

# 國立交通大學

物理研究所

碩士論文

氯化鉀離子固體在矽晶上之介面研究

Formation of an Ultra-thin KCl Layer on the Silicon Surface

研究生：吳俊緯

指導教授：林登松 教授

中華民國 93 年 6 月

# 氯化鉀離子固體在矽晶上之介面研究

學生：吳俊緯

指導教授：林登松 教授

國立交通大學物理研究所碩士班

## 摘 要

本文研究KCl薄層在 0.4-ML-Ge/Si(100)-2×1 上的生成與熱脫附反應。在室溫下於 Ge/Si(100)-2×1 表面上飽和吸附Cl<sub>2</sub>氣體，接著在Ge/Si(100):Cl表面上蒸鍍上鉀，之後再加熱。實驗是利用同步輻射，以核心層光電子激發術觀察樣品表面的原子結構。由Ge 3*d*、K 3*p*和Cl 2*p*核心層光電子譜及價帶光電子能譜的變化可以得知在 0.4-ML-Ge/Si表面曝滿Cl<sub>2</sub>氣體，則Cl原子與表面產生Si-Cl和Ge-Cl鍵結，而蒸鍍上K之後，Cl和表面的Si-Cl和Ge-Cl鍵結消失，同時Cl和K鍵結形成KCl離子固體薄層在表面上且此薄層與表面沒有電子轉移現象而為類似地毯附著在表面。在 325K-665K，熱脫附產物為KCl，至 665K，表面已經沒有KCl薄層，而不管K蒸鍍量多或少，加熱至 950K的高溫，都還會有微量K沉積散佈在矽表面下，不容易被熱脫附。另外我們還做了HCl在Si(100)-2×1 表面上的熱反應實驗，當溫度超過 605K，部分原有樣品表層Si的雙原子單體結構被打斷，使部分的Si與兩個Cl鍵結，而原來以雙原子單體鍵結的另一相鄰Si因擠壓而未有Cl與之鍵結，隨樣品溫度升高以Cl-Si-Cl鍵結方式的Si數目增多，至溫度為 915K時此溫度開始時Si-Cl及 Cl-Si-Cl都出現了Cl脫附現象，且Cl的脫附為以SiCl<sub>2</sub>為主的方式脫附。另外加熱溫度至 650K時，H原子就開始從表面上重新結合成H<sub>2</sub>分子熱脫附。

# Formation of an Ultra-thin KCl Layer on the Silicon Surface

Student : Chun-Wei Wu

Advisor : Deng-Sung Lin Ph.D.

Institute of Physics  
National Chiao Tung University

## Abstract

The thesis describes the growth of potassium chloride(KCl), and its thermal reactions on the Ge/Si(100)-2×1 surface. Synchrotron radiation was used to excite the Ge  $3d$  · K  $3p$  · Cl  $2p$  photoemission electrons. When Cl<sub>2</sub> was exposed onto the Ge/Si(100)-2×1 surface, Cl<sub>2</sub> molecules dissociate and chemisorb on surface, and form both Cl-Si and Cl-Ge bonds. The KCl films were obtained by evaporating potassium on the Cl-terminated Ge/Si(100) surface at room temperature. The Cl-Si and Cl-Ge bonds disappears after potassium adsorption. The valence bands spectra indicates that Cl and K become KCl ionic solid on the Ge/Si(100) surface. Annealing the samples to temperature above 325K, KCl desorbs from the Ge/Si(100) surface. At 665K, the KCl thin layer is gone. Small amount of potassium tends to diffuse into the subsurface. Additionally, we studied the thermal reactions of HCl on the Si(100)-2x1 surface. Some Si-Si dimer was broken by chlorine at 605K, so that a part of Si-Cl bonds were replaced by Cl-Si-Cl bonds. Above 915K, Cl gradually desorbs from the Si(100)-2x1 surface via SiCl<sub>2</sub> desorption.

# 目錄

頁次

中文摘要 .....	I
英文摘要 .....	II
誌謝 .....	III
目錄 .....	IV

## 第一章 導論 .....

1

1.1 研究動機.....	1
1.1.1 氯化鉀離子固體在矽晶上之介面研究.....	1
1.1.2 HCl 在 Si(100)-2×1 表面上的研究.....	2
1.2 矽晶體結構.....	3
1.3 相關文獻.....	6
1.3.1 Cl <sub>2</sub> 在Si(100)-2×1 表面上反應的研究.....	6
1.3.2 HCl 在 Si(100)-2×1 表面上反應的研究.....	8
1.3.3 KCl 及 K 在 Si(100)-2×1 表面上的相關探討 .....	9

## 第二章 實驗儀器與原理 .....

10

2.1 真空系統.....	10
2.2 核心層光電子激發術.....	13
2.2.1 核心層光電子激發術.....	13
2.2.2 化學位移.....	15
2.2.3 能譜解析.....	15
2.2.4 半球形電子能量分析儀.....	15
2.2.5 同步輻射光源.....	17
2.3 化學氣相沈積法.....	19

2.4 樣品製備與溫度量測.....	20
2.5 真空蒸鍍法.....	21
2.6 能譜譜線數據分析處理.....	22
2.6.1 背景基線扣除.....	22
2.6.2 譜峰曲線配湊(curve fitting) .....	22
第三章 實驗結果 .....	23
3.1 KCl 在 0.4-ML-Ge/Si(100)-2×1 上的生成與熱脫附反應.....	23
3.1.1 鉀蒸鍍時間為 20 秒在 0.4-ML-Ge/Si(100):Cl 表面上 .....	23
3.1.2 鉀蒸鍍時間為 15 秒在 0.4-ML-Ge/Si(100):Cl 表面上 .....	30
3.2.3 鉀蒸鍍時間為 300 秒在 0.4-ML-Ge/Si(100):Cl 表面上 .....	36
3.2 Cl <sub>2</sub> 、HCl在Si(100)-2×1 表面上的熱反應及比較.....	42
3.2.1 Cl 2 <i>p</i> 及 Si 2 <i>p</i> 光電子能譜 .....	42
第四章 討論 .....	48
4.1 KCl 離子固體在 0.4-ML-Ge/Si(100)-2×1 上的生成與熱脫附.....	48
4.1.1 討論鉀蒸鍍在 0.4-ML-Ge/Si(100):Cl 表面上 .....	48
4.2 Cl <sub>2</sub> 、HCl在Si(100)-2×1 表面上的熱反應及比較.....	50
4.2.1 Cl <sub>2</sub> 、HCl在Si(100)-2×1 上的比較.....	50
4.2.2 HCl 在 Si(100)-2×1 表面上的熱反應.....	50
第五章 結論 .....	51
5.1 KCl 離子固體在矽晶上的生成與熱脫附反應.....	51
5.2 Cl <sub>2</sub> 、HCl在Si(100)-2×1 表面上的熱反應及比較.....	54
參考資料 .....	56

# 第一章 導論

## 1.1 研究動機

### 1.1.1 氯化鉀離子固體在矽晶上之介面研究

現代半導體晶片中的介電層厚度，已經薄到不容易確實長在晶圓上。而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 K 值（高介電常數）材料，來做為閘極介電層例如氧化鉛及鈦酸鋁等，它們能製造較厚的介電層，又無損閘極做為微電子開關的能力。也能製造較薄的介電層而能改善嚴重的漏電流問題。但是在矽上長一層絕緣體，不像直接讓矽氧化那麼簡單。完成這項任務較佳的方法是一種名為原子層沉積法（atom-layer diposition）的技術，它採用由小分子組成的氣體，將晶圓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。

本實驗室在過去也做過超薄氧化矽層成長的研究，因此我們也想要研究離子固體代替氧化矽為絕緣體成長在矽表面，而文獻上也有做NaCl、KCl等的薄膜研究，都是直接把晶體蒸鍍在基板上但是表面並非非常平坦會有類似島嶼的生成而且生成結構和偶極矩的方向也都不很清楚，因此我們對於用類似原子沉積法，先曝滿一層氯接著蒸鍍上一層鉀，來生成氯化鉀薄層在矽表面上，以研究此方法成長的離子固體其結構及與矽晶的介面現象和一般直接成長KCl離子晶體有何不同。

### 1.1.2 HCl 在 Si(100)-2×1 表面上的研究

近來半導體電子元件日益微小化的結果，使得半導體製程技術可能須由傳統的由上而下的技術轉變成由下而上的技術，導致元件的尺寸由巨觀尺度轉變成微觀尺度，元件本身表面積對體積的比例因而大增，致使元件特性受到量子力學規範，因此元件的表面效應顯得極為重要。

矽(Silicon)是半導體領域常用到的元素，在半導體製程技術中，常常利用Cl<sub>2</sub>氣體來蝕刻Si表面，而氯化氫(HCl)氣體也常是製程技術中的伴隨產物；這些存在於Si表面上的H原子或Cl原子常以加熱樣品的方式，使其由Si表面熱脫附被移除。

本實驗室在過去分別做過有關H原子在Si(100)-2×1 表面上與Cl原子在Si(100)-2×1 表面上的熱反應研究，也做過以掃描穿隧顯微術 ( Scanning Tunneling Microscopy , STM ) 觀察HCl在Si(100)表面上的熱反應研究，而文獻上亦有相關文章，因此這次我們利用XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)所得到之光電子能譜來觀察Si表面飽和吸附Cl<sub>2</sub>氣體與飽和吸附HCl的差異和HCl在Si表面上樣品加熱溫度與熱脫附產物的關係。Cl本身是一種活性強的元素，與之鍵結的元素會產生較強的電子轉移現象，使Si-Cl鍵中 Si 2p之能譜分量相對束縛能對於內體分量之相對束縛能差變大，如此我們可以清楚分析出反應過程中束縛能的位移與光電子能譜強度的變化，進而了解表面上的原子鍵結狀況與熱脫附情形。



## 1.2 矽晶體結構

矽的晶體結構為鑽石結構 (Diamond Structure)，其空間晶格是 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，Si 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 Si(100) 表面，如圖 1.2.2 所示。

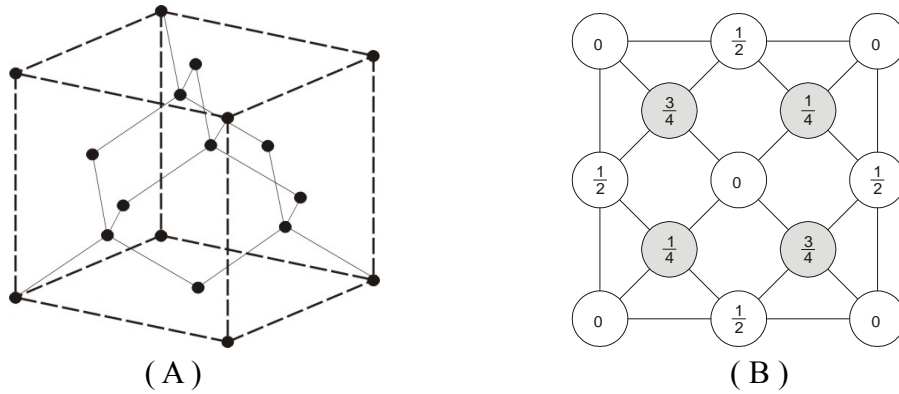


圖 1.2.1 (A) Si 晶體鑽石結構圖[14]  
(B) Si 晶體正面鑽石結構圖[14]

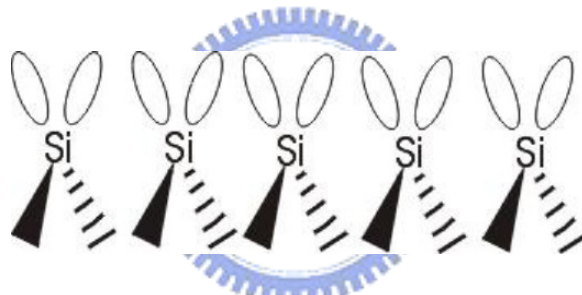


圖 1.2.2 Si(100)表面側視圖[14]

Si(100)最特別是它的表面會形成 Dimer 結構，原因是 Si(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 Si(100) 表面時，表面上的 Si 原子只剩兩個鍵和下層的 Si 原子結合，另外兩個會懸空形成 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 (Reconstruct) 形成 Dimer 的結構，如圖 1.2.5 所示。在 Dimer 結構中，相鄰的兩個原子會形成一個 Dimer，其四個 Dangling bonds 會鍵結在一起，兩個會形成  $\sigma$  鍵和  $\sigma^*$  鍵，另兩個是 Dangling bonds 為  $\pi$  鍵和  $\pi^*$  鍵。



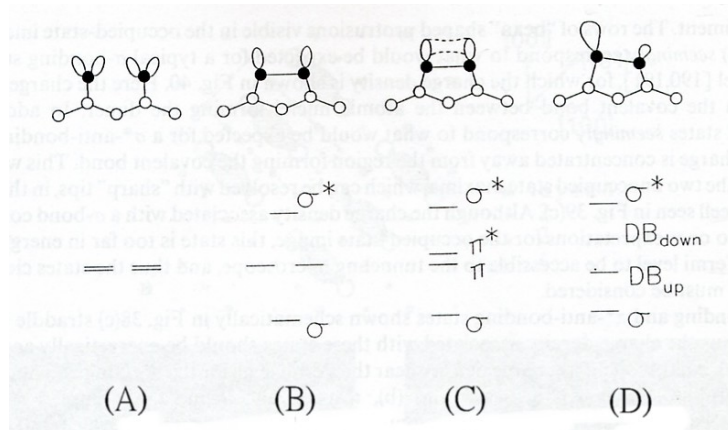
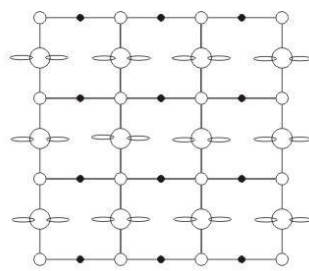
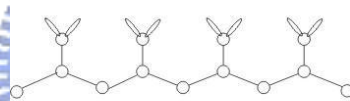


圖 1.2.3 Si(100)表面重構能階圖[15]

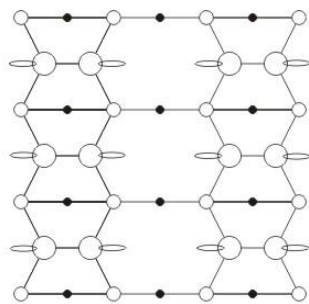


(A) 正視圖

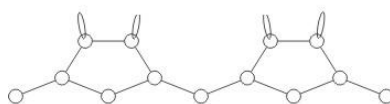


(B) 側視圖

圖 1.2.4 Si(100)表面重構前的正視與側視圖[15]  
( 圓圈愈小表示為愈內層的原子 )



(A) 正視圖



(B) 側視圖

圖 1.2.5 Si(100)-2x1 表面重構後的正視與側視圖[15]  
( 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Si(100)-2×1 的結構，然而由於 $\pi$ 鍵和 $\pi^*$ 鍵的鍵結非常弱，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Si(100)表面時表面的Si皆只與一個Cl鍵結，我們稱Cl的曝氣量為 1 ML，此時表面稱為Si(100)-2×1 : Cl。

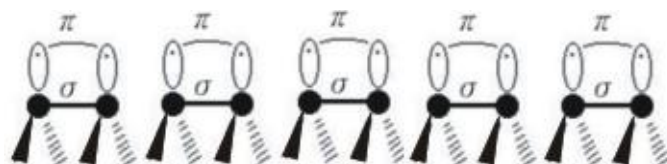


圖 1.2.6 Si(100)-2×1 表面重構後鍵結圖[15]

當我們沿著 Si(100)方向夾一個小角度  $\alpha$  作切割時，Si(100)-2×1 表面會形成構造不同的階梯結構 (Step Structure)，在相鄰的兩個不同階梯結構的 Dimer rows 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；Dimer rows 排列方向與階梯邊緣平行者稱為 A 階梯 (SA)，與階梯邊緣垂直者稱為 B 階梯 (SB)，其中 SB 多為不規則的鋸齒狀，SA 較為平整，如圖 1.2.7 所示。

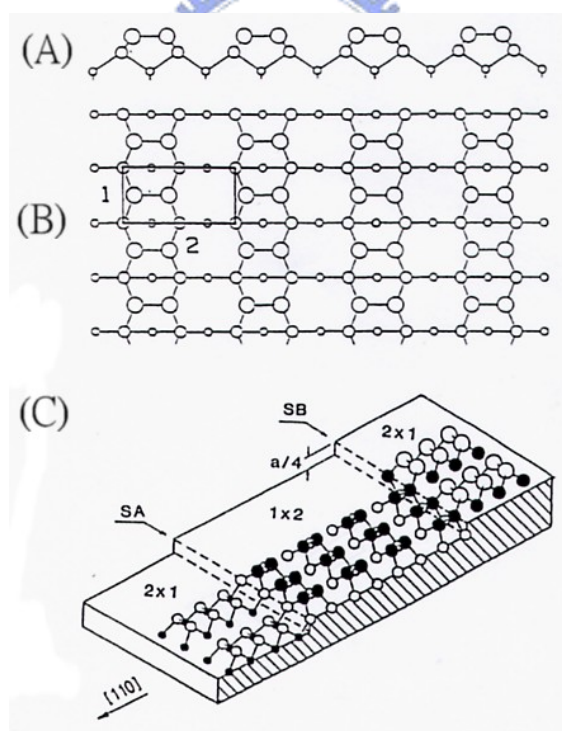


圖 1.2.7 Si(100)表面階梯狀結構圖，相鄰兩階梯平台的 Dimer rows 排列方向，呈現相互垂直[1]。

### 1.3 相關文獻

### 1.3.1 Cl 在 Si(100)-2×1 表面上反應的研究

關於Si(100)-2×1 : Cl 表面上的熱反應現象研究，Gao的實驗，利用線性變溫脫附( Temperature Programmed Desorption : TPD )及低能量電子繞射( Low Energy Electron Diffraction : LEED )，顯示SiCl<sub>2</sub>為Si(100)-2×1 : Cl 表面上的主要Etching product，如圖 1.3.1.1 所示[1]。在M. Chander[5]實驗結果中，當Si(100)-2×1 : Cl 加熱至 850K時，會發生Terrace etching現象，產生有形狀的Etch pits，此時樣品表面上的Dimer被打斷，之後主要的Etching product SiCl<sub>2</sub> 由Si(100)-2×1 : Cl 表面上熱脫附，此時被打斷的Dimer中，另一個Si原子會跑到Terrace surface上，形成一層二維的Si regrowth islands，其Dimer rows的方向與下層的Si基板的Dimer rows方向相互垂直，如圖 1.3.1.2 所示[2]。

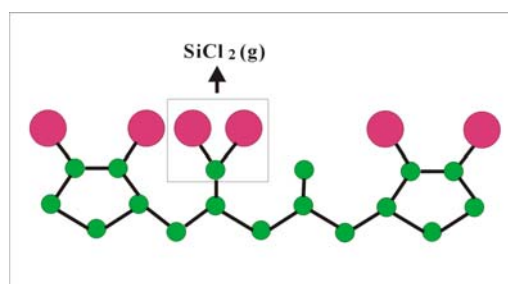


圖 1.3.1.1 Etching product形成圖

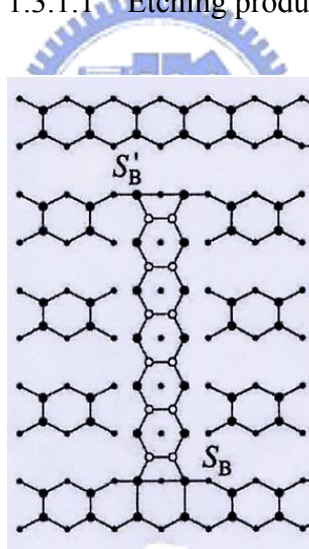


圖 1.3.1.2 Si 原子上下兩層 Dimer rows 方向相互垂直示意圖[9]

Yates 等人利用 STM 直接觀察 Cl 吸附在乾淨 Si(100)表面上的鍵結情況，他們於 Si(100)表面上放氯氣，開始先曝少量氯氣，以研究 Si(100)表面開始吸附 Cl 時的鍵結情形，而後慢慢的增加曝氣量，直到足以使 Si(100)表面飽和吸附 Cl。其研究結果顯示當曝氣量較少時(實驗時約放 0.17 ML)，用 STM 直接觀察樣品表面，得到幾種不同的情形，可分為三大類，細分可分成五小類—( I )單一 Si 雙原子單體 ( 單一的雙原子單體上兩邊 Si 皆與 Cl 鍵結 )，( II )在同一雙原子單體列上兩個 Si 雙原子單體 ( 一種是相鄰的兩個雙原子單體上在同一邊的 Si 與 Cl 鍵結，另一種是相鄰兩個雙原子單體上不同邊的 Si 與 Cl 鍵結 )；( III )在兩相鄰 Si 雙原子單體列上的兩個雙原子單體 ( 一種是相鄰兩個雙原子單體上有接 Cl，另一種是對角線上相鄰的兩個雙原子單體上有接 Cl )。另一個發現是當氯氣分解且

飽和吸附於整個 Si(100)表面時表面的 Si 皆只與一個 Cl 鍵結，並可得知當 Si(100)表面是飽和吸附 Cl 情況時，剛好是一個 ML 的 Cl[3]。



### 1.3.2 HCl 在 Si(100)-2×1 表面上反應的研究

Craig 利用電腦模擬計算方法，報導了 HCl 氣體吸附在 Si(100)-2×1 表面上的可能結構為如圖 1.3.2.1 所示，另 Cl<sub>2</sub> 氣體吸附在 Si(100)-2×1 表面上的結構，存在著兩種不同的可能性結構，分別為如圖 1.3.2.2 及圖 1.3.2.3 所示，其中圖 1.3.2.3 為兩種不同結構中的最低能量狀態[4]。

Gao 利用 AES ( Auger Electron Spectroscopy )、HREELS ( High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy )、ESDIAD ( Digital Electron-Stimulated Desorption Ion Angular Distribution )、TPD ( Temperature Programmed Desorption ) 等方法，說明環境溫度為 100K 附近時，HCl 氣體吸附 Si(100)-2×1 表面上的 Cl 原子覆蓋率為 Cl<sub>2</sub> 氣體吸附在 Si(100)-2×1 表面上 Cl 原子覆蓋率的四分之一，這說明當 HCl 氣體在半導體表面上的吸附，產生了所謂的 Self-site-blocking effect；另提及 HCl 氣體及 Cl<sub>2</sub> 氣體分別吸附在 Si(100)-2×1 表面上時，兩種樣品表面上的 Si 原子、Cl 原子鍵結都為 Si-Cl 鍵結，再者 Si-Cl 鍵結與 Si-Si dimer 鍵結的法線夾角約為 25 度 ± 4 度；此外在加熱樣品的實驗結果顯示，在 800K 附近，HCl 氣體及 Cl<sub>2</sub> 氣體分別吸附在 Si(100)-2×1 表面上熱脫附時，兩者所產生的主要共同 Etching product 為 SiCl<sub>2</sub>，而在 500K 附近，後者會產生少量的 Etching product 為 SiCl<sub>4</sub>，前者則無。另外兩者熱脫附的共同 Etching product SiCl<sub>2</sub>，為兩樣品表面上的 SiCl 先轉化成 SiCl<sub>2</sub> 之後，進而熱脫附出樣品表面[5]。

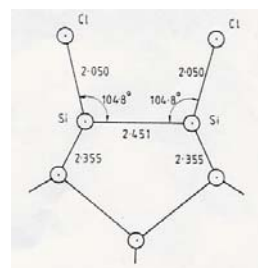
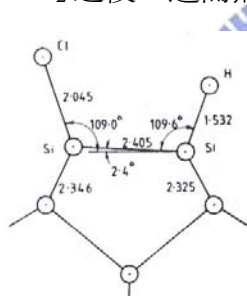


圖 1.3.2.1 HCl adsorption [15]

圖 1.3.2.2 Cl<sub>2</sub> adsorption [15]

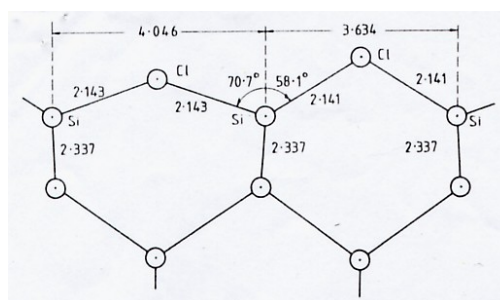


圖 1.3.2.3 Cl<sub>2</sub> adsorption ( The minimum-energy bridge site configuration ) [15]

### 1.3.3 KCl 及 K 在 Si(100)-2×1 表面上的相關探討

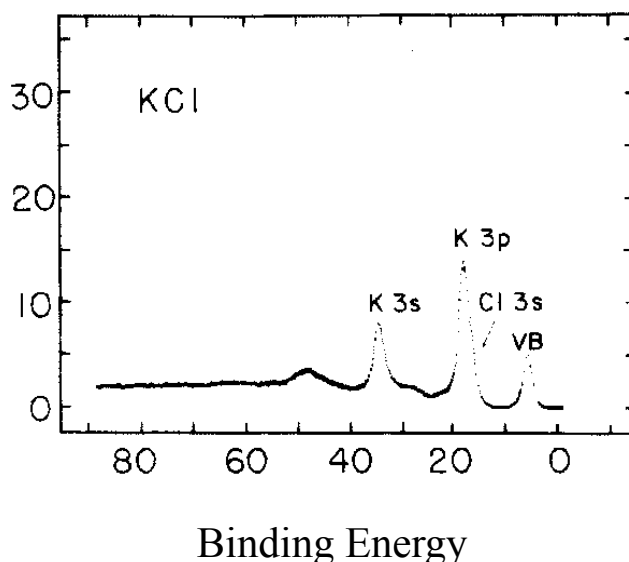
氯化鉀晶體結構，鈉離子和氯離子被交替地排列，每個離子的鄰近被六個異

性電子離子所包圍。這結構的空間晶格為 fcc，其基元含有一個鈉離子和一個氯離子。KCl 晶格常數  $a=6.29 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ )。

在 Sokolowski 及實驗結果，利用 STM 來觀察 NaCl 在 Ge(100)上的結構。在重構的 Ge(100)-4x2 表面保持 150K，蒸鍍 NaCl 在此表面上，而得到最初的雙原子層結構，來探討垂直站立的偶極雙原子層結構，及接下來的單原子層結構，而單層結構的偶極矩為平躺於表面，因此起初的雙原子層結構的厚度約為單原子層的兩倍[6]。另外原子級解析度之下也觀察到了 KCl 的雙層結構並不平坦會有聚集現象所以有類似島嶼的狀況形成。

在 Kowalczyk 實驗結果，報導了利用光電子激發術來研究 KCl 的價帶能譜。蒸度 KCl 在半導體基板上用同步輻射光入射打出光電子來觀察其能帶寬度與理論計算值作比較，而其能譜變寬主要的影響為 phonon broadening 以及測量儀器解析度而 phonon broadening 所造成的能譜寬度又為儀器的十倍左右，而儀器解析度約為 0.1eV[9]。而我們得知 KCl 價帶相對於真空能階的束縛能為 9.52eV。如圖(1.3.3.1)

在 Pi 等人的實驗裡，他們分別在非晶矽及矽晶表面，熱蒸度上鉀原子，來研究鹼金屬和半導體的介面，而鉀在非晶矽上可觀察 K 4s 及 Si 3p 形成 K-Si 的共價鍵結在表面，而鉀吸附在矽晶上則無此現象但由產生功函數的極小值可知道表面為一金屬層[8]。而我們從鉀蒸鍍在矽晶上，距離樣品五公分，蒸鍍電流為 5.2 A 的各種蒸鍍時間上，由鉀的 3p 光電子強度在蒸鍍時間為三十秒之後其強度並無與蒸鍍時間成正比增加，我們推論此時為飽和蒸鍍了一層的鉀原子於表面上。



圖(1.3.3.1) S.P.Kowalczyk 等人對 KCl 晶體所作的光電子能譜圖(束縛能為相對於費米能階) [9]

## 第二章 實驗儀器與原理

### 2.1 真空系統

乾淨 Si(100)-2×1 表面的斷鍵很容易和空氣中的分子發生反應。因此要利用核心層光電子激發術 (Core-Level Photoemission) 觀察銻晶體表面的原子結構，必須在超高真空 (UHV) 下操作。

關於真空的定義是：一特定空間內的部份氣體被排出，其壓力小於一大氣壓 (760torr)，就稱此空間為真空狀態。

關於真空度，一般是以壓力大小作為區分，大致分為粗略真空 (Rough vacuum) ( $760\text{torr} \sim 1\text{torr}$ )、中度真空 (Medium vacuum) ( $1\text{ torr} \sim 10^{-3}\text{ torr}$ )、高度真空 (High vacuum) ( $10^{-3}\text{ torr} \sim 10^{-7}\text{ torr}$ ) 和超高真空 (Ultra-high vacuum) ( $10^{-7}\text{ torr}$  以下)。要抽到超高真空，通常不是一個幫浦 (pump) 就可獨立完成，一般需要用 2 - 3 個幫浦連結分次抽氣。每一種幫浦都有其工作範圍與效益，種類可依抽氣形態大致分為排氣式幫浦和儲氣式幫浦。排氣式幫浦是將氣體由特定空間內排出至大氣，而儲氣式幫浦則是利用物理或化學作用將氣體分子永久或暫時吸附在系統內。

本實驗所使用的真空腔系統，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)、兩個熱偶真空計 (Thermal conductivity gauge)、兩個離子真空計 (Ion gauge) 以及三個氣瓶 (Ge、Cl<sub>2</sub>、HCl)，如圖 2.3 所示

抽真空的步驟，首先是啟動前級幫浦 (front pump) 抽氣，前級幫浦是連接大氣跟次級幫浦之間的幫浦，可將主真空腔 (Main chamber) 由一大氣壓抽至粗略真空狀態。前級幫浦的種類約有以下幾種：1. 旋片幫浦 (Rotary Vane Pump)、2. 魯式幫浦 (Roots Pump)、3. 旋轉活塞幫浦 (Rotary Piston Pump)、4. 液體環式幫浦 (Liquid Ring Pump)、5. 無油幫浦 (Oil-free vacuum pump)，以上有些是機械幫浦，有些是氣體動力式幫浦。機械幫浦必須上油用以潤滑機械，在使用這些有油的機械幫浦時必須注意，千萬不能讓油的蒸汽倒流到主真空腔，以免污染主真空腔，特別是在停電的時候，必須關上幫浦與真空腔之間的閥門 (valve)。

接著啟動的是渦輪旋轉幫浦 (Turbo pump)，渦輪旋轉幫浦會將主真空腔抽至約  $10^{-7}\text{ torr}$ 。實驗室所用的渦輪旋轉幫浦是磁浮式的，在將電源開關打開後，須等待一段時間，待磁浮穩定後才可以啟動幫浦。幫浦啟動後，幫浦中的葉片會分段加速旋轉。啟動中的渦輪旋轉幫浦必須保持水平，不可晃動，以免葉片碰撞受損。

渦輪旋轉幫浦抽氣數小時後，壓力不再下降，此時必須加以烘烤 (Baking)，烘烤的目的是為了將附著在主真空腔腔壁上的水氣趕離主真空腔，趕出來的離子再由渦輪旋轉幫浦排出或由離子幫浦吸收。開始加熱後約 1~2 小時，壓力維持

在  $10^{-5}$  torr以下一段時間後，就可將渦輪旋轉幫浦關掉，啓動離子幫浦（Ion Pump）。烘烤時必須均勻持續加熱，直到加熱溫度為  $110^{\circ}\text{C} \sim 125^{\circ}\text{C}$ ，之後保持在此溫度至少 24 小時。加熱時必須注意，若壓力高於  $10^{-5}$  torr時必須暫時停止烘烤，待壓力下降至  $10^{-5}$  torr以下時再繼續加熱，目的是保護離子幫浦。當系統壓力維持穩定不再下降，停止烘烤令真空腔慢慢冷卻，並同時使用鈦昇華幫浦（Titan sublimate pump）幫助氣壓下降。當主真空腔溫度降到室溫時，真空度已達  $10^{-10}$  torr。以下表格是幾種幫浦的簡介[13]：

（一）機械幫浦：抽氣壓力範圍為  $1 \text{ atm} - 10^{-3}$  torr左右，適用於低真空範圍的抽氣或用做中度真空範圍的旋轉渦輪幫浦的前級幫浦（front pump）；其原理為：進氣→壓縮→隔絕→排氣，早期一些機械幫浦含有油以利幫浦運作（如旋片幫浦（Rotation-vane Pump）的油作用於潤滑、氣密……等），但油氣常會影響真空腔內的真空度尤其需要高真空以上時，現在的機械幫浦大都為改良型的無油式幫浦。

（二）旋轉渦輪幫浦：抽氣壓力範圍為  $10^{-2} - 10^{-9}$  torr左右，適用於高真空或超高真空的抽氣，其原理為藉由氣體分子及高速運動的機件互相碰撞的作用下，把待抽的氣體分子排出系統外；當任意方向速度的氣體分子打到幫浦旋轉葉片的表面後，使原任意方向的氣體分子同朝一個方向（葉片為傾斜，並給予被撞分子一動量），最終由幫浦出口被抽出。近代渦輪幫浦是設計能在分子流的環境下使用，這樣不但可減輕幫浦機械結構的負擔，並能使幫浦得到最佳化，因此一般旋轉渦輪幫浦都會再接一個機械幫浦當成前級幫浦，使旋轉渦輪幫浦達到最佳化的使用效率。

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

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

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

（一）：熱偶真空計：量測範圍為  $1 - 10^{-3}$  torr左右，其原理為腔內的氣體分子與發熱體碰撞並帶走熱量，因氣體分子數多時，相對能帶走的熱量會較多，則發熱體



的溫度變低，電熱偶壓降低，反之則溫度升高、熱電偶壓較大，由此來當作壓力大小的指示。

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

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

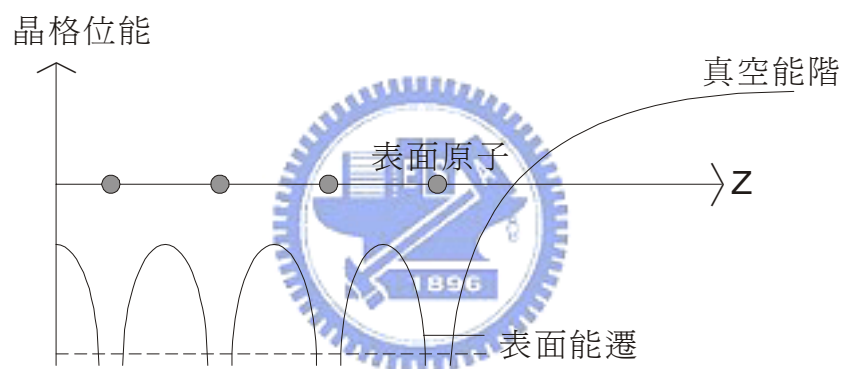


## 2.2 核心層光電子激發術

### 2.2.1 核心層光電子激發術

核心層光電子激發術是藉由測量核心層被入射光子激發的電子，因束縛能的不同，導致被激發的電子的動能亦不同，藉由測量這些不同動能的電子，可得知樣品表面層原子的鍵結情形。

核心層指的是較內部的原子能階，一般是指束縛能大於 20 eV 的部份，其軌道半徑小於 0.3 Å。當原子凝聚變成固體時，核心波函數並不會重疊，而是保持原先原子的波函數狀態。但在接近表面時，表面原子的環境改變，造成原子位能產生些許變化，使得表面核心層的電子束縛能有一些能遷(energy shift)。圖(2.1)為一個理想化的簡單固體，表面原子的位能井(potential well)因真空能障(potential barrier)的影響而有所改變。



圖(2.1)表面附近核心層能階示意圖

如圖(2.2)，核心層電子被能量為  $h\nu$  的光子撞擊，電子會克服束縛能並以一定的動能脫離原子軌域，我們稱此電子為光電子。由能量守恆，可推算光電子動能與入射光子動能的關係： $h\nu - E_k - W = \Phi_b$ ，其中  $E_k$  為光電子動能； $W$  為功函數，是費米能階與真空能階的差； $\Phi_b$  為束縛能，是核心層能階與費米能階的差。但在實際情況下，我們必須考慮非彈性碰撞、脫離深度(escape depth)和次電子(secondary electron)等等的影響。

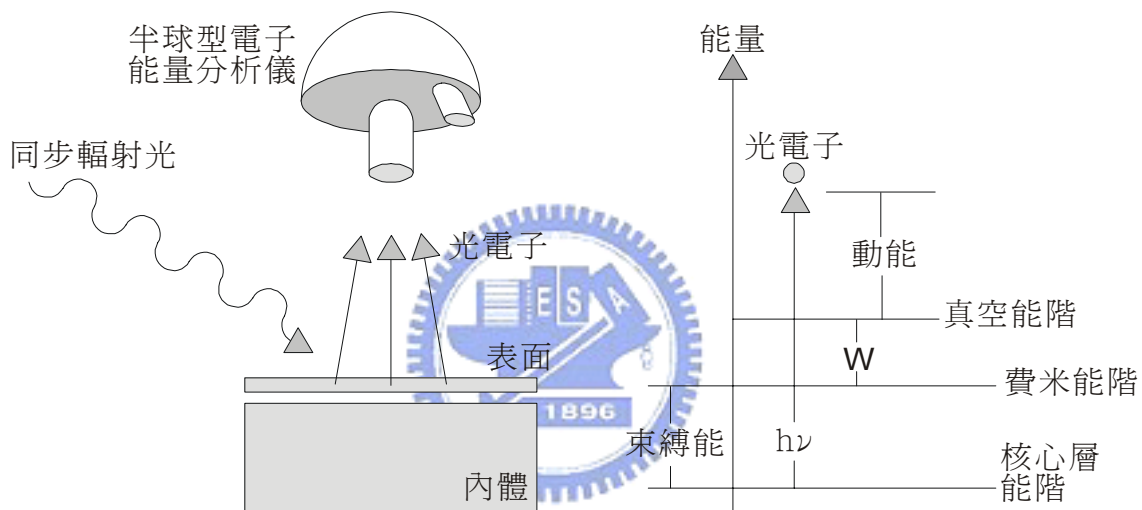
核心層電子被激發之後，所留下的空洞，會被其他的電子佔據，反應過程分為兩種：

一、位於較高能階的電子跳下來佔據空洞，同時放出能量等於兩能階差的 X-ray 光子。

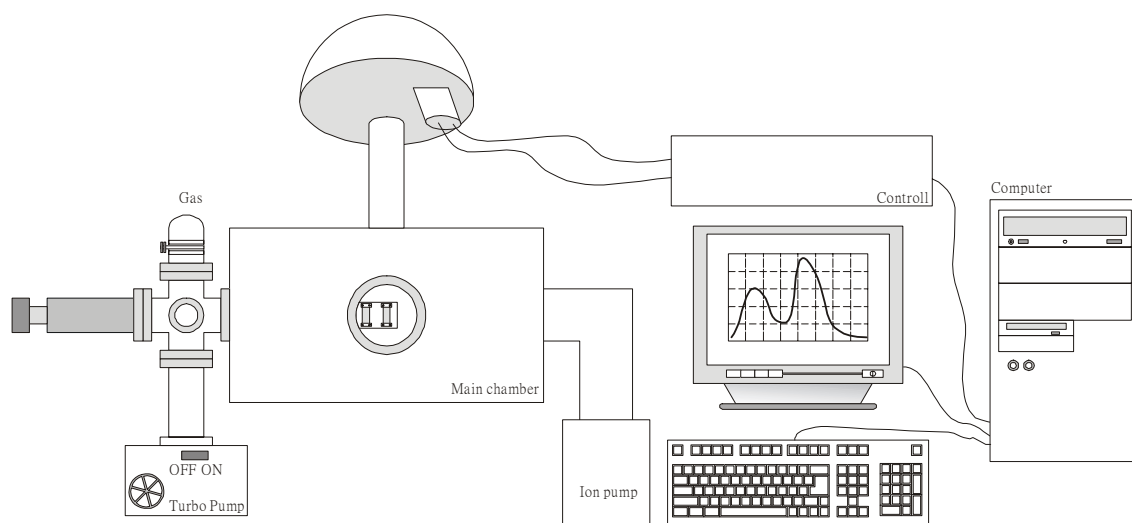
二、空洞同樣被較高能階的電子佔據，但高階電子放出的能量激發另一個電子，使其離開表面。被激發的電子稱為 Auger 電子。

而 Si 2p、Ge 3d、Cl 2p 等，原子序並非很大的元素，主要受 Auger 電子影響。Auger 電子的動能產生 Lorentzian broadening 的效應，使得能譜變寬。另一個始

能譜變寬的原因，是由於 **phonon broadening** 以及測量儀器解析度的限制，存在一個 **Gaussian** 寬度的參數，對於本實驗，測量儀器解析度約為 **0.1 eV**，而比較大的影響為 **phonon broadening** 約為儀器解析度的數倍。



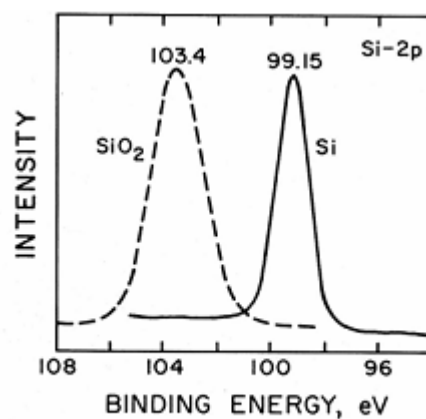
圖(2.2)光電子激發示意圖



圖(2.3)儀器設備圖

## 2.2.2 化學位移(Cheical shift)

化合物中的原子因價電子參與鍵結而有電子轉移的現象，所以原子不呈現電中性，陰電性強的元素會因此具負電荷，相反地，陰電性弱的元素會具正電荷；內層電子會受到此靜電力影響，能階因而產生了變化，正電荷將導致元素光電子動能的減少，相當於我們所量測到的光電子束縛能會較原子態的電子束縛能為高，反之，具負電荷的元素所量測得到的光電子束縛能會往低能處遷移。因此化合物因化學態或氧化態的改變而造成電子束縛能的變化方向，當價電子被移離或氧化態增加時，電子束縛能會朝高能位移動，相反地，價電子增加或氧化態減小時，電子束縛能會減小。如圖(2.3) [13]



圖(2.3)矽及二氧化矽光電子能譜

## 2.2.3 能譜解析

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

## 2.2.4 半球形電子能量分析儀

半球形電子能量分析儀是用來偵測樣品被入射同步輻射光所激發出來的電子能量。圖(2.4)為簡單示意圖。當能量為  $h\nu$  的同步輻射光打到樣品上，將電子激發出來，使電子由束縛能  $E_b$  狀態被激發而帶有動能  $E_k'$ ，如下式：

$E_k' = h\nu - E_b - \Phi_s$ ， $\Phi_s$  是樣品的功函數。被激發的電子進入分析儀後，會先通過一組透鏡，然後進入分析儀半球形部份，此部份包含有兩個同心半球，半徑分別為  $R_1$  和  $R_2$ 。於兩個半球間加入一電壓，較大的半球（半徑  $R_2$  的半球）接上負電壓而較小的半球（半徑  $R_1$  的半球）表面為正電壓，如此就可以在內外半球面間形成一均勻電場。若一動能  $E_p$  的電子通過半徑  $R_0$  的軌道，則  $E_p$  與  $V_0$  的關係

$$\text{爲： } eV_0 = E_p \left( \frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right)。$$

若內外半球的電壓分別為  $V_1$  與  $V_2$ ，則：

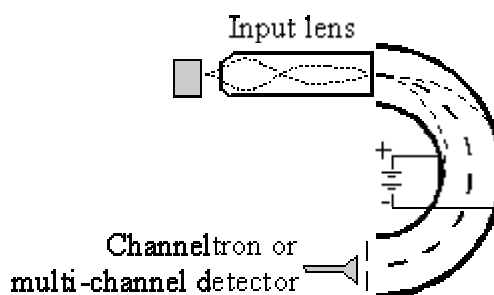
$$V_1 = E_p \left( 2 \frac{R_0}{R_1} - 1 \right)$$

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

其中  $E_p$  為穿越能量 (Pass energy)，意義為只有動能等於該設定值得電子才可以通過分析儀。其解析度可由以下式子表示：

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

其中  $D$  為狹縫寬度， $R_0$  為分析儀平均半徑， $\alpha$  為電子束進入分析儀時在進入狹縫的半角。為了得到固定的解析度，我們利用改變控制透鏡的前端阻止電壓 (front bias)，使得不同動能的入射電子會有相同的穿越能量。而由本實驗中之參數 ( $E_p = 5, D = 5, R_0 = 125, \alpha = 3/57$ ) 可得知大約  $\Delta E = 0.1 \text{ eV}$ 。



圖(2.4)半球形電子能量分析儀簡單示意圖

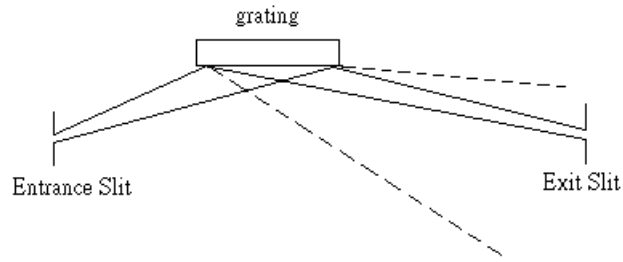
## 2.2.5 同步輻射光源

我們使用的是新竹同步輻射中心(SRRC)的寬能量球面分光儀光束線(Wide Range SGM Beamline)。這是因為同步輻射光源有許多特性優於傳統光源，可減少實驗所需時間以及因時間造成的誤差。同步輻射光的特性有：

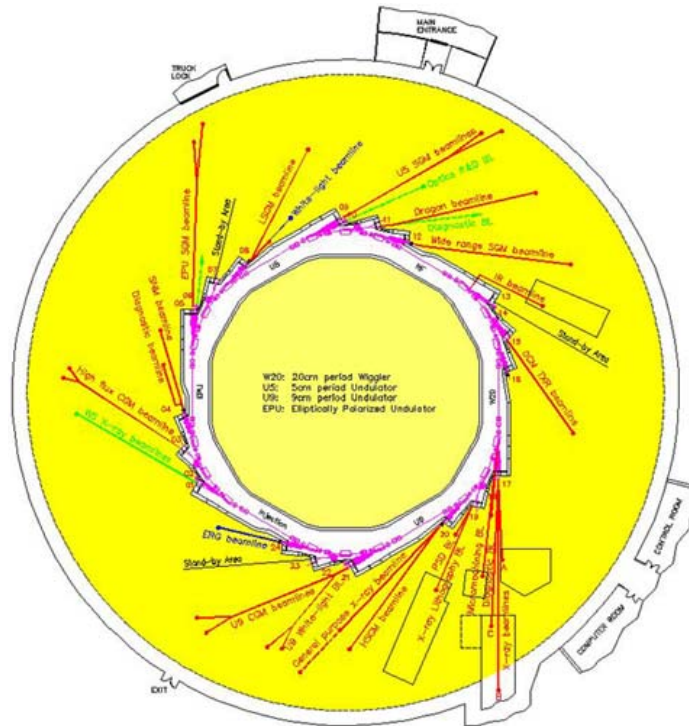
- 1.強度極高、穩定性佳
- 2.波長連續、可調、範圍寬廣
- 3.具高度偏振性
- 4.具時間脈波結構
- 5.准直性特佳
- 6.光束截面積極小
- 7.超高真空環境。

產生同步輻射光的主要設備有：注射器、儲存環(Storage Ring)與光束線(Beamline)三大部份。依據電磁學理論，帶電粒子加速時會輻射出電磁波，當帶電粒子的速度接近光速時，若受到磁場作用會產生偏轉，在其切線方向會釋放出極強的輻射光，這就是同步輻射光。

注射器的功用是將帶電粒子迅速加速到接近光速（大於 0.9999999 倍之光速），此系統包括有電子槍、50 MeV 的直線加速器(Linac)和 1.3 GeV 的增能同步加速器(Booster)，加速後的帶電粒子經由傳輸線導入儲存環中；儲存環則是將帶電粒子收集起來，利用轉彎二極磁鐵（Bending Magnet）、聚焦四極磁鐵（Quadrupole Magnet）、校焦六級磁鐵(Sextupole Magnet)等各種不同磁鐵，使帶電粒子不斷偏轉且聚集在固定的環型軌道上，為避免帶電粒子與空氣分子碰撞而耗損能量，電子束聚集的軌道必須是超高真空狀態，此外，儲存環內還有高頻腔系統，用以補充帶電粒子因輻射所耗損的能量；在每一個帶電粒子偏轉的地方都可以開一個窗口，再利用一條導管與其內部的光學原件將同步輻射光引出來，此系統稱為光束線。光源在光束線內部先分別經過水平聚焦、垂直聚焦後進入入口狹縫，再經光柵分光到出口狹縫後，再聚焦一次就將光源引到工作站供我們使用。光束線上的分光儀可以用來選擇所需要的波長。它是利用光柵把由儲存環引出來包含各種不同波長的光在空間上分散開來 再利用狹縫選取特定的波長 即所謂光波單色化如圖(2.5)，同步輻射光經過入口狹縫打在光柵上 各種不同波長的光在空間中散開來 如圖中虛線所示利用調光柵的角度配合移動可動式出口狹縫的位置可以使所需要的光聚焦在出口狹縫。如此便可以依不同實驗的需要得到不同能量的光。



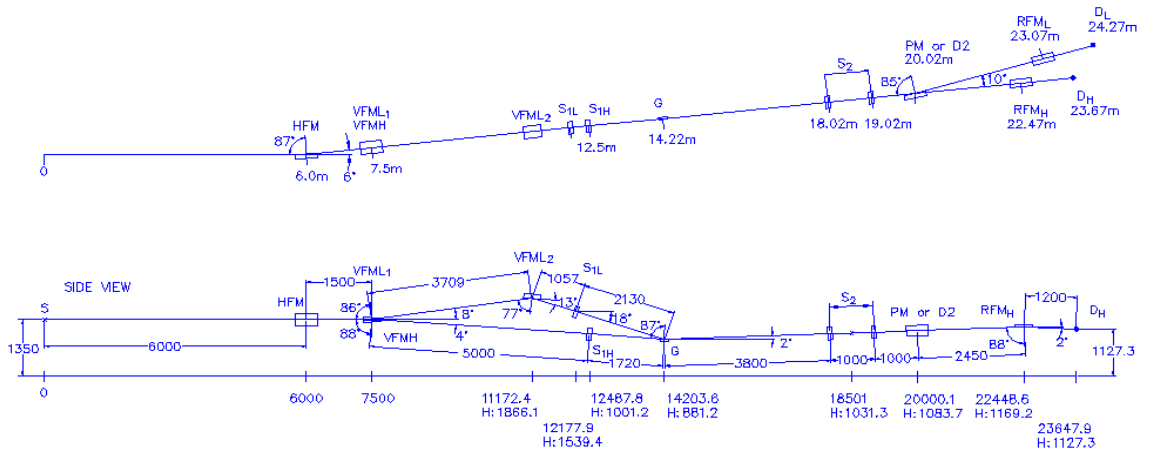
圖(2.5)



圖(2.6)同步輻射中心儲存環的光束線分布圖

圖。(2.7)為同步輻射中心儲存環的光束線分布圖（參考同步輻射中心網頁，  
<http://140.110.203.42/srrcbeamline/>）

Wide Range SGM Beamline 採用的是兩個不同的入口狹縫，共有六面光柵，其刻畫密度低能量部份為 300 l/mm、600 l/mm 與 1200 l/mm，高能量部份為 400 l/mm、800 l/mm 與 1600 l/mm，涵蓋了 10 eV - 1500 eV 的光能量。圖(2.6) 為 Wide Range SGM Beamline 的規劃圖（參考同步輻射中心網頁，  
<http://140.110.203.42/srrcbeamline/>）。



圖(2.7)Wide Range SGM Beamline 規劃圖





## 2.3 化學氣相沈積法

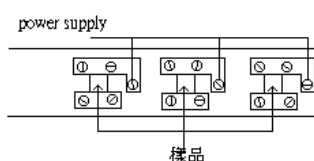
化學氣相沈積法 (CVD: Chemical Vapor Deposition) 在生長薄膜的技術上常被廣泛使用, 此反應是利用化學反應的方式, 使得氣態反應物在樣品表面上沈積生成薄膜狀的固態生成物。欲反應的氣體是經由擴散效應到達樣品表面, 因能量傳遞而受熱的樣品, 會提供足夠能量供氣體進行化學反應。

在本文的實驗中, 真空腔系統內部的基本氣壓維持在  $3 \times 10^{-10}$  torr 附近, 我們在乾淨的 Si(100)-2x1 表面上飽和吸附 Cl<sub>2</sub> 氣體, 所用的方法為, 曝氣 Cl<sub>2</sub> 氣體, 使真空腔內部壓力達  $1 \times 10^{-8}$  torr 持續 1 分鐘, Cl<sub>2</sub> 分子會裂解成 Cl 吸附在 Si(100)-2x1 表面的斷鍵上。完成曝氣後的樣品表面, 每個 Si 原子上面都接了一個 Cl 原子, 其覆蓋率就可稱為 1 ML (monolayer), 我們即可研究它們的熱反應情形。最後本實驗亦直接曝氣 HCl 氣體於樣品表面上, 使得樣品表面上一開始即同時存在有 H 原子及 Cl 原子, 實驗方法及步驟, 與曝氣 Cl<sub>2</sub> 氣體方式相同, 即可在 Si(100)-2x1 表面上得到比例約為 1:1 之 H 原子與 Cl 原子。

另外本實驗為了使化學位移現象更加明顯, 我們在矽上成長 0.4ML 的 Ge 由 Ge-Cl 鍵結所造成的化學位移來判斷 Cl 是鍵結在 Ge 原子上或者已經和 K 原子形成 KCl 薄層。引此我們在室溫下於 Si(100)-2x1 表面曝 1 cycle 的 Ge<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 氣體, 而 Ge<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 會分解成 GeH<sub>3</sub>, GeH<sub>3</sub> 又再分解成 GeH<sub>2</sub> 及 H 等吸附在 Si(100) 表面 Si 原子的斷鍵上, 再經過足夠的樣品溫度被加熱約, 使表層 H 以 H<sub>2</sub> 脫離樣品表面, 而剩下 Ge 吸附在 Si(100) 表面上。其中 1 cycle 指的是, 在真空腔中通入 Ge<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 使真空腔壓力達  $5 \times 10^{-8}$  torr 持續 2 分鐘, 接著關掉離子幫浦, 持續兩分鐘之後, 再關掉 Ge<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 氣瓶, 接著通以 850mA 的電流讓樣品加熱, 使 H 脫附。由實驗室以前的研究計算得知, 成長 1 cycle 的 Ge 約是成長 0.4ML (1ML =  $6.24 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>2</sup>), 而通以 850mA 的電流, 可使樣品加熱溫度達 650K。

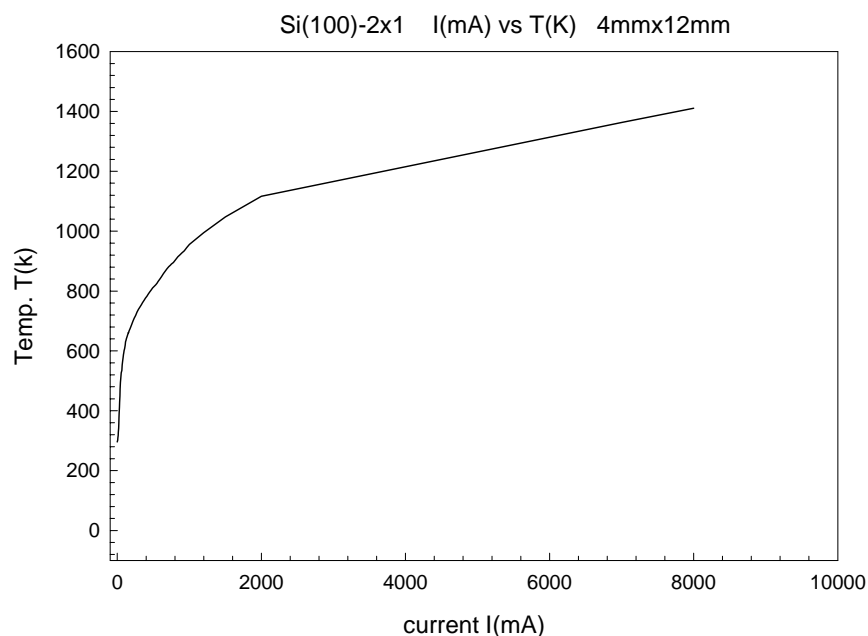
## 2.4 樣品製備與溫度量測

實驗中使用的樣品為 Si(100)，我們取長約 12 mm，寬約 4 mm 的乾淨 Si(100) 樣品，放至於樣品架上，樣品放入真空腔內前，用高壓的惰性 N<sub>2</sub> 氣體往樣品表面噴做第一步粗略的清理樣品工作；第二步清理樣品表面：樣品的一端接地，另一端則輸入電壓，樣品因電壓差及本身有電阻而產生電流，而使樣品被加熱，加熱樣品至 600°C 左右約十幾小時，可使附於樣品的雜質（含磷氣體）與氧化層因熱而脫附大半，在正式實驗開始前，樣品兩端通電流約 8.4A 約十秒鐘共兩次，使表面重新排列且讓樣品更為乾淨。



圖(2.8) 樣品與樣品架示意圖

本實驗我們用學長以前的電流與溫度關係圖，以外加電流的方式來加熱樣品。在樣品兩端通以電流，因樣品的高電阻而產生高溫，再利用熱偶計(thermal couple)直接接觸樣品表面，量測表面溫度，得到外加電流與溫度的關係。如圖(2.9)。

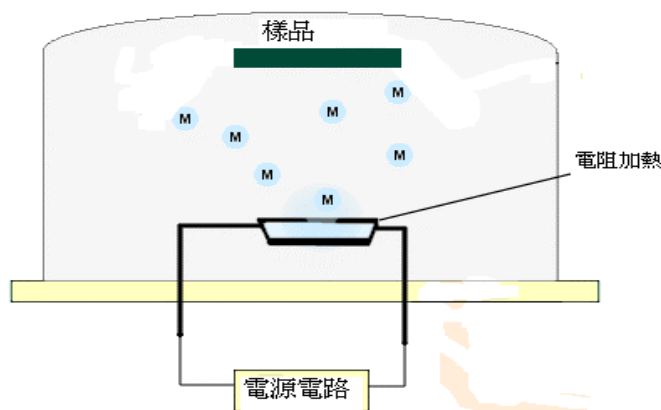


圖(2.9) T(K) vs I(mA)

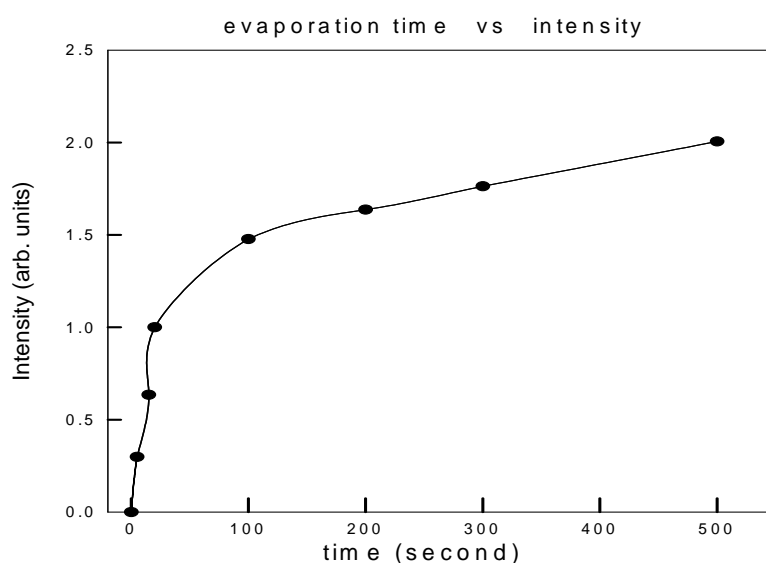
## 2.5 真空蒸鍍法

真空蒸鍍法是在高真空下為金屬加熱，使其熔融、蒸發，冷卻後在樣品表面形成金屬薄膜的方法。加熱金屬的方法：有利用電阻產生的熱能，也有利用電子束的。

本實驗中我們在Ge/Si(100):Cl表面上蒸鍍上鉀，利用電阻加熱足夠長的鹼金屬分散器(Alkali metal dispenser)，正對樣本距離約五公分，使鉀金屬能夠均勻蒸鍍在樣本上。如圖(2.10)。最大degassing current為 3.7 A(約 540°C)真空腔基本氣壓約為  $3 \times 10^{-10}$  torr，釋氣(degas)時氣壓維持  $3 \times 10^{-9}$  torr以下，evaporation current為 5.3 A(約 660°C)。得到外加電流與溫度的關係，如圖(2.11)。



圖(2.10)蒸鍍裝置



圖(2.11)蒸度時間與鉀 3p 光電子強度關係

## 2.6 能譜譜線數據分析處理

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

### 2.6-1 背景基線移除

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

### 2.6-2 譜峰曲線合配(curve fitting)

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

### 三 實驗數據分析

#### 3.1 KCl 在 0.4-ML-Ge/Si(100)-2×1 上的生成與熱脫附反應

爲了解 KCl 在矽晶上的生成與熱脫附反應，我們在 Si(100)-2×1 表面上成長 1cycle 的 Ge，之後在室溫飽和吸附 Cl<sub>2</sub> 氣體，接著在 Ge/Si(100):Cl 表面上蒸鍍上不同量的鉀，分別爲蒸鍍十五秒、二十秒、三百秒，接著分別加熱，觀察熱脫附現象。如此先曝滿一層氯接著蒸鍍上不同量的鉀，來生成氯化鉀在表面上，以研究此方法成長的薄層 KCl 其結構與熱脫附現象。另外在矽上成長 Ge 是爲了由 Ge-Cl 鍵結所造成的明顯化學位移來判斷 Cl 是否鍵結在 Ge 原子上，且因爲大部分 Ge 原子都在表面所以電子能譜上幾乎沒有內層 Ge 原子分量的干擾。

##### 3.1.1 鉀蒸鍍時間爲二十秒在 0.4-ML-Ge/Si(100):Cl 表面上

我們先在室溫下於 Si(100)-2×1 表面上成長 1cycle 的 Ge，而 Ge<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 會分解成 GeH<sub>3</sub>，而 GeH<sub>3</sub> 又再分解成 GeH<sub>2</sub> 及 H 等吸附在 Si(100) 表面 Si 原子的斷鍵上，再經過足夠的樣品溫度被加熱約 900K，使表層 H 以 H<sub>2</sub> 脫離樣品表面，而剩下 Ge 吸附在 Si(100) 表面上。其中 1cycle 指的是，在真空腔中通入 Ge<sub>2</sub>H<sub>6</sub>，使真空腔壓力達  $5 \times 10^{-8}$  torr 持續 2 分鐘，接著關掉離子幫浦，持續兩分鐘之後，再關掉 Ge<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 氣瓶，接著通以 850mA 的電流讓樣品加熱，使 H 脫附。由實驗室以前的研究計算得知，成長 1cycle 的 Ge 約是成長 0.4ML (1ML =  $6.24 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>2</sup>)，而通以 850mA 的電流，可使樣品加熱溫度達 650K。

在 Si(100)-2×1 表面上，室溫成長 0.4ML 的 Ge 後，測量 Ge 3*d* 和 K 3*p* 光電子譜，然後再飽和吸附 Cl<sub>2</sub> 氣體，方法爲在真空腔中通入 Cl<sub>2</sub> 氣體，使真空腔內部壓力達  $1 \times 10^{-8}$  torr 持續 1 分鐘，Cl<sub>2</sub> 分子會裂解成 Cl 原子吸附在 Ge/Si(100)-2×1 表面的斷鍵上。完成曝氯後的樣品表面，每個 Si 原子和 Ge 原子上面都接了一個 Cl 原子，其覆蓋率就可稱爲 1 ML (monolayer)，然後測量 Ge 3*d*、K 3*p* 和 Cl 2*p* 核心層光電子譜，接下來 Ge/Si(100):Cl 表面上蒸鍍上鉀，蒸鍍時間爲二十秒，方法是利用電阻加熱足夠長的鹼金屬分散器 (Alkali metal dispenser)，正對樣本距離約五公分，使鉀原子能夠均勻蒸鍍在樣本上。evaporation current 爲 5.3 A (約 660°C)。

圖(3.1a)、圖(3.1b)和圖(3.1c)分別是 Ge 3*d*、K 3*p* 和 Cl 2*p* 核心層光電子能譜圖，加熱溫度標示在譜線右方。Ge 3*d* 和 Cl 2*p* 相對束縛能是將 0.4-ML-Ge/Si(100) 的 Si 2*p* 內體分量定爲 0 eV 做調整，而 K 3*p* 相對束縛能爲相對於費米能階。Ge 的 3*d* 核心層光電子譜和 K 的 3*p* 核心層光電子譜所用的入射光子強度爲 140 eV，Cl 的 2*p* 核心層光電子譜所用的入射光子強度爲 240 eV。

圖(3.1a)中，在成長 0.4ML 的 Ge 後所測量的 Ge 3*d* 光電子譜，可以分析出三個分量，分別爲 B 分量和 S<sub>a</sub> 分量與 S<sub>d</sub> 分量，S<sub>a</sub> 分量對於 B 的相對束縛能爲 0.421 eV，S<sub>d</sub> 對於 B 的相對束縛能爲 0.7 eV。在 0.4-ML-Ge/Si(100) 曝氣 Cl<sub>2</sub> 氣體後，光電子譜

的 $S_u$ 及 $S_d$ 分量消失了，B分量的左邊出現一個分量，其對於B的相對束縛能為 0.57 eV，標為 $Ge^+$ 分量。而樣品蒸鍍上K後， $S_u$ 分量出現，而後繼續把樣品加熱至不同溫度每次加熱時間為一分鐘，待樣品冷卻至室溫後再測量，而能譜維持一樣。

圖(3.1b)是 K 3p 的核心層光電子圖，在成長 0.4ML 的 Ge 後所測量的光電子譜只能分析出 Ge 3d 分量，束縛能約在 28.2 eV。而各分量束縛能皆為相對於費米能階。在 0.4-ML-Ge/Si(100)曝氣  $Cl_2$  氣體後所測的電子譜（圖(3.3b)中譜線右方標為+Cl 的譜線），也是只有一個 Ge 3d 分量，束縛能在 29.2 eV，直到樣品蒸鍍 K 時才有比較明顯的三個分量出現，K 3s 束縛能約 34.4 eV，一個標為 K 3p 分量，束縛能為 18.2 eV，另一個分量標為 KCl，束縛能為 6.04 eV。而後繼續把樣品加熱至不同溫度每次加熱時間為一分鐘，待樣品冷卻至室溫後再測量，隨著樣品溫度加高，K 分量明顯減少，但直到 695K 還沒有全部消失，而 KCl 分量在 605K 時，就明顯消失。

圖(3.1c)是 Cl 2p 的核心層光電子圖，在 Si(100)上成長 0.4ML 的 Ge，飽和吸附  $Cl_2$  後所測量到的 Cl 2p 光電子譜（圖(3.3c)中譜線右方標為+Cl 的譜線，而標上 $\times 1/2$  代表把光電子強度減為原始數據的一半），當鍍上鉀時並無明顯變化，而後繼續把樣品加熱至不同溫度每次加熱時間為一分鐘，待樣品冷卻至室溫後再測量，而能譜維持一樣，只有隨著樣品加熱溫度增高，電子能譜強度隨著減小，直到 695K，電子能譜強度降為零。

。

圖(3.2)是各分量的能譜強度對加熱溫度(K)的關係圖，其中橫軸為加熱溫度，縱軸為能譜強度。

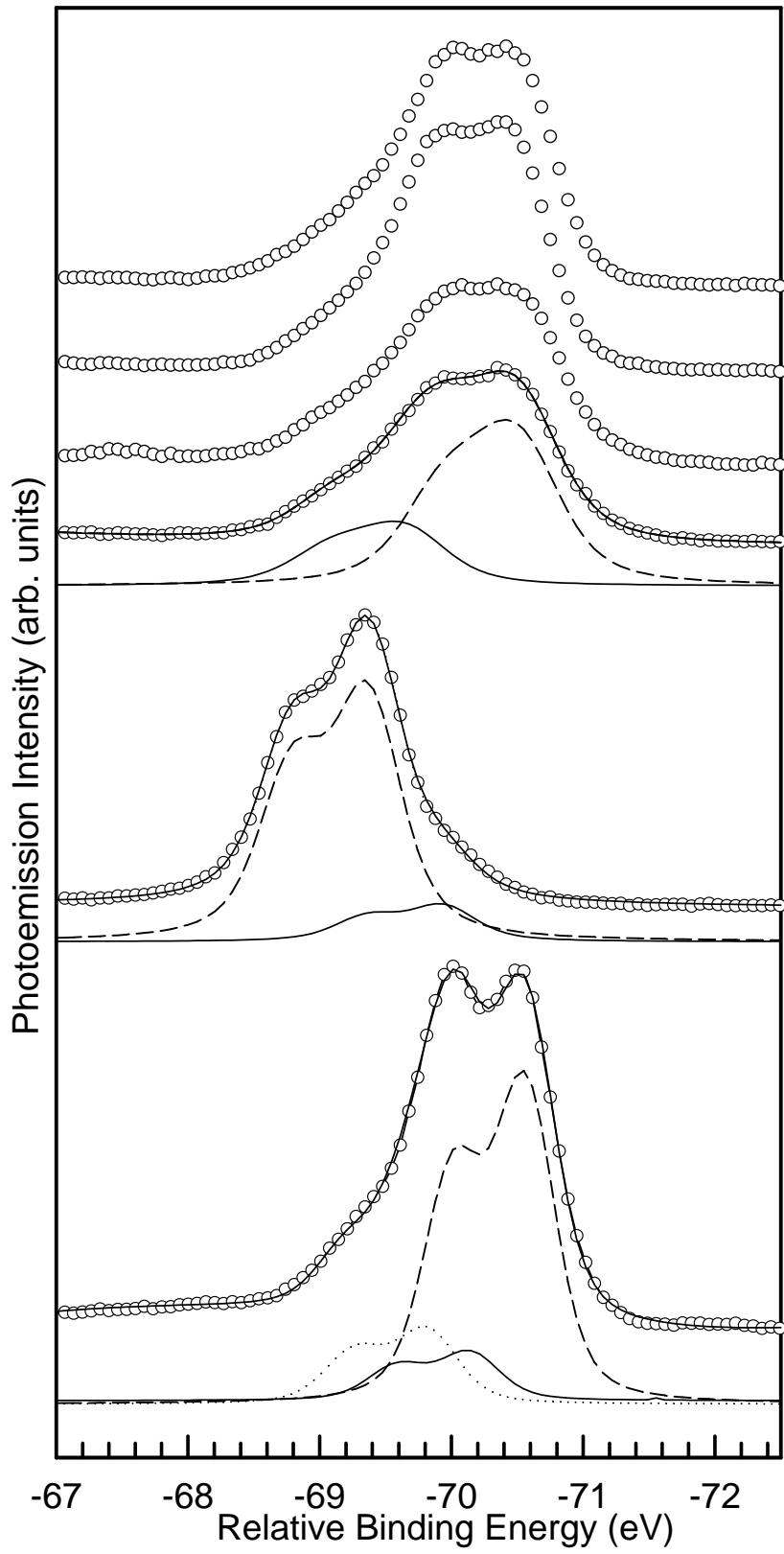


圖(3.1a) 0.4-ML-Ge/Si(100)及表面飽和吸附Cl<sub>2</sub> 氣體，而後蒸鍍二十秒鐘的鉀，再加熱至不同溫度的Ge 3*d* 核心層光電子能譜。樣品加熱溫度標於譜線右方，入射光子能量為 140 eV。相對束縛能是將 0.4-ML-Ge/Si(100)的Si 2*p* 內體分量定為 0 eV做調整。圖中標示B、S<sub>u</sub>、S<sub>d</sub>和Ge<sup>+</sup>為分析的結果。其分別代表不同的能譜分量，而相同的能譜束縛能其能譜分量標示為相同

圖(3.1b) 0.4-ML-Ge/Si(100)及表面飽和吸附 Cl<sub>2</sub> 氣體，而後蒸鍍二十秒鐘的鉀，再加熱至不同溫度的 K 3*p* 核心層光電子能譜。樣品加熱溫度標於譜線右方，入射光子能量為 140 eV。圖中標示 K 3*s*、Ge 3*d*、K 3*p* 及 KCl，分別代表各不同的能譜分量，而相同的能譜束縛能其能譜分量標示為相同。

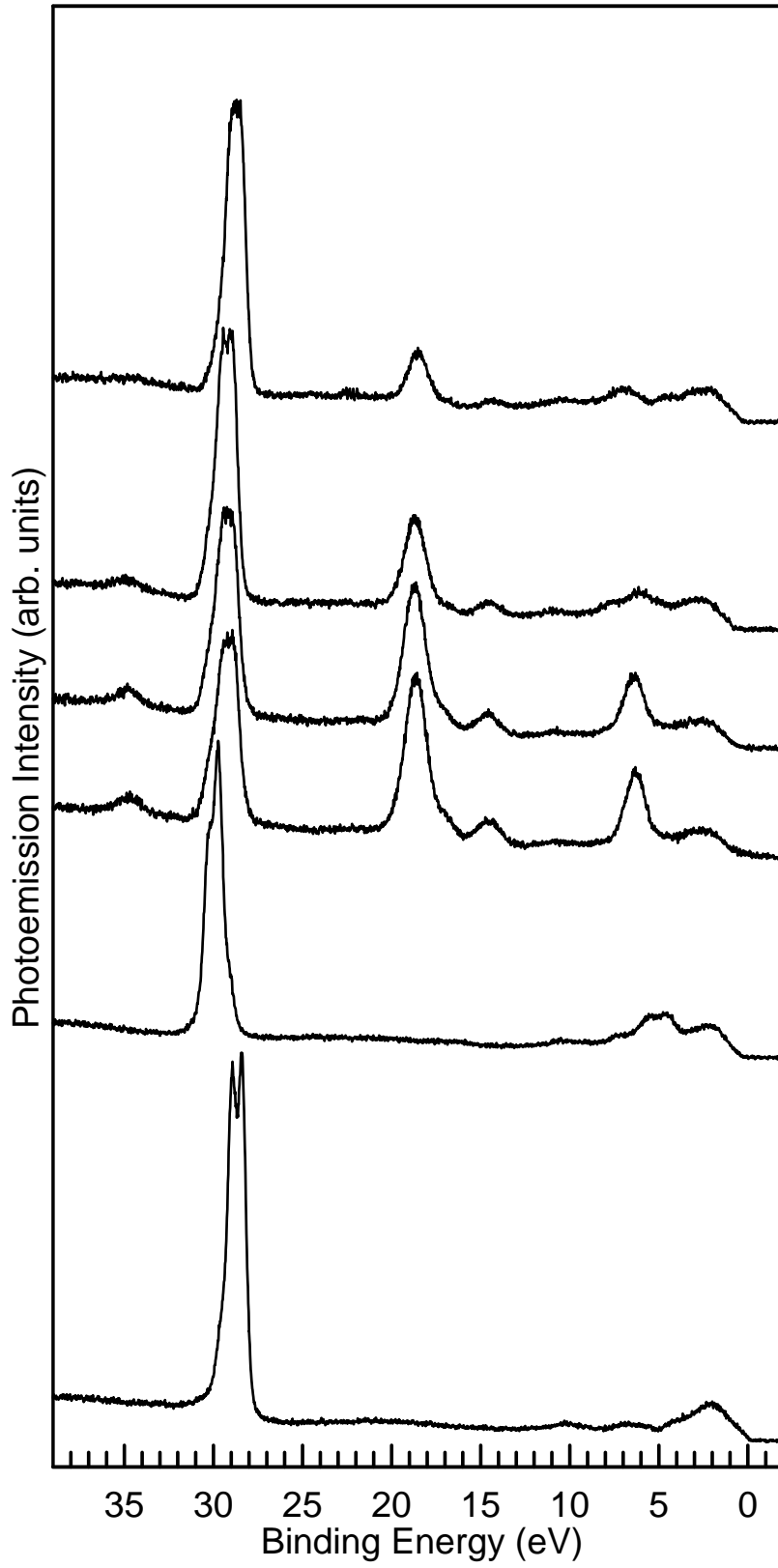
圖(3.1c) 0.4-ML-Ge/Si(100)表面飽和吸附 Cl<sub>2</sub> 氣體，而後蒸鍍二十秒鐘的鉀，再加熱至不同溫度的 Cl 2*p* 核心層光電子能譜。樣品加熱溫度標於譜線右方，入射光子能量為 240 eV。譜線右方標為+Cl 的譜線上×1/2 代表把光電子強度減為原始數據的一半)。

圖(3.2)是各分量的能譜強度對加熱溫度(K)的關係圖，其中橫軸為加熱溫度，縱軸為能譜強度。而圖中的長條棒代表其值的不確定範圍。

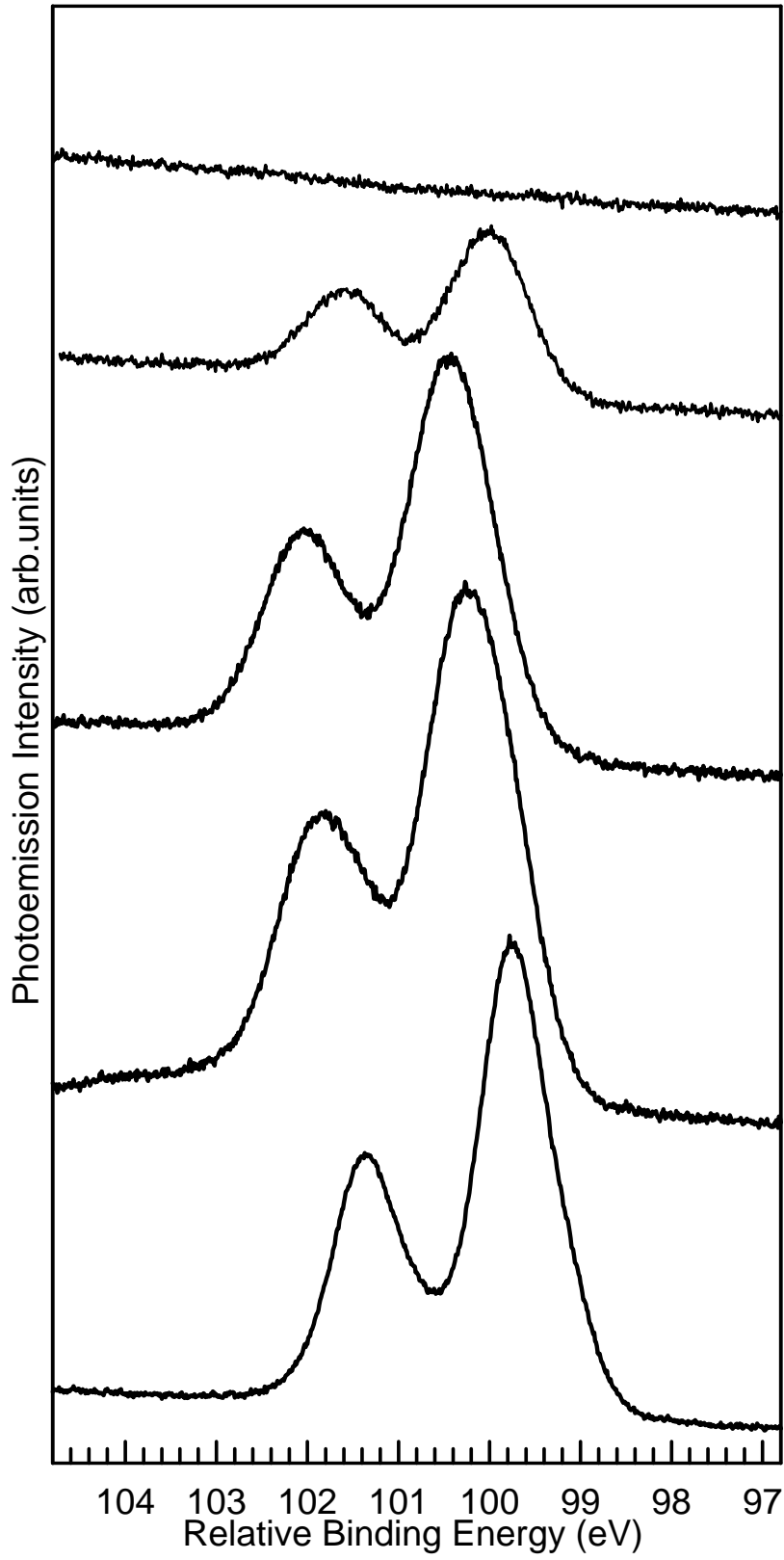


圖(3.1a) Ge 3d 核心層光電子能譜

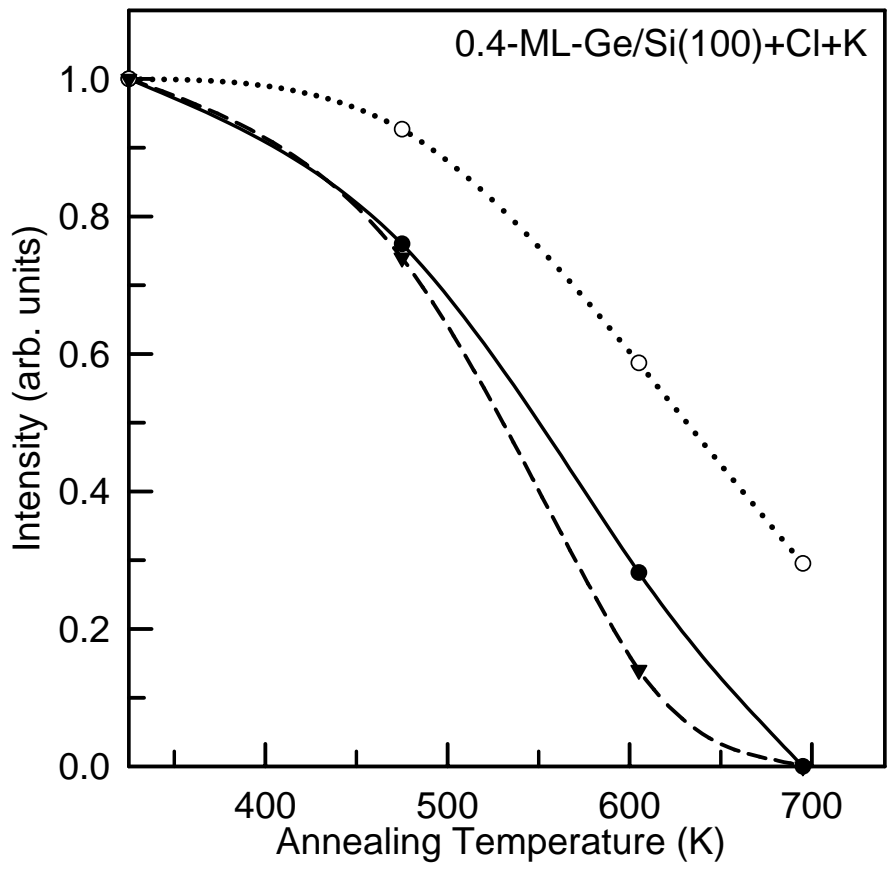




圖(3.1b) K 3p 核心層光電子能譜



圖(3.1c) Cl 2p 核心層光電子能譜



圖(3.2)

### 3.1.2 鉀蒸鍍時間為十五秒在 0.4-ML-Ge/Si(100):Cl 表面上

首先和蒸鍍二十秒在 0.4-ML-Ge/Si(100):Cl 表面上同樣方法成長 1 cycle 的 Ge 和曝氯氣，在 Si(100)-2×1 表面上，室溫成長 0.4ML 的 Ge 後，測量 Ge 3d 光電子譜，然後再飽和吸附 Cl<sub>2</sub> 氣體。完成曝氯後的樣品表面，每個 Si 原子上面都接了一個 Cl 原子，其覆蓋率就可稱為 1 ML ( monolayer )，然後測量完 Ge 3d 和 Cl 2p 核心層光電子譜後，在 Ge/Si(100):Cl 表面上蒸鍍上鉀，蒸鍍時間為十五秒。

圖(3.3a)、圖(3.3b)和圖(3.3c)分別是 Ge 3d、K 3p 和 Cl 2p 核心層光電子能譜圖，加熱溫度標示在譜線右方。Ge 3d 和 Cl 2p 相對束縛能是將 0.4-ML-Ge/Si(100) 的 Si 2p 內體分量定為 0 eV 做調整，而 K 3p 相對束縛能為相對於費米能階。Ge 的 3d 核心層光電子譜和 K 的 3p 核心層光電子譜所用的入射光子強度為 140 eV，Cl 的 2p 核心層光電子譜所用的入射光子強度為 240 eV。

圖(3.3a)中，在成長 0.4ML 的 Ge 後所測量的 Ge 3d 光電子譜，可以分析出三個分量，分別為 B 分量與 S<sub>u</sub> 分量與 S<sub>d</sub> 分量，S<sub>u</sub> 分量對於 B 的相對束縛能為 0.421 eV，S<sub>d</sub> 對於 B 的相對束縛能為 0.7 eV。在 0.4-ML-Ge/Si(100) 曝氯 Cl<sub>2</sub> 氣體後，光電子譜的 S<sub>u</sub> 及 S<sub>d</sub> 分量消失了，B 分量的左邊出現一個分量，其對於 B 的相對束縛能為 0.57 eV，標為 Ge<sup>+</sup> 分量。而樣品蒸鍍上 K 後，S<sub>u</sub> 分量出現，而後繼續把樣品加熱至不同溫度每次加熱時間為一分鐘，待樣品冷卻至室溫後再測量，而能譜維持一樣。

圖(3.3b)是 K 3p 的核心層光電子圖，在 0.4-ML-Ge/Si(100) 曝氯 Cl<sub>2</sub> 氣及蒸鍍完鉀後所測量的光電子譜，共有四個分量，分別標為 K 3s 束縛能約 34 eV，Ge 3d 束縛能約 28.1 eV，K 3p 束縛能約為 17.9 eV，KCl 束縛能約為 5.9 eV。而各分量束縛能皆為相對於費米能階。而後繼續把樣品加熱至不同溫度，每次加熱時間為一分鐘，待樣品冷卻至室溫後再測量，隨著樣品溫度加高，K 3s 及 K 3p 分量明顯減少，但 K 3p 分量直到 665K 還沒有全部消失，而 KCl 分量在 605K 時，就明顯減弱。而相同的能譜束縛能其能譜分量標示為相同，可觀察出各能譜分量隨著溫度增加，並無明顯移動，但電子能譜強度有明顯減小。

圖(3.3c)是 Cl 2p 的核心層光電子圖，在 Si(100) 上成長 0.4ML 的 Ge，飽和吸附 Cl<sub>2</sub> 後所測量到的 Cl 2p 光電子譜 (圖(3.3c) 中譜線右方標為 +Cl 的譜線，而標上 ×1/2 代表把光電子強度減為原始數據的一半)，當鍍上鉀時並無明顯變化，而後繼續把樣品加熱至不同溫度每次加熱時間為一分鐘，待樣品冷卻至室溫後再測量，只有隨著樣品加熱溫度增高，電子能譜強度隨著減小。

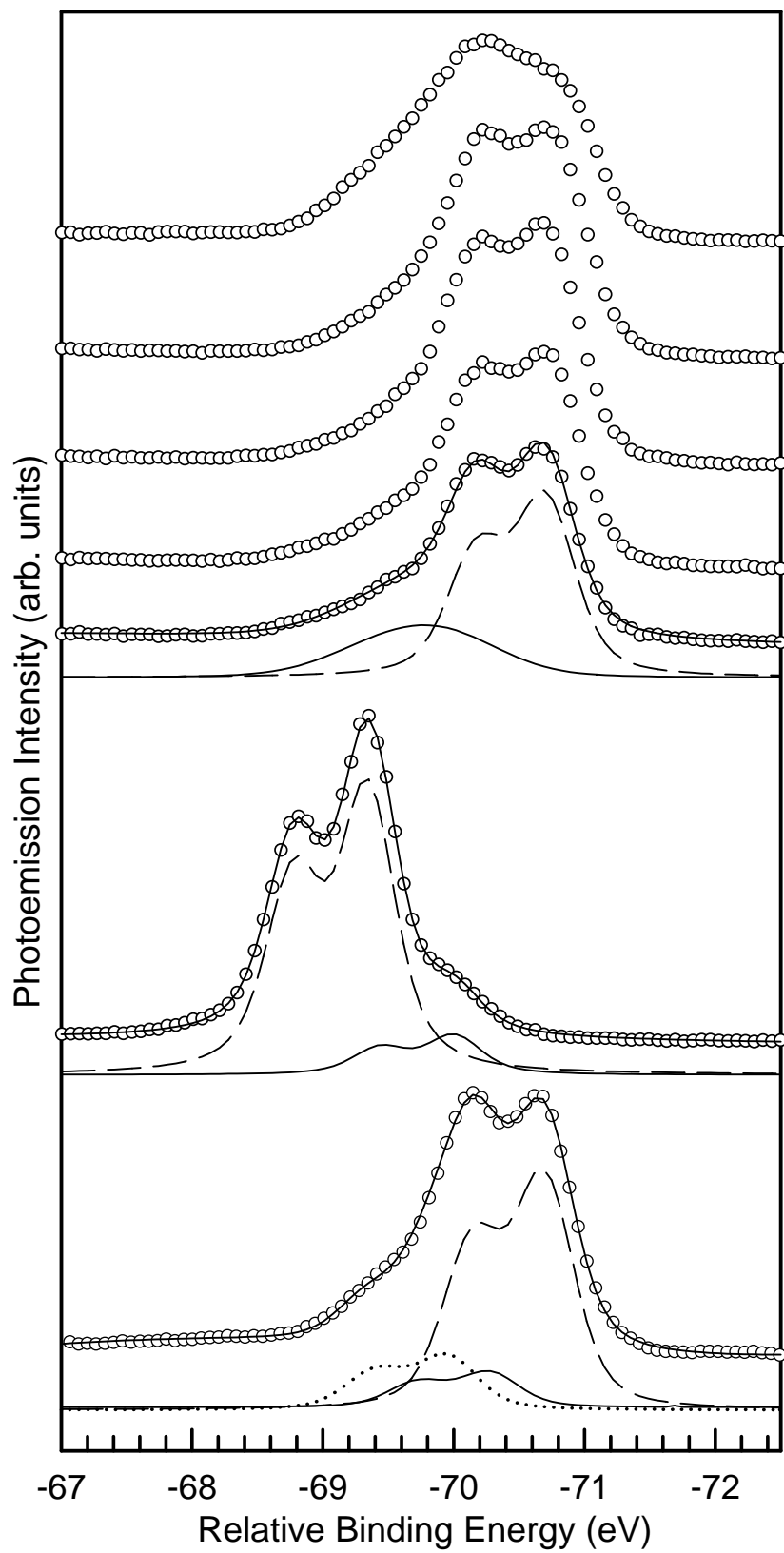
圖(3.4)是各分量的能譜強度對加熱溫度(K)的關係圖，其中橫軸為加熱溫度，縱軸為能譜強度。

圖(3.3a) 0.4-ML-Ge/Si(100)及面飽和吸附Cl<sub>2</sub> 氣體，而後蒸鍍十五秒鐘的鉀，再加熱至不同溫度的Ge 3*d* 核心層光電子能譜。樣品加熱溫度標於譜線右方，入射光子能量為 140 eV。相對束縛能是將 0.4-ML-Ge/Si(100)的Si 2*p* 內體分量定為 0 eV做調整。圖中標示B、S<sub>u</sub>、S<sub>d</sub>和Ge<sup>+</sup>為分析的結果。其分別代表不同的能譜分量，而相同的能譜束縛能其能譜分量標示為相同。

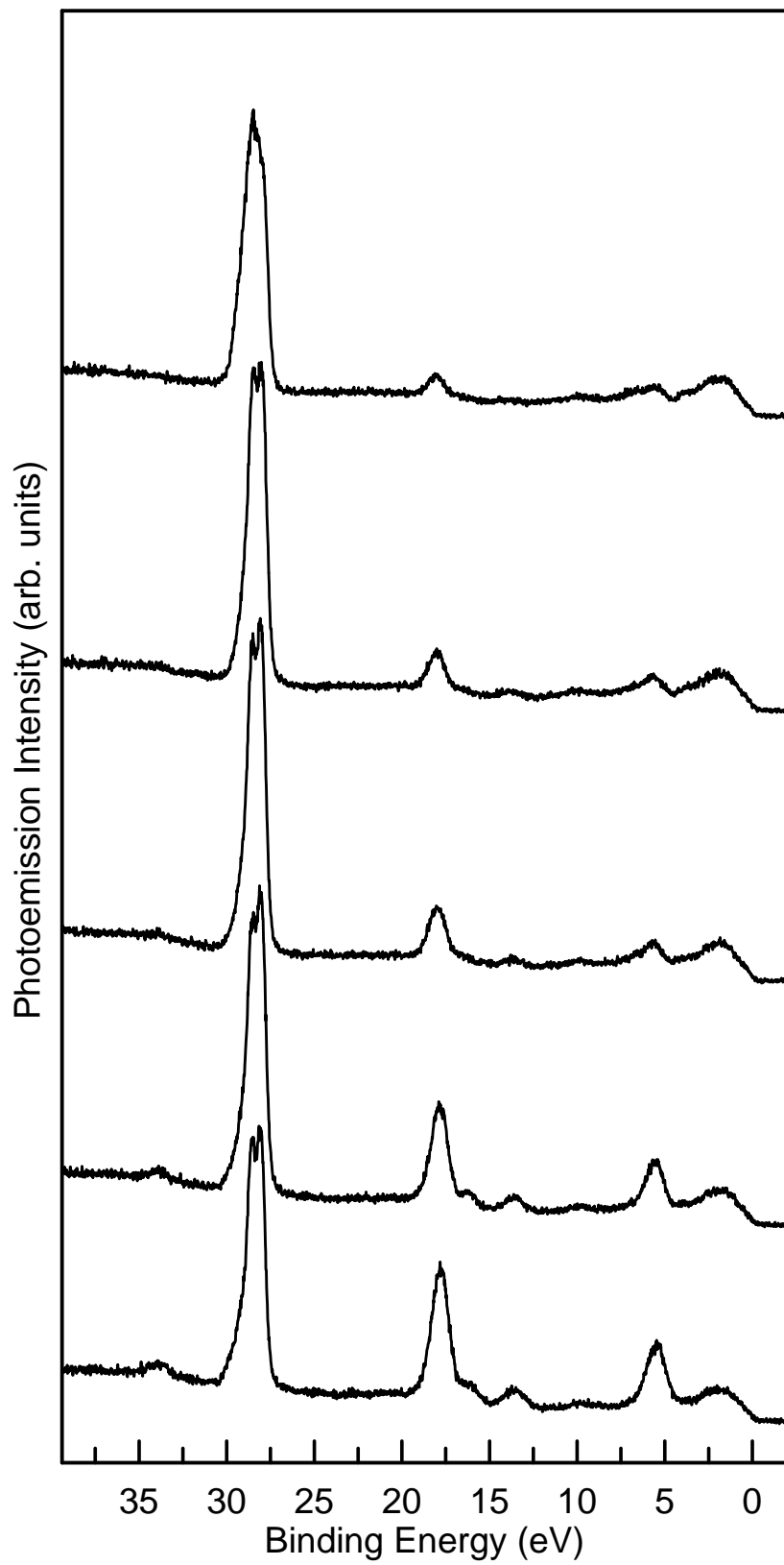
圖(3.3b) 在 0.4-ML-Ge/Si(100):Cl 表面蒸鍍十五秒鐘的鉀，再加熱至不同溫度的K 3*p* 核心層光電子能譜。樣品加熱溫度標於譜線右方，入射光子能量為 140 eV。圖中標示 K 3*s*、Ge 3*d*、K 3*p* 及 KCl，分別代表各不同的能譜分量，而相同的能譜束縛能其能譜分量標示為相同。

圖(3.3c) 0.4-ML-Ge/Si(100)及表面飽和吸附 Cl<sub>2</sub> 氣體，而後蒸鍍十五秒鐘的鉀，再加熱至不同溫度的 Cl 2*p* 核心層光電子能譜。樣品加熱溫度標於譜線右方，入射光子能量為 240 eV。

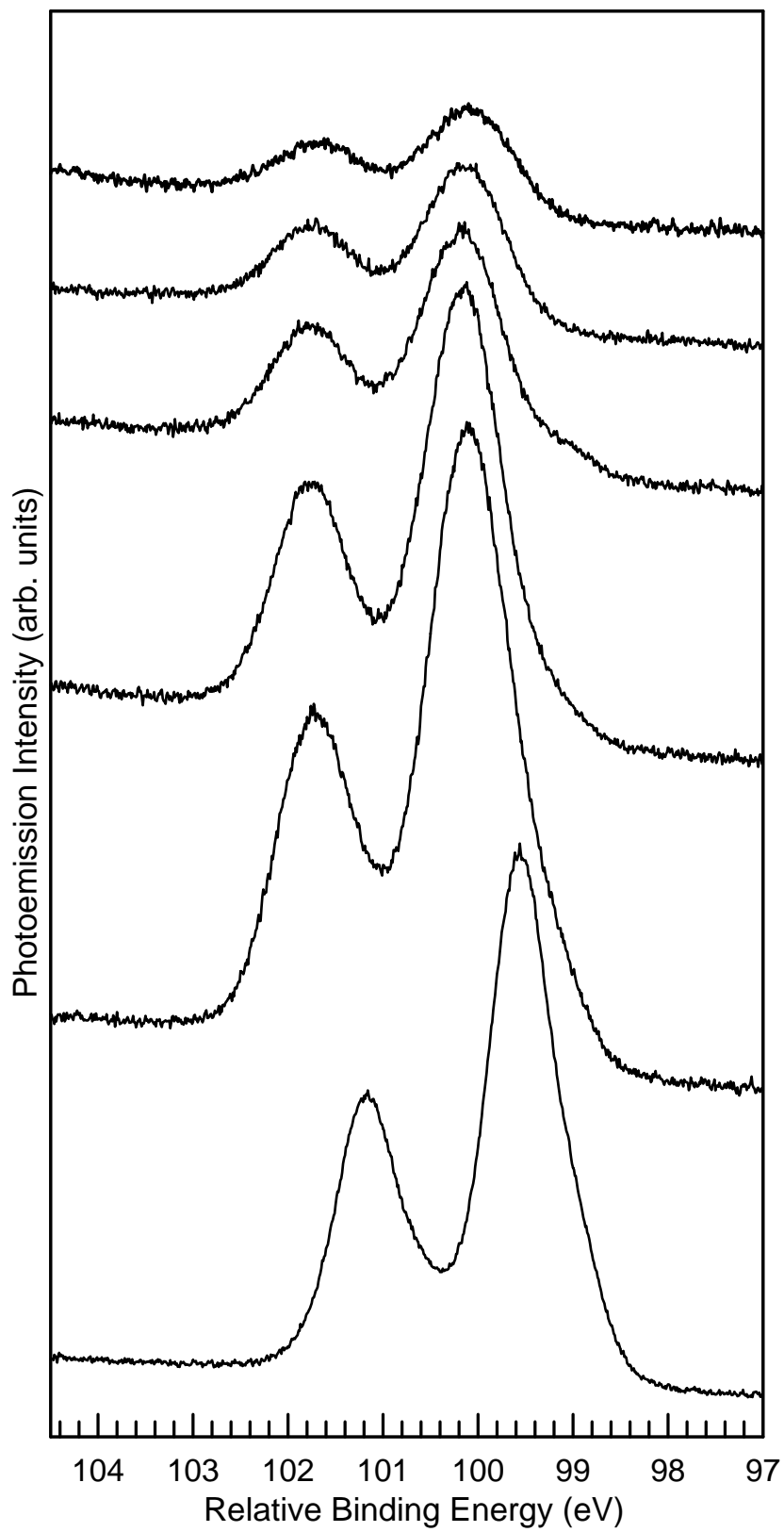
圖(3.4)是各分量的能譜強度對加熱溫度(K)的關係圖，其中橫軸為加熱溫度，縱軸為能譜強度。而圖中的長條棒代表其值的不確定範圍。



圖(3.3a) Ge 3d 核心層光電子能譜

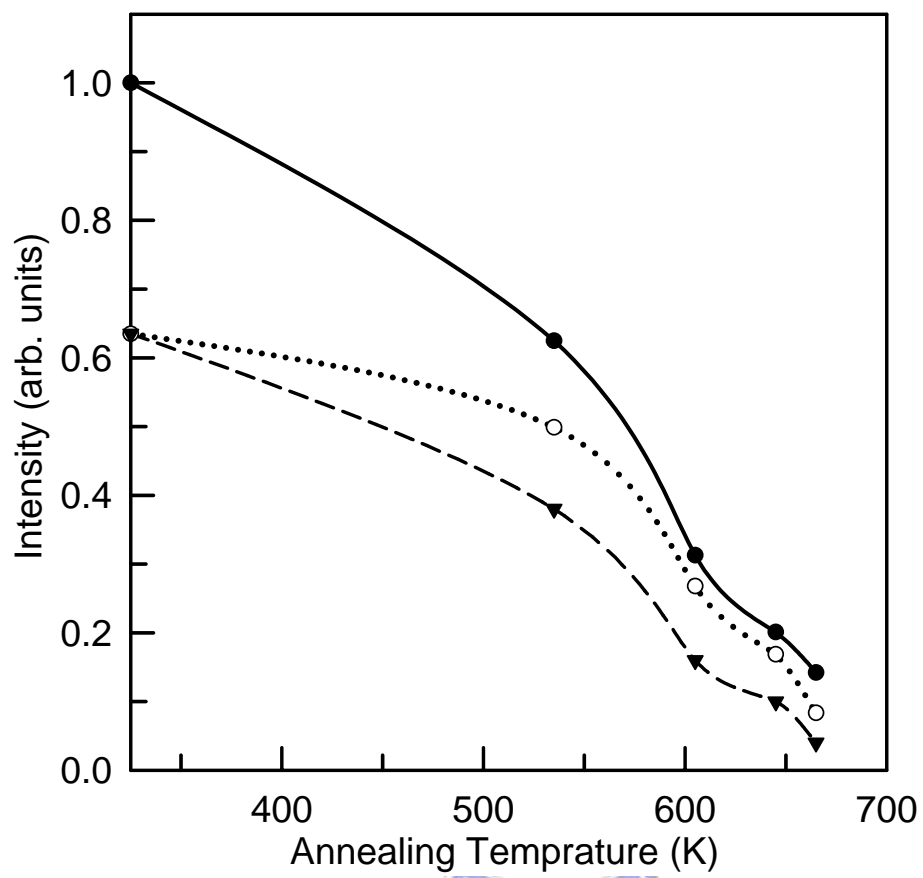


圖(3.3b) K 3p 核心層光電子能譜



圖(3.3c) Cl 2p 核心層光電子能譜





圖(3.4)

### 3.1.3 鉀蒸鍍時間為 300 秒在 0.4-ML-Ge/Si(100):Cl 表面上

首先和蒸鍍二十秒在 0.4-ML-Ge/Si(100):Cl 表面上同樣方法成長 Ge 和曝氯氣，在 Si(100)-2×1 表面上，室溫成長 0.4ML 的 Ge 後，第一次測量 Ge 3d 光電子譜，然後再飽和吸附 Cl<sub>2</sub> 氣體。完成曝氯後的樣品表面，每個 Si 原子上面都接了一個 Cl 原子，其覆蓋率就可稱為 1 ML ( monolayer ) ，然後測量完 Ge 3d 和 Cl 2p 核心層光電子譜後，在 Ge/Si(100):Cl 表面上蒸鍍上鉀，蒸鍍時間為三百秒。

圖(3.5a)、圖(3.5b)和圖(3.5c)分別是 Ge 3d、K 3p 和 Cl 2p 核心層光電子能譜圖，加熱溫度標示在譜線右方。Ge 3d 和 Cl 2p 相對束縛能是將 0.4-ML-Ge/Si(100) 的 Si 2p 內體分量定為 0eV 做調整，而 K 3p 相對束縛能為相對於費米能階。Ge 的 3d 核心層光電子譜和 K 的 3p 核心層光電子譜所用的入射光子強度為 140 eV，Cl 的 2p 核心層光電子譜所用的入射光子強度為 240 eV。

圖(3.5a)中，在成長 0.4ML的Ge後所測量的Ge 3d光電子譜，可以分析出三個分量，分別為B分量和S<sub>u</sub>分量與S<sub>d</sub>分量，S<sub>u</sub>分量對於B的相對束縛能為 0.421 eV，S<sub>d</sub>對於B的相對束縛能為 0.7 eV。在 0.4-ML-Ge/Si(100)曝氯Cl<sub>2</sub>氣體後，光電子譜的S<sub>u</sub>及S<sub>d</sub>分量消失了，B分量的左邊出現一個分量，其對於B的相對束縛能為 0.57 eV，標為Ge<sup>+</sup>分量。而樣品蒸鍍上K後，S<sub>u</sub>分量出現，而後繼續把樣品加熱至不同溫度每次加熱時間為一分鐘，待樣品冷卻至室溫後再測量，而能譜維持一樣。圖中標示B、S<sub>u</sub>、S<sub>d</sub>和Ge<sup>+</sup>為分析的結果。其分別代表不同的能譜分量，而相同的能譜束縛能其能譜分量標示為相同。譜線右方標為×2、×4 代表把光電子強度增為原始數據的兩倍、四倍。

圖(3.5b)是 K 3p 的核心層光電子圖，在 0.4-ML-Ge/Si(100)曝氯 Cl<sub>2</sub> 氣及蒸鍍

完鉀後所測量的光電子譜，共有四個分量，分別標為  $K 3s$  束縛能約  $34 \text{ eV}$ ， $Ge 3d$  束縛能約  $28.6 \text{ eV}$ ， $K 3p$  束縛能約為  $17.9 \text{ eV}$ ， $KCl$  束縛能約為  $6.1 \text{ eV}$ 。而各分量束縛能皆為相對於費米能階。而後繼續把樣品加熱至不同溫度每次加熱時間為一分鐘，待樣品冷卻至室溫後再測量。隨著樣品溫度加高， $K 3s$  及  $K 3p$  分量明顯減少，但  $K 3p$  分量直到  $665\text{K}$  還沒有全部消失，而  $KCl$  分量在  $605\text{K}$  時，就明顯減弱。而相同的能譜束縛能其能譜分量標示為相同，可觀察出各能譜分量隨著溫度增加，並無明顯移動，只有電子能譜強度有明顯減少。

圖(3.5c)是  $Cl 2p$  的核心層光電子圖，在  $Si(100)$  上成長  $0.4\text{ML}$  的  $Ge$ ，飽和吸附  $Cl_2$  後所測量到的  $Cl 2p$  光電子譜，當鍍上鉀時，能譜往高相對束縛能移動約  $1 \text{ eV}$ ，而後繼續把樣品加熱至不同溫度每次加熱時間為一分鐘，待樣品冷卻至室溫後再測量，而能譜隨著溫度增高漸漸往低相對束縛能移動，而電子能譜強度隨著溫度增高而減小，直到  $665\text{K}$ ，電子強度降為零。

圖(3.6)是各分量的能譜強度對加熱溫度( $K$ )的關係圖，其中橫軸為加熱溫度，縱軸為能譜強度。

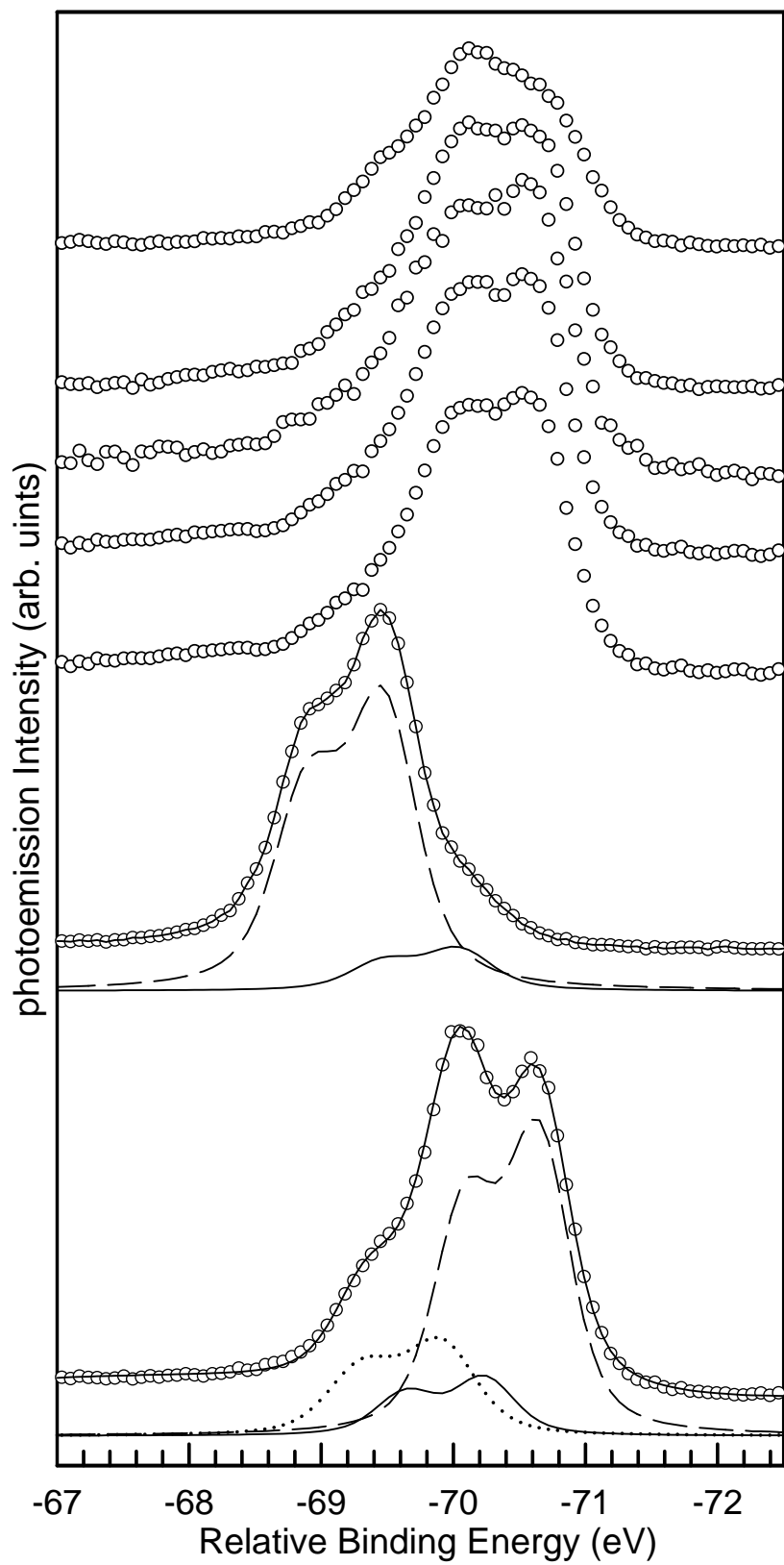


圖(3.5a) 0.4-ML-Ge/Si(100)及表面飽和吸附Cl<sub>2</sub> 氣體，而後蒸鍍三百秒鐘的鉀，再加熱至不同溫度的Ge 3d 核心層光電子能譜。樣品加熱溫度標於譜線右方，入射光子能量為 140 eV。相對束縛能是將 0.4-ML-Ge/Si(100)的Si 2p 內體分量定為 0 eV做調整。圖中標示B、S<sub>u</sub>、S<sub>d</sub>和Ge<sup>+</sup>為分析的結果。其分別代表不同的能譜分量，而相同的能譜束縛能其能譜分量標示為相同。譜線右方標為×2、×4 代表把光電子強度增為原始數據的兩倍、四倍。

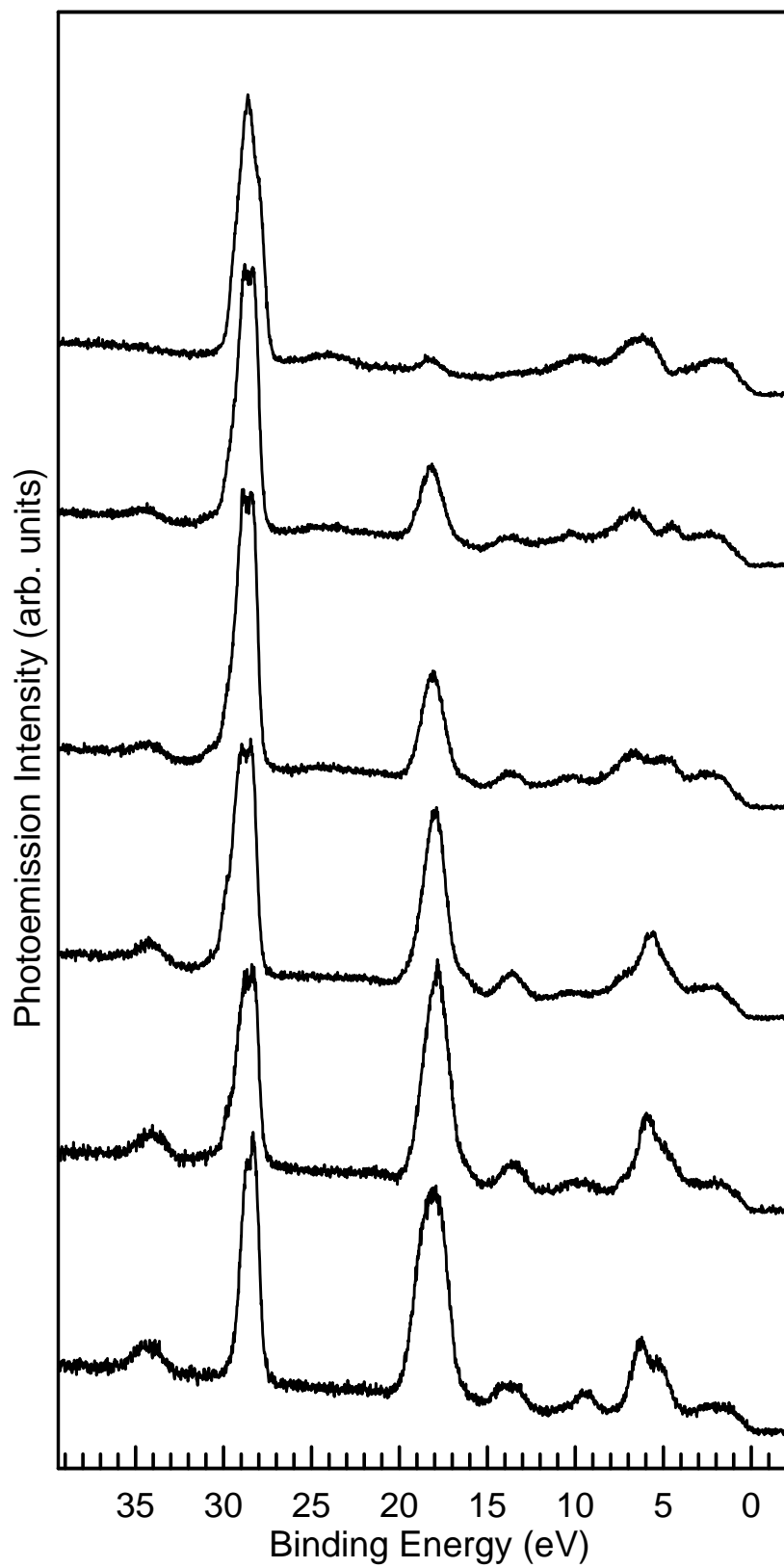
圖(3.5b) 在 0.4-ML-Ge/Si(100):Cl 表面蒸鍍三百秒鐘的鉀，再加熱至不同溫度的 K 3p 核心層光電子能譜。樣品加熱溫度標於譜線右方，入射光子能量為 140 eV。圖中標示 K 3s、Ge 3d、K 3p 及 KCl，分別代表各不同的能譜分量，而相同的能譜束縛能其能譜分量標示為相同。

圖(3.5c) 0.4-ML-Ge/Si(100)及表面飽和吸附 Cl<sub>2</sub> 氣體，而後蒸鍍三百秒鐘的鉀，再加熱至不同溫度的 Cl 2p 核心層光電子能譜。樣品加熱溫度標於譜線右方，入射光子能量為 240 eV。

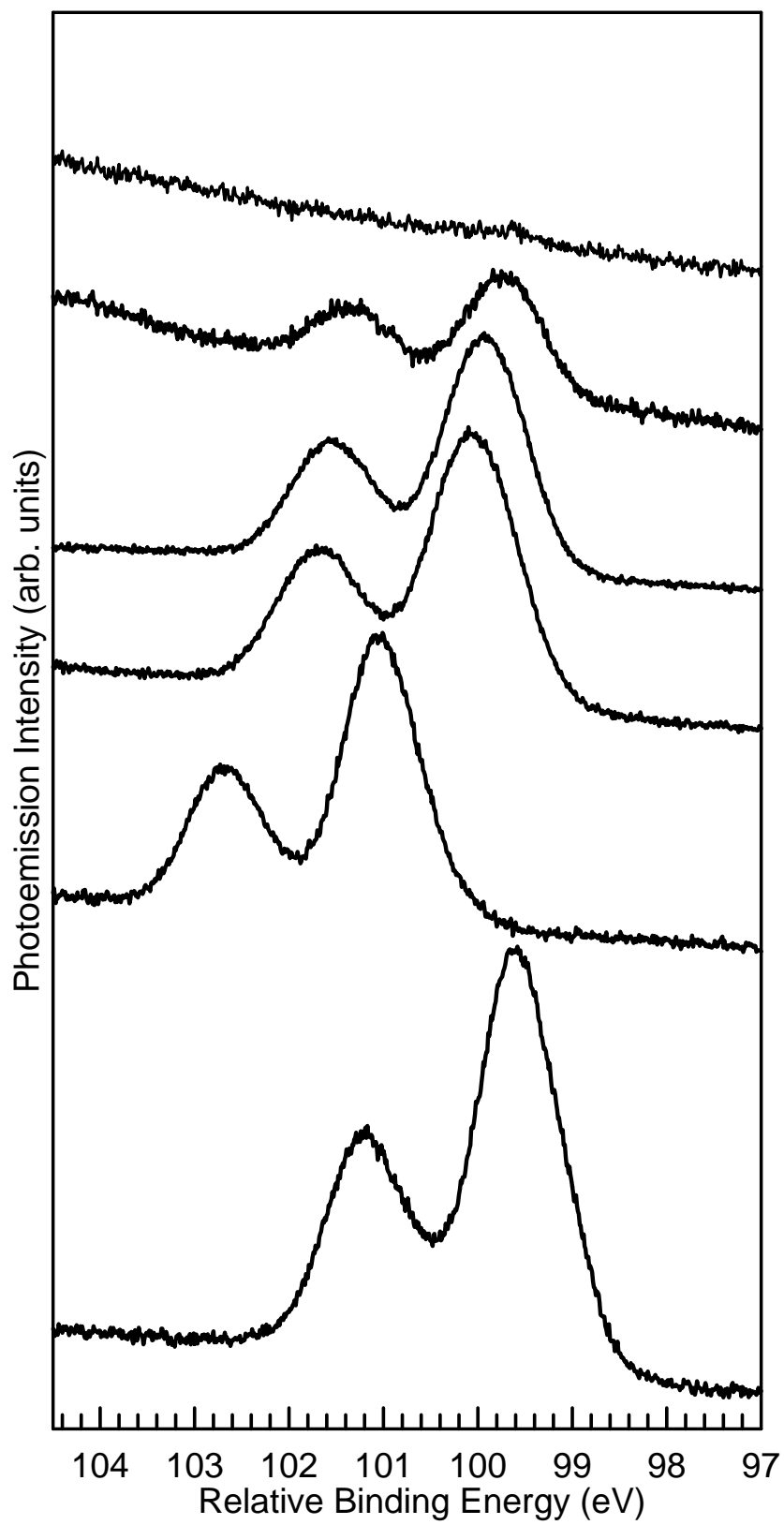
圖(3.6)是各分量的能譜強度對加熱溫度(K)的關係圖，其中橫軸為加熱溫度，縱軸為能譜強度。而圖中的長條棒代表其值的不確定範圍。



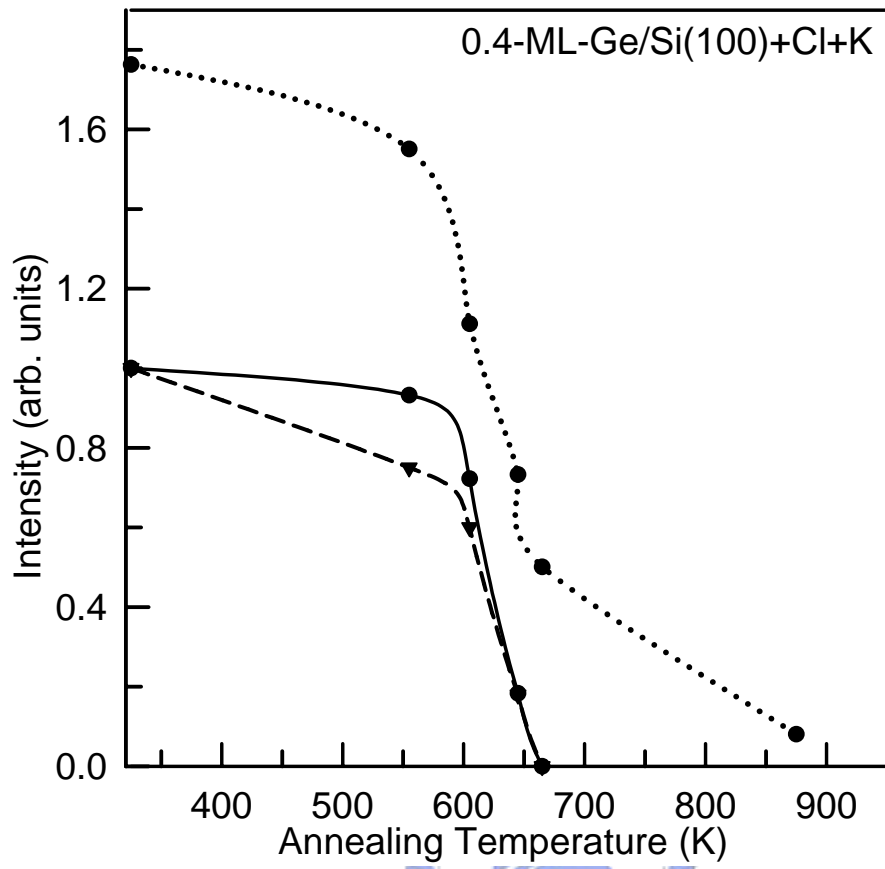
圖(3.5a) Ge 3d 核心層光電子能譜



圖(3.5b) K 3p 核心層光電子能譜



圖(3.5c) Cl 2p 核心層光電子能譜



圖(3.6)



## 3.2 Cl<sub>2</sub>、HCl 在 Si(100)-2×1 表面上的熱反應及比較

本章節為研究HCl在Si(100)-2×1 表面上的熱反應情形及Cl<sub>2</sub>、HCl在Si(100)-2×1 上的比較。我們在真空腔中通入HCl氣體，使真空腔壓力達  $1 \times 10^{-8}$  torr 持續一分鐘，此時不加熱樣品及燈絲( Filament )，這時HCl分子會裂解成H原子及Cl原子，同時吸附在Si(100)-2×1 表面上的Dangling bonds。如此就可以在Si(100)-2×1 表面上放足夠的HCl氣體，使樣品表層飽和吸附HCl，完成曝氣HCl氣體後的樣品表面，同時存在有約各一半的H原子及Cl原子，則可開始加熱，觀察其熱反應。而同樣在真空腔中通入Cl<sub>2</sub> 氣體，使真空腔壓力達  $1 \times 10^{-8}$  torr持續一分鐘，飽和吸附Cl<sub>2</sub> 氣體後的樣品表面，視為Cl的覆蓋率為 1ML。我們並比較Si(100) 上室溫飽和吸附Cl<sub>2</sub> 及HCl氣體兩者光電子能譜之間的差異性。

### 3.2.1 Cl 2p 及 Si 2p 光電子能譜

圖(3.7a)和圖(3.7b)分別為在乾淨的 Si(100)-2×1 表面上室溫飽和吸附 HCl 氣體，再加熱至不同溫度和在室溫飽和吸附 Cl<sub>2</sub> 氣體不加熱的 Si 2p 和 Cl 2p 核心層光電子能譜圖，樣品加熱溫度標示於譜線右方，每次加熱時間為一分鐘，待樣品冷卻至室溫後再測量。相對束縛能是將 Si(100)+ Cl<sub>2</sub> 的 Si 2p 內體分量定為 0 eV 做調整，每一條光電子譜強度都對入射光子強度做歸一化，Si 的 2p 核心層光電子譜所用的入射光子強度為 140 eV，Cl 的 2p 核心層光電子譜所用的入射光子強度為 240 eV。

由圖(3.7a) Si 2p能譜來看，乾淨的Si(100)所得的能譜，有兩個能譜分量B、S，S分量與B分量相對束縛能為 0.57 eV，而當Si(100)表面於室溫時飽和吸附HCl所得到的能譜，S分量完全消失了，同時在B分量的左邊出現一個明顯的分量，與B分量相對束縛能為 0.9 eV，標為Si<sup>+</sup>分量，且此分量與B分量之比值為 0.236，此樣品共有兩個能譜分量B、Si<sup>+</sup>，同於Si(100)表面於室溫飽和吸附Cl<sub>2</sub>，但後者Si<sup>+</sup>分量與B分量之比值為 0.381，而隨著樣品溫度升高，在樣品溫度為 605 及 685K時除了能譜的位移 (shift) 外 (band banding所造成) 並沒有明顯的變化；在樣品溫度升高為 770K時能譜分量Si<sup>+</sup>左邊多了一個分量，與B分量相對束縛能為 1.8 eV，標為Si<sup>++</sup>分量，此時能譜的分量為三個 (B、Si<sup>+</sup>、Si<sup>2+</sup>)，當樣品溫度為 840-1115 K時，S分量又會出現，此範圍的能譜有四個分量 (標示為S、B、Si<sup>+</sup>、Si<sup>2+</sup>)；且樣品溫度從室溫開始至 995 K時可看出能譜分量Si<sup>+</sup>強度漸漸的減小；當樣品溫度至 1055 K時能譜變為只有兩個分量 (B、S)，能譜分量Si<sup>+</sup>及Si<sup>2+</sup>消失，此時能譜與乾淨的Si(100)能譜相當。

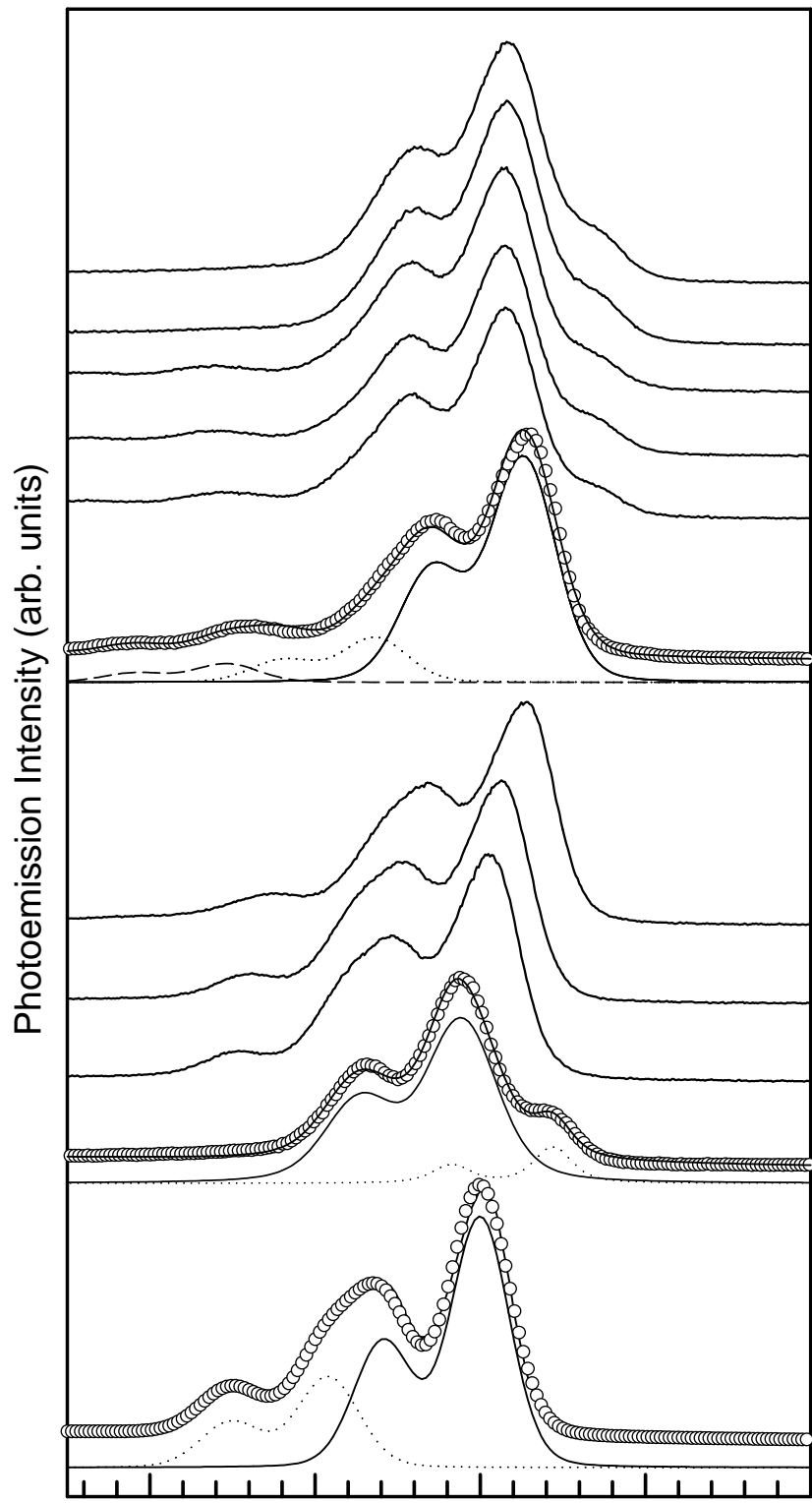
由圖(3.7b) Cl 2p的實驗光電子能譜來看，不論Si(100)在室溫飽和吸附HCl的樣品或被加熱至哪個溫度，皆只呈現一個分量Cl<sub>s</sub>，且樣品被加熱至 995 K時才有明顯的能譜強度降低，至樣品溫度為 1115 K時能譜強度幾乎為 0。而Si(100)在室溫飽和吸附Cl<sub>2</sub> 氣體也一樣只呈現一個分量Cl<sub>s</sub>。

圖(3.8)(a)與(b)為乾淨 Si(100)表面飽和吸附 HCl 之 Si 2p 及 Cl 2p 之能譜各分量強

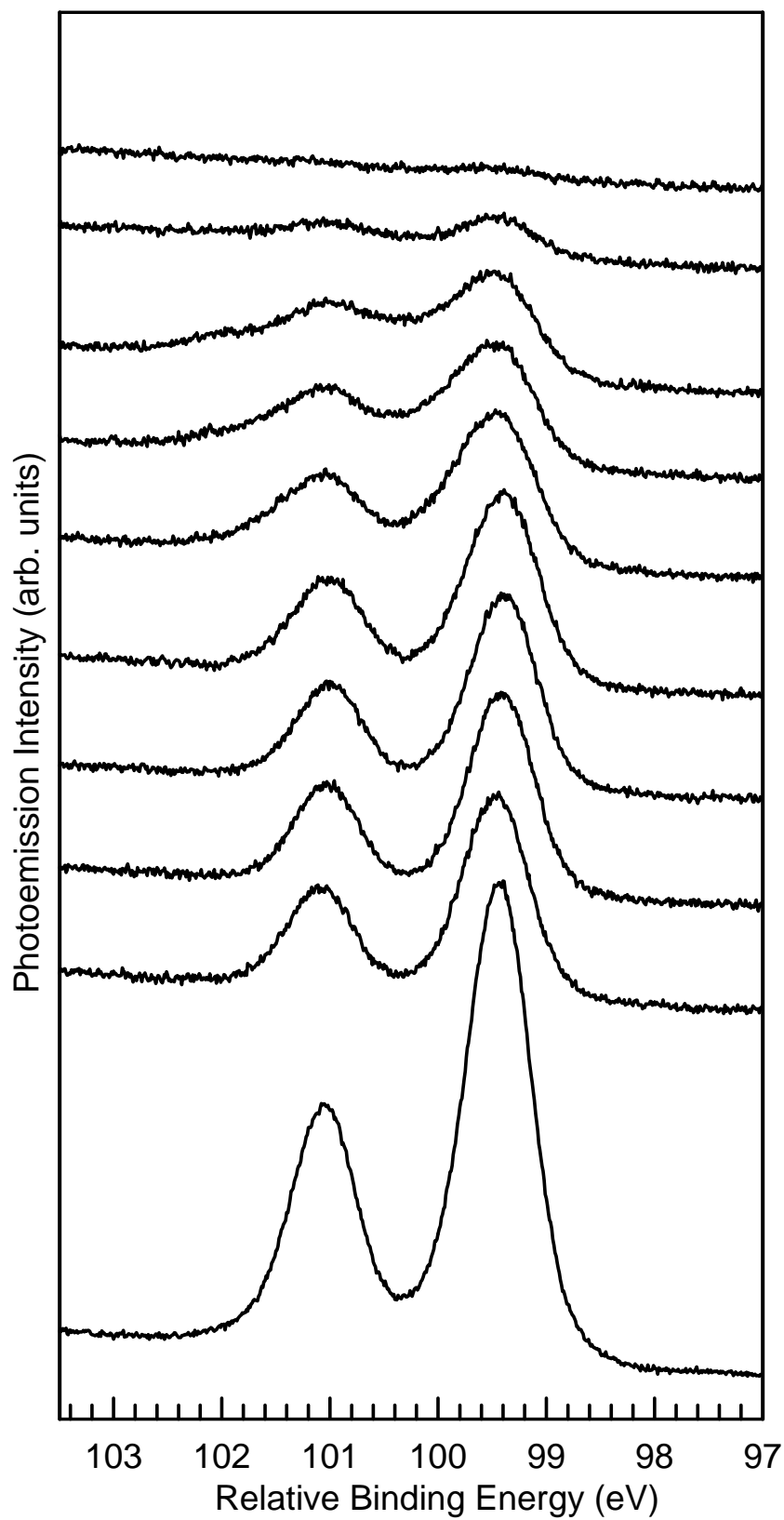
度對於不同樣品溫度升高時的變化圖型,橫軸為樣品被加熱時的溫度，縱軸為接收到的光電子強度。



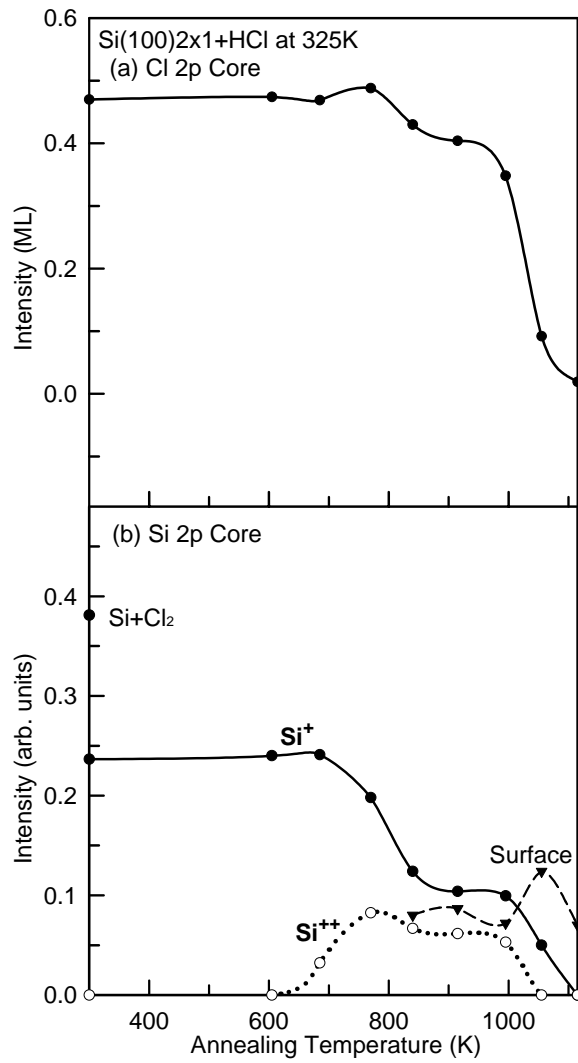
- 圖 (3.7a) 室溫下於乾淨的Si(100)所得能譜及表面飽和吸附HCl氣體，再加熱至不同溫度和在室溫飽和吸附Cl<sub>2</sub>氣體不加熱的Si 2*p*能譜；入射光子能量為 140 eV，各能譜分量的相對束縛能為室溫下對於Si(100)+ Cl<sub>2</sub>的 Si 2*p* 能譜B分量定為 0 之相對比較值；圖中標示B、Si<sup>+</sup>、Si<sup>2+</sup>、S為分析後的結果，其分別代表不同的能譜分量，而相同的能譜束縛能其能譜分量標示為相同。
- 圖(3.7b) 室溫下於乾淨 Si(100)表面飽和吸附 HCl，再加熱至不同溫度和在室溫飽和吸附 Cl<sub>2</sub> 氣體不加熱的 Cl 2*p* 能譜；入射光子能量為 240 eV，各能譜分量的相對束縛能，為某個樣品溫度下各能譜分量對於同溫度下 Si 2*p* 能譜分量 B 的能量定為 0 之相對比較值；而相同的能譜束縛能其能譜分量標示為相同。
- 圖(3.8) 圖(a)為圖(3.1b)中，Cl<sub>2</sub>覆蓋率對加熱溫度的關係圖，橫軸為加熱溫度，縱軸為覆蓋率，其中覆蓋率的計算方法為室溫飽和吸附Cl<sub>2</sub>氣體後，能譜最大強度視為 1ML，其他能譜強度之相對比值即為覆蓋率。圖(b)為圖(3.1a)中，各分量的能譜強度對加熱溫度(K)的關係圖，其中橫軸為加熱溫度，縱軸為能譜強度，標示Si+ Cl<sub>2</sub>的點為Si (100)+ Cl<sub>2</sub>的Si<sup>+</sup>能譜強度。



圖(3.7a) Si 2p 核心層光電子能譜



圖(3.7b) Cl 2p 核心層光電子能譜



圖(3.8)

## 四 討論

### 4.1 KCl 離子固體在 0.4-ML-Ge/Si(100)-2×1 上的生成與熱脫附反應

爲了研究 KCl 薄層在 0.4-ML-Ge/Si(100)-2×1 上的生成與熱脫附反應。首先在室溫下於 Si(100)-2×1 表面上成長 1cycle 的 Ge，然後再飽和吸附 Cl<sub>2</sub> 氣體在樣品表面，接著在 Ge/Si(100):Cl 表面上蒸鍍上鉀，蒸鍍時間分別爲十五秒、二十秒、三百秒，之後再分別加熱使其熱脫附。而根據於 Pi 等人的研究及我們所作的蒸鍍時間與鉀 3*p* 光電子強度關係圖，我們推論以此次實驗的方法，所蒸鍍時間爲二十秒時，約是蒸鍍上一層左右的鉀原子於表面上。另外在矽上成長 Ge 是爲了由 Ge-Cl 鍵結所造成的明顯化學位移來判斷 Cl 是否鍵結在 Ge 原子上，且因爲大部分 Ge 原子都在表面所以電子能譜上幾乎沒有內層 Ge 原子分量的干擾。

#### 4.1.1 討論鉀蒸鍍在 0.4-ML-Ge/Si(100):Cl 表面上

對於圖(3.1a)、(3.2a)及(3.3a)的Ge 3*d*光電子能譜中，根據Patthey等人〔19〕於 Ge/Si(100):Cl 的X-ray光電子能譜研究中，對於樣品未加熱及放Cl<sub>2</sub>前的Ge 3*d*能譜中各能譜分量的相對束縛能分析所得，可推論 0.4-ML-Ge/Si(100)的能譜各分量所表示的意義爲：分量S<sub>u</sub>爲樣品表面up-atom Ge的Ge 3*d*能譜，B爲較內層Ge所得之能譜，S<sub>d</sub>爲樣品表面down-atom Ge的能譜；在室溫下於 0.4-ML-Ge/Si(100)飽和吸附Cl時的Ge 3*d*能譜有兩個分量B、Ge<sup>+</sup>，表面的S<sub>u</sub>及S<sub>d</sub>則因覆蓋上Cl原子，因此消失在能譜圖上，而已知分量B爲較內層的Ge所得之能譜訊號，由此推斷分量Ge<sup>+</sup>爲和Cl鍵結的Ge原子能譜，這和Schnell等人研究所得之能譜分量及B的相對束縛能量差相當，爲 0.57 eV，可得證之〔12〕。而接著在Ge/Si(100):Cl上蒸鍍上各不同量的鉀原子，其能譜圖的Ge<sup>+</sup>分量都消失，而恢復成原本Ge/Si(100)-2x1 的能譜圖，且強度減弱，因此我們推論此時Cl原子並沒有跟Ge原子有鍵結而是跟蒸鍍上去的鉀原子產生鍵結，形成KCl離子固體，且此KCl離子固體與Ge/Si(100)表面之介面並沒有電子轉移現象，另外 Ge 3*d*光電子強度因爲KCl覆蓋在Ge/Si(100)表面，因此減弱。而隨著加熱溫度升高，只有Ge 3*d*光電子強度增強並沒有出現Ge<sup>+</sup>分量，因此推論KCl薄層隨著樣品溫度增高，而被熱脫附且一樣與表面之介面沒有電子轉移現象。

在圖(3.1b)中，Ge/Si(100)及 Ge/Si(100):Cl 能譜裡，一樣可以看到 Ge 3*d* 的能譜分量，而根據 S.P.Kowalczyk 等人對 KCl 晶體所作的光電子能譜圖，我們可知道在 Ge/Si(100):Cl 蒸鍍上鉀後，除了 Ge 3*d* 的能譜分量，其餘三個明顯分量各爲 K 3*s*、K 3*p* 及 KCl 的價帶(Valence Band)，由於光電子能譜得到明顯的 KCl 價帶及 K 3*p* 核心層電子能譜，因此我們確定鉀原子有蒸鍍在樣品表面且與 Cl

原子形成 KCl 離子固體。

在圖(3.4)中，我們一樣可以看到 K 及 Cl 的強度隨著溫度增加而減少的量約為同比例。對於蒸鍍鉀十五秒，鉀約為零點六層，而氯一樣曝滿一層，隨著溫度增高至 665K，還有未形成氯化鉀的氯沒有被熱脫附，而已脫附的氯都是和鉀形成氯化鉀才會在此溫度被脫附，且根據 Pan 的實驗結果，在 0.4-ML-Ge/Si(100) 表面上飽和吸附 Cl，當樣品被加熱於 810K 時，才會開始有明顯的 Cl 熱脫附情形 [14]。由 K 3p 電子能譜，溫度為 665K 時也有殘餘微量鉀原子，推論是沉積擴散到矽晶表面以下，因此加熱樣品至 950K，也有微量鉀殘留，無法被熱脫附，而所形成的氯化鉀，在 665K 已被熱脫附離開表面。

在圖 (3.2) 可以看到 K 及 Cl 的強度一樣隨著溫度增加而減少的量約為同比例。對於蒸鍍鉀二十秒，鉀約為高於一層一些，而氯同樣曝滿一層，推論生成的氯化鉀為一層，因此隨著溫度增高至 695K，氯已全部消失，此溫度 KCl 也已熱脫附離開表面，此時有剩餘鉀原子，因為沒有足夠的氯和鉀形成氯化鉀而被熱脫附。推論 KCl 量的多寡，由比較不足夠的 Cl 的量來決定，而多餘的鉀原子則無法形成 KCl，在此溫度無法被熱脫附離開表面，而存留在樣品上。

在圖 (3.6) 可以看到 K 及 Cl 的強度一樣隨著溫度增加而減少的量約為同比例。對於蒸鍍 K 三百秒，K 為多於一點七層，而 Cl<sub>2</sub> 同樣曝滿一層，隨著溫度增高至 665K，KCl 幾乎被熱脫附，此時有大量剩餘約 0.5ML 的鉀原子，鉀原子因為沒有足夠的氯和鉀形成氯化鉀而被熱脫附。推論 KCl 的量由較少量的 Cl 來決定，而大量多餘的 K 原子無足夠的 Cl 與之形成 KCl，因此在 665K 的溫度，已經沒有 Cl 及 KCl，只剩餘大量的 K 原子存留在樣品上。

由以上討論，在矽晶表面先曝氯再蒸鍍鉀所形成的超薄 KCl 離子固體，與表面之介面沒有電子轉移現象，而為類似地毯附著在表面，我們推論其偶極矩方向為交錯排列且垂直於表面，雖然蒸鍍上 K 後，Cl 2p 光電子強度明顯降低 1/3 左右，有可能為 K 原子在 Cl 原子之上，在表面形成全部向上的偶極矩，但此表面結構並非能量最低的狀態，因此推論偶極矩為交錯排列且垂直於表面。

KCl 離子晶體的晶格常數  $a=6.29 \text{ \AA}$ ，大於 Si 的晶格常數  $a = 5.43 \text{ \AA}$ ，Ge 和 Si 為鑽石結構，KCl 則為 NaCl 結構，因此其邊緣錯位及介面詳細結構問題以及 KCl 脫付出表面時，Cl 或 K 是與鄰近原子一起形成 KCl 脫附或者與下面層的原子形成 KCl 脫附(KCl 薄層是否會一層接一層脫附的問題)，有待於使用穿隧掃描顯微術繼續做這方面的研究。



## 4.2 Cl<sub>2</sub>、HCl 在 Si(100)-2×1 表面上的熱反應及比較

本章節為討論HCl在Si(100)-2×1 表面上的熱反應情形及Cl<sub>2</sub>、HCl在Si(100)-2×1 上的比較。首先，我們在真空腔中通入HCl氣體，使真空腔壓力達 $1 \times 10^{-8}$  torr持續一分鐘，使樣品表層飽和吸附HCl，完成曝氣HCl氣體後的樣品表面，同時存在有約各一半的H原子及Cl原子，則可開始加熱，觀察其熱反應。另外，在真空腔中通入Cl<sub>2</sub>氣體，使真空腔壓力達 $1 \times 10^{-8}$  torr持續一分鐘，飽和吸附Cl<sub>2</sub>氣體後的樣品表面，視為Cl的覆蓋率為1ML。我們並討論Si(100)上室溫飽和吸附Cl<sub>2</sub>及HCl氣體兩者光電子能譜之間的差異性。

### 4.2.1 Cl<sub>2</sub>、HCl 在 Si(100)-2×1 上的比較

圖(3.7a)，室溫下於Si(100)表面飽和吸附Cl時的Si 2p能譜有兩個分量Si<sup>+</sup>、B，由於樣品最上層的Si原子皆與Cl鍵結，且與Cl鍵結的Si原子的束縛能比內層Si的束縛能為大，因此可推論能譜右邊的分量B為內層原子，左邊的能譜分量Si<sup>+</sup>為最上層與Cl鍵結的Si原子。因此曝氣Cl氣體後的Si 2p光電子譜的S分量完全消失而B分量不變，表示Si(100)-2×1 表面沒有單獨Si原子存在，可以推測Cl<sub>2</sub>確實飽和吸附在Si(100)-2×1 表面上，而且Si<sup>+</sup>分量是Si-Cl鍵結造成的。另外室溫下於Si(100)表面飽和吸附HCl時，表面上各有約一半的H原子及Cl原子，因為Si與H鍵結在能譜上不明顯，因此能譜分量同於Si(100)上吸附Cl<sub>2</sub>，而與Si與Cl鍵結的Si<sup>+</sup>分量比較則明顯小很多。

從圖(3.7b) Cl 2p 能譜來看，根據 Yates.等人的 STM 實驗，我們得知 Si(100)表面飽和吸附 Cl 時，表面每一個 Si 原子與一個 Cl 原子鍵結，而推論分量 Cl<sub>g</sub>表示單一 Cl 與單一 Si 鍵結的情形；我們令在室溫下於 Si(100)表面飽和吸附 Cl 時的情形，覆蓋率為一個 ML (ML—monolayer)，而在室溫下於 Si(100)表面飽和吸附 HCl 時，Cl 的覆蓋率約為 0.47ML。

### 4.2.2 HCl 在 Si(100)-2×1 表面上的熱反應

當室溫下飽和吸附HCl的Si(100)-2×1 表面，將其加熱溫度逐漸升高，我們會發現，Si<sup>+</sup>分量會隨溫度升高而變小，大約同時，分量Si<sup>2+</sup>逐漸產生，推論此溫度範圍，表面並不會保持單一的Cl與單一的Si鍵結而是隨樣品溫度升高有一部份表層Si的雙原子單體結構被打斷，使部分的Si與兩個Cl鍵結，而原來以雙原子單體鍵結的另一相鄰Si因擠壓而未有Cl與之鍵結，且隨樣品溫度升高以Cl-Si-Cl鍵結方式的Si數目增多，至溫度為900 K時分量Si<sup>+</sup>及Si<sup>2+</sup>的強度有下降，且Cl<sub>s</sub>分量也逐漸變小，推論此溫度開始時這兩種鍵結都出現了Cl脫附現象，且Cl的脫附為以SiCl<sub>2</sub>為主的方式脫附。另外在995K時，Cl<sub>s</sub>分量並未明顯減少，但此時表面分量S已經明顯產生，因此我們推論在此之前已經有H原子已經從表面熱脫附，根據Lin實驗結果，約在650K左右，H就開始從表面上重新結合成H<sub>2</sub>分子熱脫附[3]。

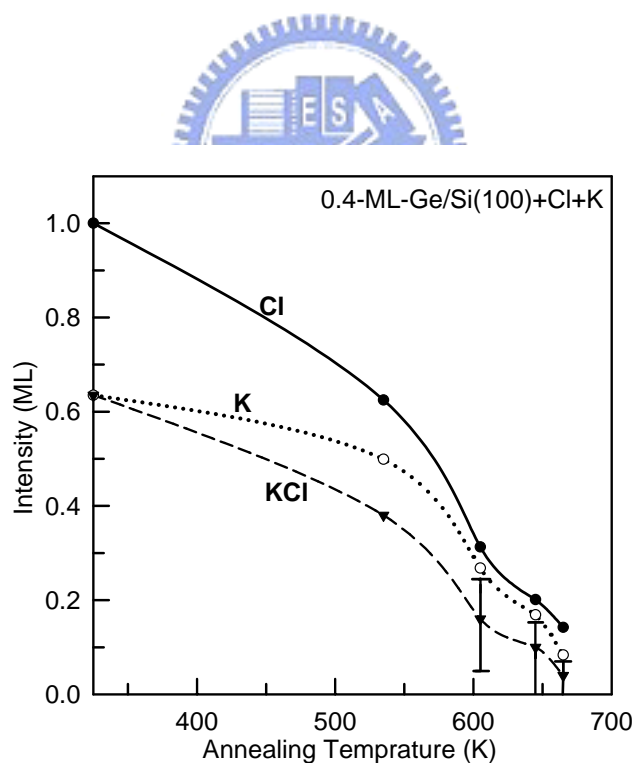
## 五 結論

## 5.1 KCl 離子固體在矽晶上的生成與熱脫附反應

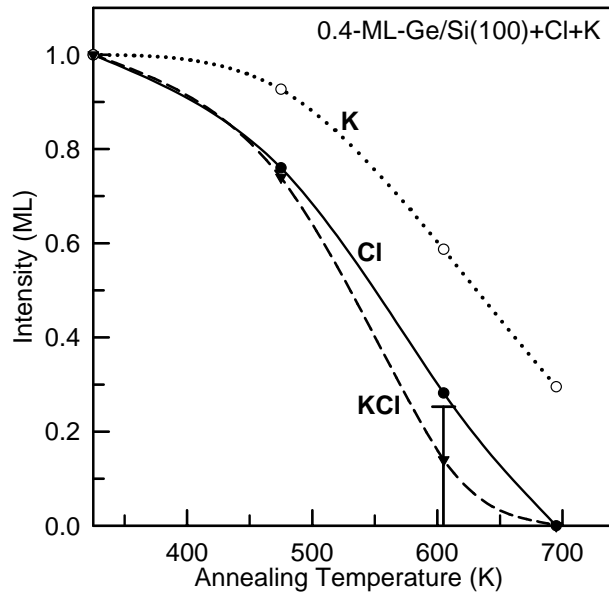
近來半導體電子元件日益微小化的結果，使得半導體製程技術可能須由傳統的由上而下的技術轉變成由下而上的技術，導致元件的尺寸由巨觀尺度轉變成微觀尺度，元件本身表面積對體積的比例因而大增，致使元件特性受到量子力學規範，因此元件的表面效應顯得極為重要。

文獻上做 NaCl、KCl 等的薄膜研究，都是直接把晶體蒸鍍在基板上但是表面並非平坦會有類似島嶼的生成而且生成結構和偶極矩的方向也都不很清楚，因此我們對於用類似原子沉積法，先曝滿一層氯接著蒸鍍上一層鉀，來生成氯化鉀此絕緣體在矽表面上，以研究此方法成長的離子固體其結構及與矽晶的介面現象。

本實驗，我們以核心層光電子激發術觀察 KCl 在矽晶上的生成與熱反應。在 Si(100)-2×1 表面上成長 1cycle 的 Ge，之後在室溫飽和吸附 Cl<sub>2</sub> 氣體，接著在 Ge/Si(100):Cl 表面上蒸鍍上不同量的鉀，蒸鍍時間分別為十五秒、二十秒、三百秒，接著分別加熱，觀察熱脫附現象。上述實驗數據，經統計比較，整理如圖(5.1)、(5.2)、(5.3)所示：



圖(5.1)



圖(5.2)

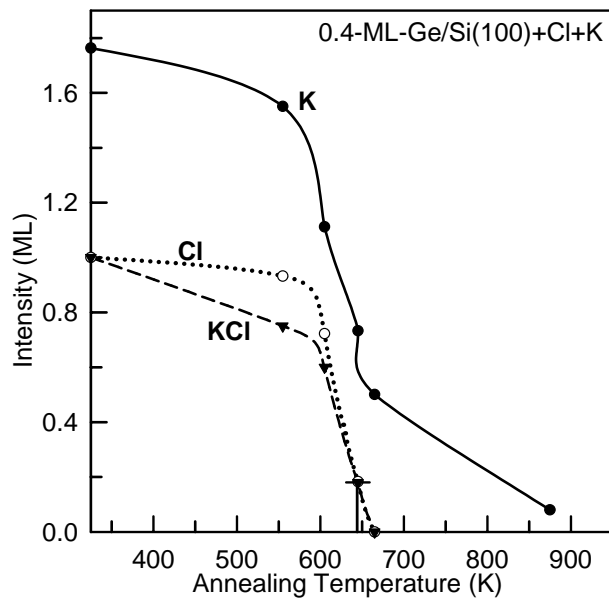


圖 (5.3)

## 本實驗結果:

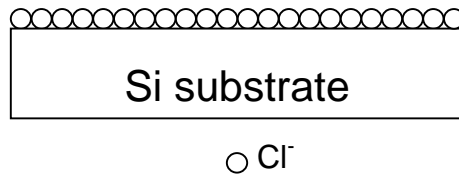
一、在 0.4-ML-Ge/Si 表面曝滿  $\text{Cl}_2$  氣體，則 Cl 原子與表面產生 Si-Cl 和 Ge-Si 鍵結，而蒸鍍上 K 後，Cl 和 Ge/Si(100)表面的 Si-Cl 和 Ge-Cl 鍵結消失，同時 Cl 和 K 鍵結形成 KCl 離子固體薄層在表面上。

二、0.4-ML-Ge/Si 表面的 KCl 薄膜層，加熱溫度 325K 至 665K，熱脫附產物為 KCl 分子，加熱溫度至 665K 時，表面已經沒有 KCl。

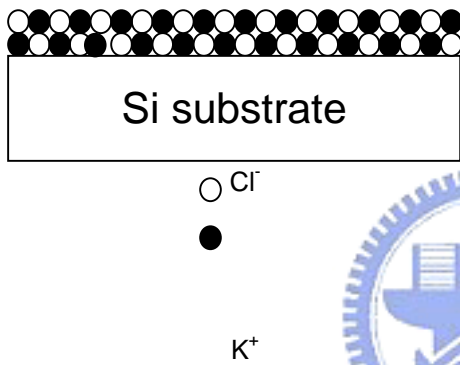
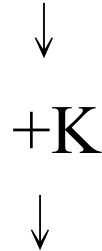
三、氯原子與鉀原子會以一比一比例的量，在表面以 KCl 的形式被熱脫附，因此被脫附的氯化鉀多寡由量不足的鉀或氯決定，在 665K 氯化鉀熱脫附後，與另一元素比較，量多的元素則留存在表面。而不管 K 蒸鍍量多或少，會有少量 K 沉積散佈到矽表面以下。

四、在矽晶表面先曝氯再蒸鍍鉀所形成的超薄 KCl 離子固體，與表面之介面沒有電子轉移現象，而為類似地毯附著在表面，我們推論其偶極矩方向為交錯排列且垂直於表面，雖然蒸鍍上 K 後，Cl  $2p$  光電子強度明顯降低 1/3 左右，有可能為 K 原子在 Cl 原子之上，在表面形成全部向上的偶極矩，但此表面結構並非能量最低的狀態，因此推論偶極矩為交錯排列且垂直於表面。

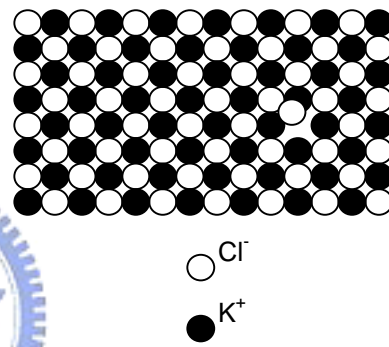
五、KCl 離子晶體的晶格常數  $a=6.29 \text{ \AA}$ ，大於 Si 的晶格常數  $a = 5.43 \text{ \AA}$ ，Ge 和 Si 為鑽石結構，KCl 則為 NaCl 結構，因此其介面詳細結構問題以及 KCl 熱脫附時，Cl 或 K 是與鄰近原子一起形成 KCl 脫附或者與下面層的原子形成 KCl 脫附 (KCl 薄層是否會一層接一層脫附)的問題，有待於使用穿隧掃描顯微術繼續做這方面的研究。



圖(5.4) Ge/Si(100):Cl 側視圖

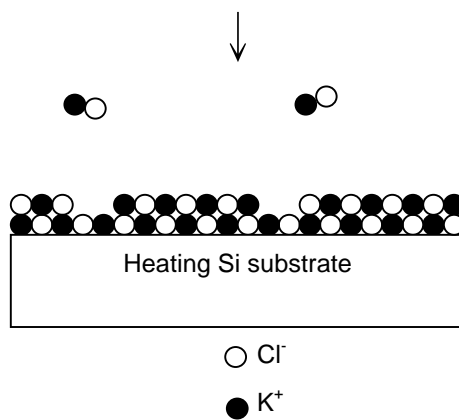


圖(5.5) KCl 薄層側視圖



圖(5.6) KCl 薄層正視圖

Heating Si substrate



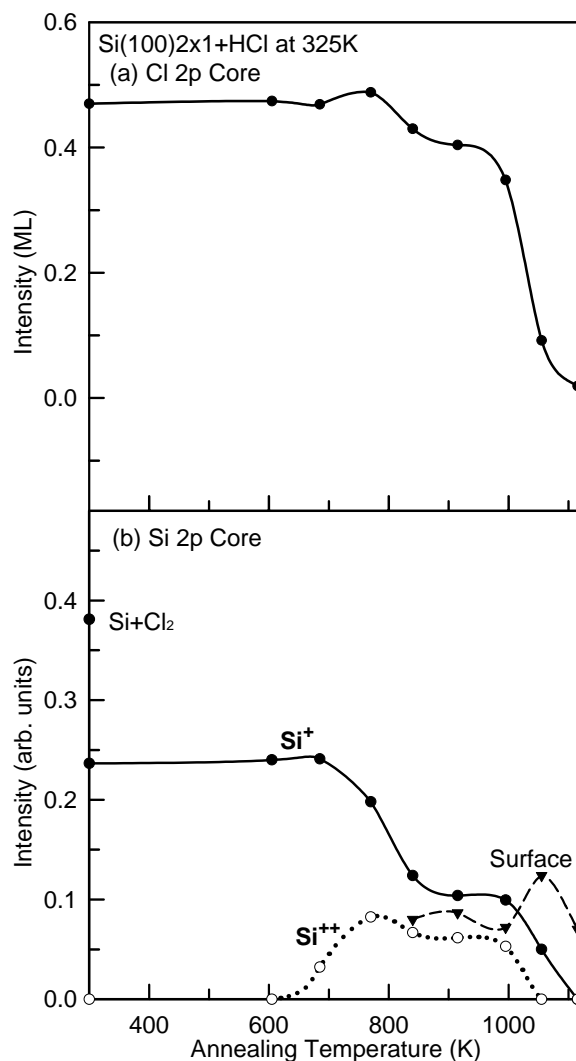
圖(5.7) KCl 薄層熱脫附

## 5.2 Cl<sub>2</sub>、HCl 在 Si(100)-2×1 表面上的熱反應及比較

矽(Silicon)是半導體領域常用到的元素，在半導體製程技術中，常常利用 Cl<sub>2</sub> 氣體來蝕刻 Si 表面，而 HCl 氣體也常是製程技術中的伴隨產物；這些存在於 Si 表面上的 H 原子或 Cl 原子常以加熱樣品的方式，使其由 Si 表面熱脫附被移除。

本實驗我們利用 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)所得到的光電子能譜來觀察 Si 表面飽和吸附 Cl<sub>2</sub> 氣體與飽和吸附 HCl 的差異和 HCl 在 Si 表面上樣品加熱溫度與熱脫附產物的關係。我們在真空腔中通入 HCl 氣體，使樣品表層飽和吸附 HCl，完成曝氣 HCl 氣體後的樣品表面，則開始加熱，觀察其熱反應。另外，在真空腔中通入 Cl<sub>2</sub> 氣體，飽和吸附 Cl<sub>2</sub> 氣體後的樣品表面，視為 Cl 的覆蓋率為 1ML。我們並討論 Si(100)上室溫飽和吸附 Cl<sub>2</sub> 及 HCl 氣體兩者光電子能譜之間的差異性。

上述實驗數據，經統計比較，整理如圖(5.8) 所示。

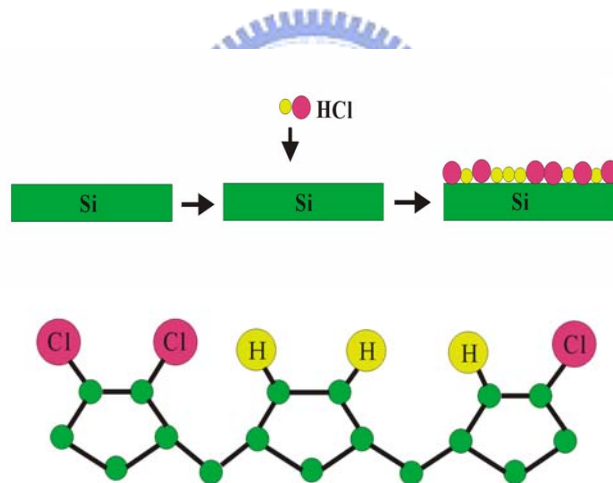


圖(5.8)

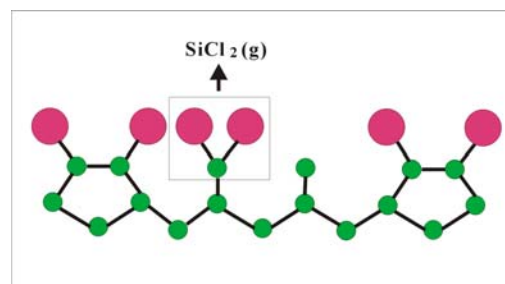
**本實驗結果:**

一、Si(100)表面飽和吸附 Cl 時，表面每一個 Si 原子與一個 Cl 原子鍵結，令在室溫下於 Si(100)表面飽和吸附 Cl 時的情形，覆蓋率為一個 ML (ML—monolayer)，而在室溫下於 Si(100)表面飽和吸附 HCl 時，Cl 的覆蓋率約為 0.47ML。如圖(5.9) [ 15 ]。

二、室溫下飽和吸附 HCl 的 Si(100)-2×1 表面，將其加熱溫度逐漸升高，溫度超過 605K 後，原有樣品表層 Si 的雙原子單體結構被打斷，使部分的 Si 與兩個 Cl 鍵結，而原來以雙原子單體鍵結的另一相鄰 Si 因擠壓而未有 Cl 與之鍵結，且隨樣品溫度升高以 Cl-Si-Cl 鍵結方式的 Si 數目增多，至溫度為 915K 時此溫度開始時 Si-Cl-Si 和 Si-Cl 鍵結都出現了 Cl 脫附現象，且 Cl 的脫附為以 SiCl<sub>2</sub> 為主的方式脫附。另外在 650K 時，H 原子就開始從表面上結合成 H<sub>2</sub> 分子的形式熱脫附。如圖(5.10) [ 15 ]。



圖(5.9)



圖(5.10)

## 參考文獻

- [1] Q. Gao, J. Chem. Phys. 98, 8308 (1993).
- [2] C. M. Aldao, Pro. in Sur. Sci. 68, 189 (2001).
- [3] J. T. Yates, Jr, Phys. Rev. B. **58**, 7950, (1998)
- [4] B. I. Craig, Sur. Sci. 262, 235 (1992).
- [5] Q. Gao, Thin Solid Films 225, 140 (1993).
- [6] M. Sokolowski, Phys. Rev.B. 55,7705,(1996)
- [7] G. k. Wertheim, Phys. Rev.B. 51,675, (1995).
- [8] Tun-Wen Pi,J. Appl. Phys.77,6594,(1995).
- [9] S. P. Kowalczyk, Phys. Rev. B. 9,3573, (1974).
- [10] Deng-Sung Lin, Phys. Rev. B 60, 8461 (1999).
- [11] Deng-Sung Lin, Phys. Rev. B. **56**, 4878, (1997)
- [12]R. D. Schnell, Phys. Rev. B. **32**, 8052, (1995)
- [13] 黃英碩 中研院物理所表面物理教材 (2002).
- [14] 潘祥元 國立交通大學物理研究所碩士論文 (2001).
- [15] 楊正成 國立交通大學物理研究所碩士論文 (2001).
- [16] 汪建民 材料分析 (1998)