

第二章 實驗儀器操作與原理

2.1 真空系統

所謂真空是指在一固定空間內的部分氣體被排出後，其內部氣體壓力小於一大氣壓時 (atm)，即稱為真空。而常使用的壓力單位以 torr、Pa、mbar等較為普遍，在本實驗中常用的壓力單位是 torr，而一大氣壓相當於 760 torr。依真空程度的不同可分為四各階段。(1)粗略真空，壓力範圍:760-1(Torr)。(2)中度真空，壓力範圍:1-10⁻³(Torr)。(3)高真空，壓力範圍:10⁻³-10⁻⁷ (Torr)。(4)超高真空，壓力範圍:10⁻⁷-10⁻¹⁰ (Torr)。操縱掃描穿隧顯微術 (STM) 來直接拍攝Si(100)-2×1 表面結構時，因樣品表面的Dangling bonds容易與空氣中的非實驗性原子、分子發生化學鍵結。因此，為能得到正確的實驗結果，其壓力在實驗進行中維持在超高真空 (Ultra-High Vacuum：UHV) 的環境為極重要的條件之一。

本實驗所使用到的真空腔系統，包含了一個主真空腔 (Main chamber)、一個乾式幫浦 (Dry 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) 以及氯氣瓶 (Cl₂)和鉀鈹材，如圖 2.1.1 所示。

抽真空程序：

A. 使用前級幫浦，將真空腔內部的氣壓由一大氣壓抽至粗略真空；前級幫浦有許多種類，有氣體動力式幫浦與機械式幫浦，其中機械式幫浦必須使用潤滑油來潤滑幫浦內部機械構造，但由於真空腔內部與外界大氣的壓力差所致，使得機械式幫浦的油蒸氣容易回流至主真空腔內部，因而造成污染，為了避免這類問題的發生，我們抽真空所選用的前級幫浦，通常是乾式幫浦 (Dry vacuum pump)。

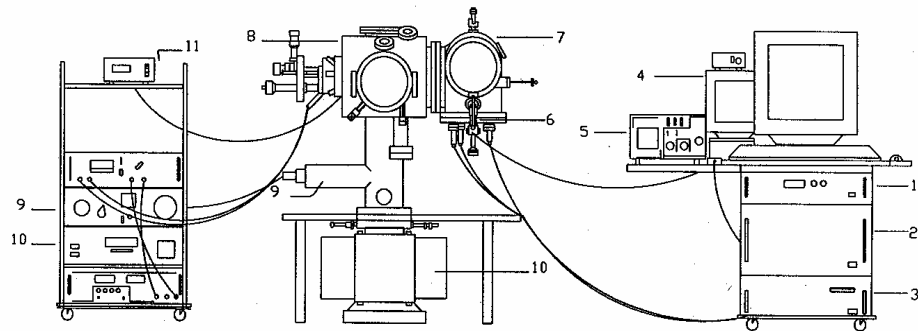


圖 2.1.1 本實驗真空系統 (1) STM 加熱控制器 (2) STM 單元控制器 (3) STM 電腦工作站 (4) CCD camera 顯示器 (5) 示波器 (6) CCD camera (7) STM chamber (8) Main chamber (9) 鈦昇華幫浦與鈦昇華幫浦控制器 (10) 離子幫浦與離子幫浦控制器 (11) 離子真空計[10]。

B. 啓動渦輪旋轉幫浦；真空系統開始粗抽時，當前級幫浦將真空腔內氣壓抽至 10^{-3} torr 以下，達到渦輪旋轉幫浦的工作範圍後，即可啓動渦輪旋轉幫浦，在渦輪旋轉幫浦抽氣約 4 小時至 6 小時後，真空腔內部氣壓即停留在 10^{-7} torr 附近不再下降。

C. 烘烤 (baking) 真空腔；爲了達到超高真空度，必須經由烘烤真空腔讓附著在主真空腔內壁的水氣及其它氣體，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，所以氣壓會上升很快，只須把烘烤溫度加至 60°C 至 70°C 附近即可。

D. 啓動離子幫浦；在 2 小時至 4 小時後啓動離子幫浦，幫助真空腔內部氣壓下降。之後就可以將主真空腔均勻的加熱到 100°C 至 120°C ，此時即可把渦輪旋轉幫浦關閉。將真空腔保持在此溫度下必須超過 24 小時，最後在記錄離子幫浦控制器的離子電流經過 8 小時不再大幅度改變後，即可停止烘烤，讓真空腔慢慢的冷卻 24 小時，同時並配合鈦昇華幫浦幫助氣壓下降，本實驗裝置，主真空腔系統內部氣壓約可降至 1×10^{-10} torr 或更低。

真空元件介紹：

- A.真空腔(vacuum chamber)：此超高真空系統的主腔體的材質為不銹鋼，其真空狀態的維持是先由機械幫浦粗抽約 10^{-3} (Torr)再由渦輪幫浦抽氣達 $10^{-7}\sim 10^{-8}$ (Torr) 還有離子幫浦，偶而使用鈦昇華幫浦，目前壓力最好可達 5×10^{-11} (Torr)。
- B.真空幫浦(vacuum pump)：將某特定空間內氣體分子數目減少而形成真空狀態的裝置，目前，本系統有機械幫浦、旋轉渦輪幫浦、離子幫浦及鈦昇華幫浦。
- a. 機械幫浦(mechanical pump)：工作範圍為 1 atm至 10^{-3} torr，原理為利用進氣→壓縮→隔絕→排氣的順序將氣體排出。一般機械幫浦在高真空系統中是扮演這粗抽的角色。
- b. 旋轉渦輪幫浦(turbine pump)：工作範圍為 10^{-2} torr至 10^{-9} torr，原理為利用高速旋轉之葉片將能量傳遞給氣體分子，使原本任意方向運動的氣體分子，得到一額外的速度分量而朝排氣口排出。
- c. 離子幫浦(ion pump)：工作範圍為 10^{-3} torr至 10^{-11} torr，此為儲氣式幫浦，主要是運用電場作用，將被離子化的氣體分子吸出真空腔室，再利用結拖材料與氣體分子化合存於幫浦中。(為增加離子幫浦的使用期限，其工作壓力最好小於 10^{-6} (Torr)，烘烤離子幫浦時溫度不要超過 220°C 避免把離子幫浦內的磁鐵被消磁。)
- d. 鈦昇華幫浦(titanium sublimation pump)：其主要工作範圍為 10^{-4} torr以下，其原理是利用電流將鈦絲加熱，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，而使得主真空腔內部的氣壓下降。
- C. 離子真空計(ion gauge)：利用加熱的燈絲產生電子，並經由電場的加速使電子撞擊氣體分子而造成氣體分子離子化，由氣體分子離子化之比率估算出剩餘氣體的數量，進而得到真空壓力的大小。

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

2.2.1 掃描穿隧顯微鏡及原理

在古典物理理論中，當電子的總能小於位能障壘能量時，電子即無法通過此位能障壘，如圖 2.2.1.1 所示[11]。

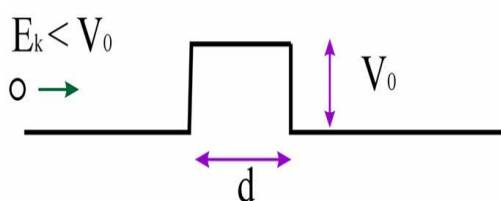


圖 2.2.1.1 古典理論

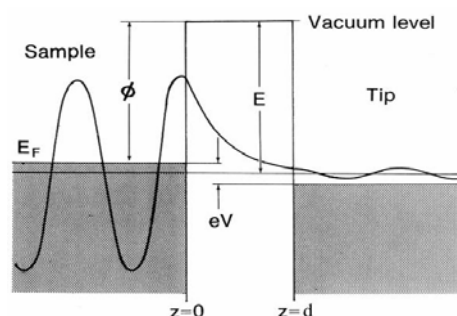


圖 2.2.1.2 量子理論

但在近代量子物理理論中，上述情況是可發生的，如圖 2.2.1.2 所示。在 STM 的穿隧效應是發生在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能障壘。

STM的基本架構就是用一金屬的探針接近一導體的樣品，其距離在數個 \AA (10^{-10}m) 並在樣品和探針尖加一偏壓 ($U \leq 4\text{V}$) 後，在探針和樣品間會有一微弱的電流產生 ($0.01\text{nA} \sim 50\text{nA}$)，而探針和樣品間微弱電流的大小和針尖與樣品間的距離相依，針尖和樣品間的距離越大則電流越小，距離越小電流越大，STM即利用此特性來獲得樣品表面高底起伏圖像。對一般金屬而言（功函數約 $4\text{-}5\text{eV}$ ），1 埃的間距差可導致穿隧電流 10 倍的增減。如圖 2.2.1.3 所示，Tunneling current (I_t)， $I_t \propto (V/d) \exp(-A\phi^{1/2}d)$ ， $A = 1.025 (\text{eV})^{-1/2} \text{\AA}^{-1}$ ， $I_t = 10 \text{ pA} \sim 10 \text{ nA}$ ， $V = 1 \text{ mV} \sim 3 \text{ V}$ ， d 減少 1\AA ， I_t 就會增加約 10 倍。因此，藉偵測穿隧電流，可很容易地得知兩電極間距的變化達 0.1 埃的程度。至於在水平方向的解析度，則受限於針尖的大小，一般約為 $1 \sim 2$ 埃（於是探針的重要性可想而知，探針的製作在 2.3.1 節有介紹）。

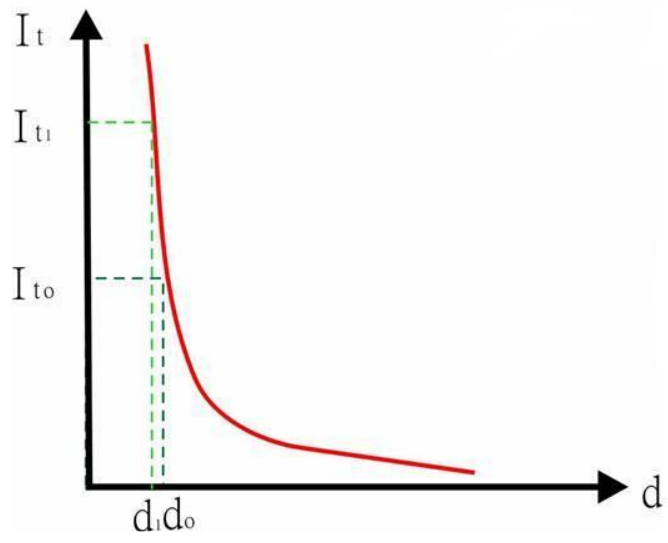


圖 2.2.1.3 位能障壘寬度與穿隧電流關係圖[11]



2.2.2 STM 細部結構和影像擷取

掃描穿隧顯微鏡的主要組成包括：掃描頭、探針、樣品台、步進器、避震裝置、電子及控制系統，如圖 2.2.2.1 所示。

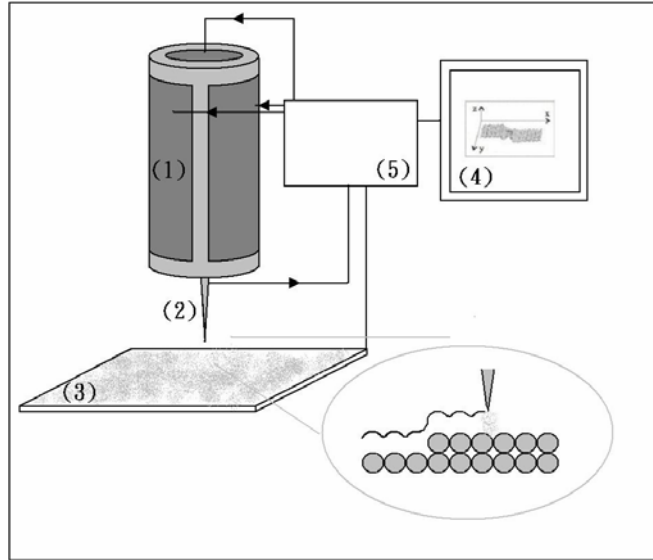


圖 2.2.2.1 STM 簡圖 (1)壓電管(掃描頭) (2)探針 (3)樣品和樣品台 (4)STM 影像(電腦) (5)回饋電路

(1) **掃描頭 (scanner)**：STM 能精準地控制探針的上下及左右掃描，應歸功於一種特殊材料——壓電陶瓷 (piezoelectric ceramic)，壓電陶瓷是一種會隨著電壓變化而改變長度 (或厚度) 的材質，它可用來建構 STM 的 scanner，分別控制 x、y、z 三個互相垂直的軸，而金屬針就位於 z 軸上。進行掃描時，施加電壓在 x、y 軸，可驅動金屬針在樣品表面連續來回掃描；同時施加電壓於 z 軸，使之隨著回饋電路，調整當穿隧電流高於設定值，z 軸後縮使穿隧電流減少；若低於設定值則伸長。壓電材料 (piezoelectric materials) 不僅結構堅硬，用普通電壓源即可提供小於 1 埃的精確度，所以幾乎所有的掃描頭均以此材料製成。經過這些年的發展，目前最普遍的模式是以壓電陶瓷管鍍上金屬，然後在外壁均分為四極做平行於樣品表面 (x 和 y 方向) 的掃描；內壁相對於外壁做探針及樣品間距 (z 方向) 的調變。掃描的範圍是由陶瓷管的長度、管壁的厚度、管徑及所加電壓的大小來決定，一般都可達幾個 μm 。掃描頭前端可接探針或樣品。

- (2) **探針 (tip)**: 一般都是用 0.38mm 的鎢 (W) 絲，以電化學的方法，在 KOH 或 NaOH 溶液中腐蝕，針尖的直徑大都在幾百個埃的範圍。具高解析度的探針常可在掃描過程中以瞬時強電場來促使針尖結構的改變而獲得。
- (3) **樣品台 (sample stage)**: 由於樣品經常更換，因此，樣品台的設計必須考慮到牢靠、方便及對樣品的包容性；另外，若是與其它系統結合，也需考慮其間的轉換機制。
- (4) **步進器 (stepper)**: 由於穿隧電流是在原子尺寸の間距下才能發生，欲將探針和樣品帶到這樣的距離必須具有步距約在 1000 埃的功能，並且步進頻率必須能夠調節到 1kHz，以免太耗時。依驅動的方式可分為齒輪式 (stepper motor)、尺蠖 (inchworm) 式及滑動 (slip-stick) 式等。
- (5) **避震裝置 (vibration isolation)**: 爲了維持穩定的電子穿隧間距，不同頻率的震動都必須儘量屏蔽。我們所使用的裝置爲磁浮避震。週全的設計可使系統的共振頻率降至 2-3Hz，已可屏蔽大部分的環境震動干擾。對於極低頻的震動，唯有靠探針及樣品間堅固的結構組合來克服。
- (6) **前置放大器 (pre-amplifier)**: 由於作爲回饋信號之穿隧電流很小 (約 1nA)，必須先將其放大。一個簡單的低雜訊操作型放大器 (operational amplifier) 加上精準電阻便能擔負這部分的工作。在此階段，對雜訊屏蔽的要求很高，儘量縮短信號線並以正確的接地保護，通常即可達到目的。
- (7) **電子及控制系統 (electronics and controller)**: 該部分含回饋電路及電腦介面。回饋電路的主要目的是以差分放大器 (differential amplifier) 來驅動接在掃描頭上之 z 軸電壓源，用來調節在掃描過程中的電子穿隧間距。電腦介面主要是以多個數位/類比 (D/A) 及類比/數位 (A/D) 轉換器，連通電腦以控制操作的流程。目前，因爲電腦功能的增強，控制系統有愈趨數位化的傾向，使儀器的操作更簡單，後續的影像儲存及處理更方便。
- (8) **電腦 (computer)**: 電腦的功能在執行控制、協調、運算、及即時顯像等；其後續之功能則在影像儲存、分析、及處理方面。

STM 擷取影像的工作模式可分為三中型態。(1) 定電流模式 (constant current mode)、(2) 定高度取像法 (constant height mode)、(3) 電流密度取像法 (current imaging tunneling spectroscopy, CITS)。

(1) 定電流取像法 (constant current mode)

該法是以設定的穿隧電流 ($\sim 1\text{nA}$) 為回饋訊號。由於探針與樣品表面的間距和穿隧電流有十分靈敏的關係，設定穿隧電流值即鎖定探針和樣品表面之間距。當探針在樣品表面掃描時，探針必須隨表面之起伏調整其高度 (即 z 值)，使穿隧電流維持固定值，如圖 2.2.2.2 所示；因此，以探針的高度變化來呈像，就反映出樣品表面的形貌。

(2) 定高度取像法 (constant height mode)

該法乃是直接以穿隧電流值來呈像。當探針以設定的高度掃描樣品表面時，由於表面的高低變化，導致探針和樣品表面的間距時大時小，穿隧電流值也隨之改變，如圖 2.2.2.3 所示。該法的好處是可做快速掃描以捕捉一些表面動態；缺點是掃描範圍內的樣品表面起伏不能太大，否則極容易損壞探針。

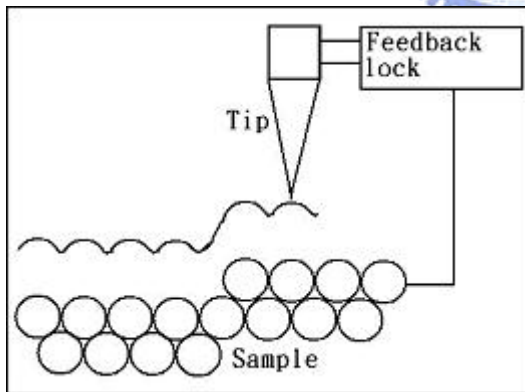


圖 2.2.2.2 定電流取像法

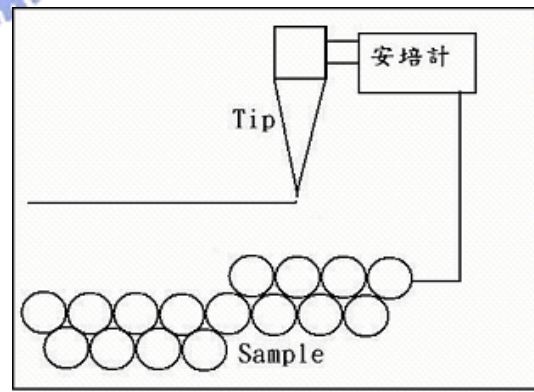


圖 2.2.2.3 定高度取像法

(3) 電流密度取像法 (current imaging tunneling spectroscopy, CITS)

該法乃結合了上述兩種方法，並在其中引進偏壓調變為取像變數，作法是以定電流模式為架構，讓探針在回饋系統的控制下，在掃描過程中保持一定的探針/樣品間距。然後在每一點，瞬時切斷回饋作用，並利用這段期間，將偏壓在預定

的範圍內調變，同時記錄不同偏壓所產生之穿隧電流。一般偏壓的調變均已數位化，將某一偏壓在掃描範圍內各點的電流組合起來，即構成一幅二維電流密度分布圖。以此法取像，因回饋系統必須不斷地開關，比較費時（約需幾分鐘），且做一次，其實等於儲存了上百個影像的資訊，記憶容量需求很大，不過，以現代的電腦容量，這已不是問題。



2.3 探針製作與樣品準備及溫度量側

2.3.1 探針製作

針尖的結構是 STM 技術中要解決的主要問題之一。針尖的大小、形狀不僅影響著 STM 圖像的形狀，而且也影響著測定的電子態。如果針尖的最尖端只有一個穩定的原子而不是多重針，那麼穿隧電流就會很穩定，而且可獲得到原子級分辨圖像。如果針尖表面若有氧化層，則其電阻可能高於穿隧間隙的電阻值，因而導致在樣品和針尖在產生穿隧電流前，兩者發生碰撞。

目前製作針尖主要方法有化學蝕刻、機械成形法等，由於鎢針尖滿足 STM 儀器剛性的要求，因而廣泛地被使用，但是鎢針在水溶液或在空氣中，容易形成表面氧化物(通常是 WO_3)因此在真空中使用前，須先在超真空系統中高溫烘烤探針。我們的探針製作方法為化學蝕刻，依其製作過程的不同，可區分為 DC tip 及 AC tip 兩種，而這兩種探針有著不同的特性，本實驗使用 DC tip，製作探針所使用的材料是純度 99.99 % 的鎢線 (Tungsten)。

實驗步驟

- a. 將直徑 0.38 mm 的鎢線截成約 6 mm 的長度，並將鎢線與直流電源正極相接，另一負極與不鏽鋼環連接，並且將兩者完全沒入重量百分率濃度為 10 % 的氫氧化鈉溶液(NaOH) 中，如圖 2.3.1.1 所示。
- b. 通以 15 伏特的直流電壓約 3~5 秒，使得鎢線表面的氧化保護層被去除。
- c. 將不鏽鋼線繞成的直徑約 3 cm 的圓環置於液體表面，將鎢線由圓環中心點放入至液面下約 1~2 mm 處，如圖 2.3.1.2 所示。
- d. 通以 7 伏特之直流電約 25 分鐘，探針即可製作完成，圖 2.3.1.3 為製作完成的探針之 SEM 影像。

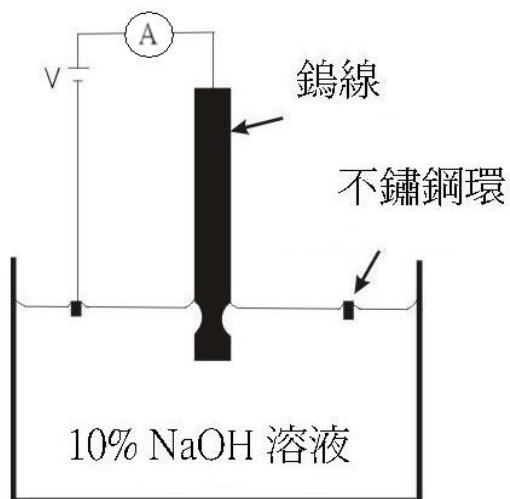


圖 2.3.1.1 製作 DC tip 裝置圖

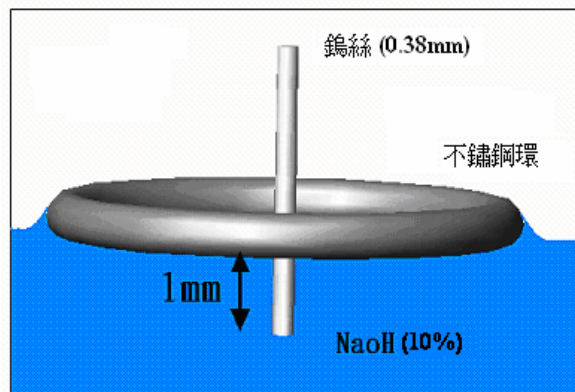


圖 2.3.1.2 鎢絲與液面間的相對位置

- e. 把製作好的探針以去離子水浸泡 30 分鐘後，以甲醇清洗乾淨。
- f. 將製作好的探針置於 STM tip holder 上，(如圖 2.3.1.4)即可送入 transport chamber 裡抽真空和烘烤，待烘烤至少 12 小時後即可送入主真空槍中使用。

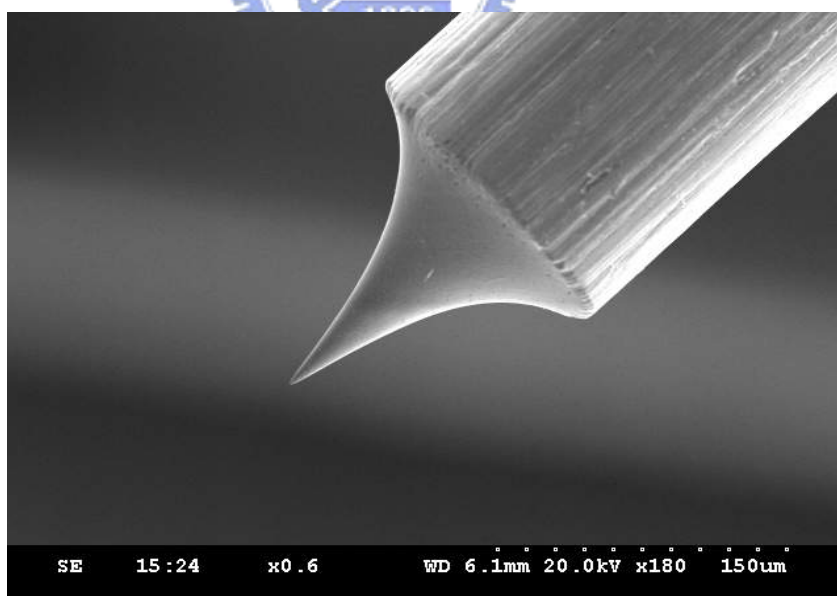


圖 2.3.1.3 DC Tip 的 SEM 影像

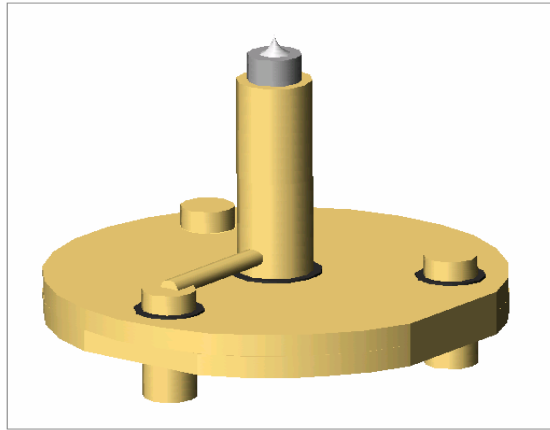


圖 2.3.1.4 STM tip holder

清潔針尖使其更尖銳

- a. 電子轟擊(electron bombard)：利用電子束把針尖表面的雜質物質轟擊掉。
(Emission current 5mA 高電壓 1kV 每次轟擊維持 10 秒)。
- b. 讓針尖輕輕碰觸樣品表面，使針尖和樣品表面磨擦並把針尖上不該有的雜質移除。此方法較具有破壞性。
- c. 在掃描樣品時可以瞬間加大樣品和探針間的電壓(約 3~5V)，清潔針尖。

2.3.2 樣品準備

本實驗所使用的樣品為 $1\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ 的 Si(100)-2 \times 1，在樣品製備完成後，須先用高壓氮氣將樣品表面上的雜質噴除，以達到第一步粗略的清潔，才能放入真空腔系統。在準備使用樣品前，亦需先加熱樣品架 (Sample holder)，如圖 2.3.2.1 所示，使得 Sample holder 上的雜質因受熱而脫附。在 Sample holder 背後緊連著一串燈絲，將燈絲通以電流 $I = 1.5$ 安培之直流電源，此時電壓為 7 伏特、功率約為 10 瓦特，即可加熱 Sample holder，時間大約是 4 小時至 6 小時。

接著將交流電源 300 mA 直接通過樣品，將樣品加熱到約至 700°C 至 800°C ，使樣品表面的雜質熱脫附掉，此步驟約需 12 小時以上。接下來就是樣品 Flash 的步驟，所謂 Flash 就是將樣品通過 $I = 3.9$ 安培之直流電持續約 10 秒二次，使樣品溫度高達 1250°C ，而使得表面的雜質和氧化層被去除掉，之後即可得到乾淨的 Si(100)-2 \times 1 表面。在每次 Flash 後，必須等到氣壓降至 5×10^{-10} torr 以下時，方可繼續進行下一次的 Flash。以後每次使用這個 Sample 實驗時，只需將樣品 Flash 10 秒一次即可。此步驟可使得 Sample 的表面較為平坦，而且 Defect 也較少，Sample 的平均使用壽命，大約可重覆 Flash 三次至五次。

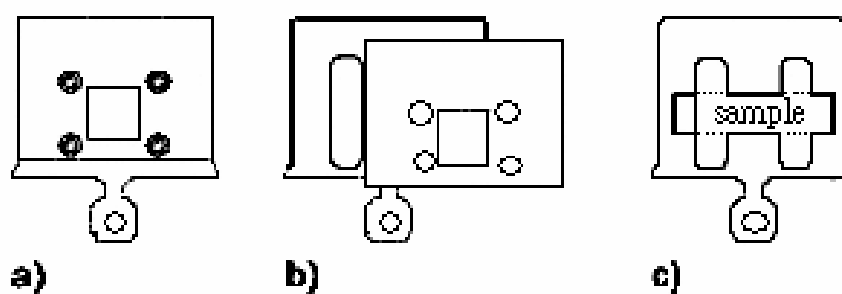


圖 2.3.2.1 STM sample holder 示意圖

2.3.3 溫度量測

本實驗樣品溫度之量測，首先我們使得真空腔系統內部的基本氣壓維持在 5×10^{-8} torr附近，接著我們使用熱偶計 (Thermocouple) 直接將它接觸於 $1 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 的Si(100)- 2×1 樣品表面上，再以外加電流的方式來加熱樣品，因Si半導體樣品高電阻 (1 K Ω 至 50 K Ω) 的特性而產生高溫，最後量測通以電流加熱樣品時的溫度。

經我們對樣品通以交流電源及直流電源實驗，實驗數據顯示兩個種類不同的電源在樣品表面上所產生的功率 ($P = IV$) 大致相同，另外通以電流加熱樣品方式如採行慢慢加大電流或瞬間加大電流，樣品表面上所產生的功率 ($P = IV$) 亦大致相同[1]，圖 2.3.3.1 為我們對樣品兩端通以交流電源之電流，所得到的樣品電流與溫度關係圖。

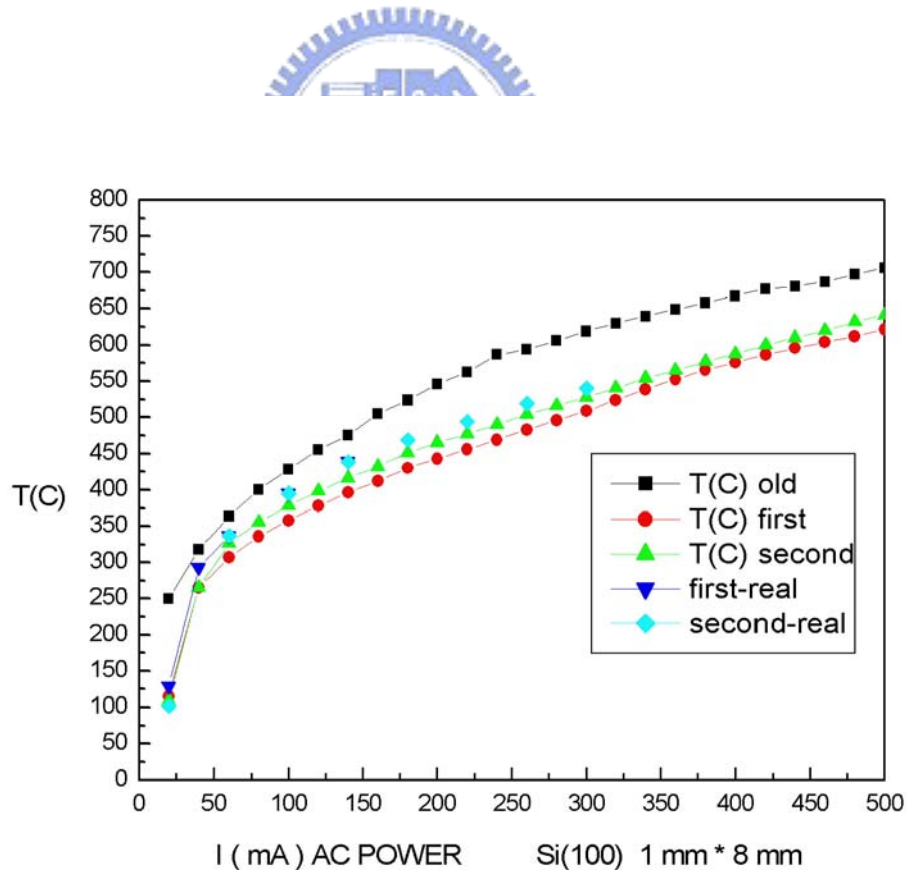


圖 2.3.3.1 加熱樣品電流與樣品表面溫度關係圖[1]

另因本實驗亦常須以電流來加熱處理樣品表面，於是我們亦想了解樣品在真空腔系統內部加熱後，其溫度冷卻的速率快慢及時間長短，所以我們亦使得真空腔系統內部的基本氣壓維持在 5×10^{-8} torr附近，然後使用熱偶計(Thermocouple) 直接將它接觸於 $1 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 的Si(100)-2×1 樣品表面上，以外加交流電源 500 mA、1 min來加熱樣品，然後即時關閉交流電源，每間隔 2 min記錄樣品溫度一次，得到樣品表面的下降溫度與時間關係，如圖 2.3.3.2 所示。由圖 2.3.3.2，我們可以了解加熱樣品關閉交流電源後 3 min內，樣品表面的溫度即可迅速下降至 150°C 附近，大約再經過 30 min至 50 min的冷卻，樣品表面的溫度即可回復至室溫附近。

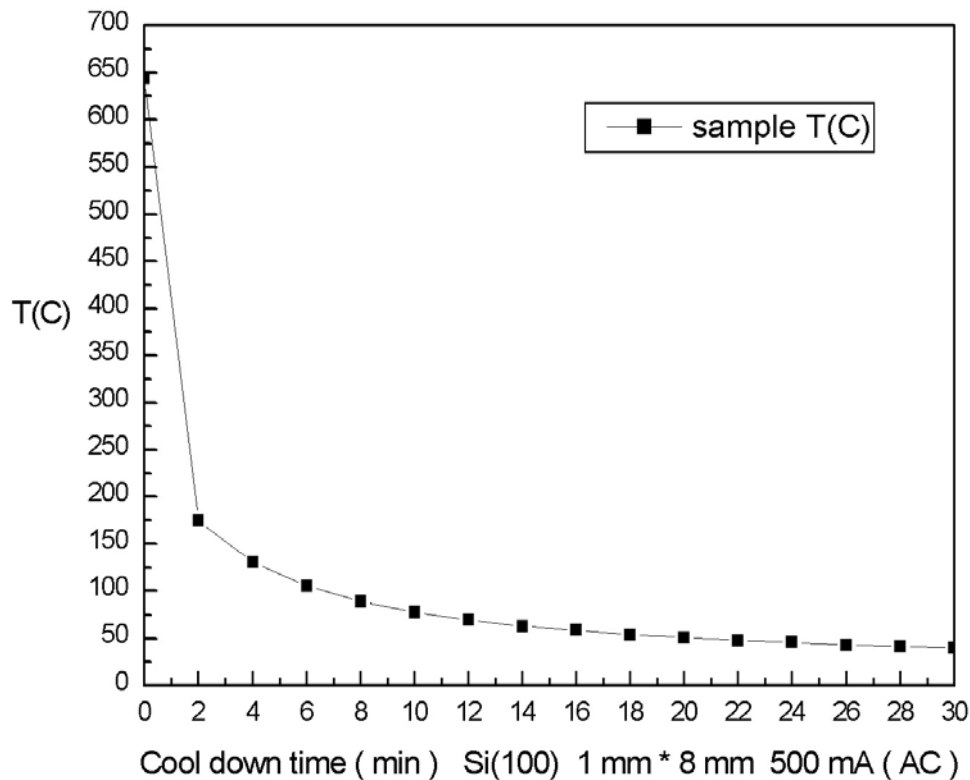


圖 2.3.3.2 樣品冷卻溫度與時間關係圖[1]

2.4 曝氣的方法

爲了在蒸鍍時能得到高純度的鉀，我們必須先對鹼金屬分散器(Alkali metal dispenser)兩端通電流進行釋氣(degas)，使附著在靶材表面的雜質受熱脫離。釋氣時，慢慢加大電流，氣壓維持 3×10^{-9} torr 以下，直到最大 degassing current 爲 3.7 A (約 540°C) 真空腔基本氣壓維持在 3×10^{-10} torr 以下，才可停止釋氣。

本實驗中，真空腔系統內部的基本氣壓維持在 1×10^{-10} torr 附近，我們使用兩種不同程序的曝氣分法，分別爲：

(1) 在乾淨的 Si(100)-2×1 表面上飽和吸附 Cl_2 氣體，所用的方法爲曝氣 Cl_2 氣體，使真空腔內部壓力達 5×10^{-9} torr 持續 1 分鐘， Cl_2 分子會裂解成 Cl 吸附在 Si(100)-2×1 表面的斷鍵上，實驗裝置如圖 2.4.1 所示。完成曝氣後的樣品表面，每個 Si 原子上面都接了一個 Cl 原子，其覆蓋率就可稱爲 1 ML (monolayer)。在 Si(100)-2×1 表面上曝滿一層氯以後，我們等待真空系統內部的基本氣壓回復至 3×10^{-10} torr 以下。接著我們先將樣品置於鹼金屬分散器正前方(如圖 2.4.2 所示)並背對著它，然後加電流 5.2A (約 660°C) 於鹼金屬分散器，等候 2.5 分鐘，使靶材上的溫度均勻，鉀蒸鍍出來單位面積的通量達到穩定後，再將樣品轉向正對著鹼金屬分散器約 5 公分處，即可經由控制時間來得到我們所要蒸鍍鉀的量。

(2) 第二個方法是由於實驗上的需要，我們改變了曝氣的順序，首先我們照前述方法先蒸鍍少量的鉀在乾淨的 Si(100)-2×1 表面上，待真空系統內部的基本氣壓回復至 3×10^{-10} torr 以下後，接著再曝氣 Cl_2 氣體，在表面上飽和吸附 Cl_2 氣體，即可以掃描穿隧顯微鏡研究氯及鉀在 Si(100)-2×1 表面上的鍵結情形。

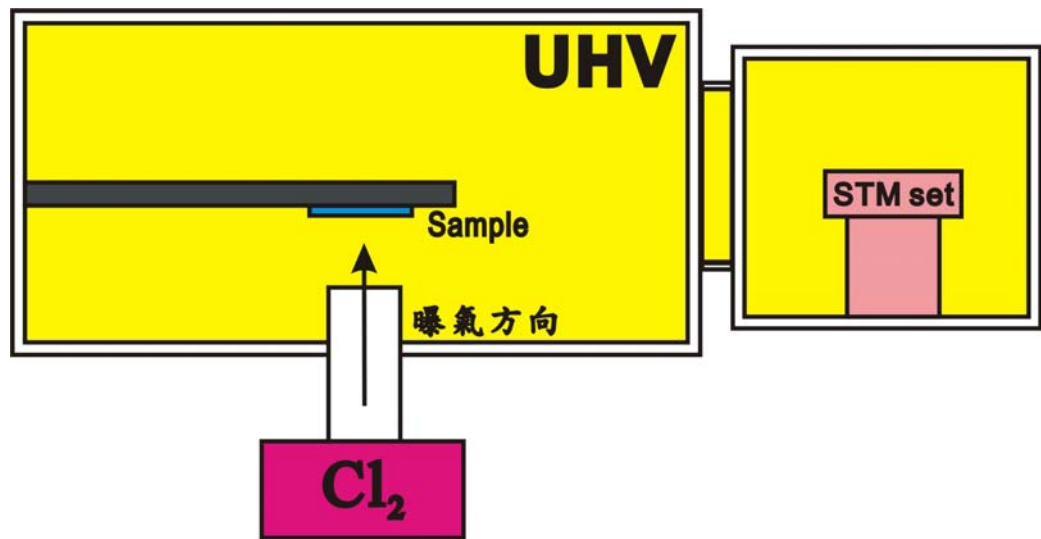


圖 2.4.1 曝氯氣實驗裝置

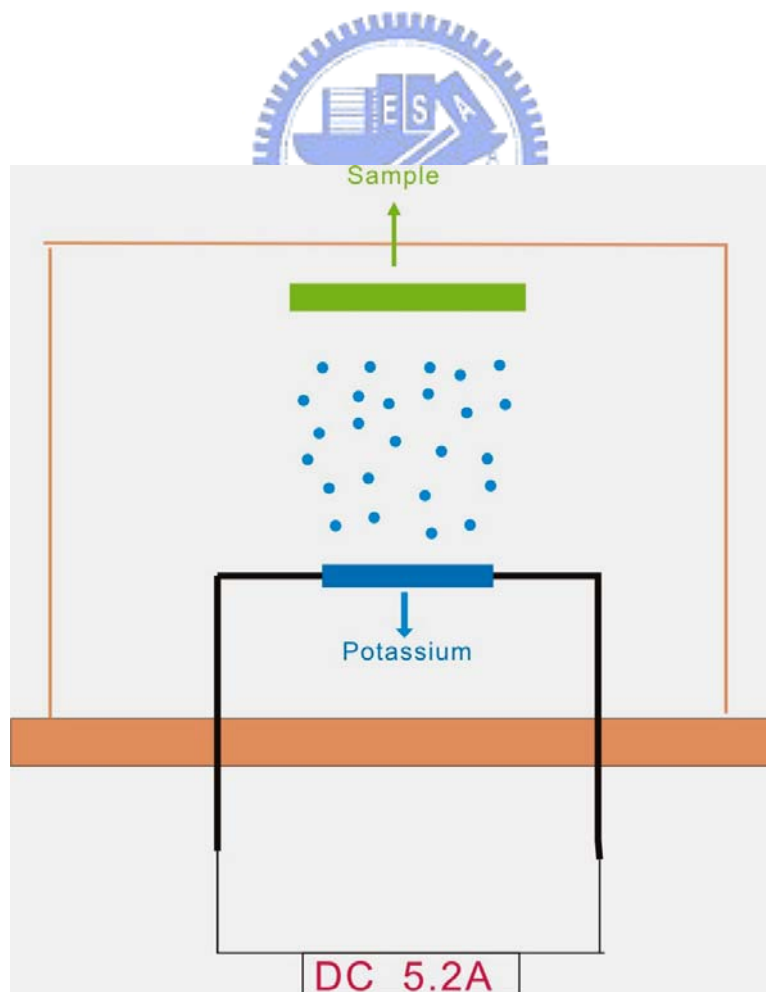


圖 2.4.2 鉀蒸鍍裝置