

國立臺灣師範大學物理研究所碩士論文

指導教授：傅祖怡

鋪覆超薄膜於針狀金屬表面之現象研究

Phenomena of ultrathin film covered metal tip
surfaces

研究生：陳晏清 撰

中華民國一百零二年六月

目錄

摘要

第一章 緒論

- 1-1 研究動機.....1
- 1-2 實驗可行性.....3
- 1-3 奈米針之發展.....5
- 1-4 場離子顯微鏡之優勢.....8

第二章 實驗原理

- 2-1 場離子成像原理.....10
- 2-2 場離子化的機制.....13
- 2-3 場退吸附與場蒸發.....17
- 2-4 場離子影像說明.....19
- 2-5 表面皺化機制.....23

第三章 實驗儀器與步驟

- 3-1 場離子顯微鏡的儀器裝置.....24
- 3-2 實驗步驟.....35

第四章 實驗結果與討論

- 4-1 鈷針狀結構性質之研究.....41
- 4-2 覆鉑於鈷針狀結構之皺化現象.....47

4-3 覆矽於銥針狀結構之研究.....	52
4-4 覆矽於鉑針狀結構之研究.....	64
4-5 矽於針狀金屬之綜合討論.....	65

第五章 結論

5-1 鈷針狀結構性質之研究.....	68
5-2 覆鉑於鈷針狀結構之皺化研究.....	68
5-3 覆矽於銥針狀結構之研究.....	68
5-4 覆矽於鉑針狀結構之研究.....	69
參考文獻	70

致謝

首先感謝兩位口委老師：感謝何慧瑩老師，仔細地為我檢視論文內容，並給予實質的建議；感謝張明哲老師，雖然我們並不熟識，但仍一口答應為我口試，非常感謝兩位老師在期末繁忙的時間，抽空為我口試。

今天能順利的從師大畢業，最感謝的是我的指導教授傅祖怡教授，感謝老師包容我從未做過實驗，所有事情都從頭教起，總是耐心的回答我的問題，並在實驗上關心我的進度、提供協助，此外老師也像媽媽一樣，關心我的生活，總是能替我著想，讓我能協助家裡的事業，也能專心於實驗，順利的從師大畢業，真的非常感謝老師這兩年幫助，很高興能加入 ARML 這個團隊，讓我在碩士生活擁有值得回味的記憶。

在一進入實驗室，總是擔心自己有許多東西都不會，好險有學長姐的幫忙，讓我能順利的熟悉實驗及儀器。感謝筱嵐學姐，讓我了解腔體的維護及儀器、零件的操作；感謝勁龍學長，能在 meeting 時提供我許多建議；感謝藝丰學姐，帶我認識 AFM；感謝宏彰學長，替我加油打氣；感謝榮君學長，總是在我有難時提供我協助，讓我在學長姐畢業後有人可以吸附，且每個禮拜都有一天能放鬆心情天南地北的聊天；感謝曉琪學姐，除了細心教會我實驗外，畢業後依舊會關心我讓我備感溫馨；感謝依函學姐，讓我在碩一生活充滿歡笑；感謝孟宏學長，在碩二生活共同勉勵，一起通過口試考驗；感謝冠宇學長，在我碩一生活娛樂著大家。

感謝明寬，一直都能互相加油打氣、時時關心；感謝昕穎，好險實驗室能有你的陪伴，我才不會感到這麼孤單，能一起討論、玩樂，度過苦悶的日子，很高興能在師大認識妳；感謝欣怡，很難想像能在這裡交到這麼知心的好友，能夠一起談心、討論，擁有共同感受、共同目標，我想順利從這裡畢業將是我們最大心願，祝福你也能非常順利，發揮你無限潛能。感謝你這一路的支持及陪伴，這份友誼我想永遠也不會淡掉☺；感謝孟庭，陪伴著我度過觀看鈷針及讓人沮喪的實驗，謝謝你的幫忙；感謝家盈，總是像小螞蟻一樣，忙東忙西，從碩一幫到碩二，還能陪我聊心事，妳真的是一位很可靠的學妹，祝福你未來一切順遂；感謝耕礎、智強、伯宜，感謝你們一切的幫助，希望你們好好顧好實驗室，讓實驗室依舊熱鬧、充滿活力。

最後感謝我的家人，能包容我的壞心情，不停的替我加油打氣，總是以我的實驗為主，替我分擔掉許多工作，謝謝我的哥哥、姊姊一直以來都是這樣疼我，寧願犧牲自己休息的時間，也要讓我能專心去念書、實驗；謝謝我的爸爸、媽媽，辛辛苦苦的拉拔我們三個，很抱歉還讓你們多勞累這一段時間，沒能讓你們能輕鬆的在家享清福，感謝你們一路的支持，讓我知道我一直有個強大的後盾，我愛你們！

摘要

本實驗藉由場離子顯微鏡，觀察超薄膜鋪覆於針狀金屬表面之現象。其實驗現象可分為兩方向討論，其一為覆鉑於鈷針狀結構，由於切面擴張產生皺化現象。加熱退火至 600K，可發現由於鉑之鋪覆，增加表面能異向性、降低皺化所需之加熱退火溫度，使得表面自由能較低的(0001)、 $(\bar{1}01\bar{3})$ 、 $(\bar{1}01\bar{3})$ 切面擴張，並形成單條稜線，但由於鈷為非耐火性之材料，因此易受加熱退火影響，使得稜線成長不完整，難以觀察到金字塔堆疊。

另一方向為，覆矽於鈹及鉑針狀結構，成長單層皺形之蜂巢結構-Silicene。由於場離子顯微鏡可看到同一樣品之各個切面，因此可觀察矽於各個切面成長之穩定結構：覆矽於鈹(111)切面可發現，同時蒸鍍及加熱退火，可成長較特殊的結構；於鈹(100)切面可觀察到矽原子排列成 (3×2) 之結構；於(311)、(310)及台階邊緣可成長帶狀、六角結構。

覆矽於鉑(111)切面，可觀察切面上可成長六角結構，與現在備受討論的議題-「Silicene」具有相似結構，因此推測鉑也可能成為成長Silicene之基底。

關鍵字：鈷、鉑、鈹、場離子顯微鏡。

Abstract

The study is about the phenomena of ultrathin film covered metal tip surfaces by field ion microscope. It can be divided into two directions. One is for faceting phenomena of platinum covered cobalt tip which will increase the surface energy anisotropy, lower the temperature of faceting let (0001) and {1013} faces expanding resulted in the formation of crest lines at 600K. But due to cobalt is a nonrefractory material the crest lines are not complete.

The other one, silicon covered iridium and platinum tip growth buckled honeycomb structure. With the field ion microscope, we can see the various facets of the same sample, so we can observe the stable structure of each section: at Ir(111) facet we can found more special structures; at Ir(100) facet we can observe the silicon atoms be arranged in (3×2) structure; at (311), (310) and the platform edge, strip and hexagonal structure can be grown.

The facets of silicon covered platinum (111), the surface can develop into hexagonal structures, with the extensive discussed issue of "Silicene" has a similar structure, therefore ,it could infer that platinum may also become a growing substrate of Silicene .

Keywords : cobalt 、 platinum 、 iridium 、 Silicene 、 field ion microscope ◦

第一章緒論

鋪覆超薄膜於針狀金屬表面，有兩種討論方向：其一為將矽覆於針狀金屬，於上排列，產生片狀、皺形之蜂巢結構；另一為藉由鋪覆貴金屬增加表面能異相性，使切面擴張，產生金字塔結構，於頂端堆疊成單原子針尖或奈米針尖。

1-1 研究動機

隨著半導體工業朝著小尺度方向發展，豐富的量子現象及低維度的研究成果，提供了新觀點也突破應用的極限，帶領著科技潮流往更新穎的方向邁進。於 2004 年，Konstantin Novoselov 和 Andre Geim 利用 3M 膠帶從石墨中剝離出二維石墨烯[1]，使得一直被視為供理論模型計算的「純學術性材料」價值大反轉，帶起一股研究熱潮。[2]

近十年來，石墨烯(graphen)的出現提供了基礎研究及創新的應用，其平坦的蜂巢結構，如圖 1-1-1，使得帶電載子(charge carriers)有如無質量的狄拉克費米子(Dirac fermions)[3]，展現相對論性的傳輸行為；而應用上則包含電子設備、能量儲存、透明電極(transparent electrodes) 等[4-6]，擁有極高的應用價值，這也是石墨烯能在短短幾年內獲得豐碩成果的原因。

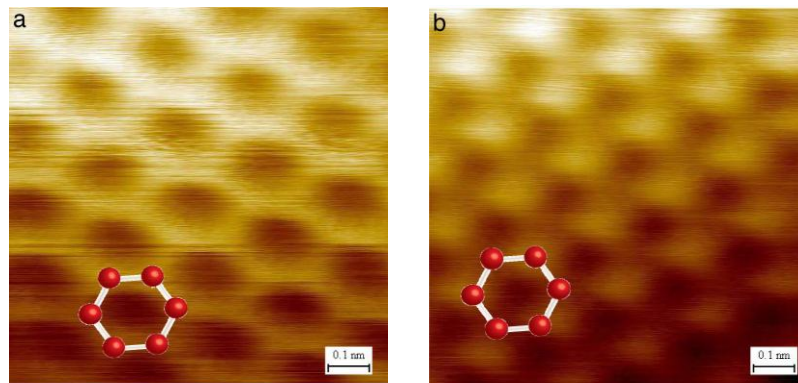


圖 1-1-1 以 STM 觀察(a)單層 (b)多層的石墨烯。[7]

隨著石墨烯研究蓬勃發展，科學家開始對同為 IV 族元素 Si、Ge，(此兩種元素與 C 都擁有四個價電子，即具有相似的特性)產生疑惑：是否能像石墨烯一樣具有穩定的蜂巢結構?而此問題，早在石墨烯被單獨製作出來前已有了伏筆，ab initio 分子模擬系統將總能量降至最低，發現 Si 會以皺形的蜂巢(buckled honeycomb)結構存在。[8-10]

Silicene 在製程上無法像石墨烯一樣，利用剝落的方式，形成二維單層結構，主要原因為碳原子以 sp^2 混成軌域組成，因此其層與層間作用力較弱，而矽原子以 sp^3 混成軌域組成，在實驗上要打斷矽與矽的共價鍵，是很困難的[11]。於 2010 年 Lalmi 等人利用磊晶成長(epitaxial growth)方式並以 STM 影像證實，Si 在 Ag(111)上可形成二維蜂巢結構[12,13]，而其電子特性也與石墨烯極為相似，此外，與石墨烯相比，silicene 有更強的自旋軌道耦合，使得可偵測到量子自旋霍爾效應(quantum spin Hall effect;QSHE)[14]及其他令人注目的特性。更重要的是，silicene 與所有基底為矽的電子元件具有相容性，因此能輕鬆地沿用既有的晶圓製造設備[15]。

1-2 實驗可行性

於 2013 年 Lei Meng 等人，在鈹(111)上成長皺形的 Silicene[11]，由於此種矽單層結構是場離子顯微鏡鮮少觀察過的，因此是本實驗選用此題材的主要原因。而鈹為本實驗團隊使用過的材料，因此能利用先前經驗製針、判斷指數面，實驗進行上將會更順利。此外筆者也嘗試在與鈹相似的材料「鉑」上，觀察矽原子在這些針形金屬上的現象。

本實驗除了在針形金屬上成長片狀結構外，也嘗試在針形金屬上成長奈米針尖、單原子針尖。對於單原子針尖研究已有數十年的經歷，本實驗室也有豐碩的成果，若此奈米針尖具有磁性，其效益將會加大。於 2009 年本實驗團隊將 1~2ML 的鈷鋪覆於鉑針上，加熱退火至 900K 可在(210)與(321)切面形成奈米針尖[16,17]，如圖 1-2-1、1-2-2。

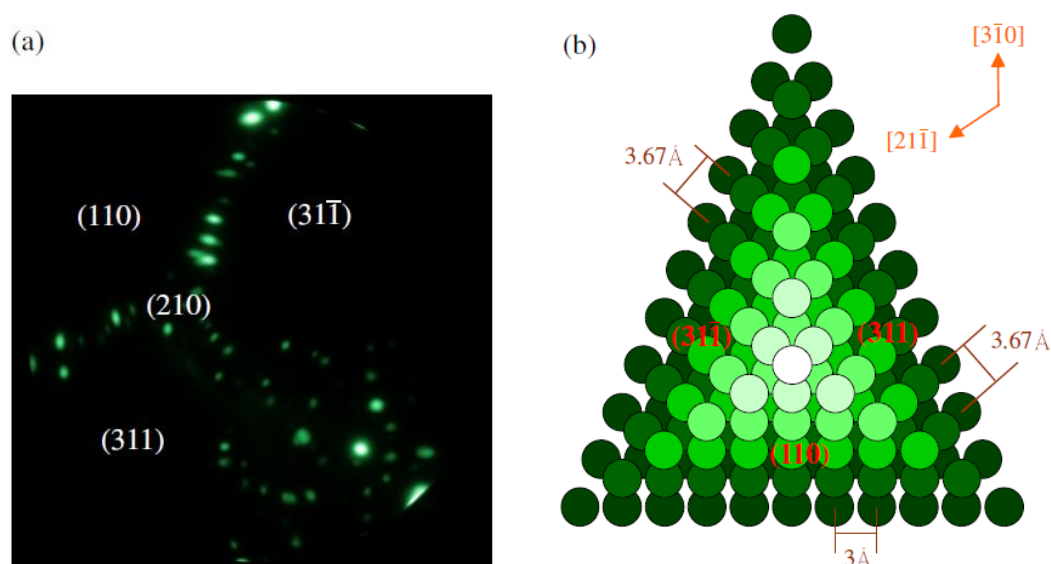


圖 1-2-1(a)鈷鉑合金在(210)切面形成奈米針尖的場離子影像。
(b)(210)切面堆疊之金字塔俯視圖。[16]

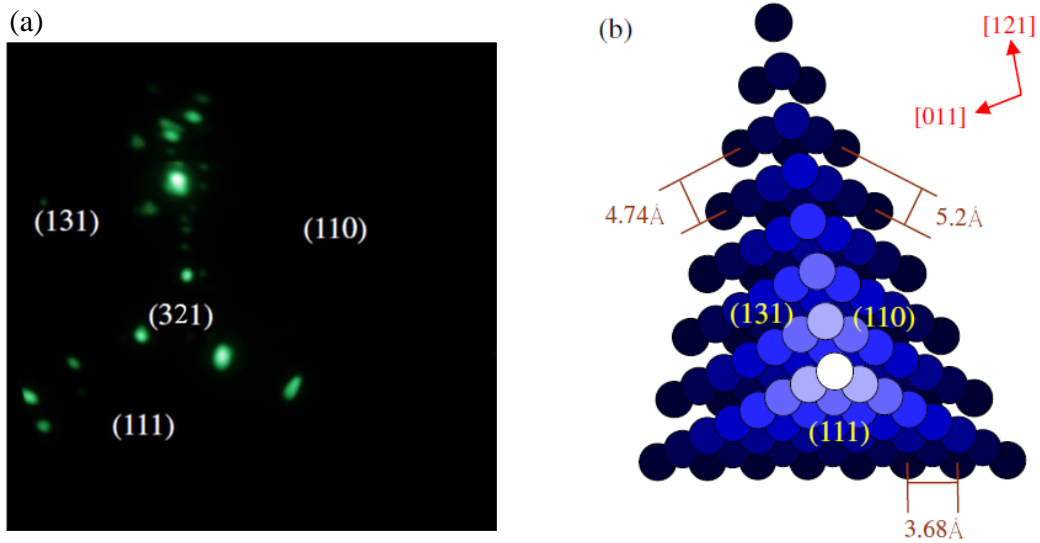


圖 1-2-2 (a)鈷鈷合金在(321)切面形成奈米針尖的場離子影像。

(b)(321)切面堆疊之金字塔俯視圖。[16]

文獻指出當溫度高於 400K，鈷鈷會互熔為合金[18,19]，而鈷為磁性物質，若以鈷做為基底則此奈米針尖必定具有磁性，更令人期待的是，鈷的結構為六角最密堆積(hcp)，是場離子顯微鏡較少觀察過的，因此其指數面、鈷原子之性質都是本實驗感興趣的。

1-3 奈米針之發展

成長奈米針尖、單原子針尖，為本實驗室純熟之技術，而奈米針的優勢為，使顯微技術之影像解析度及成像品質大幅提升。且奈米針可為一良好的點電子源及點離子源，利用其奈米大小的凸起，產生局部場增益效應，電子及離子僅從尖端射出，因此其半張角極小，如圖 1-3-1(b)，與圖 1-3-1 (a)相比可明顯看出兩者的差異，藉此也提高了其亮度、穩定性及耐久度。[20,21]

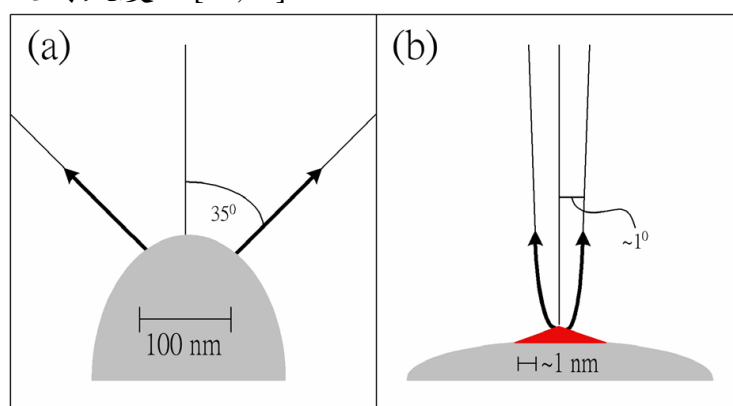


圖 1-3-1(a)一般場發射針形及張角
(b)奈米級針形及張角[20]

若針尖具有磁性，則其應用就更為廣泛，如磁力顯微鏡(magnetic force microscopy, MFM)、磁共振力顯微鏡(magnetic resonance force microscopy, MRFM)等。

成長奈米針尖已有長久之歷史，1986年，H. W. Fink 提出利用加熱退火方式，使 W(211)切面擴張取代 W(111)切面，皸化形成金字塔結構，再利用場蒸發技術，使 W(111)切面上僅剩三顆原子，如圖 1-3-2，再蒸鍍上一顆 W 原子，就形成了世上第一根單原子針。[22,23]

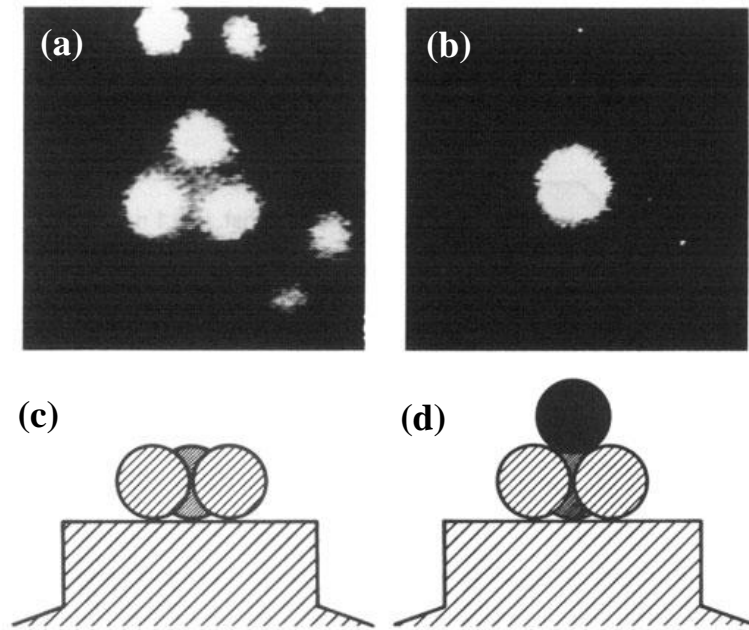


圖 1-3-2 場離子影像(a)場蒸發使 W(111)切面剩三顆原子(b)蒸鍍一顆鎢於三顆原子上方 W(111)平台剖面示意圖(c)場蒸發後僅留三顆原子(d)蒸鍍一顆鎢原子[22,23]

但由於場蒸發使 W(111)切面上僅剩三顆原子的技術困難，以及蒸鍍出來的原子數量及位置難以控制，因此其後也嘗試利用離子轟擊[24]及場效蝕刻鎢針[25]的方法，雖然皆有機會長成單原子針，但只要一經汙染或損壞就無法重覆生長，在實驗上帶來諸多不便。

於 1990 年起 T.E.Madey 與其團隊利用掃描穿隧顯微鏡及低能量電子繞射儀發現，在 W(111)塊材表面鋪覆少量的貴金屬鈀、鉑、銻、銱或氣體氧、氮，並對其加熱退火，可看到塊材表面有皺化現象並堆疊成金字塔的結構，如圖 1-3-3。[26-29]

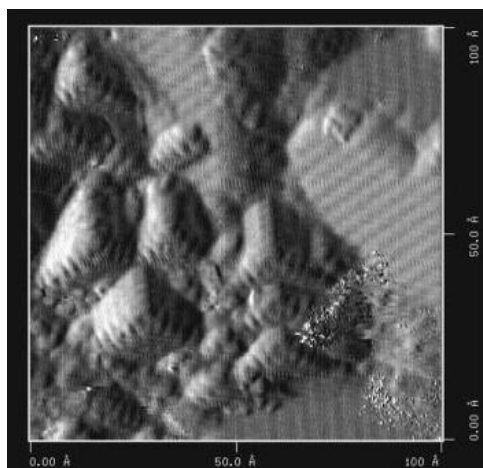


圖 1-3-3 利用 STM 掃出 W(111)塊材上鋪覆 1ML 的鈱所形成之皺化結構[26]

於 2001 年鄭天佐院士及傅祖怡博士，將鎢鋪覆一物理單層的鈱，並加熱退火至 1000K，可由場離子顯微鏡觀察到，三個(211)切面擠壓中間的(111)切面形成金字塔結構，並在金字塔前端形成單原子針尖，以相同條件進行加熱退火實驗，發現此單原子針尖可以重覆生長，並處於熱穩定狀態，操作上步驟簡易使實用價值提升 [30]。

其後，2004 年郭鴻曦博士利用水溶液電鍍，使在真空外即可完成金屬鋪覆，放入真空腔體加熱退火後依舊可長成單原子針，減去繁雜步驟及不定因素 [31]。本實驗室除了成功的利用熱力學穩定的方式，製成鋪覆鉑、銻、銱的單原子鎢針[32,33]，也將貴金屬鋪覆於同為體心立方結構的鈾針，於 2011、2012 成功長成單原子鈾針。[34,35]除了將金屬鋪覆在針尖長成單原子針外，於 2007 年黃穎祥等人利用曝氧誘發銱針形成單原子針，只需加熱退火及通入氧氣誘發即可長出單原子針[36]；同樣於 2009 年戴鵬哲碩士也藉由曝氫、氧，成功的誘發鎳長成單原子針 [37]。

1-4 場離子顯微鏡之優勢

顯微技術越漸成熟，各項研究儀器也更加完整並凸顯其優勢，如低能量電子繞射儀(LEED)可由其倒晶格繞射亮點，了解晶體表面週期性結構；掃描穿隧電子顯微鏡(STM)，了解塊材表面形貌及電子態；而場離子顯微鏡能與其他儀器相異並具有獨特性，主要在於可直接利用成像氣體，觀察表面、內部結構，甚至於單顆原子之針尖，此外也可觀察原子與原子交互作用，進而計算擴散活化能。

「場蒸發」為場離子顯微鏡特有技術，此技術能將原子一層一層拔除，如圖 1-4-1，有助於觀察及分析內部結構，而不同種類的原子，其原子束縛能不同而有不同場蒸發值，因此可利用場蒸發值判斷原子種類。

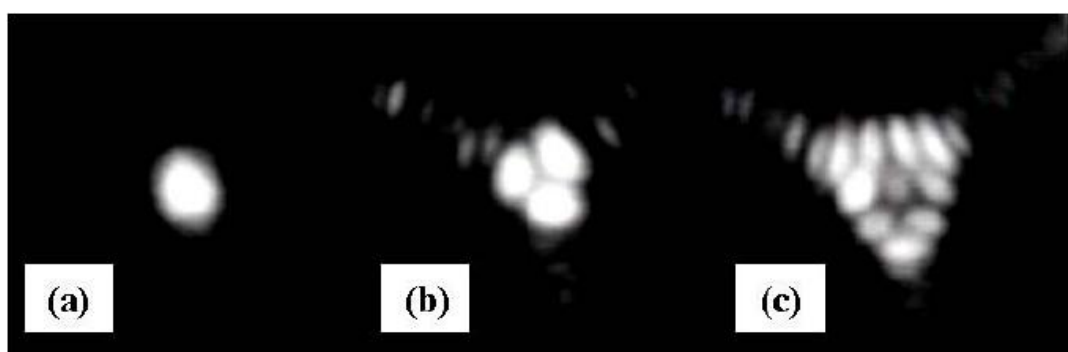


圖 1-4-1(a)(b)(c)覆銦鎢針場逐層場蒸發觀察到 1、3、10 的金字塔結構。[32]

此外，使用場離子顯微鏡能在同一樣品上，看到較多切面，除了塊材較易製備、較大切面： (100) 、 (111) 、 (110) 切面外，一些較小、台階邊緣的切面： (311) 、 (331) 、 (310) ……等切面，如圖 1-4-2，

也能在使用場離子顯微鏡時一併觀察到，並嘗試在這些指數較小的切面上成長穩定之結構。

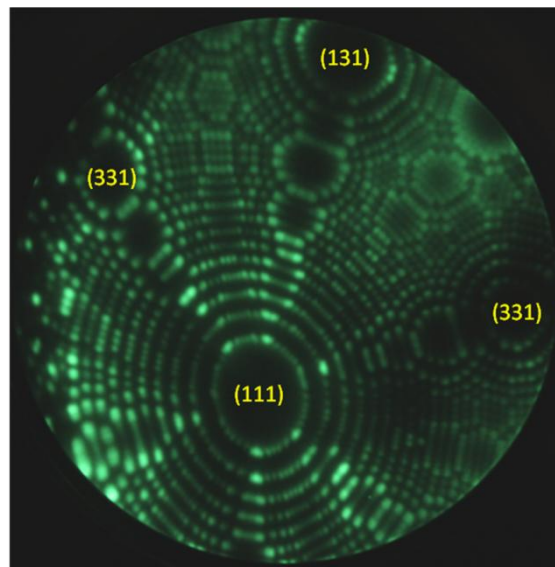


圖 1-4-2 各指數切面於鉑針尖表面。

第二章 實驗原理

2-1 場離子成像原理

公元前五世紀希臘哲學家留基伯(Leucippus)、德謨克力特(Demokritos)提出了原子論，引領著後人用更細微的角度觀察這個世界。1936年 E. W. Müller 將一根尖端極細的金屬針，放入超高真空腔體，並在針尖加以負高壓，使得針尖電子穿透表面位障沿著場線飛出，打至前端的螢光屏而成像，如圖 2-1-1 中的影像，此即為場發射顯微鏡(FEM)[38]，由影像可看出，FEM 並未達到原子解析，這是由於電子質量小，使得電子在場線的切線方向上有一速度分量，導致亮點變寬，因此 E. W. Müller 將 FEM 做了改良，將針尖原本施加的負高壓改為正高壓，並降低樣品溫度及通入氫氣做為成像氣體，成像氣體離子化打至螢光屏，此即為場離子顯微鏡(FIM)。

FIM 利用降低樣品溫度，減少熱擾動的影響以及針尖施加的正高壓，使得氣體分子易損失電子而被游離，並沿著場線加速撞至螢光屏幕，由於離子質量比電子質量大上許多，因此其側向速度降低，使得我們能在屏幕上觀察到具有原子解析的影像，這也是場離子顯微鏡在表面物理研究中很大的優勢。

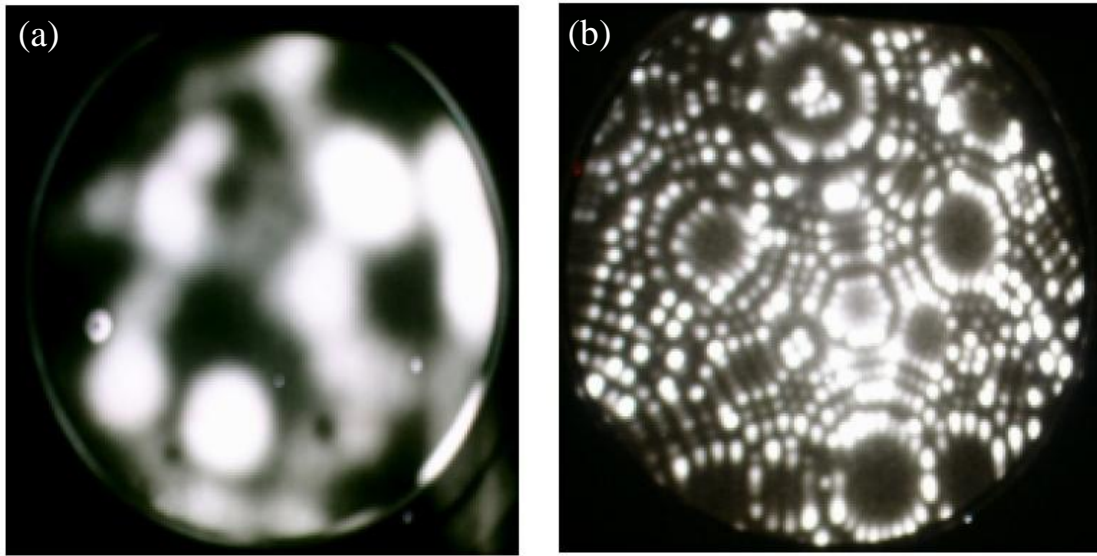


圖 2-1-1 相同針尖的(a)場發射影像 (b)場離子影像[37]

場離子顯微鏡的工作環境為超高真空(約 10^{-8}Pa)，工作時會利用冷凍機使樣品溫度降至約 20K ，並在針尖加入正高壓及通入約 10^{-3}Pa 的惰性氣體(例如：氦氣)，此時成像氣體會吸附在針尖表面，並具有平均動能為：

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

- α 為成像氣體的極化率
- F 為外加電場強度
- k 為波茲曼常數
- T 為成像氣體的溫度

在針尖表面的成像氣體會不斷地進行彈性碰撞，並藉由一次又一次的碰撞，使得氣體動能被表面吸收，用以調節成像氣體溫度，達到降低側向速度、提高影像解析度，此時成像氣體溫度可表示為：

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

T_n 為碰撞 n 次後成像氣體的溫度

T_0 為成像氣體初始的溫度

T_s 為針尖溫度

a 為調節因子 $a = \lim_{i \rightarrow \infty} \frac{T_i - T_r}{T_i - T_s}$

$\left\{ \begin{array}{l} T_i \text{ 為成像氣體的 } i \text{ 次入射的溫度} \\ T_r \text{ 為成像氣體的 } i \text{ 次反射的溫度} \end{array} \right.$

經過上述過程，針尖表面會吸附單層的成像氣體，形成圓盤狀，此圓盤稱為「離子化圓盤」，顧名思義此圓盤之用途為，當有額外的成像氣體碰撞至此，成像氣體才有可能被離子化為正離子，沿場線飛至螢光屏而成像。

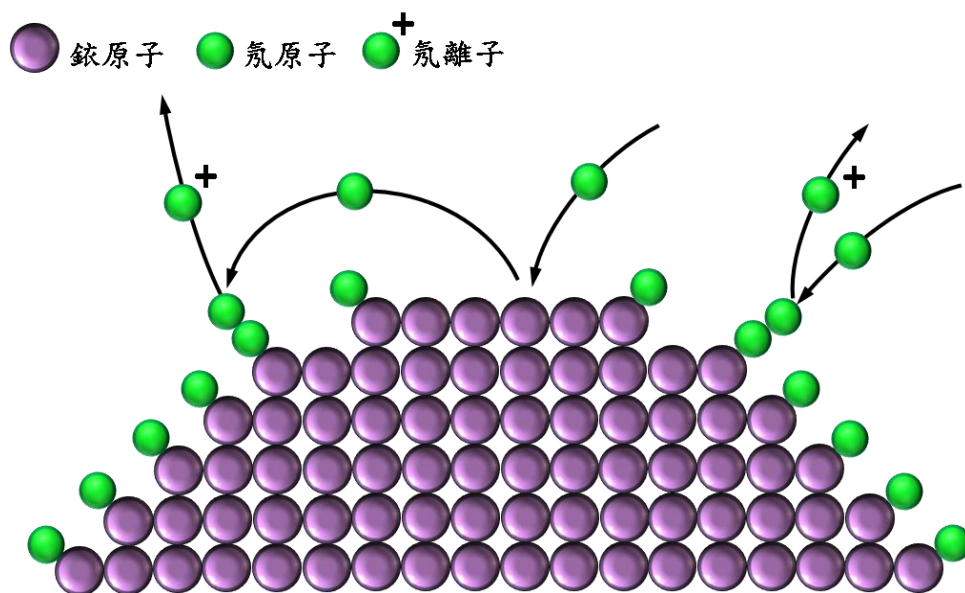


圖 2-1-2 在針尖加入正高壓，表面較凸起部分會吸附一層成像氣體，此為離子化圓盤。

2-2 場離子化的機制

氣體分子中的電子透過量子穿隧效應而游離，此即為「場離子化」，最早在 1928 年為 Oppenheimer 所探討，他應用量子穿隧效應的概念計算出，在外加電場的影響下，氫氣中的電子可以穿透位障，使得氫原子失去電子形成正離子，而後 Müller 更將此現象應用於 FIM，並實驗驗證。

氣體原子在未受到外加電場影響前為自由原子，自由原子之電子受原子核束縛，被侷限在位能井中，如圖 2-2-1，若要使自由原子轉為陽離子，則需提供大於 I 之游離能，才能使電子從位能井中激發出來。

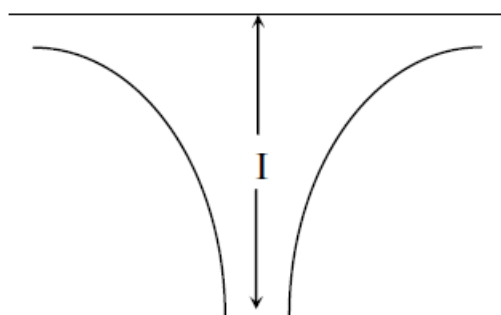


圖 2-2-1 電子受原子核束縛於位能井中。[40]

若將此自由原子放於電場中，電子受到電場作用，位能井會縮減、彎曲，如圖 2-2-2(a)，直到電場大到使縮減後的位能井寬度與電子的德布羅伊波長相近時，電子才有機會穿隧出位能井，利用 Wentzel-Kramer-Brillouin(WKB)可計算出穿隧機率為：

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

- E 為電子動能
- V(x) 為電子位能
- m 為電子質量
- \hbar 為普朗克常數除以 2π
- x_1 、 x_2 為電子穿隧此位障之初、末位置

當氣體原子在金屬表面時，上述之電子位能可近似為：

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

F 為電場強度

x 為電子到金屬間的距離

x_i 為離子到金屬間的距離

上式中的第一項為電子與離子間的庫倫位能，第二項為電子與金屬距離 x 處所獲得的能量，而第三、四項為考慮與影像電荷間的庫倫靜電位。當氣體原子吸附在針尖上，外加電場會抬升電子位能，隨著氣體原子與金屬原子的距離越遠，電子位能則逐漸增大，當距離恰等於臨界距離 X_C ，原子能階與金屬費米能階相同，如圖 2-2-2(b)，但由於費米能階之下，能階軌域皆為填滿的狀況，因此沒有空軌域提供電

子產生穿隧效應，所以要使穿隧效應發生，就必須讓電子能階高於費米能階，考慮相關條件後，可以得到電子位能在臨界位置上之式子：

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

- F 為外加電場強度
- I 為原子游離能
- ϕ 為金屬功函數
- α_a 為原子極化率
- α_i 為離子極化率

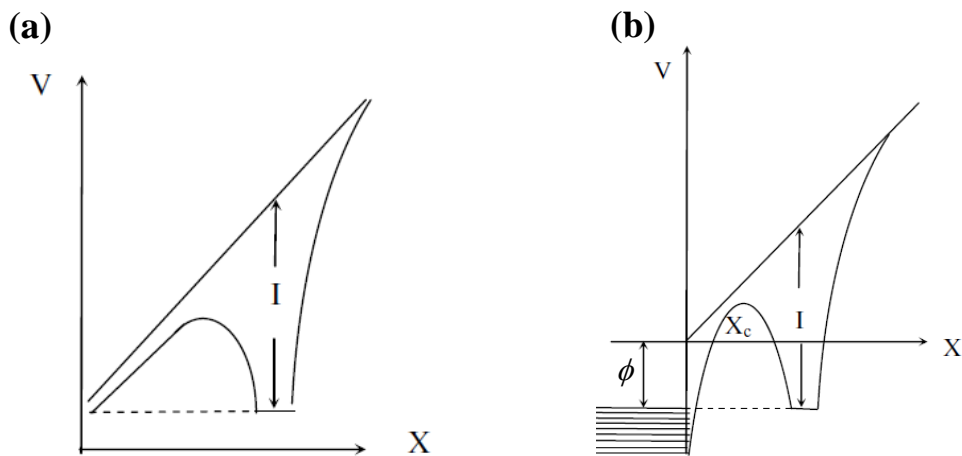


圖 2-2-2(a)外加電場使束縛未能扭曲(b)氣體吸附於針尖位能圖[40]

綜合上述討論，可用圖 2-2-3 闡述場離子化過程：在外加電場影響下，位能井受到壓縮扭曲，當吸附一顆氣體原子，由於電子能階低於費米能階，其原子未能離子化，只會形成上一節所提之離子化圓盤，當有第二層氣體原子吸附，其與金屬的距離加大，達臨界距離 X_c 時，電子能階大於費米能階，則電子即可發生穿隧效應，使氣體

原子離子化。

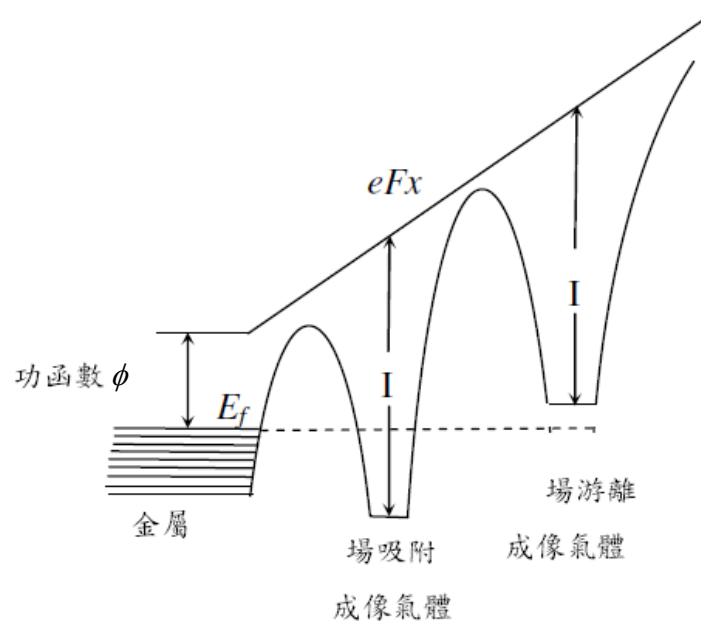


圖 2-2-3 場離子化過程[40]

2-3 場退吸附與場蒸發

依前節所述，外加電場會提升電子位能，使氣體原子失去電子而被游離，當外加電壓持續升高時，電子位能被抬升高於費米能階，此時吸附在針尖表面的氣體原子，便會被離子化。如圖 2-3-1(a)為吸附一顆氣體原子時，其電子位能受外加電場影響抬升，但是尚未高於費米能階，圖 2-3-1(b)為將針尖電壓加至更高，電子位能被抬升高於費米能階，使吸附氣體游離，此即稱為「場退吸附」。

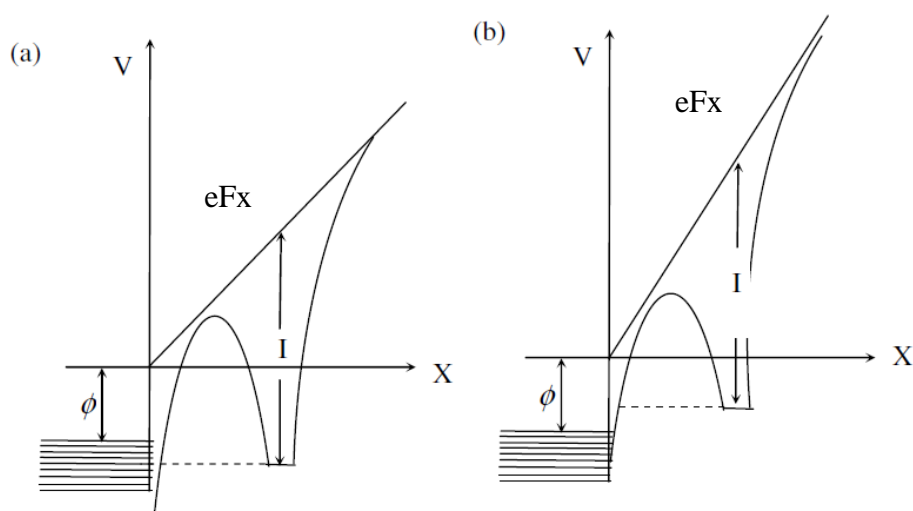


圖 2-3-1(a) 吸附氣體的電子位能，小於基底原子之費米能階。

(b) 吸附氣體的電子位能，大於基底原子之費米能階。[40]

場蒸發與場退吸附最大的差別，在於游離的對象不同，前者游離基底原子，後者則是游離吸附氣體。場蒸發能逐層拔除基底原子，使內部基底結構能顯露而被探究，這也是場離子顯微鏡最具特色研究方法，但在拔除基底原子的同時，可能也會使得針尖變鈍、破壞原有結構；而使用場退吸附，則是清除針尖表面的雜質，使得影像更為

清晰，不被雜質混淆指數面的判斷。

E. W. Müller 提出場蒸發的機制可視為，金屬原子克服位障形成金屬離子的活化過程。若考慮無外加電場的情況，金屬原子脫離束縛形成 n^+ 的離子，所需要的能量為：

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

Λ 為原子脫離晶格束縛的脫離能

I_i 為第 i 個電子所需的游離能

$n\phi_{em}$ 為游離 n 個電子進入金屬表面所獲得的能量

當有外加電場時，所需的能量則為：

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

$(ne)^{\frac{3}{2}} F^{\frac{1}{2}}$ 為考慮映像電荷之電位能疊加於鞍點處的縮減值，由上式可知，當外加電場越強時，基底的金屬原子越容易離子化，而 Q_0 則會隨著基底原子改變，有不同的數值，因此不同金屬的場蒸發電壓會有所差異。

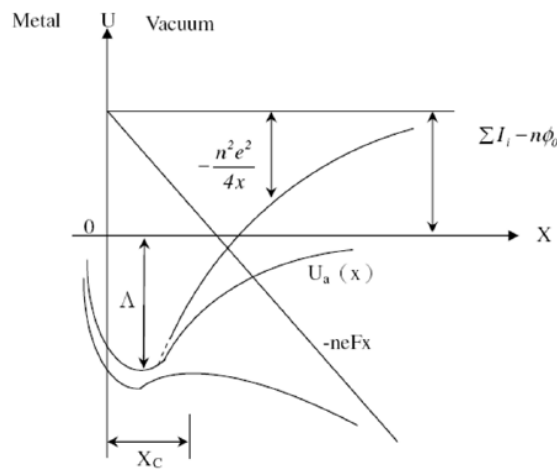


圖 2-3-2 將場蒸發視為電子熱活化之過程[40]

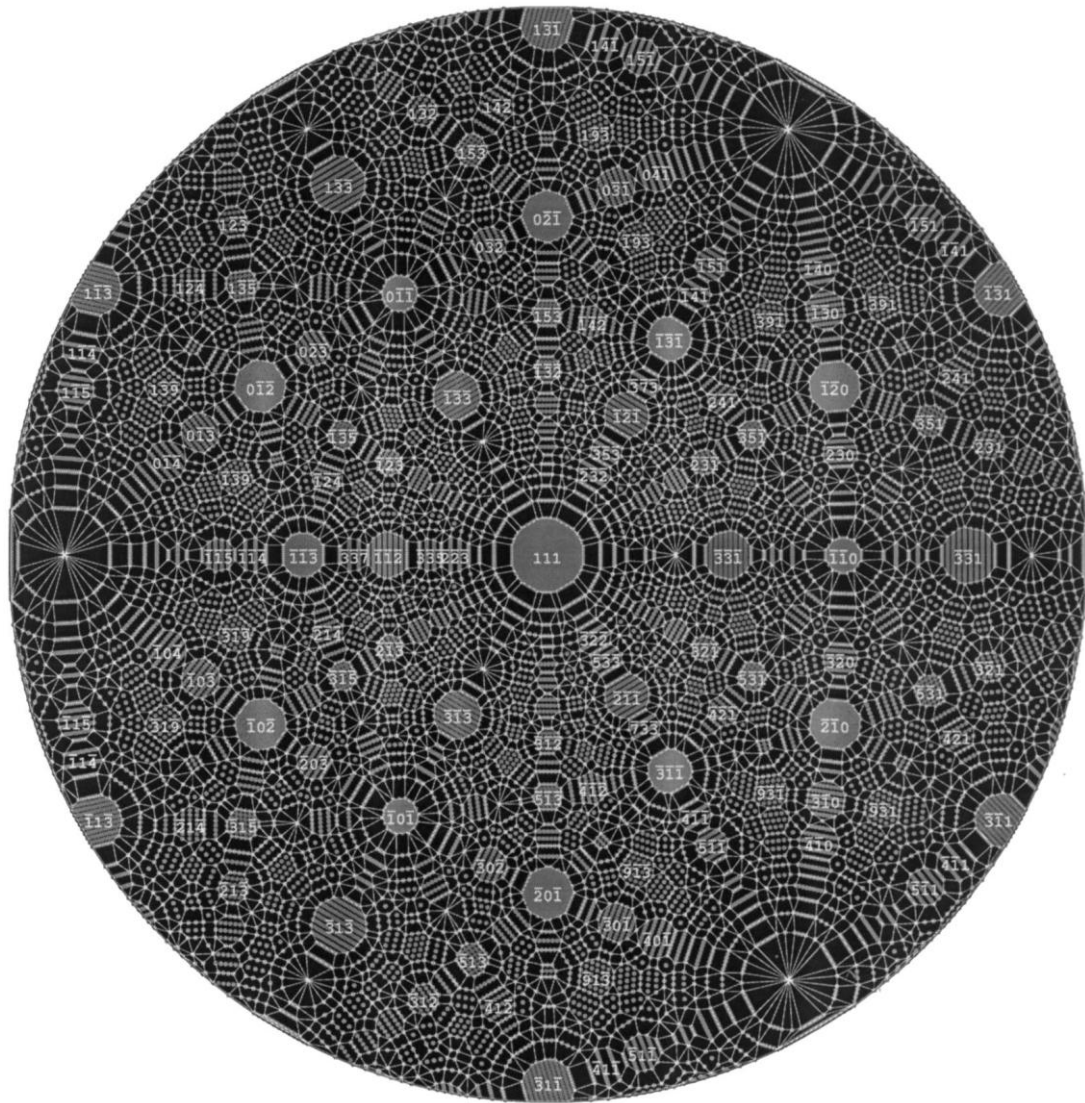


圖 2-4-2 面心立方結構的電腦模擬圖[41]

本實驗所使用的針尖材料為銱(Iridium)與鉑(Platinum)，其晶體結構為面心立方結構(fcc)，可由切面之相對位置、大小、特性、對稱性，與立體投影圖相互對照找出切面：

1. 銱(100)切面：此切面為面心立方結構之第二大切面，為四對稱結構，通常與兩個(311)切面夾 90 度角，且於較小的成像電壓，可在其面中央看到四顆指向(311)原子，呈十字形，如圖 2-4-3，可

沿此通道面找到(111)切面。

2. 鉍(111)切面：此切面為三對稱結構其平衡晶形為正六角形，是面心立方結構排列最緊密之切面。
3. 鉍(n11)切面： $n=0、2、3、4、\dots$ 等，此為一排排的通道面，其一排排原子間距相等且排列緊密，宛如通道。

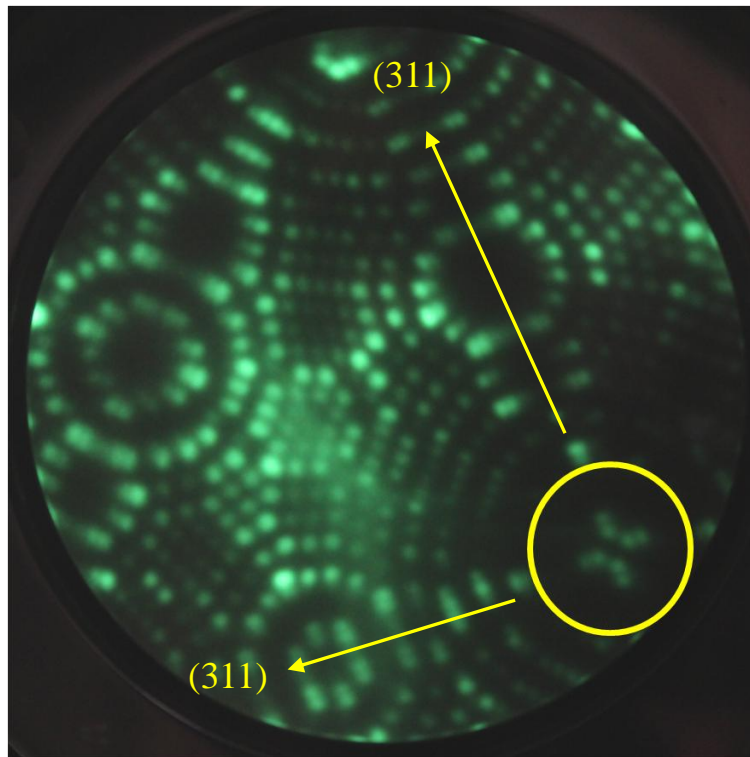


圖 2-4-3 鉍(100)切面上指向(311)切面成十字排列原子。

本實驗所使用的另一材料為鈷，其晶體結構為六角最密堆積(hcp)，其判斷方式與鉍、鉑類似，利用電腦模擬圖相互對照，找出切面，但鈷針錯面較為嚴重，因此先找最大的(0001)切面，再去比對其他切面，如圖 2-4-5。此外，鈷針與鉍、鉑兩種材料最大差異為，

此密勒指數為四碼(hkil)，比三碼(hkl)多一 i 項，此轉換為 $i = -(h+k)$ ，

因此若將四碼與三碼相互對照，以下表表示：

(hkil)	(0001)	($\bar{1}10\bar{3}$)	($\bar{2}11\bar{4}$)
(hkl)	(001)	($\bar{1}1\bar{3}$)	($\bar{2}1\bar{4}$)

表 2-4-1 四碼指數面與三碼指數面對照表。

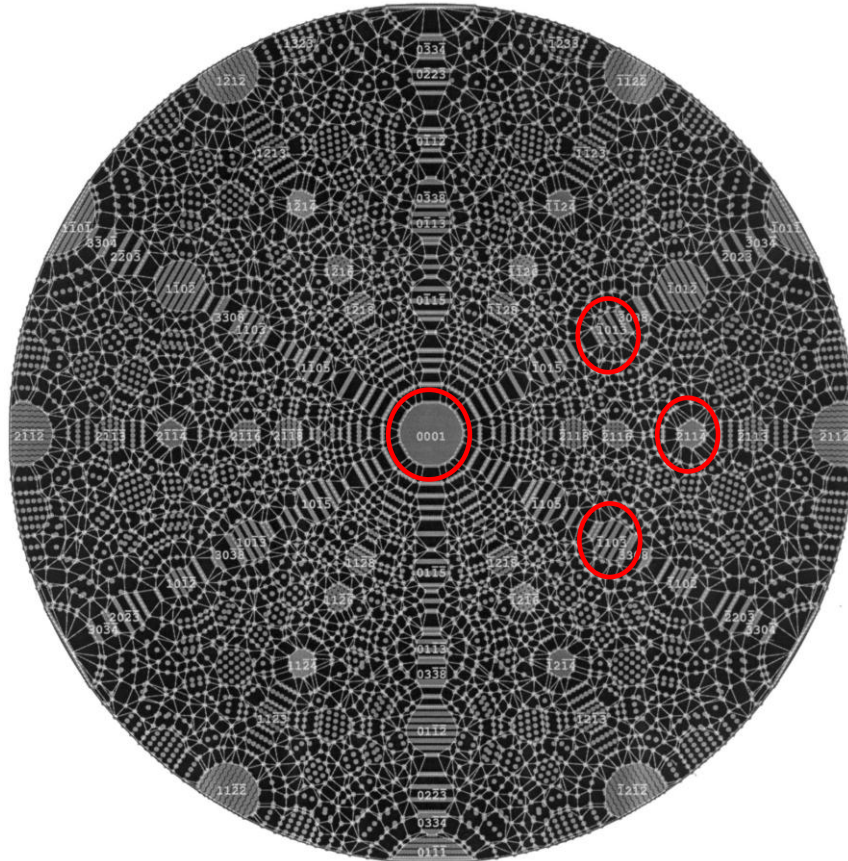


圖 2-4-4 六角最密堆積結構的電腦模擬圖[41]，紅框可與圖 2-4-5 相對照。

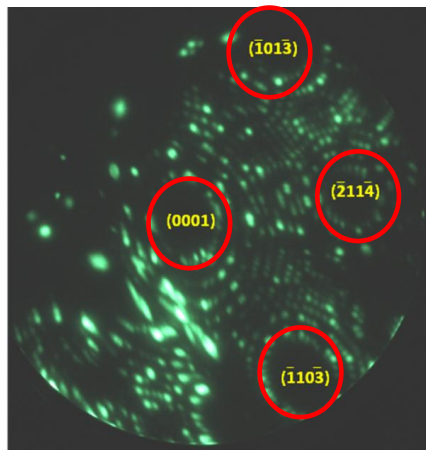


圖 2-4-5 先找到鈷針最大的(0001)切面，再與電腦模擬圖對照找其他切面。

2-5 表面皺化機制

晶體表面存有各種切面，切面上的原子排列方式不同，因此其表面自由能也不同，對樣品進行加熱，提供表面原子移動所需的能量，使原子重新排列成總表面自由能最低的型態，遵循下列關係式：

$$E_{tot} = \sum S_{hkl} \cdot \gamma_{hkl} = \text{minimum}$$

其中， E_{tot} ：總表面自由能

S_{hkl} ：(hkl)切面的面積

γ_{hkl} ：(hkl)切面的單位面積的表面自由能

因此，為使總表面自由能達到最低，表面自由能較低的切面會擴大面積，擠壓著表面自由能較高的切面，此過程造成晶體表面產生皺化(faceting)的行為[42]。而金屬塊材表面若鋪覆特定金屬薄膜或氣體，將會增大其表面能異向性，使皺化更加劇烈並降低皺化所需的溫度[30]。

第三章 實驗儀器與步驟

3-1 場離子顯微鏡的儀器裝置

利用場離子顯微鏡觀察表面原子結構、動態，在表面科學中是無可取代的，而場離子顯微鏡由多個系統建構而成，可分為下述：

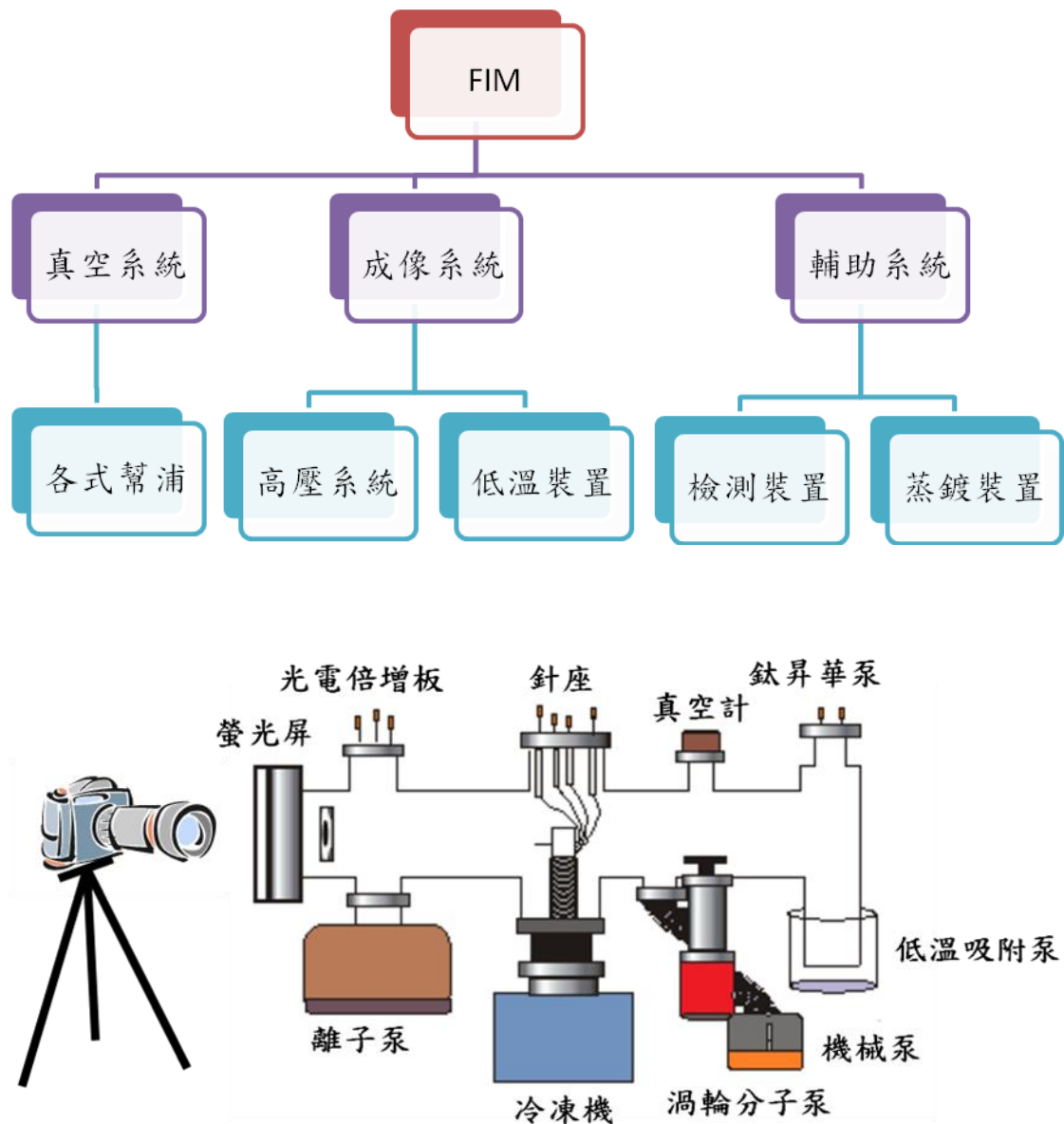


圖 3-1-1 場離子顯微鏡裝置圖

A. 真空系統

場離子顯微鏡的工作環境是在超高真空下，即壓力約為 10^{-8} Pa，因此腔體內部的雜質大幅降低、通入成像氣體時，氣體的純度也隨之提高，使得影像達到原子解析。

欲達到超高真空的環境，必須搭配多種不同類型的泵，依照泵的抽氣範圍，有其開啟之順序，可分為：

(a) 油封式機械泵(Oil Sealed Mechanical Pump)：

抽氣範圍為 $10^5 \sim 10^{-1}$ Pa，可在大氣下啟動，為前級泵，主要藉由轉子(rotor)與靜子(stator)連續接觸而進行進氣、壓縮及排氣，由於轉子及靜子為連續接觸，因此腔室中的泵油可以達到潤滑、排熱，更甚至於在運轉過程中達到密封的效果。

(b) 渦輪分子泵(Turbo Molecular Pump)：

渦輪分子幫浦之抽氣機制主要為，上游的氣體分子與高速移動的固體邊界碰撞，獲得高速而改變方向移動至下游而被排出。啟動渦輪分子泵前，會先搭配前述之機械泵，使腔體內部壓力約為 10^{-1} Pa，氣流型態為分子流，氣體密度低，分子間平均自由徑遠大於泵的特徵長度，此時渦輪分子泵的抽氣效能最佳。所謂分子間平均自由徑，即

為分子與額外分子碰撞的距離，因此當其遠大於泵的特徵長度時，分子與渦輪葉片碰撞機率遠大於分子間的碰撞，因此分子易獲得向外排出動量，渦輪分子泵的抽氣效能因而提高。

(c) 離子泵(Ion Pump)：

與上述兩種泵最大之差異在於，離子泵是儲氣式幫浦，主要為利用電場作用把被離子化的氣體，運用結托(getter)材料與氣體化合，而儲存起來，通常在 10^{-6} Pa 以下才使用。

離子泵操作原理為，利用電源提供在陰極、陽極高電位差，使得自由電子受陽極吸引而飛往陽極，過程中與氣體原子或分子碰撞，造成氣體原子或分子離子化，撞擊同時也會撞出自由電子，再利用外加磁場使得自由電子再碰撞前，路徑加長為空間螺線，增加碰撞機率。

當氣體分子離子化為陽離子，會加速往陰極碰撞，陰極板為良好的結托材料(如：鈦、鋯等金屬)，易與氣體化合成低蒸氣壓的固體而被儲存在真空系統。若離子的能量夠大時，則會發生掩埋作用，即離子被植入陰極內。不論是化學結托或離子掩埋，都能使氣體分子減少，達更好之真空度，但質量較小的氣體(如：氫氣、氦氣)，因撞濺作用較小，只能靠掩埋或吸附在鈦板表面，再擴散進鈦板內達抽氣效果。

(d) 鈦昇華泵(Titanium Sublimate Pump ; TSP) :

鈦昇華泵是利用鈦燈絲加熱昇華後與氣體化合，其所形成的物質更容易被渦輪分子泵排出，使得抽氣效果更具彰顯，特別是針對活性大的氣體。若在離子泵啟用時，同時也開啟鈦昇華泵，此時鈦昇華泵的鈦離子能補充離子泵的鈦板，延長離子泵的壽命，通常多在 10^{-5} Pa 下啟用。

綜合上述泵的使用，為使腔體達到超高真空，會先啟用機械泵從大氣壓力抽至 10^{-1} Pa，再開啟渦輪分子泵，抽至 10^{-5} Pa 開啟每四小時作用一次的鈦昇華泵，其間再搭配烘烤(bake)腔體，也就是將加熱帶纏繞在腔體，再用鋁箔紙包覆，使其均勻受熱，如圖 3-1-2，讓物理吸附在腔體的雜質、氣體，受熱退吸附而排出，讓真空度達 10^{-8} Pa，最後再佐以離子泵讓真空度更佳。



圖 3-1-2 烘烤腔體，使真空度更佳。

此外，欲判讀腔體內部壓力之大小，則需要裝設真空計，實驗室

所裝之真空計為離子真空計，此為一間接量測的真空計，主要利用量測真空系統所剩餘的氣體分子之數量，推導真空內部壓力值。由於真空系統進入到高真空的範圍，氣體分子的平均自由徑會變大許多，因此設法將氣體分子離子化，再量測此離子電流，可由離子化的比率估算出氣體分子數量，進而推出真空壓力之大小。

B. 成像系統

當真空環境達到良好的清潔度時，還需搭配其他設置，使影像解析度達到更佳，不被其它因素干擾，以下分別介紹各項裝置之用途。

(a) 低溫裝置

為了降低熱擾動影響原子解析度，我們使用循環式氦氣冷凍機與藍寶石(sapphire)緊緊接觸，使溫度降至約 22K。藍寶石是導熱性絕佳的絕緣體，所以不僅能使溫度降至低溫，也可避免在其上加高電壓時，有所影響。

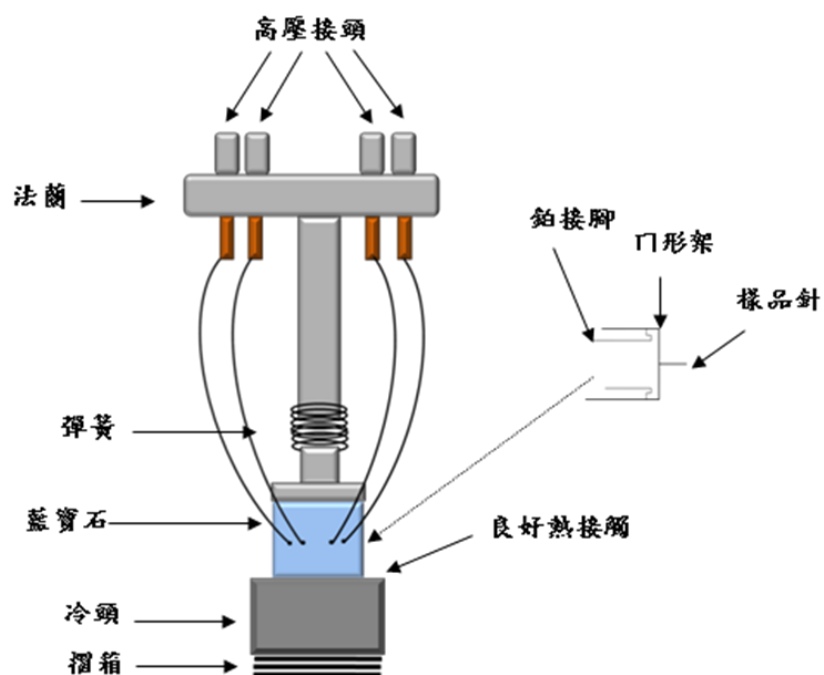


圖 3-1-3 針座與冷頭接觸示意圖

(b) 成像氣體

成像氣體的選擇，首要條件必須讓氣體的最佳成像電場小於樣品的成像電壓，否則看清楚像之前，針尖表面就已經場蒸發了，以下列出各種氣體的最佳成像電壓，以及金屬之成像電壓，其中成像氣體中常選擇氦氣做為成像氣體，因為氦氣原子半徑小、游離能大、調節溫度快等優點，使得氦氣之成像解析度最佳。

氣體	游離能 (eV)	有效直徑 (Å)	最佳成像電場 (MV/cm)
He	24.6	1.9	440
Ne	21.6	2.3	350
Ar	15.8	2.8	220
Kr	14.0	3.2	150
Xe	12.6	3.8	120
H ₂	15.6	2.2	220
N ₂	14.5	3.2	170
O ₂	13.6	3.0	150

金屬	場蒸發值 (MV/cm)
Pt	480
Co	360
Ir	605
Si	443

表 3-1-1 各氣體之最佳成像電場及金屬場蒸發值[40]

在本實驗中，由於氬氣與矽之成像電壓相近，使得場離子影像中矽原子較暗、不易觀察，因此我們除了通入氬氣外，也會通入氬氣增加矽影像之亮度、清晰度，其氣體比例為一比一。

此外為使氣體純度能夠提升，我們加裝了氣體擴散器，將氣體通入石英玻璃(Vycor)，對大部分氣體而言是無法通過球管，但只要將玻璃球管加熱，其孔隙就會變大，因此分子較小的氣體(如：氬、氬等氣體)就能通過，藉此得到純度較高的成像氣體。

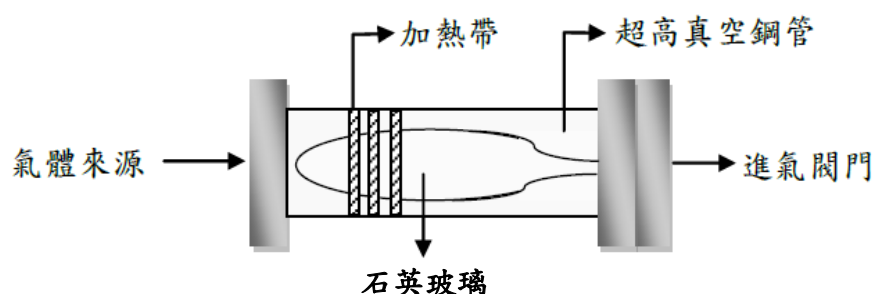


圖 3-1-4 成像氣體擴散器示意圖[34]

(c) 光電倍增板(microchannel plate ; MCP)

當針尖加高電壓時，氣體分子離子化，打至螢光屏，但這些被離子化的氣體數量太少，撞擊到螢光屏的亮點是肉眼無法分辨的，因此需要加裝光電倍增板，將訊號放大。此裝置外表為平板狀，內部嵌有許多圓形通道，直徑約為 10~100 μm 如圖 3-1-5(a)，當離子進入通道後，便會在通道不斷進行碰撞，撞擊出電子，此電子在通道中再次碰撞，撞擊出二次電子，如此不斷進行就會撞擊出大量電子，如圖

3-1-5(b)，藉由此裝置約可將訊號放大一萬倍，如此就能在螢光屏上看到清晰的成像。

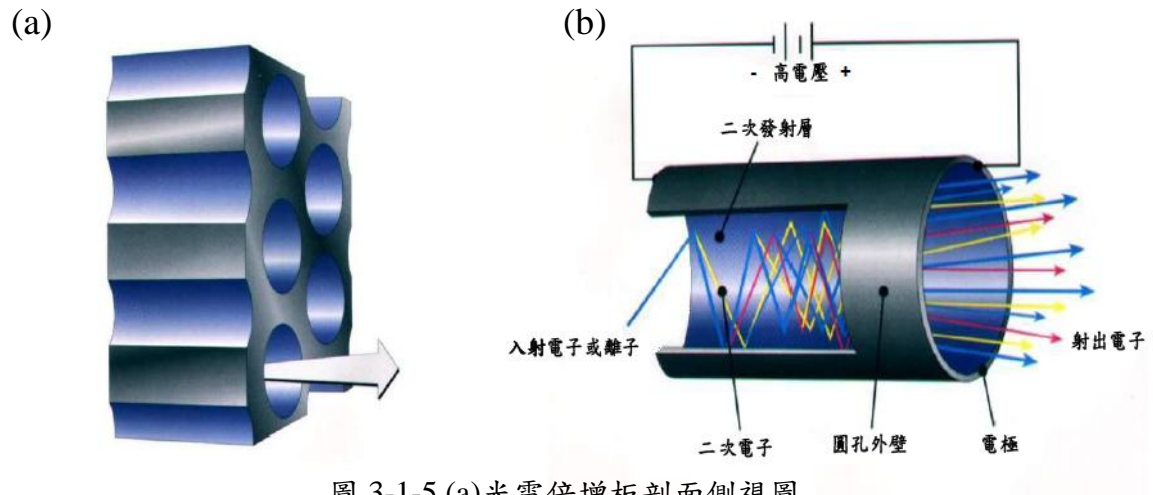


圖 3-1-5 (a)光電倍增板剖面側視圖

(b)入射電子在通道激發大量電子[29]

(d) 高壓電源

在場離子顯微鏡實驗時，有三處須加高電壓，分別在樣品針尖、光電倍增板、螢光屏，如圖所示。在樣品上加入高電壓使氣體游離、基底場蒸發，約通入 $+2\sim 10\text{kV}$ ；光電倍增板上則加上 -850V ；螢光屏則加上 $+3.5\text{kV}$ ，使從光電倍增板射出之電子加速撞至螢光屏。

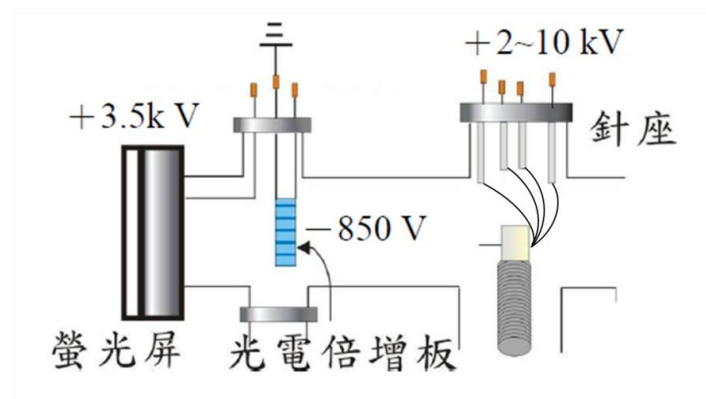


圖 3-1-6 高壓電源裝置圖

(e) 影像記錄

場離子影像在螢光屏成像後，我們使用快門時間較長之數位單眼相機，可將影像清晰地拍下，再從電腦對影像加以分析。除了可調控快門時間外，可依影像的亮暗變化，選擇不同之感光度，使影像能如實地記錄下來。

C. 輔助系統

(a) 殘餘氣體分析儀(Residual Gas Analyzer ; RGA)

當經過烘烤、泵正常運轉後，腔體內真空度依舊不佳時，就可使用殘餘氣體分析儀檢測腔體內部。殘餘氣體分析儀主要是運用質譜儀之概念，利用熱電子撞擊氣體分子，使氣體分子游離成陽離子，再經過平行電板產生之電場作用發生偏折，由於氣體分子質量不同，因此偏折之程度也不同，利用其不同之偏折半徑軌跡，可找出氣體種類。

我們所使用的分析儀為四極式質譜儀(Quadrupole type mass spectrometer)，裝置如圖 3-1-7，屬於四極式振盪分離系統，內部具有四支圓柱電極形成一通道，以固定頻率之高頻電壓及直流電同時加在相對位置的電極上，形成交變電場，使氣體離子通過孔道時產生振盪，其振盪方向與飛行方向垂直。若離子振盪之振幅大於孔道半徑，即被四個電極吸收，反之若小於孔道半徑，則可穿過振盪系統，被離

子收集器收集，產生離子電流。

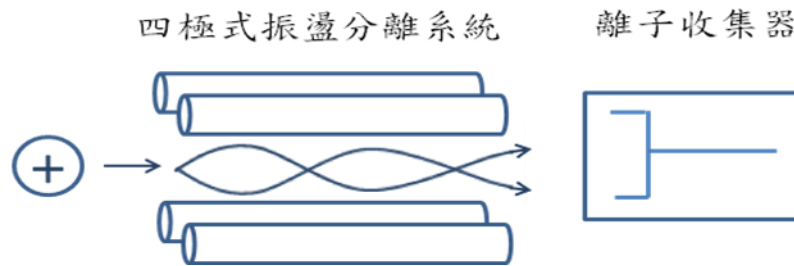


圖 3-1-7 四極式質譜分析儀[35]

一般而言 H_2 、 H_2O 、 CO 及 CO_2 最容易殘留在腔體，依照氣體性質可採用不同之處理方法：若殘留的是 H_2O 較多，則可延長烘烤時間，或是檢驗加熱帶之溫度；若是 H_2 、 CO 及 CO_2 較多，則可將鈦昇華泵使用頻率增加。其檢測結果如圖 3-1-8。

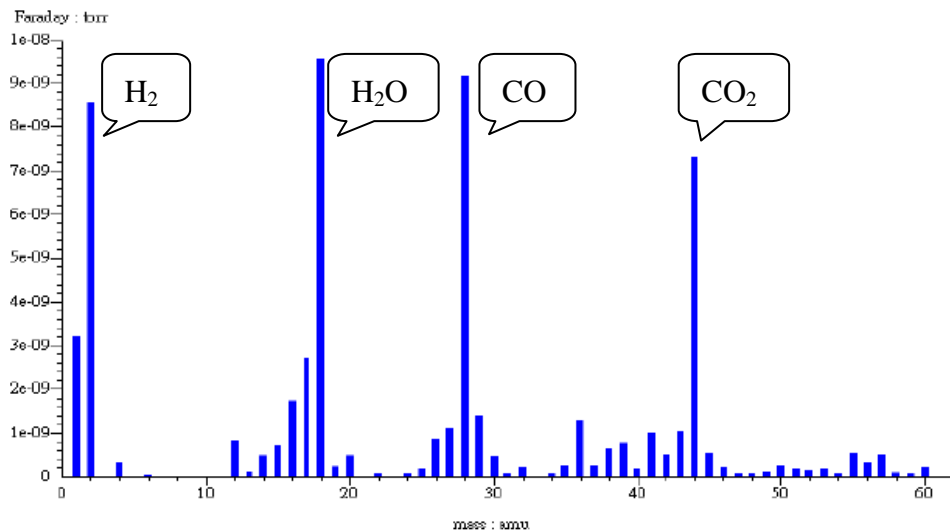


圖 3-1-8 RGA 檢測結果

(b) 蒸鍍裝置

將鉑線材繞成燈絲狀，放入下圖 3-1-9 裝置，再通以電流使其受熱昇華，蒸鍍到樣品上，燈絲後方會加裝鈹片，避免在蒸鍍過程汙染到螢光屏，使螢光屏受損。

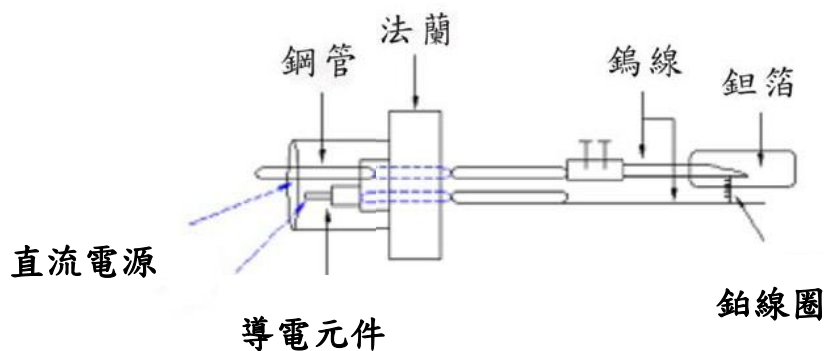


圖 3-1-9 場離子顯微鏡蒸鍍裝置[29]

將矽晶圓切下寬度約 0.2cm，並於兩端以鈹片纏繞，放於鎢線上卡緊，如圖 3-1-10，通以直流電使其受熱昇華，達到蒸鍍效果。

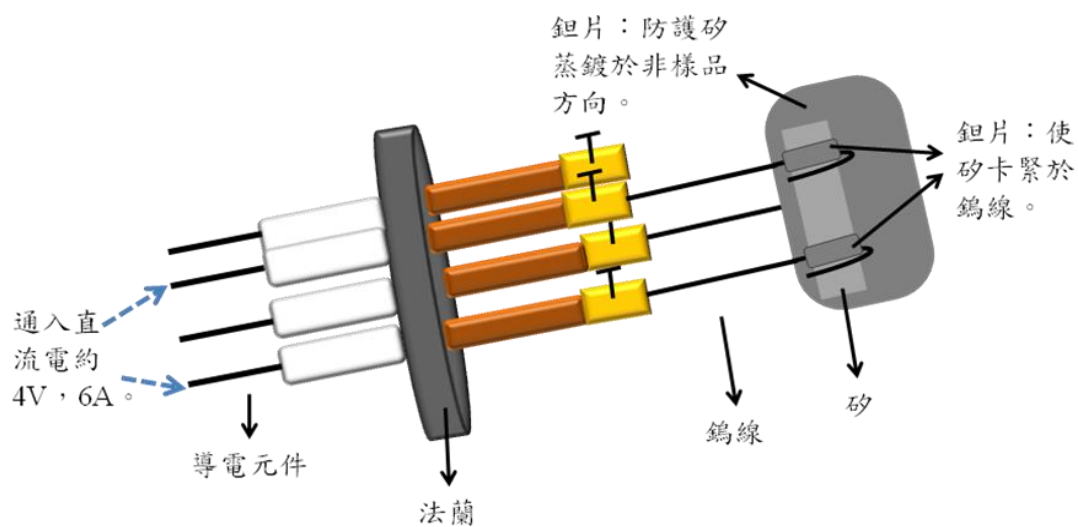


圖 3-1-10 矽鍍源裝置。

3-2 實驗步驟

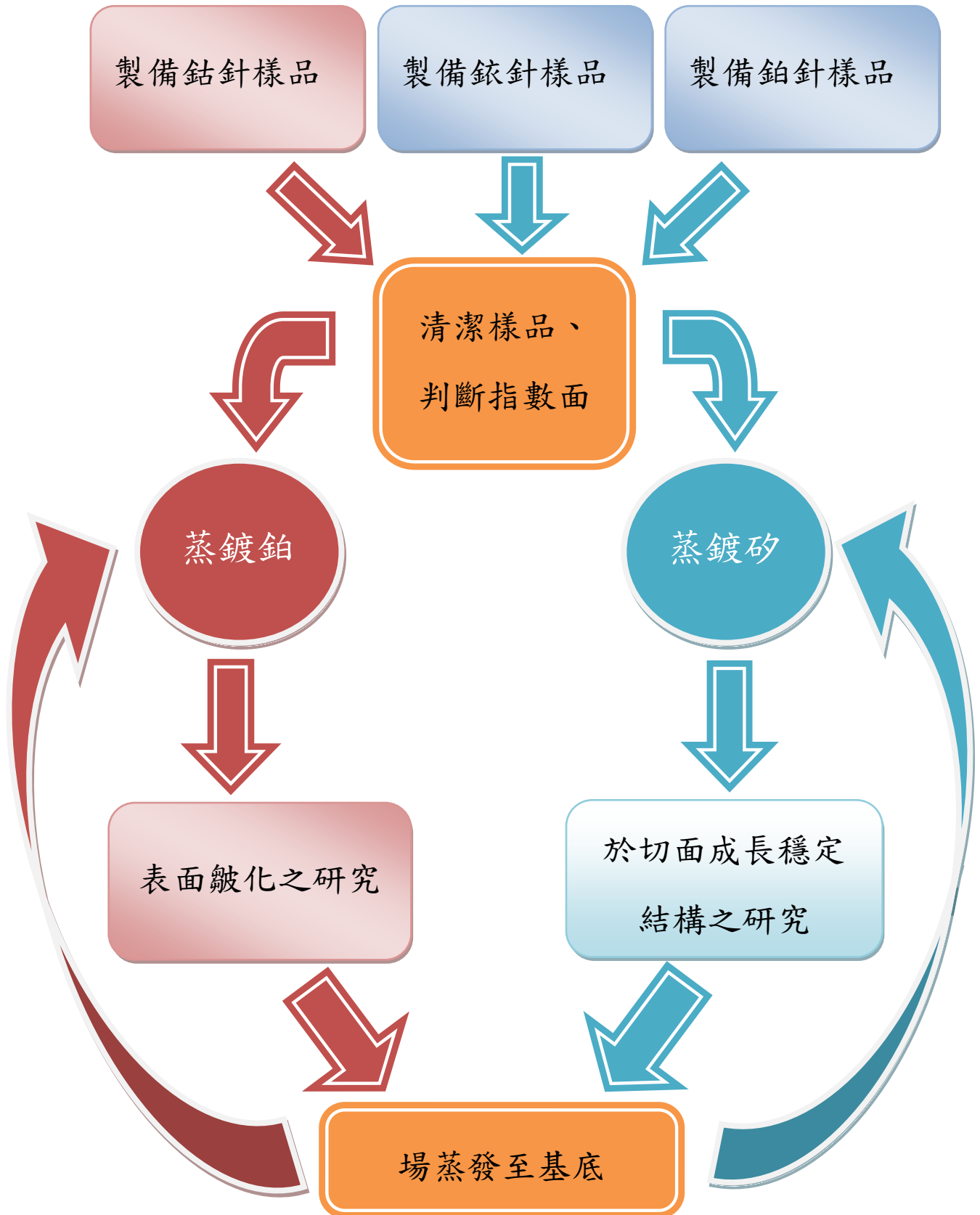


圖 3-2-1 實驗流程圖

A. 樣品的製備

場離子顯微鏡所觀察的樣品為針尖狀，為使樣品的位置穩固及電壓施加方便，我們製備了一口形支架，再將樣品焊於其上，因此也兼顧通以電流及量測針尖溫度時的便利性。

(a) 樣品的製備與清潔

口形支架的主體為線徑 0.1mm 的鎢線，取用時須先用砂紙將表層之氧化層磨除，再利用鑷子將一條長 4cm 鎢線段折成三邊長分別為 1.2cm、1.3cm、1.5cm，如圖，並於 1.3cm 中央處垂直點焊樣品。為使樣品更為穩固及便於量測電阻，在口形架的兩側會點焊上線徑同為 0.1mm 白金接腳，如此便完成了樣品的製備。

在放進腔體前，口形架成品會先做清潔的處理，分別使用酒精及丙酮輪流放入超音波震盪器，各震洗三回共六回，一回十分鐘，即完成了初步清潔工作。

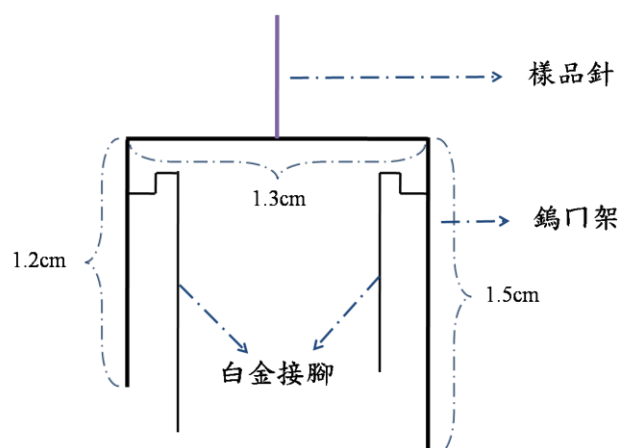


圖 3-2-2 口形針架示意圖

(b) 蝕刻樣品

場離子顯微鏡所要求的針尖尖銳度極為嚴苛，因此我們使用電化學方式將針尖蝕刻至極為尖銳。樣品為線徑 0.1mm、純度 99.99% 的鈷線，使用鎳管握持器固定於口形架，並放入濃度為 10% 的 HCl，再通以交流電約 2~15V，利用樣品不斷地上下輕點液面，由於前端浸泡於溶液的時間較長，故前端較為尖細，經過數次反覆的蝕刻至光學顯微鏡幾乎無法辨別出針尖，再使用酒精及蒸餾水清潔，樣品備製即完成。

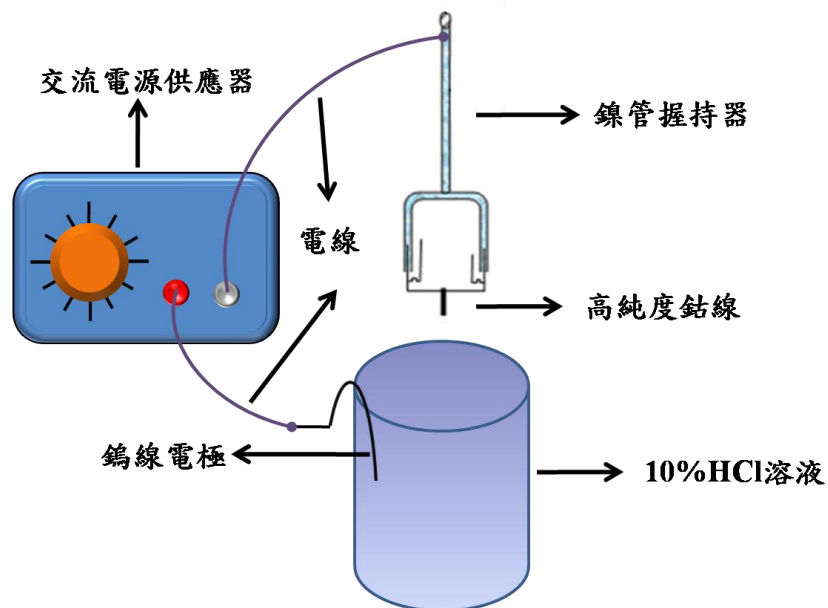


圖 3-2-3 蝕刻鈷針示意圖

蝕刻鈹針方法與鈷針方法極為相似，其差異於蝕刻溶液為硝酸鈉及氫氧化鉀，以重量比 1:1 的比例熔融，裝置如示意圖 3-2-4。

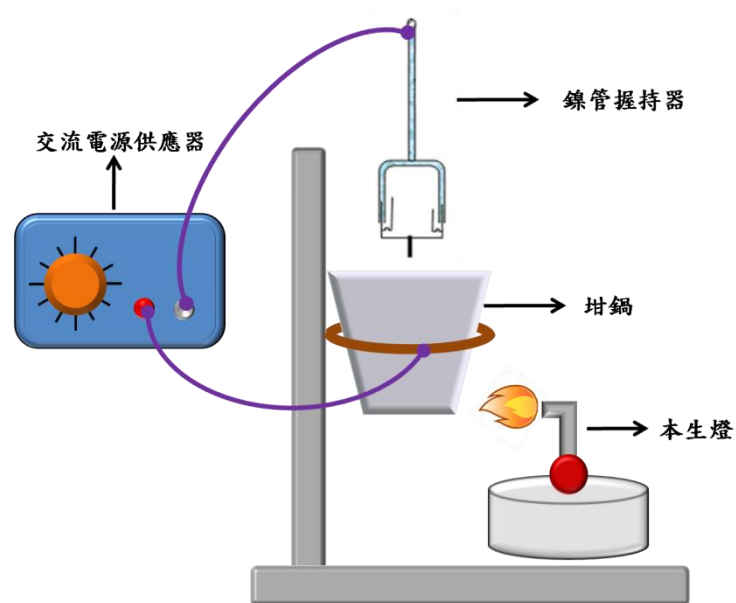


圖 3-2-4 蝕刻鉸針示意圖

(c) 置入樣品座

製作好的針即可放入針座上的藍寶石，將冂形架上的四個腳(白金腳與鎢腳)放入藍寶石上的鎳管，由於藍寶石孔徑大於四個腳的線徑，因此需再用鎢線材蝕刻出來的插梢一同放入鎳管中固定冂形架，使其不因冷凍機震動影響成像品質。

B. 樣品清潔

將樣品放入真空腔體，並利用前述之泵與烘烤使真空達超高真空，此時即可開機看像，觀看針尖表面是否平滑無缺陷或錯面。若發現無法看到影像或是錯面太過嚴重，就需直接換針，若只是少部分的

缺陷就可用兩種方法修正，其一為場離子顯微鏡特有的技術-場蒸發，利用剝除表層原子使底層完整排列的原子露出；另一方法為對針尖加熱退火(annealing)，利用直流電源供應器提供表面原子移動之能量，使原子朝穩定位置堆疊，讓針尖表面趨於圓滑，此外，調降電流需特別注意速度不可過快，否則將會造成淬火(quench)使樣品缺裂。雖然上述兩種方法皆可清除表面雜質及修復針尖，但皆會使針尖表面鈍化，因此使用時需十分謹慎。

C. 判斷蒸鍍量

將欲鍍金屬繞成燈絲狀並通以直流電，使其溫度達熔點的三分之二，即可使金屬熱昇華蒸鍍在樣品上。欲判斷蒸鍍量須處於真空度極為良好的狀況，避免將雜質誤判為蒸鍍原子。由於蒸鍍時之熱能會傳至腔壁上，因此在蒸鍍時需快速升溫、降溫。

鍍量的多少可由蒸鍍時間長短來估計，先將針尖藉由場蒸發清除至一完整的面，首先蒸鍍五秒鐘，一蒸鍍完立即看像，先亮起的點即為蒸鍍之原子，再與基底原子做比較，可得蒸鍍鍍量及分布，之後即可以五秒為一蒸鍍時間單位。

然而矽之蒸鍍所需的時間較長，常以十分鐘為單位，且矽原子在場離子顯微鏡影像中較暗，因此可以調整曝光時間及感光度，降低估

算鍍量之誤差。蒸鍍矽之溫度也以達熔點之三分之二為依據，但發現加熱至 1500~1600K 蒸鍍效果最佳，只需小心溫度過高使矽晶圓熔斷。

D. 判斷加熱溫度

利用供給能量使原子移動，觀察切面及原子變化為場離子顯微鏡實驗方針，而測量樣品溫度有兩種方式：控溫功率產生器及高溫計 (pyrometer)。前者須在樣品降溫時記錄其溫度與電阻值，利用脈衝加熱器加熱測得電阻值，再利用線性迴歸方式推估溫度，但有其使用上限約 700K；若要加熱高於 700K 則需使用直流電源供應器，再利用高溫計量測其溫度，但其測量下限為 500K，因此需多量測幾組高溫值，並將電源供應器之電壓、電流值記錄，利用內插法推算較低溫之溫度。

第四章 實驗結果與討論

4-1 鈷針狀結構性質之研究

由於鈷的結構為六角最密堆積(hcp)，與場離子顯微鏡先前常使用的面心立方(fcc)、體心立方(bcc)的材料有著極大差異，且使用場離子顯微鏡觀察六角最密堆積結構的金屬，是較少的經驗，因此希望能藉由實驗更加了解六角最密堆積結構切面及鈷針的特性。

而進行實驗前，製備一根切面完整的鈷針是很重要的，但在實際操作時，可以明顯感受到，擁有一根切面完整的鈷針，是極大的挑戰，因此在實驗數據上的呈現，常會觀察到切面不完整也就是具有錯面的鈷針，而且鈷針受到加熱退火影響甚劇，因此可以觀察到，鈷針表面明顯的變化及影響鋪覆鉑後皺化現象。

4-1-1 加熱退火對鈷針造成之影響

結構不完整、紊亂的基底，可利用加熱退火的方式，提供原子能量，使其排列至較安定的位置，讓切面能清楚地呈現，此為場離子顯微鏡常用的修針方式。本實驗在進行此方法時，發現鈷針有著不同於以往金屬材料的特殊現象。

(一)改變加熱退火之時間

1、加熱 800K，累計 1 分鐘

若基底切面結構不明顯，或有錯面結構，如圖 4-1-1(a)，我們將會採取加熱退火的方式，修復針尖，使切面結構完整，如圖 4-1-1(b)。

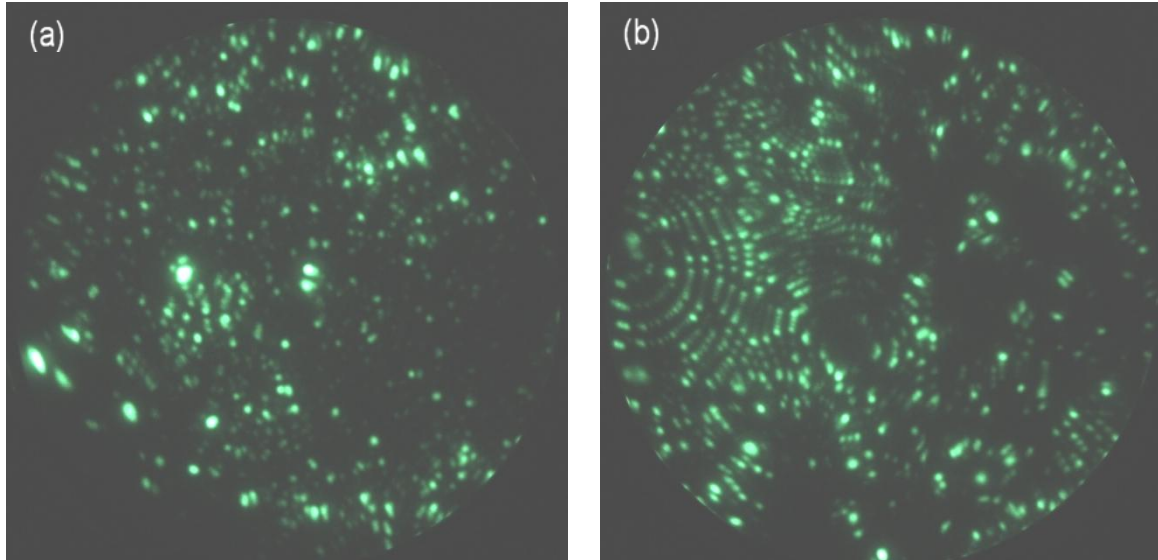


圖 4-1-1 (a)基底混亂、多錯面(b)經過加熱退火後，明顯看到部分切面結構較完整

2、加熱 800K，累計 11 分鐘

發現此溫度對切面結構有所影響，因此沿用此溫度並延長加熱時間，發現原本的錯面結構，如圖 4-1-2(a)黃框處，變成結構完整的切面，如圖 4-1-2(b)。

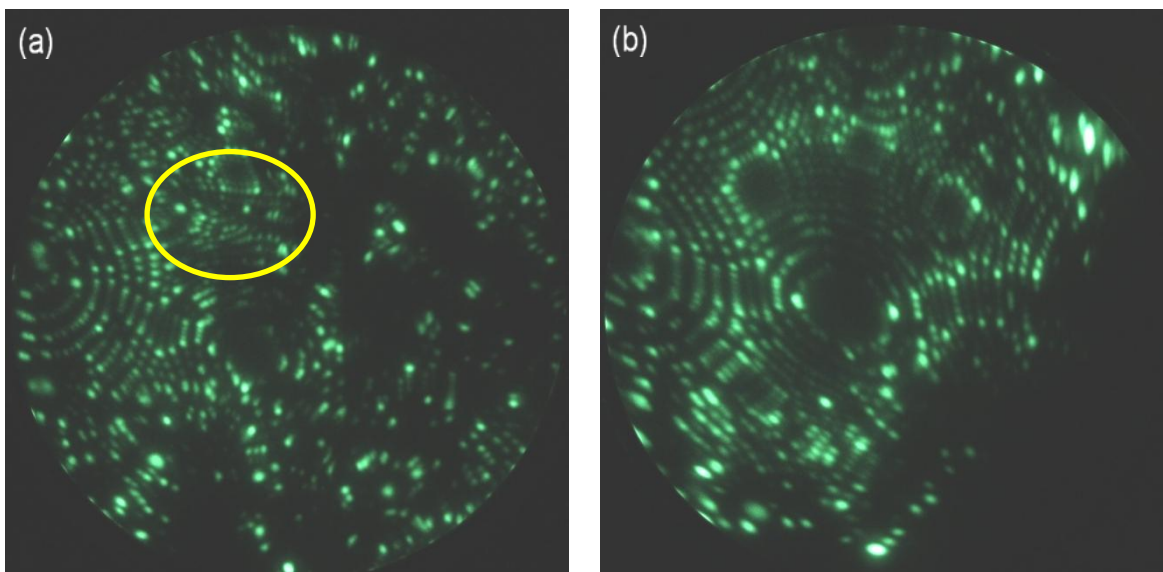


圖 4-1-2 (a)加熱一分鐘後尚有錯面之鈷針表面(b)再加熱十分鐘後切面結構完整之鈷針表面

3、加熱 800K，累計 21 分鐘

延續同一溫度，企圖將尚未排列完整之切面，修復完整，提供一樣的加熱時間，但卻發現原本結構完整之切面，出現破碎，如圖 4-1-3(b)。

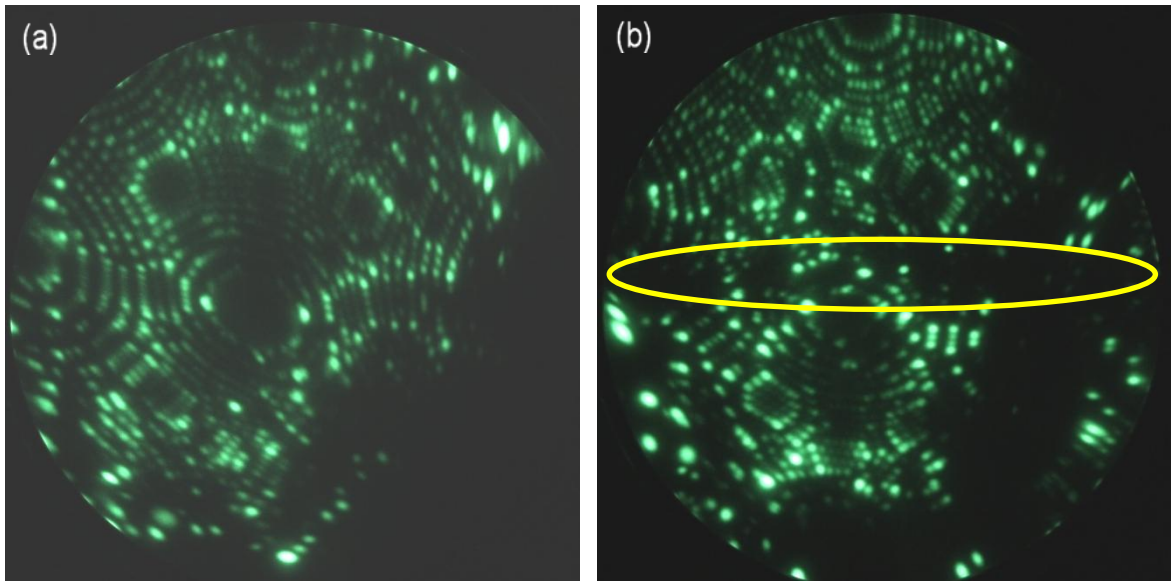


圖 4-1-3 (a)加熱過後較完整之表面 (b)同一加熱溫度、時間，反而破壞表面結構。

(二)改變加熱退火之溫度

1、加熱 850K，1 分鐘

在此溫度下，發現原本破裂的區塊非但沒有修復，反而像是受熱切面擴張一般，切面更加不完整，如圖 4-1-4(b)，而此種現象又與一般切面擴張有些不同，而且在較低溫度的情況也可能發生，如圖 4-1-5。

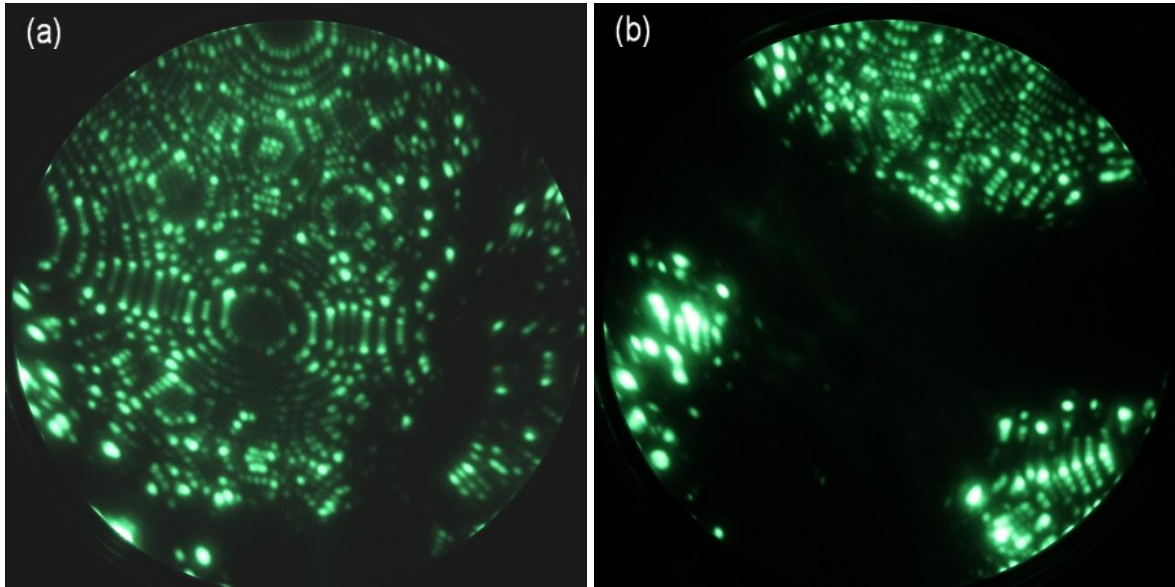


圖 4-1-4 (a)場蒸發後較完整之表面 (b)加熱至 850K，切面有較大的毀損。

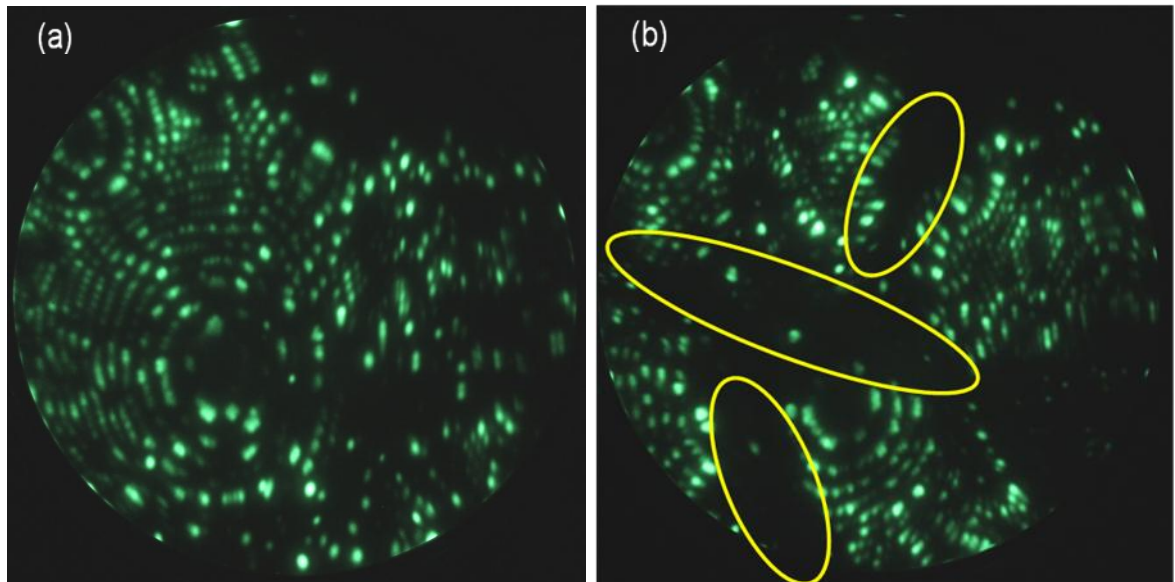


圖 4-1-5 (a)場蒸發後較完整之表面 (b)加熱至 650K，切面有疑似分離的現象。

(三)綜合討論

可由實驗數據看出，鈷的針尖表面無法和其他金屬針尖(如：鎢、鉬)一樣，呈現完整的、無破裂的切面，主要的原因在於鈷為非耐火性材料(nonrefractory)，易受到加熱及高電壓的影響破壞切面結構，而且鈷的晶體結構為六角最密堆積，與先前所嘗試過的結構面心立

方、體心立方，有著很大的差異，易存在六角最密堆積及面心立方結構共存的現象。由文獻指出鈷有極高的錯面(growth-fault)比例，與形變(deformation)相比比例高達 12：1，且比例隨著加熱退火溫度升高而減少。

錯面的產生常為相或晶粒的邊界，形成線性缺陷或破裂面，由圖 4-1-6 可觀察到，右下角為 fcc 結構，左上角為 hcp 結構，可在 hcp 結構上看到許多線性缺陷，此為晶粒邊界所造成，而兩種結構交界也存有極明顯的缺陷[43]。

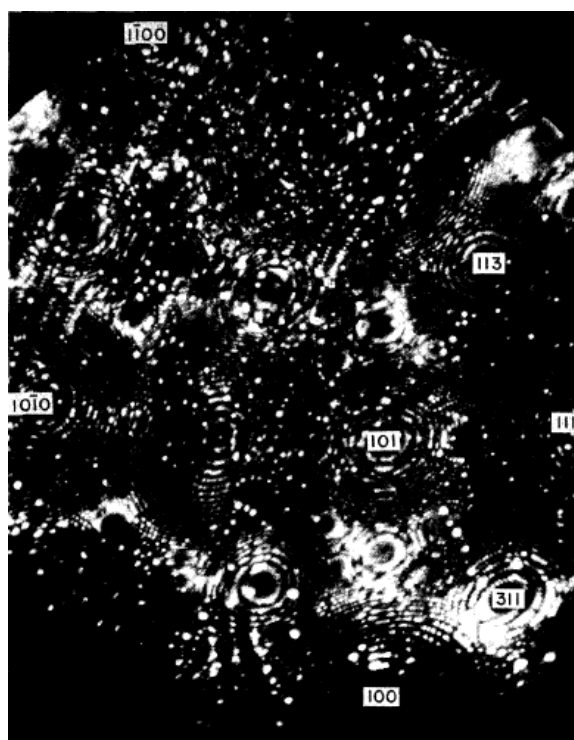


圖 4-1-6 晶粒及相的邊界造成錯面結構的場離子影像[43]

其中，Owen 及 Jones 指出鈷最安定的結構取決於晶粒大小，在室溫到約 700K 的環境，晶粒大小最小，此時具有最安定的結構[44]，因此發現切面分離的現象時，加熱退火溫度都將超過此安定溫度範

圍，故可能由於加過高的溫度，導至晶粒分離或移動。

圖 4-1-2 由切面大小可看出，針尖變尖了，但是加熱只會使針尖逐漸平緩，並不會讓針尖變尖，而此一現象於 600K 也可以發現，如圖 4-1-7，因此可能原因為，受熱後晶粒掉落，露出的切面為新晶粒的切面。

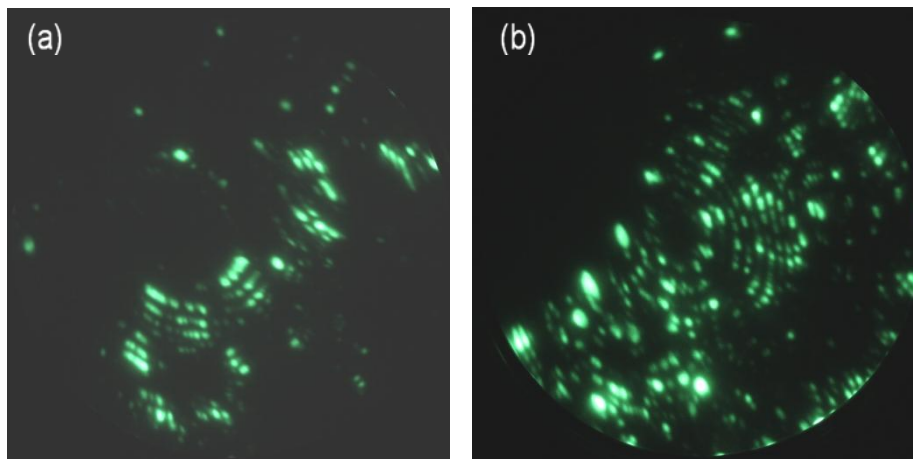


圖 4-1-7(a)最佳成像電壓為 9 kv (b)加熱退火至 600K，最佳成像電壓為 5kv。

因此鈷針在製備時，加熱退火在低溫時，錯面難修復；高溫時可能會發生晶粒掉落或分離，使得在進行實驗困難重重、穩定性不足，受加熱退火影響很大。

4-2 覆鉑於鈷針狀結構之皺化現象

藉由鋪覆鉑降低皺化所需的溫度，觀察隨著加熱退火增加切面擴張的情形。

(一) 改變加熱退火之溫度

1、加熱至 600~650K

先將基底清至乾淨、較無錯面，如圖 4-2-1(a)，再將鉑蒸鍍上，由於鈷的場蒸發值較低，因此要確認鉑是否蒸鍍上去，無法從鈷針上判斷，本實驗利用鎢針做為基底，蒸鍍上鉑並計算鍍量，如圖 4-2-1，約 30 秒可蒸鍍上一物理單層。確認可蒸鍍後，再將覆鉑鈷針加熱到此溫度區間，由表 4-2-1 可看到(0001)、 $(\bar{1}01\bar{3})$ 及 $(\bar{1}10\bar{3})$ 的表面自由能較其他切面的表面自由能低，因此會擴張擠壓 $(\bar{2}11\bar{4})$ ，如圖 4-2-2(b)。

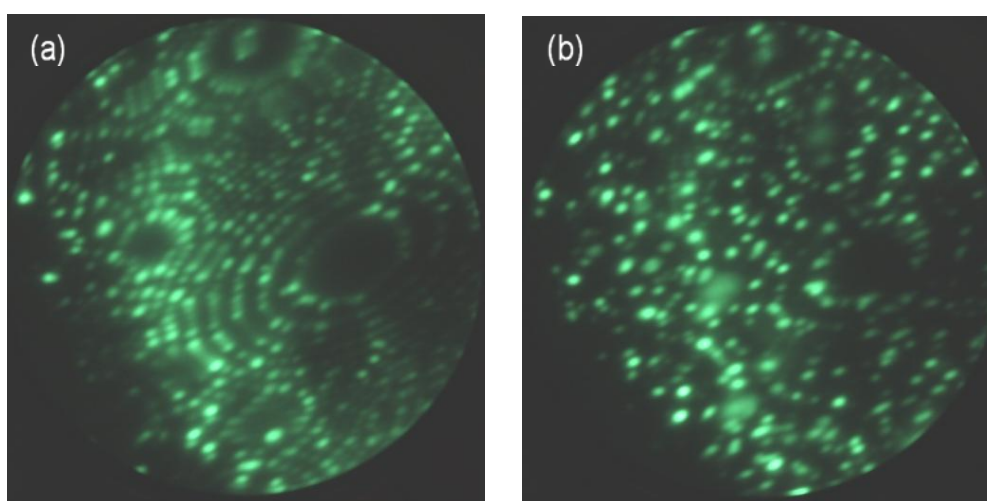


圖 4-2-1(a)乾淨鎢針表面 (b)蒸鍍 10 秒的鉑於鎢針上

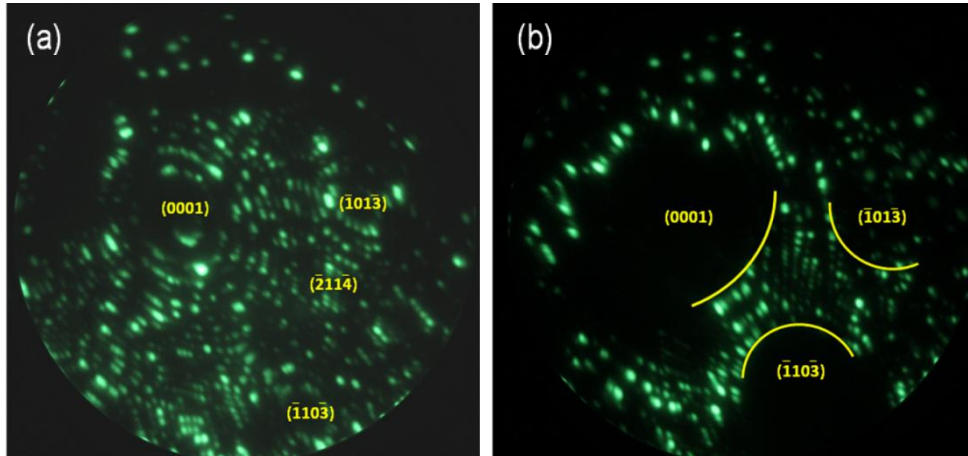


圖 4-2-2(a)乾淨的鈷針表面 (b)加熱至 600~650K，(0001)、 $(\bar{1}01\bar{3})$ 及 $(\bar{1}10\bar{3})$ 切面擴張擠壓 $(\bar{2}11\bar{4})$

指數面(hkil)	(0001)	$(\bar{1}01\bar{3})$	$(\bar{1}10\bar{3})$	(2130)	$(22\bar{4}1)$	$(11\bar{2}2)$
指數面(hkl)	(001)	(103)	(113)	(210)	(221)	(112)
表面自由能 (ergs/cm ²)	2993	3758	4729	4841	4764	5259

表 4-2-1 鈷各切面的表面自由能[45]

2、加熱至 650K~700K

在此溫度區間，看到(0001)、 $(\bar{1}01\bar{3})$ 及 $(\bar{1}10\bar{3})$ 擴張更為劇烈，可看到(0001)、 $(\bar{1}01\bar{3})$ 及(0001)、 $(\bar{1}10\bar{3})$ 夾成的單條稜線，較難看到 $(\bar{1}01\bar{3})$
 $(\bar{1}10\bar{3})$ 夾成單條稜線。如圖 4-2-3、4-2-4。

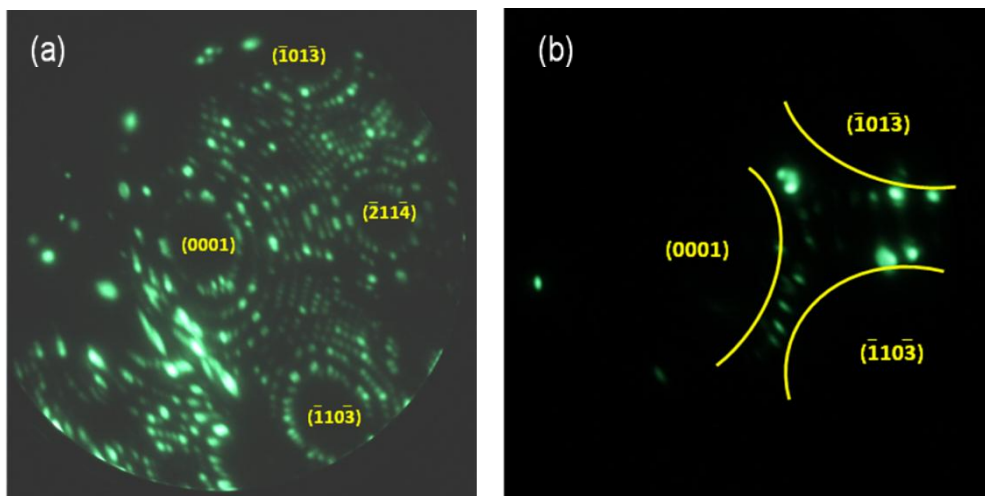


圖 4-2-3 (a)乾淨的鈷針基底 (b)加熱至 650~700K，可看見(0001)、 $(\bar{1}10\bar{3})$ 所夾成之稜線

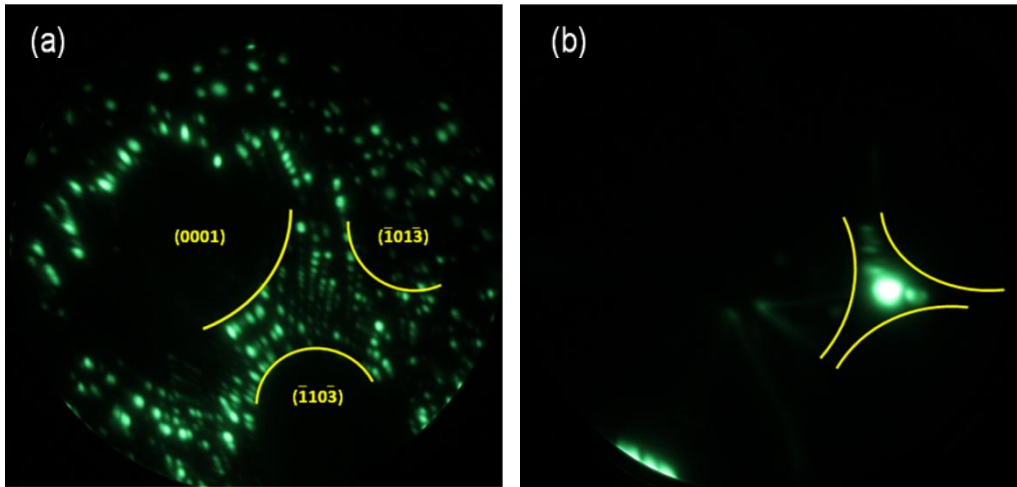


圖 4-2-4 (a)加熱至 600~650K，切面擴張情形 (b)加熱至 650~700K，可看見 (0001)、 $(\bar{1}01\bar{3})$ 所夾成之稜線

3、加熱至 700~800K

在此溫度區間發現，由三切面擠壓形成的稜線較清楚，但變化較大，雖然為同一溫度，但成長的稜線位置不同，如圖 4-2-5 受溫度影響大，甚至看到其晶粒因溫度過高而掉落、切面有所更動，使得只看到(0001)切面擴張，如圖 4-2-6。

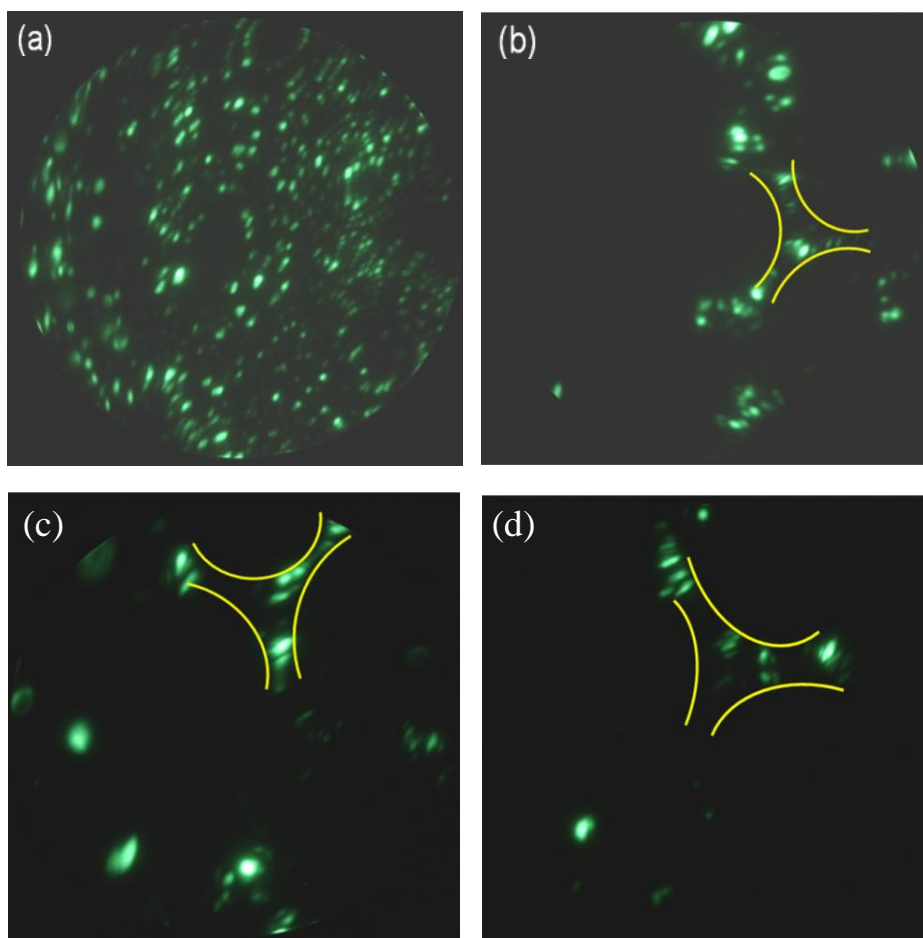


圖 4-2-5 (a)鈷針基底 (b)(c)(d)加熱至 700~800K 切面擴張夾成稜線

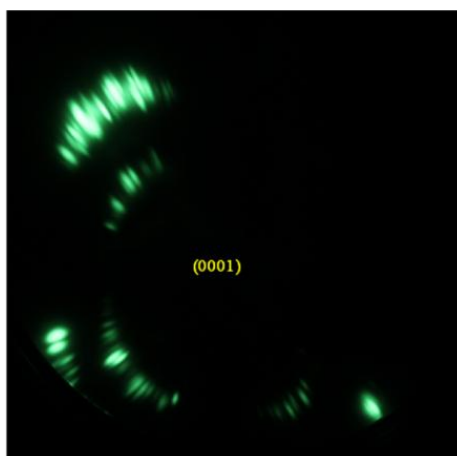
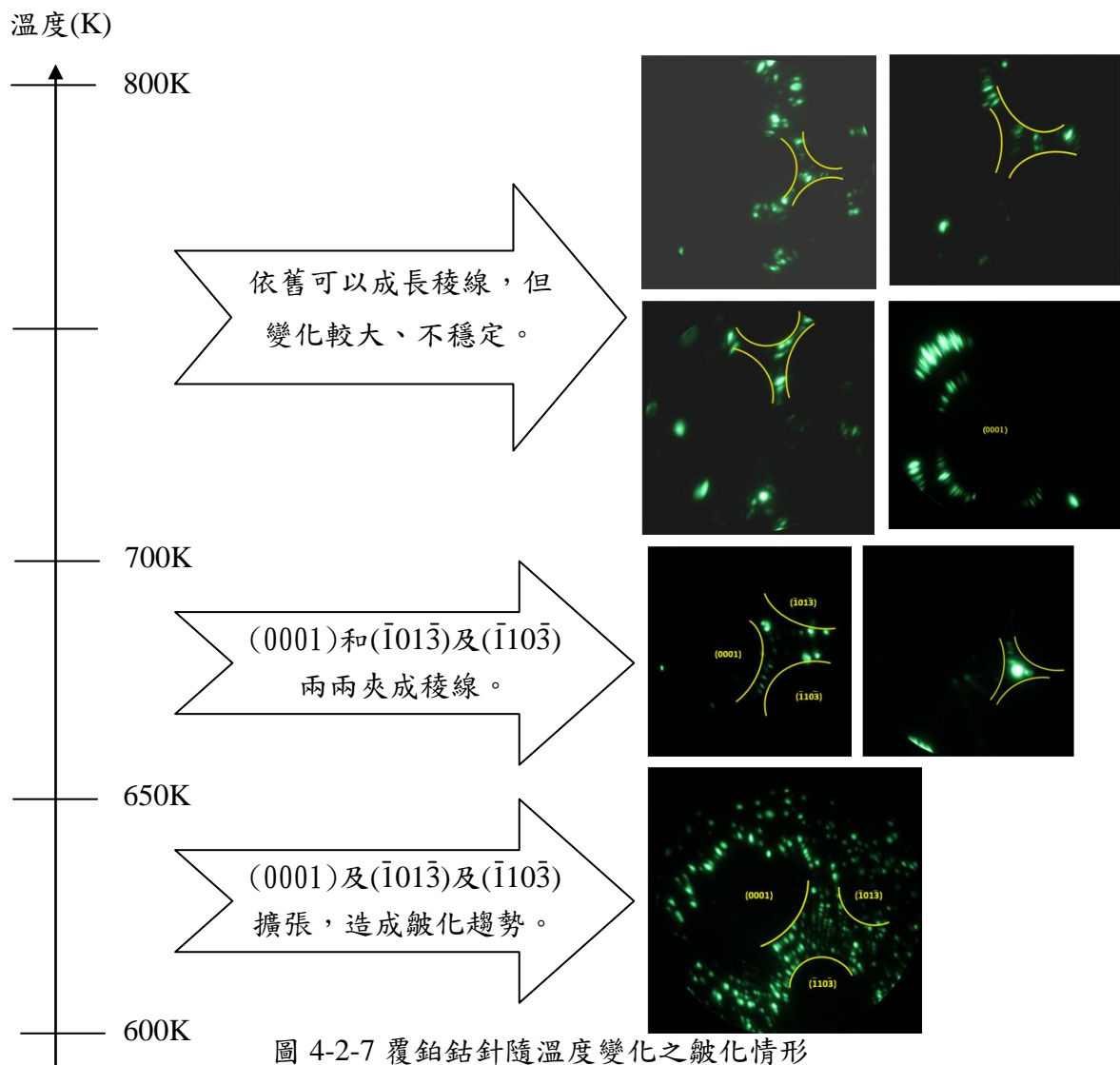


圖 4-2-6 加熱至 700~800K，因晶粒掉落(0001)切面擴張

(二)綜合討論

由實驗結果可看出，進行皺化時所需溫度為 600K，而前節加熱退火使用的溫度為 800K，尚未看到切面擴張，因此可得知鋪覆極薄的鉑，可增加表面能異向性，降低皺化所需溫度，但由於鈷針為非耐火材料，容易受加熱退火影響，導致在皺化成長稜線時受到溫度的限制。將上述實驗利用圖表方式整理，可以清楚看到隨溫度升高，切面皺化情形，如圖 4-2-7。



4-3 覆矽於銱針狀結構之研究

成長奈米針尖或單原子針尖是場離子顯微鏡較成熟的技術，因此研究現正新興的矽單層，是令人感到新奇的。於 1985 年，H. F. Liu 等人研究矽化銱於銱(100)切面，排列成 $c(2 \times 2)$ 的結構[46]，與現在備受矚目的 silicene 極為相似。本實驗將採用兩種加熱退火時機，將矽蒸鍍於銱上，與之比較。而使用場離子顯微鏡能觀察到矽原子在各個切面上的變化，比起其他儀器，如掃描穿隧電流顯微鏡只能觀看到同一塊材切面，更能事先觀察不同切面上矽原子穩定的結構。

4-3-1 覆矽於銱(111)切面之現象

由文獻指出 silicene 能夠成長於銱的(111)切面上[11]，本實驗除了在(111)切面進行實驗，也在銱的另一較大切面(100)上嘗試成長穩定結構。

進行實驗時採取兩種方式加熱退火：一為先進行蒸鍍，再做加熱退火；另一為蒸鍍時同時進行加熱退火，觀察兩者之差異。

(一) 先蒸鍍，後加熱退火

a) 加熱退火 500~600K

先將基底清至乾淨、切面完整可判斷，再將矽蒸鍍其上，確認蒸鍍上後，如圖 4-3-1，再加熱退火至 500~600K，可觀察到(111)切

面有三顆原子排列成三角形，如圖 4-3-2(b)。

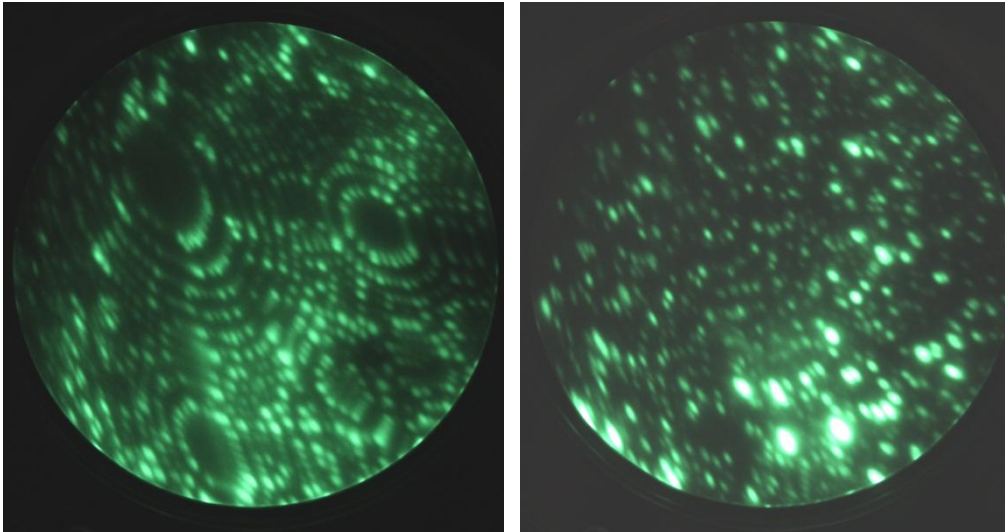


圖 4-3-1(a)乾淨的鉾針 (b)蒸鍍上矽後鉾針表面。

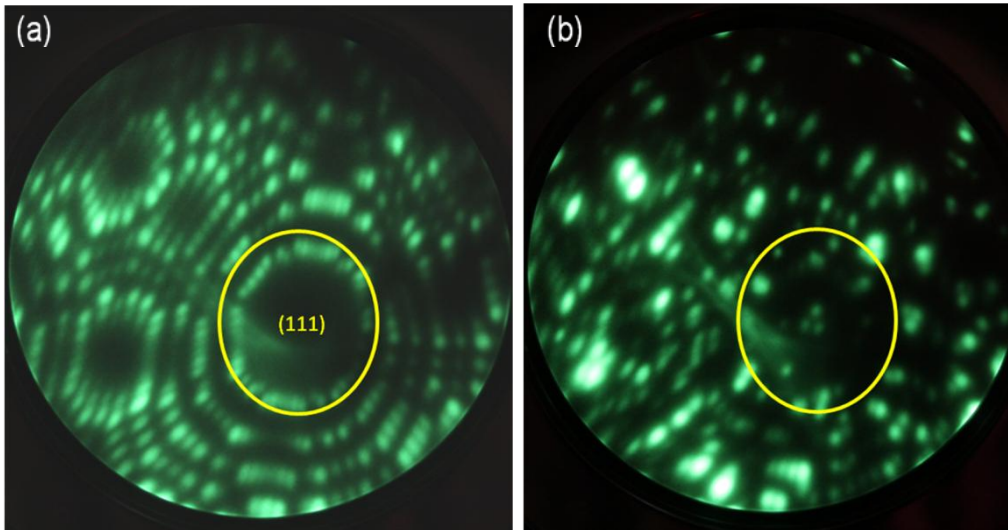


圖 4-3-2 (a)切面完整的鉾針 (b)(111)切面有排列成三角形的矽原子

此外，也可觀察到多個排列成三角形的矽原子，出現在(111)切面上，如圖 4-3-3(b)、(c)、(d)，且三角形指向多為同方向。

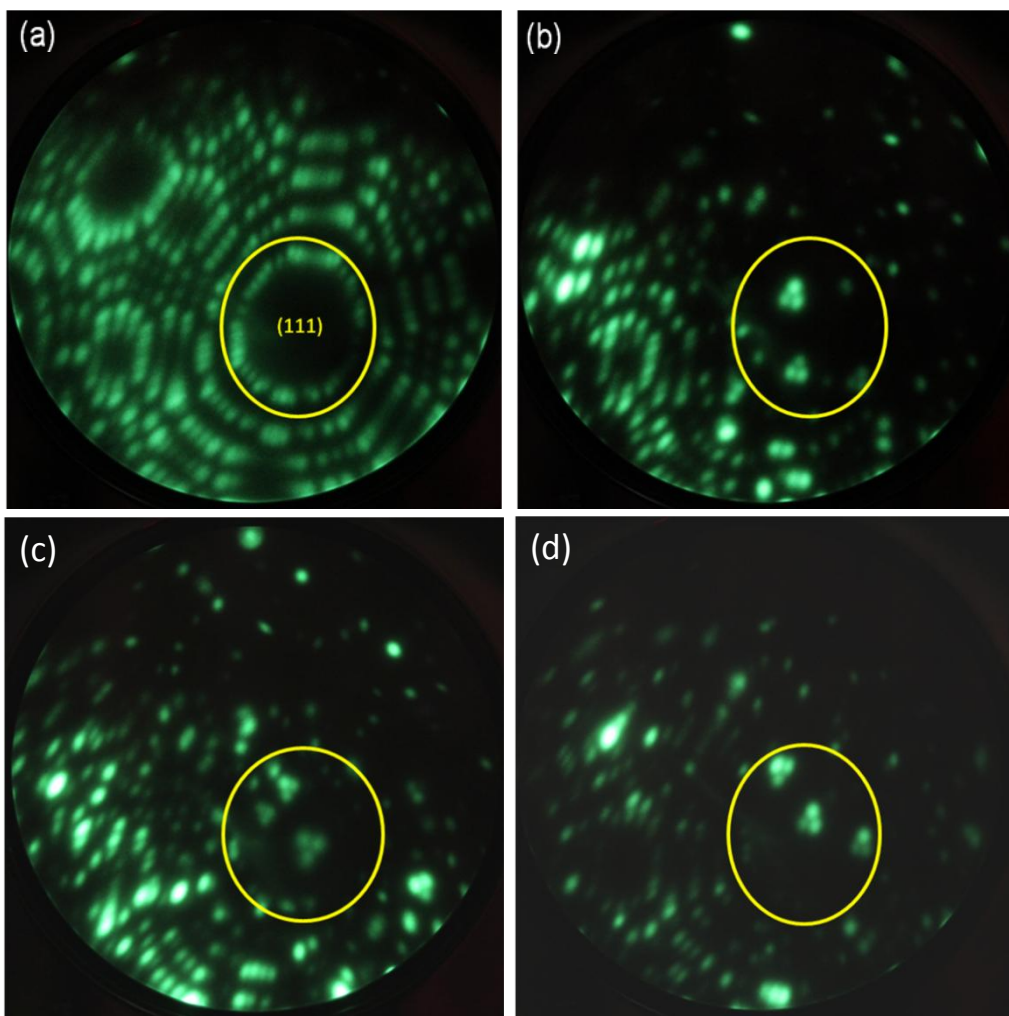


圖 4-3-3 (a)完整的銀針表面 (b)~(d)加熱 500~600K，多組成三角形之原子。

b)加熱退火 600~700K

加熱到此溫度，形成三角形的原子變少，較多其它散亂的原子。

如圖 4-3-4。

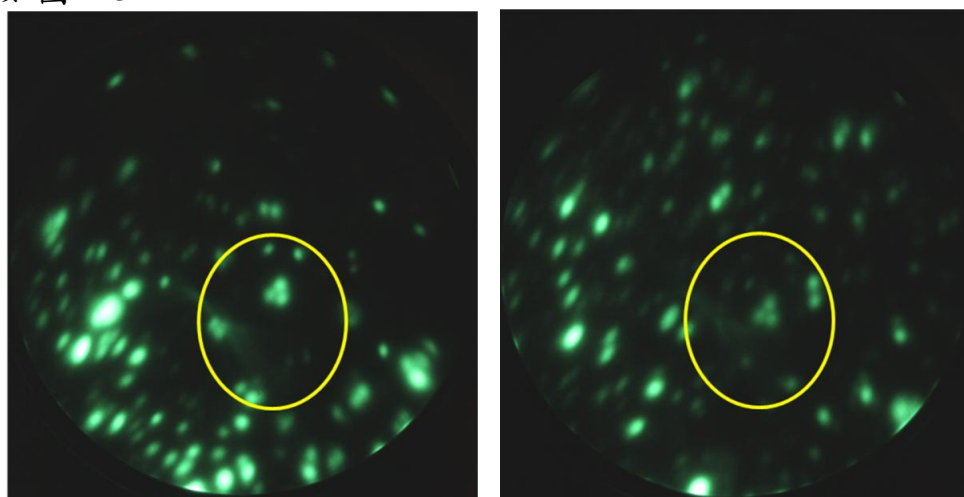


圖 4-3-4 (a) (b)三角形組成較少，較多散亂原子。

c)加熱退火 700~800K

加熱此溫度，發現原子排列多於切面邊緣，在面上依舊有些許三角形排列。

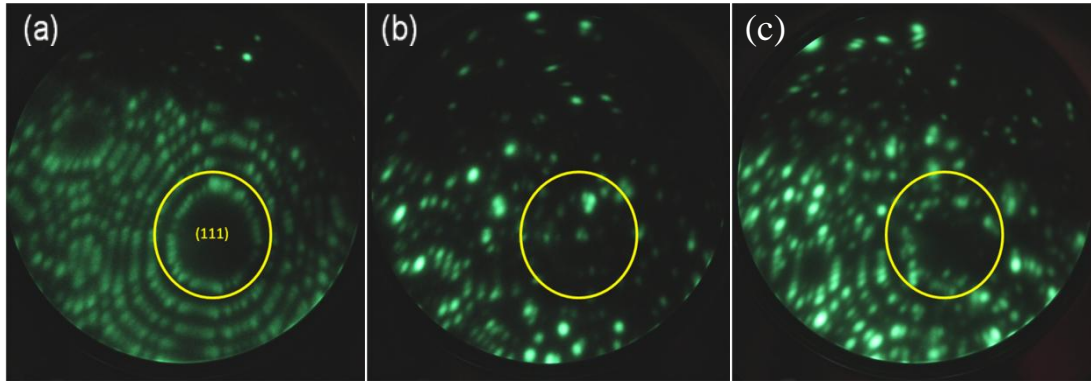


圖 4-3-5 (a)乾淨的鉾針表面(b)(c)原子大多聚集在邊緣。

(二) 同時蒸鍍及加熱退火

a)加熱退火 450~500K

在此溫度區間可以看到(111)切面上除了排列成三角形外，還有排列規則類似六角形的結構，如圖 4-3-6(b)紅框處。

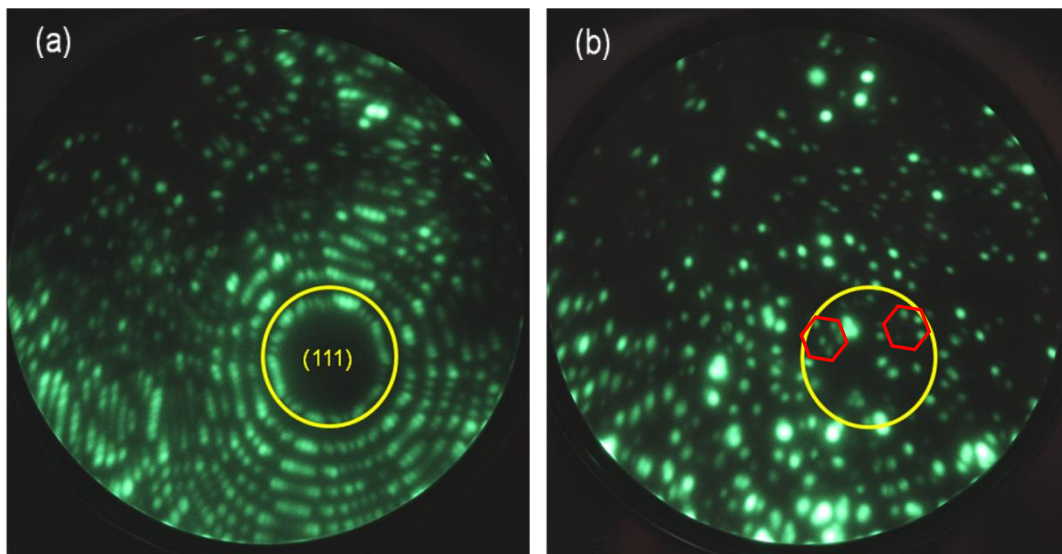


圖 4-2-6 (a) 乾淨的鉾針表面 (b)(111)切面上有類六角形結構排列。

b)加熱退火 500~600K

此溫度區間，可以觀察到(111)切面上有規則排列之結構，如圖 4-3-7(a)，且在(111)周圍矽原子多排列成鍊狀，如圖 4-3-7(b)。而圖 4-2-7(c)黃框為(111)切面，其上排列之鍊狀結構呈 L 字型，與 (d)黃框處極為相似。

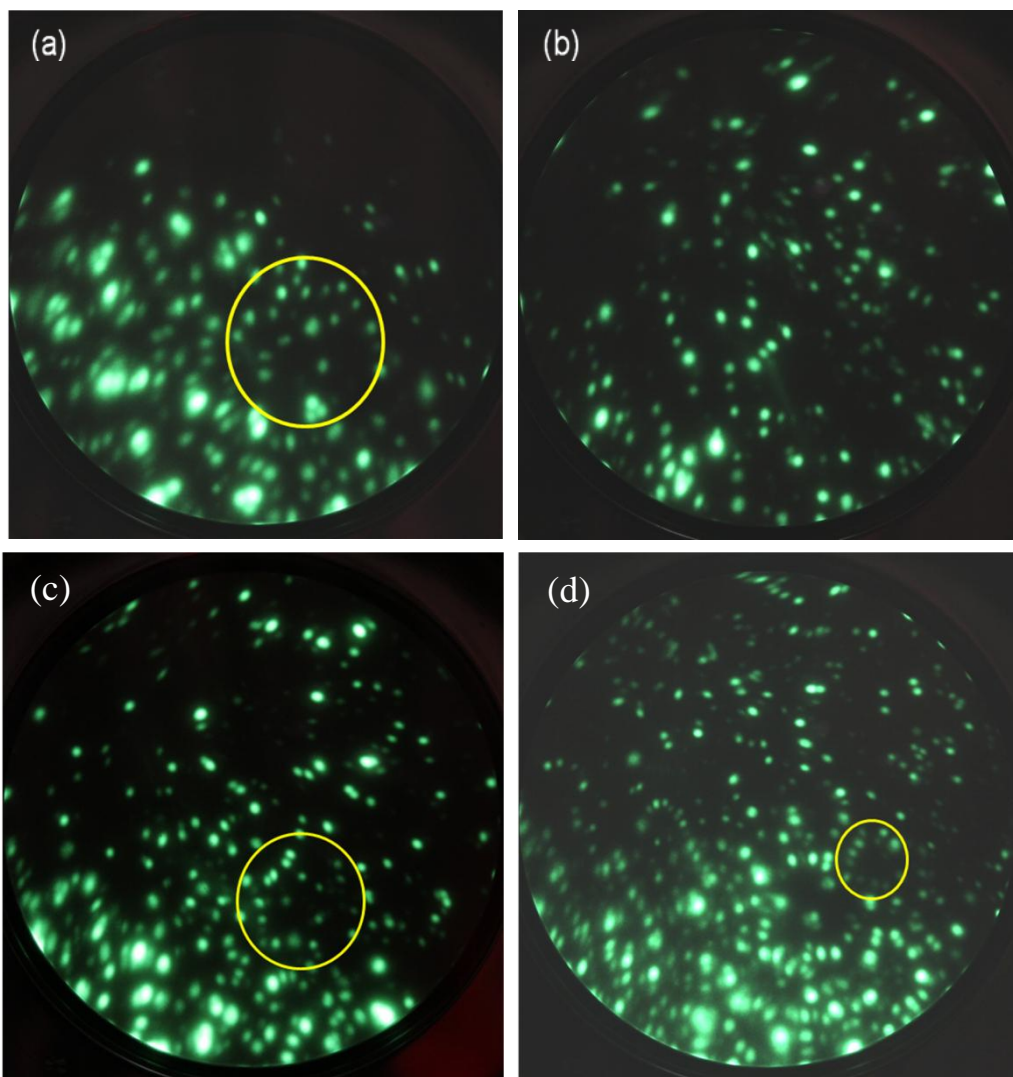


圖 4-3-7 加熱退火至 500~600K (a)較規則的原子排列(b)多為長條狀之排列 (c)(d)黃框內排列成 L 字型。

c)加熱退火 600~700K

在此溫度區間發現，沒有如 500~600K 有較規則的結構出現，而在(111)邊緣上可看到矽原子，以堆疊成三角形的狀態大量出現，如圖 4-3-8(b)。

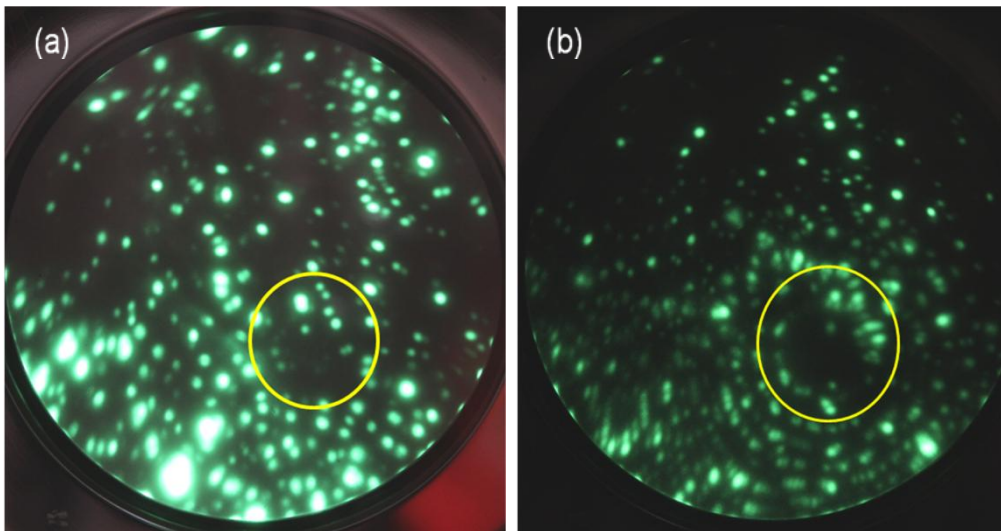


圖 4-3-8 加熱 600~700K (a)排列較紊亂(b)切面邊緣堆疊較多三角形排列之原子

(三)綜合討論

由以上實驗數據，可以發現兩種不同加熱退火的時機，將影響矽原子在切面上排列情形，前者雖然溫度較高但矽與矽間鍵結較強，因此較難打斷鍵結使其重新排列；而後者尚未鍵結成穩定結構，就獲得能量，因此可排列出較有規則之結構。

藉由同時加熱退火及蒸鍍，改善先蒸鍍後加熱退火時因原子擴散至針柄(shank)，使針尖表面原子過少，難以形成矽單層。

4-3-2 覆矽於鉍(100)切面之現象

加熱退火於約 400K，發現(100)切面上矽原子排列如條痕狀，以

下將其模擬圖與影像做一整理：

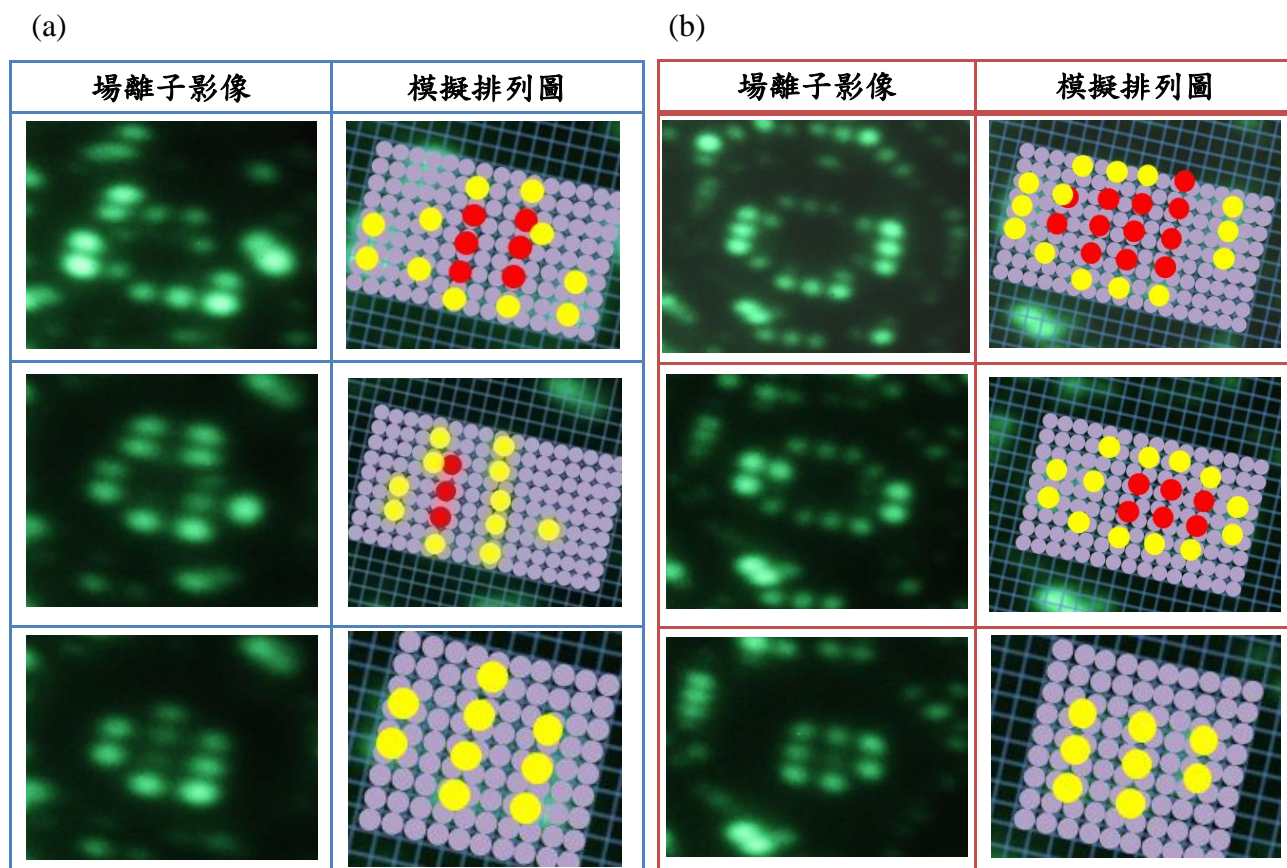


圖 4-3-9(a)(b)兩次同一溫度蒸鍍及加熱退火，逐層場蒸發(100)切面上的原子影像，左為場離子影像；右為排列模擬圖。模擬圖中，黃色：影像中可見的原子；紅色：利用場蒸發後，回推原子可能排列之位置；紫色：基底原子。

將其結果與先前實驗結果做比較[46]，其排列之矩形和我們相似，但報告其排列結構為 $c(2 \times 2)$ ，而本實驗結果如圖 4-3-9(a)的第二個圖，上層尚有一層排列的矽，可能為傾斜之排列，與圖 4-3-11(a)(b)相似，但其基底為銀且排列為 (3×3) ，因此若將此模擬圖以本實驗結果及基底鉍做更改，如圖 4-3-11(c)，可看到之原子結構為 (3×2) 。

此差異可能的原因為，先前的實驗結果加熱退火溫度較高，其上排列之結構確為矽化鉍的合金，而本實驗採取的溫度較低，因此上層所排列之原子為矽，與現正研究的矽單層「silicene」，結構較為相似。

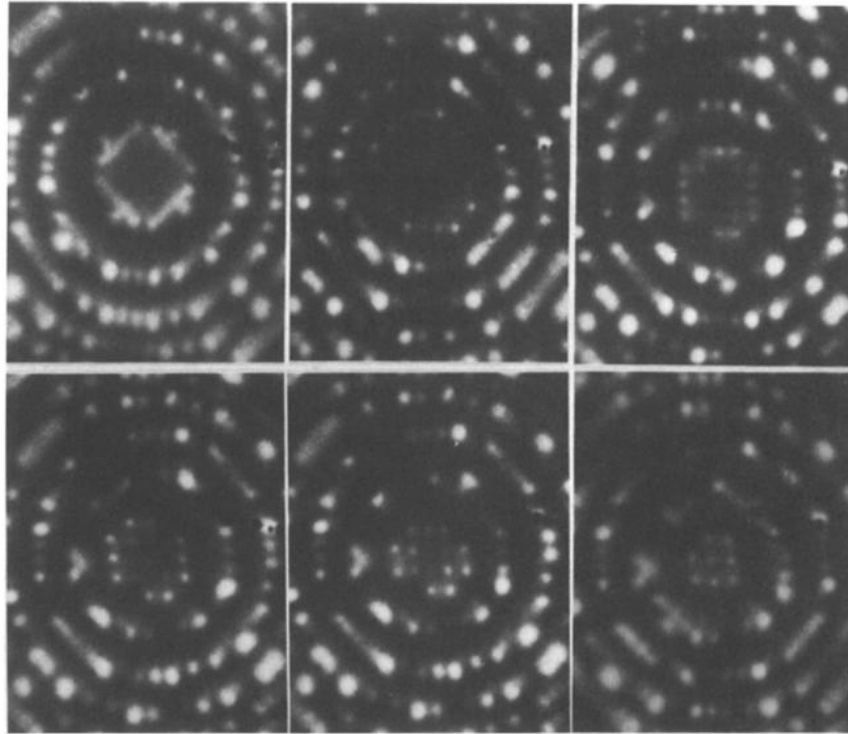


圖 4-3-10 矽化鉍於鉍(100)排列之結構，左上角為鉍(100)基底之結構[49]。

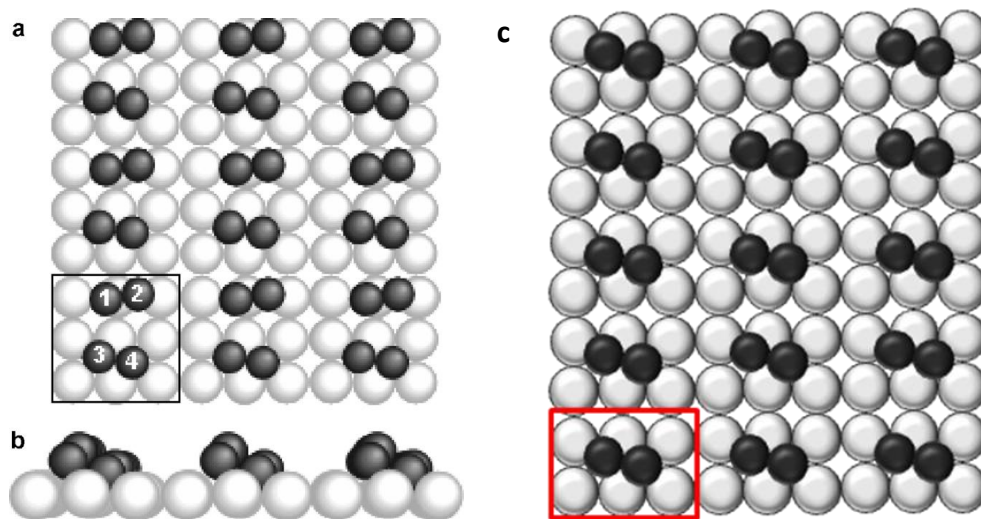


圖 4-3-11 矽於銀(100)成長的鏈狀結構模擬圖。(a)俯視圖(b)側視圖[47] (c)矽於鉍(111)成長結構之模擬圖。

隨著科技的進步，擷取影像設備也隨之便利，不再需要沖洗底片就能觀看拍攝的影像，只要調動光圈及感光度，就能清晰得拍下所需的影像；在這個資訊流通的世代，我們所需的資訊皆唾手可得，因此，利用我們身處環境之優勢，對於早期之研究都能做修正，使之更為精確。

於 1985 年，資訊及技術尚未純熟，而 2013 年的我們已經可以得知，矽與銱要形成矽化銱合金至少要 1670~1980K 的高溫，如圖 4-3-12，因此文獻中溫度只加熱到 1000K，是無法形成合金在銱(100)切面上；並由 Lei Meng 等人將矽覆於銱(111)切面上，加熱退火於 670K 可觀察到矽成長皺形蜂巢結構 silicene[11]，且本實驗之溫度低於此溫度，因此更確認其上排列的應該為矽原子，且將先前數據以影像技術做修正，如圖 4-3-13，此結構應為(3×2)。

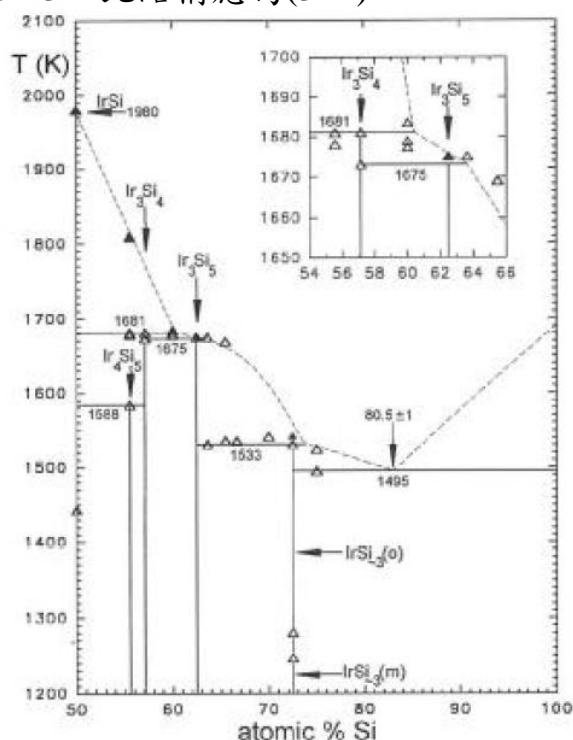


圖 4-3-12 矽與銱之合金相圖[48]。

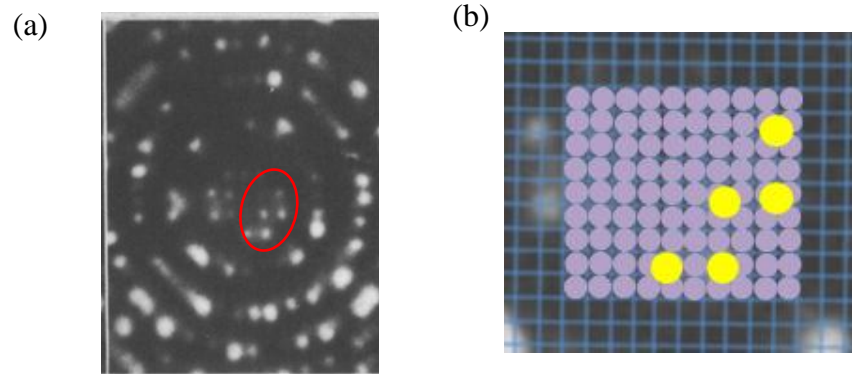


圖 4-3-13(a)早期研究矽於銦(100)切面排列(b)模擬(a)紅框中原子排列。

4-3-3 覆矽於鉍其它切面之現象

加熱退火於 450~500K，將發現於其它切面上有特殊結構出現，其中一種為帶狀結構，通常在(311)與(111)的周圍可觀察到，如圖 4-3-14。

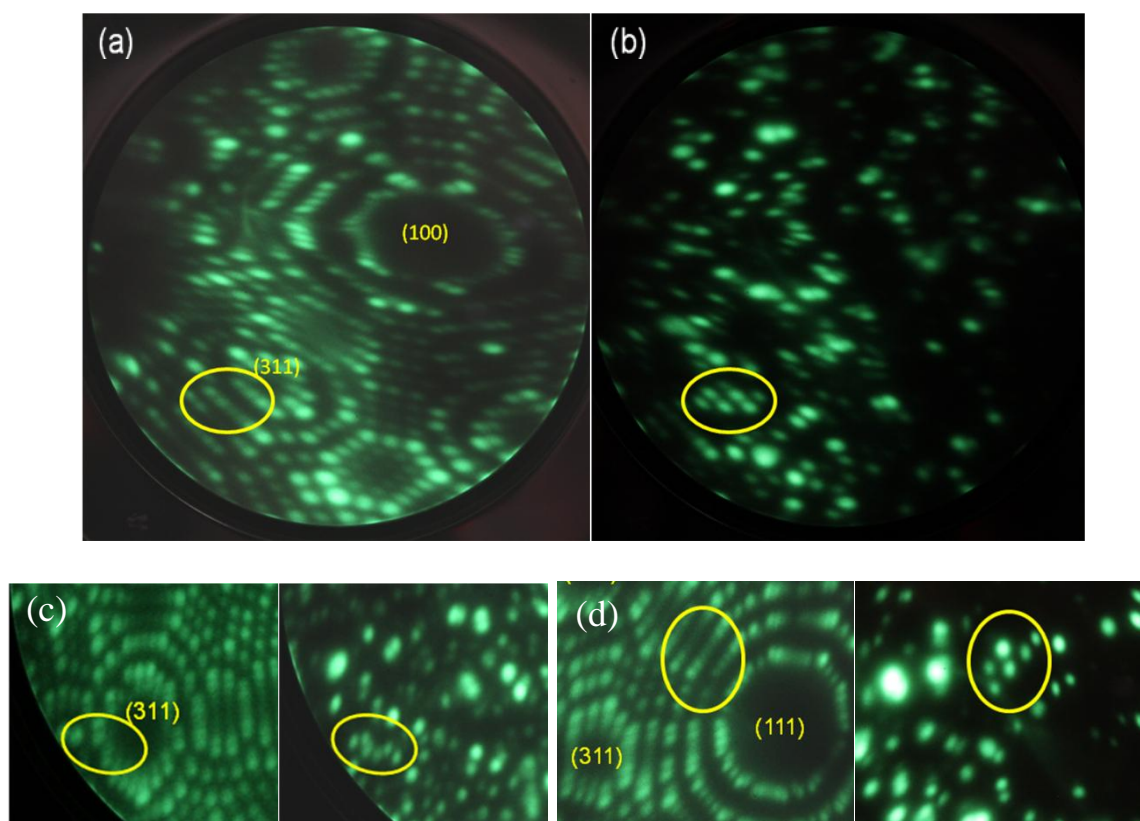


圖 4-3-14 (a)乾淨的鉍針表面 (b)(c)(311)切面周圍有帶狀結構
(d) (111)切面周圍也有帶狀結構

其帶狀結構成長與圖 4-3-15 中，黃框處的結構極為相似，其形成原因為兩種不同結構之邊界，而在此轉換的邊界上原子都較為突出，因此以白色亮點表示，由於場離子顯微鏡先看到影像，為表面上較高的原子，因此與此結構相吻合。

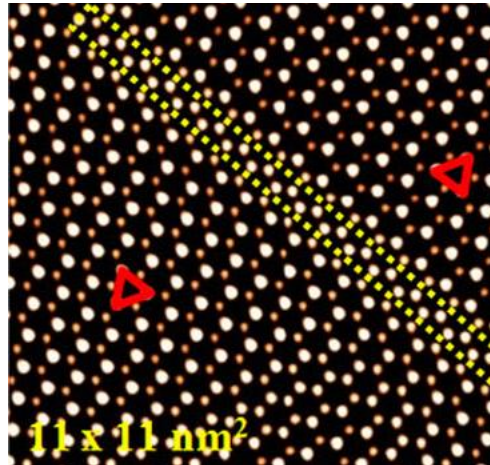


圖 4-3-15 於銀(111)上，矽成長兩種方向的結構，於黃框處為兩者結構之邊界。[49]

此外，於(311)切面上可發現六角結構，(310)切面上也可以發現相似的結構，如圖 4-3-16(d)。

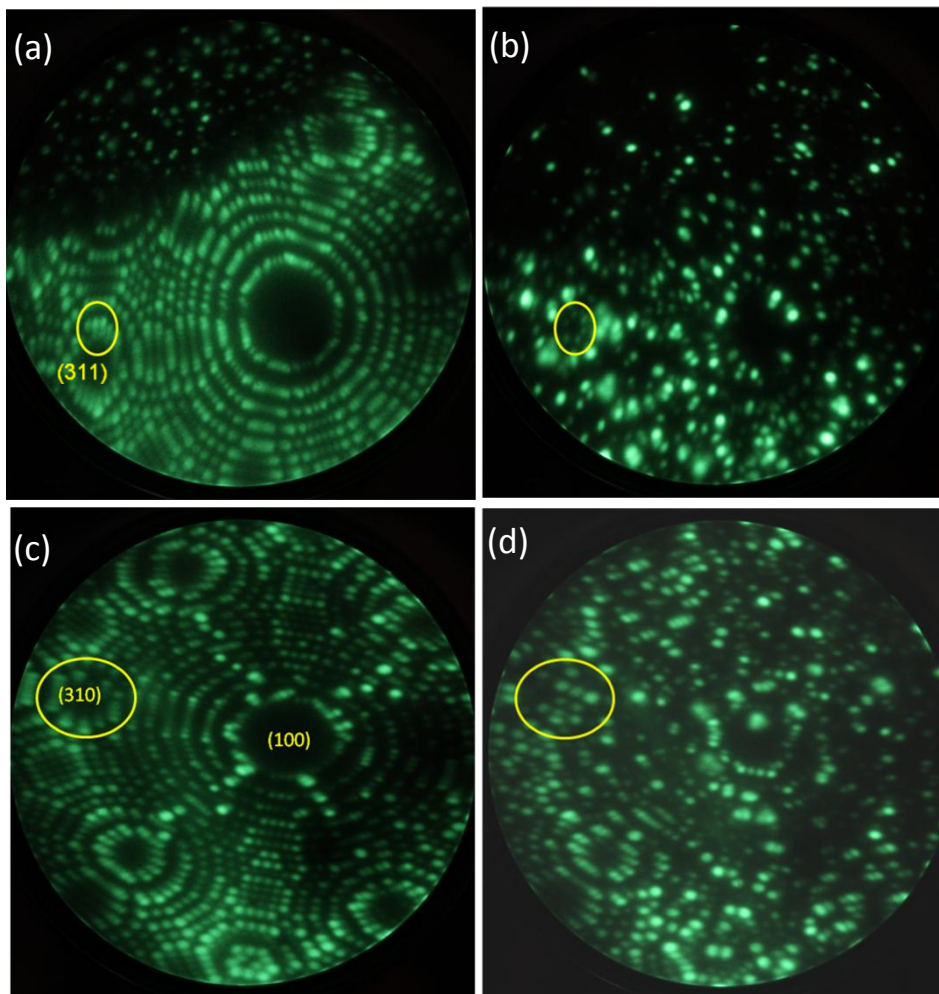


圖 4-3-16(a)(b)左上角為錯面，但不影響此處討論。黃框表(311)六角結構之位置
(c)(d)類六角結構於(310)切面。

4-4 覆矽於鉑針狀結構之研究

鉑與銱化學性質相似，且晶體結構同為體心立方晶系，因此本實驗也嘗試將矽蒸鍍於鉑針狀結構上，觀察矽原子在鉑(111)切面上穩定之結構。

加熱至 400~450K，可觀察到鉑(111)切面上，原子以六角結構排列，對應掃描穿隧電流顯微鏡看到的影像，如圖 4-4-2(a)，由於 silicene 是一皺形的蜂巢結構，而在場離子顯微鏡先觀看到的影像為較高、突出的原子，因此對應的原子為模擬圖中的黃色顆粒，如圖 4-4-2(b)中黑色六角框中。

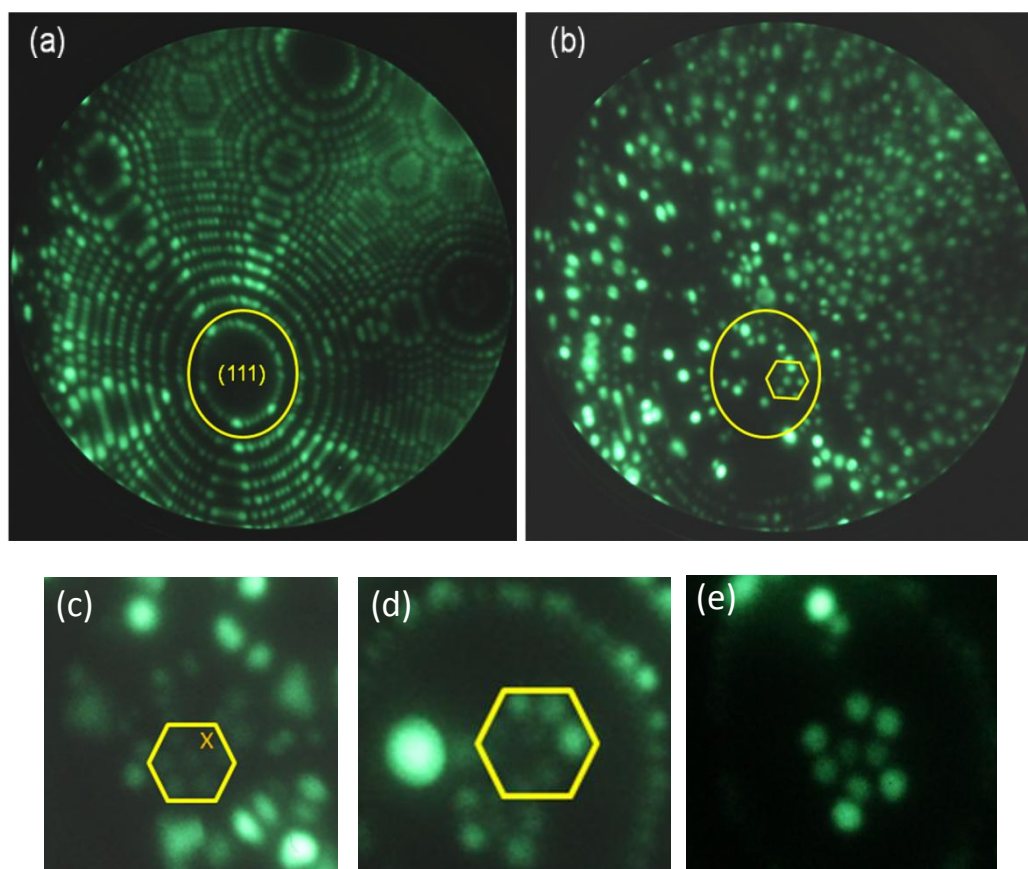


圖 4-4-1 於鉑(111)切面(a)乾淨之鉑針 (b)~(e)可於切面看到六角結構。

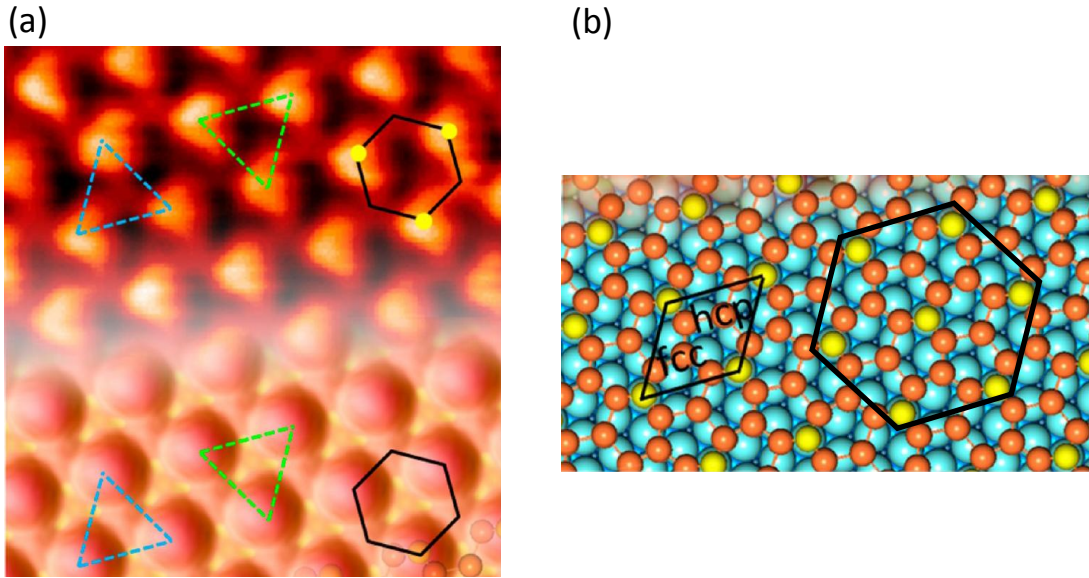


圖 4-4-2 矽於鉍(111)成長皺形蜂巢結構(a)STM 圖(b)硬球模擬圖[11]。

4-5 矽於針狀金屬之綜合討論

可由 4-3-1 節看出加熱退火時機將影響矽於針狀結構金屬之排列，並可看出同時蒸鍍及加熱退火，矽較能排列出特殊結構。以下將矽於鉍(111)成長結構以模擬圖做整理、對照，如圖 4-5-1、4-5-2：

場離子 影像		
模擬圖		

圖 4-5-1 先蒸鍍後加熱退火矽於鉍(111)成長之結構，黑三角表 $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ ；藍三角表 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 。上：場離子影像；下：排列模擬圖。黃色：影像中之原子；紫色：基底原子；紅色：推測可能之原子。

由文獻指出，矽於鉍(111)切面成長之結構為 $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ 及 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ [11]，而實驗結果中可於圖 4-5-1 看到兩種結構之成長，以黑色、藍色三角形表示之，此外，實驗結果中三角形結構所旋轉之角度，與文獻中 19.1° 相吻合，因此可判斷此三角形結構為矽於鉍(111)切面上成長之穩定結構。

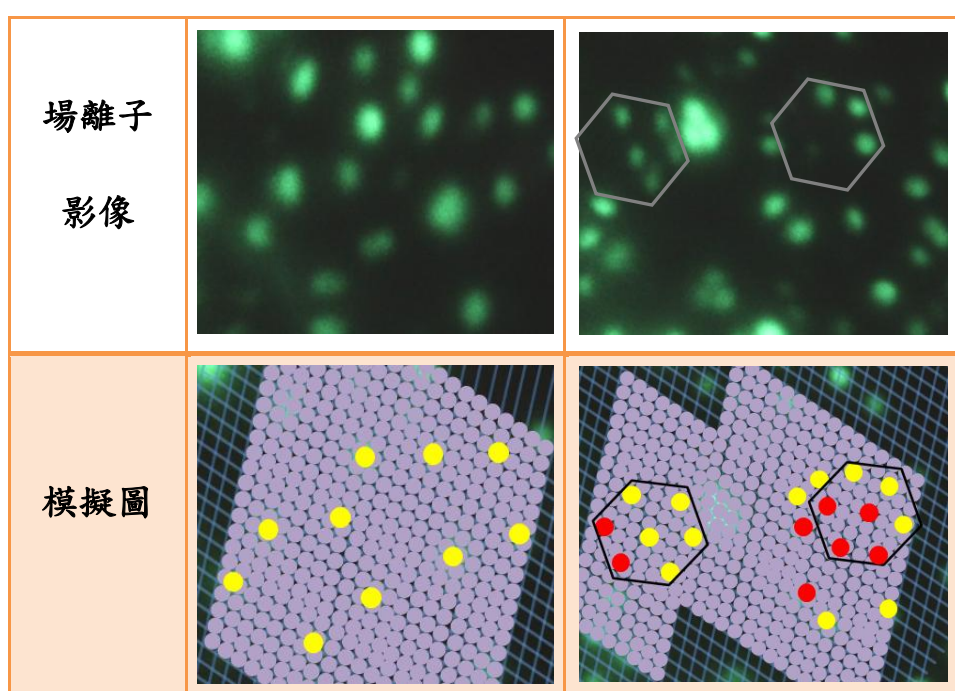


圖 4-5-2 同時蒸鍍及加熱退火，矽於鉍(111)成長之結構。上：場離子影像；下：排列模擬圖。黃色：影像中之原子；紅色：推測可能之原子；紫色：基底原子。

場離子顯微鏡可於同一樣品上，同時觀察在多個切面區域的不同現象。因此除了在(100)、(111)切面外，也可在(311)、(310)或台階邊緣觀察到，矽排成特殊的穩定結構，將其場離子影像與排列模擬圖做一對照、整理，如圖 4-5-3。

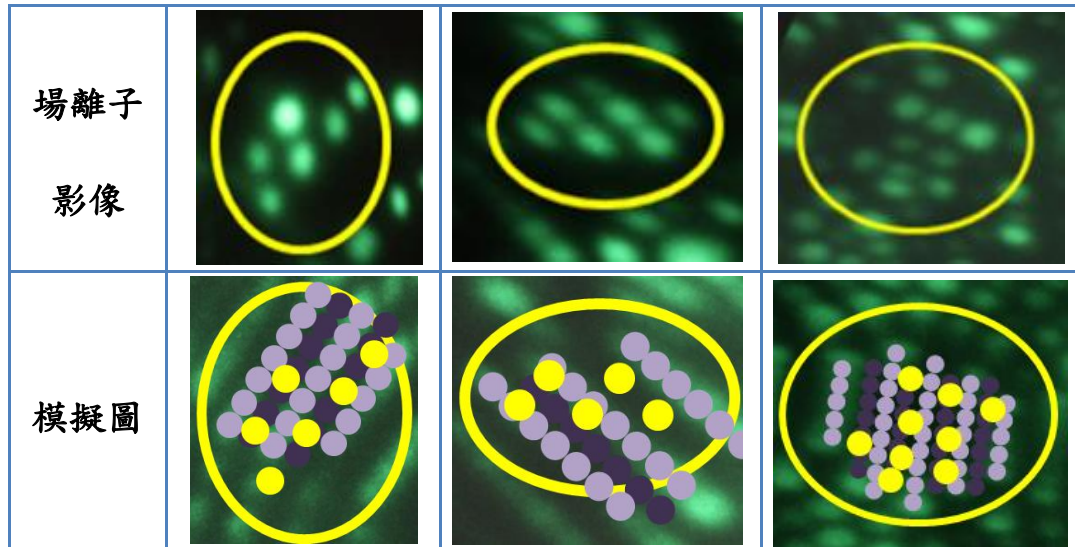


圖 4-5-3 在(311)、(310)或台階邊緣成長帶狀及六角之結構。上：場離子影像；
下：排列模擬圖。黃色：影像中之原子；淺紫色：基底原子；深紫色：
基底原子之下層原子。

矽成長於鉑(111)上與 Lei Meng 等人，於鉍(111)切面成長皺形蜂巢結構[11]較為吻合，因此推測鉑也可成為成長 Silicene 的基底。以下將其場離子影像與排列模擬圖做一對照、整理，如圖 4-5-4：

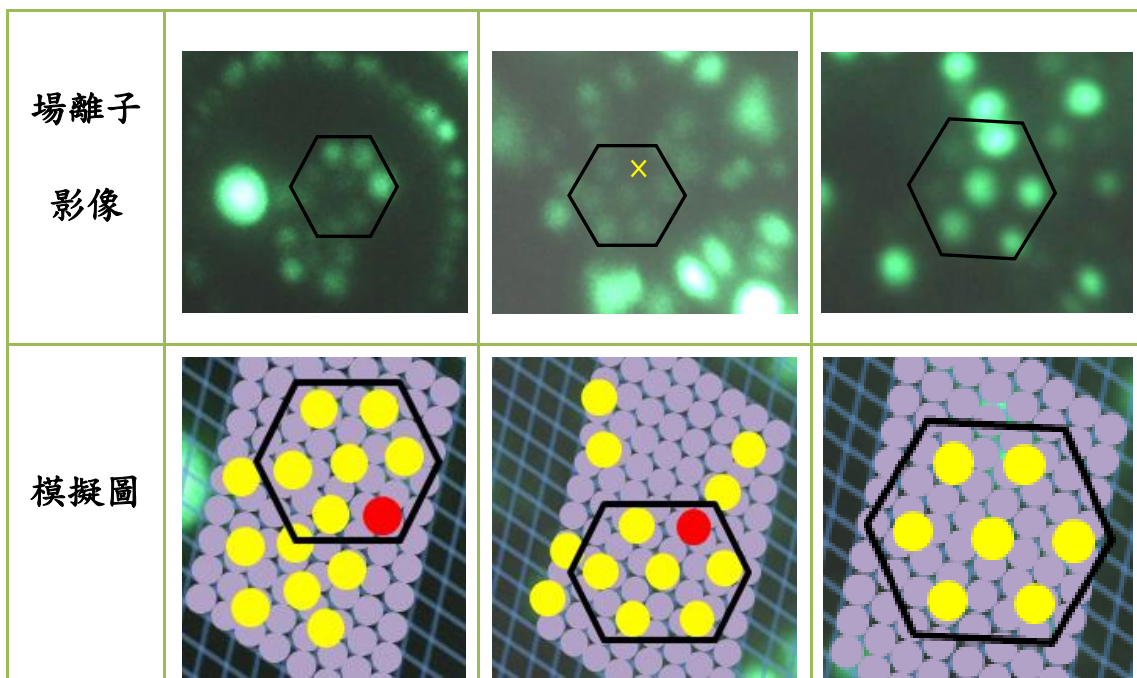


圖 4-5-4 矽覆於鉑(111)切面，成長六角結構。黃色：影像中之原子；紅色：推測
可能之原子；紫色：基底原子。

第五章 結論

5-1 鈷針狀結構性質之研究

由於鈷為非耐火性材料，易受到加熱退火及電場影響，使得鈷針表面有為數不少的錯面，但使用低溫修復，常效果不佳；高溫修復則可能產生晶粒脫落、分離，因此具備一支完整的鈷針為一極大挑戰。

5-2 覆鉑於鈷針狀結構之皺化研究

將鉑鋪覆於鈷針狀結構上，可增加其表面能異向性，加熱退火至600K，可觀察到切面擴張形成皺化之結果。

然而鈷的材質為非耐火性材料，因此鈷針表面有為數不少的錯面，雖然鉑鋪覆其上可以降低產生皺化時加熱退火之溫度，但是鈷切面變動大，使得皺化形成之稜線不完整、切面擴張不穩定。

5-3 覆矽於鈷針狀結構之研究

加熱退火之時機不同，影響著矽鋪覆於鈷針之排列情形。先蒸鍍後加熱退火可觀察到，矽以三角結構排成 $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ 及 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ 兩種結構；同時加熱退火及蒸鍍，可以觀察到矽規則的排列於鈷(111)切面。

矽鋪覆於鈷(100)切面可觀察到，矽排列成 (3×2) 之結構，由於此時加熱退火之溫度，尚未達到形成合金所需溫度，因此可判斷其 (3×2) 排列之原子為矽。

由於場離子顯微鏡可觀察同一樣品之各個切面，因此也可觀察到矽鋪覆於其他較小切面或台階邊緣，可成長穩定之結構。

5-4 覆矽於鉑針狀結構之研究

將矽鋪覆於鉑針尖上，並加熱退火，可觀察到於鉑(111)切面上可成長六角結構，與現在備受討論的議題-「silicene」具有相似結構，因此推測鉑也可能為成長 silicene 之基底，值得進一步研究。

參考文獻

- [1] K.S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films”, *Science* 306,666 (2004)
- [2] 莊振益, “21 世紀第一個十年, 凝態物理發展的二、三事”, *全華物理專刊*, 1 (2010)
- [3] P. R. Wallace, “The Band Theory of Graphite” , *Phys. Rev.* 71, 622 (1947)
- [4] Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., Geim, A. K., “The electronic properties of grapheme”, *Rev. Mod. Phys.* 81, 109-162 (2009)
- [5] Pumera, M., “Electrochemistry of graphene : new horizons for sensing and energy storage”, *Chemical Record* 9, 211 (2009)
- [6] Keun Soo Kim, Yue Zhao, Houk Jang, Sang Yoon Lee, Jong Min Kim, Kwang S. Kim, Jong-Hyun Ahn, Philip Kim, Jae-Young Choi, Byung Hee Hong, “Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes”, *Nature* 457, 706 (2009)
- [7] Stolyarova E., Rim K. T., Ryu S. M., Maultzsch J., Kim P., Brus L. E., Heinz T. F., Hybertsen M. S., Flynn G. W., “High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of mesoscopic graphene sheets on an insulating surface”, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 104, 9209 (2007)
- [8] K. Takeda, K. Shiraishi, “Theoretical possibility of stage corrugation in Si and Ge analogs of graphite” , *Phys. Rev. B* 50, 14 916 (1994)
- [9] Zhang M, Kan Y.H., Zang Q.J., Su Z.M., Wang R.S., “Why silicon nanotubes stably exist in armchair structure?”, *Chem. Phys. Lett.* 379, 81(2003)
- [10] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin, S. Ciraci, “Two- and One-Dimensional Honeycomb Structures of Silicon and Germanium”, *Phys. Rev. Lett.* 102, 236804 (2009)
- [11] Lei Meng, Yeliang Wang, Lizhi Zhang, Shixuan Du, Rongting Wu, Linfei Li, Yi Zhang, Geng Li, Haitao Zhou, Werner A. Hofer, Hong-Jun Gao, “Buckled Silicene Formation on Ir(111)”, *Nano Lett.* 13, 685 (2013)
- [12] Lalmi B, Oughaddou H, Enriquez H, Kara A, Vizzini S, Ealet B, Aufray B, “Epitaxial growth of a silicene sheet”, *Appl. Phys. Lett.* 97 223109(2010)
- [13] Baojie Feng, Zijing Ding, Sheng Meng, Yugui Yao, Xiaoyue He, Peng Cheng, Lan Chen, Kehui Wu, “Evidence of silicene in honeycomb structures of silicon on Ag(111)”, *Nano Lett.* 12 ,7,3507 (2012)
- [14] C.-C. Liu, W. Feng, Y. Yao, “Quantum Spin Hall Effect in Silicene and Two-Dimensional Germanium”, *Phys. Rev. Lett.* 107, 076802 (2011)
- [15] Patrick Vogt, Paola De Padova, Claudio Quaresima, Jose Avila, Emmanouil

- Frantzeskakis, Maria Carmen Asensio, Andrea Resta, Be ´ne ´dicte Ealet, Guy Le Lay, “Silicene: Compelling Experimental Evidence for Graphenelike Two-Dimensional Silicon”, *Phys. Rev. Lett.* 108,15501 (2012)
- [16] 江佳倫, “鈷在鉑上形成超尖磁性奈米針尖之研究”, 國立台灣師範大學碩士論文 (2009)
- [17] Tsu-Yi Fu, Chia-Lun Chiang, Rung-Jiun Lin, Jin-Long Hou, Hong-Shi Kuo, Ing-Shouh Hwang, “Fabrication of Ultra-Sharp Single Atom Tips”, *J. Nanoscience Nanotechnology* 11,10687 (2011)
- [18] J. S. Tsay, C. S. Shern , “Diffusion and alloy formation of Co ultrathin films on Pt(111)”, *J. Appl. Phys.* 80, 3777 (1996)
- [19] P. Griitter , U. T. Durig , “Growth of vapor-deposited cobalt films on Pt(111) studied by scanning tunneling microscopy”, *Phys. Rev. B* 49,2021 (1994)
- [20] 物理雙月刊廿九卷一期 25(2007)
- [21] Hong-Shi Kuo, Ing-Shouh Hwang, Tsu-Yi Fu, Yi-Hsien Lu, Chun-Yueh Lin, “Gas field ion source from an Ir/W $\langle 111 \rangle$ single-atom tip”, *Appl. Phys. Lett.* 92, 063106 (2008)
- [22] Hans-Werner Fink, “Point source for ions and electrons”, *Physica Scripta.* 38,260 (1988)
- [23] Hans-Werner Fink, “Mono-atomic tips for scanning tunneling microscopy” , *IBM J. Res. Dev.* 30,460 (1986)
- [24] A. P. Janssen, J. P. Jones, “The sharpening of field emitter tips by ion sputtering”, *J. Phys. D* 4,118 (1971)
- [25] Moh’d Rezeq, Jason Pitter, Robert Wolkow, “Tungsten nanotip fabrication by spatially controlled field-assisted reaction with nitrogen” , *J. Chem. Phys.* 124,204716 (2006)
- [26] 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)
- [27] Jie Guan, Robert A. Campbell, Theodore E. Madey, “Ultrathin metal films on W(111): morphology and faceting reconstruction”, *Surf. Sci.* 341, 311 (1995)
- [28] C.-H. Nien, T. E. Madey, “Atomic structures on faceted W(111) surfaces induced by ultrathin films of Pd”, *Surf. Sci.* 380, L527 (1997)
- [29] 林榮君, “鉑的重構-皸化與失蹤原子列的觀察與研究”, 國立台灣師範大學碩士論文 (2005)
- [30] Tsu-Yi Fu, Lung-Chieh Cheng, C.-H. Nien, Tien T. Tsong, “Method of creating a Pd-covered single-atom sharp W pyramidal tip: Mechanism and energetics of its formation”, *Phys. Rev. B* 64, 113401 (2001)
- [31] H. S. Kuo, I. S. Hwang, T. Y. Fu, J. Y. Wu, C. C. Chang, T. T. Tsong, “Noble

- Metal/W(111) Single-Atom Tips and Their Field Electron and Ion Emission Characteristics”, *J. Appl. Phys.* 45,8972 (2006)
- [32] 林砥君, “覆銦、銦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)
- [33] 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)
- [34] 陳怡如, “覆鈹、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)
- [35] 陳曉琪, “覆鉑、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 (2012)
- [36] 黃穎祥, “氧氣誘發銦(210)面皸化現象: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)
- [37] 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)
- [38] E. W. Müller, “Work Function of Tungsten Single Crystal Planes Measured by the Field Emission Microscope”, *Z. Physik*, 106,541 (1937)
- [39] 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)
- [40] E. W. Müller, T. T. Tsong, “Field Ion Microscopy Principles and Applications”, American Elsevier Publishing Company(1969)
- [41] A. Lukaszewski, A. Szczepkowicz, “Computer simulation of FIM images – the convex hull model”, *Vacuum* 54, 67 (1999)
- [42] Andrzej Szczepkowicz, Antoni Ciszewski, Robert Bryl, Czesław Oleksy, Cheng-Hsun Nien, Qifei Wu, Theodore E. Madey, “A comparison of adsorbate-induced faceting on flat and curved crystal surfaces”, *Surf. Sci.* 599,55 (2005)
- [43] Osamu Nishikawa, Erwin W. Muller, “Field-Ion Microscopy of Cobalt”, *J. Appl. Phys.* 38, 3159 (1967)
- [44] E. A. Owen, D. Madoc Jones, “Effect of Grain Size on the Crystal Structure of Cobalt”, *Proc. Phys. Soc. B*, 67,456 (1954)
- [45] Jian-Min Zhang, Dou-Dou Wang, Ke-Wei Xu, “Calculation of the surface energy of hcp metals by using the modified embedded atom method”, *Appl. Surf. Sci.* 253,2018 (2006)
- [46] H. F. Liu, H. M. Liu, and T. T. Tsong, “Initial Stages of Iridium-Semiconductor Compound Formation: A Field-Ion-Microscope Study of Interface Atomic Structures”, *Phys. Rev. Lett.* 56,65(1985)
- [47] C. Le ´andri, H. Oughaddou, B. Aufray, J.M. Gay, G. Le Lay, A. Ranguis, Y. Garreau, “Growth of Si nanostructures on Ag(001)”, *Surf. Sci.* 601,262 (2007)
- [48] C. E. Allenvato, Cronin B. Vining, “Phase diagram and electrical behavior of

- silicon-rich iridium silicide compounds”, *J. Alloys Compd.* 200,99 (1993)
- [49] Lan Chen, Hui Li, Baojie Feng, Zijing Ding, Jinglan Qiu, Peng Cheng, Kehui Wu, and Sheng Meng, “Spontaneous Symmetry Breaking and Dynamic Phase Transition in Monolayer Silicene” *Phys. Rev. Lett.* 110, 085504 (2013)