

矽表面吸附粒子的辨識

文 / 羅榮立

摘要

由於在表面上的原子與分子各有它們獨特的運動行為，藉研究這些運動行為可以達到辨識原子與分子種類的目的。從辨識矽(111)-7x7 表面上的氫原子做起始點，在 7x7 表面上的水分子經兩階段完全解離後，可得到氧原子的動態行為。曝氧氣在 7x7 表面後產生的亮點與氧原子有相近的 STM 影像，但它們的動態行為完全不同，顯示氧分子不但可以穩定地存在高溫的 7x7 表面，且以分子形式在表面運動。

一、簡介

自從了解物質的基本構造元是原子以後，觀察原子一直是人們的夢想，因為經由觀察才得以知道掌控原子世界的運作機制。此夢想在 1950 年代藉由場離子顯微術(FIM, Field Ion Microscopy)得以首度實現。但 FIM 的觀察方式有其固有的限制[1]。1980 年代初期發展出的掃描穿隧顯微術(STM, Scanning Tunneling Microscopy)則同時具有完備的觀察方式與原子解析能力。其後由 STM 衍生出的各式掃描探針顯微術(SPM, Scanning Probe Microscopy)更前進到應用科學的領域[2]。

STM 的操作原理是量子力學中有名的穿隧效應[3]。當金屬探針前端的原子非常接近導電的固體表面時，電子藉由穿隧效應在此狹小的間隙 z 做傳輸運動。傳輸的方向由探針與表面的電位差決定，形成的穿隧電流大小正比於 $\exp(-kz)$ (此乃穿隧效應的結果， k 為材料參數)。因此 z 的微小變化，如表面原子堆疊或排列的高度差，就能形成可

測量的穿隧電流。所以 STM 具有原子尺度的解析能力。雖然 STM 擁有傲人的解析能力，但對辨識原子或分子(在此通稱粒子)種類的的能力則相對不足。此肇因於穿隧電子是由位於費米(Fermi)能階下約 2eV 寬度的佔據態(occupied 或 filled state)穿越間隙到達另一邊大相同寬度的非佔據態(unoccupied 或 empty state)。所有在此段電子態的電子都參與穿隧行動，使帶有粒子特色的電子態分布模糊化。STM 影像的明暗程度相對於穿隧電流的大小，所以單靠 STM 影像的明暗程度來辨識粒子是有困難的。

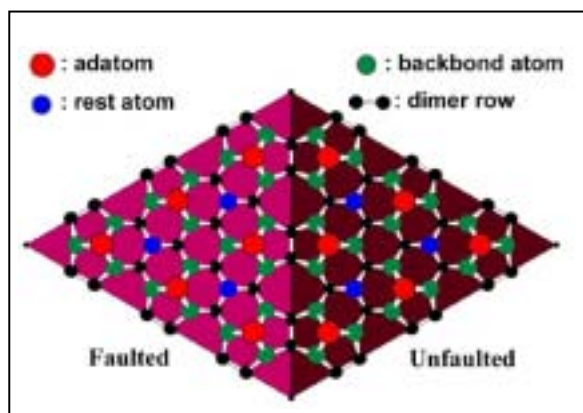
要使電子態分布的特色顯現出來，方法之一就是只讓某個能量範圍的電子形成穿隧電流，再紀錄所有能量範圍的穿隧電流形成掃描穿隧能譜(STS, Scanning Tunneling Spectroscopy)。然而 STS 並不能真正代表探針下方粒子的電子態分布，因為穿隧電流的大小與探針-粒子兩方在費米能階附近的電子態分布有關，也就是說 STS 表現

的是粒子與探針間電子態分布糾纏(convolution)的結果。這使得 STS 的效果大打折扣，因為 STM 探針的前端結構(影響電子態分布)很少會一樣，造成 STS 的不良重複性。

另一個方法是振動能譜(vibrational spectroscopy)，因為每一種分子具有其獨特的振動模式與激發能量，所以長久以來振動能譜一直是辨識分子的利器。通常利用光子或電子做激發源。所以當穿隧電子的能量高過表面吸附分子最小的激發能量後，穿隧電子便會因激發吸附分子而喪失部份能量，形成非彈性電子穿隧(Inelastic Electron Tunneling)，在能譜上造成些微的變化。二次微分後形成 peak 的能量位置就是分子的激發能量。此方法稱為 STM 非彈性電子穿隧能譜(STM-IETS) [4]。有別於 STS，探針的特性完全被隔絕於 STM-IETS 中。STM-IETS 一樣具有原子級的解析度，靈敏度遠高於傳統的振動能譜儀，但對儀器與操作環境的要求也較嚴苛：低溫環境且 STM 的穩定度需極高，探針才能在單一分子上停留足夠長的時間以擷取足夠強的訊號。

本文介紹另一種用 STM 辨識固體表面吸附粒子的方法。當粒子有足夠的能量在表面上運動時，它們的特性就會顯現出來。這些特性除了 STM 影像外，還有最穩定的與次穩定的鍵結位置、在某個溫度下停留在鍵結位置的平均時間、從一個位置跳到另一個位置的運動路徑與活化能，到脫附表面時的溫度。這種方法的優點在於只須透過 STM 影像觀察就可辨識粒子。表面上如有不同種類的粒子，尤其是因粒子間反應產生新粒子時，特別能顯出它的優勢。更可釐清粒子在表面上的吸附行為。這裡介紹的例子是以矽(111)-7x7 表面為運動場，運動的粒

子是氫氧構成的簡單粒子。

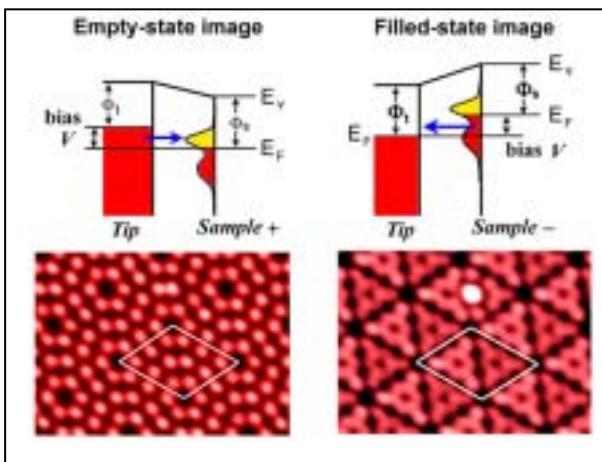


圖一：矽(111)-7x7 DAS 原子模型。7x7 晶胞長度達 26.9 埃。

二、矽(111)-7x7 表面與 STM 影像

矽(111)-7x7 表面是個被研究相久的表面，但直到有 STM 的觀察結果後，它真正的結構才被確認。現在公認的結構是 STM 之前眾多模型中的一個：DAS(Dimer Adatom Stacking-fault)模型。如圖一所示，7x7 表面是一種重構表面。當矽晶體沿(111)方向切開後，(111)表面上會有很多未鍵結鍵(unsaturated bond)或稱懸空鍵(dangling bond)。減少表面懸空鍵的數目可降低表面能。表面能最低的是 7x7 重構表面。圖中菱形的 7x7 晶胞(unit cell)由兩個正三角形的半晶胞(half cell)構成，由 dimer row 形成的晶胞邊界(boundary)分隔。此兩個半晶胞在最接近表面的三層原子層的排列方式相同，但第四層原子在稱為 faulted 的半晶胞中產生錯位堆疊(stacking fault)(圖中未顯示)，使兩個半晶胞的表面能不同。在一個半晶胞中有 9.5 個懸空鍵，這些懸空鍵會跟外來粒子最先產生反應。其中六個位於最上層的 adatom(紅色)，三個位於第二層的 rest atom(藍色)。經人

工劃分後，位於正三角形角落的 corner hole 懸空鍵有半個劃入每個半晶胞中。位於最上層的六個 adatom 因周圍結構環境的差異又區分成兩類能量

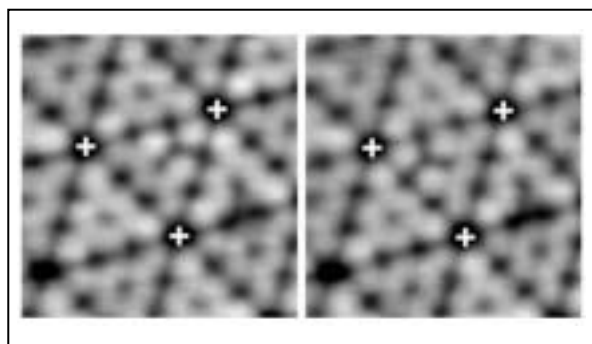


圖二：上半部為 STM 的非佔據態與佔據態影像示意圖。下右(左)半部為矽(111)-7x7 表面的非佔據態(佔據態)STM 影像，所示菱形為 7x7 晶胞。

不同的 adatom：靠近 corner hole 的稱 corner adatom，其餘三個稱 center adatom，所以在半晶胞中有四種不同的懸空鍵。在整個 7x7 晶胞中懸空鍵數量高達 19 個，分屬 7 種不同的能量，是一個相當複雜的半導體表面。但優點之一是多樣性的懸空鍵，使它成為一個研究表面鍵結與化學反應的理想表面。

STM 的影像可區分為兩類，當表面的電壓低於探針時，表面原子的佔據態電子就構成穿隧電子，所呈現的是表面的佔據態影像。如表面的電壓高於探針，所呈現的是表面的非佔據態影像。對一般的金屬表面，這兩種影像差異甚微。但在半導體表面則有較大的差異。圖二左下與右下分別是 7x7 表面的非佔據態與佔據態影像。圓形的黑洞是 corner

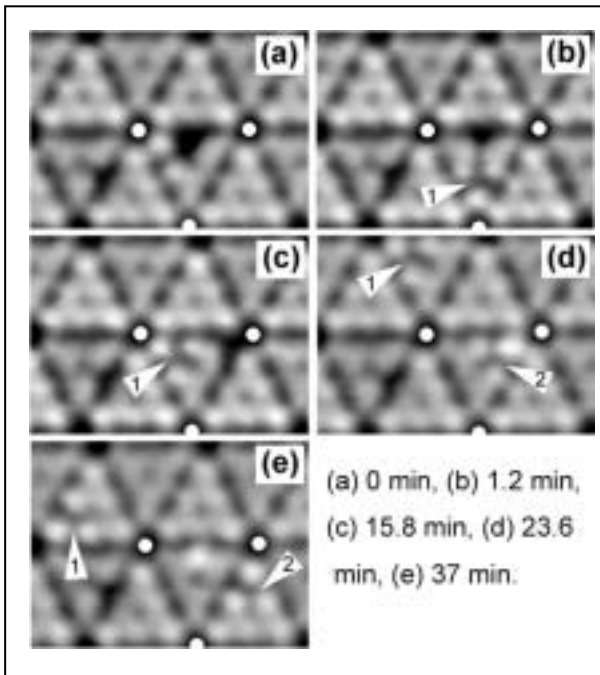
hole，由六個分屬六個半晶胞的 corner adatom 所圍繞。三個相鄰 corner hole 間的區域就是一個半晶胞，相鄰 corner hole 間的連線就是晶胞邊界。在非佔據態中看到的亮點是最上層的 adatom。但在佔據態影像還可呈現第二層的 rest adatom，不過此時的亮點連在一起。這說明 rest adatom 在費米能階附近缺乏非佔據態的電子態分布。在超高真空下形成 7x7 表面的實驗方法，可見本期其他 7x7 表面上的報導。



圖三：一個氫原子鍵結在三個“+”所圍起來的半晶胞中，三個較突出的 adatom 中間即是鍵結位置。溫度是 350 度 C，影像時間間隔 4 秒。

三、氫原子登場[5]

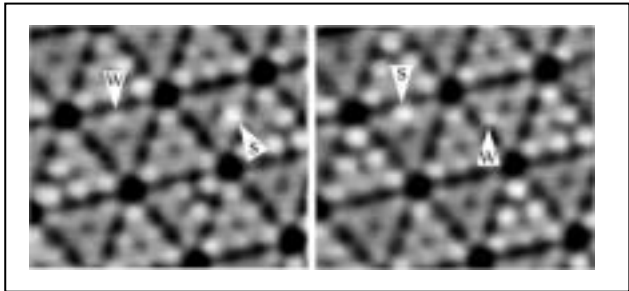
氫原子是最簡單且含量最豐富的粒子。在真空中將氫氣通過溫度高於 1500 度 C 的鎢絲，就可以裂解氫分子產氫原子。我們發現氫原子在溫度高於 280 度 C 的 7x7 表面開始跳動。從 STM 的影像觀察到氫原子在高溫的表面上最穩定的(出現機率最高)鍵結位置是位於第二層的 rest adatom。次穩定的位置才是最上層的 adatom。圖三呈現的是氫原子鍵結在 rest atom 的佔據態影像。其中與氫結合的 rest atom 位置呈現黑色，而周圍三個 adatom 則



圖四:水分子在 340 度 C 的 7x7 表面上解離的情形。由三個白圓點所標示的半晶胞是吸附的位置,解離的氫原子由箭頭及數字標示。

變得明顯突出。這是起因於電荷反向傳輸的結果：一般的 rest atom 從周圍三個 adatom 得到額外的電荷，這些電荷在 rest atom 與氫鍵結後被釋回給 adatom,使這些 adatom 比正常的 adatom 有較多的電荷而顯得明亮突出。這種效應只有在佔據態影像才看得到。所以當氫原子在跳動時，就好像三個 adatom 一起在跳動。氫原子也可以跳過晶胞邊界，在表面做擴散運動。但高於 380 度 C 時，由於躍遷速度快過最快的掃描速度（每張影像約 0.9 秒），已難以捕捉其蹤影。分析大量的影像，可得到六種懸空鍵(除 corner hole 外)對氫原子鍵結的相對強度。室溫下，氫原子的鍵結位置是隨機分布於 rest atom 與 adatom 之間。這說明室溫下的氫原子沒有足夠大的能量在 7x7 表面上移動到最穩

定的鍵結位置。

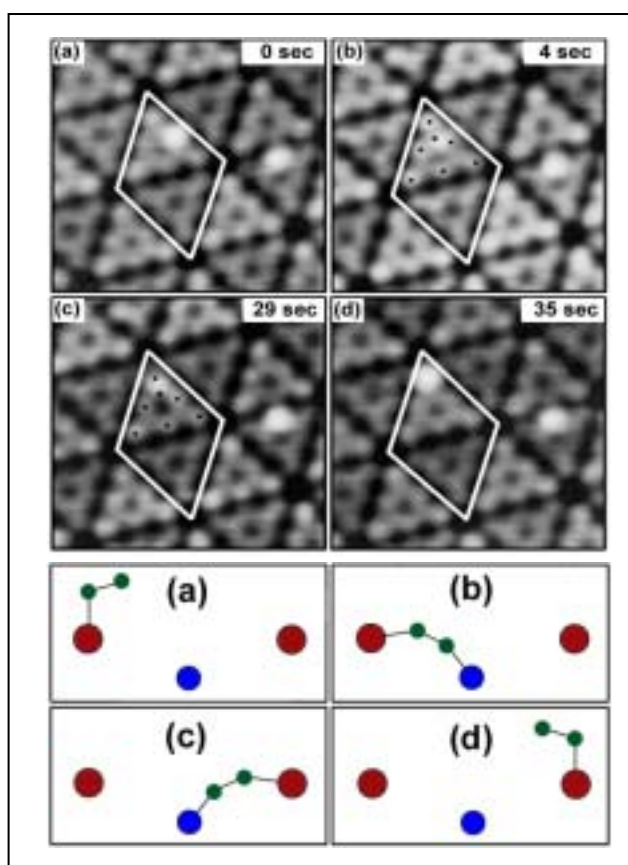


圖五：由氧原子鍵解形成的強亮點(S)與弱亮點(W)。溫度是 340 度 C，影像時間間隔 130 秒。

四、水分子的完全解離-氧原子現身[6]

半導體工業有兩種製造二氧化矽絕緣層的方法，一種是濕式氧化：將水蒸氣導入高溫的矽表面，使矽產生氧化(現在常用的方式是將氫氣與氧氣同時導入)。如將水蒸氣換成氧氣則叫乾式氧化。可見水與矽表面的化學反應是一個重要的反應。將一個水分子放到室溫的 7x7 表面，水分子會分解成 H 及 OH 吸附在一對相鄰的懸空鍵上。在 290 度 C 以上的 7x7 表面，水的吸附情形剛開始仍與室溫情形無異，如圖四(a)。圖四(b)在 H 原子跳離剛吸附的位置後，可清楚觀察到 OH 吸附在 adatom 上。它在 STM 兩種影像中都呈現黑色，這是由於 Si-O-H 的鍵結情形滿足 Si、O 及 H 的共價結合。OH 也會在高溫的 7x7 表面改變位置如圖四(b)到(c)，但不是整個 OH 一起移動，而是先解離成 O 及 H 各自運動，於另一位置再度結合成 OH。一旦氫原子跳的夠遠，如到別半晶胞，使 O 不再有 H 可結合成 OH 時如圖四(e)，氧原子在矽 7x7 表面的動態行為就可被仔細地觀察研究。在矽 7x7 表面 O 的主要狀態是呈明亮的 adatom，如圖四(d)與(e)。但明亮的 adatom 有兩種強(s)弱(w)不同的亮

度。在圖五中有兩個都在 center adatom 位置的 O 原子，分別位於相鄰的 unfaulted 半晶胞中。它們的亮度會有時強時弱的變化，強亮點與弱亮點出現的機率相當。根據理論的分析，O 原子在矽晶體中最穩定的結構是 Si-O-Si 狀態。如其中一個 Si 是 7x7 表面最上層的 adatom，則在費米能階附近會有電子態分布，使 STM 影像呈現亮點。所以我們看到的亮點其實是下方塞了一個氧原子的 Si adatom。Si adatom 與下一層 Si 的鍵結鍵稱為 backbond。一個 adatom 有三個 backbond。在 DAS 模型中，由 backbond 的周圍環境可將它們區分成兩種不同的 backbond，當 O 塞入不同的 backbond 就會形成不同亮度的 adatom。



圖六：氧分子在 350 度 C 的 7x7 表面上的跳躍情形

五、爭議已久的問題：氧分子的吸附行為

氧分子與矽表面的氧化作用由於關係到二氧化矽成長的良窳，所以向來是被廣泛研究的議題之一。尤其是當二氧化矽趨近於絕緣厚度的極限時 [7]，二氧化矽形成的機制就愈顯重要。氧化反應的最初始階段是氧分子在矽表面的吸附行為。但氧分子在矽 (111)-7x7 表面的吸附行為卻存在嚴重的爭議：氧分子是分解成兩個氧原子吸附在表面（稱為分解吸附），或是保持分子狀態吸附在表面（稱為分子吸附）。兩個截然不同的結果在使用 STM 研究後，不但沒有得到定論，反而擴大爭議 [8]。

1997 年我們發表氧分子在高溫 7x7 表面的運動行為 [9]。圖六是氧分子跳動的影像及模型。氧分子穩定的吸附位置是在 adatom。它是以翻跟斗的方式在 adatom 之間跳躍，一次成功的跳躍需要經過兩個中間態或稱亞穩態。在相距長達 7.7 埃的 adatom 之間翻滾跳躍，只有分子狀態才有可能。所以我們得到氧分子即使在 350 度 C 的高溫表面仍保有分子狀態，且以分子形式在表面上跳躍的結論。但這樣的結果仍無法說服持反對意見者，尤其是理論學家 [8]。

在比較氧原子的研究結果後，我們發現氧分子與氧原子鍵結在表面時，都會使 adatom 呈現又大又亮，它們有幾乎相同的 STM 影像，但它們卻有截然不同的動態行為，跳動方式不同，跳動時的影像不同，相同溫度時氧分子在 adatom 位置平均停留的時間是氧原子的五倍，它們與氫鍵結後的行為也不同。這些粒子的動態特性足以用來作為辨識它們的「指紋」。我們現在有足夠強的實驗證據再度證實氧分子是分子吸附在矽 7x7 表面，因為我們在曝氧分子到矽 7x7 表面後並沒有發現氧原子的蹤

跡。如有氧原子的表面上再放上氧分子，觀察到它們都可穩定地存在高溫的 7×7 表面上。但我們也發現到它們的化學反應活性很強，可與外來粒子或同類的粒子產生反應生成其他的粒子，如 $O + O \rightarrow O_2$ ， $O_2 + O_2 \rightarrow O + O_3$ 或其他更複雜的構造。這可以解釋氧分子在 7×7 表面的吸附行為之所以會有分歧的結果，多少可歸咎於實驗環境或條件控制的不嚴謹。

六、結論

這篇文章介紹用 STM 研究粒子在高溫的 $Si(111)-7\times 7$ 表面的運動行為，藉此達到區分粒子種類的手段。所研究的粒子是單價的氫原子、單價的 OH、兩價的氧原子及氧分子。依此方法可類推到其他價的粒子，如三價的氮及四價的碳或其他結構較簡單的粒子。同樣的劇本可以在其他的固體表面上演。相信藉此方法所累積的研究結果能有效幫助我們了解較大分子在表面的鍵結與反應的機制。

致謝

這篇研究故事是筆者從博士生到博士後的一連串研究歷程。實驗工作全部都是在中央研究院物理所完成。這期間非常感謝中央研究院物理所奈米實驗室的領導人鄭天佐教授與黃英碩博士的指導與協助。尤其是鄭天佐院士的大力支持，研究工作才得以順利完成。另外感謝國科會的經費贊助。

參考資料：

- [1] FIM 的操作原理與實驗方法請參考本期傅祖怡教授所著之「原子邊階之動態行為」。
- [2] 果尚志，物理雙月刊，2001 年 12 月，第 23 卷

第 6 期，633 頁，「奈米世界的全方位性工具」。

- [3] 詳見於：黃英碩，張嘉升，科儀新知，2000 年 4 月，第 21 卷第 5 期，36 頁，「掃描穿隧顯微術」。
- [4] W. Ho, J. Chem. Phys. **117**, 11033 (2002), "Single-Molecule chemistry".
- [5] R.-L. Lo, I.-S. Hwang, M.-S. Ho, and T.T. Tsong, Phys. Rev. Lett. **80**, 5584 (1998), "Diffusion of single hydrogen atoms on $Si(111)-7\times 7$ surfaces".
- [6] R.-L. Lo, I.-S. Hwang, and T.T. Tsong, Surf. Sci. **530**, L302 (2003), "Complete dissociation of water on hot silicon $(111)-7\times 7$ surface — direct observation of hopping oxygen atom".
- [7] D.A. Muller, *et.al.* Nature **399**, 758 (1999), "The electronic structure at the atomic scale of ultrathin gate oxides".
- [8] M.-H. Tsai, Y.-H. Tang, I.-S. Hwang, and T.T. Tsong, Phys. Rev. B **66**, 241304 (2002), "Nondissociative adsorption of O_2 on the $Si(111)-7\times 7$ surface".
- [9] I.-S. Hwang, R.-L. Lo, and T.T. Tsong, Phys. Rev. Lett. **78**, 4797 (1997), "Site hopping of single chemisorbed oxygen molecules on $Si(111)-7\times 7$ surfaces".

作者簡介

羅榮立，國立台灣大學物理博士，現任職國立清華大學物理系助理教授，研究專長為表面科學。

Email: rllo@phys.nthu.edu.tw