

顯像式光電子能譜顯微術之於有機分子的應用

許瑤真(研究組)

簡介

光電子能譜顯微術是利用光電子作為顯微放大與能譜分析的訊號源，其中利用第三代同步輻射光源的高亮度特性，使得這類光電子能譜顯微鏡除了具有高空間解析度以外，還具有高能量解析度的優勢。位於台灣的國家同步輻射研究中心，目前已建構2座光電子能譜顯微實驗站，一為位於BL09A1 U5 光束線的掃描式光電子能譜顯微鏡實驗站(Scanning Photoemission Microscopy, SPEM)，其特色是利用波帶片等聚焦元件將X光源聚焦，加上樣品的微動掃描，以半球形多管道電子能量分析儀收集光電子訊號加以成像。另一為位於BL05B2 EPU 光束線的顯像式光電子能譜顯微鏡實驗站(Photoemission Electron Microscopy, PEEM)，其特色則是利用電子透鏡收集光電子加以直接放大成像，由於不需對光源聚焦掃描樣品，因此可視為平行顯像式的光電子能譜顯微鏡。關於此兩種實驗技術在前幾期簡訊已有專文詳細介紹^[1-3]，在此就不再贅述。本文的主要內容是說明顯像式光電子能譜顯微鏡應用於有機分子上的研究。

近幾年來，有機半導體元件因具有製程溫度低、溶於有機溶劑可以大量塗佈製造、又可製成彎折元件與成本較低等優點，因此利用有機半導體材料做為分子元件越來越蓬勃發展^[4-6]。其中，共軛有機分子因為 π 電子的去局域性(delocalized)，以及自組分子(Self-Assembled Monolayer, SAM)可用來製造功能化(functionalized)的表面，因此在分子元件研究中佔有重要地位。本文將舉幾個應用例子來說明顯像式光電子能譜顯微術之於有機分子的應用。

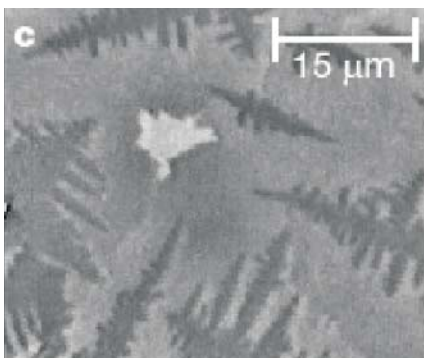
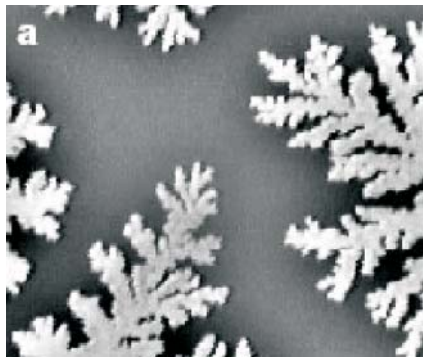
實驗設備

顯像式光電子能譜顯微鏡實驗站利用單色光照射樣品激發出光電子，光電子經過電子光學透鏡系統聚焦與放大成像在YAG屏幕上，最後利用高解析度數位相機將影像訊號傳到電腦處理。由於光電子產生的數量是正比於X光吸收係數，在顯微影像中每一像素的亮度代表樣品表面上相對顯微位置的光電子發射數量，因此反映了顯微位置的光子吸收強度。若取一系列光子能量的顯微影像圖，並記錄顯微影像的像素亮度對光子能量作圖，則可得到微區域的吸收光譜。

有機分子上的應用

五環素(Pentacene)薄膜成長

Pentacene為五環平面分子，由於它的電荷傳導速度快，是現今有機半導體材料中最受矚目的有機共軛分子之一。目前很多有機薄膜電晶體的研究泰半集中在如何改善分子元件的電荷傳導速度，例如製造新的有機半導體材料，或嘗試控制有機半導體薄膜的成長與方向等。Meyer zu Heringdorf^[7]等人曾發表pentacene薄膜的成長機制，作者主要是利用cyclohexene降低矽基材與pentacene分子間的作用，以利pentacene薄膜的生長，在薄膜成長過程中，因為晶粒大小的增加與晶界的減少，可以使得元件中的電荷傳導速度增加。圖一為利用功函數對比的光電子顯微影像觀察pentacene薄膜的生長，實驗是利用4.9 eV汞燈照射樣品，由於不同厚度的pentacene會造成基材功函數的改變，因此樣品受光激發出來的光電子產率便有所不同，進一步呈現出來的影像便有明暗上的差異。

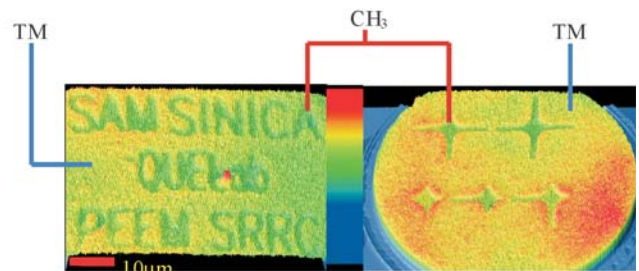


圖一 Pentacene 薄膜成長。(a)為一層，(b)為兩層，(c)為三層 (Ref. 7)

單分子層自組分子壓印圖案

除了功函數差異所造成的影像對比外，還可以利用同步輻射光的可調變性與偏振性研究光吸收所造成的影像對比。中研院化學所陶雨台教授實驗室利用微觸壓印技術 (micro-contact printing)，將含碳氫直鏈 $\text{HS}(\text{CH}_2)_{19}\text{CH}_3$ 與含苯環基 p-terphenylmethanethiol 的兩種自組分子壓印在金表面上，圖二為 NSRRC 顯像式光電子能譜

顯微實驗站所攝取的單分子層自組分子壓印圖案的影像；圖中 TM 為 p-terphenylmethanethiol 分子；而 CH_3 則是代表 $\text{HS}(\text{CH}_2)_{19}\text{CH}_3$ 分子。其影像取得是將光子能量調到苯基自組分子在 C K-edge 的 $\pi(\text{C}=\text{C})$ 吸收峰，由於碳氫直鏈的 $\text{HS}(\text{CH}_2)_{19}\text{CH}_3$ 在此能量吸收較弱，所以造成吸收對比的影像。



圖二 單分子層的自組分子壓印圖案影像，左圖顯示字樣為 "SAM SINICA", "QUE Lab", 以及 "PEEM SRRC", 入射光子能量為 285 eV。

Pentacene 分子在 SAM 式樣化金表面上的方向性

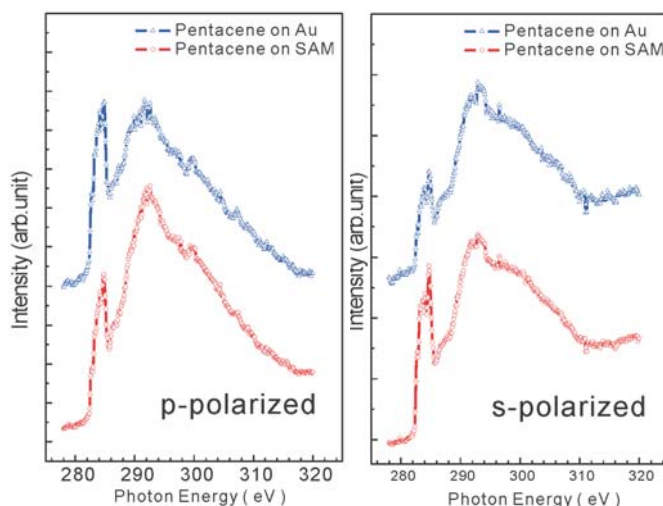
利用上述壓印技術將 p-terphenylmethanethiol 自組分子圖案移轉到金的基材上，藉由自組分子的自組排列特性，可以進一步作為 pentacene 分子在自組分子式樣化表面上的方向 (molecular packing) 控制。因為製作分子元件時，pentacene 分子間 π 電子雲的傳遞方向與金屬電極為垂直或平行時，會影響分子元件的電性傳導。對於式樣化表面的分子方向性檢測，目前並無分析工具可以偵測微小區域的分子方向性，但利用顯像式光電子能譜顯微鏡結合 X 光線偏振雙色性 (XMLD)，可以輕易得知式樣化表面上微區域的分子方向性。根據光吸收選擇定律，當入射光電場方向與分子軌域平行時，則可加強此軌域之吸收強度；由於 pentacene 分子的 σ^* 軌域平面與 π^* 軌域平面互為垂直，因此當入射光電場方向與 π^* 軌域平面平行時，則是與 σ^* 軌域平面垂直，因此在近緣 X 光吸收微結構圖譜 (NEXAFS) 中， π^*

(C=C)吸收會增強， σ^* (C-C)則會變弱。反之，改變入射光電場方向，則 σ^* (C-C)吸收會增強，但 π^* (C=C) 會變弱。圖三(a)是光子能量為278 eV的入射光照射5 nm厚的pentacene 薄膜在p-terphenylmethanethiol 式樣化的金表面上，圖中較亮區域(例如三角形指標所示)為pentacene 在金表面上，暗區圖案(例如圓圈指標所示)則為pentacene 在自組分子(p-terphenylmethanethiol)覆蓋的金表面上；影像中的微區域近緣吸收光譜(C K-edge NEXAFS)則如圖三(b)(c)所示。(b)圖為p-偏振光(電場垂直樣品表面)照射樣品，(c)圖為s-偏振光(電場平行樣品表面)照射樣品。由微區域 NEXAFS 光譜可以看出285 eV附近的吸收窄峰為pentacene 的 π^* (C=C) 吸收，而292eV附近的寬峰為pentacene 的 σ^* (C-C) 吸收。當p-偏振光照射樣品時，pentacene 在金表面上的 π^* (C=C) 吸收較強；但在p-terphenylmethanethiol 覆蓋的金表面上，則是 σ^* (C-C) 的吸收較強。若改為s-偏振光，pentacene 在金表面上的 σ^* (C-C) 吸收較強，但在p-terphenylmethanethiol 覆蓋的金表面上，則是 π^* (C=C) 的吸收增強。此種線偏振雙色效應，可看出pentacene 是平躺在金表面上，然而受到金表面上自組分子的自組排列誘導，pentacene 分子是垂直站立堆積的。



圖三(a)

圖三(a) 5 nm 厚的 pentacene 薄膜在 p-terphenylmethanethiol 式樣化金表面上的 PEEM 影像，入射光子能量為 278 eV。



圖三(b)

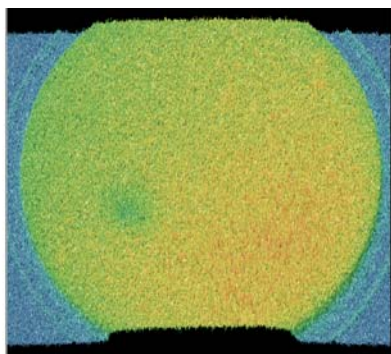
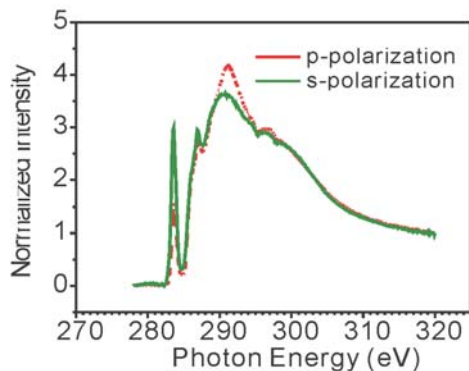
圖三(c)

圖三(b) (a) 顯微影像中微區域(圖標所示)的 p-偏振光近緣 X 光吸收微結構圖譜。

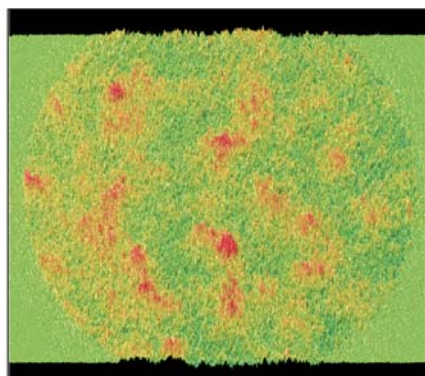
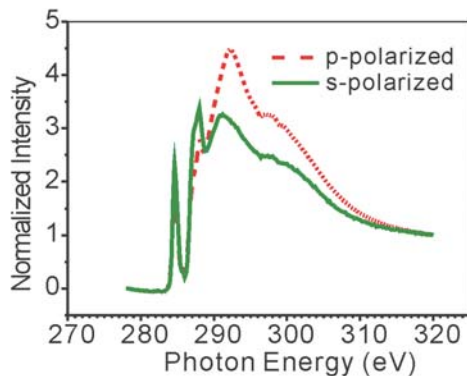
圖三(c) (a) 顯微影像中微區域(圖標所示)的 s-偏振光近緣 X 光吸收微結構圖譜。

混合自組分子的分子簇重整

含苯環基酸(p-terphenyl-4-carboxylic acid)與含長碳直鏈酸 (n-hexadecanoic acid)混合吸附在銀表面上的排列分佈，同樣可以利用光電子顯微鏡與近緣吸收光譜來研究，研究顯示此兩種分子會以酸根自組排列於銀表面上^[8]。當苯環酸與碳直鏈酸以4:6比例混合時，光電子顯微影像(圖四 a)顯示為均勻混合，若加入硫化氫(H₂S)毒化銀表面，會使得銀表面上的兩類酸根因氫化而回復獨立酸(free acid)，而回復的苯環酸隨著升溫加熱會逐漸聚合成微米尺寸大小的分子簇。圖四(a)圖為未通H₂S的近緣吸收光譜與顯微影像，圖四(b)則為通H₂S後的近緣吸收光譜與顯微影像。光譜中顯示285 eV的 π^* 吸收(代表苯環酸)在未通H₂S前有較強的線性偏振雙色性 π^* 在s-和p-偏振光的差距較大，但加入H₂S後其線性偏振雙色性降低。顯示苯環酸與碳直鏈酸混合時仍有較好的垂直排列特性，但加入H₂S後，苯環酸分子會因遷移聚合而降低其垂直排列特性。



圖四 (a) 以4:6比例混合的苯環酸與碳直鏈酸的近緣X光吸收微結構圖譜與光電子顯微影像。



圖四 (b) 以4:6比例混合的苯環酸與碳直鏈酸在通入 H_2S 與升溫後的近緣X光吸收微結構圖譜與光電子顯微影像。

結論

由上述實驗結果得知，顯像式光電子能譜顯微鏡除了得到形貌分佈外，利用有機分子在X光近緣吸收光譜中的不同分子軌域吸收特性，可以得到表面上特定分子的分佈情形。結合同步輻射光的偏振性，可以更進一步瞭解有機分子自組排列的方向性。

致謝

本實驗是與中央研究院化學所陶雨台博士實驗室合作，在此我們感謝陶雨台博士與扈蔚山先生提供樣品與實驗討論，此外特別感謝魏德新博士與吳耀杉先生實驗上的協助與討論。

參考文獻

- [1] 柯正浩，同步輻射研究中心簡訊 **39**，6 (1998)。
- [2] 胡宇光、費捷漢，同步輻射研究中心簡訊 **45**，2 (2000)。
- [3] 魏德新，同步輻射研究中心簡訊 **48**，9 (2001)。
- [4] Robert J. Hamers, *Nature* **412**, 517 (2001).
- [5] David Filmore, *TODAY'S CHEMIST AT WORK*, 26, DECEMBER (2002).
- [6] J. M. Shaw and P. F. Seidler, *IBM J. RES. & DEV.*, **45** (1), January (2001).
- [7] Frank-J. Meyer zu Heringdorf, M. C. Reuter & R. M. Tromp, *Nature* **412**, 517 (2001).
- [8] Y. T. Tao, C. Y. Huang, D. R. Chiou, and L. J. Chen, *Langmuir* **18**, 8400 (2002).