

第三章 儀器介紹與工作原理

3-1 超高真空環境

真空這一名詞從字義上是代表完全沒有物質存在的空間。到目前為止還沒有人知道宇宙間何處有絕對的真空存在，也沒有任何人為的方法可以造成絕對的真空。因此根據字義下定義，這樣的真空在實際應用上沒有什麼意義。我們一般所指的真空其定義是指一個空間，其中的氣體壓力明顯小於其周圍的大氣壓力。按真空的定義，真空中，並不是完全沒有氣體的存在，真空好壞視空間中氣體的多寡而定。

真空有時也稱為真空度，表示在一空間中剩餘氣體的程度，通常以剩餘氣體的氣壓作為量度，真空度越高，空間裡剩餘的氣體也就越少，也就是氣壓越低；反之，真空度越低則氣壓越高。

以現今的科技技術，可以達到 10^{-12} torr 的壓力，而本系統可達 10^{-11} torr 的壓力。在一個大氣壓力下，一個

物件的表面，在很短的時間內，便會因氣體碰撞頻繁，而被污染。通常我們認定的乾淨表面，是指在一超高真空環境之下，且在很長一段時間之後，沒有額外的分子吸附其上，才能說是乾淨的表面。

真空程度的分野與需求決定在應用的層面上，對於進行表面工作的表面探測儀器來說，其靈敏度只來自表面最外層的幾個原子訊息，表面若附著其他雜質分子，勢必影響到表面訊息的準確度。因此，真空環境是一個影響實驗品質的重要參數，為了方便起見，我們將真空的範圍區分為幾個區段，如下表：

真空範圍	壓力範圍(Pa)	應用
低真空	$10^5 > P > 3.3 \times 10^3$	低壓薄膜成長
中真空	$3.3 \times 10^3 > P > 10^{-1}$	濺射、電漿蝕刻
高真空	$10^{-1} > P > 10^{-4}$	電子顯微鏡
非常高真空	$10^{-4} > P > 10^{-7}$	晶體成長、電子束 微影術
超高真空	$10^{-7} > P > 10^{-10}$	表面分析
非常超高真空	$10^{-10} > P$	表面分析

一個真空系統要形成低壓的環境，幫浦種類、閥門與管路等項，都是相當重要的考量因素。負責抽氣的幫浦在真空技術中，扮演很重要的角色，通常一個真空腔體其真空程度的要求會因應用層面的不同，而往往需要不同種類幫浦的組合。本系統是採：

(1) 迴轉油墊幫浦 (rotary oil-sealed pump)

為渦輪分子幫浦的前段幫浦，使屬於一種利用幫浦油來作機械潤滑以及真空密合的幫浦，其抽氣真空範圍從一大氣壓到 10^{-3} torr。

(2) 渦輪分子幫浦 (turbo-molecular pump)

其原理是利用高速轉動的轉子，使氣體分子得到動能向高壓處移動，達到壓縮的目的。因質量大的分子所受的離心力也愈大，故此幫浦的效率也愈高，其優點是抽氣速率大，可以抽到甚高的真空，並且可以得到清潔不受油蒸氣污染的真空。因為是利用高速的轉子轉動，會有震動的問題，因此，不適於 STM 的實驗工作。

(3) 離子幫浦(ion pump)

離子幫浦的原理是將真空系統的氣體分子離子化，然後，加以負電壓將其吸入鈦板上或送到前段幫浦處排出。其優點很多如：不需冷卻劑、不需幫浦液與潤滑液、壽命長、安靜無聲、清潔(無油)，可連續操作不需人員看守，即使故障或停電也不會有漏入外界空氣的可能，如果電源發生故障(斷電)時，只要真空系統保持在壓力低於 10^{-4} torr，則電源恢復後幫浦可立即回復運作，維護真空相當有效。雖然這麼好用在實際應用上仍有一些問題存在如：不適用於低真空系統，會使其壽命變短，如果幫浦附近有電場及離子的存在，會對真空系統中的電子儀器發生訊號干擾，而且體積大、重量重。所以一般都是配合機械幫浦及渦輪幫浦抽到高真空時，再交由離子幫浦運作。

(4) 鈦昇華幫浦

鈦昇華幫浦是利用大電流加熱燈絲，使鈦金屬昇華為鈦氣體，由於鈦容易游離，活性大，易黏附其它原子，所以可以吸附真空中剩餘的氣體分子，再經由離子幫浦

吸附起來，通常鈦昇華幫浦是要搭配其它的高真空幫浦來應用的，因為其對各種氣體有很不錯的抽氣效用，但惰性氣體除外，因此，可達更高的真空度。

3-1-1 超高真空系統裝置

本實驗之超高真空系統如圖 3-1。包含超高真空腔，抽氣系統、蒸鍍系統、石英振盪側厚儀...等設備。

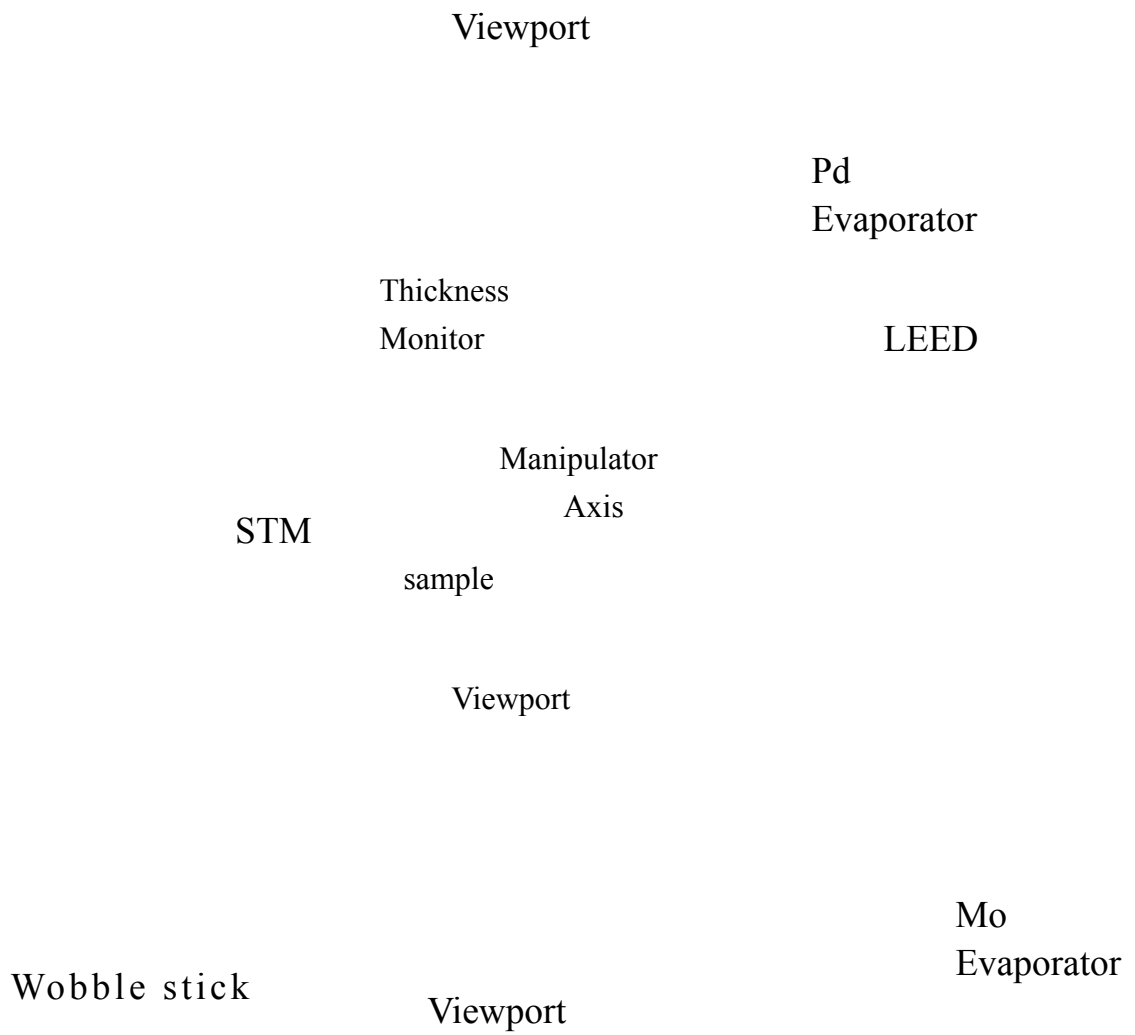


圖 3-1. 超高真空裝置的上視圖

3-2 蒸鍍系統

本實驗的蒸鍍系統有二種，一種是直接加熱鍍源的 Pd 蒸鍍槍；另一種是間接加熱式的電子束蒸鍍槍。

3-2-1 Pd 蒸鍍槍

本裝置是自製的 Pd 蒸鍍槍，由於 Pd 熔點低，所以，直接通上電流就可加熱。其構造是將 Pd 點焊在鈹片上，而鈹片兩端點焊在彎成 U 字型的 Mo 線上，Mo 線的兩端各自以轉接頭與電力導引器(feedthrough)相連接，前面接一遮蔽物(shutter)，以防在釋氣時雜質與 Pd 原子會鍍到樣品與其它地方去，如圖(3-2)所示。

每次破完真空後，U 形 Mo 線要先釋氣過，然後 Pd 鍍源也要釋氣一段時間後才能使用，釋氣的目的是為了要達更好的真空度及蒸發出的 Pd 原子不含任何雜質。本實驗中 Pd 蒸鍍槍的工作電流為 14.5A，並且，鍍在樣品 4 分鐘後的薄膜厚度為 1 單層(1 monolayer)。1 單層定義為剛好在 Mo(111)面上產生 {112} 面的厚度。

3-2-2 電子束蒸鍍槍

利用加燈絲產生的熱電子，撞擊 Mo 線的能量轉移，使 Mo 金屬蒸發出 Mo 原子。其構造如圖(3-3)所示。我們可以控制發射電流(emmission current)使得離子通量(ion flux)固定，再搭配測厚儀，可知道薄膜厚度與時間的關係，來刻度我們所蒸鍍的厚度。

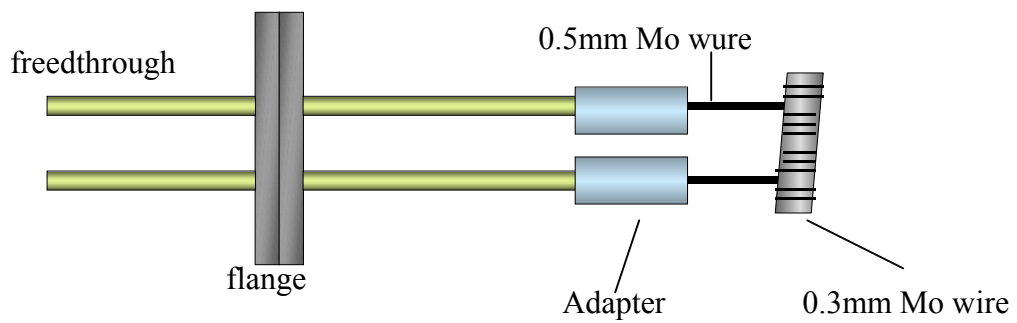


圖 3-2. Pd 鍍源

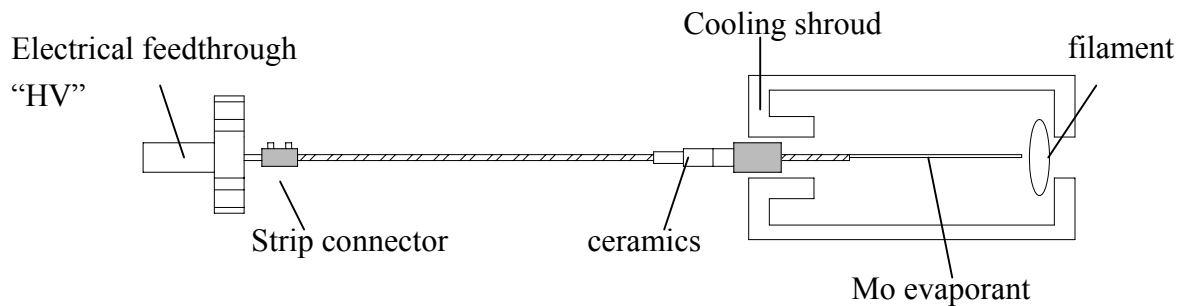


圖 3-3. Mo 鍍源

3-3 石英振盪測厚儀

本裝置是有一石英感應器，其震盪頻率在鍍膜前及鍍膜後的改變會決定我們所鍍的薄膜的質量。其中，感應器的振盪頻率、薄膜的密度及薄膜的聲學阻抗(acoustic impedance)是已知的，因此，知道鍍膜之後的頻率變化，由控制器會將薄膜厚度換算求出。

然而，樣品與鍍源的距離及石英薄膜與鍍源的距離是影響薄膜厚度的因素。因此，工作參數(tooling factor)的設定要考慮到上述二者的距離，其公式為：

$$\text{Tooling}\%=(d_{\text{cry}}/d_{\text{sub}})^2\times 100\%$$

d_{cry} 為鍍源到石英薄膜的距離

d_{sub} 為鍍源到樣品的距離

3-4 樣品準備

雖然樣品放在超高真空腔裏，但靜置一段時間後，樣品表面仍會吸附大量的氣體，使表面變髒，而影響了表面的分析工作。因此，每次作實驗之前，必須要加熱樣

品，以去除表面上的吸附雜質。

而樣品加熱的方法，是以一燈絲，放在樣品後面，且離樣品約 3mm 的距離，期望由加熱燈絲產生的熱電子，能完全的打到樣品上，來達到最好的功率效果。當流入燈絲的電流等於 1.60A 時，樣品開始接受到 1mA 的發射電流(emission current)。並且因溫度升高而放出大量的氣體，使得真空度變差。由於存在於樣品 Mo(111)裡面的雜質大都是碳(C)，因此，加熱樣品時，樣品裡面的碳，會大量的浮到表面上來，要將碳清除掉，有兩種方法可以使用。

第一種是用氬離子濺射的方法，在使用這方法之前要先將樣品加熱，使裡面的碳浮到表面上來，再利用 Ar^+ 離子轟擊表面，這種方法不僅可去掉碳，但也會將樣品表面打亂掉，所以樣品最後要再經由加熱退火，表面才會恢復規則的排列。

第二種是用電子束轟擊的方法，利用加熱燈絲使燈絲的電子游離出來，燈絲加一負電壓(900 V)，樣品接地，

使熱電子產生很大的動能轟擊接地的樣品，來加熱樣品。

3-5 低能電子繞射儀(LEED)

3-5-1 基本原理

低能量電子繞射儀(Low Energy Diffractometer,LEED)淵源於 1920 年代末期，用電子的繞射現象證明電子有波動性的觀測，及電子和 X 光一樣會被晶體繞射的條件相同，也就是說，可以進一步推論得到電子波波長和動量的關係。電子束產生繞射時其能量遠較 X 光的光子能量為低。由於低能量的電子和物質的交互作用很強，使得低能量的電子在物質內的穿透長度很小($\sim 20\text{\AA}$)，所以是研究表面結構良好的工具。

當光進入晶體中時，會被原子所組成的晶面所反射。如圖所示。設晶面間距離為 d ，入射光與晶面之夾角為 θ ，則反射光的光程差為 $2d\sin\theta$ ，若此光程差剛好等於光波波長 λ 之整數倍。亦即當

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad n \text{ 為整數}$$

會形成建設性干涉，而產生亮點。上式即為著名的布拉格繞射定律 (Bragg's law)。

電子具波粒二重性 (The wave-particle duality) 的性質，所以用電子代替 X 光作為繞射的光源。由 de Bröglie 波長關係：

$$\lambda = h/p$$

其中 λ 表電子波長， p 表電子動量，而 h 表 planck 常數 ($=6.625 \times 10^{-27}$ erg-sec)。我們可以求出電子物質波的波長 λ_e ：

$$\lambda_e = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meE}} = \sqrt{\frac{150.4}{E}} \quad (\text{\AA})$$

其中， E (eV) 為彈性碰撞的電子動能。

我們在螢幕上所看到的亮點，其實是樣品表面的反商晶格 (reciprocal lattice)。反商晶格向量為 $\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ ，其中 h 、 k 、 l 為整數。反商晶格與實際晶隔間的轉換為：

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{|\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}|} \quad ; \quad \vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{|\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}|} \quad ; \quad \vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{c}}{|\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}|}$$

由於低能量電子繞射儀只能分析表面層的原子，因此我們繞射。二維的反商晶格為 $\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* = \Delta k$ 。由二維的愛德華圓中可看出，當入射光與反射光為波數差 Δk ，等於反商晶格向量時，會產考慮二維的生繞射亮點，而這些繞射亮點，就是樣品表面的反商晶格，我們可用傅利葉轉換(Fourier transformation)反求而得到表面原子的真實型態。

2-5-2 結構示意圖

早期的低能量電子繞射實驗只用一電子鎗作為電子束的來源，電子束射到晶體樣品上，被反向繞射的電子強度是用一法拉第杯 (Faraday cup)來偵測，這種方法需要在超高環境移動法拉第杯來尋找電子束，非常的不方便。後來人們發展出顯像型 LEED 裝置。本實驗所使用的 LEED 的規格是 RVL R/2，它不僅可用來作為低能量電子繞射之用，也可再加裝一些輔助器材作為 AES 來使用。一般 LEED 的構造如圖 3-4。

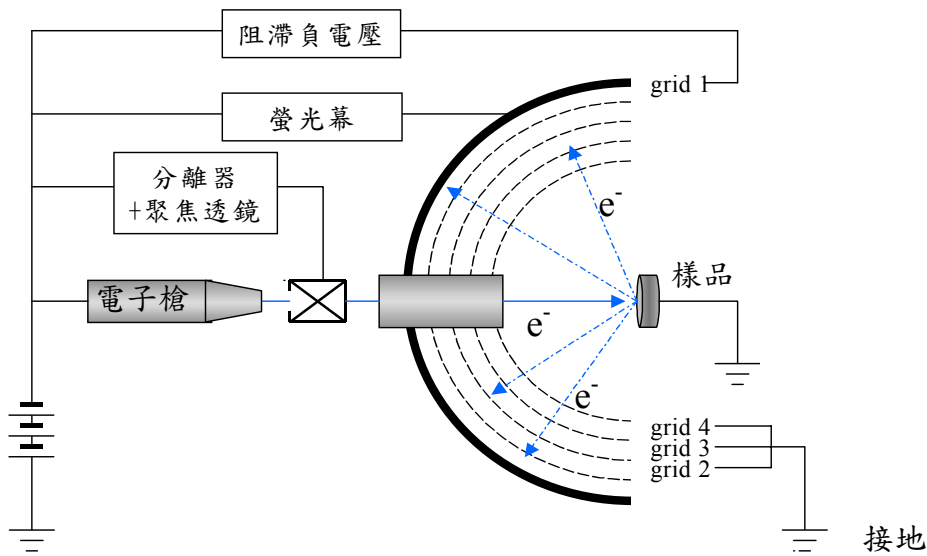


圖 3-4. LEED 的基本構造

當電子槍的燈絲 (filament) 加熱至燈絲的電子可以游離時，熱電子會被電子槍提供的數十電子伏特 (通常為 60~100 eV 左右) 的電子動能 E_e 加速地射向樣品，樣品會因電子之撞擊而散射出各種能量的電子，由於電子的運動會受到其他電子儀器與 LEED 本身的干擾，因此在樣品與螢幕 (screen) 之間，有 2、3 或 4 的柵極 (grid) 接地，grid 2，grid 3 是由很細的不鏽鋼線製成的金屬網，稱為壓制器，目的是使樣品與兩柵極間無電場的干擾，可以使

被繞射後的電子束，在這空間中保持其運動方向。grid1 則通以略小(~5 至 10V)的阻滯負電壓，使的只有能量高於壓制器所選的能量的電子才能通過壓制器，即只允許發生彈性散射的電子通過。最靠近螢幕的 grid4 則接地，以隔離螢幕的高電壓，也可使 grid3 附近的電場趨於均勻。最後，螢幕再通以高伏特的正電壓，以吸引電子加速轟擊於螢幕上而形成亮點，來得到繞射圖形。

3-5-3 LEED 裝置的種類

1. 前視低能電子繞射儀(front-view LEED)

這是較早期的設計，其電子源、柵網與螢光幕都直接固定在一 8 吋的不鏽鋼法蘭(flange)上，因此只能從前面觀察 LEED 圖形，也就是說樣品與觀察者在螢光幕的同一側。這種設計的缺點有二：一是繞射圖形會被支撐樣品的支架擋到，而減少資訊的取得；二是這樣的裝置需使用到超高真空室上的二個 8 吋接口 ports，浪費真空腔上可用到的空間。

2. 後視低能電子繞射儀(rear-view LEED)

這是現在一般常用的裝置，此種設計是用一視窗取代 8 吋法蘭，電子源改為迷你形可以固定在不鏽鋼支架上，整支電子源都在真空中，其他的電訊引入裝置都固定在法蘭的側邊。這樣設計的好處是可以在後方觀察 LEED 圖形，也就是樣品與觀察者在螢光幕的異側。所以。圖形被擋掉較少，又節省真空室的空間。

3-6 掃描式穿隧顯微鏡(STM)

3-6-1 簡介

掃描式穿隧顯微鏡(Scanning Tunneling Microscope)在 1982 年由國際商業機器公司(International Business Machines,IBM)蘇黎世實驗室的 G.Binning 與 H.Rohrer 博士領導的研究群所發明。突破原本顯微技術的極限，真正得到原子的解析度，開闢了科學界一個新的研究領域。在發明後的幾十年，掃描式穿隧顯微鏡的應用廣及材料科學、半導體、生物、生化、電化學、微電子等。

它之所以能廣泛的應用主要在於它能夠對導體或半導體提供高解析度的即時三維影像，不須經由其他複雜的轉換，而能顯現出樣品表面的真實空間(real space)影像。由於掃描探針是在極接近表面的距離對物體表面進行探測，只有局部的表面與探針發生交互作用，因此掃描探針顯微術可以有很好的解析度，甚至達到原子級，例如掃描穿隧顯微術即可看到表面原子的排列。對於在超高真空中所製備的理想表面 STM 可輕易地提供原子的解析度。另外對於生物組織，大型有機分子樣品或和超高真空不相容的樣品，STM 也可以在大氣下進行掃描。由於前述的多種優點，掃描探針顯微鏡術自然是用來研究微觀世界的最佳工具之一。

3-6-2 基本原理

掃描式穿隧顯微鏡是利用量子力學的穿隧效應，將一極細小的探針(一般為鎢針)與導電樣品的表面作為兩個電極，當兩極相距非常接近時，並且在其間加上微小的電位差，電子會穿隧過兩個電極間的位障而從某一電極流向另一電極，電子在兩個電極間的流動所產生的電

流，稱為穿隧電流(tunneling current)。穿隧電流(I_t)與探針和樣品之間的距離 d 是呈指數的關係：

$$I_t = C \rho_t \rho_s e^{-d\sqrt{\phi}}$$

I_t ：穿隧電流

d ：探針與樣品間距

ρ_t ：針的電子密度

ρ_s ：樣品的電子密度

ϕ ：功函數

3-6-3 穿隧效應(Tunneling Effect)

所謂的穿隧效應，即粒子的運動可以穿透古典力學中無法穿透的能量障礙(barrier)，如圖 3-5。一個粒子或電子遇到了一個矩形的位能障礙且粒子的動能不夠大到可以越過這個障礙，以古典力學的觀點是粒子的能量如果無法克服位能障礙，粒子或電子便無法越過此障礙。然而，在量子力學中，粒子或電子的能量是以波函數的形式表示。當波函數在進入位障的一端時不為零，進入位障後會迅速向零衰減，如果波函數在穿過位障後，其振幅仍不為零，波函數就會停止衰減，並且繼續進行與

原來波函數相同的運動，但振幅會變得較小。既然穿越位障右邊後的波函數不為零，也就可以在位障的右邊找到粒子或電子，也就是說粒子或電子具備的動能雖比位能障礙低，但是可以“穿隧”過此位能障礙。

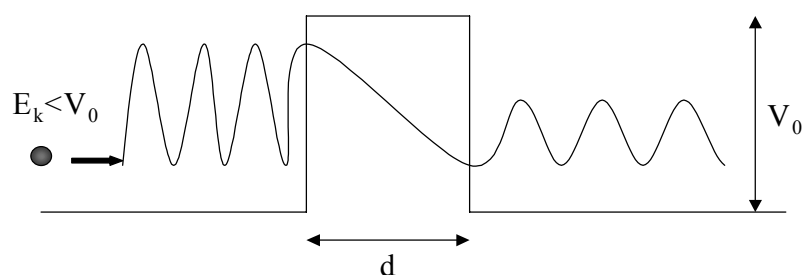


圖 3-5. 穿隧效應

3-6-4 工作原理

掃描穿隧顯微鏡的取像方式，一般可分為下列三種。

(1).定電流取像法

定電流取像法(constant current mode)是利用電子回饋電路來控制穿隧電流在一個固定值。比如說，當探針在樣品表面掃描時，探針會隨表面之起伏而調整其高度(即 d 值)。如遇到表面突起的情況時，探針與樣品的距離會較接近，則穿隧電流會變大，回饋電路會立刻使探針上升，以回復到原來的穿隧電流值而使探針與樣品回復到原來的距離。相反的，如探針掃描至表面低窪的位置時，穿隧電流會減小，回饋電路會使探針下降。所以，探針在樣品表面掃描時，會因表面高低的起伏變化，而隨其上下起伏，但穿隧電流一直是保持固定值。因此，探針在樣品表面掃描時，探針在垂直於表面方向的上下起伏變化，就反映出樣品表面的型貌。這樣的掃描方式通常是用來觀察表面起伏較大的樣品。利用高速電腦即時讀取回饋電路中的高度值，將其處理成灰階影像並顯示於電腦螢幕上，此即一般所看到的 STM 影像。

(2).定高度取像法

定高度取像法(constant high mode)是利用掃描探針的 Z 軸壓電電壓維持在一固定值，即探針維持在某個固定高度。掃描時，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，所以，穿隧電流會依間距大小而變化。將穿隧電流的變化紀錄下來，可得到表面電子的密度分佈或原子排列的影像，這樣的掃描方式其特點是可做快速掃描以捕捉一些表面動態，較適合觀察表面起伏較小的樣品。

(3).電流密度取像法

由於 STM 取得的影像除了反映出樣品表面的幾何形貌，也包含表面的局部電子特性。這是因為穿隧電流的大小除了和探針及樣品的間距有關，也和探針所在位置的表面電子密度有關。而電流密度取像法(current imaging tunneling spectroscopy, CITS)乃是結合了上述兩種方法，並在其中引進偏壓調變為取像變數，做法是以定電流為架構，由回饋電路控制探針與樣品保持一定的間距。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，同時紀錄不同偏壓所

產生之穿隧電流。這樣的掃描方式可得到某一能級的表面電子的空間密度分佈(local density of state, LDOS)。

3-6-5 儀器架構

1982 年 Binnig 與 Rohrer 博士所發明的掃描式穿隧顯微鏡，是將探針置於由三個互相垂直的壓電陶瓷 (piezoelectric ceramic) 所製成的三角台上。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，是用來建構 STM 的掃描頭，三個壓電材料分別代表 XYZ 三方向，在壓電陶瓷的表面鍍上金屬電極，利用外加電場使其形變的特性，來控制探針的移動方向與距離。

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，如圖 3-6 所示。

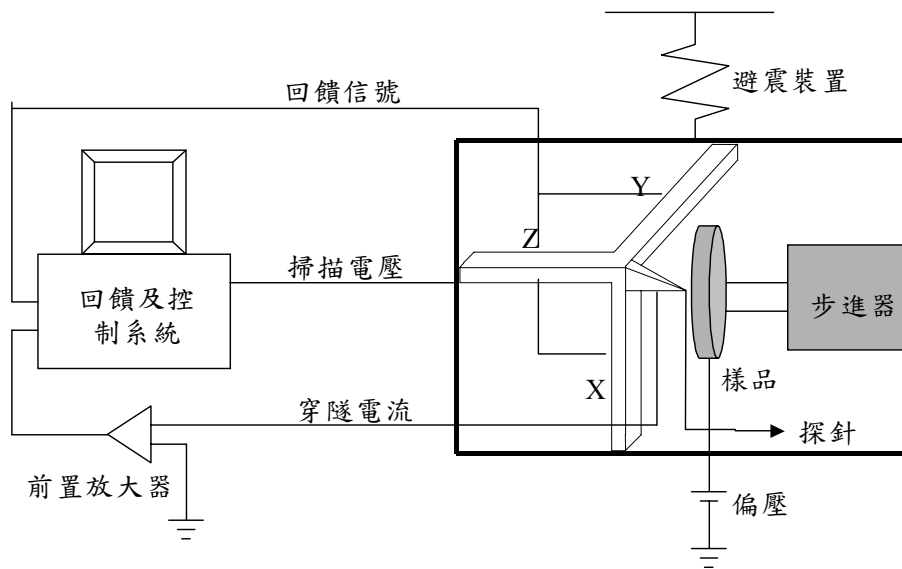


圖 3-6. 掃描穿隧顯微鏡主要組成