

以掃描穿隧顯微鏡在石墨表面上製作奈米結構

學生：魏銘延

指導教授：簡紋濱 教授

國立交通大學電子物理研究所碩士班

摘要

近年來，掃描穿隧顯微鏡在製作表面奈米結構的研究上，有許多的實驗結果。利用瞬間脈衝的高電壓，造成表面原子轉移，以製作坑洞與山丘之結構，再以一般工作電壓掃描地貌，觀察表面上所製造的奈米結構，是較常見的方式。

高同向性熱解石墨具有易製備新鮮表面，且容易取得大範圍原子級平整區域的優點。另一方面，金探針相較於其他常用探針材料，具有較低的離子化場蒸發條件，因此常被用來製作奈米尺度的表面結構。

本次實驗嘗試在大氣下，以金探針在石墨表面上製做出坑洞與山丘。我們發現不論在樣品上施加正電壓或負電壓，皆先造成樣品表面形成坑洞，再出現金山丘；且正電壓脈衝與負電壓脈衝，製造奈米結構所需要的門檻電壓大小不同。此外，我們觀察到金原子團在石墨表面並不穩定，且較易停留在臺階或表面坑洞邊緣。

了解奈米結構產生之機制後，我們以金探針在石墨表面蝕刻出寬度 40 至 50 奈米，深度約 1 奈米的線狀凹槽，並且發現：使用適當的積分回饋可連續蝕刻超過十條以上之完整的凹槽。此次研究成功地展示出：以金探針在石墨表面製造單點山丘、單點坑洞、線狀凹槽等不同幾何形狀的奈米結構。

Fabrication of Nanostructures on Graphite Surfaces by Using Scanning Tunneling Microscope

Student : Ming-Yen Wei

Advisor : Prof. Wen-Bin Jian

Institute of ElectroPhysics
National Chiao Tung University

Abstract

In recent years, it has been demonstrated to fabricate nanometer structures by using scanning tunneling microscope. A high voltage pulse has to be employed to generate pit and mound structures on surfaces. To make nanostructures, we used surfaces of highly oriented pyrolytic graphite due to its easily refreshable and atomically flat surface. In addition, gold was used as a tip to make nanostructures, since it has a low threshold field-evaporation voltage.

In this study, we attempted to manufacture pits and mounds on the graphite surface with a gold tip in air. In both positive and negative sample bias, we found that the pits formed in lower voltage and the gold mounds occurred in higher voltage. The threshold voltages for positive and negative polarity are different. On the other hand, we observed that the gold mounds could be easily bound to the step edges and pits but not to the flat graphite surface.

To test the mechanism for nanostructure formation, we adopted a high sample bias from +4.0 to +6.4 V to etch grooves with a width of 40 - 50 nm and a depth of ~1 nm on graphite surfaces. In addition to the parameters of pulse voltage, duration, and polarities, we discovered that an appropriate integral gain is necessary to etch continuously. We successfully demonstrated the formation of mounds, pits, and grooves in the nanoscale on graphite surface with a gold tip by using scanning tunneling microscopy.

致 謝

謹在此感謝我的父母一路養育我，在論文的最後關頭不顧自己身體緊繃地勞心勞力，讓我能盡力的完成這段路。我的老師簡紋濱，在研究的態度上教導了我很多，這幾年來不斷的鼓勵我努力完成，你是我最好的老師。指導過我的老師們中，要感謝林俊源老師，在我最低潮的時期給我最重要的協助，我終於要畢業了。感謝金周新老師，也感謝趙書琦老師，雖然您可能不太記得我，但是在最後的一門課程讓我找回了對念書的喜愛。感謝口試的教授們，雖然與您們對談的次數不多，但是給我了很深的啟發，我的論文也終於盡量地豐富起來。我的親友，阿姨們與元睿表哥、姑姑、叔叔給我最大的支持、協助與關心。實驗室的各有風格的學長，最帥的直屬學長順誠，對我很好的森正，人很有趣的敬平，還有很棒跟老師年紀最接近的兩瑞，你們畢業後的這幾年每次遇到還是一直關心我，能當你們四位的學弟真是幸運。

大學時期的同學們，尤其是吳尚憲，不把你的名字寫在致謝是不行的，不管是研究還是生活的路上有你真好。研究所的同學：佳唯我終於畢業了，那段在電子電路摸索的日子很是難忘，歐逸青是一定要寫全名致謝的，研究所的生涯與你相處十分投緣，那段一起摸索著 SPM 與做針的日子是最最有趣的回憶，其他記憶太多不便贅述。物理所的一群同學，陪我度過了後半這段顛顛簸簸的時光，幸好有你們，我才能撐得過去這段日子，更感謝德明的照顧與鼓勵。

學弟們，泰慶、彥甫，在學長輩只有歐逸青的情況下，撐起兩間實驗室的大局，真的辛苦你們了，實驗室新一代如此繁旺活潑都是你們的努力。肇嘉將簡易 STM 突破到石墨臺階，其後又一路發展，老師一定很開心，因為從機械設計、加工、避震、隔絕雜訊，到回饋放大、數位類比電路、壓電材料、STM，甚至到最後的控制程式設計，通通都是老師喜愛而熟習的領域整合起來的；有機會你一定要再多說些笑話，因為對我來說你是歐逸青後第一人。峰毅、書鴻、聲旺，在前進的路上碰到面要記得打招呼，還有昭志我們說過要一起去吃冰，忠義跟我的閒聊往往能讓我放鬆心情。再下一屆的 QUMO、強哥、聖凱，雖然沒能一起多做些實驗，但因為有你們，我才能快樂的重回實驗室的大家連絡，很高興你們都在 STM 有所小成，最後論文的這段很多時候也如及時雨幫了我最大的忙。建祥和朝振很健談也善於連繫大家。其他人實在是因為老師收了太多學生，只能說一聲好好照顧儀器，實驗室的未來就靠你們了，能跟大家一起畢業真的很開心。也感激電物系的徐媽媽、黃偉德、羅小姐、周小姐，以及唐英瓚學長的照顧，這幾年來我學習了許多，在處事的態度上也有很多的體認。一路走來真的讓各位多擔待了。

生命是要自己去體會的，這點在碩士班的過程中感觸很深。阿公與外公在我讀研究所的這段期間過世了，在這裡將這份論文獻給他們，也獻給我所想念的與在我身邊一同前進的人們。

目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
致謝.....	iii
目錄.....	iv
圖目錄與表目錄.....	vi

第一章 簡介

1-1. 前言.....	1
1-2. 研究動機.....	1

第二章 儀器介紹

2-1. STM(scanning tunneling microscope)簡介.....	4
2-2. 儀器組成	
2-2-1. 儀器簡介.....	5
2-2-2. 儀器各部位介紹.....	6
2-3. 掃描穿隧顯微術.....	8
2-3-1. 掃描穿隧顯微鏡基本原理.....	9
2-3-2. 影響STM解析度的因素.....	10
2-4. 掃描成像方式.....	11
2-4-1. 定電流掃描模式(Constant Current Mode).....	12
2-4-2. 定高度掃描模式(Constant Height Mode).....	13

第三章 實驗原理與論文回顧

3-1. 離子化場蒸發(ionlized field evaporation)理論.....	14
3-2. 機械接觸(Mechanical contact).....	16
3-3. 電場梯度引發表面擴散效應(field gradient induced surface diffusion).....	17
3-4. 穿隧電子誘發之昇華效應(sublimation induced by tunneling electrons) 與化學反應(chemical reaction induced by tunneling electrons).....	18
3-5. 電子遷移效應(electromigration).....	19
3-6. 局部焦耳加熱效應(Joule heating).....	19

第四章 實驗內容

4-1. 樣品製備與探針製作	
4-1-1. 樣品製備(高同向性熱解石墨 HOPG).....	21
4-1-2. 探針製備.....	22
4-2. 樣品施加正負電壓實驗	

4-2-1. 正脈衝電壓實驗(大氣環境).....	24
4-2-2. 負脈衝電壓實驗(大氣環境).....	25
4-3. 蝕刻線狀凹槽.....	25
第五章 實驗結果與討論	
5-1. 樣品正電壓實驗結果	
5-1-1. 樣品正電壓實驗的坑洞結果(脈衝電壓(3.5V) to (5.3V)).....	26
5-1-2. 樣品正電壓實驗的山丘結果(脈衝電壓(5.3V) to (10.0V)).....	28
5-2. 樣品負電壓實驗結果	
5-2-1. 樣品負電壓實驗的坑洞結果(脈衝電壓(-3.5V) to (-5.0V)).....	29
5-2-2. 樣品負電壓實驗的山丘結果(脈衝電壓(-5.2V) to (-6.8V)).....	30
5-2-3. 樣品負電壓實驗的坑洞結果(脈衝電壓(-7.0V) to (-8.0V)).....	32
5-3. 金原子團在石墨表面上的移動遷徙現象(atoms migration).....	33
5-4. 大氣環境下石墨表面蝕刻線狀凹槽(回饋影響).....	35
5-5. 大氣環境下石墨表面蝕刻線狀凹槽(電壓影響).....	38
第六章 結論.....	41
參考文獻.....	42



圖目錄與表目錄

圖 1-2-1a	大氣下在金探針與金表面間施加樣品+3.6 V 的脈衝電壓所製造出的山丘結構之立體圖.....	2
圖 1-2-1b	大氣下在金探針與金表面間施加樣品+4.2 V 的脈衝電壓所製造出的山丘結構陣列之影像.....	2
圖 1-2-2a	真空中在金探針與金表面間施加各種脈衝電壓所製造出的各種山丘與坑洞結構.....	3
圖 1-2-2b	大氣下在鎢探針與石墨表面間施加脈衝電壓所製造出的坑洞影像.....	3
圖 2-1-1	掃描探針顯微鏡架構示意圖.....	4
圖 2-3-1a	電子在物體表面的波函數與能量示意圖.....	9
圖 2-3-1b	兩導電表面間施加電壓後的電子波函數示意圖.....	9
圖 2-3-2	STM 針尖形狀對掃描地貌影像的影響.....	11
圖 2-3-3	定電流掃描模式示意圖.....	12
圖 2-3-4	定電流掃描模式示意圖.....	13
圖 3-0-1	針尖誘發樣品表面修飾示意圖.....	14
圖 3-1-1	由 FIM 場蒸發理論推導的 STM 探針與樣品表面離子化原子在探針與樣品間的表面位能.....	15
圖 3-1-2	施加電場後的離子化原子在針尖與樣品間的表面位能.....	16
圖 3-2-1	探針與樣品在表面修飾過程中發生之頸項效應示意圖.....	16
圖 3-3-1	表面極化原子空間電力線分佈與位能圖.....	17
圖 3-4-1	石墨在高真空與大氣下反應示意圖.....	18
圖 4-1-1a	新鮮剝製的石墨表面之 STM 掃描影像.....	21
圖 4-1-1b	石墨原子結構示意圖.....	21
圖 4-1-2	化學蝕刻金探針實驗裝置.....	22
圖 4-1-3	自製金探針之 CCD 影像.....	24
圖 4-1-4	自製金探針之電子顯微鏡影像.....	24
圖 5-1-1	樣品正電壓方波脈衝(a) 5.0 V (b) 5.1V (c) 5.2 V (d) 5.2 V 坑洞結果.....	26
圖 5-1-2	樣品正脈衝電壓 5.0 V 的坑洞結果.....	27
圖 5-1-3	比較大氣下鎢針對石墨樣品正電壓方波脈衝的坑洞結果[8].....	27
圖 5-1-4	樣品正電壓方波脈衝 5.3 V 的山丘結果.....	28
圖 5-1-5	比較：非極性矽油中金針在金表面 3.5 V 脈衝電壓的山丘結果[10].....	29
圖 5-2-1	樣品負電壓方波脈衝(a) -4.8 V (b) -5.0 V 的坑洞結果.....	29
圖 5-2-2	樣品負電壓方波脈衝(a) -5.4 V (b) -6.0V 的山丘結果.....	30
圖 5-2-3	樣品負電壓方波脈衝(a) -6.2 V (b) -6.8V 的山丘結果.....	31

圖 5-2-4	比較：脈衝電壓 -6.0 V，第一階段 5 μ s 脈衝在石墨生成坑洞做為成核點，第二階段銀沉積後仍可觀察到坑洞.....	32
圖 5-2-5	樣品負電壓方波脈衝(a)-7.0 V (b)-7.2V (c)-7.8 V (d)-8.0 V 坑洞結果.....	33
圖 5-3-1	樣品負電壓方波脈衝 -8.0 V，金原子團在石墨表面上的遷徙現象.....	34
圖 5-3-2	比較：石墨表面上的金原子團，掃瞄過程中發生的遷徙現象(migration)與坑洞鄰近石墨原子地貌[12].....	35
圖 5-4-1	連續線狀凹槽蝕刻結果 4.0 V to 7.0 V，積分回饋: (a) 0.2050 (b) 0.1350 (c) 0.0900 (d) 0.0400.....	36
圖 5-4-2	連續線狀凹槽蝕刻結果 4.0 V to 7.0 V，積分回饋: (e) 0.0200 (f) 0.0100 (g) 0.0050 (h) 0.0020.....	37
圖 5-5-1	連續線狀凹槽蝕刻結果 4.0 V to 6.4 V，積分回饋: (a) 0.1000 (b) 0.1157.....	38
圖 5-5-2	待熱平衡凹槽蝕刻結果 4.0 V to 6.4 V，積分回饋: (a) 0.1157 (b)以電壓 4.8 V 在石墨表面上蝕刻出的 NCTU 字樣.....	39
圖 5-5-3	比較：大氣下以電壓 4.5 V 的石墨蝕刻凹槽地貌結果與沿凹槽方向之底層高度分析圖[15].....	39
表 4-1-1	Micro-masch 公司所製造高同向性熱解石墨之物理特性.....	22
表 5-5-1	正脈衝電壓與負脈衝電壓的地貌影像與所製造的結構半徑.....	40