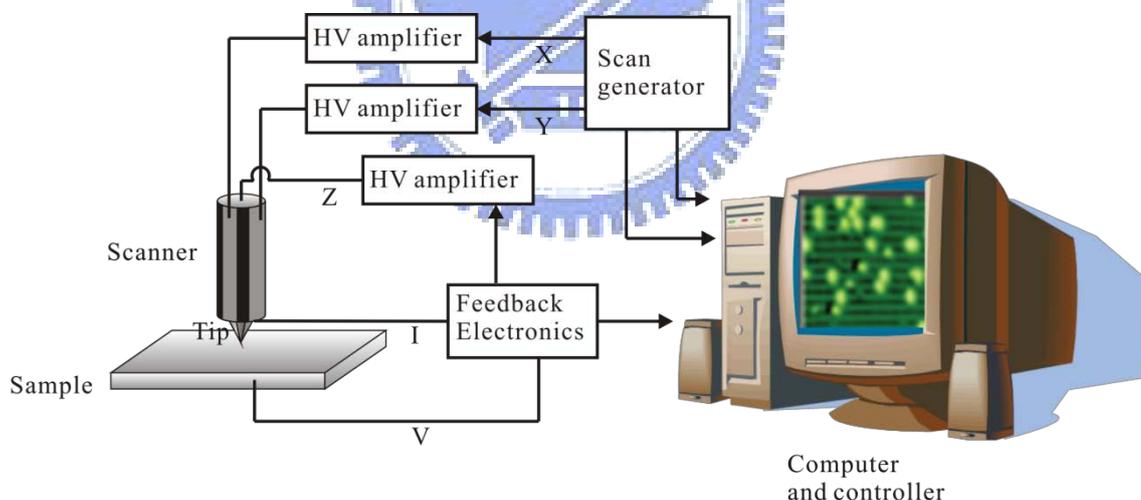


圖 2.3.1 掃描穿隧顯微鏡簡圖。包括掃描頭、探針、樣品台、樣品、回饋電路與控制系統。

(1) 掃描頭(Scanner)：

掃描穿隧顯微鏡的掃描頭以壓電陶瓷(Piezoelectric ceramic)材料製成。壓電陶瓷材料依給定電壓之不同而微小地改變材料長度或厚度，利用此一特性，可以控制掃描頭在樣品表面 x、y、z 方向微小的移動。

(2) 探針(Tip):

直徑 0.5 釐米(mm)的鎢絲(Tungsten),以電化學蝕刻(Electronic etching)的方式,在氫氧化鈉(NaOH)溶液下製成,這樣子可得到直徑約幾百 Å 的針尖。在掃描過程中對探針加以瞬時強電場,可藉此改變針尖結構以得到更高解析的影像。探針製作步驟於 2.4.1 節詳細敘述。

(3) 樣品台(Sample stage):

位於掃描頭的正上方,將製作好的樣品夾至此,即可對樣品進行掃描。

(4) 步進器(Stepper):

負責探針和樣品之間約 1000 Å 的步進距離,且步進頻率必須能夠調節到 1 kHz,以免太耗時。依驅動的方式分為齒輪式(Stepper motor)、尺蠖式(Inchworm)以及滑動式(Slip-stick)等。

(5) 避震裝置(Vibration isolation):

為了維持穩定的電子穿隧間距,對於不同頻率的震動應盡量屏蔽,避免震動影響掃描頭掃描與影像的解析度。本實驗 STM 裝置的避震系統為外避震系統,在真空腔桌面下的四個角落設置氣柱腳(Isolator),持續提供穩定氣體,則氣柱腳撐起桌子,達避震效果。

(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。電路圖標示於 2.3.2(a)。

(7) 邏輯放大器(Logarithmic amplifier):

由於穿隧電流密度 j 與樣品和針尖距離 z 的關係為指數型式,這種非線性的關係使得控制針尖位置變得非常困難,於是透過邏輯放大器將輸入的穿隧電流放大為電壓 V_T 訊號,再轉換成與距離 Z 呈線性關係的電壓訊號 V_L 。電路圖參考圖

2.3.2(b)。

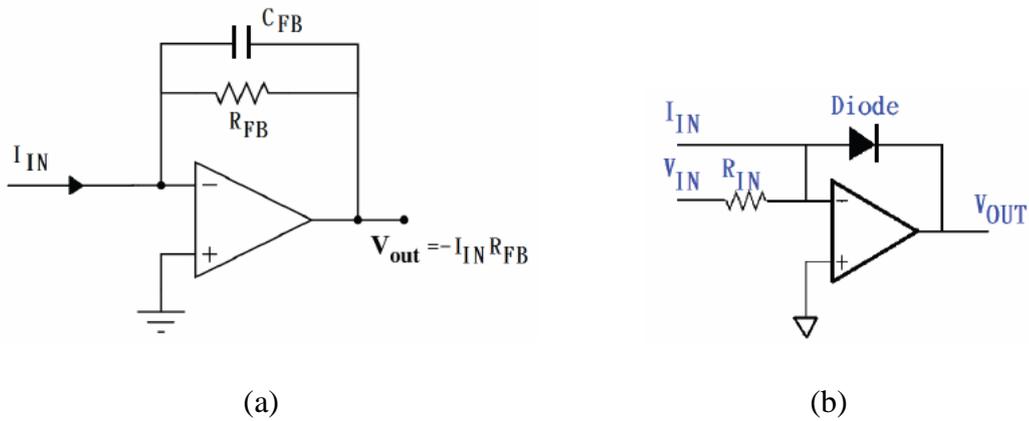


圖 2.3.2 圖(a)為電流放大器電路圖。圖(b)為邏輯放大器電路圖[12]。

(8) 電子控制系統(Electronics and controller):

電子控制系統包含了回饋電路以及電腦介面。回饋電路的主要目的是以差分放大(Differential amplifier)來驅動電子穿隧間距。另外，電子控制系統以多個數位/類比轉換器與電腦連接，用以操縱樣品位置、探針上下、偏壓及電流給定...等控制。今日電腦功能的增控制系統有愈趨數位化的傾向，使儀器的操作更簡單，影像儲存與處理也更方便。

2.3.2 掃描穿隧顯微鏡之影像擷取

根據掃描穿隧顯微鏡擷取影像的模式可分為：定電流取像法(Constant current mode)、定高度取像法(Constant height mode)、電流密度取像法(Current imaging tunneling spectroscopy, CITS)三大類。分別描述如下：

(1) 定電流取像法(Constant current mode):

由於探針與樣品表面之距離和穿隧電流有著十分靈敏的關係，我們可以藉此設定一固定的穿隧電流值(約 1 nA)作為回饋訊號，固定此穿隧電流值即固定了探針和樣品表面間的距離。當探針在樣品表面掃描時，必須隨表面之高低起伏調整其高度(即 z 值)，使穿隧電流維持在我們所設定的固定值上，如圖 2.3.3(a)所示，藉由探針的提升與下降變化來成像，反映了樣品之表面形貌。

(2) 定高度取像法(Constant height mode):

設定一高度值，使探針以此設定值掃描樣品表面，所擷取的影像為穿隧電流值之直接成像。但由於表面高低起伏，將導致探針和樣品表面的距離時大時小，穿隧電流值也隨之改變，如圖 2.3.3(b)所示。該法的好處是可做快速掃描以捕捉表面動態；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。

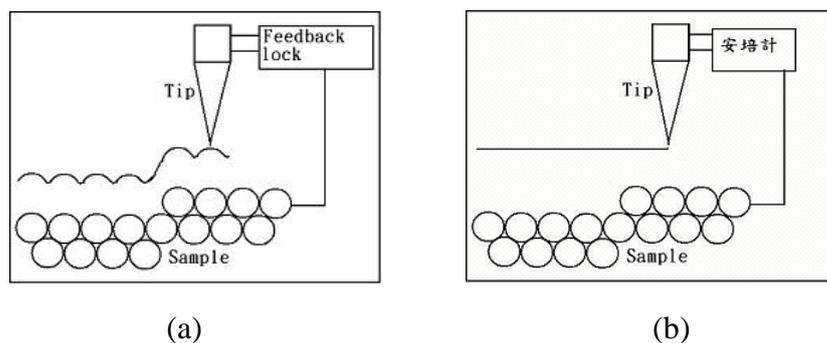


圖 2.3.3 圖(a)為定電流取像法示意圖。圖(b)為定高度取像法示意圖[12]。

(3) 電流密度取像法(Current imaging tunneling spectroscopy, CITS):

結合上述兩種模式，同時引進偏壓調變為取像變數，讓探針在回饋系統的控

制下，於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，但以現代電腦的容量而言，已不成問題。



2.4 探針製作、樣品製備與其溫度量測

2.4.1 探針製作

掃描穿隧顯微鏡所使用的探針好壞與影像的擷取息息相關。針尖的大小及針尖形狀除了影響樣品影像，也影響了樣品的電子態。當探針最尖端為穩定的幾個原子，則探針與樣品間的穿隧電流是穩定的，利用此探針可以取得原子級解析的影像；若針尖為很多原子組成，為多重針，無法獲得原子級解析的影像。同時也要避免針尖表面存在氧化層，否則無法取得清晰影像。

實驗室裡製作探針的方法為電化學蝕刻法(Electronic chemical etching)，探針材料的選定則依儀器剛性訴求為原則，選用直徑 0.5 釐米(mm)、純度 99.99 %的鎢絲(Tungsten)。根據電化學蝕刻所使用之不同電源，分為交流(AC)探針與直流(DC)探針兩種，兩者針尖形貌與探針特性也都不同，如下圖 2.4.1 所示，可以根據實驗所需與個人習慣選擇使用之。本實驗使用 DC 探針，製作過程描述如下。

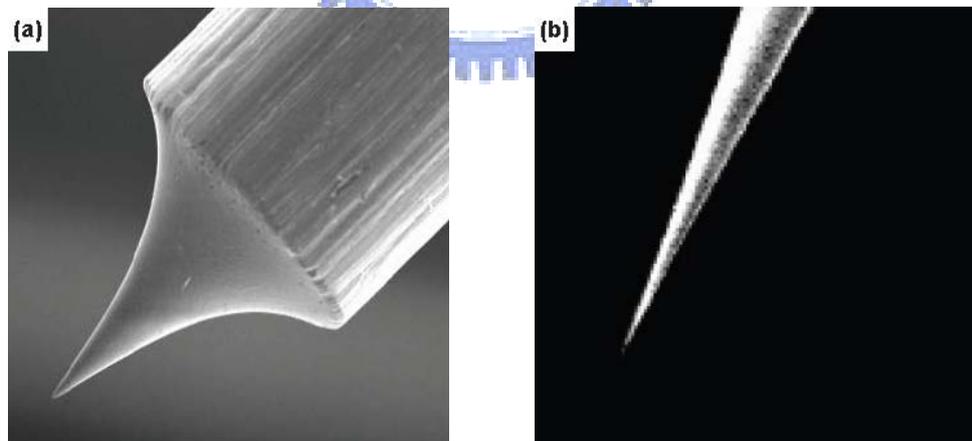


圖 2.4.1 DC 與 AC 探針圖像。圖(a)為 DC 探針；圖(b)為 AC 探針[12]。

DC探針之製作:

取直徑 0.5 mm、長度約 5 mm、純度 99.99 %的鎢絲一段，其一端與直流電源陽極相接，另一端固定於不鏽鋼製的圓環架上，與直流電源陰極相接，裝置如圖 2.4.2 所示。使鎢絲與不鏽鋼環在 10 %氫氧化鈉(NaOH)溶液中進行蝕刻反應[9]。

陽極和陰極的反應如下:

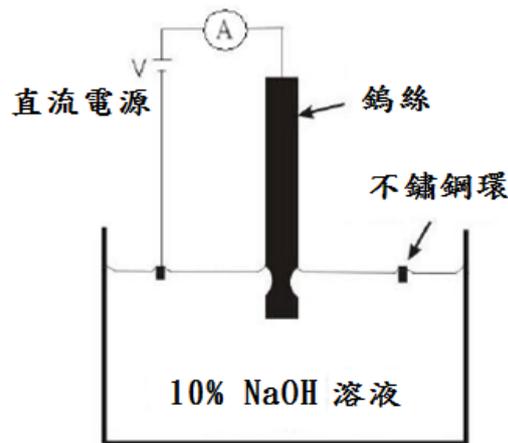
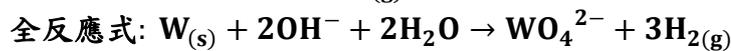
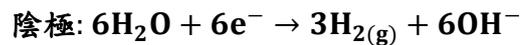
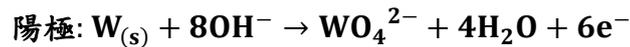


圖 2.4.2 探針製作裝置圖[12]。

製作步驟如下所示:

- (1) 將鎢絲沒入溶液下約 1 mm，給予 15 伏特的電壓 3 ~ 5 秒鐘，目的在於去除鎢絲表面的氧化層，去除氧化層的鎢絲重現原本的金屬光澤。
- (2) 給予電壓 7 伏特，使水溶液中的鎢絲進行蝕刻反應，約略 30 分鐘後，蝕刻處下方的鎢絲段因重力而向下斷裂分離使形成尖端，則 DC 探針製作完成。
- (3) 製作完成的探針浸泡於去離子水 30 分鐘，以溶解探針上的氫氧化鈉溶液，再以甲醇清洗。
- (4) 將完成上述程序的探針插入探針架內(Tip holder)，且確定插得很緊密，如圖 2.4.3 所示。接著置於傳動真空腔，進行抽氣與烘烤程序，目的為使探針上的氧化層跑掉，持續 16 小時後，即可送入主真空腔使用。

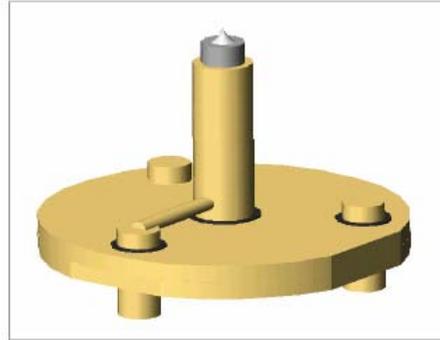


圖 2.4.3 探針與探針架[12]。

為得原子解析的影像，必須製造單一原子的尖端，可以利用以下三種方法清針，以得原子解析探針。描述如下：

- (1) 利用電子束進行電子轟擊(Electron bombard)，將針尖表面髒東西等雜質轟掉。
- (2) 掃描時，針尖輕刮表面，藉針尖與樣品摩擦以甩去髒東西等雜質。
- (3) 掃描時加以瞬時高偏壓(約 3 ~ 5 V)，改變探針尖端原子排列，達針尖重塑。



2.4.2 矽(100)樣品實驗前之準備程序

本實驗樣品為矽(100)切面的晶片(長 8 mm，寬 1 mm，n-type，參雜磷，為高電阻)。樣品置於樣品架上(Sample holder)後，先以高壓氮氣將樣品上的雜質噴除，為初步清潔。接著才將樣品及樣品架放入真空腔系統。樣品架如下圖 2.4.4 所示。

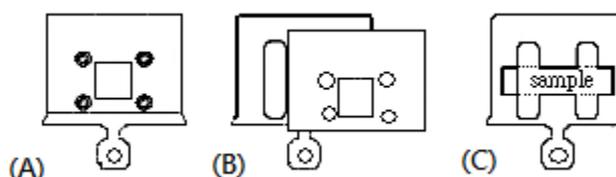


圖 2.4.4 樣品架示意圖[12]。

將樣品置入真空腔，在實驗使用前，還需進行以下幾個步驟，以得到乾淨且重整的樣品表面。

(1) 加熱樣品架以除去水氣等雜質(Degas sample holder):

在樣品架後方設置一熱燈絲，藉由熱燈絲發熱使樣品架溫度提高，讓樣品架上方的水氣等雜質脫附離開，目的為使樣品架潔淨。作法是對燈絲輸入 10 瓦 (W) 的熱源(電流約 1.5 A、電壓約 7 V)，持續 16 小時即可。

(2) 加熱樣品以除去水氣等雜質(Degas sample):

對樣品通以約 300 毫安培(mA)的交流電源加熱樣品，樣品呈暗紅色，溫度約 600 ~ 700 °C，持續 16 ~ 24 小時，目的使樣品表面水氣等雜質脫附離開。

(3) 進行樣品活化(Flash sample):

對樣品通以直流電 3.9 安培(A)，持續 10 秒鐘，樣品發熱、顏色變亮，溫度高達 1500 °C，目的為除去樣品內雜質、氧化層、及樣品表面的吸附物等，使矽表面的活性鍵裸露出來，得潔淨的樣品表面。進行此步驟還需注意真空腔系統的氣壓，避免因動作導致系統氣壓上升太快，待氣壓降至 5×10^{-10} torr 以下，才可進行下一次樣品活化，重複兩至三次即可。

(4) 實驗前，將完成上述步驟的樣品以同樣手法活化一次，再慢慢降溫退火

(Annealing)，可得表面平坦、缺陷(Defect)較少的重構後的矽(100)–2 × 1 表面，則樣品準備完成。而如此高溫使重構的樣品大概進行三至五次的實驗就必須更換。



2.4.4 樣品之溫度量測

當真空腔基本氣壓約 5×10^{-8} torr 左右，可將熱偶計(Thermocouple)直接接觸於本實驗所用尺寸為 1 釐米 \times 8 釐米的矽(100) – 2×1 樣品上，接著對樣品通以電流，高電阻 (1 ~ 50 K Ω)的矽半導體樣品將因此外加電流而升溫。我們只要量測不同電流下，樣品的溫度變化並且記錄下來，日後實驗即可以依所給予的電流數值對應當時的樣品溫度。

為確定此溫度量測方法是可靠且準確的，我們使用了交流電源與直流電源，發現這兩者在樣品表面上，通以相同的電流其所對應的功率是一致的，也就是說，不論提供樣品交流電源或是直流電源，電流對應於溫度皆具一致性。接著於給予樣品電流的方式做變化，採慢慢將電流加上樣品與瞬間加大電流於樣品，同樣的，相同電流所對應的功率也是一致的。下圖 2.4.5 則是樣品表面溫度與所給定之電流關係圖。

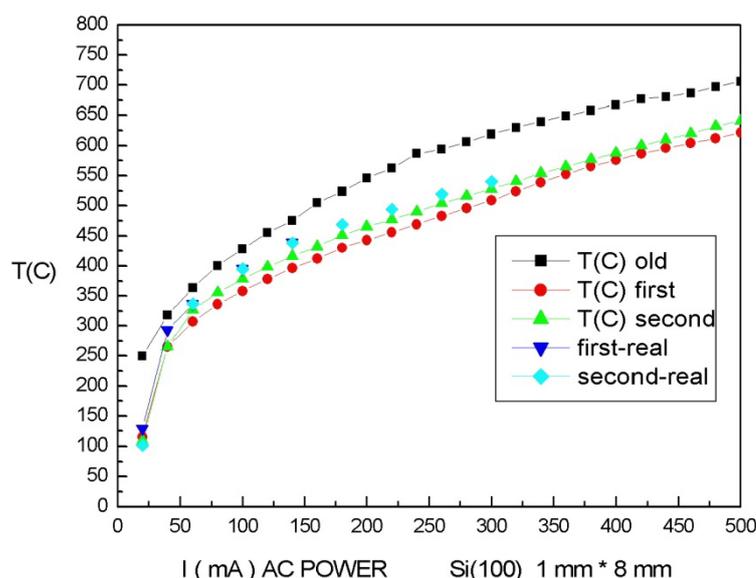


圖 2.4.5 樣品表面溫度與所給定之電流關係圖。(取自論文[13])

了解加熱樣品之電流(功率)與溫度的變化後，接著量測樣品加熱後之冷卻速率。同樣地將樣品置於氣壓約 5×10^{-8} torr 的真空腔內，使用熱偶計(Thermocouple)直接量測樣品溫度。我們將樣品通以交流電源 500 毫安培(mA)，持續加熱一分鐘後停止。接著每隔兩分鐘以熱偶計量測樣品溫度並作圖如下：

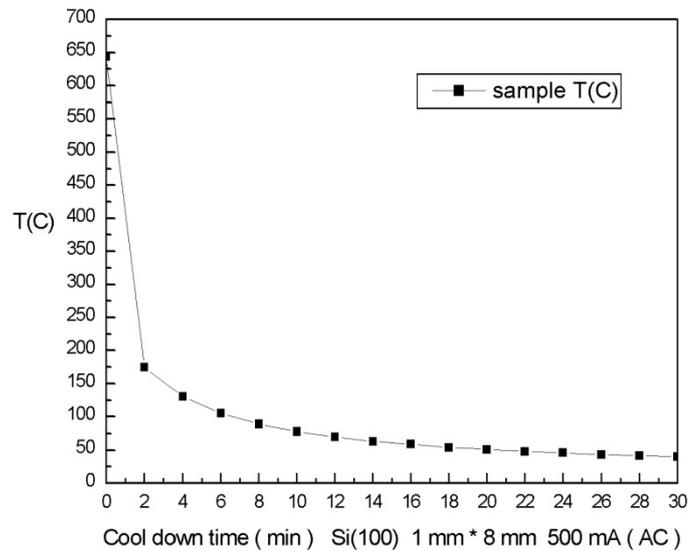


圖 2.4.6 樣品冷卻溫度與時間關係圖(取自論文[13])

可以發現停止加熱後約三分鐘，樣品溫度隨即降至 150 °C 左右，但需等待 30 ~ 50 分鐘，樣品溫度才會回到室溫。

2.5 樣品製備

本實驗樣品的製備方式為：氯化碘的固體蒸氣，直接通過可控制式微量氣體調節閥(Leak valve)，使氯化碘氣體分子曝氣於樣品上。

如圖 2.5.1 為本實驗曝氣裝置。可控式微量氣體調節閥的前端，位於主真空腔內，設置一石英曝氣管與不鏽鋼擋板(Shutter)，並連接可 360 度旋轉的轉動裝置(Rotate motion)，使可改變擋板的旋轉角度，控制擋板與曝氣管口間的開合。曝氣管口與樣品台之間的距離約 1 英吋(inch)；而氣體調節閥後端，位於主真空腔外面，接上氯化碘固體藥品。當潔淨完成的樣品移至掃描穿隧顯微鏡之樣品台後，先讓不鏽鋼擋板擋住曝氣管口，避免汙染樣品。接著轉動曝氣調節閥，使氯化碘固體蒸氣達要求曝氣量後才打開不鏽鋼擋板，讓氯化碘蒸氣直接朝樣品表面曝氣，且開始計時，此為正對樣品之曝氣方法。本實驗的背景氣壓約 2.0×10^{-10} torr，正對著樣品曝氣，將氣壓提高至 1.0×10^{-8} torr，持續 30 秒鐘，則樣品上每個矽原子都接了一個氯或一個碘原子，再增加曝氣量也不改變樣品上的矽原子與外來分子的鍵結，可以稱這個曝氣量使樣品達 1 ML(Monolayer)的覆蓋率(Coverage)。

另外，為討論不同曝氣量通量對樣品的影響，另一曝氣方法則是潔淨完成的樣品置於主真空腔內，同樣地轉動曝氣調節閥以得到要求的曝氣量，但曝氣管口沒有正對著樣品，而是讓氯化碘氣體分子以擴散於整個主真空腔的方式吸附上樣品表面。此曝氣方法必須使真空腔氣壓停留在 1.0×10^{-8} torr、15 分鐘，樣品才可達 1 ML的覆蓋率。

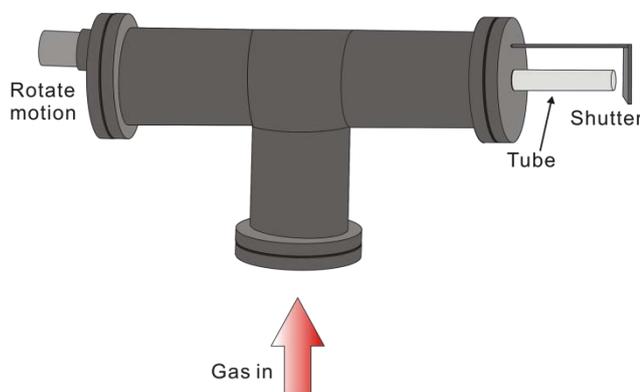


圖 2.5.1 圖示石英曝氣管與前方擋板。

第三章 實驗結果與討論

3.1 前言:

在 1.4.1 小節提到，Kummel 等人利用掃描穿隧顯微鏡以及歐傑電子能譜發現：極性氯化碘分子吸附於矽(111)表面，當覆蓋率約 0.05 ML，氯化碘分子在矽(111)表面上具有碘原子的選擇性吸附(abstractive adsorption)；但當覆蓋率提高到 1 ML 時，就沒有碘原子的選擇性吸附，碘原子和氯原子在矽(111)表面上之吸附原子數量比為 1 : 1[7]。

矽(111)表面不同原子的活性鍵能量也不同，對於研究吸附反應來說，無法提供一個簡單且具專一性的環境。因此，我們選用矽(100)為實驗塊材(Substrate)，其表面雙原子單體對稱排列、能量相同，每個表面原子的活性鍵提供了一個好的舞台，接著曝氣於樣品表面，我們選用的是氯化碘氣體分子，並利用掃描穿隧顯微鏡觀察氯化碘氣體分子如何與矽(100)表面原子的活性鍵反應，且吸附上表面。

利用曝氣時，氯化碘氣體分子通量的不同，在矽(100)表面上製造：(1)各向均一性的簡單表面；(2)必須考慮氣體分子與表面上吸附物交互作用的複雜表面，定性上，我們想知道這些碘原子和氯原子在這兩種矽(100)表面上是如何吸附排列，並探討其吸附動力學；定量上，藉由計數吸附原子數量，來判斷氯化碘分子在矽(100)面上 1 ML 時，是單一原子的選擇性吸附還是裂解式吸附反應[14, 15]。實驗步驟與結果分析於 3.2 及 3.3 小節介紹之。

3.2 高通量氯化碘分子在矽(100)面上之吸附反應研究

3.2.1 實驗步驟:

實驗部分皆在主真空腔氣壓約 2.0×10^{-10} torr 左右的環境下完成。實驗進行的步驟如下：經 degas、flash 等步驟以得到乾淨的矽(100) - 2×1 樣品後，將樣品帶至掃描穿隧顯微鏡的樣品台上，開始進行曝氣。為避免調控氯化碘蒸氣壓達曝氣氣壓前，氯化碘氣體分子已經吸附上樣品，必須先使用擋板(Shutter)擋住曝氣管管口，才開始轉動曝氣閥，使氣體進入真空腔。等待真空腔內的離子氣壓計讀值升至 1.0×10^{-8} torr (大約 5 秒內，可將曝氣氣壓調至 1.0×10^{-8} torr)，才將擋板打開，讓氯化碘氣體分子直接吸附上樣品表面。曝氣時的真空腔氣壓維持在 1.0×10^{-8} torr，持續 30 秒，稱此曝氣量為 0.3 L (Langmuir)，則氯化碘氣體分子可以曝滿(Saturate)整個矽(100) - 2×1 表面，即每一個矽原子接了一個氯原子或是碘原子，可以表示為：1 ML 氯化碘/矽(100) - 2×1 。接著以掃描穿隧顯微鏡觀察已經處理好的樣品。

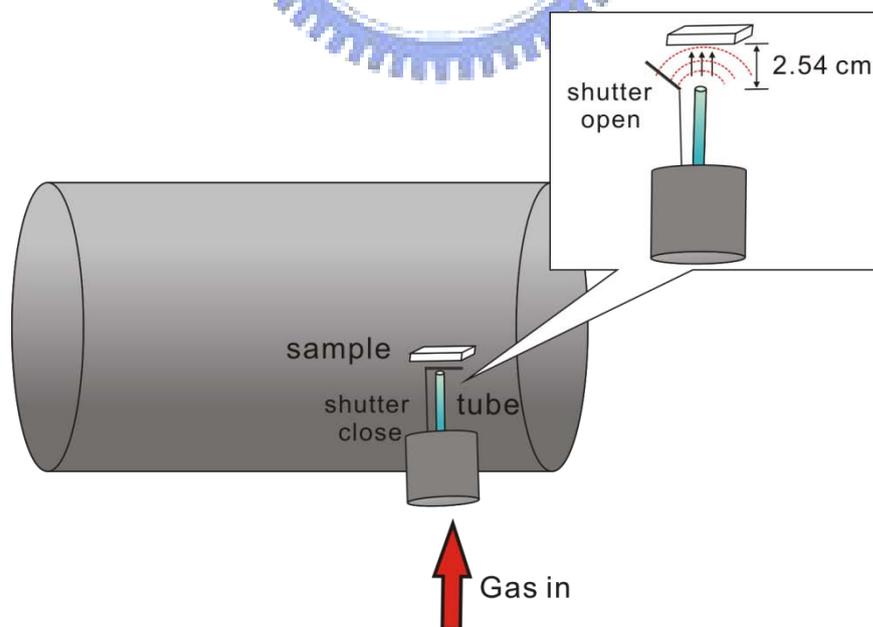


圖 3.2.1 樣品曝氣位置示意圖。

3.2.2 實驗結果:

圖 3.2.2 為氯化碘/矽(100) - 2×1 之 STM 影像圖。左邊台階上之雙原子單體行的方向(direction of dimer row)為右下指向左上。在雙原子單體行(dimer row)上，可見亮點呈現 z 字形吸附(zigzag)。在圖 3.2.3 則更清楚地看見亮點與暗點呈 z 字型交錯排列，在台階上形成二維 c (2×2) 圖形(Pattern)。

Yate 與 Weaver 分別發表了氯分子和碘分子吸附於矽(100)表面的研究，其 STM 影像說明了氯原子或是碘原子在矽(100)表面上皆是形成 2×1 的結構[1, 2]。再回到圖 3.2.3，由我們的 STM 影像圖可以確定來自於氯化碘的氯原子以及碘原子都吸附上了樣品表面，且並無偏好哪一種原子。同時，氯原子或是碘原子是有秩序的排列於矽(100)表面上，至於圖上呈現的亮點是哪一種原子？相對較暗的點又是哪一種吸附原子？什麼樣的機制使得氯原子與碘原子可以形成如此有序的排列？以下我們將一一討論分析之。

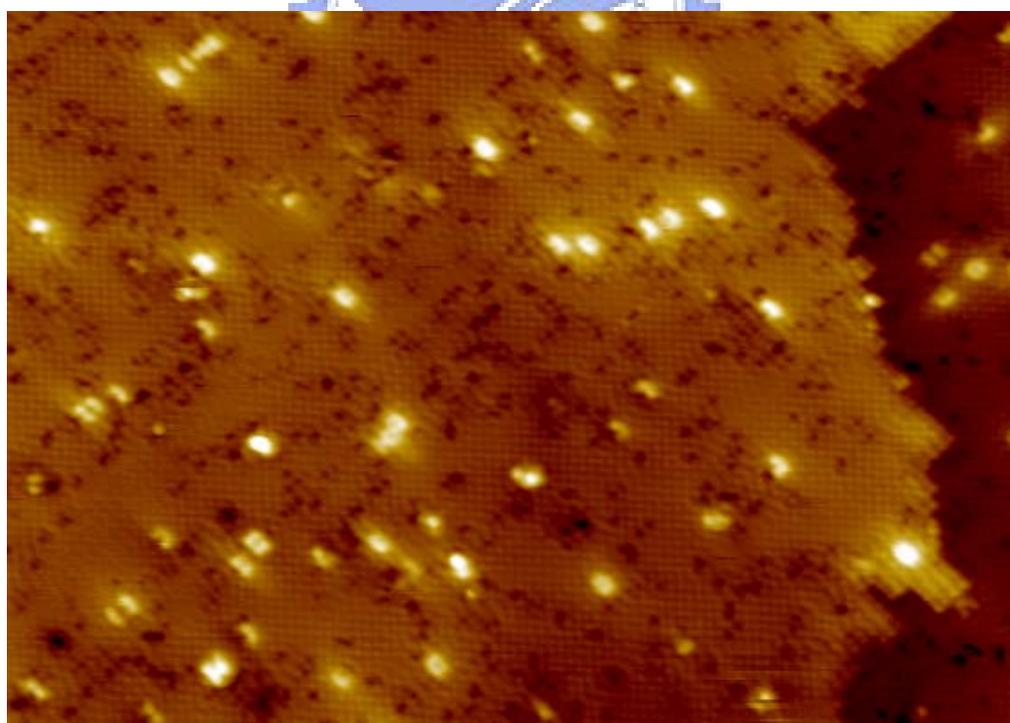


圖 3.2.2 1 ML 氯化碘/矽(100) - 2×1 未佔據態(Unoccupied state)STM 影像圖。雙原子單體列的方向為右下指向左上，影像尺寸為 56 nm \times 40 nm，掃圖時樣品偏壓 2.1 V、穿隧電流 0.2 nA。

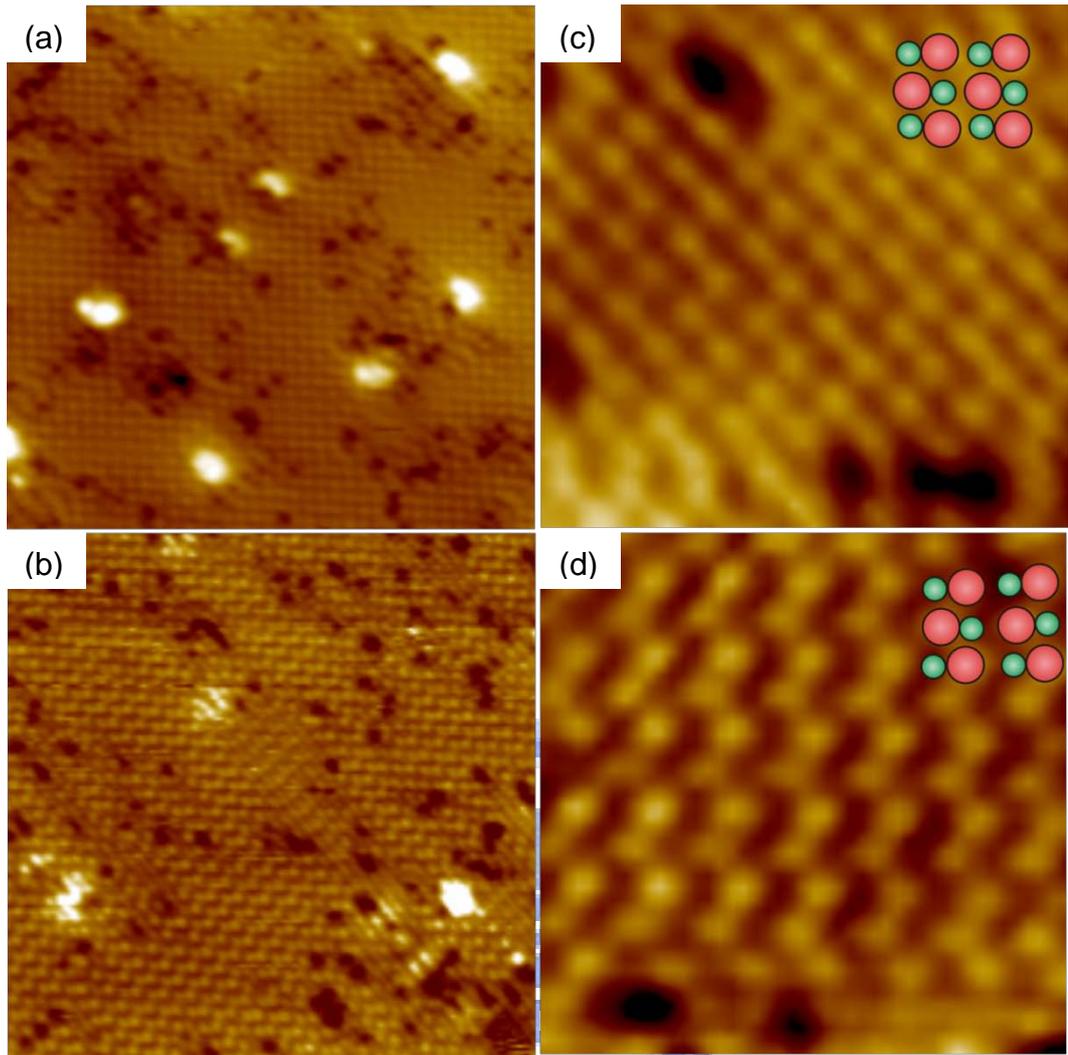


圖 3.2.3 碘原子和氯原子在兩不同台階上之 $c(2 \times 2)$ 排列 STM 影像圖。雙原子單體行的方向在圖(a)為右下指向左上、圖(b)為左下指向右上、(c)和(d)則為下指向上。而(a)和(b)影像尺寸為 $20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$ ，(c)和(d)為 $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$ 。(c)和(d)分別為圖(a)與(b)的放大圖，在其右上角標示了氯化碘分子在圖上對應的位置。(a) – (d)掃圖時樣品偏壓為 2.1 V 、穿隧電流 0.2 nA 。

3.2.3 分析與討論:

討論 1. 圖上亮點是碘原子，暗點是氯原子。

圖 3.2.4 為 STM 掃圖偏壓範圍內，碘原子、氯原子以及矽原子其可填入電子的狀態密度(Density of state)分佈圖，此資料取自李宏道學長，為利用密度泛函理論(Density functional theory)計算之結果。

我們可以發現，由費米能階到掃圖偏壓的範圍內(+ 2.4 V)，將碘、氯與矽的狀態密度個別積分，則碘原子的狀態密度比起氯原子來的多。(簡單地說，碘原子曲線下的面積幾乎是氯原子曲線下面積的兩倍。)即掃圖範圍內，由探針到達樣品的電子藉由穿隧效應進入氯化碘分子與矽晶面鍵結的系統後，電子填入碘原子空軌域之數量比填入氯原子空軌域還多，亦即碘原子的電子穿隧機率大於氯原子，因此推測亮點是碘原子，而暗點是氯原子。另外要說明的是，在圖 3.2.4 中，即便與矽、碘原子和矽、氯原子鍵結之矽原子，其曲線下包含狀態密度數量是最多的，在此並不列入考慮。原因是：當樣品表面已經曝滿了氯化碘分子，穿隧效應發生時，從探針往樣品之穿隧電子將先填到上層原子的空軌域，因此考慮上層吸附原子的狀態密度分佈即可。

另外，由碘原子和氯原子在空間中的幾何觀點而言，碘原子的原子半徑(Atomic radius)約 140 pm($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$)，氯原子的原子半徑則約 100 pm，因此碘原子的幾何大小大於氯原子。由室溫下的STM影像可以知道，矽(100)- 2×1 表面的雙原子單體是對稱的(Symmetric)，碘原子和氯原子吸附於對稱雙原子單體如圖 3.2.5 所示。又碘原子和矽原子之鍵結長度為 2.47 Å，氯與矽的鍵長為 2.05 Å[16]；碘原子和氯原子吸附後張開的角度分別為 107.7°與 109.4°，如圖 3.2.5 所示，由簡單的三角幾何即可推得碘原子除了相對氯原子較大外，也比較遠離表面。回到掃描穿隧顯微鏡的原理(已在 2.2 小節說明)，探針掃描時為維持相同的穿隧電流，將隨表面上下起伏以反應樣品表面形貌，因此定性來說，圖上的亮點是碘原子，而暗點是氯原子。圖 3.2.6 提供了真實STM影像圖，與STM影像對照之原子示意圖，

同時提供碘原子和氯原子之位置與其相對高度作圖。

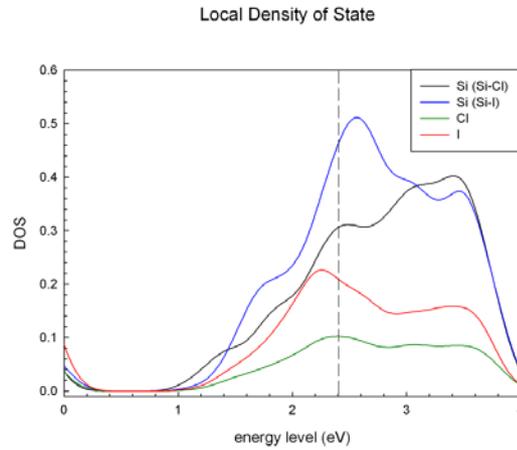


圖 3.2.4 碘原子、氯原子與矽原子態密度分佈圖。圖上虛線為取圖之偏壓。

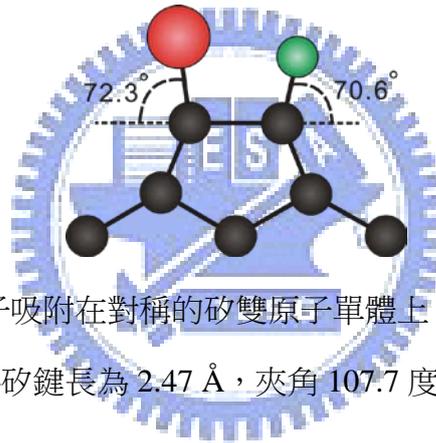


圖 3.2.5 碘原子和氯原子吸附在對稱的矽雙原子單體上。紅色圓圈表示碘原子，綠色圓圈表示氯原子；碘-矽鍵長為 2.47 Å，夾角 107.7 度；氯-矽鍵長為 2.05 Å，夾角 109.4 度。

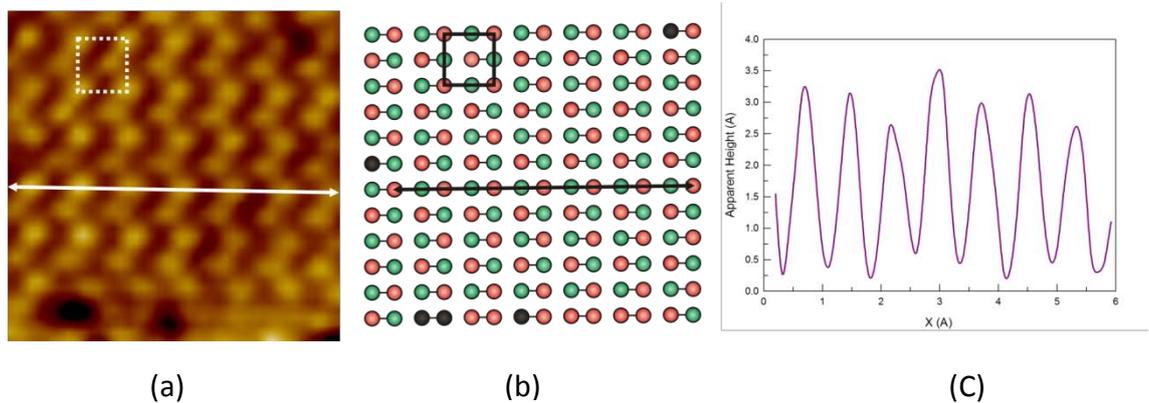


圖 3.2.6 圖(a)為 STM 影像。雙原子單體列方向為下至上。掃圖時樣品偏壓 2.1 V，穿隧電流 0.2 nA。亮點為碘原子，而旁邊暗處解析度不好者為氯原子。圖(b)為圖(a)之原子排列示意圖。圖(c)為圖(a)STM 影像上白線之位置與對應高度作圖。

討論 2. 碘原子和氯原子皆形成c (2 × 2)排列，則整個系統能量最低，最穩定。

為了證明氯和碘原子以 c (2 × 2)排列可以使整個系統能量最低，利用密度泛函理論(Density Functional Theory)計算碘原子和氯原子在各種排列時的吸附能(這部分的理論計算為林盈秀學姐提供)，證明碘、氯原子交錯排列時，可以釋放最多的能量，使整個系統處於最穩定狀態。氣體分子吸附塊材(Substrate)表面的吸附能定義如下：

$$\begin{aligned} E_{\text{吸附能}} &= E_{\text{吸附前系統能量}} - E_{\text{吸附後系統能量}} \\ &= (E_{\text{自由氣體分子}} + E_{\text{塊材表面能量}}) - (E_{\text{吸附後系統總能量}}) \end{aligned} \quad (3.1)$$

我們以八對雙原子單體，即 16 顆原子為單位晶胞，在單位晶胞內進行碘原子和氯原子之各種排列組合，一共可分為四種，圖形(Pattern) 1 ~ 圖形 4，如下表 3.2.1 所示。我們先計算吸附前系統總能量，接著扣除這四種圖形之吸附後系統總能量，即可得其吸附能。各圖形之計算結果標示於表 3.2.1 上。

一般表達反應過程所釋放的能量為吸附後之末態能量減去吸附前分子與塊材的總能量，也就是將(3.1)式算出來的吸附能掛上負號，負號值越大則表示釋放的能量越多，系統越穩定且發生的機率越高。同樣地，將圖形(1) ~ (4)之吸附能掛上負號，我們可以得到圖形(2)為釋放能量最多者，這也說明碘原子與氯原子皆成 c (2 × 2)交錯排列是最穩定的。

| 圖形 | 圖示 | $E_{\text{吸附前}}(\text{eV})$ | $E_{\text{吸附後}}(\text{eV})$ | 吸附能(eV) ($E_{\text{吸附前}} - E_{\text{吸附後}}$) |
|----------------------|----|---|-----------------------------|--|
| 圖形(1) (out-phase) | | $E_{\text{氯化碘分子}} + E_{\text{矽表面}}$ $= -25.77 - 774.30$ $= -800.07$ | -833.73 | 33.66 |
| 圖形(2) (in-phase) | | -800.07 | -833.81 | 33.74 |
| 圖形(3) | | -800.07 | -833.36 | 33.29 |
| 圖形(4) | | -800.07 | -833.45 | 33.38 |

表 3.2.1 圖形(1)~圖形(4)之吸附物間能量計算。圖示之綠色圓圈代表氯原子，而紅色圓圈代表的是碘原子。

接著，同樣是以能量的觀點，更進一步推測碘原子和氯原子形成 $c(2 \times 2)$ 排列的過程。Boland 的團隊利用吸附於雙原子單體上之吸附物彼此交互作用的能量來解釋鹵素分子吸附於矽(100) - 2×1 表面的結構[17, 18]。同樣地，我們也可應用這個觀念來推演碘原子和氯原子同時吸附於表面的排列結果。

首先定義幾個參數， α_1 、 α_2 、 β_1 、 β_2 分別代表碘原子和氯原子於雙原子單體上(intra-dimer)以及相鄰兩行雙原子單體間(inter-dimer)彼此交互作用的能量，主要

考慮兩原子間的庫倫排斥能，因此為正數值。而 E_{ICI} 則表示雙原子單體上，碘原子和氯原子電子雲重疊之排斥能以及吸附於矽基底的能量，前者排斥能為正數值，後者吸附能為負數值，又吸附於矽基底的能量比起電子雲重疊造成的排斥能大得多，因此整項應為負數值。各參數與對應的排列圖示於下表 3.2.2。又吸附能除了依(3.1)式之定義計算外，也可以藉由計算這些吸附了碘或氯原子之雙原子單體彼此間交互作用的能量，也就是說利用 α_1 、 α_2 、 β_1 、 β_2 的線性組合來表示吸附能。圖形(1)~(4)與其相對應的能量如下表 3.2.2 所示。

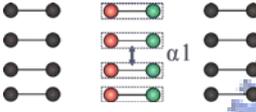
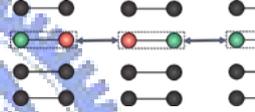
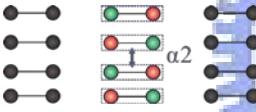
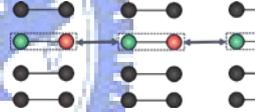
| 兩雙原子單體之間(Intra-dimer)的 交互作用 | 雙原子單體與鄰近 雙原子單體間(Inter-dimer)的交互作用 |
|---|--|
|  α_1 |  $2\beta_1$ |
|  α_2 |  $2\beta_2$ |

表 3.2.2 定義雙原子單體排列與相對應之能量 α_1 、 α_2 、 β_1 、 β_2 。藍色鍵頭表示 α_1 、 α_2 、 β_1 、 β_2 這四種交互作用發生的位置。

由表 3.2.3，利用吸附能數值相等，我們可以得到四個聯立方程式，並且解得：

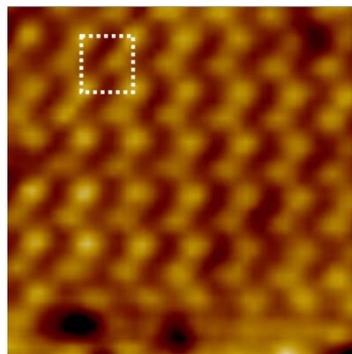
$$\begin{cases} \alpha_2 - \alpha_1 = -45.63 \text{ meV} \\ \beta_2 - \beta_1 = -10.65 \text{ meV} \end{cases} \quad (3.2)$$

再根據先前 α_1 、 α_2 、 β_1 、 β_2 的定義，可以推得：沿著雙原子單體行的方向，碘原子和氯原子成 z 字型交錯排列所釋放的能量最多，最穩定。而鄰近雙原子單體間，仍是以碘、氯交錯排列可使系統能量降至最低，最穩定。由能量的觀點即可以合理地解釋 STM 擷取的影像。圖 3.2.7 為真實 STM 影像圖上，碘原子和氯原子

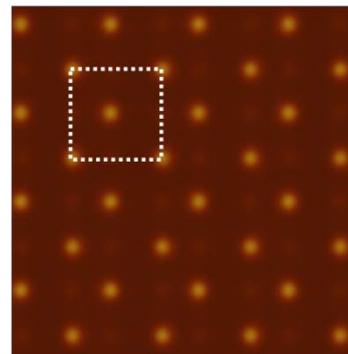
皆呈 $c(2 \times 2)$ 排列以及模擬能量最低之 STM 影像圖，兩者相吻合。

| 圖形 | 圖示 | 吸附能 (eV) | 以 α_1 、 α_2 、 β_1 、 β_2 表示吸附能 |
|----------------------|----|----------|---|
| 圖形(1) (out-phase) | | 33.66 | $8 \alpha_2 + 8 \beta_1 + 8 E_{ICl}$ |
| 圖形(2) (in-phase) | | 33.74 | $8 \alpha_2 + 8 \beta_2 + 8 E_{ICl}$ |
| 圖形(3) | | 33.29 | $8 \alpha_1 + 8 \beta_1 + 8 E_{ICl}$ |
| 圖形(4) | | 33.38 | $8 \alpha_1 + 8 \beta_2 + 8 E_{ICl}$ |

表 3.2.3 定義圖形(1)~(4)之吸附能以 α_1 、 α_2 、 β_1 、 β_2 、 E_{ICl} 表示之。



(a)



(b)

圖 3.2.7 圖(a)為真實 STM 影像圖。圖(b)為能量最低之 STM 模擬影像。白色方框標示為氯化碘分子吸附物之單位晶胞(Unit cell)。

討論 3. 吸附模式以裂解式(Dissociative)吸附為主。

由於 STM 影像為吸附物最後的呈現，單由 STM 影像無法完整得到吸附過程，因此本論文所作的吸附模式推演皆是依照吸附行為之定義來分析之。即若碘原子與氯原子數量相當，表示氯化碘分子之兩原子都吸附上了表面，極有可能是裂解式吸附；若有單一種原子數量較多，則應是發生了選擇性吸附。計數圖 3.2.4 共 1320 對雙原子單體(dimers)中，c (2 × 2)結構、2 × 1 結構與缺陷等其他物質之數量占表面多少比例，將計數結果製表如下。

| 結構 | 百分比 |
|----------------|--------|
| 2×1(碘原子組成) | 5.2 % |
| 2×2(氯原子、碘原子組成) | 89.4 % |
| 缺陷等其他物質 | 5.4 % |

表 3.2.4 c (2 × 2)結構、2 × 1 結構與缺陷等其他物質占表面之數量。

接著計算吸附反應發生機率，只計算表面上 2 × 2 以及 2 × 1 區域，有將近 94.6 % 的區域為 c (2 × 2)結構，其碘、氯數量比為 1 : 1，由此可證明氯化碘分子在矽(100)樣品表面應是裂解式吸附反應(碘、氯同時鍵結)導向[14, 19]。而表面上存在約 5.4 % 的 2 × 1 結構，這些 2 × 1 排列的原子亮度與 c (2 × 2)結構上亮點的亮度相同，因此推測為碘原子[1]。在 STM 影像中，表面的活性鍵全與氯原子或碘原子反應，而氯化碘分子的碘原子吸附於表面後，氯原子應在其鄰近位置吸附，並非絕對吸附於同一對雙原子單體，表面上應該要存在孤立未鍵結之活性鍵，由於事實非如此，因此推論，這些孤立的活性鍵也許是發生了碘原子的選擇式吸附(I-selective abstractive adsorption)，圖示如 3.2.7。另外，由於我們實驗所使用的氯化碘分子為純度 95 %，這些 2 × 1 結構的碘原子除了可能來自於氯化碘分子之碘原子吸附外，亦有可能是氯化碘氣體的不純導致。而氯化碘不純度的影響將在 3.4 小節討論之。

| 吸附反應 | 百分比 |
|----------|--------|
| 裂解式吸附 | 5.4 % |
| 碘原子選擇性吸附 | 94.6 % |

表 3.2.5 裂解式以及碘原子選擇性吸附之發生比例。

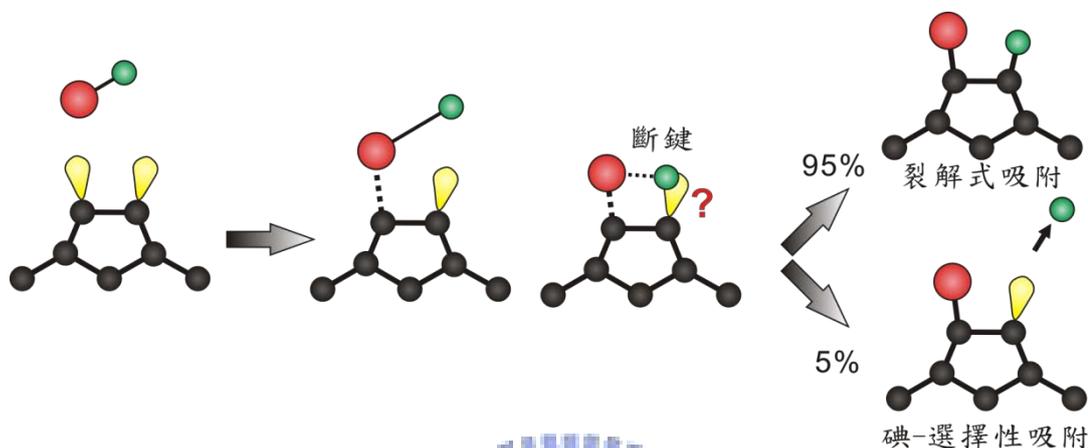


圖 3.2.7 圖示氯化碘分子之吸附反應。由 STM 影像圖可以判斷，氯化碘分子以裂解式吸附為主。

討論 4. 推論高通量氯化碘氣體分子之吸附動力學。

在曝氣的石英管後端裝置一可控制氣體分子微量進出的閥門(Leak valve)，如圖 3.2.8 所示，閥門一端連接真空腔，氣壓為 10^{-10} torr，而閥門另一端連接氯化碘固體，氣體管線抽氣至粗略真空，小於 1 torr，而室溫下氯化碘固體的蒸氣壓約 40 torr[10]，閥門內外兩端之氣壓值相距約 10^{11} 倍。閥門打開，氣體分子因為閥門兩端巨大的壓力差使得進入曝氣管內的氣體分子猶如受力的活塞(圖示見 3.2.8)，衝出曝氣管口，加上曝氣管口正向面對樣品，因此這些入射氯化碘氣體分子受力方向相同，可以說這些氣體分子以相同的運動方向撞擊表面，同時能以相同的平均動能描述其行為。又本實驗曝氣與掃描都是在室溫下進行，在進行動力學的討論時，考慮氣體分子的移動與轉動即可，並不考慮分子的振動行為。

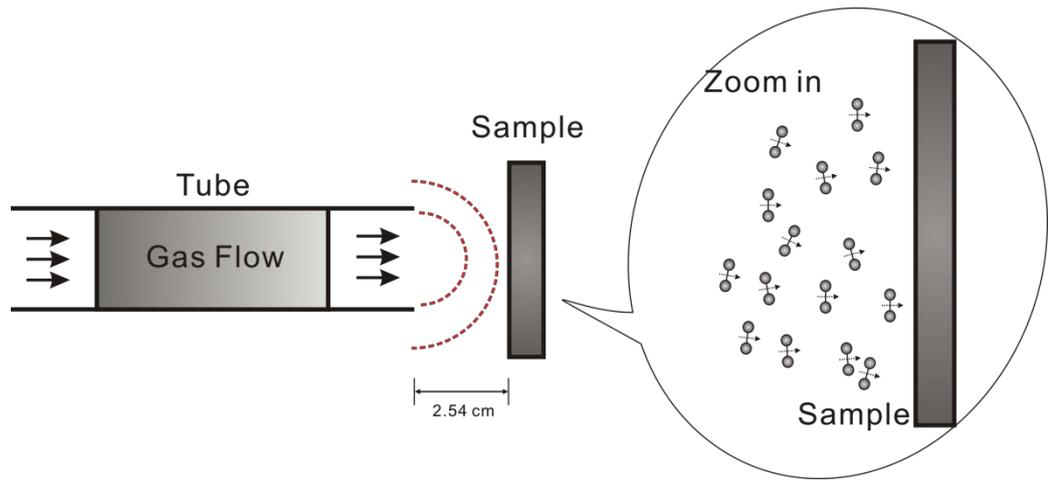


圖 3.2.8 曝氣管與樣品示意圖。氣體分子猶如受力的活塞衝出管口，入射樣品。且每個氯化碘分子幾乎都是正向入射，右邊放大圖則標示了氣體分子的移動軸，其方向幾乎正向入射樣品表面。

由於曝氣裝置正對樣品，說明每個氯化碘分子都是正向入射樣品表面。也就是說，氯化碘分子的移動軸與表面法線幾乎夾 0° ，見圖 3.2.9，以得表面最大撞擊率(Impingement rate)，為有效撞擊分子，可見(3.3)式[20]，為與角度相關的撞擊率，其中， n 為入射分子數量； \bar{v} 為入射分子之平均速率； θ 則為氣體分子入射時與樣品法線所夾的角度。

$$I_{\omega} = \left(\frac{1}{4\pi}\right) n\bar{v}\cos\theta \quad \rightarrow \quad \theta = 0 \quad \text{則} \quad I_{\omega} \text{ 有最大值} \quad (3.3)$$

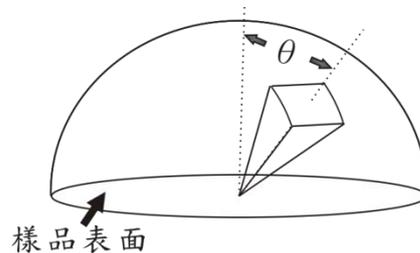


圖 3.2.9 氣體分子撞擊表面與表面法線夾角示意圖。

我們以波以耳公式(Boyle's law)，(3.4)式，估算曝氣時之樣品表面氣壓。在(3.4)式， P_1 為氯化碘氣體分子在氣體管線內的壓力，也就是其蒸氣壓， V_1 為氣體管線

總體積， P_2 為樣品表面氣壓， V_2 則是以曝氣口為中心，曝氣口至樣品距離為半徑之球體積估算之。

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad (3.4)$$

再利用氣體分子對樣品表面的撞擊率(Impingement rate)公式，(3.5)式[20, 21]，帶入樣品表面上之氣壓值 P 、溫度 T 、氣體分子質量 m 以及波茲曼常數 K_B 等值，我們可估算出單位時間、單位面積撞擊樣品表面的氣體分子個數，亦即氣體分子之通量，為 $2.64 \times 10^{23} \left(\frac{1}{\text{m}^2 \cdot \text{sec}}\right)$ 。

$$I = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (3.5)$$

由吸附率關係式，(3.6)式，高通量氯化碘氣體分子到達表面所見到的是矽表面上，整片未鍵結的活性鍵，因此覆蓋率設為 θ 為0，至於， $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ ，這一項為波茲曼因子(Boltzmann factor)，只與反應活化能 E_a 和溫度 T 有關。因此可知吸附率 r_{ad} 與撞擊率 I 成正比。所以因此入射氣體分子通量愈高，代表的是撞擊率愈高，同時也具最大吸附率。

$$r_{ad} \propto I \cdot (1 - \theta)^2 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.6)$$

因巨大壓力差，氯化碘氣體分子衝到樣品上，樣品初始狀態(Initial condition)對每個氯化碘氣體分子而言，都是相同的，例如表面覆蓋率可視為0、樣品表面的功函數相同...等。接著，氯化碘分子之碘原子和氯原子在接近表面時，均受到矽表面活性鍵的吸引，由於氯化碘分子的最高佔據態電子軌域(HOMO)位於碘原子端，如圖 3.2.10，因此有碘原子先與矽活性鍵吸附的傾向，同時拉長了碘、氯間的分子

鍵，接著氯化碘間的鍵結斷裂，氯原子吸附上最鄰近的矽原子活性鍵。由於氯原子吸附後，系統能量可以降得更低，使系統更穩定，因此推測氯化碘氣體分子在矽(100)表面上較傾向裂解式吸附，圖 3.2.11 為其示意圖。

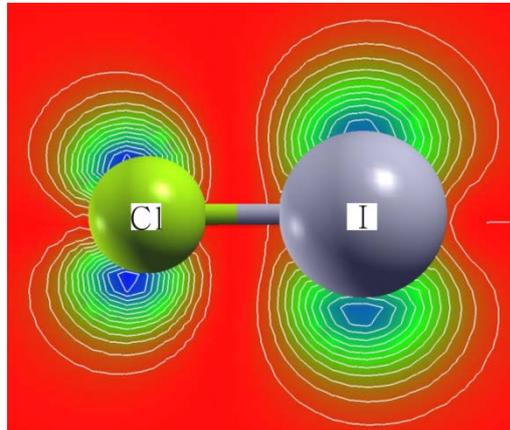


圖 3.2.10 氯化碘分子之最高占據電子態分佈(HOMO)。

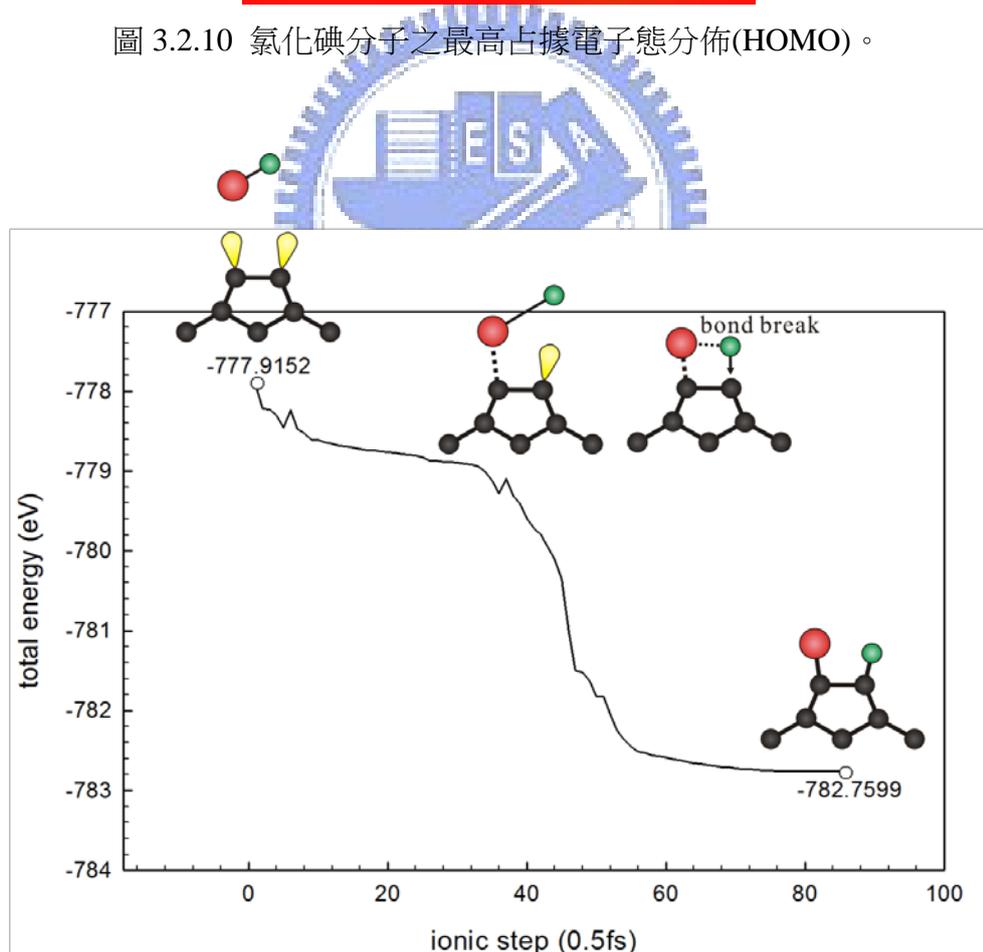


圖 3.2.11 氯化碘裂解式吸附於矽(100)表面之吸附過程與對應系統能量圖。氯化碘氣體分子受到表面吸引，碘原子先朝下吸附於矽活性鍵上，接著氯化碘分子間藉

結斷裂，氯原子吸附於鄰近矽原子的活性鍵上，則系統能量可降至最低。

連續地，每秒有 10^{23} 個氯化碘氣體分子撞擊表面，即便以分子行為描述之，這些氣體分子為先後地(Sequentially)撞擊且吸附於表面，但高通量的緣故，除了有效撞擊率、吸附率高，同時間吸附上表面(Co-adsorption)的機率提高，這些碘原子、氯原子以及表面之間彼此互相影響的效應也增強。根據上述，我們可以推論，大量的碘原子與氯原子，將考慮：

- (1) 與表面「已吸附物(Adsorbate)」之庫倫排斥力(Repulsive force)
- (2) 「已吸附物」之間尋求能量最低排列之效應(Adsorbate-adsorbate interaction)

來決定吸附位置。由第一點，我們知道同種原子間排斥力較大，相異原子間排斥力較小，因此氯化碘分子之碘原子和氯原子傾向交錯排列於表面上，圖示說明於圖 3.2.12。加上先前的計算結果， $c(2 \times 2)$ 排列可使系統能量最低。可合理地解釋 STM 影像圖上，氯原子和碘原子為什麼形成大範圍 $c(2 \times 2)$ 排列，吸附過程的圖示則參見圖 3.2.13。

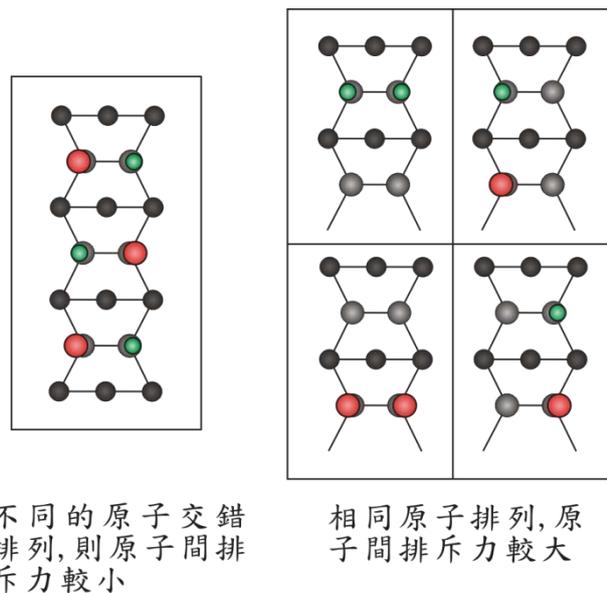


圖 3.2.12 圖示兩原子間排列與其排斥力的關係。

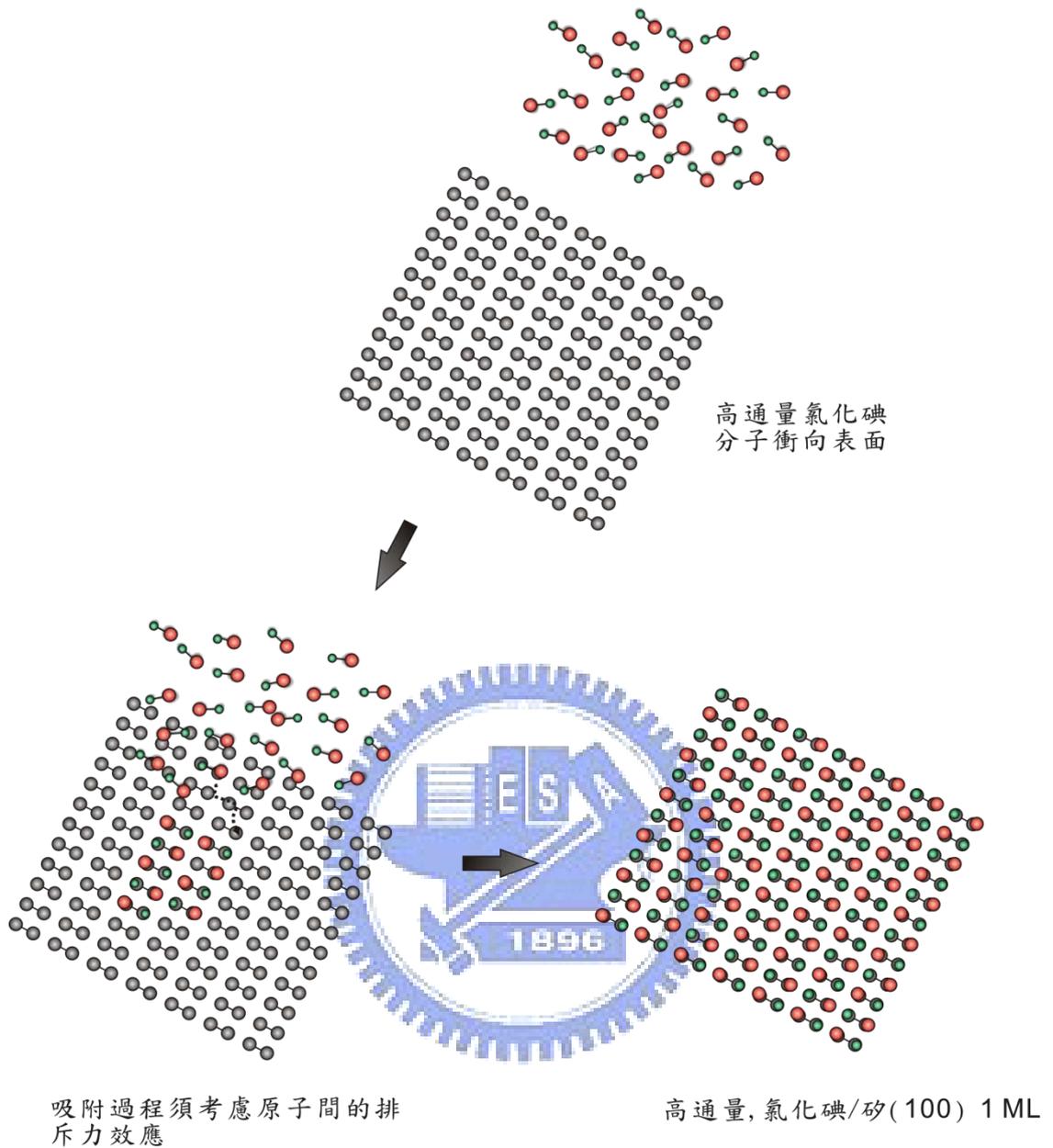


圖 3.2.13 高通量氯化碘氣體分子於矽(100)表面之吸附過程。說明已標於圖上。

討論 5. 改變掃圖偏壓，不影響碘原子和氯原子排列的結構。

在圖 3.2.4 之碘原子、氯原子與矽原子態密度分佈圖中。我們可以發現碘和氯的曲線並無重疊，因此在掃圖範圍內，不論怎麼改變掃圖偏壓，亮點均為碘原子，暗點則皆氯原子，我們也進行偏壓範圍由 1.5 V 至 2.5 V 的掃描，樣品偏壓的確不會改變 STM 影像上原子幾何結構之排列。下圖(b)為偏壓 1.5 V 之 STM 影像圖，雙原子單體列的方向為右下指向左上，原子幾何排列之特性沒有改變。

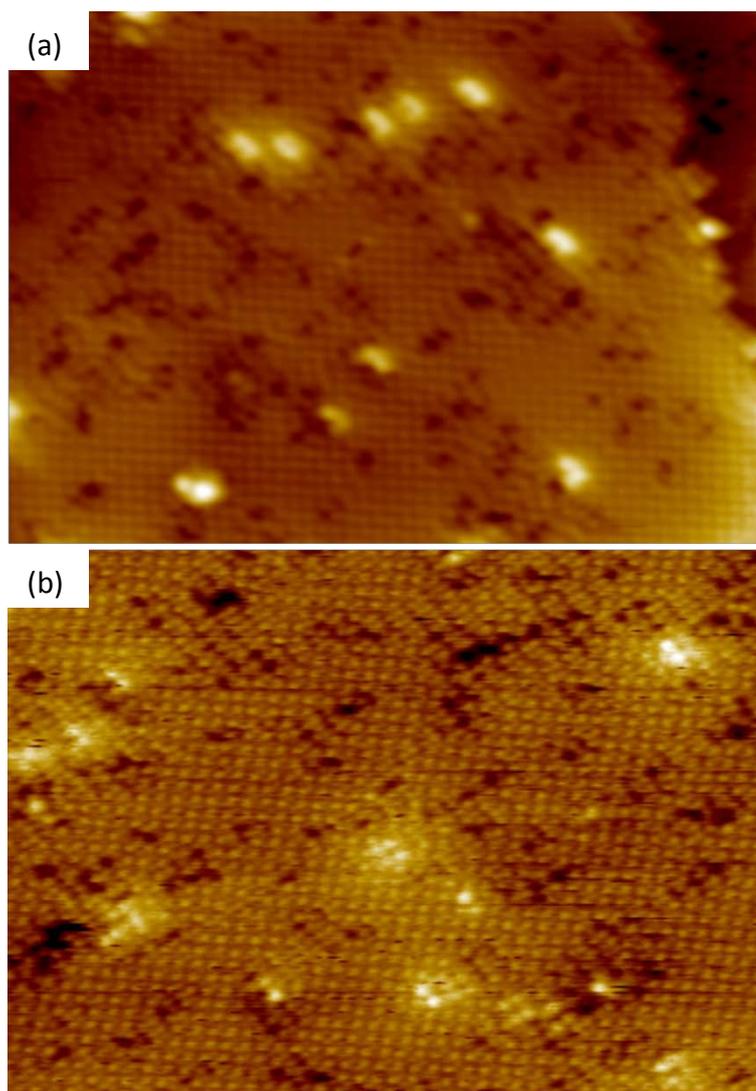


圖 3.2.14 碘化碲/碲(100) - 2×1 1 ML 未佔據態(Unoccupied state)STM 影像圖。 (a)和(b)雙原子單體列的(dimer row)方向均為右下指向上。圖(a)掃圖樣品偏壓為 2.1 V，穿隧電流 0.2 nA，尺寸為 28 nm \times 20 nm。圖(b)掃圖偏壓為 1.5V、穿隧電流 0.2 nA，尺寸為 22 nm \times 16 nm。改變掃圖偏壓，吸附後結構不變。

3.3 低通量氯化碘分子在矽(100)面上之吸附反應研究

這小節要討論的是: 改變曝氣方式後, 氯化碘分子的吸附模式會改變嗎? 答案是會的! 以下我將以掃描穿隧顯微鏡進行樣品吸附分析; 且推論低通量氯化碘氣體分子在矽(100)表面的吸附過程。

3.3.1 實驗:

在主真空腔背景氣壓約 4.0×10^{-10} torr 的環境下潔淨樣品, 完成後, 將樣品置於距曝氣口約 30 公分處, 曝氣位置如圖 3.3.1 所示, 接著調控微量氣體調節閥(Leak valve)使氯化碘蒸氣擴散至整個真空腔, 當真空腔氣壓為 1.0×10^{-8} torr, 我們嘗試不同的曝氣時間, 發現必須維持此氣壓長達 15 分鐘, 才可使氯化碘氣體分子曝滿樣品表面(540 L), 每一個矽原子均接了一個氯原子或是碘原子, 可表示為: 氯化碘/矽(100)- 2×10^{11} ML。曝氣完成後, 將樣品帶至樣品台上掃描。

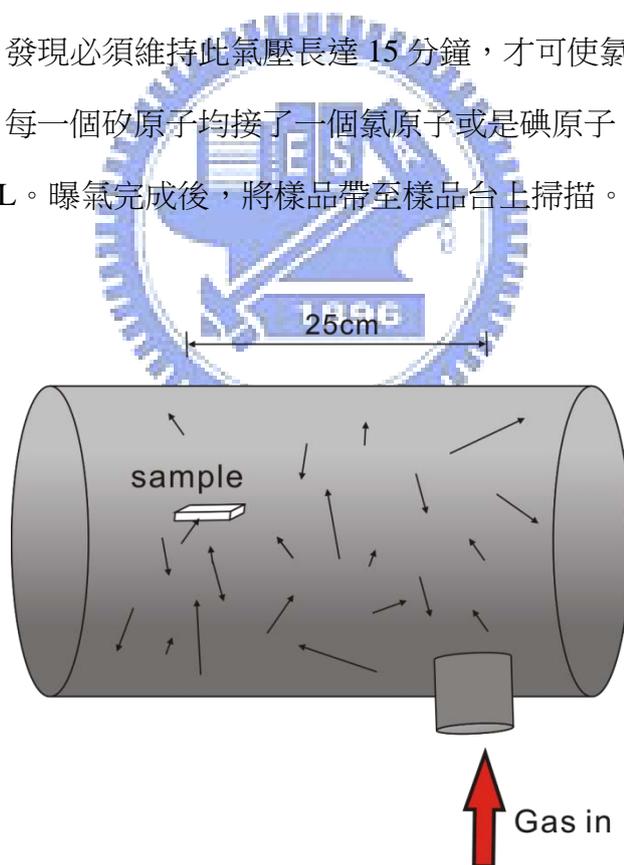


圖 3.3.1 樣品放置位置與氣體進入位置相對示意圖。

3.3.2 實驗結果與分析:

實驗結果影像如下圖 3.3.2 所示，在 STM 影像圖上，我們可以看到 3.2 小節所觀察到的 $c(2 \times 2)$ 區域，但這樣的區域無法遍及整個樣品，我們觀察到占據表面的最大範圍僅 3×5 個雙原子單體。將這些零星聚集的 $c(2 \times 2)$ 區域以方框標示於圖 3.3.2。為了瞭解低通量氯化碘氣體分子吸附樣品表面的機制，我們將由碘原子與其鄰近原子的相關聯關係開始，進行一連串的討論。

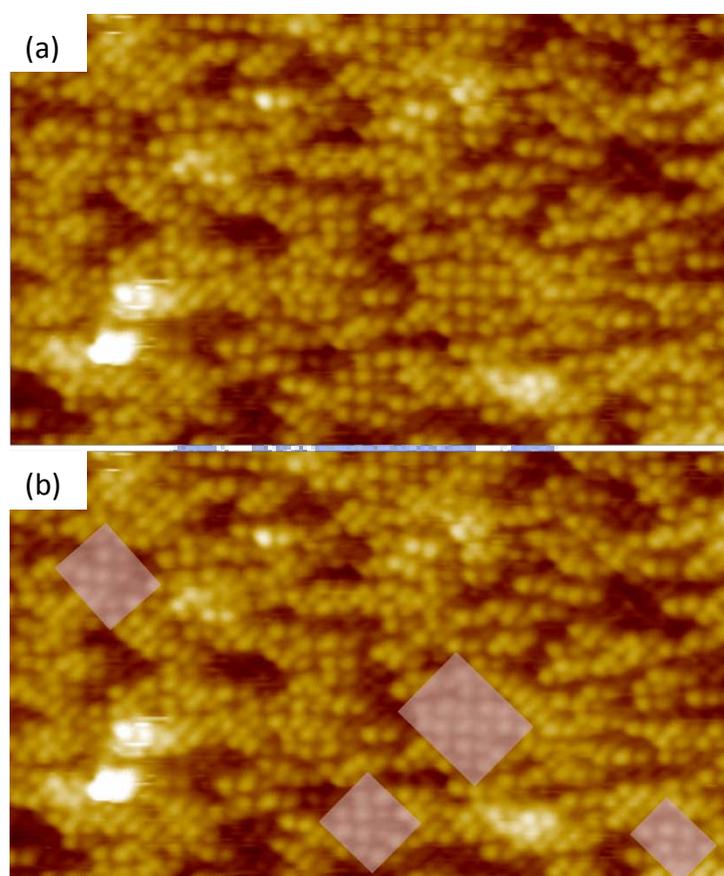


圖 3.3.2 氯化碘/矽(100) - 2×1 1ML 未佔據態(Unoccupied state)STM 影像。圖中雙原子單體列的(dimer row)方向為右下至左上，尺寸為 $18 \text{ nm} \times 10.8 \text{ nm}$ ，掃描時樣品偏壓 2.317 V 、穿隧電流 0.22 nA 。並將圖中 $c(2 \times 2)$ 區域以方框標示於圖(b)。

討論 1. 亮點是碘原子，暗點是氯原子。(這部分的推論已於 3.2.3 小節說明。)

討論 2. 碘原子和氯原子之吸附物數量比約為 5 : 4。

計數 STM 影像圖上共 1448 個雙原子單體(dimers)，其中: 碘原子的覆蓋率為 0.54 ML；氯原子的覆蓋率為 0.42 ML，表面缺陷等其他物質占 0.03 ML，可以得到碘原子和氯原子的數量比為 1 : 0.78，約為 5 : 4。由碘和氯吸附數量來說，我們可以判斷氯化碘分子之吸附反應約有 84.8 % 為裂解式吸附，15.2 % 為碘選擇性吸附反應，仍以裂解式吸附為主要反應。

| 種類 | 百分比 |
|---------|--------|
| 碘原子 | 54.2 % |
| 氯原子 | 42.4 % |
| 缺陷等其他物質 | 3.4 % |

表 3.3.1 氯原子、碘原子與缺陷等其他物質占樣品總表面積之比例。

討論 3. 吸附於樣品表面上之碘原子與鄰近原子間的相關聯(Correlation)關係。

G. Ertl 等人定義六角最密堆積結構中，原子與原子間的分佈可由相關聯關係式表達，且定義相關聯關係式[22]；同樣的也可用來表示矽(100) - 2 × 1 表面上吸附原子之間的相關聯關係[19]，如下 3.7 式所示。

$$G'(i) = G(i)\theta = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N n_i(s) \quad (3.7)$$

在圖 3.3.3，我們選定任意一顆原子為中心，且命名為 0，再根據鄰近原子與中心原子之距離以及對稱性，對其鄰近 20 顆原子進行編號。接著利用(3.7)式來計

算 $G'(j)$ ，也就是距離中心原子 i ，其 20 個鄰近位置之吸附原子與中心原子的相關聯分佈函數，(3.7)式裡各參數之定義如下： $n_i(s)$ 為選定區域內，距離中心原子 i ，第 s 鄰近原子與中心原子相同的機率； N 為所有原子的數量； θ 為選定之原子在區域內的覆蓋率。

我們為計算吸附於樣品碘原子與鄰近吸附原子間的相關聯分佈，以區域內每一顆碘原子為中心原子，則 $n_i(s)$ 為：對第 i 個中心碘原子而言，第 s 鄰近位置也吸附碘原子的機率； N 為區域內所有原子的數量； θ 則為碘原子在此區域內的覆蓋率。選定 62×48 個原子為計算範圍，計算結果以圖 3.3.4 呈現，為第 s 鄰近位置對於中心碘原子的相關聯程度。



圖 3.3.3 矽(100) - 2×1 表面上，中心原子與其鄰近原子位置編號圖[11]。

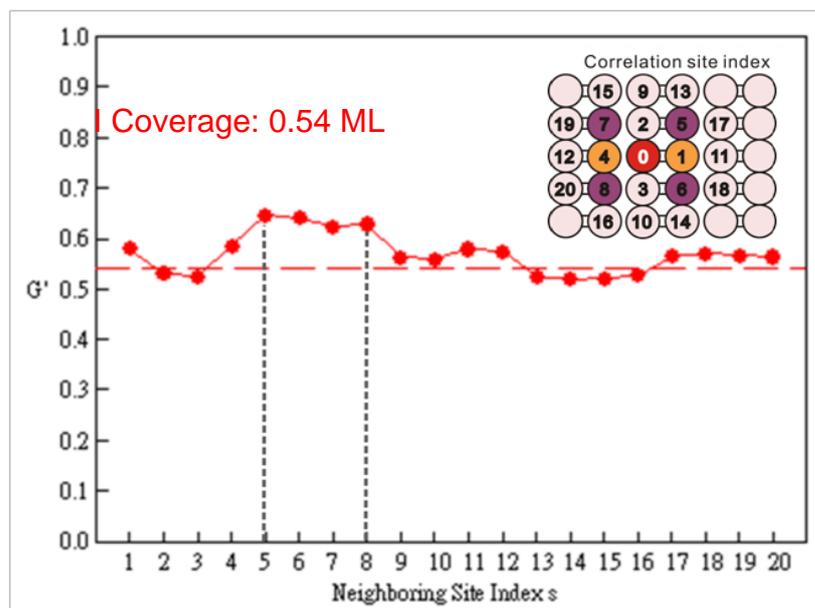


圖 3.3.4 碘原子與鄰近原子之相關聯分佈。橫軸為與中心碘原子之距離，縱軸為該位置與中心碘原子之相關聯關係。

圖 3.3.4 為以任一碘原子為中心，最鄰近的 20 個位置仍出現碘原子的機率分佈，藉此觀察碘原子吸附位置之相關聯分佈。圖上紅色虛線為碘原子在表面上的覆蓋率，坐落在這條虛線附近者可視為隨機分佈，即在這些位置上，吸附碘原子的機率參半。圖上位置 5、6、7、8 機率高於碘原子於表面上的覆蓋率，也就是說在這幾個位置上吸附碘原子的機率較高，可以此看出碘原子傾向 2 維 z 字型吸附；另外在位置 1 和 4 出現碘原子的機率也算高，則是說明碘原子也傾向在同一個雙原子單體列上吸附；至於位置 9~20 的吸附機率則表示，中心碘原子已經無法影響這些位置上的吸附反應。也可以推測室溫下，這樣的吸附可使系統能量為最低。

討論 4. 吸附動力學推論:

根據不同的曝氣手法與 STM 影像圖，我們利用吸附動力學的原理，進行氯化碘分子不同於 3.2 小節的吸附過程。

氯化碘氣體分子先充滿整個腔體，以各種角度，各種速率碰撞真空腔體與樣品，是逐步地吸附上樣品表面，如圖 3.3.1 表示。很顯然地，樣品表面上氣體分子的通量明顯小得多，利用氣體分子對樣品表面的撞擊率(Impingement rate)公式(見 3.3 式)，我們可以計算出真空腔內每平方公分每秒的氣體分子的通量，為 $1.59 \times 10^{12} \left(\frac{1}{\text{m}^2 \cdot \text{sec}}\right)$ ，是 3.2 小節(高通量氯化碘分子在矽(100)面上之吸附反應研究)提及之氯化碘氣體通量的 $\frac{1}{10^{17}}$ 倍，且氣體分子曝滿樣品表面的時間拉長 30 倍 $\left(\frac{900 \text{ sec}}{30 \text{ sec}}\right)$ ，因此我們推論其吸附過程如下：以各種角度、各種速率且相對低通量的氯化碘氣體分子擴散到矽(100)表面，唯有具備有效撞擊率的分子才可吸附上表面，因此需要更長的時間，才可使氯化碘氣體分子吸附滿整個表面。也因為曝氣時間拉長，表面特性如：覆蓋率、功函數...等，隨著時間演化而改變[20]，且趨於複雜。

簡單的說，就是不同時間到達表面的氯化碘氣體分子見到的表面環境是不一樣的，因此氯化碘氣體分子的吸附率也隨之改變。氣體分子吸附之細部行為已不是我們可以掌握且推論的，只能推論 STM 的影像反應了系統能量最低的狀態。另外，單位時間內有效吸附的氣體分子相對較少，彼此距離也較遠，因此碘原子或氯原子與表面上已吸附物(Adsorbate)間的交互作用因距離較遠而變小，直到表面接近曝滿時，碘原子或氯原子欲吸附上尚未鍵結的活化鍵，才會因應表面上已存在之吸附物而決定吸附位置。STM 的影像上所見小範圍 c (2 × 2)結構散佈於表面上，直接反應了這個事實。



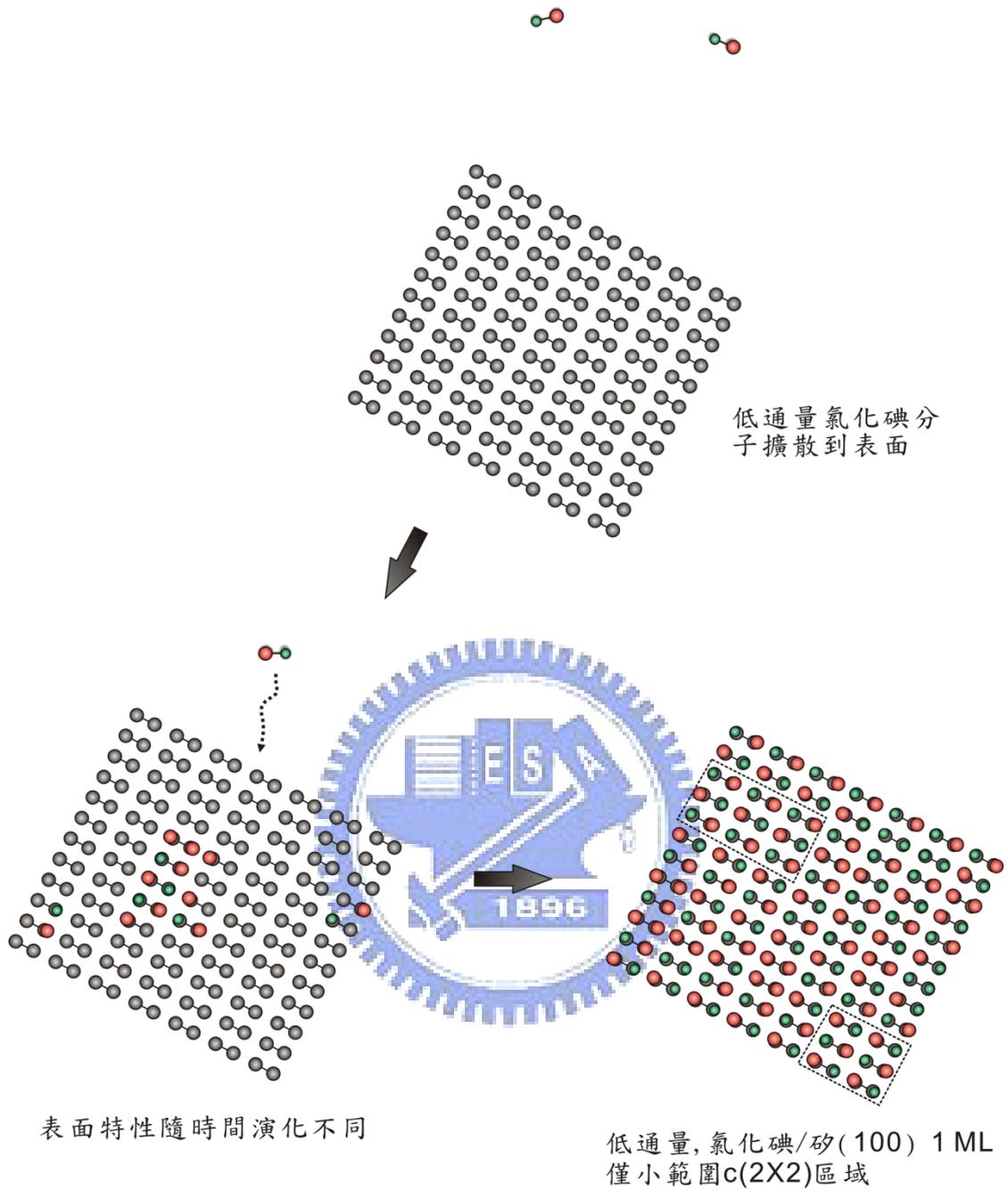


圖 3.3.5 低通量碘化碘氣體分子吸附矽(100)表面過程。低通量碘化碘分子與表面上已吸附物(Adsorbate)間的庫倫斥力(Repulsive force)因距離較遠而變小，因此僅小範圍 $c(2 \times 2)$ 結構散佈於表面上。

3.4 實驗檢討與改進:

實驗進行一段時間後(約三~四個月),不改變真空腔環境(腔內氣壓、溫度、樣品放置...等),使用相同條件(同一批樣品、相同製備條件、氣體通量相同...等)使氯化碘分子曝滿樣品表面,但我們卻得到結構稍有不同的STM影像。不同之處在於,表面上碘原子和氯原子呈 $c(2 \times 2)$ 交錯吸附的區域不再遍及整個矽(100)表面,在這些 2×2 區域間,存在許多 2×1 排列的區塊,當我們繼續增加曝氣量,圖形依然不變,可以宣稱這些 2×1 排列的雙原子非矽表面上尚未鍵結的活性鍵。以光電子激發術探究定量(見論文[23]),這些 2×1 的雙原子為碘分子(I_2),推測是因氯化碘蒸氣的不純度導致。圖 3.4.1 為STM影像圖,同時計數圖上 $c(2 \times 2)$ 、 2×1 結構占總表面比例,見表 3.4.1。

這時,只要烘烤氣體進入腔體的管線,即可使累積於管線內以及曝氣孔的碘脫離腔體,使氯化碘氣體中碘氣體分子(I_2)數量減少,可降至 5%以下,為合理的誤差範圍(氯化碘純度為 95%)。反覆驗證,皆是如此。

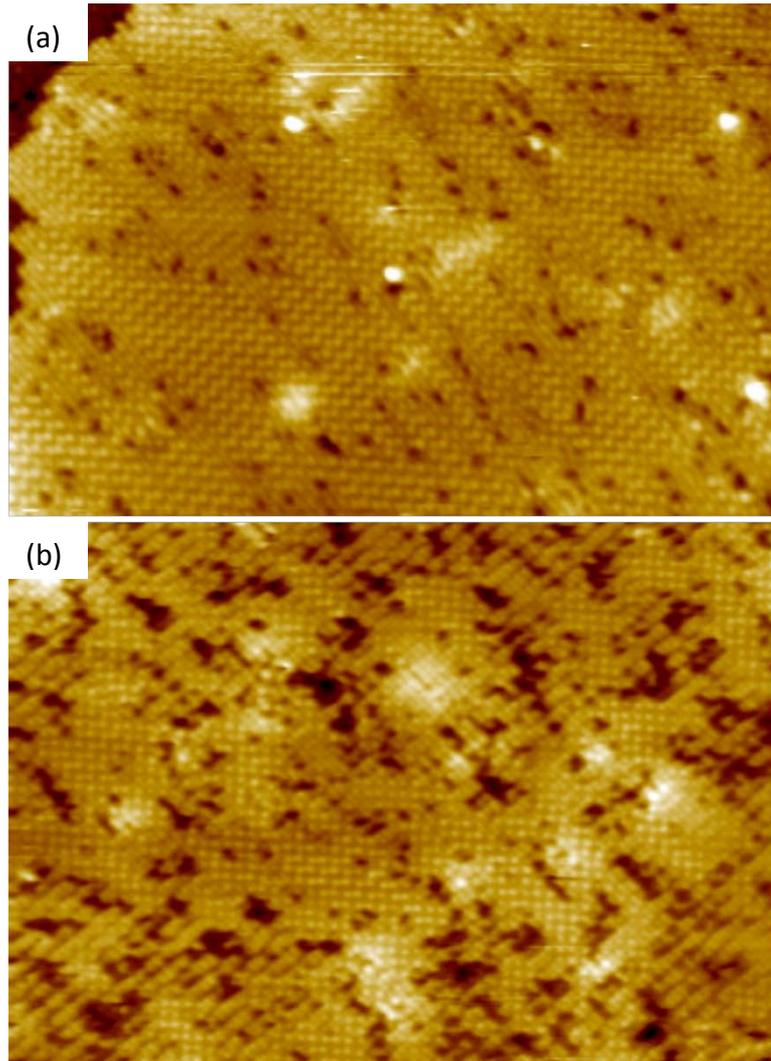


圖 3.4.1 碘化碲/矽(100) - 2×1 1 ML 未佔據態(Unoccupied state)STM 影像圖。圖中雙原子單體列的(dimer row)方向為左下指向右上。圖(a)尺寸為 $36.5 \text{ nm} \times 24.5 \text{ nm}$ ，圖(b)尺寸為 $33.4 \text{ nm} \times 23.7 \text{ nm}$ 。掃圖時樣品偏壓為 2.1 V 、穿隧電流 0.2 nA 。

| 結構 | 百分比(%) |
|--------------------------|--------|
| 2×1 (碘原子組成) | 6.78% |
| 2×2 (氯原子、碘原子組成) | 83.51% |
| 缺陷等其他物質 | 9.71% |

表 3.4.1 $c(2 \times 2)$ 、 2×1 與表面其他物質佔表面百分比。

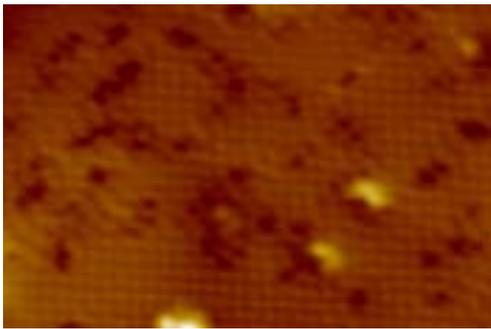
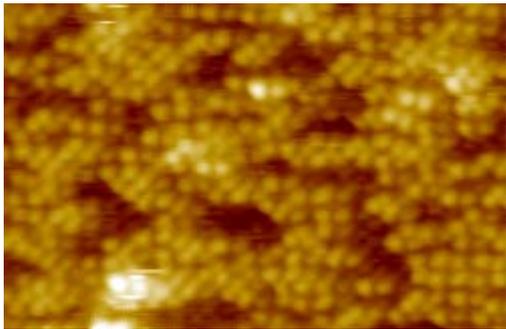
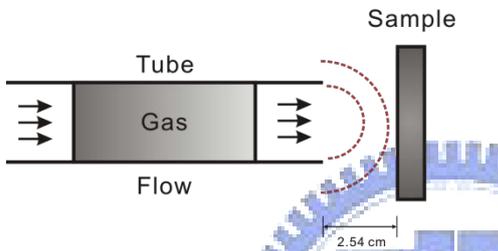
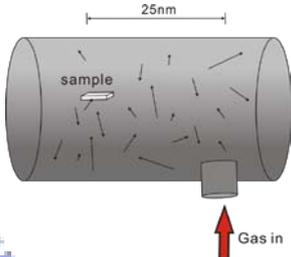
第四章 結論

本實驗利用曝氣方式的不同，製造氯化碘氣體分子通量不同的環境，並利用掃描穿隧顯微鏡觀察極性氯化碘分子於矽(100)表面的吸附結果。根據氯化碘氣體分子通量的不同，我們發現其在矽(100)表面的吸附結果也不相同。在 3.2 小節，說明了高通量氯化碘氣體分子有效撞擊且吸附於矽(100)表面後，氯原子和碘原子在矽(100)表面的雙原子單體行上交錯排列，為 $c(2 \times 2)$ 結構；同時藉由理論計算，可以得知氯原子和碘原子以 $c(2 \times 2)$ 交錯吸附於表面上時，系統能量最低、最穩定。

在 3.3 小節，我們揭示了低通量氯化碘氣體分子吸附於矽(100)表面的結果和 3.2 小節是不同的：碘、氯原子交錯形成 $c(2 \times 2)$ 有序排列的範圍縮小，為小區域零星地散佈於矽(100)表面，在 STM 影像觀察到形成 $c(2 \times 2)$ 之區域，範圍最大者僅 $23 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA}$ 。這是因為有效吸附的氣體分子單位時間、單位面積變少，為使表面覆蓋率達 1 ML，必須花更長的時間，隨著時間演化，樣品表面特性愈趨複雜，分子吸附率亦隨之改變。這說明了氣體分子的通量高低確實影響著其吸附結果。

但不論氣體分子通量之高、低，在掃描穿隧顯微鏡的影像中，我們計數碘原子和氯原子的數量，約為 1 : 1，這暗示了氯化碘氣體分子吸附於矽(100)表面，當樣品表面覆蓋率為 1 ML 時，均為裂解式吸附反應。

最後，綜合第三章所描述的實驗現象與推論，製成表 4.1.1，作為本論文之總結。

| | 高通量 | 低通量 |
|--------|--|---|
| STM 影像 |  |  |
| 通量 | $2.64 \times 10^{23} \left(\frac{\text{氣體分子個數}}{\text{m}^2 \cdot \text{sec}} \right)$ | $1.59 \times 10^{12} \left(\frac{\text{氣體分子個數}}{\text{m}^2 \cdot \text{sec}} \right)$ |
| 實驗圖示 |  |  |
| 數據分析 | <ol style="list-style-type: none"> STM 影像中，亮點為碘原子，暗點為氯原子。 碘原子和氯原子形成 $c(2 \times 2)$ 排列，則整個系統能量最低，最穩定。 吸附模式以裂解式(Dissociative)吸附為主。 改變掃圖偏壓，不影響碘原子和氯原子排列的結構。 | <ol style="list-style-type: none"> STM 影像中，亮點為碘原子，暗點為氯原子。 吸附模式以裂解式(Dissociative)吸附為主。 碘原子與鄰近原子間的相關聯(Correlation)關係顯示具 $c(2 \times 2)$ 吸附傾向。 |
| 結果說明 | 高通量氯化碘氣體分子在初始環境均相同的矽(100)表面，考慮與表面上已吸附物(Adsorbate)間的交互作用，形成 1 ML $c(2 \times 2)$ 之規則排列。 | 相對低通量的氯化碘氣體分子與表面已吸附物間的交互作用變小，且因表面特性隨時間演化而趨於複雜，因此氯化碘氣體分子僅有小區域 $c(2 \times 2)$ 排列散佈於表面上。 |

附錄 A 氯化碘分子於矽(111)面上之 STM 影像

氯化碘分子在矽(111)面上的吸附實驗已經由 Kummel 團隊完成且發表，但他們的 STM 影像上無法分辨氯原子或碘原子外，也未提供 0.1ML 以上的影像圖，因此，除了研究高、低通量之氯化碘分子於矽(100)表面上的吸附行為，我們也進行氯化碘分子於矽(111)面上之吸附觀測。矽(111)樣品製備於 A.1 節中討論，實驗結果於 A.2 小節描述。

A.1 樣品製備

A.1.1 實驗前樣品之準備程序

本實驗樣品為長 6 釐米，寬 1 釐米(6mm × 1mm)的矽(111)晶片。樣品的製備與矽(100)大致相同，可見 2.4.2 小節，唯一不同處為樣品的活化與退火，描述如下：

(1) 進行樣品活化(Flash sample):

對樣品通以直流電 3.6 安培(A)，持續 10 秒鐘，樣品發熱、顏色變亮，溫度高達 1500 °C，目的為除去樣品內雜質、氧化層、及樣品上方的吸附物，使矽表面的活性鍵裸露出來，得到潔淨的樣品表面。進行此步驟還需注意真空腔系統的氣壓，避免因此動作導致系統氣壓上升太快，待氣壓降至 5×10^{-10} torr 以下，才可進行下一次樣品活化，重複兩至三次即可。

(2) 實驗前，將完成上述步驟的樣品以同樣手法活化一次，再以每五秒約 3 °C 的速率降溫退火(Annealing)使得表面平坦，缺陷(Defect)較少的重構後的矽(111) – 7 × 7 表面[24]，則樣品準備完成。

A.1.2 實驗曝氣

本實驗樣品的製備為：氯化碘的固體蒸氣，直接通過可控制式微量氣體調節閥 (Leak valve)，使氯化碘氣體分子曝氣於樣品上。

如圖 2.5.1 為本實驗曝氣裝置。可控式微量氣體調節閥的前端，位於主真空腔內，設置一石英曝氣管與不鏽鋼擋板(Shutter)，並連接可 360 度旋轉的轉動裝置 (Rotate motion)，使可改變擋板的旋轉角度，控制擋板與曝氣管口間的開合。曝氣管口與樣品台之間的距離約 1 英吋(inch)；而氣體調節閥後端，位於主真空腔外面，接上氯化碘固體藥品。當潔淨完成的樣品移至掃描穿隧顯微鏡之樣品台後，先讓不鏽鋼擋板擋住曝氣管口，避免汙染樣品。接著轉動曝氣調節閥，使氯化碘固體蒸氣達要求曝氣量後才打開不鏽鋼擋板，讓氯化碘蒸氣直接朝樣品表面曝氣，且開始計時，此為正對樣品之曝氣方法。本實驗的背景氣壓約 4.0×10^{-10} torr，正對著樣品曝氣，將氣壓提高至 5.0×10^{-9} torr，持續一分鐘，則樣品上每個矽原子都接了一個氯或一個碘原子，再增加曝氣量也不改變樣品上的矽原子與外來分子的鍵結，可以稱這個曝氣量使樣品達 1 ML(Monolayer)的覆蓋率(Coverage)。

A.2 實驗結果

實驗都是在主真空腔氣壓約 4.0×10^{-10} torr 左右的環境下完成。樣品經由加熱、活化等步驟後，得到乾淨的矽(111) - 7×7 樣品後，將樣品帶至掃描穿隧顯微鏡的樣品台上，先用掃描穿隧顯微鏡觀測樣品是否重構完整、及其表面缺陷量是否造成實驗影響，否則應避免使用該樣品。潔淨完成之矽(111) - 7×7 影像圖如下A.2.1 所示。

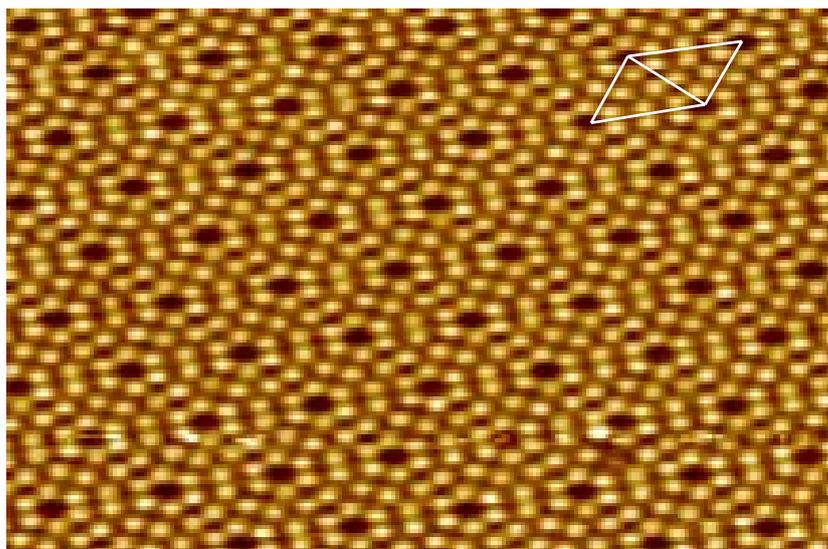


圖 A.2.1 重構完整之矽(111)– 7×7 。表面亮點為矽(111)最上層原子(Adatom)未鍵結之活性鍵(Dangling bonds)。圖右上方白線所框住區域代表一個 7×7 單位晶胞。影像尺寸為 $18 \text{ nm} \times 12 \text{ nm}$ ，掃描時樣品偏壓 2.4 V 、穿隧電流 0.22 nA 。

接著開始曝氣，同樣為避免調控氯化碘蒸氣壓達曝氣量的這段時間內，氯化碘分子已經吸附上樣品，利用不鏽鋼擋板(Shutter)，擋住曝氣管口，待曝氣量已調控至設定值，才將擋板打開，氯化碘分子由曝氣管口出來，直接吸附上樣品表面。我們使用相同曝氣氣壓，改變曝氣時間，以進行氯化碘分子在矽(111)表面，不同覆蓋率之 STM 影像的觀測與分析。

首先，乾淨的矽(111)表面曝上氯化碘分子氣體，持續 $5 \times 10^{-10} \text{ torr}$ 20 sec(為 0.01 L)。下圖A.2.2 為實驗結果之STM影像圖。圖中顏色最亮的圓點為矽(111)表面最上層原子(adatom)之活性鍵(dangling bonds)，尚未與吸附物發生鍵結；次亮的圓點是碘原子，另外最暗的圓點則是氯原子；氯化碘分子的覆蓋率為 0.08 ML。

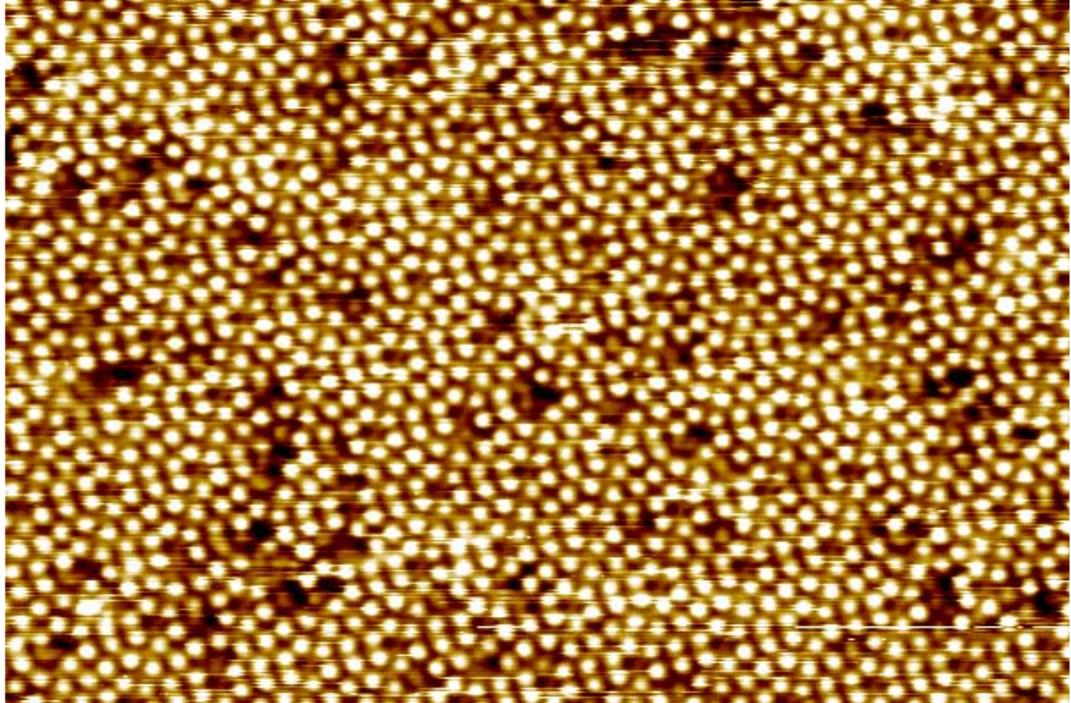
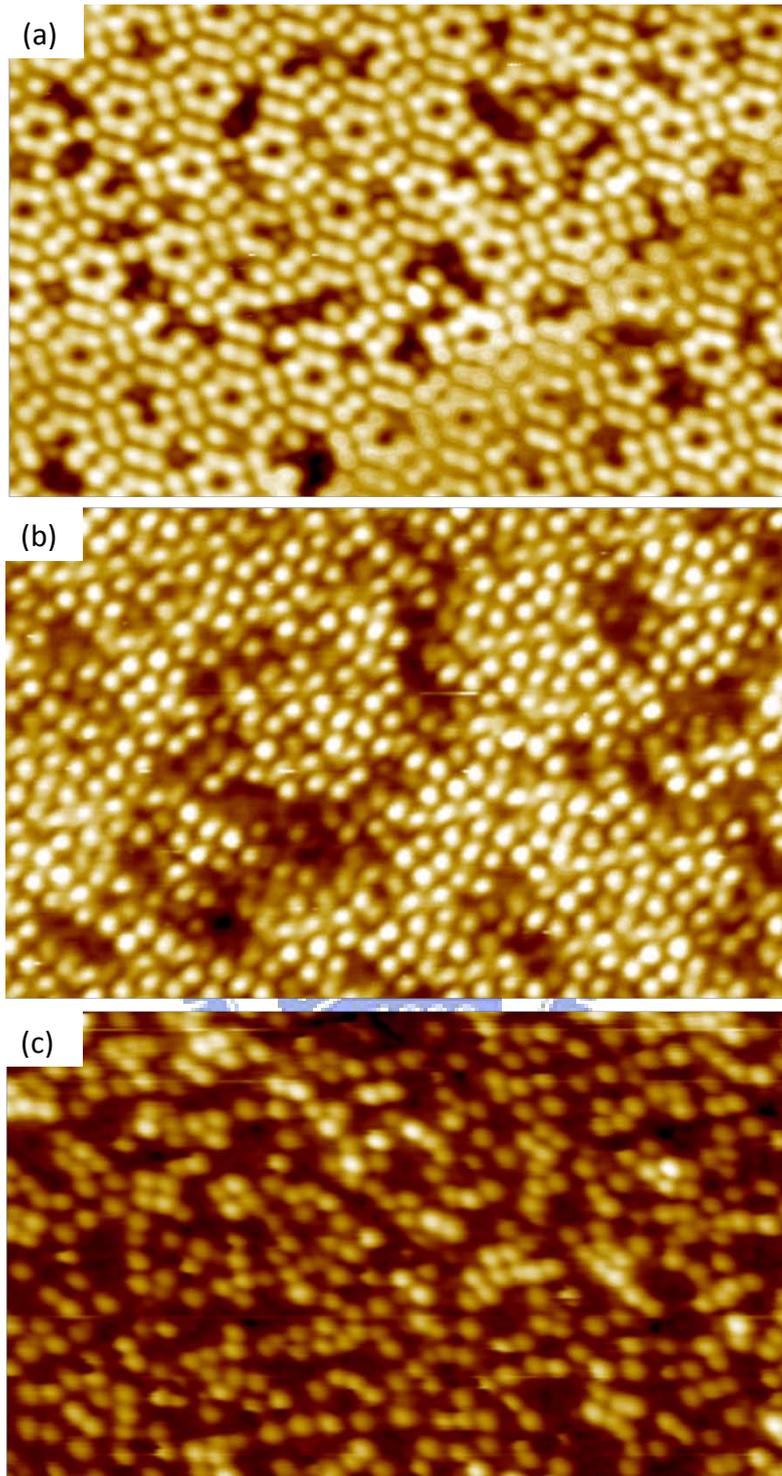


圖 A.2.2 0.084 ML 氯化碘/矽(111) – 7×7 。其中最亮點為矽原子的活性鍵，次亮點為碘原子而最暗點為氯原子。影像尺寸為 $30 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$ ，掃描時樣品偏壓 2.1V、穿隧電流 0.22 nA。

接著提高曝氣量，在乾淨的矽(111)表面曝上氯化碘分子氣體，進行不同曝氣量的實驗，曝氣量由 5×10^{-10} torr 40 sec(為 0.02 L)增加到 5×10^{-9} torr 60 sec(為 0.3 L)，實驗結果如下圖A.2.3 所示，為氯化碘分子吸附於矽(111)表面，覆蓋率 0.12 ML、0.38 ML以及 1 ML之STM影像圖。



A.2.3 (a) – (c)分別為覆蓋率 0.12 ML、0.38 ML 以及 1 ML 之 STM 影像。圖(a)和圖(b)中，最亮點為矽原子的活性鍵，次亮點為碘原子而最暗點為氯原子。影像尺寸為 $22.8 \text{ nm} \times 14.5 \text{ nm}$ 以及 $20 \text{ nm} \times 13 \text{ nm}$ ，掃描時樣品偏壓 2.1 V、穿隧電流 0.22 nA。圖(c)中，亮點為碘原子而暗點為氯原子，圖上仍存在幾個矽原子的活性鍵。影像尺寸為 $16 \text{ nm} \times 11 \text{ nm}$ 掃描時樣品偏壓 1.8 V、穿隧電流 0.22 nA。

參考文獻

- [1] D. Rioux *et al.*, Phys. Rev. B **51**, 10981 (1995).
- [2] I. Lyubinetzky *et al.*, Phys. Rev. B **58**, 7950 (1998).
- [3] C. F. Herrmann, and J. J. Boland, Surf. Sci. **460**, 223 (2000).
- [4] G. J. Xu *et al.*, Phys. Rev. B **71** (2005).
- [5] M. Gothelid, G. Le Lay, and U. O. Karlsson, Surf. Sci. **556**, 203 (2004).
- [6] A. C. Kummel, Abstracts of Papers of the American Chemical Society **219**, U557 (2000).
- [7] Y. Liu, D. P. Masson, and A. C. Kummel, Science **276**, 1681 (1997).
- [8] Y. Liu *et al.*, J. Chem. Phys. **109**, 2467 (1998).
- [9] J. A. Kubby, and J. J. Boland, Surf. Sci. **26**, 61 (1996).
- [10] C. C. Kelly, W. H. S. Yu, and M. H. J. Wijnen, Can. J. Chem. **48**, 603 (1970).
- [11] J.-Y. Cheng, National Chiao-Tung University(2005).
- [12] C.-Y. Chang, National Chiao-Tung University(2008).
- [13] J.-C. Yang, National Chiao-Tung University(2003).
- [14] S.-T. W. Shyh-Shin Ferng, Deng-Sung Lin, and Tai C. Chiag, J. Chem. Phys. **130**, 164706 (2009).
- [15] K. A. Pettus *et al.*, J. Chem. Phys. **110**, 4641 (1999).
- [16] H. Okada *et al.*, Surf. Sci. **515**, 287 (2002).
- [17] C. F. Herrmann, D. X. Chen, and J. J. Boland, Phys. Rev. Lett. **89** (2002).
- [18] D. X. Chen, and J. J. Boland, Phys. Rev. B **67** (2003).
- [19] M.-F. Hsieh, National Chiao-Tung University,(2009).
- [20] J. B. Hudson, *Surface Science - An introduction* (1991).
- [21] E. M. McCash, *Surface Chemistry* (2002).
- [22] J. Trost *et al.*, Phys. Rev. B **54**, 17850 (1996).
- [23] S.-H. Wu, National Chiao-Tung University(2009).
- [24] Y. L. Wang *et al.*, Journal of Nanomaterials (2008).