

### 1.3.2 H : Si(100)-3x1

從 1985 年 Chabal 和 Raghavachari 利用 LEED (低能電子繞射技術) 找到 H : Si(100)的新結構- H : Si(100)-3x1 後 [4]，之後就有一些人投入相關的研究 [4][5][6]。從 Northrup 中寫的論文中 [6] 算出 H : Si(100)-2x1、3x1、1x1 等 H-Si-H 的鍵角，如圖 1.3.4，從圖 1.3.4 (c) 中我們可以知道本來 Si-H-Si 鍵角在 3x1 區域上 dihydride (一個矽原子接兩個氫原子) 是 109°，在圖中 1x1 區域中的 dihydride 會減小成 102°。同時 Northrup 利用 first-principles total energy calculations 算出 canted 1x1 dihydride 比 symmetric 1x1 dihydride 能量更低，而容易形成 trihydride。所以此時的蝕刻將會比 3x1 容易得多，如圖 1.3.5。

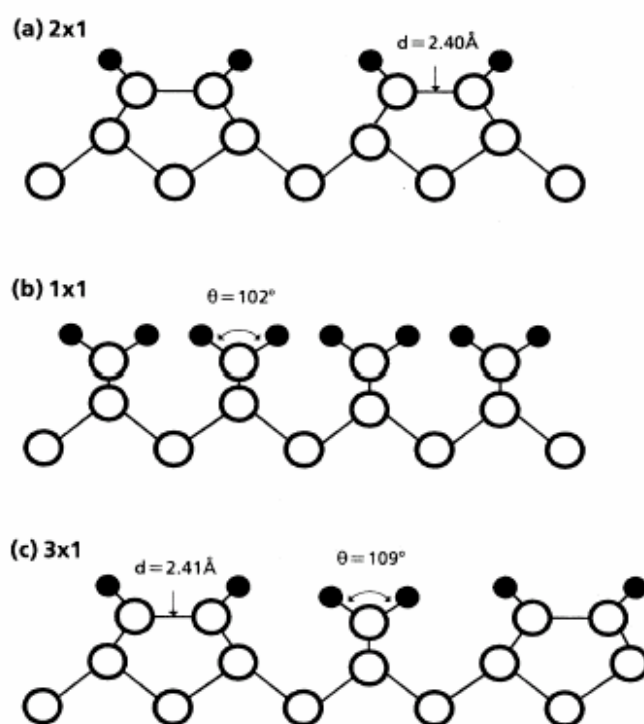


圖 1.3.4 (a) H : Si(100)-2x1 monohydride (一個矽原子接一個氫原子)、(b) H : Si(100)-1x1、(c) H : Si(100)-3x1

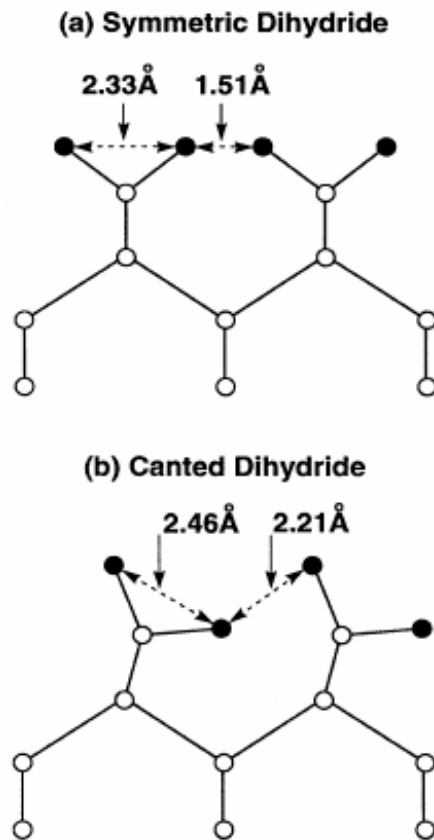
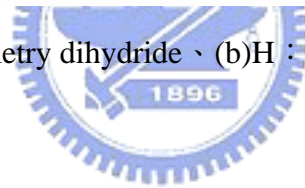


圖 1.3.5 (a)Si(100)-1×1 symmetry dihydride、(b)H : Si(100)-1×1 canted dihydride。



### 1.3.3 H : Si(100)-2×1 to 3×1

科學家對於 H : Si(100)-3×1 的結構已經有認識跟了解後，但接踵而來的問題即是，H : Si(100)-3×1 與 2×1 彼此間的相變化是由怎樣的機制造成？Qin 和 Norton 對於 2×1 至 3×1 的相變化做了一些實驗[7]，他們提到 2×1 區域到 3×1 區域相變化的過程中會有短暫的 1×1 區域出現的情況，並出現 antiphase boundaries 2×1 區域，這是由於新形成的 2×1 dimer 與舊的 dimer 差了一個原子晶格的距離，這也就是為什麼會產生 antiphase boundaries (反相邊界) 的原因，如圖 1.3.6 所示。同時 Qin and Norton 發現到起初 3×1 區域形成包含了一對對氫氣的吸附與再結合脫附的氫氣，而且非等向性 3×1 區域的成長會延著 dimer row 的方向成長，同時在大量曝氫的情況下會產生蝕刻現象。

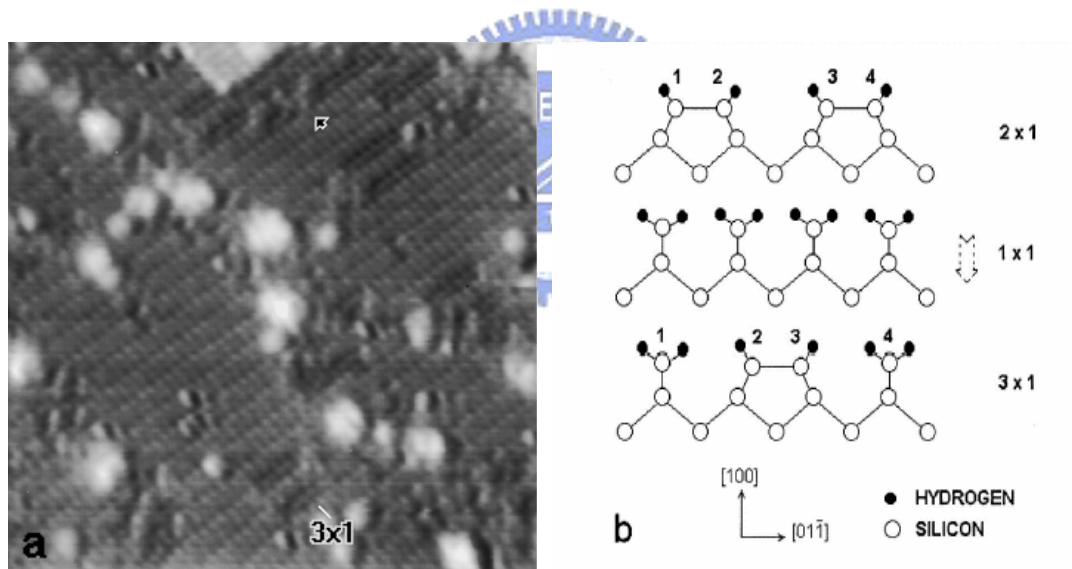


圖 1.3.6 (a)圖形大小  $20 \times 20 \text{nm}^2$ ，在圖中出現了 antiphase boundaries H : Si(100)-2×1；(b)圖像說明 3×1 to 2×1 phase transition。 [7]

### 1.3.4 H : Si(100)-vacancy

另一個重要課題即是有關於表面原子的蝕刻現象，在H : Si(100)-2×1 表面上吸附氫氣除了會造成相變化之外，同時對表面也會造成蝕刻[7][8][9][10]。在Jo 與Kang的論文[9]，利用TPD (temperature-programmed-desorption) 的實驗方式發現當樣品表面的溫度( $T_s$ )在 460 K~600 K不同的溫度點中持續曝氫後，發現到氫的吸附所造成的蝕刻會導致樣品表面的粗糙(roughness)，如圖 1.3.7 示，從TPD的譜線中可以明顯看到虛線代表的是 $\text{SiH}_4$  ( $\text{SiH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_4$  (g))的出現，也表示樣品表面蝕刻的出現。另一個驗證的證據即是Maeng and Kim所提出的[10]，方法是把樣品固定在 460 K的溫度中，同時在樣品Si(100)面上曝大量的氫，利用STM觀察表面上的結構變化，如圖 1.3.8。圖(A)到圖(B)分別是曝 3000L以及 50000L的影像，圖中比較亮的dimer row，比較暗的是dihydride row，從兩圖中的比較中可以得知道(B)圖出現的黑色區域即是蝕刻掉的部份，而且在  $1 \times 1$  區域的地方特別容易蝕刻，同時比較H : Si(100) $3 \times 1$  dihydride中可以發現到dihydride在  $1 \times 1$  區域蝕刻的機會大於  $3 \times 1$  區域上面的。而且在antiphase boundary的蝕刻機會並不會如預期的特別高[7]。

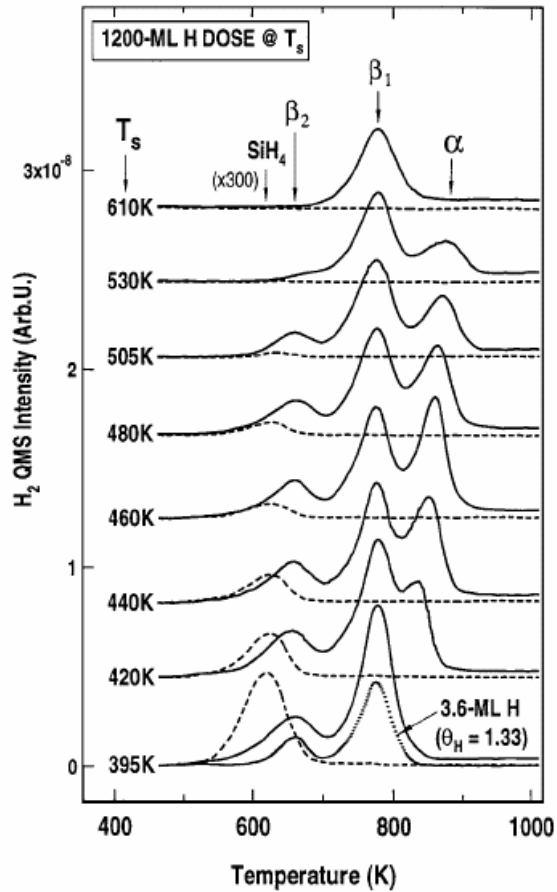


圖 1.3.7 Si (100)曝 1200-ML TPD的圖， $H_2$ (實線) and  $SiH_4$ (虛線)，從 395 K~600 K 中虛線的出現即代表產生 $SiH_4$ ，也就是代表表面蝕刻的產生[9]。

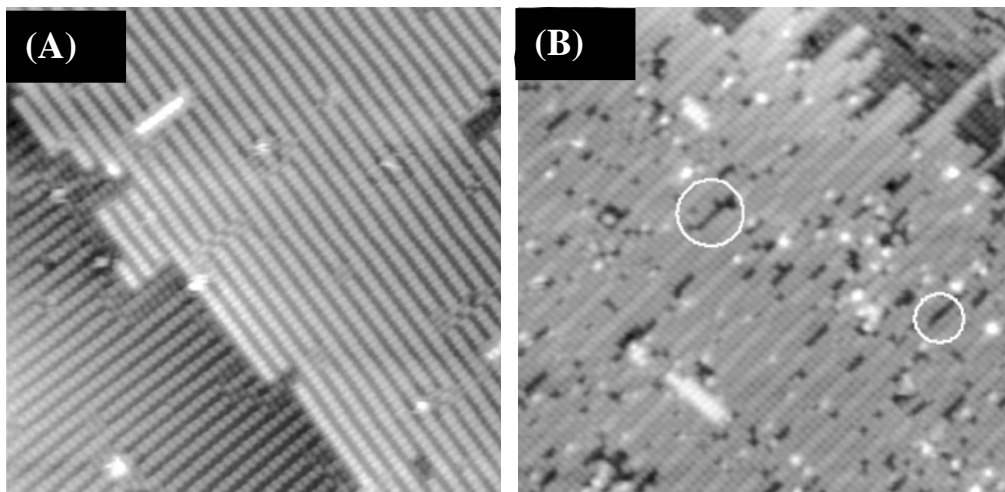


圖 1.3.8 (A)(B)為STM影像，樣品偏壓-1.6V，大小為  $25 \times 25 \text{ nm}^2$ ，分別在固定 460 K的樣品Si(100)溫度上曝(A)3000L；(B)50000L，[10]。

### 1.3.5 H : Si(100)-3×1 to 2×1 理論計算

對於 H : Si(100)-3×1 to 2×1 的相變化以及其氫氣如何脫附的動力學機制一直是個謎團，所以一些科學家就嘗試解開此問題[11][12][13]，Chen 提出一個可能的 3×1phase 至 2×1phase 最初可能改變的機制[11]，如圖 1.3.9 所示。從圖中可以注意到氫原子從 dihydride 上結合脫附，之後產生  $\sigma$ -bond migration，而後生成 monohydride dimer。而 Chen 另一篇論文[13]中提到 3x1 表面結構會從 DMD (dihydride-monohydride-dihydride) 轉變成 MM (monohydride-monohydride) 兩個 2×1dimer 並列，並提出 3×1 至 2×1 氫原子最初的幾種可能脫附方式，如圖 1.3.10 所示。從圖中能量的觀點來看氫氣最有可能脫附的情況是 a、b 兩種。a 是指氫氣從 dihydride 的地方脫附，這種脫附方式稱作”bare Si atom”路徑脫附；另一種從 monohydride 的地方脫附，這種脫附方式稱作”bare dimer”路徑脫附。同時他利用 STM 探針電子激發的方法來探測局部表面結構的變化，發現到表面會有 DM 轉 MD 的現象，如圖 1.3.11。



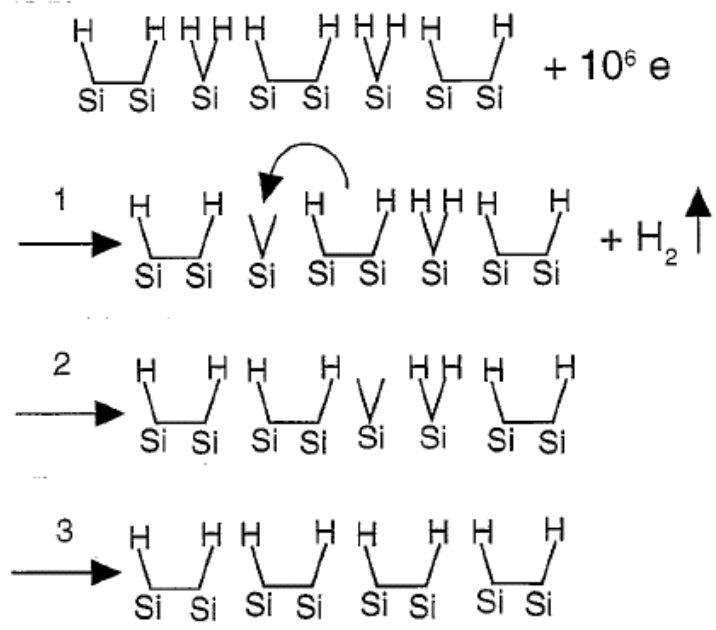


圖 1.3.9 可能 3x1 phase 至 2x1 phase 的最初相變化的機制[11]。

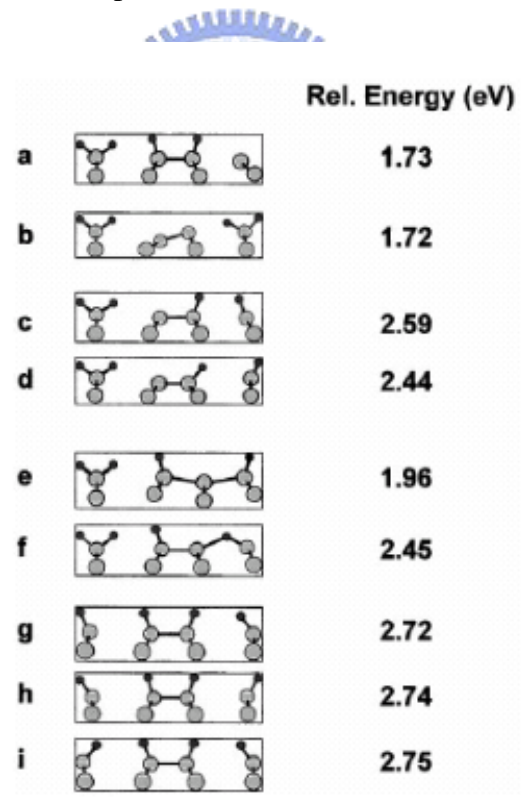


圖 1.3.10 最初可能 3x1 至 2x1 氫氣脫附的方式，旁邊的能量是相對於 2x1 phase 的能量[11]。

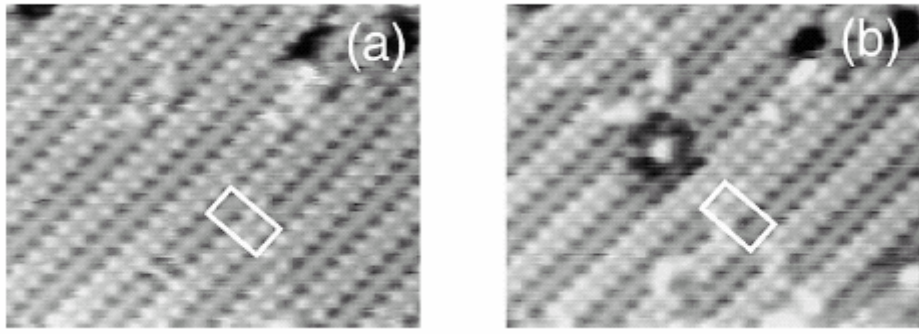


圖 1.3.11 為 STM 影像，(a)(b)分別為利用 STM 探針電子激發前後的變化，從方框所圈處可以看到 dihydride 與 dimer 交換。

