

觀察與操縱固體表面原子

• 鄭天佐

在1960年，著名理論物理學家費曼(Richard Feynman)曾經在一次向工程師的演講中，提出通過操縱個別原子來設計超微材料結構的構想。當時這聽來像是天方夜譚，據說很多人以為他只是在開玩笑而已，所以講了之後就再沒有人加以注意。其實，在1951年德國物理學家穆勒(Erwin W. Müller)已經發明了場離子顯微鏡(field ion microscope, FIM)，到1956年已可以利用這技術觀察單顆原子，並且把原子逐層從樣品表面以電場蒸發方式剝離。到1972年左右，筆者發現可以利用電場梯度來令固體表面上的單顆原子從低電場往高電場處移動，也可以把蒸鍍在表面上的原子受控地逐個蒸發掉。二十年後，費曼的夢想和筆者早年的實驗終於受到注意了。1990年，IBM科學家愛格勒(Don Eigler)等人初次利用掃描隧通顯微鏡(scanning tunnelling microscope, STM)的探針來移動吸附在低溫(4K左右)鎳表面的氫原子，把它們排成IBM字樣；翌年日立公司的細木(S. Hosaki)等人在二硫化鉬(MoS₂)表面上場蒸發原子，用單顆原子的空位寫成PEACE '91 HCRL字樣(圖1)，轟動一時。筆者實驗室最近也用類似的方法，繪出了分別只有700埃和7,000埃大小的兩幅台灣地圖(本文前和封三彩頁的上圖)。

其實，由於超微(即與單顆原子有相同尺度)材料的構造所需，單原子顯微和操縱技術不但已經成熟，而且行將日益普遍化了。本文將就這方面的驚人進展，作一個簡單介紹。

一 從細菌到原子

簡單光學放大鏡和顯微鏡早在十四世紀之前就已經出現，但發明者已難以查考，我們只知道著名天文學家刻卜勒(Johann Kepler)以及物理學家胡克

左面彩頁上圖：用真空負場蒸發法在矽表面以兩三個原子寬度的空位所畫出的台灣地圖，它約為實際大小的 5×10^{-14} 倍。下圖：鎢針頭原子排列像，放大約300萬倍。

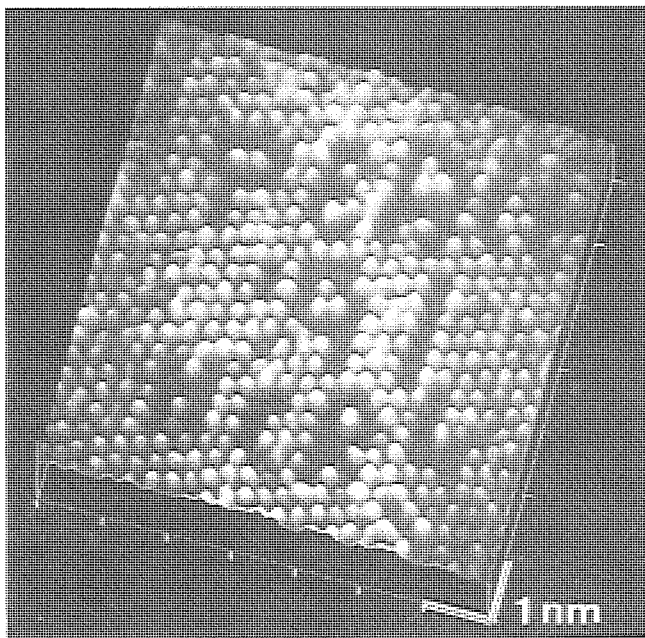


圖1 在二硫化鉬表面用單原子空位寫的PEACE '91 HCRL字樣。

Courtesy S. Hosaki et al, Hitachi Company

埃和微米

埃(Ångstrom)是原子物理學以前通用的長度單位，等於 10^{-10} 米；微米(micron, μ)等於 10^{-6} 米。現在通行用毫微米(nanometer, nm)，即 10^{-9} 米或10埃，它往往代替了埃。

(Robert Hooke)為光學顯微術的發展做了很重要的貢獻。到1670年左右，荷蘭自然學家呂文克(Antony van Leeuwenhoek)對它又作了相當大的改進，使其分辨率達到了兩三微米(μm)，因此可以直接觀察到細菌，這在生物學及醫學發展史上是一個劃時代的貢獻。光學顯微鏡利用玻璃透鏡的折射作用來聚焦和放大影像，但由於繞射作用的限制，分辨率最多只能達到與光波波長差不多的尺度，即兩三千埃左右。由於原子大小只有兩埃左右，所以用光學顯微鏡是不可能看到原子的。當然，理論上這個限制可以利用短波長的X-光來打破，但它聚光不易，並且會產生強烈輻射傷害，因此這種顯微鏡還在發展中，至今仍未達到預期功能。

1924年法國物理學家德布洛里(De Broglie)提出電子有波動性質，1926年這理論得到證實。隨即有人提出電子顯微術(electron microscopy, EM)的構想。理論上，只要用數萬伏能量的電子束，其波長就可縮短到0.1埃以下，那麼分子或固體中原子的排列狀況都應該可以看清楚了。可惜電子束只能用磁場或靜電場透鏡聚焦，而這類透鏡又有難於克服的像差，和其他種種困難(例如對樣品的輻射傷害)，因此要等到70年代，電子顯微鏡才初次能顯示原子量很大的鈾原子。就是現在，要用電子顯微鏡來觀察單原子，也還並非容易的事。

原子是具有化學性質的最小粒子。要了解不同分子及凝聚體(即液體及固體)的性質，原子在其中的排列狀況是最基本的資料。所以直接用顯微鏡來觀察、鑑定和測量原子在其特有環境下的物理、化學性質，以及操縱原子，是許多科學家夢寐以求的事。如上文所說，直接觀察原子的願望最早是1956年由穆勒利用他發明的場離子顯微鏡達到的。這種顯微鏡必需用極高的電場來成像，所以樣品必需是很尖細的高熔點金屬針。這限制使它無法普遍化，只能用以做前緣研究工作。甚至到現在，真正知道有這種顯微鏡存在並了解其原理的人，似乎也還不多。

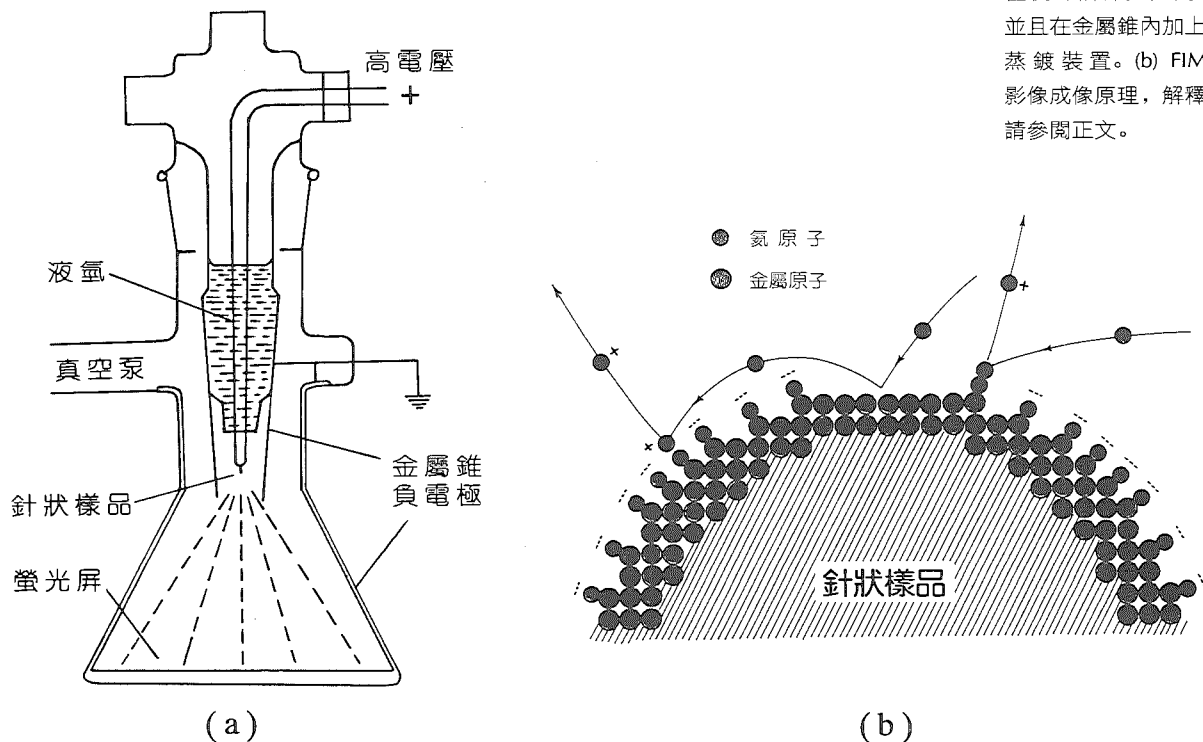
1980年初，又有另外一種顯微鏡達到了原子分辨率，即是賓尼斯(G. Binnig)和羅勒(H. Rohrer)等人成功地把楊格(R.D. Young)在1970年發明的表面形狀掃描儀發展出具有原子分辨率的掃描隧道顯微鏡。這種顯微鏡利用一支

極尖細的針通過掃描方式來探測樣品表面，樣品既不必是針狀，亦不必是高熔點金屬，而且，用這辦法來得到樣品表面個別原子的影像，並不十分困難。此外，STM可以在真空、大氣，甚至液體中運作，靈活性很大，利用它來研究固體表面的原子結構，不到幾年就產生了驚人成果。這顯示，到了80年代，原子分辨率顯微術驟然成熟了。因此賓尼斯、羅勒與早期發展電子顯微鏡有很大貢獻的魯斯卡(E. Ruska)同獲1986年的諾貝爾物理獎。賓尼斯與羅勒兩人等了不到四年就獲此殊榮，但魯斯卡卻等了五十年之久，而穆勒則已在1977年辭世，不曾見及原子顯微鏡術得到國際最高榮譽的表揚。科學家命運懸殊，與常人無異，令人慨歎。

二 場離子顯微術

場離子顯微鏡的基本構造其實很簡單：它的核心是暴露在低壓惰性氣體（例如氙、氬）之中的一支尖銳金屬樣品探針（圖2a），探針通上高壓電源之後尖端就產生極強大的電場，這和避雷針的原理基本相同。在高電場及低溫下，周圍的氬原子會被極化(polarised)而吸附在樣品尖端的球形表面比較凸出的原子上。其他再被吸引過來的氬原子則會在已吸附的氬原子上電離(ionised)，也就是說，由於強大電場減低了原子中的電勢壘，所以氬原子中的電子能以量子隧通效應跳進樣品中，本身則成為帶正電的離子。而由此形成的離子馬上又被電場加速，以近乎直線飛往約十公分外的螢光屏，產生一表面原子的影像（圖2b）。因為只在比較凸出位置的表面原子上才會產生場吸附與場離子化，

圖2 (a) 舊式玻璃 FIM 裝置示意圖，現代改良裝置主要是把針狀樣品和錐狀負電極從冷阱部分分開，並且在金屬錐內加上蒸鍍裝置。(b) FIM 影像成像原理，解釋請參閱正文。



所以在螢光屏上就會直接顯示出樣品針尖表面原子排列的氬離子像。

圖3 FIM樣品是一極尖細的金屬針，圖示其尖端處理好後的原子排列模型，在FIM中只有半球形表面上位置凸出的原子(深色者)才能成像，在中心小圓形表面層上顯示了另一吸附在上面的原子。

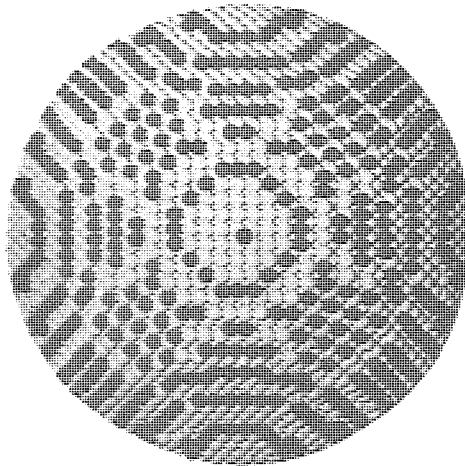


圖3是一已經作過適當處理的FIM樣品尖頭的原子模型，這樣品是半球狀面心立方(FCC)晶體，球半徑約為100埃。每一小球代表一個原子。從這模型我們可以清楚看到在不同方向，在球面上就有不同的小圓形平面。這些平面各有各的原子排列秩序。在本文前彩頁下圖和圖4所顯示，就是根據FIM原理所攝製鎢針和鉍針針頭原子排列的美麗圖像，它們和圖3模型的對應是十分明顯的。

要電離氬及氖原子，所需電場強度比場蒸發一般低熔點材料所需的還高，因此以FIM成像的材料只限於鎢、鉍、鉑、銻、鎳、鐵、鈷等十幾種高熔點金屬，至於氣體分子以及生物分子自然無法承受成像所需的高電場。所以，FIM僅在表面物理、化學及材料學的前緣研究上派用場。

但FIM也有其他顯微技術所沒有的優點。利用高電場，我們可以把樣品表面的原子在極低溫度下逐個以離子形式蒸發出來，並且利用螢光屏孔和相連的樣品轉角裝置，進行飛行時間質譜儀原素鑑定。這種表面原子化學分析的儀器稱為原子探針。由於場蒸發總是先從樣品表面凸出不平部分開始，所以可以利

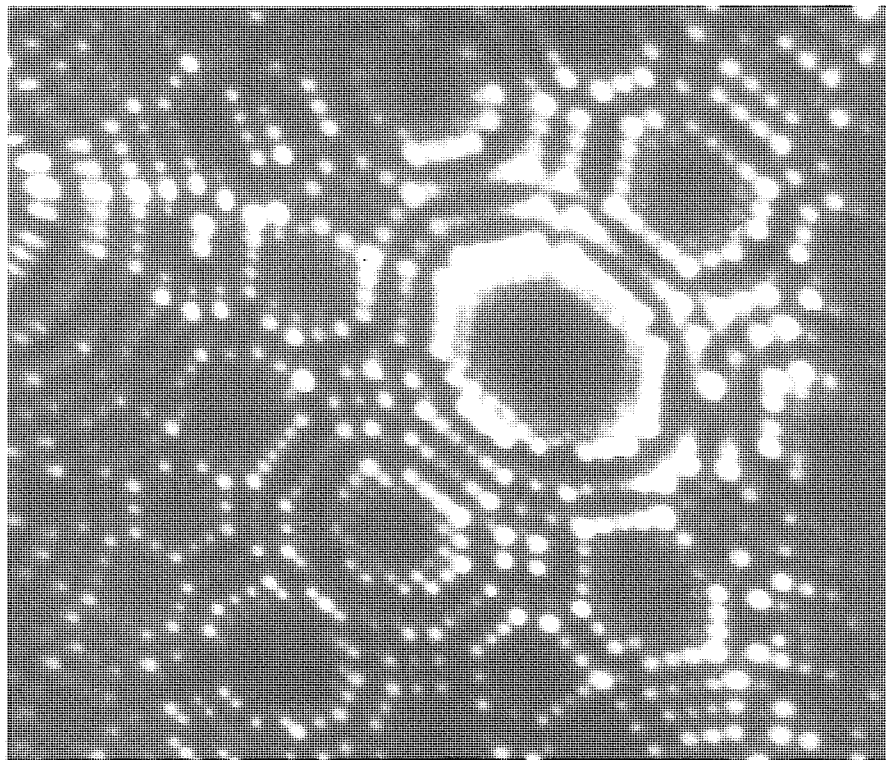


圖4 鉍針頭放大約500萬倍的FIM影像，像中每一圓圈代表一平坦的小原子平面，不同方向的小表面層有不同原子結構。

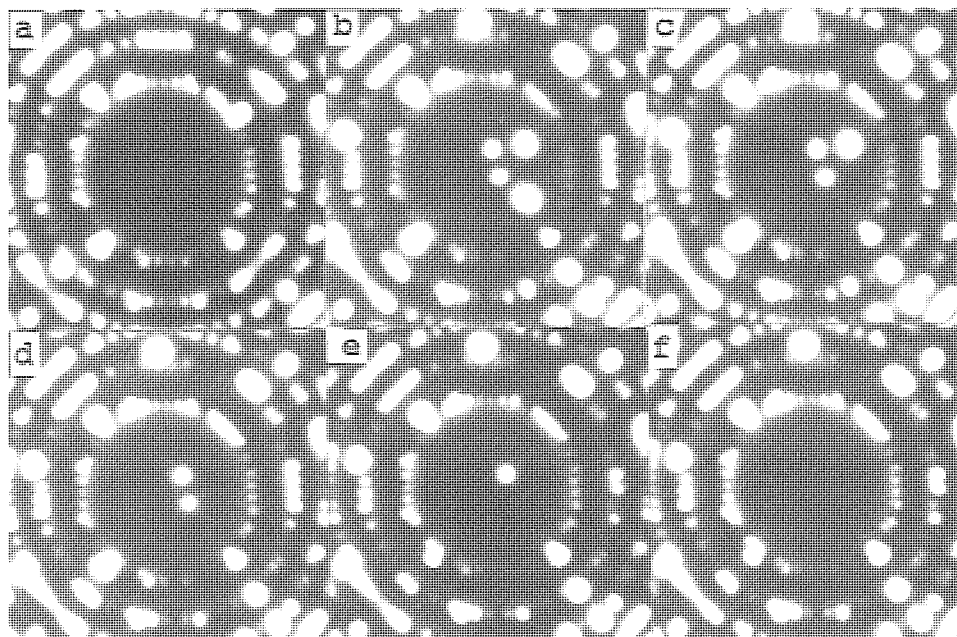


圖5 在一大約50埃的小圓形鈹平面上(a)用熱蒸鍍法鍍上四個鎢原子(b)，再以場蒸發方法把這些鎢原子有控制的逐個在25K左右場蒸發掉(c-f)。

用它把材料表面逐層剝離出來，同時加以化學分析。而樣品內部的晶體缺陷也同樣可以用這方法逐步在樣品表面上顯示出來。圖5所示，是我們用熱蒸鍍法在鈹樣品的表面原子層鍍上四個鎢原子，再以場蒸發法把它們逐個在25K低溫下蒸發掉。圖6所示，則是鈹樣品本身的表面原子層在25K溫度下逐漸被場蒸發的情形。由於FIM具有這些特殊的表層原子操縱手段，在原子尺度材料分析以及表面原子高電場效應等方面的研究上，它已成為極重要的工具。

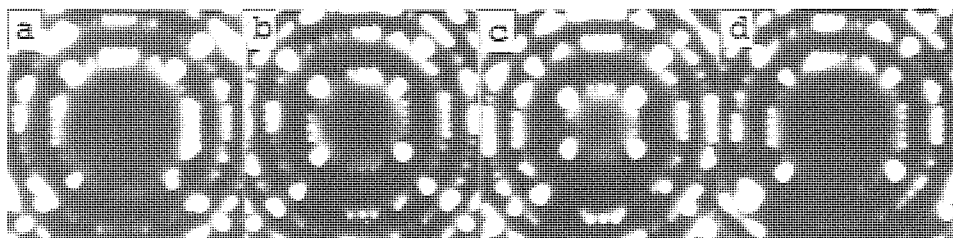
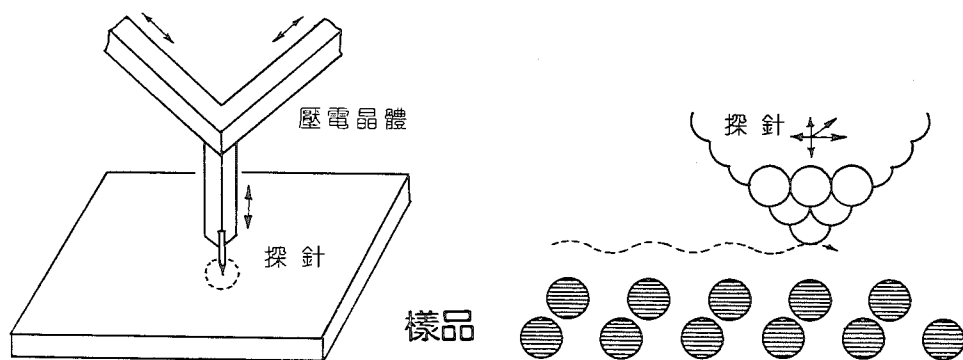


圖6 在25K溫度下利用高電場把鈹樣品上最頂層的一小圓形平面逐漸場蒸發掉。(d)圖所顯示已是第二表面層之影像。

三 掃描隧通顯微術

掃描隧通顯微鏡也利用非常尖細的針，但這是以探測而並非樣品。至於它的樣品，則不限於特殊形狀。如圖7所示，STM探針裝在一組互相垂直的三條壓電晶體上，通過電子線路控制，與樣品表面平行的兩條壓電晶體就產生伸縮，令探針在樣品表面上作橫向掃描。同時，如果探針與樣品的距離在數埃以

圖7 STM成像原理說明圖。左圖說明如何利用電子線路及壓電晶體使探針在樣品表面上作三維掃描運動，並與表面保持等距。右圖係把針頭圓圈部分放大約2,000萬倍時所看到情形。



FIM 和 STM 探針

FIM技術所用的尖銳探針一般是把幼細的金屬線通過電化學侵蝕處理製成，由於探針尖端同時也就是樣本，所以製研過程較為繁複。至於STM探針的製造卻出奇的簡單，只要用剪鉗去剪斷細金屬線，同時進行拉伸就成了。初步製成之後，探針須在高真空中加熱，以除去表面雜質原子。經過上述退吸過程後，把STM探針輕觸樣本，往往就會令其尖端最凸出位置吸上一顆單原子，這就可以用作探頭原子。整體來說，STM技術的特點就是單原子探頭的製作並不困難。另一方面，這種針的穩定性低，所以STM在掃描過程中影像可能忽然變壞。

隧通(tunnelling)效應

隧通是極重要的量子效應。由於所有粒子都有波動性質，所以即使在粒子總能量是負值的區域，它仍有微小的存在可能，而這可能性令粒子能穿透所謂勢壘(potential barrier)。打個譬喻，這有點像盛在碗裏的水能極緩慢地穿透碗壁而漏到外面去。粒子穿透勢壘的量子現象就是隧通效應。這一般翻譯為隧道效應。

內，那麼在樣品與探針間加上電位差，電子就可從探針隧通到樣品，也就是說，樣品與探針之間會產生電流。這電流的強度是與針端與樣品表面之間的距離密切相關的，所以可以利用這隧通電流的迴饋來控制垂直壓電晶體的伸縮，令探針在橫向掃描過程中與樣品保持恆定距離。這樣，從迴饋電路所需的電壓變化，就可把樣品表面高低不平的地形描繪出來。而由於電子隧通現象對探針與樣品之間的距離非常之敏感，所以，倘若探針針頭細到只有一個原子，那麼由之描繪出來的圖像，就可直接顯示樣品表面上原子排列的情形。圖8所示是用STM技術所得矽的(111)晶面在熱平衡時的原子排列情況，而圖9則是相應的原子模型，兩者的對應，也是十分清楚的。

比起場離子和電子顯微鏡，掃描隧通顯微技術有很多優點：它不需要真空環境，無論在真空、空氣、甚至液體中，都可以

達到原子分辨率：而它的樣品既不必有特別的形狀，也無需經過複雜處理。但STM需要有很好的防震設施以及穩定的探針才能得到優良影像。前者基本上已解決，而後者則仍有待研究改進。STM不但能描繪表面原子結構，也可以

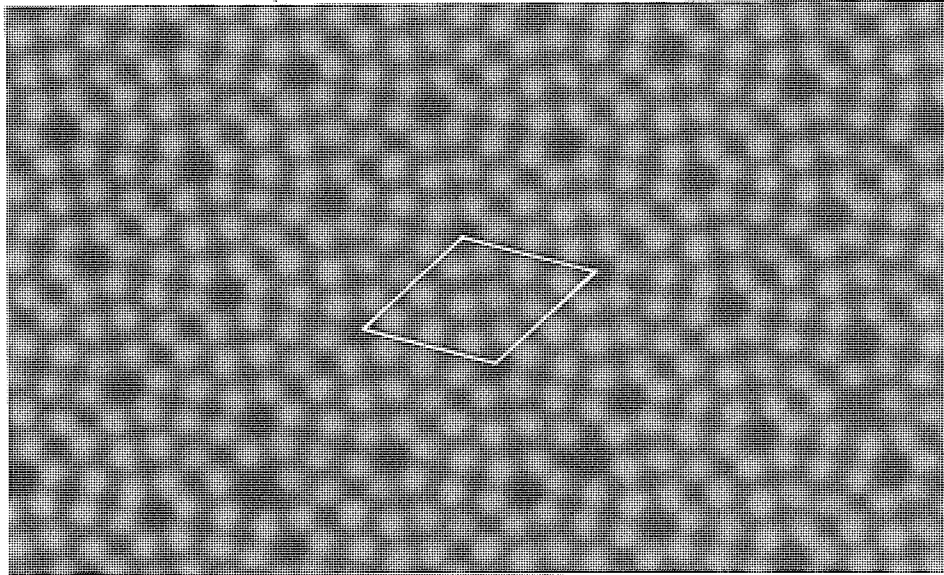


圖8 利用 STM，矽(111)晶面的原子排列可一目了然看到。白色菱形顯示此晶格最小單位。

用以搬動表面原子及製造超微結構。此外，還有許多由同一操作原理伸延出來的顯微術，例如原子力顯微鏡、磁力顯微鏡、近場光學顯微技術(見本刊第21期78-80頁的介紹)等等，各有各的特點，它們都在積極發展之中。下面我們舉一兩個原子分辨顯微鏡在原子動態及操縱方面的研究為例，來說明這些新技術的重要性。

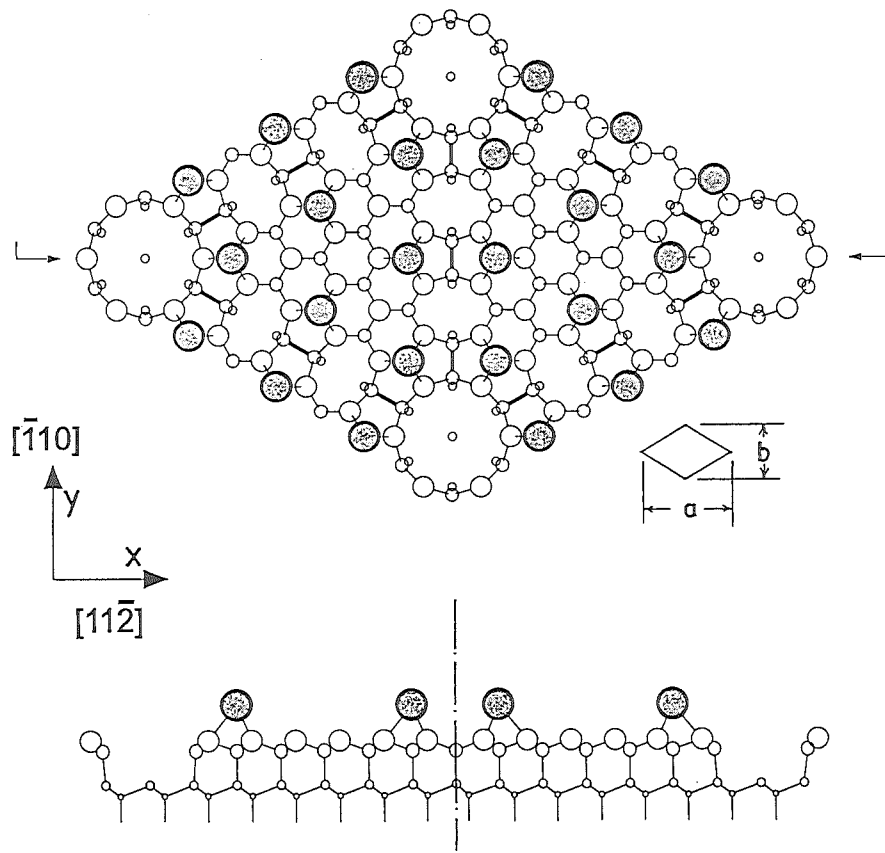


圖9 矽(111)晶面原子結構模型。

四 表面原子的動態研究

由於晶體內部的三維對稱性在表面受破壞成為二維，所以原子排列方式會改變。在STM誕生之前，矽表面原子的重構用其他不同技術研究了二、三十年都無法解決，但一旦有了STM原子造像，在幾年內日本的高柳(Takayanagi)就提出了正確的結構模型，這模型現在已被廣泛接受。事實上，多年來令人困擾的表面原子結構問題，現在基本上已相繼解決了。

所以，研究焦點最近開始轉移到表面原子動態問題，也就是說原子在表面上如何運動，晶體或薄膜如何成長，以及超微材料的結構穩定性等問題。現在電腦記憶原件的結構已小到3,000埃左右，一、二十年後更會縮小到500埃以下。隨着高科技微電子材料結構的縮小，固體表面原子與內部原子的比值會不斷增加，表面原子動態研究自然也日益重要起來。

表面原子的每一個動態，其實都是通過一連串基本程序產生的。舉一個簡單的例子，當我們把晶體溫度提高到某一程度，晶體形狀就會開始改變。但表面原子到底怎樣移動使晶體形狀改變呢？首先，原子必須從表面原子層的邊界分解出來，然後擴散到其他位置。在擴散時，原子除了在平坦的面上跳動，還得在不同原子層的台階跳上跳下，最後又得吸附在一個新位置的原子層邊界(圖10)。

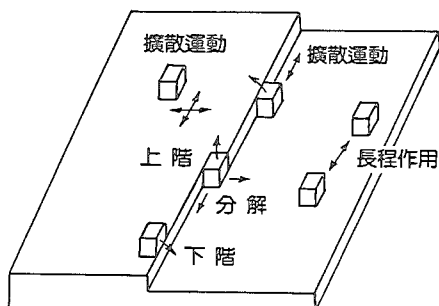
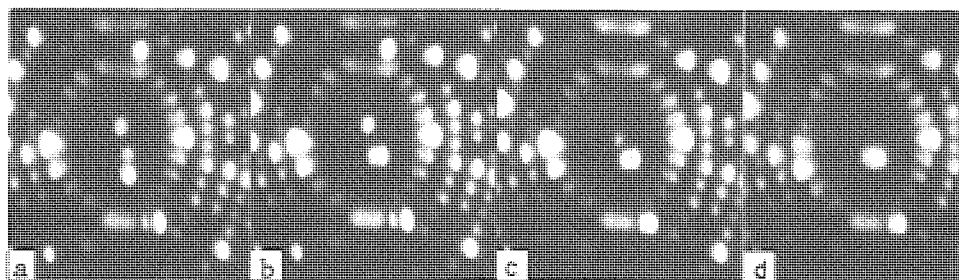


圖10 在表面上總是免不了有原子台階，表面的動態是由於原子以不同程序運動所產生。本圖只顯示一些比較基本的原子程序。

這些程序和薄膜成長方式有極密切的關係。基本上，薄膜在晶體表面的成長方式有三種：最簡單的是原子逐層成長，也就是二維方式；另一種是三維方式，即顆粒式成長；再一種是先以二維成長一兩層，然後轉為三維成長。這些不同的方式取決於原子在平面擴散時若碰到台階，是否就會跳下台階，抑或無法跳下台階。如果很容易跳下台階，那麼成長方式是二維的，否則就是三維的。但如果不同原子台階有不同性質，那麼成長方式就會是第三種，等等。

不少這些基本原子程序已經能用FIM詳細研究。圖11顯示三個鉍原子在鉍(110)晶面上如何移動，然後逐個原子結合成為線形原子團的情形。以往大部

圖11 在鉍(110)晶面上我們蒸鍍上三個鉍原子。這一表面有槽狀原子結構。這三個原子以跳動及取代機制，逐漸結合，在(d)圖三個鉍原子已結合成為一線狀三原子原子團。



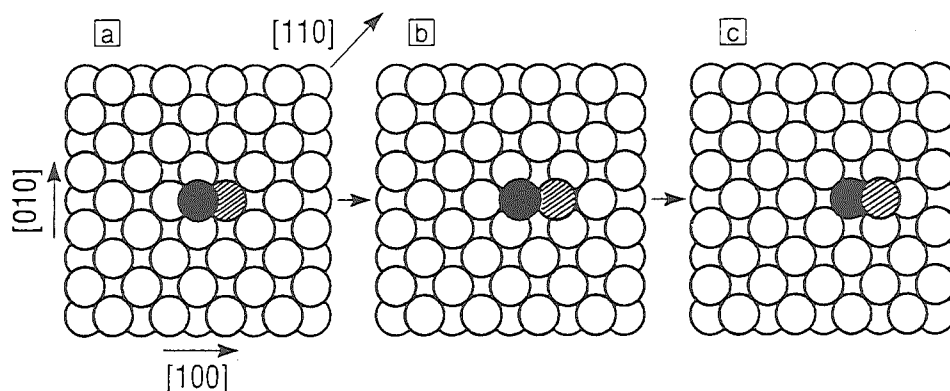


圖12 一般單原子在金屬表面上都以跳躍方式運動，但有些原子卻以取代方式運動。圖示一個在表面上的原子把一個在表面層以內的原子擠上來，自己取代了它的位置，這樣原子就有效的移動了一步。鉍原子在鉍的(001)晶面就是這樣運動。

分實驗顯示，單原子在表面運動是以跳躍方式進行，也就是說從一個吸附位置躍過一勢壘到達鄰近的吸附位置。但最近卻有一個相當不可思議的新發現：在不少系統中，原子是以擠替方式來移動的：鉍原子在鉍(001)晶面運動的方式就是按圖12所示的擠替方式進行。

STM在動態研究方面起步較遲。由於要引發原子運動，樣品溫度必需提高，但在高溫，探針的掃描有時會帶動表面原子，因而產生錯誤數據，所以可靠的研究成果不多。封三彩頁下圖所示，是STM影像顯示金表層形狀隨時間改變的情況，這也就是金表面的宏觀動態。

五 原子操縱技術的發展

直接觀察原子動態與操縱原子運動是科學家多年來的夢想，這夢想成真，以場發射顯微術為開端，而且其整體發展，包括STM以及相關原子操縱術的發明，也都可以說是場發射技術的伸延。其實，首次利用三根互相垂直的壓電晶體帶動探針來研究材料表面形狀的楊格，就是在FIM發明者穆勒手中拿到博士學位的。筆者1963年開始與穆勒從事博士論文研究時，他才剛剛離開不久。

STM原子操縱術基本上有四種方法。第一是利用探針與樣品表面原子間的自然作用力，但這缺乏有效控制；第二是利用剛硬的針在樣品表面上劃線或打洞，但尺寸很難少於500埃；第三是利用電場梯度引發原子擴散，把分散蒸鍍在表面上的原子聚集在探針正下方。這方法有相當潛力，但至今仍然沒有足夠研究數據。第四也是最被看好的一種，是利用電場令原子在探針和樣品表面的指定位置之間來回移動，辦法是把探針校準位置後，再加上3至10伏，歷時數毫微秒(ns)至一、二秒的電壓脈衝，由是在針尖和樣品表面(兩者距離只有一至數毫微米)產生數量級達到 10^9 伏/米以上的高電場脈衝。這樣就可以把原子從針尖蒸發到樣品表面，或者從樣品表面反蒸到針尖上，移動方向由脈衝的正負極來控制。至於蒸發機制，至今仍無定論，在真空中一般認為就是FIM所

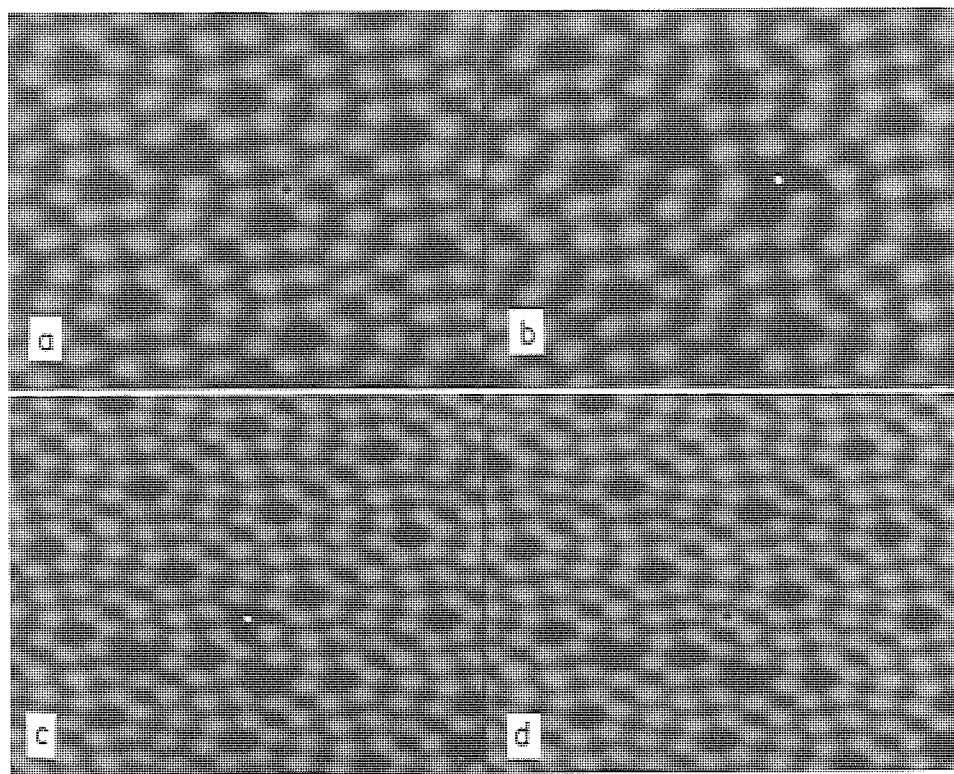


圖13 利用電場蒸發法，我們可以把矽表面一個原子((a)圖黑點)從表面上蒸發掉，產生一原子空位((b)圖白點位置)；也可以把表面上一個空位((c)圖白點)利用探針的一個原子把它填補起來((d)圖黑點位置)。

觀察到的場蒸發，而簡單計算所得結果與STM實驗也相當吻合。但在空氣或液體中情況更複雜，至今仍未有可靠的解釋。

如本文開始所說，我們已經能夠把矽和二硫化鉬樣品表面上指定的原子在受控情況下蒸發，按設計造成原子空位。反過來，利用同樣方法，也可以用探針原子把樣品表面上的空位填補起來(圖13)。但這種方法應用在金屬樣品上，控制就無法這樣細膩，只能蒸鍍100埃左右的原子堆或創造20埃以上的洞，原因是在半導體表面原子以共價鍵結合，共價鍵容易逐一破壞；在金屬表面原子則以金屬鍵結合，金屬鍵定域性不強，所以在室溫難以逐個原子蒸發。

從基本物理來說，半導體與金屬的這些不同性質是很值得研究的。但從技術發展來說，單原子超微結構在二十年內大概還不會有實用價值，所以可靠的小原子團蒸鍍技術反而是最近的研究重點，像日立公司就是朝這方向發展的。筆者的實驗室在這方面的工作，在本文開頭也已經介紹過了。

上面談到的是製造超微結構的問題，但這些結構的性質也是重要研究課題。根據量子力學，在金屬中自由電子以波動方式運動，當電子波遇到雜質原子或原子台階時就會產生散射作用而形成干涉波紋。在某些材料例如金和銅的(111)晶面，電子波只沿與表面平行的方向運動，所以由於干涉而形成的駐波波紋特別顯著，IBM科學家已利用STM成功觀察到這種干涉波紋。筆者的實驗室也發現，在被台階圍住的表面上，電子波會與原子結構相互干涉，產生極複雜的密度波紋。這種電子密度波紋也可以用人為打洞所引起的晶格應力促成(圖14)。

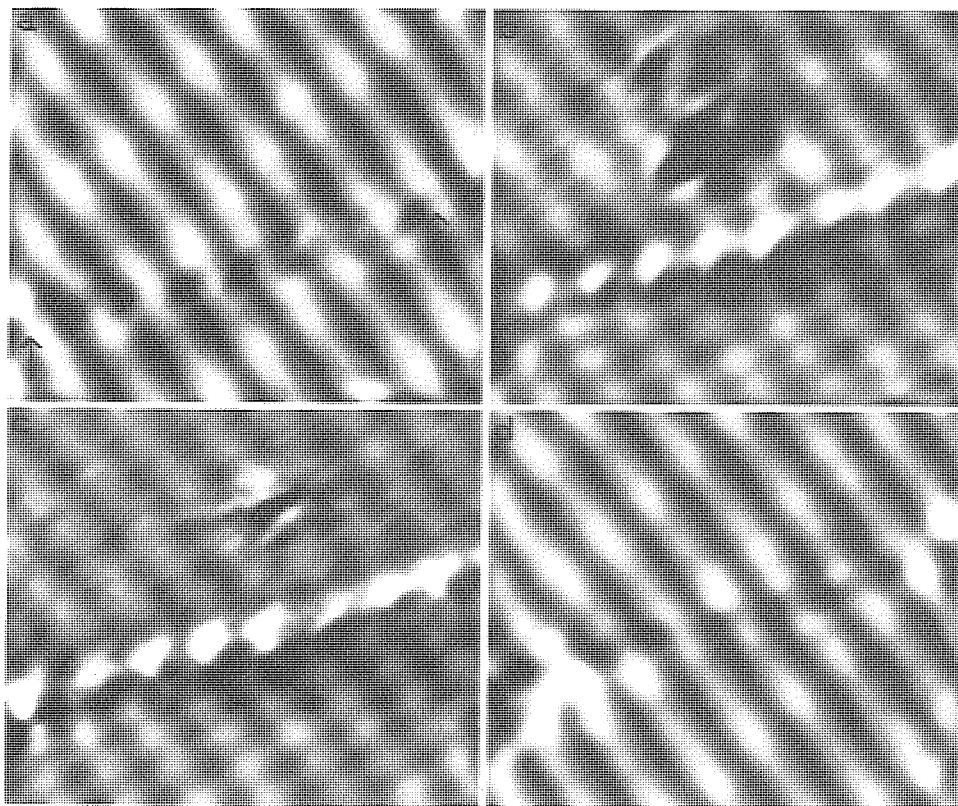


圖14 (a)顯示鉑(111)晶面原子重構後，原子排列所形成之大尺度高低皺紋。在兩個箭頭指標之間有一晶格錯配邊界。(b)與(c)顯示當我們在邊界上方打了兩個小洞後，不只邊界變得明亮，也就是說邊界原子受到應力影響而更加凸起，而且邊界兩旁的花樣也改變了。這些改變是因為電子密度被晶體中應力所促成的重新分佈所致。(d)顯示在數分鐘後，兩個洞在應力促成的原子自行擴散運動下填平。應力消失，原子排列又恢復原來的結構及大尺度高低皺紋。

電子波紋的波長與電子能量，即能階，有直接關係。因此以人為方法改變電子駐波波長，事實上相當於設計高科技產品所需要之特定能階。現在作為熱門研究課題的量子點(見本刊第21期頁80的介紹)、量子絲，其目的也是相同的。談到這裏，讀者可能會問：既然我們已經能搬動表面上的原子，何不製造人為的原子圍牆來產生電子駐波？這個問題IBM的科學家已經回答了：最近他們利用STM在銅的(111)晶面上移動了48個鐵原子圍成一個圓圈，在圈內電子干涉波紋清晰可見，所測到的能階也和理論計算相吻合。很多人如費曼三十年前的夢想，已經逐步在實現了。

六 展 望

原子分辨率顯微術和操縱術在最近十幾年的驚人發展，一方面是由科學家無止境的探索精神推動，另一方面則是由對超微材料結構的強烈需求促成。現

在通過場發射和掃描隧通技術，原子已逐步變為有如積木和彈子那樣的事物，可以任憑科學家反覆觀察、挪動和堆砌。那也就是說，我們已掌握了原子與量子結構工程所需要的初步知識和技術。二百多年前，工業革命是靠根據簡單經驗得來的物理化學知識，從紡織、運輸、採礦等粗重工業開始的。二十世紀初期，近代工業興起，它所依據的是古典物理與化學知識，而無線電、汽車及家庭用品則成為主要產品。從60年代開始，高科技時代來臨，其所用的是古典及量子物理化學知識參半，微電子、高速計算機及資訊工業成為主要產品，其特徵是小、快、高密度、省能量。為了節省能源，減少破壞自然生態，並且製造更方便、更小、更快、更高功能的產品，這種趨勢必然會繼續下去。所以，從歷史潮流來看，二十一世紀向「原子與量子工業時期」這一方向發展，是可以預測的。

鳴謝：筆者對楊振寧教授的不斷鼓勵與支持表示由衷感謝。本文所示的圖像，圖1由日立公司細木(S. Hosaki)等人提供，其餘則由筆者實驗室陳充林、曾怡仁、傅祖怡、張嘉升、蘇維彬、羅榮立、張添智等各位同事與筆者共同製作，在此對他們一併表示謝忱。

參考文獻

期刊文獻

J.A. Stroschio and D.M. Eigler: "Atomic and Molecular Manipulations", *Science* **254**, 1319 (1991).

T.T. Tsong: "Atom-Probe Field Ion Microscopy", *Physics Today* **46**, 24 (1993).

Materials Research Society Bulletin, special issue on "Atom-Probe Field Ion Microscopy", Vol. XIX, Part 7 (July 1994).

參考書籍

T.G. Rochow & P.A. Tucker: *Introduction to Microscopy by Means of Light, Electrons, X Rays, or Acoustics* (New York: Plenum, 1994).

C.J. Chen: *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy* (New York: Oxford University Press, 1993).

T.T. Tsong: *Atom-Probe Field Ion Microscopy* (Cambridge: Cambridge University Press, 1990).

鄭天佐 1934年出生，表面物理、場離子顯微學及原子分辨率顯微學專家，曾任美國賓州州立大學傑出教授，現任台北中央研究院物理研究所特聘研究員並兼任所長。鄭教授於1992年被選為中央研究院院士。