

國立交通大學

物理研究所

碩士論文

氫、氯在矽表面上同時吸附
的空間分佈關聯



Site Correlation of co-adsorbed H and Cl
on Si(100)-2x1

研究生：鄭人賁

指導教授：林登松 教授

中華民國九十四年六月

氫、氯在矽表面上同時吸附 的空間分佈關聯

學生：鄭人貴

指導教授：林登松 博士

國立交通大學物理研究所碩士班

摘要

本論文探討氫與氯同時吸附於 Si(100)-2×1 表面之後的原子分佈。我們於樣品表面上直接曝 HCl 氣體，HCl 分子會自發裂解產生 H 和 Cl 原子，並吸附於 Si 表面的斷鍵上。我們想要了解，這兩種原子在鄰近位置上的吸附機率和原子之間有何影響。

我們將樣品溫度分別控制在低溫(110K) 室溫(300K)及高溫(450K) 的溫度下，於樣品表面上直接曝 HCl 氣體的方式，使得 H 原子與 Cl 原子吸附並且曝滿在 Si(100)-2×1 表面上。用掃描穿隧顯微鏡 (STM) 掃描表面取得影像。由我們觀察所取得的影像，可以計算 Cl 原子在 Si 表面上的分佈關聯，並得到以下的論點。

1. 理論上在曝滿 HCl 的 Si 表面上，H、Cl 原子分佈比率應該分別接近 0.5ML。但是曝 HCl 在室溫的樣品上，所得到的 Cl 原子覆蓋率約為 0.46ML。曝 HCl 在高溫及低溫的樣品上，所得到的 Cl 原子覆蓋率約為 0.4ML。而 H 原子的覆蓋率在 0.53~0.59ML 之間，樣品缺陷約佔 0.01~0.05ML。
2. 曝 HCl 在低溫樣品上，我們觀察到許多 Cl 原子形成局部 2×2 的排列。
3. 在所有溫度下，靠近基準點 Cl 最近的三、四個位置中，也吸附 Cl 的機會是較低的，表示在這些 Cl 原子吸附的位置中有著較強的排斥位能。

Site Correlation of co-adsorbed H and Cl on Si(100)-2x1

Student : Jen-Yin Cheng

Advisor : Deng-Sung Lin

Institute of Physics
National Chiao Tung University

Abstract

This work investigated site correlation of co-adsorbed H and Cl on Si(100)-2x1 surfaces. HCl(g) is exposed to the clean Si(100) surface. The HCl molecule dissociate to produce H and Cl atoms, and H and Cl atoms adsorb to dangling bonds of Si surface. We want to understand the influence of adsorbed H and Cl atoms, on the relative adsorption probability of their neighboring sites.

We control the temperature of samples at the low temperature (110K), room temperature (300K), and high temperature (450K). HCl(g) is exposed to the clean Si(100) surface sequentially. Then H and Cl atoms adsorb and saturate on Si(100)-2x1. We observed images by using the Scanning Tunneling Microscopy (STM) , then we can calculate form the site correlation of Cl atom on Si.

1. Theoretically, on the HCl saturated Si(100)-2x1 surface, the coverage of H and Cl shall both be 0.5ML. However we found that the coverage of Cl is about 0.46ML upon room temperature adsorption. At the higher and lower temperatures, the coverage of Cl is even lower(about 0.4ML). The coverage of H is about 0.53~0.59ML. The rest of 0.01~0.05ML is defect.
2. At the low adsorption temperature, many local 2x2 domains of Cl atoms are observed.
3. At all temperature, three out of four nearest sites of Cl have lower Cl population, indicating strong repulsive potentials between the adsorbed Cl sites.

致 謝

在研究所研究的期間，沒有指導教授的關心注意，就沒有現在順利畢業的我。因此我非常感謝我的指導教授 林登松老師，凡是親力親為，嚴肅中帶著和藹的態度，讓我在研究期間不會有太大的壓力，並能順利的完成研究工作，且學習到其他事情的處理方式。還有錯銘、世鑫及明峰三位博班學長不遺餘力的幫助與指導，才能讓我在研究過程中更順遂，獲得更多細節上的知識。和同學祺雄與君黛彼此之間的鼓舞和砥礪，更是促成一起向上的動力。另外還要感謝興旺大哥、仁陽、乾庭和依亭等學弟妹的幫助。還有政益、楷智、宮強等一群好朋友的鼓勵，讓自己生活的更充實。

最重要的就是我的父母和妹妹，沒有他們在我背後的支持鼓勵，我沒辦法安心的專注在學業研究上，有他們成為我精神上的動力來源，我才能完成所經歷的各種挑戰。感謝所有曾出現在我身邊的人，讓我獲得學習與成長，謝謝大家。



目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
致謝.....	iii
目錄.....	iv
圖目錄.....	vi
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 Si(100)-2×1 : H.....	7
1.3.2 Si(100)-2×1 : Cl.....	9
1.3.3 Comparison of HCl & Cl ₂ adsorption on Si(100)-2×1.....	11
1.3.4 Interactions between adatoms.....	13
第二章 實驗儀器與原理.....	14
2.1 真空系統.....	14
2.2 掃描穿隧顯微術(Scanning Tunneling Microscopy : STM).....	19
2.2.1 量子穿隧效應.....	19
2.2.2 STM 細部結構.....	24
2.3 探針與樣品的準備以及樣品溫度量測.....	25
2.3.1 探針製作.....	25
2.3.2 樣品的準備.....	27
2.3.3 樣品低溫溫度量測.....	29
2.4 實驗曝氣方法.....	31

第三章	實驗數據分析	32
3.1	H、Cl 原子於低溫下在 Si 表面的分佈關聯	32
3.1.1	第一組 (LT.1) 、 二組 (LT.2) 實驗數據	34
3.1.2	第三組 (LT.3) 、 四組 (LT.4) 實驗數據	41
3.2	H、Cl 原子於高溫與室溫下在 Si 表面的分佈關聯	45
3.2.1	H、Cl 原子於高溫下在 Si 表面的同時吸附情形	45
3.2.2	H、Cl 原子於室溫下在 Si 表面的同時吸附情形	53
第四章	結論	56
附 錄	氫、溴在矽表面上同時吸附的空間分佈關聯	61
參考文獻	64



圖目錄

圖 1.2-1	2
圖 1.2-2	2
圖 1.2-3	3
圖 1.2-4	3
圖 1.2-5	4
圖 1.2-6	4
圖 1.2-7	5
圖 1.2-8	5
圖 1.2-9	6
圖 1.3-1	7
圖 1.3-2	8
圖 1.3-3	8
圖 1.3-4	9
圖 1.3-5	10
圖 1.3-6	11
圖 1.3-7	11
圖 1.3-8	11
圖 1.3-9	13
圖 2.1-1	15
圖 2.1-2	16
圖 2.2-1	19
圖 2.2-2	20
圖 2.2-3	22
圖 2.2-4	23
圖 2.3-1	22
圖 2.3-2	23

■ 2.3-3	27
■ 2.3-4	30
■ 2.3-5	30
■ 3.1-1	32
■ 3.1-2	33
■ 3.1-3	34
■ 3.1-4	35
■ 3.1-5	35
■ 3.1-6	36
■ 3.1-7	37
■ 3.1-8	38
■ 3.1-9	39
■ 3.1-10	40
■ 3.1-11	41
■ 3.1-12	42
■ 3.1-13	42
■ 3.1-14	43
■ 3.1-15	44
■ 3.2-1	45
■ 3.2-2	46
■ 3.2-3	47
■ 3.2-4	48
■ 3.2-5	49
■ 3.2-6	50
■ 3.2-7	51
■ 3.2-8	52
■ 3.2-9	53
■ 3.2-10	54

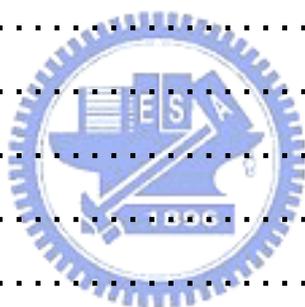


圖 3.2-11	54
圖 4-1	57
圖 4-2	58
圖 4-3	59
圖 4-4	60
附錄圖 1	61
附錄圖 2	62
附錄圖 3	63



第一章 簡介

1.1 研究動機

Si 在半導體領域中是最重要也是最常用到的元素。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。

我們利用 HCl 自發裂解產生 H 和 Cl，來吸附於 Si 表面的斷鍵上。我們想要了解，這兩種原子分佈在 Si 表面上時，彼此之間有何相互影響。而這些原子分佈在不同溫度的樣品上時，彼此之間相互關係又有何差異？另外，以同樣為鹵族元素的 Br 而言，HBr 在相同的條件下，和 HCl 的鍵結方式又有何不同...等許多問題，都是我們想去研究和探討的。由於近來半導體電子元件日益微小化的結果，使得半導體製程技術可能須由傳統的由上而下的技術轉變成由下而上的技術，導致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。

本實驗室之前分別做過有關 H 原子在 $\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$ 表面上與 Cl 原子在 $\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$ 表面上的熱反應研究，³ 而國際上亦有相關文章在研究單一種類原子分別在 $\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$ 與 $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7$ 表面上之熱反應情形。^{6, 7, 13}

不過關於在低溫下 H、Cl 在 Si 表面鍵結成長的研究就相當的少，因此我們好奇，當 H、Cl 兩種不同種類的原子在不同溫度下同時存在於 $\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$ 表面上時，這些原子在 Si 表面上的鍵結分佈會是一個什麼樣的情形。本實驗在不同溫度的條件下， $\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$ 表面上成長 HCl，以掃描穿隧顯微術 (Scanning Tunneling Microscopy, STM)，來直接拍攝不同溫度下 H、Cl 原子同時存在於 $\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$ 表面上的分佈情形。

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。

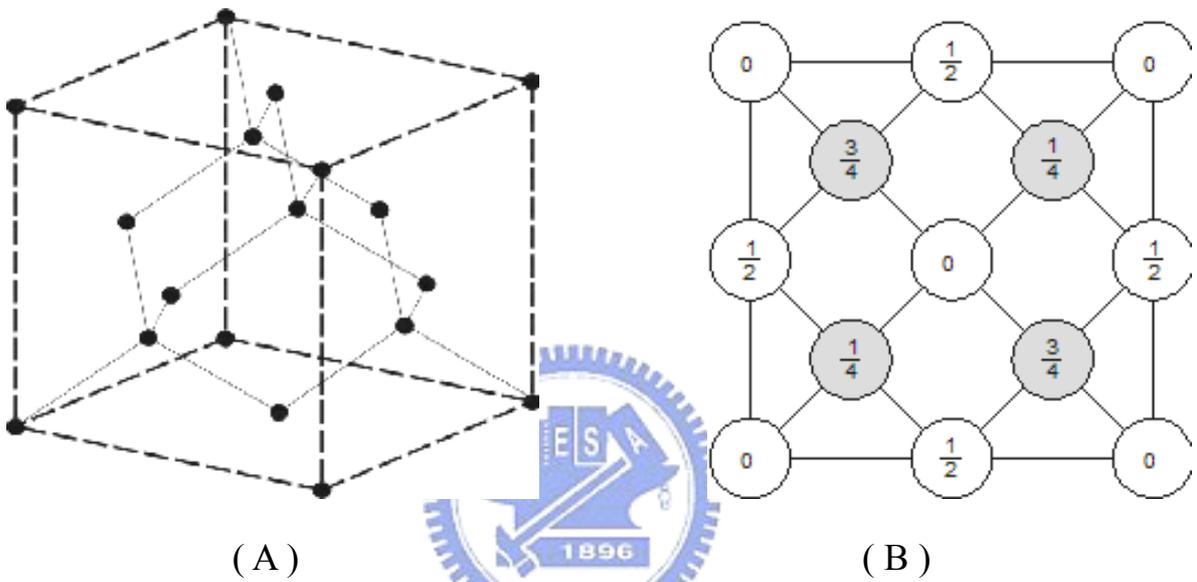


圖 1.2-1：(A) Si 晶體鑽石結構圖(B) Si 晶體正面鑽石結構圖。

則這個新產生的切割面就是我們要的 Si(100)表面，如下圖 1.2-2 所示。

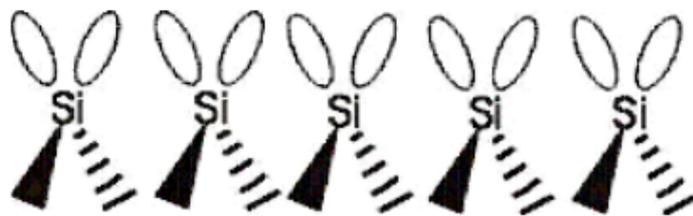


圖 1.2-2：Si (100) 表面側視圖。

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懸鍵 (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 σ 鍵和 σ^* 鍵，另兩個是 Dangling bonds 為 π 鍵和 π^* 鍵。

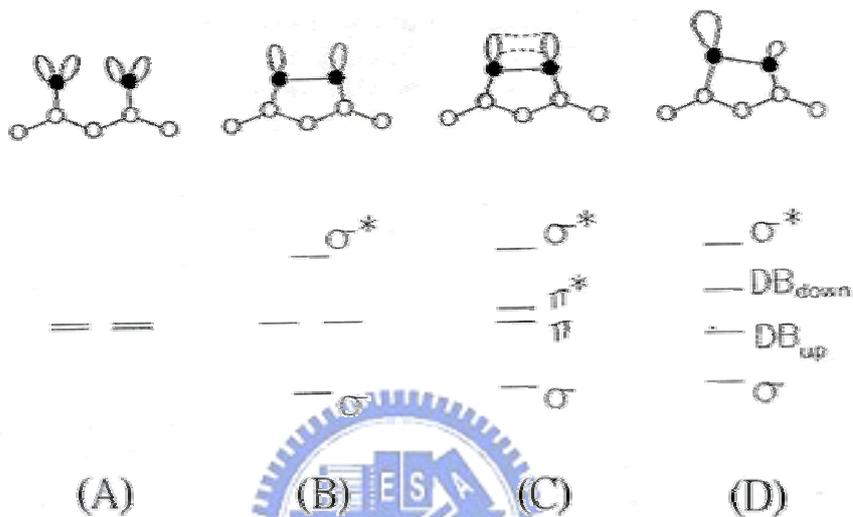


圖 1.2-3：Si(100)表面重構能階圖。

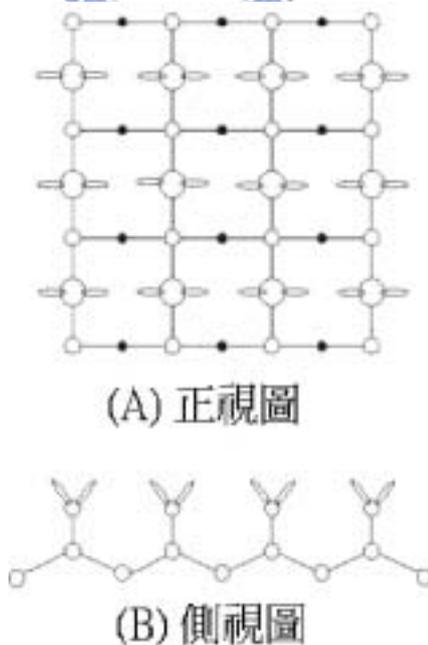


圖 1.2-4：Si(100)表面重構前的正視與側視圖(圓圈愈小表示為愈內層的原 子)。

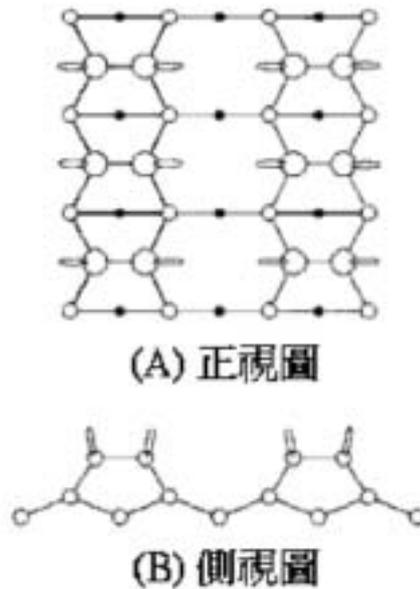


圖 1.2-5：Si(100)-2×1 表面重構後的正視與側視圖(圓圈愈小表示為愈內層的原子)。

因此我們可以明顯的看出它是 Si(100)-2×1 的結構，然而由於 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 Si(100)-2×1 : H。

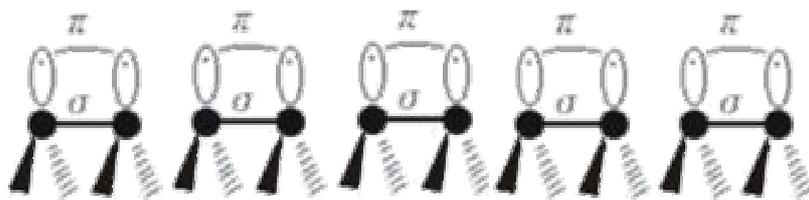


圖 1-2-6：Si (100) -2×1 表面重構後鍵結圖。

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階梯結構 (Step Structure) 如圖 1.2-7。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 2×1 和 1×2 結構；Dimer rows 排列方向與階梯邊緣平行者稱為 A 階梯 (S_A , single-A)，與階梯邊緣垂直者稱為 B 階梯 (S_B , single-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1.2-8、1.2-9所示。

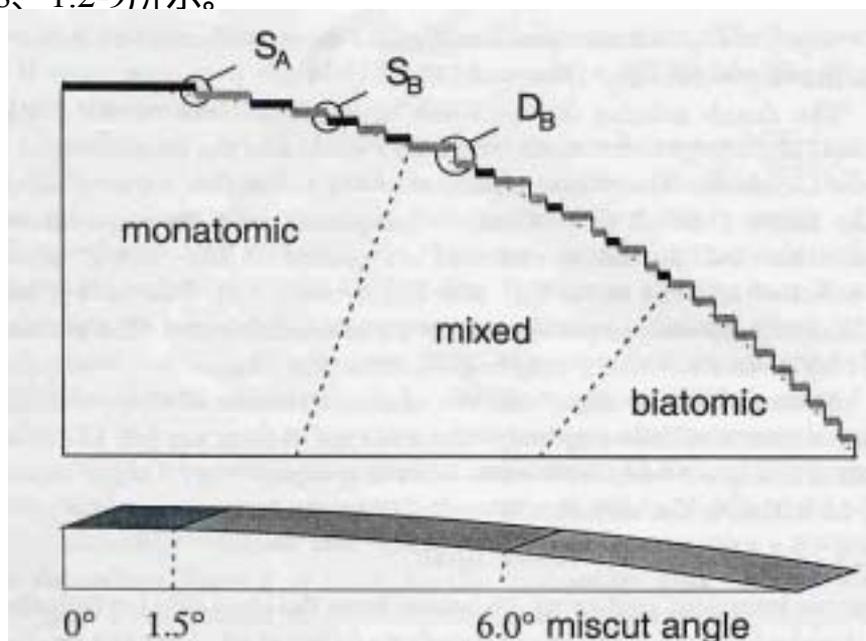


圖 1.2-7：隨著切割的角度不同，會產生不同高度的 Step。

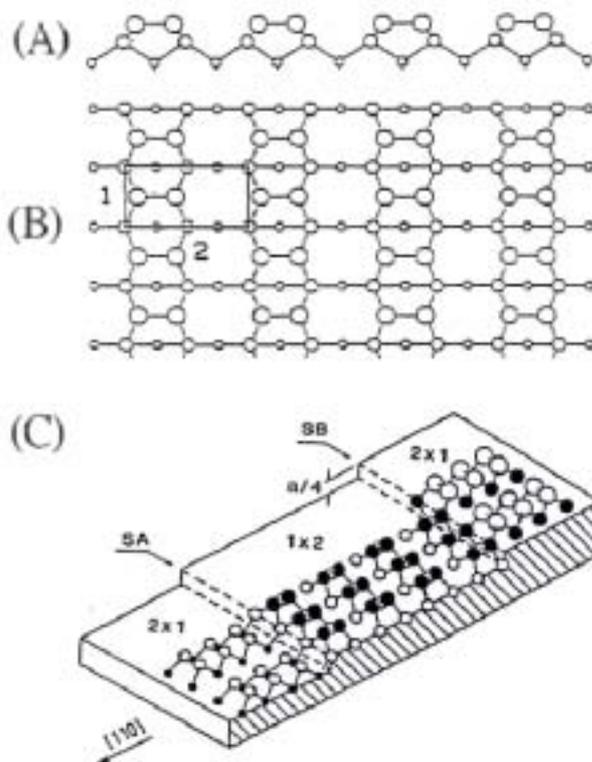


圖 1.2-8：Si (100) 表面階梯狀結構圖，相鄰兩階梯平台的 Dimer rows 排列方向，呈現相互垂直。¹

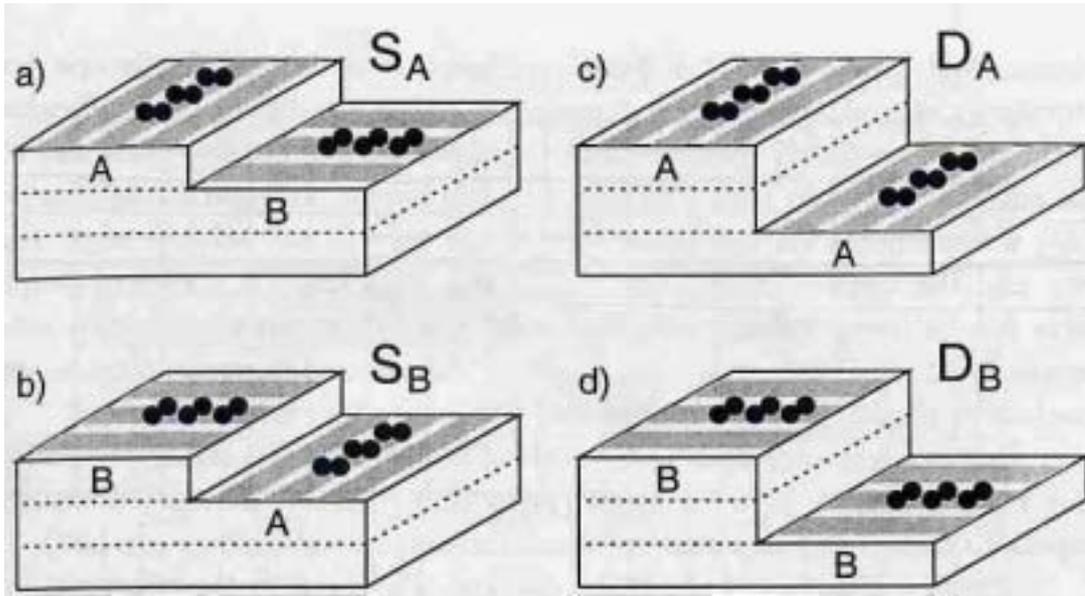


圖 1.2-9 : S_A 、 S_B 是沿著 Si(100)平面切較小角度，高度相差一層原子距離；
 D_A 、 D_B 是沿著 Si(100)平面切較大角度，高度相差兩層原子高度
 (參照圖 1.2-7)



1.3 相關文獻

1.3.1 Si(100)-2×1 : H

研究 Si(100)-2×1 : H 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 實驗結果，² 提出了一般室溫下將 H₂ 裂解成 H 原子與 Si 表面斷鍵鍵結形成 Si(100)-2×1 : H 的表面結構，並提及樣品溫度如在 370K 附近等特定條件下曝氣，此時將產生混合的 Si(100)-3×1 : H 的表面結構，之後慢慢的回復至 Si(100)-1×1 : H 的表面結構，如圖 1.3-1 所示。

在 Lin 實驗結果，³ 提出 Si (100) -2×1 : H 在 590K 至 670K 的熱脫附現象研究，實驗結果顯示 H 原子在 Si(100)-2×1 : H 表面上重新結合成 H₂ 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)-2×1 : 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。

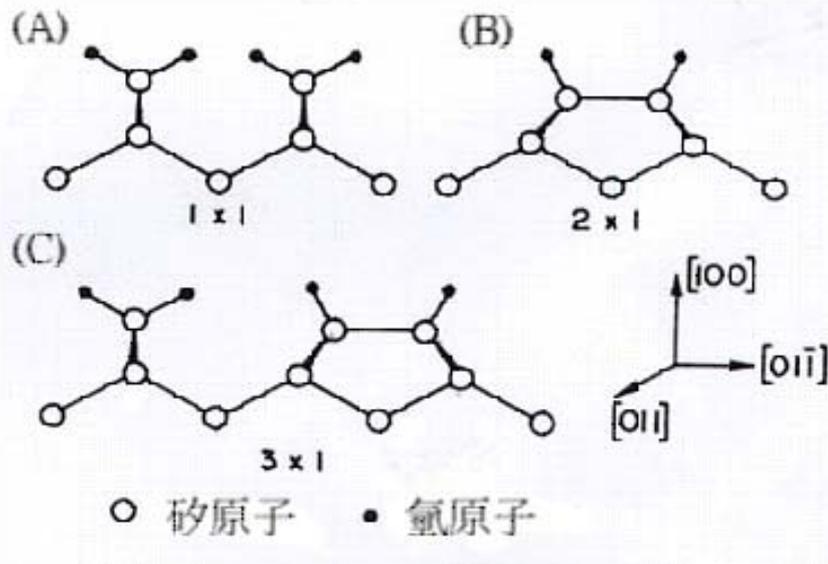


圖 1.3-1 : Si(100)在不同溫度下，曝氫氣後的結構圖。

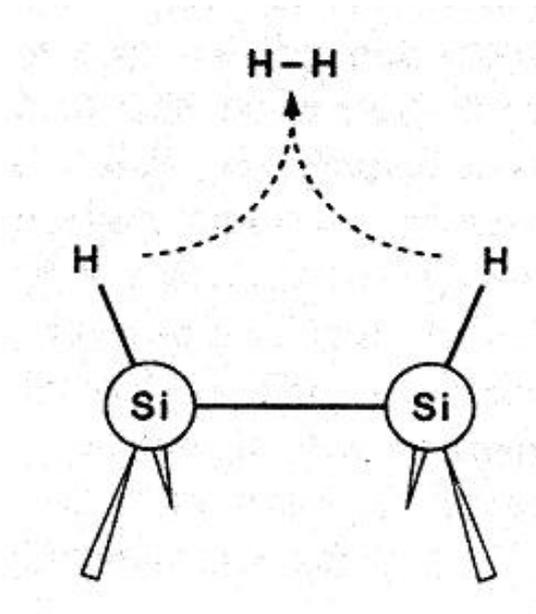


圖 1.3-2 : H 原子在 Si(100)-2×1 : H 表面，重新結合成 H₂ 分子熱脫附圖。

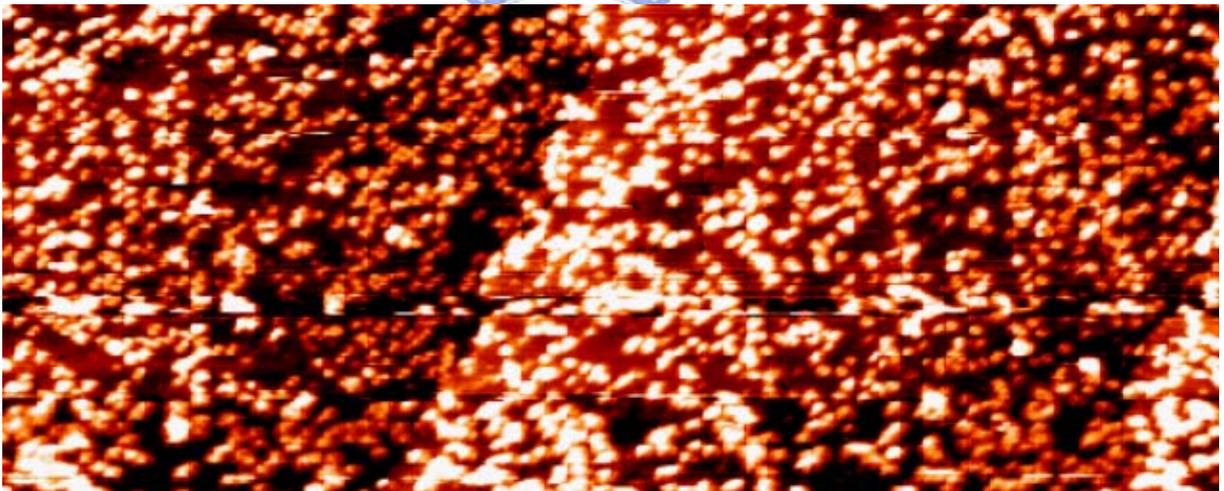


圖 1.3-3 : 室溫下 Si(100)-2×1 表面曝氣 H₂ 氣體，然後 anneal 120 mA (直流電 DC)，1 min，加熱溫度約為 700K，圖中均勻亮點為 Dangling bonds，由 STM 所掃描，區域為 150 × 50 nm²，V_{sample} = + 2.49 (V)。

1.3.2 Si(100)-2×1 : Cl

關於 Si(100)-2×1 : Cl 表面上的熱反應現象研究，在 Q. Gao 實驗結果顯示，⁴ 利用線性變溫脫附 (Temperature Programmed Desorption : TPD) 及低能量電子繞射 (Low Energy Electron Diffraction : LEED) ，在溫度為 840K 附近，SiCl₂ 為 Si(100)-2×1 : Cl 表面上的主要 Etching product，如圖 1.3-4 所示。

在 M. Chander 實驗結果顯示，⁵ 當 Si(100)-2×1 : Cl 加熱至 850K 時，會發生 Terrace etching 現象，產生有形狀的 Etch pits，此時樣品表面上的 Dimer 被打斷，之後主要的 Etching product SiCl₂ 由 Si(100)-2×1 : Cl 表面上熱脫附，此時被打斷的 Dimer 中，另一個 Si 原子會跑到 Terrace surface 上，形成一層二維的 Si regrowth islands，其 Dimer rows 的方向與下層的 Si substrate 的 Dimer rows 方向相互垂直，如圖 1.3-5 所示。⁹

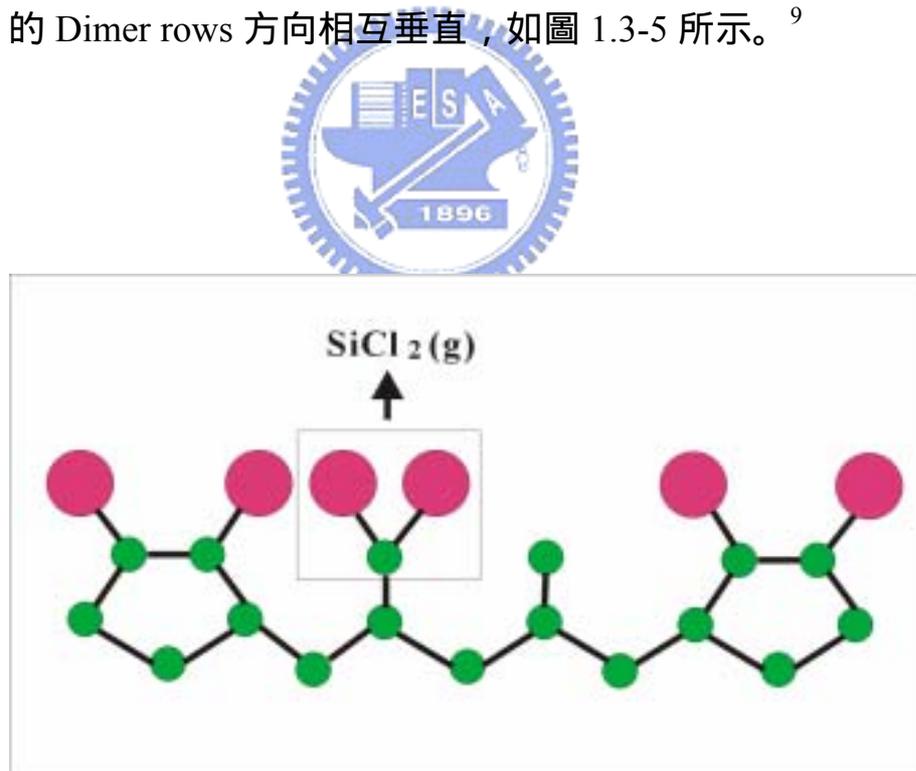


圖 1.3-4 : Etching product 形成圖。

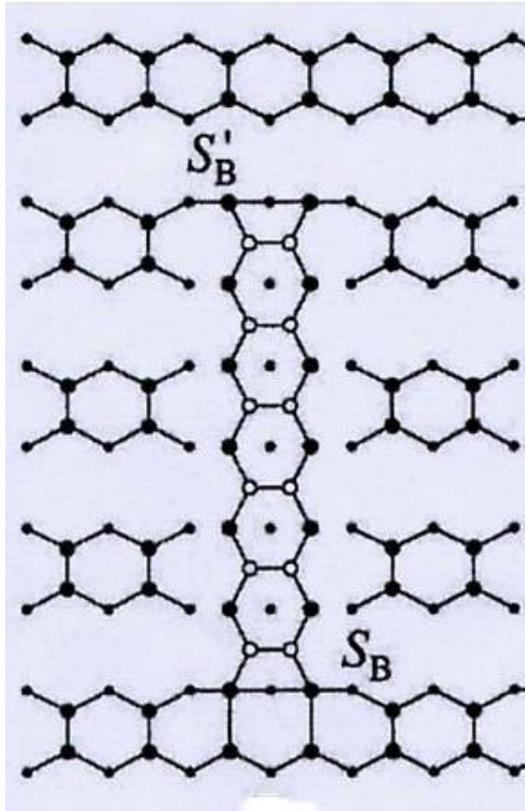


圖 1.3-5 : Si 原子上下兩層 Dimer rows 方向相互垂直示意圖。⁹

1.3.3 Comparison of HCl & Cl₂ adsorption on Si (100) -2×1

在 Craig 的實驗結果中，¹⁰ 利用電腦模擬計算方法，推論了 HCl 氣體吸附在 Si(100)-2×1 表面上的可能結構為如圖 1.3-6 所示。另外 Cl₂ 氣體吸附在 Si(100)-2×1 表面上的結構，存在著兩種不同的可能性結構，分別為如圖 1.3-7 及圖 1.3-8 所示，其中圖 1.3-8 為兩種不同結構中的最低能量狀態。

在 Q. Gao 的實驗結果中，¹¹ 利用 AES (Auger Electron Spectroscopy)、HREELS (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy)、ESDIAD (Digital Electron-Stimulated Desorption Ion Angular Distribution)、TPD (Temperature Programmed Desorption) 等方法，在環境溫度為 100K 附近時，HCl 氣體吸附在 Si(100)-2×1 表面上的 Cl 原子覆蓋率，為 Cl₂ 氣體吸附在 Si(100)-2×1 表面上 Cl 原子覆蓋率的四分之一，他們推論了當 HCl 氣體在半導體表面上的吸附，產生了所謂的 Self-site-blocking effect；另提及 HCl 氣體及 Cl₂ 氣體分別吸附在 Si(100)-2×1 表面上時，兩種樣品表面上的 Si 原子 Cl 原子鍵結都為 Si-Cl 鍵結，再者 Si-Cl 鍵結與 Si-Si dimer 鍵結的法線夾角約為 25 度 ± 4 度；此外在加熱樣品的實驗結果顯示，在 800K 附近，HCl 氣體及 Cl₂ 氣體分別吸附在 Si(100)-2×1 表面上熱脫附時，兩者所產生的主要共同 Etching product 為 SiCl₂，而在 500K 附近，後者會產生少量的 Etching product 為 SiCl₄，前者則無。另外兩者熱脫附的共同 Etching product SiCl₂，為兩樣品表面上的 SiCl 先轉化成 SiCl₂ 之後，進而熱脫附出樣品表面。

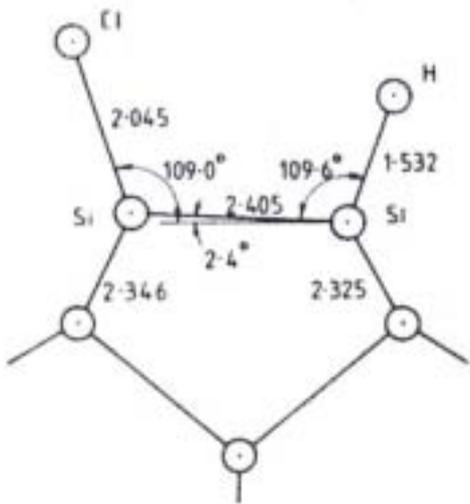


圖 1.3-6 : HCl adsorption。¹⁰

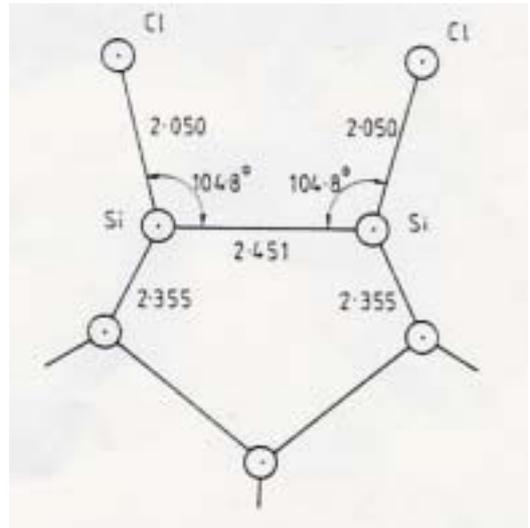


圖 1.3-7 : Cl₂ adsorption。¹⁰

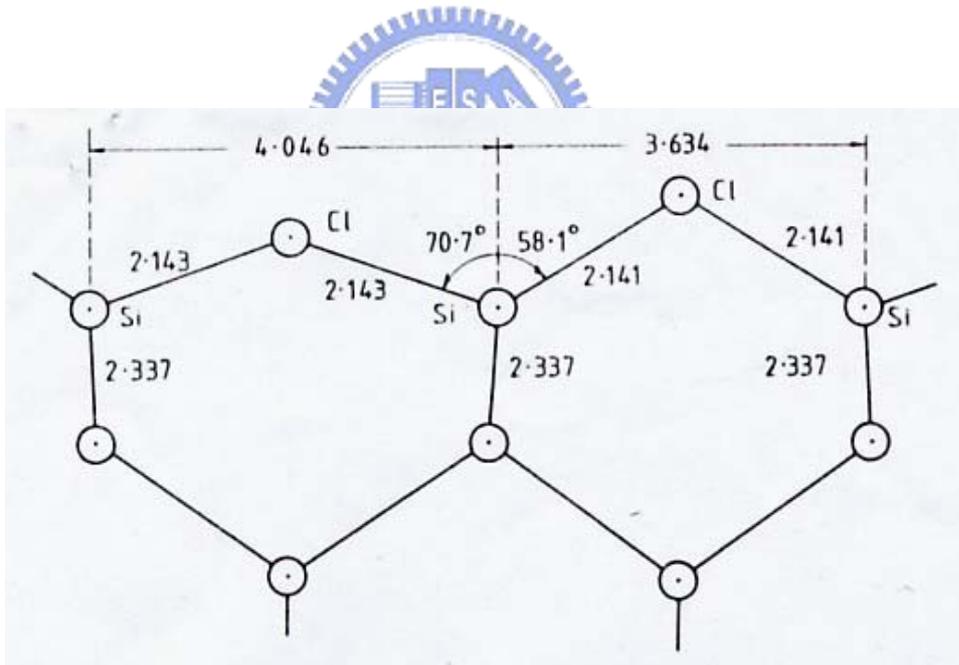


圖 1.3-8 : Cl₂ adsorption (The minimum-energy bridge site configuration)。¹⁰

]

1.3.4 Interactions between adatoms

在 G. Ertl 的實驗中，¹² 提及 hcp (六角最密堆積結構) 中，原子與原子間的分佈關聯，如圖 1.3-9，並去定義其相關連的分佈函數。

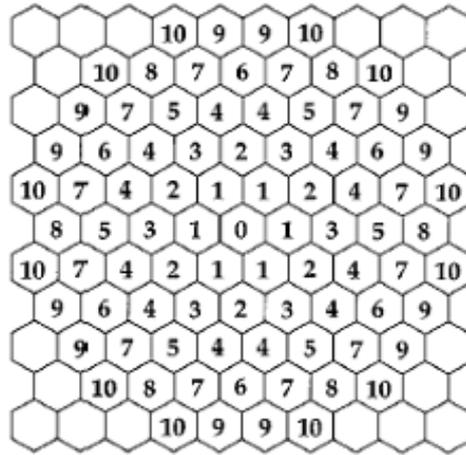


圖1.3-9：hcp晶格結構，每個晶格都是一個hcp。數字表示中心原子的位置與各個晶格中間原子之間的距離，標示為 j 。¹²

距離中心原子第 j 個位置的分佈函數 $g(j)$ 定義為

$$g(j) = (N\Theta)^{-1} \sum_{i=1}^N \frac{n_i(j)}{M(j)} \quad (1.1)$$

在這裡 $n_i(j)$ 是距離中心原子 i ，週邊第 j 個位置是氮原子的粒子數量； Θ 是氮原子的覆蓋率； $M(j)$ 是所有第 j 個位置的總數； N 是所有粒子數的總合。

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 Si(100)-2×1 表面時，樣品表面的斷鍵很容易和空氣中的原子產生鍵結反應。因此，為了在實驗中能得到最正確的實驗結果，必須要讓樣品表面不吸附其他氣體而影響實驗，超高真空 (Ultra-high vacuum : UHV) 的環境是最重要的條件之一。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)。而壓力單位以 torr、Pa、mbar 的使用較為普遍，在本實驗室所習慣用的是 torr；而一大氣壓相當於 760 torr。

依照真空度的不同，大致上真空可分為四個層級：

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)。

然而不同的幫浦 (Pump)有著不同工作範圍，以及工作效益；所以要達到超高真空，一般而言，約需要 2~3 個不同工作特性的幫浦串聯所共同完成的。

就抽氣的方式來區分，幫浦可分為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。

就本實驗所使用的真空系統而言，其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)以及四瓶氣瓶 (H_2 、 HCl 、 HBr 、 PH_3)，如圖 2.1-1。

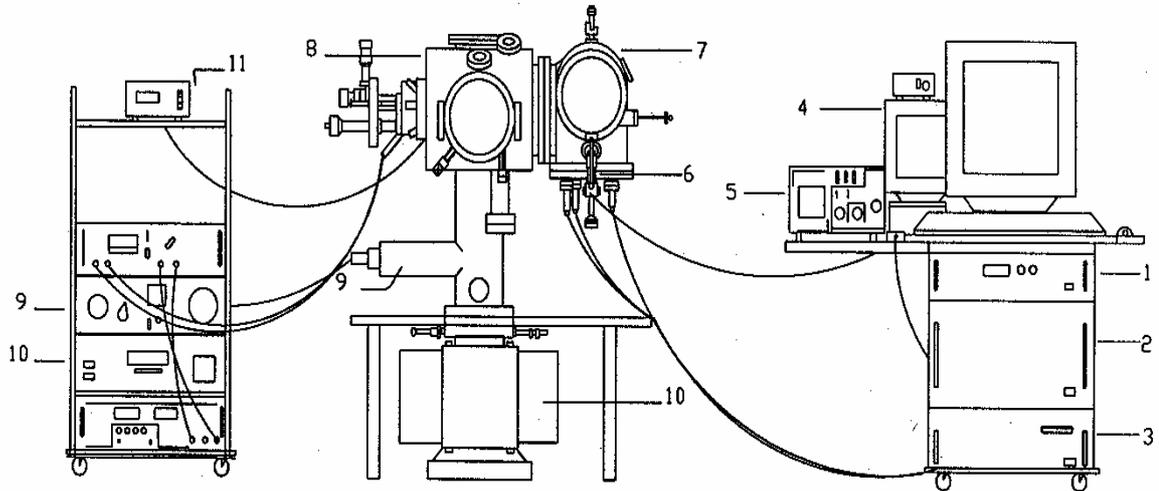


圖 2.1-1：本實驗室的真空系統。1.STM 變溫控制器，2.STM hardware 控制器，3.STM 工作站，4.CCD camera 的顯示銀幕，5.示波器，6. CCD camera，7.STM chamber，8.Main chamber，9. 鈦昇華幫浦和鈦昇華幫浦控制器，10. 離子幫浦和離子幫浦控制器，11. 離子真空計。（本圖摘自本實驗室吳彭弘學長論文。）

抽真空的第一步就是使用前級幫浦，將氣壓由一大氣壓抽至粗略真空；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，使得油蒸氣會流回到真空腔而造成污染，這會使得真空腔內的氣壓抽不下去。為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）。幫浦連結順序簡圖如圖 2.1-2。

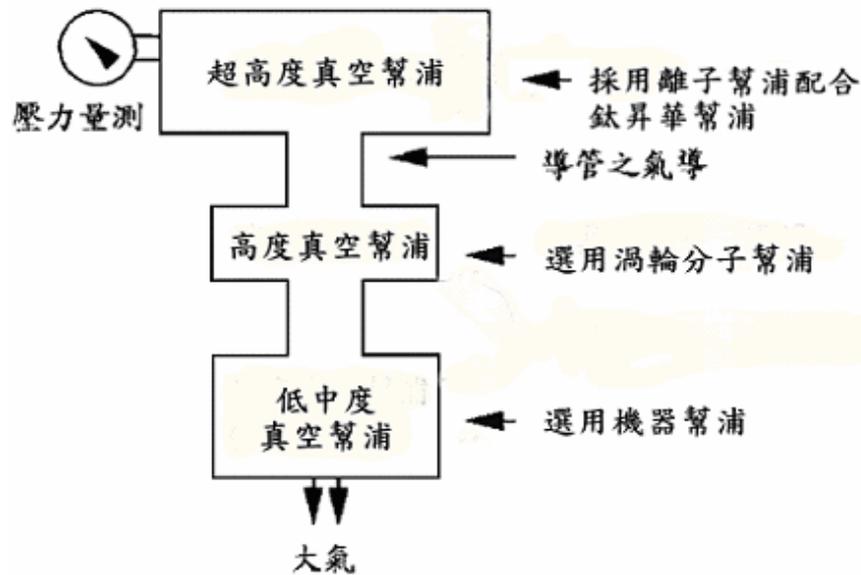


圖 2.1-2：真空幫浦連接簡圖。各幫浦適用氣壓範圍在下列有介紹。

當前級幫浦將氣壓抽到 10^{-3} torr 時，就可以開啟渦輪旋轉幫浦；由於本實驗室所使用的渦輪旋轉幫浦是磁浮式的，而在啟動後，幫浦內的葉片會分段加速到很快的轉速。啟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抽氣兩小時後，氣壓會停留在 10^{-7} torr 不再下降。因為原本空氣中的水氣分子或其他氣體會殘留在腔體內壁上，此時必須烘烤 (baking) 主真空腔，烘烤的目的是為了讓附著在主真空腔內壁的水氣和其他氣體，經由加熱而被趕離腔壁。在剛開始烘烤時，由於在主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。因此在前 1~2 小時內只須把氣溫加到 60~70 即可，為避免加熱後真空腔的氣壓大於 10^{-6} torr，導致腔內部分金屬氧化，可視情況將離子幫浦開啟，以幫助氣壓的下降。之後就可以將主真空腔均勻的加熱到 100~120，此時要把真空腔體與外界相通的閥門關閉，也可把渦輪旋轉幫浦關掉了。將真空腔保持在此溫度下必須超過 16 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做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（如旋片幫浦（Rotation-vane Pump）的油作用於潤滑、氣密……等），但油氣常會影響真空腔內的真空度尤其需要高真空以上時，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；當任意方向速度的氣體分子打到幫浦旋轉葉片的表面後，使原任意方向的氣體分子同朝一個方向（葉片為傾斜，並給予被撞分子一動量），最終由幫浦出口被抽出。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 $10^{-4}-10^{-11}$ 左右，適用高真空及超高真空中，尤其是常應用於實驗研究中；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，而被游離化的帶正電氣體分子受陰極吸引，而磁場作用為增加自由電子路徑使碰撞機率增加（螺旋狀）；帶正電的氣體分子往陰極加速並碰撞而產生濺射，將陰極的鈦濺射出，而被濺射的鈦與活性氣體反應產生固態化合物在陽極處形成鈦膜；而有些帶正電的氣體分子則撞擊陰極並埋入其中，達到抽氣效果。

4. 鈦昇華幫浦：其原理為利用鈦物質的吸氣功能 (getter)，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。

另一真空系統中重要的設備為測量真空度的真空計，以下簡介幾個實驗中常用到的真空計：

1. 熱偶真空計：量測範圍為 $1-10^{-3}$ torr 左右，其原理為腔內的氣體分子與發熱體碰撞並帶走熱量，因氣體分子數多時，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，其原理為由熱燈絲放射的電子被加速後，與腔內的氣體分子碰撞並使之游離，而被游離的氣體分子被 Collector 收集，由其收集到的離子數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 2.2-1 所示。

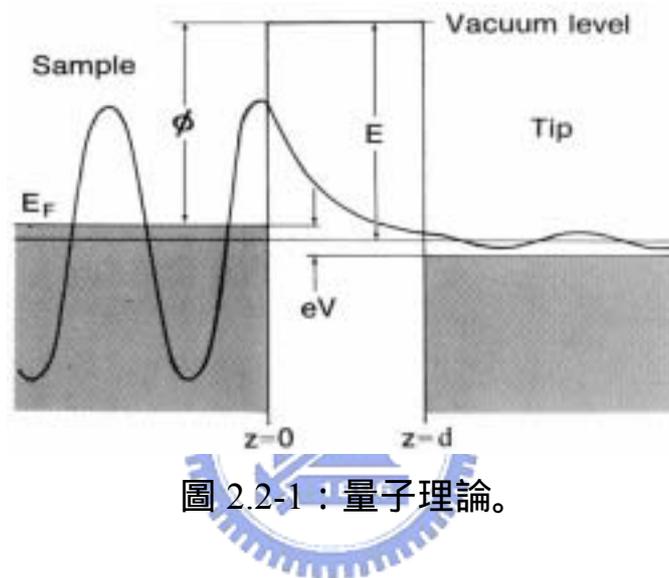


圖 2.2-1：量子理論。

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。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 2.2-2，這樣的一維位能障壘問題之解：

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

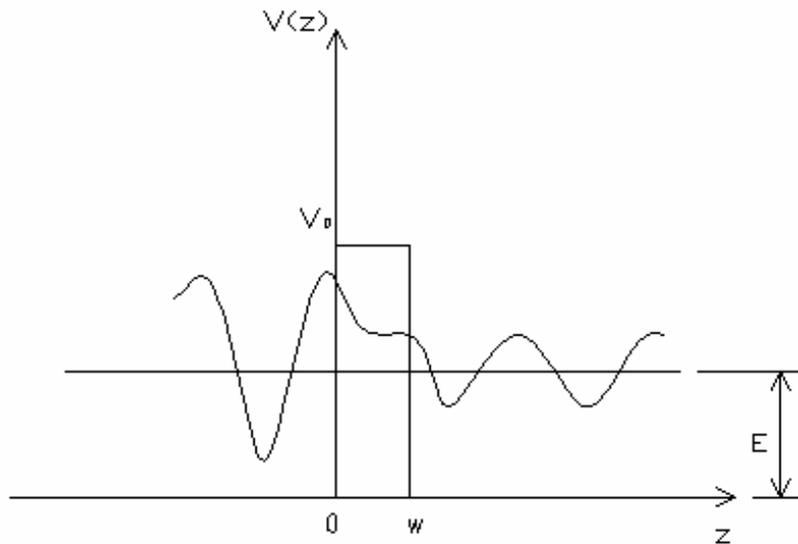


圖 2.2-2：在寬度為 w ，能量為 V_0 的位能井上波函數示意圖。

$V(z)$ 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：

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

由於穿隧電流會和電子的穿隧機率成正比，所以穿隧電流

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

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壁，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。探針在金屬表面掃描時，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 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 2.2-3，當在探針與樣品之間加入偏壓，就會產生穿隧電流。

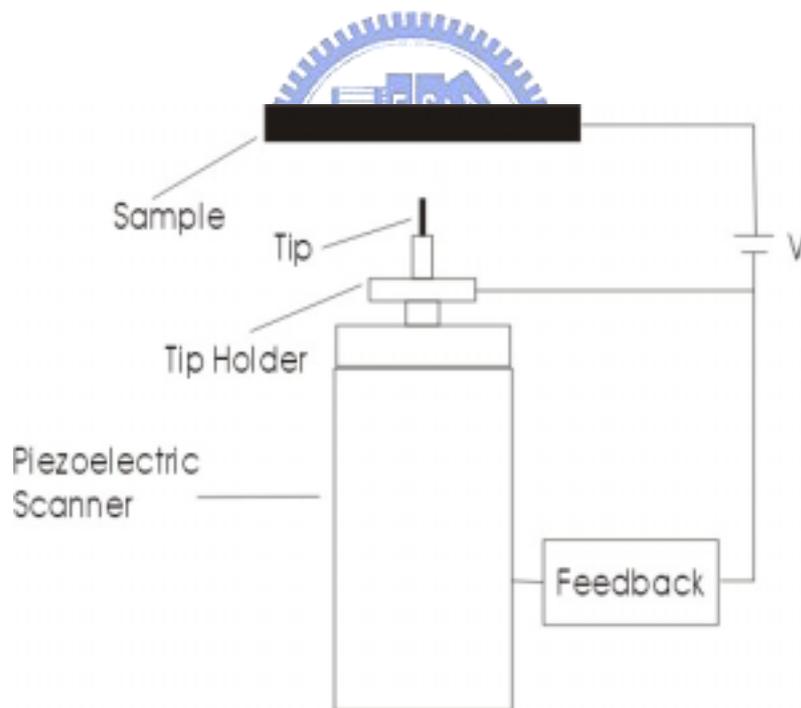


圖 2.2-3：scanner 的示意圖。(此圖節錄自吳致禮學長的論文。)

圖 2.2-4 是 scanner 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，而探針的最大的掃描速率為 $1000\text{ \AA}/\text{sec}$ ，因此在數分鐘內可掃描 100\AA^2 的面積。

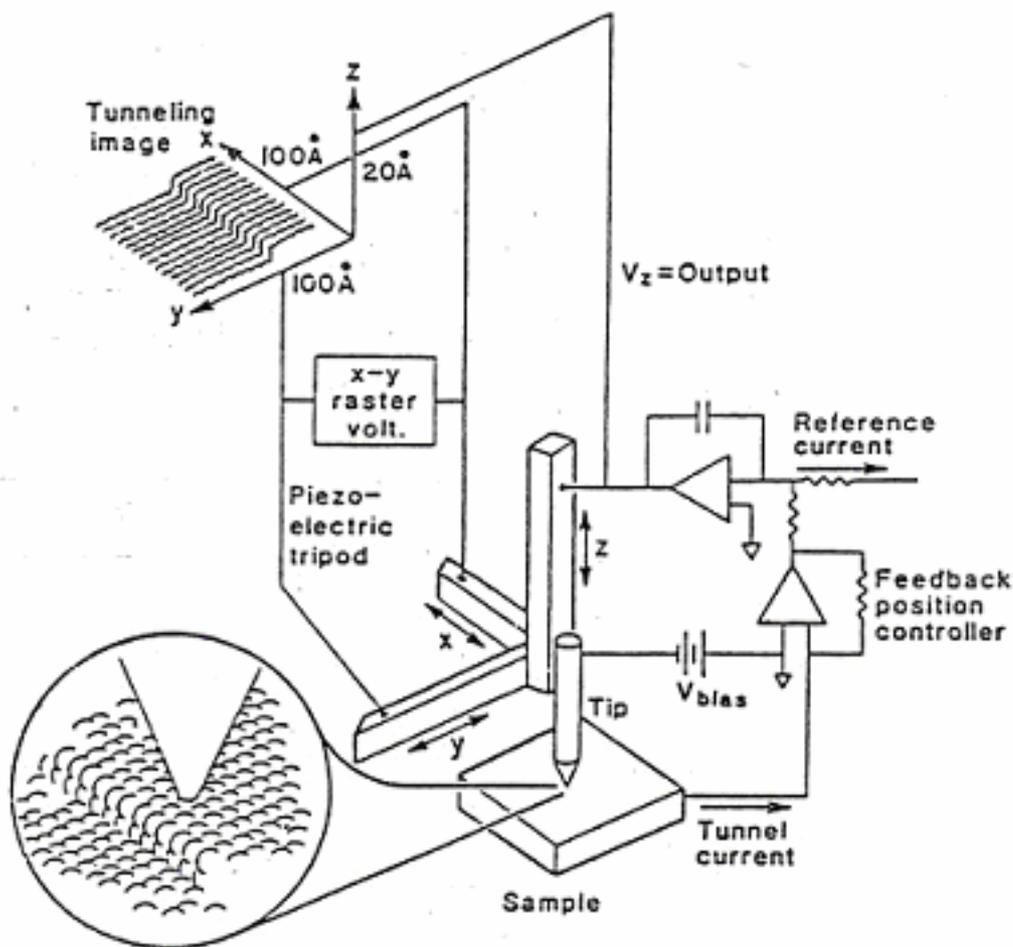


圖 2.2-4：掃描式穿隧顯微鏡功能說明簡圖。

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，以便探針掃描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 $V_{\text{bias}} = \pm 2.2$ 左右，而回饋電流大多是設在 $I_{\text{feedback}} = 0.2 \sim 0.3\text{ nA}$ (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 3Å，縱向鑑別能力更可好至 0.1Å 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 5Å 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 探針與樣品的準備以及樣品溫度量測

2.3.1 探針(tip)的製作

在使用掃描穿隧顯微鏡時，由於所掃描出來的圖像解析度是非常高的，也因此探針在此就扮演非常重要的角色。探針的尖端必須是只有幾個原子的大小，以下介紹探針的製作方法。

探針依照其製作的方法不同可分為 DC tip 和 AC tip 兩種，而這兩種探針有著不同的特性。

1.DC tip：製作探針所使用的材料，在本實驗室是使用鎢絲 (tungsten)。首先將直徑 0.5 mm 的鎢絲截成約 0.6 cm 的長度，並將鎢絲與正極接著，另外負極與一不鏽鋼連接，並且將兩者完全沒入濃度為 10%的氫氧化鈉溶液 (NaOH)中，通以 15 伏特的直流電壓約 3~5 秒，使之表面的保護層被去除，其裝置如圖 2.3-1 所示。

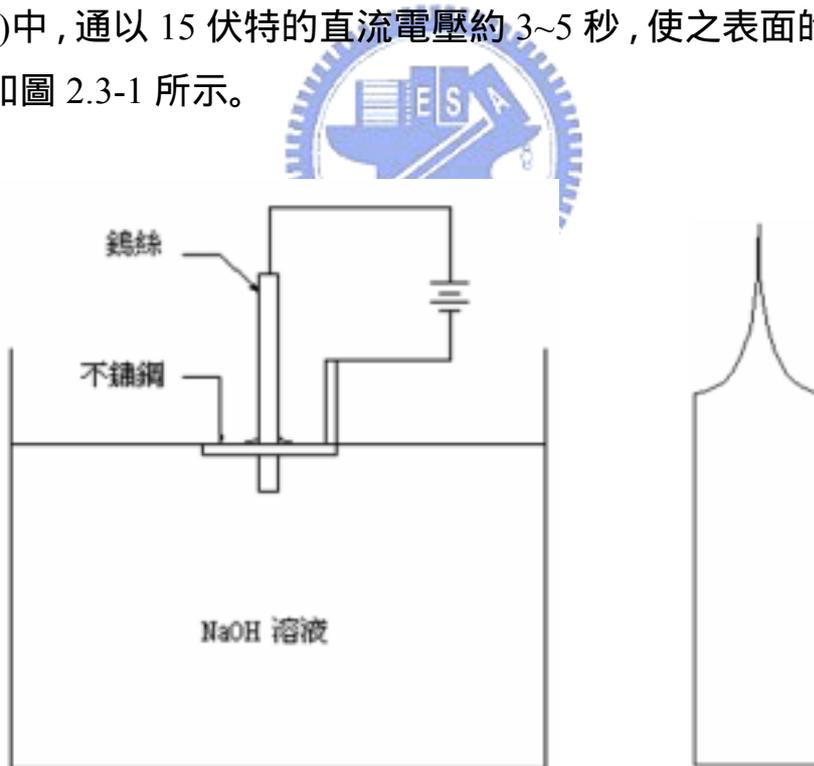


圖 2.3-1：製作 DC tip 的裝置以及 DC tip。

將不鏽鋼繞成一直徑約 3cm 的圓，並置於液體表面，將鎢絲由圓中心點放入至液面下約 1~2 mm 處。之後通以 7 伏特之直流電約 20 分鐘即可。

2. AC tip：在製作 AC tip 時，必須先裁剪一段 4~6 cm 長的鎢絲，在利用上面的方法將表面的保護層去掉。其裝置如圖 2.3-2，探針與不鏽鋼線圈是通以約 5 伏特的交流電壓，探針沒入液面下約 1cm，而不鏽鋼圈的直徑是使用 10cm。剛開始通電壓時，可量測到電流約為 200~300 mA（此電流與溶液濃度和液面下的探針面積有關。）之後液面下的鎢絲會被蝕刻（etching）越來越小，而電流也會越來越小，當電流小到只剩下幾十毫安（mA）時，將鎢絲取出並截取適當的長度之後，探針就完成了。但是由於 AC tip 製作時，只能用肉眼觀察探針蝕刻的情況，所以一旦取出溶液外發現失敗就必須重做。就連製作成功的探針，能夠取到解析度不錯圖像的，其成功率也不過只有三成多而已；不過每根成功的 AC tip 所能有效使用的時間均很長，只要不撞針，每根 AC tip 均可使用幾個星期。

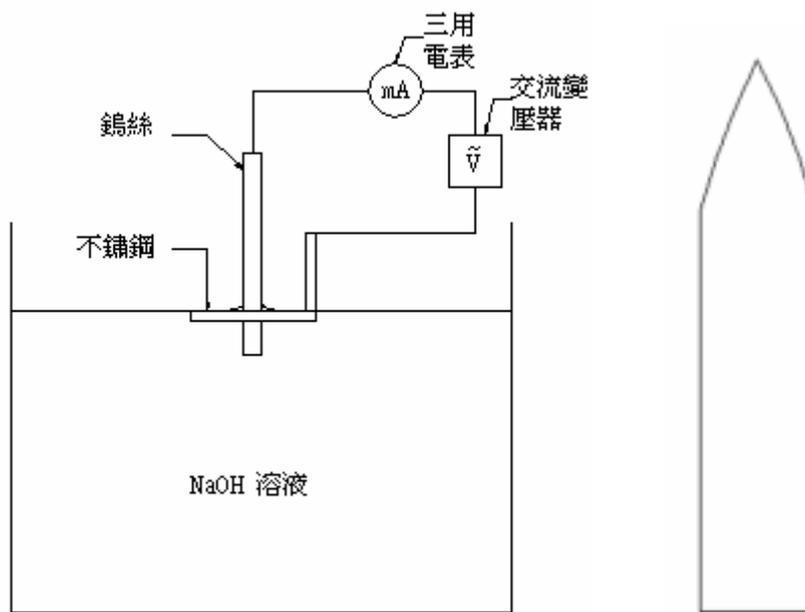


圖 2.3-2：製作 AC tip 的裝置以及 AC tip。

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 tip 在掃描樣品表面時，所得到的解析度是比較好的；而 AC tip 在做大面積 Tip desorption 時，比較不會失去其解析度。

2.3.2 樣品的準備

在本實驗中所採用的樣品為 $4\text{mm} \times 12\text{mm}$ 的 Si(100)，在放入真空腔內之前，必須先用高壓的氮氣，將樣品的表面上的雜質吹掉，以達到第一步粗略的清潔。在準備使用樣品前，必須加熱樣品架 (sample holder)，使 sample holder 上的雜質因熱而脫附。在 sample holder 背後緊連著一串燈絲，將燈絲通 $I = 2\text{A}$ 的直流電，此時電壓為 6.2 volt 、功率為 12.4 瓦特(W) ，即可加熱 sample holder，此方法稱為 resistive heating。每次 resistive heating 的時間都必須超過 6 小時才行。

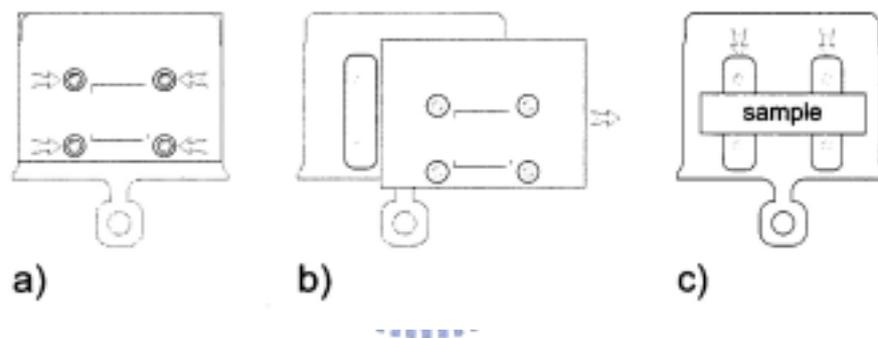


圖 2.3-3：STM sample holder 示意圖。

之後就是將直流電直接通過樣品，將樣品加熱到約 700°C ，使樣品表面的雜質熱脫附掉，此步驟稱為 direct heating，此步驟約需 16 小時以上。

接下來就是樣品 flash 的步驟，此步驟對於樣品表面的好壞影響是最大的，所謂的 flash 就是將表面通 $I = 8.5$ 安培的直流電持續約十到數十秒不等，使樣品溫度高達 1250°C ，而使得表面的雜質和氧化層被破壞掉，之後即可得到乾淨的 Si(100)表面。從前樣品在第一次使用時，我們是將樣品通以 $I = 8.5$ 安培的電流，分別為 6 秒和 8 秒。如此一來，樣品表面會有非常多的臺階 (step)，而且表面的 bump 很多，會造成我們很難才找的到一片平坦的平面。之後又試了將樣品 flash 的時間延長到 30 秒，此方法造成了

樣品的表面有許多的缺陷 (defect)。最後嘗試出來最好的方法是：將樣品通以 $I = 8.5$ 安培的電流，持續 10 秒，第一次使用前要 flash 兩次，並且在每次 flash 後，必須等到氣壓降到 5×10^{-10} torr 以下時，才可繼續下一次的 flash。以後每次用這個 sample 實驗時，只需將樣品 flash 10 秒一次即可。利用此方法可使得 sample 表面較為平坦，而且 defect 也很少，sample 的壽命也可變得很長。



2.3.3 樣品低溫溫度量測

由於本實驗是在低溫下曝氣，因此欲得到在曝氣時的樣品溫度，故對此時的樣品做溫度之量測。首先我們設計一中空管，最底端採用銅，方便導熱。此中空管裝進真空腔系統內，中空開口部分面對大氣，此處用來注入液態氮；底部金屬銅部分則在真空中，銅的底端設計一個座，可以用來放置樣品架(sample holder)，透過液態氮的低溫傳導，將樣品的溫度冷卻。為避免冷卻時水氣凝結於管壁上，故此在真空腔內量測，此時真空腔系統內部的的基本氣壓維持在 5×10^{-8} torr 左右，接著我們使用熱偶計 (Thermocouple) 直接將它接觸於 $4\text{mm} \times 12\text{mm}$ 的 Si(100)- 2×1 樣品表面上，然後經由注入液態氮，透過金屬傳導溫度的方式來冷卻樣品。

我們採用的是 K-type 的 Thermocouple，量測方式是以量測電壓大小，然後對照測 K-type Thermocouple 標準溫度電壓對照表後，¹⁶ 對應得到的溫度。由於 Thermocouple 標準溫度電壓對照表是以 0 為基準，所以我們在量測的同時，也是以一邊的 Thermocouple 在 0 的冰水內，另一邊的 Thermocouple 直接連接在待測物上，以符合對照表的量測模式，減少量測的誤差。

當液態氮注入管內時，溫度開始傳導，我們紀錄時間與電壓的關係；最後在透過電壓值來對照溫度，如圖 2.3-4，得到時間與溫度的關係。在紀錄的過程中，前 15 分鐘內是採取每 20 秒為單位紀錄，之後溫度下降曲線趨近平緩，於是在接近 30 分鐘左右紀錄一次，樣品溫度達到 110K。由於在 1 小時整的時候，樣品溫度達到 107K，和 30 分鐘時相差不大，所以圖就將後半的曲線省略，繪出的曲線圖只涵蓋溫度大幅下降的前 30 分鐘左右，如圖 2.3-5。

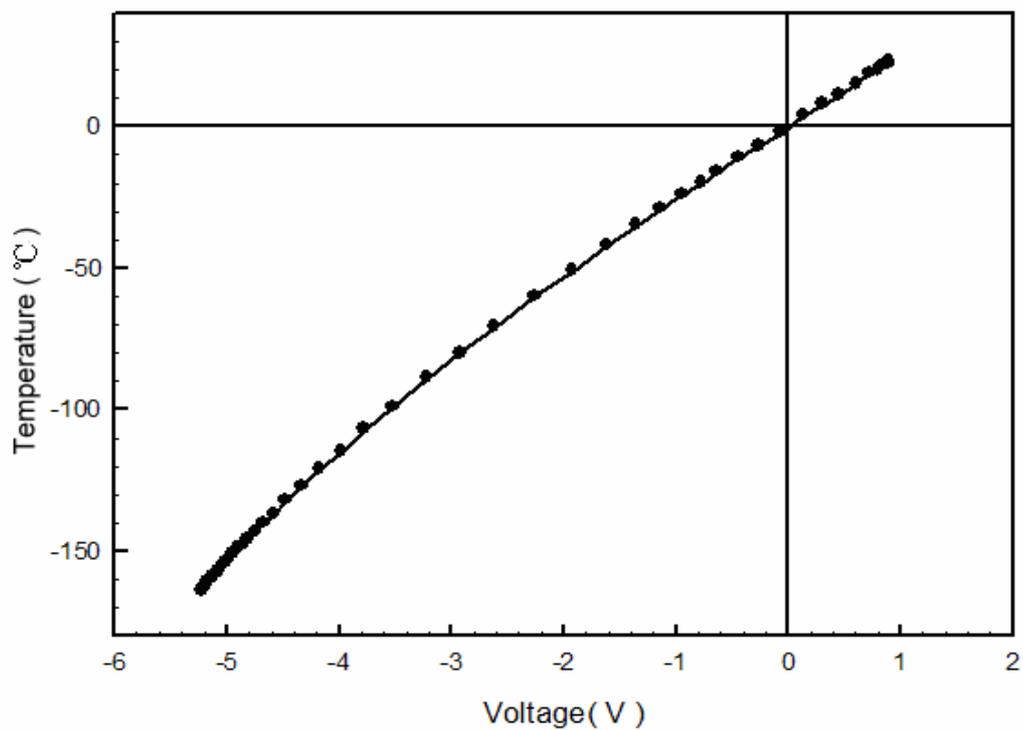


圖 2.3-4：樣品表面溫度與電壓關係圖。
(此關係曲線和標準溫度電壓對照表內所繪出的曲線相當符合。)

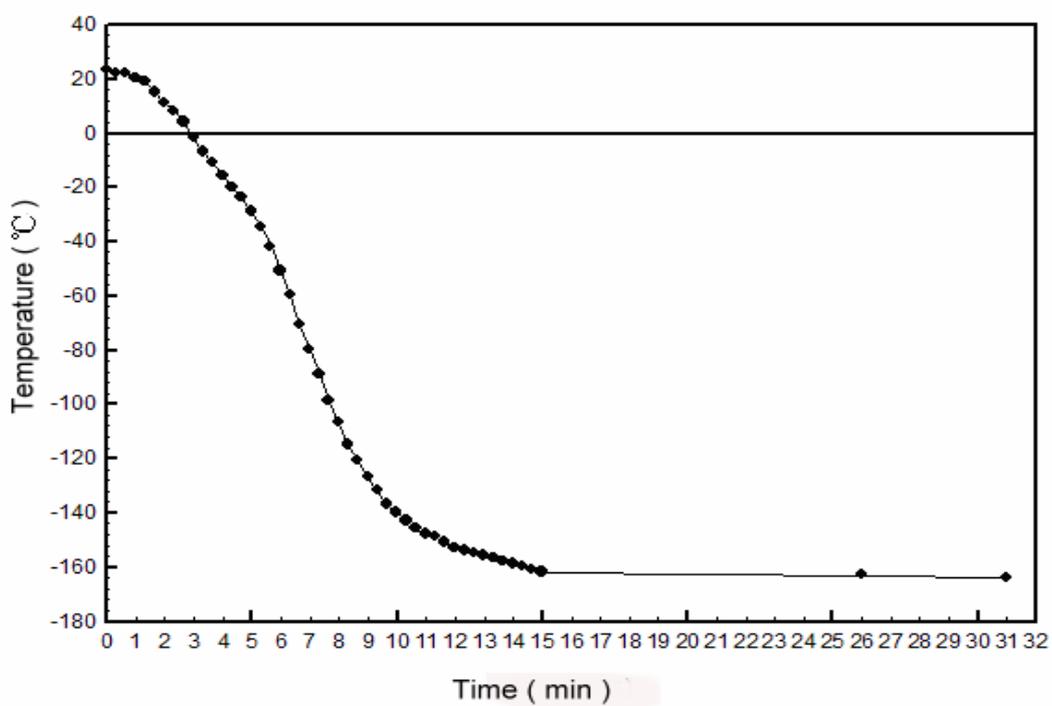


圖 2.3-5：樣品表面溫度與時間關係圖。

2.4 實驗曝氣方法

本實驗所使用的樣品，是在 Si (100) 的表面上曝 HCl 分子，首先真空腔裡的基本氣壓是在 5×10^{-10} torr 以下，當 HCl 與 Si 表面接觸的同時，會裂解成 H 與 Cl，再分別與 Si 結合，行成佈滿 H 與 Cl 的表面。

高溫下的曝氣，我們控制在約 450 K 的溫度下。在樣品經過 flash 後，要先等樣品冷卻回室溫下，約等 10 分鐘，然後再加 DC 25mA，等一分鐘樣品加熱均勻後，再將樣品面對向曝氣管口，通與 HCl 1×10^{-9} torr 4 分鐘，可表示為 0.24 L (1 Langmuir = 1×10^{-6} torr s)。此時的每個 Si 原子上面都接了一個 H 原子或是 Cl 原子。當一層原子層全都被曝滿時，其覆蓋率就可稱為 1 ML (monolayer)。假設 Cl 佔全表面的 40%，那麼其覆蓋率就是 0.4ML。

室溫下的曝氣，在樣品經過 flash 後，等樣品冷卻回室溫下，約等 10 分鐘，就可以直接將樣品朝向曝氣管口，直接曝氣，條件與上述相同。

低溫下的曝氣，樣品先 flash 後，等樣品冷卻回室溫下，與此同時，在真空腔體內的低溫設備先注入液態氮進行冷卻（冷卻方式參照 2.3.3 樣品低溫溫度量測），等樣品溫度回到室溫下後，再將其放至於低溫設備上進行樣品冷卻。冷卻至一定溫度後，重複上述曝氣方式進行曝氣。

後續提到 HBr 的製備過程，其製備方式與過程皆與 HCl 相同。

第三章 實驗結果分析

3.1 H、Cl 原子於低溫下在 Si 表面的分佈關聯

本實驗是在低溫下的 Si 表面上曝滿一層 HCl，觀察在低溫下 H、Cl 原子在 Si 上的分佈關聯。本實驗的實驗步驟是先將樣品 flash 後，先等樣品冷卻回室溫下，約 10 分鐘。與此同時，在真空腔體內的低溫設備先注入液態氮進行冷卻，當樣品回到室溫下後，再將其放至於低溫設備上進行樣品冷卻。透過溫度的量測，在樣品冷卻 30 分鐘後，溫度下降幅度會相當的緩慢（參見 2.3 節），於是我們將樣品冷卻控制時間為 30 分鐘，冷卻至一定溫度後（本實驗控制在 110K 正負 1 度之間），再將樣品面向曝氣管口，此時真空腔裡的氣壓是在 5×10^{-10} torr 以下，再通予 HCl 1×10^{-9} torr 4 分鐘，可表示為 0.24 L (1 Langmuir = 1×10^{-6} torr s)。當 HCl 與 Si 表面接觸的同時，會裂解成 H 與 Cl，再分別與 Si 結合，行成佈滿 H 與 Cl 的表面。此時的每個 Si 原子上面都接了一個 H 原子或是 Cl 原子。

樣品製備結束後，接著我們用穿隧電子顯微鏡來掃描表面的影像，得到如圖 3.1-1、圖 3.1-2。

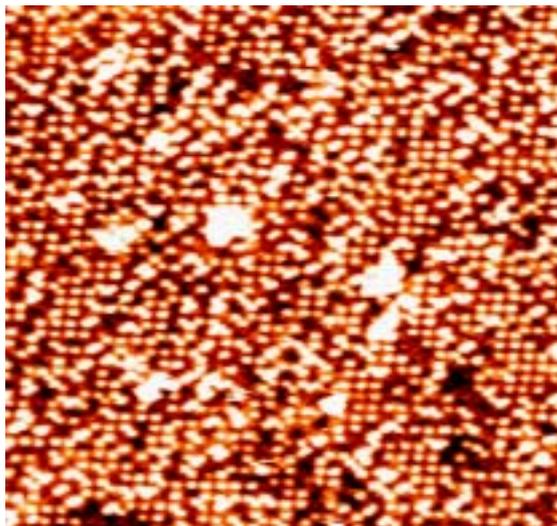


圖 3.1-1：低溫下 HCl 於 Si(100)- 2×1 表面。圖中亮點為 Cl 原子，由 STM 掃描，區域大小 $20 \times 20 \text{ nm}^2$ ， $V_{\text{sample}} = -2.46(\text{V})$ 。

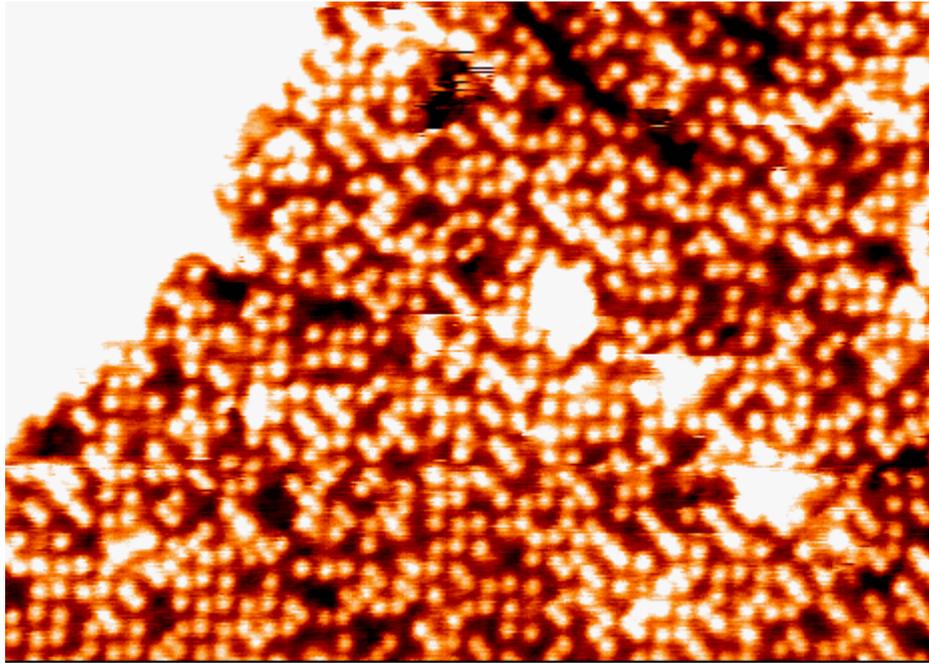


圖 3.1-2：低溫下 HCl 於 Si(100)-2×1 表面。圖中亮點為 Cl 原子，相對於 Cl 的亮度，在 Cl 旁的暗處即是 H 原子。由 STM 掃描，區域大小 $25 \times 15 \text{ nm}^2$ ， $V_{\text{sample}} = +2.83 \text{ (V)}$ 。

圖 3.1-1 及圖 3.1-2 中的亮點是 Cl 原子，其中較暗部分的原子為 H 原子。由於 HCl 在裂解之後產生 H 與 Cl，兩者的數量比例應該接近 1 : 1。然而在與 Si 的鍵結過程中，會以什麼樣的鍵結方式，就是我們要探討的。

在 Si(100)-2×1 : H 表面上的 Dangling bonds 是成對的，⁸ 因為乾淨的 Si 表面就會形成成對的雙原子單體 (Dimer)，所以推論 HCl 裂解與 Si 鍵結後，應該也是成對的。然我們從圖上看到的是，亮點有的不成對，有的是成對的。由此研判，我們可以推論在 Si(100)-2×1 表面上曝 HCl 氣體後，成對的 Dangling bonds 鍵結 H Cl 原子，會有三種鍵結方式：H-Cl (H-Si-Si-Cl) H-H (H-Si-Si-H) Cl-Cl Dimer (Cl-Si-Si-Cl)。

3.1.1 第一組 (LT.1) 二組 (LT.2) 實驗數據

接著我們探討 H、Cl 原子鍵結在 Si(100)-2×1 表面上的實際分佈。首先定義我們計算原子的位置順序，如圖 3.1-3。

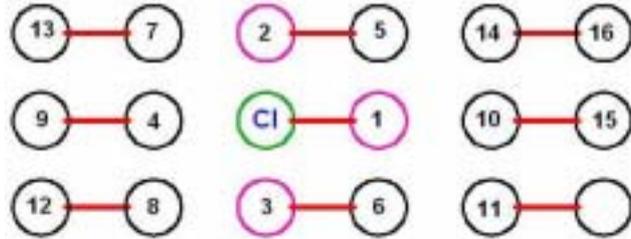


圖 3.1-3：圖為三排 Dimer 對，以中心 Cl 原子為主，且週遭也是鍵結 Cl 原子的位置分佈順序。四週編號有 1~16 的位置。

對應於本論文中所計算的位置分佈函數曲線，由於原子位置分部不同（參照 1.3.4 節），所以對應的分佈函數也重新定義為

$$g(j) = N^{-1} \sum_{i=1}^N \frac{n_i(j)}{M(j)} \quad (3.1)$$

在這裡 $n_i(j)$ 是距離基準點 i ，其週邊第 j 個位置是 Cl 原子的粒子數量； $M(j)$ 是所有第 j 個位置的總數； N 是所有基準點為 Cl 的數量總合。¹²

當基準點是 Cl，對應該點在 1 的位置 ($j=1$)，也是 Cl 的情況，這就是 Cl-Cl Dimer，在此先稱此種分佈為 $n_1(1)$ 。由於第 j 的位置的原子都只有一個，所以 $M(j)$ 都為 1；而在所有選取計算的範圍內，只要是基準點是 Cl 的情形，都會去計算其週遭 Cl 原子的鍵結情況，在此稱所有基準點為 Cl 時，所計算的總量為 N 。於是 $n_1(1)$ 的情形就是所有計算中的一種，將所有的 $n_i(j)$ 總合後 ($n_1(1) + n_2(1) + \dots + n_N(1)$ ，有 Cl 原子就是 1；沒有就是 0)，佔所有計算的總量 N 中的分佈函數，就是 $g(j)$ ，也就是所有位置 1 是 Cl 的分佈機率。

以下配合圖做說明。圖 3.1-4 是低溫下 H、Cl 原子於 Si 表面位置分佈可能的方式之一。可以看到圖所表示的是三排 Dimer，以黑色粗線條作區間。

而我們要探討的是以基準點是 Cl 的情形下，週邊 Cl 原子的鍵結。

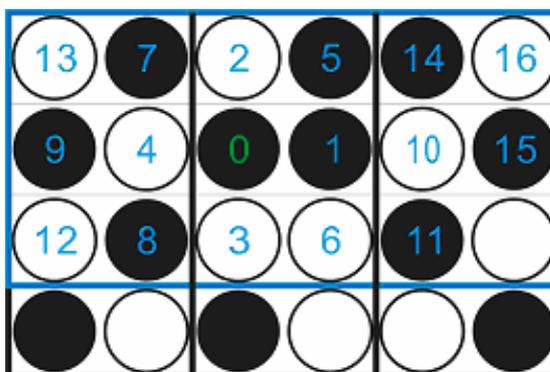


圖 3.1-4：低溫下 H、Cl 原子於 Si 表面位置分佈圖。
黑色的為 Cl 原子、白色的是 H 原子

來看藍色的部分，當中標號 0 的位置就是基準點，四周有 1~16 位置的編號，當中 1 號位置也是鍵結 Cl 原子，於是形成 Cl-Cl Dimer。而這只是所有鍵結情況的一種，在選取計算的範圍內，1 號位置也是 Cl 的所有數量總合，佔全部計算數目總量的比例，就是 1 號位置鍵結 Cl 的機率。其餘各位置的定義也是如此。我們計算第一組實驗數據 (LT.1) 中的原子分佈情形，圖 3.1-4。條件是在樣品低溫冷卻 30 分鐘之後，曝 HCl 氣體 1×10^{-9} torr 4 分鐘，觀察後發現此曝氣量已經能夠曝滿一層表面。

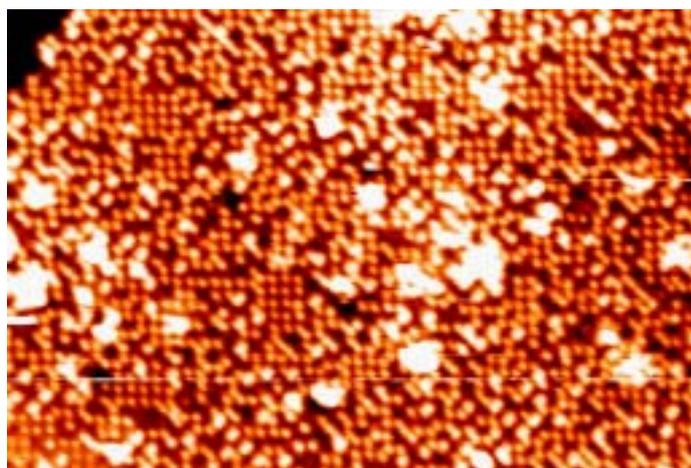


圖 3.1-5：低溫下 HCl 於 Si(100)-2×1 表面。圖中亮點為 Cl 原子，由 STM 掃描，區域大小 $30 \times 20 \text{ nm}^2$ ， $V_{\text{sample}} = -2.61 \text{ (V)}$ 。

透過計算，我們發現 LT.1 的 H、Cl 量的比例為 59.7 : 40.3，接近 3 : 2。由此判斷並不是裂解開的 H、Cl 原子都會平均的鍵結在 Si 表面上。接著我們看 Cl 原子鍵結的位置，圖 3.1-6。

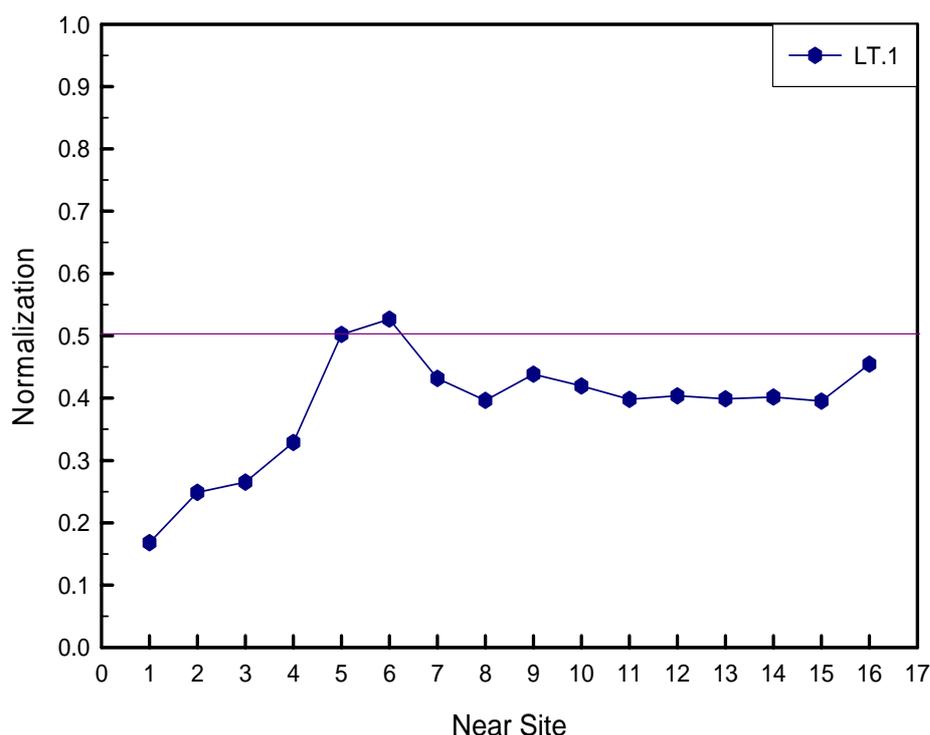


圖 3.1-6：計算圖 3.1-5 (LT.1) 中 Cl 於 Si(100)-2×1 表面分佈曲線圖。

圖 3.1-6，以基準點是鍵結 Cl 的情況下，在編號 1~16 的位置內，也是鍵結 Cl 的機率的曲線圖。（橫座標：基準點旁各位置分佈順序；縱座標：在基準點是 Cl，且其週邊各位置分別也是 Cl 的機率。）

從圖 3.1-6 中，可以看到在基準點是 Cl 的情形下，在 1 號位置也是鍵結 Cl 的機會是最低的，然後 2、3、4 的位置機率略為增加，在 5、6 的位置為出現 Cl 機會的最高峰，7、8 的位置又微幅下降，大概開始趨近整條曲線的平均值。

由這次實驗我們發現了以下幾點現象：

1. H、Cl 在 Si 表面上的鍵結比例大約 3 : 2 ；
2. 在結鍵的位置上,由於 1 號位置也鍵結 Cl 的機會最低,推斷要形成 Cl-Cl Dimer 的機會很低,其形成的能量也相對較 H-Cl、H-H Dimer 要來的高；
3. 在結鍵的位置上,發現在 5、6 的位置上也會鍵結 Cl 的機會是最高的,所以由圖形上我們會發現會有較大量 H-Cl Dimer 錯排的情形,也就是鋸齒狀 (Zigzag) 的排列,如圖 3.1-7。因此也推斷此種鍵結方式的能量是三種鍵結方式中最低的。

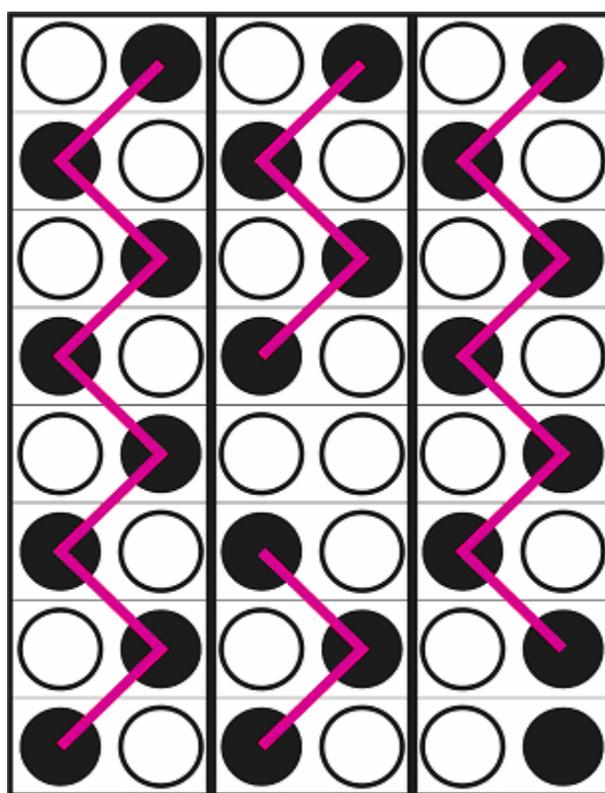


圖 3.1-7：黑色是代表 Cl 原子，白色是代表 H 原子。圖為 H-Cl Dimer 交錯排列，形成同一排 Dimer 上的 H、Cl 原子多為 Zigzag 的排列。

我們再取經過 5 個小時後的圖像，第二組實驗數據 (LT.2)，圖 3.1-8，來做上述相同的分析，如圖 3.1-9。

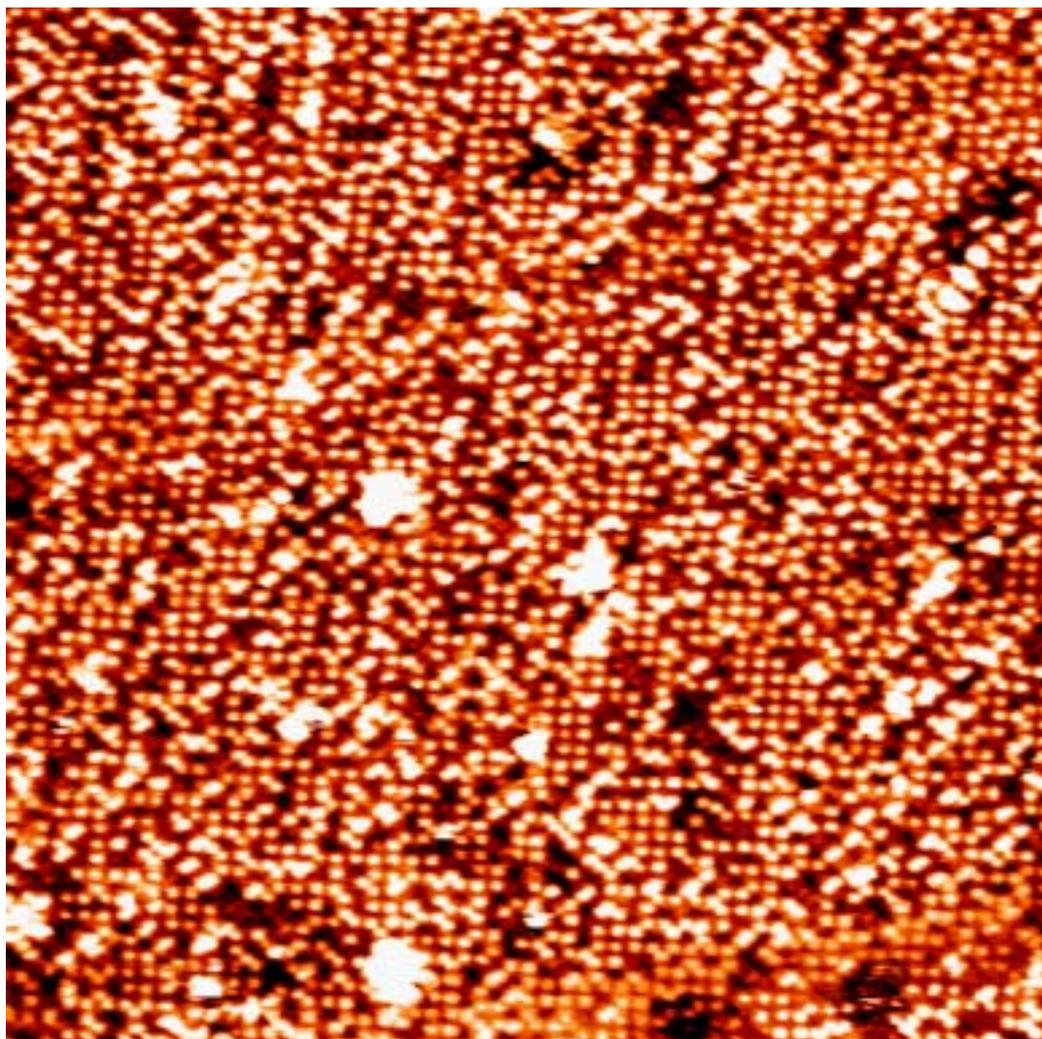


圖 3.1-8：低溫下 HCl 於 Si(100)-2×1 表面。圖中亮點為 Cl 原子，由 STM 掃描，區域大小 $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ， $V_{\text{sample}} = -2.46(\text{V})$ 。

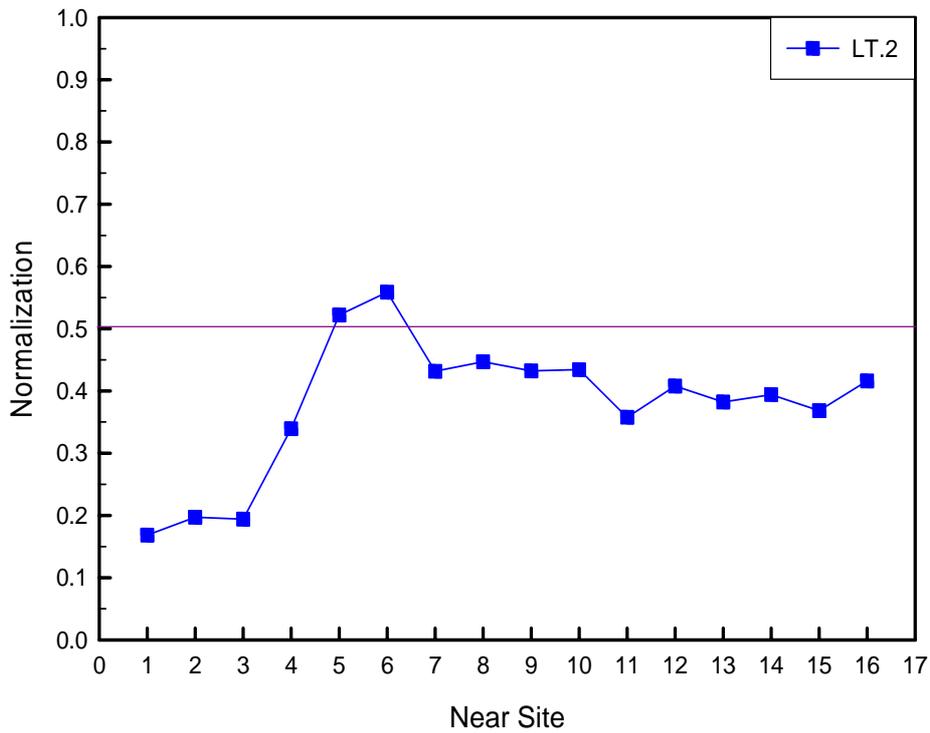


圖 3.1-9：計算圖 3.1-8 (LT.2) 中 Cl 於 Si(100)-2×1 表面分佈曲線圖。

透過第二組實驗結果所得到的 H、Cl 比為 59.4 : 40.6，也是接近 3 : 2，其原子分佈情形也和 LT.1 相似，沒有太多的變化。

下面圈選圖 3.1-8 的部分區域，來標示基準點 Cl 原子週邊的 Cl 原子分佈情形，圖 3.1-10。

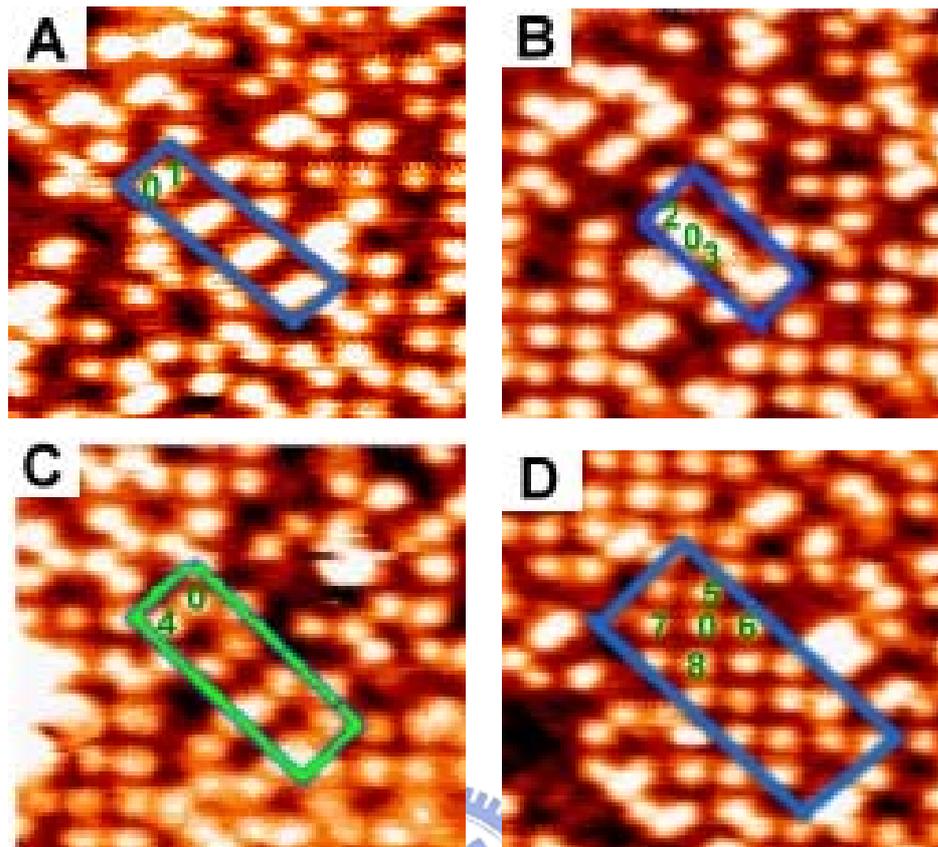


圖 3.1-10：低溫下 HCl 於 Si(100)-2×1 表面。圖中亮點為 Cl 原子，由 STM 掃描，每張圖區域大小 5×5 nm²。

利用上圖 A~D 四個區域，來看各個位置 Cl 原子分佈的形情。0 號位置表示為基準點，其餘各對應位置皆編號在各圖上。

A 區：圈選的範圍是同一對 Dimer，可以看到裡面是一對對 Cl-Cl 及 H-H Dimer，就 Cl 來看，這就是 1 號位置也是鍵結 Cl 的情形，在低溫下的分佈是最少的。

B 區：圈選的範圍是同一對 Dimer，主要分佈是在 Dimer 上左邊位置鍵結一排 Cl 原子，這表示在 2、3 號位置鍵結 Cl 的情形。

C 區：圈選的範圍是相鄰的 Dimer，從圖中編號來看，這是在 4 號位置鍵結 Cl 原子，這並不是 Cl-Cl Dimer 對。

D 區：圈選的範圍是同一對 Dimer，這裡是標準的 Zigzag 排列，也就是 5、6 號及 7、8 號位置鍵結 Cl 原子，是在低溫下最常見的分佈情形。

3.1.2 第三組 (LT.3) 四組 (LT.4) 實驗數據

此兩組實驗數據，條件是在樣品低溫冷卻 1 小時之後曝 HCl 氣體 1×10^{-9} torr 4 分鐘，與之前兩組的差別在於延長樣品冷卻的時間，藉以觀察在更低溫的狀態下 H、Cl 共存的情況會否有所改變。首先是第三組數據 (LT.3)，圖 3.1-11。

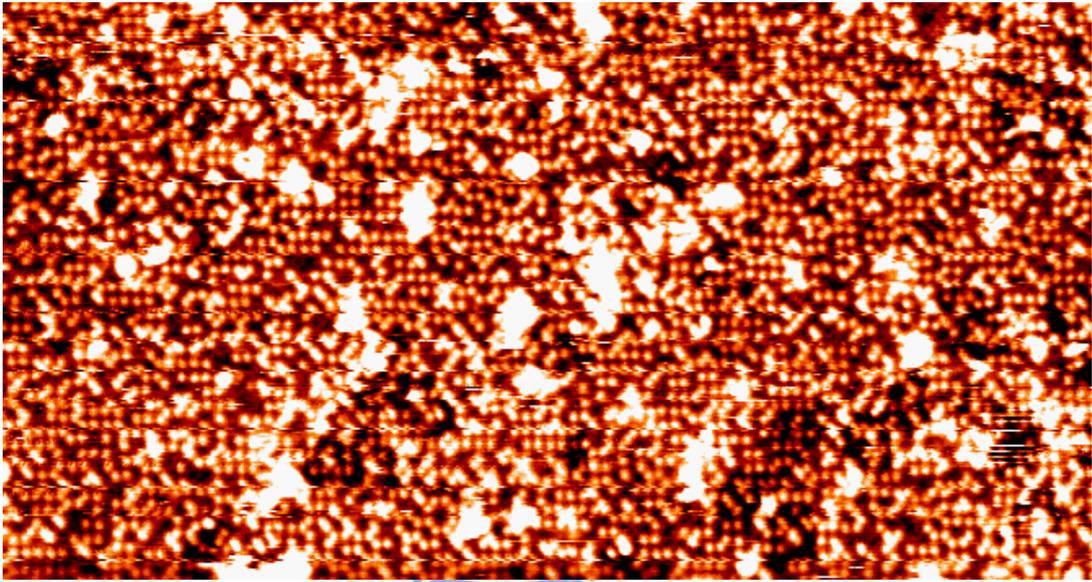


圖 3.1-11：低溫下 HCl 於 Si(100)-2×1 表面。圖中亮點為 Cl 原子，由 STM 掃描，區域大小 $50 \times 20 \text{ nm}^2$ ， $V_{\text{sample}} = -2.89(\text{V})$ 。

透過熱偶計 (Thermocouple) 的量測，發現樣品冷卻半小時的溫度為 110K，冷卻一小時的樣品溫度為 107K，兩者相差的溫度誤差約在 5 度以內。接著來計算 H、Cl 的數量比以及鍵結位置的分佈，圖 3.1-12。

透過計算結果，我們得到 LT.3 的 H、Cl 比為 57.2 : 42.8，Cl 的比例有微幅的增加，不過還是相當接近 3 : 2。看各個位置的分佈情形，也和 LT.1、LT.2 兩組的情況接近，Cl 原子分佈多為 Zigzag 的方式。再拿第四組數據 (LT.4) 來討論，圖 3.1-13，其得到的 H、Cl 比為 57.9 : 42.1，與 LT.3 的情況相近。

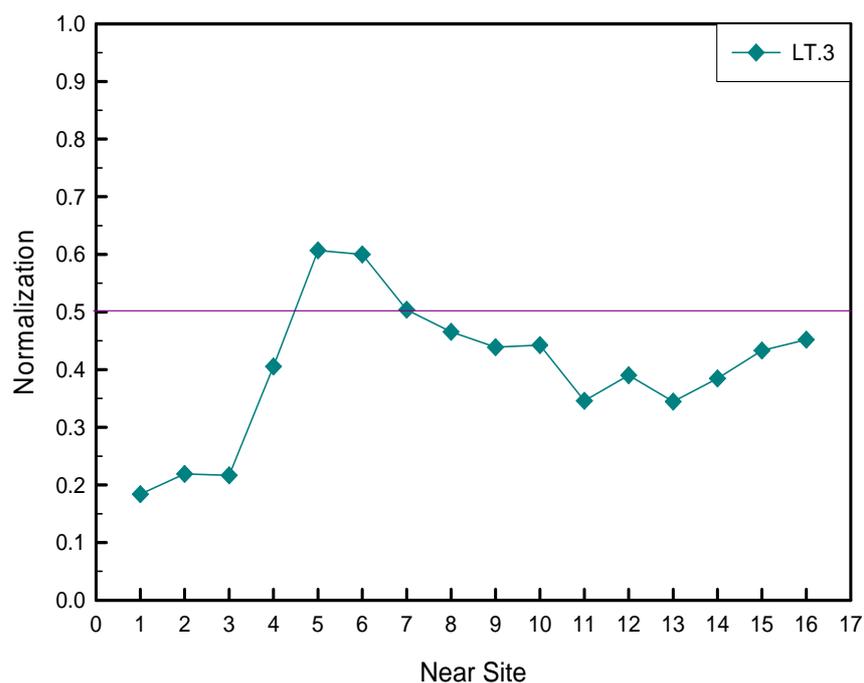


圖 3.1-12：計算圖 3.1-11 (LT.3) 中 Cl 於 Si(100)-2×1 表面分佈曲線圖。

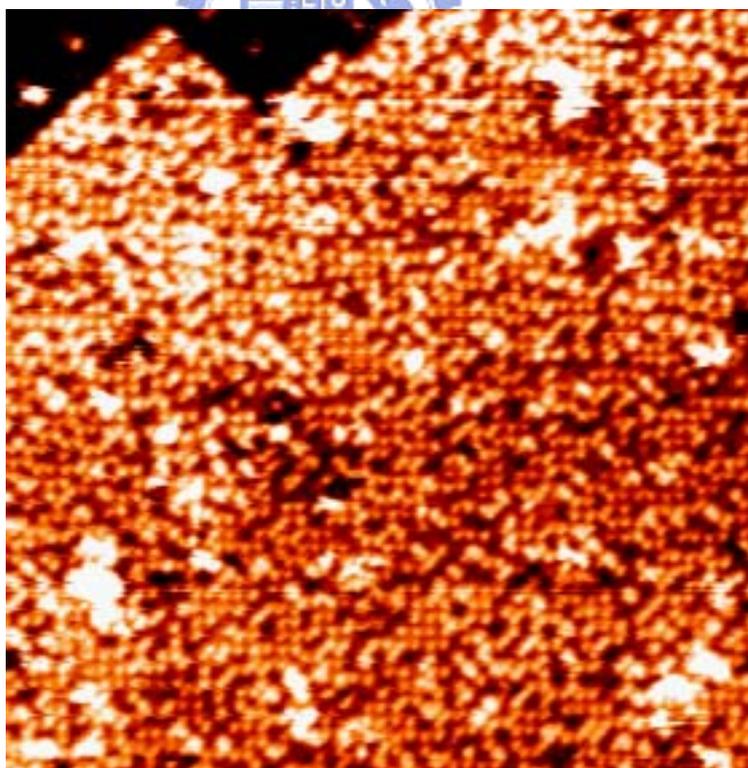


圖 3.1-13：低溫下 HCl 於 Si(100)-2×1 表面。圖中亮點為 Cl 原子，由 STM 掃描，區域大小 30×30 nm²， $V_{\text{sample}} = -2.89(\text{V})$ 。

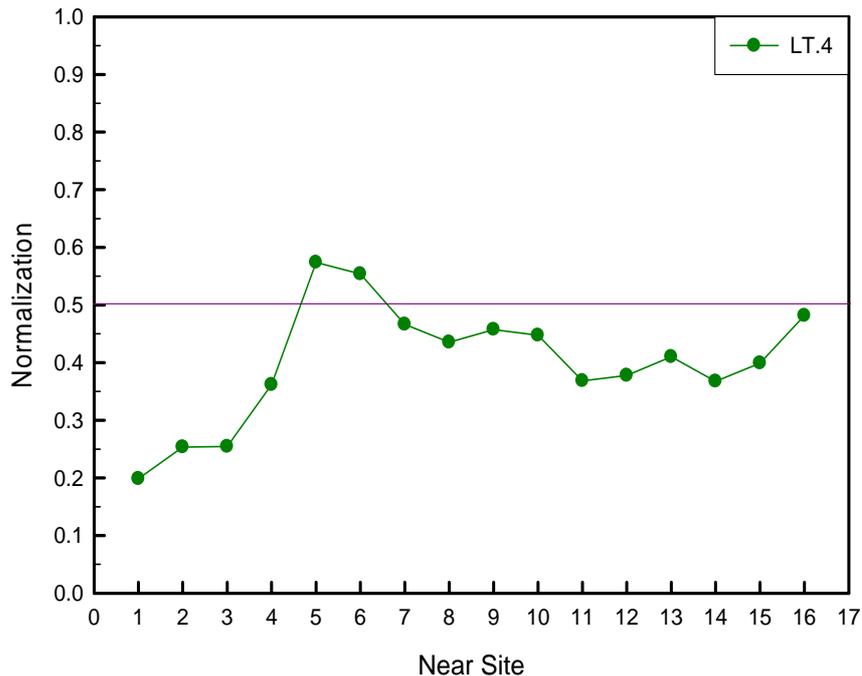


圖 3.1-14：計算圖 3.1-13 (LT4) 中 Cl 於 Si(100)-2×1 表面分佈曲線圖。

透過上述四次實驗數據來分析，我們將四次計算所得的曲線圖排在一起來看，圖 3.1-15，不難看出其曲線的分部都是相當接近的，雖然略有不同，但是差異都不大。

以下提出所得的結果：

1. H、Cl 比例趨近 3 : 2；
2. 基準點是 Cl 的情形下，1 號位置也是 Cl 的機會很低，也就是在同一對 Dimer 上要鍵結成 Cl-Cl Dimer 的機會很少，大約只有 15%~20%之間；
3. 基準點是 Cl 的情形下，5、6 號位置鍵結 Cl 的機率相對於 1 號位置要來的高很多，因此 Cl 的位置分佈多呈現 Zigzag 的走向；
4. 樣品冷卻半小時與一小時後，分別進行曝氣後所得的結果差異並不大，故此判斷在樣品冷卻到大約 110K 時，H、Cl 共存於 Si 表面的分佈情況已趨近此種現象，不會在數度溫度的誤差中有所不同。

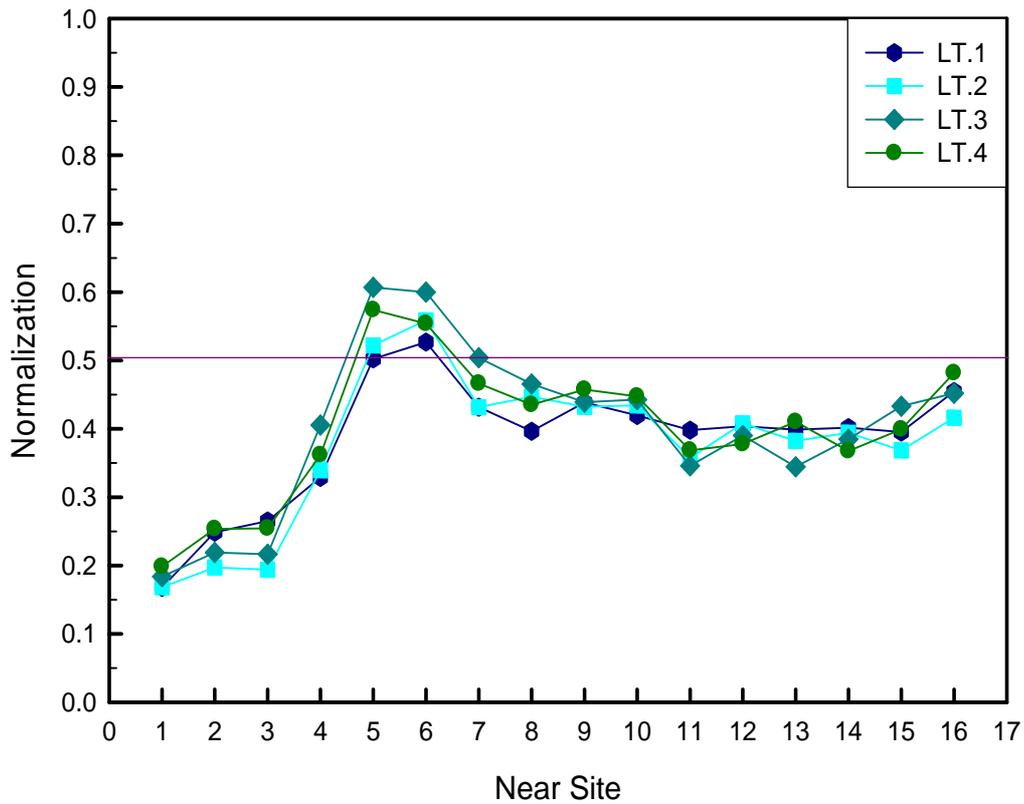


圖 3.1-15：LT.1~LT.4 四次實驗分析曲線圖。

透過掃得的圖來看，在低溫下 H、Cl 原子的分佈多呈現 Zigzag 的分佈。不過由於 H 原子的量多於 Cl 原子，所以 H-H Dimer 的量也多於 Cl-Cl Dimer。

在低溫下 H、Cl 原子同時吸附於 Si(100)-2×1 的表面上，H、Cl 原子多為規律性的排列，其絕大多數排列的方式都是 Zigzag 的型態。因此這就是 H、Cl 原子在低溫環境之下鍵結，所尋求的最穩定能量。

3.2 H、Cl 原子於高溫與室溫下在 Si 表面的分佈關聯

3.2.1 H、Cl 原子於高溫下在 Si 表面的同時吸附情形

在知道低溫下 H、Cl 同時於 Si 表面的情形後，接下來我們想觀察在溫度約為 450K 時，H、Cl 原子是以怎樣的方式鍵結於 Si 表面。

本實驗的實驗步驟是先將樣品 flash 後，先等樣品冷卻回室溫下，約 10 分鐘。然後通以直流電 25mA，等到樣品加溫穩定後，此刻溫度約 450K，再將樣品面向曝氣管口，此時真空腔裡的基本氣壓是在 5×10^{-10} torr 以下，再通予 HCl 1×10^{-9} torr 4 分鐘，可表示為 0.24 L (1 Langmuir = 1×10^{-6} torr s)。完成曝氣後的樣品，H 原子及 Cl 原子已同時吸附在 Si 表面上。此時要先等樣品溫度降回室溫且穩定後，才可以開始進行掃圖的工作，因為要避免因為溫度過高產生不穩定的熱漂移 (Drift)，影響掃描樣品表面時的穩定性，這會影響掃圖解析度的品質與可靠性。藉由穿隧電子顯微鏡來掃描高溫下樣品表面的影像，得到如圖 3.2-1。

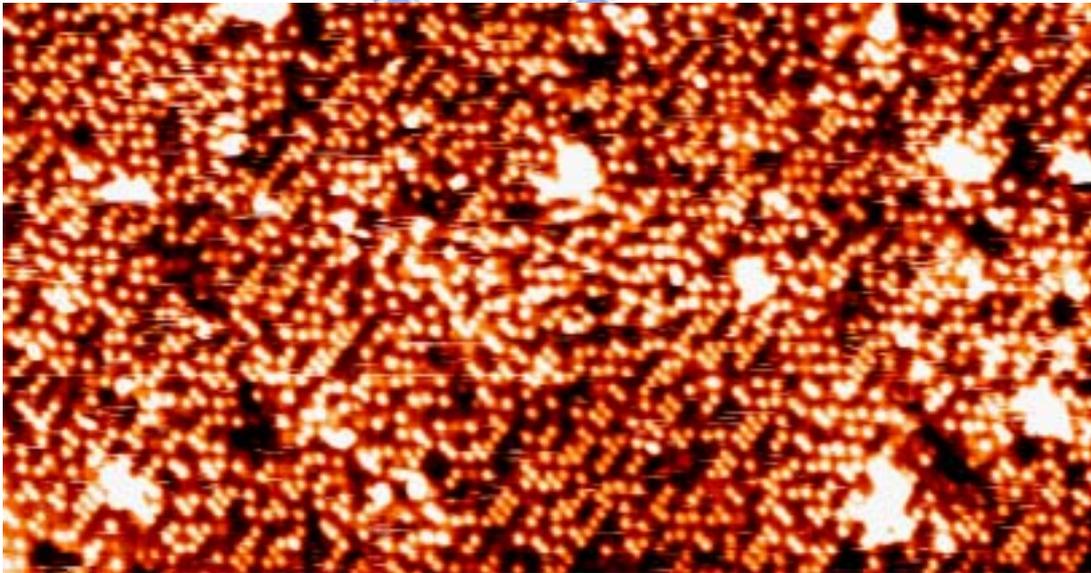


圖 3.2-1：高溫下 HCl 於 Si(100)-2×1 表面。圖中亮點為 Cl 原子，由 STM 掃描，區域大小 $40 \times 20 \text{ nm}^2$ ， $V_{\text{sample}} = +2.56 \text{ (V)}$ 。

在高溫下所掃得的圖，看起來和低溫得到的影像有些許的不同。
下面我們透過幾組數據來分析，首先是高溫下第一組實驗數據 (HT.1)，圖 3.2-2。

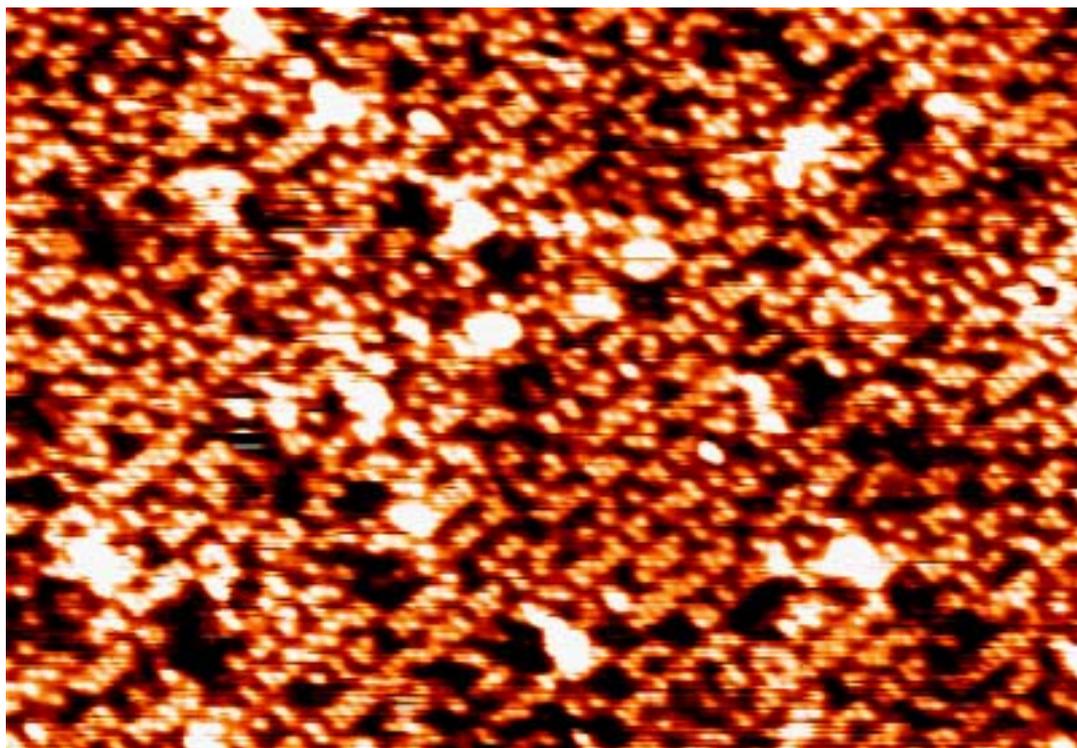


圖 3.2-2：高溫下 HCl 於 Si(100)-2×1 表面。圖中亮點為 Cl 原子，由 STM 掃描，區域大小 $30 \times 20 \text{ nm}^2$ ， $V_{\text{sample}} = +2.61 \text{ (V)}$ 。

由得到的圖來看，表面的分佈情形與低溫下差異很大，Cl 原子排列不再多以有序的 Zigzag 排列，而是有群聚的現象，接著計算 H、Cl 鍵結比例以及其位置關聯分析，圖 3.2-3。透過計算結果，我們得到 H : Cl 為 60.3 : 39.7，也是約 3 : 2。

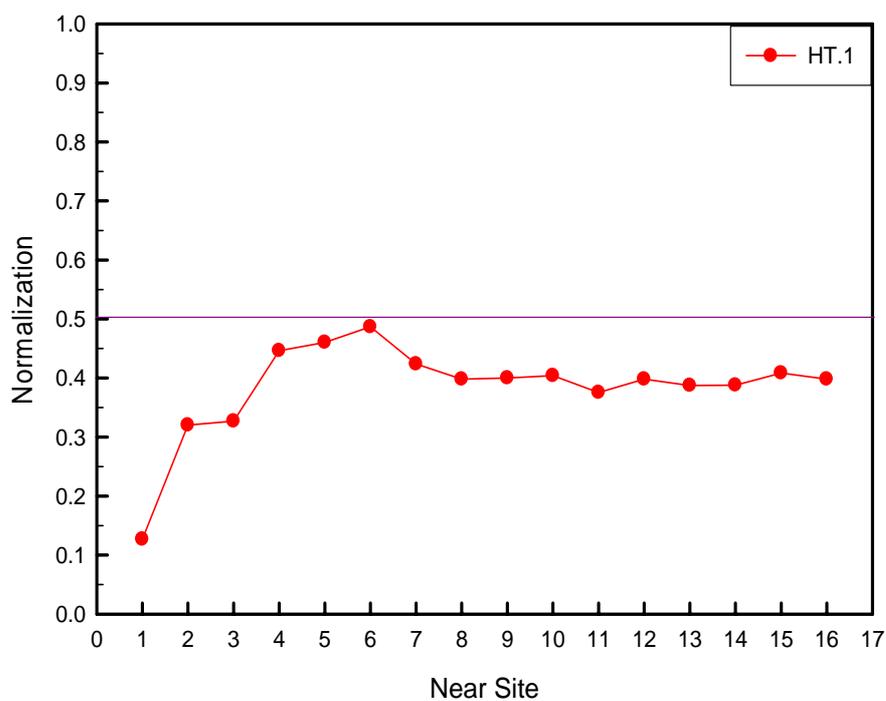


圖 3.2-3：計算圖 3.2-2 (HT.1) 中 Cl 於 Si(100)-2×1 表面分佈曲線圖。

單獨就本次實驗的數據來解釋，基本上各個位置鍵結 Cl 的分佈曲線和低溫下的分佈曲線類似，因此 H、Cl 共同吸附在 Si 表面的分佈情形應該都是類似的趨勢，下面將此數據，和一組低溫下的數據曲線來比較，看看兩者的差異性，圖 3.2-4。

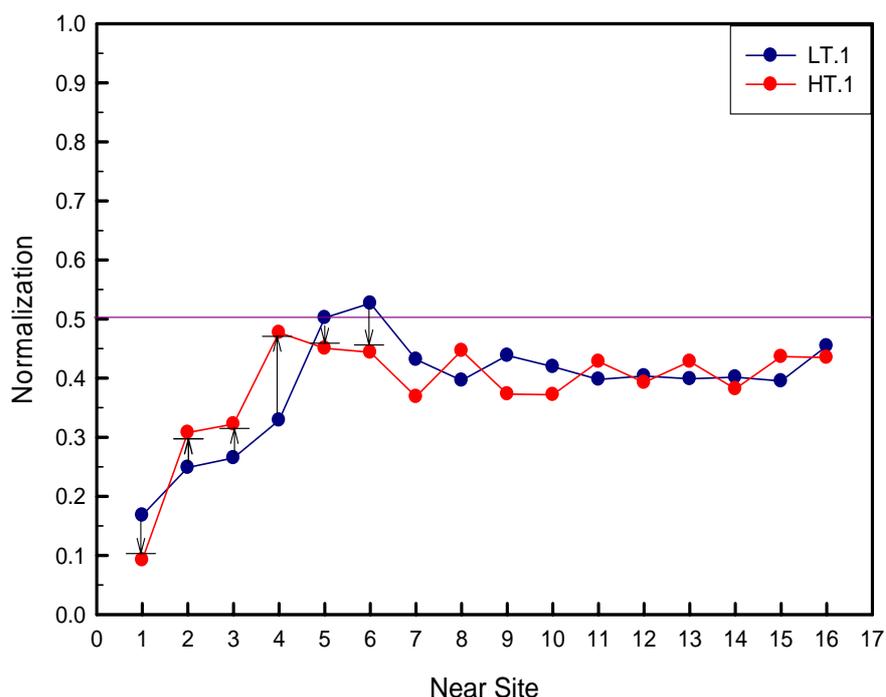


圖 3.2-4：LT.1 與 HT.1 的 Cl 原子分佈曲線圖之比較。黑色箭頭是低溫至高溫各位置鍵結比率的變化。

由 LT.1 與 HT.1 兩條曲線來看，在高、低溫的不同的條件下，H、Cl 原子鍵結 Si 表面的情形也有所不同。以 1~6 號位置來探討，發現了明顯的變化。以 HT.1 為主來和 LT.1 比較，在 1、5、6 三個位置的鍵結機率變低了；而 2、3、4 的位置鍵結機率增加了。在 H、Cl 原子覆蓋率相同時（H：Cl 都是接近 3：2），有的位置 Cl 鍵結機率降低，勢必有其他位置的 Cl 鍵結機率會提升，所以這樣的變化是合理的。

透過上述所得的資料，以 HT.1 為主和 LT.1 比較來推論：

1. 在 1 號位置 Cl 的鍵結率降低，發現高溫下要形成 Cl-Cl Dimer 的機會比低溫下更小，表示此位置上的排斥力是比較高的；
2. 由於 2、3 及 4 號位置 Cl 鍵結機率的增加，表示 Cl 原子在鍵結時，會呈現相鄰兩排的 Cl 原子有聚集的現象，而且相對於在低溫下 5、6 位置鍵結機率超過 50% 的情形，高溫下這兩個位置的鍵結機率降低了，也解

釋了高溫下這些原子有些許會傾向鍵結於 2、3 號位置，於是 2、3 位置鍵結機率相對的增加了。

3. 高溫下，透過鍵結分佈曲線來看，5、6 號位置 Cl 的鍵結機率還是高於平均值，所以還是可以觀察到部分區域是 Zigzag 的排列，不過由於其他 Cl 原子聚集的情形增加後，使的整個圖形看起來不再像低溫那樣的有規律性。

以圖 3.2-5 為例，說明在低溫與高溫下 Cl 原子鍵結位置的變化關係。

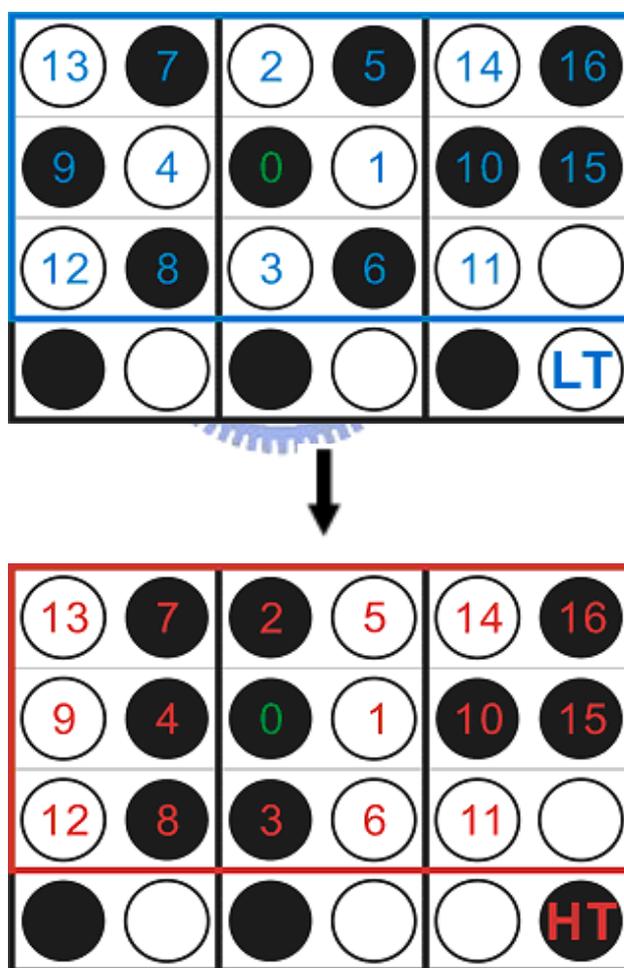


圖 3.2-5：LT 與 HT 下 Cl 原子鍵結位置的差異。
黑色的為 Cl 原子、白色的是 H 原子

在基準點為 Cl 時來討論，圖中上半部藍色框內是低溫下常見的鍵結方式，我們看到基準點週遭 5~9 號的位置是鍵結 Cl，形成標準的 Zigzag 排列；而圖下半部紅色框內代表的是高溫下的鍵結排列，可以看見 5、6 的位置在低溫下大多會鍵結 Cl 原子的，在高溫時卻鍵結在同一對 Dimer 的隔壁 2、3 號位置上；在低溫下鄰排 9 號位置的 Cl 原子，在高溫時也鍵結到旁邊的 4 號位置，於是 Cl 原子本來在低溫下多為 Zigzag 的排列方式，在高溫下形成 Cl 原子在鄰排 Dimer 相互聚集的比例增高。

接著我們再以第二組實驗數據 (HT.2)，圖 3.2-6，來計算分析其分佈情形，並直接將兩組高溫下鍵結分佈曲線圖放在一起來看，圖 3.2-7。

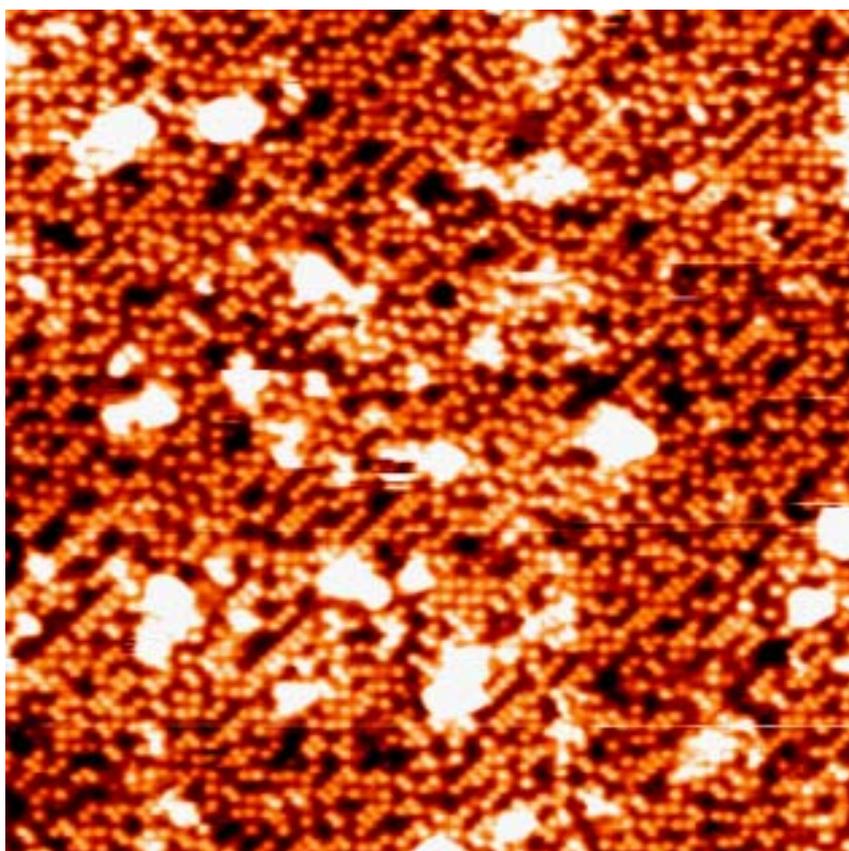


圖 3.2-6：高溫下 HCl 於 Si(100)-2×1 表面。圖中亮點為 Cl 原子，由 STM 掃描，區域大小 $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ， $V_{\text{sample}} = +2.56 \text{ (V)}$ 。

透過計算 HT.2 的 H、Cl 原子比例得到 59.7 : 40.3，也是 3 : 2 的比例。

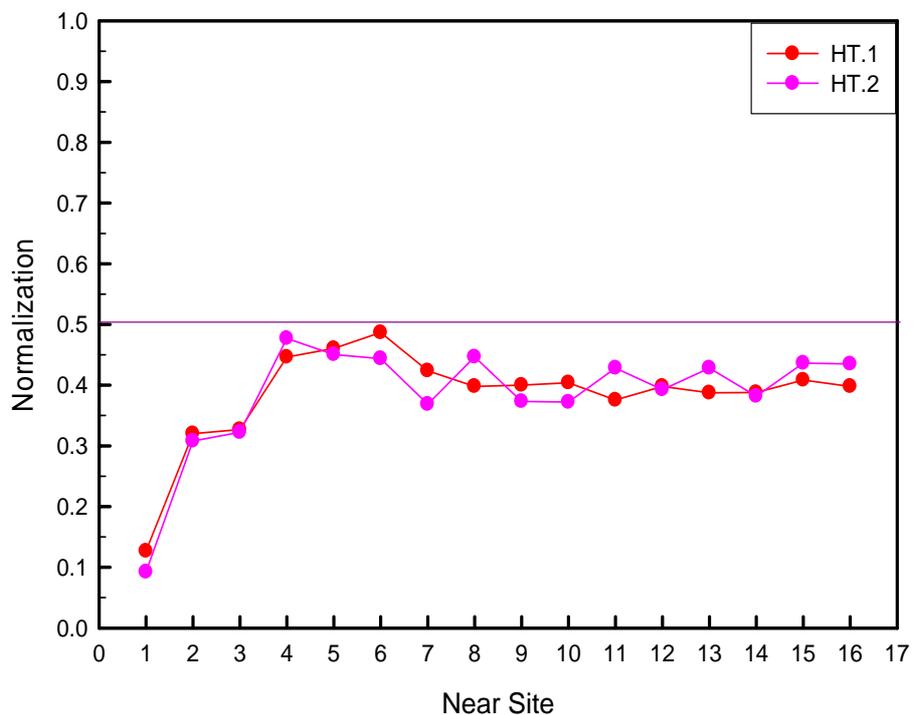


圖 3.2-7：HT.1 與 HT.2 的 Cl 原子分佈曲線圖之比較。

HT.1 與 HT.2 的曲線也是相當類似的，所以在高溫下 Cl 原子的位置鍵結分佈多以此型態作鍵結。透過第二組數據的證實，更能確定上述論點。

下面圈選圖 3.2-6 的部分區域，來標示基準點 Cl 原子週邊的 Cl 原子分佈情形，圖 3.1-8。

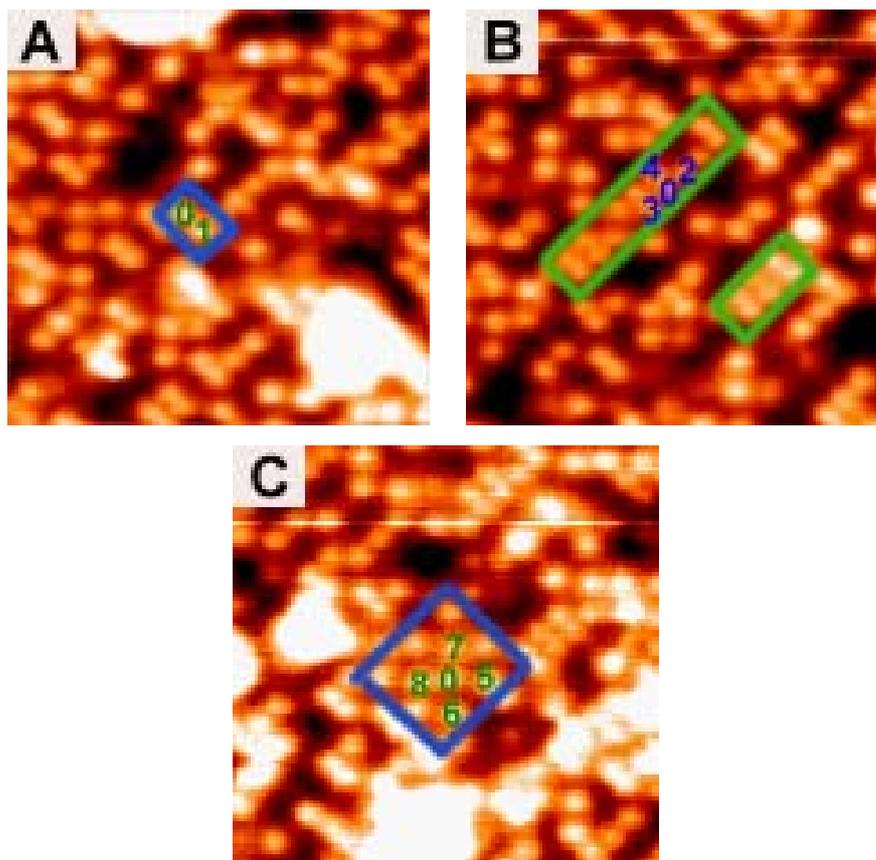


圖 3.2-8: 高溫下 HCl 於 Si(100)-2×1 表面。圖中亮點為 Cl 原子, 由 STM 掃描, 每張圖區域大小 8×8 nm²。

透過上圖 A~C 三個區域, 來看各個位置 Cl 原子分佈的行情。0 號位置表示為基準點, 其餘各對應位置皆編號在各圖上。

A 區: 圈選的範圍是同一對 Dimer, 可以看到裡面是一對 Cl-Cl Dimer, 就 Cl 來看, 這就是 1 號位置也是鍵結 Cl 的情形, 比低溫下的分佈機率還低。

B 區: 圈選的範圍是相鄰的 Dimer, 從圖中編號來看, 這是在 4 號位置鍵結 Cl 原子, 這並不是 Cl-Cl Dimer 對, 另外 2、3 位置的鍵結, 使得 Cl 原子呈鍊狀排列, 於是形成和鄰排 4 號 Cl 原子聚集的現象。

C 區: 圈選的範圍是同一對 Dimer, 這裡是標準的 Zigzag 排列, 也就是 5、6 號及 7、8 號位置鍵結 Cl 原子。因為部分 Cl 原子由 5、6 號位置鍵結到 2、3 號位置上, 所以此排列在高溫下的分佈機率不如低溫下的分佈機率高。

3.2.2 H、Cl 原子於室溫下在 Si 表面的同時吸附情形

知道 H、Cl 原子於低溫及高溫下在 Si 表面同時吸附的情形後，發現 H、Cl 原子在兩種情況下的排列方式有所差異，接著來探討 H、Cl 原子在室溫下的分佈關聯。

本實驗的實驗步驟是將溫度控制在 300K，樣品製備過程和前述相同(參照 3.2.1 節) 透過 STM 所掃得的圖像，圖 3.2-9(RT.1) 圖 3.2-10(RT.2)，我們來進行 Cl 原子分佈位置的分析，並將兩圖所得的分佈曲線圖放在一起來比較，圖 3.2-11。

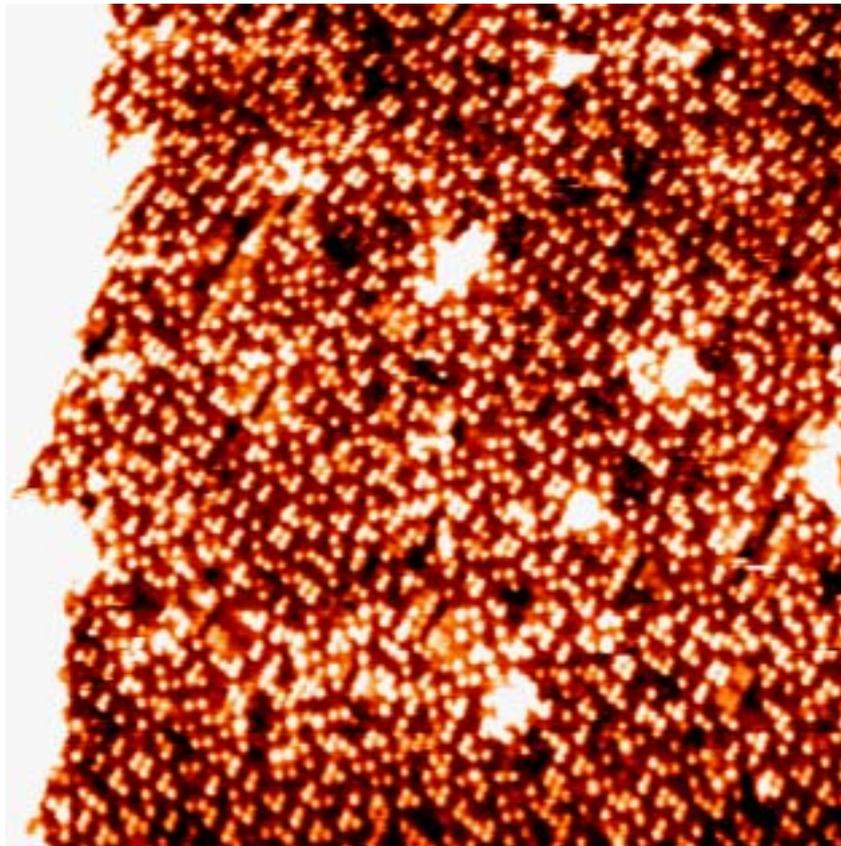


圖 3.2-9:室溫下 HCl 於 Si(100)-2×1 表面 圖中亮點為 Cl 原子，由 STM 掃描，區域大小 $40 \times 40 \text{ nm}^2$ ， $V_{\text{sample}} = +2.54 \text{ (V)}$ 。

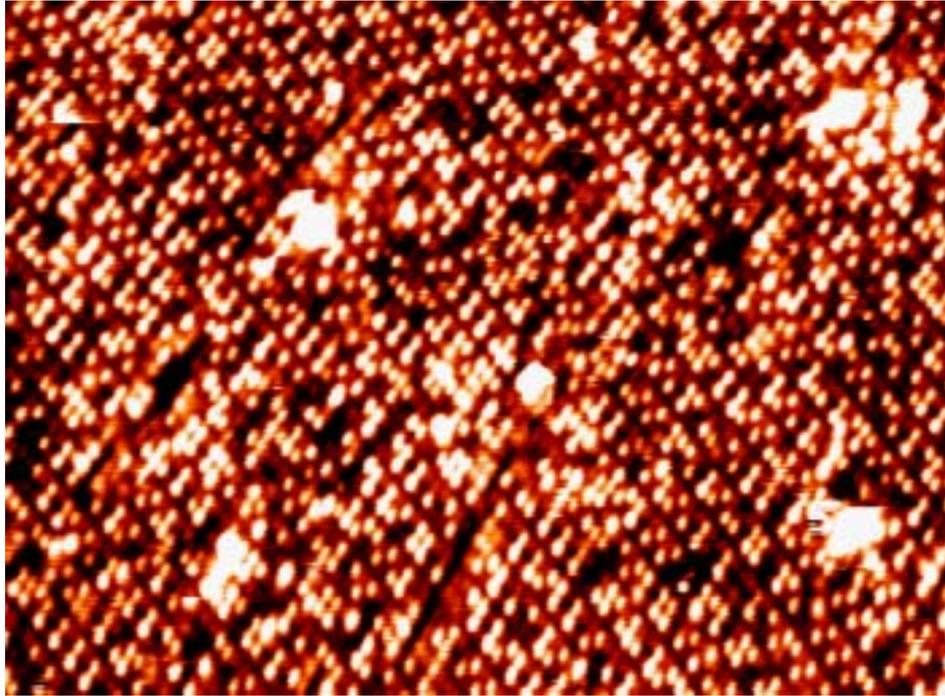


圖 3.2-10：室溫下 HCl 於 Si(100)-2×1 表面。圖中亮點為 Cl 原子，由 STM 掃描，區域大小 40×30 nm²，V_{sample} = +2.54 (V)。

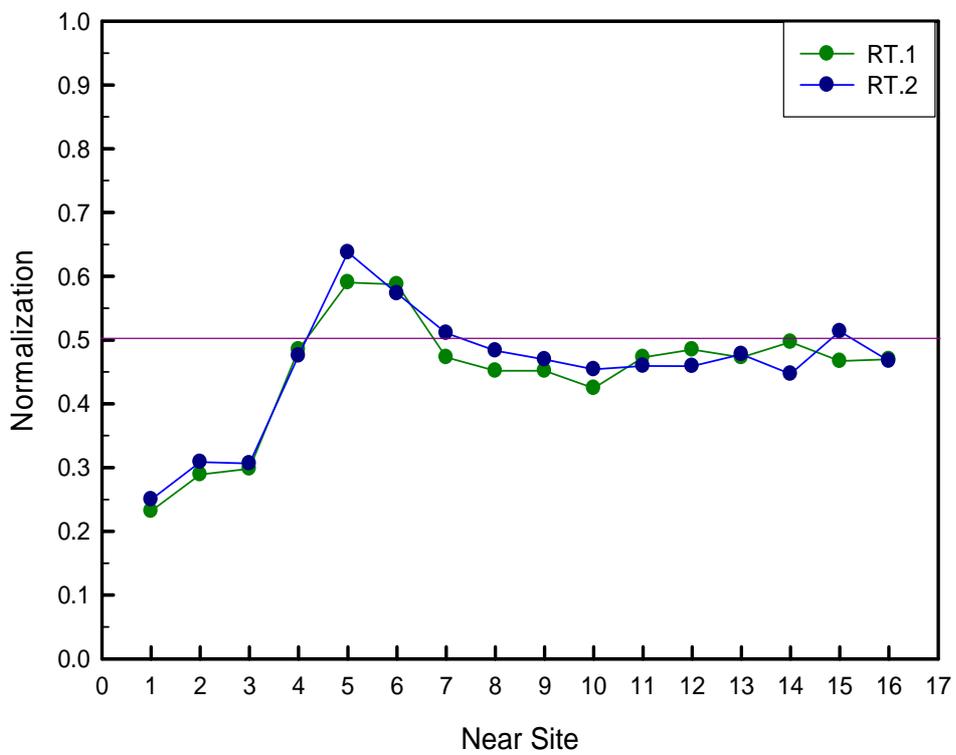


圖 3.2-11：RT.1 與 RT.2 Cl 原子分佈曲線圖之比較。

首先我們來計算 RT.1 與 RT.2 中 H、Cl 原子佔的比例。RT.1 中的 H : Cl 為 54.4 : 45.6 ; RT.2 中的 H : Cl 為 53.7 : 46.3。因此得知室溫下 Cl 的覆蓋率是 0.46ML，相對於低溫與高溫時要來的多。接著我們來看 Cl 原子的位置分佈。

由 Cl 原子分佈曲線圖 (圖 3.2-11) 來看，發現 Cl 會分佈在 5、6 號位置的機率還是最高的，而前面 4 個位置的 Cl 原子分佈機率還是較低，分佈圖形和低溫下是差不多的，Cl 原子於各位置分佈機率比低溫下的情形來的高，也顯示其覆蓋率高於低溫的情況，各位置的分佈機率也相對的提升。



第四章 結論

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。

在絕大多數雙原子分子分佈於物體表面時，分子裂解成單原子鍵結表面時會以不同的狀態分佈，我們以半導體中常出現的 H、Cl 原子來探討。我們於樣品表面上直接曝 HCl 氣體，HCl 分子會自發裂解產生 H 和 Cl 原子，並吸附於 Si 表面的斷鍵上。我們想要了解，這兩種原子在鄰近位置上的吸附機率和原子之間有何影響。透過第三章的實驗數據，我們了解了在不同溫度下 H 原子及 Cl 原子於 Si 表面上的鍵結趨勢，在本章節中作綜合數據的比較，使我們對於上述的問題，將會有更深入的了解。

本實驗分別在低溫（110K）、室溫（300K）及高溫（450K）的溫度下，來觀察 H、Cl 原子同時吸附於 Si(100)-2×1 表面上的分佈關聯。我們控制了能夠曝滿一層原子層的曝氣量，然後多次觀察在同一溫度下的分佈，再將三種溫度下的原子分佈整理其特性。

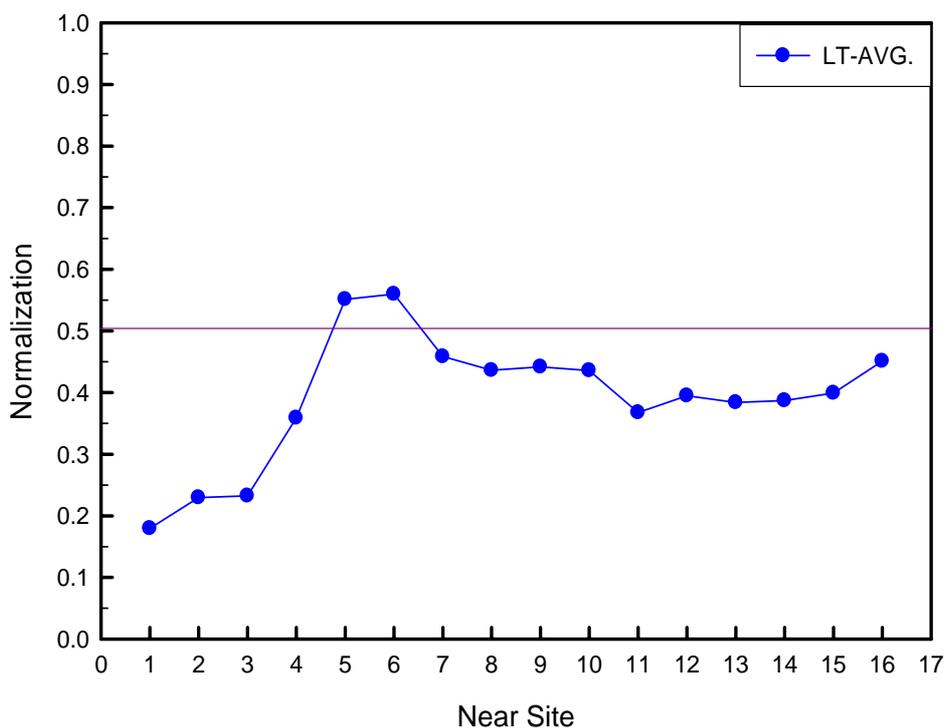


圖 4-1：Cl 在低溫下於 Si(100)-2×1 表面分佈平均曲線圖。

H、Cl 原子於低溫下在 Si 表面的分佈關聯：

1. Cl 所佔的覆蓋率是 0.41ML；
2. 透過 STM 掃得的圖像來看（參考 3.1 節），絕大多數 H、Cl 原子的排列呈現規律性的方式。以 Cl 為例，大多以鋸齒狀（Zigzag）的排列方式。透過位置分佈平均曲線圖（圖 4-1）來看，發現鍵結於 5、6 位置的機率明顯的高於 1~4 號位置的機率，由此判斷 Cl 的鍵結會多以 Zigzag 方式排列，也能藉此解釋掃得的圖像；
3. 當 H、Cl 原子接觸 Si 表面的同時，不會直接與 Si 上的斷鍵結合，而是 H、Cl 原子在第一對 H-Si-Si-Cl 鍵結後，其週遭的 H、Cl 原子會受到第一對 H-Si-Si-Cl 鍵結的位置影響，來改變其鍵結過程，於是多以 H-Cl 交錯排列的形式鍵結，也就是 Zigzag 的排列法。

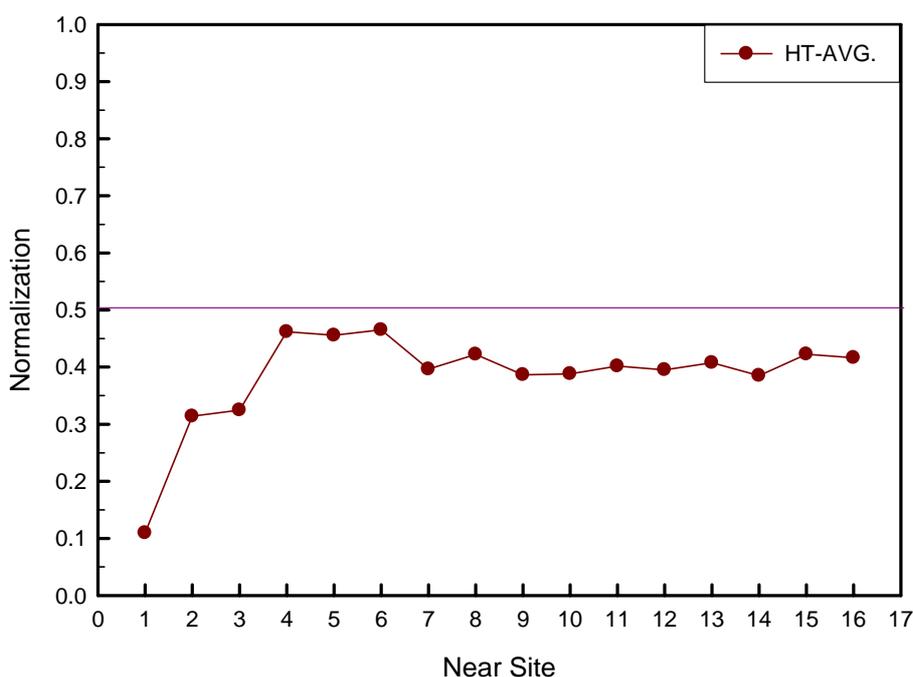


圖 4-2：Cl 在高溫下於 Si(100)-2×1 表面分佈平均曲線圖。

H、Cl 原子於高溫下在 Si 表面的分佈關聯：

1. Cl 所佔的覆蓋率是 0.40ML；
2. 形成 Cl-Si-Si-Cl 的機會比在低溫下還要低，表示此位置上的相斥力是比較高的，於是 Cl 原子就向週遭的位置去鍵結，形成週遭位置的分佈機率比較趨向平均；
3. 由高溫下掃得的圖形來看（參考 3.2.1 節），並不像低溫下的圖呈現較規則的排列，反而呈現出部分 Cl 原子聚集的現象。透過位置分佈平均曲線圖（圖 4-2）來看，我們發現 Cl 鍵結在 Si 表面時，4~6 位置的鍵結機率差不多，而 2、3 位置的鍵結機率和 4~6 位置的鍵結機率也只差 10% 左右。因為 Cl 原子鍵結在 2、3 號位置，所以 Cl 原子會形成鍊狀的排列（參考圖 3.2-5），而 4 號位置又與之相鄰，故此排列就呈現鄰排 Cl 原子聚集，而不是形成同一排 Cl-Si-Si-Cl。用來和圖像比較，也能解釋圖像所呈現類似 Dimer 的 Cl 原子聚集排列，其實那是鄰排的 Cl。

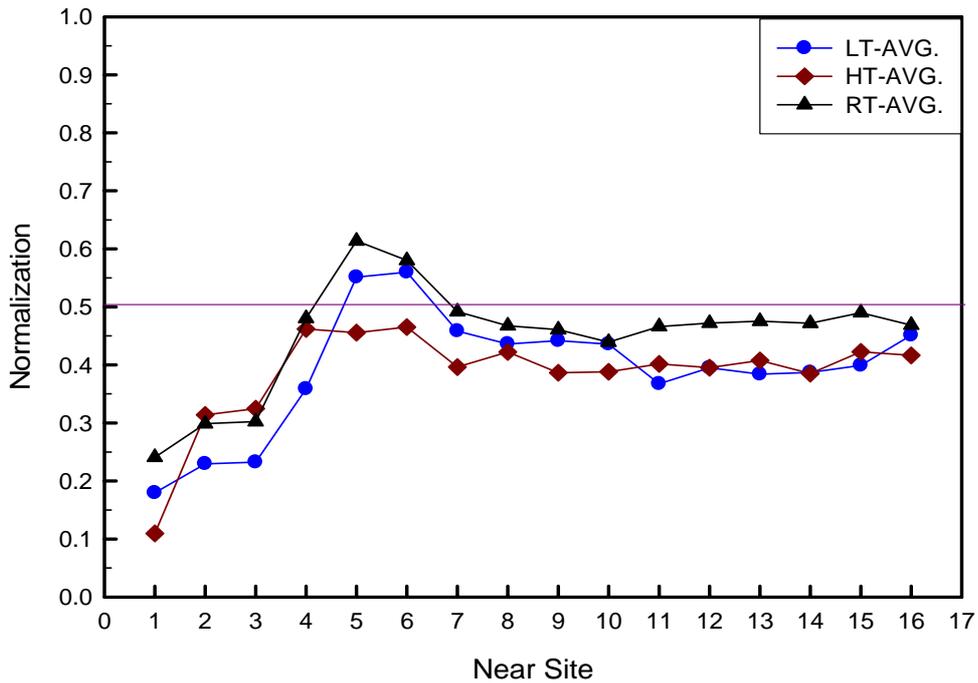


圖 4-3 : Cl 在低溫、高溫及室溫下於 Si(100)-2×1 表面分佈平均曲線圖。

H、Cl 原子於室溫下在 Si 表面的分佈關聯：

1. Cl 所佔的覆蓋率是 0.46ML；
2. 將三種溫度下的 Cl 原子分佈平均曲線（圖 4-3）放在一起比較。在室溫時 Cl 原子的平均分佈狀態和低溫下較相似，唯獨 Cl 的覆蓋率比低溫時高，所以平均分佈曲線有向上微幅平移的情形。

本實驗結果：

- I. H、Cl 原子吸附於 Si 表面斷鍵時，H、Cl 原子在 Si 表面尚未鍵結時，會先尋求能量較穩定的位置後才與 Si 斷鍵鍵結，鄰近原子間受到較大的交互作用力影響，會產生較特殊的排列；
- II. Cl 原子在低溫時容易形成有序的 zigzag 排列；而在高溫下形成 Cl-Si-Si-Cl 的機會比在低溫下還要低，受到較高溫度的影響，Cl 原子在 Si 表面上移動的範圍較廣泛，除 1 號位置之外，其他位置分佈機率皆比較平均；在室溫時 Cl 原子的平均分佈狀態和低溫下較相似，唯獨 Cl 的覆蓋率比低溫時高，所以平均分佈曲線有向上微幅平移的情形；
- III. 在所有溫度下，在靠近基準點 Cl 最近的三、四個位置中，也吸附 Cl 的機會是較低的，表示在這些 Cl 原子吸附的位置中有著較強的排斥位能。
- IV. 在各溫度下 Cl 原子的覆蓋率約 0.4~0.46ML，H 原子的覆蓋率約為 0.53~0.59ML，而樣品缺陷大約佔 0.01~0.05ML，因此 H、Cl 覆蓋率比並不是 1：1。

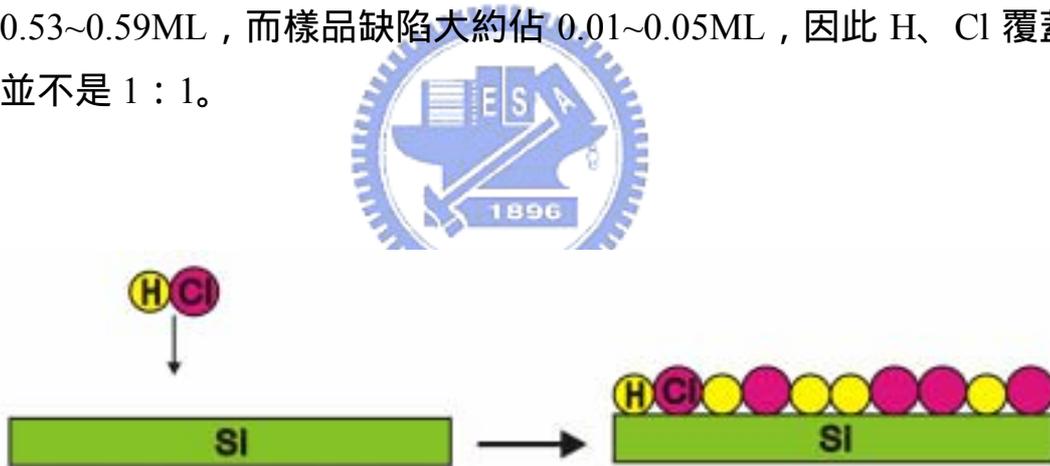
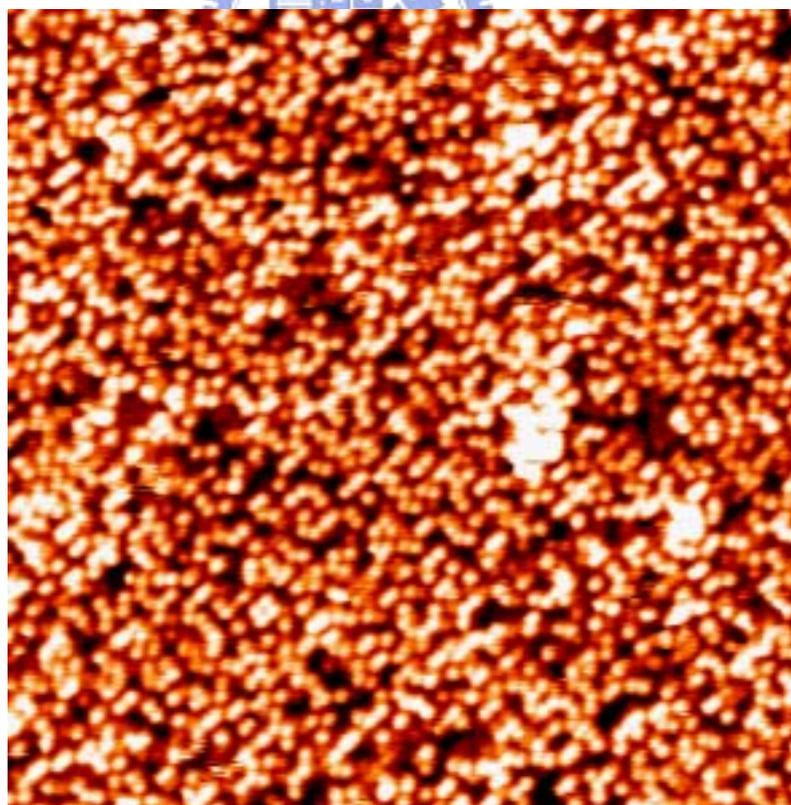


圖 4-4：H、Cl 原子於 Si 表面同時吸附分佈示意圖。

附錄 氫、溴在矽表面上同時吸附的空間分佈關聯

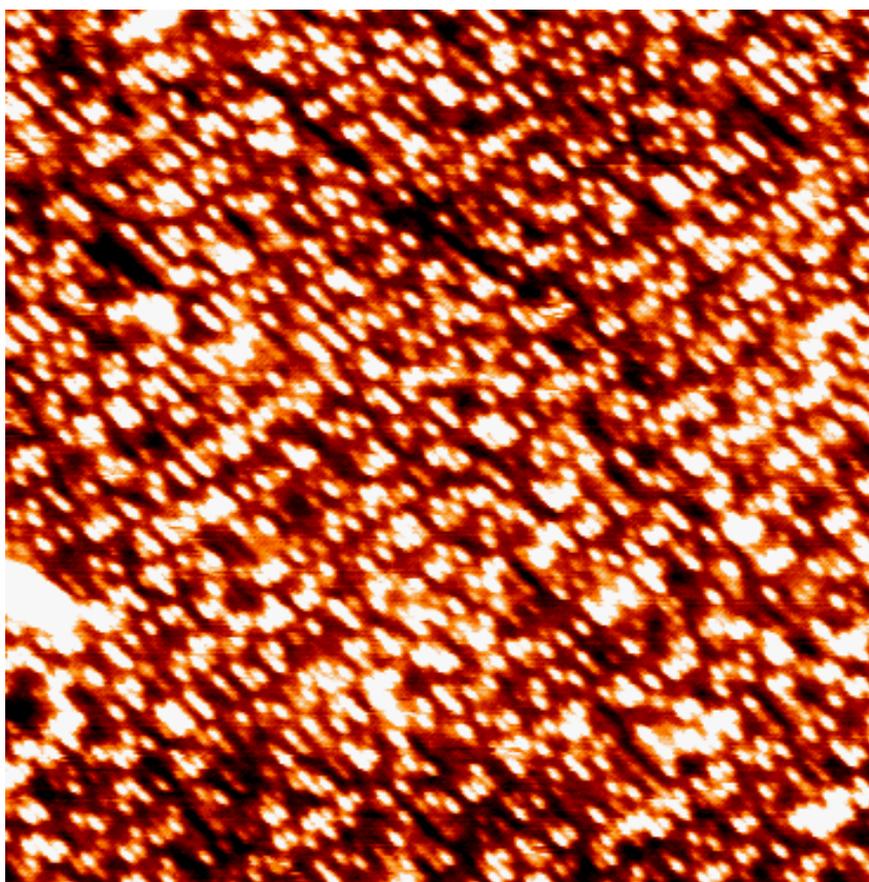
在我們得知 H、Cl 原子於三種溫度下在 Si 表面的分佈關聯之後，我們對於同樣是鹵元素的 Br 也感興趣，想知道 H、Br 原子於在 Si 表面的分佈關聯和 H、Cl 有什麼差異性質。

本實驗是在低溫下的 Si 表面上曝滿一層 HBr，觀察在低溫下 H、Br 原子在 Si 上的分佈關聯。本實驗的實驗步驟是先將樣品 flash 後，先等樣品冷卻回室溫下，約 10 分鐘。與此同時，在真空腔體內的低溫設備先注入液態氮進行冷卻，當樣品回到室溫下後，再將其放至於低溫設備上進行樣品冷卻。我們將樣品冷卻控制時間為 30 分鐘，冷卻至一定溫度後（本實驗控制在 110K 正負 1 度之間），再將樣品面向曝氣管口，此時真空腔裡的氣壓是在 5×10^{-10} torr 以下，再通與 HBr 1×10^{-9} torr 4 分鐘，可表示為 0.24 L (1 Langmuir = 1×10^{-6} torr s)，在透過 STM 掃得的圖像如附錄圖 1 (LT.Br)。



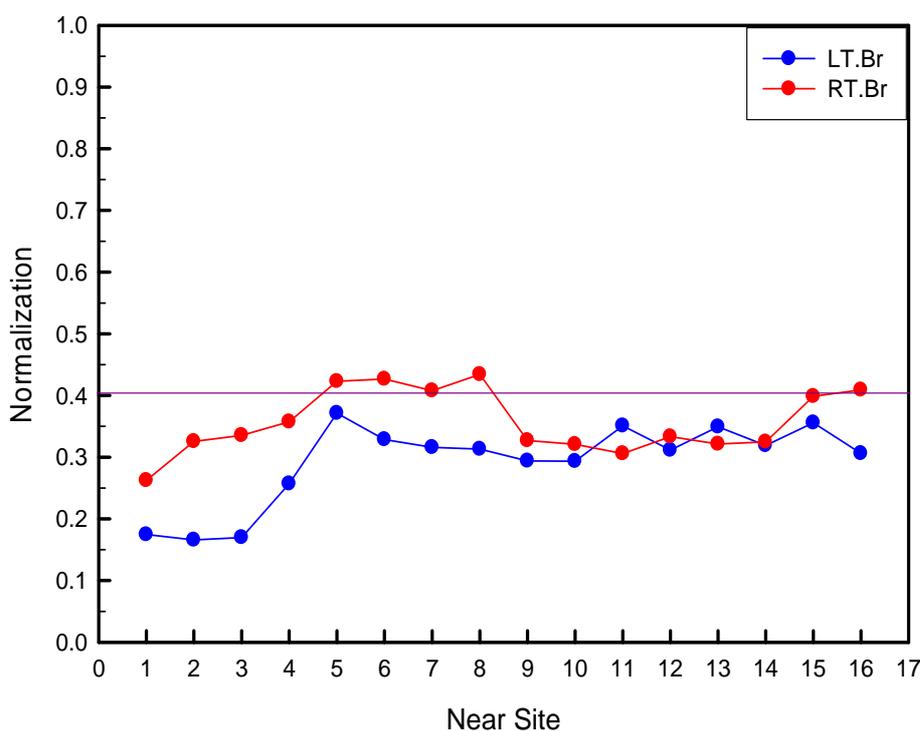
附錄圖 1：低溫下 HBr 於 Si(100)-2×1 表面 (LT.Br)。圖中亮點為 Br 原子，由 STM 掃描，區域大小 $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ， $V_{\text{sample}} = +2.36(\text{v})$ 。

在 LT.Br 這實驗中，我們在計算之後得知 Br 的覆蓋率為 0.31ML，比相同條件下 Cl 的覆蓋量（0.41ML）還要少許多。接著來看在室溫下 H、Br 原子在 Si 上的分佈關聯，樣品製備過程和 HCl 的製備過程相同（參見 3.2.2），所掃得的圖像如附錄圖 2（RT.Br）。



附錄圖 2：低溫下 HBr 於 Si(100)-2×1 表面（RT.Br）。圖中亮點為 Br 原子，由 STM 掃描，區域大小 $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ， $V_{\text{sample}} = +2.15 \text{ (v)}$ 。

在 RT.Br 的實驗中，我們在計算得知 Br 的覆蓋率為 0.39ML，Br 覆蓋率較相同條件下 Cl 的覆蓋量（0.46ML）還要少。不過和 LT.Br 相比，Br 在室溫下的覆蓋率還是高於在低溫下的覆蓋率有一段差距。下面我們來看兩種情況下分佈位置的曲線圖，附錄圖 3。



附錄圖 3：LT.Br 與 RT.Br 的 Br 原子分佈曲線圖之比較。

附錄圖 3 中下方曲線是 Br 原子在低溫下的分佈曲線，上方的曲線是在室溫下的分佈曲線。透過 Br 原子分佈曲線圖來看，我們得知以下的情形：

1. Br 原子於低溫下在 Si 上的分佈，前面 1~4 的位置還是偏低的，從 5、6 號位置的分佈機率有大幅的增加，也開始趨近平均值了，因此推斷 Br 的分佈仍然會以 Zigzag 的排列佔大多數，不過在 1~3 的位置分佈機率相近的情況下，也是會有局部呈現 Br 原子聚集的情形，整體來看算是有特定的排列；
2. Br 原子於室溫下在 Si 上的分佈，透過附錄圖 3 來看，整條曲線的位置分佈機率都相當接近，表示各鍵結位置上出現 Br 的機率相近，因此 Br 多以隨機的方式分佈在 Si 表面上；
3. Br 和 Cl 在相同條件下於 Si 表面的分佈關聯大抵上算是相似的。而 Br 的分佈機率卻比 Cl 還要低，應該是元素本身不同的關係。因為實驗數據有限，目前只能做以上的比較。

參考文獻

- ¹ B. S. Swartzentruber, N. Kitamura, M. G. Lagally, and M. B. Webb, *Phys. Rev. B* 47, 13432 (1993).
- ² John J. Boland, *Phys. Rev. Lett.* 65, 3325 (1990).
- ³ Deng-Sung Lin and Ru-Ping Chen, *Phys. Rev. B* 60, 8461 (1999).
- ⁴ Q. Gao, C. C. Cheng, P. J. Chen, W. J. Choyke, J. T. Yates, *J. Chem. Phys.* 98, 8308 (1993).
- ⁵ M. Chander, D. A. Goetsch, C. M. Aldao, and J. H. Weaver, *Phys. Rev. Lett.* 74, 2014 (1995).
- ⁶ J. H. G. Owen, D. R. Bowler, C. M. Goringe, K. Miki, and G. A. D. Briggs, *Phys. Rev. B* 54, 14153 (1996).
- ⁷ D. R. Bowler, J. H. G. Owen, K. Miki, and G. A. D. Briggs, *Phys. Rev. B* 57, 8790 (1997).
- ⁸ John J. Boland, *Phys. Rev. Lett.* 67, 1539 (1991).
- ⁹ C. M. Aldao, J. H. Weaver, *Pro. in Sur. Sci.* 68, 189 (2001).
- ¹⁰ B.I. Craig, *Sur. Sci.* 262, 235 (1992).
- ¹¹ Q. Gao, *Thin Solid Films.* 225, 140 (1993).
- ¹² J. Trost, T. Zambelli, J. Wintterlin, and G. Ertl. *Phys. Rev. B* 54. 24 (1996).
- ¹³ Rong-Li Lo, Ing-Shouh Hwang, Mon-Shu Ho, and Tien T. Tsong, *Rev. Lett.* 80, 5584 (1998).
- ¹⁴ C. JULIAN CHEN, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, (1993).
- ¹⁵ J. A. Kubby, J.J. Boland, *Surface Science Reports*, (1996).
- ¹⁶ OMEGA Complete Temperature Measurement Handbook and Encyclopedia, Z-168 (1995).