

掃描隧道顯微鏡 (STM)

【目的】

掃描隧道顯微鏡 (scanning tunneling microscope, 縮寫為 STM), 亦稱為掃描穿隧式顯微鏡, 是一種利用量子力學中隧道效應的非光學顯微鏡, 用以探測物質表面結構的儀器。

利用化學蝕刻方式製作 STM 的掃描探針, 並將探針裝置於掃描穿隧顯微鏡下掃描 DVD 和石墨, 觀察 DVD 表面數百奈米級之溝槽和單層至數層的石墨台階, 從中加深對於量子力學中穿隧效應的了解。

【原理】

STM 於 1981 年, 由格爾德·賓寧 (Dr. G. Binnig) 及海因裡希·羅雷爾 (Dr. H. Rohrer) 在 IBM 位於瑞士蘇黎世的蘇黎世實驗室發明, 兩位發明者因此獲得 1986 年諾貝爾物理學獎。
穿隧效應

在古典力學中, 當一運動之粒子能量 E 低於位能障 U 時, 粒子穿越此位能障的機率為零, 沒有任何越過能障之機會。1923 年, 德布羅依 (de Broglie) 提出物質波 (matter waver) 假說, 假設一以能量 E , 動量 p 運動之粒子, 在運動過程中, 將伴隨著一波長 λ 、頻率 ν 之波動, 稱為物質波。波與粒之關係式:

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

其中 h 為浦朗克常數 (Planck's constant), $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{S}$, m 為粒子質量。

1925 年, 薛丁格 (Schrödinger) 運用德布羅依之物質波假說, 提出薛丁格波動方程式, 用以描述粒子之波動行為, 薛丁格波動方程式為:

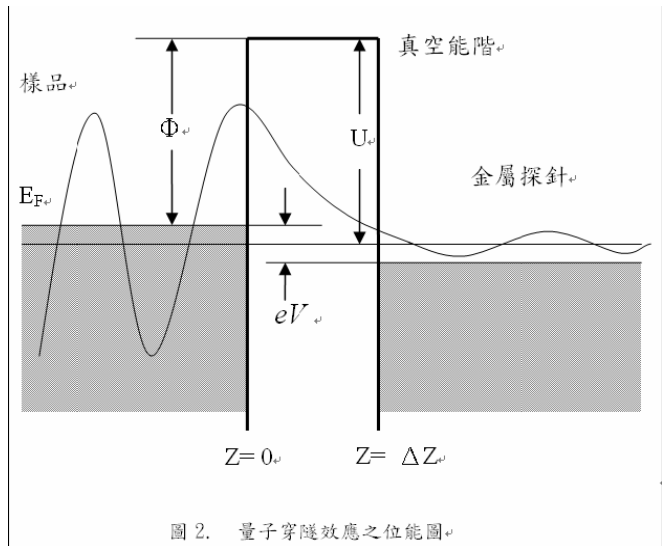
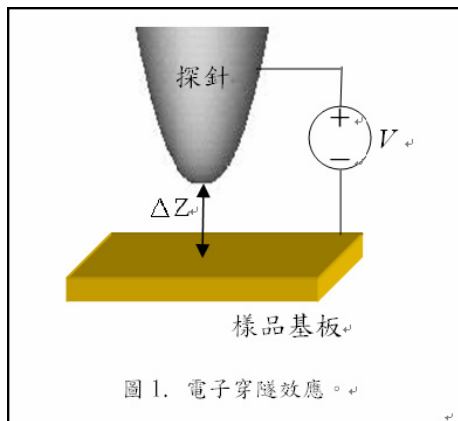
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 \Psi (r, t) + U (r, t) \Psi (r, t) = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi (z, t)$$

考慮一維情況, 且位能不隨時變之狀況下, 可推得一維不隨時變之薛丁格波動方程式為:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \varphi (z) + U (z) \varphi (z) = E \varphi (z)$$

其中 $\varphi (z)$ 為粒子之波函數 (wave function), $U (z)$ 為位能。

若有一金屬探針 (tip) 與一可導電樣品, 接近至約幾奈米 (nm) 距離, 相對位置如圖 1 所示。我們於兩端加上一偏壓 V , 並假設探針與樣品之功函數均為 Φ , 且 $eV \ll \Phi$, 將使得樣品 (sample) 上之費米能量 (Fermi energy, E_F) 較探針高出 eV , 整個系統之位能狀態如下頁圖 1 所示。



將圖 2 中之位能情況分為樣品、能障 (barrier) 與探針三個區域，分別帶入一維不隨時變薛丁格波動方程式，由邊界條件 (boundary condition)，可個別求出三個區域內之波函數分別為：

$$\varphi_{sample}(z) = A e^{ikz} + B e^{-ikz}$$

$$\varphi_{barrier}(z) = C e^{Kz} + D e^{-Kz}$$

$$\varphi_{tip}(z) = F e^{ikz}$$

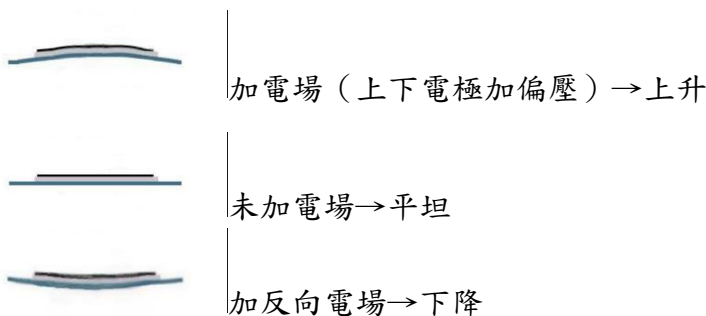
計算得到電子穿隧機率為：

$$T = \frac{F^* F}{A^* A} \cong 16 \frac{E}{U} \left(1 - \frac{E}{U}\right) e^{-2K\Delta Z} \propto e^{-2K\Delta Z}$$

其中入射波波向量 $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ ，透射波波向量 $K = \frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar}$ ， ΔZ 為能障寬度，A、B、C、D、F 與電子入射反射之數量有關。由上式可知，即使電子能量 E ($E = eV$) 小於位障 U ，電子仍舊有穿隧之機率，稱之為穿隧效應 (tunneling effect)，而產生之電流則稱為穿隧電流 (tunneling current)。故當電子之總能量固定 (所加的偏壓固定) 時，則穿隧電流大小

$$I \propto e^{-2K\Delta Z}$$

壓電效應



利用壓電效應原理，如上圖所示，控制掃描器的 Z 軸高度。再將壓電材料分為四個不同方向 (+X、-X、+Y、-Y)，利用上述原理分別控制掃描方向。

STM 掃描原理

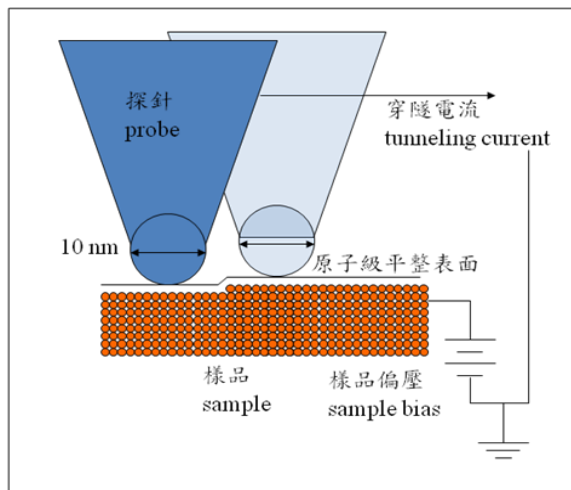


圖 3 探針與樣品表面示意圖

利用尖銳的探針（其探針尖端可比擬為直徑約 10-100 nm 的球），使探針接近原子等級平整的表面到 ~ 1 nm 的距離下。由於探針與樣品之間的偏壓產生穿隧電流，其電流值的大小約幾奈安培（nA），如圖 3 所示。小於探針與樣品之間做點接觸（電阻約 13 k Ω ，如偏壓為 0.1 V 則可估計電流約 10 μ A）所產生的電流，更小於微米等級穿隧結（tunneling junction）的工作電流。使用者設定一穿隧電流值與偏壓，在此條件下探針與樣品保持固定的距離，藉由掃描器可以讓探針與樣品間產生水平位移（XY 方向），並藉回饋系統可以保持探針與樣品間固定距離（垂直位移：Z 方向），測量掃描器伸縮的 Z 方向距離，來描繪出樣品表面的地形圖。

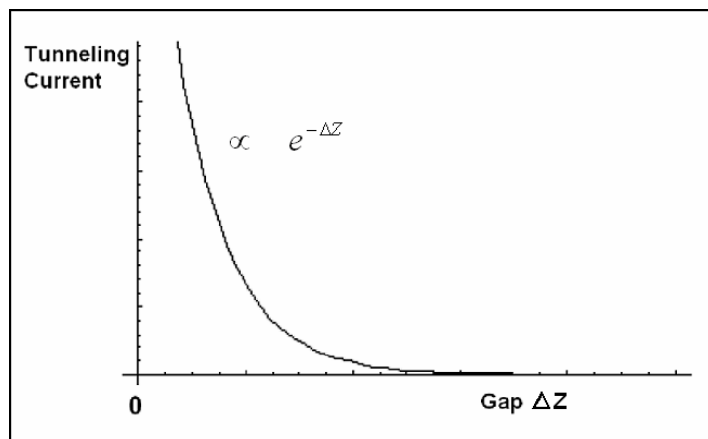


圖 4 探針與樣品距離跟穿隧電流關係圖

由圖 4 可知：只要探針與樣品距離大一些或是小一些，穿隧電流便會產生很大的改變。實際上相差 1 Å 穿隧電流差別可達 10 倍。

【實驗裝置】

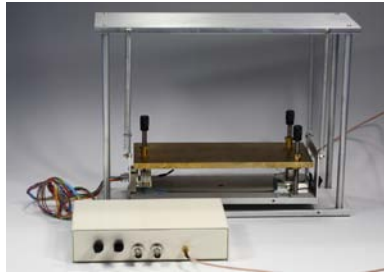


圖 5 Nanovie STM Educa III 系統

STM 儀器架構可分為三大系統，分別為機械硬體系統、電子控制系統（包括與電腦連結介面）與電腦影像系統（包括資料處理軟體與影像分析）。先排除真空系統、變溫裝置，與其他特殊要求的設計，STM 機械硬體系統可細分為探針與樣品座元件、掃描器元件、步進器元件、基台、彈簧避震元件、震盪阻泥元件、外框架與導電線路等部位。機械硬體系統連接到電子控制系統所使用的傳輸線，主要為提供電壓驅動掃描器元件與步進器元件，與提供偏壓（約-10 到 10 V）給樣品（或探針），並取得探針（或樣品）穿隧電流。

【儀器】

1. 掃描器（scanner）：如下圖 6 所示

用來帶動探針做掃描的構造，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。它必須能夠進行小幅度的移動（約小於 $10\ \mu\text{m}$ ），並且能分別控制在 X、Y 方向反覆掃描與 Z 方向伸長縮短。掃描頭前端可接探針或樣品。

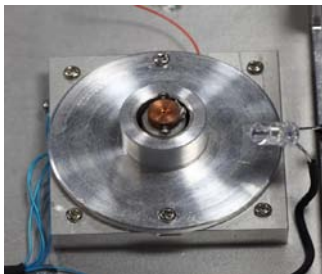


圖 6



圖 7

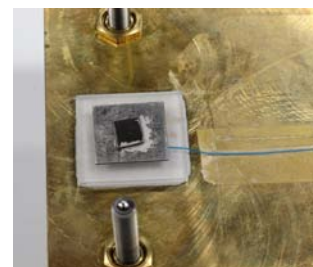


圖 8

2. 探針（tip）：如上圖 7 所示

一般都是用直徑 0.5mm 的鎢（W）絲，以電化學的方法，在 KOH 或 NaOH 溶液中蝕刻製成；或將 0.25mm 的鉑銱合金（PtIr）絲拉剪而成，針尖的直徑大都在幾百個埃的範圍。本實驗以可導電的金屬探針鎢絲經化學蝕刻方式製成，針尖為奈米尺度。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. 樣品平台（sample stage）：如上圖 8 所示

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。本實驗以磁鐵吸住樣品墊片，並以導電銀膠將樣品與樣品墊片可互相導電，使得樣品與樣品平台可互相導電。

4. 掃描基座：如下圖 9 所示

避震系統存在的簡諧運動會影響探針的掃描，所以掃描基座選用重材質的黃銅，重量不

輕，壓在掃描盒上，可增加探針與樣品之間的鋼性，以維持探針與樣品間相對位置保持固定不變。

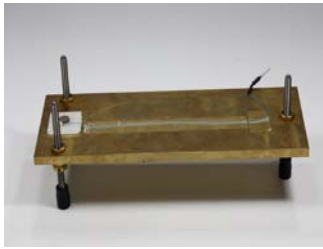


圖 9

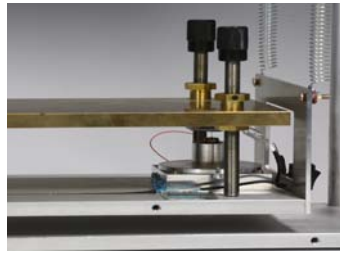


圖 10

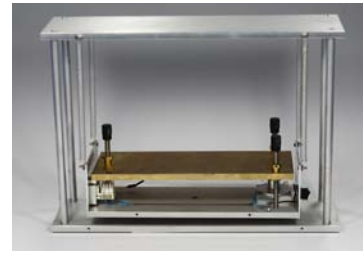


圖 11

5. 掃描主體：如上圖 10 所示，周圍由金屬製成，可隔離大部分外界的電磁雜訊干擾。

6. 避震系統：如上圖 11 所示，可隔絕許多外來的震動。

若探針與樣品之間的鋼性不佳時(探針與樣品相對位置沒固定)，避震系統存在的簡諧運動會影響探針的掃描，所以配合 STM 整體重量所設計的彈簧避震系統，可達到隔絕大部分外來的震動。

7. 手動螺旋步進器：如下圖 12 所示

手動旋轉螺絲使探針靠近樣品，有分粗調螺絲(右邊雙螺絲)與細調螺絲(左邊單螺絲)。粗調螺絲與探針距離較近，所以旋轉粗調螺絲時探針移動較快。細調螺絲距離探針較遠，利用粗調螺絲當支點，使旋轉細調螺絲時探針移動緩慢，進而達到近乎幾個奈米等級的步進。

註 1：粗調螺絲與細調螺絲的螺紋距離是一樣大，因為槓桿原理，粗調螺絲轉一圈相當於細調螺絲轉 40 圈。

註 2：順時針旋轉代表遠離，逆時針旋轉代表靠近。

註 3：調整進針過程中，掃描基座的黃銅以左邊(細調螺絲)高於右邊(粗調螺絲)為原則，若左邊(細調螺絲)低於右邊(粗調螺絲)卻仍未有穿隧電流，代表粗調螺絲進針不夠，此時，先將細調螺絲退回後，再將粗調螺絲繼續進針一些。



圖 12



圖 13

8. 電路控制器：如上圖 13 所示，提供電源、放大訊號、控制回饋電路。

9. 電腦

利用 STMCTRL 軟體，調整穿隧電流、探針與樣品的偏壓、掃描區域、掃描大小、掃描速度、解析度、掃描方向...等。還可即時觀看 Scanner 的 Z 軸伸縮情況與掃描圖形。後續之功能則在利用 NIP 影像處理軟體對影像做分析處理後，儲存檔案。

【注意事項】請仔細閱讀有畫底線的文字敘述。

【實驗步驟】

1. 組裝電路控制器

- (1) 將電路控制器的電源線插上，並開啟電源。
- (2) 將 USB 分別接上電腦與電路控制器
- (3) 將網路線分別接上電路控制器與 STM
- (4) 將穿隧電流線分別接上電路控制器與 STM

2. 放置樣品

- (1) 將樣品用鑷子從樣品盒中取出 (請勿用手直接碰觸樣品表面)
- (2) 利用鑷子將樣品小心放置樣品載台上 (用磁鐵吸住)
- (3) 確認是否確實接上 bias 接頭

3. 裝針

- (1) 鎖上 STM 固定螺絲，將 STM 主體與防震支架相互固定 (此時避震彈簧為固定並且無懸吊作用)
- (2) 利用鑷子將探針底座 (可拆式) 從 Scanner 上小心取下，鬆開探針座固定螺絲，將舊探針取出。

【注意】探針底座的取放以‘塑膠鑷子’夾取，避免鑷子因磁力被探針底座吸引而不便夾取。

- (3) 用鑷子將探針從針盒中取出，為了確定針尖是否良好，可先將取出的針置於光學顯微鏡下觀察，確定針尖良好再放置於 scanner 上。

(4) 將新探針放入探針孔中後，再將探針座固定螺絲鎖上至探針固定不晃。

(5) 利用鑷子將裝上新針的探針底座小心放回 Scanner 之上 (兩者以磁鐵吸附)

【注意】請不要讓探針底座因磁鐵吸附而‘撞擊’Scanner，造成Scanner的損壞。

(6) 鬆開 STM 固定螺絲，讓避震系統恢復懸吊狀況。

4. 打開 STMCTRL 掃圖軟體 (使用方法請參閱桌上資料夾)

- (1) 檢視 Z 軸顯示器(scanner)是否正常，正常狀況 scanner 顯示為黑色，代表此時尚未進針。

(2) 測試掃描裝置是否正常，方法如下：以螺絲起子觸碰探針座，觀察 Z 軸顯示器的顏色變化，若顯示白色代表導通 (撞針、短路)，此時代表機器正常運作；若顯示灰色表示不導通，即不正常運作，請檢查網路線、穿隧電流線、bias 接頭是否連結正常。

P.S. 最好的狀況：灰色 + 白色細線條移動。

5. 進針

【注意】初學者可利用失敗的探針和樣品墊片 (空白鐵片) 練習，避免操作不當而戳壞樣品。

(1) 先將電子控制盒上的” I-Gain”、” P-Gain” (電流回饋) 鈕調至最大，(將 I-Gain 鈕調大，可以使 Scanner 反應加快，可減少進針時探針撞針的機會)。

註：I-Gain：Z 軸反應速率 (左大、右小)，回饋電流大小的功能。

P-Gain：Z 軸伸縮範圍 (左大、右小)，抑制探針振動(I-Gain 振動)的功能。

(2) 進針輔助光源與放大反射觀測鏡

以手電筒照射探針座，檢視鏡面中是否可清楚觀察到探針的反射影像。

(3) 粗調：兩個粗調步進器（步進時範圍較大）

眼睛注視著反射鏡中的針尖，手指緩慢調節粗調步進器，在調整粗調步進器時，務必使用兩手各控制一個粗調步進器，同步的使探針靠近樣品，調整直至鏡面中看到針尖和樣品距離（倒影）小於1 mm以下，此時可改用細調步進器作微調。（此時可將光源開關關閉）

【注意】務必細心仔細，若調太快很容易撞針。

(4) 細調：一個細調步進器（步進時範圍較小）

一邊緩慢調節細條步進器，另一方面眼睛注視著掃圖軟體上的Z軸顯示器(scanner)的伸縮情況（因為此時針尖與樣品間的距離用肉眼已無法分辨，所以不需再觀察反射鏡中針尖與樣品間的gap），一看到螢幕上Scanner的灰色長度縮短時（此時代表有穿隧電流訊號），馬上停止調整螺絲。此步驟要非常小心，必須用非常非常慢的速度去調整細調步進器，若調太快，看到Scanner縮到最短的情況，很可能已經撞針，撞針會使掃圖困難度增高，甚至掃不出圖。

【注意】逆時針旋轉為進針（針尖靠近樣品），順時針旋轉為退針（針尖遠離樣品）。

(5) 將 I-Gain 調小（轉至左水平即可）至 Scanner 伸縮狀態顯示趨於穩定（因用 I-Gain 最大值進針後，當一有訊號時，Scanner 會因回饋速度影響而震動過大，進而影響到掃出來圖的品質）

(6) 按下 scan 鍵（此步驟並非掃圖），觀察預掃出來的圖是否良好，若圖形掃描狀況不好，則再重新調整 I-Gain 與 P-Gain 之大小，接著觀察掃瞄出來的圖形是否連續，連續則調整完畢可開始掃描，若不連續可試著利用”Pulse”進行修針的工作。**【請參考步驟 7. (1)】**

(7) 轉動細調步進器，將 scanner 調至顯示器顯示在中間的狀況(上半部灰色，下半部白色)，即可開始掃描。

6. 開始掃圖

(1) 將 I-Gain 調小，雖然 I-Gain 越大反應越快，但 I-Gain 越大可能會造成探針遇到一些小突起反應過於激烈，而得到許多震盪的圖形。

(2) 設定穿隧電流、Bias、掃描速度、掃描位置、掃描區域大小、解析度。按下「Scan」鈕開始掃圖。（使用方法請參閱桌上資料夾）

(3) 參數正確且針的狀況好的時候，馬上就可以得到我們想要的圖。（請參考桌上資料夾內的樣品標準圖樣）

(4) 發現圖像掃描不清楚或是震動過多時，可以嘗試以下的方法：①改變穿隧電流、Bias；②調整I-Gain、P-Gain；③重新進針；④更換掃描方向；⑤進行修針（Pulse）；⑥調整掃描速度…等，直至圖像變清楚為止。但改變Bias時，不宜一次變動過大，否則針間原子排列可能會改變，使得針間品質變差，圖越掃越糟糕，無法得到理想的圖。

(5) 若發現圖像非常的糟糕，例如：上一條掃描線與下一條掃描線看不出任何連續的感覺，這時候可以加大一些的偏壓來做修針動作，掃描線越不連續可以考慮用越大的電壓來修針，若有一些連續則用小偏壓修針。可自己手動調整偏壓 Bias，或是使用 Pulse 電壓來做修針動作。**【請參考步驟 7. (2)】**

(6) 記得把掃到的圖按「Save」存檔。（點選 Continuous 功能可隨時存取已經掃瞄的數據）

7. 修針

(1) 掃圖前修針

a. 小修

可按下 pulse 鍵進行修針，調整至適當電壓，按下 pulse，因為在突然給一個適當電壓條件下，針尖與樣品之間的作用力可能改變而得到較好的圖。

b. 大修

可直接改變 bias 給定之值，做較大幅度的電壓改變，此步驟與 a 步驟原理上相同，適用於探針狀況較差時給予較大的電壓變化，以求探針能回復到較好的狀況，調整至針況好時，按下 stop 鍵，停止預掃。

c. 若修針也無法得到較好的預掃圖形，只好換一根新的探針重複以上步驟，重新調整。

(2) 掃圖中修針

突然加一大偏壓，使探針與樣品間產生一瞬間大電場，使探針針尖原子結構產生細微變化，可能修出一個極尖的針尖，甚至是具有原子解析力的針尖。

【注意】可以加正偏壓或是負偏壓，就是「不能加零電壓」，否則會撞針。

8. 實驗結束

(1) 挑選‘最好的’掃圖檔並列印出，作為實驗結果繳交。(請填寫組別和組員)

註：DVD 和鍍鋁為基礎實驗，石墨為進階實驗(加分)。

(2) 請將樣品取下，放回樣品盒後，繳交給助教。

(3) 將實驗裝置回復原狀，並關閉電腦。

【問題】

1. 步驟 4. (2) 中，請說明‘以螺絲起子觸碰探針座來檢查掃描裝置是否導通’的原理。

2. 修針的原理

3. 掃描前把壓電材料(掃描器)位置調整到中央(也就是壓電材料沒有形變的情況)有哪些好處?(提示：其中一個好處與壓電材料特性有關)

4. 我們知道即使使用同一台儀器(同一掃描器)去掃同一樣品，每次掃描得到的 DVD 溝槽週期也可能會有些微差異，試寫出可能造出此類誤差的原因。

(提示：1. 同一掃描器，但可以是不同探針；2. 掃描環境)