

3.2.3 Type C 成長模式

當相變發生時，發現到有很多兩條 DMMD 聚集，但是一般 3×1 結構 DMDMDM 中，要產生兩條 MM 聚集，就只有當 DM 轉成 MD 時，在此際便會行成 MM 聚集，這種成長模式，也就是所謂的 Type C 生成的方式。

這種類型的特徵就是聚集 2×1 區域而沒有造成氫原子脫附，這是很特別的，原因在文獻[13]有提到說， 2×1 區域的生長喜歡在已經存在的 2×1 區域中勝過於在 3×1 區域中的 monohydride 中成長。從 Type C 的生成也驗證這種說法，從圖 3.2.5 看出。(A)是為加熱前，(B)(C)(D)(E)(F)是加熱後可能的形成。從圖 3.2.5(B)可以得知加熱後原來應該是 DMDMD 的 3×1 unit 後來其中由於 DM 轉 MD 而形成 DMMDD 的影像。在圖 3.2.5(D)(E)(F)中為 Type C 擴張的方式，此種類型擴張是往 dimer row 方向成長，進而形兩列 MM 長鏈狀，仔細從圖 3.2.5 圖中觀察到這種新成長的模式皆示從 3×1 區域 boundary 產生，進而縮小 3×1 區域，擴張 2×1 區域。

在圖 3.2.5(B)中可以發現到 DM 轉 MD 過程中會轉變成容易結合脫附的兩列 DD(dihydride)與兩列 M(monohydride)，而 DD 即是產生如前面所提的 Type A 類型，如果再此也發生 DD 脫附成一個 M 的話，就會巧妙的產生 Type B 類型形成。所以 Type C 或許是 Type B 的一種暫態，這是有可能的，從圖 3.2.6 中可以得知，如果最先造成靠右邊的 Type C row 形成，接著左邊會產生的兩列 dihydride row，再來 dihydride 上造成氫結合脫附成氫原子，就造成此種影像。

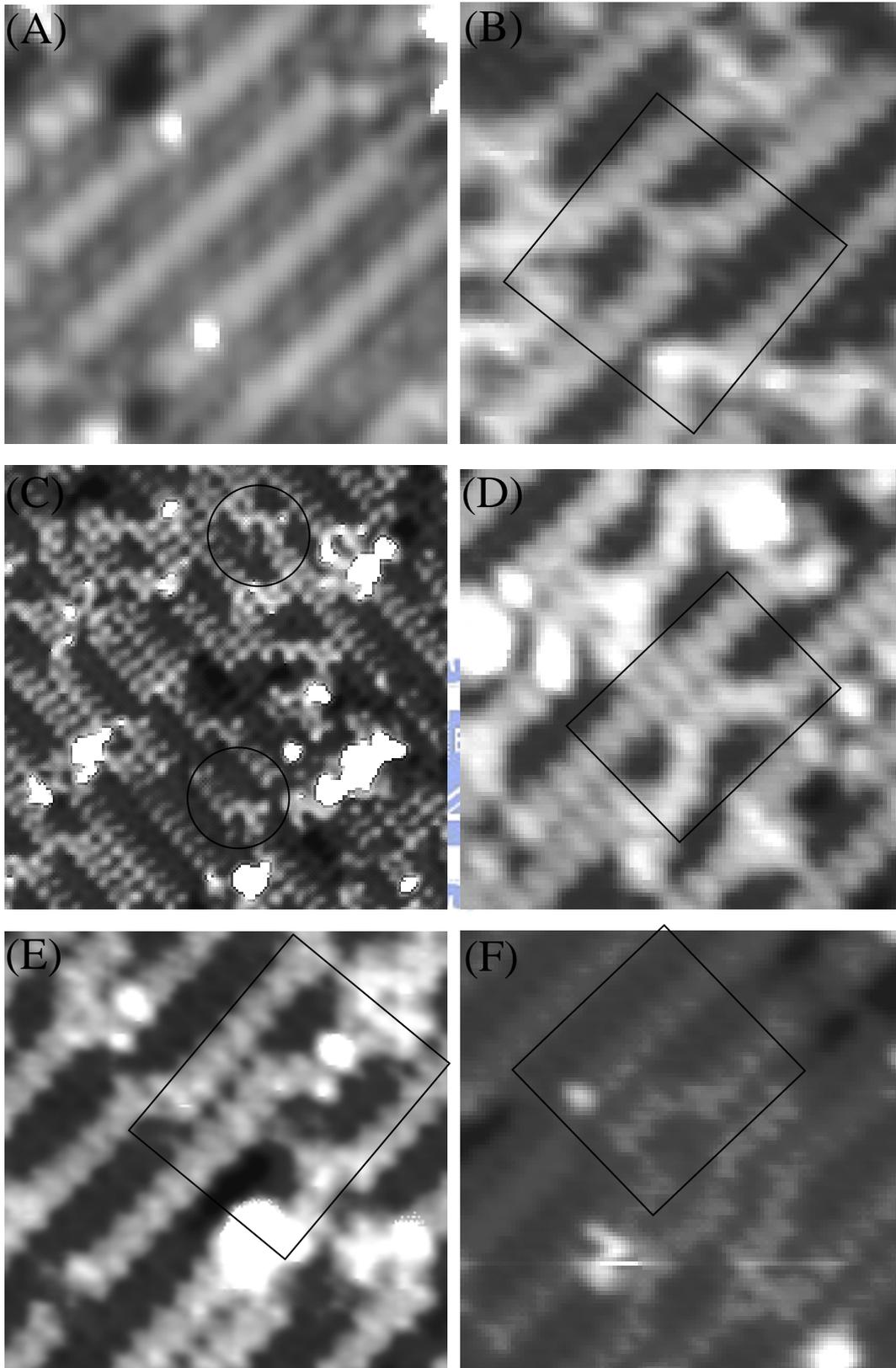


圖 3.2.5 (A)為未加熱前的STM影像，(B)(C)(D)(E)(F)皆為加熱到 583 K的影像，所有樣品的大小皆為 $6 \times 6 \text{ nm}^2$ ，樣品偏壓為 2.36 V。

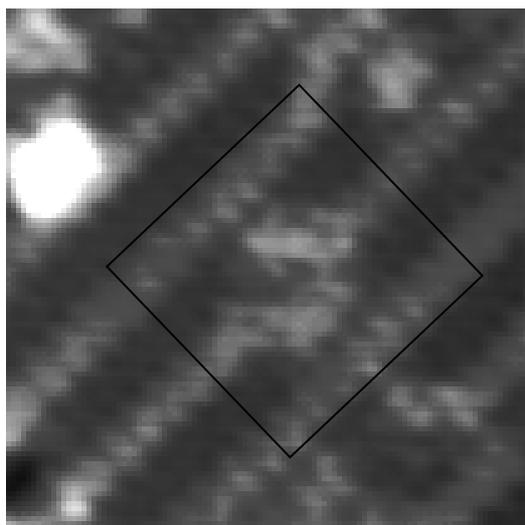


圖 3.2.6 STM加熱 4.5 hours， $6\times 6\text{ nm}^2$ ，樣品偏壓為 2.36 V，從圖中可以判知原本為 3×1 結構，後來轉而變成靠右邊type C row，因而在左邊造成dihydride row結構，之後氫原子結合脫附後即造成如此的影像。



3.3 TypeA , TypeB , TypeC 的生成機制

接下來我們要討論的是三種模式是如何分別從 3×1 unit中產生的，由於樣品溫度保持在 583 K的溫度中，表面上的 1×1 區域會趨向形成 2×1 區域，所以便容易造成相變，從Type A中DD (dihydride(SiH_2))轉變成一個M (monohydride(SiH))，在過程中會跑掉兩個氫原子，如圖 3.3.1 圖所示。圖中顯示出剛開始在DD結構中，每一個dihydride提供一個H原子彼此結合成氫氣($\text{H}+\text{H}\rightarrow\text{H}_2$ (g))脫附，而後 Si-Si bond重新鍵結，進而產生 2×1 dimer，從圖 3.1.4 可以看得到結合後dimer的產生。

再來我們討論 Type B 的形成，如圖 3.3.2 所示。一個已知 Type B 的基本結構是 3×1 DMD 的結構，在圖中顯現出起初可能相變有兩種可能情形，一種是會先演變成 DMD 轉成 MD 的情形，進而造成氫脫附；另一種是未知的，必須做 real-time 實驗才能看出結果。第一種相變的情形，從圖 3.3.3 模擬影像與真實 STM 影像可以推論出來起初 3×1 中 dimer 由於氫原子的擴散進來造成打斷 σ bond 進而造成 3.3.3(B)中 1×1 區域區域的形成，但由於樣品溫度在 583 K，表面上會傾向形成 2×1 區域，所以接下來形成 3.3.3(C)中的 dimer，最後在繼續結合脫附氫形成 2×1 區域。在另一種未知的理由是我們考慮是否有其他的方式造成 2×1 區域的建立因而假設的，如圖 3.3.2 中的問號區域。

最後一種是 typeC 的情形，由於理論算出一個 Si dimer 必須跨過 0.61eV 的能量[11]，才有可能形成 σ bond shift，所以當樣品溫度達到 583K，樣品就有足夠能量可以造成此現象，有趣的是這種 σ bond shift 的現象也可以看成 dihydride shift 的移動，也因為 DM 轉成 MD，會造成局部 1×1 區域，這樣會比較容易造成氫原子結合脫附，如圖 3.3.4 所示。但是此實驗可惜的是可以確定 Type C 起始跟最後相變的狀態但無法確定中間態的情形。

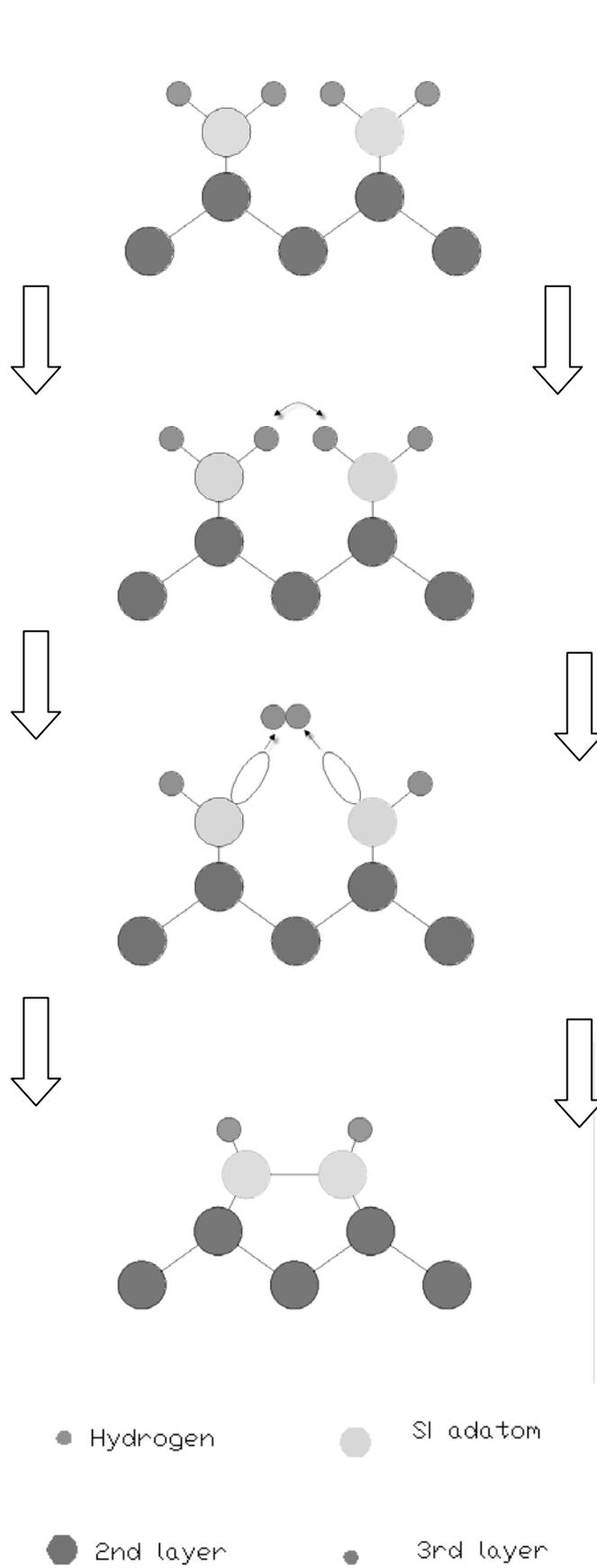


圖 3.3.1 Type A 的相變，從圖中模擬出 DD 轉變成 M 的氫結合脫附的過程。

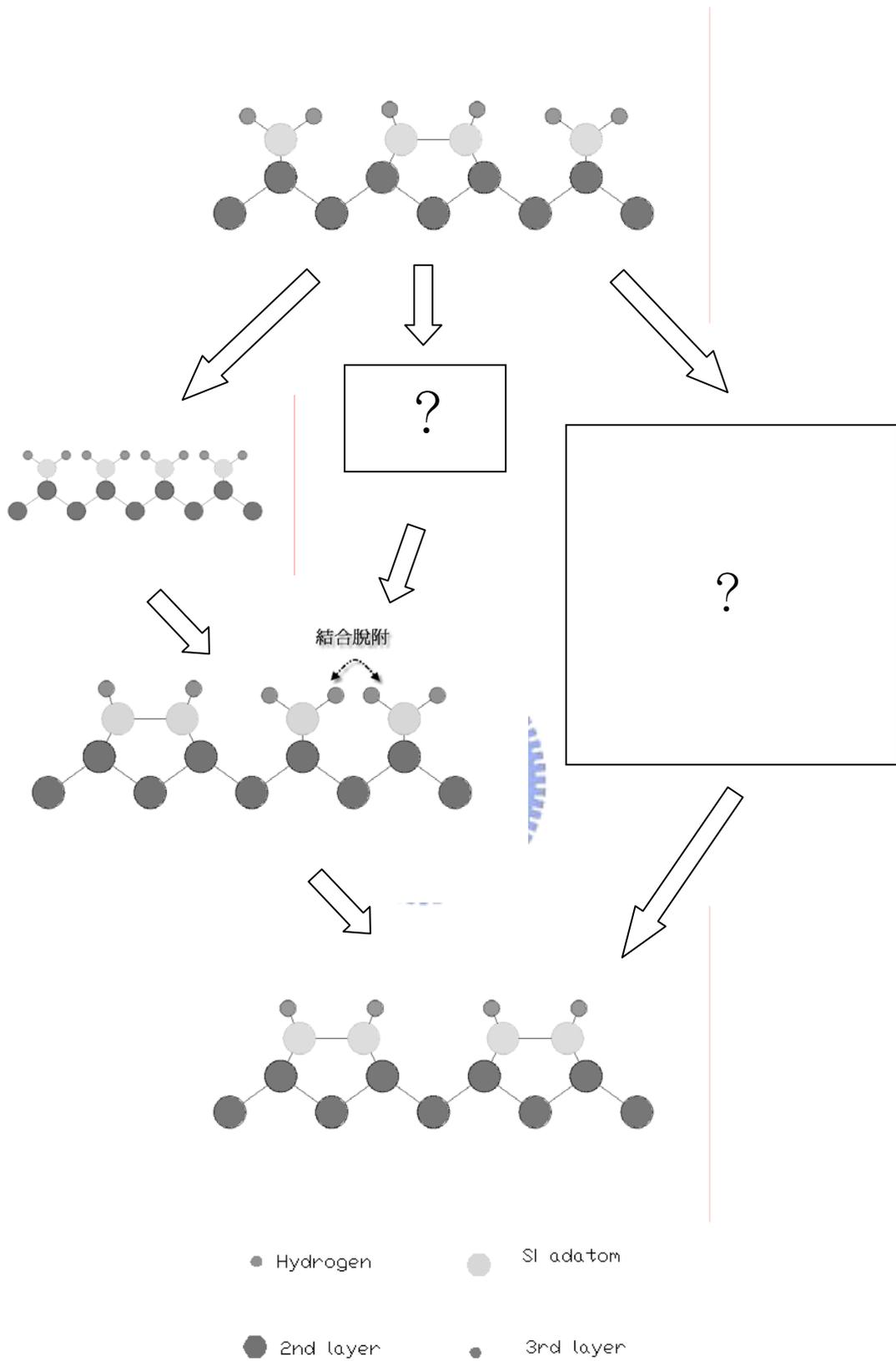


圖 3.3.2 Type B 的可能形成方式，最起初有兩種可能情況，進而造成 DMD 轉成 MM 的現象。

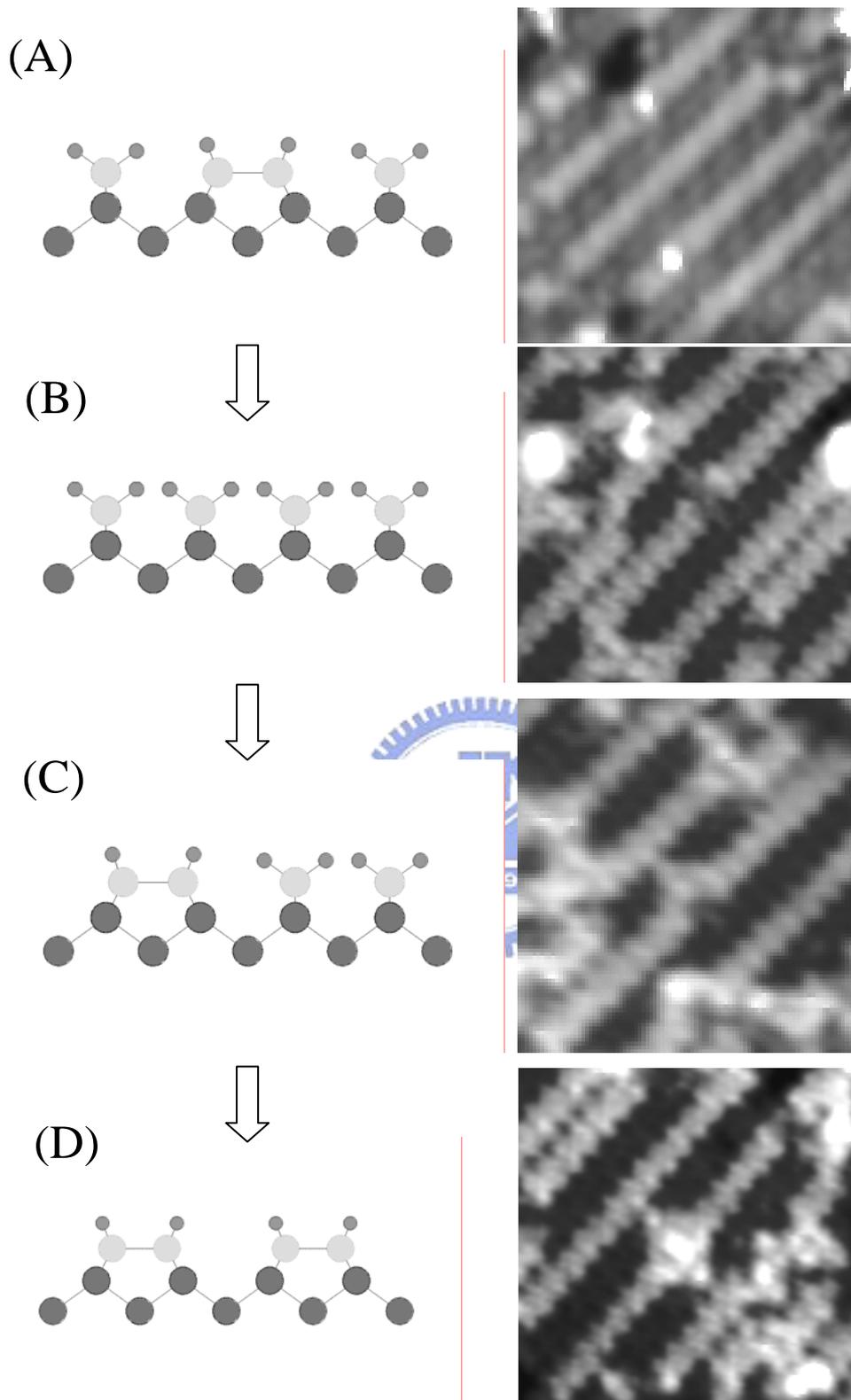


圖 3.3.3 (A)(B)(C)(D)為Type B形成方式之一的模擬與STM影像的對照，(A)為未加熱前的 3×1 結構，(B)(C)(D)皆為加熱 4.5 小時後，樣品偏壓 2.36 V，樣品大小 $6 \times 6 \text{ nm}^2$ 。從圖中可以得知Type C可能相變結構變化。

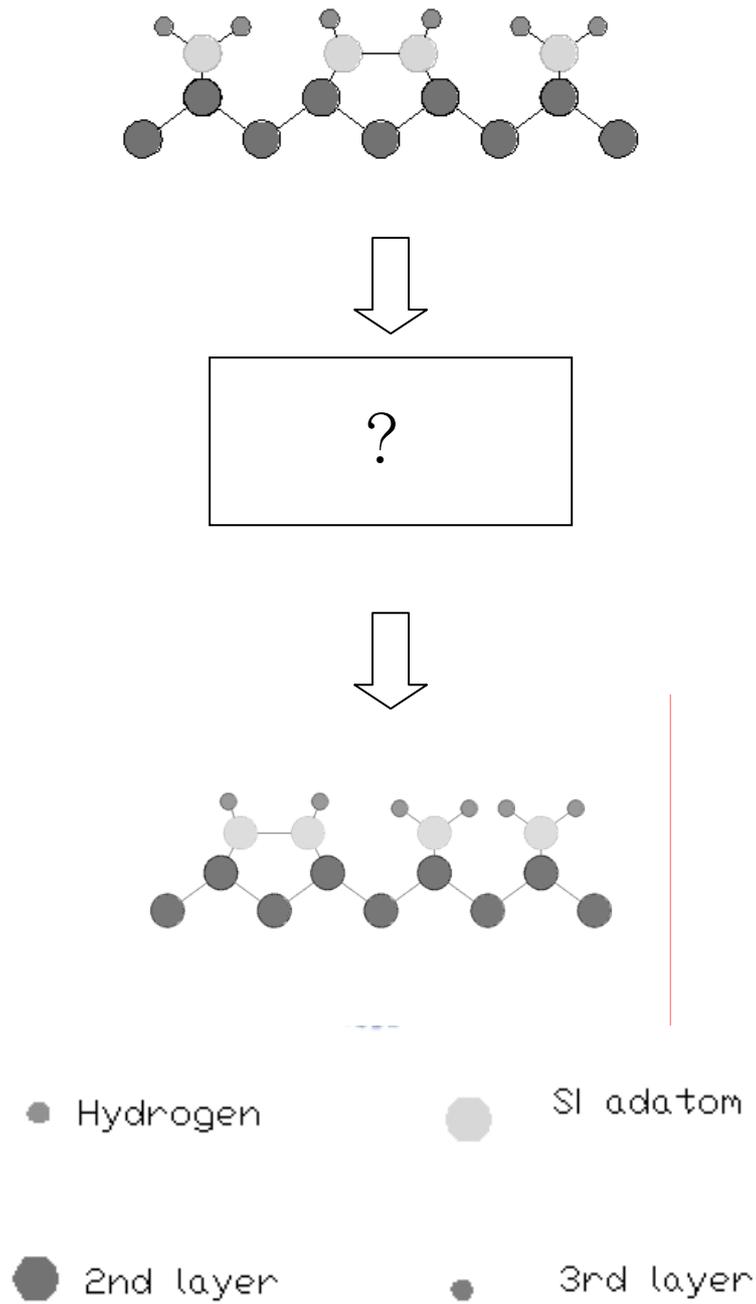


圖 3.3.4 Type C 的可能形成方式，由於此種類型是 DM 至 MD 的轉換，亦或可以看成 σ bond shift 或是 1×1 diffusion 現象。DM 至 MD 的中間相變機制還需要更多實驗數據驗證。

3.4 H : Si(100)-3×1 區域縮小與 2×1 區域擴張

3.4.1 H : Si(100)-3×1 區域縮小

當我們慢慢加熱 H : Si(100)-3×1 樣品時，我們可以預見的是表面結構將會慢慢轉變成 2×1 結構，當 2×1 生成時後有一個現象。如圖 3.4.1 所示，2×1 生成切割 3×1 row，3×1 區域切割成兩塊。從圖 3.4.2(B)(D)中更可以看到 3×1 區域 4.5 小時跟開始比起來，會發現區塊被切割掉(白色區域是指 3×1 區域)，這種情況有可能是起初情況 type A，type B 或是 type C 都可能造成。當切割造成時，3×1 區域數目變多也變小，這使得 3×1 變得破碎，使得 2×1 在各自小區域迅速成長。可以預見的當 3×1 區域數目變多時，總會有一些小區塊會轉結合成 2×1 區域或是被別的 2×1 區域擴展開來而被併構，反而讓 3×1 區域減少，如圖 3.2.2 所示可以明白得知。起初加熱開始到加熱 19 小時間 3×1 區域個數增加，平均區域所占樣品面積比率依然往下降，令人覺得有趣的是在起初 3×1 區域平均面積迅速減少對應在後期 2×1 平均面積迅速增加，在此間，3×1 以及 2×1 的平均面積是很相近的。這顯示出某一種短暫平衡態讓彼此不同區間的應力達成一種暫時平衡。

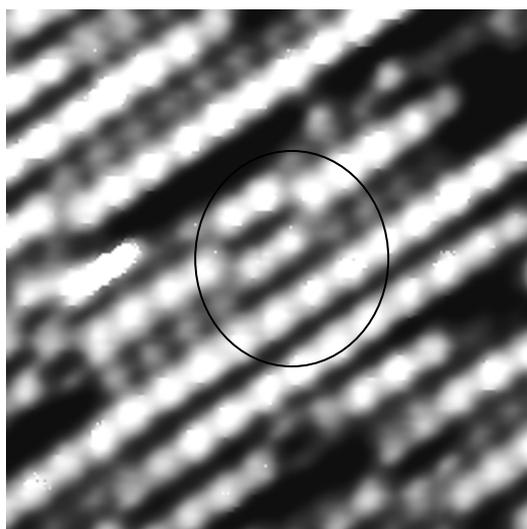
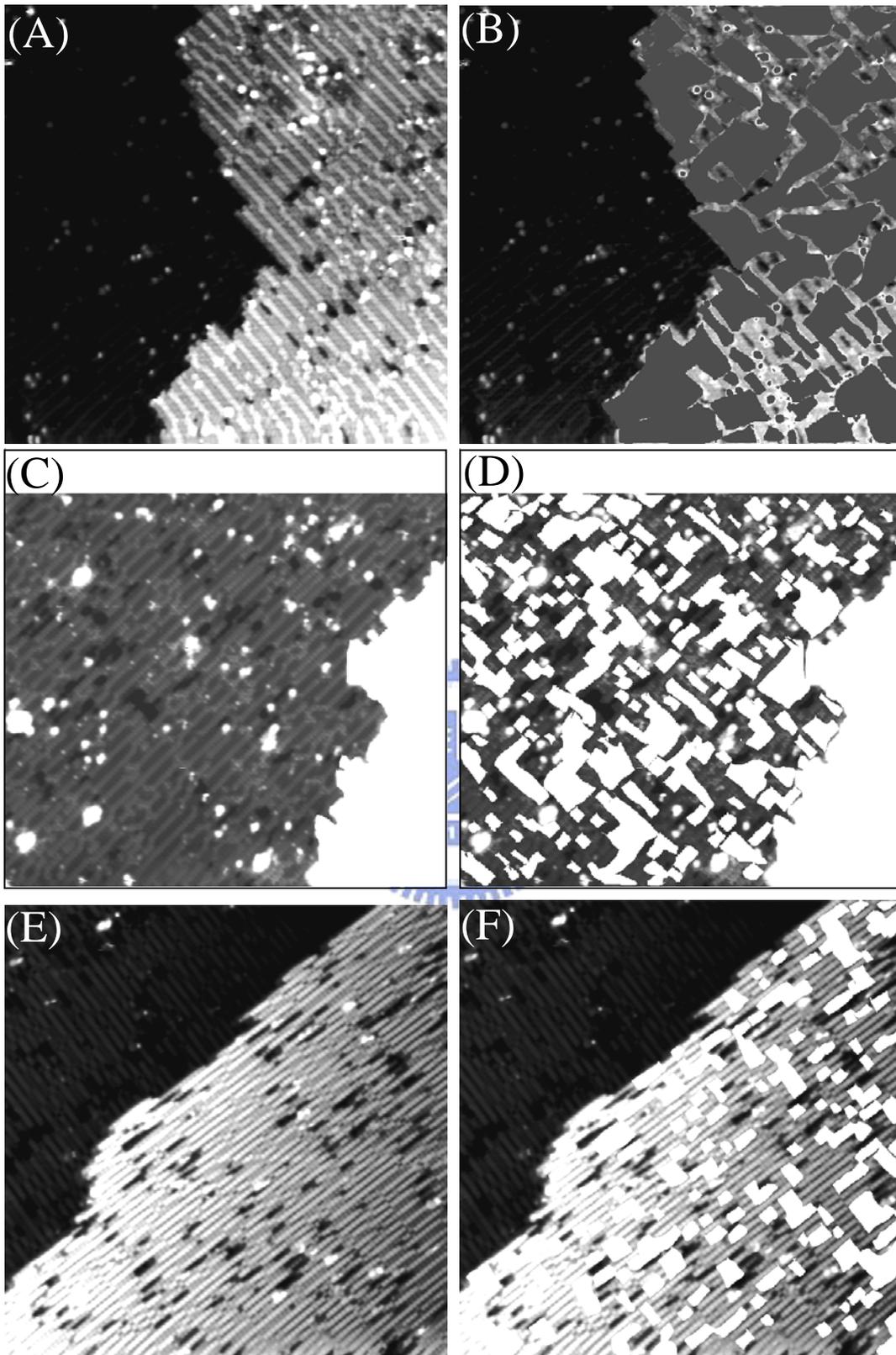


圖 3.4.1 為加熱 583 K 11.5 小時，樣品大小為 $6 \times 6 \text{ nm}^2$ ，樣品偏壓是 -2.36 V。從此圖可以看到 2×1 區域生成進而造成 3×1 區域的分割。



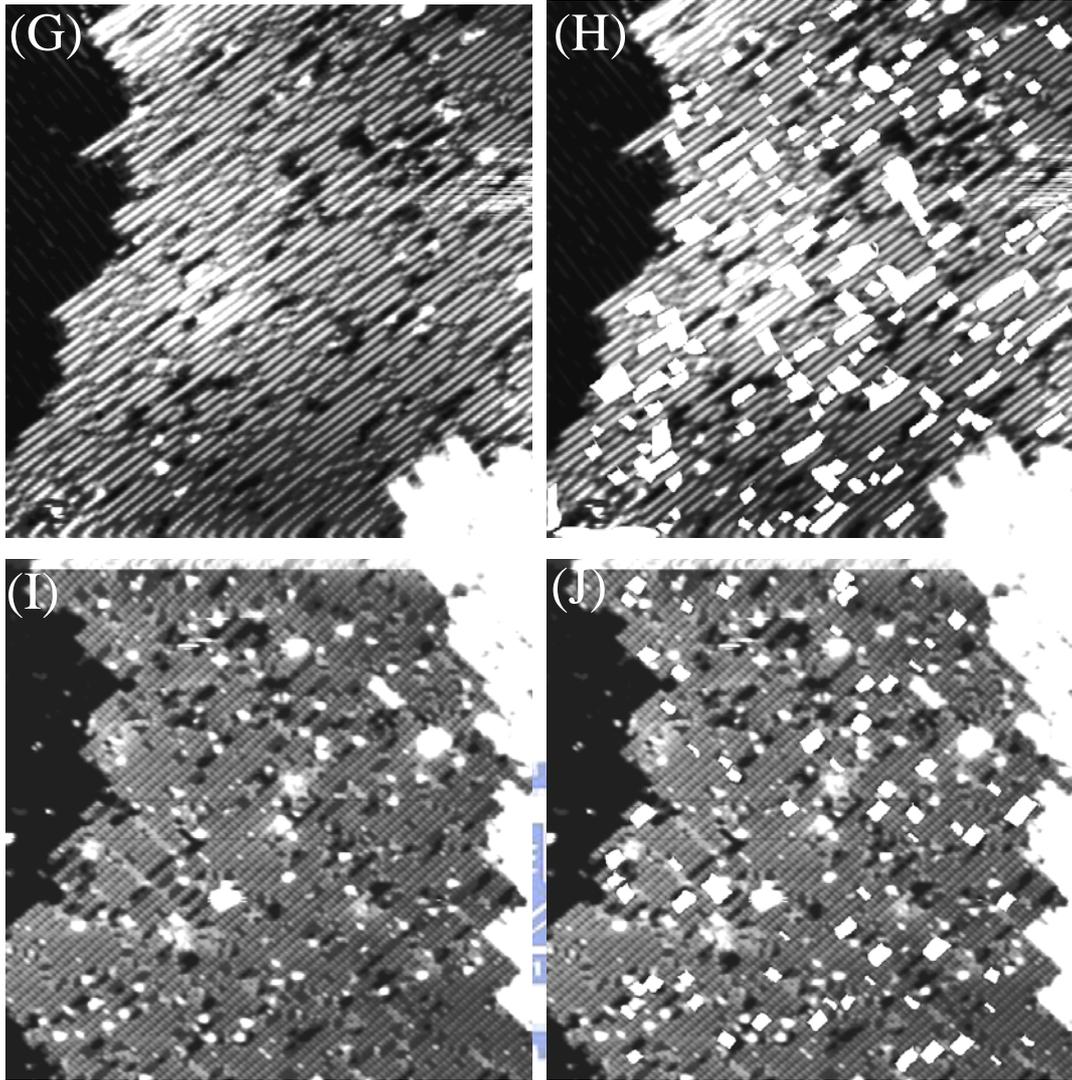


圖 3.4.2 每張圖的左邊分別為加熱 583 K (A)0 小時, 2.36 V、(C)4.5 小時, 2.36 V、(E)11.5 小時, -2.36 V、(G)19 小時, -2.61 V、(I)33 小時, 2.56 V 的 STM 影像, 每張圖的大小皆為 $40 \times 40 \text{ nm}^2$ 。右邊的圖則是相對於左邊的圖顯現出 3×1 區域。從圖中可以看到 3×1 區域被切割般變小, 然後有些較小 3×1 的區域消失。

3.4.2 H : Si(100)-2×1 區域擴張

H : Si(100)-2×1 區域會隨著 3×1 區域的減小而增加，如圖 3.4.3 所示。另人好奇的是 2×1 區域區域是怎樣擴張的？是從縱方向(平行沿著 dimer row)長高還是橫方向(垂直 dimer row)長胖的速度較快？從圖中 3.4.4 可以知道在加熱起初 4.5 小時到 11.5 小時間，平均每一個 island 中平行 dimer row 方向的 2×1 區域擴大的速度比垂直 dimer row 橫方向快。這是因為什麼原因？回顧第 3.2 節所提到 Type A、B、C 的成長模式來看，一但 Type A 成長開來，會形成垂直 dimer row 方向兩列 dimer 並向著 dimer row 方向成長；Type B 一但成長會形成 4 列 dimer 垂直 dimer row 方向，之後往 dimer row 方向成長；Type C 形成兩列 dimer 垂直 dimer row 並往 dimer row 方向成長開來，綜觀所知，2×1 區域會較容易往平行 dimer row 方向擴散成長。

從圖 3.4.3(A)到(B)來看，起初(A)有大量小區塊的 2×1 區域，但到了(B)中，這些小區塊已經往 dimer row 方向成長變大，這也是可以看出來往縱向成長的速度較快。綜觀所得，剛開始的成長會往縱向擴張 2×1 區域，而橫向擴張的速度就沒有那樣快。在圖 3.4.4 可以看到橫向擴張是一直穩定成長，這從圖 3.4.3 可以發現到是由於一些小區塊相結合的關係，導致橫向擴張穩定成長。

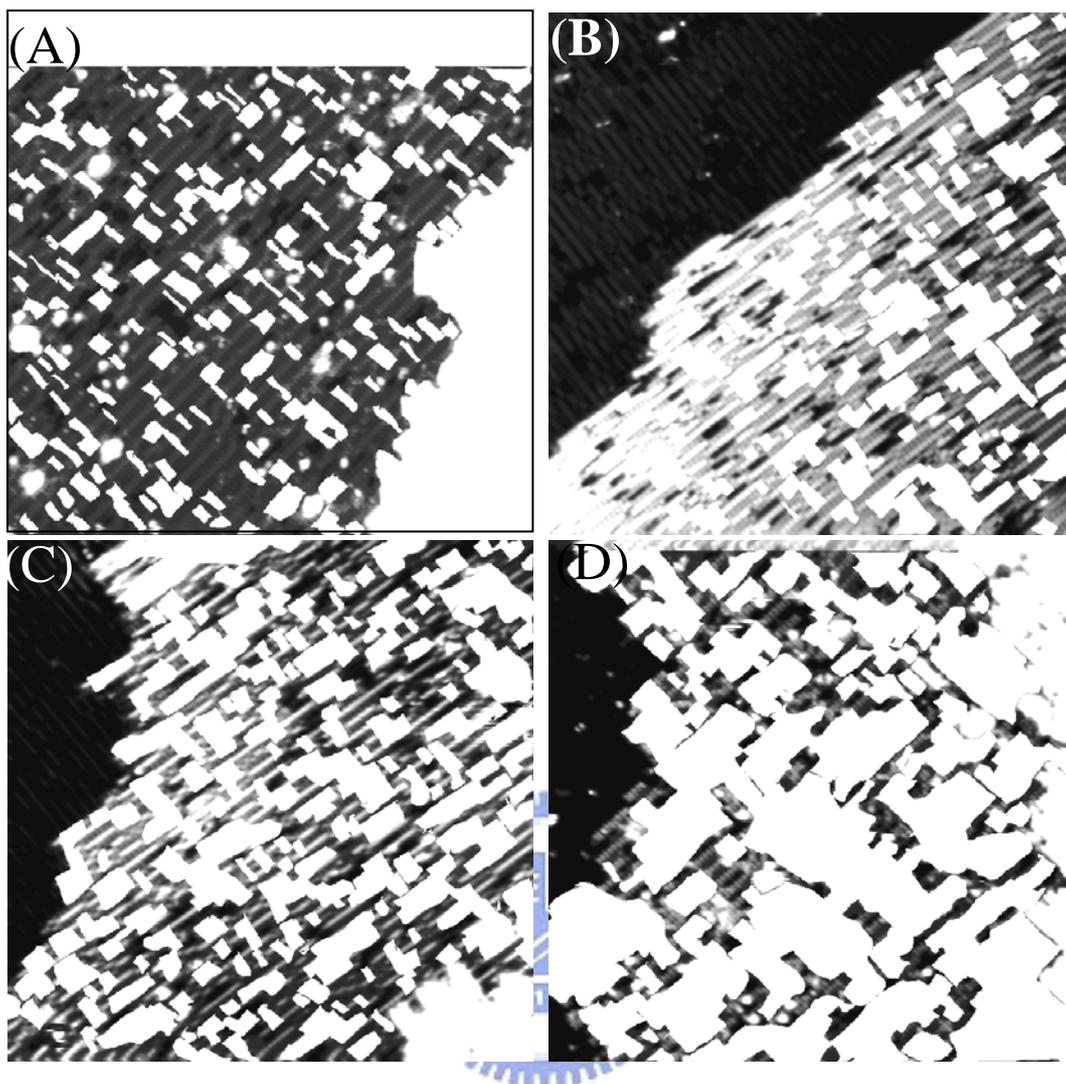


圖 3.4.3 每張圖的左邊分別為加熱 583 K (A)4.5 小時，2.36 V、(B)11.5 小時，-2.36V、(C)19 小時，-2.61 V、(D)33 小時，2.56 V 的 STM 影像，每張圖的大小皆為 $40 \times 40 \text{ nm}^2$ 。從圖中可以看到 2×1 區域(白色區塊)的增加情況。

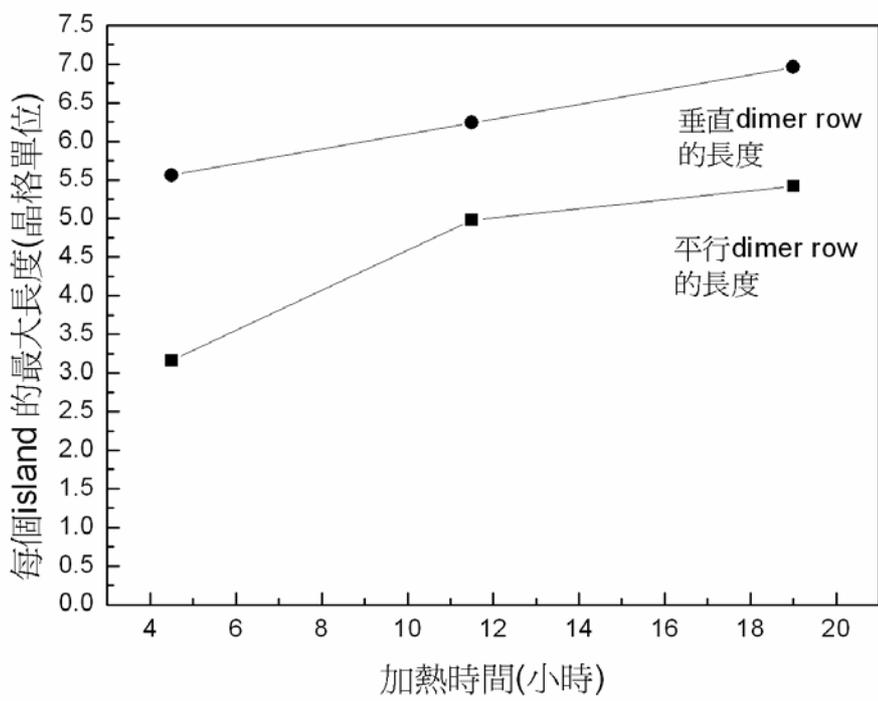


圖 3.4.4 H : Si(100)-3×1 樣品加熱時間與每個 island 最大長度