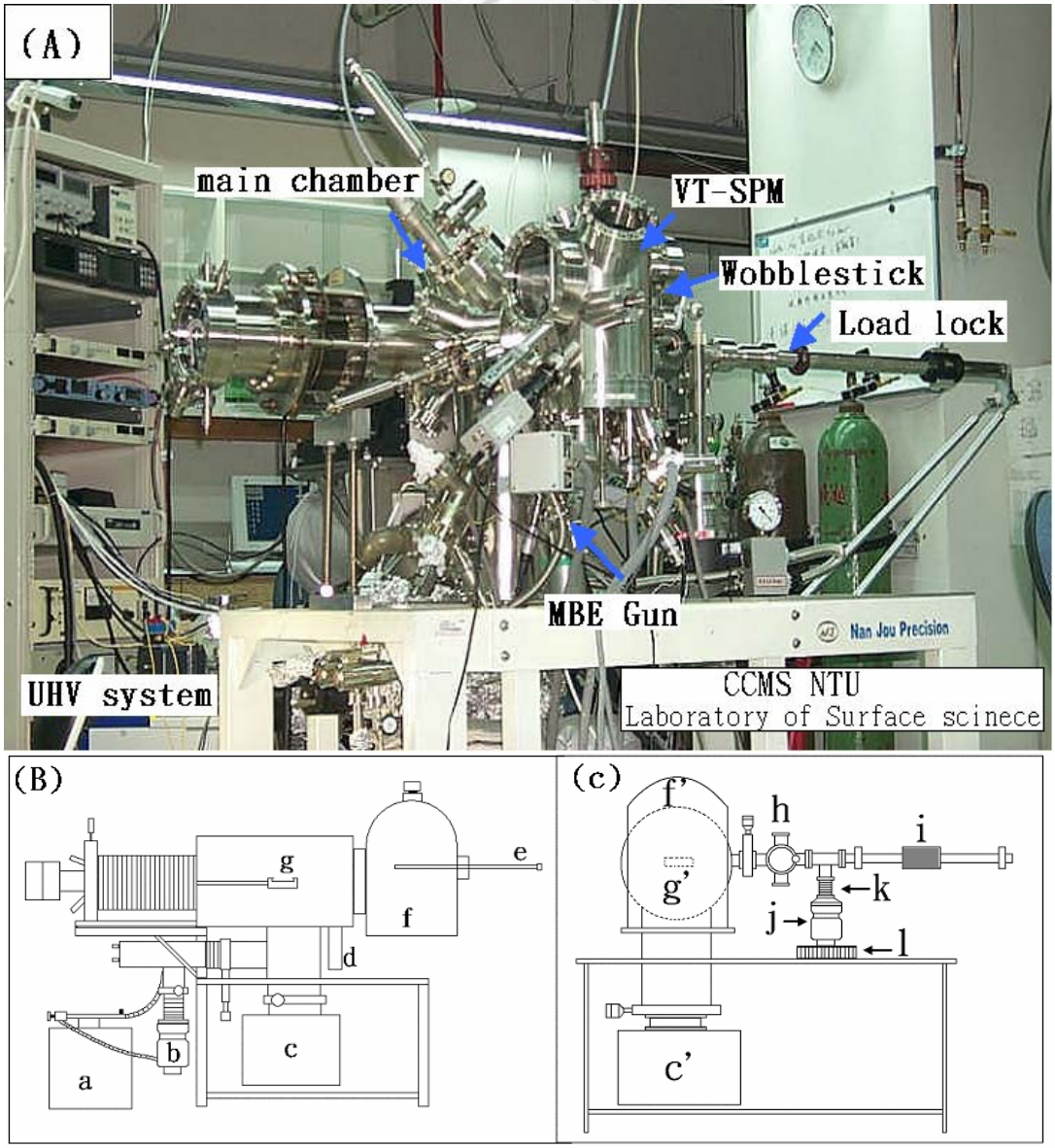
2　實驗儀器架構和原理

2-1　超高真空系統(UHV system)

本實驗必須在超高真空環境中進行,(圖 2-1)為實驗之超高真空系統 (置放於台大凝態中心，表面科學實驗室)。



(圖 2-1) 超高真空系統照片及側視圖：a:機械幫浦，b:渦輪幫浦，c和c':離子幫浦，d:分子束磊晶槍，e:機械手臂 (wobble stick)，f和f': SPM真空腔，g和g': 主要真空腔 (main chamber)，h:樣品傳送口，i:樣品傳送腔 (Load lock chamber)，j:渦輪幫浦，k:軟管，l:海綿(防震)。在渦輪幫浦上方加一段軟管是為了減少渦輪幫浦的震動影響SPM。

腔體內的壓力小於一大氣壓即為真空，依真空程度的不同可分為五各階段。(1)粗略真空，壓力範圍：760 - 1 Torr。(2)中度真空，壓力範圍：1 - 10^{-3} Torr。(3)高真空，壓力範圍：10^{-3} - 10^{-7} Torr。(4)超高真空，壓力範圍：10^{-7} - 10^{-10} Torr。(5)極高真空，壓力範圍：< 10^{-10} Torr。實驗主要都在真空腔(main chamber)中進行，其壓力在實驗進行中必須維持於超高真空等級(約 10^{-11} Torr)以上，而樣品傳送腔(Load lock chamber)在高真空的等級(約 10^{-8} Torr)。

(一)真空元件

A.真空腔(vacuum chamber)：此超高真空系統的主腔體的材質為不銹鋼，其真空狀態的維持是先由機械幫浦(mechanical pump)粗抽約 10^{-3} Torr再由渦輪幫浦(turbo pump)抽氣達 10^{-7} ~ 10^{-8} Torr，以及離子幫浦(ion pump)，加上使用鈦昇華幫浦(TSP)，幫助維持超高真空系統壓力，目前壓力最好可達 3×10^{-11} Torr以下。

B.真空幫浦(vacuum pump)： 將腔體內之氣體分子數目減少而形成真空狀態的裝置，本系統配置有機械幫浦、渦輪幫浦、離子幫浦及鈦昇華幫浦。

<u>a.機械幫浦(mechanical pump)：</u>其工作環境於黏滯氣流狀態(氣體為連續流)，若壓力降低到過度流或是分子流其工作效率將會降低。一般機械幫浦在高真空系統中為粗抽的角色。

<u>b.渦輪幫浦(turbine pump)：</u>利用高速旋轉之葉片將能量傳遞給氣體分子，使氣體分子得到額外的速度分量進而往排氣口排出 (其工作環境於分子流狀態) 。

<u>c.離子幫浦(ion pump)：</u>主要為運用電場作用，將被離子化的氣體分子吸出真空腔室，再利用結拖材料與氣體分子化合存於幫浦中。(為增加離子幫浦的使用期限，其工作壓力最好小於 10^{-6} Torr，烘烤(baking)離子幫浦時溫度不要超過220℃避免將離子幫浦內的磁鐵消磁。)

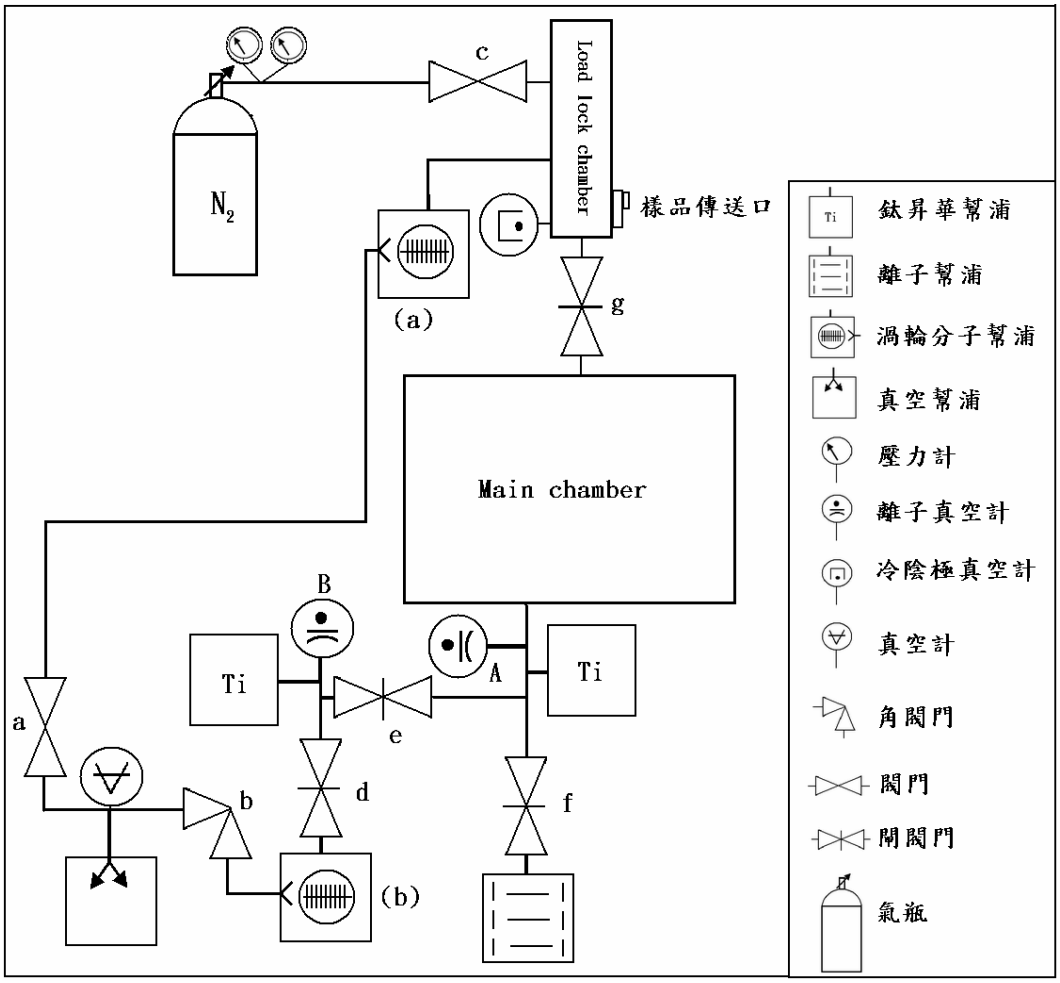
<u>e.鈦昇華幫浦(titanium sublimation pump, TSP)：</u>其原理是以鈦金屬與氣體分子化合成固態之鈦化合物。

C.真空計(vacuum gauge)：能測量低於大氣壓力之氣體壓力的裝置。

<u>a.離子真空計(ion gauge)：</u>利用加熱的燈絲產生熱電子，並經由電場之加速使電

子撞擊氣體分子而造成氣體分子離子化;由氣體分子離子化之比率估算出剩餘氣體的數量，進而得到真空壓力的大小。

b.冷陰極真空計(cold cathode gauge)：其並非利用加熱的燈絲產生熱電子，而是在高強電場下產生電子。由陰極產生的電子在高強度的電場加速，再加上一垂直於電子運動方向強磁場偏向，使電子以螺旋路徑飛向陽極，此飛向陽極之電子會於真空中的氣體分子碰撞造成氣體分子離子化。離子化的正離子在電場的作用下會飛向陰極，因而在陰極形成離子電流，而電子會被陽極吸引而形成電子流。測量離子流或是電子流都可推導出真空壓力的大小。(烘烤真空腔時必須將冷陰極真空計的磁鐵取下，避免磁鐵被消磁。)



(圖 2-2) 超高真空 UHV 系統之設計簡圖

(二)真空操作

抽氣真空程序:

a. 打開所有的閥門。(若離子幫浦是在真空狀態下，離子幫浦閘閥門 f 不開。)

b. 先開機械幫浦粗抽及真空計，等壓力達 10^{-3} Torr ，再打開渦輪幫浦。

c. 等渦輪幫浦全速運轉三十分鐘後再打開冷陰極真空計和離子真空計。

e. 整個真空腔壓力低於 10^{-7} Torr 再開離子幫浦閥門f。

整個真空腔沒經過烘烤的壓力最低只能達到 10^{-9} Torr，經過烘烤(約 150℃)最低可達 10^{-11} Torr。整個真空腔經過烘烤把腔壁內的水分趕出後，還需要把真空腔內的燈絲進行釋氣(degas) (如真空計內的燈絲或是分子束磊晶腔內的燈絲等……。)。

破真空程序:

a. 先關閉所有儀器和真空計再關閉閥門 a、b、c、f，將閥門 d、e、g 打開。

b. 關閉所有的幫浦電源，離子幫浦除外。

c. 打開氣瓶及閥門 c，導入氮氣破真空腔體之真空。

d. 等樣品傳送腔之傳送口封蓋打開即完成破除真空。

傳送樣品流程

傳送樣品進入主要真空腔(main chamber)：

先將樣品傳送腔(Load lock chamber) 破真空，再送樣品入樣品傳送腔；完成傳送即可將樣品傳送腔抽真空，等樣品傳送腔壓力達 10^{-8} Torr 才開閥門g，再傳樣品進主要真空腔後再關閉閥門g。

傳送樣品出主要真空腔:

先確定樣品傳送腔是在真空環境下，壓力達 10^{-8} Torr，打開閥門g，送出樣品至樣品傳送腔，並再關閉閥門g，則樣品傳送腔可破真空，傳出樣品。

樣品傳送腔破真空之程序:

1. 關閉傳送腔內之真空計。

2. 關閉閥門 a、b、g。(若是閥門 b 要關閉的時間很久那 d 閥門也要關閉。)

3. 關閉機械幫浦及渦輪幫浦 (a)。

4. 將氮氣接在閥門 c 並打開氮氣氣瓶，打開一點點流量即可。

5. 等渦輪幫浦葉片轉速變慢後 (機械幫浦轉速降為零) ，再打開閥門 c (要慢慢開) 引入氮氣破傳送腔內真空。

6. 打開樣品傳送口封蓋的旋鈕。

7. 等樣品傳送口的封蓋打開即可關閉氣瓶上的開關及閥門 c，表示已破除腔內真空。

樣品傳送腔抽真空的程序:

1. 關閉樣品傳送口的封蓋。

2. 打開閥門 a，及機械幫浦。

3. 等機械幫浦全速運轉再打開渦輪幫浦 (a) 及閥門 b。

4. 等渦輪幫浦 (a) 全速運轉才可以開真空計。

一般情況下，閥門 g 是關閉的，只有在傳遞樣品(或是烘烤真空腔時)才能打開。

2-2 掃描式探針顯微鏡(Scanning Probe Microscope, SPM)

在 1982 年前利用光學成像原理獨占顯微術的局面，直到 Gerd Binning 和

Heini Rohrer 發明掃描穿遂顯微鏡(Scanning Tunneling Microscope , STM)後，才畫下休止符。掃瞄穿遂顯微鏡和許多其後發展而生之新掃瞄顯微技術，如原子力顯微鏡(AFM)等，總稱為為掃瞄探針顯微鏡(Scanning Probe Microscope , SPM)方法。這些革命性的新顯微技術，是利用觸感靈敏的微小探針，顯現材料表面的微觀形貌與結構。

而探針接近表面模式可分為接觸式或非接觸式，主要依據探針和材料表面之間的互相作用力場形式而定。交互作用力場可分為短距離原子間的穿遂電流或凡德瓦力、較長距離的靜電力、電容與磁力、或接觸時之 LJ 排斥力、磨擦力及化學官能基之極微的電子交互作用力。掃描探針顯微鏡之工作原理，即由敏銳之尖端與材料表面的交互作用力，轉換為回饋電流或電壓，以驅動可在三度空間掃描之壓電元件總合而成。

由於探針的巧妙設計與壓電材料技術的精進，掃描探針顯微鏡能清楚的顯示出材料表面非常細微的結構，如在結晶的物體表面，顯示出原子的規則排列形態。

由於掃描探針顯微技術所利用的是靈敏探針的接觸，所以可在非真空裝置下即可得到相當高解析的顯微影像，這對於觀察一些在真空中即改變形貌的樣品，為一大突破。相對於此，如以光子束或粒子束干涉聚焦之顯微術，如電子顯微鏡，則因必須降低光束或離子束和空氣分子的碰撞衰減，故需將待測樣品置於真空中，以提高解析度。

掃描穿遂顯微鏡(STM)和原子力顯微鏡(AFM)可說是相輔相成，但因探針與材料表之作用力有別，而有不同的應用。由於 STM 量測的是材料表面原子和探針之間的穿遂電流，但對於非導體，STM 即無法發生功效。此時 STM 無法可及之領域，即為原子力顯微鏡發揮擅長之處。

掃描探針顯微鏡雖提供顯微技術之精確度與使用的方便性，但其應用，大都局限於材料表面的觀測，故無法深入探究材料內部的結構。若欲探究材料內部之顯微結構。仍需仰賴穿透式電子顯微鏡(TEM)、X-ray 繞射與中子散射等技術。然而，在材料科學的研究發展尺度日趨精細微小之趨勢下，對於表面的結構與介

面的結構、性質與現象，以及薄膜的性質已成為材料研究的重要議題，掃描探針顯微鏡佔有其重要之角色。

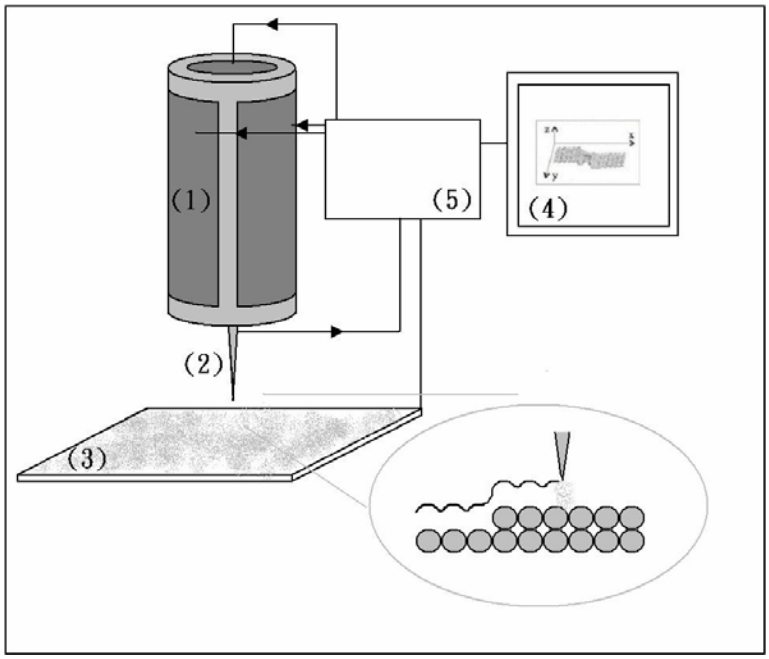
掃描穿遂顯微鏡(Scanning Tunneling Microscope, STM)及原理

STM之基本架構為利用一金屬的探針接近一導體樣品，其距離在數個Å(10^{-10} m)，並在樣品和探針尖加一偏壓(U ≦ 4V)後，使探針和樣品間會有一微小的電流產生(0.01 nA ~ 50 nA)，而探針和樣品間微小電流的大小和針尖與樣品間的距離相依，針尖和樣品間的距離越大他們之間的電流越小，距離越小電流越大，STM即利用此特性來獲得樣品表面高低起伏圖像。

在古典力學中，一個處於位能較低的粒子根本不可能穿越過一比他位能高的勢能障礙，除非粒子的動能超過該能障才有可能通過。但以量子力學之觀點，卻有此可能性。所謂的「穿隧效應」就是指粒子可穿過比本身總能高的能量障礙。當然，穿隧的機率和距離有關；距離愈近，穿隧的機率愈大。當針尖和樣品相距在幾個原子大小的範圍時，電子已能從針尖穿隧到樣品或是由樣品到針尖。穿隧的機率(即電流大小)是和樣品與針尖的間距成指數反比的關係。對一般金屬而言(功函數約 4-5 eV)，1 埃的間距差可導致穿隧電流 10 倍的增減。因此，藉偵測穿隧電流，可很容易地得知兩電極間距的變化達 0.1 埃的程度。至於在水平方向的解析度，則受限於針尖原子波函數的分佈型式。

STM 之機械架構和影像擷取

掃描穿隧顯微鏡的主要組成包括：掃描頭、探針、樣品台、步進器、避震裝置、電子及控制系統(圖 2-3)



(圖 2-3) STM 簡圖:(1)壓電管(掃描頭)，(2)探針，(3)樣品和樣品台，(4)STM 影像(電腦)，(5)回饋電路。

(1)掃描頭(scanner)：STM 能精準地控制探針的上下及左右掃描，應歸功於壓電陶瓷(piezoelectric ceramic)材料，壓電陶瓷是一種會隨著電壓變化而改變長度（或厚度）的材質，它可用來建構 STM 的 scanner，分別控制 x、y、z 三個互相垂直的軸，而金屬探針即位於 z 軸上。進行掃描時，施加電壓於 x、y 軸，可驅動金屬針在樣品表面連續來回掃描；同時施加電壓於 z 軸，使之隨著回饋電路調整間距(當穿隧電流高於設定值，z 軸後縮使穿隧電流減少；若低於設定值則伸長)。壓電材料(piezoelectric materials)不僅結構堅硬，用普通電壓源即可提供小於 1 埃的精確度，所以幾乎所有的掃描頭均以此材料製成。經過這些年的發展，目前最普遍的模式是以壓電陶瓷管鍍上金屬，然後在外壁均分為四極做平行於樣品表面(x 和 y 方向)的掃描；內壁相對於外壁做探針及樣品間距(z 方向)的調變。掃描的範圍是由陶瓷管的長度、管壁的厚度、管徑及所加電壓的大小來決定，一般可達幾個 μm。掃描頭前端可置探針或樣品。

(2)探針 (tip)：一般都是用 0.5mm 的鎢(W)絲，以電化學的方法，在 KOH 或 NaOH

溶液中蝕鏤成尖；或將 0.25 mm 的鉑銥合金(PtIr)絲拉剪而成，針尖的直徑大都在幾百個埃的範圍。具高解析度的探針常可在掃描過程中以瞬時強電場來促使針尖結構的改變而獲得。

(3)樣品台(sample stage)：由於樣品經常更換，並且尺寸不一致。因此，樣品台的設計必須考慮到牢靠、方便及對樣品的包容性；另外，若是與其它系統結合，也需考慮其間的轉換機制。

(4)步進器(stepper)：由於穿隧電流是在原子尺寸的間距下才能發生，欲將探針和樣品帶到這樣的距離必須具有步距約在 1000 埃的功能，並且步進頻率必須能夠調節到 1 kHz，以免太耗時。依驅動的方式可分為齒輪式(stepper motor)、尺蠖(inchworm)式及滑動(slip-stick)式等。

(5)避震裝置(vibration isolation)：為了維持穩定的電子穿隧間距，不同頻率的震動都必須儘量屏蔽。常用的避震材料為金屬彈簧或橡皮墊(viton)，並配合阻泥裝置來使用。周全的設計可使系統的共振頻率降至 2-3Hz，已可屏蔽大部分的環境震動干擾。對於極低頻的震動，唯有靠探針及樣品間堅固的結構組合來克服。

(6)前置放大器(pre-amplifier)：由於回饋信號之穿隧電流很小(約 1 nA)，必須先將其放大。用一個簡單的低雜訊操作型放大器(operational amplifier)加上精準電阻便能擔負這部分的工作。在此階段，對雜訊屏蔽的要求很高，儘量縮短信號線並以正確的接地保護，通常即可達到目的。

(7)電子及控制系統(electronics and controller)：該部分含回饋電路及電腦介面。回饋電路的主要目的是以差分放大器(differential amplifier)來驅動接在掃描頭上之 z 軸電壓源，用來調節在掃描過程中的電子穿隧間距。電腦介面主要是以多個數位／類比(D/A)及類比／數位(A/D)轉換器，連通電腦以控制操作的流程。

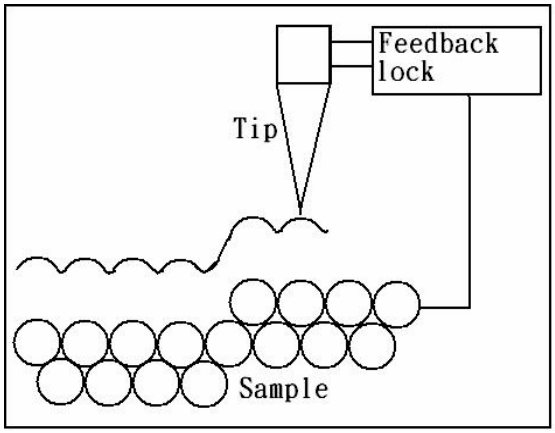
(8)電腦(computer)：電腦的功能在執行控制、協調、運算、及即時顯像等；其後續之功能則在影像儲存、分析、及處理方面。

STM 擷取影像的工作模式可分為三種型態。(1)*定電流模式(constant current mode)*、(2)*定高度取像法(constant height mode)*、(3)*電流密度取像法(current*

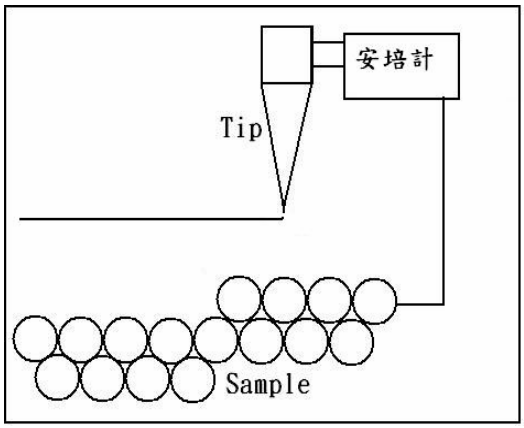
imaging tunneling spectroscopy, CITS)。

(1)定電流取像法(constant current mode)：以設定的穿隧電流(～1 nA)為回饋訊號。由於探針與樣品表面的間距和穿隧電流有十分靈敏的關係，設定穿隧電流值即鎖定探針和樣品表面之間距。當探針在樣品表面掃描時，探針必須隨表面之起伏調整其高度(即 z 值)；因此，以探針的高度變化來呈像，就反映出樣品表面的形貌(圖 2-4)

(2)定高度取像法(constant height mode)：直接以穿隧電流值來呈像。當探針以設定的高度掃描樣品表面時，由於表面的高低變化，導致探針和樣品表面的間距時大時小，穿隧電流值也隨之改變。該法的好處是可做快速掃描以捕捉一些表面動態；缺點為掃描範圍內的樣品表面起伏不能太大，否則極容易損壞探針(圖 2-5)。



(圖 2-4) 定電流取像法



(圖 2-5) 定高度取像法

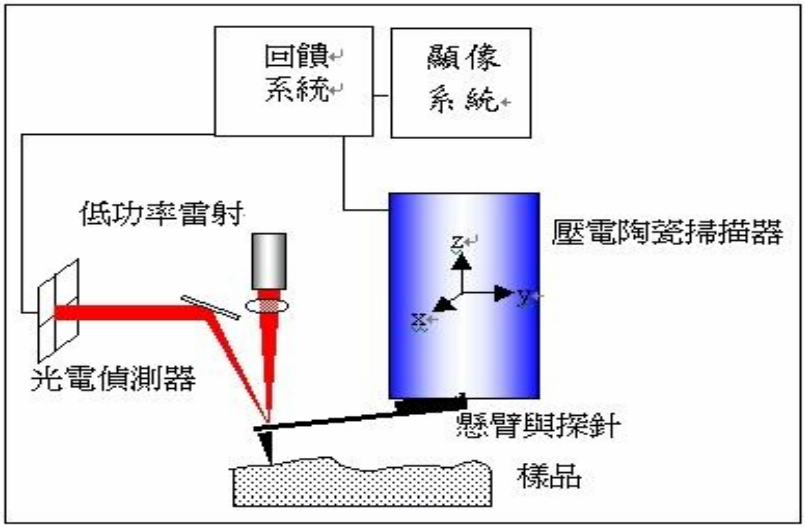
(3)電流密度取像法(current imaging tunneling spectroscopy, CITS)：結合了上述兩種方法，並引進偏壓調變為取像變數，作法是以定電流模式為架構，讓探針在回饋系統的控制下，在掃描過程中保持一定的探針與樣品間距。然後在每一點，瞬時切斷回饋作用，並利用這段期間，將偏壓在預定的範圍內調變，同時記錄不同偏壓所產生之穿隧電流。一般偏壓的調變均已數位化，將某一偏壓在掃描範圍內各點的電流組合起來，即構成一幅二維電流密度分布圖。

原子力顯微鏡(atomic force microscope, AFM)原理及影像擷取

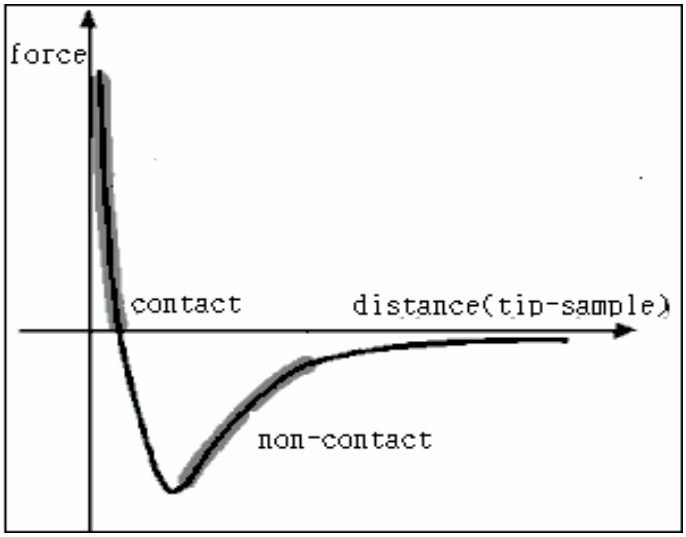
原子力顯微鏡(atomic force microscope, AFM)是由Binnig、Quate和Gerber於 1986

年【G.Binnig, C.F.Quate, and Ch. Gerber, Phys. Rev.Lett. 56, 930 (1986)】所提出的。利用特製的探針，偵測探針與樣品表面間的交互作用，然後使用一個三軸位移的壓電陶瓷掃描器，使探針在樣品表面來回掃描，利用此掃描器的垂直方向微調能力及回饋控制迴路，讓探針與樣品在掃描過程中保持一定距離(約 10^{-10} m)，只要紀錄掃描面上每一點的垂直微調距離，便可獲得樣品表面的等量交互作用圖像，進而推導出樣品表面特性。

AFM的原理是利用針尖原子與樣品表面原子間的微弱作用力來作為回饋，以維持針尖能在樣品上方以固定高度掃描，從而得知樣品表面的高低起伏。其基本架構與STM相似，但探針結構不同，探針與樣品表面的作用力可以控制在非常微小的量，約在 10^{-6} - 10^{-10} 牛頓之範圍，AFM的空間解析能力僅略遜於STM，在某些情況下亦可解析出原子結構，但不像STM必須受限於導體樣品，使它的用途明顯地大於STM。



(圖 2-6)AFM 工作原理簡圖



(圖 2-7) 原子間作用力曲線，及 AFM 工作模式範圍

AFM 的操作模式可大略分為*接觸式(contact mode)*、*非接觸式(non-contact mode)*和*輕敲式(tapping mode)*三種。

(1) 接觸式：探針在掃描時接觸材料的表面。在此操作模式下，探針與樣品表面間的作用力是原子間排斥力(repulsive force)。由於排斥力對距離非常敏感，所以接觸式AFM較容易得到原子解析度，但因探針與樣品間的接觸面積極小，雖然其作用力很小，約只有 10^{-6} - 10^{-10}牛頓，仍容易損壞樣品，尤其是軟性材質，但是較大的作用力通常會取得較佳的解析度，所以選擇適當的作用力便十分重要。

(2) 非接觸式：探針與材料表面維持著一定的距離。利用原子間的長距離吸引力－凡得瓦爾力(Van der waals force)來運作，不過此力對距離變化的敏感度小，因此必須使用調變技術來增強訊號雜訊比。非接觸式 AFM 一般只有 50 nm 的解析度，不過在超高真空環境下可得到原子級的解析度，此操作方式的發展原因乃是為了解決接觸式損害樣品的缺點。

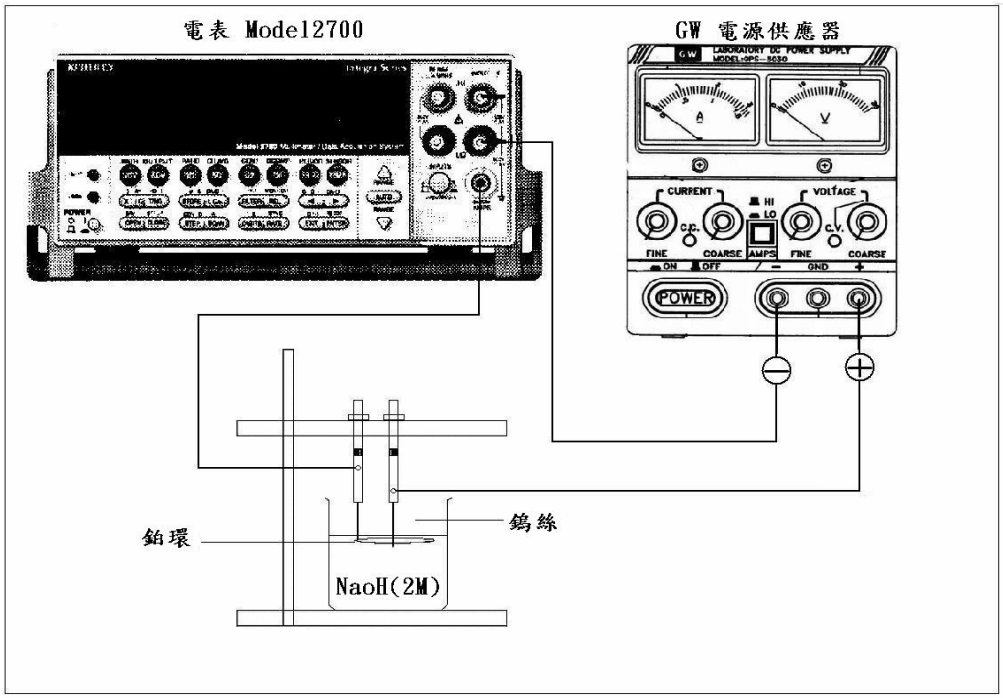
(3) 輕敲式：介於接觸式和非接觸式之間。探針以高頻在 z 方向振動，但其振幅較非接觸式小，而且每一振動週期中，探針在振盪底部和樣品表面接觸一次。與非接觸式比較，由於此式直接接觸樣品表面，因此解析度提高為 5 至 10 nm; 而與接觸式比較，雖然解析度較差，但破壞樣品的機率卻大為降低，同時較

不受摩擦力的干擾。由於高頻率敲擊的影響，對很硬的物體而言，探針針尖可能受損，而對很軟的樣品，則樣品仍可能會遭到破壞。

2-3 STM 探針的製作(Etching Tip)

針尖的結構是 STM 技術中要解決的主要問題之一。針尖的大小、形狀不僅影響著 STM 圖像的形狀，而且也影響著測定的電子狀態。如果針尖的最尖端只有一個穩定的原子而不是多重針狀，那麼穿隧電流就會很穩定，而且可獲得到原子級分辨圖像。如果針尖表面若有氧化層，則其電阻可能高於穿隧間隙的電阻值，因而導致在樣品和針尖在產生穿隧電流前，兩者發生碰撞。

目前製作針尖主要方法有化學蝕刻、機械成形法等，由於鎢針尖滿足 STM 儀器剛性的要求，因而廣泛地被使用，但是鎢針在水溶液或在空氣中，容易形成表面氧化物(通常是 WO_3)因此在真空中使用前，須先在超真空系統中進行清針，在空氣中使用前，通過退火或使用離子研磨技術中的濺射法等除去針尖的氧化層，與鎢相比鉑雖然比較軟，但是鉑不易氧化。如果在鉑中加入少量的銥(鉑銥的比例為 80 % : 20 %)除了保留不易氧化的特性也增加其剛性。



(圖 2-8) 蝕刻 STM 探針的簡圖

儀器裝置(圖 2-8)

a. 電源供應器(GW GPS-6010)輸出直流電源(電壓 0 ~ 60 伏特，電流 0 ~ 1 安培)、電表及固定架。

b. 電表串聯於電路，用來量測電解迴路上的電流值(10 ~ 15 mA)。

c. 鎢絲直徑約 0.25 mm，長度約 2 ~ 3 cm。

d. 氫氧化鈉(NaOH)溶液 2 M (H_2O 200 ml，NaOH 16 gw)。

探針製作步驟

a. 按圖(圖 2-8)接好電路，鎢絲接在電源供應器的正端，鉑環接在負端並串聯一電表。

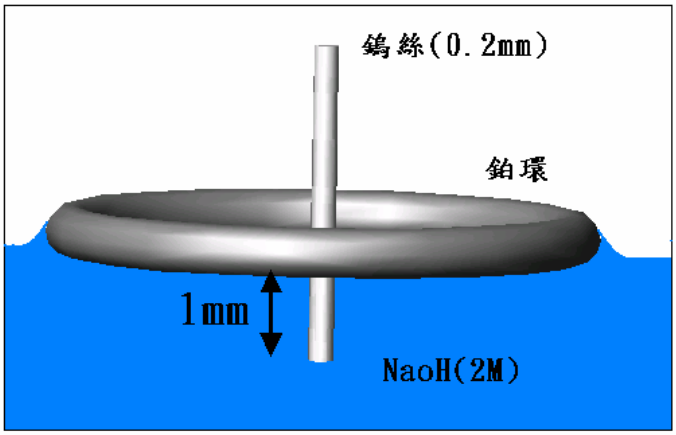
b. 鉑環置放於氫氧化納(NaoH) 2 M 溶液中，鉑環置放於溶液表面處如圖所示(圖 2-9)。

c. 鎢絲放在鉑環的中心並只深入液面 1 mm 左右，如圖所示(圖 2-9)，或將鉑環放置燒杯的邊緣而鎢絲擺在燒杯中央偏鉑環的另一邊。

d. 把電源供應器上控制電壓值得旋鈕轉到約 2 V (蝕刻探針時電源供應器輸出模式先是定電流的操作模式變成定電壓模式)。

e. 打開電源供應器的開關並旋轉控制電流的旋鈕，使電流維持於 10 ~ 15 mA 之間(電流的大小以電表的值為準)，電流太大在正極會有許多氣泡產生。

f. 當電流變小至 3 ~ 5 mA 時，探針已完成。



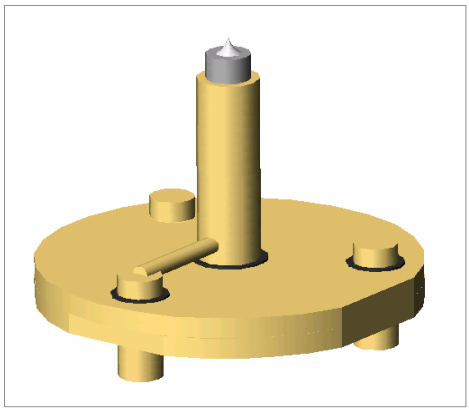
(圖 2-9) 探針與液面間的相對位置

g. 把做好的針放到顯微鏡下觀察其外觀是否夠尖銳，如圖所示(圖 2-10)。

h. 用去離子水將探針清洗乾淨。

i. 把蝕刻好的探針夾在 STM tip holder 上(圖 2-11)。

j. 把夾好的探針放在盒子裡。



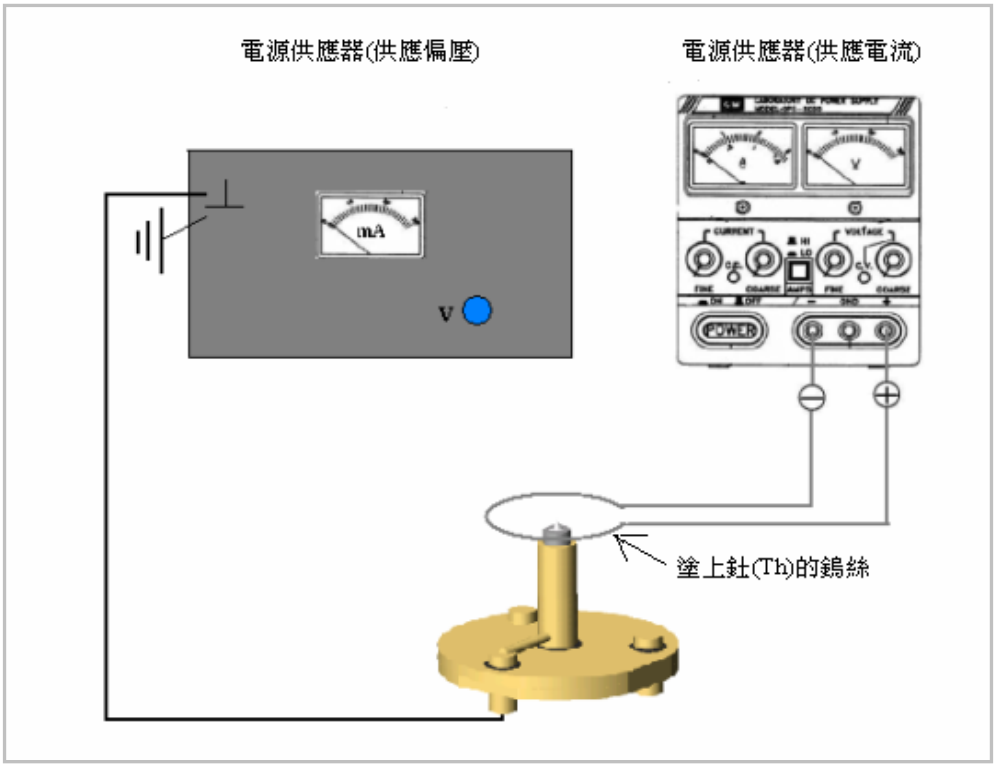
(圖 2-10) STM tip　　(圖 2-11) STM tip holder

清潔針尖使其更尖銳 (圖 2-12)

a. 在超高真空系統中用高壓熱電子轟擊(electron bombard)，利用電子束把針尖表面的髒東西轟擊掉。(Emission current 10 mA 高電壓 1 kV 每次轟擊維持 5 秒)

b. 讓針尖輕輕碰觸樣品表面，使針尖和樣品表面磨擦並把針尖上不該有的雜質移除。此方法較具有破壞性。

c. 或在掃描樣品時以瞬間加大樣品和探針間的電壓(約 3 ~ 5 V)，作清潔針尖。



(圖 2-12) 熱電子轟擊法(tip bombard)配置圖。