

第二章 實驗原理與方法



2.1 STM 的基本原理

2.1.1 穿隧效應

在量子力學中[9]，一維的薛丁格方程式 (Schrödinger Equation) 為：

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

由薛丁格方程式推導出波函數的解如下：

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

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

我們利用(式 2-1)來描述一維的電子電流穿隧效應 (如圖 2-2)。

假設電子的波函數為：

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

若電子擁有能量 E ，當其穿隧位障 U 時 (假設其寬度為 a)，即使位障 $U > E$ 時，電子仍有一定機率穿隧，其波函數的示意圖如圖 2-2。

我們可以解得(式 2-3)之解為：

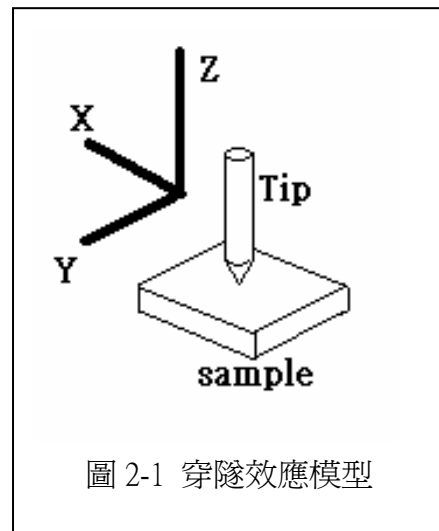


圖 2-1 穿隧效應模型

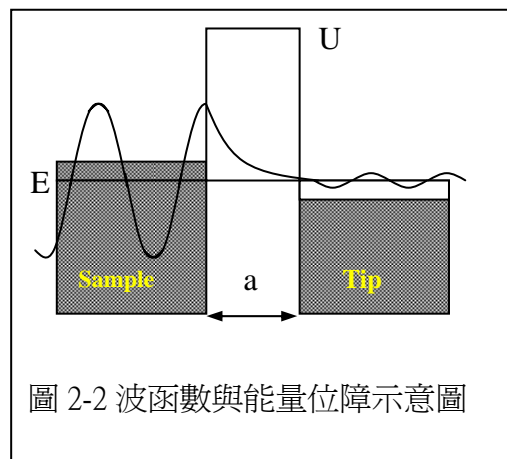


圖 2-2 波函數與能量位障示意圖

為方便計算，假設 $C=1$ ，可推得 $A=1-\frac{k^2}{\kappa^2}$ $B=\frac{2ik}{\kappa}$

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

穿隧係數(Transmission coefficient)為：

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

其中 V_T 為波在針尖時的傳播速度， V_S 為波在樣品時的傳播速度。由(式 2-4)可知穿隧電流大小隨著針尖與樣品表面之間的距離成指數衰減。

我們可藉由穿隧效應的基本模型，來探討 STM 的電子在金屬針尖與樣品間穿隧的情形（樣品一般為金屬或半導體）[9]。忽略熱擾動的效應，且為了更簡化實際的問題，將針尖以及樣品（金屬）的功函數（work function）設為相同，也就是說當針尖以及樣品之間沒有外加偏壓（bias）的存在時，並不會有穿隧的電流產生。當給予適當大小的外加偏壓時，此時針尖與樣品的電子組態就會開始發生變化，樣品與針尖的電子就有可能會在兩者之間移動。先單純只考慮電子由樣品經過真空到達針尖的情況，因為樣品的功函數 ϕ 一般均大於外加偏壓 V （Ge 的功函數為 4.56 eV，而 Si 的功函數為 4.1 eV）[12]，所以電子只能進入在費米能級(Fermi Level)附近的能態，而費米能量面是表面的重要特徵，藉由觀察這些穿隧電流的大小，我們可以去推測表面的局域電子態密度（local density of state）。

現在我們試著將這個簡單的模型量化，當考慮樣品的某一位置 ($Z=w$)，電子穿隧的機率 P_w 時，由 (式 2-3、2-4)，可知：

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

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

代入電子質量 m 及蒲朗克常數 (Planck's constant) \hbar ，而 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ，

$$k = 0.511\sqrt{\phi(\text{eV})} \text{ \AA}^{-1}。$$

在 STM 運作時，通常針尖的電子組態不是那麼容易改變 (見圖 2-3)，而在掃描整個樣品表面的過程中，樣品的電子會由各種不同的深度 ($Z=w$) 流往針尖。而在外加偏壓 V 的情

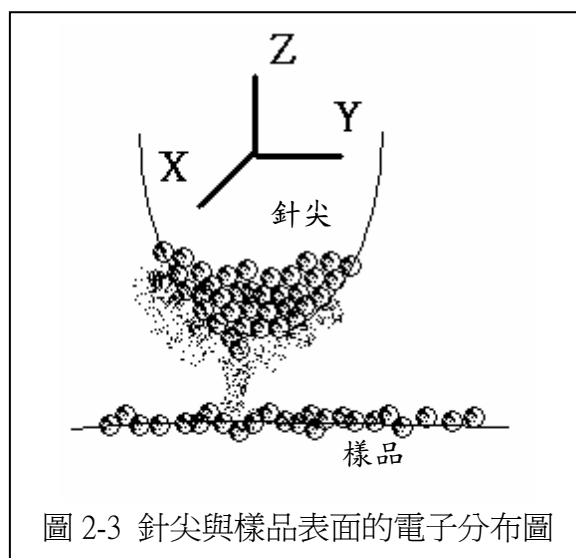


圖 2-3 針尖與樣品表面的電子分布圖

況下，我們可以清楚的知道，穿隧電子的多寡，和針尖因外加偏壓造成的空軌域有關。由上述推論，可以知道這些空軌域的能量範圍在費米能級附近，由穿隧電流與電子數、穿隧機率成正比的關係，可以用 (式 2-7) 簡單表示：

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

；其中 n 表示在能量 $E_F \sim E_F - eV$ 中的某一個能態。

2.1.2 侷域電子態密度

LDOS (local density of state) [2] 定義為空間中某一特定的位置，單位體積、單位能量的電子個數。當某一位置 z ，能量大小 E 附近樣品的 LDOS， $\rho_s(z, E)$ 可表示為：

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

所以穿隧電流會跟 LDOS 有正比關係：

$$I \propto V \rho_s(0, E_F) e^{-2kw} \approx V \rho_s(0, E_F) e^{-1.025\sqrt{\phi}w} \dots \text{(式 2-9)}$$

因為電子的某一特定態 n 的機率分布 $|\phi_n|^2$ ，會與垂直的位置有關，機率分布 $|\phi_n|^2$ 對於整個空間積分後其值為 1。當探討的體積增加時，雖然單一能態 n 的機率分布 $|\phi_n|^2$ 也會隨著變小，但是單位能量的能態個數也會跟著增加，兩者的乘積為一常數，則 LDOS 大小保持不變，所以在表面在費米能級附近的 LDOS，就變成去區分金屬或非金屬重要指標，也是 STM 可以去探測表面結構的主要原因。

倘若我們將 2-9 式對 V 微分：

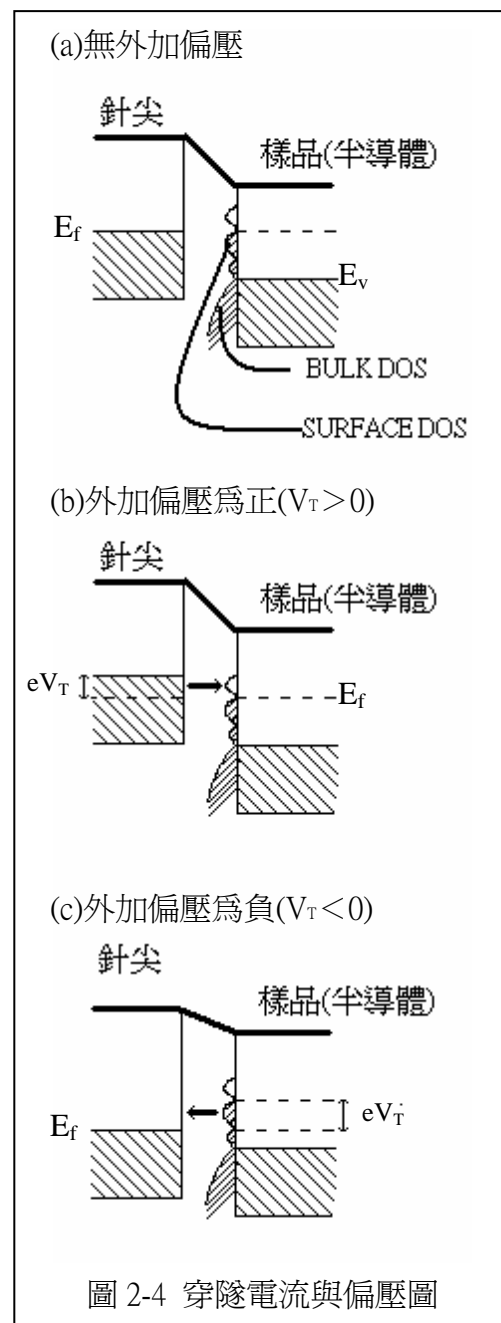
$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_s(0, E_F) e^{-2kw} \approx \rho_s(0, E_F) e^{-1.025\sqrt{\phi}w} \dots \text{(式 2-10)}$$

即可獲得 LDOS，這也是 STM 的實驗方法之一。

2.2 STM 實驗方法介紹

2.2.1 掃描方法

STM 的成像，是利用探針極靠近樣品表面（約小於 10°\AA ），再外加偏壓於樣品與針尖間，因而穿過真空位障形成穿隧電流[2]。當外加偏壓為正時（代表樣品相對於針尖的偏壓為正，此時稱為 empty state），電子會由針尖（occupied state）流往樣品表面（unoccupied state）；反之，當外加偏壓為負時（代表樣品相對於針尖的偏壓為負，此時稱為 filled state），電子會由樣品表面（occupied state）流往針尖（unoccupied state），如圖 2-4 所示[10]。

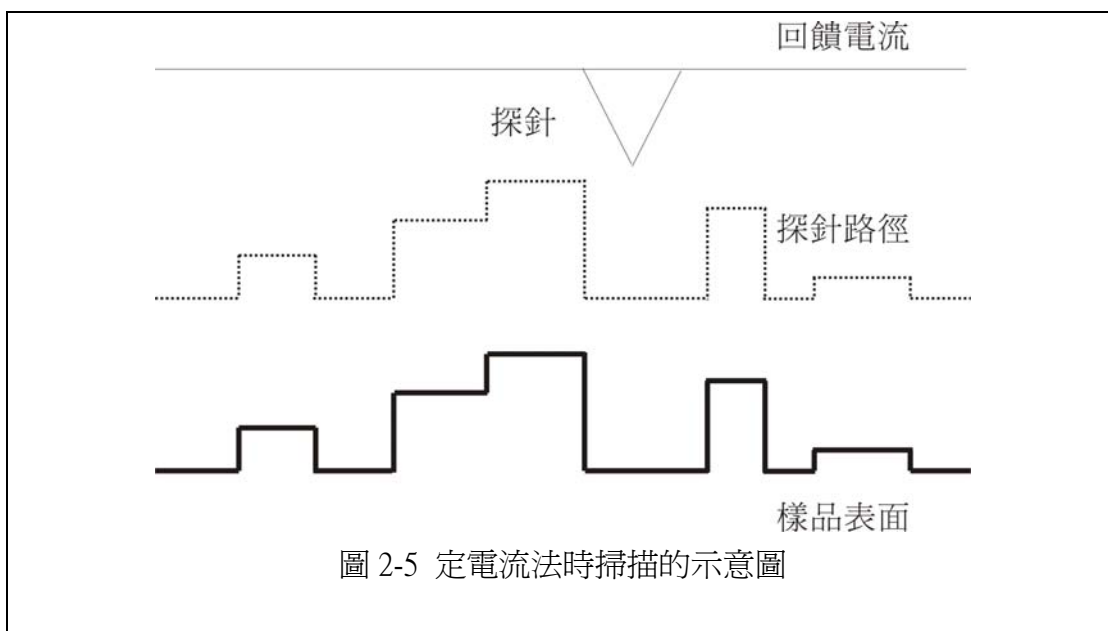


而 STM 成像的掃描方法一般分成兩種[18]：

A. 定電流法 (Constant-current mode):

此方法為設定當穿隧電流穿越真空位障而被電腦接收時，所得到的回饋電流為定值。由 (式 2-5) 與 (式 2-7) 知，當距離減少約 1 \AA 時，電流約放大十倍，因此為了維持回饋電流為定值，針尖必須隨著表面起伏而改變其高度。因其敏感度極高，所以能真實反應出表面的狀況，而且此法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圖 2.5 所示。

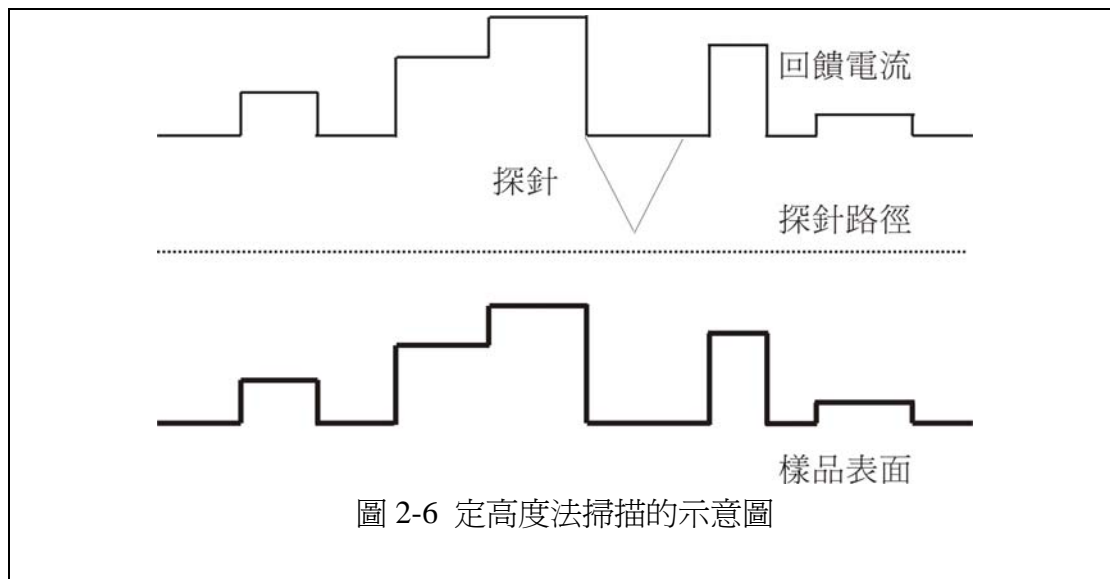


B. 定高度法 (Constant-height mode):

顧名思義，定高度法即探針與樣品表面的高度距離維持固定值 (Z 軸高度)，此時穿隧電流大小會依高度差而改變，故電腦會改變回饋電路 (Feedback loop) 來探測穿隧電流大小，藉此我們可知道表面起伏的狀況。此種掃描方式由於探針高度固定不需隨表面起伏，故適

合用於快速掃瞄，但其最大的缺點是，探針容易因為表面起伏過大而撞擊，使之損壞。

下圖為定高度法簡單的示意圖。



2.2.2 穿隧電流能譜 (STS & CITS)

藉由探針定點式地量取不同偏壓時的的穿隧電流大小，稱為掃瞄穿隧能譜 (Scan Tunneling Spectroscopy ; STS) 或是將多點連續取得的數據轉換成類似 STM 的影像，可稱電流影像穿隧能譜 (Current Image Tunneling Spectroscopy ; CITS)，而一般 STM 大多可以一邊掃圖，一邊取能譜值，可以同時獲得兩種數據。

STS 的原理其實與掃圖原理差不多，只是一般掃圖，都是固定某一個偏壓 (通常是影像最為清晰的偏壓) 掃描，但是 STS 則是關閉回饋系統，使針對樣品某處做變偏壓的量測，將不同偏壓所得的穿隧電

流值繪成能譜，以提供實驗者更多的資訊。

為使數值更具有可信度，可以在掃圖時一邊取 STS 的數據，進行多點的量測，將類似區域所量測到的數值平均，增加實驗的準確度。除此之外，將穿隧電流能譜的 $I-V$ 曲線微分，所獲得的 dI/dV 曲線可得知 LDOS，作為實驗重要的參考數值，包括了解樣品表面電子態的變化，以及其間的能隙，對於電性的研究有很大的幫助。

2.3 LEED 的基本原理

2.3.1 晶格與倒晶格

為了解 LEED 的原理，不得不先提到倒晶格[10, 11, 12]，一個晶體結構均具有兩種晶格，即所謂的晶格與倒晶格，晶體的繞射圖形即所謂的倒晶格（例如 LEED pattern），但一般顯微鏡所顯示出來的圖像是實數空間的晶格圖形（例如 STM 圖形），此兩種結構的轉換可由下列數學式子來說明。

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

其中 \vec{a} 代表實數空間中晶格原始向量， \vec{a}^* 代表倒數空間中倒晶格的晶軸向量。

如果在原始晶格上有鋪覆其他的原子，如圖 2-7，填滿的圓圈代表鋪覆的原子，空白的代表基底，以鋪覆量 $\Phi = \frac{1}{2}$ 層來表示， \vec{a} 為基底原子的晶格向量， \vec{b} 為鋪覆原子的向量，在 \vec{a} 與 \vec{b} 間，我們可以找出一

個矩陣關係式來表示兩者的關係，即 $\vec{b} = M\vec{a} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \vec{a}$ 。

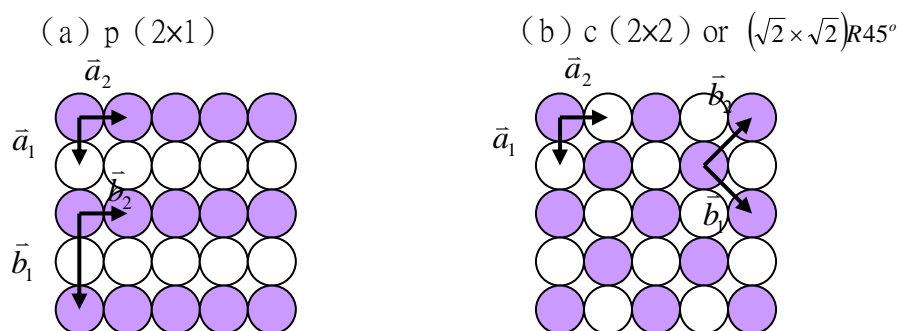


圖 2-7 晶格與倒晶格關係示意圖

2.3.2 電子繞射原理

當把電子視為物質波，當其入射到晶體時，晶體本身的週期會使之產生繞射，其繞射條件必須滿足布拉格 (Brag) 繞射原理

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

其中， d 為晶格間距， θ 為入射電子與平面的夾角， λ 為入射電子波長，大小可由得布羅依 (de Broglie) 的公式 ($\lambda = h/p$) 獲得。在倒晶格空間中，布拉格繞射的公式可改寫成：

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

\vec{k}' 為散射電子波數 ($k = 2\pi/\lambda$)，而 \vec{k} 為入射電子波長， \vec{g} 為倒晶格為移向量，上式就是繞射的必要條件，滿足此條件時就會有電子沿 \vec{k}' 方向射出進入螢幕。要使用或瞭解此公式最好的方法就是透過愛華德球面 (Ewald sphere) [10, 11, 12]，二維系統中的愛華德球面可簡化為一個圓，如圖 2-8(a) 所示，其對應實數空間的實際繞射情況則如圖 2-8(b)，當以 P 為圓心， $|\vec{k}'|$ 為半徑畫一個圓，圓周與任一方向軸相交的點，即為繞射點產生之處。

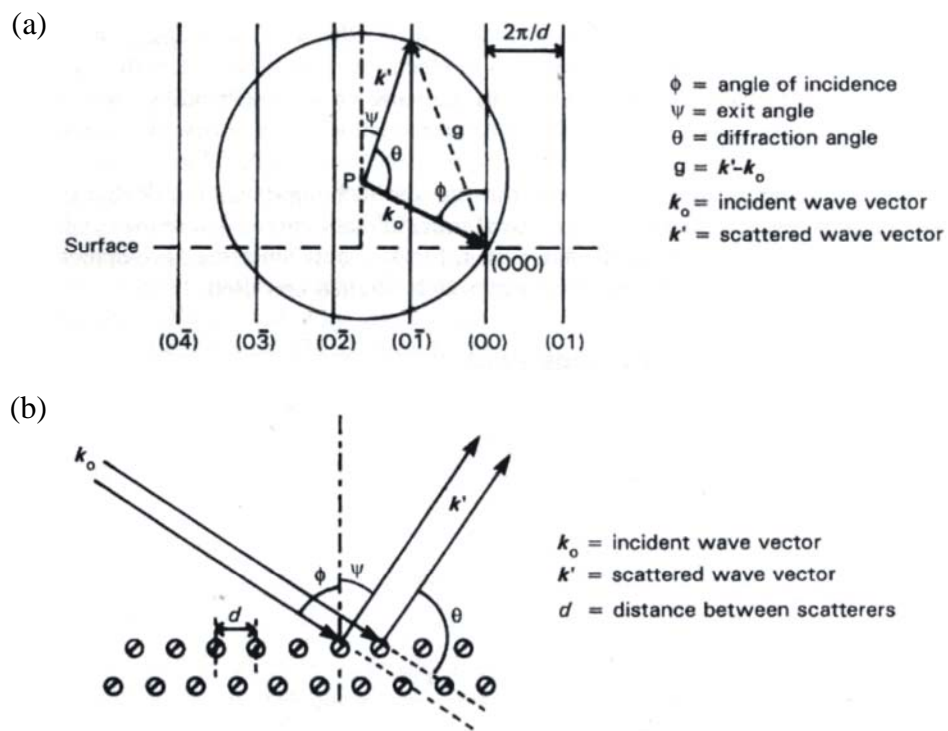


圖 2-8 (a) 二維平面中虛數空間的的愛華德 (Ewald) 圓

(b) 同圖(a)，為實數空間電子繞射情況

2.4 成核理論介紹

由擴散理論推導出二維原子島在表面聚集的關係式[13, 14, 16]：

$$n_x = \eta \times (D/F)^{-\chi} \exp(E_i / (i+2)k_B T) \quad \text{其中 } \chi = \frac{i}{i+2}$$

n_x 就是島的密度 (island density)， T 是溫度， D 是擴散係數 (diffusion coefficient)， F 是蒸鍍速率 (deposit flux)， i 是臨界原子團個數 (critical cluster size)，乃表示在表面擴散的基本元， E_i 是大小 i 的原子團克服束縛所需的能量 (binding energy)。

上式也可進一步改寫成一較為簡略的關係[15]：

$$n_x = C(R/v_0)^{\chi} \exp(E/k_B T) \quad \text{其中 } E = (E_i + iE_d)/(i+2)$$

C 為一正比係數，而 E 所代表的意義，則勢將前一式中的 E_i 進一步細分 i 個原子團擴散所需克服的一些交互作用能量 E_i (包括原子團本身原子之間及原子團與基底之間)，和單一原子的擴散能 E_d ，因此可以說是大小 i 的原子團在表面遷移所需的總能量 (總體擴散活化能)，我們將兩邊取對數值，可得：

$$\ln(n_x) = E/k_B T + C'$$

此時，以 $\ln(n_x)$ 對 $1/T$ 作圖，可得其斜率為 E/k_B ，而為 C' 截距，所以將線性關係中的斜率乘以波茲曼常數就可獲得 E 值大小。