

國家同步輻射研究中心
出國報告書

出國人姓名：陳聖獮、王嘉興、楊耀文

出國日期：106/12/12~106/12/16

目的地 (國家、城市)：中國、上海

參加會議名稱或考察、研究訓練地點：

4th Annual Workshop on Ambient Pressure X-ray
Photoelectron Spectroscopy (APXPS- 2017)

(請自下一頁開始撰寫)

一、目的

參與 4th Annual Workshop on Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy 會議，發表近室壓 X 光光電子能譜實驗站在中心的建立與利用此實驗站的研究成果。另外也與各國此方面的專家學者交流最新的研究成果，同時楊耀文博士也代表中心爭取 7th Annual Workshop on Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy 會議主辦權。

二、行程

12/12 從新竹到上海

12/13 - 12/15 在上海科技大學參加會議議程

12/15 下午 5 點會議結束，搭晚上 9 點飛機回台灣（王嘉興、陳聖辨）

12/16 搭飛機回台灣（楊耀文）

三、內容摘要：

本次 4th Annual Workshop on Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy 會議在中國上海科技大學舉行。台灣有中研院原分所 3 人、中央大學 1 人(羅夢凡教授)、同步輻射中心 3 人、楊耀文博士實驗室學生 3 人，共 10 人參與此次會議。本次會議 12 月 12 日下午四點到晚上九點為報到時間，接下來三天為會議議程。這次會議內容主要以近室壓 X 光光電子能譜於臨場電化學催化、氣固催化反應及少部分的氣液介面反應、與 graphene cell 用於氣固反應及液固等研究課題。今年因為在亞洲舉辦因此在儀器發展 section 依序分別由韓國、台灣、日本、中國報告各國同步輻射研究中心在於近室壓 X 光光電子能譜實驗站的發展狀況，台灣部分由楊耀文博士報告近室壓 X 光光電能譜實

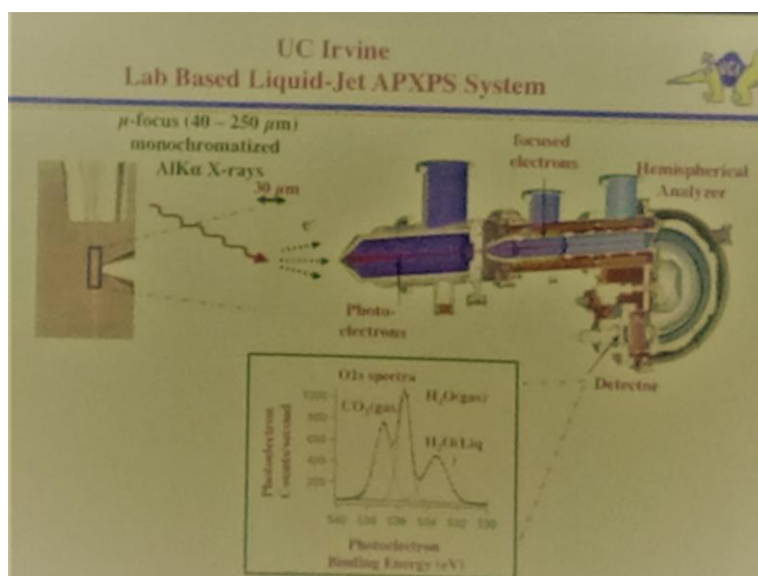
驗站在台灣光源光束線 24A 的試車結果以及目前利用此實驗站所得到的研究成果。最後一天下午主辦單位安排我們到上海光源與 free electron laser 參觀目前此兩個地方發展的狀況。在今年的壁報競賽中，楊耀文博士實驗室中的林嘉炫同學獲得優良壁報獎並於大會閉幕時獲頒獎金與獎狀以茲鼓勵。

四、心得概述與建議

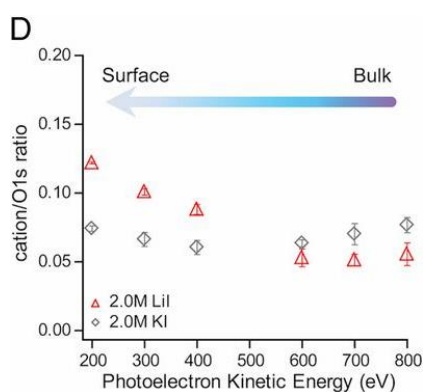
由於我們同步輻射研究中心光束線 24A 在 2017 年新建了近室壓 X 光光電子能譜儀實驗站，並進入測試與研究的階段，我與楊耀文老師和王嘉興學長等人前往參加第四屆近室壓 X 光光電子能譜儀會議，此會議的主題在於各國的近室壓 X 光光電子能譜儀腔體之設計，並結合其他分析研究方法進而可以進行不同 in-situ 實驗，各國科學家也在此會議中發表其 APXPS 系統測試資料和研究成果，此會議的主題與我們實驗站密切相關，參加者皆是相關的重要的專家學者與其研究團隊，使我們可以了解各國的最新的實驗站設計與發展。以下是我們參與這次會議的心得與感想。

來自 UC Irvine 的 John C. Hemminger 教授演講的主題是 Liquid-jet APXPS studies combined with MD simulations of the propensity of Li^+ for aqueous liquid/vapor interface。首先介紹了他們實驗室 Liquid-Jet Ambient Pressure XPS 系統(如圖一)，樣品距離 cone 約 $30\ \mu\text{m}$ ，而從毛細管到 X 光與 cone 交叉處，液體約可走 1 mm，液體由毛細管噴出的速度約為 40 m/s，如果在腔體暴露氣體，氣體與液體的作用時間約 $2.5 \times 10^{-5}\text{s}$ ，如果暴露於 1 torr 的反應氣體，相當於有 25 Langmuir。而在實驗的部份，他們結合了 liquid-jet APXPS 和分子動態模擬技術探討金屬鹵化物(ex: KI、LiI)其金屬離子在水溶液介面上的行為表現，由實驗和模擬結果發現 Li^+ 離子會吸附在水溶液和蒸氣的介面，然而 K^+ 離子則較多分布在深層(如圖二)，而大量的陰離子在介面上也會被顯現出來，其結果顯示 Li^+

離子是可當作表面活性劑(surfactant)。



圖一 Liquid-Jet Ambient Pressure XPS system in Hemminger's lab。

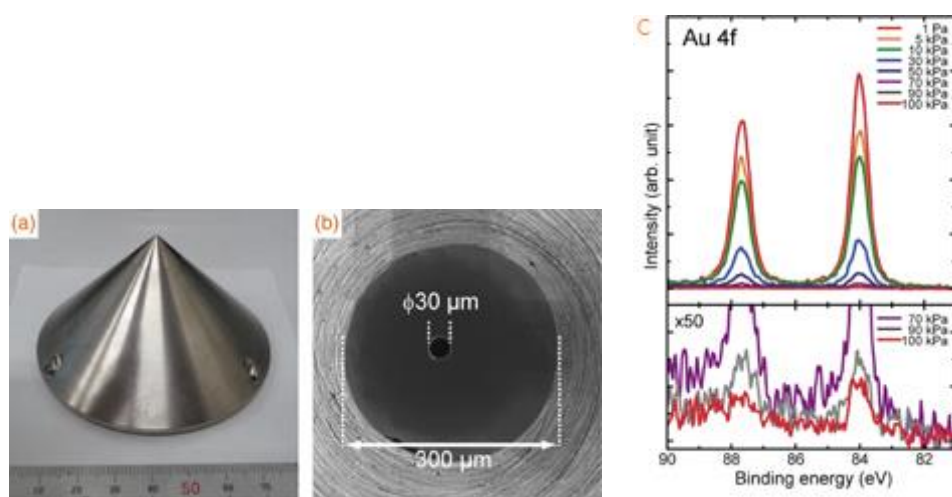


圖二 Ratios of normalized cation/O1s signals plotted vs. photoelectron KE (probing depth).

Proc. Natl. Acad. Sci. USA 2017 0 (2017) 1719350115v1-201719350

來自日本分子科學研究所(Institute for Molecular Science)的 L. Yu，其演講的主題為：
X-ray photoelectron spectroscopy under real ambient pressure condition。她分享了在
Spring-8 光束線 36XU 的硬 X 光近室壓光電子能譜儀 (AP-HAXPES)實驗站，他們向
Scienta Omicron Inc. 購買了型號為 R4000 HiPP-2 的 differential pumping-type

spectrometer，其 front cone 的直徑為 300 μm ，在此次報告中，她提到了他們以自製的小孔洞的 titanium front cone (直徑為 30 μm)來更換 300 μm 的 cone(如圖三的 a、b)，可以在動能分析儀正常運作的壓力下，使得達到 AP-HAXPES 系統的極限壓力，而他們將 Au(111)長在小基板上，並暴露在不同壓力(1Pa~100kPa)下測試(如圖三的 c)，壓力在 1 Pa 時，對於光譜並沒有造成太大的影響，由於光電子會被氣體分子散射的原因，隨著壓力上升，訊號強度便會減弱，但是 $4f_{7/2}:4f_{5/2}$ 的比例依然維持約 4:3，且 peak splitting 為 3.7 eV，雖然可以在更大壓力下做實驗，但是取光譜的時間會被拉長，若要取得完整的 Au 4f 光譜，需耗時 30 min 以上。他們甚至展示了在一大氣壓下(100 kPa) 取得的 Au 4f 圖譜。

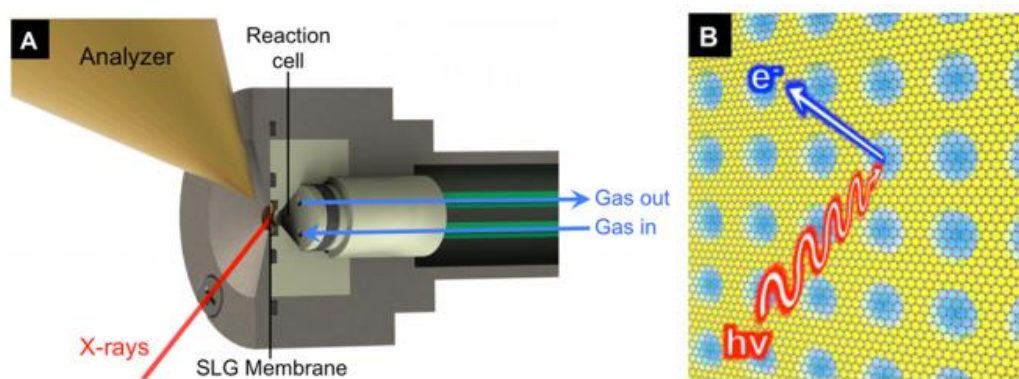


圖三 (a) Front cone of the electron energy analyzer. (b) Scanning electron microscopy image of the aperture prepared at the top of the front cone. (c) Au 4f AP-HAXPES spectra under various gas pressure. Y.Takagi et al., Applied Physics Express, 10, 076603(2017)

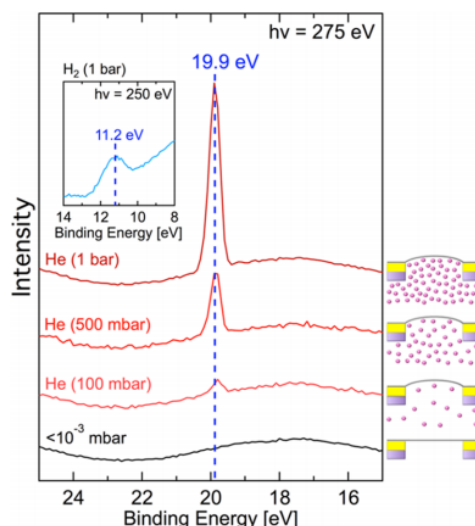
來自美國 Oregon State University 化學系的教授 Gregory S. Herman 演講的主題為 Ambient-Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy Characterization of Butyl Tin Photoresists，他認為以無機材料做為光阻劑有著很好的優點，第一是因為無機材料的圖

案解析度較高，第二則是無機材料對於極端紫外線(extreme ultraviolet)的靈敏度較高，他們以自己合成的 butyl tin Keggin cluster 無機光阻劑為材料，此光阻劑圖案化的反應機制是藉由 Sn 吸收極端紫外線後，使得 carbon-Sn 鍵斷裂並以溶劑溶出有機 ligand 而圖案化，他們藉由 APXPS 技術發現此光阻劑不論是受到 radiation 或是加熱曝氧氣的處理後，光阻劑都會產生巨大的化學變化，使材料的可溶性改變，此技術對於奈米微影的 EUV 光阻劑的發展以及改良有幫助。

來自 Cambridge 的 Robert Weatherup 以不同的 membrane-based approaches 來克服實驗腔體和分析儀腔體之間的壓力差，其示意圖如圖四，使得腔體可以在 1 大氣壓力的環境下進行實驗，石墨稀薄膜的厚度小於或是近似於光電子的非彈性碰撞 mean free path，可以應用在固-液介面的深度分析量測，單層石墨稀薄膜可以承受約 6 個 order 的壓力差，他們暴露了許多種不同的氣體做偵測，如 Ar、CO、CO₂、N₂、O₂，特別是低的 photoionization cross sections 氣體，如 He、H₂，並成功在 1 bar 的環境下取得數據(如圖五)。



圖四 (A) Cross-sectional view of the atmospheric pressure XPS setup. (B) Sketch of the graphene-based membrane illustrating the operating principle of atmospheric pressure XPS.

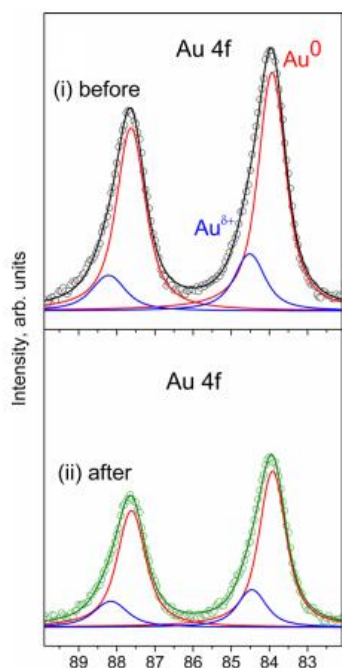


圖五 He 1s XPS spectra collected using a Au-SLG membrane with the reaction cell under vacuum ($<10^{-3}$ mbar), and filled with He (100 mbar, 500 mbar, and 1 bar) with photon energies, $h\nu = 275$ eV.

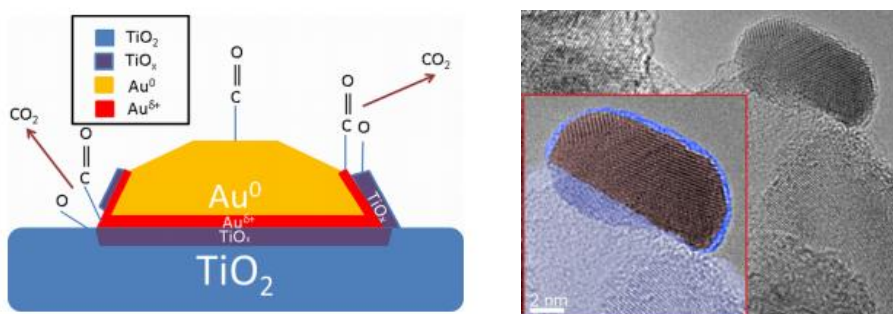
J. Phys. Chem. Lett. 2016, 7, 1622–1627

來自柏林 Fritz Haber Institute of the Max Planck Society 的無機化學家 Alexander Klyushin 在會議上發表其研究團隊近期的研究成果，他們利用沉澱法 (precipitation method) 來製備基材為過渡金屬氧化物的金奈米粒子 (Au/transition metal oxide)，並以此作為催化 CO 氣體氧化反應的觸媒材料。他們發現當二氧化鈦作為基底材料時，其對 CO 氧化反應的催化活性是良好的，推測此良好的活性與金離子的物種有關聯(如圖六)。以理論計算來看，他們認為奈米粒子和金屬氧化物基材之間的作用力與催化活性有高度關聯性。此外，從 TEM 的圖譜發現與 CO 反應過後的奈米金粒子其外環區域有覆層結構 (overlayer structure) 的形成(如圖七)，再搭配 APXPS 的結果推測該覆層結構不同於零價的金奈米粒子，其主要組成帶部分正電荷的金離子，並且該結構為整體觸

媒材料的活性中心。Alexander Klyushin 的發現為其相關領域帶來不同的見解。



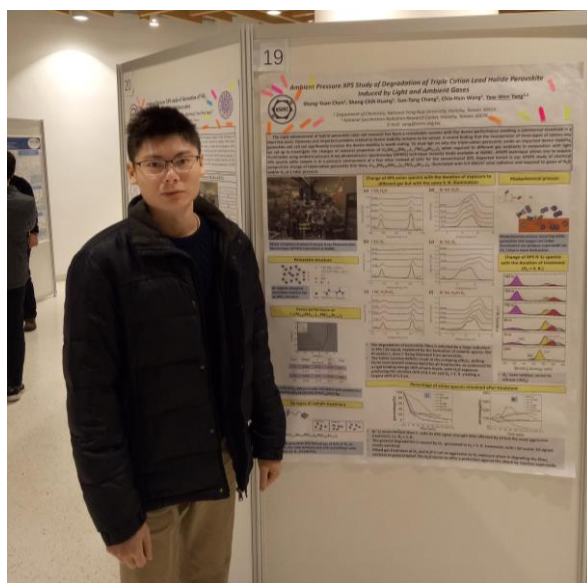
圖六 與 CO 氣體反應前後之 Au 4f 光譜，較高束縛能的訊號峰(藍)為 Au/TiO₂ 介面處的微帶正電之奈米金粒子所貢獻，較低束縛能的訊號峰(紅)為奈米金粒子所貢獻。



圖七 Suggested CO oxidation pathway on transition metal oxide and TEM image of Au/TiO₂ after CO oxidation at 0.3 mbar and 100°C.

在此次 APXPS workshop 中，我也發表了我在同步輻射研究中心光束線 24A 的 APXPS 實驗站所做的研究成果(如圖八)，不僅跟韓國、中國等研究員和學生討論儀器架設問題以及相關實驗數據的解說與討論，也推廣了我們台灣同步輻射研究中心的 APXPS 實驗站；在其他國家所發表的壁報中，也有許多值得我們學習的技術，例如韓

國 Bongjin Simon Mun 實驗室的 APXPS 系統中結合了電化學 cell ...。



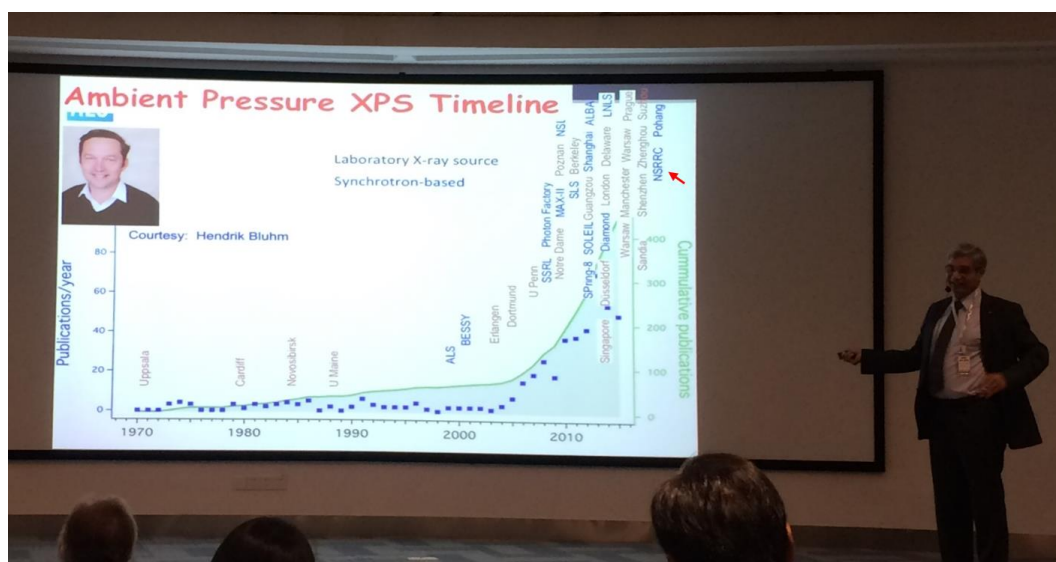
圖八 APXPS workshop 個人壁報。(陳聖翹)

在 APXPS 會議結束後，我們也參訪了中國上海光源(SSRF)，是一台高性能的中能第三代同步輻射光源由 150MeV 電子直線加速器、3.5GeV 增強器、3.5GeV 電子儲存環組成。而上海光源生物大分子晶體學光束線站 (BL17U1)，解析了許多具有重要生物學功能的蛋白質複合物、膜蛋白以及與流行疾病相關等的蛋白質結構，並發表在 Cell、Nature 及其子刊等國際頂級雜誌上，其在蛋白質結晶學上具有重要的地位。而圖九則是令我印象較為深刻的上海自由電子雷射(free-electron laser)，其透過直線加速，全長 100 公尺，以數個 undulators 來增強能量，並可以產生紫外光至最亮的極紫外光波段的光。



圖九 上海自由電子雷射。

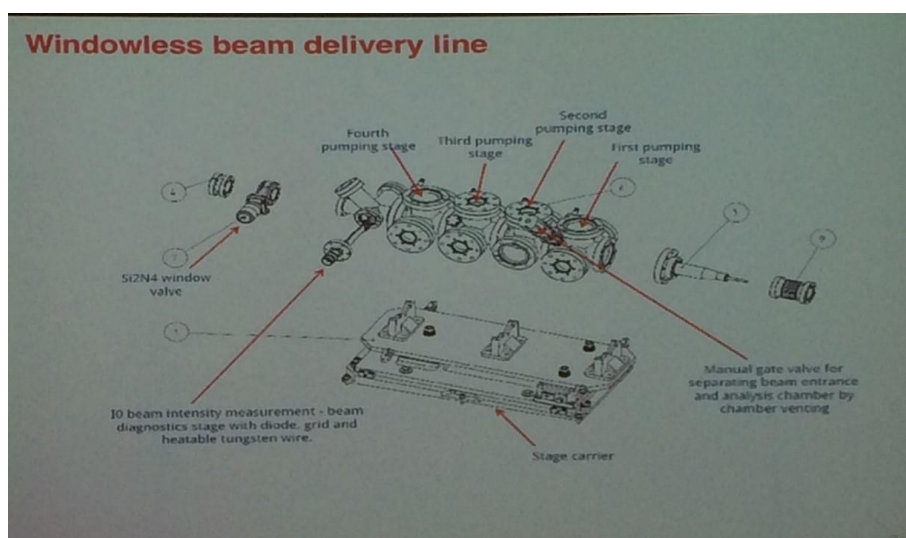
參加此次近室壓 X 光光電子能譜國際年會，目標是介紹近室壓 X 光光電子能譜實驗站於同步輻射研究中心的建立、試俾及目前所獲得的研究成果與各國專家學者交流。因此我們於 Poster section 部分張貼了近室壓 X 光光電子能譜實驗站於同步輻射研究中心的建立與試俾結果，另外也張貼了三個不同主題的研究成果。此外，楊耀文博士也於大會演講議程中提供了一場演講，大大的提升我們目前在近室壓 X 光光電子能譜術領域的能見度。這些的努力從自 ALS 的 keynote speaker: Zahid Hussain 將我們列於他的投影片上(圖十)可見我們已被各國注意到了。



圖十: Zahid Hussain 報告近室壓 X 光光電子的發展，已將 NSRRC 列上。

另外本次特別注意到韓國在近室壓 X 光光電子的發展，從 Bongjun Simon Mun 教授的演講中得知，他在 Gwangju Institute of Science and Technology 建立了 In house 的近室壓 X 光光電子實驗腔體，所用的光源 Al 靶，採用 1D imaging mode 的 detector，最好的空間解析度可達 15 μm 。而在 Pohang Accelerator Laboratory (PAL)，由 Korean Basic Science Institute (KBSI) 的研究人員與 PAL 光束線研究人員一起在 PAL BL 8A2 建造近室壓 X 光光電子實驗站，此實驗站的 X-ray 能量為 100 -2000 eV。另外，同時搭載 Cr

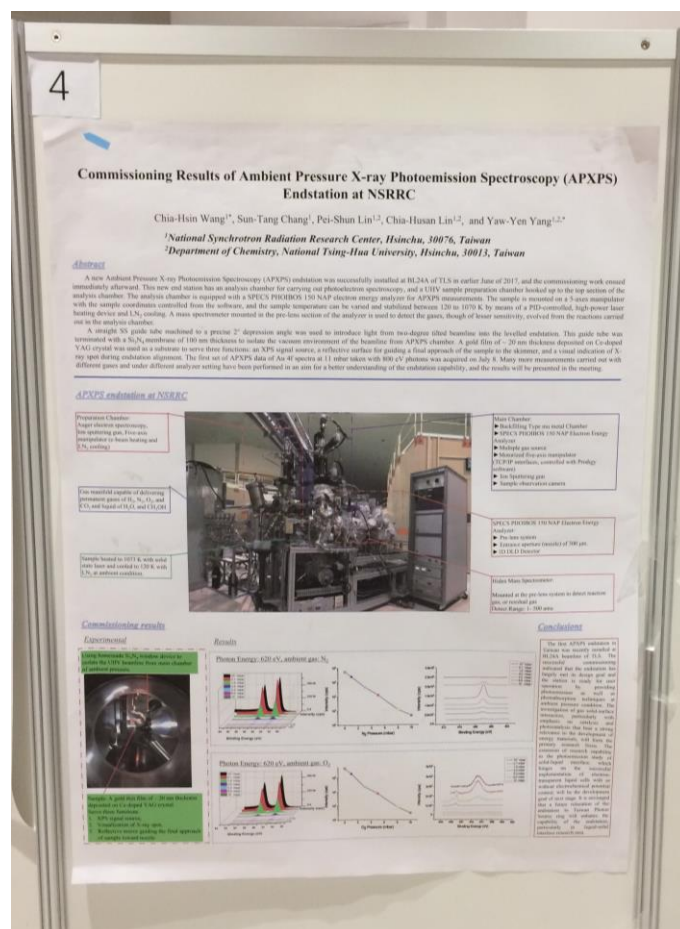
靶可以提供 5.4 keV 的 X-ray source，如此以來就可以探索更深層的樣品訊號，或者進行液固相反應的研究。相較其他同步輻射研究中心發展同時具有軟硬 X 光 source 的光束線如德國的 EMIL 簡單很多，也許這是提供我們未來建造光束線的不同選擇。另外，在於他們近室壓 X 光光電子實驗站與光束線相接的部分是採用 windowless 的 differential pumping system 如圖十一。雖說是 windowless 的 beam delivery line 但是他們還是在最前端裝有 Si_3N_4 window valve 以防污染光束線上的光學元件，這個地方值得作為我們未來光束線設計的參考。



圖十一: PAL 近室壓 X 光光電子實驗站與光束線相接所採用 windowless beam delivery line。

在 poster section 特別與來自德國 Max Planck Institute 的博士生 Kerger Philipp 討論他改造 SPECS 的樣品 holder，使此 holder 可以利用傳輸方式交換樣品的方式進行水溶液下電化學反應。此方法的開發也許能應用到我們目前所使用的 sample holder，如此一來我們就可以進行液固相電化學反應的臨場能譜，可以使我們實驗站的功能更加的多元化。討論完後我們也互相交換名片，未來如果設計上有問題他說他很樂意幫我們解決。另外我也張貼目前近室壓 X 光光電子能譜實驗站於中心的建立與試車成果如圖十二，

在此 section 我也向韓國、中國、德國等研究人員介紹我們的成果。



圖十二:個人於會議中所張貼發表的壁報。(王嘉興)

建議事項：

感謝中心同意讓我出去參加此次 APXPS 會議的機會，這也是我第一次出國參加這種國際的會議，不論是會議中提及的 APXPS 研究相關知識或是與外國學者討論切磋，都讓我受益良多。之後我在中心也想以研究為導向，像此種與我們實驗站技術有著密切關係的會議，對我來說真的幫助不少，不僅能學習其他科學家的精神以及技術的精髓，也可以發表自己的研究成果與之討論，希望之後可以多參加此種類似的會議。