

一、簡介

1-1.前言

近二十年來，STM (scanning tunneling microscope)對於物質表面特性的研究，有很大的貢獻。不論是表面地貌的掃描、奈米尺度接面電性的量測，以及應用在解析物質的表層原子排列，都有許多獨特的研究成果。

直到這十年間，除了對穿隧電子與場發射電子的認識外，以場離子顯微術 FIM (field ion microscopy)為首，開始有許多利用導體於空間電場下，尖端表面所產生的局部原子離子化現象，來進行表面原子的運動與搬運的研究。這讓我們對表面原子與電場間的交互作用，有了更多的了解。

利用尖端離子化的原子在橫向與縱向電場下的行動，我們可以操控表面原子的行為。在足夠的電場下，我們可以將 STM 針尖的原子團(或原子)，以場蒸發 (field evaporation)的方式，從針尖轉移到我們要的表面上，或反之由表面移除，這就是 STM 中表面修飾的基本方式。

1-2.研究動機

在使用 STM 掃描表面地貌的過程中，我們常會藉著瞬間改變樣品與針尖的電位差(通常是針尖虛接地，改變樣品電壓)，來影響探針針尖的原子分佈，以獲得更好的表面影像。這樣的作法，除了利用表面橫向電場梯度，來促使針尖原子重新排列之外，當表面縱向電場瞬間增大，會使得原子鍵結較不穩固，或臨界發射電場較低的表面雜質原子，在離子化之後伴隨電場脫離針尖被蒸發至表面。如果我們提供更強的電場，那麼針尖表面原本相對較穩固的原子團，亦會脫離至表面，因此在後續的掃描過程中會觀察到表面原先沒有的原子團。探針本身則會藉由表面橫向電場梯度重新排列，從而形成新的探針尖端。反過來說，若遵循相同的原理，探針也可能會吸附表面鍵結較不穩固的原子，這端看探針與表面的原子種類、針尖幾何結構，與原子間彼此的鍵結強度來決定。

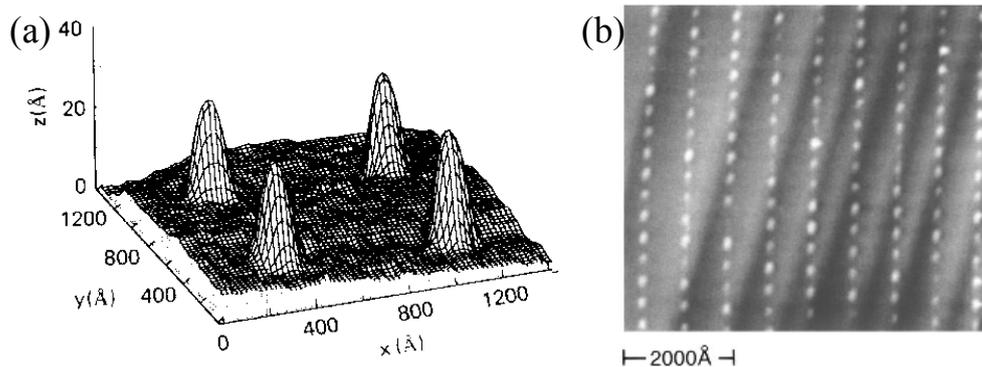


圖 1-2-1 (a)為大氣下在金探針與金表面施加樣品+3.6 V, 600 ns 的脈衝電壓, 所製造出的山丘結構之 $1.4 \mu\text{m} \times 1.4 \mu\text{m}$ STM 影像立體圖。(b)為樣品施加 +4.2 V, 300 ns 的脈衝電壓所製造出的山丘結構陣列之 $7 \mu\text{m} \times 7 \mu\text{m}$ STM 影像, 背景為跨數層原子階梯的金表面[1]

如圖 1-2-1 所示, 為 Au 探針-Au 表面在大氣下的脈衝電壓實驗, 施加在樣品的電壓為+3.6 V。由於幾何分佈的影響, 針尖電場強度分佈較強, 因此在同樣材質的探針與樣品系統中, 原子團轉移通常是在針尖先發生, 進而在樣品表面上形成直徑約 5 nm - 20 nm 的小山丘(Au mound)。隨著施加電壓的增強, 亦可以觀察坑洞的形成[2][3]。若在此系統中供給樣品相對負電壓, 亦不僅只在表面上產生坑洞(pit), 而是山丘與坑洞皆會發生, 這也是我們覺得相當有趣的。但是對於其他系統(如 W 探針-Au 表面、Au 探針-石墨表面、Ag 探針-石墨表面等)而言, 原子離子化受到電場發射的現象, 就不能用單純的幾何關係來思考修飾機制。如圖 1-2-2a 為大氣環境下, 在 W 探針-石墨表面系統中, 所進行的樣品正電壓脈衝實驗[4]。除了異質原子間的場蒸發臨界電場(threshold evaporation field)強度不同造成的影響令我們很感興趣之外(如圖 1-2-2b), 場發射究竟是作用在何種離子化的原子上, 也是令人感興趣的一個問題。並希望藉由瞭解此現象的生成原理, 成功地在平整的樣品表面製造出奈米結構。

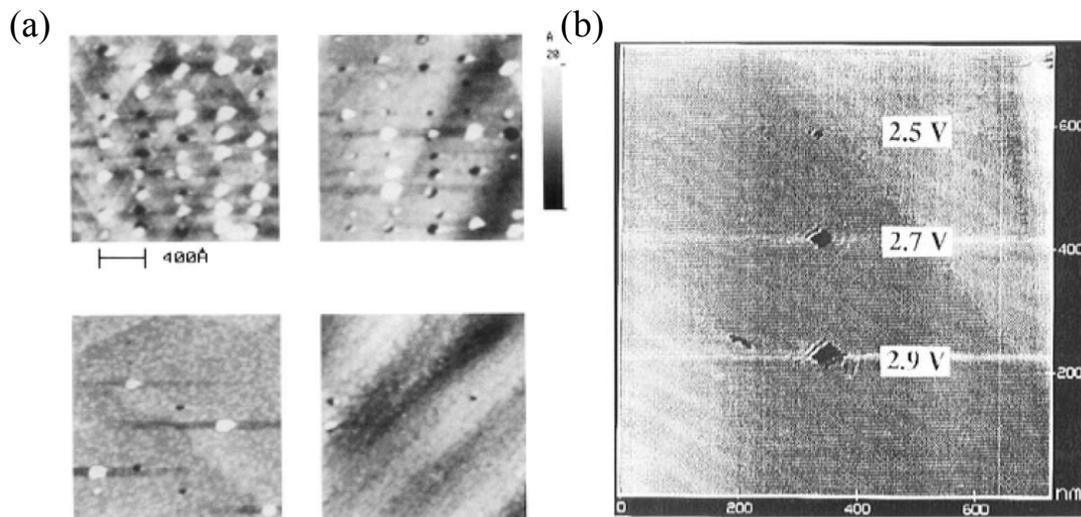


圖 1-2-2 (a)真空中在金探針與金表面間施加不同的脈衝電壓所製造出的各種山丘與坑洞結構[3]，(b)在鎢探針與石墨表面間施加不同的脈衝電壓所製造出的坑洞，實驗環境為大氣[4]

另一方面，隨著軟體控制的進步，我們開始可以在表面製作結構的點陣列。近年的研究往增進儲存密度發展，利用適當的鍍膜退火技術，製造出特定的平整表面，可製造出單點直徑約 10 nm 的山丘(或坑洞)可逆表面結構陣列。這一方面的研究成果，對資料儲存媒體的容量改進，預期會有很大的幫助。

在本次的研究中，我們的目標是研究金探針-石墨表面系統中，離子場發射現象的特性。因此選擇了容易製造新鮮平整表面的高同向性熱解石墨 HOPG (highly oriented pyrolytic graphite)來作為樣品，並選用金(Au)來作為我們的實驗用探針。

二、儀器介紹

2-1.STM(scanning tunneling microscope)簡介

掃描穿隧電流顯微鏡，是由 Binnig 與 Rohrer 兩人在 1982 年結合壓電晶體、電路回饋系統與穿隧電流原理所發明，如圖 2-1-1 所示為掃描探針顯微鏡架構。STM 多用於量測地貌、表面電性，適用於導體與半導體薄膜之平整表面，常見的儀器多在超高真空 UHV (ultra high vacuum) 環境下操作，亦有在大氣下操作的機台，但溫度變化、各類震動容易影響掃描時的最高解析度。STM 並可在探針與樣品間置入絕緣液體，取代真空或大氣作為穿隧絕緣層進行實驗。

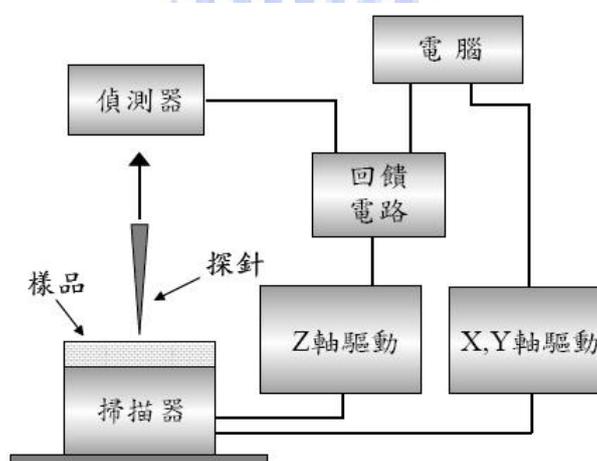


圖 2-1-1 掃描探針顯微鏡架構示意圖[23]

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。另一方面，藉由電路回饋系統，我們可以制樣品探針間距，使得穿隧電流以負回饋方式(過大時增加樣品與探針距離造成穿隧電流降低，反之減少樣品與探針距離)，隨時間逐漸趨近設定值，如此便可保持適當的工作高度進行表面掃描。電路回饋系統我們會在稍後描述。

2-2. 儀器組成

2-2-1. 儀器簡介

STM 主要組成包括：掃描頭(scanner)、探針(tip)、樣品台(sample stage)、步進器(coarse positioner and Stepper)、避震系統(vibration isolation)、彈簧懸吊系統(suspension spring)、儀器外骨架(frame)。電子電路部分則包括電流放大器(current amplifier)、回饋運算器(feedback amplifier)。軟體包括電腦控制系統(computer control system)和程式介面(program interface)。

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 Å，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 Å，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，並且在超高真空(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，也就是各種聲波。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。

2-2-2.儀器各部位介紹

(1)掃描頭(scanner)：因為壓電材料不僅結構堅硬，用普通電壓源即可提供小於 1 Å 的精確度，所以幾乎所有的掃描頭均以此材料製成。經過這些年的儀器發展，目前最普遍的模式是以壓電陶瓷管內壁鍍上金屬做為一電極，然後將外壁貼上或鍍上均分為兩兩相對的兩組電極，共四片金屬電極。這兩組電極負責調節平行於樣品表面方向(x 和 y 方向)的掃描；內壁電擊相對於外壁，負責調整探針及樣品間距(z 方向)。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的，一般最大可達幾個 mm，但在最大掃描範圍的 5% 尺度掃描影像，距離與電壓有較佳的線性關係。

壓電陶瓷(piezoelectric ceramic)是 STM 能精確控制掃描動作的主要關鍵。常被用於製作 STM 的 scanner，會隨著受到的電位差變化，而改變對應方向的長度與厚度。通常被製作成具有厚度的圓管狀，當穿隧電流高於設定值時，z 軸方向便被控制後縮使樣品退後，使得所得到的穿隧電流減少，若低於設定值則伸長。

(2)探針(tip)：一般都是用直徑 0.5 mm 的鎢(W)絲，以電化學的方法，在 KOH 或 NaOH 溶液中腐蝕；或將直徑 0.25 mm 的鉑銱合金(Pt/Ir)絲拉剪而成，針尖的直徑大都在數十奈米的範圍。具高解析度的探針常可在掃描過程中以瞬間強電場來促使針尖結構改變而獲得。本次實驗以 0.3 mm 金(Au)線，配合電化學蝕刻方式來自製金探針。

(3)樣品台(sample stage)：由於樣品經常更換，並且尺寸不一致。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。如控溫系統、液態液滴做取代絕緣層，或以線圈提供強磁場的各種實驗。

(4)步進器(stepper)：由於穿隧電流是在原子尺寸的間距下才能發生，欲將探針和樣品帶到這樣的距離必須具有步距約在 1000 Å 的功能，並且步進頻率必須能夠調節到 1 kHz，以免過於耗時。依驅動的方式可分為齒輪式(stepper motor)、尺蠖(inchworm)式及黏滑式移動(stick-slip)等。

(5)避震裝置(vibration isolation)：為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。常用的避震材料為金屬彈簧或橡皮墊(viton)，並配合阻尼系統來使用。週全的設計可使系統的共振頻率降至 2-3 Hz，已足以屏蔽大部分的環境震動干擾。對於極低頻的震動，唯有靠探針及樣品以及整個系統堅固的結構組合(剛性)設計來克服。

(6)前置放大器(pre-amplifier)：由於作為回饋信號之穿隧電流很小(約 1 nA)，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。

(6)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。脈衝時間控制配合點陣列操作隨著電腦軟體的發展，能給與使用者更多的功能。

(7)回饋電路與電腦控制系統(electronics and controller)：這個部分包含回饋電路以及數位類比轉換介面。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，用以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轉類比(D/A)及類比轉數位(A/D)轉換器，連接系統與電腦以控制操作的流程。目前，因為電腦功能的增強，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。本實驗室正在發展的大氣下自製 STM，便是採用 USB 接頭輸入訊號。

(8)掃描控制電路(XYZ positioner)

通常 STM 電路分為三組，一組提供-9.99 V to +10.0 V 的樣品直流(DC)電壓，第二組(電流轉電壓 I/V)放大器，負責放大通過探針的穿隧電流，以負回饋方式匯入壓電管的 Z 方向(管柱方向)電壓控制電路。第三組高壓電路分為 x、y、z 方向，負責控制 xy 平面掃描與 z 方向樣品抬升進退高度。放大後的穿隧回饋訊號由比例放大器(proportional amplifier)與積分放大器(integral amplifier)處理，以負回饋方式和 z 方向操縱電壓疊加，藉以使得探針盡量保持相同穿隧電流(定探針樣品間距)的掃描模式(constant-current mode)，進行平面的地貌掃描。關閉回饋系統而進行固定 z 高度的掃描，則稱為定高度掃描模式(constant-height mode)，此方法多用在異質特性表面的電性量測。

以定電流掃描模式為例，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)；因此，以探針的電流訊號來成像，就可以反應出樣品的表面形貌。通常利用電腦即時讀取回饋電路中的高度值，將其處理成灰階影像並顯示於電腦螢幕，此即為一般看到的 STM 影像，通常越亮代表高度越高，較暗則表示較低。為了視覺的美觀，STM 影像常處理成彩色照片，影像的色彩都是軟體外加上去的。另外，由於 x、y、z 三軸的值都可取得，因此不難以軟體處理成三度空間的形態圖。掃描速度較慢，容易受低頻雜訊的干擾，掃描速度過快時，系統容易產生共振、探針軌跡不跟隨表面，與探針撞擊表面較高結構等問題。

2-3.掃描穿隧顯微術

掃描穿隧顯微術是以穿隧電流原理，配合前端原子團曲率半徑約 10-50 nm 左右的尖銳金屬探針，掃描導體或半導體表面電子態密度分佈，藉以瞭解物體

表面電性與地貌的技術。當我們在探針與樣品之間加上一個偏壓，則導電探針、空氣(或真空)、導電待測物體表面三者間會產生穿隧電流。穿隧電流的大小(行進電子物質波的震幅)，則依探針與樣品間的絕緣層以指數關係遞減。 $I \propto e^{-2\kappa d}$ ，其中 $\kappa = (2m\Phi/\hbar^2)^{1/2}$ ， d 代表探針針尖與樣品表面之間的距離。換句話說，穿隧電流和探針針尖與樣品間距存在一個敏銳的指數遞減關係。這也是掃描穿隧顯微鏡為何具有原子級解析度的關鍵。

2-3-1.掃描穿隧顯微鏡基本原理

STM 是利用量子力學理論中的穿隧效應，當針尖(導體)與樣品(導體或半導體)表面很接近時會在兩者之間形成一個很薄的真空位能障(vacuum potential barrier)，即使電子能量較位能障低，電子仍有穿隧位能障的機率(圖 2-3-1a)，若在兩極加個偏壓 V ，使得表面上部分電子的能量 $E(E_F - eV < E < E_F)$ 比針尖電子能量高。(圖 2-3-1b)

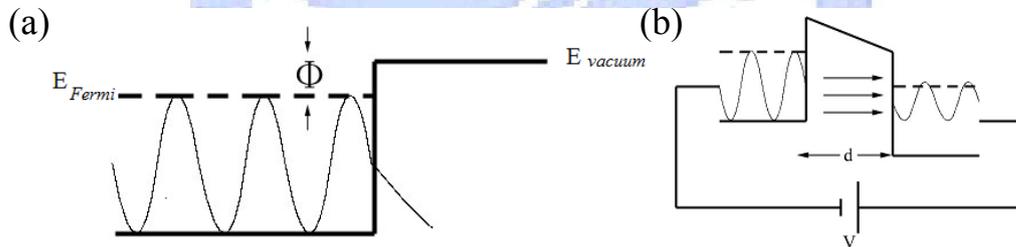


圖 2-3-1 (a)電子在物體表面的波函數與能量示意圖，(b)施加電壓後，兩導電表面的電子波函數[24]

如果我們以一維的模型來解釋。則在古典理論中，一個帶有能量 E 的電子，若受限在一個位能障(potential barrier)，則其運動方程式為：

$$\frac{P_z^2}{2m} + V(z) = E$$

在 $E < V(z)$ 的情況下，電子不能穿越位障 $V(z)$ 。但若以量子理論去推導，將電子以波函數 $\Psi(z,t) \equiv \psi(z)T(t)$ 表示，以分離變數法帶入 Schrodinger equation 中，可解得時空分離的薛丁格方程式空間部分：

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

為了方便解釋穿隧效應，我們在這裡將位能障 $V(z)$ 設為定值。在 $E > V(z)$ 的情況下，電子有一個波函數其解為：

$$\psi(z) = \psi(0)e^{\pm ikz}, \quad k = \frac{\sqrt{2m(E - V)}}{\hbar}$$

當 $E < V(z)$ 時，其解為

$$\psi(z) = \psi(0)e^{-kz}, \quad k = \frac{\sqrt{2m(V - E)}}{\hbar}$$

此為一遞減函數。因此電子的波函數會隨著位能障的 z 方向厚度而遞減，此即為穿隧原理。

我們定義一個物理量，代表波函數由左穿隧到右後，則可德原來的波函數與穿隧後波函數的振幅平方比值 T (transmission coefficient)。代回波函數的係數參數後可得[26]：

$$T = \left[1 + \frac{\sinh^2 kd}{4 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0}\right)} \right]^{-1} \approx 16 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0}\right) e^{-2kd}$$

T 正比於電子穿隧形成電流的機率，因此我們便可得到穿隧電流與位能障高度、樣品探針功函數(影響 E)，與樣品探針尖電位差與穿隧電流的關係。

2-3-2. 影響 STM 解析度的因素

STM 的解析度限制由許多原因共同影響，包括量測穿隧電流的靈敏度、壓電材料位移的精確度、量測系統的避震，探針的好壞等，其中前三項與儀器有關，我們自己比較難以改變，而最後一項則是最難控制的因素。探針尖端的形狀在掃描過程中或在打脈衝的時候很可能就會變化，所以針尖的形狀將是決定 STM 解析度的關鍵(圖 2-3-2)。

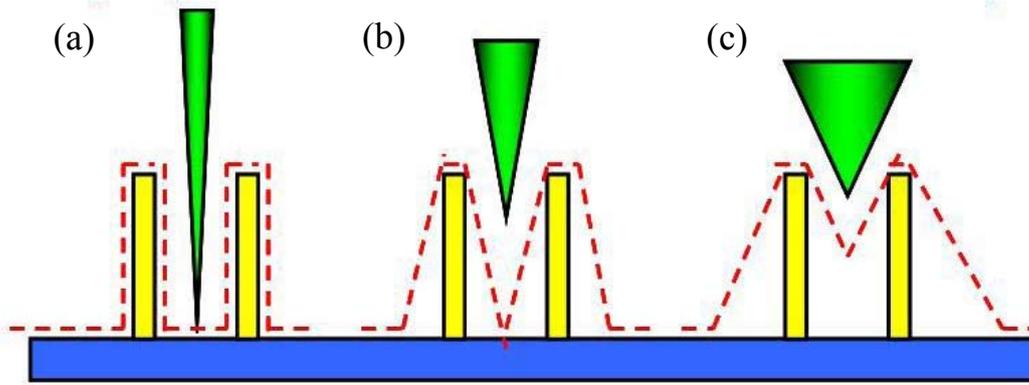


圖 2-3-2 STM 針尖形狀對掃描地貌影像的影響，圖中(a)、(b)、(c)分別為不同的針尖原子分佈所掃描出的地貌軌跡[25]

從上圖我們可以知道，當針前端越尖銳，掃出來的圖越接近真實的表面形貌。因為只要探針跟表面距離夠近，除了最尖端之外，探針其他地方也會有貢獻。探針若接受到針尖以外側向的穿隧電流，則會根據回饋訊號而產生後退的反應。

2-4. 掃描成像方式

STM 藉由一根很尖的導體探針和導體材料間施加電壓產生的穿隧電流決定探針和樣本之間的固定距離，探針與樣本之間的大氣或是真空厚度即為位能障寬度，而材料本身的功函數代表位能障高度。當探針在樣本表面做二維的表面掃描時，若經過突起的樣本，則穿隧電流明顯上升，此時儀器本身的回饋電路將送出訊號把探針拉起，以維持探針和樣本間穿隧電流的穩定。

STM 掃描樣品表面時，一般分為定電流模式與定高度模式。是由回饋電路系統來控制，定電流模式時，回饋電路打開，測量到穿隧電流差反應在裝針尖的壓電材料上，利用回饋訊號控制壓電材料，使探針隨著表面的變化或電流的強弱而上下起伏，所得到的是高度(針尖和樣品表面)與位置的關係；而定高度模式則將回饋電路關閉，測量到的是電流與位置的關係。掃描較平的表面時，一般使用定高度模式；反之如果表面較粗糙，這時會使用定電流模式，掃描表面的高低起伏會反應在穿隧電流的大小，以回饋系統增加或減少壓電管上的電壓，以控制

針尖與樣品間的距離使其隨表面起伏而起伏，可避免針撞上樣品表面。這兩種模式都可以用來測量樣品表面的電性分布。

STM 的掃瞄成像方式，通常分為兩種，依電壓與回饋的供給方式不同，而有不同的應用方式：

2-4-1. 定電流掃瞄模式(Constant Current Mode)

定電流掃瞄模式是以實際的穿隧電流經電流轉電壓放大器(I/V converter)放大後，與設定的電壓大小做比較，進行負回饋電路自動控制。其中，換算後設定的穿隧電流大小約為 0.01-1.0 nA 左右，定電流掃瞄的回饋電路受到環境雜訊與放大器倍率、特性有關。需要避免雜訊放大與共振的問題。

回饋訊號傳回至電路系統後，經過放大，疊加於壓電管的控制電路，如圖 2-3-3。而 X、Y 方向則以設定的週期電壓進行平面的掃瞄。當回饋速度夠快時，樣品台的 Z 方向高度變化便接近於表面地貌起伏。通常此方法多用於表面電性(電子態密度分佈)差異不大的表面，主要呈現的是地表的高度變化。

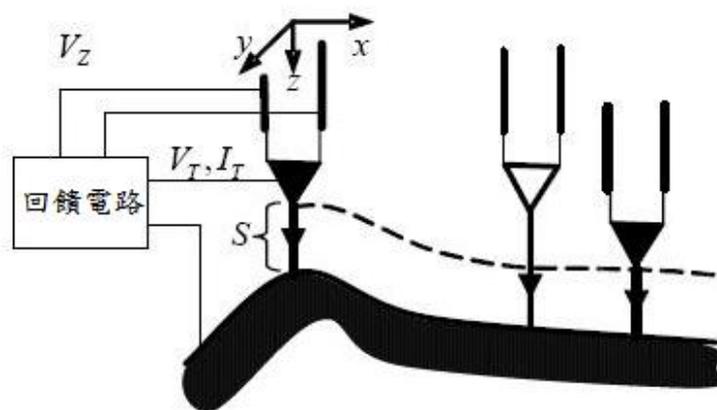


圖 2-3-3 定電流掃瞄模式示意圖，修改自[26]

2-4-2. 定高度掃描模式(Constant Height Mode)

相對於定電流模式將穿隧訊號強度負回饋至控制 Z 方向的電路，定高度掃描模式則是完全關閉回饋電路，以固定的相對高度進行 XY 方向的地貌掃描，如圖 2-3-4。此法不適用於 Z 方向起伏過大的表面，以避免探針撞擊過高的表面結構，或大尺度下的樣品傾斜。大多用於判定表面的電子態密度分佈，或觀察原子表層邊界、台階，或相異表面原子間不同的電性。此方法通常直接以穿隧電流大小來成像。

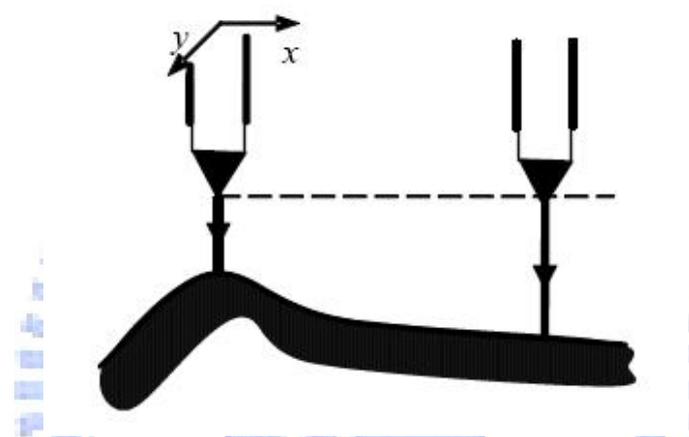


圖 2-3-4 定電流掃描模式示意圖，修改自[26]

掃描穿隧顯微鏡所取得的影像，除了反應樣品表面的幾何形貌，也包含了表面的局部電子特性。因為穿隧電流大小除了與探針及樣品的距離有關以外，也和探針所在位置(穿隧電流流過)的表面電子態密度有關。為探討表面電子的空間密度分布，我們必須排除電流信號中的幾何因子，然後再就穿隧信號做能量解析，如此便能得到某一能級的表面電子的空間密度分布 (local density of state, LDOS)。

三、實驗原理與論文回顧

關於針尖誘發之表面修飾，已有許多種機制被提出，但各種論點的核心關鍵卻不盡相同，每種說法都各自有相關的實驗去證實。圖 3-0-1，為針尖誘發樣品表面修飾示意圖。以下介紹幾個重要的表面修飾機制：

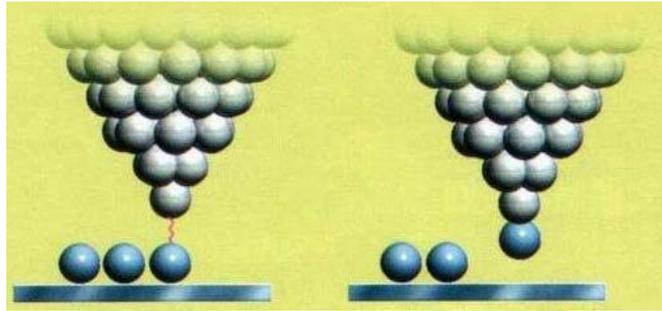


圖 3-0-1 針尖誘發樣品表面修飾示意圖，修改自[27]

3-1. 離子化場蒸發(ionized field evaporation)理論

在所有關於 SPM 結構修飾的理論中，場蒸發是目前最熱門的講法。在強電場下，場離子(field ion)生成，並躍過能量障礙而造成針尖跟樣本間的物質交換。場蒸發是 Muller[20]在 1941 年首先發現，他觀察到強的電場會使金屬中的原子游離，而從表面發射出來。

Comer[22]首先將場蒸發理論用在解釋 STM 系統上常發生影像突然改變的問題上，Mamin[1]等以直接的實驗證明了 Comer 的看法。Tsong[5]更將場離子顯微術(field ion microscopy, FIM)中的場蒸發理論延伸到 STM 的針尖與樣本系統中，並做了大量的實驗，使得 STM 之場蒸發理論及實驗發展更趨完善。

在場蒸發的過程中，必須先產生場離子，我們先看看場離子生成所需的能量：

$$Q_0(+)=\Lambda + \sum_n I_n - n\phi$$

$$Q_0(-)=\Lambda - \sum_n A_n + n\phi$$

其中 $Q_0(+)$ 表示場陽離子(帶正電荷的離子)從表面脫離所需之能量; $Q_0(-)$

表示場離子(帶負電荷的離子)從表面脫離所需之能量， Λ 為中性原子的蒸發熱， A_n 表示第 n 個電子親合力(electron affinity)， I_n 表示第 n 個電子游離能， ϕ 為功函數(work function)。

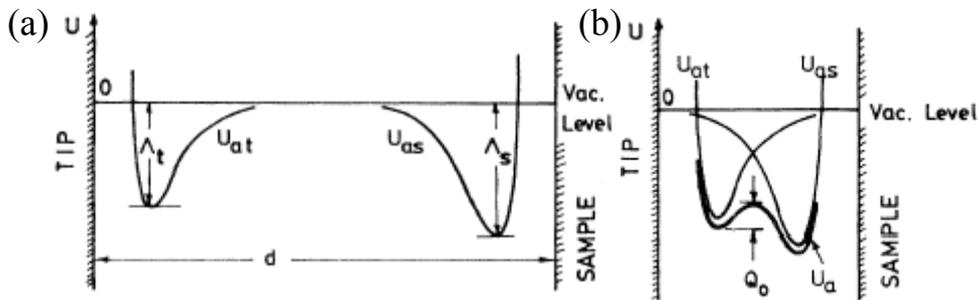


圖 3-1-1 由 FIM 場蒸發理論為基礎，所推導出的 STM 探針與樣品表面離子化原子在探針與樣品間的表面位能[5]。(a)為探針與樣品較遠時的位能，(b)為兩位能重疊後之位能曲線，離子由探針轉移到樣品所需的活化能為 Q_0

當針間與樣本距離遠的時候，彼此間的位能曲線是沒有重疊的；當距離拉近的時候，針尖跟樣本的位能曲線開始有了重疊，系統新的位能曲線是由兩個曲線疊加而成，如圖 3-1-1。所以針間與樣本之間的能量障礙也因而被壓低，使得原子可以經由穿隧或熱激發而在針尖與樣本間轉移。由熱力學考量，原子的遷移率 κ 可以寫為：

$$\kappa = \nu \exp(-Q_0/kT)$$

其中 Q_0 為反應之活化能， ν 是 vibrational frequency 約等於 10^{13} Hz

當外加電場時，因為場離子本身帶電，陽離子能量沿著電力線的方向下降。而一個距離表面 z 帶 n 個正電荷的離子在電場強度 F 的能量可表示為：

$$U_{ion,field} = -n^2 e^2 / 4z + U_{rep} + \sum I_n - n\psi - neFz$$

其中第一項是映像電荷(Image charge)的效果，第二項 U_{rep} 是排斥力的作用，在我們討論的範圍可以用 Λ 近似；第三第四項為帶電的動作所增加或減少的能量；最後一項是外加電場造成的能量下降。

當場離子位能曲線充分被電場壓下，離子成功轉移位置的頻率也就增高了。電場的出現造成場離子穿隧位障大幅降低，所需的活化能 Q_n 也大幅降低，離子

因而可以輕易的轉移。如下圖 3-1-2：

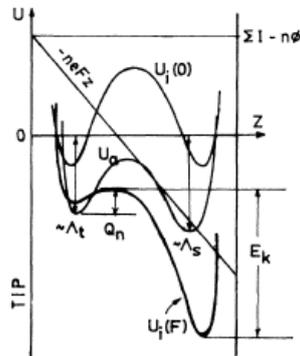


圖 3-1-2 施加電場後的離子化原子在針尖與樣品間的表面位能[5]，此時表面離子由探針轉移到樣品所需的活化能為 Q_n

3-2. 機械接觸(Mechanical contact)

針尖樣本間的機械接觸也可以導致表面修飾，像直接將針尖插入樣本作出凹陷的方法是一個很直觀的機制，但這種方法並不是一種根本而必須的原因。

另一種機械接觸的例子是頸項效應(neck formation)，如圖 3-2-1 所示。根據 J. I. Pascual 等人[6]的研究，當物質轉移(mass transport)時，由轉移中的物質搭起一道橋，導致樣本和針尖連在一起，當針尖要移走時，和樣本表面形成類似拔河的局面，有時針尖多帶走一些物質形成凹坑，有時樣本多拉回一些物質而在表面造成山丘；山丘物上有時會留下突出的小尖物，這是在針尖與表面互拉時，中間連接部分越拉越細的痕跡，這就是頸項效應。

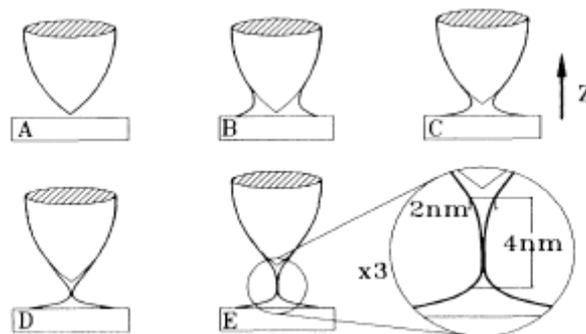


圖 3-2-1 探針與樣品在表面修飾過程中發生之頸項效應[6]，此圖為操控探針接近表面再遠離的量子尺度點接觸實驗，其形成頸項與拉斷的連續過程。通常在表面離子場發射發生時，也必須考慮是否形成頸項效應

3-3. 電場梯度引發表面擴散效應(field gradient induced surface diffusion)

Tsong[5]的理論推導顯示，被電場極化的原子會沿著表面往電場最強處擴散，沿著表面擴散的原子最後都堆積在電場最強的地方。沒有加電場之前，表面原子擴散的方向是任意的。當在針尖跟樣本間加上電場之後，位能曲線開始變得傾向中央，使得原子會往電場最強的針尖方向擴散，如圖 3-3-1。

假定 polarization energy： $E_p(r) = -\mu \cdot F(r) - (1/2) \cdot \alpha \cdot F^2(r)$ ， μ 是 static dipole moment， α 是 polarizability，對於金屬導體，重要的項是 $F(r)$ 的二次方項，因此不管電壓的極性是正是負，原子都會往電場最強的針尖方向擴散。

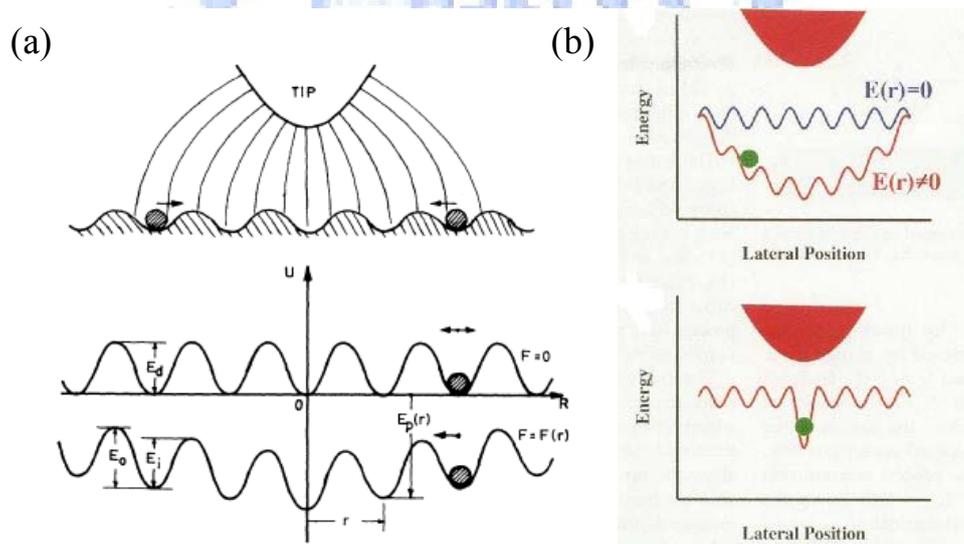


圖 3-3-1 (a)表面極化原子與空間電力線分佈[5]，(b)表面極化原子位能圖[7]

這種方法不但可以用來將針加工，使之形成更尖銳的針尖，同時也可以造成樣品表面原子的擴散，在針的下方電場最強處形成山丘，此機制主要是靠電偶極與電場梯度的庫倫作用力，而這裡的電偶極又是被電場極化而來。這種特別的作用僅與場強的絕對值有關，偶極恆被吸往電場最強處，因此與偏壓極性無關。

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)

這個機制認為穿隧電子會將能量轉移給化學鍵，在穿隧電子的轟擊下，化學鍵被打斷，原子釋出，因而產生後續的運輸作用。因此束縛能(binding energy)是此機制下必須克服的能量障礙。

Kondo[21]等人作了一系列實驗，其結果顯示表面修飾的門檻電壓與材料之束縛能線性相關，再根據其他相關實驗 Kondo 等認為 SITE 是針尖誘發表面修飾的重要機制，並且很可能是一個普遍成立的基礎機制。在大氣下由於表面會吸附一層水膜，會有化學反應的產生，所以進行是 CRITE (chemical reaction induced by tunneling electrons)的機制。

根據這個理論，束縛能是關鍵性物理量。以石墨之表面修飾來說，在高真空與在大氣中有不同的門檻電壓。其原因是在大氣中樣本表面吸附了一層水膜，使得化學反應不同於高真空的情況，如圖 3-4-1。考慮以下之反應式：

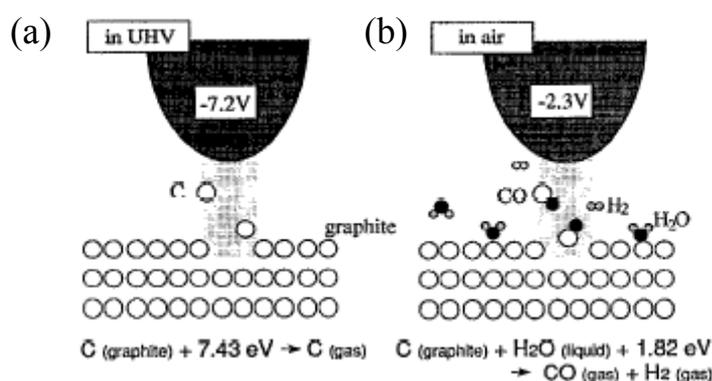
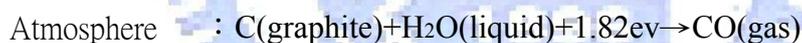


圖 3-4-1 石墨在(a)高真空與(b)大氣下反應示意圖[8]，真空下 STM 所使用的一般工作電壓不足以提供足夠的能量使碳原子直接氣化

前者的碳是以一氧化碳的形式離去；而後者是以碳原子形式離開。因為反應

式的不同，這兩種反應之活化能(activation energy)也不同。然而活化能是一個化學的門檻，因此導致門檻電壓有差異；另外在化學尚有個有名的假說 Hammond postulate，此一假說提出：對於一個吸熱反應，其暫態(transition state)之能量會很接近生成物之能量；反之，放熱反應的暫態能量會與反應物十分接近。這是個化學領域中還未被證實的假說，但從實用的角度出發，根據此假說，我們可以利用反應熱的值去近似活化能的值。因此，從上面兩個反應式，我們可以知道在大氣中的活化能(1.82 eV)低於高真空下的活化能(7.43 eV)，因此電壓的門檻在大氣下比高真空低的情形在這個假說下是成立的。

這個理論中昇華所需的能量由穿隧的電子轟擊獲得，所以此機制中，物質遷移的方向與電子流相反。

3-5. 電子遷移效應(electromigration)

在超大型積體電路常見到的電子遷移效應在這裡也扮演一個重要角色，由於電子流動時的沖刷作用，原子常因接受了電子的動量而發生遷移。這種運輸現象常導致導線變形和變細。相同的效應被認為也發生在針尖與樣本的系統中，針尖的形變與延伸可以引發其他機制的的作用。在此機制中，原子受力方向與電子流動的方向相同，物質是順著電子流走的。所以此機制必定與電子的移動方向有關，也就是與脈衝電性有關。但是在 Mamin[1]的論文中，這個機制並沒有辦法說明他們的實驗結果；電子由針上流下來的帶動原子在表面上形成山丘是可以說明，但如果我們將電壓的極性反過來之後，表面的電子密度並不像針尖上密集，所以無法逆向的操作，因而無法解釋這樣的實驗結果。

3-6. 局部焦耳加熱效應(Joule heating)

當樣品表面通過穿隧電流時，理論上，電流通過時因電阻耗散成的熱能會導致原子獲得能量，因而發生較劇烈的熱運動，甚至相變。因為熱能是主要因素，

所以跟施加電壓之極性無關。另一方面，電流持續時間的長短在此一機制下扮演了重要的角色，材料的熔點跟沸點也具重要指標意義。

在我們的實驗中所加的電場，並沒有辦法在這麼短的時間內使溫度增加到樣品的熔點[7]，而且主要的運作原理是電流引起的局部高溫，所以此反應中物質的運輸方向與電子流動方向無關，所以這方面的效應在本實驗是可以被忽略的。



四、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)

許多合成石墨層間化合物所使用的母材皆是高同向性熱解石墨 HOPG (highly oriented pyrolytic graphite)，由於其石墨化程度較佳，且其石墨層的堆疊有規則性，因此被廣泛的應用。把甲烷、丙烷等碳化氫氣導入高溫域，在氣相使它們熱解，蒸著於某基材上而生成碳，此稱為熱解碳(pyrolytic carbon)，其構造組織及性質很依存於熱解條件。而將熱解碳在高溫、高壓下退火即可得高配向度、高石墨化度的高順向熱解石墨。

圖 4-1-1a 為本次實驗所使用的 HOPG 表面影像，等級 ZYA，2.0x 2.0x1.0 cm，由 Micro-masch 公司所生產(見表 4-1-1)。在大氣下以 3M 霧面膠帶黏引撕離表層約 0.01 mm 厚度的石墨，藉以製造新鮮的石墨平整表面。在大氣環境中的 STM 下可判別 0.35-0.4 nm 單層原子台階。一般石墨台階約為 0.34 nm 高(圖 4-1-1b)，因此在後續實驗的 Z 方向影像高度皆需以此倍率進行修正。

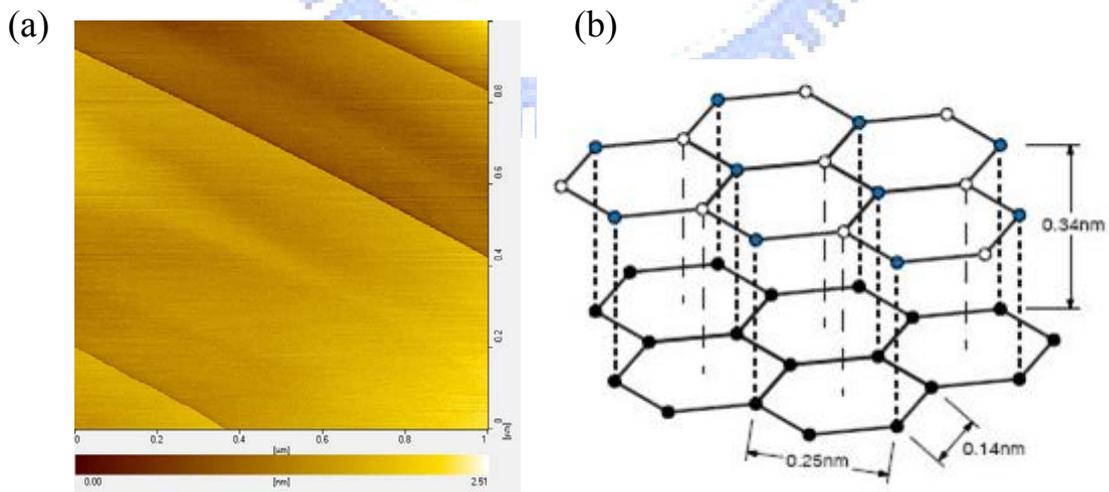


圖 4-1-1 (a)新鮮剝製的石墨表面之 STM 掃描影像，彼此平行的表面結構為三道 1-2 層的石墨原子台階[本實驗影像](b)為石墨原子結構示意圖[31]，相距 0.34 nm 的石墨原子層與層之間以凡得瓦力鍵結。

表 4-1-1 由 Micro-masch 公司製造的高同向性熱解石墨(HOPG)之物理特性

Grade	Mosaic Spread		Lateral grain size (typical)	Density, g/cm ³	Thermal Conductivity, Watt/mK		Chip size, mm
	Value	Accuracy			along (0001) axis	in surface plane	
ZYA*	0.8°	±0.2°	10 μm	2,266	8±2	1800±200	10 x 10
ZYB	1.2°	±0.2°	1 μm				
ZYC	3.5°	±1.5°	30-40 nm				

資料來源：<http://www.spmtips.com/hopg/>

4-1-2. 探針製備

在本次的實驗中，我們以直徑 0.3 mm 的 99.5% Au(gold) 或 W(tungsten) wire 來進行探針的製備。圖 4-1-2 為本實驗製備金探針所使用的化學蝕刻裝置。其中金探針以 12 M 濃鹽酸(concentrated chloric acid)與去離子水(deionized water)以體積 1:1 進行混合，1.8 V-2.0 V home made DC voltage source，陽極氧化約 3 mins 製備金針。鎢探針的製作程序則以 2 M 氫氧化鈉(NaOH)溶液，電壓 7 V-12 V 進行約 12 mins 的陽極氧化。

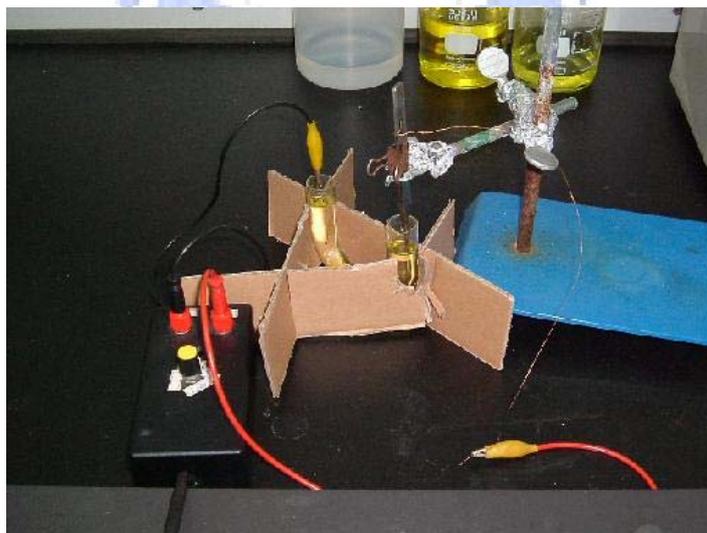
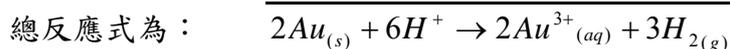
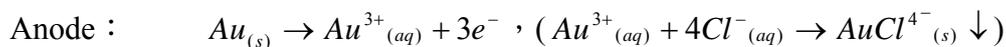
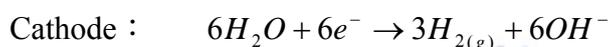


圖 4-1-2 化學蝕刻金探針實驗裝置

金探針在製備過程中的氧化與還原半反應式：



鎢探針製備之氧化還原反應式：



在探針製備過程中，過濃的 Au 離子產物與過高的電壓，容易導致改由第二條還原半反應式主導製備過程，因而造成金探針針尖蝕刻速率低落與氯氣的生成。氯氣的生成會造成液面表面的擾動，進而影響製作的探針品質。

在平衡反應式的過程中，我們可以發現較高的氯離子濃度有助於形成 $AuCl_4^-$ 錯離子移除產物中的 Au 離子，其反應係數高於氯離子還原的反應係數。但是事實上，錯離子反應式本身並非門檻反應式，局部過濃的氯離子依舊會使氯離子還原式主導反應，並且濃鹽酸本身會因為低沸點而產生鹽酸蒸氣 $HCl_{(g)}$ ，此鹽酸蒸氣會擾動液面，並且造成氧化蝕刻儀器擺設的困難，因此我們選擇以 6 M 的鹽酸作為氧化蝕刻溶液。圖 4-1-3 與圖 4-1-4，分別為自製金探針的 CCD 與電子顯微鏡影像。

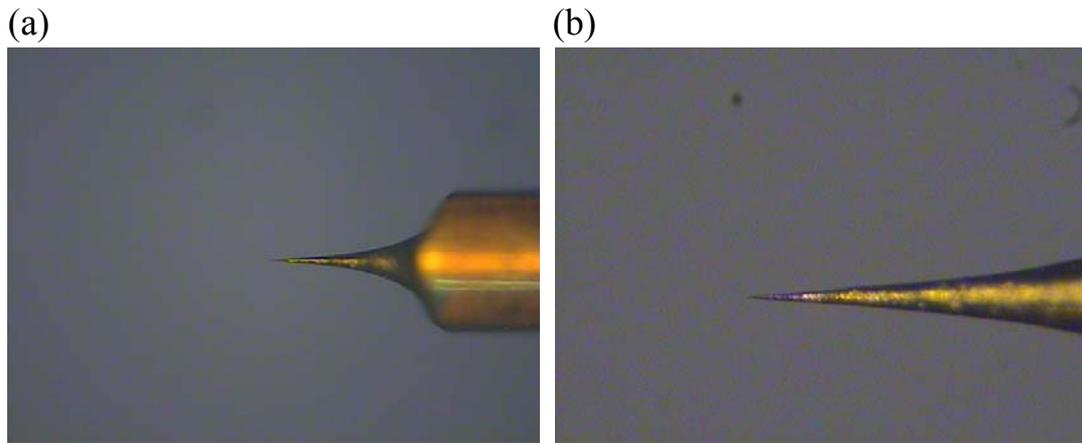


圖 4-1-3 自製金探針(a) 10x10 (b) 10x40 之 CCD 影像

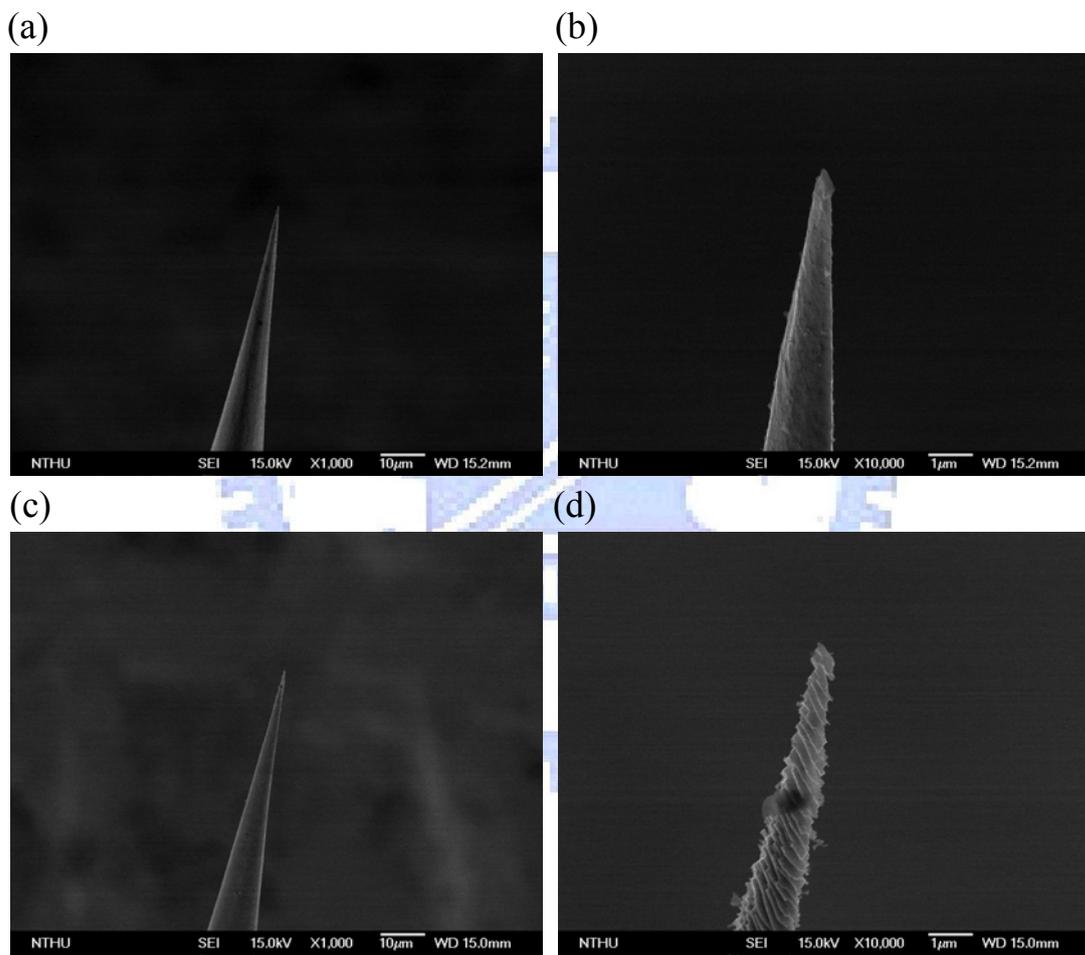


圖 4-1-4 自製金探針(a) 1000 倍放大、(b) 10000 倍放大之電子顯微鏡影像；(c)、(d)為另一組自製探針之電子顯微鏡影像

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)

我們以石墨為樣品，金為掃描與離子場發射探針，以固定穿隧電流，提供不

同強度脈衝電壓的方式，在石墨表面上製作奈米結構。樣品掃描時所採用的掃描電壓為 0.50 V，穿隧電流為 0.098 nA。正脈衝電壓實驗提供樣品的脈衝電壓為 0.60 V to 10.0 V。

許多在 UHV 中進行的石墨表面實驗，會為了去除表面吸附的水氣而進行短時間的烘烤。在我們的系列實驗中，由於大多在大氣環境下進行，因此並沒有進行烘烤去除水氣的動作。

4-2-2. 負脈衝電壓實驗(大氣環境)

負脈衝電壓實驗提供樣品的脈衝電壓為(-0.60) V to (-9.99) V，穿隧電流 0.098 nA。負電壓實驗在關閉回饋提供脈衝前，會先將掃描電壓改變為-0.50 V，並等待探針穩定後，再進行點陣列的脈衝電壓實驗。實驗中取得影像的過程，則皆以 0.50 V 對石墨表面掃描。

4-3. 蝕刻線狀凹槽

在大氣環境下，對石墨樣品在水氣環境下供給正電壓，會由氣化反應改為與石墨表面吸附的水膜產生 $C_{(s,HOPG)} + H_2O_{(l)} \rightarrow CO \uparrow + H_2 \uparrow$ 氧化反應。

我們在 $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ 的一般地貌掃描範圍內，製作長度 $1.5 \mu\text{m}$ ，寬度約 40 nm，深度約 0.7 nm，彼此間隔 200 nm 的平行線狀的蝕刻凹槽。這部分主要測試水氣下蝕刻電壓、回饋靈敏度，與掃描速度對影響的影響，並嘗試由凹槽描繪出我們所希望的表面圖案。

五、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(3.5 V) to (5.3 V))

圖 5-1-1 與圖 5-1-2 實驗結果，以金為探針，石墨為樣品，在大氣環境下，樣品方波正電壓 3.5-5.3 V 的結果為坑洞(pit)，脈衝時間為 100 μs 。坑洞結構直徑約 15 nm，深 0.4-1.2 nm。

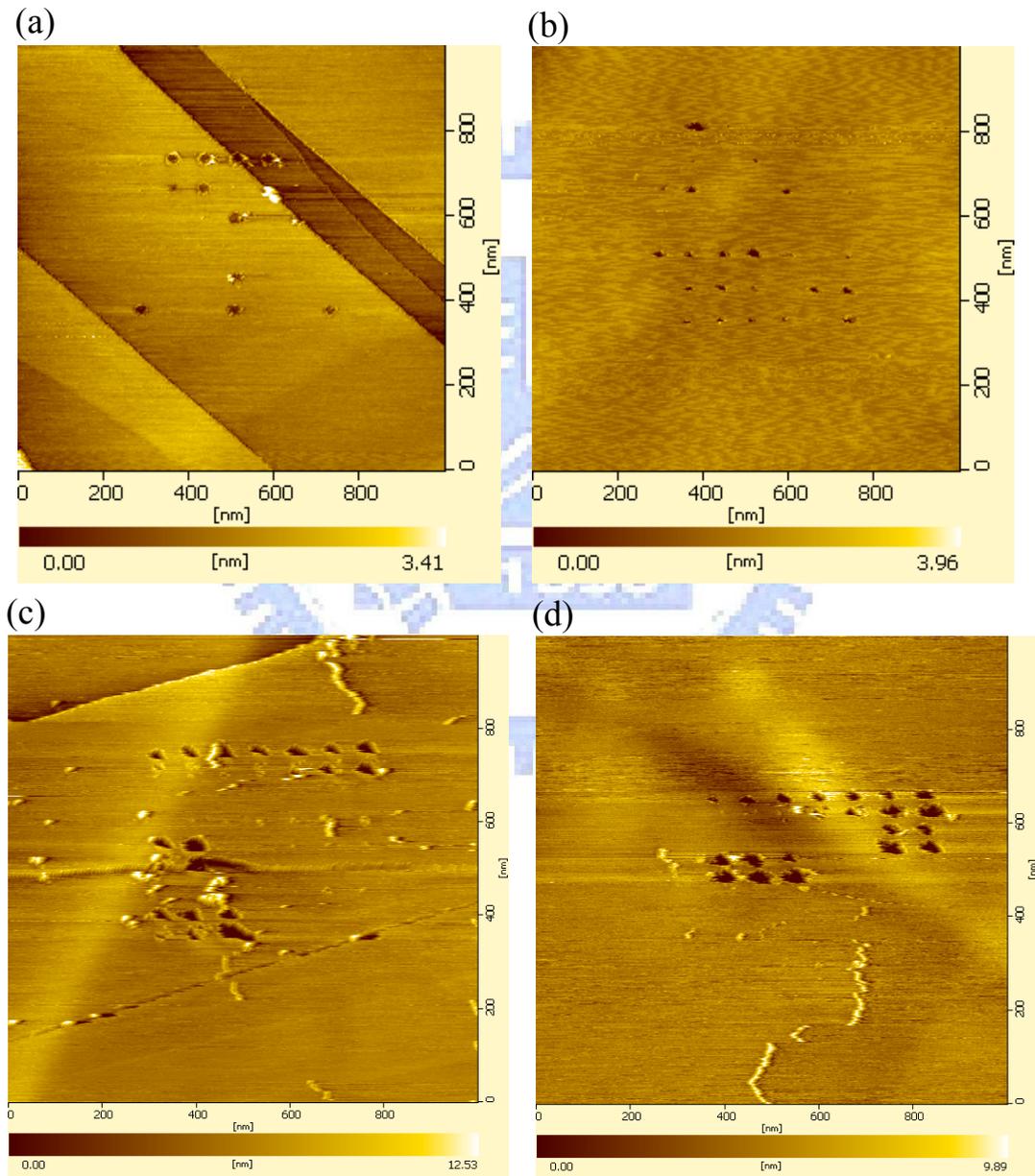


圖 5-1-1 分別為(a) 5.0 V、(b) 5.1V、(c) 5.2 V、(d) 5.2 V 樣品正電壓方波脈衝實驗，脈衝時間皆為 100 μs 。掃描電壓為 0.5 V，穿隧電流 0.098 nA。

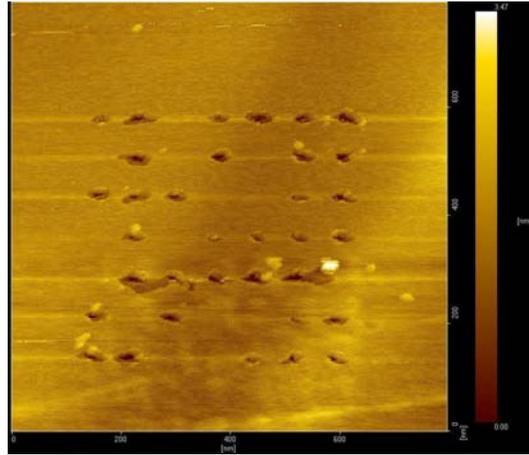


圖 5-1-2 樣品施加脈衝正電壓 5.0 V 實驗結果

我們與下圖 5-1-3，T. R. Albrecht 等人的研究結果[9]。以鎢為探針，石墨為樣品，在大氣、潮濕氮氣、潮濕氧氣三種環境下，樣品三角波正電壓德結果皆為坑洞(pit)。大氣產生坑洞的門檻電壓為 3 V，脈衝時間為 10-100 μs 。坑洞結構直徑約 4 nm，深 0.35-0.7 nm。大氣環境下實驗，受更換探針與濕度影響，門檻電壓變動提高達 8 V。在 T. R. Albrecht 等人的實驗過程中，先在大氣環境下確認可形成坑洞後，若(1)粗抽真空至 50 torr 形成結構較淺且較不易成功，(2)粗抽至 10 torr 無法形成坑洞結構，(2)再以乾燥氮氣或氧氣洩氣亦無法形成結構。但若改以(3)粗抽至 10 torr 後以水氣在室溫下洩氣至 20 torr 則可形成坑洞(pit)。另外，(4)超高真空(真空下剝製新鮮表面)無法形成結構。

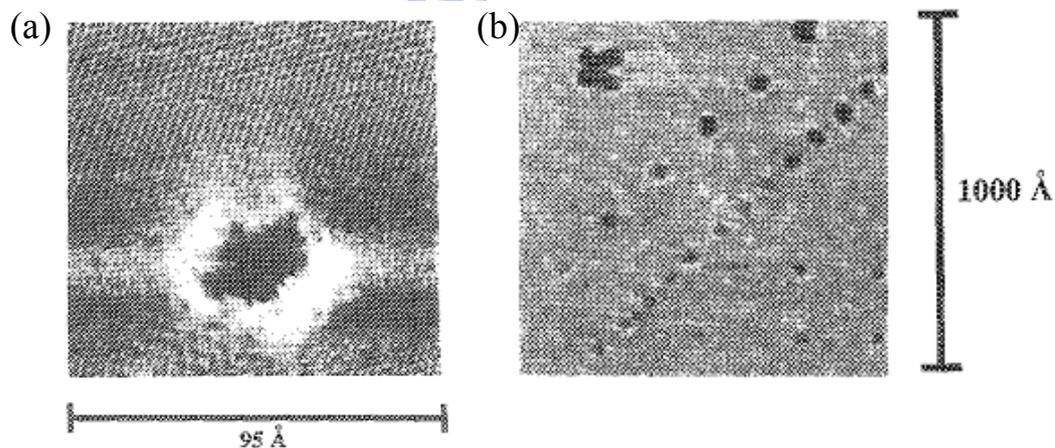


圖 5-1-3 (a)大氣下以鎢探針對石墨樣品施加正電壓所製作出的坑洞結構，坑洞直徑平均為 40 \AA ，地貌影像由亮至暗為 10 \AA ，坑洞深度為 7 \AA 。(b)製作坑洞陣列時可分辨的最小間距約為 60 \AA [9]

我們亦把實驗結果與 R. M. Penner 等人的結果比較[10]。以鎢為探針，石墨為樣品，鎢探針經過聚 α 甲基苯乙烯樹脂(poly- α -methylstyrene, PMS)聚合物包覆(polymer-coated)預處理，再以真空中極強電場發射方式，除去樹脂露出針尖，使探針適合在水溶液中掃描。在純水液滴(樹脂絕緣探針)的環境中，樣品三角波正電壓的結果初始為中央較低，兩側略微高起的破損圓頂狀(Dome，細微結構稍不同於山丘)。此初始結構的門檻電壓為 4.0 ± 0.2 V， $20 \mu\text{s}$ ，圓頂結構直徑為 0.7 nm，高 0.2 nm。脈衝電壓繼續增大時，產生的結構為坑洞(pit)。當提供 4.3-4.4 V 的三角脈衝電壓時，製作出的坑洞結構直徑約 2-4 nm，深 0.3 nm。提供 4.5 V 的三角脈衝電壓時，製作出的坑洞結構直徑為 8 nm，深 1.0 nm。在大氣下多次嘗試重複實驗時，發現更換不同的探針與環境隨時間變化的濕度皆影響坑洞實驗結果，在一般環境的相對濕度變化下，脈衝門檻電壓最高會提升到 5 V[10]。

5-1-2. 樣品正電壓實驗的山丘結果(脈衝電壓(5.3 V) to (10.0 V))

圖 5-1-4 實驗結果，以金為探針，石墨為樣品，在大氣環境下，當樣品方波脈衝正電壓提升至 5.3 V 以上時，表面開始出現不規則且隨處散佈的山丘，這些突起的結構並不在石墨表面上並不穩固。樣品上出現山丘的門檻電壓為 5.3 V，較其他實驗所需門檻電壓為高，更大的電壓得到的山丘體積增大極快，無法取得穩定影像。

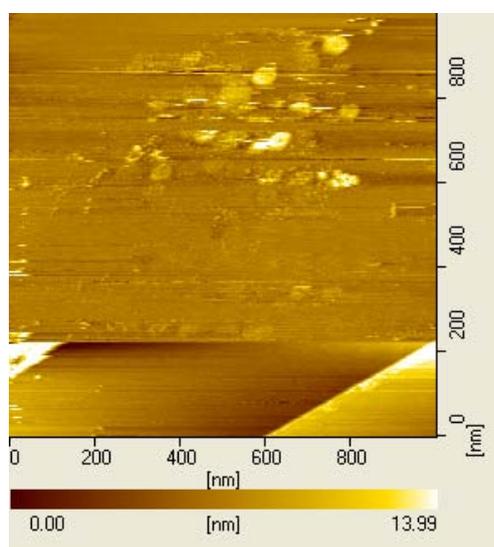


圖 5-1-4 為掃描電壓 0.5 V，穿隧電流 0.098 nA，施加 1 ms，5.3 V 脈衝電壓的山丘結果，更大的脈衝電壓所形成的山丘結構不易取得良好影像。

我們將實驗結果與 C. S. Chang 等人[12]的實驗結果比較，如圖 5-1-5。以金為探針，金為樣品，在真空、大氣，與矽油中，樣品方波正電壓結果主要為山丘，偶爾混有坑洞於山丘旁，樣品門檻電壓為 3.3 V to 3.4 V。

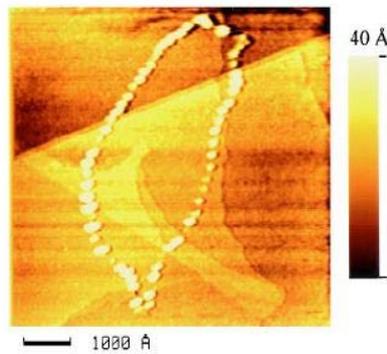


圖 5-1-5 在非極性矽油環境下，以金探針為離子場蒸發源，施加表面相對探針 +3.5 V，70 ns 脈衝電壓，在金表面製作山丘的實驗結果[11]。

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(-3.5 V) to (-5.0 V))

圖 5-2-1 實驗，以金為探針，石墨為樣品，在大氣環境下，樣品方波負電壓的結果為坑洞(pit)。產生坑洞的門檻電壓約 3.5 V，脈衝時間為 100 μ s。坑洞結構直徑約 8-12 nm，深 0.8-1.2 nm。實驗結果見下圖：

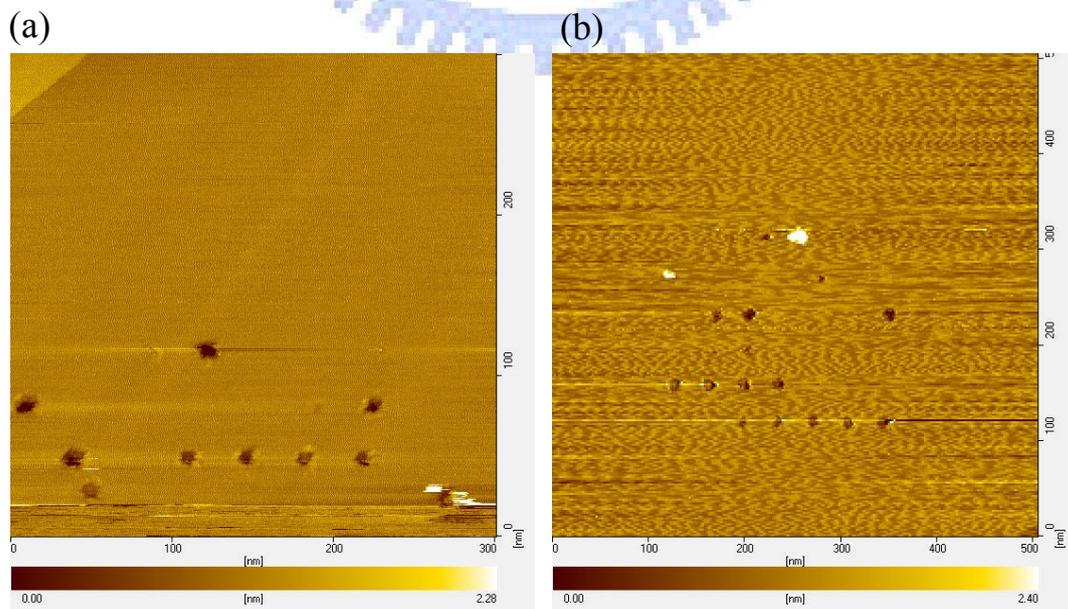


圖 5-2-1 (a)樣品施加負電壓方波脈衝的坑洞結果，掃描電壓 0.5 V，穿隧電流 0.098 nA，脈衝電壓為 -4.8 V，脈衝時間 100 μ s。(b)脈衝電壓 -5.0 V 之實驗結果，可以觀察到樣品表面開始出現直徑接近坑洞大小的金原子團

5-2-2.樣品負電壓實驗的山丘結果(脈衝電壓(-5.2 V) to (-6.8 V))

圖 5-2-2 實驗，以金為探針，石墨為樣品，在大氣環境下，樣品方波負電壓 -5.2 V 以上時，產生山丘覆蓋於坑洞上(推測為 Au mound)，門檻電壓為 -5.2 V，脈衝時間為 100 μ s。提供門檻電壓時，山丘結構直徑約 18-22 nm，高 0.43 nm。-6.0 V 尚能取得較佳表面影像，山丘結構直徑最高可達 80 nm，高 13 nm，更大的原子團在掃描過程中開始出現拖曳痕跡。圖 5-2-4 影像施加脈衝電壓為 -6.0 V to -6.8 V，可以觀察到大量直徑與高度更大的原子團，並且在掃描過程中較易受到探針牽引移動。

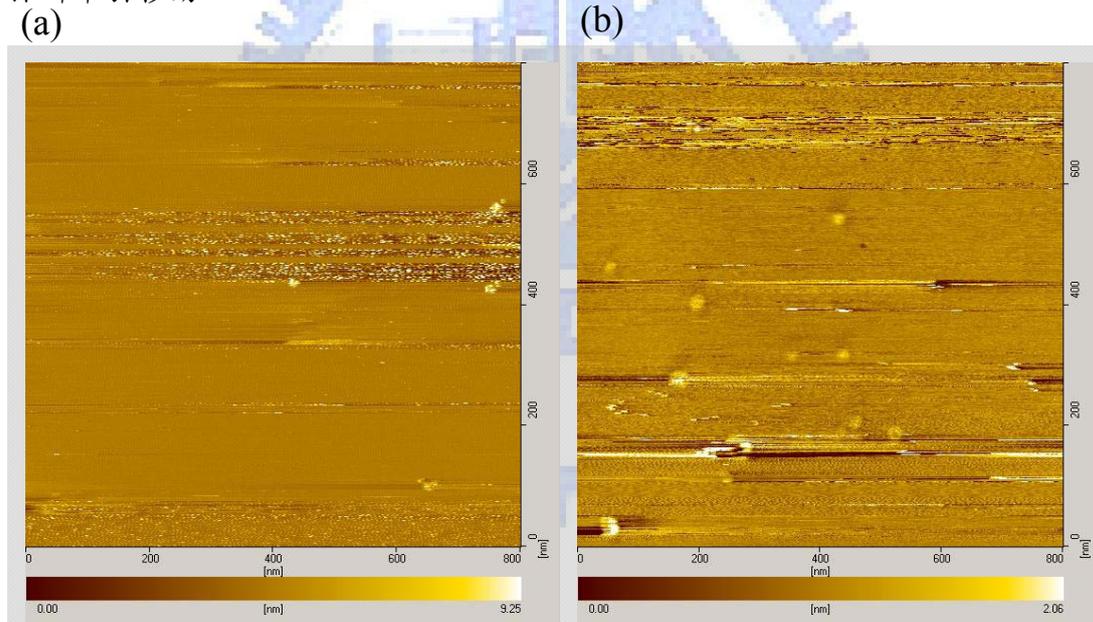


圖 5-2-2 (a)樣品施加負電壓方波脈衝的山丘結果，掃描電壓 0.5 V，穿隧電流 0.098 nA，脈衝電壓為 -5.4 V，脈衝時間 100 μ s，(b)脈衝電壓為 -6.0 V，脈衝時間 100 μ s，可以觀察到高度 1 nm 以下的山丘影像

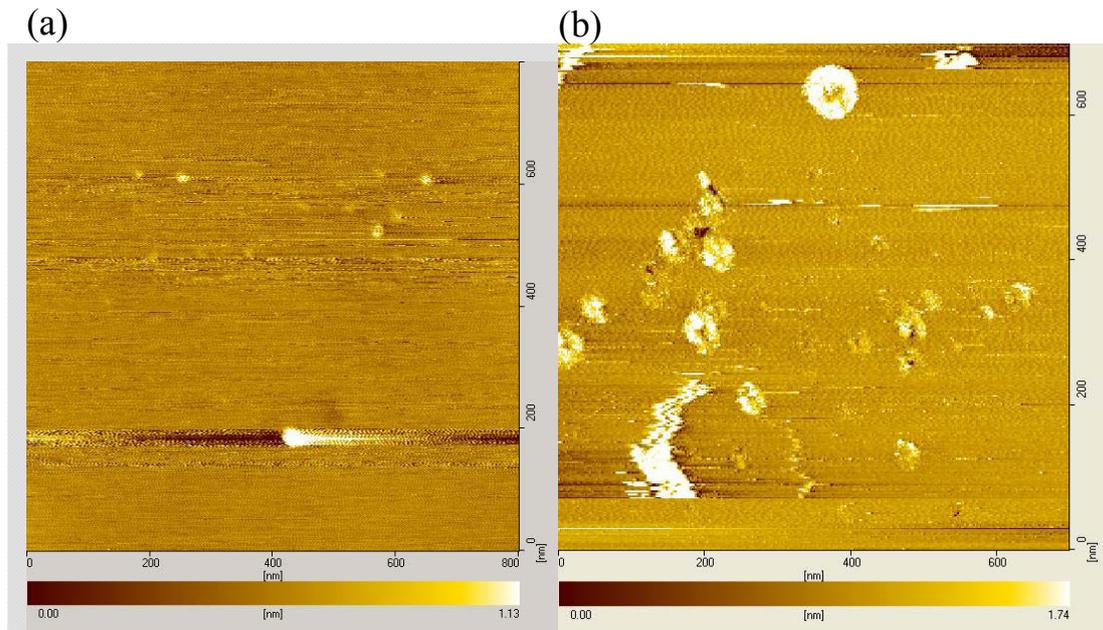


圖 5-2-3 (a)樣品施加負電壓方波脈衝的山丘結果，掃描電壓 0.5 V，穿隧電流 0.098 nA，脈衝電壓為 -6.2 V，脈衝時間 100 μ s，(b)脈衝電壓為 -6.8 V，脈衝時間 100 μ s。

-5.2 V to -6.0 V 範圍是少數方波脈衝電壓下，山丘地貌高度低於頸項效應高度(理論探針樣品穿隧條件下穿隧距離約 0.6-1.2 nm)的範圍。當提供的脈衝電壓大小繼續增大至-5.2 V to -6.8 V，表面的金原子直徑與高度增大極快，必定有頸項效應在過程中發生，並且下方的石墨坑洞不再足以負荷，金原子團在掃描過程中開始不穩固。脈衝電壓-6.8 V 的實驗結果已極難取得穩定影像，而石墨表面的坑洞開始可以被觀察到，如圖 5-2-3。

我們比較 Wenjie Li 等人的實驗結果[11]，如圖 5-2-4a。以 Pt 為探針，經聚 α 甲基苯乙烯樹脂如前述[10]的聚合物包覆處理，再以真空中極強電場進行場發射露出局部針尖。接著石墨為樣品，以濃度 0.5 mm 之 $\text{AgF}_{(\text{aq,dilute})}$ 稀薄水溶液附蓋石墨表面，樣品方波負電壓 6.0 V，系列實驗提供之脈衝時間由 50 μ s 逐漸遞減至 5 μ s。脈衝 50 μ s 時的垂直柱狀地貌(pillars，亦可被分類為山丘 mound)直徑約 20-30 nm，高 7 nm，為銀離子電化學還原沉積的結果，增減提供的脈衝時間對垂直高度的影響較明顯。

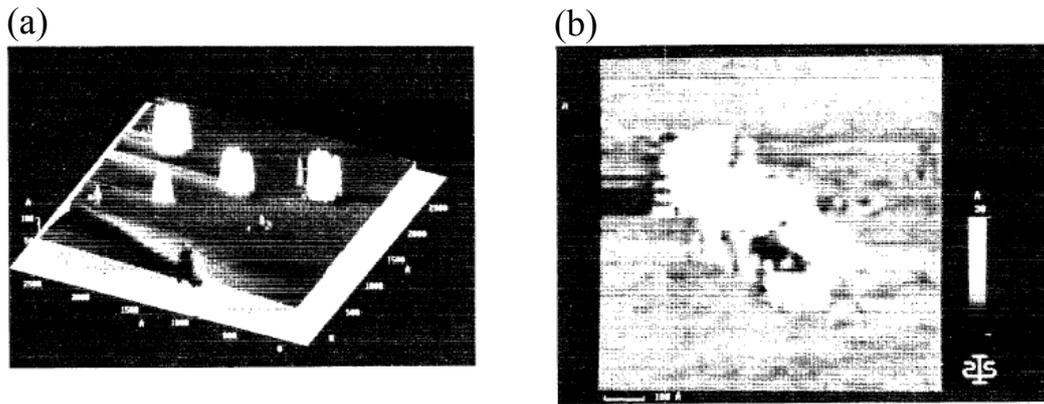


圖 5-2-4 (a)、(b)為 Wenjie Li 等人在稀釋 AgF 溶液中的銀柱(陰極還原)成核點實驗。實驗機制分為兩階段，樣品被施以脈衝電壓 -6.0 V ，前 $5\text{ }\mu\text{s}$ 脈衝時間在石墨表面僅生成坑洞，以做為成核點(nucleation site)，其後 $55\text{ }\mu\text{s}$ 隨時間逐漸在垂直方向還原沉積出柱狀的銀原子團。[12]

Wenjie Li 等人的實驗中觀察到，當脈衝時間由 $60\text{ }\mu\text{s}$ 逐漸降低至 $5\text{ }\mu\text{s}$ 時，無法觀察到還原沉積的觀察到坑洞結構，僅存在直徑約 10 nm ，深 0.7 nm 的石墨坑洞。此坑洞結構仍在較長脈衝實驗的柱狀結構邊緣被發現(圖 5-2-4b)，此石墨蝕刻結構被用來做為銀還原反應的成核(nucleation)起始點。此文獻未探討 Pt 探針場發射現象，與定高度方波脈衝發生之頸項效應。

5-2-3. 樣品負電壓實驗的坑洞結果(脈衝電壓(-7.0 V) to (-8.0 V))

圖 5-2-5 實驗發現，當方波脈衝負電壓到達 -7.0 V 時，表面金原子團無法穩固地停留在石墨坑洞邊緣。另一方面，當後續實驗提供達 -8.0 V 樣品脈衝電壓時，表面偶爾可發現易移動的不穩定山丘。低電壓坑洞結果的邊緣較接近探針形狀接近圓形而相似，但此時高電壓造成的石墨坑洞邊緣較不完整，偶可發現呈火山口外緣狀的殘留原子團，推測是殘留下來的少量金原子，未來可以電性分析與一般石墨坑洞蝕刻邊緣比較。

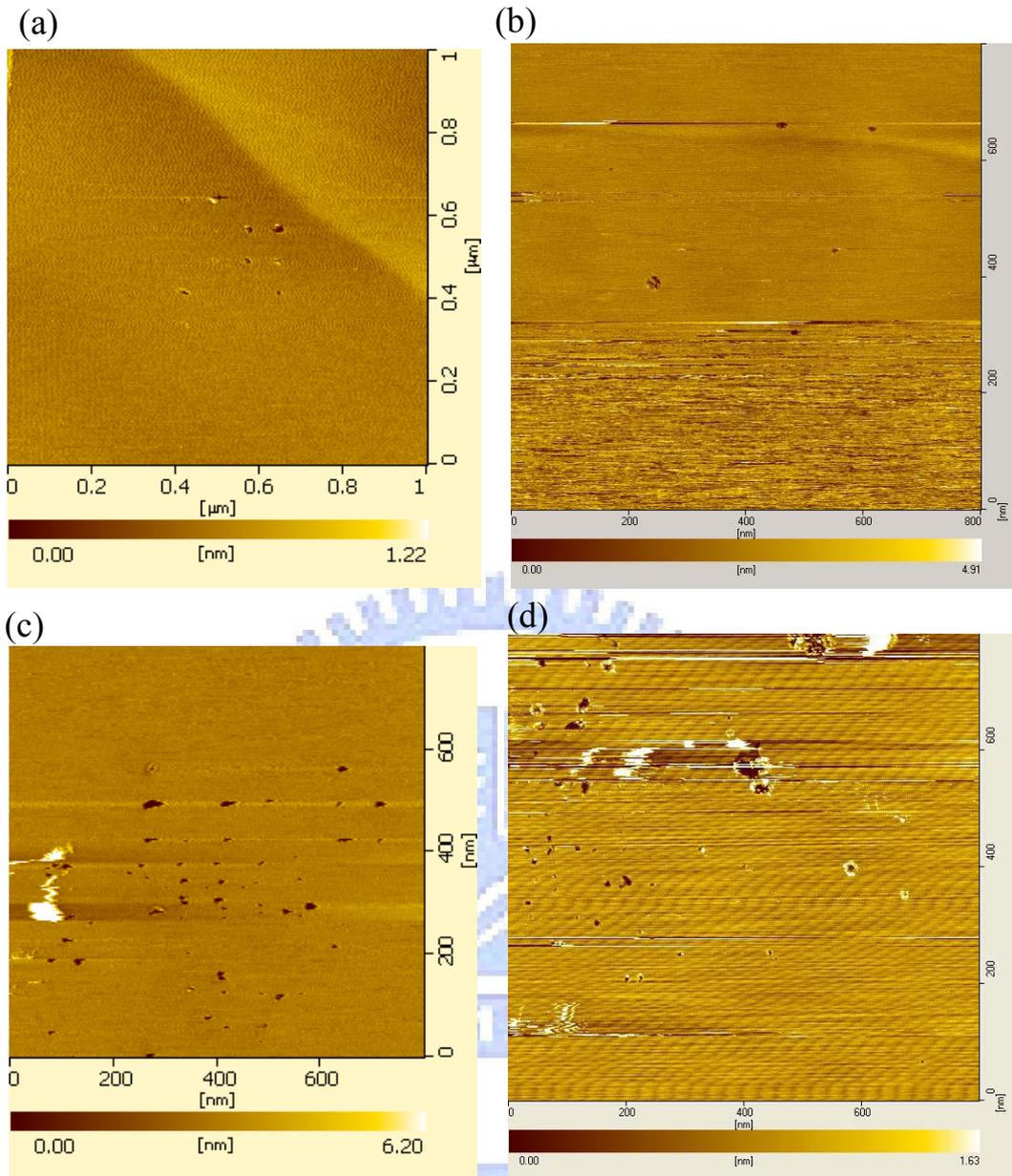


圖 5-2-5 (a)樣品施加負電壓方波脈衝的坑洞結果，掃描電壓 0.5 V，穿隧電流 0.098 nA，脈衝電壓為 -7.0 V，脈衝時間 100 μ s，(b)脈衝電壓-7.2 V，(c)脈衝電壓-7.8 V，(d)脈衝電壓-8.0 V

5-3. 金原子團在石墨表面上的移動遷徙現象(atoms migration)

穩定的金於石墨表面上多以圓形扁藥盒之平台形狀存在，平均(山丘)直徑，18-22 nm，高 0.43 nm，最大穩定山丘結構直徑約 80 nm，高 13 nm。體積與換算原子個數約為數百顆金原子。

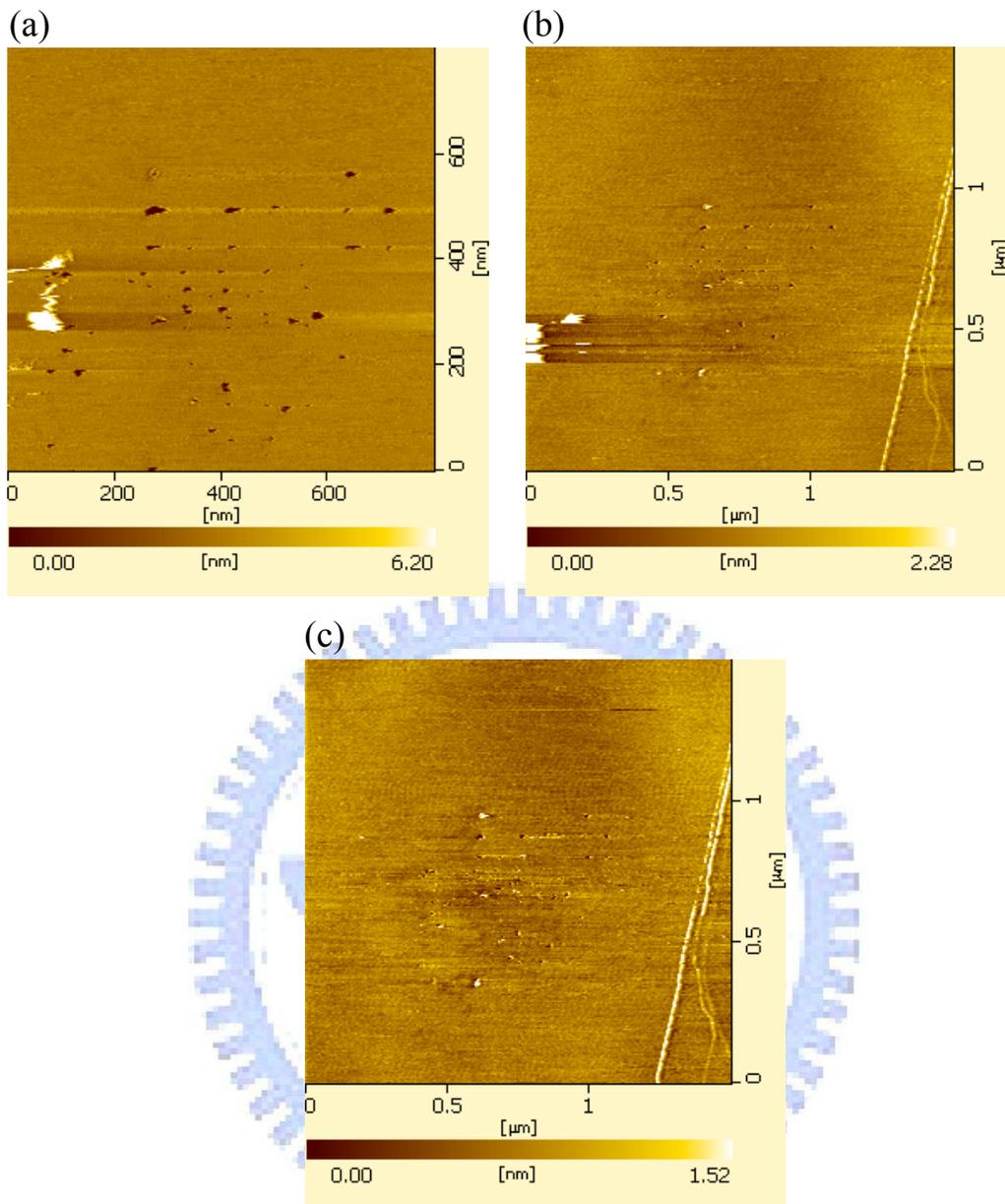


圖 5-3-1 (a)為脈衝電壓-7.8 V 的坑洞 700 nm × 700 nm 影像，可以觀察到表面的金原子團，(b)為將掃描範圍擴大為 1400 nm × 1400 nm 後的初次掃描影像，(c)再次掃描 1400 nm × 1400 nm，可觀察到金原子團離開掃描範圍。

我們比較 K. Terashima 等人的實驗結果，如圖 5-3-2。金原子團被觀察到當直徑到達某個尺寸之後，在石墨表面上極不易停留[13]，顯然金與金原子之間較金與石墨原子有更大的作用力，當金原子彼此之間作用力越大時，金與石墨原子間的作用力便會減小。石墨坑洞與台階邊緣容易停留金的原子團。

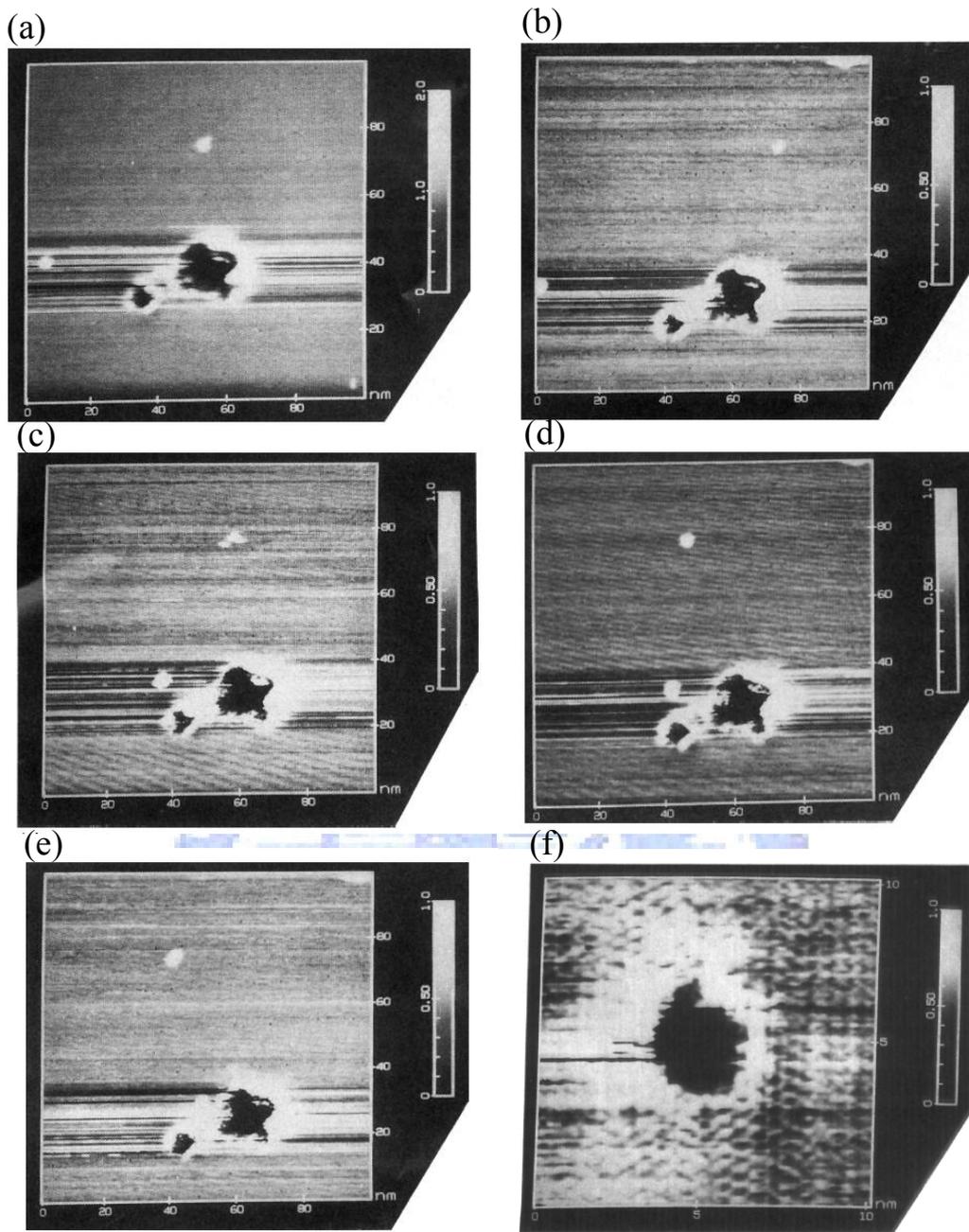


圖 5-3-2 (a)(b)(c)(d)(e)為沉積在石墨表面上的金原子團山丘，在掃描過程中發生的移動遷徙現象(migration)。(f)單一坑洞與其周邊的石墨表層原子[13]

5-4.大氣環境下在石墨表面蝕刻線狀凹槽(回饋影響)

大氣下蝕刻結果，回饋大對穩定蝕刻線條較有幫助。這也許意味著，飛濺的表面石墨原子會有機會附著在金探針之上，影響針尖與表面實際距離。若是關閉回饋，金探針與石墨表面距離將不易控制。這是就蝕刻線條出現中斷現象而言。

開始蝕刻後探針降低，若回饋開啟，可確保探針蝕刻後以較低的高度穩定地

在移動中進行蝕刻。

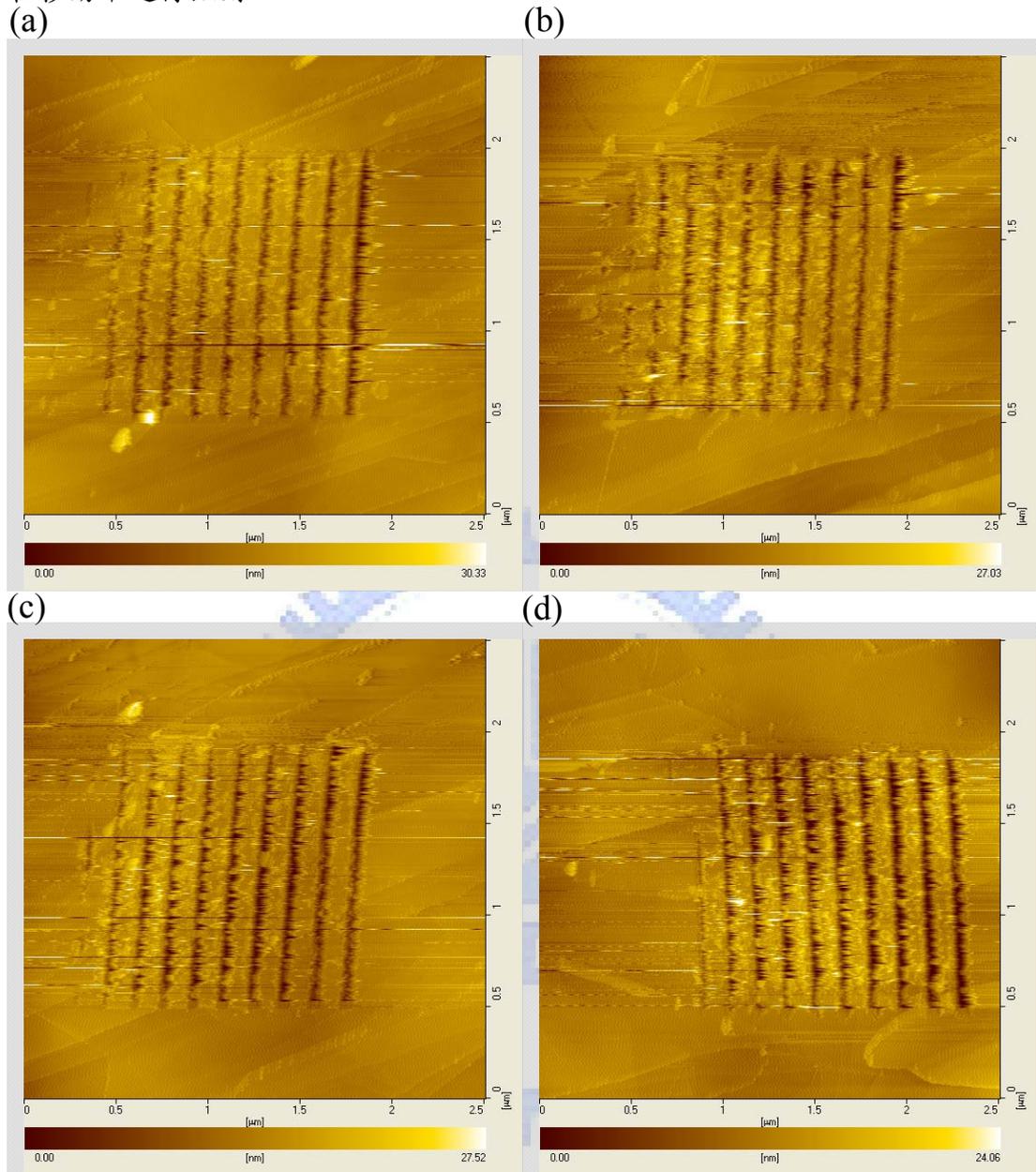


圖 5-4-1 為連續線狀凹槽蝕刻結果，探針移動速度為 $2.5 \mu\text{m/s}$ ，蝕刻電壓由左至右線狀凹槽分別為 4.0, 4.3, 4.6, 4.9, 5.2, 5.5, 5.8, 6.1, 6.4, 6.7, 7.0 (V)，共 11 條，蝕刻由上方起始，逐漸向下連續蝕刻 $1.5 \mu\text{m}$ 。(a)至(d)分別為逐漸降低積分回饋的地貌影像，I gain: (a) 0.2050、(b) 0.1350、(c) 0.0900、(d) 0.0400

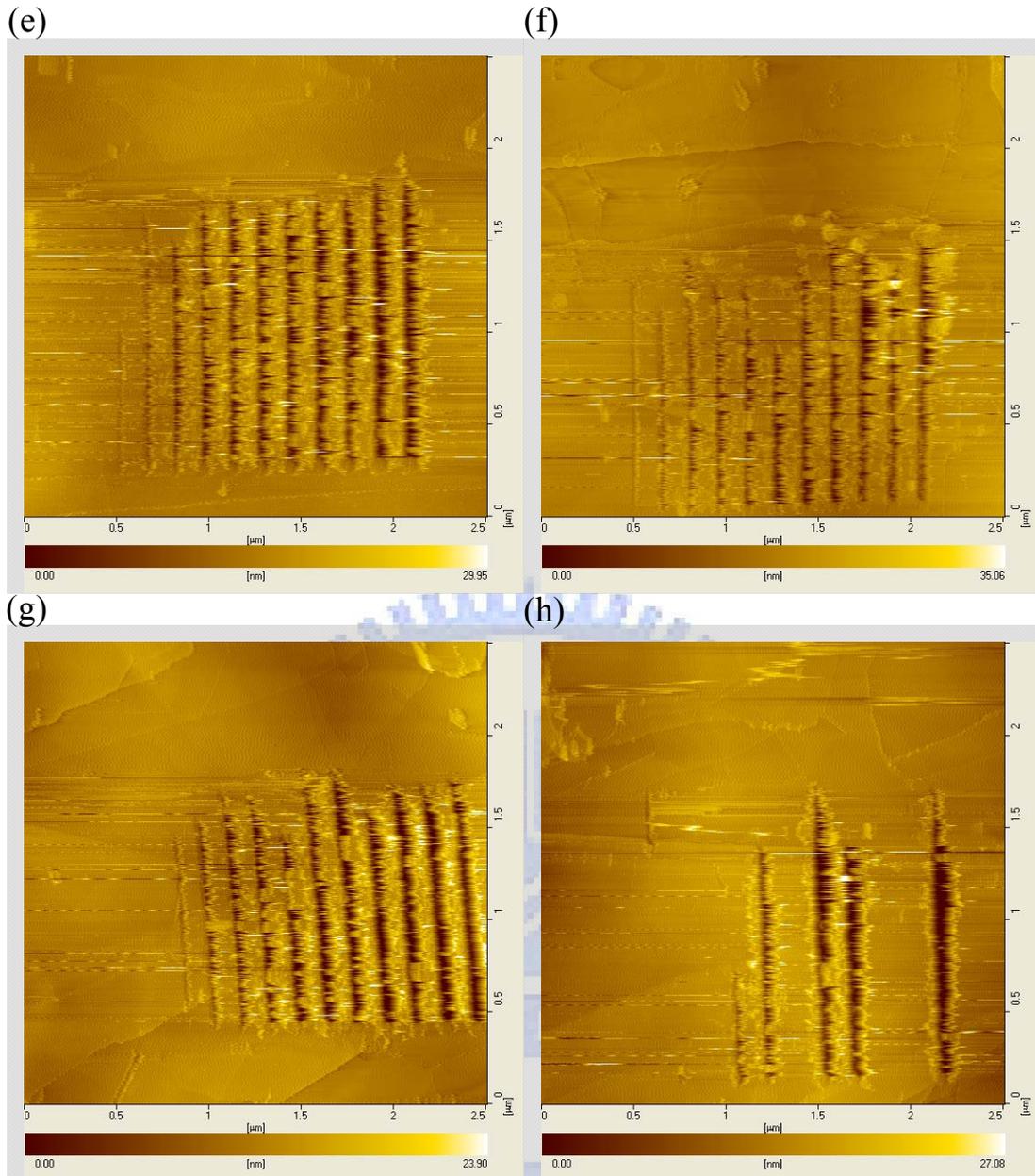


圖 5-4-2 為連續線狀凹槽蝕刻結果，探針移動速度為 $2.5 \mu\text{m/s}$ ，蝕刻電壓由左至右線狀凹槽分別為 4.0, 4.3, 4.6, 4.9, 5.2, 5.5, 5.8, 6.1, 6.4, 6.7, 7.0 (V)，共 11 條，蝕刻由上方起始，逐漸向下連續蝕刻 $1.5 \mu\text{m}$ 。(a)至(d)分別為逐漸降低積分回饋的地貌影像，I gain: (e) 0.0200、(f) 0.0100、(g) 0.0050、(h) 0.0020。(e)至(h)結果可以明顯觀察到蝕刻凹槽不足實際蝕刻距離 $1.5 \mu\text{m}$ 。

我們以積分回饋參數 I 為操縱變因，發現連續直線蝕刻時，I gain 越高，蝕刻出來的凹槽完整度高。當蝕刻過程回饋不足時，會造成凹槽不完全。推測是因為直線蝕刻過程中，探針水平方向移動距離較大，當回饋過小，探針與樣品距離容易在長距離移動後有極大改變；因此在起始蝕刻前必須有足夠的等待時間，等

待探針穩定；在連續蝕刻過程中，也需要足夠的回饋以保持探針與樣品間距。

5-5. 大氣環境下在石墨表面蝕刻線狀凹槽(電壓影響)

在確認了回饋對連續蝕刻完整度的影響後，我們選用較高($I_{gain} > 0.1000$)的積分回饋做為蝕刻參數，由於實驗過程中常出現不穩定的影像，推測可能的起因是 1. 以非氣化方式脫離石墨表面的飛濺原子團，2. 金探針發生場離子發射現象，3. 探針針尖在連續蝕刻移動下受損。經過多次實驗並與 5-1 樣品正電壓實驗結果比較，我們發現移除 6.7、7.0 V 兩道蝕刻線後能有較佳的影像。但樣品表面能偶見不穩定的移動結構。

圖 5-5-1 為減少 6.7 V、7.0 V 兩道蝕刻後之影像，表面影像不穩定的現象消失，推測高於 6.4 V 以上電壓會使金原子場蒸發至表面。
(a) (b)

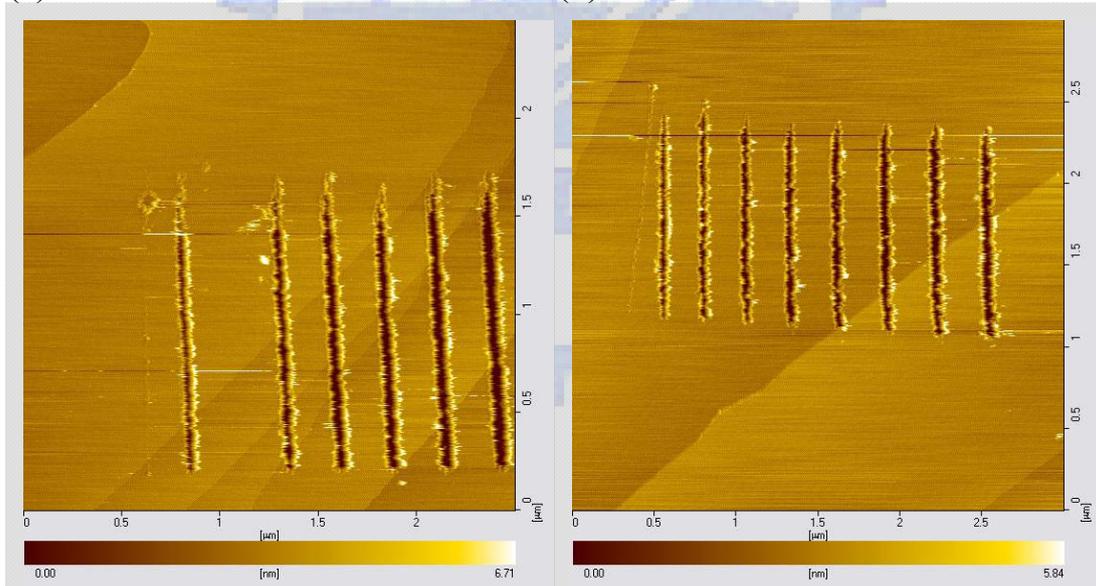


圖 5-5-1 (a)連續蝕刻，探針移動速度為 $2.5 \mu\text{m/s}$ ，蝕刻電壓，由左至右分別為 4.0, 4.3, 4.6, 4.9, 5.2, 5.5, 5.8, 6.1, 6.4 (V)，共 9 條，蝕刻由上方起始，逐漸向下連續蝕刻 $1.5 \mu\text{m}$ 。I gain: (a) 0.1000 (b) 0.1157。

我們可以觀察到圖 5-5-1a 仍有部分蝕刻線段不完全(不足 $1.5 \mu\text{m}$)，並存在熱漂移現象影響蝕刻後的掃描中心與蝕刻線段起始位置的定位。4.0 V 所造成的結

構不明顯，蝕刻線寬隨蝕刻電壓增加而漸增。我們選取 4.8 V 做為圖 5-5-2b 的蝕刻電壓。另一方面，基於積分回饋過大時，會造成掃描與蝕刻過程中探針垂直方向的控制電路共振，我們所使用的積分回饋參數為 0.1157。在直線蝕刻前確認探針跟樣品已熱平衡。

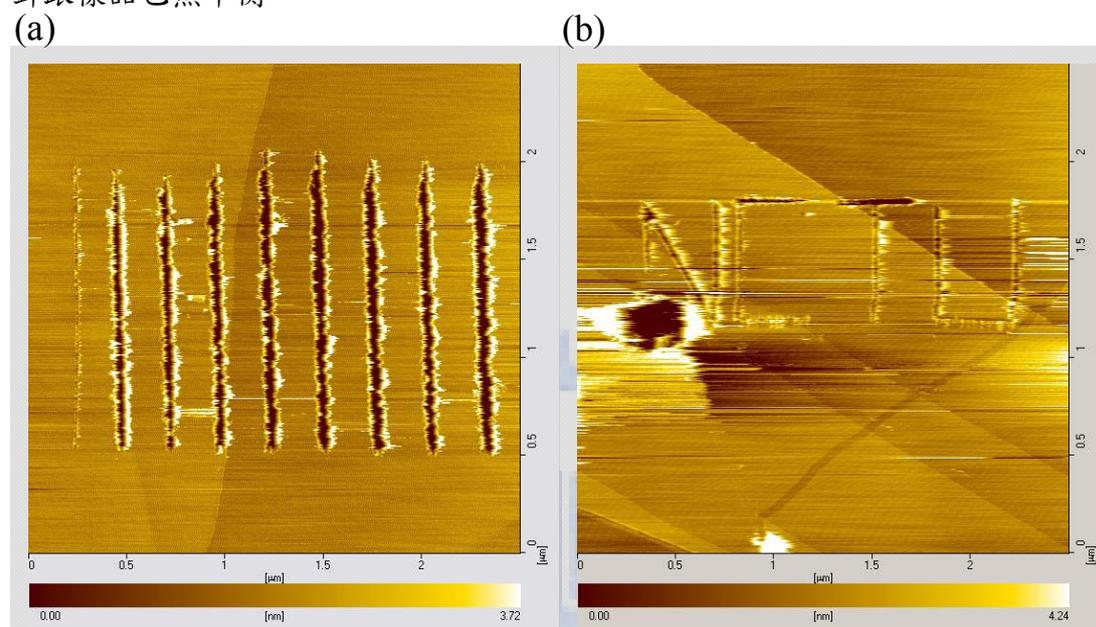


圖 5-5-2 (a)等待熱平衡後進行連續蝕刻，探針移動速度為 $2.5 \mu\text{m/s}$ ，蝕刻電壓，由左至右分別為 4.0, 4.3, 4.6, 4.9, 5.2, 5.5, 5.8, 6.1, 6.4 (V)，共 9 條，蝕刻由上方起始，逐漸向下連續蝕刻 $1.5 \mu\text{m}$ 。(b)為以蝕刻電壓 4.8 V 在石墨表面上蝕刻出的 NCTU 字樣。I gain: (a) 0.1157 (b) 0.1157。

實驗過程中亦注意到蝕刻移動速度亦影響蝕刻深度，移動速度越慢，則同電壓下平均蝕刻深度越深，寬度略增，相關的實驗數據必須再與過去期刊文獻作比較[16]。其中圖 5-5-3 為 T. Abe 等人大氣下的蝕刻結果，蝕刻由右上向左下。

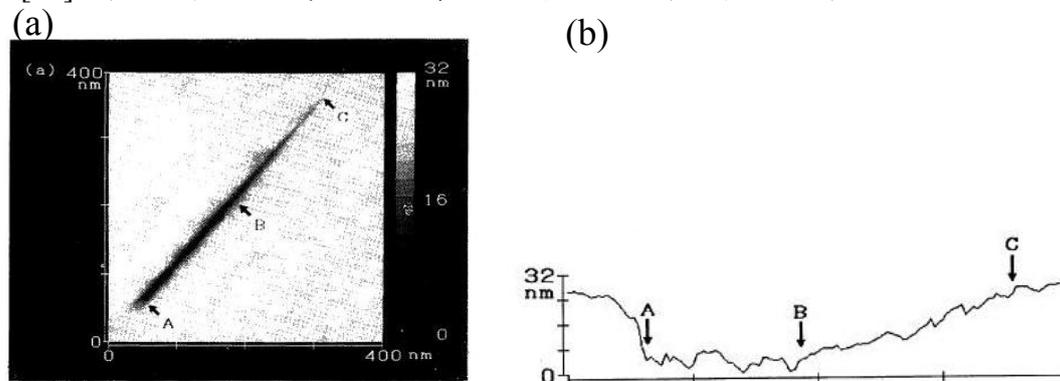
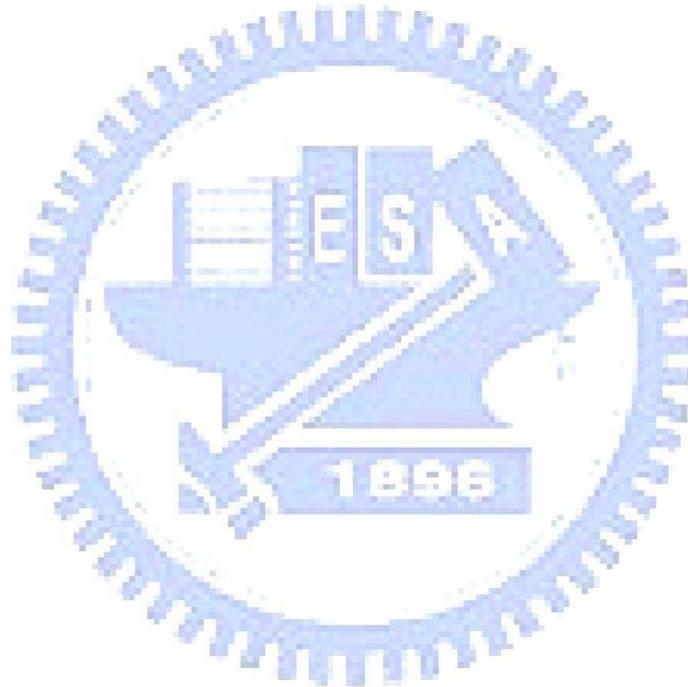


圖 5-5-3 (a)以蝕刻電壓 4.5 V 在石墨表面上蝕刻的凹槽。(b)為沿凹槽方向之底層高度分析圖。[16]

表 5-5-1 正脈衝電壓與負脈衝電壓的實驗結果

施加脈衝電壓大小與地貌影像、結構半徑				
正脈衝 電壓	3.5 V to 5.3 V	5.4 V to 10 V		
	圓餅型坑洞或 探針形狀坑洞	不易固著之山 丘或噴濺分佈		
	D: 15-40 nm	D: > 30nm		
負脈衝 電壓	-3.5 V to -5.0 V	-5.2 V to -6.0 V	-6.2 V to -6.8 V	-7.0 V to -8.0 V
	圓餅型坑洞	固著之山丘	不易固著之火 山口型山丘	不規則邊緣之 坑洞結果
	D: 8-12 nm	D: 18-22 nm	D: 20-80 nm	D: 6-20 nm



六、結論

我們在大氣下以金為探針對石墨表面施加正電壓方波脈衝，掃描電壓 0.50 V，設定穿隧電流 0.098 nA，脈衝時間 100 μ s，降低積分回饋(I-gain \sim 0.0005)，嘗試在表面製作奈米尺度結構。脈衝電壓為 3.5 V to 5.3 V 產生的表面結構是坑洞，大於 5.3 V 時探針開始對表面發射金原子，隨著電壓增大，樣品表面沉積的原子團直徑增加極快，且在掃描過程中與表面鍵結不穩固，地貌影像不易取得。

若改以為大氣下施加負電壓方波脈衝，脈衝前電壓-0.50 V，設定穿隧電流大小 0.098 nA，脈衝時間 100 μ s，降低積分回饋(I-gain \sim 0.0005)。脈衝電壓為-3.5 V to -5.0 V 時表面結構為坑洞，-5.2 V 以上開始出現山丘，隨提供的脈衝電壓越大，山丘的直徑也急遽上升，當到達-6.2 V 時開始出現掃描過程中不易固著的原子團，直至-6.8 V 仍可辨識出部分較穩定的山丘結構。-7.0 V 以上則只能觀察到坑洞結構，所有山丘結構幾乎無法停留在掃描區域。

正電壓下製作出的結構為平底圓餅型空洞，坑洞底部呈現大區域的同深度平槽，深度多為石墨原子台階的數倍，坑洞邊緣形狀彼此相似(探針形狀)。負電壓低脈衝區域亦為平底圓餅型，邊緣接近圓形。負電壓給提供的電壓強於-5.0 V 的高脈衝區域，開始有機會出現山丘，其後若還能觀察到坑洞結構，此坑洞多為扁 V 型(直徑 8-12 nm，深度 \sim 0.4 nm)，坑洞邊緣為不規則狀。

我們觀察到金原子團與石墨表面鍵結力較弱，在台階旁與缺陷處邊緣較易停留。另一方面，當負電壓脈衝增強至-6.0 V 以上時，由脈衝所製造的坑洞(直徑約 20-30 nm，深度 0.4-1.2 nm)開始無法負荷覆蓋其上的金原子團，使得金原子山丘開始隨掃描影像而移動。最大被觀察到的穩定原子團直徑為 80 nm (脈衝電壓 -6.8 V)。

在大氣中對樣品施加 4.0 V to 6.4 V 蝕刻線狀凹槽，穿隧電流設定 0.098 nA，移動速度 2.50 μ m/s，可在表面刻劃出連續凹槽，施加電壓更大會導致金原子被發射至表面。另外，開啟較高的積分回饋(I-gain \sim 0.1000)在連續蝕刻/探針移動的切換過程中有較好的穩定性。並在有回饋的情況下成功以電壓+4.8 V 在石墨表面上蝕刻出 NCTU 字樣。

參考文獻

- [1] H. J. Mamin, P. H. Guethner, and D. Rugar, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2418 (1990).
- [2] H. J. Mamin, S. Chiang, H. Birk, P. H. Guethner, and D. Rugar, *J. Vac. Sci. Technol.* **B 9 (2)**, 1398 (1991).
- [3] C. S. Chang, W. B. Su, and T. T. Tsong, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 574 (1994).
- [4] S. Kondo, M. Lutwyche, and Y. Wada, *Appl. Surf. Sci.* **75**, 39 (1994).
- [5] T. T. Tsong, *Phys. Rev. B* **44**, 13703 (1991).
- [6] J. I. Pascual, J. Mendez, J. Gomez-Herrero, A. M. Baro, N. Garcia, and Vu Thien Binh, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1852 (1993).
- [7] J. A. Stroscio and D. M. Eigler, *Science* **254**, 1319 (1991).
- [8] S. Kondo, S. Heike, M. Lutwyche, and Y. Wada, *J. Appl. Phys.* **78 (1)**, 155 (1995).
- [9] T. R. Albrecht, M. M. Dovek, M. D. Kirk, C. A. Lang, C. F. Quate, and D. P. E. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **55 (17)**, 1727 (1989).
- [10] R. M. Penner, M. J. Heben, N. S. Lewis, and C. F. Quate, *Appl. Phys. Lett.* **58 (13)**, 1389 (1991).
- [11] T. C. Chang, C. S. Chang, H. N. Lin, and T. T. Tsong, *Appl. Phys. Lett.* **67 (7)**, 903 (1995).
- [12] Wenjie Li, J. A. Virtanen, and R. M. Penner, *Appl. Phys. Lett.* **60 (10)**, 1181 (1992).
- [13] K. Terashima, M. Kondoh, and T. Yoshida, *J. Vac. Sci. A* **8 (1)**, 581 (1990).
- [14] H. J. Mamin, and D. Rugar, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1128 (1994).
- [15] J. S. Forster, J. E. Frommer, and P. C. Arnett, *Nature* **331**, 324 (1998).
- [16] T. Abe, K. Hane, and S. Okuma, *J. J. Appl. Phys.* **35**, 1850 (1996).
- [17] M. S. Gordon and E. R. Phillip, *Nanotechnology*, **1**, 67 (1990).
- [18] E. Ganz, K. Sattler, and J. Clarke, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6 (2)**, 419 (1988).
- [19] J. C. Heyraud and J. J. Metois, *Acta Metall.* **28**, 1789 (1980); *J. Cryst. Growth* **50**, 571 (1980).
- [20] E. W. Müller, *Naturwissenschaften* **29**, 533 (1941).
- [21] H. Hiura, *Appl. Surf. Sci.* **222**, 374 (2004).
- [22] R. Gomer, *Field Emission and Field Ionization* (Harvard U. P., Cambridge, Mass., 1961).
- [23] 林鴻明，奈米材料與技術導論網路教學課程講義，台北，民 90。
- [24] 陳尚文，金(111)面的氧化探討，國立清華大學物理研究所碩士論文，民 93。
- [25] 林俊勳，原子力顯微術於電極界面現象之評估與其應用，國立成功大學醫學工程研究所碩士論文，民 92。
- [26] 蔣季庭，近代物理實驗報告，未出版，民 94。

- [27] 劉國祥，原子操控虛擬平台之研究，國立大葉大學機電自動化研究所碩士論文，民 93。
- [28] 吳柄緯，利用掃描穿隧顯微儀在金表面製造奈米結構，國立清華大學物理研究所碩士論文，民 93。
- [29] 劉子安，利用低溫掃描穿隧顯微儀製造奈米結構及量測穿隧能譜，國立清華大學物理研究所碩士論文，民 84。
- [30] 艾啟峰，表面原子的觀測--介紹奇妙的場離子顯微術，科學月刊第 194 期，民 75。
- [31] 黃英碩，清大物理表面物理課程講義，新竹，民 92。

