

國立台灣師範大學物理研究所碩士論文

指導教授:黃英碩 傅祖怡博士

溫度與吸附氣體  
對鈮針場發射特性的影響

Effects of temperature and absorption gases  
to field emission properties of niobium tips

研究生:石智強

中華民國一百零三年七月

# 致謝

終於完成這本論文了這可以說是我的心血結晶，在做實驗的過程中常常遇到許多挫折也都一一克服了過來，而在我碩班的生涯裡學到許多事情，像是對人處事方面，以及在面對未知事物所需要的學習能力及獨立思考解決的能力，這都要感謝傅祖怡老師及黃英碩研究員給我的個學習的機會，讓我能夠加入中研院表面物理這個大家庭，學習有關表面物理的知識，而在研究的過程中也感謝學弟宇豐在我的實驗上幫的許多忙，而柏樟學弟總是在實驗室中帶來許多歡樂，而維哲學長，勁龍學長，君岳學長，韋喬學長，總是在實驗遇到瓶頸時給我許多建議，而特別感謝偉豪學長在學習英文上教了我許多方法。

最後要謝謝我的家人，在我當完兵之後又支持我繼續回來完成碩班的學業，而在碩班繁忙的過程中也常常跟隔壁光譜實驗室的孟哲同學一起打羽球，這也是我們紓解壓力的一種方式。

相信經過這兩年的訓練，對我未來的人生道路上一定會有許多幫助因為我結交了許多不管課業或是運動上的好友。朝著下一階段邁進吧！

# 摘要

鈮奈米針於先前的研究指出當鈮在 9.2K 時具有超導性，在此溫度下將其作為一電子源所發射出來的電子束會因為其超導的關係同時具有良好的空間同調性及時間同調性。因此鈮針在當成電子源的研究也具有其重要性。為了更深入了解鈮奈米針的特性及結構，我們將多晶鈮線蝕刻成針尖後置入超高真空環境的場離子顯微鏡，藉由通電流加熱使其形成熱穩定性的奈米針並同時觀察針間的皺化過程，在鈮針尖施加負高壓使針尖場發射出電子，並分析其電子電流的特性。

當鈮針被加熱到 1319K 時，可以在表面上觀察到 4 個{310}擴張擠壓{100}面形成皺化的平台，此時在針尖施加負高壓可以觀察到{100}平台由於功函數較低會場發射出電子。而當針尖加熱超 1473K 時，可以看到{100}面也有擴張的趨勢產生，此時並不會場發射出電子。

測量{100}面時通入不一樣的惰性氣體的場發射電流，經過量測一小時後的電流值會大於一開始所測量到的電流值。而通入氫氣時，一小時後的電流增加幅度比其於氣體小，通入越大分子量的惰性氣體其 F-N plots 斜率會上升。

關鍵字:鈮針，場發射，場離子顯微鏡，功函數

# Abstract

Niobium(Nb) tips play an important role in scientific research of electron source. According to the precious study, electron beams field-emitted from Nb tips at 9.2K of good spatial and temporal coherence due to superconductivity of the tips. To investigate the structure and properties of Nb tips, we fabricated Nb tips by electrochemical process, followed by annealing the tips in ultra-high-vacuum(UHV) environment, to obtain thermally stable Nb nano-tips. The faceting process when annealing the tips were observed in field-ion microscope. Field-emission currents of Nb tips under different temperatures and various inert gases were recorded and discussed.

We recorded the field-ion microscopy (FIM) images to observed the faceting process when annealing Nb tips. When the annealing temperature raised to 1319K, {100} plane formed at tip and due to the expansion of four surrounded {311} planes. If a negative bias was applied on the tip electron beam field-emitted from {100} plane, which has the lowest field emission work function can be observed.

Field-emission currents under various inert gases environment were discussed. Small currents were obtained in the beginning of exposing tips under inert gas environment, but the currents gradually increased with time . Increasing values of the current and F-N plots under different gases environments were shown and discussed in this study.

Key word : Niobium tip, Field-emission, field-ion microscopy, work function

# 目錄

致謝.....	I
摘要.....	II
Abstract .....	III
目錄.....	III
表目錄.....	XIII
第一章 緒論 .....	1
1-1 研究動機.....	1
1-2 奈米針的發展歷史.....	5
1-3 單原子針的優點 .....	8
1-4 場離子顯微鏡的優點.....	10
第二章 實驗原理 .....	11
2-1 場發射顯微鏡原理.....	11
2-2 場離子顯微鏡的成像原理 .....	16
2-3 場離子化機制 .....	18
2-4 場退吸附與場蒸發.....	22
2-5 場離子影像說明 .....	26

2-6 表面皺化機制 .....	30
第三章 實驗儀器與步驟.....	31
3-1 場離子顯微鏡的儀器裝置.....	31
3-2 樣本製備 .....	40
第四章 實驗結果與分析.....	44
4-1 加熱 Nb 線材的影響.....	44
4-2 去除 Nb tip 表層的氧化物.....	47
4-3 辨別 Nb 表面結構指數面 .....	49
4-4 (100)面平台與擴張討論 .....	51
4-5 Nb tip 不同加熱溫度電流穩定性比較 .....	57
4-6 Nb tip 不同吸附氣體電流穩定性比較 .....	66
4-7 Nb tip 不同吸附氣體 F-N plot 比較.....	69
第五章 結論 .....	73
4-1 加熱 Nb 線材的影響.....	73
4-2 去除 Nb tip 表層的氧化物.....	73
4-3 辨別 Nb 表面結構指數面 .....	73
4-4 (100)面平台與擴張討論 .....	73
4-5 Nb tip 不同加熱溫度電流穩定性比較 .....	73
4-6 Nb tip 不同吸附氣體電流穩定性比較 .....	74

4-7 Nb tip 不同吸附氣體 F-N plot 比較.....	74
參考文獻.....	75

# 圖目錄

圖 1-1-1 干涉實驗裝置圖.....	2
圖 1-1-2(a)用電子束照射奈米碳管投影的影像，紅色圈的區域為欲逼近的區域(b)用針尖逼近後觀察到的干涉條紋.....	2
圖 1-2-3 (100)面凸起物 STM 圖.....	4
圖 1-2-4 Nb 能譜分析圖.....	4
圖 1-2-5 電子束干涉實驗裝置示意圖.....	5
圖 1-2-6(a)只有三顆鎢原子影像(b)蒸鍍上一顆鎢原子影像(c)三顆鎢原子側視圖(d)一顆鎢原子側視圖.....	5
圖 1-2-7 覆鈹鎢針(a)最頂端一顆原子(b)第二層三顆原子(c)第三層三顆原子(d)經過加熱退火過後依舊成長出頂端一顆原子(e)第二層三顆原子(f)第三層十顆原子.....	6
圖 1-2-8(a)STM 在 W(111)面鍍上一層鈹原子的皺化金字塔結構.....	7
(b)皺化金字塔結構在 W(111)面上的硬球模型圖.....	7
圖 1-3-1 單原子針(Ir/W)在通入不同氣體的電流穩定性.....	9
圖 1-3-2(a)一般場發射的針型及半張角(b)奈米針的針型及半張角.....	9
圖 2-1-1 FEM 影像 圖 2-1-2 場發射電子穿隧能障圖.....	12
圖 2-1-3 場發射特性曲線.....	16

圖 2-2-1 氣體離子吸附在針尖，落在離子化圓盤內失去電子變成離子的過程.....	18
圖 2-3-1 (a)為氣體原子被束縛在位能井的情形(b)當外加電場時造成位能井扭曲(c)氣體吸附於針尖表面的位能圖.....	21
圖 2-3-2 氣體分子場離子化的過程.....	21
圖 2-4-1 (a)吸附氣體電子能階未高於表面金屬費米能階(b)吸附氣體電子能階高於表面金屬能階.....	22
圖 2-4-2 外加一電場使基底金屬離子化所需要克服的位能.....	24
圖 2-4-3 電荷模型交換位能圖.....	26
圖 2-5-1 硬球模型圖.....	27
圖 2-5-2 以(110)面體心立方(BCC)各指數面投影圖.....	28
圖 2-5-3 體心立方(BCC)電腦模擬投影圖.....	29
圖 3-1-1 FIM 構造圖.....	31
圖 3-1-2(a)為通道板的剖面圖 (b) 入射電子或離子會產生大量二次電子.....	34
圖 3-1-3 針座示意圖.....	35
圖 3-1-4 (a)通入 He 氣為成像氣體，在相同針尖半徑下，在針尖不同溫度的解析度的關係圖(b)常用的成像氣體，在相同針尖半徑下與針尖溫度的解析度關係圖.....	35

圖 3-1-5 高壓源裝置圖 .....	36
圖 3-1-6 (a)入射電子直接撞擊接受器，無法接受二次電子散射(b)入射 電子撞擊法拉第杯之後產生二次散射電子也被法第杯接收 .....	37
圖 3-1-7 針座置架 .....	38
圖 3-1-8 針座設計圖 .....	38
圖 3-2-1 口架示意圖 .....	40
圖 3-2-2 使用 AC 交流電頸化裝置示意圖 .....	41
圖 3-2-3 .....	42
(a)Nb wire 置入 KOH 5M 溶液下三倍線徑寬 .....	42
(b)使用 15V 蝕刻至頸化 .....	42
(c)使用 3~5V 將頸化下方的線材蝕刻細長 .....	42
(d)使用波型產生器控制斷針時機 .....	42
圖 3-2-4 Nb 頸化圖 .....	42
圖 3-2-5 由重力扯斷不理想針尖 .....	43
圖 3-2-6 波型圖 .....	43
圖 3-2-7 SEM 顯示正確製作後的針尖 Nb tip .....	44
圖 4-1-1 Nb tip 9000V~13000V FIM 圖 .....	45
圖 4-1-2 SEM 為加熱退火 Nb tip 圖 .....	46
圖 4-1-3 未加熱退火 Nb 橫切面 圖 4-1-4 加熱退火 Nb 橫切面 .....	46

圖 4-1-5 SEM 加熱退火後 Nb tip 圖 .....	47
圖 4-2-1 陽極氧化層 SEM 圖 .....	48
圖 4-2-2 陰極還原後 SEM 圖 .....	48
圖 4-2-3 許多氧化物的 Nb tip.....	49
圖 4-2-4 經過場蒸發乾淨基底的 Nb tip .....	49
圖 4-3-1 Nb 以(110)為中心朝四周拍的基底圖 .....	50
圖 4-4-1 (100)面左上方	圖 4-4-2 (100)面左下方 .....
51	
圖 4-4-3 加熱到 1060K	圖 4-4-4 FEM 圖 .....
52	
圖 4-4-5 加熱到 1144K	圖 4-4-6 FEM 影像.....
52	
圖 4-4-7 加熱到 1319K 左上方(100)	圖 4-4-8 左上方(100) .....
523	
圖 4-4-9 FEM 影像左上圖	4-4-10 FEM 影像右下方 .....
523	
圖 4-4-11 低溫往高溫加熱(100)皺化圖 .....	54
圖 4-4-12 加熱超過 1473K (100)擴張圖 .....	54
圖 4-4-13 FEM (100)擴張圖 .....	55
圖 4-4-14 錯面嚴重的針尖 FIM 像.....	56
圖 4-4-15 FIM 圖	圖 4-4-16 FEM 圖 .....
56	
圖 4-4-17 瞬間加熱高溫後可見整根針 FEM 圖 .....	57
圖 4-5-1 電流量測示意圖.....	58
圖 4-5-2 直流電源供應器圖.....	59

圖 4-5-3 還未破真空前 FIM 圖.....	60	
圖 4-5-4 破真空加熱後 FIM 圖.....	60	
圖 4-5-5 FE 測量前像.....	61	
圖 4-5-6 經過 1hr 之後的像	圖 4-5-7 電流對時間關係圖 .....	62
圖 4-5-8 稜線較沒亮起	圖 4-5-9 (100)面變暗 .....	62
圖 4-5-10 25K 電流對時間關係圖.....	62	
圖 4-5-11 溫度對電阻關係圖.....	63	
圖 4-5-12 417K 電流對時間關係圖.....	64	
圖 4-5-13 (100)中間無法場發電子.....	64	
圖 4-5-14 FIM 圖.....	64	
圖 4-5-15 場蒸發至基底 FIM 圖.....	65	
圖 4-5-16 重新加熱希望能長出(100)平台.....	65	
圖 4-5-17 曝氧加熱後 FEM 圖.....	66	
圖 4-6-1 無吸附氣體量測 1hr 電流對時間關係圖.....	667	
圖 4-6-2 吸附 He 1L 量測 1hr 電流對時間關係圖.....	67	
圖 4-6-3 吸附 Ne 1L 量測 1hr 電流對時間關係圖.....	678	
圖 4-6-4 吸附 Ar 1L 量測 1hr 電流對時間關係圖.....	678	
圖 4-6-5 吸附氣體 a.m.u 對初始電流值關係圖.....	679	
圖 4-6-6 吸附氣體 a.m.u 對量測 1hr 電流值關係圖.....	679	

圖 4-7-1 無通入氣體時 Nb 針的 F-N plot 圖 .....	71
圖 4-7-2 通入 He 1L 時 Nb 針的 F-N plot 圖 .....	71
圖 4-7-3 通入 Ne 1L 時 Nb 針的 F-N plot 圖 .....	722
圖 4-7-4 通入 Ar 1L 時 Nb 針的 F-N plot 圖 .....	72

# 表目錄

表 3-1-1 常用的成像氣體.....	33
表 3-1-2 常用針尖金屬.....	33
表 4-5-1 外差法反求溫度表.....	62

# 第一章 緒論

## 1-1 研究動機

在目前有辦法達到原子解析度等級的掃描穿隧式電子顯微鏡 (STM)、場離子顯微鏡(FIM)、穿隧式電子顯微鏡(TEM)，而奈米解析度等級的有電子顯微鏡(SEM)，雖然成像原理都不同也各有優缺點，但要如何增進其解析度也是落在如何製備一根極尖針上。而針尖場發射出電子束也被廣泛的應用在地方例如電子束微影系統，電子束蒸鍍系統，或是應用在低能量電子繞射儀(LEED)因此如何找出一個良好的電子發射源便成為了一個很好的研究課題。

而本實驗室經過多年發展已經有辦法製出可重複生長且具有熱穩定性的奈米針尖，也將鈮、鉑、銻、銱鋪覆在鎢針上也成功成長出單原子針[1-3]，之後更將貴金屬鋪覆在鉑針上，也相同長出單原子針[4]；銱針利用通入氧氣重複反覆加熱也使其成長出單原子[5]；鎳針則是通入氫、氧氣也使其誘發長出金字塔形狀的單原子針[6]。

單原子針最頂端只有一顆原子，可以視為一完美的點光源，當電子束發射時並無路程差和相位差，並且具有良好的空間同調性。中研院表面物理實驗室就利用單原子針對單壁的奈米碳管進行干涉驗如圖1-1-1[7]，實驗結果顯示單原子針當作場發射電子源的同調性極佳

如圖1-1-2[8]。

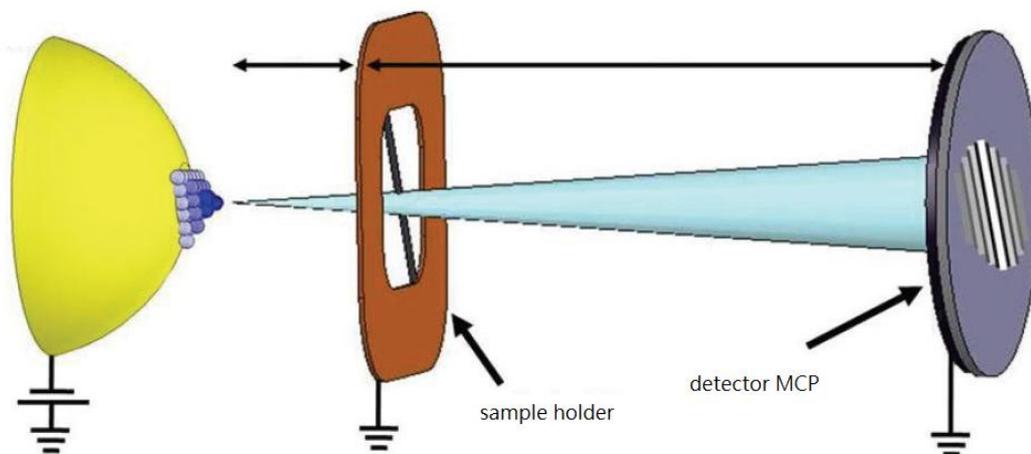


圖 1-1-1 干涉實驗裝置圖[7]

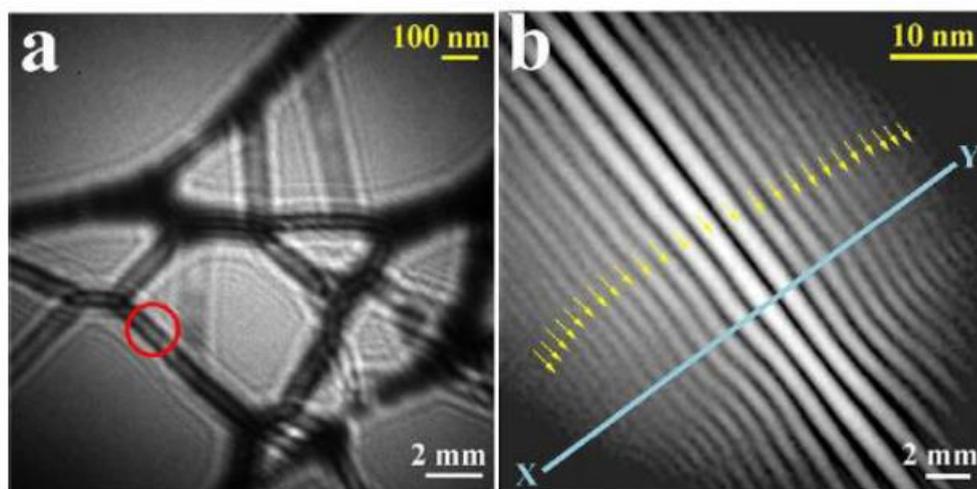


圖 1-1-2(a)用電子束照射奈米碳管投影的影像，紅色圈的區域為欲逼近的區域(b)用針尖逼近後觀察到的干涉條紋[8]

由於單原子針的空間同調性極佳，改善了當今電子源所遇到的難題。傳統的電子顯微鏡由於電子束的能量太高會導致樣本的損壞，而利用單原子針當作電子源的低能量電子點投影顯微(LEPPM)有著低能量，亮度高等優點，適合用於化學或生物等研究。

而同調性具有兩種一種是空間同調性，另一種是時間同調性，單原子針具備了空間同調性極佳的優勢，在時間同調性上卻不如超導針，而在 1969 年時 Gadzuk, J. W. 便提出超導針所能場發出來的電子近似於單色光的可能，其能量散佈  $< 0.05\text{eV}$ ，比起單原子針還要小[9]，由於鈮要變成超導態的溫度只需要降到  $9.2\text{ K}$ [10]，非常適合拿來研究。而在 2000 年時，Y. Uehara 等人把單晶塊材 Nb(100)面置入超高真空加熱到  $1273\text{ K}$  達一個小時後，用 STM 觀察其表面可以看到一尖端凸起如圖 1-2-3[11]，或許在製作成針尖樣的 FIM 上也會看見相同的現象，期望能獲得單原子針來使用。此外也有將針尖降到超導態後當成 STM 探針來使用[12]。而具有超導態時電子從針尖場發射出來時具有相同的相位代表空間同調性極高，而 K. Nagaok 等人將 Nb tip 降到超導態後拿來做能譜分析發現能量散佈約  $20\text{ meV}$  如圖 1-2-4，非常接近單色光代表時間同調性極佳，因此超導針同時具有時間同調性與空間同調性極佳的特性[13]，可以拿來做電子的干涉實驗的應用[14] 如圖 1-2-5。之後便嘗試把多晶鈮製成針尖後，嘗試反覆加熱後看是否能形成奈米針尖，研究形成奈米針尖後當成場發射電子源有何特性

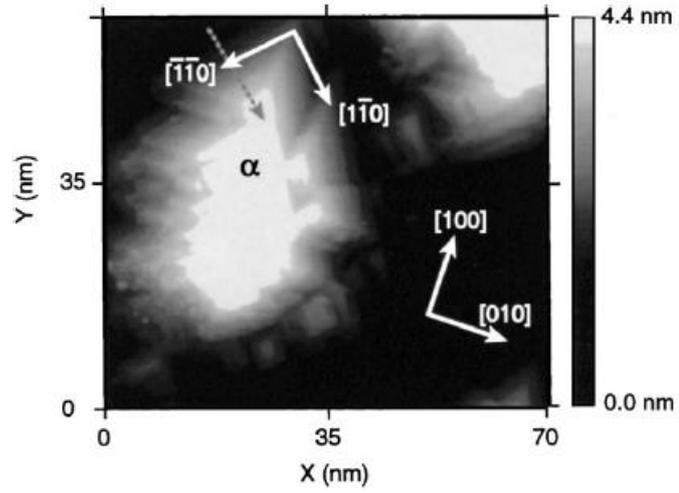


圖 1-2-3 (100)面凸起物 STM 圖[9]

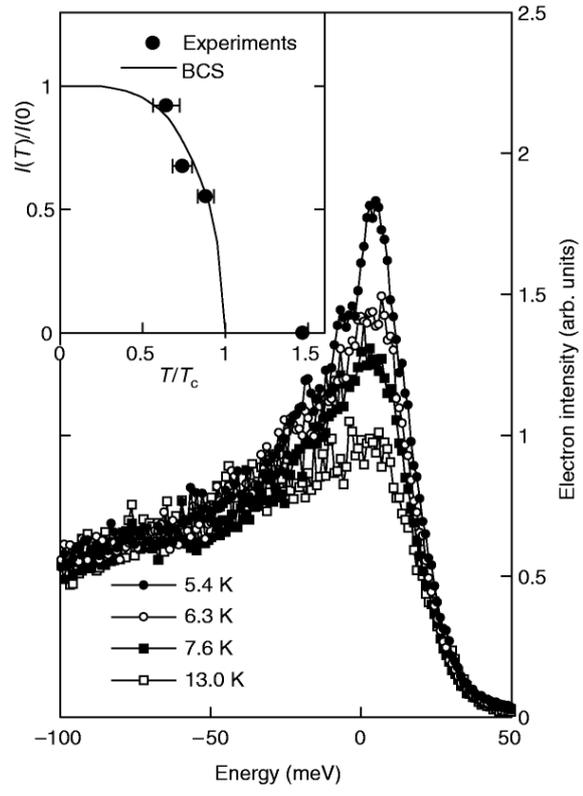


圖1-2-4 Nb能譜分析圖[13]

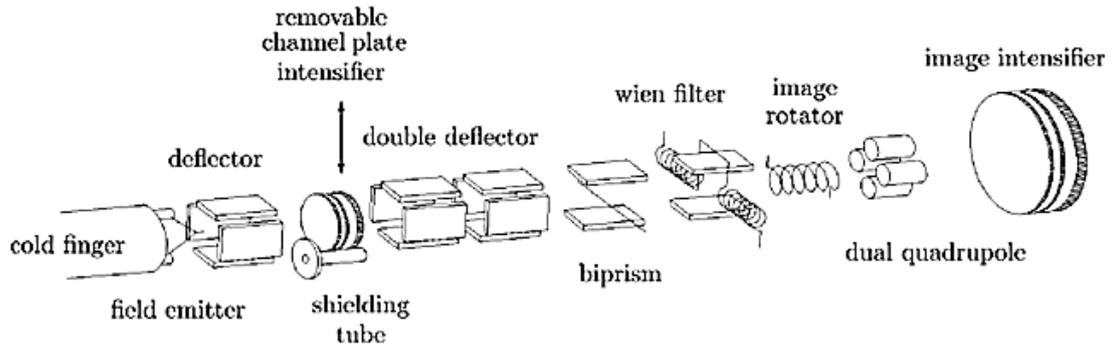


圖1-2-5電子束干涉實驗裝置示意圖[14]

## 1-2 奈米針的發展歷史

在 1986 年時 F.W.Fink 利用反覆加熱鎢針的方式使得 W(211)切面擴張擠壓 W(111)切面，皺化形成金字塔結構，之後用場蒸發的方式讓 W(111)切面只有三顆原子，再利用蒸鍍的方法在上面蒸鍍上一顆 W 原子，就形成單原子針尖，如圖 1-2-6[15-16]。

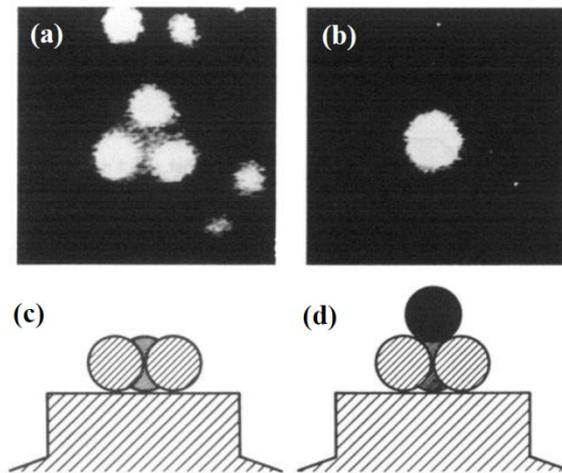


圖1-2-6(a)只有三顆鎢原子影像(b)蒸鍍上一顆鎢原子影像

(c)三顆鎢原子側視圖 (d)一顆鎢原子側視圖[16]

在 2001 年鄭天佐院士和傅祖怡博士將鎢針蒸鍍上一層鈀原子，加熱退火至 1000 K，可藉由場離子顯微鏡觀察到成長出單原子針尖，並在相同條件下反覆加熱，依然可成長出單原子針尖，且長期處在熱穩定狀態，如圖 1-2-7[17]。

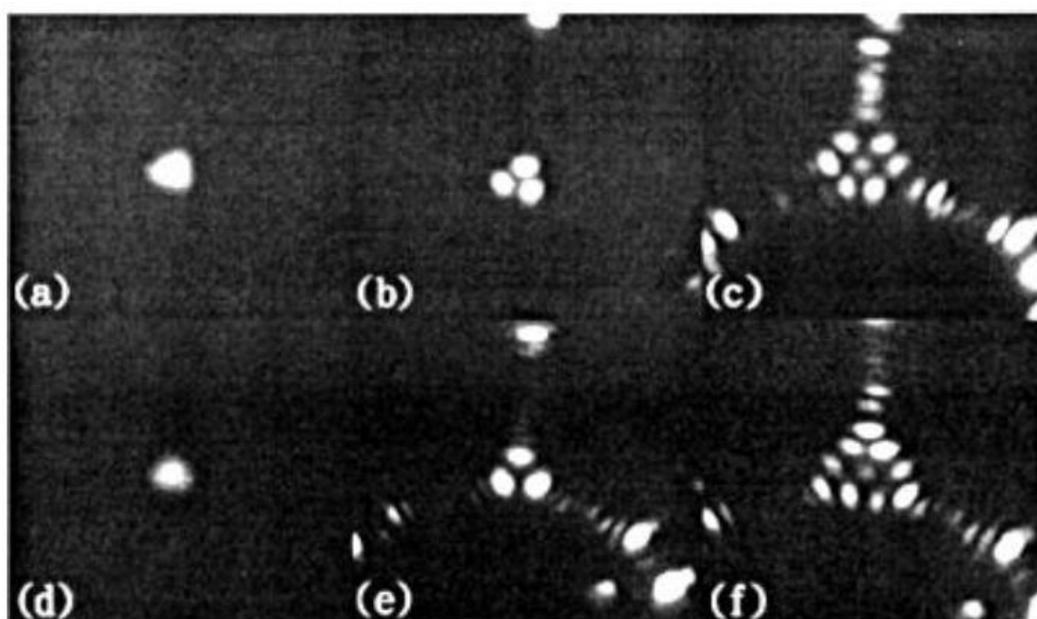


圖1-2-7 覆鈀鎢針(a)最頂端一顆原子(b)第二層三顆原子(c)第三層三顆原子(d)經過加熱退火過後依舊成長出頂端一顆原子(e)第二層三顆原子(f)第三層十顆原子[17]

而在 2004 年郭鴻曦博士，在真空外利用水溶液電鍍法，把貴金屬鈀、鉑、銻、銱鍍上鎢針後，置入超高真空的腔體，反覆加熱退火，也可成長出單原子針尖，此過程化簡了許多繁雜的真空蒸鍍步驟。[18]

在 1990 年 T.E.Madey 在  $W(111)$  面的塊材上鋪覆上一層鈮原子，反覆加熱退火表面原子會發生重構，此時利用掃描穿隧電子顯微鏡 (STM) 和低能量電子繞射儀 (LEED)，可以觀察到表面有皺化的凸起金字塔結構發生的現象，如圖 1-2-8[19]。

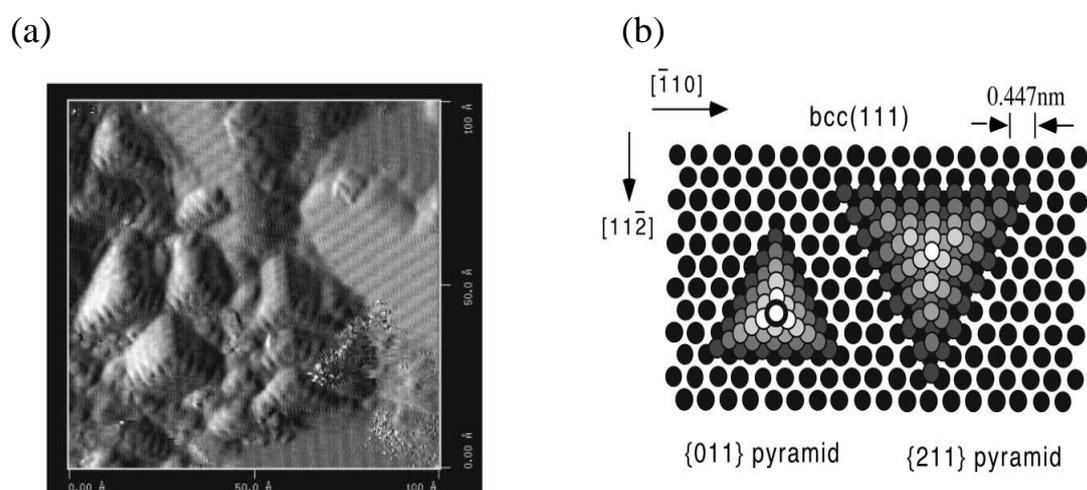


圖 1-2-8

(a) STM 在  $W(111)$  面鍍上一層鈮原子的皺化金字塔結構

(b) 皺化金字塔結構在  $W(111)$  面上的硬球模型圖[19]

除此之外也有許多方法可以製成奈米針尖的技術，像是利用離子轟擊 [20]，或是用電場蝕刻 [21]，場效溶解蝕刻法 [22]，這些方法對針尖的破壞性極大不容易重複生長使用。

### 1-3 單原子針的優點

在目前離子束的應用上，最被廣泛應用的莫過於聚焦離子束 (focus ion beam)，其中都是以鎔離子的液態金屬作為離子束的離子源 (liquid metal ion source)，用於區域性金屬之蝕刻與沉積[23]，進行穿透式電子顯微鏡試片製作與分析[24]，光罩或積體電路之修補[25]，都有其重要的應用價值。

一般來說聚焦離子束系統的解析度最小能到達 20nm，亮度大概為  $10^9 \text{Am}^{-2} \text{sr}^{-1}$ ，它的解析度與亮度受限於針尖較大的半張角及能量散佈 ( $\Delta E: 5-50 \text{eV}$ )，而聚焦離子束的最大缺點在於因為是使用液態金屬鎔當離子源，會使樣本遭受到污染造成其物理性質與化學性質的改變 [26]。

而使用單原子針的做成的離子源，是在腔體內通入氣體離子並不會產生污染樣本的問題發生，可以依據使用者上的不同需求該換氣體離子，而它的能量散佈比起聚焦離子束更小 ( $\Delta E < 1 \text{eV}$ )，也有更加良好的解析度。

在作於離子源的應用上，鎢在通入活性較大的氣體時易受損壞，銱的活性較鎢來的低，且不易氧化和其他物質發生反應，便把鎢鍍上銱原子在置入超高真空中成長成單原子針，由於是在真空外鍍上銱，隨著使用時間的增加銱會慢慢減少，之後就無法再成長出單原子針，

如圖 1-3-1 為通入不同氣體的離子電流穩定性 [27]

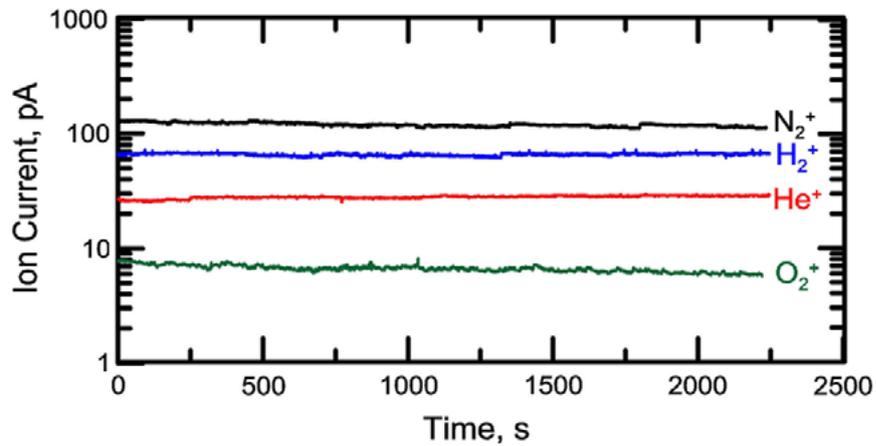


圖1-3-1單原子針(Ir/W)在通入不同氣體的電流穩定性[27]

一般蝕刻完的鎢針，直接對其施加電場，由於尖端沒有微小禿起，無法有額外的場增益(local field Enhancement)現象發生，因此沒有辦法限制發射的區域與角度，除此之外球型發散出去的電力線(electric line of force)，也會造成粒子束的發散(半張角 $\sim 35^\circ$ )，無法有效提高粒子源亮度。如果是使用單原子針尖端會有局部場增益效果，會讓粒子束更為集中，半張角也會維持在幾度以下。如圖1-3-2[28]。

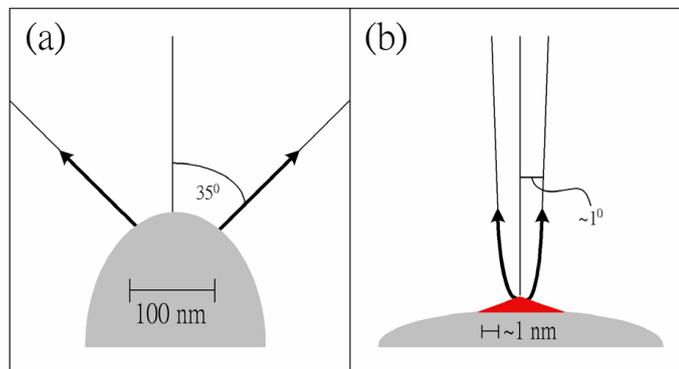


圖1-3-2(a)一般場發射的針型及半張角(b)奈米針的針型及半張角

[28]

## 1-4 場離子顯微鏡的優點

在表面科學發展的數十年以來，人們對於物體表面原子的了解越來越多，像是利用掃描式電子顯微鏡(STM)觀察表面原子的電子組態或是利用低能量電子繞射儀(LEED)觀察晶體表面的週期性結構，並沒有辦法得知表面原子真正的組成資訊，而場離子顯微鏡也是第一個具有原子解析度的顯微鏡，它可以藉由通入成像氣體，利用場蒸發的方式就如同剝高麗菜一樣一層一層的把原子拔掉就能得知深層原子實際上的排列情形。利用加熱樣本到不一樣的溫度也能觀察出原子跟原子之間的交互作用，就能計算出擴散活化能。而最重要的是藉由場離子顯微鏡一次能觀察到樣本不同切面上蒸鍍原子的情況，也能觀察到原子在不同台階附近會有那些行為，這是掃描式電子顯微鏡(STM)無法取代的。

## 第二章 實驗原理

### 2-1 場發射顯微鏡原理

在 1936 年 E.W.Müller 時他將一根尖端極細的金屬置入真空腔體並在其施加負電壓，使電子造成穿隧效應沿著場線飛向螢幕而成像，這就是所謂的場發射顯微鏡(FEM)[30]。如圖 2-1-1[30]。是場發射顯微鏡看到的像，由於是使用電子成像其解析度最高只能到  $20\text{\AA}$ ，並沒有辦法到達原子解析度的等級，而電子從表面發射出來時也會因為表面的功函數不同有所改變。場發射顯微鏡的機制是由於量子力學的穿隧效應所導致發生的，在無施加任何電場時，導體表面電子的費米能階( $E_F$ )較低於真空能階( $E_V$ )，這時兩者之間的關係被稱為導體表面功函數( $\phi$ )，而功函數被定義為真空費米能階與導體表面電子費米能階之差值( $\phi = E_V - E_F$ )，所以存在於金屬內的電子必須具有足夠大的能量才有辦法克服能障，對於一般的金屬與真空能階之間功函數大約在 2-5eV，在此高能障的限制之下電子要穿隧的機率相當低，當無外加電場時( $E = 0$ )，電場不會提供電子額外的能量，電子幾乎無法穿越能障由導體表面發射出去，若施加足夠的電壓時會使導體表面的真空能階減少  $-eFx$ ， $x$  為導體外與導體表面的距離，此時真空區的能障會改變，使得電子的穿隧能障變小，導體表面功函數也被減小至

$\phi_{eff} = \phi - 3.8F^{\frac{1}{2}}$ ，所以可以直接提高電子的穿隧機率，而隨著外加電場變大能障也會隨著變小使得穿透的機率變大，如圖 2-1-2[29]。

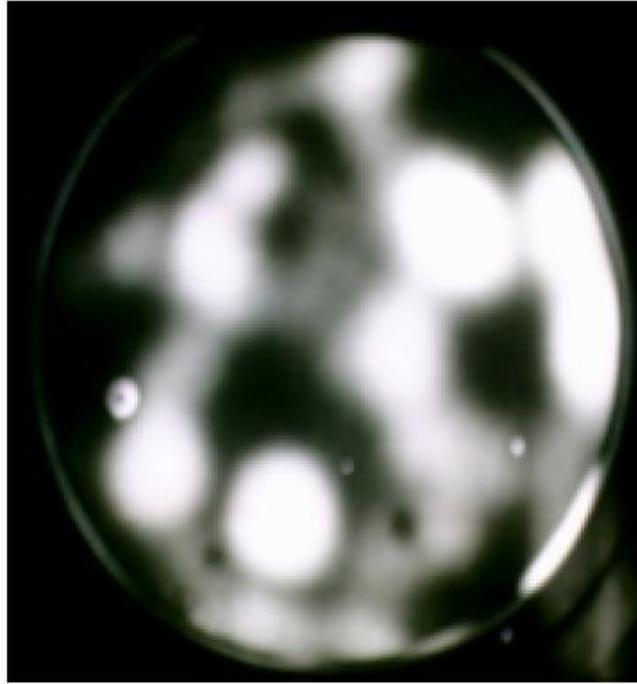


圖2-1-1 FEM影像[30]

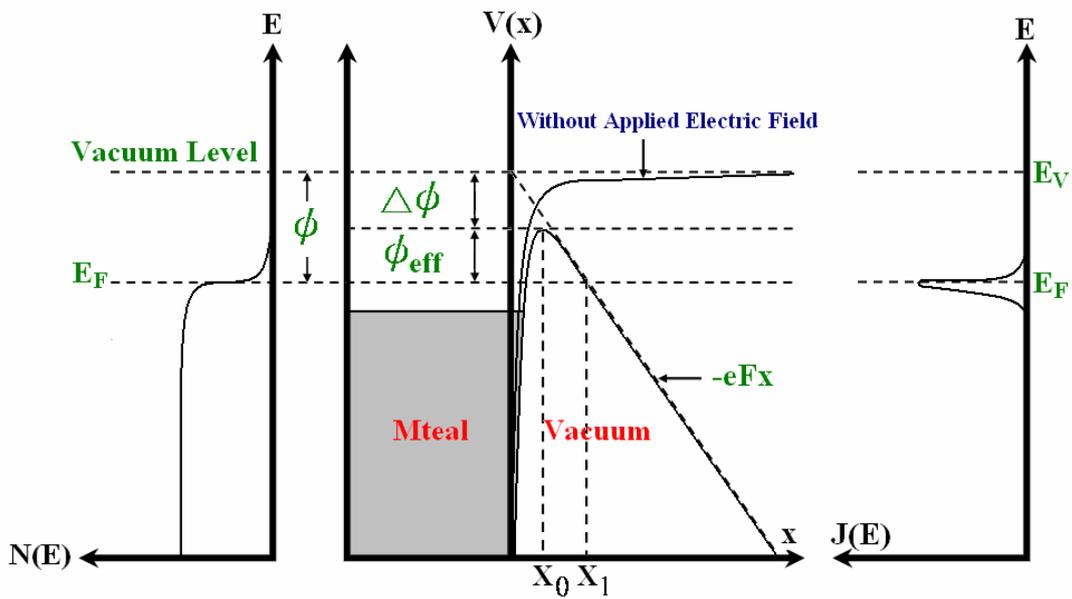


圖 2-1-2 場發射電子穿隧能障圖[29]

根據 1982 年時, Fowler 和 Nordheim 利用量子力學電子穿隧效應解釋場發射現象, 並寫下了場發射電流與電壓的關 Fowler-Nordheim equation(F-N equation)[29], 而 F-N equation 是考慮一維的三角位障, 並有以下三點假設:

- (a) 將針尖視為一維空間, 而電子在 0K 時成 Fermi-Dirac distribution
- (b) 將針尖表面視為一無限大的平坦面
- (c) 針尖表的金屬的功函數具有均勻性, 等向性

有了以上三點假設後, 由圖 2-1-1 可以得知在外加電場時未能會有所改變, 此時電子的穿隧機率為:

when  $x > 0$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \kappa^2(W - \phi + Ex)\Psi = 0$$

When  $x < 0$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \kappa^2 W\Psi = 0$$

$$\kappa^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2}$$

$W$ : 電子動能

$\phi$ : 金屬表面功函數

$E$ : 外加電場

而由量子力學穿隧效應理論可以得出穿隧出的電流大小為：

$$J(E, T) \equiv e \int_0^{\infty} N(W, T) D(W) dW$$

$e$ :基本電荷量

$N(W, T)$ :擁有  $W$  能量下的電子分布

$D(W)$ :電子穿透機率

將上述積分化簡後可以得出：

$$J(E, T) = \frac{e^3 E^2}{16\pi^2 \hbar \phi t^2(y) \sin(\pi c_0 k_b T)} \exp \left[ \frac{-4}{3e} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} v(y) \frac{\phi^{\frac{3}{2}}}{E} \right]$$

$$y = 3.79 \times 10^{-5} \frac{E^{\frac{1}{2}}}{\phi}$$

$y$ :代表的是能障的 Schottky lowering

$t$ :時間

$v$ :速度

考慮此狀態在低溫時， $\pi c_0 k_b T \ll 1$ ，上式經過化簡後就成為大家所熟

知 F-N equation:

$$J(E, T) = \frac{AE^2}{\phi t(y)^2} \exp \left[ \frac{-Bv(y)\phi^{\frac{3}{2}}}{E} \right]$$

$J$ :發射該區域的電流密度

$E$ :垂直表面的電場

$\phi$ :功函數

$$A \equiv \frac{e^3}{16\pi^2 \hbar} = 1.5414 \times 10^{-6}$$

$$B \equiv \frac{4}{3e} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} = 6.8308 \times 10^9$$

$$t^2(y) \cong 1.1$$

$$v(y) \cong 0.95 - y^2$$

將上述簡化方程再帶入 F-N equation，而電場實際量測的函數為：

$$E_{eff} = \beta E = \frac{\beta V}{r}$$

$E_{eff}$ :有效電場

E:外加電場

V:外加電壓

r:針尖半徑

$\beta$ :場增益係數

最後整理將得方程式：

$$I = aV^2 \exp\left(\frac{-b}{V}\right)$$

$$a = \frac{\alpha A \left(\beta \frac{V}{r}\right)^2}{1.1\phi} \exp\left[\frac{B(1.44 \times 10^{-9})}{\phi^{\frac{1}{2}}}\right]$$

$$b = \frac{0.95\beta B\phi^{\frac{3}{2}}}{\frac{1}{r}}$$

由上述式子可以看出場發射電流大小與施加的偏壓、場發射面積、及功函數有關，若將  $\ln\left(\frac{I}{V^2}\right)$  對  $\frac{1}{V}$  作對數圖型，可得出一場發射曲線 F-N

plot 圖。如圖 2-1-3。

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = -\frac{b}{V} + \ln a$$

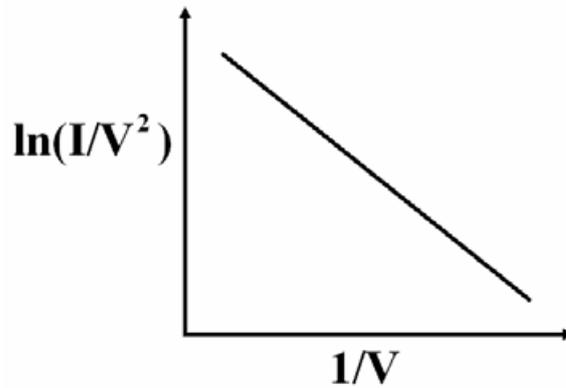


圖 2-1-3 場發射特性曲線[34]

因此若要量測一未知物質的電流發射特性，把量測到的電壓電流值利用 F-N equation 做運算後並將其整理成  $\ln\left(\frac{I}{V^2}\right)$  對  $\frac{1}{V}$  便可了解場發射特性。

## 2-2 場離子顯微鏡的成像原理

自從16世紀牛頓發明世界上第一座光學顯微鏡，觀察到跳蚤長什麼樣子之後，人們對於想要了解物體的表面求知慾就越來越高，而傳統光學顯微鏡存在著其繞射極限，解析度往往只有到300nm左右。

在1956年E.W.Muller時為了改善場發射顯微鏡的缺點，他嘗試將氫氣氣體通入腔體內，並同時對針尖施加正高壓與降低樣本溫度，正高壓會使得吸附在針尖附近的氫氣離子化，降低樣本溫度會減少熱擾動的發生，被離子化後的氣體會沿著場線打像螢幕而成像。由於離子

的重量比起電子大很多，使得粒子在飛向螢幕時大大的降低了側向速度，這是FEM無法比擬的，造成我們在螢幕上看得的像具有原子解析度，這也是場離子顯微鏡最大的優點。

場離子顯微鏡必須先在腔體內灌入成像氣體，大約通入 $10^{-3}$ Pa，並使用封閉式循環冷凍機將樣本降到到接近20k左右，同時在針尖加正高壓，此時通入的成像氣體會吸附在針尖上，且具有平均動能為：

$$E_k = \frac{1}{2} \alpha F^2 + \frac{3}{2} kT$$

$\alpha$ : 氣體的極化率

$F$ : 施加在針尖的電場強度

$k$ : 波茲曼常數

$T$ : 成像氣體的溫度

在常溫下成像氣體離子的側向速度會受到讓動能的影響而增大，因此我們藉由降低樣本溫度來降低側向速度藉以提影像的解析度，而當氣體離子吸附在針尖表面時，因為具有動能，會不斷的與針尖表面發生彈性碰撞，藉以損耗動能，此時的氣體溫度為：

$$T_n = (T_0 - T_s)(1 - a)^n + T_s$$

$T_n$ : 第n次碰撞後的成像氣體溫度

$T_0$ : 初始的成像氣體溫度

$T_s$ : 針尖溫度

$a$ : 調節因子  $a = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{T_i - T_r}{T_i - T_s}$

$T_i$ :第i次碰撞的成像氣體入射溫度

$T_r$ :第i次碰撞的成像氣體反射溫度

經過不斷的碰撞損失動能後，針尖表面最終會吸附一層成像氣體，形成離子化圓盤區域，當有額外的氣體原子被碰撞到此處時，成像氣體才有可能被離子化，如圖2-2-1[31]。

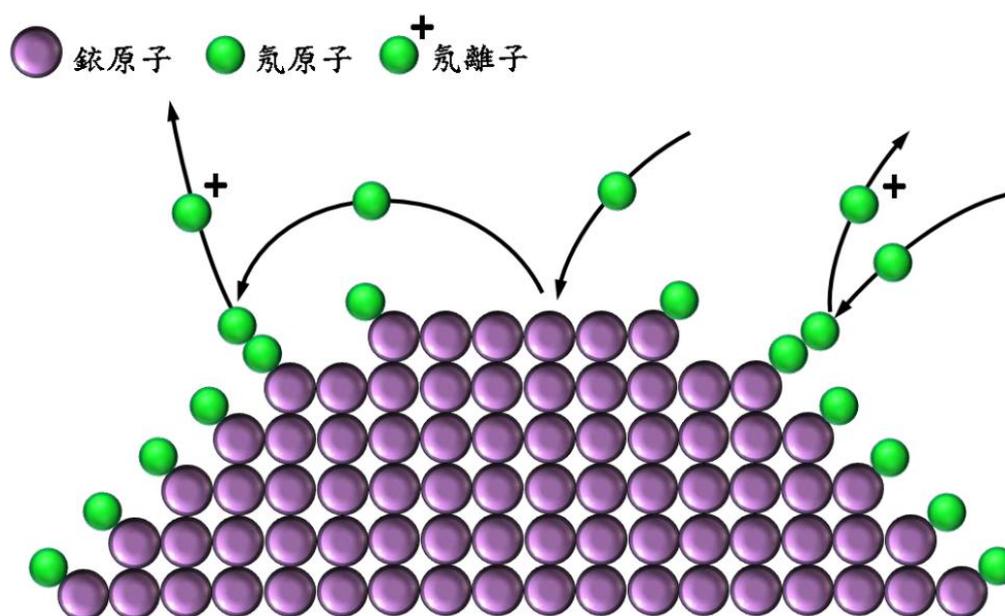


圖2-2-1 氣體離子吸附在針尖，落在離子化圓盤內失去電子變成離子的過程[31]。

### 2-3 場離子化機制

量子穿隧效應的場離子化現象，是由於在針尖施加一高電場使得附著於針尖的氣體分子位能高於針尖表面金屬原子的費米能階，電子便能從氣體分子穿隧道金屬表面形成離子化的過程。利用量子力學的Wentzel-Kramer-Brillouin(WKB)計算出電子穿隧的機率為：

$$D(E, V(x)) = \exp\left\{-\left(\frac{8m}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{x_1}^{x_2} (V(x) - E)^{\frac{1}{2}} dx\right\}$$

$V(x)$ : 電子位能

$E$ : 電子動能

$m$ : 電子質量

$x_1$ 、 $x_2$ : 為穿隧電子的初、末位置

$\hbar^2$ : 普郎克常數除以 $2\pi$

當氣體原子接近金屬表面時，上述的電子位能可以近似成:

$$V(x) = -\frac{e^2}{|x_i - x|} + eFx - \frac{e^2}{4x} + \frac{e^2}{x_i + x}$$

$F$ : 電場強度

$x$ : 電子到金屬間距離

$x_i$ : 離子到金屬間距離

第一項為電子和離子造成的庫倫位能，第二項為針尖電場在 $x$ 處貢獻的位能，第三項、四項考慮電子鏡像電荷的位能。而現在當氣體分子吸附在針尖表面時，由於外加電場會使電子位能抬升，而隨著離針尖表面越遠位能抬升的效果也越來越大，當距離恰等於 $x_c$ 時，氣體分子的能階會剛好等於金屬表面的費米能階，此時在費米能階以下皆為填滿軌域的情形，並沒有提供空軌域給電子產生穿隧效應如圖2-3-1[32]為描述離子化的過程，所以當吸附氣體電子能階高於金屬表面費米能

階時，便會發生穿隧效應，如圖2-3-2[32]。而電子的位能與臨界距離

$x_c$  關係式可以表示為：

$$eFx_c = I - \phi - \frac{e^2}{4x_c} + \frac{1}{2}(\alpha_a - \alpha_i)F^2 \cong I - \phi$$

$\alpha_a$ :原子的極化率

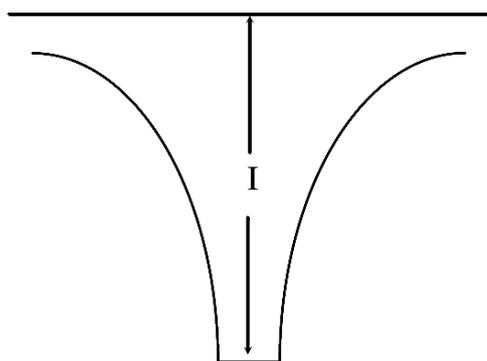
$\alpha_i$ :離子的極化率

$I$ :原子的游離能

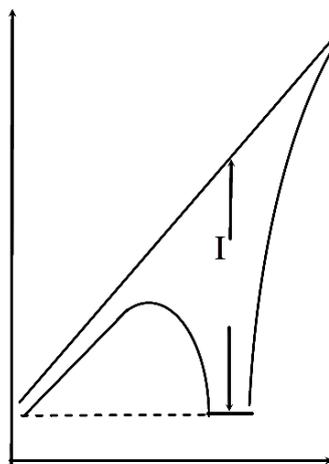
$F$ :外加電場

$\Phi$ :金屬的功函數

(a)



(b) V



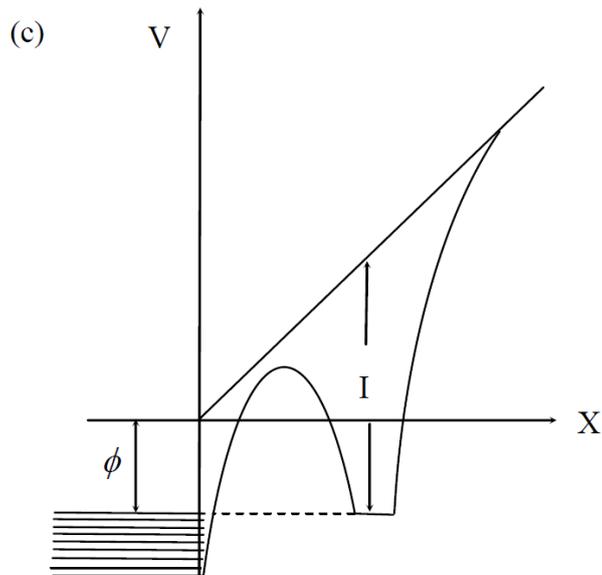


圖2-3-1 (a)為氣體原子被束縛在位能井的情形(b)當外加電場時造成位能井扭曲(c)氣體吸附於針尖表面的位能圖[32]

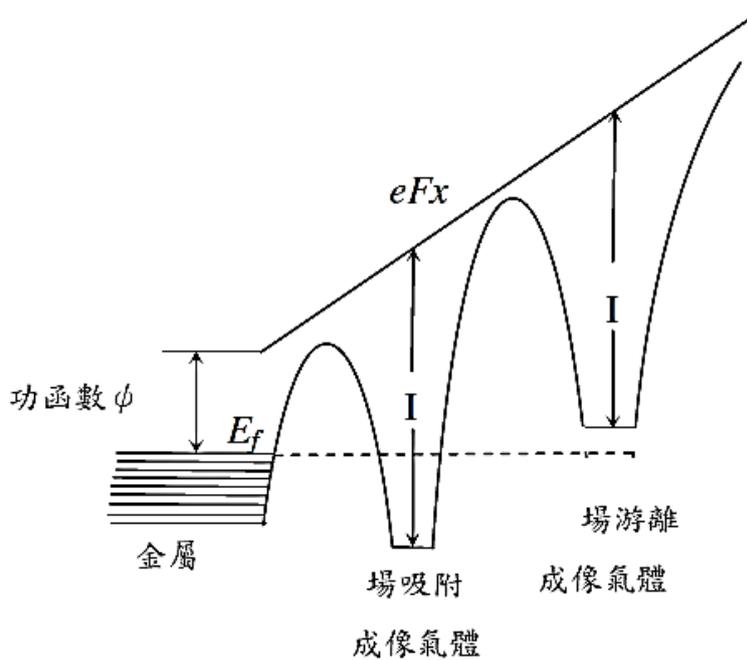


圖2-3-2 氣體分子場離子化的過程[32]

## 2-4 場退吸附與場蒸發

場退吸附指的是藉由外加電場，提升表面吸附氣體的電子位能使其高於表面金屬費米能階，造成場離子化的現象。如圖2-4-1(a)[32]。為吸附氣體原子受到外加電場，提升電子位能但尚未高於金屬表面費米能階的情形，(b)為繼續把外電電場加大，造成電子位能高於金屬表面費米能階進而發生穿隧效應，導致吸附氣體游離的現象被稱為場退吸附。

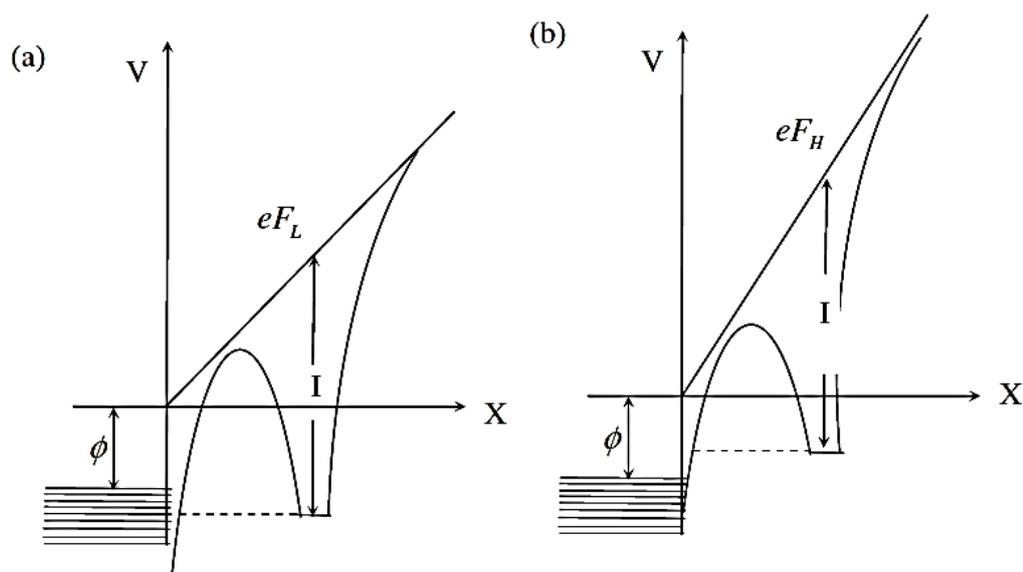


圖2-4-1

(a) 吸附氣體電子能階未高於表面金屬費米能階

(b) 吸附氣體電子能階高於表面金屬能階[32]

場蒸發與場退吸附原理上是相同的，差別最大在於對象的不同，場退吸附指的是游離基底原子外的其他吸附原子，場蒸發是游離基底原子。這也是FIM的最與眾不同的地方，藉由場蒸發的方式拔掉一層一層的原子可以探究樣本內部的構造，但由於一直去除表面的原子，造成不可回復性的破壞，使得針尖越來越鈍，使樣本有其壽命存在。

E. W. Müller提出的場蒸發機制鏡向-跳躍模型(Image-hump model)。在此先討論鏡向跳躍模型，若考慮一個無外加任何電場的形情，金屬基底原子失去一個電子成為 $n^+$ ，所需要的能量為：

$$Q_0 = \Lambda + \sum_i I_i - n\phi_{em}$$

$\Lambda$ :金屬原子脫離晶格的脫離能

$I_i$ :第 $i$ 個電子所需要的游離能

$n\phi_{em}$ :游離 $n$ 個電子進入金屬表面得到的能量

在考慮有外加電場時的情形，所需要的能量修正為

$$Q_n(F) = Q_0 - (ne)^{\frac{2}{3}}F^{\frac{1}{2}}$$

上式右邊的第二項為外加電場所造成的電位能與映像電荷疊加的縮減值 $(ne)^{\frac{2}{3}}F^{\frac{1}{2}}$ ，由此式可以得知當外加電場越大時，場蒸發越容易發生，而 $Q_0$ 隨著金屬基底原子的不同也會有不同的數值，離子化的程度也會有所不同。如圖2-4-2[32]。

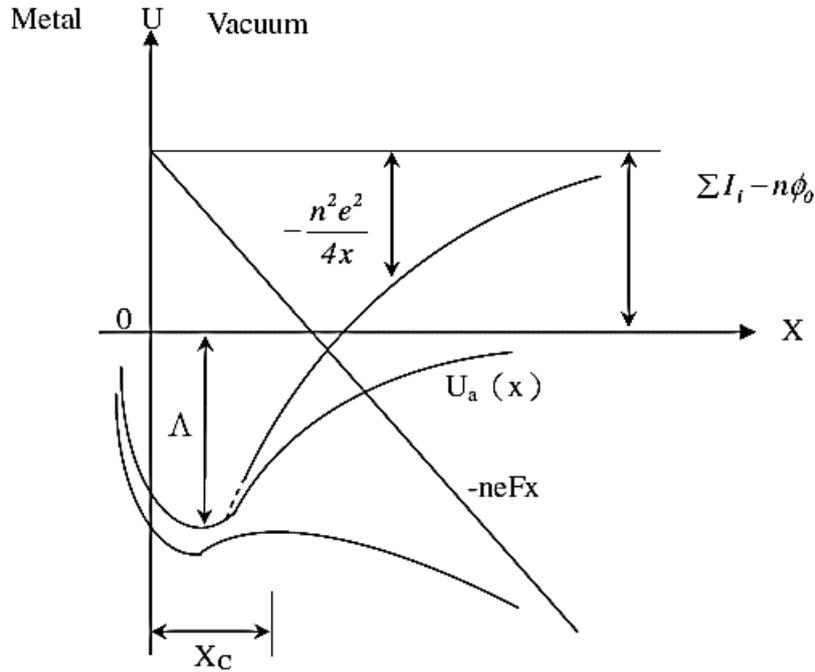


圖2-4-2 外加一電場使基底金屬離子化所需要克服的位能[32]

另一種模型為Gomer和Swanson所提出的電荷交換模型(charge exchange model)，場蒸發被認為是從原子 $A+M$ 的狀態轉變為離子 $A^{n+} + M^{n-}$ 的狀態。如圖2-4-3[32]，在為外加電場時的原子態位能為 $U_a(x)$ ，離子態位能為 $U_i(x)$ ，加入電場後變為：

$$U_a(x, F) \cong -\left\{ \Lambda(F) + \frac{1}{2} \alpha_a(x_0) F^2 + \frac{1}{24} \gamma(x_0) F^4 \right\}$$

$\alpha_a$ :表面原子的極化率

$\gamma$ :表面原子的超極化率

$F$ :外加電場強度

$$U_i(X_c, F) = \Lambda + \sum_i^n I_i - \frac{\Gamma}{2} - \Delta E - n\phi(F) - neFX_c - \frac{\alpha_i}{2} F^2 - \frac{\gamma_i}{24} F^4 - \frac{n^2 e^2}{4(X_c + \delta)} + \sum_j \frac{k}{\gamma_j^p(F)}$$

$\Delta E$ : 能階偏差

$\Gamma$ : 擴大效應

$\phi(F)$ : 表面位能

$\alpha_i$ :  $n^+$  離子的極化率

$\gamma_i$ :  $n^+$  離子的超極化率

$\delta$ : 電場的穿透深度

$X_c$ : 距離表面原子  $U_a(x, F)$  與  $U_i(x, F)$  值相等的平衡點

最後一項表示下一個遭離子的粒子與金屬離子核心的互相排斥作用。因此當表面原子遭受到熱產成震動的振幅大於  $X_c$  時，原子會失去一個電子而形成離子，並且被加速遠離表面。此一過程的活化能為：

$$Q_n(F) = U_i(X_c, F) - U_a(x, F)$$

而上述的這兩種理論模型由於數學較複雜而不易計算，大部分還是使用近似的方法

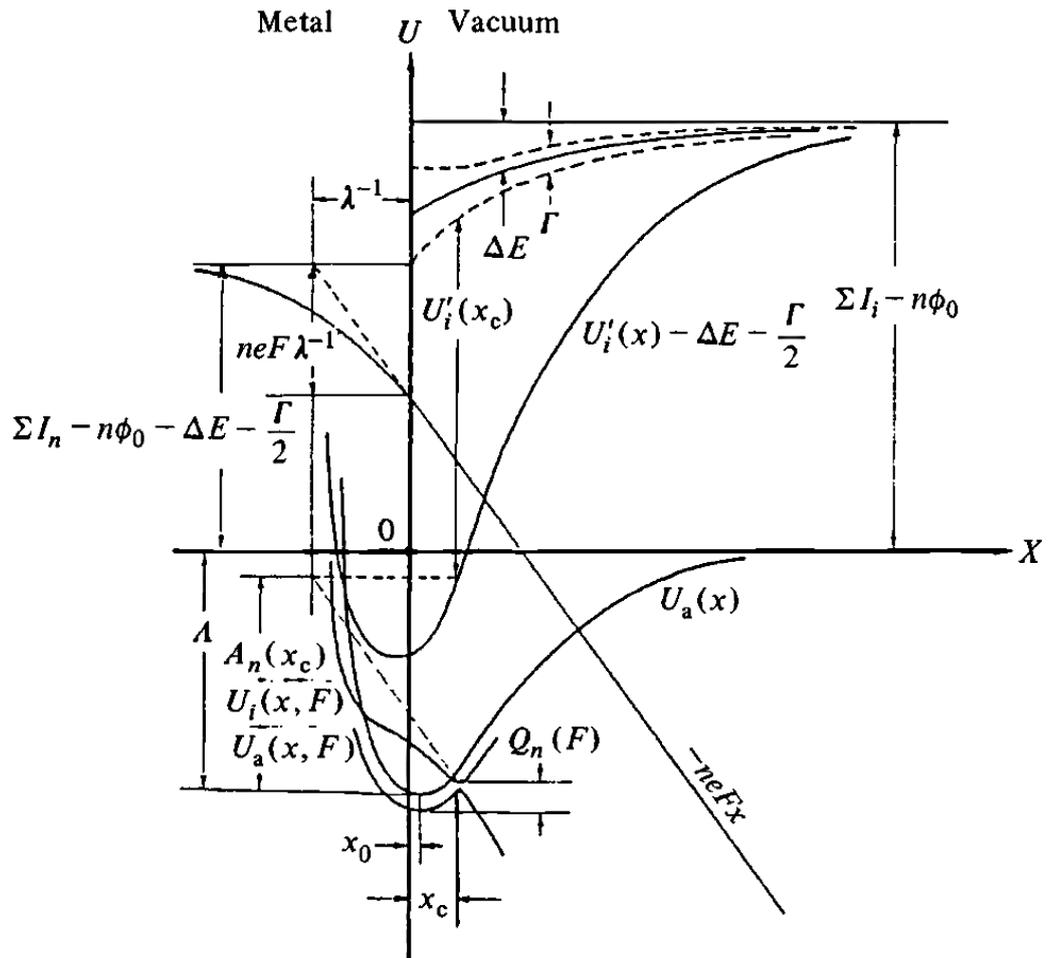


圖 2-4-3 電荷模型交換位能圖[32]

## 2-5 場離子影像說明

進行實驗時場離子影像的指數面判別時很重要的一環，針尖最尖端的部分可視為一半原球體發射面，藉由吸附成像氣體場離子化後打到螢幕上成像，上面有著許多不同的密勒指數切面，藉由投影的方式將三維空間影像投影成二維空間影像，早期是利用排列硬球模型來了

解個切面的情況。如圖 2-5-1[33]。

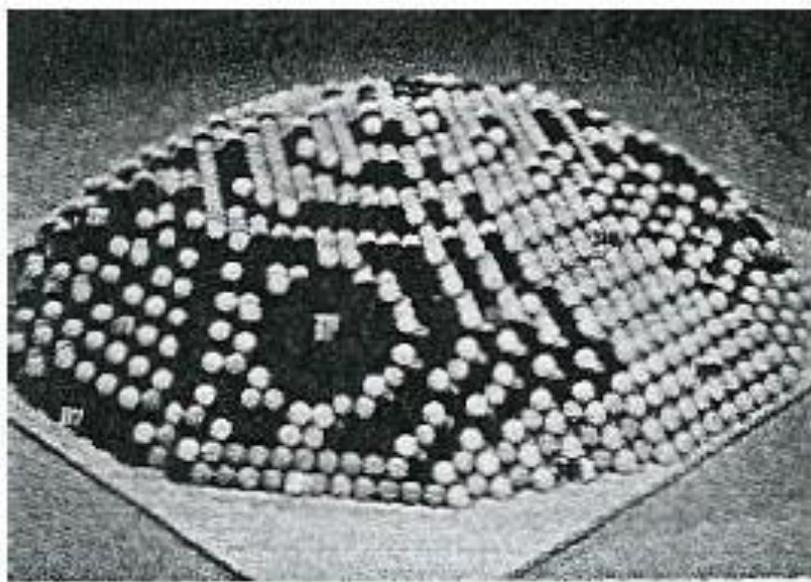


圖 2-5-1 硬球模型圖[33]

而為了瞭解各種指數面的相對位置，我們也利用電腦模擬投影出各個面的相對大小及位置，可以使我們在觀察影像時更加簡單而便利。由於我們使用的材料鈮為 BCC 結構圖 2-5-2、2-5-3，為 BCC 結構之電腦模擬圖，以及投影圖。

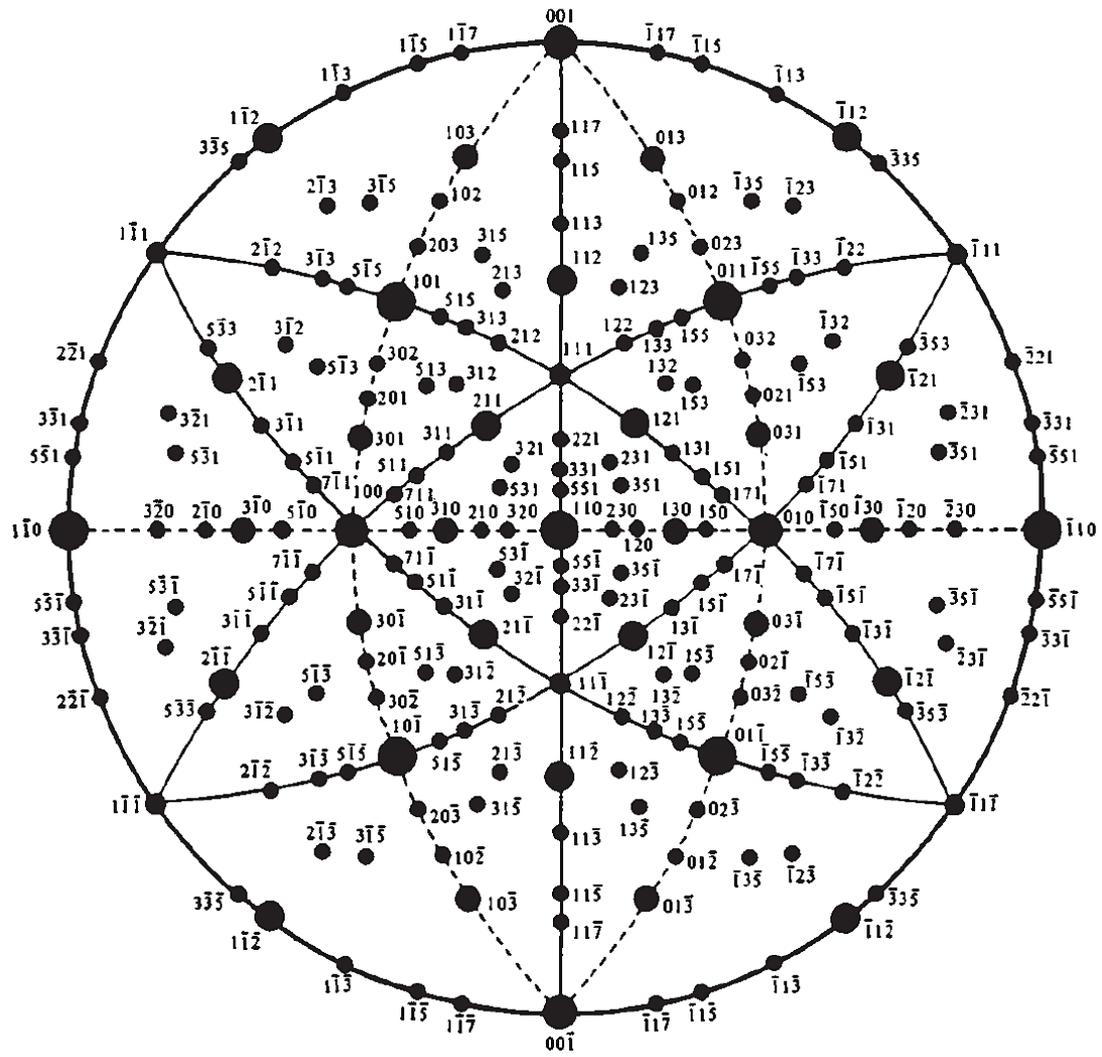


圖 2-5-2 以(110)面體心立方(BCC)各指數面投影圖[34]



## 2-6 表面皺化機制

在 1997 年時 J.G.Ge 等人利用第一原理計算對金屬表面原子皺化行為提出解釋[35]，我們可以知道針尖表面存在著許多不同的小切面而每個切面上的原子排列情形也都不盡相同，因此各自的表面自由能也都不同。當我們對其針尖加熱時，提供能量給表面原子造成移動的現象發生，使得表面原子趨近於自由能最低的型態排列。總表面的自由能可以用下式表示：

$$E_{tot} = \sum S_{hkl} \times \gamma_{hkl}$$

$E_{tot}$ : 總表面自由能

$S_{hkl}$ : (hkl) 面的面積

$\gamma_{hkl}$ : (hkl) 面的單位面積表面自由能

因此可以得出為了降低總表面自由能，表面自由能較低的切面會擴張，而自由能較高的切面面積會被擠壓而縮小，最後造成晶體表面產生皺化(faceting)的行為發生[36]。

# 第三章 實驗儀器與步驟

## 3-1 場離子顯微鏡的儀器裝置

場離子顯微鏡其腔體的整體構造可以細分為真空系統，成像系統，低溫系統，高電壓系統與法拉第杯等五大部分。如圖 3-1-1。

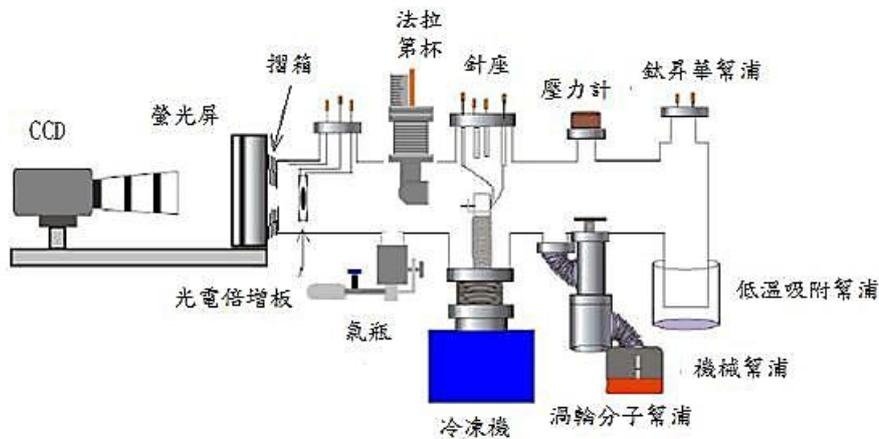


圖3-1-1 FIM構造圖

### I. 真空系統

場離子顯微鏡的工作環境必須在超高真空底下操作( $10^{-8}$ Pa)，在大氣壓力下先開啟油封式機械真空幫浦(rotary-vane pump)作為前期初抽，當真空度到達約 $10^{-1}$ Pa 時，再接著使用渦輪分子幫浦(turbo molecular pump)直到全速後真空便能提升到 $10^{-4}$ Pa 以上。而渦輪幫浦的抽氣機制為當上游的氣體分子和高速移動的固體邊界產生碰撞時會獲得高速而改變方向移動到下游被排出，其工作環境在分子流的真空度下運作[37]。渦輪分子幫浦通常與機械真空幫浦串聯使用。

此外搭配鈦昇華幫浦(Titanium Sublimate Pump)設定每 6 個小時啟動一次一分半鐘，鈦為一活性極強的金屬，利用加熱鈦燈絲昇華與氣體化合後所形成的化合物由渦輪分子幫浦排出。[37]

進行實驗前會利用杜爾瓶裝滿液態氮置放在低溫冷凍幫浦下，而冷凍幫浦是利用超低溫方式將氣體冷凍成固體，使得真空腔體內各類氣體分子結凍藉以達到極高之真空度。[37]

綜合以上各類幫浦，再搭配把加熱帶纏繞在腔體之上藉由加熱(baking)腔體的方式，去除物理吸附在腔體上的氣體，來達到超真真空的工作環境約 $10^{-10}$ Pa。

## II. 成像系統

成像系統可以細分為成像氣體、微通道板、螢光屏、CCD 攝影機，在挑選成像氣體時，要讓氣體的最佳成像電場小於金屬針尖表面場蒸發電場值，否則在看到清楚的場離子影像時，樣品表面就被場蒸發了。

而針尖半徑的大小也會影響到成像電壓值的高低，一般來說針尖越鈍者，其所需要的成像電壓越高，反之針尖越尖所需要的成像電壓值將會變低。同一針尖半徑通入不一樣的成像氣體也會造成成像電壓值的大小不同。以下列出各氣體游離能與有效直徑和最佳成像電場之值。

氣體	游離能 (eV)	有效直徑 Å	最佳成像電場 (MV/cm)
He	24.5	1.9	440
Ne	21.5	2.3	350
Ar	15.7	2.8	220
H <sub>2</sub>	15.6	2.2	220
O <sub>2</sub>	13.6	3	170

表 3-1-1 常用的成像氣體[36]

金屬	場蒸發電場 (MV/cm)
W	560~580
Ta	480~530
Mo	490~510
Nb	405~450

表 3-1-2 常用針尖金屬[38]

當針尖發射出電子或離子打到螢光屏上時，由於訊號太小並不易被我們看見，需要經過一訊號放大的裝置就是微通道板。

微通道板是由許多的微小圓管所組成的平板狀，當電子或離子被打到管壁之後會撞出二次電子，經過多次的撞擊造成訊號放大的效果使得我們在螢光屏上看見成像。如圖 3-1-2[39]

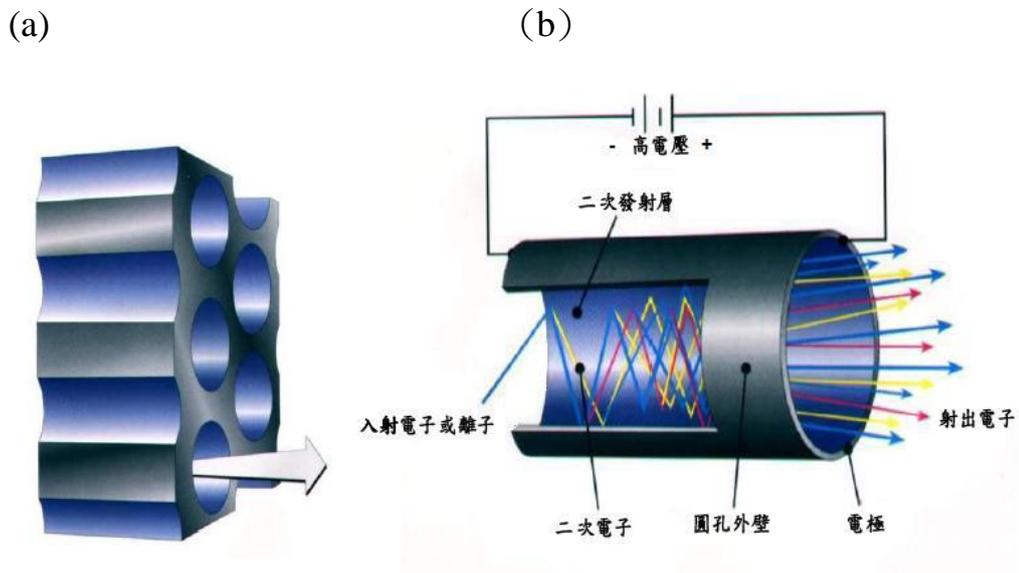


圖 3-1-2(a)為通道板的剖面圖 (b) 入射電子或離子會產生大量二次電子。[39]

### III. 低溫系統

降低溫的目的在於提高系統的真空度，與降低成像氣的側向速度已取得更高的影像解析度，利用封閉式氦氣循環冷凍機藉由針座上導熱性極佳的藍寶石( $Al_2O_3$  俗稱 sapphire)，與冷凍機的冷頭接觸將針尖樣本溫度降至 20K 左右，如圖 3-1-3[39]。

在相同的成像氣體與相同針尖半徑的樣本下，影像的解析度會隨著溫度升高而降低如圖 3-1-4[36]。

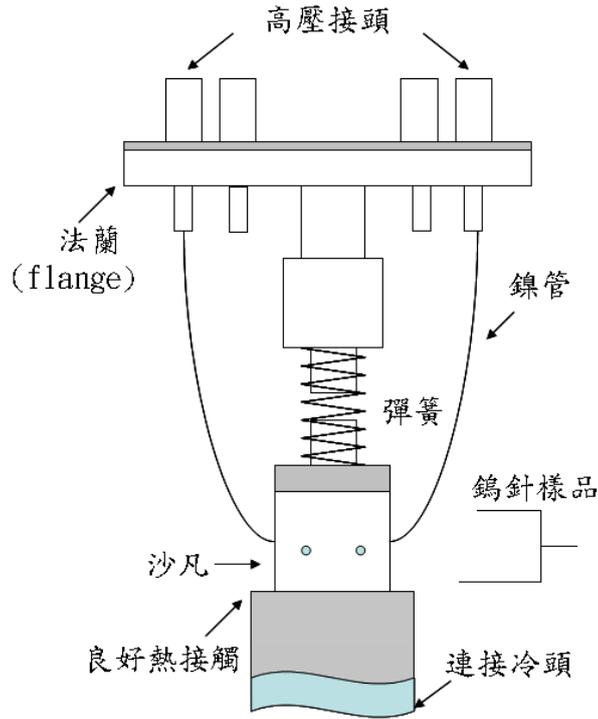


圖 3-1-3 針座示意圖[39]

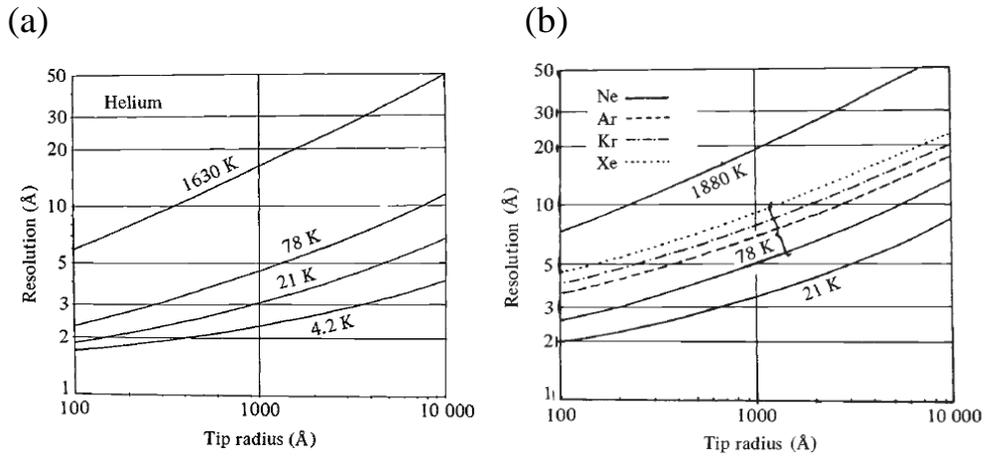


圖 3-1-4 (a)通入 He 氣為成像氣體，在相同針尖半徑下，在針尖不同溫度的解析度的關係圖(b)常用的成像氣體，在相同針尖半徑下與針尖溫度的解析度關係圖[36]

#### IV. 高電壓系統

在場離子顯微鏡中共有三個部份需要用到高壓源。第一個部分為在針尖樣本上施加的高壓，使得吸附在針尖的成像氣體離子化後打在螢幕上成像，工作電壓大約在 3000V~15000V。第二部分為微通道板 MCP 接地(IN)與輸入(OUT)的電壓範圍值分別為 0 和 750~1000V。第三部分為螢光屏的工作電壓 1500V~1000V。如圖 3-1-5[40]。

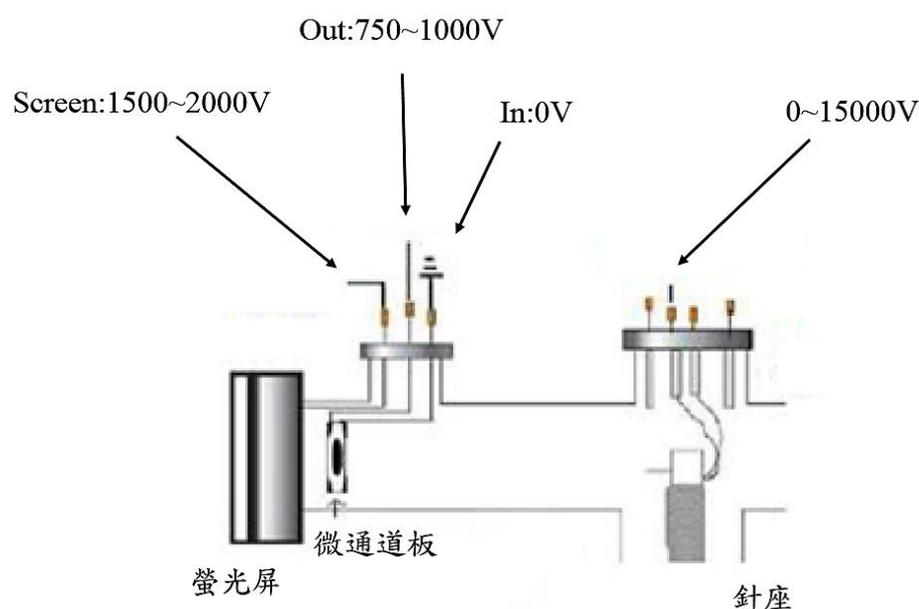


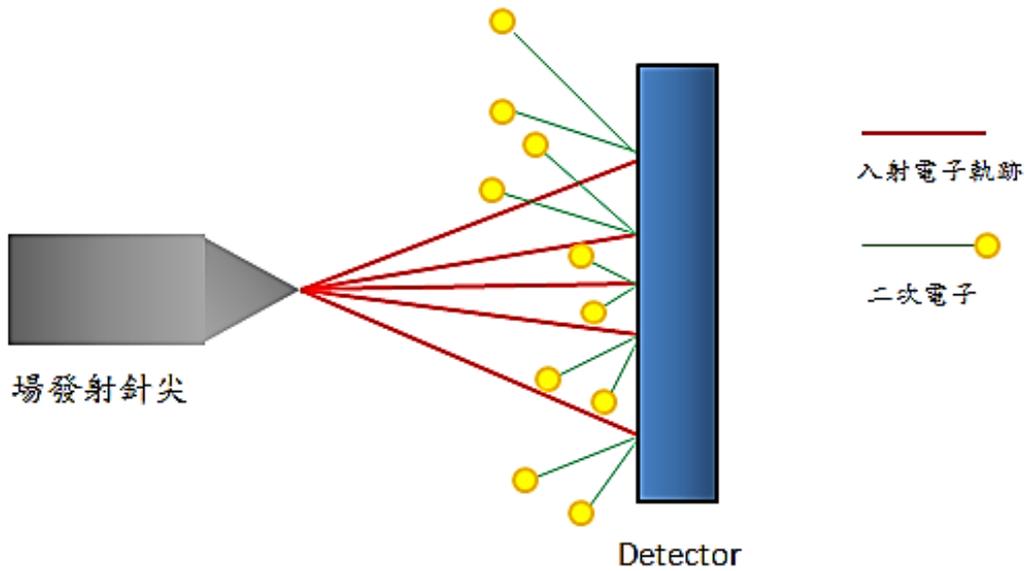
圖 3-1-5 高壓源裝置圖[40]

#### V. 法拉第杯

法拉第杯被應用在許多需要偵測離子電流大小或電子電流大小的分析儀器上。其靈敏度雖然不如其他帶電粒子的偵測器靈敏，但由於其杯狀的設計不容易使得二次電子散失，可以獲得較為準確的電荷

量值。如圖 3-1-6[39]。

(a)



(b)

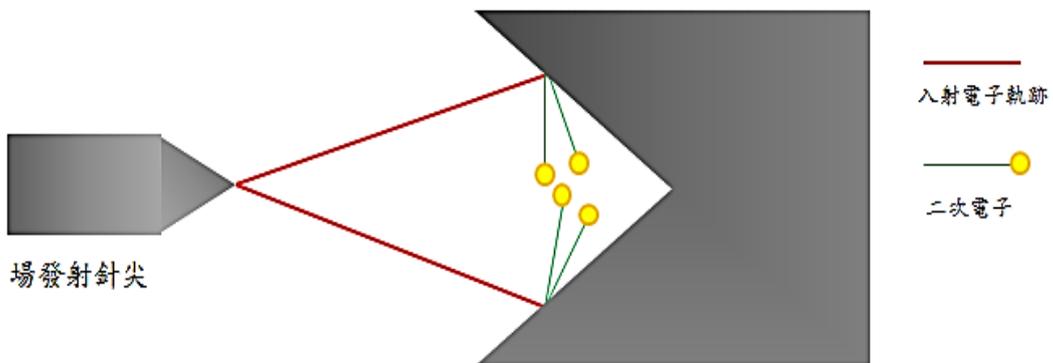


圖3-1-6 (a)入射電子直接撞擊接受器，無法接受二次電子散射

(b)入射電子撞擊法拉第杯之後產生二次散射電子也被法第杯接收

[39]

## VI. 針座置架設計



圖 3-1-7 針座置架

上圖 3-1-7 為原本針座，依序畫出各部分零件後再交予精工室進行製作，以下為設計圖及各部分零件說明功能，如圖 3-1-8

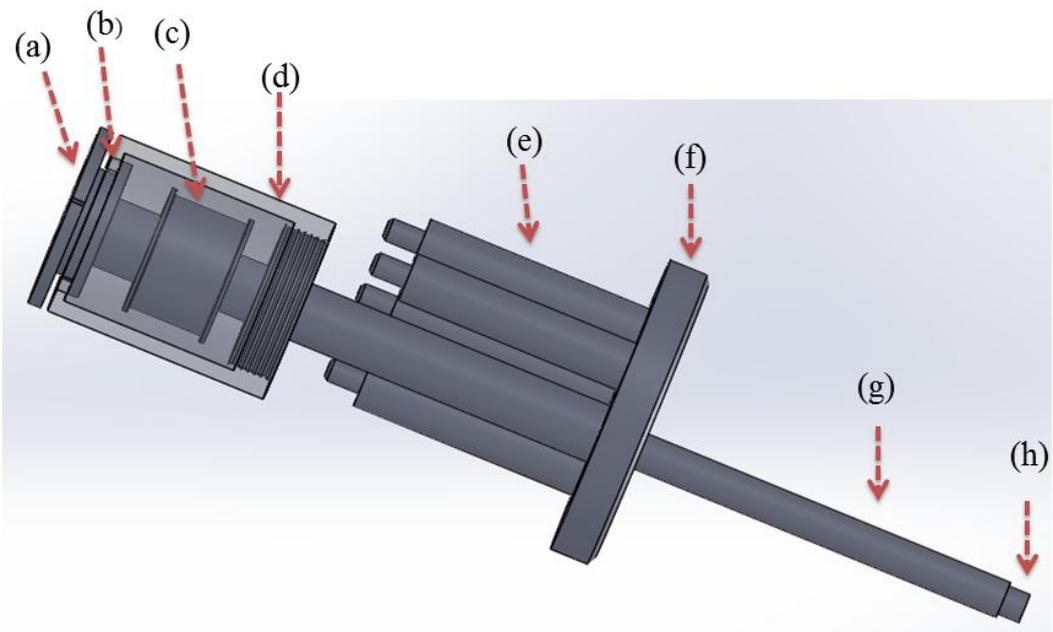


圖3-1-8 針座設計圖

- (a) 為兩個半圓裝置如圖 3-1-8，利用中間兩顆 M2.5 螺絲固定在中間內管，在實驗進行前再將靠近於側邊的 M4 鎖緊會將整個針座往下壓使得下方連接的沙凡更緊密接觸冷頭已達到降溫的效果。
- (b) 為內管與外管封住真空的地方
- (c) 為 bellow 是為可活動伸縮長度的金屬管
- (d) 外側的鎖蓋，為提供上面兩個半圓所需要的固定的平台
- (e) 為 feedthroughd 可以承受到 30000V 的高壓和 15A 高電流導入裝置
- (f) 為 Flange 將所有需要導入真空系統提供一連接的平台
- (g) 為內管，向下方延伸到可以接近冷頭距離
- (h) 一端連接彈簧另一側連接沙凡為提供沙凡與冷頭兼具有一緩衝空間，避免沙凡直接撞擊堅硬冷頭

不過由於購買的 feedthroughd 比原本尺寸大，中間內管又不能更改位置不然無法接觸位於下方的冷頭，只好縮小內管與外管的內徑以達到所需要的要求。

## 3-2 樣本製備

### 1. 製作針架

FIM 樣本座的形狀是在圓柱形藍寶石(俗稱 sapphire)上打兩個約半徑 0.2mm 小洞。所以把針架做成冂字型以插入針座，在插入用鎢針做成的插梢使得針架與沙凡緊密接觸，增加導熱性。

製作冂架的順序是把純度 99.99%，直徑 0.15mm 鎢線，剪成 4cm 再用鑷子折成 1.2cm、1.3cm、1.5cm 之後將不同的線材利用點焊機點銲在冂架中間後。依序用丙酮、酒精、去離子水放入超音波震洗機分別震洗 10 minutes 即完成。如圖 3-2-1。

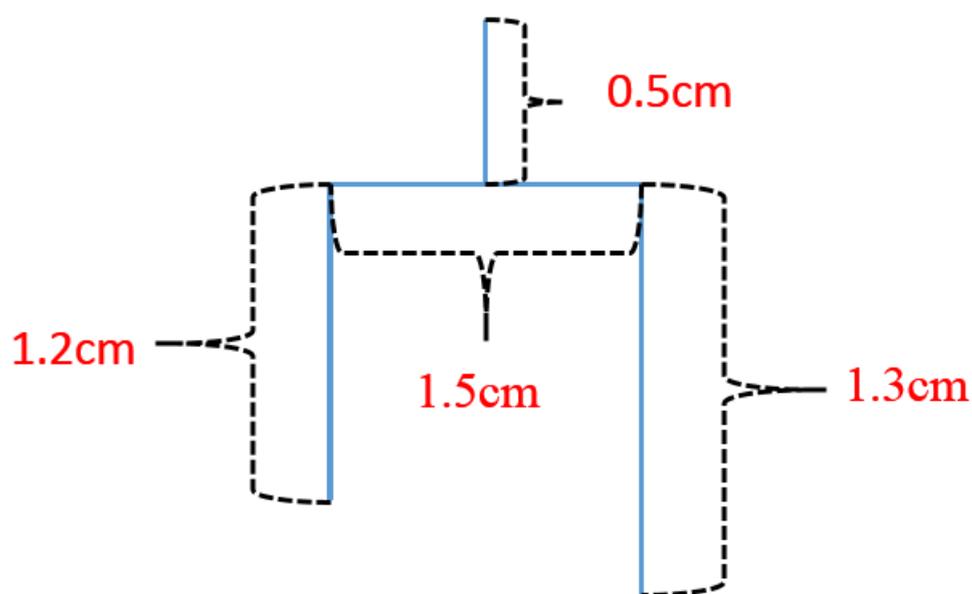


圖3-2-1 冂架示意圖

## 2. 蝕刻針尖

本次實驗樣本為純度 99.99% 的多晶鈮線，直徑為 0.10mm。首先先配置 KOH 為 5M 的水溶液後再將針尖樣本置入溶液中，利用電化學氧化還原的方式蝕刻出針尖，陽極為 Nb 線材，陰極為碳棒如圖 3-2-2。圖 3-2-3 為蝕刻針尖順序示意圖。第一步驟先使用交流電 (AC)15V 蝕刻出類似脖子形狀(necking)如圖 3-2-4。第二步在使用約 3~5V (AC)necking 下端部分蝕刻成比較細，避免之後是由重力扯斷會造成不平整的斷面而無法製作出針尖，如圖 3-2-5。第三步把溶液液面升高後，使用波型產生器產生方波 1Hz，DC offset=0.15V，duty=99.5%的方波如圖 3-2-6 藉此掌握其斷針時機創造出針尖如圖 3-2-7。

(由中研院張維哲博士提供)

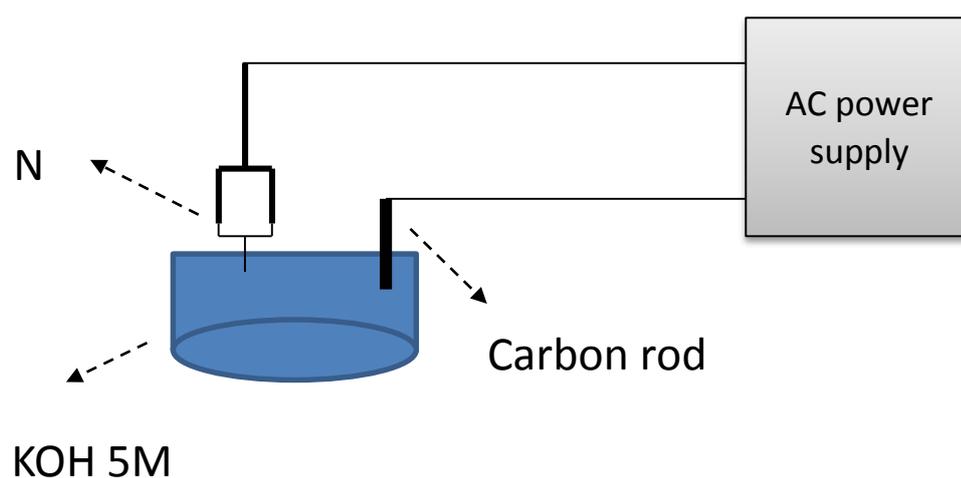


圖3-2-2 使用AC 交流電頸化裝置示意圖

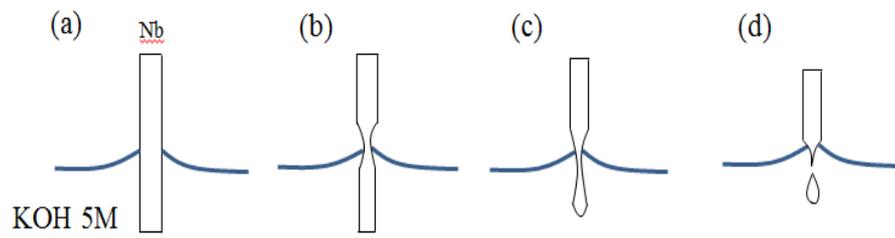


圖3-2-3

(a)Nb wire 置入KOH 5M 溶液下三倍線徑寬

(b)使用15V蝕刻至頸化

(c)使用3~5V將頸化下方的線材蝕刻細長

(d)使用波型產生器控制斷針時機

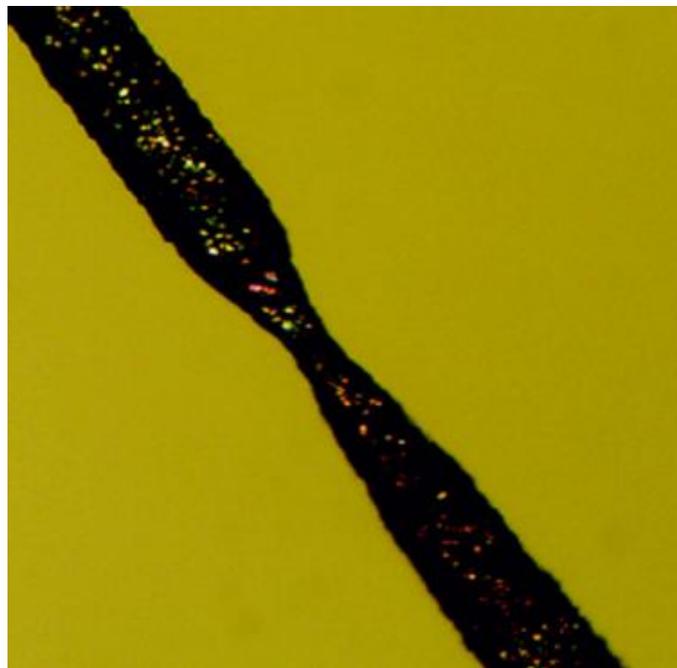


圖3-2-4 Nb 頸化圖

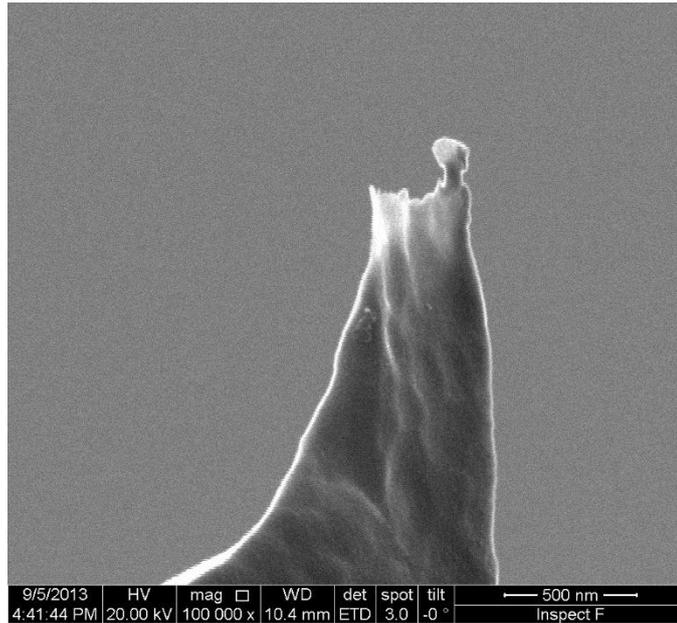


圖3-2-5 由重力扯斷不理想針尖

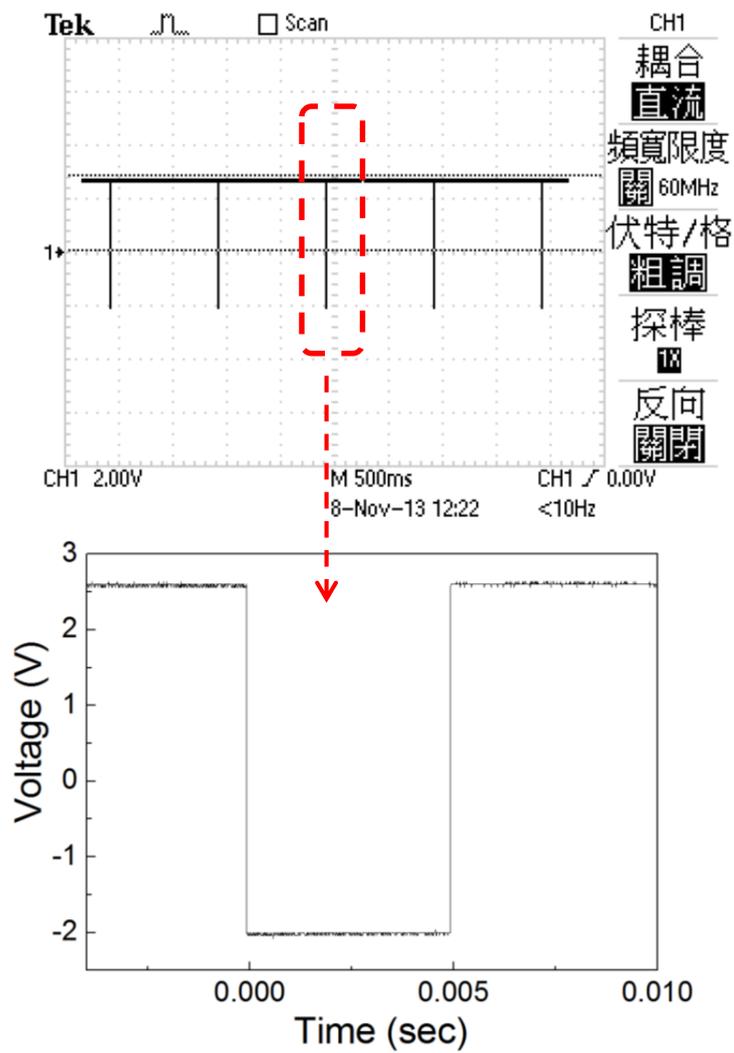


圖3-2-6 波型圖(由中研院張維哲博士提供)

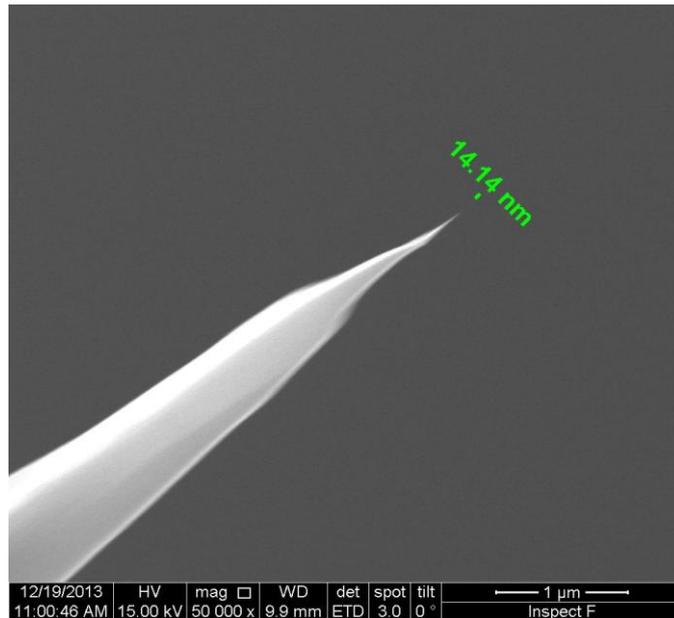
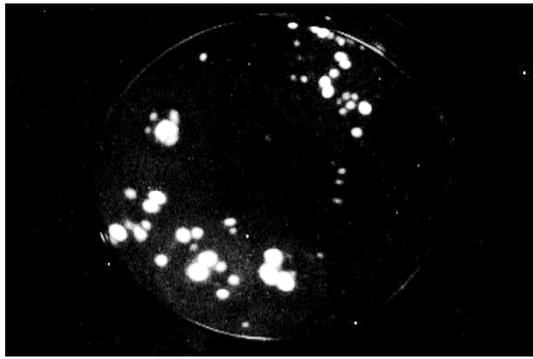


圖3-2-7 SEM 顯示正確製作後的針尖 Nb tip

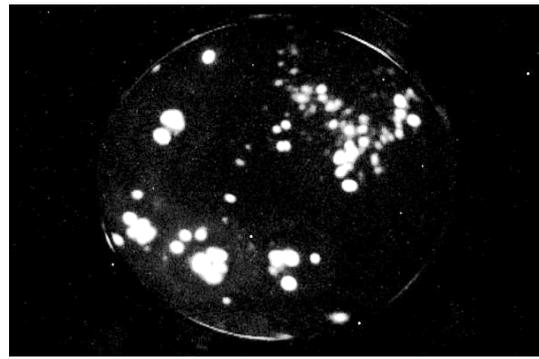
## 第四章 實驗結果與分析

### 4-1 加熱 Nb 線材的影響

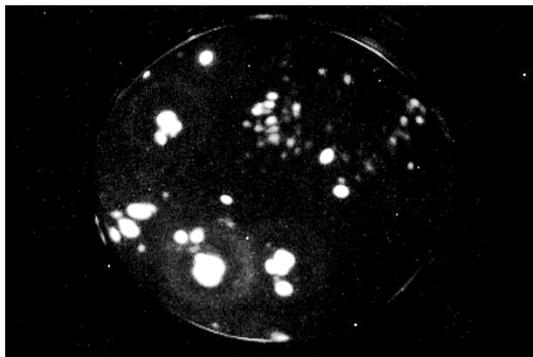
使用尚未加熱退火過的 Nb 線材進行製作樣本後直接置入腔體進行實驗。從以下 FIM 的圖 4-1-1 從 9000V 一路往上加到 13000V，可以發現到圖中有許多黑的部分根本看不到原子辨別不出 Nb 的結構，由 FIM 成像原理為較凸出的原子會優先成像，由此可以得知針尖表面非常崎嶇不平。Nb tip 表面崎嶇不平如圖 4-1-2，而當電場往上加時原本有原子的部分又會消失，推測可能是由於場蒸發的效應把較小部分的晶粒拔掉以至於看不到原子。



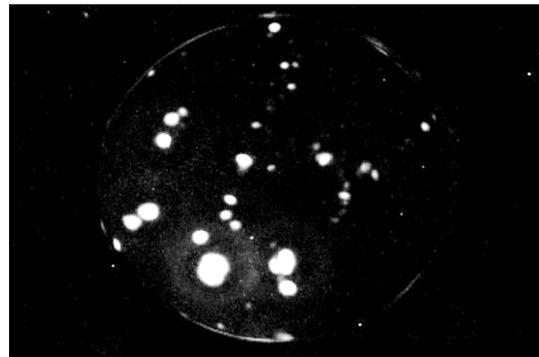
(a)9000V



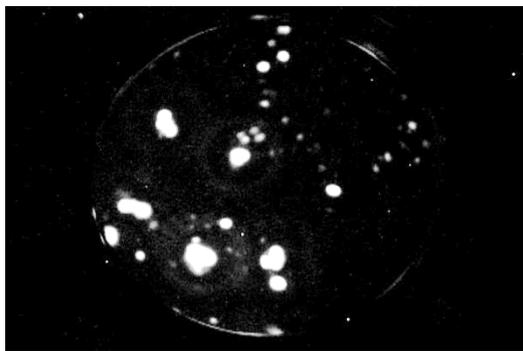
(b)9500V



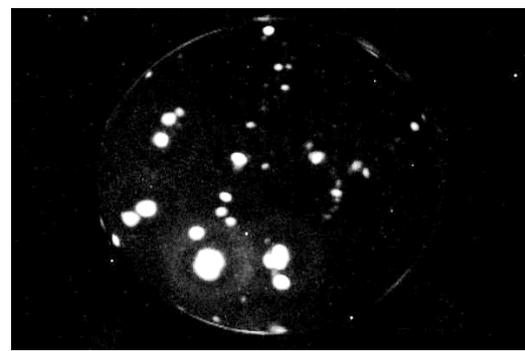
(c)10000V



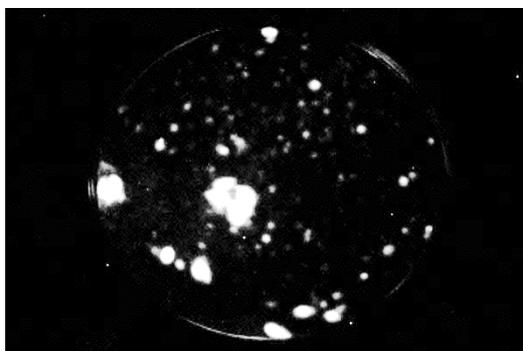
(d)10500V



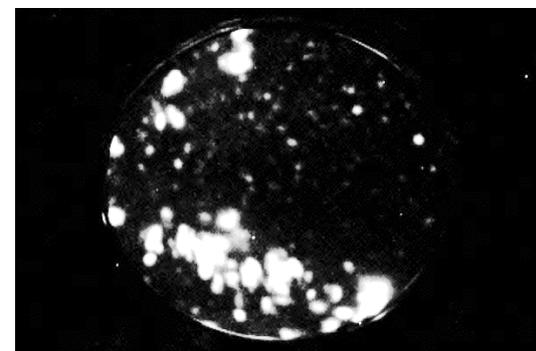
(e)11000V



(f)11500V



(g)12000V



(h)13000V

圖4-1-1 Nb tip 9000V~13000V FIM圖

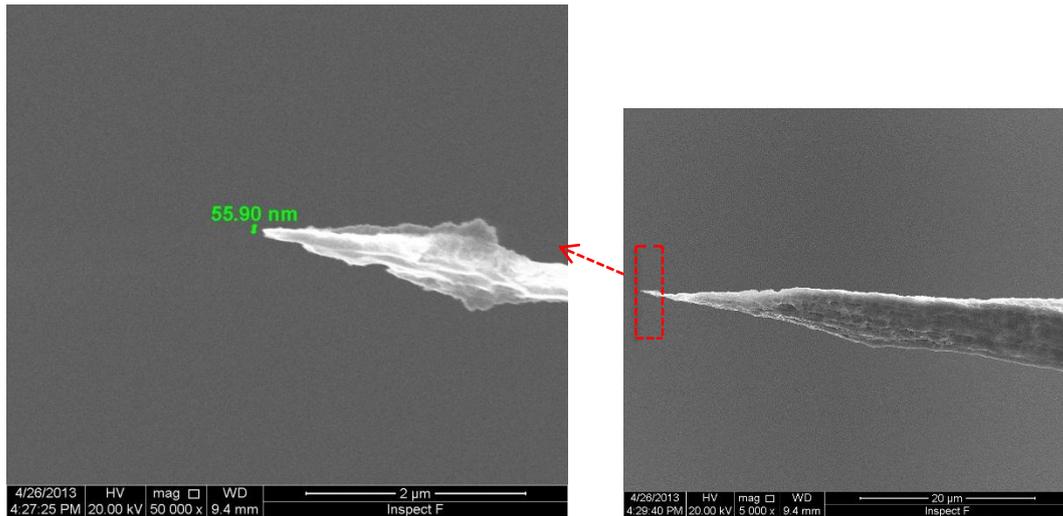


圖4-1-2 SEM 為加熱退火Nb tip圖

之後將 Nb 置入真空中加熱到 1273K，經過 72 小時後，可以從圖 4-1-3 看出尚未加熱退火前的 Nb 線材的橫切面，鈮的顆粒之間間隙比較大，而圖 4-1-4 為加熱退火過的線材鈮顆粒之間較為緊實。將加熱退火過的現在拿去製作針尖後，可以從圖 4-1-5 看出表面比較光滑比起尚未加熱退火過所製作的針尖崎嶇不平有很大的差異。

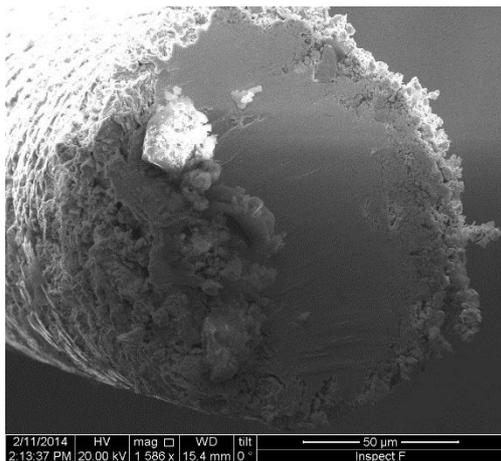


圖 4-1-3 未加熱退火 Nb 橫切面

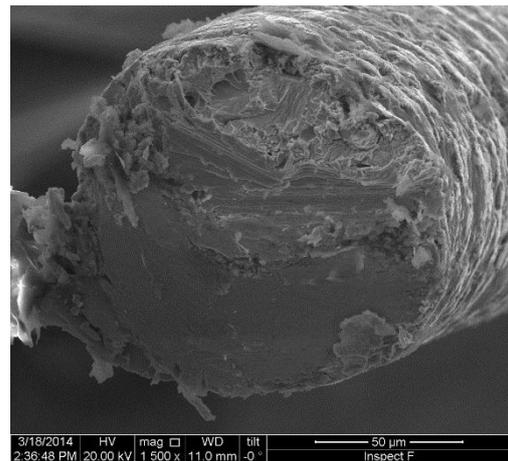


圖 4-1-4 加熱退火 Nb 橫切面

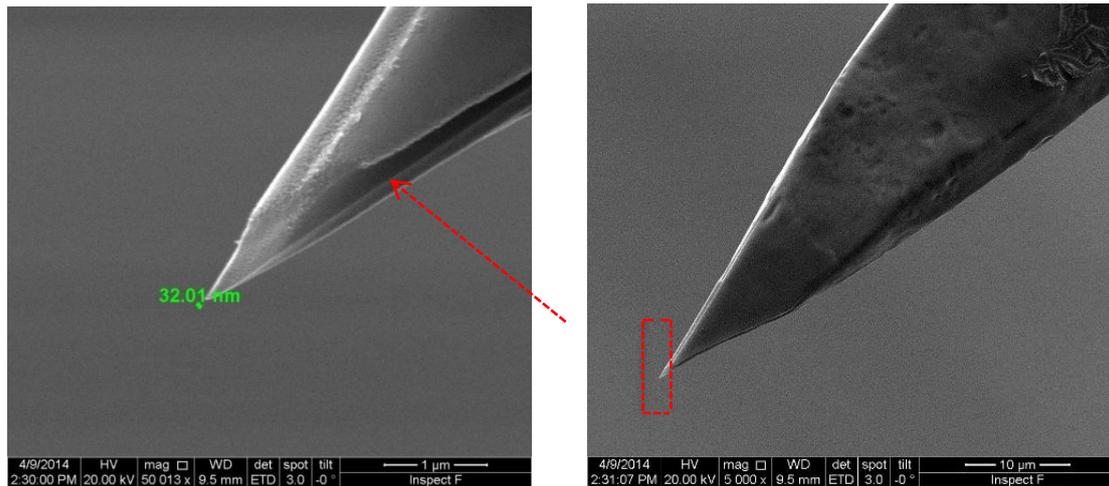


圖4-1-5 SEM 加熱退火後Nb tip圖

## 4-2 去除 Nb tip 表層的氧化物

如何去除 Nb 表層的氧化物以下將介紹三種方式。第一種方法為利用氧化還原的方法利用 0.1M 的 HCl 溶液，把樣本接在負極，利用負電位把因為化學蝕刻吸附在上面的氧化物還原回去，此種方法比較不易傷害針尖。從圖 4-2-1 可以看出陽極氧化層有薄薄的一層，而圖 4-2-2 還原過後明顯那層氧化層減少許多。利用化學蝕刻蝕刻出針尖後放入腔體內，可以看見表面有許多的氧化物如圖 4-2-3，完全看不見任何指數面。第二種方式我們利用場蒸發的方式，當在針尖施加高場時表面的原子會受到場的作用，而離子化一層一層拔掉原子直到露出乾淨的基底辨別其指數如圖 4-2-4。此種方法缺點是場蒸發會使針越來越鈍必須要想辦法取得更尖的針尖，而太尖的針尖又有可能會因為電場的作用直接扯斷其針尖，所以如何在做出一根適當針尖半徑的

針就極其重要。還有一種方法為浸泡 HF 也可以去除氧化物在此次實驗中我並無試過此種方法。[40]

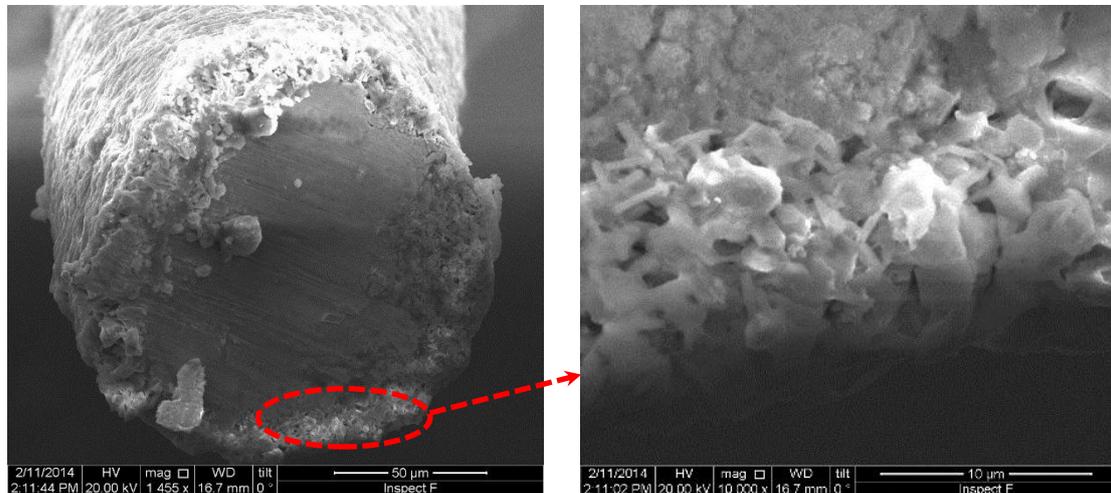


圖4-2-1 陽極氧化層SEM圖

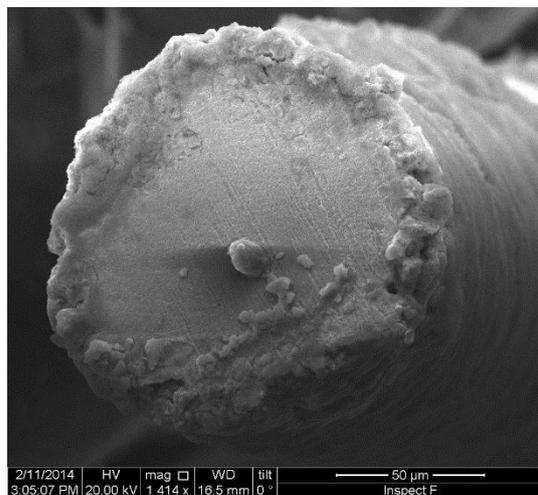


圖4-2-2 陰極還原後SEM圖

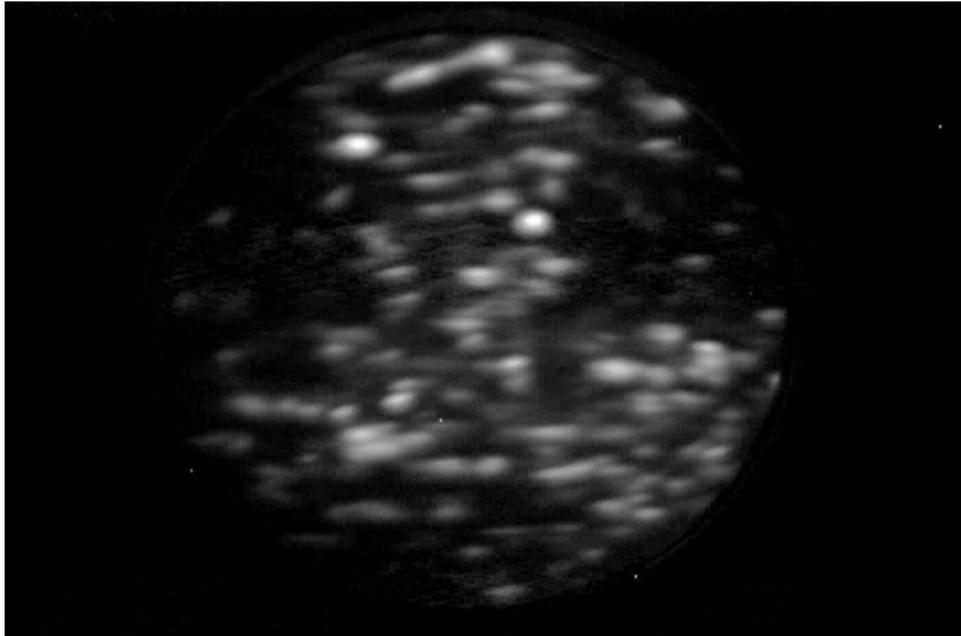


圖4-2-3 許多氧化物的Nb tip

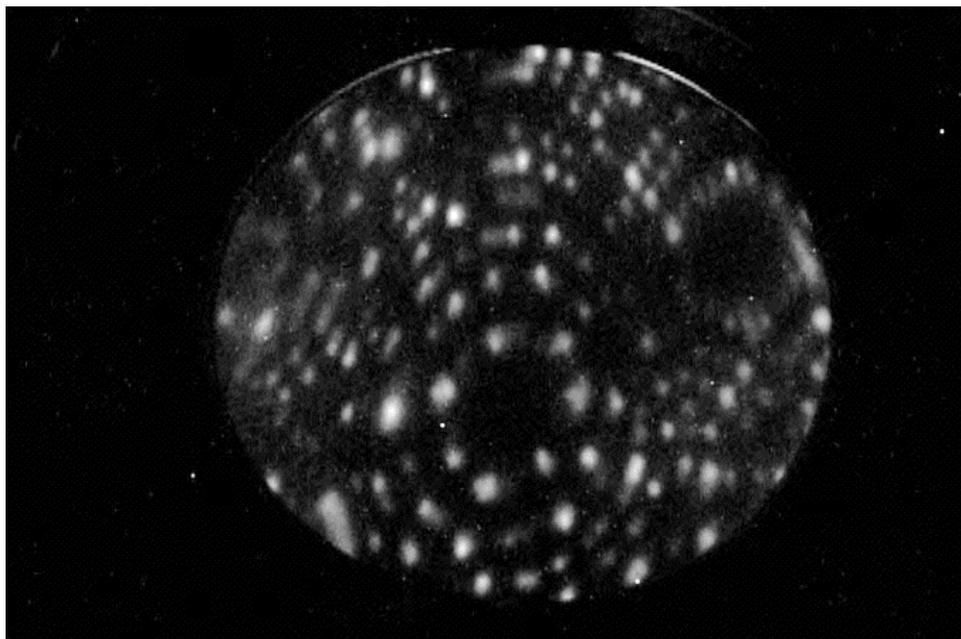
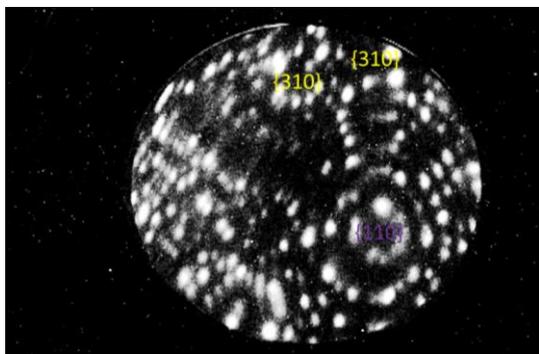


圖4-2-4 經過場蒸發乾淨基底的Nb tip

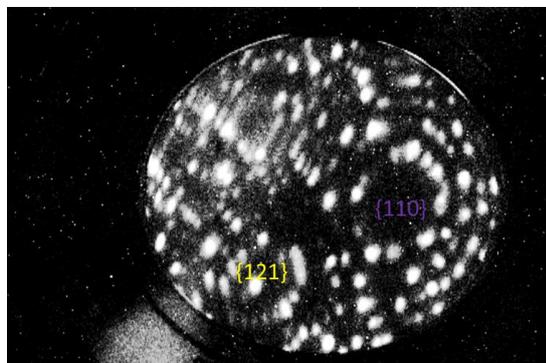
### 4-3 辨別 Nb 表面結構指數面

經過反覆場蒸發後得到一乾淨的基底，Niobium 是為體心立方 (BCC) 晶體結構，最大的面為(110)，在判別指數面時極其重要，通常

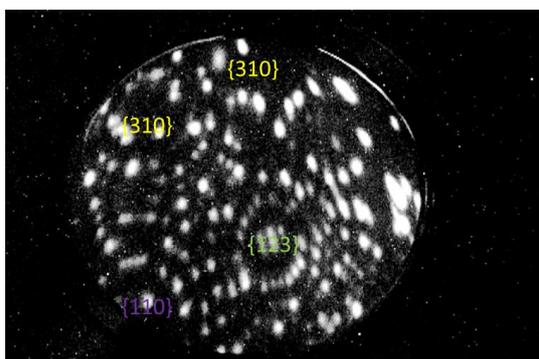
都是找出這最大的面之後再去判別剩下比較小的面，下圖 4-3-1 是 Nb 乾淨的基底圖。



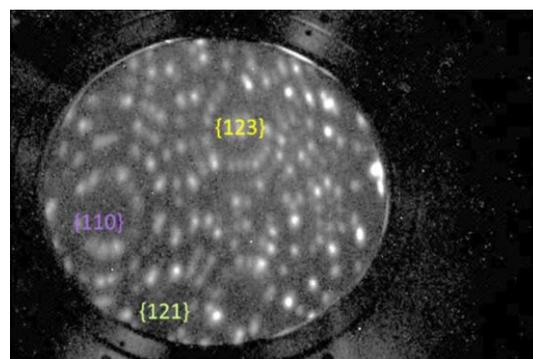
(a)左上方



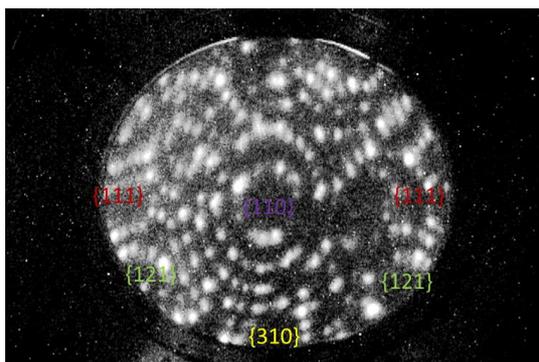
(b)左邊



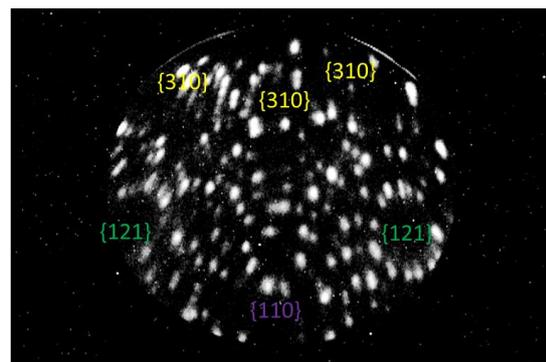
(c)右上方



(d)右邊



(e)正中央



(f)正上方

圖4-3-1 Nb 以(110)為中心朝四周拍的基底圖

#### 4-4 (100)面平台與擴張討論

在實驗進行中我們一律通入 Ne 為成像氣體，因為 He 氣解析度雖然比較好，但是 He 的最佳成像電場比 Niobium 的最佳成像電場低了許多，可能在還未看見 Nb 原子時就已經場蒸發掉了，因此選擇 Ne 氣。判別指數面之後接著開始對針尖反覆加熱觀察(100)面受到四個{310}擠壓的情形。下圖 4-4-1 為找到(110)這個面後，往這個面的垂直方向找我們能在左上方或右下方依序找到(100)面，可以看到左上的能辨別出指數面，但是右下的部分卻無法清楚辨別出每個指數面圖 4-4-2 於是選定左上方作為實驗觀察(100)被擠壓而成為一個平台的對象。

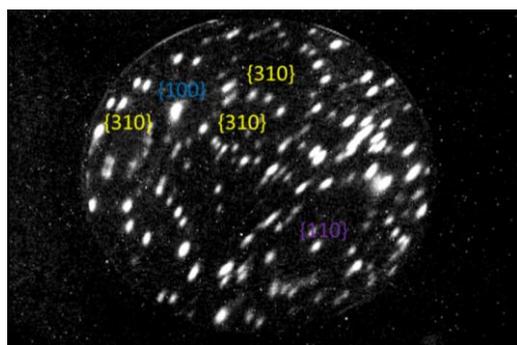


圖4-4-1 (100)面左上方

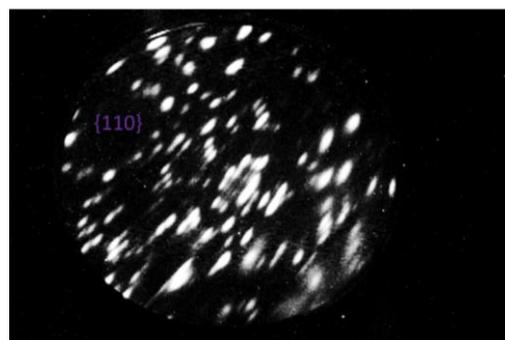


圖4-4-2 (100)面左下方

當加熱到 1060K 我們可以看到(310)的四個面開始擠壓(100)，(100)面開始變小如圖 4-4-3，此時我們將輸入的正高壓改成負高壓用 FIM 來觀察有什麼變化如圖 4-4-4 可以發現到不只有受到擠壓的(100)面會

發射電子其餘的面也會發射電子。

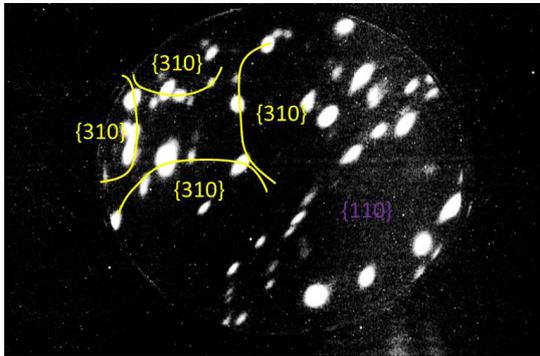


圖4-4-3 加熱到1060K

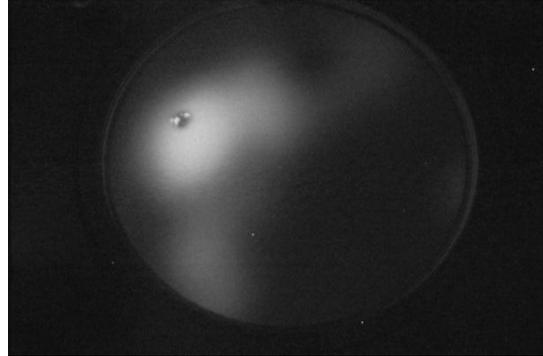


圖4-4-4 FEM圖

之後再繼續往上加熱到 1144K，我們可以看到結構和上述的 1060K 並無相差多少如圖 4-4-5，而下面右圖 4-4-6 為 FEM 圖可以看到受擠壓的面的功函數較低了比之前亮了許多。

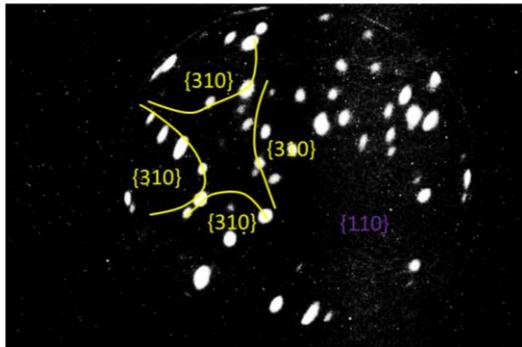


圖4-4-5 加熱到1144K

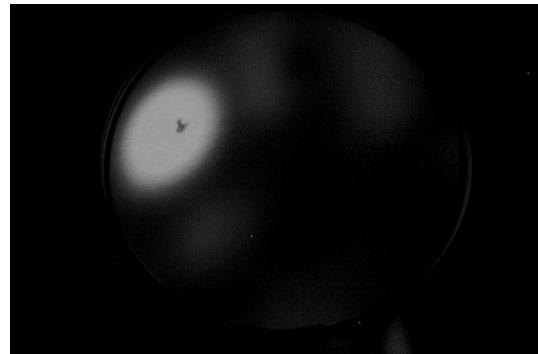


圖4-4-6 FEM影像

之後再繼續往上加熱到 1319K，可以看到(100)受到 4 個{310}的面擠壓而縮成一個類似四方型的形狀如圖 4-4-7 為一個(100)被擠壓皺化的面，圖 4-4-8 為這根針所看見的另一個(100)面，跟之前所見到的同個位置影像對比，發現到本來不容易辨別的指數面但經過加熱之後也形成一個平台。轉到 FEM 模式觀察可以發現到(100)的面變得比之前更

小而且更亮明顯不像之前所見到的面那麼大如圖 4-4-9，圖 4-4-1 為令一個(100)平台。由此可以知道這個面的功函數明顯比起其他面低了許多。而圖 4-4-9 為從低溫往高溫加熱(100)平台皺化順序。

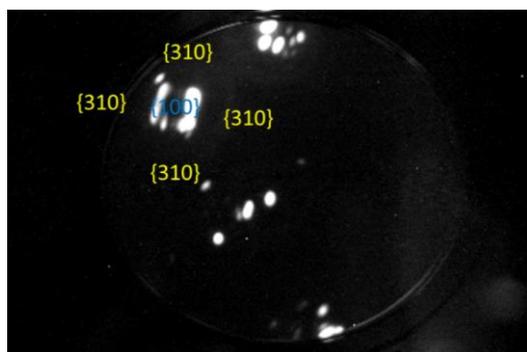


圖 4-4-7 加熱到 1319K 左上方(100)

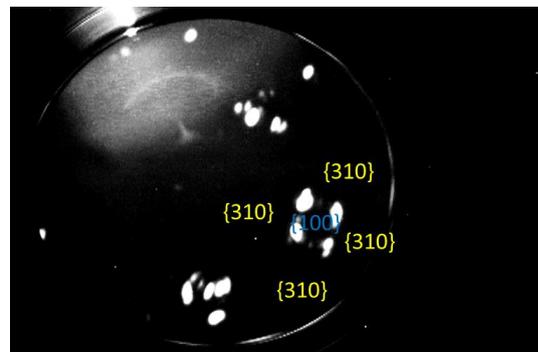


圖 4-4-8 左上方(100)

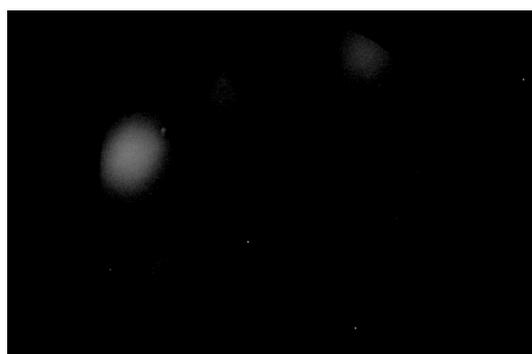


圖 4-4-9 FEM 影像左上圖



4-4-10 FEM 影像右下方

(100)不只如上述所說的只會見到受到四個{310}擠壓而形成平台，當加熱到超過 1473K 時，也可以見到(100)整個面擴張的情形如下圖 4-4-12 可以明顯看出來不只有{310}四個面有擴張的情形連(100)面也有擴張的情形出現，而當我們從FEM的方式觀測時可以看見(100)不在發亮，可能是由於(100)面的擴張導致於他的功函數上升，其餘會發亮的反而是其他(231)與(310)之間擴張皺化凸起的地方，由於電

場的效應較尖的地方會先發射出電子以至於看起來比較亮如圖4-4-13 所示。

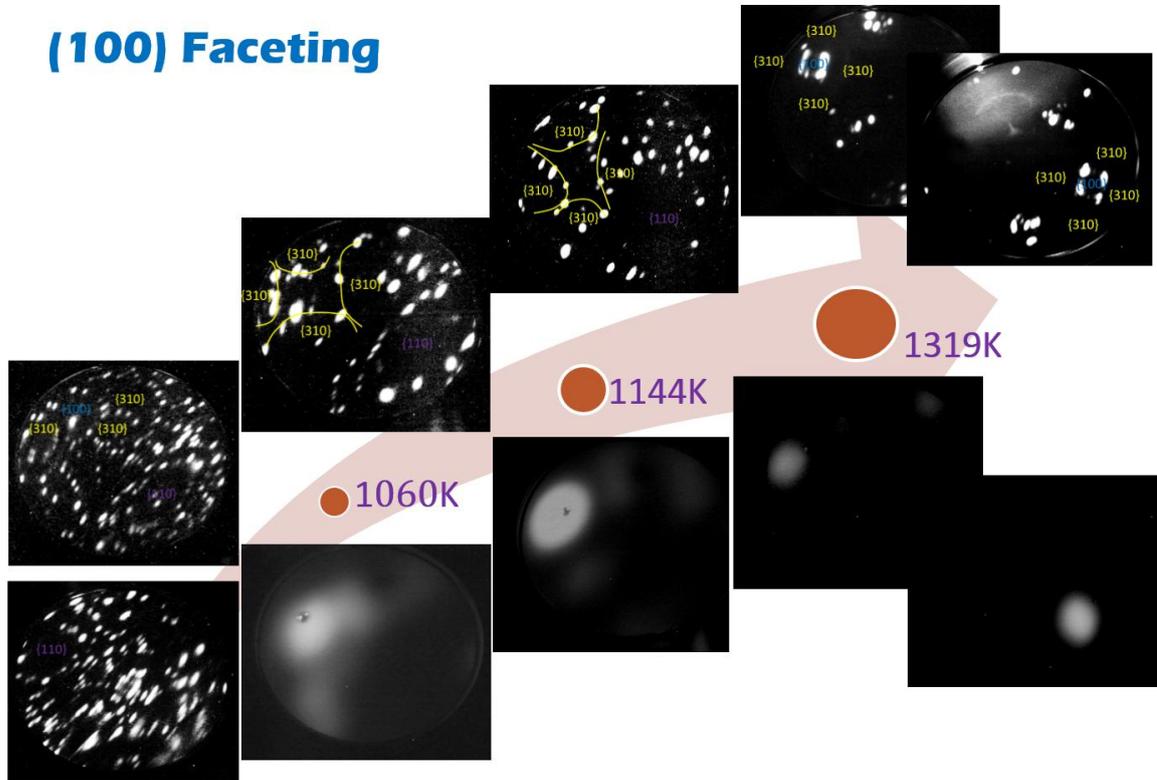


圖4-4-11 低溫往高溫加熱(100)皺化圖

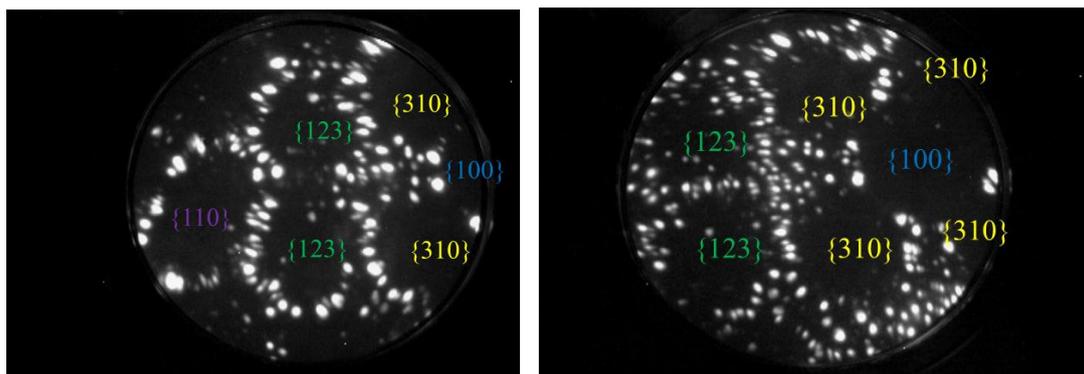


圖4-4-12 加熱超過1473K (100)擴張圖

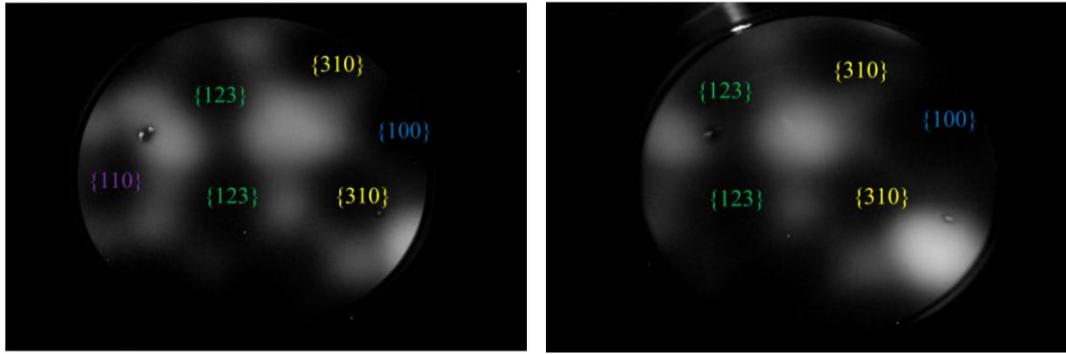


圖4-4-13 FEM (100)擴張圖

有時會遇到錯面非常嚴重的針尖如圖 4-4-14，可以看到左上方的錯面非常嚴重與下方的結構出現明顯的界線只可以辨別出(110)這個最大面，其餘面幾乎無法辨別。此時可以嘗試長時間低溫加熱看有無辦法修正錯面。此方法為利用提供針尖表面原子一移動動能，使得原子朝向穩定方式堆疊，使得針尖表面趨近於光滑，或是利用場蒸發的方式直接強制移除較為凸出且造成錯面的原子使得下方較為完整的原子排列露出，這兩種方法都會傷害針尖使得針尖變鈍，使用時必須非常小心。

如果在長針過程中已經加熱到 1273K 上下時依然無法成長出(100)平台，可以嘗試瞬間加熱到高溫也可能成長出(100)平台的面如 4-4-15 為所見到的 FIM 圖 4-4-16 為 FEM 圖。圖 4-4-17 為整根針的 FEM 全景圖，可以發現到整個根針最亮的地方並不是(100)面，而是受到 6 個(123)面擠壓而皺化的(111)面因為最尖也最容易場發射出電子因此他亮度最高。

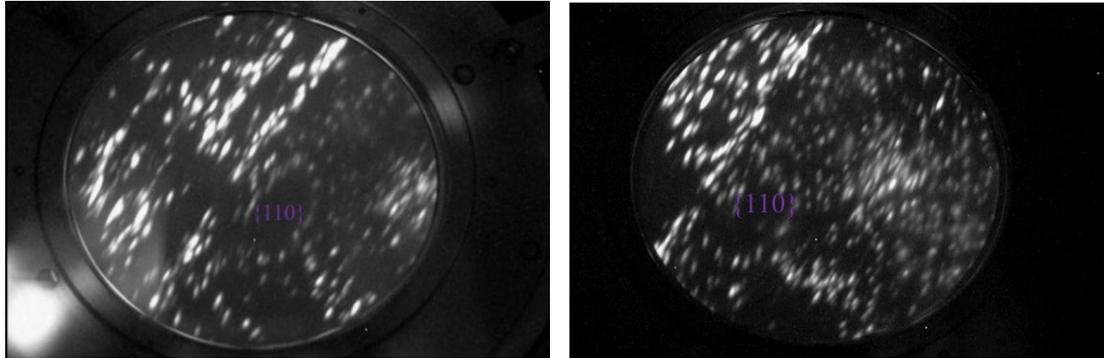


圖4-4-14 錯面嚴重的針尖FIM像

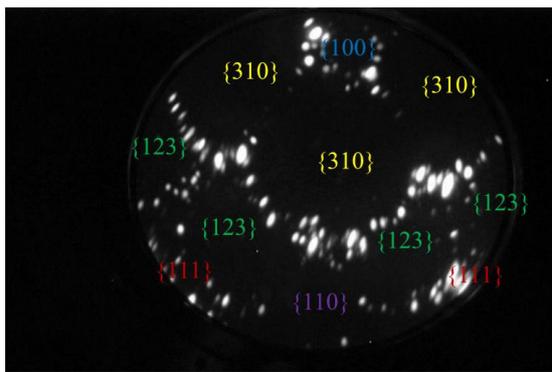


圖4-4-15 FIM圖

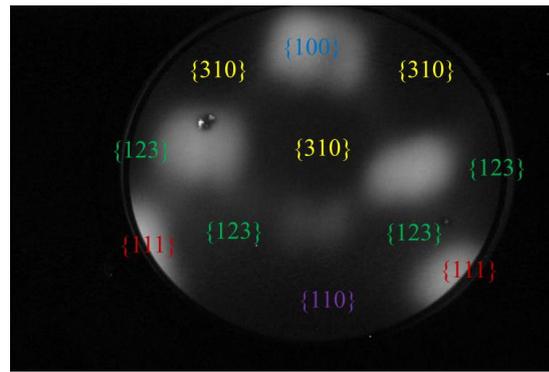
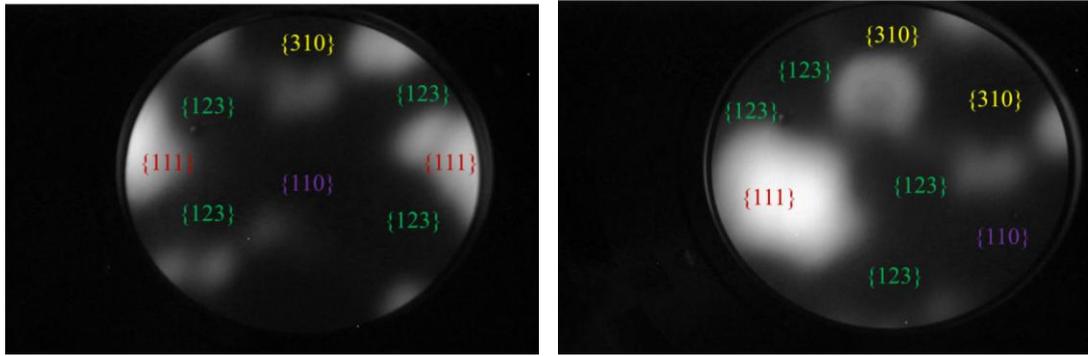
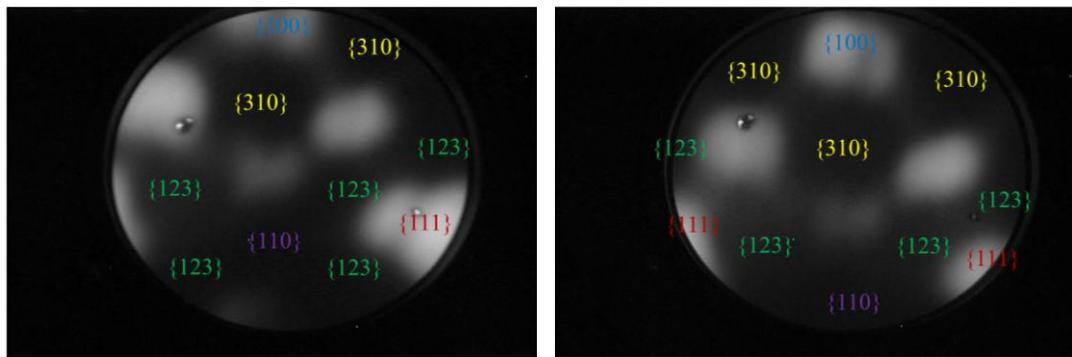


圖4-4-16 FEM圖



(a)正下方

(b)左下方



(c)右方

(d)正中間

圖4-4-17瞬間加熱高溫後可見整根針FEM圖

#### 4-5 Nb tip 不同加熱溫度電流穩定性比較

當成長出(100)平台面後，為了解這個面場發射出來的電流大小利用法拉第杯量測為一個方法。如示意圖 4-5-1，對針尖提供一負高壓後利用法拉第杯收集場發射出來的電子在經過 current preamplifier 後轉到示波器便得到的電壓對時間的波型，而 current preamplifier 有

都少電壓對應多少電流的檔位經過換算可以得出電流對時間關係圖。此時如果需要一邊加熱針尖一邊場發射電子必須在 tip 上再加上一直流電源供應器做為提供針尖熱能的裝置，此直流電源供應器可絕緣到 3000V，一般來說做 FEM 也不至於到達那麼高的電壓，為一良好的絕緣。如圖 4-5-2 為架設直流電源供應器示意圖

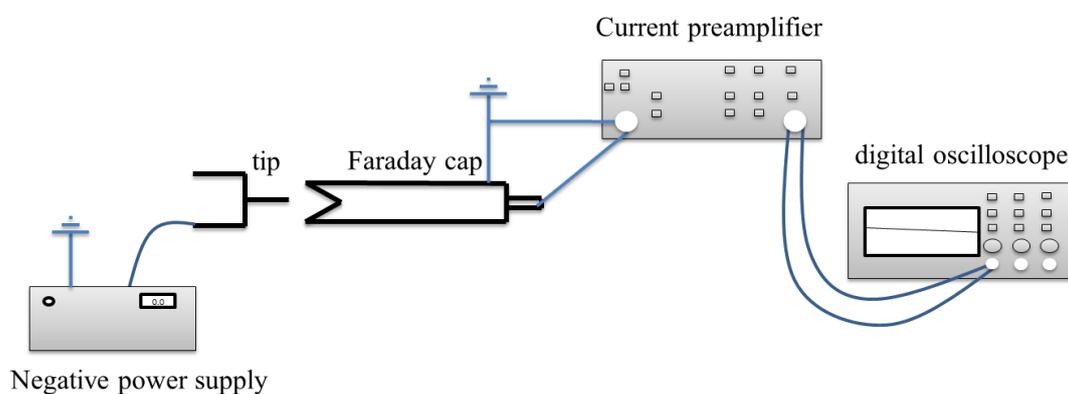


圖4-5-1 電流量測示意圖

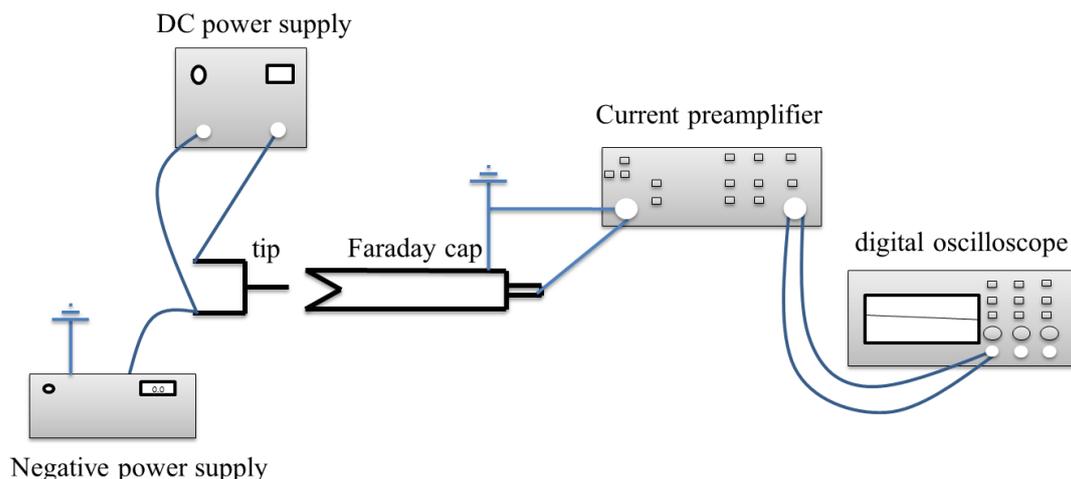


圖4-5-2 直流電源供應器圖

由於使用的線材為多晶鈮線，常常在成長出(100)面的平台時不一定是在法拉第杯可以量測的地方，需要破真空把(100)面盡量轉到正中間或折其門架調整其(100)面到正中央對準法拉第杯，本實驗室的單原子針在破出真空後置於大氣下，再放回真空中反覆加熱也能夠重新形成單原子針，而調整門架方向時順便驗證 Nb tip 是否具有此一特性。圖 4-5-3 是在還沒折門架之前(100)面平台靠近上方的 FIM 圖，圖 4-5-4 為破真空折完門架後再重新加熱依然存在 (100)面平台，也有論文指出它為 NbO[25]，由此推測因為他已經為氧化物了，即使破到大氣中也不會在與氧形成化合導致於結構上的改變。

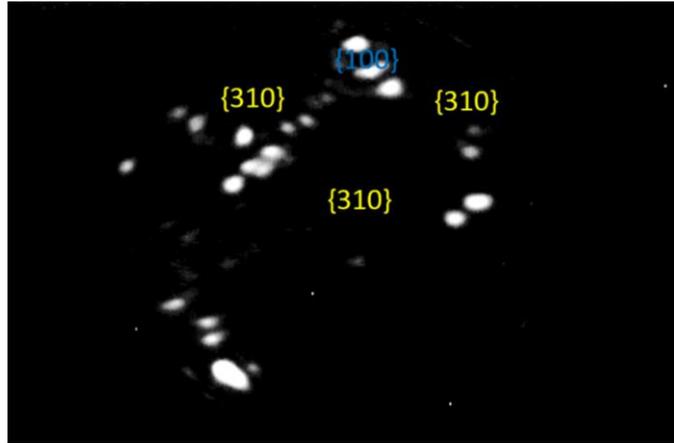


圖4-5-3 還未破真空前FIM圖

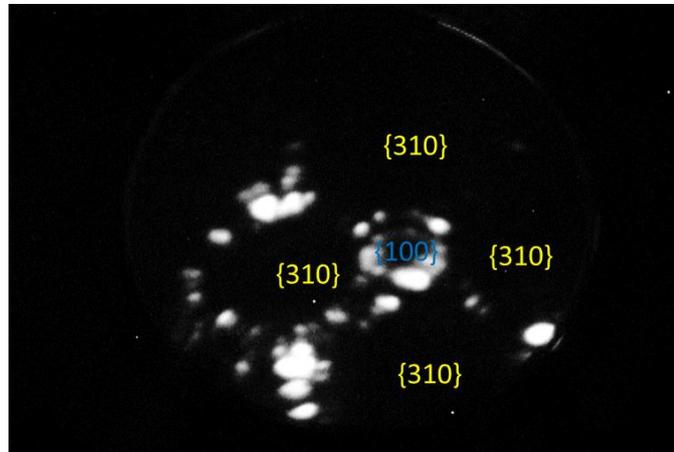


圖4-5-4 破真空加熱後 FIM圖

圖 4-5-5 為量測電流穩定時 FE 的像，可以見到不只有(100)的面在量  
其他比較面有場發射電子的地方也會一起量測近來其電流大小大約  
40nA，而圖 4-5-6 為量測 60minutes 後所見到的像可以發現到(100)比  
起之前沒那麼亮電流值約為 10nA 可能是由於真空中殘餘氣體吸附在  
針尖上，同時使得發射出來的電子數變少可以從電流穩定性圖 4-5-7  
圖推測得知。

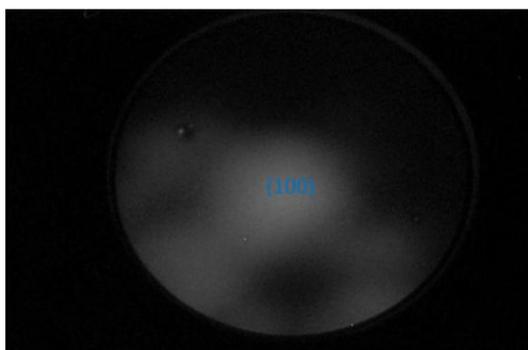


圖 4-5-5 FE 測量前像

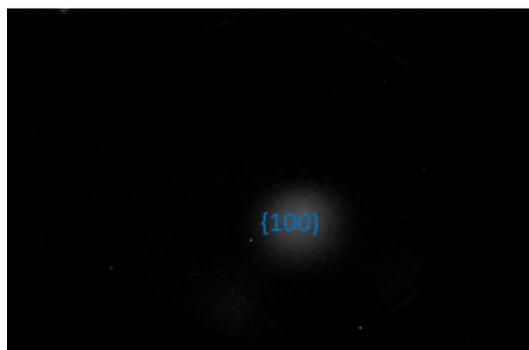
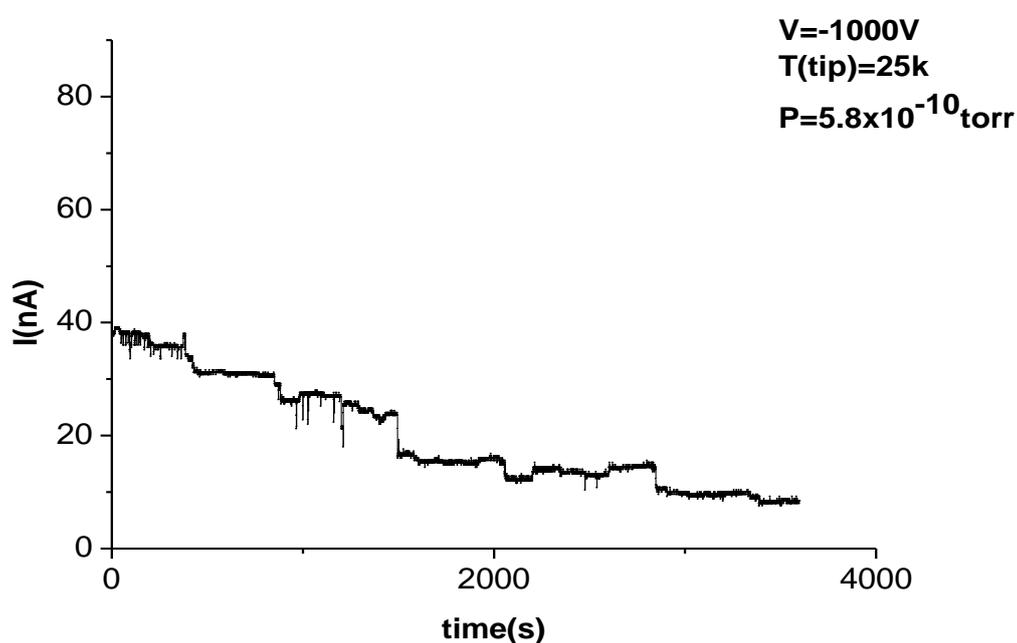


圖 4-5-6 經過 1hr 之後的像



4-5-7 圖 電流對時間關係圖

因為量測較大電流值時不單只是取到(100)面所場發射出的電子，將電壓控制在周圍稜線不會亮起時測量如圖 4-5-8，一開始測量的電流大約為 65pA 之經過量測 20minutes 電流大約為 10pA 如圖 4-5-10 此時觀察 FEM 影像(100)面也變暗了如圖 4-5-9，而圖上有如階梯般下降的電流有可能是因為真空中殘餘氣體的吸附與退吸附造成電流值忽

然上升或下降。

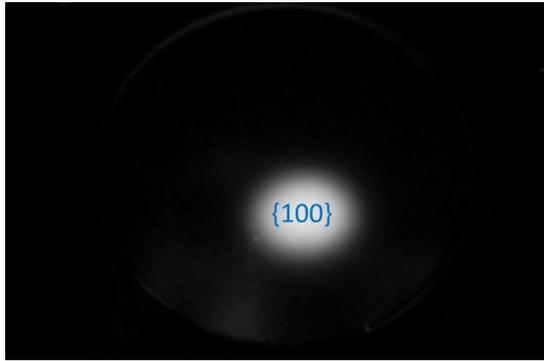


圖 4-5-8 稜線較沒亮起

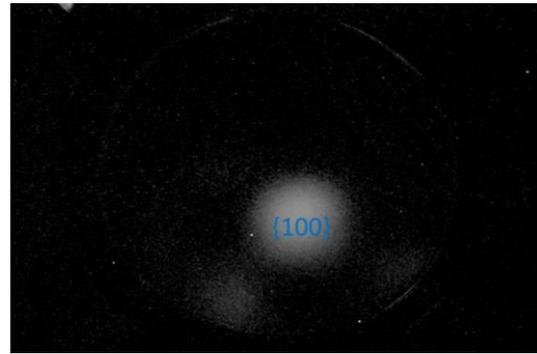


圖 4-5-9 (100)面變暗

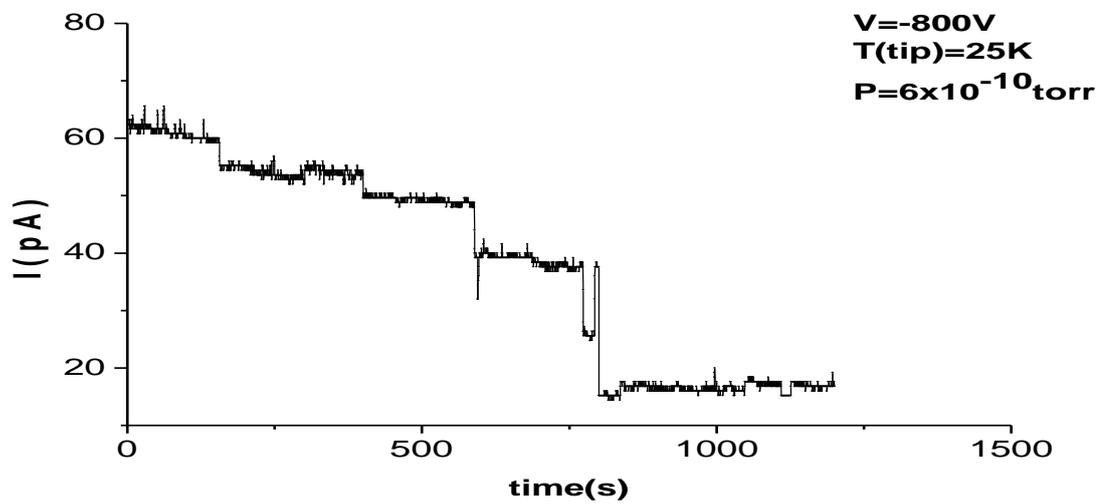


圖 4-5-10 25K 電流對時間關係圖

使用外插法推測測量溫度如下圖表格

電壓(V)	電流(A)	電阻( $\Omega$ )	溫度( $^{\circ}\text{C}$ )
0.71	1.16	0.61	856
0.75	1.17	0.63	893
0.83	1.22	0.67	954
0.87	1.24	0.69	992
0.91	1.26	0.71	1011
0.96	1.29	0.74	1065
1	1.31	0.76	1091

表4-5-1 外差法反求溫度表

從以上表格可以推測出一條電阻對溫度的方程式如下圖 4-5-11

再把量測到的電壓 0.11V，電流 0.31A 即可反推出溫度為 417K

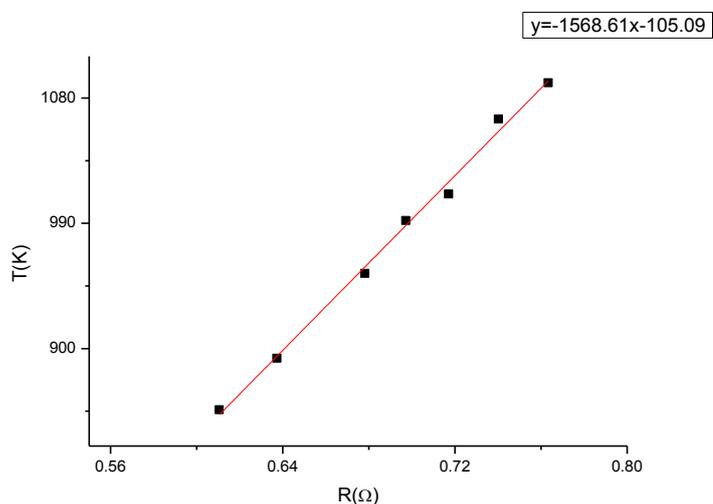


圖4-5-11 溫度對電阻關係圖

從圖 4-5-12 可以看出當加熱到 417K 時針尖時所能發射的電子，比在圖 4-5-10，25K 時所發射出來的電子更多，是由於當加熱時會使得費米能階上的電子高斯分布往高溫的方向移動，自然克服能障穿隧出來的電子數就會增多，以至於測量到的電流會增大。

經過量測一段時間後會發現中間(100)的平台不像之前，而出現了中間黑一片的情形如圖 4-5-13，此時用 FIM 觀察如圖 4-5-14 可以看出(100)並沒有擴張的傾向。可能是 NbO 為一絕緣體當場發射電子時，NbO 內所含的電子能克服能障被發射出來的電子數量減少，或從接地處提供的電子來不及補充到 NbO 的電子海內導致於(100)的平台變暗。

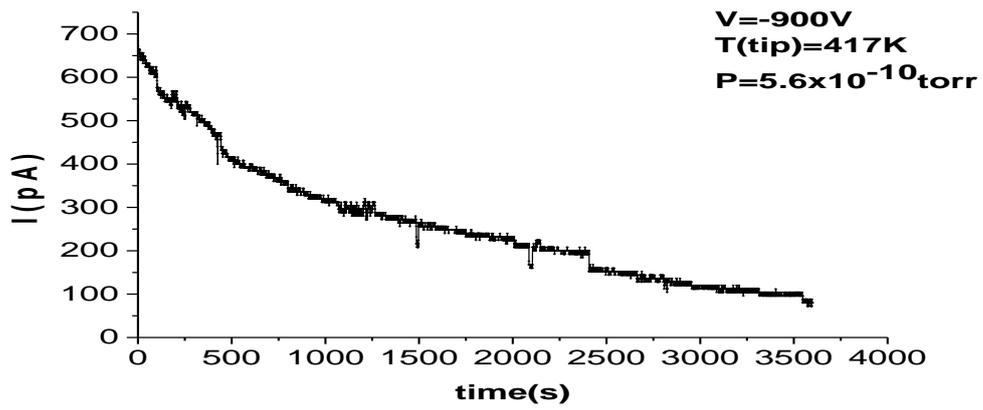


圖 4-5-12 417K 電流對時間關係圖

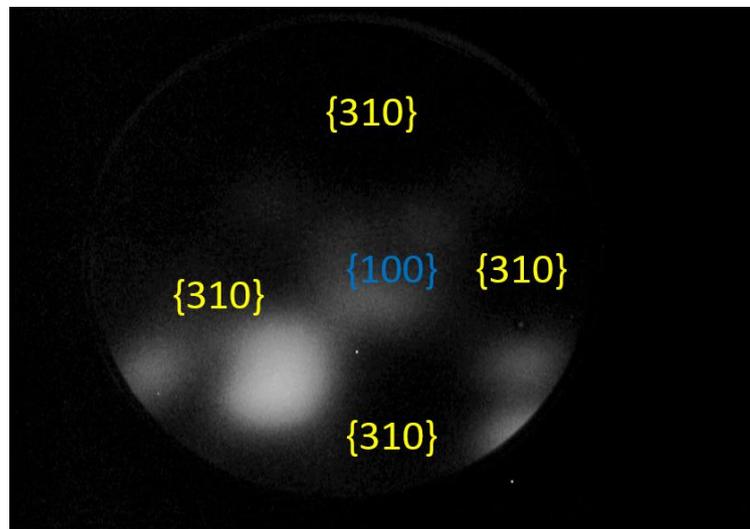


圖4-5-13 (100)中間無法場發電子

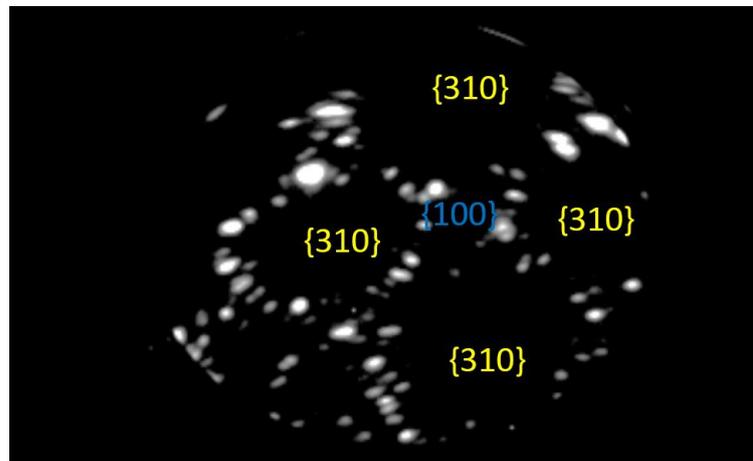


圖 4-5-14 FIM圖

此時我們將這根針場蒸發到基底後如圖 4-5-15，重新加熱是否能再重新形成(100)的平台，經過一段時間的加熱如圖 4-5-16(100)的依然無法場發射電子，此時有文獻指出是 NbO 的結構[11]。嘗試通入氧氣後反覆加熱還是無法見到(100)平台的結構，偶而會出現(100)面會發亮的結構圖 4-5-17，之後再經過反覆加熱還是會形成類似圖 4-5-13，推測此結構或許為一個很不穩定的過渡態，當經過長時間加熱後還是無法回到(100)的平台。

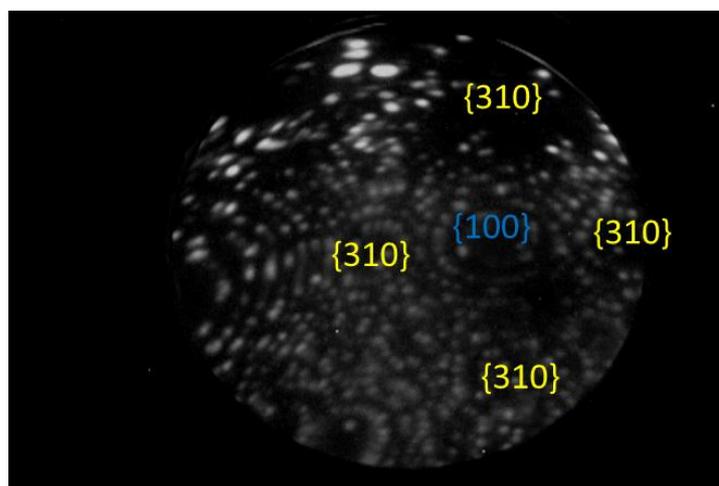


圖4-5-15 場蒸發至基底 FIM圖

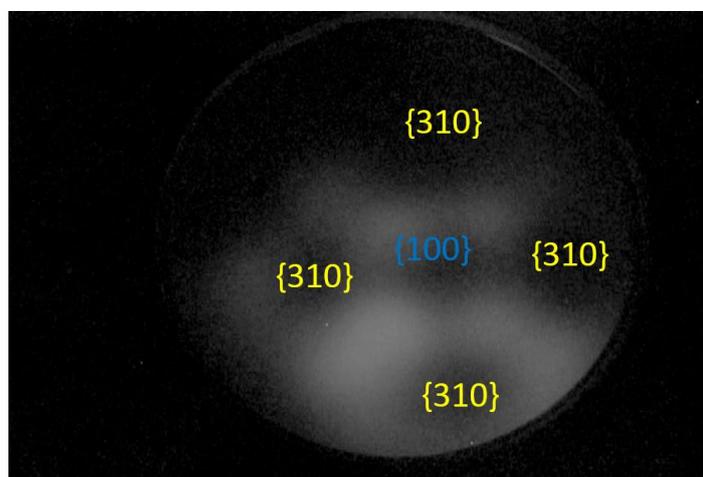


圖4-5-16 重新加熱希望能長出(100)平台

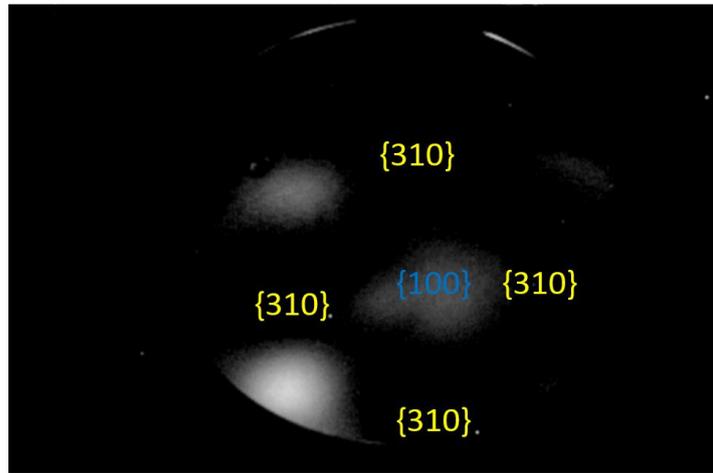


圖4-5-17 曝氧加熱後FEM圖

#### 4-6 Nb tip 不同吸附氣體電流穩定性比較

圖 4-6-1 為針尖溫度保持在 25K 時的電流穩定性圖，之後通入分別通入 He 和 Ne 和 Ar 在針尖鋪附 1L 再依序測量電流穩定性，如圖 4-6-2 為通入 He、圖 4-6-3 為通入 Ne，圖 4-6-4 為通入 Ar，可以發現到一開始的電流都比無通入氣體的針尖小，可能一開始吸附在針尖上導致電流變小了，而當場發一個小時以後，最後所得到的電流值都很接近 He 約 30pA、Ne 約 35pA 無吸附氣體約 30pA，可能是吸附在針尖上的氣體分子逐漸減少，而改成真空中的殘餘氣體吸附才導致電流值越來越接近，而當鋪覆 Ar 時可以看出電流變得比較小可能是此種氣體的吸附比起其他惰性氣體還要強，以致於場發一段時間電流不易變大。

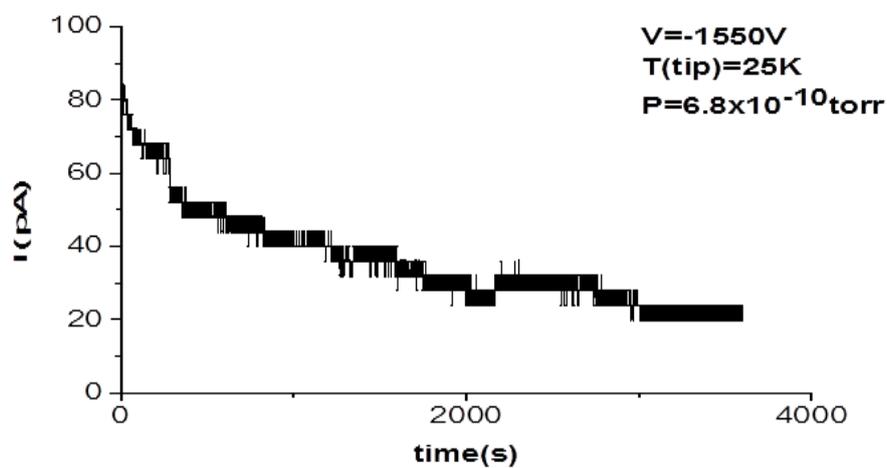


圖 4-6-1 無吸附氣體量測 1hr 電流對時間關係圖

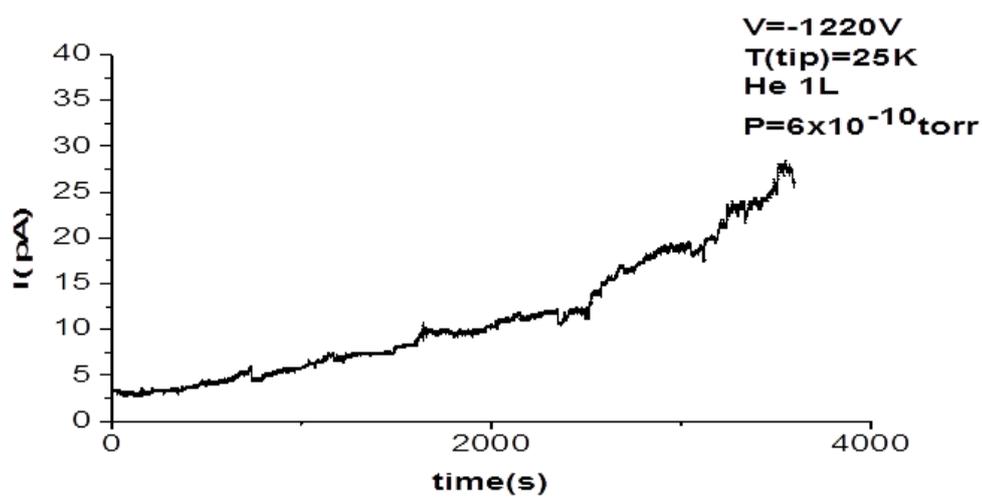


圖4-6-2 吸附He 1L量測1hr電流對時間關係圖

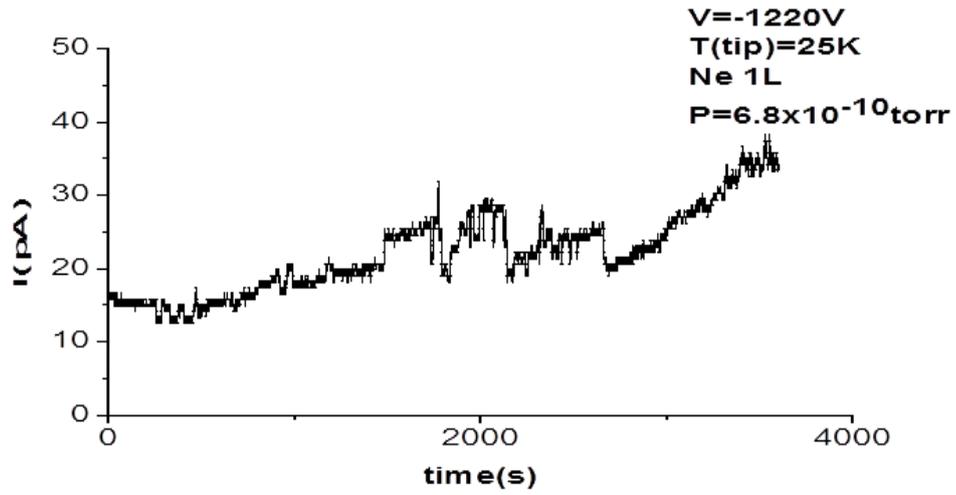


圖 4-6-3 吸附 Ne 1L 量測 1hr 電流對時間關係圖

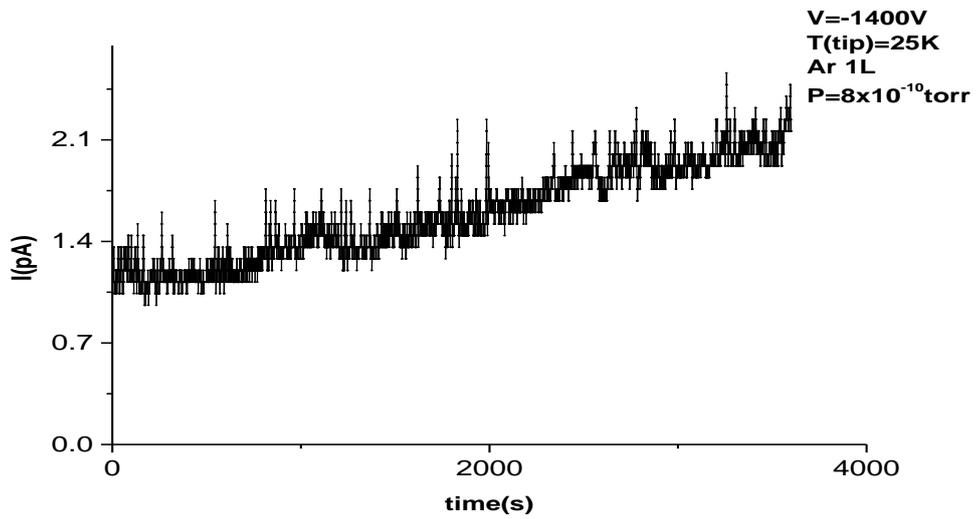


圖 4-6-4 吸附 Ar 1L 量測 1hr 電流對時間關係圖

把以上電流初始值整理後可以發現鋪附 1L 惰性氣體吸附時，皆會造成場發射電流劇烈下降如圖 4-6-5，而經過場發射一小時過後，吸附在針尖上的 He, Ne 皆已經退吸附與無吸附氣體經過一小時的電流值相差不遠，而 Ar 的吸附力卻很強電流值上升不多如圖 4-6-6

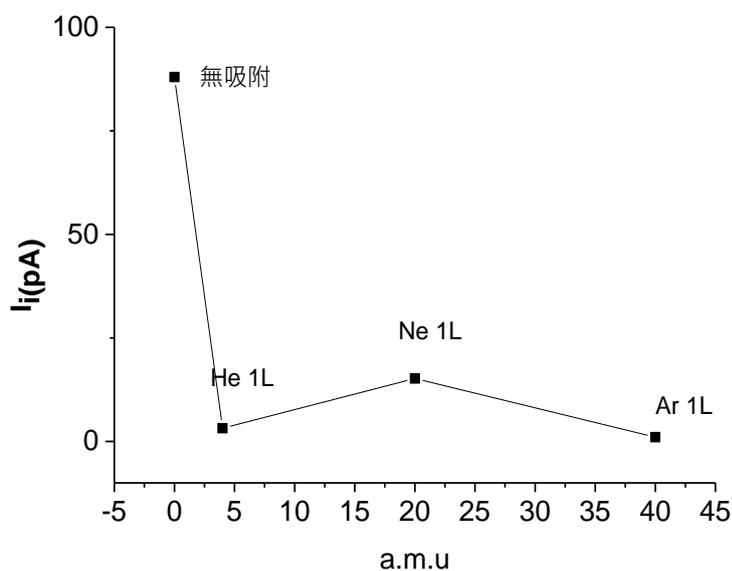


圖 4-6-5 吸附氣體 a.m.u 對初始電流值關係圖

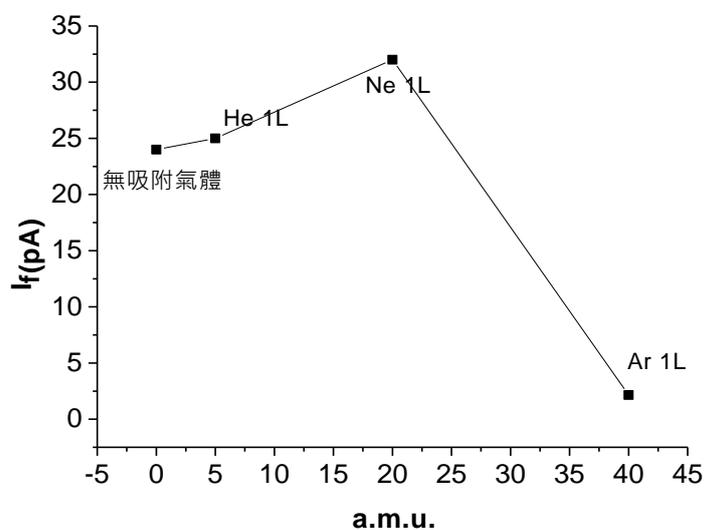


圖 4-6-6 吸附氣體 a.m.u 對量測 1hr 電流值關係圖

#### 4-7 Nb tip 不同吸附氣體 F-N plot 比較

從 F-N theory 可以得出一方程式  $\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = -\frac{b}{V} + \ln a$  當  $\ln\left(\frac{I}{V^2}\right)$  對  $\frac{1}{V}$  作圖時所得出的斜率與  $-\beta\phi^{\frac{3}{2}}$  有關。圖 4-7-1 為無通入氣體的 FN-plot 圖，圖 4-7-2 為吸附 1L He 氣，圖 4-7-3 為吸附 Ne 1L，而圖中點的 error bar 來自於測量時是取前 10 秒平均的電流值，此時會取得一個標準差當成其中點的 error bar。圖 4-7-4 為吸附 Ar 1L，由以上這些圖可以看出當依序通入原子量較大的惰性氣體時斜率會漸漸地變大，在此假設同一根針的場增益係數是一樣的情況下，通入的惰性氣體會造成功函數的下降，但是這跟上述的電流穩定性卻互相違背，通入不一樣的惰性氣體應該使得電流上升才對，可能的因素應該是當通入惰性氣體時，氣體會吸附在表面造成場發射出來的電子必須要在克服吸附氣體在針尖表面導致的能障以致於電流值得下降或是氣體退吸附到真空環境中後，場發射出來的電子撞到氣體分子造成散射的情況發生，以至於電流也會變小。

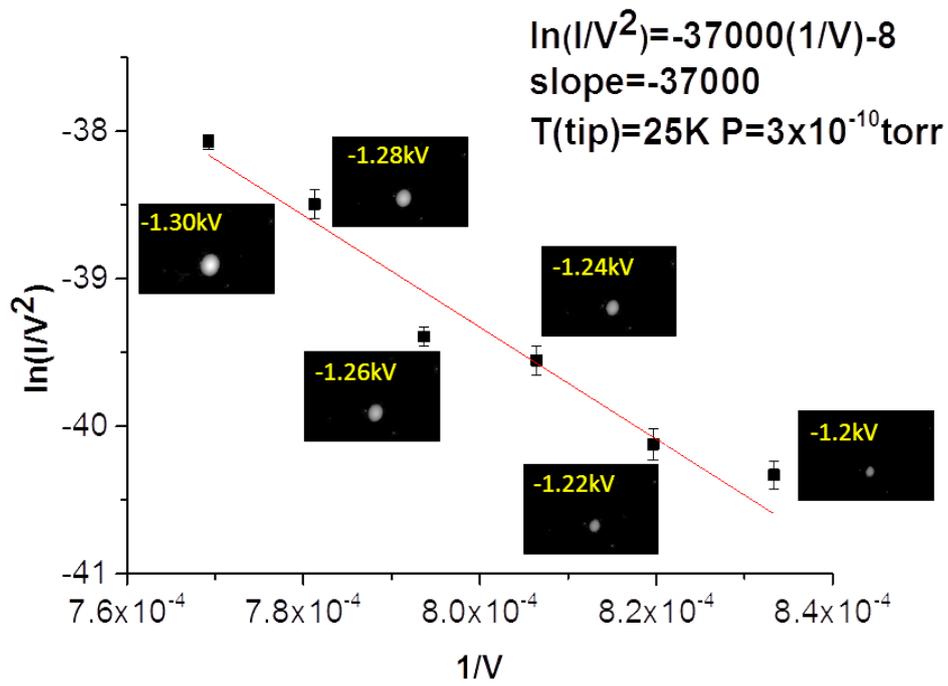


圖4-7-1 無通入氣體時Nb針的F-N plot圖

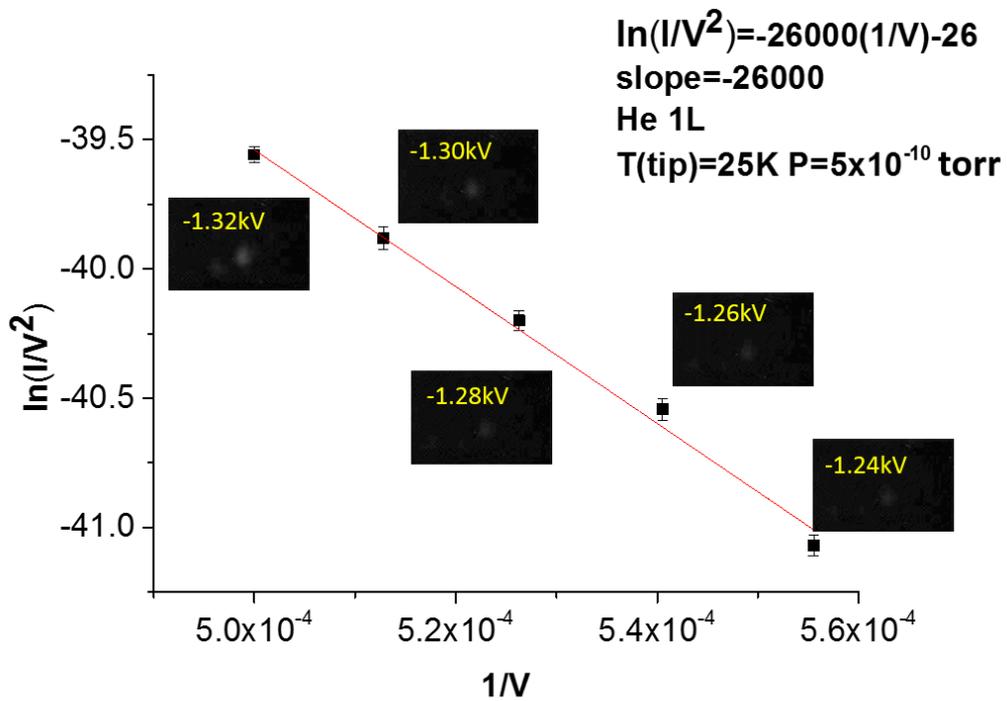


圖4-7-2 通入He 1L時Nb針的F-N plot圖

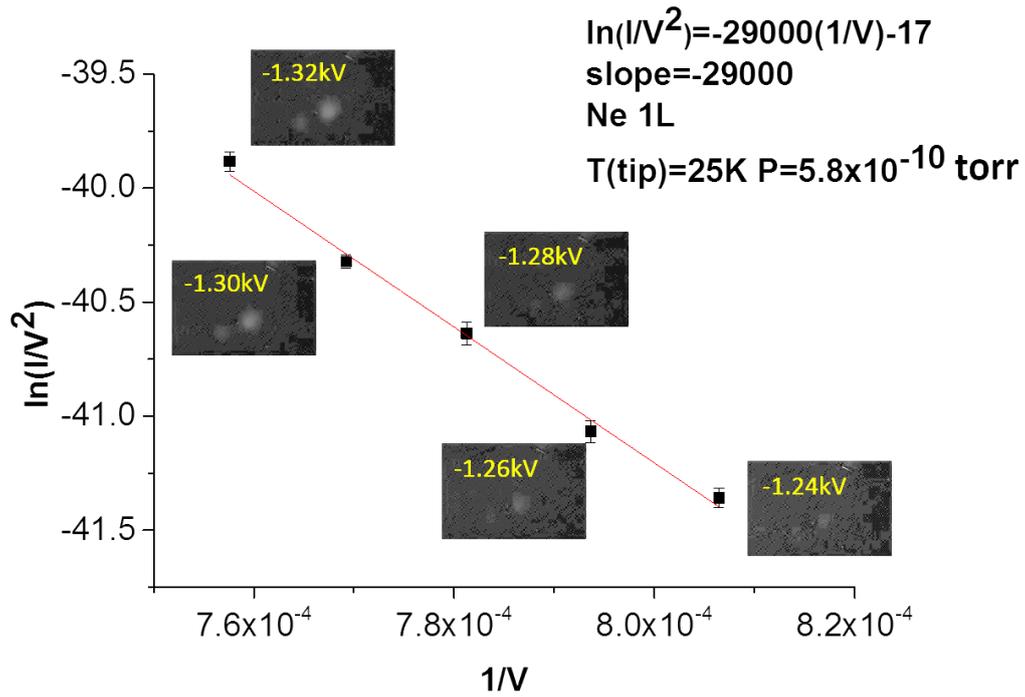


圖4-7-3 通入Ne 1L時Nb針的F-N plot圖

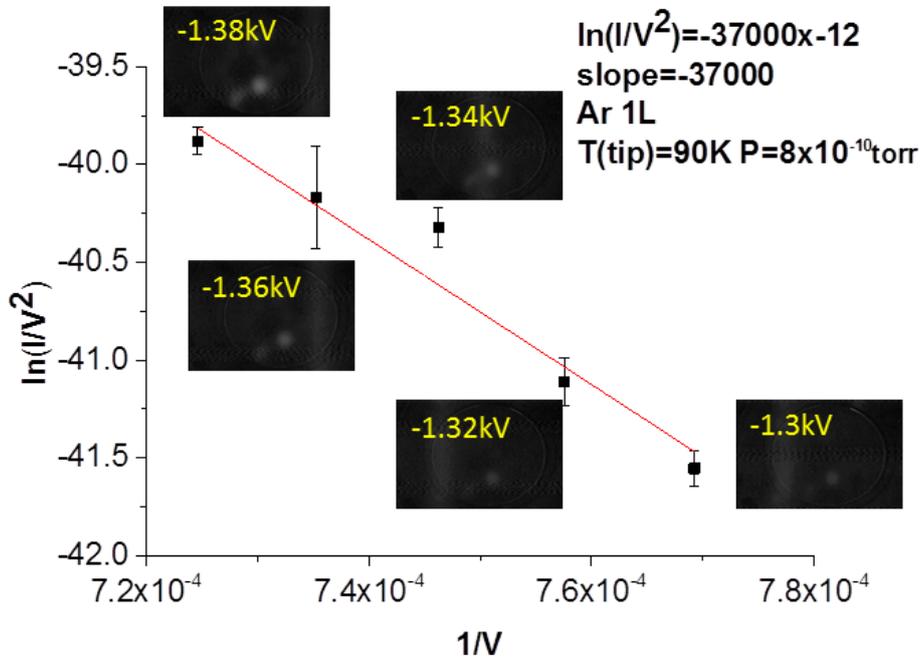


圖4-7-4 通入Ar 1L時Nb針的F-N plot圖

## 第五章 結論

### 4-1 加熱 Nb 線材的影響

加熱退火過的線材晶粒會變比較大顆，對於製作成針尖表面比較光滑。

### 4-2 去除 Nb tip 表層的氧化物

去除表面氧化層有三場方法 1.利用化學還原法還原氧化層此方法較不易傷害針尖 2.利用場蒸發的方式拔除表面原子取得乾淨表面較易傷害針尖 3.浸泡 HF 此方法還未嘗試過未來可以嘗試。

### 4-3 辨別 Nb 表面結構指數面

先找到最大的(100)面後依序去找尋較小的指數面。

### 4-4 (100)面平台與擴張討論

(100)面被四個{310}擠壓之後會形成一個功函數比起其他指數面還低的平台，而當加熱到超過 1473K 時(100)則會擴張變成一個較大的面此時的功函數則會上升。

### 4-5 Nb tip 不同加熱溫度電流穩定性比較

在溫度較低時氣體容易吸附在針尖上造成場發射出來的電流變小，當

加高溫度後氣體不易吸附且電子分布情形會往高溫會增加場發射出來的電子電流也會增大。

#### **4-6 Nb tip 不同吸附氣體電流穩定性比較**

在通入不一樣的惰性氣體會導致針尖的電流在一開始變小有可能是氣體吸附在針尖上，當場發射 1hr 後在針尖上的氣體都跑光了所以會慢慢退吸附，也有可能是吸附氣體在上面的擴散造成其他稜線也會亮導致於電流的增加，而 Ar 氣的吸附比起其他氣體還要強 1hr 後增加幅度比起其餘氣體要小。

#### **4-7 Nb tip 不同吸附氣體 F-N plot 比較**

通入越大分子量的惰性氣體時 F-N plot 的斜率會上升，表面功函數上升，而斜率不僅僅只會影響場增益係數，在通入不同氣體吸附時或許要考慮其他的因素。

## 參考文獻

- [1]林砒君,“覆銦、銦於鎢針上產生的皺化行為及其相關研究”,國立台灣師範大學碩士論文 (2005)
- [2]吳俊毅,“單原子尖度金字塔形鎢針的結構與應用之研究”,國立台灣師範大學碩士論文 (2003)
- [3]陳怡如,“覆鈮、銦於鉬針形成金字塔單原子針尖之研究”,國立台灣師範大學碩士論文 (2011)
- [4]陳曉琪,“覆鉑、銦於鉬針形成金字塔單原子針尖之研究”,台灣師範大學碩士論文 (2012)
- [5]黃穎祥,“氧氣誘發銦(210)面皺化現象:金字塔結構銦單原子針的製備條件分析”,國立台灣師範大學碩士論文 (2007)
- [6]戴鵬哲,“氫、氧誘發鎳表面金字塔型單原子針尖”,國立台灣師範大學碩士論文 (2009)
- [7]單原子電子源與離子源之應用科儀新知(第三十一卷第二期 2009.10)
- [8]Chang C-C, Kuo H-S, Tsong T T and Hwang I-S , “A fullycoherent electron beam from a noble-metal covered W(111)single-atom emitter Nanotechnology Nanotechnology”.20 115401.(2009)
- [9]Gadzuk, J. W. “Many-body tunneling-theory approach to field emission of electrons from solidsSurface Science”.15.3 (1969)
- [10]superconductivity
- [11]Uehara, Y., et al. “Single NbO nano-crystal formation on low temperature annealed Nb (001) surface”. Surface science 472.1 (2001)
- [12]Shimizu, Ryota, et al. “Preparation of Superconducting Niobium Tips

- for Atomic-Resolution Scanning Tunneling  
Microscopy/Spectroscopy”.*Japanese Journal of Applied Physics* 49.2R  
(2010)
- [13]Nagaoka, K., et al. “Monochromatic electron emission from the  
macroscopic quantum state of a superconductor. ” *Nature* 396.6711  
(1998)
- [14]Hasselbach, Franz. “Progress in electron-and ion-interferometry.”  
*Reports on Progress in Physics* 73.1 (2010)
- [15]Hans-Werner Fink , “Point source for ions and electrons”,*Phys. Scr.*  
38 260,(1988)
- [16] Hans-Werner Fink, “Mono-atomic tips for scanning tunneling  
microscopy”,*IBM J. Res. Dev.* 30,460 (1986)
- [17][3] T. Y. Fu, L. C. Cheng, C. H. Nien and T. T. Tsong, “Method of  
Creating a Pd-Covered Single Atom Sharp W Pyramidal Tip: Mechanism  
and Energetic of Its Formation”, *Phys. Rev. B* 64 , 113401-04 (2001).
- [18]Hong-Shi Kuo, “Noble Metal/W(111) Single-Atom Tips and Their  
Field Electron and Ion Emission Characteristics ”,*Jpn. J. Appl. Phys.* 45  
8972(2006)
- [19] T.E. Madey, C.-H. Nien, K. Pelhos, J.J. Kolodziej, I.M. Abdelrehim,  
H.-S. Tao, “Coexistence of {011} facets with {112} facets on W(111)  
induced by ultrathin films of Pd”, *Phys. Rev. B* 59,10335 (1999)
- [20] A. P. Janssen and J. P. Jones, “The sharpening of field emitter tips by  
ion sputtering”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 4118,(1971)
- [21]Moh’d Rezeq, Jason Pitter, Robert Wolkow, “Tungsten nanotip  
fabrication byspatially controlled field-assisted reaction with nitrogen”, *J.*  
*Chem. Phys.*124,204716 (2006)
- [22] Binh, V.T. and N. Garcia, “On the Electron and Metallic Ion  
Emission from Nanotips Fabricated by Field-Surface-Melting Technique  
-Experiments on W and Au Tips”. *Ultramicroscopy.* 42(1992)
- [23]S. K. Guharay and J. Orloff, “Ion Beams and Their Applications in  
High-ResolutionProbe Formation”,*IEEE Trans. Plasma Sci.* 33, 1911  
(2005)
- [24]Giannuzzi, L. A.; Drown, J. L.; Brown, S. R.; Irwin, R. B.;  
Stevie,F.Micro. “Applications of the FIB lift-out technique for TEM  
specimen preparation.”*Res. Technol.*,41, 285. (1998)
- [25] P Ted Liang, Alan Stivers, Richard Livengood, Pei-Yang  
Yan,Guojing Zhang, and Fu-Chang Lo, “Progress in extreme ultraviolet  
mask repair using a focused ion beam”,*J. Vac. Sci. Technol. B* 18, 3216

(2000)

[26] L. W. Swanson, G. A. Schwind and A. E. Bell, "Measurement of the energy distribution of a gallium liquid metal ion source", J. Appl. Phys. 51, 3453 (1980)

[27] Kuo H-S, Hwang I-S, Fu T-Y, Hwang Y-S, Lu Y-H, Lin C-Y, Tsong T T and Hou J-L, "A single-atom sharp iridium tip as an emitter of gas field ion sources". Nanotechnology. 20 335701 (2009)

[28] 熱穩定單原子針的製備、特性與應用前景, 物理雙月刊(廿九卷一期) 2007 年二月

[29] Fowler, Ralph Howard, and L. Nordheim. "Electron emission in intense electric fields." Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character (1928)

[30] E. W. Muller, "Work Function of Tungsten Single Crystal Planes Measured by the Field Emission Microscope", Z. Physik, 106, 541

[31] 陳晏清, "鋪覆超薄膜於針狀金屬表面之現象研究", 國立台灣師範大學碩士論文(2011)

[32] E. W. Muller, T. T. Tsong, "Field Ion Microscopy Principles and Applications", American Elsevier Publishing Company (1969)

[33] 林砥君, "覆銦、銱於鎢針上產生的皸化行為及其相關研究", 國立台灣師範大學碩士論文 (2005)

[34] Che, J. G., et al. "Faceting induced by ultrathin metal films: A first principles study." Physical review letters 79.21 (1997)

[35] Szczepkiewicz, Andrzej, et al. "A comparison of adsorbate-induced faceting on flat and curved crystal surfaces." Surface science 599.1 (2005)

[36] Tsong, Tien T. "Atom-Probe Field Ion Microscopy: Field Ion Emission, and Surfaces and Interfaces at Atomic Resolution." Cambridge University Press, (2005)

[37] 真空技術與應用, 行政院國家科學委員會精密儀器發展中心.

(2001)

[38] Nakamura, Shogo. "Field Evaporation of Metals in Field Ion

Microscope.”Journal of Electron Microscopy 15.4(1966)

[39]蘇冠宇,“場離子顯微鏡研究(1)量測覆銦單原子針場發射與場離子  
電流(2)鈦(100)表面觀察.”國立台灣師範大學碩士論文(2011)

[40]李育賢,“以蝕刻吸附法備製覆銦鎢單原子級針尖與場發射電子電  
流量測.”國立台灣師範大學碩士論文(2009)