

第二章 實驗原理

2-1 成像原理

首先，在場離子顯微鏡中，樣品為一根極細的針，我們利用電化學蝕刻的方式製備樣品。在針上通以高電壓後，越尖銳的針其針尖處的電場越強，也因此越容易得到針尖表面原子排列的影像。對於尖端不同的曲率半徑，在螢光幕上可以看到的原子大小及成像範圍也會不同，較鈍的針可以看得原子越小並且成像範圍越大。在本實驗儀器中，形成場離子影像的樣品尖端曲率半徑大約在 100-1500Å 之間，可以得到較清楚影像，以致於輕易的分辨原子以及各密勒指數切面；一般而言，一根尖細且表面圓滑針狀樣品，將對實驗上的成像觀察有相當大的幫助，然而要製作尖細及圓滑的針狀樣品卻是相當難以控制的，因此在使用電化學蝕刻時，須盡可能蝕刻尖細，此點可用光學顯微鏡在 500 倍下先行觀察，以方便達到符合我們實驗所要求的精細程度。再以加熱退火(anneal)以及場蒸發的方式使達到尖端表面平順圓滑，且多次的加熱退火也可以使得樣品的原子排列更趨於完整，在此說明樣品精細是嚴謹且重要的。

場發射顯微鏡(Field Emission Microscopy)

一根極細的針，若通以高(負)電壓，即會產生尖端放電的現象。而在針尖端前放置螢光屏，且在高真空的環境下，即可看到針尖的影

像。這就是 E.W.Müller[12]在 1936 年所發明的場發射顯微鏡(Field Emission Microscopy)簡稱 FEM，不過 FEM 未能達到原子解析度。FEM 只能去觀察分析不同的密勒指數面。

場離子影像(Field Ion Microscopy)

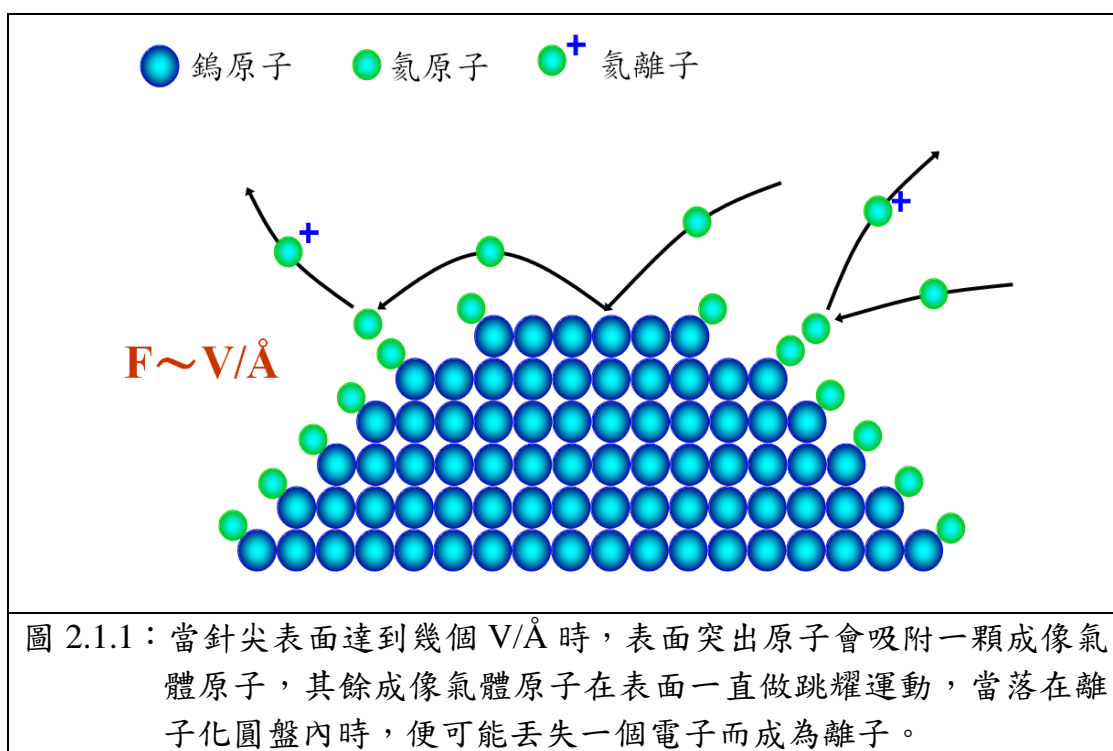
不同於 FEM，FIM 在 1951 年由 E.W.Müller[13]所發明。在這將負高電壓轉為正高電壓，並加入兩個重要條件，即樣品的降溫與成像氣體的灌入。在實驗前使用冷凍機將樣品降溫至 20K，並加入成像氣體至約 $\sim 10^{-5}$ torr(背景壓力為 10^{-10} torr)，再對樣品通以正高電壓。成像氣體在電場的作用下，對於樣品表面周圍將擁有的平均動能為 $\frac{1}{2}\alpha F^2 + \frac{3}{2}kT$ 。成像氣體原子在針尖表面來回彈跳，且在每次的碰撞中，動能會被樣品表面吸收，藉此不斷的進行著能量的損失過程來達到溫度的調節，並有效的降低成像氣體橫向速度。成像氣體溫度的值可以由下式表示：

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

其中：

$$\left\{ \begin{array}{l} T_n: \text{經過}n\text{次碰撞後成像氣體的溫度} \\ T_0: \text{氣體入射時的溫度} \\ a: \text{調節因子且} a = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{T_i - T_r}{T_i - T_s} \\ T_i(T_r): \text{成像氣體入射(出射)時的溫度} \end{array} \right.$$

經由溫度調節的過程中，針尖表面突出的原子會場吸附一個單層的成像氣體，形成圓盤，稱為離子化圓盤。當有另外的成像氣體原子跳到圓盤上時，便會被場離子化而形成正電的離子(如圖 2.1.1 所示)，這些離子將隨者空間中的場線飛行，飛至約距離 12 公分遠的光電倍增板與螢光屏裝置上而得到場離子影像。



2-2 場離子化機制

1928 年，量子穿隧效應所造成的場離子化現象由 Oppenheimer 所觀察到。也就是說，當一個原子或分子在非常高的電場下，原子或分子中的電子會穿過位障，導致失去電子而離子化的現象，也在 1951 年在 FIM 的第一次實驗中由 E.W.Müller 所證實。在自由原子中，原子內的電子會被束縛在位能井中，如圖 2.2.1(a)所示，現在如果要將原子離子化成為正離子，須提供內電子大於游離能 I 的能量，才能使電子激發並脫離原子。如圖 2.2.1(b)所示，若將此自由電子置於電場中，由於受到電場影響電子位能將會被改變，一邊的位能因電場的作用而被縮減及彎曲，且當電場大到足以使得彎曲後的寬度與電子的德布羅伊波長相當時，電子便有可能穿隧出來。在這可以使用 Wentzel-Kramer-Brillouin (WKB) 計算穿隧出此為位障的機率為：

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

其中：

$$\left\{ \begin{array}{l} E : \text{電子具有的總能} \\ V(x) : \text{電子經歷的位障} \\ m : \text{電子的質量} \\ \hbar : \text{普朗克常數}(h) \text{除以} 2\pi \\ x_1, x_2 : \text{電子穿隧的初, 末位置} \end{array} \right.$$

當此氣體原子接近金屬表面時，上式(2)中的電子位能可以是一個近似式表示：

$$V(x) = -\frac{e^2}{|x_i - x|} + eFx - \frac{e^2}{4x} + \frac{e^2}{x_i - x} \quad (3)$$

其中：

$$\left\{ \begin{array}{l} F : \text{電場強度} \\ x : \text{電子到金屬間的距離} \\ x_i : \text{離子到金屬間的距離} \\ \text{第一項: 電子與離子間的庫倫靜電位能} \\ \text{第二項: 電子在電場中離金屬}x\text{處所獲得的能量} \\ \text{第三項及第四項: 考慮與映象電荷間的庫倫靜電力} \end{array} \right.$$

在圖 2-2-1(c)中，明顯可發現：縮減的位障寬度隨著原子與金屬間的距離的靠近而變窄，值得注意的是原子與金屬間的距離，存在著一個臨界值 X_c ，而這個值決定了原子中的電子能否有發生穿隧的可能。原子能階因場的存在而被提升，但未達到 X_c 之前，原子的台階仍在金屬的費米能階以下，及費米能階之下皆已被其他電子所占滿，並無空軌域可提供穿隧來的電子所用，於是穿隧現象也不會發生。在達到 X_c 時，原子能階與費米能階相同，且費米能階之上存在著空軌域，穿隧現象便有機會發生，且考慮相關條件後可得下式：

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

其中：

- α_a : 原子的極化率
- α_i : 所形成離子的極化率
- I' : 臨界距離 x_c 處的等效游離能
- ϕ : 金屬表面的功函數
- I : 游離能

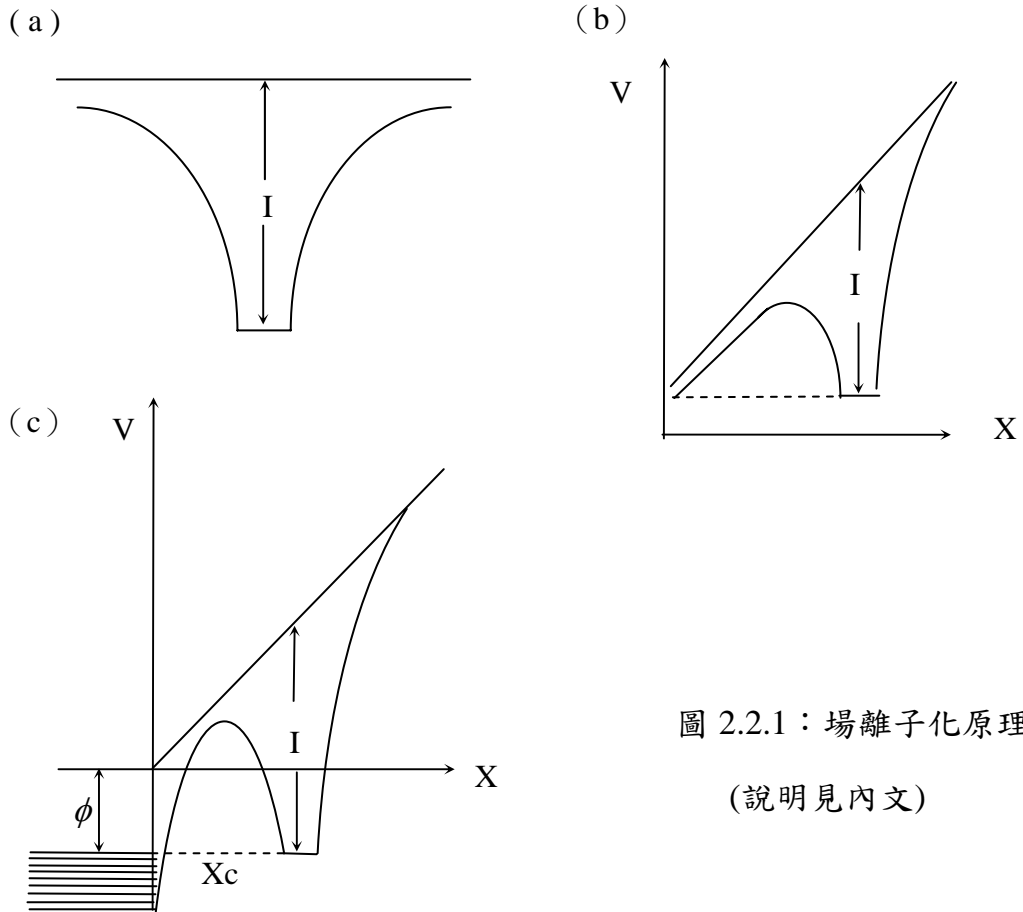


圖 2.2.1：場離子化原理。
(說明見內文)

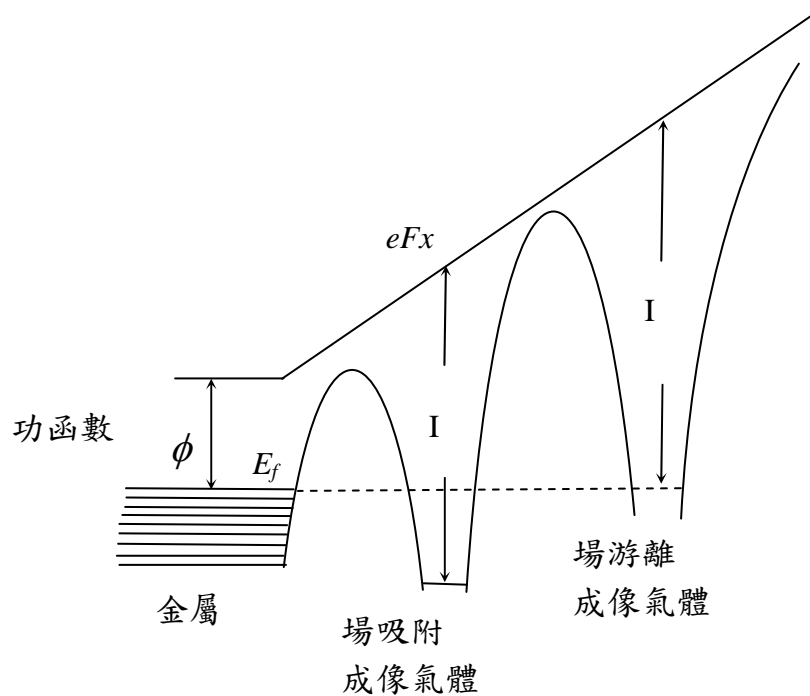


圖 2.2.2：場離子顯微鏡實際成像情況。

最後再由圖 2.2.2 可清楚地解釋場離子化的機制，在外加電場的作用下使得成像氣體和樣品間的位能產生變化彎曲：

第一顆原子：吸附在樣品表面的場吸附原子並未離子化形成離子，主要原因為電子能階低於金屬的費米能階，故電子沒有機會經由量子穿隧的過程進入金屬中

第二顆原子：吸附上第一顆原子後，因為其達其臨界距離，並且能階將會高於金屬的費米能階，得以發生場游離，形成正離子游離，進而沿場線打到螢光屏幕上。

2-3 場蒸發與場退吸附原理

由前敘述，實驗中藉由加正高電壓(V/Å)在樣品上，使得成像氣體游離成正離子，並沿著徑向電場線飛出，打至螢光屏進而形成場離子影像。然而當外加電壓在持續增加時，可以發現開始有些原子承受不住金屬表面的高電壓逐漸離子化並飛離樣品表面。這也是場離子顯微鏡 50 年來一直無法被其他原子級顯微鏡所取代，並且獨一無二的機制，稱為場蒸發(field evaporation)。即是說，在樣品上加高電壓時的基底晶格，上層較突出的原子或是晶格台階附近的原子會逐漸飛離，就如同剝洋蔥般的層層移去，進而觀察研究得到基底晶格內部的資訊。再詳細地加以區分，移去基底的晶格原子即為場蒸發，若只是移除吸附在基底上的其他原子，在此稱為場退吸附，這兩者在原理上是完全相同的，只差別在於移去的對象不同而已。

優點：移除吸附在樣品上的雜質，得到乾淨表面。

可讓樣品變得平順且接近完美的半球型。

可動態的研究樣品內部組成結構及排列方式。

缺點：破壞樣品

原理：

E.W.Müller 將場蒸發的機制視為金屬原子克服位障 (Schottky saddle) 成為金屬離子的熱活化過程。今考慮無外加電場的情況下，欲使晶格原子脫離束縛並形成 n^+ 的離子，需要總能量為：

$$Q_0 = \Lambda + \sum_i I_i - n\phi_{em} \quad (5)$$

其中：

- Λ ：使原子離開晶格位置的脫離能
- I_i ：游離第 i 個電子所需的游離能
- $n\phi_{em}$ ：游離出的 n 個電子進入金屬表面的能量

若在外加電場不為零的情況下，則為 $Q_n(F) = Q_0 - (ne)^{3/2} F^{1/2}$ ，式中的縮減量 $(ne)^{3/2} F^{1/2}$ 是考慮電場中的電位能 $-neFx$ 與映像電荷的電位能 $-(ne)^2/4x$ 疊加後在鞍點處所得的縮減值，如圖 2.3.1。不同的樣品與不同的吸附原子發生場蒸發現象所需的電場大小也不同，且當樣品改變時，所需要的電場也隨之改變，在我們實驗中所需要用到的觀察電場值分別為：鉑原子 4.8 V/\AA 、銦原子 5.3 V/\AA

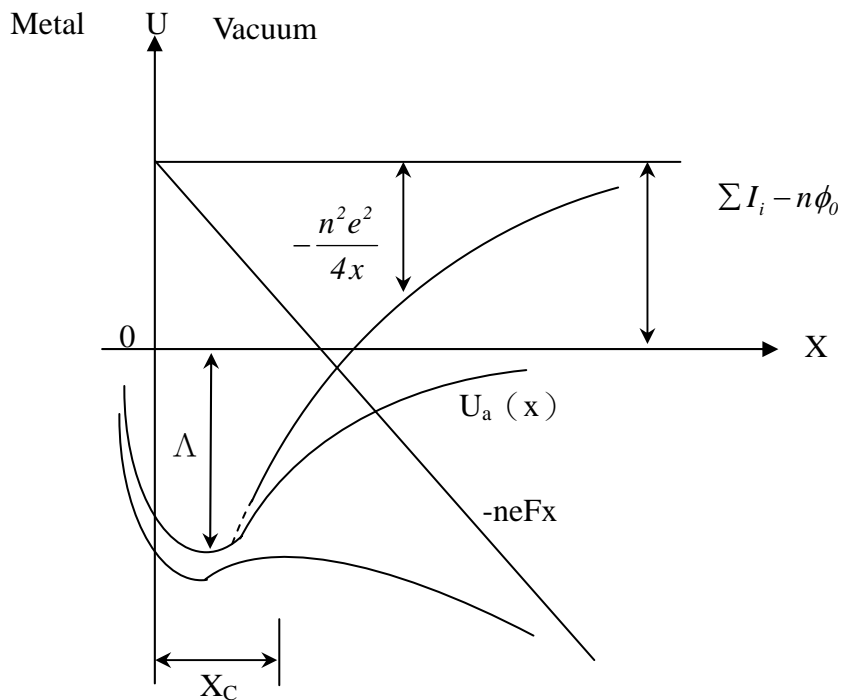


圖 2.3.1: 在外加電場不為零的情況下，金屬原子成為金屬離子的熱活化過程中，所需克服的位障。

2-4 場離子影像說明

在實驗的進行中，如何正確的判斷出影像的切面是非常重要的事。就如同前小節所說的，場離子影像是由針尖圓盤上最突出的原子成像所構成，因此圓盤可視為一個近似半球狀的發射面，在面上有著不同密勒指數的切面，而早期有硬球模型，用來模擬在場離子顯微鏡中可能看到的各晶面的原子排列。很幸運地現在有了立體投影圖，使我們在各個切面上的辨別能更加地準確。利用立體投影圖中所標示各切面在空間中的大小、相對位置及對稱性，再對照實驗進行時所得到的場離子影像，即可正確完成影像辨識的工作。

在實驗上所使用的針尖樣品為鉑(Pt)，其原子的晶體結構是面心立方體(fcc)，配合下頁 fcc 的立體投影圖[14]，如圖 2.4.1 所示，可以看出各個切面間的相對位置，也由於有立體投影圖的方便性，使得在實驗中我們可以很快的分辨出鉑的兩大面：三對稱(111)面及四對稱(100)面之後，就可以再加以判斷有通道的切面，如： (011) 、 (211) 、 (311) 、 (331) 等，同時也就容易找到 (210) 及 (310) 等面：

1、鉑(111)切面乃是實驗中最容易發現及辨識的切面，其表面平衡晶形結構呈現正六角形，且為三對稱結構切面。為面心立方體中最緊密排列的切面。

- 2、鉑(100)切面則是鉑金屬表面上第二大的切面，其表面平衡晶形結構呈現八角形，且為四對稱結構切面。
- 3、鉑(n11)面，包括(n=0.2.3.4.5...)等。為一排排間距相等，單排緊密排列原子，因此形成一條條的通道，故稱為通道面。

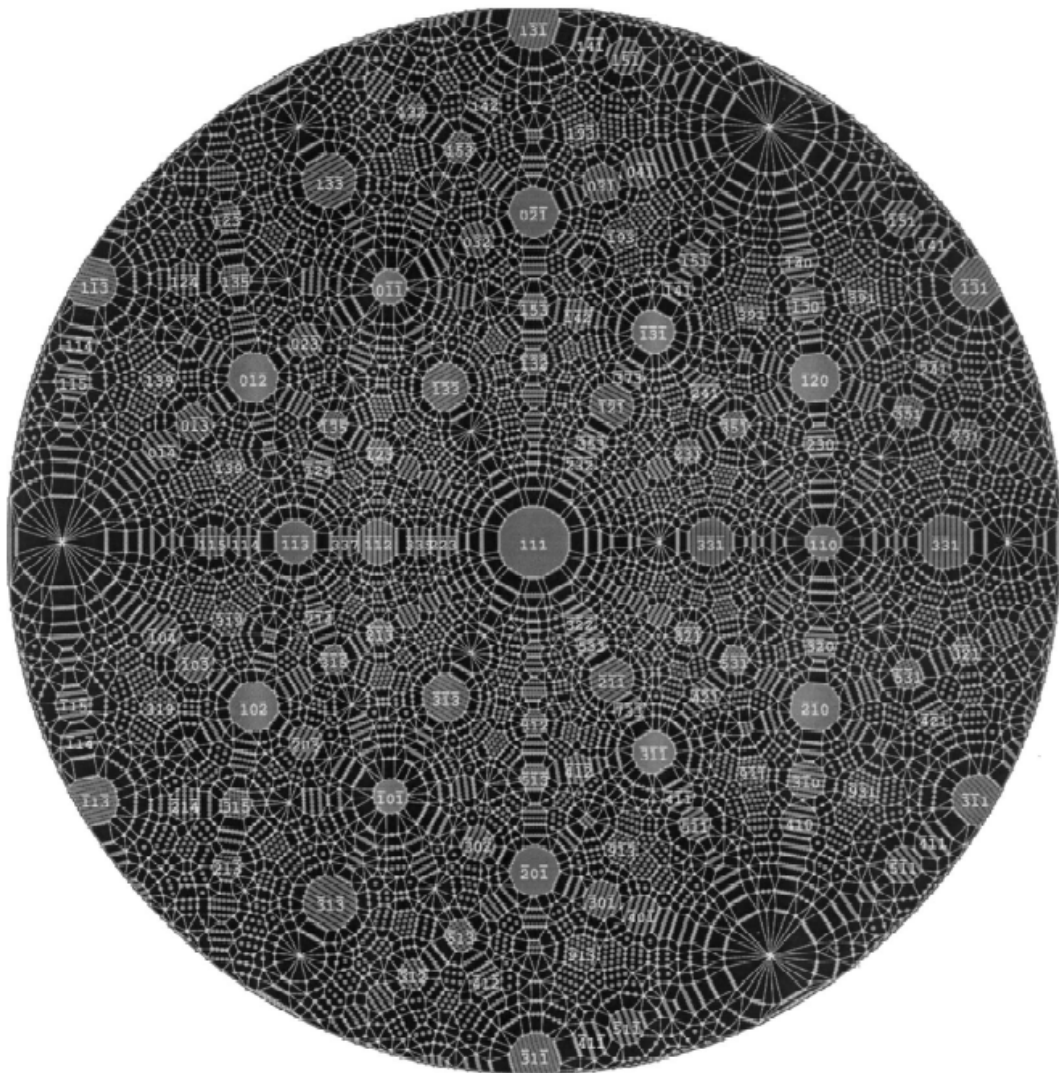


圖 2.4.1：針尖為面心立方體的表面結構電腦模擬圖[14]。