

國立交通大學

電子物理研究所

碩士論文

利用掃描穿隧顯微鏡研究氧化還原  
反應製備金平面的穿隧能譜及質量  
轉移

The logo of National Central University (NCU) is a circular emblem. It features a central shield with a scale of justice and a book. The shield is surrounded by a gear-like border. The text 'EISA' is visible in the center, and '1896' is written at the bottom of the emblem.

**Scanning Tunneling Spectroscopy and Mass  
Transport in Gold Flakes Fabricated from Redox  
Reaction study by Scanning Tunneling Microscope**

研究生：林威佐

指導教授：簡紋濱 教授

中華民國一百零二年

利用掃描穿隧顯微鏡研究氧化還原反應製備金平面的穿隧  
能譜及質量轉移

**Scanning Tunneling Spectroscopy and Mass Transport  
in Gold Flakes Fabricated from Redox Reaction study by  
Scanning Tunneling Microscope**

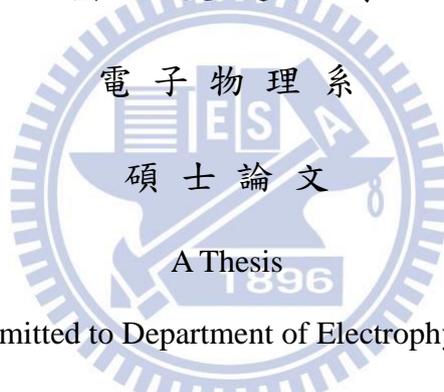
研究生：林威佐

Student : Wei-Tso Lin

指導教授：簡紋濱

Advisor : Wen-Bin Jian

國立交通大學



Submitted to Department of Electrophysics

College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

Electrophysics

July 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零二年七月

中華民國一百零二年

# 利用掃描穿隧顯微鏡研究氧化還原製備金平面的穿隧能普及質量轉移

學生:林威佐

指導教授:簡紋濱

國立交通大學電子物理學系碩士班

## 摘要

我們以掃描穿隧顯微鏡(Scanning Tunneling Microscope, STM)研究四氯金酸( $\text{HAuCl}_4$ )加入乙二醇(ethylene glycol)溶液中，再利用苯胺(aniline)進行氧化還原反應而形成的金平面。利用穿透電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)的原子影像及繞射圖形判斷其晶格常數與能量散射頻譜儀(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)確認樣品組成成分為金元素。利用掃描電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)與原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)測得面積大於  $100 \mu\text{m}^2$ ，厚度約為 40~80 nm 的微米級金平面。利用掃描穿隧顯微鏡發現金平面具有兩種不同的結構，其一為單層金原子堆疊而成的層狀堆疊結構，另一為單層金原子但非層狀堆疊的單層金島嶼結構。我們利用掃描穿隧顯微鏡探討在這兩種相異的金平面下，穿隧能譜及樣品表面結構上有何不同。

利用掃描穿隧顯微鏡量測兩種不同形貌的金平面其穿隧能譜，發現層狀堆疊結構中，其穿隧能譜在樣品偏壓為 -400 mV 時，會有一小尖峰存在，其結果與文獻中金(111)面所量測的穿隧能譜吻合。而在單層島嶼結構並未發現此現象，故判斷此種平面並非金(111)平面。在掃描層狀堆疊結構的金平面時，發現最上層的金原子較容易受針尖的影響而導致平面面積逐漸縮減，而在第二或更下層的平

面面積則沒有甚麼變化。我們將平面面積隨時間變化的結果用衰減公式  $y=y_0+Ae^{-t/\tau}$  做擬合，發現針尖與樣品表面距離越近，上層的金原子受到針尖焦耳熱效應或電場的影響越劇烈，故金原子逐漸被探針轉移。



# Scanning Tunneling Spectroscopy and Mass Transport at Surface of Redox-Reaction Synthesized Gold Flakes

Student: Wei-Tso Lin

Advisor: Wen-bin Jian

Institute of Electrophysics  
National Chiao Tung University

## Abstract

Scanning tunneling microscope (STM) is used to study surfaces of gold flakes, fabricated by redox reaction. In addition, Transmission electron microscope (TEM) is used to take atomic image and diffraction pattern for the evaluation of the lattice constant. The composition of gold flakes is confirmed, as well, by energy dispersive spectroscopy (EDS). The area and thickness of the gold flakes are about  $100 \mu\text{m}^2$  and 40-80 nm, respectively, which are measured from scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM) images. According to the structure observed in AFM images, gold flakes are divided into two types. The Type I flake reveals well-defined layer structures and the Type II flake shows island structures. In this thesis, we investigate the mass-transfer phenomenon and the scanning tunneling spectroscopy (STS) on both Type I and Type II flakes.

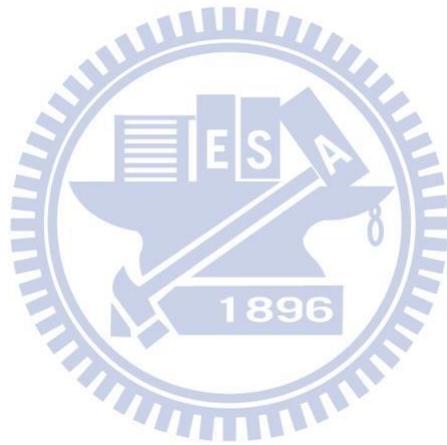
We observe a peak at -400 mV, which belongs to the surface state of Au (111), on Type II flakes while it is not observed on Type I flakes. In addition, we adjust the tip-surface distance to study the STM tip effect on the mass transport on both types of flakes. The change of island area as a function of scanning time is recorded. The physical properties on the two types of gold flakes are different.

## 致 謝

最初考上交大的心情是非常開心的，回想起考前的努力、堅持與朋友之間的鼓勵總算有了一點點的回報。雖然對一起努力但卻考上不同的地方有些的惋惜，就算是偶爾微微的分享、吐槽、流汗、鼓勵，除了讓大家的關係在鞏固一些，也能幫我在碩士生涯添加了那一些衝勁，而能讓我更加堅持地走下去。

首先感謝的是我的指導教授簡紋濱 教授，老師了解我的困難之後，盡他所能的在幫助我，但是我卻屢次的讓他失望，碩一時總是無法達到老師的需求，雖然老師沒有說些甚麼，但是我卻可以大大的感受到老師的一再失望，在碩二被老師換掉之後，我試著調適自己的心情繼續地往前走，但是卻讓我了解到我真正喜歡的是設計東西，這可以讓我更有成就感，謝謝老師讓我知道自己無法把握的機會就這樣逝去了。我想我以後絕對會竭盡所能把握住我喜歡做的事情，而不是得過且過。還需要感謝實驗室的博班學長姐們，林彥甫、邱紹謙、王聖聰學長以及湯秀靜學姊，無論是實驗上或是心情上，他們總是在我不知所措時，可以提供我理性與感性兩方面的想法，讓我可以思考的更多。雖然實驗上做的還是沒有很好，有點對學長姐們不好意思，不過還是要謝謝你們那麼用心的指導我。也謝謝上屆的學長姐們，凱迪、凱力、明明、珮晴，總是可以跟我們這群一直的喇賽，而且在你們離開之後，實驗室就再也沒有團購或買些好吃的東西在上班時吃了，已懷念。也謝謝一起打拼的戰友們，奕均、宥勳、政杰、阿峰、真旭、mac、承芳，大家總是帶給實驗室好多好多的歡樂與笑聲，一起聚餐、一起衝一發，一起分享一些私房心事，這樣的生活又讓我回到大學那衝刺的生活。也謝謝學弟們，猴子、鴻瑋、瑪蘭、建仲、義舜、瑞文、葳宇、喬弼，在我們忙不過來時，可以幫我們做其他實驗上的確認，或是幫我們借 meeting 的教室以及幫我們買口委的東西，十分感謝你們的幫忙!還要謝謝我女朋友在這一年來，除了有時候要忍耐我的盧小小，還要安撫我那不怎麼穩定的心情，但是你總是有很多的耐心聽我說生活上的種種，聽我說實驗上的苦衷，雖然已經比你輕鬆很多了，謝謝妳。最後

我要感謝我父母辛苦地撐完我學業最後的兩年，讓你們那麼辛苦有時候回家看到就覺得很心酸，所以也就不跟家裡拿錢，做到自給自足。接下來我會努力地回報你們，讓你們過點不一樣的生活。



# 目錄

摘要.....	I
目錄.....	VI
圖表目錄.....	VII
第一章 緒論.....	1
1-1 簡介.....	1
1-2 文獻回顧.....	2
1-3 實驗動機.....	6
參考文獻.....	7
第二章 儀器與實驗原理.....	8
2-1 STM(Scanning Tunneling Microscope)簡介.....	8
2-1-1 運作原理介紹.....	8
2-1-2 STM 運作模式.....	10
2-1-3 影響 STM 解析度的因素.....	11
2-2 掃描穿隧能譜(scanning tunneling spectroscopy, STS).....	14
2-3 實驗理論.....	15
2-3-1 原子力鉛直移動.....	15
2-3-2 電場梯度誘發表面擴散效應.....	16
2-3-3 Ehrlich-Schwoebel 能障.....	17
參考文獻.....	18
第三章 實驗介紹.....	19
3-1 儀器介紹.....	19
3-2 樣品製備.....	23
3-2-1 溶液.....	23
3-2-2 樣品載台.....	23
3-2-3 基板.....	24
3-3 探針製備.....	24
3-4 實驗步驟.....	27
第四章 結果與討論.....	29
4-1 樣品表面結構.....	29
4-2 相異結構金平面.....	31
4-3 探針對樣品表面影響.....	36
4-4 分析與討論.....	41
第五章 結論.....	45

## 圖表目錄

圖 1.1 R. C. Jaklevic 團隊所量測的結果與其推斷能態可能存在區域圖 ....2	2
圖 1.2 R. C. Jaklevic 團隊所做的理論計算.....3	3
圖 1.3 瞬間樣品偏壓轟擊及探針自動修復.....4	4
圖 1.4 相異層銅平面面積變化圖.....5	5
圖 1.5 STM 44x44 nm <sup>2</sup> 影像圖及剖面圖.....5	5
圖 1.6 金顆粒被探針所影響而露出 HOPG 表面.....6	6
圖 2.1 (a)未加樣品偏壓電子能態。(b)加上樣品偏壓電子能態。.....9	9
圖 2.2 (a)定高度模式。(b)定電流模式.....10	10
圖 2.3 (a)、(b)為針尖好壞差異對樣品表面。.....11	11
圖 2.4 (a)STM 探針多針頭所掃出的樣品表面影像。(b)多針頭量測穿隧能譜 錯誤訊號。.....12	12
圖 2.5 修針偏壓示意圖.....13	13
圖 2.6 (a)Bardeen 解釋穿隧效應的模型，分別(b)和(c)兩個子系統做簡化。 .....14	14
圖 2.7(a)為 Eigler 如何移動氫原子示意圖。(a)圖中移動步驟為 a~e。...16	16
圖 2.8 表面原子擴散及空間電力線分布圖。.....17	17
圖 2.9 Ehrlich-Schwoebel 能障示意圖.....17	17
圖 3.1 Omicron 製造的 UHV VT-STM.....19	19
圖 3.2 STM 基本架構圖.....20	20
圖 3.3 製備後樣品溶液.....23	23
圖 3.4 STM 樣品載台及 HOPG 基板.....24	24

圖 3.5 做針裝置示意圖.....	26
圖 3.6 (a)六組做針裝置。(b)針尖 SEM 影像。.....	26
圖 4.1 (a)光學顯微鏡影像。(b)截角三角形 SEM 影像。(c)三角形 SEM 影像。 (d)六邊形 SEM 影像。.....	29
圖 4.2 能量散射頻譜分析儀訊號.....	30
圖 4.3 金平面上 Cs-TEM 晶格及繞射圖。.....	30
圖 4.4 (a)AFM 掃描燒結金球表面影像。(b)STM 掃描金平面影像。.....	31
圖 4.5 (a)STM 金平面影像。(b)AB 線剖面高度圖.....	32
圖 4.6 (a) 範圍 $67 \times 67 \text{ nm}^2$ ，樣品偏壓 0.6 V，穿隧電流 0.1 nA，.....	32
圖 4.7 (a)範圍 $130 \times 130 \text{ nm}^2$ ，樣品偏壓 0.55 V，穿隧電流 0.1 nA。.....	33
圖 4.8 範圍 $1000 \times 1000 \text{ nm}^2$ ，樣品偏壓 0.5 V，穿隧電流 0.3 nA。.....	34
圖 4.9 範圍 $130 \times 130 \text{ nm}^2$ ，樣品偏壓 0.6 V，穿隧電流 0.16 nA；.....	34
圖 4.10 兩種相異地貌歸一穿隧能譜比較圖.....	35
圖 4.11 範圍 $130 \times 130 \text{ nm}^2$ ，樣品偏壓 0.55 V，穿隧電流 0.1 nA。.....	36
圖 4.12 STM 在樣品偏壓 1.5 V，不同穿隧電流下地貌影像。.....	38
圖 4.13 STM 在樣品偏壓 1.0 V，不同穿隧電流下地貌影像。.....	39
圖 4.14 STM 地貌影像，可看出樣品表面顆粒逐漸被移除。.....	40
圖 4.15 STM 掃描影像，穿隧電流 0.1 nA，樣品偏壓 0.1 V；.....	40
圖 4.16 0.1 nA 與 0.3 nA 系列面積隨時間變化圖.....	41
圖 4.17 探針距離與衰減係數作圖。.....	42
圖 4.18 金平面上原子擴散過程。.....	42
圖 4.19 探針轉移金原子示意圖。.....	43

# 第一章 緒論

## 1-1 簡介

在資訊爆炸的時代，隨之而來的是科技的突飛猛進，而現代科技的走向皆是往低功率、高效能、縮減體積減輕重量以致方便攜帶為主。為了要達到以上目標，電子產品中的元件勢必要逐漸縮小，從微米材料( $\mu\text{m}=10^{-6}\text{ m}$ )世代已經走到了奈米材料世代( $\text{nm}=10^{-9}\text{ m}$ )。所謂的奈米材料，即三個維度中，至少要有一維度是在 100 nm 以下。而在這種尺度下的材料特性並不一定會與微米或者是更大尺度的相同，如材料本身硬度、導電性、磁性、表面鍵結皆會隨著奈米材料的厚度、排列結構[1]、粒徑或是線徑所影響。這就是為何奈米科技在現階段有非常大的發展空間。

為了要能了解在奈米尺度下材料的特性，掃描式探針顯微鏡(Scanning Probe Microscope, SPM)是非常重要的工具。不管是要氧化奈米尺度下的表面[2]，或在表面量測其電壓電流圖在分析其穿隧能譜，抑或是利用針尖的最前端使得奈米線、奈米顆粒移動，甚至是排列成特殊的形狀[3]。奈米尺度的量測以及操縱技術，使得人們更加的了解奈米材料的基本特性，所以掃描探針技術在研究奈米材料上是非常重要的。本實驗室主要是透過超高真空變溫掃描穿隧顯微鏡(Ultra-High Vacuum Variable Temperature Scanning Tunneling Microscope, UHV-VTSTM)來研究材料特性。STM 在三度空間中有非常良好的解析度，可以直接得知奈米材料表面相關的物理、化學、導電性及地貌等訊息。

## 1-2 文獻回顧

金元素可以說是最早被利用的金屬。從史前時代的裝飾與儀式，中古世紀的煉金術，以及一直沿用至今仍是主要貨幣交易標準的金磚。想當然爾，金一定是被研究最徹底的元素。

金如同大家所知，具有高延展性、高導熱導電性、高穩定性、高密度等特性。1986~1990 年間，R. C. Jaklevic 團隊已經測量過 Au(111)的穿隧能譜[4]，得到的結論為 Au(111)的平面上，在樣品偏壓約等於- 400 meV 時，會有一高且窄的峰，他們稱此為表面態(surface state)，如圖 1.1。同時也有測量過金(100)平面，在此樣品偏壓下，卻沒有發現表面態，而只是一般的上升曲線。而他們也先做了能帶的假設[5]，(b)圖中左側金屬探針，所以費米能階以下皆是自由電子，而在負的樣品偏壓下，樣品與探針之間的費米能階會有一段能量差，此能量差即為樣品與探針之間的電壓差。他們推斷在此能帶中，勢必有一小區域是有能態可以存在的。而此能態就是金(111)平面的表面態。

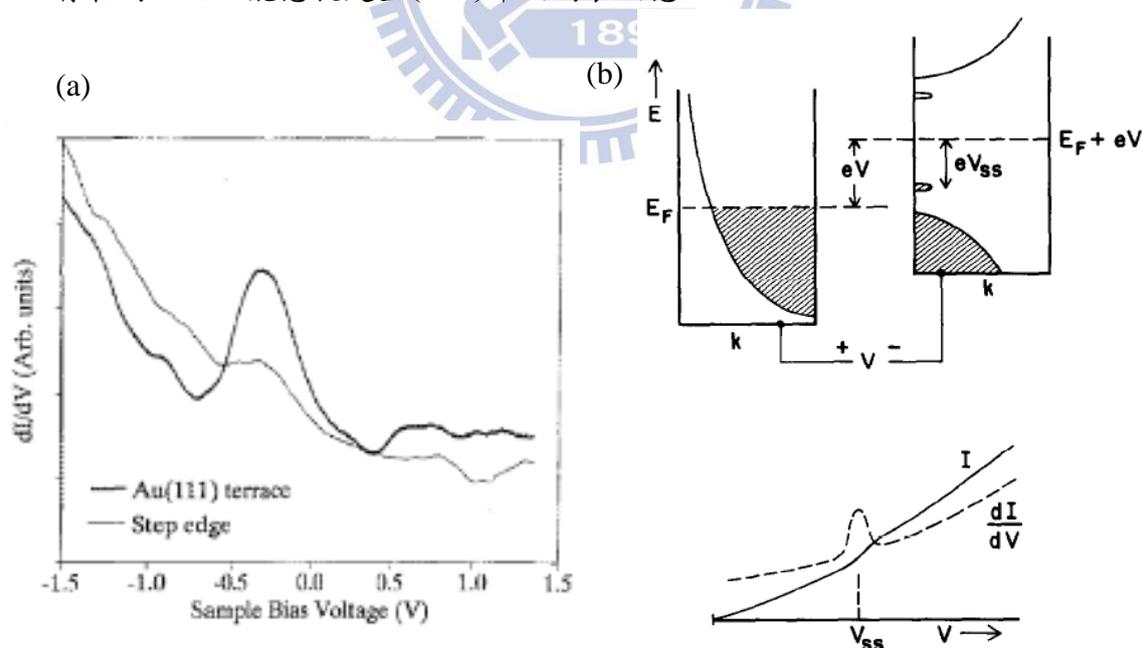


圖 1.1 R. C. Jaklevic 團隊所量測的結果與其推斷能態可能存在區域圖。[4][5]

之後他們也有利用理論[6]的方法證明出金(111)單原子層的金平面上與金平面邊緣階梯所得到穿隧能譜，以及在金平面上不同溫度下所計算出來的穿隧能譜。可以得到理論計算與實驗量測到的數據相符合。如圖 1.2

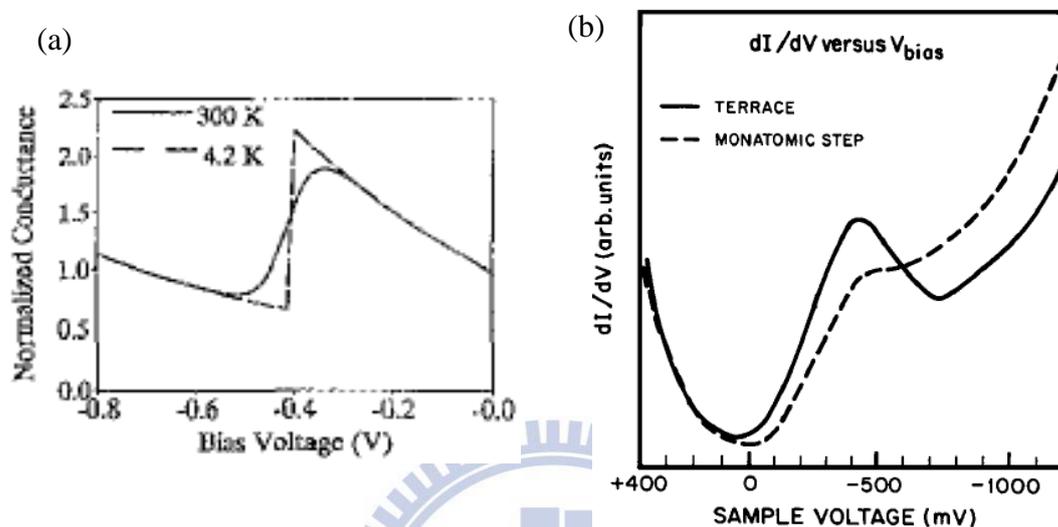


圖 1.2 R. C. Jaklevic 團隊所做的理論計算。[6]

在 1990 年間，IBM 研發部門中的 D. M. Eigler 與 E. K. Schweizer 已經掌握了利用 STM 的針尖配合靜電力與凡德瓦力去操控氬原子[3]，在鎳(110)面上排出了 IBM 的圖形。此實驗在 SPM 中掀起了一股轟動。因為已經有方法可以自由的操縱表面上的顆粒，而不是再利用化學法或是改變加熱參數給予粒子動能而隨機移動排列。除了探針非常靠近顆粒利用其凡德瓦力來吸引顆粒之外，在 1992 年 Ph. Avouris 團隊利用探針在金(111)的重構面上改變其結構[7]。方法為改變探針的瞬間偏壓後，在這一瞬間樣品與探針之間的瞬間壓差，影響了重構面上而造成一凹洞，如圖 1.3，

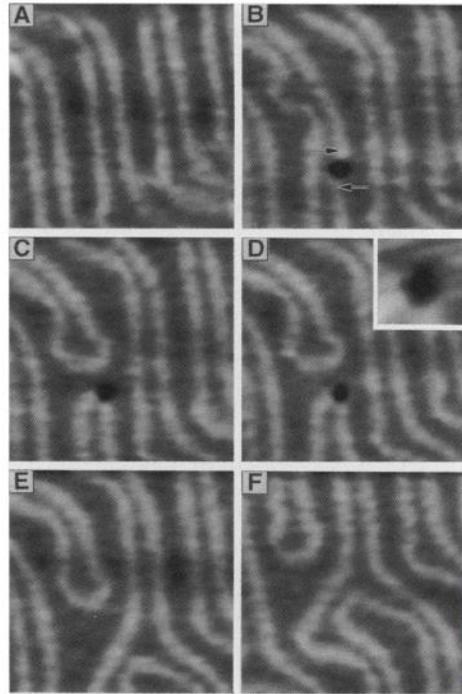


圖 1.3 瞬間樣品偏壓轟擊及探針自動修復。[7]

他們分別觀察 3 分鐘、9 分鐘、15 分鐘、50 分鐘後發現重構的部分，會在自己組裝回來，說明了在掃圖時，即使探針沒有給瞬間偏壓，依然有探針離樣品夠接近而導致穿隧電流所產生的焦耳熱效應，抑或是針尖所生成的強電場去修復了重構。

探針可以任意移動樣品表面已經眾所皆知，但是探針影響表面面積的速率如何卻鮮有人去測量，在 1999 年 M. Giesen 與 H. Ibach 測量了探針對 Cu(111) 面單原子層狀結構堆疊隨時間的面積變化[8]。如圖 1.4 所示，

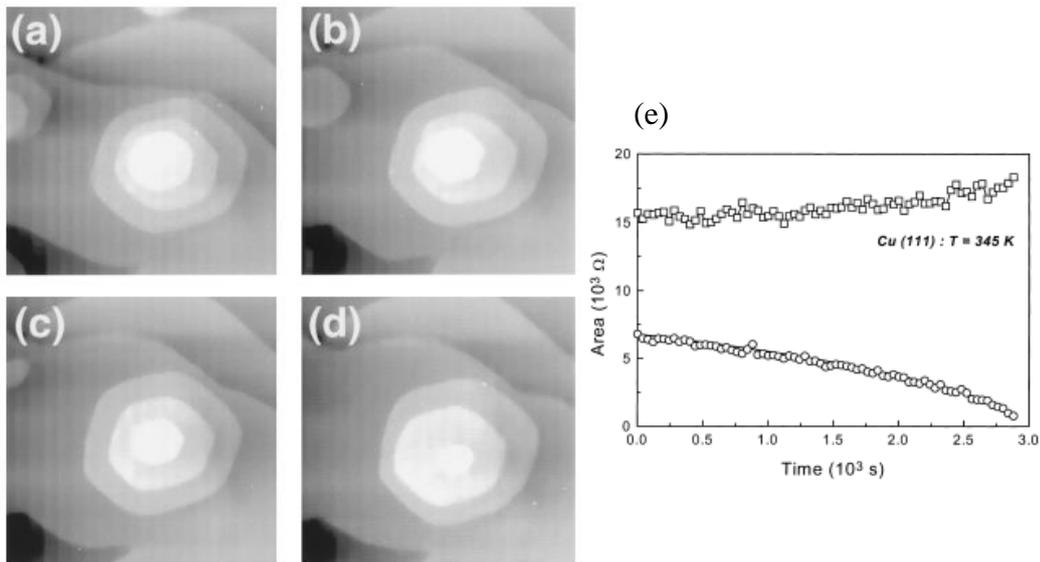


圖 1.4 相異層銅平面面積變化圖。[8]

可以看出空心方點為第二層銅平面，而空心圓點則是最上層銅平面。可以由面積對時間變化圖看出，第二層因面皆較大且離針尖較遠，針尖對第二從銅平面造成的影響較小，反觀最上層的銅平面離探針尖端較近，較容易受針尖影響，面積則是逐漸地縮小。2006 年，Lopez-Salido 等人[9]控制濺鍍機的氫氣電漿打在高定向熱解石墨(Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG)上的時間，控制凹槽的密度，之後再利用熱蒸鍍鍍金上去。可以發現在鍍上去的金中，有些會開始出現層狀堆疊，而不會形成完整的截角三角形，如圖 1.5 所示。猜測可能原因是 Ehrlich-Schwobel[10]位障能量太大，而使得在非完整截角三角形上的層狀結構，金原子無法擴散到下一層的平面。

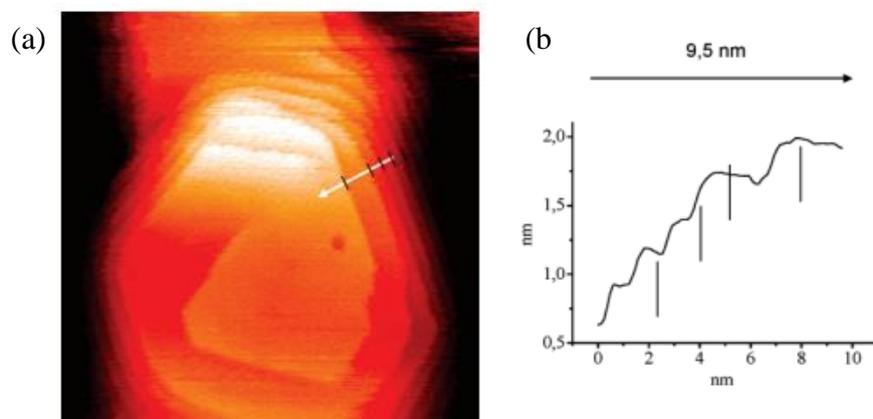


圖 1.5 STM 44x44 nm<sup>2</sup> 影像圖及剖面圖。[9]

而且他們也觀察到，即使金顆粒被轟擊過的 HOPG 所侷限，但仍是會被探針所影響。圖 1.6 中可以看出金顆粒大部分都被探針影響到右半邊，而露出裸露的 HOPG。

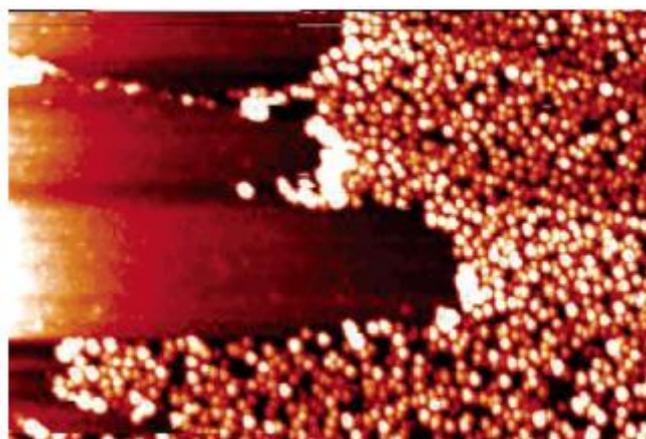


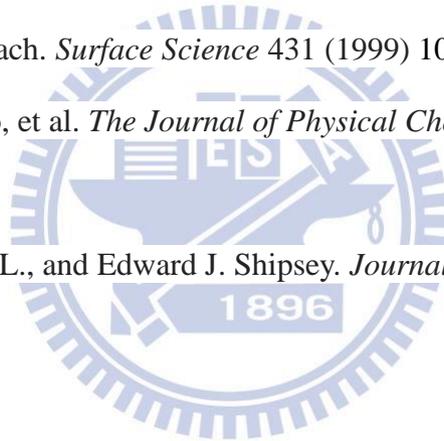
圖 1.6 金顆粒被探針所影響而露出 HOPG 表面。[9]

### 1-3 實驗動機

即使已經有許多的探針操縱術可以去控制奈米顆粒或是奈米線，使其排列或是改變物理結構，但是較少人去討論，探針的遠近對樣品表面的層狀結構或是顆粒的影響。文獻中可以看到大部分討論的結構多為銅、銀、矽等原子數隨著掃圖時間的增加，及探針影響的時間越長，則表面的島嶼或是顆粒的原子數逐漸減少。我們在掃描超大範圍金(111)平面時，同時也有發現如銅(111)此種層裝堆疊的結構，掃描發現探針對此種表面上的島嶼影響甚鉅，遂引起了我們的興趣，想去了解探針的遠近對樣品表面結構會發生怎樣的影響。

## 參考文獻

- [1] Ou, Y. C., S. F. Cheng, and W. B. Jian. *Nanotechnology* 20 (2009) 285401.
- [2] Matsumoto, Kazuhiko, et al. *Applied Physics Letters* 68 (1996) 34.
- [3] Eigler, Donald M., and Erhard K. Schweizer. *Nature* 344 (1990) 542.
- [4] Kaiser, W. J., and R. C. Jaklevic. *IBM journal of research and development* 30 (1986) 411.
- [5] Kaiser, W. J., and R. C. Jaklevic. *Surface Science* 181 (1987) 55.
- [6] Davis, L. C., et al. *Physical Review B* 43 (1991) 3821.
- [7] Hasegawa, Y., and Ph Avouris. *Science* 258 (1992) 1763.
- [8] Giesen, M., and H. Ibach. *Surface Science* 431 (1999) 109.
- [9] Lopez-Salido, Ignacio, et al. *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 1128.
- [10] Schwoebel, Richard L., and Edward J. Shipsey. *Journal Applied Physics* 37 (1966) 3682.



# 第二章 儀器與實驗原理

## 2-1 STM(Scanning Tunneling Microscope)簡介

本章節將介紹 STM 的發明及其運用的量子穿隧效應(Quantum Tunneling Effect)、發展歷史，並說明在不同運作模式下掃描樣品地貌的優缺點以及會影響 STM 解析度的因素。最後介紹何謂穿隧能譜(Scanning Tunneling Spectroscopy)。

### 2-1-1 運作原理介紹

STM 最早是在 1982 年由 IBM 就職的 G.Bining 和 H.Rochrer 於瑞士實驗室發明了掃描穿隧顯微鏡(Scanning Tunneling Microscope)。因 STM 具有原子級解析度的能力，所以 STM 在表面、材料科學領域上仍是非常重要的儀器之一。

由古典力學所描述，當有一顆總能量較低的粒子，是永遠不可能穿過比粒子總能量還要高的位能障壁，唯一能躍過的方法就是粒子的總能量大於此障壁的位能。但由量子力學的觀點，即使粒子的總能量小於障壁位能，仍有一定的機率可以穿過障壁，此效應就稱為量子穿隧效應(Quantum Tunneling Effect)。

STM 是電子利用量子穿隧效應原理得到的訊號來描繪出樣品表面的地貌，既然電子是傳遞載子而形成的穿隧電流，那麼針尖與樣品表面勢必要是導體或是半導體才能有穿隧電流產生。當針尖與樣品表面的距離靠近到幾個奈米尺度以下，此時中間隔著真空層，可以視此真空層為位能障壁(potential energy)，而針尖與樣品表面皆為導體或半導體，所以對電子來說是能量較低的位置，如圖 2-1(a)，當兩端未施加任何偏壓時，針尖的費米能階  $E_{FT}$  與樣品表面的費米能階  $E_{FS}$  一樣高，所以不會有任何電子能從針尖穿隧過去樣品表面。但是對樣品施加偏壓  $V_s$ ，此

時針尖的費米能階會比樣品表面上的費米能階高，電子就能從針尖穿隧到樣品表面。

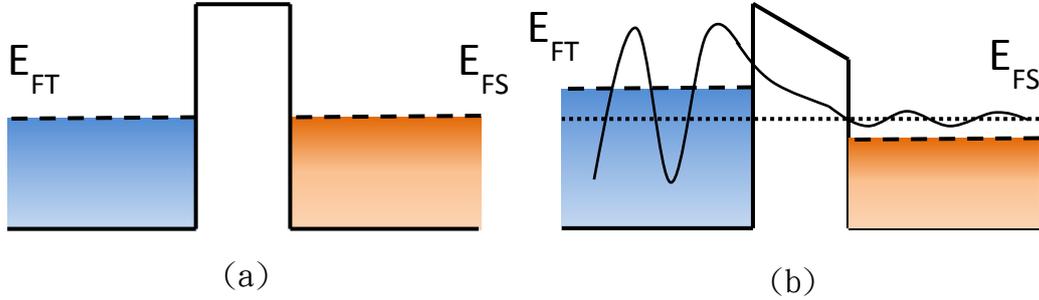


圖 2.1 (a)未加樣品偏壓電子能態(sample bias)。(b)加上樣品偏壓電子能態。

當質量為  $m$ ，能量為  $E$  的電子要穿隧過針尖與樣品表面之間的距離  $\Delta Z$ ，位能是  $U(z)$  時，根據一維不隨時變的薛丁格波動方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \psi(z) + U(z)\psi(z) = E\psi(z) \quad (2.1)$$

由邊界條件(boundary condition)可以將三個區域的波動方程式寫成

$$\psi_{\text{tip}}(z) = e^{ikz} + Ae^{-ikz} \quad , \quad (2.2)$$

$$\psi_{\text{barrier}}(z) = Be^{Kz} + Ce^{-Kz} \quad , \quad (2.3)$$

$$\psi_{\text{sample}}(z) = De^{ikz} \quad , \quad (2.4)$$

電子穿隧機率為

$$T = DD^* = \left[ 1 + \frac{\sinh^2(K\Delta Z)}{4\frac{E}{U}(1-\frac{E}{U})} \right]^{-1} \cong 16\frac{E}{U} \left(1 - \frac{E}{U}\right) e^{-2K\Delta Z} \quad , \quad (2.5)$$

其中入射與透射波的波向量為  $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ ，而位能障內部的波向量  $K = \frac{\sqrt{2m(E-U)}}{\hbar}$ ，

$\Delta Z$  為位能障的寬度。此時穿隧過去的電子所形成的電流就稱為穿隧電流(tunneling current)，其值為

$$I \propto e^{-2K\Delta Z} \quad , \quad (2.6)$$

由(2.6)式得知，穿隧電流的大小會隨著針尖與樣品表面之間的距離而成指數遞減，故  $Z$  軸有很好的解析度，可以達到  $0.1 \text{ \AA}$ ，然而  $X$ 、 $Y$  軸解析度會與針尖大小有關係，一般為  $1\sim 2 \text{ \AA}$ 。

## 2-1-2 STM 運作模式

掃描穿隧顯微鏡就是利用來回掃描，同時偵測穿隧電流的大小方式來得到樣品的地貌，不過大致上可以分為三種模式來運作：(1)定高度模式(constant height mode)，(2)定電流模式(constant current mode)，(3)穿隧電流能譜模式(current-image tunneling spectroscopy mode, CITS)。

### (1) 定高度模式

當 STM 開啟此模式時，如圖 2-2(a)，回饋機制(feedback)將會關閉，導致 Z 軸方向不再伸縮，只在固定的高度 X、Y 方向來回的掃描。若此時地貌有高低起伏變化，那麼探針偵測到的穿隧電流也會隨著地貌變化，藉由此變化來呈像。由於關閉回饋機制的關係，所以掃描速度較快，但是若遇到表面起伏較大的樣品，可能對導致針尖或樣品的損毀。故此掃描方式較適合小範圍與較平整的樣品。

### (2) 定電流模式

此模式是固定穿隧電流以及偏壓的大小，使得針尖與樣品表面之間的距離為一定值，如圖 2-2(b)所示。由穿隧電流與探針樣品之距離關係(2.6)式可以得知， $\Delta Z$  與  $I$  是呈指數遞減，所以穿隧電流對間距非常的敏感，再利用回饋機制，設定固定偏壓與穿隧電流，即使樣品表面起伏較大，針尖與樣品仍會保持一定的高度做來回的掃描。此模式的優點為樣品表面起伏的標準較寬鬆，但也因回饋機制的關係導致掃描速度較慢，會有低頻雜訊的產生。

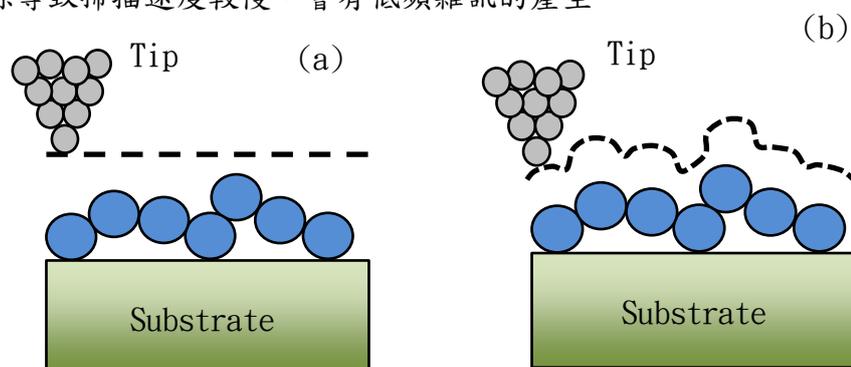


圖 2.2 (a)定高度模式。(b)定電流模式

### (3) 穿隧電流掃描能譜模式

此模式為定高度模式與定電流模式的結合。首先以定電流模式，讓探針在回饋機制系統下，探針與樣品間保持固定的高度，然後再某些固定的位置，切斷回饋機制，調控預定範圍內的偏壓變化，記錄在不同的偏壓下所偵測到的穿隧電流。再將某固定偏壓下的穿隧電流結合起來，即為二維電流密度分布圖。因回饋機制要不斷的開關，故此模式極為費時。

#### 2-1-3 影響 STM 解析度的因素

一般來說，會影響解析度有以下三種原因：偏壓與穿隧電流的調整、量測系統的避震功能、針尖的好壞。最難控制的就是探針的尖端處，因為在掃圖過程中或是給脈衝偏壓修針時，針尖都有可能起任何的變化，例如針尖些微形變或是氈黏到樣品表面上的粒子，這樣對偵測到的穿隧電流都有極大的影響，由此可知，針尖是決定 STM 解析度的一大關鍵。當針尖越是尖銳，能掃到樣品表面越真實的地貌。圖 2-3(a)、(b) 為針尖好壞差異對樣品表面解析度的影響。

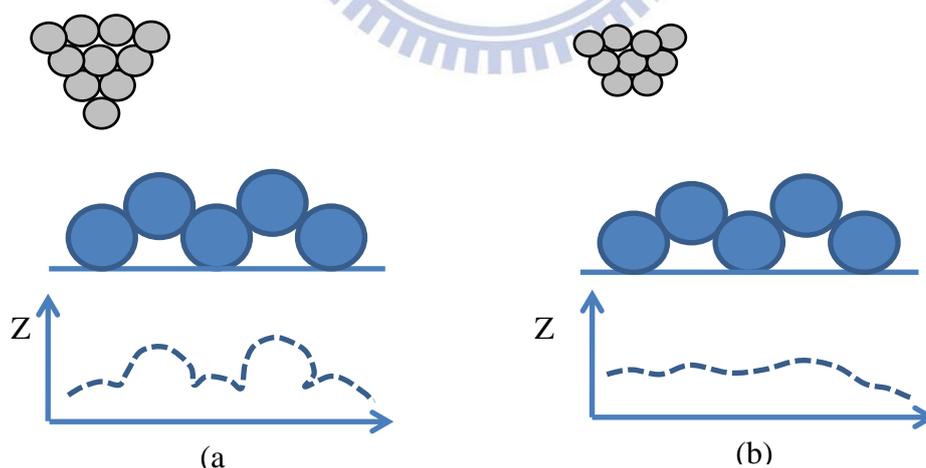


圖 2.3 (a)、(b) 為針尖好壞差異對樣品表面。

最常見的且可以觀察到針尖狀況不佳為最前端有兩個或多個尖端，也就是多針頭。此種針尖可以一如往常的得到清楚的影像，但是每個影像都會重複兩次甚至是更多次，會導致地貌的分辨率大幅下降。如圖 2.4，如果在掃圖中發現，每

一處的地貌右下角都跟著類似的形狀，我們就可以判定此根探針的尖端是擁有兩個或者是多個尖頭。那麼這種尖頭除了無法判別原地貌平面面積的大小抑或是高低，甚至還會影響到 IV 曲線，進而影響到能態密度的判斷。先用簡單的例子來說明情況，先假設我們的探針是雙針頭，如圖 2.4 所示，在量測電壓電流頻譜，因雙頭探針不會都在同樣高度，如果量測到凹洞的部分，有可能其中一支針頭進到我所設定的位置，但是此時另外一支探針，極有可能已經與表面接觸，而導致相同電壓下所對應的電流值超過機台極限，進而影響到了 IV 曲線的判斷。那假如掃到較高的位置，在邊界處有一支探針需要往在下一個平面前進而更接觸平面，此時另外一支探針真有可能已經與原本的台階接觸，導致地貌邊緣 IV 曲線電流過大的情形發生。所以為了避免這種情況發生，所以在掃圖過程中看到諸如此類的情況時，我們會停止掃描，開始給探針偏壓做修針的動作。

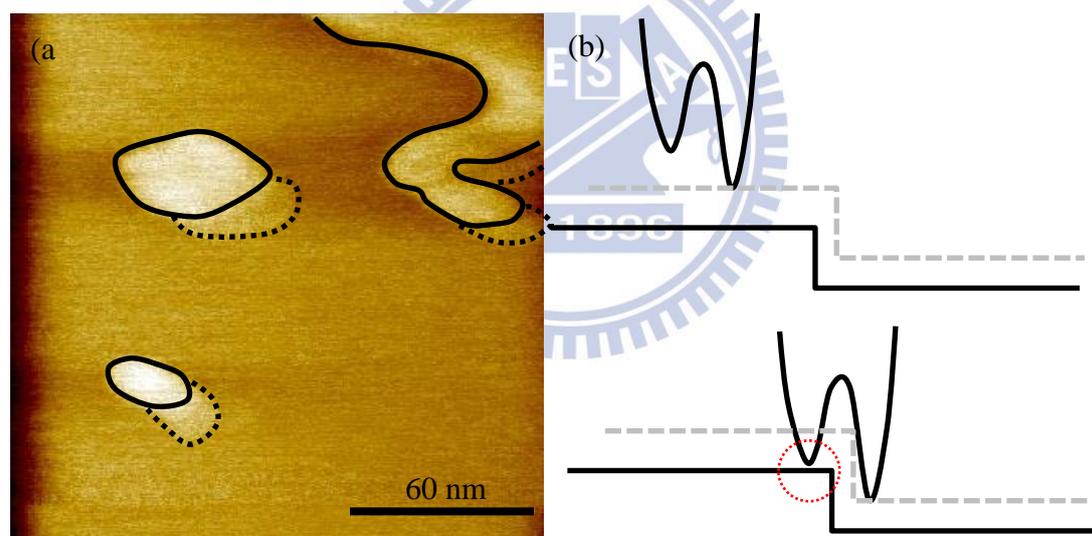


圖 2.4 (a)STM 探針多針頭所掃出的樣品表面影像。(b)多針頭量測穿隧能譜錯誤訊號。

一般來說先用電化學蝕刻出來的針尖，清潔度與其尖銳度都還不夠完全。所以會瞬間改變偏壓來修針。那修針步驟如圖 2.5 為：

1. 先將樣品電壓調高或是穿隧電流調低，使得探針稍微遠離樣品表面，因樣品表面會有氧化層的出現，為了避免距離太近而撞針，所以先將樣品與針尖的距離拉遠。

2. 因不確認針尖狀況好壞程度，所以逐步(狀況不佳，a 段逐步加高)地瞬間加高樣品偏壓。
3. 再將加高後的樣品偏壓，瞬間降到預設偏壓附近(b 段)，此步驟的作用為修飾探針外圍得形貌。壓差越大，所以給予修針的能量越大，能改變針的幅度越多。
4. 之後再會有個小壓差調回預設樣品偏壓(c 段)。此步驟壓差較小，作用為修飾針尖，使得針尖更是尖銳。
5. 若降回到預設壓後仍然無法得到清楚影像，則重複步驟 2~4，直到可以掃到清楚影像為止。

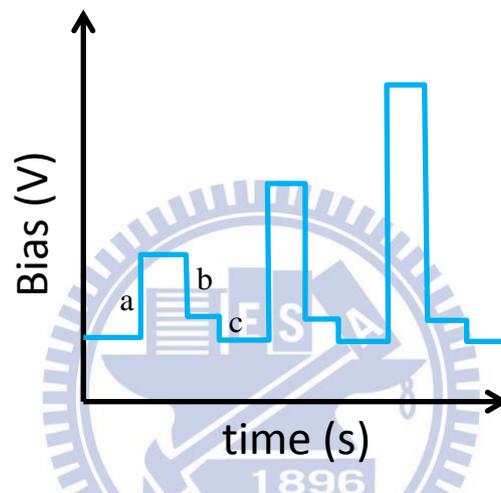


圖 2.5 修針偏壓示意圖

## 2-2 掃描穿隧能譜(scanning tunneling spectroscopy, STS)

由 2-1-2 假設的方形位能障來闡述 STM 的原理太過簡易，與真實的情況有一些差異，在學術上常用 1960 年由 J. Bardeen[2]提出的理論，對穿隧位能障系統做適度的簡化。將圖 2-6(a)分成 2-6(b)與 2-6(c)兩個子系統，(b)與(c)可由非時變薛丁格波動方程式求得電子態(electric state)。

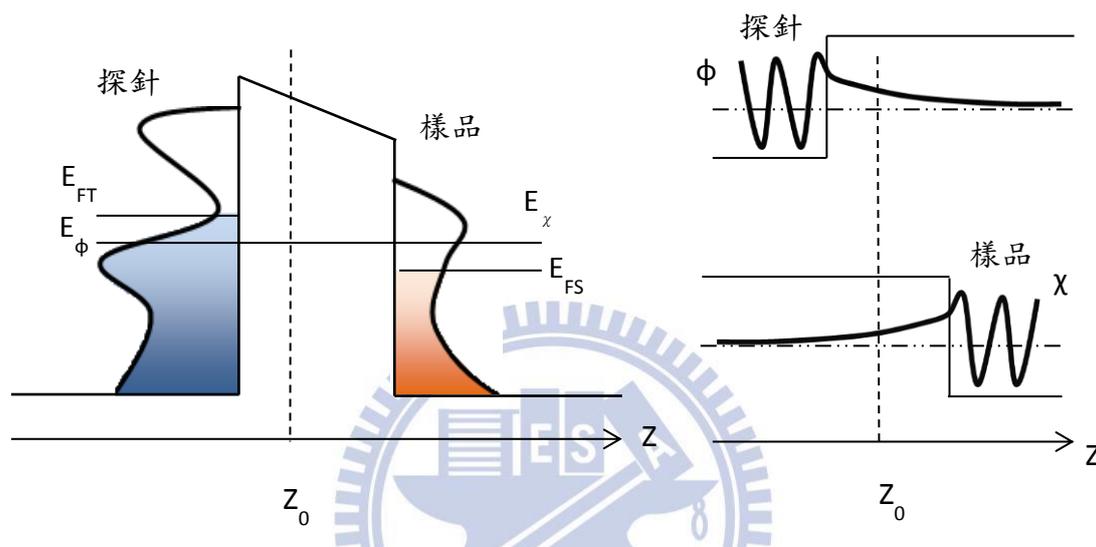


圖 2. 6 (a)Bardeen 解釋穿隧效應的模型，分別(b)和(c)兩個子系統做簡化。

理論裡指出，穿隧電流是由位能障內的探針波函數與樣品波函數疊加而成，故

$$I \propto \int_{-\infty}^{\infty} [f(E_{FT} - eV + \epsilon) - f(E_{FS} + \epsilon)] \rho_T(E_{FT} - eV + \epsilon) \rho_S(E_{FS} + \epsilon) d\epsilon, \quad (2.7)$$

其中  $f(E) = \{1 + \exp[(E - E_F)/k_B T]\}^{-1}$  是費米分布函數(Fermi distribution)， $E_{FT}$  為探針上的費米能量，而  $E_{FS}$  為樣品表面的費米能量， $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$  為波茲曼常數(Boltzmann constant)。當系統施加一偏壓在樣品上時， $E_{FT} = E_{FS} + eV$ ，沒加偏壓時探針與樣品表面的費米能量會相同，不會有穿隧電流產生。 $\rho_s$  以及  $\rho_T$  為樣品與探針上的能態密度(density of state)。費米分布函數在低溫時又可被近似為階梯函數(unit step function)，此時穿隧電流為

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_T(E_{FT} - eV + \epsilon) \rho_S(E_{FS} + \epsilon) d\epsilon, \quad (2.8)$$

由上式可知，由探針與樣品表面費米能量附近能態密度去決定穿隧電流。

如果想獲得樣品表面的能態密度，那麼探針上的能態密度勢必要一定值或具有自由電子的金屬針尖。若假設探針能態密度唯一定值，那麼

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_S(E_{FS} + \varepsilon) d\varepsilon \quad , \quad (2.9)$$

由上式可以推得

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_S(E_{FS} + \varepsilon) \quad , \quad (2.10)$$

由(2.10)式得知，穿隧電流除了能得知樣品表面特定區域的地貌之外，還能利用掃描穿隧能譜得到特定區域的能態密度。

## 2-3 實驗理論

有關於針尖能移動樣品表面顆粒的理論，已經有許多科學家提出了各種解釋，而且各種解釋都有各種實驗去佐證，以下介紹探針可以去影響表面顆粒的理論。

### 2-3-1 原子力鉛直移動

這種移動最早是被 IBM 研發部門的 D. M. Eigler 和 E. K. Schweizer 所發明。他們是利用了原子與原子之間的靜電力和凡德瓦力來移動樣品表面的粒子，進而將氙原子(Xe)排成 IBM 的影響著名[5]。首先，如圖 2.7，他們先將探針移至氙原子的上方，之後不斷的增加穿隧電流直到  $1 \times 10^{-8} \sim 6 \times 10^{-8}$  之間，此時探針會非常地靠近氙原子。當探針非常靠近原子之後，此時會有凡德瓦力去介於探針尖端以及氙原子間，探針尖端會去吸引氙原子。當穿隧電流達到足以將氙原子吸引時，水平移動探針，因為氙原子已經被探針吸引，顧會隨著探針一起移動。待移動到目的地之後，再將穿隧電流慢慢調小，此時探針會越來越遠，且吸引力會越來越弱，直到吸引力無法承受氙原子的重力時，氙原子就會落在想要的位置。

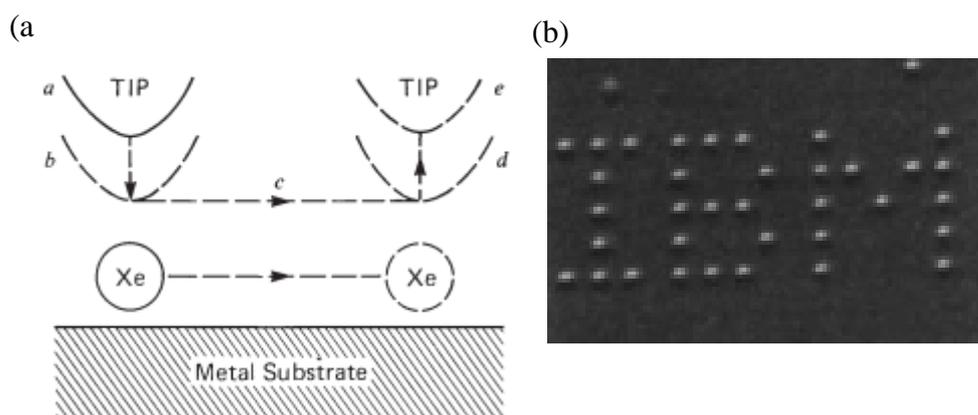


圖 2.7(a)為 Eigler 如何移動氙原子示意圖。(a)圖中移動步驟為 a~e。  
 (b)圖為將氙原子排成 IBM 影像圖。[5]

### 2-3-2 電場梯度誘發表面擴散效應(field gradient induced surface

### diffusion)

電場誘發表面擴散效應的功用不僅僅是使針尖的形狀更尖銳而已，而還能夠被用來移動樣品表面的原子，此項實驗已經被 Whitman[3]等人展示。

根據 Tsong[4]理論中得知，若表面的原子在未經探針電場極化前，原子擴散的方向是任意的，如圖 2.8(b)，原子未受電場極化在表面位能。但在探針與樣品之間建立不均勻電場極化後，原先的位能加上不均勻電場，表面位能曲線會逐漸彎曲如圖 2.8(c)，使得原子往中間移動。假設極化能為  $E_p(r) = -\mu \cdot \mathbf{F}(r) - 1/2 \alpha F^2(r)$ ，其中  $\mu$  為靜止偶極(static dipole)，而  $\alpha$  是極化率(polarizability)。在金屬導體中，最重要的項是  $F$  平方項，不論極化方向為何，原子會往電場方向最強的地方擴散。

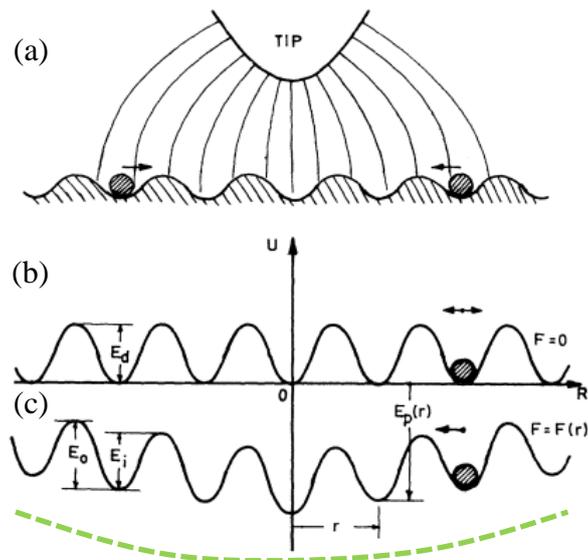


圖 2. 8 表面原子擴散及空間電力線分布圖。[4]

### 2-3-3 Ehrlich-Schwoebel 能障

當原子在平面上進行擴散時，因平面的原子會給予其上的原子一束縛能，故會有一表面位能存在，定義為  $E_{diff}$ 。而在單原子台階上的原子一樣會受到台階上的原子所束縛，所以一樣有一表面位能  $E_{diff}$  存在。但當台階上原子靠近台階旁邊時，他將會遇到一位能障，必須要有額外的能量，才能跨越此位能障擴散到下一層平面。而此位能障就稱為 Ehrlich-Schwoebel 能障[5]。如圖 2.9。

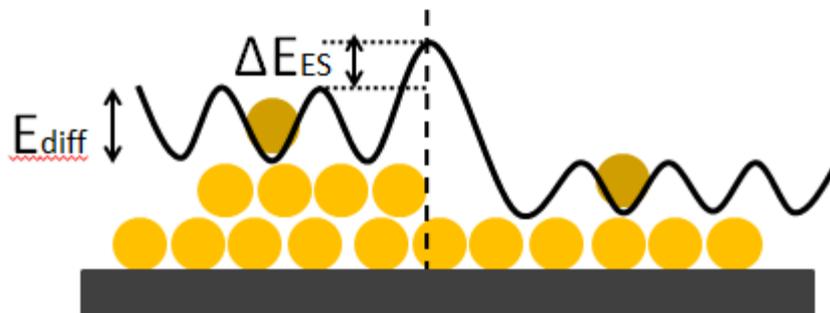


圖 2.9 Ehrlich-Schwoebel 能障示意圖

## 參考文獻

- [1] Binnig, Gerd, et al. *Physical Review Letters* 49.1 (1982) 57.
- [2] Bardeen, John. *Physical Review Letters* 6 (1961) 57.
- [3] Eigler, Donald M., and Erhard K. Schweizer. *Nature* 344 (1990) 542.
- [4] Tsong, Tien T. *Physical Review B* 44.24 (1991) 13703
- [5] Schwoebel, Richard L., and Edward J. Shipsey. *Journal Applied Physics* 37 (1966) 3682.



## 第三章 實驗介紹

本章節將要介紹我們儀器以及其內部結構。再介紹實驗各細節，舉凡如何製作探針、如何製備樣品以及實驗步驟及注意事項。

### 3-1 儀器介紹

實驗中所使用的量測儀器為德國 Omicron 公司製造的超高真空變溫掃描穿隧顯微鏡 (Ultra-High Vacuum Variable-Temperature Scanning Tunneling Microscope, UHV VT-STM)，如圖 3.1。此系統可以在液氮及超高真空( $10^{-9}\sim 10^{-12}$  mbar)環境下操作。本章節將詳細介紹 UHV VT-STM 以及注意事項。

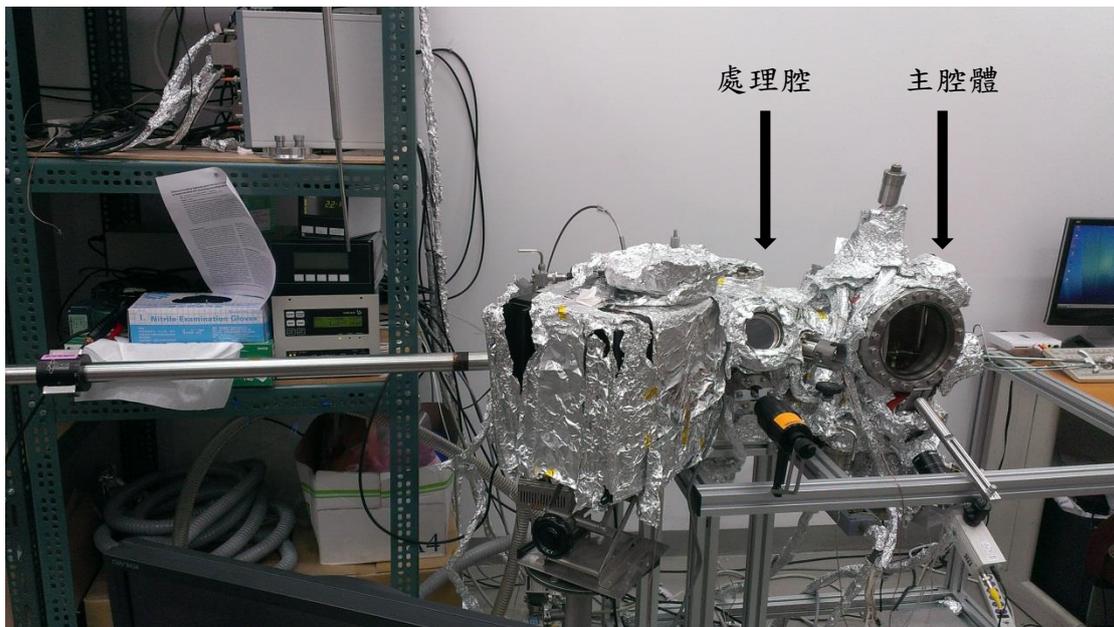


圖 3.1 Omicron 製造的 UHV VTSTM

一般 STM 是可以在大氣下運作，但是大氣中的水氣與氧氣甚至是汙染物，很容易就附著於樣品表面，有可能使樣品本來有序或平坦的表面受到破壞，且針尖也容易受到氧化，使針尖有鈍化的現象，所以在超高真空中會得到較真實且清楚的影像。有些樣品特性只有在低溫的時候才可以顯現出來，例如超導物質、磁性材料等等。亦可以在低溫中探討材料本身的物理性質、材料本身晶體結構、電性傳輸、磁阻、磁性。在低溫中也可以減少大氣中熱擾動的影響，可以有效的提升

掃圖的穩定性。圖 3.2 為掃描穿隧顯微鏡整體架構圖。

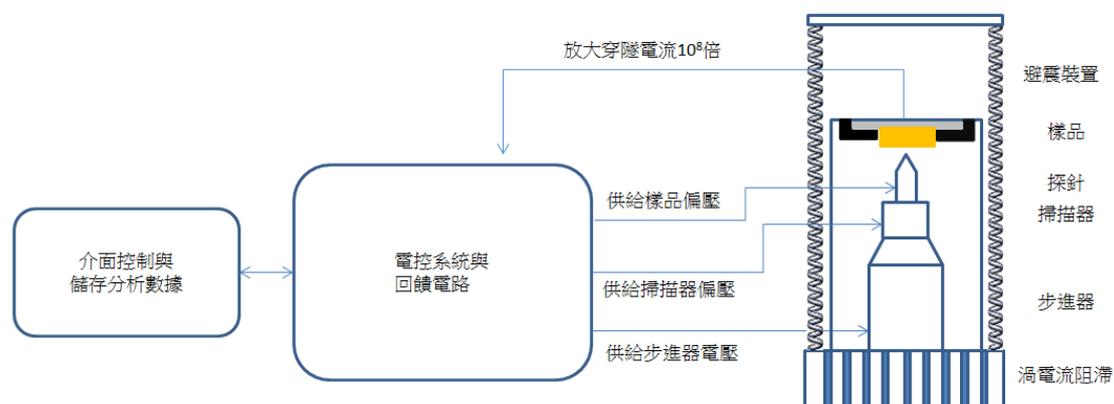


圖 3.2 STM 基本架構圖

### (1) 壓電管掃描器

在 STM 中，壓電管掃描器是最關鍵的原件，壓電材料為對此材料兩端加偏壓時，材料那部會受一微小電場的影響，使得材料本身改變一微小的形變量，我們便可由此方法調控施加的偏壓來達到壓電管伸長或收縮的特性，此效應稱為逆壓電效應。每伏特改變量為數奈米之間，所以用普通的電壓源就可以達到 0.1 奈米的精準度，如表 3-1。市面上幾乎所有的掃描器都是用此材料製作。目前最常見的掃描器是管狀式壓電管設計。將壓電陶瓷管切成四等分作為正負 XY 軸的電極，之後在其中之一一的壓電陶瓷管的軸向施加偏壓，而其對面的壓電陶瓷管施加一相反偏壓，那麼一邊會伸長，一邊則會收縮，如此一來就可以達到 X、Y 方向的掃描了。至於 Z 軸方向的調變，則是改變軸心方向兩端的電壓，即可以沿軸的方向伸縮。而陶瓷壓電管的末端有一弱磁鐵，此磁鐵為固定針座用。

壓電管掃描器規格	
XY 軸最大掃描範圍	10 $\mu\text{m}$ $\times$ 10 $\mu\text{m}$
Z 軸最大掃描範圍	1.5 $\mu\text{m}$
XY 軸靈敏度	18 nm/V
Z 軸靈敏度	10 nm/V

表 3.1 壓電管掃描器的掃描範圍以及靈敏度。[1]

## (2) 步進器

因為穿隧電流必須在原子尺度以下距離才會發生，而壓電材料的伸長量最多只有 1 微米左右，故我們需要一個更大幅度位移的步進器與掃描器結合，才能進針到穿隧距離。且步進器的頻率需要 1 KHz 以上，才不會過於浪費時間。步進器的驅動方式有齒輪式 (stepper motor)、尺蠖式 (inchworm)、慣性式 (inertial) 等，本實驗儀器所使用為慣性式。當對步進馬達施加一瞬間偏壓時，壓電材料會瞬間伸長使得掃描器克服壓電馬達表面的最大靜摩擦力，而產生慣性的向前滑動。之後再以較緩慢的速度將偏壓調回，因未克服之間的最大靜擦力，故掃描器不會產生慣性滑回原來的位址。此時雖然壓電材料與初始長度一樣，但是掃描器已經因為慣性而向前滑動了一小步。退一步反之亦然。

## (3) 前置放大器

由於自由電子是在原子尺度下產生穿隧效應，所以產生穿隧的電子即為少數，故擷取到的穿隧電流大約為數個 pA，但是為了要能送進電子電路進行處理，便會設計一個前置放大器，用來放大擷取穿隧電流的訊號，一般來說放大的倍率是  $10^8$  倍，且訊號線必須要有非常好的屏蔽，阻隔外界雜訊的干擾。也必須要靠近放大器，在訊號還沒衰減前便能將其放大。

#### (4) 控制系統

控制系統有分電子電路的部份以及電腦介面的部份，電子電路除了要連接來自電腦介面輸入的一些參數，電子電路也要控制儀器在掃圖過程中收到的訊號，調整掃描器 XY 軸的擺動以及 Z 軸快速的伸長與收縮，避免造成針尖以及樣品表面得損壞。之後再將擷取到的訊號處理放大後的穿隧電流，經過轉換成即時影像傳送到電腦介面。

#### (5) 探針

探針是否能收到樣品表面最真實的穿隧電流，是否能得到好的解析度，探針針尖的好壞佔非常重要的一環。一般 STM 常用的探針材質有鎢(W)、金(Au)、鈱鉑合金(PtIr)，並且利用電化學或機械拉扯的方式製作，之後再利用光學顯微鏡粗略的檢視探針的針尖是否完整。再將做好的探針塗上銀膠固定在特定的針座上。再將針座放在探針交換座上，利用傳輸棒送進超高真空的腔體內換針。

#### (6) 避震裝置

針尖以及樣品表面的距離在幾個原子尺度底下，所以一點些些微的外界震動就有可能導致針尖與樣品表面接觸而破壞，所以在 STM 中避震是非常重要的。故本儀器除了利用彈簧懸吊整個系統之外，還利用了渦電流阻尼系統(eddy current damping)來減少來回震盪。彈簧能有效隔絕 10Hz 以上的震動，再利用渦電流阻尼系統來降低環境中的振動干擾使得共振頻率降至 2~3Hz，至於更低頻率的震動唯有靠針尖以及樣品的牢固性來解決。

除彈簧將整個系統懸吊之外，其系統外圍會有一圈同間格排列的金屬片圍繞成一圈，其之間再放入等距的磁鐵。當 STM 震盪時，金屬片中的磁通量會改變，此時就會產生反向的感應磁場來減緩金屬片的震動，產生有效的阻尼效果使得系統快速的會到穩定狀態不再震盪。

#### (7) 真空裝置

此儀器前置的準備腔是利用較簡單的機械幫浦以及渦輪分子幫浦，而處理腔以及主腔體必須要隔絕震動，否則會無法掃描。所以再烘烤過後利用離子幫浦維

持在超高真空( $10^{-9}$ ~ $10^{-12}$  mbar)。

## 3-2 樣品製備

### 3-2-1 溶液

樣品溶液取自清華大學化學系黃哲勳教授。他們製備樣品的方法參考[2]。其製備方法是先將 50 ml 的乙二醇(Ethylene Glycol)與 0.036 mmol 的四氯金酸( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )放入燒杯中，再以 95°C 隔水加熱 20 分鐘後，再加入 0.1M 苯胺進行氧化還原反應並輕微攪拌。再加入苯胺時，混和的溶液顏色會快速的改變，且會持續發熱三小時。之後會發現有大量向砂粒的沉積物附著於燒杯內壁，可以在溶液倒掉後輕易取出。取出再將其放入乙醇中以超音波震盪將其分離過濾後，再以去乙醇、去離子水清洗數次洗掉原有的反應物。以此方法就能得到許多面積大、厚度薄的金平面。製備後的溶液。如圖 3.3

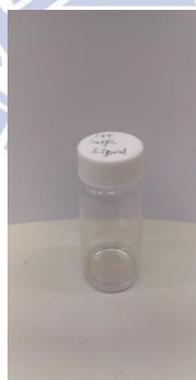


圖 3.3 製備後樣品溶液

### 3-2-2 樣品載台

為了要能利用機械手臂在超高真空中移動樣品，故樣品要有一個環狀能讓機械手臂夾取並且移動，如圖 3.4 所示。在烘烤過程或是在處理腔內部進行熱退火時，有些樣品加熱會高達 4~500°C，若樣品載台的材質為不鏽鋼、鋁、銅……

等，有可能藏在金屬內部一些不明氣體的飽和蒸汽壓會高於超高真空系統內部的壓力，使這些氣體被釋放到腔體中，這些氣體就有可能使超高真空系統被破壞，同時這些氣體也有可能破壞樣品表面或是針尖。所以在選擇樣品載台的材質時，應該要選擇低飽和蒸汽壓的金屬。例如本實驗室所使用樣品載台的金屬材質為鉬(Mo)，也有些實驗室會使用鉭(Ta)來當作樣品載台。加工後的樣品載台，通常表面會有一層氧化層，所以再放進超高真空腔體之前，應要先將基板泡入丙酮以超音波震盪機清潔 5 分鐘，之後再依序將基板放入甲醇(或乙醇)、去離子水中震洗 5 分鐘以達到清潔表面氧化層的目的。

### 3-2-3 基板

本實驗所用基板為高定向熱解石墨(Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG)如圖 3.4。因為 HOPG 是層狀排列且表面有非常平坦的石墨階梯，亦無極性，背景訊號只有碳分子，非常適合當作基板。但表面碳分子容易與大氣中的氧氣以及水分子發生化學反應，使表面生成一層氧化層，故要把金平面溶液滴在石墨表面前，必須要先以 3M 膠帶將表面氧化層撕掉，裸露出下一層新的石墨層，才不會使原本的氧化層存在樣品與基板之間，使得量測出錯誤的訊號。

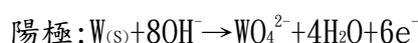


圖 3.4 STM 樣品載台及 HOPG 基板

### 3-3 探針製備

針尖的好壞是直接影響到 STM 解析度，若是針的最前端所存在的原子數目越

少，則地貌的解析度會很好，但是若是針尖的狀況不好的話，常常需要花很多的時間在修針(即瞬間加一偏壓，讓針尖的原子重新排列組成較好的結構，使 STM 解析度提高)。我們所使用的方法為電化學蝕刻法，其他還有物理拉剪、機械研磨、場蒸發、離子轟擊……等。我們所使用的溶液是 2M KOH 再加上適當的電壓，約 8~12V，對 0.3mm 的鎢線蝕刻[3]。電化學蝕刻法是利用在兩端電極加一直流偏壓，使得鎢線開始蝕刻，其反應式為，



此時只有在 KOH 液面以下的鎢線會開始被蝕刻，如圖 3.5 示意圖，蝕刻約為 12~15 分鐘，當液面的鎢線頸處細到無法承受液面下鎢線之重量時，液面下的鎢線會將其拉斷。所得到拉扯的針尖，曲率半徑皆可達到 100 nm 以下，如圖 3.6(b)所示。若溶液間有產生漏電使得無立刻切斷電源，會讓針尖繼續蝕刻，針尖就會開始變鈍。蝕刻後，表面會有殘留些許的 KOH，或是蝕刻後沒有完全剝落的鎢屑，所以我們會用加熱盤將去離子水加熱，溫度設定在 120~140°C 之間，將做好的鎢針插入其中輕微攪拌以去除殘留 KOH 及鎢屑。之後再利用光學顯微鏡觀察針外形是否平滑，且針尖是否完整。在蝕刻過程中，有幾個重要的參數會影響到針尖的曲率半徑。第一，溶液的濃度，濃度越低，會使得蝕刻速度很緩慢。第二，蝕刻時所使用的電壓，電壓不足會讓反應速率大幅下降。第三，液面下長度，應該使之保持與液面垂直，因液面的毛細現象，會對針的外型有所影響。且盡量不要讓陰極所產生的氫氣泡影響液面的起伏。第四，鎢線液面下的長短，直接影響了針尖的曲率半徑與針的長短。

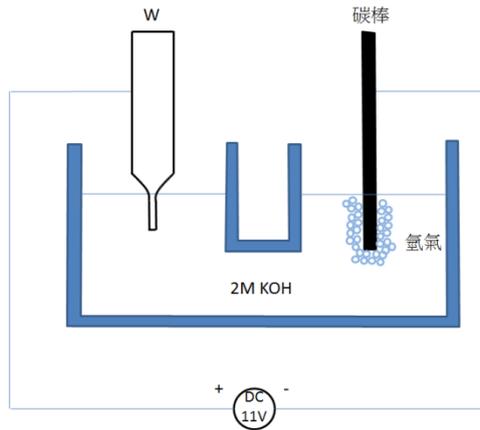


圖 3.5 做針裝置示意圖

若在 12~15 分鐘內，只能做一支鎢針，且品質還不一定能提高，會耗費很大人力與精力，才能得到一支品質好的鎢針。但若能利用電路板的控制取代人眼觀察，即當頸處斷掉時，電解溶液中的電流值會大幅下降。所以我們利用單位時間所改變的電流作依據請合作單位設計電路板，當單位時間內電流變化量大於所設定的參數時，就會立刻切斷電源。當電路板同時能接到多組做針單位且同時進行，能更加地有效率。所以我們去設計了一組六個做針單位的裝置，如圖 3.6(a) 所示。

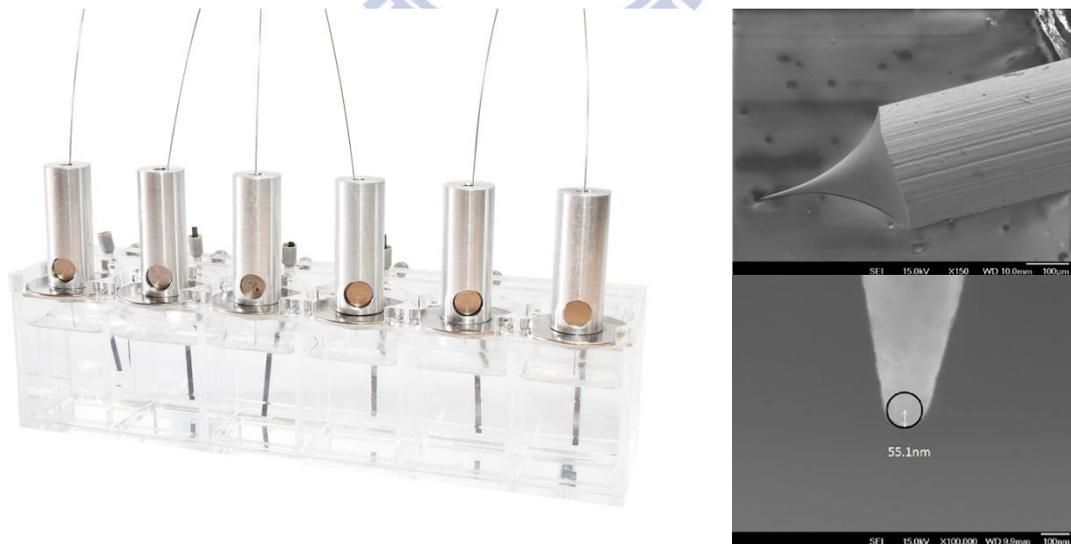


圖 3.6 (a)六組做針裝置。(b)針尖 SEM 影像。

就可以在短時間內製作出大量的鎢針，且不用耗費人力去觀察液面下被拉斷同時必須切斷電源的工作。

### 3-4 實驗步驟

1. 將溶液罐放入超音波震盪機中，先將溶液內的金平面震開，避免有過多的金平面聚集在一起。
2. 在石墨基板背後塗上銀膠，使其黏在樣品載台上，並以加熱盤加熱 130°C 烘烤約 30 分鐘，銀膠乾後可以導電。因 HOPG 表面放在大氣中很容易附著氧氣與水氣，故用 3M 膠帶將 HOPG 表面一層石墨撕掉，裸露出新的石墨表面。
3. 將震好的溶液，以乾淨的滴管在溶液中押放滴管上方的橡皮帽數次，以達到讓金平面可以平均分布在溶液中各處。在吸取 1~2 滴的量滴在新的石墨表面，總共大約滴下 5 滴溶液，樣品載台溫度約是 60°C。若溫度太高，溶液蒸發太快，讓石墨基板上的金平面樣品還沒隨著溶液的表面張力慢慢收縮而聚集就乾掉，使得金平面就會大範圍分布，在掃圖時較難使下針位置落在金平面上。
4. 之後拿去加溫爐管熱退火 150°C 持續 24 小時，目的在於去除溶液乾掉表面所殘留的有機層。
5. 熱退火後確定樣品載台與樣品表面可以互相導通後，就可以將其放入 UHV-VTSTM 中，將探針下在金平面上。調整掃圖參數，若是無法得到清楚的影像，則移動到石墨上確認針的好壞，石墨也無法得到清楚的影像，可以選擇更換探針或是加瞬間偏壓進行修針。若確定探針是可以正常運作的，則是移動到較少有機層的金平面上下針。但仍是無法得到清楚影像，則是拿到高溫爐管再進行熱退火，直到能得到清楚影響為止。
6. 得到清楚地貌後，我們可以利用 NIP(Nano-scale Image Processor) 影像分析出各個島嶼的大小以及確認是否為單原子層。也可以利用 SPIP(Scanning Probe Image Processor) 以及 Magic J 軟體進行分析估算島嶼改變的面積。若是想取得 I-V 曲線，電壓掃描範圍設定在 -1~1 V，擷取 CITS(Current-Image Tunneling Spectroscopy mode) 訊號，可以知道在 -1~1 V 間，某特定電壓下所量測到的電流值，以此分析金平面表面島嶼的特性。

## 參考文獻

[1] Omicron UHV-VTSTM manual

[2] Guo, Zhirui, et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 278 (2006) 33.

[3] Ibe, J. P., et al. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 8.4 (1990) 3570.



## 第四章 結果與討論

本章節最初先利用各種方法確認是否為金(111)平面，再討論大範圍金平面上的結構及其穿隧能譜有何不同。之後進行討論在各種穿隧電流及樣品偏壓下，探針對樣品表面上的層狀結構會造成何種影響，並分析各個顆粒掃圖過程中面積的變化。

### 4-1 樣品表面結構

首先，我們利用光學顯微鏡(Optical Microscopy, OM)、掃描式電子束顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)來確定我們溶液中的樣品在大尺度範圍下的形貌。如圖 4.1 OM 和 SEM 所示，樣品大致上可以分成三類，分別是三角形(triangle)、截角三角形(Truncated triangle)以及六邊形(hexagonal)。而背景有一些黑色細條紋為有機化合物所組成的雜質。

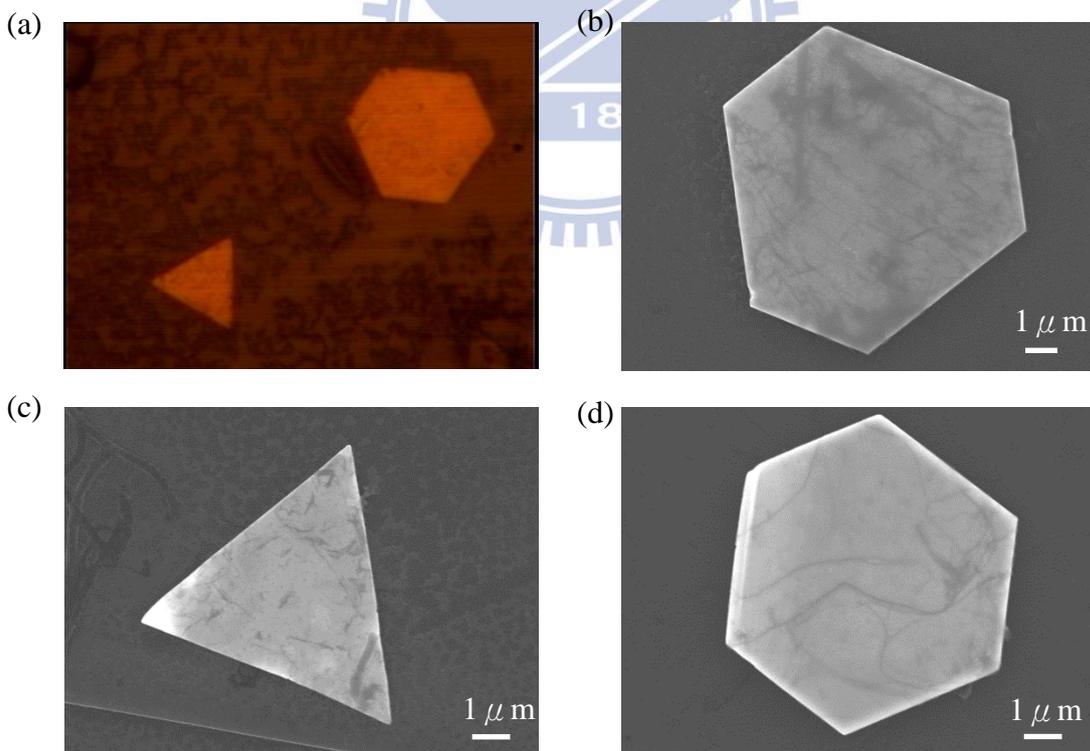


圖 4.1 (a)光學顯微鏡影像。(b)截角三角形 SEM 影像。(c)三角形 SEM 影像。

(d)六邊形 SEM 影像。

在 SEM 觀察地貌中，也利用了能量散射頻譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)來檢測樣品主要是由金(Au)組成，而剩下約四分之一的碳(C)成分為基板-高定向熱解石墨(Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG)的訊號。如 4.2 所示。

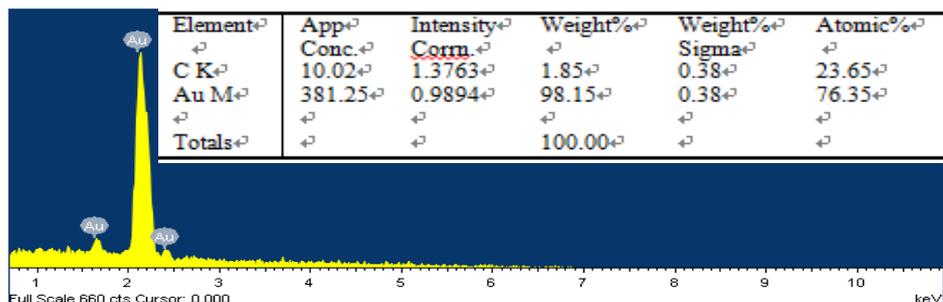


圖 4.2 能量散射頻譜分析儀訊號

再利用球面像差校正掃描穿透式電子顯微鏡(Cs-corrected Scanning Transmission Electron Microscopy, CS-TEM)確認其晶格結構。如圖 4.3 所示為利用 Cs-TEM 在金平面上的晶格結構及繞射圖。由圖中可以判斷出晶格面與晶格面的距離約為 0.24 nm，再以第二繞射點與第一繞射點之距離比輔佐判斷出電子束入射面為 $[011]$ ，故將 0.24 nm 乘上米勒指數(miller index)等於 415.69 pm，而金的晶格常數理論值為 407.82 pm[1]，故可以更加確定我們的樣品是由金組成。

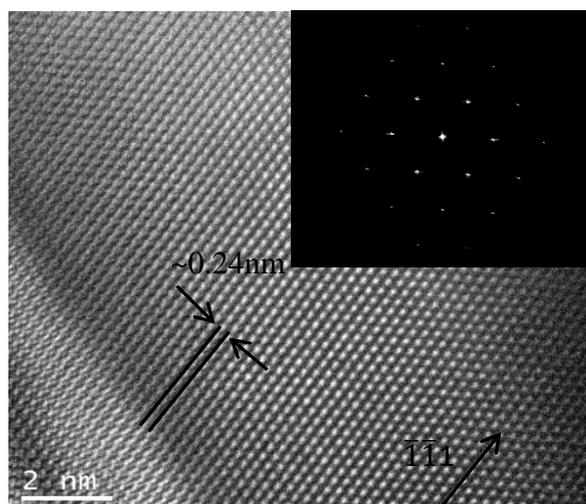


圖 4.3 金平面上 Cs-TEM 晶格及繞射圖。

在進行一系列的檢測之後，我們將樣品經由傳輸棒送至 UHV-STM 中掃描。但是在將樣品放到準備腔內前，必須將樣品拿到爐管中進行熱退火 150°C 持續 24 小時，作用為去除樣品表面的有機物，不然可能會因為探針與樣品之間有機層過厚，探針因收不到穿隧電流而持續進針直到針尖與樣品表面接觸。可以發現在大範圍尺度下的地貌，與利用燒結金球得到的金平面是相似的，如圖 4.4，皆有菱形且相互交叉的圖形出現，故可以判斷樣品此面為金(111)面。

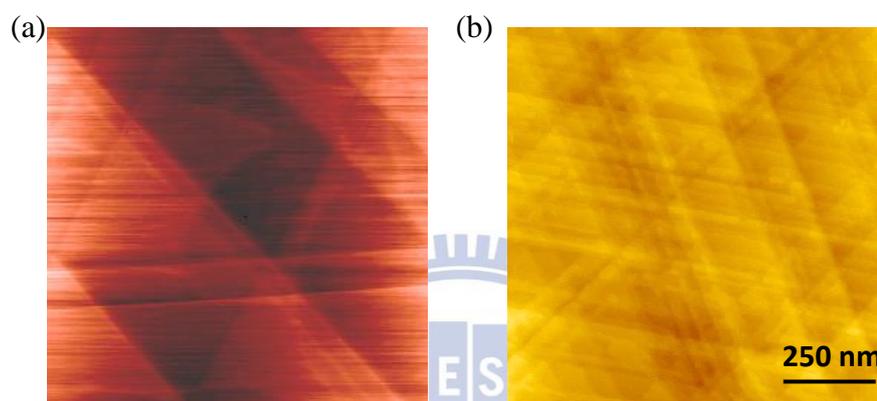


圖 4.4 (a)AFM 掃描燒結金球表面影像。(b)STM 掃描金平面影像。

## 4-2 相異結構金平面

當再縮小掃描範圍看內部細微結構時，燒結金球所得到的(111)平面只有單原子層的台階，但本樣品表面是由層狀金平台(Terrace)堆疊而成，每一層的厚度皆是一個原子，約為 0.3 nm，如圖 4.5。即使有相同其菱形交叉圖形上，但顯然跟金球燒結出的金(111)平面的結構不大相同。

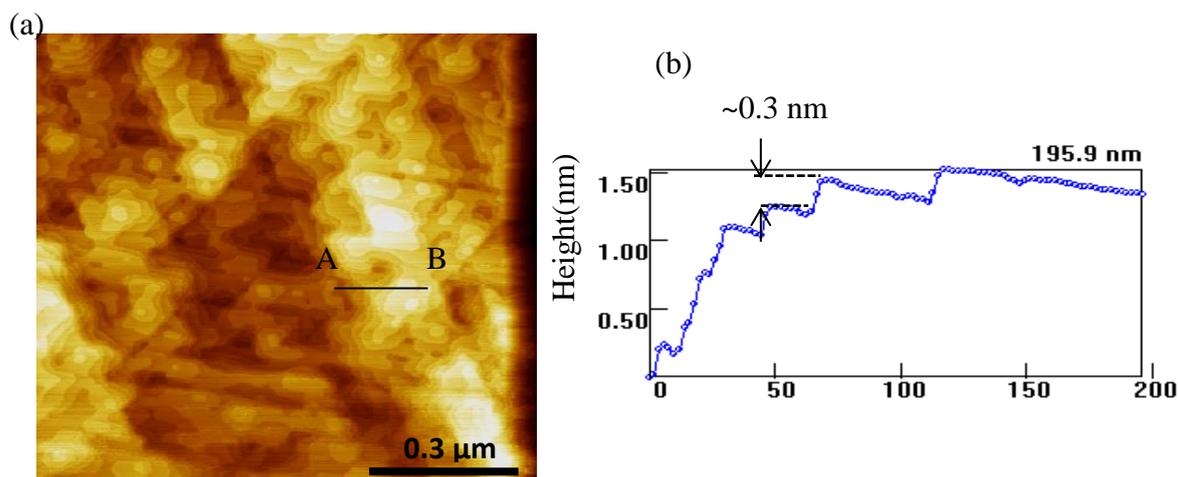


圖 4.5 (a)STM 金平面影像。(b)AB 線剖面高度圖

細微結構亦可見到金(111)平面有的重構(reconstruction)，且重構可以由地貌圖看出每兩尖峰中隔著較寬的低谷，尖峰處的原子排列方式面心結構(face center cube, fcc)，而在低谷處的原子排列方式為六角最密堆積(hexagonal close packed, hcp)[2]。若是以兩尖峰為一週期做計算，可以看出 AB 兩端包含約 3 個週期左右，平均一個週期約為 12 nm 左右，且其平均高度約為 30 pm。

如圖 4.6 所示。

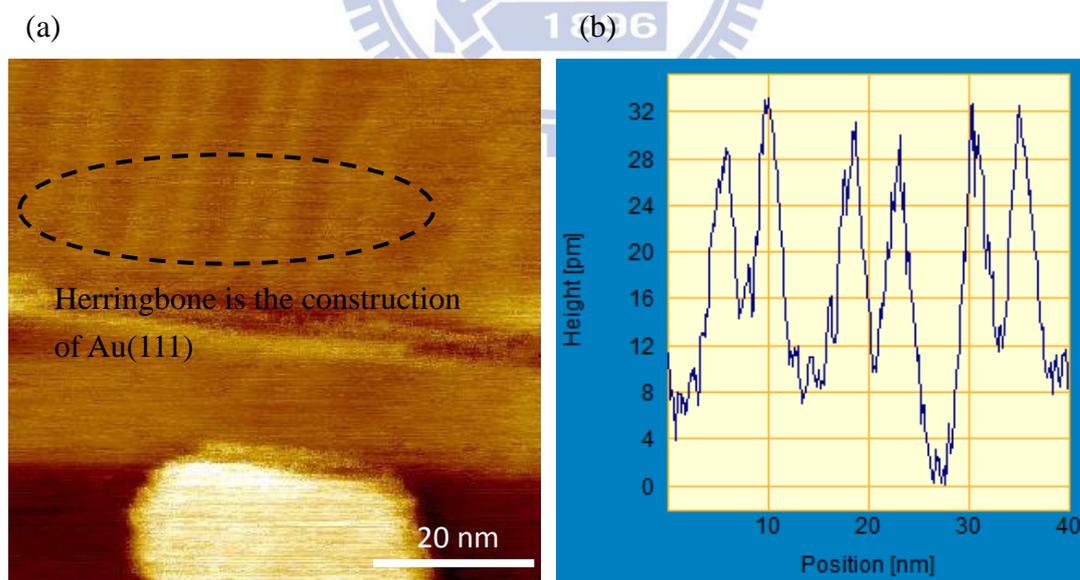


圖 4. 6 (a) 範圍  $67 \times 67 \text{ nm}^2$ ，樣品偏壓 0.6 V，穿隧電流 0.1 nA，  
(b)AB 段為地貌剖面圖。

在掃描影像之後，同時量測電壓電流曲線以及掃描穿隧能譜，如圖 4.7 所示。可

以觀察得偏壓在約-0.4 伏特的位置有一小高峰，這就是在乾淨的金(111)平面所  
 可以觀察到的表面態(surface state)，與 R. C. Jaklevic 團隊[3]所做出的結  
 果吻合 (b 圖中插圖)，所以可以再度驗證我們所量測的金平面為(111)平面。且  
 文中有提及在金(100)面時，不會有量測到表面態，且與其團隊所做的理論預測  
 相符合。

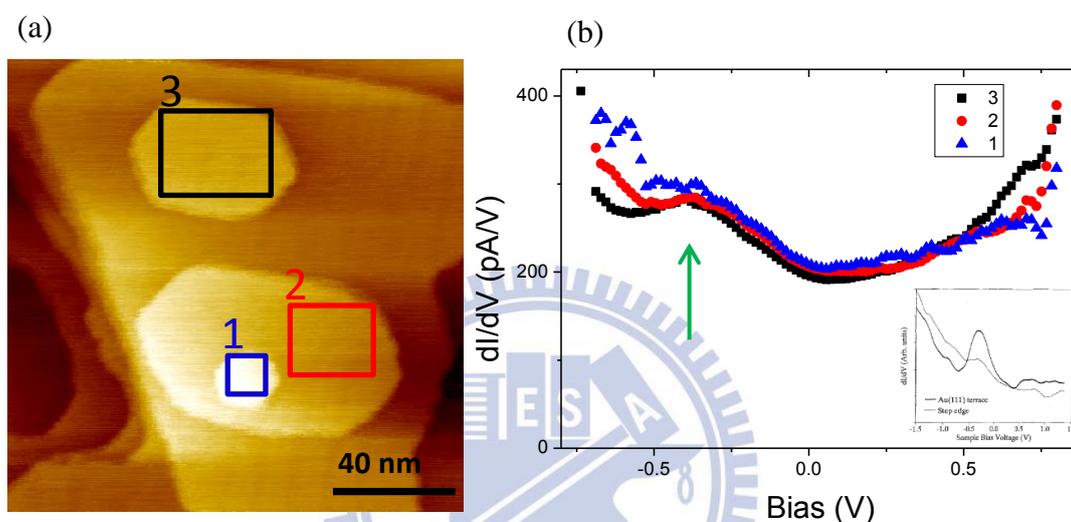


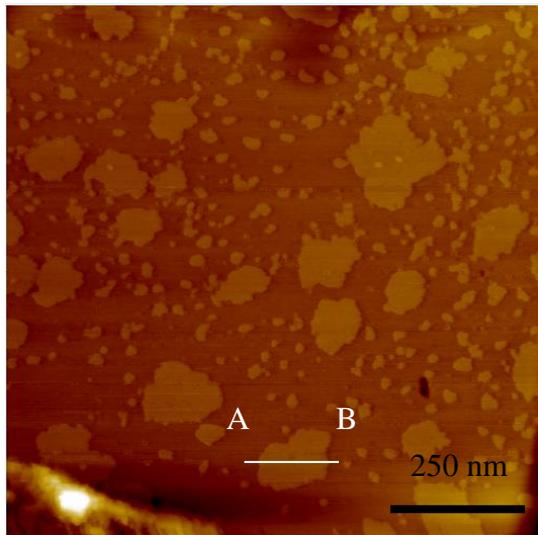
圖 4.7 (a)範圍  $130 \times 130 \text{ nm}^2$ ，樣品偏壓 0.55 V，穿隧電流 0.1 nA。

可以由圖(b)發現，約在-400 meV 有一明顯小波峰。

(b)圖中插圖為 R. C. Jaklevic 團隊所做出結果。

除了層狀堆疊型的金平面外，我們還有找到不是層狀堆疊的金平面，而是金  
 島嶼一塊一塊的分布，且每塊金島嶼皆為單原子層所組成，但是就無法看出金  
 (111)平面所擁有的菱形相互交錯的特殊圖形。如圖 4.8，

(a)



(b)

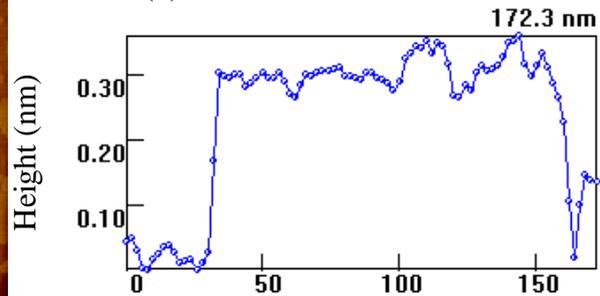
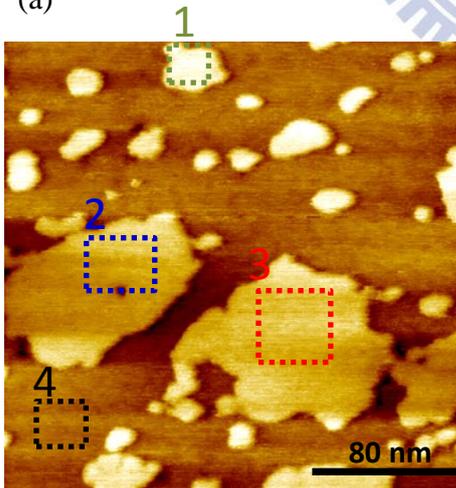


圖 4.8 範圍  $1000 \times 1000 \text{ nm}^2$ ，樣品偏壓 0.5 V，穿隧電流 0.3 nA。  
厚度約為一個原子層。

-400 meV 時，沒有所謂的表面態存在，如圖 4.9。所以我們猜測此種金島嶼平面的成分是由金組成，但其面的成長方向並非是金(111)平面[4]。

(a)



(b)

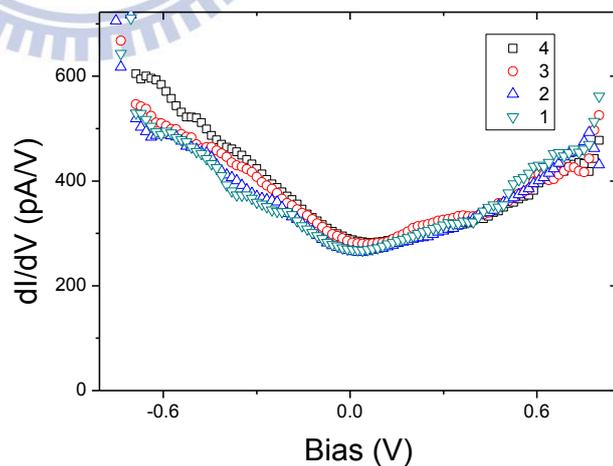


圖 4.9 範圍  $130 \times 130 \text{ nm}^2$ ，樣品偏壓 0.6 V，穿隧電流 0.16 nA；  
可以由圖 b 發現，在 -400 meV 沒有如金(111)平面的表面態。

將兩種不同的地貌所量測的穿隧能譜作歸一化之後，層狀堆疊結構(實心點)的歸一化穿隧能譜有更顯著的尖峰在  $\sim -400 \text{ meV}$ ，而在同一偏壓下，單層金島嶼結構

(空心點)卻沒有觀察到此現象。如圖 4.10。

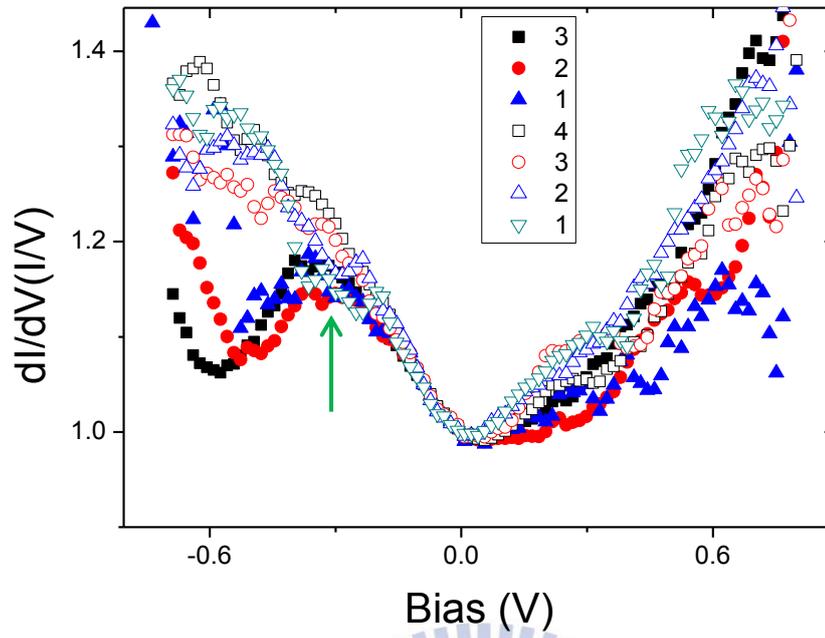


圖 4.10 兩種相異地貌歸一穿隧能譜比較圖



### 4-3 探針對樣品表面影響

當我們在小範圍掃描過程中，定性來看，每單位面積被掃描過的次數越多，表面移除金單原子層的速率會越快。如圖 4.11 所示，可以得知，當探針夠靠近表面時，可以明顯地觀察到表面單層原子不斷地被探針移走。

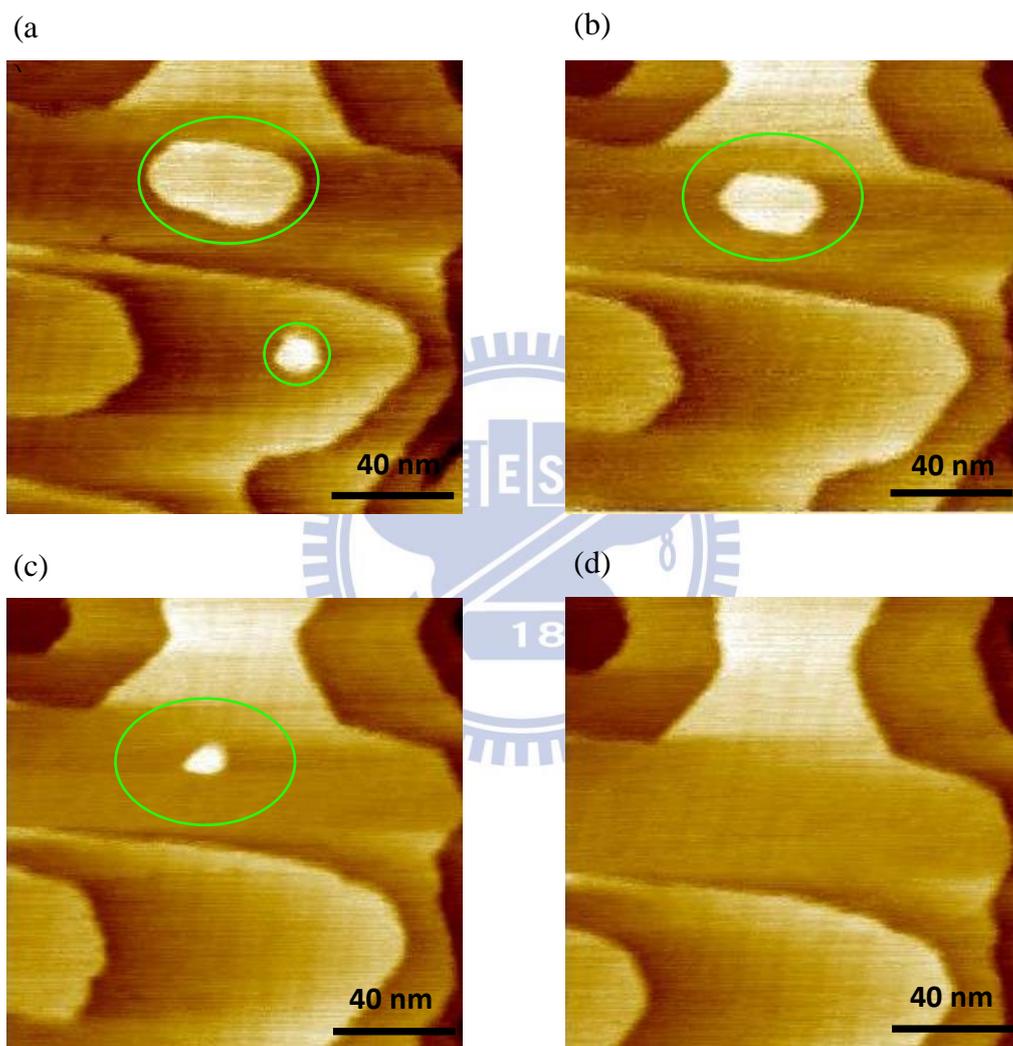


圖 4. 11 範圍  $130 \times 130 \text{ nm}^2$ ，樣品偏壓 0.55 V，穿隧電流 0.1 nA。  
表面單原子層的金平面不斷地被探針移走。

而如圖 4.12 所示，探針對單層金島嶼結構的影響並沒有如層狀堆疊結構如此劇烈。

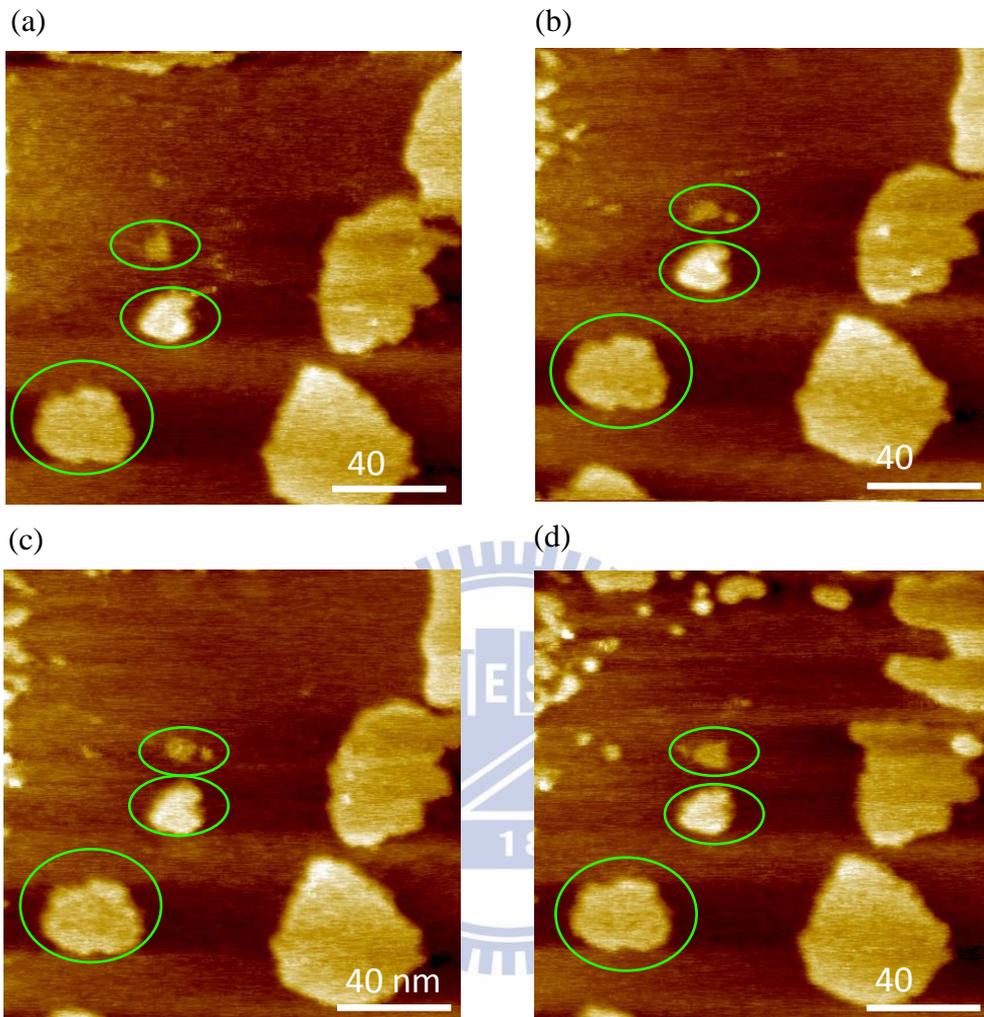
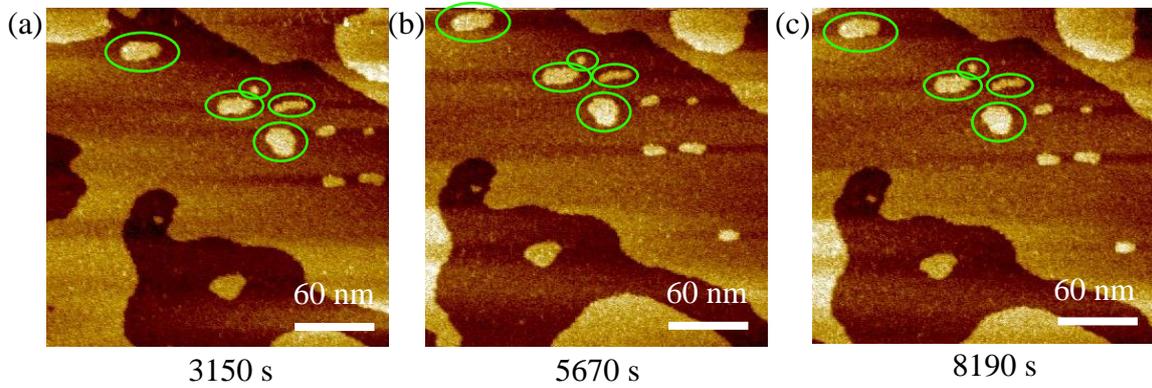


圖 4.12 範圍  $162 \times 162 \text{ nm}^2$ ，樣品偏壓  $0.7 \text{ V}$ ，穿隧電流  $0.15 \text{ nA}$ 。  
探針對樣品表面影響較小。

為了觀察金原子隨時間是如何變化，我們將設定了兩組參數，穿隧電流分別為  $0.1 \text{ nA}$  以及  $0.3 \text{ nA}$ ，在每組中分別去改變樣品偏壓  $1.5 \text{ V}$ 、 $1.0 \text{ V}$  以及  $0.1 \text{ V}$  去做觀察。圖 4.11 可以得知每單位面積探針經過的次數越多，金平面的原子就越容易被影響。所以我們固定掃描範圍在  $256 \times 256 \text{ nm}^2$  以及固定掃描速度  $400 \text{ nm/s}$ 。因為每組中掃描位置不一樣，所以我們利用每組中第一次掃描到的顆粒為基準，往後掃到的顆粒面積，都與第一次所掃到的顆粒面積做歸一化。如圖 4.13 所示，可以發現在  $0.1 \text{ nA}$  以及  $0.3 \text{ nA}$  兩組中樣品偏壓為  $1.5 \text{ V}$  時，因探針與樣

品表面距離較遠，針尖的區域電場較小，探針不會對樣品表面的顆粒有影響。

穿隧電流 0.1 nA，樣品偏壓 1.5 V



穿隧電流 0.3 nA，樣品偏壓 1.5 V

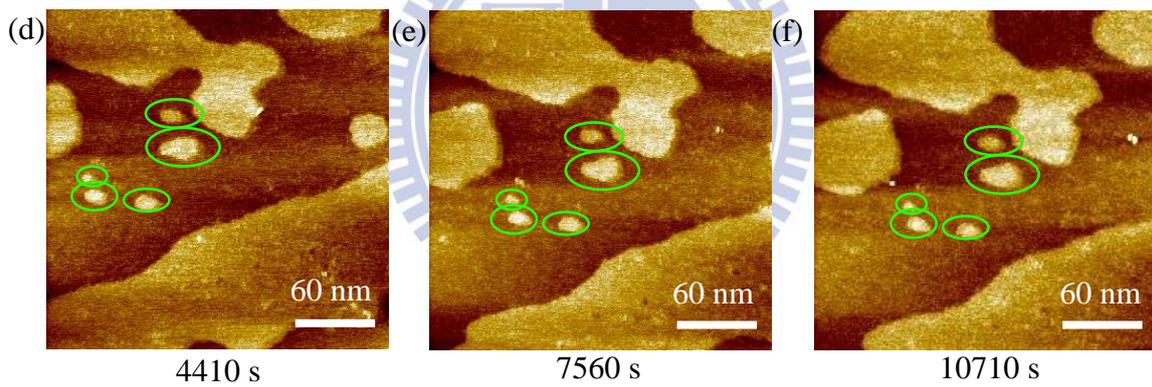
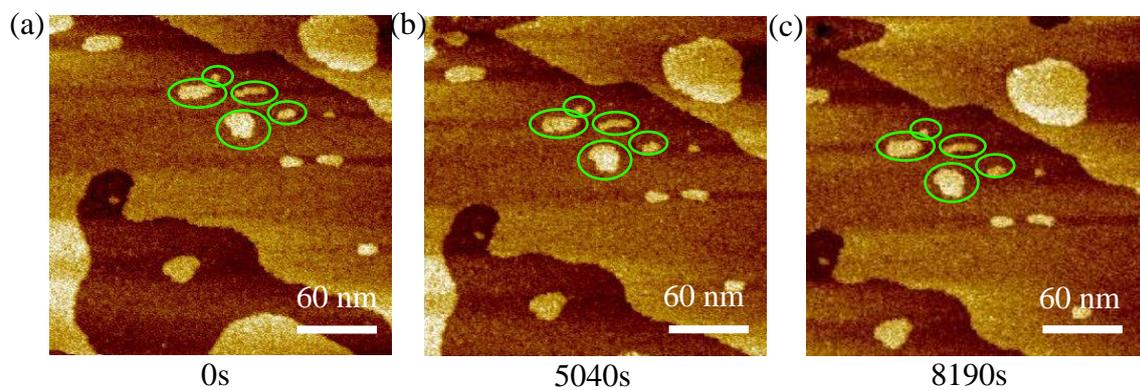


圖 4.13 STM 在樣品偏壓 1.5 V，不同穿隧電流下地貌影像。

但是當電壓降到 1.0 V 時，此時 0.1 nA 組仍然沒有甚麼變化，但是 0.3 nA 組面積已經有逐漸縮小的趨勢。如圖 4.14

穿隧電流 0.1 nA，樣品偏壓 1.0 V



穿隧電流 0.3 nA，樣品偏壓 1.0 V

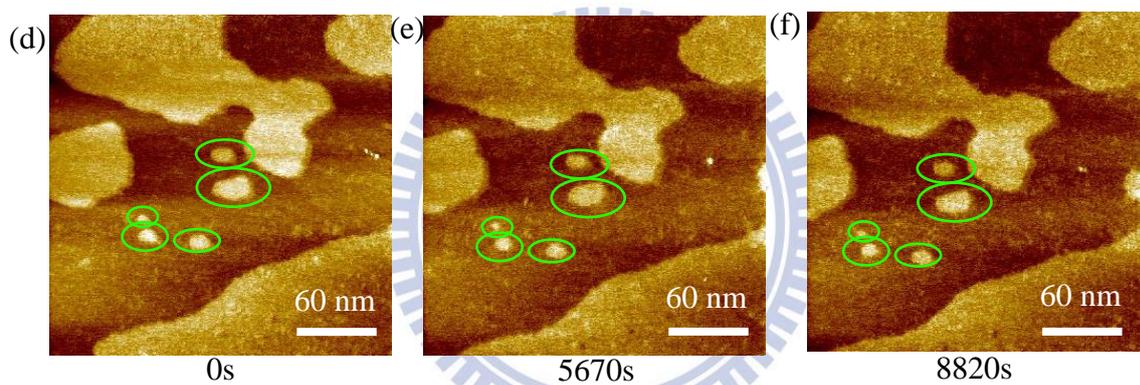


圖 4. 14 STM 在樣品偏壓 1.0 V，不同穿隧電流下地貌影像。

而穿隧電流 0.1 nA 組中的 0.1 V 皆因為探針尖端的區域電場離樣品表面非常接近而有非常劇烈的變化。如圖 4.15

穿隧電流 0.1 nA，樣品偏壓 0.1 V

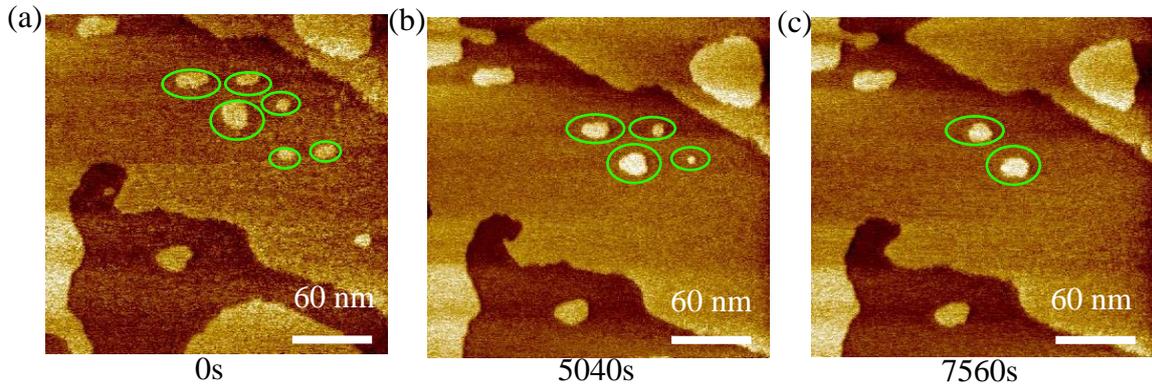


圖 4.15 STM 地貌影像，可看出樣品表面顆粒逐漸被移除。

在穿隧電流 0.3 nA 中，除了可以觀察到樣品表面金平面上的顆粒被移除之外，我們還可以觀察到有一些粒子不但沒有變小，反而是跟附近的金平面慢慢地結合成一個比原先稍微大一些金平面。如圖 4.16

穿隧電流 0.3 nA，樣品偏壓 0.1 V

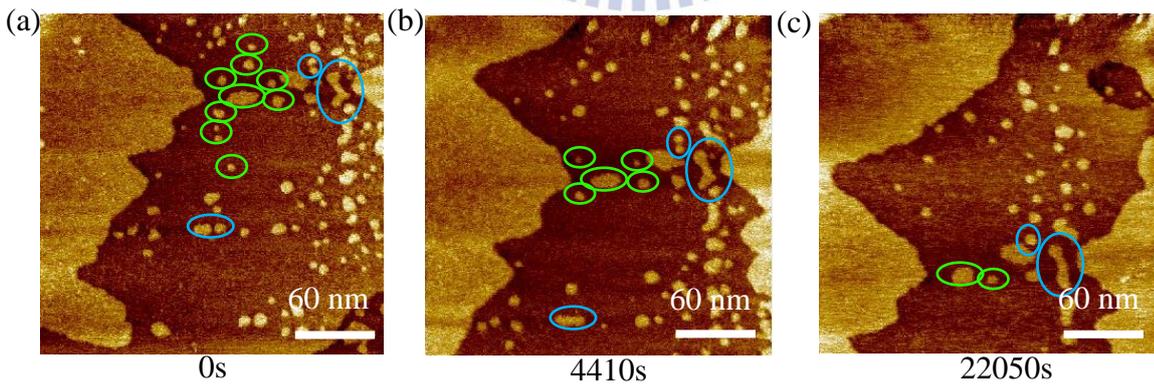


圖 4.16 STM 掃描影像，穿隧電流 0.1 nA，樣品偏壓 0.1 V；  
綠色圈為消失的顆粒，藍色圈為結合的顆粒。

## 4-4 分析與討論

我們將掃到顆粒的面積與每一組第一張所掃到的顆粒面積做歸一化，觀察各組顆粒面積隨時間的變化。如圖 4.17

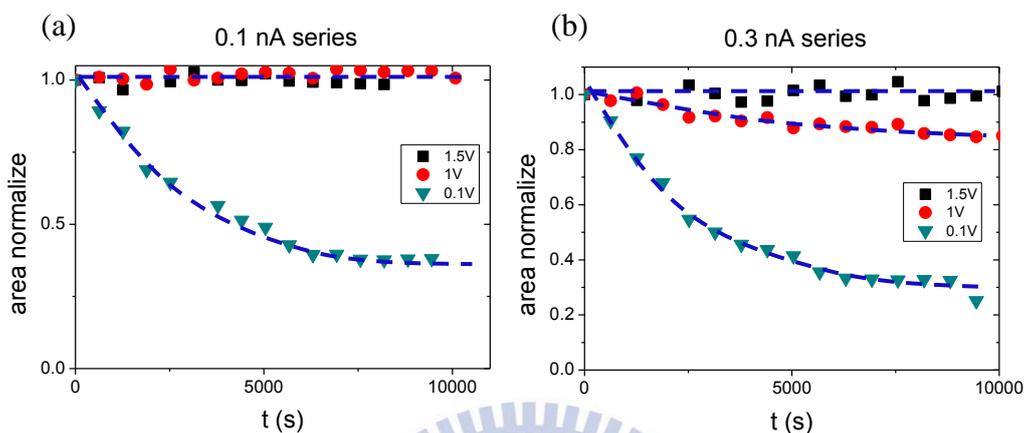


圖 4.17 0.1 nA 與 0.3 nA 系列面積隨時間變化圖

因為在 0.1 V 時，兩者皆有指數下降的趨勢，所以我們用衰減公式

$$y = y_0 + Ae^{-t/\tau}$$

去計算出掃圖要經過多久的時間，面積歸一化才會下降至  $e^{-1}$ 。0.1 nA 中的 1.5 V 以及 1 V 皆為水平線，代表著掃圖前後金平面的面積沒有變化。而 0.1 V 所擬合出來  $y=0.31+0.69e^{-t/3424.26}$ ，可得  $\tau$  為 3424.26 s。在 0.3 nA 中的 1.5 V 也是沒有甚麼變化。但是在 1.0 V 時，有面積逐漸縮小的趨勢，擬合出來  $y=0.81+0.19e^{-t/5971.55}$ ， $\tau$  為 5971.55 s。0.1 V 則是這一系列中變化最大的一組參數，擬合出來的結果為  $y=0.24+0.77e^{-t/3018.28}$ ， $\tau$  等於 3018.28 s。由於探針與樣品間的距離  $\Delta Z \propto \ln(V/I)$ ，所以我們將所量測得到的樣品偏壓除上穿隧電流取對數與  $\tau$  作圖，得到如圖 4.18 所示

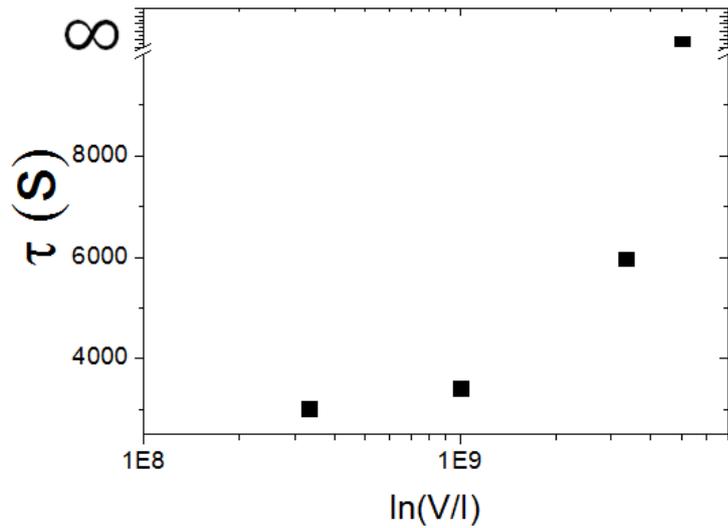


圖 4.18 探針距離與衰減係數作圖。

探針離表面越遠時，即  $\ln(V/I)$  值越大，歸一化後的面積要衰減  $e^{-1}$  所需要的時間就越長，這意味著對表面顆粒的影響力越小。基於質量守恆原理，金平面上的顆粒不可能會消失。分子在擴散過程中有分成三種，如圖 4.19，分別是在大平面上的島嶼擴散(①)、從島嶼上跳至下一層表面擴散，此現象為 Ehrlich-Schwoebel 所發現[5](②)以及島嶼邊與島嶼下平面的交換擴散(③)。

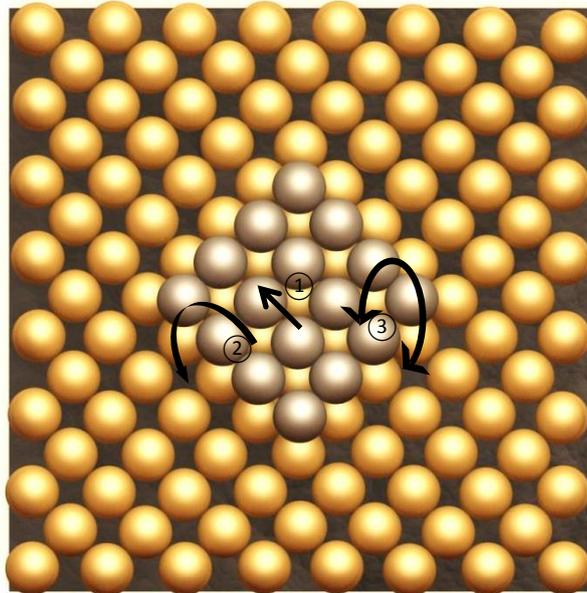


圖 4.19 金平面上原子擴散過程。

因為無法知道顆粒是如何移動，也沒有觀察到島嶼上有增加顆粒的現象，所以我們先暫時不考慮島嶼邊與島嶼下平面的交換擴散。我們只有觀察到顆粒面積會逐漸變小，而兩個顆粒會合而為一的方向似乎只發生在與掃描方向平行的位置。這點足以證明顆粒不見絕非是任意擴散，而是跟隨著探針的影響。且當探針越是靠近金屬表面，所產生的焦耳熱效應越大，而這些熱效應足以影響在表面上面積較小，鍵結較弱的顆粒，而使其被轉移到附近的金平面邊緣，且轉移方向與掃描方向平行。如圖 4.20 所示。

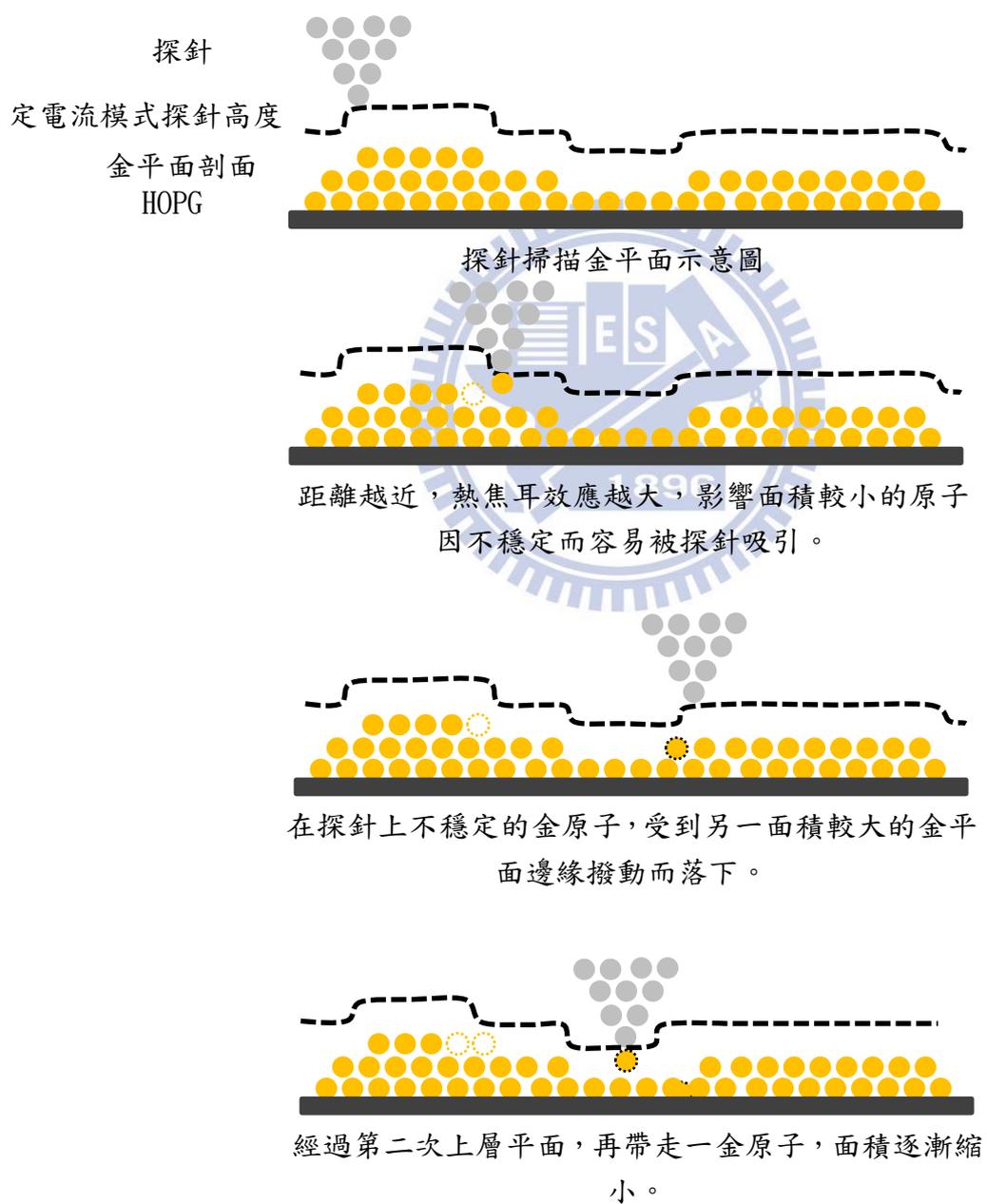
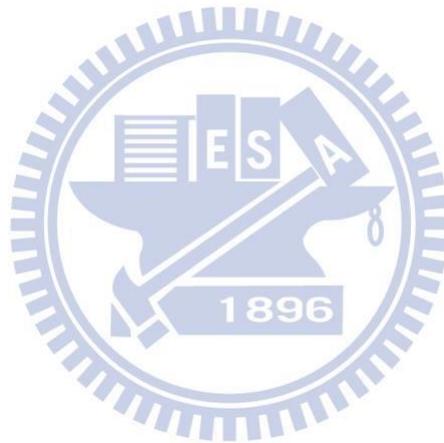


圖 4.20 探針轉移金原子示意圖。

## 參考文獻

- [1] Foiles, S. M., M. I. Baskes, and M. S. Daw. *Physical Review B* 33 (1986) 7983.
- [2] Barth, J. V., et al. *Physical Review B* 42.15 (1990) 9307.
- [3] Kaiser, W. J., and R. C. Jaklevic. *IBM journal of research and development* 30 (1986) 411.
- [4] Everson, M. P., et al. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 9.2 (1991) 3821.
- [5] Schwoebel, Richard L., and Edward J. Shipsey. *Journal Applied Physics* 37 (1966) 3682.



## 第五章 結論

四氯金酸加入乙二醇溶液中，利用苯胺進行氧化還原長成厚度 40~80 nm，邊長至 15  $\mu\text{m}$  的金平面[1]。利用掃描穿隧顯微鏡觀察到兩種不同的地貌。其一為單原子層狀堆疊成金(111)菱形交錯地貌的層狀堆疊結構，另一為單原子層所組成的單層金島嶼。

我們以掃描穿隧顯微鏡量測這兩種不同地貌的穿隧能譜曲線，量測範圍在 -1~1 V。在單原子層狀堆疊金(111)平面上，樣品偏壓為 -400 mV 時，會有一小尖峰，此與 R. C. Jaklevic 團隊對金(111)平面所做的量測與理論分析相同[2]。但在另一單原子層島嶼上卻在 -400 mV 處量測不到尖峰。證明了此兩種平面的組成是不同的。而在掃圖過程中發現當探針越是靠近樣品表面，則樣品表面的面積會快速縮小。所以我們設計的實驗為調整掃描穿隧顯微鏡中的樣品偏壓及穿隧電流，觀察針尖與樣品表面距離，觀察影響單原子層平面面積的變化程度。設定兩組穿隧電流，分別為 0.1 nA 與 0.3 nA，而每一組穿隧電流中設定樣品偏壓為 1.5 V、1 V、0.1 V。當樣品偏壓在 1.5 V 時，穿隧電流在 0.1 nA 與 0.3 nA，面積都沒有明顯的變化，但降低樣品偏壓到 1 V 後，0.3 nA 中的樣品表面的面積已經有逐漸縮小的趨勢，0.1 nA 中面積仍然沒有甚麼變化。接著在 0.1 V 時，0.1 nA 及 0.3 nA 皆能觀察到面積有指數衰減的趨勢。故我們利用  $y=y_0+Ae^{-t/\tau}$  做擬合，發現在探針越靠近，衰減到  $e^{-1}$  的速度就越快，即  $\tau$  會越小。

探針越靠近樣品表面，因為針尖產生的熱焦耳效應，以及根據 tsong 的理論[3]推導，針尖與樣品越近，探針尖端所產生的電場就會越強，原子會往強電場處聚集，所以造成平面金原子影響越劇烈。使得金原子與平面的鍵結力小於金原子會向強電場處擴散的力量，導致金原子被探針吸引而轉移離開原來的金平面。之後再掃圖中，又被下一層面積較大的平面邊緣所剝落。若掃圖時間夠久，較上

層平面的金原子會逐漸地被轉移到較底層的平面。

## 參考文獻

- [1] Guo, Zhirui, et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 278 (2006) 33.
- [2] Davis, L. C., et al. *Physical Review B* 43 (1991) 3821.
- [3] Tsong, Tien T. *Physical Review B* 44 (1991) 13703.

