

掃描式穿隧顯微鏡

——1986年諾貝爾物理獎

沈青嵩

國立臺灣師範大學物理系

一、前言

人類利用玻璃顯微鏡以觀測微觀世界已有悠久的歷史，例如生物學家利用顯微鏡觀察細胞組織並證實細菌的存在對人類有著非常重大的貢獻。人的好奇心是無止境的，玻璃顯微鏡受到鑑別率的限制，在放大率高於 1000 倍之後，縱使再提高放大率所能見到的只是模糊的影像而已。這個鑑別距離的極限，光學計算告訴我們約為所使用光波波長的一半（精確公式是由德國光學家 Ernst Abbe 於 1873 年提出，這兒從略）。例如就以人類眼睛最敏感的綠色光而言，其波長約為 5,000 埃，所以玻璃顯微鏡的最小鑑別距離約為 2500 埃，而且這還是以石英為透鏡材料製成的顯微鏡並置於折射率較空氣高的油液裏觀察所測得的最佳結果（若置於空氣中觀測，最小鑑別距離約為所使用光波波長的 0.6 倍），人類早在 1890 年即已製成達到這個解析極限的顯微鏡了。

這個由於使用光源波長所造成最小鑑別距離的限制，科學家竭盡心智地想加以突破。1924 年法國物理學家第布格勞義（De Broglie）提出物質波的概念，粒子於運動狀態

必具有對應的物質波，其波長 λ 與動量 P （動量等於質量乘以速率）的關係為 $P = \frac{h}{\lambda}$ ，

h 為有名的浦郎克常數。這個理論於 1927 年的電子繞射實驗獲得證實。根據物質波的理論很容易地可推導出具有動能為 E 電子伏特（eV）的電子所具有的物質波波長為 $\lambda = (150.4/E)^{1/2}$ 埃。因此加速至 10 keV 的電子波長為 0.12 埃。很明顯地，利用電子來成像，鑑別率大大的可予以提高，甚至有希望鑑別出個別的原子來，這一令人興奮的

發現，掀起對電子顯微鏡發展的熱潮。

二、電子顯微鏡

人類肉眼所能鑑別的最小距離在最佳的條件下約為 0.1 毫米，但正常情況而不使眼睛十分疲乏下該距離應為 0.25 毫米⁽¹⁾。我們知道原子的大小是數個埃，因此電子顯微鏡的放大率約需為 10^6 倍才有希望鑑別出個別的原子。從第一節的討論我們已經知道波長限制鑑別率的問題對電子顯微鏡而言是不存在。因此剩下的問題是如何設計對電子成像加以放大的電子透鏡。第一個從事這方面研究有成而使電子顯微鏡成為科學研究利器的是德國科學家路斯卡 (E. Ruska)，他在 1931 年利用電子在磁場中運動方向改變的原理加以聚焦，此種透鏡稱之為磁透鏡。隔年，他與諾爾 (Knoll) 合作利用磁透鏡製作出真正具有放大功能的電子顯微鏡，這使得路斯卡與近年來發展出另一種新式顯微鏡稱之為掃描式穿隧顯微鏡 (Scanning Tunneling Microscope) 的賓尼格 (G. Binnig) 及羅樂爾 (H. Rohrer) 共同榮獲 1986 年的諾貝爾物理獎。

也許讀者會奇怪，為何電子顯微鏡先驅者——路斯卡竟遲了五十餘年始獲得諾貝爾獎？這還得從電子顯微鏡的發展歷史來看方才清楚。固然理論上看，電子顯微鏡是具有鑑別原子大小的潛力，但由於電子顯微鏡存有球面像差及由於製作上的不完美存在著各式各樣的缺陷，因此解析個別原子的存在，仍然力有未逮；一般而言，各式各樣的電子顯微鏡如透射式 (Transmission Electron Microscope)，反射式 (Reflection Electron Microscope)，激射式 (Emission Electron Microscope) 乃至於鏡式 (Mirror Electron Microscope) 等電子顯微鏡，最佳鑑別率約在 50～500 埃之間，距離原子的大小數個埃尚有一段距離，只有當樣品厚度薄至 100 埃之下，透射式電子顯微鏡的最佳鑑別距離可小至 3 埃。但是這種厚度對固體樣品的準備難上加難，縱使克服技術上的困難，所製成之樣品其表面已非原先所欲觀測之表面，因此對材料界、工業界，乃至科學界而言，有不切實際之嘆。其後科學家又設計出所謂的場離子顯微鏡 (Field Ion Microscope)，成像原理是將樣品製成很尖的尖端 (半徑約 1000 埃) 或蒸鍍於鎢的尖端上，加上高電場 (約為 5×10^8 V/cm)，利用氦或其他惰性氣體當其在針尖附近跳躍而距離在數個埃之內時，由於量子力學中之隧道效應使氦原子變成氦的離子，再利用氦離子加以放大成像，若樣品溫度低至 20 K 時，其鑑別距離可小至 2 到 3 埃⁽²⁾；但問題是樣品需製成尖端或蒸鍍於鎢製的尖端，在這個限制下，其功能也就大打折扣了。

近一、二十年來由於半導體工業興起，對金屬及半導體表面物理及化學性質的了解更形迫切。物理學家也更積極地展開研究及製作新式顯微鏡。終於在 1981 年瑞士蘇黎世 (Zurich) 的 IBM 實驗室，正式發表一種名叫掃描式穿隧顯微鏡 (Scanning Tunneling Microscope) 發展成功，不但具有原子大小的鑑別能力，而且觀測時樣品不必特別準備，這個技術發表後，經世界各大實驗室加以研究改進，在 1985 年技術已告成熟，應用範圍極廣，因此今年諾貝爾物理獎乃落在對該顯微鏡原始之發展貢獻最大的賓尼格及羅樂爾，同時飲水思源，將獎金的一半，分贈給電子顯微鏡先驅者——路斯卡。以下將對今年獲得諾貝爾獎的掃描式穿隧顯微鏡的發展歷史、物理原理及其功用做一較詳盡之介紹。

三、掃描式穿隧顯微鏡的發展歷史

1978 年賓尼格還是大學研究所的研究生，有一天羅樂爾至賓尼格的大學做專題演講，介紹 IBM 準備在蘇黎世建立專門研究固體表面的實驗室，在討論時賓尼格建議利用量子現象中之真空穿隧效應來設計一新的研究工具，這個想法深獲羅樂爾的贊同。同年十一月賓尼格獲博士學位後立即到蘇黎世的 IBM 表面科學實驗室展開研究工作。最主要是這項新構想下的探針設計製作及如何掃描所欲觀測之表面。

真空穿隧效應的產生，需一個非常尖銳的探針極端地接近樣品的表面，直到探針尖端及樣品表面的電子波函數相互重疊，這個距離需小至 5 埃左右（別忘了一埃等於 10^{-10} 米，這個距離只有可見光波長的千分之一）。這時供給約 1 伏特的電位差於探針及樣品之間，將系統抽成真空後，電子即可穿越電位障壁而發生了量子效應下的穿隧現象，於是我們可測出所謂的穿隧電流。由於波函數與距離是依指數關係而遞減，因此穿隧電流大小對探針尖端與被探測表面之間的距離變化非常敏感。當探針掃描樣品表面時，穿隧電流的強弱即可反應出表面的平滑程度，可貴的是：若探針尖端夠尖（到底多尖留在下節討論），其鑑別能力可達原子的範圍。

從上述可知，該顯微鏡的製作最大的技術困難有三：一是如何克服探針的熱漂移及實驗室的微小振盪以維持探針的穩定性；二是如何製作尖細的尖端，以提高鑑別能力；三是如何掃描樣品的表面；這些困難正是蘇黎世 IBM 實驗室研究羣所欲克服的。

熱漂移的問題困擾著賓尼格等人相當長的時間，後來他發現利用鎢製的探針，若過細細長較易受到熱振盪的干擾，粗短的探針有助於排除這方面的影響。至於實驗室的低頻

振盪的克服，是將整個顯微鏡懸浮於超導金屬所產生之磁場中以去除系統的振盪（這是屬於第一代的设计）。至於探針尖端的製作則利用直徑約為 1 毫米的鎢絲加以細心研磨，可使尖端半徑約為 1000 埃。掃描的控制較為複雜將於下節利用圖形加以說明。

經過兩年多來的嘗試與改進，一九八一年三月十二日賓尼格及羅樂爾首次用 XY 圖形記錄器清楚地證實了隧道電流的產生，電子通過了真空障壁，數週後，他們清晰、明確而且可以重複地觀測了金晶體表面兩台地（terrace）間的原子陡壁（step）。吸引物理界注目的不是穿隧電流的產生，而是可重複觀測的原子陡壁。

觀測成功的歷程是艱辛的。賓尼格及羅樂爾最初並未能記錄金晶體樣品的缺陷，由於探針需儘量地靠近樣品表面（別忘了只有數個埃的距離），因而很容易觸及樣品表面甚或誤傷了樣品表面。可是他們並不灰心，一再嘗試控制探針，突然在經過十二小時的失敗後，沒有任何明顯理由下，XY 圖形記錄器出現了原子大小的陡壁，成功的原因一直到以後相當長時間才了解：微小的熱漂移使探測位置發生了相對的小位移，探針得以探測光滑未受損的表面，粗糙探針的針尖有著極微小的小凸點，這小凸點才是真正探針的尖端。在蘇黎世的研究員確曾為該顯微鏡具有原子範圍的鑑別能力大吃一驚，賓尼格曾計算過⁽³⁾，半徑為 1000 埃的探針尖端，橫向最小鑑別距離應為 45 埃，但鑑別原子則需小至 2 埃左右，這種意想不到的鑑別能力是來自粗糙探針的小凸點，估計它的有效直徑小於 10 埃。設若非此小凸點建功，則 45 埃鑑別能力的掃描式穿隧顯微鏡充其量只是在衆多表面結構探測儀器中增列一種而已，絕不可能時至今日科學界尚充滿著興奮的心情繼續研究它，更不可能獲得今年的諾貝爾獎了。

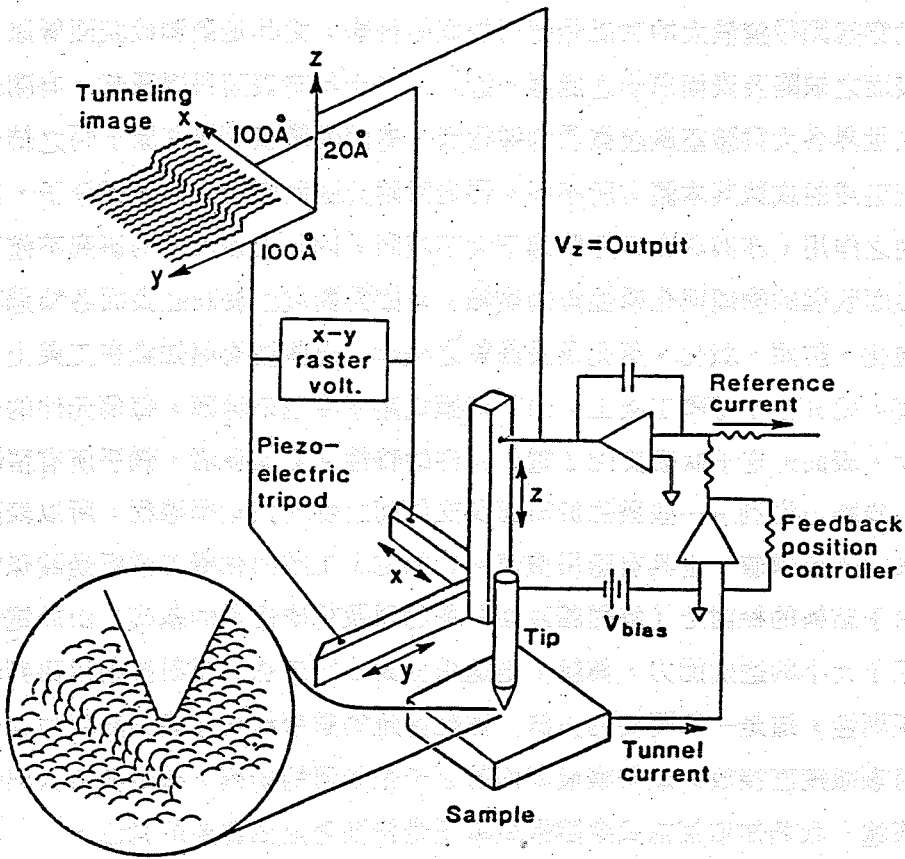
在蘇黎世 IBM 實驗室正式發表掃描式穿射顯微鏡成功後，世界各大實驗室爭相研究發展，至今已到了第四代，裝置既輕巧，效果又佳，不但在消除振盪有了新改進，探針尖端的製作更是技術精良，利用場蒸發術（Field-evaporation Technigve），蘇黎世 IBM 實驗室的分克（H. W. Fink）先生已能製作出只含三個原子的尖端了。越細的尖端鑑別能力越佳，分克先生自信不久他可製出只念單一原子的尖端⁽³⁾。

四、掃描式穿隧顯微鏡的原理與結構

如前節所述，穿隧電流的產生是因探針尖端與金屬表面電子的波函數相互重疊後，加一高電場誘發電子穿越電位障壁，而進入古典禁止區，這是一種量子的自然現象，無法以古典觀點加以解釋的。先決的條件需兩者接近至電子波函數可以重疊的距離，這個

距離約為 5 埃左右。穿隧電流與這個距離的關係是呈指數函數而遞減的，大略地說，當距離增加一個埃，穿隧電流約減為原來的十分之一。探針在金屬表面掃描時，若維持穿隧電流為一定，記錄探針尖端的高低位置，其圖形正是該金屬表面的形態。

附圖是該顯微鏡功能說明的簡圖。形如三角架的壓電裝置，是控制探針移動的中樞，在貝爾實驗室所裝設的掃描式穿隧顯微鏡，其壓電三角架可使探針在樣品表面產生最大的位移為 1000 埃（指 X，Y 方向），移動的距離的控制可精確在 0.1 埃內，而探針最大的掃描速率為 100 埃/秒，因此在數分鐘內可掃描 100 平方埃的面積⁽⁴⁾。



掃描式穿隧顯微鏡功能說明簡圖（取自參考資料 4）。

探針垂直於金屬表面方向（即圖中 Z 方向）的移動是由一回授積分電路加以控制，以便探針掃描時得以維持恆定之穿隧電流。若樣品表面突出，則穿隧電流過大，與參考電流比較後將產生差誤電壓，以驅逼探針向上移動；反之則差誤信號逼使探針往下移，因此得以記錄樣品表面的形態。由於穿隧電流對探針與樣品表面的間隙大小非常的敏感

，當探針尖到只有數個原子時，其鑑別能力可達原子的大小，橫向的鑑別距離約為 2 至 3 埃，縱向鑑別能力更可好至 0.1 埃以內⁽⁵⁾。至於穿隧電流大小，也是個很好的參考資料，當探針與樣品之距離為 5 埃而加於其間之偏壓為數十毫伏時，穿隧電流是在 10^{-9} 安培數量級中。圖一的偏壓可以換向，若樣品表面對探針電位為正時，穿隧電子將由探針流向樣品表面，反之，則穿隧電子將自樣品表面流向探針尖端。

五、掃描式穿隧顯微鏡的應用

掃描式穿隧顯微鏡最大的功能是應用於表面科學，尤其是觀測最表面層原子排列狀態、晶體表面之缺陷及表面原子之能態。近一、二十年來表面科學興起，有關表面科學的研究正在世界各大實驗室風起雲湧的進行者。蓋因固體表面層其原子間之結合狀態及原子之排列甚或組成與其本體有所不同。再者吸附於固體表面之原子或分子，其相互間及與表面間之作用，亦與其在氣態狀態下大不相同，因此固體表面的研究不僅可解答許多未知的表面狀態的物理與化學性質的疑難，更因為對發生於固體表面各種過程的了解，有助於催化、防腐、脆化、氧化及長晶等之控制，這些技術與知識在工業上有著極高之應用價值，尤其在半導體工業上，由於積體電路厚度越來越薄，每個元件的表面對體積之比越大，表面的電子狀態支配了電子元件的特性。更有進者，幾乎所有積體電路產品之製作，步驟上均利用一些發生於表面及交界面之物理與化學過程，所以表面特性的研究不但具有學術價值，也具有應用價值。其與電子工業與化學工業更是關係密切。

表面原子結構的探討是了解固體表面各種物理及化學性質的基礎。由於電子顯微鏡仍未具有原子大小的鑑別能力，傳統上是選用對表面層敏感的繞射技射以研判表面層原子的排列規則性，這是一種間接的方法，需經複雜的數學轉化才能推論表面原子之結構。若能利用顯微鏡直接放大以觀察最表面層原子是如何的排列，該是多令人興奮的事，從上節的陳述，我們知道掃描式穿隧顯微鏡正是扮演著這個重要的角色。

1982 年賓尼格與羅樂爾等人⁽⁶⁾，正式發表利用該顯微鏡觀測 CaIrSn_4 及 Au 兩單晶 (110) 表面的結構。不但證實可鑑別單原子陡壁 (monoatomic steps) 而且也可觀察出 Au(110) 表面原子重組 (reconstruction) 的情形。這篇論文引起物理界的廣泛注意，掃描式穿隧顯微鏡成為世界各大實驗室競先發展的儀器。1983 年賓尼格與羅樂爾⁽⁷⁾ 再次發表利用它觀測半導體表面：Si(111) 及 GaAs(111) 表面原子排列的形態，更進一步利用它來測量 Au 吸附於 Si(111) 表面功函數 (work function) 隨金原子分佈而變

化的情形。1984年同樣蘇黎世IBM研究羣⁽⁵⁾成功地利用它來顯現氧原子化學吸附於Ni(110)表面的 (2×1) 規則性排列的影像，使該顯微鏡在表面科學的應用價值更進前一大步。貝爾實驗室的哥羅夫勤科⁽⁴⁾利用他所建造的掃描式穿隧顯微鏡所示之影像提出爭論已久矽(111)表面的 (7×7) 表面原子重組的結構模型。

至今已有多個實驗室利用它研究半導體能隙，觀察催化作用的詳細過程甚至病毒的表面形態⁽³⁾。無疑地，它的功用已由表面科學演化至其他領域了，有朝一日，我們希望由於它功能的繼續演進，使我們得以觀察一個嶄新的原子世界。

參考資料

1. I. M. Watt, "The Principle and practice of electron microscopy", Cambridge University Press, London (1984).
2. G. A. Somorjai, "Chemistry in two dimension surfaces", Cornell University Press, Ithaca (1981).
3. C. F. Quate, Physics Today, August 1986, P. 26.
4. J. A. Golovchenko, Science, 232, 48 (1986).
5. A. M. Baro, G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Stoll, A. Baratoff and F. Salvan, Physical Review Letters, 52, 15, 1304 (1984).
6. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Physical Review Letters, 49, 1, 57 (1982).
7. G. Binnig, and H. Rohrer, Surface Science, 236, 236 (1983).