

3.4.3 H : Si(100)-1×1 區域減少

1×1 的區域會在開始 0~4.5 小時中迅速減少，如圖 3.1.5。這是由於溫度的影響讓 DD 的結構上的氫原子特別容易脫附進而形成 monohydride 結構，從圖 3.1.5(A)的統計中發現 1×1 總面積迅速減小，所以也驗證氫原子會從 dihydride 中脫附，但圖 3.2.2(A)卻顯示在 4.5 小時 1×1 區域數目卻增加，這是由於氫在 dihydride row 上面的脫附是隨機的，也由於 Type C 會產生 1×1 區域，導致數目增加。圖 3.4.5 可以展現出 1×1 區域的變化情形。



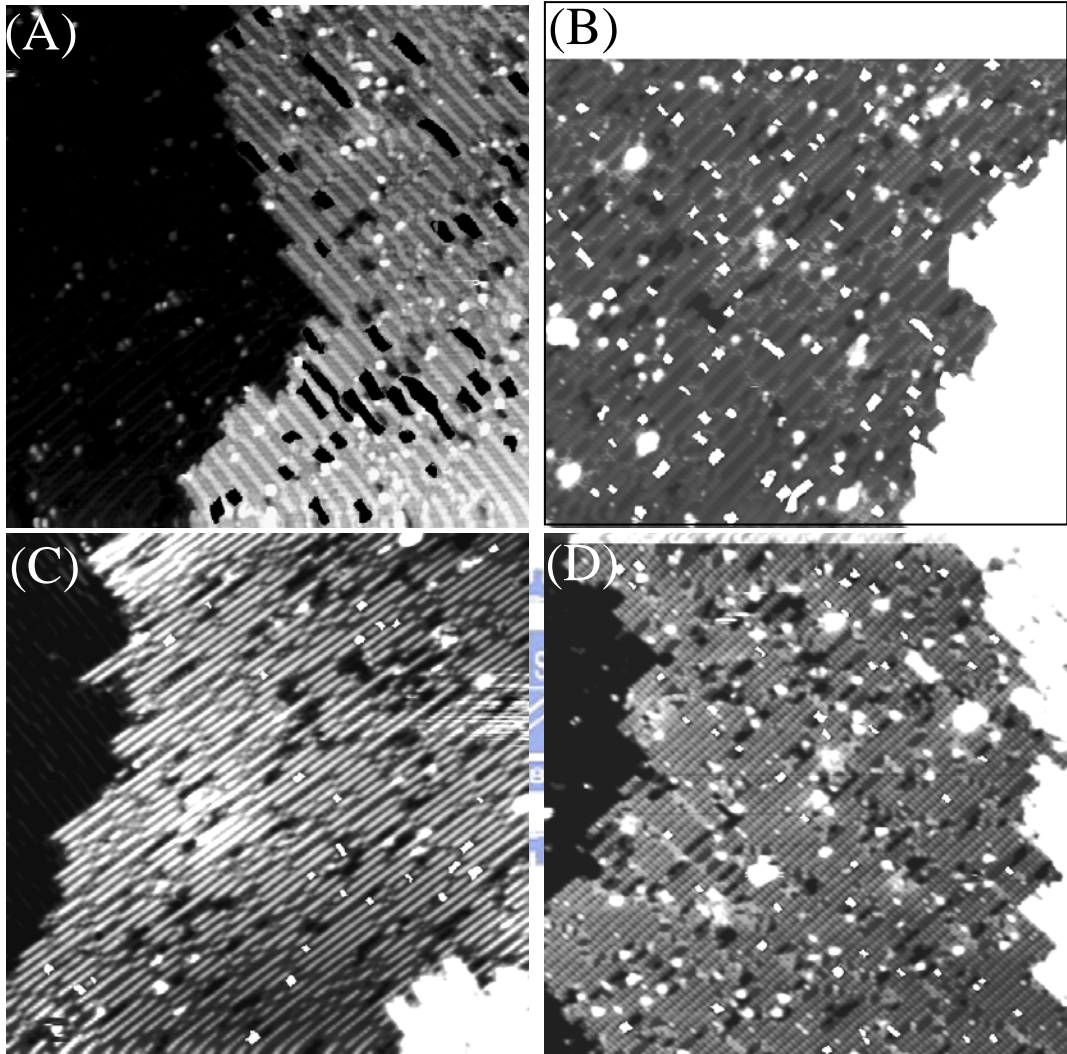


圖 3.4.5 每張圖的左邊分別為加熱 583 K (A)0 小時，2.36 V、(B)4.5 小 2.36 V、(C)19 小時，-2.61 V、(D)33 小時，2.56V 的 STM 影像，每張圖的大小皆為 $40 \times 40 \text{ nm}^2$ 。從圖中可以知道 two 1×1 區域在 4.5 小時時迅速減少。

3.5 H : Si(100)-2×1 區域之間的錯排

在 2×1 區域形成時，我們發現一個有趣的現象，即是當各個區域相互擴張且由於各區域各自擴張的原因而造成錯了一個晶格位子現象，如圖 3.5.1 上面三個小圖所示，從圈起來的地方可以明顯看到此種現象，但令人好奇的是兩個區域各自擴大連接在一起後，到後來如何排整列齊同樣相位？亦即是所有區域都連結再起同一列 dimer row 方向。

由於表面上 antiboundary 方向的不一致而且 1×1 區域的容易形成 2×1 區域會造成不同區域有著同樣一排或是錯排一個晶格常數，這是造成錯排的原因。到後來大量形成 2×1 區域後，如圖 3.5.1 與 3.5.2 所示，從圖中圈起來星號的部份我們也可以發現兩條 dimer row 錯排一個 Si 原子晶格的距離，

從圖 3.5.1 中的方框所圍的的地方可以看到一個類似 3×1 結構，不同於兩排 dihydride row 並列，取而代之是兩列 dimer row 都被蝕刻掉，而其中 dimer row 與兩旁的 dimer 是處於 antiboundary 的地方，但是從圖 3.5.2 中加熱較久的影像中可以看到同一個類似 3×1 結構但是卻是中間 dimer 卻沒有 antiboundary 的現象，也就是類似這種結構，原本有錯排的現象，到後來卻消失的現象。

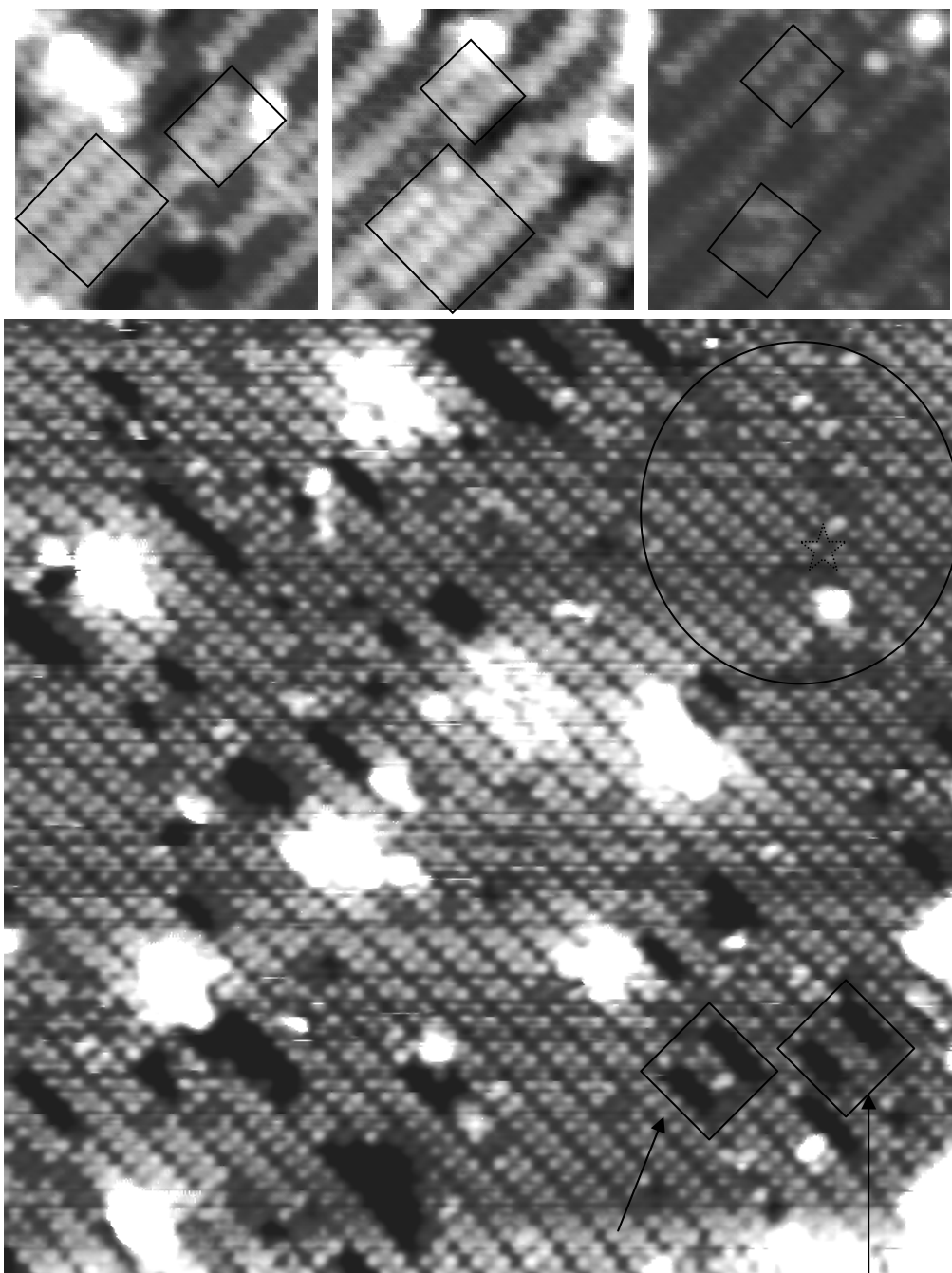


圖 3.5.1 為STM影像已經加熱 583 K 30 hours，樣品大小為 20 nm^2 ，樣品偏壓為 2.36 V，從圈選中星星的地方可以看到dimer row差了一個Si原子的距離。

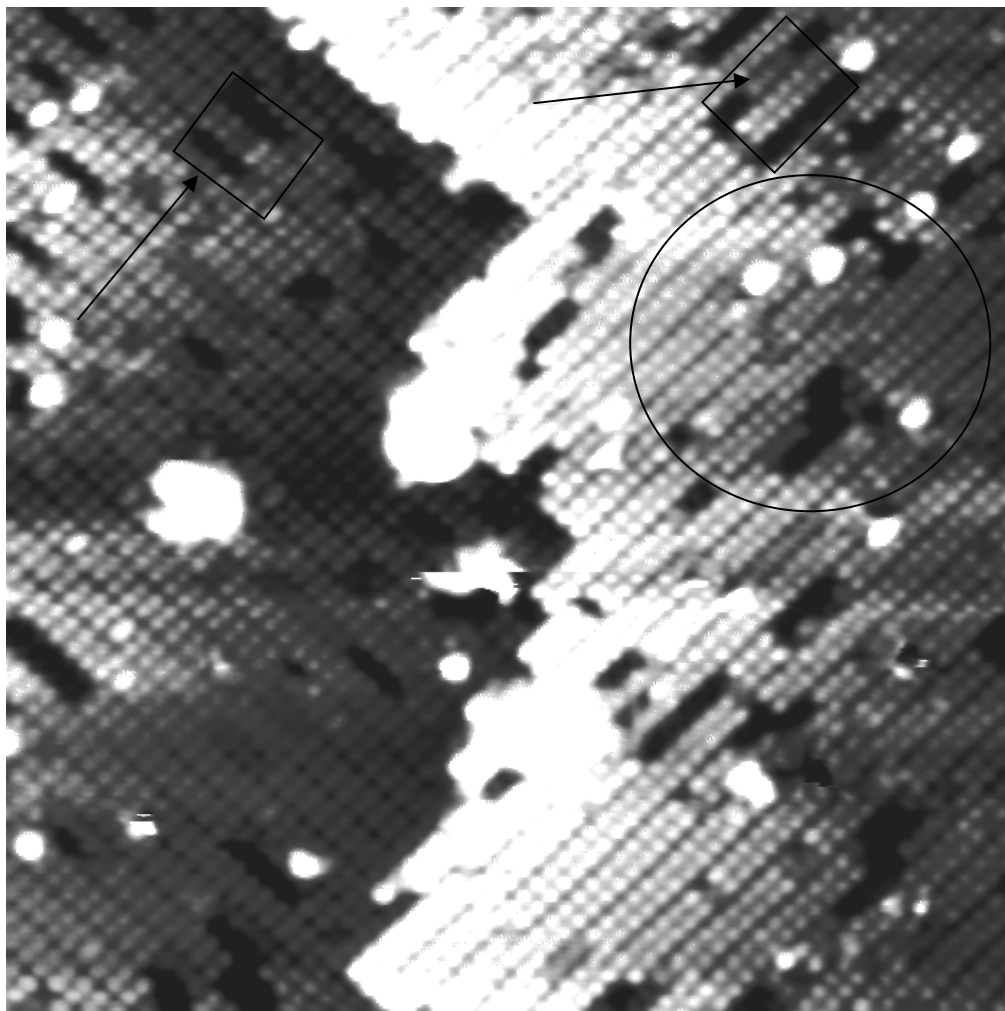


圖 3.5.2 為STM影像已經加熱 583K 33 hours，樣品大小為 $20 \times 20 \text{ nm}^2$ ，樣品偏壓為 2.56 V，從圈選中星星的地方可以看到dimer row差了一個Si原子的距離

3.6 dihydride 缺陷的形成

3.6.1 缺陷的形成

之前說過在two dihydride row容易 monohydride row，但是也由於表面上應力的擠壓而形成缺陷，產生SV(single vacancy)、DV(double vacancies)，如圖 3.6.1。這是由於two dihydride之間較為擠壓的原因。從一個dihydride要產生一個SV，必須要結合兩個氫原子($\text{SiH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_4(\text{g})$)或是形成trihydride後結合一個氫原子($\text{SiH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_4(\text{g})$)也可能在結合跑掉 Si_2H_6 成爲DV，如圖 3.6.1(C)，可以清楚看到在dihydride row上產生一個SV缺陷，產生一個SV缺陷時接著會產生如圖 3.6.1(B)最左邊所圈選般產生SV row，而後在SV後面會產生DV row，如中間所圈選部份。然而在加熱後期圖 3.6.1 中也發現一個有趣的現象，這是在 583 K加熱 30 小時後，在圖中我們可以發現一些 3×1 unit row中兩條SV row中間夾雜 monohydride的現象，如圖 3.5.1 中黑色箭頭所指之處。在圖 3.5.1 中黑色箭頭所指之處，推論其中兩條dihydride row已經蝕刻掉了，這說明了最後dihydride造成缺陷，然而仔細看加熱 33 小時的圖 3.5.2，從裡面方框所圈選的圖可以得知，到後類似 3×1 結構的圖，中間了monohydride row已經沒有與旁邊的原子產生錯排的現象，這是否告訴我們缺陷會移動讓錯排消失而讓 2×1 區域整齊。

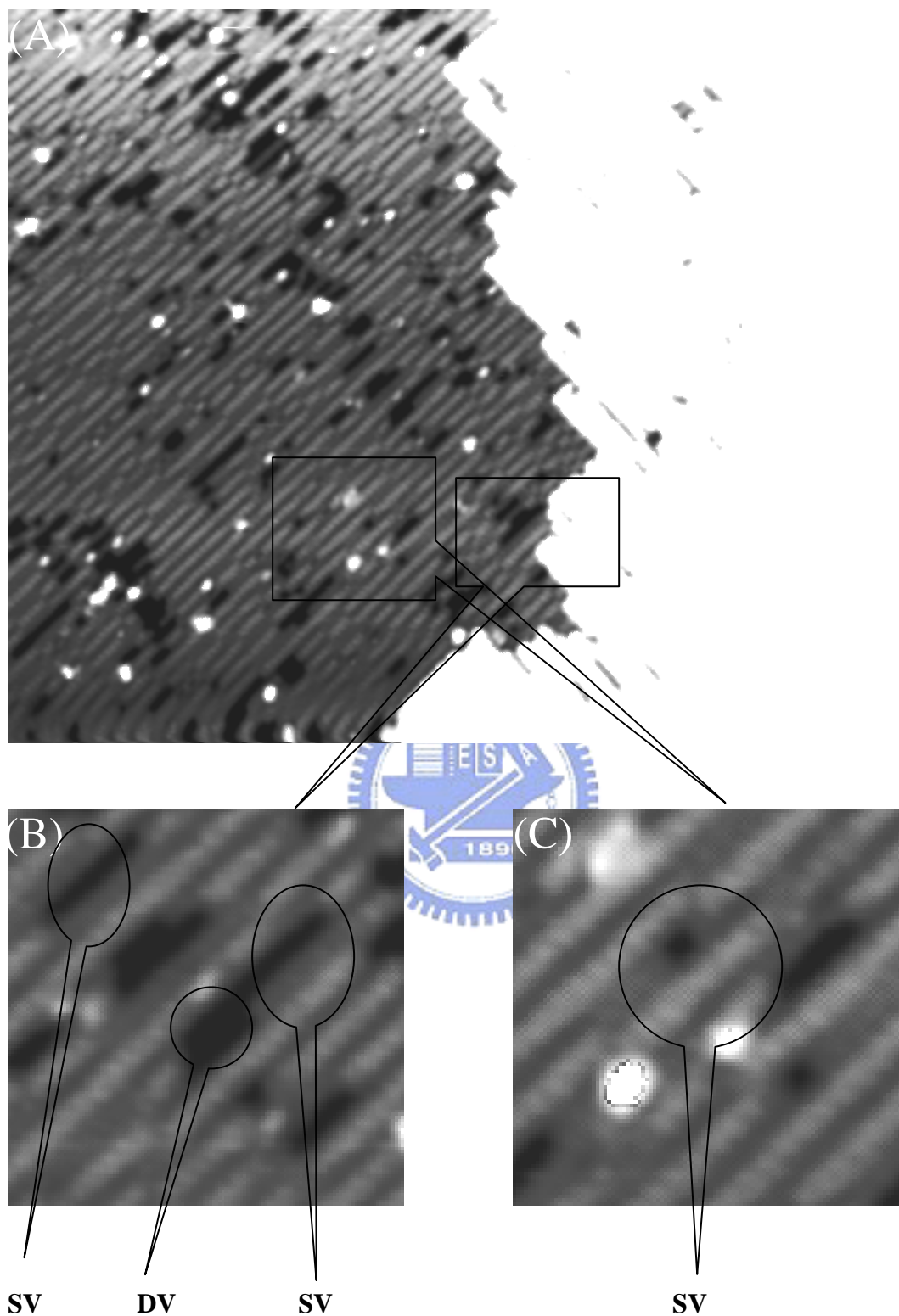


圖 3.6.1 為STM於樣品加熱 583 K 15 小時的圖，(A)樣品大小為 $40 \times 40 \text{ nm}^2$ 、(B)大小為 6 nm^2 ，樣品偏壓為 -2.36 V 。從圖中可以看出從dihydride row 產生SV、DV。

3.6.2 缺陷數目與溫度的關係

既然知道在加熱相變的過程中會產生缺陷，那樣缺陷數目跟溫度的關係又是如何，從圖 3.6.2 可以看出來在當樣品在 400 K 成長 H : Si(100)-3×1 的圖，表面上缺陷數目是 2.3%，但是當加溫到 573 K 時，表面缺陷已經增長到 3.2%，這表示隨著溫度升高，樣品缺陷會增加，但是當加溫到 583 K 33 小時後，缺陷數目已經增長到 5.14%，這告訴了當相變開始時，由於表面會形成由兩個 dihydride 所形成的 1×1 區域，以及當表面相變產生的張力會造成蝕刻容易發生。

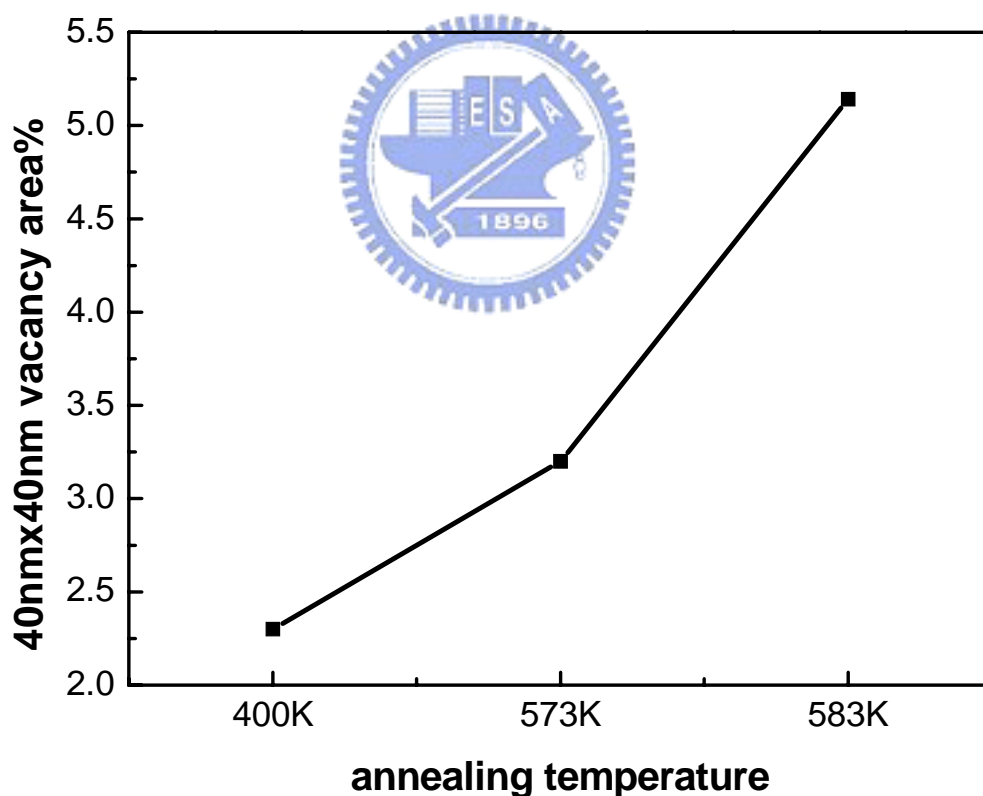


圖 3.6.2 溫度對應缺陷數目比的關係，從圖中可以看到缺現在 400 K 至 573 K 會變多，而從 573 K 到 583 K，由於表面發生相變因此缺陷數目也跟著變多。

更從圖 3.6.3 可以看到，(A)為加熱到 400 K 時的圖，(B)為加熱到 583 K 33 小時的圖，兩者相比較後可以得知樣品產生相變化產生許多 sv row 與 dv row，在一些 sv row 後面也會生成 dv row。再此同時也產生一些像是 3×1 結構的缺陷，以及許多一條一條的缺陷，這可以讓可以明白缺陷大多發生在 dihydride row 的地方。這也驗證 dihydride 表面由於相互排斥而容易造成蝕刻。同時看 3.5.2 右上方所標示的方框指出一個類似 3×1 結構左邊的 dihydride row 夾在兩條 sv row 之間，這告訴我們 dihydride row 會產生缺陷外並且會結合成一個長的 sv row。



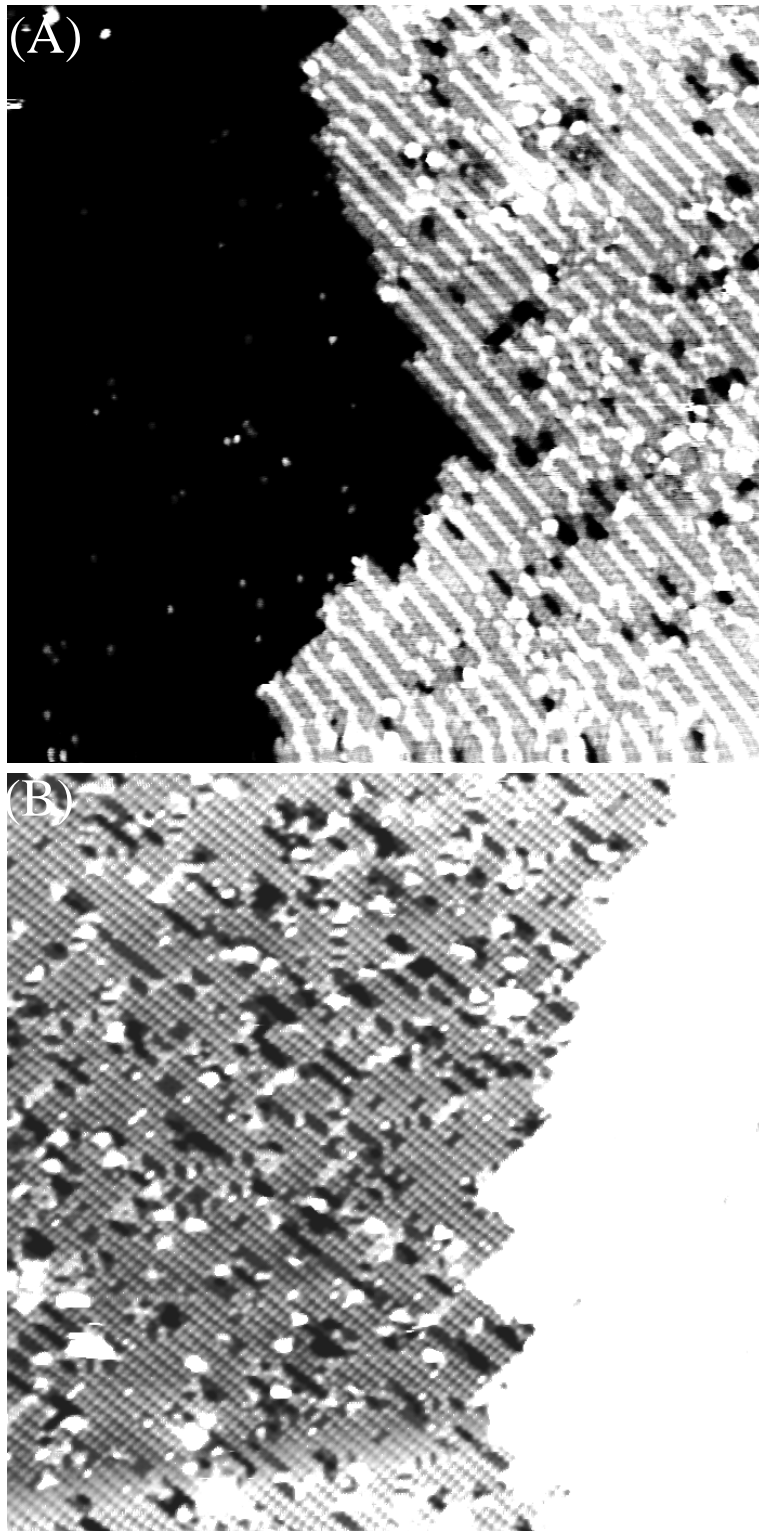


圖 3.6.3(A)為加熱到 400 K時的圖，(B)為加熱到 583 K 33 小時的圖，樣品大小皆為 $40 \times 40 \text{ nm}^2$ ，樣品偏壓分別為 2.36 V、2.56 V。

3.6.3 缺陷與氫擴散

發現了樣品有蝕刻現象後，另一個好奇的問題即是表面上蝕刻是如何進行的，表面的蝕刻跟氫氣的擴散有著直接關係，因為要形成一 silane(SiH_4)必須要有氫原子供應，從前面的論述又知道表面上dihydride的部分容易蝕刻，觀看圖 3.6.4 可以看出許多亮點存在，從虛線箭頭看到一個亮點在dimer row上，這是由於在dimer 上的氫原子擴散而造成的DBs(dangling bond)亮點。在實線箭頭所指之處看到一個較虛線箭頭小的亮點，這可能是由於在dimer上只有一個氫原子離開所造成的DB或是別的氫原子過來結合脫附所造成，因而較小。

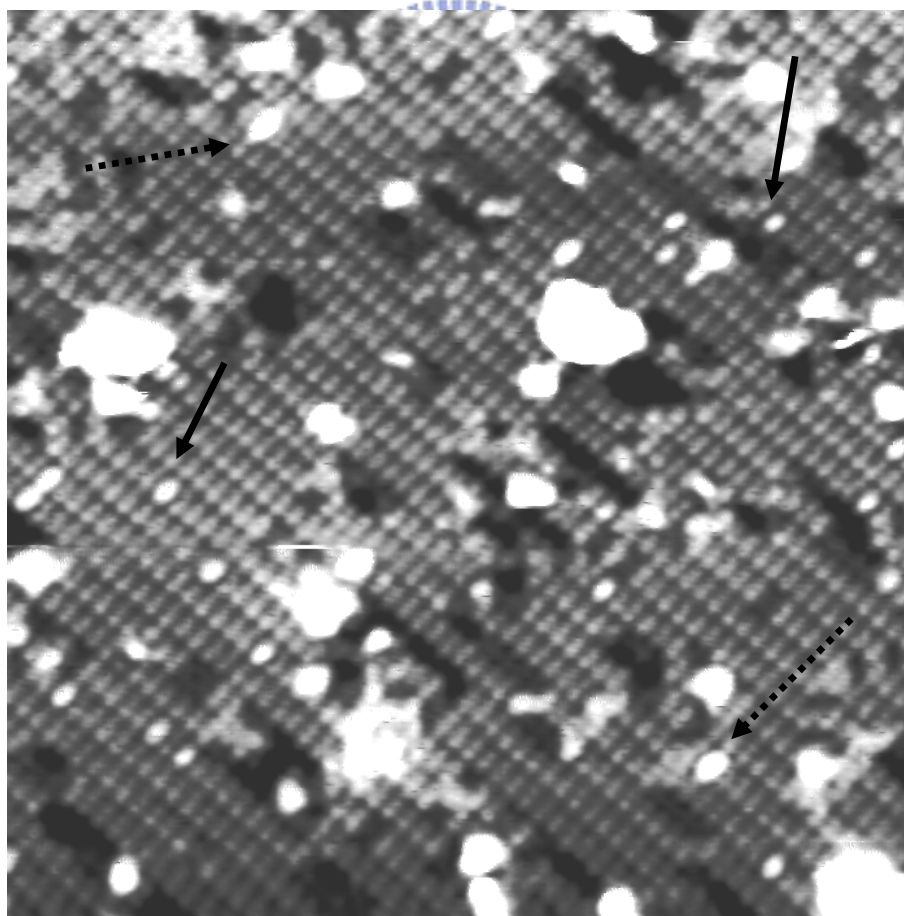


圖 3.6.4 這是STM影像，樣品本身已經在 583 K 33 小時，樣品偏壓為 2.56 V，樣品大小為 $20 \times 20 \text{ nm}^2$ ，從圖中可以看到實線箭頭與虛線箭頭的亮點差別。

仔細深究此問題，之前所提到的亮點是否就是決定silane脫附的關鍵？觀看圖 3.6.1，此為樣品加熱 15 小時的圖，圖中亮點的分布大多在vacancies附近，再看加熱後 33 小時會發現到亮點變多，而且也分佈在vacancies附近。以上透露了一個訊息，即是monohydride上面的氫原子會容易擴散到dihydride上面，因而結合成silane脫附，但是是由一個dihydride結合兩個氫原子($\text{SiH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_4(\text{g})$)造成脫附，還是先形成($\text{SiH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_4(\text{g})$)造成脫附，由於 SiH_3 為不穩定的態，所以還是必須用real-time來看表面原子的變化。



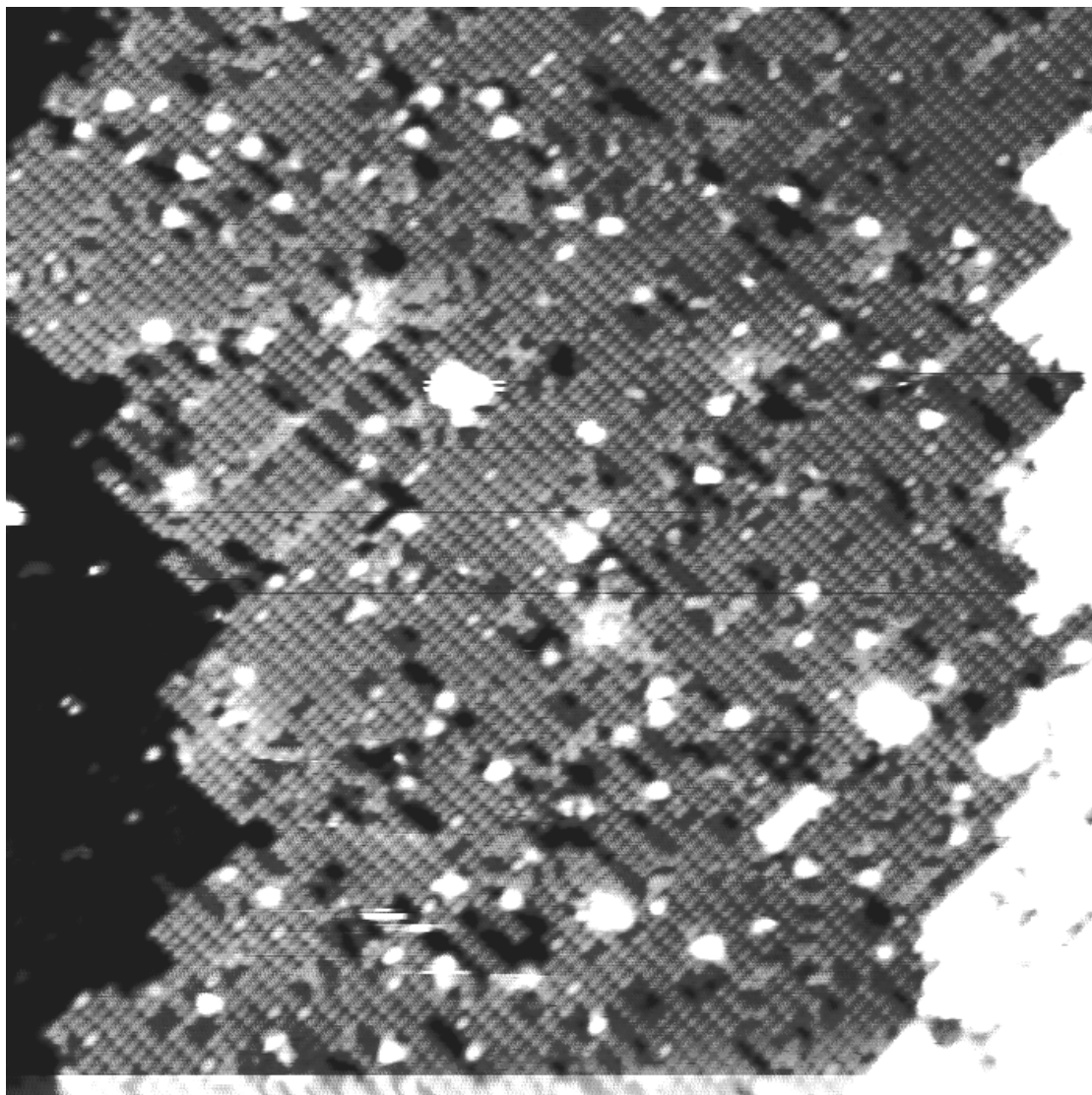


圖 3.6.5 STM影像，樣品加熱 33 小時，樣品偏壓為 2.56 V，樣品大小為 $40 \times 40 \text{ nm}^2$ ，從亮點的分布大多在vacancies附近。