

第二章 實驗儀器與原理

2.1 真空系統

當使用掃描穿隧電子顯微術來觀測 Si (100)-2×1 表面時，樣品表面的斷鍵很容易和空氣中的原子發生反應。因此，爲了在實驗中能得到最正確的實驗結果，超高真空（Ultra-high vacuum：UHV）的環境是最重要的條件之一。

所謂的真空是指在一特定空間內的部分氣體被排出，其壓力小於一大氣壓（atm）。而壓力單位以 torr、Pa、mbar 的使用較爲普遍，在本實驗室所習慣用的是 torr；而一大氣壓相當於 760 torr。

依照真空度的不同，大致上可分爲四級：粗略真空（Rough vacuum：760～1 torr）、中度真空（Medium vacuum：1～10⁻³ torr）、高真空（High vacuum：10⁻³～10⁻⁷ torr）和超高真空（Ultra-high vacuum：10⁻⁷ torr以下）。不同的幫浦（Pump）有著不同工作範圍，以及工作效益；所以要達到超高真空，通常不是一個幫浦可以獨立完成的，一般而言，約需要 2~3 個不同工作特性的幫浦串聯所共同完成的。就幫浦抽氣的方法來分，可分爲排氣式幫浦和儲氣式幫浦。排氣式幫浦是將系統中的氣體排出至大氣中，而儲氣式幫浦是將氣體藉由物理或化學作用，使之永久或暫時吸附在系統內。

就本實驗所使用的真空系統而言，其主要是包含了一個主真空腔（Main chamber）、一個乾式幫浦（Oilfree scroll vacuum pump）、一個渦輪旋轉幫浦（Turbo pump）、一個離子幫浦（Ion pump）、一個鈦昇華幫浦（Titan sublimate pump）、一個熱偶真空計（Thermal conductivity gauge）、一個離子真空計（Ion gauge）以及四瓶氣瓶（H₂、Ge₂H₆、PH₃、Ar₂），如圖 2.1.1。

抽真空的第一步就是使用前級幫浦，將氣壓由一大氣壓抽至粗略真空；前級幫浦有很多種，有氣體動力式幫浦跟機械式的幫浦，其中機械式幫浦必須上潤滑

油來潤滑，但是由於真空腔與大氣的壓力差，使得油蒸氣會流回到真空腔而造成污染，這會使得真空腔內的氣壓抽不下去。為了避免這類的問題發生，所以我們的前級幫浦都是選用乾式幫浦（Oilfree pump）。

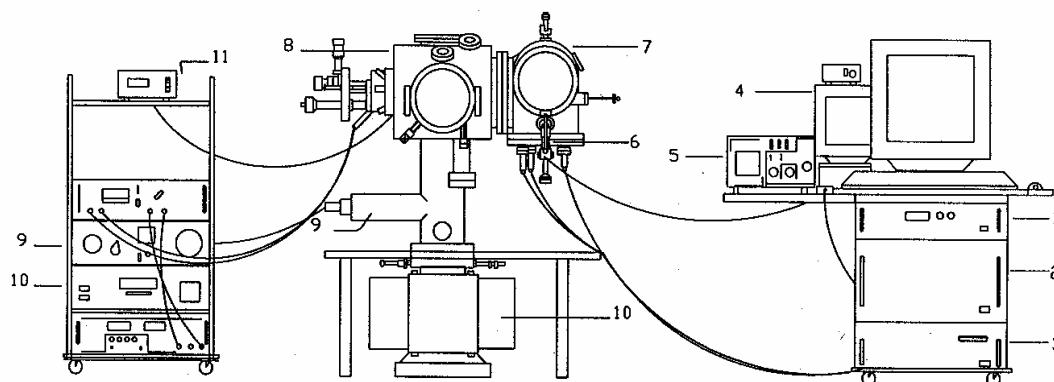


圖 2.1.1 本實驗室的真空系統。1.STM 變溫控制器，2.STM hardware 控制器，3.STM 工作站，4.CCD camera 的顯示銀幕，5.示波器，6. CCD camera，7.STM chamber，8.Main chamber，9. 鈦昇華幫浦和鈦昇華幫浦控制器，10. 離子幫浦和離子幫浦控制器，11. 離子真空計。
[本圖摘自本實驗室吳彭弘學長論文]

當前級幫浦將氣壓抽到 10^{-3} torr時，就可以開啓渦輪旋轉幫浦；由於本實驗室所使用的渦輪旋轉幫浦是磁浮式的，而在啓動後，幫浦內的葉片會分段加速到很快的轉速。啓動中的渦輪旋轉幫浦必須保持水平，絕對不可晃動，以免造成葉片的損傷。

在使用渦輪旋轉幫浦抽氣兩小時後，氣壓會停留在 10^{-7} torr不再下降。這時必須烘烤（baking）主真空腔，烘烤的目的是爲了讓附著在主真空腔內壁的水氣和其他氣體，經由加熱而被趕離腔壁。在剛開始烘烤時，由於在主真空腔內壁的水氣和其他氣體含量很大，所以氣壓會很快會上升。因此在前 1~2 小時內只須把氣溫加到 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ 即可，同時也將離子幫浦開啓，以幫助氣壓的下降。之後就

可以將主真空腔均勻的加熱到 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ ，此時也可把渦輪旋轉幫浦關掉了。將真空腔保持在此溫度下必須超過 24 小時，最後停止烘烤讓真空腔慢慢冷卻，同時並配合鈦昇華幫浦幫助氣壓下降。就本實驗室而言，氣壓約可降到 1×10^{-10} torr，甚至於更低。

以下簡單的介紹本系統所使用的真空幫浦：

機械幫浦：工作範圍為 $1\text{atm}\sim 10^{-3}$ torr，其原理為：利用進氣→壓縮→隔絕→排氣的順序將氣體排出。

旋轉渦輪幫浦：工作範圍為 $10^{-2}\sim 10^{-9}$ torr，這是利用氣體分子打到高速運動的葉片互相碰撞作用下，使原任意方向的氣體分子同朝一個方向而被排出系統外。

離子幫浦：工作範圍為 $10^{-3}\sim 10^{-11}$ torr，這是儲氣式幫浦，主要是將氣體分子吸附在幫浦內部，藉以降低主真空腔的氣壓。

鈦昇華幫浦： 10^{-4} torr 以下為其主要工作範圍，其原理是利用將鈦加熱，使其昇華並附著於腔壁上，利用鈦活性強的原理，使其與一些活性氣體反應形成固體化合物，而使得氣壓下降。

2.2 掃描穿隧顯微鏡(Scanning Tunneling Microscopy : STM)

2.2.1 量子穿隧效應

在實驗中，穿隧效應的發生是電子穿過一個由探針、半導體樣品和中間的真空部分所構成的位壘。根據量子力學中薛丁格方程式，我們可以計算如圖 2.2 這樣的一維位能障問題的解：

$$V(z) = \begin{cases} V_0 & 0 < z < w \\ 0 & z < 0 \quad z > w \end{cases} \quad (2.1)$$

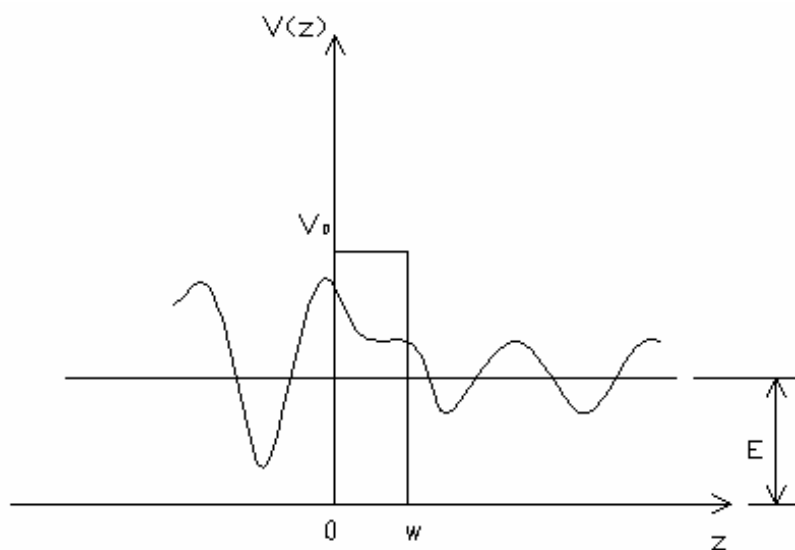


圖 2.2.1 在寬度為 w ，能量為 V_0 的位能井上波函數示意圖。

$V(z)$ 是穿隧電子所面臨的位壘， w 是樣品和針尖的距離。根據能量不隨時間變化的薛丁格方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(z) + V(z)\psi(z) = E\psi(z) \quad (2.2)$$

E 是穿隧電子的能量， $\Psi(z)$ 是電子的波函數。我們可以得到方程式的解如下：

$$\psi(z) = \begin{cases} Ae^{ik_1z} + Be^{-ik_1z} & z < 0 \\ Ce^{k_2z} + De^{k_2z} & 0 < z < w \\ Fe^{ik_1z} & z > w \end{cases} \quad (2.3)$$

其中

$$k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad k_2 = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$$

將 $t=0$ 時，波函數及波函數一次微分的連續性的關係代入 (2.3)，可得 (2.4)：

$$\begin{cases} A + B = C + D \\ ik_1(A - B) = C + D \end{cases} \quad (2.4)$$

再將 $t=w$ 時，波函數及波函數一次微分的連續性的關係代入 (2.3)，可得 (2.5)：

$$\begin{cases} Ce^{-k_2w} + De^{k_2w} = Fe^{ik_1w} \\ \frac{ik_2}{k_1}(Ce^{-k_2w} + De^{k_2w}) = Fe^{ik_1w} \end{cases} \quad (2.5)$$

穿過位壘的電子的機率 T ，可定義為穿過位壘的電子流除以入射電子流，因此由 (2.4) 和 (2.5) 即可得到下面的式子：

$$T = |F/A|^2 \approx \frac{16k_1^2k_2^2}{k_1^2 + k_2^2} e^{-2k_2w} \quad (2.6)$$

由於穿隧電流會和電子的穿隧機率成正比，所以穿隧電流

$$I_t \propto \frac{16k_1^2 k_2^2}{k_1^2 + k_2^2} e^{-2kw} \quad (2.7)$$

掃描穿隧顯微鏡是利用了量子穿隧現象的原理，來將所量測到的穿隧電流轉換成樣品表面的圖像。由 (2.7) 可知，位壘 (w) 大小的改變對於電子穿隧現象的影響是非常敏感的，也因為如此，掃描穿隧顯微鏡對於奈米尺寸下的原子表面，有著極高的解析度。



2.2.2 STM 細部結構

爲了要有效的產生穿隧效應，因此樣品與探針的距離就必須很接近，大約是在 10\AA 以內。所以如何在這麼小距離中，還能將探針位置控制好，這是很重要的。所以在 Scanner 上，其材料是選用壓電（Piezoelectric）材料。Scanner 上的探針會隨著電壓的大小而接近或遠離樣品。如圖 2.2.2，當在探針與樣品之間加入偏壓，就會產生穿隧電流。

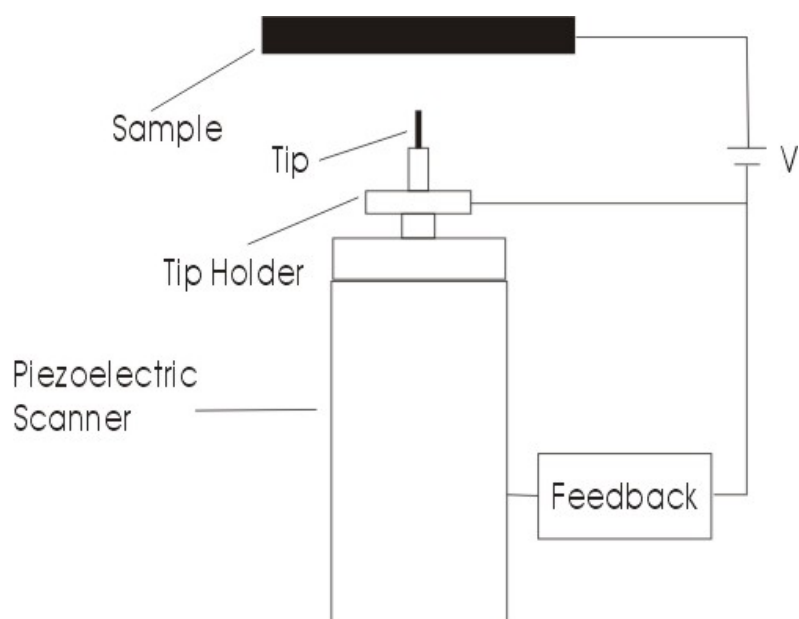


圖 2.2.2 scanner 的示意圖。(此圖爲吳致禮同學所提供)

其操作原理簡單說來，是由使用者先將偏壓和回饋電流（Feedback current）設定好；一般而言，偏壓的設定大約是 $V_{\text{bias}} = \pm 2.2$ 左右，而回饋電流大多是設在 $I_{\text{feedback}} = 0.2 \sim 0.3 \text{ nA}$ (nano Ampere) 左右。探針在某一位置上量到一穿隧電流，當此電流比回饋電流來的小時，系統會自動加大偏壓在壓電材料上，使探針更接近樣品；反之，壓電材料上的偏壓會減小，探針就會遠離樣品。以上動作不斷重複，直到穿隧電流和回饋電流相同時，記錄此時的位置，探針再一到下一個位置重複以上的過程。將所有的位置集合起來，就是 STM 所掃描出的樣品表面。

2.2 探針與樣品的準備

2.3.1 探針(tip)的製作

在使用掃描穿隧顯微鏡時，由於所掃描出來的圖像解析度是非常高的，也因此探針在此就扮演非常重要的角色。探針的尖端必須是只有幾個原子的大小，以下介紹探針的製作方法。

探針依照其製作的方法不同可分為 DC tip 和 AC tip 兩種，而這兩種探針有著不同的特性，首先我先來介紹 DC tip：

製作探針所使用的材料，在本實驗室是使用鎢絲（ tungsten ）。首先將直徑 0.5 mm 的鎢絲截成約 0.6 cm 的長度，並將鎢絲與正極接著，另外負極與一不鏽鋼連接，並且將兩者完全沒入濃度為 10% 的氫氧化鈉溶液（ NaOH ）中，通以 15 伏特的直流電壓約 3~5 秒，使之表面的保護層被去除。其裝置如圖 2.3.1 所示，

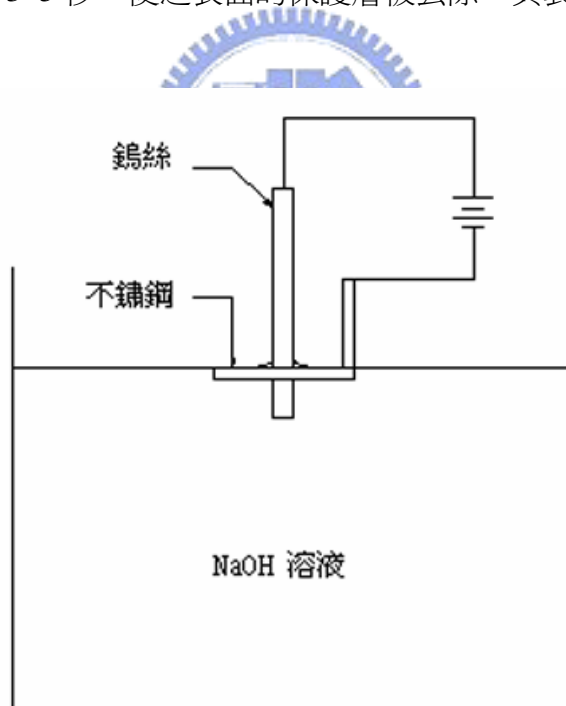


圖 2.3.1 製作 DC tip 的裝置

將不鏽鋼繞成一直徑約 3cm 的圓，並置於液體表面，將鎢絲由圓中心點放入至液面下約 1~2 mm 處。之後通以 7 伏特之直流電約 20 分鐘即可。

另外在製作 AC tip 時，必須先裁剪一段 4~6 cm 長的鎢絲，在利用上面的方

法將表面的保護層去掉。其裝置如圖 2.3.2，探針與不鏽鋼線圈是通以約 5 伏特

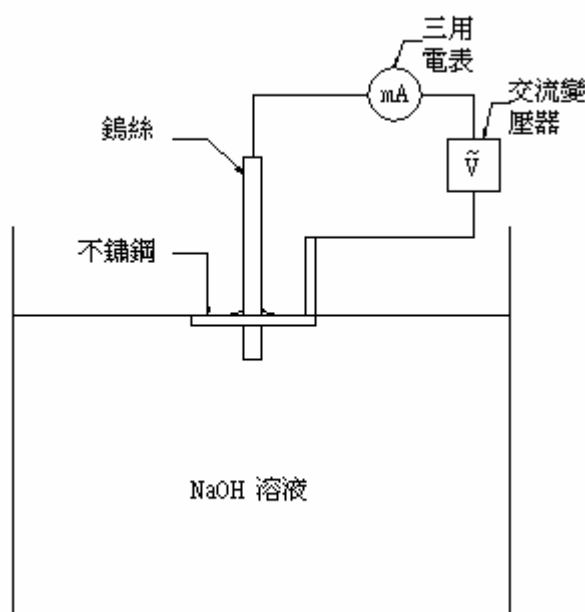


圖 2.3.2 製作 AC tip 的裝置

的交流電壓，探針沒入液面下約 1cm，而不鏽鋼圈的直徑是使用 10cm。剛開始通電壓時，可量測到電流約為 200~300 mA (此電流與溶液濃度合意面下的探針面積有關。)之後液面下的錳絲會被蝕刻 (etching) 越來越小，而電流也會越來越小，當電流小到只剩下幾十毫安 (mA) 時，將錳絲取出並截取適當的長度之後，探針就完成了。但是由於 AC tip 製作時，只能用肉眼觀察探針蝕刻的情況，所以一旦取出溶液外發現失敗就必須重做。就連製作成功的探針，能夠取到解析度不錯圖像的，其成功率也不過只有三成多而已；不過每根成功的 AC tip 所能有效使用的時間均很長，只要不撞針，每根 AC tip 均可使用幾個星期。

由於製作探針的方法和原理不同，所以所作出的探針針尖也不同，如圖 2.3.3。一般而言，DC tip 再掃描樣品表面時，所得到的解析度是比較好的；而 AC tip 在做大面積 Tip desorption 時，比較不會失去其解析度。

(a)



(b)

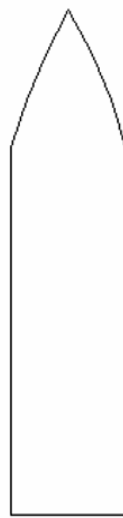


圖 2.3.3 (a) DC tip

(b) AC tip



2.3.2 樣品的準備

在本實驗中所使用的樣品為 12 mm×4 mm 的 Si (100)，在放入真空腔內之前，必須先用高壓的氮氣，將樣品的表面上的雜質吹掉，以達到第一步粗略的清潔。在準備使用樣品前，必須加熱樣品架 (sample holder)，使 sample holder 上的雜質因熱而脫附。在 sample holder 背後緊連著一串燈絲，將燈絲通 $I = 2A$ 的直流電，此時電壓為 6.2 volt、功率為 12.4 瓦特 (W)，即可加熱 sample holder，此方法稱為 resistive heating。每次 resistive heating 的時間都必須超過 6 小時才行。

之後就是將直流電直接通過樣品，將樣品加熱到約 700°C，使樣品表面的雜質熱脫附掉，此步驟稱為 direct heating，此步驟約需 12 小時以上。

接下來就是樣品 flash 的步驟，此步驟對於樣品表面的好壞影響是最大的，所謂的 flash 就是將表面通 $I = 10A$ 的直流電持續約十到數十秒不等，使樣品溫度高達 1250°C，而使得表面的雜質和氧化層被破壞掉，之後即可得到乾淨的 Si (100) 表面。從前樣品在第一次使用時，我們是將樣品通以 $I = 10A$ 的電流，分別為 8 秒和 10 秒。如此一來，樣品表面會有非常多的臺階 (step)，而且表面的 bump 很多，會造成我們很難才找的到一片平坦的平面。之後又試了將樣品 flash 的時間延長到 30 秒，此方法造成了樣品的表面有許多的缺陷 (defect)。最後嘗試出來最好的方法是：將樣品通以 $I = 10A$ 的電流，並且分別持續 7、8、10 以及 12 秒，並且在每次 flash 後，必須等到氣壓降到 5×10^{-10} torr 以下時，才可繼續下一次的 flash。以後每次用這個 sample 實驗時，只需將樣品 flash 12 秒一次即可。利用此方法可使得 sample 表面較為平坦，而且 defect 也很少，sample 的壽命也可變得很長。

2.4 曝氬的過程與問題

本實驗所使用的樣品，是在Si (100)的表面上曝滿H原子。首先真空腔裡的基本氣壓是在 5×10^{-10} torr以下，在距離樣品 5 ~ 7 cm的位置，放置一加熱到 1800 K的燈絲 (filament)， $I_{\text{filament}} = 1.8$ A、 $V_{\text{filament}} = 5$ volt、功率約為 9 W(watt)。此 filament的功用是爲了裂解 H_2 ，使氫分子被裂解成氫原子；之後flash樣品 6 秒。此時樣品也正通以 68 mA的直流電，溫度約到達 600 K。這時候就可以將氣瓶內的 H_2 釋放出來了，而曝氣的量和時間分別是 1×10^{-7} torr和 15 min.，可表示爲 90 L (1 Langmuir = 1×10^{-6} torr · s)。完成曝氫後的樣品，如圖 1.2.3 所示，此時的每個 Si原子上面都接了一個H原子，其覆蓋率就可稱爲 1ML (monolayer)。單獨就每一個Si上的H而言，可稱爲monohydride。

如果要繼續曝 3x1 結構的話，就繼續加熱到 400 K(加熱 0.128W，dc power supply $I=15$ mA， $V=8$ V)之後照上面同樣步驟曝氫 25 分鐘，就可以達成大約 1.33ML 的 H : Si(100)-3x1 的樣品。

