

國立交通大學

分子科學所

碩士論文

四苯基並四環素與二萘嵌苯二甲酸四酞於貴重金屬  
表面的有機半導體薄膜之研究



**Semiconducting Organic Thin Films of Rubrene and  
PTCDA on Noble Metal Surfaces**

研究生 陳震東

指導教授 楊耀文 博士

王念夏 博士

中華民國九十六年七月

# 四苯基並四環素與二萘嵌苯二甲酸四酐於貴重金屬表面的 有機半導體薄膜之研究

學生：陳震東

指導教授：楊耀文 博士  
王念夏 博士

國立交通大學分子科學所

## 中文摘要

常見的有機半導體分子四苯基並四環素(rubrene) 與二萘嵌苯二甲酸四酐(PTCDA)等，前者具有極高的載子移動率，後者可作為 n 型有機半導體材料，因此在未來的發展和應用上具有相當的潛力。

本研究中利用蒸鍍的方式將 rubrene 分子蒸鍍在乾淨的金(100)表面與以正辛硫醇進行自組裝的金(111)修飾面上。也利用同樣的方式使 PTCDA 成長於銅(111)以及銅(111)- $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -S 表面上。為了對吸附分子的電子結構、吸附方式以及鍵結位向有所了解，實驗中結合了程溫脫附法 (Temperature-Programmed Desorption, TPD)、低能量電子繞射(Low Energy Electron Diffraction, LEED)、X 光光電子發射能譜(X-ray Photoemission Spectroscopy, XPS)術和近緣 X 光吸收細微結構光譜(Near Edge X-ray Absorption Fine Structure, NEXAFS)術等常見的表面分析技術。

從 rubrene 分子之 TPD 實驗結果得知，分子與金屬基材間具有化學鍵結，化學吸附的脫附峰溫度為 430 到 575 K。綜合 NEXAFS

實驗的結果，我們得知在多層吸附量時 rubrene 分子在乾淨的金(100)表面與以正辛硫醇進行自組裝的金(111)修飾面上皆沒有特定位向的排列。在薄層時，分子本身的四環素骨幹則與基材以夾角為  $40^\circ$  的斜躺方式吸附於乾淨的金(100)表面上，而旁接的四個苯環則沒有特定位向性。相同條件下在正辛硫醇-金(100)修飾面上則沒有觀察到相似的現象，推論是由於 rubrene 分子在修飾面上所感受到的來自於基材的作用力下降所導致的結果。

在 PTCDA 分子的 TPD 實驗結果中，可以發現當分子吸附在銅(111)以及銅(111)- $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -S 這兩種晶面上時皆有強化學作用力，然而具有不同的動力學性質。而從高解析度的 XPS 能譜中，可以發現在吸附在銅(111)表面上時，從單層到厚層羰基之電子束縛能往高能量的位置偏移，表示不同吸附量的薄膜在電子結構上的差異，這樣的差異性也反映在不同吸附量的 NEXAFS 能譜中。而在含硫的銅(111)修飾面的能譜圖則皆與厚層膜時所得到的結果相近，沒有太大的變化，與從 NEXAFS 能譜中所觀察到的現象一致。從 C-K edge NEXAFS 實驗結果中，發現在單層吸附時由於與分子在與這兩種不同的晶面形成化學鍵結時作用力上的差異，分子的羰基與芳香環主體具有特定的傾角差異。從分析結果得知在乾淨的基材以及修飾面上時上述兩官能基之間分別有  $10^\circ$  和  $20^\circ$  的夾角，代表在電子結構上的差異性。

## 誌謝

回首這兩年的研究生生活的點點滴滴，是我在求學生涯中最充實的一段日子。在此非常感謝指導教授楊耀文博士在這些日子以來的照顧與指教，不論是實驗技巧、科學思考以及生活上等各方面都給我與不少的啟發與指導。感謝實驗室范良任學長、林楹璋學長與洪文彥學長在實驗方面的諸多幫忙與許許多多的叮嚀，讓我有機會可以更加去熟悉實驗上所用運到的各種表面分析設備，使實驗能夠順利的進行並突破難關。此外也感謝王念夏博士與姚學麟博士的審閱以及在口試期間所提供的寶貴意見，使整個論文可以更趨完善。也謝謝財團法人國家同步輻射中心和國科會提供的設備和輔助。

最後我要感謝在這兩年來和我一起學習的實驗室同袍仲翔、實驗室助理倩宜與兩位新進的學弟們的加油與打氣。也謝謝這兩年來所有支持過我的朋友和同學，因為有你們的幫忙，實驗得以更加順利的完成。在此對上述所有的老師、學長以及朋友們表達十二萬分的謝意。

# 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 前言.....	1
1.2 有機薄膜材料簡介.....	1
1.3 有機半導體簡介及其應用.....	3
1.4 四苯基並四環素分子簡介.....	9
1.5 二萘嵌苯二甲酸四酐分子簡介.....	10
1.6 研究動機與目的.....	11
第二章 實驗儀器設備與藥品.....	12
2.1 藥品與氣體.....	12
2.2 超高真空系統.....	13
2.3 同步輻射光.....	16
2.4 X 光光電子發射能譜原理.....	17
2.5 近緣 X 光吸收細微結構光譜原理.....	20
2.6 程溫脫附法.....	26
2.7 低能量電子繞射.....	26

第三章 實驗步驟與數據處理.....	27
3.1 超高真空系統.....	27
3.1.1 超高真空的準備.....	27
3.1.2 超高真空系統中金(100)與銅(111)單晶的清潔處理.....	28
3.1.3 吸附化學樣品的純化.....	28
3.1.4 超高真空自我組裝薄膜樣品的製備.....	29
3.2 TPD 實驗法.....	30
3.3 LEED 實驗方法.....	30
3.4 XPS 實驗方法.....	31
3.5 XPS 能譜數據處理.....	31
3.6 NEXAFS 實驗方法.....	32
3.7 NEXAFS 能譜數據處理.....	40
第四章實驗結果與討論.....	43
4.1 基材表面 LEED 實驗結果.....	43
4.2 Rubrene 分子在金(100)表面的吸附結構.....	45
4.2.1 rubrene 分子程溫脫附實驗結果.....	45
4.2.2 rubrene 分子 XPS 能譜實驗結果.....	49
4.2.3 rubrene 吸附在乾淨的金(100)表面 NEXAFS 實驗結果.....	51
4.2.4 rubrene 吸附在條狀結構的正辛硫醇-金(100)表面 NEXAFS 實驗結果.....	61

4.3 PTCDA 分子在銅(111)表面的吸附結構.....	65
4.3.1 PTCDA 分子程溫脫附實驗結果.....	65
4.3.2 PTCDA 分子 XPS 能譜實驗結果.....	69
4.3.3 PTCDA 分子吸附在乾淨的銅(111)表面 NEXAFS 實驗結果.....	82
4.3.4 PTCDA 分子吸附在銅(111)-( $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ )R19.1°-S 表 面 NEXAFS 實驗結果.....	92
 第五章 結論.....	 98
 第六章 參考文獻.....	 101



# 圖目錄

	頁碼
圖 1-1 常用有機半導體分子結構.....	2
圖 1-2 有機發光二極體元件示意圖.....	4
圖 1-3 有機場效電晶體元件示意圖.....	8
圖 1-4 傳統太陽能電池與有機太陽能之電池電子電洞傳輸模式 示意圖.....	7
圖 1-5 有機太陽能電池元件示意圖.....	8
圖 1-6 rubrene 分子化學結構示意圖.....	9
圖 1-7 PTCDA 分子化學結構示意圖.....	10
圖 2-1 超空真空腔體配置俯視圖.....	13
圖 2-2 導體樣品與電子動能分析儀的能階相對位置圖.....	18
圖 2-3 電子起飛角與偵測縱深示意圖.....	19
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(NEXAFS)圖譜.....	21
圖 2-5 入射 X 光與分子角度關係圖.....	24
圖 2-6 不同傾角( $\alpha$ )的分子其 X 光吸收係數與 X 光入射角( $\theta$ ) 的關係圖.....	25
圖 3-1 NEXAFS 實驗裝置示意圖.....	32
圖 3-2 電子產率偵測器構造示意圖與部分拆解照片.....	33
圖 3-3 XAS 訊號接線流程圖.....	35
圖 3-4 內核層電子受受到 X 光激發與電子緩解效應機制圖.....	36

圖 3-5 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.....	37
圖 3-6 NEXAFS 實驗技術中，三種不同電子產率偵測方式的 比較.....	39
圖 3-7 PEY 光譜處理步驟.....	42
圖 4-1 金(100)、銅(111)與覆蓋有硫原子之銅(111)晶面的 LEED 影像.....	44
圖 4-2 文獻上節錄之 Cu(111)-( $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ )R19.1°-S 結構模型示意 圖.....	45
圖 4-3 rubrene 分子在金(100)表面吸的 TPD 圖譜.....	48
圖 4-4 rubrene 分子在金(100)表面吸附量為 1.0、2.0 與 6.0ML 時的 C1s XPS 能譜.....	49
圖 4-5 正辛硫醇分子以條狀結構吸附在金(100)表面之 S2p XPS 能譜.....	50
圖 4-6 文獻上不同厚度之 rubrene 分子薄膜在金(111)表面的角 解析 C-K edge 角解析 NEXAFS 光譜.....	52
圖 4-7 多層 rubrene 分子吸附在乾淨金(100)上的 C-K edge 角 解析 NEXAFS 光譜.....	55
圖 4-8 雙層 rubrene 分子吸附在乾淨金(100)上的 C-K edge 角 解析 NEXAFS 光譜.....	56
圖 4-9 單層 rubrene 分子吸附在乾淨金(100)上的 C-K edge 角 解析 NEXAFS 光譜.....	57
圖 4-10 雙層 rubrene 分子吸附在金(100)表面上的差異圖 譜.....	59

圖 4-11 圖 4-8 中 $\alpha$ 吸收峰的 X 光吸收強度與 X 光入射角度的關係( $\theta$ )圖.....	60
圖 4-12 多層 rubrene 分子吸附在條狀結構正辛硫醇-金(100)上的 C-K edge 角解析 NEXAFS 光譜.....	63
圖 4-13 單層 rubrene 分子吸附在條狀結構正辛硫醇-金(100)上的 C-K edge 角解析 NEXAFS 光譜.....	64
圖 4-14 PTCDA 分子在銅(111)的 TPD 圖譜.....	67
圖 4-15 PTCDA 分子在銅(111)-( $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ )R19.1°-S 的 TPD 圖譜...	68
圖 4-16 PTCDA ( $C_{24}H_8O_6$ )分子中碳與氧元素依所屬化學環境差異之分類示意圖.....	69
圖 4-17 PTCDA 分子在銅(111)表面吸附量為 0.7、1.0 與 8.0 ML 時的 C1s XPS(點線)與配湊分析結果各特徵峰(實線)圖譜.....	72
圖 4-18 PTCDA 分子在銅(111)表面吸附量為 0.7、1.0 與 8.0 ML 時的 O1s XPS(點線)與配湊分析結果各特徵峰(實線)圖譜.....	75
圖 4-19 PTCDA 分子在銅(111)-( $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ )R19.1°-S 的 C1s XPS(點線)與配湊分析結果各特徵峰(實線)圖譜.....	79
圖 4-20 PTCDA 分子在銅(111)-( $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ )R19.1°-S 表面的 O1s XPS(點線)與配湊分析結果各特徵峰(實線)圖譜.....	80
圖 4-21 多層 PTCDA 分子吸附在乾淨銅(111)上的 C-K edge 角解析 NEXAFS 光譜.....	83
圖 4-22 多層 PTCDA 分子(大於 8 ML)吸附在銅(111)表面上的差異圖譜.....	84

圖 4-23 圖 4-21 中 X 光吸收強度與 X 光入射角度的關係( $\theta$ )	
圖 .....	86
圖 4-24 多層 PTCDA 分子吸附在乾淨銅(111)上的 O-K edge 角	
解析 NEXAFS 光譜 .....	88
圖 4-25 單層 PTCDA 分子吸附在乾淨銅(111)上的 C-K edge 角	
解析 NEXAFS 光譜 .....	90
圖 4-26 圖 4-24 中 X 光吸收強度與 X 光入射角度的關係( $\theta$ )	
圖 .....	91
圖 4-27 多層 PTCDA 分子吸附在銅(111)-( $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ )R19.1°-S 上的	
C-K edge 角解析 NEXAFS 光譜 .....	94
圖 4-28 圖 4-27 中 X 光吸收強度與 X 光入射角度的關係( $\theta$ )	
圖 .....	95
圖 4-29 單層 PTCDA 分子吸附在銅(111)-( $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ )R19.1°-S 上的	
C-K edge 角解析 NEXAFS 光譜 .....	96
圖 4-30 圖 4-28 中 X 光吸收強度與 X 光入射角度的關係( $\theta$ )	
圖 .....	97
圖 5-1 單層 PTCDA 分子芳香環主體與羰基間傾角差異差異之	
模型示意圖 .....	100

# 第一章 序論

## 1.1 前言

近年來有機薄膜材料的性質、成長機制等領域已發展成為目前重要的研究課題。由於有機薄膜特有的光學與電子傳遞性質，目前已經發展出眾多的應用，例如有機發光二極體 (organic light-emitting diode, OLED)、顯示媒材、有機場效電晶體 (organic field-effect transistor, OFET) 以及有機太陽能電池 (organic solar cell) 等等，因而打開了全新的有機半導體領域的大門。在 2000 年時，Heeger、MacDiarmid 和 Shirakawa 等三人，即因為在有機半導體方面的貢獻而獲得諾貝爾獎<sup>1</sup>，突顯了有機半導體未來發展的前瞻性。相較於傳統的無機半導體材料而言，有機半導體材料具有價格便宜，製程技術性較低與應用性廣泛的特點，因此如何有效地了解薄膜成長的機制並且進一步地加以控制為日前重要的研究議題。

## 1.2 有機薄膜材料簡介

應用在有機薄膜材料中的分子有著相當廣泛的範圍，從小分子到高分子皆有，如圖 1-1 所示，像對位六聯苯 (p-hexaphenyl)、五環素 (pentacene)、二萘嵌苯 (perylene)、二萘嵌苯二甲酸四酐 (PTCDA) 等多種常見應用於有機半導體材料領域的分子<sup>2</sup>。在這些分子中普遍具有由芳香環所組成的  $\pi$  共軛系統 ( $\pi$ -conjugated)，在  $\pi$  共軛系統中電子可以以非定區域性 (delocalized) 的方式存在於參予共軛系統的各原子之間，因此  $\pi$  電子具有較低的束縛能且可以有效地傳遞。由於這樣的特性使得有機薄

膜材料具有良好的電荷載子移動率(charge-carrier mobility)。

在有機薄膜材料的系統中，主要的影響薄膜成長的因素有：(一)芳香環的大小對電子束縛能以及與基材之間的作用力的影響；(二)分子的對稱性與極性所造成的差異；(三)分子中不同官能基所扮演的重要角色以及(四)薄膜材料成長溫度等條件對薄膜成長模式的影響等等。上述之特性，可以利用傳統上使用於無機半導體材料領域的各種表面分析技術，如各式光譜和電子繞射技術等，來進行研究以取得更多的了解。

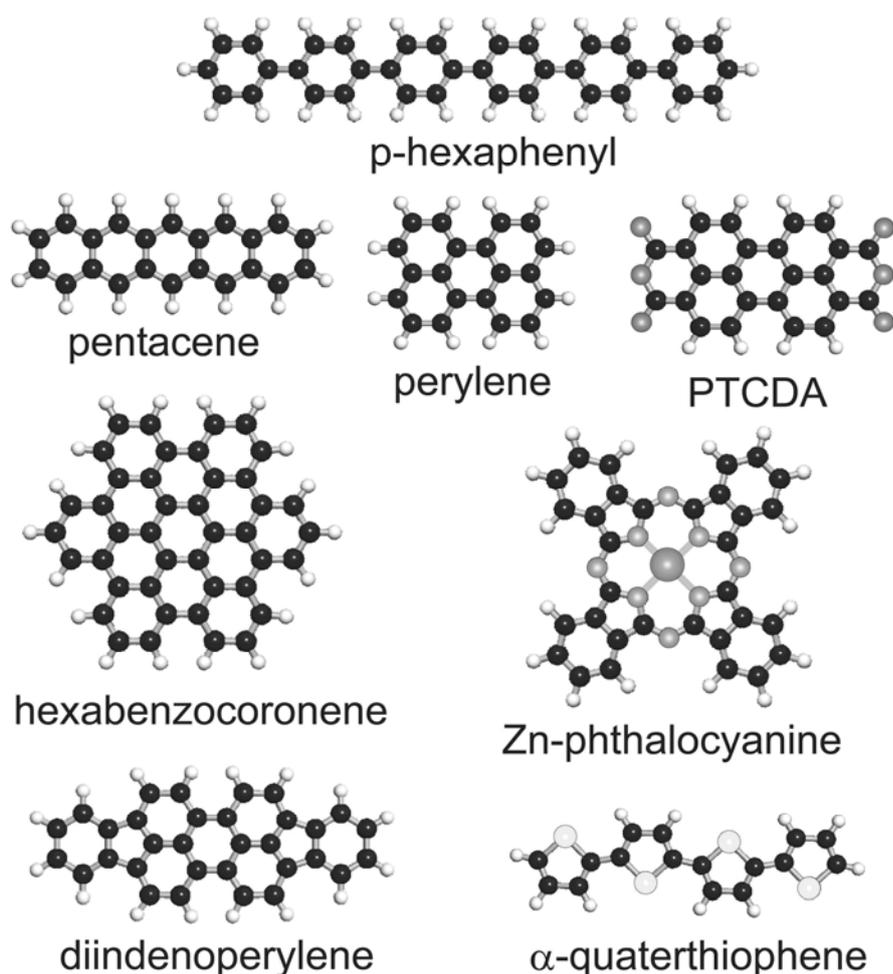


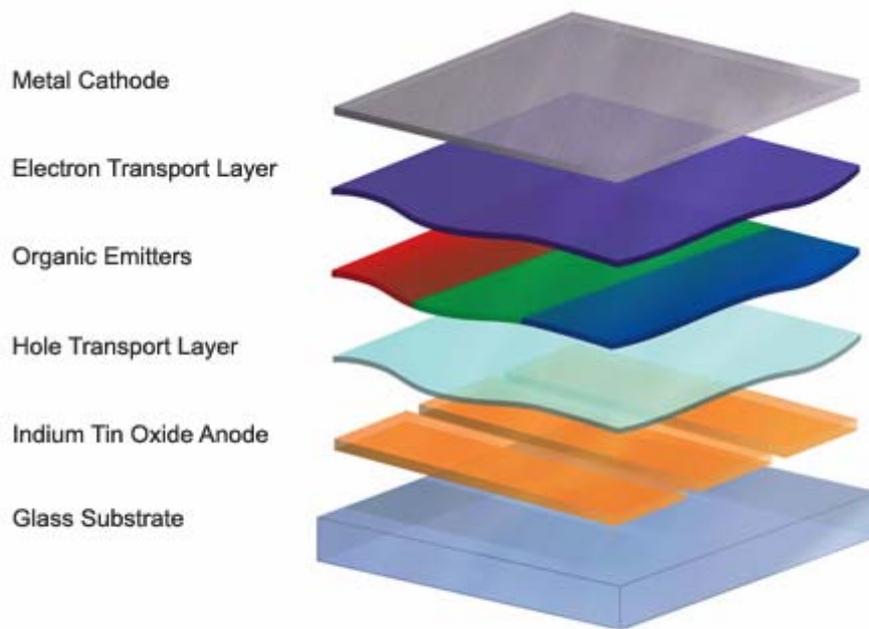
圖 1-1 常用有機半導體分子結構<sup>2</sup>。

### 1.3 有機半導體簡介及其應用

#### 有機發光二極體(organic light-emitting diode, OLED)

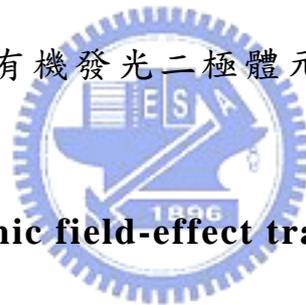
最早在 1953 年，Bernanose<sup>3</sup> 及其研究團隊在文獻中發表了利用交流電在吡啶橙 (acridine orange) 晶體薄膜上施加高電壓，而觀察到有電激發螢光的現象 (electroluminescence)，之後亦陸續有其他的發現被發表。然而在早期由於缺乏具有高導電性的有機分子材料與實驗技術上的限制，所以早期 OLED 的發展相當緩慢。一直到 1987 年時，美國柯達公司的 C. W. Tang 與 S. van Slyke<sup>4</sup> 成功地以真空蒸鍍法製成多層結構的 OLED 元件，其具有低操作電壓與高亮度的特性，而有了嶄新的突破。接著在 1990 年，Burroughs<sup>5</sup> 等人在自然期刊中發表了具有相當高綠光放光效率的高分子材料。這一連串的發展帶動了目前有機發光二極體領域的發展。

圖 1-2 為常見有機發光二極體之結構示意圖，由上到下分別為金屬陰極、電子傳輸層、有機發光材料薄膜、電洞傳輸層，基材為鍍有銦錫氧化物(indium tin oxide) 作為導電層的透明玻璃。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有機螢光物質，經由電子電洞結合時形成激子 (exciton)，在螢光物質中將能量以光能形式釋放出來。



Organic Light Emitting Diode Diagram

圖 1-2 有機發光二極體元件示意圖。



### 有機場效電晶體(organic field-effect transistor, OFET)

在 1980 年代後期，有關有機場效電晶體的概念相繼被提出。1989 年時 Horowitz<sup>6</sup> 等人發表了利用一硫二烯五環寡合物 ( $\alpha$ -sexithiophene) 所製成的有機場效電晶體。由於薄膜製程容易加上化學合成技術的成熟，有機場效電晶體已經發展成為有機半導體中最重要的一環。在眾多的 OFET 中，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  $2.4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，元件在開關效率比 (on/off ratio) 上也可以達到  $10^8$  左右<sup>7</sup>。

OFET 之元件結構如圖 1-3 所示，可分為(a)上接觸式(top-ontact)與(b)底接觸式(bottom-contact)<sup>8</sup>，主要部分均有提供電場的閘極

(gate)、隔開閘極與有機半導體層的絕緣層 (dielectric layer) 以及兩個導電電極，一般稱為汲極 (drain) 與源極 (source)。上接觸式的元件是將汲極與源極安插在有機半導體層的上端，而底接觸式則反之將有機薄膜覆蓋在預先製備的汲極與源極上層。OFET 之運作基本原理為，當透過閘極對半導體施以電壓時，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，當閘極停止提供電壓後，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。當 OFET 運作時，如果源極－閘極電壓  $V_{SG}$  以及源極－汲極電壓  $V_{SD}$  為負偏壓時，電洞為汲極與源極間的主要電荷載子，是為 p 型半導體 (p-type)；反之當  $V_{SG}$  和  $V_{SD}$  為正偏壓時，電子為主要的電荷載子，而為 n 型半導體 (n-type)。因此透過控制閘極的電壓，亦即利用適當地控制元件本身外加的電場條件，而可以運用在不同的需求與工作環境下。

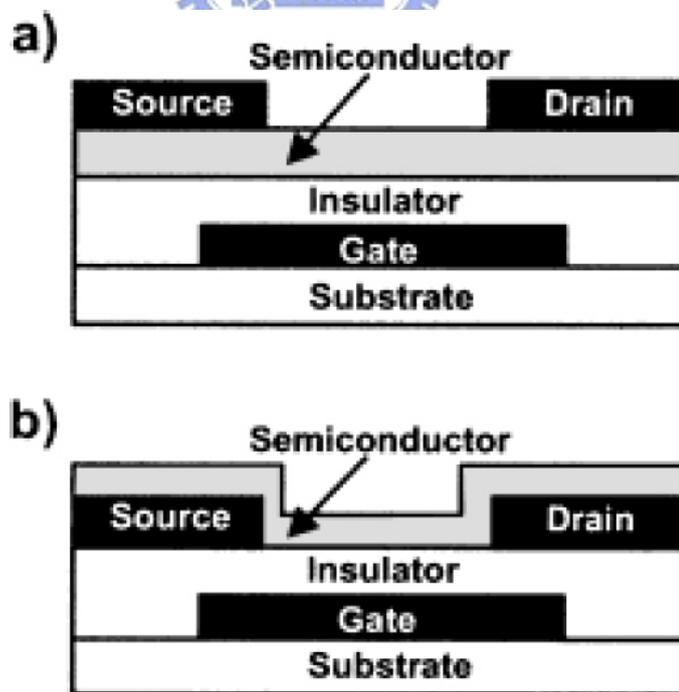


圖 1-3 有機場效電晶體元件示意圖<sup>8</sup>。

## 有機太陽能電池(organic solar cell)

1959 年時，Kallmann 和 Pope<sup>9</sup> 等人在蒽(anthracene)晶體上施加電壓時觀察到有光伏打效應(photovoltaic effect)的現象，當時該現象並未被完整地解釋，但被認為與激子的形成有關。1966 年，Geacintov<sup>10</sup> 在四環素與水的混合系統中(tetracene - water system)也觀察到類似的現象。之後在一系列的研究下，於 1990 年，Gregg<sup>11</sup> 提出了光伏打效應如何在具有對稱性的有機元件中產生的理論。近年來，該領域的已成為現今重要的議題。

一般太陽能電池運作的基本原理為，首先材料本身吸收光能而被激發產生電子與電洞，之後這類電荷載子可以進行擴散分別往陰極與陽級移動，而形成有效的通路。

有機太陽能電池與一般由無機材料組成的太陽能電池之差異可以以圖 1-4 來進行說明<sup>12</sup>。在無機材料中，吸收光能之後所形成之電子與電洞可以在外加電場的作用下分別往元件兩極進行移動，亦即載子本身具有相當的自由度；然而對有機太陽能電池而言，電荷載子會在有機材料之予體(donor)與受體(acceptor)交界面以激子的形式存在，因此會在不同相中形成一化學位能差，這位能差可以直接驅動載子的運動而反映在元件的電流上。另外在元件的設計上，在有機太陽能電池中光線一般由透明陰極(cathode)進入電池中而被吸收，反之傳統太陽能電池在設計上則是允許光從陽極(anode)端附近進入。

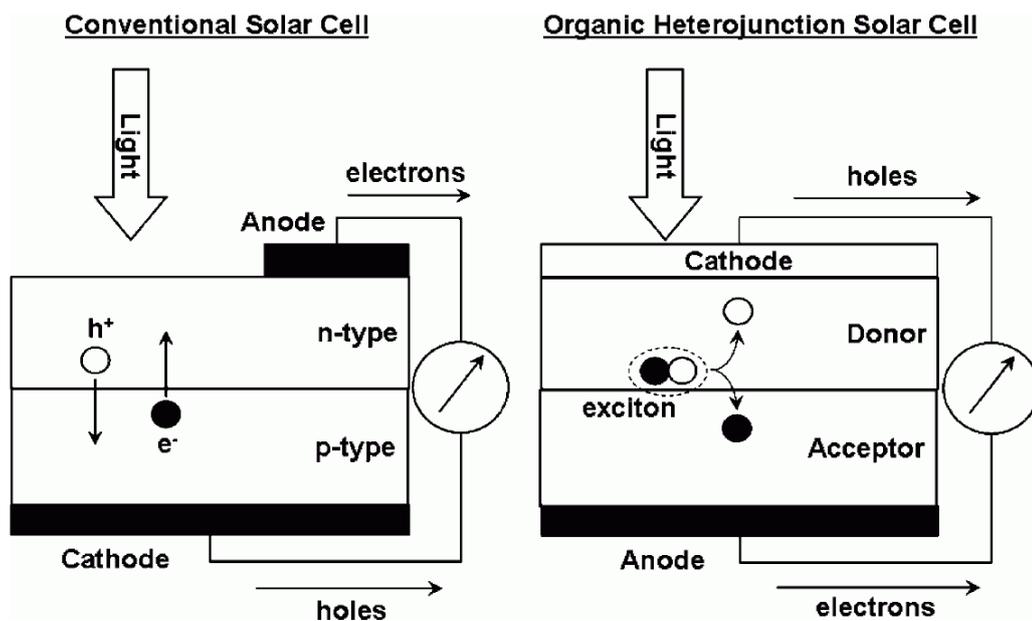


圖 1-4 傳統太陽能電池與有機太陽能之電池電子電洞傳輸模式示意圖<sup>12</sup>。

圖 1-5 為一標準有機太陽能電池之元件結構示意圖，基材為鍍有銦錫氧化物(indium tin oxide)作為導電層的透明玻璃。其他各層由上到下分別為：由鋁、鈣或金為材料的陽極；由有機分子薄膜所構成的予體與受體層；以及利用可導電的高分子混合物 PEDOT-PSS(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate))所構成的區域，該層主要具有輔助電洞傳輸、阻擋激子進入底層以及保護元件本身避免氧化等等功能。

整體而言，有機太陽能電池具有製程較便宜、重量較輕以及良好的光吸收係數等優點，因此在未來的應用與發展上具有相當地潛力。

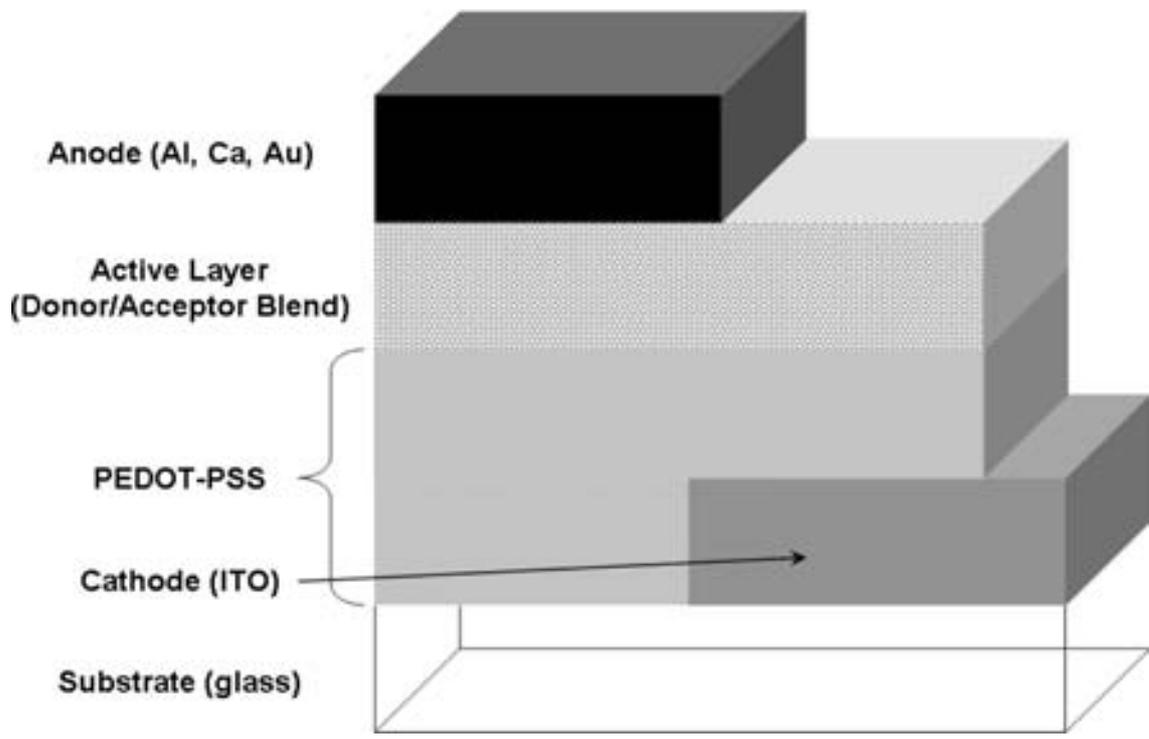


圖 1-5 有機太陽能電池元件示意圖。



## 1.4 四苯基並四環素(5,6,11,12-tetraphenylnaphthacene)分子簡介

本實驗中使用的四苯基並四環素分子( $C_{24}H_{18}$ ，以下簡稱 rubrene) 為紅色的芳香環化合物。其結構上具有中央以四環素為主軸的骨幹，在四環素兩側則鍵結有四個苯環，如圖 1-6(a)所示。在圖 1-6(b) 可以明顯地看出由四環素形成的骨幹結構並非落於同一平面上，外側的四個苯環也非對稱性地平行排列，因此分子本身具有因不對稱碳原子中心所形成的旋光性(chirality)。

由 rubrene 分子所形成的晶體在有機半導體領域有廣泛的應用，例如運用 OLED 為發光媒材的顯示器以及具有高載子移動率的場效電晶體等等。其中在 2004 年時，Roger<sup>13</sup> 等人在科學期刊上發表了利用 rubrene 單晶製備成之有機場效電晶體，該元件在電場的作用下載子移動率可以達到  $15 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  以上。而除此之外，亦可用作染料和光化學反應中之敏化劑(sensitiser)等用途。

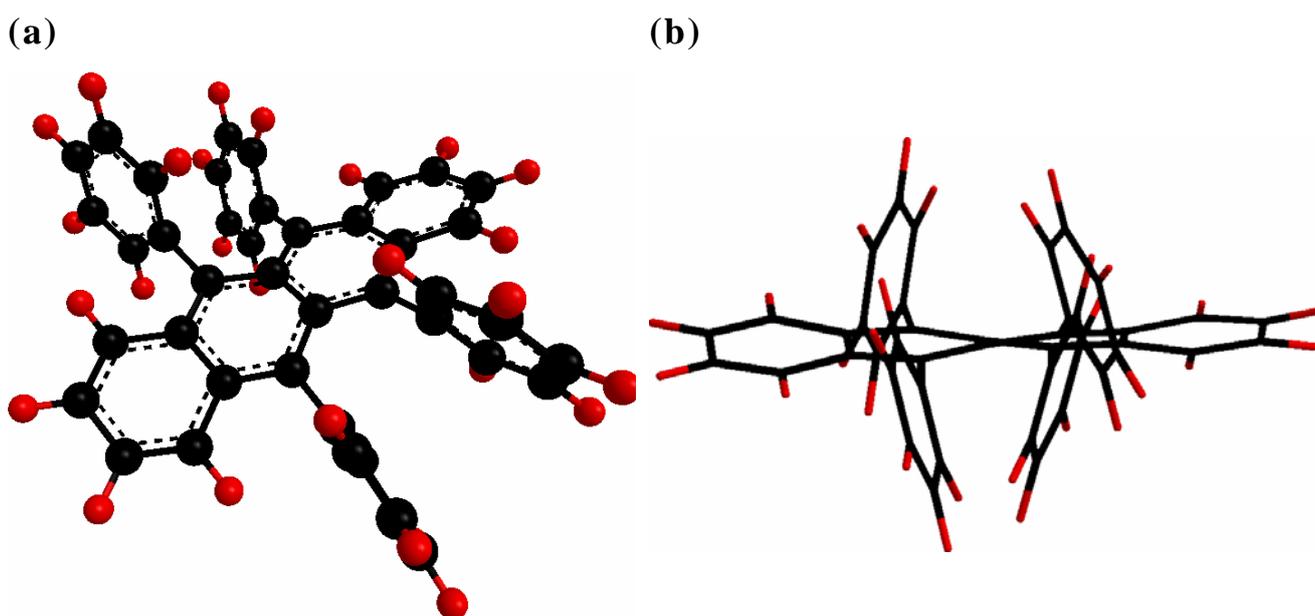


圖 1-6 rubrene 分子化學結構示意圖，碳與氫原子分別以黑色與紅色表示之。

## 1.5 二萘嵌苯二甲酸四酐 (3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride)分子簡介

本實驗中使用的二萘嵌苯二甲酸四酐( $C_{24}H_8O_6$ ，以下簡稱 PTCDA)在室溫下為紅色的粉末狀化合物。PTCDA 分子的結構如圖 1-7 所示，主體由二萘嵌苯(perylene)芳香環所構成，左右兩側各具有拉電子特性之酸酐官能基( $O=C-C-O-C=O$ )。分子本身有三個  $C_2$  軸，具有高度的對稱性。

根據文獻報導，PTCDA 分子可形成兩種不同晶形( $\alpha$ 與 $\beta$ 形)的晶體並且排列在 $[102]$ 方向的平面上<sup>14</sup>，因此可以在基材上形成規則性的排列。由於該分子本身具有可形成規則狀薄膜、良好的熱穩定性與高純度等特質，因此目前以廣泛地被應用在有機薄膜材料之相關研究領域。其中在 OFET 領域的應用上，PTCDA 分子由於本身帶有拉電子的羰基(carbonyl group)而可作為 n 型半導體材料，根據文獻報導<sup>15</sup>目前載子移動率可以達到  $3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。

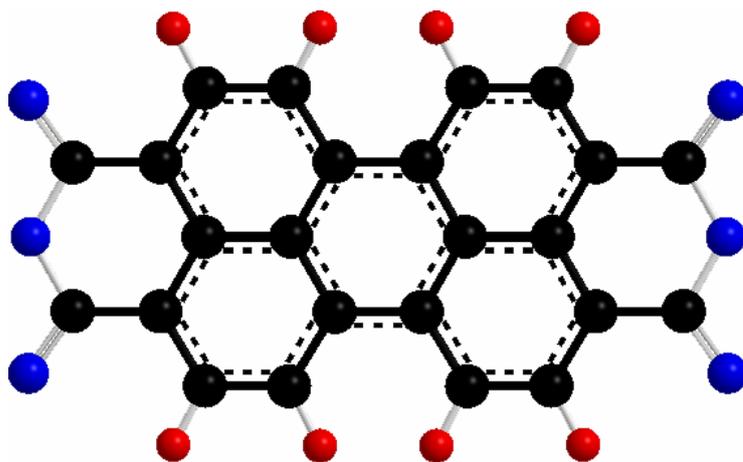


圖 1-7 PTCDA 分子化學結構示意圖，碳、氫與氧原子分別以黑色、紅色和藍色表示之。

## 1.6 研究動機與目的

如前文所述了解有機薄膜的成長機制與性質對目前各種有機半導體之應用有相當的重要性。本實驗利用多種表面分析技術，如 X 光光電子發射能譜、近緣 X 光吸收細微結構光譜以及程溫脫附法等，來分析由 rubrene 在金(100)表面和 PTCDA 分子在銅(111)表面上所形成之薄膜之特性。另外亦參考已發表文獻中之實驗結果，進行實驗結果的分析與討論，以期望對吸附分子的電子結構、分子排列位向以及其他表面性質有更多的了解，而有助於前述兩種化合物在相關領域的開發與應用。



## 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
Cu(111)單晶	MaTeck	Dia.10 mm ×2 mm
Au(100)單晶	MaTeck	Dia.10 mm ×2 mm
二萘嵌苯二甲酸四酐 (3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride, PTCDA) C <sub>24</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	TCI	98.0%
四苯基並四苯 (5,6,11,12-tetraphenylnaphthacene, rubrene) C <sub>42</sub> H <sub>28</sub>	ACROS	99.0%
正辛硫醇(1-octanethiol) C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> S	Fluka	97.0%
乙醇(ethanol) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Fluka	99.8%
超純水(ultrapure water) H <sub>2</sub> O	Millipore	18.2 MΩ · cm
氮氣(nitrogen gas) N <sub>2</sub>	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 超高真空系統

本論文中所提及之有機分子薄膜的製備與應用之實驗技術，如 X 光光電子發射能譜 (X-ray Photoemission Spectroscopy, XPS)、近緣 X 光吸收細微結構光譜 (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure, NEXAFS) 等均在可以遮蔽磁場的  $\mu$ -metal 超高真空 (ultra-high vacuum, UHV) 球型腔體內進行。腔體本身可分為以一真空閘閥 (vacuum gate valve) 隔開的上下兩層，如圖 2-1 所示 (上層以 preparation chamber 稱之，下層以 analysis chamber 稱之)。而實驗中所使用到的各式儀器設備則整理於表 2-1 中。

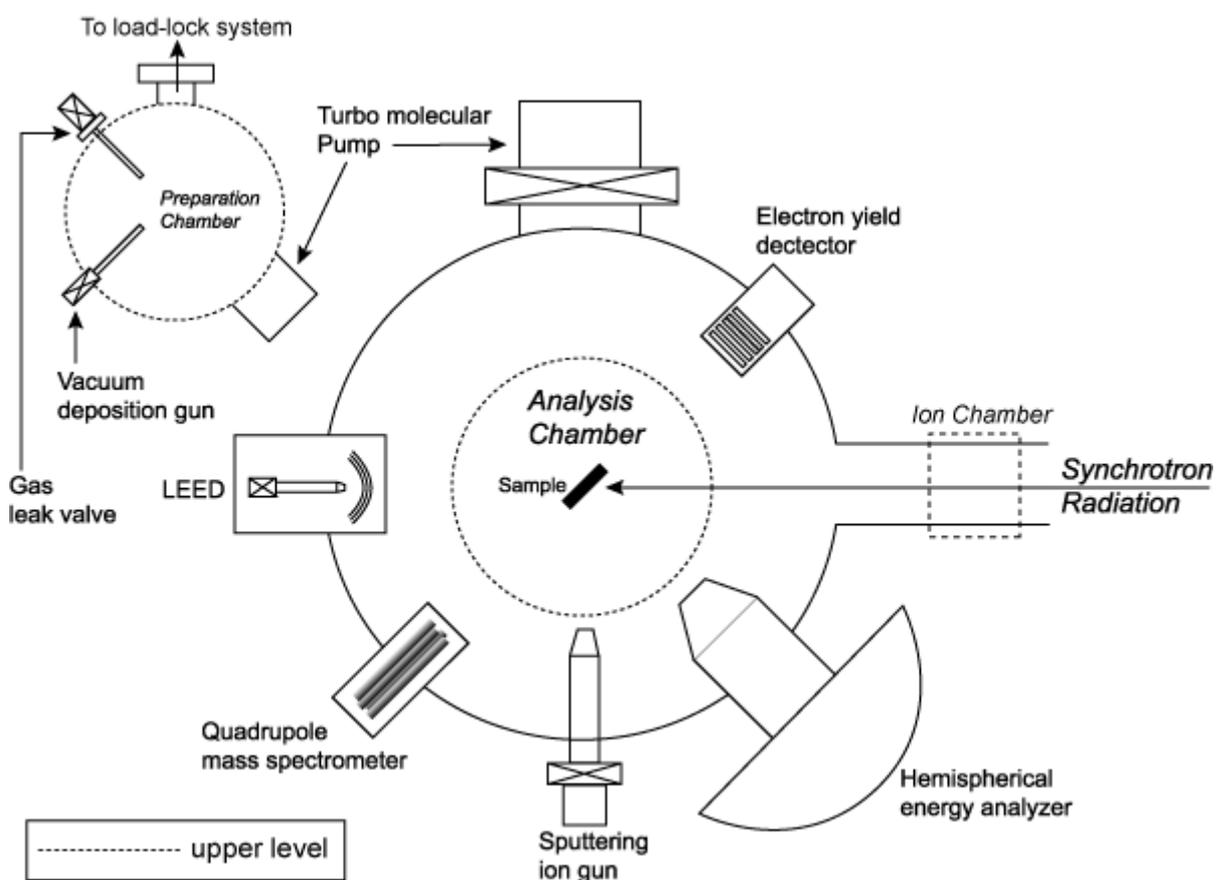


圖 2-1 超空真空腔體配置俯視圖。

腔體下層的部份之側面與下端分別連接有渦輪分子幫浦與離子幫浦，其餘端口處則分別接有電子動能分析儀、差比抽壓離子鎗、四極質譜儀等儀器。腔體之上層則用來進行有機分子薄膜之製備與樣品之加熱，其主要由樣品交換系統(load-lock system)、真空蒸鍍鎗、樣品給料裝置(doser)等組成，並搭配有樣品操作平台(manipulator)以達到樣品移動與角度旋轉之目的。在超高真空系統中製備樣品具有避免樣品受到雜質沾污和可以有效控制蒸鍍速率的優點。

實驗所用的金(100)單晶或銅(111)單晶係以鎢絲固定在一前端焊有兩根銅棒的中空不鏽鋼管上，不鏽鋼管本身可銜接於樣品操作平台之上而置入於真空腔體中。除了固定的用途之外，鎢絲也可作為加熱樣品用的電熱線，此外亦接有熱電偶(thermal couple)以測量樣品之溫度。而中空不鏽鋼管中可以裝入並儲存液態氮，用來冷卻樣品。透過加熱或冷卻的方式，便可以有效地控制樣品溫度，在適當的條件下進行實驗。

在超高真空腔體前方的部份則加裝有離子腔體(ion chamber)，離子腔體所產生的光電流(photoelectric current)可用來反映入射 X 光的強度。本設計所用的離子腔體其前後端各連接有一裝有厚度為  $0.1 \mu\text{m}$  鈦箔的手動閥。實驗進行中，可以關閉手動閥利用鈦箔封住前後腔體的前後兩端，如此便可有效地在腔體中充填氣體，如氫器或氮氣等，於實驗時可作為良好的光源強度參考用途。而離子腔體上游則連接到光束線。

表 2-1 實驗儀器設備。

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
低能量電子繞射儀 (low energy electron diffraction)	VG, 8011
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 同步輻射光(synchrotron radiation)<sup>16</sup>

同步輻射光為一連續波段的電磁波，波長涵蓋紅外線、可見光、紫外線及 X 光等。其命名源自於 1947 年首次在美國通用電器公司同步加速器上被發現。同步加速器是一種環形的粒子加速器，可分別使用磁場及高頻共振腔(RF cavity)讓帶電粒子在運行中可以分別改變方向與達到加速帶電粒子的目的。而透過同步化調整這兩項參數與帶電粒子能量的關係，能夠使帶電粒子帶有足夠的能量並且維持在固定的軌道下不斷運行。當帶電粒子的運動速度在接近光速的狀態下飛行時，若因受到電磁場作用而發生偏轉，將會沿著其運動的切線方向放射出電磁波，該電磁波即為同步輻射。由於它具有寬廣的連續波長、高度的準直性、時間脈波性和偏振性等特點，再加上高功率和高亮度的優點，因此為一性能優異的新型態光源，目前已具有廣泛的應用與開創嶄新的研究領域。以 X 光波段為例，同步輻射光具有比使用電子槍打金屬靶產生的傳統 X 光強百萬倍以上的光強度，可以有效地大幅縮短進行實驗所需的時間，並且可克服以往實驗上因光源強度不足部分結構無法探測的問題。

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，其特點在於利用增頻磁鐵或聚頻磁鐵等插件磁鐵，藉此使電子運行由偏轉一次變成多次偏轉，並成功提高同步輻射光的亮度至提高一千倍以上。自 2005 年 10 月 12 日起，中心已成功地完成「恆定電流累加注射運轉」的加速器性能提升計畫，主要藉由定時(每 1 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。本研究之實驗

是在 24A 寬頻(Wide Range)光束線進行，其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。透過從儲存環引出同步輻射光，再經由光束線上多種精密光學元件進行聚焦與選取波長後，最後引進至實驗站便可進行各項實驗之操作。

## 2.4 X 光光電子發射能譜 (X-ray Photoemission Spectroscopy, XPS)

### 原理<sup>17</sup>

X 光光電子發射能譜為一常見的表面分析技術，可以來來偵測固態材料表面的組成元素、電子組態與化學態等訊息，其原理為光電效應。當 X 光光束照射至樣品表面時，可使內核層(core level)電子被激發並游離，藉由電子動能分析儀偵測游離電子帶有之動能便可推算出其束縛能(binding energy)，根據能量守恆定律以下式表示之：

$$E_b = h\nu - E_k - \phi_s \quad (2-1)$$

式中束縛能以  $E_b$  表示之，而  $h\nu$  則代表入射光子的能量， $E_k$  為游離電子之動能， $\phi_s$  是樣本本身之功函數。

然而在量測脫離樣品表面的電子動能時，尚需考慮其進入電子動能分析儀之後，必須克服電子動能分析儀內之電子倍增管(channeltron)的功函數( $\phi_{sp}$ )的問題。因此為達到精確測量能量的目的，可將導體樣品與電子動能分析儀經由接地，使兩者的費米能階(Fermi level,  $E_f$ )拉齊以作為束縛能的參考點，如圖 2-2 所示。是故式 2-1 可以改寫為：

$$E_b = h\nu - E_k' - \phi_{sp} \quad (2-2)$$

由此可知電子倍增管本身的功函數是一項重要的參數，而我們可以透過標準程序對儀器本身進行校正<sup>18</sup>，來取得最好的偵測結果。

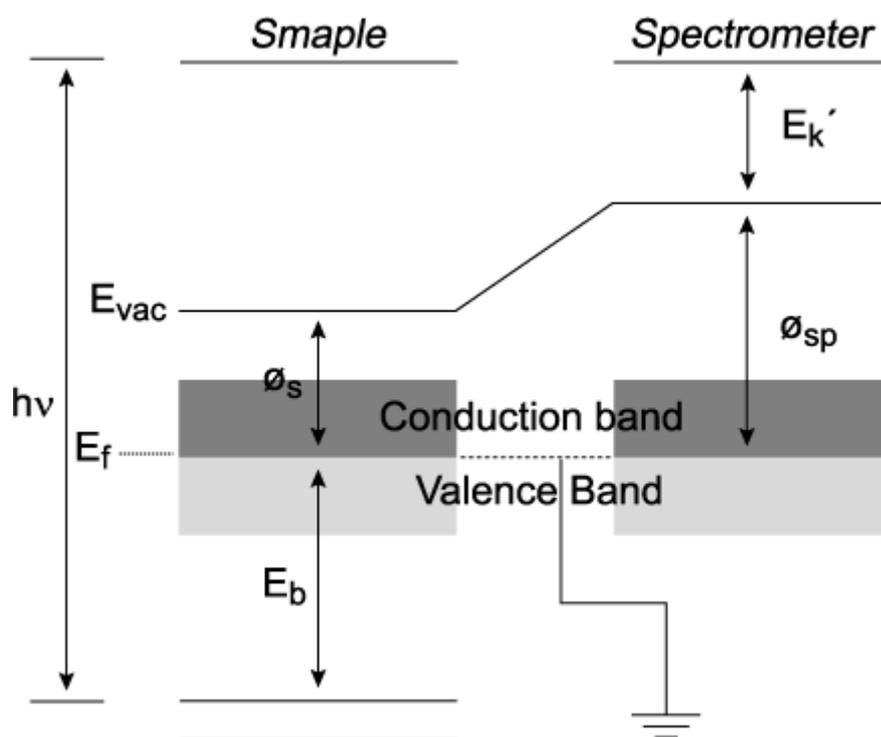


圖 2-2 導體樣品與電子動能分析儀的能階相對位置圖。

不同的元素間由於電負度上(electronegativity)的差異，在價電子進行鍵結形成化合物的過程中會有電荷轉移的現象，而造成形式氧化態(formal oxidation state)上的不同。當價電子因鍵結而發生轉移時，內層電子能階會因靜電位差(electrostatic potential)的影響而產生變化。這些因素加上化合物所處之物理與化學環境之差異，將造成束縛能的偏移。當元素帶有正的形式氧化態時，將因為內核層電子由於電子遮蔽效應(electron screening effect)的因素感受到較強

的來自於原子核的靜電作用力，而比原子態有較高的束縛能，亦即所偵測到之光電子動能減少，反之亦然。

在 XPS 實驗中，可透過改變電子動能分析儀與樣品表面的相對角度來達到角解析(angular resolved)量測的目的。本文中 XPS 能譜所標示的角度皆指電子起飛角(take-off angle)，其定義為電子出射角(沿著電子動能分析儀電子透鏡中心軸)與樣品表面的夾角。當起飛角變小時，來自固定深度的光電子在試片中運動的路徑將隨之變長，導致電子產生非彈性散射的機率增加而造成能量的減損。因此來自越深層的光電子將會因為更多的能量減損而轉換成背景訊號。電子起飛角與可偵測垂直縱深的關係如圖 2-3 所示，並可由下式表示之：

$$D = d \sin\theta$$

(2-4)

式中  $d$  是可偵測的長度，改變起飛角即可改變實際偵測垂直縱深  $D$ 。因此  $90^\circ$  能譜對深層基材訊號較為靈敏，而  $30^\circ$  能譜則對表面訊號較靈敏。

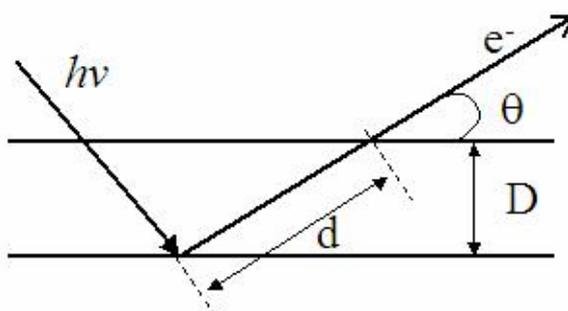


圖 2-3 電子起飛角與偵測縱深示意圖。

## 2.5 近緣 X 光吸收細微結構光譜(Near Edge X-ray Absorption Fine Structure, NEXAFS)原理<sup>19</sup>

當 X 光入射至物質表面時，內核層電子除了可受到激發產生游離之外，亦可吸收 X 光之能量，而躍遷至未填滿軌域中。下文中以圖 2-4 中的氣體原子和雙原子分子的 K 電子軌域(K-shell) X 光吸收光譜為例進行討論。原子之內核層電子在吸收能量之後，可以躍遷至接近真空能階(vacuum level)的雷德堡能態(Rydberg states)，因此在光譜中可在低於電子的游離能(ionization potential, 以下簡稱 IP)的位置觀察到銳利的吸收峰。當吸收能量超過 IP 時，電子將躍遷至連續能態中(continuum states)形成寬廣的吸收峰，並可以從光譜圖中觀察到明顯的階梯狀(step-like)的變化，此即為 X 光吸收光譜的重要特徵。

對雙原子分子而言，其分子軌域(molecular orbital, MO)含有 $\pi$ 與 $\sigma$ 之價電子軌域以及未填滿的 $\pi^*$ 和 $\sigma^*$ 軌域。分子之內核層 1s 電子躍遷到 $\pi^*$ 和 $\sigma^*$ 空軌域所造成的 X 光吸收峰與原子相比較有著截然不同的形狀，然而在光譜圖中皆可以依 IP 之能量值，亦即 X 光吸收邊緣(X-ray absorption edge)作明顯的區分。分子之 $1s \rightarrow \pi^*$ 吸收峰如同原子於雷德堡能態的吸收峰一樣皆具有銳利的特徵，而 $1s \rightarrow \sigma^*$ 則落於高於 IP 的連續能態中且具有較寬的吸收峰。

$1s \rightarrow \pi^*$ 躍遷之末狀態由於內核層電洞快速衰減的關係，亦即電子電洞的快速再結合，因此從光譜圖中可觀察到較銳利的吸收峰，可以利用勞倫茲線寬(Lorentzian line width)來描述。對中性分子而言， $\pi^*$ 能階的能量由於電子與電洞間庫倫作用力的關係，能量會落在低於真空能階的位置，如圖中左下角分子能階示意圖所示。而 $1s$

→  $\sigma^*$  的吸收鋒則因為電子在連續態中的衰減，而可以觀察到典型的寬廣的吸收峰。該寬廣的吸收峰會由於分子中原子振動的因素而帶有不對稱的形狀，該吸收之能量值則會受到分子間原子與原子之  $\sigma$  鍵結強度的影響。

X 光吸收光譜可分為兩個主要的區域，對同一分子中不同的元素而言，皆具有不同的吸收邊緣，因此可以針對不同元素進行實驗。一般而言 NEXAFS 光譜所量測的能量範圍為從 IP 之能量值起算到 IP+50 eV 的區間。

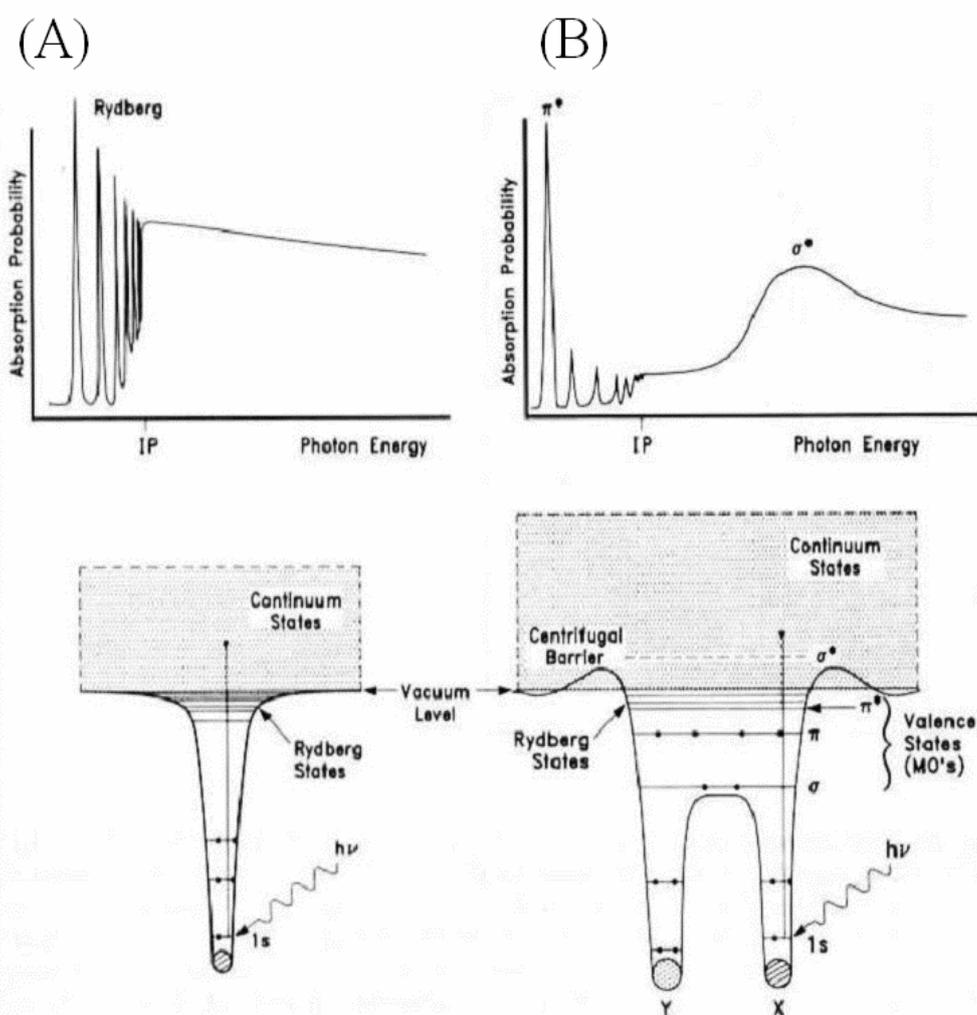


圖 2-4 (A) 原子與 (B) 雙原子分子的電子能階圖及其相應的近緣 X 光吸收細微結構 (NEXAFS) 圖譜。

對規則排列於基材表面的分子之 X 光吸收光譜而言，分子之偶極矩陣元素  $\langle f | e \cdot p | i \rangle$  (dipole matrix，式  $i$  中與  $f$  分別代表初狀態與末狀態， $e$  為單位向量， $p$  為動量運算子) 與入射 X 光之入射角變化具有依存關係。該依存關係來自於 X 光吸收截面積 (式 2-5) 與吸收強度之關係，且可以透過入射光電場向量與分子之偶極矩之內積 (scalar product) 來加以描述 (式 2-6)，因此可以用來計算分子於基材表面之傾角。

$$\sigma_{NEXAFS} = \frac{4\pi\hbar^2}{m^2} \frac{e^2}{\hbar c} \frac{1}{\hbar\omega} |\langle f | e \cdot p | i \rangle|^2 \delta_f(E) \quad (2-5)$$

其中  $\hbar\omega$  代表入射光能量， $\delta_f(E)$  為用來描述能量守恆的末狀態之迪拉克函數 (Dirac Delta function)。

如上文所述，對一分子偶極之矩陣元素而言，吸收的強度可以以下式表示之：

$$I \propto |e \cdot \langle f | p | i \rangle|^2 \propto \cos^2 \delta \quad (2-6)$$

式中之  $\delta$  角可以圖 2-5 進行說明。圖中 X 光入射角為  $\theta$  (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  $\theta$ 。分子軌域向量 ( $\vec{O}$ ) 與樣品表面法向量夾角為  $\alpha$ ，與基材的方位角 (azimuthal) 角度則為  $\phi$ ，而  $\delta$  即為  $E^\parallel$  與  $\vec{O}$  之夾角。另外電場向量中較弱的  $E^\perp$  分量則座落於  $y$  軸上。

在本實驗中由於基材銅 (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

式 2-7 與 2-8 :

$$I_v^{\parallel} = \cos^2\theta \cos^2\alpha + 1/2 (\sin^2\theta \sin^2\alpha)$$
$$= 1/3 [ 1 + 1/2 (3\cos^2\theta-1) (3\cos^2\alpha-1) ] \quad (2-7)$$

$$I_v^{\perp} = 1/2(\sin^2\alpha) \quad (2-8)$$

其中  $I_v^{\parallel}$  是  $E^{\parallel}$  所導致的吸收，而  $I_v^{\perp}$  是  $E^{\perp}$  所導致的吸收。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  $\theta$ ，X 光吸收強度皆不變。

結合式 2-7 和 2-8 並進一步帶入式 2-9 中便可以得到強度與入射角之間的關係式：

$$I(\theta) = A[PI_v^{\parallel} + (1-P)I_v^{\perp}] \quad (2-9)$$

式中  $A$  為實驗上的比例常數， $P$  則表示入射 X 光之極化率 (polarization factor)。

本實驗所使用之 24A 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  $\alpha$ 。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( $\bar{O}$ )的夾角 ( $\delta$ ，上述原理為將其拆解為  $\theta$  和  $\alpha$  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，可判斷出吸附分子與表面之夾角角度。

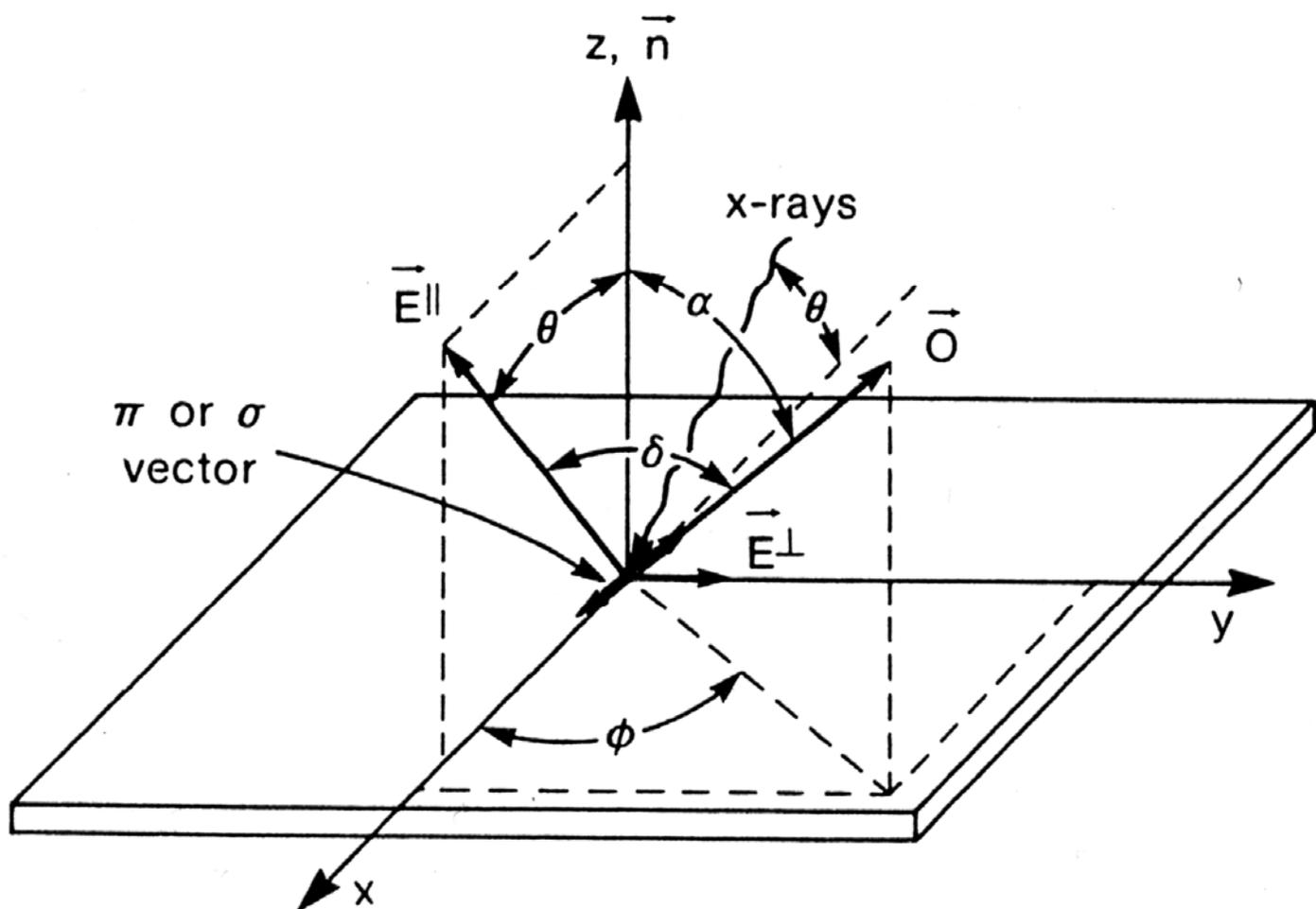
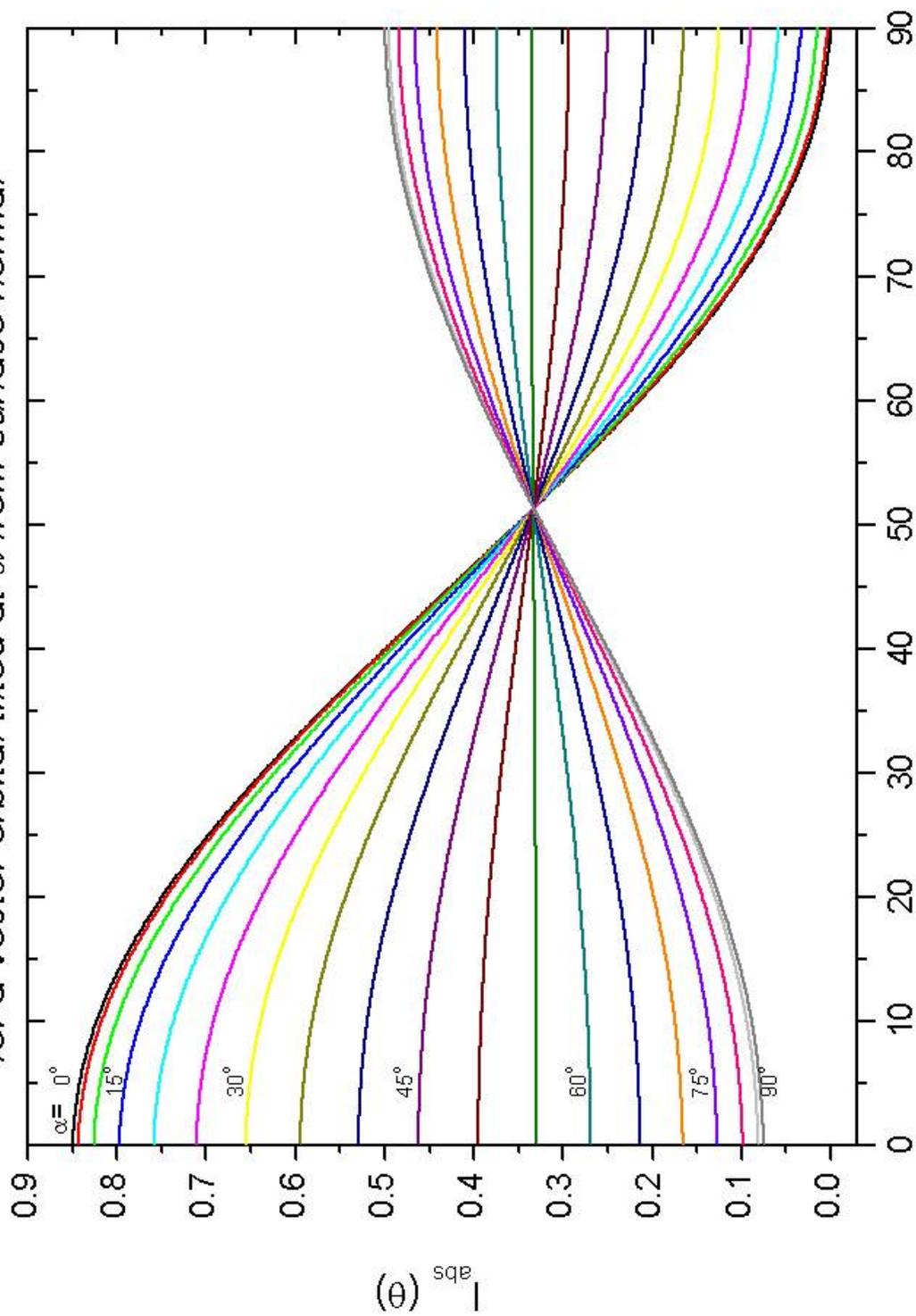


圖 2-5 入射 X 光與分子角度關係圖。

Variation of absolute intensity with photon incidence angle  
for a vector orbital tilted at  $\alpha^\circ$  from surface normal



X-ray incident angle measured from surface plane,  $\theta(^{\circ})$

All the curves converge at  $\theta=54.7^{\circ}$  instead of  $54.7^{\circ}$  because of nonunity of pol.

Vector-like orbital, azimuthal average (3 fold substrate symmetry) and  $p=0.85$

圖 2-6 不同傾角( $\alpha$ )的分子其 X 光吸收係數與 X 光入射角( $\theta$ )的關係圖。

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

TPD 在表面科學的發展中是相當廣泛地被用來研究吸附於表面的物質的實驗技術。其原理係透過對樣品進行加熱，使樣品在升溫的過程獲得能量，當在特定溫度下時，吸附物與基材表面原子之間的鍵結會被熱能所破壞而造成吸附物的脫附。從表現上所脫附的物質可藉由四極質譜儀進行偵測，而得到脫附物質譜訊號與樣品溫度的關係曲線。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。

## 2.7 低能量電子繞射 (Low Energy Electron Diffraction, LEED)



LEED 是最常用來分析表面原子排列與結構的技術，其方法為利用低能量的電子 (<500 eV) 入射樣品表面。根據波粒二象性 (wave-particle duality)，入射於表面的電子束可視為波動的形式，而表面上規格排列的原子則如同光柵一般，可以使入射於表面的電子在特定方向上產生繞射。其中彈性散射的電子經過高電壓加速之後可撞擊螢光屏而產生影像，非彈性碰撞之電子與二次電子則可透過螢光屏前方之網格 (grid) 電壓的調控將其過濾掉，而得到實驗中所看到的清晰彈性繞射圖譜 (LEED pattern)。透過繞射圖譜可以進行定性的週期性分析與解析單位晶格 (unit cell)。此外，也可利用繞射點的強度作定量的分析而得知原子的排列位置與間距的大小。

## 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

本研究中舉凡各項實驗、自組裝薄膜的製備、金(100)與銅(111)單晶表面的清潔均須在超高真空的環境下進行，因此在實驗之前需要先將真空腔中的壓力抽低至  $10^{-10}$  Torr 左右並有效地維持。而當真空腔體暴露在一大氣壓的環境下時，水氣及其他氣體分子會吸附在腔壁表面上。隨著利用幫浦抽氣降低腔體壓力的過程中，這些吸附物將會由於壓力的下降而緩慢釋氣(outgassing)，造成腔壁內壓力難以達到超高真空。為了克服這項問題可藉由對腔體進行加熱烘烤(bake out)來提高吸附氣體的熱脫附速率，其流程於下文中概述之。

首先分別將樣品操作平台及所有分析儀器裝設完畢，並確認腔體上的各個法蘭(flange)均銜接無誤之後，開始使用機械幫浦進行初抽的工作。當腔體壓力從一大氣壓降至  $10^{-3}$  Torr 左右時，便可啟動渦輪分子幫浦進行抽氣，此時壓力應可迅速抽至  $10^{-6}$  Torr 左右。接著使用氦氣搭配質譜儀來進行測漏的程序，避免裝置仍有銜接失誤而造成氣體滲漏至腔體內的情形。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，即可利用加熱帶對腔體進行加熱烘烤。經過 24 小時約  $110^{\circ}\text{C}$  的烘烤後，真空腔內壓力可降至  $10^{-8}$  Torr 左右，此時便可停止烘烤，並進行真空腔內各儀器燈絲的除氣(degassing)動作。待腔體冷卻至室溫，便可使用離子幫浦，並輔以鈦昇華幫浦來進行抽氣的動作，最後壓力即可降至  $10^{-10}$  Torr 左右

並可有效地維持。

### 3.1.2 超高真空系統中金(100)與銅(111)單晶的清潔處理

在超高真空系統下所使用的金(100)與銅(111)晶面皆為一直徑 10 mm 的圓盤狀單晶。首先把真空腔體中的金(100)或銅(111)晶面逐漸升溫至 600 °C 左右，在此加熱的過程中，可觀察到腔體中壓力有急速上升的現象，代表吸附在單晶表面的分子開始脫附至腔體中。當結束加熱後，表面上可能仍有部分雜質殘留，碳原子本身可能因為高溫而在單晶表面上產生聚合化(polymerization)或形成金屬碳化物的現象，造成表面上帶有不難藉由高溫託付方式移除的殘碳，因此需要再利用離子槍以氬離子進行表面的濺射(sputtering)。透過電場加速氬離子使其撞擊晶面，可敲撞出無法因加熱脫附而殘留於表面上的物質。完成濺射步驟後，需再經過高溫退火(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，使表面原子進行重整以增加晶面的平整度。經過高溫退火處理後可利用 XPS 搭配 LEED 來確認晶面的潔淨程度與排列，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 吸附化學樣品的純化

由於在裝有欲吸附化學品之樣品試管中，除了該樣品之外，可能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。因此在超高真空系統進行化學品之吸附之前必須先純化該化學樣品。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，接著

打開氣閥抽掉樣品試管內的雜質氣體，然後關閥並讓樣品恢復至室溫。在操作的過程中可以觀察到有大量氣泡產生的現象，該氣泡即為因為溫度的恢復而突沸衝出樣品的雜質，如空氣和水氣等。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，此時氣體與水氣等的不純物，已經大部份被移除。

### 3.1.4 超高真空自我組裝薄膜樣品的製備

本實驗中係利用自製蒸鍍鎗在超高真空系統中透過蒸鍍的方式來進行自我組裝薄膜的製備。當完成單晶表面的清理工作之後，將單晶晶面盡可能接近並正對預熱中之自製蒸鍍鎗，當蒸鍍鎗升溫到合理的溫度範圍時，便可以打開蒸鍍鎗前方的檔板，然後開始進行樣品的蒸鍍。

基材表面的曝氣量可藉由超高真空腔中的壓力對時間的積分來計算，以 Langmuir (L) 為單位，其定義如式 3-1 所示。

$$(\text{曝氣量}/\text{L}) = 10^6 \times (\text{壓力}/\text{Torr}) \times (\text{曝氣時間}/\text{s}) \quad (3-1)$$

由式中可知，當基材表面於  $10^{-6}$  Torr 的氣體壓力下暴露 1 秒鐘時，則曝氣量即為 1 L。如果我們假設黏滯係數(sticking coefficient)為 1，那麼就大部分的晶體表面而言，當曝氣量達到 3 L 時，大約可將金屬表面原子完全以吸附分子完全覆蓋。當吸附量達到預定值後，便可關閉檔板與蒸鍍鎗的加熱來停止樣品的蒸鍍，等待壓力下降至背景值後，即可開始進行各項實驗的操作。

### 3.2 TPD 實驗方法

在進行 TPD 實驗時，由於超高真空腔中的殘留氣體亦可被質譜儀所偵測為背景訊號而對實驗結果造成影響。為了有效降低背景訊號的干擾，具體的作法為將四極質譜儀裝置於一不鏽鋼圓筒內，在圓筒下端則銜接有離子幫浦抽氣。另外亦在不鏽鋼圓筒前端銀焊有一銅質空筒，在銅質圓筒前端有一直徑為 5 mm 的圓孔，以便樣品表面脫附的分子進入筒中，除此之外也可在筒中添加液態氮來吸附背景氣體，作為降低背景訊號之用途

自我組裝樣品薄膜製備完成之後，先在銅質空筒中灌入液態氮以降低背景訊號。接著盡可能將樣品正對並貼近於質譜儀外銅圓筒上的圓孔，待背景訊號穩定之後即可開始樣品的加熱，利用質譜儀偵測從表面上脫附的分子。



### 3.3 LEED 實驗方法

當完成單晶表面的清理工作之後，便可利用 LEED 來確認單晶表面的排列與清潔度。進行 LEED 時要將樣品正對貼近於繞射儀電子槍至一公分以內的距離，接著開啟電子槍並透過調整儀器本身電子束能量與網格電壓來得到對比最好的繞射圖譜。本實驗主要來用 LEED 來觀測 Cu(111)表面六重對稱、Au(100)  $5 \times 20$  之表面重構以及 Cu(111)- $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -S 之結構。由於在室溫下，待測基材表面分子或原子的振動會提高背景訊號，而不易觀察到清晰的繞射圖譜，因此本實驗中利用液態氮將樣品維持在 77 k 的條件下，以去除由於振動所造成的影響。

### 3.4 XPS 實驗方法

本實驗是針對 C 1s、O1s、S 2p、Cu3p 和 Au 4f 來做元素分析，並分別以 400 eV 和 630 eV 之能量的 X 光來測量來自於 C 1s 與 O1s 之光電子能譜。實驗中所有取得之能譜皆為電子起飛角等於 90° 的正向能譜，即沿著電子動能分析儀電子透鏡中心軸與樣品表面的夾角。而為了取得高解析度之能譜，可透過縮小光束線之狹縫(slit)寬度與改變電子動能分析儀之相關設定來達成目的。

### 3.5 XPS 能譜數據處理

所有的 XPS 光電子能譜圖分別以基材本身 Au  $4f_{7/2}$  = 84.0 eV 或 Cu  $3p_{3/2}$  = 75.0 eV 作為能量校正的基準，之後再經過歸一化處理，並輸出至 Unifit2002 軟體中並參考文獻進行能譜波峰的配湊(fitting)分析。其中 PTCDA 分子之碳元素可以分為四種形式(分別以 C1~C4 簡稱之)來進行討論，包含：酸酐上羰基(carbonyl group)官能基的碳原子(C1)、鄰接羰基官能基且另一端與芳香環本體鍵結的碳原子(C2)、芳香環本體僅與碳元素鍵結的碳原子(C3)以及芳香環本體中與氫原子進行鍵結的碳原子(C4)。氧的部份則可區分為羰基上的氧原子(O1)與鄰接於羰基的氧原子(O2)。進行運算時，固定 C2 : C3 : C4 為 4 : 8 : 8 之訊號強度比，以符合化學式本身的化學當量比例(stoichiometric ratio)；而氧的部份，由於固定 O1 : O2 強度為 2 : 1 時無法得到合理的配湊分析結果，因此尚須考慮衛星譜線(satellite，詳見 4.3.2 節)所造成的影響。另外在參數設定方面，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。而 XPS 能譜中元素因本身自旋分裂 (spin-orbit splitting) 產生之束縛能能量差與化合物之鍵結狀態無關。當設定好合適的參數並經過程式運算之後，再根據運算出的配湊波形結果來修正參數，反覆進行運算以得到最好的配湊分析圖譜。

### 3.6 NEXAFS 實驗方法<sup>18-20</sup>

關於碳元素 K 電子軌域近緣 X 光吸收細微結構光譜的量測，如圖 3-1 所示，實驗時分別量測 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 ( $I_s$ )，以及電子產率偵測器 (結構示意圖如圖 3-2 所示) 所接收到的電子訊號。其中  $I_{0\_Cu}$  與  $I_{0\_Ar}$  為參考電流，在軟 X 光區域有良好的量子效率 (quantum efficiency)，可以用來進行實驗數據的歸一化處理，其細節將於本章 3.7 節中介紹。當進行氧元素 K 電子軌域吸收光譜實驗時，為了避免離子腔體前後端鈦箔大幅吸收入射光造成入射光強度不足，因此將鈦箔升起並改用一金網來進行參考電流 ( $I_{0\_Au}$ ) 的測量。下文中將介紹電子產率偵測器的構造與各組件功能：

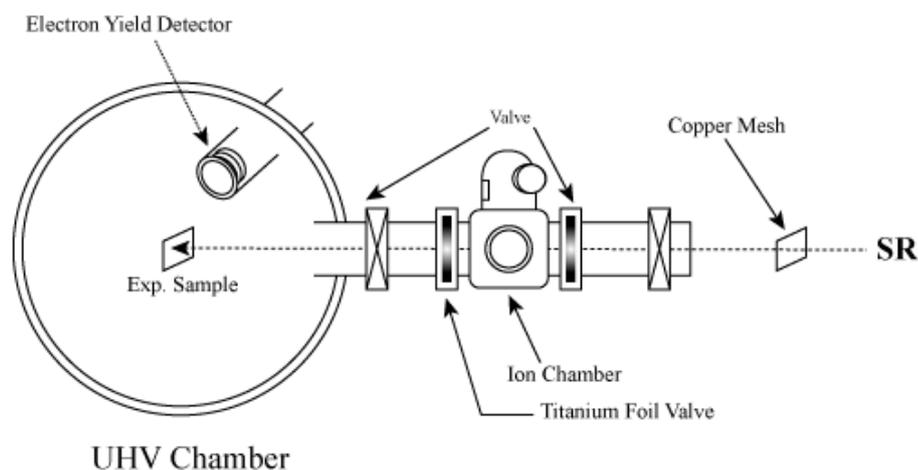


圖 3-1 NEXAFS 實驗裝置示意圖。

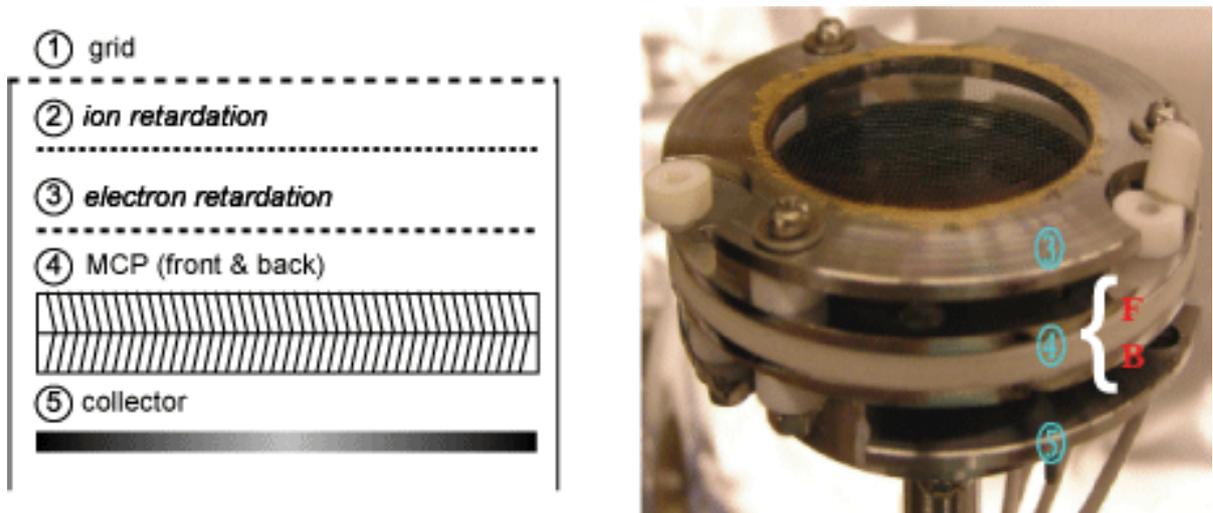


圖 3-2 電子產率偵測器構造示意圖與部分拆解照片。

圖 3-2 中的①到⑤代表的分別為：

①為一正面由金網所構成的接地金屬外罩，其目的在於避免因為電子產率偵測器在高電壓下工作時，可能會有部份電場外漏而造成實驗樣品周圍的電場分佈改變的現象。

②為第一片金網，加上正 30 eV 偏壓，用來阻絕低於偏壓電位能的正離子進入置於電子產率偵測器後端的微通道面板(Micro-Channel Plate, MCP)。

③為第二片金網，加上是實驗需求所需的負偏壓，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) 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  $2 \times 10^5$  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。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，可造成數個電子的逸出，而達到訊號放大的目的，其電子增益(gain)倍數可維

持在  $10^7$  以上。因此實驗時使用一高壓電源供應器以分壓的方式於 MCP 的前端與後端之間施加一電壓差，使電子能夠加速通過 MCP 來進行訊號的放大。

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。交流脈衝訊號首先通過一耐高壓的電容器，可用來將高電壓的直流部分濾掉，接著經過前置放大器(pre-amplifier)放大，並透過合適的 discrimination 設定，最後將訊號轉成 TTL 脈衝信號。

各種訊號的接線與傳輸方向如圖 3-3 所示，所有訊號最後均傳輸到計數器(counter)轉由電腦讀取，所得之光譜中其 Y 軸的單位皆轉換為 counts，X 軸則為入射光能量(單位為 eV，電子伏特)。這些資訊再經處理之後，才可獲得總電子產率(total electron yield，以下簡稱 TEY)以及部份電子產率(partial electron yield，以下簡稱 PEY)的光譜圖。

實驗時掃描累積時間(dwell time)越長，可以有效地提高訊號訊雜比(S/N ratio)。由於樣品長時間暴露在高強度的同步輻射光下時，可能會對樣品本身造成輻射傷害(radiation damage)，因此掃描累計時間的取捨，必須視情況而定。而同一樣品的角解析光譜，應在同一掃描累積時間下討論，如此才方便以簡單的數學運算將相關的變數做抵消。

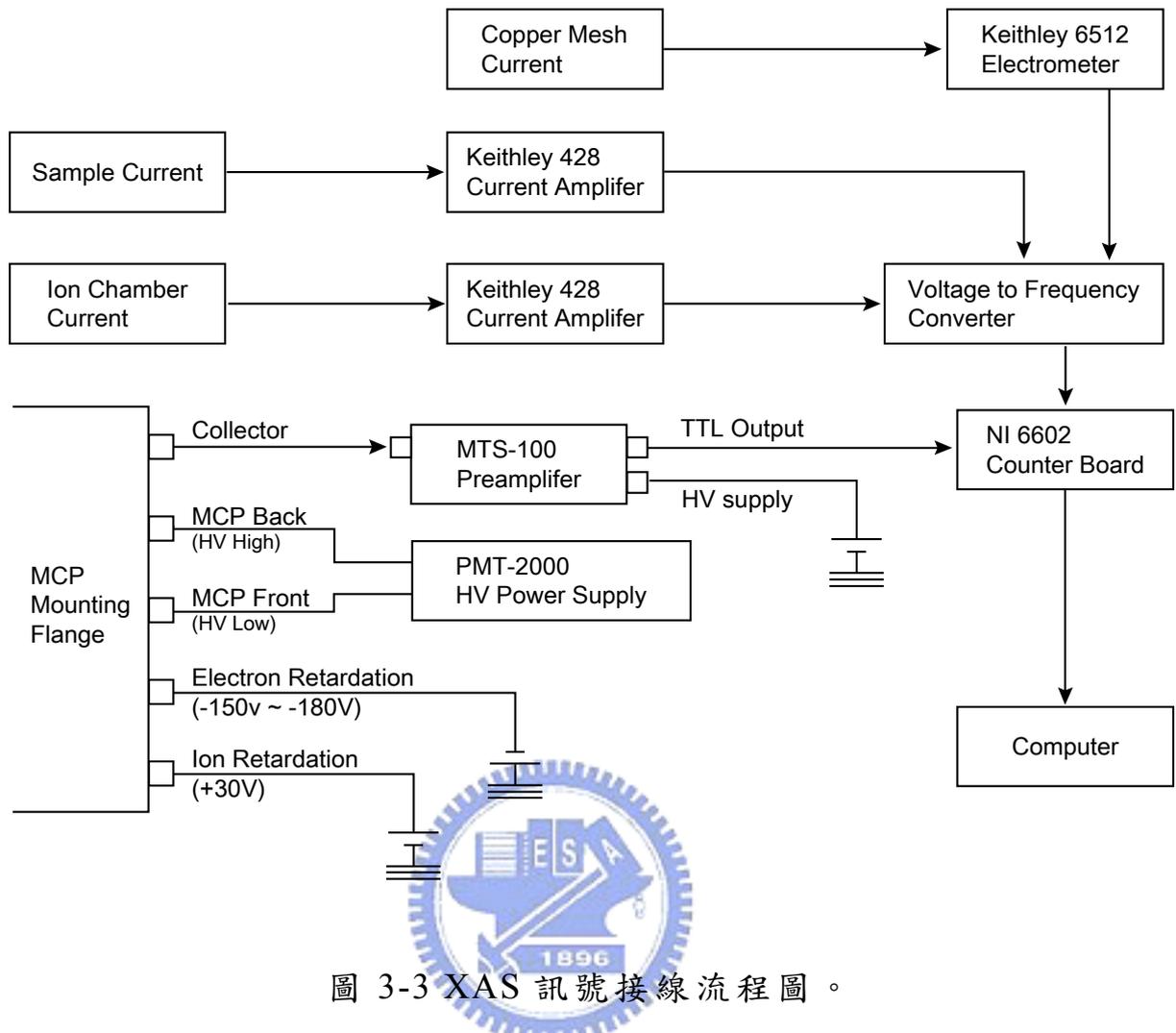


圖 3-3 XAS 訊號接線流程圖。

從電子產率偵測器所接收到的電子，主要有受到 X 光激發 (excitation)，帶有動能為入射光能量減去束縛能的內核層電子，以及歐傑電子兩種形式，機制如圖 3-4 所示。

歐傑電子的成因為當內核層電子受到 X 光激發後，會在內核層形成電洞，此時價帶 (valence band) 或其他高能帶的電子可經由電子緩解效應 (relaxation) 來填補電洞。此時同一能帶中另外一個電子可吸收緩解過程所釋放出來的能量，而受到激發而游離，該電子被即為歐傑電子。然而在緩解效應的過程中，能量也可以以螢光 (fluorescence) 的形式 (如圖 3-4 右側所示) 被釋放出來，而不一定會產生歐傑電子。這兩種電子緩解效應的形式是可以同時存在並且互相競爭的。在低原子序時，受到 X 光激發而產生的螢光具有長波長

和低強度的特性，因此容易受到背景干擾而不易被偵測，然而隨著原子序的增加，螢光的量子產率(quantum yield)也會隨之增加。

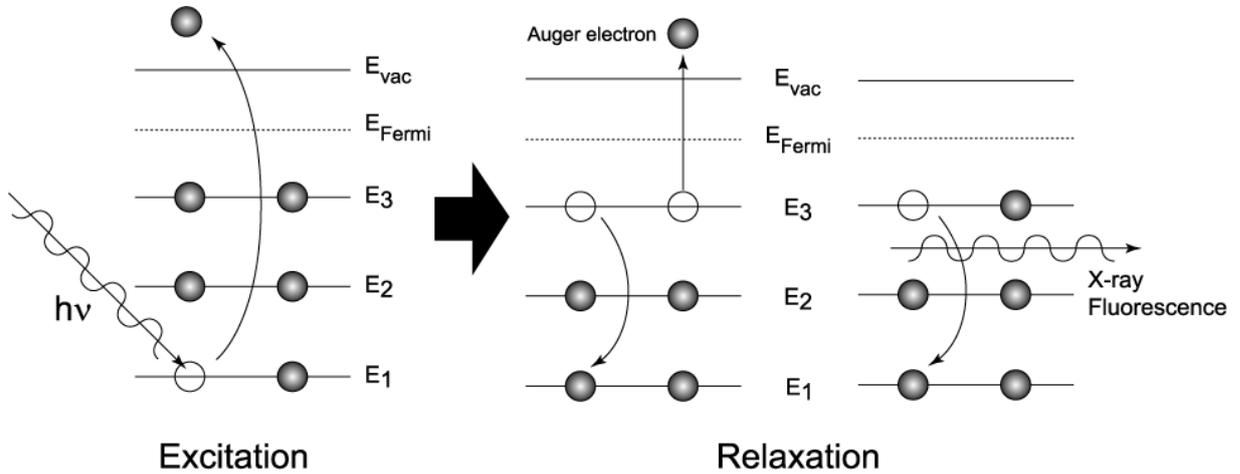


圖 3-4 內核層電子受受到 X 光激發與電子緩解效應機制圖。

除了上述三種效應之外，如圖 3-5 所示，受到 X 光激發之來自基材深層的電子，由於非彈性碰撞的過程會造成能量減損，形成低動能的二次電子(secondary electrons)；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)甚至受到其他更高階光(higher-order light)的激發所造成。

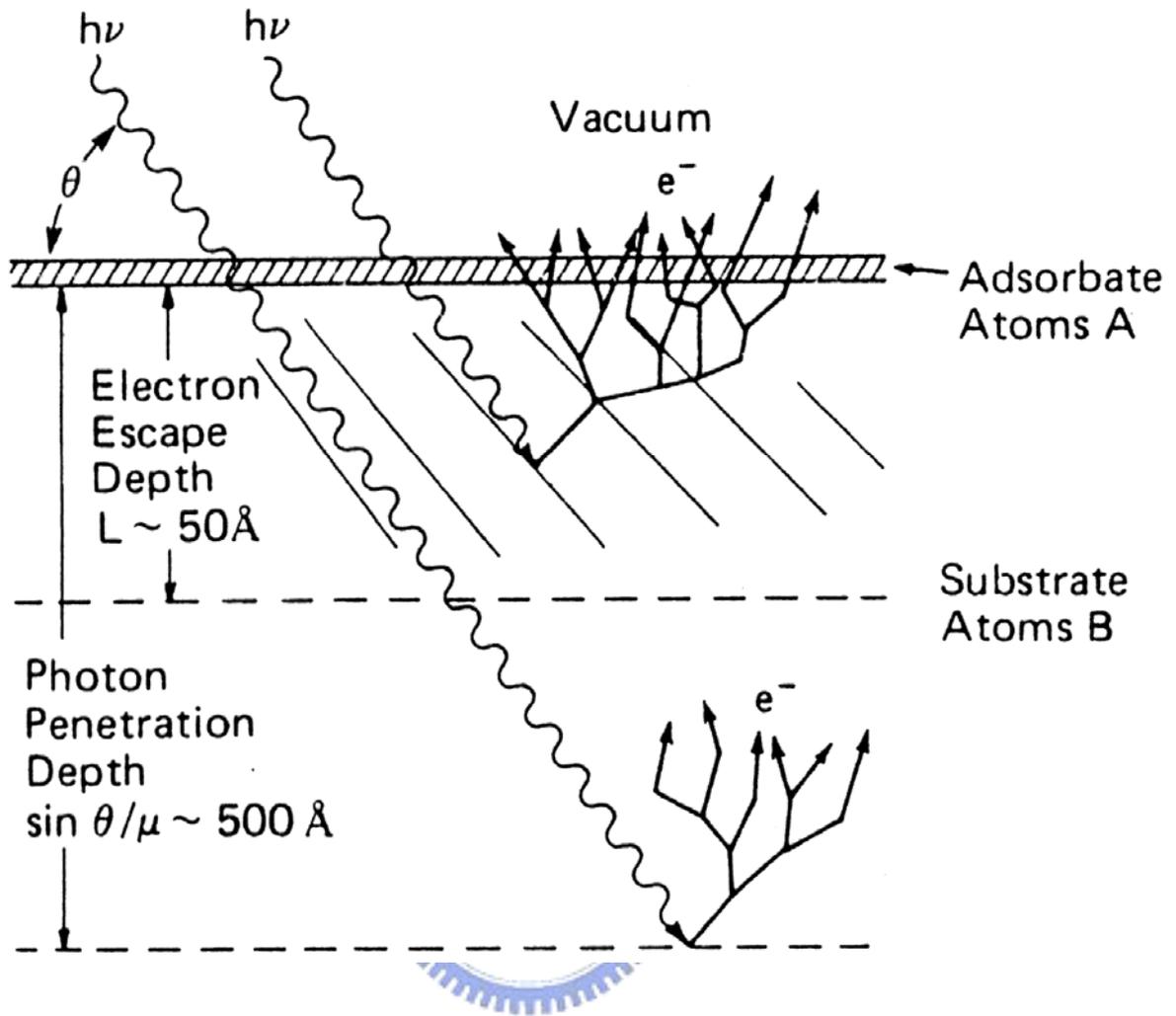


圖 3-5 來自深層的電子由於經過許多碰撞而減損其動能，造成低動能的電子背景訊號。

圖 3-6 為以不同能量的入射 X 光的激發材料表面(帶有內核層 A 和 B 兩個能態，價帶以 VB)所產生電子動能的能譜圖：圖(a)為入射光能量  $h\nu_1$  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。圖中右下角之斜線長條區段為在不同的模式下所收集之光電子的能量範圍，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(auger electron yield)則選擇具有某一特徵動能的電子訊號。

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 光能量的吸收關係來計算總電子產率。而除了瞬時的 X 光強度外，由於光束線光學元件本身由於累積碳元素所造成的影響以及其他高階光所形成的干擾，是故需要以離子腔電流作校正來移除該部分造成的貢獻<sup>21</sup>，來得到合理的實驗圖譜。因此由根據討論我們可由式 3-2 計算得到樣品本身的總電子產率：

$$I_{TEY} = I_S / I_{0\_Ar} \quad (3-2)$$

其中  $I_{TEY}$  代表總電子產率，而  $I_S$ 、 $I_{0\_Ar}$  則分別為樣品和離子腔的電流。總電子產率所得到的是大範圍的 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，而產生不必要的背景訊號。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。

為了解決此問題，可以進行部份電子產率圖譜的量測。部份電子產率主要是利用電子偵測器來接收受到 X 光激發之樣品表面產生的歐傑電子。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，即可降低背景訊號(例如低動能的二次電子)的干擾。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樣品本身的部份電子產率：

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

式中  $S_{PEY}$  代表部份電子產率， $S_{MCP}$  為經過 MCP 放大的訊號，而  $I_{O_{Ar}}$  則為離子腔的電流。

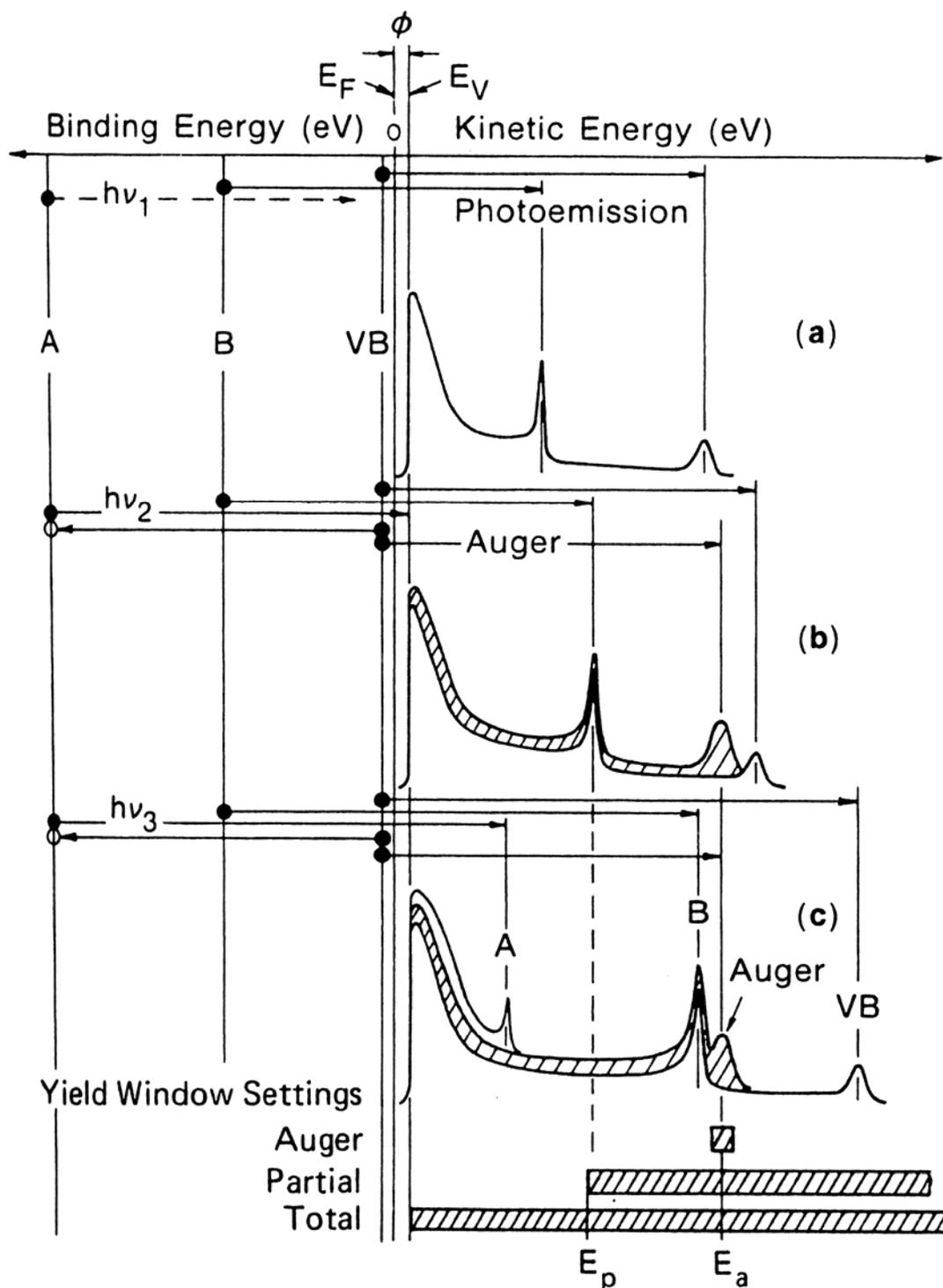


圖 3-6 NEXAFS 實驗技術中，三種不同電子產率偵測方式的比較。

### 3.7 NEXAFS 數據處理<sup>21-27</sup>

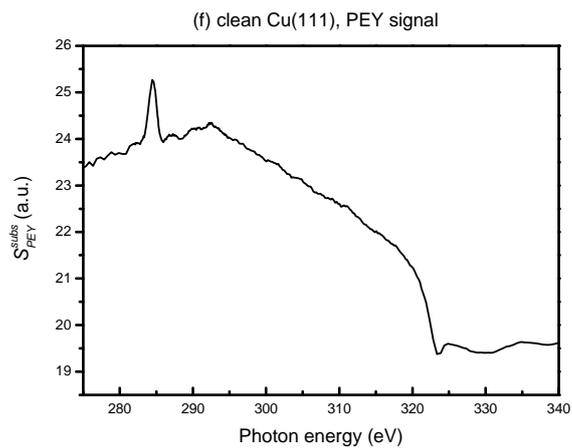
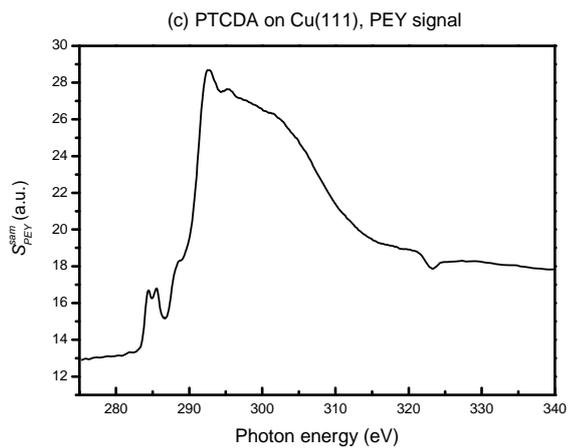
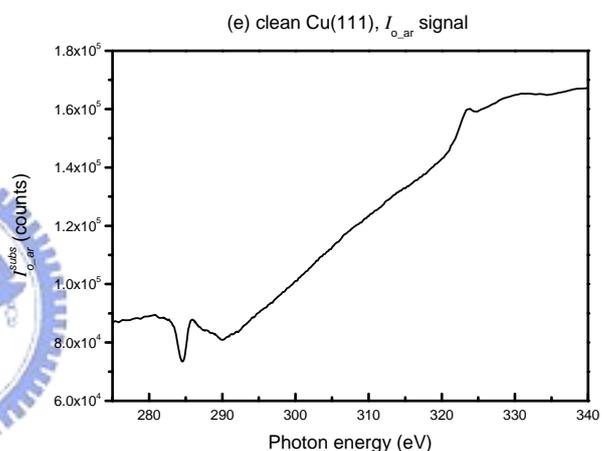
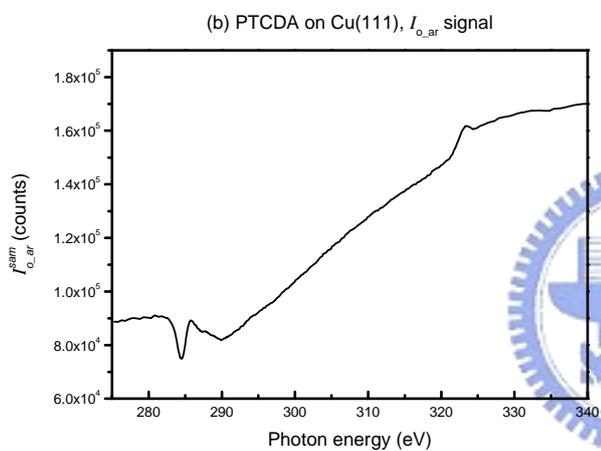
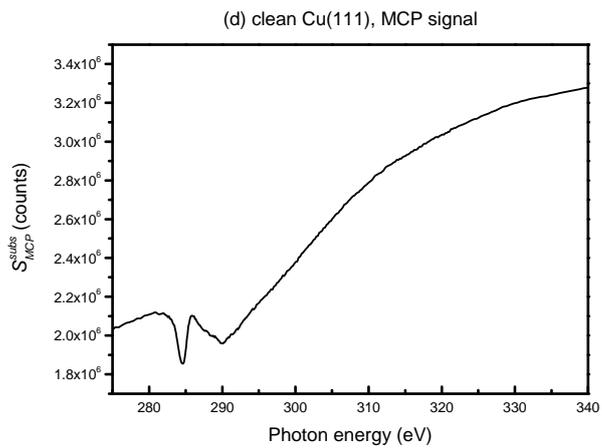
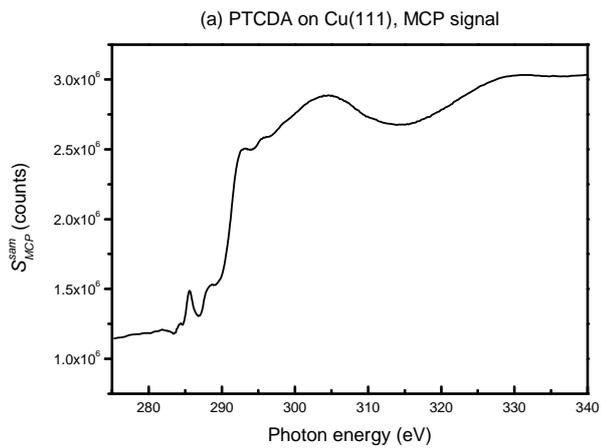
由於儲存環電子束位置常會隨時間有些微的變動，造成分光後的入射光能量有所變化，因此在進行後續的分析之前需要先進行能量的校正。具體的作法為利用 HOPG 為樣品來進行掃描，之後再將光譜中 285 eV 附近  $1s \rightarrow \pi^*$  的特徵譜線確實對準在文獻中所報導的 285.38 eV 位置，之後將每一個光譜之離子腔電流進行對齊，便可完成所有光譜的能量校正。氧的部份則是透過電子動能分析儀，利用基材內核層電子之束縛能在不同入射光能量的圖譜之差異，並配合文獻上之吸收峰實驗值來進行能量的校正

完成能量的校正後，即可開始總電子產率(TEY)與部分電子產率(PEY)的數據處理，如式 3-2 與 3-3。然而為了扣除基材本身的背景訊號，需要將基材本身的影響加以考慮。為達到此目的，首先掃描一組角解析的乾淨基材(在此以銅(111)為例)光譜，再將我們所取得的樣品  $I_{0\_Ar}^{sam}$  的  $I_{TEY}^{sam}$  (或  $S_{PEY}^{sam}$ ) 光譜，與乾淨基材  $I_{0\_Ar}^{subs}$  的  $I_{TEY}^{sub}$  (或  $S_{PEY}^{sub}$ ) 光譜分別進行歸一化(normalization)之後，便可利用式(3-4, 3-5)來除去基材本身所形成的背景訊號。

$$\text{總電子產率} : TEY = \frac{I_{TEY}^{sam}}{I_{TEY}^{subs}} = \frac{I_S^{sam} / I_{0\_Ar}^{sam}}{I_S^{subs} / I_{0\_Ar}^{subs}} \quad (3-4)$$

$$\text{部分電子產率} : PEY = \frac{S_{PEY}^{sam}}{S_{PEY}^{subs}} = \frac{S_{MCP}^{sam} / I_{0\_Ar}^{sam}}{S_{MCP}^{subs} / I_{0\_Ar}^{subs}} \quad (3-5)$$

其中上標 *sam* 代表著來自於樣品(sample)本身的訊號，而上標 *subs* 則為來自於乾淨基材(substrate)的訊號。以碳 K-edge 部分電子產率光譜的處理步驟為例，如圖 3-13(a)到(g)所示於下文中介紹。



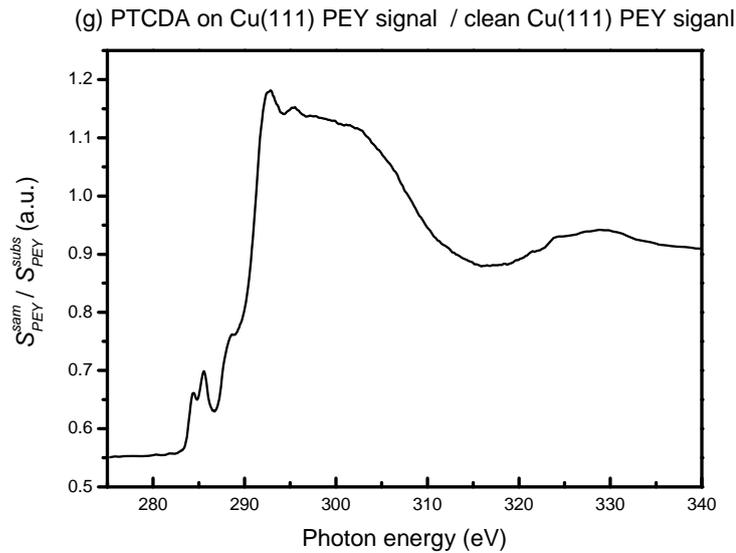


圖 3-7 PEY 光譜處理步驟。

圖 3-7 為 PTCDA 在乾淨銅(111)表面上之 PEY 光譜處理流程：先將樣品的 MCP 訊號  $S_{MCP}^{sam}$  (圖 3-7(a)) 除以該次掃描的離子腔電流 (3-7(b))，得到樣品的  $I_0$  歸一化的  $S_{PEY}^{sam}$  光譜 (3-7(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 3-7(f))，由圖 3-7(d) 除以圖 3-7(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 3-7(g))。

吸收峰前與後的吸收強度差值稱為 edge jump。理論上，edge jump 與表面所含有之欲偵測元素的原子總量有關，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，原因可能為 MCP 偵測器的效率與電子入射角度有關，且電子產率與 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

本實驗之結果主要分為兩部份來進行討論，分別為 rubrene 分子在金(100)表面以及 PTCDA 分子在銅(111) 表面的自組裝薄膜。

### 4.1 基材表面 LEED 實驗結果

如前文所述，在進行實驗之前會先以 LEED 觀測經過氬離子濺射與高溫退火處理之金(100)與銅(111)基材表面的乾淨度，並搭配 XPS 來確認表面是否還有其餘雜質殘留。圖 4-1 為三種不同基材表面所觀測到之 LEED 影像，其中(a)圖為乾淨之金(100)表面特有之(5×20)重構的繞射影像，在文獻中已經有相當多的回顧；(b)圖為乾淨之銅(111)表面，由圖中可看出繞射點排列呈六重對稱為典型的(111)晶面之結構；(c)和(d)圖皆則為修飾過後，表面覆蓋有呈 $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ 排列之硫原子的銅(111)表面，分別在 54 和 67 eV 的入射電子束條件下觀測。修飾的方式為首先利用正辛硫醇在真空中蒸鍍在乾淨的銅(111)表面上，使其達到飽和。接著透過熱脫付的方式將表面加熱至 550 K，此時正辛硫醇分子會透過 $\beta$ -氫消除反應( $\beta$ -hydrogen elimination)的機制分解，而使長碳鏈脫離樣品表面，殘留在銅(111)表面上的硫原子將呈現 $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ 的排列<sup>28</sup>。

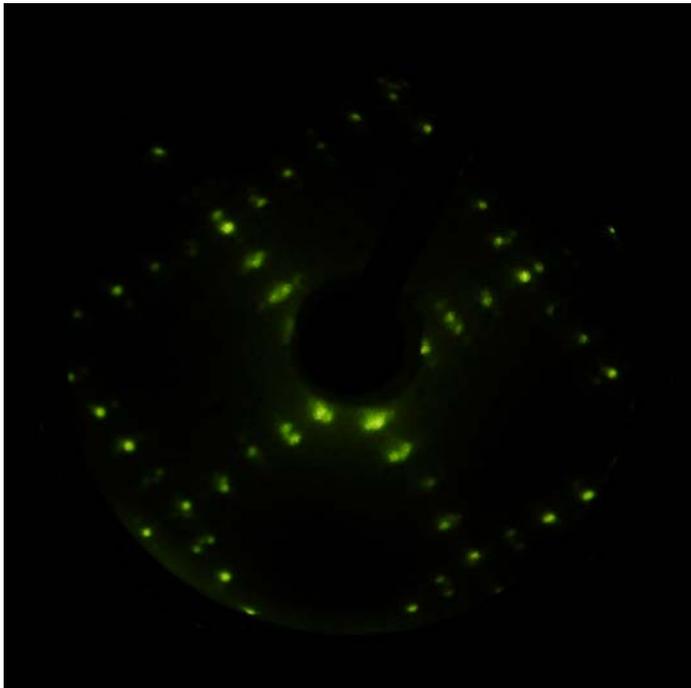
Cu(111)- $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -S 的結構最早在 1968 年時由 Domange 和 Oudar<sup>29</sup> 進行 LEED 實驗時所發現，並在後續的文獻中有更多的研究結果被提出。根據文獻的報導，該結構的成因主要來自於硫原子和銅原子之間的強鍵結作用力，因此亦可視為如同硫化銅分子層疊加(superposition)在銅(111)表面上，圖 4-2 為其模型示意圖<sup>30</sup>。

(a) Au(100)-5×20

[60 eV]

(b) Cu(111)

[62 eV]



(c) Cu(111)-( $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ )R19.1°-S [54 eV]

(d) Cu(111)-( $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ )R19.1°-S [67 eV]

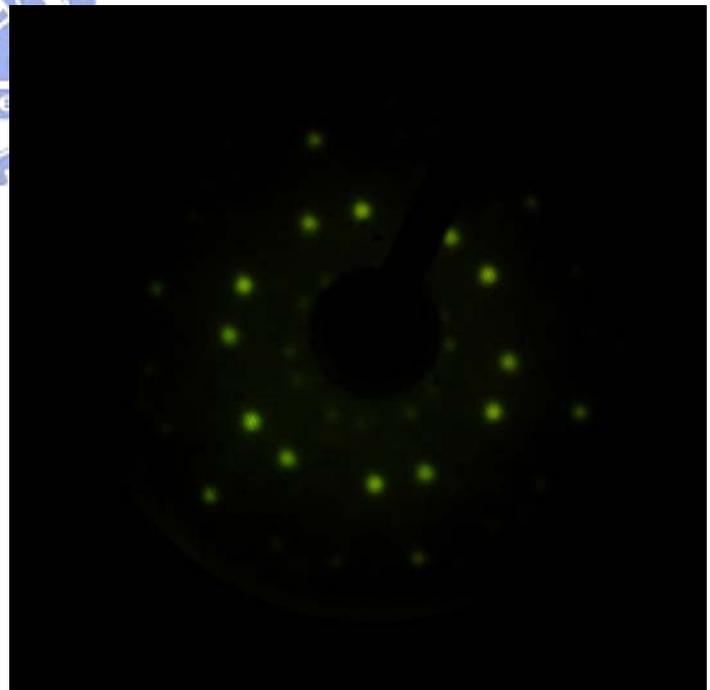
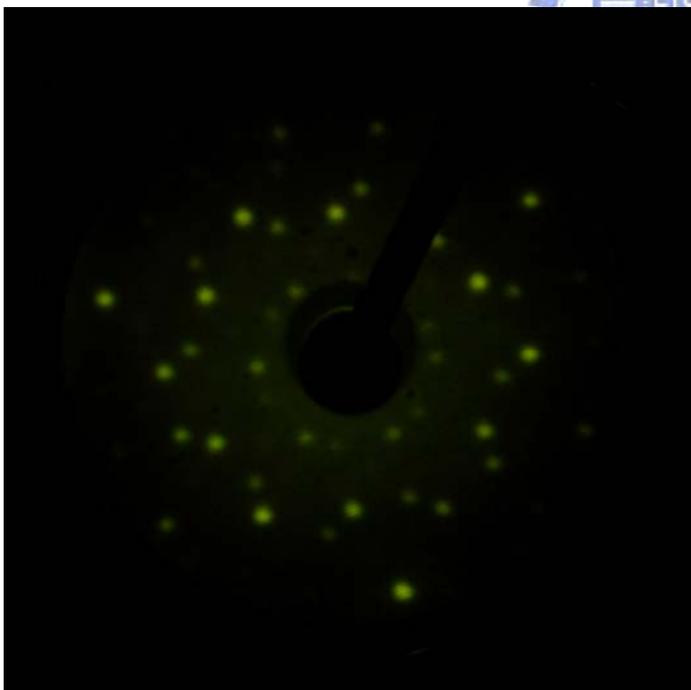


圖 4-1 (a)金(100)、(b)銅(111)與(c)、(d)覆蓋有硫原子之銅(111)晶面的 LEED 影像，[ ]中標示為入射電子束之能量。

在本實驗中，修飾的目的在於比較 PTCDA 分子在乾淨的銅(111) 基材表面與在修飾過後的  $\text{Cu}(111)-(\sqrt{7}\times\sqrt{7})\text{R}19.1^\circ\text{-S}$  結構上成長之有機薄膜之差異性，如電子束縛能的偏移、排列的位向與吸附作用力的強弱等等。

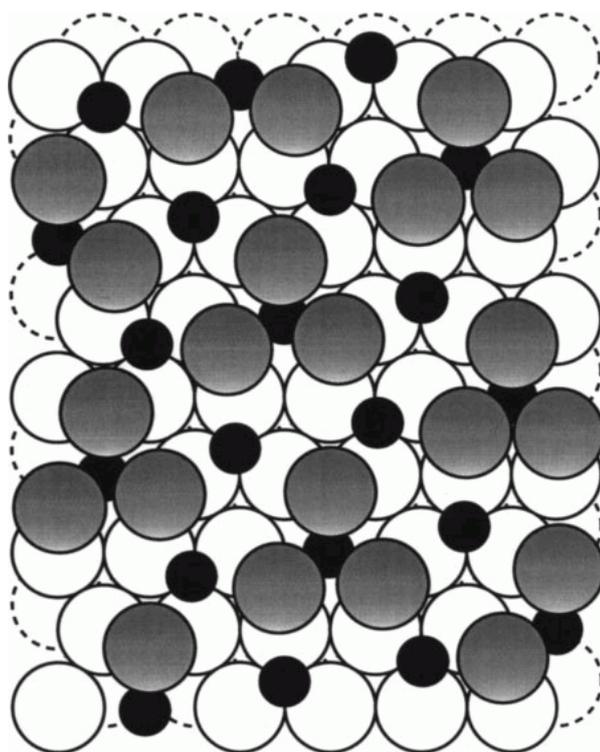


圖 4-2 文獻上節錄之  $\text{Cu}(111)-(\sqrt{7}\times\sqrt{7})\text{R}19.1^\circ\text{-S}$  結構模型示意圖，灰色、白色以及虛線所示之原子分別代表從最上層由上而下的銅原子，黑色原子則為吸附在銅(111)表面之硫原子<sup>30</sup>。

## 4.2 Rubrene 分子在金(100)表面的吸附結構

### 4.2.1 rubrene 分子程溫脫附實驗結果

本實驗中所使用的四極質譜儀之質量偵測極限為 300 amu，在

進行實驗之前已經針對高質荷比區段的訊號強度和解析度進行最佳化的調整。由於 rubrene 完整分子之分子量為 533 amu 已經超過儀器本身的偵測範圍，因此實驗時所監測的質荷比為 51、188 amu，分別為苯環脫去一乙炔以及來自於四環素骨幹的離子碎片。而這兩個質荷比之訊號除了在 rubrene 分子之質譜圖可以觀察到之外，在單獨的四環素質譜圖也有相對應的訊號產生。因此推論觀察到訊號是來自於當 rubrene 分子外圍四個苯環斷鍵或脫付後，剩下的四環素骨幹所形成。

圖 4-3(a)為 rubrene 分子在金(100)表面吸附量分別為 0.36、0.88 與 2.59 ML 時的 TPD 圖譜，ML 為單層「monolayer」的縮寫。從化學鍵結的角度來看，當樣品分子與基材表面原子形成鍵結時，可從 TPD 圖譜中觀察到化學吸附峰。而在具有不同表面覆蓋率之樣品的 TPD 質譜中，以一可觀測到的完整化學脫附峰之吸附面積，定義為 1 ML。從質譜中我們可以觀察到，在 0.36 ML 時(圖中之該吸附量的訊號強度已放大三倍，故以×3 表示之)，可以在 525 至 575 K 之間觀察到一脫附峰。當吸附量增加到 0.88 ML 時則可以在 430 到 475 K 觀察到另一脫附峰的出現，而原本出現 525 至 575 K 之吸收峰強度亦有上升的趨勢。當吸附量達到 2.59 ML 時，則可以發現先前所觀察到的從 430 到 575 K 之間的脫附峰強度已經達到飽和，而不在隨著表面覆蓋率的增加而增加，因此推論在該溫度範圍內所觀察到的脫付現象為化學吸附所造成。除此之外，在該吸附量下可以在較低溫的 355 到 430 K 之間觀察到一訊號強度較強的脫附峰，該脫附峰會隨著表面覆蓋率越高而有訊號強度逐漸增強的趨勢，反之化學吸附之脫附峰則不會有此現象，因此推論物理吸附所造成的脫附峰。化學吸附發生時，由於分子和金屬表面間形成化學鍵，因

此具有較高的脫附溫度，而物理吸附主要由凡德瓦力(van der Waals force) 或其他較弱的分子間吸引力所貢獻，因此脫附溫度亦較低。

由圖 4-3(a)可知 rubrene 分子在金(100)表面形成化學吸附時，當溫度超過 575 K 即可完全脫附。然而當以質荷比為 51 進行小分子碎片偵測時，可以發現在相同吸附量下(2.59 ML)，在超過 675 K 之後有脫附峰的產生，如圖 4-3(b)所示。而當表面覆蓋率更加提高時，仍然可以觀察到同樣的現象。因此推論為當吸附在表面上的厚層 rubrene 分子脫附時，由於晶面溫度逐漸升高的關係，部分已裂解之苯環可能產生聚合化之反應而殘留在表面上，所以需要外加更多的能量，亦即須在更高的溫度條件下才有可能脫附，因此我們可以在 675 到 805 K 之間觀察到脫附峰。而這也反映了殘留在表面的碳原子與金(100)表面之間有強化學作用力存在。



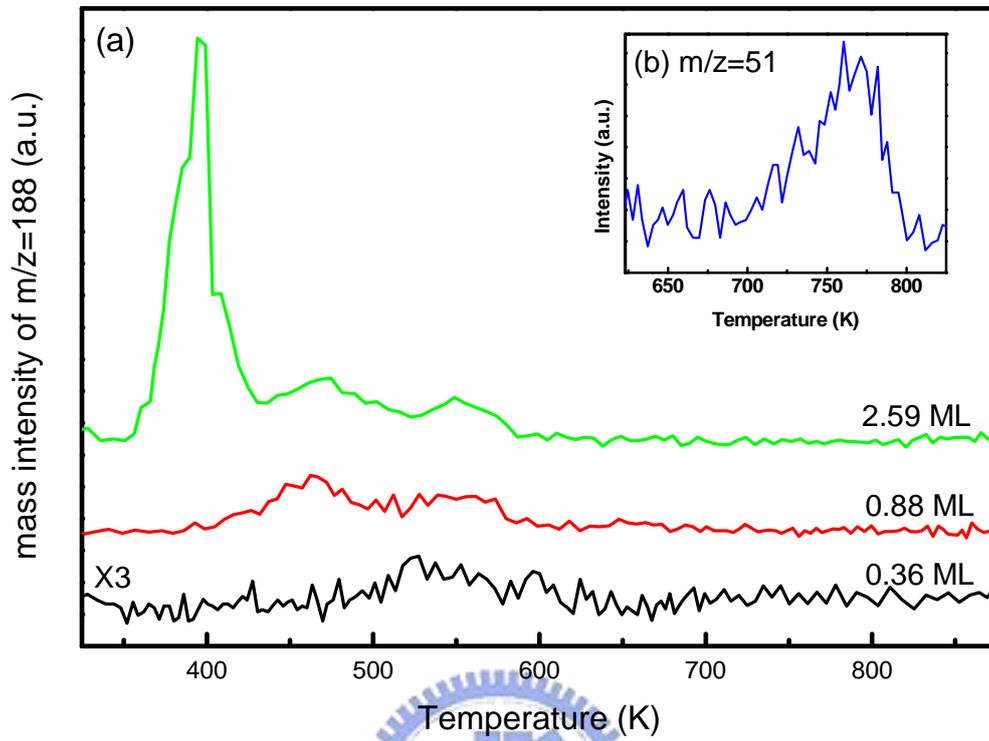


圖 4-3 rubrene 分子在金(100)表面吸附量為 0.36、0.88 與 2.59 ML 時的 TPD 圖譜。

#### 4.2.2 rubrene 分子 XPS 能譜實驗結果

圖 4-4 為 rubrene 吸附量分別為 1.0、2.0 和 6.0 ML 時的 C1s 高解析度電子能譜圖。從圖中我們可以觀察到當薄膜的厚度上升時，束縛能逐漸往較高的能量值偏移，在吸附量為 1.0 ML 時在 284.0 eV 有一個能譜峰；而在 2.0 和 6.0 ML 時，能譜峰則分別位移至 284.2、284.5 eV 的位置。這表示當吸附量逐漸提高時，rubrene 分子由於化學環境上的差異，表面束縛能也隨之提高。

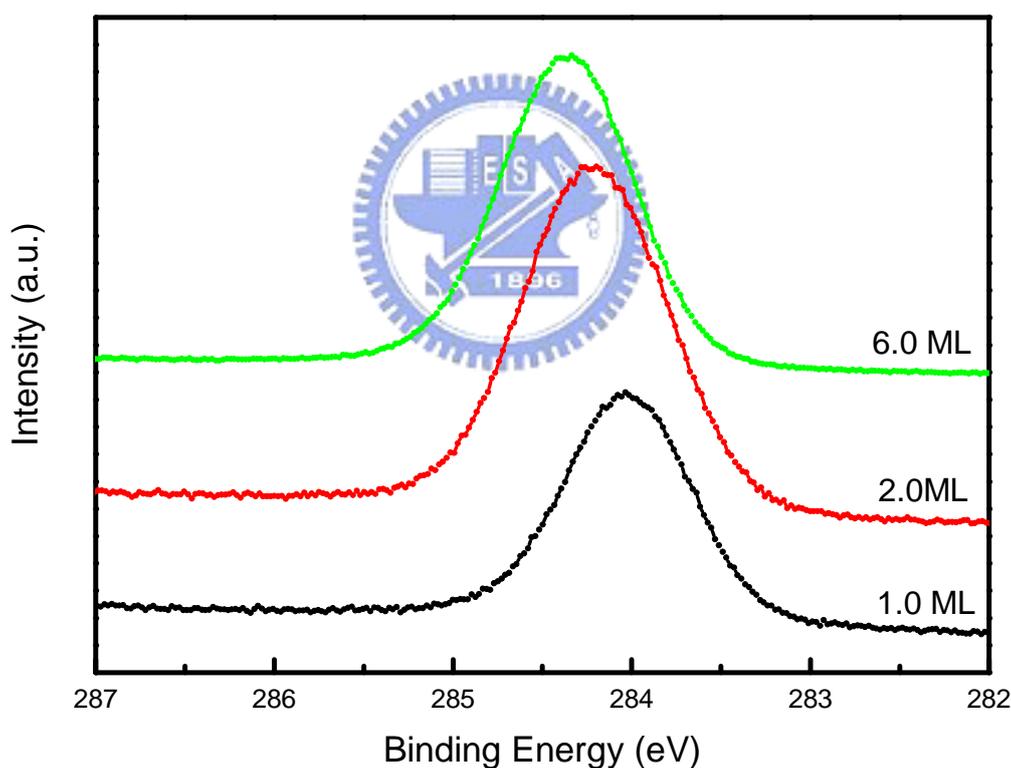
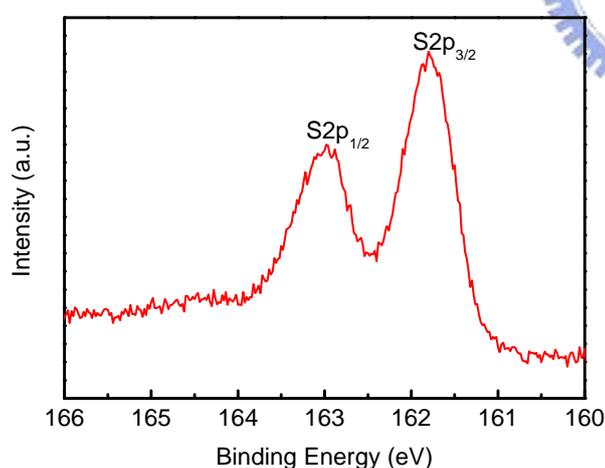


圖 4-4 rubrene 分子在金(100)表面吸附量為 1.0、2.0 與 6.0 ML 時的 C1s XPS 能譜， $h\nu=320$  eV，電子起飛角為  $90^\circ$ 。

除了 rubrene 吸附在乾淨的金(100)表面之外，本實驗中亦進行 rubrene 吸附在以正辛硫醇修飾之金(100)表面的實驗。根據本實驗室之前已完成的實驗結果，利用正辛硫醇蒸鍍在金(100)的表面上可長成低密度的條狀(stripe phase)吸附結構，之後將不同吸附量的 rubrene 分子薄膜成長於該修飾過的金(100)表面，透過 NEXAFS 實驗進行分子位向的分析。

從圖 4-5(a)為正辛硫醇條狀吸附結構之  $S2p$  能譜結果，其中  $S2p_{3/2}$  與  $S2p_{1/2}$  之束縛能分別為 161.8、163 eV， $\Delta E= 1.18$  eV 為原子本身自旋分裂所造成。圖 4-5(b)則為  $C 1s$  能譜結果，在 284.3 eV 有一個能譜峰，與本實驗室之前之實驗結果相似<sup>31</sup>，因此可以確認為條狀之吸附結構，進行後續的實驗。

(a)



(b)

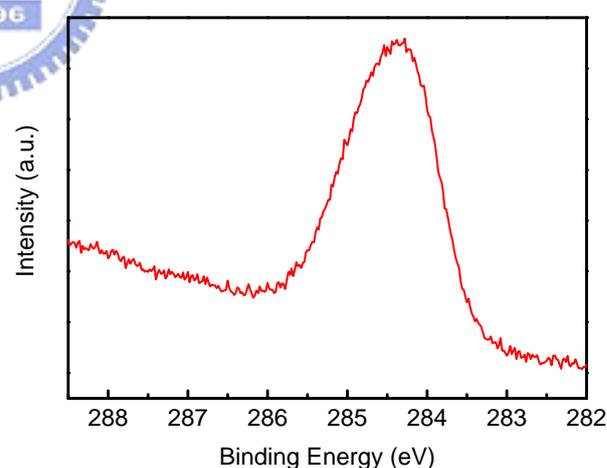


圖 4-5 (a)正辛硫醇分子以條狀結構吸附在金(100)表面之  $S2p$  XPS 能譜；(b)相同條件下掃描之  $C1s$  XPS 能譜， $h\nu=320$  eV，電子起飛角為  $90^\circ$ 。

### 4.2.3 rubrene 吸附在乾淨的金(100)表面 NEXAFS 實驗結果

由於非結晶態的 rubrene 分子之各個苯環均不座落在同一平面上，因此具有複雜的立體結構，並具有旋光性。根據文獻上的報導，rubrene 分子吸附在金(111)表面時，單層之 rubrene 薄膜具有位向上的各向異性(anisotropy)而會在基材表面上呈現扭曲(twisted)的排列，並非透過四環素骨幹平躺在金(111)表面或具有特定的傾角。由於底層沒有特定的排列規則和位向性，因此隨著吸附量的增加，rubrene 分子不易在金(111)基材上長成具有規則排列的薄膜。圖 4-6(a)、(b)為文獻上不同厚度之 rubrene 分子薄膜在金(111)表面的角解析 C-K edge 角解析 NEXAFS 光譜<sup>32</sup>。圖 4-6(a)是在 170 K 溫度條件下厚度成長之為 0.5 nm 之薄膜，在圖中可以觀察到 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 以及 $\alpha'$ 四個能譜峰，分別在 284.25、285.15、285.75 和 283.75 eV 的位置。其中 $\alpha$ 與 $\gamma$ 兩特徵峰是來自於四環素骨幹所貢獻，訊號強度最強的 $\beta$ 特徵峰則是由旁接的四個苯環所造成，而 $\alpha'$ 特徵峰的強度會隨著薄膜厚度的增加而減弱。 $\alpha'$ 特徵峰被認為是來自於四環素骨幹上與旁接苯環所鍵結的碳原子吸收 X 光後所造成，由於旁接之苯環與四環素骨幹本身有相當大的傾角上的變化，因此推論會隨著厚度的改變（也就是薄膜排列方式上的改變）而會有吸收強度上顯著的改變。圖 4-6(b)則是在 300 K 溫度條件下成長之厚度為 2.0 nm 之薄膜，亦觀察看到相同的特徵峰，但 $\alpha'$ 特徵峰之訊號強度有下降的趨勢。圖 4-6(c)則為在在 200、300 K 條件下成長之薄膜在不同厚度下(橫軸)對 $\alpha'$ 特徵峰之訊號強度(縱軸)之關係圖，當薄膜厚度超過 12.0 nm 時便無法有效地在實驗中觀察到 $\alpha'$ 特徵峰。而根據文獻上計算的結果，rubrene 分子吸附在金(111)表面上時，單層薄膜

(1.0 ML)厚度為 0.61 nm。

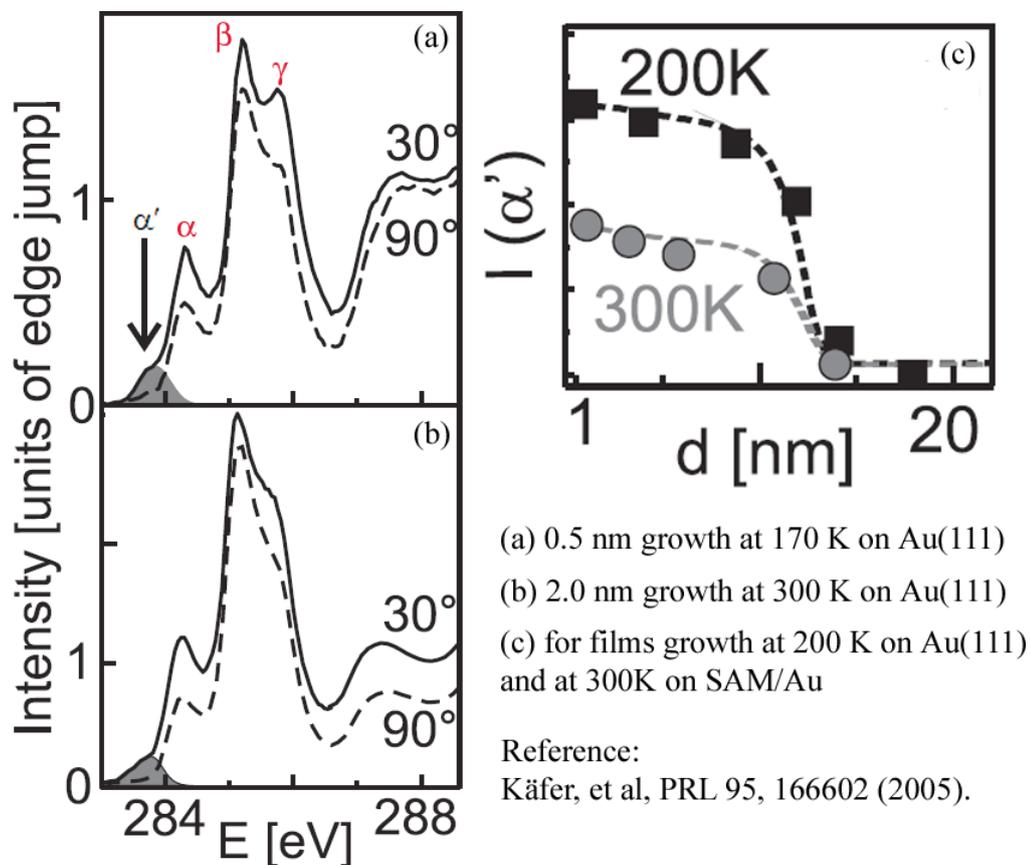


圖 4-6 文獻上不同厚度之 rubrene 分子薄膜在金(111)表面的角解析 C-K edge 角解析 NEXAFS 光譜，於本文 4.2.3 節有詳細說明。

在回顧了上述的文獻資料之後，我們便可以針對 rubrene 分子在金(100)與條狀結構的正辛硫醇-金(100)基材上之 NEXAFS C-K edge 實驗結果來進行討論。前文所提及之 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 以及 $\alpha'$ 四個能譜，皆來自不同苯環上之  $1s$  電子被激發至  $\pi^*$  的反鍵結軌域所造成的 X 光吸收訊號。為了確定能譜峰的位置，首先進行多層(大於 10 ML) rubrene 分子吸附在乾淨金(100)上之 NEXAFS 實驗的量測，實驗中所選用的 X 光入射角分別為  $20^\circ$ 、 $40^\circ$ 、 $55^\circ$ 、 $70^\circ$  和  $90^\circ$ 。圖 4-7(a) 為多層 rubrene 薄膜分別在 X 光入射角為  $20^\circ$ 、 $55^\circ$ 、和  $90^\circ$  下的

NEXAFS 能譜圖。從圖中可以觀察到與文獻中結果相同的 $\alpha$ 、 $\beta$ 和 $\gamma$ 等三個主要特徵峰，這三個尖銳的吸收峰是來自於 $1s \rightarrow \pi^*$ 的貢獻。除此之外，在 287.35、288.95 以及 290.45 eV 的位置可觀察到三個比較小的特徵峰，最後在 291 到 297 eV 之間和在 302.0 eV 的位置可以觀察到兩個寬大的吸收峰。推論在 287.35、288.95 以及 290.45 eV 的位置之特徵峰是來自於

$1s \rightarrow \pi^* + \sigma^*_{C-H}$  所貢獻，而剩餘的兩個寬大的吸收峰則為典型的  $\sigma^*$  共振 ( $\sigma^*$  resonance) 之特徵，因此推測為來自分子中許多的  $1s \rightarrow \sigma^*_{C-C} + \sigma^*_{C-H}$  躍遷所貢獻。從圖 4-7 中，並無觀察到明顯的 $\alpha'$ 特徵峰，各吸收峰在不同的入射角的實驗條件下也沒有顯著的趨勢。

圖 4-8、4-9 分別為雙層與單層薄膜的 NEXAFS 能譜圖。與前述之多層膜薄膜的實驗結果一樣具有相同的 $\alpha$ 、 $\beta$ 和 $\gamma$ 等三個主要特徵峰。從兩圖中我們可以觀察到隨著入射 X 光角度的變化，從正向的  $90^\circ$  到銳角的  $20^\circ$  時， $\alpha$ 和 $\gamma$ 特徵峰的強度有增強的趨勢，而 $\beta$ 特徵峰的強度則未呈現特定的趨勢。在單層薄膜的  $90^\circ$  能譜中，並沒有觀察到明顯的 $\alpha$ 和 $\gamma$ 特徵峰，而隨著 X 光逐漸改變至銳角入射時，該兩特徵峰可以被明顯地解析出來，在雙層的能譜中亦有相同的現象。

然而從實驗結果中可以發現，即使在高解析度的 NEXAFS 能譜圖中，也沒有觀察到 $\alpha'$ 特徵峰的存在，與文獻上所提到的不相同。而根據在多層時不同吸附量下的 NEXAFS 實驗結果，我們可以發現成長在金(111)表面的 rubrene 分子薄膜相對於入射光之電場方向而言無特定的極化依存性 (polarization dependence) 存在，在各特徵峰的吸收強度上也無明顯的趨勢，因此 rubrene 分子吸附在金(100)表面時其成長模式可能如同於在金(111)表面上的情形，並沒有特定的

位向性。另外從 LEED 實驗中也未能觀察到不同入射電子束能量的條件下，單層 rubrene 薄膜之繞射點，因此推測其應該沒有特定的長周期有序排列，而在表面上可能以不規則之多晶域(multi-domain)的方式吸附。



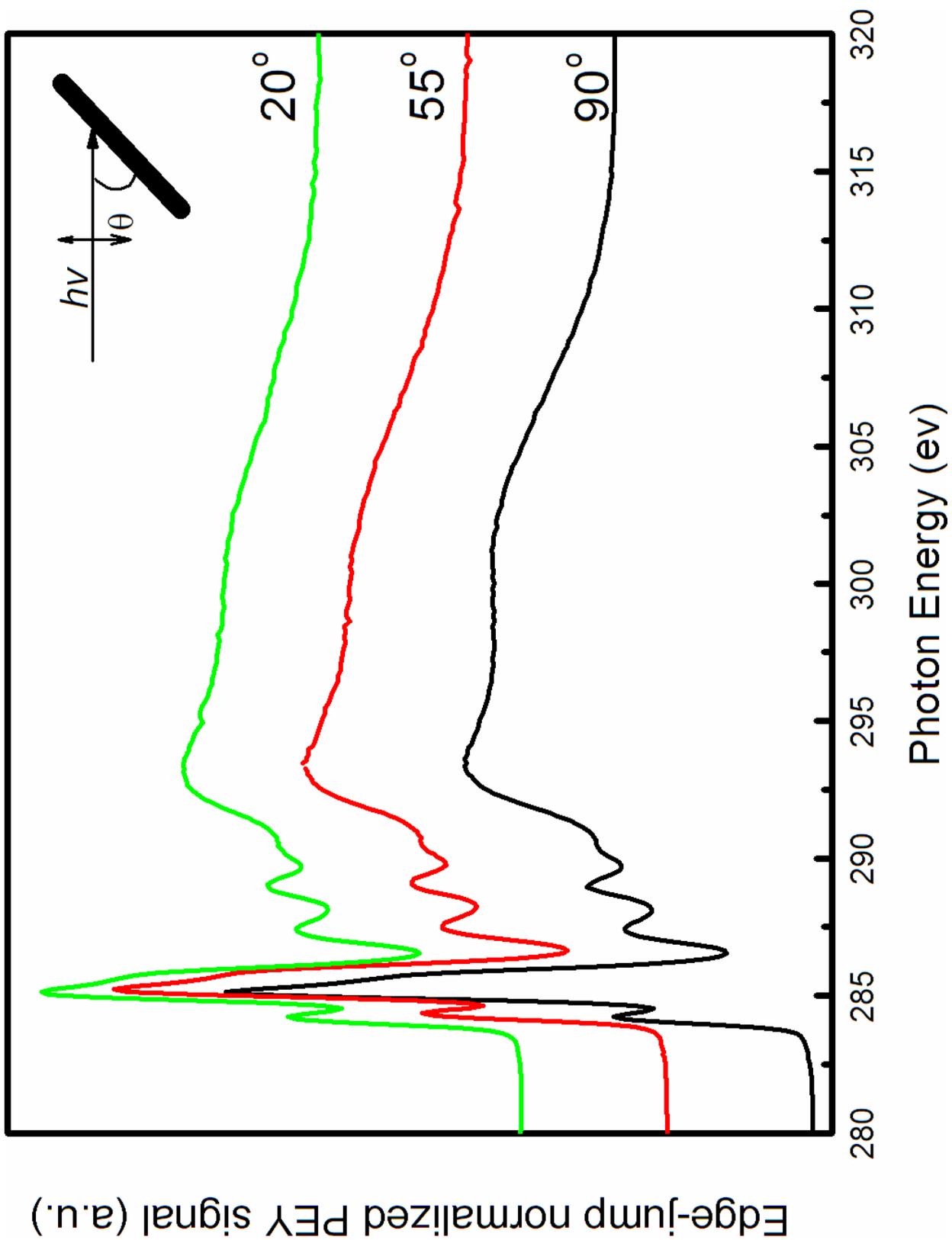


圖 4-7 多層(大於 10 ML)rubrene 分子吸附在乾淨金(100)上的 C-K edge 角解析 NEXAFS 光譜。

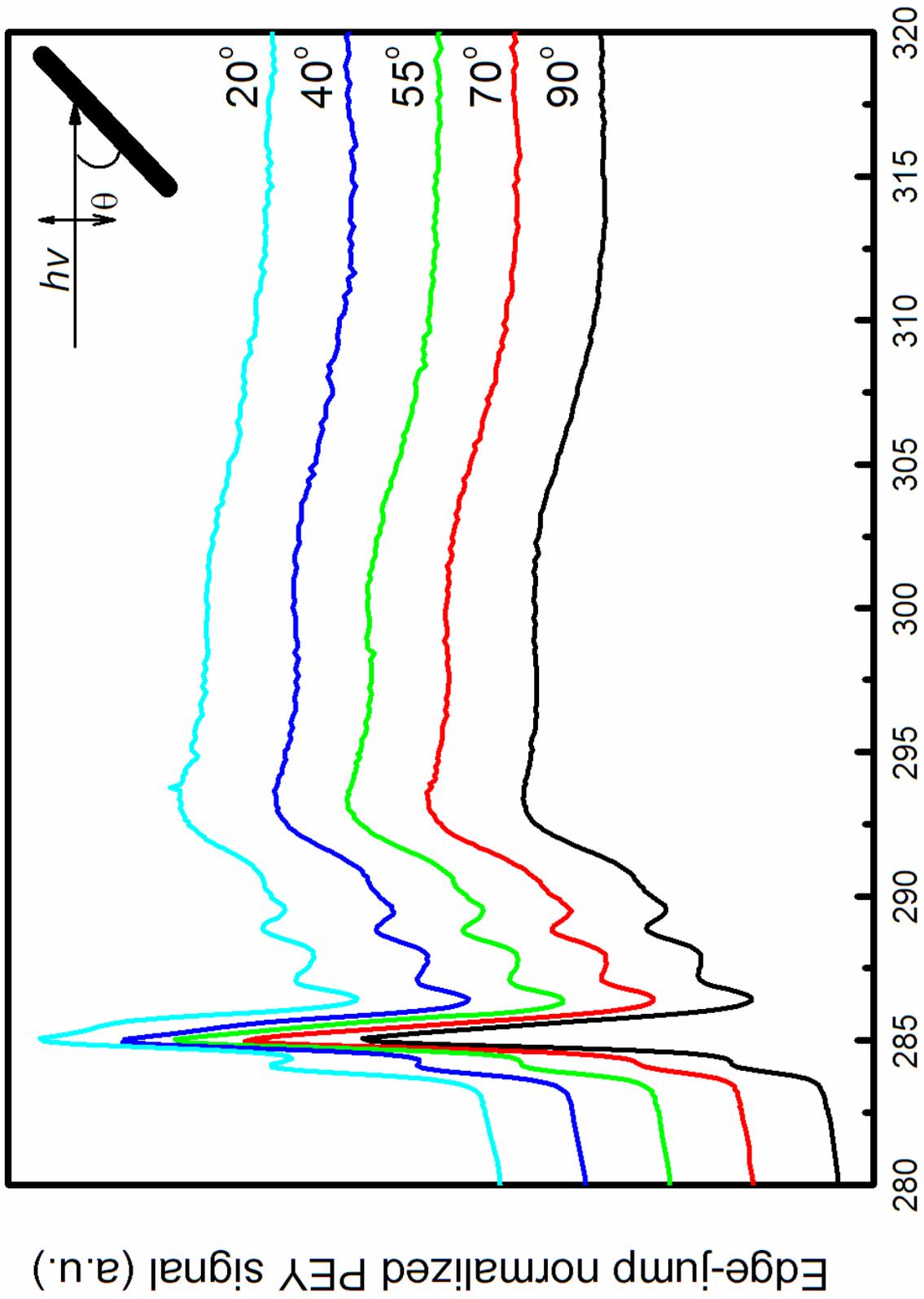
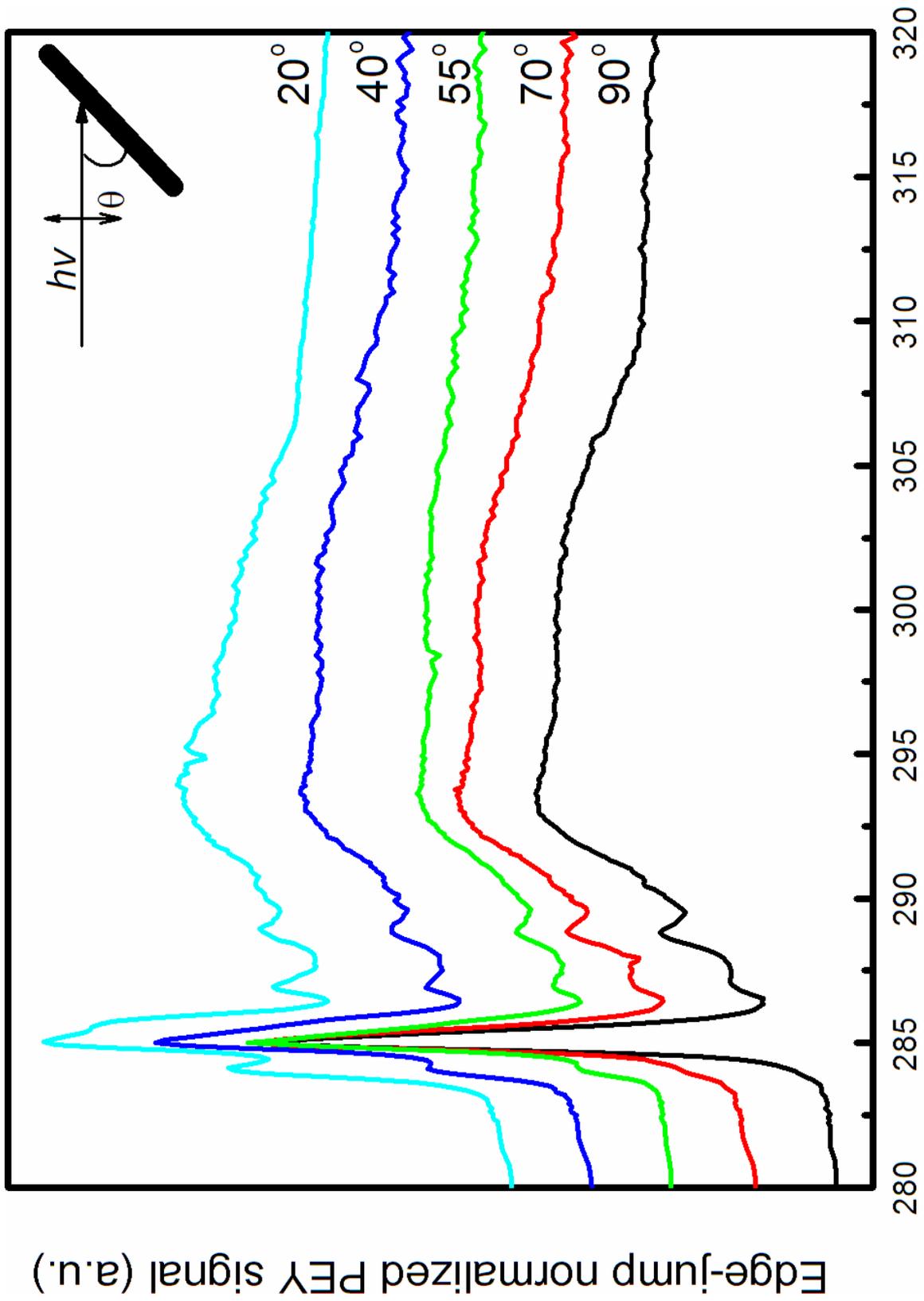


圖 4-8 雙層 rubrene 分子吸附在乾淨金(100)上的 C-K edge 角解析 NEXAFS 光譜。



Photon Energy (eV)

圖 4-9 單層 rubrene 分子吸附在乾淨金(100)上的 C-K edge 角解析 NEXAFS 光

譜。

根據上述的論點，我們針對不同表面覆蓋率的 NEXAFS 能譜圖進行差異圖譜(difference spectrum)分析。圖 4-10 為雙層 rubrene 分子的差異圖譜，從圖中可以在 284.25 以及 285.75 的位置觀察到 $\alpha$ 和 $\gamma$ 特徵峰，這兩個特徵峰的強度對 X 光入射角的變化有依存性，而由苯環所貢獻的 $\beta$ 特徵峰則沒有特定的趨勢存在。在厚層的條件下， $\alpha$ 、 $\beta$ 和 $\gamma$ 特徵峰從差異圖譜中則皆沒有觀察到特定的趨勢存在。除此之外， $\alpha$ 和 $\gamma$ 特徵峰的訊號強度隨著 X 光從正向入射到銳角的 $20^\circ$ 時，有等比例增強的現象。因此推測在薄層時 rubrene 分子的四環素骨幹應該以一特定的傾角吸附在金(100)表面上，而苯環則呈現無特定角度的複雜位向性。針對 $\alpha$ 和 $\gamma$ 特徵峰隨著不同 X 光入射角度的強度改變為依據，不同傾斜角向量對 X 光入射角的強度關係圖如圖 4-9 所示。圖中縱軸為吸收峰的絕對強度(以面積做為計算依據)，橫軸則是不同的 X 光入射角度，圖中的圓圈則代表在不同 X 光入射角度下的強度。從圖 4-11 可以得知四環素骨幹  $\pi$  軌域與表面法線向量的夾角約為  $40^\circ$ ，即四環素骨幹以與基材表面夾角約  $40^\circ$  的方式吸附於乾淨的金(100)上。然而整體而言，由於分子側翼的四個苯環之位向不具有特定的位向性，因此無法隨著薄膜厚度增加不容易長成有特定排列的有機薄膜，這也呼應了在 LEED 實驗中未觀察到特定繞射點的實驗結果。

綜合以上的分析，在薄層時無法觀察到 $\alpha'$ 特徵峰的現象可能來自於其他原因所造成，如不同的實驗條件或是受限於儀器本身的解析度等。詳細的成長機制則有待其他的實驗並結合計算化學上的理論分析做更進一步的解釋。

### Difference Spectrum of 2ML Rubrene on Au(100)

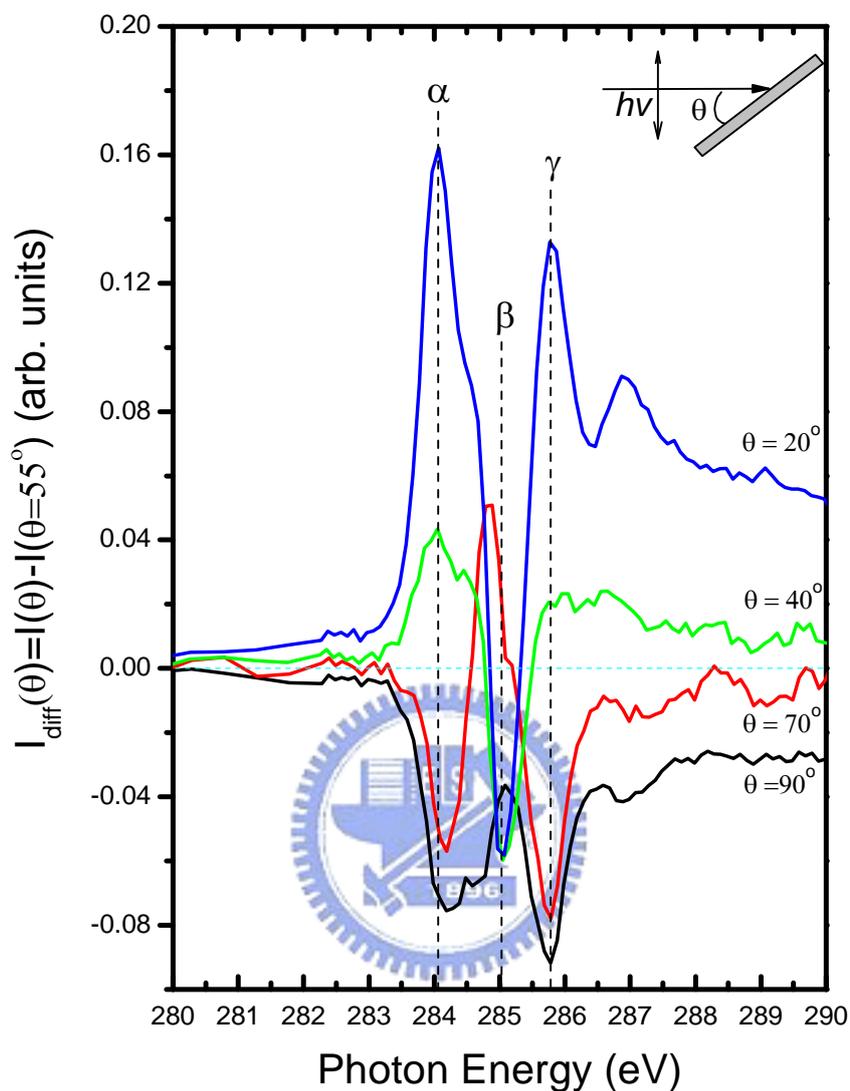
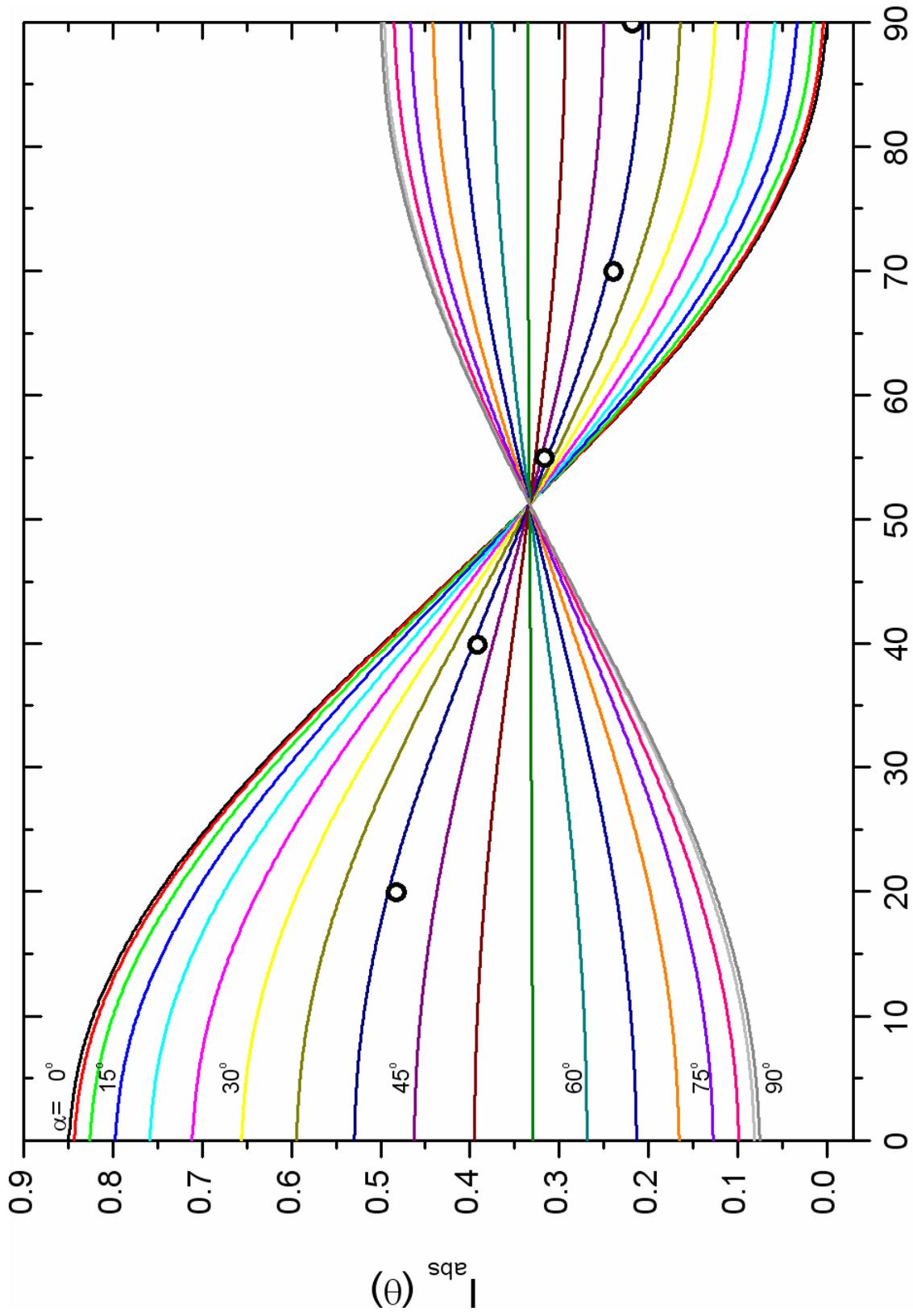


圖 4-10 雙層 rubrene 分子吸附在金(100)表面上的差異圖譜，以入射角為  $55^\circ$  的 NEXAFS 能譜圖作為相減的基準。



X-ray incident angle measured from surface plane ( $\theta$ )

圖 4-11 圖 4-8 中  $\alpha$  吸收峰的 X 光吸收強度與 X 光入射角度的關係( $\theta$ )圖。

#### 4.2.4 rubrene 吸附在條狀結構的正辛硫醇-金(100)表面 NEXAFS 實驗結果

將金(100)表面覆蓋了以條狀結構排列的正辛硫醇之後，接著將 rubrene 分子分別以多層(大於 10 ML)和單層的吸附量吸附在該修飾過後的金(100)晶面上進行 NEXAFS 實驗的量測，X 光入射角分別為  $20^\circ$ 、 $40^\circ$ 、 $55^\circ$ 、 $70^\circ$ 和  $90^\circ$ 。

在厚層的吸附量時，有機分子所構成的薄膜應該接近於塊材 (bulk material) 的性質，因此我們預期可以觀察到如同在金(100)表面吸附時相同的實驗結果。從圖 4-12 中我們可以觀察到，當多層 rubrene 薄膜吸附在條狀結構的正辛硫醇-金(100)表面上時，可以在 284.25、285.15 和 285.75 eV 的位置下觀察到  $\alpha$ 、 $\beta$ 和  $\gamma$ 三個典型的特徵峰，反之並沒有在 283.75 eV 觀察到  $\alpha'$ 特徵峰的存在，在  $\sigma^*$  共振的區域(291 到 310 eV 之間)也呈現如同於在乾淨的金(100)表面吸附時的結果，與預期的情形相吻合。另外從圖中也可以發現，各特徵的吸收強度與 X 光入射角的改變並沒有特定的關係或是趨勢性存在，因此分子在表面上並沒有呈現特定傾角的排列。圖 4-13 則為單層吸附條件下的 NEXAFS 能譜圖，由於正辛硫醇吸附在金(100)表面上的因素，因此預期將會減低吸附分子與基材之金原子之間的作用力而得到部份相異的 NEXAFS 能譜圖。然而從實驗結果發現可以定性上觀察到相同的  $\alpha$ 、 $\beta$ 和  $\gamma$ 三個主要的特徵峰，各吸收峰之間也沒有特定的趨勢存在。這樣的實驗結果也與文獻上提及之 rubrene 吸附在覆蓋有正癸硫醇的金(111)表面之實驗結果相似。而在差異圖譜的分析上，則未觀察到  $\alpha$ 、 $\beta$ 和  $\gamma$ 三個主要的特徵峰隨著 X 光入射角度改變具有特定的趨勢存在。

由於在基材分別為金(100)與正辛硫醇-金(100)時，我們皆得到相似的實驗結果，因此推論影響 rubrene 分子在金(100)表面排列方式的作用力主要是受到分子本身之分子與分子間的作用力所控制，而分子與基材之間的作用力則為次要的變因。由於薄膜成長的機制會受到吸附在基材表面的第一層之成長方式所影響，加上在這兩種不同的晶面上時，單層的 rubrene 分子都無法形成有規則性的排列，因此在此兩種晶面上皆不容易成長為有規則性排列的薄膜。而無法在薄層的條件(厚度小於 12.0 nm)下觀察到 $\alpha'$ 特徵峰的現象，則仍有待進一步的實驗來確認原因。



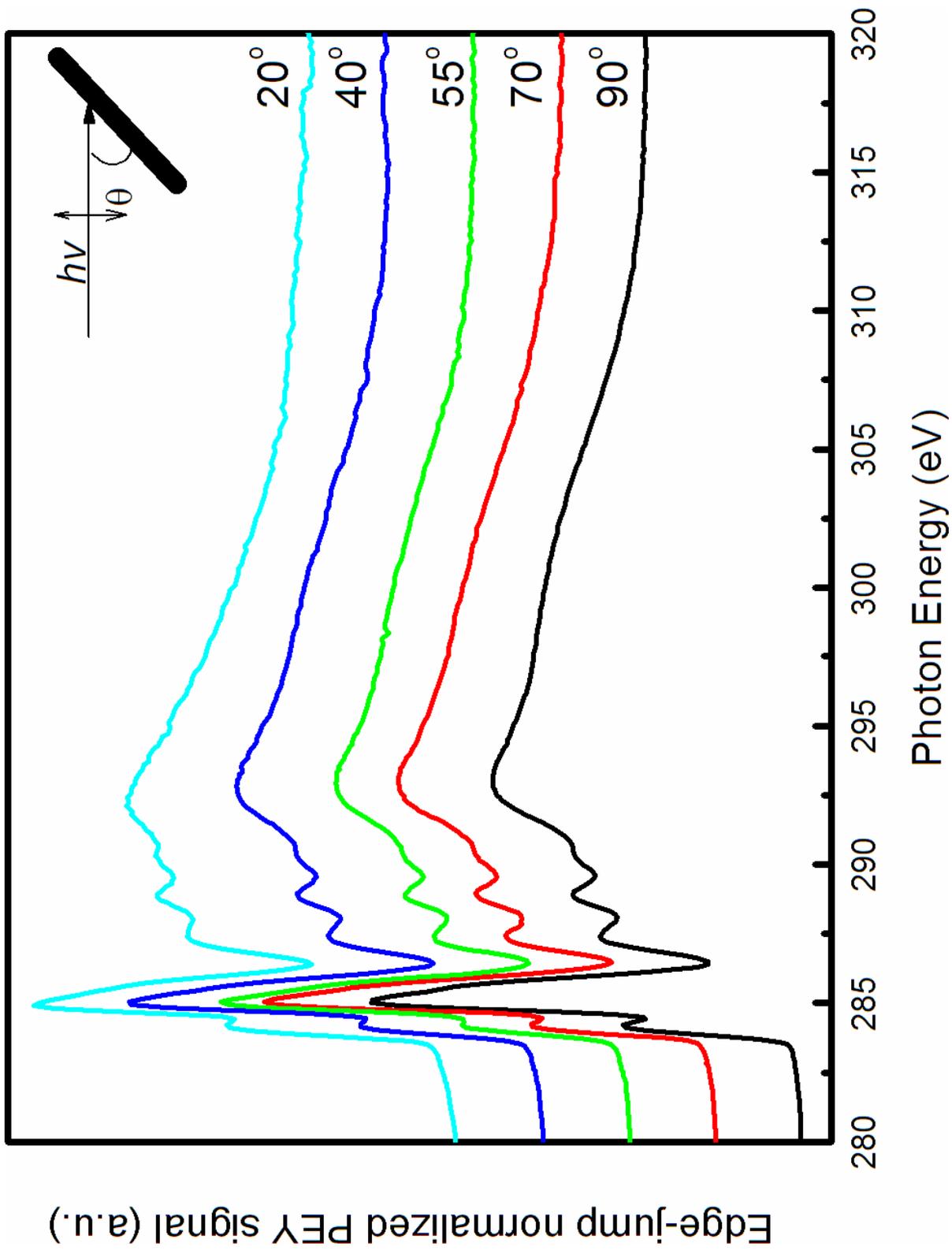


圖 4-12 多層(大於 10 ML)rubrene 分子吸附在條狀結構正辛硫醇-金(100)上的 C-K edge 角解析 NEXAFS 光譜。

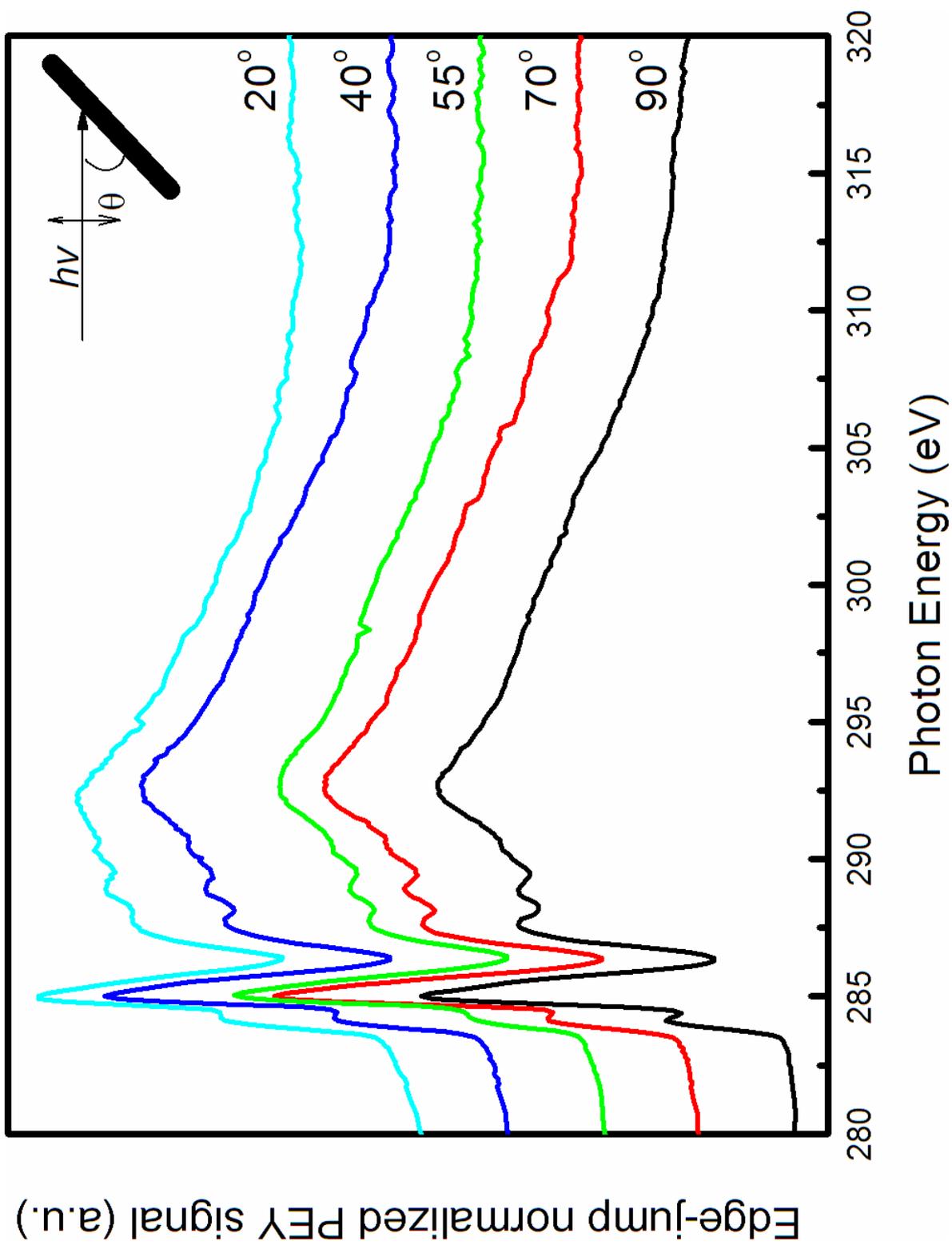


圖 4-13 單層 rubrene 分子吸附在條狀結構正辛硫醇-金(100)上的 C-K edge 角解析 NEXAFS 光譜。

### 4.3 PTCDA 分子在銅(111)表面的吸附結構

#### 4.3.1 PTCDA 分子程溫脫附實驗結果

本實驗中測量 PTCDA 分子在銅 (111) 與銅 (111)-( $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ )R19.1°-S 之結構表面的 TPD 圖譜，實驗時所監測的質荷比為 124 amu，與文獻中 PTCDA 分子在銅(100)表面成長時偵測之質荷比相同<sup>33</sup>。由於資料庫中之單獨的二嵌苯(perylene)分子質譜圖中亦有相對應的訊號，因此可判定該偵測訊號來自於 PTCDA 分子之芳香環二嵌苯主體碎裂為一半所造成。

圖 4-14 為 PTCDA 分子在銅(111)表面吸附量為 0.66、1.02、1.89 與 2.59 ML 時的 TPD 圖譜。從圖中可以觀察到在低於單層膜與單層膜的吸附量時，僅在 565 K 的位置可以觀察到一脫附峰，當溫度增加到 600 K 則達到完全脫附。而當吸附量逐漸增加到 1.89 ML 時，在 565 K 之脫附峰強度達到飽和，因此推論為 PTCDA 分子在銅(111)表面上所形成之化學吸附所造成。另外在 475 到 525 K 之間可以觀察到一訊號強度較強的脫附峰，當吸附量為 2.59 ML 時可以發現該脫附峰會隨著表面覆蓋率越高而有訊號強度逐漸增強的趨勢，因此推論為物理吸附所造成的脫附峰。

圖 4-15 則為 PTCDA 分子在銅(111)-( $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ )R19.1°-S 之結構表面吸附量為 0.43、0.81、1.27 與 1.71 ML 時的 TPD 圖譜。在吸附量為 1.27 與 1.71 ML 之質譜圖中可以觀察在 475 到 525 K 之間觀察到隨著表面覆蓋率增加而訊號增強的脫附峰，為物理吸附之脫附峰。而吸附量為 0.43 與 0.81ML 時則可以在 595 K 的位置可以觀察到一脫附峰，並且在 605 K 時達到完全脫附。在吸附量為 1.27 與 1.71 M 之質譜圖中可以觀察到 595 K 之脫附峰之面積達到最大值，因此為

化學吸附所造成。以下將針對 PTCDA 分子在銅(111)與修飾過後的表面進行定性的討論。

在物理吸附方面，在這兩種不同的晶面上皆可以在 475 到 525 K 之間觀察到脫附峰。該脫附峰的寬度會隨著表面覆蓋率的上升而增加，並呈現典型的零級脫附之特徵。由於物理吸附主要發生在大於單層的吸附量上，亦即分子與基材之間並無直接的化學鍵結，因此與預期的會在同一溫度範圍下觀察到物理吸附現象之推論相吻合。而在化學吸附方面，由化學吸附峰在這兩種不同的晶面上型貌上的差異反映了不同的動力學上的機制。從完全脫附時的溫度來討論，在這兩種不同的晶面上完全脫附的溫度如前文所述分別為 600 與 605 K，因此當 PTCDA 分子吸附在銅(111)-( $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ )R19.1°-S 之結構上時，分子與基材原子之間有更強的鍵結作用力存在。然而當硫分子吸附在銅(111)表面形成( $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ )R19.1°之結構時，理論上會削弱 PTCDA 分子與基材表面之銅原子間的作用力，因此預期會在較低的溫度範圍內觀察到化學脫附峰，而這和 TPD 實驗結果恰巧相反。關於這樣非預期的現象將結合後續的 XPS 以及 NEXAFS 之實驗結果作進一步的討論。

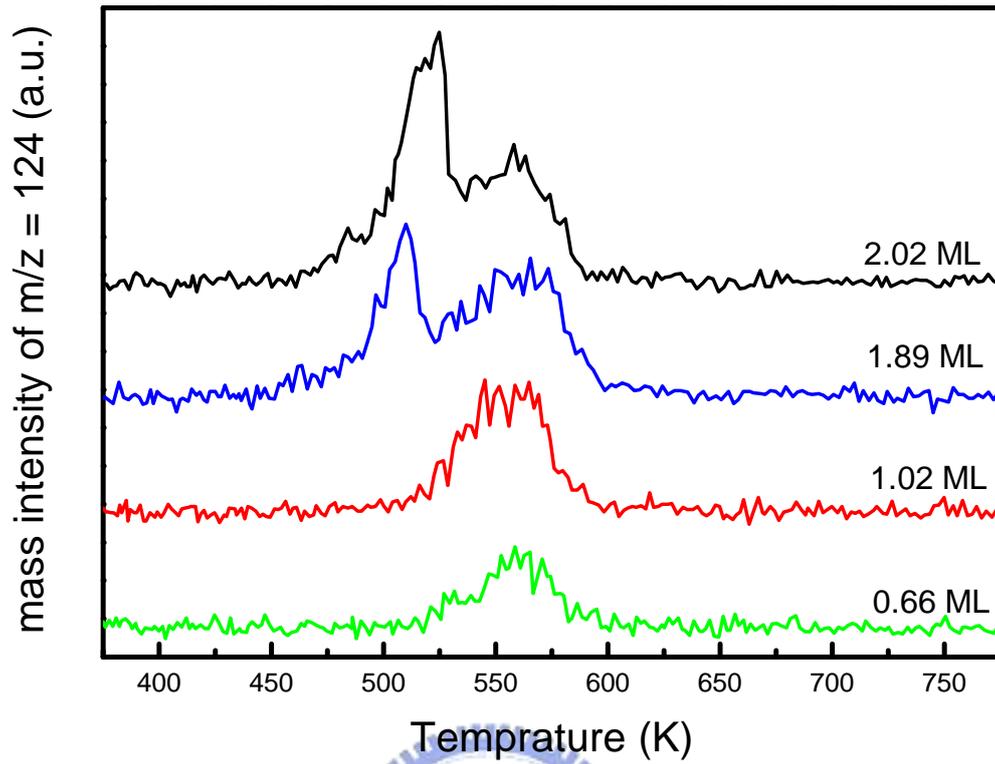


圖 4-14 PTCDA 分子在銅(111)表面吸附量為 0.66、1.02、1.89 與 2.59 ML 時的 TPD 圖譜。

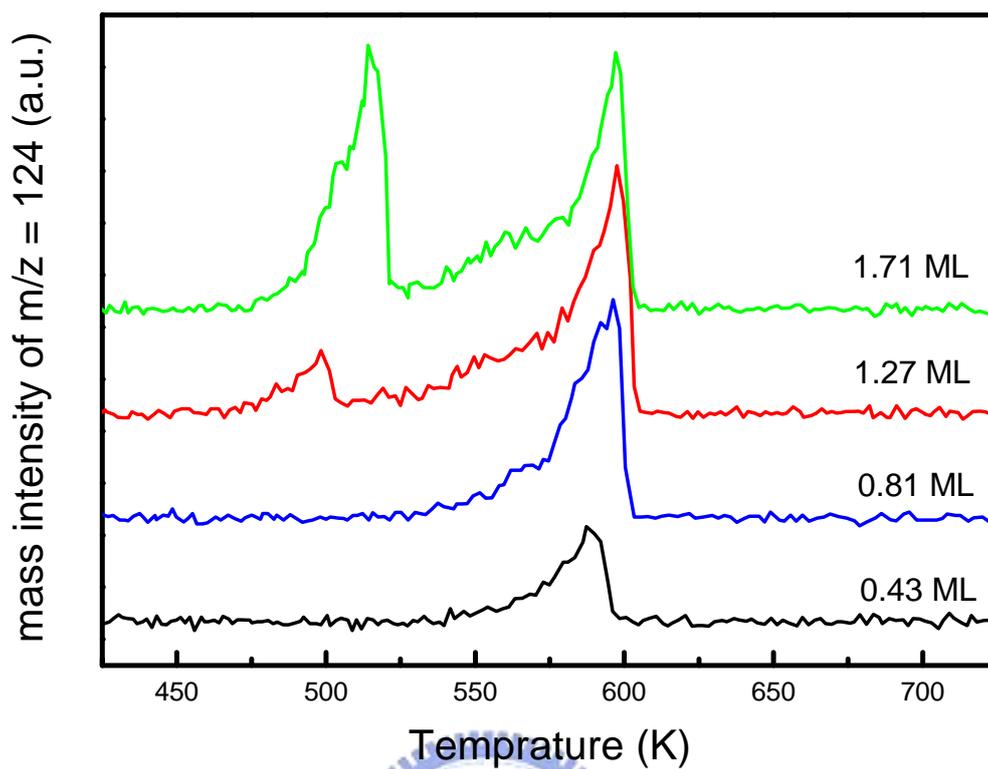


圖 4-15 PTCDA 分子在銅(111)- $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -S 表面吸附量為 0.43、0.81、1.27 與 1.71 ML 時的 TPD 圖譜。

### 4.3.2 PTCDA 分子 XPS 能譜實驗結果

如本文 3.5 節所述，在分析 PTCDA 分子之 XPS 光電子能譜圖時，我們可以將碳原子的部份分成四種形式(酸酐上羰基官能基的碳原子(C1)、鄰接羰基官能基且另一端與芳香環本體鍵結的碳原子(C2)、芳香環本體僅與碳元素鍵結的碳原子(C3)以及芳香環本體中與氫原子進行鍵結的碳原子(C4))來討論，氧的部份亦可以分成兩種形式來進行討論(羰基上的氧原子(O1)與鄰接於羰基的氧原子(O2))，以圖 4-16 表示之。在實際進行實驗時，為了減少分子因熱效應所致的聲子增寬(phonon broadening)之影響，我們利用液態氮將實驗樣品維持在 77 K 下進行高解析度 XPS 光電子能譜的測量。

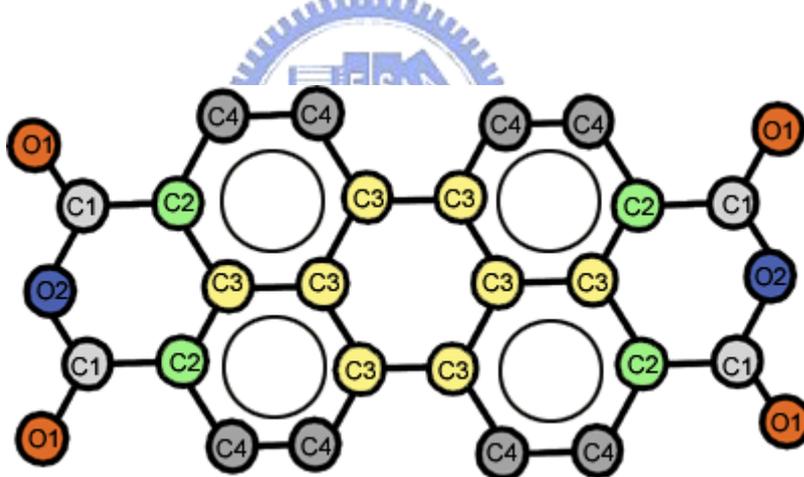


圖 4-16 PTCDA ( $C_{24}H_8O_6$ )分子中碳與氧元素依所屬化學環境差異之分類示意圖。

為了對 XPS 光電子能譜圖作進一步的分析，我們利用去混參(deconvolution)、高斯函數(Gaussian function)、勞倫茲函數(Lorentzian function)以及背景扣除(background removal)等數學方法來進行譜峰曲線配湊處理。以下所討論的各配湊分析結果圖譜皆在

軟體中以一次線性方程式的計算方式來定義背景基線，未使用反對稱函數(asymmetry function)來定義譜線，並且將搖昇衛星譜線(shake-up satellite)納入計算。另外根據文獻上高解析度 NEXAFS 能譜的結果<sup>34</sup>，將 C1s 與 O1s 的勞倫茲譜線半高全寬(Full Width Half Maximum, FWHM)分別固定為 80 以及 100 meV，而高斯譜線半高全寬則是允許變動的。

搖昇衛星譜線的成因是由於在化合物中內核層電子受到 X 光激發並游離(亦即主譜線的游離電子)時，可能發生能量轉移的現象，因此價帶或是其他高能帶的電子有機會可以獲得部分能量而成為激態電子。具有固定動能的主譜線游離電子在能量轉移之後將帶有較低的動能，因此進入電子動能分析儀之後可以在比主譜線更高束縛能的位置觀察到形成附加的譜線，此即為搖昇衛星譜線。在帶有  $\pi$  電子的芳香環系統中  $\pi \rightarrow \pi^*$  的躍遷特別容易被激發，是為搖昇衛星譜線的主要成因。在未飽和的鍵結中，如 C=C 和 C=O 等皆可容易觀察到這類的譜線，如本節中所提及的實驗結果等。而當該能量轉移現象足以將原子內位於其他能階的電子游離成自由電子時，所觀察到的衛星譜線則稱為搖離衛星譜線(shake-off satellite)。一般而言，搖離衛星譜線強度較低並沒入於圖譜的固定背景值中，因此在本實驗中不進行深入的討論。

本實驗的 C1s 與 O1s XPS 光電子能譜圖，分別在能量解析度  $\Delta E = 120$  meV 以及 210 meV 下量測，通過能量(pass energy)則分別固定為 5 eV 與 10 eV。在配湊分析上，所有譜線的指派，則參考文獻上 E. Umbach<sup>35</sup> 等人的高解析度 XPS 光電子能譜圖配湊分析結果來進行實驗數據的處理，而關於運算時的一些參數限制則已敘述於本文 3.5 節(頁 31)中。

圖 4-17 與 4-18 分別為 PTCDA 分子吸附在銅(111)表面時，C1s XPS 能譜與 O1s XPS 能譜的實驗譜峰曲線以及配湊分析結果。為了確認結果的合理性，首先針對在厚層膜的條件下時，對本實驗 XPS 光電子能譜配湊分析結果之各譜線位置與文獻值進行比對。在圖 4-17 的厚層(大於 8 ML)能譜中，C1、C2、C3 以及 C4 分別落在 288.6、285.1、284.4 以及 285.0 eV 的位置，與文獻上報導的高解析度 XPS 光電子能譜譜線位置落在 288.57、285.11、284.52 和 285.03 eV 處相吻合。此外，在圖 4-17 中可以在主要的 C1 和 C2 譜線間觀察到一能譜峰(以下簡稱 Sat1)、鄰接於 C1 具有比 C1 較高束縛能的能譜峰(以下簡稱 Sat2)以及在更高束縛能的位置(290 至 294 eV 之間)也可以觀察到能譜峰，這些能譜峰都是在前文中提及的搖昇衛星譜線，在能量位置上也與文獻上厚層條件時的分析結果有一致性<sup>35</sup>。根據文獻的報導，Sat1 搖昇衛星譜線是 C=C 鍵在  $\pi \rightarrow \pi^*$  的躍遷中所形成<sup>36</sup>，因此可視為來自於 C3 的衛星譜線，而 Sat2 則是來由 C=O 鍵之  $\pi \rightarrow \pi^*$  能階跳度所形成。從上述的討論中，吾人可以確定分析結果的合理性，而由於在本實驗中能量解析度相對於文獻中實驗條件的 80 meV 則稍嫌不足，因此分析結果各譜線的高斯譜線寬則較為寬大。

在確認了配湊分析結果的合理性後，便可以針對在不同吸附量下的能譜圖來進行討論。從圖 4-17 中我們可以發現，來自於分子中芳香環主體的 C3 和 C4 譜峰訊號強度最強，主要位於 284 到 285 eV 的區間。然而鄰接和間接於酸酐官能基上的 C1 與 C2 譜峰則因為受到具有較高電負度之氧元素的影響，因此帶有正的形式氧化態而有較高的束縛能。就訊號強度比而言，在不同的吸附量下 C2 : C3 : C4 數目比為 1 : 2 : 2，也吻合了預期中這三種不同化學環境下

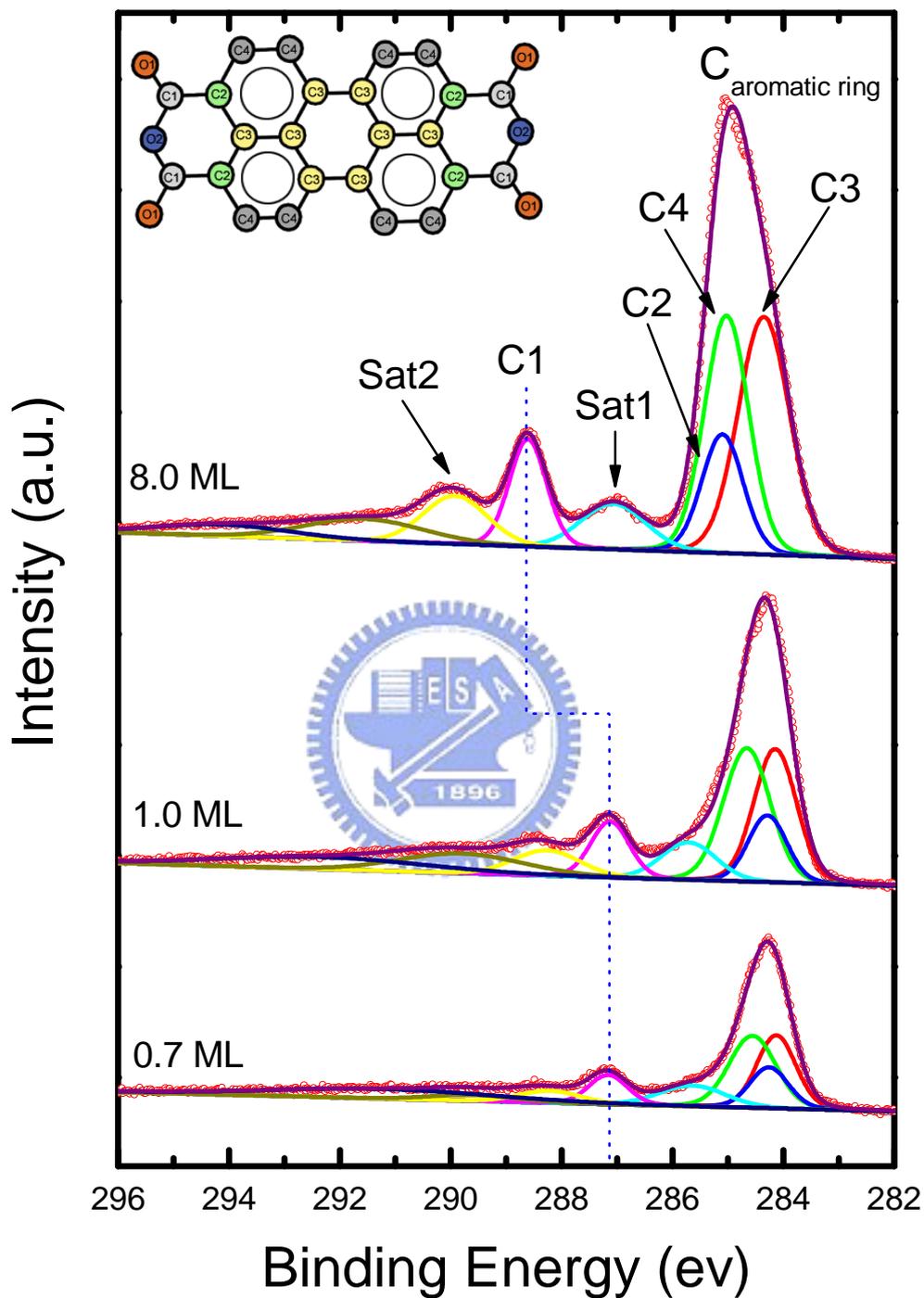


圖 4-17 PTCDA 分子在銅(111)表面吸附量為 0.7、1.0 與 8.0 ML 時的 C1s XPS(點線)與配湊分析結果各特徵峰(實線)圖譜。擷取條件  $S_1=S_2=20 \mu\text{m}$ ， $E_p=5 \text{ eV}$ ， $T_{\text{surface}}=77 \text{ K}$ 。

的碳元素 4 : 8 : 8 的化學當量比例。在 1 ML 與 0.7 ML 的圖譜中，C1、C2、C3 以及 C4 譜峰的能量位置與半高寬則沒有太大的變化。

從圖 4-17 中也可以觀察到當表面吸附量從厚層(大於 8 ML)到不足一層(0.7 ML)時，整體譜線往高束縛能的方向偏移。其中 C1 從 287.1 eV (0.7 ML) 偏移了 1.5 eV 到 288.6 eV (大於 8 ML) 的位置，而譜線高斯半高全寬則維持在約 0.75 eV 左右。這樣子的能量偏移的現象表示從薄層到厚層時，分子本身的電子結構有明顯的改變，一方面也可能與電子遮蔽效應有關係(electron screening effect)。根據 TPD 的實驗結果中我們得知，單層的 PTCDA 分子可以和乾淨的銅(111)表面形成強的化學鍵結；此外我們還可以發現在單層或未足單層時來自於芳香環主體的主譜線(由 C2、C3 和 C4 組成，圖中以  $C_{\text{aromatic ring}}$  標示之)與在厚層時的譜線有明顯的型態上的差異，該差異主要受到搖昇衛星譜線的影響(於下文中進行解釋)，另外譜線寬度也有寬大的趨勢。因此這些實驗結果都與所觀察到的能量偏移現象相呼應，而反應了在不同吸附量下分子本身電子結構的差異性。

針對搖昇衛星譜線的來進行討論時，可以發現在 1 ML 與 0.7 ML 的圖譜中，Sat1 分別在 285.6 和 285.7 eV 的位置而與芳香環主體的主譜線有部分重疊；在厚層(大於 8 ML)時該譜線則偏移約了 1.4 eV 到 287.0 eV 的位置。在單層的圖譜中，不容易直接從原始實驗結果看出 Sat1，而在厚層時因為上述能量偏移的關係而可以清楚觀察到 Sat1 的位置，而這也反映在 C2 譜線的能量位置上。從 0.7 ML 到厚層(大於 8 ML)時，C2 從約 284.3 eV 偏移了 0.8 eV 到 285.1 eV 的位置。由於上述的因素從單層與厚層時可以觀察到其芳香環主譜線有很大的差異性。從 0.7 ML 到厚層(大於 8 ML)時，Sat2 從 288.2 eV 偏移了 1.7 eV 到 289.9 eV 的位置，訊號的相對強度則因為衛星

譜線的成因為複雜的多電子過程(multi-electron process)而沒有特定的趨勢。而在更高束縛能(大於 290 eV)的位置所觀察到的衛星譜線，根據文獻上結合實驗與理論計算的結果被認為是由苯環本身的  $\pi \rightarrow \pi^*$  所造成。

在圖 4-18 中由配湊分析結果在 533.6 eV 得到的能譜峰，是由於羰基上的氧原子(O1)之電子在最高填滿分子軌域(highest occupied molecular orbital, HOMO)與最低未填滿分子軌域間(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)能量跳度的搖昇衛星譜線，而在 535 eV 左右的寬大搖昇衛星譜線則是由 O2 所貢獻。此外實驗圖譜中的兩個能譜峰之相對訊號強度比並不等於 2:1 的化學當量比例，其中來自於 O1 和 O2 的訊號強度比大約為 1.6:1。造成該現象的原因為在考慮訊號強度比時因將衛星譜線的貢獻一併考慮，此時的比才會與元素本身的化學當量比例吻合。

從圖 4-18 中可以發現在厚層(大於 8 ML)時，O1 能譜峰在 531.6 eV 的位置，與在單層和 0.7 ML 的條件(530.9 eV)下相比較，往高束縛能的位置偏移了 1.7 eV，與在 C1s XPS 圖譜所觀察到的隨著吸附量增加圖譜往高束縛能偏移的現象相符合。經過譜峰曲線配湊處理後的譜線參數，如能量位置、強度和譜線寬度等整理於表 4-1 中。

因此結合 TPD 圖譜、C1s XPS 與 O1s XPS 能譜的實驗結果，我們可以得知從單層到後層時 PTCDA 分子在銅(111)表面上因為吸附作用力的不同而有明顯的電子結構的差異，而這也可以從 4.3.3 節中提到的 NEXAFS 實驗結果來得到更進一步的證實。

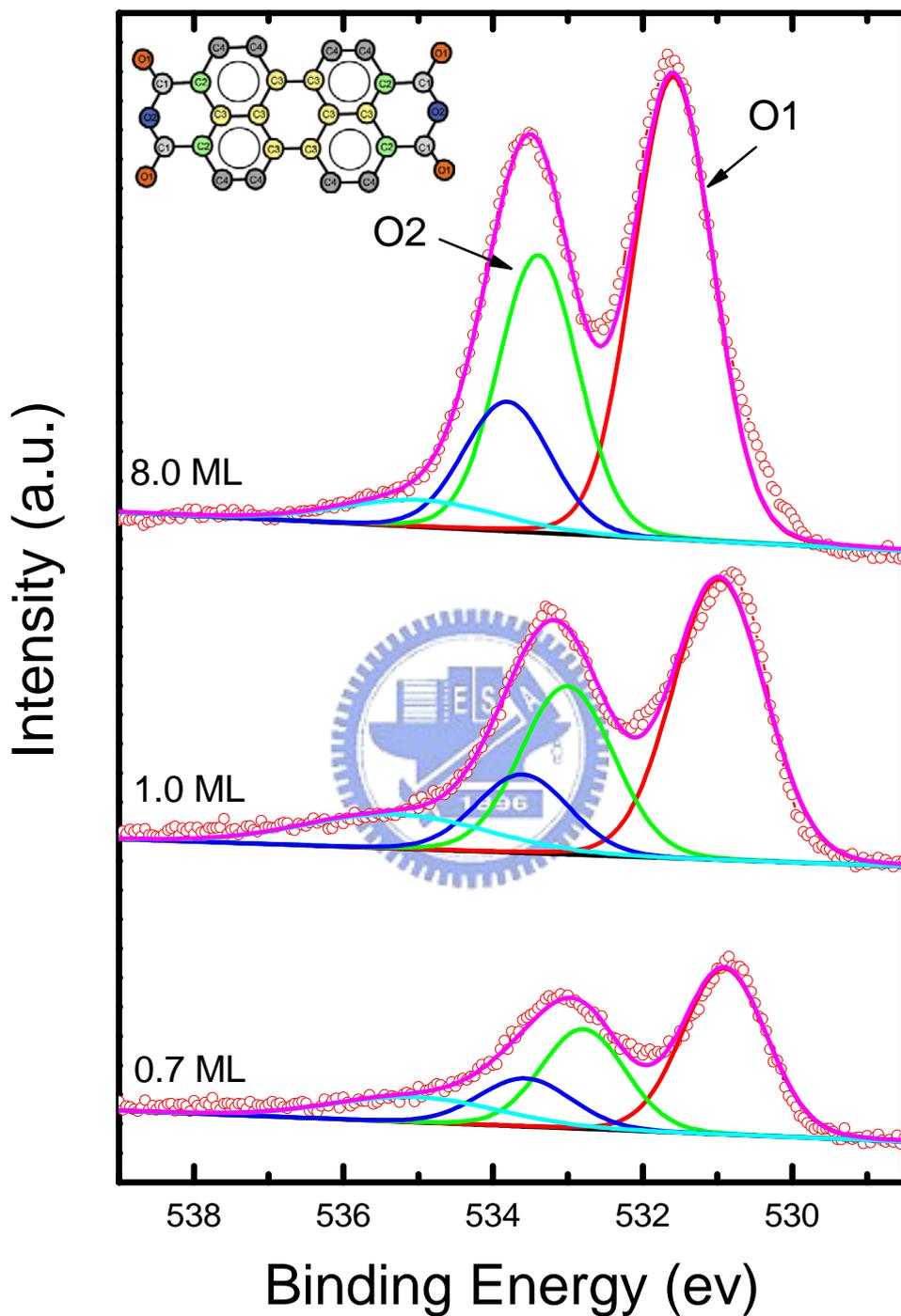


圖 4-18 PTCDA 分子在銅(111)表面吸附量為 0.7、1.0 與 8.0 ML 時的 O1s XPS(點線)與配湊分析結果各特徵峰(實線)圖譜。擷取條件  $S_1=S_2=20 \mu\text{m}$ ， $E_p=10 \text{ eV}$ ， $T_{\text{surface}}=77 \text{ K}$ 。

表 4-1 PTCDA 分子在銅(111)表面之 XPS 能譜配奏分析結果

**C1s XPS**

	8.0 ML			1.0 ML			0.7 ML		
	$E_b$	$W_G$	$I_{rel}$	$E_b$	$W_G$	$I_{rel}$	$E_b$	$W_G$	$I_{rel}$
C1 (C <sup>*</sup> =O)	288.61	0.74	0.10	287.13	0.77	0.09	287.16	0.76	0.08
C2 (C <sup>*</sup> -CO)	285.10	0.83	0.12	284.29	0.77	0.10	284.26	0.76	0.11
C3 (C <sup>*</sup> -C)	284.35	1.04	0.29	284.12	0.86	0.23	284.13	0.77	0.21
C4 (C <sup>*</sup> -H)	285.03	1.21	0.25	284.66	0.95	0.25	284.54	0.94	0.25
Sat1	287.07	1.33	0.07	285.71	1.12	0.08	285.64	1.35	0.10
Sat2	289.93	1.31	0.07	288.26	1.35	0.06	288.21	1.24	0.05
Sat3	291.57	2.46	0.06	289.80	2.58	0.09	289.59	1.75	0.04
Sat4	294.13	2.79	0.04	292.35	4.30	0.10	291.27	4.68	0.15

**O1s XPS**

	8.0 ML			1.0 ML			0.7 ML		
	$E_b$	$W_G$	$I_{rel}$	$E_b$	$W_G$	$I_{rel}$	$E_b$	$W_G$	$I_{rel}$
O1 (O=C)	531.60	1.20	0.50	530.98	1.40	0.47	530.91	1.27	0.45
O2 (C-O-C)	533.40	1.20	0.30	532.13	1.40	0.28	532.80	1.27	0.27
Sat5	533.81	1.31	0.15	533.60	1.40	0.13	533.57	1.40	0.14
Sat6	534.98	2.40	0.05	535.29	2.80	0.11	535.03	2.54	0.13

註： $E_b$  為電子束縛能(eV)， $W_G$  為高斯半高全寬(eV)， $I_{rel}$  則為該能譜峰面積相對於全譜面積之強度百分比，C1s 與 O1s 的勞倫茲譜線半高全寬分別固定為 80 以及 100 meV。

接下來我們針對 PTCDA 分子吸附在銅(111)-( $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ )R19.1°-S 表面的 XPS 能譜進行定性的討論。其 C1s XPS 能譜與 O1s XPS 能譜的實驗譜峰曲線以及配湊分析結果分別如圖 4-19 與 4-20 所示。在進行配湊分析時，為了簡化因硫原子存在於表面上可能帶來的複雜性，我們套入和 PTCDA 分子吸附在乾淨的銅(111)表面上相似的參數和相同的背景基線定義方式來進行處理。

從圖 4-19 中可以觀察到，吸附量從 0.7 ML 增加到厚層(大於 8 ML)時，來自於芳香環主體的主譜線(由 C2、C3 和 C4 組成，圖中以 C<sub>aromatic ring</sub> 標示之)從 284.9 eV 微微偏移了 0.2 eV 到較低束縛能的 284.7 eV 的位置，C1 譜線則維持在 288.4 eV 沒有明顯的變化，而在 C1 和 C2 譜線間則可以觀察到相似的 Sat1 衛星譜線。從圖中得知在不同吸附量下，所得到的譜線均有相似的形狀，而不同於在乾淨的銅(111)表面時的情形(圖 4-17)。根據先前的討論，所觀察到主譜線變化與 Sat1 和 C2 譜線的偏移有重要的關係；而從圖 4-19 中亦可以觀察到隨著吸附量上升，C2 譜線僅從 284.9 eV 偏移了 0.3 eV 到 284.6 eV 的位置，而 Sat1 衛星譜線則維持在約 289.8 eV 的位置沒有明顯的變化，這反映了當 PTCDA 分子吸附在銅(111)-( $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ )R19.1°-S 乾淨的銅(111)表面時，具有和吸附在乾淨的銅(111)表面時不同的電子結構上的轉變。此外在 O1s XPS 能譜(圖 4-20)中也可以發現在不同吸附量下，各能譜峰的相對位置並沒有明顯的變化，這點與 C1s XPS 能譜的實驗結果一致。至於在 C1s XPS 能譜與 O1s XPS 能譜所觀察到的各衛星譜線之成因，應等同於前文中討論的數種機制。

就單層的條件下來進行討論時，我們可以觀察到 C1 譜線在銅(111)表面時位於 287.1 eV (為方便說明以下簡稱為 C1')，而吸附在

銅(111)-( $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ )R19.1°-S 時則在更高束縛能的 288.4 eV 的位置， $\Delta E=1.3$  eV；而在銅(111)表面上時，厚層 PTCDA 分子的能譜中之 C1 譜線是在 288.6 eV 的位置(以 C1"稱之)。由於這樣的能量偏移值與在銅(111)表面的 C1s XPS 能譜中從薄層到厚層時 C1 譜線的行為相近，加上 C1'與 C1"之能量僅有 0.2 eV 的微小差異，因此推測 PTCDA 成長於含硫的銅(111)晶面上時，其電子結構與厚膜或塊材 (bulk)的電子結構相近。經過譜峰曲線配湊處理後的譜線參數，如能量位置、強度和譜線寬度等整理於表 4-2 中。

從 TPD 實驗中可以得知，PTCDA 分子分別在 325°C (銅(111)) 與 330°C(銅(111)-( $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ )R19.1°-S)時完全脫附於基材表面，而從圖譜中所觀察到的完全不同的化學脫附峰的形狀也反映了在動力學以及分子吸附行為上的差異性。因此根據 TPD 和 XPS 的實驗結果，定性上來說皆可以用單層的 PTCDA 分子吸附在這兩個完全不同的晶面上具有不同的電子結構的來進行解釋，這樣的差異性也反映在 NEXAFS 實驗結果中。然而由於配湊分析結果是基於忽略硫原子的影響而帶入相同的參數的假設下來進行運算，因此為了反映該複雜問題的真實性，更詳細的機制和模型則有待進一步的實驗和理論計算上的結果來進行探討。

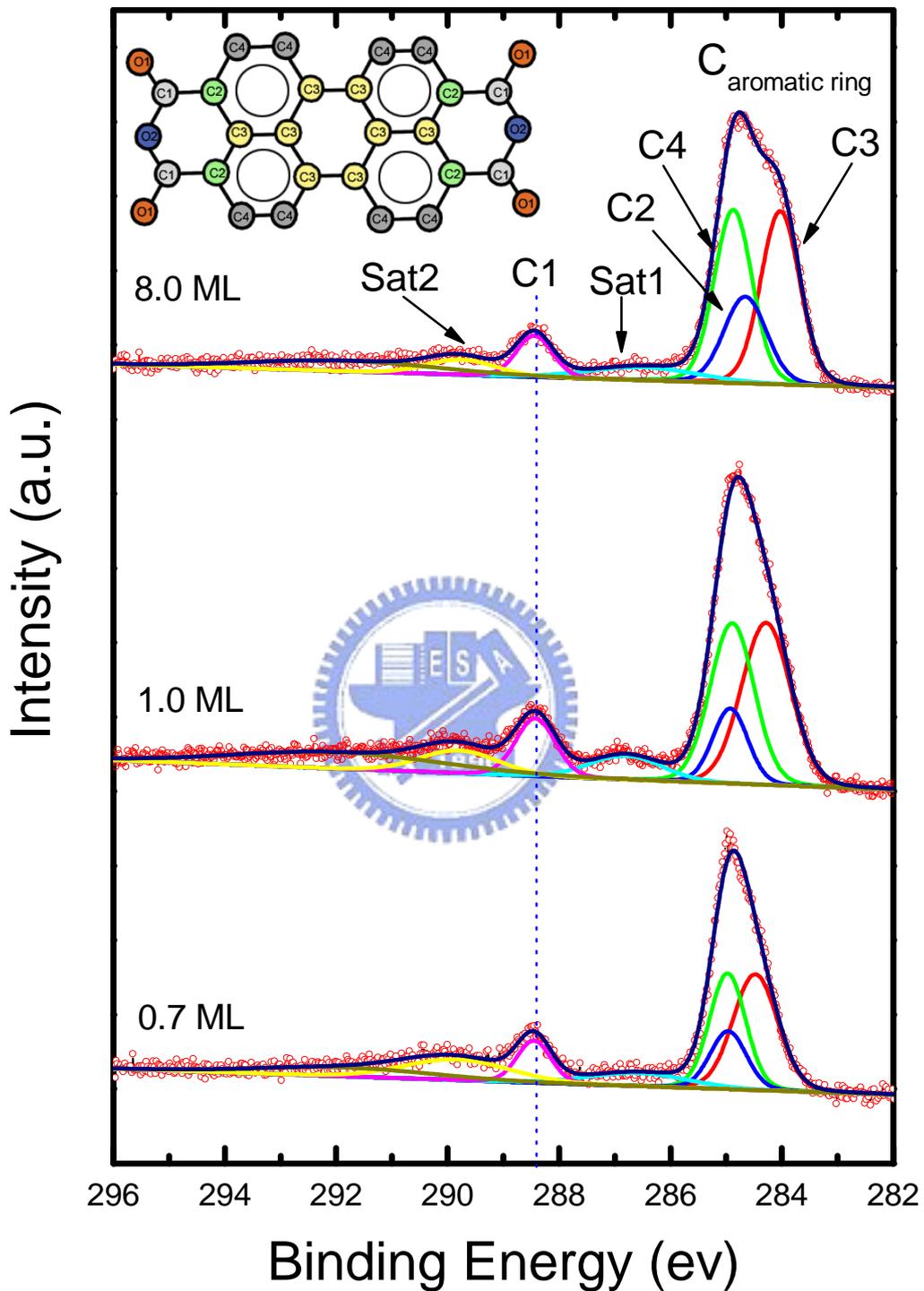


圖 4-19 PTCDA 分子在銅(111)-( $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ )R19.1°-S 表面吸附量為 0.7、1.0 與 8.0 ML 時的 C1s XPS(點線)與配湊分析結果各特徵峰(實線)圖譜。擷取條件  $S_1=S_2=20 \mu\text{m}$ ， $E_p=5 \text{ eV}$ ， $T_{\text{surface}}=77 \text{ K}$ 。

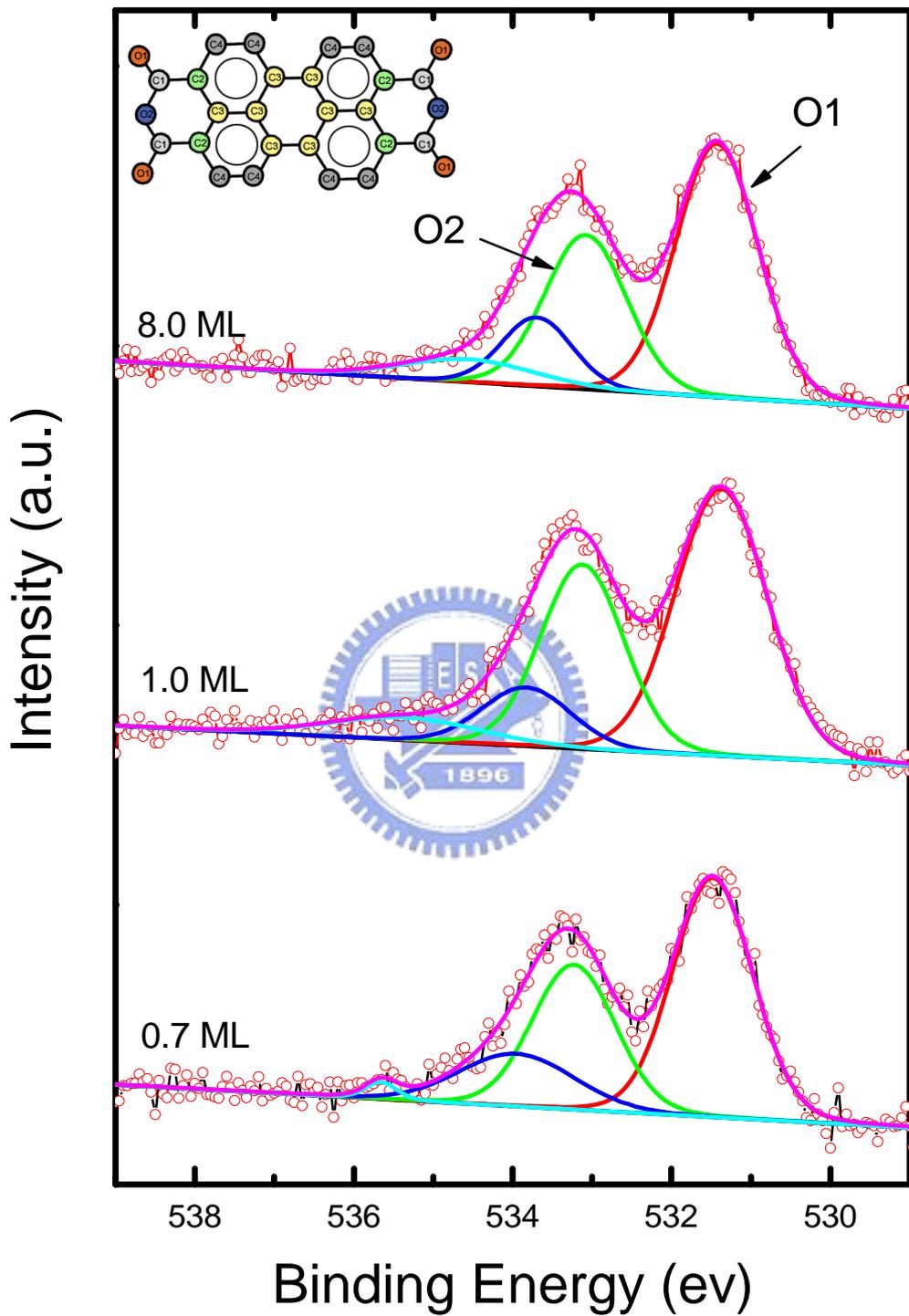


圖 4-20 PTCDA 分子在銅(111)- $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -S 表面吸附量為 0.7、1.0 與 8.0 ML 時的 O1s XPS(點線)與配湊分析結果各特徵峰(實線)圖譜。擷取條件  $S_1=S_2=20\ \mu\text{m}$ ， $E_p=10\ \text{eV}$ ， $T_{\text{surface}}=77\ \text{K}$ 。

表 4-2 PTCDA 分子在銅(111)-( $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ )R19.1°-S 之 XPS 能譜配奏分析果

**C1s XPS (Lorentzain-FWHW=80 meV)**

	8.0 ML			1.0 ML			0.7 ML		
	$E_b$	$W_G$	$I_{rel}$	$E_b$	$W_G$	$I_{rel}$	$E_b$	$W_G$	$I_{rel}$
C1 (C=O)	288.44	0.71	0.06	288.42	0.79	0.08	288.45	0.66	0.07
C2 (C-CO)	284.66	0.85	0.16	284.93	0.69	0.10	284.95	0.72	0.12
C3 (C-C)	284.03	0.78	0.30	284.29	0.99	0.30	284.48	0.90	0.29
C4 (C-H)	284.87	0.75	0.29	284.89	0.88	0.26	284.97	0.72	0.24
Sat1	289.76	1.40	0.04	289.80	1.60	0.06	289.84	2.17	0.12
Sat2	291.85	3.88	0.08	292.00	4.34	0.12	291.83	3.65	0.08
Sat3	286.49	2.24	0.06	286.80	1.50	0.06	286.57	2.04	0.07

**O1s XPS (Lorentzain -FWHW=100 meV)**

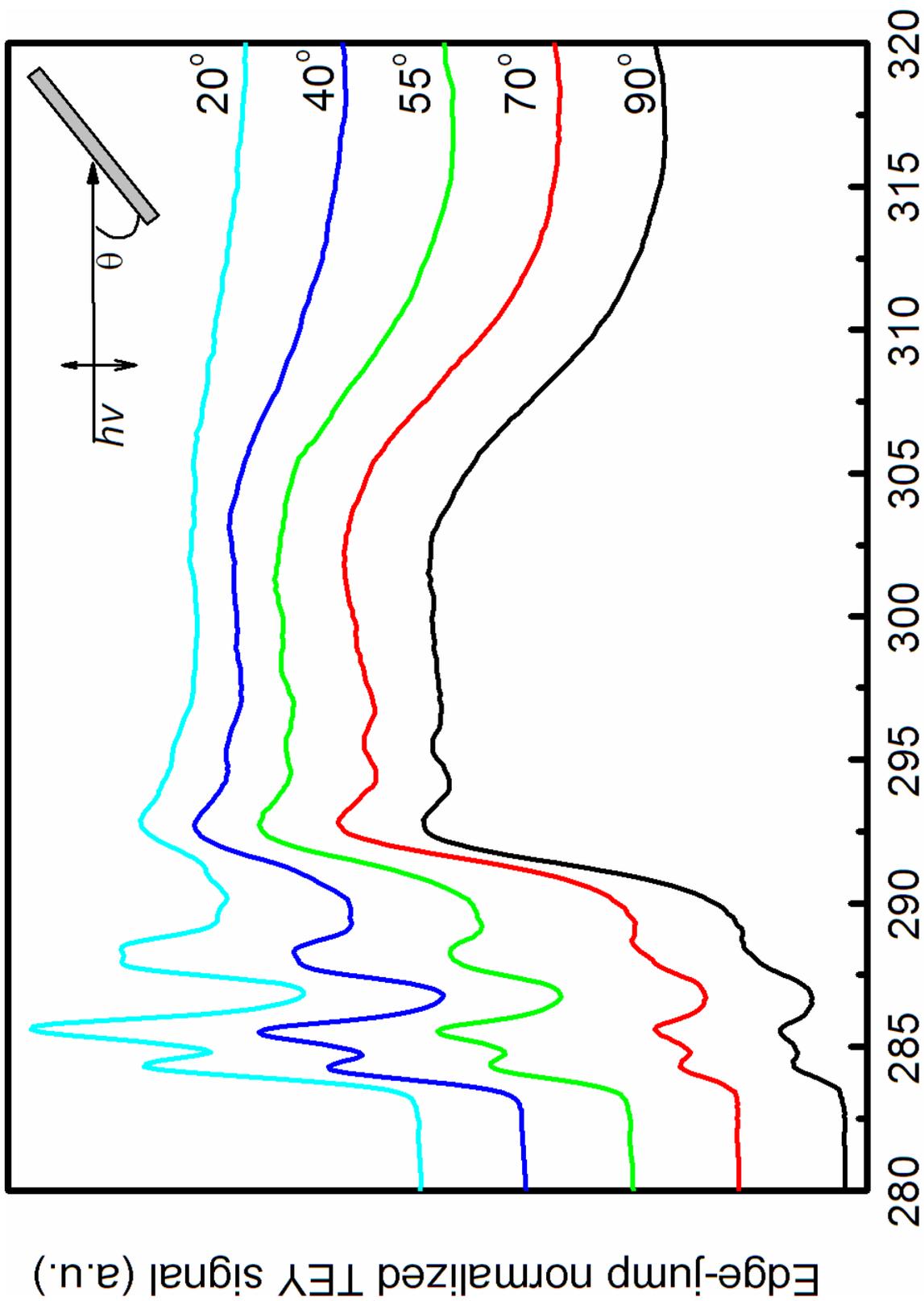
	8.0 ML			1.0 ML			0.7 ML		
	$E_b$	$W_G$	$I_{rel}$	$E_b$	$W_G$	$I_{rel}$	$E_b$	$W_G$	$I_{rel}$
O1 (O=C)	531.43	1.16	0.50	531.37	1.31	0.51	531.48	1.13	0.51
O2 (C-O-C)	533.08	1.16	0.31	533.12	1.18	0.31	533.23	1.17	0.32
Sat <sub>1</sub>	533.69	0.99	0.12	533.83	1.26	0.11	533.95	1.65	0.16
Sat <sub>2</sub>	534.56	1.89	0.07	535.35	2.17	0.07	535.66	0.41	0.01

註： $E_b$  為電子束縛能(eV)， $W_G$  為高斯半高全寬(eV)， $I_{rel}$  則為該能譜峰面積相對於全譜面積之強度百分比，C1s 與 O1s 的勞倫茲譜線半高全寬分別固定為 80 以及 100 meV。

### 4.3.3 PTCDA 分子吸附在乾淨的銅(111)表面 NEXAFS 實驗結果

為了確定光譜特徵峰位置的正確性，首先進行多層吸附量(大於 8 ML)的 NEXAFS 能譜量測，X 光入射角分別為 20°、40°、55°、70°和 90°，結果如圖 4-21 所示。從圖中可以在 284 到 290 eV 之間觀察到三個主要尖銳的  $1s \rightarrow \pi^*$  之能譜峰，為  $\pi^*$  共振( $\pi^*$  resonance)之特徵。由於其相當強的吸收強度，因此透過該吸收峰面積對不同 X 光入射角度的關係，可用來決定 PTCDA 分子芳香環主體的吸附位向。在  $\pi^*$  共振的區域中，分別在 284.3、285.7 以及 288.0 eV 的位置有強的 X 光吸收，與文獻中厚層 PTCDA 分子吸附在乾淨的銀(111)表面的實驗結果相同<sup>37</sup>。根據文獻的報導，其中 284.3 eV 是來自於芳香環上的碳原子內核層電子吸收 X 光後進入  $\pi^*$  反鍵結軌域，也就是 LUMO 能階所造成，以  $C1s \rightarrow LUMO$  來表示<sup>37</sup>。吸收強度最強的 285.7 eV 的能譜峰與 284.3 eV 的能譜峰成因相似，但是內核層電子則被激發到 LUMO 與更高的能階中。位於 288.0 eV 的能譜峰則是來自於羰基的碳原子  $C1s \rightarrow LUMO$  的結果，其可進一步細分為 287.7 與 288.7 eV 的兩個能譜峰，從文獻中得知分別為  $C1s \rightarrow LUMO$  與  $C1s \rightarrow LUMO+1$  的 X 光吸收峰<sup>38</sup>。從圖中亦可以在 292.8 及 295.5 eV 處分別觀察到能譜峰，此兩能譜峰對 X 光入射角度的變化，恰巧與  $1s \rightarrow \pi^*$  吸收峰對角度的變化相反，因此推測為來自於  $1s \rightarrow +\sigma^*_{C-H}$  的貢獻，而從 300 到到 310 eV 之間的寬大吸收峰，則是  $\sigma^*$  共振的特徵。

由於 284.3 以及 285.7 eV 的特徵峰皆來自於 PTCDA 分子中芳香環上的碳原子所貢獻，而位於 288.0 eV 的能譜峰則是源自於羰基上的碳原子，因此針對這三個不同能量位置的吸收峰強度進行分



Photon Energy(eV)

圖 4-21 多層 PTCDA 分子(大於 8 ML)吸附在乾淨銅(111)上的 C-K edge 角解析 NEXAFS 光譜。

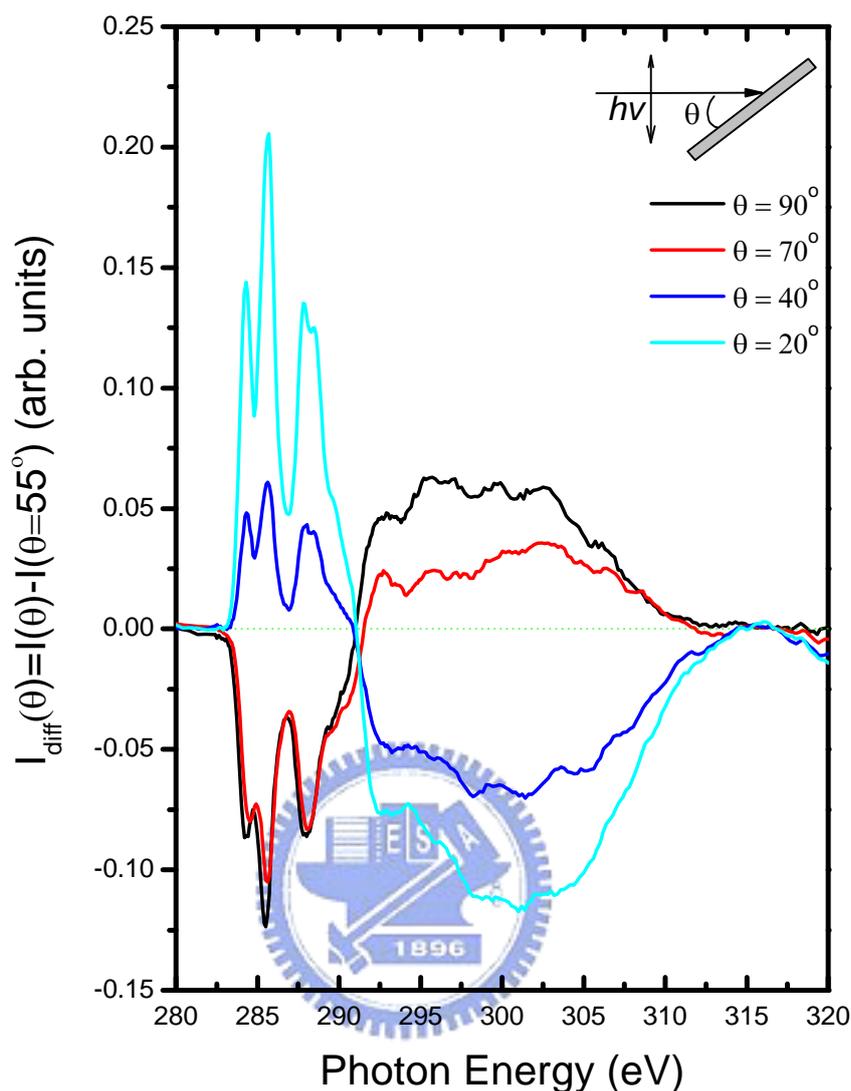


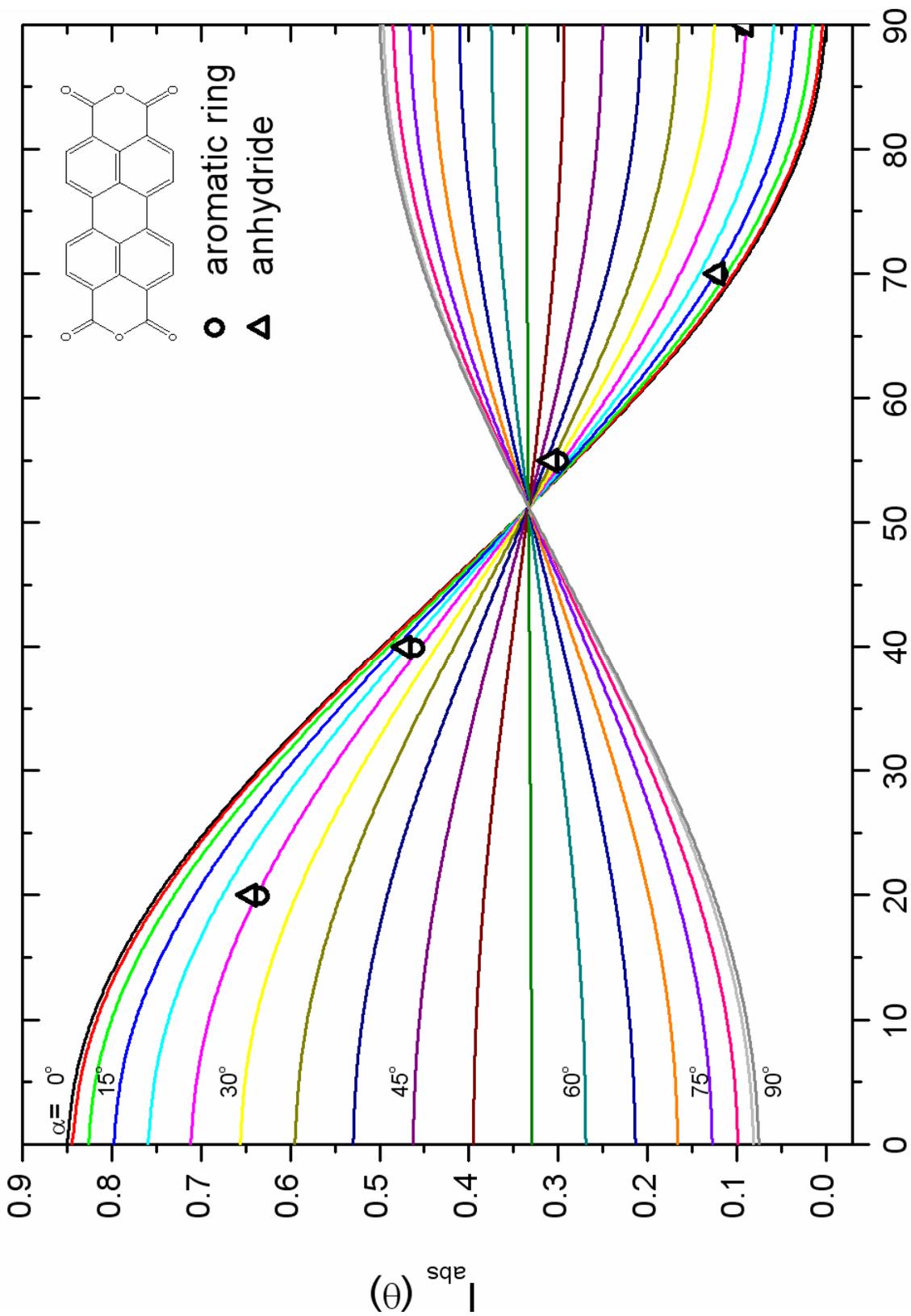
圖 4-22 多層 PTCDA 分子(大於 8 ML)吸附在銅(111)表面上的差異圖譜，以入射角為  $55^\circ$  的 NEXAFS 能譜圖作為相減的基準。

析，可以分別推算出芳香環以及羰基相對於基材銅(111)表面的傾角，並可以從中推測出與基材表現鍵結的情形。圖 4-22 為圖 4-21 多層 PTCDA 分子 NEXAFS 能譜圖的差異圖譜。從圖中觀察到 291 eV 可作為  $\pi^*$  共振與  $\sigma^*$  共振的分野，訊號的相對強度則隨著 X 光入射角度的變化具有角度依存性(angular dependence)存在，從圖中亦可以得知  $\pi^*$  共振與  $\sigma^*$  共振由於兩軌域成正交的關係而具有相

反的趨勢。除了上述的資訊外，由於差異圖譜可以移除原始能譜圖中的固定背景與吸收邊緣所造成的影響，因此可以得知各特徵峰能量的位置以及隱藏在原始能譜圖中不易觀察到的具有角度依存性的特徵峰。根據差異圖譜中相對強度的比例可以得知，來自於芳香環以及羰基的特徵峰的強度變化隨著 X 光入射角度的改變具有相同的比例，亦即有相同的增強趨勢。因此預期針對該兩特徵譜線面積進行相對於基材表面做傾角分析會得到相似的結果。

根據前文的討論，我們針對圖 4-21 中不同  $1s \rightarrow \pi^*$  之能譜峰 X 光吸收強度對 X 光入射角的強度來進行分析，結果如圖 4-23 所示，圖中縱軸為吸收峰的絕對強度(以面積做為計算依據)，橫軸則是不同的 X 光入射角度，來自於芳香環以及羰基的貢獻則分別以圓圈和三角形來示意。從圖 4-23 中可以觀察到在厚層的實驗條件下時，不論是芳香環或是羰基所形成的特徵峰，其能量強度數據點皆落於  $25^\circ$  的曲線上，因此推論 PTCDA 分子的芳香環主體的  $\pi$  軌域與表面法線向量的夾角約為  $25^\circ$ ，亦即芳香環平面以與基材表面夾角約  $30^\circ$  的方式吸附於乾淨的銅(111)上，而羰基也有同樣的傾角。由這樣的結果可以得知，由於厚層時物理吸附的 PTCDA 分子並不同於單層時與基材表面的銅原子有直接的化學鍵結，而有著截然不同的化學環境，而就定性上來說芳香環和羰基的  $\pi$  軌域向量相對於基材表面法線向量的平均傾斜角落於同一平面上，這也與從差異圖譜分析中所預期的結果相吻合。

ordered PTCDA multilayer on clean Cu(111)



X-ray incident angle measured from surface plane, ( $\theta$ )

圖 4-23 圖 4-21 中 X 光吸收強度與 X 光入射角度的關係( $\theta$ )圖。

圖 4-24 則為多層(大於 8 ML)時的 O-K edge NEXAFS 能譜圖，圖中的點線代表實驗值，而實線則為將實驗數據點以鄰接點每 5 點進行取樣的方式進行平滑化(5 point adjacent averaging smoothing)的結果。從圖中可以在 530.8、534.2 eV 處發現兩個來自於 O1s $\rightarrow\pi^*$  反鍵結軌域的能譜峰，分別由羰基上的氧原子(O1)與鄰接於羰基的氧原子(O2)所貢獻。而在 539.4 eV 較寬大的吸收峰與 545 到 560 eV 間的大範圍吸收峰則是來自於  $\sigma^*$  共振的結果。而從圖中的趨勢可以推論羰基與鄰接於羰基的氧原子應以較接近銳角的位向，吸附於乾淨的銅(111)上，這和上段中的分析結果一致。

單層 PTCDA 分子吸附在乾淨的銅(111)表面的 C-K edge NEXAFS 能譜圖結果如圖 4-25 所示，從圖中我們發現與圖 4-18 的多層能譜有很大的差異。從圖中可以得知原先在厚層時位於 284.3 以及 285.7 eV 的特徵峰有能量上得偏移而合併為單一的位於 285.0 eV 的吸收峰。根據文獻的報導，在 285.0 eV 的吸收峰是芳香環上的碳原子內核層電子被激發到 LUMO 或更高的能階所造成。從 TPD 實驗中得知，在單層薄膜時 PTCDA 分子與基材表面的銅原子有化學鍵結，因此從該偏移現象推測分子本身的芳香環本體與表面的化學鍵結有顯著的關係。除此之外在圖中 288.5 eV 處的吸收峰則是羰基官能基 C1s $\rightarrow$ LUMO 的結果，而在 290 eV 之後的寬大能譜峰來自於  $\sigma^*$  共振的 X 光吸收。而從圖中也可以發現在單層時，來自於芳香環以及羰基的特徵峰隨著 X 光入射角度的變化，在強度的變化上比例不相同，與在厚層條件下的情形不一致，這隱含了羰基與表面銅原子間形成鍵結的訊息。由於銅原子的電子組態為 [Ar].3d<sup>10</sup>.4s<sup>1</sup> 具有填滿的價殼層 d 軌域，因此推測在羰基與基材表面形成鍵結時，電子會從基材表面電荷轉移(charge transfer)到羰基的未填滿軌

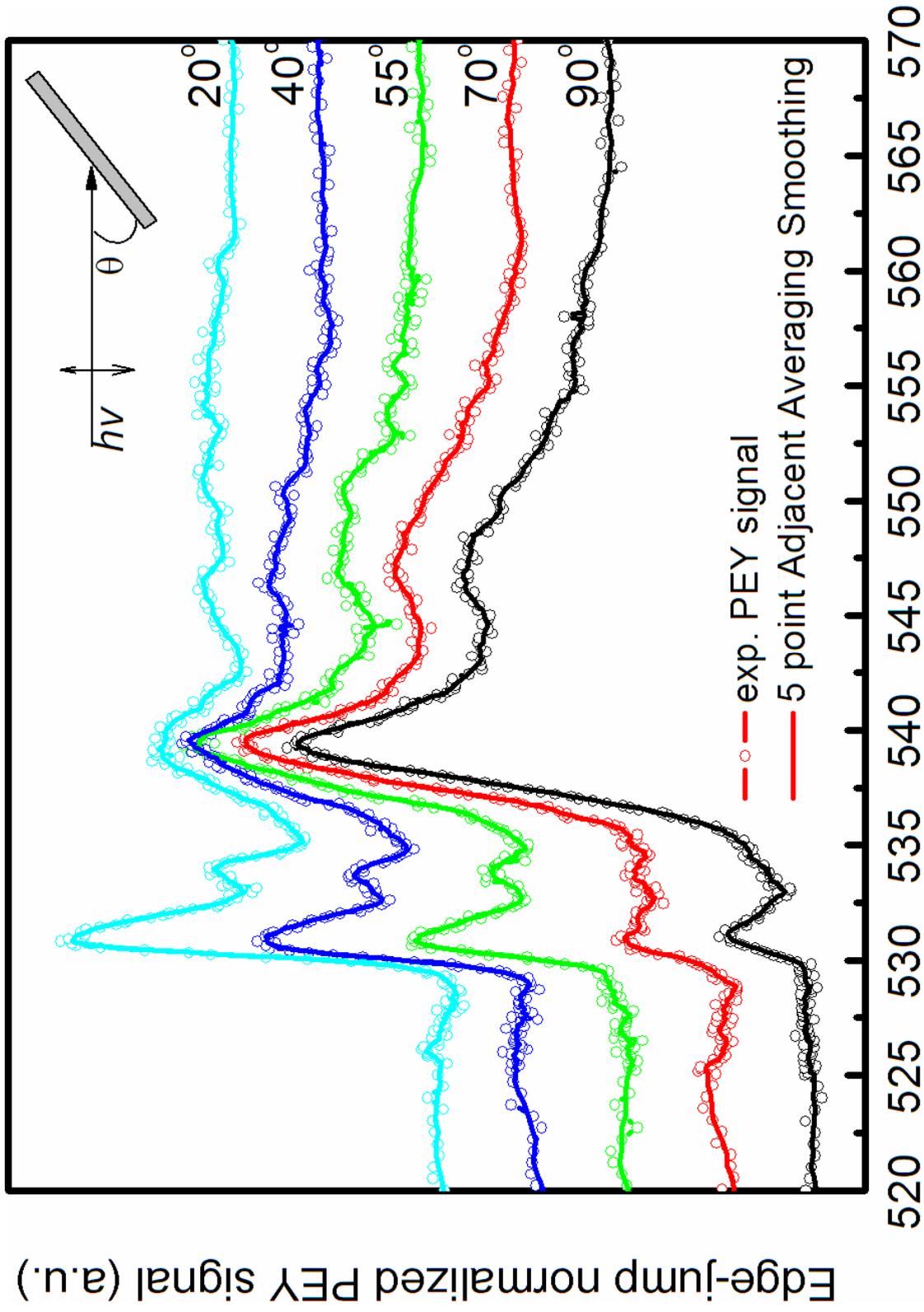


圖 4-24 多層 PTCDA 分子(大於 8 ML)吸附在乾淨銅(111)上的 O-K edge 角解析 NEXAFS 光譜。

域中。根據 A. Hauschild<sup>39,40</sup> 等人利用 X 光駐波(X-ray standing wave) 實驗技術結合密度泛函理論(density functional theory)計算，所提出的 PTCDA 分子吸附在乾淨的銀(111)表面的模型，我們預測在單層薄膜的條件下時，芳香環本體與羰基之間相對於基材表面法線向量的傾角差異為至少 10°左右，該數值可能會因為選用基材的不同而有差異。

同樣地我們進行傾斜角向量對 X 光入射角的強度變化的分析已獲得進一步的資訊，其結果如圖 4-26 所示。從圖 4-26 中可以觀察到，芳香環本體與羰基比之訊號強度的數據點分別落於 20°和 40°的曲線上。因此推論在單層吸附量時，PTCDA 分子的芳香環主體的  $\pi$  軌域與表面法線向量的夾角約為 20°，亦即芳香環平面以與基材表面夾角約 20°的方式吸附於乾淨的銅(111)上，而芳香環本體和羰基間在傾角有著 20°的差異，這樣的差異代表著重要的化學訊息。當在單層的條件下時，原本在結構上具有高度的對稱性之接近平面的 PTCDA 分子由於化學鍵結的因素，使得羰基偏離於原本幾乎共平面的芳香環本體，在兩者之間有特定的傾角差異存在，定性上這也與預期的結果吻合。

從上述的討論可以得知，PTCDA 分子在多層與單層吸附量時，由於鍵結的改變導致電子結構上有顯著的差異，而表面束縛能上的差異則可由 XPS 能譜中得知。在多層時 PTCDA 分子因為物理吸附的關係，而呈現 25°的傾角，在芳香環與羰基間無特定的傾角差異存在。在單層時由 TPD 實驗中可得知，PTCDA 分子受到與基材的銅原子之間有強化學吸附作用力存在，因此參與電荷轉移的羰基和芳香環有著 20°的差異。

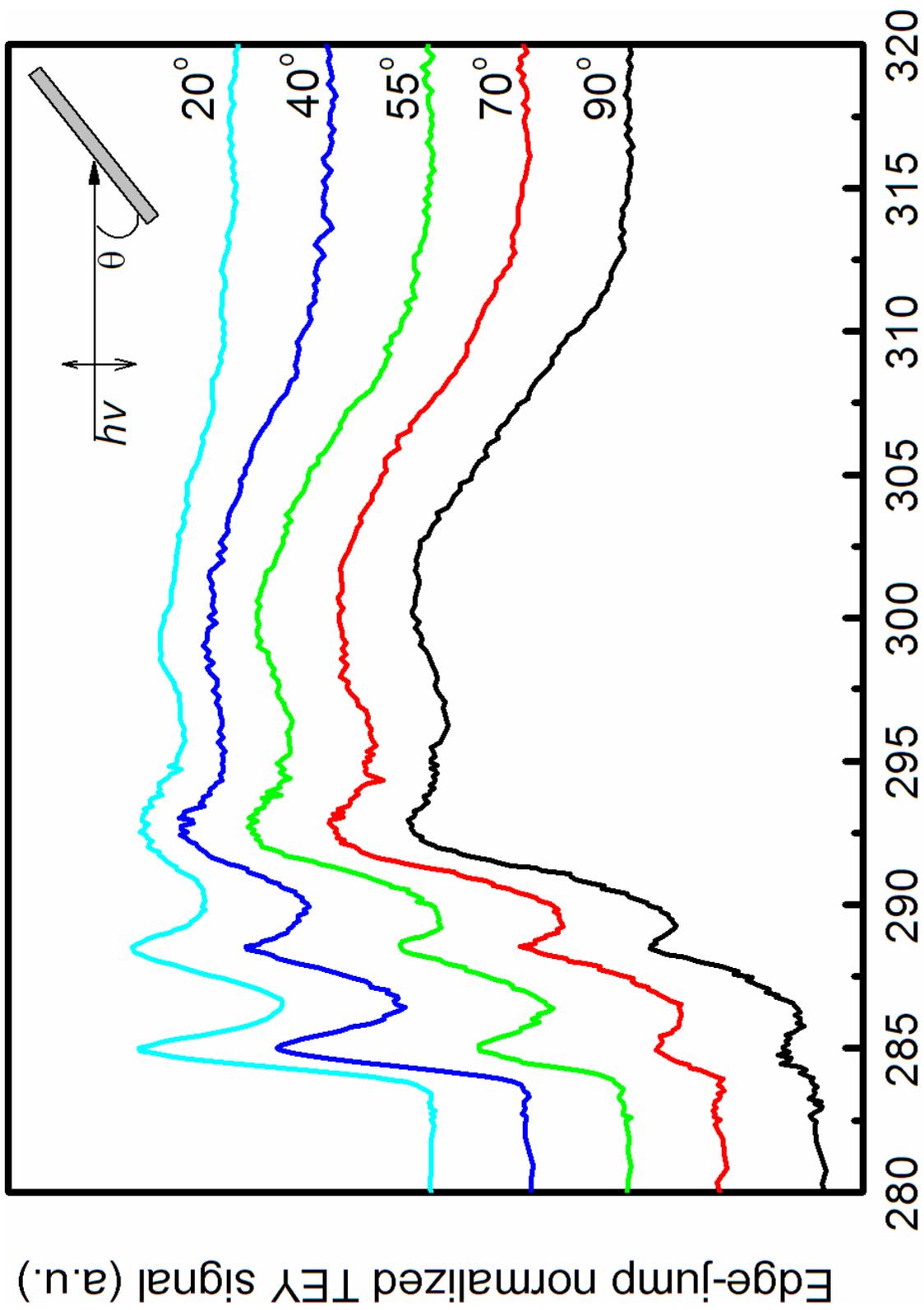
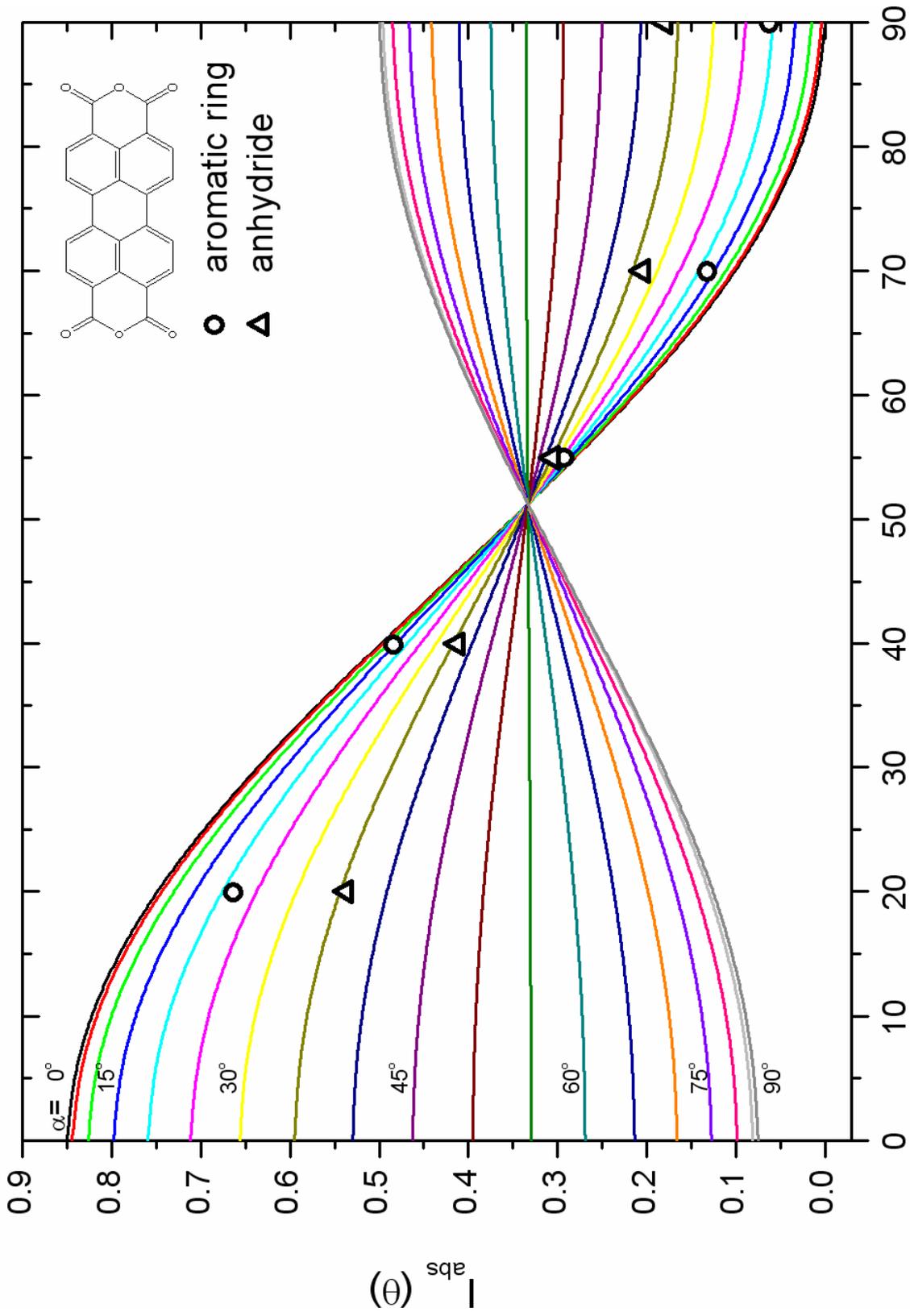


圖 4-25 單層 PTCDA 分子吸附在乾淨銅(111)上的 C-K edge 角解析 NEXAFS 光譜。

ordered PTCDA monolayer on clean Cu(111)



X-ray incident angle measured from surface plane, ( $\theta$ )

圖 4-26 圖 4-25 中 X 光吸收強度與 X 光入射角度的關係( $\theta$ )圖。

#### 4.3.4 PTCDA 分子吸附在銅(111)-( $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ )R19.1°-S 表面 NEXAFS 實驗結果

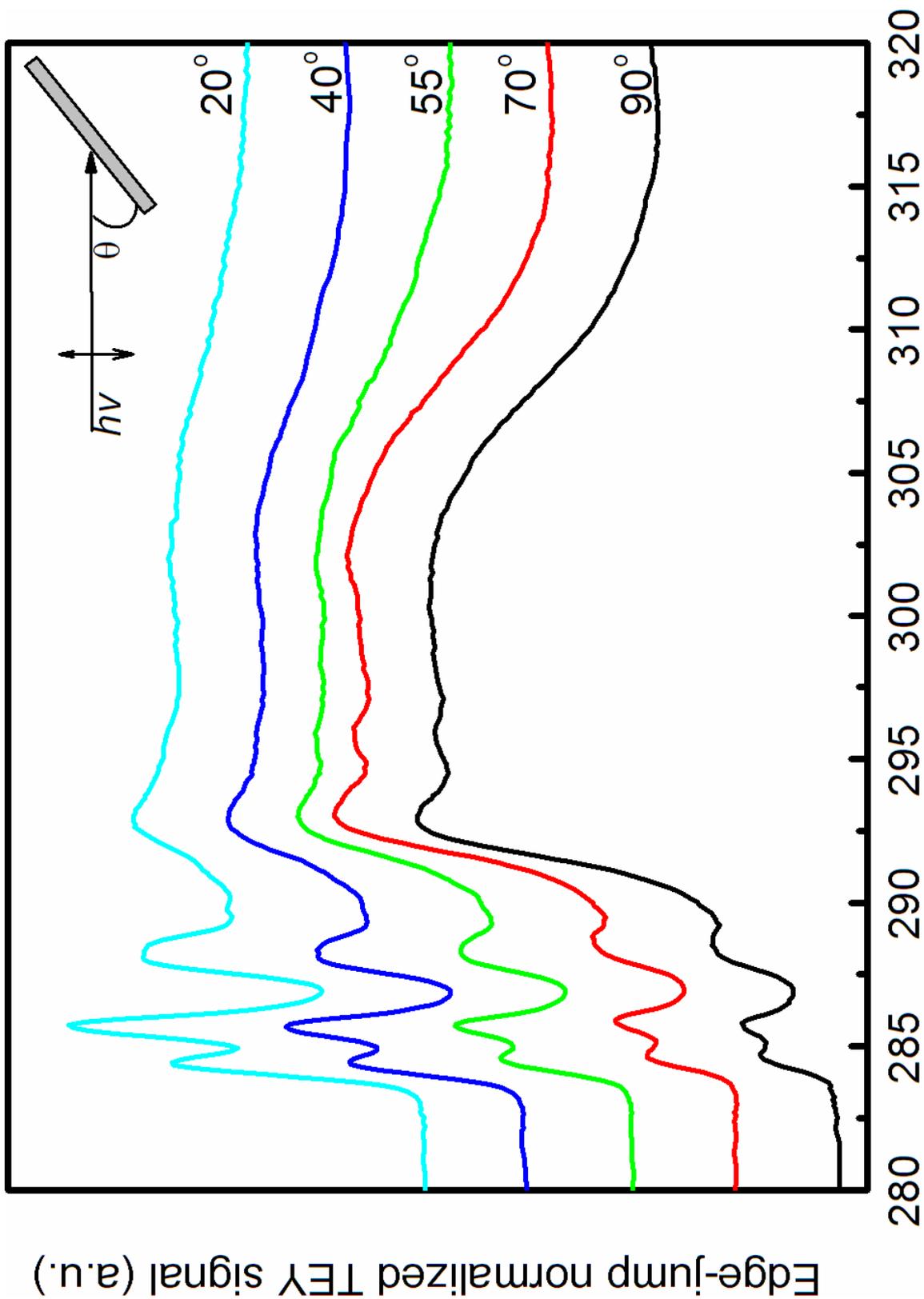
如同前文所述，首先在相同實驗條件下進行多層吸附量(大於 8 ML)之 PTCDA 分子吸附在銅(111)-( $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ )R19.1°-S 表面的 NEXAFS 能譜量測。從實驗結果(圖 4-27)中，可以觀察到與圖 4-18 所示的能譜圖有相當相似的能譜結構。在 284.3、285.7 以及 288.0 eV 的位置均可以觀察到相似的能譜峰，其成因應該如同 4.3.2 節所述，來自於芳香環上的碳原子內核層電子吸收 X 光後進入  $\pi^*$  反鍵結軌域所貢獻。從圖中也可以在  $\sigma^*$  共振的區域觀察到如同於圖 4-25 的寬大能譜峰。

圖 4-29 則為單層吸附量時的 NEXAFS 能譜圖，如同在乾淨的銅(111)表面上的實驗結果，呈現著與多層的吸收能譜間顯著的差異性。從圖 4-26 中可以在 285.2 和 288.3 eV 的位置觀察到有較強吸收強度的能譜峰，如同前文所述成因為 C1s→LUMO 的躍遷。其中在 285.2eV 的特徵峰為在厚層時所觀察到的 284.3 以及 285.7 eV 的特徵峰因為感受到來自於基材作用力的差異而有能量上的偏移合併而成。將圖 4-29 與在乾淨基材表面的單層 NEXAFS 能譜實驗結果(圖 4-25)進行比較時，可以發現在銅(111)-( $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ )R19.1°-S 表面時所得到的能譜圖，仍然可以從 285.2eV 的特徵峰觀察出有兩組不同的譜線，比較接近於在厚層時所觀察到的情形，而在圖 4-25 中則無法從在 285.0 eV 的單一吸收峰明顯觀察出兩組譜線。這樣的差異代表由於 PTCDA 分子本身與基材表面鍵結條件上的差異對譜線能量位置所造成的影響。除此之外也反映了來自於芳香環本體在不同化學環境下，表面束縛能上的差異，如同在 XPS 能譜中所觀察到

的情形。

從 X 光吸收強度對 X 光入射角的強度分析關係圖(圖 4-28 與圖 4-30)，可以得知在多層時 PTCDA 分子的芳香環主體的  $\pi$  軌域與表面法線向量的夾角約為  $30^\circ$ ，亦即芳香環平面以與基材表面夾角約  $30^\circ$  的方式吸附於含硫的銅(111)表面上，而羰基也有同樣的傾角，而無特定的差異存在，與在乾淨銅(111)基材上的實驗結果相同。在單層時芳香環與羰基的傾角則分別為  $15^\circ$  和  $25^\circ$ ，具有  $10^\circ$  的差異，該差異係來自於單層薄膜時 PTCDA 分子本身與表面形成鍵結的關係。

從前文中單層 PTCDA 分子成長在乾淨基材的實驗結果中，我們得知芳香環與羰基間有著  $20^\circ$  的傾角上的差異，與在銅(111)- $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -S 表面時的情形不同。根據在 4-1 節中所提到的文獻上的模型，由於基材本身(銅(111)- $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -S)並非一完全平整的表面，因此會對 PTCDA 分子的吸附行為造成影響，而造成所觀察到的差異性。這樣的差異性也可以從 TPD 實驗結果中，化學吸附峰型態上的差異來加以印證。而在厚層時，在這兩種不同基材表面時，由於分子本身所感受到來自於基材表面的作用力皆減弱，因此傾角與單層時有明顯的差異，換句話說分子與分子間的作用力成為成長上重要的因素。

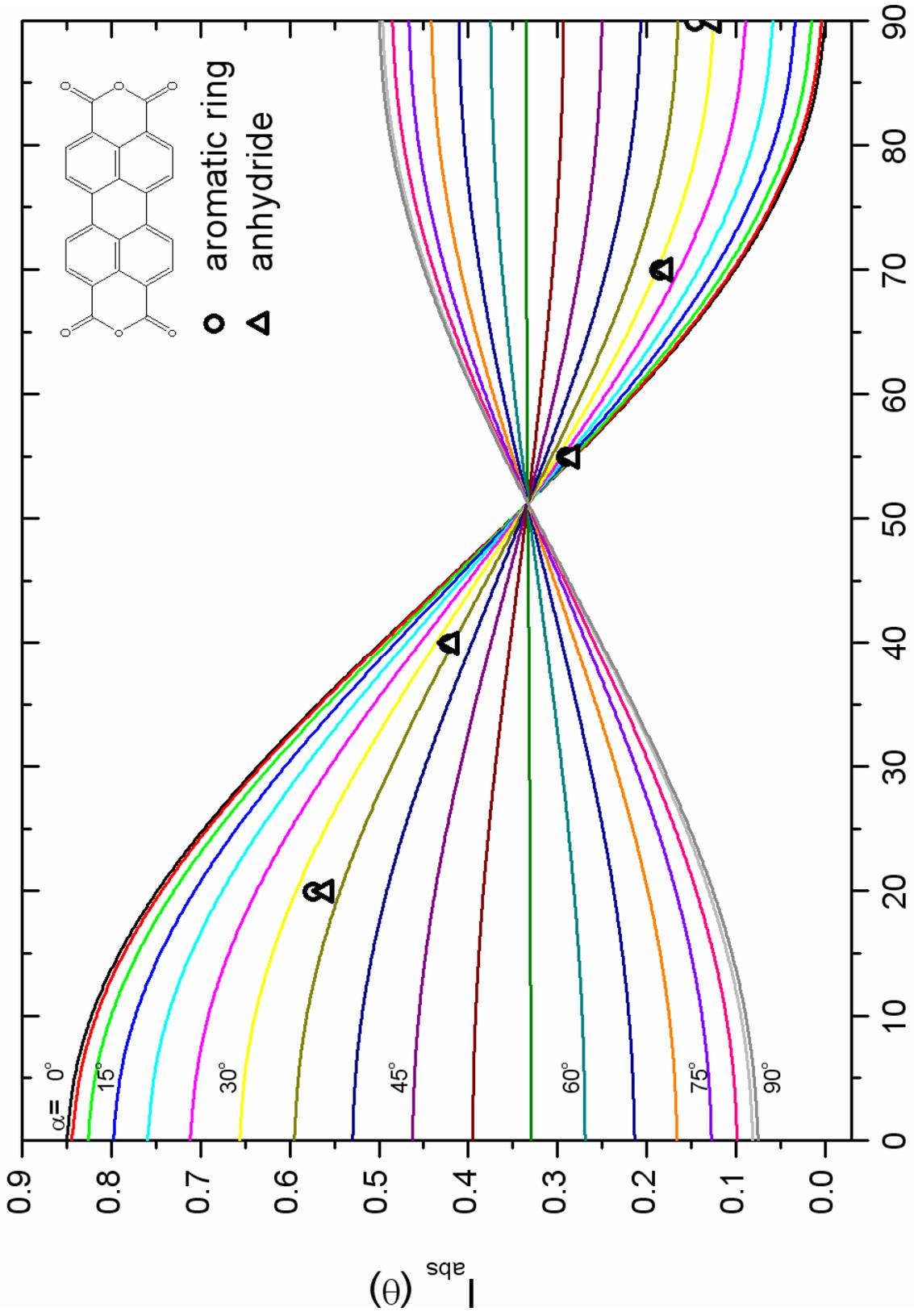


Photon Energy (eV)

圖 4-27 多層 PTCDA 分子(大於 8 ML)吸附在銅(111)-( $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ )R19.1°-S 上的

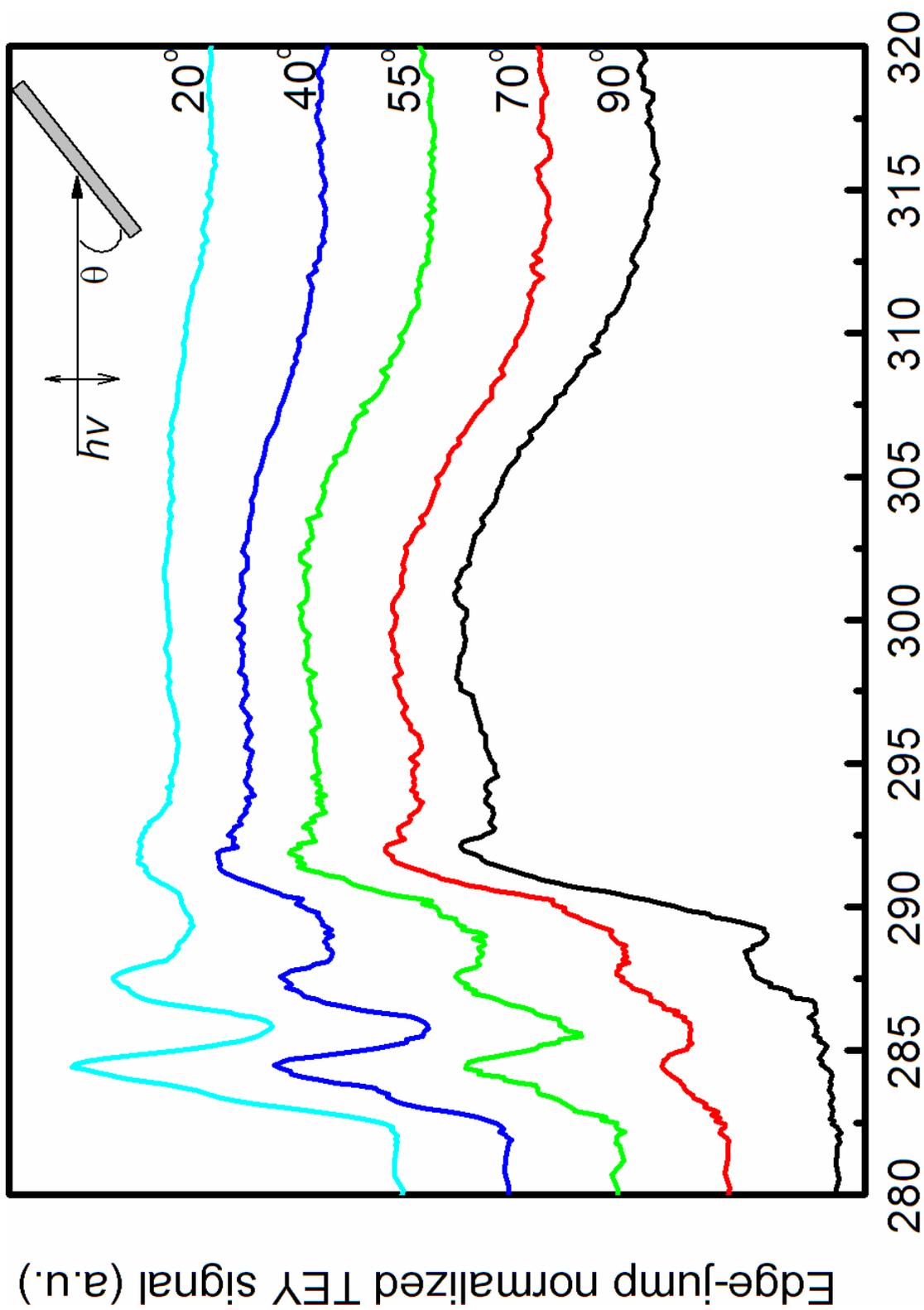
C-K edge 角解析 NEXAFS 光譜。

ordered PTCDA multilayer on Cu(111)-( $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ )R19.1°-S



X-ray incident angle measured from surface plane, ( $\theta$ )

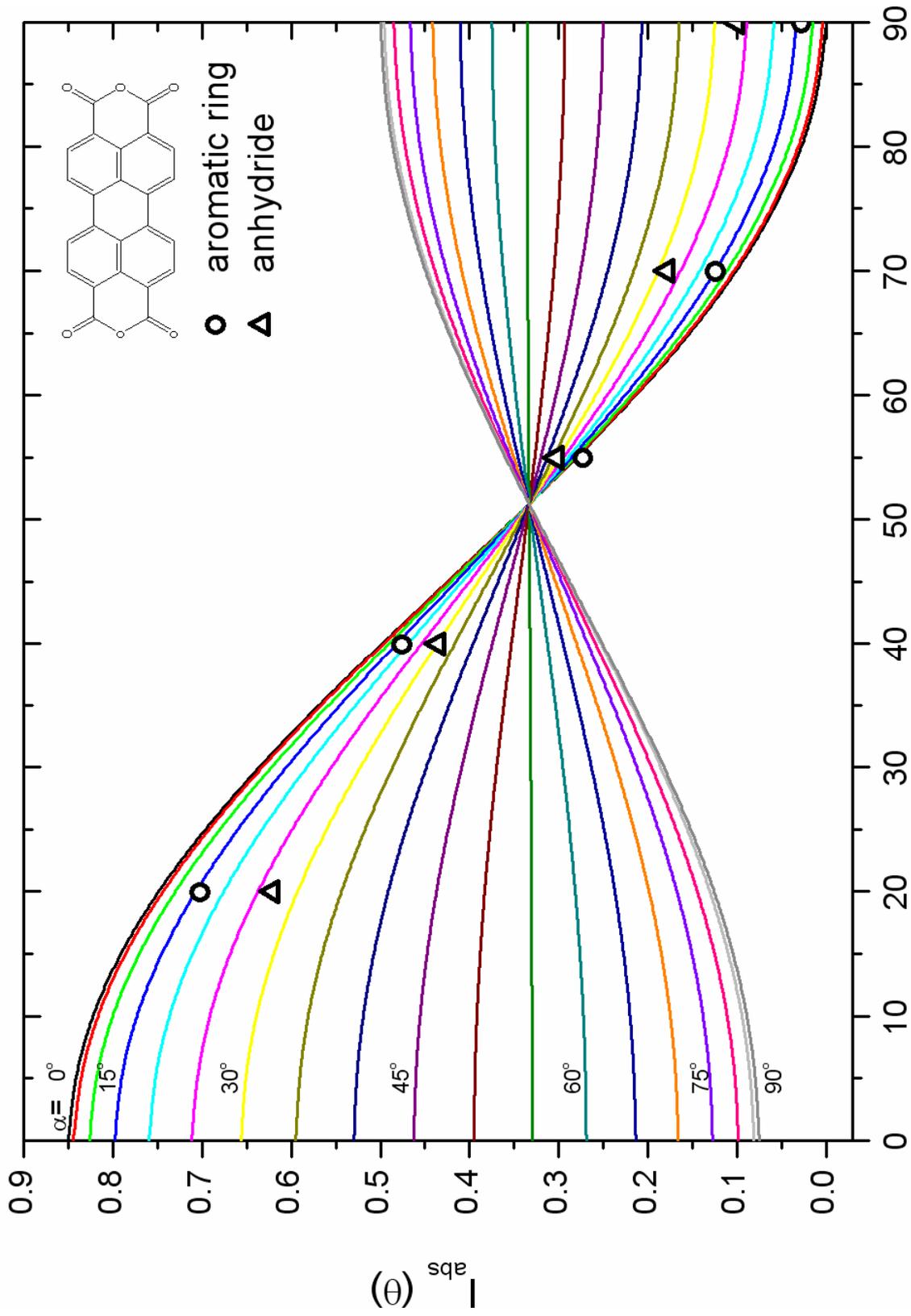
圖 4-28 圖 4-27 中 X 光吸收強度與 X 光入射角度的關係( $\theta$ )圖



Photon Energy(eV)

圖 4-29 單層 PTCDA 分子吸附在銅(111)-( $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ )R19.1°-S 上的 C-K edge 角解析 NEXAFS 光譜。

ordered PTCDA monolayer Cu(111)-( $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ )R19.1°-S



X-ray incident angle measured from surface plane, ( $\theta$ )

圖 4-30 圖 4-29 中 X 光吸收強度與 X 光入射角度的關係( $\theta$ )圖。

## 第五章 結論

(a) rubrene 分子在金(100)表面的吸附結構：

1. 從 TPD 實驗結果中我們得知單層的 rubrene 分子可以和金(100)表面之原子形成化學鍵結，而在分子本身因加熱脫附時由於苯環裂解的關係，仍會在表面上殘留有部分碳元素。
2. 在 XPS 實驗結果中，從單層 rubrene 分子薄膜在乾淨的金(100)表面上成長至厚層時，電子束縛能往較高的能量值偏移，該差異推論主要來至於電子結構上的改變以及電子遮蔽效應的關係。
3. 根據雙層 NEXAFS 能譜 $\alpha$ 和 $\gamma$ 吸收峰強度與差異能譜的分析，我們得知在薄層時，rubrene 分子的四環素骨幹以與基材表面夾角約  $40^\circ$  的方式吸附於乾淨的金(100)上，而旁接的四苯環則無特定的趨勢。而在厚層膜與成長於條狀結構之正新硫醇-金(100)表面的薄膜中，則沒有觀察到類似的現象，這是因為鍵結於四環素骨幹的四個苯環在薄膜成長過程中無法有特定的規則排列所導致的結果。

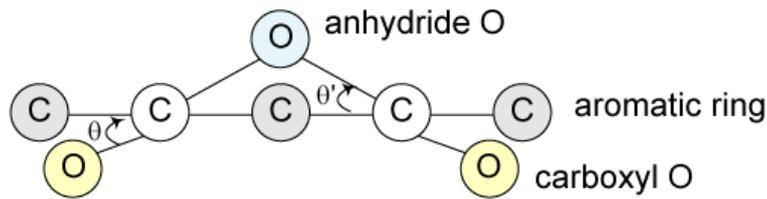
(b) PTCDA 分子在銅(111)與銅(111)- $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$ -S 表面的吸附結構：

1. 由 TPD 實驗結果可以得知當 PTCDA 分子吸附在這兩種不同的基材表面時，具有截然不同的動力學性質，而完全脫附於表面的溫

度分別為 600 與 605 K。

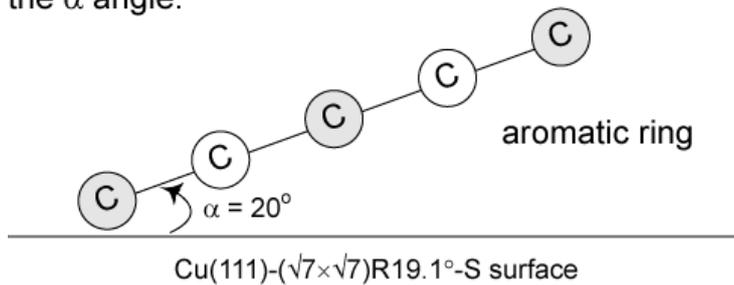
2. 由 XPS 能譜可以得知，當 PTCDA 分子吸附在銅(111)表面時，譜線的位置從單層到厚層時往高電子束縛能的方向偏移。而在銅(111)-( $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ )R19.1°-S 表面時在不同吸附量下的 XPS 能譜則皆接近厚層膜實驗條件下的結果，如同在 NEXAFS 能譜中觀察到的現象。
3. 從 NEXAFS 實驗結果中，可以得知在這兩種不同基材表面時，厚層膜的 PTCDA 分子在芳香環主體和羰基之間相對於基材表面法向量，並無特定的傾角差異存在。這樣的現象之成因是因為在厚層時分子以物理方式吸附，並且所感受到來自於基材的作用力減弱。而在單層膜時，則觀察到有特定的傾角差異的存在，其成因是由於 PTCDA 分子與基材表面的原子間形成直接的化學鍵結，因此參與電荷轉移的羰基與芳香環主體間則因為鍵結形式上的差異，而有不同的與表面原子間的作用力，所以反應在所得到的傾角差異上，如圖 5-1(a)(b)所示。而關於羰基上的氧原子與鄰接於羰基的氧原子之比較，則由於實驗數據上的不足，因此有待日後進一步的實驗已進行深入的分析。

(a) 1 ML PTCDA on Cu(111):

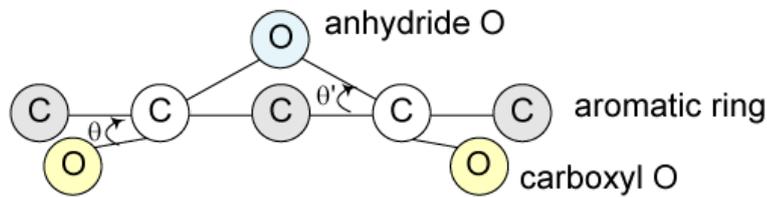


$\theta = 20^\circ$  (based on C-K edge NEXAFS)  
 $\theta'$  is undetermined.

the  $\alpha$  angle:



(b) 1 ML PTCDA on Cu(111)-( $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ )R19.1°-S:



$\theta = 10^\circ$  (based on C-K edge NEXAFS)  
 $\theta'$  is undetermined.

the  $\alpha$  angle:

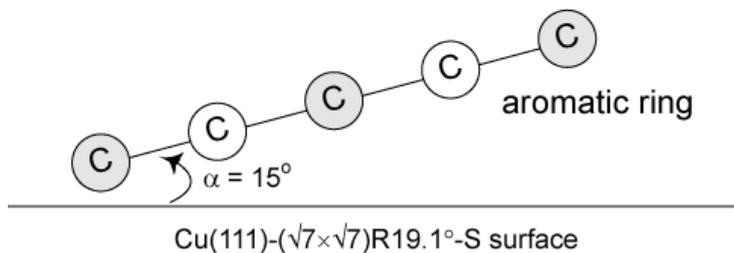


圖 5-1(a) 單層 PTCDA 分子吸附在銅(111)表面上時芳香環主體與羧基間由於鍵結條件的差異所造成的傾角差異之模型示意圖。(b) 吸附在銅(111)-( $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ )R19.1°-S 表面上時的結果

## 第六章 參考文獻

1. Heeger, E.J.; A.G. MacDiarmid; Shirakawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1013.
2. Witte, G.; Wöll, C. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1889.
3. Bernanose, A.; Comte, M.; Vouaux, P. *J. Chim. Phys.* **1953**, *50*, 64.
4. Vanslyke, S. A.; Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
5. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539.
6. Horowitz, G. ; Fichou, D. ; Peng, X. Z; Xu, Z. G. ; Garnier, F. *Solid State Commun.* **1989**, *72*, 381.
7. Schön, J.H.; Kloc, C.; Batlogg, B. *Org. Electron.* **2000**, *1*, 57
8. Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. R. L. *Advanced Materials*, **2002**, *2*, 99.
9. Kallmann, H.; Pope, M. *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 58.
10. Geacintov, N.; Pope, M.; Kallmann, H. *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 2639.
11. Gregg, B. A.; Fox, M. A.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *94*, 1586.
12. Benanti, T, L.; Venkataraman, D. *Photosynthesis Research* **2006**, *87*, 73
13. Rogers, J. A.; Gershenson, M. E.; Someya, T.; Willett, R. L. *Science* **2004**, *12* ,1644
14. Forrest, S. R. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1793
15. Karl, H.; Marktanner, J.; Münch, M.; Schatz, F.; Stehle, R. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1999**, *17*, 2318
16. 沈鼎昌, “神奇的光-同步輻射”, 牛頓出版股份有限公司, 1999.

17. Vickerman, J. T. “*Surface Analysis-The Principal Techniques*”, John Wiley & Sons, New York, 1997.
18. Anthony, M. T.; Seah M. P.; *Surf. Inter. Anal.* **1984**, 6, 95.
19. Nieman, S. H. “*Instrumental Analysis*”, Saunders College Publishing, New York, 1997.
20. Zharnikov, M.; Frey, S; Heister, K.; Grunze, M. *J. Electron Spec. Relat. Phenom.* **2002**, 124, 15.
21. Outka, D. A.; Stöhr, J.; Rabe, J. P.; Swalen, J. D. *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 4076.
22. Schertel, A.; Hahner, G.; Grunze, M.; Woll, Ch. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1996**, 14, 1801.
23. Hennies, F.; Föhlisch, A.; Wurth, W.; Witkowski, N.; Nagasono, Mitsuru, *Surf. Sci.* **2003**, 529, 144.
24. Matsui, F.; Yeom, H. W.; Matsuda, I.; Ohta, T. *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 5036.
25. 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.
26. Fischer, D.; Marti, A.; Hahner, G. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1997**, 15, 2173.
27. Kinzler, M.; Schertel, A.; Hähner, G.; Wöll, Ch.; Grunze, M.; Albrecht, H.; Holzhüter, G.; Gerber, Th. *J. Chem. Phys*, **1994**, 100, 7722.
28. Yang, Y. W.; Fan, L. J.; Dann, T. E.; Lai L. J. *J. Synchrotron. Rad.* **2001**, 8, 1121.
29. Domange, J.L.; Oudar, J. *Surf. Sci.* **1968**, 11, 125.
30. Mitchell, K.A.R.; Saïdy, M. *Surf. Sci.* **1999**, 441, 425.
31. Yang, Y. W.; Fan, L. J. *Langmuir* **2002**, 18, 1157.

32. Wöll, Ch.; Witte, G.; Ruppel, L.; Käfer, D. *Phy. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 16602.
33. Armstrong, N. R.; Collins, G. E.; Schuerlein, T. J. ; Schmidt, A. J. *Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11770.
34. Umbach, E.; Fink, R.; Schmidt, T.; Urquhart, S. G.; Hübner, D.; Schöll, A. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *392*, 297.
35. Umbach, E.; Fink, R.; Schmidt, T.; Jung, M.; Zou, Y.; Schöll, A. J. *Chem. Phys*, **2004**, *121*, 10260.
36. Gelius, U.; Svensson, S.; Mårtensson, N.; Nilsson, A.; Nordfors, D. *J. Chem. Phys*, **1988**, *88*, 2630.
37. Umbach, E.; Fink, R.; Schmidt, T.; Kilian, L.; Zou, Y.; Schöll, A. *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 1240.
38. Umbach, E.; Fink, R.; Schmidt, T.; Urquhart, S. G.; Huebner, D.; Zou, Y.; Schöll, A. *J. Chem. Phys*, **2005**, *123*, 044509.
39. Hauschild, A.; Karki, K.; Cowie, B.C.C.; Rohlfing, M.; Tautz, F.S.; Sokolowski, M. *Phy. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 036109.
40. Hauschild, A.; Karki, K.; Cowie, B.C.C.; Rohlfing, M.; Tautz, F.S.; Sokolowski, M. *Phy. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 209602.