

# 第一章 簡介

## 1.1 研究動機

Si 是半導體領域中是最重要也是最常用到的元素，不論是在電腦中的中央處理器和記憶體，還是時下最熱門的手機中的電子元件.....等，都是要用到矽元素的。因此每年在全世界各地有關物理方面的會議中，矽元素相關應用的研究與技術，總是不斷的進步和創新，這也是我們全球科技快速進步的主要動力來源。本實驗室之前做過不少關於 Si(100)及 Si(111)上的一些相關研究，最常利用化學氣相沈積法 (CVD: chemical Vapor Deposition) 於 Si 樣品表面上成長不同的元素或化合物，並使樣品溫度升高以觀察樣品表面的化學反應。

氫原子在半導體表面化學中有著重要地位，Si-H 的斷鍵研究對於化學氣相沉積與原子蝕刻有著重要影響。所以研究氫氣在 Si 表面上的運動學以及動力學機制一直是一個熱門的研究課題之一。對於 H: Si(100)-3×1 與 2×1 的表面結構已經有所了解，但是對於 H: Si(100)-3×1 至 2×1 的相變機制與 H 原子在 Si 表面脫附詳盡的動力學機制一直是個謎，本實驗即是曝氫氣在 Si 表面到 400 K 以形成 H: Si(100)-3×1 結構，發現到加熱到 583 K 時表面結構會相變成 H: Si(100)-2×1，再利用掃描穿隧顯微術 (Scanning Tunneling Microscopy 簡稱 STM) 觀察 H 原子在表面上的反應與鍵結來詮釋相變的機制，同時我們也發現到 Si 原子表面發生的蝕刻變化，進而產生單原子缺陷 (SV; single vacancy) 與雙原子缺陷 (DV; double vacancies)。從表面的原子移動與鍵結而產生結構的變化中，進而發現許多有趣的物理。

## 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 1.2.1 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 1.2.2 所示。

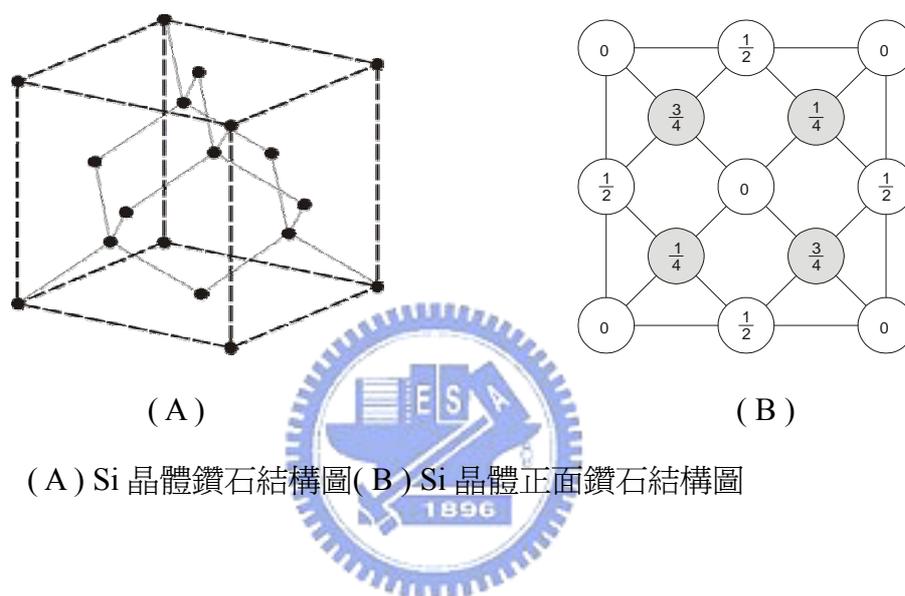


圖 1.2.1 (A) Si 晶體鑽石結構圖 (B) Si 晶體正面鑽石結構圖

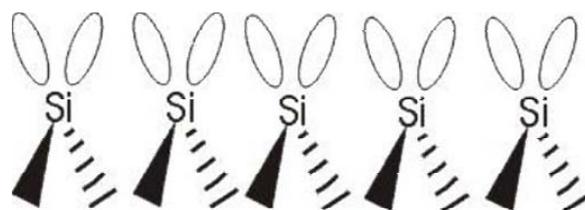


圖 1.2.2 Si(100)表面側視圖

Si(100)最特別是它的表面會形成 Dimer 結構，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 Dangling bond，如圖 1.2.4 所示。在這樣的結構下，矽的表面能量並不是最低、最穩定的，如圖 1.2.3 所示，

因此矽的表面結構會產生重構 ( Reconstruct ) 形成 Dimer 的結構，如圖 1.2.5 所示。在 Dimer 結構中，相鄰的兩個原子會形成一個 Dimer，其四個 Dangling bonds 會鍵結在一起，兩個會形成  $\sigma$  鍵和  $\sigma^*$  鍵，另兩個是 Dangling bonds 為  $\pi$  鍵和  $\pi^*$  鍵。

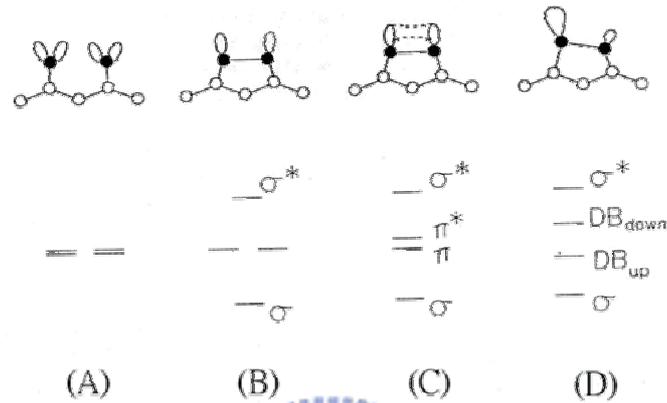


圖 1.2.3 Si(100)表面重構能階圖

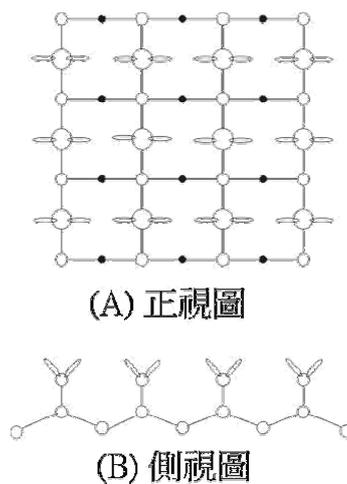


圖 1.2.4 Si(100)表面重構前的正視與側視圖( 圓圈愈小表示為愈內層的原子 )

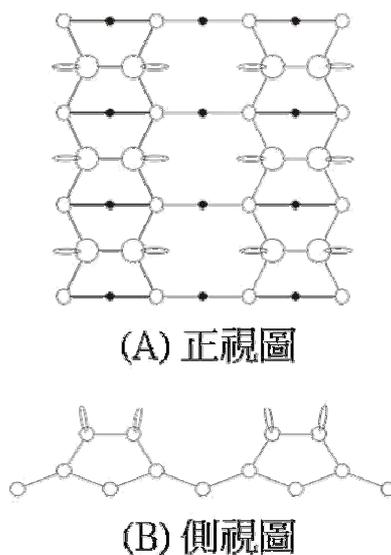


圖 1.2.5 Si(100)-2×1 表面重構後的正視與側視圖( 圓圈愈小表示為愈內層的原  
子 )



因此我們可以明顯的看出它是Si(100)-2×1 的結構，然而由於 $\pi$ 鍵和 $\pi^*$ 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。當氫氣分解且飽和吸附於整個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H : Si(100)-2×1。

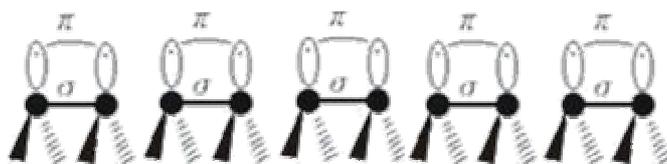


圖 1.2.6 Si(100)-2×1 表面重構後鍵結圖

當我們沿著 Si(100)方向夾一個小角度  $\alpha$  作切割時，Si(100)-2x1 表面會形成構造不同的階梯結構 (Step Structure)，在相鄰的兩個不同階梯結構的 Dimer rows 排列方式會正好是呈現相互垂直狀排列，分別形成 2x1 和 1x2 結構；Dimer rows 排列方向與階梯邊緣平行者稱為 A 階梯 (SA)，與階梯邊緣垂直者稱為 B 階梯 (SB)，其中 SB 多為不規則的鋸齒狀，SA 較為平整，如圖 1.2.7 所示。

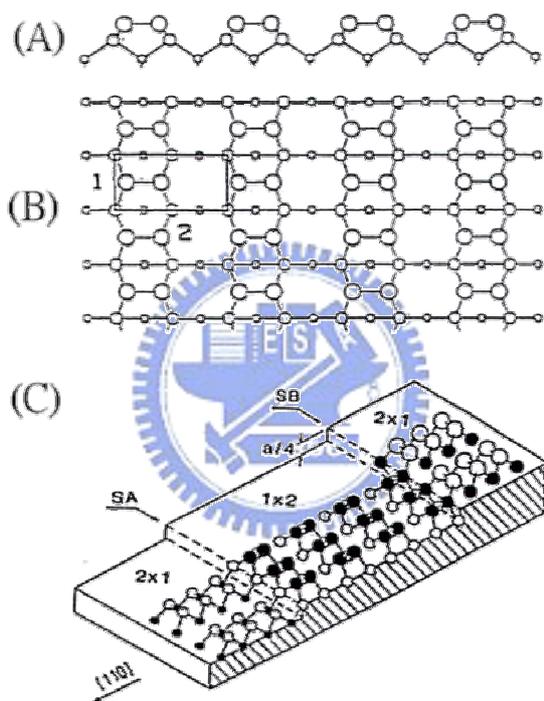


圖 1.2.7 Si(100)表面階梯狀結構圖，相鄰兩階梯平台的 Dimer rows 排列方向，呈現相互垂直[1]。

## 1.3 相關文獻

### 1.3.1 H : Si(100)-2x1

研究 H : Si(100)-2x1 表面上的熱反應現象，在國際上已經有許多文章被發表，在 John J. Boland [2]實驗結果，報導了一般室溫下曝氣形成 H : Si(100)-2x1 的表面結構，並提及樣品溫度如在 370 K 附近等特定條件下曝氣，此時將產生混合的 H : Si(100)-3x1 的表面結構，之後慢慢的回復至 H : Si(100)-1x1 的表面結構，如圖 1.3.1 所示。

另在Deng-Sung Lin [3]實驗結果，報導 H : Si(100)-2x1 在 590 K至 670 K的熱脫附現象研究，實驗結果顯示H原子在 H : Si(100)-2x1 表面上重新結合成H<sub>2</sub>分子熱脫附時，如圖 1.3.2 所示，其熱脫附所需的能量 $E_d = 2.22 \pm 0.22$  eV，而且在 Si(100)-2x1 : H 表面上的熱脫附現象是隨機態，兩相臨熱脫附產生的成對 Dangling Bond是相互排斥的，如圖 1.3.3 所示。

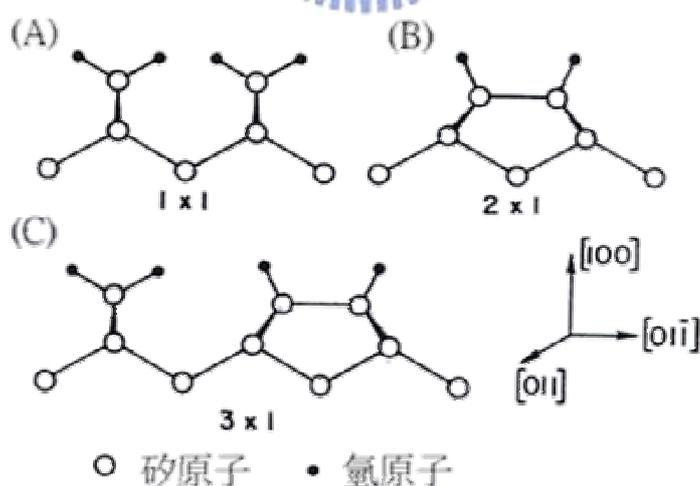


圖 1.3.1 Si(100)在不同溫度下，曝氫氣後的結構圖。

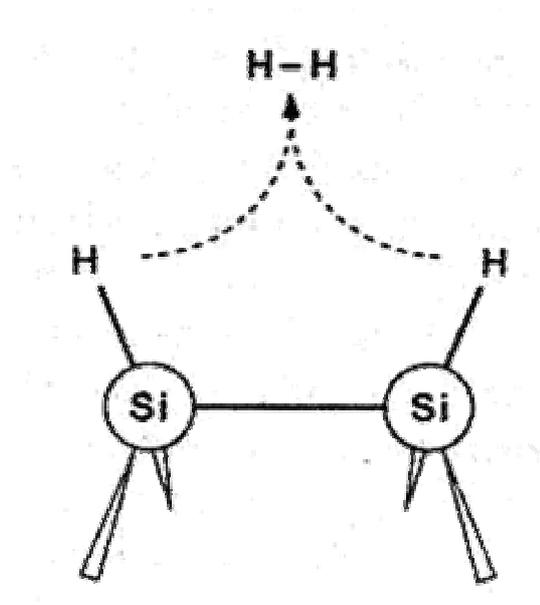


圖 1.3.2 H原子在Si(100)-2×1 : H表面，重新結合成H<sub>2</sub>分子熱脫附圖。

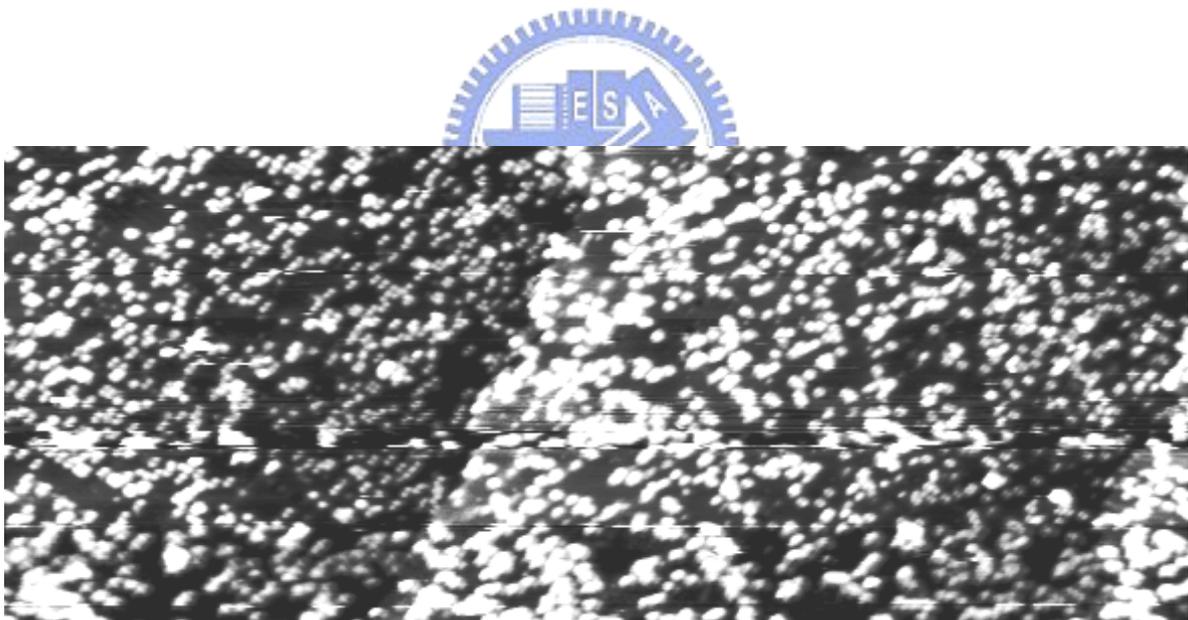


圖 1.3.3 室溫下Si(100)-2×1 表面曝氣H<sub>2</sub>氣體，然後anneal 120 mA ( DC )，1 min，加熱溫度約為 700 K，圖中均勻亮點為Dangling bonds，由STM所掃描，區域為 150 × 50 nm<sup>2</sup>，V<sub>sample</sub> = + 2.49 (v)。