

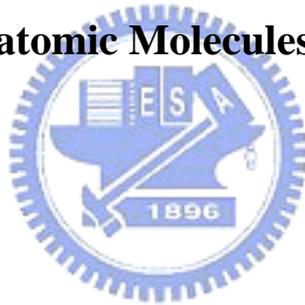
國立交通大學

物理研究所

碩士論文

雙原子分子在半導體表面孤立懸鍵上的吸附研究

Adsorption of Diatomic Molecules on Adsorption Site



研究生：吳曉婷

指導教授：林登松 博士

中華民國九十六年六月

雙原子分子在半導體表面孤立懸鍵上的吸附研究

Adsorption of Diatomic Molecules on Adsorption Site

研究生：吳曉婷

Student : S.T.WU

指導教授：林登松

Advisor : D.S.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 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年六月

雙原子分子在半導體表面孤立懸鍵上的吸附研究

學生：吳曉婷

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

本論文主要在研究氣態雙原子分子化學吸附於半導體表面懸鍵(dangling bond)上的化學物裡動力學機制，並探討氣體分子在表面化學吸附過程中的分子裂解、原子移動、取代鍵結等現象。我們藉由微細探針引發脫附、熱脫附或控制曝氫量的方法於覆氫矽晶(100)表面產生成對和孤立的懸鍵，之後於此表面釋放氯氣體分子，再利用掃描穿隧顯微鏡(Scanning Tunneling Microscopy, STM)，直接觀測比較氣體分子吸附前後之原子解析度影像來研究這些現象。

本論文中實驗以選擇氯氣體分子和矽(100)-2×1:氫表面為具體研究對象。實驗結果顯示，氯雙原子氣體分子在懸鍵上的化學吸附有兩種可能的結構，一種為氯雙原子氣體接近孤立的懸鍵時，造成電子雲的轉移使得一顆氯原子鍵結於氫-矽-矽-樣品表面形成氫-矽-矽-氯的鍵結；另一種因成對懸鍵產生時，將造成微弱 π 鍵形成，因此容易被氯原子打斷而鍵結，形成氯-矽-矽-氯化學吸附，然而在掃描穿隧顯微鏡掃描的圖像也可以清楚地看到兩顆氯原子吸附在矽-矽雙原子單體(Si-Si dimer)上。

Adsorption of diatomic molecules on adsorption site

Student : Sheau-Tyng WU

Advisor : Deng-Sung Lin

Institute of Physics

National Chiao Tung University

Abstract

We have observed gaseous diatomic molecule on the semiconductor surface with the chemical-physics dynamic mechanism of the chemical adsorption on the dangling bond. We explored on the phenomena in how gas molecules dissolve, how the atoms move, and on how they replace the bondings during the chemical adsorption process on the surface. By using ultra-thin scanning tip we can form desorption, or by thermal desorption and controlling the exposure of hydrogen as methods to create the paired and unpaired dangling bonds on the Si(100) surface, then we exposed Cl_2 gas molecules on the surface and used scanning tunneling microscopy to observe the phenomena in comparing the gas molecules before and after the adsorption with the atomic scale images.

In the experiment we chose chlorine gas molecules on Si(100)-2x1:H surface as our research object. From the results shown, there were two possibilities in the structure of chemical adsorptions of Cl_2 gas molecules on the dangling bonds; one of them being when Cl_2 diatomic gas molecules come near the unpaired dangling bonds, they cause a shift in the electron cloud, forcing one chlorine atom to bond on the H-Si-Si sample surface forming H-Si-Si-Cl bonds; the other was when paired dangling bond forms, will cause the formation of weak π bonds, so it will be easily broke by the chlorine atoms to form bonds, becoming Cl-Si-Si-Cl chemical adsorption. However, from the scanned STM images we can clearly see the two Cl atoms adsorbing on the Si-Si diatomic dimers.

致 謝

在這兩年的學習過程中，我很感謝**林登松老師**對我的指導和教誨，讓我了解到許多處理問題該有的方法和態度，然而老師對於學術上的專業和執著，真令我感到欽佩，希望我這兩年研究的事物，能對實驗室和老師有所貢獻，老師很謝謝你的照顧和教導，希望未來的日子裡，老師都能一切順心、萬事如意，也謝謝學弟們在研究期間對我的支持。然而、另外還得感謝口試委員**蔡秀芬教授**、**林及仁教授**的指導，使得論文能夠順利的完成。

再來我要感謝實驗室學長和學姊們在這兩年來的對我照顧和包容，在這裡讓我感到很溫馨和快樂，看到大家一起努力一起幫忙，一起分享喜怒哀樂，真的很讓我感動，和不捨離開這裡的一切事物。

師父:

很謝謝你，很有耐心的教我操作 STM，讓我了解許多實驗上的東西，而在傳授的過程中，也帶給你一些麻煩，然而師父還是很有耐心和細心的一再幫我解決，即使遠在國外還是不斷的提供我實驗上的幫助和建議，所以每當我失志和灰心時只要收到師父的信或聲音都會讓我振作，師父真的很謝謝你，希望未來你都能一切如意。



大學長:

謝謝你，即時你畢業了，你還是很熱心的幫我解決實驗儀器的問題，和教我許多東西，有時還撥空回來跟我說許多往後該注意的事物並給我鼓勵，讓我能夠清楚的知道下一步的方向，大學長謝謝你，希望未來你都能一切順心。

明峰學長:

是一位做事情很細心很仔細的學長，每當我要處理細小的東西，遇到瓶頸時，學長都二話不說的幫我，並且常提醒我該注意的細節，看到學長的細心，想到我的粗枝大葉，真是感到慚愧，學長我會向你好好學習的，然而也希望未來的旅途，你也都能如意順心、幸福美滿。

學姐:

在這兩年的日子裡謝謝你，陪我分享我的喜怒哀樂，每當我傷心難過的時，你都很溫柔的陪在我身旁，聽我訴說心中的事物，然而看到你的堅強和獨立的態度，也是我一直想學習的，學姊謝謝你這兩年的關愛，希望未來的旅途我也能夠長大獨立像你一樣，也祝福學姊往後的旅程也都能順心、工作如意，學姊我們一起加油吧。

閻光學長:

他也是一個很熱心的學長，每當大家遇到英文上的難題，他都二話不說的伸出援手，所以我也承蒙學長，英文上的許多照顧，且有時我心情低落時，學長也很好心的幫我開導，學長謝謝你，希望未來你也是一帆風順。

仁陽學長:

感到最抱歉的就是仁陽學長了，這兩年來一直受到學長的照顧和叮嚀，尤其是最後一年，我時常製造問題給學長，讓學長操煩，學長真的很感激和謝謝你，每當我無助的時候你都會安慰我，使我不要難過，之前對於造成你的困惱和麻煩，真的很對不起，然而終於要送走我這麻煩的人物了，你也比較輕鬆，也不會在被我氣到怒髮衝冠了，最後還是要跟你說聲謝謝你，對於我的包容和照顧，希望未來你的研究生涯都能順心也能幸福快樂。

最後我最感激的人，是我的家人，尤其是我的父母，要不是他們辛苦的賺錢，讓我無後顧之憂的求學，我也無法順利的完成我的學業，並且在我最無助時給我信心和能源讓我能夠勇敢的面對許多的事物，在此我的父母不只是我心靈上的支柱也是我的依靠，爸爸媽媽謝謝你們對我的栽培和養育之恩，這份情我會一輩子的記在心中希望往後的日子裡我也能夠成爲你們的依靠。



目錄	頁次
中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
致謝.....	III
目錄.....	IV
第一章 導論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 矽晶體結構.....	2
1.3 相關文獻.....	6
1.3.1 Si(100)-2×1 : H.....	6
1.3.2 Si(100)-2×1 : Cl.....	8
1.3.3 探針脫附(Tip Desorption).....	10
1.4 本文概要與主要結果.....	11
第二章 實驗儀器與原理.....	12
2.1 真空系統.....	12
2.2 掃描穿隧顯微鏡(Scanning Tunneling Microscopy : STM).....	15
2.2.1 量子穿隧效應.....	15
2.2.2 STM 細部結構.....	18
2.3 探針製作與樣品準備及溫度量測.....	19
2.3.1 探針製作.....	19
2.3.2 樣品準備.....	20
2.3.3 溫度量測.....	21
2.4 實驗曝氣方法.....	23
2.5 探針脫附的實驗方法.....	24
第三章 實驗數據分析討論.....	27
3.1 Cl ₂ 氣體分子在孤立的Dangling Bond上的動力學機制.....	27
3.1.1 氯氣分子在熱脫附的孤立的 Dangling Bond 的反應.....	27
3.1.2 氯氣分子在控制曝氯量的孤立 Dangling Bond 的反應.....	36
3.1.3 氯氣分子在探針脫附的孤立 Dangling Bond 的反應.....	42
3.2 Cl ₂ 氣體分子在成對的Dangling Bond上的動力學應機制.....	44
3.2.1 氯氣分子在成對的 Dangling Bond 的反應.....	44
3.2.2 Cl 吸附電子結構的變化.....	49
第四章 結論.....	52
參考文獻.....	59

第一章 導論

1.1 前言

Si是半導體領域中最重要的也是最常用到的元素，不論是在電腦中的中央處理器或記憶體，還是時下熱門的手機中的電子元件，等，都是要用到矽元素的。如在矽半導體製程技術中，經常使用 SiH_4 、 SiH_2Cl_2 、 SiHCl_3 、 SiCl_4 等氣體來成長Si與 SiO_2 介電質薄膜於Si表面上。所以對於了解H原子與Cl原子共存於Si表面上時的原子擴散、自我組裝與熱反應等研究是重要的。然而本實驗室之前也曾做過不少關於 Si(100) 及 Si(111) 上的一些化學氣相沈積法 (CVD:chemical Vapor Deposition) 相關研究。因此我們想要善用這些經驗，來更加了解氣體分子在Si 表面上的運動學以及動力學機制。



因此本文主要是探討分子氣體在懸鍵(Dangling Bond :DB)上吸附現象的物理機制，首先我們先選擇 Si(100)當為基底 (substrate)，之後再基底上產生 resist，然而我們 resist 的選擇是以 H 原子完全覆蓋於基底形成 Si(100)-2x1:H 的結構，而基底和 resist 的選定原因，是因我們對於 Si(100)-2x1:H 的物理現象已有深刻的瞭解和認知，因此可以減少實驗進行的複雜度和困難點，已達到我們的需求。之後再使用針脫附、熱脫附或控制曝氫的量，來產生懸鍵，並曝上氣體分子，然而我們氣體分子的選擇是 Cl_2 分子，樣品準備妥當之後再以掃描穿隧顯微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy :STM) 來拍攝吸附的情況。由於 STM 可以掃描出樣品表面原子結構，因此我們可以觀察 H、Cl 和 DB 三種不同種類原子間的相互移動與表面結構變化，進而探討我們的主題。

1.2 矽晶體結構

矽的晶體結構為鑽石結構 (Diamond Structure) 空間晶格是面心，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。

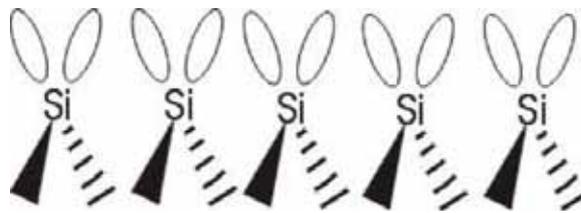
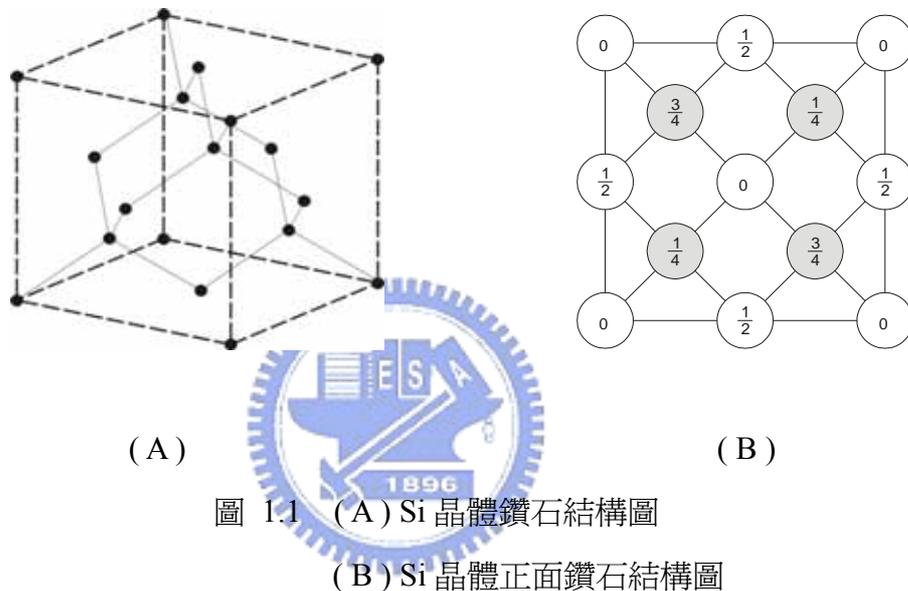


圖 1.2 Si(100)表面側視圖

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，如圖 1.4

所示。在這樣的結構下，矽的表面能量並不是最低、最穩定的，因此矽的表面結構會產生重構（Reconstruct）形成 Dimer 的結構，如圖 1.5 所示。在 Dimer 結構中，相鄰的兩個原子會形成一個 Dimer，其四個懸鍵會鍵結在一起，兩個會形成 σ 鍵和 σ^* 鍵，另兩個是懸鍵為 π 鍵和 π^* 鍵，如圖 1.3 所示。

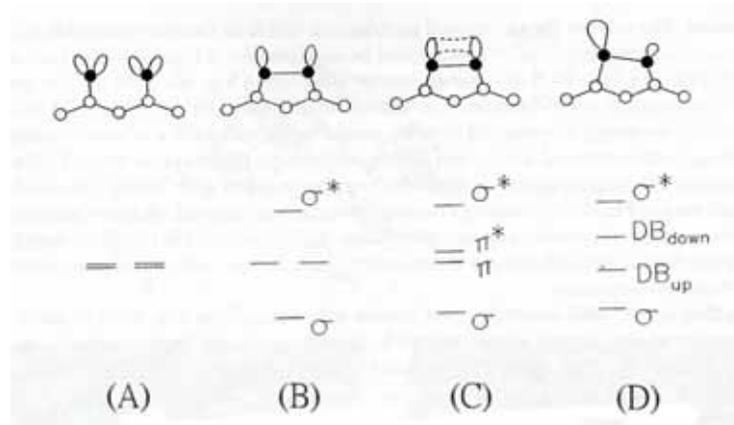


圖 1.3 Si(100)表面能階圖

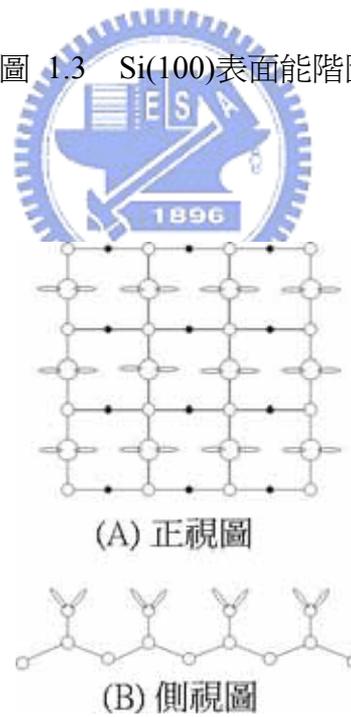


圖 1.4 Si(100)表面重構前的正視與側視圖
(圓圈愈小表示為愈內層的原子)

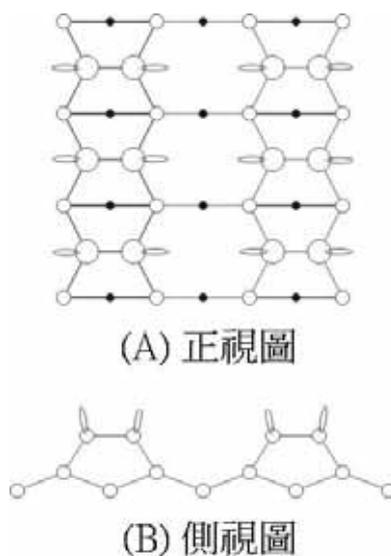


圖 1.5 Si(100)-2×1 表面重構後的正視與側視圖
(圓圈愈小表示為愈內層的原子)

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 1.6 所示。若Si(100)-2×1 表面上的每一個Si原子均與一個H原子鍵結，我們稱氫的曝氣量為 1 ML，此時表面稱為Si(100)-2×1 : H monohydride surface。

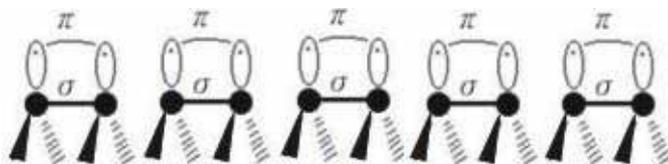


圖 1.6 Si(100)-2×1 表面重構後鍵結圖

當我們沿著 $\text{Si}(100)$ 方向夾一個小角度 α 作切割時， $\text{Si}(100)$ - 2×1 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 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（SA），與階梯邊緣垂直者稱為 B 階梯（SB），如圖 1.7 所示。

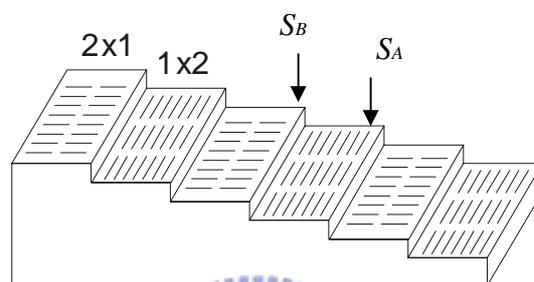


圖 1.7 $\text{Si}(100)$ 表面階梯狀結構圖，相鄰兩階梯平台的 Dimer rows 排列方向，呈現相互垂直[1]。

1.3 相關文獻

1.3.1 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 Boland[2]實驗結果，報導了一般室溫下曝氣形成 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 1.1 所示。

另在 Lin[3]實驗結果，報導 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 1.2 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的懸鍵，然而在 Biedermann *et al.* [4] 的文獻上指出 Si(100)-(2X1):H 表面的氫原子，將會創造 active sites 如圖 1.3 所示，讓氫分子產生分裂而吸附的研究，此也可以解釋我 anneal 樣品是產生孤立的懸鍵而不是成對的懸鍵的原因。

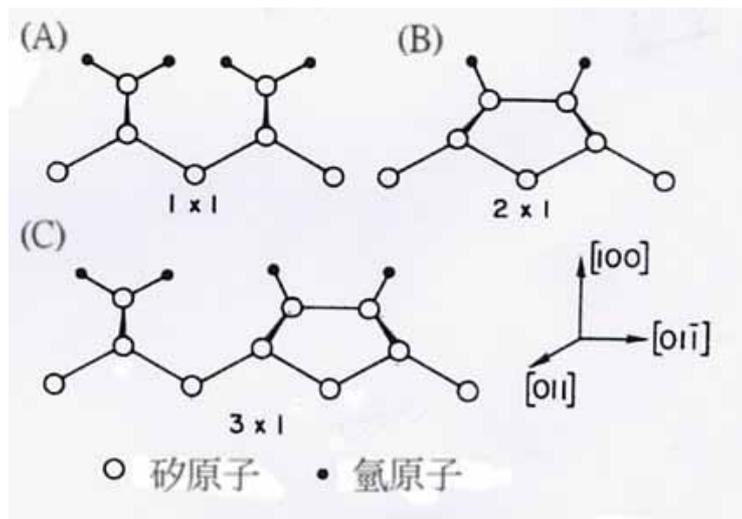


圖 1.1 Si(100)在不同溫度下，曝氫氣後的結構圖。

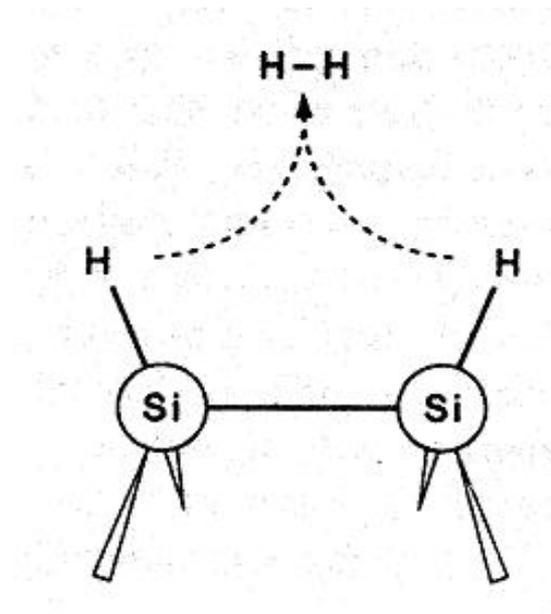


圖 1.2 H原子在Si(100)-2×1:H表面，重新結合成H₂分子熱脫附圖。

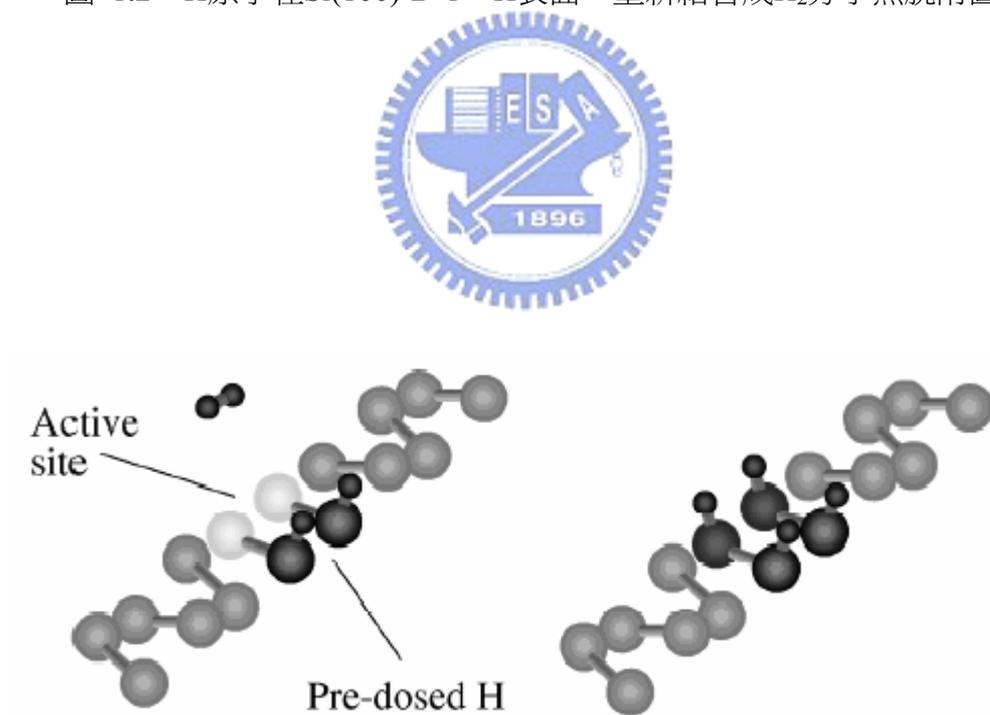


圖 1.3 氫分子吸附的圖解。由於兩顆先吸附的氫原子會形成兩個活躍的位子 (active site)造成氫分子瞬間被分離而吸附在活躍的位子的。

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Gao[5]實驗結果顯示，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 840 K附近，SiCl₂為Si(100)-2×1 : Cl 表面上的主要Etching product，如圖 1.1 所示。在Chander[5]實驗結果顯示，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 1.2 所示[6]。

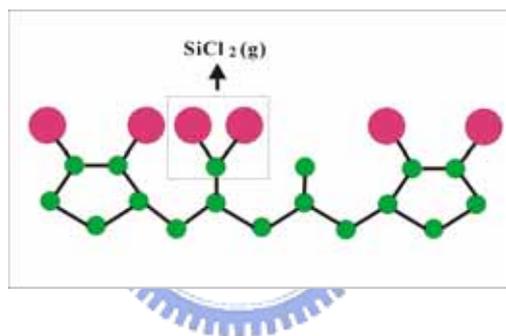


圖 1.1 Etching product形成圖

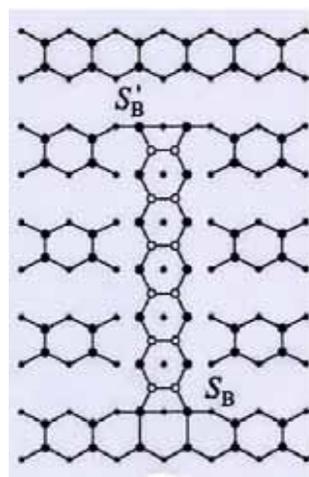


圖 1.2 Si 原子上下兩層 Dimer rows 方向相互垂直示意圖[6]

Yates 等人[7]利用 STM 直接觀察 Cl 吸附在乾淨 Si(100)表面上的鍵結情況，他們於 Si(100)表面上放氯氣，開始先曝少量氯氣，以研究 Si(100)表面開始吸附 Cl 時的鍵結情形，而後慢慢的增加曝氣量，直到足以使 Si(100)表面飽和吸附 Cl。其研究結果顯示當曝氣量較少時(實驗時約放 0.17 ML)，用 STM 直接觀察樣品表面，得到幾種不同的情形，可分為三大類，細分可分成五小類如圖 1.3 所示—(I)單一 Si 雙原子單體 (單一的雙原子單體上兩邊 Si 皆與 Cl 鍵結)，(II)在同一雙原子單體列上兩個 Si 雙原子單體 (一種是相鄰的兩個雙原子單體上在同一邊的 Si 與 Cl 鍵結，另一種是相鄰兩個雙原子單體上不同邊的 Si 與 Cl 鍵結)；(III)在兩相鄰 Si 雙原子單體列上的兩個雙原子單體 (一種是相鄰兩個雙原子單體上有接 Cl，另一種是對角線上相鄰的兩個雙原子單體上有接 Cl)。另一個發現是當氯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 Cl 鍵結，並可得知當 Si(100)表面是飽和吸附 Cl 情況時，剛好是一個 ML 的 Cl[7]。

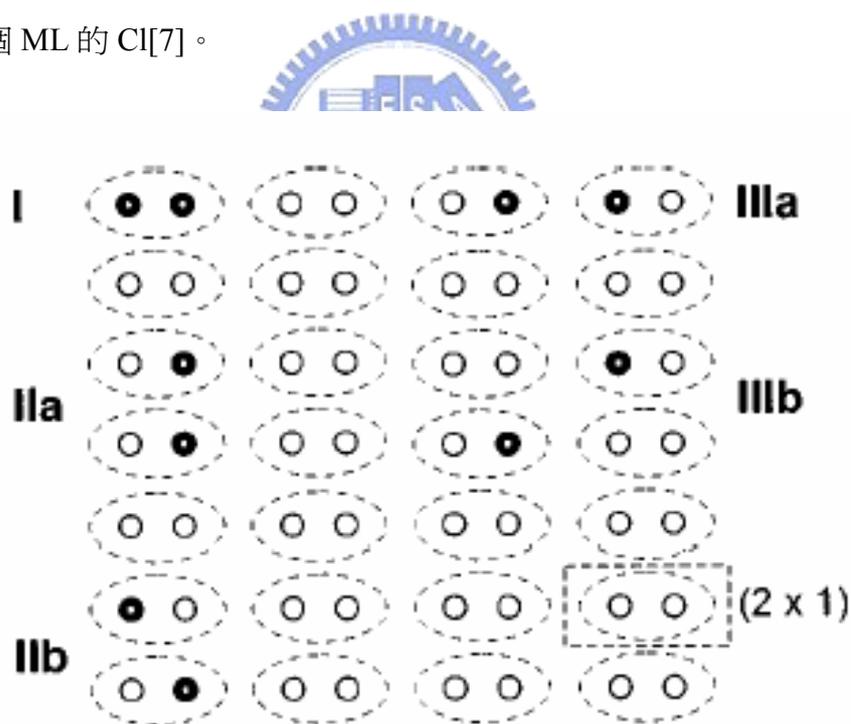


圖 1.3 基於矽-矽雙原子單體(Si-Si dimmers)和 dimer rows 的數目，我們分為三個組群:(I)單一 Si 雙原子單體、(II)在同一雙原子單體列上兩個 Si 雙原子單體、(III)在兩相鄰 Si 雙原子單體列上的兩個雙原子單體。圖中黑點是氯原子，而 a 和 b 為兩顆氯原子對角或行列的吸附。

1.3.3 探針脫附 (Tip Desorption)

探針脫附是在 Si (100)上吸附 1ML 的 H，之後選定特定的區域，利用 Scanning Tunneling Microscopy :STM 的探針和樣品之間的電壓及穿隧電流的改變，將此特定區域上的H脫附，最後再經由 STM 掃描出脫附後的圖像。

由於探針脫附對於H脫附面積的大小、效率都有很高的影響力。所以如何控制脫附的電壓和電流來產生所需要H脫附的範圍和效率，是一件很重要的實驗步驟。

Shen 和 Avouris [8] 兩人就對了此問題作了一系列的研究。首先他們發現在 $V_{tip} = -6V$ 以下時，H 脫附的量是微乎其微的。而 $V_{tip} = -6V \sim -8V$ 時，H 脫附的量是與 V_{tip} 的負號成反比的。到了 $V_{tip} = -8V$ 以上時，H 脫附的量就成定值了。此數據給了我們選擇 V_{tip} 大小的方向，讓我們知道 V_{tip} 工作效率最好的範圍 ($V_{tip} = -6V \sim -8V$)，也避免了選擇 V_{tip} 過大時對探針和樣品不必要的傷害。另外他們還作了一個實驗，分別用 $V_{tip} = -7V$ 、 $I = 0.1nA$ 和 $V_{tip} = -4V$ 、 $I = 4nA$ 脫附一條直線，其中前者的線寬是 3.6 nm，後者是 2.4 nm。但是由於 V_{tip} 、 I 均改變了，所以並無法給我們有力的證據，證明 V_{tip} 和 I 對脫附寬度的關係。

另外還有一件值得一提的事，就是針的處理。由於讓 H 脫附的條件必須是 V_{tip} 為負值，讓針放出電子去將 H 和 Si 之間的鍵打斷，使 H 脫附出來。但是此方法卻更容易讓附著在針上面的雜質被打到樣品表面而形成 bump。因此就脫附 H 而言，針的處理是非常重要的。

然而本實驗室有三種清理探針的方法：第一種方法是利用電子直接去打樣品，讓探針上的雜質因而去除。第二種方法是使用大範圍的掃描模式，讓針清理乾淨。最後一種方法是用氬氣轟擊針的表面使上面的雜質去除。

1.4 本文概要與主要結果

第一章中我們介紹研究問題的起源，主要是探討氣態雙原子分子化學吸附於半導體表面懸鍵的動態研究，使能夠瞭解分子氣體在表面的移動、排列、置換的化學鍵結反應，並且進而了解表面原子的磊晶成長的分佈行為及許多表面化學反應機制。

第二章中我們描述了掃描穿隧顯微鏡基本原理和架構，並介紹了樣品和探針的準備工作，使大家能夠了解實驗進行所使用的工具，並進而了解掃描穿隧顯微鏡的運作模式。

第三章主要描述研究本論文所使用的方法和構思，即孤立和成對的懸鍵產生方式，在分析討論各種實驗方法所呈現實驗數據的結果，以讓我們更加了解雙原子分子在半導體表面孤立懸鍵上的吸附機制。

第四章主要統整實驗結果的數據，然而由結果顯示 Cl_2 氣體分子在懸鍵上的化學吸附結構有兩種模式，一種為 H-Si-Si-Cl 的鍵結、另一種為 Cl-Si-Si-Cl 的鍵結，前者發生原因是因孤立的懸鍵是一種活性很大的鍵，因此 Cl_2 氣體分子接近孤立的懸鍵將會造成電子雲的轉移而吸附一顆 Cl 原子，另一個 Cl 原子就找尋其他懸鍵吸附，而後著發生原因是因成對的懸鍵產生時，將會造成微弱的 π 鍵形成，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，因此在掃描穿隧顯微鏡下可以看到兩顆氯原子吸附在成對懸鍵的 dimer 上。

第二章 實驗儀器與原理

2.1 真空系統

操縱掃描穿隧顯微術 (STM) 來直接拍攝 Si(100)-2×1 表面結構時，因樣品表面的 Dangling bonds 容易與空氣中的非實驗性原子、分子發生化學鍵結。因此，為能在實驗中得到正確的實驗結果，超高真空 (Ultra-High Vacuum: UHV) 的環境為極重要的條件之一。所謂真空是指在一特定空間內的部分氣體被排出後，其內部氣體壓力小於一大氣壓時 (atm)，即稱為真空。而常使用的壓力單位以 torr、Pa、mbar 等較為普遍，在本實驗中常用的壓力單位是 torr，而一大氣壓相當於 760 torr。

依照真空度的不同，真空可分為四級，分別為：粗略真空 (Rough vacuum: 760 torr至 1 torr)、中度真空 (Medium vacuum: 1 torr至 10^{-3} torr)、高真空 (High vacuum: 10^{-3} torr至 10^{-7} torr) 和超高真空 (Ultra-high vacuum: 10^{-7} torr以下)。抽真空需要真空幫浦，而不同的真空幫浦 (Pump) 有著不同的抽氣工作範圍及工作效益，所以要達到超高真空環境，通常我們需要 2 至 3 個不同工作特性的幫浦串聯來共同完成。就幫浦抽氣的方法來分區別，幫浦可分為排氣式幫浦和儲氣式幫浦，排氣式幫浦是將真空腔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，使之永久性或暫時性吸附在真空腔系統內。

本實驗所使用的真空腔系統，包含了一個主真空腔 (Main chamber)、一個乾式幫浦 (Dry 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) 以及三個氣瓶 (H_2 、 Cl_2 、 HCl)，如圖 2.1.1 所示。

抽真空的第一首要步驟就是使用前級幫浦，將真空腔內部的氣壓由一大氣壓抽至粗略真空；前級幫浦有許多種類，有氣體動力式幫浦與機械式幫浦，

其中機械式幫浦必須使用潤滑油來潤滑幫浦內部機械構造，但由於真空腔內部與外界大氣的壓力差所致，使得機械式幫浦的油蒸氣容易回流至主真空腔內部，因而造成污染，爲了避免這類問題的發生，我們抽真空所選用的前級幫浦，通常是乾式幫浦（Dry vacuum pump）。

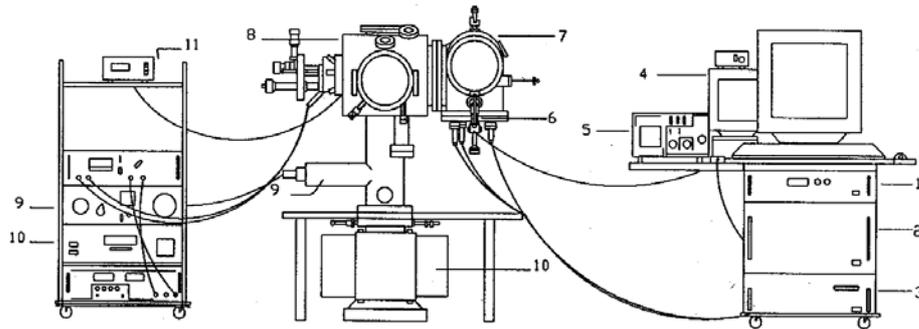


圖 2.1.1 本實驗真空系統 (1) STM 加熱控制器 (2) STM 單元控制器 (3) STM 電腦工作站 (4) CCD camera 顯示器 (5) 示波器 (6) CCD camera (7) STM chamber (8) Main chamber (9) 鈦昇華幫浦與鈦昇華幫浦控制器 (10) 離子幫浦與離子幫浦控制器 (11) 離子真空計。

真空系統開始粗抽時，當前級幫浦將真空腔內部氣壓抽至 10^{-3} torr 附近，我們即可啓動渦輪旋轉幫浦，在渦輪旋轉幫浦抽氣約 4 小時至 6 小時後，真空腔內部氣壓即停留在 10^{-7} torr 附近不再下降。此時我們必須烘烤（baking）主真空腔，烘烤的目的是爲了讓附著在主真空腔內壁的水氣及其他氣體，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，所以氣壓會上升很快，因此在前 2 小時至 4 小時內，只須把烘烤溫度加至 60°C 至 70°C 附近即可，同時也將離子幫浦啓動，以幫助真空腔內部氣壓之下降。之後就可以將主真空腔均勻的加熱到 100°C 至 120°C ，此時即可把渦輪旋轉幫浦關閉。將真空腔保持在此溫度下必須超過 24 小時，

最後在記錄離子幫浦控制器的離子電流經過 8 小時不再大幅度改變後，即可停止烘烤，讓真空腔慢慢的冷卻 24 小時，同時並配合鈦昇華幫浦幫助氣壓下降，本實驗裝置，主真空腔系統內部氣壓約可降至 2×10^{-10} torr 附近。

本實驗真空幫浦介紹 (1) 機械幫浦：工作範圍為 1 atm 至 10^{-3} torr，原理為利用進氣→壓縮→隔絕→排氣的順序將氣體排出。(2) 旋轉渦輪幫浦：工作範圍為 10^{-2} torr 至 10^{-9} torr，原理為利用氣體分子打到高速旋轉運動的葉片相互碰撞作用下，使原本任意方向運動的氣體分子，朝同一個方向運動而被排出真空腔外。(3) 離子幫浦：工作範圍為 10^{-3} torr 至 10^{-11} torr，此為儲氣式幫浦，主要是將氣體分子吸附在幫浦內部，藉以降低主真空腔內部之氣壓。(4) 鈦昇華幫浦：其主要工作範圍為 10^{-4} torr 以下，其原理是利用電流將鈦絲加熱，使其昇華並附著於腔壁上，利用鈦活性強的原理，使其與一些活性氣體反應形成固體化合物，而使得主真空腔內部的氣壓下降。[9]



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

2.2.1 量子穿隧效應

在古典物理理論中，當電子的總能小於位能障壘能量時，電子即無法通過此位能障壘，如圖 2.2.1.1 所示。

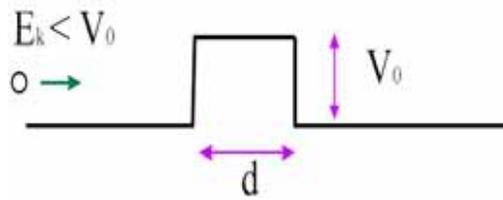


圖 2.2.1.1 古典理論[10]

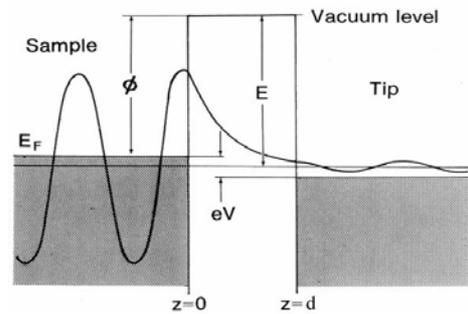


圖 2.2.1.2 量子理論[10]

但在近代量子物理理論中，上述情況是可發生的，如圖 2.2.1.2 所示。在 STM 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 2.2.1.3，這樣的一維位能障壘問題之解[11]：

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

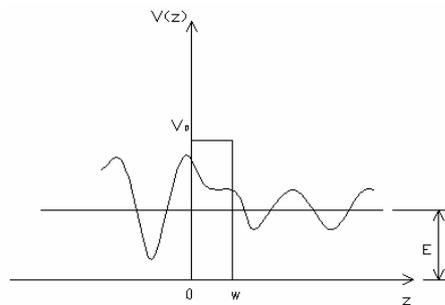


圖 2.2.1.3 在寬度為 w ，能量為 V_0 的位能障壘上的電子波函數。

$V(z)$ 為穿隧電子所面臨之位能障壘能量， w 為樣品和 STM 探針之針端的距離。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， $\Psi(z)$ 是電子的運動波函數。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 $z = 0$ 時，電子波函數及波函數的一次微分連續性邊界條件關係代入 (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 $z = w$ 時，電子波函數及波函數的一次微分連續性邊界條件關係代入 (2.3)，可得 (2.5)：

$$\begin{cases} Ce^{-k_2w} + De^{k_2w} = Fe^{ik_1w} \\ \frac{ik_2}{k_1}(Ce^{-k_2w} + De^{k_2w}) = Fe^{ik_1w} \end{cases} \quad (2.5)$$

穿過位能障壘的電子波機率為 T ，可定義為穿過位能障壘的電子流除以入射電子流，因此由 (2.4) 和 (2.5)，我們即可得到下面的式子：

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

由於穿隧電流和電子波的穿隧機率成正比，所以穿隧電流

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

因此掃描穿隧顯微術利用量子穿隧效應原理，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，位能障壘寬度大小 (w) 的改變對於電子穿隧效應 (I_t) 的影響是非常敏感的，也因為如此，掃描穿隧顯微術對於奈米尺寸下的原子表面結構，有著極高的解析度。如圖 2.2.1.4 所示，Tunneling current (I_t)， $I_t \propto (V/d) \exp(-A\phi^{1/2}d)$ ， $A = 1.025 (\text{eV})^{-1/2} \text{\AA}^{-1}$ ， $I_t = 10 \text{ pA} \sim 10 \text{ nA}$ ， $V = 1 \text{ mV} \sim 3 \text{ V}$ ， d 減少 1 \AA ， I_t 就會增加約 10 倍。[10]

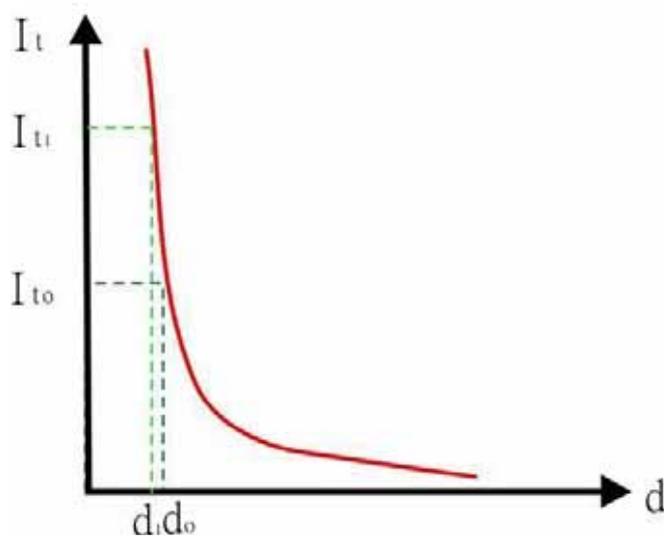


圖 2.2.1.4 位能障壘寬度與穿隧電流關係圖[10]

2.2.2 STM 細部結構

爲了要有效的產生穿隧電流效應，樣品與探針的距離就必須非常的接近，大約是在 10 \AA 以內。所以如何在這麼小的距離中，還能將探針位置控制好，這是很重要的。因此在 STM 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表面。如圖 2.2.2.1 所示，當在探針與樣品之間加入偏壓 (Bias)，就會產生穿隧電流。

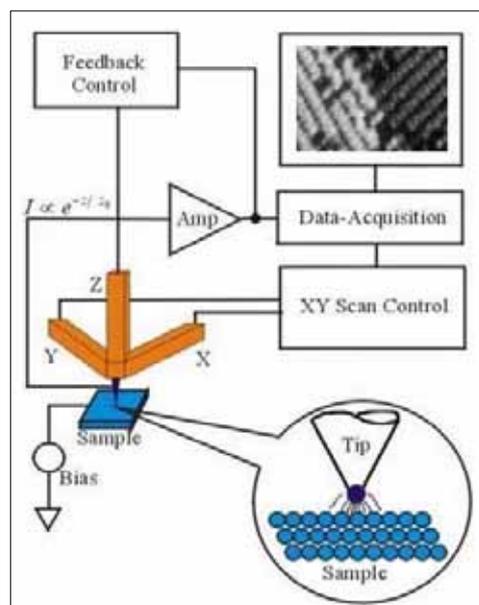


圖 2.2.2.1 STM 操縱原理示意圖

STM操作原理是由使用者先行將偏壓 (Bias) 及回饋電流 (Feedback current) 設定好，一般而言，偏壓的設定大約是 $V_{\text{bias}} = \pm 2.8$ 伏特附近，而回饋電流大多是設定在 $I_{\text{feedback}} = 0.2 \sim 0.3 \text{ nA}$ (nano Ampere) 左右。探針在樣品表面上的某一個位置，量到一穿隧電流，當此電流比回饋電流來的小時，系統會自動加大偏壓在壓電材料上，使探針更接近樣品，反之，壓電材料上的偏壓會減小，探針就會遠離樣品。以上動作不斷重複，直到穿隧電流和回饋電流相同時，系統即記錄此時的位置，探針再移到下一個位置，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結構。

2.3 探針製作與樣品準備及溫度量測

2.3.1 探針製作

使用掃描穿隧顯微鏡時，由於所掃描出的圖像解析度非常高，因此探針在此時就扮演著非常重要的角色。探針的尖端必須是只有幾個原子的大小，探針依其製作方法的不同，可區分為 DC tip 及 AC tip 兩種，而這兩種探針有著不同的特性。

本實驗使用 DC tip，製作探針所使用的材料是純度 99.99% 的鎢線 (Tungsten)。首先將直徑 0.38 mm 的鎢線截成約 6 mm 的長度，並將鎢線與直流電源正極相接，另一負極與不鏽鋼環連接，並且將兩者完全沒入重量百分率濃度為 10% 的氫氧化鈉溶液 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 中，先通以 15 伏特的直流電壓約 3~5 秒，使得鎢線表面的氧化保護層被去除，其裝置如圖 2.3.1.1 所示。另將不鏽鋼線繞成一直徑約 3 cm 的圓環，並置於液體表面，將鎢線由圓環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 25 分鐘，即可放置在一般放大數十倍的光學顯微鏡下，用肉眼看到如圖 2.3.1.2 的探針影像。

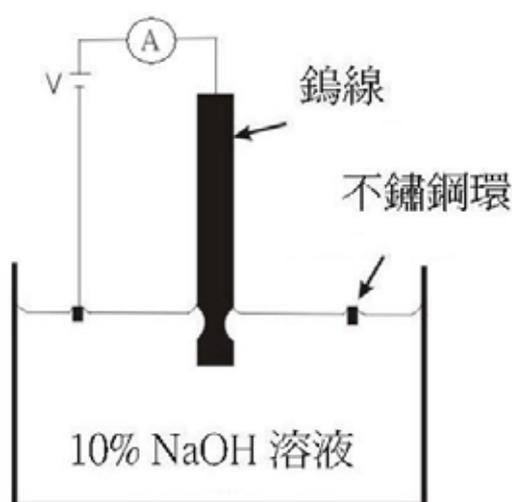


圖 2.3.1.1 製作 DC tip 裝置圖



圖 2.3.1.2 DC tip 形狀圖

2.3.2 樣品準備

本實驗所使用的樣品為 $1\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ 的 Si(100)- 2×1 ，在放入真空腔系統之前，須先用高壓氮氣，將樣品表面上的雜質噴除，以達到第一步粗略的清潔。在準備使用樣品前，亦需先加熱樣品架 (Sample holder)，如圖 2.3.2.1 所示，使得 Sample holder 上的雜質因受熱而脫附。在 Sample holder 背後緊連著一串燈絲，將燈絲通以電流 $I = 1.5$ 安培之直流電源，此時電壓為 7 伏特、功率約為 10 瓦特，即可加熱 Sample holder，時間大約是 4 小時至 6 小時。

接著將交流電源 300 mA 直接通過樣品，將樣品加熱到約至 700°C 至 800°C ，使樣品表面的雜質熱脫附掉，此步驟約需 12 小時以上。接下來就是樣品 Flash 的步驟，所謂 Flash 就是將樣品通過 $I = 3.9$ 安培之直流電持續約 10 秒二次，使樣品溫度高達 1250°C ，而使得表面的雜質和氧化層被去除掉，之後即可得到乾淨的 Si(100)- 2×1 表面。在每次 Flash 後，必須等到氣壓降至 5×10^{-10} torr 以下時，方可繼續進行下一次的 Flash。以後每次使用這個 Sample 實驗時，只需將樣品 Flash 10 秒一次即可。此步驟可使得 Sample 的表面較為平坦，而且 Defect 也較少，Sample 的平均使用壽命，大約可重覆 Flash 三次至五次。

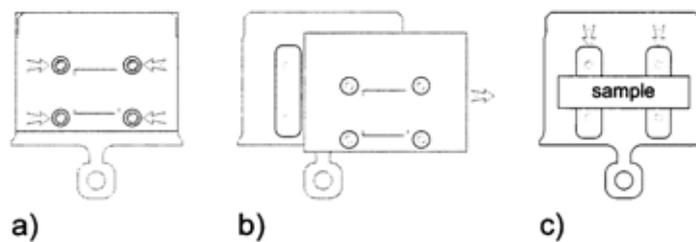


圖 2.3.2.1 STM sample holder 示意圖

2.3.3 溫度量測

本實驗樣品溫度之量測，首先我們使得真空腔系統內部的基本氣壓維持在 5×10^{-8} torr附近，接著我們使用熱偶計 (Thermocouple) 直接將它接觸於 $1 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 的Si(100)-2×1 樣品表面上，再以外加電流的方式來加熱樣品，因Si半導體樣品高電阻 ($1 \text{ K}\Omega$ 至 $50 \text{ K}\Omega$) 的特性而產生高溫，最後量測通以電流加熱樣品時的溫度。

經我們對樣品通以交流電源及直流電源實驗，實驗數據顯示兩個種類不同的電源在樣品表面上所產生的功率 ($P = IV$) 大致相同，另外通以電流加熱樣品方式如採行慢慢加大電流或瞬間加大電流，樣品表面上所產生的功率 ($P = IV$) 亦大致相同，圖 2.3.3.1 為我們對樣品兩端通以交流電源之電流，所得到的樣品電流與溫度關係圖。

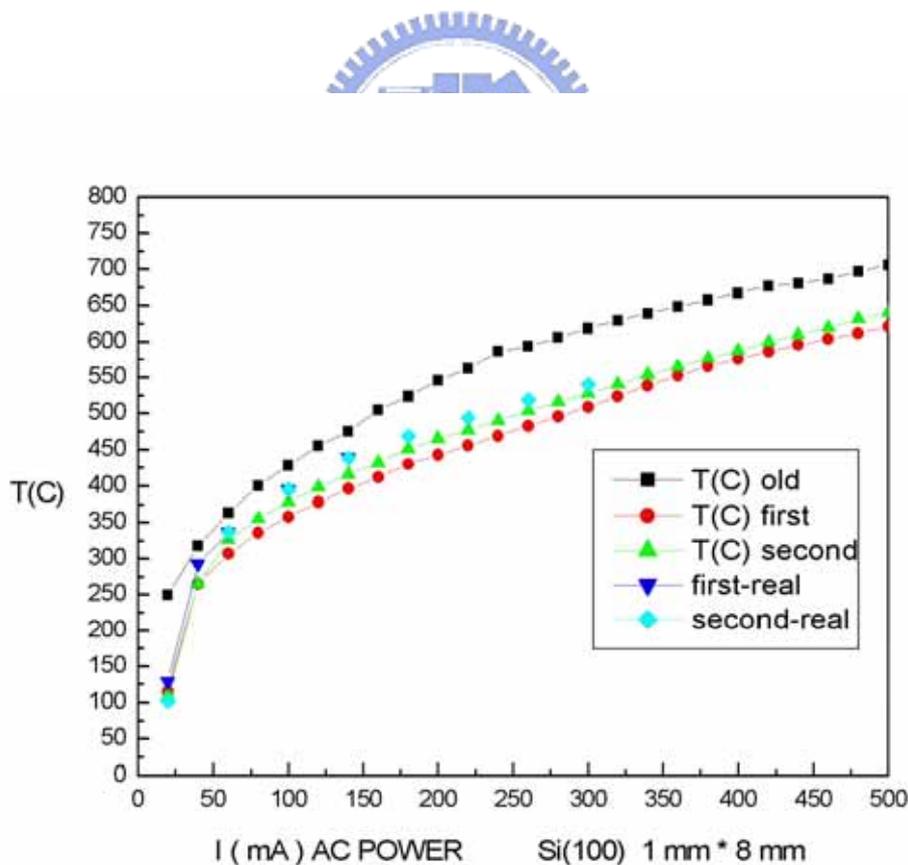


圖 2.3.3.1 加熱樣品電流與樣品表面溫度關係圖

另因本實驗亦常須以電流來加熱處理樣品表面，於是我們亦想了解樣品在真空腔系統內部加熱後，其溫度冷卻的速率快慢及時間長短，所以我們亦使得真空腔系統內部的基本氣壓維持在 5×10^{-8} torr附近，然後使用熱偶計 (Thermocouple) 直接將它接觸於 $1 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 的Si(100)-2×1 樣品表面上，以外加交流電源 500 mA、1 min來加熱樣品，然後即時關閉交流電源，每間隔 2 min記錄樣品溫度一次，得到樣品表面的下降溫度與時間關係，如圖 2.3.3.2 所示。由圖 2.3.3.2，我們可以了解加熱樣品關閉交流電源後 3 min內，樣品表面的溫度即可迅速下降至 150°C 附近，大約再經過 30 min至 50 min的冷卻，樣品表面的溫度即可回復至室溫附近。

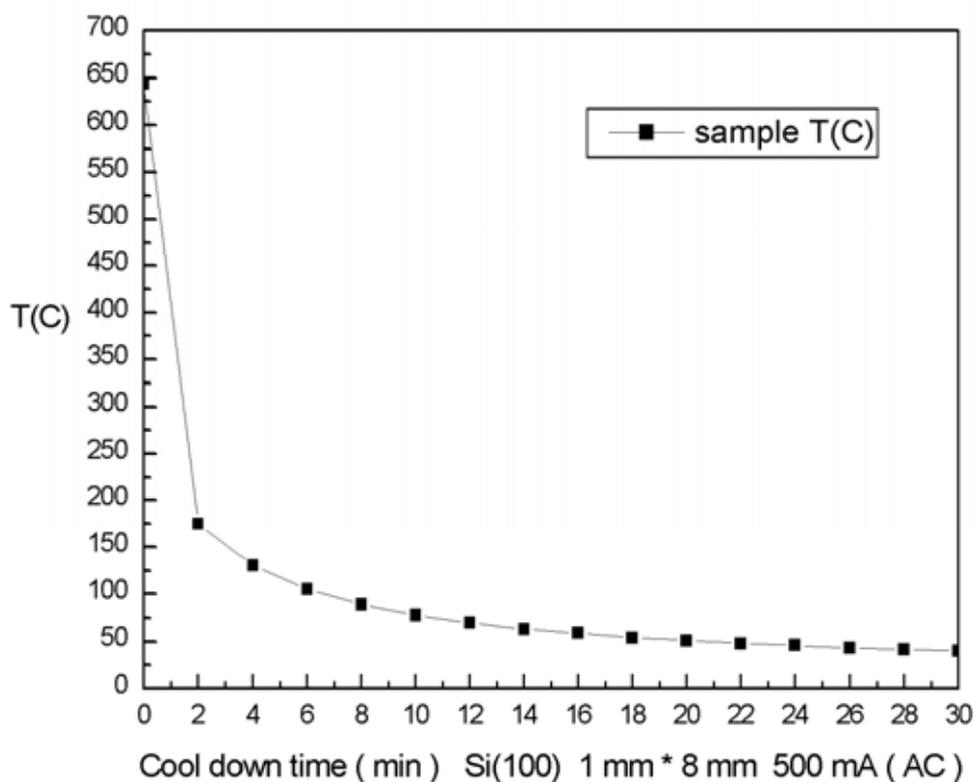


圖 2.3.3.2 樣品冷卻溫度與時間關係圖

2.4 實驗曝氣方法

本實驗中，真空腔系統內部的基本氣壓維持在 5×10^{-10} torr 附近，首先我們在乾淨的 Si(100)-2×1 表面上飽和吸附 H₂ 氣體，所用的方法為曝氣 H₂ 氣體，使得真空腔系統內部壓力維持在 1×10^{-7} torr 持續 12 分鐘，並同時加熱樣品 25 mA (DC)，溫度約到達 500K 及在距離樣品表面 4~5 cm 的位置放置一加熱到 1800 K 的燈絲 (Filament)， $I_{\text{filament}} = 2.4$ A (DC)、 $V_{\text{filament}} = 9$ 伏特、功率約為 20 瓦特 (Watt)，此時即可將氣瓶內的 H₂ 氣體釋放出來。此 Filament 的功用是為了要裂解 H₂ 分子，使得 H₂ 分子被裂解成 H 原子，吸附在乾淨的 Si(100)-2×1 表面上的 Dangling bonds。曝氣的氣壓及時間分別為 1×10^{-7} torr 及 12 min.，可表示為 72 L (1 Langmuir = 1×10^{-6} torr · s)。完成曝氣後的樣品表面，每個 Si 原子上面都接了一個 H 原子，其覆蓋率就可稱為 1 ML (monolayer)。單獨就每一個 Si 原子上的 H 原子而言，可稱為 monohydride。

曝氣 H₂ 氣體後，我們等待真空腔系統內部的基本氣壓回復至 5×10^{-10} torr 附近，我們以外加電流的方式來加熱樣品，在樣品兩端通以電流，使得 Si(100)-2×1 : H 表面上的 H 原子重新結合成 H₂ 分子熱脫附，如此樣品表面上即有部份未鍵結的 Dangling bonds，接著我們再使 Si(100)-2×1 : H 表面飽和吸附 Cl₂ 氣體，所用的方法為曝氣 Cl₂ 氣體，使得真空腔系統內部壓力維持在 5×10^{-9} torr 持續 30 秒，此時不加熱樣品及燈絲 (Filament)，這時 Cl₂ 分子會裂解成 Cl 原子，吸附在 Si(100)-2×1 : H 表面上未與 H 原子鍵結的 Dangling bonds。此時曝氣的氣壓及時間分別為 5×10^{-9} torr 和 30 秒，可表示為 0.15 L (1 Langmuir = 1×10^{-6} torr · s)。完成曝氣 H₂ 氣體及 Cl₂ 氣體的樣品表面上，同時存在有 H 原子及 Cl 原子，我們即可研究它們的熱反應情形。最後本實驗亦直接曝氣 HCl 氣體於樣品表面上，使得樣品表面一開始即同時存在有 H 原子及 Cl 原子，實驗方法及步驟，與曝氣 Cl₂ 氣體方式相同，如此我們只須曝氣一次，即可同時在 Si(100)-2×1 表面上得到比例約為 1 : 1 之 H 原子與 Cl 原子。

2.5 探針脫附的實驗方法

在做針脫附實驗時，所使用的樣品是由Si(100)-2×1 上曝滿 1 ML的氫原子。之後將偏壓加到STM上，使 $V_{tip} = -6 \sim -8$ volt、改變回饋電流和掃描速度，即可使得Si、H之間的鍵結，受到外來電子能量而遭受到破壞，此時氫原子會結合成氫分子而脫附。

就 Tucker 等人 [12] 的研究表示，針脫附時的線寬 (linewidth) 與 sample bias 是成正比的，如圖 2.5.1 所示。當回饋電流設為 0.1 nA 時，所加的

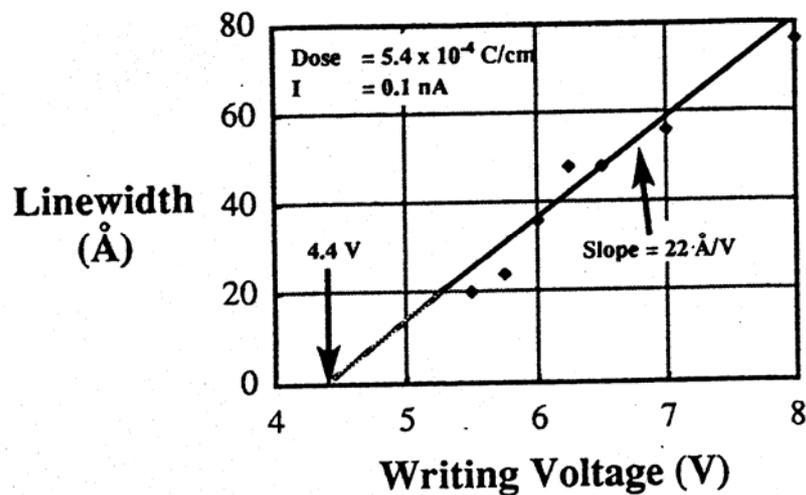


圖 2.5.1 sample bias 與 linewidth 的關係圖[12]

偏壓從 $V_{tip} = -5.5$ volt $\sim V_{tip} = -8$ volt，線寬就會有 20 Å \sim 80 Å 的線性變化。

在本實驗所使用的，是實驗軟體中的 ”nanostructure” 功能，將我們所需探針的移動位置、速度、偏壓和穿隧電流輸入程式中，當我們找到所需區域，只需執行該程式，即可得到我們要的圖像，如圖 2.5.2(a)。在實驗時，我們所用的參數是 $V_{sample} = 7$ volt、 $I_{feedback} = 0.1$ nA、掃描速度為 30 nm/sec (此速度為可設定的最小值)。

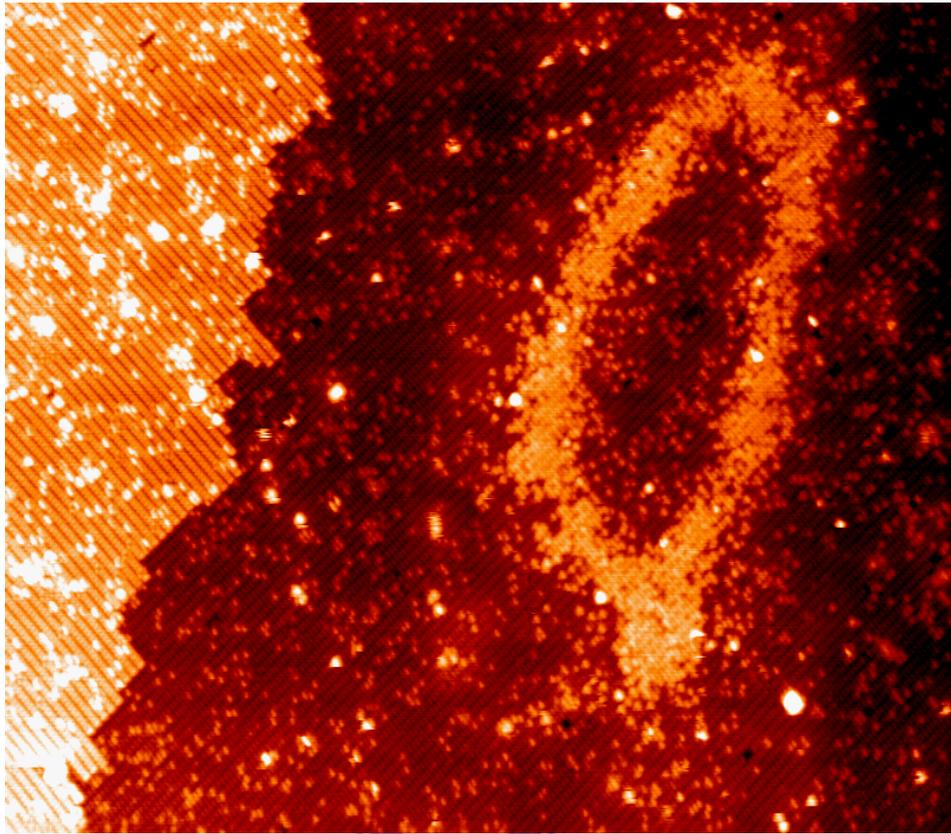


圖 2.5.2(a) 在 $80 \times 70 \text{ nm}^2$ 針脫附時， $V_{\text{sample}} = 7 \text{ volt}$ 、 $I_{\text{feedback}} = 0.1 \text{ nA}$ 、掃描速度為 30 nm/sec. ，取圖時 $V_{\text{sample}} = -2.463 \text{ volt}$ 、 $I_{\text{feedback}} = 0.265 \text{ nA}$

0.57, 0.92, 2,30

0.64, 0.92,3

0.51, 0.89, 2, 30

0.71, 0.89, 3

0.48, 0.86, 2, 30

0.7, 0.86, 3

0.47, 0.83, 2, 30

0.68, 0.83, 3

圖 2.5.2(b) nanostructure”程式所畫出圖 2.5.2(a)的部份參數

在此詳細介紹針脫附的實驗方法，如圖 2.5.2(a)是利用針脫附將特定區域內的氫原子脫附掉，而形成的”台灣”。在圖 2.5.2 (b)中，是 “nanostructure”程式所畫出圖 2.5.2(a)的部份參數。

圖 2.5.2 (b) ，是控制針脫附的參數。首先，我們先定義座標；以圖 2.5.2 (a) 為例，橫軸為總長度為 1 的X向量；縱軸為總長度為 1 的Y向量。而圖 2.5.2 (b) 中，每一組的參數有 3~4 個，由左到右分別是X座標、Y座標、事件(event) 以及掃描速度。在此event有兩個，分別是：event 2 “set_V, 7 set_i0, 0.1” ； event 3 “reset_V reset_i0”。在此的意思是，當event 2 時， V_{sample} 會變成 +7 volt、 I_{feedback} 會變成 0.1 nA；而當event 3 時， V_{sample} 、 I_{feedback} 會變回之前掃描時的原始參數。如圖 2.5.2 (b)的第一排”0.57, 0.92, 2, 30”，就是指示tip移動到座標 (0.57, 0.92)，之後開始執行event 2，也就是開始針脫附，以 30 nm/sec的速度移動到下一點 (0.64, 0.92)，如圖 2.5.2(b)的第二排 ”0.64, 0.92, 3”，到達 (0.64, 0.92)時，就執行event 3，也就是停止針脫附。如此一來，針跟著參數一步步的往下而動作。直到參數的最下面時，這時”台灣”就已經完成了。

在針脫附實驗時，對於針品質的要求是很嚴苛的。針處理的不夠乾淨時，很容易會在樣品表面產生大 bump，而且 STM 的偏壓越大時，此問題會越嚴重。所以在針放入 chamber 前，我們會將針先放在 transport 中，並加溫 transport 到 190°C 約 12 小時，使 tip 表面的雜質熱脫附掉。如果在實驗時樣品表面還是會產生 bump 的話，我們通常會將偏壓加到 -8 volt 持續幾秒。之後做針脫附實驗時，偏壓最大只調到 -7 volt 就好。一般而言，sample 表面產生 bump 的情況都會有所好轉。

第三章 實驗數據分析討論

3.1 Cl₂氣體分子在孤立的Dangling Bond上的動力學機制

3.1.1 氫氣分子在熱脫附的孤立 Dangling Bond 的反應

爲了研究Cl₂氣體分子在懸鍵的吸附的運動學物理機制，所以我們藉由熱脫附的方法產生孤立的懸鍵，然而熱脫附的物理脫附機制是隨機、且兩相臨熱脫附而產生成對的懸鍵，但因Si(100)-(2×1)表面其他沒有脫附的氫原子，將會創造 active sites，讓氫分子產生分裂而吸附上去，形成孤立的懸鍵，如圖 3.1 所示，此現象在Biedermann *et al.* [4] 的文獻上，有明確的指出和探討。隨後我們在樣品上曝上Cl₂氣體分子，看他的吸附狀況和現象，如圖 3.2 所示。

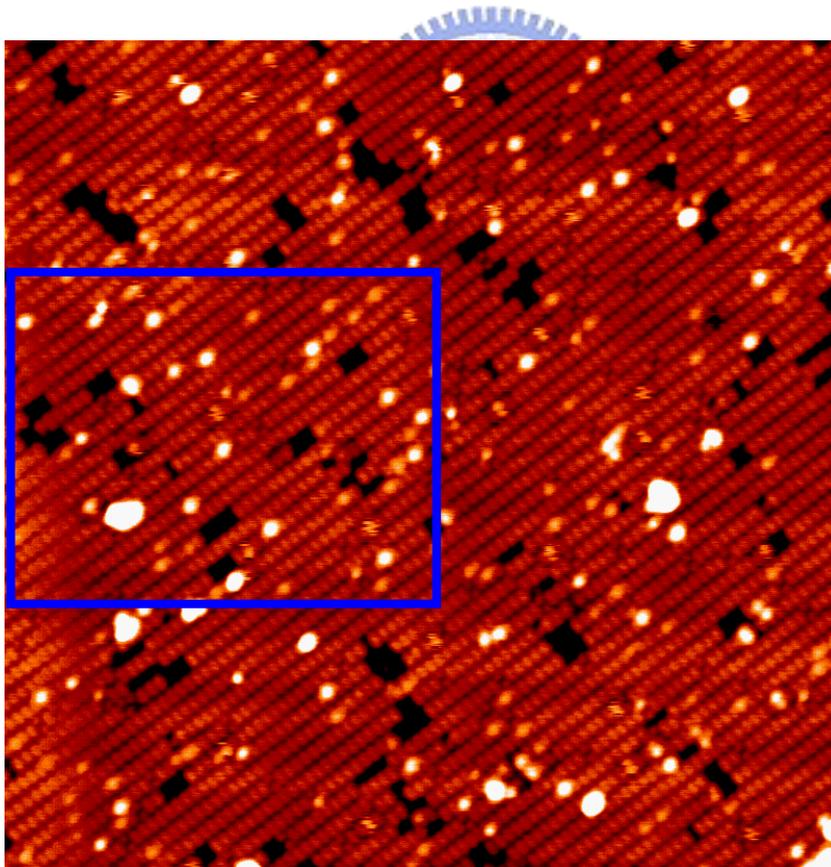


圖 3.1 將曝滿 H 的 Si(100)-2×1 樣品，加熱 740K 電流(150mA)，持續 40 秒，取圖的區域爲 30 × 30 nm²，圖中亮點爲懸鍵，STM的偏壓和回饋電流分別爲 $V_{\text{sample}} = -2.8\text{V}$ 、 $I_{\text{feedback}} = 0.28\text{nA}$

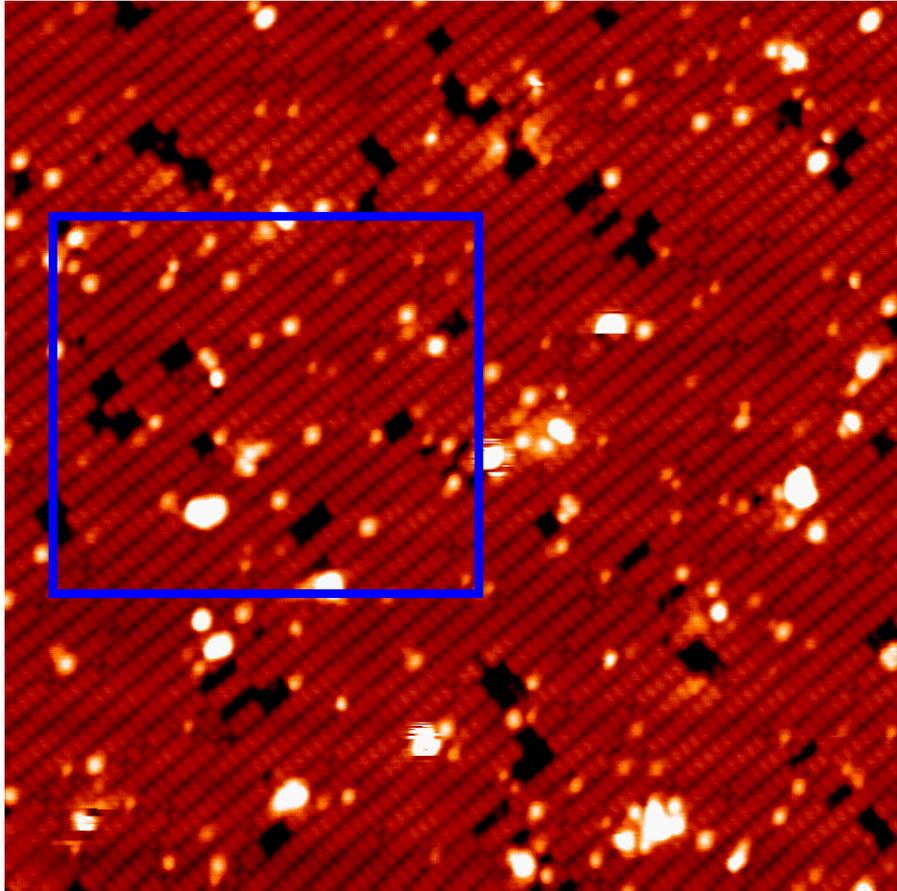


圖 3.2 11.52 L Cl on Si(100)-2x1 : H，圖中亮點為 Cl 原子，取圖的區域為 $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ，STM的偏壓和回饋電流分別為 $V_{\text{sample}} = -2.8 \text{ V}$ 、 $I_{\text{feedback}} = 0.28 \text{ nA}$

然而爲了分析Cl₂氣體分子在懸鍵的吸附位子的變化情況，我們分別對它做了統計，圖 3.1 和圖 3.2 框框的地方分別是圖 3.1(a)和圖 3.2(a)的一個小區域圖形，且由他來解釋我們分析的方式。

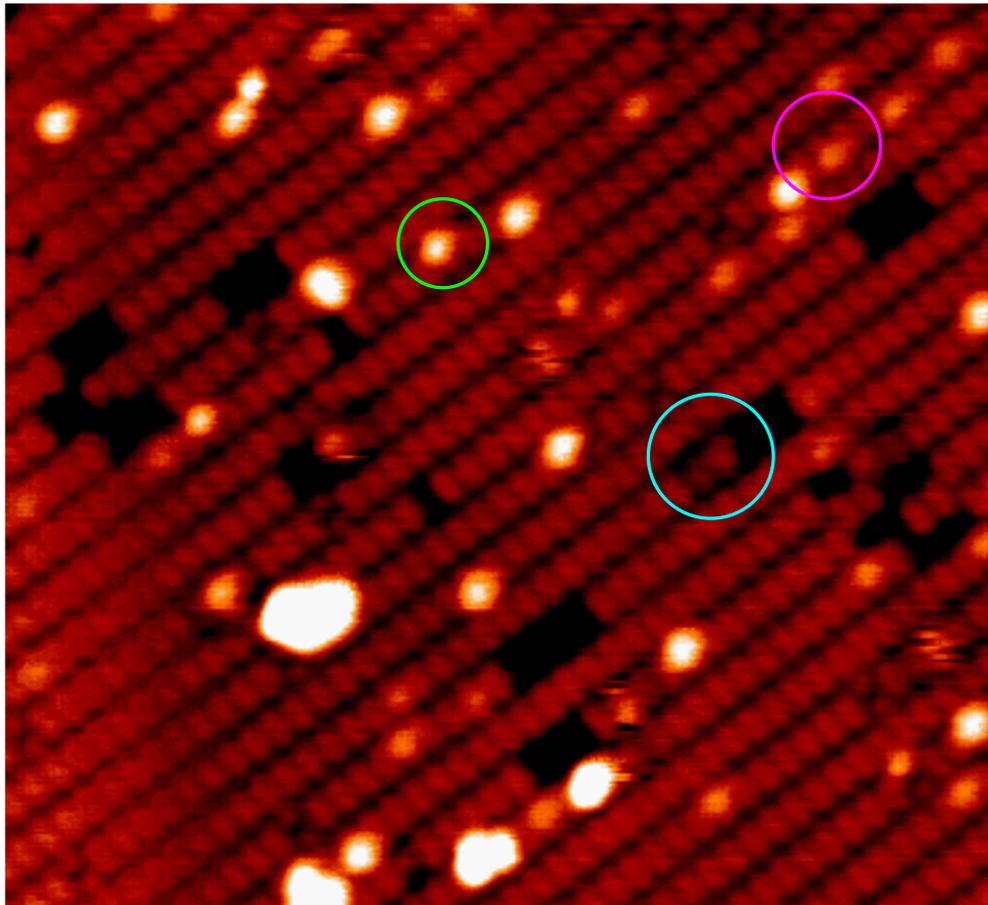


圖 3.1(a) 爲圖 3.1 藍色框框的一個區域圖形，取圖的區域爲 14×14 nm²，圖中亮點爲懸鍵，STM的偏壓和回饋電流分別爲 $V_{\text{sample}} = -2.8\text{V}$ 、 $I_{\text{feedback}} = 0.28\text{nA}$

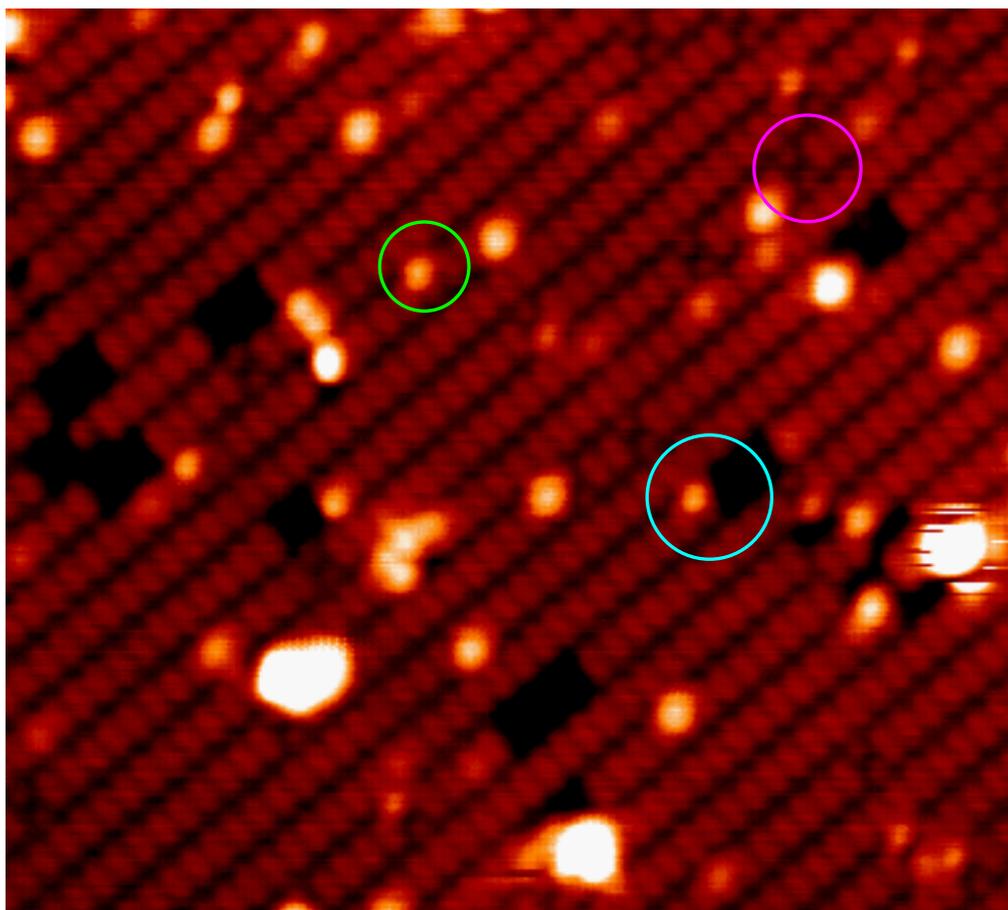


圖 3.2(a) 為圖 3.2 藍色框框的一個區域圖形，取圖的區域為 $14 \times 14 \text{ nm}^2$ ，圖中亮點為 Cl 原子，STM 的偏壓和回饋電流分別為 $V_{\text{sample}} = -2.8 \text{ V}$ 、 $I_{\text{feedback}} = 0.28 \text{ nA}$

由圖 3.2(a)和圖 3.1(a)可以很清楚的看到變化，綠色的圈圈表示孤立的懸鍵變成氯、粉紅的圈圈表示孤立的懸鍵變成氫、淺藍色的圈圈表示氫變成氯，以此類推，我們分別對圖 3.1 和圖 3.2 做統計，其結果為 3.3 的表格所示。但在分析的過程中，我們也發現孤立的懸鍵分別會跟相同 Dimer row 和鄰近 Dimer row，產生置換的現象，如圖 3.4(a)(b)的示意圖，其原因是當 Cl_2 氣體分子看到孤立的懸鍵時，會造成電子雲的轉移，使得一顆氯原子吸附在孤立的懸鍵的位子上，但因吸附的過程中，Cl 原子還有足夠的能量，會跟相同 Dimer row 和鄰近 Dimer row 產生置換的物理現象。所以我們在統計計算時，也把這個機制歸類成孤立的懸鍵變成 Cl 的現象。

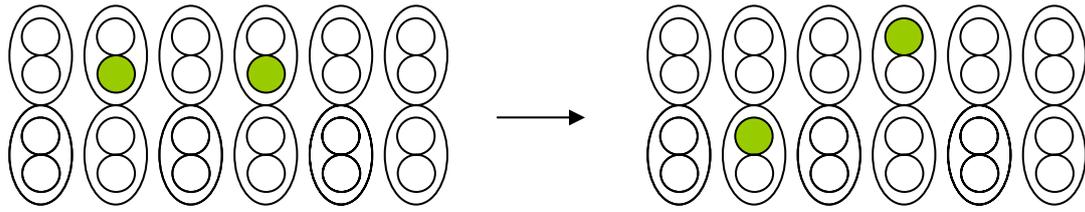


圖 3.4(a) Cl 原子順著相同 Dimer rows 方向，做垂直交換移動示意圖。

(綠色圈為 Cl 原子，白色圈為 H 原子)

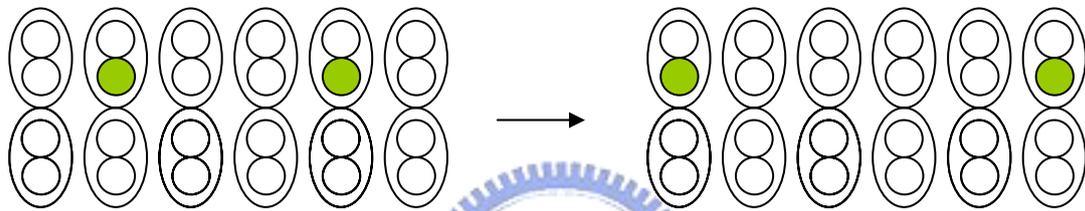


圖 3.4(b) Cl 原子順著鄰近 Dimer rows 方向，做平行交換移動示意圖。

(綠色圈為 Cl 原子，白色圈為 H 原子)

	個數
Single DB \rightarrow Cl	109
Single DB \rightarrow H	35
H \rightarrow Cl	43
同 row 和不 row 置換	15
Total DB	144
Single DB 變成氯的機率	$124/144 = 86\%$

圖 3.3 為對圖 3.1 和圖 3.2 所做的個數變化的統計表

由圖表 3.3 很清楚的看到 Cl_2 氣體分子看到孤立的懸鍵，就會以 Cl 原子的形式吸附，另一顆 Cl 原子就去找尋可以吸附的孤立的懸鍵的位子。在此我們也找到了 Si-Cl 的鍵結能為 4eV、Cl-Cl 的鍵結能 1.4eV、Si-H 的鍵結能為 3.5eV，因此我們可以了解到 Si-Cl 的鍵結是比較穩定的形式。藉此我們也可以從圖表 3.3 看到 Cl_2 氣體分子在孤立的懸鍵上的吸附機制是以原子的形式。另外我們也分別取了幾張的數據如圖示 3.5 和圖 3.7 跟曝氯的結果如圖 3.6 和圖 3.8 所示，並且我們也對他們做了統計計算如圖表 3.9 和圖表 3.10，看他的吸附狀況，其實驗結果也和圖表 3.3 呈現相同的機制。

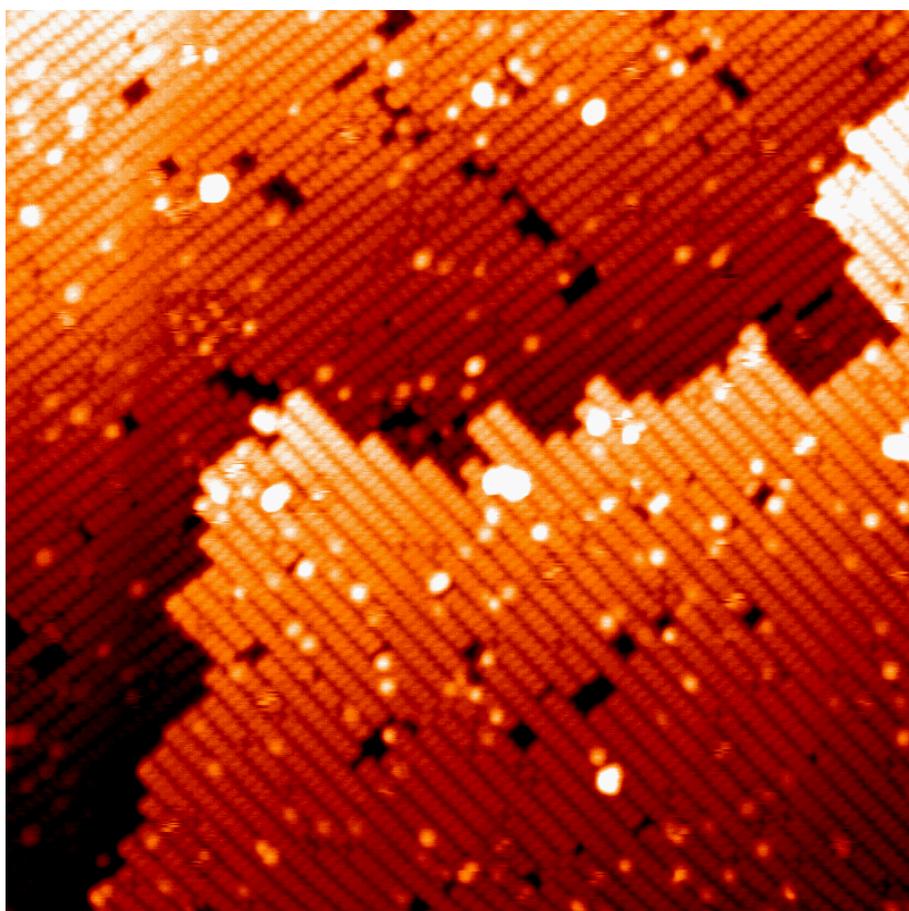


圖 3.5 將曝滿 H 的 Si(100)-2x1 樣品，加熱 740K 電流(150mA)，持續 40 秒，取圖的區域為 $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ，圖中亮點為懸鍵，STM 的偏壓和回饋電流分別為 $V_{\text{sample}} = -2.8 \text{ V}$ 、 $I_{\text{feedback}} = 0.28 \text{ nA}$

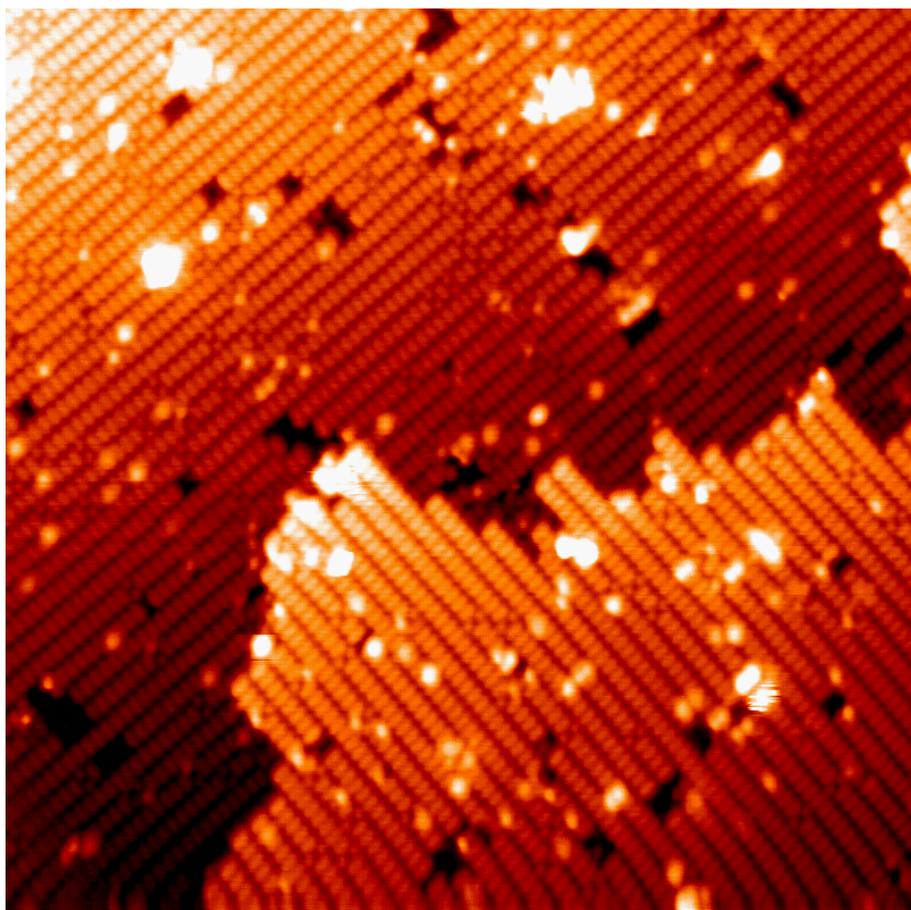


圖 3.6 11.52 L Cl on Si(100)-2x1 : H，圖中亮點為 Cl 原子，取圖的區域為 $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ，STM 的偏壓和回饋電流分別為 $V_{\text{sample}} = -2.8 \text{ V}$ 、

$$I_{\text{feedback}} = 0.28 \text{ nA}$$

。

	個數
Single DB \rightarrow Cl	103
Single DB \rightarrow H	42
H \rightarrow Cl	43
同 row 和不 row 置換	14
Total DB	145
Single DB 變成氫的機率	$117/145 = 80\%$

圖表 3.9 為對圖 3.5 和圖 3.6 所做的個數變化的統計表

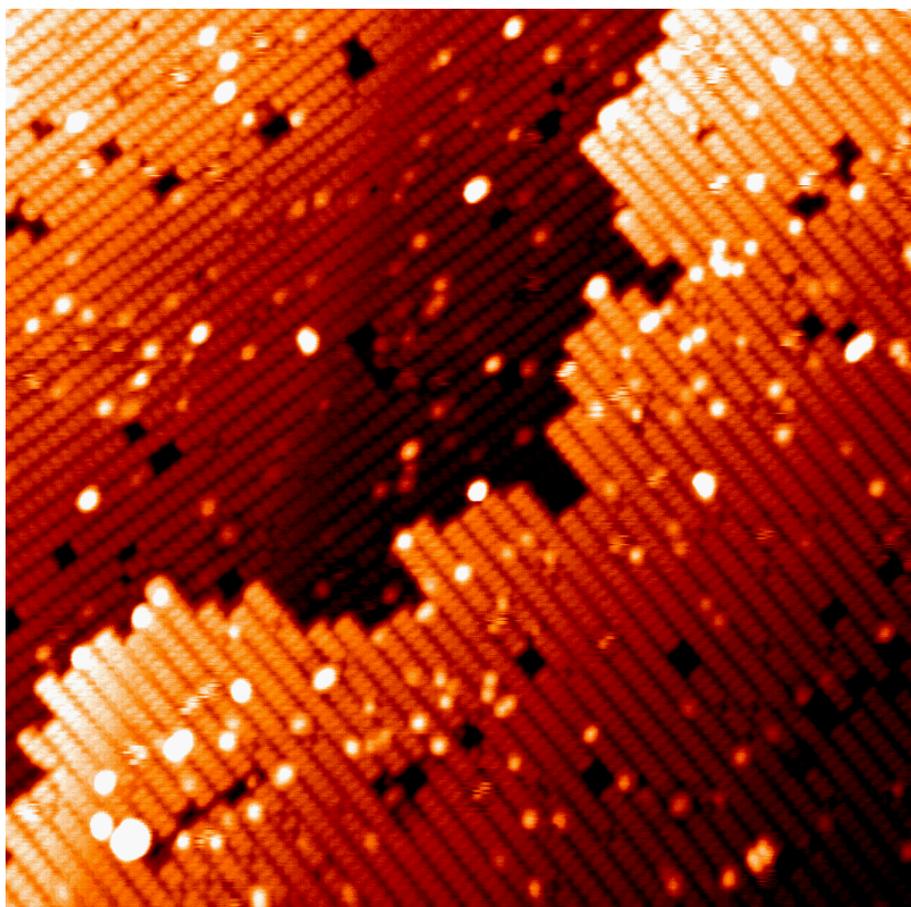


圖 3.7 將曝滿 H 的 Si(100)-2x1 樣品，加熱 740K 電流(150mA)，持續 40 秒，取圖的區域為 $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ，圖中亮點為懸鍵，STM 的偏壓和回饋電流分別為 $V_{\text{sample}} = -2.8 \text{ V}$ 、 $I_{\text{feedback}} = 0.28 \text{ nA}$

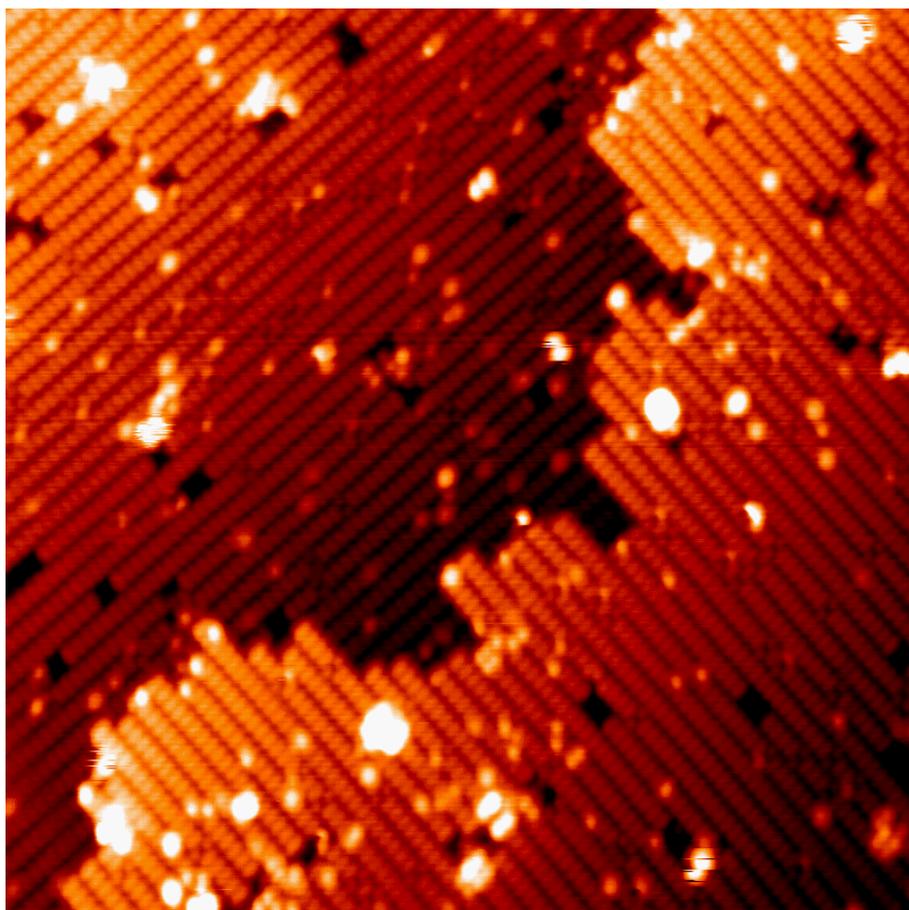


圖 3.8 11.52 L Cl on Si(100)-2x1 : H，圖中亮點為 Cl 原子，取圖的區域為 $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ，STM的偏壓和回饋電流分別為 $V_{\text{sample}} = -2.8\text{V}$ 、

$$I_{\text{feedback}} = 0.28\text{nA}$$

。

	個數
Single DB → Cl	122
Single DB → H	34
H → Cl	62
同 row 和不 row 置換	17
Total DB	156
Single DB 變成氯的機率	$139/156 = 89\%$

圖表 3.10 為對圖 3.7 和圖 3.8 所做的個數變化的統計表

3.1.2 氯氣分子在控制曝氫量的孤立 Dangling Bond 的反應

在 3.1.1 小節中，我們分析及討論了，使用熱脫附的方式，而曝上Cl₂氣體分子於孤立的懸鍵上的動力學機制，此小節我們將控制曝氫的實驗方式，來產生孤立的懸鍵，如圖 3.11 及圖 3.12 和圖 3.13 所示。在曝上Cl₂氣體分子，以了解Cl₂氣體分子的吸附情形，如圖 3.14 及圖 3.15 和圖 3.16 所示。然而我們也分別對他們做統計上的分析，如同 3.1.1 小節中所禪訴的方法，其表格如 3.17 及表 3.18 和表 3.19 所示。

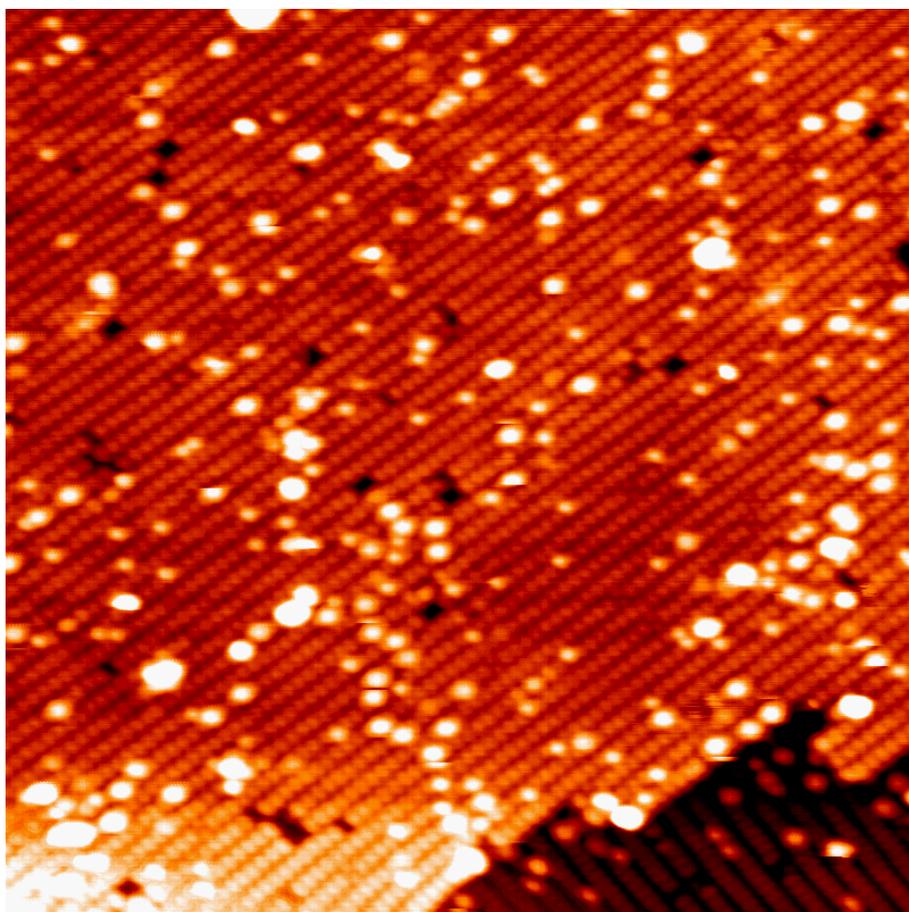


圖 3.11 27 L H on Si(100)-2x1，圖中亮點為懸鍵，取圖的區域為 $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ，STM的偏壓和回饋電流分別為 $V_{\text{sample}} = -2.2 \text{ V}$ 、

$$I_{\text{feedback}} = 0.2 \text{ nA}$$

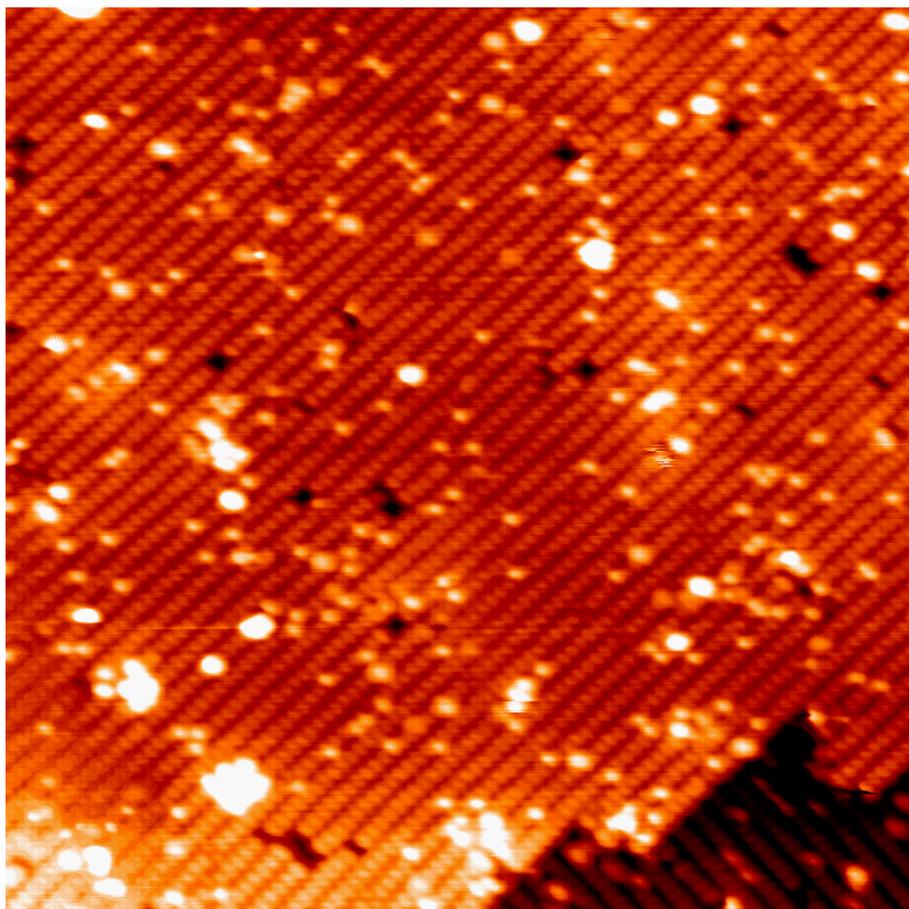


圖 3.14 11.52 L Cl on Si(100)-2x1 : H，圖中亮點為 Cl 原子，取圖的區域為 $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ，STM的偏壓和回饋電流分別為 $V_{\text{sample}} = -2.2 \text{ V}$ 、

$$I_{\text{feedback}} = 0.2 \text{ nA}$$

	個數
Single DB → Cl	171
Single DB → H	26
H → Cl	19
同 row 和不 row 置換	9
Total DB	197
Single DB 變成氫的機率	$180/197 = 91\%$

圖表 3.17 為對圖 3.16 和圖 3.18 所做的個數變化的統計表。

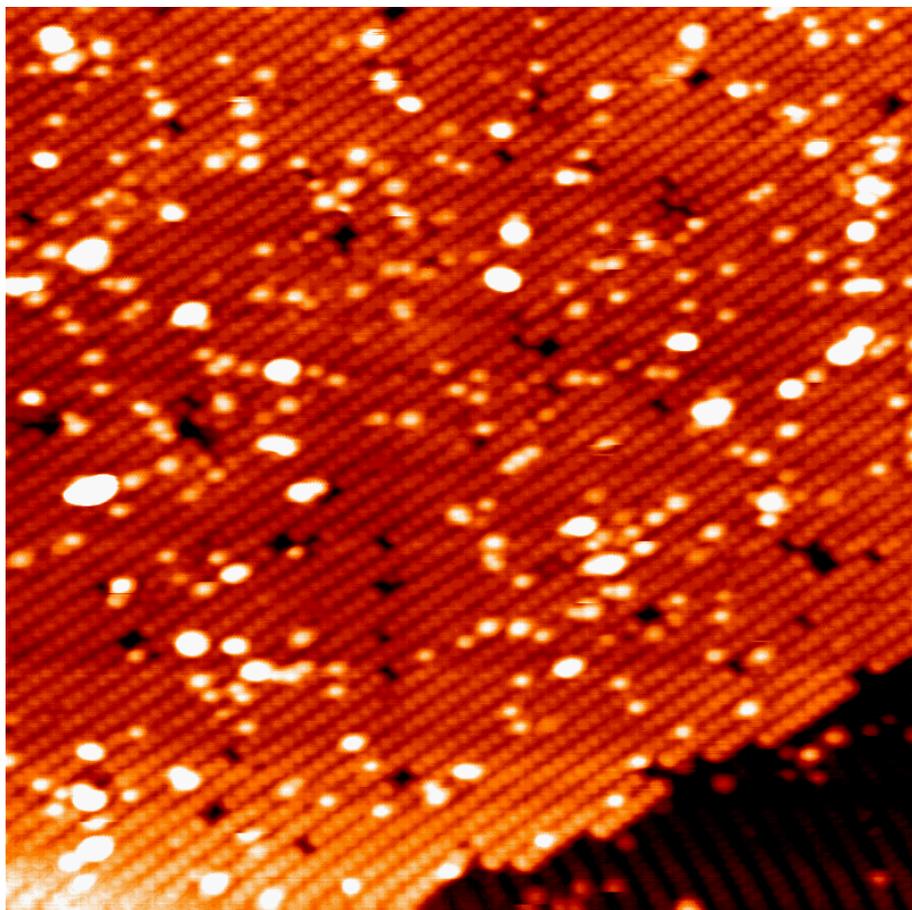


圖 3.12 27 L H on Si(100)-2x1，圖中亮點為懸鍵，取圖的區域為 $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ，STM的偏壓和回饋電流分別為 $V_{\text{sample}} = -2.2 \text{ V}$ 、 $I_{\text{feedback}} = 0.2 \text{ nA}$

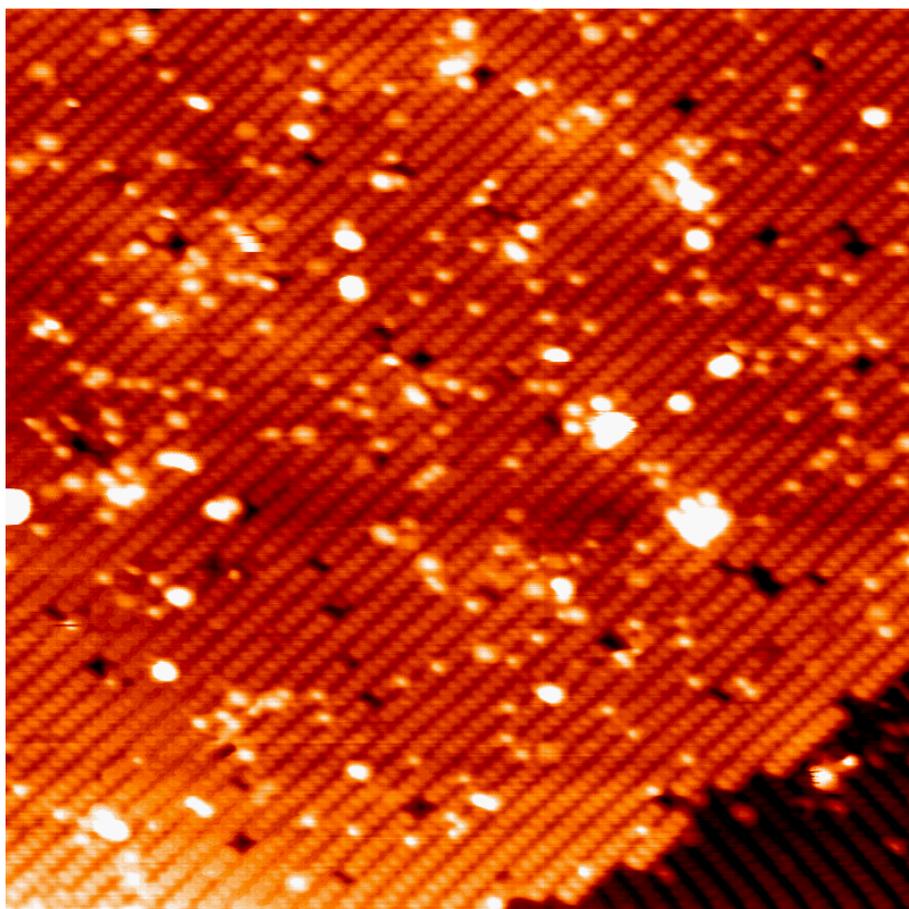


圖 3.15 11.52 L Cl on Si(100)-2x1 : H，圖中亮點為 Cl 原子，取圖的區域為 $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ，STM的偏壓和回饋電流分別為 $V_{\text{sample}} = -2.2 \text{ V}$ 、 $I_{\text{feedback}} = 0.2 \text{ nA}$

	個數
Single DB \rightarrow Cl	159
Single DB \rightarrow H	29
H \rightarrow Cl	30
同 row 和不 row 置換	7
Total DB	188
Single DB 變成氫的機率	$166/188=88\%$

圖表 3.18 為對圖 3.12 和圖 3.15 所做的個數變化的統計表。

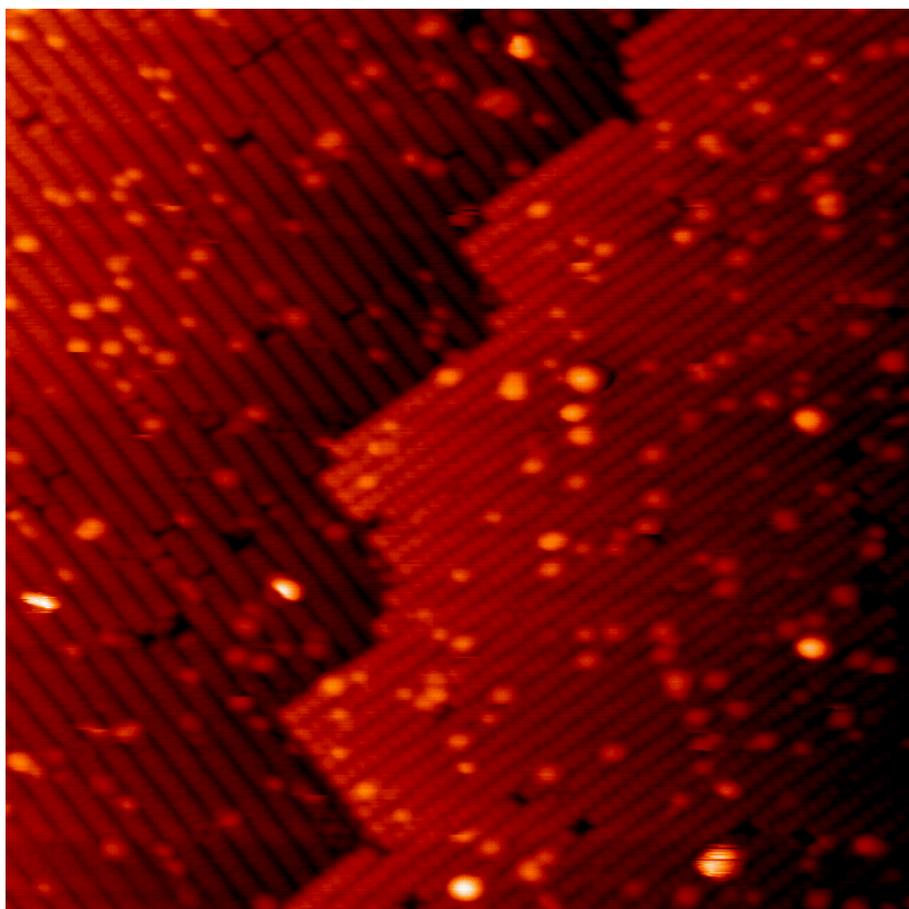


圖 3.13 27 L H on Si(100)-2x1，圖中亮點為懸鍵，取圖的區域為 $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ，STM的偏壓和回饋電流分別為 $V_{\text{sample}} = -2.2 \text{ V}$ 、 $I_{\text{feedback}} = 0.2 \text{ nA}$

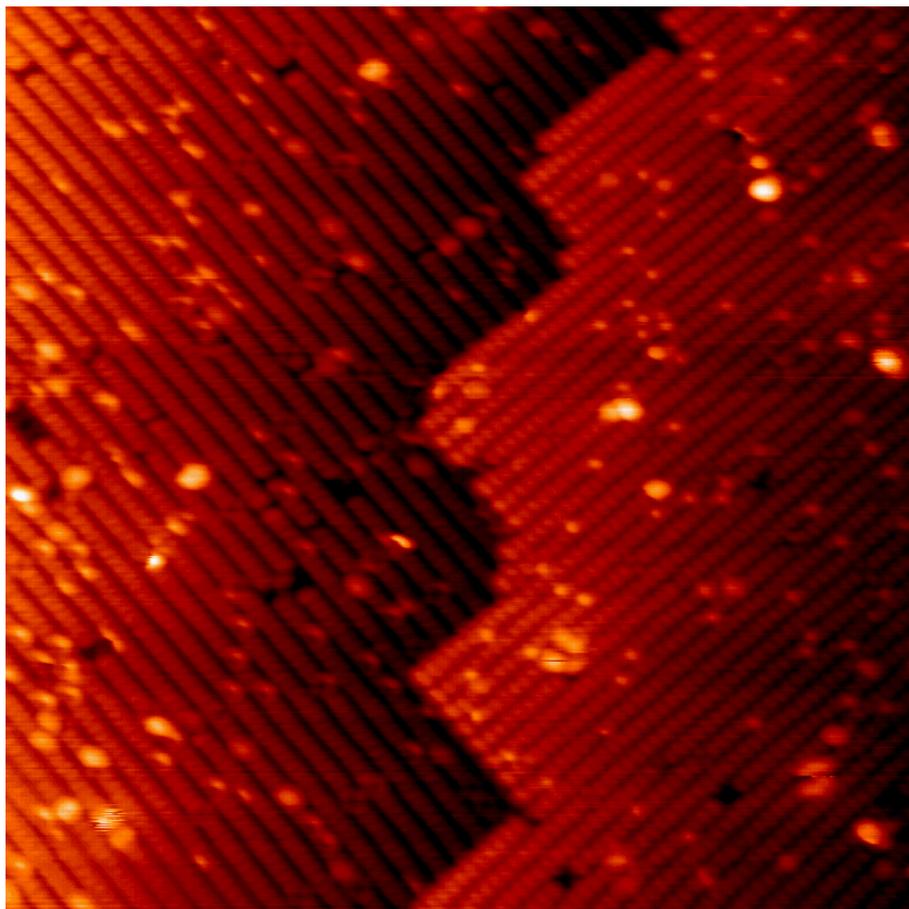


圖 3.16 11.52 L Cl on Si(100)-2x1 : H，圖中亮點為 Cl 原子，取圖的區域為 $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ，STM的偏壓和回饋電流分別為 $V_{\text{sample}} = -2.2 \text{ V}$ 、

$$I_{\text{feedback}} = 0.2 \text{ nA}$$

	個數
Single DB → Cl	90
Single DB → H	43
H → Cl	28
同 row 和不 row 置換	16
Total DB	133
Single DB 變成氬的機率	$106/133=79\%$

圖表 3.19 為對圖 3.12 和圖 3.15 所做的個數變化的統計表。

3.1.3 氯氣分子在探針脫附的孤立 Dangling Bond 的反應

此小節我們將使用探針脫附的方式，來產生孤立的懸鍵，如圖 3.20 所示。在曝上Cl₂氣體分子，以了解Cl₂氣體分子的吸附情形，如圖 3.21。然而我們也分別對他們做統計上的分析，如同 3.1.1 小節中所禪訴的方法，其表格如 3.22 所示。

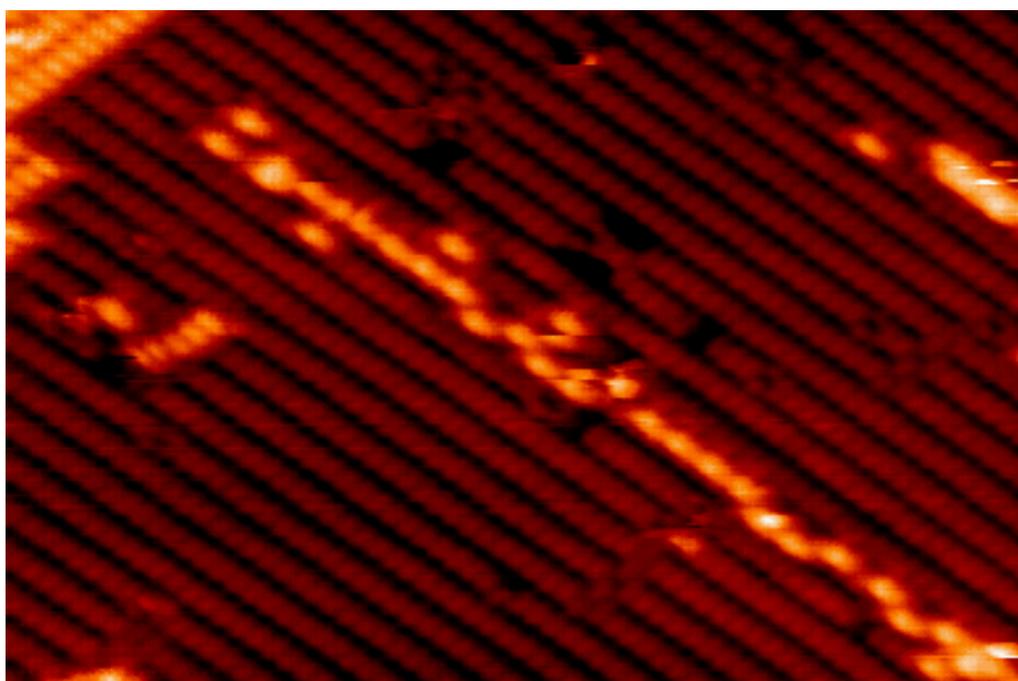


圖 3.20 室溫下探針脫附於 Si(100)-2×1:H 表面上，圖中亮點為成對的懸鍵，取圖的區域為 $18 \times 13 \text{ nm}^2$ ，STM的偏壓和回饋電流分別為 $V_{\text{sample}} = -1.82\text{V}$ 、 $I_{\text{feedback}} = 0.31\text{nA}$ 。

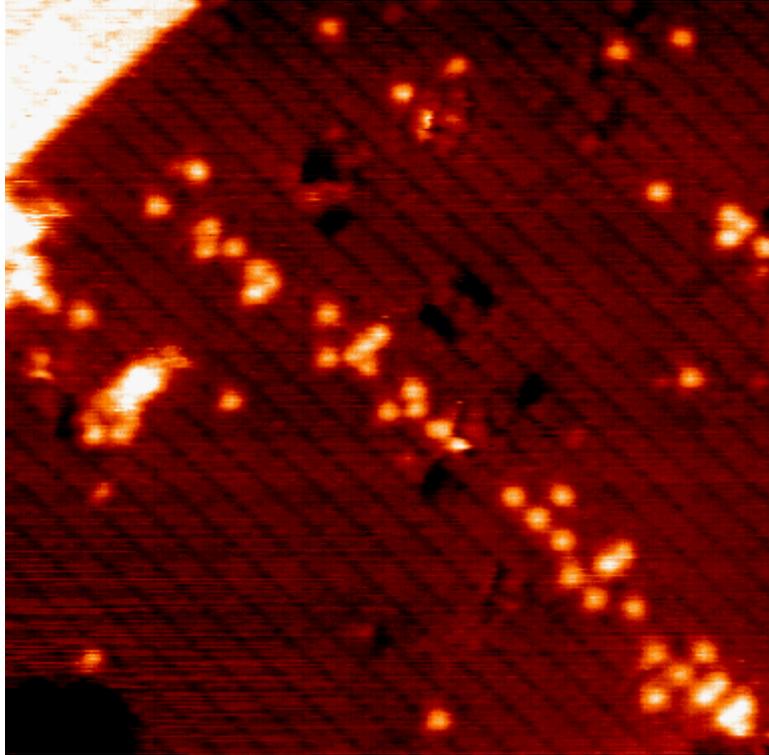


圖 3.21 11.52 L Cl on Si(100)-2×1 : H，圖中亮點為 Cl 原子，取圖的區域為 $17 \times 16 \text{ nm}^2$ ，STM的偏壓和回饋電流分別為 $V_{\text{sample}} = -1.82 \text{ V}$ 、 $I_{\text{feedback}} = 0.31 \text{ nA}$ 。

	個數
Single DB → Cl	19
Single DB → H	20
H → Cl	31
同 row 和不 row 置換	12
Total DB	39
Single DB 變成氯的機率	$31/39=79\%$

圖表 3.22 為對圖 3.20 和圖 3.21 所做的個數變化的統計表。

然而 3.1.2 小節、3.1.3 小節實驗結果和機制跟 3.1.1 小節討論的實驗結果相吻合，其孤立的懸鍵，碰到 Cl_2 氣體分子時，將會以 Cl 原子的方式吸附，形成穩定的狀態，所以我們可以明確的瞭解到 Cl_2 氣體分子在懸鍵上吸附的機制有氯原子的吸附方式。

第三章 實驗數據分析

3.2 Cl₂氣體分子在成對的Dangling Bond上的動力學機制

3.2.1 氯氣分子在成對的 Dangling Bond 的反應

在 3.1 節中，我們分析及討論了Cl₂氣體分子在孤立的懸鍵上的動力學機制，然而我們亦想了解Cl₂氣體分子在成對的懸鍵上的吸附情形，是否跟 3.1 節中探討的吸附狀況一樣，在dimer上的成對的懸鍵，經曝Cl₂氣體分子後，是呈現H-Cl的組合模式。即是以一顆Cl原子的吸附，而不是兩顆Cl原子的吸附情形。所以在此我們是使用針脫附的方式，來畫出我們要的成對的懸鍵，如圖 3.20、3.21、3.22 所示。

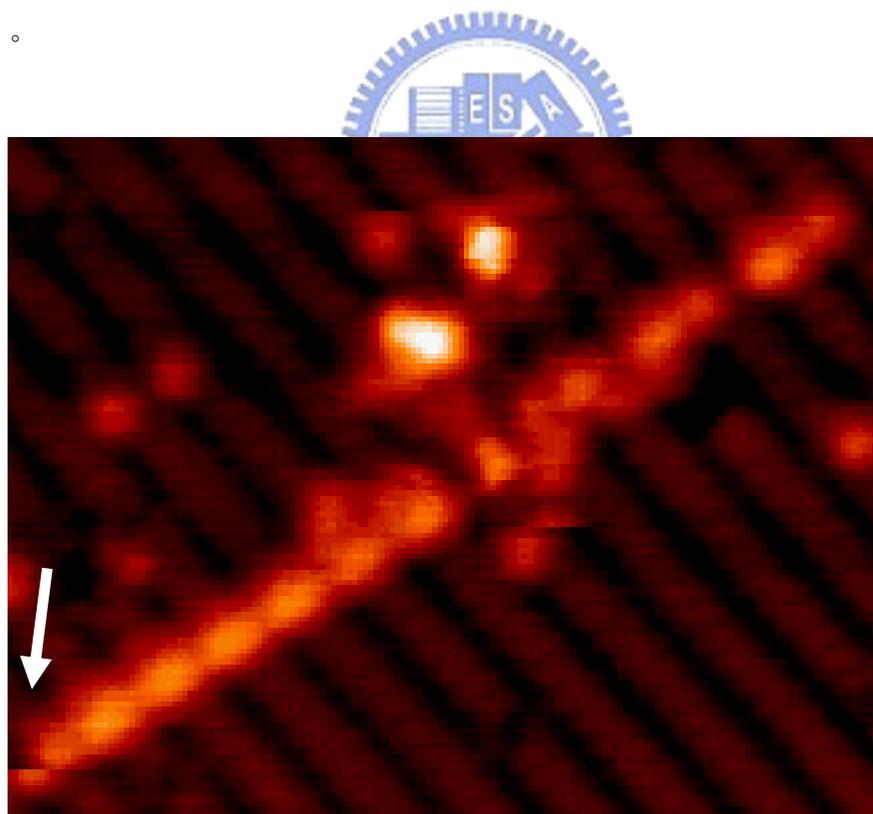


圖 3.20 室溫下針脫附於 Si(100)-2×1:H 表面上，圖中亮點為懸鍵，取圖的區域為 $11 \times 7 \text{ nm}^2$ ，STM的偏壓和回饋電流分別為 $V_{\text{sample}} = -2.4 \text{ V}$ 、

$$I_{\text{feedback}} = 0.31 \text{ nA}$$

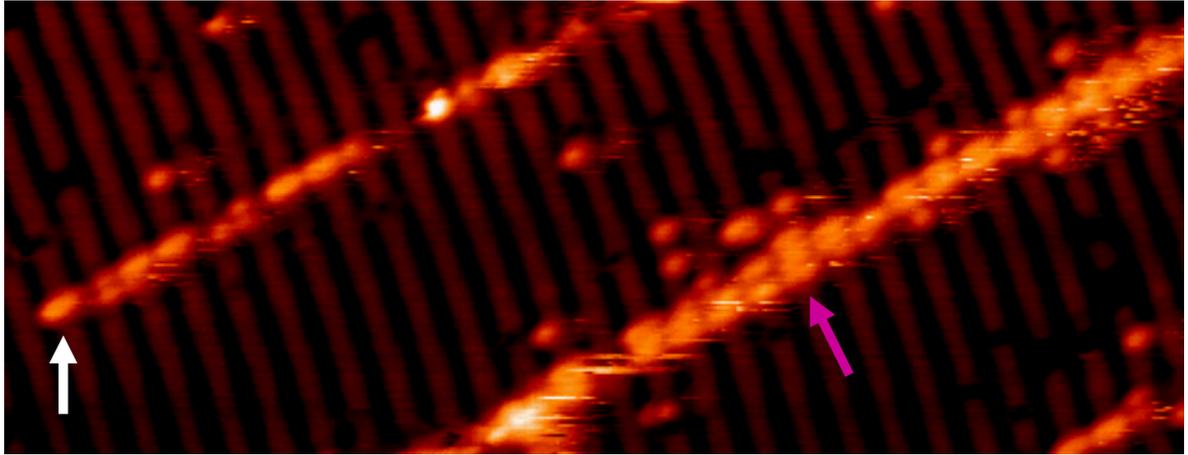


圖 3.21 室溫下針脫附於 Si(100)-2×1:H 表面上，圖中亮點為懸鍵，取圖的區域為 $27 \times 27 \text{ nm}^2$ ，STM的偏壓和回饋電流分別為 $V_{\text{sample}} = -1.82 \text{ V}$ 、 $I_{\text{feedback}} = 0.28 \text{ nA}$

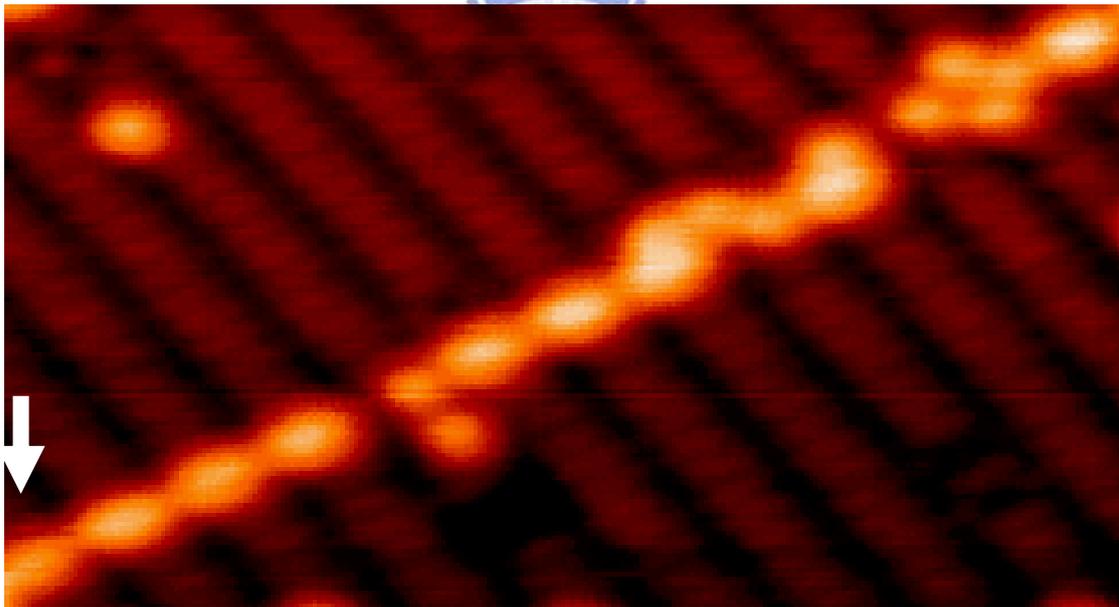


圖 3.22 室溫下針脫附於 Si(100)-2×1:H 表面上，圖中亮點為懸鍵，取圖的區域為 $9 \times 5 \text{ nm}^2$ ，STM的偏壓和回饋電流分別為 $V_{\text{sample}} = -1.82 \text{ V}$ 、 $I_{\text{feedback}} = 0.28 \text{ nA}$

其後在圖 3.20、圖 3.21 及圖 3.22 中，分別曝上 Cl_2 氣體分子，如圖 3.23、圖 3.24、圖 3.25 所示，並討論他們的化學吸附狀況。

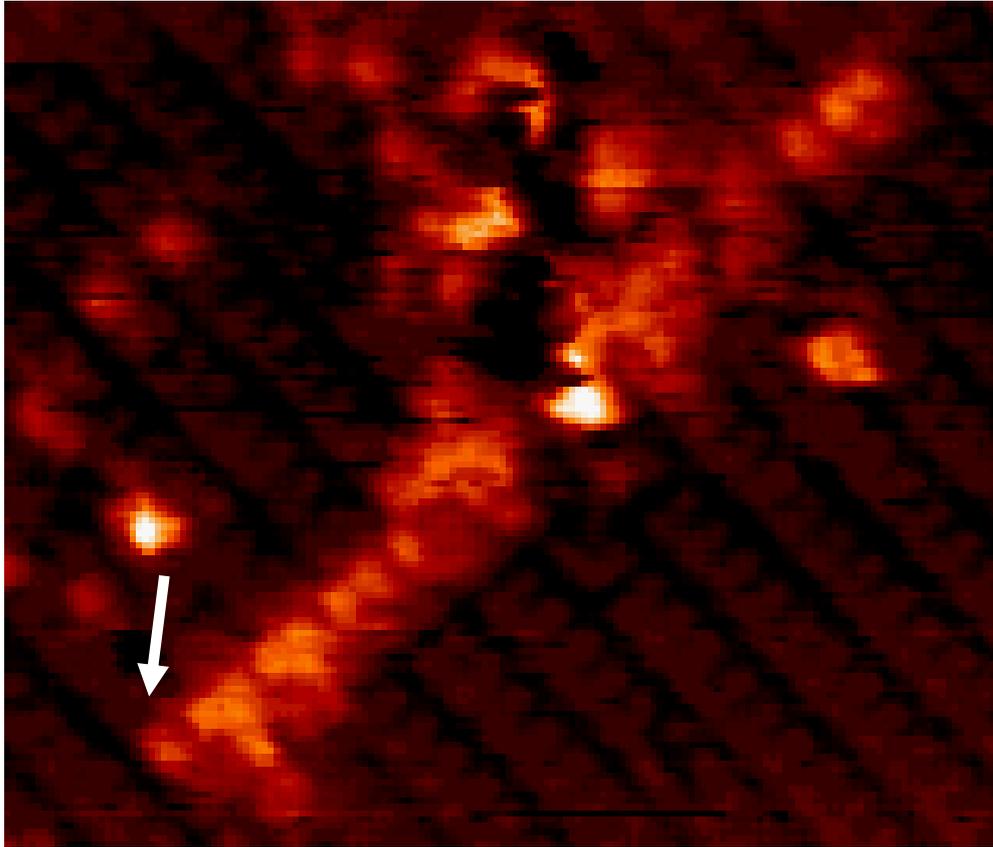
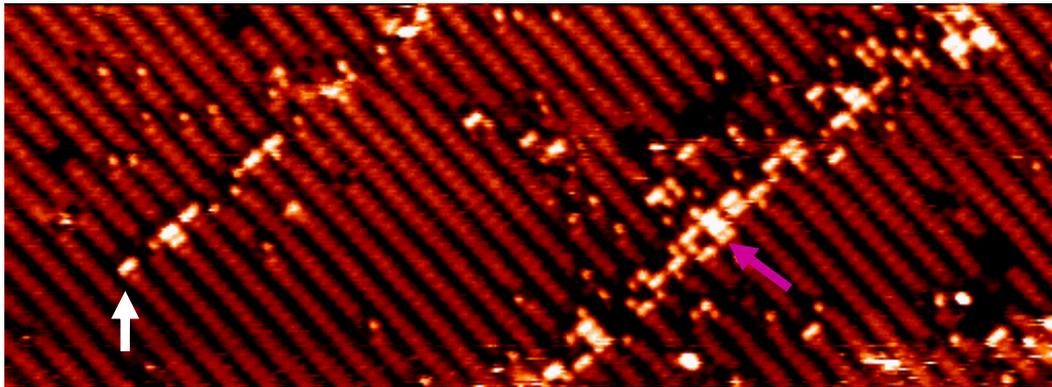


圖 3.23 11.52 L Cl on Si(100)-2x1 : H，圖中亮點為 Cl 原子，取圖的區域為 $7 \times 6 \text{ nm}^2$ ，STM的偏壓和回饋電流分別為 $V_{\text{sample}} = -2.4\text{V}$ 、 $I_{\text{feedback}} = 0.31\text{nA}$



圖

3.24 11.52 L Cl on Si(100)-2x1 : H，圖中亮點為 Cl 原子，取圖的區域為 $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ，STM的偏壓和回饋電流分別為 $V_{\text{sample}} = -1.82 \text{ V}$ 、 $I_{\text{feedback}} = 0.29 \text{ nA}$

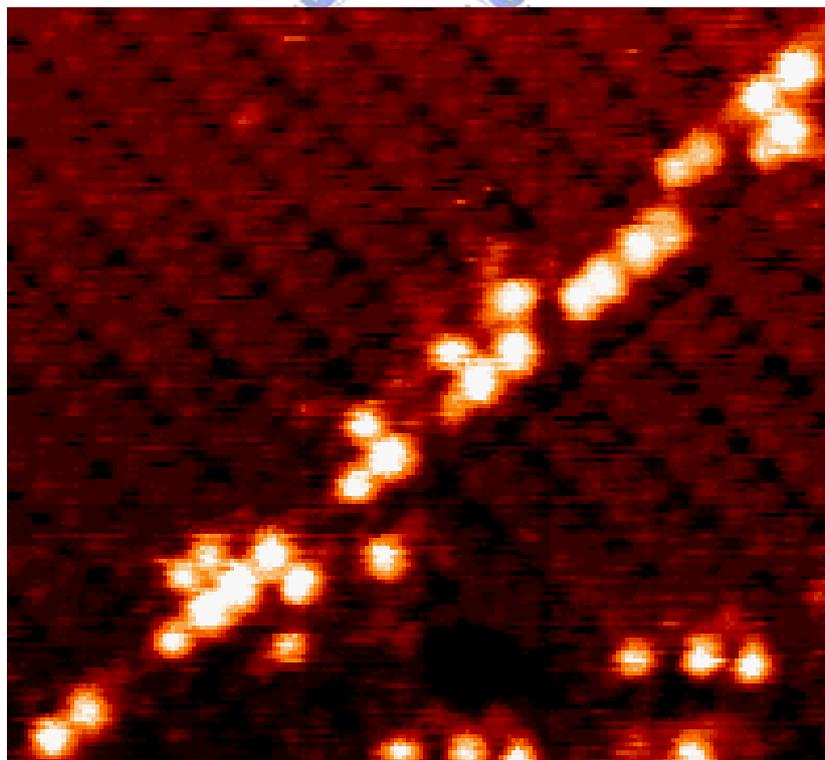


圖 3.25 11.52 L Cl on Si(100)-2x1 : H，圖中亮點為 Cl 原子，取圖的區域為 $8 \times 7 \text{ nm}^2$ ，STM的偏壓和回饋電流分別為 $V_{\text{sample}} = +1.82 \text{ V}$ 、 $I_{\text{feedback}} = 0.28 \text{ nA}$

圖 3.20、3.21、3.22 的大亮點是我們使用針脫附時，而產生的成對的懸鍵，然而當成對的懸鍵產生時，將會造成微弱的 π 鍵形成，且因懸鍵是屬於活性很大的鍵，所以當曝上 Cl_2 氣體分子時， Cl_2 氣體分子將會破壞 $\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$ 表面上微弱的 π 鍵，而不會分裂 Si 上的 dimer 進行吸附。因此對於 Cl_2 氣體分子而言，兩顆 Cl 原子吸附在成對的懸鍵的 dimer 上，將可減少 π 鍵的形成，是最穩定和能量最低的狀態。所以我們可以清楚的看到圖 3.20、3.21、3.22 所形成的成對的懸鍵，在經過曝 Cl_2 氣體分子的過程中，將是成對的吸附在成對的懸鍵上如圖 3.23、3.24、3.25 所示。所以、在此我們可以明確的指出， Cl_2 氣體分子在懸鍵上吸附的結構有兩種情況，其中一種是 H-Si-Si-Cl 的鍵結，來至於 3.1 節的介紹、另一種是 Cl-Si-Si-Cl 的鍵結，前者發生的原因是當 Cl_2 氣體分子看到孤立的懸鍵時，會造成電子雲的轉移，使得一顆氯原子吸附在孤立的懸鍵的位子上，另一個氯原子就在表面遊走，找尋可吸附的位子，後者是因外來的原子接近樣品表面時，將打斷成對懸鍵上的微弱 π 鍵形成 Cl-Si-Si-Cl 鍵結，因此可以在圖上明確的看到成對的 Cl 原子吸附在 Dimer 上。



3.2.2 Cl 吸附電子結構的變化

然而，有趣的Cl₂氣體分子的化學吸附所呈現的物理圖像，如圖 3.24、3.25 所示，我們可以很明確的看到，當兩顆Cl原子吸附形成Cl-Si-Si-Cl鍵結時，STM在正sample bias時dimer上的兩顆Cl原子將產生分離、負sample bias時dimer上的兩顆Cl原子將在一起的，不同吸附情況。而這是因Cl吸附於懸鍵上，將造成電子結構的改變，使得STM上的圖像產生變化。

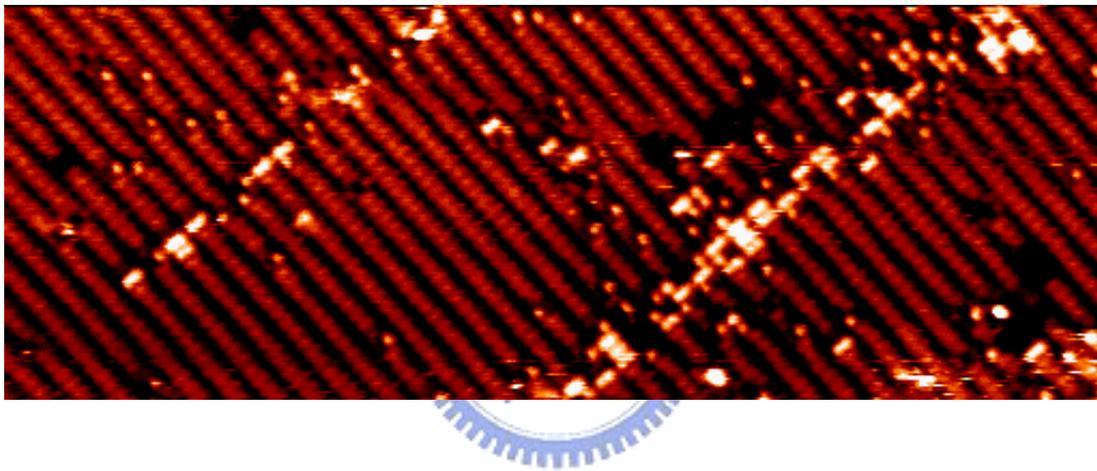


圖 3.24 11.52 L Cl on Si(100)-2x1 : H，圖中亮點為 Cl 原子，取圖的區域為 $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ，STM的偏壓和回饋電流分別為 $V_{\text{sample}} = -1.82 \text{ V}$ 、 $I_{\text{feedback}} = 0.29 \text{ nA}$

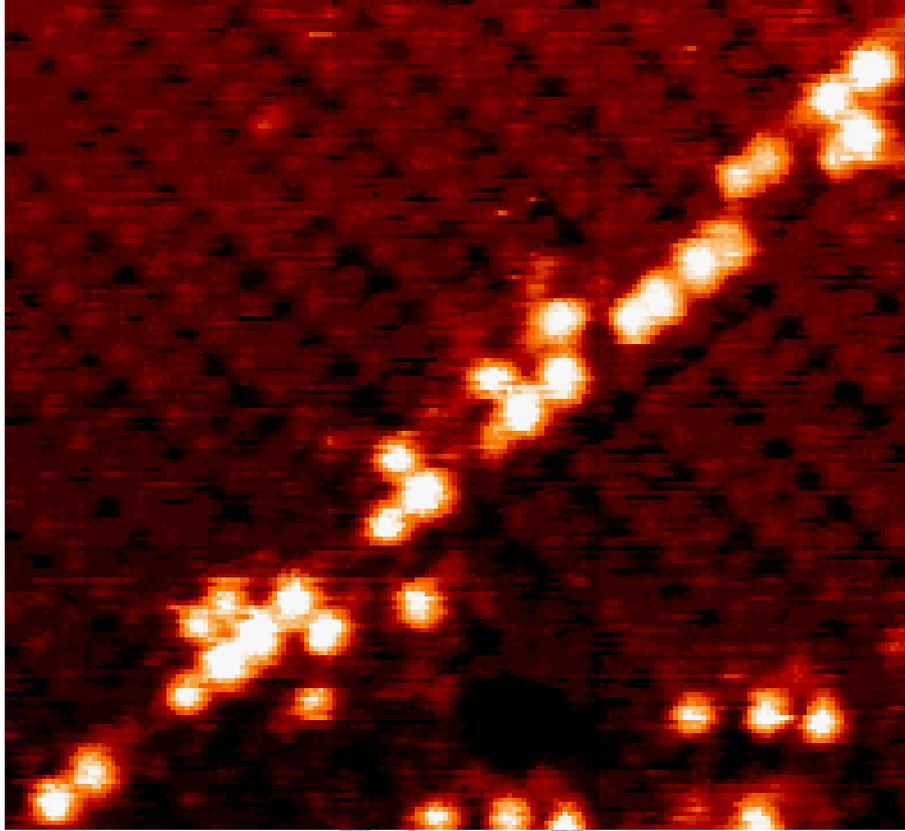


圖 3.25 11.52 L Cl on Si(100)-2x1:H，圖中亮點為 Cl 原子，取圖的區域為 $8 \times 7 \text{nm}^2$ ，STM的偏壓和回饋電流分別為 $V_{\text{sample}} = +1.82 \text{V}$ 、 $I_{\text{feedback}} = 0.28 \text{nA}$

在此，我們用圖 3.26 Si dimer的能階圖來解釋圖 3.24 和圖 3.25 所看到的影像。
 圖 3.26(a) Si dimer未吸附Cl₂氣體分子、3.26(b)一顆Cl原子吸附在Si dimer上、
 3.26(c)兩顆Cl原子吸附在Si dimer。

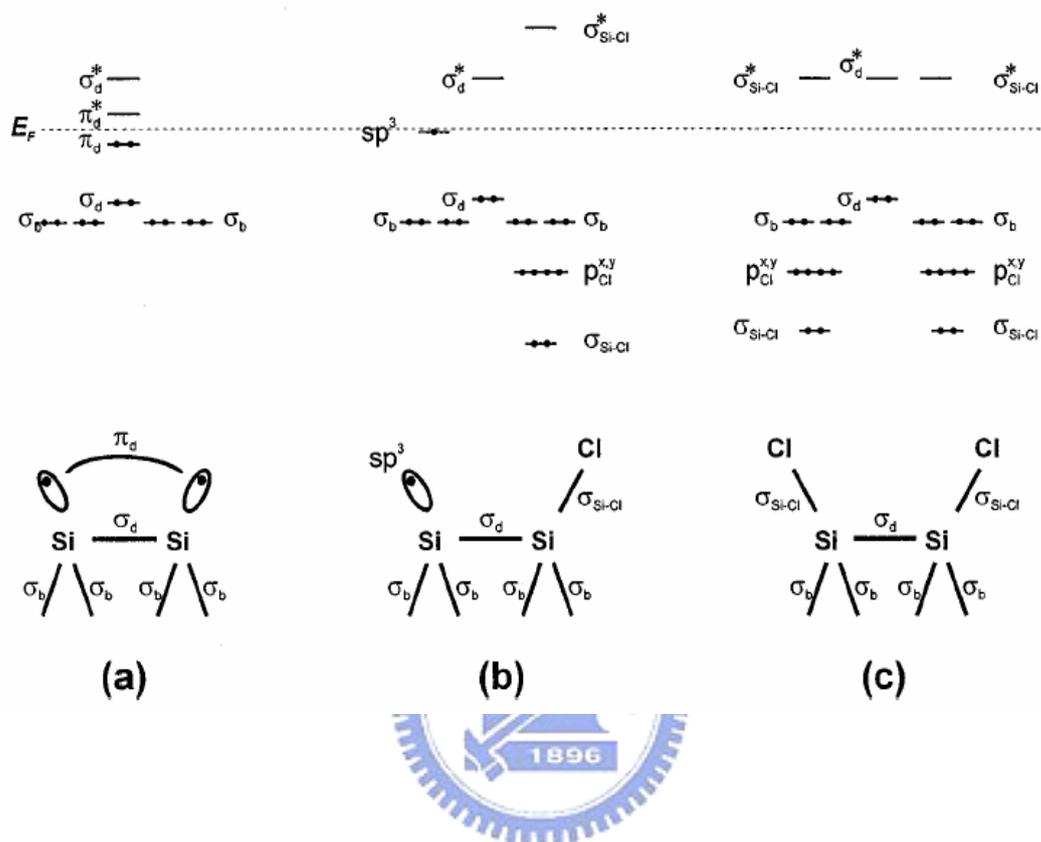


圖 3.26 (a) Si dimer未吸附Cl₂氣體分子的能階圖、(b)一顆Cl原子吸附在
 Si dimer 上能階圖、(c)兩顆 Cl 原子吸附在 Si dimer 能階圖。

在處理過的乾淨 Si(100)-2x1 的表面，每一個 Si 原子有兩個 sigma back 鍵 (σ_b)，
 一個 dimer sigma 鍵 (σ_d) 和 sp^3 -hybridized 懸鍵，然而、因彼此間 Si 懸鍵的交
 互作用是透過微弱的 π 鍵，所以將形成佔據態的鍵結(π_d)和沒有佔據態的反鍵結
 (π_d^*)，顯示的圖形如圖 3.26(a)所示。對於這些能階而言，決定 STM 穿隧電流大
 小的值是靠近 Fermi level (E_F)的能態。所以當一顆 Cl 原子吸附在 Si dimer 上時，
 π_d 鍵將會被破壞而 Si-Cl σ 鍵將形成，只留下一個沒有成對的 sp^3 懸鍵於第二個
 Si 原子上，如圖 3.26(b)所示。當兩顆 Cl 原子吸附於一個 Si dimer 上，則兩個 σ_{Si-Cl}
 鍵將形成，如圖 3.26(c)所示。

然而有趣的是兩顆氯原子吸附在成對的懸鍵時，我們用正的 Sample Bias 將看到 dimer 上兩個分離的 Cl 原子如圖 3.25 所示、用負的 Sample Bias，看到 dimer 上兩個在一起的 Cl 原子如圖 3.24 所示，且這是什們的物理現象，我們將加以說明和解釋。

從能階圖 3.26(c)所示，我們可以看到，對於STM穿隧電流而言，filled state和empty state的圖像，是來致於能階態的filled dimer的鍵結態(σ_b)和unfilled反鍵結態(σ_{Si-Cl})，然而雖然dimer 非佔據態 (σ_d^*) 和反鍵結態(σ_{Si-Cl}^*)有相同的能階位子圖，但因 σ_{Si-Cl}^* 態有較大的能階空位給於Cl原子，所以對於STM而言 empty states的圖像是來致於 σ_{Si-Cl}^* 態的貢獻，然而因 σ_{Si-Cl}^* 的軌域是被 σ_d^* 態所分離，所以我們可以很清楚看到STM empty states的圖像，再Cl₂氣體分子吸附於成對的懸鍵的dimer上是分開的。另一方面，filled state圖像的貢獻是來至於 σ_d 軌域如圖 3.26(c)所示，所以我們可以看到Cl₂氣體分子吸附於成對的懸鍵的dimer上是在一起的。

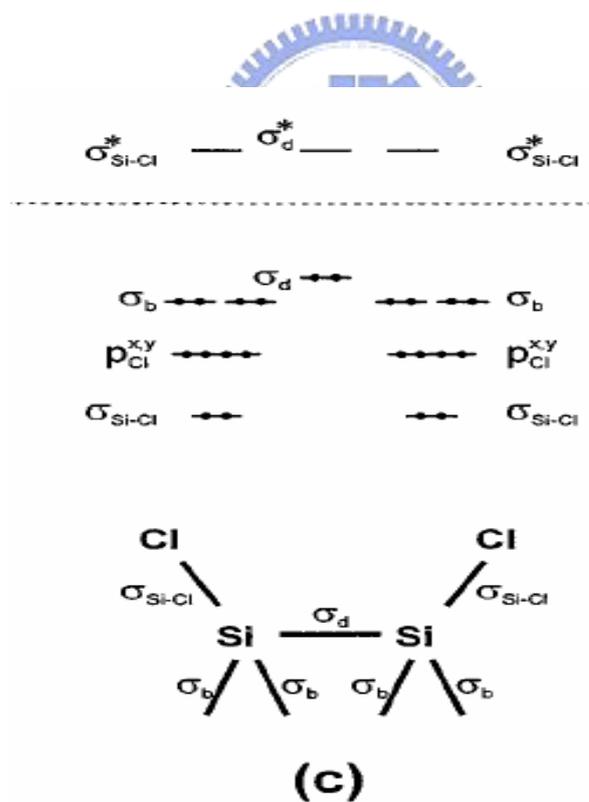


圖 3.7 (c)兩顆 Cl 原子吸附在 Si dimer 能階圖。

第四章 結論

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或記憶體，還是時下熱門的手機中的電子元件．．等，都是要用到矽元素的。然而，在半導體製程技術中也常使用 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，或使用 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，所以、對於了解氣體分子共存於Si表面上時的原子擴散、自我組裝與熱反應等研究是重要的。因此，本論文主要是探討氣體分子在懸鍵上的分子動態研究，讓我們能夠了解分子氣體如何在樣品表面移動、排列、聚集與進行化學鍵結反應，並且進而了解表面原子的磊晶成長的分佈行為及許多表面化學反應的基本機制。

本實驗將以 Cl_2 氣體分子和Si(100)-2×1:H為研究的題材，因此我們先在Si(100)-2×1表面上，先曝滿 H_2 氣體，形成1ML的Si(100)-2×1:H的resist再使用探針脫附、熱脫附、或控制曝氫的量，來產生我們要的孤立的懸鍵或成對的懸鍵，其後再曝上 Cl_2 氣體分子，再分別探討他們各別的化學吸附機制。然而、對於孤立的懸鍵的實驗數據，經統計、整理如表 4.1(a)、圖 4.1(b)、表 4.2(a)、圖 4.2(b)所示、表 4.3(a)、圖 4.3(b)，其中 4.1(a)(b)和 4.2(a)(b)的數據(一)、數據(二)、數據(三)為分別對樣品進行熱脫附或控制曝氫的量之後，所取的不同區域範圍的圖在進行曝氯所做的統計表，而 4.3(a)(b)為使用探針脫附所做的統計。至於成對的懸鍵的吸附情況，將由STM的圖像來觀看，如 4.3(a)(b)，並把它轉為矩陣圖來探討如圖 4.3(c)。

	數據(一)	數據(二)	數據(三)
	個數	個數	個數
Single DB → Cl	122	103	109
Single DB → H	34	42	35
H → Cl	62	43	43
同 row 和不 row 置換	17	14	15
Total DB	156	145	144
Single DB 變成氯的機率	139/156=89%	117/145=80%	124/144 = 86%

表 4.1(a) 數據(一)、數據(二)、數據(三)，為熱脫附以後取不同區域範圍影像的孤立懸鍵在曝上 Cl₂ 氣體分子吸附變化的個數統計表。

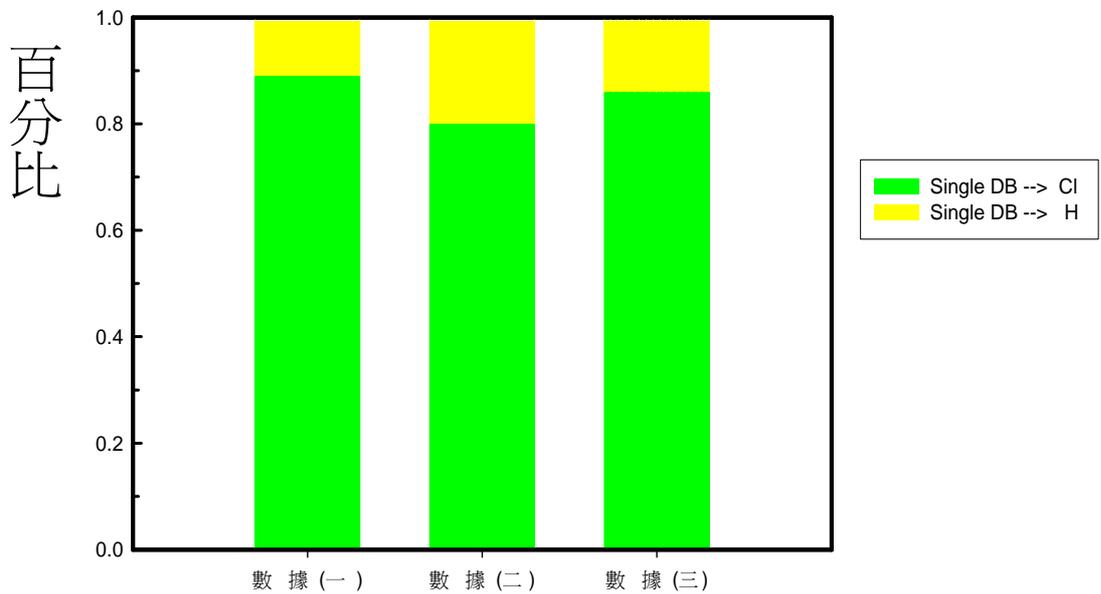


圖 4.1(b) 數據(一)、數據(二)、數據(三)為 Si(100)-2×1 : H 表面上的孤立的懸鍵、氯置換的百分比例柱狀圖。

	數據(一)	數據(二)	數據(三)
	個數	個數	個數
Single DB → Cl	171	159	90
Single DB → H	26	29	43
H → Cl	19	30	28
同 row 和不 row 置換	9	7	16
Total DB	197	188	133
Single DB 變 成氯的機率	180/197=91%	166/188=88%	106/133 = 79%

表 4.2(a) 數據(一)、數據(二)、數據(三)，為控制曝氫的量以後取不同區域範圍影像的孤立懸鍵在曝上Cl₂氣體分子吸附變化的個數統計表。

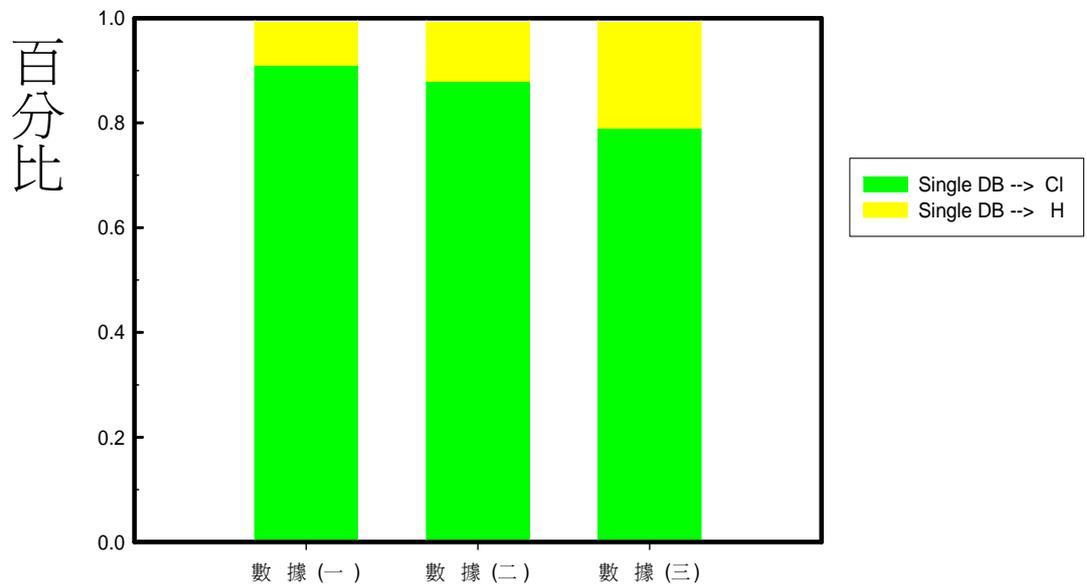


圖 4.2(b) 數據(一)、數據(二)、數據(三)為 Si(100)-2×1 : H 表面上的孤立的懸鍵、氯置換的百分比柱狀圖。

	個數
Single DB → Cl	19
Single DB → H	20
H → Cl	31
同 row 和不 row 置換	12
Total DB	39
Single DB 變成氯的機率	$31/39=79\%$

表 4.3(a) 為使用探針脫附產生的孤立懸鍵再曝上Cl₂氣體分子吸附變化的個數統計表。

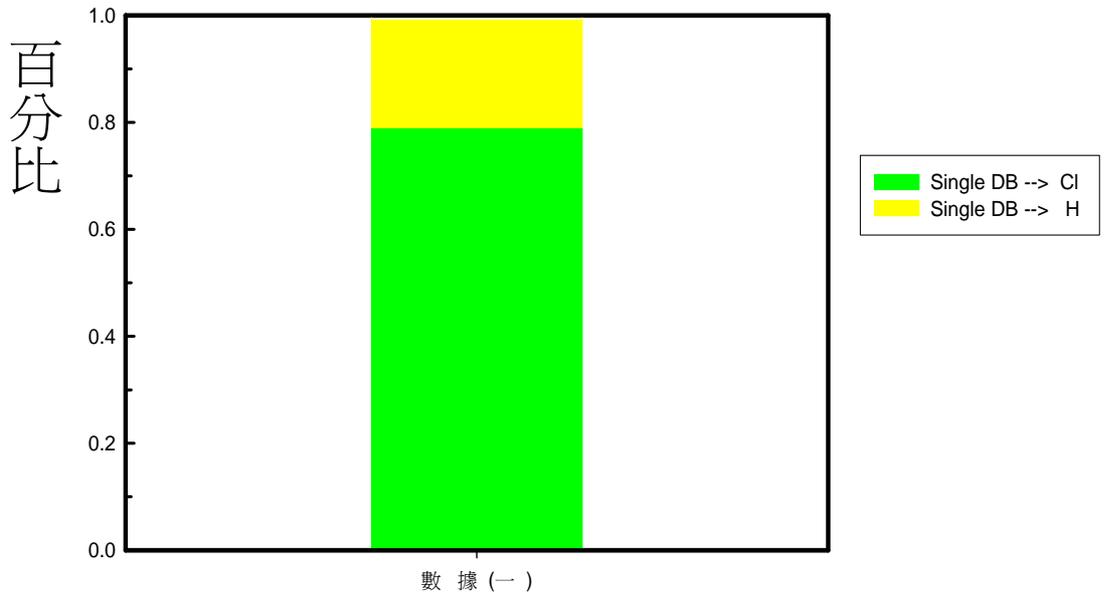
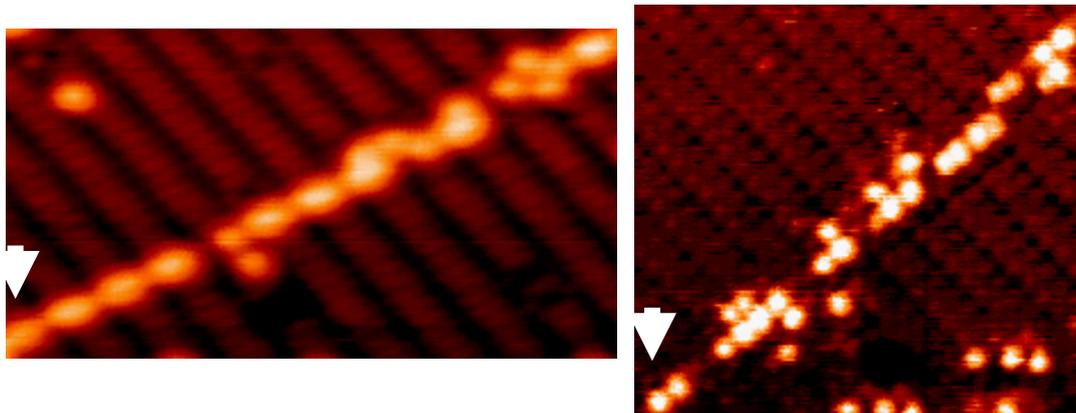


圖 4.3(b) 數據(一)為 Si(100)-2x1 : H 表面上的孤立的懸鍵、氯置換的百分比比例柱狀圖。



左圖 4.3(a) 室溫下針脫附於 Si(100)-2x1:H 表面上，圖中亮點為成對的懸鍵，取圖的區域為 $9 \times 5 \text{ nm}^2$ ，STM的偏壓和回饋電流分別為 $V_{\text{sample}} = -1.82 \text{ V}$ 、 $I_{\text{feedback}} = 0.28 \text{ nA}$

右圖 4.3(b) 11.52 L Cl on Si(100)-2x1 : H，圖中亮點為 Cl 原子，取圖的區域為 $8 \times 7 \text{ nm}^2$ ，STM的偏壓和回饋電流分別為 $V_{\text{sample}} = +1.82 \text{ V}$ 、 $I_{\text{feedback}} = 0.28 \text{ nA}$

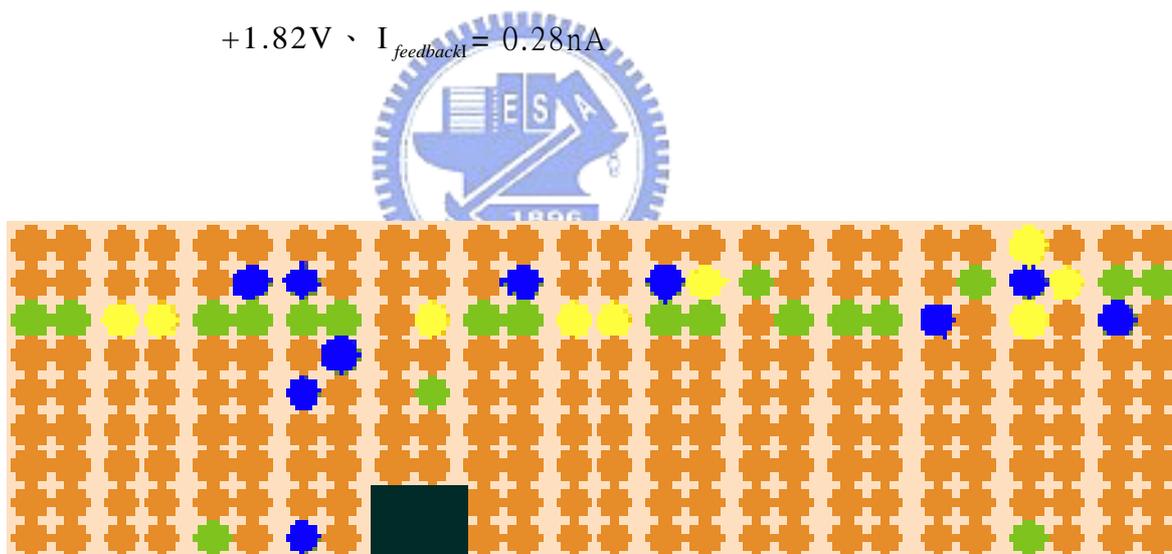


圖 4.3(c) 為圖 4.3(b)的矩陣圖，綠色為懸鍵變成氯、藍色為氫變成氯、黃色為懸鍵變成氫。從圖可發現許多成對的懸鍵變成氯。

最後我們綜合上面的實驗數據和圖像，得到下列二項了解：

一、由表 4.1(a)、圖 4.1(b)、表 4.2(a)、圖 4.2(b)我們了解Cl₂氣體分子對於孤立的懸鍵的吸附方式是以H-Si-Si-Cl的鍵結，因Cl₂氣體分子看到孤立的懸鍵時，會造成電子雲的轉移，使得一顆氯原子吸附在孤立的懸鍵的位子上，另一個氯原子會在表面遊走，找尋可吸附的位子，且又因Si-Cl的鍵結能為 4eV、Cl-Cl的鍵結能 1.4eV、Si-H的鍵結能為 3.5eV，因此我們可以了解到Si-Cl的鍵結是比較穩定的形式。

二、由圖 4.3(a)(b)(c)我們可以知道Cl₂氣體分子對於成對的懸鍵的化學吸附方式，是因成對的懸鍵產生時將會造成微弱的 π 鍵形成，因此很容易被外來氣體打斷而形成鍵結，所以我們可以觀測到兩顆Cl原子吸附在成對的懸鍵上形成Cl-Si-Si-Cl的鍵結，然而因兩顆氯原子吸附在矽-矽雙原子單體(Si-Si dimer)上將造成電子結構的改變，讓 σ^*_{Si-Cl} 的軌域是被 σ^*_d 所分離，所以我們可以在STM empty state看到dimer上的兩顆Cl原子是分離的圖像。



。

參考文獻

- [1] B. S. Swartzentruber, Phys. Rev. B 47, 13432 (1992).
- [2] John J. Boland, Phys. Rev. Lett. 65, 3325 (1990).
- [3] Deng-Sung Lin, Phys. Rev. B 60, 8461 (1999).
- [4] A. Biedermann, E. Knoesel, Z. Hu, and T. F. Heinz*, Phys. Rev. Lett. 83,1810 (1999).
- [5] Q. Gao, J. Chem. Phys. 98, 8308 (1993).
- [6] C.M. Aldao, Pro. in Sur. Sci. 68, 189 (2001).
- [7] I. Lyubinetsky and Z. Dohnálek, W. J. Choyke, J. T. Yates, Jr., Phys. Rev. B. 58, 7950 (1998).
- [8] T. C. Shen, P. Avouris. Surf. Sci. 390, 35, (1997).
- [9] H. Hablanian, High-Vacuum Technology, (1997).
- [10] 黃英碩 中研院物理所表面物理教材(2002).
- [11] C. JULIAN CHEN, Introduction to Scanning Tunneling Microscopy, (1993) .
- [12] J. W. Lyding, G. C. Abeln, T. C. Shen, C. Wang, J. R. Tucker, J. Vac. Sci. Technol. B,12(6), (1994)
- [13] 陽正成 國立交通大學物理研究所碩士論文 (2003).
- [14] John J. Boland, Phys. Rev. Lett. 67, 1539(1991).

[15] M. Dürr, Z. Hu, A. Biedermann, U. Höfer, and T. F. Heinz,
Phys. Rev. Lett. 88, 046104(2002).

[16] Taro Hitosugi, S. Heike, T. Onogi, T. Hashizume, S.
Watanabe, Z.-Q. Li, *K. Ohno, Y. Kawazoe, Phys. Rev.
Lett. 82, 4034(1999).

