

掃描式電子穿隧顯微鏡對電化學系統中電極表面的即時分析

In Situ Surface Analysis by Scanning Tunneling Microscopy in Electrochemical Systems

劉詠芳、楊曜嘉、李玉郎

Yung-Fang Liu, Yaw-Chia Yang, Yuh-Lang Lee

即時電化學掃描式電子穿隧顯微鏡 (EC-STM) 除可在液相中進行表面分析外，亦可在試片上施加偏壓，提供樣品表面進行電化學反應所需的電位，以及對表面作電化學特性的探討。因此，此儀器可即時監控電極進行電化學反應時的表面形態。本文將介紹以電化學掃描式電子穿隧顯微鏡來探討硫醇分子自組裝單分子膜在金表面上的吸附行為、觀測電化學金屬沉積程序中鍍膜的成長、分析有機半導體分子在 Au(111) 表面自組裝的分子薄膜結構，並利用此裝置中的掃描穿隧圖譜 (scanning tunneling spectroscopy) 來分析此有機半導體分子膜的電性。

In addition to performing surface analysis in ambient condition and electrolyte solution, electrochemical-scanning tunneling microscopy (EC-STM) can apply a bias to the sample to provide the potential required for an electrochemical reaction, as well as explore the electrochemical properties of the surface. Therefore, this instrument can in situ monitor the surface morphology of an electrode during an electrochemical reaction. This article introduces the adsorption behaviors of thiol molecules on Au(111) surfaces, electrodeposition of Au monolayer on a thiol-modified Pt(111) electrode, and the structures of organic semiconductors self-assembled on Au(111) by using the EC-STM. Furthermore, the electronic properties of the molecular monolayers were also investigated by the scanning tunneling spectroscopy (STS) of this instrument.

一、前言

顯微技術在人類的科學發展史上扮演極重要的角色。隨著科技的進步，電子元件的微小化已邁入奈米級的範圍，因此人類對更高解析度顯微技術的需求更加迫切，期望能從最基本的原子層級來瞭解材料的各種特性，並藉由掌控原子來製造新元

件。發展歷史最久的光學顯微鏡，雖然使用的環境限制少，但其解析能力受到光波繞射限制。在現今奈米科技與生命科學發展需求下，一般光學系統已無法滿足更高解析能力的需求。因此，電子顯微術 (包括 scanning electron microscopy (SEM) 與 transmission electron microscopy (TEM))、掃描式探針顯微鏡 (scanning probe microscopy, SPM) 等，具

有奈米等級解析度的顯微技術因應而生。

探討表面原子結構是了解材料表面各種物理及化學性質的基礎，若能利用顯微鏡直接觀察表面層原子的排列，將是最理想的方式，而掃描式電子穿隧顯微鏡 (scanning tunneling microscopy, STM) 即扮演著這個重要的角色。掃描式電子穿隧顯微鏡在 1981 年由國際商業機器公司 (International Business Machines, IBM) 蘇黎世實驗室的 Binnig 與 Rohrer 等人所研發，目前在超高真空 (ultra-high vacuum, UHV) 及電化學 (electrochemical, EC) 系統中已被廣泛應用於觀測載體表面的原子或分子結構⁽¹⁾。

電化學反應一般發生於電極和電解質的交接處，而電極表面的原子結構是影響電化學反應動力的重要因素之一。科學家巧妙地利用表面科學技術，研究單晶電極表面的規則結構，至今對若干金屬電極的表面結構已有不錯的了解，包含金、鉑、銻、鈦、鈦等貴重金屬。這些電極具有優越的電化學活性，因此利用單晶電極來研究特定分子的電化學反應及分子的吸附情形是目前界面電化學研究的重要課題。在界面電化學研究中電化學家所採用的研究方法概分為二。其一為分別使用電化學和超高真空技術，將電極由電化學槽中移至真空環境中檢測。此方法必須去除電極上電壓的控制，並移除大部分的溶劑分子，是一種非即時的 (*ex situ*) 的分析方式，所得的結果與在電化學環境中固-液界面的真實結構不盡相同。針對此一缺點，目前學者已對許多表面分析技術，開發即時的 (*in situ*) 分析方式，可直接在電化學環境中檢視電極上的吸附物種及發生的反應。本實驗室採用一套具電化學系統的 STM，在固-液界面上即時檢視電極的表面形貌，並分析單晶電極表面上吸附分子的結構。

二、儀器原理

STM 的操作是利用量子力學中的電子「穿隧效應 (tunneling effect)」來探測表面的高低位置，進而定出表面的型態。所謂的「穿隧效應」就是指粒子可穿過比自身總能高的能量障礙，此能障可為絕緣層 (如金屬電極中的氧化層)，亦可為一間隙。穿隧效應的發生通常是在尖銳的探針頂端，此探針

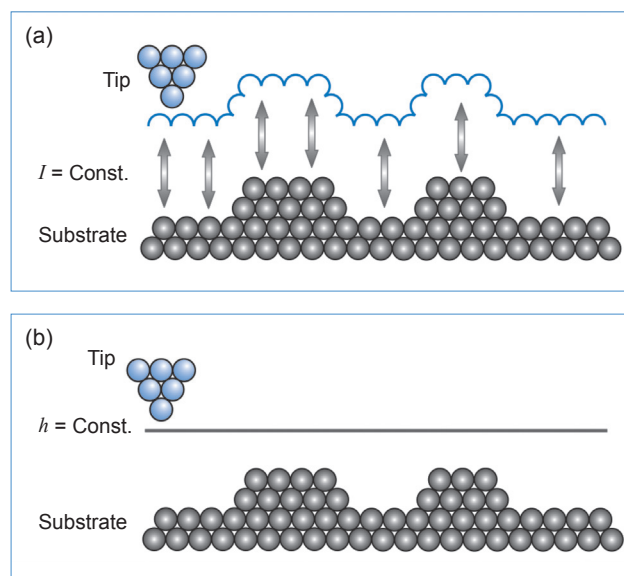


圖 1. STM 成像法中，(a) 定電流及 (b) 定高度操作示意圖。

與另一基板間距必須夠小，使探針與基板的電子波函數相互重疊。STM 採用尖銳的金屬針 (通常為鎢絲或鉑鈦合金) 為探針，末端僅數顆原子的大小，在欲觀察的樣品表面上來回掃描，當針尖接近導電的樣品表面，同時施加電位差於探針及樣品之間，電子即可穿越電位障壁而由針尖穿隧至樣品或由樣品至針尖，此即為穿隧電流 (tunneling current)。通常針尖與樣品間相距在 10 Å 以內，穿隧電流從 10 pA 至數十 nA，偏壓為 1 毫伏特 (mV) 至 3 伏特 (V)。針尖與樣品間的距離 (d) 及穿隧電流 (I_t) 具有指數關係：

$$I_t = Ve^{-Cd}$$

其中， V 為施加在探針與樣品間的偏壓， C 為常數。由於此關係的存在， I_t 對 d 的變化呈現很高的靈敏度，因此 STM 能達到原子級的解析度。

STM 的工作原理大致可分為下列二種：(1) 定電流取像法 (constant current mode) 與 (2) 定高度取像法 (constant height mode)。

(1) 定電流取像法

此方法是利用回饋電路的控制，將穿隧電流維

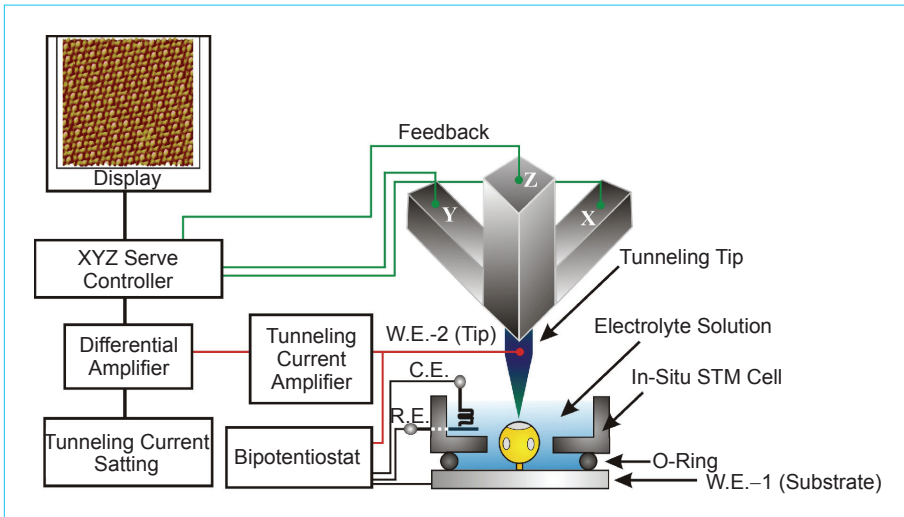


圖 2. 電化學系統 STM 裝置圖。

持定值，意即固定探針和樣品表面之間距，如圖 1(a) 所示。因此當探針在樣品表面掃描時，探針必須隨表面之起伏調整其高度，以探針的高度變化來成像，可反映出樣品表面的形貌，此即一般所看到的 STM 影像。此掃描方式的優點是可容忍較大的表面高低變化，缺點是由於必須以回饋信號來控制，掃描速度較慢，容易受低頻雜訊的干擾。

(2)定高度取像法

定高度取像法乃是直接以穿隧電流值來成像。當探針以設定的高度掃描樣品表面時，如圖 1(b) 所示，探針和樣品表面的間距由於表面的高低變化而改變，穿隧電流值亦隨之改變。此法所得的表面形態實為穿隧電流的分布，優點是可做快速掃描以捕捉一些表面動態，缺點是掃描範圍內的樣品表面起伏不能太大，否則容易損壞探針。

電化學掃描式電子穿隧顯微鏡 (electrochemical

scanning tunneling microscopy, EC-STM) 結合 STM 與電化學系統，可在固-液界面進行電化學反應的同時，以分子級甚至是原子級的解析度記錄樣品表面形態的改變。EC-STM 的構造如圖 2 所示。與一般的電化學量測儀不同的是，EC-STM 除工作電極 (working electrode)、相對電極 (counter electrode) 與參考電極 (reference electrode) 之外，探針可視為第四電極，其電壓可透過雙電位儀控制。雖然探針上的穿隧電流可反應材料的表面形態，但在電化學系統中，探針除有穿隧電流通過外，同時也感應到充電電流 (charging current) 與法拉第電流 (Faradic current)，因此探針必須塗覆絕緣材料以避免電化學的電流干擾探針，進而影響成像。目前尚無較佳的塗覆方法可有效並準確的控制探針的外露面積及形狀，常見的方法有利用蠟、透明指甲油或熱熔膠均勻塗覆探針，大約有 50% 的成功率可製作出尖銳的探針以獲得原子級的圖像。

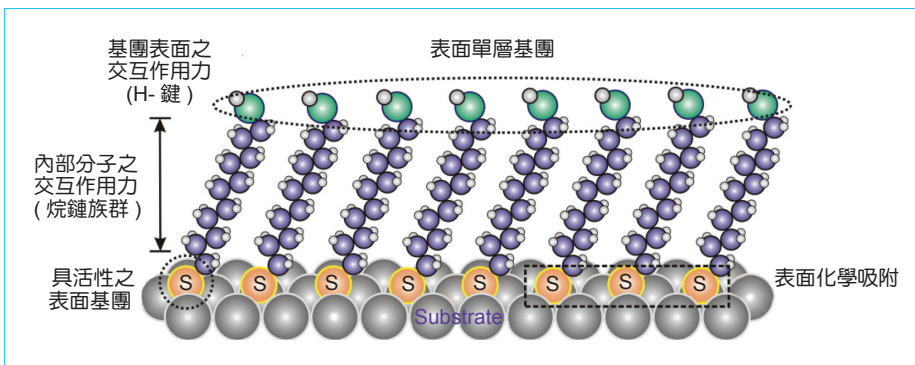
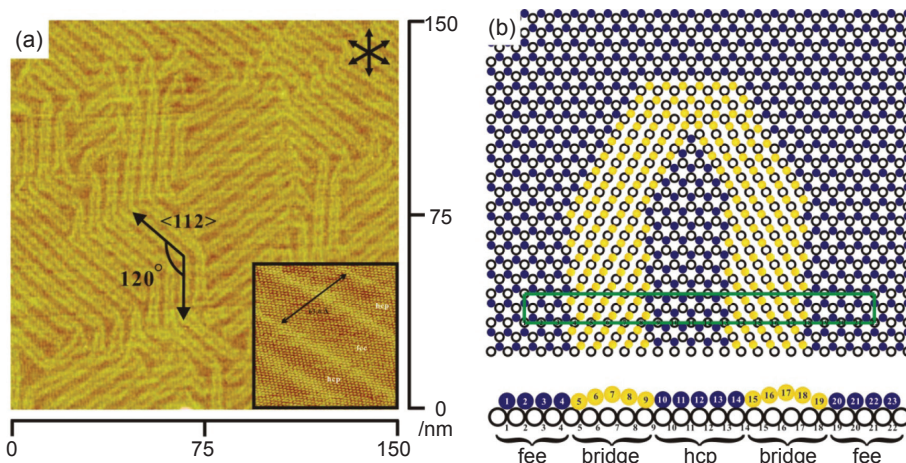


圖 3. 硫醇分子於金載體自組裝單分子膜示意圖。

圖 4.

Au(111) 電極於 0.2 V、0.1 M 過氧酸的 (a) 大範圍 STM 圖，掃描範圍為 $150 \times 150 \text{ nm}^2$ ，(b) 重排結構的原子模型示意圖。



三、EC-STM 對硫醇分子自組裝單分子膜組裝行為的探討

自組裝單分子膜 (self-assembled monolayers, SAMs) 是藉由特殊的分子 (例如：硫醇分子) 自發性的吸附到特定基材表面 (例如：銅、金、鉑或矽)，而在基材的表面形成規則排列的單分子膜。以硫醇分子在金表面的系統而言，如圖 3 所示，硫醇基與金表面的共價鍵結將此分子固定於金基板表面，而分子碳鏈間的凡得瓦力 (van der Waals force) 促使吸附分子形成緊密、規則的結構。此外，藉由末端官能基的選擇，可改變基板的表面性質，達到表面改質的目的。自組裝單分子膜的組裝行為及特性與分子的結構 (包括碳鏈長度及末端官能基) 有關。本文中，筆者將敘述本實驗室目前利用 EC-STM 即時觀測不同碳鏈長度 (C_{11} 、 C_6) 的羥基硫醇在電位控制下，於 Au(111) 電極表面的吸附行為及結構。

將 Au(111) 電極置於 0.1 M HClO_4 或 H_2SO_4 電解液中，並將電極電位定於 0.15 V (vs. RHE)。此時在 STM 下可觀測到圖 4(a) 中典型 Au(111) 魚骨條紋狀結構，一般稱之為 $(\sqrt{3} \times 22)$ 的重排結構。此結構的形成主要是電極在負電位下，表層原子受到固定單軸方向的電場壓縮，使排列產生重組現象，表面原子與下層的原子結構可能會有三種不同的堆積方式，造成表面出現週期性高低起伏的重排亮紋。圖 4(b) 為此表面重排結構的原子模型示意圖。單晶表面的重排結構在銅與金表面最為常

見^(2,3)，此一特性可用以檢驗一電極表面的品質及 STM 探針的優劣。

在觀測到 Au(111) 的重排結構後，如圖 5(a) 所示，於電極電位 0.15 V 之下，加入微量 11 碳羥基硫醇 (HSC_{11}OH ，約 1 mM)。圖 5(b)–5(f) 為 HSC_{11}OH 分子在 Au(111) 電極上吸附所造成的表面動態變化。在吸附約 3 分鐘後即可觀測到 HSC_{11}OH 分子的吸附結構 (α 相，示於圖 5(b) 之中)。由圖 5(b) 右下角的高解析影像判斷，此影像的亮紋區是由硫原子以頭對頭的方式交錯排列而成，而亮紋間較暗的區域則是由並排的碳鏈所組成。因此在 α 相中， HSC_{11}OH 分子是以平躺的形式吸附於 Au(111) 電極表面。

隨著時間的增加，吸附結構有增多、增長的趨勢，圖 5(c) 是吸附 24 分鐘後所得的 STM 影像。此圖中亦發現有異於 α 相之吸附結構形成 (如白色點線所圈區域)，在此稱之為 φ 相。圖 5(c) 中 α 相的結構是沿著 Au(111) 重排方向成長，且呈現 3 種不同吸附位向 (箭頭指示位向)，彼此間的夾角為 60° 或 120° ，顯示其為同一結構。持續觀測 HSC_{11}OH 於 Au(111) 的吸附行為，如圖 5(d)–5(e) 之 STM 影像所示，吸附的結構逐漸擴大至整個電極面，意謂著硫醇分子的吸附量增加。此外，條紋結構的 α 相漸漸消失，轉換為 φ 相，在經過 60 分鐘後 (圖 5(f))，電極上僅能觀察到 φ 相。藉由 STM 高解析影像 (圖 5(f) 右下角之插圖)，所量測的亮點間距皆為 5 \AA ，此值是 $\sqrt{3}$ 倍的載體間距，故 φ 相之結構為 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 。此結構所吸附的硫醇相對於表

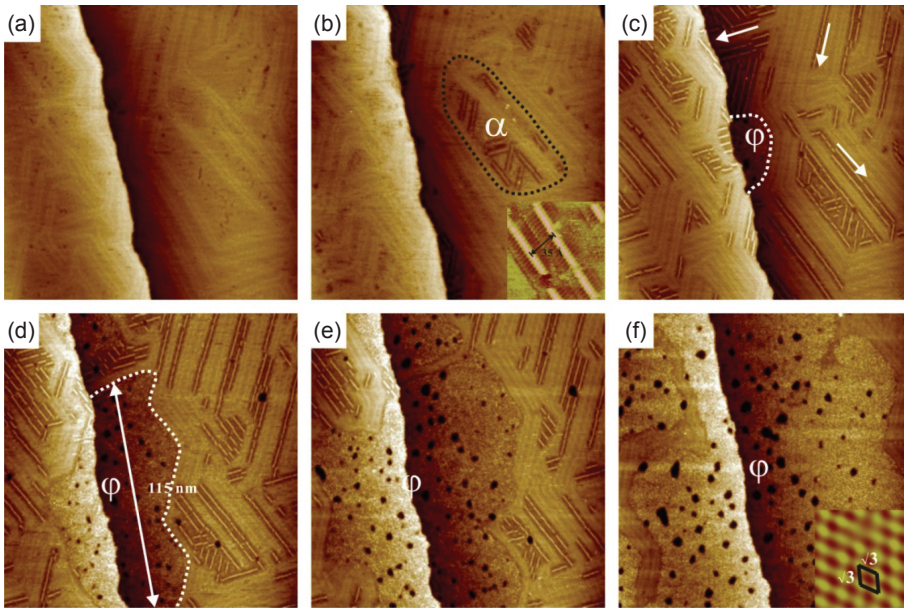


圖 5. 即時 STM 觀測 HSC₁₁OH 於 Au(111) 電極上自組裝行為。電位為 0.15 V (vs. RHE)，掃描範圍為 150 × 150 nm²。(a) Au(111) 的重排結構；硫醇分子加入後，吸附時間分別為 (b) 3 分鐘，(c) 24 分鐘，(d) 35 分鐘，(e) 45 分鐘，(f) 60 分鐘。

面金原子的覆蓋率為 0.33 (表示每三個金原子被一個硫醇分子覆蓋)，是一般硫醇分子在金表面上吸附的飽和結構。

在圖 5(d)–5(f) 的 ϕ 相中可清楚的觀察到暗點，且暗點的數量、面積隨著吸附時間的增長而增加。這些暗點是典型硫醇蝕刻金電極所產生的缺陷結構⁽⁴⁾，一般發生在硫醇吸附量增加、分子位向由平躺轉為直立的 ϕ 相時。在 ϕ 相結構中，硫醇吸附密度大，硫醇與硫醇分子間的作用力促使吸附分子移動，並聚集成新的結構。因硫醇與金載體共

價鍵結力強，硫醇分子的移動會搬動其所吸附的金原子，造成金載體上的蝕刻空缺。

為瞭解硫醇分子的碳鏈長度對自組裝行為所造成的差異性，吾人另針對 6 碳羥基硫醇 (HSC₆OH) 作系列的探討，其結果如圖 6 所示。對 11 碳的羥基硫醇而言，0.15 V 即可提供分子吸附的驅動力，促使其在金電極上進行吸附及相轉換。但對 6 碳羥基硫醇而言，在 0.15–0.28 V 之間僅觀察到 Au(111) 的魚骨條紋狀結構，表示 HSC₆OH 分子在此電位區間裡無法進行吸附。當電位調至 0.28 V

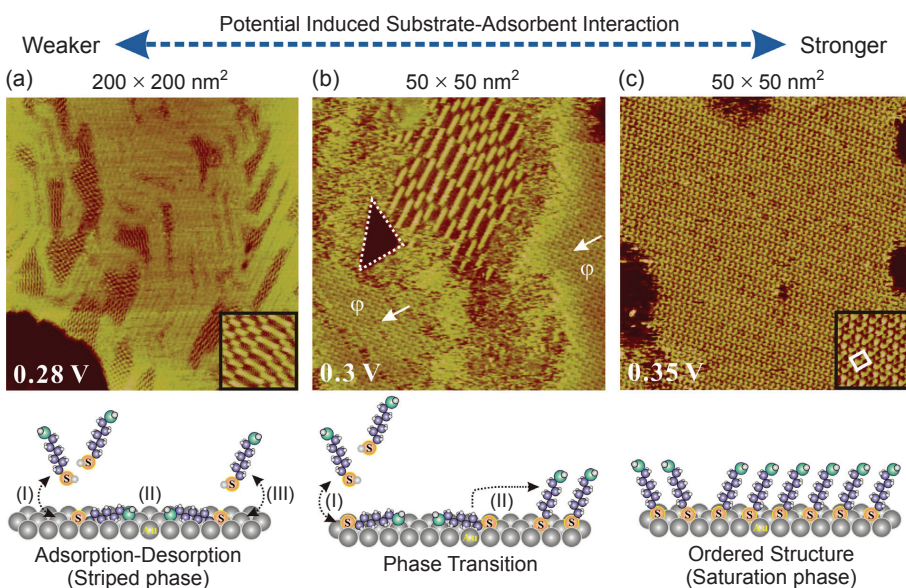


圖 6. HSC₆OH 分子在不同電位下於 Au(111) 表面的吸附型態。STM 影像下方的模型圖表示分子吸附方式的示意圖。

時，STM 才能觀察到類似 HSC_{11}OH α 相的條紋結構，如圖 6(a) 所示。從高解析影像可發現這兩種分子所形成的亮紋結構，皆是由硫醇分子以頭基對頭基的方式平躺在載體上所形成的，一般稱之為 striped phase。 HSC_{11}OH 的亮紋間距為 35 Å，而 HSC_6OH 則為 23 Å，此亮紋間距皆接近兩倍的分子長度，此一結果證實 α 相中分子是以平躺方式吸附在 Au(111) 表面。

當電位提高至 0.3 V 時，STM 記錄到吸附在 Au(111) 上的 HSC_6OH 分子逐漸從平躺的方式轉變為直立的吸附，形成類似 HSC_{11}OH 的飽和 ϕ 相結構，如圖 6(b) 中白色箭頭指出的區塊。結構轉換的速度隨著電極電位增加而加速，0.35 V 時整個 Au(111) 電極表面皆被 HSC_6OH 的飽和 ϕ 結構所覆蓋，如圖 6(c) 所示。此單分子膜於電位區間 0.35–1.2 V 可穩定存在。由圖 6(c) 右下角的高解析 STM 影像可鑑定其結構為 $(3 \times 2\sqrt{3})$ ，雖然結構與 HSC_{11}OH 不同，但其覆蓋率皆為 0.33。

比較 HSC_{11}OH 與 HSC_6OH 兩分子， HSC_6OH 分子在 Au(111) 表面進行吸附所需的電位較高，亦即其需要較大的驅動力。此一差異，主要是因 HSC_6OH 的碳鏈較短，其分子間的凡得瓦作用力較弱。此外， HSC_6OH 分子的親水性較大，這些因素都不利於 HSC_6OH 分子在基板表面進行吸附，因此，需要較大的電位才能促使此分子在 Au(111) 上進行氧化吸附，形成規則的單分子膜。

四、電化學還原沉積金屬於硫醇修飾之金屬表面

薄膜成長模式及薄膜結構的控制是決定一薄膜材料特性的重要因素，而鍍膜與基板間的界面性質往往是決定薄膜結構的關鍵因素。因此，藉由基板表面性質的修飾來控制薄膜的成長一直是此領域的重要目標。自組裝單分子膜 (SAMs) 的特性之一為藉由末端官能基的選擇來控制基板表面的性質，因此，我們利用自組裝單分子膜的修飾來控制基板與鍍膜間的作用力，並藉以調控電化學金屬沉積程序中鍍膜的成長行為及薄膜特性。

文獻中已知硫醇基 (-SH) 與 Au、Ag 等貴金屬有很強的鍵結力，因此若基板表面具有硫醇基，將可增進基板與金屬鍍層間的作用力。為了得到具有硫醇基的表面，我們選用鄰-苯雙硫醇分子 (1,2-benzenedithiol, BDT) 來修飾 Pt(111) 表面。選用此分子的原因是考慮修飾層對後續電化學反應中電子的穿透性。一般而言，苯環因具有共軛 π 電子，其電荷的穿隧特性較長碳鏈分子好。吾人的研究發現，此雙硫醇分子的其中一個硫醇基吸附至 Pt 基板表面，形成規則的自組裝單分子膜，另一端的硫醇基則暴露於基板表面，可用來與後續的鍍膜作用^(5,6)。

在得到 BDT 修飾的 Pt(111) 基板 (BDT/Pt(111)) 後，我們利用此基板作為電極，以電化學還原法來沉積金。所使用的金前驅物為 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，電解液為 0.1 M HClO_4 。實驗中 HAuCl_4 於 STM 槽的濃度約為 10 μM ，在擴散控制的條件下，可利用 STM 動態觀測金的沉積過程。圖 7 為 STM 連續觀測金還原沉積於 BDT/Pt(111) 電極上的影像。首先金原子在成核階段，以均勻分散的晶核分布於整個台階面上，如圖 7(a) 所示，這些晶粒的高度與金原子的大小相近 (約 2.8 Å)，顯示其為單層金所形成的晶核。隨沉積時間的增加，晶粒在二維方向漸漸長大、合併，並形成一均勻的金單分子膜。這些表面型態的變化可由圖 7(b) 至 7(f) 清楚顯現。STM 結果證明 1,2-benzenedithiol 修飾的 Pt 電極可讓金以二維方式形成單層金屬薄膜。

五、有機半導體分子自組裝於金電極

近年來隨著光電與奈米元件的發展，各式各樣的有機半導體材料陸續被開發，並應用在奈米、分子尺度的有機光電元件上，而在這些分子級奈米元件的發展上，其關鍵步驟是如何將有機分子組裝至固體基板，並控制其結構。

五環素 (pentacene) 及 fullerene- C_{60} 分別屬於 p 型及 n 型有機半導體，是有機光電元件常使用的材料。文獻中對於 pentacene 薄膜的製備大都是在超高真空系統下利用氣相蒸鍍法來進行，在這些

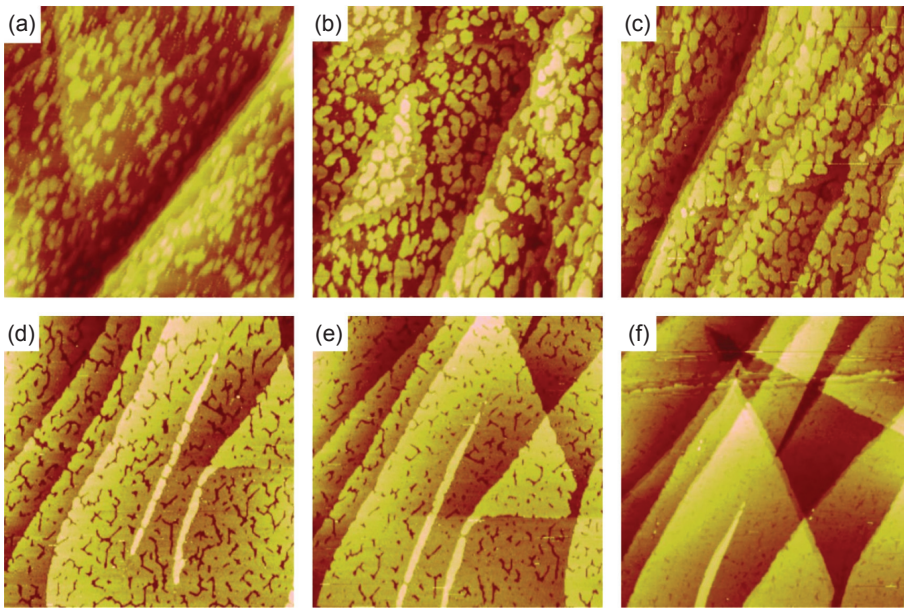


圖 7. 即時 STM 觀測金還原沉積於 1,2-benzenedithiol 修飾之 Pt(111) 電極，沉積電位 0.15 V，掃描範圍為 $300 \times 300 \text{ nm}^2$ 。

程序中 pentacene 可規則吸附於不同載體上，呈現多種吸附結構^(7, 8)。此外，對於高規則度 C_{60} 單分子膜的組裝，文獻中亦有不少的探討⁽⁹⁾。有別於文獻中的超高真空蒸鍍程序，本研究室藉由溶液法將 pentacene 自組裝至 Au(111) 表面，製作規則排列的 pentacene 單分子膜。爾後，再根據 pentacene 與 C_{60} 間的供體 (donor)–受體 (acceptor) 作用力，將 C_{60} 自組裝至 pentacene 單分子膜上，得到 C_{60} /pentacene 複合分子膜，並利用 STM 來探討這些分子膜的特性⁽¹⁰⁾。

首先將 pentacene 溶於適當溶劑中，再將 Au(111) 電極浸泡於此溶液中進行自組裝。而後將此電極移至 STM 觀測槽中，並以 0.1 M $HClO_4$ 為電解液。圖 8(a) 是利用 STM 所觀測到的 pentacene 單分子膜。在 $50 \times 50 \text{ nm}^2$ 的掃描區域中，可清楚看到平台上覆蓋滿 pentacene 分子，並呈現兩種不同的吸附位向，分別稱之為 α 與 β 相。在高解析的 STM 影像圖上 (圖 8(b) 及圖 8(c)) 可清楚看到條狀的 pentacene 分子化學結構特徵，此影像亦顯示 pentacene 分子是以平躺方式吸附於 Au(111) 表面。文獻中對於此類分子吸附的驅動力，大都歸因於苯環分子的 π 電子與金屬載體外層軌域間的作用力。

獲得排列規則之 pentacene 單分子膜後，將此基板浸泡於含 C_{60} 的溶液中。圖 9(a) 是經上述處理

後所得的 STM 影像。原本 pentacene 分子的條狀結構消失，取而代之的是點狀分子影像，判斷表層為 C_{60} 分子所形成的分子膜。為解析此分子膜的縱向結構，我們利用 STM 探針蝕刻表層分子，此蝕刻作用是將探針的電位調高，藉由增加穿隧電流來脫附表層分子。圖 9(b) 為探針電位由 0.3 調至 0.7

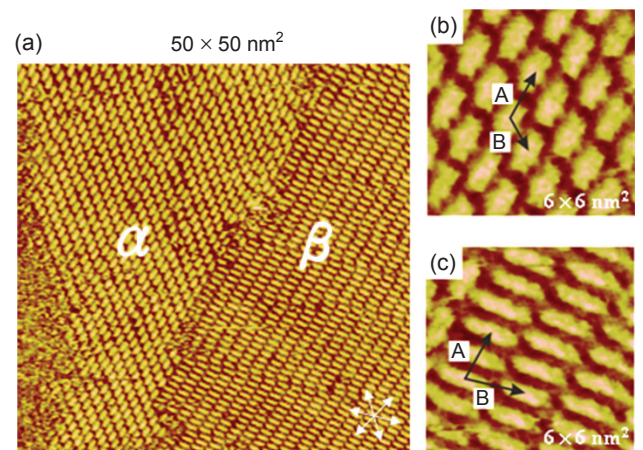


圖 8. STM 觀測 pentacene 於 Au(111) 之自組裝單分子膜。(a) 大範圍觀測之影像，掃描範圍為 $50 \times 50 \text{ nm}^2$ 。(b) 為 (a) 中 α phase 結構，掃描範圍為 $6 \times 6 \text{ nm}^2$ 。(c) β phase 結構，掃描範圍為 $6 \times 6 \text{ nm}^2$ ，電解液為 0.1 M $HClO_4$ ，定電位於 0.75 V。

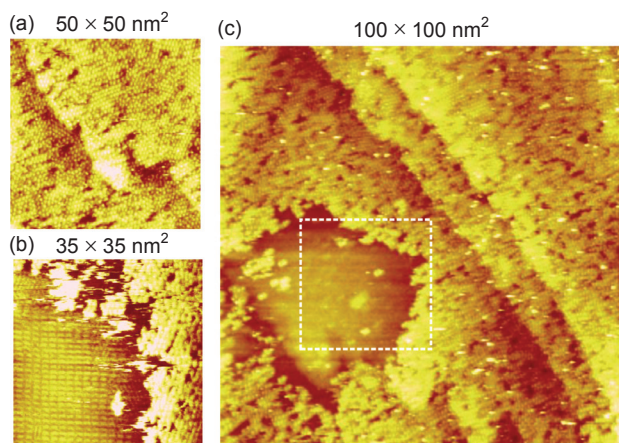


圖 9. (a) 即時 STM 觀測 C_{60} 自組裝於 pentacene 修飾之 Au(111) 表面，電位固定於 0.7 V，電解液為 0.1 M $HClO_4$ ，探針電位 0.3 V。(b) 調控探針電位至 0.7 V，多次掃描後最表層 C_{60} 被剝除，觀測發現 pentacene 穩定吸附於 Au(111) 表面。(c) 大範圍觀測發現探針局部剝除表面 C_{60} 分子，虛線圈選為 (b) 放大影像。

V，經多次掃描後再將電位調回 0.3 V 以 STM 觀測所得的影像。圖 9(b) 可清楚看到屬於 pentacene 的條狀吸附結構，表示 pentacene 位於 C_{60} 吸附層下方。為證實探針的蝕刻作用僅剝除表層的 C_{60} 分子，吾人將掃描範圍放大至未受探針蝕刻的區域，如圖 9(c) 所示，STM 影像中可清楚看到，除了中間的蝕刻區域外，其餘位置還是維持 C_{60} 的分子吸附結構。此結果顯示，藉由電子供體-受體間的作用力，可將 C_{60} 分子自組裝於 pentacene 單分子膜上，形成 C_{60} /pentacene/Au(111) 階層結構。

圖 10 為 STM 影像所觀測的 C_{60} 吸附層。圖 10(a) 發現到在 pentacene 表面上的 C_{60} 吸附層是由具有規則結構的小區塊組成，區塊之間有未吸附分子所形成的缺陷，推論其原因來自於底層 pentacene 結構的差異，意即 pentacene 規則結構區塊的大小影響表層 C_{60} 的規則度。從圖 10(a) 中發現到表面上分別有 A 與 B 兩種不同吸附結構，兩結構間之夾角為 30° 。圖 10(b) 及圖 10(c) 分別為 A、B 兩相的高解析 STM 影像。雖然我們能夠藉由探針蝕刻的方式分析出 C_{60} 與 pentacene 兩層結構上的差異性，但無法精確定義 C_{60} 與 pentacene

的相對位置，僅能知道並非所有的 C_{60} 分子皆吸附在相同 pentacene 位置上。由以上結果我們嘗試繪製出 C_{60} 、pentacene 及 Au(111) 基板的縱向結構圖，如圖 10(d) 所示。

六、掃描穿隧光譜

STM 的另一功能是對半導體材料的表面做電性分析。此分析是在固定探針位置的操作下，改變探針與樣品間的偏壓，藉由穿隧電流 (I) 隨偏壓 (V) 改變所得的 $I-V$ 曲線來達成，此曲線稱為掃描穿隧光譜 (scanning tunneling spectroscopy, STS)。藉由 STS 的功能，可在 STM 觀測後進一步分析分子膜的最高電子佔有軌域 (HOMO) 及最低未佔有軌域 (LUMO) 的相對位置。

圖 11(a) 是利用 STS 對 pentacene 及 C_{60} /pentacene 複合分子膜量測所得的 $I-V$ 曲線⁽¹⁰⁾。此外，為了輔助電流變化起始位置的判定，通常將電流對偏壓微分，以 dI/dV 對 V 的關係來呈現，如圖 11(b) 所示。對 pentacene 而言，在探針偏壓小時其穿隧電流幾乎為零，而在偏壓加至約 0.85 V

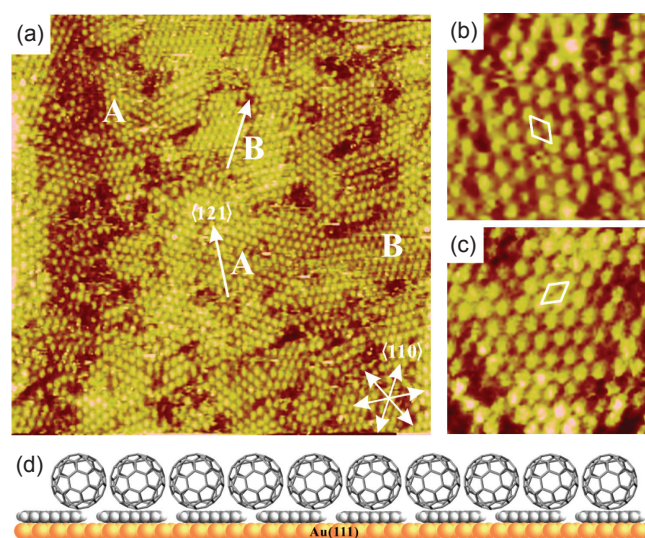


圖 10. (a) 大範圍觀測 ($50 \times 50 \text{ nm}^2$) C_{60} 吸附於 pentacene 修飾之 Au(111) 表面，電位固定於 0.7 V，電解液為 0.1 M $HClO_4$ 。STM 高解析分析 (b) A 結構，(c) B 結構 ($10 \times 10 \text{ nm}^2$)。(d) C_{60} /pentacene/Au(111) 階層結構示意圖。

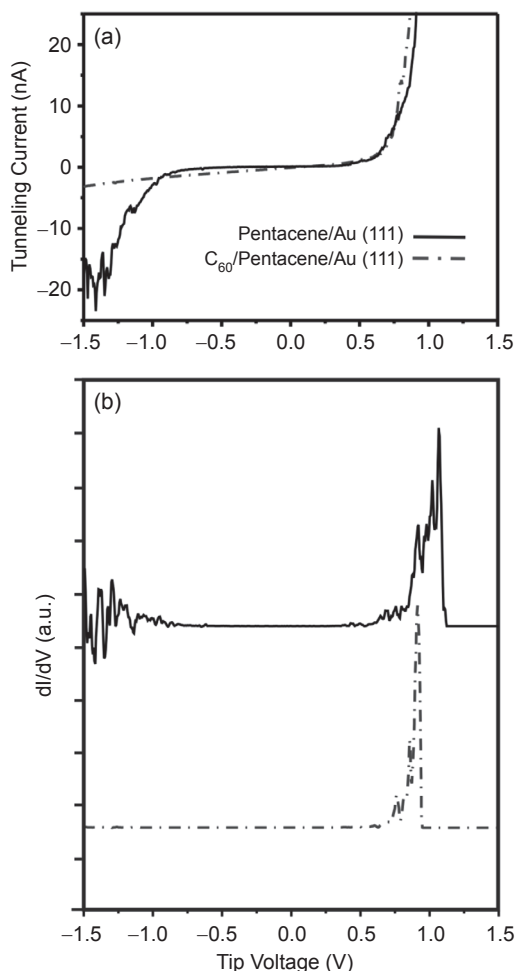


圖 11. 以掃描穿隧光譜 (STS) 量測 pentacene 與 C₆₀/pentacene 分子膜的表面電性。(a) 穿隧電流值 (I) 與施加偏壓 (V) 的關係曲線，(b) 電流微分值 (dI/dV) 與偏壓 (V) 的關係曲線。

時，其穿隧電流急速上升，此電位相當於此分子膜的 HOMO 能階。相反的若在探針上施加一負偏壓，穿隧電流在約 -1.2 V 時開始急遽增加。故此 pentacene 單分子膜的 HOMO 能階約在其費米能階 (Fermi level) 上方 0.85 V 處，而 LUMO 則在其下方 -1.2 V 處。

對 C₆₀/pentacene 複合分子膜而言，其 I - V 曲線在正偏壓區域與 pentacene 單分子膜相當類似。然而在負電位的掃描時，其電流在 -1.5 V 前並無明顯變化，亦即其負偏壓電流被抑制。此結果顯示，C₆₀/pentacene 分子膜的 HOMO 能階與 pentacene 相

近，但 LUMO 能階因為此二分子的複合作用而有很大的提升。因此，C₆₀/pentacene 複合分子膜具有整流的效果。此特性亦顯示本系統可應用於奈米尺度的電子元件上。

七、結語

STM 技術自 1980 年代初發明至今 30 年，已成為研究表面結構最重要的儀器之一，其應用範圍也由表面科學擴大至其他領域。本實驗室利用具有電化學控制系統的 EC-STM，成功地探討在電化學環境中硫醇分子於金電極上的吸附動態行為、電化學金屬沉積程序中薄膜的成核—成長現象，以及有機半導體分子薄膜的表面結構及電子特性。這些成功的應用實例顯示，EC-STM 在電化學、表面科學，甚至光電材料領域仍有很多的應用潛能。

參考文獻

1. K. Itaya, *Prog. Surf. Sci.*, **58**, 121 (1998).
2. W. P. Fitts, J. M. White, and G. E. Poirier, *Langmuir*, **18**, 1561 (2002).
3. S. B. Darling, A. W. Rosenbaum, Y. Wang, and S. J. Sibener, *Langmuir*, **18**, 7462 (2002).
4. J. Noh and M. Hara, *Langmuir*, **18**, 1953 (2002).
5. Y. C. Yang, S. L. Yau, and Y. L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 3677 (2006).
6. Y. C. Yang, Y. L. Lee, L. Y. Ou Yang, and S. L. Yau, *Langmuir*, **22**, 5189 (2006).
7. R. J. Nichols, W. Beckmann, H. Meyer, N. Batina, and D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, **330**, 381 (1992).
8. W. Plieth, *Electrochim. Acta*, **37**, 2115 (1992).
9. S. Yoshimoto, R. Narita, E. Tsutsumi, M. Matsumoto, K. Itaya, O. Ito, K. Fujiwara, Y. Murata, and K. Komatsu, *Langmuir*, **18**, 8518 (2002).
10. Y. C. Yang, C. H. Chang, and Y. L. Lee, *Chem. Mater.*, **19**, 6126 (2007).



劉詠芳小姐為國立成功大學化學工程研究所博士班學生。

Yung-Fang Liu is currently a Ph.D. candidate in the Department of Chemical Engineering at National

Cheng Kung University.



楊曜嘉先生為國立成功大學化學工程博士，現任德國基爾大學實驗與應用物理研究所博士後研究員。

Yaw-Chia Yang received his Ph.D. in chemical engineering from National Cheng Kung University. He is currently a postdoctoral fellow in the Institute of Experimental and Applied Physics at Christian-Albrechts-University of Kiel, Germany.



李玉郎先生為國立成功大學化學工程博士，現任國立成功大學化學工程學系教授。

Yuh-Lang Lee received his Ph.D. in chemical engineering from National Cheng Kung University. He is currently a professor in the Department of Chemical Engineering at National Cheng Kung University.