

1. 簡介

1.1 研究動機

SiO_2 在半導體元件技術領域中佔有很重要地位。現今各種電子元件逐漸縮小化往奈米級尺度發展的趨勢，爲了避免漏電必須要成長品質良好的介電層薄膜，因此使得氧化層薄膜在矽表面的研究極爲熱門。本實驗室之前做過不少關於Si(100)及Si(111)表面上的相關研究，最常在Si樣品表面上利用化學氣相沈積法(CVD, Chemical Vapor Deposition)成長不同的元素或化合物，升高樣品溫度以觀察樣品表面的化學反應。本次實驗主要研究的內容是於Si(100)表面上成長不同比例的Ge，並在此樣品表面上吸附 O_2 ，利用核心層光電子激發術(Core-Level Photoemission 或XPS, X-ray Photoelectron Spectrometer)所得到Ge 3d及Si 2p光電子能譜的結果，觀察樣品的Ge原子在氧化初期是如何反應，並比較有Ge及在不同比例的Ge存在時，對於矽氧化層的形成有何影響，以及是否會有鍺氧化物的形成。



1.2 實驗樣品介紹----Si (100)

1.2.1 Si (100) 的表面結構

矽的晶體結構為鑽石結構 (Diamond Structure)，如圖 (1.2.1.a)(1.2.1.b) [13]所示，其晶格常數 $a = 5.43 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$)。週期表上 Si 是四價元素，所以其共價鍵結的形狀為四面體。將矽晶體沿著 Si [100]晶格方向切割，則這個新產生的切割面就是我們要的 Si(100)表面，如圖 (1.2.1.c) [13]所示。

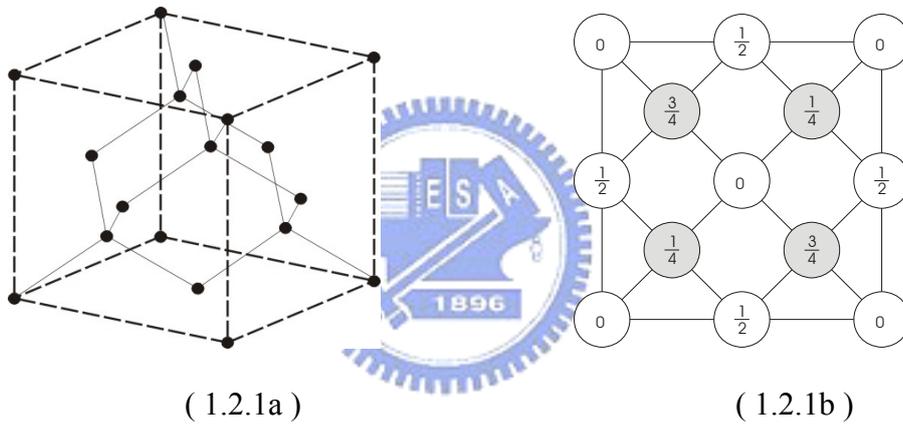


圖 (1.2.1a) Si 晶體鑽石結構圖

圖 (1.2.1b) Si 晶體正面鑽石結構圖

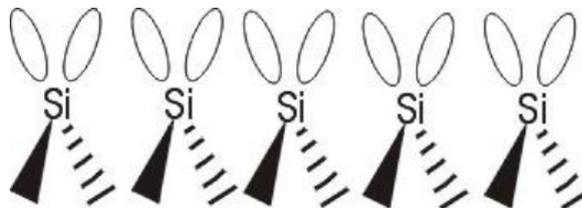


圖 (1.2.1 c) Si(100)表面側視圖

乾淨 Si(100)表面的單一 Si 原子會與第二層的兩個 Si 原子鍵結，而會剩下兩個斷鍵 (Dangling bond)，其中一個斷鍵以與相鄰的表面 Si 原子形成雙原子單體鍵，而剩下的一個斷鍵會與原鍵結雙原子單體鍵的相鄰 Si 原子形成另一個較弱的鍵結，而此鍵結因為非常弱，因此只要有外來的子吸附於樣品表面上，很容易就打斷此鍵結重新形成斷鍵而與 Si 原子鍵結。但此種表面原子結構的斷鍵數目太多，使得表面的能量太高造成不穩定的狀態，因此 Si(100)-1×1 表面為了使能量降低形成最穩定的狀態，因此表面原子將會重構。

重構時，每個矽原子其中之一的斷鍵會與相鄰矽原子其中之一的斷鍵，形成比較強的 σ 鍵，剩下的斷鍵則會形成比較弱的 π 鍵，因此成為成對的雙原子單體 (dimer)。這些成對的雙原子單體就在 Si(100)表面上形成 2×1 的原子結構，如圖 (1.2.1.d) 所示。也就是說，為了使 Si(100)表面能量降低成最穩定狀態，1×1 的表面結構將會重構成 2×1 的表面結構。

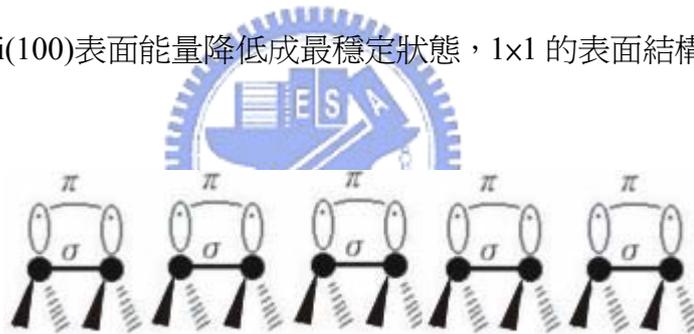
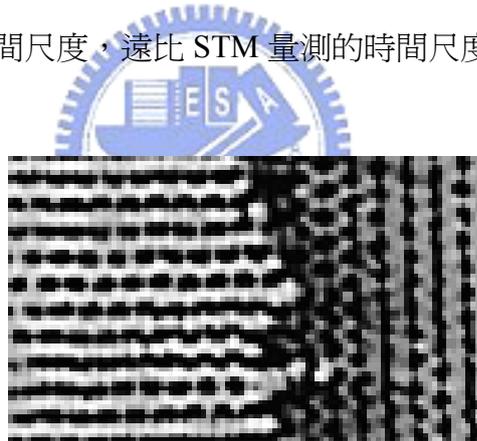


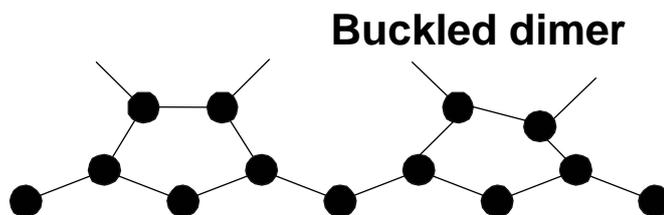
圖 (1.2.1.d) 在 Si(100)-2×1 表面上的雙原子單體的側視圖。

1.2.2 不對稱的雙原子單體 (Buckled dimer)

圖(1.2.2.a) [11]為 Ge(100)表面的 STM 實空間影像圖。由圖中 Z 形彎曲 (zigzag) 的雙原子單體列 (dimer row) 得知，Ge-Ge 雙原子單體是不對稱的，也就是兩個 Ge 原子中的一個 Ge 原子表面高度高於另一個 Ge 原子的表面高度，圖(1.2.2 b)所示。Zigzag dimer row 就是由一連串不對稱的雙原子單體，一高一低地交互排列而形成的。也有不少研究指出，在低溫時 Si(100)表面上的 Si-Si 雙原子單體是不對稱的，因為此時雙原子單體得不到由外界提供足夠的熱能，使得雙原子單體的兩個原子無法在彼此間快速地反覆移動，而顯現出不對稱的 Si-Si 雙原子單體的形式。但一般 STM 實空間影像圖大都顯示，在室溫下在 Si(100)表面上的 Si-Si 雙原子單體為對稱的，如圖(1.2.2.c) [11]所示，這是 STM 量測到雙原子單體的時間平均位置，但實際外界熱能引起的雙原子單體兩個原子間快速反覆移動的時間尺度，遠比 STM 量測的時間尺度來得小。



圖(1.2.2 a) Ge(100)表面的 STM 實空間影像圖，圖中每列的雙原子單體列皆為 Z 形彎曲的情形。



圖(1.2.2 b) 不對稱雙原子單體的側面示意圖。

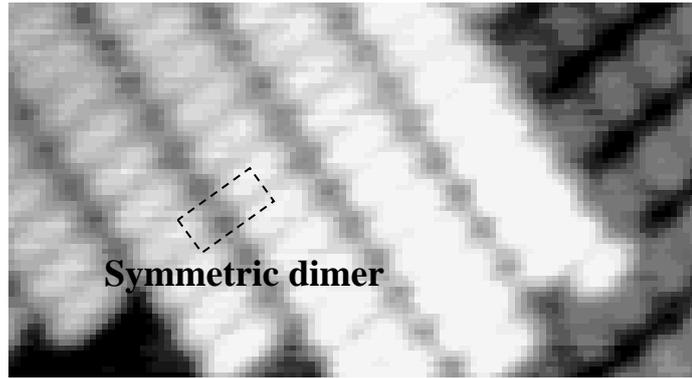


圖 (1.2.2 c) 室溫時的 Si(100)-2x1 表面的 STM 實空間影像圖，
圖中顯示 Si-Si 雙原子單體是對稱的。



1.3 超高真空

所謂的真空，泛指在一個密閉空間中，其總剩餘壓力小於一大氣壓時的狀況。所謂的真空度，指的是一個密閉空間中氣體含量的多寡，以氣壓大小來給予分類，在科學界常用的單位，以torr來表示氣壓的大小（一大氣壓=760 torr）。真空的分類，大約可分為以下幾種：粗略真空（rough vacuum，760~1 torr）；中度真空（medium vacuum，1~ 10^{-3} torr）；高真空（high vacuum， 10^{-3} ~ 10^{-7} torr）；超高真空（ultra-high vacuum， 10^{-7} torr以下）。

本實驗研究最常需要的工作範圍是超高真空，通常使用的工作壓力是在 10^{-10} torr左右，光用幫浦來抽氣，是無法達到這樣的壓力範圍，因幫浦所抽的大都是真空腔內的氣體；而在超高真空時，真正影響真空腔壓力的原因，是存在於真空腔壁中的殘存氣體，因此需用到烘烤（Baking）整個真空腔的輔助方式，讓附在真空腔壁上的氣體有足夠的能量得以脫附，再經由幫浦抽出。

1.4 相關實驗回顧

本實驗研究的方向於室溫的乾淨 Si(100)表面，飽和吸附不同比例的 Ge 在 Si(100) 樣品表面上，並於熱退火去除氫原子的過程後，吸附氧原子形成矽氧化物。觀察在氧化過程中，當氧原子與樣品接觸時，樣品表面的 Ge 原子與較內層的 Si 原子是之間是如何反應；以及不同 Ge 含量存在樣品上層與會對形成矽氧化物帶來何種影響。

1.4.1 在 SiGe 合金上的氧化研究

以 SiGe 合金作為基板 (substrate) 形成矽氧化層薄膜的結構，如對半導體大型積體電路各方面的應用，一直以來都有許多人在研究。再加上依據摩爾定律的發展，導致元件必須不斷地縮小化，朝奈米尺度發展，因此對於 Ge / Si(100)在矽氧化過程上的相關研究也日益增多與重要。



F. K. LeGoues等人[1][2][3]，研究利用低溫 800°C 化學氣相沉積（一般都是用 900°C 以上的溫度成長）的方式成長 SiGe 合金在 Si 基板的樣品，討論氧化層形成的動能與機制。在氧化過程中，Ge 可以增加矽氧化速率。由穿透式電子顯微鏡 (TEM, Transmission Electron Microscope) 的結果可知當 Ge 的含量夠高時，長時間曝氧形成氧化層的時候，Ge 會在 SiO₂ / SiGe 的界面堆積，所以可以完全阻止氧化層進入 Si(100) 表面。並且比對 TEM、拉塞福背向散射分析 (RBS, Rutherford Backscattering Spectrometry) 以及 XPS 的結果，可以得知當 Ge 的含量夠多時，在長時間的矽氧化情形下，證明 Ge 具有催化劑的性質，因為 Ge 可以加速矽氧化速率卻不會增加結合成銻氧化物。

LeGoues 以化學氣相沉積的方式長 2000Å 的 Si-14%Ge 合金在 Si 基板上，並再低溫 800°C 下濕氧長時間氧化一小時，研究在長氧化層之前，Ge 是如何擴散的。從 RBS 的結果可

以得到Ge會在氧化物之前形成SiGe⁺層，此SiGe⁺層中Ge的濃度高達 75%，且由RBS的圖推論只有極少量的Ge可以穿透SiGe⁺層擴散出去，證明Ge會形成一薄層阻絕矽氧化物穿透至Si塊材內。

另一實驗是以 25Å 很薄一層的Si-25%Ge合金層成長在Si(100)表面，觀察在不同氧化時間下，會發生何種化學變化。以RBS偵測在氧化時間在 0 分鐘、10 分鐘、45 分鐘、120 分鐘以及 180 分鐘的結果做比較，從圖上可以看到譜線會完整地向左平移，而且形狀大小不會有什麼變化。除了從 0 分鐘至 10 分鐘時右方的Ge訊號峰變小，這些損失的Ge是由於氧化過程開始時，SiGe層中的高量聚集的Ge原子層，其中部分Ge原子會暫時至矽氧化層之前形成GeO，避免SiO₂散失至SiGe層內。因此RBS的結果證明出不會有Ge以散失或是注入的方式到或是矽氧化層內，若是會散失，則表示此薄Ge層已經消失。

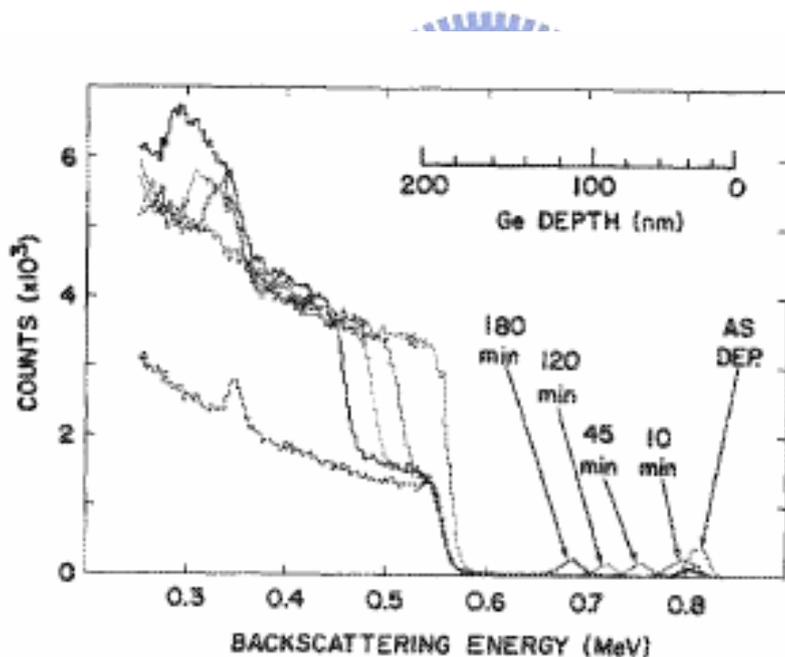
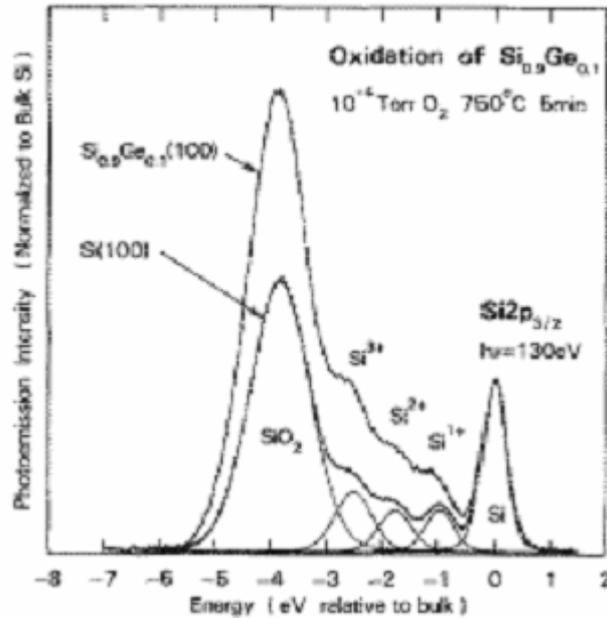


圖 (1.4.1.a) 在 800°C 的情形下，改變不同氧化時間的 RBS 結果。

而XPS的研究結果則是為了界定Si與Ge在界面的氧化態情形，入射光能為 $h\nu = 130\text{eV}$ ，比較Si(100)表面與成長Si_{0.9}Ge_{0.1}合金在Si(100)表面的氧化結果比較。掃描Si 2p的光電子能譜，得知在Si_{0.9}Ge_{0.1}合金的氧化層光電子能譜大小是Si(100)表面氧化層的兩

倍；對於Si(100)表面在Si / SiO₂之間形成的中間氧化態SiO_x(其中矽的價電子數分別為Si¹⁺、Si²⁺、Si³⁺)厚度為2ML~約3.12 Å；對於Si_{0.9}Ge_{0.1}合金來說，得到的SiO_x厚度更高。且經由橢圓測厚儀量，測出Si_{0.9}Ge_{0.1}合金上成長的氧化層厚度也是Si(100)表面氧化層厚度的兩倍，指出Si_{0.9}Ge_{0.1}在氧化過程會增加氧化層的成長。圖(1.4.1.b)所示。



圖(1.4.1.b) Si(100)表面與Si_{0.9}Ge_{0.1}(100)表面在相同的氧化條件下的Si 2p_{3/2}光電子能譜。

在同樣的條件下，若是由氧化Ge(100)的Ge 3d光電子能譜可知，單純Ge(100)表面的氧化層可以像Si(100)的氧化層一樣，分解出那些中間態GeO_x。但是Si_{0.9}Ge_{0.1}合金表面在經過氧化之後，發現其Ge 3d的光電子能譜幾乎還是和只有Ge時的Ge 3d光電子能譜一樣，只有單一的Ge 3d訊號峰存在。額外掃到0.1ML的GeO₂，在Ge 3d的-3 ~ -4 eV的位置，除了是先形成GeO防止矽氧化物的擴散尚未還原的剩餘物外，也只有之前真空腔內殘有不純物的影響所致，因為Ge必須在低溫400°C下才能氧化形成GeO₂。因此，Ge的行為就像催化劑，既不會形成永久的GeO或是GeO₂，也不會加入SiO₂的成長過程。所以推論出Ge的深度分佈，是比照氧化膜的厚度改變，表面上形成的氧化越厚，Ge就會在離氧化層表面更深的地方出現。

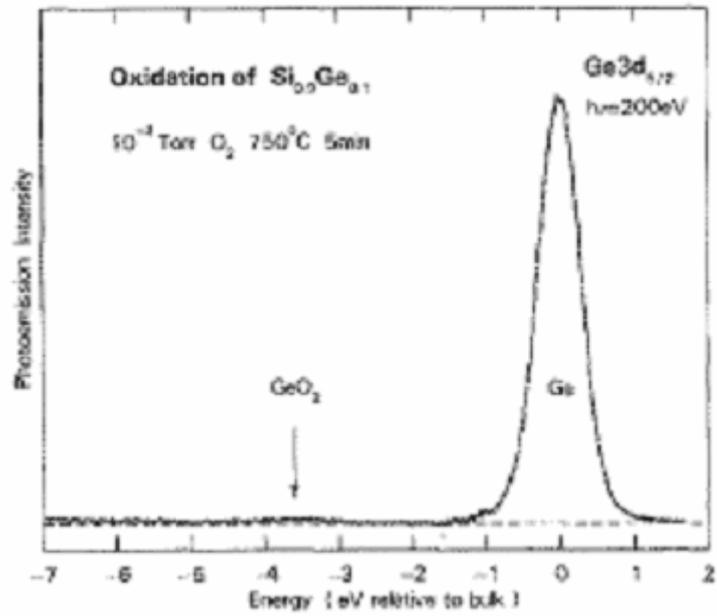


圖 (1.4.1 c) $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}(100)$ 表面在相同的氧化條件下的Ge $3d_{5/2}$ 光電子能譜。



1.4.2 Ge 在 Si (100) 表面成長的情形

研究 Ge/Si(100)表面的情形所使用的方法有很多，L. Patthey 等人使用核心層光子激發術及掃描穿隧顯微術 (STM, Scanning Tunneling Microscopy) 的方法研究 Ge / Si(100) 表面。首先用分子束磊晶 (MBE, Molecular Beam Epitaxy) 的方式將 Ge 原子以每分鐘有 0.30 ± 0.03 ML 的數量，在 350°C 的 Si(100)表面上成長，再將能量為 136 eV 的光子入射此 Ge / Si(100)表面，偵測被光子激發出原子核心層的電子動能[5]。

圖 (1.4.2.a) 為 Ge 3d 與 Si 2p 光電子能譜的結果，當 Ge 原子在 Si(100)表面的數量為 0.1 ML 及 0.2 ML 時，在 Ge 3d 的能譜中幾乎只有訊號 S 存在，而在 Si 2p 的能譜中，訊號 S 的強度則比乾淨的 Si(100)表面的訊號 S 強度減少，由此變化得知 Ge 原子是吸附在 Si(100)表面上的雙原子單體中比較高的原子位置 (up-dimer)，而在表面上形成混合的 Ge-Si 不對稱的雙原子單體結構。但圖 (1.4.2.a) 也顯示，在上述相同的 Ge 原子數量時，Si 2p 光譜中的訊號 SS 的強度減少，而訊號 B 的範圍及強度有些許的增加，這個變化似乎說明一些來自於位置比較低 (down-dimer) 的 Si 原子的訊號變成較低的鍵結能量並與塊材的 Si 原子訊號混雜在一起，也就是說此時位置比較低的 Si 原子的化學環境與原來乾淨的 Si(100)表面的化學環境是不一樣的。

當 Ge 原子在 Si(100)表面上的數量為 0.67 ML 及 0.8 ML 時，在 Si 2p 的光譜中，已經不見訊號 S 及訊號 SS，訊號 S' 的強度也減少，而在 Ge 3d 的光譜中，訊號 SS 及訊號 S' 的強度則增加，此變化說明此時的 Ge 原子除了吸附在 up-dimer 的原子位置，也會有一些 Ge 原子吸附在 down-dimer 的原子位置，即在表面上有 Ge-Ge 的雙原子單體，其餘的 Ge 原子則換置第二層或更深層的 Si 原子。

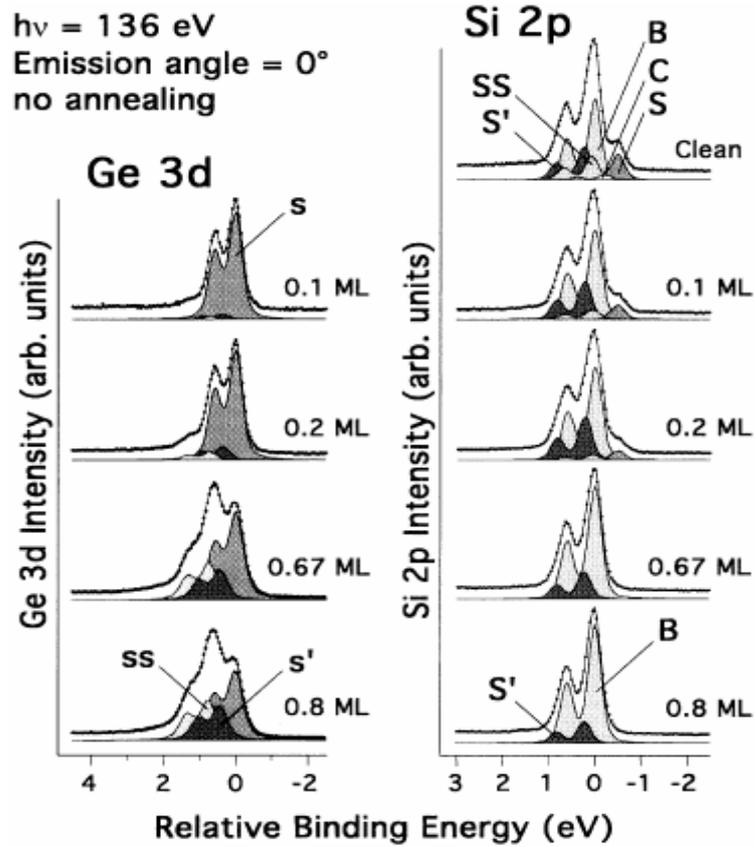


圖 (1.4.2.a) 針對Ge / Si(100)表面做核心層光子激發的量測所得到的結果，其中Ge原子的數量分別為 0.1 ML、0.2 ML、0.67 ML與 0.8 ML，也有對乾淨的Si(100)表面做量測。圖中訊號S是對應不對稱的雙原子單體的up-dimer的原子，訊號SS是對應不對稱的雙原子單體的down-dimer的原子，訊號S'對應第二層的Si原子，訊號C可能對應第三層的Si原子，訊號B對應塊材的Si原子[4]。

1.4.3 Ge 原子在 Si(100)表面上的成長過程

D.-S. Lin [12]研究用 STM 觀測 Cl-terminated Ge / Si(100)表面上的情形，得到的結果為在 Cl-terminated Ge / Si(100)表面上的 Ge 原子及 Si 原子可以被 STM 分辨出來，由此發現 Ge 原子是隨機地換置 Si(100)表面台階上的 Si 原子，而被取代出的 Si 原子則會沿著 dimer row 擴散到台階邊緣並成為台階邊緣的一部份。再利用核心層光子激發術量測此 Cl-terminated Ge / Si(100)表面的 Si 2p 及 Ge 3d 的核心層光譜，得到的結果如圖 (1.4.3 a) 所示。

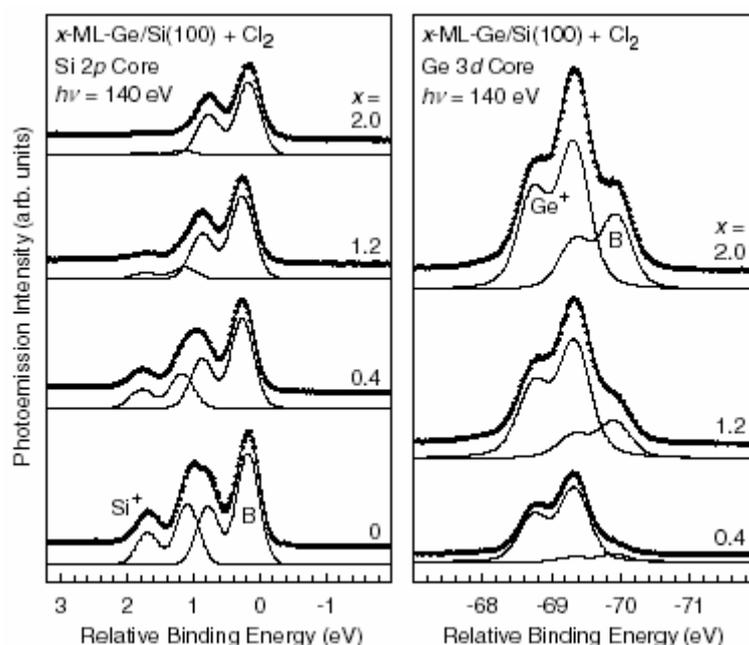


圖 (1.4.3 a) 當Ge原子的數量分別為 0 ML、0.4 ML、1.2 ML及 2.0 ML的Cl-terminated Ge/Si(100)表面的Si 2p與Ge 3d的核心層光子激發光譜。其中Si⁺及Ge⁺分別為表面上的Si-Si及Ge-Ge雙原子單體的原子直接與Cl原子鍵結的訊號，而B則為在表面下的Si原子及Ge原子的訊號[4]。

由Si 2p的核心層光譜得知，當Ge原子在表面上的數量增加時，Si⁺的訊號強度則會

減少；當Ge原子的數量為 2 ML時，只有很小的Si⁺訊號存在，因為此時的表面上幾乎被Ge原子覆蓋住。再由Ge 3d的核心層光譜得知，當Ge原子的數量為 0.4 ML時，除了Ge⁺的訊號之外，還有一點B的訊號存在，這就表示在成長的過程中有一些Ge原子被覆蓋住而在表面之下；當Ge原子的數量增加，B訊號強度也跟著增加，也就是說有更多的Ge原子被埋在表面下。因此Ge原子在Si(100)表面上的成長方式為，Ge原子是隨機地換置表面台階上的Si原子，而被換置的Si原子會沿著dimer row擴散至表面台階邊緣，且成為表面台階邊緣的一部份，此表面台階邊緣會漸漸擴大而將原本的表面覆蓋住，而換置在原來表面的Ge原子此時就被新的表面覆蓋住，而成為在表面以下的Ge原子。

利用鎢絲高溫加熱使 Ge 被蒸發，被蒸發的 Ge 原子以每分鐘 0.1 ML 的數量在 350 °C 的 Si(100)表面上成長，隨後將此 Ge/Si(100)的樣品冷卻至- 120°C使表面重構為 c (4× 2)的結構，再以核心層光子激發術量測此樣品表面的 Ge 3d 與 Si 2p 的核心層光子激發光譜[5]。圖 (1.4.3 b) 的結果顯示當 Ge 原子在 Si(100)表面上的數量在 0.2 ML 以下時，Ge 原子在雙原子單體的 up-dimer 的數量遠比在 down-dimer 及第二層原子位置 (second layer) 的數量來多很多，也就是說，在此時 Ge 原子量會先分佈在表面的 up-dimer 的原子位置，而形成混合的 Ge-Si 雙原子單體；當 Ge 原子的數量在 0.5 ML 與 1 ML 之間時，圖 (1.4.3 b) 的結果顯示 Ge 原子在 down-dimer 的數量與在 second layer 的數量是差不多的，因此在此時表面上會有 Ge-Ge 雙原子單體的出現，有部分的 Ge 原子也會向下擴散至第二層原子層。而 Larciprete[4]更進一步的指出當 Ge 原子的數量達到 2 ML 時，Ge 原子會有向下擴散至第三層原子層的趨勢；當 Ge 原子的數量高於 2 ML 時，Ge 原子是以 SK 成長模式繼續在 Si(100)表面上成長。

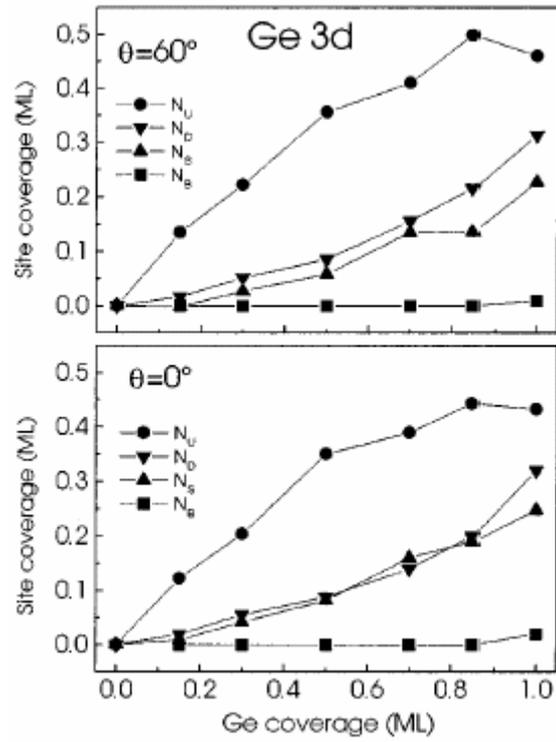


圖 (1.4.3 b) Ge 原子在 up-dimer、down-dimer、second layer 及 bulk 的位置的數量相對於整體 Ge 原子數量的關係圖，此關係圖中的數據點皆是由 Ge d 核心層光譜的資料經過計算轉換所得到的結果[11]。

2. 實驗技術與原理：

2.1 真空系統

本實驗是用核心層光電子激發術來取核心層光電子的激發能階，爲了避免同步輻射光源的電子束與空氣分子碰撞而耗損，以及樣品表面被氧化、表面吸附一些非實驗所需的氣體，使得激發出來的光電子訊號變小，影響分析儀測到的電子數，因此實驗必須在超高真空(UHV, Ultra High Vacuum)下進行，所以真空腔內的壓力必須小於 1.0×10^{-9} torr。

整個實驗所需要的設備包含兩個真空腔 (vacuum chamber)、機械幫浦 (mechanical pump)、渦輪幫浦 (turbo pump)、兩個離子幫浦 (ion pump)、鈦昇華幫浦 (TSP : titanium sublimation pump)、半球分析儀 (EMA hemispherical analyzer)、樣品轉動傳送操作軸 (feedthrough) 以及電腦，如圖 (2.1) 所示。

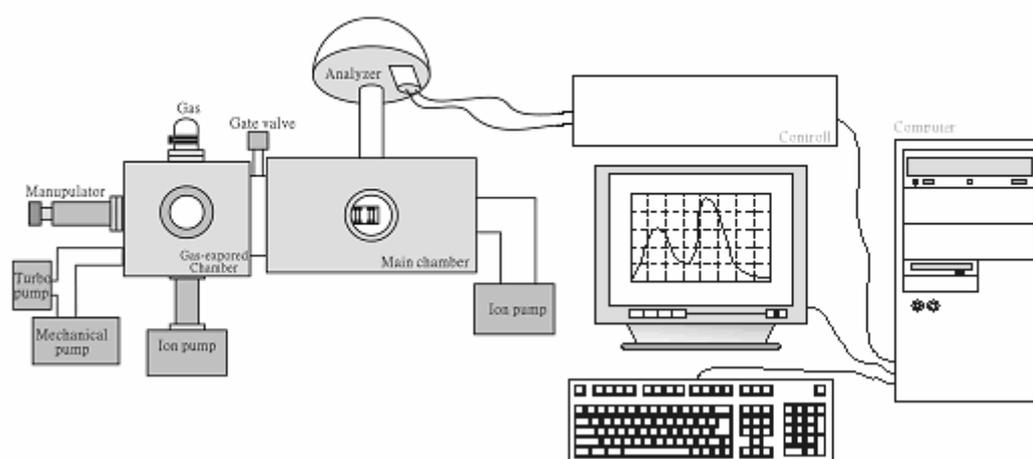
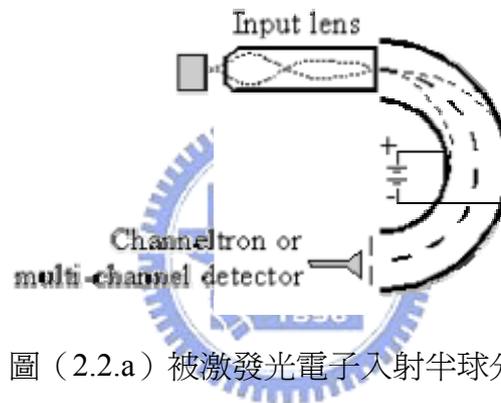


圖 (2.1) 本核心層光電子激發術所用的真空儀器設備。

2.2 半球形電子能量分析儀

用核心層光電子激發術來取得能譜，可以利用半球形電子能量分析儀來偵測樣品被入射光子所激發出的光電子動能。被激發的電子脫離樣品表面後進入分析儀，會先通過一組透鏡，之後進入分析儀的半球形區域，而此區域包含了兩個同心半球，其半徑分別為 R_1 和 R_2 ，此區域為分析儀的主要部份，其目的為篩選我們所想要的電子能量範圍，在兩個半球之間加入一電壓，較大的半球（半徑為 R_2 ）接上負電壓，而較小的半球（半徑為 R_1 ）接上正電壓，此時在此兩半球之間會造成平行電場，由圖（2.2a）示之。



圖（2.2.a）被激發光電子入射半球分析儀的是意圖

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

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

令內、外半球的電壓分別為 V_1 與 V_2 時：

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

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

其中 E_p 為穿越能量（Pass energy），所謂穿越能量的意義為，只有動能等於該分析儀設

定值的電子能量時，才能通過分析儀。

其解析度可由以下式子表示：

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

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



2.3 同步輻射光源

根據電磁學理論可知，帶電粒子在加速時會輻射出電磁波；而當電子以接近光速飛行時，受到磁場作用會產生偏轉，並在電子其切線方向釋放出輻射光，這就是輻射光的來源。

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：強度極高、穩定性佳；波長連續、可調、範圍寬廣；具高度偏振性；具時間脈波結構；准直性特佳；光束截面積極小；超高真空環境。新竹同步輻射中心（NSRRC）產生同步輻射光的設備主要有三個，注射器、儲存環（Storage Ring）以及光束線（Beamline）。注射器的作用是將帶電粒子迅速加速至接近光速，（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)，被加速後的帶電粒子經由傳輸線導入儲存環中；儲存環則是將電子聚集累積起來，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，使電子束能在細如絲的固定環形軌道中運行，並因偏轉而產生同步輻射光，爲了避免電子束與空氣分子碰撞而耗損能量，減少電子束運轉壽命，因此電子束軌道必須是在超高真空狀態；此外，儲存環內還有高頻腔系統，用以補充電子束因輻射時所耗損的能量。在每一個電子束偏轉的地方都可以開一個窗口，利用一條導管與其內部的光學原件將同步輻射光引出來，稱此引光系統爲光束線。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，就能將光源引到工作站提供使用。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（2.3.a）。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（2.3.a）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夾縫。如此一來即可依照各實驗的需要，得到所需能量的光源。

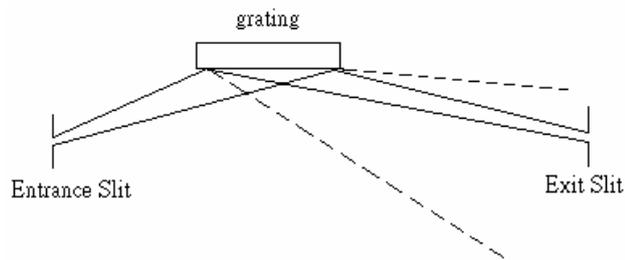


圖 (2.3.a) 光柵分光示意圖。

本實驗所使用的是新竹同步輻射中心 (NSRRC) 的寬能量球面分光儀光束線(Wide Range SGM Beamline)。此光束線採用的是兩個不同的入口狹縫，共有六面光柵，為的是包含所有光柵的能量範圍，涵蓋了 10eV - 1500eV 的光能量；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。

圖 (2.3.b) 為同步輻射中心儲存環的光束線分布圖。圖 (2.3.c) 為 Wide Range SGM Beamline 的規劃圖。

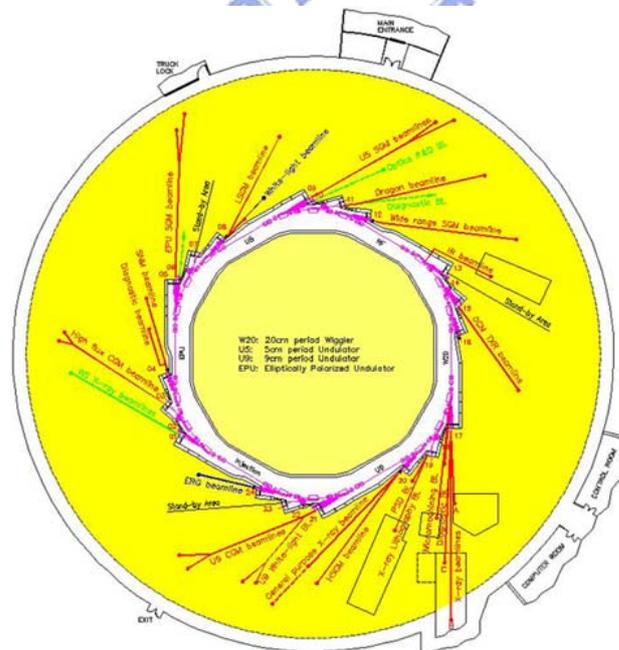
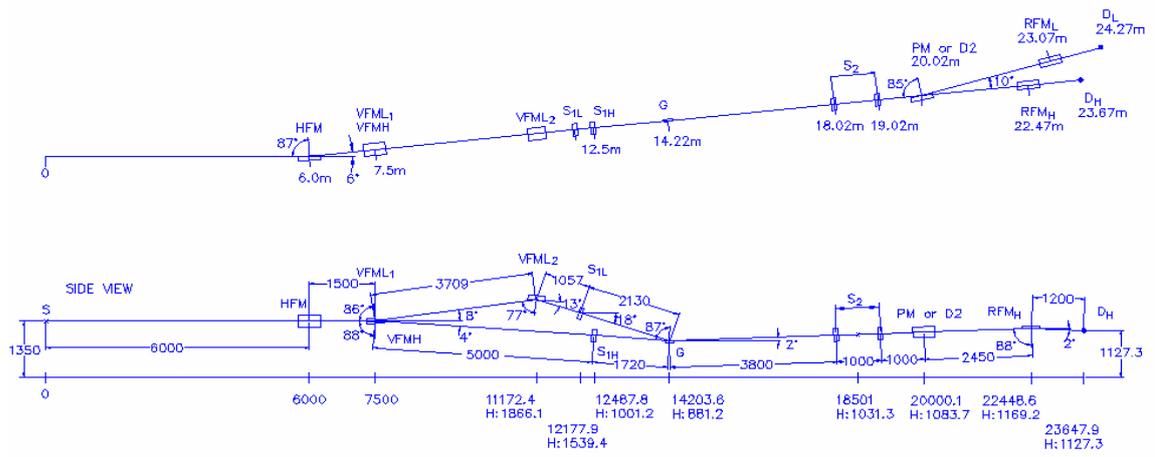


圖 (2.3.b) 為同步輻射中心儲存環的光束線分布圖。(參考同步輻射中心網頁)



圖

(2.3.c) Wide Range SGM Beamline 規劃圖 (參考同步輻射中心網頁)

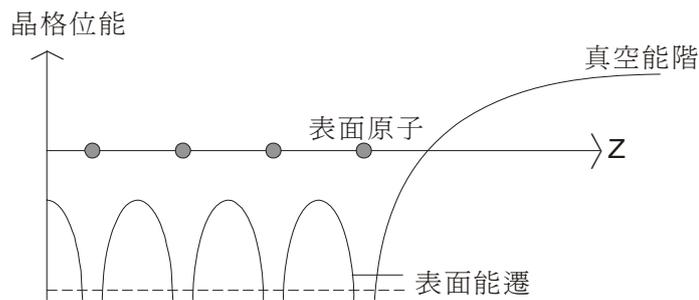


2.4 核心層光電子激發術

2.4.1 核心層光電子激發術原理

核心層光電子激發術是利用測量原子的核心層被入射光子激發的電子之動能，因不同鍵結情形的原子中電子有束縛能的不同，因此被同樣能量的光子激發，但偵測到的電子動能會不同，而藉由測量這些不同動能的電子，可以得知樣品較表層原子的鍵結情形及其所表示的化學成份。

核心層指的是原子較內部的能階部份，而一般指的是束縛能大於 20eV ，其軌道半徑小於 0.3\AA 。當原子凝聚其內部原子的核心波函數並不重疊，保持其原來單一原子時的波函數，但接近固體表面的原子有部分因周遭的環境有改變，使得原子未幾發生些許的改變，也因此固體表面的核心層電子束縛能也能產生些微的能量位移(energy shift)，由圖(2.4.1.a)的理想化簡單固體，來表示表面原子的位能井(potential well)，因真空能障(potential barrier)的影響而發生變化。



圖(2.4.1a) 表面附近核心層能階示意圖

圖(2.4.1.b) 為光電子激發表示圖，縱軸為能量大小，當能量為 $h\nu$ 的光子打到表面，撞擊近表面的原子核心層電子，使本來具有束縛能 B 的電子，再經由吸收同步輻射光子能量 $h\nu$ 之後，將原先被束縛於原子內的電子激發出來，電子則會被激發逃離原來

的電子軌域並且帶有動能 KE，過程由 Eq.(2.4.1)表示：

$$KE = h\nu - B - \Phi \quad \text{Eq.(2.1)}$$

KE 為被激發的光電子動能； $h\nu$ 為入射光子能量；B 為光電子的束縛能； Φ 為樣品本身的功函數，是費米能階與真空能階的差。在實際情況下，還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。

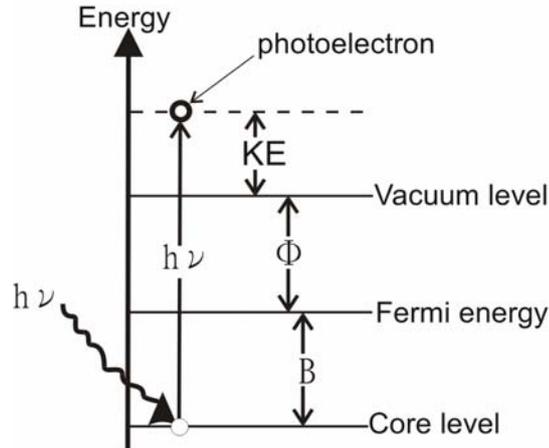


圖 (2.4.1b) 核心層光電子激發術能階示意圖

核心層電子在被光能激發之後，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會跳下來佔據空洞，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。

2.4.2 化學位移 (chemical shift)

化合物中的原子因價電子參與鍵結而有電子移轉的現象，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所造成電子束縛能的變化方向，當價電子被移離或氧化態增加時，電子束縛能會朝高能位移動，相反地，價電子增加或氧化態減小時，電子束縛能會減小，如圖 (2.4.2) [13]。

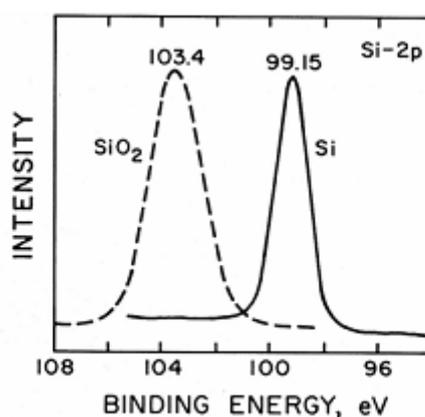


圖 (2.4.2) 矽及二氧化矽光電子能譜

2.5 化學氣相沈積磊晶法

化學氣相沈積磊晶法（CVD，Chemical Vapor Deposition）在生長薄膜的技術中常被使用，也是研究樣品表面現象時常用的一種技術，此技術是利用外加氣體反應物於樣品表面上，經化學反應的方式與樣品表面的原子發生鍵結，而沈積生成薄膜狀的固態生成物；使用的氣體經由擴散的方式到達樣品表面，有些氣體可直接於室溫下經化學反應於樣品表面形成生成物，有些氣體與樣品須與高溫下才能有足夠的能量產生反應鍵結，本實驗是於室溫下於 Si(100)表面成 Ge 的薄膜。



2.6 樣品備製與溫度量測

實驗中使用長約 12mm，寬約 4mm 的 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 N₂ 氣體往樣品表面噴做第一步粗略的清理樣品工作；第二步清理樣品表面，樣品的一端接地，另一端則輸入電壓，樣品因電壓差及本身有電阻而產生電流，而使樣品被加熱，加熱樣品至 700°C 左右約十幾小時，可使存於樣品的雜質（含氫氣體）與氧化層因熱而脫附，在正式實驗開始前，樣品兩端通電流約 7A 以上一分鐘，使表面重新排列且讓樣品更為乾淨。

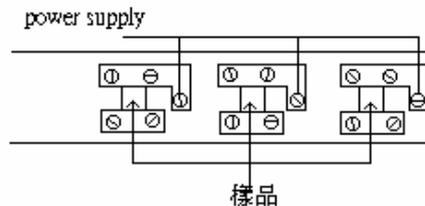


圖 (2.6) 樣品與樣品架示意圖

在實驗過程中需討論到樣品被加熱時不同溫度下表面原子排列變化的情形，因此需了解外加電壓使產生電流通過的電流值與溫度的關係，就樣品溫度的量測做說明：給樣品一個電壓，使樣品產流通過而造成高溫（因本身有電阻），樣品因此產生熱輻射，利用紅外線測溫儀（Infrared pyromometer）量測，得到通過樣品電流與溫度的關係，即可得到溫度與通過樣品電流的關係表。

2.7 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)及譜峰曲線合配(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加在一連續的背景訊號線上，在進行譜峰曲線合配前，必須先將背景訊號扣除，背景訊號扣除方法若不正確，便會影響譜峰曲線配湊結果，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。

2.7.1 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。

2.7.2 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)，假設有一配湊函數為 $F(X_k, Q_i)$ ，其中 X_k 是某一數據點位置，而 Q_i 則是對應於 X_k 之相關配湊參數，在XPS能譜裡， X_k 即是每一束縛能量測點，當 Y_k 代表實際的分析結果，最佳化的配湊便是使 X_k 點的 $F(X_k, Q_i)$ 與 Y_k 兩者平方根的差異總合達到極小，這即是最小平方配湊法(least square fitting);有許多的數學函數可以用來做配湊函數，常用者為高斯函數與勞倫斯函數，一般數據分析處理系統都有完整的背景移除與譜線合配功能。



3.實驗結果

3.1 研究氧化過程中 Si 2p 與 Ge 3d 的光電子能譜

3.1.1 矽內體分量與矽氧化物的光譜結果

:

爲了解超薄鍍層吸附於矽基板表面時對矽初期氧化的影響，本實驗在室溫下乾淨的 Si(100)表面，利用 Atomic Layer Epitaxy (ALE) 的方法，分別曝上 1 cycle、3 cycle、7 cycle 的 Ge₂H₆，再加熱至 607 °C 退火使 H 原子脫附樣品，形成 Ge / Si(100) 的表面結構。接著再曝氧氣至 100L、2000L 以及 5000L (Langmuir, 1L = 10⁻⁶ torr×sec)，觀察矽內體分量的減少與矽氧化物增加的情形。

在化學鍵結而言，曝氣方法爲：在室溫下於乾淨的 Si(100) 表面飽和吸附 Ge₂H₆ 氣體，Ge₂H₆ 會先分解成 GeH₃，而 GeH₃ 又會再分解成 GeH₂ 及 H 等吸附在 Si(100) 表面的懸浮鍵上。之後，再通電流把樣品加熱至 607 °C (I = 850 mA) 並持續一分鐘，此時的 H 都會被脫附掉，而剩下的 Ge 原子則會吸附在 Si(100) 表面上，並與表面的 Si 混在一起，形成 Ge / Si(100) 的表面結構，此過程稱爲曝 1 cycle 的 Ge。這時候的 Ge 在 Si(100) 上的量估計爲 0.4ML 的覆蓋率 (monolayer, 指的是一個原子層覆蓋率, Ge 原子 1ML = 6.24 × 10¹⁴ atoms/cm²)，以此類推，3 cycle 是 1.2ML，7 cycle 是 2.8ML [12]。樣品溫度則是使用紅外線測溫儀量測，850 mA 是 607 °C，1 A 是 632 °C。

在 Si(100) 表面上，室溫下分別成長 0.4ML、1.2ML 以及 2.8ML 的 Ge 後再經由熱退火過程後冷卻 1 分鐘，然後再飽和吸附三種曝氣量的 O₂ 氣體。曝氧的方法爲使樣品通入電流 1 A 加熱至 632 °C，在真空腔中通入 O₂ 氣體，使真空腔內部壓力達 2 × 10⁻⁶ torr 持續 50 秒，即 100L，O₂ 分子會裂解成兩個 O 原子，吸附在 Ge / Si(100) 表面的斷鍵上。完成曝氧過程後，樣品表面上形成了氧化層，若要再吸附更多的氧原子，則以相同的方法通入氧氣至 2000L 以及 5000L，在每個步驟結束時測量 Si 2p 和 Ge 3d 光電子能譜。

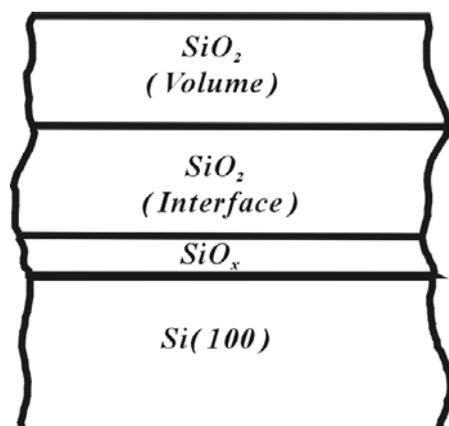
圖 (3.1.1a)、圖 (3.1.1b)、圖 (3.1.1c) 和圖 (3.1.1d) 分別是 Si 2p 和 Ge 3d 核心層光電子能譜圖，處理步驟以及曝氧厚度標示在譜線右方。Si 2p 相對束縛能是將 Ge / Si(100)的 Si 2p 內體 (bulk) 分量，定為 0 eV 做調整。而 Ge 3d 的相對束縛能為相對於 Si 2p 內體 (bulk) 分量的相對束縛能。Si 2p 的核心層光電子能譜和 Ge 3d 的核心層光電子能譜，所用的入射光子強度均為 140 eV。

為了顯示有Ge原子對於氧化過程所帶來的影響，必須與沒有任何Ge成長於Si(100)表面的Si 2p光電子能譜作為比較，即圖 (3.1.1a) 所示，只在乾淨的Si(100)表面以同樣的方式曝氧氣至 100L、2000L以及 5000L。而圖 (3.1.1b) 是已經成長 0.4ML的Ge後所測量的Si 2p光電子能譜。能譜線代表的情形是由乾淨的Si(100)開始，接下來是在Si(100)表面曝氣Ge₂H₆，經過熱退火的過程使氫原子脫附，再曝氧氣至 100L，2000L及 5000L的情形。圖 (3.1.1c) 則是成長 1.2ML的Ge後所測量的Si 2p光電子能譜。圖 (3.1.1d) 則是成長 2.8ML的Ge後所測量的Si 2p光電子能譜。



實驗上主要改變的是Ge在Ge / Si(100)中的含量，由圖 (3.1.1a) 至圖 (3.1.1d) 這四個Si 2p光電子能譜從 0 eV至 5 eV的區域，可以明顯看到從一開始平的譜線到曝氧氣的過程之間有明顯的變化，這說明O原子開始與Si原子鍵結，大約在0.9eV至 5eV間形成SiO_x及SiO₂[7]，由過去LeGoues的研究[1]顯示，SiO_x及SiO₂的薄膜會隨著Ge / Si(100)含Ge量的增加而成正比變化。但由於我們的實驗是超薄鍍的變化，只在Si(100)表面上改變約 0ML至 2.8ML的Ge差距，因此對於矽氧化物的光電子能譜 0.9eV至 5eV範圍，只有微量的變化；反而是在 0 eV位置的Si內體分量，有顯著的變化，可由圖(3.1.1e)、(3.1.1f)、(3.1.1g) 及 (3.1.1h)，分別為不同Ge含量但同曝氧量的Si 2p光電子能譜。從圖上可以明顯看到當Ge的含量越高時，曝氧過程中就會有越多的Si內體分量減少，即大部分的結果都依照：沒有鍍的訊號峰 > 0.4ML的訊號峰 > 1.2ML的訊號峰 > 2.8ML的訊號峰。代表原本Si被Ge原子覆蓋，所以Si內體分量會減少，當加入氧原子之後，更多的Si原子解離與Ge原子的鍵結，Si原子把Ge原子置換至下層後再與氧原子結合，形成矽氧化

物，導致Si內體分量會越來越少；且當氧原子的量夠多時，才能在 4.2eV的位置，形成SiO₂的薄膜，比較圖(3.1.1.e)、(3.1.1.f)、(3.1.1.g)及(3.1.1.h)在3.5eV位置所示。由G. Hollinger [6]研究的示意圖(3.1.1.i)即可了解Si與氧鍵結形成矽氧化物的成長過程。



圖(3.1.1.i) Si與O鍵結形成矽氧化物的成長過程示意圖。在Si(100)表面上形成二氧化矽層之間，會先形成氧化中間態SiO_x。



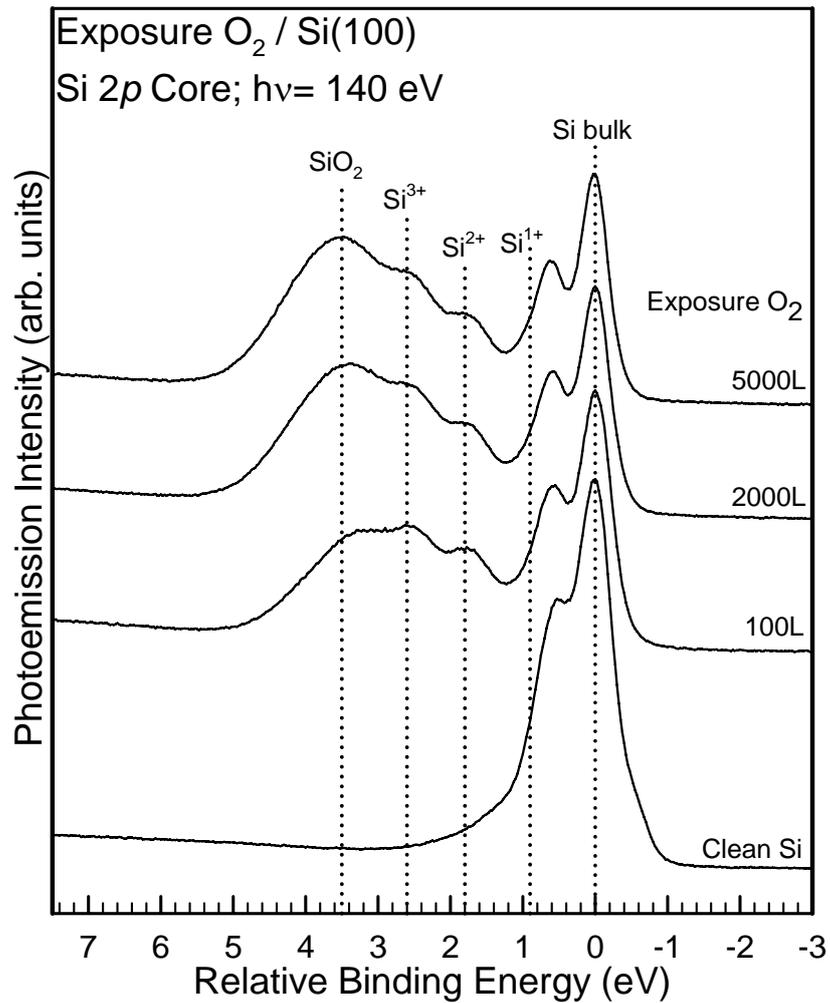


圖 (3.1.1a) 乾淨 Si(100) 上曝氧過程的 Si 2p 核心層光電子能譜。入射光電子選用同步輻射光源能量 140 eV，各能譜的相對束縛能為 Si 2p 能譜內體分量為 0 eV，做為相對比較值。

能譜由最底部往上，每條譜線依次為：

室溫下乾淨 Si(100) 表面的 Si 2p 光電子能譜、樣品加熱至 632°C 曝氧 100L 的 Si 2p 光電子能譜、樣品加熱至 632°C 曝氧 2000L 的 Si 2p 光電子能譜、樣品加熱至 632°C 曝氧 5000L 的 Si 2p 光電子能譜。相對能量為 0 eV 的是 Si 的內體分量，0.9 eV 的是 Si¹⁺ 的分量，1.8 eV 的是 Si²⁺ 的分量，2.6 eV 的是 Si³⁺ 的分量，3.5 eV 的是 Si⁴⁺ 的分量。

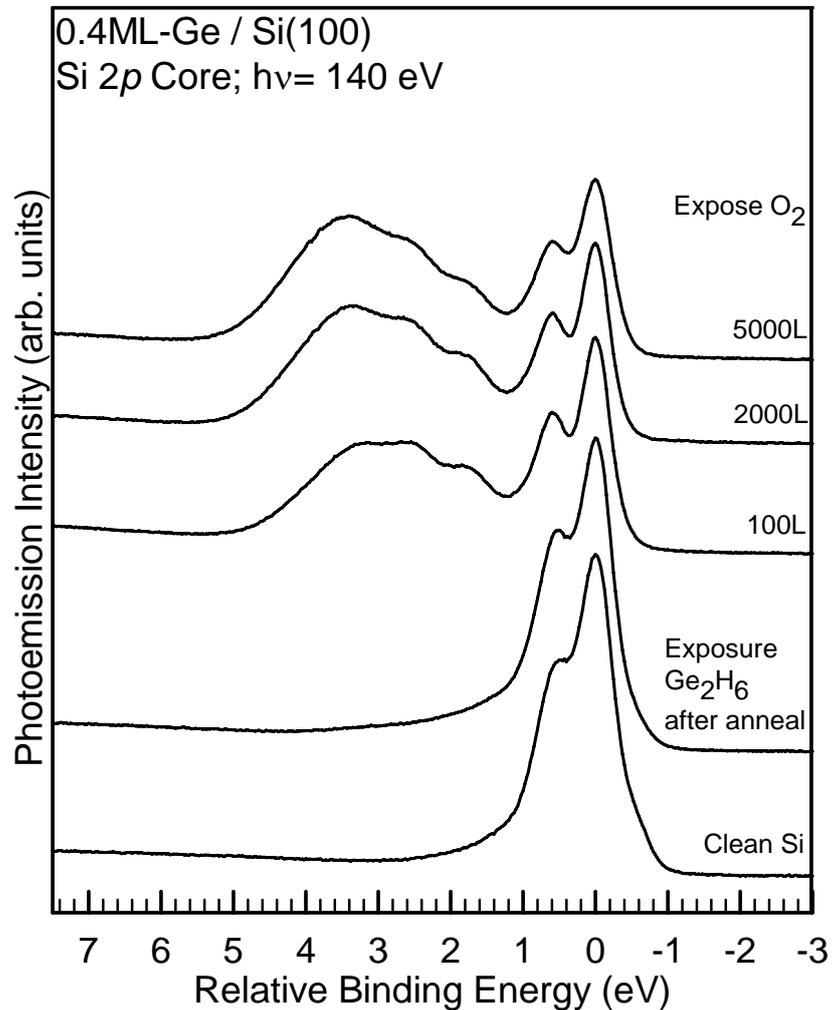


圖 (3.1.1.b) 0.4ML-Ge / Si(100)上曝氧過程的 Si 2p 核心層光電子能譜。掃描條件與相對能量參照圖 (3.1.1a)。

能譜由最底部往上，每條譜線依次為：

室溫下乾淨Si(100)表面的Si 2p光電子能譜、樣品吸附 1 cycle-Ge₂H₆且經過熱退火的Si 2p光電子能譜、樣品加熱至 632°C曝氧 100L的Si 2p光電子能譜、樣品加熱至 632°C曝氧 2000L的Si 2p光電子能譜、樣品加熱至 632°C曝氧 5000L的Si 2p光電子能譜。Si bulk內體分量以及Si¹⁺、Si²⁺、Si³⁺、Si⁴⁺的位置請參照圖 (3.1.1.a) 所標示。

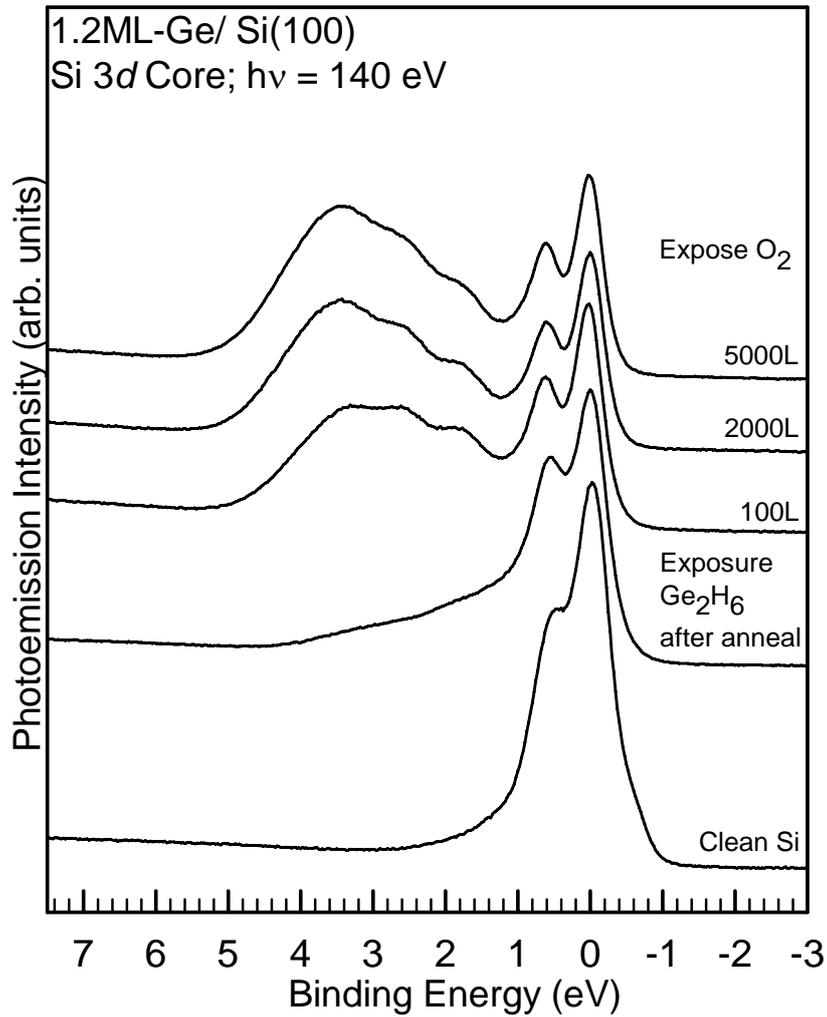


圖 (3.1.1c) 1.2ML-Ge / Si(100)上曝氧過程的 Si 2p 核心層光電子能譜。掃描條件與相對能量參照圖 (3.1.1a)。

能譜由最底部往上，每條譜線依次為：

室溫下乾淨Si(100)表面的Si 2p光電子能譜、樣品吸附 3cycle - Ge₂H₆ 且熱退火的Si 2p光電子能譜、樣品加熱至 632°C 曝氧 100L的Si 2p光電子能譜、樣品加熱至 632°C 曝 氧 2000L的Si 2p光電子能譜。樣品加熱至 632°C 曝氧 5000L的Si 2p光電子能譜。Si bulk內體分量以及Si¹⁺、Si²⁺、Si³⁺、Si⁴⁺的位置請參照圖 (3.1.1.a) 所標示。

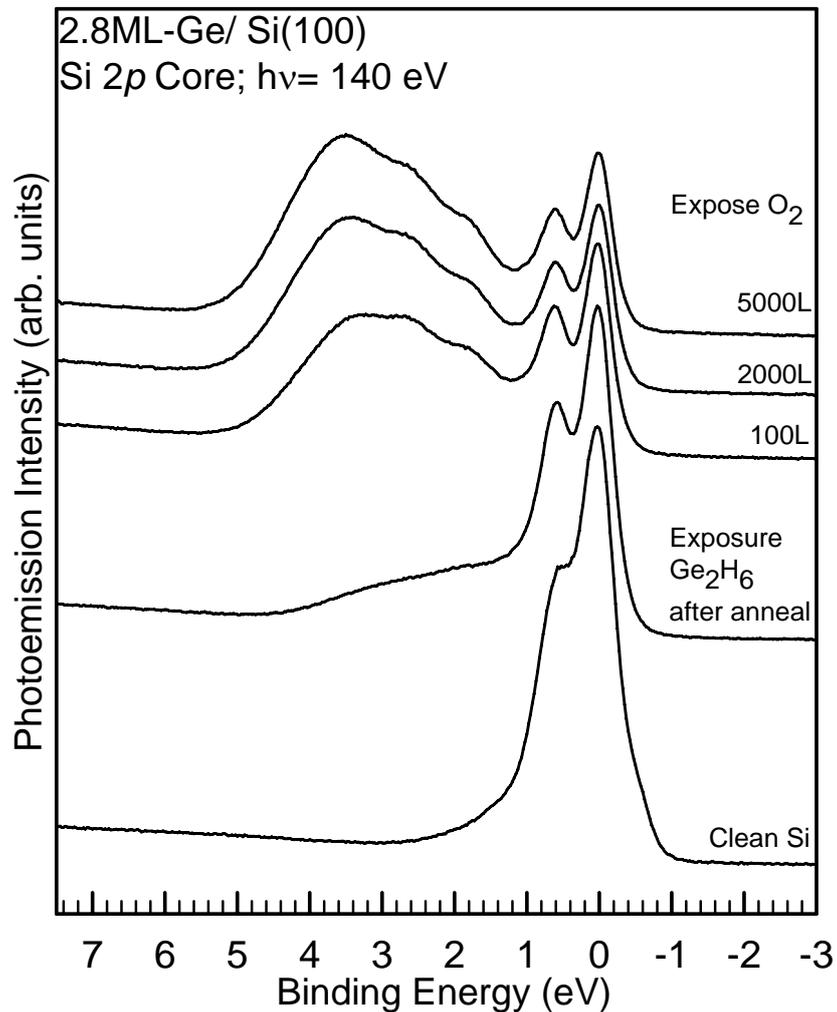


圖 (3.1.1.d) 2.8ML-Ge / Si (100) 上曝氧過程的 Si 2p 核心層光電子能譜。掃描條件與相對能量參照圖 (3.1.1a)。

能譜由最底部往上，每條譜線依次為：

室溫下乾淨Si(100)表面的Si 2p光電子能譜、樣品吸附 7cycle - Ge_2H_6 且熱退火的Si 2p光電子能譜、樣品加熱至 $632^\circ C$ 曝氧 100L的Si 2p光電子能譜、樣品加熱至 $632^\circ C$ 曝氧 2000L的Si 2p光電子能譜、樣品加熱至 $632^\circ C$ 曝氧 5000L的Si 2p光電子能譜。樣品加熱至 $632^\circ C$ 曝氧 5000L的Si 2p光電子能譜。Si bulk內體分量以及 Si^{1+} 、 Si^{2+} 、 Si^{3+} 、 Si^{4+} 的位置請參照圖 (3.1.1.a) 所標示。

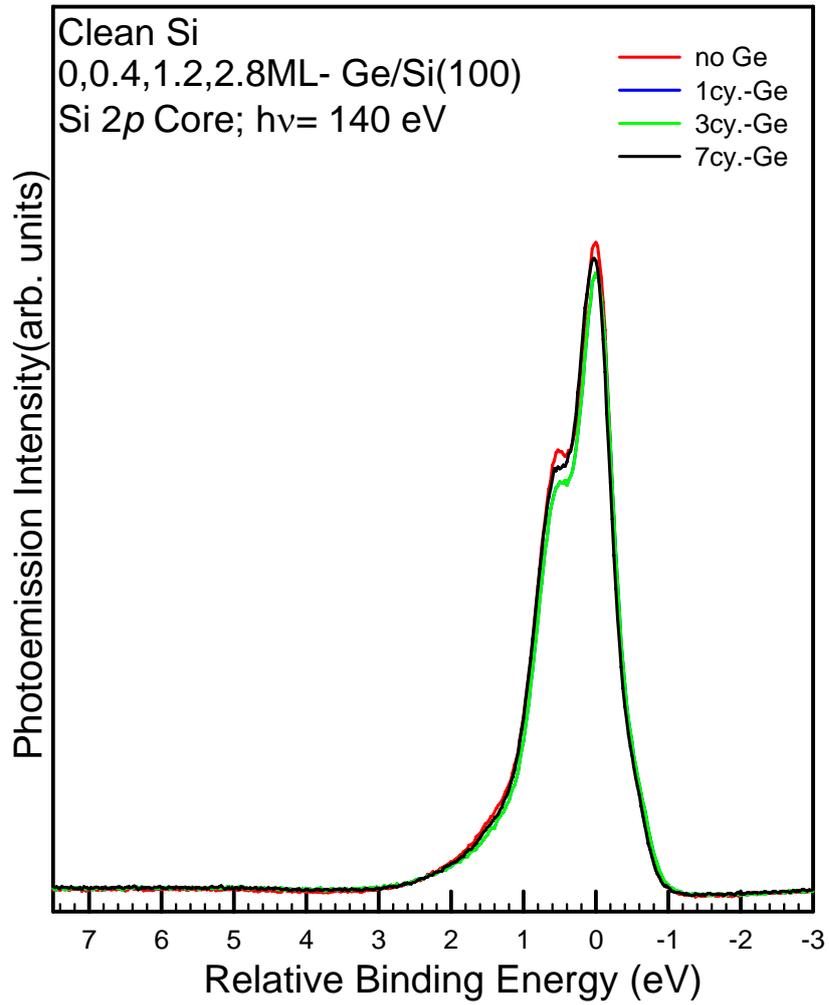


圖 (3.1.1.e) 四種情形乾淨 Si(100)表面的 Si 2p 核心層光電子能譜比較。紅、藍、綠、黑，曲線分別表示 0ML-Ge、0.4ML-Ge、1.2ML-Ge 及 2.8ML-Ge 四種情形下的 Si 2p 核心層光電子能譜。

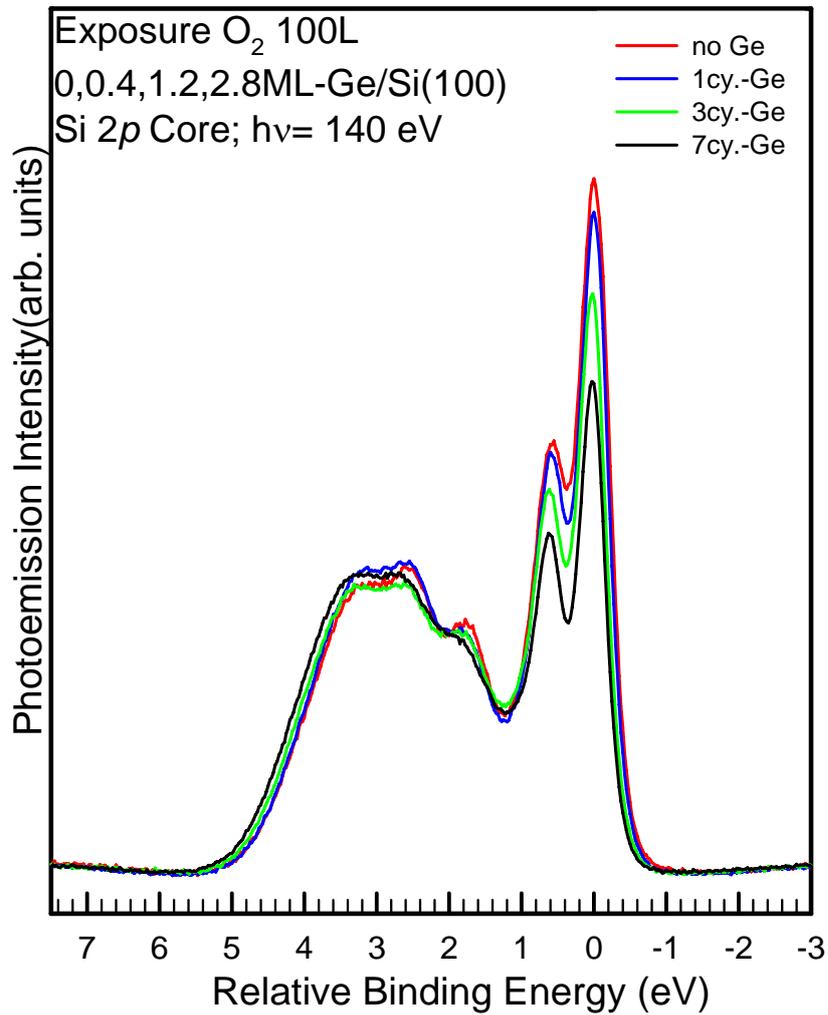


圖 (3.1.1.f) 四種情形下曝 100L-O₂在Ge / Si(100)的Si 2p核心層光電子能譜比較。紅、藍、綠、黑，曲線分別表示 0ML-Ge、0.4ML-Ge、1.2ML-Ge及 2.8ML-Ge 四種情形下的Si 2p核心層光電子能譜。結果顯示，樣品Ge含量越高，Si的內體分量下降的越多，矽氧化物(SiO_x、SiO₂)的分量就會越高。

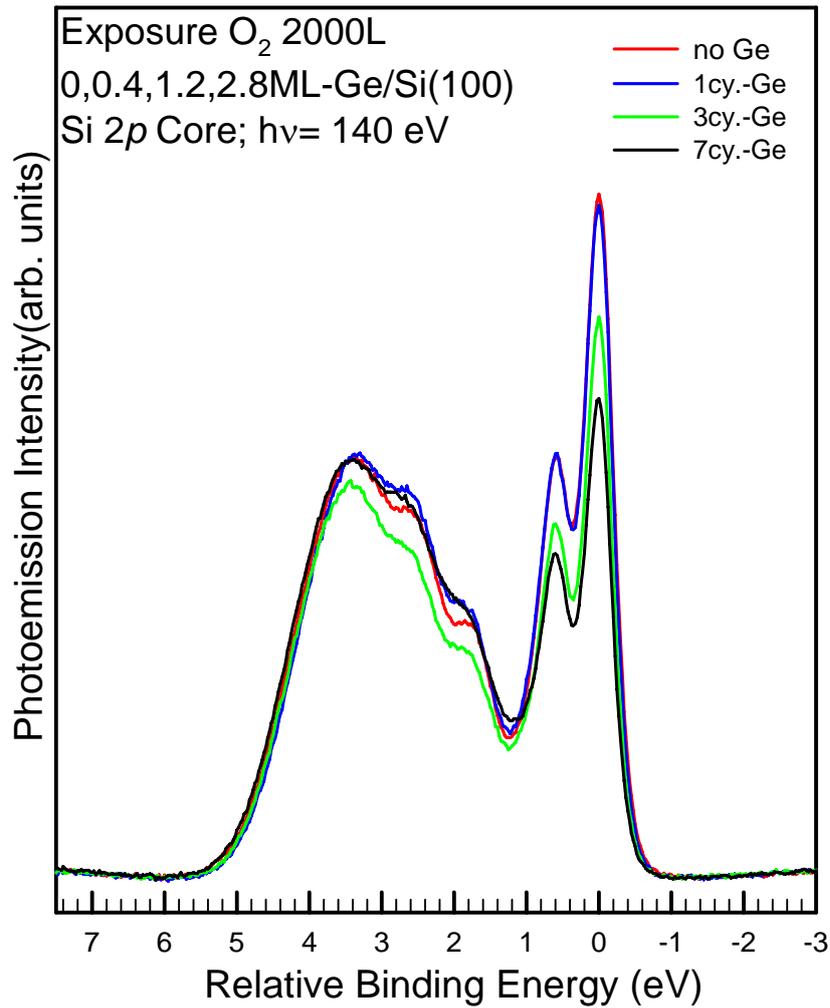


圖 (3.1.1.g) 四種情形下曝 2000L-O₂ 在Ge / Si(100)的Si 2p核心層光電子能譜比較。

紅、藍、綠、黑，曲線分別表示 0ML-Ge、0.4ML-Ge、1.2ML-Ge 及 2.8ML-Ge 四種情形下的 Si 2p 核心層光電子能譜。結果顯示，樣品 Ge 含量越高，Si的內體分量下降的越多，矽氧化物(SiO_x、SiO₂)的分量就會越高。

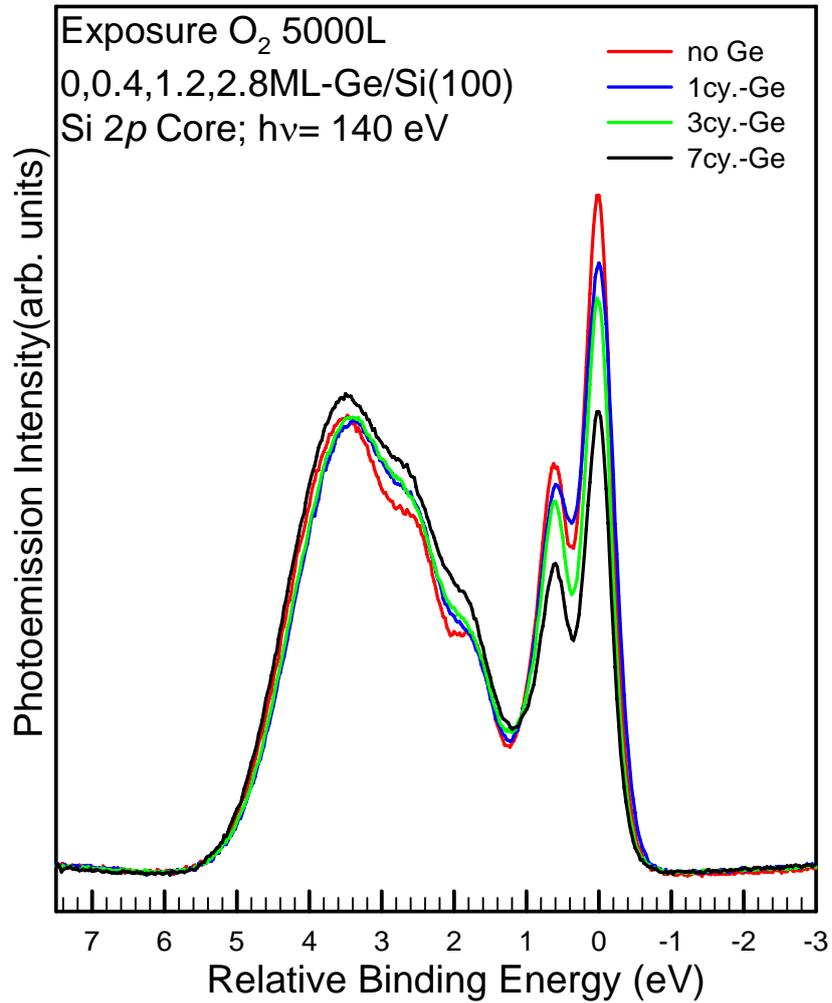


圖 (3.1.1.h) 四種情形下曝 5000L-O₂ 在 Ge / Si(100) 的 Si 2p 核心層光電子能譜比較。

紅、藍、綠、黑，曲線分別表示 0ML-Ge、0.4ML-Ge、1.2ML-Ge 及 2.8ML-Ge 四種情形下的 Si 2p 核心層光電子能譜。結果顯示，樣品 Ge 含量越高，Si 的內體分量下降的越多，矽氧化物(SiO_x、SiO₂)的分量就會越高。

3.1.2 Ge 原子在 Si(100)表面氧化初期的鍵結情形

Ge原子在Si(100)表面的成長過程中，除了Ge原子會隨機吸附在Si(100)表面上外，同時在表面下的第二層或是更深層的原子也會有Ge原子的存在。由過去模擬研究結果[11]，在表面未吸附滿 1ML的Ge時，第二層的原子幾乎為Si原子；超過 1ML的Ge時，Ge原子會存在於其他原子層的，形成Ge原子被Si原子覆蓋的結構。但對於Ge原子存在於第二層或是更深層的主因，到現在還是沒有定論。本節主要的目的是在探討在室溫下於乾淨的Si(100)表面上長 0.4ML至 2.8ML的Ge，加溫樣品表面至 632 °C飽和吸附O₂，表層Ge與Si在氧化過程中產生的化學反應情形。在做Si 2p光電子能譜實驗的時候，同時也掃描Ge 3d的光電子能譜圖，加以比較，以得知在Ge在Si(100)表面氧化初期的分佈與鍵結情形。



從 1.4 節的相關實驗回顧所提到的研究結果[1.2.4]，指出 Ge 原子會以兩種方式存在於 Ge / Si(100)表面下的第二層或是更深的原子層：一種是 Ge 原子在 Si(100)表面成長的同時，會有少數的 Ge 原子由內部擴散作用向下擴散，尤其是當 Ge 原子的數量大於 1ML的時候，此擴散作用的現象更為明顯；另一種則是 Ge 原子在成長的過程中，會經由置換表面的作用，將表面台階的 Si 原子置換出來。而被置換出的 Si 原子，會沿著 dimer row 擴散至表面台階邊緣，而成為表面台階邊緣的一部分。此表面台階邊緣會慢慢擴大，將原本由 Ge 原子置換的表面覆蓋住，形成新的 Si 表面。此時 Ge 原子就被新的表面覆蓋，成為表面原子層之下的 Ge 原子。

一般情形下，Ge 原子在 Si(100)表面上吸附，會在表面上形成三種化學鍵結。第一、二種為 Si-Si 鍵與 Ge-Ge 鍵結，第三種是 Si-Ge 此種不對稱的鍵結，形成 buckled dimer 的表面結構。而 Si-Ge 的不對稱鍵結又可分為兩種方式，一種是 Sd，另一種是 Su，但大部分都屬於 Su 的情形，以下的圖示(3.1.2.a)可以說明 Ge 在 Si(100)表面的鍵結方式，

詳細內容參閱相關實驗回顧 1.4.2 節：

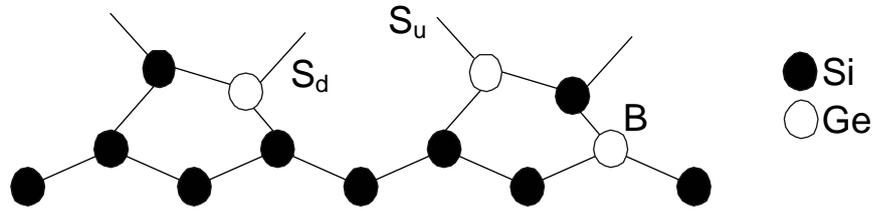


圖 (3.1.2.a) Ge / Si(100)-2x1 的 Ge 3d 光譜，其表面三種分量 (S_d、S_u、B) 的結構示意圖。

實驗上所得到的 Ge 3d 光電子能譜，利用 corefit 這套軟體做譜線合配的處理。圖 (3.1.2.b)、圖 (3.1.2.c) 及圖 (3.1.2.d) 中發現，曝了氧後的能譜線，只能得到單一的 Ge 內體分量 (B)。但單純經過飽和吸附 Ge₂H₆ 及熱退火而未曝氧的譜線，可以得到三個分量 (B、S_d 和 S_u)：第一個是 B，代表 Ge 3d 的內體分量；第二個是 S_d，也就是 Ge down dimer 的分量；第三個是 S_u，為 Ge up dimer 的分量。Ge 3d 光電子能譜出現 S_u、S_d 分量，代表 Ge 原子跑到表面，出現 dimer 結構，產生 buckled dimer 的現象。若單只有內體分量 (B)，代表 Ge 原子沒有在表層出現，而是全部被埋在表面第二層原子層之下，取代原本 Si 的位置。

依照 3.1.1 節的實驗方法，讓乾淨的 Si(100) 表面吸附了 Ge 原子之後，再曝上氧原子，使 Ge / Si(100) 上形成了氧化層，但這其中的過程到底是如何形成，依照實驗 Ge 3d 光電子能譜的結果，推論出以下三種可能性：

第一種可能是 Ge 原子會從表面往下散佈於所有的地方，如圖 (3.1.2.h)。按照推論的結果，Ge 3d 的光電子能譜訊號大小不論是在乾淨的 Si(100) 表面、曝完 Ge₂H₆ 的表面或是曝氧後的表面，核心層光電子激發術所測到 Ge 散佈於所有地方的訊號，加起來的 Ge 3d 所顯示的譜峰訊號大小應該差不多相等。但由圖 (3.1.2.e)、圖 (3.1.2.f) 及圖 (3.1.2.g)，

Ge 3d的訊號從曝完 Ge_2H_6 表面的譜線依序到曝氧量到 5000L的譜線，Ge 3d的訊號峰越來越小，這代表Ge原子不可能散佈於表面以下的每個地方。所以推翻Ge原子會隨機散佈於表面以下的每個地方可能性，即示意圖 (3.1.2.b) 是不可能存在的情形。

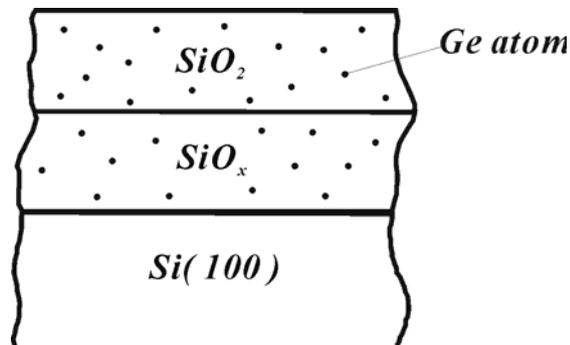


圖 (3.1.2.b) Ge 原子會散佈於表面以下所有矽氧化物的示意圖。

第二種可能則是Ge會在最表面的原子層，在 SiO_2 之上，完全沒有進入 SiO_2 內，如圖 (3.1.2.c)。但由Ge 3d的光電子能譜比較，圖 (3.1.2.e)、圖 (3.1.2.f) 及圖 (3.1.2.g)，Ge 3d的訊號從乾淨 $\text{Si}(100)$ 的譜線依序到曝氧量到 5000L的譜線，Ge 3d的訊號峰越來越小，這代表Ge由原本在表面上的情形改變成被 SiO_2 覆蓋在底下，因為Ge 3d訊號被覆蓋住才會變小。原因是一般測核心層光電子能譜的結果，待測原子若在愈表層存在，則得到的光電子能譜訊號就會越大。按照這樣的理論，Ge 3d訊號在經過曝氧後應該不會有變小的趨勢，所以推翻Ge會全部只在最表層存在的可能性，即示意圖 (3.1.2.c) 是不可能存在的情形。

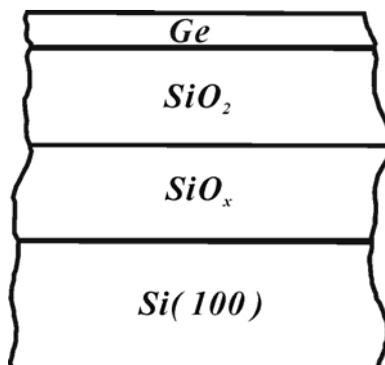


圖 (3.1.2.c) Ge 只存在於最表面原子層的示意圖。

第三種可能則是Ge分佈在 $\text{Si}(100)$ 與 SiO_2 之間形成一層， SiO_2 完全覆蓋在Ge層之上，

如圖 (3.1.2.d)。由圖 (3.1.2.h)、圖 (3.1.2.i) 及圖 (3.1.2.j)，不論是 1、3 或是 7cycle，觀察到Ge 3d在曝氧量到達 5000L的光電子能譜幾乎只有吸附Ge原子光電子能譜大小的一半；經過測量，三種cycle光電子能譜線下所包含的面積，比值分別為 0.55、0.54、0.56。這樣的結果更加推定是由於Ge被SiO₂層覆蓋住，所以曝氧後的訊號只有曝完Ge₂H₆熱退火後的訊號一半大小。所以即使只有幾個原子層的Ge存在於Si(100)表面，在氧化過程的初期，Ge也還是會被侷限在矽氧化物 (SiO_x、SiO₂) 以及Si(100)之間。而且在Ge 3d的光譜上並沒有出現GeO或是GeO₂的訊號峰，代表Ge在此時的矽氧化初期的過程中，並不會形成氧化物。整個過程為Ge先在乾淨的Si(100)表面成長，當Ge超過 1ML的時候，會被Si原子成矽氧化物 (SiO_x、SiO₂)，而Si原子會再鑽出Ge層至表面與O結合。以下即為Ge在氧化初期所形成的示意圖，圖 (3.1.2.d)。

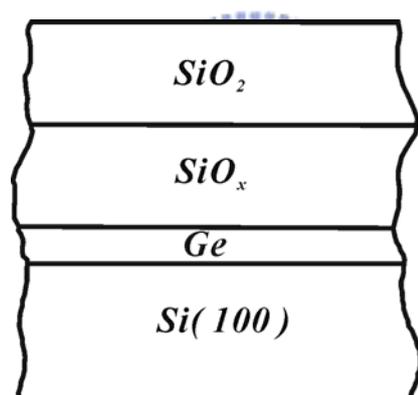
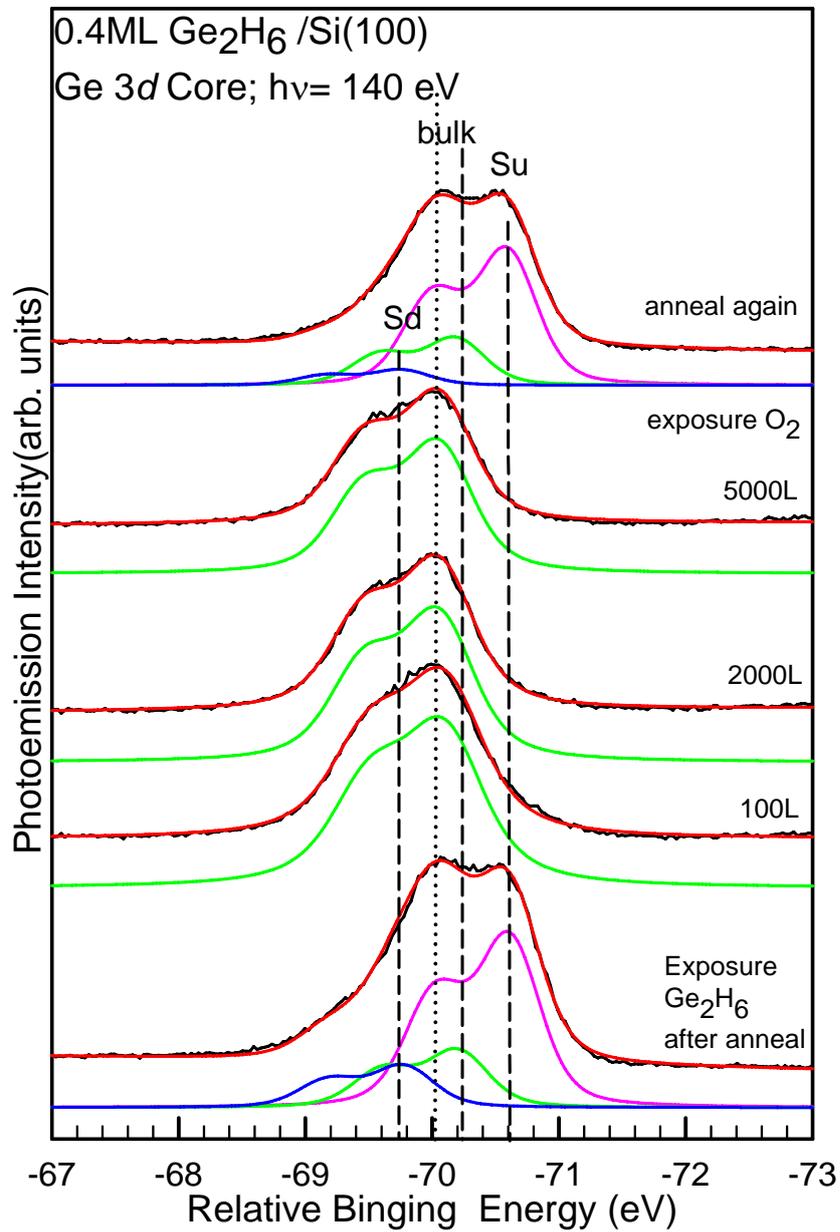


圖 (3.1.2.d) Ge在Si(100)與SiO₂之間形成一薄層，矽氧化物完全覆蓋在Ge層之上的示意圖。



圖(3.1.2.e) 0.4ML-Ge/Si(100)表面的 Ge 3d 光電子能譜譜峰曲線合配結果。掃描條件、相對能量以及處理樣品的步驟參照圖(3.1.1.b)。

以下分別說明各色曲線代表的意義：

黑色代表實驗所擷取到的光譜、紅色代表譜線合配總分量與實驗的結果、粉紅色代表譜線合配中 Su 的分量、綠色代表譜線合配中的內體分量、藍色代表譜線合配中 Sd 的分量。結果顯示，曝氧後只有 Ge 的內體分量。

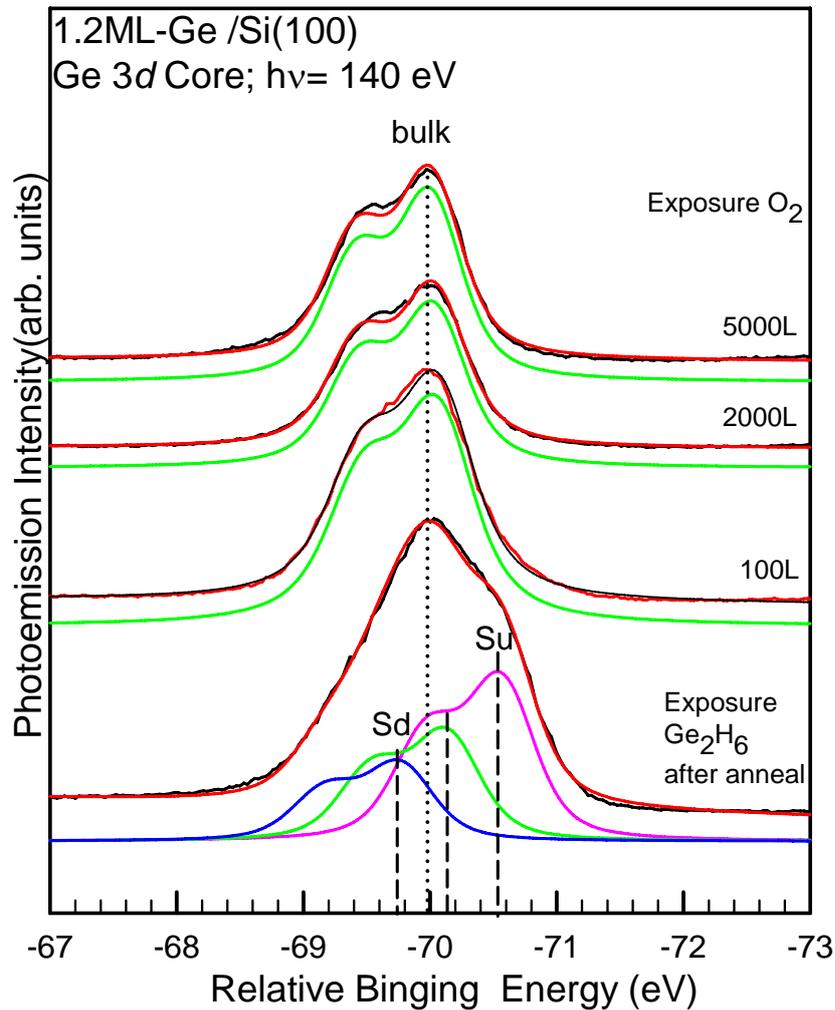


圖 (3.1.2.f) 1.2ML-Ge/Si(100)表面的 Ge 3d 光電子能譜譜峰曲線合配結果。掃描條件、相對能量以及處理樣品的步驟參照圖 (3.1.1.c)。

以下分別說明各色曲線代表的意義：
 黑色代表實驗所擷取到的光譜、紅色代表譜線合配總合分量與實驗的結果、粉紅色代表譜線合配中 Su 的分量、綠色代表譜線合配的内體分量、藍色代表譜線合配中 Sd 的分量。結果顯示，曝氧後只有 Ge 的内體分量。

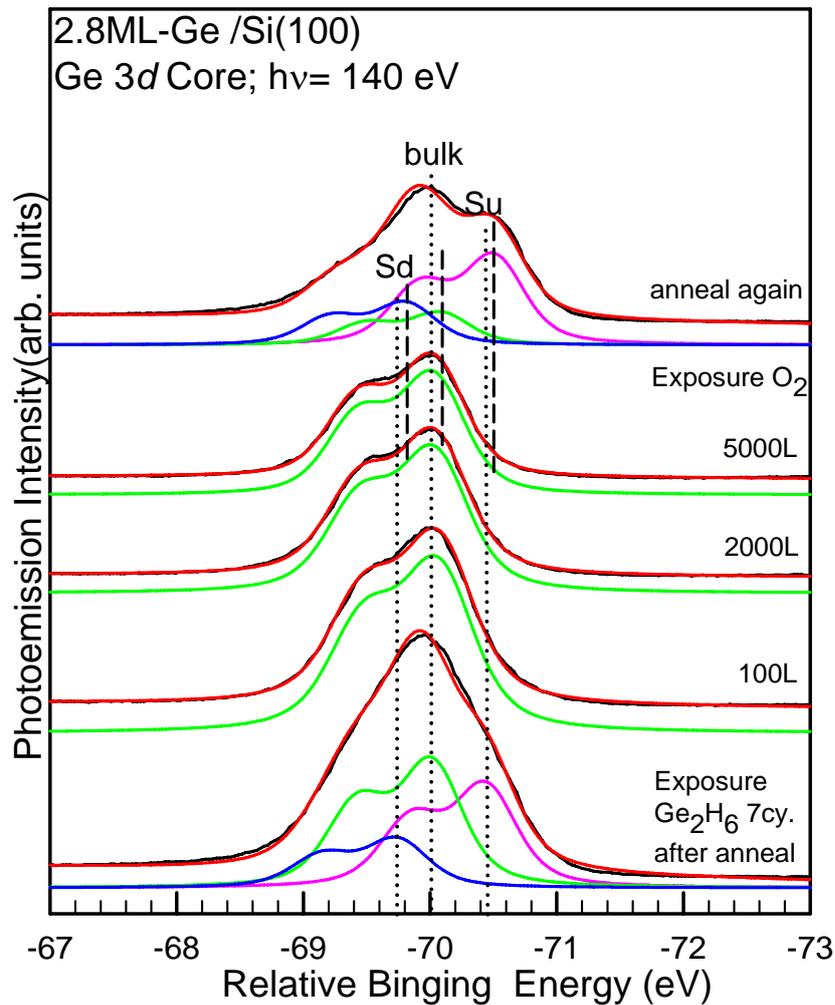


圖 (3.1.2.g) 2.8ML-Ge/Si(100)表面的 Ge 3d 光電子能譜譜峰曲線合配結果。掃描條件、相對能量以及處理樣品的步驟參照圖 (3.1.1.c)。

以下分別說明各色曲線所代表的意義：

黑色代表實驗所擷取到的光譜、紅色代表譜線合配總分量與實驗的結果、粉紅色代表譜線合配中 Su 的分量、綠色代表譜線合配中的內體分量、藍色代表譜線合配中 Sd 的分量。結果顯示，曝氧後只有 Ge 的內體分量。

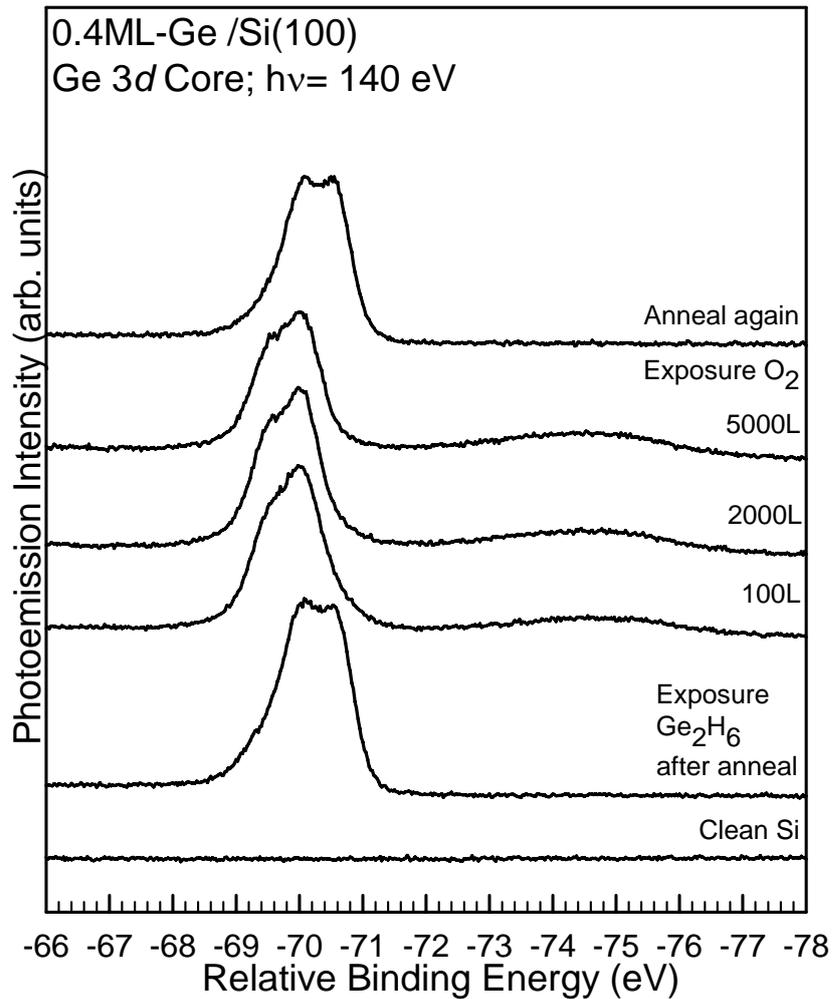


圖 (3.1.2.h) 0.4ML-Ge / Si(100)上曝氧過程的 Ge 3d 核心層光電子能譜。掃描條件相對能量參照圖 (3.1.1a)。

能譜由最底部往上，每條譜線依次為：

室溫下乾淨Si(100)表面的Ge 3d光電子能譜、樣品曝氣 1 cycle- Ge_2H_6 且熱退火的Ge 3d光電子能譜、樣品加熱至 632°C 曝氧 100L的Ge 3d光電子能譜、樣品加熱至 632°C 曝氧 2000L的Ge 3d光電子能譜、樣品加熱至 632°C 曝氧 5000L的Ge 3d光電子能譜。

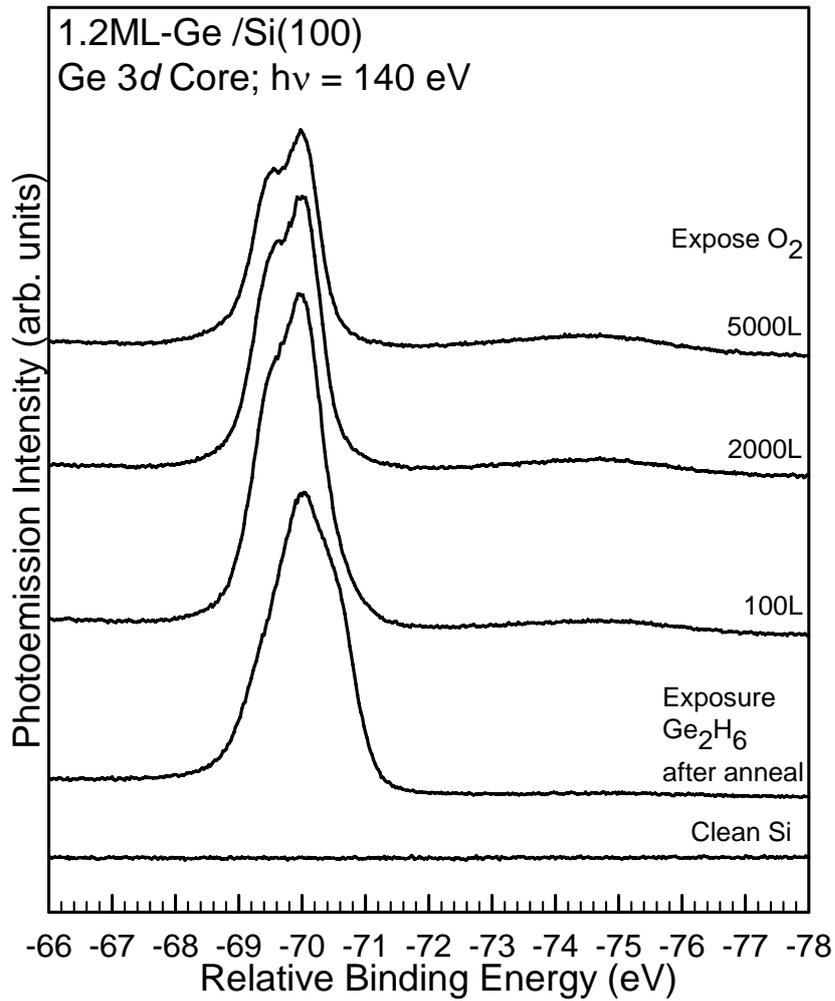


圖 (3.1.2.i) 1.2ML-Ge / Si(100)上曝氧過程的 Ge 3d 核心層光電子能譜。掃描條件與相對能量參照圖 (3.1.1.b)。

能譜由最底部往上，每條譜線依次為：

室溫下乾淨Si(100)表面的Ge 3d光電子能譜、樣品曝氣 3 cycle- Ge_2H_6 且熱退火的Ge 3d光電子能譜、樣品加熱至 632°C 曝氧 100L的Ge 3d光電子能譜、樣品加熱至 632°C 曝氧 2000L的Ge 3d光電子能譜、樣品加熱至 632°C 曝氧 5000L的Ge 3d光電子能譜。

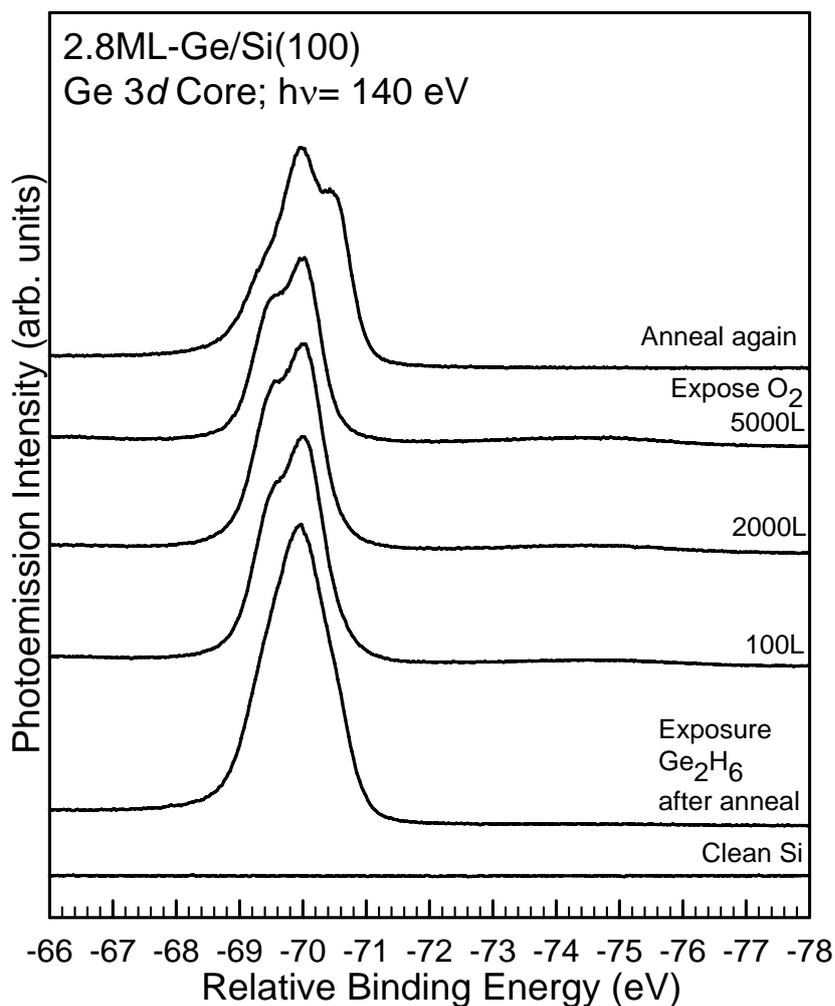


圖 (3.1.2.j) 2.8ML-Ge / Si(100)上曝氧過程的 Ge 3d 核心層光電子能譜。掃描條件與相對能量參照圖 (3.1.1.c)。

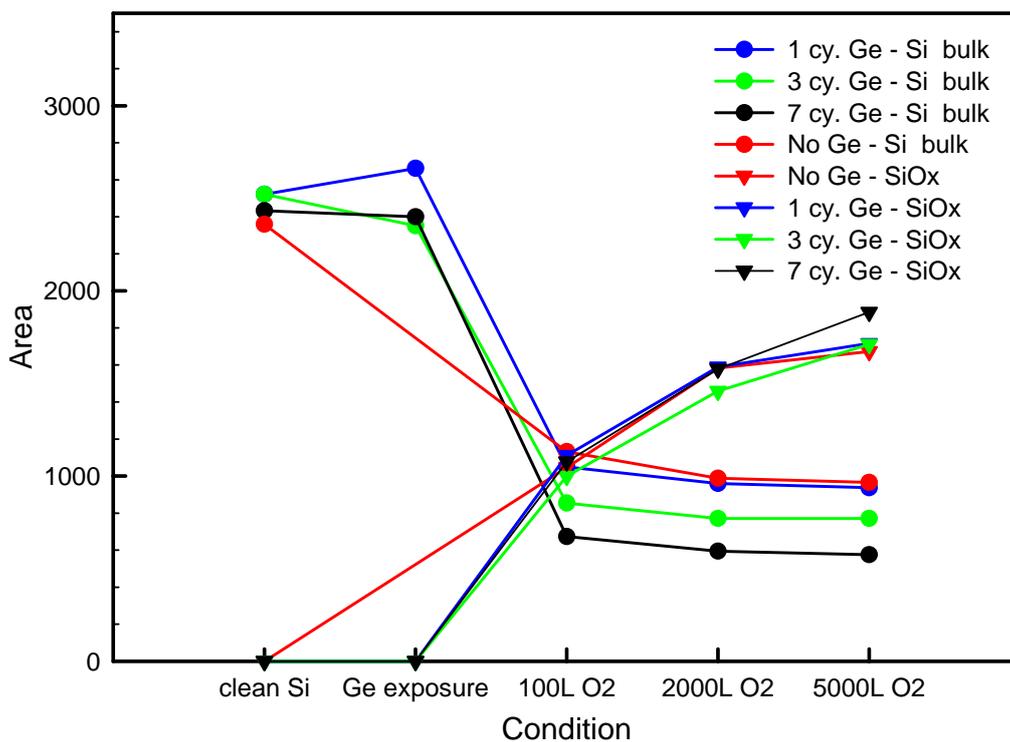
能譜由最底部往上，每條譜線依次為：

室溫下乾淨Si(100)表面的Ge 3d光電子能譜、樣品曝氣 7 cycle-Ge₂H₆且熱退火的Ge 3d光電子能譜、樣品加熱至 632°C曝氧 100L的Ge 3d光電子能譜、樣品加熱至 632°C曝氧 2000L的Ge 3d光電子能譜、樣品加熱至 632°C曝氧 5000L的Ge 3d光電子能譜。

3.2 氧化層厚度的計算

由實驗回顧 1.4.1 節LeGoues的研究，他們在SiGe合金最少都有 25 Å以上，曝氧的時間也遠超過本實驗，使用橢圓測厚儀來量測氧化層厚度。而相較於本實驗雖然也是在超高真空的環境，但只成長 0.4ML至 2.8ML的Ge，再加上曝氧的量也只有到 5000L，所以無法以相同的方法估算氧化層厚度，因此我們是用Si內體分量與矽氧化物（ SiO_x 及 SiO_2 ）的分量訊號峰下所包含的面積來估計氧化層厚度。

根據 3.1 節實驗結果得出的光電子能譜，利用Omicron公司配合XPS專門量測光電子能譜的軟體，可以得到光電子訊號峰下所包含的面積。如圖（3.2.a）示，為所有Si內體分量與矽氧化物（ SiO_x 及 SiO_2 ）的分量在光電子訊號峰下的面積，可以由圖上看到Si內體分量的面積從飽和吸收Ge之後到曝氧量 100L這一步，Si內體分量的面積會迅速減少，這代表在內體的Si原子衝過Ge層與氧結合，形成矽氧化物；雖然從圖（3.1.1.g）、圖（3.1.1.h）、圖（3.1.1.i）以及圖（3.1.1.h）得知曝氧量 100L至 5000L的Si內體分量的訊號峰面積沒有急遽減少，但可知道當Ge的含量越多，則Si內體分量訊號峰下面積在曝氧量增多時就會減少越多，這代表Ge的確有覆蓋在Si(100)表面遮蔽Si表面的內體分量訊號。但由這些Ge 3d的光譜看到，在-74eV~-75eV的區域，會有一個極微弱的訊號峰出現，這代表在Ge / Si(100)表面的氧化過程，會偵測到O 2s的訊號。所以即使在Ge / Si(100)表面的氧化初期，Ge仍會有催化劑的功能。



圖(3.2.a)在不同Ge含量下的Si(100)樣品，在從乾淨Si(100)表面至曝氧量 5000L過程中，能譜下的Si與矽氧化物（SiO_x、SiO₂）分量面積的變化。紅、藍、綠、黑，依次分別代表在 0ML-Ge、0.4ML-Ge、1.2ML-Ge、2.8 ML-Ge時的情形；圓形的標記代表的是能譜下Si內體分量的面積；倒三角形代表的是能譜下SiO_x分量的面積。由圖上的趨勢得知，樣品上的Ge含量越多時，Si的內體分量在光譜下的面積就會越小，而矽氧化物（SiO_x、SiO₂）的分量在光譜下的面積就會越大。

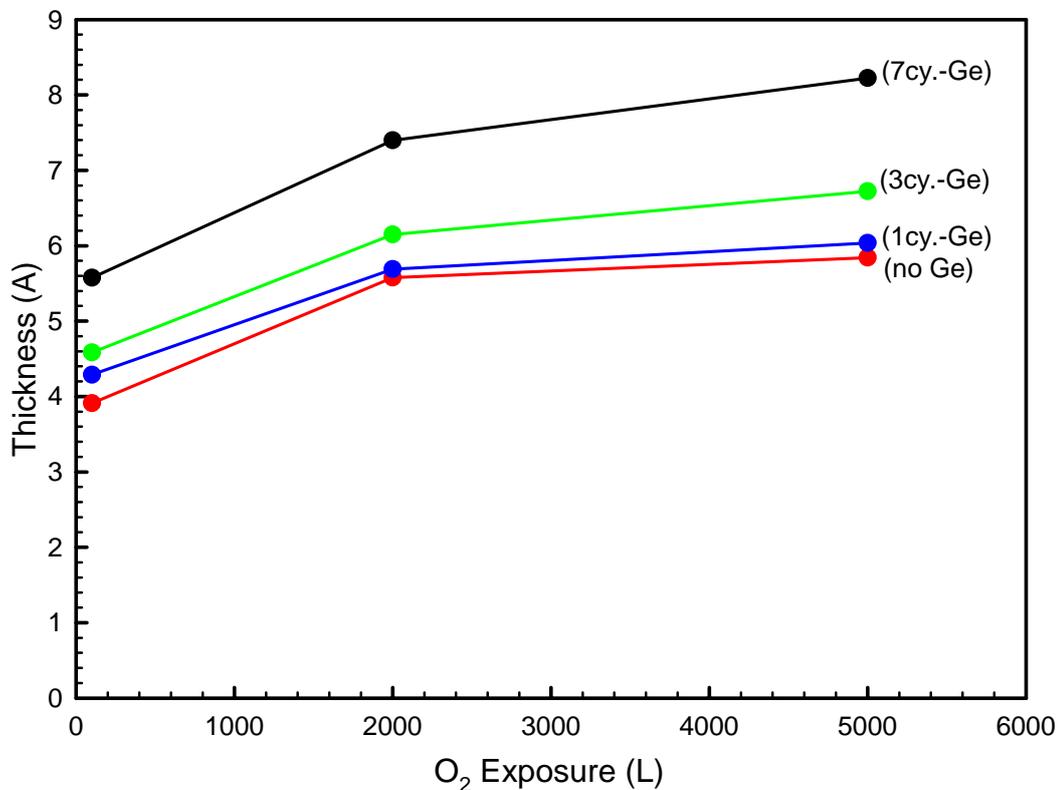
利用P. L. J. Gunter[8]等人所研究氧化層厚度的計算公式Eq.(3.2)，得出在不同Ge含量，但相同曝O₂量時，氧化層厚度的比較：

$$\frac{I_0}{I_s} = \frac{n_0 \lambda_0}{n_s \lambda_s} \left[\exp\left(\frac{d}{\lambda_0 \cos \theta}\right) - 1 \right] \quad \text{Eq.(3.2)}$$

此時 I_s 強度所代表的是Si內體分量的面積， I_o 強度所代表的是矽氧化物（ SiO_x 及 SiO_2 ）的分量訊號峰面積； n_s 是Si原子體積密度， n_o 是 SiO_2 分子體積密度； λ_s 是Si原子的非彈性平均自由路徑， λ_o 是 SiO_2 分子的非彈性平均自由路徑； θ 是光電子與表面垂直的off-axis angle； d 代表的則是此overlayer要量測的氧化層厚度。

在這裡 n_s 為 $83.2\text{kmol} / \text{m}^3$ ； n_o 為 $36.5\text{kmol} / \text{m}^3$ ； λ_s 為 4\AA ； λ_o 為 7\AA [9][10]； θ 為 45° 。

圖（3.2.b）即為算出的氧化層厚度結果。



圖（3.2.b）不同曝氣量的 Ge_2H_6 在Si(100)表面所生成的氧化層厚度。紅色曲線

代表 0ML-Ge 的氧化層厚度變化；藍色曲線代表 0.4ML-Ge 的氧化層厚度變化；綠色曲線代表 1.2ML-Ge 的氧化層厚度；黑色曲線代 2.0ML-Ge 的氧化層厚度。結果證明樣品上 Ge 的含量越高，在相同氧化條件的情形下，所得到的氧化層就會越厚。

由圖（3.2.b）可以看出在氧化初期，即使是在Si(100)樣品只有曝 1cycle的 Ge_2H_6 ，即極為少量 0.4ML的Ge存在，氧化層成長的厚度還是會高於沒有Ge存在的氧化層。證明只要有Ge存在於Si(100)表面，從氧化初期開始就會加速Si原子與氧原子的結合形成氧化層。所以Ge原子的確有扮演催化劑角色的功能。



4.結果與討論

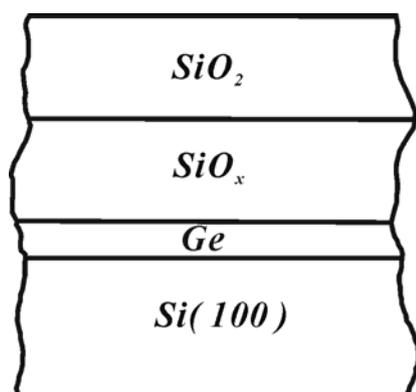
本文討論利用核心層光電子激發術，研究在Si(100)表面化學氣相沈積上成長超薄鍺層後，對在矽氧化初期所造成差異的研究。實驗是在室溫下乾淨的Si(100)表面，以ALE的方式成長Ge，Ge₂H₆的曝氣量從沒有Ge (0 cycle)、0.4ML (1 cycle) 的Ge、1.2ML (3 cycle) 的Ge以及到 2.8ML (7 cycle) 的Ge，然後加熱到 600 °C 退火使H原子脫附樣品，形成Ge / Si(100)的表面結構。接著在 630 °C 再曝至 100L、2000L以及 5000L的氧氣，測量Si 2p和Ge 3d光電子能譜。

實驗上主要改變的是Ge在Ge / Si(100)中的含量，首先從Si 2p光電子能譜從 0 eV至 5 eV的區域，即矽內體分量與矽氧化物分量的訊號峰做觀察。可以知道從一開始未曝氧平的譜線到曝氧後產生訊號峰逐漸加大的過程之間有明顯的變化，這說明O原子開始與Si原子鍵結，而此現象發生在大約在 0.9eV至 5eV區域間，形成矽氧化物 (SiO_x、SiO₂)。由過去研究顯示[1]，矽氧化物的薄膜會隨著Ge / Si(100)含Ge量的增加而明顯成急劇增加。但由於我們的實驗是超薄鍺的變化，只在Si(100)表面上改變約 0ML至 2.8ML的Ge層差距，因此對於矽氧化物的光電子能譜 0.9eV至 5eV範圍，只有微量的變化；反而是在 0 eV位置的Si內體分量，有顯著的變化。

在 0 eV位置的Si內體分量，當Ge的含量越高時，曝氧過程中就會有越多的Si內體分量減少，即大部分的結果都依照：沒有鍺的譜峰 > 0.4ML的譜峰 > 1.2ML的譜峰 > 2.8ML的譜峰。代表原本Si被Ge原子覆蓋，所以Si內體分量會減少，當加入氧原子之後，更多的Si原子脫離與Ge原子的鍵結，從Ge層下衝出與氧原子結合，形成矽氧化物，導致Si內體分量會越來越少；且當氧原子的量夠多時，才能在 4.2eV的位置，形成SiO₂的薄膜。

Ge原子在Si(100)表面的成長過程中，除了Ge原子會隨機吸附在Si(100)表面上外，

同時在表面下的第二層或是更深層的原子也會有Ge原子的存在。由過去模擬研究結果 [11]，在表面未吸附滿 1ML的Ge時，第二層的原子幾乎為Si原子；超過 1ML的Ge時，Ge原子會存在於其他原子層的，形成Ge原子被Si原子覆蓋的結構。但對於Ge原子存在於第二層或是更深層的主因，到現在還是沒有定論。在乾淨的Si(100)表面吸附了Ge原子之後，再曝上氧原子，使Ge / Si(100)上形成了氧化層，但這其中的過程到底是如何形成。本實驗比較Si 2p光電子能譜以及Ge 3d的光電子能譜，推論出Ge分佈在Si(100)與SiO₂之間，形成一薄層，完全被SiO₂覆蓋在Ge層之上。而由能譜的觀察以及量測的結果，Ge 3d的光電子能譜在曝氧量到達 5000L的譜線幾乎只有飽和吸附Ge原子譜線大小的一半。推定出由於Ge被SiO₂層覆蓋住，所以曝氧後的訊號只有曝完Ge₂H₆熱退火後的訊號一半大小。所以即使只有幾個原子層的Ge存在於Si(100)表面，在氧化過程的初期，Ge也還是會被侷限在矽氧化物(SiO_x、SiO₂)以及Si(100)之間。整個過程為Ge先在乾淨的Si(100)表面成長，當Ge超過 1ML的時候，會被Si原子置換至第二層逐漸累積，而Si原子形成新的表面，當氧氣到表面之時便與矽原子形成矽氧化物(SiO_x、SiO₂)，而Si原子會再鑽出Ge層至表面與O原子結合。所以我們推測整個過程為Ge先在乾淨的Si(100)表面成長，當Ge超過 1ML的時候，會被Si原子成矽氧化物(SiO_x、SiO₂)，而Si原子會再鑽出Ge層至表面與O結合。以下即為Ge在氧化初期所形成的示意圖，圖(3.1.2.d)。



圖(3.1.2.d) Ge在Si(100)與SiO₂之間形成一薄層，矽氧化物完全覆蓋在Ge層之上。

但由這些Ge 3d的光譜看到，在-74eV~-75eV的區域，會有一個極微弱的訊號峰出現，這代表O 2s的訊號峰，但是卻沒有偵測到GeO或是GeO₂的訊號，證明少量Ge在矽

氧化初期的過程並不會參與氧化反應。而LeGoues的研究則是得到在氧化過程中，部分Ge原子會在氧化初期形成極少量的GeO，爲了阻止Ge擴散到矽氧化層（ SiO_x 、 SiO_2 ）暫時性地形成GeO阻止剩餘的Ge原子擴散至矽氧化層，LeGoues研究中的另一組XPS的結果也有得到 GeO_2 的訊號，但他們的研究聲稱那是不純物的影響。由這些結果證明少量Ge的確不會在矽氧化初期形成鍺氧化物。

利用P. L. J. Gunter等人[8]所研究氧化層厚度的計算方法，估計出在不同Ge含量時氧化層厚度的變化。由結果可知，在氧化初期，即使是在Si(100)樣品只有曝極少量 1cycle 的 Ge_2H_6 （0.4ML的Ge），氧化層成長的厚度還是會高於沒有Ge存在的氧化層。從Si 2p 光電子能譜 0.9~5eV的範圍只有微量變化，換算成厚度最多爲 5Å的差距，證明只要有Ge存在於Si(100)的氧化過程，從氧化初期就會開始加速Si原子與O原子的結合，的確有助於氧化層的形成。

