

第三章、實驗樣品製備及實驗方法與步驟

3-1 STM 探針製備

3-1-1 STM 探針製備之方法

在STM實驗中，探針的狀況會直接影響我們所得影像的解析度。因此在探針尖製備中針尖必須滿足幾個條件：(一)尖端保持長時間的穩定性；(二)尖端的曲率半徑盡可能小。所以尖端若能達到這兩條件，那實驗上可以大大的提升STM所得影像的品質。而在本實驗STM為NT-MDT之SPM-SOLVER P47型號儀器，為NT-MDT公司在說明書中他們提出兩種製針方法：(1) 剪切法製作針尖：可以用長1-1.5 cm、直徑0.25-0.5 mm 的鉑-銱或鉑-銻絲（鉑含量高於80%）製作針尖。針尖製備方法是用鋒利的剪刀剪出針尖。用寬鑷子夾住金屬絲，露出2-3 mm如圖3-1剪切法製作針尖。[10]



圖3-1 剪切法製作針尖

沿10-15 度角剪切金屬絲，同時沿金屬線的軸線用剪刀拉。必須避免剪刀的刀刃和針尖最末端接觸。實際上，這種製作方法是在最後一刻

拉出針尖，如圖3-2，而不是剪出來的。最後在金屬絲的末端將得到尖銳的針尖。

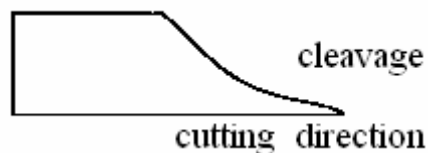


圖3-2 拉出針尖

但我們剪出來尖端並不是很理想，針尖滿粗的。圖3-3為剪切後的尖端相貌

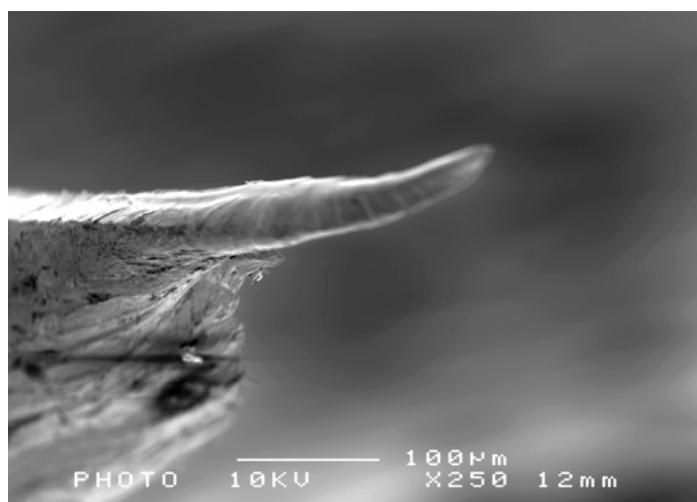
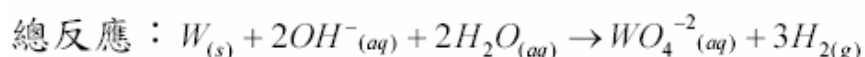
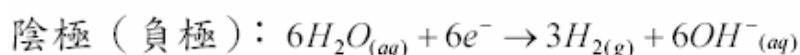
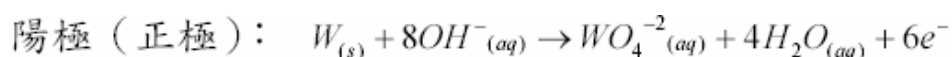


圖3-3 剪切後的尖端相貌

(2) 電化學腐蝕製作針尖[11]: 我們使用鎢絲線用此方法製針，並且製作出來的針發現比剪切法更精細的針尖及更精確的形狀，所以本研究用此方法製針。先將直徑0.35 mm的鎢線材用砂紙磨去表面的氧化層，用超音波共振簡易去除表面殘餘的雜質後，截裁成約0.7 cm 的長度，用夾子固定著，以電線接在電源供應器的正極；同時以一根不鏽鋼材質的細棒用電線接在負極，將探針與不鏽鋼棒一同沒入氫氧化

鈉或氫氧化鉀溶液 (NaOH(aq) or KOH(aq)) 中，通以2~4V的直流電。注意探針與蝕刻液的液面必須要垂直。此時，在溶液與鎢絲、不鏽鋼棒的交界處，會有氧化還原的反應。利用以下發生的氧化還原反應來製備我們所需要的鎢探針，圖3-4(a)為STM探針製作示意圖：



在此反應中連接於正極上的鎢線材被蝕刻掉，而液面上的反應由於吸附作用聚集了較多的離子，因此此處的反應速率較其他地方快速。當液面下的鎢絲線徑僅剩約原來的一半時調降電壓使其反應速率減緩。目的就在於我們要抓準鎢絲斷裂的準確時機切斷電源，利用下方的鎢絲重量拉扯上方的鎢絲使其斷裂為一個極細的針尖圖3-4(b)。

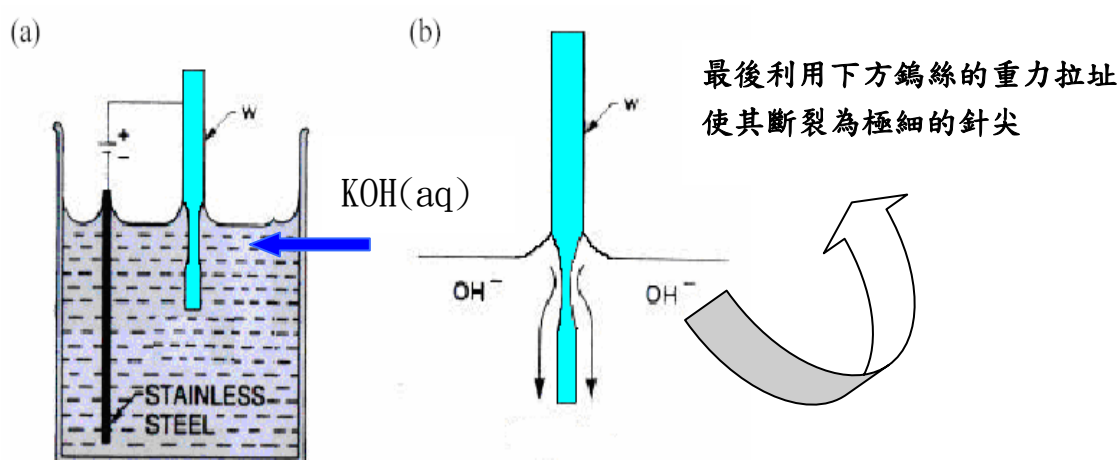


圖 3-4 STM 探針製作示意圖

因此懂得抓準時機來切段鎢絲使其得到好的針尖是一個很重要的技術，若沒有抓好時機可能會得到比較粗的針尖圖 3-5(a)、或是針尖變形圖 3-5(b)、不對稱等現象發生。所以，最後針尖末端之瞬間斷裂的時間和電壓的條件沒有調整好，會影響探針的品質。

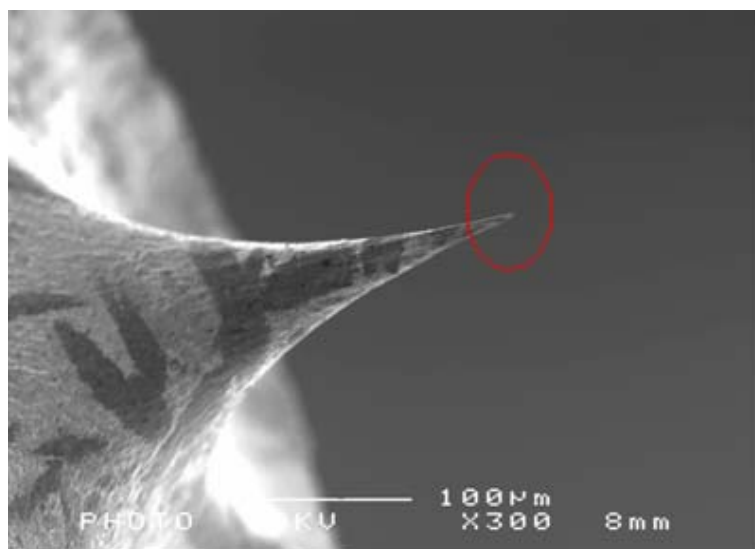


圖 3-5 (a) 比較粗的 STM 探針針尖

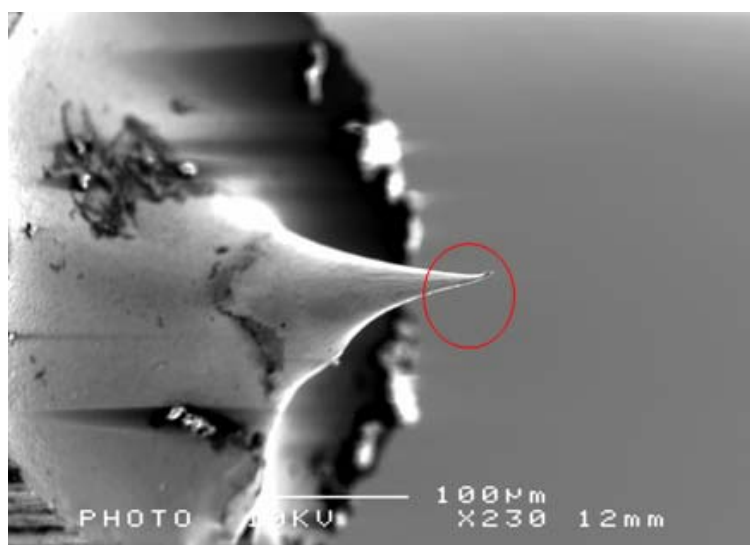


圖 3-5 (b) STM 探針針尖變形

因為探針針尖的尖銳程度會影響我們電化學反應點的大小面積，且在我們把探針架在 STM 上加電壓做 Cu_2S 電化學反應實驗，發現探針尖端的粗細程度，將會影響 Cu_2S 電化學反應的時間。圖 3-6 為實驗探針針尖大小為 50 nm。

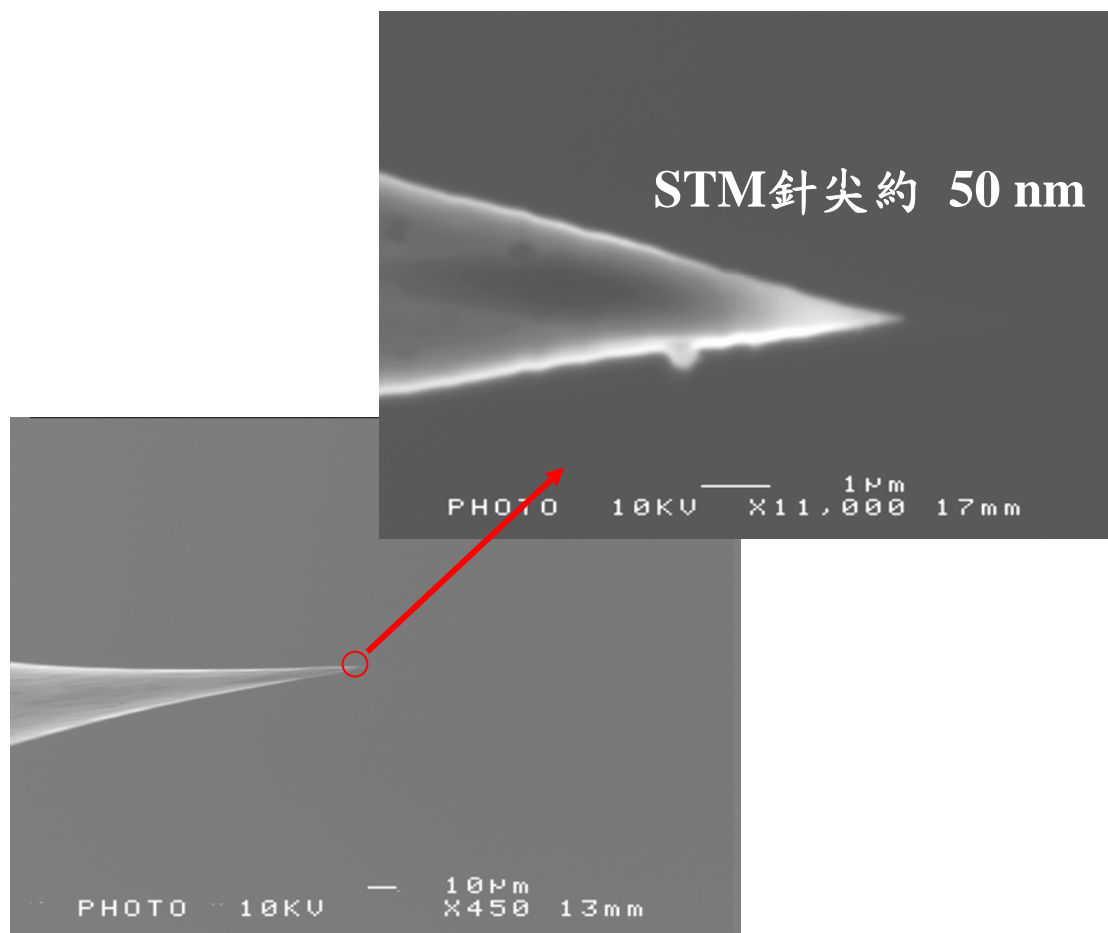


圖 3-6 實驗探針針尖大小為 50 nm

3-1-2 STM探針檢測

我們在STM 模式下藉由Iprobe(z)的譜測量，來檢驗針尖的尖銳程度。Iprobe(z)是探針離開樣品距離(Z)時穿隧電流(I)的變化 (STM 模

式)，這個曲線可以很好的表徵針尖可否使用[10]。首先使用標準樣品石墨掃描得到表面的形貌，然後進入譜Spectroscopy測量參數功能表並選擇譜測量(Z)的模式（圖3-7）做單點量測。



圖3-7 測量(Z)的模式

由在示波器內可以得到I(Z)關係的曲線。一個針尖的I(Z)關係；如果電流是在 $Z > 15 \text{ \AA}$ 減小到一半，說明針尖不能用了，必須修針或是換針(如圖3-8)。所示如果電流在 $Z < 3 \text{ \AA}$ 內減小到一半，認為是很好的針尖（圖3-9）。

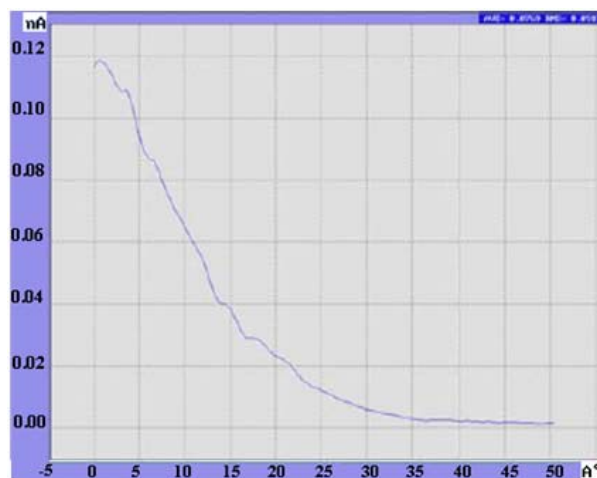


圖 3-8 電流是在 $Z > 15 \text{ \AA}$ 減小到一半，說明針尖不能用了



圖3-9 電流在 $Z < 3 \text{ \AA}$ 內減小到一半，為很好的針尖

3-2 Cu_2S (硫化亞銅)薄膜製備

3-2-1 Cu_2S (硫化亞銅)薄膜製備之方法

Cu_2S (硫化亞銅)薄膜製膜中，我們一開始使用硫化氫(H_2S)氣體來硫化，得到我們所要 Cu_2S 薄膜[12]。所以，首先我們採用矽(Si)基座為薄膜基座，其大小為 $5 \times 10 \text{ mm}$ ，厚度為 $525 \pm 25 \text{ mm}$ ，而清洗的流程如下所示[13]:

- (1) 將矽基座放入置有丙酮(Aceton)的燒杯中，放入超音波震盪器中隔水震盪，清洗 20 分鐘。
- (2) 拿出矽基座，先用去離子水清洗，再用氮氣吹乾。
- (3) 將矽基座放入 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=2:1$ 之溶液中，放到超音波震盪器中隔水震盪 15 分鐘。目的為要去除矽基座表面的有機物。
- (4) 將矽基座拿出，用去離子水沖洗，再用氮氣吹乾。

(5) 將矽基座放入 HF:H₂O=1:100 之溶液中，直到矽基座表面不沾水，目的為要去除矽基座表面的氧化膜。

(6) 將矽基座拿出，用去離子水沖洗，再用氮氣吹乾。

然後利用熱蒸鍍的方式，將清潔乾淨的矽(Si)基座放到蒸鍍機上，蒸鍍 200 nm 的銅薄膜。熱蒸鍍機台為日本電子公司(JEOL)出品，型號為 JEE-400。圖 3-10 為機台示意圖，圖 3-11 為熱阻式蒸鍍示意圖，詳細流程如下；

- (1) 放置樣品於樣品座上，將無氧銅塊材置於鎢絲 (Tungsten wire)，蓋上玻璃罩。
- (2) 檢查閥門 V1、V2、V3、V4 是否關閉，啟動機械旋轉幫浦 (Rotary pump)開 V3，粗抽至 PiG 燈亮。
- (3) 關 V3，開 V2，加熱擴散幫浦(oil diffusion pump)，開 V1。
- (4) 等真空度達到 3×10^{-4} Pa 以下時，開啟加熱器，緩慢將電流加至 28 A，等待真空度穩定於 4×10^{-4} Pa 以下時，開啟檔板，直到無氧銅塊材完全鍍光為止。
- (5) 關閉檔板，緩慢降低加熱器的電流至 0 A，關閉加熱器，關閉 V1，等待 30 分鐘。
- (6) 開 V4，破真空，拿出樣品。

其中無氧銅塊材的重量皆為固定。

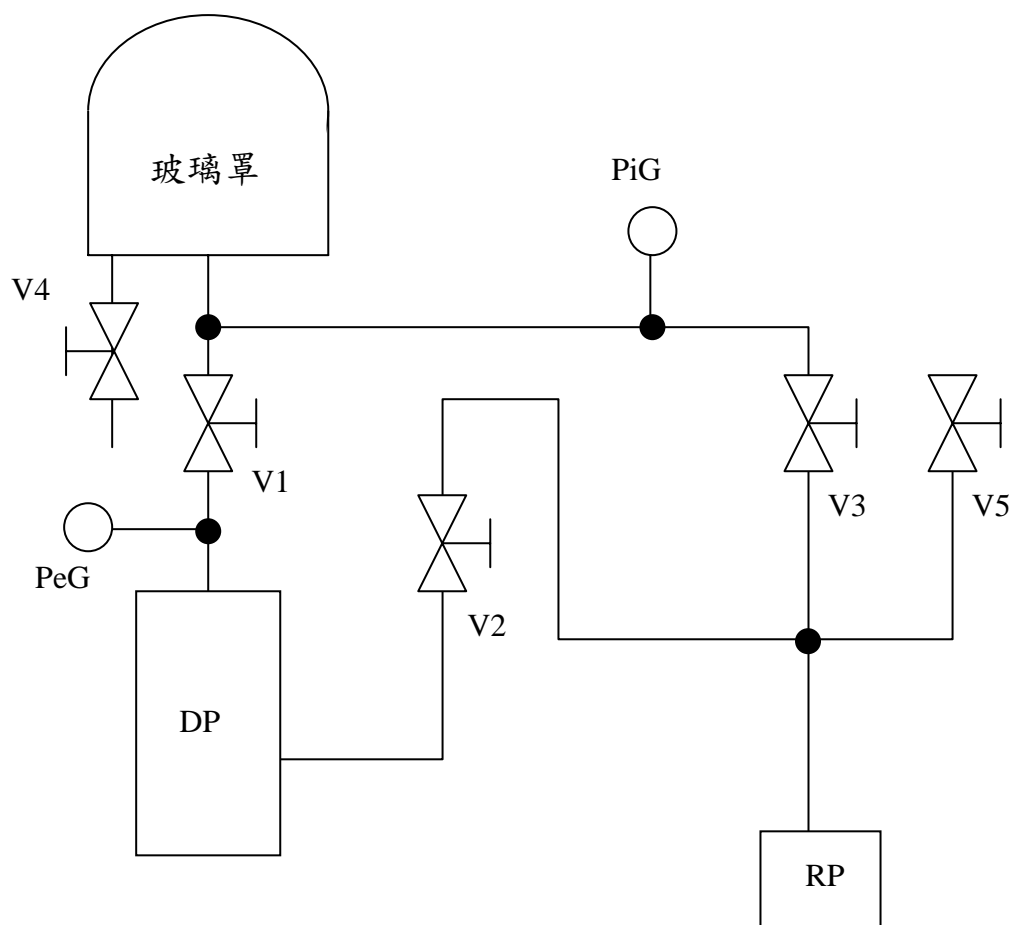


圖 3-10 JEE-400 真空系統圖

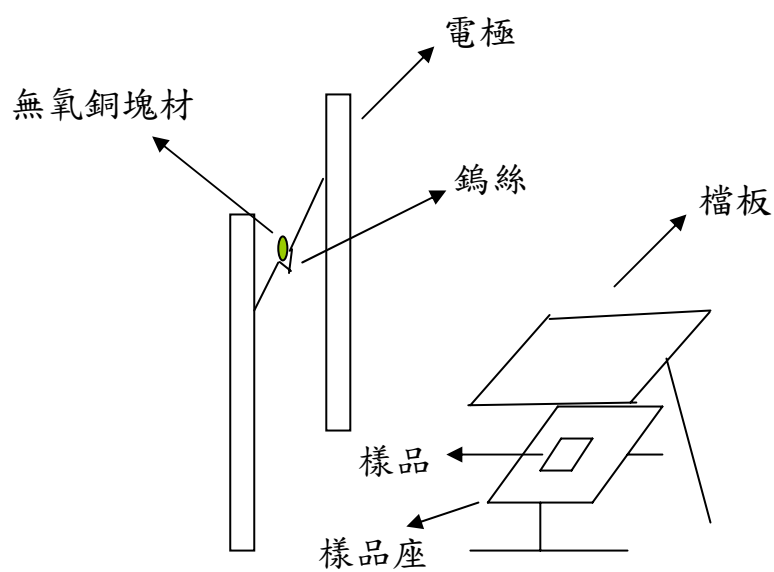


圖3-11 JEE-400 玻璃罩內熱阻式蒸鍍示意圖

將鍍好的銅薄膜放到一個充滿硫化氫(H_2S)氣體的反應室中，希望可以得到 Cu_2S 薄膜。會用此方法來製 Cu_2S 薄膜[14]，國立台灣海洋大學開物教授的高溫氧化與腐蝕實驗室，曾經研究過銅金屬塊材在 H_2S 氣體下腐蝕，在實驗中他們發現銅金屬材料在 H_2S 氣體下生成 Cu_2S 。因此我們就把鍍好的銅薄膜，放進一個充滿硫化氫(H_2S)氣體的反應室中，圖 3-12 為生成 Cu_2S 薄膜實驗裝置，用此這方法來生成 Cu_2S 薄膜。

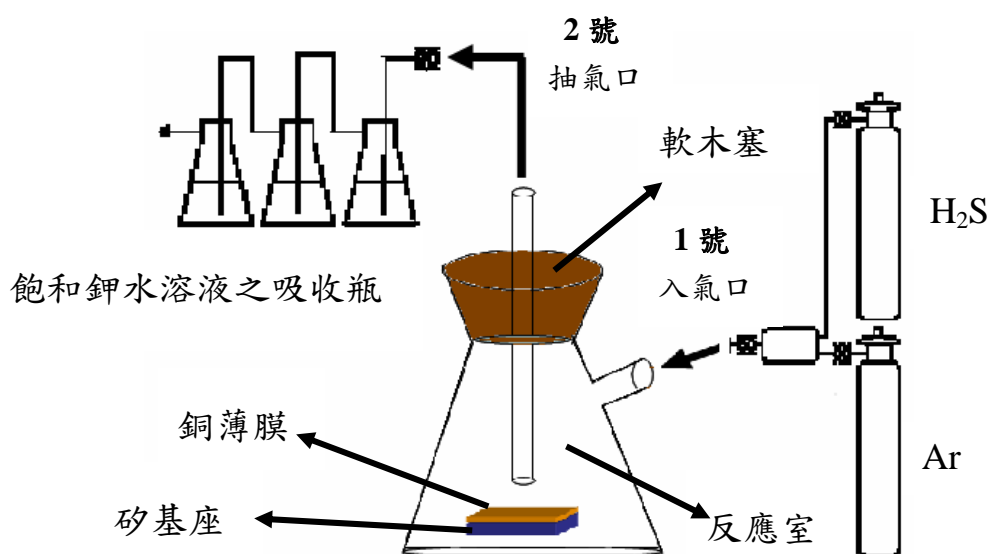


圖 3-12 生成 Cu_2S 薄膜實驗裝置

把樣品放到反應室中，用軟木塞蓋緊反應室的口，將 Ar 氣加入 1 號入氣口，目的要使反應室環境更加乾淨減少氧化。再加入固定流量值的 H_2S 進入反應室，在硫化中我們發現銅膜硫化速率不均，在銅薄膜的旁邊變化比較快，而銅膜中間部分硫化較慢；而且我們銅薄膜又薄，使整片銅膜很快被硫化完後完全被掀起來。另外還有一個問題是

當我們達到某一個硫化程度後，關掉 H_2S 氣瓶，而反應室裡仍然還有殘餘的 H_2S ，雖然 2 號抽氣口繼續將 H_2S 抽到飽和鉀水溶液中，但還是沒有辦法馬上停止硫化反應，因此無法去取得硫化速率來控制硫化程度。更重要是本實驗儲存器結構為 Cu_2S 薄膜/ Cu 薄膜/矽基座，所以若 Cu 薄膜完全被硫化就不能達到本儲存機制，所以我們就不採用此方法來製作 Cu_2S 薄膜。

因此我們另外去找一些有關製作 Cu_2S 薄膜方法的資料，我們使用電解的方法來製作 Cu_2S 薄膜。這方法需要有兩電極，接在正極是銅薄膜與接在負極是金薄膜，以及濃度為 $0.025 \text{ M Na}_2\text{S}$ 電解液。當我們外加一個偏壓時，電解液中的硫離子將被銅膜的表面吸引，與銅離子產生電化學反應生成 Cu_2S 薄膜[8]。圖 3-13 為電解法生成 Cu_2S 薄膜架構。

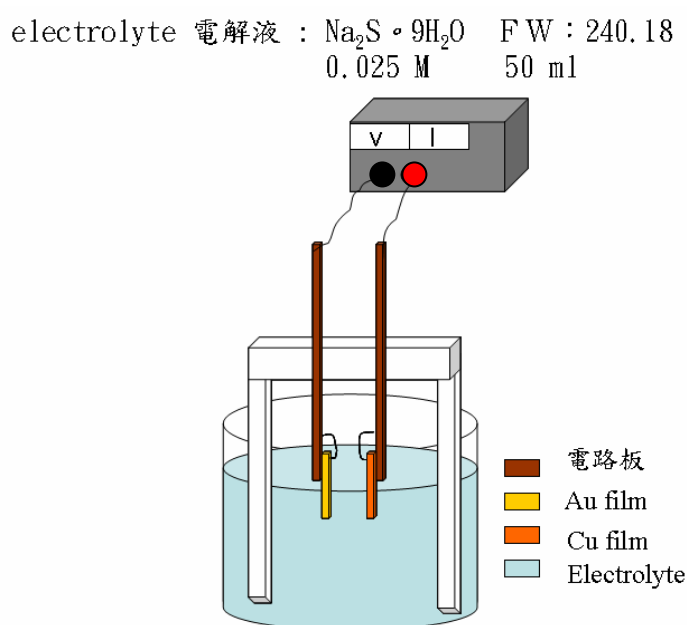


圖 3-13 為電解法生成 Cu_2S 薄膜架構

在此我們利用直流濺鍍機台來濺鍍金薄膜，將清潔乾淨的矽(Si)基座放到直流濺鍍機上，機台設計如圖 3-14，流程如下：

- (1) 開冷卻水
 - (2) 將矽基板放入真空腔內，開閥 1，機械幫浦抽至 5×10^{-2} torr。
 - (3) 關閥 1，開閥 2，再開閥 1，加速 turbo 幫浦。
 - (4) 等 turbo 幫浦控制器，顯示 normal 時，關閥 1，開閥 3。
 - (5) 等抽至 5×10^{-5} torr 之後，通入 Ar 氣體，利用針閥控制流量至 1×10^{-2} torr。
 - (6) 將 power 設定為 20 W，等半分鐘之後，移開擋板，啟動旋轉器，濺鍍時間為 5 分鐘。
 - (7) 關閉旋轉器，轉回擋板，將 power 降至 0 W，關閉 Ar 氣體。
- 關閥 3，開閥 4，破真空，即可拿出樣品。

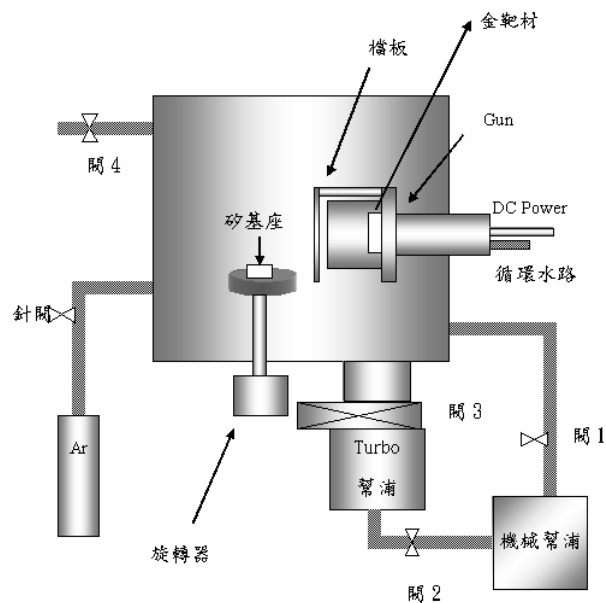


圖 3-14 直流濺鍍系統示意圖

3-2-2 電解法製作薄膜及儲存結構

我們先把以矽為基座的銅膜與金膜，分別用雙面膠固定黏在電路板基板上，再利用鋁線銲接機，將銅膜與金膜分別銲接鋁線至電路板基板上，圖 3-15 銅膜銲接鋁線至電路板與圖 3-16 金膜銲接鋁線至電路板，電路板基板再用銲接導線連接至電源供應器。

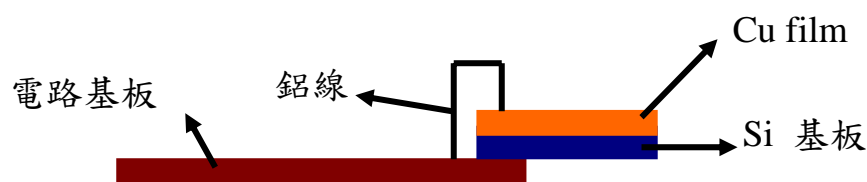


圖 3-15 銅膜銲接鋁線至電路板

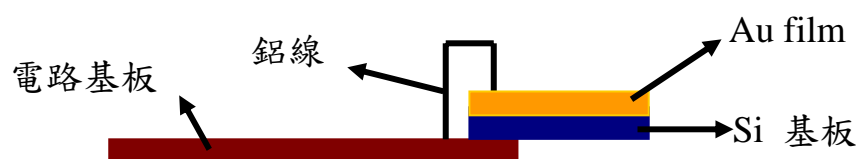


圖 3-16 金膜銲接鋁線至電路板

當銅膜與金膜都銲接至電路板後，接下來就是要把銅膜與金膜此兩電極放入 Na_2S 電解液，進行電解始得我們所要的 Cu_2S 薄膜。在電解技術中，我們知道兩極的距離位置與電解面積等因素，都會影響電解的速率；而且本研究是利用外加正負偏壓於 STM 探針上，藉由穿遂電流來改變 Cu_2S 薄膜的特性，當加負偏壓時 Cu_2S 薄膜中的銅離子形成 Cu 原子，當加正偏壓時，Cu 原子因為受到正電壓影響使它還原變為銅離子於 Cu_2S 薄膜中。因此必須要有接地的接點來量得電流的變化，所以電解的面積為 $5 \times 5 \text{ mm}$ 另 $5 \times 5 \text{ mm}$ 面積為銅膜接地的地方。

為了達到這個結構的形成，我們設計一個用來固定兩極的距離位子與固定電解面積的架子。圖 3-17 為固定兩極距離架子，這樣一來就可以固定兩極距離與與固定電解面積；此架子的材料為壓克力，使用此材料主要是因為壓克力不會與電解液產生反應。希望藉由這電鍍的架構可以得到我們所要的雙層薄膜結構，不但是得到 Cu_2S 薄膜更重要是達到所要的雙層薄膜結構($\text{Cu}_2\text{S}/\text{Cu}/\text{Si wafer}$)。圖 3-18 電鍍後理想結構圖。

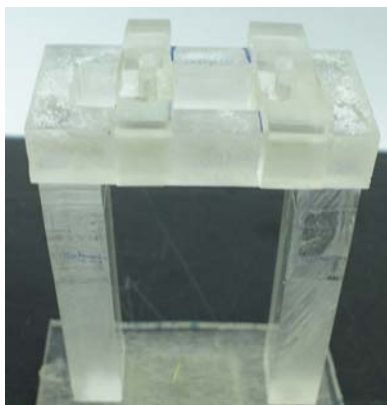
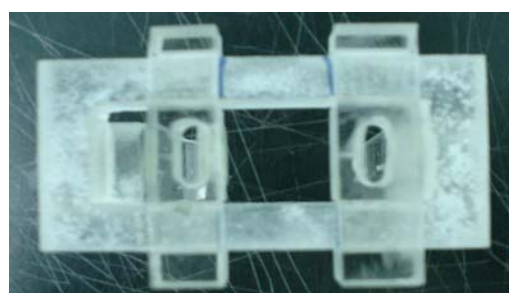


圖 3-17 為固定兩極距離架子

(a) 為正視圖

(b) 為上視圖



(a) 為正視圖

(b) 為上視圖



圖 3-18 電鍍後理想結構圖

我們開始設定固定條件電解法製作 Cu_2S 薄膜及雙層薄膜結構條件為：

- (1) 銅膜與金膜兩電極平行距離為 10 mm (圖 3-20)
- (2) 銅膜與金膜浸入電解液面積一樣 5 x 5 mm(圖 3-21)
- (3) 濃度為 0.025 M Na_2S 電解液
- (4) 電解環境溫度 27 °C

藉著改變電解外加偏壓大小與電解時間，來得到我們要的雙層薄膜結構($\text{Cu}_2\text{S}/\text{Cu}/\text{Si wafer}$)。圖 3-19 為電解 Cu_2S 薄膜實驗實際架構

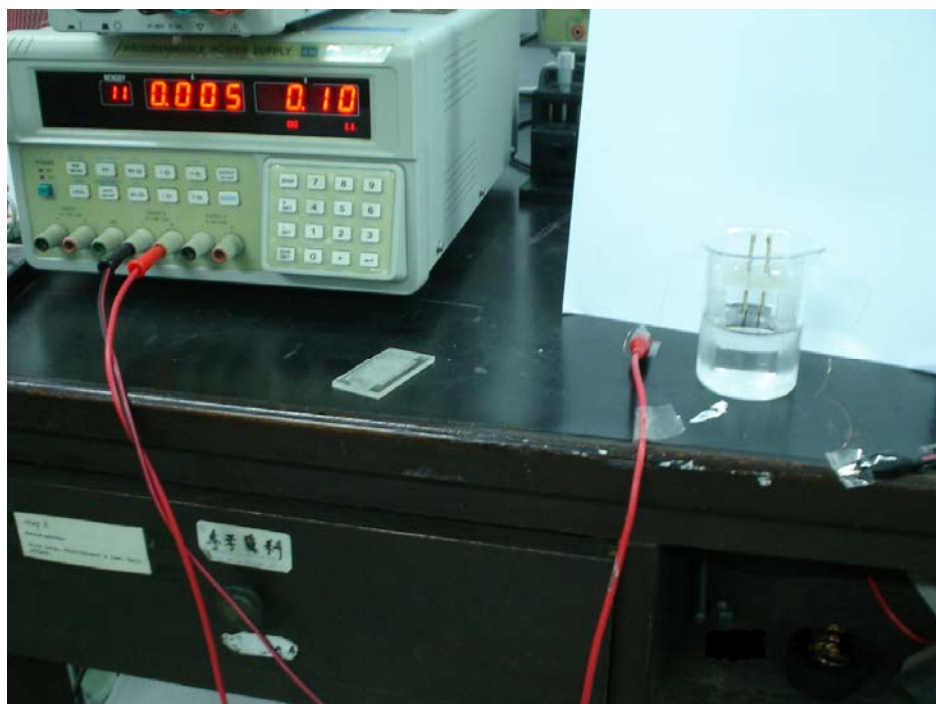


圖 3-19 電解 Cu_2S 薄膜實驗實際架構

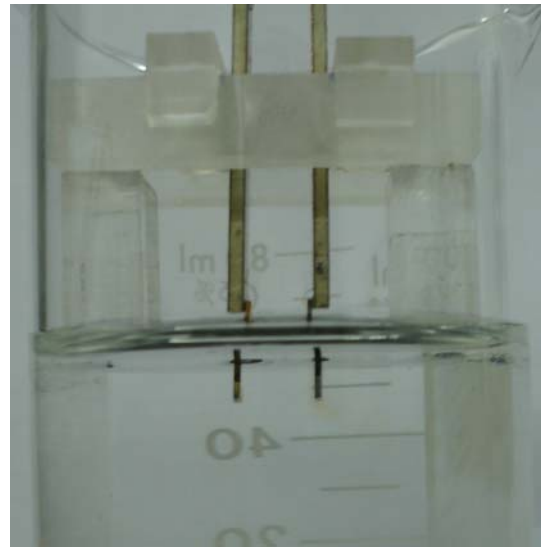
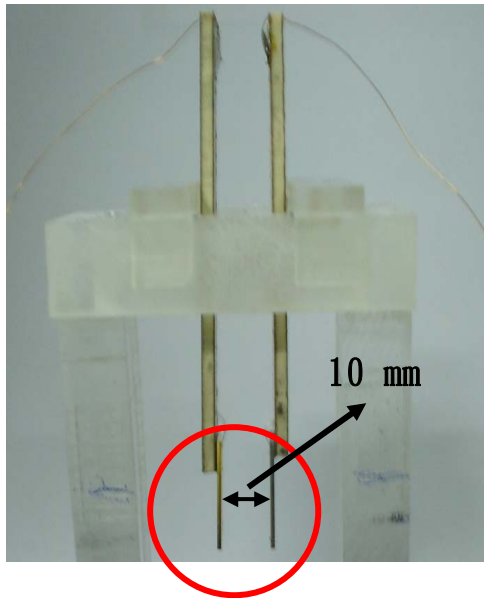


圖 3-20 銅膜與金膜兩電極平行距離為 10 mm

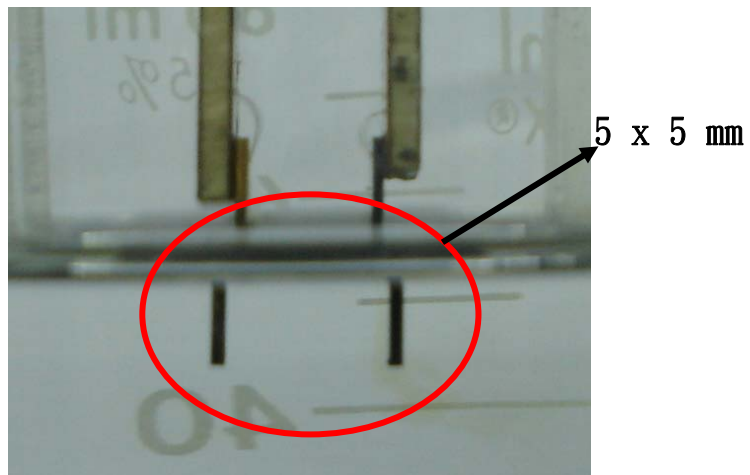


圖 3-21 銅膜與金膜浸入電解液面積一樣 5 x 5 mm

3-3 雙層薄膜結構特性研究方法與步驟

3-3-1 儀器簡介

(A)掃描式電子顯微鏡

SEM (Scanning Electron Microscope)主要用來觀察物體的表面狀態，其影像解析度極高，放大倍率可達十萬倍以上，傳統光學顯微鏡只有一千五百倍左右。SEM並具有景深長的特點，可以清晰的觀察起伏程度較大的物體。

其成像原理是利用一束具有 5~30 kV 之電子束，經過三個電磁透鏡所組成的電子光學系統，使電子束聚集成一微小的電子束而照射至試片表面。在末級透鏡上裝有掃描線圈，掃描線圈用來偏折電子束，使其在試片表面做二度空間的掃描，且與陰極射線管(CRT)的掃描動作同步。

當試片原子受到入射電子的撞擊時，將表面產生之訊號（包括二次電子、背向反射電子、吸收電子、X 射線等）加以收集經放大處理後，輸入到同步掃描之陰極射線管（CRT），顯示出試片圖形之影像。

而實驗中所使用的SEM機台為，日本電子公司(JEOL)出品，型號為JSM-6300，除了SEM功能外，另外裝有能量散射光譜儀(EDX)配件，可分析樣品中的元素，並且具有以下功能：

- (1) 點分析：在樣品的定點上作成分元素分析並驗證元素類別。

(2) 線掃描：分析在樣品上通過邊界或相之定線的成分分布。

(3) 面分析：分析在樣品表面之影像成分元素分布。

本論文中利用 EDX 功能分析沾黏在 AFM 探針上的成分為何，以及觀察剪切法製作 STM 針尖和電化學腐蝕製作 STM 針尖大小情形。

(B) 原子力顯微鏡 (AFM)

掃描探針顯微術 (Scanning Probe Microscopy, SPM) 為一種探針式檢測技術，藉由回饋機制控制探針與樣品面間之交互作用，進而得知表面特性。由於可使用各式探針，因此可分析如表面形貌、電性、磁性、光性、力學等多種性質，以下我們將簡單介紹 SPM 中的原子力顯微術 (atomic force microscopy, AFM) 量測表面的工作原理。

AFM 應用的原理乃是利用一個長度約數微米長且直徑通常小於 10 奈米 (nm) 的尖銳探針針尖來探測試片表面的狀態。而此一尖銳的針尖則座附於一支長度約為 100~200 微米 (um) 且不受約束控制的懸臂樑 (cantilever) 末端。當探針與樣品接觸時，探針尖端與試片材料表面間的距離小到只有幾個奈米距離時，探針尖端的原子與試片材料表面原子間會產生一相互吸引力，這種力就是所謂的凡德瓦爾力 (Van der Waals force)。因為此作用力使探針產生偏移，使原本打在探針上的雷射光因為探針偏移，導致反射至光偵測器位置偏移感測

器，經過放大電路轉成電壓訊號後，利用回饋，使作用力在掃描過程中維持固定，圖3-22 為原子力顯微鏡（AFM）的簡略示意圖。而掃描器垂直軸就會因為回饋電路而不斷的跟隨表面起伏而移動，記錄掃描器垂直軸在掃描過程中的變化，再結合x與y掃描功能，便可得到樣品的三維表面形貌，此量測方式為定力模式。

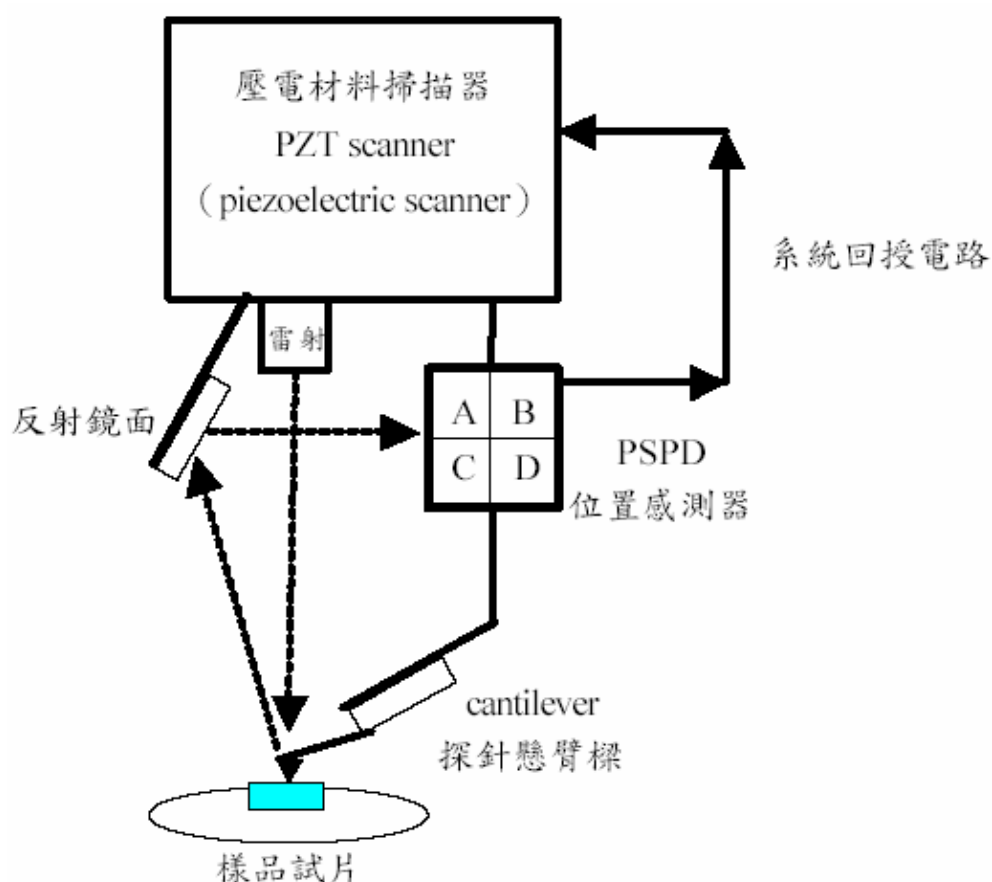


圖3-22 原子力顯微鏡（AFM）的簡略示意圖

實驗中所使用的AFM機台為NT-MDT公司所出品（圖3-24），型號:Solver P47H，探針型號為NSG11。而AFM的量測操作方式可以分為，接觸式（contact mode）、非接觸(non-contact mode)式與半接

觸式(tapping mode)。圖3-23AFM三種量測操作方式

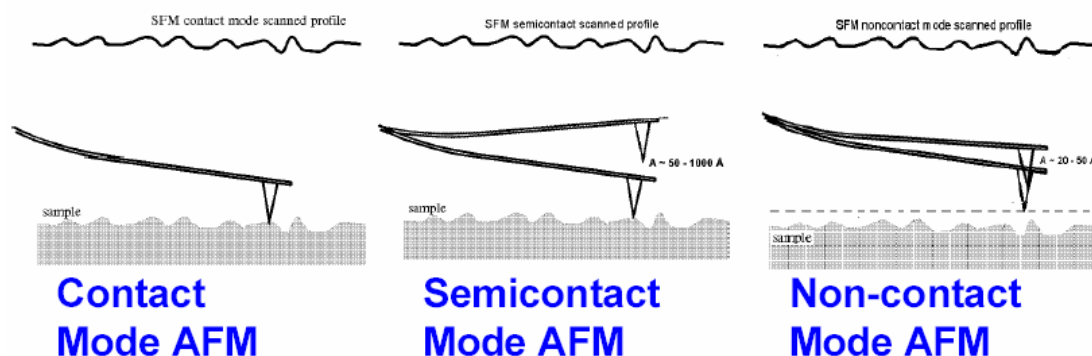


圖3-23AFM三種量測操作方式

本論文中，採用原子力顯微鏡分析電解出來 Cu_2S 薄膜的表面形貌與高度，為了避免傷及樣品及保護探針，採用非接觸方式，來掃描樣品表面，以及採用接觸方式使用導電性AFM探針鍍有金屬(Pt)施加偏壓在 Cu_2S 薄膜做電化學反應實驗。



圖3-24為AFM機台號:Solver P47H

(C) 穿隧掃描顯微鏡 (STM)

1980 年代初期在瑞士的 IBM 實驗室所發展出來的一種新技術。它改進了傳統微觀工具的技術，利用電子的穿隧效應，沿材料表面的高低起伏掃描，藉掃描時導致的穿隧電流變化來成像，而非傳統利用光學的聚焦來觀察，能更直接，更精準的量測物體表面的變化。STM 的作用原理乃是利用一極細小的導電探針以極靠近 ($<10\text{ nm}$) 的距離掃描工件表面，由於試片表面起伏不平，探針藉著與試片表面間距離的改變而改變流過試片的電流，因此工件表面圖貌 (Surface Topography) 得以被描繪出來，圖 3-25 為掃描穿隧顯微術 (STM) 簡略示意圖。

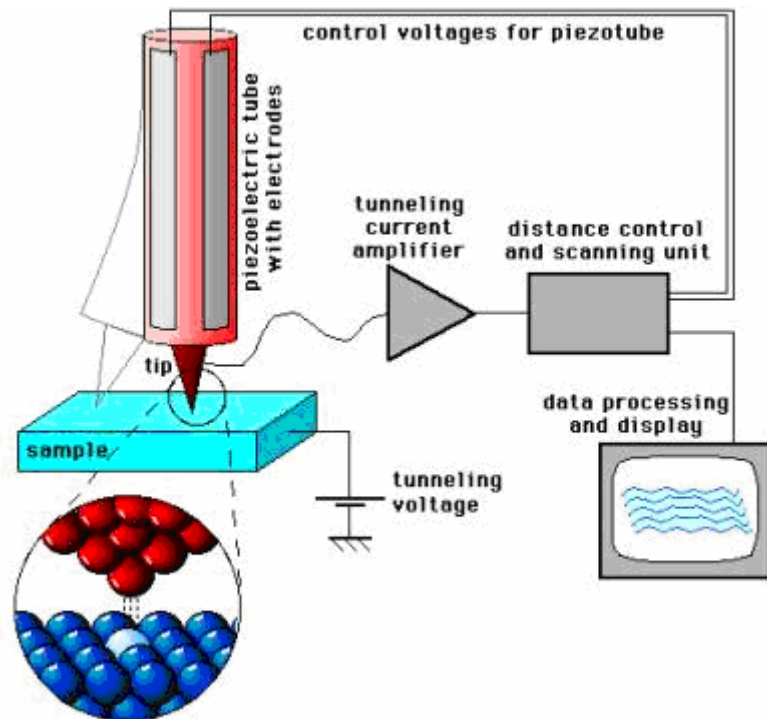


圖 3-25 掃描穿隧顯微術 (STM) 簡略示意圖

掃描穿隧顯微鏡的取像方式，一般可分為下列兩種：

(a) 定電流取像法 (constant current mode)：

定電流取像法(CCM)是以固定值的穿隧電流為回饋訊號，配合穿隧電流和距離的高靈敏度關係作為回饋電路，圖3-26 為電流取像法示意。當探針在樣品表面掃描時，為了維持固定的穿隧電流，因此必須隨時調整掃描探針的高度。所以探針針尖路徑的高度變化即可反映出樣品表面的形貌變化。

這種方法的優點為可以容忍較高的高度變化，較不易因為表面高度變化過劇而損壞掃描探針。然而其缺點則為因其探針的動作必須依賴回饋系統的調制，因此掃描速度較慢，也較容易受到低頻雜訊的干擾。

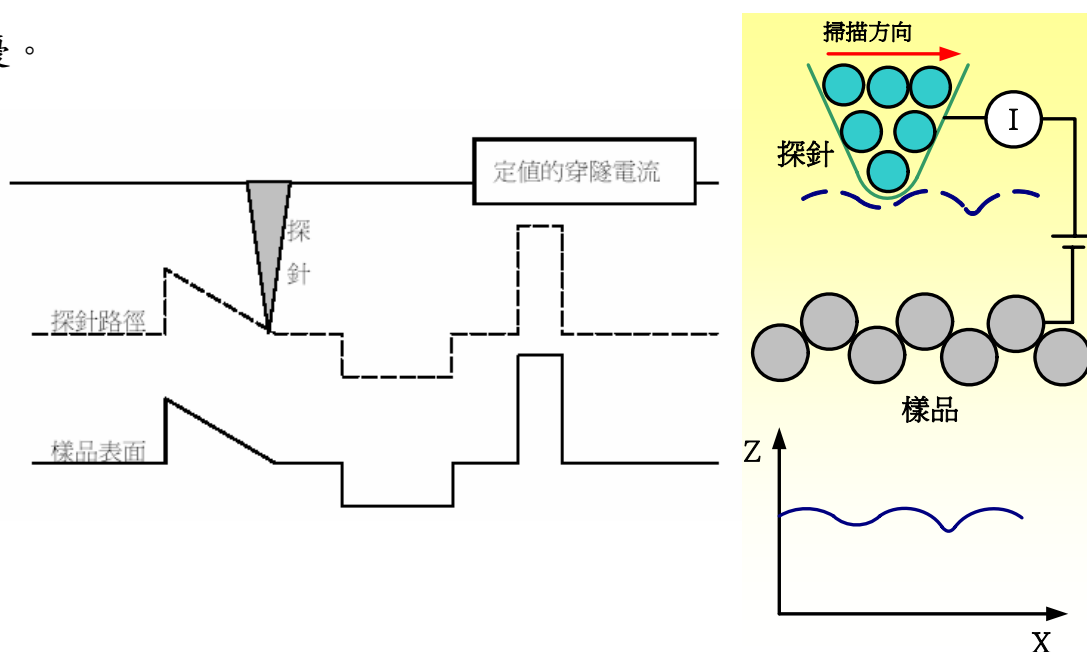


圖3-26 定電流取像法(CCM)示意

(b) 定高度取像法 (constant height mode) :

定高度取像法(CHM)顧名思義即為固定探針針頭的高度，直接以穿隧電流的數值作為成像的依據。當探針以固定的高度掃描樣品表面時，由於樣品表面的高度變化不定，因此造成了探針針頭和樣品表面間距的改變，如此一來隨之改變的穿隧電流值便成為了成像的依據，圖3-27 為高度取像法示意。

這種取像方法的優點為掃描速度較快，較有機會捕捉表面動態的變化；相反的，缺點則為當樣品表面的高度起伏過大的時候，掃描探針較容易損壞，本實驗採取此方法來取像。

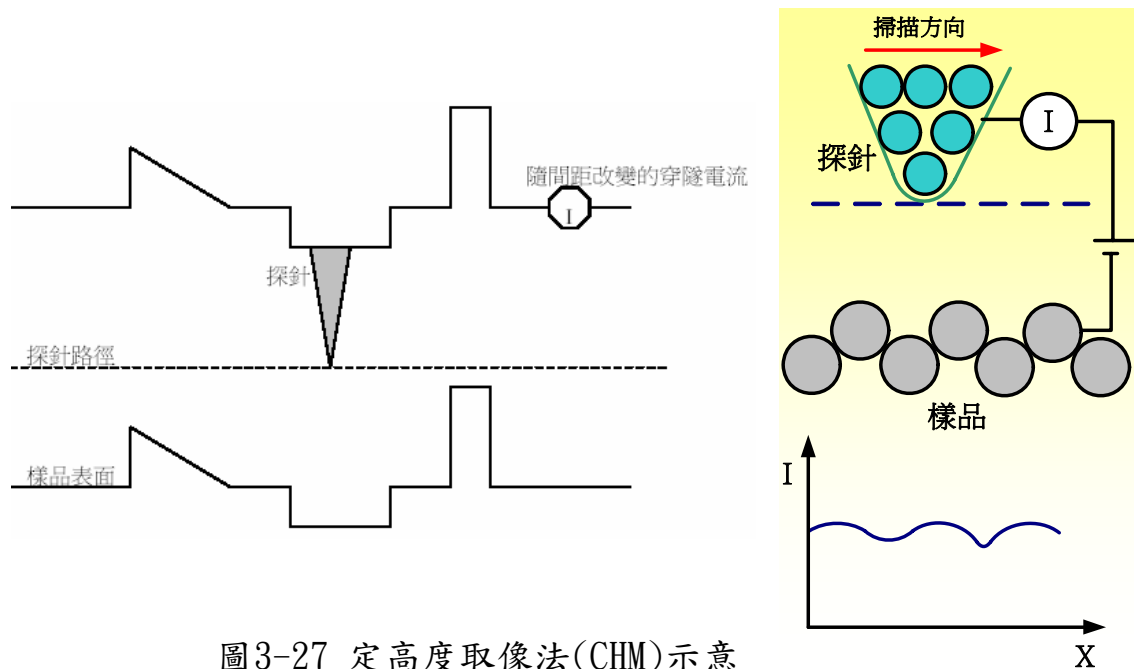


圖3-27 定高度取像法(CHM)示意

本實驗中所使用的 STM 機台為 NT-MDT 公司所出品，型號: Solver P47H，於 AFM 機台相同只是要換上 STM 掃描頭。圖 3-28 為 STM 掃描頭，圖 3-29 為 STM 掃描頭與樣本量測架構。

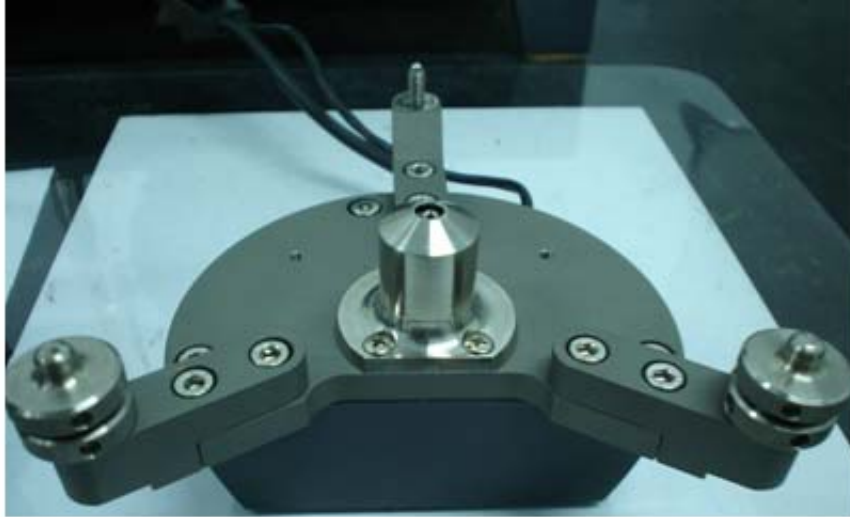


圖 3-28 STM 掃描頭

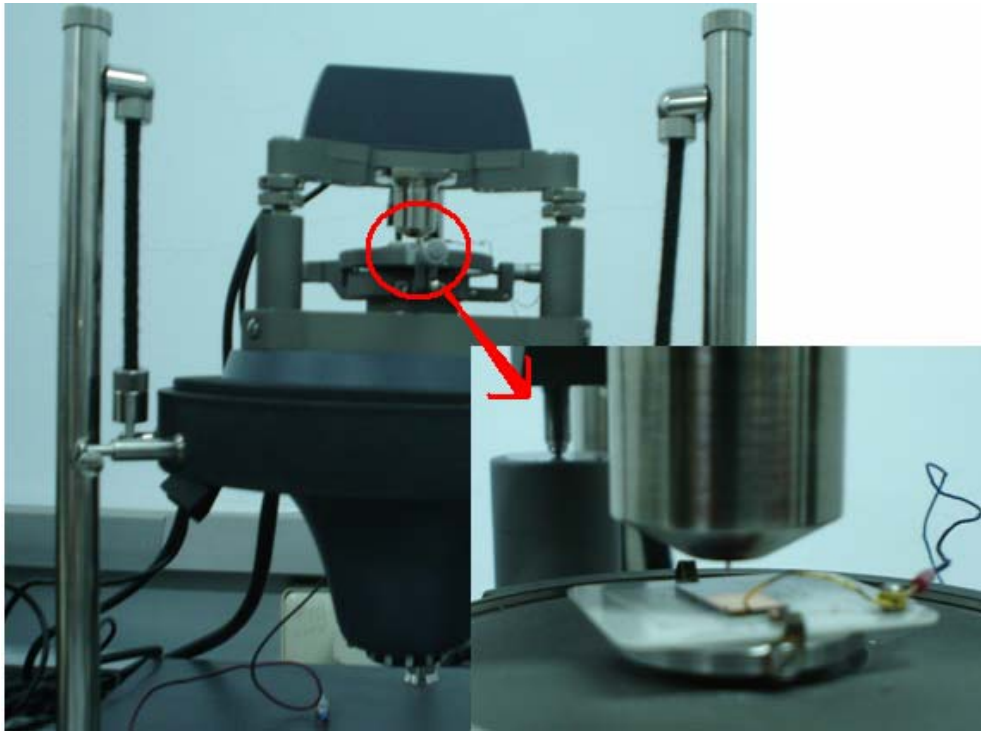


圖 3-29 STM 掃描頭與樣本量測架構

3-3-2 雙層薄膜($\text{Cu}_2\text{S}/\text{Cu}$)性質的研究

利用掃描式穿隧電流顯微鏡(STM)對硫化亞銅(Cu_2S)薄膜開關性質的研究，因著探針施加正負偏壓於 Cu_2S 薄膜從 Spectroscopy $I(V)$ 譜中量測到電流的改變，來瞭解開關的性質；當量測出來的電流為零值時為 Cu_2S 的性質我們定義此狀態訊號為 0，為 OFF 狀態。當量測出來的電流為某個值時為 Cu 的性質我們定義此狀態訊號為 1，為 ON 狀態。因此藉這 $I(V)$ 譜電流的變化，來得知到硫化亞銅(Cu_2S)與銅(Cu)互變的情形。

以下為在利用 STM 機台對 Cu_2S 實驗量測步驟：

- (1) 首先把鍍好的 Cu_2S 薄膜放在石英基座上，並且將接地線移到有銅膜上(圖 3-30)，此動作一定要做否則無法量測到 Cu_2S 析出及 Cu 恢復為 Cu_2S 的互變時的電流值。

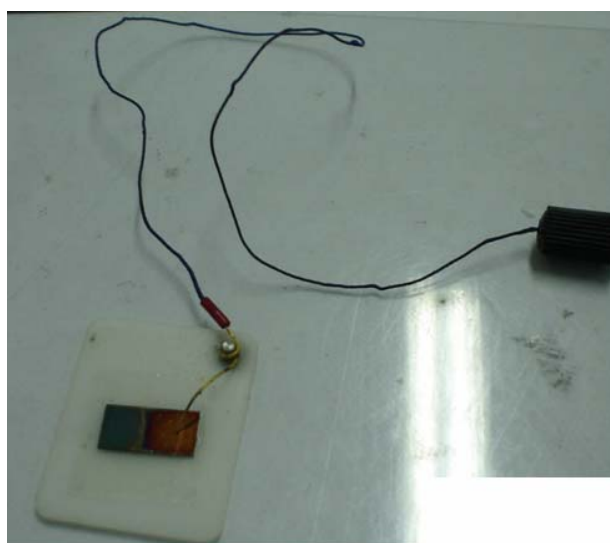


圖 3-30 Cu_2S 薄膜放在石英基座上，將接地線移到有銅膜上

(2) 將整個石英基座放到 STM 機台上，之後我們要用定高度取像法來取像，掃描範圍為 500 nm X 500 nm。

(3) 將獲得的表面形貌圖像來做實驗，進入譜 Spectroscopy 功能表選擇譜測量模式 Iprobe(BV) (圖 3-31)，I(V) 譜是測量探針-樣品之間穿隧電流的電壓-電流關係。譜測量的其他參數涵義如下：

Average : 每一個測量點的測量次數也就是用於平均次數

Points : 電壓和電流的採樣點數

From(V)和 To(V) : 外加電壓的範圍

T1 : 第一迴路所設定時間

T2 : 第二迴路所設定時間

(.) : I(V) 譜單點量測

&Back : 第一迴路測量完後接著第二迴路測量回來

Smooth : 曲線平滑處理

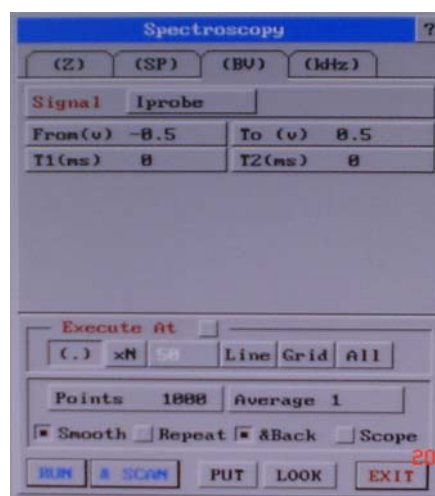


圖 3-31 Spectroscopy 功能表選擇譜測量模式 Iprobe(BV)

(4) 設定完參數後再按RUN按鈕，在掃描圖像上會出現一個標記，用滑鼠將標記移到想要測量的位置，按下Enter(圖3-32)。軟體示波器會顯示電壓和電流關係(圖3-33)，測量的點也會在掃描圖像上顯示並標記出來，並且可以在不同的點進行測量。

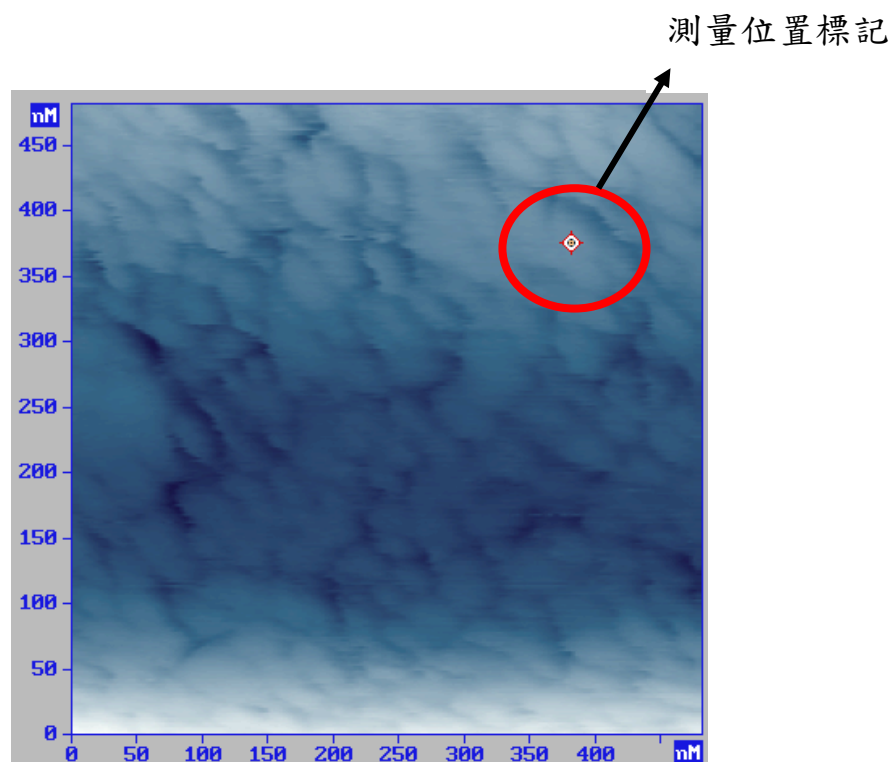


圖3-32 掃描圖像出現一個標記，用滑鼠將標記移到想要測量的位置

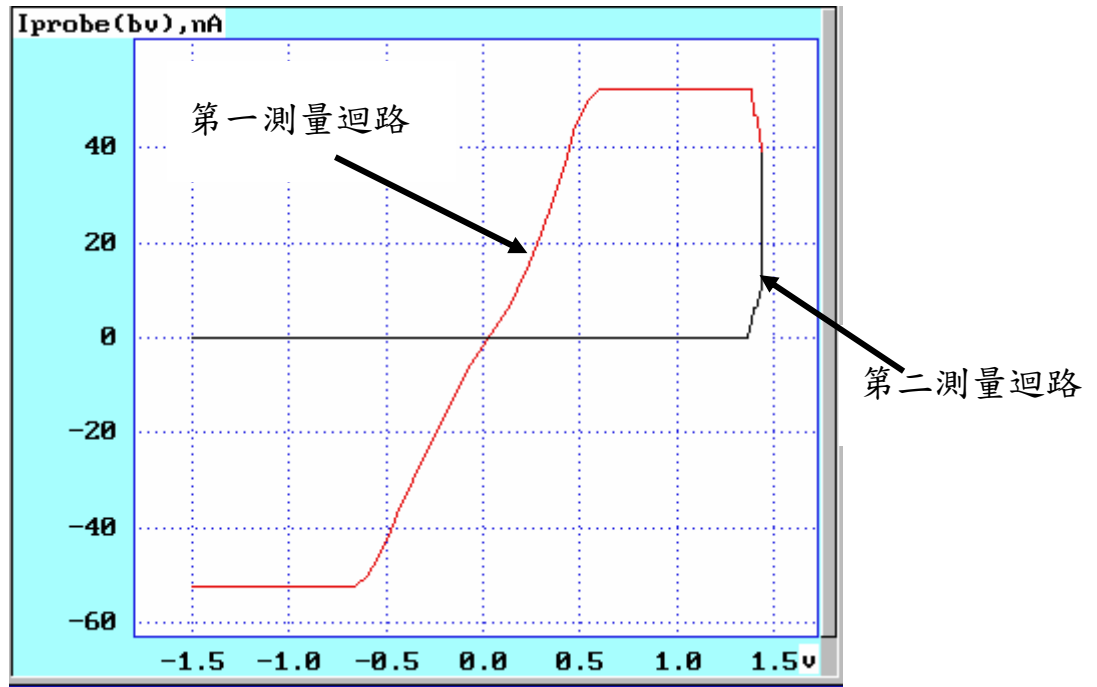


圖3-33 軟體示波器會顯示電壓和電流關係