

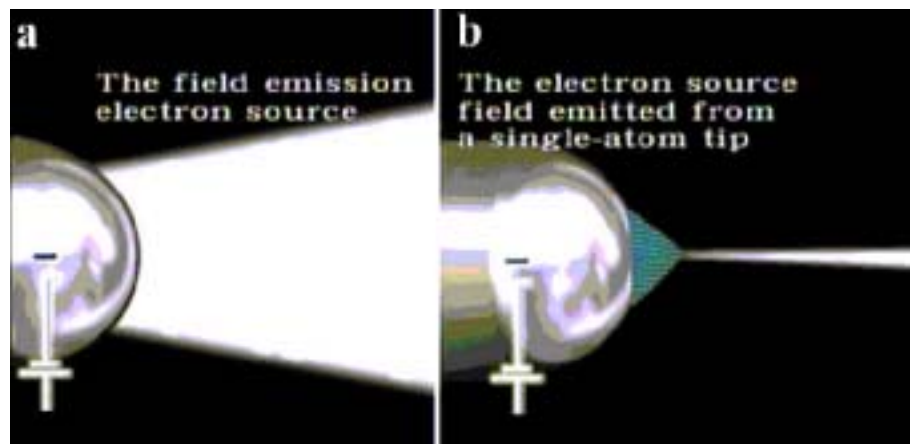
知識天地

金字塔形單原子針的製備與應用

黃英碩、郭鴻曦、鄭天佐 (物理研究所研究員、助研究員、院士)

顯微技術的突破是人類科技進展的重要樞紐之一，高解析的顯微技術，能讓我們觀察與研究各式材料的細微結構，量測局部物理或化學特性，進而製作具特殊功能的微結構。我們在物理所開發出的金字塔形「單原子針」(single-atom tips)有希望提升現有電子顯微術、離子顯微術、掃描探針顯微術的功能，並開展出新的奈米顯微技術，在此週報簡單作一介紹。

現今最佳之電子顯微鏡是使用鎢針場發射的電子束再進行聚焦，電子發射的區域在針尖末端半徑約 50-100 奈米左右 (圖一 a)，針尖球形發散的電力線分佈，造成電子束以大張角發散射出 (半張角 $\sim 35-50^\circ$)，因此電子源亮度到某一程度即無法有效提高。如果使用我們的金字塔形單原子針，施加適當負高壓可使電子束僅從最末端單顆原子射出 (圖一 b)，成為理想的點電子源，因其



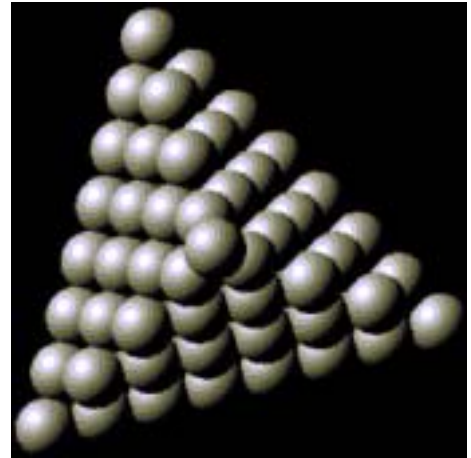
圖一

射出的電子束張角很小(半張角 $\sim 2-4^\circ$)且發射的區域是單一原子，因此可提升現今電子顯微鏡的解析度及亮度[註]。此點電子源還具有極佳之電子波同調性(coherence)，可對奈米級材料產生干涉現象，非常適合應用於電子全像儀及電子繞射儀等尖端儀器設備上，以解析奈米級材料的結構及量測局部電場或磁場造成的效應。

金字塔形單原子針另一個有潛力的應用是成為極佳之點離子源。目前，聚焦離子束(focused ion beam)已廣泛應用於表面成像、微加工(micro-machining)、結構或積體電路修補、局部析鍍、材料分析與離子佈植(ion implantation)，已是半導體工業及奈米科技中不可或缺的一項工具。現今聚焦離子束系統皆以液態金屬為離子源，但液態金屬離子容易佈植於材料內部，而改變了材料的物理性質或化學性質。又液態金屬離子源(liquid metal ion source)的能量分佈寬(5-50 eV)、張角大($\sim 60^\circ$)，導致聚焦時有嚴重色像差(chromatic aberrations)與球狀像差(spherical aberrations)等問題，離子束僅能聚焦到 20 奈米左右，亮度也難以再提昇。此外，液態金屬離子的來源是由場蒸發針尖液態金屬而來，而針尖是靠靜電力與液態金屬表面張力間動態平衡的結果，所射出的離子並非來自一固定不動的尖點，針尖晃動致使離子束無法穩定地聚焦於同一點上。如果使用我們的金字塔形單原子針，施加適當正高壓射出的離子束，比傳統液態金屬離子束有更小的張角($\sim 1^\circ$)及更小的能量分佈(< 1 eV)，沒有聚焦過程中的球狀像差與色像差等問題，可有效改善現有聚焦離子束的解析度，且有希望達到未來奈米製程中更精密的離子佈植、光罩修補或微結構製作等嚴苛要求。此外，單原子針亦可用於掃描探針顯微術的成像、能譜分析及原子操縱上。

過去二、三十年來，國外不少實驗室提出各種製備單原子針或奈米針的方法，然而這些傳統製備方法十分複雜困難且不可靠，只能在實驗室中偶爾成功取得，而且針尖都不是熱力學穩定的結構，只是整個製備過程中的一個暫態而已。為了捕捉這關鍵的一刻，需要特殊設備隨時觀察針型變化，操作者更需具備高超的技巧。又因針尖結構不具有化學及熱穩定性，容易受損，無法重生，所以應用範圍及程度非常有限。

我們在鎢針(111)面鍍上鈮或其他貴金屬層，在真空中，只要加熱至約 700°C，鎢針表面便會因異質金屬誘發繙化(adsorbate induced faceting)，而在針尖上自發性地長出堆疊完美的奈米級三角錐金字塔結構，末端正好由一顆貴金屬原子所終結(圖二)。異質金屬誘發繙化現象是由宋克嘉及 Madey 於 1990 年初期發現[1]，當在鎢(111)表面覆上一物理單層的貴金屬(如鈮、鉑、鈹、銻、金)，只要經過約 700°C 加熱，原本平坦的表面即形成很多由三個{211}面所構成的奈米金字塔微結構，這是因單層貴金屬的吸附增加了{211}與{111}面間的表面能差異，即使表面積因繙化而增加，但整體表面自由能因形成{211}面而下降。2001 年，傅祖怡與鄭天佐等人首度將這種金屬誘發表面繙化現象應用到單原子針的製備上[2]。他們在真空中於乾淨無雜質的鎢<111>針尖上蒸鍍適量的鈮，經過約 700°C 加熱，針尖即自發性堆出單一的金字塔形單原子針。因為這是熱力學穩定的針型結構，因此製備過程很容易再現，且不需即時觀察，針尖即使受損，還可以在真空中加熱重現金字塔形單原子針，實驗發現如此反覆生成可達數十次以上。



圖二

為了讓此金字塔形單原子針更適合於實際應用，2004 年我們再發展出新製備方法[3]，在新法中我們利用電化學技巧在鎢針表面鍍上貴金屬，此電鍍針化學穩定性佳，可以在大氣環境下保存一段很長的時間，要使用時再放入真空中加熱幾十分鐘，即可形成金字塔形單原子針，與真空蒸鍍所形成的單原子針有相同的原子結構。同樣地，此針尖一旦受損還可以在真空中加熱再生。值得一提的是，再生的金字塔，無論原子的堆疊、金字塔的位置與方位，皆與第一次形成的單原子針相同，這意味著，在電子束及離子束的眾多應用，一旦光路校準後並不需要因單原子針再生而重新校準光路。我們已利用此新製備方法在鎢(111)針尖上被覆鈮、鉑、銻、或鈹等貴金屬層，都能形成相同結構的金字塔形單原子針。整個新製備流程只牽涉到水溶液中的電化學技術與真空中的退火，其中電化學過程簡單、便宜、可量產，至於對針尖加熱已是目前電子顯微鏡或聚焦離子束等系統中的標準啟動過程，因此我們解決了單原子針實際應用的瓶頸。

我們利用場離子顯微術(field ion microscopy, FIM)觀察單原子針尖的堆疊結構[4]，並量測其電子束的場發射特性，證實其張角很小且亮度較現今最佳之電子源高數十倍甚至百倍以上。我們也架設一部低能量電子全像儀，正逐步進行低能量電子全像顯微術(low energy electron holography)實驗，希望利用此點電子源極佳之同調性來觀察奈米結構。

我們還利用單原子針尖射出氬及氫場離子束，並量測離子束張角及電流等發射特性，我們也計畫為不同用途發展出不同之氣相場離子源(gas phase field ion sources)，如氬或氫離子適合作離子顯微術成像，因為氬或氫離子之質量小，破壞性較低；氫離子適合作奈米級加工，因其質量大，加工效率高，且沒有液態金屬離子源的污染問題；局部氧化時可用氧離子。我們認為氣相場離子源有希望發展出液態金屬離子源所沒有的很多應用，因此也將使用氣相場離子源發展下一代聚焦離子束系統。

我們在金字塔形單原子針的研究已受到國外數個有名實驗室的重視，正積極與我們建立合作關係，共同發展金字塔形單原子針在各方面的應用，我們也期待單原子針的實際應用能早日成真。

最後，作者感謝國科會及中央研究院的支持與補助。

[註]亮度：英文為 brightness，其決定一電子源或離子源在聚焦至最小一點時的電流密度，亮度越高時，成像或加工所需時間越短，掃描速度可以越快。一般電子源或離子源所發射之電子或離子，在加速及聚焦的過程中絕

大部分會被擋掉，只有一很小比例可以通過光路抵達聚焦點。一個優異電子源或離子源可以有較高比例之電子或離子抵達聚焦點，而達到高亮度，這是判斷電子源或離子源優劣的重要參數之一。

- [1] K. J. Song, C. Z. Dong, T. E. Madey, *Langmuir* 7, 3019 (1991).
- [2] T.-Y. Fu, L.-C. Cheng, C.-H. Nien, T. T. Tsong, *Phys. Rev. B* 64, 113401 (2001).
- [3] H.-S. Kuo, I.-S. Hwang, T.-Y. Fu, J.-I. Wu, C.-C. Chang, T. T. Tsong, *Nano Lett.* 4, 2379 (2004); 郭鴻曦、黃英碩、張哲誠、鄭天佐、傅祖怡、吳俊毅，「單原子針的製備與應用」，中央研究院重要研究成果專刊，第 18 頁，民國九十四年；H.-S. Kuo, I.-S. Hwang, T.-Y. Fu, Y.-C. Lin, C.-C. Chang, and T. T. Tsong, *Jap. J. Appl. Phys.* 45, 8972 (2006) ; <http://www.sinica.edu.tw/info/import-results/94/m18-20.pdf>.
- [4] Tsong, T. T. in “*Atom-Probe Field Ion Microscopy*”, Cambridge University Press, 1990.