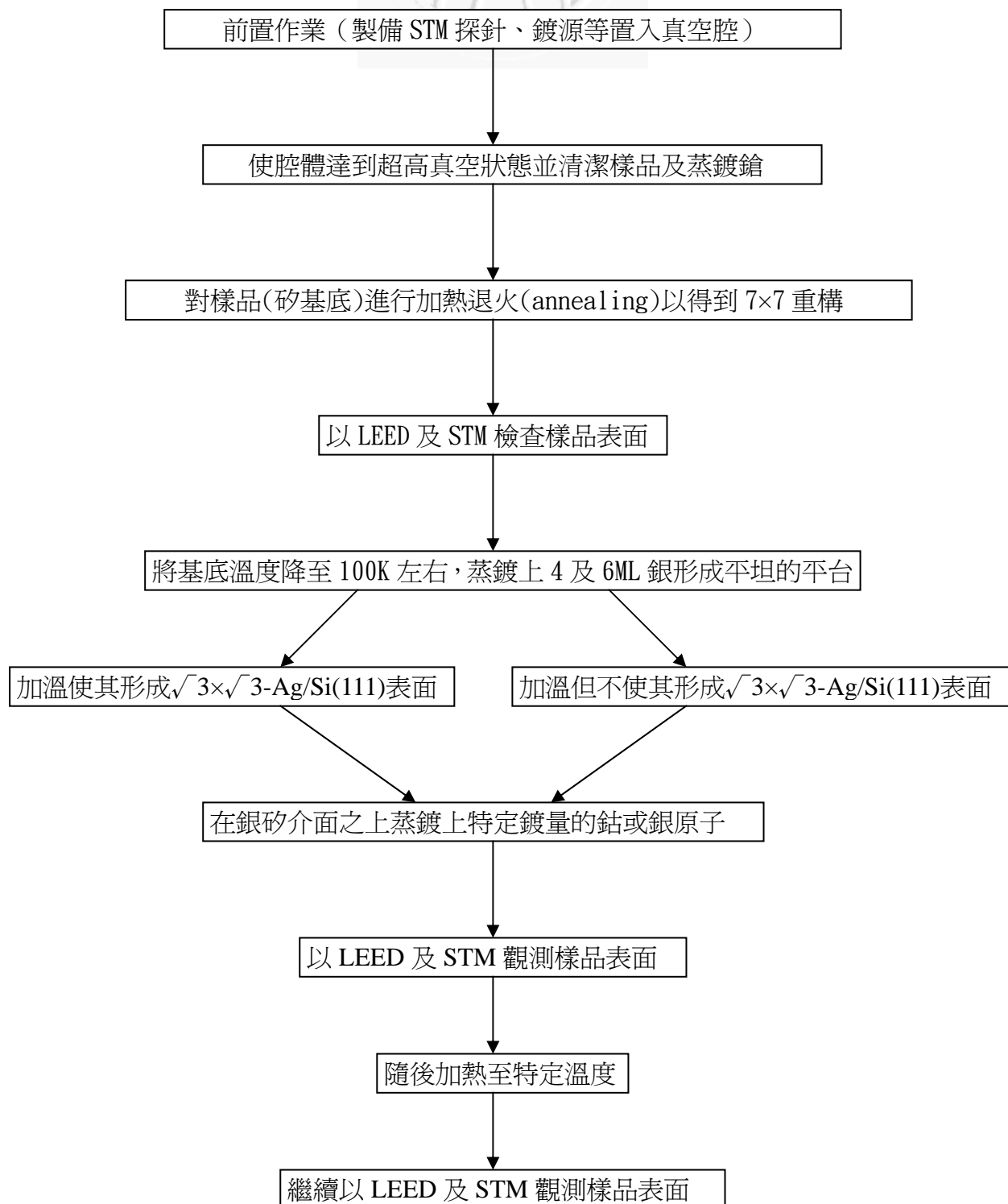


第四章 實驗步驟

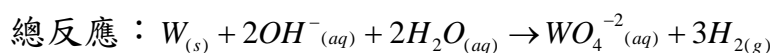
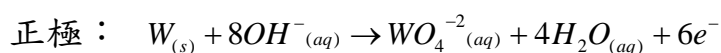
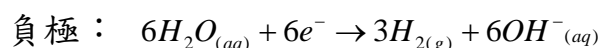
4.1 實驗流程圖(Experimental processes)



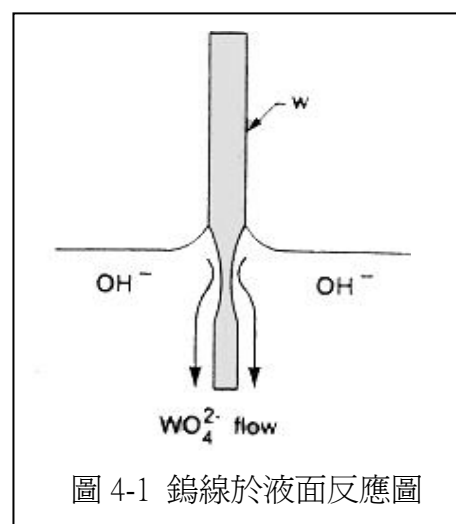
4.2 前置作業

4.2.1 製備STM探針

實驗室使用的針，是由高純度鎢絲蝕刻製成。首先將直徑為 0.35 mm 的鎢線，以酒精及丙酮利用石英震盪機清洗去除表面殘餘的雜質後，截裁約 0.7cm 的長度，置入 Omicron 特製的針座，並以電線接在電源供應器之正極；同時以一可導電材質的細棒用電線接在負極，將探針與細棒一同浸入飽和的氫氧化鉀溶液中，通以直流電（電壓約 3~5 V），因此在溶液液面，會產生氧化還原反應：



在鎢絲與氫氧化鉀溶液的液面交界處，因聚集較多的離子參與反應，此處的反應速率會比液面下來的快，如圖 4-1 所示。利用光學顯微鏡觀察，當鎢絲的粗細減為原來 1/5 時，降低直流電壓（約 1V），氧化還原反應一直持續到液面交接部分承受不了鎢絲浸於溶



液中的重量而斷裂，且需在斷裂前瞬間關閉直流電源，如此可利用液

面下的鎢絲重量拉斷交接處的鎢絲，以可得到較好的針尖。

圖 4-2 為製備完成的探針及針尖利用 SEM 拍取的照片放大圖，將針放於一個支架裡，就可放入真空腔中。

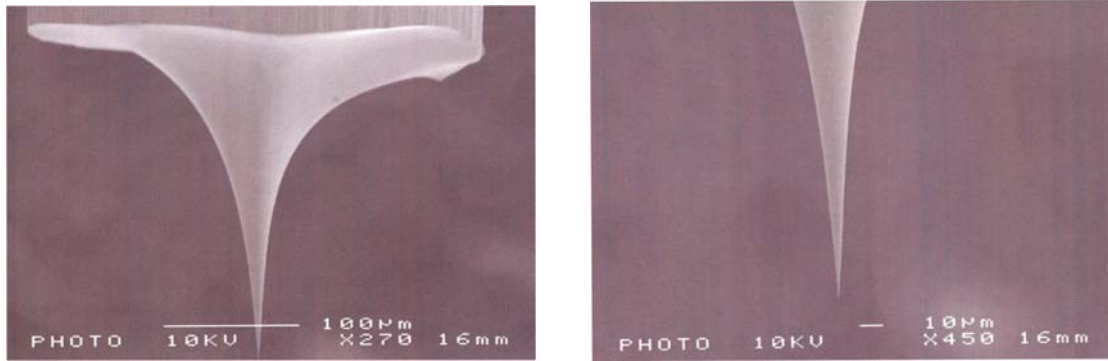


圖 4-2 探針及針尖放大圖

4.2.2 超高真空環境 (Ultra-High Vacuum ; UHV)

由於實驗主要是觀察樣品表面的結構，因此樣品表面的清潔度就十分重要。為了使樣品表面得以長時間維持清潔，實驗過程必須在真空的環境下進行，以減少氣體分子撞擊樣品表面的方法，而減少氣體分子吸附在樣品表面上的機率。

假設單位時間單位面積所受到氣體分子撞擊的次數為 n ，則：

$$n = \frac{P}{k_B T} \sqrt{\frac{RT}{2M\pi}} \quad , M \text{ 為分子量}$$

若以氮氣為例，假如一個單層 (ML) 為 $3 \times 10^{14} \text{ particles/cm}^2$ ，則在 300K 的溫度下：

$$n(\text{ML/s}) \approx 10^6 \times P(\text{torr})$$

又真空可依壓力分為四個程度：

	壓力範圍(torr)	氣流型態	可維持表面清潔的時間(s)
粗略真空	760 ~ 1	黏滯流	$<10^{-6}$
中度真空	$1 \sim 10^{-3}$	過渡流	$\sim 10^{-3}$
高度真空	$10^{-3} \sim 10^{-7}$	分子流	~ 10
超高真空	$10^{-7} \sim$	分子流	>10

表 4.1 真空程度的分類表

透過腔體所架設的幫浦系統抽氣，我們可以使真空達到 10^{-10} torr 以下，最佳壓力可達 10^{-12} torr。然而在實驗的過程，有時候需要破壞真空的，如：維修儀器、裝填鍍源、撿拾物品等，所以需盡量減少破壞真空的次數使實驗得以較長時間的進行。

4.3 樣品選擇及基底的處理

4.3.1 製備Si(111)-7x7 樣品

矽(Si)晶體為鑽石結構(diamond structure)，此結構的空間晶格為面心立方堆積，對此矽晶體沿著不同的方向切割就可得到不同的切割面。Si 晶體的(111)面或與其等效的平面是最容易自然裂開的平面^[20]，而我們所使用的矽基底即為沿著(111)方向切割而得到的樣品切面。

由於切割必伴隨矽原子間鍵結斷裂，因此在其表面上會形成許多不成對的電子。為了降低此表面自由能，我們以加熱退火的方法，使矽表面的原子重新排列形成新的結構，即為重構(reconstruction)。在Si(111)的表面中，7x7的重構是能量最低，最穩定的一種重構。其中7x7重構的7代表此種結構的單位晶胞邊長為未重構前Si(111)-1x1單位晶胞邊長的7倍(圖4-3)。

Si(111)-7x7重構中包含了9個dimer、12個adatom、6個rest atom、一個corner hole和兩個呈對稱三角形的單位半晶胞(HUC；half unit cell)。藉由DAS-model可知一個7x7重構單位晶胞可分成(faulted half unit cell)與UHUC(unfaulted half unit cell)。由於未飽和鍵(dangling bond)的位置不盡相同，其所具有的態也不一樣(圖4-4)。因此，在STM所得的圖形裡，FHUC與UHUC在負偏

壓的情況下，呈現的亮度會有些微的差異。

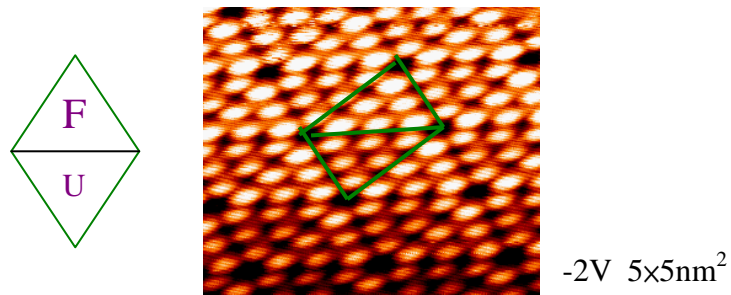


圖 4-3 負偏壓下，FHUC 與 UHUC 所呈現不同亮度的圖形

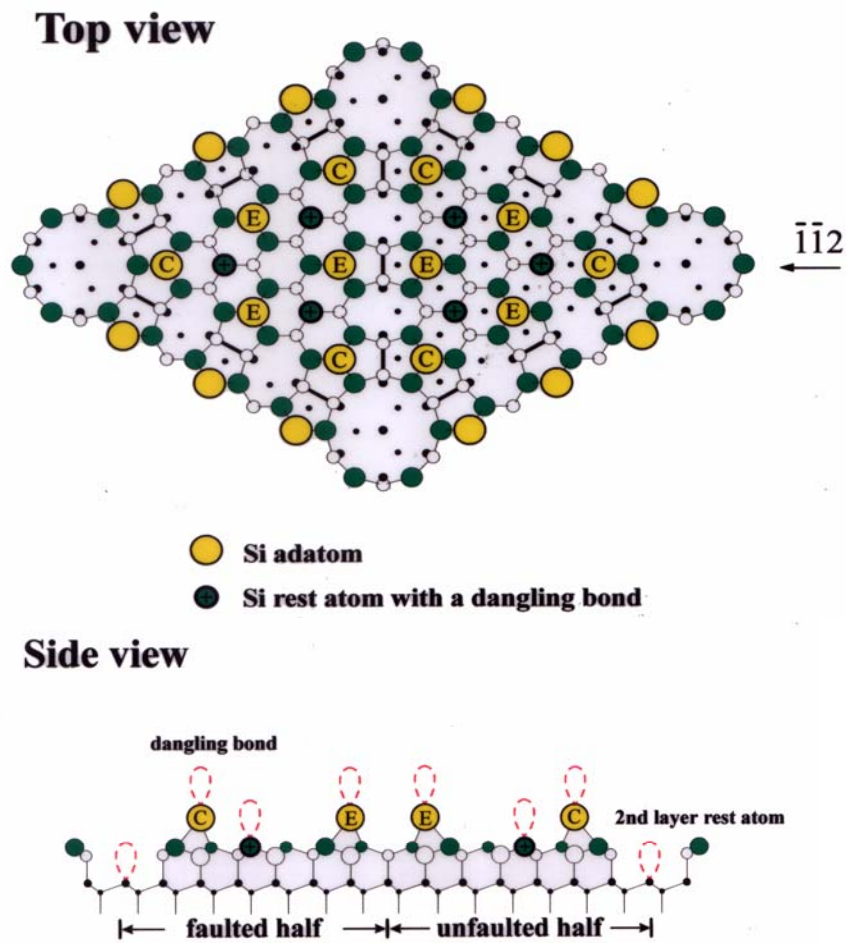


圖 4-4 Si(111)-7x7 的 DAS-model 示意圖

實驗室的 Si 樣品雖然平常就保存於防潮箱中，但即使以酒精及丙酮重覆的清洗，在放入真空腔後，樣品的表面仍然有許多吸附的雜質及氧化物。為了清除這些雜質，必須將 Si 先加以直流電源加熱至

高溫 1200°C 左右停留 3-5 分鐘 (flash)，使表面吸附的雜質及氧化物獲得足夠動能而離開表面。隨後將樣品降至 900°C 停留 5 分鐘，然後再次的升溫至 1200°C。重覆約 4-6 次的升降溫就可以得到乾淨少雜質的表面。

為了使 Si 的表面形成 7×7 的重構，將樣品的溫度停留在 700°C 左右 annealing 一個小時，再緩慢降至室溫(0.5°C/s)。如此 Si 的表面即可形成 7×7 的重構，並可以在 LEED 的螢幕上看到 7×7 的繞射亮點，STM 下也可清楚的看見 Si(7×7)的 DAS-model 圖形，見圖 4-5、4-6。

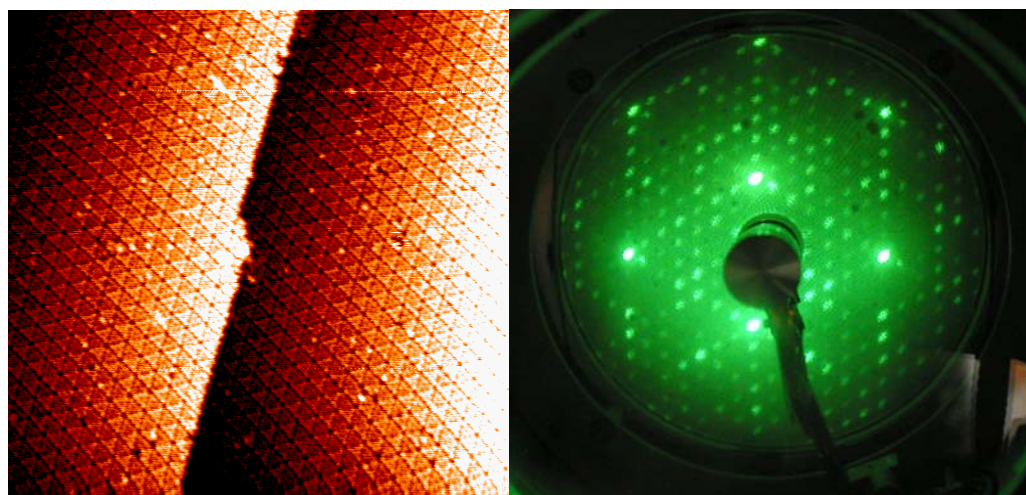


圖 4-5 STM 所觀察的 Si(111)-7×7 影像
 $V_s = -2.0V$, $50 \times 50 \text{nm}^2$

圖 4-6 LEED 所觀察到 Si(111)-7×7 圖形
 $E = 49 \text{eV}$

4.3.2 室溫下製備Ag/Si (111) - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 基底

前人於銀鍍在矽表面上的行為已經有充分的研究^{[31][32]}，要製備這樣的基底並無太大困難。製作前必須先製備好乾淨的 Si (111)-7 \times 7，然後在表面上蒸鍍約 1ML(Mono Layer)的銀。蒸鍍完銀後對樣品利用通電間接導熱方式加熱至 500 $^{\circ}$ C 約 20 分鐘，待樣品降至室溫後即可得到具有完整 Ag/Si (111) - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 表面結構的樣品^[33]，見圖 4-7。

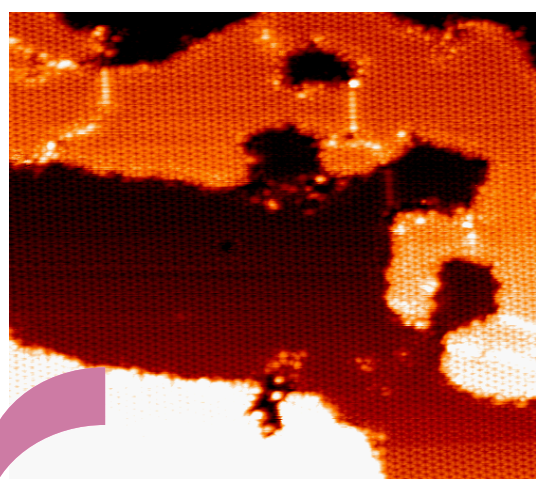
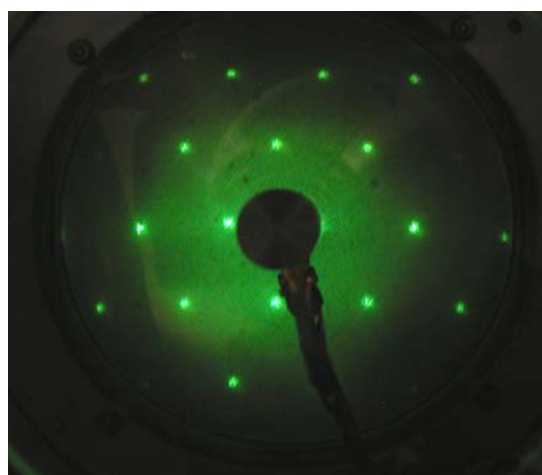
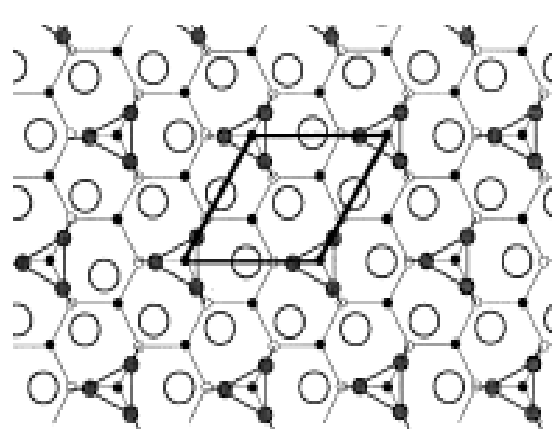
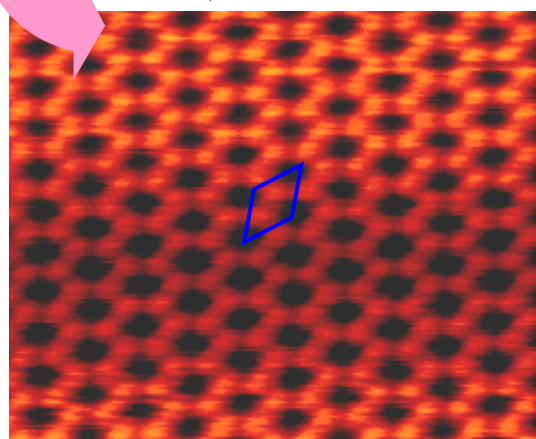


圖 4-7(a) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag /Si (111) 的 STM 圖
 $V_s=+1.1V, 30\times 30nm^2$



(b) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag /Si (111) 的 LEED 圖 $E=55eV$



(c) HCT-model 結構圖與對應的 STM 圖形。

黑空心球代表吸附上的銀原子，三個銀原子會在 STM 的圖形上造成一個亮點；黑色實心球則是矽原子，而三角形 trimer 為三個矽原子所組成。

4.3.3 低溫下製備平坦的Ag/Si (111) 基底^[34]

為了比較在不同條件下所製備的緩衝層(Buffer layer)基底，於其上 Co 的行為，我們另外製備了比 Ag/Si (111) - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 更為平坦的 Ag/Si (111) 基底。

首先我們先將已經處理乾淨的 Si(111)-7 \times 7 樣品，以液態氮灌入冷卻槽使樣品的溫度降至約 100K 左右，並維持在 100K 鍍上 4 和 6ML 的銀，使其緩慢升至室溫，再加熱至 300°C，待穩定後即可得到十分平坦的 Ag/Si(111) 緩衝層，如圖 4-8 所示。

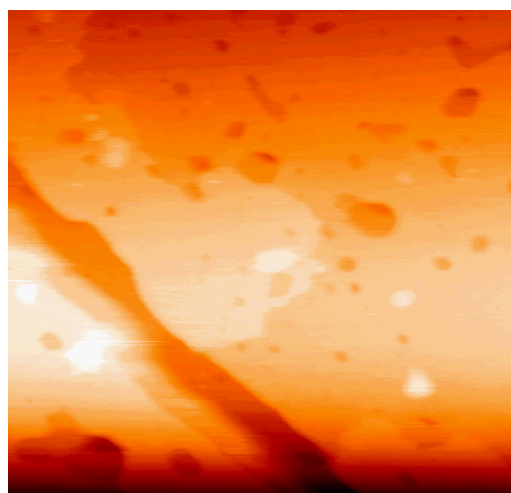
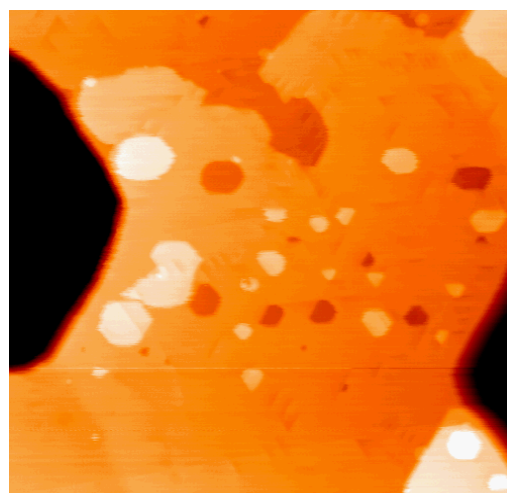
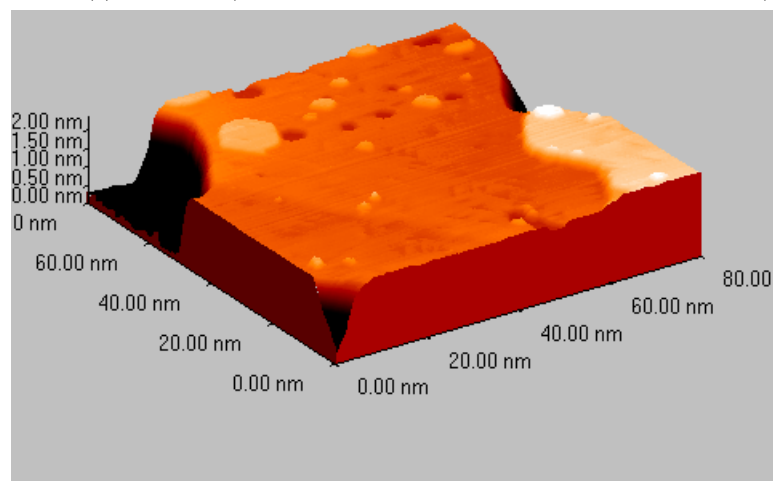


圖 4-8(a) $V_s = -1.1V$, $80\times 80nm^2$



(b) $V_s = -2.1V$, $80\times 80nm^2$



(c) Ag 緩衝層 3D 立體圖

圖4-8：

(a)、(b)為Ag/Si(111)緩衝層的STM影像
(c)為Ag緩衝層的3D立體圖

4.4 不同溫度銀及鈷原子在 Ag-Si 基底表面的行為觀察

我們先在室溫下製備 1ML 的 Ag/Si (111) $-\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 表面，於其上依序鍍上 0.2ML 的銀及鈷原子團，隨後將樣品加熱退火到不同的溫度，等待約 20 分鐘使其熱分布均勻，降回室溫後進行 STM 的掃描。

接著在低溫製備的平坦 Ag-Si(111)基底(4~6ML)上蒸鍍不同鍍量(0.5ML、1ML)的鈷原子團，重複以上的步驟將樣品加熱退火到不同溫度以 STM 觀測其變化。

我們選擇的溫度是室溫(約 26°C)、100°C、150°C、200°C、250°C、300°C、350°C、400°C、450°C 及 500°C。由於超過 500°C 之後，銀原子會開始離開矽原子的表面，使得 Ag/Si (111) $-\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 基底上的 Ag 原子開始退吸附^[33]，因此我們只將溫度紀錄至 500°C。