

## 第三章 實驗數據分析

### 3.1 氯化鉀在矽(100)晶面上的生成機制

本實驗是研究氯化鉀在Si(100)-2×1:表面上的生成機制與原子結構。首先我們在乾淨的Si(100)-2×1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  $5 \times 10^{-9}$  torr持續 1 分鐘，Cl<sub>2</sub>分子會裂解成Cl吸附在Si(100)-2×1 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，如圖 3.1.1 所示。

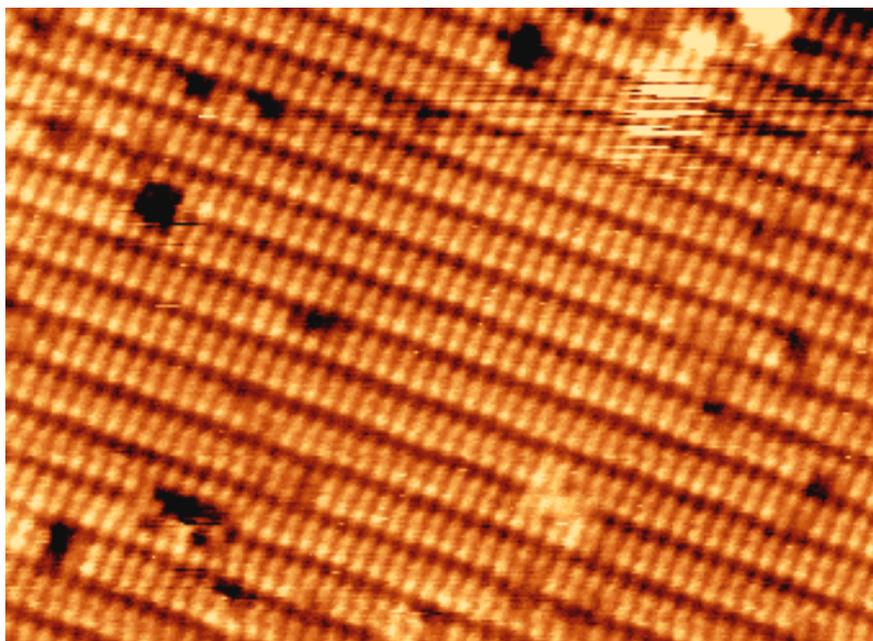
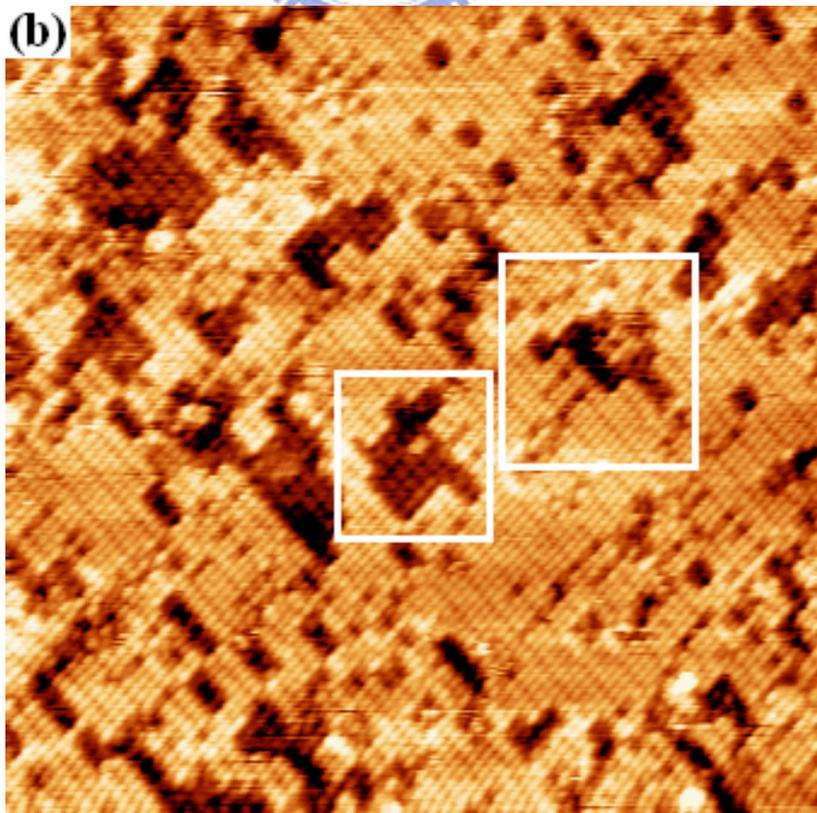
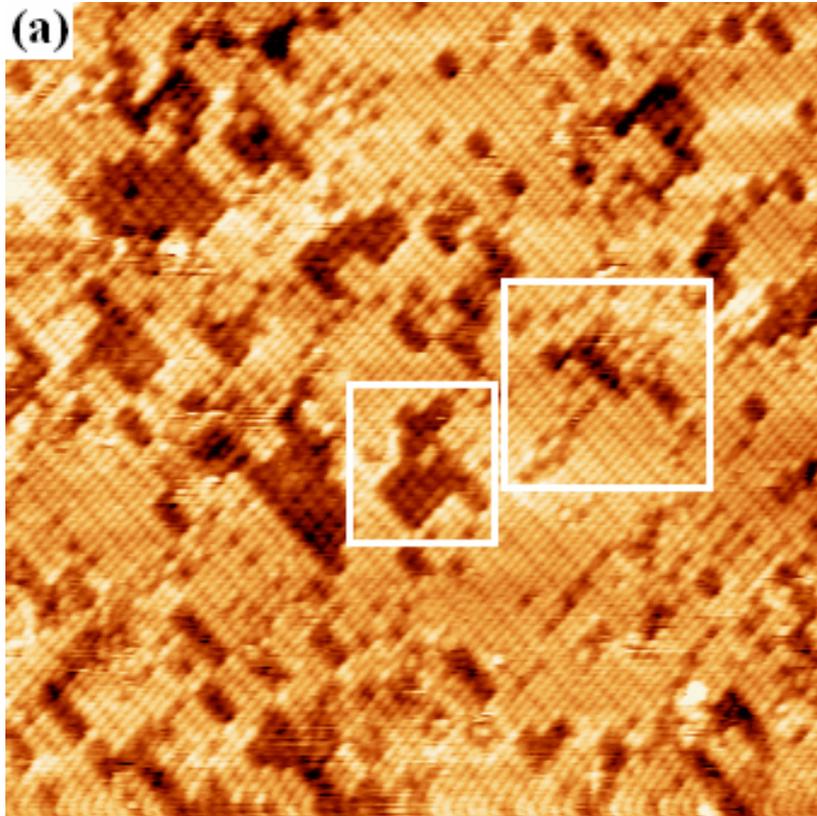
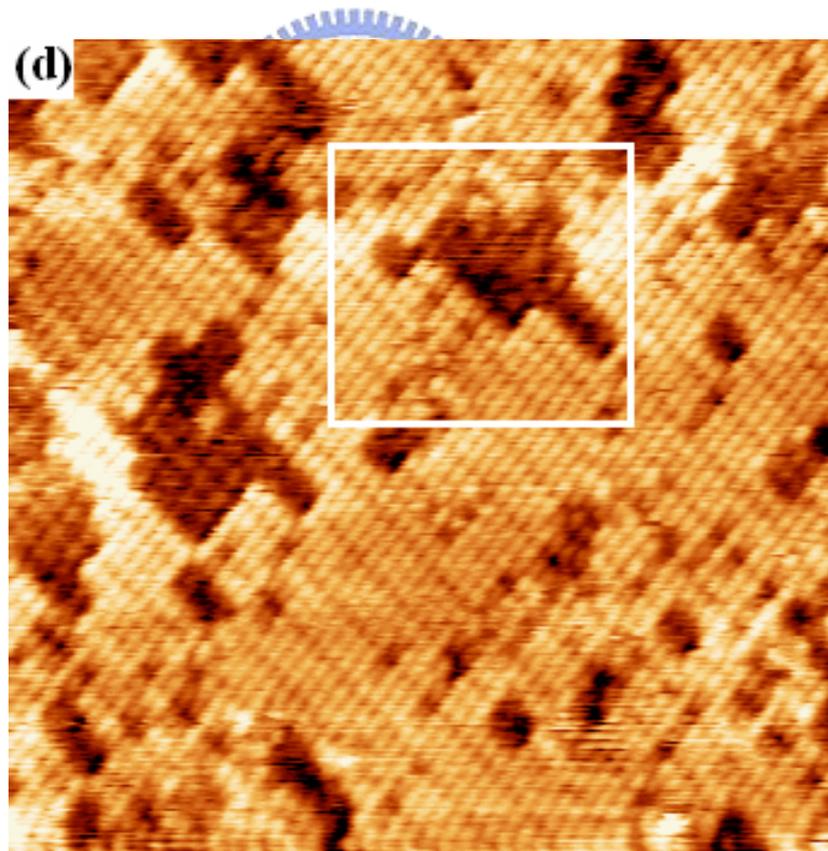
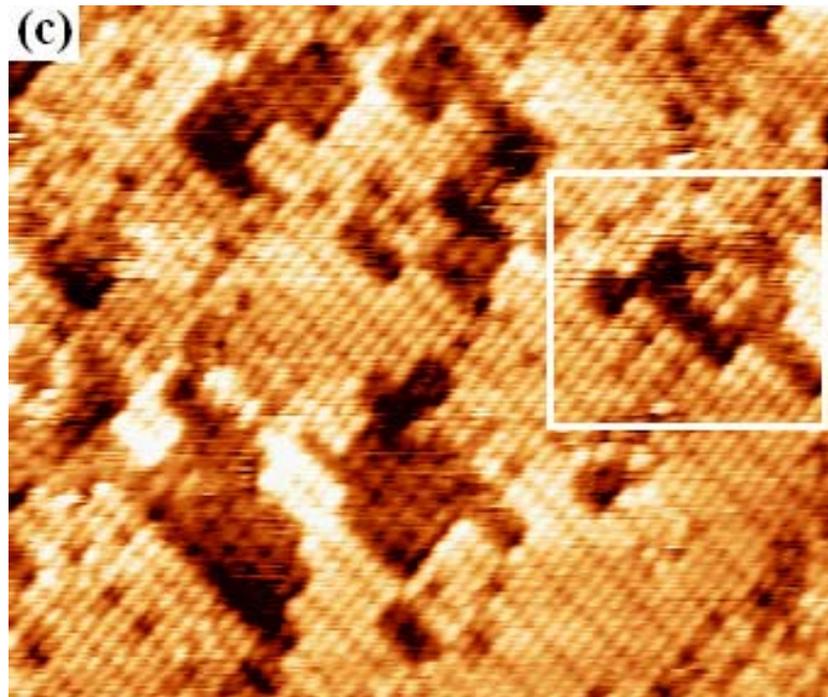


圖 3.1.1 1MLCl on Si(100) -2×1，區域為  $20 \times 15 \text{ nm}^2$ ； $V_{\text{sample}} = +2.36 \text{ V}$ 。

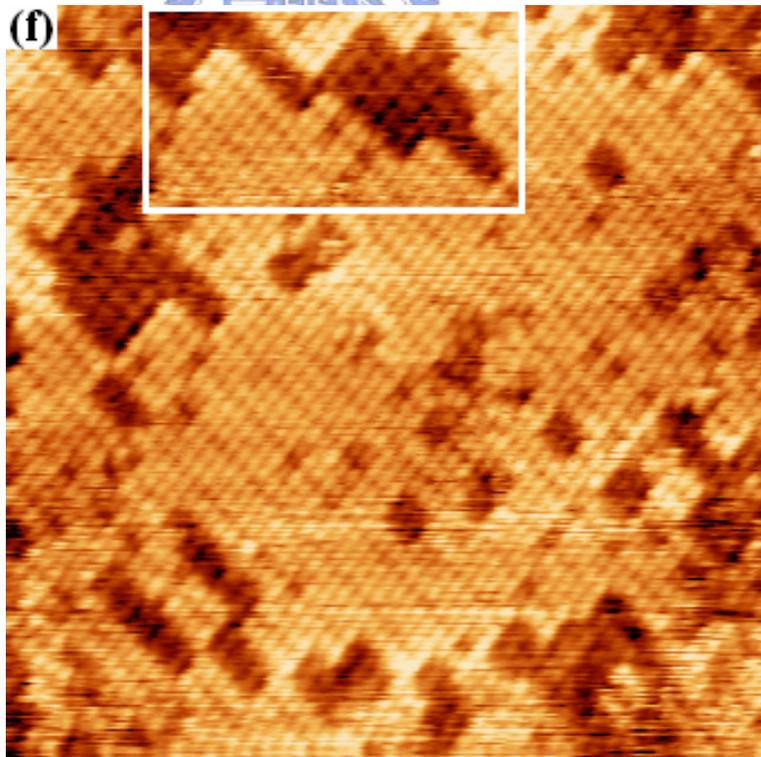
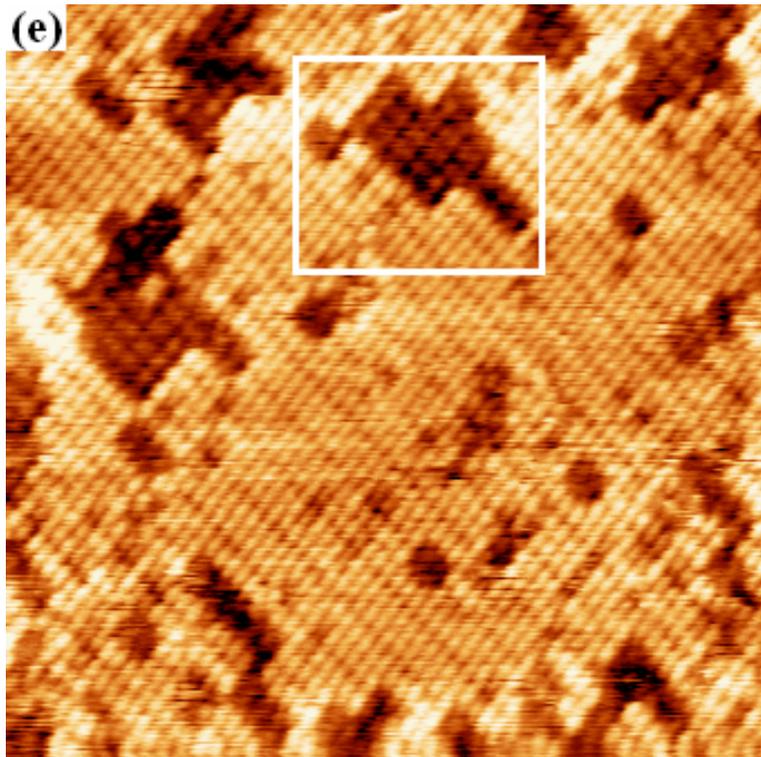
曝氣 1ML的Cl<sub>2</sub>氣體後，我們等待真空系統內部的基本氣壓回復至  $3 \times 10^{-10}$  torr 以下。接著我們加電流 5.2A(約 660°C；氣壓約維持在  $5 \times 10^{-9}$  torr附近)於鹼金屬分散器，蒸鍍 16 秒的鉀在Si(100) -2×1: Cl表面上，此時鉀原子會於樣品表面上游走，並且漸漸的與表面上的氯鍵結成氯化鉀，並且慢慢擴大範圍形成氯化鉀薄層，我們可由圖 3.1.2(a)~(f)一系列的STM影像觀察出此現象。

圖 3.1.2 (a)~(f). 下列圖示為蒸鍍 16 秒的鉀在Si(100) -2×1: Cl表面上的STM影像，圖中暗色區域為氯化鉀薄層； $V_{\text{sample}}=+2.83\text{V}$ 。





觀察圖 3.1.2(a)、(b)中白色方格內的暗色區域我們可以明顯發現其範圍逐漸擴大，顯示氯化鉀薄層正在成長，而由接下來的(c)、(d)圖中的右邊方格內也可看出氯化鉀正逐漸形成。



由圖 3.1.2(e) 、(f)中我們可以觀察到白色方格內的區域與前面的圖比較，已逐漸完整變成暗色區域並且繼續擴大。

由圖 3.1.2 的(a)~(f)中我們可以觀察出，當我們在曝滿 1ML 氯的矽晶圓表面蒸鍍上鉀後，會有一些較暗的區域出現，這是因為氯和鉀鍵結形成的氯化鉀薄層為絕緣體，所以穿隧電流較小使得針尖在掃描時須較靠近表面，並且這些區域的面積也隨著掃描時間的增長而增加，因此我們可以推論在蒸鍍上鉀後，鉀原子會在樣品表面上移動然後與氯鍵結，能量會因此而降低，所以鉀會傾向不斷的與氯鍵結擴大形成氯化鉀的面積，降低系統的表面能量，其原子結構的鍵結形式我們會在後面的章節加以討論。

由圖 3.1.2 的(a)~(f)中我們除了可以觀察出氯化鉀薄層面積逐漸擴大之外，在這數張圖中還可以明顯的發現氯化鉀離子是在表面上以單層的氯化鉀薄層在表面擴大，如圖 3.1.3 所示，因為在圖中我們並沒有發現除了暗色區域以外的表面高度差，所以我們可以推論出氯化鉀離子偶極矩的方向在此實驗中是以平行於表面的方式來排列。

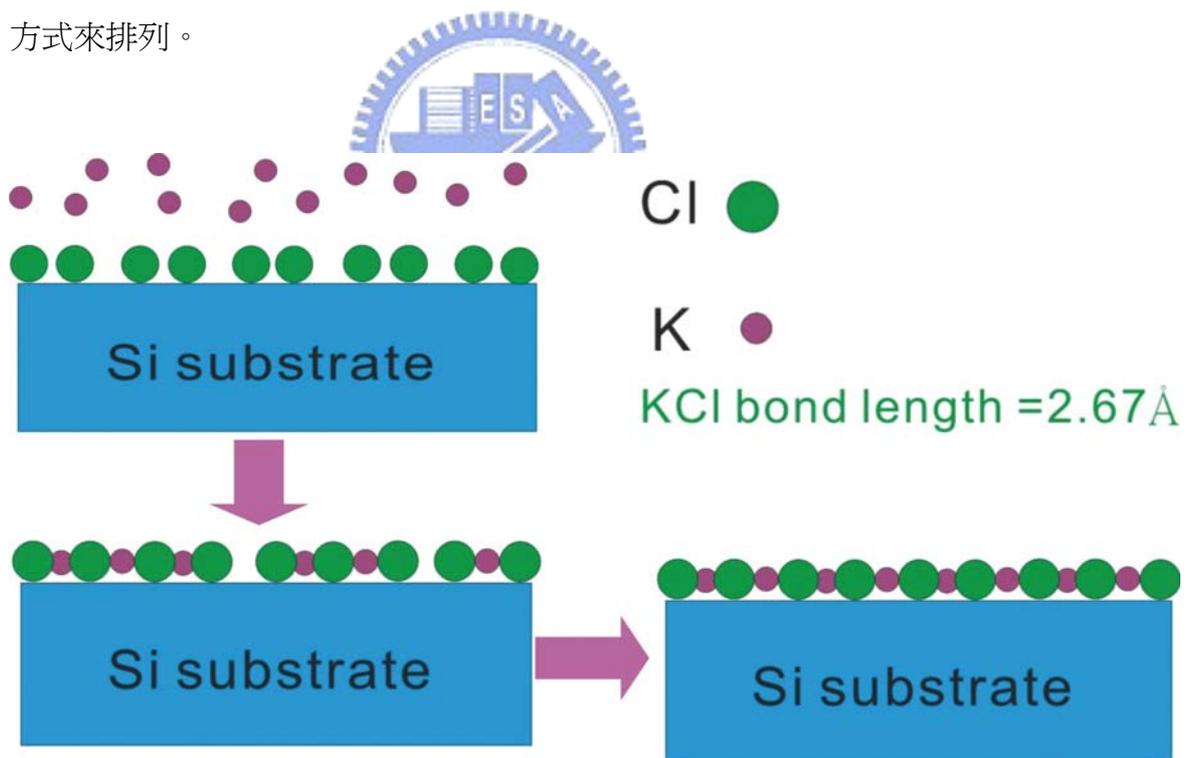


圖 3.1.3 氯化鉀在矽表面成長示意圖，(a)氯化鉀偶極矩方向平行於表面、(b)氯化鉀以單層的成長方式在表面擴散。

## 3.2 氯化鉀在矽(100)晶面上的原子結構

在過去的相關文獻中，大多都是直接蒸鍍離子固體到樣品表面上，例如在 Sokolowski 的實驗中是用 STM 觀察直接蒸鍍 NaCl 在 Ge(100) 上的表面結構[9]。而我們的實驗則是分別曝氯氣和蒸鍍鉀到矽(100)的表面上後再用 STM 觀察它們在矽(100)晶面上的原子結構，然後改變曝氯與蒸鍍的順序；先蒸鍍鉀再曝滿 1ML 的氯，以 STM 研究兩者在表面上的原子結構。以此方法我們可以得到以矽(100)面為基板成長氯化鉀的機制與單層的氯化鉀在矽(100)表面的原子結構。本實驗中以 STM 掃描氯化鉀所用的電壓皆為正的偏壓  $V_{\text{sample}}$ 。

### 3.2.1 鉀在 Si(100) -2×1: Cl 表面上生成氯化鉀

首先我們觀察鉀在 Si(100) -2×1: Cl 表面上生成氯化鉀的 STM 影像。以 2.4 節的步驟先曝氯氣 1ML 在矽(100)晶面後，接著蒸鍍上 16 秒的鉀在樣品表面生成氯化鉀後，我們以 STM 觀察樣品表面的 STM 影像，如圖 3.2.1 所示。

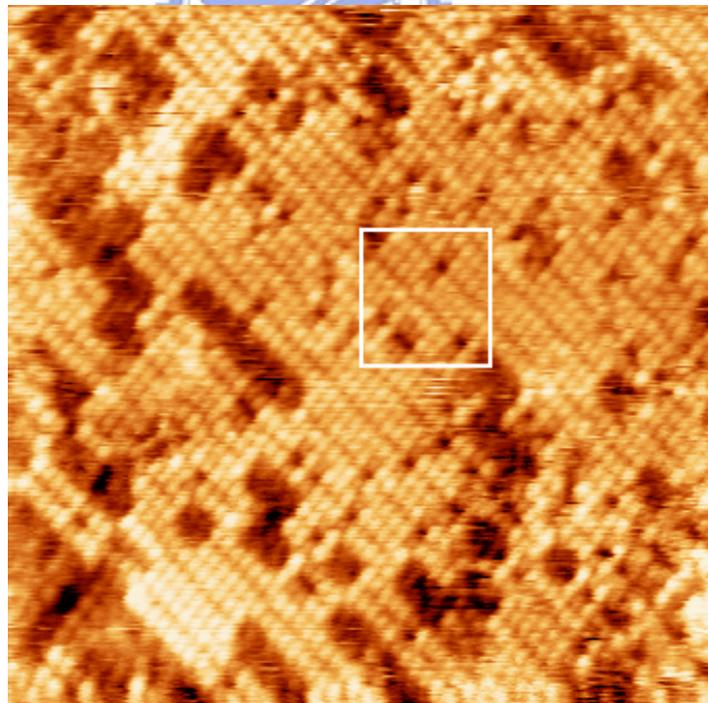


圖 3.2.1 蒸鍍 16 秒的鉀在 Si(100) -2×1: Cl 表面上生成氯化鉀的原子影像，圖為區域  $25 \times 25 \text{ nm}^2$  的 STM 影像； $V_{\text{sample}} = +2.75 \text{ V}$ 。

我們可以由圖 3.2.1.1 中白色方格區域內觀察出當蒸鍍鉀到樣品上時，鉀會先單獨的落在 Cl-Cl dimer 間並形成鍵結，如圖 3.2.1.2 箭頭所指示位置，然後逐漸擴大鍵結範圍。

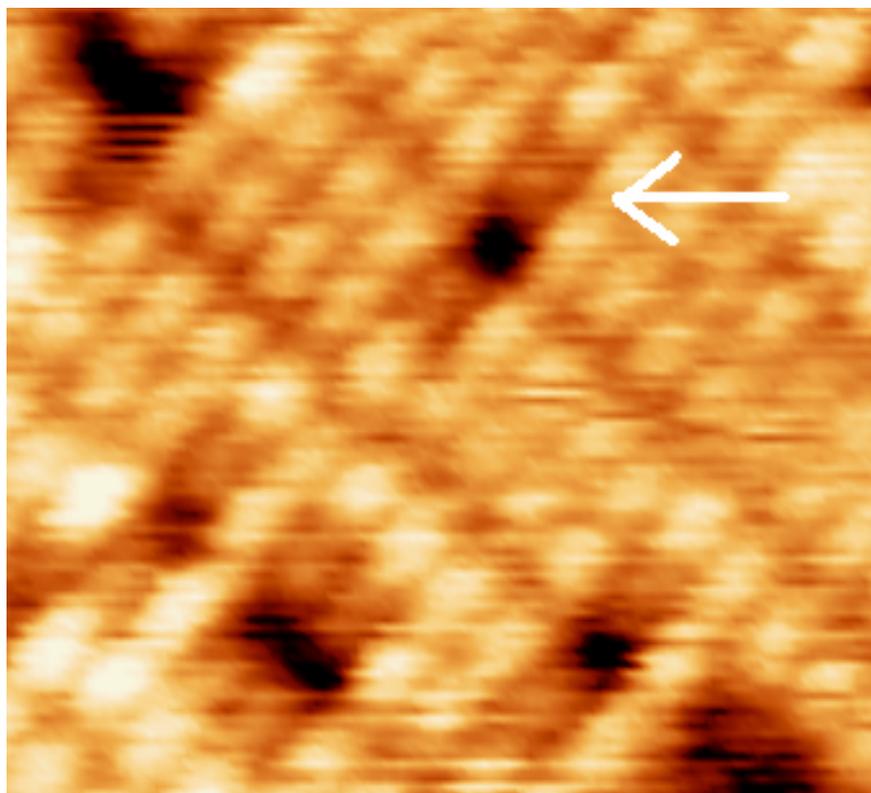


圖 3.2.2 箭頭所指處為單一鉀原子與氯在表面的鍵結情形，圖為區域  $5 \times 5 \text{ nm}^2$  的STM影像； $V_{\text{sample}} = +2.83 \text{ V}$ 。

在過去的相關文獻中指出[6]，因為離子固體DOS(Density of State)在表面的分佈情形，在使用STM觀察離子固體的結構時，以正或負的電壓 $V_{\text{sample}}$ 掃描時，只能夠得到其中一種原子的影像，也就是掃描得到的氯化鉀薄層影像會呈現亮暗的對比。這可以由圖 3.2.2 的影像中明顯的看出。在圖 3.2.2 中箭頭所指的地方原本應該為一Cl-Cl dimer，但由於鉀填進dimer中間與氯鍵結，所以使得它們之間有電子轉移的現象形成離子鍵，而呈現出較暗的氯化鉀離子結構，因此由位置的分佈我們推論中間的暗點為與氯鍵結後的鉀。

### 3.2.2 氯化鉀在矽(100)晶面上的原子結構

氯化鉀在矽(100)晶面上的原子結構，我們可以由圖 3.2.3 中的 STM 影像與圖 3.2.4 的原子模型來作說明，圖 3.2.3 框框內的原子模型如圖 3.2.4 所示。

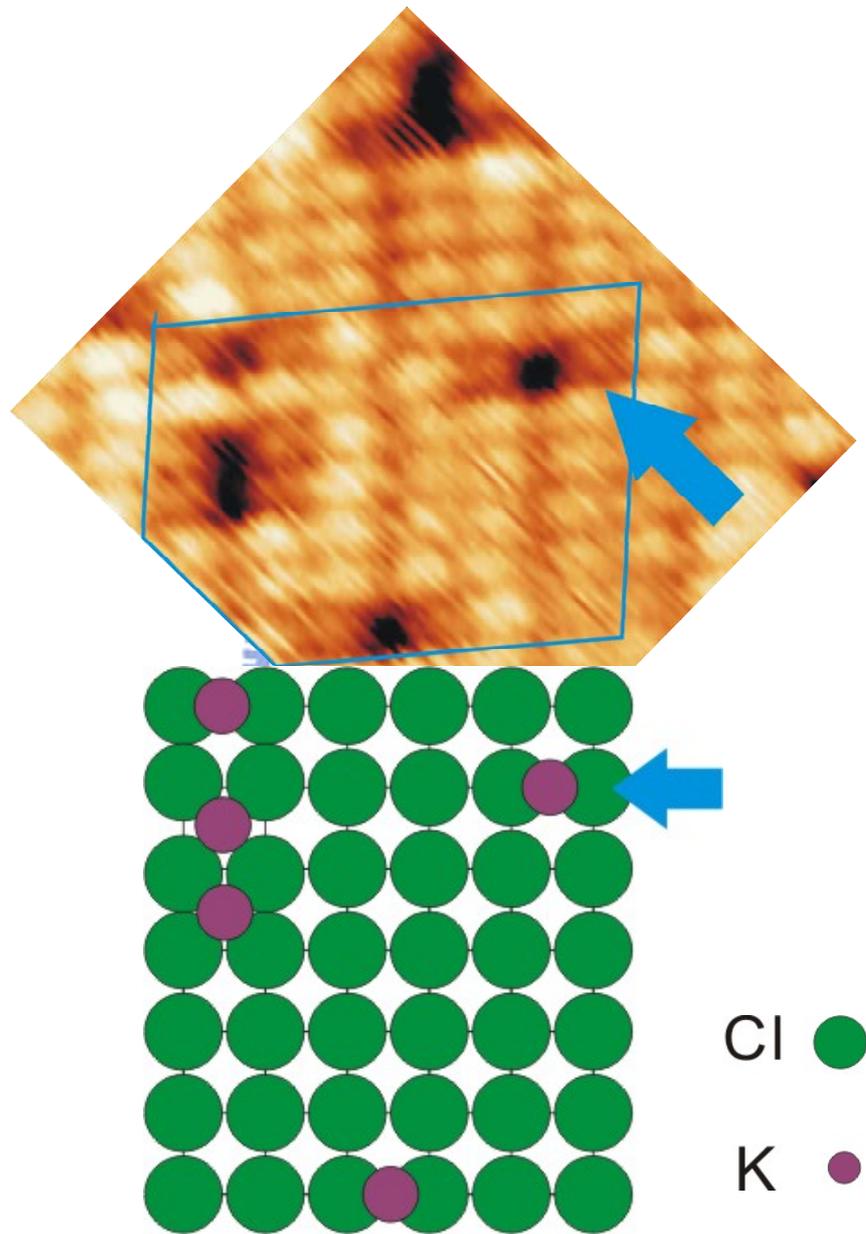


圖 3.2.3(上圖) 氯化鉀在矽晶面上的 STM 影像；

圖 3.2.4(下圖) 圖 3.2.3 方框內 STM 影像的原子模型。

圖中箭頭所指處為單顆鉀原子落在 Cl-Cl dimer 上的位置。

圖 3.2.4 為圖 3.2.3 STM 影像的原子模型，我可以由圖中明顯的得知單一鉀原子會先落在 Cl-Cl dimer 間與氯形成鍵結，如果有兩顆鉀原子時，其中一顆會移到兩排 Cl-Cl dimer 的中間，並吸引這兩排 Cl-Cl dimer，使得 dimer row 上出現疏密的週期排列，隨著掃描時間增長，此週期性的排列會在矽表面上擴大，得到如圖 3.2.5 的 STM 影像。

掃描數分鐘後，大部份的鉀與氯鍵結使表面的能量持續降低漸漸達到穩定，我們可以由圖 3.1.2 中得到一具週期性排列的原子結構，我們將圖 3.1.2(e)中白色方格內的區域放大來看，如圖 3.2.5 所示。

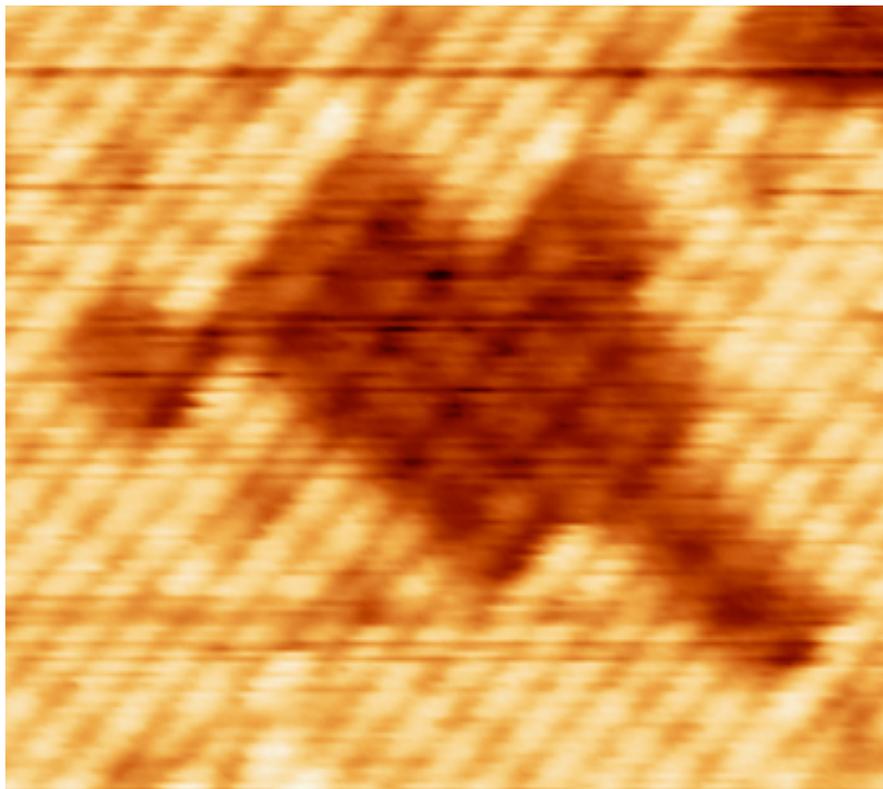


圖 3.2.5 氯化鉀在矽(100)表面的原子結構，圖為區域  $8 \times 8 \text{ nm}^2$  的 STM 影像； $V_{\text{sample}} = +2.83 \text{ V}$ 。

理論上來說氯化鉀的晶體結構，鉀離子和氯離子交替地排列，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，其基元含有一個鉀離子和一個氯離子。氯化鉀晶格常數  $a=6.29\text{\AA}$ 。但是在矽(100)晶面上的氯化鉀原子結構卻不是如此，由圖 3.2.5 中我們可以觀察到中間暗色區域是  $2\times 2$  的晶格結構，其原子模型如圖 3.2.6 所示。

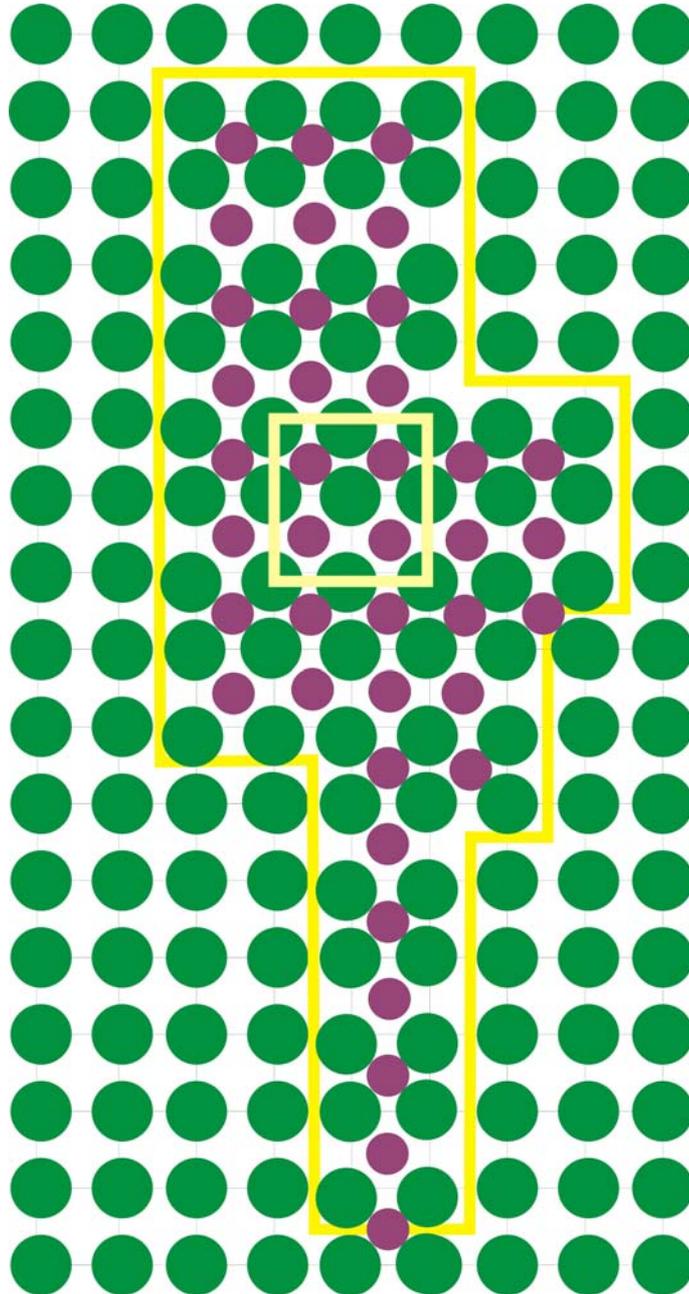


圖 3.2.6 氯化鉀在矽(100)表面的原子結構模型

圖中方框內即為氯化鉀  $2\times 2$  的 Unit cell。

在圖 3.2.6 中方框內的結構為圖 3.2.5 中氯化鉀的原子結構模型，我們可以由模型中對照出 STM 所掃描的圖型為  $2 \times 2$  的晶格結構，我們可以由此結構推論：當鉀原子蒸鍍在樣品表面上時，鉀會先落在 Cl-Cl dimer 間形成鍵結，隨著時間和形成鍵結的鉀的量增加，為了形成穩固且能量低的晶格結構，鉀會移到 Cl-Cl dimer 間的上下方。由於氯化鉀分子的鍵長為  $2.67 \text{ \AA}$ ，而氯和鉀的原子半徑分別為  $1.81 \text{ \AA}$  和  $1.33 \text{ \AA}$ ，所以我們可以看到在原子結構模型中 Cl-Cl dimer row 上，會呈現氯靠近-遠離的週期排列，原因是當鉀落到 Cl-Cl dimer row 上鍵結時，會使上下兩排的 Cl-Cl dimer 稍被吸引離開原本的位置，而下一排的氯與鉀的鍵結則較為遠離，此時我們視氯化鉀為雙原子分子，形成  $2 \times 2$  的晶格結構在  $\text{Si}(100)2 \times 1:\text{Cl}$  表面。



### 3.3 氯在 Si(100)-2×1 : k(蒸鍍 16 秒)表面上生成氯化鉀

在 3.2.1 節中，我們在矽(100)表面上先曝滿 1ML 的氯，然後再蒸鍍 5.2A、16 秒鉀的量在樣品表面上後，以 STM 觀察氯化鉀在矽晶面的原子結構。在此節中我們研究改變氯和鉀吸附在樣品上的順序對氯化鉀在矽(100)晶面上的形成與原子結構有否影響。

#### 3.3.1 鉀蒸鍍 16 秒在 Si(100)-2×1 表面上

我們先蒸鍍同樣鉀(5.2A、16 秒)的量在樣品表面上，此時矽(100)樣品表面上只有少量的鉀和 dangling bond，如圖 3.3.1 所示。接著曝氣氯 1ML 使 dangling bond 也都吸附上氯原子，再以 STM 觀察氯和鉀在樣品表面上的原子結構與 3.2.1 節所述對照。



在圖 3.3.1 中我們所使用的偏壓  $V_{\text{sample}}$  為負值，與取得氯化鉀在矽(100)晶面上的 STM 影像不同。圖 3.3.1 中我們可以看到在原本乾淨的 Si(100)-2×1 表面上蒸鍍上鉀後有許多亮點分佈，這些亮點即為蒸鍍到矽表面上的鉀原子，圖中的鉀原子沒有一個明顯有序的排列，但我們可以看到某些區域呈鍊狀的排列落在 dimer row 上。而在 Brodde 和 Michel 的研究中指出鉀蒸鍍到矽(100)表面時 [12][13]，鉀會與表面矽的 dangling bond 形成共價鍵，且鉀在矽(100)上會落在幾個特定的位置上，如圖 3.3.2 所示，並且在不同覆蓋率下會產生特定的週期性結構。

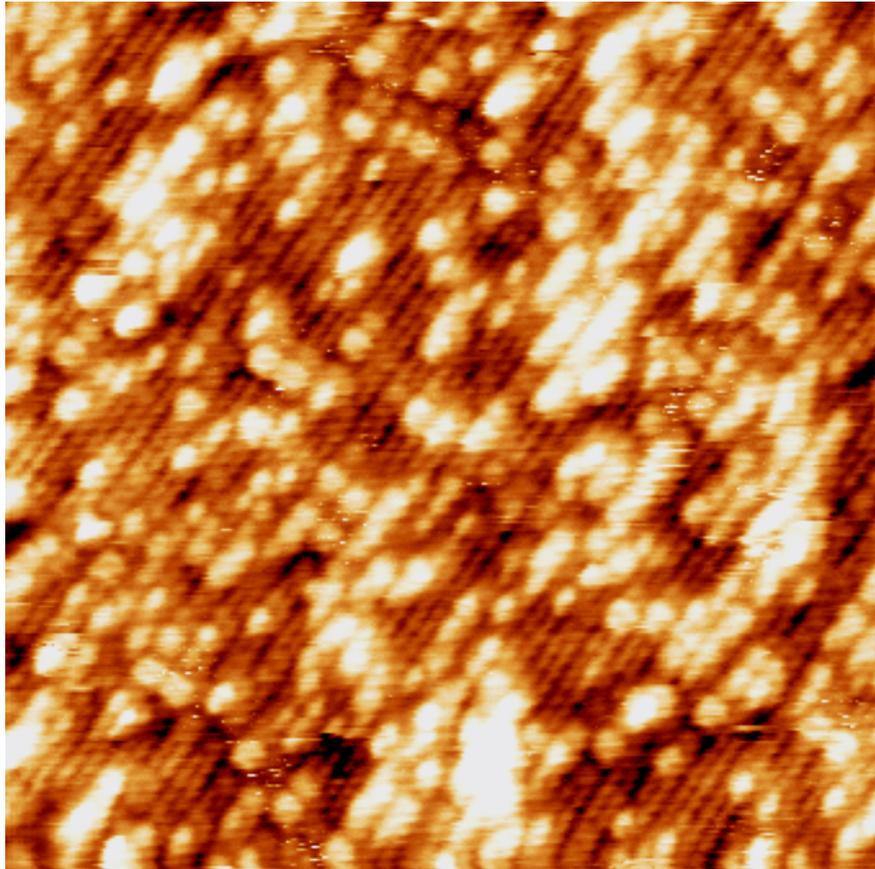


圖 3.3.1 鉀蒸鍍 16 秒在 Si(100)-2×1 表面上，圖中亮點為鉀原子，圖為區域 8×8 nm<sup>2</sup>的STM影像； $V_{\text{sample}} = -2.2\text{V}$ 。

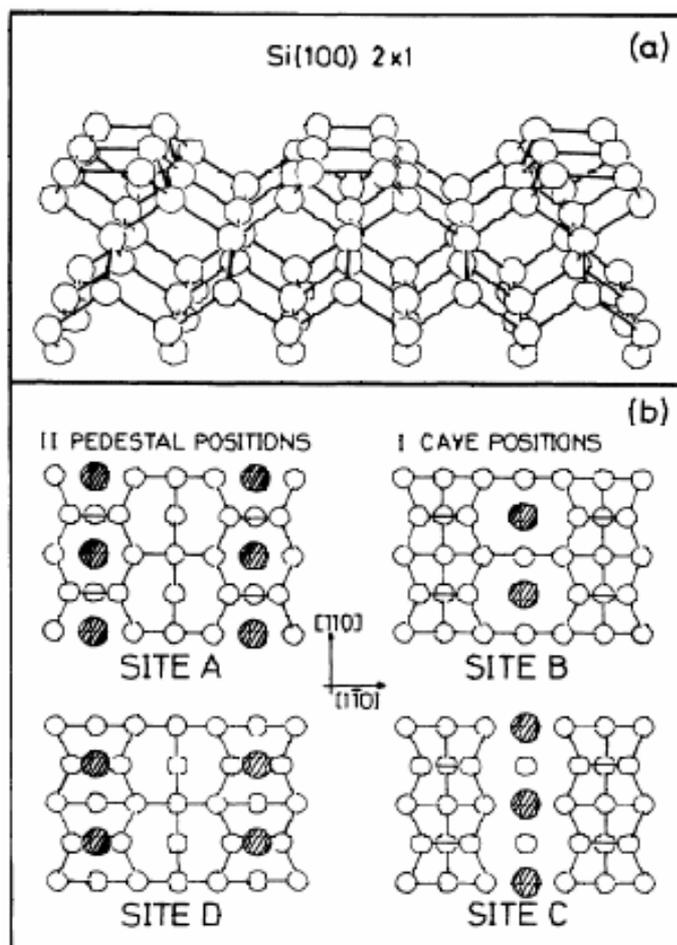


圖 3.3.2 鉀在矽(100)上的排列方式[ 13]

如圖 3.3.2 所示，鉀會落在矽(100)表面的幾種位置上，SITE A 是在上下兩個 dimer 之間，SITE B 是 dimer row 之間且與 dimer 平行，SITE C 則是與 SITE B 相同的 row 上但不與 dimer 平行，SITE D 則是落在 dimer 上。在 Michel 的文獻中指出[12]，當鉀蒸鍍在矽(100)表面上，鉀會與矽形成共價鍵，且在乾淨的矽(100)表面上，如果覆蓋少量的鉀(小於 0.5ML)時，鉀除了會落在以上的位置外，還會有局部的地區是如同鍊狀般的有序排列，並落在 dimer row 上，這與我們的 STM 影像符合，且如果在蒸鍍 1 ML 鉀的情況下，鉀會在 dimer row 上呈鍊狀排列並相隔 7.68Å(dimer row 間的距離為 3.84Å) ，如圖 3.3.3 所示[12]。

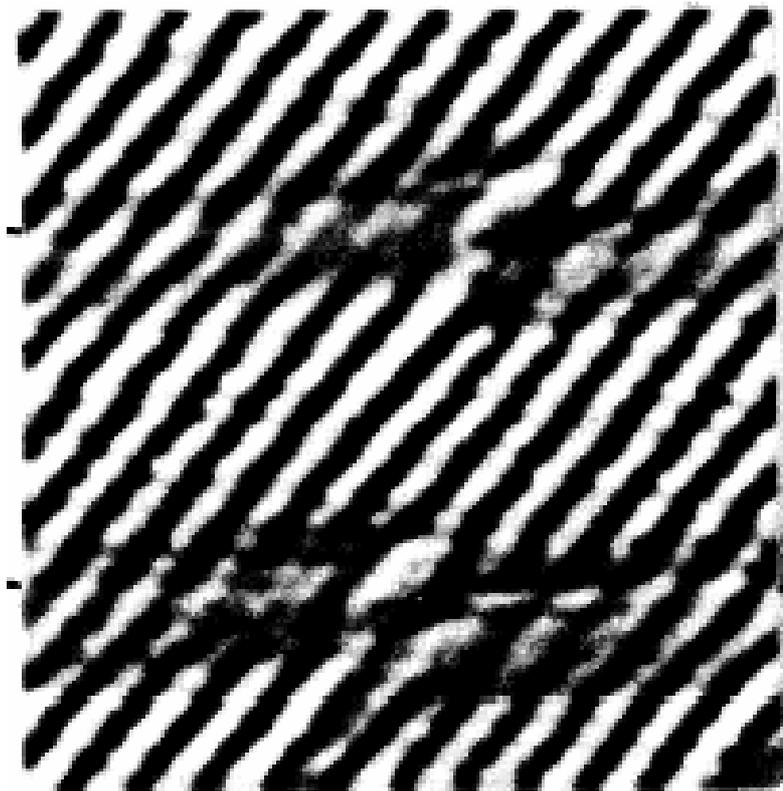


圖 3.3.3 1ML 的鉀在 Si(100)上呈鍊狀排列，間隔距離 7.68Å[12]

### 3.3.2 氯在 Si(100)-2×1 : k(蒸鍍 16 秒)表面上生成氯化鉀

我們蒸鍍 16 秒的鉀在矽(100)表面上，接著曝氣 1ML 的氯，觀察氯化鉀在改變原子吸附到矽(100)表面的順序下，鍵結方式與原子結構和 3.2.1 節中的影像有何差異。我們得到的 STM 影像如圖 3.3.4 所示。

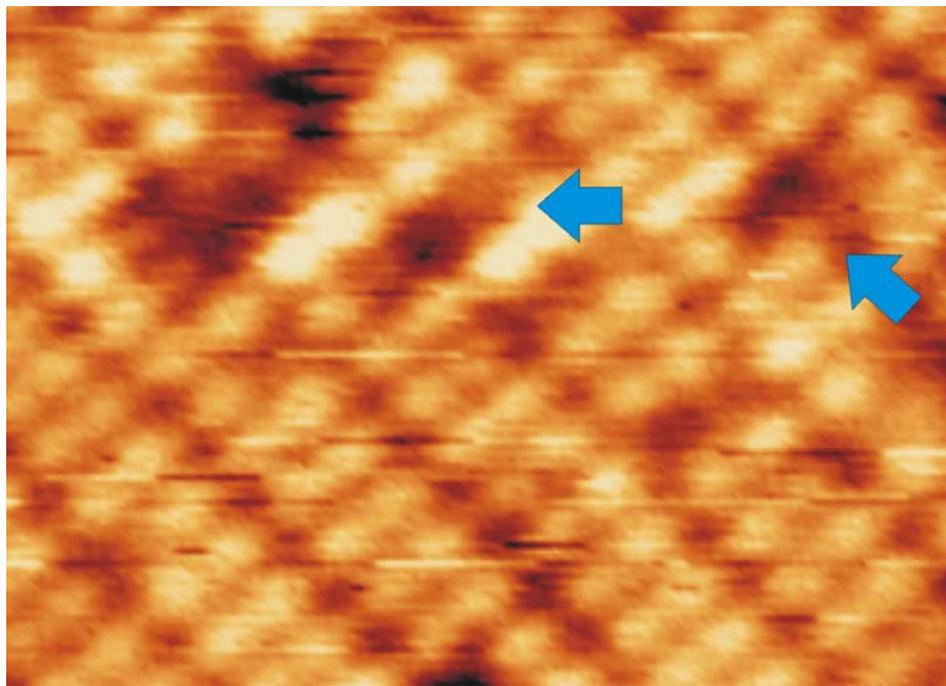


圖 3.3.4 改變吸附原子到樣品表面的順序後，單一鉀原子與氯在表面的鍵結情形，箭頭所指的暗點為鉀原子，圖為區域  $8 \times 6 \text{ nm}^2$  的 STM 影像；

$V_{\text{sample}} = +2.9 \text{ V}$ 。

圖 3.3.4 中所示單一鉀原子與氯在矽(100)表面的鍵結情形和 3.2.1 節中的圖 3.2.2 相同，鉀原子都是落在 Cl-Cl dimer 間並形成鍵結(箭頭所指處)。當鉀蒸鍍到矽(100)表面上時，鉀會與矽表面的 dangling bond 形成共價鍵，接著在曝氯 1ML，雖然改變原子吸附到樣品表面的順序，但依然可以得到相同的結果，這表示氯化鉀的形成與原子結構不會因此而受到影響，而以能量最低的形式存在表面。

接著我們可以由圖 3.3.5 觀察氯在 Si(100)-2×1:k(蒸鍍 16 秒)表面上生成氯化鉀與鉀在 Si(100)-2×1:Cl 表面上生成氯化鉀的 STM 影像。

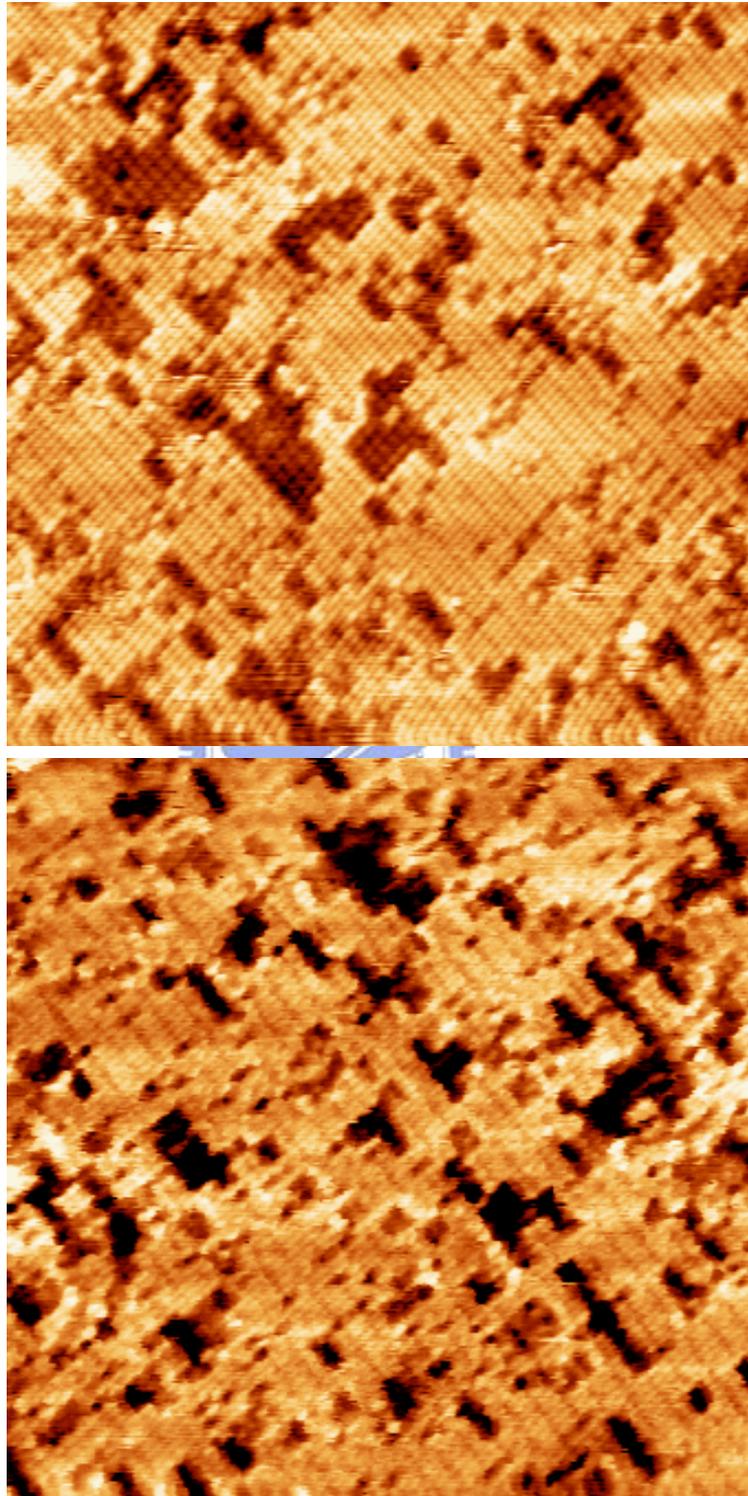


圖 3.3.5 上圖：鉀在 Si(100)-2×1:Cl 表面上生成氯化鉀  
下圖：氯在 Si(100)-2×1:k(蒸鍍 16 秒)表面上生成氯化鉀

由圖 3.3.5 中我們可以比較氯在Si(100)-2×1 : K(蒸鍍鉀 16 秒)表面上生成氯化鉀與鉀在Si(100) -2×1: Cl表面上生成氯化鉀的STM影像：不論是先蒸鍍鉀或是先曝氣氯 1ML到樣品表面上，我們皆可以得到一定比例的暗色區域，此區域即為氯化鉀薄層。當先曝氣時，氯會和矽形成Si-Cl鍵，而先蒸鍍鉀時，鉀會與矽形成共價鍵Si-K鍵，我們接著吸附另一種原子到表面上時，Si-Cl鍵與Si-K鍵都會被打斷而與另一個吸附原子相互鍵結形成氯化鉀，這是因為當Cl與K<sup>+</sup>鍵結後會使得系統的表面能量降低，使得原本Si-Cl鍵或Si-K鍵都會被打斷而傾向與另一個離子相互鍵結，這證明了氯化鉀薄層在矽(100)表面上的成長並不會因為原子吸附的順序而影響氯化鉀的形成，而是傾向互相鍵結成氯化鉀薄層，此氯化鉀薄層與矽(100)表面之間並沒有電子轉移的現象，只是像地毯般覆蓋在矽(100)的表面上。

