

## 單原子針的製備與應用

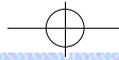
單原子針可以用來作為理想的電子源及離子源，很可能成為許多先進科學儀器、奈米製程設備、高附加價值之消費性電子產品中的關鍵組件。但傳統製備方法複雜困難且不可靠，我們提出一種結合電化學技術製備針的新方法，簡便可靠，製成的針又能在大氣中存放很久，只需在真空中稍微加熱，就可得到結構完美且能重複生成的單原子針。此針化學與熱穩定性佳，因此未來可能會有很高的工業應用價值。

「單原子針」(single-atom tip)是指金屬針其最末端僅僅是單顆原子。我們可以利用此末端原子，成為最理想的點電子源，因其射出的電子束具有同調性(coherence)佳、張角小且亮度高等特點，除了可以大幅提升電子顯微鏡的解析度外，亦可廣泛地應用在其他尖端儀器設備上，如電子全像儀、電子能量損失光譜儀、電子束繞射儀及平面顯示器等。

單原子針也可成為極佳的液態金屬離子源(liquid metal ion source)及氣體場離子源(gas field ion source)，因其具有比傳統離子束更小的張角及更小的能量散佈，可減少在聚焦過程中所產生的球狀像差(spherical aberration)與色像差(chromatic aberration)，進一步改善現有離子顯微儀的解析度外，有希望符合未來半導體奈米製程中更精密的離子佈植、光罩或線路修復等嚴苛要求。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等技術上。

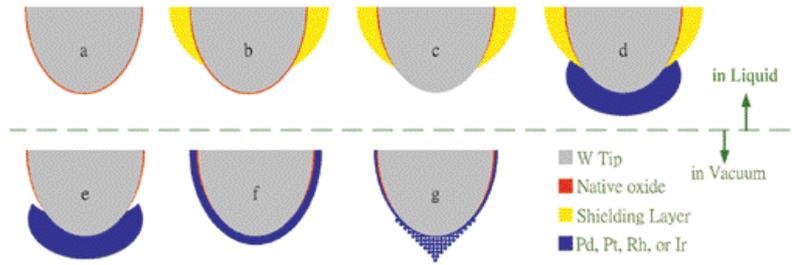
單原子針雖極具應用價值，但傳統製備方法十分複雜困難且不可靠，只能偶爾在實驗室中取得，並無商業應用價值。我們在鎢針(111)面鍍上單層鈮或其他貴金屬，在真空中，只要加熱至700 K，鎢針表面便會因異質金屬誘發綫化(faceting)[1]，而在針尖上自發性地長出堆疊完美的三角錐金字塔結構，其末端正好由一顆貴金屬原子所終結，此為熱力學上穩定結構，一旦針尖結構受損，僅需再加熱就可自我修復[2]。貴金屬的鍍著過程可以在真空中蒸鍍完成，我們的新方法更可以在水溶液中以電化學技巧完成[3]，其簡化了單原子針的製作流程，由於鎢針表面已鍍上貴金屬，化學穩定性佳，可以在大氣環境下保存一段





很長時間，也開展了單原子針的應用性與量產的可能性。

圖一 是以電化學方法製備單原子針的流程

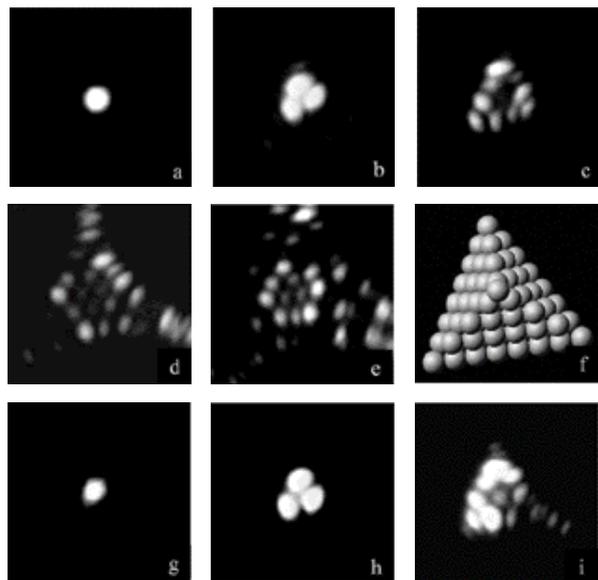


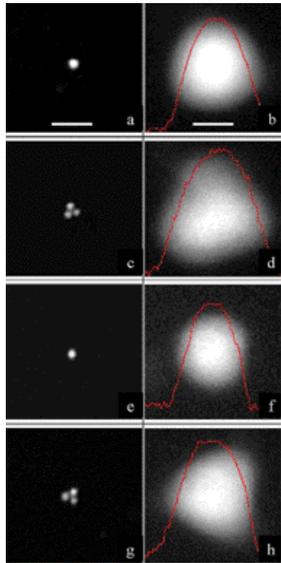
圖一：電鍍單原子針的製作流程示意圖：(a)將鎢<111>單晶線蝕刻成針型；(b)以指甲油在針尖周圍塗覆絕緣層；(c)以陰極極化法還原表面氧化層；(d)在針尖上電鍍貴金屬；(e)以丙酮去除絕緣層後放進真空腔體；(f)在真空中加熱，使多餘的貴金屬原子能擴散至金屬針的其他區域；(g)待貴金屬原子擴散至約一物理單層時，因異質金屬誘發表面綫化現象，使金屬原子自發性地堆疊出一三面金字塔結構，而其頂端僅僅為一貴金屬原子所收斂，成為單原子針。

圖，如圖所示，僅僅需要在單晶鎢針上鍍上一些貴金屬（圖一（a）~（d）），然後在真空中加熱幾分鐘，金屬原子便自發性地在針的最尖端堆砌出奈米金字塔，形成所謂的單原子針（圖一（e）~（g））。圖二 是以場離子顯微儀〔4〕驗證電鍍鈀單原子針的原子結構（圖二（a）~（e））。由於金字塔的生成是熱力學上的穩定狀態，即使被破壞後，此特殊結構還能完整重生（圖二（g）~（i））。實驗顯示這種自我修復的再生能力可以重複達數十次，因此這種單原子針可供長時間穩定使用。依據上述觀察結果，我們將單原子針尖原子模型建立於圖二（f）。除了電鍍鈀外，我們在鎢（111）針尖上被覆鉑、銻或銱等，一樣能形成結構相同的單原子針，如圖三所示。不同材質的單原子針還可能擴展其應用範疇。

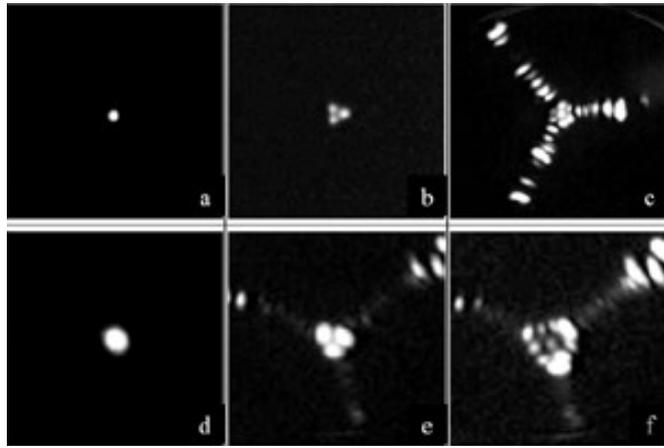
在圖四中，藉由場離子顯微儀（field ion microscope）與電子場發射顯微儀（field emission microscope）交替觀察，研究單原子針的電子場發射（field emission）行為。圖五是場發射電流與電壓關係圖，由於電子僅從最尖端一顆原子射出，其張角小，所以電流僅僅 1 nA，若經100

圖二：電鍍鈀之鎢針，經過 700 加熱後，單原子針的場離子顯微影像：(a)證實此針尖端僅僅為單一原子所構成；(b)將第一層單顆原子場蒸發後，可以看到第二層由三顆原子所組成；(c)場蒸發第二層後，可以得知金字塔第三層為十顆原子所排列而成；(d) (e)持續場蒸發可以一層層的研究金字塔的原子結構；(f)此奈米金字塔的原子模型。經過場蒸發後其針尖結構已遭破壞，但再經過 700 的加熱後，不但單原子針尖又生成一次，其金字塔結構也與之前一模一樣，如圖(g) (i)所示，其中(i)右下角一顆原子在場蒸發第二層時，亦一併被移除。





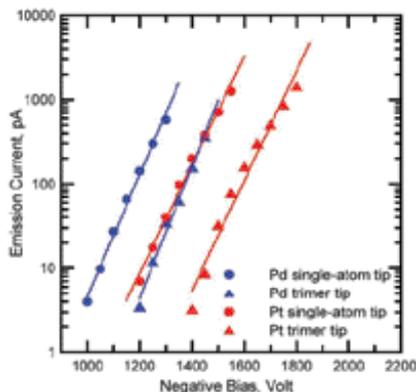
圖四：(a) (d)電鍍鉑單原子針之場離子顯微影像與其相對應的電子場發射影像圖：(a)第一層單顆原子之場離子影像；(b)單原子針之電子場發射影像，白色長條大小相當於 $2^\circ$ ，因此張角約 $6.6^\circ$ ，遠小於傳統鎢針的場發射源之張角；(c)第二層三顆原子之場離子影像；(d)三顆原子針之電子場發射影像。(e) (h)電鍍鉑單原子針之場離子顯微影像與其相對應的電子場發射影像圖：(e)第一層單顆原子之場離子影像；(f)單原子針之電子場發射影像，張角約 $5.6^\circ$ ；(g)第二層三顆原子之場離子影像；(h)三顆原子針之電子場發射影像。



圖三、(a) (c)電鍍鉑之鎢針加熱後，單原子針之場離子顯微影像：(a)第一層一顆，顯示為單原子針尖；(b)第二層三顆原子；(c)第三層七顆原子，在圖中可以清楚看到金字塔結構的三條稜線，其中三顆位於角落原子，在場蒸發第二層時亦一併被移除。(d) (f)電鍍鉑單原子針之場離子顯微影像：(d)第一層一顆，顯示為單原子針尖；(e)第二層三顆原子；(f)第三層十顆原子。

keV電場加速，其電子束亮度便可高達  $10^{13} \text{ A/m}^2 \cdot \text{sr}$ ，已經超過目前場發射電子顯微鏡的要求 ( $\sim 10^{12} \text{ A/m}^2 \cdot \text{sr}$ )，更重要的是，由單一原子所射出的電子束，可以確保電子波傳遞的同調性，也能有效降低聚焦過程中所產生的球狀像差與色像差。

單原子金屬針在奈米科技上可應用的層面相當廣，更是許多重要儀器設備的關鍵組件。我們以很簡單可靠的程序，製作出理想化的單原子針，並已提出專利申請 [5]，預期這種針尖在奈米科技上將會出現許多重要的應用。



圖五：單原子針與三顆原子針場發射電流與電壓關係圖。由圖中可知，無論是電鍍鉑或電鍍鉑針，一旦形成單原子針，在同樣電壓下，其場發射電流將比三顆原子針激增約70倍。

郭鴻曦、黃英碩、張哲誠、鄭天佐

中央研究院物理研究所

傅祖怡、吳俊毅

國立台灣師範大學物理系

論文發表於 *Nano Letters* 4.12 (2004): 2379-2382

參考文獻

1. Song, K. J.; Dong, C. Z.; Madey, T. E.; *Langmuir* 7, 3019-3026 (1991).
2. Fu, T. Y.; Cheng, L. C.; Nien, C. H.; Tsong, T. T.; *Phys. Rev. B*, 64, 113401 (2001).
3. Kuo, H. S.; Hwang, I. S.; Fu, T. Y.; Wu, J. I.; Chang, C. C.; Tsong, T. T.; *Nano Lett.* 4, 2379-2382 (2004).
4. Tsong, T. T. in "Atom-Probe Field Ion Microscopy", Cambridge, 1990.
5. Hwang, I. S.; Kuo, H. S.; Tsong, T. T.; Fu, T. Y.; "Single-Atom Tip and Preparation Method Thereof", 本院案號: G02A-930908.

