

影 (顯) 像式 X 光光電子能譜顯微術的原理及應用

The Principles and Applications of Full Field X-Ray Photoemission Electron Microscopy

許瑤真、魏德新

Yao-Jane Hsu, Der-Hsin Wei

國家同步輻射研究中心所建構的軟 X 光影像式光電子能譜顯微實驗站，具有 90 nm 的空間鑑別能力，100 meV 的能譜解析能力。結合第三代同步輻射光源的高亮度特性、可調變光子能量 (60–1200 eV)、以及可調變的光偏振 (圓／線／橢圓偏振) 等特性，使得影 (顯) 像式光電子能譜顯微鏡在探討磁性薄膜、有機分子薄膜上的微區化學組成、電子或磁性結構上，成為一項強而有力的工具。

The Photoemission Electron Microscopy state located at National Synchrotron Radiation Research Center (NSRRC) has 90 nm / 100 meV spatial/spectral resolutions. Combining with the high photon brightness, tunable photon energy (60–1200 eV), and variable photon polarization provided by NSRRC storage ring, this microscope become a powerful tool to investigate various subjects such as the chemical, electronic and magnetic structures of magnetic thin film and organic thin film.

一、前言

奈米科學與應用研究近年來蓬勃發展，大量人力、物力不斷投入奈米科技的發展，隨著新的奈米材料出現與光電元件中的奈米微區圖形化 (patterning) 的發展，探討奈米系統或奈米微區圖形化的微區化學組成、電子或磁性結構，已成為許多研究的焦點。因此能精確量測與分析表面及介面的微區特性是加速奈米科技的研發或改善製程微區圖形化不可或缺的工具。

能譜顯微術 (spectromicroscopy) 是一種具有顯微與能譜功能的技術，亦即能提供樣品微區域的形貌訊息，也能提供微區域的光譜，以鑑別微小區域內的化學訊息與電子結構。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 X 光光譜優勢 (例如高化學靈敏度、可調變光子能量、以及可調變的光偏振性等)。與現行其他利用電子束或傳統 X 光源的顯微

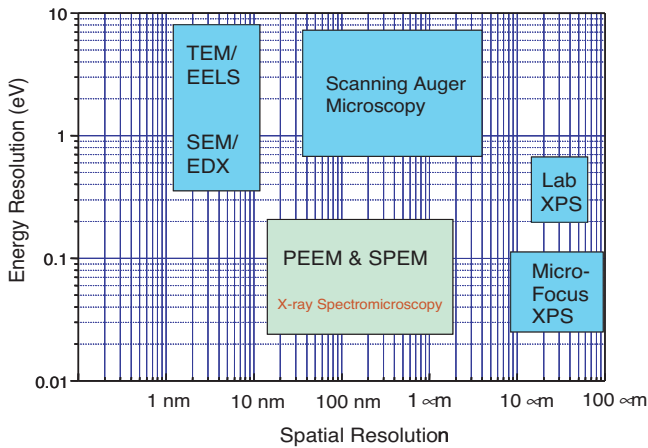


圖 1. 常見的電子束或 X 光源顯微鏡的能譜與空間解析力關係圖。

術相比 (如圖 1), 即可看出以同步輻射光為激發光源的光電子能譜顯微術是目前分析微區化學組成、電子或磁性結構最有效的工具, 其空間解析度最小可達 20 nm, 光譜鑑別率更可達 50 meV。它具有比商用能譜顯微鏡更好的元素鑑別率, 因此在微區的物理化學特性分析上是一項很有力的工具。

位於台灣的國家同步輻射研究中心, 目前已建構兩座軟 X 光光電子能譜顯微實驗站, 一為位於 09A1 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 (如圖 2(a) 所示), 關於此種實驗技術已有專文詳細介紹⁽¹⁻³⁾, 在此就不再贅

敘。本文主要是介紹位於同步輻射中心 05B2 EPU 光束線的影 (顯) 像式光電子能譜顯微鏡實驗站 (photoemission electron microscopy, PEEM), 其特色是以軟 X 光照射物質樣品激發出光電子, 利用顯微鏡本身的電子透鏡組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, 因此可視為平行成像的光電子能譜顯微儀 (如圖 2(b) 所示)。

二、影 (顯) 像式光電子能譜顯微術的工作原理

同步輻射中心的 PEEM 能譜顯微鏡係利用橢圓偏振聚頻磁鐵 (elliptical polarized undulator, EPU) 光束線的球面光柵分光儀 (SGM) 所提供的單色光照射樣品激發出光電子, 光電子經過顯微鏡的電子光學透鏡系統聚焦與放大成像在透鏡後的 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 (如圖 3 所示)。由於光電子產生的數量正比於材料的 X 光吸收量, 而在顯微影像中每一像素的亮度代表了樣品表面上相對顯微位置的光電子發射數量, 因此影像的強弱直接反映了顯微位置的光子吸收強度。此時若調變光子能量, 並擷取一系列光子能量的顯微影像圖, 分析顯微影像的像素亮度對光子能量作圖, 則可得到微區域的 X 光吸收光譜 (如圖 4 顯示)。

從影像中依區域的不同而擷取出相對應的吸收光譜是 X-PEEM 以同步輻射為光源時的一個特色。隨著光子能量的改變, 樣品中的元素在其所對

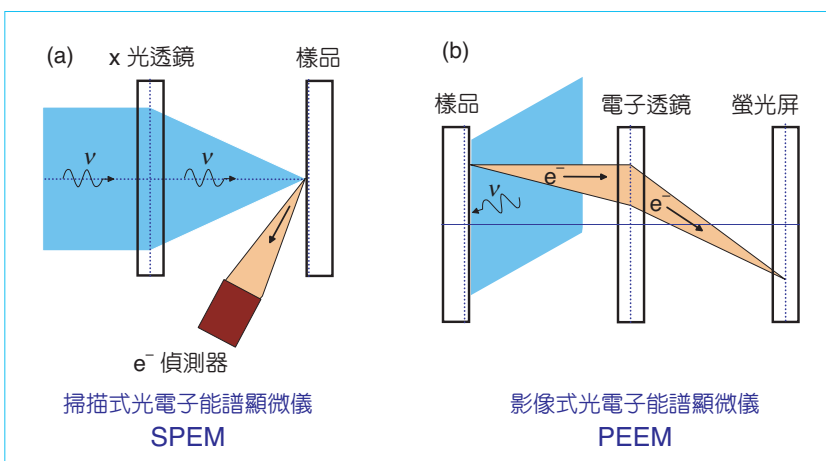


圖 2. X 光光電子能譜顯微儀示意圖。

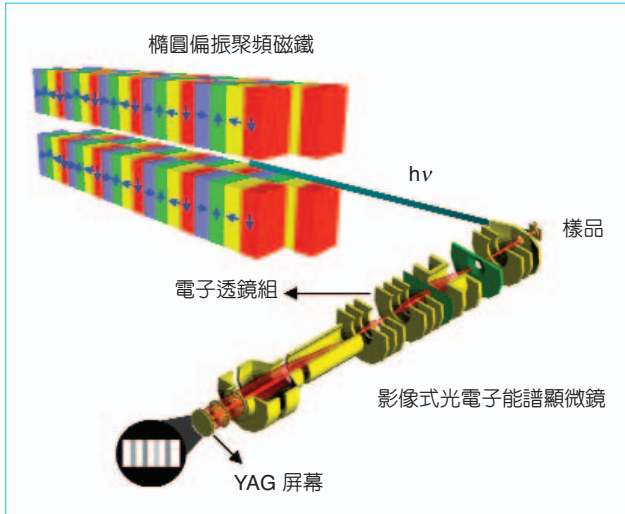


圖 3. 同步輻射中心之影像式光電子能譜顯微術的工作原理解示意图。

應的光子吸收峰時射出的光電子數目與其吸收的光子強度成正比。所以分析一系列隨光子能量變化時由 CDD 相機記錄的影像，即可從影像強度的強弱變化獲取樣品表面微小區域內的吸收光譜，並藉以標定不同元素在樣品上的分布，這就是所謂的元素對比 (element contrast) 影像。

1. 光源

光電子顯微術是屬於「光子進—電子出」的技術。因此早期 PEEM 在同步輻射光源不普遍的情況下是以真空紫外光源 (UV-PEEM) 為主，其成像的機制主要來自功函數對比 (work function contrast)，當入射光子能量小於材料組成元素的功函數時，由於無法克服功函數以激發出光電子，因此在影像訊號上呈現暗區。但當光子能量大於元素

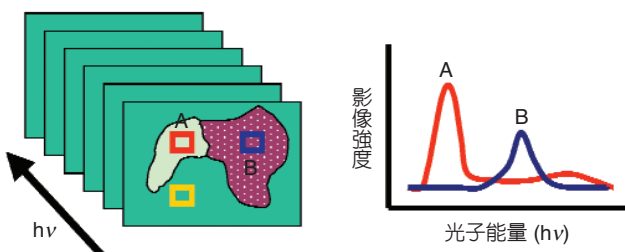


圖 4. 影像式光電子能譜顯微鏡擷取微區光譜的示意图。

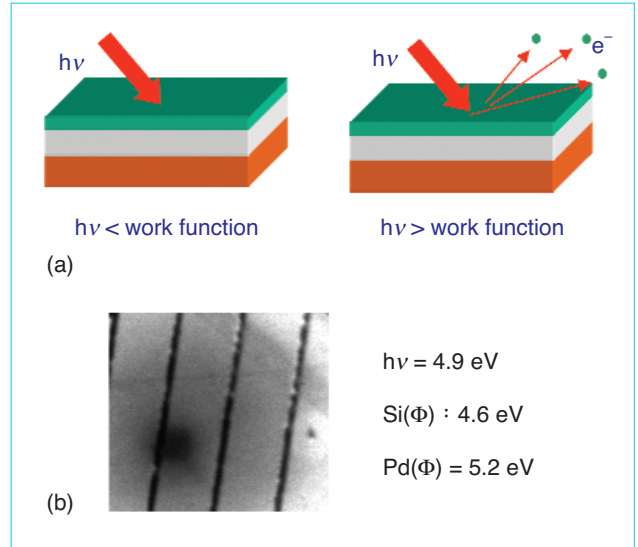


圖 5. (a) 功函數對比的影像示意图，(b) $2 \mu\text{m}$ 線寬 Pd/Si 的 UV-PEEM 影像圖。

的功函數時，由於光電效應，具有動能的光電子足以逃脫表面成為訊號源，因此在影像訊號上呈現亮區，以此功函數對比來標定元素分布。圖 5 為利用 4.9 eV 的汞燈 (Hg lamp) 線光源照射 $2 \mu\text{m}$ 線寬的 Pd 在 Si 基板上的 PEEM 影像，圖中 Pd 功函數 Φ 為 5.2 eV，比光子能量大，因此呈現暗線，但 Si 功函數 Φ 為 4.6 eV，比光子能量小，背景因此呈現亮區。此種功函數對比的應用受限於材料功函數和光源能量的限制，其應用性不若以利用同步輻射光源的 X-PEEM 來得寬廣。

位於同步輻射中心 05B2 橢圓偏振聚頻磁鐵光束線，其產生光源的聚頻磁鐵為一系列極性交錯且空間週期排列很短的磁鐵。當電子束經過時，由於磁場交替使電子束產生小幅度擺動而多次偏轉放出同步輻光，並在特定光譜形成建設性干涉，以產生高亮度的光源。其具有高亮度、脈衝結構、可調變能量以及偏振光等特性，讓 PEEM 除了形貌對比以外，提供了更多樣的吸收影像對比 (如：元素對比、化學對比、磁性對比及方向性對比等)，因此大大提升 X-PEEM 的應用性。目前 EPU 光束線可以提供 60—1200 eV 的能量範圍，其所包含的吸收光譜為低原子序 (low Z) 元素，如 C、N、O、F 的 K -edges、3d 過渡金屬的 L -edges 以及稀土 (rare earth) 元素的 $M_{4,5}$ -edges 吸收。

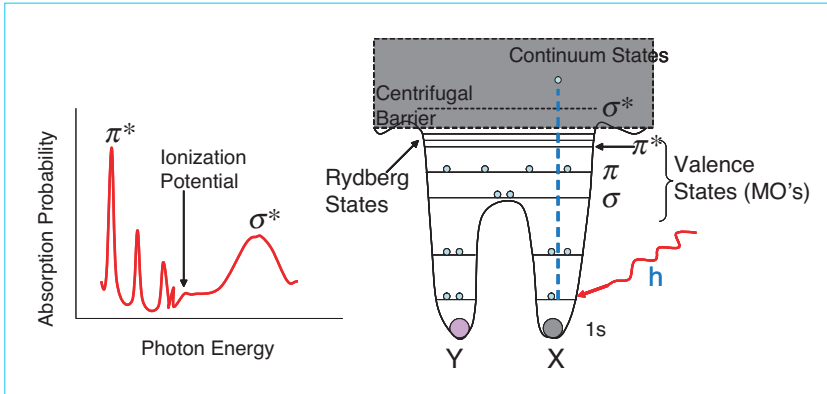


圖 6. 雙原子分子的電子能階圖及其相應的近緣 X 光吸收細微結構 (NEXAFS) 圖譜。

2. X 光吸收光譜⁽⁴⁾

PEEM 的影像對比和能譜均與材料表面對 X 光吸收息息相關⁽⁵⁾，因此 X 光吸收光譜 (X-ray absorption spectroscopy) 可說是 PEEM 成像的主要機制。當 X 光照射物質時，由於內核層 (core level) 電子可被 X 光激發到未填滿軌域，這些未填滿軌域，包含電子尚未游離前的雷德堡能態 (Rydberg states)，以及電子游離後的連續能態 (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)。圖 6 顯示以 X 光激發氣態雙原子分子所得到的 *K*-edge NEXAFS 光譜，由於分子存在有具 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 π^* 吸收峰非常窄，且因為電子鬆弛 (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 σ^* 的躍遷能量較高，吸收峰非常寬，且其形狀非常不對稱。當 X 光能量逐漸調變至物質中所含原子或分子之吸收緣 (absorption edge)，造成吸收係數激增，即形成所謂的近緣 X 光吸收細微結構 (near edge X-ray absorption spectroscopy, NEXAFS)，習稱的近緣 X 光吸收細微結構光譜區，即指從 X 光吸收緣往高能量方向約 50 eV 區域內的光譜。

由於物質的內核層電子有特定束縛能，因此 X 光吸收光譜提供了元素鑑別的優勢，圖 7(a)、(b) 分別顯示了高分子聚亞醯胺 polyimide 材料 (C、

N、O、F) 與過渡金屬 (Fe、Co) 等組成元素的吸收光譜，圖中可以看出不同的元素有不同的吸收緣位置，這分別是高分子元素躍遷到未填滿的分子軌域、過渡金屬元素躍遷到未填滿的價帶 (valence band)。此外，在元素吸收緣細看近緣結構光譜，可以看出近緣結構會受中心原子所鍵結之鄰近原子或氧化數影響。圖 7(c) 顯示了高分子 polyimide 的 C *K*-edge 吸收，因 C 鄰近鍵結之原子不同 (C=C*、C=C*-N、O-C*=O)，使得 *1s* 電子躍遷到不同能態的 π^* 軌域而有不同的吸收近緣結構；同樣在圖 7(d) 元素 Fe 的吸收近緣結構也可看出 Fe 因為氧化，所以會有金屬 Fe 與氧化鐵 FeO_x 的吸收。

當入射的光源具有偏振性時，近緣 X 光吸收細微結構光譜可以用來探討物質表面的異向性 (anisotropy) 性質，例如左/右旋偏振光入射時，磁性物質的特徵吸收峰對偏振光源的吸收截面積變化為其磁化向量 (*M*) 和光偏振向量 (σ) 的函數，即變化量與物質之磁化向量 (*M*) 和光偏振向量 (σ) 的內積成正比； $\delta I \propto M \cdot \sigma$ 。因此改變左/右旋偏振光，吸收強度會因此而改變，這就是所謂 X 光磁圓偏振二向性 (X-ray magnetic circular dichroism, XMCD)^(6,7)。圖 8(a) 為 X 光磁圓偏振二向性的示意圖，依據 XMCD 效應，當圓偏振光入射鐵磁 (ferromagnetic) 材料，由於鐵磁材料上的磁矩方向不同，因磁化量和光偏振向量的內積不同，而造成吸收不同。圖 8(b) 為圓偏振光入射鐵磁材料鈷，將鈷的電子從 *2p* 軌道激發至 *3d* 空軌道時，由於 XMCD 效應，其兩個特徵吸收峰 (*L*₃: *2p*_{3/2} 至 *3d*，*L*₂: *2p*_{1/2} 至 *3d*) 對左/右旋圓偏振光源的吸收截面

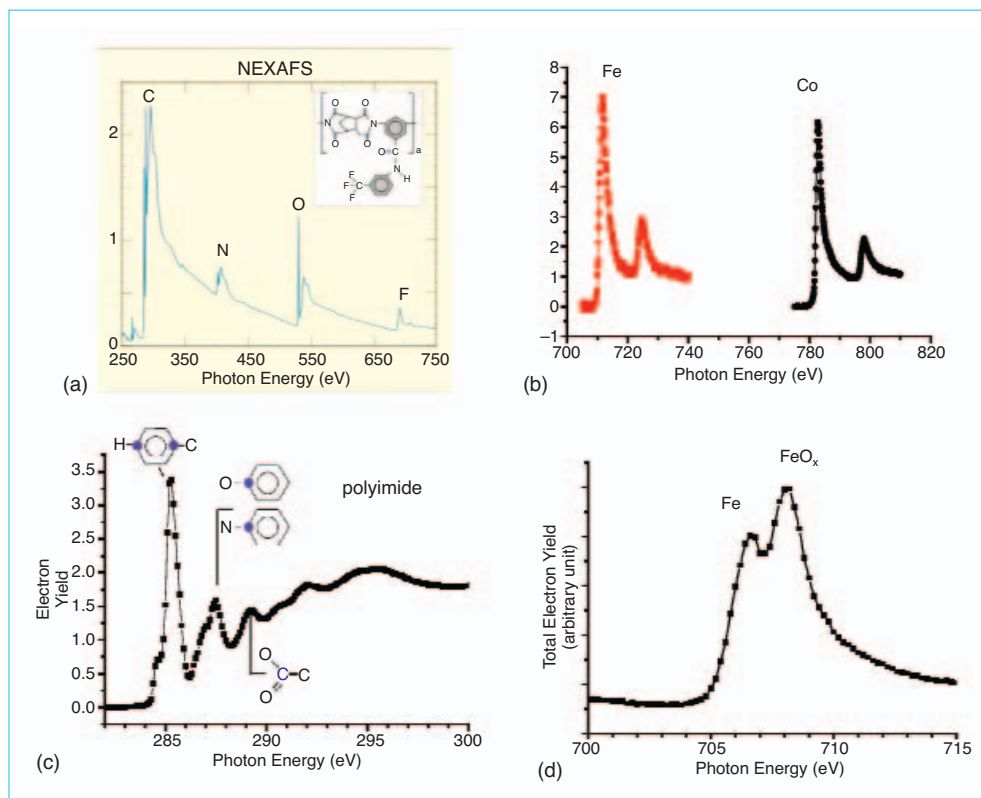


圖 7. 近緣 X 光吸收細微結構光譜圖。

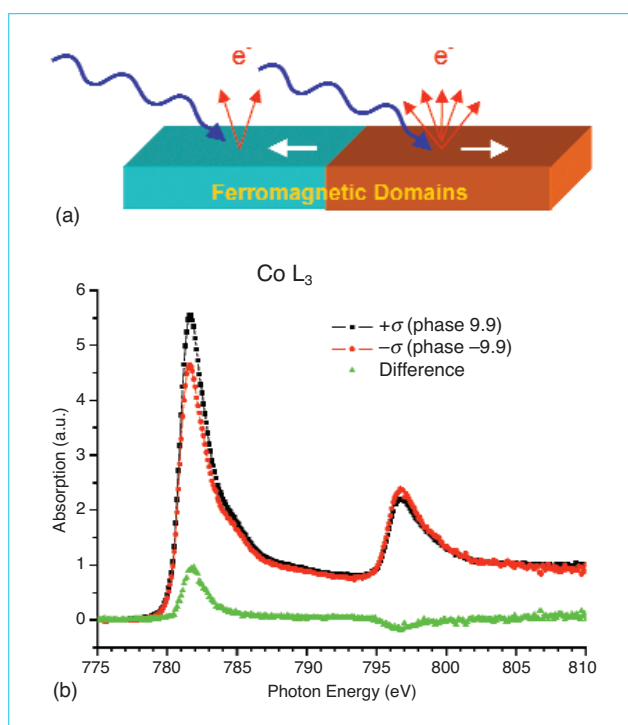


圖 8. (a) X光磁圓偏振二向性示意圖，(b) Co 的偏振相依性 (polarization dependent XAS) 光譜圖。

積變化呈現相反的趨勢。

此外，當線偏振光源入射時，結合 NEXAFS 光譜可以用來研究反鐵磁 (antiferromagnetic) 材料或分子在基材表面上的方向性。以苯在 Ag (110) 表面的方向性為例 (如圖 9 所示)，若分子在基材上有特定的方向性時，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。由於分子的 σ^* 軌域 (平面) 與 π^* 軌域 (平面) 互為垂直，因此當入射光偏振與 π^* 軌域平行時，則是與 σ^* 軌域垂直，因此在 NEXAFS 中， $\pi^*(C=C^*)$ 吸收會增強， $\sigma^*(C-C)$ 則會變弱。反之，改變入射電場方向，則 $\sigma^*(C-C)$ 吸收會增強，但 $\pi^*(C=C)$ 會變弱，此為 X 光線偏振雙色性 (x-ray linear dichroism, XLD)。

3. 儀器

X-PEEM 用以成像的電子是樣品吸收同步輻射光源後所放射出來的二次電子，所以 PEEM 屬於發射式 (emission type) 顯微術的一種。在放射式顯微術的解析力方面，藉由 X 光吸收所產生的二次

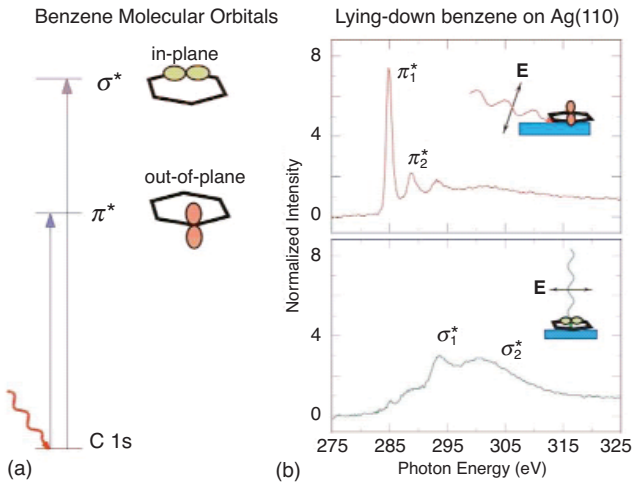


圖 9. (a) 苯的 X 光吸收電子能階躍遷示意圖，(b) 苯在 Ag(110) 表面上的偏振相依性 NEXAFS 光譜。

電子能量分布可以 $N_e \propto E/(E+W_f)^4$ 來表示。圖 10 為材料吸收 X 光後所產生的二次電子能量分布圖，PEEM 所收集的電子訊號，其所涵蓋的能量範圍寬且發射角度並無限制，故顯微鏡會因訊號源寬廣的動能分布造成色差以及因電子發射角度引起透鏡的球面像差而降低空間解析力。為了提高顯微鏡的解析能力，可以在物鏡的背聚焦面 (back focal plane) 沿光軸放置可調式孔徑 (aperture)⁽⁸⁾，以限制選擇顯微鏡接收電子的能量 (如圖 10 中粉紅色區域所標示) 和入射角度。此外，透過安裝能量濾器 (energy filter) 或像差校正透鏡如磁透鏡等都可以有效增加空間解析力。

圖 11 是位於同步輻射研究中心之 PEEM 顯微鏡的內部構造示意圖，其中物鏡 (objective lens) 可以施以數百到 1 萬伏特的電壓，將電子從樣品表面吸引聚焦到可調式孔徑，透過 stigmator/deflector 等偏折透鏡組可以調整影像的對稱性，並經過兩次投影鏡放大成像，再以電子多通道片 (multi channel plate) 將訊號倍增成像在 YAG 晶體上，此 YAG 晶體可將電子訊號轉為可見光。目前，同步輻射研究中心的影 (顯) 像式光電子顯微鏡有數個以壓電材料控制位置的孔徑 (contrast aperture, 1000–30 μm)，可以依實驗需求來調整訊號強度和影像解析度。圖 12 為位於 05B2 光束線上的影像式光電子

顯微鏡系統，系統主要是由 PEEM 分析腔以及樣品準備/傳輸腔所構成。在樣品準備腔中，配有離子濺鍍鎗 (ion sputter gun)、金屬蒸鍍鎗 (Omicron, EFM3)、樣品加熱、偏壓等功能，俾能同步 (*in situ*) 進行清理樣品與蒸鍍金屬磁性薄膜。而分析腔中的 PEEM 為 Omicron 公司所推出的整合型 PEEM (integrated PEEM)。此 PEEM 的能譜解析力決定於光束線的分光儀，空間解析力則受限於色差與球面像差，在顯微鏡使用最小的 30 μm 孔徑時，同步輻射光源的影像可達 90 nm 以下的解析力⁽⁹⁾，UV 光源的影像解析力則可達 50 nm 以下，能譜解析力在 C K-edge 範圍可達 100 meV 以下。

由於 X-PEEM 的訊號源為二次電子，且電子脫逸深度只有數個奈米，因此能逃逸樣品表面而被偵測到的電子都是來自樣品表面，是屬於樣品的表層訊號。一般而言，Fe、Co、Ni 等過度金屬的採樣深度 (sampling depth) 約為 2–3 nm，貴重金屬 Ag 約為 4 nm。

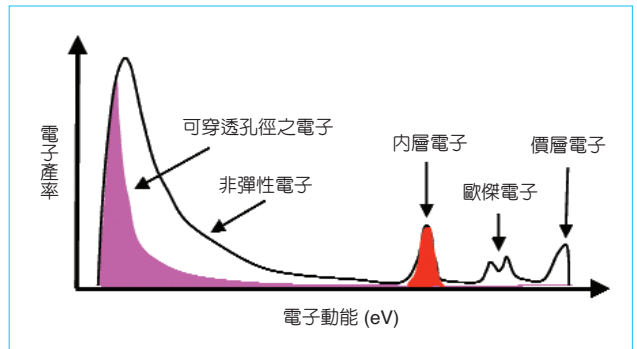


圖 10. 電子動能分布圖。

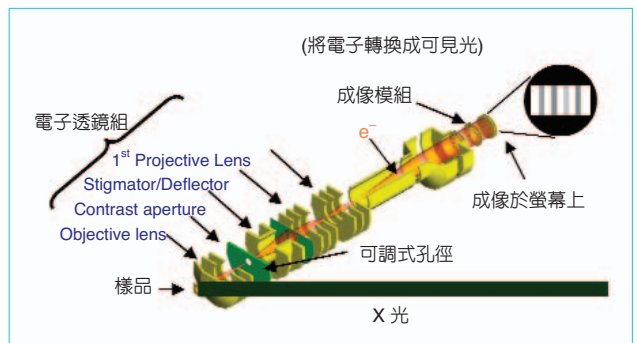


圖 11. 影像式光電子能譜顯微鏡之內部構造圖。

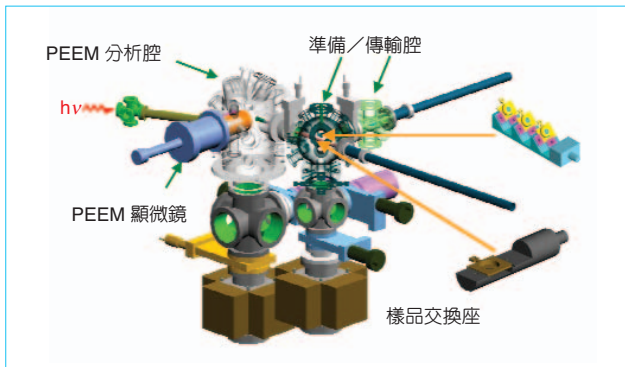


圖 12. 影像式光電子顯微鏡系統結構圖。

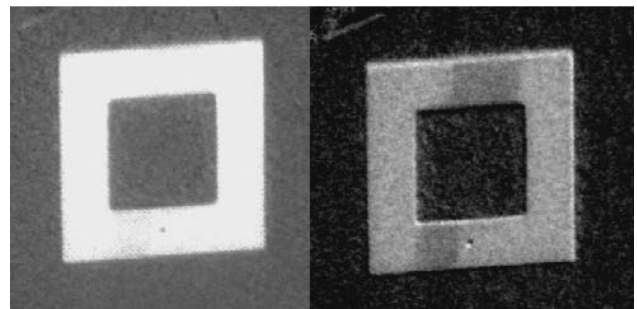
4. 成像對比

吸收光譜強度會隨著光子能量或偏振性不同而改變，此為 PEEM 的影像對比機制，常見的影像對比可以分為元素對比、化學對比、磁性對比、方向性對比和形貌對比等。因改變光子能量造成電子產率變化所形成的影像對比有元素對比和化學對比，例如在圖 7(b) 中，若將光子能量調到 Fe L_3 的吸收峰，則樣品上所量得的訊號會突顯 Fe 的訊號，但能量調到 Co L_3 的吸收峰，則會突顯 Co 的訊號，此為元素對比。在圖 7(d) 中，將光子能量調到 706.6 eV，則影像會突顯元素 Fe 的吸收甚於氧化 Fe，其在 708 eV 有一很強的吸收峰，此因化學態或氧化態不同而造成吸收差異即為化學對比。

利用改變光子偏振性造成電子產率變化而形成的影像對比，則有磁性對比和方向性對比，其主要是利用 XMCD、XMLD (X-ray magnetic linear dichroism) 或 XLD 效應。例如圖 8(a)，當圓偏振光入射鐵磁材料時，由於鐵磁材料上的磁矩方向不同，吸收強度將因磁化量和光偏振向量的內積不同，而造成電子產率不同 (XMCD)，形成影像上的明暗對比。

當分子具有方向性時，吸收強度將因入射線偏振光的方向與分子軌域是平行或垂直而造成電子產率不同 (XLD)，形成影像上的方向性對比。同樣地，線偏振光也可以應用在反鐵磁材料上的磁區對比，吸收強度會因入射線偏振光的方向與磁軸方向是平行或垂直，而造成吸收不同，產生不同電子產率 (XMLD)，形成影像上的磁區對比。

圖 13(a) 為一個 20 nm 厚的鎳鐵合金在銅基材表面上的方形式樣，當光子能量調到鐵 L_3 的吸收



(a) (b)

圖 13. (a) 在入射光子能量為鐵元素的特徵吸收峰 (L_3 edge; 709 eV) 時所擷取經蝕刻式樣化的鎳鐵合金薄膜影像。(b) 以左旋圓偏振方向的光分別於 L_3 和 L_2 擷取影像，再將兩張數位影像相除後所獲得的影像清楚的顯示了磁區影像。影像中的線寬為 50 μm 。

能量 (709 eV) 時，由於元素對比機制，方形式樣產生了亮區對比。因為鎳與鐵在樣品中均勻分布，此元素對比影像提供了幾何形狀的分辨。由於鎳鐵合金是鐵磁材料，若改以左/右圓偏振光源照射樣品時，影像中出現了新的特徵。依據 XMCD 效應，當光子將鐵或鎳的電子從 $2p$ 軌道激發至 $3d$ 空軌道時，其兩個特徵吸收峰 (L_3 : $2p_{3/2}$ 至 $3d$, L_2 : $2p_{1/2}$ 至 $3d$) 對左/右旋圓偏振光源的吸收截面積變化呈現相反的趨勢。而這個變化量與物質之磁化向量 (M) 和光偏振向量 (σ) 的內積成正比， $\delta I \propto M \cdot \sigma$ 。所以當以固定偏振方向的圓偏振光源照射鎳鐵式樣，其光電子影像就會依式樣中不同磁化方向而出現新的對比。實際操作上，磁影像對比的加強可由兩張在不同吸收峰 (以鐵為例子， L_2 - 和 L_3 -edge) 擷取的影像相除而得。圖 13(b) 顯示了以前述方式處理過的影像。除了幾何形狀仍然可見外，式樣中的上下橫臂都出現了清晰的磁區。

三、影像式 X 光光電子能譜顯微術的科學應用

同步輻射研究中心的 X-PEEM 已於 2003 年中開放，利用同步輻射光源的高亮度特性、可調變光子能量以及可調變的光偏振等特性，探討了磁性薄膜、有機分子薄膜上的微區電子或磁性結構。

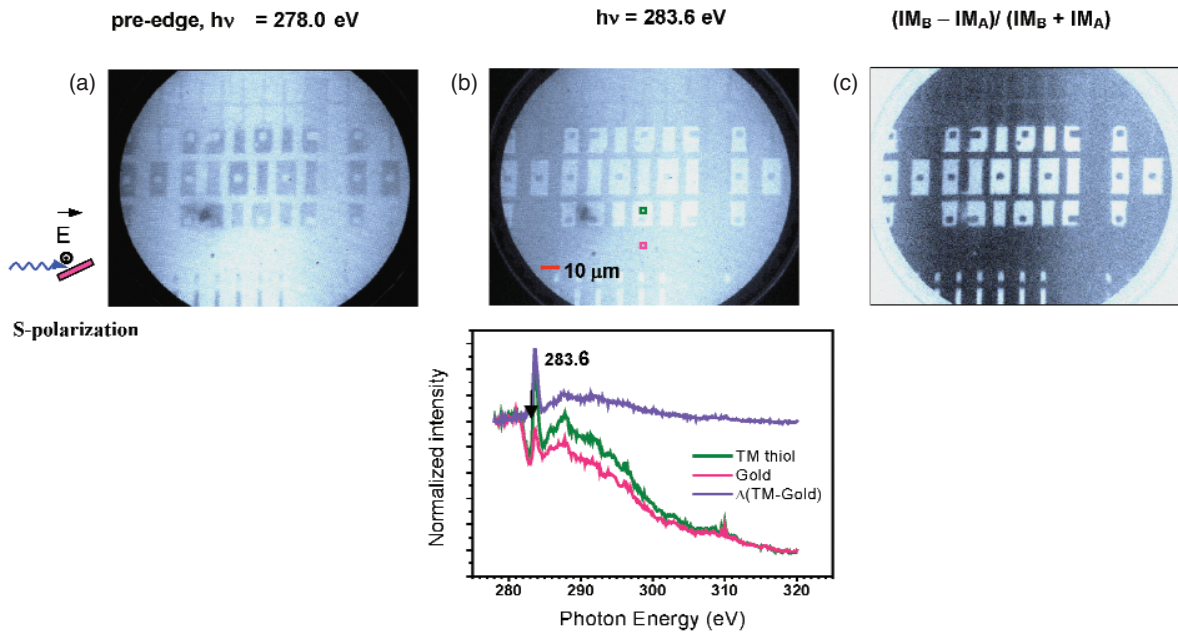


圖 14. 以 p -TM 式樣化之金表面上的 PEEM 影像。(a) 入射光能量為 278 eV，(b) 入射光能量為 283.6 eV，(c) 歸一化處理的 PEEM 影像。

1. 有機薄膜材料的分子排列位向研究

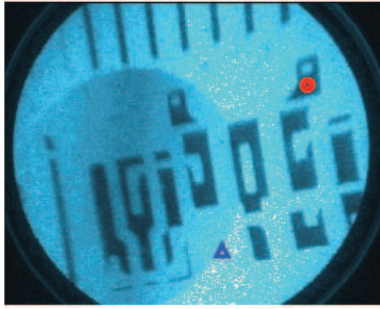
近幾年來由於有機半導體材料具有製程溫度低、可溶於有機溶劑、以及大量塗佈製造、製成彎折元件等優點，因此發展有機半導體材料作為分子元件的研究是越來越蓬勃⁽¹⁰⁻¹²⁾。共軛有機分子因為 π 電子的去局域性，有利於元件中的電荷傳導效率，因此在分子元件的研究中佔有很重要的地位。其中，聯五苯分子為五環平面的共軛有機分子，由於它的電荷傳導速度快，是現今有機半導體材料中受矚目的有機共軛分子材料之一。但在製作分子元件時，聯五苯分子間 π 電子雲的傳遞方向與金屬電極為垂直或平行時，會影響分子元件的電性傳導。對於成長於式樣化微區表面上的分子，其位向檢測目前並無一般實驗室適用的分析儀器可以偵測。但利用顯像式光電子顯微鏡結合 X 光線線偏振雙色性，可以輕易得知式樣化表面上微區域的分子位向。因此可利用顯像式光電子能譜顯微術研究聯五苯分子在式樣化 (patterned) 的基材表面之方向性的探討。

首先利用微壓印技術 (micro-contact printing) 可以將 p -TM (p -terphenylmethanethiol) 自組分子單層膜圖案移轉到金的基材上，以造成自組分子式樣化的

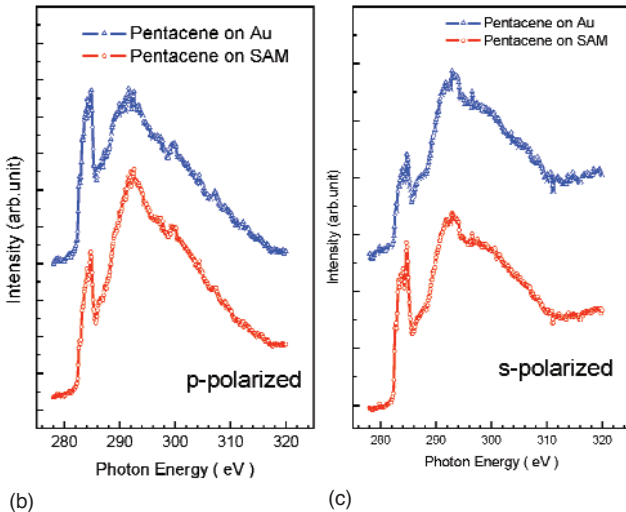
金表面。圖 14(a) 是以能量為 278 eV 的 s -偏振入射光照射以 p -TM 式樣化的 PEEM 影像，圖中的式樣化圖案呈現暗區圖案。但將能量調到 284 eV 的 s -偏振入射光照射 p -TM 式樣化表面時，(b) 圖中的式樣化圖案反而呈現亮區圖案。為了進一步排除形貌對比對影像的貢獻，圖 (c) 為規一化 (normalized) 處理後的影像對比，亦即以吸收緣影像扣除吸收緣前 (pre-absorption edge) 的影像，此亮區圖案更證實這是來自於 p -TM 自組分子單層膜的 π^* ($C=C^*$) 吸收。

藉由自組分子有別於裸金表面對聯五苯分子位向的影響，可以利用 p -TM 式樣化的金表面，進一步控制聯五苯分子在自組分子式樣化表面上的位向。圖 15(a) 是以能量為 278 eV 的 s -偏振入射光照射成長在以 p -TM 式樣化 5 nm 厚的聯五苯分子薄膜所得到的 PEEM 影像。圖中較亮區域 (例如三角形圖案所示) 為聯五苯分子在金表面上，暗區圖案 (例如圓圈圖案所示) 則為聯五苯在 p -TM 自組分子膜覆蓋的金表面上。

觀察影像中的微區域 C K -edge 的 NEXAFS 光譜，如圖 15(b) 與 (c) 所示，圖 15(b) 為 p -偏振光 (電場垂直樣品表面) 照射樣品，圖 15(c) 為 s -偏振光 (電場平行樣品表面) 照射樣品。由於 285 eV 附



(a)



(b)

(c)

圖 15. (a) 成長於以 p -TM 式樣化之金表面上的 5 nm 厚的聯五苯分子薄膜的 PEEM 影像。入射光能量為 278 eV。圖中三角形亮區顯示了成長在金表面的聯五苯分子薄膜，圓形暗區則為成長於 p -TM 預吸附之金表面的聯五苯分子薄膜。(b) 以 p -偏振光激發的微區域 NEXAFS 光譜。(c) 以 s -偏振光激發的微區域 NEXAFS 光譜。

近的吸收窄峰為聯五苯分子的 $\pi^*(C=C)$ 吸收，而 292 eV 附近的寬峰為聯五苯分子的 $\sigma^*(C-C)$ 吸收。當 p -偏振光照射樣品時，聯五苯分子在金表面上的 $\pi^*(C=C)$ 吸收較強；但在預覆蓋 p -TM 金的表面上，則是 $\sigma^*(C-C)$ 的吸收較強。若改為 s -偏振光，聯五苯分子在金表面上的 $\sigma^*(C-C)$ 吸收較強，但在預覆蓋 p -TM 於金的表面上，則是 $\pi^*(C=C)$ 的吸收增強。此種線偏振雙色效應的光譜與影像對比，可看出聯五苯分子是平躺在金表面上，然而受到金表面上自組分子的自組排列誘導，聯五苯分子轉換成垂直排列。

2. 磁性薄膜及微結構研究

多層薄膜磁結構和微區磁結構的特性是近年來很受重視的研究課題。藉由調變膜層的厚度或微結構的形狀與大小，系統的磁特性會因此而呈現不同的反應。近年來快速發展的蝕刻技術 (lithography)，可以用來製造微小式樣化的薄膜系統，由於環狀式樣的結構可用為磁阻式隨機存取記憶體 (magnetic random access memory, MRAM) 的基本單位，加上磁區/壁 (domain wall) 的存在會影響金屬線的磁阻⁽¹³⁾，因此引發了式樣薄膜內磁區/壁的形成和其相對應電子傳導的研究⁽¹⁴⁻¹⁶⁾。

探討因形狀不同所引進的形狀異向能 (shape anisotropy) 與磁區結構的關係日漸增多，因此驅使我們利用具有元素鑑別力的影像式光電子能譜顯微術結合 X 光磁圓偏振二向性，偵測單一元素磁性結構、分辨各組成成分間不同的反應與耦合作用，並探討形狀異向能對微區鐵磁薄膜的影響。

圖 16 為 15 nm 厚之微型式樣的鎳鐵合金 PEEM 影像，其式樣是以電子束蝕刻技術製作，並在其殘磁狀態下量測 PEEM 影像⁽¹⁷⁾。圖 16(a) 的影像是利用鐵元素在 L -edge 的 XMCD 效應而得，而其相對的磁區方向則標示在 (b)。從影像中可看出，框狀式樣的四個矩形臂皆為單一磁區，且其磁化方向皆平行於長邊。在彎角處則有兩個彎角呈現 90° 磁壁，而另外兩個轉角則出現多個小磁區。至於環狀式樣雖然沒有稜角，該結構卻有兩個互為反方向的帶狀磁區，其磁化方向則是沿著圓弧切線的方向。將樣品逆時針旋轉 90° 後再次擷取影像，磁區對比基本上都從影像中消失 (圖 16(c))。這是因為當樣品旋轉 90° 後，磁化方向與光源偏振方向的夾角幾乎相同，所以 XMCD 效應不明顯之故。同時也證明了這些磁區的磁化方向與樣品表面平行⁽¹⁷⁾。

四、結論

影 (顯) 像式光電子能譜顯微術利用物質吸收 X 光所激發出的光電子成像，因不同的光子-物質作用機制而有不同的影像對比。利用這些多樣性的成像對比機制，影像式光電子顯微鏡可以提供磁性或有機薄膜在微區的組成、電子或磁性結構。此

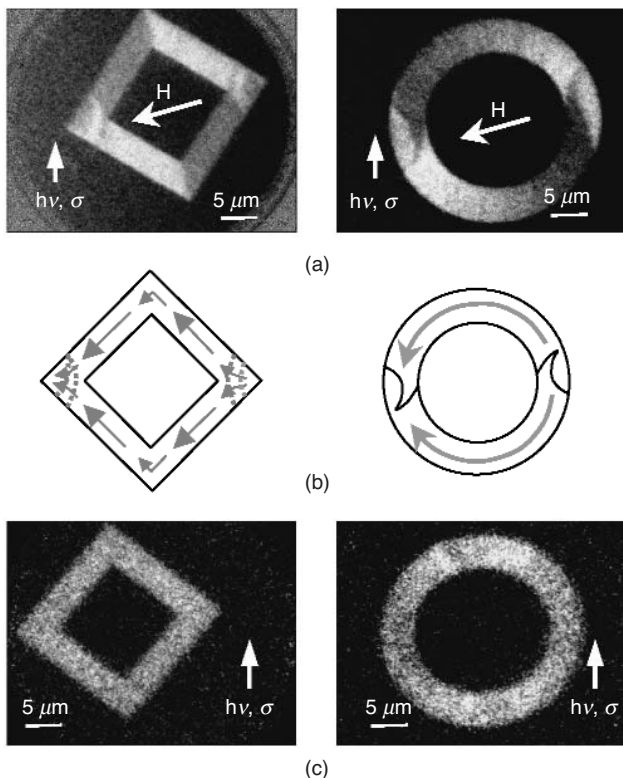


圖 16. 在圓偏振光源照射下擷取的鎳鐵合金薄膜之磁性對比影像。

外，除了靜態的特性研究外，近年來時間解析的 X 光顯微術也蓬勃發展，例如磁區隨磁場變化的動態研究，進而了解奈米微磁動力學的進展⁽¹⁸⁾。

雖然影像式光電子能譜顯微術在微區的物理化學特性研究是一項利器，但對於奈米級尺寸的先導材料而言，其空間解析力仍有改善的空間，相對於目前以孔徑來限制入射光電子的角度和能量，下一代的顯微鏡利用像差補償的方式，其影像解析力可達 5 nm⁽¹⁹⁾，相信未來提高空間解析力的影像式光電子能譜顯微術，會提供奈米科學研究更好、更豐富的訊息。

誌謝

特別感謝中央研究院化學研究所陶雨台博士、扈蔚山先生，彰化師範大學物理研究所吳仲卿教授在科研上的合作，殷廣鈞先生、鍾世俊先生、吳耀衫先生、孫若軒小姐等同步輻射研究中心同仁的協助。感謝國家同步輻射研究中心、國科會的支持與補助。

參考文獻

1. 柯正浩, 同步輻射中心簡訊, **39**, 6 (1998).
2. 胡宇光, 費捷漢, 同步輻射中心簡訊, **45**, 2 (2000).
3. 洪一弘, 科學發展月刊, **29** (1), 21 (2001).
4. J. Stohr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer-Verlag (1992).
5. J. Stohr and S. Anders, *IBM J. Res. Develop.*, **44** (4), 535 (2000).
6. Y. U. Idzerda, L. H. Tjeng, H.-J. Lin, C. J. Gutierrez, G. Meigs, and C. T. Chen, *Phys. Rev. B*, **48**, 4144 (1993).
7. C. M. Schneider, Z. Celinski, M. Neuber, C. Wilde, M. Grunze, K. Meinel, and J. Kirschner, *J. Phys.: Condens. Mater.*, **6**, 1177 (1994).
8. 魏德新, 同步輻射中心簡訊, **48**, 9 (2001).
9. 許瑤真, 同步輻射中心簡訊, **55**, 6 (2004).
10. R. J. Hamers, *Nature*, **412**, 517 (2001).
11. J. M. Shaw and P. F. Seidler, *IBM J. Res. & Dev.*, 45, January (2001).
12. D. Filmore, *Today's Chemists at Work*, 26, Dec (2002).
13. T. Taniyama, I. Nakatani, T. Namikawa, and Y. Yamazaki, *Phys. Rev. Lett.*, **82** (13), 2780 (1999).
14. J. Rothmann, M. Klau, L. Lopez-Diaz, C. A. F. Vaz, A. Bleloch, J. A. C. Bland, Z. Cui, and R. Speaks, *Phys. Rev. Lett.*, **86** (6), 1098 (2001).
15. S. P. Li, D. Peryade, M. Natali, A. Lebib, and Y. Chen, *Phys. Rev. Lett.*, **86** (6), 1102 (2001).
16. M.-F. Lai, Z.-H. Wei, C.-R. Chang, J. C. Wu, J. H. Kuo, and J.-Y. Lai, *Phys. Rev. B*, **67**, 104419 (2003).
17. D. H. Wei, Y. J. Hsu, C.-C. Lin, C.-H. Lai, J. Y. Ou, and J. C. Wu, *J. Magn. Magn. Mater.*, **282**, 49 (2004).
18. S.-B. Choe, Y. Acremann, A. Scholl, A. Bauer, A. Doran, J. Stohr, and H. A. Padmore, *Science*, **304**, 420 (2004).
19. J. Feng, A. A. MacDowell, R. Duarte, A. Doran, E. Forest, N. Kelez, M. Marcus, D. Munson, H. Padmore, K. Petermann, S. Raoux, D. Robin, A. Scholl, R. Schlueter, P. Schmid, J. Stöhr, W. Wan, D. H. Wei, and Y. Wu, *Proceedings of the Eighth International Conference on Synchrotron Radiation Instrument, American Institute of Physics* (2004).

- 許瑤真為國立清華大學化學博士，現任國家同步輻射研究中心助理研究員。
- 魏德新為美國奧瑞岡大學物理博士，現任國家同步輻射研究中心副研究員。
- Yao-Jane Hsu received her Ph.D. in chemistry from National Tsing Hua University. She is currently an assistant research scientist at National Synchrotron Radiation Research Center.
- Der-Hsin Wei received his Ph.D. in physics from the University of Oregon, USA. He is currently an associate research scientist at National Synchrotron Radiation Research Center.