

國立交通大學

物理研究所

碩士論文

氯化氫在矽表面上單一活性鍵的
選擇性吸附

Abstractive adsorption of a HCl molecule on
an isolated dangling bond

研究生：簡靈櫻

指導教授：江進福 教授

林登松 教授

中華民國九十八年六月

氯化氫在矽表面上單一活性鍵的
選擇性吸附

Abstractive adsorption of a HCl molecule on
an isolated dangling bond

研究生：簡靈櫻

Student : Ling-Ying Chien

指導教授：江進福

Advisor : Tsin-Fu Jiang

林登松

Deng-Sung Lin

國立交通大學
物理研究所
碩士論文

A Thesis
Submitted to Institute of Physics
College of Science
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
in
Physics

June 2005

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年六月

氯化氫在矽表面上單一活性鍵的選擇性吸附

學生：簡靈櫻

指導教授：江進福
林登松

國立交通大學物理研究所碩士班

摘要

當一個雙原子氣體分子撞擊至表面時，可能發生散射、分子吸附、裂解式吸附、或是選擇性原子吸附，決定這些反應背後的機制大部份尚未釐清。Si(100)是常使用的半導體基板，其表面上有許多活性鍵可與分子發生化學反應，HCl 分子是鍵結能很強的常見離子分子(鍵結能為 4.3 eV)，本論文的研究的目標是以最先進的技術與方法了解 HCl 分子在矽表面上究竟是發生那些反應？為了簡化過去研究中所遇到的複雜數據解釋問題，我們使用單一層氫原子光阻(atomic hydrogen resist)，將分子與表面發生化學反應的範圍侷限在單一活性鍵。掃描穿隧顯微鏡(STM)可拍攝到原子解析度的表面影像，所以在曝 HCl 氣體前掃描一張矽表面的影像，曝 HCl 氣體時探針離開掃描區域，之後再掃描一張影像，即可由前後的影像變化直接觀察到單一活性鍵和 HCl 分子的吸附情形。

實驗結果顯示 HCl 分子中一個原子跟單一活性鍵發生選擇性吸附反應，也就是吸附 H 原子和 Cl 原子的比例約為 3:1，另一個游離原子一部份會直接脫附回到真空中，一部份會留在表面上並發生反應。比如在吸附 H 原子的情形，有 35%的游離 Cl 原子會取代鄰近原子光阻的氫原子，而且最易取代的位置是發生在跟單一活性鍵同一個雙原子單體(dimer)的位置。此實驗研究提供了雙原子分子在表面上發生選擇性吸附的直接證據，這個結果也顯示，在 HCl 分子吸附過程中應該會形成一個暫態(precursor state)，而表面聲子提供了裂解 HCl 分子鍵結所須的能量。

Abstractive adsorption of an HCl molecule on an isolated dangling bond

Student : Ling-Ying Chien

Advisor : Tsin-Fu Jiang

Deng-Sung Lin

**Institute of Physics
National Chiao Tung University**

Abstract

The abstractive adsorption of an HCl molecule on a single dangling bond has been investigated by scanning tunneling microscopy (STM). Each single dangling bond is an isolated reaction site and is produced on hydrogen-passivated Si(100) surfaces by controlling the sample temperature and annealing time. From the STM images, we conclude that a HCl molecule can undergo a selective abstraction reaction with a Si dangling bond and that the reaction prefers the adsorption of the H atom over the Cl atom. The ratio of H-abstraction to Cl-abstraction is 3:1. Experimental evidence also indicates that the adsorption process involves a precursor state, or an adsorption complex. Upon adsorption of a phonon, the adsorption complex transforms to a chemisorbed adsorption of one atom and let free the complementary atom on the surface. If H is first abstracted, the complementary Cl atom can either replace an nearby H atom with ~35% probability or is rejected back to vacuum. This research reveals a direct experimental visualization of the abstractive chemisorptions.

致謝

能夠順利完成研究所的學業，要感謝指導教授江進福老師及林登松老師在這些日子的指導與照顧，讓我學到做科學的態度及方法；也感謝實驗室明鋒學長、仁陽學長、宏道學長、盈秀學姊、中廷學長、展源學長、靖勛學長，謝謝你們的經驗傳承，讓我學會了做實驗的技巧，在我有困難時，也總是耐心的跟我討論並幫我解決問題；感謝欣樺和曉穎這些日子的陪伴，這兩年來受到很多你們的照顧。很高興能夠認識實驗室的大家，因為你們，讓我這兩年成長了許多，也留下了美好的回憶。另外也感謝室友貝禎和曉顛，讓我回到宿舍時總是很開心。

最後謝謝爸爸、媽媽和妹妹，不管發生什麼事你們總是在我身邊支持我，讓我可以做我想做的事情，有了你們的鼓勵，我才可以克服困難，完成我的夢想。



目錄

摘要.....	i
致謝.....	iii
目錄.....	iv
圖目錄.....	v
第一章 簡介.....	1
1.1 研究動機.....	1
1.2 矽晶體結構.....	2
1.3 相關文獻.....	7
1.3.1 選擇性化學吸附.....	7
1.3.2 雙原子分子跟 Si 表面單一活性鍵的吸附反應.....	11
1.3.3 提取式吸附(abstraction adsorption)的實驗證明.....	13
1.3.4 分子在吸附過程中的旋轉.....	14
第二章 實驗儀器與原理.....	16
2.1 真空系統.....	16
2.2 掃描穿隧顯微鏡(Scanning Tunneling Microscopy : STM).....	21
2.2.1 量子穿隧效應.....	21
2.2.2 STM 細部結構.....	24
2.3 探針與樣品的準備.....	26
2.3.1 探針的製作.....	26
2.3.2 樣品準備.....	28
2.4 實驗曝氣方法.....	29
第三章 實驗結果與分析.....	30
3.1 實驗結果：STM 影像的比較與統計.....	30
3.2 HCl 和單一活性鍵的吸附情形.....	44
3.3 吸附過程中的暫態.....	47
3.4 選擇性吸附的解釋.....	50
3.5 游離原子在矽表面的反應.....	52
第四章 結論.....	56
參考文獻.....	58

圖目錄

圖 1.1	(A) Si 晶體鑽石結構圖 (B) Si 晶體正面鑽石結構圖.....	2
圖 1.2	Si (100) 表面側視圖.....	2
圖 1.3	Si(100)表面重構前的正視與側視圖.....	3
圖 1.4	Si(100)-2×1 表面重構後的正視與側視圖.....	3
圖 1.5	Si(100)表面重構前後側視圖與能階圖.....	4
圖 1.6	Si (100) - 2×1 表面重構後鍵結圖.....	4
圖 1.7	矽表面階梯示意圖.....	5
圖 1.8	S _A 、S _B 、D _A 、D _B 示意圖.....	5
圖 1.9	Si(100)-2×1 表面階梯狀結構圖.....	6
圖 1.10	ICI 分子吸附上 Si(111)-7×7 的 STM 影像.....	8
圖 1.11	歐傑電子分析儀結果.....	8
圖 1.12	ICI 主要吸附反應的路徑圖.....	8
圖 1.13	IBr 吸附反應(I-selective abstraction)的樹狀圖.....	9
圖 1.14	IBr 的 HOMO 軌域和 Si 表面的懸鍵形成混成軌域.....	10
圖 1.15	IBr 和 ICl 的 HOMO 軌域.....	10
圖 1.16	曝了氫的 Si(100)的表面.....	11
圖 1.17	(a)、(d)曝 Cl ₂ 前的 STM 影像，(b)、(e)曝 Cl ₂ 前的 STM 影像，(g)、(j) 曝 Cl ₂ 前的 STM 影像，(h)、(k)曝 Cl ₂ 前的 STM 影像，(c) (f) (i) (l) 吸附示意圖.....	12
圖 1.18	(a)曝 Cl ₂ 前的 STM 影像(b)曝 Cl ₂ 前的 STM 影像 (c)曝 I ₂ 前的 STM 影像 (d)曝 I ₂ 前的 STM 影像.....	12
圖 1.19	(a)和(b)可看出偵測到的散射粒子中有 F 原子 (c)不同覆蓋率下的吸附機率圖.....	13

圖 1.20	分子六維自由度 X、Y、Z、r、 θ 、 Φ 的示意圖.....	14
圖 1.21	不同自由度下, 能量和吸附係數的關係圖.....	15
圖 1.22	H ₂ 分子的方位的機率分佈圖.....	15
圖 2.1	真空幫浦連接順序簡圖.....	17
圖 2.2	本實驗室的真空系統.....	17
圖 2.3	量子理論.....	21
圖 2.4	在寬度為 w, 能量為 V ₀ 的位能井上波函數示意圖.....	22
圖 2.5	掃描頭的示意圖.....	24
圖 2.6	掃描式穿隧顯微鏡功能說明簡圖.....	25
圖 2.7	製作 DC 探針的裝置以及 DC 探針.....	27
圖 2.8	製作 AC 探針的裝置以及 AC 探針.....	27
圖 2.9	樣品架示意圖.....	28
圖 3.1	曝氫過程的示意圖.....	30
圖 3.2	曝滿 H 的 Si(100)-2×1 表面.....	31
圖 3.3	存在少量單一活性鍵的 H/Si(100)-2×1 表面.....	32
圖 3.4	曝 HCl 前後的 H/ Si(100)-2×1 表面.....	33
圖 3.5	曝 HCl 前後的 H/ Si(100)-2×1 表面.....	34
圖 3.6	曝 HCl 前後的 H/ Si(100)-2×1 表面.....	35
圖 3.7	曝 HCl 前後的 H/ Si(100)-2×1 表面.....	36
圖 3.8	曝 HCl 前後的 H/ Si(100)-2×1 表面.....	37
圖 3.9	曝 HCl 前後的 H/ Si(100)-2×1 表面.....	38
圖 3.10	STM 影像示意圖的圖形意義說明.....	39
圖 3.11	SDB→H+SDB 示意圖.....	40
圖 3.12	SDB→H 示意圖.....	40
圖 3.13	SDB→Cl 示意圖.....	41
圖 3.14	SDB→H+Cl 示意圖.....	41

圖 3.15	H→SDB 示意圖.....	42
圖 3.16	H→Cl 示意圖.....	43
圖 3.17	曝 HCl 前後的 STM 影像的各種變化的數量統計.....	43
圖 3.18	表面吸附的示意圖.....	44
圖 3.19	吸附過程示意圖的圖示說明.....	45
圖 3.20	HCl 吸附的選擇性吸附示意圖.....	45
圖 3.21	1ML 的 HCl/Si(100)-2×1 的 STM 影像.....	46
圖 3.22	不同分子的鍵結能和鍵長.....	47
圖 3.23	不同狀態的系統總能.....	48
圖 3.24	HCl 分子暫態的示意圖.....	49
圖 3.25	吸附過程的能量變化示意圖.....	50
圖 3.26	HCl 分子受到的力矩而旋轉的示意圖.....	51
圖 3.27	游離 H 原子與表面的反應示意圖.....	53
圖 3.28	游離 Cl 原子與表面的反應示意圖.....	54
圖 3.29	被游離 Cl 原子取代的 H 原子的位置分佈統計個數.....	55
圖 3.30	被游離 Cl 原子取代的 H 原子的位置分佈統計機率.....	55
圖 3.31	被游離 Cl 原子取代的 H 原子的位置分佈立體圖.....	55
圖 4.1	單一活性鍵吸附 H 原子的過程.....	56
圖 4.2	單一活性鍵吸附 Cl 原子的過程.....	57
圖 4.3	最大機率被游離 Cl 原子取代的位置示意圖.....	57

第一章 簡介

1.1 研究動機

近來半導體電子元件日益微小化的結果，使得元件的尺寸由巨觀尺度轉變成微觀尺度，元件本身表面積對體積的比例因而大增，致使元件特性受到量子力學規範，因此元件的表面效應顯得極為重要。

在半導體製程技術中，常使用 SiH_4 、 SiH_2Cl_2 、 SiHCl_3 、 SiCl_4 等氣體來成長Si薄膜或介電質薄膜於Si表面上，或利用 Cl_2 氣體來蝕刻Si表面，而HCl氣體也常是製程技術中的伴隨產物；由於在半導體製備的過程中大多是加熱過程，這些存在於Si表面上的H原子或Cl原子也因樣品加熱的方式，使其由Si表面熱脫附被移除。不過在熱脫附之前，這些原子勢必要在Si上做鍵結，所以H原子和Cl原子如何吸附到Si表面上是我們想探討的問題。

因為乾淨的Si(100)表面有許多活性鍵，氣體分子和表面的反應很複雜，而利用STM無法觀察反應的中間過程，為了簡化問題複雜性，所以製造一層原子光阻(atomic resist)，可侷限氣體分子和表面發生反應的範圍[1-3]，此種方法可以直接觀察到氣體分子和活性鍵之間的吸附情形。

本實驗室之前分別做過有關 H_2 在Si(100)- 2×1 表面上與 Cl_2 在Si(100)- 2×1 表面上的熱反應研究，也有做過HCl分子在乾淨的Si(100)- 2×1 表面上的吸附行為，結果發現，H原子和Cl原子的吸附比例並不是1:1，而且0.54:0.46。我好奇的是HCl分子和H/Si(100)- 2×1 表面的單一活性鍵之間是發生怎麼樣的吸附？吸附H和Cl的機率各是多少？是隨機的還是有選擇性？解離式吸附(dissociative adsorption)，還是提取式吸附(abstraction adsorption)？若是提取式吸附，產生的游離原子會離開表面，還是和表面反應？所以我利用掃描式穿隧顯微鏡來拍攝Si(100)- 2×1 表面的影像，希望能找到這些問題的答案。

1.2 矽晶體結構

矽的晶體結構為鑽石結構(Diamond Structure)，空間晶格是 fcc，如圖 1.1 所示，其晶格常數 $a = 5.43 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) 為傳統立方晶胞的邊長；在週期表上，Si 是四價元素，所以它是四面體的共價鍵結。將矽晶體沿著(100)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 所示。

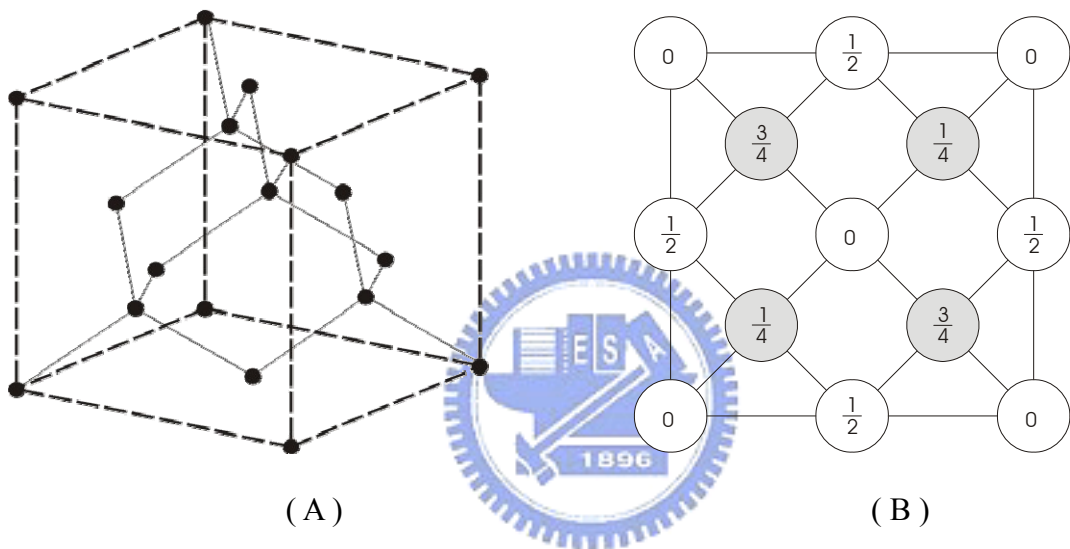


圖 1.1 (A) Si 晶體鑽石結構圖 (B) Si 晶體正面鑽石結構圖

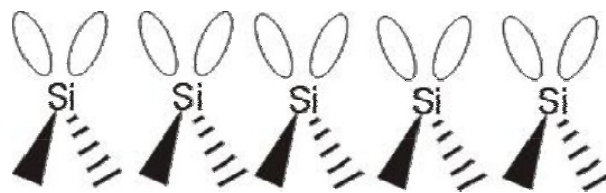


圖 1.2 Si (100) 表面側視圖

Si(100)最特別是它的表面會形成雙原子單體(dimer)的結構[4]，原因是 Si(100)是沿著矽晶體(100)方向做切割時所得到的表面，當切割形成 Si(100)表面時，表面上的 Si 原子只剩兩個鍵和下層的 Si 原子結合，另外兩個會懸空形成活性鍵(Dangling bond)，如圖 1.2 所示。在這樣的結構下，矽的表面能量並不是最低、最

穩定的，因此矽的表面結構會產生重構 (Reconstruct) ， 形成雙原子單體的結構，重構前後的矽表面如圖 1.3 和圖 1.4 所示。在此結構中，相鄰的兩個原子會形成一個雙原子單體，其四個活性鍵會鍵結在一起，兩個會形成 σ 鍵和 σ^* 鍵，另兩個是活性鍵形成 π 鍵和 π^* 鍵，如圖 1.5 所示。

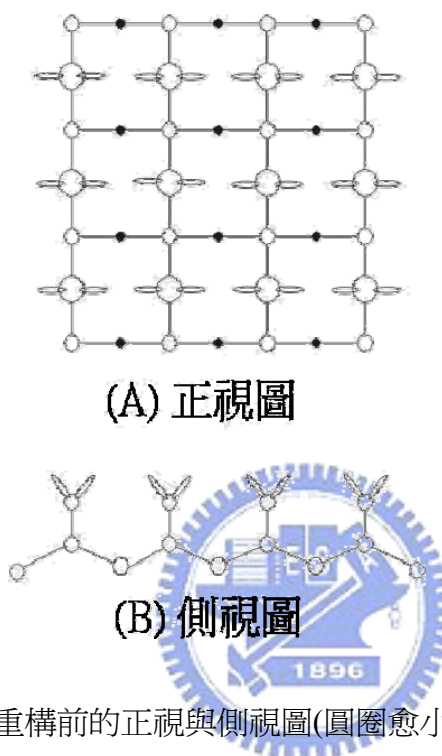


圖 1.3 Si(100)表面重構前的正視與側視圖(圓圈愈小表示為愈內層原子)

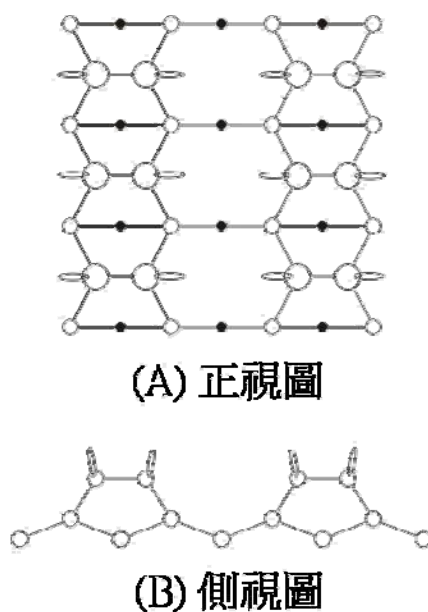


圖 1.4 Si(100)-2x1 表面重構後的正視與側視圖(圓圈愈小表示為愈內層原子)

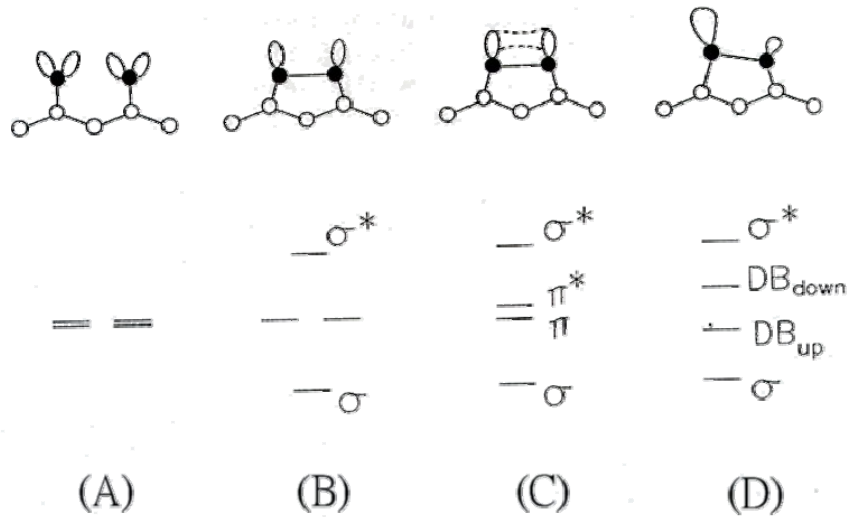


圖 1.5 Si(100)表面重構前後側視圖與能階圖

因此我們可以明顯的看出它是 2×1 的結構，然而 π 鍵和 π^* 鍵的鍵結非常弱，只要有外來的原子接近樣品表面時，就很容易打斷此鍵，而與外來的原子形成鍵結，如圖 1.2-6 所示。當氫氣解離且飽和吸附於整個 Si (100) 表面時表面的 Si 皆只與一個 H 鍵結，我們稱氫氣的曝氣量為 1 ML，此時表面稱為 Si(100)- 2×1 : H。

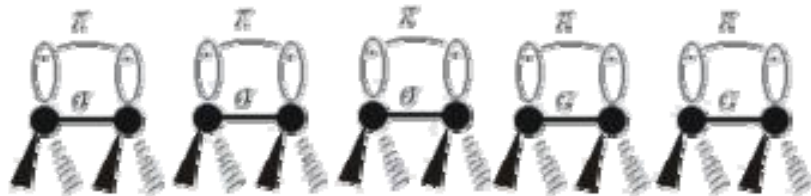


圖 1.6 Si (100) - 2×1 表面重構後鍵結圖

當我們沿著Si(100)方向夾任意一個小角度作切割時，Si(100)- 2×1 表面會形成構造不同的台階結構 (Step Structure) 如圖1.7。在相鄰的兩個不同台階結構的雙原子單體列的排列方式會正好是呈現相互垂直狀排列，分別形成 2×1 和 1×2 結構；雙原子單體列排列方向與階梯邊緣平行者稱為A階梯 (S_A , step-A)，與階梯邊緣垂直者稱為B階梯 (S_B , step-B)，其中 S_B 多為不規則的鋸齒狀， S_A 較為平整，而切割

的角度較大的時候，會產生隔兩層原子高度才出現個terrace (平台，即矽的平面)，此稱為 D_A 和 D_B (double)，如圖1.8、1.9所示。

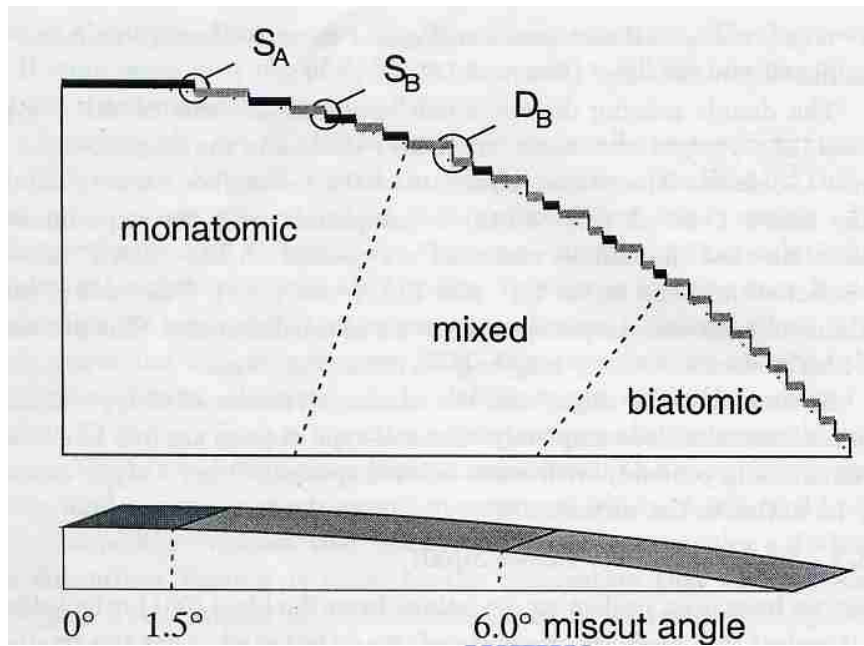


圖 1.7 矽表面階梯示意圖。切割的角度不同，會產生不同高度的階梯

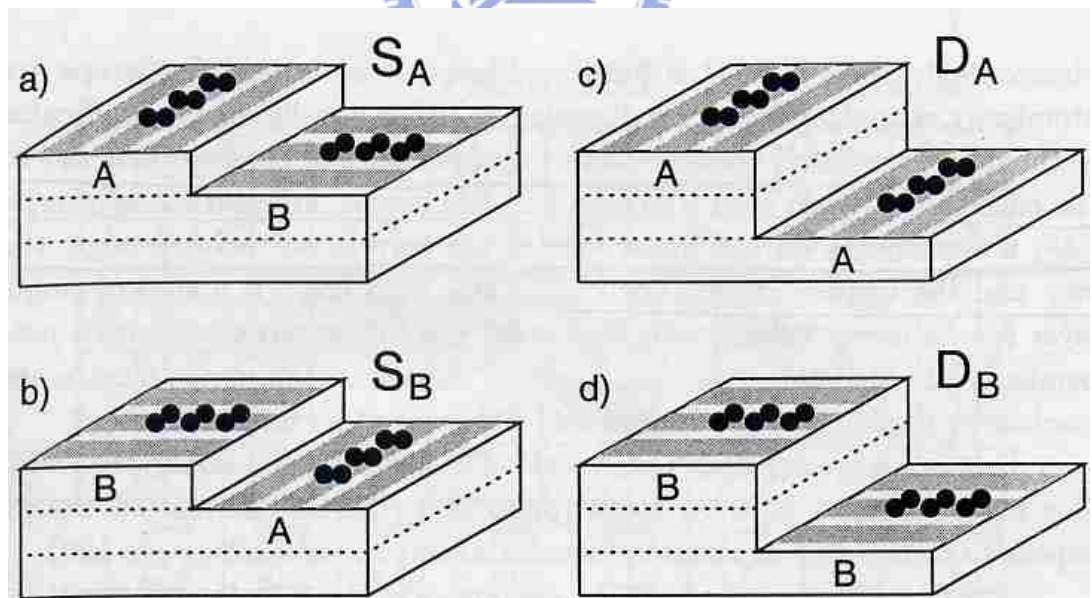


圖 1.8 S_A 、 S_B 、 D_A 、 D_B 示意圖。 S_A 、 S_B 是沿著 Si(100)平面切較小角度，高度相差一層原子距離； D_A 、 D_B 是沿著 Si(100)平面切較大角度，高度相差兩層原子高度

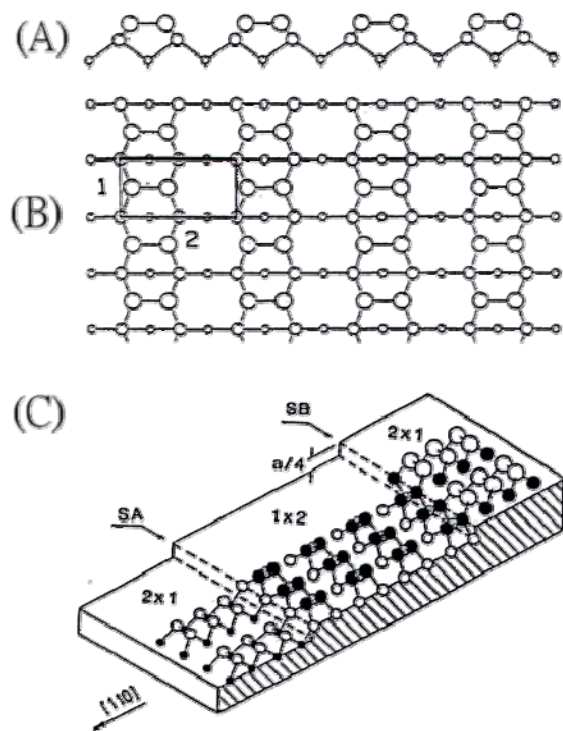


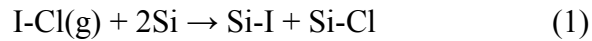
圖 1.9 Si(100)-2x1 表面階梯狀結構圖。相鄰兩階梯平台的雙原子單體列的排列方向，呈現相互垂直



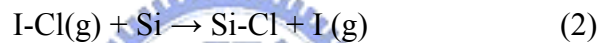
1.3 相關文獻

1.3.1 選擇性化學吸附

Kummel 等人做了 ICl 分子在 Si(111)-7×7 表面的吸附研究[5]，由吸附動力學的角度來研究 ICl 的吸附行爲。實驗結果發現，在表面會發生三種吸附反應，分別是(1)解離式吸附：ICl 鍵結斷掉後，I 原子和 Cl 原子吸附在 Si 表面，形成 Si-Cl 和 Si-I 鍵結；(2)Cl 原子選擇性吸附：ICl 鍵結斷掉，只有 Cl 原子吸附在表面，形成 Si-Cl 鍵結，I 原子跑掉；(3)I 原子選擇性吸附：選擇吸附 I 原子，形成 Si-I 鍵結，Cl 原子跑掉，如下三式：



$$\Delta E = -5.59 \text{ eV}$$



$$\Delta E = -2.55 \text{ eV}$$



$$\Delta E = -0.86 \text{ eV}$$

以能量觀點來看，是解離式吸附放出的熱量最多，從實驗的STM影像(如圖1.10)來看，其中S是單一的反應位置，D是成對的反應位置，影像中可以發現S比D多很多，且從歐傑電子分析儀的結果(圖1.11)，不管覆蓋率多少，Cl對I的比例皆小於1，所以結論是ICl在Si表面的反應是以選擇I原子的吸附為主，由結果推測，ICl和Si(111)-7×7之間物理和化學的交互作用，會讓ICl分子轉向，讓I的那一頭朝向Si表面，先形成Si-Cl-I(s)暫態，然後82%的機率是形成Si-I鍵結，Cl原子跑掉；18%的機率發生解離式吸附，形成Si-I和Si-Cl鍵結(如圖1.12)。

Kummel等人認為I跟Cl相比，I的極性較強，以分子軌域觀點來看，ICl分子的HOMO(highest occupied molecular orbitals)集中在I原子端，HOMO的分佈和半填滿的Si的活性鍵造成Si表面對I原子端有較大的吸引力，所以較容易形成Si-I鍵結的結果。

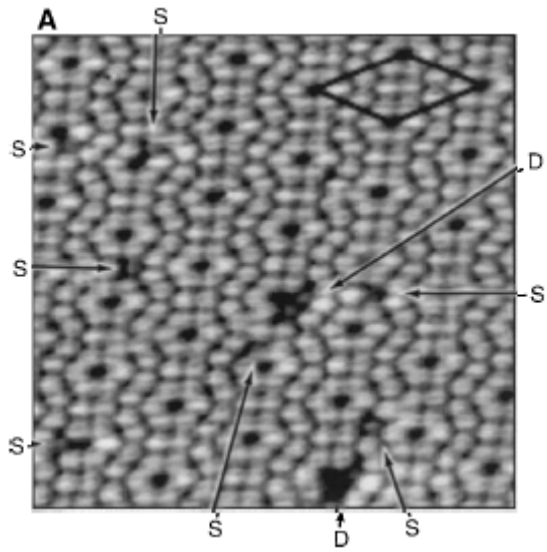


圖 1.10 ICl 分子吸附上 Si(111)-7×7 的 STM 影像(取自論文[5])

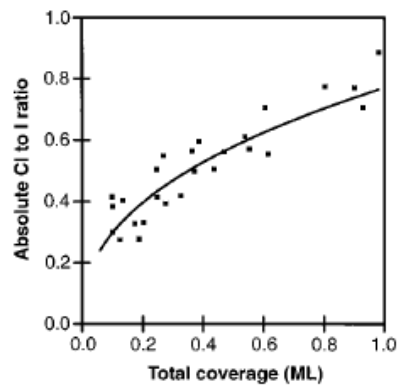


圖 1.11 歐傑電子分析儀結果(取自論文[5])

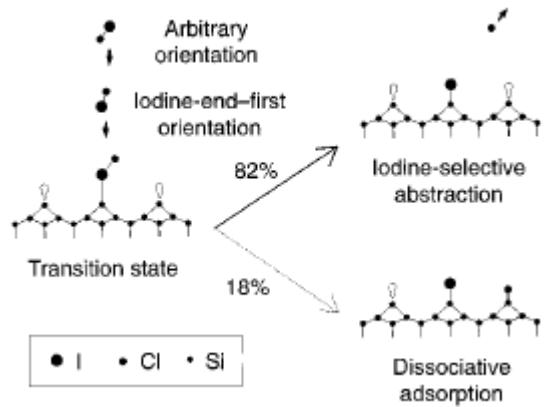


圖 1.12 ICl 主要吸附反應的路徑圖(取自論文[5])

隔一年，Kummel 等人還發表了 IBr 在 Si(111)-7×7 上的吸附[6]，實驗結果指出 IBr 的吸附和 ICl 的吸附都是提取式吸附，但 ICl 有選擇吸附 I 原子的情形，而 IBr 沒有這種選擇性吸附的情況，吸附 I 原子和 Br 原子的比例為 1：1，反應過程路徑圖如圖 1.13，此結果可用分子的 HOMO 來解釋。分子的 HOMO 軌域會和 Si 表面的半滿的懸鍵會形成另一個混成軌域(圖 1.14)，由分子的 HOMO 軌域來看(圖 1.15)，IBr 的 HOMO 軌域在 I 端和 Cl 端都差不多，所以沒有選擇性吸附的情形，而 ICl 的 HOMO 軌域可明顯看出 I 端 HOMO 軌域的空間分佈比較大，所以有選擇性吸附 I 原子的情況發生。

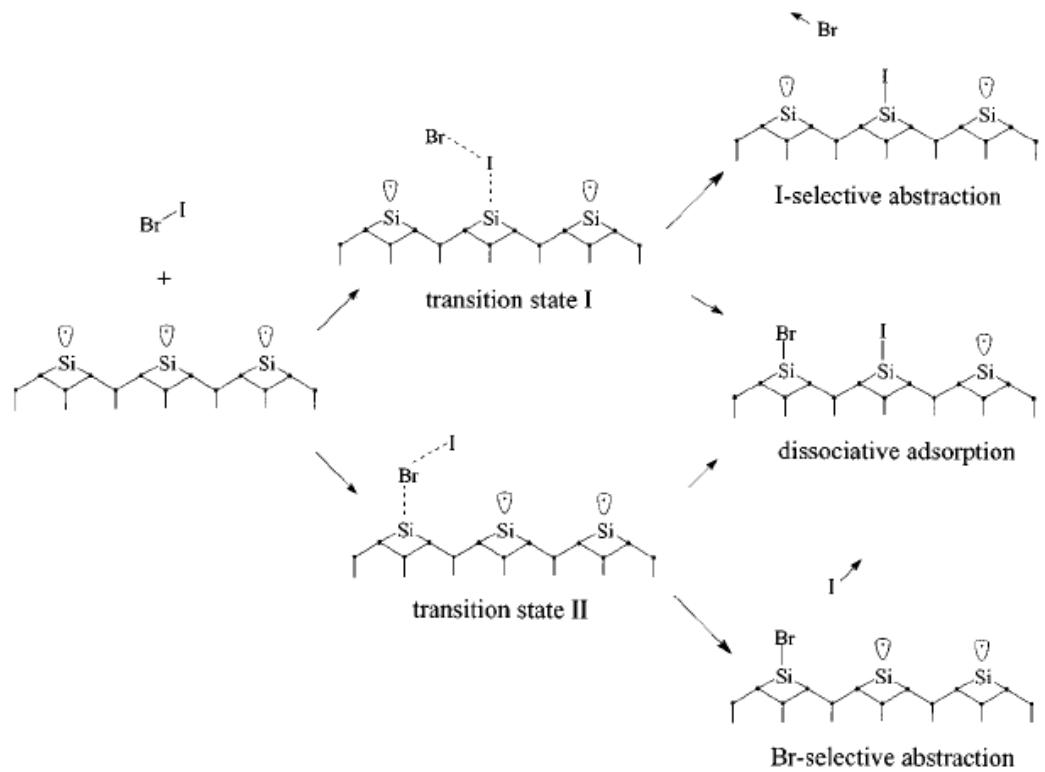


圖 1.13 IBr 吸附反應(I-selective abstraction)的樹狀圖(取自論文[5])

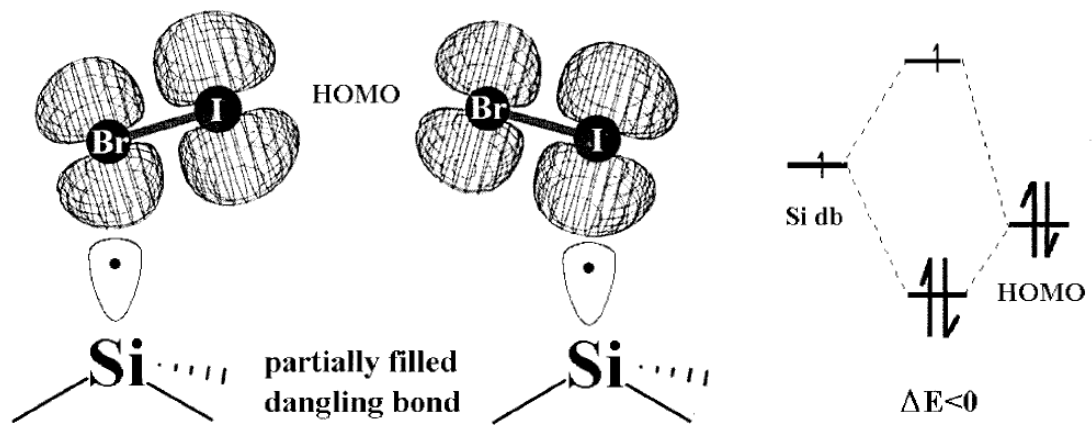


圖 1.14 IBr 的 HOMO 軌域和 Si 表面的懸鍵形成混成軌域(取自論文[5])

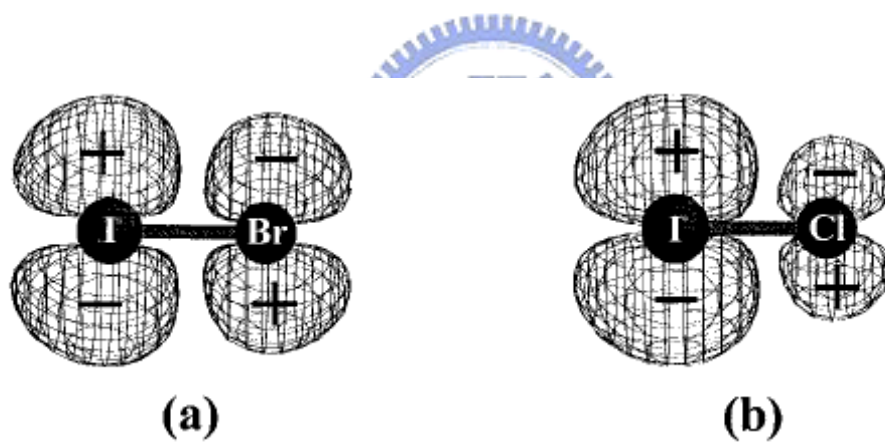


圖 1.15 IBr 和 ICl 的 HOMO 軌域(取自論文[5])

1.3.2 雙原子分子跟 Si 表面單一活性鍵的吸附反應

當雙原子分子吸附在乾淨的 Si(100)-2×1 時，因為乾淨的 Si 表面有很多單一活性鍵，吸附反應會變得很複雜，所以 Lin 等人[1]提出一種方法，先在 Si(100)-2×1 表面上曝上 1ML 的氫，形成 H/Si(100)-2×1 的表面，Si 表面吸附上 H 原子之後形成 Si-H 鍵結，表面會變得穩定，有屏障的作用。之後再利用退火(anneal)或是探針脫附(desorption)的方法，讓 Si-H 鍵結斷掉，產生成對的活性鍵、單一的活性鍵、或是一排活性鍵(圖 1.16)，之後再曝雙原子氣體 I₂ 和 Cl₂，利用 STM 掃描前後的影像(圖 1.17)，來觀察這些氣體分子和 Si 表面活性鍵的吸附情形。

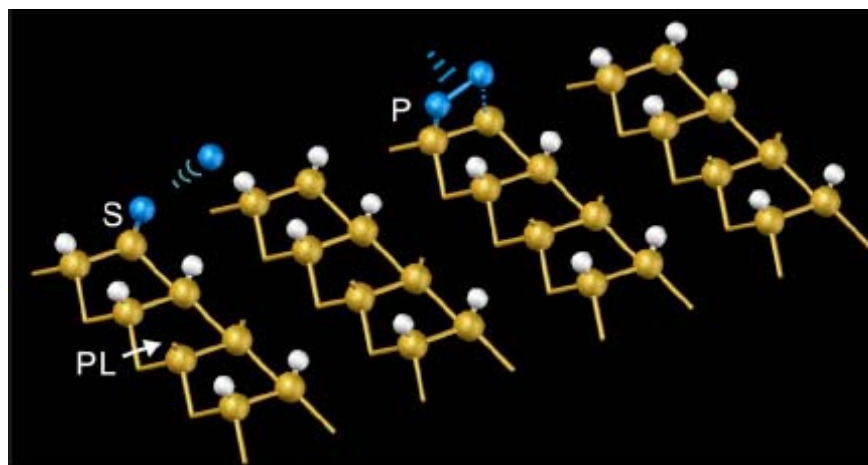


圖 1.16 曝了氫的 Si(100)的表面(取自論文[5])

圖 1.17 中，白色圓點是 H 原子，S 是指單一活性鍵(single dangling bond)，會和分子發生提取式吸附；P 是指成對活性鍵(dimer dangling bond)，會和分子發生裂解式吸附；PL 是指一系列的活性鍵(linear array of dimer dangling bonds)，方向如鍵頭所示。由曝氣前後 STM 影像(圖 1.18)可以發現到，I₂ 只會跟成對活性鍵發生吸附反應，所以推測 I₂ 分子在 Si 表面的吸附是裂解式吸附，而 Cl₂ 可以跟單一活性鍵發生吸附反應，可知道 Cl₂ 分子跟 Si 表面的吸附是提取式吸附，另外還發現提取式吸附過程中產生的游離 Cl 原子會和附近表面的 H 原子反應，取代原本的 Si-H 鍵結，形成 Si-Cl 鍵結。

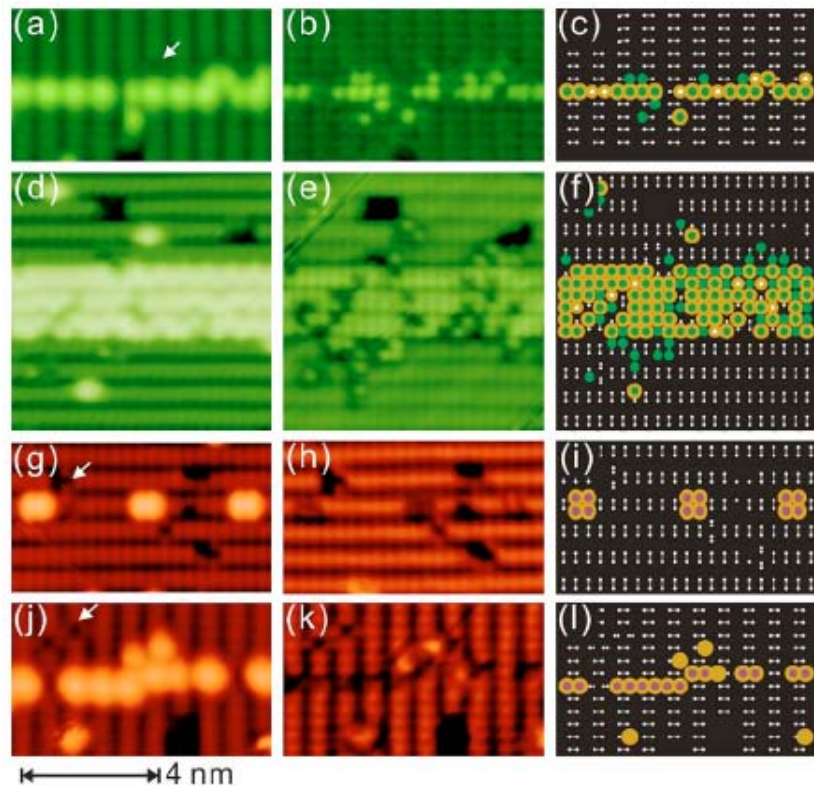


圖 1.17 (a)、(d)曝 Cl_2 前的 STM 影像，(b)、(e)曝 Cl_2 前的 STM 影像，(g)、(j)曝 Cl_2 前的 STM 影像，(h)、(k)曝 Cl_2 前的 STM 影像，(c) (f) (i) (l)吸附示意圖(取自論文[5])

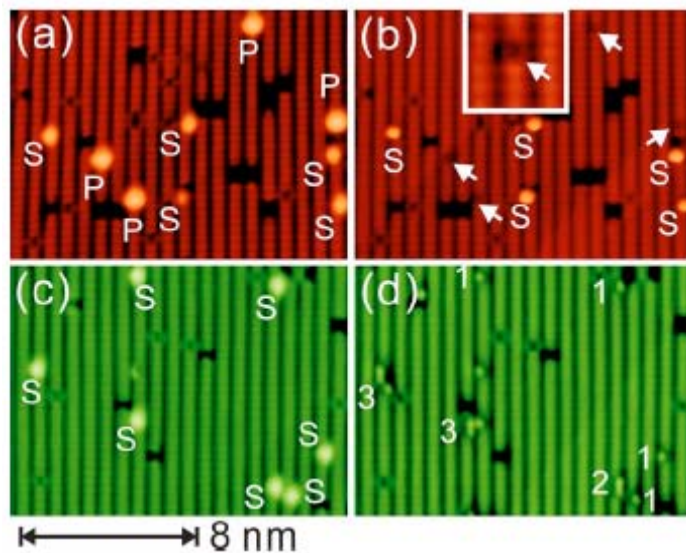


圖 1.18 (a)曝 Cl_2 前的 STM 影像(b)曝 Cl_2 前的 STM 影像
(c)曝 I_2 前的 STM 影像 (d)曝 I_2 前的 STM 影像(取自論文[5])

1.3.3 提取式吸附(abstraction adsorption)的實驗證明

分子間鍵結的斷鍵是利用 CVD 方法讓氣體分子吸附在基材表面的重要過程，1995 年，Ceyer 等人的實驗觀察到 F_2 分子在 $Si(100)-2\times 1$ 表面會發生提取式吸附 [7]。他們利用 CVD 方法，讓 F_2 氣體撞擊 $Si(100)-2\times 1$ 表面，並用 TOF 質譜儀 (Time-of-flight Mass Spectrometry) 偵測散射出來的粒子，發現可偵測到 F_2^+ 和 F^+ 離子，如圖 1.19 (a)(b) 所示， F^+ 離子的出現表示 F_2 分子和 Si 表面發生提取式吸附， F_2 分子先裂解成兩個 F 原子，一個吸附至 Si 表面的活性鍵，另一個 F 原子則回到真空中。

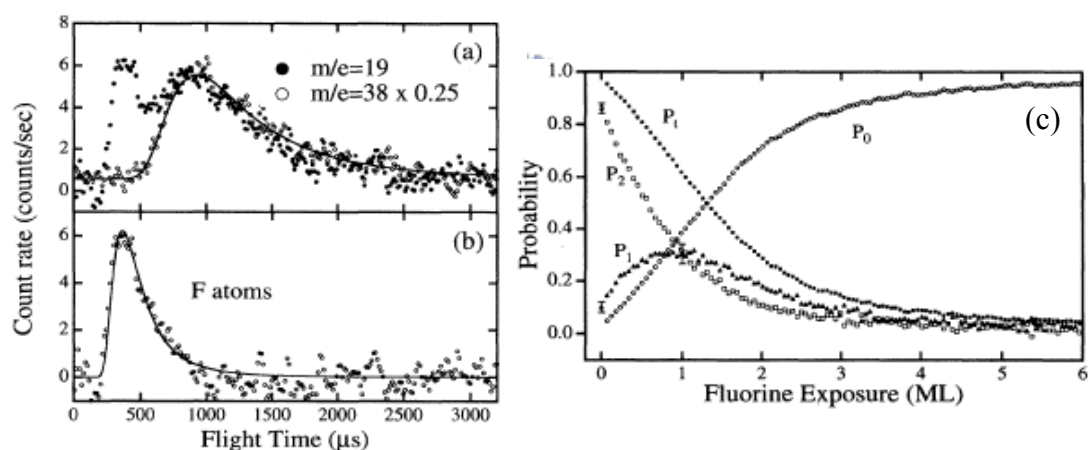


圖 1.19 (a)和(b)可看出偵測到的散射粒子中有 F 原子

(c)不同覆蓋率下的吸附機率圖(取自論文[7])

他們也畫出不同吸附率的吸附機率，如圖 1.， P_1 是吸附一個 F 原子的機率， P_2 是吸附兩個 F 原子的機率， P_t 是全部的吸附機率， P_0 是未吸附的機率。從圖 1.19(c) 可看出當覆蓋率很小時， P_2 很大，也就是當表面有許多活性鍵時，容易吸附兩個 F 原子，當覆蓋率增加， P_2 減小， P_1 增加，發生提取式吸附的機率增加了。當覆蓋率達到約 2ML 時，吸附機率約為 0，幾乎不會發生吸附反應。

1.3.4 分子在吸附過程中的旋轉

近年來已經有許多實驗證實了分子在接近表面的過程中會旋轉，轉至適當的方位才會吸附到表面，F. Martin 等人利用模擬的方法，研究了 H_2 分子在 NiAl(100) 表面發生解離吸附的過程[8]。他們利用 QC(quasiclassical)計算法，算出一個雙原子分子在六維自由度下和表面發生吸附的軌跡，此六維分別是 X、Y、Z、三個方向和雙原子分子的鍵長 r ，和 z 軸的夾角 θ ，和 x 軸的夾角 Φ ，如圖 1.20 所示。

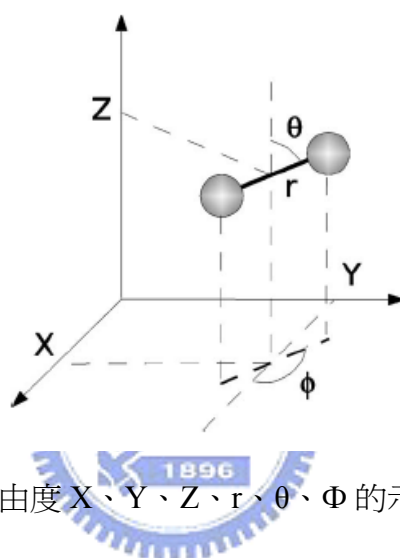


圖 1.20 分子六維自由度 X、Y、Z、 r 、 θ 、 Φ 的示意圖(取自論文[7])

首先他們先計算在不同自由度下，吸附機率和分子能量的關係，圖 1.21 中，黑色曲線是 6D 自由度的曲線，4D 是固定 X、Y，3D 是固定 X、Y、 Φ ，2D 是固定 X、Y、 Φ 和 θ ，從圖中可看出 6D、4D 和 3D 的趨勢都差不多，但 2D 的曲線卻差別很大，由此推論 θ 是吸附過程中重要的參數，也就是分子在接近表面時，它的方位(和 Z 軸的夾角 θ)會影響吸附行為。

他們也研究了究竟哪種方位容易讓 H_2 分子裂解並吸附於表面，結果發現，如圖 1.22，表面和分子的交互作用會讓 H_2 分子旋轉，且傾向轉到和 Z 軸夾角 90 度，也就是 H_2 分子和表面平行，這種方位容易讓 H_2 分子鍵結斷掉，形成兩個 H 原子再吸附到表面。

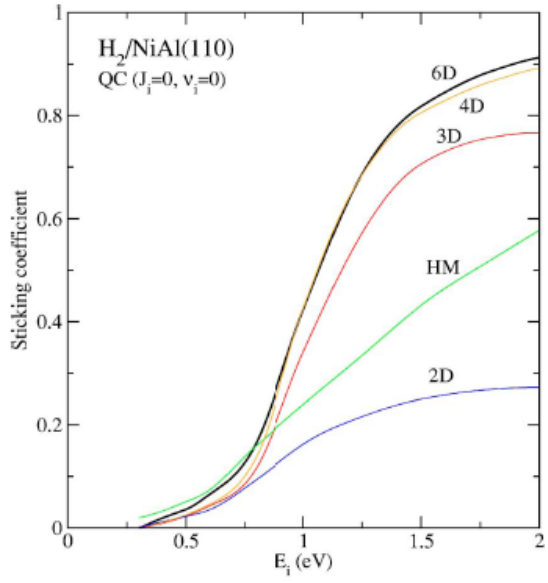


圖 1.21 不同自由度下，能量和吸附係數的關係圖(取自論文[7])

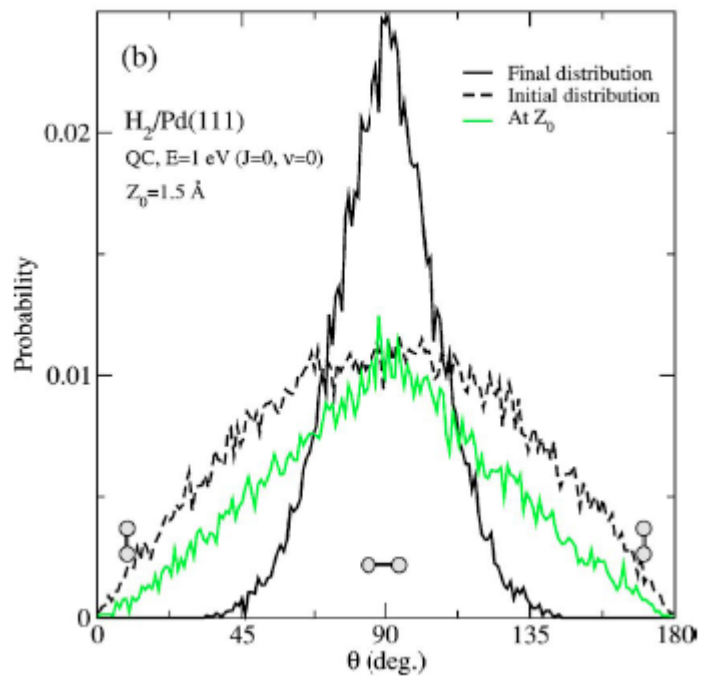


圖 1.22 H_2 分子的方位的機率分佈圖(取自論文[7])

第二章 實驗儀器與原理

2.1 真空系統

當使用掃描穿隧電子顯微術來觀測材料表面時，表面的活性鍵很容易和空氣中的原子產生鍵結反應。因此，爲了在實驗中能得到正確的實驗結果，必須要讓樣品表面不吸附其他氣體而影響實驗，所以本實驗室是在超高真空（ Ultra-high vacuum：UHV）的環境下做實驗。所謂的真空是指在一特定空間內的部分氣體被排出，其壓力小於一大氣壓(atm)。壓力單位以 torr、Pa、mbar 的使用較爲普遍，在本實驗室所習慣用的是 torr，一大氣壓相當於 760 torr。

依照真空度的不同，大致上真空可分爲四個層級：

1. 粗略真空（ Rough vacuum：760~1 torr）
2. 中度真空（ Medium vacuum：1~ 10^{-3} torr）
3. 高真空（ High vacuum： 10^{-3} ~ 10^{-7} torr）
4. 超高真空（ Ultra-high vacuum： 10^{-7} torr 以下）。

不同的幫浦有著不同工作範圍，所以要達到超高真空，一般而言約需要 2~3 個不同工作範圍與特性的幫浦串聯工作才可達成，不同層級幫浦連結順序如圖 2.1。

以抽氣的方式來區分，幫浦可分爲排氣式幫浦和儲氣式幫浦。排氣式幫浦是將系統中的氣體排出至大氣中，而儲氣式幫浦是將氣體藉由物理或化學作用，使之永久或暫時吸附在系統內。

本實驗所使用的真空系統，主要是包含了一個主真空腔（Main chamber）、一個乾式幫浦（Oilfree scroll vacuum pump）、一個渦輪旋轉幫浦（ Turbo pump）、一個離子幫浦（ Ion pump）、一個鈦昇華幫浦（ Titan sublimate pump）、一個熱偶真空計（ Thermal conductivity gauge）、一個離子真空計（ Ion gauge）以及兩瓶氣瓶（ H_2 、HCl），如圖 2.2。

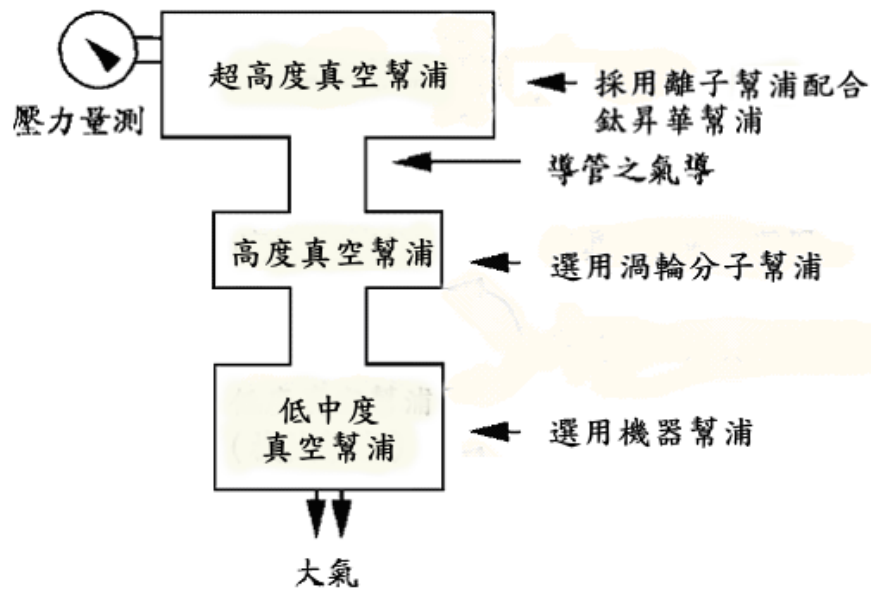


圖 2.1 真空幫浦連接順序簡圖。

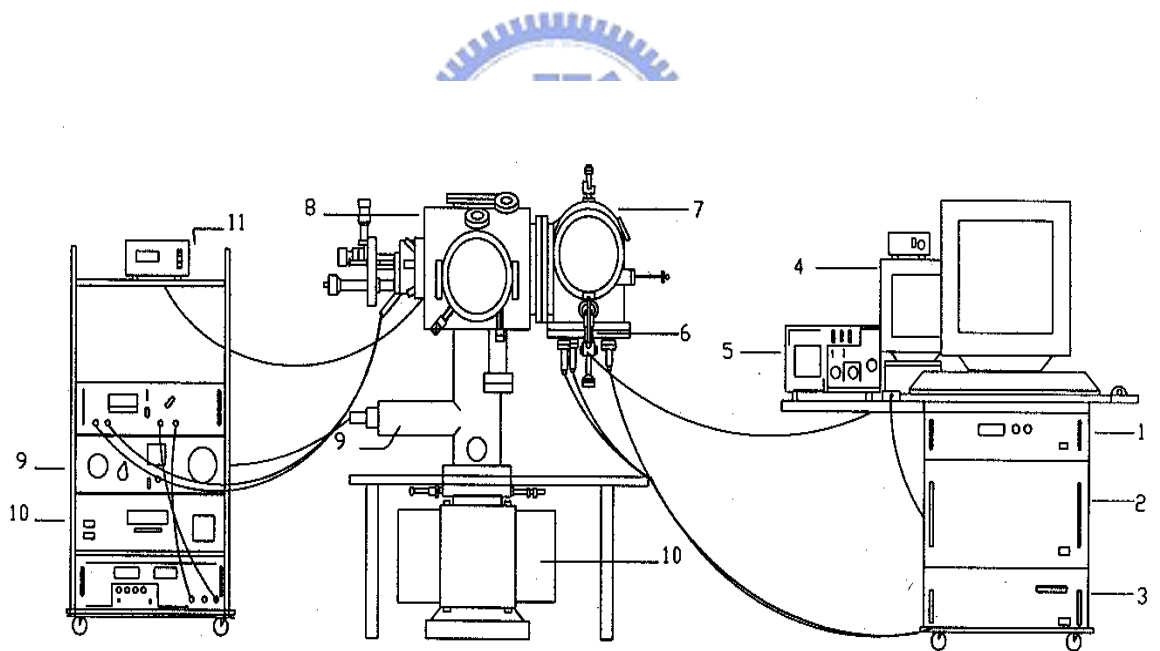


圖 2.2 本實驗室的真空系統。1.STM 變溫控制器，2.STM hardware 控制器，3.STM 工作站，4.CCD camera 的顯示銀幕，5.示波器，6. CCD camera，7.STM chamber，8.Main chamber，9. 鈦昇華幫浦和鈦昇華幫浦控制器，10. 離子幫浦和離子幫浦控制器，11. 離子真空計

抽真空的第一步先使用前級幫浦，將氣壓由一大氣壓抽至約 10^{-3} 、 10^{-4} torr。前級幫浦有很多種，有氣體動力式幫浦跟機械式的幫浦，其中機械式幫浦必須上潤滑油來潤滑，但是由於真空腔與大氣的壓力差，使得油蒸氣會回流至真空腔而造成污染，爲了避免這類的問題發生，所以我們的前級幫浦都是選用乾式幫浦 (Oilfree pump)。

當前級幫浦將氣壓抽到 10^{-3} torr 時，就可以開啓渦輪旋轉幫浦；由於本實驗室所使用的渦輪旋轉幫浦是磁浮式的，在啓動後，幫浦內的葉片會分段加速到很快的轉速，所以啓動中的渦輪旋轉幫浦必須保持水平，絕對不可晃動，以免造成葉片的損傷。

在使用渦輪旋轉幫浦粗抽 16 小時後，氣壓會停留在 10^{-7} torr 不再下降，這是因爲空氣中的水氣分子或其他氣體分子會吸附在真空腔內壁上，此時必須用烘烤 (baking) 的方式，讓附著在真空腔內壁的水氣和其他氣體，因爲腔壁變熱而脫離腔壁，再讓幫浦抽出。在剛開始烘烤時，由於真空腔內壁的水氣和其他氣體含量很大，所以氣壓會很快會上升，若加熱後真空腔的氣壓大於 10^{-6} torr，會導致真空腔內部分金屬氧化，因此在前 1~2 小時內只須把氣溫加到 $60 \sim 70$ °C 即可，讓氣壓不會上升的太快。此時可視情況將離子幫浦開啓，以幫助氣壓的下降。之後就可以將真空腔均勻的加熱到 $100 \sim 120$ °C，這時要把真空腔體與外界相通的閥門關閉，將真空腔保持在此溫度下約 24 小時，最後停止烘烤讓真空腔慢慢冷卻，同時配合鈦昇華幫浦幫助氣壓下降。就本實驗室而言，氣壓約可降到 1×10^{-10} torr，甚至於更低。

以下簡單的介紹本系統所使用的真空幫浦：

1. 機械幫浦：抽氣壓力範圍為 $1 \text{ atm}-10^{-3} \text{ torr}$ 左右，適用於低真空範圍的抽氣或用作中度真空範圍的旋轉渦輪幫浦的前級幫浦(front pump)；其原理為：進氣→壓縮→隔絕→排氣，早期一些機械幫浦含有油以利幫浦運作，但油氣會影響真空腔內的真空度，所以現在的機械幫浦大都為改良型的無油式幫浦。
2. 旋轉渦輪幫浦：抽氣壓力範圍為 $10^{-2}-10^{-9} \text{ torr}$ 左右，適用於高真空或超高真空的抽氣，其原理為藉由氣體分子及高速運動的機件互相碰撞的作用下，把待抽的氣體分子排出系統外。近代渦輪幫浦是設計能在分子流的環境下使用，這樣不但可減輕幫浦機械結構的負擔，並能使幫浦得到最佳化，因此一般旋轉渦輪幫浦都會再接一個機械幫浦當成前級幫浦，使旋轉渦輪幫浦達到最佳化的使用效率。
3. 離子幫浦：其抽氣範圍為 $10^{-4}-10^{-11} \text{ torr}$ 左右，適用高真空及超高真空中，其由許多圓管形陽極單元與陰極構成，每一單元為一個抽氣體，且作用相同；其原理為自由電子向陽極運動，途中碰撞氣體分子並使之游離化，此時變成有兩個電子繼續往陽極，和一個被游離化的帶正電氣體分子。帶正電的氣體分子會往陰極加速，撞擊陰極並埋入其中，同時將鈦原子濺射出來，這些濺射出來的鈦原子會與活性氣體反應，產生固態化合物，在陽極處形成鈦膜，達到抽氣的效果。磁場的作用是為了增加自由電子路徑(螺旋狀)使碰撞機率增加。
4. 鈦昇華幫浦：鈦為活性強的物質，其可以和許多氣體形成固態化合物。鈦先由燈絲加熱昇華，在幫浦壁上形成鈦膜並吸附氣體，通常使用於 10^{-4} torr 以下氣壓，因氣壓過高可能使燈絲上形成化合物而抑制鈦昇華的作用，且隨氣壓的降低其使用的時間也可降低，因為氣壓低表示真空腔內的氣體分子很少，不須昇華過多的鈦來達抽氣效果。

另一真空系統中用來測量真空度的真空計也相當重要，以下簡介幾個本實驗室用到的真空計：

1. 熱偶真空計：量測範圍為 $1-10^{-3}$ torr 左右，其工作原理是利用腔內的氣體分子與發熱體碰撞並帶走熱量，當氣體分子數多時，相對能帶走的熱量會較多，則發熱體的溫度變低，電熱偶壓降低，反之則溫度升高、熱電偶壓較大，由此來當作壓力大小的指示。
2. 離子真空計：其測量範圍為 $10^{-1}-10^{-12}$ torr 左右，其工作原理是因熱燈絲放射的電子被加速後，會與腔內的氣體分子碰撞並使之游離，這些被游離的氣體分子會被收集，其收集到的離子所形成的電流大小與真腔內壓力成比例關係，由此方式可測量腔體內電壓。



2.2 掃描穿隧顯微鏡(Scanning Tunneling Microscopy : STM)

2.2.1 量子穿隧效應

在近代量子物理理論中，當電子的總能小於位能障壘能量時，電子是可通過此位能障壘，如圖 2.3 所示。

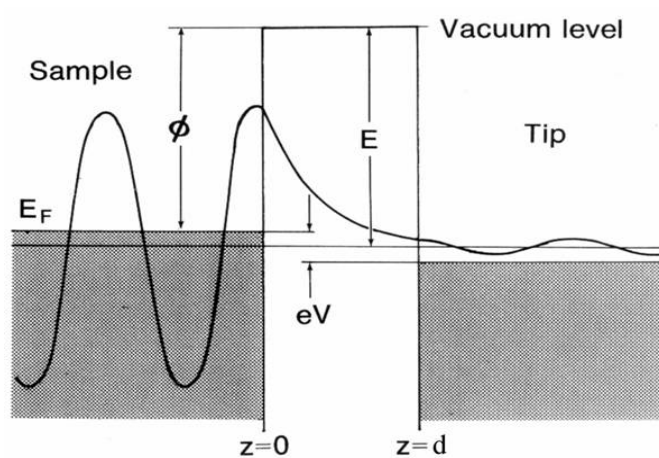


圖 2.3 量子理論

在 STM 裡的穿隧效應，是發生在電子穿過一個由探針、半導體樣品和中間的真空部分所構成的位能障壘，如圖 2.3 所示。根據量子力學中，描述電子波運動的薛丁格方程式，我們可以計算如圖 2.4，這樣的一維位能障壘問題之解：

$$V(z) = \begin{cases} v_0 & 0 < z < w \\ 0 & z < 0 \quad z > w \end{cases} \quad (2.1)$$

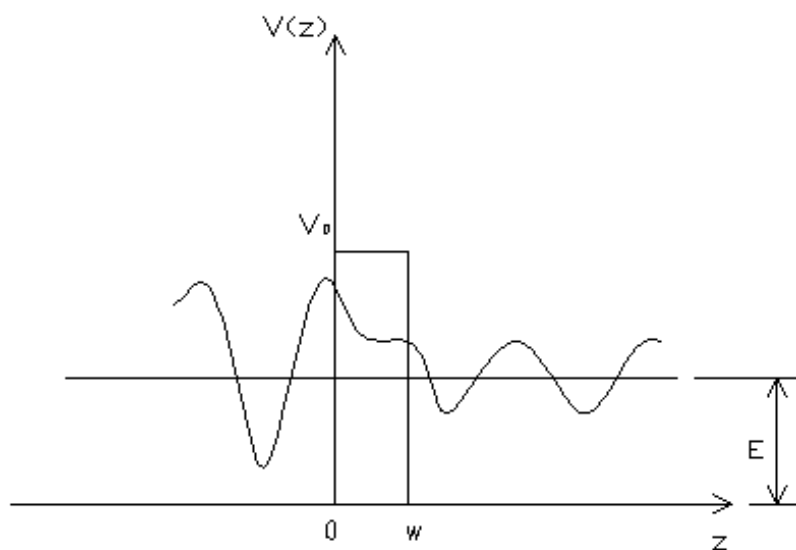


圖 2.4：在寬度為 w ，能量為 V_0 的位能井上波函數示意圖。

$V(z)$ 是穿隧電子所面臨的位壘， w 是樣品和針尖的距離。根據能量不隨時間變化的薛丁格方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(z) + V(z)\psi(z) = E\psi(z) \quad (2.2)$$

E 是穿隧電子的能量， $\Psi(z)$ 是電子的波函數。我們可以得到方程式的解如下：

$$\psi(z) = \begin{cases} Ae^{ik_1z} + Be^{-ik_1z} & z < 0 \\ Ce^{k_2z} + De^{-k_2z} & 0 < z < w \\ Fe^{ik_1z} & z > w \end{cases} \quad (2.3)$$

其中

$$k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad k_2 = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$$

將 $t=0$ 時，波函數及波函數一次微分的連續性的關係代入(2.3)，可得(2.4)：

$$\begin{cases} A + B = C + D \\ ik_1(A - B) = C - D \end{cases} \quad (2.4)$$

再將 $t=w$ 時，波函數及波函數一次微分的連續性的關係代入(2.3)，可得(2.5)：

$$\begin{cases} Ce^{-k_2 w} + De^{k_2 w} = Fe^{ik_1 w} \\ \frac{ik_2}{k_1}(Ce^{-k_2 w} + De^{k_2 w}) = Fe^{ik_1 w} \end{cases} \quad (2.5)$$

穿過位壘的電子的機率 T ，可定義為穿過位壘的電子流除以入射電子流，因此由(2.4)和(2.5)即可得到下面的式子：

$$T = |F/A|^2 \approx \frac{16k_1^2 k_2^2}{k_1^2 + k_2^2} e^{-2k w} \quad (2.6)$$

由於穿隧電流會和電子的穿隧機率成正比，所以穿隧電流

$$I_t \propto \frac{16k_1^2 k_2^2}{k_1^2 + k_2^2} e^{-2k w} \quad (2.7)$$


掃描穿隧顯微鏡是利用了量子穿隧現象的原理，來將所量測到的穿隧電流轉換成樣品表面的圖像。由(2.7)可知，位壘(w)大小的改變對於電子穿隧現象的影響是非常敏感的，也因為如此，掃描穿隧顯微鏡對於奈米尺寸下的原子表面，有著極高的解析度。

2.2.2 STM 細部結構

穿隧電流的產生是因為探針的尖端與金屬表面電子的波函數重疊後，加一高電場誘發電子穿越電位障，而進入古典禁止區，這是一種量子的自然現象，無法以古典觀點加以解釋。先決的條件需兩者接近電子波函數可以重疊的距離，這個距離約為 5 \AA 左右。穿隧電流與這個距離的關係成指數函數而遞減的，大略地說，當距離增加一個 \AA ，穿隧電流約減為原來的十分之一。探針在金屬表面掃瞄時，若穿隧電流為一定，記錄探針尖端的高低位置，其圖形正是該金屬表面的形態。

所以在掃描頭(scanner)上，其材料是選用壓電 (Piezoelectric) 材料。Scanner 上的探針會隨著電壓的大小而接近或遠離樣品。如圖 2.5，當在探針與樣品之間加入偏壓，就會產生穿隧電流。

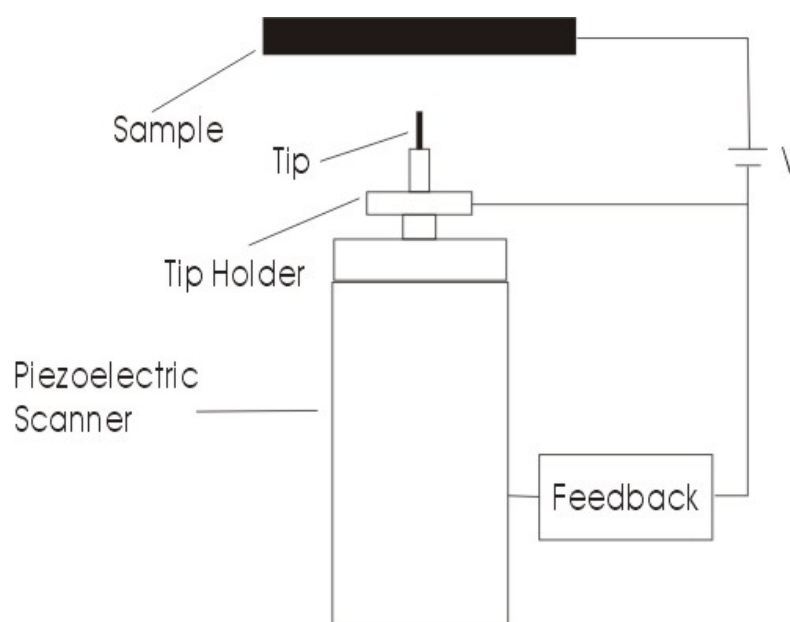


圖 2.5 掃描頭的示意圖

圖 2.6 掃描頭功能說明的簡圖。形如三角架的壓電裝置，是控制探針移動的中樞，在貝爾實驗室所架設的掃描式穿隧顯微鏡，其壓電三角架可使探針在樣品表面產生最大的位移為 1000 \AA (指 XY 方向)，移動的距離的控制可精確在 0.1 \AA 內，而探針的最大的掃瞄速率為 1000 \AA/sec ，因此在數分鐘內可掃瞄 100 \AA^2 的面積。

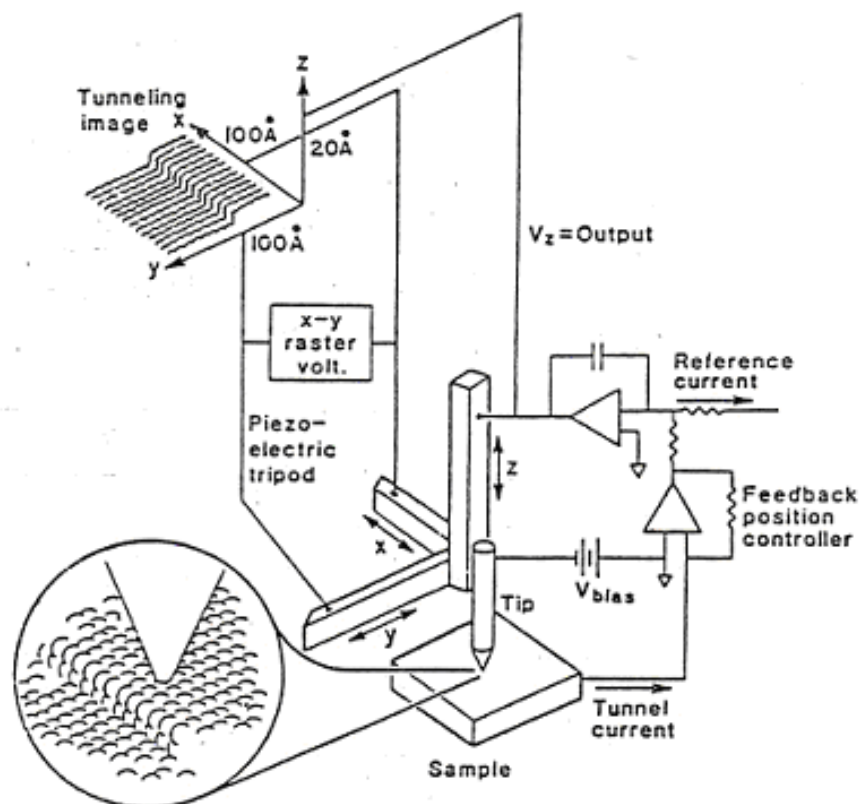


圖 2.6 掃描式穿隧顯微鏡功能說明簡圖

探針垂直於金屬表面的移動是由一個回授積體電路加以控制，以便探針掃瞄時得以維持恆定之穿隧電流。簡單說來，是由使用者先將偏壓和回饋電流 (Feedback current) 設定好；一般而言，偏壓的設定大約是 $V_{bias} = \pm 2.2 \text{ V}$ 左右，而回饋電流大多是設在 $I_{feedback} = 0.2 \sim 0.3 \text{ nA}$ (nano Ampere) 左右。若樣品表面突出，則穿隧電流過大，與參考電流比較後將產生差誤電壓，壓電材料上的偏壓會減小，探針就會遠離樣品；反之，當此電流比回饋電流來的小時，系統會自動加大壓電材料上的偏壓，則差誤信號逼使探針更接近樣品，因此得以記錄樣品表面的形態。

由於穿隧電流對探針與樣品表面的間隙大小非常的敏感，當探尖只有數個原子時，其鑑別能力可達原子的大小，橫向的鑑別距離約為 2 至 3 Å，縱向鑑別能力更可好至 0.1 Å 以內。至於穿隧電流大小，也是個很好的參考資料，當探針與樣品之距離為 5 Å 而加於其間之偏壓為數十毫伏時，穿隧電流是在 10^{-9} 安培數量級中。以上動作不斷重複，直到穿隧電流和回饋電流相同時，記錄此時的位置，探針再一到下一個位置重複以上的過程。將所有的位置集合起來，就是 STM 所掃描出的樣品表面。

2.3 探針與樣品的準備

2.3.1 探針的製作

使用掃描穿隧顯微鏡時，探針扮演非常重要的角色，探針的尖端必須只有幾個原子大小，掃描出來的影像解析度才可以非常高。以下介紹探針的製作方法。

製作探針所使用的材料，本實驗室用的是鎢絲 (tungsten)，直徑有 0.5 mm 和 0.38 mm，依探針架的不同做選擇。首先要先將鎢絲表面的保護層去除，方法是將鎢絲與正極連接，負極與一不鏽鋼連接，並且將兩者沒入濃度為 10 % 的氫氧化鈉溶液(NaOH)中，通以 15 伏特的直流電壓約 5 秒，表面的保護層即可去除。接下來，是做蝕刻(etching)的動作，依照製作的方法分為 DC 探針和 AC 探針兩種，也就是分別通以直流電和交流電做蝕刻，兩種方式做出來的探針形狀不一樣，也有不同的特性。



1. DC 探針：

將鎢絲裁成約 8 mm 的長度，浸入氫氧化鈉溶液下約 2 mm，接上正極，負極接上以不鏽鋼繞成的直徑約 3 公分的圓，如圖 2.7 所示，通上 15 伏特的直流電，並在二秒鐘內將鎢絲拉起，讓鎢絲浸在水面下的長度變為 1 mm，這時將直流電切換成 7 伏特，等待約 20 分鐘，即完成 DC tip 的製作，其形狀如圖 2.7 所示。

2. AC 探針：

將鎢絲裁成約 8 mm 的長度，浸入氫氧化鈉溶液下約 1 mm，並在探針與不鏽鋼線圈間通以交流電流，將電壓調高，至三用電表量測到的電流值約為 200 ~ 300 mA(此電流與溶液濃度和液面下的探針面積有關)，此時電壓約為 5 伏特，裝置如圖 2.8。當液面下的鎢絲開始蝕刻，電流會愈來愈小，當電流小到約 20 mA 時，將鎢絲取出溶液，將完成 AC 探針的製作。

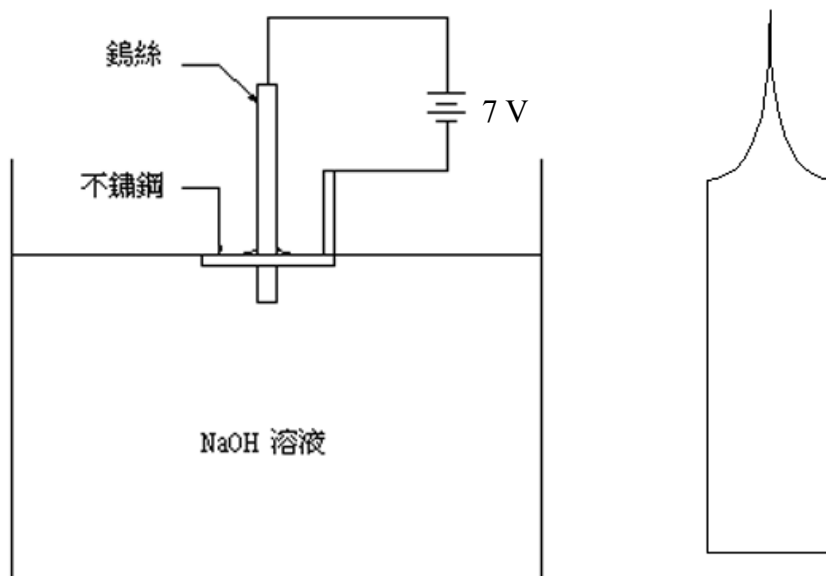


圖 2.7 製作 DC 探針的裝置以及 DC 探針

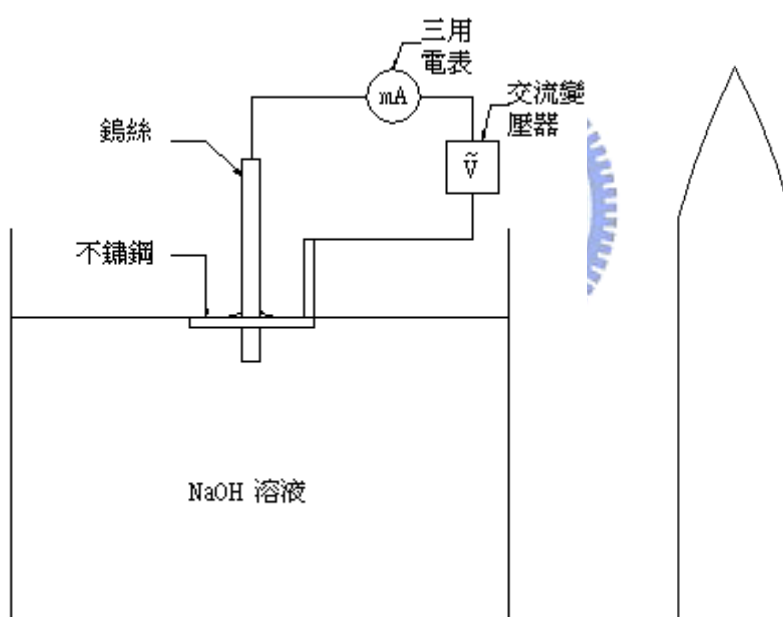


圖 2.8 製作 AC 探針的裝置以及 AC 探針

探針完成後，要浸泡去離子水 10 分鐘，去除殘留在探針上的氫氧化鈉，再用甲醇和丙酮各滴 5 滴，最後裁切成適當的長度，插入探針架上，即可用來掃圖。由於製作探針的方法和原理不同，所作出的探針針尖也不同，一般而言，DC 探針在掃描樣品表面時，所得到的解析度是比較好的；而 AC 探針在做大面積探針脫附時，比較不會失去其解析度。

2.3.2 樣品準備

本實驗用的樣品為 $1\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ 的 Si(100)-2×1，將樣品固定在樣品夾(sample holder)，如圖 2.9 所示。樣品放入真空腔之前，要先用做第一步粗略的清潔，方法是使用高壓的氮氣，將樣品表面的髒東西吹掉。將樣品放入真空腔後，讓 300 A 的交流電流通過樣品，讓樣品的溫度達到 700°C ，並維持這個溫度 16 小時，這個步驟可以讓樣品表面的雜質熱脫附掉。

接下來是樣品 flash 的步驟，此步驟對樣品表面的好壞影響很大。我的做法是將樣品通以 $I = 3.9\text{ A}$ 的直流電 8 秒鐘，讓樣品的溫度可達到 1250°C ，使樣品表面的雜質和氧化層被破壞掉，如此可得到乾淨的 Si(100)表面。第一次使用樣品時，要 flash 兩次，flash 第一次完後，要等到氣壓降回 $5 \times 10^{-10}\text{ torr}$ 以下，再進行第二次的 flash。之後用此樣品實驗時，只需要 flash 一次即可。此方法可使樣品表面較為平坦，而且缺陷少，樣品的壽命也長。

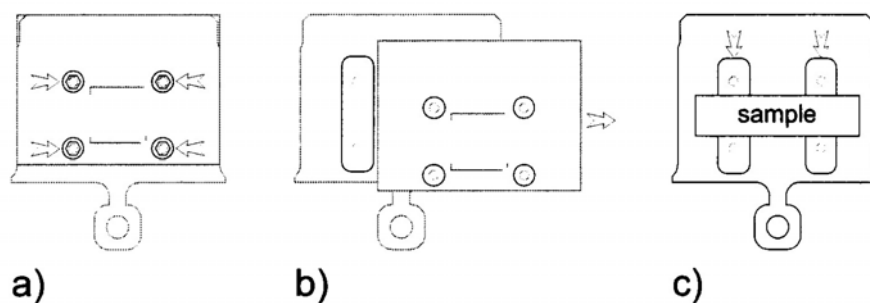


圖 2.9 樣品架示意圖

2.4 實驗曝氣方法

本實驗真空腔內部的基本氣壓維持在 5×10^{-10} torr 左右，首先要在乾淨的 Si(100)-2x1 的表面上吸附 H_2 氣體，所用的方法是將樣品通以 40 mA 的交流電流，讓樣品的溫度維持約 $300^\circ C$ ，在距離樣品表面 4~5 cm 的位置放置一燈絲 (Filament)，通一直流電流，使燈絲的電流 $I_{\text{filament}} = 2.2 A$ ， $V_{\text{filament}} = 7.3 V$ ，功率約 16 瓦特(Watt)，讓燈絲可以加熱到 1800 k。燈絲的功能是為了要讓氫分子可以裂解成兩個氫原子，這些 H 原子可以吸附在乾淨的 Si(100)-2x1 的表面。先轉微調閥門(leak valve)，讓 H_2 氣體的氣壓升至 1×10^{-8} torr，再將樣品朝向燈絲，將 H_2 氣體的氣壓調至 1×10^{-7} torr。依曝氣的時間不同，會有不同的覆蓋率，讓 H 完全曝滿的時間為 12 分鐘，若將曝氣的時間縮短，氫原子就沒辦法完全覆蓋表面，會留下一些單一活性鍵(Single Dangling Bond)。我選擇的時間是 8 分鐘~9 分鐘之間，表面會有少量的單一活性鍵，再來曝 HCl 氣體。曝 HCl 氣體時樣品的溫度是室溫，曝氣的方法是先調微調閥門，讓 HCl 的氣壓升至 1×10^{-9} torr，接著把離子幫浦關掉，再轉微調閥門，控制 HCl 的曝氣氣壓是為 1×10^{-7} torr，曝氣的時間約 15 分鐘，即完成本實驗的曝氣。

第三章 實驗結果與分析

3.1 實驗結果：STM 影像的比較與統計

本實驗是先乾淨的 Si(100) 表面曝上 H₂ 氣體[9]，但沒有曝滿，留下一些單一活性鍵，示意圖如圖 3.1，這些單一活性鍵很容易和氣體分子發生化學反應，之後再曝上 HCl 氣體，觀察 HCl 和單一活性鍵之間會發生什麼變化。

首先抓出讓 H₂ 氣體可以完全曝滿的時間，以形成 H/Si(100) - 2×1 的表面。曝氫氣壓為 1×10⁻⁷ torr，曝氣時間為 12 分鐘，可形成 H/Si(100) - 2×1 的表面，如圖 3.1 所示。利用掃描穿隧顯微鏡來掃描表面的影像，如圖 3.2 所示，氫在矽的表面會形成 2×1 的結構[10, 11]。

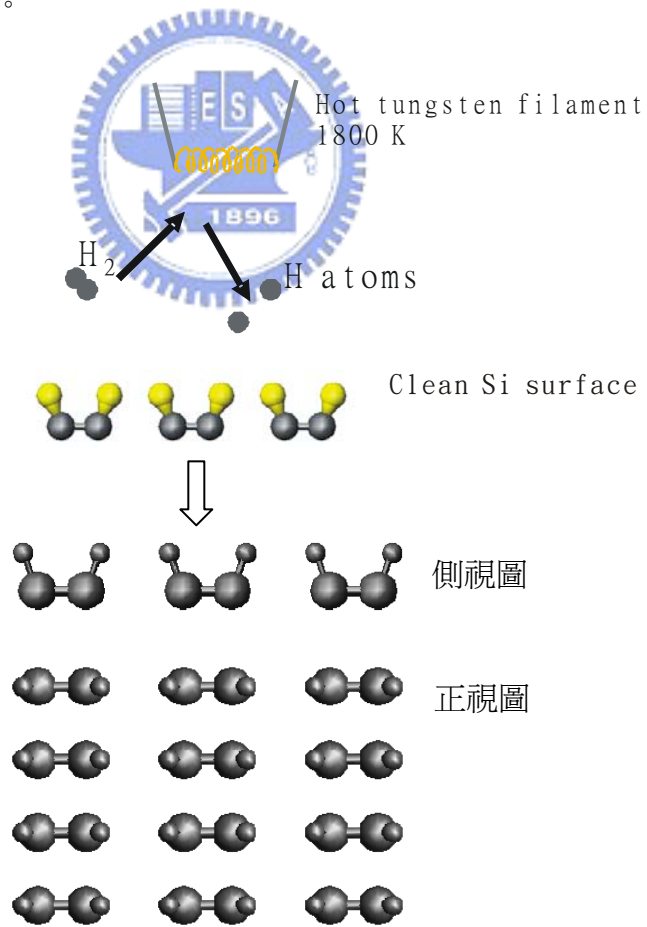


圖 3.1 曝氫過程的示意圖

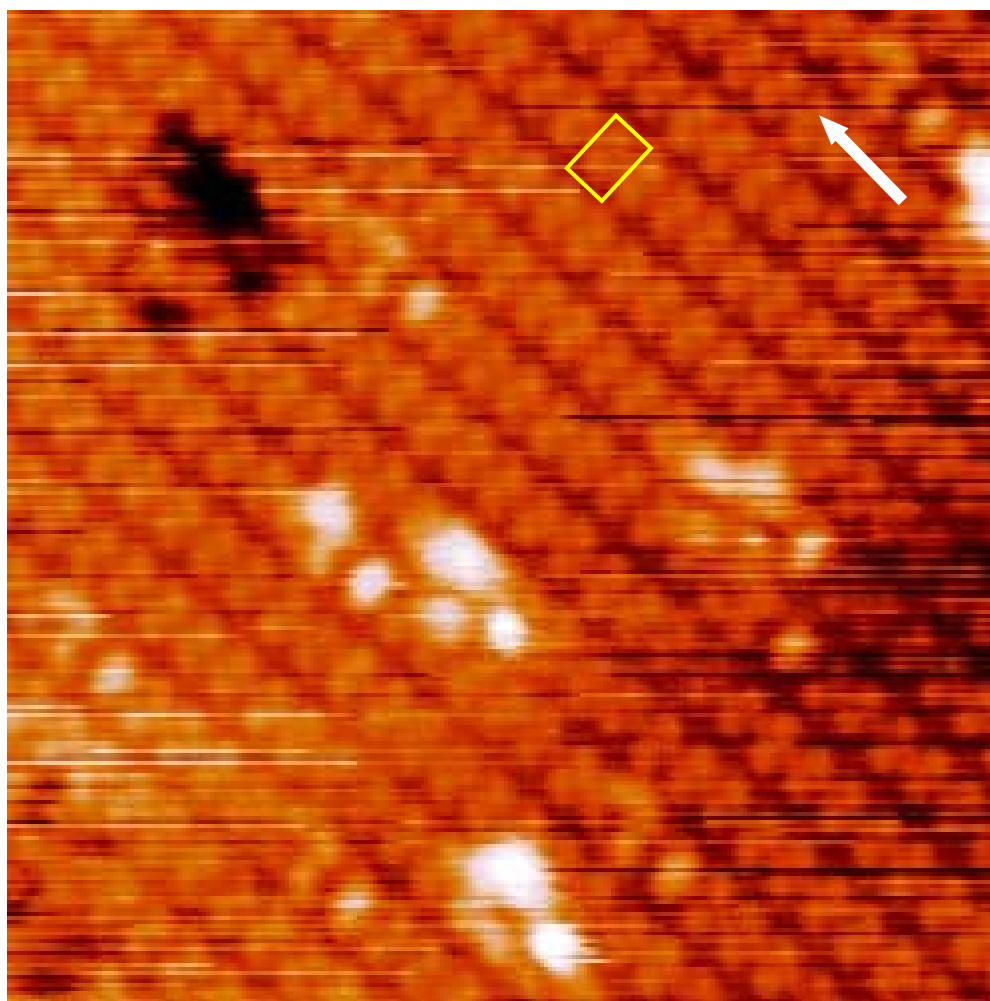


圖 3.2 曝滿 H 的 Si(100)-2×1 表面。影像範圍為 20 nm×20 nm， $V_s = -2.3$ V，穿隧電流 $I = 0.25$ nA，黃色方框就是 2×1 的單位晶胞(unit cell)，箭頭的方向就是雙原子單體行的方向，圖中特別黑和白的部分是缺陷。

如果將曝氣的時間縮短， H_2 氣體沒辦法曝滿整個 Si 表面，且因為本實驗是先讓 H_2 分子碰到燈絲後解離成 H 原子，再讓氣體是以 H 原子的方式吸附到 Si(100) 的表面，如圖 3.1，所以當曝氣時間縮短，未跟氣體發生吸附反應的位置絕大部份都是單一活性鍵，樣品的表面最後只有 Si-H 鍵結的區域，和未形成 Si-H 鍵結的單一活性鍵，圖 3.3 中圓形的亮點就是單一活性鍵，由圖 3.2 可看出這些亮點並不是在雙原子單體列的正中間，而是有偏左或是偏右的情形，且形狀很圓，所以可以判斷這些亮點是單一活性鍵，不是成對活性鍵。

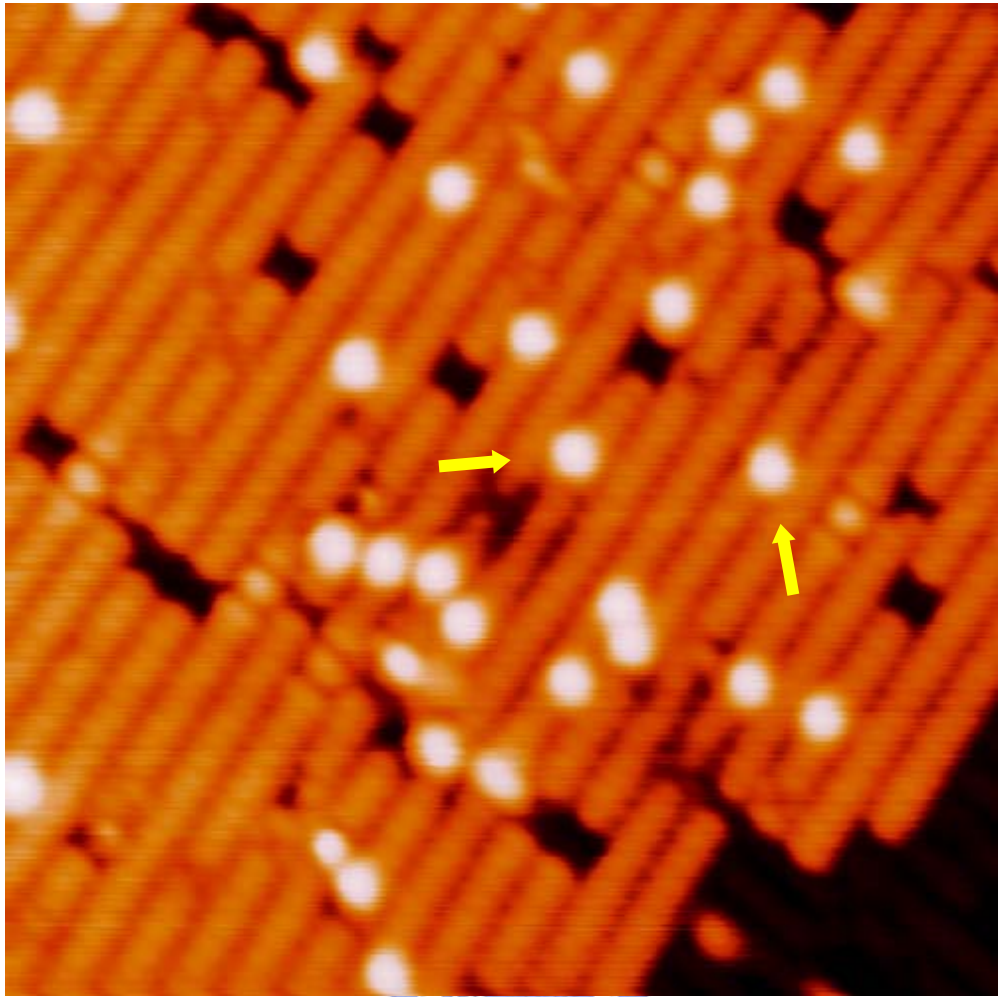


圖 3.3 存在少量單一活性鍵的 H/Si(100)-2×1 表面。影像範圍為 20 nm×20 nm， $V_s = -1.9$ V， $I = 0.22$ nA。圖中的圓形的白點就是單一活性鍵，舉例說明：左邊黃色箭頭指的單一活性鍵是在雙原子單體偏左的位置，右邊黃色箭頭指的單一活性鍵是在雙原子單體偏右的位置。

在曝 HCl 氣體之前，先利用掃描穿隧顯微鏡得到 H/Si(100) - 2×1，但未完全曝滿的影像，接著再曝 HCl 氣體，曝氣的氣壓為 1×10^{-7} torr，曝氣時間為 15 分鐘，之後再掃描同一區域，比較曝 HCl 氣體前後的 STM 影像，觀察表面有什麼變化。我們總共做了六組數據，實驗結果的 STM 影像如圖 3.4 至圖 3.9。

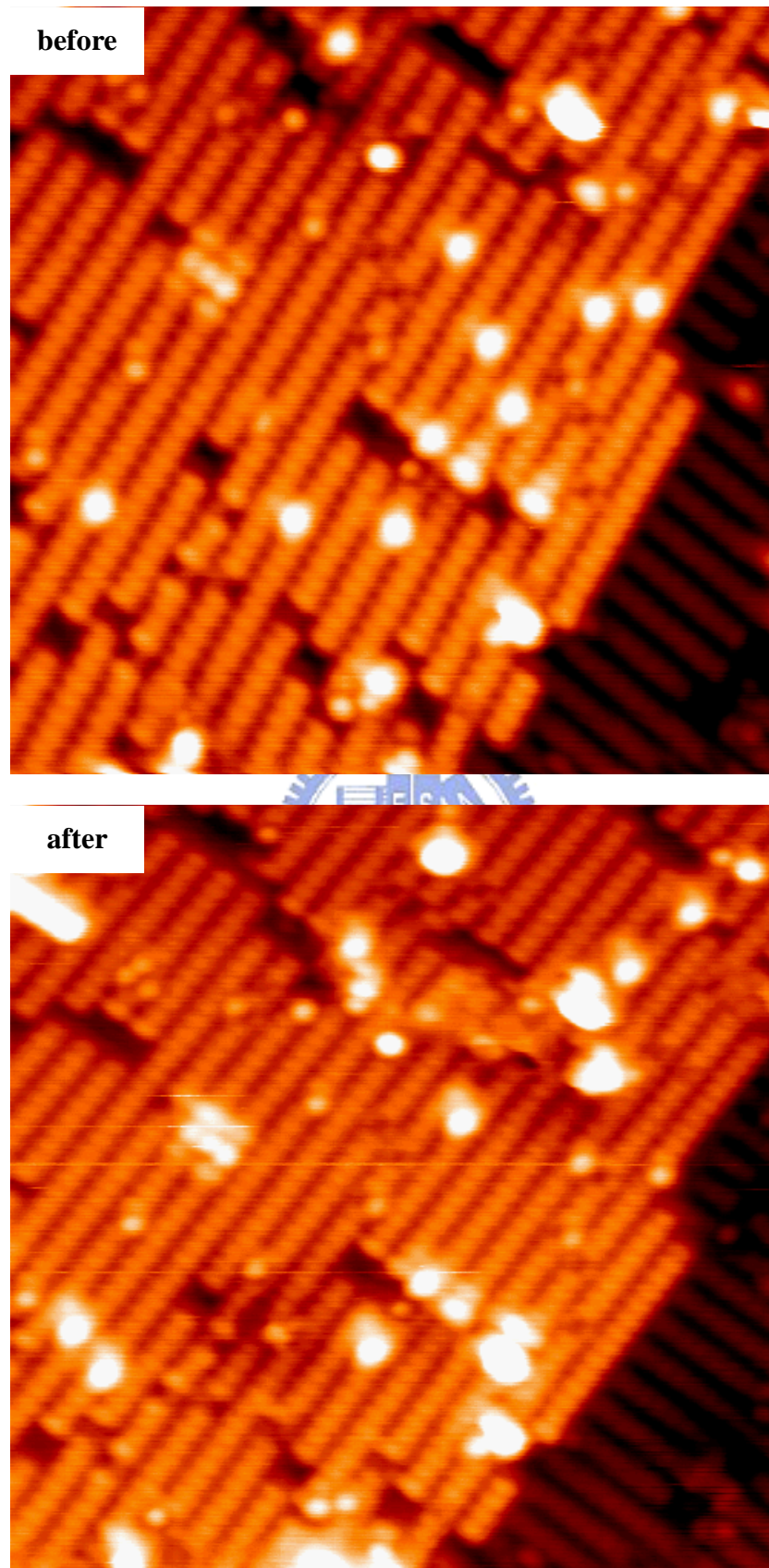


圖 3.4 曝 HCl 前後的 H/ Si(100)-2×1 表面。影像範圍為 20 nm×20 nm， $V_s = -1.75$ V， $I = 0.22$ nA。

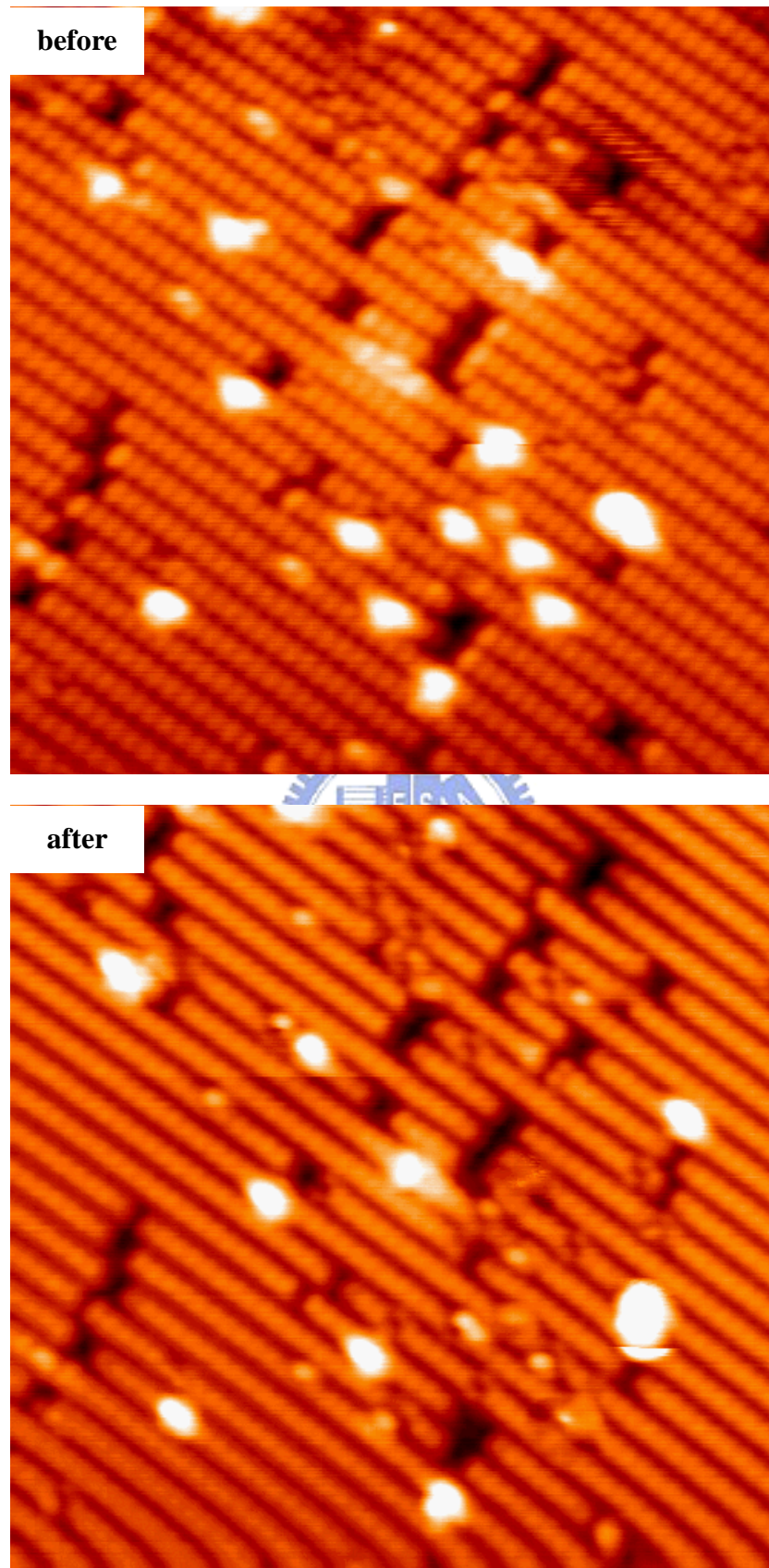


圖 3.5 曝 HCl 前後的 H/ Si(100)-2×1 表面。影像範圍為 20 nm×20 nm， $V_s = -1.674$ V， $I = 0.216$ nA。

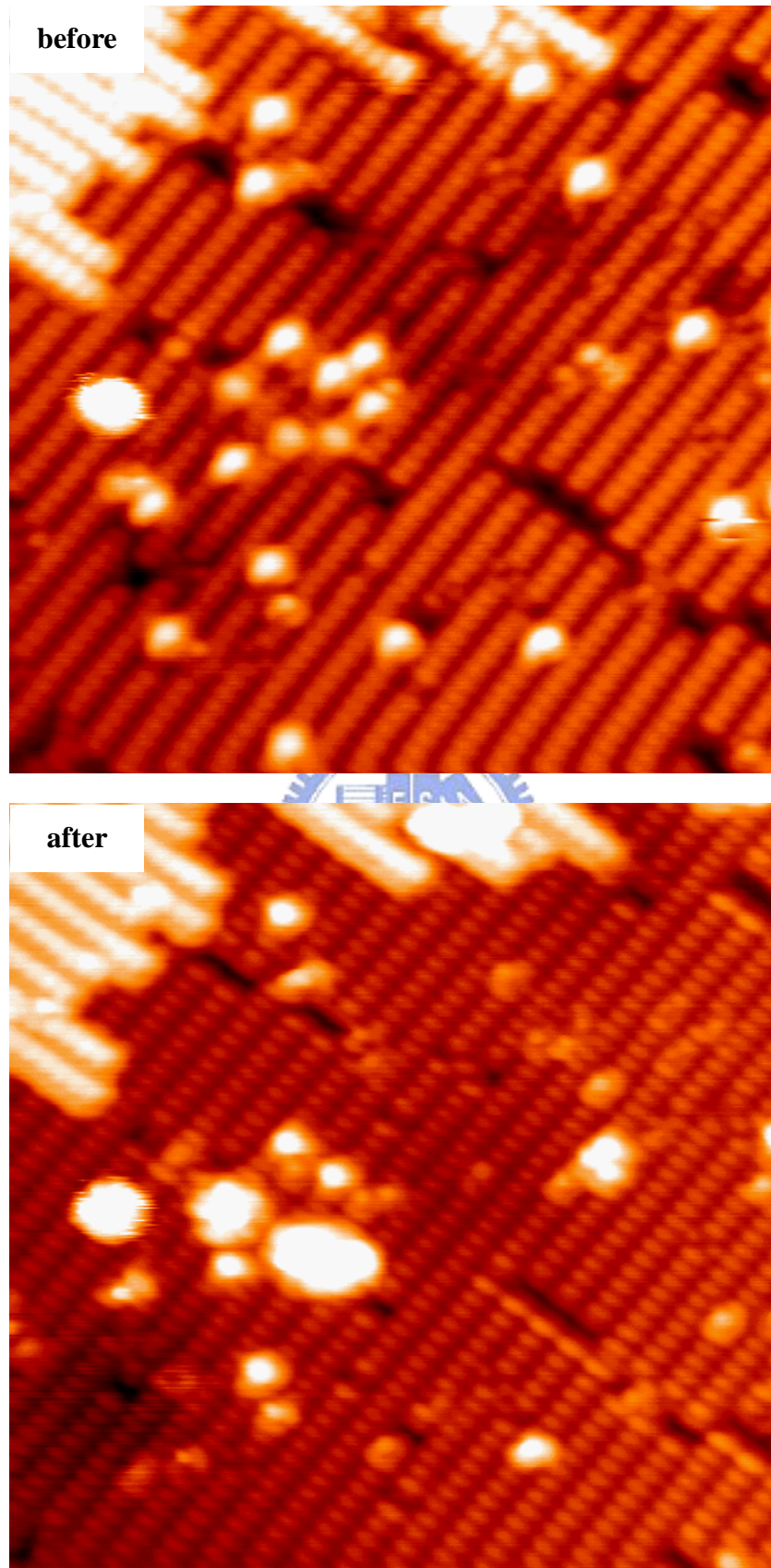


圖 3.6 曝 HCl 前後的 H/ Si(100)-2×1 表面。影像範圍為 20 nm×20 nm， $V_s = -1.674$ V， $I = 0.216$ nA。

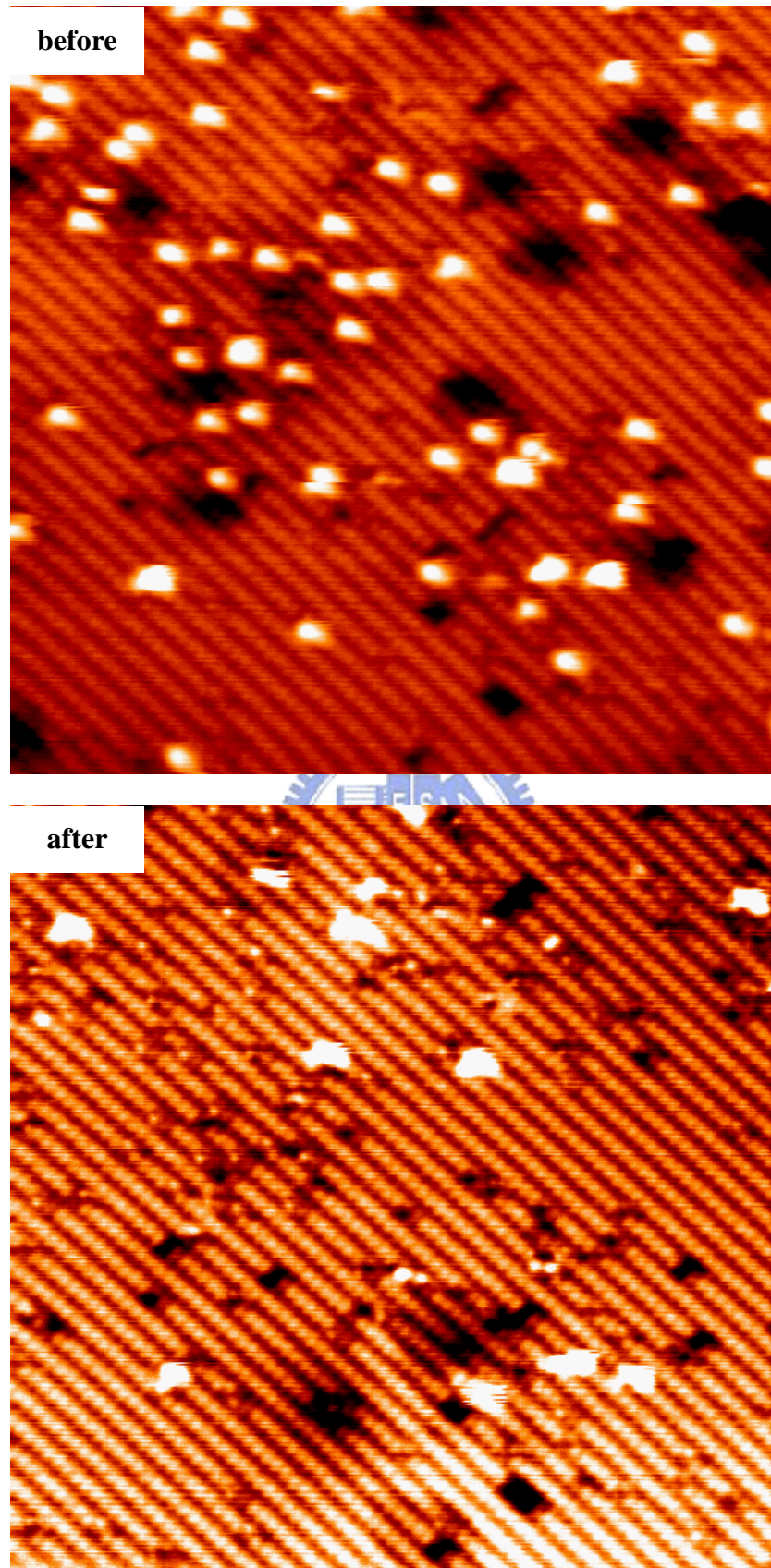


圖 3.7 曝 HCl 前後的 H/ Si(100)-2×1 表面。影像範圍為 30 nm×30 nm， $V_s = -2.463$ V， $I = 0.195$ nA。

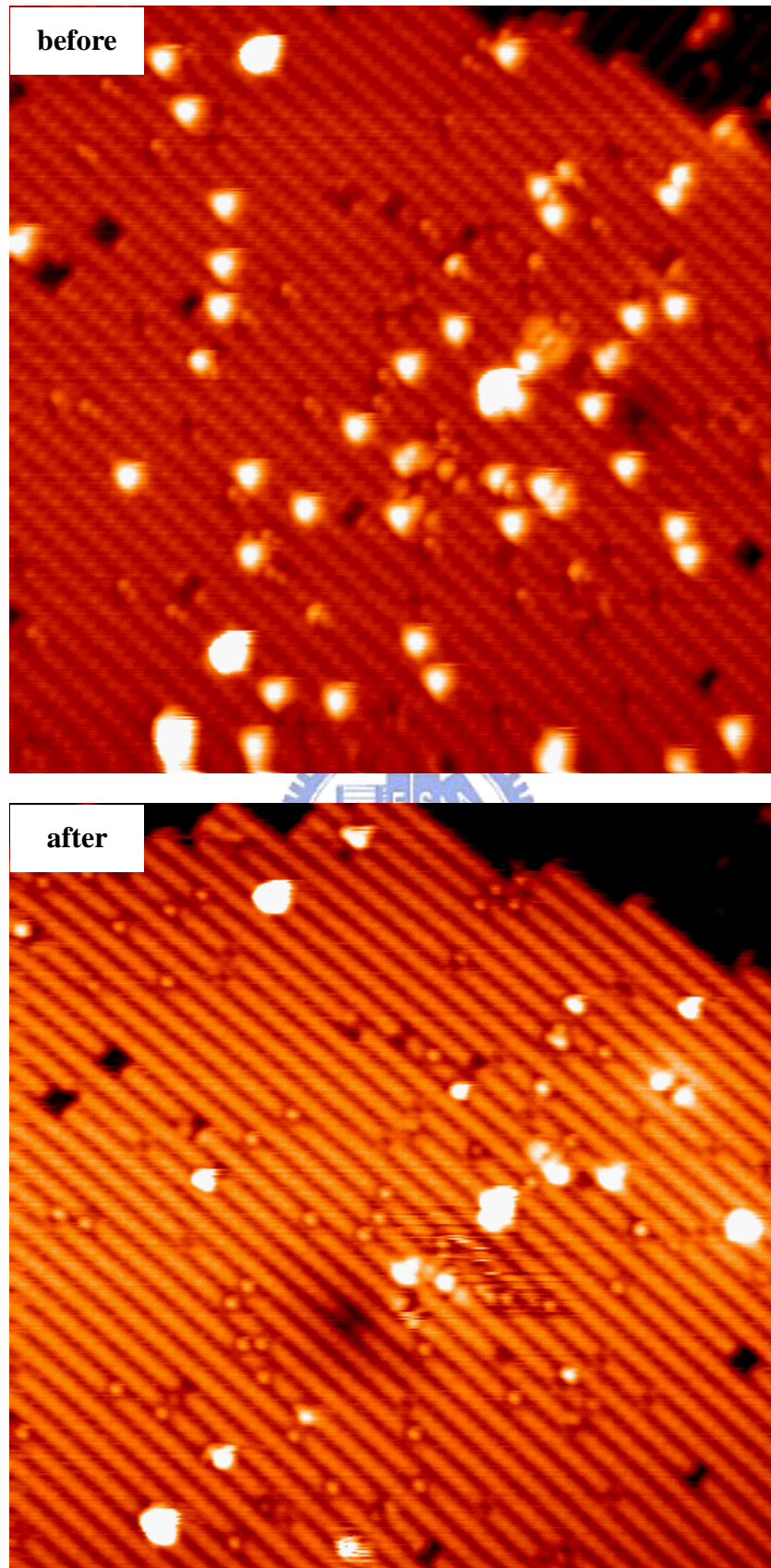


圖 3.8 曝 HCl 前後的 H/ Si(100)- 2×1 表面。影像範圍為 $30 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$ ， $V_s = -2.0 \text{ V}$ ， $I = 0.2 \text{ nA}$ 。

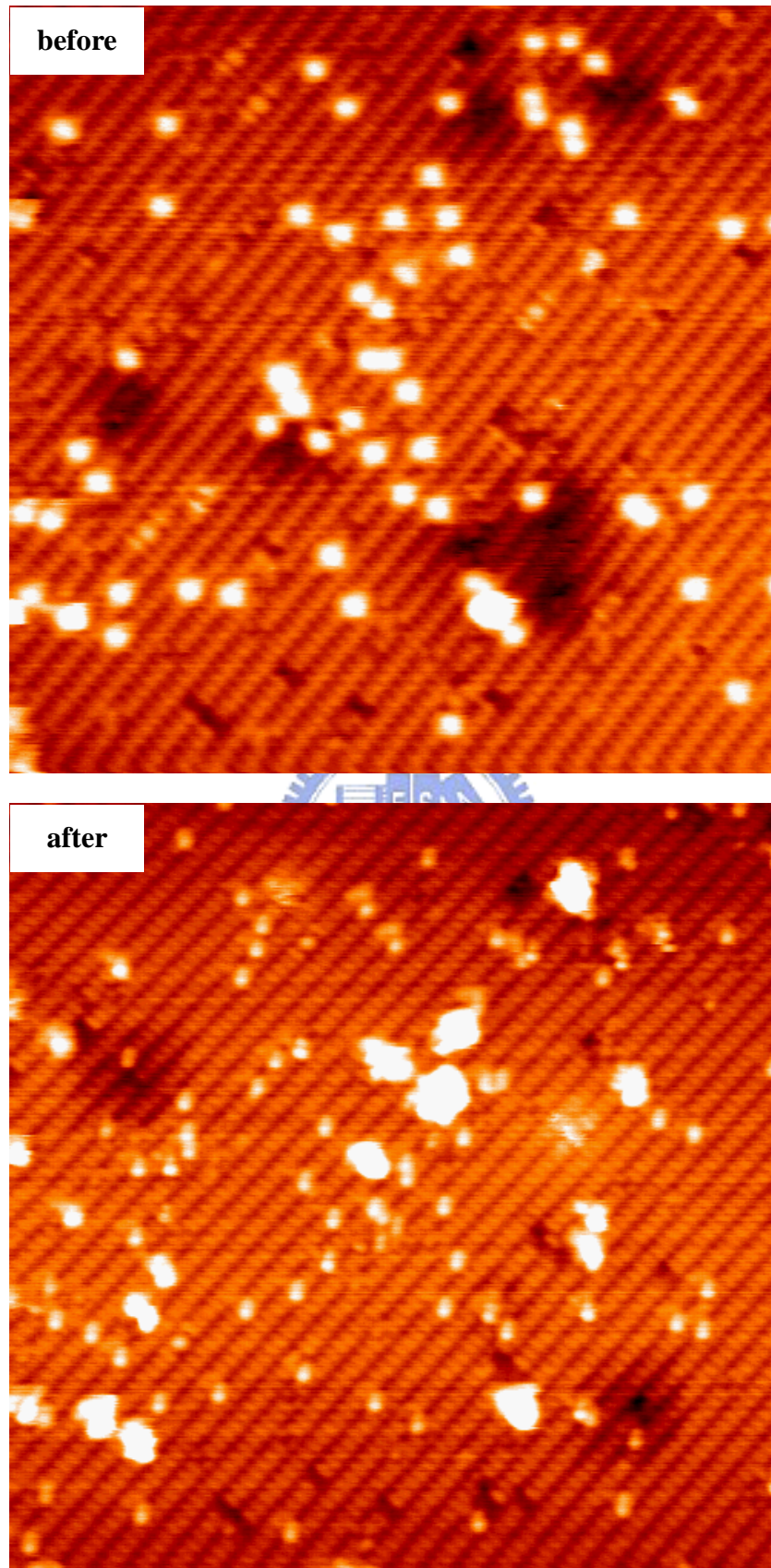


圖 3.9 曝 HCl 前後的 H/ Si(100)-2×1 表面。影像範圍為 30 nm×30 nm，偏壓分別是 $V_s = -1.816 \text{ V}$ ， $V_s = -2.513 \text{ V}$ ， $I = 0.212 \text{ nA}$ 。

比較這些曝 HCl 氣體前後的 STM 影像，發現在 Si-H 區域幾乎都沒有發生變化，這是因為吸附了 H 的 Si 表面很穩定，有類似光阻的作用，而亮點的部分，也就是單一活性鍵確實發生了變化，有的變成和旁邊的 H 一樣的影響，也就是單一活性鍵吸附 H；而比單一活性鍵暗的亮點，也就是吸附 Cl，實驗結果總共有 181 個變化，我將這些變化歸類為六類，將大範圍的 STM 影像截取成不同變化小範圍的影像，並畫出示意圖，STM 影像是圖 3.11 至圖 3.16，圖 3.10 是說明示意圖中各圖形的意義。

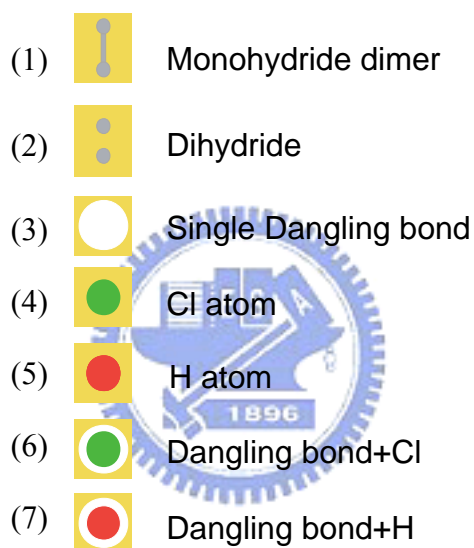


圖 3.10 STM 影像示意圖的圖形意義說明。(1)是一個雙原子單體 (2)是指一個 Si 鍵結兩個 H 原子的情形，也就是 Si 和 Si 之間的 σ 鍵斷掉 (3)白色的大亮點是單一活性鍵 (4)綠色的點代表 Cl 原子 (5)紅色的點代表 H 原子 (6)白點中間是綠點代表原本單一活性鍵的位置吸附了 Cl 原子 (7)白點中間是紅點代表原本單一活性鍵的位置吸附了 H 原子。

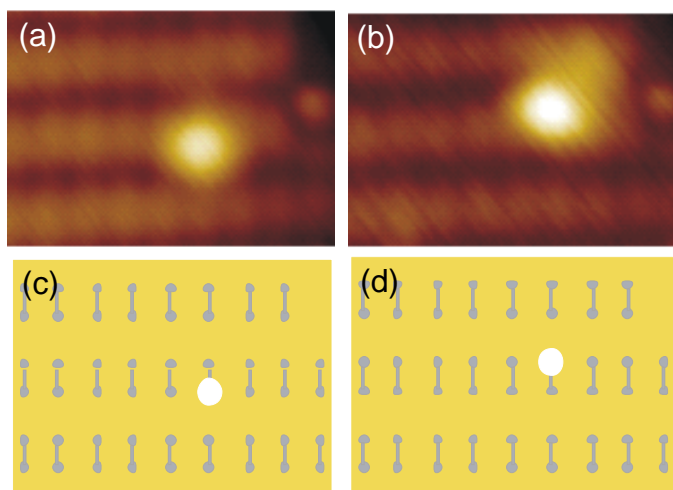


圖 3.11 SDB→H+SDB 示意圖。(a)曝 HCl 前的 STM 影像，(b)曝 HCl 後的 STM 影像，(c)曝 HCl 前的示意圖，(d)曝 HCl 後的示意圖。在(a)圖中有一個亮點，且它是位在一個雙原子單體偏下的位置，而(b)亮點的位置偏上，也就是單一活性鍵的位置由偏下的位置跑到偏上的位置。這個結果有可能是掃圖時，探針的能量讓同一雙原子單體上的單一活性鍵和 H 原子的位置調換，也可能是 H 原子或 Cl 原子撞擊這顆 H 原子，形成 H₂ 或是 HCl 分子脫附。

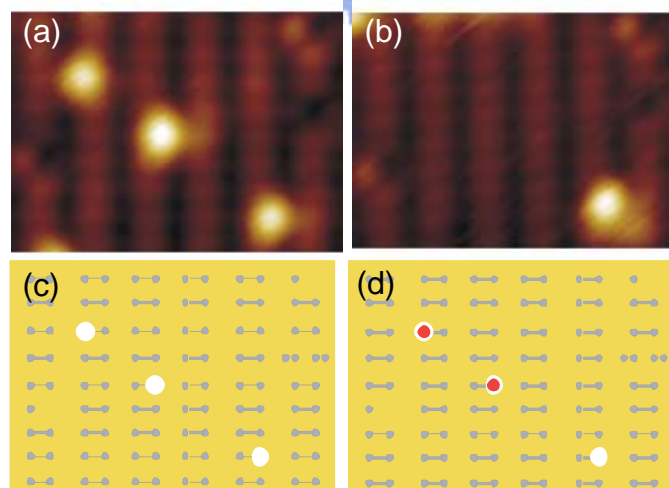


圖 3.12 SDB→H 示意圖。(a)曝 HCl 前的 STM 影像，(b)曝 HCl 後的 STM 影像，(c)曝 HCl 前的示意圖，(d)曝 HCl 後的示意圖。(a)圖中有三個亮點，也就是三個單一活性鍵，而(b)圖中只剩下一個亮點，另外兩個亮點變成較暗的點，也就是這兩個單一活性鍵吸附 H 原子，形成 Si-H 鍵結。

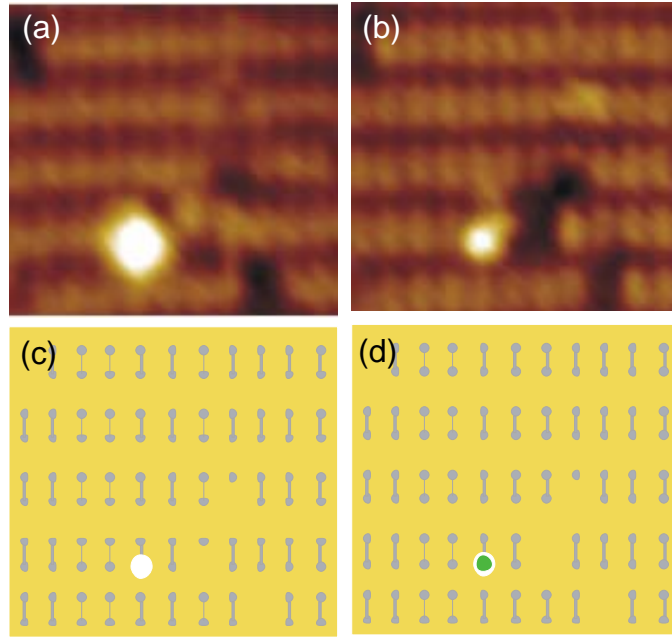


圖 3.13 SDB→Cl 示意圖。(a)曝 HCl 前的 STM 影像，(b)曝 HCl 後的 STM 影像，(c)曝 HCl 前的示意圖，(d)曝 HCl 後的示意圖。(a)圖中亮點(兩張圖中較大)是單一活性鍵，而(b)圖中的亮點(較小)是 Cl 原子，也就是說這個單一活性鍵吸附了 Cl 原子，形成 Si-Cl 鍵結。

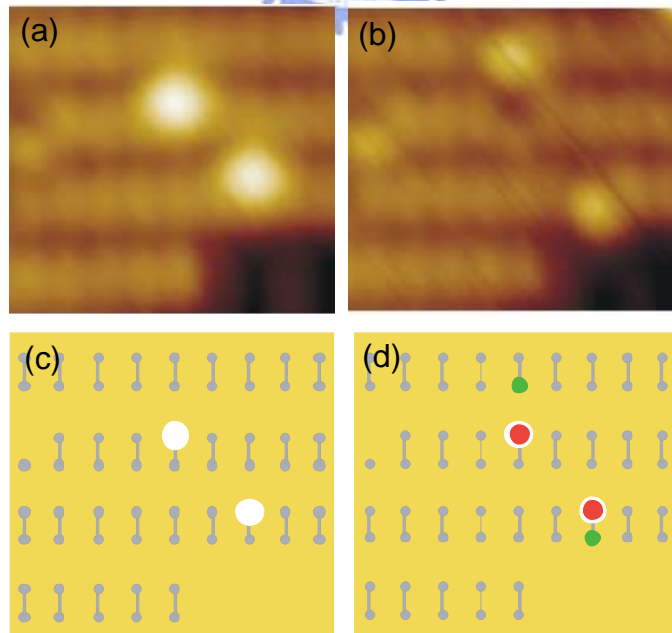


圖 3.14 SDB→H+Cl 示意圖。(a)曝 HCl 前的 STM 影像，(b)曝 HCl 後的 STM 影像，(c)曝 HCl 前的示意圖，(d)曝 HCl 後的示意圖。(a)圖可看到兩個單一活性鍵，

上面的亮點是在雙原子單體偏上的位置，下面的則是偏下，(b)中可看到原本是單一活性鍵的位置變成 H 原子，而旁邊在(a)圖中是 H 的位置，在(b)圖中變成較亮的點，也就是原本的 H 原子的位置被 Cl 原子取代，Si-H 鍵結變成 Si-Cl 鍵結，且上面的單一活性鍵是不同雙原子單體的 H 原子被取代，下面的單一活性鍵是同一個雙原子單體的 H 原子被取代。

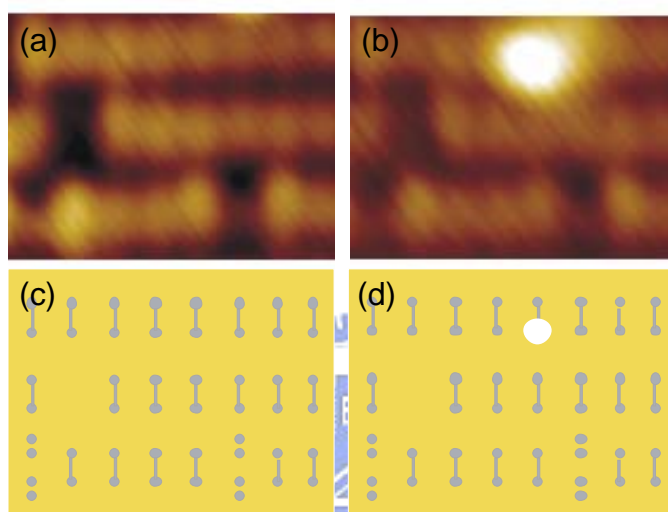


圖 3.15 H→SDB 示意圖。(a)曝 HCl 前的 STM 影像，(b)曝 HCl 後的 STM 影像，(c)曝 HCl 前的示意圖，(d)曝 HCl 後的示意圖。在(a)圖中原本較暗的位置，在(b)圖中變成大亮點，也就是 H 原子變成單一活性鍵，這個結果可能是 STM 掃圖時施給探針的能量讓 H 脫附，也可能是 H 原子或 Cl 原子撞擊這顆 H 原子，形成 H₂ 或是 HCl 分子脫附。

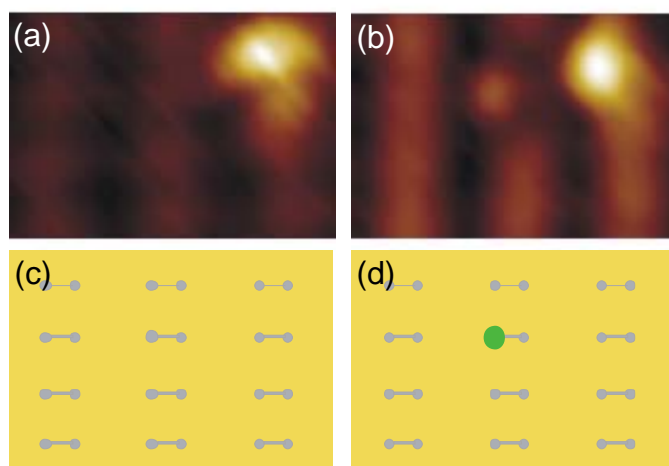


圖 3.16 H→Cl 示意圖。(a)曝 HCl 前的 STM 影像，(b)曝 HCl 後的 STM 影像，(c)曝 HCl 前的示意圖，(d)曝 HCl 後的示意圖，在(a)圖中原本較暗的位置，在(b)圖中變成較亮的點，也就是原本 H 原子的位置變成 Cl 原子，Si-Cl 鍵結取代了 Si-H 鍵結。

觀察這些變化後，去統計每種變化的個數，結果如圖 3.17，再利用這些統計結果歸納出 HCl 對單一活性鍵之間的吸附情形，其討論在 3.2 和 3.3 節。

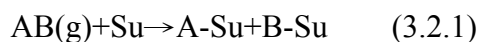
曝 HCl 前後的變化方程式	變化個數 (total=181)
$SDB \rightarrow H + SDB$	2
$SDB \rightarrow H$	91
$SDB \rightarrow Cl$	34
$SDB \rightarrow H + Cl$ (同一個 dimer)	26
$H \rightarrow SDB$	6
$H \rightarrow Cl$	22

圖 3.17 曝 HCl 前後的 STM 影像的各種變化的數量統計

3.2 HCl 和單一活性鍵的吸附情形

比較 3.1 小節的實驗結果後，將焦點集中在探討 HCl 分子與單一活性鍵之間的反應。假設一雙原子氣體分子 AB 碰到表面，可能有以下幾種吸附情形發生：

第一種：裂解式吸附(dissociative adsorption)[12-14]，式(3.2.1)為解離式吸附的化學反應式，其中 g 是代表氣體(gas)，Su 是指可吸附的表面(Surface)，這種吸附方式是 AB 分子會裂解成 A 原子和 B 原子，且 A 原子和 B 原子都會和表面發生吸附反應，形成 A-Su 鍵結和 B-Su 鍵結，如圖 3.18(a)。



第二種：提取式吸附(abstractive adsorption)[7, 15]，一個氣體分子碰到表面，只有一個原子會吸附到表面，另一個原子會離開表面，如圖 3.18(b)。舉例來說，AB 分子撞擊到表面，但只有一個原子和單一活性鍵形成鍵結，若是 A 分子吸附到表面，就是形成 A-Su 鍵結，而 B 原子會以氣體的形式離開表面，如(3.2.2)式；若是 B 分子吸附到表面，就是形成 B-Su 鍵結，而 A 原子會以氣體的形式離開表面，如(3.2.2)式。

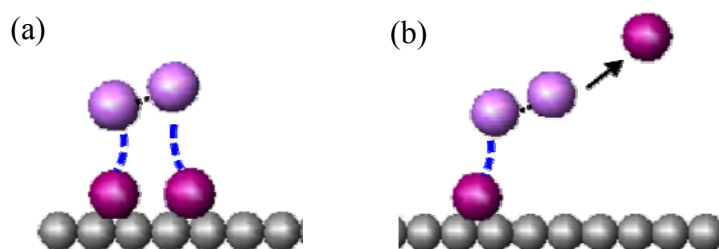
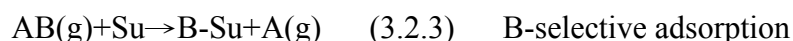
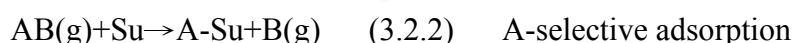


圖 3.18 表面吸附的示意圖。(a)裂解式吸附：分子碰撞到表面後，兩個原子都吸附到表面，(b)提取式吸附：分子碰撞到表面後，只有一個原子吸附到表面，另一個原子離開表面。

我將曝 HCl 氣體前後的 STM 影像做比較，觀察它們的變化後，我歸納出 HCl 氣體分子吸附到矽表面的單一活性鍵的過程。首先一個 HCl 分子遇到單一活性鍵，會發生選擇性吸附(selective adsorption)，有 77%的機率單一活性鍵會吸附 H 原子，23%的機率是吸附 Cl 原子，如圖 3.20 所示。

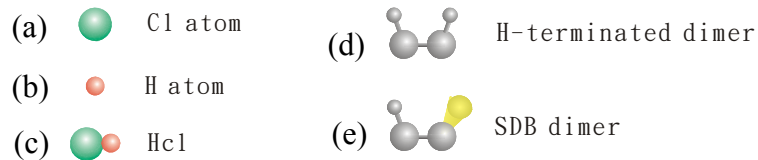


圖 3.19 吸附過程示意圖的圖示說明。(a)綠色的大球代表 Cl 原子，(b)紅色的小球是 H 原子，(c)是指 HCl 分子，(d)是指兩個活性鍵都吸附 H 原子的雙原子單體 (e)只有一個活性鍵吸附 H 原子，剩下一個單一活性鍵的雙原子單體。

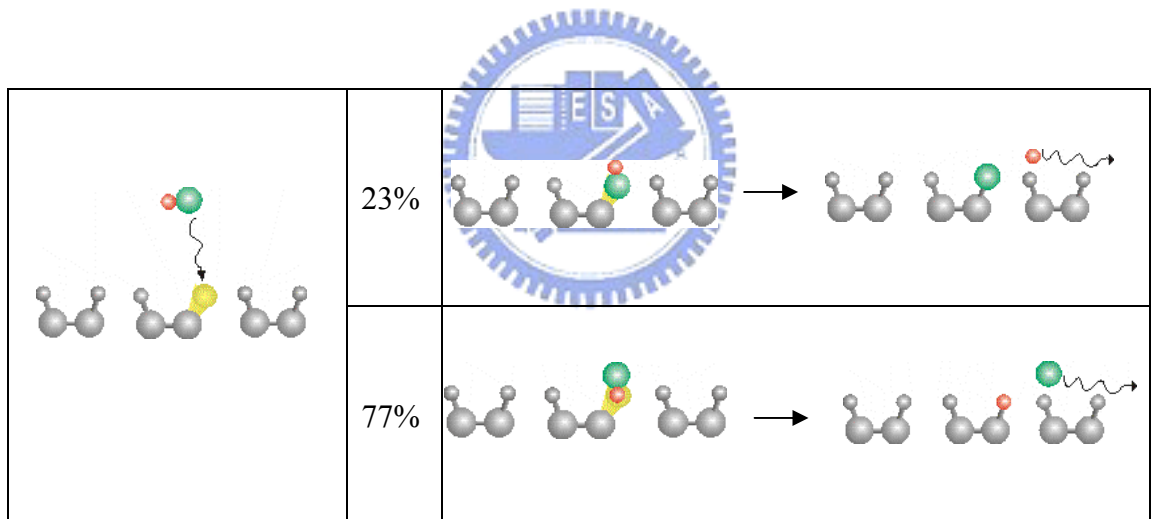


圖 3.20 HCl 吸附的選擇性吸附示意圖。吸附 H 原子的機率比較大，23%的機率選擇吸附 Cl 原子，而 77%的機率是選擇吸附 H 原子。

實驗結果發現，單一活性鍵可以吸附 H 原子和 Cl 原子，吸附比例 H : Cl 是 77 : 23，並不是 1 : 1。從結果可看出一個 HCl 分子遇到單一活性鍵，跟單一活性鍵產生提取式吸附，而且單一活性鍵的吸附行為有選擇性，是一個選擇性的化學過程(selective chemical processing)，較喜歡吸附 H，吸附 H 和吸附 Cl 的比例約為 3 : 1。這個結果和本實驗室之前的實驗也吻合，之前的實驗是在乾淨的

Si(100)-2×1 直接曝上 HCl 氣體，HCl 會吸附在 Si 表面，當表面曝滿 HCl 時，也就是 HCl 的覆蓋率達到 1ML，但 H 原子和 Cl 原子的覆蓋率並不相同，在低溫(110K)和室溫(300K)時，H 原子的覆蓋率都比 Cl 原子的覆蓋率稍微高一點，如圖 3.21，室溫時，覆蓋率 H : Cl 為 0.54 : 0.46，低溫時，H : Cl 為 0.59 : 0.41。不管在室溫還是低溫，H 原子和 Cl 原子吸附的比例都不是 1 : 1，這是因為在乾淨的 Si(100)-2×1 表面有許多活性鍵，所以 HCl 剛開始吸附到 Si 表面時，是裂解式吸附，H 原子和 Cl 原子都會吸附到表面，此時吸附機率 H : Cl 是 1 : 1，當覆蓋率愈來愈接近 1ML，單一的活性鍵開始出現，此時吸附情形變成提取式吸附，同時發生選擇性吸附，所以最後曝滿時 H 原子和 Cl 原子的比例並不是 1 : 1。

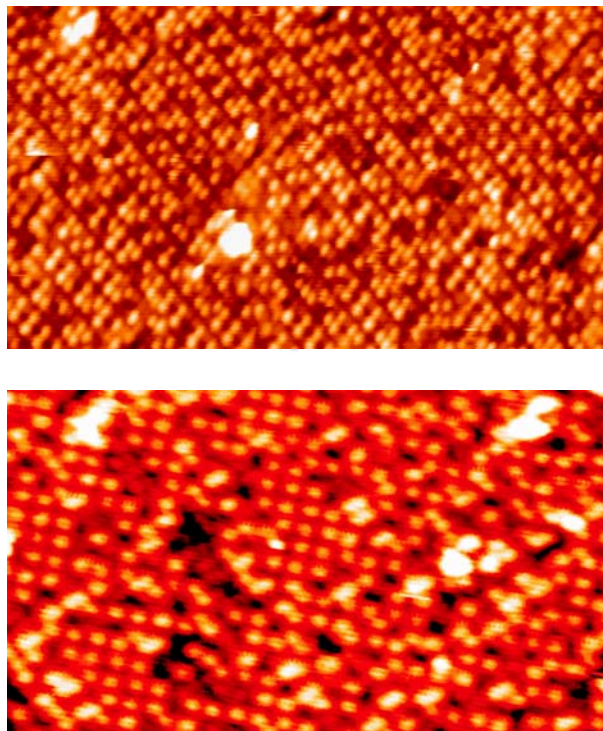
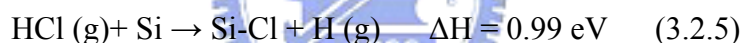


圖 3.21 1ML 的 HCl/Si(100)-2×1 的 STM 影像。上圖是在室溫(300K)下曝滿 1ML 的 HCl 的 STM 影像，吸附比例 H : Cl 為 0.54 : 0.46；下圖是在低溫(110K)下曝滿 1ML 的 HCl 的 STM 影像，吸附比例 H : Cl 為 0.59 : 0.41。

3.3 吸附過程中的暫態

現在以能量的觀點來看 HCl 的吸附行為。從化學式來看，如(3.2.4)式和(3.2.5)式，若只考慮鍵結能，則這兩個化學反應都是吸熱反應，要發生 H 原子吸附在 Si 表面的情形，需要吸收 1.08 eV 的能量，而 Cl 原子吸附到表面的情形，需要吸收 0.47 eV 的能量。若以電腦模擬來計算不同狀態的系統總能(實驗室李宏道學長幫忙做的計算)，如下圖 3.23 所示，計算的初始態是一個 HCl 分子放在距離表面 7 Å (不會和表面發生交互作用的距離)的位置，表面有一個單一活性鍵，此時系統總能是-845.67 eV；若單一活性鍵吸附了 H 原子，Cl 原子跑到離表面 7 Å 的位置時的總能為-844.86 eV，吸附 Cl 原子的吸附能為-844.17eV，由計算結果來看，吸附 Cl 的情形反應熱(ΔH)為 1.5 eV，吸附 H 的情形反應熱是 0.8 eV，也是吸附後的能量比吸附前高，為一吸熱反應。



	Bond energy (eV)	Bond length (pm)
H-H	4.3	74.2
H-Cl	4.28	127.4
Si-Cl	3.81	202
Si-H	3.2	148

圖 3.22 不同分子的鍵結能和鍵長

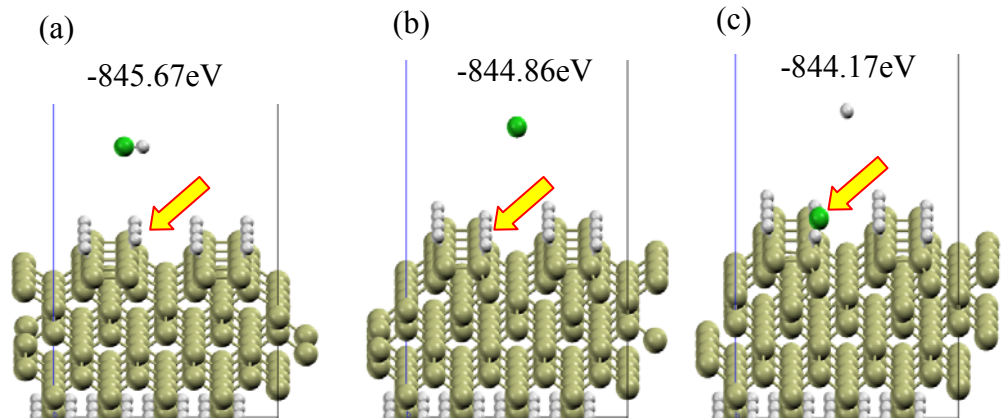


圖 3.23 不同狀態的系統總能。(a)HCl 分子放在距離表面 7Å 的位置的總能是 -845.67 eV，(b)吸附 H 原子的總能為-844.86 eV，(c)吸附 Cl 原子的總能為-844.17 eV。黃色箭頭指的位置就是單一活性鍵的位置。(實驗室李宏道學長的模擬結果)

判斷一個化學反應能不能發生，一般是由吉布斯自由能(Gibbs free energy)來判斷，吉布斯自由能的公式如(3.2.6)式表示：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.2.6)$$

ΔG 是自由能的變化， ΔH 是反應熱的變化， T 是溫度， ΔS 是亂度(entropy)的變化， $\Delta G < 0$ 代表自發反應，式子後面 $T\Delta S$ 這項是表示環境對這個反應的影響，本實驗的 ΔH 大於 0，是吸熱反應，但是反應仍然發生了，所以我認為 Si 表面給了 HCl 分子能量，讓它可以斷鍵並且吸附在表面，而現在的問題是，表面的能量是如何傳給 HCl 分子？我認為本實驗的吸附反應不是一個直接吸附(direct adsorption)，是一個間接(indirect)的吸附反應，在吸附反應發生前有一個暫態(precursor state)，這個暫態的存在讓表面聲子(phonon)的能量有機會傳到 HCl 分子，使得 HCl 分子有機會裂解進而發生吸附反應。

在發生 H 原子和 Cl 原子的選擇性吸附之前，HCl 會先以分子的形式非常靠近 Si 表面，若考慮 H 原子吸附的情形，HCl 分子是 H 原子端靠近單一活性鍵，Si 原子和 H 原子產生微弱的鍵結，而 Cl 原子會受到表面其他 H 原子的影響，也會靠近表面，所以 HCl 分子會被 Si 表面暫時的困住(trapped)，類似 HCl 分子躺在

Si 表面，形成一個暫態(precursor state)，此時 HCl 會受到表面聲子(phonon)的影響，Si 表面聲子的能量 E_{phonon} 約為 55 meV [16]，這個被困在表面的 HCl 分子會在表面上振動[17]，且 H 原子和 Cl 原子之間的距離會比原本 HCl 分子的鍵長來的長，如圖 3.24(a)(c)所示，所以吸收表面聲子的能量後，就有機會讓 HCl 分子間的鍵結斷掉，進而發生提取式吸附。若是吸附 Cl 原子的情況，則是 Cl 原子端靠近單一活性鍵，和 Si 原子產生微弱的鍵結，H 原子也會靠近表面，一樣會有一個被困在表面的暫態，如圖 3.24(b)(d)所示，之後情形和吸附 H 原子的情況相同，只是 H 和 Cl 原子的角色互換。

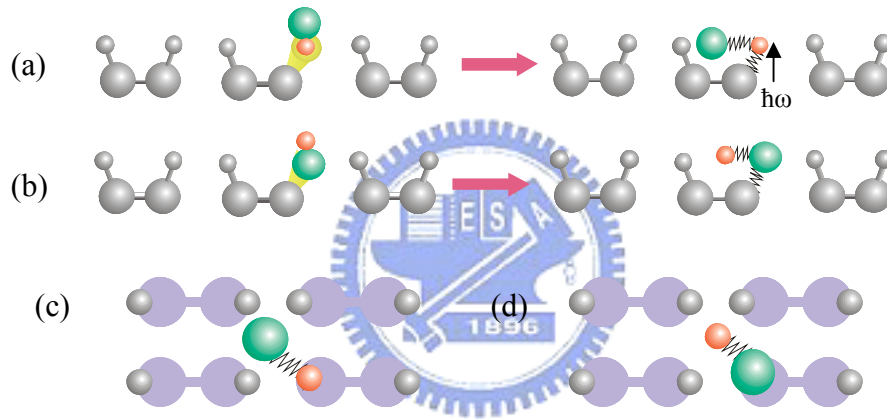


圖 3.24 HCl 分子暫態的示意圖。(a)、(c)圖分別是吸附 H 原子情況的暫態的側視圖和正視圖，(b)、(d)圖是吸附 Cl 原子情況的暫態的側視圖和正視圖。HCl 分子的暫態會在表面上振動，會受到表面聲子的影響，有機會吸收聲子的能量 $h\omega$ 進而讓分子鍵斷掉才會發生之後的吸附反應。

3.4 選擇性吸附的解釋

由能量變化可以推測 HCl 分子在 Si 表面的吸附過程是一種存在著能障(barrier)的化學反應，需要活化能(activation energy)來參與反應，圖 3.25 並不是真實的化學的能量變化，只是一個簡單的示意圖，因為吸附 Cl 原子的路徑所需要的活化能比吸附 H 原子的活化能大， $E_{a, Cl} > E_{a, H}$ ，所以單一活性鍵較容易吸附 H 原子，不容易吸附 Cl 原子。

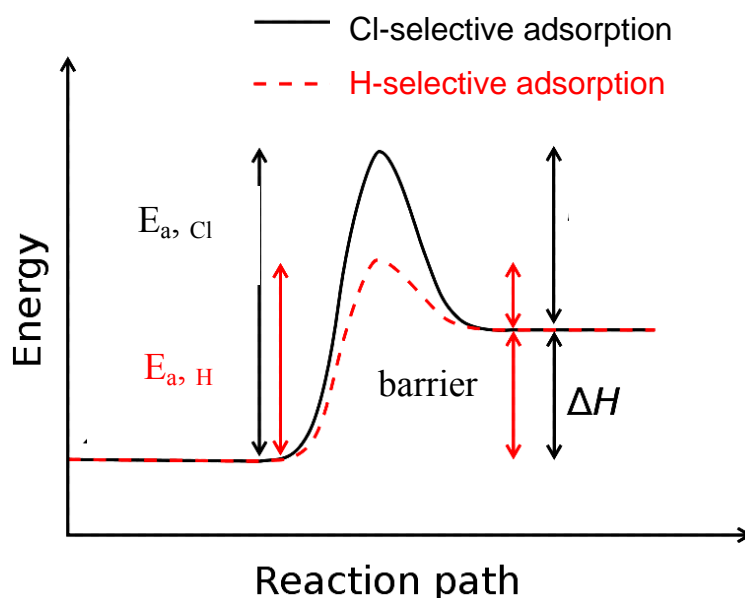


圖 3.25 吸附過程的能量變化示意圖。實線代表吸附 Cl 原子的過程能量變化，虛線代表吸附 H 原子的過程，吸附 H 原子的活化能比較大，所以較容易發生 H 原子的吸附反應。

利用模擬計算 HCl 分子在接近表面單一活立活性鍵的過程中受到的力，得到的結果是 H 原子和 Cl 原子都是受到排斥力，但 Cl 原子端受到的斥力較大，H 原子端受到的斥力較小，合力會讓 HCl 分子受到一力矩的作用，如圖 3.26(a)所示，所以會產生分子旋轉(rotation)，讓 H 原子端轉到朝向表面，如圖 3.26(b) 所示，所以單一活性鍵較容易吸附 H 原子，而不是 Cl 原子。

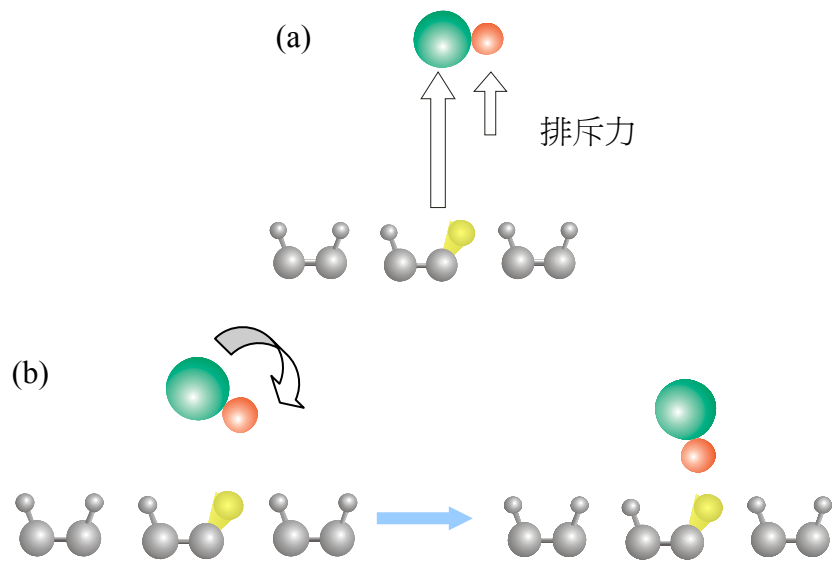


圖 3.26 HCl 分子受到的力矩而旋轉的示意圖。(a)圖為 HCl 受力的示意圖，H 原子端受到的排斥力較大，Cl 原子端受到的排斥力較小，(b)圖為 HCl 分子旋轉的情形，H 原子端會轉到朝向表面



3.5 游離原子在矽表面的反應

比較實驗的 STM 影像，可以發現在 SDB→H 變化的附近可以發現有 H→Cl 的變化，也就是單一活性鍵附近的 Si-H 鍵結被 Si-Cl 鍵結取代，這是因為 HCl 分子碰到單一活性鍵後，H-Cl 鍵結斷掉，H 原子吸附上單一活性鍵，而剩下的游離 Cl 原子在附近表面遊走，和表面發生反應。所以我們要探討的另一個問題，就是當 HCl 和單一活性鍵發生提取式吸附後，其中一個原子吸附在矽表面，另一個游離狀態的原子在表面上會有怎麼樣的反應[13, 18]，是直接跑到真空中，或是跟附表表面的 H 原子發生反應？

首先探討 Cl 原子吸附上單一活性鍵，產生一個游離 H 原子的情形。HCl 分子中的 Cl 原子吸附至單一活性鍵，剩下的 H 原子會在附近表面遊走，有三種可能的情況產生，如圖 3.27 所示。(a)第一種是游離 H 原子直接跑到真空中，這種情形的發生機率為 91%，占了絕大部分，(b)第二種是這個 H 原子在附近看到另外一個單一活性鍵，就吸附上去，這種機率為 9%，(c)第三種是這個 H 原子和附近表面的 H 原子作用，讓 Si-H 鍵結斷掉，表面的 H 原子會脫附，並跟游離的 H 原子形成 H₂ 分子脫離表面，表面上出現一個單一活性鍵，雖然這種情形我並沒有觀察到，機率為 0%，但是我認為這個情況是有可能發生的，因為新產生的單一活性鍵可能又跟別的 HCl 分子發生反應，但我的實驗數據是間隔了約 20 分鐘左右的 STM 影像，所以中間過程發生的反應並沒辦法觀察到。

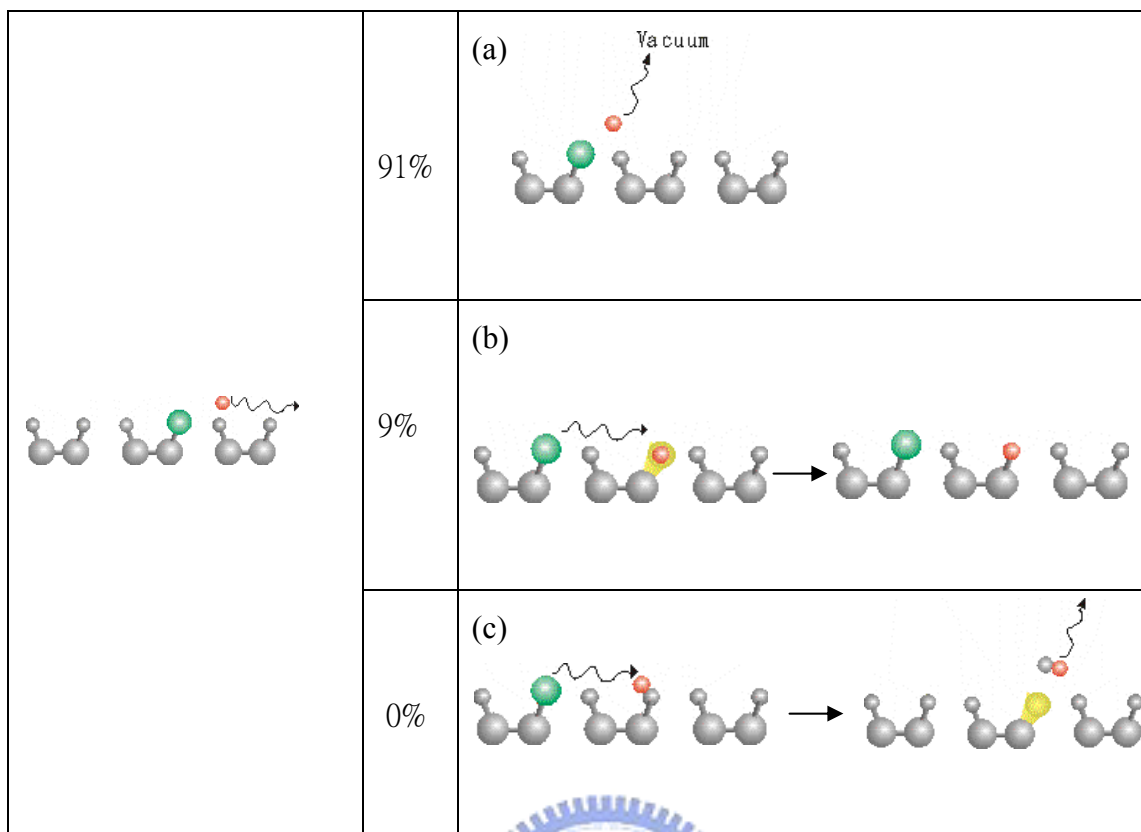


圖 3.27 游離 H 原子與表面的反應示意圖。大部份的 H 原子都直接跑到真空中。

接下來我探討的是游離 Cl 原子和附近表面反應的情形。HCl 分子中的 H 原子吸附至單一活性鍵，剩下的 Cl 原子會在附近表面遊走，一樣有三種可能的情况，如圖 3.28 所示：(i)游離 Cl 原子直接跑到真空中，機率是 65%，(ii)Cl 原子會取代附近表面的 H 原子，也就是將原本的 Si-H 鍵結打斷，形成 Si-Cl 鍵結，這種情形發生的機率是 35%，以能量的觀點來看，Si-H 的鍵結能 (bond energy) 為 3.8 eV，Si-Cl 的鍵結能為 3.2 eV，所以 Si-Cl 鍵結取代 Si-H 鍵結的反應是合理的，本實驗室之前做過 Cl₂ 分子和單一活性鍵的反應，也是有游離 Cl 原子取代表面 H 原子的現象[1]。(iii)游離 Cl 原子和鄰近表面的 H 原子反應，讓 H 原子從表面脫附，和 Cl 原子形成一個 HCl 分子，並在表面留下一個單一活性鍵，和上一段討論的游離 H 原子一樣，這種情況並沒有觀察到，機率是 0%，不過我認為是有可能發生的，因為新產生的單一活性鍵可能又跟別的 HCl 分子發生反應，但我的實驗數據是間隔了約 20 分鐘左右的 STM 影像，所以中間過程發生的反應並沒辦法觀察到。

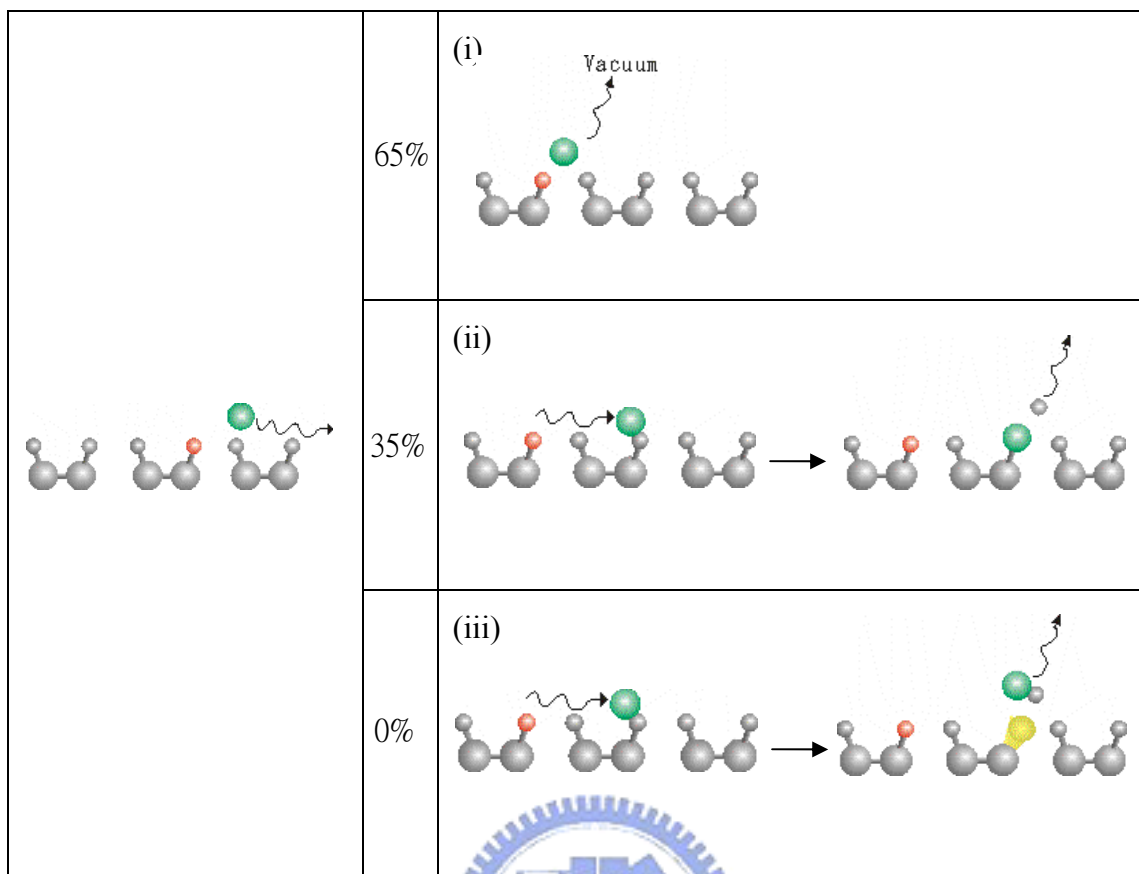


圖 3.28 游離 Cl 原子與表面的反應示意圖

圖 3.28 中的情形(ii)是游離 Cl 原子取代鄰近的 H 原子，這裡的『鄰近』指的是 3 個原子內的距離，令人好奇的是，這些被取代的 H 原子位置的分佈是否有選擇性[19, 20]？將這些被取代的 H 原子的分佈位置做統計，如圖 3.29 和圖 3.30，發現最大的機率 60%發生在同一個雙原子單體的位置，也就是 H 原子吸附上單一活性鍵後，游離的 Cl 原子就取代了同一個雙原子單體上的另一個 H 原子，另外 40%的機率是 Cl 原子取代其他位置的 H 原子。

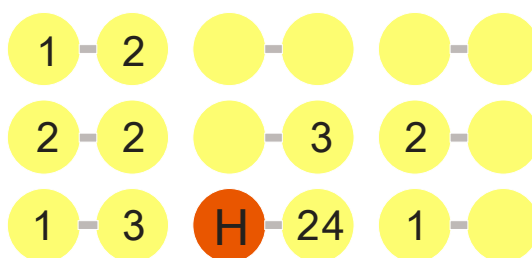


圖 3.29 被游離 Cl 原子取代的 H 原子的位置分佈統計個數。紅色標示 H 的圓圈是代表單一活性鍵吸附 H 原子的情形，其他黃色圓圈代表被 Cl 原子取代的位置，標示的數字代表發生的個數，總共被取代的情形有 41 次。

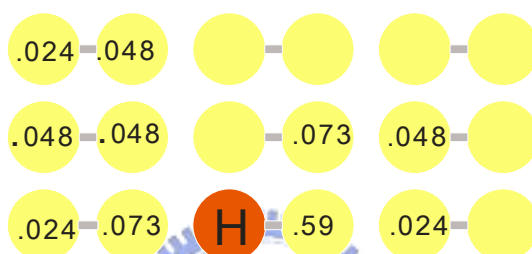


圖 3.30 被游離 Cl 原子取代的 H 原子的位置分佈統計機率。紅色標示 H 的圓圈是代表單一活性鍵吸附 H 原子的情形，其他黃色圓圈代表被 Cl 原子取代的位置，標示的數字代表發生的機率。

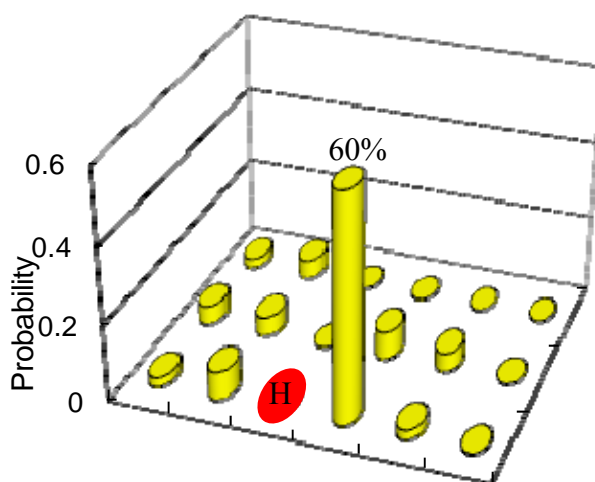


圖 3.31 被游離 Cl 原子取代的 H 原子的位置分佈立體圖。將圖 3.30 的統計結果畫出立體圖，可明顯看出同一雙原子單體的位置 H 原子最容易被游離 Cl 原子取代，有約 60%的機率。

第四章 結論

本論文主要想探討的問題是，HCl 分子和 Si(100)-2x1 表面上單一活性鍵之間的反應，HCl 分子在 Si 表面的吸附是何種吸附，裂解式吸附或是提取式吸附？也好奇吸附後產生的游離原子是否也會和表面產生化學反應？爲了降低 HCl 分子在矽表面上吸附反應的複雜性，所以我們先製造一層原子光阻，將吸附反應發生的範圍侷限在單一活性鍵。方法是先在乾淨的 Si 表面曝 H₂ 氣體，若縮短曝氣的時間，表面會留下未吸附 H 原子的單一活性鍵，接下來我再曝 HCl 氣體，已吸附 H 原子的 Si 表面會對之後再曝的 HCl 氣體有屏障的作用，HCl 分子幾乎只會和單一活性鍵發生反應。將曝 HCl 前後的 STM 影像做比較，可以發現許多變化，我將這些變化結果做統計，可以歸納出 HCl 氣體分子碰到 Si 表面單一活性鍵的吸附情形：

1. HCl 分子和單一活性鍵的反應：HCl 分子撞擊到單一活性鍵，會發生選擇性吸附，較喜歡吸附 H 原子，吸附 H 和吸附 Cl 的比例爲 0.77 : 0.23，約爲 3 : 1。在吸附 H 原子的情形中，HCl 分子碰到表面時，H 原子端會先碰到單一活性鍵，接著 HCl 分子會被困在表面，H 原子端和 Si 原子形成微弱的鍵結，Cl 原子端受到原本表面上 H 原子的影響，造成 HCl 分子會躺在表面上，形成一暫態，並在表面上振動，表面的聲子就有機會將能量傳給 HCl 分子，讓 HCl 鍵結斷掉，H 原子吸附上單一活性鍵。如圖 4.1 所示。

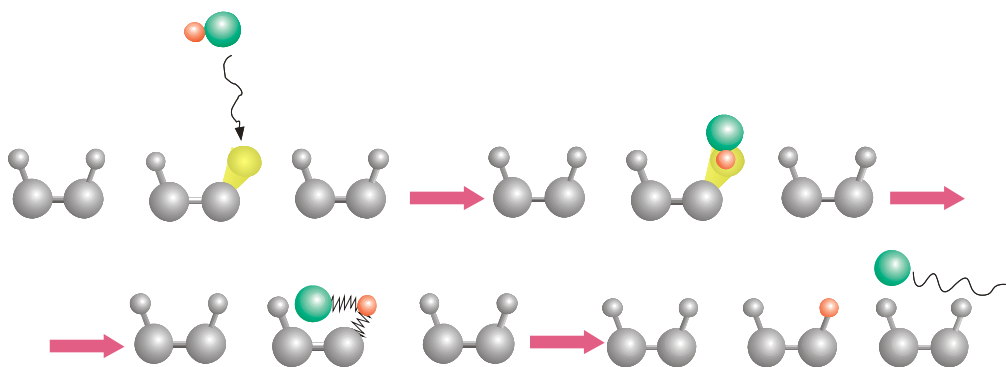


圖 4.1 單一活性鍵吸附 H 原子的過程

在吸附 Cl 原子的情形也是類似的，吸附過程中一樣會有一個暫態，這個暫態是 Cl 原子端和 Si 原子形成微弱的鍵結，H 原子端受到原本表面上 H 原子的影響，使 HCl 分子在表面上振動，表面的聲子就有機會將能量傳至 HCl 分子，讓 HCl 鍵結斷掉，Cl 原子吸附上單一活性鍵，如圖 4.2 所示。

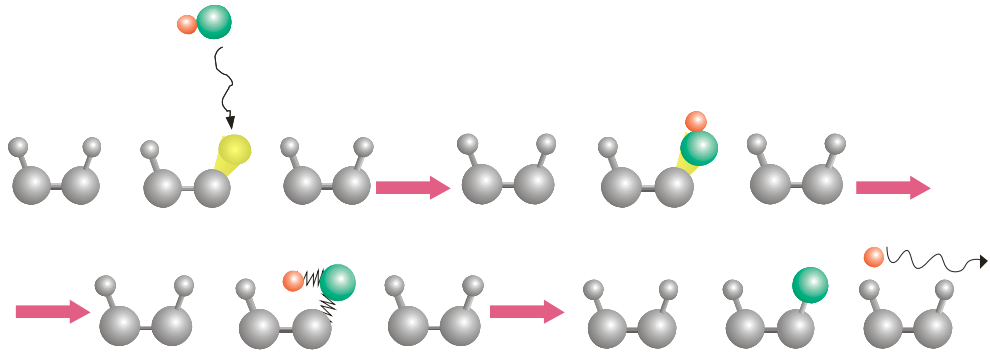


圖 4.2 單一活性鍵吸附 Cl 原子的過程

2. 游離原子跟矽表面的反應：HCl 分子發生吸附後，會產生游離的 H 原子或 Cl 原子，從 STM 影像也可以觀察到這些游離原子和表面之間的反應。在吸附 Cl 原子的情況，會產生 H 游離原子，實驗結果發現大部分的 H 游離原子會直接跑到真空中；在吸附 H 原子的情況，有 65%的游離 Cl 原子會跑到真空中，35%會取代附近表面的 H 原子，原本的 Si-H 鍵結變成 Si-Cl 鍵結，統計這些被取代的 H 原子的位置，結果發現有 60%的機率是取代跟單一活性鍵同一個雙原子單體的 H 原子，如圖 4.3 中標示 Cl 的位置。

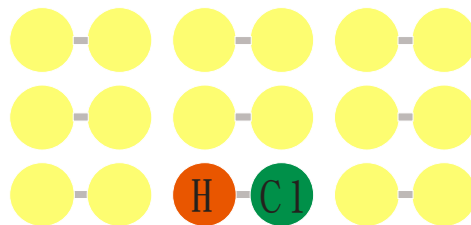


圖 4.3 最大機率被游離 Cl 原子取代的位置示意圖。單一活性鍵吸附 H 原子之後，游離的 Cl 原子會取代附近表面的 H 原子，最大的機率 60%是發生在圖中標示 Cl 的位置。

參考文獻

- [1] S.-S. Ferng *et al.*, J. Chem. Phys. **130**, 164706 (2009).
- [2] A. Biedermann *et al.*, Phys. Rev. Lett. **83**, 1810 (1999).
- [3] T. Mitsui, E. Hill, and E. Ganz, J Appl Phys **85**, 522 (1999).
- [4] R. M. Tromp, R. J. Hamers, and J. E. Demuth, Phys. Rev. Lett. **55**, 1303 (1985).
- [5] Y. Liu, D. P. Masson, and A. C. Kummel, Science **276**, 1681 (1997).
- [6] Y. Liu *et al.*, J. Chem. Phys. **109**, 2467 (1998).
- [7] Y. L. Li *et al.*, Phys. Rev. Lett. **74**, 2603 (1995).
- [8] P. Riviere, A. Salin, and F. Martin, J. Chem. Phys. **124** (2006).
- [9] J. J. Boland, Phys. Rev. Lett. **65**, 3325 (1990).
- [10] A. Bellec *et al.*, Physical Review B **78** (2008).
- [11] E. J. Buehler, and J. J. Boland, Surf. Sci. **425**, L363 (1999).
- [12] S. Schintke *et al.*, J. Chem. Phys. **114**, 4206 (2001).
- [13] J. Wintterlin, R. Schuster, and G. Ertl, Phys. Rev. Lett. **77**, 123 (1996).
- [14] M. Dörner *et al.*, Phys. Rev. Lett. **88**, 046104 (2002).
- [15] R. C. Hefty *et al.*, J. Chem. Phys. **129** (2008).
- [16] H. Ibach, Phys. Rev. Lett. **27**, 253 (1971).
- [17] S. Takahashi *et al.*, Surf. Sci. **601**, 3809 (2007).
- [18] T. Kammler, D. Kolovos-Vellianitis, and J. Kupperts, Surf. Sci. **460**, 91 (2000).
- [19] J. A. Jensen, C. Yan, and A. C. Kummel, Phys. Rev. Lett. **76**, 1388 (1996).
- [20] K. Wandelt, J. Hulse, and J. Kupperts, Surf. Sci. **104**, 212 (1981).