

國立交通大學

應用化學所

碩士論文

暈苯在金(111)及其修飾面上的吸附結構與位向調控之研究



**Adsorption Structure and Oriental Control Studies
of Coronene on Au(111) and on Modified Au(111)**

研究生 洪文彥

指導教授 楊耀文 博士

中華民國九十五年六月

暈苯在金(111)及其修飾面上的吸附結構與位向調控之研究

學生：洪文彥

指導教授：楊耀文 博士

國立交通大學應用化學所

中文摘要

由於常用有機半導體分子的電子結構上具有非定域性的共軛 π 電子雲，而使分子間的載子移動率較佳，所以在應用上也相當普遍，例如：光伏特電池、有機場效電晶體與有機發光二極體等。

本實驗除了利用真空蒸鍍的方式將暈苯蒸鍍在乾淨金(111)上外，也蒸鍍在以正辛硫醇進行自組裝的金(111)修飾面上，並且利用程溫脫附法 (Temperature-Programmed Desorption, TPD)、X 光光電子發射能譜 (X-ray Photoemission Spectroscopy, XPS) 和近緣 X 光吸收細微結構光譜 (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure, NEXAFS) 等表面技術來進行樣品的研究，希望能夠對吸附分子的電子結構、鍵結強度與成長位向有更進一步的了解，最後也利用掃描穿隧顯微鏡 (Scanning Tunneling Microscope, STM) 與電化學掃描穿隧顯微鏡 (ElectroChemical Scanning Tunneling Microscope, EC-STM) 來研究其吸附結構。

從 TPD 的結果得知化學吸附的脫附峰溫度為 450 到 800 K，推論暈苯的苯環與金屬產生強化學鍵結，在正辛硫醇以橫躺方式呈條狀結構吸附在金(111)的厚度約為 3\AA ，在正辛硫醇以分子鏈與基材夾角為 30° 方式呈 $c(4 \times 2)$ 吸附結構的厚度約為 13\AA ，再利用這兩種

不同厚度的分子膜當作緩衝層，在 NEXAFS 實驗結果發現單層的暈苯分別吸附在乾淨金(111)、條狀結構正辛硫醇-金(111)和 $c(4 \times 2)$ 正辛硫醇-金(111)的結果差異很大，從原本平躺的(10°)吸附變成斜躺(30°)最後變成站立(80°)的吸附，因為 $c(4 \times 2)$ 的正辛硫醇分子膜厚度較厚，所以造成暈苯與金表面的作用力大為降低，因而造成此差異。而在多層暈苯吸附在金(111)和 $c(4 \times 2)$ 正辛硫醇-金(111)上的結果皆相同，都是以暈苯本身塊材的結構成長，最後從 STM 的結果得知，暈苯以 (4×4) 的結構平躺吸附在乾淨金(111)上，而暈苯在 $c(4 \times 2)$ 正辛硫醇-金(111)上的結果中，雖然無法確定暈苯是否是以站立的方式吸附在基材上，但仍可看到條狀的排列，最後綜合 NEXAFS 實驗結果後，我們推論暈苯可能是以站立的方式吸附在表面上。



誌謝

在這裡首先要感謝我的指導教授楊耀文博士，感謝老師在這兩年期間不論是研究或是生活上對我的指教與照顧。在楊老師的帶領之下，我才有機會能夠在同步輻射研究中心內，利用各種高級的儀器來進行表面科學的研究。再來要感謝范良任學長在實驗方面不厭其煩的從零教起，使得我的實驗得以順利完成，還要感謝林楹璋學長在實驗及生活上給予我很多的幫忙。感謝財團法人同步輻射研究中心及國科會給予的設備及補助，在口試論文期間，感謝陳俊顯博士與鍾文聖博士的審閱，提供許多寶貴的意見，使得本論文更嚴謹完備。

我還要感謝實驗室裡學弟震東、仲翔，沒有你們的支援，完工恐怕遙遙無期。感謝我最親愛的家人，感謝你們長久以來的支持與照顧。還要感謝各位關心我的朋友們，感謝你們常常為我打氣，聽我講笑話；最後，我要感謝女友庭玉，謝謝你這幾年來的包容與陪伴。

目錄

	頁碼
中文摘要.....	ii
致謝.....	iv
目錄.....	v
圖目錄.....	viii
第一章 序論.....	1
1.1 有機半導體簡介.....	1
1.2 有機半導體材料.....	1
1.3 有機半導體應用.....	4
1.4 研究動機與目的.....	7
第二章 實驗儀器設備與藥品.....	9
2.1 藥品與氣體.....	9
2.2 實驗裝置.....	10
2.3 超高真空系統.....	10
2.4 同步輻射光.....	12
2.5 X 光光電子發射能譜.....	13
2.6 近緣 X 光吸收細微結構光譜.....	16
2.7 程溫脫附法.....	22
2.8 掃描穿隧顯鏡.....	22
2.9 電化學掃描穿隧顯微鏡.....	23
第三章 實驗步驟與數據處理.....	25

3.1 超高真空系統.....	25
3.1.1 超高真空的準備.....	25
3.1.2 超高真空系統中金(111)單晶的清潔處理.....	26
3.1.3 真空系統的樣品傳送.....	26
3.1.4 吸附化學樣品的純化.....	27
3.1.5 超高真空自我組裝薄膜樣品的製備.....	27
3.2 TPD 實驗方法.....	28
3.3 XPS 實驗方法.....	28
3.4 NEXAFS 實驗方法.....	28
3.5 STM 實驗方法與步驟.....	35
3.6 EC-STM 實驗方法與步驟.....	39
3.7 XPS 能譜數據處理.....	42
3.8 NEXAFS 數據處理.....	43
第四章實驗結果與討論.....	46
4.1 暈苯表面吸附結構.....	46
4.1.1 以 EC-STM 觀察暈苯在乾淨金(111)的排列.....	46
4.1.2 暈苯吸附在 $c(4 \times 2)$ 正辛硫醇-金(111)上的 STM 觀測結果...	46
4.2 暈苯程溫脫附實驗結果.....	56
4.3 暈苯 XPS 能譜結果.....	57
4.3.1 暈苯在乾淨金(111)上電子能譜結果.....	57
4.3.2 暈苯在正辛硫醇-金(111)上 XPS 能譜結果.....	58
4.4 暈苯 NEXAFS 結果.....	62
4.4.1 暈苯在乾淨金(111)上的 NEXAFS 結果.....	62
4.4.2 正辛硫醇以 $c(4 \times 2)$ 結構吸附在 Au(111)的 NEXAFS 結果....	66
4.4.3 暈苯吸附在條狀結構正辛硫醇-金(111)的 NEXAFS 結果.....	70



4.4.4 暈苯吸附在 $c(4 \times 2)$ 正辛硫醇-金(111)上的 NEXAFS 結果...76

第五章 結論.....82

第六章 參考文獻.....84



圖目錄

	頁碼
圖 1-1 分子排列對電子傳遞關係示意圖	2
圖 1-2 常用有機半導體分子結構	2
圖 1-3 有機薄膜電晶體之載子移動率關係圖	3
圖 1-4 有機光伏電池解釋圖	4
圖 1-5 有機場效電晶體元件示意圖	5
圖 1-6 有機發光二極體元件示意圖	6
圖 1-7 暈苯分子的化學結構與晶體結構圖	7
圖 1-8 Pentacene 吸附在乾淨金及其修飾面上的分子位向圖	8
圖 2-1 超高真空腔體配置俯視圖	11
圖 2-2 樣品與電子動能分析儀的能階相對位置	14
圖 2-3 電子起飛角與偵測縱深示意圖	16
圖 2-4 原子與雙原子分子的電子能階圖及其相應的近緣 X 光吸收 細微結構圖譜	18
圖 2-5 入射 X 光與分子角度關係圖	20
圖 2-6 X 光入射角與分子傾角的強度關係圖	21
圖 3-1 NEXAFS 實驗裝置示意圖	29
圖 3-2 MCP 構造示意圖與部分拆解照片	29
圖 3-3 XAS 訊號接線流程圖	30
圖 3-4 歐傑電子的示意圖	32
圖 3-5 NEXAFS 實驗技術中，三種不同電子產率偵測方式的比較 ..	34
圖 3-6 來自深層的電子由於經過許多碰撞而減損其動能，造成低動 能的電子背景訊號	35

圖 3-7 利用電化學蝕刻法製作探針時所使用的裝置.....	37
圖 3-8 裝置於 STM 樣品平台上的金(111)晶面.....	39
圖 3-9 裝載於 STM 中的樣品.....	39
圖 3-10 EC-STM 專用金單晶電極，左邊的單晶為金(111)晶面，而 右邊的單晶為經過研磨處理過後的金(100)晶面.....	40
圖 3-11 電化學樣品試槽，其中包括有金工作電極、氫參考電極與 白金對應電極.....	41
圖 3-12 裝置完成後的 EC-STM.....	42
圖 3-13 PEY 光譜處理步驟.....	44
圖 4-1 乾淨金(111)晶面的 STM 影像.....	47
圖 4-2(a) 暈苯在乾淨金(111)上的 EC-STM 大範圍影像.....	47
圖 4-2(b) 暈苯在乾淨金(111)上的 EC-STM 小範圍影像.....	48
圖 4-3 (4 × 4)的模型示意圖.....	48
圖 4-4 乾淨金(111)表面浸泡 1mM 於正辛硫醇溶液 24 小時後得到 的 STM 大範圍影像.....	49
圖 4-5(a) 正辛硫醇以 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 吸附在金(111)上的 STM 大範圍 影像.....	50
圖 4-5(b) 圖 4-5(a)的 STM 大範圍影像.....	50
圖 4-5(c) 圖 4-5(b)影像的截面分析.....	51
圖 4-6 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 的模型示意圖.....	51
圖 4-7 正辛硫醇以 $c(4 \times 2)$ 吸附在金(111)上的 STM 大範圍影像....	52
圖 4-8 正辛硫醇以 $c(4 \times 2)$ 結構吸附在金(111)上的 STM 小範圍影 像.....	53
圖 4-9 正辛硫醇吸附在金(111)上的結構模型圖.....	53

圖 4-10 暈苯吸附在 $c(4 \times 2)$ 正辛硫醇-金(111)上的 STM 大範圍影像.....	54
圖 4-11 暈苯吸附在 $c(4 \times 2)$ 正辛硫醇-金(111)上的 STM 大範圍影像及截面分析結果.....	55
圖 4-12 暈苯吸附在 $c(4 \times 2)$ 正辛硫醇-金(111)上的 STM 小範圍影像.....	55
圖 4-13 暈苯吸附量為 5.4、3.0、0.5 ML 的 TPD 圖譜.....	57
圖 4-14 暈苯吸附量為 0.5、1、3、5.4、10 ML 的 C 1s 的電子能譜.....	58
圖 4-15(a) 正辛硫醇分別以條狀結構(A)與 $c(4 \times 2)$ 結構(B)吸附在金(111)上的 C 1s XPS 能.....	59
圖 4-15(b) 正辛硫醇分別以條狀結構(A)與 $c(4 \times 2)$ (B)吸附在金(111)上的 S 2p XPS 能圖.....	59
圖 4-16 (A)譜線為正辛硫醇以條狀結構吸附在金(111)上的 C 1s 能譜，(B)、(C)譜線分別為單層與十層的暈苯吸附在條狀正辛硫醇-金(111)上的 C 1s 能譜.....	60
圖 4-17 (A)譜線為正辛硫醇以 $c(4 \times 2)$ 結構吸附在金(111)上的 C1s 能譜，(B)、(C)譜線分別為單層與十層的暈苯吸附在 $c(4 \times 2)$ 正辛硫醇-金(111)上的 C 1s 能譜.....	61
圖 4-18(a) 多層(大於 10 ML)暈苯分子吸附在乾淨金(111)上的 C-K edge 角解析 NEXAFS 光譜(以重疊方式表示).....	63
圖 4-18(b) 多層(大於 10 ML)暈苯分子吸附在乾淨金(111)上的 C-K edge 角解析 NEXAFS 光譜(以分散方式表示).....	64
圖 4-19 圖 4-18 中不同傾角向量對 X 光入射角的強度關係圖.....	65
圖 4-20 單層暈苯分子吸附在乾淨金(111)上的 C-K edge 角解析 NEXAFS 光譜.....	67

圖 4-21	圖 4-20 中不同傾角向量對 X 光入射角的強度關係圖68
圖 4-22	正辛硫醇以 $c(4 \times 2)$ 結構吸附在 Au(111) 的 C-K edge 角解析 NEXAFS 光譜69
圖 4-23	文獻中 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SH}$ 在金(111)上的 C 1s NEXAFS 光譜	..69
圖 4-24	單層暈苯分子吸附在條狀結構的正辛硫醇-金(111)上的 C-K edge 角解析 NEXAFS 光譜71
圖 4-25	圖 4-24 中不同傾角向量對 X 光入射角的強度關係圖72
圖 4-26	暈苯在條狀結構正辛硫醇上的 TPD 質譜圖73
圖 4-27	多層(大於 10 ML)暈苯分子吸附在條狀結構的正辛硫醇-金(111)上的 C-K edge 角解析 NEXAFS 光譜74
圖 4-28	圖 4-27 中不同傾角向量對 X 光入射角的強度關係圖75
圖 4-29	單層暈苯分子吸附在 $c(4 \times 2)$ 正辛硫醇-金(111)上的 C-K edge 角解析 NEXAFS 光譜77
圖 4-30	圖 4-29 中不同傾角向量對 X 光入射角的強度關係圖78
圖 4-31	多層(大於 10 ML)暈苯分子吸附在 $c(4 \times 2)$ 正辛硫醇-金(111)上的 C-K edge 角解析 NEXAFS 光譜80
圖 4-32	圖 4-31 中不同傾角向量對 X 光入射角的強度關係圖81

第一章 序論

1.1 有機半導體(Organic semiconductor)簡介

在 2000 年 Heeger、MacDiarmid 和 Shirakawa 等三人，在有機半導體方面的貢獻獲得諾貝爾獎，突顯了有機半導體的發展備受重視，而且有許多優於傳統無機半導體的特性，如：價格便宜、可繞曲性、製程技術性低和應用性廣泛。

有機半導體包括了共軛高分子與小分子有機固體，而且所有有機半導體分子都具有一個或多個的共軛 π 系統，因為在共軛 π 系統內的電子是非定區域性(delocalization)地存在於分子系統間，因此束縛能較一般 σ 電子來的低，導致分子間的 π 電子容易有穿隧現象發生，所以此材料具半導體的特性。由於電子是在分子間跳躍傳遞著，因此分子與分子間的空間相位將會決定電子傳遞速度。而有機薄膜主要分為非晶相、多晶相和單晶相，以非晶相而言，分子在薄膜中是以無秩序性及方向性的排列著，因此分子間的空間相位是處於亂數分佈的，電子傳遞可以用分子間平均自由徑來描述它，如圖 1-1(a)所示；對於結晶態來說，分子在晶體內是具秩序性及方向性的，如圖 1-1(b)所示，因此電子傳遞也應具向量選擇性，所以對於有機半導體分子的成長位向研究，也是目前重要的課題之一。

1.2 有機半導體材料

對於有機半導體的材料而言,目前最常被使用的化合物有五環素 (pentacene)²、對位六聯苯 (*p*-hexaphenyl)³、一硫二烯伍圓寡合物 (α -sexithiophene)⁴、十六氟菁銅素 (CuPc, copper

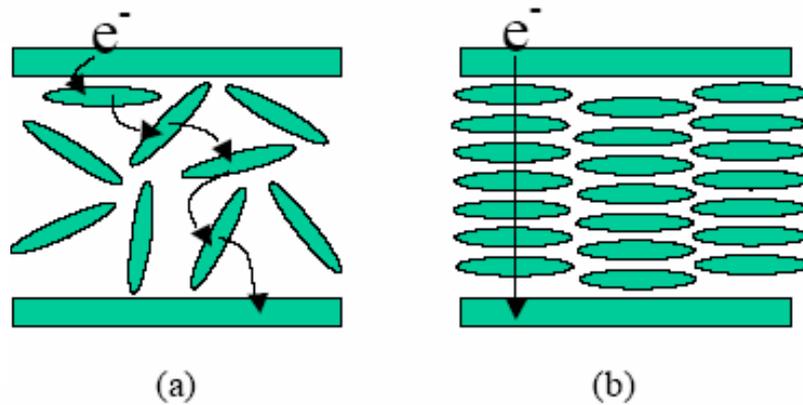


圖 1-1 分子排列對電子傳遞關係示意圖¹。

phthalocyanine)⁵ 及多環芳香烴化物 (perylene)，其結構式如圖 1-2，可以發現他們都具有良好的共軛系統，並且結構簡單，這對元件製作時的晶體品質有絕大的關係。其中五環素於六零年代就已被使用於有機場效電晶體的研究，並且在載子移動率 (charge mobility) 及光伏電池的效率上，均已接近目前的非晶相矽半導體，如圖 1-3 所示。

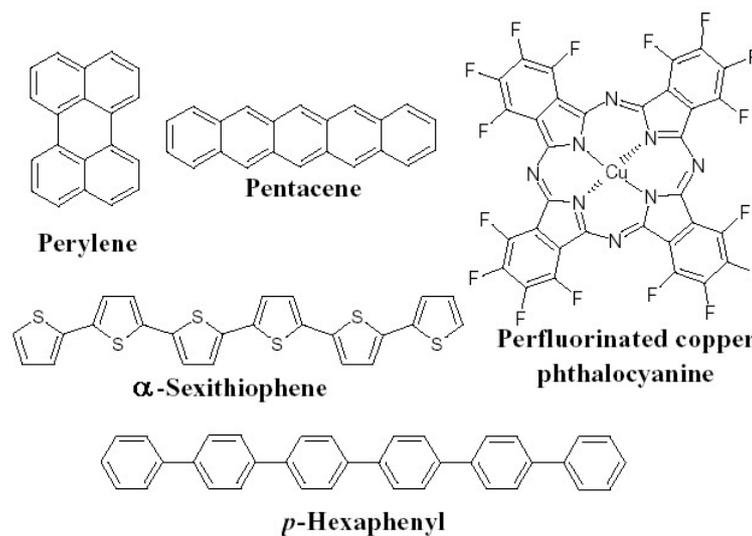


圖 1-2 常用有機半導體分子結構¹。

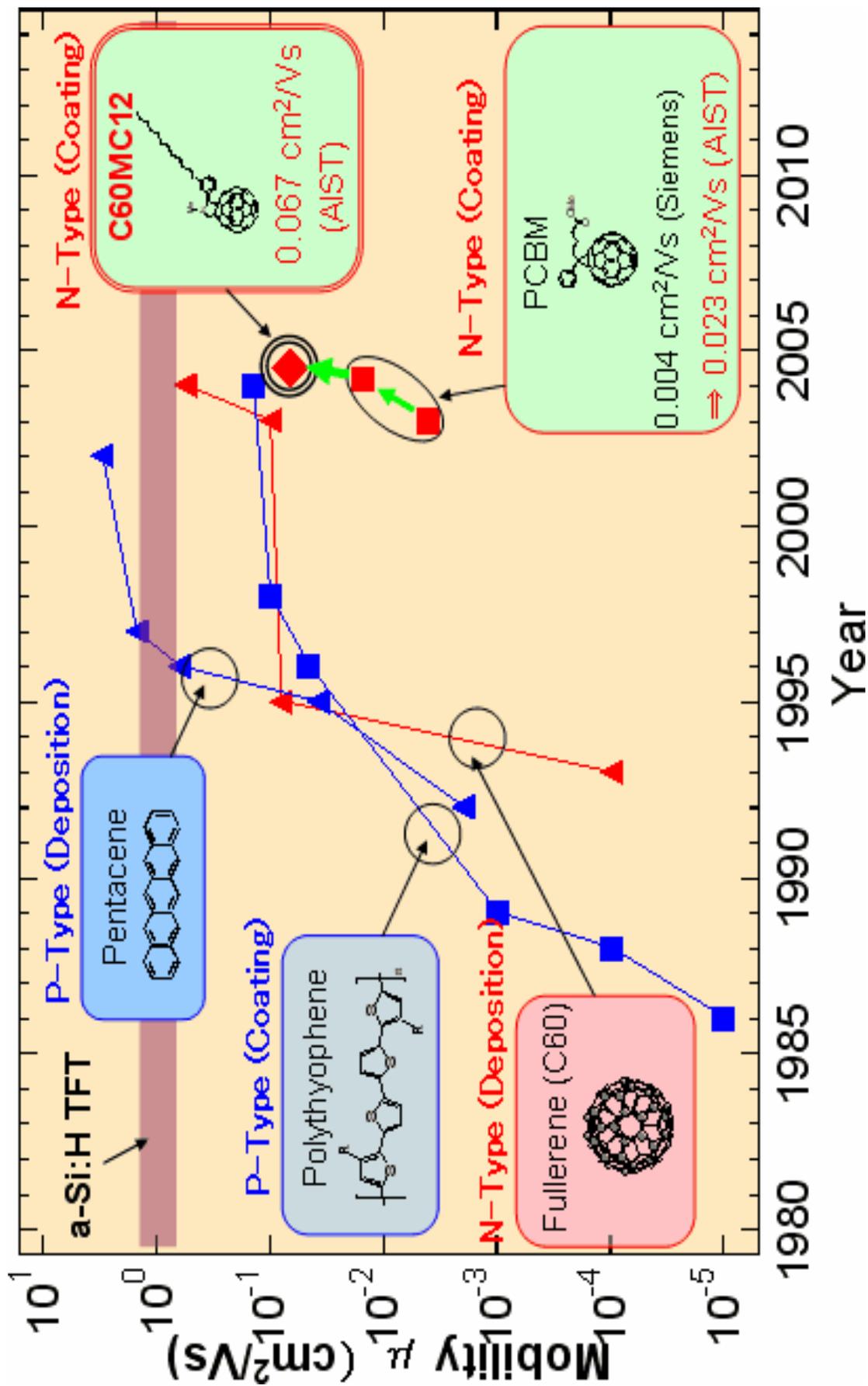


圖 1-3 有機薄膜電晶體之載子移動率關係圖。

1.3 有機半導體應用

光伏特電池(Photovoltaic cell)

早在 1910s 蔥(amthracene)單晶已被用於有機光伏電池的元件，而有機光伏電池的模型理論也逐漸成熟，通常以下圖 1-4 來解釋⁶，雖然各分子的激發態（傳導帶）並未重疊，但當有機分子受到光能激發時，電子被激發至較高的激發態內（path 1），這非常態下的激化狀態由於三環素的共軛系統而得以穩定，此時高能態的電子就可以有較多的機會穿隧至其他分子的激發態內（path 2），這些激發態能階較電子原先的能階來的低，此時電子即可穩定的以跳躍（Hopping）的方式傳遞至其他分子（path 3）。這種光電流或許尚且比不上矽晶材質的光伏電池，但是有機半導體的薄膜可以塗抹在塑膠的表面上以降低生產成本，可以彎曲的特性更可在大範圍的區域上使用。因此低效率的缺點便經由這樣的特性而得以抵銷。

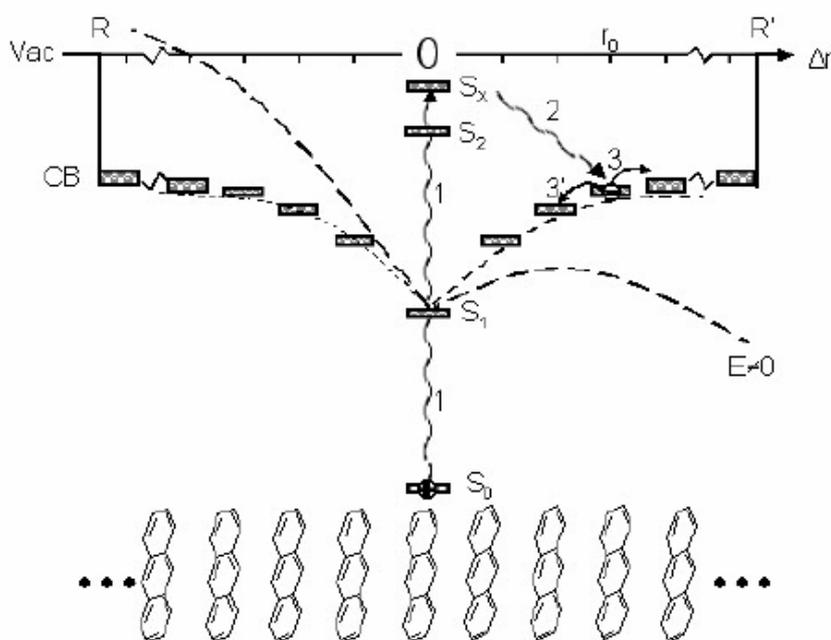


圖 1-4 有機光伏電池解釋圖。

有機場效電晶體 (Organic Field-Effect Transistors)

對於有機半導體來說，因為薄膜製程容易，使薄膜電晶體成為最大的用途，而目前最受矚目的就是有機場效電晶體。這個概念在 1987 年就被提出，當時是利用導電高分子為材料，目前許多小分子的有機半導體材料都已經被使用，最著名的莫過於五環素 (pentacene) 單晶，經過場效的作用下載子移動率最高可達 $0.62 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，元件在開關效率比 (on/off ratio) 上也可以達到 10^8 左右⁷。元件結構如圖 1-5 所示，主要部分有提供電場的閘極 (Gate)、隔開閘極與半導體層的絕緣層 (dielectric layer) 以及兩個導電電極，一般稱為汲極 (drain) 與源極 (source)，這部分在製程上分為上接觸式 (圖 1-5a) 與底接觸式 (圖 1-5b)，當閘極對半導體施以電場時，半導體內的載子較為集中於一側使電流密度增加，元件呈現『開』的狀態，當閘極停止提供電場後，元件電流將降至有機半導體的原先導電度，相對於前者呈現『關』的狀態。

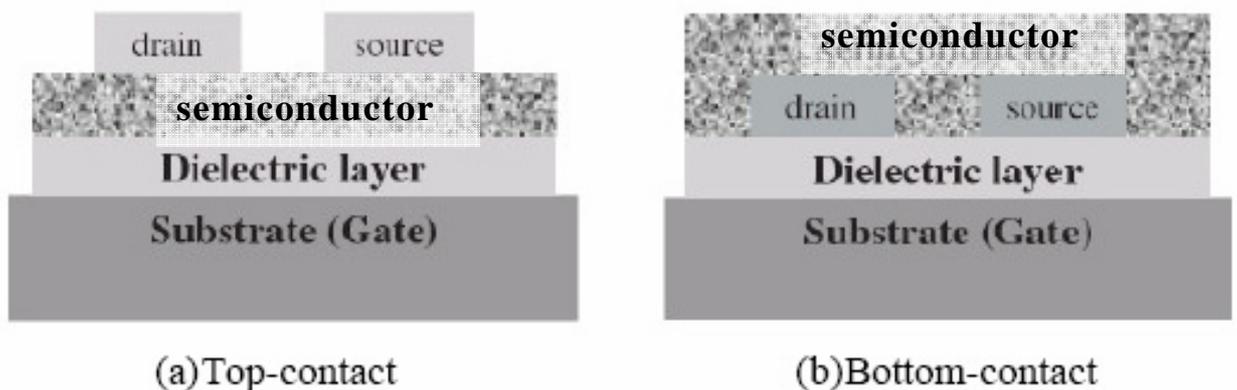


圖 1-5 有機場效電晶體元件示意圖。

有機發光二極體 (Organic Light-Emitting Diode)

最早在 1963 年時，Pope⁸ 發表了第一篇有關有機發光二極體的文獻，利用數百伏特的偏壓施加在三環素 (anthracene) 的晶體上，發現有放光的現象。其後在 1987 年美國柯達公司的 C. W. Tang 與 Steve van Slyke⁹ 發表以真空蒸鍍法製成多層結構的 OLED 元件，其低操作電壓與高亮度的特性相繼引起世人的眼光。元件結構如圖 1-6 所示，利用真空蒸鍍法將有機材料成膜於導電基材上，一般是使用導電並透明的銦錫氧化物(Indium Tin oxide)玻璃，作為陽極；依序鍍上電洞傳輸層、發光層與電子傳輸層，其後再蒸鍍上一層 10:1 的鎂銀合金當作陰極。其原理是利用一正向外加偏壓，使電子電洞分別經過電子傳輸層與電洞傳輸層後，傳導至中間具發光特性的螢光物質，經由電子電洞結合時形成激子 (exciton)，由螢光物質以光能形式釋放出來。

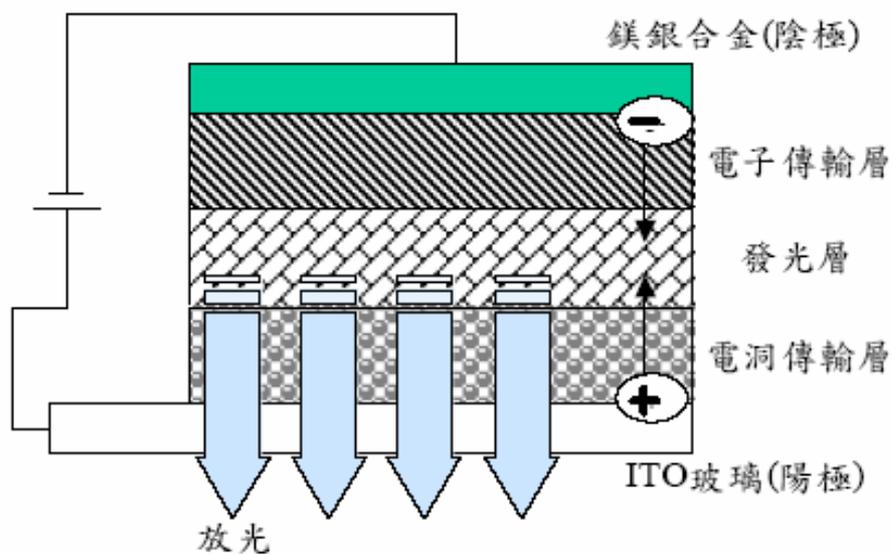


圖 1-6 有機發光二極體元件示意圖。

1.4 研究動機與目的

本次實驗所研究的有機半導體分子為暈苯(coronene)，與上述的有機半導體分子一樣除了都具有大量的共軛 π 電子雲外，暈苯的化學結構具有對稱性，在分析時並不需要考慮到長短軸的問題，而且所有的苯環都是在同一個平面上，並沒有扭曲的現象，其化學結構與晶體結構如圖 1-7 所示。

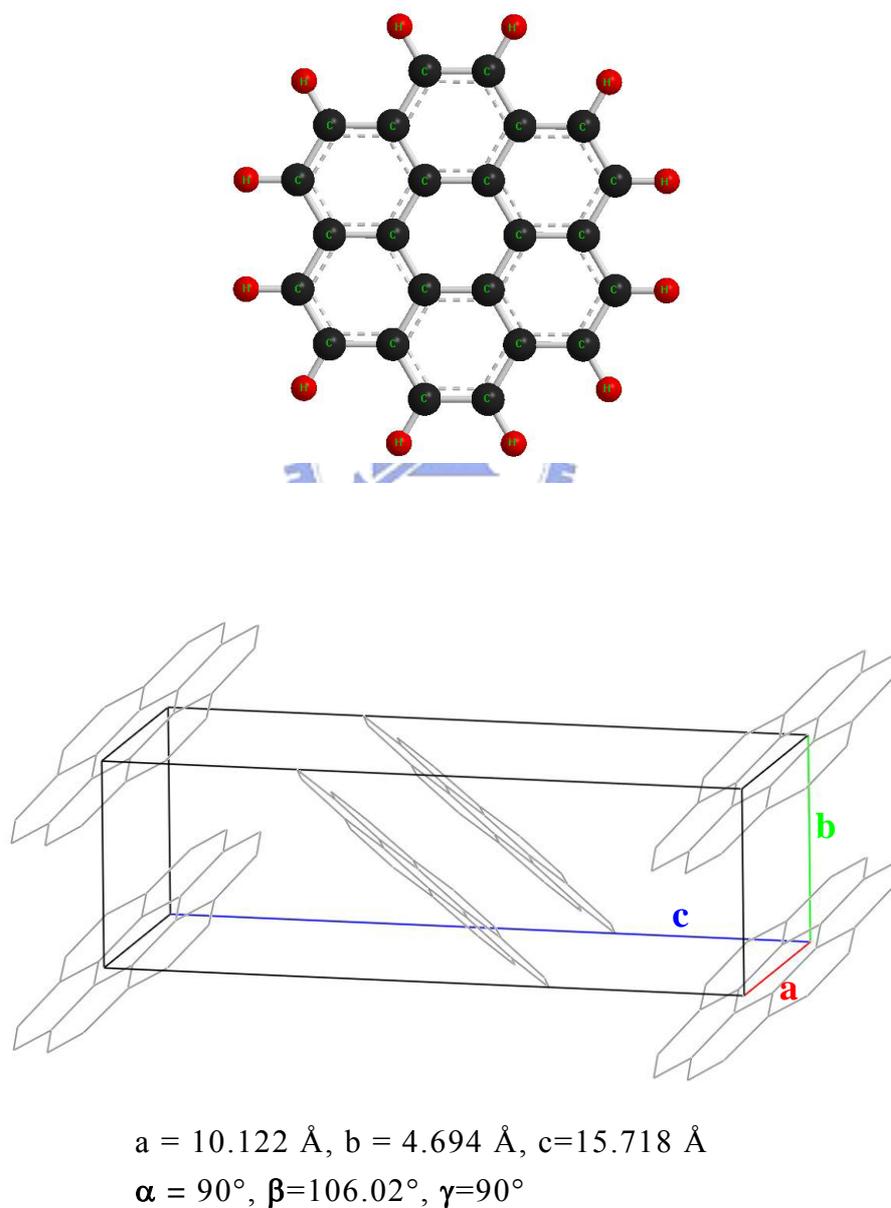


圖 1-7 暈苯分子的化學結構與晶體結構圖。

利用各種表面分析技術如：掃描穿隧顯微鏡(STM)、程溫脫附法(TPD)、X 光光電發射能譜(XPS)和近緣 X 光吸收細微結構光譜(NEXAFS)來進行暈苯於金(111)表面和及其修飾面上的吸附行為研究，希望能藉此對於吸附分子的電子結構、鍵結強度、分子位向及分子排列結構有深入的了解，並且對於其介面表面性質有更好的掌握，進而有助於暈苯分子在應用上的發展。此外從文獻報導中¹⁰，發現 Pentacene 吸附在乾淨金和修飾過的金上，所得到的分子位向有很大的差異，如圖 1-8 所示。因此希望藉由 NEXAFS 實驗，進一步得到與文獻相似的結果。

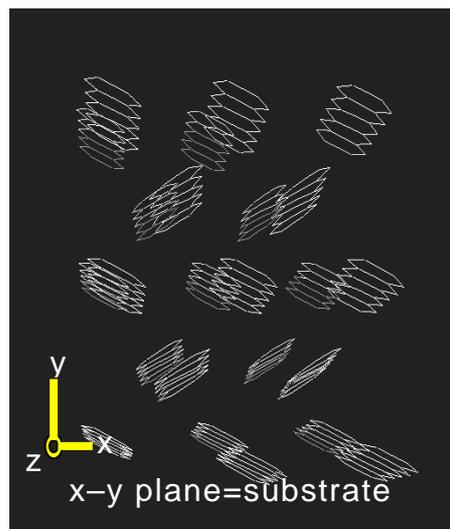
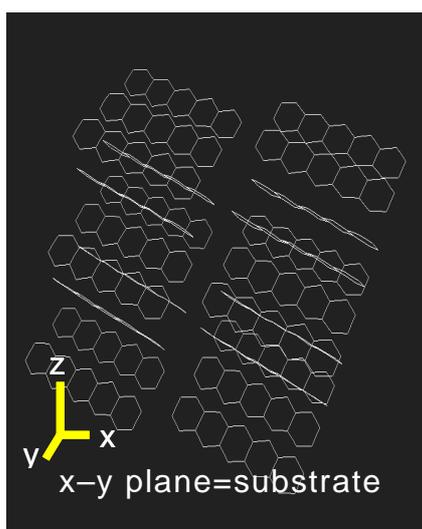
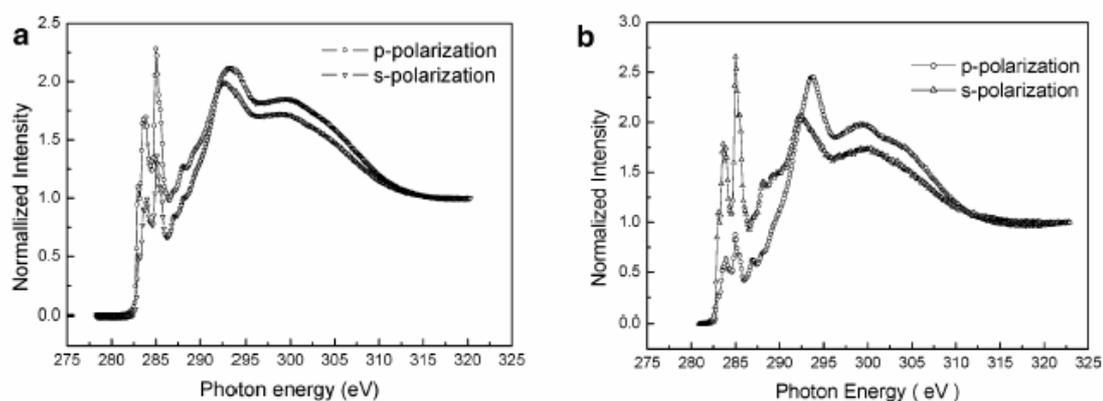


圖 1-8 Pentacene 吸附在乾淨金及其修飾面上的分子位向圖。(a)是以平躺吸附在乾淨金上，(b)是以站立吸附在修飾金上。

第二章實驗儀器設備與藥品

2.1 藥品與氣體

藥品	廠商	純度/規格
Au(111)單晶	MaTeck	Dia.10 mm ×2 mm
賽吩(Thiophene) C ₄ H ₄ S	Fluka	99.5%
二賽吩(2,2'-Bithiophene) C ₈ H ₆ S ₂	Fluka	99.7%
三賽吩(2,2':5,2"-Terthiophene) C ₁₂ H ₈ S ₃	Acros	99.5%
暈苯(Coronene) C ₂₄ H ₁₂	TCI	95.5%
苯(Benzene)C ₆ H ₆	TCI	99.5%
正辛硫醇(1-Octanethiol) C ₈ H ₁₈ S	Fluka	97.0%
乙醇(Ethanol) C ₂ H ₅ OH	Fluka	99.8%
過氯酸(Perchloric acid) HClO ₄	Fluka	70.0%
氫氧化鈉(Sodium hydroxide) NaOH	Fluka	98.2%
超純水(Ultrapure water) H ₂ O	Millipore	18.2 MΩ · cm
氮氣(Nitrogen gas) N ₂	健仁	99.999%
氬氣(Argon gas) Ar	健仁	99.999%
丙酮		試劑級
甲醇		分析級

2.2 實驗裝置

主要儀器設備	製造廠商
機械幫浦(mechanical pumps)	Alcatel
離子幫浦(ion pump)與鈦昇華幫浦(titanium sublimation pump)	Gamma Vacuum
渦輪分子幫浦(turbo molecular pumps)	Seiko Seiki、Balzer 與 Varian
電子偵測器(electron yield dectector)	自行組裝
差比抽壓離子鎗(differentially pumped sputtering ion gun)	VG, EX05
差比抽壓四極質譜儀(differentially pumped quadrupole mass spectrometer)	UTI 100C 自行設計組裝
電子動能分析儀(hemispherical energy analyzer), PHOIBOS 150	SPECS
真空蒸鍍鎗(Vacuum deposition gun)	自行組裝
電化學掃描穿隧顯微鏡(electrochemical scanning tunneling microscope), Nanoscope E	DI
同步輻射光源(synchrotron radiation source)	同步輻射研究中心

2.3 超高真空系統

XPS、NEXAFS 與 TPD 實驗均在可以遮蔽磁場的 μ -metal 超高真空(ultra-high vacuum, UHV)球型腔體內進行，而超高真空腔體中

各儀器的配置如圖 2-1 所示。於腔體上方開口接有一樣品操作平台 (manipulator)作為移動樣品位置與角度之用，下方接上離子幫浦而分子渦輪幫浦則從側面接上。腔體其餘開口端分別接上電子動能分析儀、差比抽壓離子鎗、樣品交換系統(load-lock system)、四極質譜儀、真空蒸鍍鎗、樣品給料裝置(doser)等裝置，腔體前方加裝了離子腔體(ion chamber)，在離子腔體前方開口則與光束線相連接，引進同步輻射光源來進行實驗。

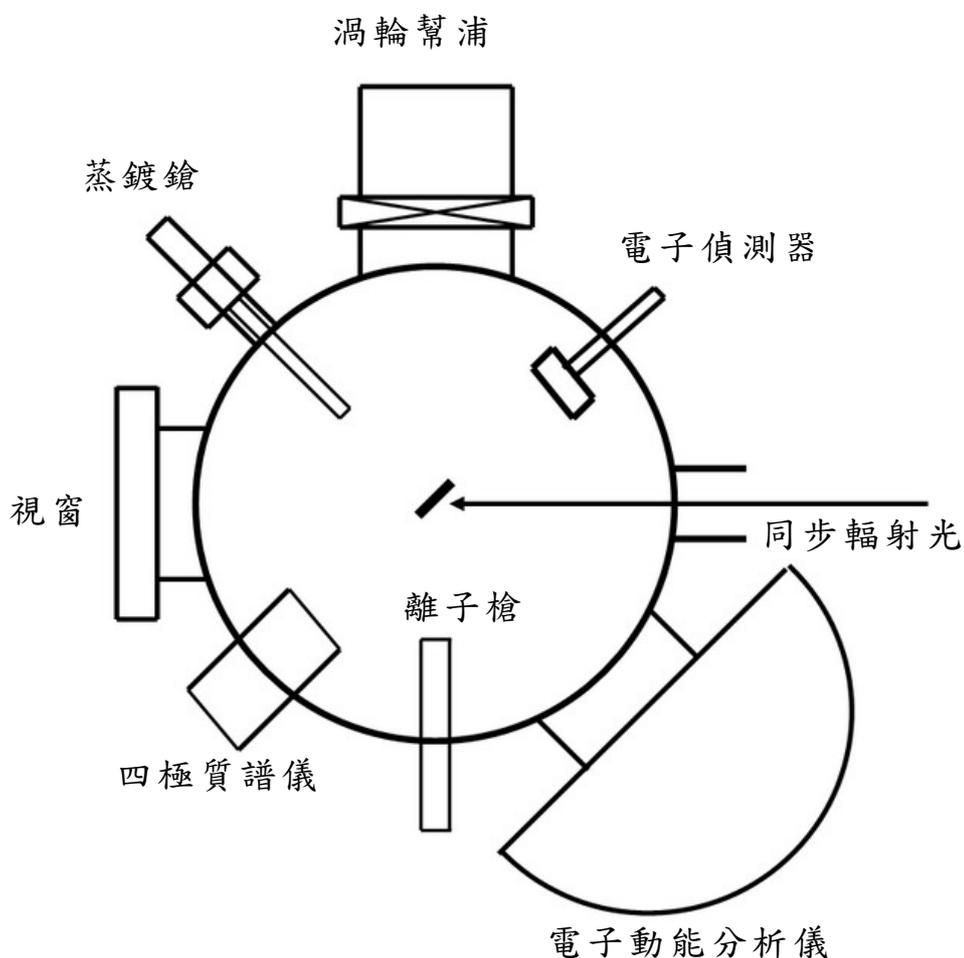


圖 2-1 超高真空腔體配置俯視圖。

2.4 同步輻射光(synchrotron radiation)¹¹

本研究利用國家同步輻射研究中心的同步輻射光做為 XPS 以及 NEXAFS 實驗的光源。同步輻射光為一連續波段的電磁波，涵蓋紅外線、可見光、紫外線及 X 光等，1947 年首次在美國通用電器公司同步加速器上被發現，因此命名為「同步輻射」或「同步加速器光源」。根據電磁學理論，當帶電粒子運動速度或方向改變時，會放射出電磁波。因此，當電子以接近光速飛行時，受到磁場作用而發生偏轉，會沿著切線方向放射出電磁波，此電磁波即為同步輻射。同步輻射光具有以下特性：強度極強、波長連續、準直性佳、光束截面積小、具有時間脈波性與偏振性。若以 X 光為例，同步輻射光在這個波段的亮度比傳統 X 光源所產生的 X 光還要強百萬倍以上，所以可以把原本需要幾個月的實驗時間縮短至幾分鐘。以往因實驗光源亮度不夠而無法探測的結構，藉由同步輻射光也都可以分析得一清二楚。由於同步輻射光具有高強度與連續可調的特性，所以使用同步輻射光源可以克服傳統 XPS 的兩大限制：(1)表面靈敏度及(2)能量解析度不佳的限制。表面靈敏度與電子非彈性碰撞平均自由徑(Inelastic Mean Free Path, IMFP)有很大的關係。IMFP 定義為電子於固態物質間移動時，發生能量減損的兩連續碰撞間所行的距離，其主要的影響因素為電子動能，而材料種類的影響較小。若能把激發出的光電子能量調整於某一範圍之內，使其 IMFP 為最小，則電子動能分析儀所偵測到的訊號就幾乎全部來自於表面數層的原子，表面靈敏度也隨之提高。傳統 XPS 所用的光源其能量均偏高(Mg K_{α} : 1253.6 eV, Al K_{α} : 1486.6 eV)，而且無法自由調整。這種強度的 X 光會激發出動能約 200 至 1400 eV 的光電子，相對應的 IMFP 為 10~20 Å 左右，相當於近十餘層原子；若使用同步輻射

光源，則具有可以在一定的範圍之內自由調整光子能量，仍不失高亮度的特性，使激發出的光電子動能於 50 至 100 eV 之內，其 IMFP(約 5 Å)很小。同時，我們亦可以調整激發能量使欲偵測原子的光游離作用截面(photoionization cross section)達到最大，讓能譜訊號(counts)值達到最高且訊雜比(S/N)值最好。

現今國家同步輻射研究中心的同步輻射光屬於第三代同步加速器光源，其最大的特色在於儲存環中裝入特別的插件磁鐵，例如增頻磁鐵或聚頻磁鐵，藉此使電子由偏轉一次變成多次偏轉，同步輻射光的亮度則可以提高一千倍以上。在去年十二月也成功地改成「恆定電流累加注射運轉」，主要藉由定時(1-2 分鐘)而微量(1~3 毫安培)補充電子束團到儲存環，維持恆定的儲存電流，以便提高平均光通量及維持加速器及光束線熱負載的恆定，進而改善之前因電流衰減對實驗造成的影響。實驗所使用的光源是由儲存環引出同步輻射光，經由光束線上多種精密光學元件聚焦、選取波長後，再引進實驗站進行各項實驗。此研究之實驗是在 24A 寬頻(Wide Range)光束線進行，這條光束線的特點為可調變能量範圍廣，經由六種不同的球形光柵可使光能量在低能量 (15~150 eV) 與高能量 (130~1500 eV) 兩部分做調變。

2.5 X 光光電子發射能譜 (X-ray Photoemission Spectroscopy,XPS) 原理¹²

當 X 光光束照射樣品表面時，可使內核層(core level)電子被激發並且脫離材料表面，最後被電子動能分析儀所偵測。如圖 2-2，我們描述如何經由電子動能分析儀測得之電子動能，推算出電子之束縛能(binding energy)。

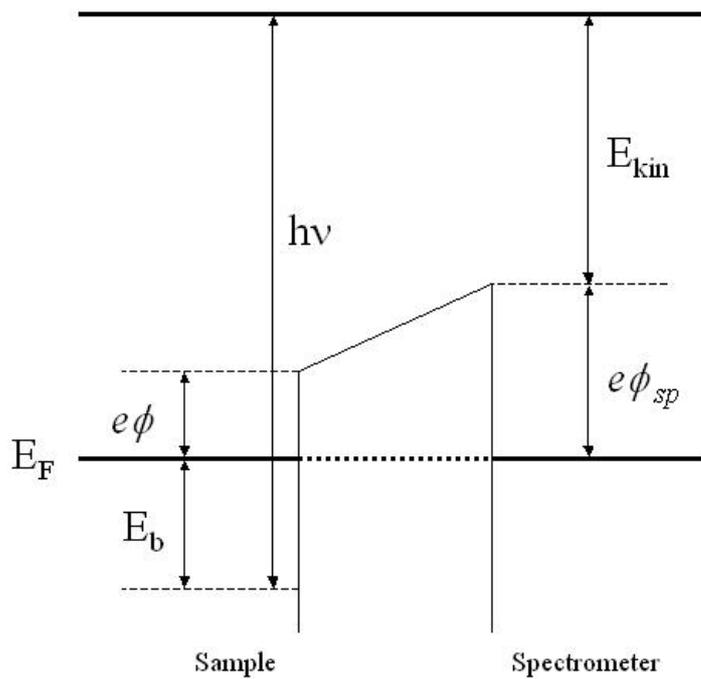


圖 2-2 樣品與電子動能分析儀的能階相對位置。

圖 2-2 中樣品與電子動能分析儀經由接地，將兩者的費米能階 (E_F) 拉齊至同一能量高度。在量測脫離樣品表面的電子動能時，量測到的電子動能是來自於入射光能量克服電子束縛能 (E_b) 與樣品表面的功函數 ($e\phi$) 之後，基於能量守恆定律，所遺留的能量以電子動能方式展現的結果；但在進入電子動能分析儀之後，因為還需要克服電子動能分析儀內電子倍增管 (channeltron) 的功函數 ($e\phi_{sp}$)，因此測得的電子動能實際上應描述為下式：

$$E_{kin}(sp) = hv - E_b - e\phi_{sp} \quad (2-1)$$

而我們在光譜所能獲得的資訊中，一般都將脫離樣品表面具有最小動能的電子當作基準，其電子動能經由電子動能分析儀所測得的結

果為：

$$E_{\text{kin(sp)}}_{\text{min}} = e\phi - e\phi_{\text{sp}} \quad (2-2)$$

而測得的電子動能與基準點的差值(ΔE)，便是上二式相減：

$$\Delta E = E_{\text{kin(sp)}} - E_{\text{kin(sp)}}_{\text{min}} = h\nu - E_{\text{b}} - e\phi \quad (2-3)$$

動能值從基準點算起，儀器本身的功函數便可以被忽略，簡化了我們用來計算束縛能的算式。

XPS 束縛能的偏移源自於在形成化合物的過程中各元素之間有電負度差異，價電子形成鍵結時有電荷轉移的現象，電負度 (electronegativity)較大的元素具有負電荷，而電負度較小的原子則具有正電荷。因為價電子轉移的緣故，使所有內層電子能階皆因靜電位差 (electrostatic potential)而產生偏移。若元素具有正電荷，則光電子束縛能會較原子態的電子束縛能高；反之，具有負電荷的元素所量測到的光電子束縛能會往低束縛能偏移。化合物之間的作用也會造成相同的結果。利用推算出的束縛能可得知元素種類以及其電子組態，而由束縛能的偏移量則可推測出元素周圍的化學環境，例如其鍵結與化學態等。

此外，利用改變電子動能分析儀與表面的相對角度來進行角解析 (angular resolved)量測。下文中 XPS 能譜所標示的角度皆指電子起飛角 (take_off angle)，定義為電子出射 (電子動能分析儀接收)與表面的夾角，當起飛角變小時，來自固定深度的光電子在試片中運動的距離變長，因而導致電子產生非彈性散射的機率增加，於是來自深層的光電子會因更多能量減損，轉換成背景訊號。根據 XPS

原理與起飛角的關係如圖 2-3，關係式如下：

$$D = d \sin\theta \quad (2-4)$$

d 是可偵測的長度，改變起飛角便能改變實際偵測縱深 D ，因此 90° 能譜對深層基材訊號較為靈敏，而 30° 能譜則對表面訊號較靈敏。

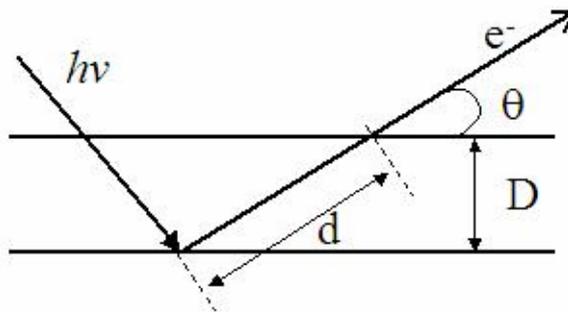


圖 2-3 電子起飛角與偵測縱深示意圖。

2.6 近緣 X 光吸收細微結構光譜(Near Edge X-ray Absorption Fine Structure, NEXAFS)原理¹³

由吸收截面與光子能量的關係圖中(圖 2-4)，可發現在某些 X 光能量值內的 X 光吸收係數有不連續的變化。這些 X 光能量值，即悉稱的 X 光吸收邊緣(absorption edge)。X 光吸收光譜(X-ray Absorption Spectroscopy, XAS)可進一步以 X 光能量與吸收邊緣的能量差值來區分成近緣(near-edge)X 光吸收光譜區和延伸(extended-edge)X 光吸收光譜區兩部份，此兩部份的物理現象來源不一致，所得到的資訊也不相同，在我們的實驗中，只討論 NEXAFS 的部分。

當以 X 光來照射物質，其中內核層(core level)電子可被 X 光激發到一系列的未填滿軌域，以圖 2-4(A)的氣體原子為例，這些未填

滿軌域，包含電子尚未游離前之一系列雷德堡能態 (Rydberg states)，以及電子游離後之連續能態 (continuum states)。這些能態的存在使得跨過 K -edge (即 $1s$ 電子被游離) 的 X 光吸收係數對 X 光能量的關係，不再是一平滑的函數，而相應具有許多吸收峰 (peak) 以及階梯 (step)。習稱的近緣 X 光吸收細微結構光譜區，即指從 X 光吸收邊緣 (absorption edge)，如 K -edge，往高能量方向約 50 eV 區域內的光譜。再以圖 2-4(B) X 光激發氣態雙原子分子所得到的 K -edge NEXAFS 光譜為例。除了前述的雷德堡能態所造成的 X 光吸收峰之外，分子還存在有具 π 或 σ 特性的價電子軌域以及未填滿的 π^* 和 σ^* 軌域。內核層 $1s$ 電子躍遷到 π^* 和 σ^* 空軌域所造成的 X 光吸收峰有著截然不同的形狀。 $1s \rightarrow \pi^*$ 吸收峰非常窄，且因為電子緩解 (electronic relaxation) 效應，導致此吸收峰的能量甚至可低於電子的游離位能 (ionization potential)，相形之下 $1s \rightarrow \sigma^*$ 的躍遷能量較高，而且吸收峰非常寬，且其形狀非常不對稱，較不適合作進一步分析。

X 光吸收光譜量測的是以 X 光光子激發原子內層電子，使其躍遷至能量較高的空軌域的躍遷機率 (transition probability)。X 光吸收係數與躍遷機率式子中的矩陣乘積的平方值成正比，如下列所示：

$$I_{i,f} \propto |\hat{e} \cdot \langle f | \vec{r} | i \rangle|^2 \propto \cos^2 \chi \quad (2-5)$$

以 $1s$ 電子受 X 光激發為例，其中 $|i\rangle$ 為具球對稱之起始 $1s$ 電子狀態， \hat{e} 為入射 X 光電場的單位向量，而向量形式的矩陣元素 (vector matrix element) $\langle f | \vec{r} | i \rangle$ 的方向，與被激發原子的末電子狀態 $|f\rangle$ 的 p

軌域的分量一致。

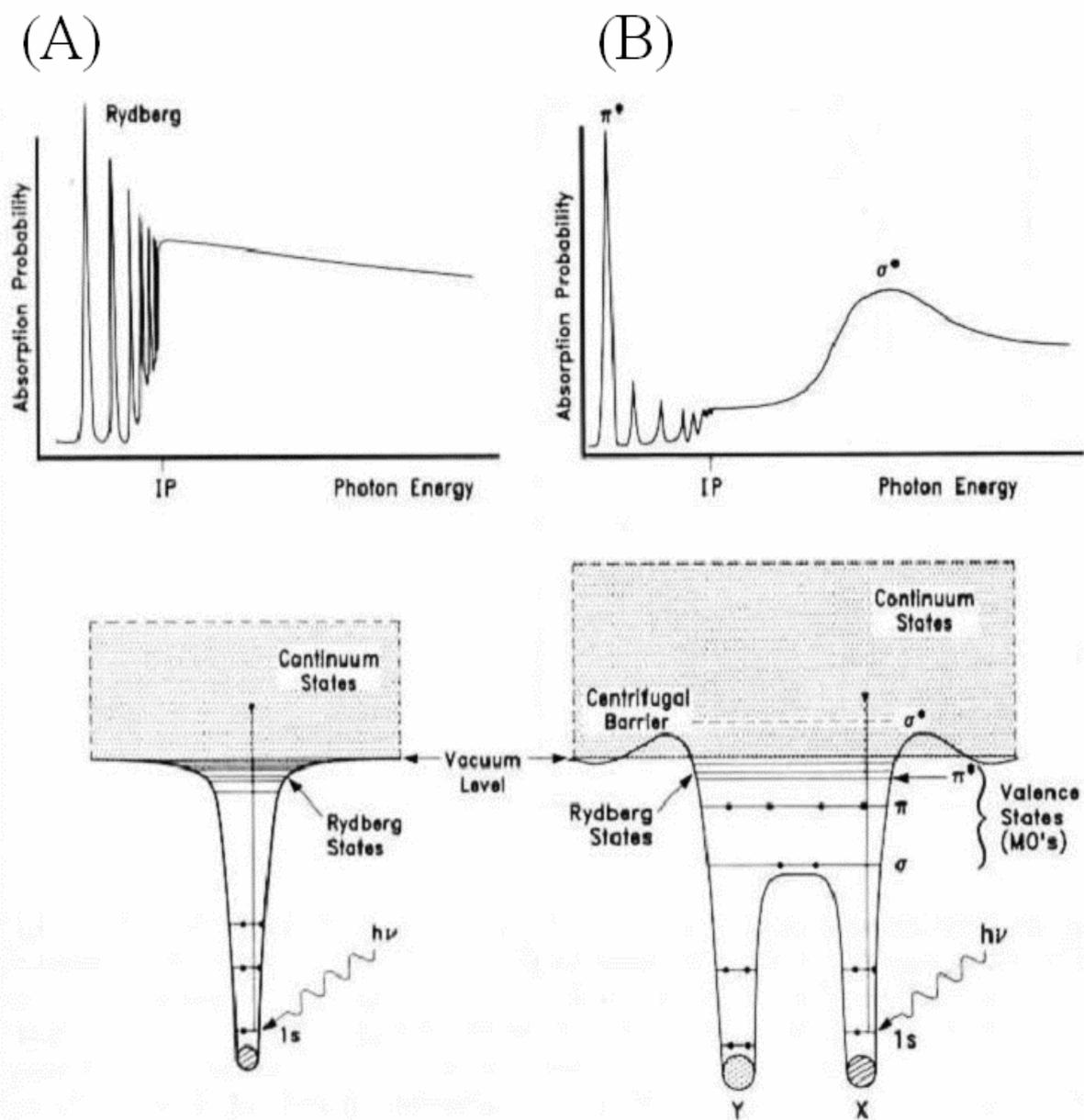


圖 2-4 (A)原子與(B)雙原子分子的電子能階圖及其相應的近緣 X 光吸收細微結構(NEXAFS)圖譜¹³。

因此當 X 光的電場方向指向末電子狀態類似 p 軌域的電子雲分布方向時，吸收係數值最大；而偏離此方向時，X 光吸收係數則依 $\cos^2\chi$ 的形式遞減，其中 χ 為兩向量的夾角。以苯分子的 X 光吸收為例，當 X 光電場垂直苯環面，其 $1s \rightarrow \pi^*$ 吸收值最大，但此時 $1s \rightarrow \sigma^*$ 的吸收值為零，因為 $1s \rightarrow \sigma^*$ 的向量矩陣乘積座落在苯環面上。

圖 2-5 中 X 光入射角為 θ (從晶體表面起算)，因此入射電場方向 (與入射光方向垂直， E^\parallel)，與樣品表面法向量 (n) 的夾角同樣也是 θ ；分子排列向量 (\vec{O}) 與樣品表面法向量夾角為 α 。與基材的方位角 (azimuthal) 角度為 ϕ ，在本實驗中由於基材金 (111) 的表面原子排列具有六重對稱 (sixfold symmetry)，有三區域 (domain) 共存的情形。因此 $\cos^2\phi$ 被平均至 $1/2$ ，使得樣品分子軌域與 X 光電場的吸收強度關係式簡化成下述二式。 I_v^\parallel 是 E^\parallel 所導致的吸收， I_v^\perp 是 E^\perp 所導致的吸收。



$$\begin{aligned} I_v^\parallel &= \cos^2\theta \cos^2\alpha + 1/2 (\sin^2\theta \sin^2\alpha) \\ &= 1/3 [1 + 1/2 (3\cos^2\theta - 1) (3\cos^2\alpha - 1)] \end{aligned} \quad (2-6)$$

$$I_v^\perp = 1/2 (\sin^2\alpha) \quad (2-7)$$

當 $\alpha = 54.7^\circ$ (magic angle) 時 $3\cos^2\alpha - 1 = 0$ ，此時不論如何改變 X 光入射角 θ ，X 光吸收強度皆不變。而我們 24Å 寬頻光束線的 X 光極化率為 85% (入射光電場強度有 85% 是分佈在電子儲存環環面，有 15% 是分佈在垂直於電子儲存環環面)，如果以 85% 對上式作圖可得圖 2-6，就下文中實際運用而言，將依據此圖用來對照各吸收峰強度，而估算出分子傾角 α 。由於同步輻射光源所產生的 X 光主要為線偏振 (linearly polarized)，而且偏振向量平行於水平面，因此只

需要沿水平面方向轉動樣品，即可變化 X 光電場向量(E^{\parallel})與分子軌域向量(\vec{O})的夾角(δ ，上述原理為將其拆解為 θ 和 α 來分別分析)。最後利用樣品轉動的角度與光譜上吸收峰的強弱變化關係，則判斷出吸附分子與表面之夾角角度。

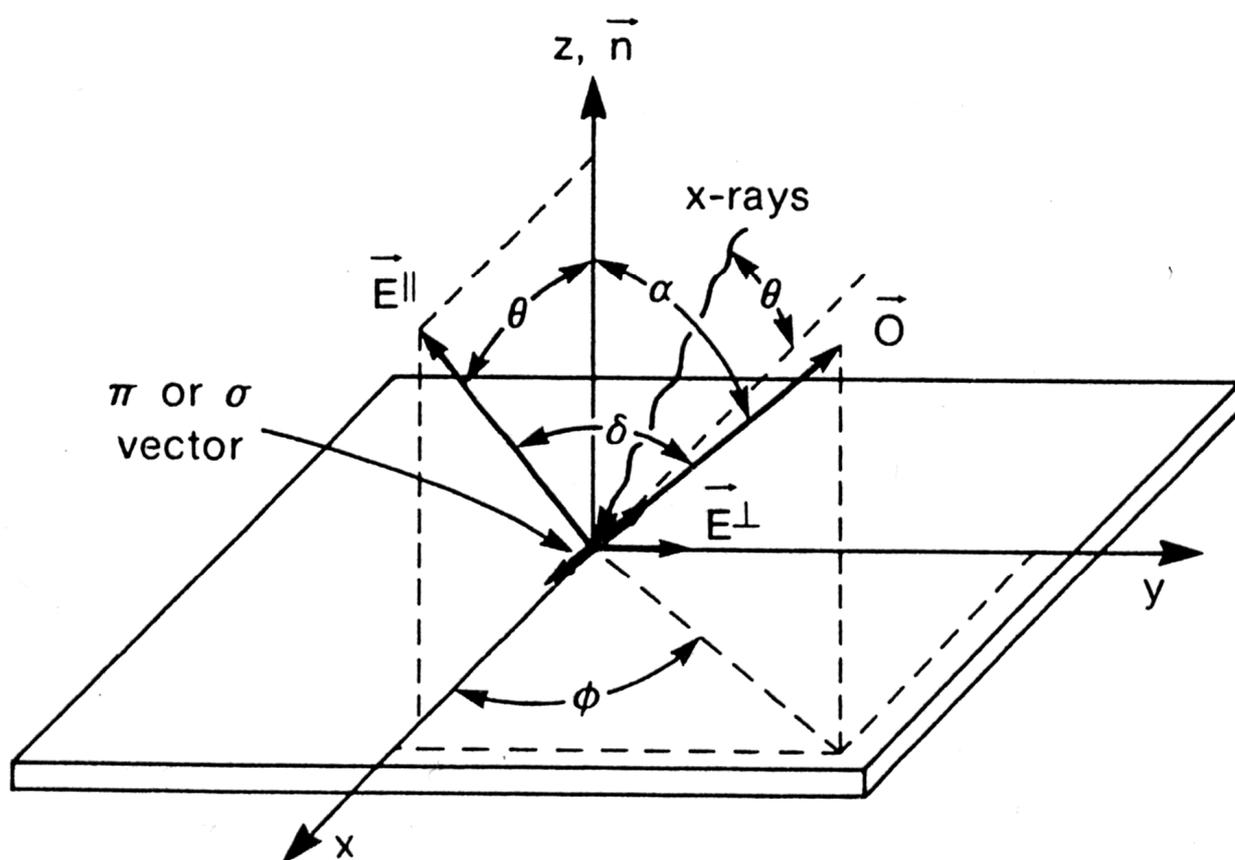
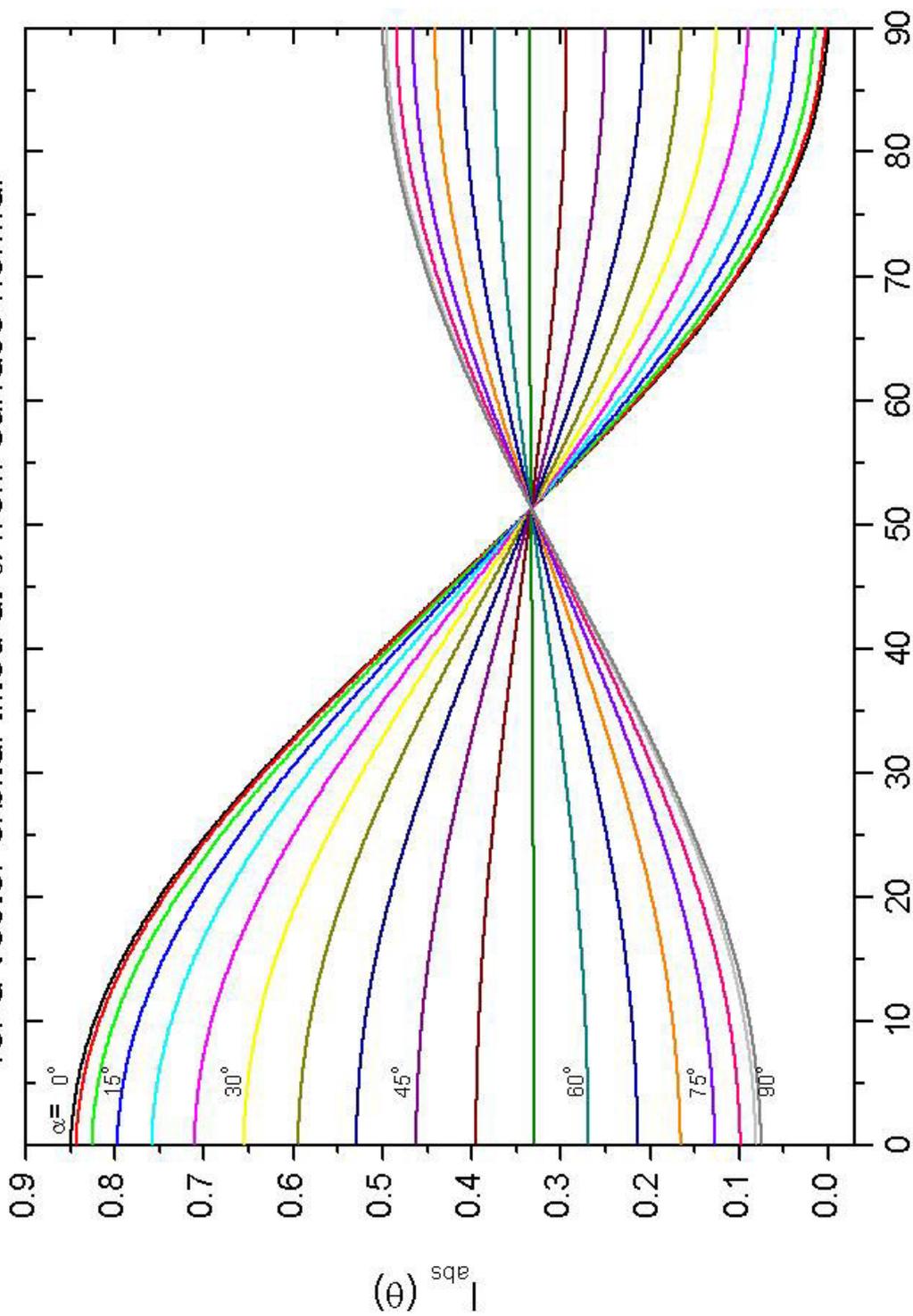


圖 2-5 入射 X 光與分子角度關係圖。

Variation of absolute intensity with photon incidence angle
for a vector orbital tilted at α° from surface normal



X-ray incident angle measured from surface plane, θ°
All the curves converge at $\theta=54.7^\circ$ instead of 54.7° because of nonunity of pol.
Vector-like orbital, azimuthal average (3 fold substrate symmetry) and $p=0.85$

圖 2-6 X 光入射角與分子傾角的強度關係圖。

2.7 程溫脫附法 (Temperature-Programmed Desorption, TPD)

當一試片被加熱達到特定溫度時，吸附物與表面之間的鍵結會被熱能所破壞，造成吸附物的脫附，而從表面上脫附的物質則可由四極質譜儀所偵測，並且得到脫附物質譜訊號與試片溫度的關係曲線。TPD 所偵測的是從表面上脫離的物質，與「XPS 能譜所偵測的是表面上物質的化學態」是恰好相反的；因此，這兩種技術常同時被運用來研究物質在表面上的性質。

2.8 掃描穿隧顯微鏡 (Scanning Tunneling Microscope, STM)¹⁴⁻¹⁵

在介紹 STM 的操作原理之前，必須先介紹何為「穿隧效應」(tunneling effect)。所謂的「穿隧效應」就是指粒子可穿過比本身總能高的能量障礙，在古典力學中，這是不可能發生的，不過以量子物理的觀點來看，卻有此可能性。穿隧的機率與距離有關；距離愈近，穿隧的機率愈大。在金屬探針與導體樣品表面間加一偏壓，並使之相隔距離為數個原子大小範圍時，即可造成穿隧電流的產生，而電子穿隧的機率是和發生穿隧效應兩端的間距成指數反比的關係，如以下公式所示：

$$I_t \propto e^{-2Kd} \quad (2-8)$$

其中 I_t 為穿隧電流強度， K 為一常數，而 d 為探針上最尖端處的原子與樣品表面原子間的距離。由上式可知，探針與表面之間距離的些微改變，即可造成穿隧電流顯著的變化，所以於量測上具有相當高的解析度。

在掃描穿隧顯微鏡中，樣品被安置在一壓電材料的平台上，透過電壓對壓電材料的控制，可使樣品在三度空間中作小範圍的移動。量測時，先將探針慢慢接近樣品表面，隨著探針與表面之間距離的縮小，所產生的穿隧電流呈指數增加。當穿隧電流達預定值大小時，壓電平台則開始 XY 水平方向的移動，使探針進行影像掃描。在影像的取得有兩種方法，分別為等電流取像(constant current imaging)與等高度取像(constant height imaging)。本實驗中是使用等電流取像法，即以設定的穿隧電流作為回饋訊號。由於探針與樣品表面的間距和穿隧電流有十分靈敏的關係，所以設定穿隧電流值即鎖定探針和樣品表面之間距。當探針在樣品表面掃描時，探針必須隨表面之起伏調整其高度，以保持探針與表面的距離，此時可由回饋電路控制壓電平台於 Z 方向的移動，使兩者間的距離為一恆定值。因此，以平台的高度變化來呈像，就反映出樣品表面的形貌。等電流取像法的優點在於可容忍較大的表面高低變化，但是由於必須以回饋信號來調制，掃描速度較慢，容易受低頻雜訊的干擾。由於 STM 量測的是樣品表面與探針之間的穿隧電流，所以樣品必須為導體或半導體，對於不導電的材料，STM 無法進行量測，此為 STM 較美中不足之處。

2.9 電化學掃描穿隧顯微鏡 (ElectroChemical Scanning Tunneling Microscope, EC-STM)

EC-STM 可視為是電化學與 STM 的結合，於本實驗中將工作電極控制於特定電位下，再以 STM 掃描樣品表面，觀測樣品於基材上的吸附狀況。EC-STM 的電化學系統是由四個電極所組成，分別為工作電極(working electrode)、參考電極(reference electrode)與對應電極(counter electrode)，以及在電位控制下進行掃描的探針。傳統之電化

學方法，在量測上為了避免電流直接流經參考電極，產生 IR 電位降之不良影響，而多採用三電極組態方式，利用相對電極來提供電流的流通。

除了電化學控制之外，EC-STM 的工作原理與 STM 相同。比較特別的是，EC-STM 所使用的探針上需要塗附一層絕緣層，而 STM 則否，塗附上絕緣層的目的是為了降低法拉第電流的產生。由於 EC-STM 探針在實驗進行時必須浸泡於溶液中，除了來自於探針尖端與樣品表面之間的穿隧電流外，透過溶液的傳導，整個金屬探針表面與樣品表面之間也會產生電流，而此電流可能會影響穿隧電流的監測，所以才利用絕緣層的塗附來避免穿隧電流以外的電流產生。



第三章 實驗步驟與數據處理

3.1 超高真空系統

3.1.1 超高真空的準備

XPS、NEXAFS 與 TPD 實驗均在超高真空系統中進行，所以在實驗之前，需要先將真空腔中的壓力抽低至 10^{-10} Torr 左右，將金(111)晶面於真空腔中清理乾淨後，再把單晶面拿出真空腔並浸泡於樣品溶液中，或是於真空腔中進行樣品的吸附來進行自我組裝薄膜的製備。完成薄膜的製備後，再於真空腔中進行 XPS、NEXAFS 與 TPD 實驗的量測。

確定腔體上的各項儀器裝置均銜接無誤之後，開始使用機械幫浦作初抽的工作，直到腔體壓力從一大氣壓抽至 10^{-3} Torr 左右，再改以渦輪分子幫浦輔助抽氣，壓力可迅速抽至 10^{-6} Torr 左右。為了避免裝置銜接失誤而造成氣體滲漏，導致無法達到超高真空，因此使用氦氣加上質譜儀來進行測漏。氦氣由於原子量小，擴散速率大，易通過細小孔洞，所以是極好的測漏工具。使用氦氣進行檢查並且確定腔體無滲漏之後，則可利用加熱帶對腔體進行加熱烘烤(bake out)。腔體暴露在大氣壓下時，腔壁表面會吸附水氣及其他氣體分子，而這些分子會在低壓下緩慢釋氣(outgassing)，使真空腔內壓力無法達到超高真空，因此需要藉由加熱腔體來提高吸附氣體的熱脫附速率。經過 24 小時約 110°C 的烘烤後，真空腔內壓力可降至 10^{-8} Torr 左右，此時停止烘烤，並進行各儀器燈絲的除氣(degassing)動作。等腔體降至室溫，再以離子幫浦進行抽氣，並使用鈦昇華幫浦為輔助，最後壓力則可降至 10^{-10} Torr 左右。

3.1.2 超高真空系統中金(111)單晶的清潔處理

在超高真空系統下所使用的金(111)晶面是一直徑 10 mm 的圓盤狀單晶，與 STM 中所使用的單晶不同，所以在單晶的清理程序上也不同。首先把真空腔體中的金(111)晶面加熱至 600 °C 左右，使表面上大部分的吸附物開始脫附，腔體中壓力會急速上升，直到壓力開始下降時，才停止加熱。此時表面上仍然有部分雜質殘留，所以需要再利用差比抽壓離子槍以氬離子進行表面的濺射(sputtering)，利用氬離子撞擊表原子，同時敲撞出殘留於表面上的物質。完成濺射步驟後，還需要再經過高溫退火(annealing)處理，將晶面加熱至高溫，利用高溫時表面原子擴散速率的增加，以增加晶面的平整度。最後利用 XPS 來確認晶面的潔淨，若仍有雜質殘留於表面上，則反覆進行濺射與退火步驟，直到沒有雜質存在為止。



3.1.3 真空系統的樣品傳送

利用樣品交換系統來進行樣品於真空腔內外的傳送，優點是在不破壞系統的超高真空下，反覆交換樣品來進行實驗。當要把金單晶傳送出真空系統時，先利用樣品交換手臂將樣品平台從樣品操作平台上傳送至小真空腔體中，之後再從小腔體中取出樣品平台。相較起來，傳送樣品平台進入真空系統中的步驟比較繁複，首先將裝有樣品基材的樣品平台裝置於小真空腔體中的樣品交換手臂上，並且灌入液態氮於小真空腔中的冷卻管中，使小真空腔內的壓力從 10^{-6} Torr 迅速降至 10^{-8} Torr 左右，再開閥將樣品平台傳送至超高真空腔體中的樣品操作平台上，完成傳送後，等超高真空系統的壓力恢復原本的背景值後，即可開始樣品的量測。

3.1.4 吸附化學樣品的純化

要進行超高真空系統的化學吸附之前必須先純化化學樣品，因為未純化前的樣品試管中除了樣品之外，還含有水氣與其他氣體，這些不純物可能會對於樣品的吸附造成影響。將裝有樣品的樣品試管接上真空系統後，先用液態氮凍住樣品，以降低樣品的揮發，避免抽氣過程中樣品的大量損失，之後再開氣閥抽掉樣品試管內的雜質氣體，接著關閥並讓樣品恢復至室溫。重複上述的步驟數次，直到樣品於回溫時不再有氣泡產生為止。此時氣體與水氣的不純物，已經大部份移除。

3.1.5 超高真空自我組裝薄膜樣品的製備

本實驗中超高真空自我組裝薄膜的製備方法有兩種，一是利用浸泡樣品溶液來製備，另一則是利用真空吸附法。使用溶液浸泡法時，所使用的系統是具有樣品交換功能的樣品平台，而樣品的製備方式與量測 STM 樣品的製備相同。把乾淨的金(111)單晶從超高真空系統中傳送出來後，迅速進行樣品的製備，完成製備後，再利用樣品交換手臂把單晶送回超高真空系統中進行實驗。使用真空吸附法時，當完成金(111)的表面清理工作後，將金(111)晶面盡可能接近並正對自製蒸鍍鎗，然後開始進行樣品吸附。樣品的曝氣量可藉由超高真空腔中的壓力對時間的積分推算，以 Langmuir (L) 為單位，假設 sticking coefficient 為 1，那麼就大部分的晶體表面，曝氣量為 3 L 時，大約可將金屬表面原子完全以吸附分子完全覆蓋，基材表面於 10^{-6} Torr 的氣體壓力下暴露 1 秒鐘，則表面原的的曝氣量為 1 L。當吸附量達到預定值後，則關閥停止樣品的吸附，等待壓力下降至背景值後，開始進行實驗的量測。

3.2 TPD 實驗方法

為了降低超高真空腔中的其他物質所提供的背景訊號，則將四極質譜儀裝置於一不鏽鋼圓筒內，並且在不鏽鋼圓筒前端挖了一直徑為 5 mm 的圓孔，以便脫附的分子進入至筒內。於圓筒下端銜接一分子渦輪幫浦，並且在不鏽鋼圓筒前端銀焊一銅質空筒，可在筒中灌入液態氮來降低背景訊號。

利用溶液浸泡法或真空吸附法完成超高真空樣品薄膜製備後，先在銅質空筒中灌入液態氮以降低背景訊號，之後開始質譜的掃描，並且將樣品正對質譜儀外不鏽鋼圓筒上的圓孔，然後開始樣品的加熱，利用質譜儀偵測從表面上脫附的分子。

3.3 XPS 實驗方法



樣品除了於樣品初始溫度下進行角解析量測外，還經由加熱來進行各溫度下樣品的測量，觀察樣品表面相對於溫度的變化。而本實驗是針對 C 1s、S 2p 和 Au 4f 來做元素分析，而所得的能譜光能量皆為 320 eV，並且是電子起飛角 90° 的正向能譜。

3.4 NEXAFS 實驗方法^{13,16-17}

關於近緣 X 光吸收細微結構光譜的量測，圖 3-1 為實驗裝置示意圖，實驗中分別量測 X 光穿過銅網、離子腔體(ion chamber)後所產生的光電流(I_{0_Cu} 、 I_{0_Ar})、光照射於樣品表面上所產生的光電流(I_s)，以及一電子偵測器(構造如圖 3-2)接收到的電子訊號；以上四種資訊我們皆將其轉換成 TTL 訊號，再傳輸到計數器(counter)由電腦讀取(如

圖 3-3 的訊號接線圖所示)，因此光譜中 Y 軸的單位皆為 counts。這些資訊再經處理之後，才可獲得總電子產率(total electron yield，簡稱 TEY)以及部份電子產率(partial electron yield，簡稱 PEY)的光譜圖。

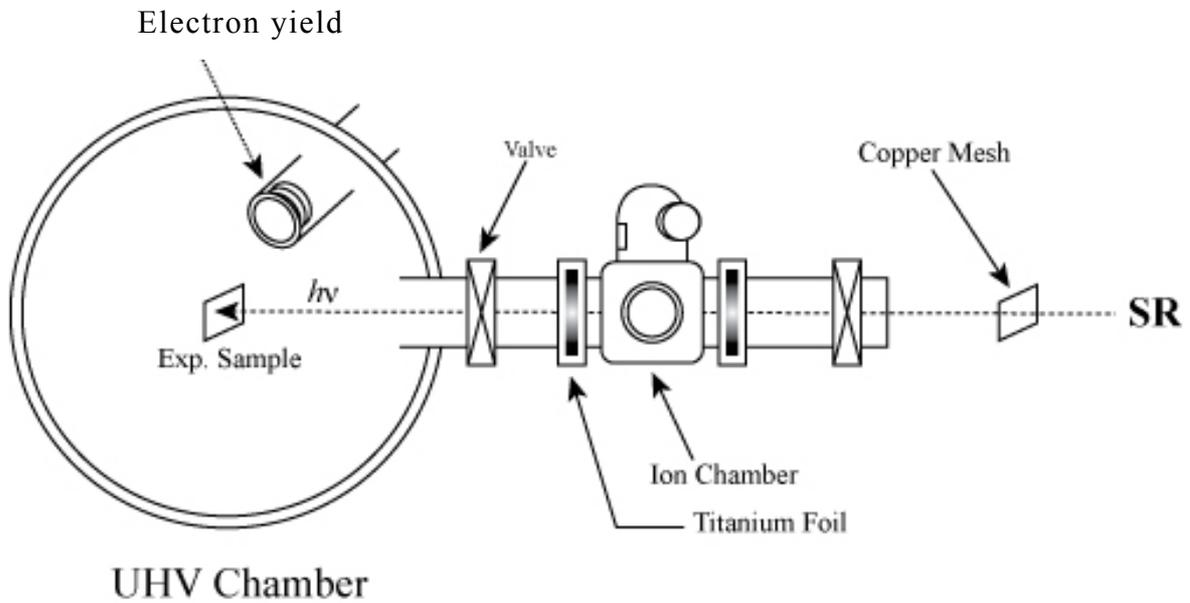


圖 3-1 NEXAFS 實驗裝置示意圖。

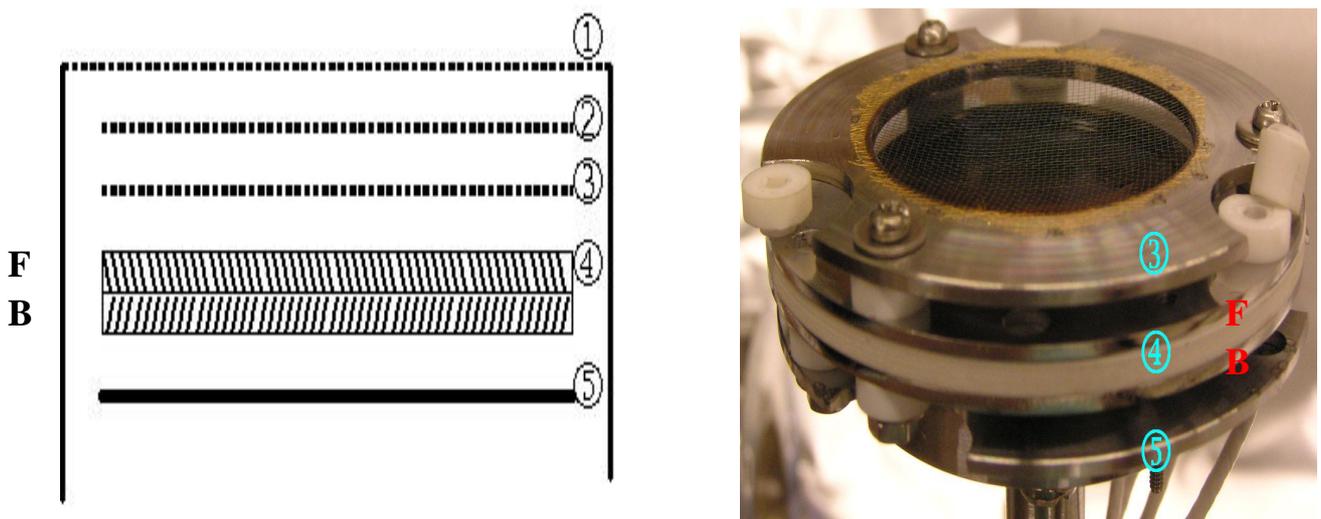


圖 3-2 電子產率偵測器構造示意圖與部分拆解照片。

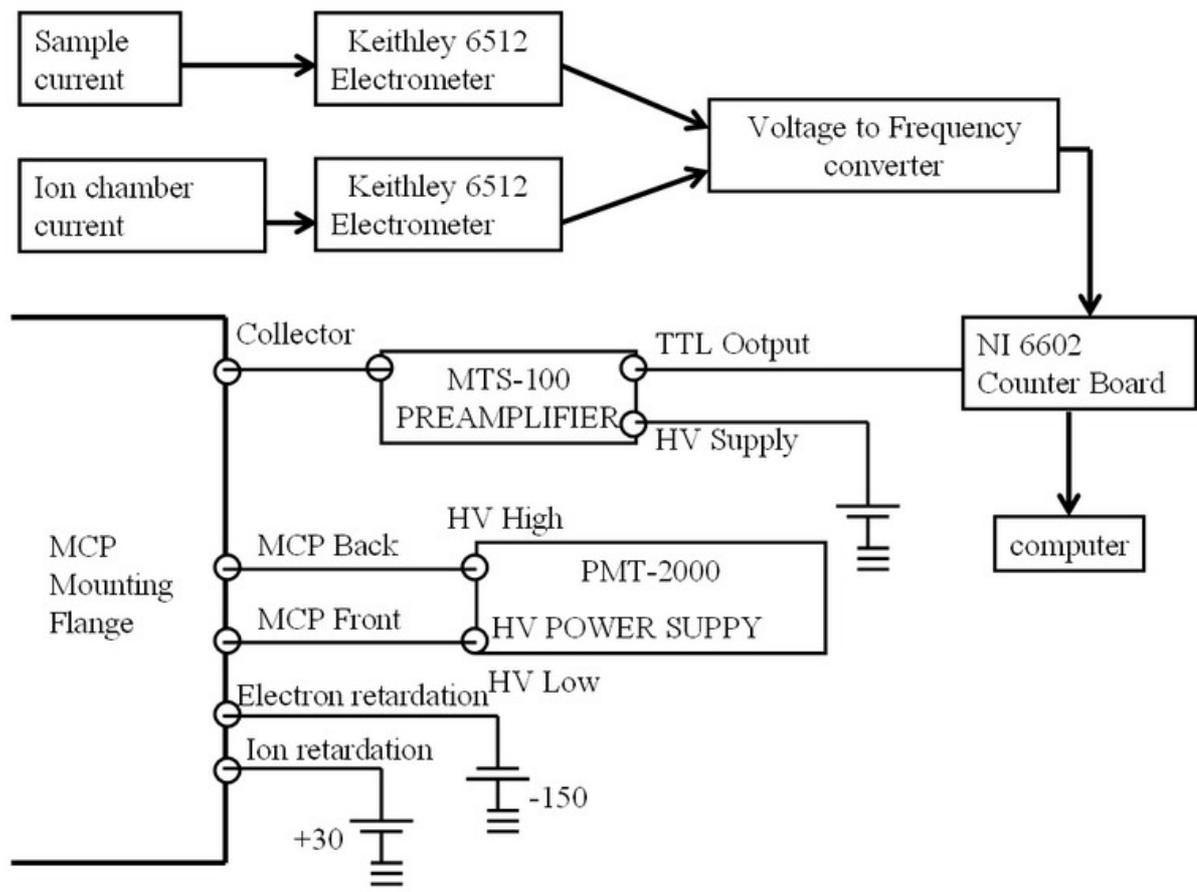


圖 3-3 XAS 訊號接線流程圖。

圖 3-2 中的①到⑤分別代表是：

- ① 接地金屬外罩正面由金網構成，用來避免內部高電壓形成電場外漏的干擾，影響真空腔內樣品周圍的電場分佈。
- ② 第一片金網，加上正 30 eV 偏壓，用來阻絕低於偏壓電位能的正離子進入 MCP。
- ③ 第二片金網，加上負 150 eV 偏壓，用來阻絕低於偏壓電位能的電子進入 MCP。
- ④ 為兩片(圖中的 F 與 B)微通道面板(Micro-Channel Plate, MCP)相疊而成，其中每片 MCP 有效區域的直徑為 25 mm，厚度為 0.6 mm，每

平方公分約有 2×10^5 個微通道，而每個微通道的直徑為 $10 \mu\text{m}$ ，並且以一 12 度的斜角排列。利用一台高壓電源供應器以分壓的方式於 MCP 的前端與後端之間提供一電壓差，使電子能夠加速通過 MCP 並放大電子訊號。MCP 中微通道的作用相當於電子倍增管 (electron multiplier)，當一電子進入微通道中並且撞擊塗附有特殊材質的管壁時，則會造成數個電子的逸出，因此當一電子通過兩片 MCP 後，會產生大量的電子，電子增益 (gain) 倍數至少維持 10^7 以上。

⑤ 收集器，為一金屬板，加上比 MCP 後端更高的正偏壓，使離開 MCP 後端的電子繼續往收集器移動，電子碰撞到收集器會形成電流脈衝。交流脈衝訊號需先通過一對高壓的電容器，將高電壓的直流部分濾掉後，再經過前置放大器 (pre-amplifier) 放大後，經過 discrimination 做訊號處理，最後轉成 TTL 脈衝信號後，可再將訊號傳輸至計數器 (counter)。訊號累積時間 (dwell time) 越長，訊號訊雜比 (S/N ratio) 可以獲得提升；然而，掃描時間也將隨之增長，儲存環電流隨著時間的衰減與變動也將對光譜有更大的影響；另外，如果樣品長時間暴露在高強度的同步輻射光下，也有可能會對樣品造成輻射傷害 (radiation damage)。因此，訊號累計時間的取捨，必須視情況而定，在儲存環電流不穩定時，應該適時增加；而同一樣品的角解析光譜，須在同一訊號累積時間下討論，如此才方便以簡單的數學運算將相關的變數做抵消。

MCP 接收到的電子，除了受 X 光激發，具有動能為入射光能量減去束縛能的光激發電子外，就是各種形式的歐傑電子，圖 3-4 為主要三種形式的歐傑電子的產生示意圖：

最左邊的歐傑電子，是內核層電子受到光激發而留下內核層的電洞，再由價帶 (valence band) 或其他位於較高能帶的電子經由電子緩解

效應來填補電洞，而這緩解所釋放出來的能量有兩種形式，第一種形式是在發生緩解的該能帶中，有另外一個電子隨著電子的緩解，帶著緩解過程所釋放的能量而被激發，這個被激發的電子被稱做為歐傑電子；另外一種則是緩解的能量以螢光的形式被釋放出來。這兩種電子緩解效應的形式是互相競爭的，也可以同時存在，而隨著原子序的增加，螢光的量子產率會增加，而歐傑電子的量子產率則會減少。

圖右邊兩種歐傑電子，是由於入射光能量剛好等於內核層軌域與較高能量的未填滿軌域(圖中所示為價帶與傳導帶(conduction band))的能量差，使得內核層的電子吸收入射光能量而躍遷至較高能量的未填滿軌域，而在內核層軌域留下電洞。其中，最右邊的歐傑電子是吸收了被激發電子自行緩解所放出的能量，而被激發出來，相當於光直接激發價帶電子。

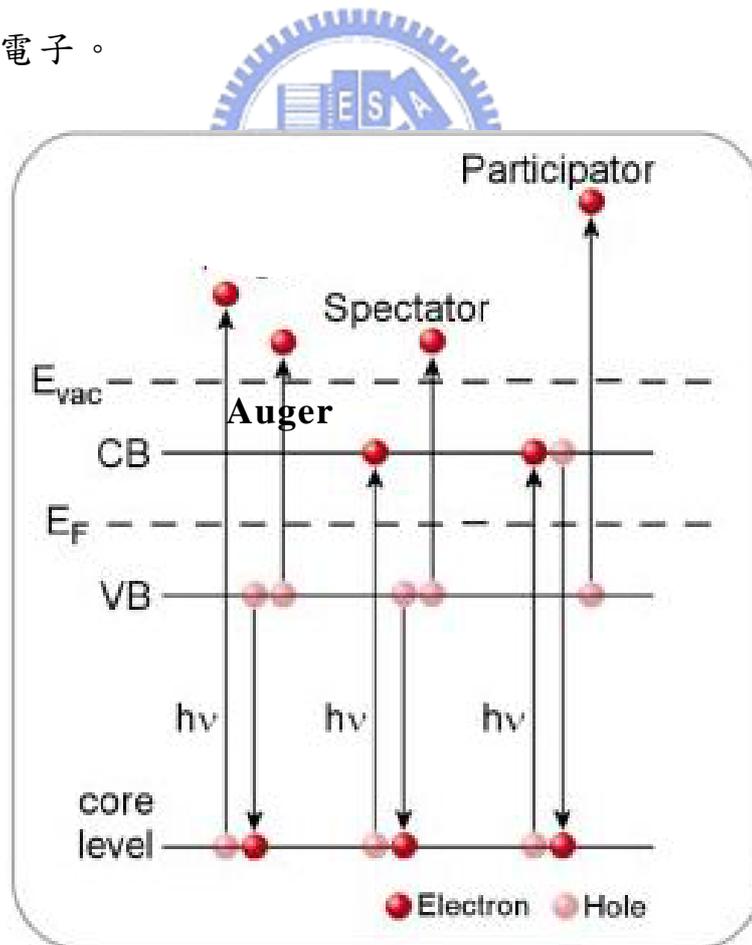


圖 3-4 歐傑電子的示意圖¹³。

圖 3-5 顯示以不同能量的入射 X 光的激發材料表面所產生電子動能的能譜圖，(a)圖入射光能量 $h\nu_1$ 不足以激發內核層 A 電子；圖(b)為內核層 A 電子吸收入射光能量 $h\nu_2$ 而產生歐傑電子；圖(c)內核層 A 電子受到入射光能量 $h\nu_3$ 激發，產生光激發電子，而遺留的電洞也造成歐傑電子的生成。圖下部分為各種電子產率所偵測的電子，在光電子激發能譜上所代表的區段，其中總電子產率的接收並沒有對電子動能做區分，部分電子產率則可以濾除低動能的電子訊號，而歐傑電子產率則選擇具有某一特徵動能的電子訊號。通常低動能的電子，即二次電子(secondary electrons)來自深層基材，由於經過許多碰撞而減損其動能；而高動能的電子動能則可能來自於被解離的價電子或來自於二級光(second-order light，能量為選定能量的兩倍，而光強度約降為六分之一)或更其他高階光(higher order light)的干擾。

由於 X 光照射樣品表面所產生的樣品電流與 X 光吸收係數成正比，所以可利用樣品電流得到樣品對於不同 X 光能量的吸收關係，即為總電子產率。由於同步輻射光的強度會隨著儲存環電流的大小改變，所以需要以離子腔電流作校正。由下列公式計算得到總電子產率：

$$I_{TEY} = I_s / I_{0_Ar} \quad (3-1)$$

I_{TEY} 為總電子產率的電流， I_s 為樣品的電流， I_{0_Ar} 為離子腔的電流，總電子產率所得到的大範圍的 X 光能量吸收圖譜，此時所得到的訊號不只是來自於樣品中特定元素，還包括基材或是不純物等其他元素的貢獻，因此樣品訊號會由於大量的背景訊號而變的不顯著，很難觀測出圖譜間的變化。

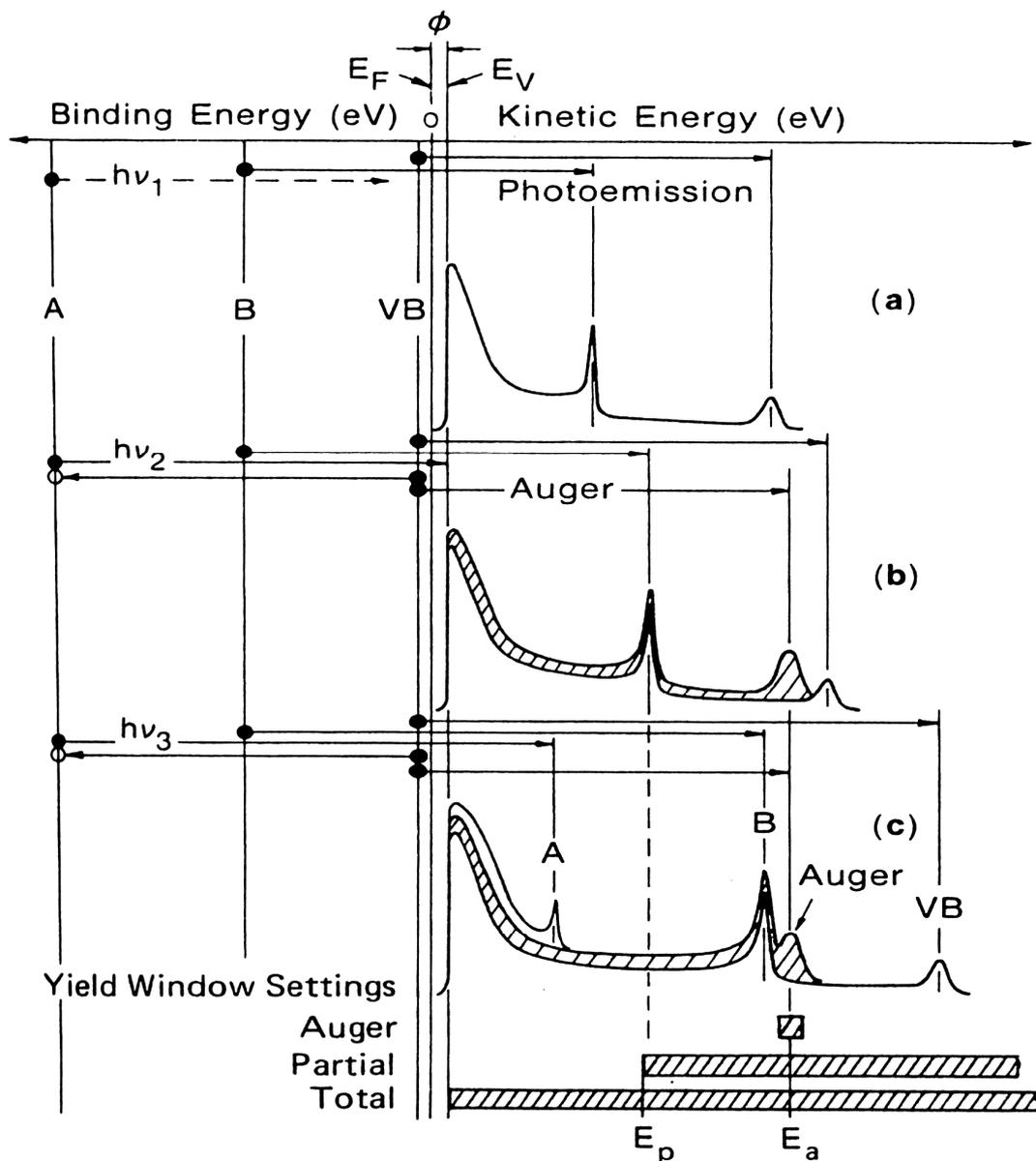


圖 3-5 NEXAFS 實驗技術中，三種不同電子產率偵測方式的比較。

為了解決此問題，可以改用部份電子產率來進行圖譜的量測。部份電子產率是利用電子偵測器接收來自樣品表面的主成份是歐傑組成中心的電子，由於電子偵測器內有提供正、負偏壓的金屬薄網，可以阻擋正離子以及低動能的電子進入電子偵測器中，所以只要把偏壓控制於適當的範圍，即可避免多餘的背景訊號(低動能的二次電子)的引進(圖 3-6 有進一步的說明)。由電子偵測器所獲得的資料仍然需要經過

離子腔電流的校正，以除去時間對同步輻射光強度的影響。由下列公式計算可得到部份電子產率：

$$S_{PEY} = S_{MCP} / I_{0_Ar} \quad (3-2)$$

S_{PEY} 為部份電子產率的訊號， S_{MCP} 為經過 MCP 放大的訊號， I_{0_Ar} 為離子腔的電流。

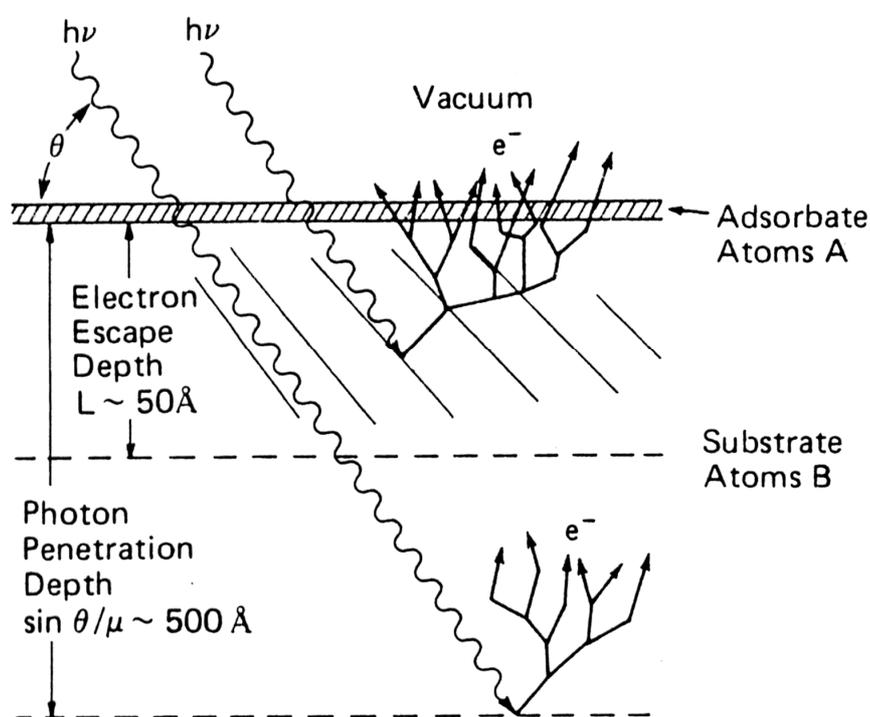


圖 3-6 來自深層的電子由於經過許多碰撞而減損其動能，造成低動能的電子背景訊號。

3.5 STM 實驗方法與步驟

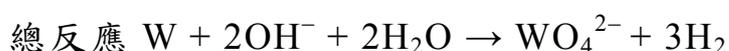
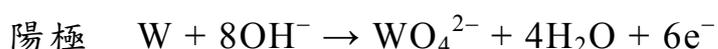
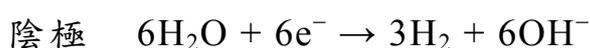
在開始 STM 的量測前，必須要先準備一金(111)晶面來作為基材，而本實驗室則是自行製備金(111)晶面以供實驗所需。除此之外，

實驗中所使用的 STM 探針也都是由實驗室自行製作。完成製備的單晶面還需要經過清理步驟，除去表面上的有機物等不純物之後，才能浸泡於樣品溶液中開始進行自我組裝薄膜的製備。

STM 探針的製作

常見的 STM 探針材料為鎢與鉑銱合金，而常見的製備方法則有機械處理與電化學蝕刻法兩種。鉑銱合金探針的機械處理法是取一段適當長度且乾淨的鉑銱合金金屬線，用斜口鉗剪出尖銳的斷面，之後再用去離子水與丙酮沖洗，最後用氮氣吹乾。此製造方式相當簡便，但缺點是無法有效的控制探針的形狀與尖銳度。理想的探針應為圓錐狀，尖銳度不夠或是形狀不好的探針會造成多重影像(multiple image)的產生。鉑銱合金探針的電化學蝕刻法所使用的電解液毒性高，所以本實驗室沒有採用。由於鎢的硬度大，所以利用機械處理法並不易得到理想的探針。本實驗室是利用電化學蝕刻法來製造鎢探針，所使用的器具如圖 3-7 所示。製作探針時，先滴數滴 2 M 的氫氧化鈉電解質於鑽有孔洞的不銹鋼薄板上，並在板上抹開，使洞上有一液膜形成。以適當長度且清理過的鎢絲穿過洞中的液膜，分別以鎢絲為陽極，金屬板為陰極，施加 5 至 10 V 的直流電壓來進行反應。

下列為鎢絲的電化學蝕刻法反應式：



於蝕刻過程中，液膜會因為劇烈反應而不斷產生氣泡，隨著反應時間的增加，氣泡的產生會漸漸減少，表示液膜中的電解質濃度因為反應而降低，此時應該暫停電壓的提供，補充數滴電解質之後，再開始進行反應，以維持其反應速率，並避免液膜的破裂。隨著蝕刻反應的進行，浸泡於液膜中的鎢絲會因為反應而漸漸向內凹陷變細，最後因為無法承受液膜下方鎢絲的重量而斷裂，而鎢絲上下尖銳的斷裂處均可作為探針使用。由於剛製作完成的探針上可能會有氫氧化鈉等化合物的殘餘，所以需要以去離子水與丙酮沖洗，之後再用氮氣吹乾，才能拿來使用。



圖 3-7 利用電化學蝕刻法製作探針時所使用的裝置。

金(111)晶面的製備

用丁烷焰小心的將金線末端熔融，熔融的金線會聚合成一小球，若熔融的量夠多，則小球會呈滴狀，直徑大小為 2 至 3 mm 左右。經

過反覆的熔融與凝結過程，在金球表面上可以清楚觀察到金(111)與金(100)小晶面的形成，其中金(111)晶面直徑約 0.6 mm 左右，可直接作為 STM 實驗的基材來使用。

金(111)晶面的清理

清理晶面所用的酸液是硝酸與過氯酸以體積比 1：1 的比例所配置而成的。將單晶面置於酸液中數小時，以除去吸附於單金面上的有機雜質。單晶面從酸槽中拿出之後，以去離子水充分的沖洗，接著以丁烷焰進行回火(anneal)步驟，加熱單晶至紅熱狀態，並維持 10 到 30 分鐘，使晶面更為平整。結束回火步驟後，立刻以去離子水冷卻。

STM 薄膜樣品的製備



完成單晶的清理後，將單晶面浸泡於樣品溶液中。當達預定的浸泡時間後，將單晶從溶液中拿出，以溶劑充分的沖洗，最後再用氮氣吹乾。

STM 實驗步驟

盡速將完成自我組裝薄膜製備的單晶面安置於自行設計製作的樣品平台(sample holder)上後，如圖 3-8 所示，再將樣品平台裝置於 STM 中，如圖 3-9 所示。把製作好的探針置於探針插管(tip holder)中，並使之垂直貼近單晶面。為了避免空氣中的水氣吸附於樣品表面上形成水膜所造成的干擾，而把 STM 封於透明壓克力箱中，並且通以氮氣，使箱內溼度降至 10%以下，再把壓克力箱置於彈簧懸吊平台

上，以去除環境震動以及噪音的影響。完成上述步驟後，即可開始 STM 的影像觀測。

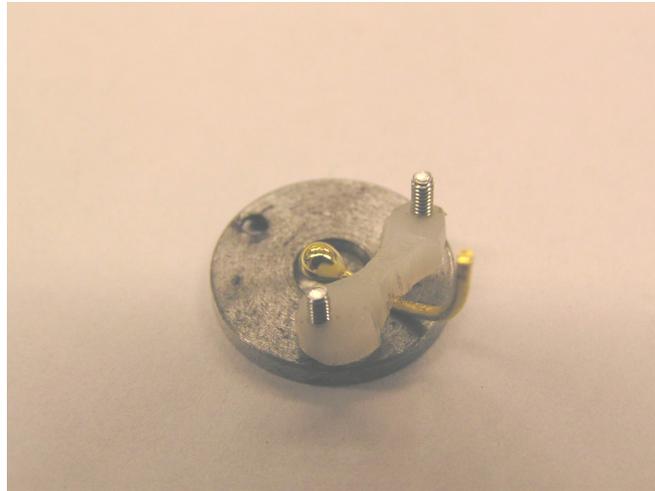


圖 3-8 裝置於 STM 樣品平台上的金(111)晶面。

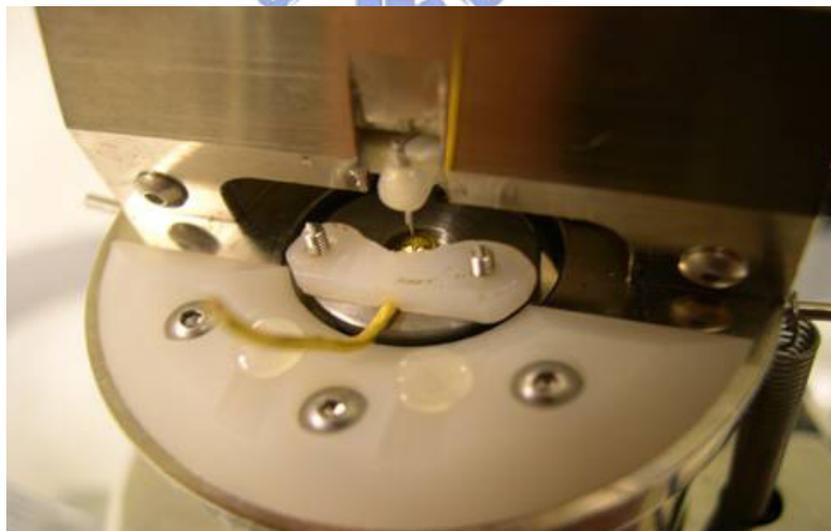


圖 3-9 裝載於 STM 中的樣品。

3.6 EC-STM 實驗方法與步驟

EC-STM 除了所使用的單晶面的製備與 STM 有些微的不同之外，在單晶面的清理與探針的製作上均使用相同的方法。

EC-STM 專用金(111)晶面的製備

利用 STM 單晶的製作方法製作出一具有金(111)晶面的水滴狀金球，再調整金球的方向，使實驗時所用的金(111)晶面水平朝上，最後再以點焊機固定於小金薄片上，依此方式製備好的 EC-STM 專用單晶如圖 3-10 所示。



圖 3-10 EC-STM 專用金單晶電極，左邊的單晶為金(111)晶面，而右邊的單晶為經過研磨處理過後的金(100)晶面。

EC-STM 探針的前處理

目前已知有多種的材料可使用作為探針上的絕緣層，而本實驗室選擇以一主要成份為硝化纖維(nitrocellulose)的透明指甲油作為絕緣材料。將適當量的透明指甲油塗附於製作完成的鎢探針上(實驗中所使用的 EC-STM 探針均為電化學蝕刻法所製造出的鎢探針)，並以針

尖朝上的方式放置一段時間，則於針尖端的指甲油會因為重力而向下流動，最後在針尖裸露出一小區金屬表面，以供穿隧電流的產生。等到指甲油完全凝固之後，即完成探針絕緣層的塗附步驟。

EC-STM 實驗步驟

盡速將清理過後的金(111)晶面裝置於自行製作的電化學樣品試槽中，再將樣品試槽安置於 EC-STM 中，放入氫參考電極與白金對應電極，如圖 3-11 所示，之後調整探針使其垂直貼近晶面，並且在試槽中加入電解液(於本實驗中是使用 0.1 M 過氯酸作為電解液)，如圖 3-12 所示，最後將 EC-STM 放置於彈簧懸吊平台上，待平台穩定之後，即可開始影像觀測。此時掃描所得到的是加入樣品之前乾淨基材的表面影像。當要加入樣品溶液於試槽中時，首先要降低探針的掃描速度，之後再滴入數滴適當濃度的樣品溶液於電解液中，然後恢復原本的探針掃描速度，繼續影像觀測。

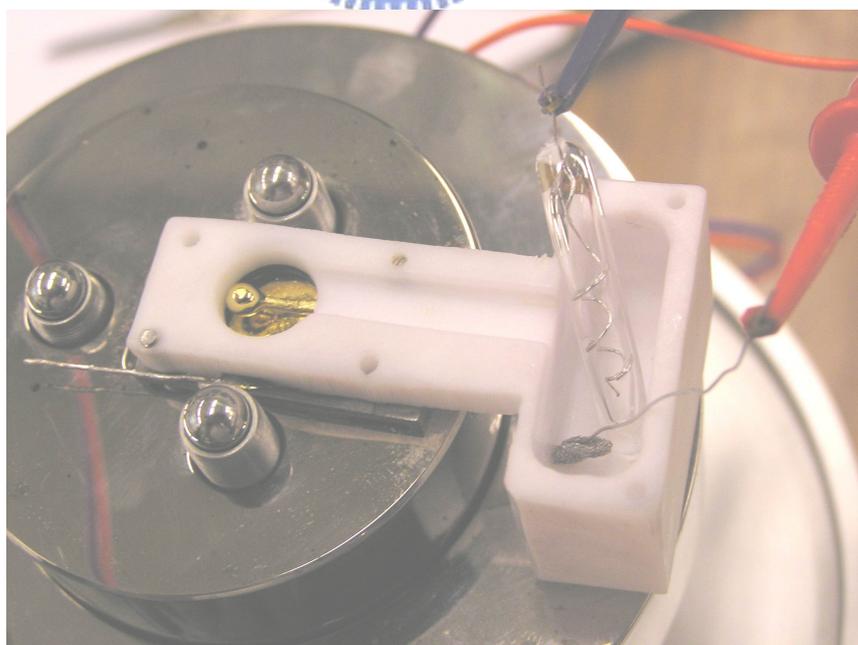


圖 3-11 電化學樣品試槽，其中包括有金工作電極、氫參考電極與白金對應電極。

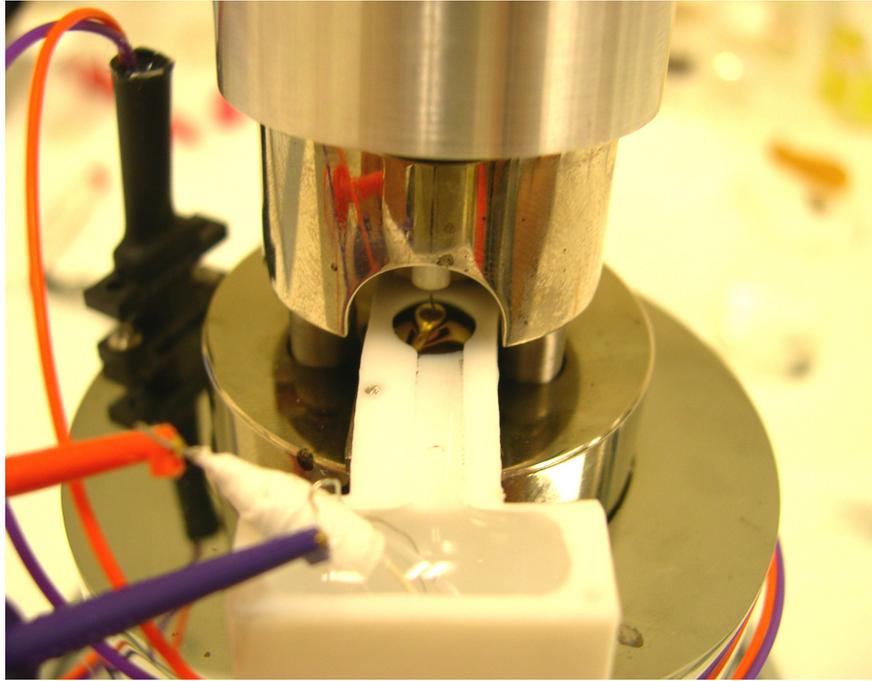


圖 3-12 裝置完成後的 EC-STM。

3.7 XPS 能譜數據處理



由於儲存環的電子束是以恒定電流的模式在運轉，所以 XPS 光譜資料經過歸一化(normalization)處理，只需除去掃描次數。關於 XPS 譜圖能量的校正，所有的光電子能譜圖皆以基材 $Au 4f_{7/2} = 84.0 \text{ eV}$ 作為 X 光能量校正的基準。之後再經過歸一化處理，最後利用 Unifit2002 進行能譜波峰的配湊(fitting)分析。其中參數的設定， $S 2p_{1/2}$ 與 $S 2p_{3/2}$ 譜線強度比為 1：2，所以設定兩波峰強度比例參數時則定為 1：2。根據資料所提供的 spin-orbit splitting 數據， $S 2p_{1/2}$ 與 $S 2p_{3/2}$ 譜線束縛能能量差值定為 1.18 eV，XPS 能譜中自旋分裂值 (spin-orbit splitting) 與化合物之鍵結狀態無關。經過程式運算之後，再根據運算出的配湊波形結果來改變參數。其中高斯分布考慮的是來自於光源及儀器有限的解析度所造成的波形特性的變化，而勞倫茲分布考慮的是光電子本身生命期 (life time) 所造成的自然線寬。

3.8 NEXAFS 數據處理 ¹⁸⁻²⁴

由於儲存環電子束位置常會隨時間有些微的變動，造成分光後的入射光能量有所變化，因此必須要先校正光譜結果的能量，才能繼續之後的能譜分析。能量位置的校正是先以 HOPG 為樣品來進行掃描，之後再將光譜中 285 eV 附近 $1s \rightarrow \pi^*$ 的特徵譜線確實對準在文獻中所報導的 285.38 eV 位置之後，再將每一個光譜的離子腔電流對齊 HOPG 的離子腔電流，便可完成所有光譜的能量校正。

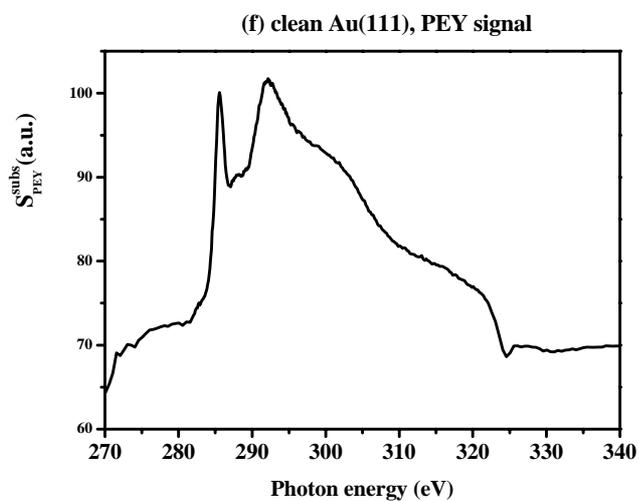
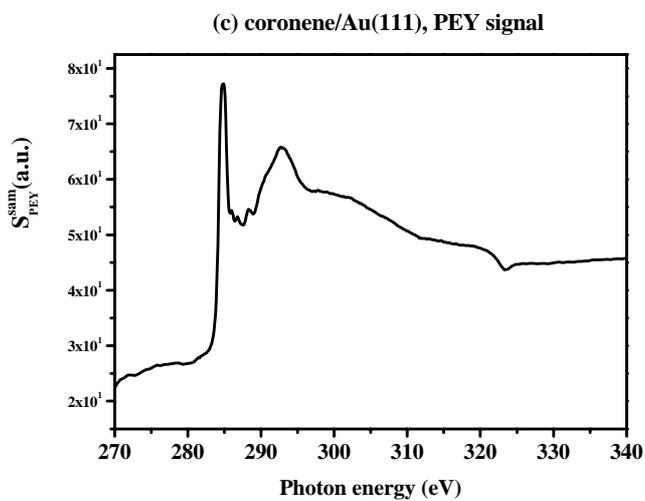
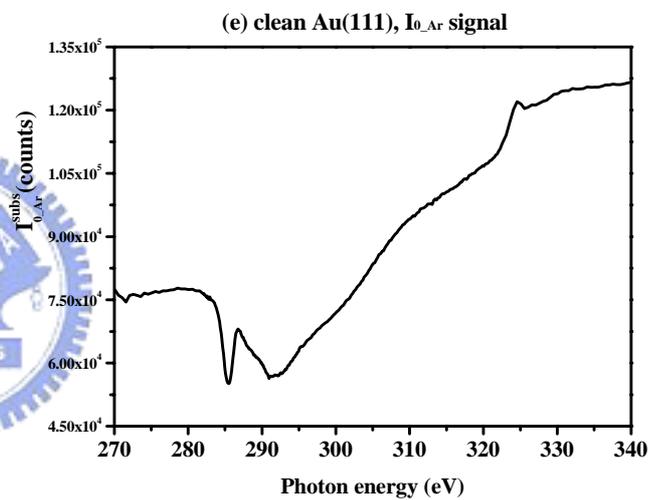
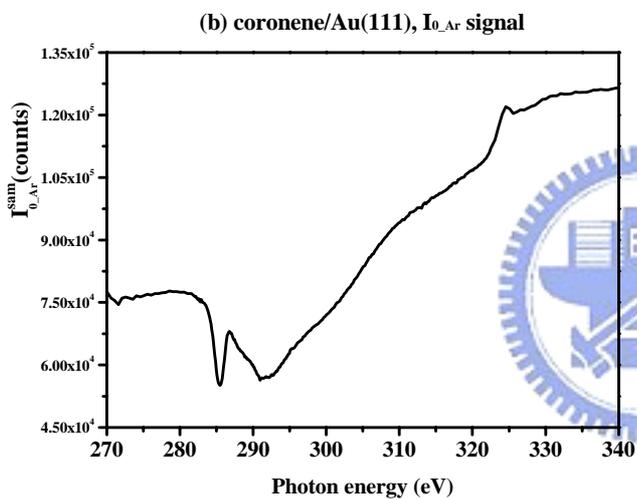
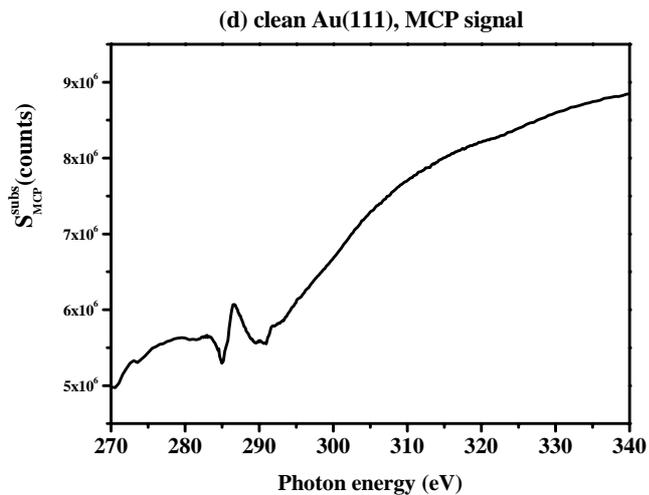
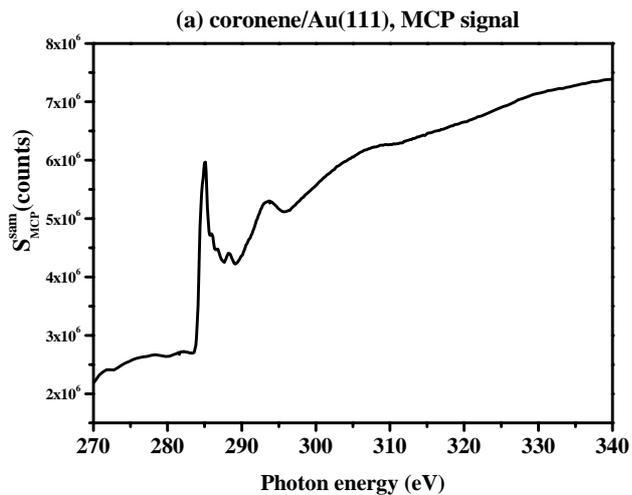
完成能量的校正後，即可開始總電子產率(total electron yield, TEY)與部分電子產(partial electron yield, PEY)的數據處理。要獲得碳的 K-edge 訊號，必須先扣除基材的背景訊號，因此先掃描一組含有各個角度的乾淨金(111)光譜，再將我們所取得的樣品 I_0 歸一化的 I_{TEY}^{sam} (或 S_{PEY}^{sam}) 光譜除以乾淨基材的 I_0 歸一化的 I_{TEY}^{sub} (或 S_{PEY}^{sub}) 光譜，即可扣除基材的背景訊號，總電子產率與部分電子產率的數據處理公式如下：

$$TEY = \frac{I_{TEY}^{sam}}{I_{TEY}^{sub}} = \frac{I_S^{sam} / I_{0_Ar}^{sam}}{I_S^{sub} / I_{0_Ar}^{sub}}$$

$$PEY = \frac{S_{PEY}^{sam}}{S_{PEY}^{sub}} = \frac{S_{MCP}^{sam} / I_{0_Ar}^{sam}}{S_{MCP}^{sub} / I_{0_Ar}^{sub}}$$

其中上標 *sam* 代表是來自於樣品(sample)的訊號，上標 *subs* 則代表來自於乾淨基材(substrate)的訊號。

一般總電子產率與部分電子產率訊號均有除以離子腔電流 (I_{0_Ar})，以消除同步輻射光強度隨時間有所變化的影響。以部分電子產率光譜的處理步驟為例，如下步驟圖 3-13 所示。



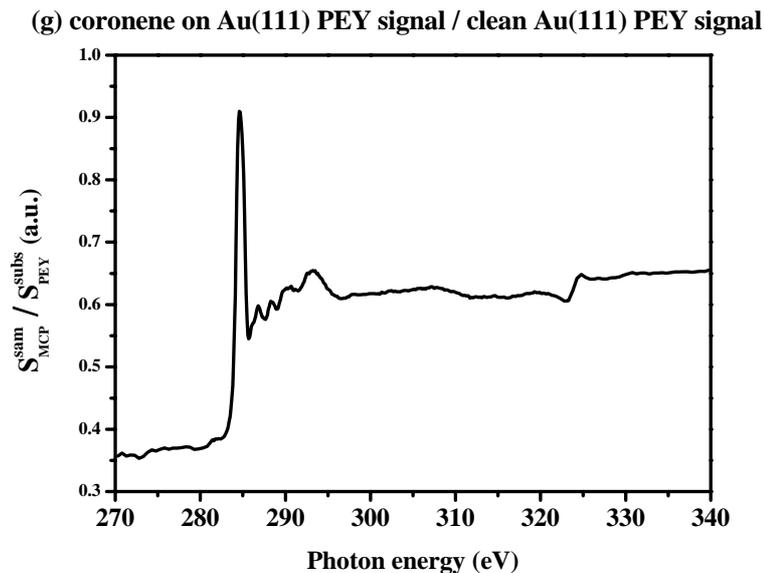


圖 3-13 PEY 光譜處理步驟

圖 3-13 為取得暈苯在乾淨金(111)上的樣品 PEY 光譜步驟，先將樣品的 MCP 訊號 S_{MCP}^{sam} (圖 3-13(a)) 除以該次掃描的離子腔電流(3-13(b))，得到樣品的 I_0 歸一化的 S_{PEY}^{sam} 光譜(3-13(c))；再以同樣步驟取得乾淨基材的 I_0 歸一化的 S_{PEY}^{subs} 光譜(圖 3-13(f)，由圖 3-13(d) 除以圖 3-13(e) 而得)，最後再將 I_0 歸一化的 S_{PEY}^{sam} 除以 I_0 歸一化的 S_{PEY}^{subs} 得到 PEY 訊號(圖 3-13(g))。吸收峰前與後(大於吸收邊緣 40 eV 以上且無位向吸收峰的干擾)的吸收強度差值稱 edge jump。理論上，edge jump 與表面所含有的碳原子總數量有關，而與分子排列位向無關。但實驗上，edge jump 是與訊號收集角度有關，在掠角入射光譜時，edge jump 往往是最大，原因可與 MCP 偵測器的效率可能與電子入射角度有關，電子產率與 X 光電場與晶格內原子排列方向等等皆有關係，因此為了觀察各譜峰強度隨 X 光入射角的變化，則必須將各量測角度的光譜對 edge jump 進行歸一化(normalized)處理之後，才能比較各光譜中譜峰的相對變化。

第四章 實驗結果與討論

4.1 暈苯表面吸附結構

4.1.1 以 EC-STM 觀察暈苯在乾淨金(111)的排列

實驗前會先以 STM 觀察預先清潔過的金(111)表面，以確定金(111)的表面形貌及乾淨程度，如圖 4-1 所示。從乾淨的金(111)影像中清楚的觀察到有 $23 \times \sqrt{3}$ 的 herringbone 表面重構(reconstruction)，因為在 $\langle 10\bar{1} \rangle$ 方向原先的 22 個晶格位置中塞了 23 個金原子，造成約 4.4% 的表面擠壓，因此產生突起的條紋。確定表面乾淨後，接著將含有 10 μM 暈苯的苯溶液數滴滴入樣品試槽內，再將金(111)電極電位與探針電位分別控制在 750 mV 和 350 mV 下進行 STM 影像觀察，如 $20 \times 20 \text{ nm}^2$ 的圖 4-2(a)與 $4.5 \times 4.5 \text{ nm}^2$ 的圖 4-2(b)所示。從 $20 \times 20 \text{ nm}^2$ 大範圍影像觀察到有規則的排列結構，而從截面分析得到高度差為 0.46 Å。並且從 $4.5 \times 4.5 \text{ nm}^2$ 小範圍影像進一步發現此規則排列的單位晶格(unit cell)長度為 1.12 nm，與暈苯分子本身的大小相符合，因此推論暈苯是以 (4×4) 結構平躺吸附在乾淨的金(111)上，此結構與 Itaya 研究群²⁵發現的 (4×4) 結構大小相同，如同模型圖 4-3 所示。

4.1.2 暈苯吸附在 $c(4 \times 2)$ 正辛硫醇-金(111)上的 STM 觀測結果

將處理乾淨的金(111)晶面浸泡於以無水酒精為溶劑的 1mM 正辛硫醇溶液中一天後，接著以無水酒精沖洗數次，再用高純度氮氣將金(111)晶面吹乾，最後再進行 STM 影像觀測。

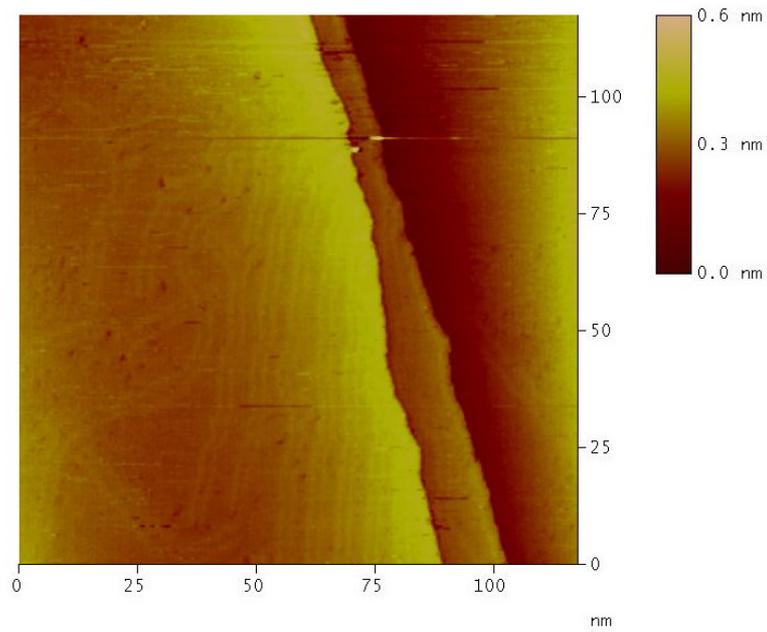


圖 4-1 乾淨金(111)晶面的 EC-STM 影像， $I_t = 2.0 \text{ nA}$ ， $E_{\text{tip}} = 200 \text{ mV}$ ， $E_{\text{wk}} = 100 \text{ mV}$ ， $110 \times 110 \text{ nm}^2$ ，以 0.1M 過氯酸為電解液。

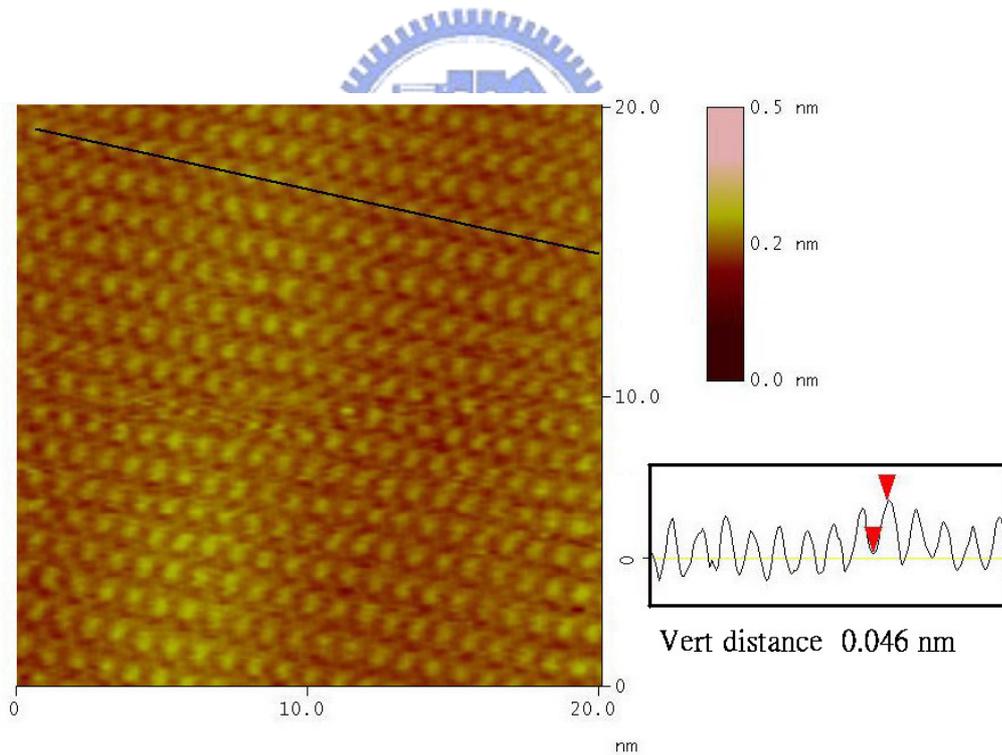


圖 4-2(a) 暈苯在乾淨金(111)上的 EC-STM 大範圍影像， $I_t = 10 \text{ nA}$ ， $E_{\text{tip}} = 350 \text{ mV}$ ， $E_{\text{wk}} = 750 \text{ mV}$ ， $20 \times 20 \text{ nm}^2$ ，以 0.1M 過氯酸為電解液。

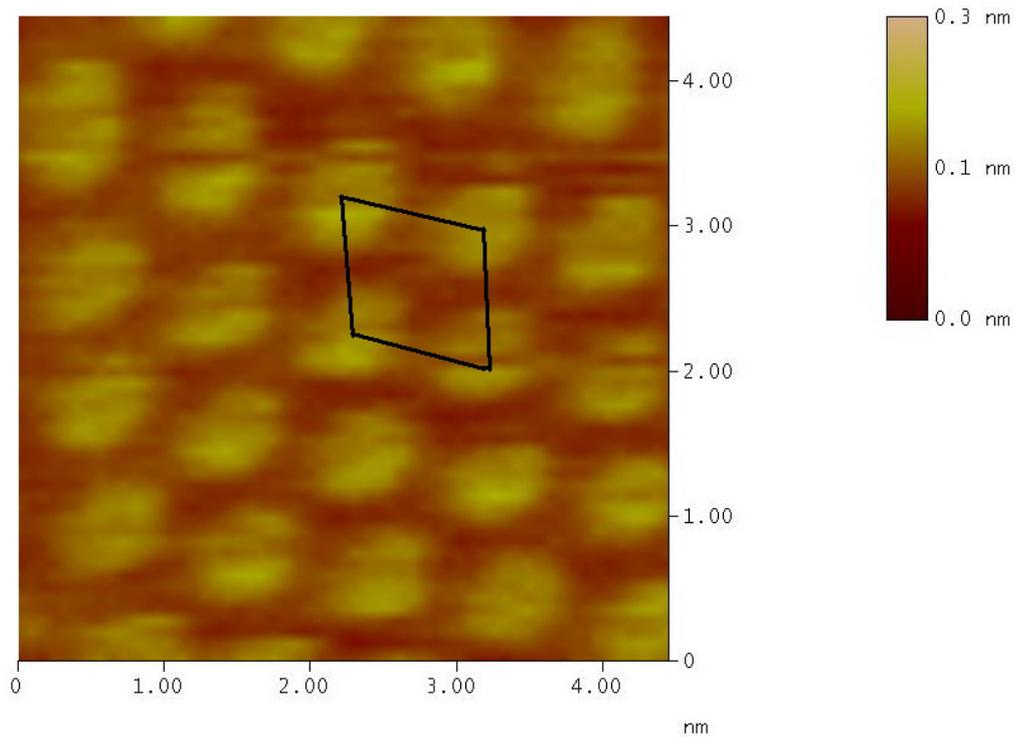


圖 4-2(b) 暈苯在乾淨金(111)上的 EC-STM 小範圍影像， $I_t = 10 \text{ nA}$ ， $E_{\text{tip}} = 350 \text{ mV}$ ， $E = 750 \text{ mV}$ ， $4.5 \times 4.5 \text{ nm}^2$ ，以 0.1M 過氯酸為電解液。

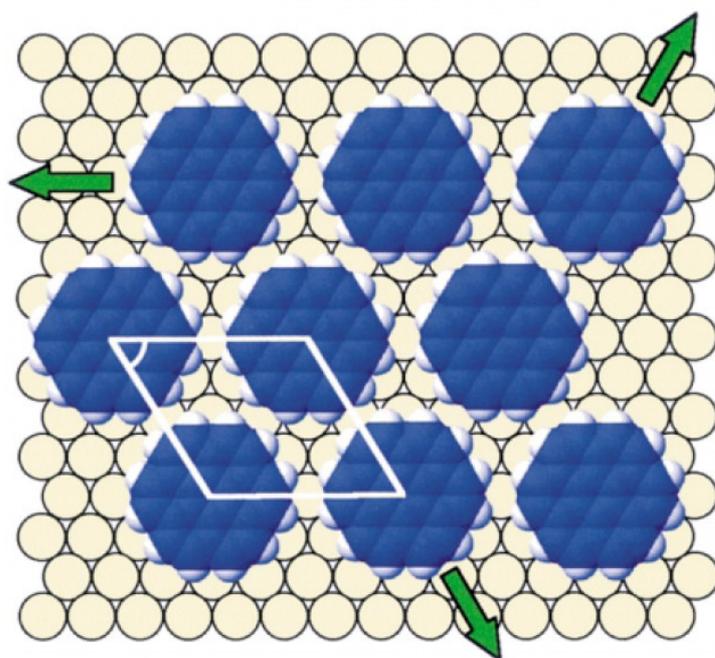


圖 4-3 (4×4) 的模型示意圖²⁶，小圓圈代表金原子，大圓圈代表暈苯分子的電子雲密度圖。

從 $300 \times 300 \text{ nm}^2$ 的大範圍影像(如圖 4-4 所示)，在很廣大的平台(terrace)裡發現有許多的侵蝕坑洞(etching pit)，深度為 0.16 到 0.19 nm 之間，此現象是當金(111)表面在硫醇分子吸附後所常見的形貌。

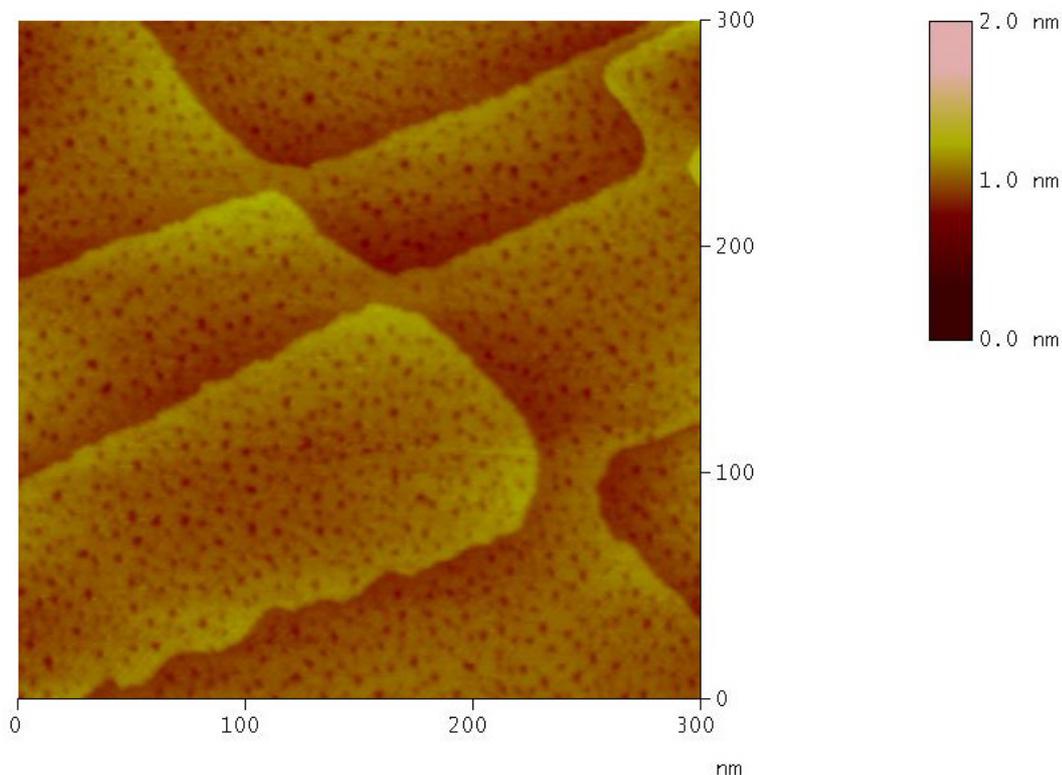


圖 4-4 乾淨金(111)表面浸泡 1mM 於正辛硫醇溶液 24 小時後得到的 STM 大範圍影像， $I_t = 800 \text{ pA}$ ， $V_{tip} = 1500 \text{ mV}$ ， $300 \times 300 \text{ nm}^2$ 。

接著進行 STM 小範圍影像觀測，從圖 4-5(a)發現在影像中間的部分具有規則排列，而下半部的影像不清楚，有可能是環境雜訊所產生的影響，因此將清楚的區域放大並且以傅立葉頻率轉換濾波分析(Fourier frequency transform filtering)及截面分析做的影像處理得到圖 4-5(b)、(c)。經過傅立葉濾波分析後，雖然得到的影像會比較模糊，但仍然可以很清楚的觀察出 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 結構排列，而單位晶格長度為 0.51 nm，為 $\sqrt{3}$ 倍的金(111)原子間距，且鄰近的兩個方向夾角約為 120° 。此結果與文獻^{27,28}所提出的 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 結構相符合，如同模

型圖 4-6 所示。

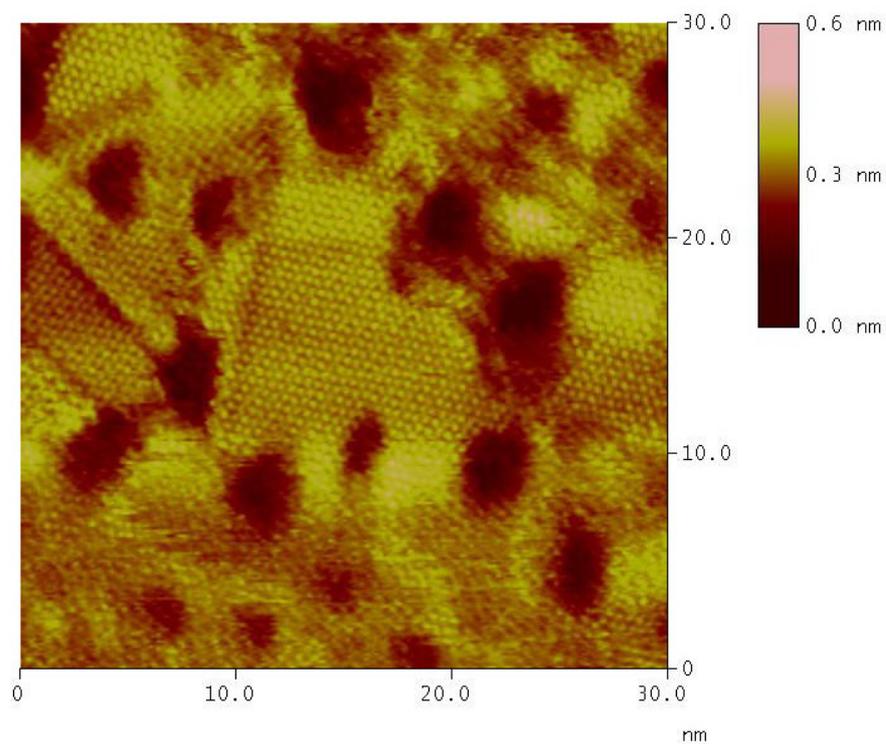


圖 4-5(a) 正辛硫醇以 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 吸附在金(111)上的 STM 大範圍影像， $I_t = 800 \text{ pA}$ ， $V_{\text{tip}} = 1500 \text{ mV}$ ， $30 \times 30 \text{ nm}^2$ 。

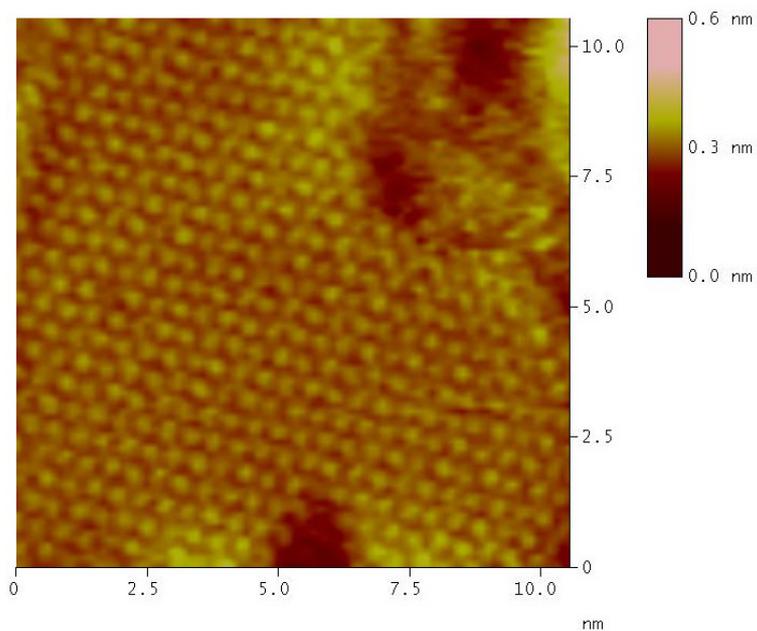


圖 4-5(b) 圖 4-5(a)的 STM 大範圍影像， $I_t = 800 \text{ pA}$ ， $V_{\text{tip}} = 1500 \text{ mV}$ ， $11 \times 11 \text{ nm}^2$ 。

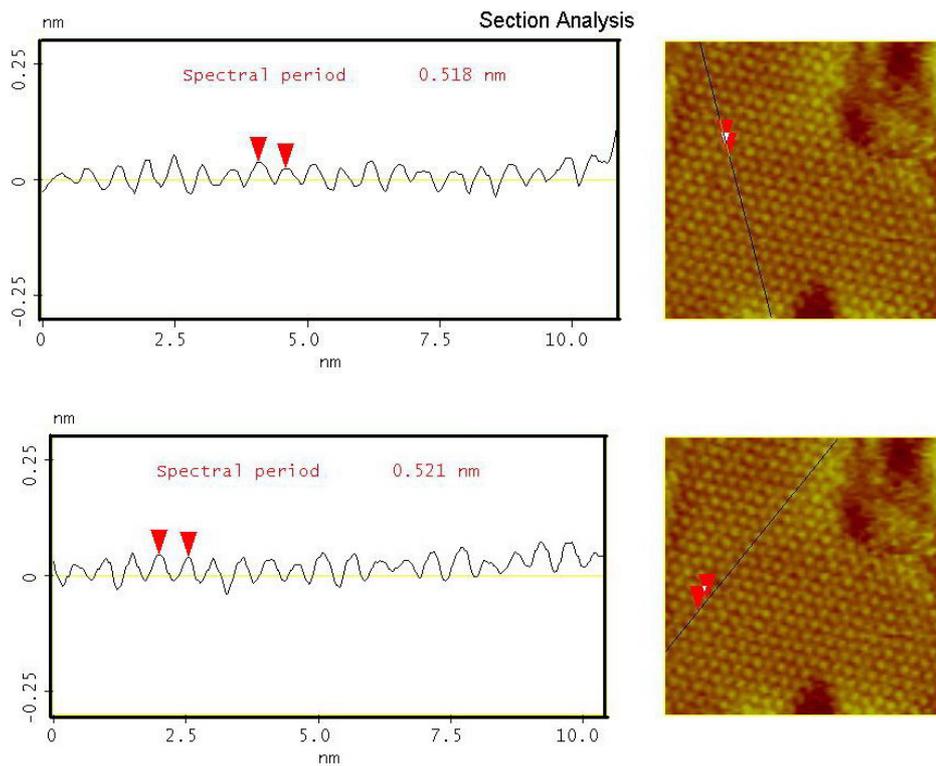


圖 4-5(c) 圖 4-5(b)影像的截面分析。

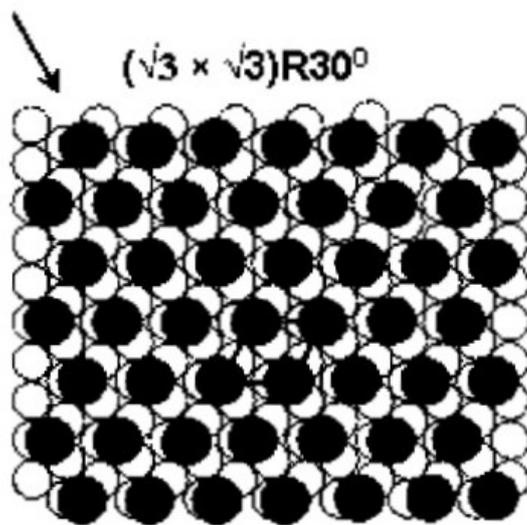


圖 4-6 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^0$ 的模型示意圖²⁷，黑色圓圈是正辛硫醇分子中的硫原子，白色圓圈是金原子。

從圖 4-7 影像中的(A)區域裡觀察到和文獻²⁸⁻³¹所提出的 $c(4 \times 2)$ 吸附結構，為了確定單位晶格長度，因此將(A)區域放大並且以傅立葉頻率轉換濾波分析後得到圖 4-8，而從此圖中可以很清楚的觀察到 $c(4 \times 2)$ 結構，而此結構也可以表達成矩形的 $(3 \times 2\sqrt{3})$ 結構，矩形的單位晶格長度分別為 8.2 \AA 和 10.2 \AA ，且裡面包括了 4 個硫醇分子，又因為硫醇分子鏈軸不是順時針就是逆時針的扭轉，而這樣的扭轉造成最頂端的 C-C 鍵有兩種不同的位向，再加上分子本身就傾斜約 30° ，²⁷ 因此造成矩形單位晶格裡的 4 個硫醇分子有兩種不同的高度，注意在 $c(4 \times 2)$ 這個簡短的結構標示中，他們對應的基礎向量並非是金(111)基材，是常見的吸附結構： $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 超晶格(superlattice)，因此以 $c(4 \times 2)$ 來標示的結構含有八個硫醇分子。而圖 4-9 是 $c(4 \times 2)$ 的模型圖，圖中大的圓圈黑色與白色均為硫醇分子，箭頭方向呈現的是最尾端 C-C 鍵投影的方向；小的圓圈則代表金原子，矩形的單位晶格長度 $|\vec{a}|=8.5 \text{ \AA}$ 、 $|\vec{b}|=10.1 \text{ \AA}$ ，其中 $a_h=2.88 \text{ \AA}$ 為金(111)上金原子間距。

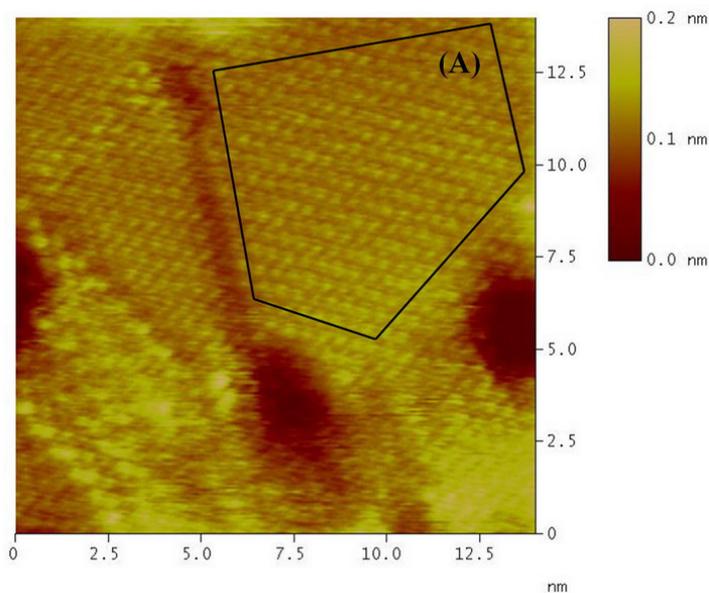


圖 4-7 正辛硫醇以 $c(4 \times 2)$ 吸附在金(111)上的 STM 大範圍影像， $I_t=800 \text{ pA}$ ， $V_{\text{tip}}=1500 \text{ mV}$ ， $14 \times 14 \text{ nm}^2$ ，(A)區域放大為圖 4-8。

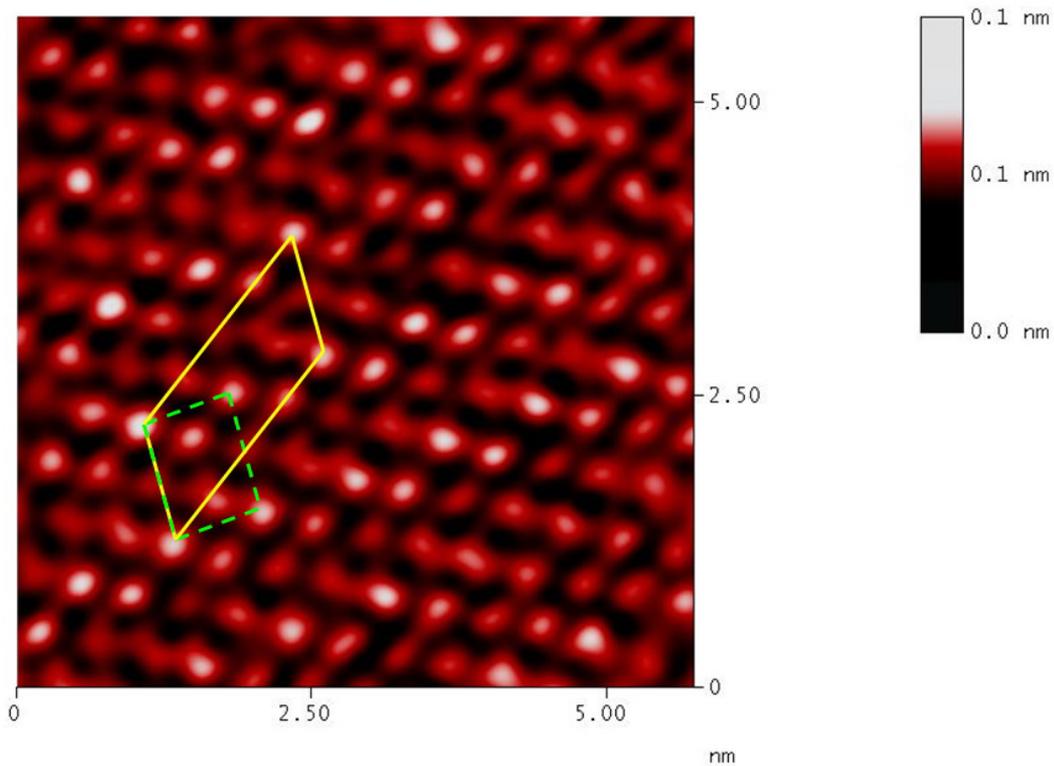


圖 4-8 正辛硫醇以 $c(4 \times 2)$ 結構吸附在金(111)上的 STM 小範圍影像， $I_t = 800 \text{ pA}$ ， $V_{\text{tip}} = 1500 \text{ mV}$ ， $6 \times 6 \text{ nm}^2$ 。

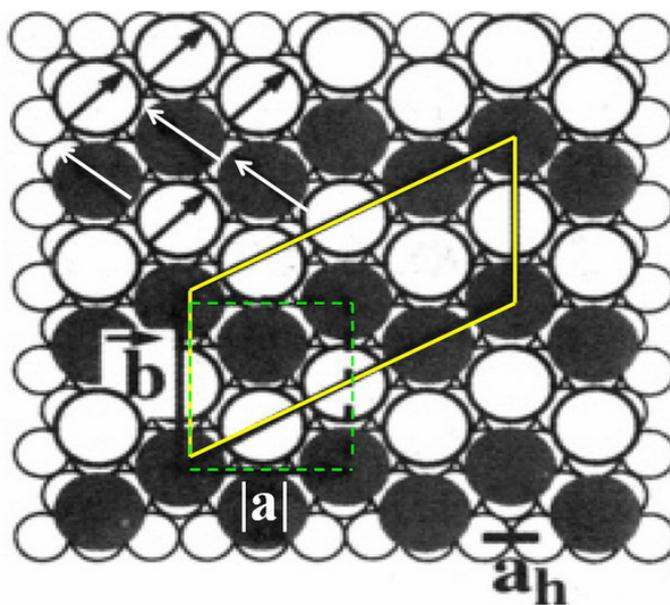


圖 4-9 正辛硫醇吸附在金(111)上的結構模型圖²⁸，單位晶格可標示為 $c(4 \times 2)$ 如實線所示；亦可標示為 $(3 \times 2\sqrt{3})$ 如虛線所示。

在 STM 觀察確定正辛硫醇確實形成 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 或 $c(4 \times 2)$ 結構後，接著將已吸附正辛硫醇的金(111)，浸泡在以苯為溶劑 10 μM 暈苯溶液裡，12 小時後取出，以苯溶劑沖洗數次，最後再做 STM 的影像觀測。從圖 4-10 中觀察到有侵蝕坑洞外，在 A、B 兩個區域(domain)內發現有近規則性的條狀排列，而兩區域夾角為 60° ，此侵蝕坑洞的存在暗示正辛硫醇仍吸附在金(111)表面。

從圖 4-11 中的上方可以觀察到在表面上已沒有 $c(4 \times 2)$ 或 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 的結構，而在較高的地方有條狀結構，在較低的暗影區並沒有任何規則性結構，為了確定條狀結構是否與暈苯吸附有關，所以經由截面分析後所得到的高度差為 2.15 \AA ，比侵蝕坑洞的深度還要略高，雖然在 STM 結果中並無法確定暈苯是否是站立的，但在之後 NEXAFS 結果中會有進一步的討論。從圖 4-12 中得知條狀結構的週期性間距為 1.6 nm，比暈苯分子還要略大，因此推論暈苯分子是以 π - π 堆疊的方式直立吸附在 $c(4 \times 2)$ 表面上，並且呈條狀排列。如圖 4-12 所示，圖中平行的短線為暈苯分子，而箭頭方向為 π - π 堆疊的方向。

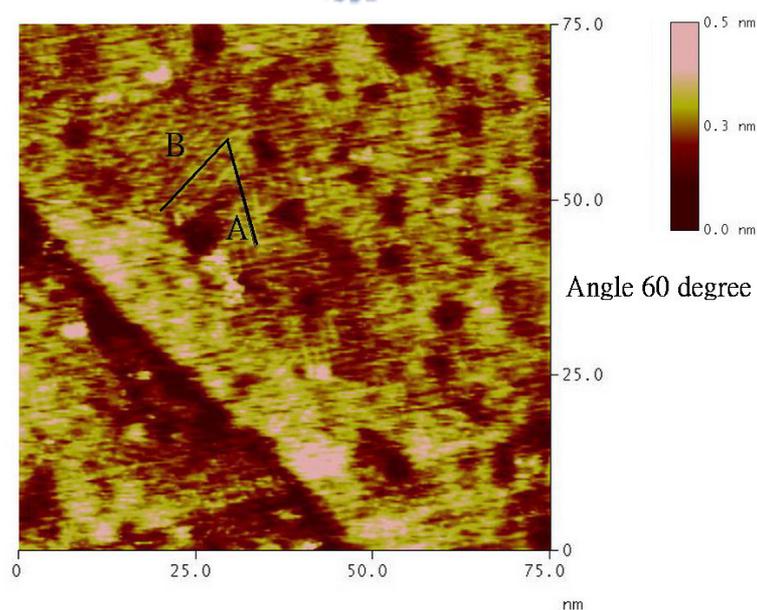


圖 4-10 暈苯吸附在 $c(4 \times 2)$ 正辛硫醇-金(111)上的 STM 大範圍影像， $I_t = 800 \text{ pA}$ ， $V_{\text{tip}} = 1500 \text{ mV}$ ， $75 \times 75 \text{ nm}^2$ 。

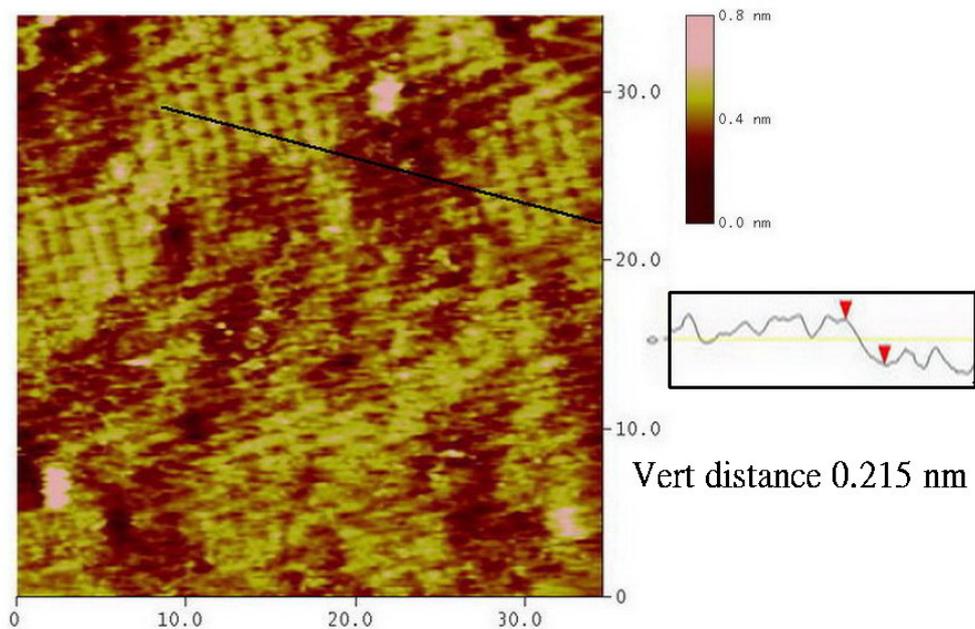


圖 4-11 暈苯吸附在 $c(4 \times 2)$ 正辛硫醇-金(111)上的 STM 大範圍影像及截面分析結果， $I_t = 800 \text{ pA}$ ， $V_{\text{tip}} = 1500 \text{ mV}$ ， $35 \times 35 \text{ nm}^2$ 。

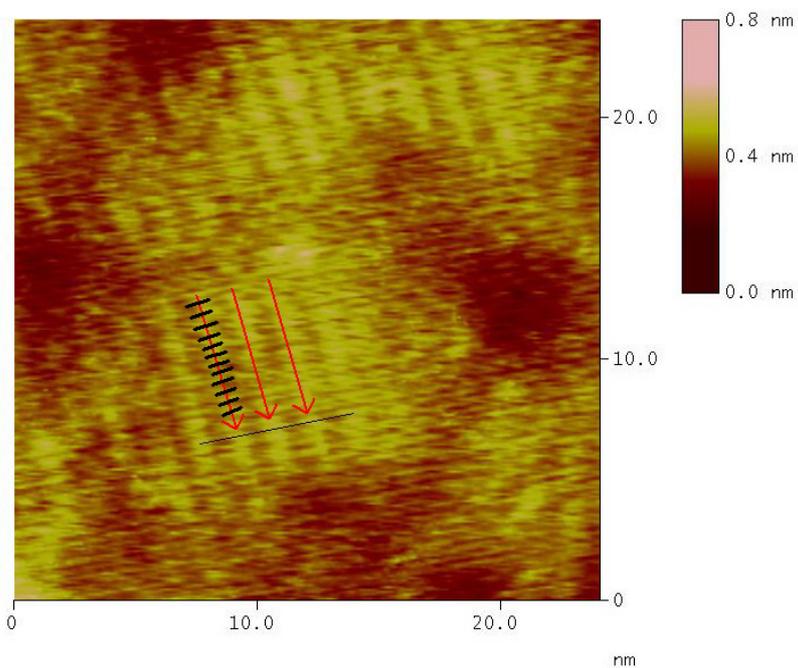


圖 4-12 暈苯吸附在 $c(4 \times 2)$ 正辛硫醇-金(111)上的 STM 小範圍影像， $I_t = 800 \text{ pA}$ ， $V_{\text{tip}} = 1500 \text{ mV}$ ， $25 \times 25 \text{ nm}^2$ ，箭頭方向到箭頭方向間距為 1.6 nm 。

4.2 暈苯程溫脫附實驗結果

於實驗中四極質譜儀所監測的質荷比為 150、300 amu，分別代表帶(2+)電荷的暈苯分子離子、(1+)電荷的暈苯分子離子。不過由於本實驗室所使用的質譜儀對於高質荷比的靈敏度較低，因此採用 150 amu 的質譜。4-13 為暈苯吸附量為 5.4、3.0、0.5 ML 的 TPD 質譜，此外 ML 是指單層(monolayer)的縮寫，而吸附量為 1 ML 的定義是從 TPD 實驗中所決定，在 TPD 質譜中只觀察到從完整的化學脫附峰時，我們定義此吸附量為 1 ML。從質譜中觀察到在 0.5 ML 時只有在 550 到 800 K 下有一脫附峰出現，當吸附量增加至 3.0 ML 時發現 550 到 800 K 的脫附峰會變的更寬，從 450 K 就開始脫附，此外在 385 K 下也有另一個脫附峰，最後當吸附量為 5.4 ML 時，在 450 到 800 K 的脫附峰強度不變，但是 385 K 的脫附峰強度會變得更強。在 3.0ML 下 550 到 800 K 的脫附峰會變的更寬，是因為吸附分子彼此間的作用力是排斥力，因此吸附量越多時，熱脫附的溫度會降低，而且當吸附量再增大時此脫附峰強度不變，因此推論 450 到 800 K 下的脫附峰為暈苯化學吸附的脫附峰，在 385 K 下的脫附峰強度會隨著吸附量的增加而變大，而且有典型的零級脫附的特徵，因此推論為暈苯物理吸附的脫附峰。化學吸附的脫附會發生在高溫，是因為暈苯的苯環與金屬產生鍵結。

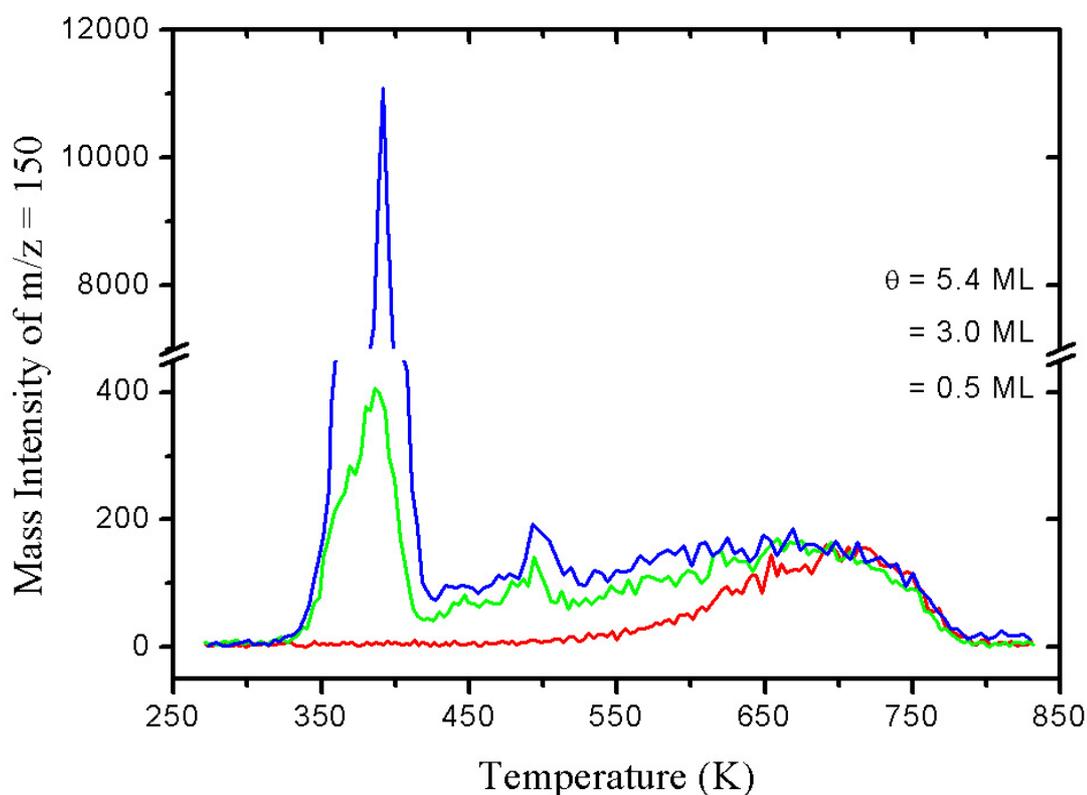


圖 4-13 暈苯在金(111)吸附量為 5.4、3.0、0.5 ML 的 TPD 圖譜。

4.3 暈苯 XPS 能譜結果

4.3.1 暈苯在乾淨金(111)上電子能譜結果

圖 4-14 為暈苯吸附量分別為 0.5、1、3、5.4、10 ML 的高解析度電子能譜圖，我們可以觀察到在低吸附量(0.5 ML)時，C 1s 束縛能是 284.1 eV，隨著吸附量的增加，束縛能則慢慢往高束縛能位置位移，最後落在 285.0 eV 的位置。而根據文獻的報導³²，當苯環分子以平躺方式吸附在鈹(111)上時，使得苯環分子與金屬形成鍵結。而本實驗結果也與文獻相似，至於暈苯分子吸附在金(111)上的傾角結果，在 NEXAFS 光譜章節裡會有更進一步的討論。

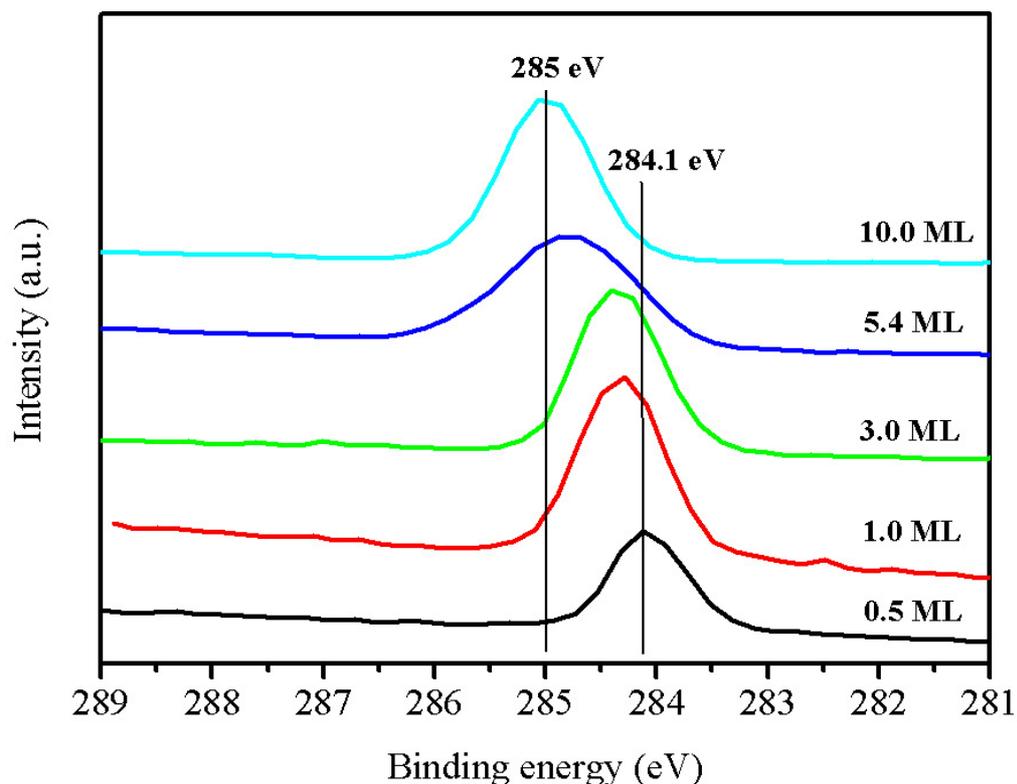


圖 4-14 暈苯在金(111)吸附量為 0.5、1、3、5.4、10 ML 的 C 1s 能譜。

4.3.2 暈苯在正辛硫醇-金(111)上 XPS 能譜結果

在進行暈苯吸附在正辛硫醇-金(111)實驗前，須先了解正辛硫醇以不同吸附量在金(111)上的 XPS 能譜結果，從圖 4-15(a)中觀察到 C 1s 的束縛能於低密度的條狀(stripe phase)吸附結構時在 284.2 eV 有一個能譜峰，當在 $c(4 \times 2)$ 吸附結構時束縛能會位移至 284.8 eV，C 1s 束縛能的差異是來自於在完全伸展的碳鏈所造成的不完全終態靜弛(final state relaxation)。此外從圖 4-15(b)中觀察到在條狀吸附結構時 S $2p_{3/2}$ 的束縛能為 162.1 eV 的單一峰，在 $c(4 \times 2)$ 吸附結構時發現 S $2p$ 譜線不是單一組成，而兩組 $2p_{3/2}$ 譜線的束縛能分別為 162.1 eV 和 163.3 eV，根據文獻報導³³，162.1 eV 的譜線來自於與金表面鍵結的

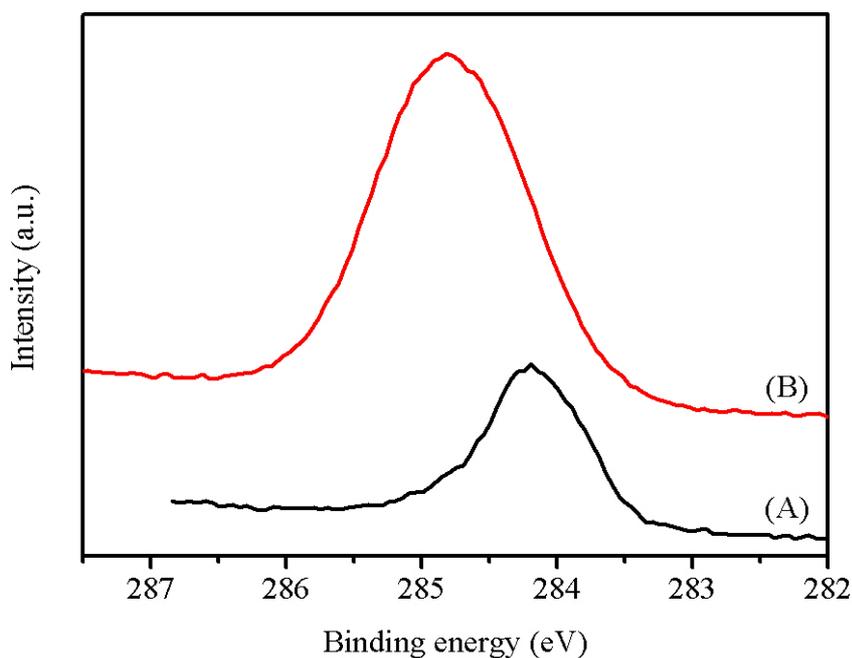


圖 4-15(a) 正辛硫醇分別以條狀結構(A)與 $c(4 \times 2)$ 結構(B)吸附在金(111)上的 C 1s XPS 能譜， $h\nu=320$ eV，電子起飛角為 90° 。

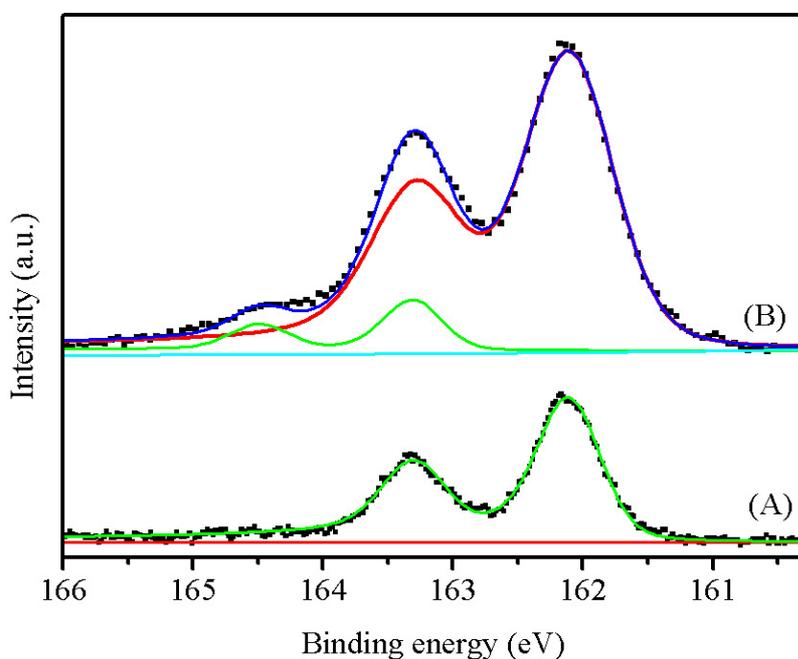


圖 4-15(b) 正辛硫醇分別以條狀結構(A)與 $c(4 \times 2)$ (B)吸附在金(111)上的 S 2p XPS 能圖， $h\nu=320$ eV，電子起飛角為 90° 。

硫醇基(thiolate)，163.3 eV 的譜線來自於物理吸附的正辛硫醇 (thiol,RSH)。但主要的組成還是來自於 162.1 eV，也與實驗室以前所做過的結果³⁴相似。

在以 XPS 能譜確定條狀的結構與 $c(4 \times 2)$ 結構後，接著將暈苯分子以單層(monolayer)及多層(multilayer)分別吸附在條狀結構與 $c(4 \times 2)$ 結構上，最後再進行 XPS 實驗，圖 4-16 中(A)代表正辛硫醇以條狀結構吸附在金(111)的 C 1s 譜線，(B)代表單層的暈苯吸附在條狀結構上的 C 1s 譜線，(C)則是十層的暈苯吸附在條狀結構上的 C 1s 譜線，而(A)、(B)、(C)譜線的 C 1s 束縛能分別為 284.2 eV、284.3 eV 和 284.8 eV，與先前單層(284.2 eV)和多層(285.0 eV)的暈苯在乾淨金(111)上的 C 1s 束縛能位置相近，並無太大的變化。

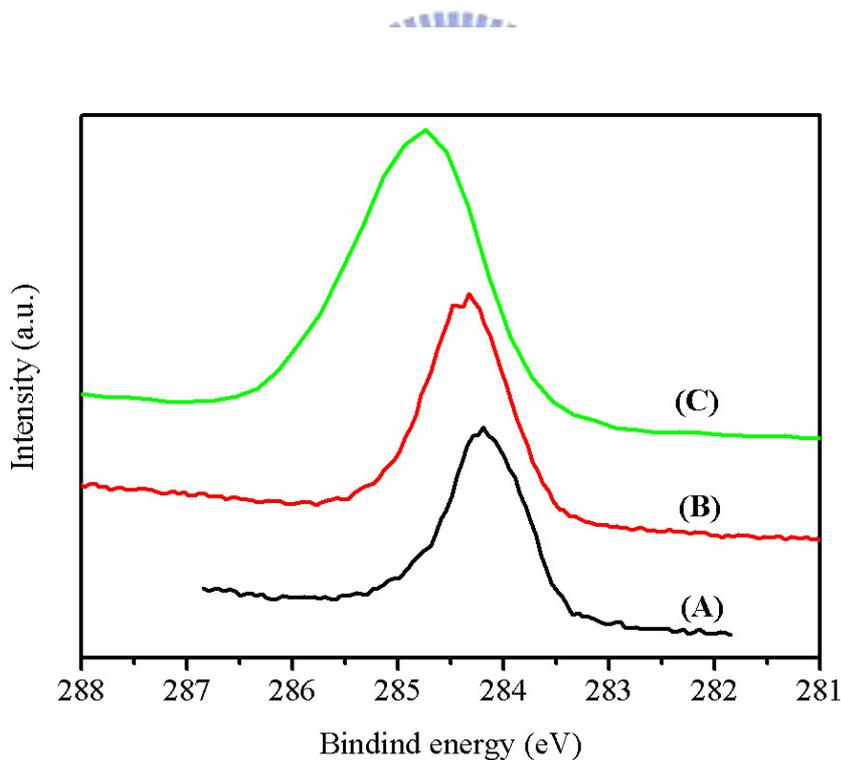


圖 4-16 (A)譜線為正辛硫醇以條狀結構吸附在金(111)上的 C 1s 能譜，(B)、(C)譜線分別為單層與十層的暈苯吸附在條狀正辛硫醇-金(111)上的 C 1s 能譜， $h\nu=320$ eV，電子起飛角為 90° 。

圖 4-17 中(A)代表正辛硫醇以 $c(4 \times 2)$ 結構吸附在金(111)上的 C 1s 譜線，(B)代表單層的暈苯吸附在 $c(4 \times 2)$ 結構上的 C 1s 譜線，(C) 則是十層的暈苯吸附在 $c(4 \times 2)$ 結構上的 C 1s 譜線，而(A)、(B)、(C) 譜線的 C 1s 束縛能分別是 284.8 eV、284.7 eV 和 285.0 eV，發現在單層的部分比之前的束縛能(284.3 eV)高了 0.4 eV，應該是因為 $c(4 \times 2)$ 的結構較厚(約 13 Å)，因此單層的暈苯還是會因不完全終態靜弛，而使束縛能變高，但是在多層的譜線就和之前的束縛能(285.0 eV)一樣。

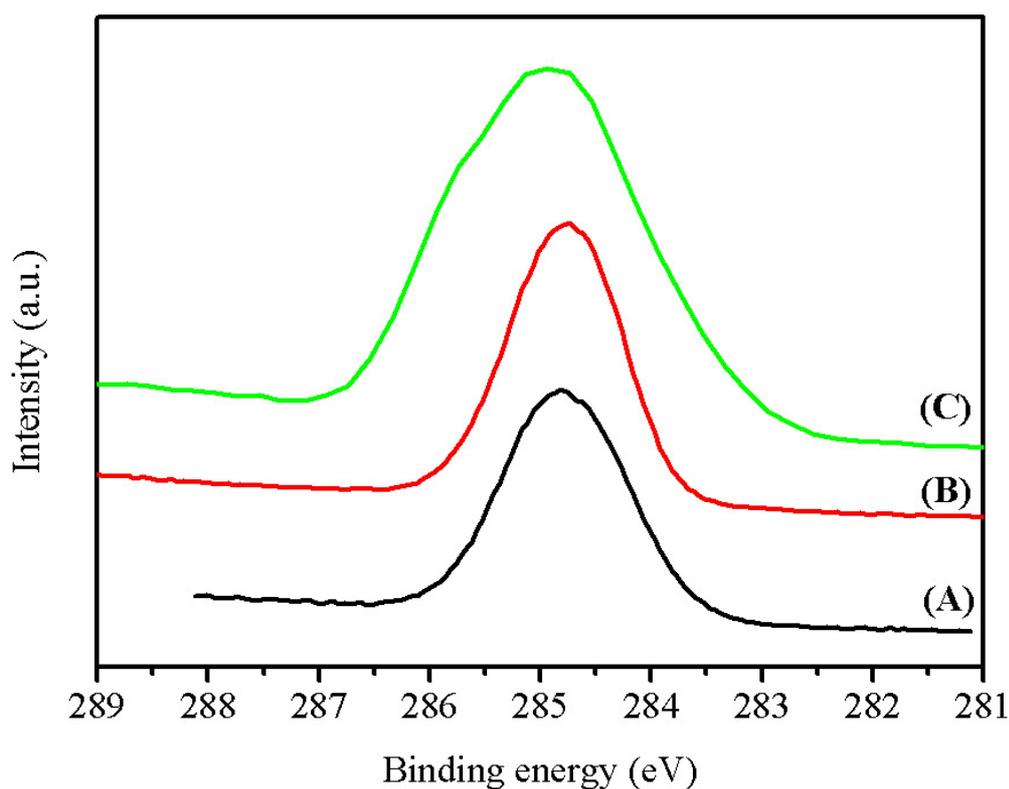


圖 4-17 (A) 譜線為正辛硫醇以 $c(4 \times 2)$ 結構吸附在金(111)上的 C 1s 能譜，(B)、(C) 譜線分別為單層與十層的暈苯吸附在 $c(4 \times 2)$ 正辛硫醇-金(111)上的 C 1s 能譜， $h\nu=320$ eV，電子起飛角為 90° 。

4.4 暈苯 NEXAFS 結果

4.4.1 暈苯在乾淨金(111)上的 NEXAFS 結果

由於暈苯分子是屬於高對稱性的分子，所以在 NEXAFS K-edge 實驗結果分析中並不用考慮到分子長短軸的問題，而使問題簡化。本實驗使用的暈苯分子是有七個苯環所組成的，而苯環上 $1s$ 電子被激發至 π^* 的反鍵結軌域所造成的 X 光吸收訊號相當強，可用來決定分子的吸附位向，進而推測出暈苯分子吸附在表面上時的分子傾角。為了確定光譜特徵峰位置的正確性，先進行多層(大於 10 ML)暈苯分子吸附在乾淨金(111)上的 NEXAFS 的量測，而且 X 光入射角分別為 20° 、 40° 、 55° 、 70° 和 90° ，得到圖 4-18(a)、(b)結果。圖中可以觀察到在 284.7 eV 有一個特別強的特徵峰，在 285.7 到 290 eV 之間有三個比較小的特徵峰，最後在 290 到 310 eV 之間有一寬大的吸收峰。根據文獻的報導³⁵，在 284.7 eV 的特徵峰為 $1s$ 電子被激發至 π^* 的反鍵結軌域所造成的，可以簡化以 $1s \rightarrow \pi^*$ 來表示，而 285.7 到 290 eV 的特徵峰則是來自於 $1s \rightarrow \pi^* + \sigma^*_{C-H}$ ，最後在 292 到 310 eV 之間的寬大吸收峰，則是來自於許多的 $1s \rightarrow \sigma^*_{C-C} + \sigma^*_{C-H}$ 的貢獻。又因為 $1s \rightarrow \pi^*$ 吸收峰落在 284.7 eV 的強度變化最顯著，所以本實驗的數據分析皆是依此吸收峰對 X 光入射角度的強度變化為依據，吸收峰的強度以面積大小表示，對照不同傾斜角向量對 X 光入射角的強度關係圖(圖 4-19)，圖中的圓圈代表 π^* 的強度比例，可以看的出這些數據點落在 40° 這條線上，所以推測暈苯分子的 π^* 軌域與表面法線向量的夾角約為 40° ，即暈苯分子的七個苯環面與表面夾角約 40° 吸附於乾淨金(111)上。因為隨著吸附量的增加，暈苯受到金的影響越來越小，因而最後是以暈苯本身的結晶結構成長，所以導致夾角為 40° 。

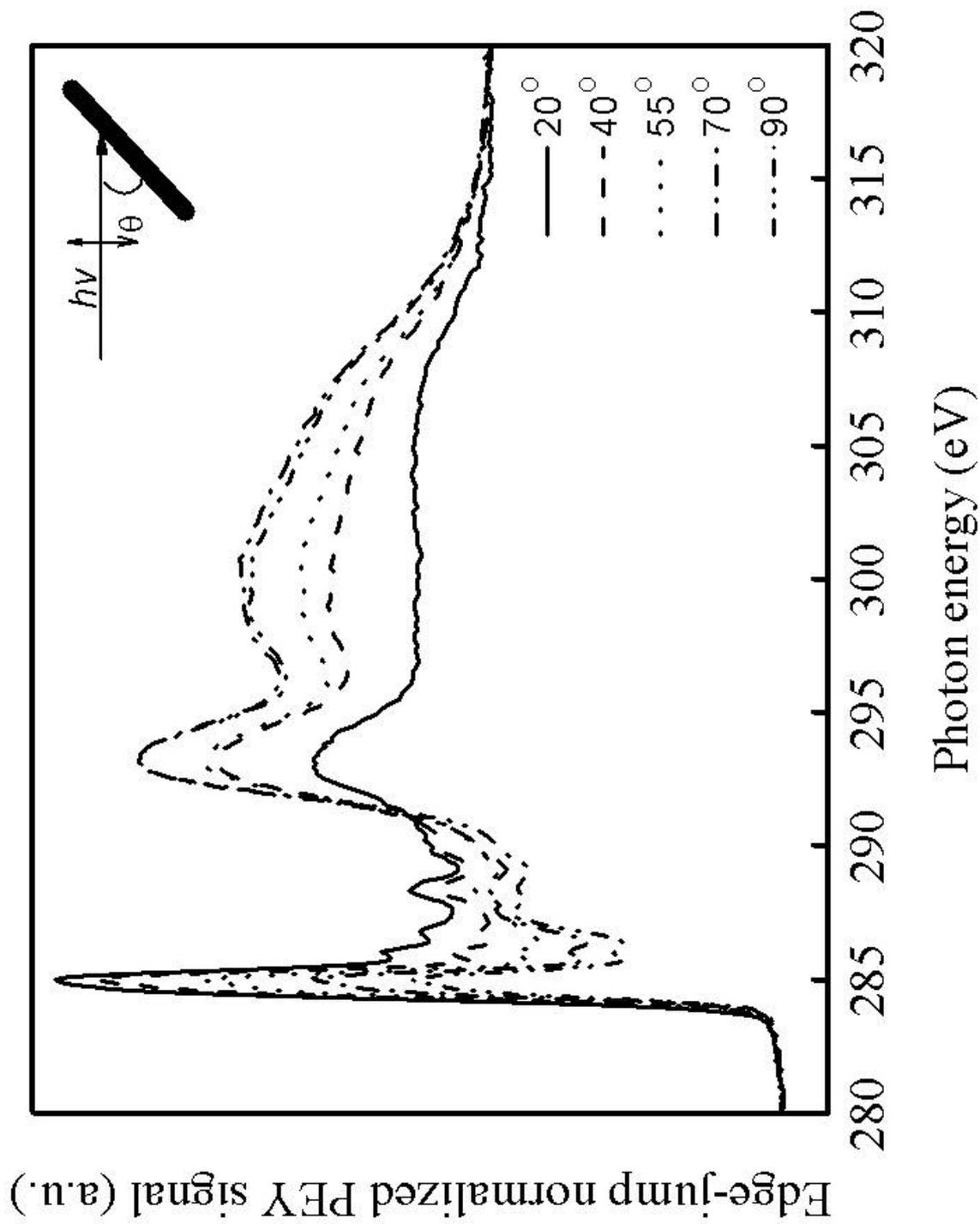


圖 4-18(a) 多層(大於 10 ML)暈苯分子吸附在乾淨金(111)上的 C-K edge 角解析 NEXAFS 光譜(以重疊方式表示)。

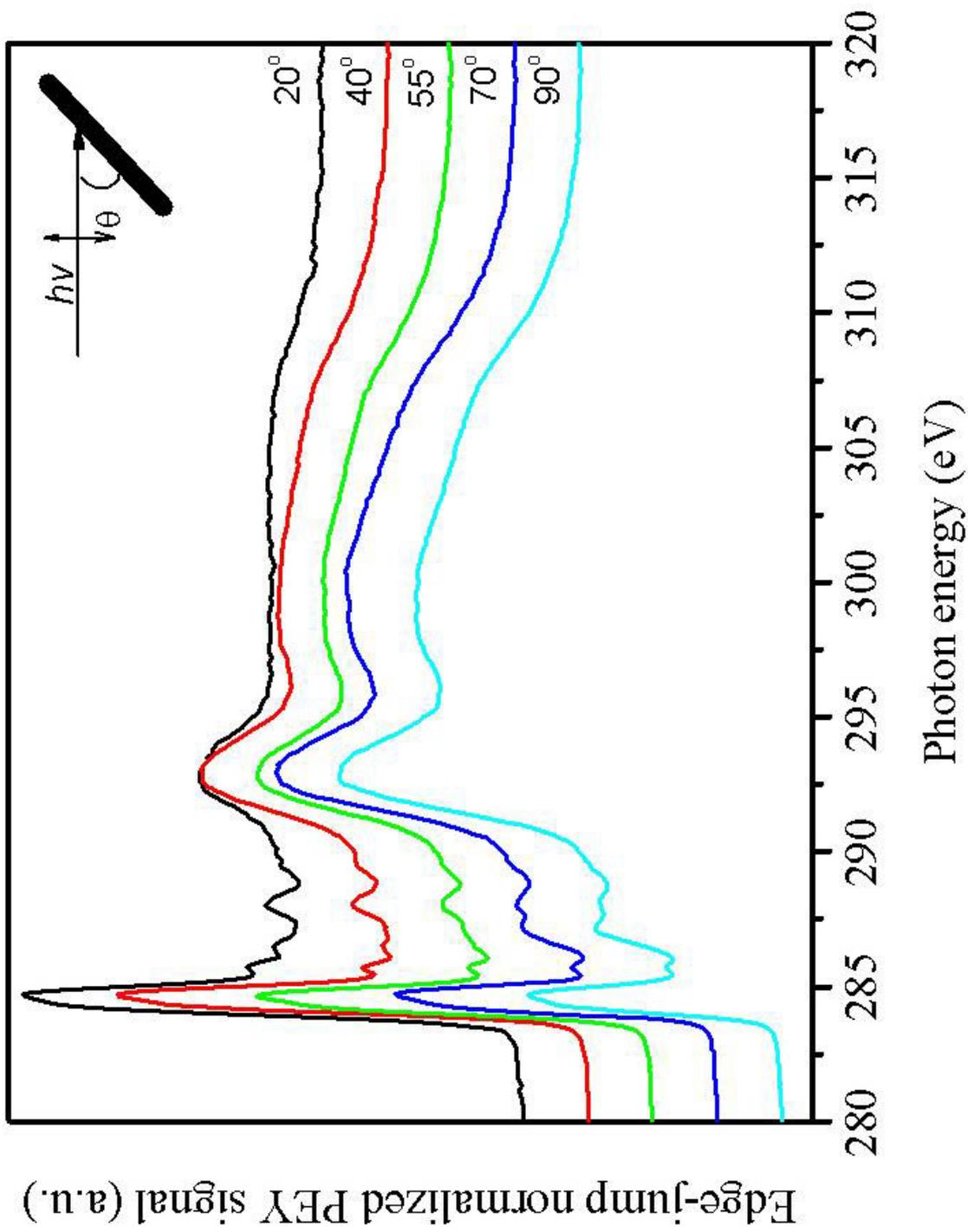
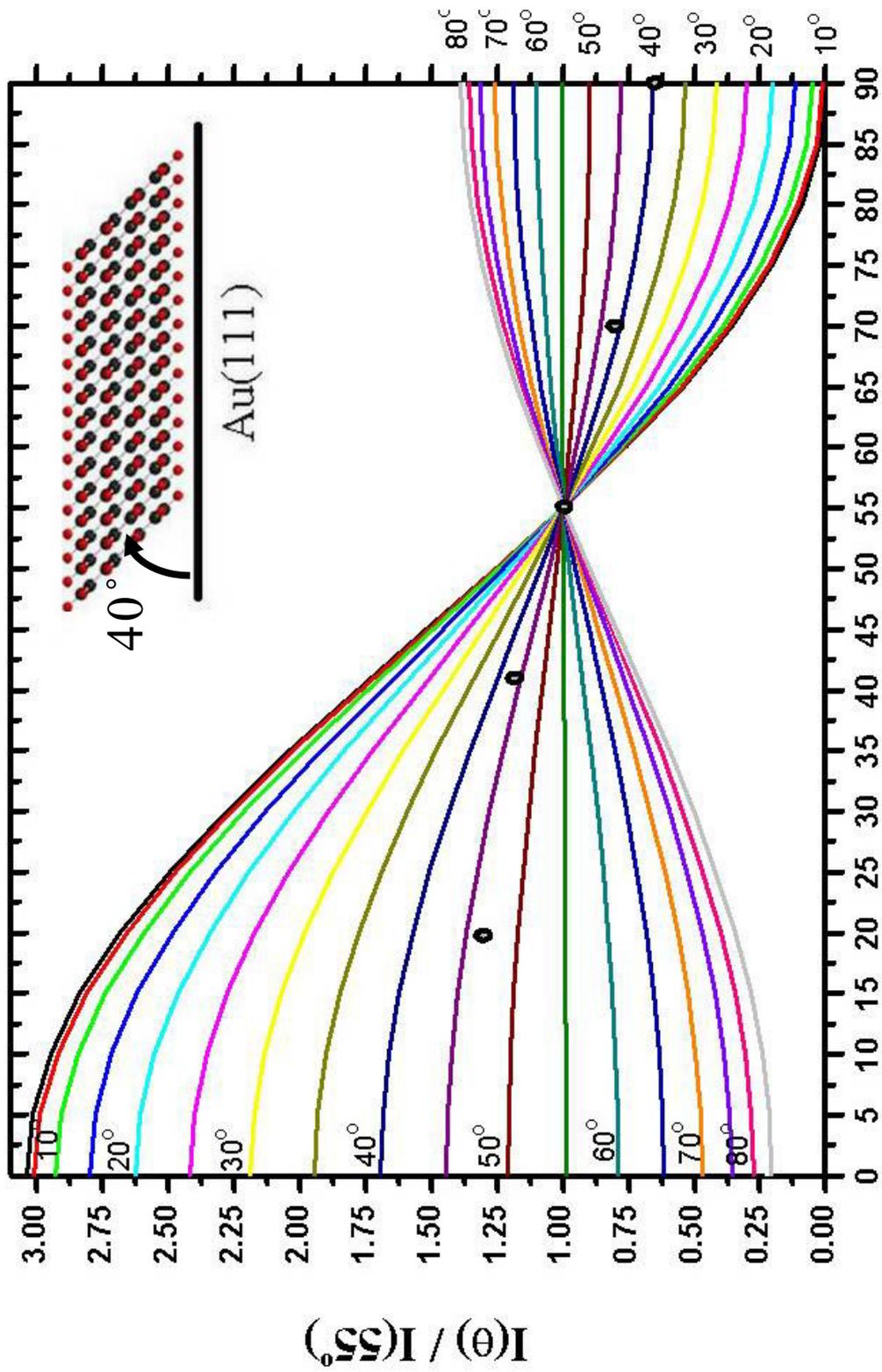


圖 4-18(b) 多層(大於 10 ML)暈苯分子吸附在乾淨金(111)上的 C-K edge 角解析 NEXAFS 光譜(以分散方式表示)。



X-ray incident angle measured from surface plane, θ (degree)

圖 4-19 圖 4-18 中不同傾角向量對 X 光入射角的強度關係圖。

從單層暈苯吸附在乾淨金(111)上的 NEXAFS 光譜(圖 4-20)中觀察到在，在 284.7 eV、285.7 到 290 eV 之間和 292 到 310 eV 之間皆有特徵峰。由於暈苯只有單層，碳的 X 光吸收圖訊號相當微弱，其訊雜比不如前述的多層(大於 10 ML)膜的情形。284.7 eV 特徵峰的來源為 $1s \rightarrow \pi^*$ ，285.7 到 290 eV 之間的特徵峰來源為 $1s \rightarrow \pi^* + \sigma^*_{C-H}$ ，292 到 310 eV 之間的特徵峰的來源為 $1s \rightarrow \sigma^*_{C-C} + \sigma^*_{C-H}$ ，隨著角度的變化，所量測到的光譜曲線有很明顯的差異。以 284.7 eV 特徵峰的相對強度來對照不同傾斜角向量對 X 光入射角的強度關係圖(圖 4-21)，看到這些數據點落在 10° 這條線上，所以推測暈苯分子的 π^* 軌域與表面法線向量的夾角約為 10° ，即暈苯分子的七個苯環面與表面夾角約 10° 吸附於乾淨金(111)上。與多層的結果差很大，因為單層的暈苯吸附在乾淨金(111)上時，暈苯的苯環分子以平躺的方式與金屬形成常見的鍵結，與 EC-STM 的結果相符。



4.4.2 正辛硫醇以 $c(4 \times 2)$ 結構吸附在 Au(111) 的 NEXAFS 結果

從 XPS 的結果中，可以容易製作正辛硫醇在金(111)上的條狀吸附結構和 $c(4 \times 2)$ 吸附結構，接著再以 X 光入射角 20° 、 55° 和 90° 來進行 NEXAFS 的量測。由於條狀結構的碳含量太少，因此導致 NEXAFS 光圖結果不盡理想，所以在此並不討論條狀結構的 NEXAFS 光譜，由於 $c(4 \times 2)$ 結構的碳含量較多，因此光譜訊號較佳，由 NEXAFS 量測後得圖 4-22。從圖 4-22 中可以觀察到在 284.6 eV 有一個較小的特徵峰外，在 287.5 eV 和 292.3 eV 下皆有明顯特徵峰，從文獻中報導¹⁶得知(如圖 4-23 所示)，在 287.5 eV 的特徵峰來源為 $1s \rightarrow R_{yd}^* + \sigma^*_{C-H}$ ，292.3 eV 的特徵峰來源為 $1s \rightarrow \sigma^*_{C-C}$ ，但是文獻中並無 284.6 eV 的特徵峰，而此特徵峰來源可能是在進行實驗時，腔體裡還有殘餘的暈苯分子吸附在金(111)上，所以推測 284.6 eV 的特徵峰來源為 $1s \rightarrow \pi^*$ ，不過主要的特徵峰(287.5 eV、292.3 eV)與我們有興趣的暈苯的 284.8

eV 不重疊，所以依此吸收峰的面積來做分析，不會有什麼問題。

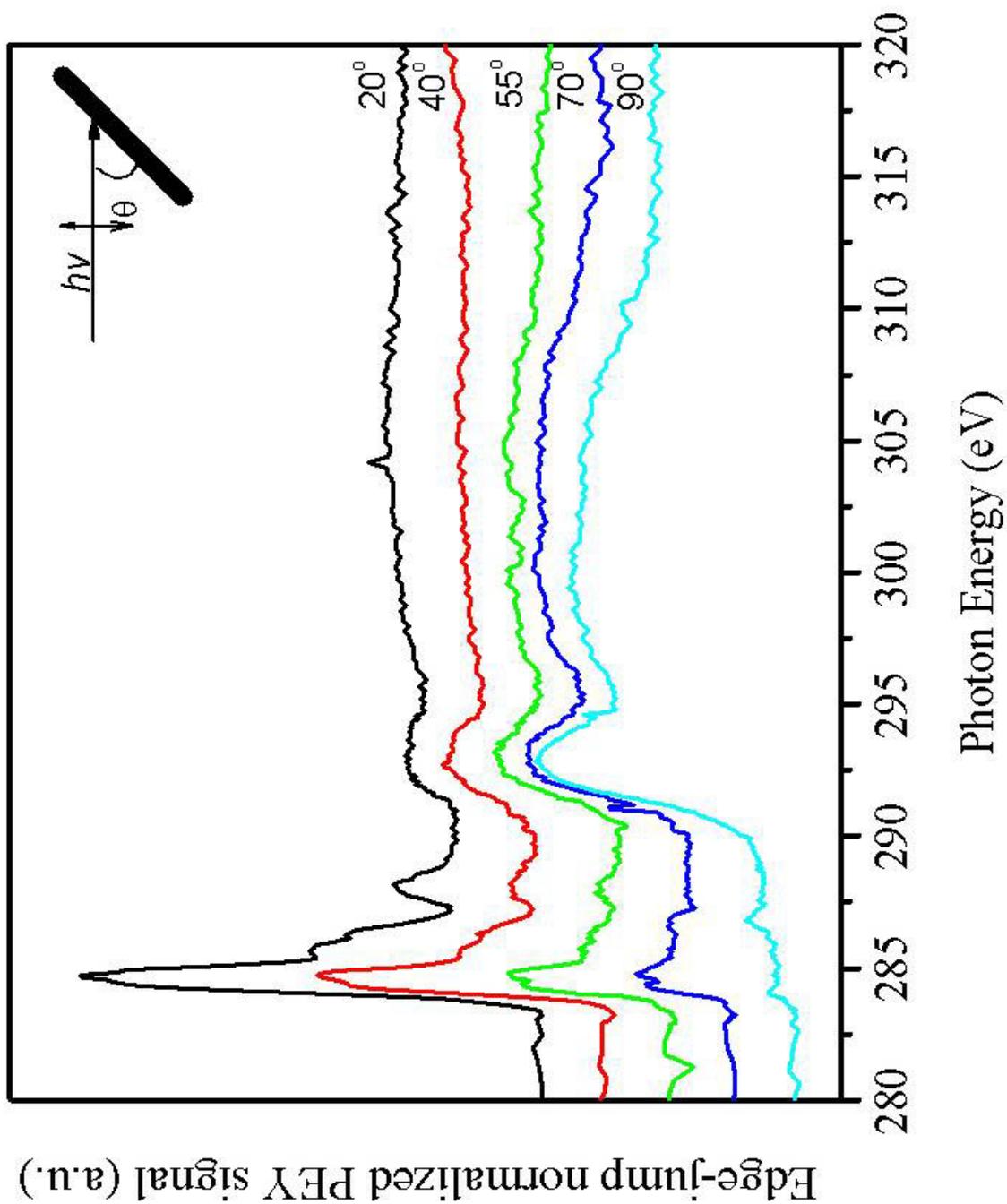


圖 4-20 單層暈苯分子吸附在乾淨金(111)上的 C-K edge 角解析 NEXAFS 光譜。

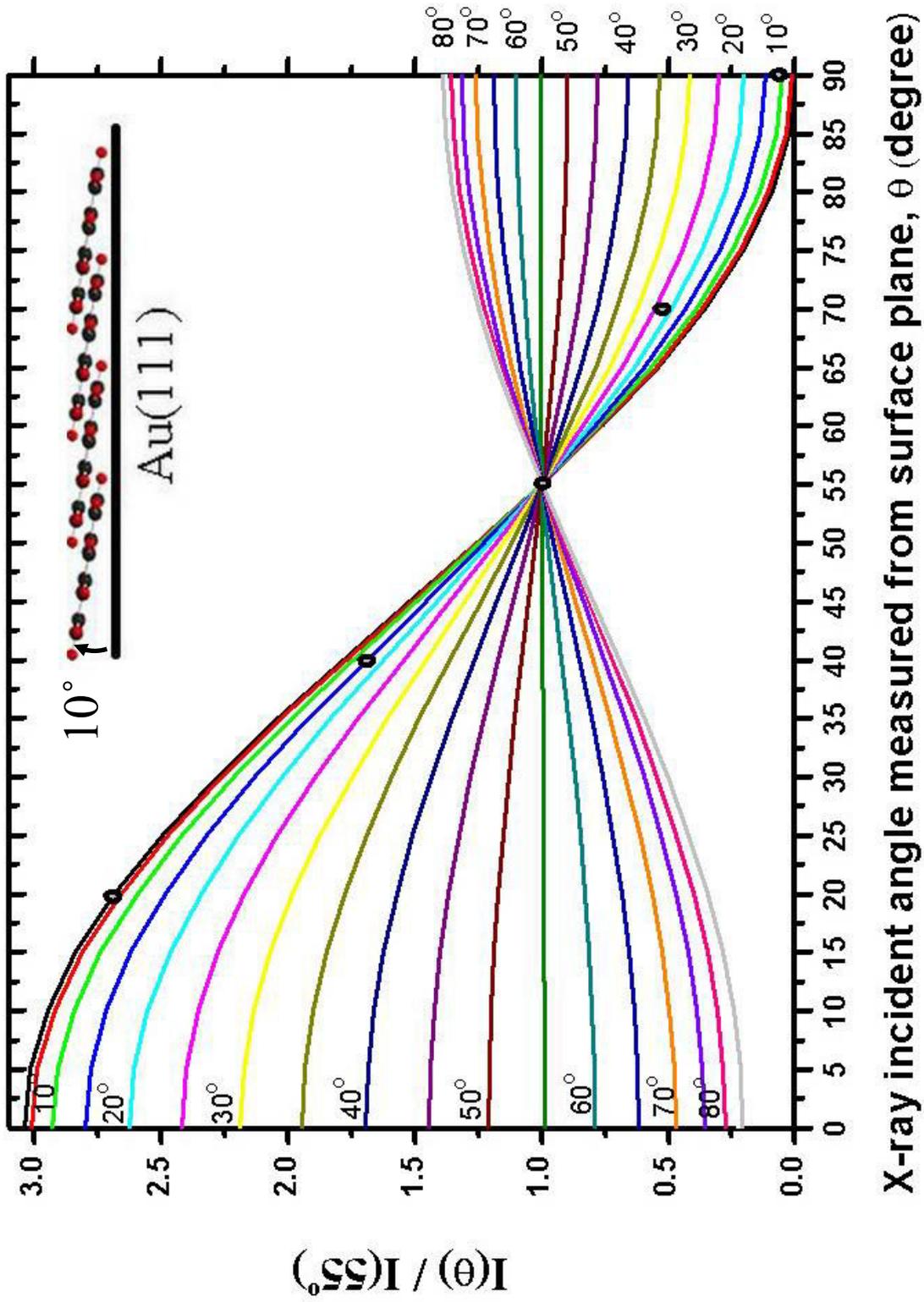


圖 4-21 圖 4-20 中不同傾角向量對 X 光入射角的強度關係圖。

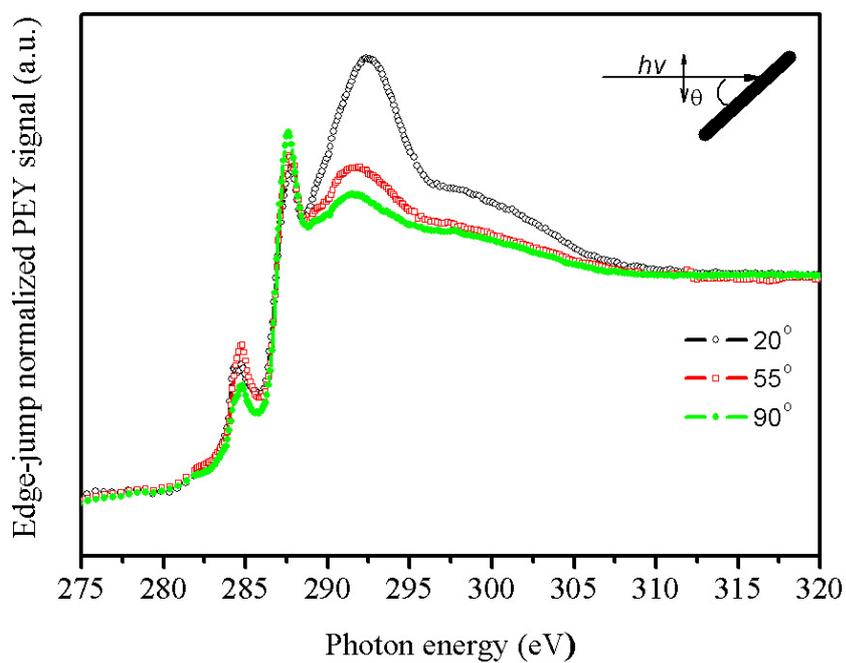


圖 4-22 正辛硫醇以 $c(4 \times 2)$ 結構吸附在 Au(111) 的 C-K edge 角解析 NEXAFS 光譜。

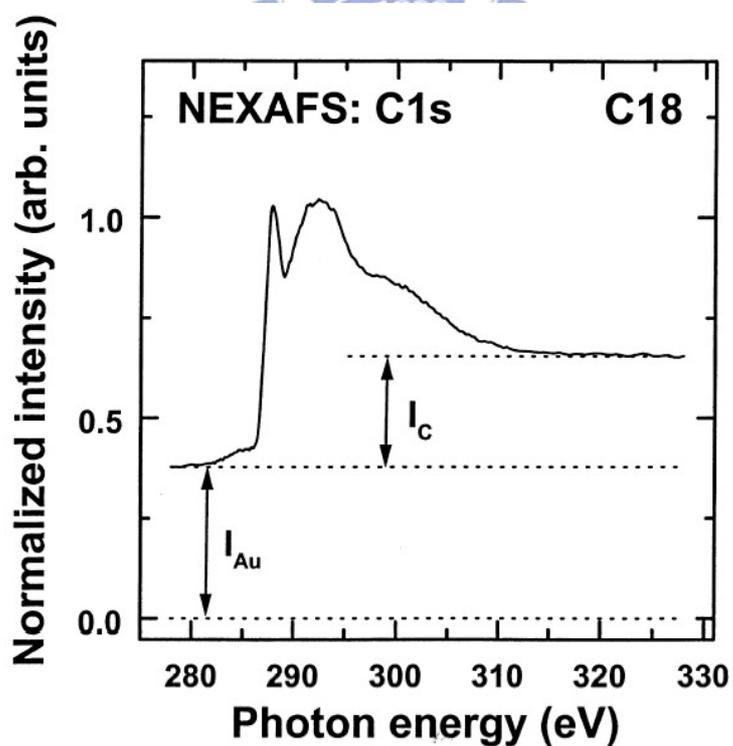


圖 4-23 文獻中 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SH}$ 在金(111)上的 C 1s NEXAFS 光譜¹⁶。

4.4.3 暈苯吸附在條狀結構正辛硫醇-金(111)的 NEXAFS 結果

在製作正辛硫醇在金(111)上的條狀吸附結構後，接著將暈苯以單層和多層(大於 10 ML)的方式吸附在條狀結構的正辛硫醇-金(111)上，再以 X 光入射角 20° 、 40° 、 55° 、 70° 和 90° 來進行 NEXAFS 的量測。

從單層暈苯吸附在條狀結構的正辛硫醇-金(111)上的 NEXAFS 光譜(圖 4-24)中觀察到，在 284.8 eV、285.7 到 290 eV 之間和 292 到 310 eV 之間皆有特徵峰，284.8 eV 特徵峰的來源為 $1s \rightarrow \pi^*$ ，285.7 到 290 eV 之間的特徵峰來源為 $1s \rightarrow \pi^* + \sigma^*_{C-H}$ ，292 到 310 eV 之間的特徵峰的來源為 $1s \rightarrow \sigma^*_{C-C} + \sigma^*_{C-H}$ ，接著以 284.8 eV 特徵峰的相對強度來對照不同傾斜角向量對 X 光入射角的強度關係圖(圖 4-25)，數據大部分是沿著在分子傾角為 30° 的曲線分佈，所以推測暈苯分子的 π^* 軌域與表面法線向量的夾角約為 30° ，即暈苯分子的七個苯環面與表面夾角約 30° 吸附於乾淨金(111)上。比在乾淨金上的夾角還要大，原因是因為條狀結構正辛硫醇的存在，造成金(111)表面無法與暈苯分子直接形成化學吸附的強鍵結。正辛硫醇由於是飽合碳氫化合物，因此只能以相對弱的凡得瓦爾作用力與暈苯分子起作用，條狀結構的正辛硫醇分子是以橫躺方式吸附在表面，分子膜的厚度約在 3-4 Å，分子長度是 12 Å³⁶，因此暈苯分子仍是可以感受到金表面的殘餘作用力，暈苯分子與金表面形成 30° 的夾角，因該是合理的數值。之後再將此樣品進行 TPD 實驗後得圖 4-26，而偵測質荷比為 146、150、300 amu，分別代表正辛硫醇分子、(2+)電荷的暈苯分子離子、(1+)電荷的暈苯分子離子，從圖中發現暈苯在 380 K 下有一個物理吸附的脫附峰，而 450 到 800 K 的化學吸附脫附峰和在乾淨金上的質譜(圖 4-13)相比後，

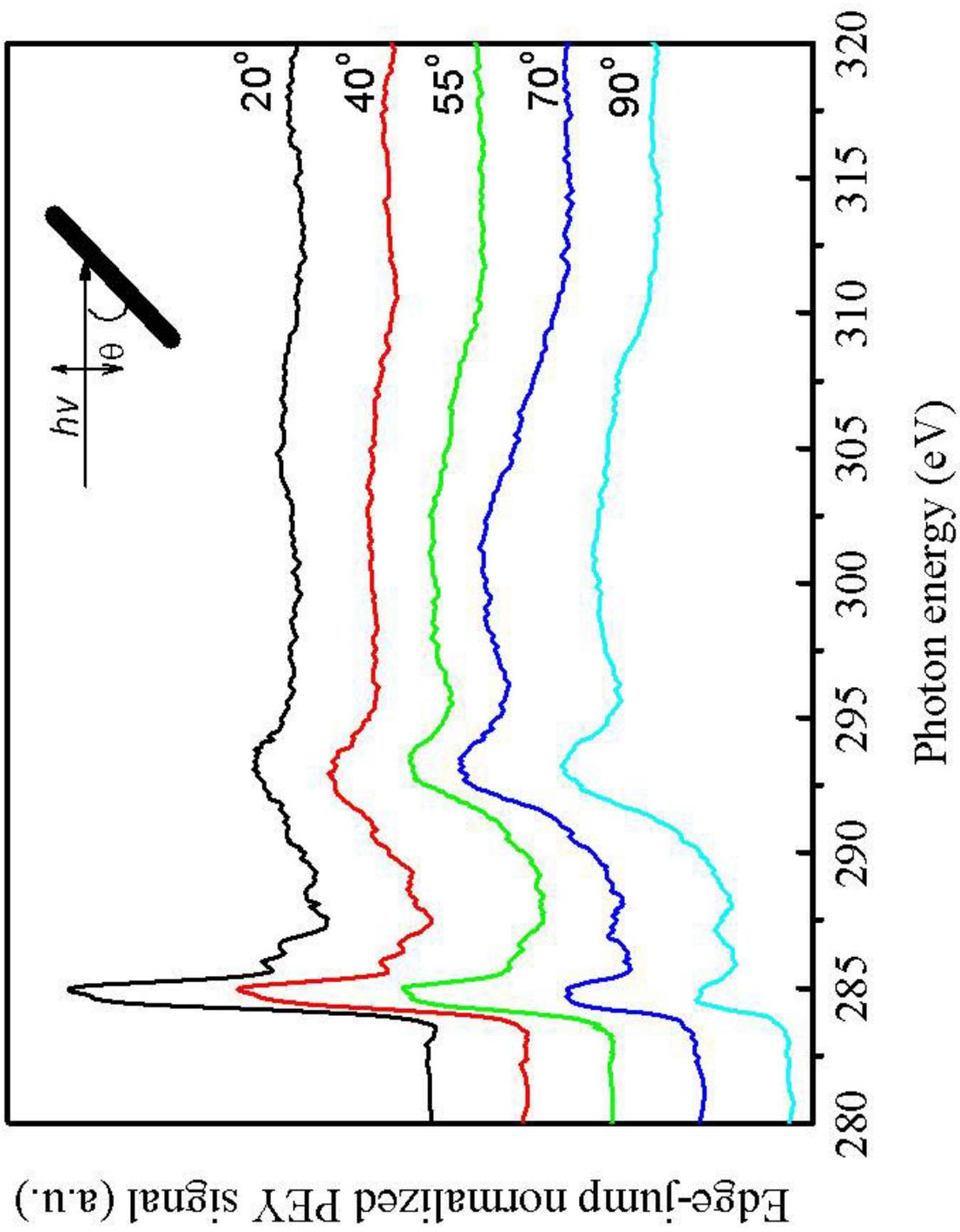
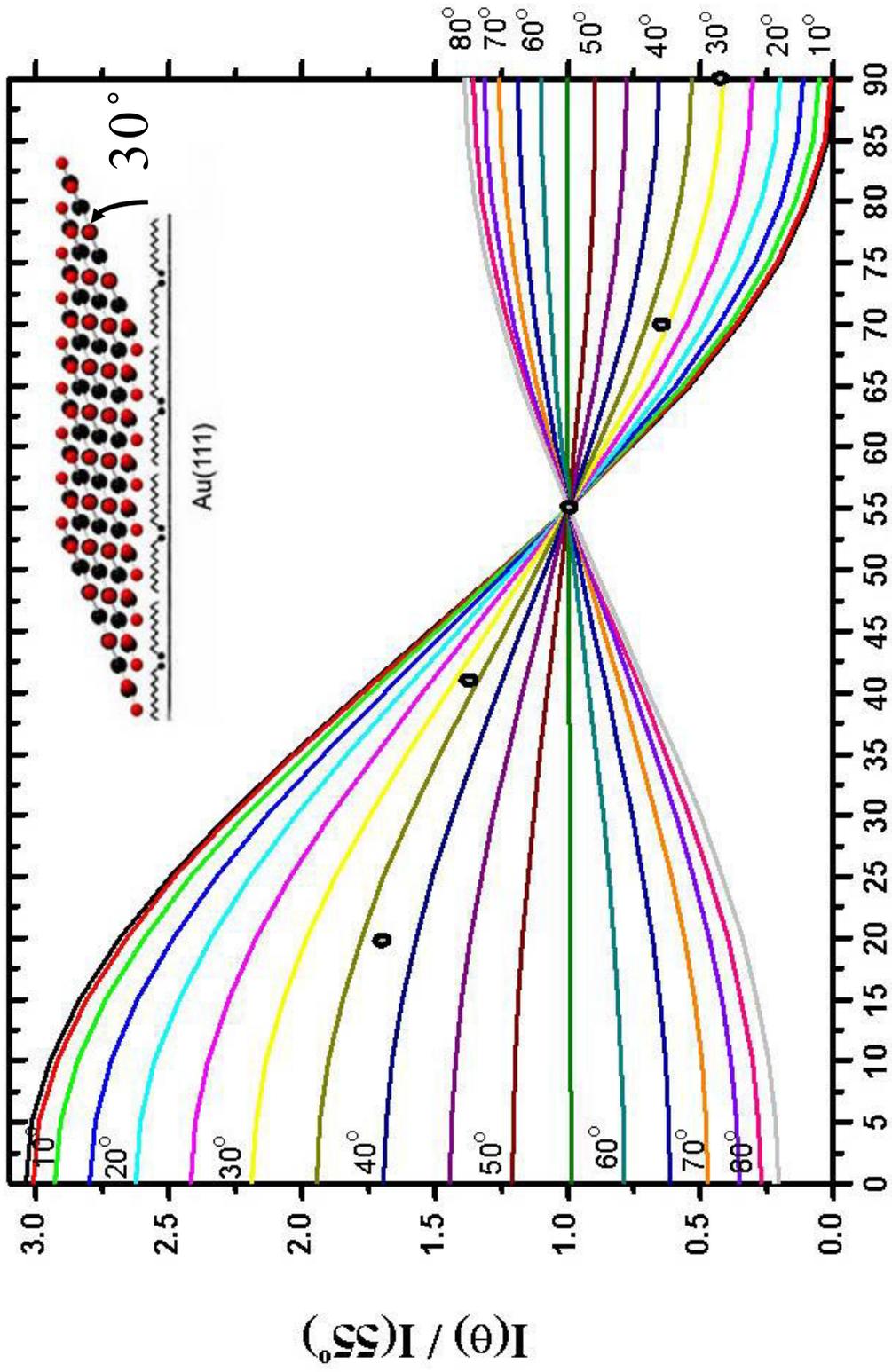


圖 4-24 單層暈苯分子吸附在條狀結構的正辛硫醇-金(111)上的 C-K edge 角解析 NEXAFS 光譜。



X-ray incident angle measured from surface plane, θ (degree)

圖 4-25 圖 4-24 中不同傾角向量對 X 光入射角的強度關係圖。

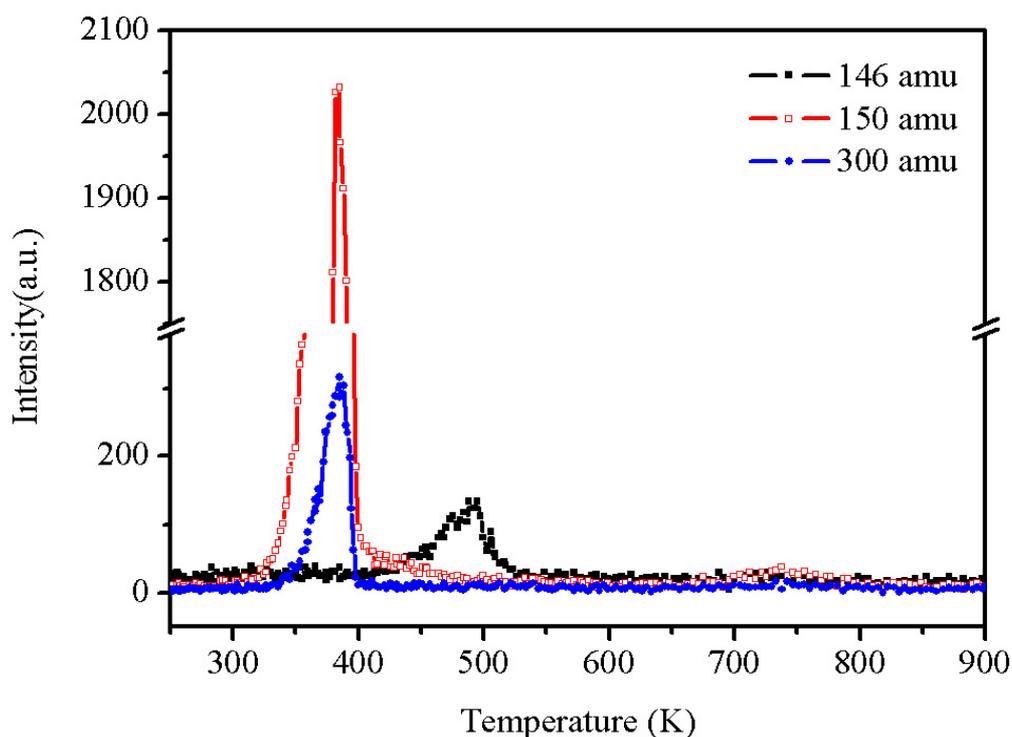


圖 4-26 暈苯在條狀結構正辛硫醇上的 TPD 質譜圖。

變的很小，所以暈苯分子大部分都是以物理吸附的方式吸附在條狀排列的正辛硫醇上，也和剛剛在吸收光譜分析的推論部分相互佐證，在 480 K 下觀察到正辛硫醇的脫附峰，也和實驗室之前所作的結果相符。

從多層(大於 10 ML)暈苯吸附在條狀結構的正辛硫醇-金(111)上 NEXAFS 光譜(圖 4-27)中觀察到，在 284.7 eV、285.2 到 290 eV 之間和 290 到 310 eV 之間皆有特徵峰，284.7 eV 特徵峰的來源為 $1s \rightarrow \pi^*$ ，285.2 到 290 eV 之間的特徵峰來源為 $1s \rightarrow \pi^* + \sigma^*_{C-H}$ ，290 到 310 eV 之間的特徵峰的來源為 $1s \rightarrow \sigma^*_{C-C} + \sigma^*_{C-H}$ ，接著以 284.87 eV 特徵峰的相對強度來對照不同傾斜角向量對 X 光入射角的強度關係圖(圖 4-28)，看到這些數據點落在 40° 這條線上，所以推測暈苯分子的 π^* 軌域與表面法線向量的夾角約為 40° ，即暈苯分子的七個苯環面與表面夾角約 40° 吸附於乾淨金(111)上，此傾斜角與在乾淨金(111)上的傾斜角相同，所以暈苯分子最後都是以結晶結構成長。

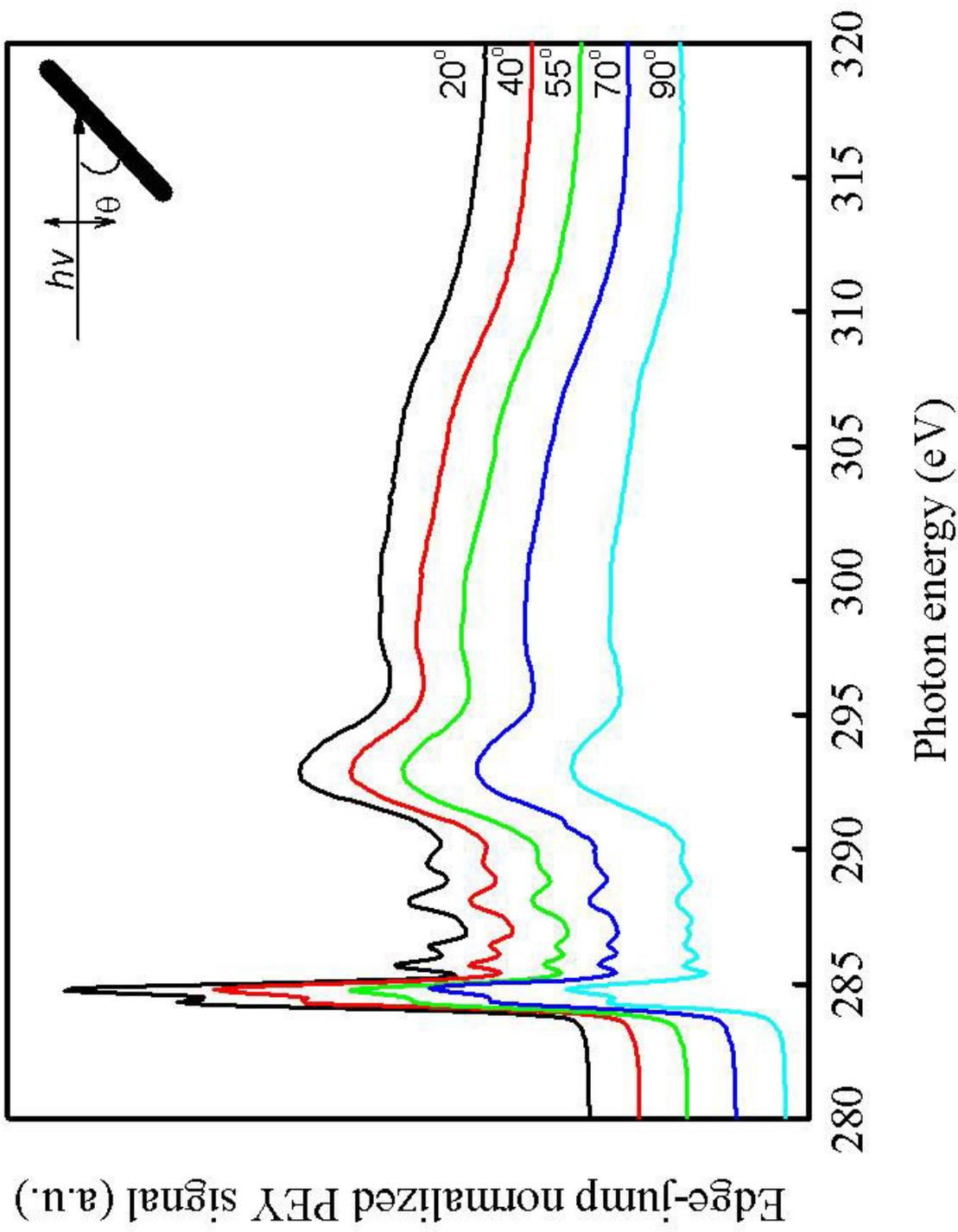
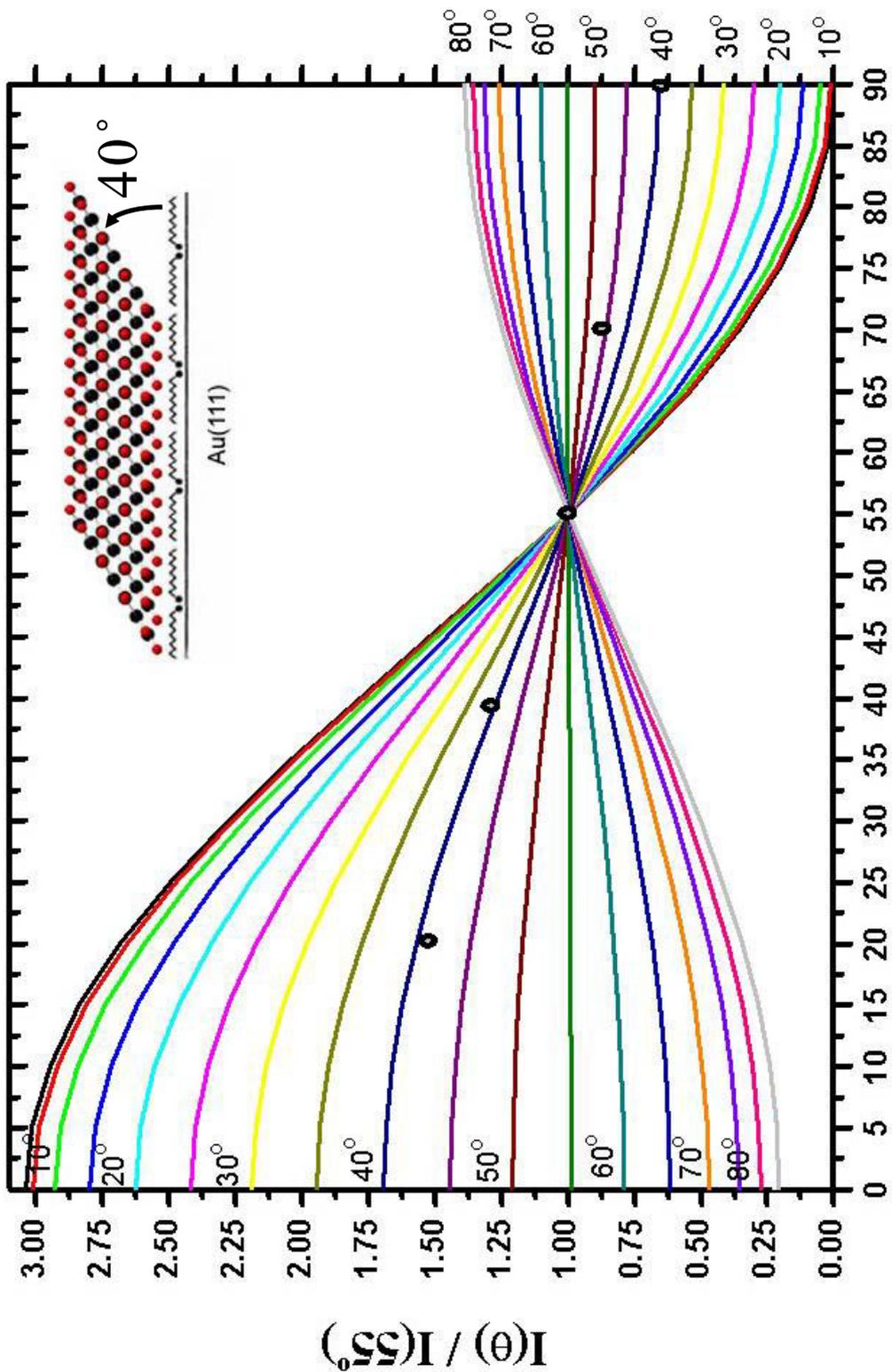


圖 4-27 多層 (大於 10ML) 暈苯分子吸附在條狀結構的正辛硫醇-金(111)上的 C-K edge 角解析 NEXAFS 光譜。



X-ray incident angle measured from surface plane, θ (degree)

圖 4-28 圖 4-27 中不同傾角向量對 X 光入射角的強度關係圖。

4.4.4 暈苯吸附在 $c(4 \times 2)$ 正辛硫醇-金(111)上的 NEXAFS 結果

由於暈苯吸附在條狀結構正辛硫醇的 NEXAFS 實驗中，推論還是會感受到金表面的殘餘作用力，所以改以 $c(4 \times 2)$ 的正辛硫醇來進行實驗，接著將暈苯以單層和多層吸附在 $c(4 \times 2)$ 正辛硫醇-金(111)上，再以 X 光入射角 20° ， 40° ， 55° ， 70° 和 90° 來進行 NEXAFS 得量測。

從單層暈苯吸附在 $c(4 \times 2)$ 正辛硫醇-金(111)上的 NEXAFS 光譜(圖 4-29)中觀察到，在 284.7 eV、285.2 到 290 eV 之間和 290 到 310 eV 之間皆有特徵峰，284.7 eV 特徵峰的來源為 $1s \rightarrow \pi^*$ ，285.2 到 290 eV 之間的特徵峰來源為 $1s \rightarrow \pi^* + \sigma^*_{C-H}$ ，290 到 310 eV 之間的特徵峰的來源為 $1s \rightarrow \sigma^*_{C-C} + \sigma^*_{C-H}$ ，接著以 284.7 eV 特徵峰的相對強度來對照不同傾斜角向量對 X 光入射角的強度關係圖(圖 4-30)，看到這些數據點落在 80° 這條線上，所以推測暈苯分子的 π^* 軌域與表面法線向量的夾角約為 80° ，即暈苯分子的七個苯環面與表面夾角約 80° 吸附於乾淨金(111)上。此站立吸附的結果比之前的結果是截然不同的，會造成如此大的變化，因為以斜立(30°)的方式吸附在表面(約 12 Å 的厚度)，造成金表面與吸附分子的作用力大為降低，暈苯分子應該更以本身的塊材結構成長，此時暈苯分子的位向取向可接近 45° (如多層(大於 10 ML)暈苯成長於金(111)的圖 4-18 所示)，但是實際上 $c(4 \times 2)$ 的正辛硫醇並不是平整，在單位晶格中分子一高一低，等比例分佈，在此基板上形成的暈苯分子，位向取向為何就不明朗。所以暈苯分子可能先以與辛硫醇分子鏈方向平行插入後，又因為暈苯分子與暈苯分子間具有 π - π 作用力，所以使整體的暈苯是以站立傾斜角 80° 的方式吸附在 $c(4 \times 2)$ 正辛硫醇-金(111)上。這結果也和之前 STM 所推論的站立排列(如圖 4-12)相互佐證。

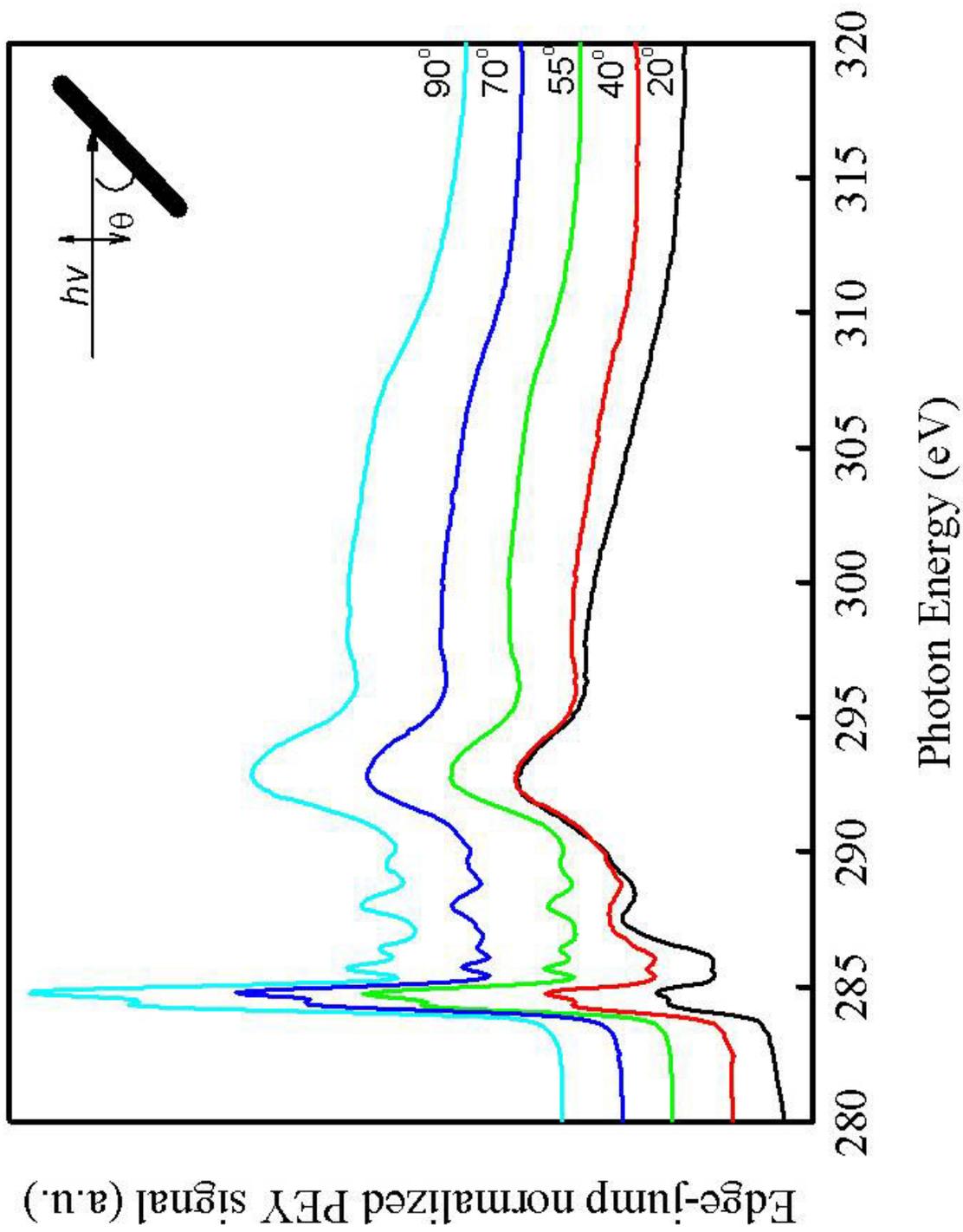
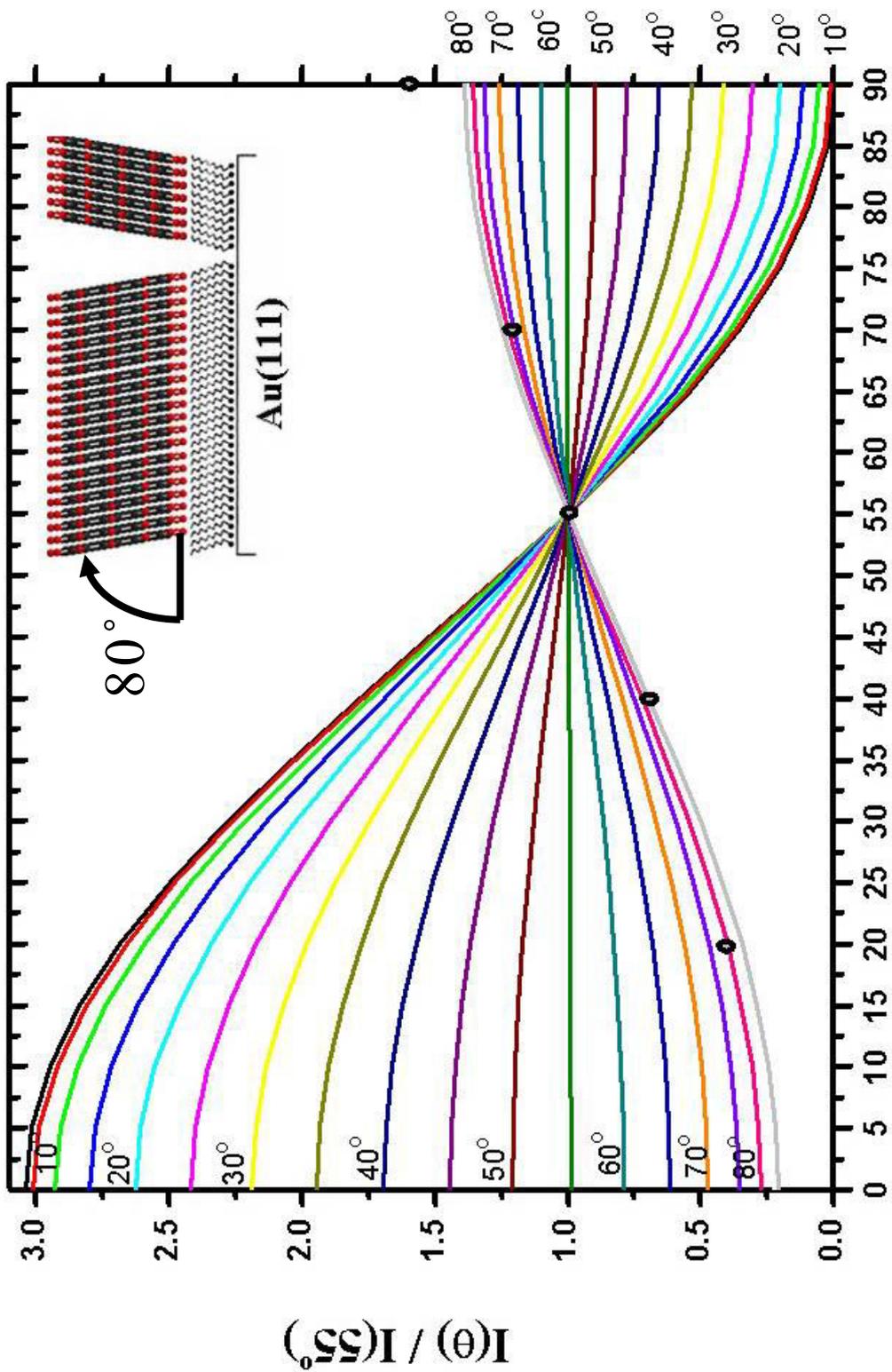


圖 4-29 單層暈苯分子吸附在 $c(4 \times 2)$ 正辛硫醇-金(111)上的 C-K edge 角解析 NEXAFS 光譜。



X-ray incident angle measured from surface plane, θ (degree)

圖 4-30 圖 4-29 中不同傾角向量對 X 光入射角的強度關係圖。

從多層暈苯吸附在 $c(4 \times 4)$ 正辛硫醇-金(111)上的 NEXAFS 光譜 (圖 4-31) 中觀察到, 在 284.7 eV、285.2 到 290 eV 之間和 290 到 310 eV 之間皆有特徵峰, 284.7 eV 特徵峰的來源為 $1s \rightarrow \pi^*$, 285.2 到 290 eV 之間的特徵峰來源為 $1s \rightarrow \pi^* + \sigma^*_{C-H}$, 290 到 310 eV 之間的特徵峰的來源為 $1s \rightarrow \sigma^*_{C-C} + \sigma^*_{C-H}$, 接著以 284.7 eV 特徵峰的相對強度來對照不同傾斜角向量對 X 光入射角的強度關係圖 (圖 4-32), 看到這些數據點落在 45° 這條線上, 所以推測暈苯分子的 π^* 軌域與表面法線向量的夾角約為 45° , 即暈苯分子的七個苯環面與表面夾角約 45° 吸附於乾淨金 (111) 上, 此傾斜角與之前的傾斜角相同, 所以暈苯分子最後還是慢慢變回都是以結晶結構成長。



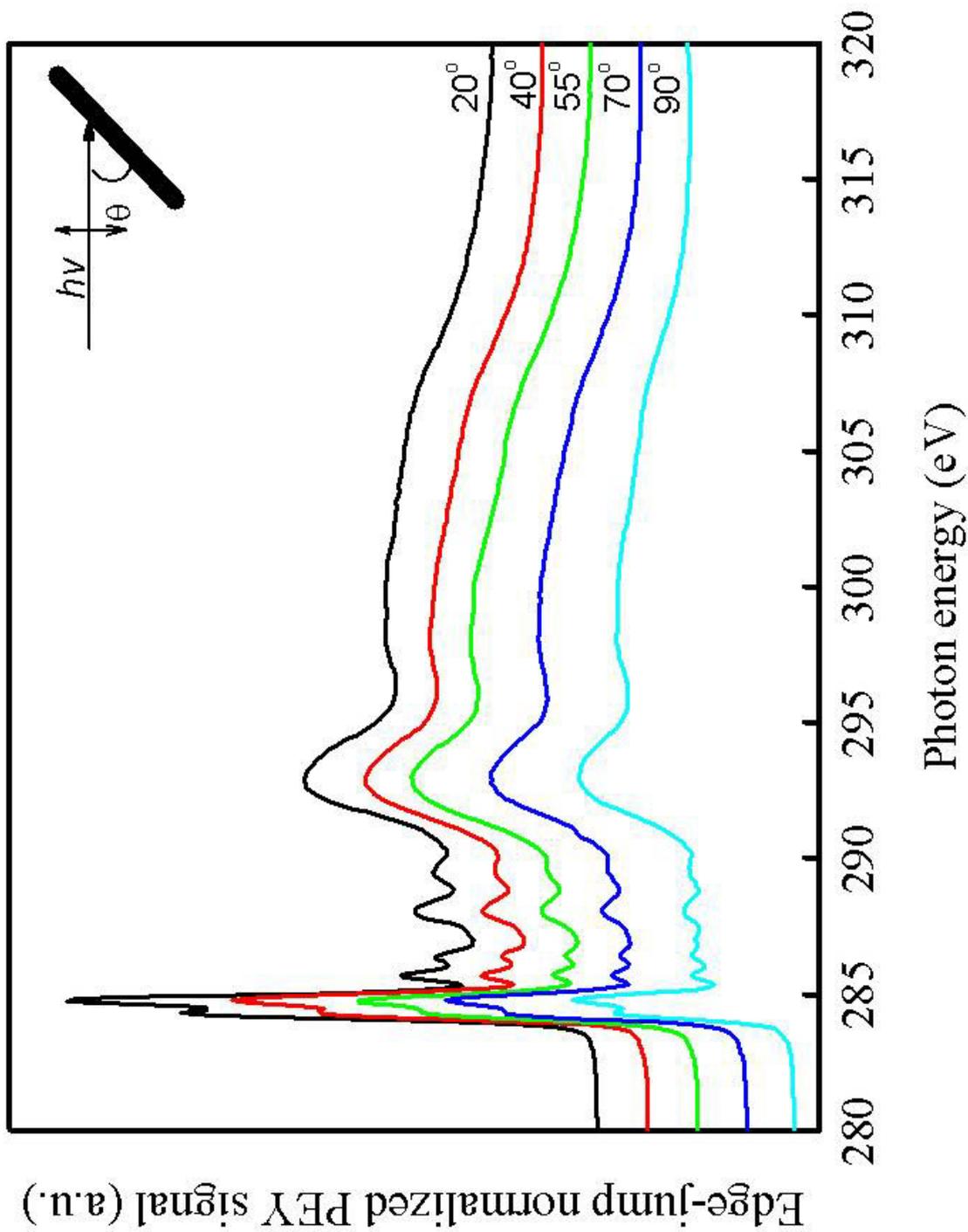
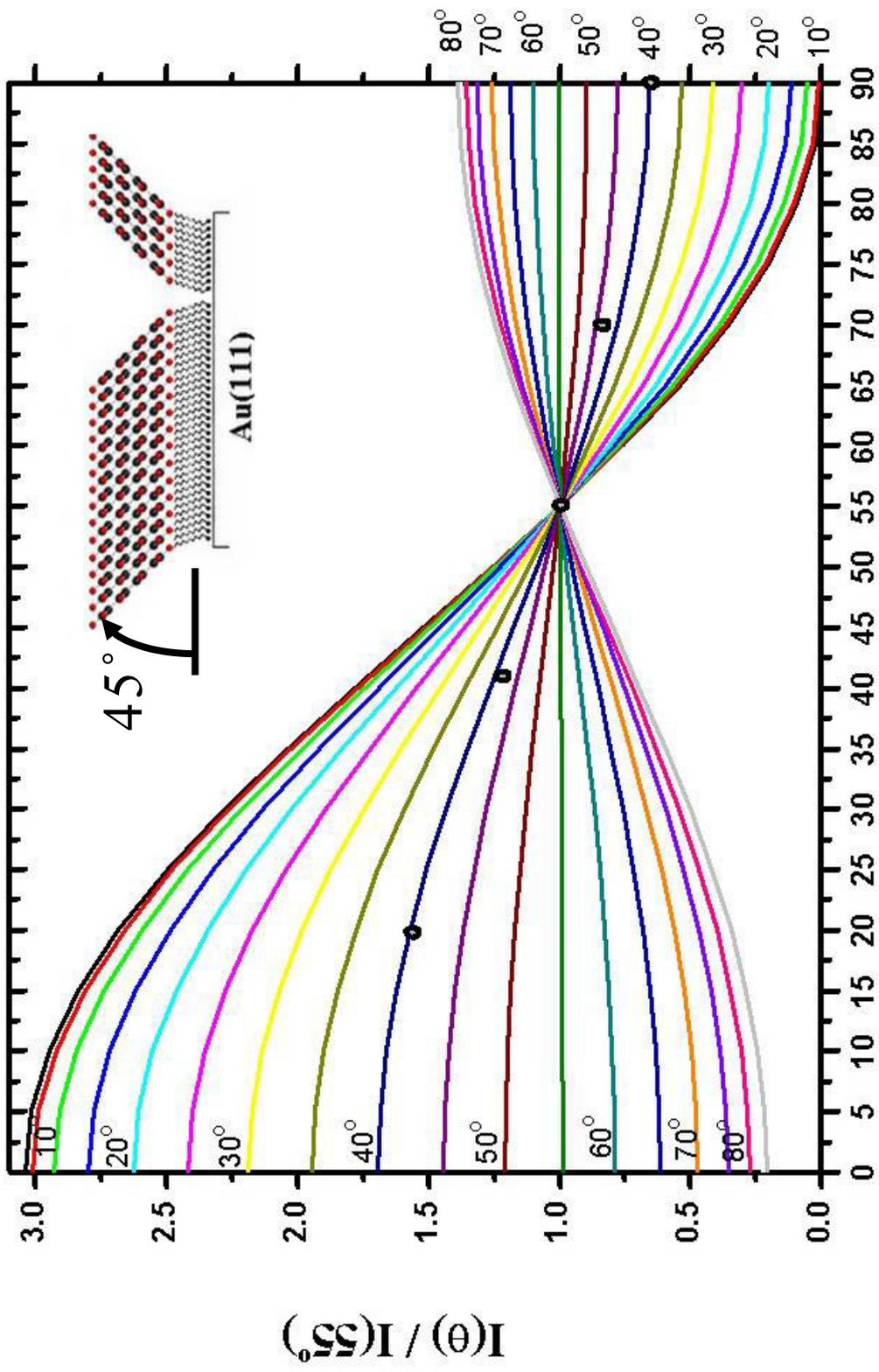


圖 4-31 多層(大於 10ML)暈苯分子吸附在 $c(4 \times 2)$ 正辛硫醇-金 (111) 上的 C-K edge 角解析 NEXAFS 光譜。



X-ray incident angle measured from surface plane, θ (degree)

圖 4-32 圖 4-31 中不同傾角向量對 X 光入射角的強度關係圖。

第五章 結論

1. 在 TPD 實驗中，我們得到暈苯分子吸附在乾淨金(111)上的物理和化學吸附的脫附峰溫度，分別為 385 K 和 450 至 800 K。
2. 從 XPS 實驗的結果中，將各實驗結果整理成表格，如下表所示：

	C 1s 束縛能
單層暈苯吸附在乾淨金(111)上	284.2 eV
多層(大於 10 ML)暈苯吸附在乾淨金(111)上	285.0 eV
單層暈苯吸附在條狀結構正辛硫醇-金(111)上	284.3 eV
多層(大於 10 ML)暈苯吸附在條狀結構正辛硫醇-金(111)上	284.8 eV
單層暈苯吸附在 $c(4 \times 2)$ 正辛硫醇-金(111)上	284.7 eV
多層(大於 10 ML)暈苯吸附在 $c(4 \times 2)$ 正辛硫醇-金(111)上	285.0 eV

單層和多層(大於 10 ML) C 1s 束縛能的差異是來自於電子緩解效應，而多層的結果都相同(大約為 285.0 eV)。

3. 在 NEXAFS 實驗中，將各實驗所推測的傾斜角(從金(111)表面算起)整理成表格，如下表所示：

	傾斜角
單層暈苯吸附在乾淨金(111)上	10°
多層(大於 10 ML)暈苯吸附在乾淨金(111)上	40°

單層暈苯吸附在條狀結構正辛硫醇-金(111)上	30°
多層(大於 10 ML)暈苯吸附在條狀結構正辛硫醇-金(111)上	40°
單層暈苯吸附在 $c(4 \times 2)$ 正辛硫醇-金(111)上	80°
多層(大於 10 ML)暈苯吸附在 $c(4 \times 2)$ 正辛硫醇-金(111)上	45°

由上表得知，暈苯在乾淨金(111)上的成長是先以平躺的(10°)方式成長，隨著吸附量的增加傾斜角變成 40°，最後推測為暈苯的結晶結構。另外發現 $c(4 \times 2)$ 正辛硫醇所造成的“遮蔽效果”比條狀結構正辛硫醇的還要好，而且傾斜角高，以幾近直立的方式吸附在表面上。

4. 在 STM 實驗中，從暈苯吸附在乾淨金(111)上的影像中，可以觀察到與文獻相同的(4 × 4)平躺吸附結構，而暈苯吸附在 $c(4 \times 2)$ 正辛硫醇-金(111)上的影像中，可以觀察到有條狀排列的結構，與在乾淨金(111)的結構差異很大，經由截面分析比較後，雖然無法確定暈苯是為站立的方式吸附在基材上，但是從 NEXAFS 的結果中得到是暈苯以站立的方式吸附，因此我們推論暈苯分子是以 π - π 堆疊的方式站立吸附在 $c(4 \times 2)$ 正辛硫醇-金(111)上，但是由於解析度不佳的問題，所以並無法定出單位晶格大小，將進一步的努力來克服此實驗上的困難。

第六章 參考文獻

1. 林彥孚, “對位六聯苯分子薄膜方向性控制及光電性質研究”, 國立中央大學, 碩士論文, **2003**.
2. Nelson, S. F.; Lin, Y. Y.; Gundlach, D. J.; Jackson, T. N. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 1854.
3. Gundlach, D. J.; Lin, Y. Y.; Jackson, T. N.; Schlom, D. G. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 3853.
4. Horowitz, G.; Fichou, D.; Peng, X. Z.; Xu, Z.; Garnier, G. F. *Solid State Commun.* **1989**, *72*, 381.
5. Eley, D. D. *Nature* **1948**, *162*, 819.
6. Farchioni, R.; Grosso, G. “*Organic Electronic Materials*,” Springer, New York, 2001.
7. Gundlach, D. J.; Nelson, S. F.; Jackson, T. N. *IEEE Electron Device Lett.* **1997**, *18*, 87.
8. Pope, M.; Kallmann, H. P.; Magnante, P. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042.
9. Vanslyke, S. A.; Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
10. Hu, W. S.; Tao, Y. T.; Hus, Y. J.; Wei, D. H.; Wu, Y. S. *Langmuir* **2005**, *21*, 2260.
11. 沈鼎昌, “神奇的光-同步輻射”, 牛頓出版股份有限公司, 1999.
12. Vickerman, J. T. “*Surface Analysis-The Principal Techniques*”, John Wiley & Sons, New York, 1997.
13. Stohr, J. “*NEXAFS spectroscopy*”, Springer-Verlag, Berlin, 1992.

14. Digital Instruments Veeco Metrology Group, *Scanning Probe Microscopy Training Notebook Version 3.0*, 004-130-000 Standard Issue.
15. Nieman, S. H. “*Instrumental Analysis*”, Saunders College Publishing, New York, 1997.
16. Zharnikov, M.; Frey, S; Heister, K.; Grunze, M. *J. Electron Spec. Relat. Phenom.* **2002**, *124*, 15.
17. Outka, D. A.; Stöhr, J.; Rabe, J. P.; Swalen, J. D. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 4076.
18. Schertel, A.; Hahner, G.; Grunze, M.; Woll, Ch. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1996**, *14*, 1801.
19. Hennies, F.; Föhlisch, A.; Wurth, W.; Witkowski, N.; Nagasono, Mitsuru, *Surf. Sci.* **2003**, *529*, 144.
20. Matsui, F.; Yeom, H. W.; Matsuda, I.; Ohta, T. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 5036.
21. Jin, H.; Kinser, C. R.; Bertin, P. A.; Kramer, D. E.; Libera, J. A.; Hersam, M. C.; Nguyen, S. T.; Bedzyk, M. J. *Langmuir* **2004**, *20*, 6252.
22. Fischer, D.; Marti, A.; Hahner, G. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1997**, *15*, 2173.
23. Kinzler, M.; Schertel, A.; Hähner, G.; Wöll, Ch.; Grunze, M.; Albrecht, H.; Holzhüter, G.; Gerber, Th. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7722.
24. Bockong, T.; James, M.; Coster, H. G. L.; Chicott, T. C.; Barrow, K. D. *Langmuir* **2004**, *20*, 9227.
25. Yoshimoto, S.; Narita, R.; Wakisaka, M.; Itaya, K. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *532*, 331.
26. Uemura, S.; Sakata, M.; Taniguchi, I.; Hirayama, C.; Kunitake, M.

- Thin Solid Films* **2002**, 409, 206.
27. Dwyer, C. O.; Gay, G.; Weiner, J. *Langmuir* **2004**, 20, 8172.
28. Qian, Y.; Yang, G.; Yu, J.; Jung, T. A.; Liu, G. Y. *Langmuir* **2003**, 19, 6056.
29. Delamarche, E.; Michel, B.; Gerber, Ch. *Langmuir* **1994**, 10, 2869.
30. Noh, J.; Kato, H. S.; Kawai, M.; Hara, M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 2793.
31. Touzov, I.; Gorman, C. B. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 5263.
32. Lee, A.F.; Wilson, K.; Lambert, R. M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 11729.
33. Castner, D. G.; Hinds, K.; Grainger, D. W. *Langmuir* **1996**, 15, 6799.
34. Yang, Y. W.; Fan, L. J. *Langmuir* **2002**, 18, 1157.
35. Oji, H.; Mitsumoto, R.; Ito, E.; Ishii, E.; Ouchi, Y.; Seki, K.; Yokoyama, T.; Ohta, T.; Kosugi, N. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 10409.
36. Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Tao, Y.-T.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 321.

簡歷

姓名：洪文彥

出生：民國 71 年 03 月 20 日

籍貫：台灣省彰化縣

學歷：台北縣立興化國民小學

台北縣私立恆毅中學

台北縣私立恆毅高級中學

私立元智大學化學工程學系

國立交通大學應用化學所碩士班