

第三章 實驗結果與分析

3.1 H : Si(100)-3x1 至 2x1 起初變化

3.1.1 H : Si(100)-2x1 成長模式

當我們把樣品H : Si(100)-3x1 樣品在 1.1×10^{-10} torr真空腔體氣壓下加熱到 583 K的溫度下，樣品表面上的氫氣會開始擴散或結合成氫氣脫附，表面上的 3x1 結構也會慢慢開始變化成 2x1 結構。圖 3.1.1 為未加熱的 3x1 結構圖。我們可以看到dimer row(比較亮的一排)與dihydride row(比較暗的一排)成一個規律的 3x1 結構排列。當我們把樣品加熱到 583 K時，我們開始發現表面結構產生改變，如圖 3.1.2 中所示。在圖中我們可以看到 2x1 結構已經開始擴張生長，相對上 3x1 結構已經開始減小。從圖中，我們可以分三種起初成長模式來探討：type A，type B，以及type C。

3.1.2 Type A , type B , 以及 type C

在 2×1 結構開始成長時, 我們很好奇的是表面 3×1 結構氫原子與矽原子之間的如何交互作用進而產生結構上的改變。我們從圖 3.1.2 中可以觀察到三種模式。第一種Type A的特徵是會形成中文「凸」字型。其中仔細的結構可以從圖 3.1.3(B) 可以看出來兩個dihydride row邊界產生dimer row。從圖 3.1.3(C)黑色圈選的地方所示模擬在一個two dihydride (SiH_2) unit的地方, 每一個two dihydride地方總共擁有四個氫原子, 分別鍵結在兩個H-Si-H上, 於是相變成圖 3.1.3(D)黑色圈選地方所示monohydride (SiH)₂ unit總共鍵結兩個氫原子。那兩個氫原子結合成($\text{H}+\text{H} \rightarrow \text{H}_2$)到底是從那裡脫附的? 有兩種可能: 一是兩個皆從同一個dihydride結構上結合脫附跑掉, 另一種可能是兩個dihydride各提供一個氫原子結合脫附跑掉, 後面章節繼續會討論結構鍵結的問題。另一種相等類型是發生在two dihydride row上生成 2×1 結構, 會形成兩列dimer並排的現象。如圖 3.1.4 可以得知在two dihydride row上的氫氣特別容易脫附, 所以可以知道在此環境下的氫氣受到旁邊結構相互擠壓的情況下, 而造成脫附。我們統計了一個數據有關在 40 nm^2 1×1 區域樣品表面上隨加熱時間的變化與H: Si(100)- 3×1 、 2×1 區域做個比較, 如圖 3.1.5。從圖中看到起初加熱 583 K 4.5 時two dihydride區域迅速減小, 相對應 2×1 區域迅速增加。所以可以證實氫氣會從 1×1 區域上脫附, 並產生dimer。

第二種類型是Type B, 這是從一個典型的 3×1 unit結構演變而成兩對dimer並排的結構, 通常發生區域在 3×1 區域之間, 如圖 3.1.6 所示。圖 3.1.6(A)為尚未加熱前基本的 3×1 STM影像圖、(B)為加熱後 4.5 小時所觀察的STM影像圖; (C)(D)各為模擬(A)(B)兩圖。從圖 3.1.6(C)(D)中黑色方框所圍起來的地方, 可知正巧是由一個 3×1 unit 跑掉兩個氫原子而後產生兩個dimer, 如同Type A一樣好奇的是, 氫原子是從那裡結合成氫氣跑掉? 有幾種可能, 一種是兩個氫原子皆從dihydride(SiH_2)上直接跑掉、或是兩個氫氣皆從monohydride(SiH)₂unit跑掉、最後一種是dihydride跟monohydride皆提供一個氫原子結合成氫氣跑掉。無論從那裡跑掉

氫原子，留下來H原子與Si的再鍵結是如何產生兩個 2×1 結構是很令人好奇。在此先不談及，後面有一個章結會討論結構鍵結轉變的問題。

第三種是type C，如圖 3.1.7 所示。它的特徵是monohydride(SiH)₂ unit與dihydride(SiH_2)之間互換，同時這種類型相對於其他類型也是最可能發生的，而且有可能發展成type B或是直接產生更多type C row。從圖 3.1.7 中(A)至(B)黑色所圈選的地方中可以看到dimer row中一個monohydride(SiH)₂ unit轉而靠到另一條dimer row，進而聚集在一起產生 2×1 區域擴張，產生像英文字母「V」字型。從圖 3.1.7(C)(D)模擬圖可以知道monohydride(SiH)₂ unit 上的 σ -bond shift現象，從D(dihydride)M(monohydride)轉變成MD的現象中表面上氫原子總數雖然並沒有減小，但是它產生了兩個彼此間排斥力較強的dihydride (SiH_2)聚集，如圖 3.1.7(D)所示，此張力較強的部份極易造成如type A的氫氣脫附，進而造成像type B的結構。此種結構轉變的部份在之後章結會詳討之。



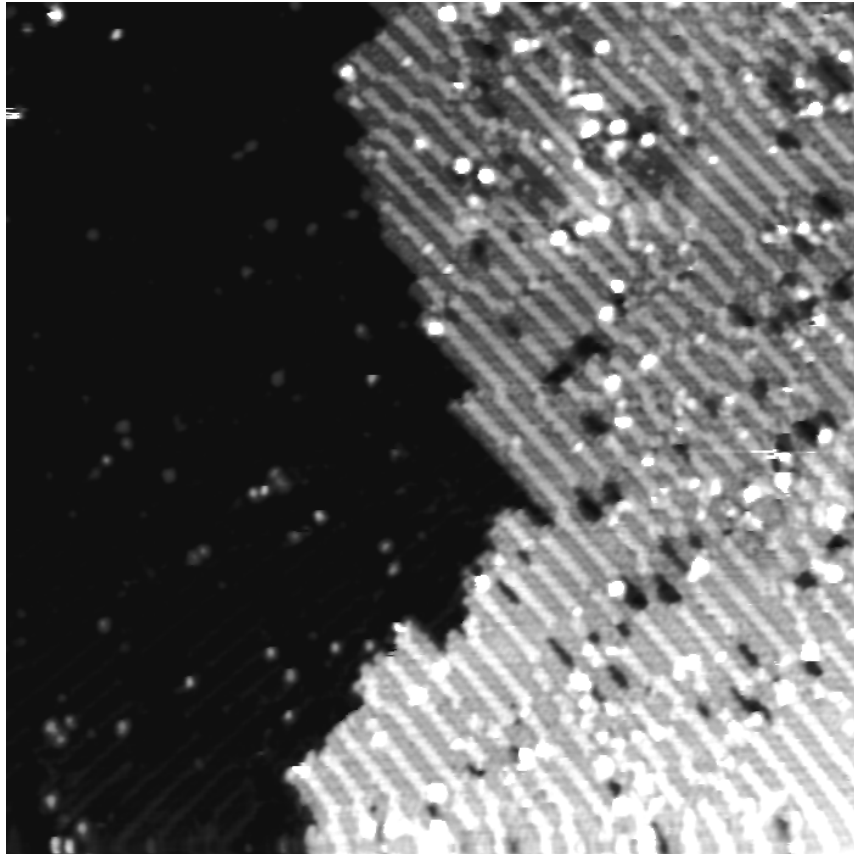
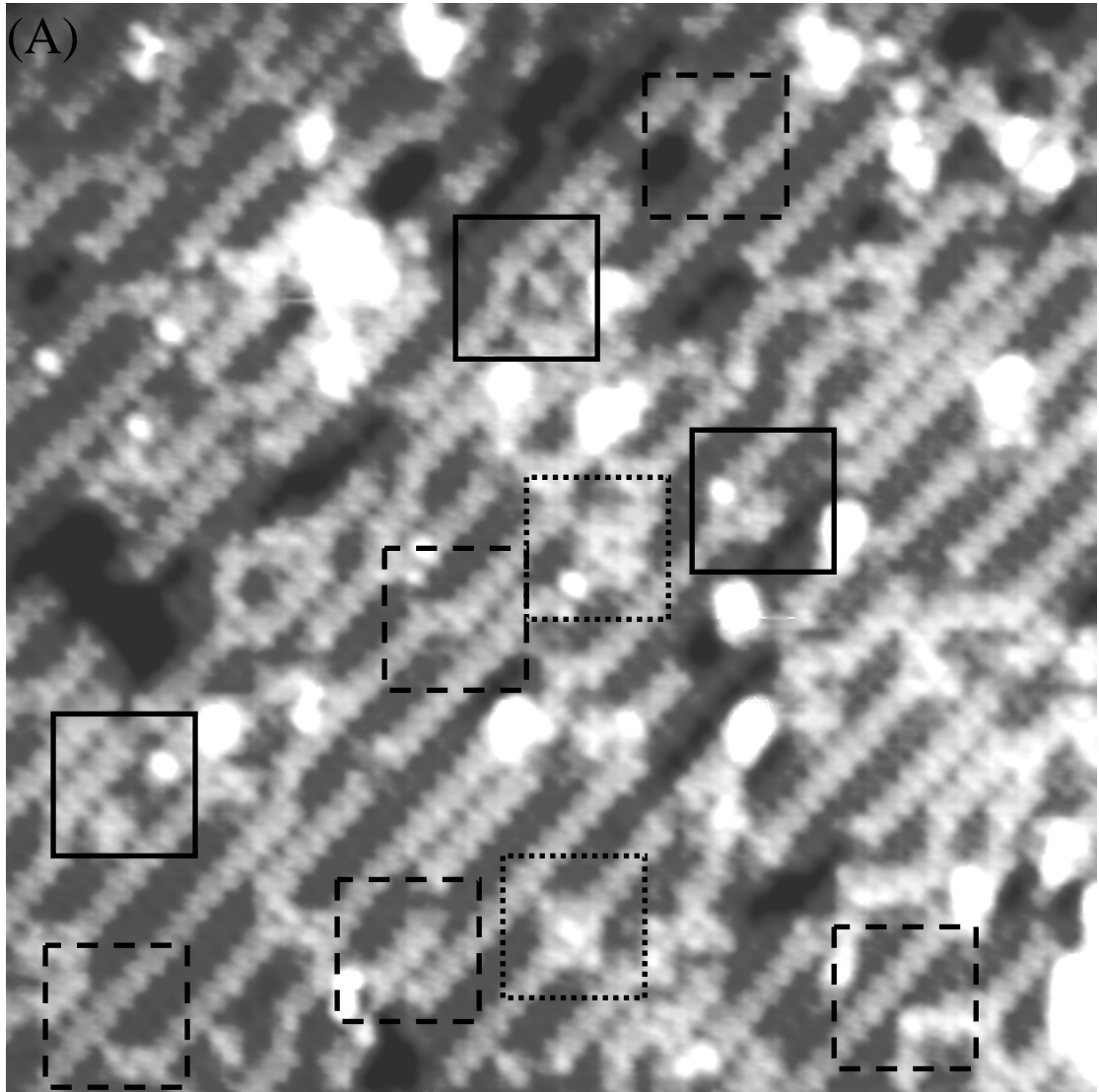


圖 3.1.1 尚未加熱前H : Si(100)-3×1 的STM影像。樣品大小為 $40 \times 40 \text{ nm}^2$ ，樣品偏壓為 2.36 V。從此圖可以清楚看到 dimer 與 dihydride 成一個規律的 3x1 排列結構。



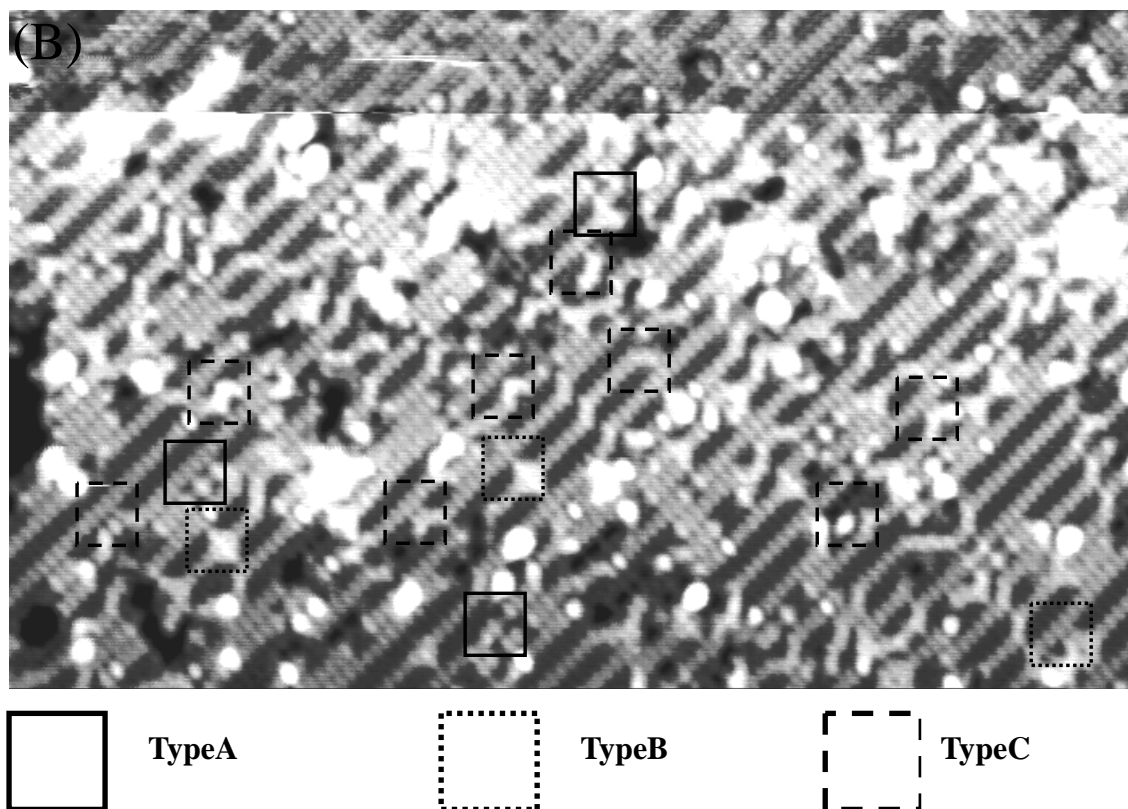
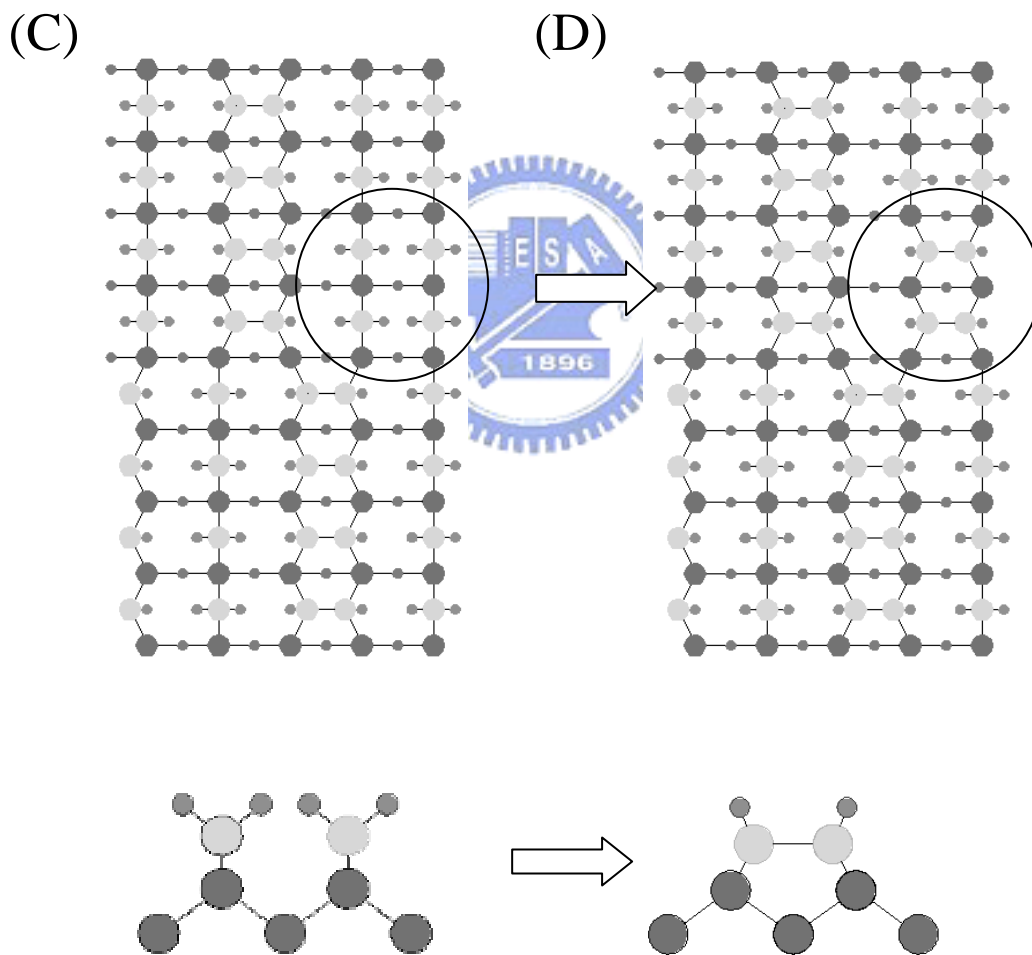
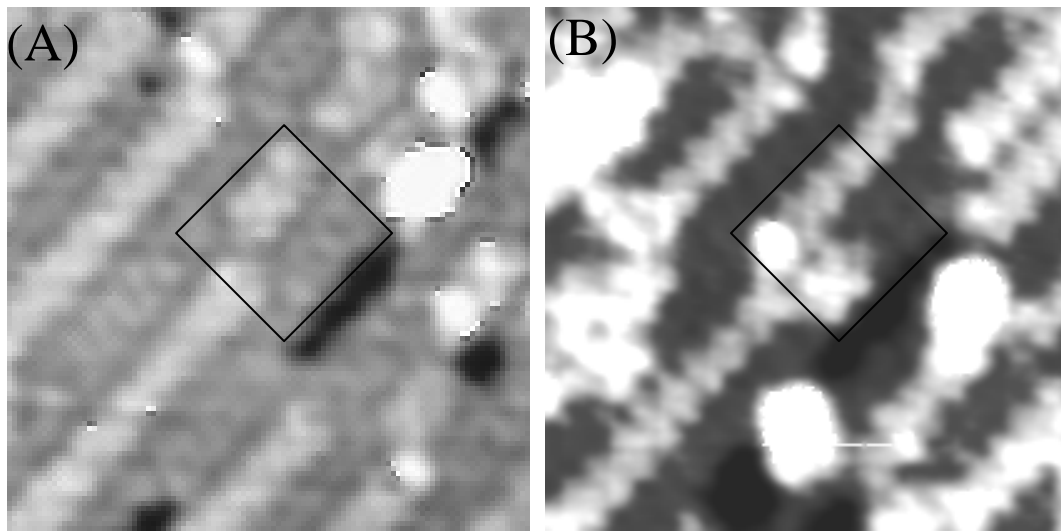


圖 3.1.2 H : Si(100)-3x1 樣品加熱 583 K 4.5 hours 的 STM 影像，樣品大小為 (A) $20 \times 20 \text{ nm}^2$ 、(B) $40 \times 25 \text{ nm}^2$ ，sample bias 皆為 2.36 V。從此圖可以得知看到起初成長狀態，細分為三種，分別為 type A、type B 以及 type C。Type A 的特徵是會形成中文「凸」字型，通常發生在 antiphase boundaries 邊界上，以及在兩個 dihydride 產生 dimer；Type B 的特徵是菱形的形狀，通常發生在 $3 \times 1 \text{ row}$ 中間；type C 的特徵是「V」字型。



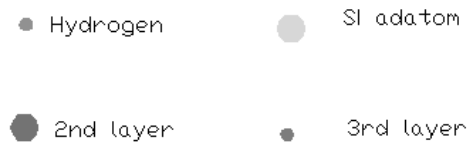


圖 3.1.3 (A)尚未加熱前STM影像， 6 nm^2 ，樣品偏壓為 2.36 V 。(B)為加熱 583 K 4.5 hours 後STM影像， $6 \times 6 \text{ nm}^2$ ，樣品偏壓為 2.36 V 。(C)(D)各為模擬(A)(B)圖之原子排列。從(A)至(B)圈選出可能發生改變的區域，(C)(D)圖以黑色圈選地方為模擬(A)(B)黑色圈選範圍。

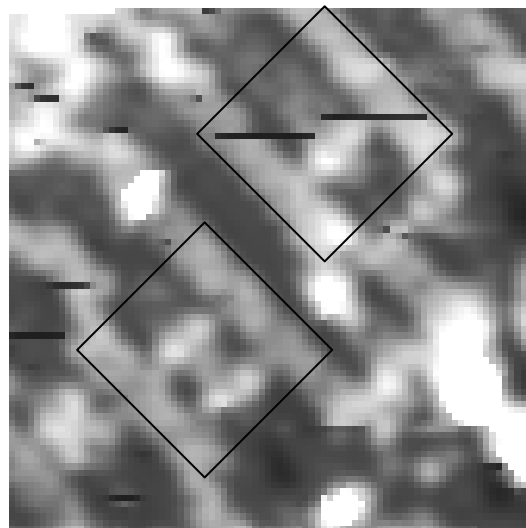


圖 3.1.4 為已加熱到 573 K ，尚未加熱到 583 K 的STM影像，大小為 $6 \times 6 \text{ nm}^2$ ，樣品偏壓 2.18 V 。從圈選的地方可以知道，在 1×1 區域的結構中特別容易發生相變。

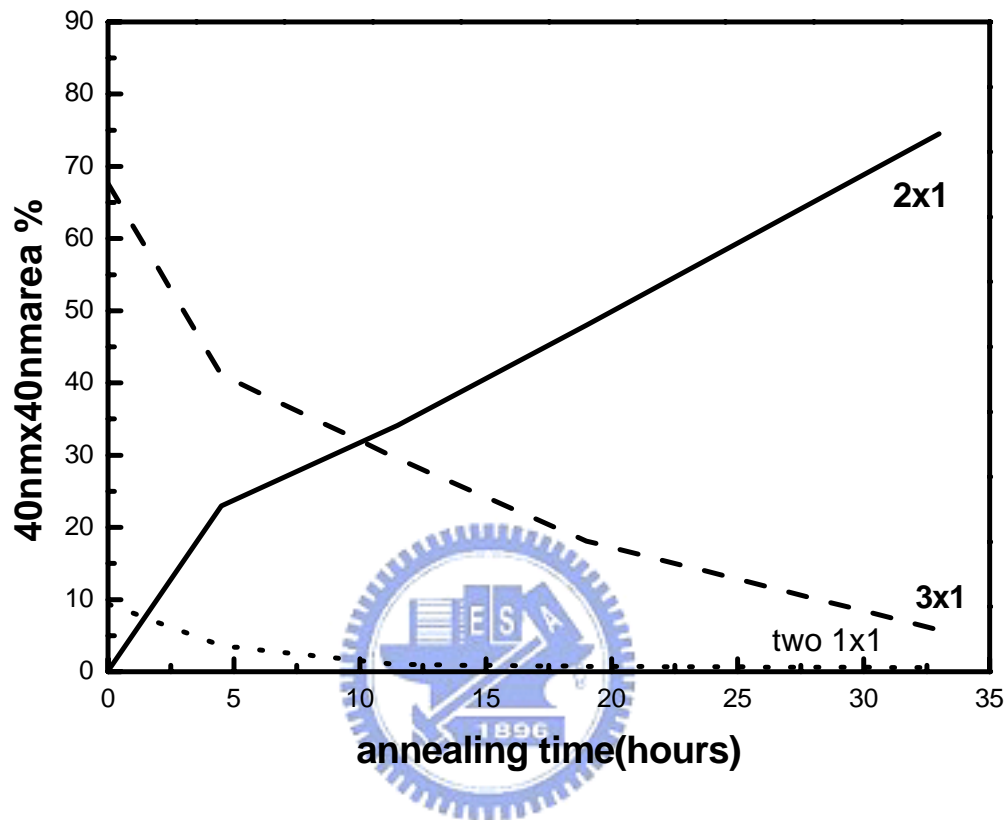


圖 3.1.5 在 583 K 加熱時間與在 $40 \times 40 \text{ nm}^2$ 樣品上 2x1 區域，3x1 區域，還有 two 1x1 區域所占面積比的關係，從圖中可以看到 1x1 在 4.5 小時迅速減小，相對上 3x1 區域減少，2x1 區域增加。

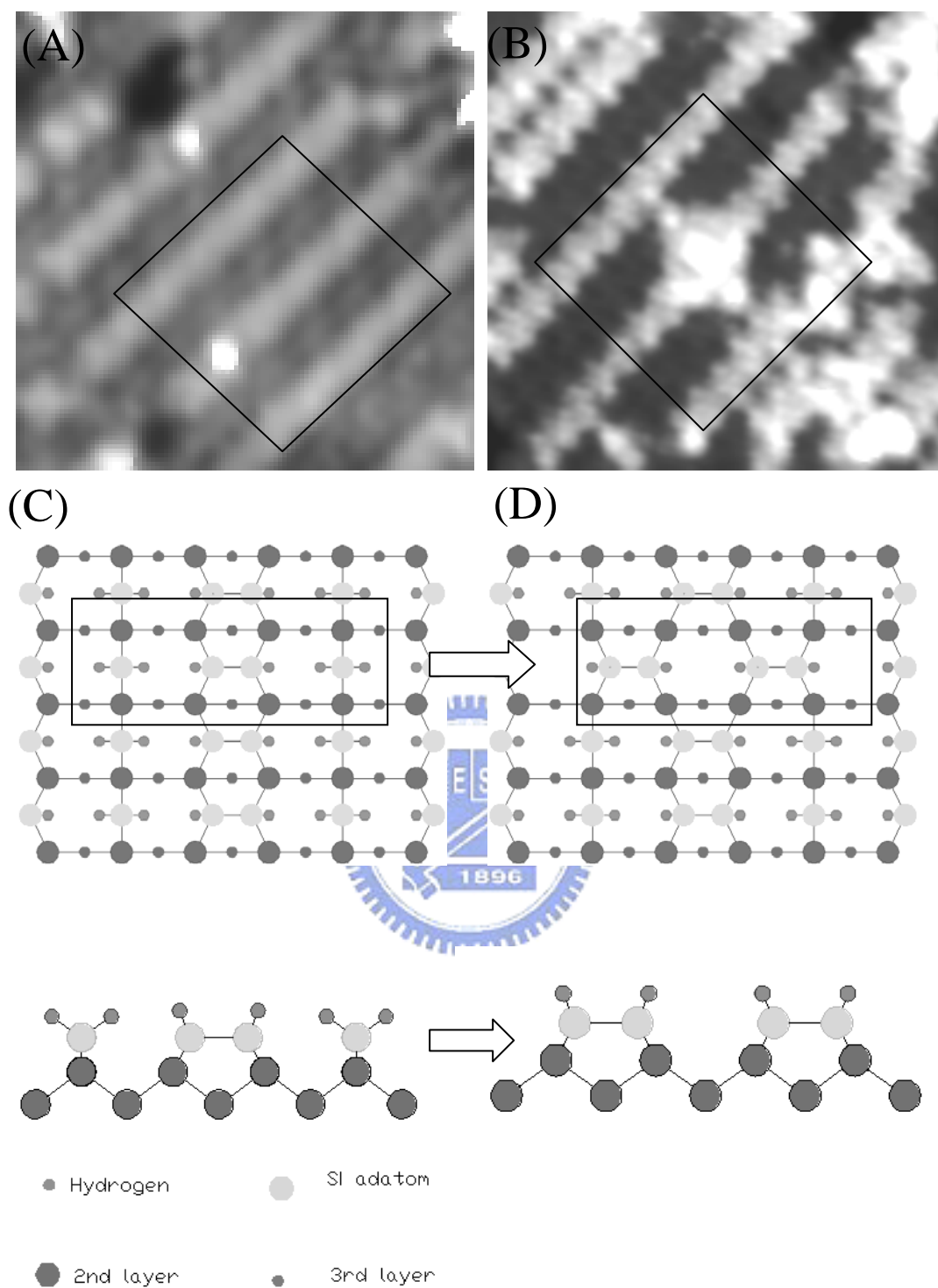


圖 3.1.6 (A)為未加熱前STM影像， $6 \times 6 \text{ nm}^2$ ，樣品偏壓為 2.36 V。(B)為加熱 583 K 4.5hours後STM影像， $6 \times 6 \text{ nm}^2$ ，樣品偏壓為 2.36 V。(C)(D)各為模擬(A)(B)圖之原子排列。從(A)至(B)圈選出可能發生改變的區域，(C)(D)圖以黑色圈選地方為模擬(A)(B)黑色圈選範圍。我們可以看到一個 3×1 單元轉成兩個 2×1 並排。

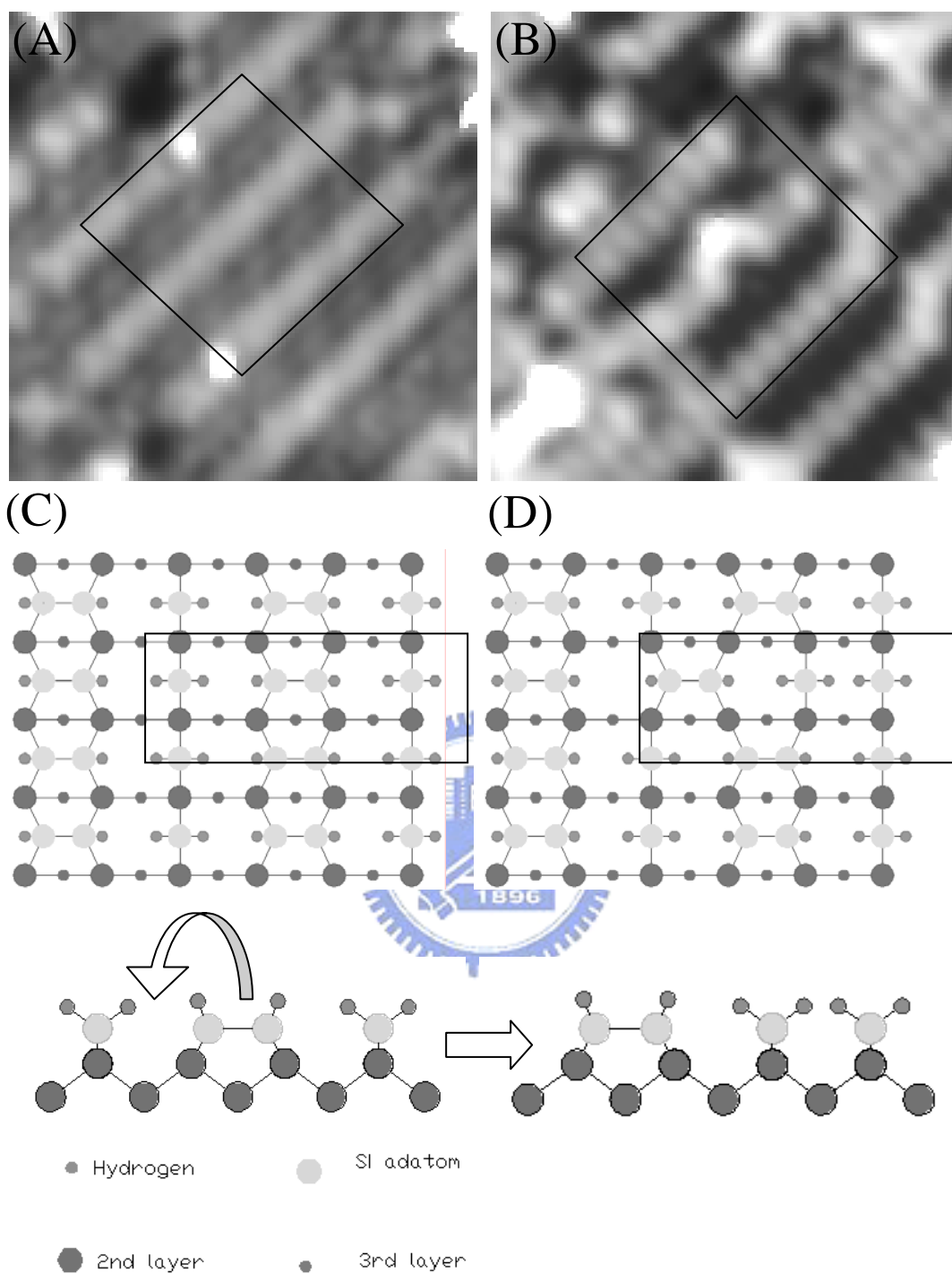


圖 3.1.7 (A)為未加熱前STM影像， $6 \times 6 \text{ nm}^2$ ，樣品偏壓為 2.36 V。(B)為加熱 583 K 4.5hours後STM影像， $6 \times 6 \text{ nm}^2$ ，樣品偏壓為 2.36 V。(C)(D)各為模擬(A)(B)圖之原子排列。從(A)至(B)圈選出可能發生改變的區域，(C)(D)圖以黑色圈選地方為模擬(A)(B)黑色圈選範圍。從圖中可以明顯看到DM至MD的現象，與 σ -bond shift現象，進而產生「V」字型，及一對dihydride (SiH_2)產生並排。

3.2 Type A , Type B , Type C 的成長 2×1 區域模式

3.2.1 Type A 成長 2×1 區域模式

在 type A 中，可以發現兩個 dihydride 會形成一個 dimer，那之後是如何發生連鎖反應進而造成 2×1 區域的擴張，從圖 3.2.1(B)中我們可以比較得知，two dihydride row 上會隨機生成一個 dimer，這樣的產生會讓 1×1 區域分裂。從圖 3.2.2(A)也可以看得出來，在 4.5 小時時，1×1 區域數量增加，但在圖 3.2.2(B)中 1×1 區域的平均面積卻是減小的，但是如果是隨機增加的，1×1 區域數量至少會產生兩倍，但從圖中卻沒有這種現象，這是由於有些小區域的 two dihydrie 結構已經全部變成 dimer row 與一些在邊界開始形成 2×1 區域的關係，如圖 3.1.3(B)。現在詳細從圖 3.2.1 來看，(A)圖示為加熱前 two dihydride row，當開始相變時，就可能像圖 3.1.3(B)在邊界生成或是圖 3.2.1(B)在 row 上面隨機生成，而後就開始結合成一條 dimer row，如圖 3.2.1(C)(D)，而生成 2×1 區域。

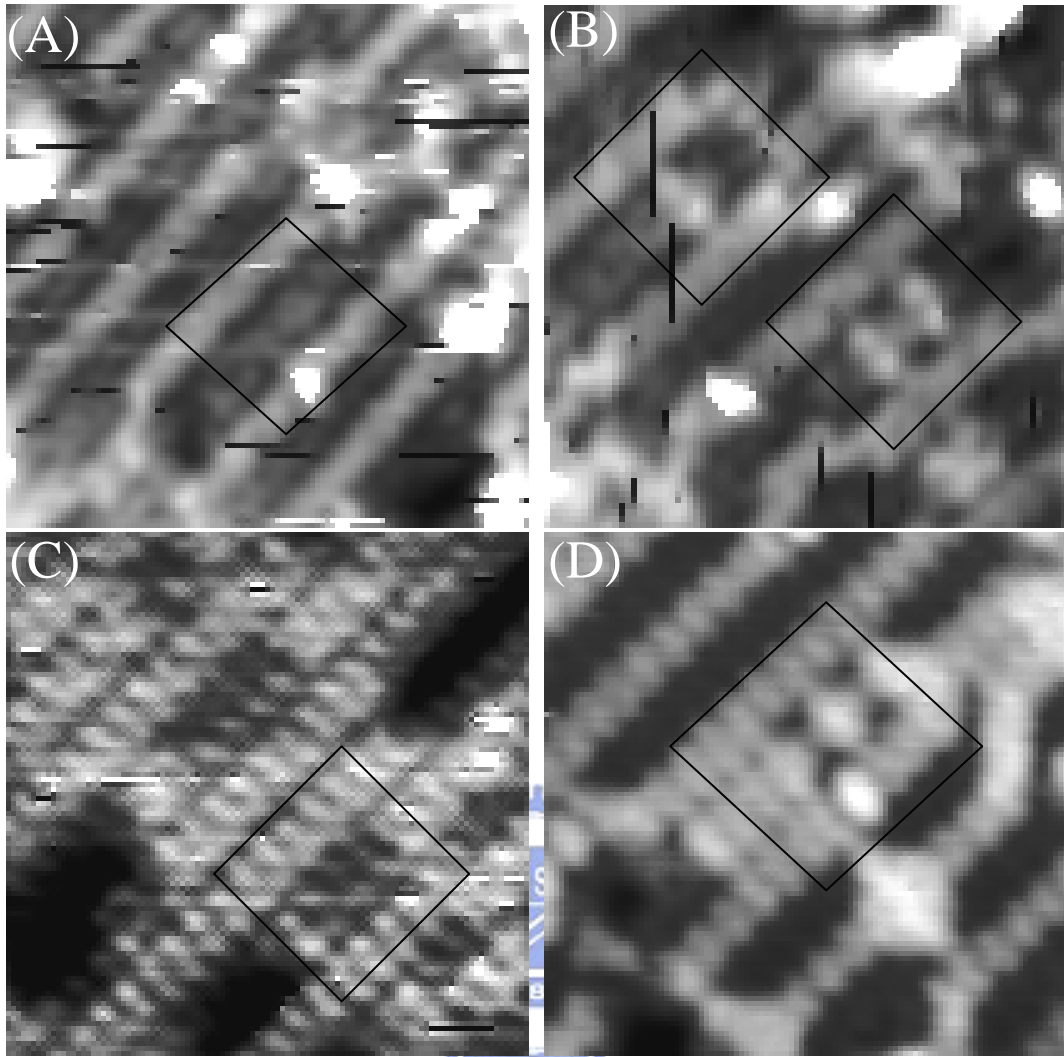
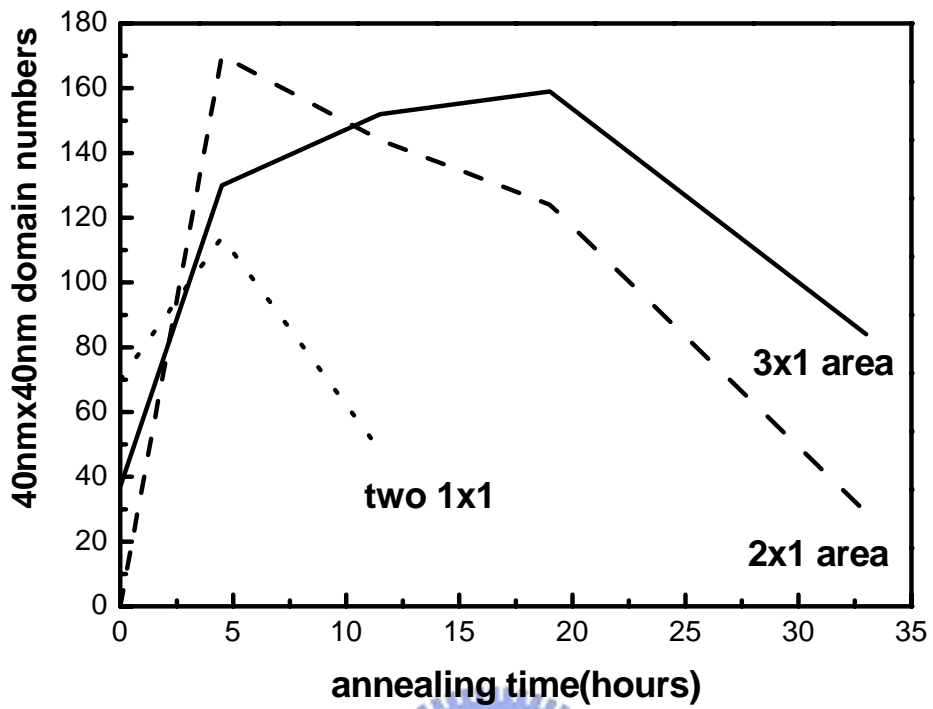


圖 3.2.1 (A)(B)(C)(D)皆為 $6 \times 6 \text{ nm}^2$, 2.36 V 之STM影像，(A)為未加熱前(B)(C)(D)為加熱後two dihydride的影像變化。

(A)



(B)

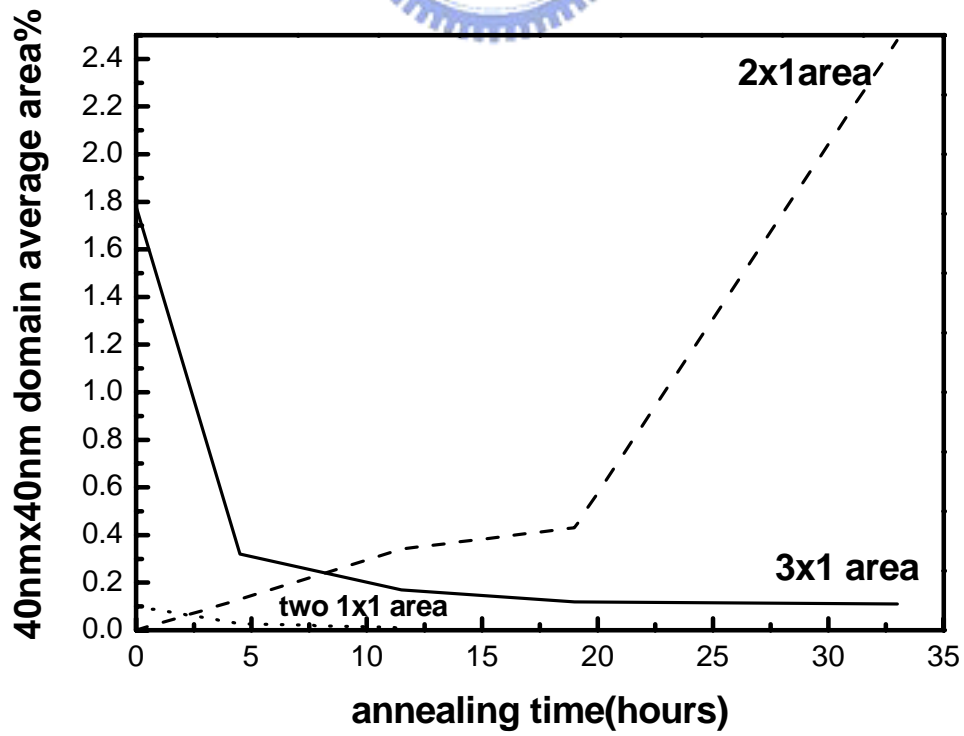


圖 3.2.2(A)縱軸為各種區域個數總合對應橫軸為加熱 583 K 時間，計算樣品大小為 $40 \times 40 \text{ nm}^2$ 。(B)縱軸為各個區域平均所占 $40 \times 40 \text{ nm}^2$ 面積比率對橫軸是加熱樣品到 583 K 時間的長度。



3.2.2 Type B 成長 2×1 區域模式

理論上由一個 3×1 unit DMD(dihydride-monohydride-dihydride)轉變成兩條 dimer(MM)的模式，已經在之前的文獻探討中研究過，但卻無實驗數據可以驗證，所以從 type B 的成長模式來看正可以驗證此種說法，此模式就是一個 DMD 轉 MM 的模式，從圖 3.1.6 可以得知。那同樣的我們好奇 Type B 是如何擴展 2×1 區域？從圖 3.2.3 看出，(A)是加熱前的，(B)(C)(D)(E)(F)是加熱過後的圖像，從中可以看到 3×1 unit 會往平行 dimer 方向擴張生成 2×1 結構，所以可以得知 TypeB 也正式其中一種擴張方式，那我們想深究的是，TypeB 從哪裡發生機會較大，是否從 antiboundaries 的機會較大，從圖中可以知道事實並不是如此。這種類型有可能是隨機產生的，這也是為什麼這種類型會造成 3×1 區域切割而讓 3×1 區域縮小並且增加 3×1 區域的數量，如圖 3.2.2(A)。同時已知道 3×1 結構是兩條平行的 dihydride row 平行並列加上一條在其中 dimer row 平行並列就是 MDMDM 的排列，若其中 DMD 轉變成 MM，就轉變成 MMMM 四條排列，所以從圖 3.2.3 中就可以明顯看到四條 dimer 並列的圖形。

既然這種模式會生成，那就會產生新的 antiboundary，表面上的張力變化也因此改變，如圖 3.2.4 所示，由於 antiboundary 所造成的影響，從理論計算得知 [6]，在 MM 上 dimer bond 的長度是 0.24nm，在 DMD 上的 dimer bond 長度是 0.241。所以在 3×1 DMD 表面上的 Si 原子較為鬆弛。也由於表面上 dihydride 與 monohydride 彼此對表面作用力的不同，所以造成表面上應力改變，從圖 3.2.3 中看出當加熱樣品時，由於溫度的影響，表面上會慢慢生成並聚集 2×1 區域，所以可以推知表面上 3、4 個別之間力量相排斥才能造成斷鍵因而造成 2×1 區域生成與聚集；而 1、2 則個別聚集成 2×1 區域，不容易再造成 3×1 結構。

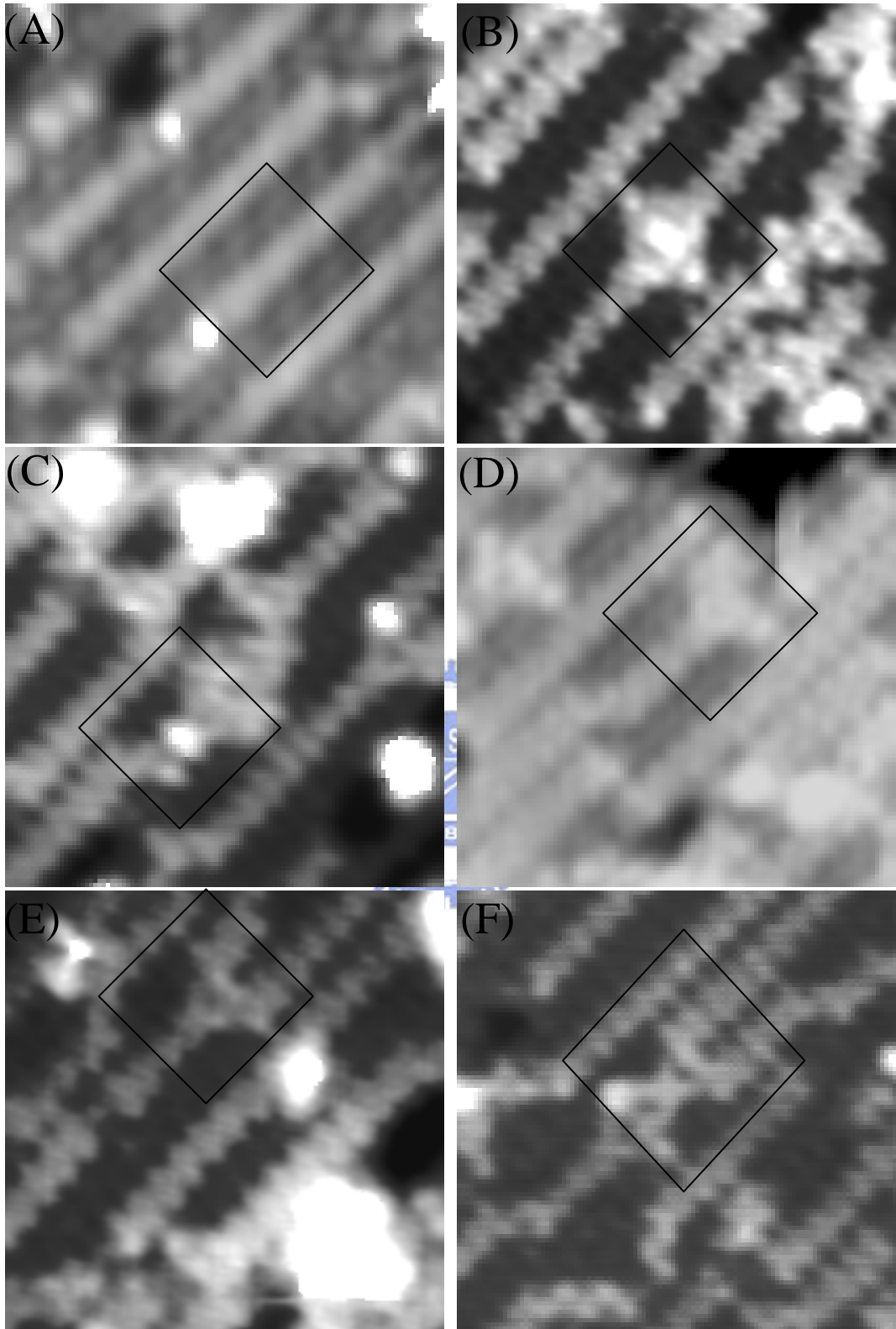


圖 3.2.3 (A)分別為加熱前，(B)(C)(D)(E)(F)為加熱後的STM影像，樣品大小皆為 $6 \times 6 \text{ nm}^2$ ，樣品偏壓皆為 2.36 V 。

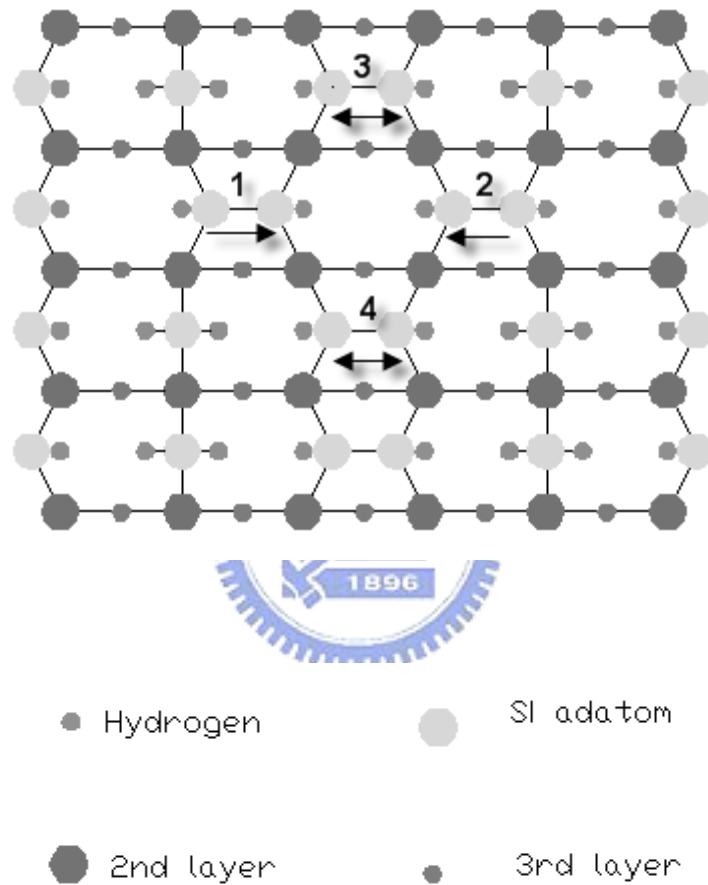


圖 3.2.4 從中間的已形成的 MM 結構與下方原本擁有的 DMD 結構會產生 antiboundary 並產生新的張力。1、2、3、4 各代表 Si-Si bond 的代號。