

國立交通大學

電子物理研究所

碩士論文

教學用掃描穿隧電流顯微鏡之人機介面設計

Design of complete user interface of scanning
tunneling microscope

研究生：林光華

指導教授：簡紋濱 教授

中華民國一百年七月

教學用掃描穿隧電流顯微鏡之人機介面設計

學生：林光華

指導教授：簡紋濱 教授

國立交通大學電子物理學系碩士班

摘要

自從 1980 年代第一台掃描式穿隧電流顯微鏡(scanning tunneling microscope, STM)問世後，人類得以開始窺探原子面貌。目前市售研究用之掃描式穿隧電流顯微鏡，其架構包含了機械主體、真空系統、低溫系統以及電子電路，整套價格所費不貲。本實驗致力於研發低成本、操作便利之掃描式穿隧電流顯微鏡，省略了專業級機台所具備的真空系統和低溫系統外，將原本需要一、兩百伏特高電壓的掃描器，替換成僅需十伏特即能驅動的掃描器，故不需要體積龐大的高電壓電路系統，以輕巧的小型電路盒取代，使整套 STM 系統更具可攜性。操作方面，利用精密螺絲的轉動能達到奈米級的步進效果，再輔以監視攝影機取代肉眼直接觀察探針接近樣品的狀況，大幅度降低進針時發生撞針的機率，且樣品和探針的放置，藉由磁鐵的吸附力即可輕易地裝卸。探針以往的製作方式傷神費力且品質不一，本實驗更發展做針裝置，除了操作便利外，由電路決定自動斷電的時間亦可排除人為斷電造成的時間誤差(每個人的反應時間不一)，使得所製作的每一根探針品質一樣。再經由 SEM 觀察結果，針尖的尖銳程度提升了一倍。使用者可透過本實驗所發展的 STM 系統操作介面，從製作探針到 STM 實際操作，在大氣底下能輕易地得到奈米尺寸的表面影像。

Design of user friendly interface for educational purpose of scanning tunneling microscope

Student : Guang-Hua Lin

Advisor : Prof. Wen-Bin Jian

Institute of Electrophysics

National Chiao Tung University

Abstract

Energy saving and low-voltage driven scanning tunneling microscope (STM) has been developed for the educational purpose for years in our laboratory. In this thesis, we focus on the modification to approach user friendly interface so the students can easily learn to operate it. The major modification is changing a simple mirror monitor to a CCD camera for the coarse approach between the STM tip and the sample. Additionally, the rigidity of the inner stage is strengthened and the tip/sample holders are redesigned. Further, the horizontal level measurement of the inner stage is included and two ranges of scanning areas are developed for our STM. After those upgraded redesigns and modifications, our educational-purpose STM can provide large and small scan areas of 5 by 5 and 1.5 by 1.5 μm^2 , respectively, with resolutions of 5 and 2 nm in XY-direction and 0.1 nm in Z-direction. Various samples are studied and STM images are presented in this thesis.

In addition to the upgrade of our STM machine, we develop a STM tip maker which can produce more than four tips at the same time. The tip maker can automatically switch off the electricity for electrochemical etching thus it improves the STM tip quality in comparison with those operated manually. With these friendly interfaces, the students can easily access the educational-purpose STM and focus on study of nanoscale physics.

致謝

時光匆匆，碩士班的生活轉眼就過去了，完成此階段學業為我人生一個重要的里程碑，也將是告別學生身分的時刻。

此論文能夠完成首先感謝我的指導教授簡紋濱老師，感謝這兩年的指導與督促，老師總是能有很多解決問題的方法使得我們在實驗上更加順利，也感謝老師提供了充沛的實驗資源以及良好的實驗環境，除此之外，在生活和待人處事上也讓我在整個碩班生涯中獲益良多。

接著必須感謝我的搭檔范戊靖，從以前專題生就在同一個實驗室，到碩士班這兩年我們更像難兄難弟般，一起討論問題和處理我們這組的煩瑣事情，你也有很多不錯的想法而且可以說是身懷絕技，從電子電路、Solidwork 到 Labview 樣樣都通。另外，實驗室的大支柱：林彥甫、歐逸青、邱少謙，感謝你們適時的教導以及維持實驗室的大小事；已畢業學長姐們：許文澤、謝文佳、洪子昌、莊維倫、宋竹芸、陳姿涵，謝謝你們在經驗上的傳承，讓我碩一剛進實驗室時能夠快點進入狀況；同屆的夥伴們：成為實驗室主力的王聖聰、楊明洵，前無古人後無來者的陳昶廷、講話很大聲但是沒有惡意的張加欣、喜歡揪團合購的李雅琪、苦盡甘來的包家禎，跟你們相處兩年的點點滴滴，其中的歡笑數不盡，感謝兩年來的照顧，認識你們真的很高興；還有下一屆的學弟妹們，感謝你們安排宜蘭的出遊以及實驗室的一些苦力都是你們在做的，辛苦了!!

此外，要特別感謝已交往八年的女朋友，感謝一直以來的包容與陪伴，謝謝妳總是在我心情不好時陪伴我鼓勵我。最後，感謝父母從小到大提供我食衣無憂的求學環境，也感謝大姊和二姊如同母親般的關懷與照顧。

要謝的人真的太多了，不如就謝天吧，感謝老天爺讓我遇到了大家，因為有大家的幫忙，我才能在人生的道路上，順利地走到今天這個里程碑，謝謝你們大家，真的!!!

目錄

第一章、 緒論	1
第二章、 STM 發展歷史與原理介紹	2
2-1 壓電效應.....	5
2-2 穿隧效應.....	8
2-3 彈簧阻尼避震系統.....	11
第三章、自製 Simple STM 系統.....	13
3-1 機械結構.....	14
3-1-1 掃描器	14
3-1-2 探針載台	18
3-1-3 樣品座	18
3-1-4 手動步進器	19
3-1-5 避震系統	19
3-1-6 影像擷取鏡頭	21
3-2 電子電路.....	22
3-2-1 電流放大器	22
3-2-2 絕對值電路	22
3-2-3 回饋電路	23
3-2-4 XYZ 控制電路	24
3-2-5 數位轉類比與類比轉數位轉換電路.....	25

3-3 掃描控制程式.....	27
第四章、做針裝置與樣品製備.....	30
4-1 做針裝置.....	31
4-1-1 電路設計.....	32
4-1-2 機械設計.....	34
4-2 樣品製備.....	36
4-2-1 氧化石墨.....	36
4-2-2 熱蒸鍍金膜退火處理.....	37
4-2-3 原子級金平面.....	40
第五章、自製 STM 掃圖結果與討論.....	42
5-1 尺寸校正程序.....	42
5-2 自製 STM 取得之圖像.....	44
5-3 自製 STM 解析度結果與討論.....	47
5-3-1 Z 軸解析度.....	47
5-3-2 XY 方向解析度.....	48
5-3-3 結果與討論.....	50
第六章、結論.....	51
參考文獻.....	53



圖目錄

圖 2-1 掃描穿隧電流顯微鏡掃描的兩種模式(a)定高度模式，(b)定電流模式.....	3
圖 2-2 (a)正壓電效應 (b)逆壓電效應示意圖.....	5
圖 2-3 Curie 兄弟的壓電效應實驗裝置圖.....	6
圖 2-4 Curie 兄弟的逆壓電效應實驗裝置圖.....	6
圖 2-5 穿隧效應示意圖.....	8
圖 2-6 穿隧效應波函數求解區域.....	9
圖 2-7 穿隧電流與探針樣品間距之關係.....	10
圖 2-8 一維彈簧阻尼系統.....	11
圖 3-1 Simple STM 示意圖.....	13
圖 3-2 傳統管狀掃描器示意圖.....	14
圖 3-3 (a)壓電蜂鳴片正面實際圖與(b)側邊示意圖.....	15
圖 3-4 (a)壓電材料切割四等份(b)連接陶瓷管與樣品座.....	15
圖 3-5 掃描偏移示意圖.....	16
圖 3-6 Z 軸伸縮示意圖.....	16
圖 3-7 陶瓷管長度對掃描面積的影響.....	17
圖 3-8 探針載台示意圖.....	18
圖 3-9 樣品與樣品座.....	18
圖 3-10 手動步進示意圖.....	19
圖 3-11 避震系統示意圖.....	20
圖 3-12 攝影鏡頭示意圖.....	21
圖 3-13 進針影像擷取圖.....	21

圖 3-14 電流放大器電路圖.....	22
圖 3-15 絕對值電路圖.....	23
圖 3-16 回饋電路圖.....	23
圖 3-17 XYZ 控制電路.....	24
圖 3-18 D/A 轉換電路.....	25
圖 3-19 A/D 轉換電路.....	26
圖 3-20 USB 傳輸介面電路圖.....	26
圖 3-21 掃描控制介面.....	27
圖 4-1 針尖放大示意圖.....	30
圖 4-2 (a)簡易的電化學蝕刻裝置;(b)蝕刻液面交接處.....	31
圖 4-3 做針裝置電路圖.....	32
圖 4-4 電路斷電製作探針之 SEM 影像.....	33
圖 4-5 手動斷電製作探針之 SEM 影像.....	33
圖 4-6 U 型管狀之溶液容器.....	34
圖 4-7 鎢線固定器具.....	34
圖 4-8 做針裝置.....	35
圖 4-9 做針裝置整合示意圖.....	35
圖 4-10 (a)石墨原子結構示意圖[(b)HOPG 表面之 AFM 影像.....	36
圖 4-11 (a)未經氧化處理之 HOPG 表面，(b)經 600°C、5 分鐘(c)經噴槍高溫加熱 氧化之 HOPG 表面.....	37
圖 4-12 (a)熱蒸鍍 80nm 之金薄膜表面，經由 18 小時在(b)200°C、(c)300°C 及 500°C (d)的溫度下之退火處理，尺寸皆為 500 nm × 500 nm.....	38

圖 4-13 (a)熱蒸鍍 7nm 之金薄膜，(b)經熱退火處理之金薄膜.....	39
圖 4-14 (a)熱蒸鍍 15nm 之金薄膜，(b)利用噴槍加熱之金薄膜.....	39
圖 4-15 (a)面心立方結構示意圖 (b) Au(111)平面之表面影像(800 nm×800 nm)	40
圖 4-16 (111)金平面之 AFM 影像	41
圖 5-1 標準樣品 DVD 溝槽	42
圖 5-2 量測 DVD 溝槽之高度與週期	43
圖 5-4 細掃 DVD 溝槽表面之聚集顆粒	44
圖 5-5 (a)經 600°C、5 分鐘氧化與(b)噴槍高溫加熱氧化後之石墨表面.....	44
圖 5-6 (a)經 400°C、4 小時熱退火處理與(b)高溫噴槍加熱之金薄膜表面.....	45
圖 5-7 (111)金平面之 STM 影像.....	45
圖 5-8 直徑 250 nm 的 Hole Array 之(a)STM 與(b)AFM 影像.....	46
圖 5-9 藍光光碟片之(a)STM 與(b)AFM 影像.....	46
圖 5-10 HOPG 之表面.....	47
圖 5-11 Seiko AFM 所取得之影像.....	47
圖 5-12 自製 STM 所量測石墨臺階之高度差.....	48
圖 5-13 (a)商用 AFM 與(b)自製 STM 掃描的金顆粒圖	48
圖 5-14 自製 STM 高解析度模式所取得的金顆粒圖.....	49

第一章、緒論

近幾十年來，隨著半導體工業及奈米相關技術的進步，運算處理器的運算效能越做越快，儲存元件密度越做越大，電子元件勢必越做越小，而過去 30 年也一直遵循著摩爾定律(Moore's law)，這背後的功臣，不外乎就是各類顯微鏡的問世。顯微鏡種類非常多，舉凡常見的光學顯微鏡(optical microscope ,OM)、掃瞄電子顯微鏡(scanning electron microscope ,SEM)，以及掃描式探針顯微鏡(scanning probe microscope ,SPM)等等，這些強而有力的顯微技術從製程到觀測、量測上扮演著不可或缺的角色。其中又以掃描式探針顯微鏡的功能最為強大，以往光學顯微系統解析度因繞射極限因而受限，掃描式電子顯微系統雖然有數個奈米的解析度，但使用上卻無法提供其他方面的量測，而掃描式探針顯微鏡的發展不僅可以有原子等級的圖像解析，又同時提供電性方面、磁性方面的量測，可以說是顯微技術的一大進展，在 SPM 族群中，掃描式穿隧電流顯微鏡(scanning tunneling microscope ,STM)是第一個被發明出來的，故 1986 年的諾貝爾物理獎頒給了 STM 的發明者 Gerd Binnig 和 Heinrich Rohrer。

當顯微工具的精細度要求越高，儀器成本的花費也隨之增高，一般市售的商業機台價格從百萬到千萬，對於推廣大學部以下的奈米科學教育，在經費上無疑是一大阻礙。由於 SPM 族群的整體架構相當類似，通常只需更換其掃瞄頭即可切換至另一種掃描模式，因此我們以 STM 的架構為出發點，開始去設計可攜帶式簡易版的 STM，設計上盡量以較低成本、便利性的考量為優先，又不失我們所期待的解析度，期望無論在機械的操作或是程式的使用上，使用者第一次操作就能輕易上手，如此一來，才有機會推廣至大學部以下的學生。

第二章、STM 發展歷史與原理介紹

掃描穿隧電流顯微鏡是由 Gerd Binnig 和 Heinrich Rohrer 於 1982 年[1]，在 IBM 的蘇黎世實驗室所發展起來。其原理最主要應用了壓電效應、穿隧效應及電子電路的回饋機制，首先利用一根極細的金屬探針慢慢地接近樣品表面，直至針尖的電子因穿隧效應而隔空跳到樣品表面上形成穿隧電流，探針與樣品間的位能障可以是真空或大氣甚至絕緣液體，隨著樣品與探針間絕緣層厚度、高度和兩者表面電子態密度的變化，當我們在樣品與探針之間提供適當的直流電位差，便會在兩極之間產生不同強度的穿隧電流。接著再利用壓電材料微小的位移特性，透過電腦程式去控制而進行掃描動作。STM 掃描成像的方式通常分成兩種，分別為定電流模式與定高度模式：

一、定電流模式(constant current mode)：

運作於此模式時，需設定一固定之穿隧電流作為回饋訊號，由穿隧效應所推導出之穿隧電流與樣品和探針間距關係式可知($I \propto e^{\Delta z}$)，探針與樣品之距離對穿隧電流大小影響甚鉅，故當穿隧電流設定為一常數時，可看成鎖定了探針與樣品之間距。掃描時，電子電路不停地比較實際穿隧電流與參考穿隧電流(我們於程式中手動設定之值)，當實際穿隧電流較參考電流大則控制 Z 方向壓電材料收縮，以遠離樣品；反之，若實際穿隧電流較參考電流小則控制 Z 方向壓電材料伸長，以靠近樣品，如此時時保持探針與樣品的距離為固定。紀錄壓電材料於二維方向每個點之伸縮情形，便可拼湊出一幅地貌影像圖。如圖 2-1(a)所示即為定電流模式。

二、定高度模式(constant height mode)：

選擇定高度模式時，回饋電路將被關閉，掃描器在 Z 方向不再有伸縮，只單純控制探針固定於同一高度做反覆掃描。探針在 X、Y 方向掃描時，電壓與高度均為固定，由於樣品表面本身之高低變化，使得各個點的穿隧電流大小不同，經由換算可得樣品地貌，如圖 2-1(b)所示。固定高度掃描容易碰撞高低起伏過大之樣品而損毀探針與樣品，故此掃描模式適合小範圍與較平整樣品之掃描。但也因運作於此模式不必使用到回饋電路，適合做快速掃描，常被用以觀測樣品表面化學反應之動態變化。

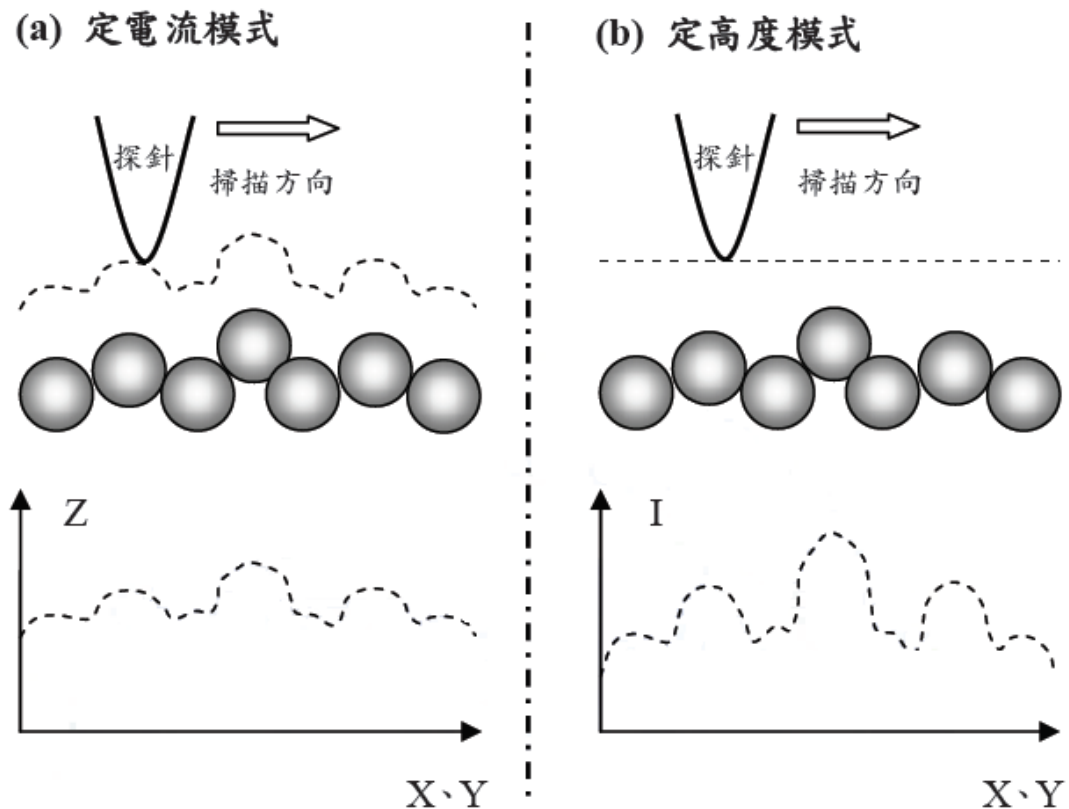


圖 2-1 掃描穿隧電流顯微鏡掃描的兩種模式(a)定高度模式，(b)定電流模式[2]

其實早在 1970 年代初期，美國的 Young 等人便已製作出類似此架構的儀器，只是他們使用的偏壓高達數千伏特，針尖跟樣品的距離約 100 \AA ，較 STM 探針與樣品一般工作距離為遠。此儀器的垂直解析度(即 z 軸方向)約為 30 \AA ，水平

解析度(x 及 y 軸方向)約為 4000 Å。Binnig 及 Rohrer 等人之所以能取得原子解析度，在於他們將此系統做了很多的改進：他們有效隔離了振動，且在超高真空 (1×10^{-9} torr 或更低壓力，1 大氣壓=760 torr)中製備出非常乾淨的表面，並發展出將探針逐步帶至樣品表面的方法。掃描時將針跟樣品的距離拉至約 10 Å(低於 Young 的 100 Å)，及使用很低的偏壓；這些改進終於使他們得到原子影像。在我們的周遭環境中，大部分的振動主要來自建築物(或地面)的震動，亦有可能是各種聲波，在穿隧效應發生時，探針需與樣品表面距離極短，這些振動如未有效地隔離，將嚴重地影響影像的讀取。另外，如何將針帶至穿隧的距離而不撞針，也是獲得原子影像極關鍵的一點。至於為什麼要在超高真空中操作，是因為較容易處理出乾淨的表面，空氣中的氧及水等分子非常容易吸附到樣品表面，甚至引起化學反應而破壞平整、規律有序的表面原子結構，大部分漂亮的原子影像取自於超高真空系統中，空氣中只有少數具層狀結構(如石墨)的材料可獲取原子影像。除了上述的幾點之外，有效地隔離電磁雜訊，對儀器的解析度也有很大的幫助。



2-1 壓電效應

壓電效應(Piezoelectric material)係指某物質具有可以將機械能(mechanical energy)與電能(electrical energy)作互相轉換的性質，其轉換情況可由下圖作扼要說明：圖 2-2(a)所示為壓電材料被施加應力時，材料表面會產生電荷造成一電位差，此現象稱為正壓電效應(direct piezoelectric effect)。反之，若對壓電材料施以外加電場時，則會使該壓電材料產生應變，此現象稱為逆壓電效應(reverse piezoelectric effect)，如圖 2-2(b)所示。有關壓電性來源，可由材料的晶體結構來說明，如果在單位晶胞中，正電荷(陽離子)之幾何中心點與負電荷(陰離子)之幾何中心點不位在同一點，則產生電偶極(electric dipole)，不具對稱中心的晶體，受到應力時會使正負電荷中心距離改變而產生電偶極矩或電壓的變化，即產生壓電效應。故由晶體物理學的說明及定義，可知若一材料之晶體結構(crystal structure)與該材料是否具有壓電性有著直接的關係。當該晶體結構具有中心對稱性(center of symmetry)時，該材料即不具有壓電性。

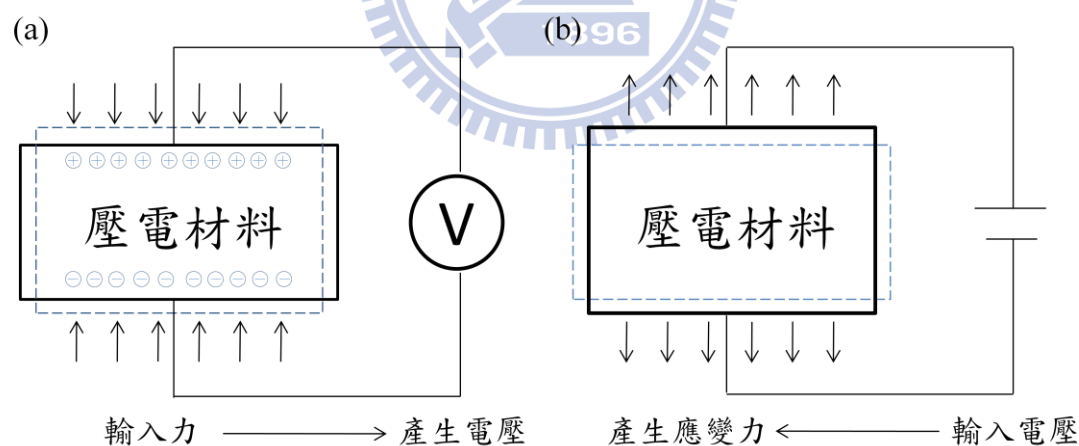


圖 2-2 (a)正壓電效應 (b)逆壓電效應示意圖

壓電效應最早是在 1880 年由 Curie 兄弟(Pierre Curie 和 Jacques Curie)所發現，Curie 兄弟的實驗裝置如圖 2-3，實驗是以一片細長的石英片(單晶結構)，兩側用金箔夾住接電極，其中一片接地，另一片則連接電壓計，若施予一垂直方向的拉力，則電壓計可測量出石英片兩側之電壓差。1881 年，Gabriel Lippmann

由理論推測如果將此實驗反過來測試，若施一電壓於石英片上，則石英片應該會發生形變，於是 Curie 兄弟設計了一個簡單的實驗來測量其微小的變化。他們使用一個 1:100 的槓桿，並在槓桿尾端接觸一個細薄的玻璃片，槓桿的另外一端懸掛細長的石英片，石英片兩側貼上金箔，一側接地，另一側連接高電壓裝置，當施加電壓於石英片時石英片會發生形變，造成接觸玻璃片的槓桿尾端產生上下移動。玻璃片外再加裝一個光學顯微鏡(放大倍率為 100 倍)，在光學顯微鏡的目鏡刻畫上刻度，所以經由槓桿和此實驗裝置總共可放大 10000 倍來清楚觀察石英片的形變量，如圖 2-4。

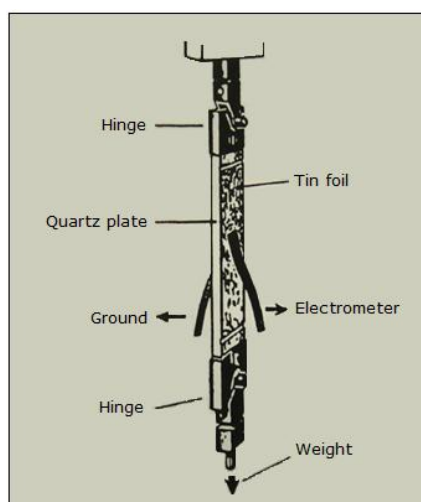


圖 2-3 Curie 兄弟的壓電效應實驗裝置圖[3]

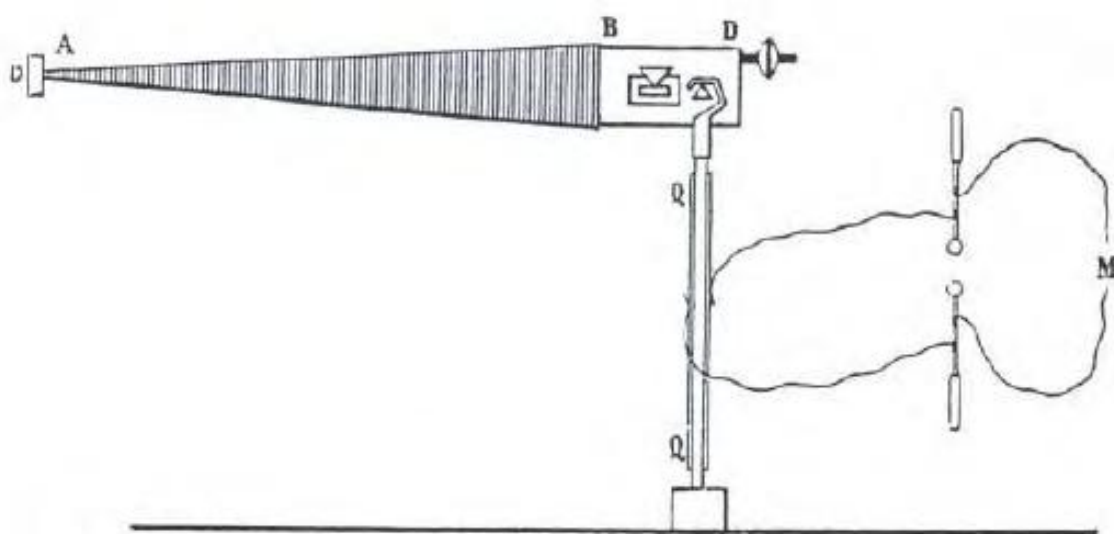


圖 2-4 Curie 兄弟的逆壓電效應實驗裝置圖[3]

1910 年，Woldemar Voigt 更嚴謹地使用張量分析定義了壓電常數，定出晶體結構與壓電性的關係，他發現 20 種自然晶類具有壓電效應，並出版了「Lehrbuch der Kristallphysik」。1946 年，W. G. Cady 教授將早期的壓電效應的研究做了回顧與整理，發表了「Piezoelectricity」一書[4]，但當時應用並不廣，多半應用在聲波的產生器與接受器(聲納)，直到 1950 至 1960 間鈦酸鋇(BaTiO_3)陶瓷和鋳鈦酸鉛(Lead zirconate titanate, 即 PZT)等材料被發現後，才廣泛地被應用在各種壓電裝置，如感測器(sensors)、致動器(actuators)及電壓產生器(voltage generators)等，而後才有掃描式穿隧電流顯微鏡在 1982 年被發明。

現今壓電材料主要的種類如下 [5]：

- (1) 單晶類(single crystal)：如石英(Quartz)、鈮酸鋰(LiNbO_3)、鉭酸鋰(LiTaO_3)等。
- (2) 陶瓷類(ceramic)：如鈦酸鋇(BaTiO_3)和鋳鈦酸鉛($\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$ ，PZT)等。
- (3) 薄膜類(thin film)：如氮化鋁(AlN)、氧化鋅(ZnO)等。
- (4) 聚合物類(polymer)：如聚偏二氟乙烯(PVDF)等。
- (5) 複合材料類(composite)：如 PZT 和環氧樹脂的複合材料等。

2-2 穿隧效應

十九世紀前，物理學家認為物體的運動都必須遵守著牛頓定律，在古典力學裡面所描述的力學能守恆告訴我們，一個物體本身的總能量(動能+位能)若小於一位能障時，此物體因為沒有足夠的能量可以跨越位能障，故不可能出現在位能障的另一邊。隨著科學的演進，現今我們知道古典力學只適用在巨觀世界和低速狀態下的物體，在微觀世界裡就得引進量子力學才能說明諸多新的現象(量子效應)，穿隧效應就是量子效應其中一個例子。

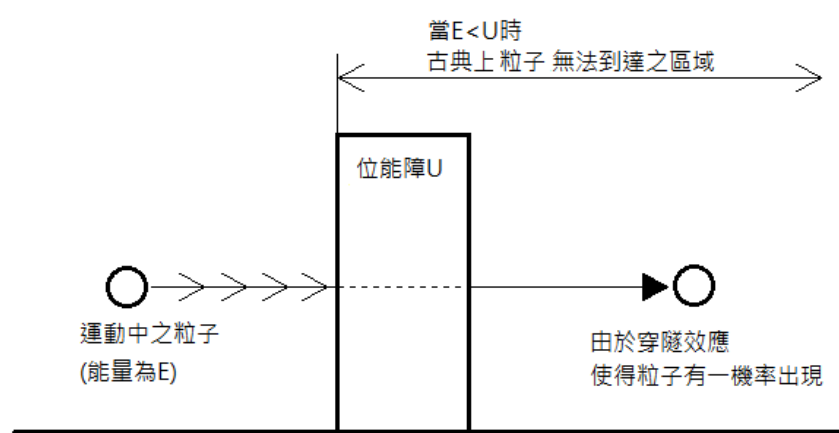


圖 2-5 穿隧效應示意圖

在古典力學中，研究對象總是被明確區分為「純」波動和「純」粒子，前者如光波、聲波、水波，後者則是一般物體所組成分。1905 年，愛因斯坦提出了「光子」的理論來解釋光電效應，他認為一波長 λ 、頻率為 ν 的光，每個光量子的能量為：

$$E = h\nu \quad (\text{式 2.1})$$

其中 h 為普朗克常數(Planck's constant)， $h = 6.63 \times 10^{-34} J \cdot S$ 。

雖然早在 17 世紀就有人提出光粒子的假說，但當時的實驗結果只能證明光的波動性，於是大部份的物理學家較傾向相信光為波動性的說法，直到 20 世紀初愛因斯坦發表光電效應後，人們開始意識到光波同時具有波和粒子的雙重性質，於是在 1924 年時，德布羅伊提出物質波假說(matter waver)，認為一切物質都應

和光一樣都具有波粒二象性，其物質波與粒子之間的關係式：

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (\text{式 2.2})$$

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (\text{式 2.3})$$

其中 p 為粒子動量， m 為粒子質量。

1925 年薛丁格(Schrödinger)運用德布羅依之物質波假設，提出薛丁格波動方程式，用以描述粒子之波動行為，薛丁格波動方程式為：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 \Psi(r,t) + U(r,t) \Psi(r,t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r,t) \quad (\text{式 2.4})$$

上述 $\Psi(r, t)$ 為粒子隨時間、空間變化之波函數(wave function)，現在我們簡化只考慮一維且位能不隨時變之狀況下，可推得一維不隨時變之薛丁格波動方程式為：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi(x) + U(x) \varphi(x) = E \varphi(x) \quad (\text{式 2.5})$$

若利用上述方程式，解不隨時變之位能障(如圖 2-6)，將可把波函數的解拆成三個區域：

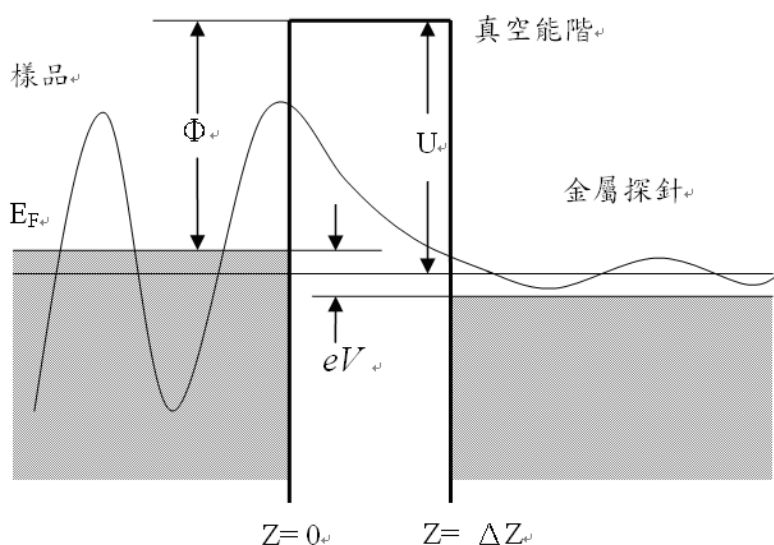


圖 2-6 穿隧效應波函數求解區域[7]

$$\varphi_{s a m p l e}(z) = Ae^{ikz} + Be^{-ikz} \quad (2.6)$$

$$\varphi_{barrier}(z) = Ce^{Kz} + De^{-Kz} \quad (2.7)$$

$$\varphi_{tip}(z) = Fe^{ikz} \quad (2.8)$$

其中入射波波向量 $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ ，透射波波向量 $K = \frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar}$ ，

能障寬度為： ΔZ 。

接著利用波函數連續和一階導數在邊界處必須滿足連續，求出待定係數 A、B、C、D、F，求解可知，雖然電子能量 E 小於位能障 U，電子仍有一些機率出現在位能障另一邊，稱之為穿隧效應，此粒子穿隧機率約為：

$$T = \frac{F^*F}{A^*A} \approx 16 \frac{E}{U} \left(1 - \frac{E}{U}\right) e^{-2K\Delta z} \propto e^{-2K\Delta z} \quad (式 2.9)$$

故電子因穿隧效應而產生的電流稱之為穿隧電流，其大小正比於穿隧機率。

$$\text{Tunneling Current : } I \propto e^{-2K\Delta z} \quad (式 2.10)$$

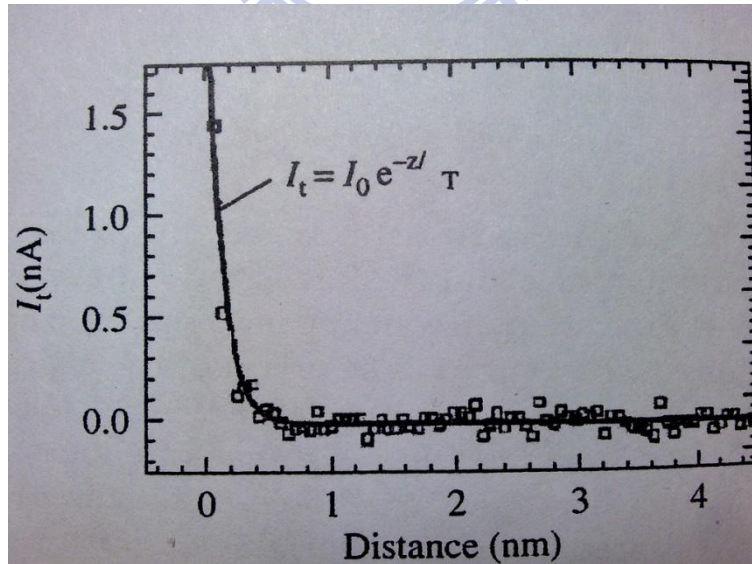


圖 2-7 穿隧電流與探針樣品間距之關係[3]

2-3 彈簧阻尼避震系統

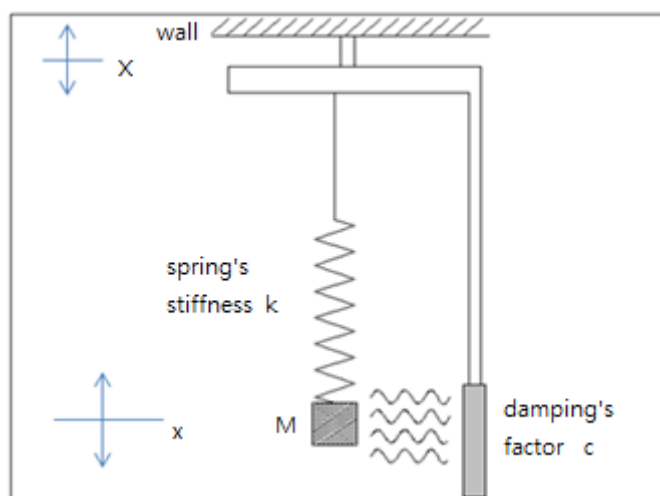


圖 2-8 一維彈簧阻尼系統[3]

若一重物靠著一根彈簧與支架連結，支架上有一阻尼器(圖 2-8)，重物同時受到彈簧力與阻尼力影響，則由牛頓定律與虎克定律可得關係式：

$$M\ddot{x} + c\dot{x} + kx = f(t) = c\dot{X} + kX \quad (\text{式 2.11})$$

其中 M : 重物質量 c : 阻尼係數 k : 彈力常數

X : 外框架位移 x : 重物位移。

假設外界一頻率為 ω 的震動源，支架受震動影響而產生位移 $X(t)$ ，而重物受震動產生的位移：

$$X(t) = X_0 e^{i\omega t} \quad (\text{式 2.12})$$

$$x(t) = x_0 e^{i\omega t} \quad (\text{for sinusoidal vibration}) \quad (\text{式 2.13})$$

則可以推導出重物的 response function(或 transfer function)：

$$K(\omega) = \left| \frac{x_0}{X_0} \right| = \sqrt{\frac{\omega_0^4 + 4\gamma^2 \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma^2 \omega^2}} \quad (\text{式 2.14})$$

其中 $\omega_0 = 2\pi f_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ (f_0 為自然頻率) ; $\gamma = c/2M$ 。

接著將外界震動源分成下列三種情況討論：

(1) 外界振動頻率遠高於自然頻率($\omega \gg \omega_0$)：

$$K(\omega) \approx \left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)^2 = \left(\frac{f_0}{f}\right)^2 \quad (\text{式 2.15})$$

由簡化式子可看出，極高頻振動對於重物的影響幾乎為零。

(2) 外界振動頻率接近自然頻率($\omega \approx \omega_0$)：

$$K(\omega) = \sqrt{1 + \frac{\omega_0^2}{4\gamma^2}} \approx \frac{\omega_0}{2\gamma} \quad (\text{式 2.16})$$

定義品質因子 Q factor $\equiv \frac{\omega_0}{2\gamma} = \frac{\sqrt{kM}}{c}$ 。

此時 Q 值應該越小越好，所以選取適當的彈簧(k)、重物(M)、與阻尼器(c)，能有效的降低該頻率的所造成的影響。

(3) Q 值對高自然頻率振動所造成的影響($\omega > Q\omega_0$):

$$K(\omega) \approx \frac{1}{Q} \frac{\omega_0}{\omega} = \frac{1}{Q} \frac{f_0}{f} \quad (\text{式 2.17})$$

此時 response function 將受到 Q 的影響，Q 值太小會惡化此頻率震動的影響。

Q 值若太大又會惡化(2)討論造成的影響，所以要同時抑制自然頻率的共振和高頻率的震動，選擇適當的 Q 值對於整個避震系統是非常重要的。根據文獻上所記載的資料，Q 值通常設計介在 3~10 之間會有不錯的避震效果。

第三章、自製 Simple STM 系統

本實驗發展簡易的 STM 系統由三大部分所組成：

- 一、機械結構：探針、樣品座、掃描器、步進裝置、避震系統、外框骨架。
- 二、電子電路：電流放大器、回饋運算器、數位類比轉換器(DAC)。
- 三、電腦控制介面。

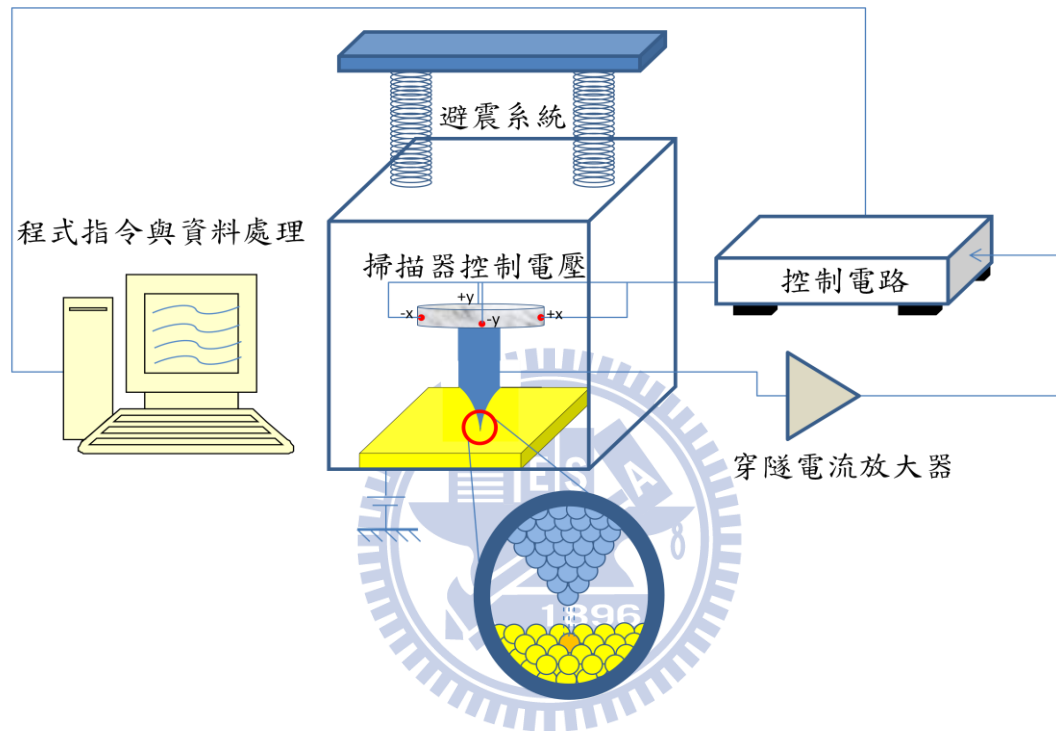


圖 3-1 Simple STM 示意圖

本章節將自製 STM 系統分成三個部分做介紹，分別為一台簡易型 STM 必須所包含的機械結構、電子電路和掃描控制程式。一般商用 STM 機台有定電流模式、定高度模式，然而定高度模式對於樣品表面平坦度要求相當嚴格，使用上隨之受到限制，所以我們採用定電流模式的 STM 系統，首先利用槓桿式的手動步進器，步進至穿隧電流的產生，將穿隧電流利用電子電路加以放大並轉為電壓訊號，接著利用回饋電路精確控制 Z 軸的高度以維持固定的穿隧電流，再以電腦運算並換算出樣品表面高度差，最後利用軟體以色差(亮暗度)的方式來表現出樣品表面的高低起伏。

3-1 機械結構

本小節將把自製 STM 主要的機械結構個別一一說明，分別為掃描器、探針座、樣品座、手動步進器、避震系統，以及影像擷取鏡頭。

3-1-1 掃描器 (scanner)

STM 的掃描器為壓電材料的重大應用之一，其原理最主要利用了施加一電壓於壓電材料，則壓電材料會反映出一微小位移的特性，以達成我們所想要的掃描範圍。一般市售 STM 的掃描器通常為管狀型(tube scanner)，如圖 3-2，將一圓柱體側面的壓電材料切割成四等份，分別接上電極施加電壓，此圓柱體因受外圍壓電材料型變量的影響而彎曲，隨著四極的正負電壓的改變，因此可進行一微小區域的掃描動作。

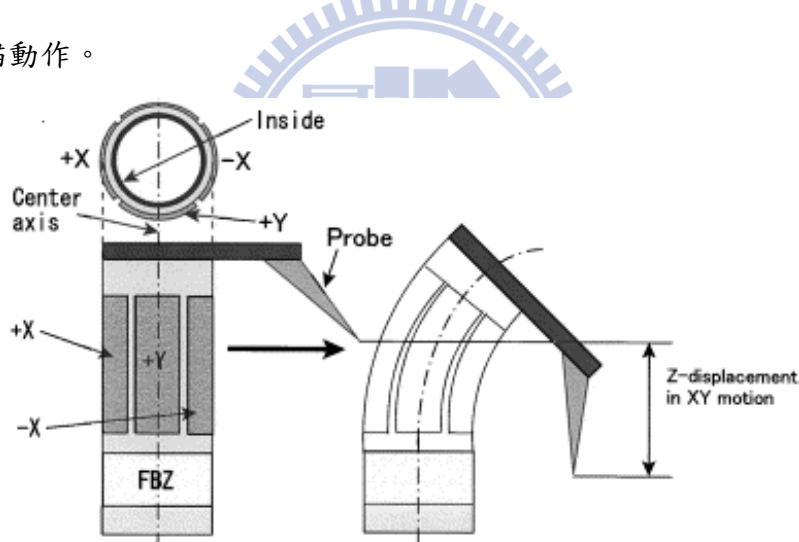


圖 3-2 傳統管狀掃描器示意圖[6]

由於以往掃描器的壓電材料必須配合著較高的電壓使用，成本相對也較高，所以我們採用了一般市售的壓電蜂鳴片來當作我們的掃描源頭，僅需數個伏特電壓方可驅動，我們稱之為低電壓圓片掃描器(low voltage disk scanner)。[7]

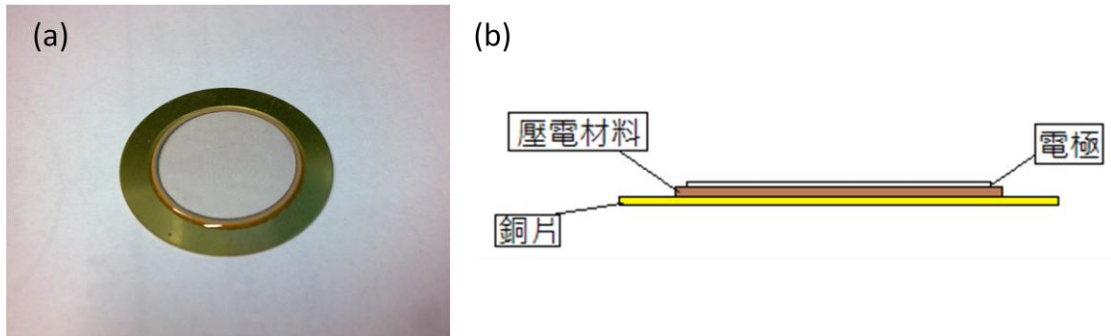


圖 3-3 (a)壓電蜂鳴片正面實際圖與(b)側邊示意圖

接著將中心部分的壓電材料切成四個區塊，在其上圓心處接上陶瓷管與樣品座，分別在四區壓電材料上方的電極端連接兩組互為反向的電壓(+x、-x 和+y、-y)，其下的銅片接地，如此一來，+x 與-x(或+y 與-y)因電場方向相反而使得兩區間的壓電材料分別反映伸長與縮短的動作，造成連接其上的陶瓷管可往 X 軸方向(或 Y 軸方向)傾斜，即可決定掃描器的兩個方向，而達到一微小區域的掃描動作。(圖 3-4、3-5)

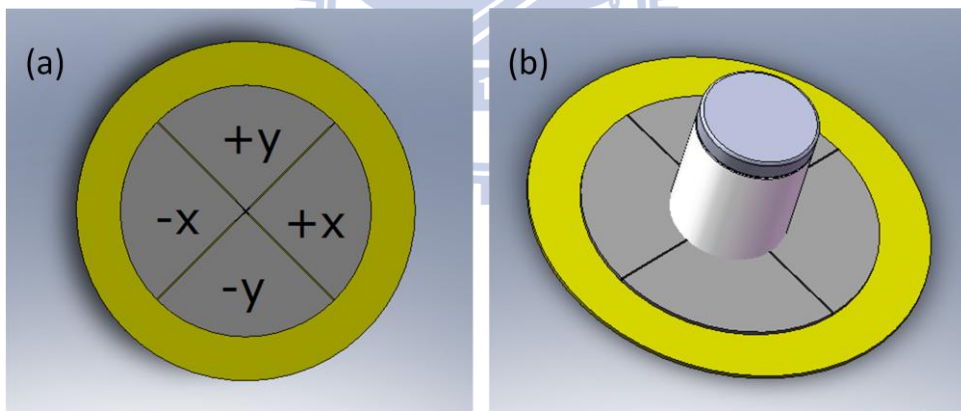


圖 3-4 (a)壓電材料切割四等份，(b)連接陶瓷管與樣品座

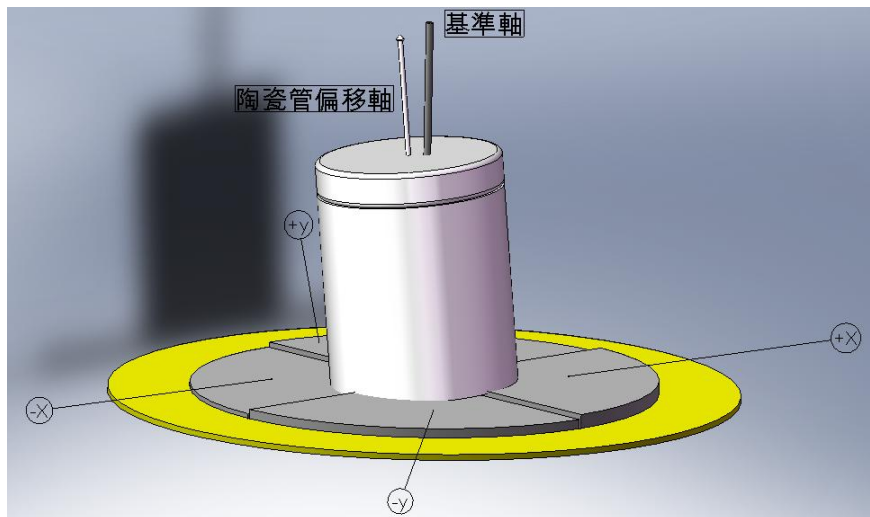


圖 3-5 掃描偏移示意圖

決定 XY 平面的掃描動作是由於兩組反向電壓所造成兩邊的高度差因而擺動，若同時施加相同的電壓在四個電極上，將使得四區塊的壓電材料同時伸長或縮短，而達到 Z 軸方向的垂直移動(圖 3-6)，利用此機制，我們將可以決定 XYZ 三軸的方向。

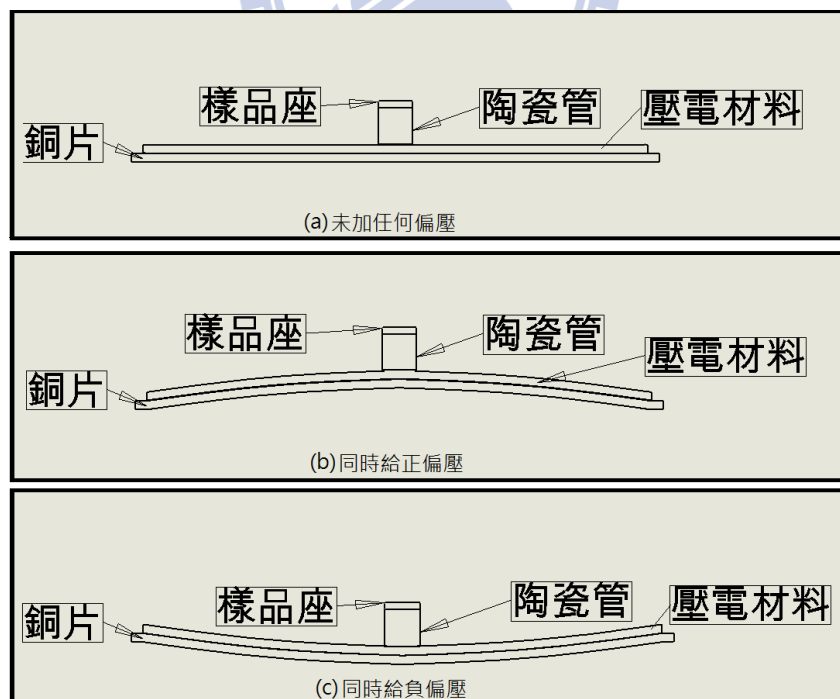


圖 3-6 Z 軸伸縮示意圖

本 STM 系統所掃描面積的範圍是由壓電蜂鳴片型變量的大小與陶瓷管的長度所決定，蜂鳴片經由切割處理後，其最大型變量決定了陶瓷管的最大擺動角度，又弧長 $S=R\times\theta$ ，在 θ 極小的情況下，弧長 S 可視為一直線，故掃描出的一微小曲面可視為一微小平面。由於壓電材料的型變量有限(θ 有限)，藉由加長陶瓷管的長度(R 變大)將可增大掃描面積，所以我們將掃描模式分成兩種：

(1) 大範圍模式(large area mode):

將一陶瓷管利用磁鐵的吸附力加裝在原本蜂鳴片所連結的短陶瓷管之上，使得掃描器整體的高度提高至原本的三倍，所掃描的面積將為原來的九倍，同時卻也讓掃描器整體的高寬比也提升了 3 倍，使得整個系統變成較為不穩定的狀態，容易受外界擾動，因此解析度稍微變差，其最大掃描面積範圍約為 $3\ \mu\text{m}\times 3\ \mu\text{m}$ 。

(2) 高解析度模式(high resolution mode):

相較於大範圍模式較為穩定，我們稱原本不加裝陶瓷延伸管的情況為高解析度模式，其最大掃描面積範圍約為 $1\ \mu\text{m}\times 1\ \mu\text{m}$ 。

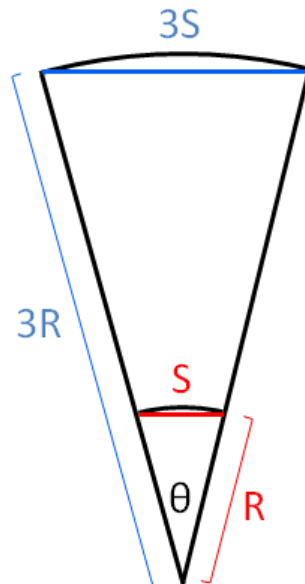


圖 3-7 陶瓷管長度對掃描面積的影響

3-1-2 探針載台 (tip holder)

先前自製 STM 的探針是裝附在掃描器之上，使得加在壓電材料上的偏壓影響了穿隧電流值，產生了一微小漏電而造成雜訊的干擾，進而影響 Z 軸的解析度。為了改善此狀況，我們將探針載台與掃描器分開來，把探針載台設計在上方固定不動，探針載台的底座利用一石英片作為絕電材料，以確保探針載台與機械主體是完全絕緣不相通的(亦可說是避免機械主體的地端雜訊傳進來)，樣品座則改裝附在掃描器做掃描動作，而不再是以往的探針做掃描動作去探測樣品。

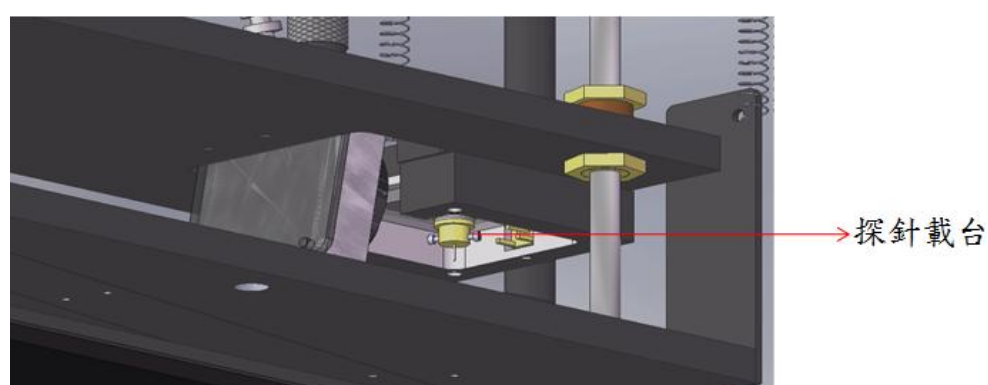


圖 3-8 探針載台示意圖

3-1-3 樣品座 (sample holder)

因為陶瓷材料具有較高的電阻率和硬度，以及較小的膨脹係數，所以我們利用陶瓷管做為掃描器的延伸端。若將延伸陶瓷管的另一端加裝一磁鐵，樣品基板選用磁性不鏽鋼薄板(型號:430)，此磁鐵即成為放置樣品的樣品座，如此一來，藉由磁鐵的吸附力，使用者可以容易地進行更換樣品的動作。

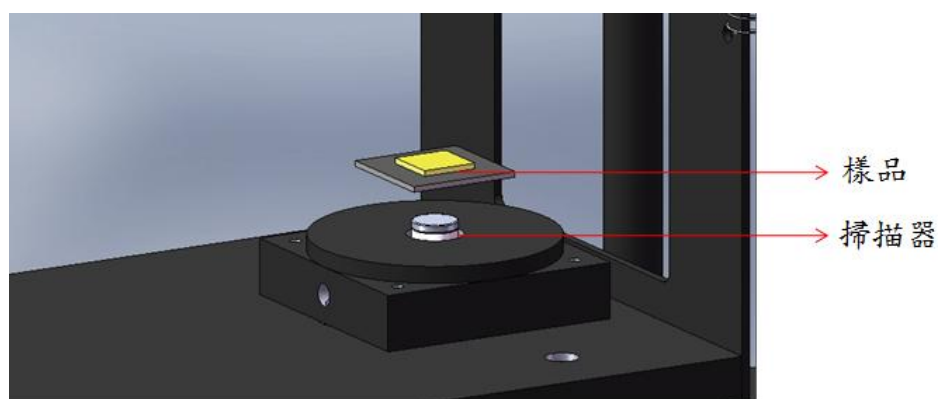


圖 3-9 樣品與樣品座

3-1-4 手動步進器 (manual stepper)

利用三根精密螺絲支撐 STM 上板模組，轉動螺絲可調整上板高度，又探針固定於上板，故轉動螺絲可調整探針與樣品之間的距離，藉此來達到我們的步進效果。調整方式又分粗調與細調，粗調為直接轉動粗調螺絲，精密螺絲的螺紋間距為 0.3mm，意即轉動一圈將位移 0.3mm，所以粗調螺絲每轉一度的位移量約為 $0.8\ \mu\text{m}$ ($0.3\text{mm} / 360^\circ \doteq 0.8\ \mu\text{m}/^\circ$)。細調則是利用槓桿原理，以粗調螺絲為支點，依一定比例分配細調螺絲到支點的距離和探針到支點的距離，本實驗設定槓桿比例為 1:80，則細調螺絲每轉一度將使探針位移約 10nm。

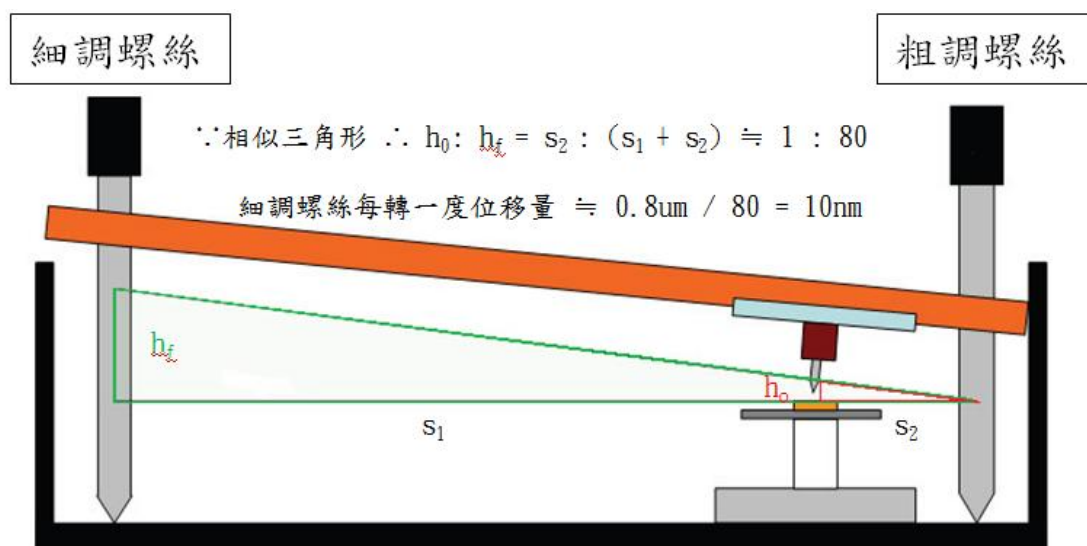


圖 3-10 手動步進示意圖[8]

3-1-5 避震系統(vibration isolation)

當 STM 步進至產生穿隧電流時，探針與樣品的距離通常小於 1nm，而外界環境所產生的震動源，振幅往往遠大於 1nm，如何有效的避免外界震動雜訊傳進探針和樣品，將是 STM 解析度的關鍵之一。本實驗除了 STM 外框架底座的橡膠軟墊做為粗略的避震外，主要的避震裝置是利用四根彈簧將 STM 主體懸吊於空中，一來是避免 STM 主體與外框架直接接觸，二來是藉由彈簧的避震效果將外界震動的影響降至最低。

如 2-4 節所討論的結果，除了選用適當的 Q 值之外，機械本身的自然頻率 f_0 也是一個很重要的因素，如果將自然頻率 f_0 設計到極低的狀況下，那麼大部分的外界震動源對它來說，相對的都成了極高頻的例子，意即可過濾掉絕大部分的震動源。經過下列計算，當彈簧被拉長 25cm 時，則整個系統的自然頻率為 1 Hz，對於極低頻的震動，唯有靠探針及樣品間堅固的剛性結構來克服。

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \omega_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}}$$

又彈簧伸長量 $\Delta L = \frac{Mg}{k}$

$$\therefore f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{g}{\Delta L}} \approx \frac{5.0}{\sqrt{\Delta L(cm)}}$$

$g \approx 9.8m/sec^2$ (地表重力加速度)

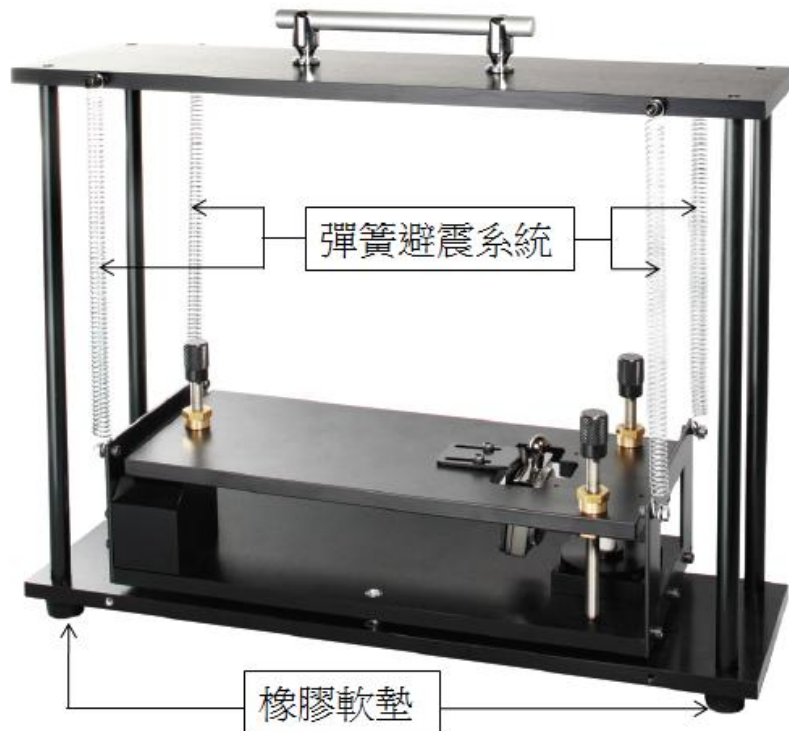


圖 3-11 避震系統示意圖

3-1-6 影像擷取鏡頭(camera)

利用手動步進器進行進針動作的時候，使用者必須清楚地知道探針與樣品之間的距離，才能準確地判斷粗調換成細調使用的時機，以避免發生撞針的情況，依此我們設計一攝影鏡頭在探針旁邊，當樣品與探針的距離粗調步進至某一程度時，由於樣品表面的反光，我們可以利用探針在樣品表面上的倒影，與實際探針的間距做為切換細調的判斷依據。

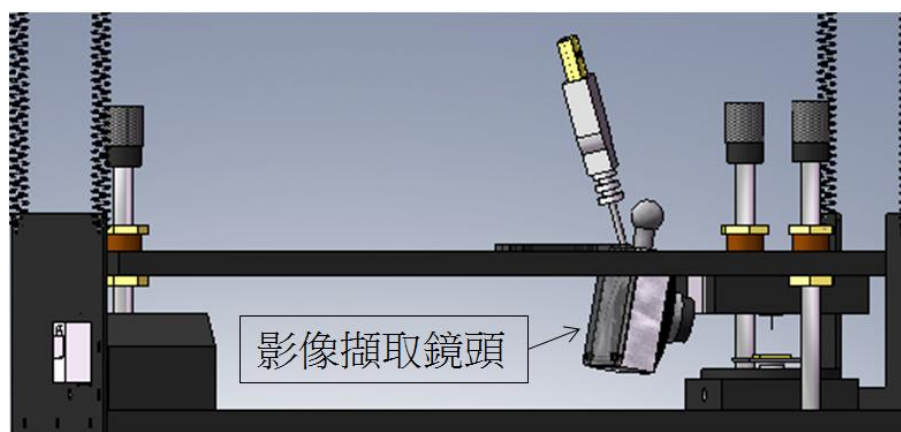


圖 3-12 攝影鏡頭示意圖

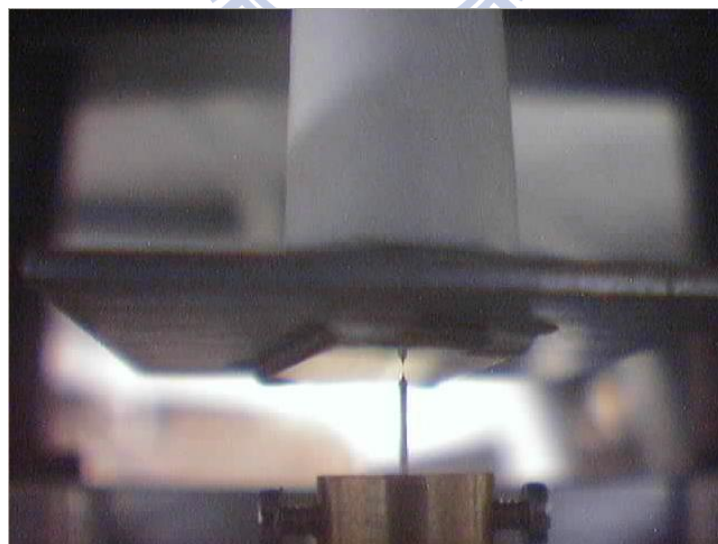


圖 3-13 進針影像擷取圖

3-2 電子電路

STM主要的機制為利用穿隧電流，再搭配回饋機制而控制壓電材料的伸縮，故電子電路必須具備將穿隧電流放大的電流放大器、回饋電路、XYZ 控制電路以及數位類比互轉電路。本實驗之電控盒為許俸昌先生所製作完成。

3-2-1 電流放大器 (current amplifier)

在實驗過程中，探針與樣品之間所產生的穿隧電流值非常小，其值通常介在 0.01 nA 至 50 nA 之間，為了利用穿隧電流來準確控制 Z 軸的回饋而不受其他雜訊的影響，必須先將穿隧電流透過電流放大器放大，並且轉成電壓值讓電腦可以讀取它的數值，故電流放大器的好壞往往影響了 STM 的解析度。

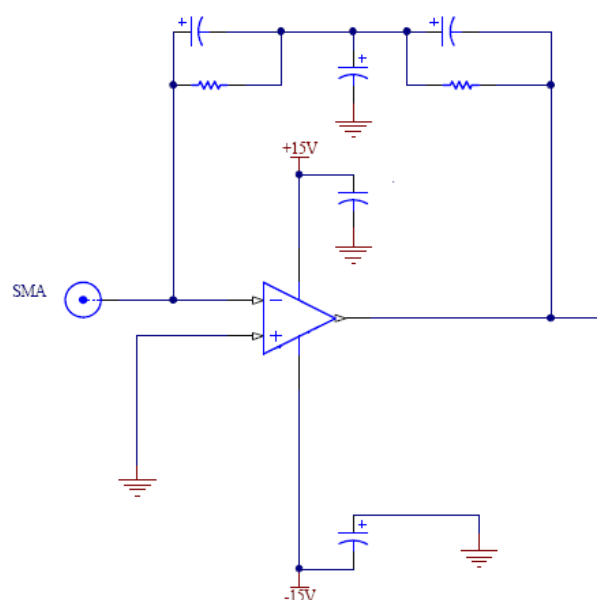


圖 3-14 電流放大器電路圖[8]

3-2-2 絕對值電路 (absolute-value circuit)

透過程式的控制，使用者可以決定一固定電壓加在樣品上，其值可從 -10V~+10V，偏壓的正或負造成了穿隧電流的正負值(電流方向)，又電流的正負值會影響到後級回饋電路的判斷，因此，在電流放大器之後必須設置一絕對值電路，先把前端的穿隧電流全部轉成正值，再經由回饋電路中的比較器對其電壓值大小做比較，從而進行回饋機制。

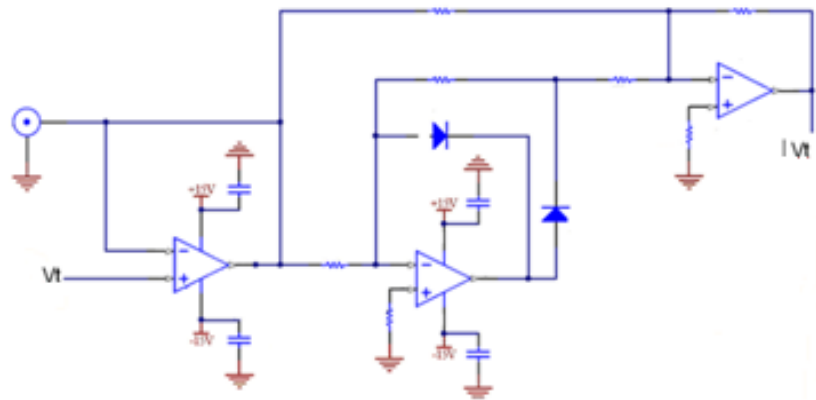


圖 3-15 絕對值電路圖[8]

3-2-3 回饋電路 (feedback circuit)

由 2-2 節穿隧效應推導結果得知，探針與樣品之間改變一微小距離將使穿隧電流以指數關係大幅度的變動，若要保持固定大小的穿隧電流(定電流模式)，則必須利用回饋電路的回饋機制控制壓電材料的伸縮，以維持探針與樣品的距離。

使用者可透過程式設定一比較電壓(set voltage)，回饋電路的比較器將此值與穿隧電流電壓值做比較，當穿隧電流電壓值大於比較電壓(探針與樣品間距離變近)，則多出來的電壓會抑制 Z 軸的控制電壓，造成壓電材料往後縮而使穿隧電流電壓變小，直到趨近於設定電壓；反之，當穿隧電流電壓值小於比較電壓(探針與樣品間距離變遠)，則不足的電壓會加在 Z 軸控制電壓上，造成壓電材料往前伸而使穿隧電流電壓變大，直到趨近於設定電壓。

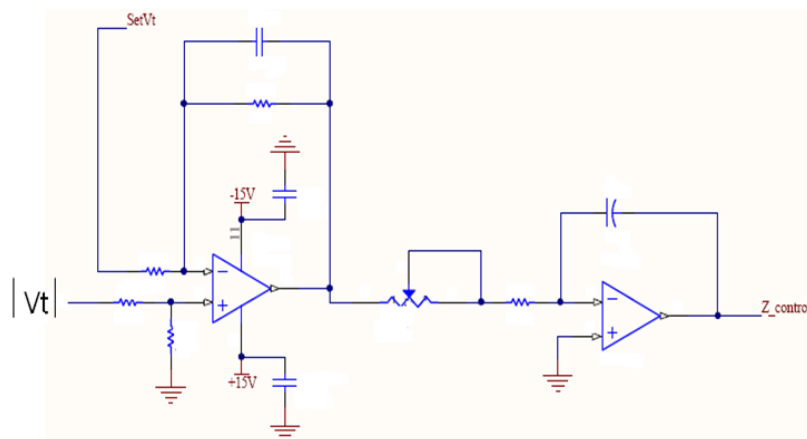


圖 3-16 回饋電路圖[8]

3-2-4 XYZ 控制電路 (position control circuit)

STM 的 scanner 進行掃描動作之前，由程式輸出一數位電壓給 X 控制電路，經過 X 控制電路之後，此給定電壓會分成兩個大小相同、正負相反的電壓，分別成為 +X 與 -X，再轉換成類比訊號傳至 X 方向的壓電材料($\pm X$ 電極)上，接著程式輸出一系列連續遞增或遞減的電壓，即可造成掃描器在 X 方向上微小的來回擺動，由此來控制 X 方向的掃描。同理 Y 方向亦然，再藉由程式決定 X、Y 兩方向電壓的輸出順序，掃描器即可一條接一條的擺動，進而完成一平面的掃描動作。

如前一小節所述，回饋電路所減掉或補足的電壓值，將被送往四極壓電材料上，同時加諸在 +X、-X 與 +Y、-Y(或統稱 Z 軸控制電壓)，只要利用壓電材料型變量與電壓的關係，就可換算出 Z 軸實際高度的變化，再藉由電腦軟體以色差的方式呈現出來。

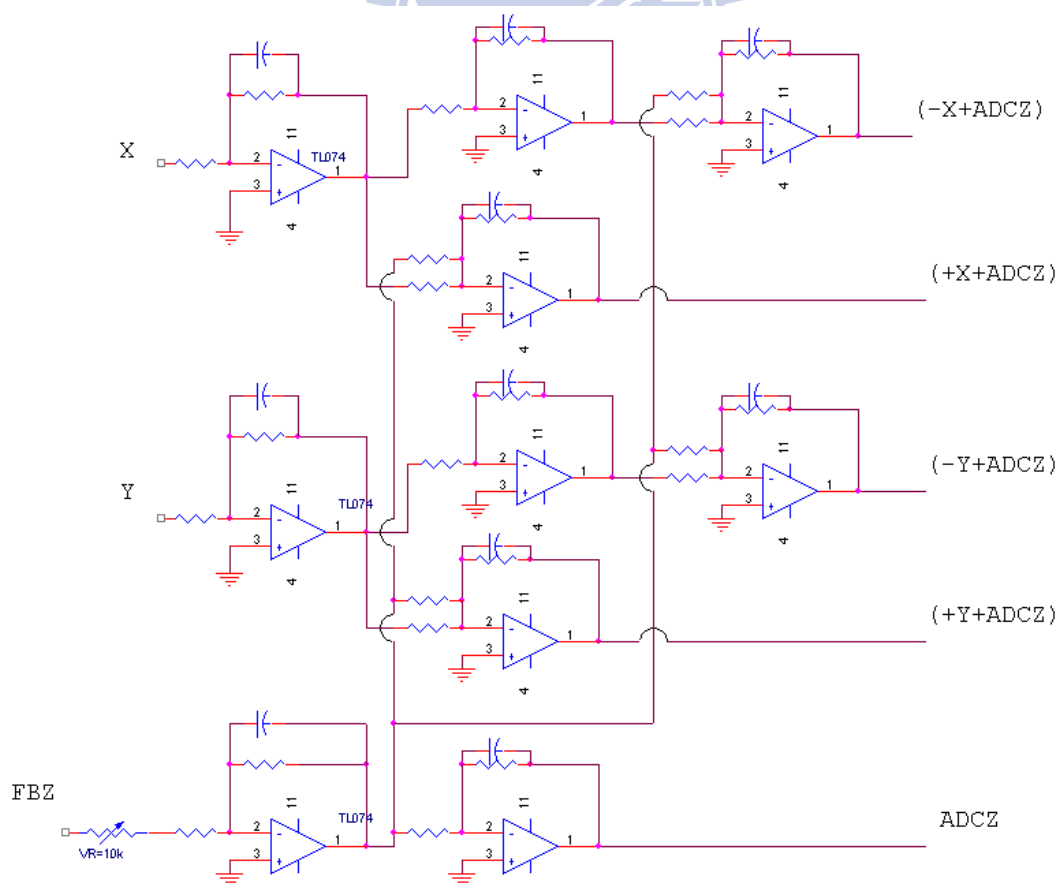


圖 3-17 XYZ 控制電路[8]

3-2-5 數位轉類比與類比轉數位轉換電路

數位轉類比卡(D/A Card)的功能是將電腦輸出的數位訊號轉換為類比訊號傳輸給壓電材料，我們所使用的 D/A Card 輸出的電壓範圍為 $\pm 10\text{ V}$ ，而電腦為 16 位元輸出，則每一個電壓間格的數值為 $\frac{20\text{V}}{2^{16}} = 0.305\text{ mV}$ ，而我們所使用的壓電材料規格為 $\Delta X = 0.1\mu\text{m/V}$ ，則理論上壓電材料可控制的形變量，其最小值為 0.305 \AA 。

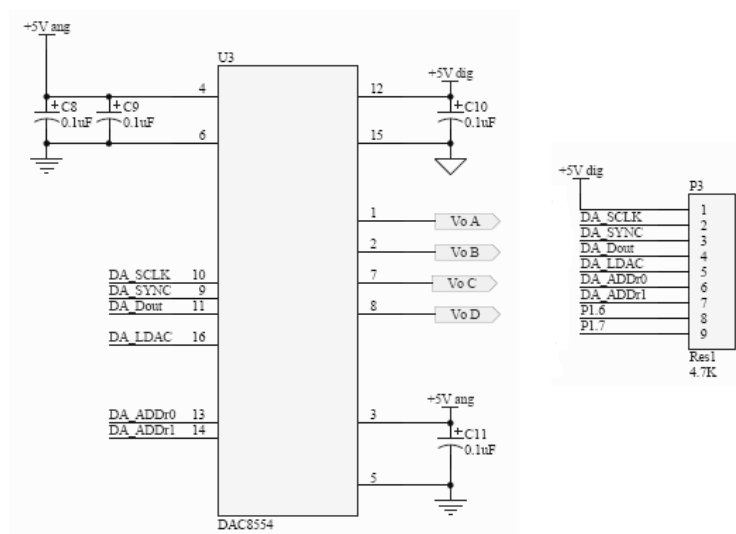


圖 3-18 D/A 轉換電路[8]

而 Z 方向經由回饋所產生的回饋電壓值，其讀取方式則由類比轉數位卡(A/D Card)來執行，A/D Card 的功能是將類比訊號轉換為電腦可讀取的數位訊號，而電腦讀取的數值依然為 16 位元，所以在 Z 方向一樣可以控制在最小每一步為 0.305 \AA 。

3-3 掃描控制程式

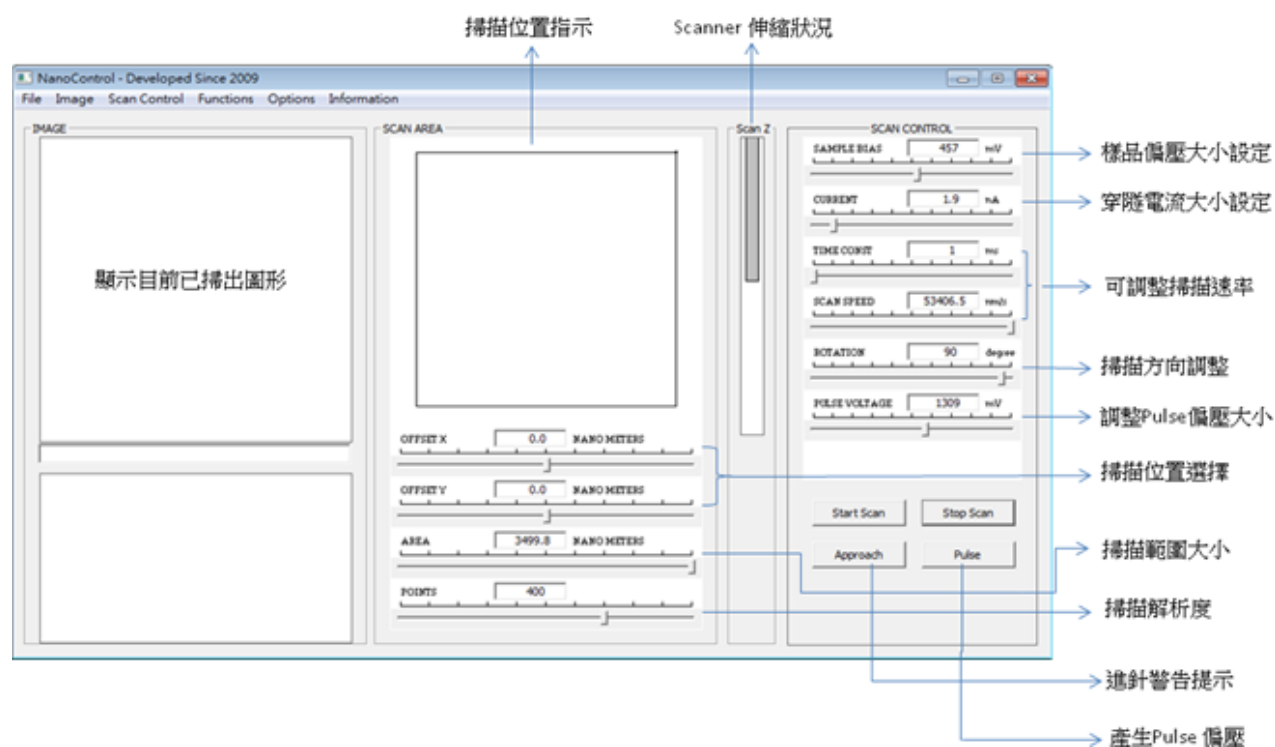


圖 3-21 掃描控制介面

(a) Scanner Z (掃描頭伸縮狀態欄)

此欄初始狀態為全黑，開始使用 STM 尚未進針時探針距離樣品很遠，此時沒有任何穿隧電流產生，Scanner 完全伸展無任何收縮。當進針而至穿隧電流產生時，Scanner 會經由回饋控制而縮回，此時黑色狀態桿亦往回縮，空白部份即表示 Scanner 的回縮量。整個伸縮狀態欄為完全成為空白時，表示掃描頭達到最大的回縮量，此時再進針將導致撞針。此伸縮狀態欄之主要功能在於(1)監視細調進針，(2)調整 I-Gain、P-Gain，(3)確認掃圖過程 Scanner 狀態，以改善掃圖品質。

(b) Sample Bias (樣品偏壓)：

設定加諸於樣品相對於探針之偏壓，範圍可從-10 V~+10 V，隨著樣品不同可調整不同之正或負偏壓，以達到掃圖最佳品質。不可設為零，否則進針時將導致撞針。

(c) Current (設定電流)

設定一固定之穿隧電流值(即 3-2-3 所述之比較電壓)，使探針與樣品表面在掃圖過程中經由回饋控制而保持一固定距離。所設定之穿隧電流值愈大，則探針與樣品所保持之距離愈小；設定值愈小，則保持之恆定距離愈遠。穿隧電流之適當設定值主要依樣品表面形貌高低起伏程度而定，形貌變化劇烈，則應讓探針與樣品表面保持較大之距離。

(d) Time Const. (駐留時間)：

用以設定掃描過程中在每一個取樣點所停留的時間，時間設定較長，可提高所取得數據之可靠度；時間設定較短，則可增加掃描速度。需注意駐留時間設定過長，反而可能產生熱飄移而得到不連續的影像；駐留時間設定過短，可能來不及取得正確數據，甚至有可能造成撞針。依樣品特性、對掃圖品質與速度之要求而調整。

(e) Rotation (旋轉掃描方向)：

有些樣品具有方向性(例如 DVD 表面溝槽)，若想得到最佳的掃圖品質，應當把掃描方向垂直於樣品的特徵方向性，此程式的一開始預設掃描方向是沿 X 方向掃描，若想改變掃描的方向，可調整 Rotation 的角度即可改變掃描方向。

(f) Pulse Voltage (脈衝電壓)：

Pulse 鍵會產生一個 1ms 的方波電壓於樣品上，此脈衝電壓值可設定之範圍為 -10 V ~ +10 V。Pulse 之目的在於提供修針機會，修針方式為製造瞬間大電場來改變針尖原子排列狀況，使針尖有機會恢復較佳狀態。

(g) Scan Area Status (掃描區域狀態)

外框代表最大掃描範圍，內框代表目前選取之掃描區域，為得到高掃描品質，應盡量避免使用最大範圍掃描。外框尺寸之大小為已固定，內框由掃描區域大小(Area)與掃描區域位置(Offset)決定，或用滑鼠點內框直接移動，其內框中有一小圓點，表示目前探針於樣品表面之位置。

(h) Offset X & Offset Y (掃描區域位置)

設定掃描區域(內框)之位置，初始掃描區域為最大掃描範圍(外框)之中央，若改變 Offset X 與 Offset Y 的數值，可改變掃描區域之位置，代表探針之小圓點也將隨之移動到新的掃描起點。

(i) Area (掃描面積)

設定掃描區域大小，依選擇之掃描模式(參閱 3-1-1)，而有不同設定範圍。高解析度模式可設定於 $10\text{ nm} \times 10\text{ nm} \sim 1000\text{ nm} \times 1000\text{ nm}$ 之間。大範圍掃描模式可設於 $10\text{ nm} \times 10\text{ nm} \sim 3000\text{ nm} \times 3000\text{ nm}$ 之間。若要掃描 $1000\text{ nm} \times 1000\text{ nm}$ 以下，應使用高解析度模式，以免造成解析度不佳。

(j) Points (影像解析度大小)

選取不同的Points值將決定掃描器掃描一條線將紀錄幾個高低的數據，範圍為 $50 \times 50 \sim 550 \times 550$ 。調整較高的點數，圖像的解析度就越高(描繪的數值愈多)，往往可提供較高的掃圖品質，但相對耗時；較低的點數有較快的掃圖速度，可粗略地觀察樣品地貌。通常點數大小需要配合Time const 與掃描的範圍做決定。

(k) Image (即時掃圖預覽視窗)

將已取得之樣品表面影像，以色差表現的方式，即時顯示在此視窗。

第四章、做針裝置與樣品製備

如前章所介紹，良好的機械結構及電路設計將影響到 STM 的解析度，除此之外，探針的品質也是影響儀器解析度因素之一，其尖端的 Aspect ratio 越小(L/W)及曲率半徑 R 越小，所掃到的圖像解析度通常也越高，探針狀況的好壞往往反映在掃圖影像的品質。以往的做法以人眼去判斷蝕刻電路之斷電時間點，又人的反應時間最快約為 0.1 秒，稍後會提到，若斷電時間點稍微一延遲，將影響到針尖尖端其尖銳的程度，況且若用人眼去判斷斷電時間，則須耗費一人力在觀察其斷電時刻。因此，我們開始設計一做針裝置，以電子電路自動控制其斷電時間點，利用電子電路控制其反應時間可達幾微秒(μs)，將使針尖程度大幅提升，讓使用者在實驗室裡可以簡單地製作探針，輕鬆的就能得到重複性高且品質良好的探針，使其不因探針的問題而影響 STM 整體解析度。另外，除了委託工研院所製樣品外，我們也利用了蒸鍍法將金屬鍍在基板上，再透過熱處理的方式，製作出一些奈米級特徵表面之樣品。

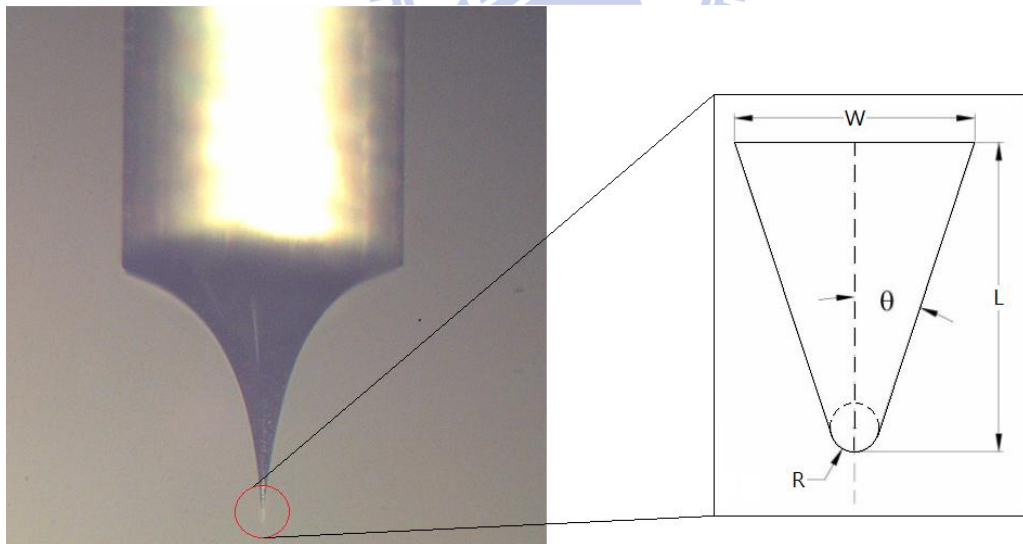


圖 4-1 針尖放大示意圖

4-1 做針裝置

由於STM的探針必須為導電材料(金屬)，文獻上所記載的材料通常為鎢(W)、金(Au)、鉑銱合金(Pt-Ir)，在眾多製作探針的方法中，較簡單也較為通用的方式為電化學蝕刻法(Electrochemical etching)，所以我們利用此種製作方式發展做針裝置。電化學蝕刻法首先將一段鎢線，浸至已調配好之 NaOH 或 KOH 溶液，接著將鎢線接上電源供應器的正極，負極端接上不鏽鋼導線浸至溶液的另一端(圖 4-2)。開啟電源後，鎢線開始被蝕刻，其化學反應式：

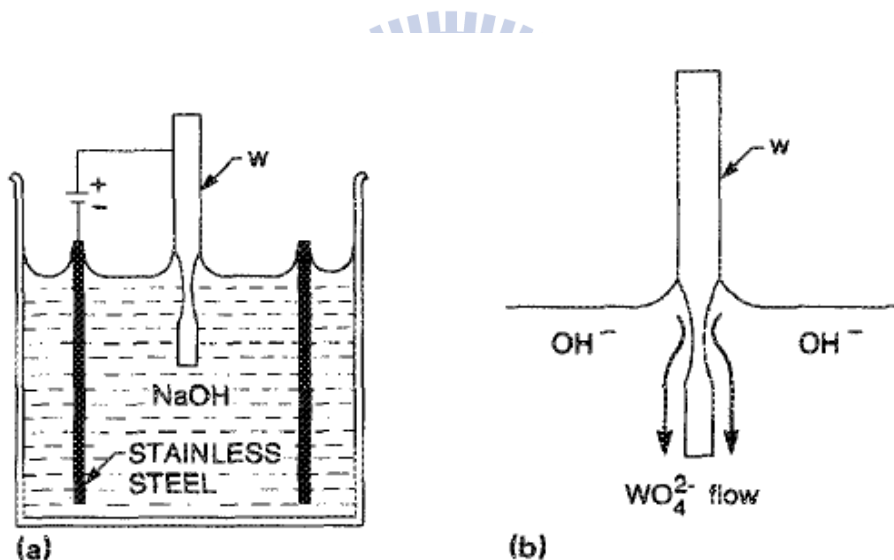
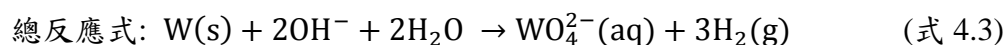
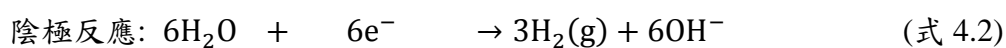
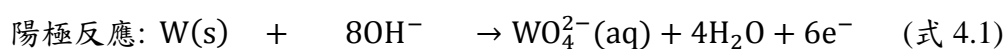


圖 4-2 (a)簡易的電化學蝕刻裝置;(b)蝕刻液面交接處[9]

隨著蝕刻時間的增加，液面下的鎢線受到蝕刻的作用越變越細，在空氣與液面交界處，極細的鎢線因無法承受在液面底下的重量，最終被拉斷開來，此時若沒有及時關閉電源，在液面底下針尖尖端的部分，仍然會受到蝕刻的作用因而變鈍，所以當鎢線斷掉的一瞬間，盡可能地同時切掉供應電源，使其之間的時間差越小越好，此關鍵藉由電子電路的判斷切換開關，必須將其切換的反應時間設計至最小化，才能避免針尖因時間差的蝕刻而變鈍。

4-1-1 電路設計

當鎢線斷掉的瞬間，其蝕刻迴路的電流會突然從約數十毫安培(mA)下降至數十奈安培(nA)，依此訊號做為判斷切換電源的依據，我們可以設計電路開關以達成鎢線斷掉同時關閉電源的功能。

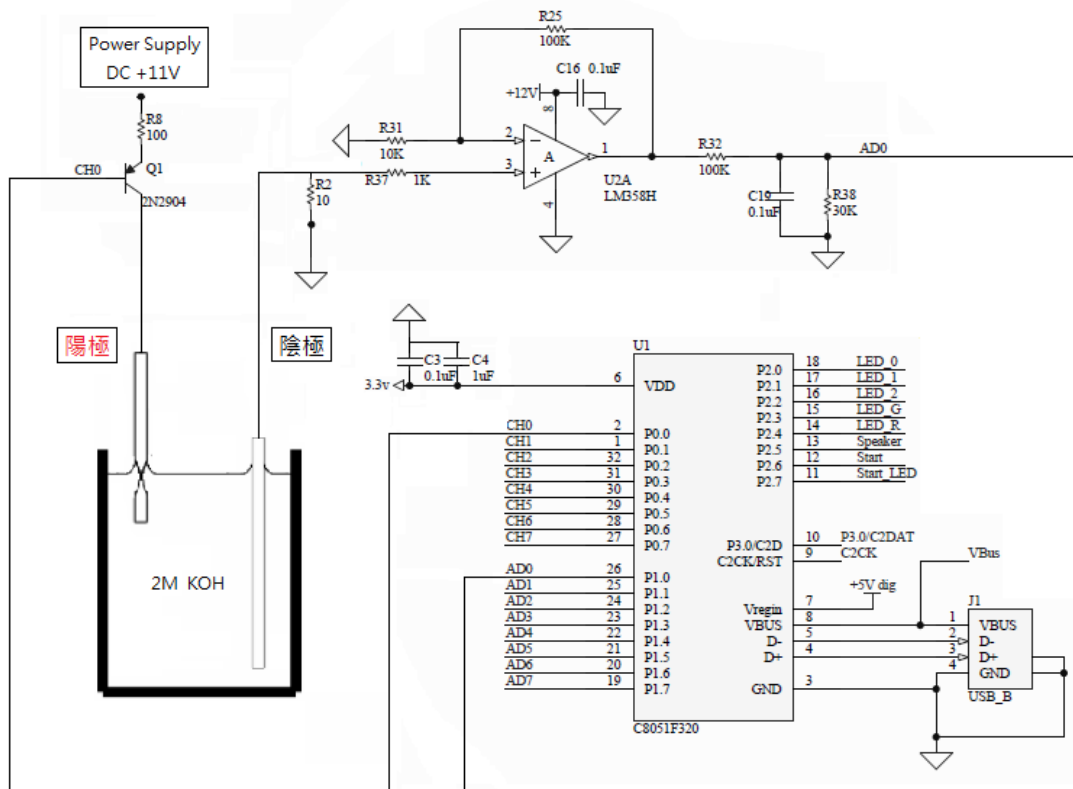


圖 4-3 做針裝置電路圖

主要電路圖如圖 4-3，首先利用放大器將蝕刻電流的訊號放大，接著訊號送至一微程序控制器 (microprogrammed control unit, MCU)，其內部程式的運算機制為利用上一刻所量到的數值減掉此刻所量到的數值再除以此刻量到的數值，若其變化比例超過 70%，則 MCU 將送出一電壓至 P-MOS 的基極使 P-MOS 形成斷路，藉此完成及時斷電動作。

$$\frac{V_{t1} - V_{t2}}{V_{t1}} < 70\% \Rightarrow \text{continuous}$$

$$\frac{V_{t1} - V_{t2}}{V_{t1}} \geq 70\% \Rightarrow \text{off}$$

此電路斷電之反應時間，主要決定在於 CMU 運算處理速度的快慢，本實驗使用的 CMU 型號為 C8051F320，此 IC 處理速度可達每秒取樣 20 萬次，意即反應時間最快可達 5 微秒。在蝕刻電壓 11 伏特，溶液濃度 2M 的條件下，線徑為 0.3mm 的鎢線由此電路所完成的鎢針其尖端曲率半徑約為 50~60 nm，相較於先前手動斷電之針尖曲率半徑(~100 nm)，此做針裝置所製之針尖其尖銳的程度約提高了約一倍。

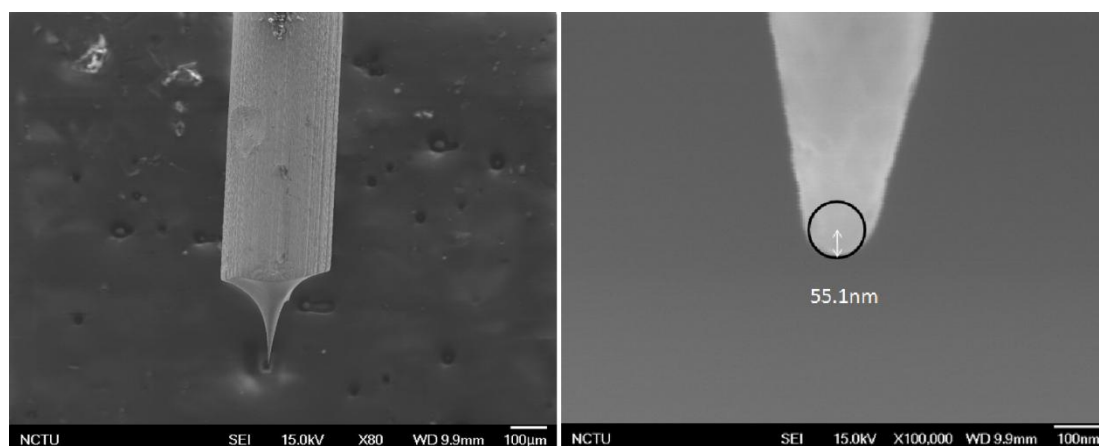


圖 4-4 電路斷電製作探針之 SEM 影像

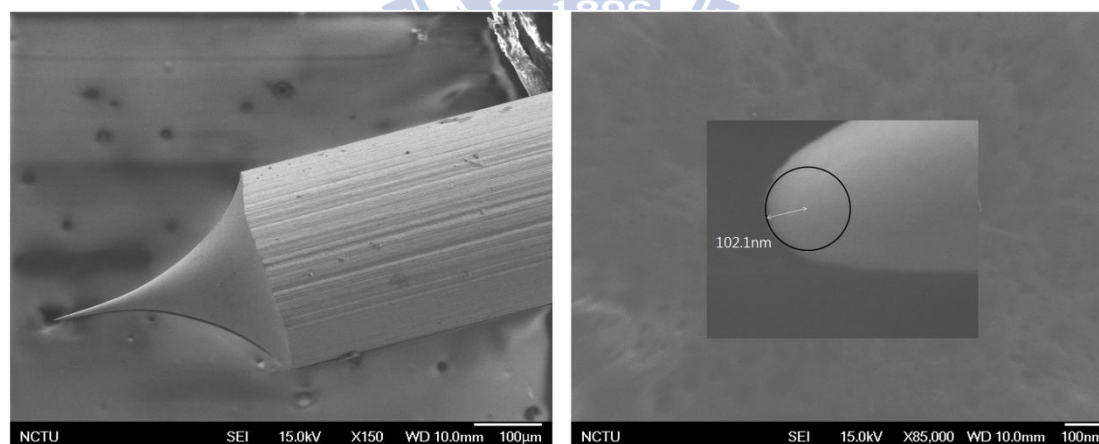


圖 4-5 手動斷電製作探針之 SEM 影像

4-1-2 機械設計

當通電後開始發生電解反應，陰極端會產生氫氣冒出氣泡，若陰極端離陽極端太近，氣泡對液面的擾動將影響陽極端鎢線的蝕刻形狀，為了不使氣泡影響到陽極端探針的形成，我們設計 U 型管狀的容器將陽極和陰極隔開，以確保兩極間不會互相干擾。

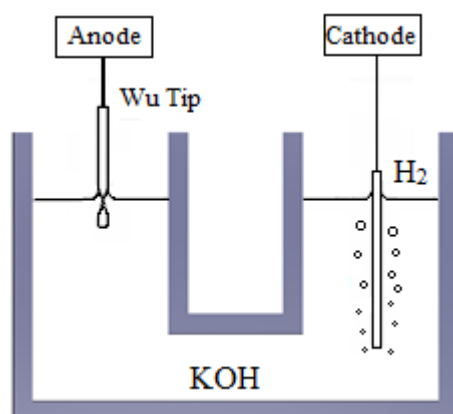


圖 4-6 U 型管狀之溶液容器

機械結構電極固定方面，陰極端的電極材料本身並不會發生反應，故採用耐鹼性之不鏽鋼棒做為導電端即可，其固定方法藉由彈簧的彈力，施加一正向力於不鏽鋼棒使之固定；陽極端的鎢線蝕刻完成後，由於使用者必須將鎢線尖端部分，剪下合適的長度做為 STM 所用探針，所以鎢線的固定方式我們另外設計一固定器具，為了使用者的方便，特製器具採用強力磁鐵的相吸力把鎢線夾牢，藉由磁鐵的相吸與否，使用者可以輕易地控制鎢線在液面下的長度。

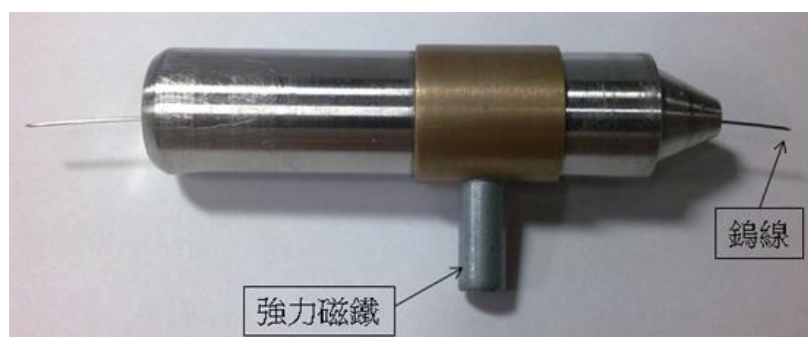


圖 4-7 鎢線固定器具

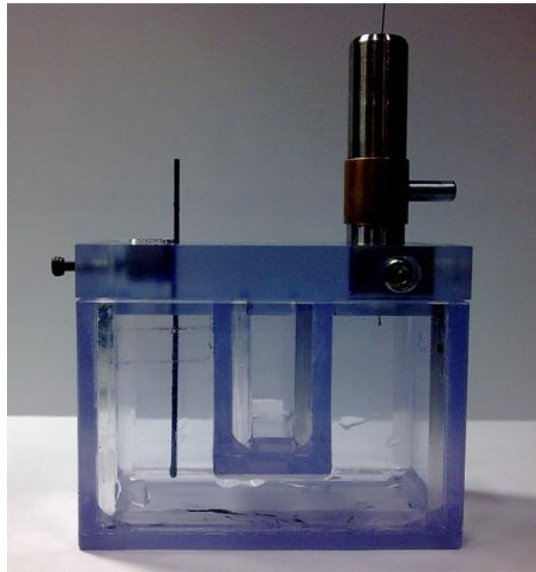


圖 4-8 做針裝置

最後，若把四組做針裝置與電路整合成一體，此做針系統將可同時做四組蝕刻的動作，意即每操作一次就可得到四根探針，對於 STM 的使用者來說，將可大幅度提昇探針製作的便利性與品質。

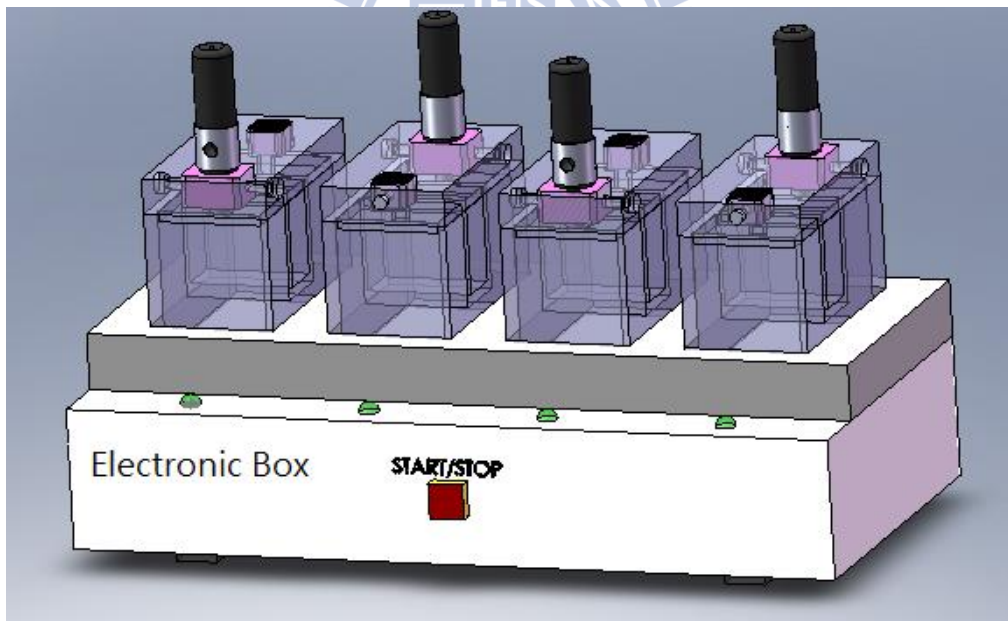


圖 4-9 做針裝置整合示意圖

利用電化學蝕刻法製作探針，其針尖的尖銳程度的因素有下：斷電時間點、材料本身的抗張強度、蝕刻電壓、溶液濃度以及鎢線浸在液面底下的長度有關，其中又以斷電時間點最為重要，若要使此裝置所製的探針品質更加提升，則必須在電路部分替換運算處理速度更快的 CMU。

4-2 樣品製備

本實驗自製 STM 的掃描範圍最大約為 $3\mu\text{m}\times 3\mu\text{m}$ ，要做為此機台合適的樣品，其表面特徵形貌的尺寸應該介於奈米級大小，樣品的特徵尺寸太大則無法完整顯示出其形貌，依此為原則我們發展出下列四種樣品，樣品完成後並用 Seiko Instruments Inc. AFM 機台進行檢查。

4-2-1 氧化石墨

高同向性熱解石墨 (highly oriented pyrolytic graphite, HOPG) 為熱解石墨經高溫高壓處理後製得的一種石墨材料。把甲烷、丙烷等碳化氫氣體導入高溫域，使它們在氣相時熱解沉積在某基材上而生成碳，再將熱解碳經高溫高壓退火處理後，石墨將以高平行態的層狀結構堆疊而成，其高同向性的層狀堆疊造成此材料表面平整度非常好，因此常被用來當作研究奈米材料的基板。

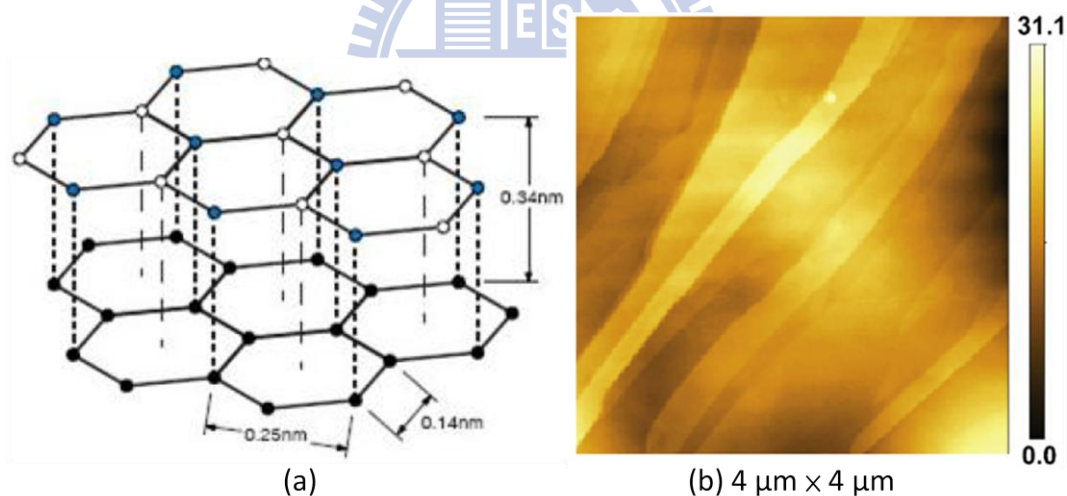


圖 4-10 (a) 石墨原子結構示意圖[10]，(b) HOPG 表面之 AFM 影像[11]

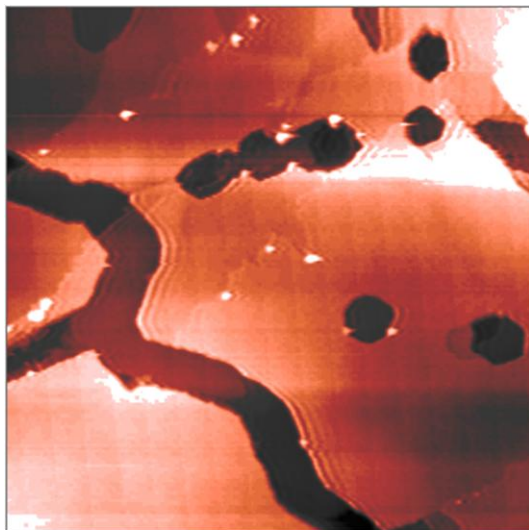
為了得到奈米級的圖騰，我們利用加熱爐管和火焰噴槍將 HOPG 在大氣環境下進行氧化處理的動作，使其表面因氧化而留下的坑洞痕跡。根據文獻上記載[14]，調控不同的氧化溫度及時間可控制其氧化的坑洞形狀及坑洞大小，由於石墨在攝氏溫度 400°C 以上才會開始氧化，若溫度控制在 $400^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$ 將可造成圓形的坑洞形貌，若溫度超過 700°C 則開始出現六角型的坑洞形貌。

製備方法:

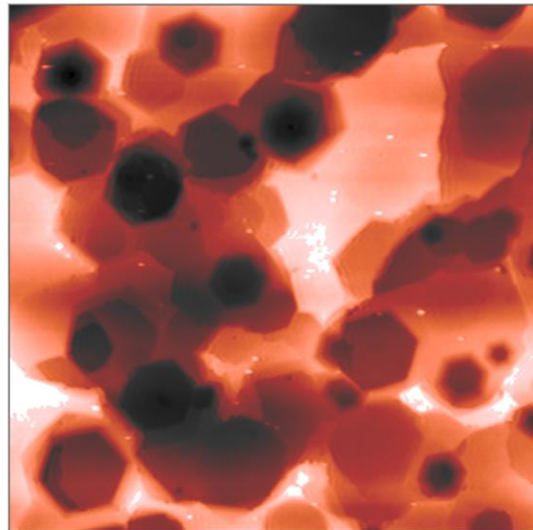
首先利用膠帶將其表層石墨撕下以確保表面的乾淨平整，其表面地貌如圖 4-11(a)，我們將加熱爐管的溫度設定在 600°C ，接著將已清潔過的石墨放置在石英載台上，送進 600°C 的高溫爐管在大氣底下加熱 5 分鐘，石墨因氧化作用而表面形成奈米級的氧化痕跡，如圖 4-11(b)。提高溫度將可使氧化作用更加劇烈，一般常見的瓦斯噴槍其火焰尖端的溫度可達 1000°C ，利用此噴槍朝著石英載台上的石墨加熱約 5 秒鐘，其表面可得到許多大大小小六角狀的氧化形貌，如圖 4-11(c)。



(a) $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$



(b) $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$



(c) $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$

圖 4-11 (a)未經氧化處理之 HOPG 表面，(b)經 600°C 、5 分鐘(c)經噴槍高溫加熱

氧化之 HOPG 表面之 AFM 影像

4-2-2 熱蒸鍍金膜退火處理

熱蒸鍍而成的金膜表面是由許多小顆粒金團所聚集而成，根據文獻記載[16]，若經過不同溫度和時間的熱退火處理，表面原本所聚集的金顆粒會因加熱而發生表面擴散作用(surface diffusion)，集結成不同程度的塊狀結構，其表面擴散活化能之大小約為 21 kcal/mol。為了凸顯我們所製樣品的特徵，我們故意將熱蒸鍍的金膜厚度鍍薄一點(小於 10 奈米)，以期望藉由表面擴散作用達成分離狀的塊狀結構。

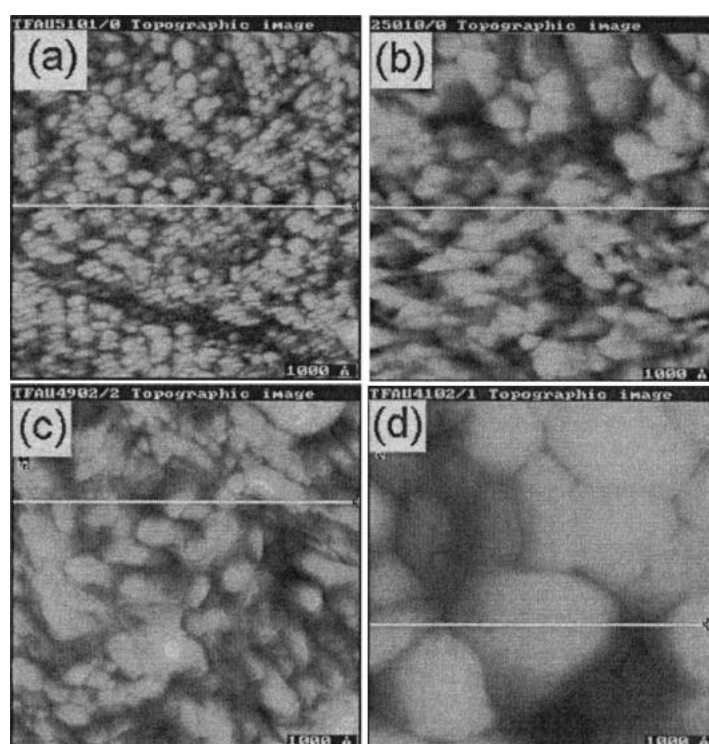
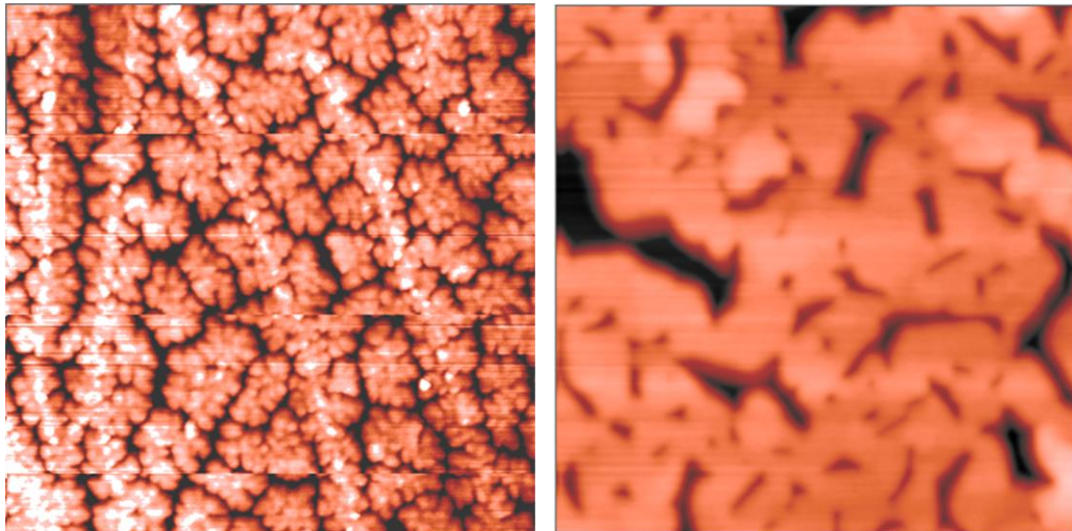


圖 4-12 (a)熱蒸鍍 80nm 之金薄膜表面，經由 18 小時在(b)200°C、(c)300°C及 500°C(d)的溫度下之退火處理之 STM 影像，尺寸皆為 500 nm × 500 nm [12]

由於我們鍍的金薄膜非常薄，若樣品基板選用絕緣的材質將會造成樣品表面導電性不好，故我們選用上述之 HOPG 作為我們此樣品的基板。將已清潔完成的 HOPG 利用熱蒸鍍法鍍上一層約 7 nm 厚之金薄膜，其表面散佈許多數十奈米不等的金顆粒所聚集，如圖 4-13(a)。接著將樣品送進 200°C 之高溫爐管，經由抽真空加熱 24 小時後，原本的金顆粒將重新聚集成零散的塊狀結構，如圖 4-13(b)。

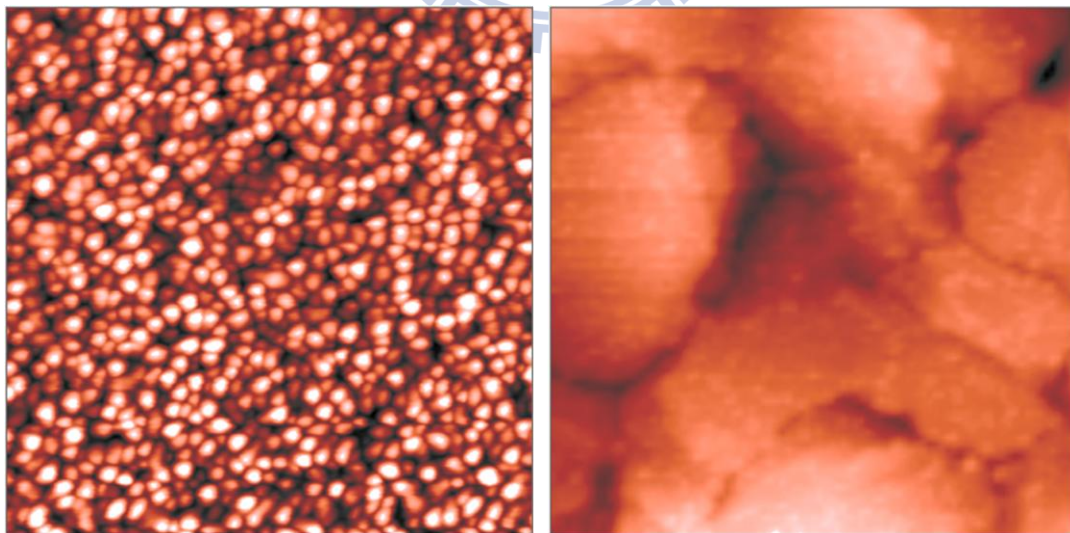


(a) $1.5 \mu\text{m} \times 1.5 \mu\text{m}$

(b) $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$

圖 4-13 (a)熱蒸鍍 7nm 之金薄膜，(b)經熱退火處理之金薄膜之 AFM 影像

另一個樣品則是鍍上一層約 15 nm 厚之金薄膜，如圖 4-14(a)。接著經過 400 °C、抽真空加熱 24 小時後，原本的聚集的金顆粒因高溫加熱的過程，形成區塊較大之圓滑表面，如圖 4-14(b)，其樣品表面所散佈的台階的高度差約數個奈米。



(a) $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$

(b) $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$

圖 4-14 (a)熱蒸鍍 15nm 之金薄膜，(b)利用噴槍加熱之金薄膜之 AFM 影像

4-2-3 原子級金平面

金的原子組成方式為面心立方結構(face-centered cubic lattice)，最低能量的平面為(111)。若將純金加熱處理，使之溫度達到其熔點以上成液態，當熔融態球形的金球降溫到 1063°C 左右，金的小顆粒單晶會隨機生成，當溫度繼續下降液態的金不再有足夠的能量維持液態，必須立刻找到能降低能量的地方堆積，此時將有不同面可選擇堆積。若堆積在 (111) 面所降低的能量是所有面中最小的，由於 fcc 的 (111) 面是最密堆積，因此每堆積一個 adatom 於 (111) 面上只會多出三個鍵結，小於 (110) 面的四個與 (100) 面的五個，事實上是最少的。因此(111)面方向的成長是金最不喜歡的方向，而其他方向的成長恰巧造成(111)面的擴大。直到平面因表面積不斷擴大，造成表面總自由能不斷提升的效應大於(111)面擴大降低的自由能時，金的(111)面才會經由 vicinal 表面過渡到其他的單晶表面，而用火焰槍燒出的金球通常在金還沒到達這個階段時，就已冷卻到無法在短時間內藉由擴散達到平衡形狀的溫度了。[15]

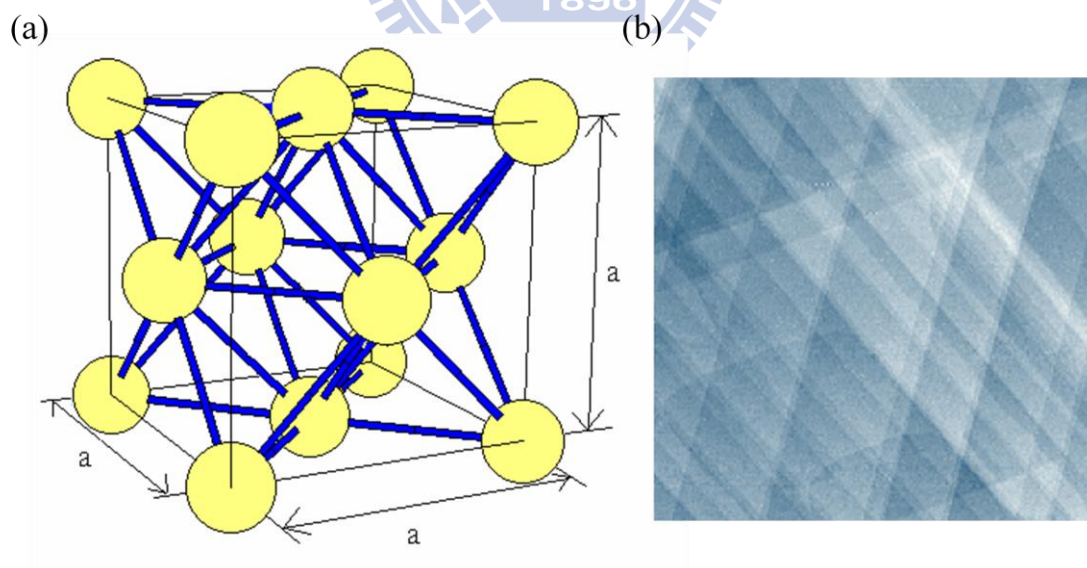


圖 4-15 (a)面心立方結構示意圖 (b) Au(111)平面之 STM 影像(800 nm×800 nm)

[13]

製備方法:

首先將線徑 1mm、純度為 99.99% 之金線浸泡至丙酮裡，用超音波震盪器震洗約 10 分鐘後，取出後以氮氣槍吹乾，接著再利用噴槍加熱金線末端，當金線末端溫度達到金的熔點時(1064°C)，將形成球狀熔融態，待熔化金球大小達一定程度，將出現一微小平面區域，此平面為金的(111)平面，其表面階梯狀線與線之間的交角為 60°，每層階梯的高度差約為一個或數個金原子的大小，由於具有原子級的平整表面，此樣品經常被拿來當作奈米材料研究上所需的基板。

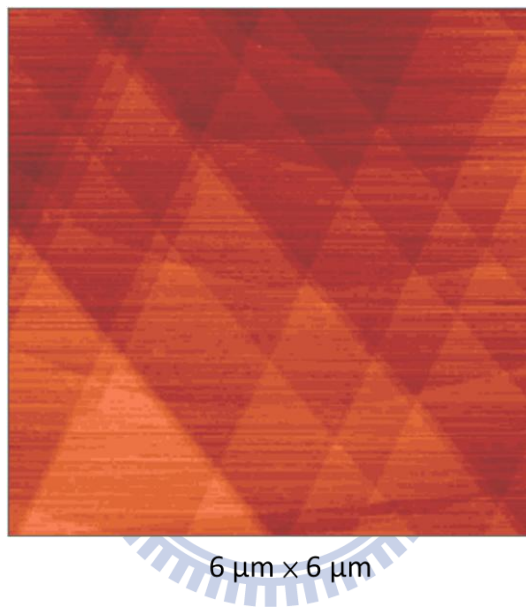


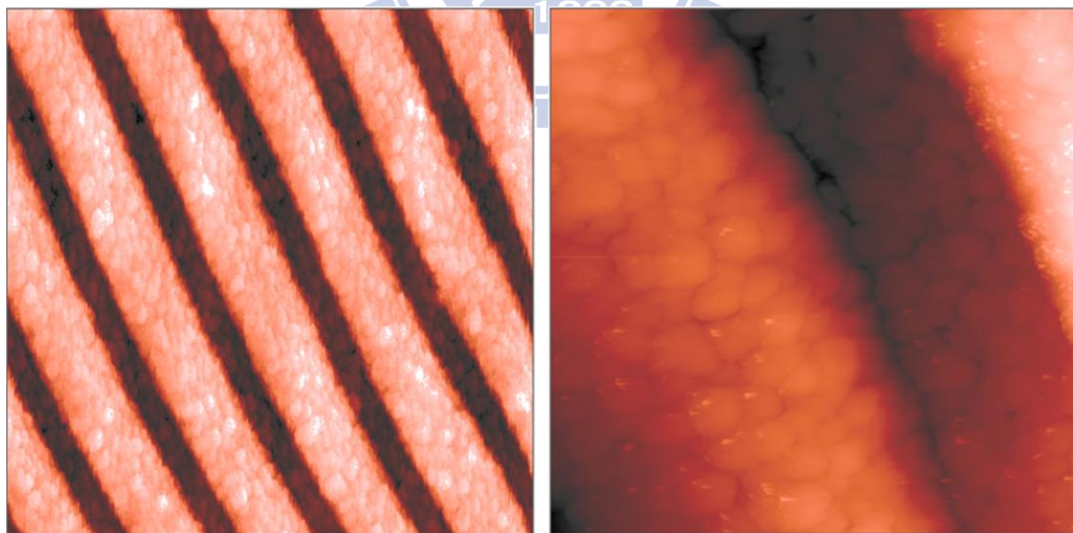
圖 4-16 (111)金平面之 AFM 影像

第五章、自製 STM 掃圖結果與討論

本章藉由自製 Simple STM 所取得的掃描影像，與一般市售機台 (Seiko Instruments Inc. AFM) 所取得的影像做比對，藉此對照來說明自製 Simple STM 掃圖的正確性與可靠性。

5-1 尺寸校正程序

當 STM 機台完成的時候，我們必須對此機台的壓電材料做校正的動作，一開始當 Scanner 剛製作完成時我們無法知道此 Scanner 最大擺幅精確值為多少，由於市售的壓電蜂鳴片其震盪振幅或多或少有些差異，因而影響到每台完成的 STM 機台 Scanner 的擺幅 (最大掃描面積和 Z 軸伸縮量)，平均差異約在 20%~30% 左右。對此，我們必須準備一具有週期性的標準樣品做為我們的校正依據，其週期長度為已知且每個週期長度的誤差必須要小越好，於是我們選用了 DVD 做為我們的標準樣品，DVD 表面具週期性溝槽的特徵，平均長度約為 750 至 800 奈米之間，平均高度約為 30 奈米左右。



(a) $3.5 \mu\text{m} \times 3.5 \mu\text{m}$

(b) $700 \text{ nm} \times 700 \text{ nm}$

圖 5-1 標準樣品 DVD 溝槽 (自製 STM 影像)

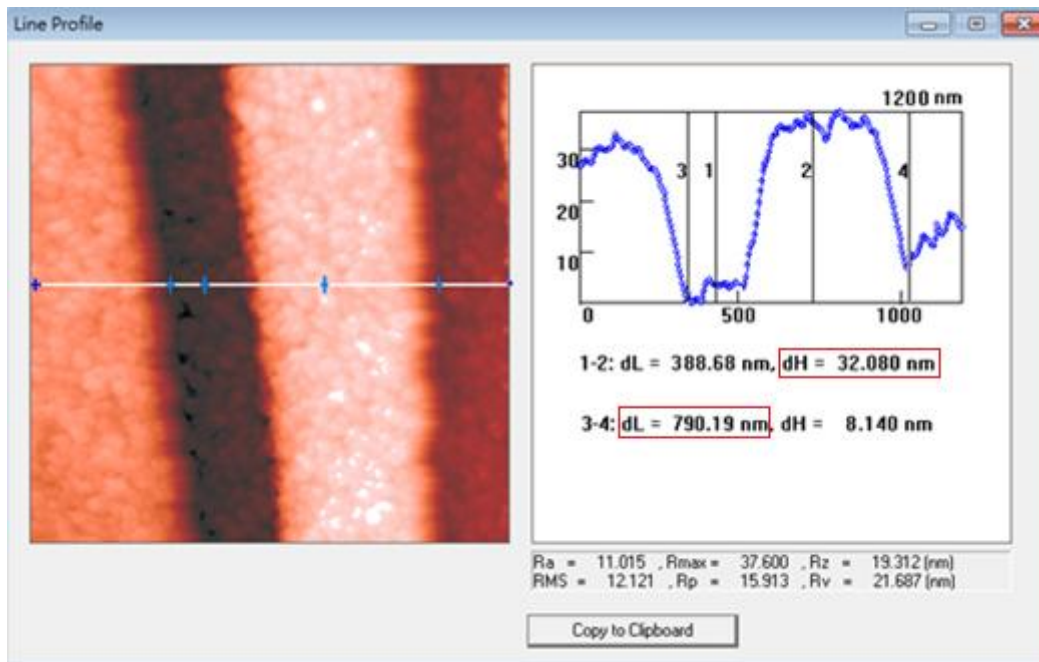


圖 5-2 量測 DVD 溝槽之高度與週期(自製 STM 影像)

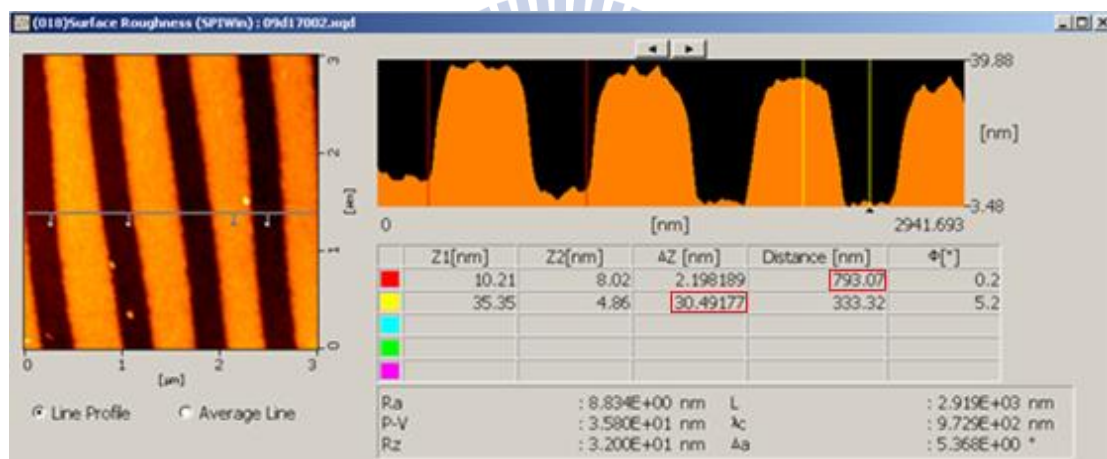


圖 5-3 商用 AFM 所取得之影像

圖 5-2 為自製 Simple STM 所取得之圖，其量測出 DVD 溝槽特徵之週期約為 790 奈米，高度差約為 32 奈米；圖 5-3 為商用 AFM 所取得之圖，量測數據顯示週期約為 793 奈米，高度差約 30 奈米。兩者相較下相去不遠，因此可以確信自製 Simple STM 的 Scanner 經校正後，其所量測到數值的正確性。

STM 的樣品都必須要為導電材料(或半導體)，但是 DVD 是由一種名叫聚碳酸酯 (Polycarbonate, PC) 的不導電塑膠所做成，所以我們必須事先將 DVD 裸片的表面上鍍上一層薄薄的金使其可以導電，由自製 STM 所取得圖 5-4 顯示其表面聚集之金顆粒大小約為 100 奈米左右。

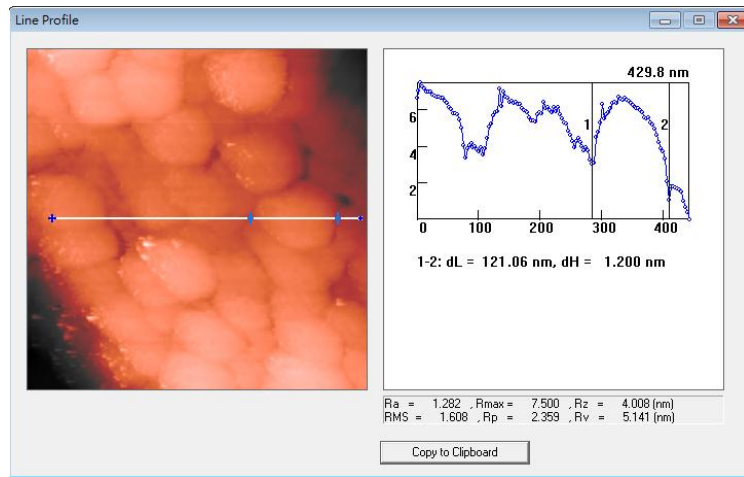
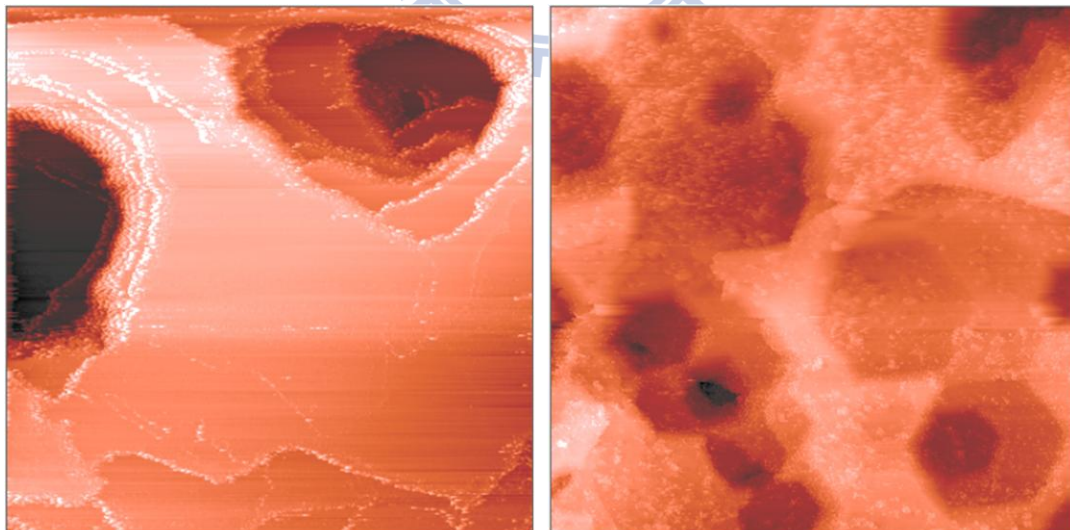


圖 5-4 細掃 DVD 溝槽表面之聚集顆粒(自製 STM 影像)

5-2 自製 STM 取得之圖像

自製 STM 經尺寸的校正過後，就可以開始進行掃瞄各種樣品，以下一系列圖像為利用本自製 STM 所掃描而取得的影像，下列樣品除了 4-2 節所介紹的自製樣品外，另外還有委託工研院幫我們所製作的樣品，分別為直徑 250nm 的 Hole Array 以及現今儲存容量遠大於 DVD 光碟的藍光光碟片(BD)。

氧化石墨



(a) $1.2 \mu\text{m} \times 1.2 \mu\text{m}$

(b) $2.5 \mu\text{m} \times 2.5 \mu\text{m}$

圖 5-5 (a)經 600°C 、5 分鐘氧化與(b)噴槍高溫加熱氧化後之石墨表面(自製 STM 影像)

金薄膜之熱退火處理

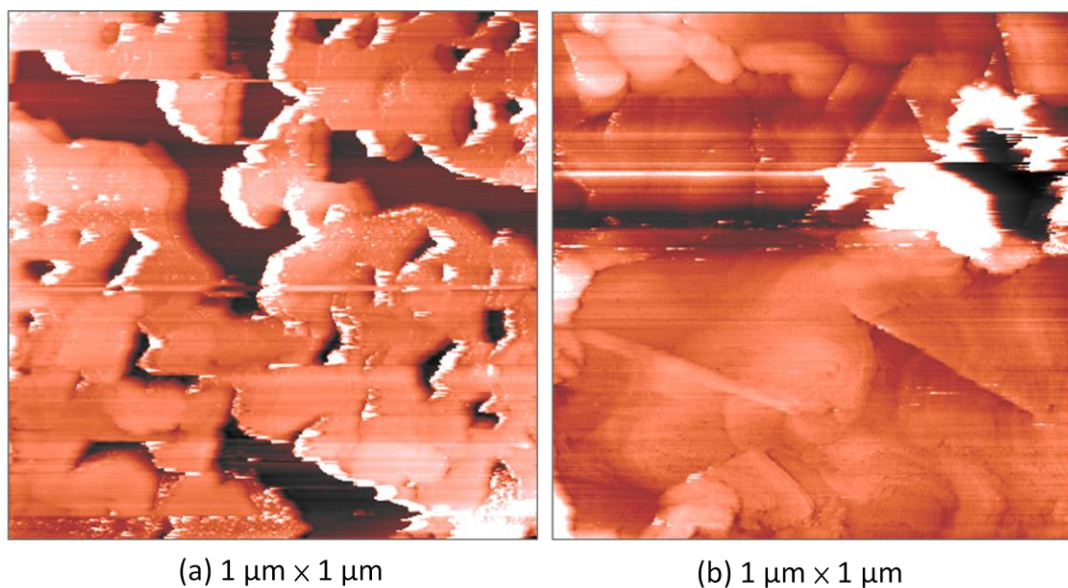


圖 5-6 (a)經 400°C 、4 小時熱退火處理與(b)高溫噴槍加熱之金薄膜表面(自製 STM 影像)

原子級金平面

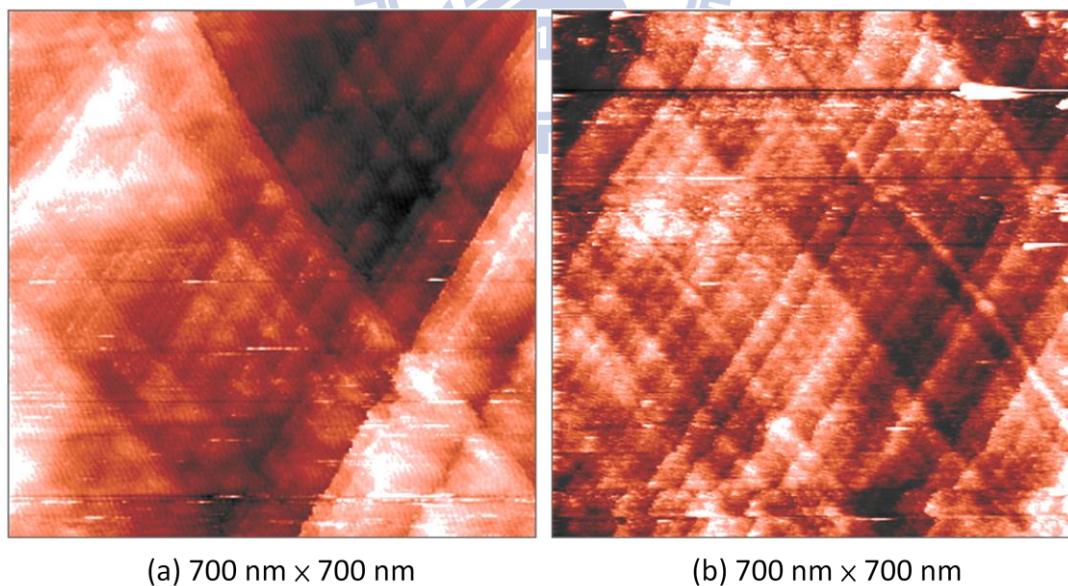


圖 5-7 (111)金平面之自製 STM 影像

Hole Array

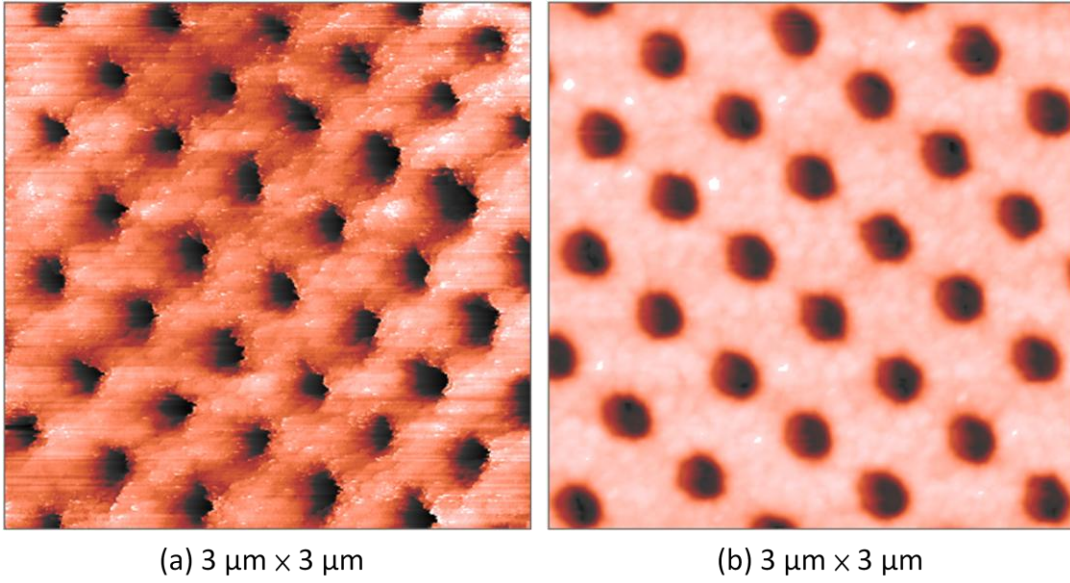


圖 5-8 直徑 250 nm 的 Hole Array 之(a)自製 STM 與(b)AFM 影像

藍光光碟(BD)表面

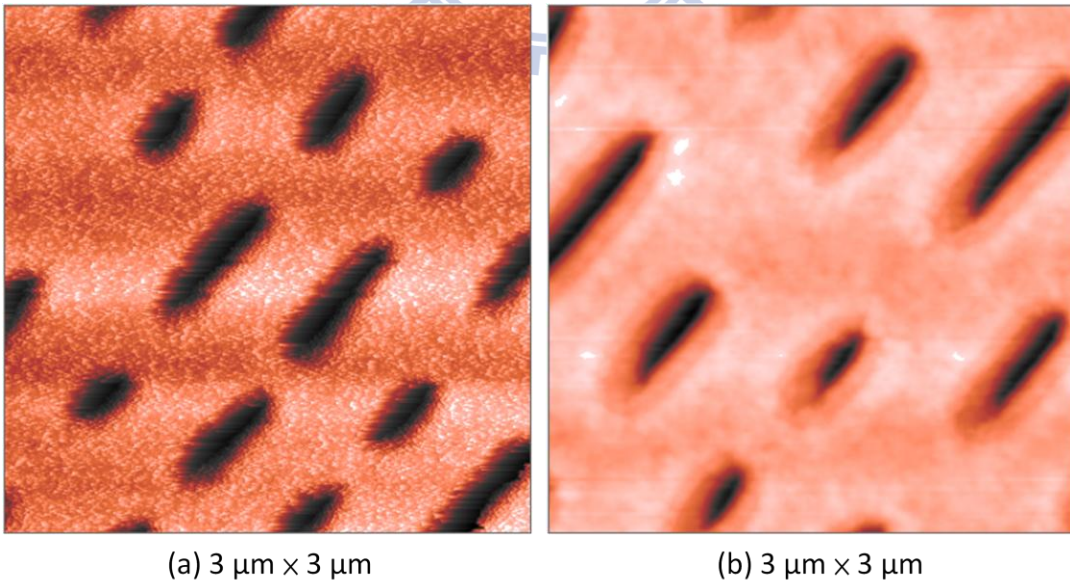


圖 5-9 藍光光碟片之(a)自製 STM 與(b)AFM 影像

5-3 自製 STM 解析度結果與討論

本節將自製 STM 所得到之影像結果，分別對 Z 軸解析度與 XY 方向的解析度加以敘述探討。

5-3-1 Z 軸解析度

由於 HOPG 高同向性的層狀堆疊造成此材料表面具有非常平坦的表面，其表面的高度落差我們就稱為石墨臺階，通常約只有單層或數個石墨原子層的高度差，一般單層石墨臺階高度差約為 0.34 nm，利用自製 STM 機台在大氣的條件下掃描，我們仍可清楚的觀察到石墨表面上數層甚至單層的石墨台階，證明了我們自製的 STM 機台的確在 Z 軸方向具有原子級的解析度。

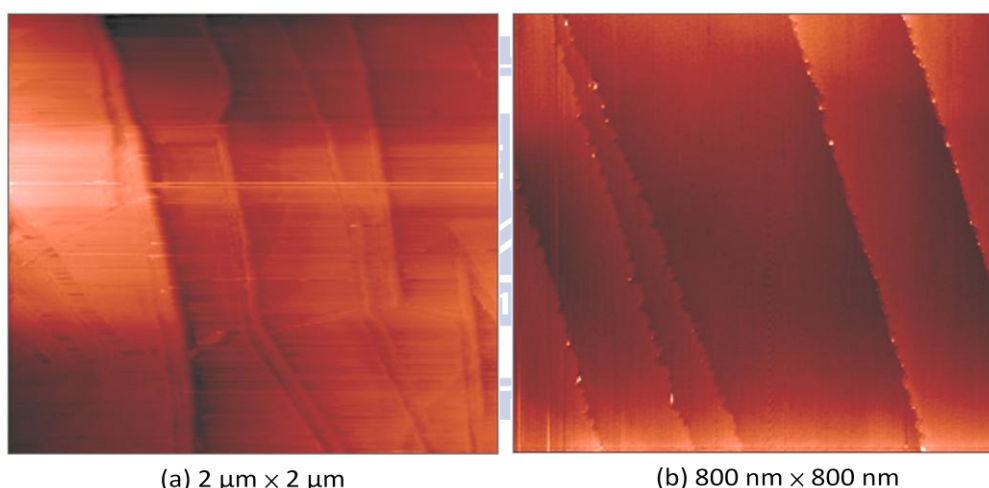


圖 5-10 HOPG 之表面 (自製 STM 影像)

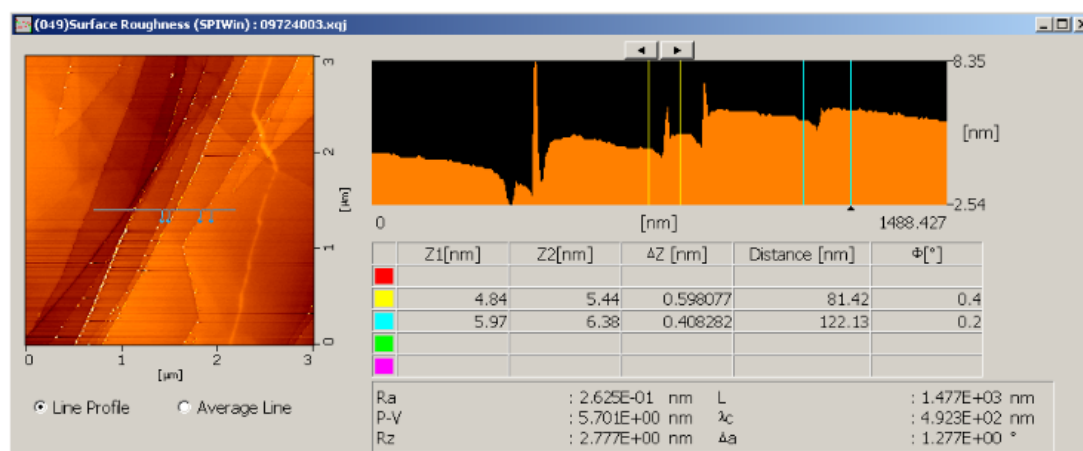


圖 5-11 Seiko AFM 所取得之影像

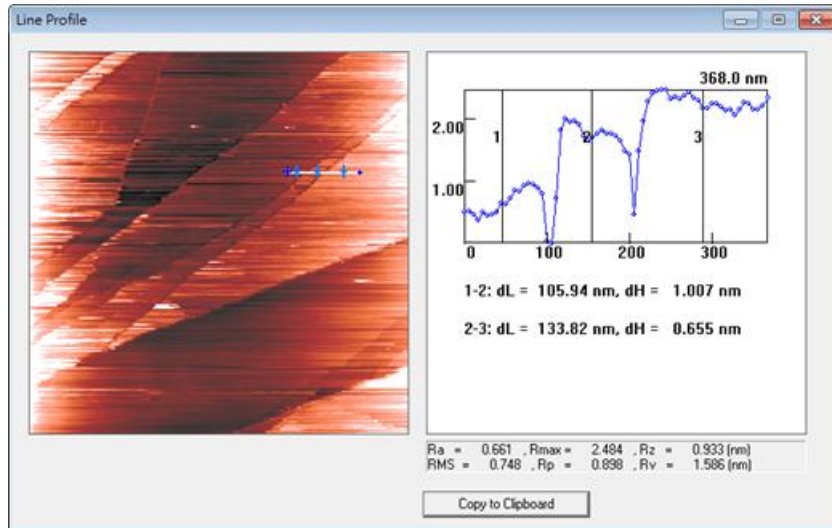
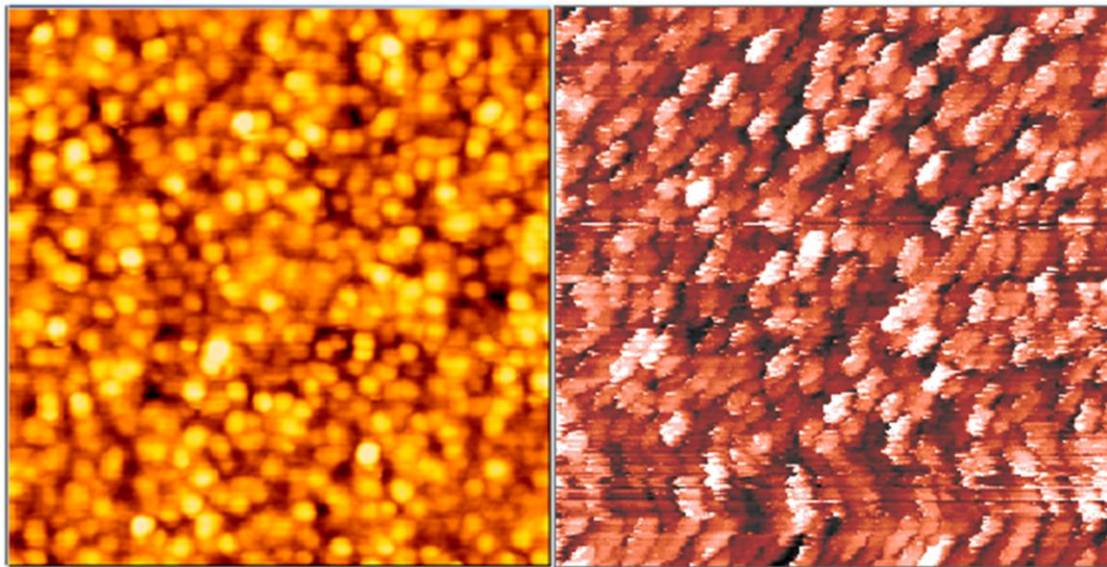


圖 5-12 自製 STM 所量測石墨臺階之高度差

5-3-2 XY 方向解析度

利用熱蒸鍍法在 Wafer 表面上鍍上一層薄薄的金膜，其表面有許多數十奈米的金團顆粒所聚集而成，圖 5-13(a)為 Seiko Instruments Inc. AFM 機台掃描所取得的影像，掃描影像區域大小為 $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ ，點數為 256 點，影像中可估計每行出約 25 顆金顆粒，可初估金顆粒直徑為 40 奈米。再從金顆粒的形狀非常柔和變化看出他機器解析度遠比掃描時水平方向解析度佳，掃描解析度約為金顆粒直徑除以 10 倍(3.5 奈米)，也就是機器的水平方向解析度有 1 奈米。



(a) $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$

(b) $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$

圖 5-13 (a)商用 AFM 與(b)自製 STM 掃描的金顆粒圖

圖 5-13(b)為自製 STM 所掃描的影像，影像中有橫條紋代表系統有震動問題，掃描區域大小為 $1\ \mu\text{m}\times 1\ \mu\text{m}$ ，點數 450 點，點與點間解析度約 2.2 奈米，掃圖結果其金顆粒可以看清楚，代表水平方向解析度達 3.5 奈米，從圖形中看出金顆粒並不圓滑，代表機器解析度與所估計之影像解析度非常接近，此時解析度僅達到 3.5 奈米。

由於圖 5-13 (b)是由大範圍模式所擷取的圖像，其延伸陶瓷管使得掃描器整體變為較為不穩定(參閱 3-11,掃描器)，故容易受震動所影響因此解析度稍微差一些，所以我們換成高解析度模式得到了圖 5-14，掃描範圍為 $800\ \text{nm}\times 800\ \text{nm}$ ，由圖可看出較無震動干擾影響，金顆粒的形狀也如圖 5-13 (a)柔和變化，證明我們自製的 STM 機台在高解析度模式下，水平方向解析度達 1 奈米。

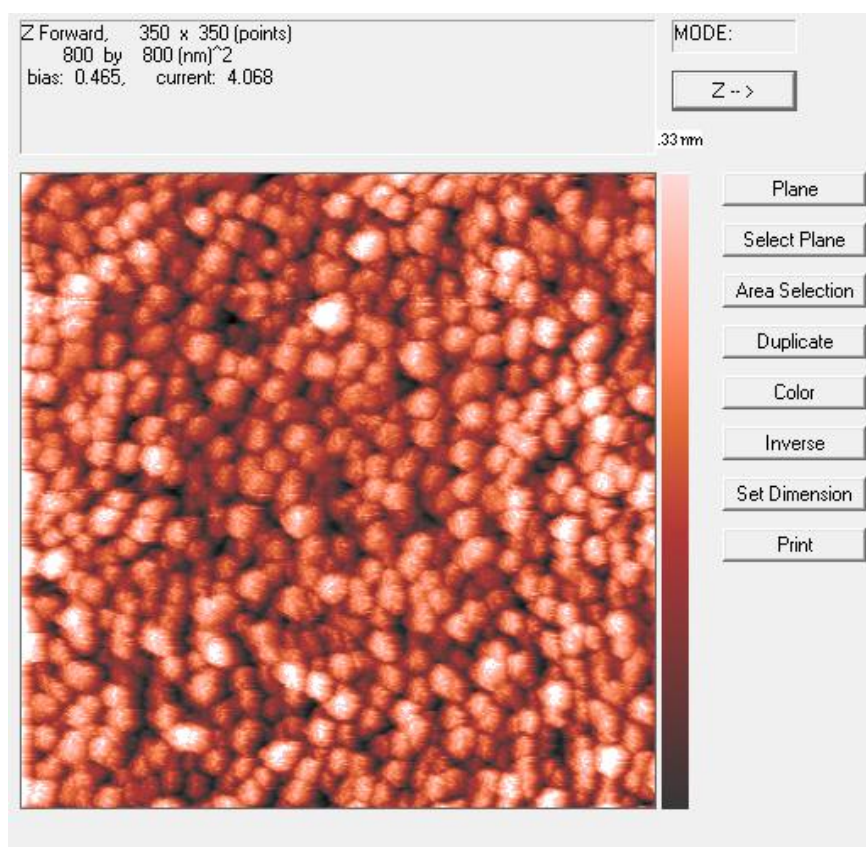


圖 5-14 自製 STM 高解析度模式所取得的金顆粒圖

5-3-3 結果與討論

藉由一般市售機台所取得的掃描圖像，與自製的 Simple STM 掃圖結果做比對，其數值的一致性說明了我們自製的 Simple STM 整套系統，在大氣環境底下操作仍可得到正確且高解析度之圖像，可以說是不差於一般市面上所販售的機台。若要使此 Simple STM 更穩定、解析度更加提升，除了加裝真空系統與低溫系統之外，儀器本身還有三部分基本面須改進：

一、避震裝置：

本系統避震裝置主要是靠四根彈簧達一定伸長量，將儀器之掃描平台懸吊於空中，藉此過濾掉大部分的震動源，但由掃圖結果可看出，震動問題其實一直存在著，尤其是表面較為平坦的樣品(數個奈米起伏)更加明顯，代表我們目前的避震裝置效果有限，也可能是因為掃描平台裸露於環境中，除了來自於地面傳來的震動源之外，空氣中的干擾源也會造成某種程度上的影響。因此，加裝一阻尼裝置是必要的(如 Eddy current damper)，或是在 STM 底部加裝光學桌所用的避震氣墊，以及儀器在掃描時，如何設計將之屏蔽的更加完整。

二、電子電路系統：

理論上施於 Scanner 的電壓最小間格變化約為 0.305mV，若電子電路本身的雜訊大於此值，則使得 Scanner 的最小位移量無法達到理論上的精確值，若要改善此狀況，應選用更好的電子元件以及電路組合以達到電子訊號傳輸的完整性，使之不因訊號失真而影響儀器的解析度。

三、壓電材料：

由於本 STM 掃描範圍在 100nm×100nm 以下時，所得到的影像品質不佳，推測此結果應該是現有的壓電蜂鳴片，在極小電壓時的伸縮反應已達到本身的極限，未來應尋求更好的壓電材料取代現有的壓電材料，以求解析度的提升。

第六章、結論

本實驗室由前人所製作舊版本的 STM 雖可掃出影像，但由圖像品質的結果看來，其解析度還有改善空間，這些問題不外乎由於機械上的不穩定性所引起；再者，舊版 STM 在操作上的便利性，的確還有諸多地方需稍加改進，以下將針對這兩部分做說明。

一、機械的穩定性：

(1)本實驗 STM 的 Scanner 製作方式是把陶瓷管連接在壓電片上，以往經驗發現，若陶瓷管的兩端不水平，其上的樣品座會有一傾斜角度，將造成壓電材料在掃描時會劇烈的伸縮，意即掃描平面兩端的高度落差很大，若此因素存在，其解析度將會大打折扣，對此我們先把陶瓷管送至機械加工研磨，將其兩端盡量磨至水平。此外，我們把原本連接在蜂鳴片的陶瓷管變短，短的陶瓷管使得 Scanner 更加穩定，解析度也將提升，但缺點是掃描範圍變小，所以我們將 STM 設定成兩種掃描模式，一為高解析度模式(如前述)，另一則為大範圍模式，藉由加裝一根較長之陶瓷管以爭取更多的掃描範圍，相對的解析度將變差。

(2)由舊版 STM 所得到之影像，發現其避震效果不如預期，雖有四條避震彈簧懸掛著，但接收穿隧電流的 SMA 線和控制壓電材料的訊號傳輸線在操作時必須隨時連接著，故在掃描時震動源很容易藉由這兩條線從外界傳至掃描主體，因此訊號線的選用方面必須選擇柔軟一點的線材，以將震動源的傳遞降至最低；另外，舊版 STM 的訊號連接孔的位置不太恰當，其位置太接近邊框以至於訊號線接上時會稍微卡到外框架，造成一邊彈簧無法完全的伸長到應有的長度而失去理論上的避震效果。

(3)為了方便使用者操作上的裝卸，本實驗 STM 系統的樣品座及探針座皆採用強力磁鐵吸附，卻忽略了當探針與樣品接近時兩磁鐵間的排斥力或相吸力，此力的影響將造成樣品底下的壓電材料無法如理想上的擺動，故強力磁鐵使用前須先經過熱處理使之磁力減弱。

二、操作的便利性：

(1)本 STM 的操作上，首先利用粗調螺絲將探針與樣品間的距離步進至肉眼所能分辨的最小間隙，接著再進行細調動作。在舊版的 STM 利用一小片鏡子放在樣品旁邊，調整鏡子的角度可讓使用者在操作時方便觀察其所反射之探針樣品的影像，由於探針線徑過於細小，直接近距離盯著其所反射的影像觀察，使用者的眼睛其實很容易就會疲勞，為了解決此困擾，我們利用市售的 Webcam 攝影鏡頭加裝在探針旁邊，將探針與樣品的影像直接顯示於電腦螢幕上，使用者可輕鬆地觀察螢幕所放大之影像做為切換細調的依據。

(2)在進針時，當穿隧電流產生後，為了使壓電材料有最大的伸縮量，必須稍微調整探針與樣品間的距離，但有時候細調螺絲卻沒達到預期的動作，本來逆時針方向轉動螺絲應當使探針更接近樣品，這時候反而變成遠離樣品，探討此原因，我們發現細調螺絲底部所墊之磁鐵表面有磨損痕跡，因而造成其之間的接觸面積不平整所致，於是我們把原本的磁鐵替換成硬度更高的材料，以排除磨損的狀況發生；另外，裝載探針的黃銅上板其角度關係也會影響到細調進針的功能，若細調螺絲的高度低於粗調螺絲的高度，此時利用細調螺絲退針，卻變成進針而導致撞針，於是我們在黃銅上板加裝一水平儀，確保上述情況不會發生。

最後，探針製作的自動化可以說是增加使用者的便利性，也可以說是提升儀器的解析度，以往的做針方式需要使用者在蝕刻槽旁邊，等待著鎢線的斷落隨即關閉電源，此做法實在是傷神費力且所得到的探針品質也較不穩定，相對地，本實驗所發展的作針裝置，由電路決定自動斷電的時間點將可排除人為誤差(每個人的反應時間不一)，其所製作的每一根探針品質一樣，經由 SEM 觀察結果，針尖的尖銳程度確實提升了約一倍，STM 機台利用此探針所取得影像相較於之前也相對提升許多。改善上述諸多缺點後，由前章節所顯示的掃描結果看來，本儀器的解析度和穩定性是無庸置疑的，相信從探針的製作到儀器的操作上，整體都不會給使用者感覺有太大的負擔。

參考文獻

- [1] G. Binnig and H. Rohrer, *Surface Science* **126**, 236-244 (1983).
- [2] 郭融學，用低溫掃描穿隧電流顯微鏡研究奈米金顆粒之電子能譜，國立交通大學電子物理研究所碩士論文，新竹市(2008)。
- [3] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford, New York (1993).
- [4] Cady W G, *Piezoelectricity*, McGraw Hill, New York (1946).
- [5] 周卓明，*壓電力學*，全華圖書，台北市(2003)。
- [6] Ichiro Shiraki, Fuhito Tanabe, Rei Hobara, Tadaaki Nagao and Shuji Hasegawa *Surface Science* **493**, 633-643(2001).
- [7] Simple STM web site, " http://www.geocities.com/spm_stm/ ".
- [8] 許文澤，掃描式探針顯微系統之研發，國立交通大學電子物理研究所碩士論文，新竹市(2009)。
- [9] J. P. Ibe, P. P. Bey, S. L. Brandow, R. A. Brizzolara, N. A. Burnham, D. P. DiLella, K. P. Lee, C. R. K. Marrian, and R. J. Colton, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8**, No. 4, 3570-3575(1990).
- [10] 黃英碩，清大物理表面物理課程講義，新竹市(2003)。
- [11] L. Zhang, D. A. Pejaković, B. Geng, J. Marschall, *Applied Surface Science* **257** 5647–5656(2011).
- [12] D. Porath, E. Bar-Sadeh, M. Wolovelsky, A. Grayevsky, Y. Goldstein, and O. Millo, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**, No.3, 1165-1170(1995).
- [13] 陳世宏，金球上金(111)面的掃描探針顯微術研究，國立清華大學物理系碩士論文，新竹市(2003)。