

X 光光電子能譜技術之半導體電子結構分析及應用

X-ray Photoemission Spectroscopy Techniques for Semiconductor Electronic Structure Analysis and Applications

鄭澄懋、莊子弘、莊霽于

Cheng-Maw Cheng, Tzu-Hung Chuang, Pei-Yu Chuang

利用愛因斯坦於一百年前提出的光電效應所發展出的各種光電子能譜技術已經廣泛應用在各種半導體電子結構分析與特性檢測上，本文將介紹各種 X 光光電子能譜與顯微技術之原理與其應用在二維半導體與異質結構介面之電子結構量測。除此之外，對於電子具有的特殊自旋特性，其分析檢測方式也將一併介紹。

Based on the famous photoelectric effect proposed by Albert Einstein a century ago, various photoelectron spectroscopy techniques have developed and been widely applied to the analysis and characterization of the electronic structures of semiconductors. This article will introduce the principles of various X-ray photoelectron spectroscopy and microscopy techniques, as well as their applications in measuring the electronic structures of two-dimensional semiconductors and heterostructure interfaces. The spin properties of electrons and their analysis methods will also be discussed.

一、前言

在了解光電子能譜學之前，先來看看它的歷史背景。光電現象最早由赫茲 (Hertz) 在 1887 年提出，隨後在 1905 年，愛因斯坦 (Einstein) 提出了著名的光電效應公式： $E_k = h\nu - E_b - \Phi$ 。在這公式中， E_k 是光電子逃離樣品表面時的動能， $h\nu$ 是入射光的能量， E_b 是電子在晶體中的束縛能， Φ 則是樣品表面的功函數。這一公式不僅讓愛因斯坦獲得了諾貝爾物理獎，也對科學發展產生了深遠影響。而光電效應的影響展現在現今兩個重要領域：

1. 太陽能電池的發明：光電效應理論提出後約五十年，貝爾實驗室 (Bell Labs) 發明了太陽能電池。面對化石燃料逐漸枯竭和日益加劇的溫室效應，這項技術對我們的生活產生了巨大影響。

2. 光電子能譜學的發展：這是我們文章的主題，1981年凱·西格班 (Kai Siegbahn) 因利用 X 光光電子能譜技術發現了材料中的化學位移現象而獲得諾貝爾物理獎。這一發現為材料科學的發展奠定了基礎，並持續推動新材料的研究，如今，科學家仍然使用這項技術來探測材料的原子鍵結狀態，推進材料科學的進步。

二、光電子發射能譜

一項科學技術的蓬勃發展，往往奠基於科學議題和儀器技術之間相輔相成的探索。只有彼此互相結合，才能獲致優秀的研究成果，而光電子能譜學恰恰正是其中一個典範。一個光電子能譜的實驗除了待測樣品外，實驗裝置包括了光源與光電子訊號探測器，在此我們稱之為能量分析儀 (energy analyzer)。在光源的提供上，除了雷射、氣體放電光源 (He-lamp) 以及 X 光放射燈管 (X-ray tube) 外，同步輻射是一個最具代表性的光源，其優點在於能量連續可調，光源強度高，對於各種科學課題的需要，都能夠滿足。另一個重要的儀器發展則是擷取訊號的能量分析儀，經過多年的發展，不論是能量解析度或是角解析度，都有了長足的進步，也間接促成了角解析光電子能譜技術在現今物理和材料科學的研究上，扮演著一個重要的角色。

三、角解析光電子能譜技術

1. 技術原理

角解析光電子能譜術 (angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES) 之所以能成為現今材料研究的重要方法，一個重要的原因是它可以直接探測材料的能帶結構 (band structure)。原則上，一個材料的價電子帶 (valence band) 直接反映這個材料的電性行為，不過若是該材料內的原子排列僅具有平移對稱性 (translation symmetry) 而未有旋轉對稱性 (rotational symmetry)，那麼它的能帶結構就不會是各向同性 (isotropic)，這時候利用光電子能譜探測的能帶結構就需要增加一個角度參數才能對其做出完整的描述。換言之，角解析光電子能譜術不僅探測電子的能量，還同時利用光電子在晶體內外，平行晶體表面的線動量守恆的原理來從光電子的動能回推晶體內部的電子其動量與能量的色散關係 (band dispersion)。為此，量測角解析光電子能譜時需要變動晶體表面對應於能量分析儀的各個角度，藉以得到材料本身的能帶結構。值得注意的是，雖然角解析光電子能譜是探測能帶結構最直接而有力的工具，它的實驗操作卻也有著較嚴苛的要求，量測必須在超高真空環境下進行。至於在使用的光源選擇上，同步輻射光由於具備波長連續可調、高光通量與高能量解析度的特性，是進行角解析光電子能譜最佳的光源。真實世界中，角解析光電子能譜所獲得的資訊，對於材料科學的發展，做出了許多重大貢獻。

2. 技術應用

隨著科學的發展與工藝技術的進步，近代材料科學與凝態物理的研究逐漸從奈米尺度走向數個原子層厚度的二維材料領域。由於量子侷限效應會隨著尺度的縮小而彰顯，所以二維材料的能帶結構可能迥異於三維的材料塊材。因此，如何利用角解析光電子能譜術來揭開二維材料能帶結構的面紗，攸關其在實際應用上可能扮演的角色。下面我們以角解析光電子能

譜技術在二維半導體所進行的量測作為一個範例說明。2004 年 A. Geim 和 K. Novoselov 首次以機械剝離 (micro-mechanic exfoliation) 的方式，從 Kish graphite 製備出單層 (single layer graphene) 與雙層 (bilayer graphene) 的石墨烯薄膜，開啟了二維材料 (2D materials) 的新時代，石墨烯是由碳原子所組成的六角形蜂巢狀晶格結構的薄膜，單層石墨烯為僅具一個或數個碳原子厚度所形成的二維材料，在費米能階 (Fermi level) 附近，其能量與動量會呈現線性色散 (linear dispersion) 關係，使得電子 (electron) 與電洞 (hole) 的有效質量 (effective mass) 均為零。與其他三維材料不同，石墨烯為零能隙 (zero gap) 的半導體，但是在表面加上閘極電極 (gate) 與偏壓 (bias) 時，能隙 (energy gap) 便會被打開，使得石墨烯具備高度潛力，成為下一個世代電晶體元件的重要材料；藉由角解析光電子能譜所獲得的資訊，直接證實了石墨烯確實為零能隙半導體，以及在施加閘極電壓給予石墨烯本身電子特性產生的影響。

雖然石墨烯的發現引起了學界與產業界的重視，但是由於過小的半導體能隙，從而限制了它應用的潛力。不過，後續其它二維半導體材料的發現；如過渡金屬硫化物或硒化物 (Transition metal dichalcogenide, TMD)，持續衍生了許多新的課題。TMD 材料本身具有一個特殊的性質：當其厚度縮至一個原子層 (monolayer) 時，其能帶結構會從間接能隙變成直接能隙，從而提升了相關材料應用至光電元件或場效二極體 (field-effect transistors, FETs) 的可能性。若再輔以摻雜、複合奈米結構、甚或施加應力，則還可以進一步調變其特性。以二硫化鉬 (MoS_2) 與二硒化鉬 (MoSe_2) 的奈米片為例，科學家發現此材料經常呈現不預期的 n 型半導體行為，而此一行為對於製作場效二極體並不有利。但是在經過角解析光電子能譜對表面電子結構的探測，證實此現象源於材料的脫硫效應。由於二硫化鉬 (MoS_2) 在製備過程中難免會出現些許脫硫的缺陷，而這個狀態會導致表面電子的聚集。對塊材而言，表面積與體積的比例懸殊，所以表面電子的累積並不會造成太大的影響。但是層狀晶體結構中有很高比例為表面，所以 MoS_2 奈米片的表面電子濃度遠高於材料內部約一萬倍，此結果顛覆了過去對層狀材料的認知，也對於過去二硫化鉬表面存在異常高電子濃度，使得二硫化鉬與二硒化鉬製作的相關元件，總是呈現為 n 型半導體行為，提供一個合理的解釋。這個研究結果也同時指出；如果能夠控制二硫化鉬與二硒化鉬的缺陷來降低其表面電子濃度，則可以使其呈現出接近絕緣狀態的半導體本質特性。這代表這些材料可以不受高電子濃度所影響，對於未來製作本質與 p 型摻雜的二硫化鉬以及開發以層狀半導體為基礎的電子元件，提供了一個極為重要的參考。

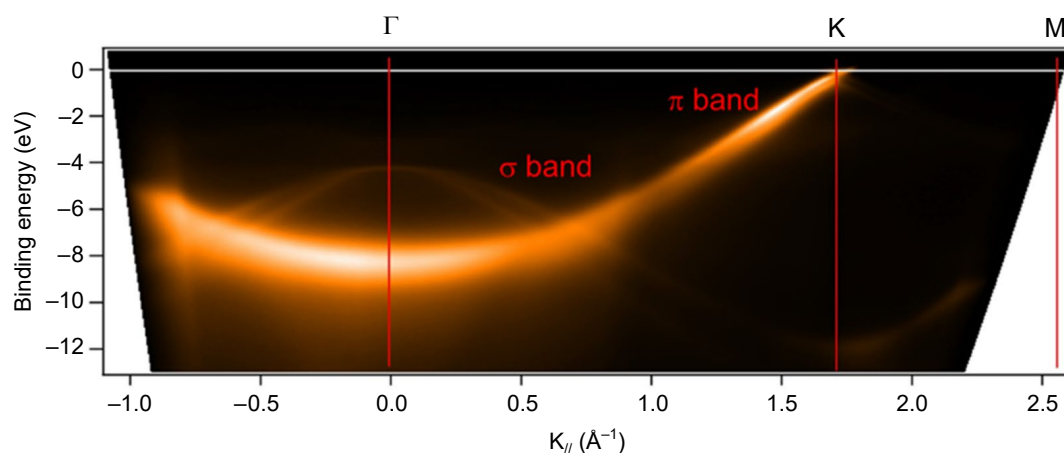


圖 1. 成長於碳化矽基板的雙層石墨烯能帶圖，顯現輕微的電子摻雜 n 型半導體行為。

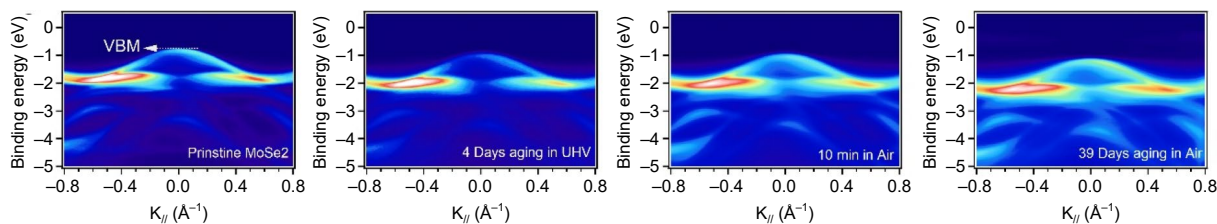


圖 2. 二硒化鉬 (MoSe_2) 隨時間變化，因材料表面脫硒造成的表面電子聚積效應和電子摻雜的半導體行為，可以由能帶資訊明確的瞭解成因⁽¹⁻²⁾。

四、軟 X 光光電子影像與奈米能譜顯微術

1. 技術概要

低維度材料或塊材的表面特性是近代科學探索 and 技術進步中重要的標竿。為了開啟此領域的研究與應用，對材料其電子結構的深入理解是必要的。由於軟 X 光入射至材料中會產生多種交互作用，而不同交互作用所激發的光電子也因此帶有特定資訊，因此以光電子為訊號源的軟 X 光光電子能譜所提供之電子自旋、能量以及動量等資訊為表面科學的重要分析工具之一。隨著新穎奈米材料以及複合結構之興起，材料中奈米級的不均勻性或是奈米尺度下的空間侷限性會對奈米結構的特性造成如何的影響是一個重要的研究課題。因此結合 X 光能譜術與顯微術並同時具備電子自旋解析之能力是一可行的解方。

台灣光子源 TPS27A2 實驗站的核心是一座軟 X 光光電子影像與奈米能譜顯微系統 (Photoelectron Related Image and Nano-spectroscopy, PRINS)，利用台灣光子源提供之高亮度

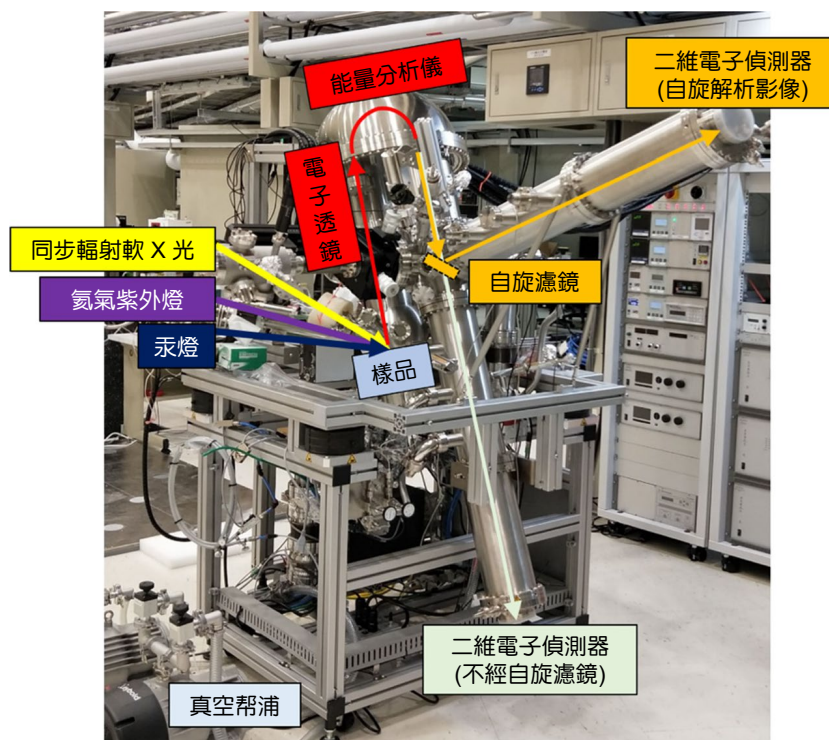


圖 3. 台灣光子源 TPS 27A2 軟 X 光光電子影像與奈米能譜顯微術實驗站配置說明。

X 光光源，其光電子顯微系統可藉由收集軟 X 光照射下所產生不同能量之光電子，並利用一影像式電子透鏡及一半球型電子能量分析儀，使其成為同時具備於實空間及動量空間成像能力之光電子顯微鏡，且可進行奈米尺度下之微區光電子能譜分析⁽³⁾。例如：分析一系列之實空間光電子影像可取得微區 X 光吸收頻譜 (X-ray absorption spectroscopy, XAS) 與 X 光光電子能譜 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)，或是以一系列動量空間之光電子影像來取得角解析光電子能譜 (ARPES)。實空間與動量空間之影像轉換係由新一代電子透鏡將像平面或焦平面投影到半球形電子能量分析儀之入口狹縫，再經由電子能量分析儀篩選適當光電子能量後成像到二維電子偵測器上。而在成像到偵測器之前可放入一 Au/Ir (100) 單晶將電子影像繞射至 90 度方向，利用 Au/Ir 表面有較強的自旋軌道耦合 (spin-orbit coupling)，其低能量電子繞射將會有自旋極化之特性因而產生自旋解析之電子影像。以下就光電子影像於實空間與動量空間成像之原理、X 光光電子能譜原理與應用、以及電子自旋解析濾鏡之原理做進一步說明。

2. 光電子影像成像原理

傳統光電子能譜實驗係利用一半球形電子能量分析儀分析光激發之光電子動能，於樣品與電子能量分析儀中間有一投影電子透鏡負責將樣品上激發之光電子投影至能量分析儀之入口狹縫而無任何放大倍率之功能如圖 4(a) 所示，而其收光範圍大約為正負 15 度，若需收集更高角度之光電子則需轉動樣品或是移動能量分析儀的位置。全像式光電子顯微系統採用的是一陰極電子透鏡，須在樣品與第一組電子透鏡間施加約一萬伏特之正電壓，將大約正負 90 度出射之光電子皆收集至投影用電子透鏡，而投影至後端電子能量分析儀之入口狹縫，此投影用電子透鏡也具有可調整放大倍率之功能，如圖 4(b) 所示。

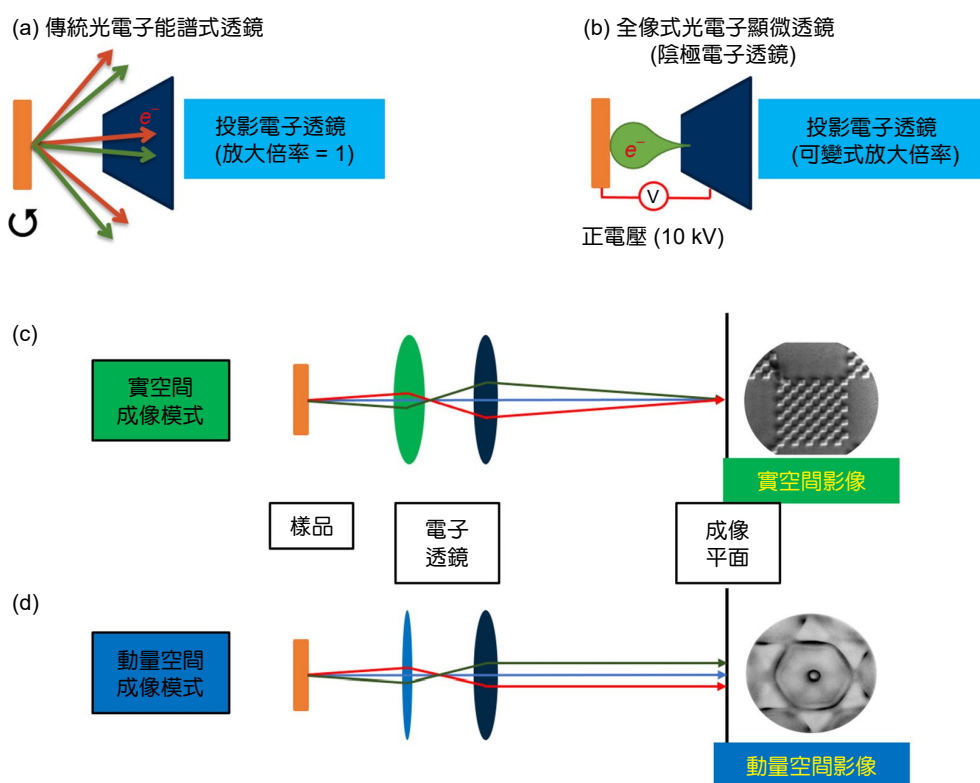


圖 4. 光電子顯微系統中電子透鏡之成像原理。

此全像式光電子顯微系統所配備之投影用電子透鏡組也具有可選擇將實空間影像或動量(角度)空間影像投影至成像平面之功能，如圖 4(c)-(d) 所示。圖 4(c) 說明的是實空間影像成像模式，將樣品上同一位置激發之不同角度之光電子投影至成像平面的同一位置，不同位置之光電子即投影至成像面之不同位置，圖 4(c) 實空間影像的例子為一棋盤格狀之金薄膜，最小的格子之邊長為 1 微米。而動量或角度空間影像成像模式，是將樣品上同一位置激發之不同角度之光電子投影至成像平面的不同位置，如圖 4(d) 所示。而在此模式下，樣品上不同位置所激發出同一出射角度之光電子將被投影至同一位置，因此在動量空間影像中，不同位置即帶有不同的出射角度之資訊，進而可帶有其光電子之動量資訊，因此稱作動量空間影像。圖 4(d) 動量空間影像的例子為一金 (111) 面之電子能帶結構中之費米面。因利用陰極電子透鏡一次將正負 90 度之光電子做投影，此光電子顯微系統之動量空間視野在不需轉動樣品之條件下即可超過第一布理淵區 (Brillouin zone)。

3. X 光光電子能譜技術 (XPS)

利用軟 X 光激發樣品中內層電子後藉由分析躍遷至真空之電子動能即可得到內層電子能譜 (core level spectroscopy) 之元素解析資訊。圖 5(a) 說明的即為光電子能譜之原理，利用光子帶有固定之光子能量 ($h\nu$) 激發位於內層電子能階之電子至真空能階，量測並分析其電子動能 (E_k) 後藉由以下能量守恆原理得到樣品其內層電子束縛能 (E_b) 資訊。不同材料之功函數 (Φ) 為已知之參數。

$$E_k = h\nu - E_b - \Phi \quad (1)$$

圖 5(b) 為一鈷薄膜成長於不同半導體上之光電子能譜，藉由分析鈷 2p 內層電子之能量位置並與文獻中不同鈷的化學組態之能量位置比對，即可獲得鈷薄膜在不同介面中的電子轉移與電子軌域混成等資訊⁽⁴⁾。

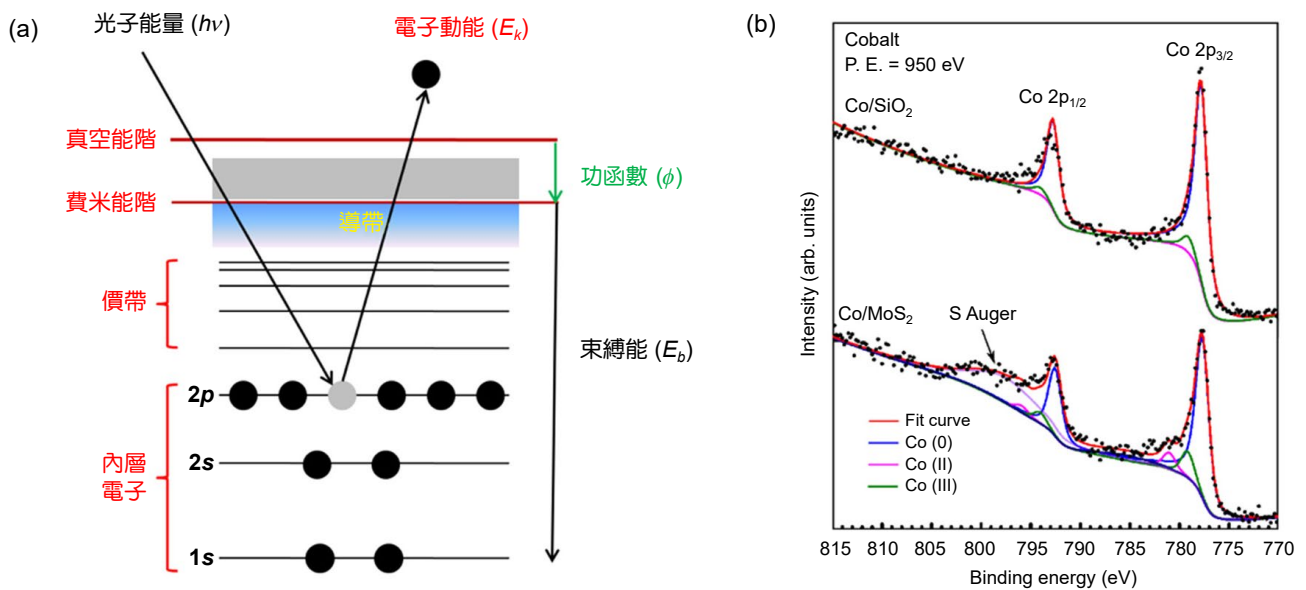


圖 5. (a) X 光光電子能譜原理、以及 (b) 鈷薄膜分別在 SiO₂ 介面與 MoS₂ 介面的光電子能譜⁽⁴⁾。

光電子在材料中之非彈性碰撞平均自由路徑 (inelastic mean free path, IMFP) 與其電子動能有一定之關係。XPS 可以激發出之光電子能量約在 100–1000 eV 區間，探測深度約在 1–2 nm 左右，若要做縱深分析 (depth profile analysis)，需要加上破壞性的離子濺射轟擊。對於不適合做破壞性離子濺射轟擊之結構，軟 X 光源 XPS 就不是一個適當的研究工具。而硬 X 光光電子能譜 (hard X-ray photoemission spectroscopy, HAXPES) 可以提升探測深度到 10 nm 左右，更適合做非破壞性之材料深層研究。

由於硬 X 光可以激發原子內更深層的核電子 (core level electron)，以科技業最重要的元素 Si 為例，藉由 Si 2p ($E_B = 99$ eV) 與 Si 1s ($E_B = 1839$ eV) 軌域的束縛能不同，造成受激發光電子的非彈性碰撞平均自由路徑產生的差異，在同一次的硬 X 光光電子能譜測量結果，將可以同時擷取材料表面與內部的電子結構資訊⁽⁵⁾。

此外藉由探測深度的提升，使得 HAXPES 來進行多層薄膜材料異質中介面效應的研究，特別是對於介面中載子傳輸行為的了解，有很大的幫助。由於二維異質結構中存在許多新穎的材料特性，例如反鐵磁材料和氧化物材料所構成的 LaAlO₃/SrTiO₃ (LAO/STO) 異質結構，此結構是高傳導性二維電子氣 (two dimension electron gas, 2DEG) 系統，但過去侷限於過去軟 X 光光電子能譜探測深度較淺的影響，無法釐清此二維電子氣系統是如何提供額外電子進行傳輸。而在 2009 年由 M. Sing 團隊⁽⁶⁾，利用 HAXPES 量測系統，於科學上第一次確認了來自於 Ti³⁺ 所提供的額外傳導電子產生的電子傳輸行為，實驗人員藉由改變不同樣品的入射角度，可以解析出不同深度光電子的強度縱深分佈；因此當入射光在特定入射角度，所激發的光電子位於 LAO/STO 雙層介面之間時，將可以觀測到其 Ti³⁺ 有最強的訊號，從而解析出存在於 LAO/STO 二維電子氣系統中電子傳輸機制的起源。此外，HAXPES 相較於 XPS 還有兩個優點：一是光子與樣品間之非彈性碰撞機率較低；二是遠離歐傑能譜 (Auger spectra)，不會有和歐傑能譜重疊的問題。由於 HAXPES 具備較高的塊材敏感性 (bulk sensitive)，除了由化學位移進行材料的成分分析外，以及費米能接附近的價帶電子行為外，對於多層的異質結構，將可以獲得更豐富的資訊。

4. 多通道電子自旋解析影像濾鏡

電子自旋之解析技術已發展超過半個世紀，然而一直以來低偵測效率的瓶頸始終無法大幅度的獲得進展。直到近十年來由二維影像式的自旋極化電子散射技術的突破才得已大幅增加偵測效率⁽⁷⁾。自旋偵測效率 (detection efficiency) 可由靈敏值 f_0 (figure of merit, FOM) 量化， $f_0 = \left(\frac{I}{I_0}\right) \times S^2$ ， $\frac{I}{I_0}$ 為反射率， S 是 Sherman 函數用以描述偵測器對電子自旋的敏感度 (spin sensitivity)，而 Sherman 函數可由自旋極化電子之量測而得到的非對稱數 ($A = \frac{I^+ - I^-}{I^+ + I^-}$) 與已知系統之理論電子自旋值 (P) 之比值得知， $S = A/P$ 。

以 1960 年代即開始發展的 Mott 偵測器為例⁽⁸⁾，其原理是利用在質量較重的原子表面 (例如金或是鈷) 做非彈性之庫倫散射 (Coulomb scattering)，便可將一電子束之不同自旋極化的電子散射至原電子束的兩側。電子能量一般來說在 20–100 keV，因此對散射靶材的表面狀況較不敏感，是一個穩定的自旋解析技術，但靈敏值 f_0 極低約 10^{-4} 。1980 年代德國 J. Kirschner 教授以 W (001) 單晶表面的低能量電子繞射 (SP-LEED) 具有自旋解析之現象發展其自旋偵測器⁽⁹⁾，但靈敏值 f_0 只有略微提升，依舊在 10^{-4} 這數量級，且因低能量電子繞射對單晶表面之狀況要求極高，靶材需要頻繁地加熱清潔，頻率為數個小時一次。1990 年代開始有利用磁性薄膜層的表面交換散射 (exchange scattering) 之原理產生自旋極化的電子而

發展其自旋解析技術⁽¹⁰⁾。靶材主要是在 W (001) 表面成長約 20 個原子層厚度的鐵薄膜層 Fe (001) 並吸附 p (1x1) 的氧原子以增加其壽命，靈敏值 f_0 有提升近兩個數量級至約 10^{-2} ，且清理頻率可拉長至數週或數月一次。

以上自旋解析技術皆為單一通道或單一頻譜解析，2010 年左右開始有了突破性的發展，稱多通道自旋解析技術⁽⁷⁾。利用一自旋極化電子反射鏡將二維電子影像訊號經由自旋極化散射而產生二維自旋極化電子影像。圖 6 中，來源的二維電子影像中不同位置之電子先經過一電子透鏡轉化為數組平行電子束，這些平行電子束即經過一 Au/Ir (100) 表面各自產生繞射，而其 (0,0) 繞射之平行電子束再經過另一組電子透鏡轉化回二維影像，來源影像中二維空間資訊即反應在各平行電子束入射單晶表面之微小角度變化，而自旋之對比來源為低能量電子在非磁性表面因 Au/Ir (100) 表面電子軌道耦合 (spin-orbit coupling) 現象較強因而不同的電子自旋方向感受到不同的散射勢能而造成不同的散射強度，因此來源影像的電子自旋極化分佈便呈現於散射後二維影像中的強度分佈。此技術最大的突破即從單一通道解析升級為多通道解析，因此有效靈敏值 F_{2D} (Effective FOM) 即為前述單一通道靈敏值 f_0 乘以通道數目 (N)， $F_{2D} = f_0 \times N$ 。以文獻⁽⁷⁾ 為例，二維通道數目 (N) 為 3800，單一通道靈敏值為 2.1×10^{-3} ，因此有效靈敏值 $F_{2D} = 8.0$ 。此為 Mott 偵測器的 8×10^4 倍。因此，此多通道自旋解析技術可大幅減少自旋解析量測之檢測時間。對未來自旋電子元件之發展提供巨大的幫助。

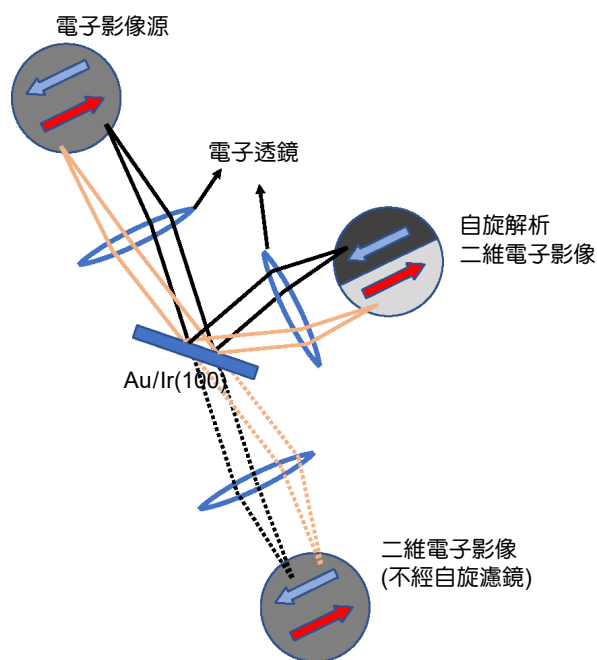


圖 6. 電子自旋極化解析影像之技術原理說明。

五、結論

表 1 整理本文介紹之各項 X 光光電子能譜技術，藉由不同 X 光能譜技術所獲得的資訊，對於新穎半導體材料的電子結構可以提供許多更深入的理解，對於材料本身的應用潛力給予正確的評估，面對競爭日益激烈的環境，有利於加速研發人員的開發進程。

表 1. 各種 X 光光電子能譜技術之原理與優缺點。

	原理	優點	限制
軟 X 光光電子能譜術 (XPS)	分析軟 X 光激發之內層電子能譜	樣品表面元素解析	表面敏感，探測深度有限
硬 X 光光電子能譜術 (HAXPES)	分析硬 X 光激發之內層電子能譜	具有塊材敏感與深層解析之能力	塊材敏感，表面訊號貢獻有限
角解析光電子能譜術 (ARPES)	解析價電子帶之光電子能譜，以解析材料完整的能帶結構	利用高能量與動量解析能力直接取得樣品電子結構	表面敏感，探測深度有限，樣品結晶性要求高
軟 X 光光電子能譜顯微術 (PRINS)	利用電子透鏡收集實空間與動量空間之光電子影像	具有空間解析能力之光電子能譜術，適用於具有奈米尺度空間侷限性樣品	使用陰極電子透鏡，樣品表面需具有良好導電度與平整度

參考文獻

1. M. D. Siao, *et al.*, *Nature Communication* **9**, 1442 (2018).
2. Y.S. Chang, *et al.*, *Nano Energy* **84**, 105922 (2021).
3. T.-H. Chuang, *et al.*, *J. Synchrotron Rad.* **31**, 195 (2024).
4. C.-I Lu, *et al.*, *Nanoscale Horiz.*, **5** 1058 (2020).
5. C. Weiland, *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. A* **34**, 030801 (2016).
6. M. Sing, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 176805 (2009).
7. C. Tusche, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 032505 (2011).
8. J.V. Klinken, *Nucl. Phys.* **75**, 161 (1966).
9. J. Kirschner, *Polarized Electrons at Surfaces Springer Tracts in Modern Physics*, vol. **106**, Springer-Verlag, Berlin (1985).
10. T. Okuda, *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 123117 (2008).

作者簡介

鄭澄懋先生為國立清華大學物理研究所博士，現為國家同步輻射研究中心研究員兼科學研究組組長，國立陽明交通大學電子物理系和國立中山大學物理系合聘教授。

Cheng-Maw Cheng received his Ph.D. from the Department of Physics at National Tsing-Hua University. He is currently a Scientist and the Scientific Research Division Head of National Synchrotron Radiation Research Center. He is also a jointly Appointed Professor at Department of Electrophysics, National Yang Ming Chiao Tung University. and Department of Physics, National Sun Yat-sen University..

莊子弘先生為德國馬丁路德哈勒維騰堡大學博士，現為國家同步輻射研究中心助研究員。

Tzu-Hung Chuang received his Ph.D. in Physics at Martin-Luther-University Halle-Wittenberg in Germany. He is currently an Assistant Research Scientist at the National Synchrotron Radiation Research Center.

莊霽于先生為國立成功大學物理研究所博士，現為國家同步輻射研究中心助研究員。

Pei-Yu Chuang received his Ph.D. in Physics from National Cheng Kung University. He is currently an Assistant Research Scientist at National Synchrotron Radiation Research Center.