五、實驗結果與分析

5.1 Si(111)-7×7 表面缺陷的觀察與統計

本實驗第一部份將觀察 Co 鍍在 Si(111)-7×7 表面上對於表面重構 的影響。理論上,如果我們可以得到一個完美 平坦且無絲毫缺陷的 Si(111)-7×7 表面,則只需將 Co 在不同的溫度下蒸鍍於樣品上再進行 觀察即可。但由於我們所製備的重構表面本身就有些許的缺陷,而由 實驗室學長的研究成果得知 Co 也會造成表面重構的缺陷^[16],為了避 免造成實驗上的誤判,我們必須先對於這二種不同成因的缺陷進行區 別。在此,我們先對單純 Si(111)-7×7 所形成的缺陷進行觀察及統計 的工作。



圖 5.1 STM 所觀察到的乾淨的 Si(111)-7×7 表面圖像 -1.5V 50×50nm²

首先我們注意到,由矽原子堆積所形成的缺陷分成二種類型:

a. corner defect :

當缺陷發生在 STM 圖形中半單位晶胞所呈現三角形的角落上,我們 就稱之為 corner defect。

b. center defect :

當缺陷發生在 STM 圖形中半單位晶胞所呈現三角形的邊上,我們就稱之為 center defect。

我們發現這些 defect 有一個共同的特徵,就是會造成相鄰的 adatom 亮度微微的減弱。

另外有少部份的缺陷是由二個或二個以上的相鄰缺陷混合而成,可能 是相同類型的相鄰缺陷,也有可能是不同類型的相鄰缺陷。我們稱之 為 mix defect。這樣的缺陷在 STM 的圖形上會呈現較大且無規則的黑 洞,但我們仍然可以從剩餘的 adatom 看出是那些缺陷的組合。

28

名稱	STM 圖例	簡圖(黑點代表缺陷	備註
		可能發生的位置)	
Corner defect	\bigcirc		
Center defect	Õ.		
Mix defect			一個 center 與二個 corner defect 組成
Mix defect			二個 corner defect 組成

表 5.1 矽基底的缺陷類型分類表

接著我們將對於缺陷進行統計的工作,為了便於比較其差異,我 們先將矽基底的 site 分成四種不同的類型,如圖 5.2 所示。



圖 5.2 Co 原子可吸附的四種不同類型的 site 示意圖

我們對矽基底的缺陷依四種不同類型的 site 做統計,結果如下圖:



圖 5.3 矽表面的缺陷統計圖 我們統計的總面積為 6000nm²,但並不包含台階的邊緣。針對單位面 積所發生的缺陷數目統計,利用我們的方法處理出來的 Si(111)-7×7 重構表面每單位面積發生的缺陷數目大約是 8.15 <u>defect</u> 。 我們觀察四種不同 site 發生缺陷的比例,可以明顯的發現,UHUC 發 生缺陷的比例就佔了 70%,遠大於 FHUC 的 30%。 5.2 室溫下蒸鍍次單層的鈷於 Si(111)-7×7 表面的結果與討論

根據實驗室學長的研究成果^[16],在室溫下蒸鍍鈷於 Si(111)-7×7 表面上會造成表面重構的電性改變,而這樣的電性改變會以黑洞般缺 陷的方式表現在 STM 圖像上。



圖 5.3 室溫下蒸鍍 0.15MLCo 的 Si(111)-7×7 重構表面圖形 -2V 50×50nm² 圖 中的亮點是蒸鍍上的鈷原子團,從圖形可以發現矽基底的黑洞看起 來有明顯的增加。針對圖 中所呈現有如黑洞般的缺陷做分析,我們可 以發現有許多黑洞是異於單純 Si(111)-7×7 表面所能出現的缺陷。

STM 圖例	與矽的缺陷比較	說明
\wedge		看似相同的 center defect,但
		卻造成周圍 adatom 的亮度明
		顯減少。
		看似相同的 corner defect,但
$\langle \rangle$		卻造成周圍 adatom 的亮度明
		顯減少。
	無	異於任何缺陷組合。
10.00		可視為 mix defect 的一種(六
		個 adatom 同時形成缺陷),但
$\langle \rangle$		相鄰的 HUC 卻無受到任何影
		響。

我們將蒸鍍鈷之後在表面出現的新黑洞做整理,得到下表:

表 5.2 鈷造成矽基底的黑洞類型分類表

除了上述例子之外,還有許多不同類型的黑洞,但我們可以發現,其 最大的共同點就是其影響的範圍大於矽原本形成的缺陷,因而使得圖 形上的黑洞面積增加許多。經由以上的分析配合學長的實驗結果^[8], 我們相信,這些新的黑洞是鈷原子改變了矽原子的電性而造成的,我 們稱之為「鈷致黑洞」。為了有效的區別二種不同成因的缺陷,我們將矽本身堆積不完整而造成的缺陷稱為「矽致缺陷」。

若我們將圖形中的黑洞依其形成的位置與原因分開做統計,會得到以 下的結果。



圖 5.4 室溫下蒸鍍 0.15ML 的鈷之後在矽表面上形成的黑洞統計圖 我們統計的面積大約是 6000nm² 左右,統計時排除亮點、台階的邊緣 及不容易分辨位於那些 site 的缺陷,也就是只統計表 5.1 中可分辨的 第一、二種鈷致缺陷,統計的數據裡也包含了矽致缺陷。針對單位面 積的黑洞及缺陷數目做計算,蒸鍍鈷後矽表面黑洞及缺陷的密度和大 約是 14.98 <u>defect</u>,由於統計時排除了不易分辨的缺陷,因此實際上 的密度應該要大於 15 <u>defect</u>。由統計圖可以明顯的看出,缺陷在矽 表面大多位於 UHUC 的 center site 上,而另三個位置所佔的比例差 異並不大。

我們將這個結果與室溫下矽致缺陷的統計結果做比較,我們可 以明顯的看出,蒸鍍上鈷之後缺陷的密度由原本的 8.14 <u>defect</u> 提升到 15 <u>defect</u> 以上,而且蒸鍍上鈷之後,各 site 的缺陷數目都有增加的現 象,特別是 UHUC 的 center site 上的缺陷成長了 2.5 倍之多。由於統 計的面積皆為 6000nm²,我們可以更進一步的把蒸鍍上鈷之後的缺陷 統計結果減去矽致缺陷的統計結果,以此表示蒸鍍上鈷之後所增加的 黑洞,也就是鈷致缺陷的統計結果,相減之後的結果如下。



圖 5.5 鈷造成矽表面缺陷數目增加統計圖

由這樣的圖表可以更明顯的看出各 site 的差異,蒸鍍鈷之後有 67.8%的缺陷增加是在 UHUC 的 center site 位置上。根據前人的研究 結果^[12], 矽 (111)-7×7 基底的 restatom 反應性較 adatom 強; adatom

中又以 center adatom 的反應性較 corner adatom 强,但是他們並沒有 將 FHUC 與 UHUC 區別開來。而我們的實驗結果也同樣顯示出,在 不區別 FHUC 與 UHUC 的情況之下, center site 的缺陷數目的確比 corner site 的缺陷數目高出許多。在他們的實驗裡,所使用的反應物 是 NH₃, 而在這裡我們使用的是鈷原子, 使用不同的反應物, 對於 rest atom 與 adatom 的作用性可能會不一樣。在 NH3 與矽 rest atom 的反應 中,三個 rest atom 的反應性是相同的,若鈷也同樣易於與 rest atom 反應,則每個 rest atom 反應的機會應該是一樣的。如果我們所看見 的鈷致缺陷是因為鈷與 rest atom 反應而間接影響了 adatom 的電子 態,那麼從 adatom 的對稱性來說,二個 center adatom 所受到的影響 應該是相同的。也就是所見到的缺陷應該會同時造成二個 center adatom 與一個 corner adatom 的亮度改變。但我們所見到的並非如此, 因此我們推測矽與鈷的反應是發生在 adatom 上而不是與 rest atom 發 生反應。若鈷主要與矽的 adatom 發生反應,則發生反應的機會應該 以 center adatom 較大, corner adatom 的機會較小, 而這樣的推測恰好 符合我們的實驗結果。

35

5.3 100K 下蒸鍍鈷於 Si(111)-7×7 表面的結果與討論

我們已經確定鈷原子在室溫下會與矽基底的 adatom 發生電性反應,造成鈷致缺陷。接著我們便試著找出這一個反應的臨界溫度。我們的變溫式掃描穿隧顯微鏡(VT-STM)利用液態氮降溫,最低可以使樣品處到達 100K 的溫度,我們就先針對 100K 下的情況進行觀察。



圖 5.6 100K 下蒸鍍 0.02ML 鈷的 Si(111)-7×7 重構表面圖形 -2V 20×30nm² 由上圖可以發現,蒸鍍 0.02ML 的鈷之後 Si(111)-7×7 的重構表面上增

加了些許白色的亮點,但是基底的 Si(111)-7×7 菱形重構仍然清楚。 雖然無法對亮點下的重構做進一步的觀察,但我們對其它顯露的基底 仔細觀察重構的完整性,就可以明顯的發現缺陷並無增加的現象。若 在這個溫度下的鈷會與矽產生變化而形成鈷致缺陷,則所得圖形的缺 陷必因蒸鍍上而增加。但在我們的實驗結果裡,並沒有發現到這樣的



現象。我們再進一步的對缺陷做數目上的統計,統計結果如下。

圖 5.7 低溫 100K 下的缺陷統計圖

統計的總面積約為 6000nm²,統計時並不包括鈷原子所佔據的基底與 step 的邊緣。計算無法統計的區域面積約為 760nm²,因此真正的統 計總面積為 5340nm²,表面的缺陷密度為 8.01 <u>defect</u> 。我們發現,此 統計結果中缺陷的分布方式與室溫下矽表面的缺陷統計結果相去不 遠,推測這些黑洞應該全是矽致缺陷。因此我們可以合理的推測,在 100K 的溫度之下,鈷原子不會影響 Si(111)-7×7 的重構而產生鈷致缺 陷。

我們再進一步觀察低溫下我們蒸鍍上的鈷原子所佔的大多吸附 於基底的那些 site 上。針對 100K 的圖形進行觀察並同時統計鈷原子 吸附在各種 site 上的個數,將統計的結果顯示如圖 5.6。



圖 5.8 100K 的溫度下, 鈷吸附在不同 site 上的個數統計

由於鈷亮點的數目較少,將統計的面積增大以獲得更多的樣本 數。我們統計了10張不同區域的STM圖形,統計的總面積約為 71600nm²。統計時我們捨去太大無法辨別位於那個site 的鈷原子團, 只計算大小與矽的 adatom 相近且所在的site 很明確的鈷原子。經由 統計後我們發現,FHUC與UHUC 的個數差異並不大,但是平均來 說,center site 所吸附的鈷原子個數要比 corner site 的個數少,也就 是說鈷原子較容易吸附在 corner site 上,但各 site 所吸附的鈷原子數 目差異並不大。 5.4 升温過程中利用 STM 尋找發生反應的臨界溫度

由先前的推測可知,在100K的溫度下,鈷原子不會與 Si(111)-7×7的重構發生反應。配合室溫下觀察所得到的結果,我們知 道 Co/Si(111)-7×7的系統裡,鈷原子造成矽基底電性的改變與溫度有 關,且此變化發生的溫度介於室溫與100K之間。而在接下來實驗裡, 我們希望可以在這個溫度範圍內,找出鈷與矽發生電性變化而使得 STM 的圖像中產生鈷致黑洞的臨界溫度。

首先,為了幫助觀察與統計鈷在矽表面的行為,我們在100K 的溫度下將樣品再蒸鍍上0.08ML的鈷來增加可觀察的目標。待溫度 開始緩慢回升後,利用 STM 做定點的觀察記錄。





在我們的觀察過程中,我們發現少部份鈷原子所形成的亮點在134K 的時候開始有消失的現象,而且消失後露出的基底也有黑洞產生。圖 5.4 的 (a) ~ (d) 是由同一次實驗的結果中截取出來的圖像。由於掃 描的同時溫度不斷升高,若以圖形寬度三倍的速度進行掃描,且解析 度是 500×500 的情況下,約5分25 秒可以得到一張完整的圖形,再 加上找回定位點的時間,大約是6分鐘可以記錄一張圖形。這樣的時 間內,樣品的溫度大約會上升2℃。但是掃描頭的針尖可能會因為各 種原因而造成變化,雖然在相同的偏壓下,卻得到不同類型的圖。為 了找回原本的圖形,就必須花一點時間來修針。因此圖(a)-(b) 間隔了 10℃。但由以上的觀察可以知道,在 134K 的時候可以發現反 應已經發生,而前一張圖卻沒有發現任何變化,因此可以推知發生反 應的溫度大約是 124K 到 134K 之間。但從另一個區塊的觀察,圖(c) - (d) 我們可以發現由 126K 到 130K 間就已經有反應發生,因此我 們可以把反應溫度的範圍再縮小到 126K 到 130K 之間。

除了尋找到反應發生的溫度範圍之外,由於我們所蒸鍍上的鈷鍍 量只有 0.1ML (0.02ML+0.08ML),而且使用的是分子束蒸鍍槍 (MBE)進行蒸鍍的工作,所以圖像上的亮點除了少數較大的亮點 可能是由二個以上的鈷原子聚集而成的原子團,其餘較小的亮點應該 大多是單原子狀態的鈷原子。從圖像裡觀察我們可以發現,參與反應

42

的亮點中大多是較小的亮點,因此我們可以推斷,參與反應的鈷大多 以單原子的型態參與反應,也因此圖 5.2 室溫下的圖形裡,我們可以 發現鈷原子大多以大型島嶼的方式停留在表面上,因為較小的鈷原子 團或是鈷的單原子幾乎都已經與矽反應而形成鈷致黑洞。 5.5 鈷在矽表面的行為討論

由 5.4 節的結果,我們將在此做整體的討論,並對於鈷原子在矽 表面上的行為做一個總結。

由 100K 的溫度下, 鈷在矽表面的黑洞統計與室溫下矽原子的缺 陷統計結果, 我們已經可以確定, 鈷原子在低溫 100K 的溫度下與矽 基底並不會有吸附以外的交互作用, 因為鈷原子非但不會改變基底的 電性, 在我們的觀察過程中, 我們也沒有看到鈷原子所形成的亮點有 移動的現象, 代表鈷原子在我們所觀察的溫度裡並不會有擴散 (diffusion)的行為。由統計的結果可以發現, 在 100K 下蒸鍍鈷之 後, 鈷原子在矽表面的吸附位置在各 site 的差異不大, corner site 吸 附的鈷原子量略大於 center site, 但此偏好並不明顯。

將溫度由 100K 緩慢升高,我們發現鈷原子在 124K 左右開始產 生變化,原本在 STM 圖像裡的鈷原子亮點,在這個溫度下會消失, 而所佔據的基底也會發生黑洞。由於其餘的位置並沒有發現增加的亮 點,而在這個溫度下的鈷原子也沒有足夠的動能做大範圍的移動,因 此消失的鈷亮點應該不是移動到別的位置。而伴隨而生的矽基底黑 洞,讓我們認為鈷原子極有可能在這個溫度下會與矽基底產生電性的 變化,形成鈷致黑洞。由於我們掃描時所加的是負偏壓,因此我們認 為鈷原子並沒有真的消失,只是鈷原子的電子被基底的矽原子影響而 使得電子態改變,因此使得 STM 的影像發生改變。當溫度回到室溫 後, 結造成矽表面的缺陷情況更加明顯,在相同的觀察面積之下,缺 陷的密度由 8.14 <u>defect</u> 增加到 15 <u>defect</u> 以上。除了缺陷有明顯的增 加之外,缺陷的分布也有明顯的趨勢。室溫下蒸鍍上鈷之後的缺陷增 加統計圖(圖 5.5)顯示,所增加的缺陷幾乎都分布在 UHUC 的 center site 上。若缺陷的確是鈷致缺陷,而鈷反應之前不會發生擴散運動的 話,理論上室溫下矽表面因為鈷而增加的缺陷分布應該與 100K 時鈷 原子所吸附上的位置分布是相似的。但是實驗結果有明顯的不同,唯 一可能的原因是, 鈷原子吸附在 UHUC 的 center site 上發生電性變化 的活化能較低。如果是這樣的話,在 124k 左右發生電性變化時,也 應該先由吸附在 UHUC 的 center site 上的鈷原子先發生變化。在我們 的變溫實驗裡,的確發現有這樣子的現象。

綜合以上的結果,我們可以對於鈷原子在矽表面上的行為做一個 描述。鈷原子利用電子束蒸鍍的方式蒸鍍在矽表面上時,鈷原子吸附 的位置是近似隨機的。鈷若以原子的方式吸附於矽表面上,則這些鈷 原子在矽表面有機會發生電性的變化,使得原本可以在負偏壓下所觀 察到的亮點轉而成為暗點。這樣的轉變大約在126K 左右開始發生, 而且以吸附在 UHUC 的 center site 的鈷原子發生的機率最高。

45

5.6 (√3×√3)-Ag/Si (111) 的觀察

我們已經知道,在124K 左右的溫度下,鈷原子將有一定的機 會與 Si (111)的基底發生電性的改變。這樣的電性反應是我們所不 希望的,鈷會因為這樣的電性變化而影響其磁性。雖然從低溫的實驗 結果我們知道,在126K 以下的溫度下,鈷在矽表面是呈現穩定的行 為,不會有電性的改變發生。但由於低溫的限制,會大大的影響了這 個系統的應用性。因此我們將進一步觀察,如果在矽表面上先鍍上一 個單層的銀,並使其成為 (√3×√3)-Ag/Si (111)的基底,而後再蒸 鍍上鈷原子,觀察鈷與矽是否仍然會機會發生電性變化。另外,將針

在此先簡單介紹我們所製備並觀察到的(√3×√3)-Ag/Si(111) 基底的 STM 圖形。



圖 5.10 (√3×√3) -Ag/Si (111) 在 STM 下所觀察到的圖形 +1.0V 30×30nm²)

的 HCT-model 所呈現的蜂窩狀結構,這已經是人所共知的,所以我 們不再討論。我們所注意到的是在平坦的島嶼中穿插的亮線。在學長 的論文^[17]裡也有提到這樣的亮線,而且在鈷/銀/矽的系統裡佔有相 當重要的地位,我們將在此進一步的加以討論。



圖 5.11 STM 中觀察到的亮線

+1.2V 10×10nm²

由圖中的藍線為基準,我們可以明顯的發現亮線的上方與下方 的銀原子有不同的排列方式,這樣的情況在1993年就已經被觀察 到,並且對於此現象提供了進一步的模型分析^[18]。從這篇論文裡, 我們知道銀在矽上面有二種不同的排列方式,但所排列的結果將在 STM 裡形成相同且無法辨別的圖像,並在二種不同排列的邊界上形 成亮線。



圖 5.12 銀在矽表面的二種不同的√3 排列與邊界示意圖 (a)與(b)分別代表二種不同的√3 排列結構圖,(c)代表這二種不同 排列的邊界情況,即 STM 圖中的亮(暗)線



圖 5.13 負偏壓下 STM 觀察到的暗線

-1.0V 20×11nm²

在負偏壓的觀察裡,原本的亮線變成了暗線,表示在這裡的亮度並不 代表表面原子的高度,而是代表電子態的不同。正偏壓下的亮線與負 偏壓的暗線,代表在這裡的電子態是屬於填滿態,這些都和學長的論 文裡所觀察到的現象相符^[17]。另外我們還注意到,亮線的方向必延 著非對角線的對稱軸方向,如下圖。



圖 5.14 亮線示意圖 圖中的綠色代表銀原子,紅色代表矽所形成的 trimer,黑線代表有可能出現亮線的方向,藍線 則指出 STM 圖中所見的六角形

5.7 鈷蒸鍍在 (√3×√3) -Ag/Si (111) 表面後的行為

大致了解銀在矽表面的重構特性後,我們在(√3×√3)-Ag/Si (111)的表面上蒸鍍上低鍍量的鈷,並在不同溫度下觀察其行為。



-1V 100×100nm² +1V 100×100nm² 圖 5.15 室溫下蒸鍍 0.2ML 的鈷於 (√3×√3) -Ag/Si (111) 表面上的圖 形 〕鈷

應該大多是鈷的單原子。在正偏壓的圖形裡,我們可以很明確的看出 亮線的位置,對應負偏壓的圖形,可以發現所蒸鍍上的鈷原子(白色 亮點)是均勻的吸附在表面上,沒有特別的趨勢。

為了避免亮線與亮點同時出現造成觀察上的困難,接下來的實驗裡裡我們都觀察負偏壓的圖形。將樣品加熱到不同的溫度來觀察整體的變化情況,所得的結果如下所列。



100°C -1V 100×100nm²

200°C -0.5V 90×90nm²



 $300^{\circ}C$ -2V $100 \times 100 \text{m}^2$

400°C –1.5V 100×100 nm^2



 $500^\circ\!C -\!1V \ 100{\times}100\text{nm}^2$

圖 5.16 在不同溫度下, 鈷原子在 (√3x √3) 銀/矽 (111) 表面的 STM 圖形

由於銀在矽表面的吸附力較小,當加熱溫度超過 500℃時,銀 原子容易退吸附,故高溫觀察僅只於 500℃。由這樣一連串的觀察我 們可以明顯的發現,鈷原子會隨著溫度的變化而進行聚集的動作,其 中最明顯的改變發生在 200℃~300℃之間。在 300℃的圖形裡,我們 可以察覺代表鈷原子的亮點數目明顯的變少。更進一步的觀察我們可 以發現,鈷原子從小而散亂的分佈慢慢變大而聚集在 (√3×√3) 銀/ 矽 (111) 島的邊緣上。



圖 5.17 鈷原子聚集成較大的島並堆積在邊緣上 500℃ -1V 100×100nm²

我們再利用高度分析來觀察聚集前與聚集後鈷原子島的大小與 高度的差異。



RT -1V 100×100nm²

 500° C -1.5V 100×100 nm²

圖 5.18 聚集前後鈷原子島的高度分析圖

從高度分析圖我們可以更清楚的知道, 鈷原子聚集後的島不管 在高度或面積都有明顯的增加。從圖中我們還可以看出, 鈷原子在銀 /矽表面上會形成三維的島嶼, 與鈷在銀/鍺表面^[18]的行為有所不同。 5.8 綜合討論

在此,我們綜合我們所觀察到的結/矽系統與鈷/銀/矽的系統做 一個綜合性的討論。對於鈷/銀/矽的系統,從實驗的結果我們知道, 鈷原子在銀/矽表面在室溫下並無明顯的趨勢,鈷原子在表面上均勻 的分布。將樣品加至高溫(超過 200°C)時會發生鈷原子聚集的現象, 而且原子團聚集後大多落在($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)銀/矽(111)島的邊緣與亮(暗) 線的位置。但是在所能夠討論的溫度範圍內(RT~500°C),並沒有發 現鈷原子造成($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)銀/矽(111)表面原子電子轉換或是其它的 現象,($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)銀/矽(111)表面原子電子轉換或是其它的 現象,($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)銀/矽表面的亮(暗)線也沒有受到任何的改變。因 此可以知道鈷原子在($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)銀/矽(111)表面是很穩定的。

從鈷/矽的觀察結果我們知道, 鈷與矽之間發生交互作用的活化 能很低, 在 126K 左右的溫度下就能夠與基底的矽發生反應。但當我 們在矽表面上鍍上一個單層的銀原子, 且其排列還是鬆散的(√3×√3) 排列後, 就能夠確實的阻止鈷與矽之間的反應發生, 使得鈷原子呈現 簡單的堆積行為。由於鈷一旦與矽產生反應, 會影響鈷的磁性, 因而 阻礙了鈷的超薄膜在矽表面的磁性研究的發展性。而根據我們的研究 結果, 只需將樣品的溫度降低到 126K 以下即可避免這樣的影響, 為 日後鈷的超薄膜在矽表面的磁性研究的重要參考。

55