

## 第二章 實驗原理

### 2.1 STM 的基本原理

#### 穿隧效應(Tunneling theory)<sup>[10], [11], [12], [13]</sup>

我們從量子力學中，可知一維的薛丁格方程式(Schrödinger Equation) 為：

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi \quad \cdots(2-1 \text{ 式})$$

且由薛丁格方程式推出波函數的解：

$$\psi(z) = \begin{cases} Ce^{+ikz} + Re^{-ikz} & (z < 0) \\ Ae^{-\kappa z} + Be^{+\kappa z} & (0 < z < a) \\ Se^{+ikz} & (z > a) \end{cases} \quad \cdots(2-2 \text{ 式})$$

$$\text{其中 } k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar}$$

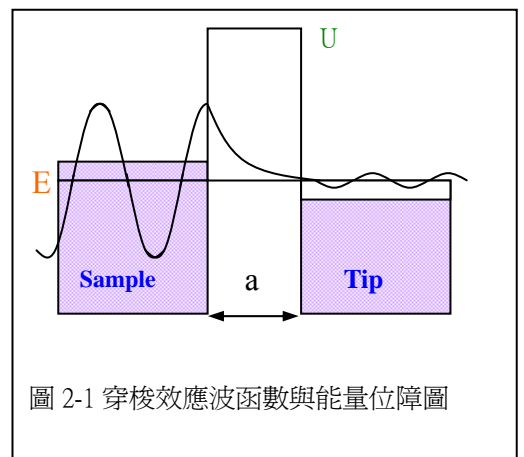
因此，我們利用(2-1 式)來描述一維的電子穿隧效應(見圖 2-1)，

首先設電子的波函數為：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \psi(z) + U(z)\psi(z) = E(z)\psi(z) \quad \cdots(\text{式 } 2-3)$$

若電子擁有能量  $E$ ，當其穿隧位障為  $U$ (令其寬度為  $a$ )，即使穿隧位障  $U >$  電子擁有能量  $E$ ，電子仍有一定的機率可穿隧，見波函數示意圖 2-1。

由 2-3 式，可得其解如下：



我們設  $C=1$ ，則可得  $A=1-\frac{k^2}{\kappa^2}$ ， $B=\frac{2ik}{\kappa}$ ，

$$\text{且 } S = \frac{-2\frac{ik}{\kappa}}{\left(1-\frac{k^2}{\kappa^2}\right)\sinh(\kappa a) - \frac{2ik}{\kappa}\cosh(ka)} e^{i\kappa a}$$

所以可知穿隧係數(Transmission coefficient)為：

$$T = \frac{V_T S^* S}{V_S C^* C} = 16 \frac{E}{U} \left(1 - \frac{E}{U}\right) e^{-2\kappa a} = \frac{16k^2 \kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)} e^{-2\kappa a} \quad \dots(2-4 \text{ 式})$$

在上式中， $V_T$  = 波在針尖之傳播速度， $V_S$  = 波在樣品之傳播速度。

我們從(2-4 式)可了解，穿隧電流的大小會隨針尖與樣品間之距成一指數衰減的倍率。

藉由以上穿隧效應的基本模型，我們得以探討電子在金屬針尖與樣品間穿隧的情形。首先忽略熱擾動效應，且簡化實際上的問題，設針尖和樣品（金屬）的功函數（work function）一樣，亦即當針尖和樣品間沒有外加偏壓（bias）時，沒有產生穿隧電流。加一適當偏壓後，樣品跟針尖的電子組態會發生變化，使得電子可能在兩者之間移動。先考慮電子在真空下由樣品到達針尖的情況，因樣品的功函數  $\phi$ （Si 的功函數為 4.1 eV）通常會大於外加偏壓  $V$ ，所以樣品跟針尖的電子只能進入費米能階(Fermi Level)附近的能態，又費米能量為表面能階的特徵，因此觀測其穿隧電流的大小，我們可推得表面之侷域電子態密度（2.2 節）。

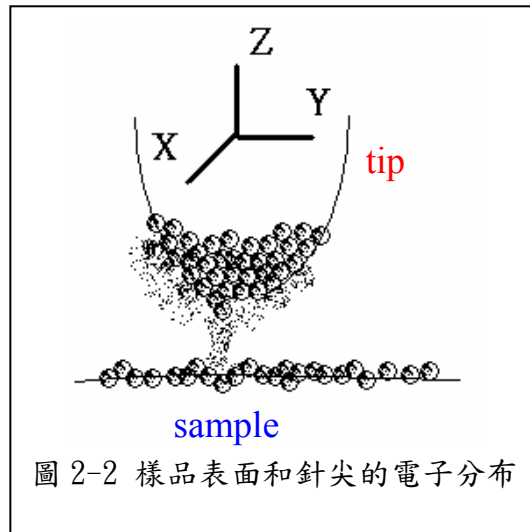
首先，我們將此模型量化，當考慮樣品的在垂直方向(Z)上的某一個位置 ( $Z=w$ ) 時，令其電子的穿隧機率為  $P_w$ ，由 (2-3 和 2-4 式)，可知：

$$p_w = |\psi_n(0)|^2 e^{-2kw} \quad \dots (2-5 \text{ 式})$$

$$k = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar} \quad \dots (2-6 \text{ 式})$$

接著代入電子質量( $m$ )和蒲朗克常數(Planck's constant)( $\hbar$ )，又  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ，則 2-6 式的  $k = 0.511\sqrt{\phi(eV)} \text{ \AA}^{-1}$ 。

以 STM 的探針掃描樣品表面時，樣品表面的電子會由各種深度 ( $Z=w$ ) 流往針尖 (圖 2-2)。若此時的外加偏壓為  $V$ ，針尖因外加偏壓所造成的空軌域，會和穿隧電子的多寡有關。由以上可知，這些空軌域



其能量範圍在費米能級附近，所以穿隧電流與電子數、穿隧機率的關係，可用 (2-7 式) 表示：

$$I \propto \sum_{E_F - eV}^{E_F} |\psi_n(0)|^2 e^{-2kw} \quad \dots (2-7 \text{ 式})$$

$n$  表示在能量  $E_F \sim E_F - eV$  之間的某一個能態。

由 2-7 式可知，穿隧電流與電子數、穿隧機率成正比的關係。

## 2.2 侷域電子態密度 (Local Density of State)

侷域電子態密度(LDOS)為在空間中某特定位置，其單位體積、單位能量的下電子個數。取某特定位置為  $z$ ，能量  $E$ ，則樣品的 LDOS- $\rho_s(z, E)$  為：

$$\rho_s(z, E) = \frac{1}{\mathcal{E}} \sum_{E-\epsilon}^E |\psi(z)|^2 \quad \cdots (2-8 \text{ 式})$$

且 LDOS 和穿隧電流的關係為：

$$V\rho_s(0, E_F)e^{-2kz} \propto I \quad \cdots (2-9 \text{ 式})$$

由於電子其特定態  $n$  之機率分布  $|\psi_n|^2$ ，和垂直方向的位置相關，又機率分布 ( $|\psi_n|^2$ ) 於整個所考慮的空間積分後值等於 1。所以當我們探討的體積增加時，單一態的機率分布雖然會隨著變小，但單位能量之態個數會增加，使得兩者乘積為常數，LDOS 之大小維持定值，因此表面在費米能級附近的侷域電子態密度，成為區分非金屬或金屬的參考指標，為 STM 可探測物質表面結構的主要原因。

## 2.3 STM 取像方式

在使用 STM 取像時，以探針靠近樣品表面 ( $\leq 10 \text{ \AA}$ )，再加偏壓於針尖和樣品之間，而形成穿隧電流。當外加正偏壓時，電子會由針尖填滿態往樣品表面未填滿態移動；當外加負偏壓時，電子會由樣品表面填滿態流往針尖未填滿態<sup>[11]</sup>。我們再利用 STM 取像時，有三種方法可選擇：

### (一) 定電流取像法 (Constant-current mode)：

此法主要為設定當穿隧電流被電腦接收時，其回饋電流為定值。從 (2-5 式) 和 (2-7 式)，當針尖和樣品之距減少約  $1 \text{ \AA}$  時，電流約放大十倍。當探針在樣品表面掃瞄時，為了維持固定的回饋電流，針尖必須隨著樣品表面的起伏而改變其高度。此法的優點為可容忍較高的高度變化，且不容易使針尖與表面撞擊而造成損壞。定電流法的示意圖如下圖 2-3 所示。

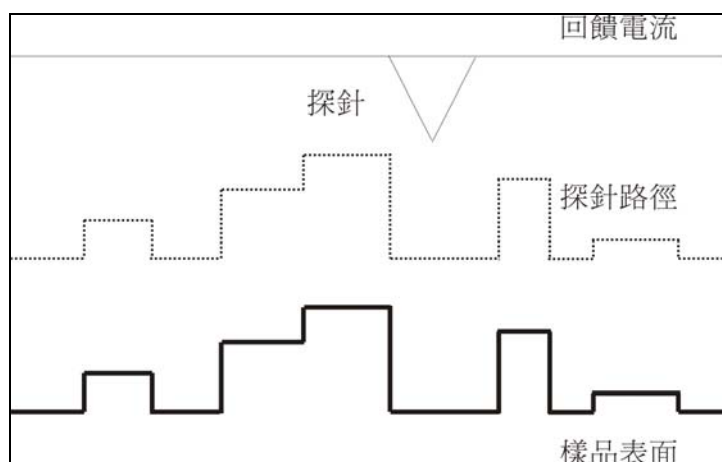


圖 2-3 定電流取像法

(二) 定高度取像法 (Constant-height mode) :

定高度取像法為使樣品表面與探針之距保持固定 (Z 方向高度固定)，因此穿隧電流會依樣品表面高度變化而改變，所以可得知樣品表面的起伏情形。此種取像方式的優點為掃描數速度快，較有機會得知樣品表面的動態變化，但缺點是，探針容易因為樣品表面起伏而損壞。圖 2-4 為定高度法簡單的示意圖：

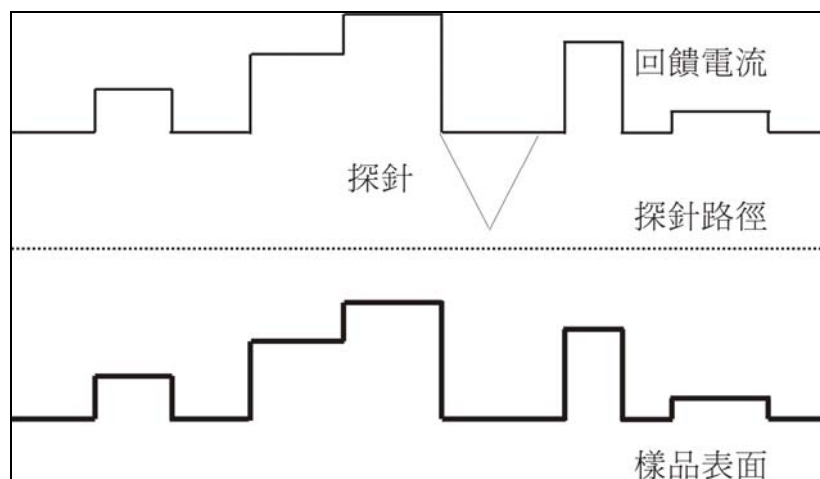


圖 2-4 定高度取像法

## 2.4 晶格 (Lattice) 與倒晶格(Reciprocal lattice)<sup>[14],[15],[16]</sup>

要了解 LEED 原理，我們先說到倒晶格。一般來說，每個晶體皆有兩種晶格結構，亦即晶格與倒晶格，由 LEED 觀測到的晶體繞射圖形為倒晶格，而由 STM 顯示的圖像是實數空間的晶格圖形，此兩種結構的轉換可由下列式子表示。

$$\vec{a}_1^* = \frac{2\pi\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \vec{a}_2^* = \frac{2\pi\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \vec{a}_3^* = \frac{2\pi\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$$

$\vec{a}$  為實數空間晶格的原始向量， $\vec{a}^*$  為倒數空間倒晶格的晶軸向量。

若在原始晶格的上面有鋪覆其他原子，如圖 2-5，我們以藍色的圓圈代表鋪覆上去的原子，白色的圈圈代表基底， $\vec{a}_1$ 、 $\vec{a}_2$  為基底原子的晶格向量， $\vec{b}_1$ 、 $\vec{b}_2$  為鋪覆原子的向量，我們可以一個矩陣式來

表示  $\vec{a}$  與  $\vec{b}$  的關係，即  $\vec{b} = M\vec{a} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \vec{a}$ 。

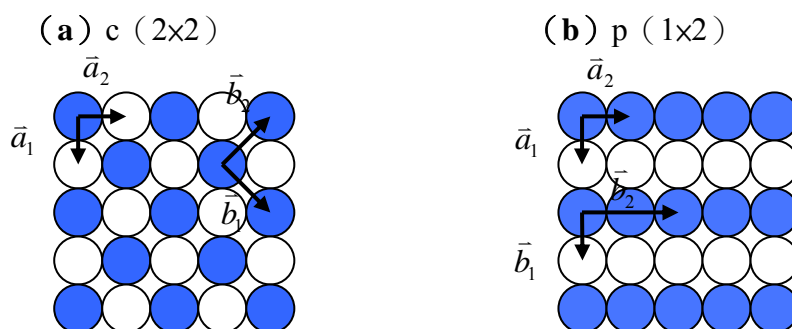


圖 2-5 晶格和倒晶格示意圖

## 2.5 電子繞射原理

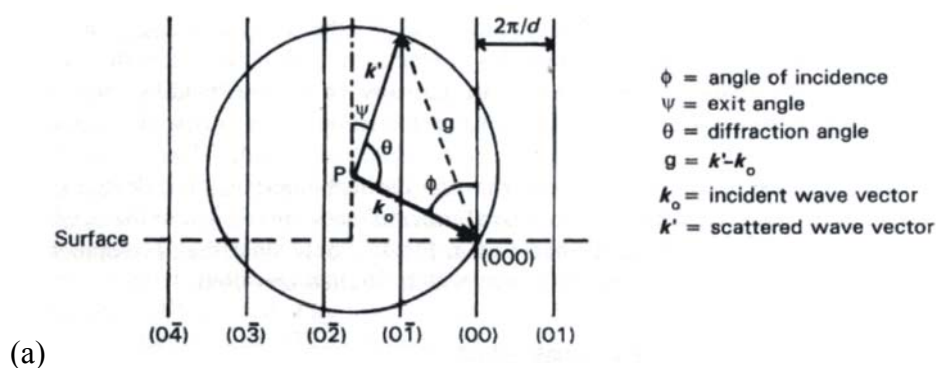
若將電子視為物質波，當電子入射晶體時，晶體的週期性結構會使其產生繞射，此電子的繞射條件須符合 Bragg 繞射原理

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

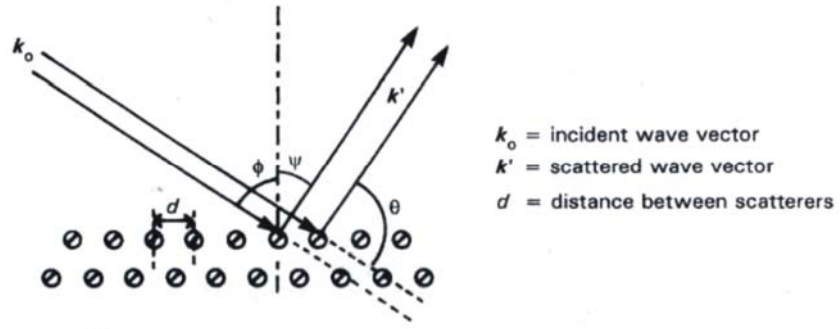
上式中  $d$  為晶格的間距， $\theta$  為介於入射電子與平面的夾角， $\lambda$  為入射電子的波長； $\lambda$  大小可由 de Broglie 公式： $\lambda = h/p$  求得。在倒晶格空間中，Bragg 公式可改寫成：

$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{g}$$

$\vec{k}'$  為散射電子的波數， $\vec{k}$  為入射電子的波數， $\vec{g}$  為倒晶格之位移向量；當電子滿足上面繞射的條件時，其會沿  $\vec{k}'$  方向射入螢幕。透過 Ewald sphere<sup>[17],[18]</sup> 我們可較為了解此公式，二維系統中的 Ewald sphere 可簡化為一個圓，見圖 2-6(a)，其對應實數空間的繞射情況以圖 2-6(b)表示，設  $P$  為圓心，並以  $|\vec{k}'|$  為半徑畫一個圓，此圓的圓周與任何一個方向軸相交之點，即為繞射點產生的地方。







(b)

圖 2-6 (a) 二維平面中虛數空間的 Ewald sphere

(b) 圖(a)實數空間電子繞射情況