

低溫掃描穿隧顯微儀及其應用

Low Temperature Scanning Tunneling Microscope and Related Applications

蘇維彬

Wei-Bin Su

摘要 利用低溫掃描穿隧顯微儀，科學家可以探索低溫原子世界中於室溫下不會存在的物理現象。本文將介紹兩種低溫掃描穿隧顯微儀的設計，並比較兩者功能及其應用範圍。

(發表於科儀新知第二十四卷第一期 P13-P19)

一、前言

掃描穿隧顯微儀(scanning tunneling microscope, STM)自從 1982 年被發明以來⁽¹⁾，已成為表面科學、材料科學等領域非常重要的儀器。其原因在於它具有原子尺寸的空間解析度，科學家可以利用它研究原子在表面的排列結構及動態行為、原子尺度的磊晶成長及相變行為和電性量測。因此 STM 已成為科學家們探索奈米世界的最佳工具。STM 除了可以觀察表面的結構外，它還具有可以進行小至只有一個原子範圍的 I-V 能譜量測的功能。這個稱為掃描穿隧能譜(scanning tunneling spectroscopy, STS)的技術可以用來觀察表面局部的電性結構(electronic structure)，因此許多透過電性而呈現的物

理現象就可利用 STS 的量測而了解。溫度是影響電性量測的因素之一，因為由它引起的熱效應(thermal effect)會減低能譜的能量解析度，進而模糊甚至掩蓋隱含在能譜中的物理訊息。所以利用低溫 STM，便可降低樣品的溫度進而增加能譜的能量解析度。此外有些物理現象也必須在很低溫才觀察得到，例如電子在表面的波動行為，Kondo 效應等現象^(2,3)。因此利用低溫 STM 將有助於我們探索更多的物理現象。

二、STM 及 STS 之基本原理

圖一(a)為 STM 基本原理的說明。在 STM 中是將一尖銳的金屬探針連接在一壓電陶瓷掃描頭

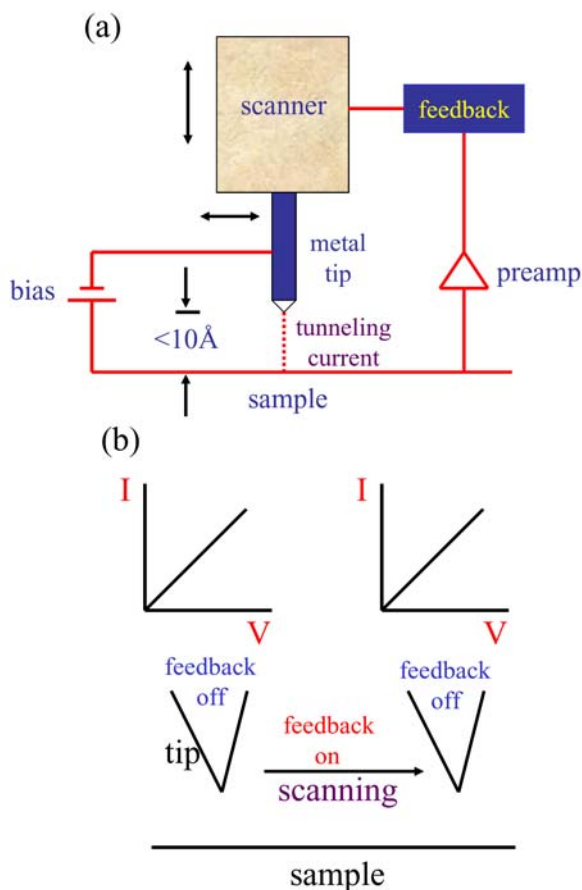


圖 1. (a) STM 工作原理示意圖，(b) STS 工作原理示意圖。

(piezoelectric-ceramic scanner)上。此掃描頭會帶動探針左右掃描及上下移動。若在探針及樣品(導體或半導體)之間加一偏壓(bias)並利用微調步進器(stepper)將探針帶到靠近表面小於 10 \AA 的距離時，就會有穿隧電流(tunneling current)產生。此電流經由一前級放大器(pre-amplifier)放大後再送到一回饋(feedback)電路中。此回饋電路會控制掃描頭的上下移動以使探針在掃描時要保持固定的穿隧電流。若樣品表面有影響穿隧電流的因素如高低起伏的表面形貌，就會在探針掃描時反映出來。因此若

能記錄探針掃描的軌跡，相對地就可呈現表面的形貌。當探針的尖端只有一顆原子時，便可觀察到表面原子的排列結構。由於在掃描時探針與樣品之間的距離只有數 \AA ，而且穿隧電流對此距離的變動十分靈敏，因此 STM 在結構上具有避震系統，以抑制外界振動對穿隧電流的影響。以上為 STM 基本工作原理，至於更細節的說明請參考相關文獻⁽⁴⁾。

STM 除了可以觀察表面形貌外，還有一重要的功能為量測表面的電性結構。其原理在於穿隧電流 I 可以表示為下列方程式

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_S(E_F - eV + \epsilon) \rho_T(E_F + \epsilon) d\epsilon \quad (1)$$

其中 V 為偏壓強度， ρ_S 為樣品的狀態密度(density of states)，即電性結構。 ρ_T 為探針的狀態密度， E_F 為費米階(Fermi level)。穿隧電流正比於樣品及探針的狀態密度的乘積並對偏壓所引起的能量差 eV 作積分。因為 ρ_T 可以視為常數，因此

$$dI/dV \propto \rho_S(E_F - eV) \quad (2)$$

方程式(2)表示：若可以利用 STM 進行 I-V 量測，再將 I-V 能譜作微分便可得到樣品表面費米能階附近的電性結構。當探針的前緣越尖銳，便可觀察表面越局部的電性結構。因此 I-V 量測再配合 STM 的掃描功能便衍生出一種稱為掃描穿隧能譜(scanning tunneling spectroscopy, STS)的技術。圖一(b)為 STS 工作原理的說明。STS 可使探針在掃描的同

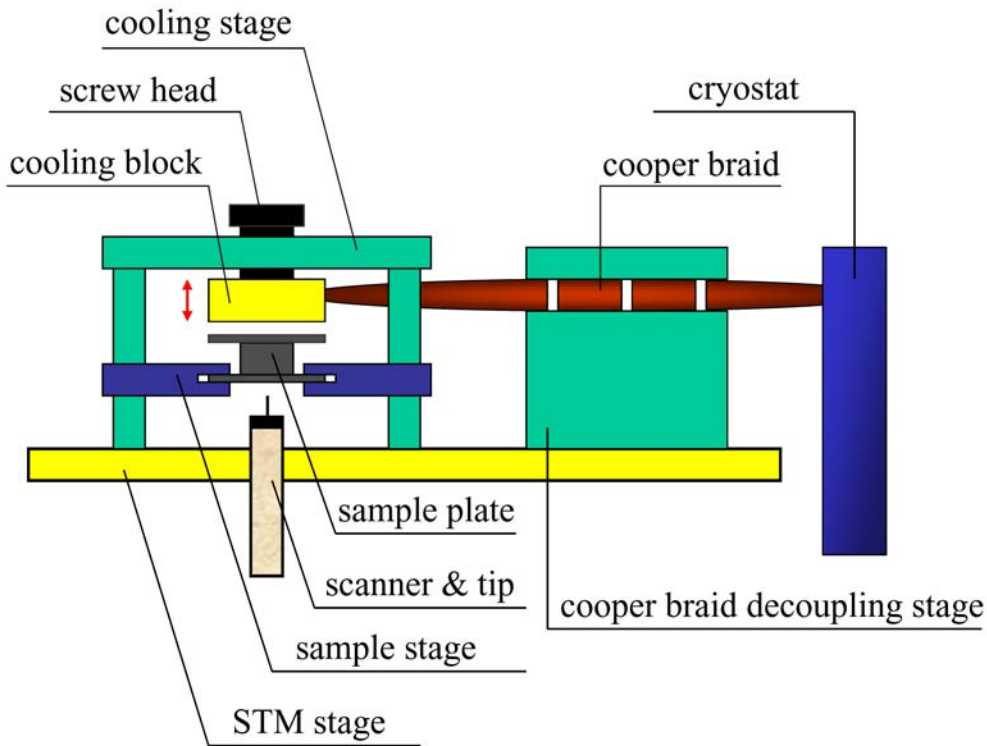


圖 2. cold-finger 低溫 STM 結構圖。

時又進行 I-V 能譜量測，其原理在於當探針移至一掃描點時，將回饋電路關閉，然後改變偏壓並記錄對應電流變化以得到 I-V 能譜。當探針要移至下一掃描點時，回饋電路打開以記錄表面形貌。於是利用 STS 不僅可以觀察表面形貌，還可探測電性結構是否隨著表面形貌而有所變化。

如前所言溫度所引起的熱效應是影響 I-V 能譜能量解析度的原因，因此需要將樣品冷卻至低溫以提高能量解析度，而這也是低溫 STM 技術發展的原因之一。本文將介紹兩種不同設計的低溫 STM，一種稱為 cold-finger 低溫 STM，此種設計只冷卻樣品，STM 還是處於室溫的狀態。另一種設

計筆者稱為全冷式低溫 STM，此種設計是藉由冷卻整個 STM 以達到冷卻樣品的目的，以下將逐一介紹。

三、Cold-finger 低溫 STM

圖二為 cold-finger 低溫 STM 的結構圖。此種設計是在冷卻平台(cooling stage)與致冷器(cryostat)之間連接大量細銅線所形成的銅帶(copper braid)以達到冷卻樣品的效果。從冷卻樣品的角度，當然是銅線的數量愈多冷卻效果就愈好。然而由於銅帶本身的彈性以及藉由銅帶引進的振動皆會對 STM 的懸掉避震系統有所影響，因此如何在冷卻樣品及

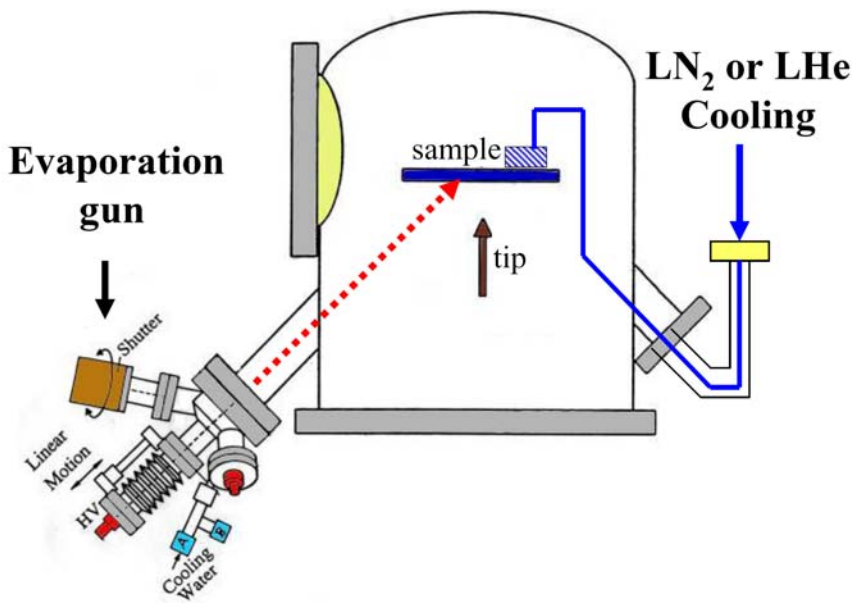


圖 3. 原位置蒸鍍系統與 cold-finger 低溫 STM 結合之結構圖。

避震之間取得最佳化的狀態，是設計 cold-finger 低溫 STM 的首要考量。為了有效減低銅帶引起的振動，在設計上可以裝設一去耦合平台(decoupling stage)以固定銅帶的部份懸空，如此外在的振動無法直接傳到樣品。文獻上也有記載這樣的設計的確可以有效抑制來自銅帶的低頻振動⁽⁵⁾。冷卻平台上有一可以上下移動的冷卻塊(cooling block)，當要冷卻樣品時便旋轉螺絲(screw head)以移動冷卻塊向下貼住樣品座(sample plate)以冷卻樣品。冷卻平台及去耦合平台與 STM 平台之間須以絕熱材料，如石英(quartz)加以區隔，如此冷卻範圍才可盡量保持在樣品座附近而且樣品的最低溫才可以盡量降低。如果使用液氮冷卻，樣品最低溫可達 25 K，

若使用液氦，則最低溫約 100 K。致冷器(cryostat)的溫度可用溫度控制儀(temperature controller)控制，於是樣品的溫度便可調整。因此 cold-finger 低溫 STM 具有變溫的能力，這對需要在不同溫度下進行量測、觀察的實驗提供助益。

四、Cold-finger 低溫 STM 在低溫磊晶成長的應用

利用 cold-finger 低溫 STM 的變溫能力並結合原位置蒸鍍系統(*In situ* deposition system)便可進行低溫磊晶成長(low-temperature epitaxial growth)的研究。圖三為兩者結合的示意圖。STM 固定於一超高真空腔中，腔體上具有中心軸線直接對準

STM 上的樣品的開口，於是只要將蒸鍍槍 (evaporation gun) 固定於此開口，便可將鍍源直接蒸鍍至樣品上，這就是所謂的原位置蒸鍍。利用 STM 的變溫能力將樣品的溫度控制於一固定溫度，然後將鍍源蒸鍍至樣品後，即可使用 STM 進行觀察。如此的設計，不僅操作方便，也可避免因為轉移樣品導致樣品溫度變化而影響實驗結果，因此非常適合低溫磊晶成長的研究。

圖四(a)是利用 cold-finger 低溫 STM 配合原位置蒸鍍系統觀察鉛在 200 K 的矽(111)7×7 重構表面磊晶成長的形貌圖。基本上鉛會形成表面平坦並具有特定晶面的島狀結構。從形貌圖的對比可知這些鉛島的厚度亦不盡相同。圖四(b)是在三種蒸鍍量下觀察數百個鉛島並分析其厚度所得的厚度比例分佈圖。從圖可知鉛島的厚度並非任意分佈，而是以特定厚度成長。基本上厚度是分佈在 4~9 個原子層之間，其中以 7 層佔有最高的比例，因此 7 層是最適合成長的厚度。4 層以下的厚度不會出現，所以 4 層是成長中的臨界厚度 (critical thickness)。圖中的厚度分佈並不隨蒸鍍量的增加而有明顯的變化，因此鉛島在形成過程中傾向橫向成長而非縱向的成長，也就是具有二維的成長行為。這種特殊的磊晶成長其中的機制是所謂的量子尺寸效應 (quantum size effect)^(6,7)，也就是鉛島中的電子在垂直於表面的波向量 (wave vector) 被量子化

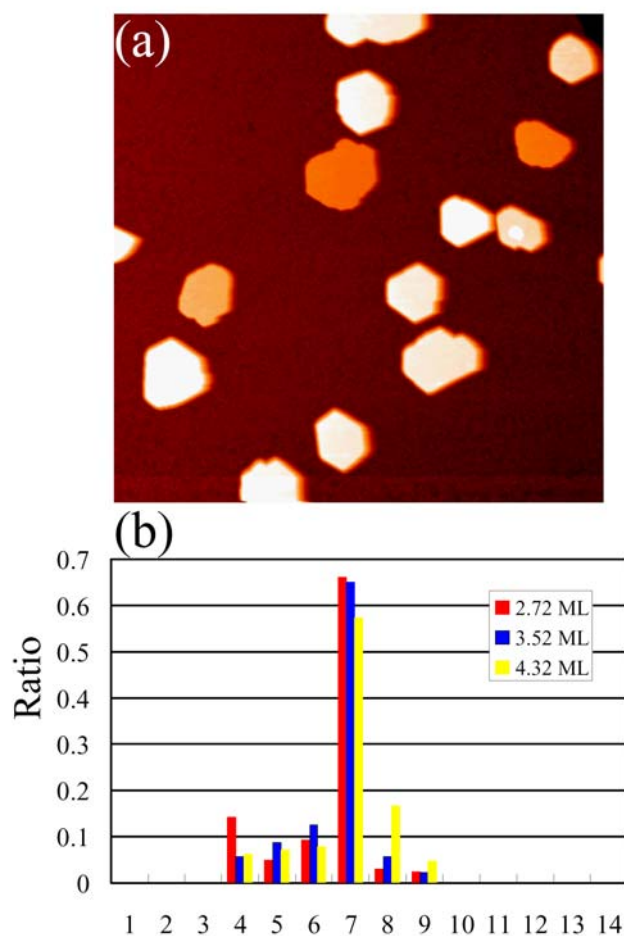


圖 4. (a) STM 表面形貌影像，顯示鉛形成表面平坦的島狀結構。(b) 鉛島厚度比例分佈圖。

(quantized) 的結果。這種效應會驅使鉛形成表面平坦並具有特定高度的二維島狀結構。為了探測鉛島中是否有量子態 (quantum state)，我們利用 STS 技術在不同厚度的鉛島上作 I-V 能譜量測。我們發現每種厚度的鉛島的確都有量子態的存在。圖五(a) 為能譜經過微分處理後得到的不同厚度鉛島的 dI/dV -V 曲線圖。曲線右邊的數字代表鉛島的厚度，箭頭所指的位置便是所觀察到的量子態，箭頭

左側的數字則為所對應的量子數。圖五(b)為我們利用 STS 技術直接呈現量子態在空間的分佈。最上圖為表面形貌圖，數字代表鉛島的厚度。當電壓為 1.28V，即接近 4 和 6 層的量子態時， dI/dV 影像(圖五(b)第二圖)中在 4 和 6 層鉛島的位置有明顯的狀態密度(density of states)出現，其餘的鉛島則無相

同的情形，證明此量子態只存在相對應的鉛島中。當電壓為 0.56V，即接近 5 和 7 層的量子態時， dI/dV 影像(圖五(b)第三圖)亦呈現此量子態只出現在 5 和 7 層鉛島的位置。圖五(b)第四圖為電壓在-0.36V 時的 dI/dV 影像，6 層鉛島中的另一量子態亦呈現在對應的位置。

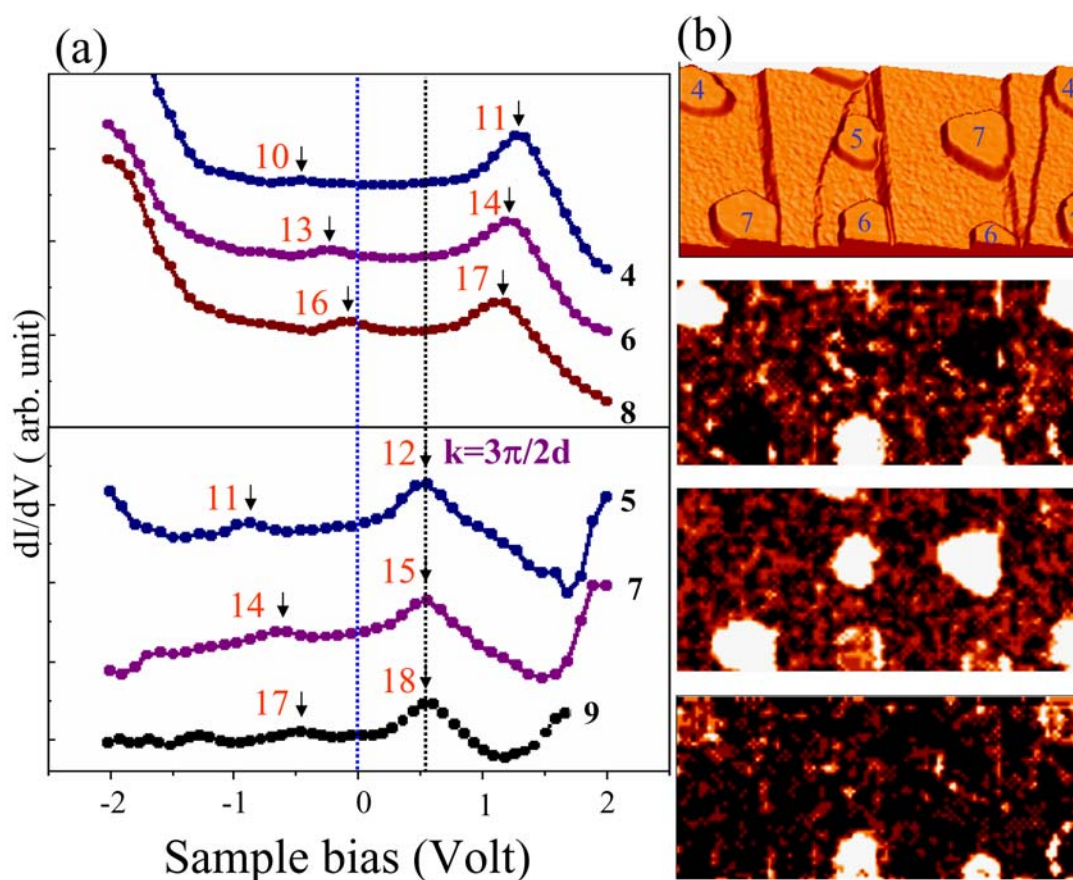


圖 5. (a) dI/dV -V 能譜曲線，(b) dI/dV 能譜影像。

五、全冷式低溫 STM

cold-finger 低溫 STM 由於只有冷卻樣品，周遭的環境還是處於室溫的狀態，因此樣品座跟其周圍的環境就會有溫度梯度(temperature gradient)，而這

溫度梯度就會造成樣品跟 STM 的探針有相對運動，也就是所謂的熱漂移(thermal drift)現象。熱漂移會造成 STM 的影像扭曲、失真。影像失真的程度依熱漂移速度及掃描區域的大小及所需時間而

定。根據觀察 cold-finger 低溫 STM 的熱漂移在 $0.1 \text{ \AA}/\text{秒} \sim 1 \text{ \AA}/\text{秒}$ 之間。當掃描 $300 \text{ \AA} \times 300 \text{ \AA}$ 區域所需時間為三分鐘時，影像就會明顯失真。若要執行 STS 功能，也就是表面形貌觀察及 I-V 能譜量測同時進行，所需時間將會更長。如此不僅表面形貌的影像更加失真，局部的能譜量測與表面形貌的對應性也會失去。因此若要進行單一原子電性量測[8] 或者操縱單一原子以形成有序的原子排列方面的實驗[9]，基本上使用 cold-finger 低溫 STM 是無法達到，因為上述的實驗都需要極低的熱漂移速率才可達成。既然熱漂移是起源於樣品與 STM 之間有溫度梯度，所以要降低熱漂移最直接的作法是將 STM 與樣品一起冷卻，以使兩者之間無溫度差存在。全冷式低溫 STM 便是根據此一想法而發展出來。

圖六為筆者實驗室根據文獻記載⁽¹⁰⁾所設計的全冷式低溫 STM 的架構圖。如圖所示整個 STM 是固定在一液態氦致冷器(liquid helium cryostat)上。由於液態氦的溫度是 4.2 K ，當 STM 被固定柱(clamping rod)固定在冷卻棒(cooling rod)上時，STM 與樣品也可冷卻到 4.2 K 。然而 STM 在掃描時要處於懸掉避震狀態(圖中彈簧(Inconel spring)，磁鐵(magnet)，銅塊(copper plate)為懸掉避震裝置的元件)，固定柱會鬆開以使 STM 離開冷卻棒而懸掉，如此 STM 的溫度會逐漸上升。為了使溫度不會上

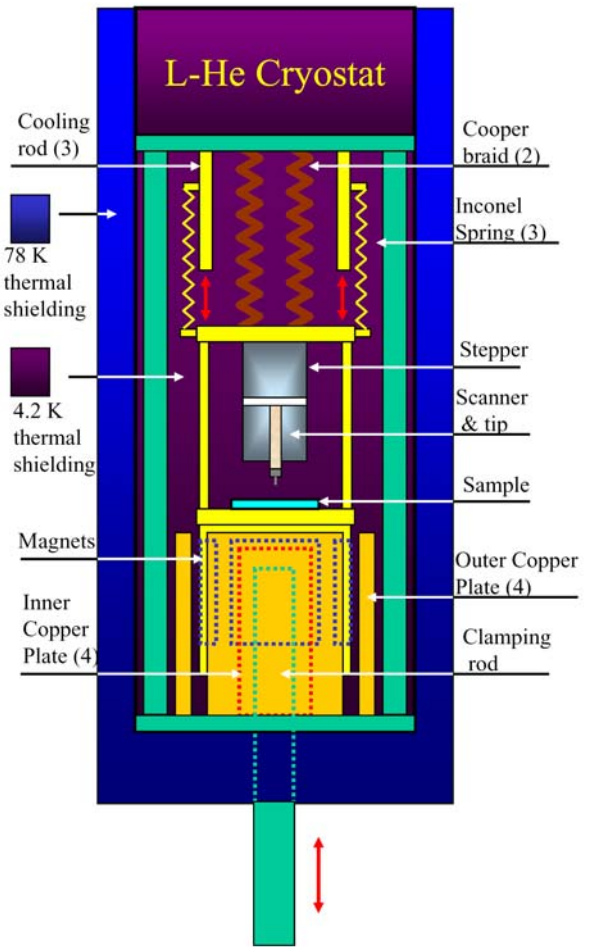


圖 6. 全冷式低溫 STM 結構圖。

升過多甚至可以依然保持在 4.2 K ，我們從置冷器直接連結銅帶(copper braid)至 STM。銅帶繞成彈簧狀以減低由它們引進的振動。為了更進一步隔絕外界的熱幅射以及減低液態氦的耗損量，STM 外圍有 4.2 K 的熱屏蔽(thermal shielding)，在更外圍有 78 K 的熱屏蔽。根據這樣的設計而建造的全冷式低溫 STM，不僅樣品的溫度可以降至接近液態氦的溫度，熱漂移速率亦可減少到 $0.001 \text{ \AA}/\text{秒}$ ，這對需要觀察單原子或分子能譜的實驗提供很大的助益。此外由於樣品與探針的溫度接近 4.2 K ，能譜的能量

解析度將可更加提高。

六、結論

低溫 STM 的發展擴大了一般室溫 STM 所無法觸及的研究領域，尤其在日益蓬勃發展的奈米科學的領域中，許多新奇的奈米材料在低溫時會呈現出與室溫時迥異的物理現象，這些現象若能利用低溫 STM 的原子解析度及局部電性量測的能力予以觀察及分析，必能對這些奈米結構的形成及特性的了解有所幫助。

參考文獻

1. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57 (1982)
2. M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D.M. Eigler, *Nature*, **363**, 24 (1993)
3. V. Madhavan, W. Chen, T. Jamneala, M. F. Crommie, and N. S. Wingreen, *Science*, **280**, 567 (1998)
4. 黃英碩, 張嘉升, 科儀新知, **21**(5), 36 (2000)
5. M. Bott, T. Michely, and G. Comsa, *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 4135 (1995)
6. W. B. Su, S. H. Chang, W. B. Jian, C. S. Chang, L. J. Chen, and Tien T. Tsong, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 5116 (2001)
7. W. B. Su, S. H. Chang, C. S. Chang, L. J. Chen, and Tien T. Tsong, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 4299 (2001)
8. H. C. Manoharan, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, *Nature*, **403**, 512 (2000)
9. D. M. Eigler, and E. K. Schweizer, *Nature*, **344**, 524 (1990)
10. B. C. Stipe, M. A. Rezaei, and W. Ho, *Rev. Sci. Instrum.*, **70**, 137 (1999)