

2025 大學生暑期跨校 專題研究計畫 成果報告書

前言

在潮濕的秋日記憶裡，這個計畫像是一盞被風輕輕吹動的燈。葉永烜院士在2020年2月把一個想法放在我手心——「大學生暑期跨校專題研究計畫」——像給種子一滴水：幾句話裡有方向，有期盼，也有時間表。當時院士說完，便匆匆提醒我，五月就要公告第一屆的報名與實驗室資訊；那個瞬間，時間像紙張般薄，我手邊能拉到的人還不多。於是我開始做那些小而堅持的事：反覆敲門、死纏爛打，邀請幾位曾經合作過的老師一同下水，把不確定變成可能。誰料想，那一串看似微小的努力，竟也能照見未來——一轉眼，已是第六屆。

今晚的前言，不談艱深的數據，也不列出冷冰冰的指標；我想把它當成一段旅程的序曲，寫給那些在實驗室裡摸索、在顯微鏡前屏息、在筆記本上畫出半夜三點靈感的年輕人。這是一場讓暑假的日子被學問填滿的旅程：六週裡，他們在不同的實驗室間穿梭，從表面物理到光電、從流體力學到生物物理，每一個專題都是一扇窗，讓學生得以窺見科學研究的日常與溫度。報告中所彙整的項目，正好映出這個多元而活潑的圖景——從表面物理與薄膜科學的探索到光學材料的微觀測量，從系統工程的控制器實作到紅外火災檢測等應用，皆在此匯聚成冊。

我們相信，科學的厚度來自時間的堆疊，也來自那些人與人之間看似簡單的拉手：一位院士的一句提醒、幾位老師的點頭答應、幾位學長姐的耐心指導；種種微小的串連，讓一屆又一屆的夏天變得不同。這份2025年的成果彙整，不只是數篇報告的集合，它記錄了實驗室裡的笑聲、儀器前的挫折、深夜討論的亮光，以及年輕研究者在做科學時學到的那種穩定與抗壓——正是我們希望在台灣的科學教育中培養的品質。

願這本小小的彙整，像燈塔一樣，既照亮過去那些敢於開始的日子，也為接下來的年輕學子指引方向：科學不僅是方程式與數據，更是一條需要耐心、誠意與互相牽引的漫長路。若有一天，回頭看這六屆的影子，希望你我都能微笑，因為那些早年的敲門聲與死纏爛打，終於在實驗室裡回響成為可聽見的成果。

陳俞融

平鎮的秋夜，風裡有些涼

目錄

【表面物理 / 薄膜科學】

周宥任 郭建成教授 In-Bi/Au/Si(111) 二維材料研究.....	1
董昱德 許華書教授 GdCo 薄膜磁性行為與手性分子效應研究.....	7
謝伊琳 郭建成教授 透過低能電子繞射探討硒在金(110)基板上的生長結構.....	13

【光學材料】

任宇欽 王智明教授 CBC 穿透與反射光譜測量.....	27
林沛涵 許慈方教授 利用光學量測探討兒茶素的變化.....	37
巫樂安 許慈方教授 以 Drop-casting 法製備奈米銀線薄膜及其非線性光學特性.....	48
吳奕萱 許華書教授 具透明導電性之手性銀奈米線的圓二色性研究.....	57
曾語德 劉祥麟教授 探究 1T-SnSe ₂ 單晶的拉曼光譜.....	62

【流體力學】

賴玟靜 洪在明教授 反作用力情況下的水躍與水滴夾止現象.....	71
--	----

【生物物理】

黃宏睿 洪在明教授 手掌平衡雨傘與心臟變異度的關係.....	73
--------------------------------------	----

【光電】

陳彥豪 羅志偉教授 無人飛行載具視覺辨識定位系統.....	78
董雅琴 羅志偉教授 利用鈦藍寶石激發硒化鎵晶體產生寬頻的中紅外.....	82
林子翔 王智明教授 紅外線火災檢測.....	89

【系統工程與控制】

羅可昀 鄭王耀教授 以 FPGA 實現 PI loop.....	94
蕭仲圻 徐斌睿教授 STM 之超導探針製備.....	102

In-Bi/Au/Si(111) 二維材料研究

周宥任 Yu-Ren Chou

國立陽明交通大學 機械工程學系

指導老師：郭建成 教授 Dr.Chien-Cheng Kuo

國立中山大學 物理學系

摘要：本研究探討 $\text{In} - \text{Bi}/\text{Au}/\text{Si}(111)$ 二維結構拓樸絕緣體之可能性。實驗先於 $\text{Si}(111)$ 基板進行高溫閃燃與退火以去除氧化層，並以分子束磊晶技術在超高真空環境下進行 Au 及 In-Bi 的蒸鍍。利用掃描穿隧顯微鏡 (STM) 與影像分析軟體 Gwyddion，分析 $\text{Si}(111) - (7 \times 7)$ 及

$\alpha - \text{Au}/\text{Si}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 重構結構，並觀察其週期性結構。由於儀器維護及期限限制，本研究僅完成 $\text{Au}/\text{Si}(111)$ 的結構分析，但已掌握 STM 操作、FFT 與樣品表面重構的分析方法。本研究為後續 $\text{In} - \text{Bi}/\text{Au}/\text{Si}(111)$ 二維材料的拓樸絕緣體性質探討奠定基礎。

關鍵詞：拓樸絕緣體、二維材料、STM

I. 簡介／前言

本專題以 In-Bi 等蒸鍍 (deposition) 到 $\text{Au}/\text{Si}(111)$ 上製成二維結構，並使用 STM 觀察其導電性與結構，了解其是否有拓樸絕緣體 (topological insulator) 之典型性質。並推測 $\text{In} - \text{Bi}/\text{Au}/\text{Si}(111)$ 是否為拓樸絕緣體。

三維拓樸絕緣體模型由 B. A. Volkov 和 O. A. Pankratov 於 1985 年所提出，其電子能帶結構具拓樸不變量 (topological invariants) 特性，其具表面是導體、內部卻是絕緣體的特殊性質。隨著研究推展，二維拓樸絕緣體等也被發現，並具有三維拓樸材料不具有的量子霍爾效應。而二維拓樸絕緣體可以運用在低功耗電子元件、量子運算等領域，因此發展或尋找不同的二維拓樸材料是當今科技的發展目標。

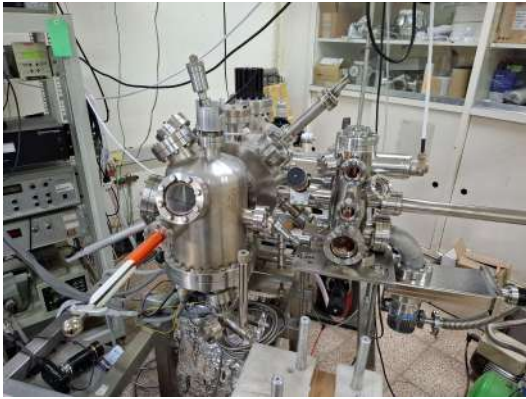
過去研究發現了鉍 (Bi) 生長於 $\alpha - \text{Au}/\text{Si}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 上有蜂巢狀結構 (honeycomb structure) 而且有二維拓樸絕緣體的特性。而銦 (In) 原子在 $\text{Si}(111)$ 上也發現相似的蜂巢狀結構，因此本研究探討 $\text{In} - \text{Bi}/\text{Au}/\text{Si}(111)$ 的結構與電性，了解是否為二維拓樸絕緣體。

II. 材料／實驗設計

本實驗首先使用電源供應器以閃燃 (flash) 的方式將氧化層去除，並使用克努森容器 (Knudsen cell, K-cell) 蒸鍍槍將金 (Au) 以分子束磊晶 (Molecular beam epitaxy, MBE) 成 $\alpha - \text{Au}/\text{Si}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 。接著再使用 In 及 Bi 的鍍槍，在壓力值約為 10^{-10} torr 超高真空環境 (UHV) 下將其蒸鍍至 $\alpha - \text{Au}/\text{Si}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 上，由 STM 觀察其蜂巢 (Honeycomb) 狀結構與電性。

III. 器材／設備

本專題使用掃描穿隧顯微鏡 (STM) 對樣品作分析，並集合鍍槍於腔體，可以在儀器中進行蒸鍍與閃燃等步驟，減少破壞超高真空而打開腔體送樣品等工作的麻煩。STM 是用來觀察材料表面原子級結構的工具，原理基於量子穿隧效應：當探針靠近導電樣品表面，施加偏壓後，電子會從探針穿隧到樣品或從樣品穿隧到探針，產生穿隧電流。通過移動探針並測量電流變化或高度變化，STM 可以繪製出樣品表面的原子級圖像。



(圖一) 實驗儀器 Omicron STM

在實驗室所使用的 STM 控制軟體為 Matrix-STM, 操作的參數包括偏壓 (V-Gap)、掃描速度 (Scan Speed) 及掃描範圍 (Width, Height) 等。而獲取 STM 的掃描影像後, 會使用 Gwyddion 軟體(一款針對分析掃描探針顯微鏡的數據所開發的開源軟體)進行影像處理、快速傅立葉轉換 (Fast Fourier Transform, FFT) 等分析, 以了解資料所傳達的物理意義。

IV.原理

(I)電子波函數

在古典粒子物理中, 粒子是以其位置與動量進行描述。但在量子物理中, 電子兼具波動性與粒子性, 因此需引入電子波函數 $|\psi|$ 來進行描述。其絕對值平方 $|\psi|^2$ 代表其機率密度, 即在某時刻在空間中某處找到電子的機率, 而系統中波函數則以薛丁格方程式 (Schrödinger Equation) 解出, 而每一個波函數都對應於一個特定的能量能階。

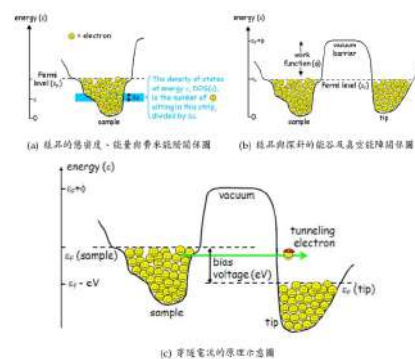
(II)電子態密度

材料中電子的「態密度」(density of states)定義為單位體積、單位能量區間內所包含的電子能階數目。可以簡化理解為某特定的能量範圍內允許電子填入的多寡, 把電子填在樣品的能谷(energy valley)之中。這些電子能夠填入的最高能

量稱之為費米能階 (Fermi energy)。在能量 ϵ 下其能谷寬度就是狀態密度 $DOS(\epsilon)$ 。電子態密度的分佈直接決定了材料的電學、熱學和光學性質。

(III)量子穿隧效應

量子穿隧效應(quantum tunnelling effect) 是 STM 最主要的工作原理。在量子力學中粒子展現出波動性。當粒子的波函數遇到一個有限的位能障礙時, 即使其總能量低於位能障礙的高度, 波函數在障礙物內部並不會立即歸零, 而是以指數形式衰減。若障礙物足夠窄, 波函數在穿透障礙物後仍非零。意味粒子在障礙物的另一側存在的機率不為零, 為量子穿隧效應。如圖二。



(圖二) 量子穿隧效應示意圖 (廖英凱,2017)

(IV)掃描穿隧能譜

在 STM 的分析中, 掃描穿隧能譜 (Scanning tunneling spectroscopy, STS) 用於研究樣品表面的電性。STM 的資訊反映「哪裡有原子」, 而 STS 則告訴我們「這個位置的原子有什麼電子特性」。在進行 STS 測量時, 探針會在樣品表面的固定位置系統性地改變探針與樣品之間的偏壓 (bias voltage), 探針會記錄不同偏壓下的穿隧電流 (tunneling current) 變化。其中我們可從理論得知 dI/dV 與樣品局部電子態密度 (Local Density of States, LDOS) 成正比, 而 LDOS 是能量 ϵ 和 r 的函數。

$$\frac{dI}{dV} \propto LDOS(\epsilon, r)$$

(V) 米勒指標、晶格與倒晶格

米勒指標 (Miller Index) 是一種表達晶體內部的「面」和「方向」座標定位的方法。若要描述晶面以 (hkl) 表示, 如 $Si(111)$ 即代表代表矽晶體中與米勒指標 (111) 所定義的晶面平行的面; 而表達晶向則以 $[uvw]$ 表示, 如 $[111]$ 代表從晶格原點 $(0,0,0)$ 到 $(1,1,1)$ 的向量方向。

對於某個晶格, 假如可以找到一組原始向量 $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, 使得任一個晶格點的位置向量都可由這組向量的整數倍組合而成, 就稱為布拉菲晶格 (Bravais lattice), 其中三維空間中的布拉菲晶格有 14 種。

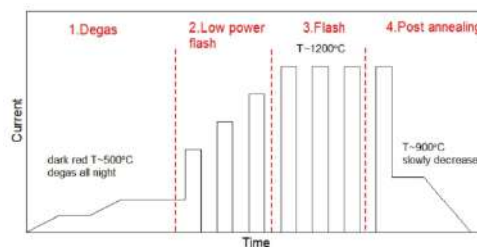
每個實空間的布拉菲晶格都會有其對應的倒易晶格 (reciprocal lattice)。倒易晶格也是布拉菲晶格, 也可以用另一組原始向量 $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ 的線性組合描述, 即為 $\vec{G} = \vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ 。倒易晶格的定義為 $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$, 其中若 $i = j$ 則 $\delta_{ij} = 1$, 反之為 0。

V. 實驗方法

(I) 將 $Si(111)$ 閃燃和退火

為保護矽的樣品, 通常會在樣品上有一層氧化保護層, 此外在環境中亦會隨時間而形成氧化層。然而破壞鍵結的溫度與矽的熔點相近, 若長時間維持在該溫度可能會使矽樣品熔毀。因此在對矽樣品做實驗 (掃描、蒸鍍等) 前須先進行 flash 和 anneal, 以短時間加熱表面, 去除雜質在樣品表面所形成的鍵結。

在 $Si(111)$ 上通數安培的電流, 使標面發光 (約 1200°C) 持續約 3 秒, 並間隔 30 秒做一次。結束後電源供應器提供能量給 $Si(111)$ 做退火處理使表面平整。如圖三。



(圖三) 除氣 (degas) 閃燃 (flash) 和退火 (post-annealing) 電流-時間圖 (林瑞程, 2021)

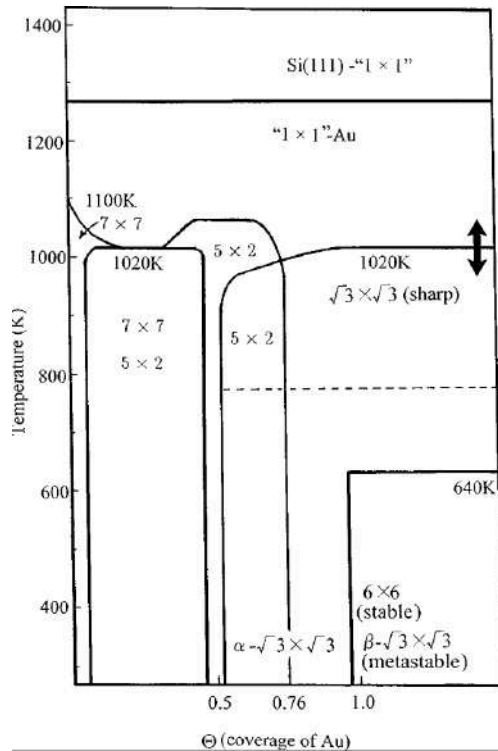
(II) 掃描 $Si(111)$

將 $Si(111)$ 樣品放入載台, 因為失去鍵結而重新排列, 基於熱力學 $Si(111)$ 在 flash 完會形成 $Si(111) - (7 \times 7)$ 重構。若看到重構則代表樣品狀況良好; 反之則可能是因為矽樣品破裂、未 flash 完全等因素, 需更換樣品或再次 flash。

(III) 在樣品上鍍金與掃描

使用 K-cell 蒸鍍槍將金鍍源加熱至約 1050°C , 並開啟開孔蒸鍍約 0.76 單層 (monolayer, ML), 使金蒸鍍到樣品上形成 $Au/Si(111)$ 。而當 Au 沉積在 $Si(111)$ 時, 其產生新的鍵結並產生新的

$\alpha - Au/Si(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 重構, 而這種重構有三種取向, 不同取向間會形成疇壁 (domain wall), 因此我們透過 domain wall 來判斷金蒸鍍是否有成功。圖四顯示了不同 ML 與溫度對 $Au/Si(111)$ 相態的關係。



(圖四) $Au/Si(111)$ 與 ML 之相圖 (Tadaaki NAGAO, 1998)

0.76 ML 形成 $\alpha - Au/Si(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 重構

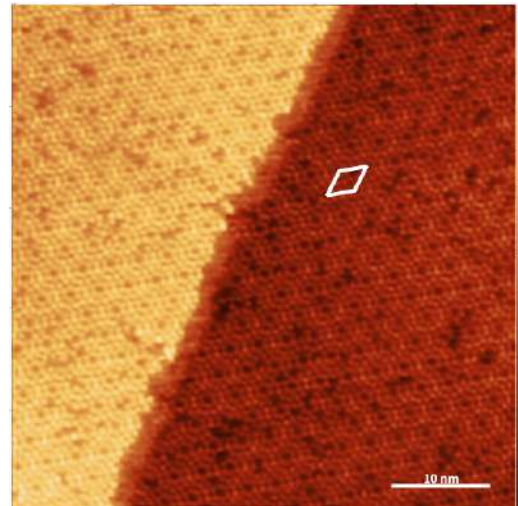
VI. 實驗結果與討論

在專題計畫待在實驗室的六個禮拜期間，由於遇到 STM 儀器需要拆開腔體進行維修，再加上後續維持處理真空系統、訊號問題等導致能做實驗的期間非常短暫，因此結果相較預期進度較少，僅有進行到掃描 $Au/Si(111)$ 的部分。

(I) $Si(111)$ 掃描

實空間

當 $Si(111)$ 樣品 flash 完後，會形成 $Si(111) - (7 \times 7)$ 重構。原始 $Si(111)$ 晶格的邊長(晶格向量長度)約為 0.384 nm ，故 $Si(111) - (7 \times 7)$ 重構的邊長約為 2.69 nm 。如圖五。



(圖五) $Si(111) - (7 \times 7)$ 實空間掃描結果
其中在本圖可以看到台階邊界(step edges) 以及局部缺陷點

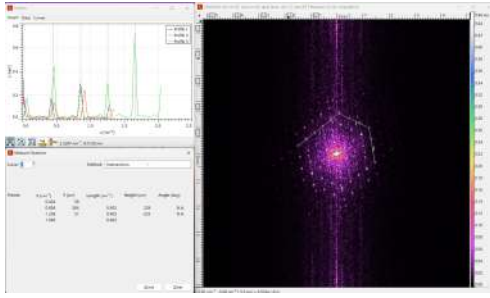
FFT

圖六是將 $Si(111)$ 的 STM 影像作快速傅立葉變換 (Fast Fourier Transform, FFT) 的結果，將空間週期性的原子排列訊號轉換到頻率空間來分析。其中中心的強點是零頻訊號，外圍分布的亮點代表表面週期性結構的倒易晶格點。特別的，若在 FFT 圖中看到六角對稱的點列，可能代表著表面重構；如果點列模糊或延伸，代表有 domain wall 或是缺陷 (disorder)。

根據 Gwyddion 軟體的模式，快速傅立葉分析實空間、倒空間晶格單位向量長度的關係如下：假設 $d(\text{nm})$ 為實空間晶格單位向量長度， $q(\text{nm}^{-1})$ 為倒空間的晶格單位向量長度

$$d = \frac{1}{q}$$

$Si(111)$ 的 FFT 結果如圖六。我透過 Gwyddion 中的 Extract profiles along arbitrary lines 功能獲取 q 約為 0.43 nm^{-1} ，帶回式子可得 $d = 2.32 \text{ nm}$ ，接近於 $Si(111) - (7 \times 7)$ 重構的邊長 (2.69 nm)，因此可推斷其為 $Si(111) - (7 \times 7)$ 重構。



(圖六) $Si(111)$ FFT 掃描結果

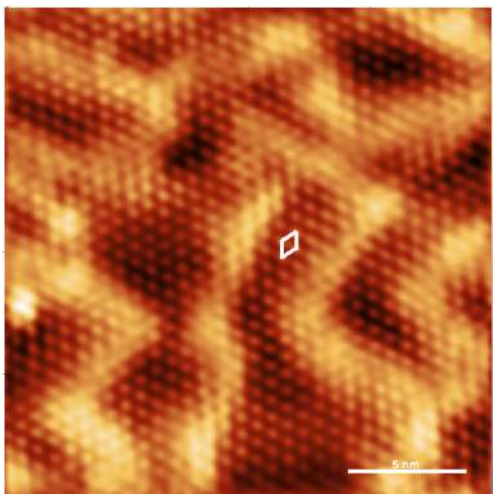
(II) $\alpha - Au/Si(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 掃描

使用 K-cell 蒸鍍約 0.76 單層 (monolayer, ML) 金於樣品上, 形成 $\alpha - Au/Si(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 重構。

實空間

圖七顯示蒸鍍金於 $Si(111)$ 的結果。在這張圖中可以看見原子級的解析, 並大致呈現六角形的點陣。並有不規則的 domain wall。

原始 $Si(111)$ 晶格的邊長 (晶格向量長度) 約為 0.384 nm , 故 $\alpha - Au/Si(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 重構的邊長約為 0.665 nm 。我透過 Gwyddion 中的 Extract profiles along arbitrary lines 功能獲取 p 約為 0.70 nm , 接近於 $\alpha - Au/Si(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 重構的實空間的單位晶格向量大小, 因此可推斷其為 $\alpha - Au/Si(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 重構。



(圖七) $\alpha - Au/Si(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 實空間掃描結果

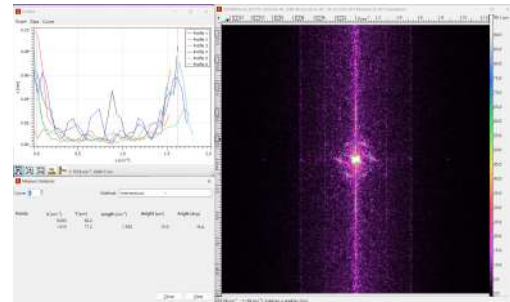
在本圖可見原子解析與 domain wall

FFT

相似於 $Si(111)$ 的 FFT, $\alpha - Au/Si(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 的 FFT 結果如圖八。我透過 Gwyddion 中的 Extract profiles along arbitrary lines 功能獲取 q 約為 1.69 nm^{-1} , 帶回式子可得 $d = 0.59 \text{ nm}$, 接近於

$\alpha - Au/Si(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 重構的邊長 (0.66 nm), 因此可推斷其為

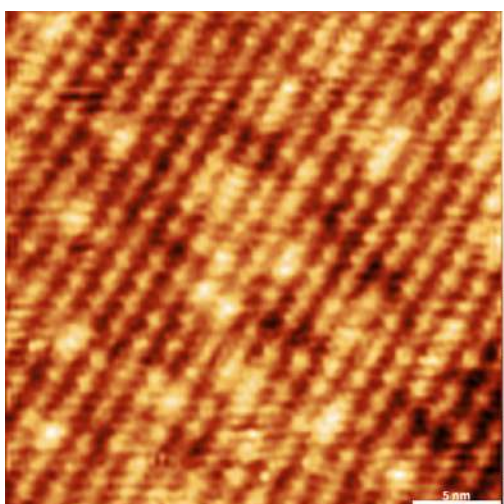
$\alpha - Au/Si(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 重構。



(圖八) $\alpha - Au/Si(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ FFT 掃描結果

(III) $Au/Si(111) - (5 \times 2)$ 掃描

$Au/Si(111) - (5 \times 2)$ 是 $Au/Si(111)$ 另一種常見的重構, 在專題實驗中如果蒸鍍參數略有不同, 就可能出現此重構。其在實空間的結構特徵為有明顯的條紋結構, 並週期性: 其在 $[\bar{1}10]$ 晶向上, 重構單位元胞的長度是 $Si(111)$ 單位晶格向量長度的 5 倍; 在 $[11\bar{2}]$ 晶向方向上, 長度是 $Si(111)$ 單位晶格向量長度的 2 倍。如圖九。



(圖九) $Au/Si(111) - (5 \times 2)$ 實空間掃描結果

(IV) 本次計畫所遇到的儀器問題

在六周實習期間，實驗室的儀器遇到了兩個問題，以下分點論述：

1. 放置樣品的載台無法順利固定樣品

在開始專題計畫的數天前，因其他實驗的操作不當，以致於載台的部分固定元件掉落，無法順利固定樣品。會使得掃描樣品時掃描品質不佳。後續將儀器破真空，將載台回到常壓下進行維修，並順便處置待修的問題，並花費約兩個禮拜讓儀器環境回復超高真空。

2. 雜訊問題

當實驗進行到 $Au/Si(111)$ 的掃描時，STM 掃描接收到持續、強度高達 $18nA$ ，這會使 STM 的探針無法進針與掃描。後續我們確認了線路接地、軟體等可能會造成雜訊的原因，並確認問題是源自訊號放大器內的元件燒毀，以致無法達到濾波效果造成持續的雜訊。若要解決此問題需要重新製作整個訊號放大器的電路，在實習期程內無法解決。

VI. 結論

本研究成功利用 STM 掃描觀測到 $Si(111) - (7 \times 7)$ 與 $\alpha - Au/Si(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 的表面重構，並透過 Gwyddion 軟體對實空間與 FFT 進行分析，得到與理論值相近的週期性結構。雖然由於實驗時間與儀器維護的限制，本研究未能進一步完成

$In - Bi/Au/Si(111)$ 的蒸鍍與電性量測，但已建立了樣品前處理、STM 操作以及影像分析的完整流程，對於後續研究提供了可靠的基礎。未來可進一步進行 $In-Bi$ 蒸鍍及掃描穿隧能譜 (STS) 測量，以驗證其是否具備拓樸絕緣體的特徵，並拓展其在量子材料領域的應用潛力。

VII. 參考文獻

* 由於恢復超高真空的 STM 因壓力值不夠理想，再加上載台與雜訊問題未解決，因此在實習期間掃描結果品質不佳，因此部分掃描資訊為郭峻甫、藍梁瑋學長所提供，並由我進行分析。

1. CASE 報科學. (2010 年 10 月). 【諾貝爾物理獎預測】神奇的拓樸絕緣體. 國立臺灣大學科學教育發展中心. Retrieved from <https://case.ntu.edu.tw/blog/?p=4530>

2. 廖英凱. (2017 年 7 月). 掃描穿隧能譜——用穿隧效應，洞察量子天地. 中央研究院研之有物. Retrieved from <https://research.sinica.edu.tw/chuang-tien-ming-stm/>

3. 林瑞程. (2021 年 10 月). 銦與鉍在 $Au/Si(111)$ 基板上的成長行為與電性測量 (碩士論文). 國立中山大學物理學系.

4. Nagao, T. (1998). Structural phase transitions of $Si(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Au$: Phase transitions in domain-wall configurations. *Physical Review B*, 57(17).

GdCo 薄膜磁性行為與手性分子效應研究

董昱德

國立屏東大學應用物理系

指導老師: 許華書 教授

國立屏東大學應用物理系

摘要：GdCo 是典型的稀土-過渡金屬合金，結合稀土強自旋軌道耦合與過渡金屬高磁矩特性，廣泛應用於磁光效應、自旋電子學及高密度磁性記錄。由於 Gd 與 Co 子晶格間反鐵磁耦合，材料在補償溫度 (T_{comp}) 附近磁化與矯頑場 (H_c) 呈現劇烈變化。本文製備具可控組成的 GdCo 薄膜，透過變溫磁滯量測解析 H_c 隨溫度的演變，並於薄膜表面滴覆手性色胺酸分子，探討手性誘導自旋選擇效應 (CISS) 對磁性的影響。結果顯示，接近 T_{comp} 時 H_c 明顯改變，且手性分子吸附引起 H_c 的大小變化，顯示分子-磁性界面相互作用及 CISS 機制的調控作用。本研究揭示 GdCo 薄膜磁性對分子環境高度敏感，提供分子設計調控稀土-過渡金屬合金磁性的可行途徑，對新型自旋元件開發具重要意義。

關鍵詞：GdCo 合金、補償溫度、矯頑場、反鐵磁耦合、手性分子、自旋選擇效應 (CISS)、磁性調控

I. 簡介／前言

研究動機

GdCo 作為典型的稀土-過渡金屬 (RE-TM) 合金，因其結合了稀土元素的強自旋軌道耦合與過渡金屬的高磁矩特性，在磁光效應、自旋電子學以及高密度磁性記錄等領域中展現出廣泛的應用潛力。由於 Gd 與 Co 子晶格之間存在反鐵磁耦合，其磁性對外部刺激高度敏感，特別是在接近補償溫度 (T_{comp}) 時，磁化與矯頑場 (H_c) 會呈現劇烈變化，這使得 GdCo 成為研究磁性調控的重要材料之一。然而，目前對於手性分子與 RE-TM 合金磁性界面間的交互作用，以及其潛在的手

性誘導自旋選擇效應 (CISS)，仍缺乏深入的理解。基於此，本研究著重於探討 GdCo 薄膜在低溫以及滴覆手性情況下的磁性行為，並觀察其對矯頑場與磁性耦合的調制效應。期望藉此揭示分子-磁性界面所引發的物理現象，並為未來發展新型自旋電子元件與分子磁性材料提供啟發性方向。

研究方法

本研究首先製備不同組成比例的 GdCo 薄膜，以系統性比較稀土-過渡金屬子晶格反鐵磁耦合對磁性行為的影響。樣品製備完成後，改變溫度去進

行磁滯曲線 (M-H loop) 的量測，觀察在不同溫度下的磁化強度與矯頑場 (H_c) 變化，並特別關注補償溫度 (T_{comp}) 附近的磁化反轉行為與 H_c 的大小變化。隨後，在薄膜表面滴覆手性溶液，藉此引入手性誘導自旋選擇效應 (CISS)，再進行相同的改變溫度進行磁滯量測，分析手性分子與磁性界面交互作用對 H_c 與磁性調控的影響。

研究目的

本研究旨在探討 GdCo 稀土-過渡金屬 (RE-TM) 合金薄膜在不同溫度下的磁性行為，特別聚焦於補償溫度 (T_{comp}) 附近 Gd 與 Co 子晶格反鐵磁耦合對矯頑場 (H_c) 的影響。同時，進一步引入手性分子修飾，驗證手性誘導自旋選擇效應 (CISS) 於分子-磁性界面中的作用機制，並分析其對 H_c 與磁化行為的調制效果。最終目的是建立手性分子結合 RE-TM 合金磁性調控的實驗依據，為手性溶液與磁性材料提供新的研究方向。

II. 材料／實驗設計

本研究選用亞鐵磁性稀土 - 過渡金屬合金 GdCo 作為研究材料。由於 Gd 與 Co 子晶格之間存在反鐵磁耦合，且具有垂直磁異相性，其磁矩大小不同且溫度不同對 H_c 有明顯的影響，因此材料在接近補償溫度 (T_{comp}) 時會呈現特殊的磁性行為。本研究利用磁控濺鍍法在玻璃基板上製備不同 GdCo 組成量的薄膜，並設計兩個實驗方向：

(1) 溫度依賴測量：測量 GdCo 薄膜在不同溫度下的磁滯曲線，分析矯頑場 (H_c) 變化與補償溫度的關聯。

(2) 手性分子實驗：在 GdCo 表面滴覆手性 (Chiral) 溶液，探討分子與磁性界面作用對 H_c 的影響，以及可能的手性誘導自旋選擇效應 (CISS)

實驗步驟：

在室溫條件下，樣品首先被置入真空腔體固定溫度 300K 進行初步磁圓二色光譜儀 (MCD) 量測。隨後，在樣品表面滴加約 5 μ L 的手性分子 Try-D(L)，並在空氣中自然乾燥 30 至 35 分鐘，使手性分子均勻覆蓋於薄膜表面。乾燥後再次進行 MCD 量測，以檢查是否出現具代表性的階梯狀訊號。若觀測結果未能顯示此特徵，則樣品需重新清洗並重複上述步驟，直到獲得可重現的階梯結構為止。

低溫下，處理步驟與室溫部分相同，即樣品經過初始 MCD 量測與手性分子覆蓋後，進行階梯結構的確認。當樣品於室溫量測已呈現穩定的階梯狀結果時，實驗進一步降溫至 15K，並在恆溫 30 分鐘後進行 MCD 測量。隨後，樣品溫度依序升至 50K、100K、150K、200K、250K 及 300K，每一溫度點皆在持溫約 20 分鐘後進行 MCD 測試，以觀察手性效應與溫度之間的關聯性。

預期結果：

在接近補償溫度 (T_{comp}) 時，預期磁滯曲線中的矯頑場 (H_c) 將顯著增大，且通過補償溫度後，磁滯曲線會出現磁化反轉現象。

滴覆手性溶液後，預期矯頑場可能出現增加或減小的變化，反映出手性分子與磁性界面交互作用及可能的 CISS 效應。

III.方法／器材／設備

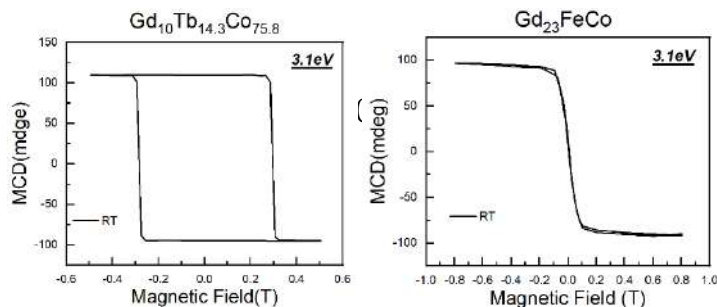
磁性圓二色光譜儀 (MCD) 是一種在外加磁場下，量測材料對左、右圓偏振光吸收差異的光譜技術。手性分子由於缺乏鏡像對稱性，對不同旋性的圓偏振光具有不對稱吸收，產生圓二色性 (CD 效應)，並改變光的橢圓性。當手性分子與磁性材料結合時，可能造成 CISS 效應改變材料的磁性與磁光訊號。

MCD 可以量測可見光到紫外光波段的能量範圍大約 800nm~200nm，可以得到由能量表示的磁光磁滯曲線，且量測是非破壞性的，可以進行多次量測也可以搭配溫控系统來調整溫度，以及搭配電磁鐵來進行磁場的調控。

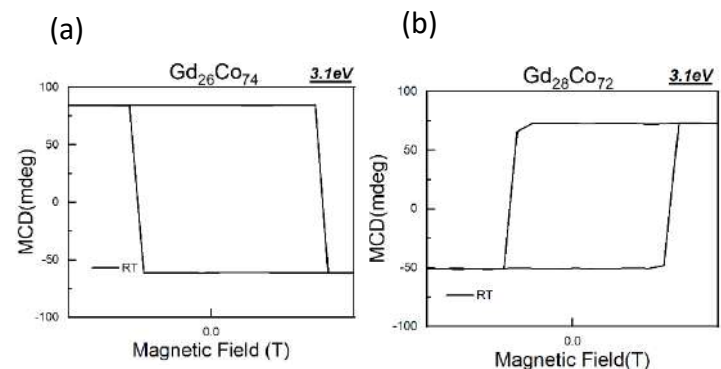
MCD 可以量測樣品的磁光強度訊號，也可以透過波長的選擇性分析各個元素在不同波段主導的作用

量測分析；同時，其補償溫度點距離室溫較遠，若進行變溫實驗則需調整極大的溫度範圍，增加實驗難度與不確定性。綜合比較不同 RE-TM 合金的特性後，本研究聚焦於 GdCo 薄膜。其一，GdCo 具備合適的矯頑場與補償溫度分佈，能在可控的實驗條件下呈現明顯的磁性轉換行為；其二，系統磁性僅由 Gd 與 Co 子晶格決定，避免了多元素合金中額外磁異向性能量的干擾，系統相對單純。此特性使 GdCo 成為更適合用於探討變溫磁性行為與手性分子對磁性的調控效應。

IV.實驗結果／觀察



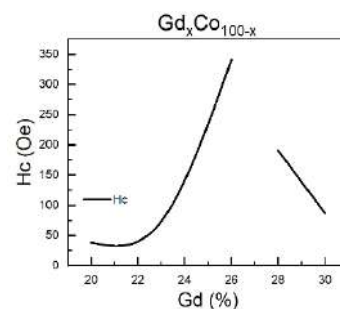
在稀土-過渡金屬 (RE-TM) 合金的選擇上，本研究除了 GdCo 之外，也嘗試過其他組成的樣品，例如 GdTbCo 與 GdFeCo。然而，GdTbCo 薄膜並未如 GdCo 般出現明顯的磁化反轉現象，且其矯頑場 (H_c) 過大，需要施加極強的外加磁場才能完整觀察，實驗操作上不易實現。至於 GdFeCo，雖然具有可觀測的磁性，但其矯頑場過小，不利於



圖二: Gd₂₆Co₇₄ 與 Gd₂₈Co₇₂ 磁滯曲線圖

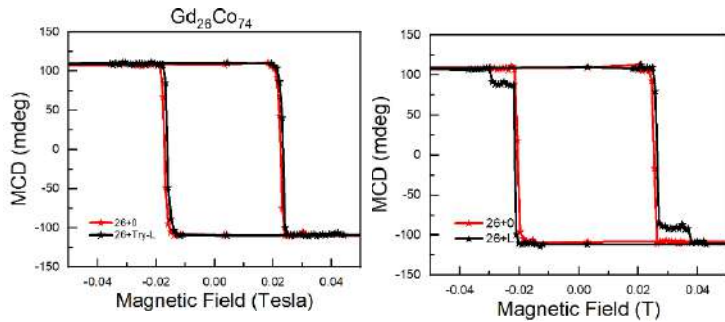
由實驗結果可以知道 Gd₂₆Co₇₄ 和 Gd₂₈Co₇₂ 的磁滯曲線呈現反向的關係，兩者分別落在補償點的兩側。

(a) 由 Co 主導 (b) 由 Gd 主導



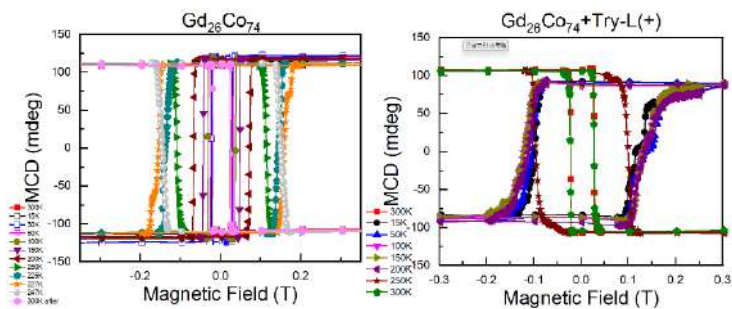
圖三: GdCo 組成比例與 H_c 的變化

由 GdCo 含量與矯頑場 (H_c) 變化的比較結果可以看出,不同組成的 GdCo 薄膜,其 H_c 大小具有明顯差異。這是因為合金的組成比例會改變 Gd 與 Co 子晶格磁矩的相對強弱,進而影響補償溫度的位置。



圖四: $Gd_{26}Co_{74}$ 是否具有階梯狀的磁滯曲線圖

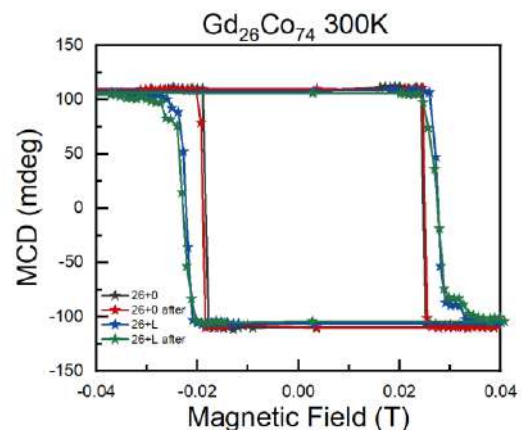
在進行手性分子吸附實驗時,我們發現樣品於吸附後的磁滯曲線有時會呈現階梯狀特徵。此現象可視為手性分子成功吸附於 GdCo 薄膜表面,推測其來源跟分子與磁性界面的相互作用及手性誘導自旋選擇效應 (CISS) 有關。因此,本研究將磁滯曲線的階梯狀變化作為判斷手性分子是否有效吸附的依據之一。



圖五: $Gd_{26}Co_{74}$ 與負殘磁滴覆左旋色胺酸變溫的結果

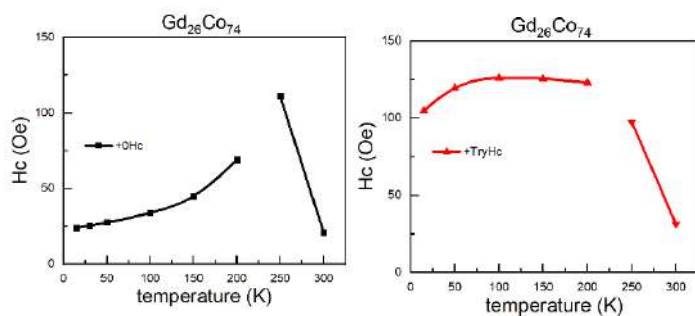
本研究以 $Gd_{26}Co_{74}$ 薄膜為樣品,並在低溫條件下比較滴覆手性溶液與未滴覆的磁性行為。結果顯示,無論是否滴覆手性溶液,樣品在低溫下皆會出現明顯的磁化翻轉現象。這表明磁化翻轉主要由 GdCo 薄膜自身的子晶格反鐵磁耦合所主導,而手性分子的吸附並未顯著改變低溫下的磁化翻轉特性。

V. 討論/分析



圖六: $Gd_{26}Co_{74}$ 與負殘磁滴覆左旋色胺酸在 300K 的磁滯曲線

由實驗結果可知,手性分子的修飾確實會對 GdCo 薄膜的矯頑場 (H_c) 造成影響。例如,在具有負殘磁的 $Gd_{26}Co_{74}$ 薄膜上滴覆左旋色胺酸手性溶液後,觀察到 H_c 有明顯增大的現象。此結果顯示手性分子與薄膜磁性界面的交互作用,可能改變了系統的有效補償溫度,使其位置更接近 300K。



圖七: $\text{Gd}_{26}\text{Co}_{74}$ 與負殘磁滴覆左旋色胺酸在不同溫度的 H_c

透過比較未滴覆與滴覆手性分子溶液的 GdCo 樣品，可以觀察沒有滴覆手性溶液的樣品隨著溫度接近補償點時，矯頑場 (H_c) 呈現顯著增加的趨勢；然而，經手性分子修飾後的樣品並未表現出此典型行為。此結果推測為手性分子在界面所引發的效應，其影響程度已超越 GdCo 本身子晶格反鐵磁耦合所主導的特性，進而改變了原本補償溫度附近 H_c 的變化趨勢。

VI. 結論

本研究以 GdCo 稀土-過渡金屬 (RE-TM) 合金薄膜為主要研究對象，探討其磁性行為及手性分子修飾所帶來的影響。實驗結果顯示，不同 GdCo 含量會改變補償溫度位置，進而影響矯頑場 (H_c) 的大小；當測量溫度接近補償溫度時，未滴覆的樣品 H_c 呈現顯著增大的典型趨勢。然而，在樣品表面滴覆手性分子後，觀察到 H_c 的行為不再遵循此傳統規律，部分樣品甚至呈現階梯狀磁滯曲線，顯示手性分子對磁性界面效應對磁性翻轉過程具有顯著調

制作用。以 $\text{Gd}_{26}\text{Co}_{74}$ 為例，滴覆左旋色胺酸後 H_c 增大，推測補償溫度更接近室溫，進一步驗證了手性誘導自旋選擇效應 (CISS) 在此系統中可能扮演關鍵角色。

綜合上述結果，本研究證明手性分子修飾能有效影響 GdCo 薄膜的磁性行為，並展現出透過手性分子調控 RE-TM 合金磁性的可行性。

未來會進行改變鍍層去滴手性溶液，觀察手性溶液對不同鍍層產生的影響。

VII. 參考文獻

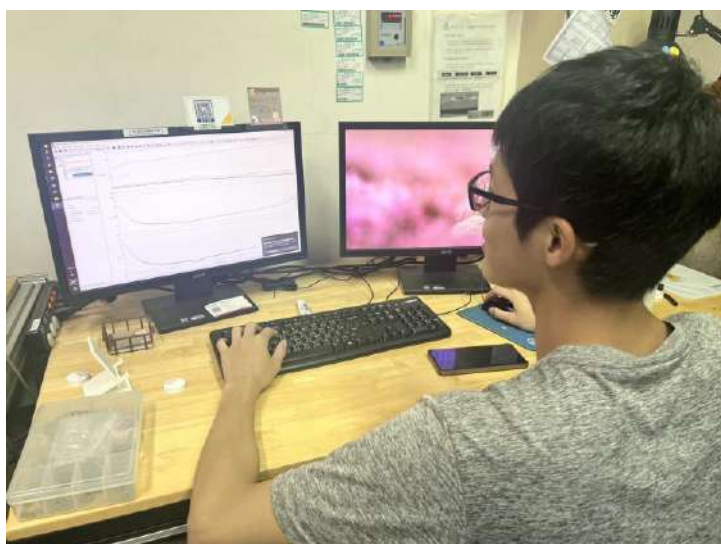
1. M. Binder¹, A. Weber¹, O. Mosendz², G. Woltersdorf^{1m}, Izquierdo³, I. Neudecker¹, J. R. Dahn⁴, T. D. Hatchard⁵, J.-U. Thiele⁶, (2006), Magnetization dynamics of the ferrimagnet CoGd near the compensation of magnetization and angular momentum, APS, 74, 134404, DOI:10.1103/PhysRevB.74.134404
2. F. Tassinari, J. Steidel, S. Paltiel, C. Fontanesi, M. Lahav, Y. Paltiel, R. Naaman, (2019), Enantioseparation by crystallization using magnetic substrates, Chemical Science, 10, 5246, DOI: 10.1039/c9sc00663j
3. O. Ben Dor, S. Yochelis, A. Radko, K. Vankayala, E. Capua, A. Capua, S.-H. Yang, L. T. Baczewski, S. S. P. P. Parkin, R. Naaman, Y. Paltiel, (2017), Magnetization switching in ferromagnets by adsorbed chiral molecules without current or external magnetic field, Nature

Communications, 8, 14567, DOI:
10.1038/ncomms14567

4. J.-X. Lin, B.-J. Chen, S.-M. Hung,
W.-H. Liao, M. Hehn, S.-J. Sun, Y.-
Y. Chang, T. Hauet, J. Hohlfield, S.
Mangin, H.-S. Hsu, (2025),

Electrically Modulated Multilevel
Optical Chirality in GdFeCo Thin
Films, ACS Applied Electronic
Materials, 7, 177–184,
DOI:10.1021/acsaelm.4c01642

VIII. 實習照片:



透過低能電子繞射探討硒在金(110)基板上的生長結構

學生：謝伊琳

國立高雄大學 應用物理系

指導老師：郭建成 教授

國立中山大學 物理系

摘要：本研究主要探討硒(Se)原子在具有(1×2)差排重構的金(110)單晶表面的磊晶行為以及形成的二為結構。因此，在超高真空環境(UHV)下，利用低能電子繞射(LEED)進行表面分析，並藉由其產生的繞射圖形，探討乾淨的金(110)-(1×2)之差排重構，且透過掃描式穿隧電子顯微鏡(STM)輔助判斷其表面的潔淨與平整度；當硒以分子束磊晶(MBE)的方式沉積於金(110)基板上時，藉由 LEED 繞射圖形推斷其產生的表面結構，包括其表面可能的樣貌和原子可能的排列方式，最後觀察得(1×3)的週期性結構；透過此研究促進對於金(110)之微觀表面結構的瞭解，也為硒薄膜的製備提供實驗基礎，應用於未來的光電材料領域。

關鍵詞：金(110)、硒、低能電子繞射、差排重構。

1. 簡介

本實驗主要研究的金(Au)，當其顆粒大小縮小至奈米級時，金具有催化的功能，其對於表面原子的排列至關重要，因此提高學者對其表面結構的關注度。對於材料的表面性質，其通常會取決於表面電子的分佈，而電子分佈與表面原子分佈息息相關，所以深入的探討金表面的原子結構，有助於了解其在物理上應用所具的意義[10]。

對於金(110)表面所擁有的特殊結構，已有大量的研究透過不同的方法進行詳細的分析，而在過去的研究中，發現此表面會沿[110]方向的原子排列會缺失，造成晶體在[001]方向上的週期會加倍，即自然形成(1×2)差排

(missing-row)重構[9]，其為一個理想的、具有原子級溝槽的模板。

本實驗透過低能電子繞射對(1×2)-Au(110)進行分析，並以掃描式電子顯微鏡輔助觀察其表面。

硒(Se)的奈米顆粒具有獨特的半導體、光電及 X 射線感測特性，因此可應用於光電的材料上[11]，雖然硒的光電特性備受關注，但硒薄膜的原子級有序性會對其特性產生影響。

若要形成高品質的硒薄膜，需要依賴於基板的原子結構，因此探討 Se 原子如何在 Au(110)-(1×2)這個一維異向性模板上吸附與排序，不僅能揭示表面吸附的物理機制，也可能為調控硒薄膜的奈米結構提供新思路。

所以本實驗探討 Se 鍍於 Au(110)-

(1x2)差排重構的一維異向性

(anisotropic) 之特殊模板時，硒原子在此模板上會如何排列？是會順著溝槽生長，還是會破壞原本的重構？藉由研究此問題，除了能夠加深對於金表面結構特性的理解，亦有助於了解硒在金(110)的吸附和原子排列的方式，促進其應用在奈米光電元件領域裡的概念。

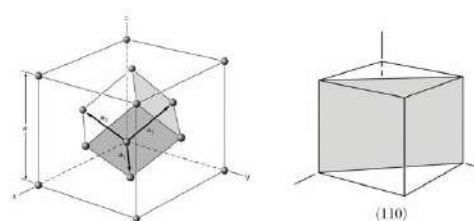
在觀測 Se-Au(110)的方面上，本實驗利用低能電子繞射的影像，了解其原子排列的週期性及對稱性。

2. 材料及實驗設計

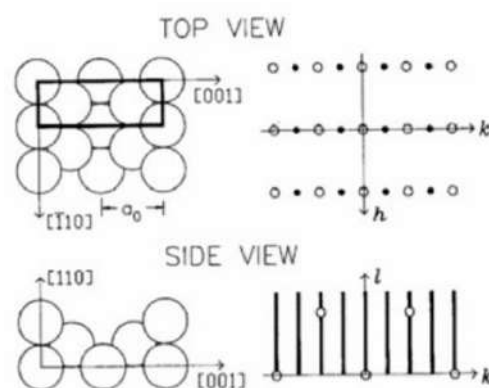
本研究主要利用離子濺射以及高溫退火的方式清潔 Au(110)的表面，藉由 AES 探測此表面是否有碳或氧等其他氣體分子附著，由於 AES 容易受到背景環境影響產生雜訊，因此再利用 STM 觀測 Au(110)表面是否有其他分子附著或沉積。確認 Au(110) 的表面乾淨後，透過 LEED 能夠觀察到 Au(110)的(1×2)差排重構表面，並利用此繞射影像分析晶體的原子排列週期性及對稱性，而通過改變不同低能電子的能量，製作 I-VLEED 曲線圖，利用公式計算 Au(110)晶體表面第一層原子及第二層原子的層距，並探討此層距改變的可能原因。

Au(110)晶體:金(Au)為一面心立方晶體(fcc)，如圖(2.1)為其晶體結構及(110)切面，而其晶體常數約為 4.078(Å)，在 Au(110)上會產生差排重

構如圖(2.2)。



圖(2.1) 金(Au)的晶體結構及(110)切面[3]



圖(2.2) Au(110) 的差排重構[7]

使用 Se 的克努森容器(Knudsen cell, K-cell)蒸鍍槍，在氣壓於超高真空系統(UHV)下，將 Se 以分子束磊晶(Molecular Beam Epitaxy, MBE)的方式鍍於乾淨的 Au(110)表面上。透過 LEED 觀察 Se-Au(110)的繞射影像，判斷 Se 可能的磊晶方式及原子排列的週期性及對稱性。

薄膜磊晶生長方式:可分為三種，其分為島狀(Island)、層狀(Layer by Layer)及層狀與島狀(Layer plus Island)，如圖(2.3)所示。島狀的生長方式其薄膜原子間的作用力會大於薄膜原子與基板原子間的作用力，而層狀的生長方式則與島狀的生長方式相反，最後的層狀與島狀生長方式會在第一、二層

為層狀，然後再形成島狀結構[5]。

	$\Theta < 1\text{ML}$	$1\text{ML} < \Theta < 2\text{ML}$	$\Theta > 2\text{ML}$
Volmer - Weber			
Frank - van der Merwe			
Stranski - Krastanov			

圖(2.3) 薄膜磊晶生長方式[5]

3. 實驗儀器及原理

超高真空系統(UHV):

由於本實驗是量測樣品表面原子的排列方式，因此要確保量測時，表面的原子結構不被其他氣體分子撞擊，或是吸附其他氣體分子，而產生化學反應，所以實驗時需要在超高真空的環境下進行。可藉由氣體動力學的分子通量公式，解釋真空度對於實驗的影響。

$$I = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad \text{式(3.1)}$$

式(3.1)中 P 為壓力， k_B 為波茲曼常數， m 為單個分子的質量，假設 n_0 為單分子層的原子數量

$$= 10^{15} \left(\text{atoms}/\text{cm}^2 \right), \text{溫度 } T \approx$$

293(K)，則由式(3.2)可得知單層分子形成的時間 t [1]。

$$t = \frac{n_0 \sqrt{2\pi m k_B T}}{P} \quad \text{式(3.2)}$$

因此在壓力為 10^{-6} (Torr)下，形成單原子層只需要大約 2 秒的時間。真空度所對應的狀態和壓力範圍，可分為粗略真空(Rough vacuum)、中度真空(Medium vacuum)、高真空(High vacuum)、超高真空(Ultra-high vacuum)，其分別所對應到的壓力範

圍為 $1000 \sim 1$ (mbar)、 $1 \sim 10^{-3}$ (mbar)、 $10^{-3} \sim 10^{-7}$ (mbar)、 10^{-7} 以下

(mbar)[4]，所以當我們要觀察樣品表面的原子特徵時，需要在超高真空的環境下，才可使樣品表面的原子組成及排列盡可能保持不變。超高真空系統主要可分為三個腔體，分別為負載腔體(Load-lock chamber)、製備腔體(Preparation chamber)、STM 腔體(STM chamber)，本實驗中，三個腔體的功用分別為清理樣品表面、熱蒸鍍與 LEED 觀測、STM 觀測。

抽氣裝置:將壓力從大氣壓降至超高真空，若只使用一個幫浦會難以達到目標的抽氣壓力，所以為達到超高真空的環境，通常需要使用到 2~3 個幫浦進行抽氣，本實驗中，主要使用到機械幫浦(Mechanical pump)、渦輪分子幫浦(Turbomolecular pump)和離子幫浦(Ion pump)，而鈦昇華幫浦(Titanium sublimation pump)其主要是用來輔助離子幫浦，透過幫浦的抽氣使本實驗能於 10^{-10} (Torr)下進行。

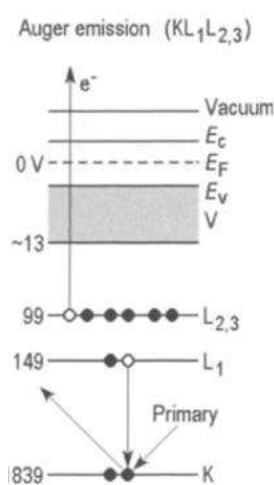
樣品的製備:

離子濺射(Sputtering)與高溫退火(Annealing)處理:在超高真空系統，通常使用離子濺射及高溫退火清潔樣品表面，透過此方法降低樣品的表面能，進而獲得乾淨且有序的表面原子結構。在離子濺射中，本實驗透過氬離子加速後，撞擊樣品表面，將其他吸附於樣品表面的氣體分子擊出，以達到清潔的作用。而高溫退火使用於離子濺射後，透過將樣品加熱，使其表面的原子有足夠的能量，使表面原子重新擴散與排列，進而降低表面能

及平整表面。由於一次的離子濺射與高溫退火難以使表面清潔，因此重複這個循環使表面乾淨及平整。所以本實驗透過循環兩次離子濺射與高溫退火循環，使 Au(110) 的表面達到乾淨與平整。

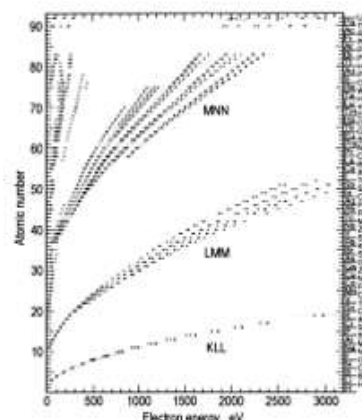
分析儀器：

歐傑電子能譜儀(Auger electron spectroscopy): 此分析儀器運用到歐傑電子的原理，當一個電子束作為激發源，照射至表面原子之內層能階的電子，使其產生游離，所造成的空缺將有外層能階的電子填補，此過程會釋放出能量，給予同一外層的另一個電子，使其也產生游離，而此一游離電子即為歐傑電子，如圖(3.1)。



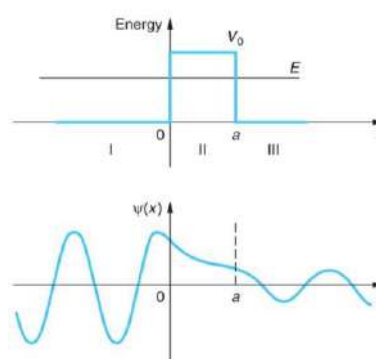
圖(3.1) 歐傑電子[1]

此裝置類似於低能電子繞射，且透過量測到的 AES 能譜，能利用特徵峰值判斷晶體表面的元素，如圖(3.2)。透過 AES 能譜檢驗 Au(110) 的樣品表面沒有其他氣體分子附著或沉積。



圖(3.2) 歐傑電子對應的峰值[1]

掃描式電子穿隧顯微鏡(Scanning tunneling microscope): 本實驗在觀察樣品表面的原子排列方式，並進行分析時，所使用到的儀器為掃描式電子穿隧顯微鏡(STM)，其應用到的原理為穿隧效應，而穿隧效應的概念不同於古典物理，而是利用近代物理的觀念解釋。近代物理認為電子的波函數有機率穿越過間隙較小且能量較高的位能屏障，圖(3.3)上半部分為位能屏障之示意圖。



圖(3.3) 位能屏障與穿隧效應示意圖[2]

電子的波函數在能量能夠被量子化，並且不隨時變的狀況下，可藉由薛丁格方程進行表達，如式(3.3)所示。

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad \text{式}$$

(3.3)

在描述掃描式電子穿隧顯微鏡的電子波函數時，將其區分為三個部分，如圖(3.3)下半部分的電子波函數示意圖，區域Ⅰ為入射的電子波函數，如式(3.4)所示，當其入射至位能屏障時，電子波函數不會完全反射，因此在區域Ⅱ的位能屏障內，電子波函數呈指數的衰減，如式(3.5)所示，直至區域Ⅲ產生一個透射的電子波函數，如式(3.6)所示，因此位能屏障的間隙需要在幾奈米的距離內，才能避免電子波函數衰減至零。

$$\psi_I(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x} \quad \text{式(3.4)}$$

$$\psi_{II}(x) = Ce^{-\alpha x} + De^{\alpha x} \quad \text{式(3.5)}$$

$$\psi_{III}(x) = Fe^{ik_1x} + Ge^{-ik_1x} \quad \text{式(3.6)}$$

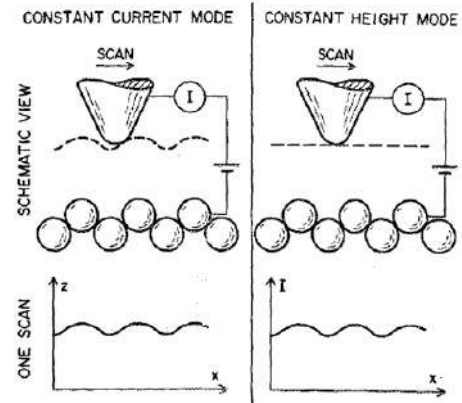
上式中的 $k_1 = \sqrt{2mE}/\hbar$ ，而 $\alpha = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$ ，通過這三個電子波函數，可得知電子有一定的機率由左側入射後，穿隧位能屏障至右側透射，而此穿隧位能屏障的機率可透過計算得到式(3.7)[2]。

$$T = 16 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0}\right) e^{-2\alpha a} \quad \text{式(3.7)-}$$

從上式可觀察到穿隧機率與間隙呈指數衰減的關係，這表示穿隧電流受到間隙大小的變化影響極為敏感，因此穿隧效應適合應用於量測樣品表面的原子排列形貌。所以得到的原子排列圖像是透過對樣品以及探針施加一個偏壓，在兩者之間的距離不超過幾奈米的條件下，電子能夠有機率穿過此真空的間隙，形成穿隧電流。

而其成像原理可分為兩種形式，一種

為定電流的形式，透過設定一個固定的電流值，當所測得的穿隧電流偏離此電流值時，回饋系統會控制探針的垂直高度，拉近或遠離樣品間的距離，使電流維持在此設定值，隨著對X-Y平面的掃描，回饋系統紀錄此探針垂直高度的變化，即為樣品表面的形貌；另一種形式為定高度的形式，透過將探針的高度固定，隨著對X-Y平面的掃描，探針及樣品表面的間距會隨樣品表面的起伏，而產生變化，因此穿隧電流亦會有大小的變化，回饋系統紀錄此穿隧電流的變化曲線圖，即為樣品表面的形貌，藉由以上兩種成像方式，即能取得樣品的表面地形之圖像，由於探針的尖端僅為一個原子的大小，因此若在較少的外在因素影響下，所得到的圖像會呈現一顆一顆的原子排列，如圖(3.4)。



圖(3.4) 掃描式電子穿隧顯微鏡成像模式[13]

因此本實驗透過 STM 的成像圖片，觀察 Au(110)的表面形貌，以確認 Au(110)的樣品表面沒有其他氣體分子附著或沉積。

低能電子繞射(Low energy electron diffraction): 由於德布羅意提出的物質波概念，因此低能電子繞射中的電子可視為一個電子波，而其波長可透過

式(3.8)計算。

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}, \quad \lambda[\text{\AA}] = \sqrt{\frac{150.4}{E(\text{eV})}} \quad \text{式(3.8)}$$

低能電子繞射的能量範圍約為 30~200 (eV)，因此透過式(3.8)計算電子的波長約為 1~2 (Å)，此波長小於原子間距，因此可透過電子波對晶體表面產生繞射 [1]。另外，低能電子的平均自由徑較短，所以其僅能繞射於前幾層的晶體表面，由此兩個因素影響，低能電子繞射適用於低維度的晶體表面分析。而低能電子繞射的量測方式相較於掃描式電子穿隧顯微鏡，能直接觀測樣品表面的原子形貌，此方式需要透過分析繞射圖形判斷晶體內原子排列的對稱性及週期性，因為其產生的繞射圖形是一個倒空間，所以藉由將倒晶格空間的向量轉換至實空間的晶格向量，才可推測出晶體結構的原子排列形式，其中倒晶格空間的向量(a^* 、 b^*)可表達為式(3.9)，這裡的 h, k 為正整數。

$$G = ha^* + kb^* \quad \text{式(3.9)}$$

若要將其轉換至實空間的晶格向量(a 、 b)可透過式(3.10)，這裡的 n 為垂直樣品表面的單位向量。

$$a^* = 2\pi \cdot \frac{b \times n}{|a \times b|}, \quad b^* = 2\pi \cdot \frac{n \times a}{|a \times b|} \quad \text{式(3.10)}$$

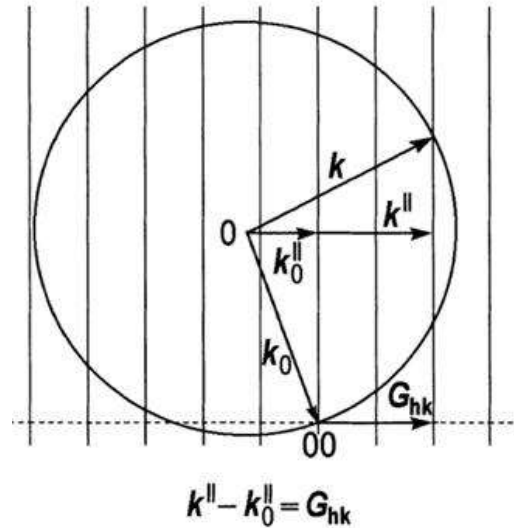
如果要於低能電子繞射中觀測到由建設性干涉產生的繞射點，實空間中的晶格間距需要滿足布拉格條件 (Prague conditions)，如式(3.11)所示，其中 a_0 為晶格常數。

$$a_0 \sin \theta = n\lambda \quad \text{式(3.11)}$$

倒空間中的倒晶格向量需要滿足的繞射條件為勞厄繞射方程式 (Laue equation)，如式(3.12)所示，其可由上式推得，且已知波向量(wave vector) $k = |k| = 2\pi/\lambda$ 。

$$|k| \sin \theta = n \frac{2\pi}{a_0}, \quad \text{則 } k^\parallel - k_0^\parallel = G_{hk} \quad \text{式(3.12)}$$

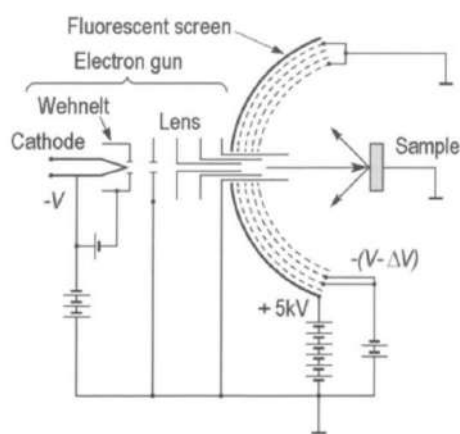
勞厄繞射方程式可以利用埃瓦爾德結構圖(Ewald construction) 表示其在幾何空間的關係，可藉由圖(3.5)進一步了解，其埃瓦爾德球的半徑為 $k = |k| = 2\pi/\lambda$ 。所測量的二維晶格，可將其視為晶格表面的垂直方向上有無限大的週期，因此在倒空間中可將其定義為倒晶桿(reciprocal lattice rod)，而倒晶桿和埃瓦爾德球面的交點，即為繞射點[1]。



圖(3.5) 二維晶格繞射的埃瓦爾德結構圖[1]

低能電子繞射裝置之架構圖，如圖(3.6)所示。低能電子繞射裝置主要由電子槍、樣品載台、螢光幕與金屬網格組成，當電子槍受熱電子由作為陰

極的熱燈絲發射出電子束，而透過在陰極燈絲施加一個負加電壓(-V)後，由於樣品接地(0V)，所以電子會因為電位差，而加速向樣品方向形成一電子束，此電子束可透過電子透鏡匯聚為一個準直的電子束。若電子束撞擊至樣品表面的原子，即會產生彈性散射，這些散射的電子經過金屬網格後，會因具正加速電壓(+V)的螢光幕所產生的電位差，而擁有能量加速至螢光幕，最後於螢光幕上激發出繞射點[1]。此外，非彈性散射電子容易出現在於無序的晶面結構，因其難以產生建設性干涉，所以有序的晶面結構可產生較明顯的繞射點。由於低能電子撞擊到螢光幕的繞射光點的光強度較微弱，因此在本實驗進行 LEED 量測過程中，會透過鋁箔紙包裹住玻璃窗，以降低外面的光線產生的雜訊影響，而造成實驗結果的差異。本實驗透過 LEED 繞射圖像的週期與對稱性以及利用公式計算，將倒空間轉換至實空間，且計算前兩層的層距，以判斷 Au(110)的(1×2)結構，且推測 Se-Au(110)表面的週期結構與可能對應的模型。



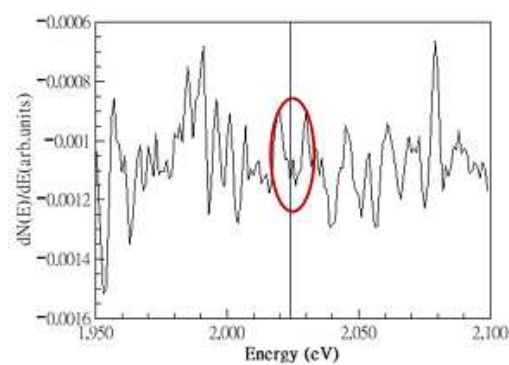
圖(3.6) 低能電子繞射裝置之架構[1]

4. 實驗觀察及分析

本實驗所得的 STM 圖像，由於穿隧電流對於樣品及探針間距大小極為敏感，所以只要外界存在輕微的震動，即會因雜訊存在影響影像的掃描，因此本實驗所取得的圖像，難以觀測到原子級的解析，但可透過 STM 的掃描圖像，觀察樣品表面是否有其他沉積物存在。而通過 LEED 的繞射圖像，成功觀測到樣品的週期性與對稱性，以下透過所得的實驗結果進行分析。

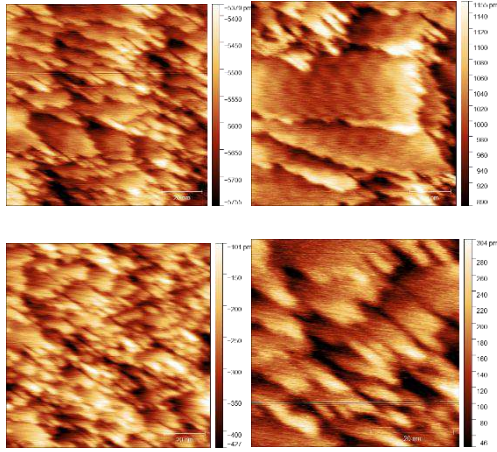
Au(110) 樣品的乾淨度:

Au(110) 經離子濺射及高溫退火後，本實驗利用 AES、STM 以及 LEED 判斷其清潔後的表面是否有其他分子附著或沉積。下圖 (4.1) 為 AES 所測得的能譜，對於 Au(110)表面，其會在能量為 2024(eV)時，出現一個特徵峰值，從圖中能觀察到有許多的雜訊影響，但還是能在能量為 2024(eV)觀察到 Au 的特徵峰值。



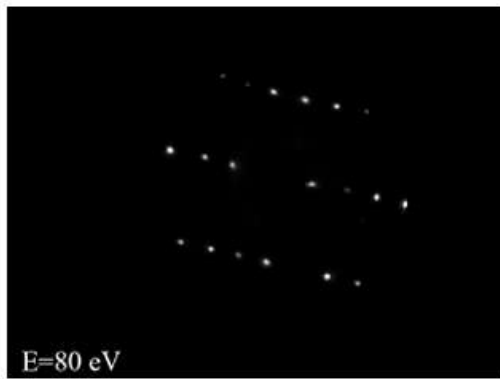
圖(4.1) Au(110)的 AES 能譜(能量 1950~2100 eV)

下圖(4.2)為 STM 所測得的表面形貌，能發現 Au(110)表面沒有附著及沉積其他氣體分子，因此可以確認其表面為乾淨無其他分子污染。



圖(4.2) Au(110) 的 STM 表面原子形貌

下圖 (4.3) 為 LEED 所得到的繞射影像，從影像中能看見清晰且有序的繞射點，所以推測 Au(110)表面沒有其他沉積物附著，因為如果有其他沉積物附著 繞射點會模糊不清且光強度減弱。



圖(4.3) Au(110)的 LEED 繞射影像(能量 80eV)

從 Au(110)的 AES、STM 以及 LEED 圖像判斷其清潔後的表面無其他分子附著或沉積，因此確定 Au(110)的表面乾淨。

Au(110) 的表面分析:

Au(110)晶格常數 a_0 約為 $4.078(\text{\AA})$ ，且其為面心立方(fcc)的晶體結構，則原始的 Au(110)於[001]方向上的原子間距為 $4.078(\text{\AA})$ ，在[110]方向上的原子

間距為 $\frac{\sqrt{2}}{2} \times a_0 = 2.883(\text{\AA})$ ，而當

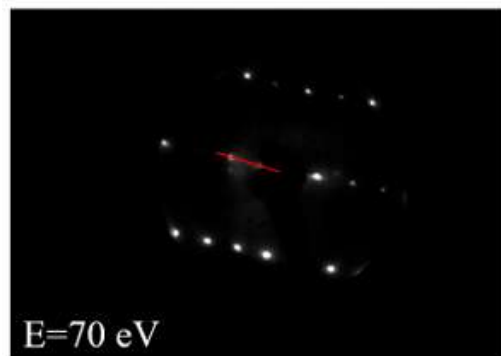
Au(110)表面經離子濺涉及高溫退火後，乾淨的 Au(110)表面會形成 Au(110)-(1×2)重構，則[110]方向上週期不變，[001]方向上週期變為 2 倍，因此[110]邊長與[001]邊長的比值約為 0.354。

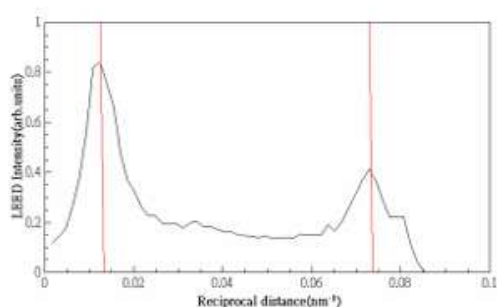
經由式(3.10)，可得知當實空間的晶格向量長度為 a_0 時，則倒空間的倒晶格

向量長度為 $\frac{2\pi}{a_0}$ ，可由此推測出當實空

間的週期長度變長時，倒空間的週期長度變短，因此當差排重構造成實空間的[001]方向週期變長 2 倍，倒空間的[001]方向週期會縮短 0.5 倍，利用此特性能夠判斷 LEED 繞射影像的方向，並計算出兩方向上邊長的比值。

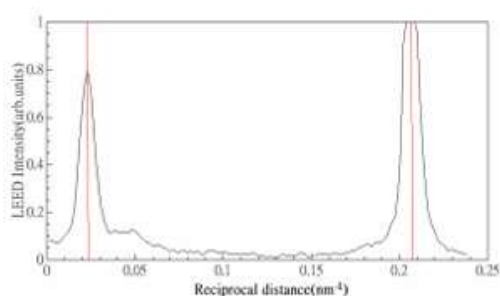
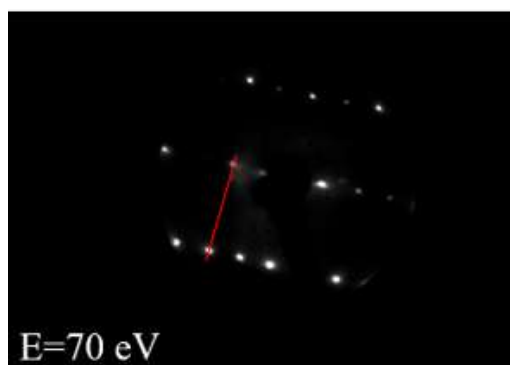
在電子能量為 70(eV)下，所量測到 [001]方向上的倒晶格間距為 $0.0606(\text{nm})$ ，如圖(4.4)所示。





圖(4.4) Au(110)-[001] 倒晶格間距格間距 (能量 70eV)

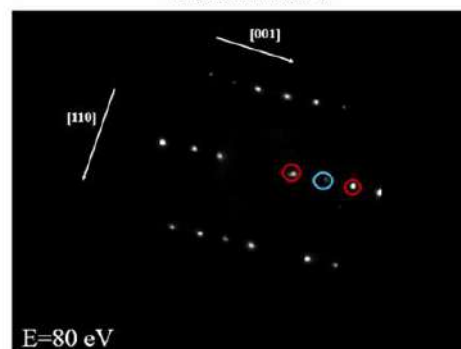
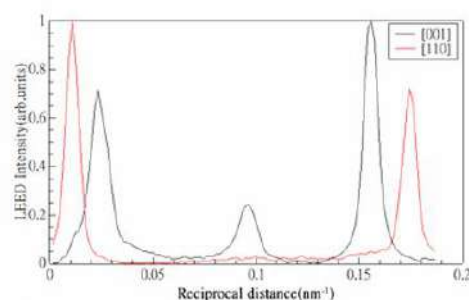
在電子能量為 70(eV)下，所量測到 [110]方向上的倒晶格間距為 0.1837(nm)，如圖(4.5)所示。



圖(4.5) Au(110)-[110] 倒晶格間距格間距 (能量 70eV)

由上面兩張圖像得知所量測到的邊長大小，並計算出[001]邊長與[110]邊長的比值約為 0.330，與 Au(110)-(1×2)重構所計算的比值相近，因此從 LEED 繞射影像能夠確定量測的 Au(110)表面為(1×2)的差排重構結構。

從下圖(4.6)能觀察到 Au(110)的倒晶格點之排列在[001]方向上，有光強度一暗一亮的繞射點，透過量測發現兩較亮的繞射點之週期長度較接近[110]方向上的週期長度，因此判斷較暗的繞射點為 Au(110)表面重構造成的繞射點。而圖中利用紅框標示較亮的繞射點，藍框標示較暗的繞射點。



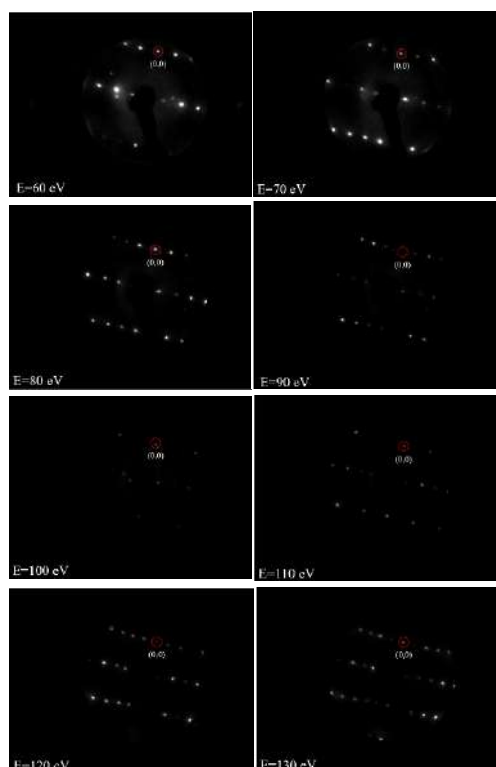
圖(4.6) Au(110)的 LEED 週期性 (能量 80 eV)

不同的電子能量下，會產生不同的電子波長，通過布拉格繞射條件，發現波長會影響建設性干涉，而本實驗電子束與樣品表面會垂直，因此入射向量與樣品表面垂直向量之夾角角度為 0 度，因此可通過推導得下式(4.1)，其中 d 為垂直樣品表面的距離，其中可發現能量與繞射級數的平方呈正相關[12]。

利用 $\lambda = \frac{h}{p}$ 且 $p = \sqrt{2mE}$ ，則 $\lambda =$

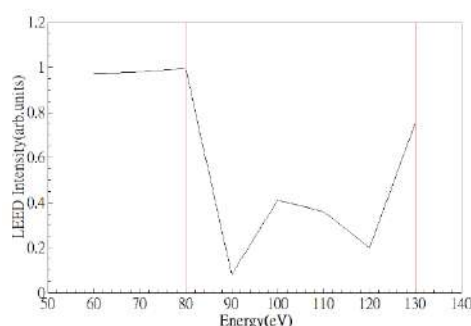
$\frac{h}{\sqrt{2mE}}$ ，且布拉格繞射滿足建設性干涉的條件為 $2d\cos\theta = n\lambda$ ，將 λ 代入後移項，且假設為垂直入射，因此 $\cos\theta = 1$ ，最後得 $E = \left(\frac{h^2}{8md^2}\right)n^2$ ，其等於 $E = s \times n^2$ 式(4.1)。

量測不同電子能量下的 LEED 繞射影像，本實驗不同的能量為 60~130(eV)，且每 10(eV)量測一次，從繞射影像中找到一點位置清楚且光強度較強的繞射點，將其標示為(0,0)，如圖(4.7)。



圖(4.7) Au(110)-LEED 繞射圖像(能量 60~130 eV)

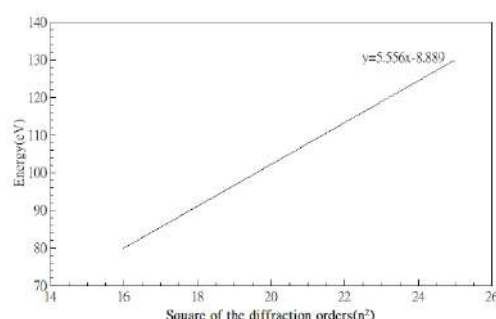
透過量測不同能量下的光強度，可得到圖(4.8)，從圖中觀察到 80(eV)及 130(eV) 所對應的光強度擁有較高的峰值。



圖(4.8) Au(110)之 I-V LEED 圖像
(能量 60~130 eV)

由於能量與繞射級數的平方呈正相關，所以利用 80(eV)及 130(eV)的比值，找到兩對應的繞射級數為 4 及 5，透過將能量與繞射級數的平方作圖，如圖(4.9)，可以找到對應的斜率，而此斜率即可決定 Au(110)第一層原子和第二層原子間的層距，如式(4.2)所示，其中 s 為斜率，而最後計算出的層距為 $2.601(\text{\AA})$ ，其與 Au 的面心立方結構計算的層距 $\frac{\sqrt{2}}{2} \times a_0 = 2.883(\text{\AA})$ 相比，可得知實驗所得的數值較小。

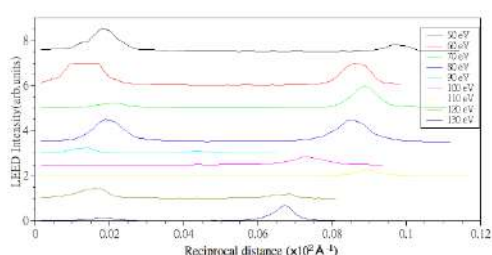
$$d = \sqrt{\frac{h^2}{8ms}} \text{ 式(4.2)}$$



圖(4.9) Au(110)之能量對繞射級數的平方 (能量 60~130 eV)

從圖(4.10)可以觀察到峰值所對應的倒

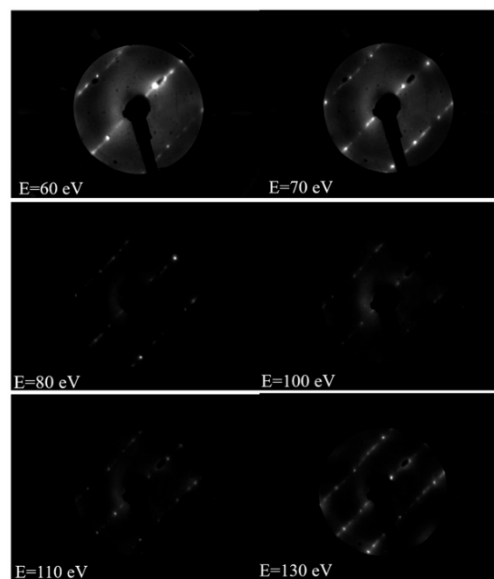
晶格位置，不同能量下大部分的倒晶格位置是大概相同的。而不同能量下的電子波長，穿透晶體的深度會不相同，所以會擁有不一樣的散射波路徑，當散射波形成建設性干涉時，繞射點光強度增強；若為破壞性干涉時，則繞射點光強度減小，因此不同能量下的相同倒晶格位置，其對應的光強度會起起伏伏。



圖(4.10) Au(110) LEED 繞射強度對倒晶格間距

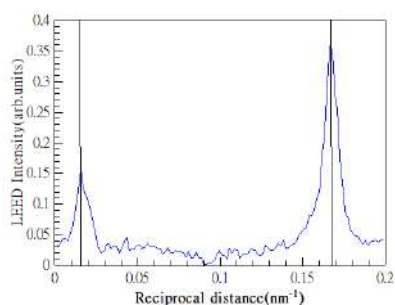
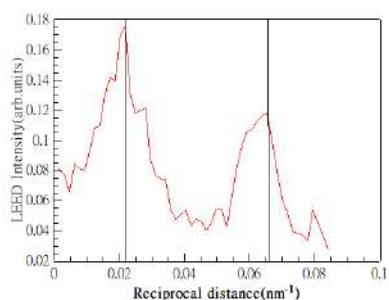
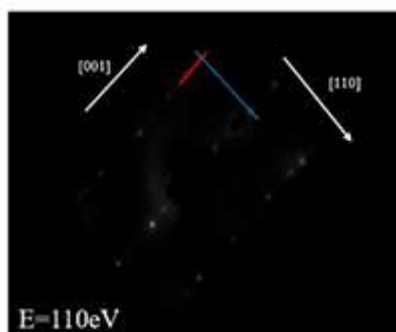
Se-Au(110) 的表面分析:

在超高真空環境下(本實驗的氣壓為 10^{-10} (Torr))，透過加熱 Se 的鍍槍，將其鍍於乾淨的 Au(110)表面上，透過改變不同的電子能量($E=60$ 、 70 、 80 、 100 、 110 、 130 (eV))，觀察 Se 鍍於 Au(110)表面上的 LEED 繞射影像，如圖(4.11)。



圖(4.11) Se-Au(110)(能量 60~130 eV)

從各個不同的能量下，能觀測到在整個沉積過程中，LEED 圖像始終保持清晰且背景強度較低，亦沒有出現非晶或多晶的繞射環，這代表硒原子在 Au(110)表面形成了高度有序的長程結構，因此傾向於層狀(Layer by Layer)或島狀與層狀結合(Stranski-Krastanov)的生長模式。此外，雖然 Se 鍍於 Au(110)表面後，原本的 (1×2) -Au(110) 的週期性結構已被破壞，但卻產生新的週期結構，透過計算倒晶格兩方向上的邊長比值，推測其在實空間中的週期。在電子能量為 110 (eV)下，所量測到 $[001]$ 方向上的倒晶格間距為 0.0439 (nm)，而所量測到 $[110]$ 方向上的倒晶格間距為 0.1509 (nm)，如圖(4.12)所示，由此圖像得知所量測到的邊長大小，並計算出 $[001]$ 邊長與 $[110]$ 邊長的比值約為 0.291 。



圖(4.12) Se-Au(110)的倒晶格間距格 (能量 110 eV)，[001]方向對應於紅線，[110] 方向對應於藍線

由上圖觀察發現硒的吸附改變原本的(1x2)表面結構。原本在[001]方向上的半級繞射點消失，取而代之的是 1/3 級的繞射點，這意味著硒原子不僅破壞了金原子的差排重構，還誘導了一個週期為 3 倍的新結構。另外觀察到在[110]方向（即原子鏈方向）的週期性並未改變，這暗示新的(1x3)結構可能與原基板的溝槽方向有著密切的繼承關係。因此可知 Se 鍍於 Au(110)表面後，會有(1x3)的週期性結構，且通過計算實空間的[001]邊長與[110]邊長

的比值約為 0.236，其與實空間的比值相近，所以從 LEED 繞射影像判斷 Se-Au(110)表面可能為(1x3)的結構。

5. 實驗結果與討論

本實驗利用 LEED 繞射影像確定了 Au(110)表面的差排重構，觀察到其會產生(1x2)的週期性結構。並且透過 I-V LEED 曲線圖，量測到 Au(110)第一層原子和第二層原子間的層距為 2.601(Å)，與 Au 的面心立方結構的層距=2.883(Å)相比，發現其長度向內收縮了，經由查看過去的研究 [6][7][8]，發現其會向內弛豫 (Inward Relaxation)，其原因可能為在 Au(110)重構後，因為缺少了一排原子，造成了最表面的那層原子向晶體內鍵結，所以 Au(110)第一層原子和第二層原子間的層距會向內收縮。而利用 LEED 繞射影像推測 Se-Au(110)表面的 Se 薄膜生長方式，可能為層狀或層狀與島狀結合的磊晶生長方式，且量測到其表面具有(1x3)的週期性結構。針對(1x3)的結構，藉由圖(4.11)，推測此結構的模型。由圖(4.11)能觀測到類似於(1x2)-Au(110)繞射影像形成的矩形對稱，因此推測 Se 原子的沉積未使 Au 原子重新排列，而 Se 原子附著於 Au(110)表面的位置有兩種可能，一是附著於 Au(110)表面的溝槽，二是直接附著於 Au(110)表面未缺失的原子上，而從繞射影像可觀察到繞射點較為模糊且光強度的大小不一，相較於填補缺失形成的有序結構，直接於金原子上形成原子鏈的結構，可能較符合繞射的結果，因此 Se-Au(110)表面結構的模

型，可能為 Se 原子直接在 Au 原子上形成一維原子鏈，且每三個晶格常數的間距，即有一顆 Se 原子吸附於特定位置。

6. 結論

在實驗中，成功的觀測到 Au(110)與 Se-Au(110)的 LEED 繞射影像，並對其分別進行分析，發現了(1×2)-Au(110)的結構及(1×3)-Se-Au(110)的結構。另外，還量測到了 Au(110) 第一層原子和第二層原子間的層距向內收縮，以及推測 Se-Au(110)表面的 Se 薄膜可能為層狀或島狀與層狀結合的磊晶生長方式，除此，推測 Se-Au(110)表面結構模型為 Se 原子直接在 Au 原子上形成一維原子鏈，且每三個晶格常數的間距有一顆 Se 原子吸附於特定位置。由於時間因素，後續可對 I-V LEED 曲線圖做理論的模型進行模擬，以確認精確的層距，至於 Se-Au(110)可做 STM 的掃描，確認其磊晶的生長方式，另外此次實驗未能獲得 Au(110)STM 掃描的原子解析度，因此無法得知實際的原子間距。

7. 參考文獻

- [1] Oura, K., Lifshits, V. G., Saranin, A. A., Zotov, A. V., & Katayama, M. (2003). Surface science: An introduction. Berlin: Springer.
- [2] Tipler, P. A., & Llewellyn, R. A. (2008). Modern physics. New York: W. H. Freeman and Company.
- [3] Kittel, C. (2005). Introduction to solid state physics (8th ed.). Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.
- [4] Vickerman, J. C., & Gilmore, I. S. (Eds.). (2009). Surface analysis: The principal techniques (2nd ed.). Chichester, UK: Wiley.
- [5] Kaiser, N. (2002). Review of the fundamentals of thin-film growth. Applied Optics, 41(16), 3053-3060. doi: 10.1364/AO.41.003053
- [6] Guan, L., Li, X., Li, Q., Guo, J., Jin, L., Zhao, Q., & Liu, B. (2009). Relaxation and electronic states of Au(100), (110) and (111) surfaces. Surface Science, 603(15), 2378-2384. doi: 10.1016/j.ssc.2009.05.046
- [7] Vlieg, F., Robinson, J. E., & Kern, K. (1990). Relaxations in the missing-row structure of the (1x2) reconstructed surfaces of Au(110) and Pt(110). Surface Science, 232(1-2), 246-254.
- [8] Lister, T. E., & Stickney, J. L. (1996). Atomic level studies of selenium electrodeposition on gold(111) and gold(110). The Journal of Physical Chemistry, 100(50), 19568-19576. doi: 10.1021/jp9621540
- [9] Tchalala, M. R., Enriquez, H., Mayne, A. J., Kara, A., Roth, S., Silly, M. G., ... Oughaddou, H. (2013). Formation of one-dimensional self-assembled silicon nanoribbons on Au(110)-(2x1). Applied Physics Letters, 102(8), 083107. doi: 10.1063/1.4793536

[10] Dos Reis, D. D., Negreiros, F. B., de Carvalho, V. E., & Soares, E. A. (2010). Geometry of the Au(1 1 0)-(1 × 2) missing-row clean surface: A New LEED and DFT study. *Surface Science*, 604(3-6), 568-573. doi: 10.1016/j.susc.2009.12.027

[11] Bisht, N., Phalswal, P., & Khanna, P. K. (2022). Selenium nanoparticles: a re view on synthesis and biomedical applications. *Materials Advances*, 3, 1415-1431. doi: 10.1039/D1MA00639H

[12] 周鴻案 (2004 年 6 月)。低能電子繞射實驗的探討。臺北：國立台灣師範大學物理研究所。

[13] Llopart-Muntet, G. (2017). STM: Theory and research applications (Bachelor's thesis). Barcelona: Universitat de Barcelona.

*本報告的分析數據是由實驗室的學長操作所產生。

CBC 穿透與反射光譜測量

任宇欽

國立清華大學物理學系

指導老師：王智明 教授

國立中央大學光電科學與工程學系

摘要：

王智明教授的研究團隊透過橢圓儀實驗發現，聚合物 CBC 可能是可見光波段的低色散材料。為了驗證這項性質，計畫直接測量 CBC 在不同光線入射條件下的穿透、反射率。本研究分別以 633 奈米紅光雷射、450 至 950 奈米鹵素燈連續光譜作為光源，測量入射角 70 度以內、S 與 P 偏振光的穿透、反射率。希望能更完整記錄材料的光學性質，並建立適當的測量方法。

在雷射實驗部分，以光圈遮蔽環境光源，並以重複測量消除雷射擾動影響後，測量結果與菲涅爾公式計算趨勢吻合，差異最小可控制在 5% 以內。在鹵素燈實驗部分，以透鏡避免光在傳遞中的發散，並以光圈篩選光源避免色散、干涉圖形影響後，測量到的 633 奈米穿透、反射率與雷射實驗趨勢相近。

實驗發現，CBC 在 500 至 800 奈米範圍內的穿透、反射率可以菲涅爾方程式簡單描述，且有非常相近的折射率約 1.5，與橢圓儀的觀察結果相近。800 奈米後的穿透、反射率需要考慮更複雜的吸收情形。

關鍵詞：CBC、穿透光譜、反射光譜、布魯斯特角、菲涅爾公式。

I. 前言

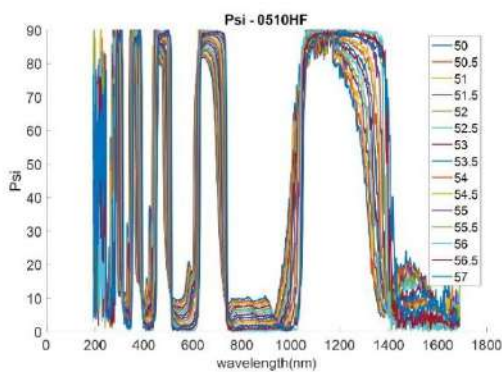
依反射定律，當光束在平面上反射，入射光、反射光、介面法線三條線位在同一平面。電磁波電場分量與此平面垂直的部分，定義其偏振方向為 S；電磁波電場分量與此平面平行的部分，定義其偏振方向為 P。

當非偏振光以布魯斯特角入射時，反射光為 S 線偏振光，並且與折射光垂直。布魯斯特角取決於材料的折射率，因此透過測量反射光為 S 線偏振光的角速度，可以推測材料的折射率。

王智明教授的實驗團隊透過橢圓儀測量

CBC 的光學性質，包括反射光 S 分量與 P 分量的比值 $\tan \Psi$ 。入射角靠近 56、57 度時，500 至 600 初的 Ψ 值均非常接近 0 如下圖(一)，顯示，此材料在可見光波段有非常相近的布魯斯特角與折射率，是此波段的低色散材料。

橢圓儀只能測量反射光兩種偏振方向的比值，而不能直接測得反射率。本研究將以光譜儀直接測量各波長的光，在不同偏振方向、入射角度下的穿透、反射率。並嘗試以菲涅爾公式解釋之。



▲圖(一) 不同入射角下 Ψ 與波長關係圖

菲涅爾公式是透過折射率與入射角計算穿透、反射光振幅與入射光振幅比值的四條方程式：

$$\begin{cases} t_s = \frac{2n_1 \cos \theta_i}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} \\ t_p = \frac{2n_1 \cos \theta_i}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t} \\ r_s = \frac{n_1 \cos \theta_i - n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} \\ r_p = \frac{n_2 \cos \theta_i - n_1 \cos \theta_t}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t} \end{cases}$$

II. 實驗器材

CBC 樣品：

CBC 是環狀嵌段共聚高分子的簡稱，本研究使用型號為 0510HF。外觀為高透明塑膠片。長方形，分為三個正方形部分分別厚 1 毫米、2 毫米、3 毫米。



▲圖(二) 固定在架子上的 CBC 樣品

旋轉台：

以垂直於桌面的柱子為轉軸，可透過旋轉鈕 360 旋轉的臺座，轉盤上標有最小單位為 1 度的角度刻度。柱子上有固定樣品的架子，有調節螺絲可微調方向。



▲圖(三) 旋轉台底座圖

633nm 紅光雷射光源：

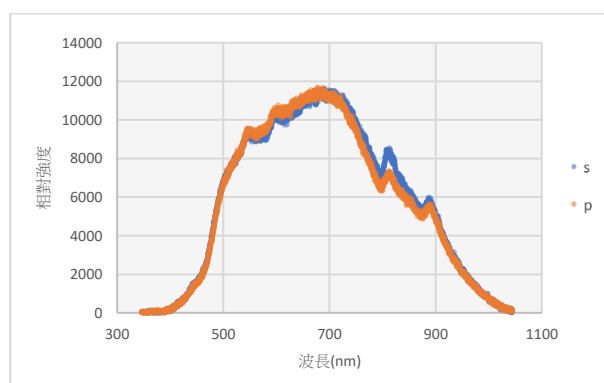
固定在光學桌上的雷射光源，發射出平行於桌面的雷射光束，其偏振方向與桌面夾 15 度，近乎平行於桌面。



▲圖(四) 633nm 紅光雷射光源

鹵素燈 HL2000：

產生連續光譜如下圖。可連接光纖導出光線。理論上產生非偏振光，但經光纖傳遞後 S 與 P 偏振分量的光譜有少許差異。



▲圖(五) 光譜儀測得鹵素燈經偏振片光譜圖

凸透鏡：

焦距 2.54 公分的凸透鏡，有調節螺絲可微調方向。



▲圖(六) 凸透鏡

偏振片：

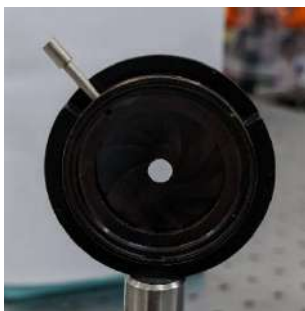
只允許一個線偏振方向的分量通過的半透明片。可旋轉圓盤調整偏振方向，標有最小單位為 1 度的角度刻度。



▲圖(七) 偏振片

光圈：

可調節開口大小的光圈。



▲圖(八) 光圈

光譜儀：

可連接光纖，測量接收到的光訊號中強度隨著波長的分布。可測量的波長範圍從 346 到 1044 奈米，但由於光源強度的限制，本研究僅考慮 450 至 950 奈米的光譜。

光功率計：

可精確測量圓形範圍內接收到的光功率。大於雷射光點的接收範圍可確保強度不會因為發散降低，但會放大環境光源的影響。



▲圖(九) 光功率計接收端

III. 實驗設計

光譜儀適合分析光強度隨波長的相對分布，但對於絕對強度的測量並不精確。因此，在光譜儀實驗前另外以絕對強度較精準的光功率計測量單一波長雷射光的穿透率、反射率，用以校正光譜儀測量結果。

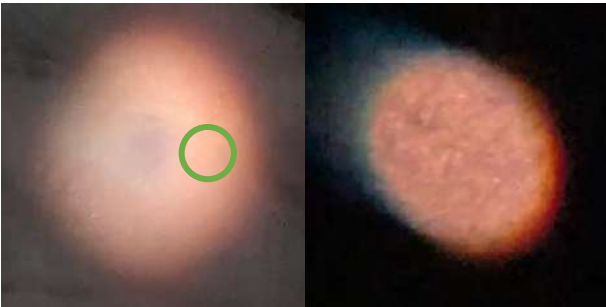
由於雷射光是線偏振光，且雷射光源固定在光學桌上無法移動、轉動，無法產生高強度的 P 偏振光，此現象在 P 偏振的反射率測量上帶來嚴重的影響。雷射光在經過偏振片轉為 P 偏振光後強度剩下約 $30\mu W$ ，且 P 偏振的光的反射率低於 5%，反射光的強度經常小於環境光的強度 $0.5\mu W$ 。因此需要將光圈緊靠功率計前，遮擋雷射光點以外的訊號。

雷射光的強度會隨著電壓的波動頻繁變化，在開啟一段時間後會進入較為穩定的震盪，此時功率的最大與最小值不會在一兩次震盪內明顯變化。為避免在測量穿透(或反射)前後功率時，光源的功率大幅改變，需盡可能

地縮短兩次測量的間隔，並多次重覆測量驗證。

鹵素燈產生的光線發散程度非常大，強度隨著距離明顯下降，低強度的光讓雜訊的影響非常大，且實驗難以固定光源到光譜儀的光程。為降低雜訊以及距離的影響，在光源前增加一個凸透鏡，並盡可能使光纖開口位於透鏡焦點，使光線成為平行光，不隨距離衰減。

加上透鏡之後，光線變為直徑約 1.5 公分的光束，從光斑的圖形可以看出，不同位置的光有不同強度、顏色，這可能是透鏡內的色散與干涉現象導致的。

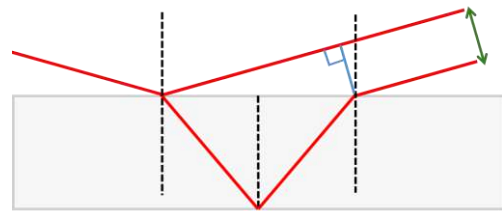


▲圖(十) 鹵素燈經透鏡聚焦產的不均勻光斑圖。左圖是完整的光斑，可以看出中心的光強度較低；右圖是以光圈篩選出光斑的右側區域(綠色圓圈處)，可以看出光斑內側的顏色較藍，外側較紅。

如果無法保證測量入射光時選擇的區域與測量穿透或反射光時選擇的相同，則無法判斷光譜的特徵來自於材料性質或光斑的不均勻。在光線入射樣品之前以光圈遮擋光斑，僅允許小範圍的光線通過，可降低此誤差。須注意光圈太小可能會使光強度過低，放大雜訊影響。

在進行反射實驗時，樣品的兩個介面會產生兩個反射光點，如下圖(十一)。光譜儀連接的光纖開口非常小，只要光圈半徑小於光點間距，即可避免光譜儀收到第二個光點的訊號。而雷射實驗可清楚看到兩個光點，以光

圈擋住即可。



▲圖(十一) 樣品兩個介面產生的兩道反射光束圖

IV. 實驗方法

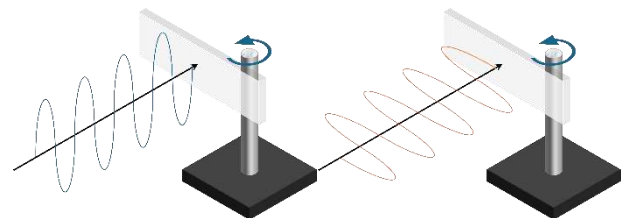
經過前述的測試與修正，確立各實驗步驟如下：

一、設置樣品角度

1. 將樣品放在光線的路徑上。在進行反射實驗時，須確保實驗中光點打在樣品最厚的區域，兩個反射點的間距才會夠大。穿透實驗則不用。
2. 旋轉樣品使反射光與光源重合。透過調節螺絲使可調整反射光的仰角。此時，旋轉台的刻度對應的入射角恰為零度。
3. 旋轉樣品，刻度與上一步驟刻度的差值極為入射角。

二、設定偏振方向

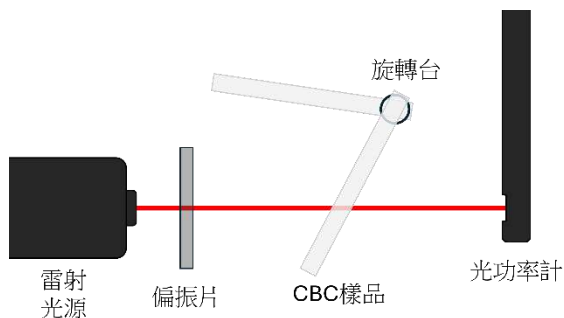
光線入射樣品前通過偏振片，即成為偏振光。由於樣品旋轉軸垂直桌面，電場垂直桌面為 S 偏振；平行桌面為 P 偏振。



▲圖(十二) 入射光偏振方向示意圖。左圖藍線代表 S 偏振電場；右圖橘線代表 P 偏振電場。

三、633nm 雷射穿透率測量

1. 設置偏振雷射光源與位於待測角度的樣品。
2. 將光功率計放在樣品後，以電腦及時讀取穿透光功率。待讀數穩定後紀錄之。
3. 旋轉樣品避開光路徑，使雷射光經過偏振片後直接入射光功率計，紀錄入射光功率。
4. 再將樣品轉回相同角度，若讀數與原本相同則保留數據，若不同則捨棄數據重新測量。

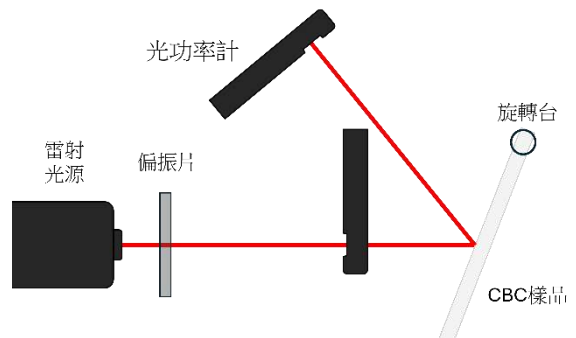


▲圖(十三) 雷射穿透率測量光路圖。兩個樣品角度分別是測量穿透光與入射光的設置。

四、633nm 雷射反射率測量

1. 設置偏振雷射光源與位於待測角度的樣品。
2. 將光功率計放在樣品前，紀錄一段時間內入射光的最大、最小功率。
3. 將光功率計移至樣品反射光路徑上。將光圈置於功率計之前，遮擋目標光點以外的光。紀錄一段時間內反射光的最大、最小功率。
4. 將最大、最小反射功率分別除以最大、最小入射功率，得到兩個反射率測量值。若兩者相近則保留數據，若差異太大則捨棄數據重新測量。

5. 調換步驟3、4的順序再取兩個測量值共四個取平均。



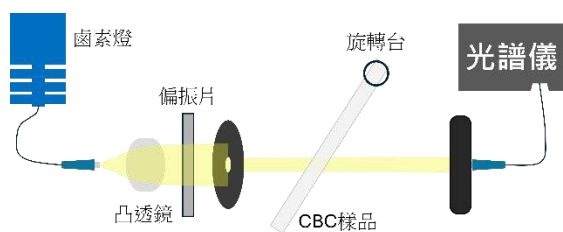
▲圖(十四) 雷射反射率測量光路圖。兩個光功率計位置分別是測量反射光與入射光的設置。

五、設置鹵素燈光源

1. 開啟鹵素燈標，固定導出光線的光纖與樣品同高。
2. 先將凸透鏡擺得近一點，能明顯看出光線聚集的位置。
3. 在光學桌的另一頭準備屏幕，並微調透鏡使光線匯聚在屏幕上與光纖同高的位置。如此光束的方向平行於桌面。
4. 小幅挪動透鏡的位置，使屏幕上的光點大小與剛出透鏡時相同。此時光束趨於平行光。
5. 在透鏡後設置偏振片與大小適當的光圈。

六、穿透光譜測量

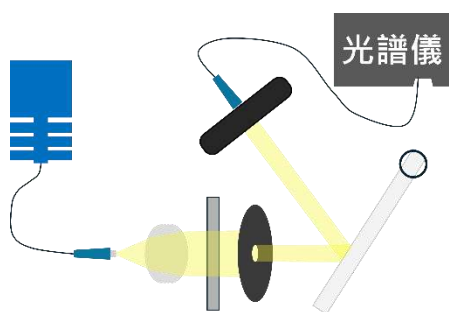
1. 設置鹵素燈光源。將光譜儀光纖固定在光路上，開口位於光點中心。微調光纖方向使光譜強度達最大，紀錄入射光譜。
2. 設置位於待測角度的樣品。
3. 微調光譜儀光纖位置使開口位於光點中心。微調光纖方向使光譜強度達最大，紀錄穿透光譜。



▲圖(十五) 穿透光譜量測光路圖

七、反射光譜測量

1. 設置鹵素燈光源。將光譜儀光纖固定在光路上，開口位於光點中心。微調光纖方向使光譜強度達最大，紀錄入射光譜。
2. 設置位於待測角度的樣品。
3. 將光譜儀光纖移至反射光路徑，開口位於光點中心。微調光纖方向使光譜強度達最大，紀錄反射光譜。



▲圖(十六) 反射光譜量測光路圖

V. 實驗結果

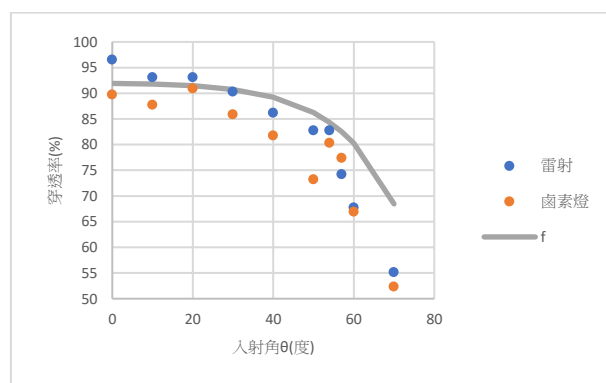
下列圖(十七)至圖(二十)中，藍色點是雷射實驗測量數據；橘點是穿透與反射光譜中，622 至 624 奈米內的穿透或反射率平均值，作為 633 奈米穿透率或反射率的代表；灰色線是以菲涅爾公式計算折射率為 1.5 之材料的穿透率、反射率。

從圖中可以看出雷射測量結果非常貼近菲涅爾公式計算，顯示在 633 奈米處樣品的光學性質適用簡單的菲涅爾公式。

將 633 奈米的雷射測值除以光譜儀測值，即可得到校正係數，將所有光譜上的數據點

乘以對應實驗條件的校正係數，即是本實驗最終的光譜測量成果：

一、S 偏振穿透光譜校正

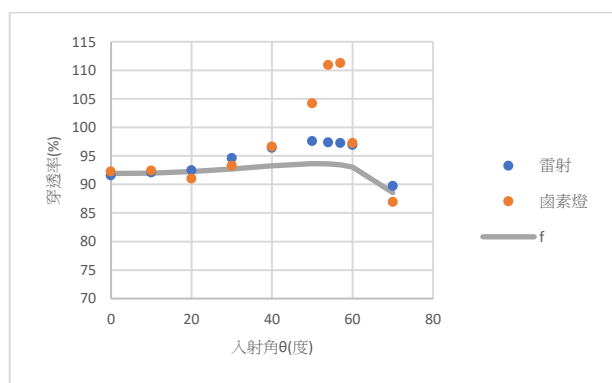


▲圖(十七) 雷射、鹵素燈測量與菲涅爾公式計算之 633 奈米 S 偏振穿透率隨入射角變化關係比較圖

▼表(一) S 偏振穿透光譜校正係數

入射角(度)	633 奈米穿透率(%)		校正係數
	雷射	光譜儀	
0	96.55	89.72	1.08
10	93.10	87.73	1.06
20	93.10	90.93	1.02
30	90.32	85.88	1.05
40	86.21	81.75	1.05
50	82.76	73.24	1.13
54	82.76	80.32	1.03
57	74.19	77.40	0.96
60	67.74	66.92	1.01
70	55.17	52.34	1.05

二、P 偏振穿透光譜校正

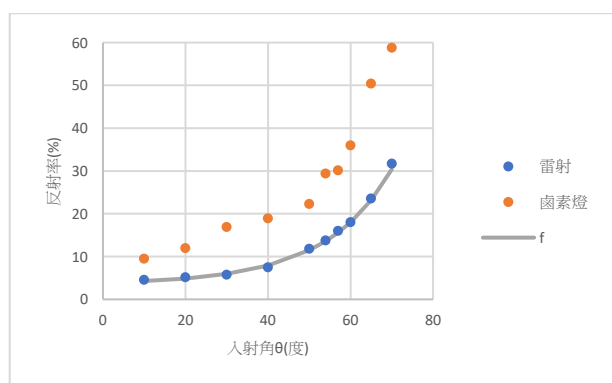


▲圖(十八) 雷射、鹵素燈測量與菲涅爾公式計算之 633 奈米 P 偏振穿透率隨入射角變化關係比較圖

▼表(二) P 偏振穿透光譜校正係數

入射角(度)	633 奈米穿透率(%)		校正係數
	雷射	光譜儀	
0	91.58	92.29	0.99
10	92.09	92.45	1.00
20	92.47	91.04	1.02
30	94.62	93.30	1.01
40	96.42	96.65	1.00
50	97.60	104.20	0.94
54	97.39	110.93	0.88
57	97.26	111.28	0.87
60	96.91	97.26	1.00
70	89.72	86.92	1.03

三、S 偏振反射光譜校正



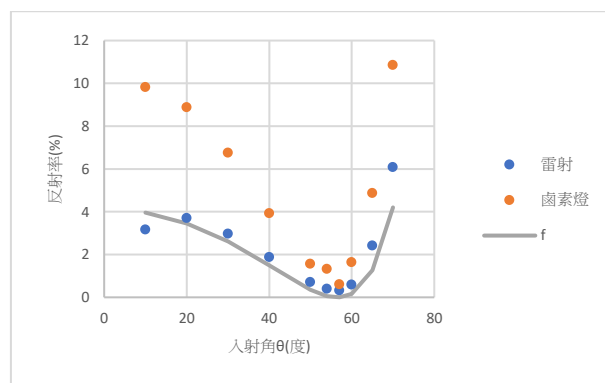
▲圖(十九) 雷射、鹵素燈測量與菲涅爾公式

計算之 633 奈米 S 偏振反射率隨入射角變化關係比較圖

▼表(三) S 偏振反射光譜校正係數

入射角(度)	633 奈米反射率(%)		校正係數
	雷射	光譜儀	
10	4.55	9.46	0.48
20	5.11	11.97	0.43
30	5.72	16.90	0.34
40	7.44	18.93	0.39
50	11.81	22.29	0.53
54	13.76	29.35	0.47
57	16.02	30.16	0.53
60	18.01	35.98	0.50
65	23.57	50.40	0.47
70	31.69	58.75	0.54

四、P 偏振反射光譜校正



▲圖(二十) 雷射、鹵素燈測量與菲涅爾公式計算之 633 奈米 P 偏振反射率隨入射角變化關係比較圖

▼表(四) P 偏振反射光譜校正係數

入射角(度)	633 奈米反射率(%)		校正係數
	雷射	光譜儀	
10	3.16	9.82	0.32
20	3.71	8.88	0.42
30	2.97	6.76	0.44
40	1.88	3.93	0.48
50	0.72	1.57	0.46

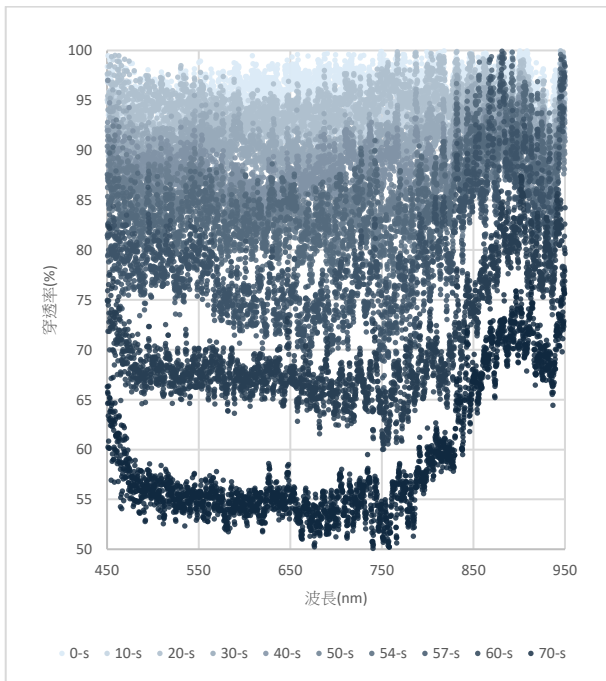
54	0.40	1.32	0.30
57	0.33	0.61	0.54
60	0.59	1.64	0.36
65	2.43	4.87	0.50
70	6.08	10.85	0.56

下列圖(二十一)至圖(二十四)是校正過後的光譜測量成果。顏色越深的數據點代表入射角度越大。

從圖中可以看出，在 500 到 800 奈米的區間內，光譜總是呈水平，其中也包含紅光雷射波長 633 奈米。這個區間的波長，在 57 度入射角附近 P 偏振反射率趨近於零，有明顯的布魯斯特角。此波段的穿透、反射率，符合菲涅爾公式計算結果。

超過 800 奈米的光譜開始彎曲，且 P 偏振與 S 偏振趨勢相反、穿透與反射光譜趨勢相反。另外，800 奈米後的 P 偏振反射率不會有靠近零的地方，沒有明顯的布魯斯特角。

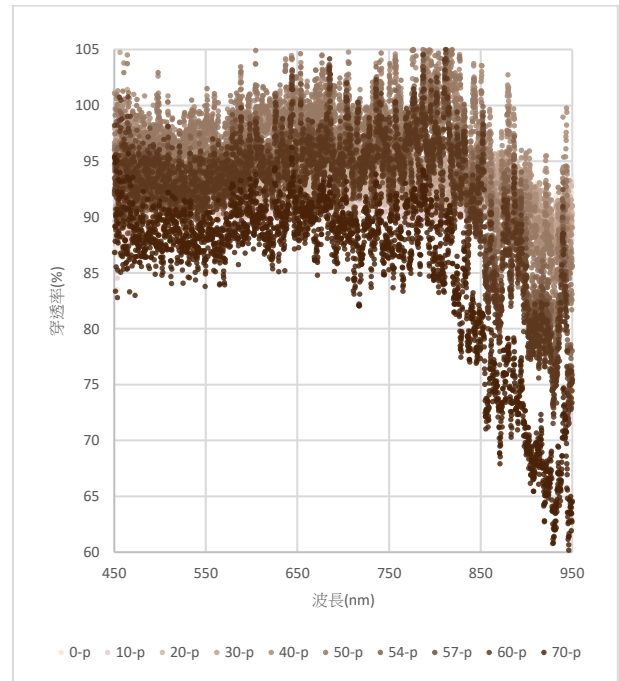
五、S 偏振穿透光譜



▲圖(二十一) 不同入射角度下 S 偏振光穿透

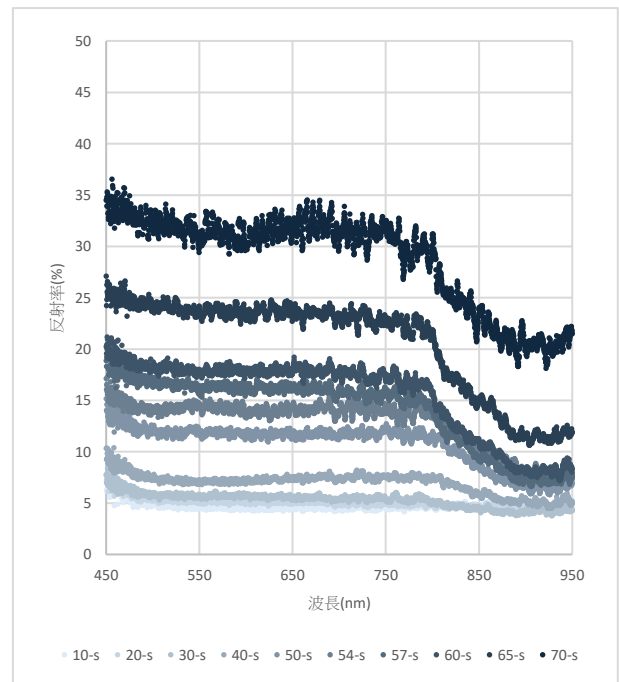
光譜圖

六、P 偏振穿透光譜



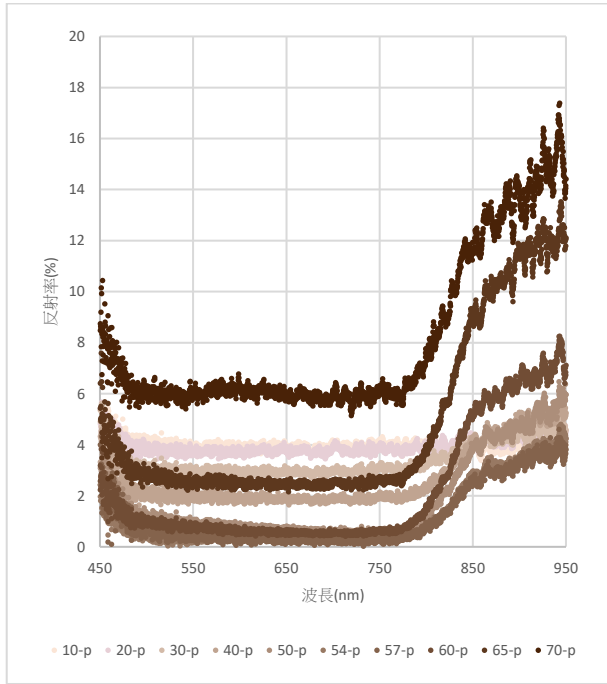
▲圖(二十二) 不同入射角度下 P 偏振光穿透光譜圖

七、S 偏振反射光譜



▲圖(二十三) 不同入射角度下 S 偏振光反射光譜圖

八、P 偏振反射光譜



▲圖(二十四) 不同入射角度下 P 偏振光反射光譜圖

VI. 分析與討論

從圖(一)橢圓儀測量結果可以看出，500 至 600 奈米範圍內，反射光幾乎完全是 S 偏振光；600 至 800 奈米幾乎完全是 P 偏振光；800 奈米以上又幾乎完全是 S 偏振光。而本實驗結果顯示 500 到 800 奈米的 S 偏振反射率顯著大於 P 偏振反射率，800 奈米以上 S 偏振反射率略大於 P 偏振反射率。看起來只有在 500 至 600 奈米兩實驗結果相符。這可能是因為 Ψ 值無法反映入射光的偏振，而本實驗並未測量反射光的偏振方向。

而菲涅爾公式的計算僅適用於 500 到 800 奈米。按照菲涅爾公式的計算，不管折射率是大是小，P 偏振反射率總是會隨著入射角度增加，在布魯斯特角遞減至 0%，再遞增到 90 度為 100%。然而超過 800 奈米的實驗數據儘管在入射角大於 60 度已明顯隨角度遞增，卻沒有經過布魯斯特角。

這可能與菲涅爾公式的推導過程中，不考慮電荷、電流作用的假設有關係。若假設成立，可直接將真空電磁波方程的真空介電、磁導係數替換為介質中的數值，即為介質中的電磁波方程。此假設也能推導出計算所需的四個邊界條件：

$$\begin{cases} (i) & \epsilon_1 E_1^\perp = \epsilon_2 E_2^\perp \\ (ii) & B_1^\perp = B_2^\perp \\ (iii) & E_1^\parallel = E_2^\parallel \\ (iv) & \frac{1}{\mu_1} B_1^\parallel = \frac{1}{\mu_2} B_2^\parallel \end{cases}$$

其中條件(ii)、(iii)直接推導自馬克士威方程式，而條件(i)、(iv)則分別假設介面電荷、電流密度為零。這項假設通常適用於真空或是絕緣材料。若考慮介質中的電流，則電磁波方程應改寫為：

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \mu\epsilon \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \mu\sigma \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$$

其中時間的一次微分項是考慮電流後多出的影響，去掉這一項就是真空的電磁波方程式。而考慮電流的電磁波解為：

$$E(r, t) = E_0 e^{-\kappa r} e^{i(kr - \omega t)}$$

E_0 代表電磁波的初始振幅， $e^{-\kappa r}$ 代表振幅隨傳遞距離的衰減，而 $e^{i(kr - \omega t)}$ 則是弦函數的線性組合。或者，也可以把解寫成另一個形式：

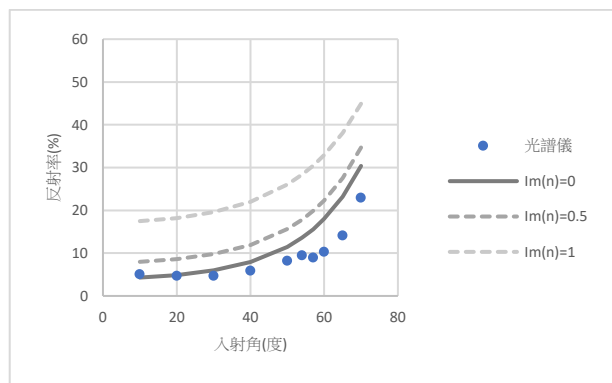
$$E(r, t) = E_0 e^{i(\tilde{k}r - \omega t)}$$

其中 $\tilde{k} = k + i\kappa$ ，是複數形式的角波數。而折射率是介質中與真空中的光速比值，也可以視作角波數比值。我們也能依此定義出複數形式的折射率 \tilde{n} 。

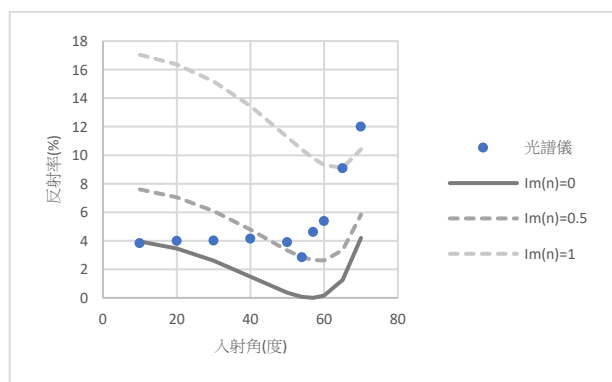
若考慮一般性的情況，邊界條件中的兩項應該改為：

$$\begin{cases} (i) & \epsilon_1 E_1^\perp - \epsilon_2 E_2^\perp = \rho_f \\ (iv) & \frac{1}{\mu_1} B_1^\parallel - \frac{1}{\mu_2} B_2^\parallel = K_f \times \hat{n} \end{cases}$$

其中， ρ_f 是介面的電荷面密度， K_f 是介面的電流線密度， \hat{n} 是介面的單位法向量。這將使菲涅爾公式變得更複雜，且需要測得電荷電流密度才能求解穿透率、反射率。因此，我假設介面的電荷、電流密度均非常小可忽略，但須考慮材料中的電磁波衰減，也就是在菲涅爾公式中的折射率增加一個虛部，計算反射光譜。計算中使用的折射率實部固定為 1.5。



▲圖(二十五) 複折射率 S 偏振反射率與入射角關係圖



▲圖(二十六) 複折射率 P 偏振反射率與入射角關係圖

新增虛部之後，S 與 P 偏振的反射率均提高。從 P 偏振反射光譜還可以觀察到，反射率的最低點移到波長更長的區域，且不為零。

與實驗測量的 860 奈米數據比較，P 偏振反射率上升、最低點不為零，符合計算結果；S 偏振反射率下降，不符合計算結果；P 偏振反射率最低點移動不明顯，無法確認。

VII. 結論

本研究驗證了 CBC 材料在 500 至 800 奈米的低色散特性，並發現就算是絕緣的材料也可能在特定波長範圍不適用菲涅爾公式。

本研究的技術無法分析穿透、反射光的偏振特性，且對於吸收的分析無法有效解釋測量結果的特徵。未來的研究可以在接收端增加偏振片、相位延遲片，以分析穿透、反射光的偏振特性；或建立考慮電子能階的模型，分析電子躍遷對特定波段光譜的影響，嘗試解釋 800 奈米後的光譜特性。

VIII. 參考文獻

1、期刊雜誌：

無

2、專書：

[1] David J. Griffiths(2013). Introduction to Electrodynamics. United Kingdom: Cambridge University.

3、技術及研究報告：

無

利用光學量測探討兒茶素的變化

學生姓名：林沛涵

屏東大學 應用物理系

指導老師：許慈方 教授

屏東大學 應用物理系

摘要：本研究以超音波輔助萃取法自茶葉中萃取兒茶素，並利用 UV-Vis 光譜法定量分析其濃度。由於兒茶素分子具有手性而表現旋光性，實驗結果顯示 EGCG 的比旋光度明顯大於其他兒茶素。此外，在非線性光學量測中可觀察到，當 EGCG 濃度較高時，材料的非線性吸收由飽和吸收轉變為反飽和吸收，顯示其獨特的光學特性。

關鍵詞：兒茶素，表沒食子兒茶素沒食子酸酯 (EGCG)，旋光角，非線性吸收

I. 簡介

茶葉作為亞洲地區傳統且廣泛消費的飲品，其所含的生物活性成分，特別是兒茶素(catechins)，長期以來受到食品科學與健康醫學領域的高度關注。是由於兒茶素具有良好的抗氧化性、抗發炎與抗癌等潛力，然而其含量與結構穩定性易受萃取條件影響，例如水溫、萃取方法、茶葉形態與溶液的酸鹼值等。因此，如何有效提取與定量分析茶葉中的兒茶素成分，並理解其對光學性質，如旋光性與非線性光學行為，的影響，對於茶產品之品質評估與功能性研究具有重要意義。

另一方面，兒茶素屬於手性物質所以具有旋光性，而這些性質可透過旋光系統進一步探討其結構與變化，

文獻中也可以很常看到利用紫外可見光光譜儀測量其吸收係數外，此外由於近年來非線性光學技術，如 Z-scan，廣泛應用於複雜有機系統的光學特性研究，而其中茶葉萃取物作為天然混合物，其在不同偏振光照射下所展現的非線性折射率與吸收行為，尚未被廣泛深入探討，所以將會著重討論這部分。

本研究旨在探討不同萃取條件下，包含茶葉與水的比例、溫度、顆粒大小、萃取方式及溶液 pH 值，對茶葉樣品中兒茶素濃度與光學性質的影響。透過 UV-visible 吸收光譜測定兒茶素濃度，並結合旋光量測與 Z-scan 實驗，以多面向解析茶葉萃取物的線性與非線性光學行為。

II. 文獻回顧

II.1 兒茶素的特性

兒茶素在乾燥茶綠葉中的含量可佔 5%至 27% [1]，而其主要分類有四種：

表沒食子酸沒食子兒茶素酯 (Epigallocatechin Gallate, EGCG)、沒食子酸兒茶素酯 (Epicatechin Gallate, ECG)、表兒茶素 (Epigallocatechin, EGC)、表兒茶素 (Epicatechin, EC)

而其中 EGCG 更是被拿來重要研究，是因為其高度的酯化與羥基化程度，成為最具生物活性的成分。

所以為了確認溶液中的兒茶素含量，我們可以根據紫外-可見光光譜儀 (Ultraviolet visible spectroscopy, UV-Vis) 測定綠茶葉中總兒茶素含量[2]，實驗步驟如下：首先將 EGCG、ECG、EGC 與 EC 溶於水中的做為標準樣品，再分別測量其吸收光譜，獲得最大吸光度 (Abs)。利用計算可得到這四種兒茶素在水中的摩爾吸收係數 (molar absorption coefficient, ϵ)，分別為 1084、1430、184.13、311 $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

且從 T. Atomssa 的論文中[2]，可以知道 EGCG、ECG、EGC、EC 在水中的最大吸收波長分別在 273.6、276.8、269.6、278.4nm，所以可以推測我們在量測綠茶茶水時，吸收波峰約在 278nm 左右。

所以我們如果要計算茶葉中兒茶素的總濃度就可以利用 Uv-visible 光譜儀得最大吸光度後利用比耳定律 Beer's law 公式(公式一)

$$c = \frac{A}{\epsilon l} \quad (\text{公式一})$$

其中 A 為實際樣品的最大吸光度，l

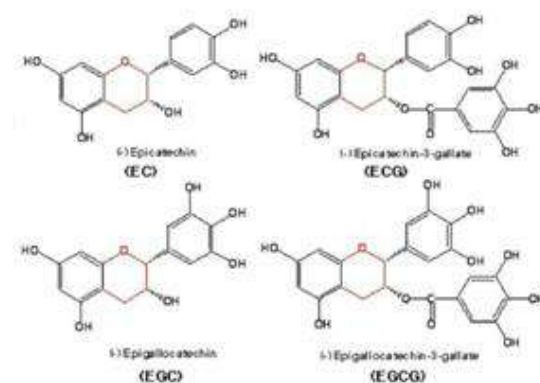
為比色皿的厚度，本次研究均使用比色皿厚度為 1 cm，計算總濃度 c。而其中總兒茶素 ϵ 的值可以參考先前文獻中[4]，不同水溫時各種兒茶素的比例再結合標準樣品的莫爾吸收率來計算。

II.2 旋光量測

另一方面，兒茶素是手性物質(圖一)[3]。手性物質是指一類在三維空間中其結構與鏡像無法通過旋轉而重疊的分子。

手性物質具有旋光性，能使線偏振光的偏振面旋轉。是因為平面偏振光可視為由等振幅、方向相反的左旋與右旋圓偏振光疊加而成的線偏振光。當手性物質對左右旋圓偏振光的吸收程度不同時，會產生吸收差異。所以造成手性物質對左右旋光的傳播速度不同，也會使偏振面旋轉一定角度，稱為旋光角。

根據文獻中資料表明兒茶素的四種主要成分中，EGCG、ECG、EGC、EC 均為左旋 [4]，因此它們皆會使偏振光的偏振面向逆時針方向旋轉。而旋光角的大小與樣品的濃度及各成分的比例相關。



圖一.標準兒茶素的平面結構圖

其分子不能與其鏡像重疊，符合手性分子的定義。[5]

II.3 Z 軸掃描技術 (Z-scan)

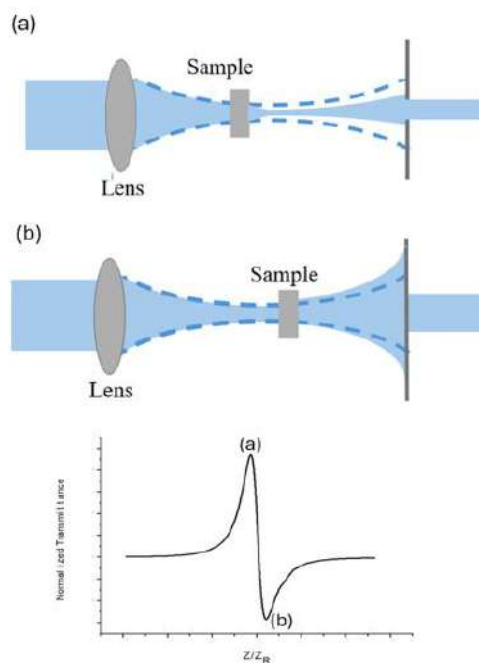
當樣品在高強度光下，其極化強度與電場關係不再呈線性關係，而是呈現非線性現象時，可通過 Z-scan 系統量測，主要用於測量材料的非線性折射率(γ)與非線性吸收率(β)。[4]

實驗系統架設將樣品固定在精密移動平台上於焦點前後移動利用高強度雷射聚焦後射向樣品，而其量測方式分為兩種，第一種是先於遠場放置一個光圈又因為樣品在 Z 軸上有不同的聚焦程度，而使通過光圈的光強度也會不同，再根據透射曲線就可以計算非線性折射率(nonlinear refractive index, γ)；另一條光線則是讓分光鏡產生一道光線不經過光圈，測量樣品對雷射光的吸收，再由對應光強度關係圖計算非線性吸收率(nonlinear absorption coefficient, β)。

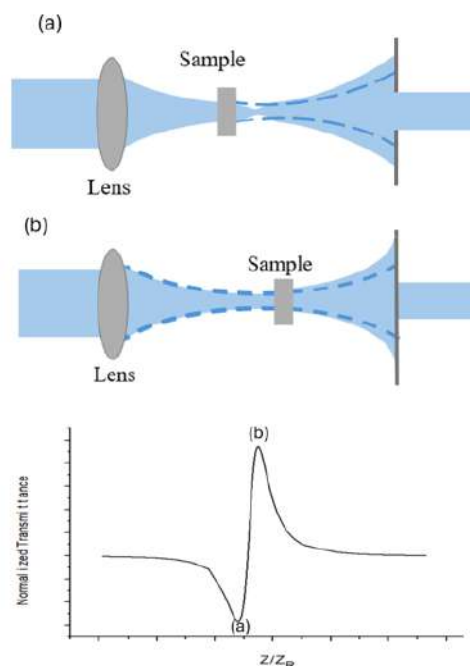
首先在測量非線性折射率(γ)，於雷射光能量分布呈現高斯分布，如果當介質 γ 是負($\gamma < 0$)的時候中央折射率小於邊緣折射率時，介質會將光束發散，稱為自我離焦效應(self-defocusing effect)。所以樣品位於焦點前時，光束經過樣品後的發散角變小，使光斑在光圈處變小導致檢測到光強度變大，圖形呈現峰值；若樣品位於焦點後，光束發散角變大，使光斑變大導致檢測到光強度變小，圖形出現谷值。因此當 $\gamma < 0$ 圖形因自我離焦效應曲線呈先峰後谷。(圖二)

相反，若是 γ 值為正，則是中央折射率大於邊緣折射率，介質會將光束聚焦，稱為自我聚焦效應(self-focusing effect)。當樣品位於焦點前時，光束通過樣品後發散角變大，使光斑變大導致檢測到光強度變小，圖形出現谷值；而

位於焦點後，發散角變小，使光斑變小導致檢測到光強度變大，而圖形出現峰值。因此當 $\gamma > 0$ 時圖形因自我聚焦效應呈現仙谷後峰。(圖三)。[8]



圖二. 當樣品 $\gamma < 0$ 時，樣品在(a)焦點前和(b)焦點後的穿透率是意圖。



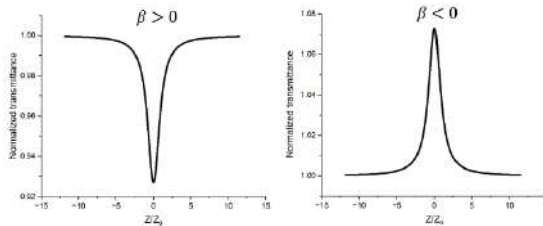
圖三. 當樣品 $\gamma > 0$ 時，樣品在(a)焦點前和(b)焦點後的穿透率是意圖。

而當測量非線性吸收時，可由公式二發現，其中由於 α_0 為線性吸收係數，不受光強影響。

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I \quad (\text{公式二})$$

所以當樣品的非線性吸收係數 β 為正值時，因為在雷射光為高斯分布，焦點處光強最高。而光強越大，非線性吸收效應就會越大。因焦點附近吸收增強，所以穿透率下降，圖形呈現谷值。為反飽和吸收(Reverse Saturable Absorption, RSA)。(圖四.(a))

相反地，當樣品的非線性吸收係數 β 為負值時，因焦點附近光強度增加會降低吸收，所以穿透率上升，圖形呈現峰值。為飽和吸收(Saturable Absorption, SA)。(圖四.(b))



圖四.樣品的非線性吸收係數，(a) $\beta > 0$ 和(b) $\beta < 0$ 的穿透率圖形。

III. 材料製備

本研究採用三種萃取方法進行比較：熱水萃取 (hot water extraction, HWE)、超聲波輔助萃取 (Ultrasonic assisted extraction, UAE) 及乙醇萃取 (Ethanol extraction, EthE)。(9)

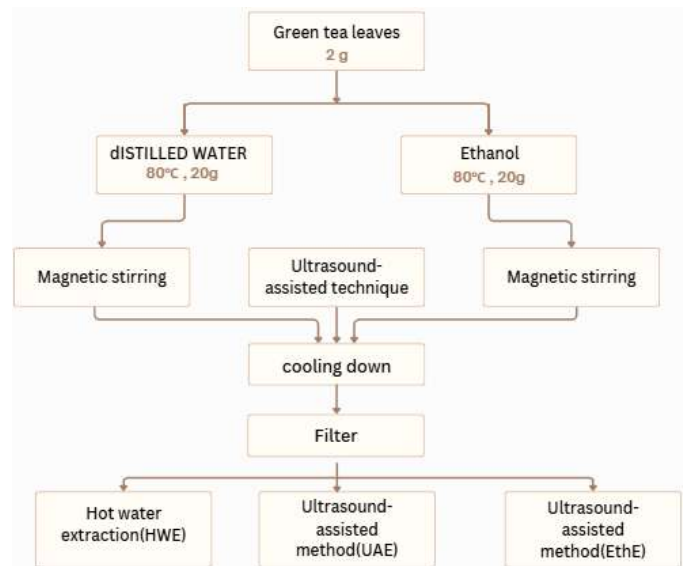
HWE 是從綠茶中分離兒茶素最簡單且常用的方法，但需控制適當的溫度與時間。根據 Vuong 等人的研究 [10]，80°C、30 分鐘的熱水萃取可獲得最高的兒茶素含量。因此，本研究將三種萃取方式的條件統一設定為 80°C 水溫、浸泡 30 分鐘，以利比較。圖

五為樣品製備流程圖。

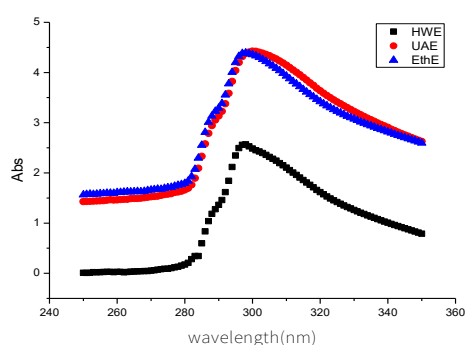
在 UAE 方法中，於茶葉浸泡過程中額外施加 40 kHz 超聲波震盪，以促進細胞壁破裂並提高溶出效率。至於 EthE，根據 Liang 等人的結果 [11]，50% 乙醇溶液能顯著提升 EGCG 含量，因此本研究採用該濃度條件。

實驗中，每種萃取方法均使用 2 g 茶葉與 20 g 溶液，進行兒茶素萃取效率測試。(圖六)利用 UV - Vis 光譜測定結果顯示：HWE 的萃取率相較於 UAE 與 EthE 明顯偏低；UAE 與 EthE 的萃取率相近，但 EthE 中兒茶素在乙醇溶液中穩定性明顯下降，此現象與 Zhen-Yu Chen 的研究結果一致。[1]

綜合考量萃取效率與樣品穩定性，後續實驗中選用 UAE 方法，以兼顧高含量兒茶素萃取與較佳的光學性質穩定度。



圖五。樣品製程流程。熱水萃取(hot water extraction, HWE)，超音波輔助萃取 (Ultrasonic assisted extraction, UAE)，及乙醇萃取 (Ethanol extraction, EthE)。



圖六. HWE、UAE、EthE 三種方式條配出的樣品之 Uv-vis 光譜圖。可以得知三者的最大吸光度。

IV. 測量方法

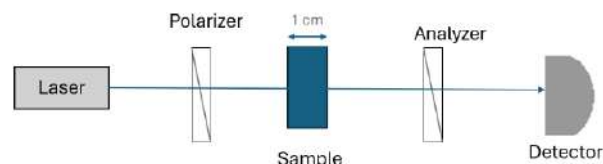
IV.1 旋光測量方式

旋光量測系統採用波長 632.8 nm 的氦氖雷射 (HeNe laser) 作為穩定光源。雷射輸出後首先通過起偏器 (Polarizer)，而將原本非偏振態的雷射光轉換成線偏振光。該線偏振光隨後通過裝著樣品溶液的比色皿，圖七為旋光量測系統簡單示意圖。

接著為了量測旋光角，系統在比色皿後方配置檢偏振器 (Analyzer)，其旋轉軸方向在初始設定時與起偏器偏振方向保持垂直 (90°)。[12]當樣品產生旋光效應後，通過分析器的光強度會因偏振平面偏轉而改變。經由檢測器 (Detector) 量測後，光強度信號會轉換成電壓數據並傳輸至電腦。再根據 Malus 定律(公式三)

$$I = I_0 \cdot \cos^2 \theta \quad (\text{公式三})$$

及偏振角變化圖，由於樣品中含有手性分子 (如兒茶素)，則會導致偏振平面發生旋轉，旋轉角度與樣品濃度及旋光特性相關，即可推出旋光角，進而評估樣品的手性光學特性。



圖七.旋光實驗系統圖

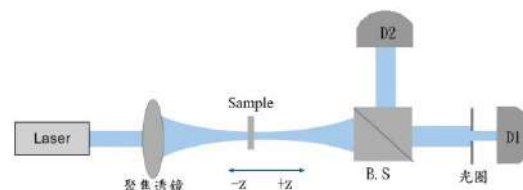
IV.2 Z-scan 測量方式

本實驗的 Z-scan 系統採用波長 532 nm 的 Nd:YAG 倍頻雷射。雷射光束經由透鏡聚焦至樣品位置，如圖七為 Z-scan 系統示意圖。

並調整入射光強度至 100 mW，再經 5 kHz 頻率的光學截波器調制後，樣品固定於雙軸電動平移台上，並由 LabVIEW 程式控制，沿 Z 軸方向以固定步距精準移動，掃描範圍涵蓋焦點前後區域。當樣品在不同 Z 軸位置時，入射光束的光斑半徑與相位分佈改變，從而影響透射光的分佈特性。

在關光圈到大小 0.1 時，焦點後方的光路配置一個小孔徑 (直徑遠小於光斑尺寸)，僅允許部分光束通過。樣品的非線性折射效應會改變波前相位，導致遠場光斑聚焦或發散，使通過光圈的光強呈現對稱的峰對谷或谷對峰變化。量測到的相對透射率-z 位置曲線，經由標準 Z-scan 理論公式擬合，即可計算出非線性折射係數。[8]

此外，在另一道不架設光圈的光線上，則量測結果主要反映樣品的非線性吸收效應，透過對開光圈數據的理論擬合，可求得非線性吸收係數。



圖八.Z 軸掃描實驗系統圖

V. 實驗結果與討論

第一部分我們先觀察兒茶素重量比對總濃度變化的影響，透過不同茶葉：蒸餾水重量比 (1:25、1:20、1:15、1:10、1:5) 的樣品，將溶液固定在水溫 25°C 下並以同樣的 UAE 法去調配樣品，首先一樣利用 Uv-vis 光譜儀量測 Abs(圖八)並利用 Beer's law 計算後，得知其濃度為 5.30×10^{-7} 、 5.51×10^{-7} 、 5.77×10^{-7} 、 5.996×10^{-7} 、 $7.21 \times 10^{-7}(\text{mol/L})$ ，得知兒茶素濃度和茶葉重量成正比。

將五種樣品量測旋光角(圖九)時，可以看到我們樣品皆為左旋，旋光角皆為 -0.13° 、 -0.14° 、 -0.15° 、 -0.17° 、 -0.20° ，且發現隨總兒茶素濃度的上升，旋光角度也會變大。

根據實驗結果，再利用比奧定律 Bito's law(式子三)：

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda} \cdot l \cdot C \quad (\text{式子四})$$

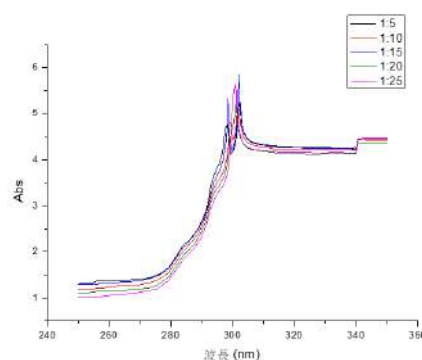
，其中 α 為旋光角， $[\alpha]_{\lambda}$ 為比旋光度， l 為光程長度解長度固定， c 為濃度。計算出的比旋光度分別為 -4.84 、 -5.01 、 -5.12 、 -5.59 、 -5.54 。可以發現比旋光度變化並不大，所以可以推測重量比的改變並不是改變兒茶素成分比例主要因素。

最後在量測非線性效應時，在沒有光圈那條偵測器中可以量測到非線性折射率 γ (圖十)與非線性吸收率 β (圖十一)。首先可以發現 1:5、1:10、1:15、1:20、1:25 樣品的非線性折射率為 -8.34×10^{-12} 、 -1.27×10^{-12} 、 -9.01×10^{-13} 、 -6.79×10^{-13} 、 -6.37×10^{-13} ，且根據圖可發現數據皆為先峰後谷的非線性光學趨勢，這是因為前面提到的自我離焦效應(self-

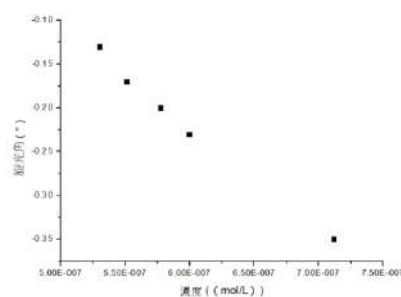
focusing effect)。

而非線性吸收率 β 依序為 -1.05×10^{-6} 、 -1.00×10^{-6} 、 -5.33×10^{-7} 、 -3.61×10^{-7} 、 -3.51×10^{-7} ，可以看到圖形皆屬於飽和吸收。

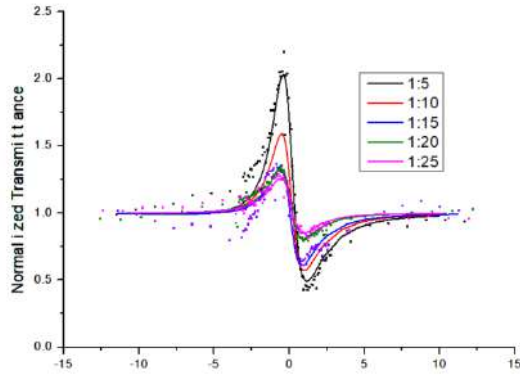
從數據可以知道非線性吸收率效應和非線性折射率效應皆隨著兒茶素濃度變大而變弱。



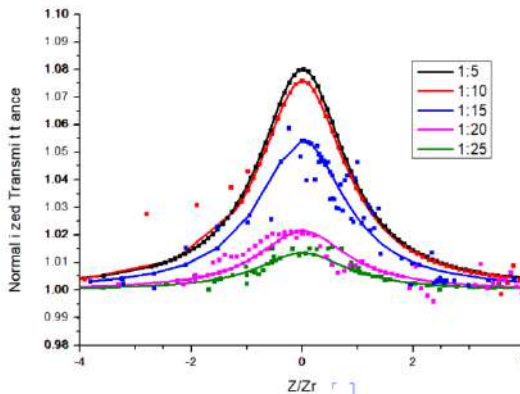
圖八.不同比例的五種樣品 Abs 光譜圖。



圖九. 不同比例的五種樣品其兒茶素濃度對旋光角圖。



圖十. 不同比例樣品之非線性折射率圖。點為實驗、線為 Fitting。



圖十一. 不同比例樣品之非線性吸收率圖。點為實驗、線為 Fitting

第二部分，由 Yong-Quan Xua 等人的論文可以發現到兒茶素內不同純兒茶素比例並不是固定的[4]，其比例改變的因素和沖泡時的水溫有關，所以接著我們利用固定茶葉:蒸餾水重量比為 1:10 條配不同溫度下的樣品，包含 15°C、25°C、50°C、70°C、80°C、90°C 6 種樣品，首先一樣先利用 UV-vis 量測最大吸光度，又由於每個溫度下兒茶素比例不同，所以利用重量比，並結合 Weerawich Athirojthanakij 等人論文中[2]各個兒茶素的吸收係數，得到我們綠茶樣品的吸收係數分別為 585.63、588.76、693.90、792.95、821.60、

823.70 $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，在帶入比耳定律公式(公式一)，得到樣品濃度分別為 0.306、0.320、0.334、0.359、0.390、0.361(g/ml)。

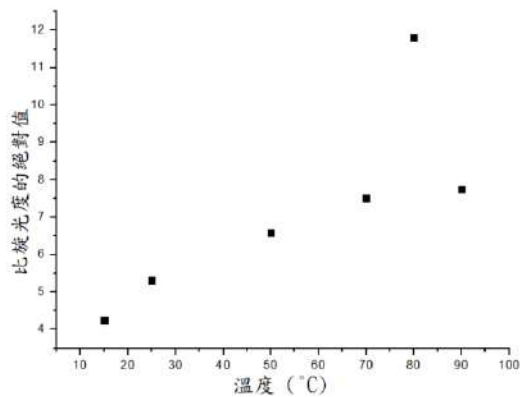
可以發現濃度不是一直隨溫度上升而上升的，而是一直上升到 80°C 以後開始下降，根據 Yoshihiro Komatsu 等人的報告可以得之 82°C 以後會開始不穩定而開始降解，導致兒茶素濃度開始下降。[13]

接著我們再利用旋光系統再次確定濃度與旋光角的變化，從圖十二中可以看到樣品還是呈現左旋的形式，旋光角依序為 -0.13° 、 -0.17° 、 -0.22° 、 -0.27° 、 -0.46° 、 -0.28° ，雖然可以得知濃度和旋光角是有負相關的但從圖十二會發現比旋光度變化很大，是因為樣品內兒茶素比例改變導致其比旋光度有所變化，且從圖十三中可以看到 EGCG 在不同溫度下的比例，發現比旋光度變化趨勢和 EGCG 比例變化趨勢接近，又可以從 Yong-Quan Xua 等人的論文和我們計算的濃度得知當兒茶素比例改變時，濃度越高 EGCG 占比也就越高，所以可推測 EGCG 的比旋光度相較於其他兒茶素是較大的。

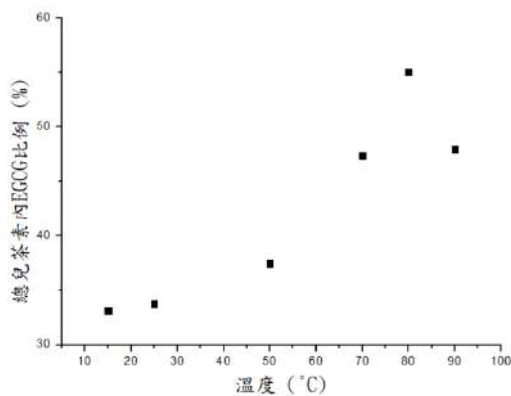
接著在測量 Z-scan 時，一樣可以發現非線性折射率 γ (圖十二)隨兒茶素濃度上升而上升，數據分別是 -4.39×10^{-13} 、 -7.38×10^{-13} 、 -8.58×10^{-13} 、 -4.20×10^{-12} 、 -5.07×10^{-12} 、 -4.88×10^{-12} ，這跟第一部份結果是一樣的。但是值得一提的是在非線性吸收率 β 的部分(圖十四)可以發現數據在 50°C 開始從飽和吸收轉為反飽和吸收的狀況，我們推測這可能跟前面提到的兒茶素比例轉換有關，圖像反轉時剛好兒茶素比例開始

由 EGC 占多數轉為 EGCG 佔多數，所以推測 EGCG 的含量可能會造成影響。

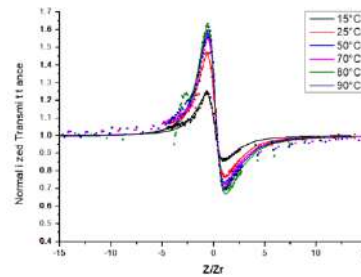
為了確定這個現象我們分別選擇 25°C 和 70°C 來做比較，將兩個溫度各自調配茶葉:蒸餾水重量比 1:5、1:10、1:20 的樣品來查看非線性吸收的狀況，根據圖十五，可以看到 25°C 時非線性吸收圖形皆尚未出現反轉的狀況，而 70°C 度時圖形皆是反轉的，所以可以進一步推測這 EGCG 含量有關。



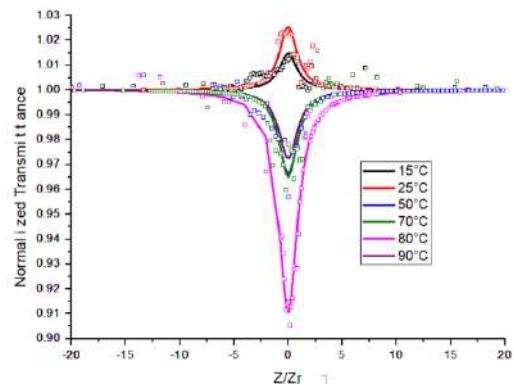
圖十二. 不同溫度的六種樣品其溫度對比旋光度圖。



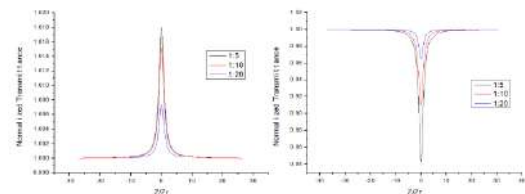
圖十二. 不同溫度時總兒茶素內 EGCG 的比例。



圖十三. 不同溫度樣品之非線性折射率圖。點為實驗、線為 Fitting。



圖十四. 不同溫度樣品之非線性吸收率圖。



圖十五. (a) 25 °C 樣品之非線性吸收率圖。(b)70°C 樣品之非線性吸收率圖。

最後一部分，為了再次確保前面所說反轉情況釋和 EGCG 有關，而不是和溫度有關，我們選用四種溶質分別是綠茶茶葉、綠茶茶粉、EGCG 粉末 1(來自 Psalae 公司)、EGCG 粉末 2(來自允芳生技)調配成 6 種樣品(圖十六)。

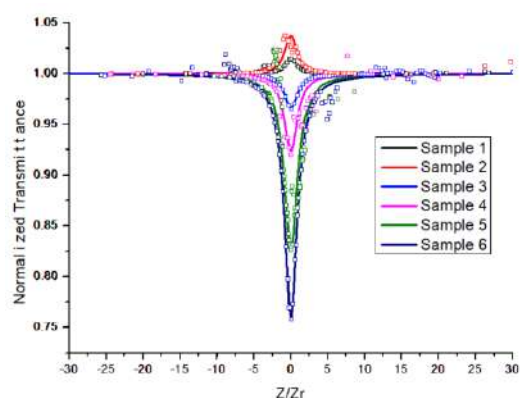
首先根據 Zhen-Yu Chen[1]可知茶葉中兒茶素的占比約為 10%左右而在根據 Yong-Quan Xua 等人的論文[4]可

知 25 °C 時 EGCG 占了兒茶素中的 32.3%而 70°C 則是 50%，所以可以測量出茶葉的 EGCG 在 25°C 和 70°C 下的占比分別是 3.23%和 5.98%。再根據論文[14]可以得知將茶葉磨成粉的兒茶素萃取量可以達到原本的兩倍之多，所以可知道茶粉的 EGCG 在 25°C 和 70°C 下的占比分別是 6.46%和 10.39%。而粉末 1 和粉末 2 的兒茶素占比分別為 75%和 95%而其 EGCG 比例佔其中的 45%和 75%，所以可以計算 EGCG 各自佔了整體的 33.75%和 55.86%。

所以我們就可以來量測非線性吸收率的部份我們可以根據圖十七發現只有 Sample 1 和 Sample2 為飽和吸收，而其餘樣品皆便違反飽和吸收，所以根據這個部分和第二部分統整得知非線性吸收率的反轉和 EGCG 有關而不是溫度，且推測可能當 EGCG 比例大於 5.98%後就會出現反轉。

	溶質	溶液	溫度	比例	EGCG比例
Sample 1	綠茶茶葉	去離子水	25°C	1:20	3.23%
Sample 2	綠茶茶葉		70°C		5.98%
Sample 3	綠茶茶粉		25°C		6.46%
Sample 4	綠茶茶粉		70°C		10.39%
Sample 5	兒茶素藥粉A		25°C		33.75%
Sample 6	兒茶素藥粉B		25°C		55.86%

圖十六.六種樣品的 EGCG 比例圖，



圖十七.樣品之非線性吸收率圖。

VI. 結論

從本研究的實驗結果可知，超聲波處理能有效提升兒茶素的萃取效率，而萃取水溫亦顯著影響兒茶素的濃度與組成比例。在溫度低於 80 °C 時，EGCG 的比例會隨溫度上升而增加，且總兒茶素濃度亦呈現上升趨勢；然而當萃取溫度超過 80 °C 時，兒茶素開始發生降解，導致其濃度下降。

旋光角方面，隨著總兒茶素濃度增加而旋光角變化變大，且在比旋光度方面推測 EGCG 的比旋光度較其他標準兒茶素大，我認為是因為 EGCG 多了沒食子酸酯基，這導致其不對稱性更強，有更大相位差，所以比旋光度較大。

而非線性折射率 γ 隨總兒茶素濃度變大效應變弱，且圖形皆屬於自我離焦效應。然而，非線性吸收係數 β 在 EGCG 濃度超過約 5.98%時，則出現反轉現象。推測是因為 EGCG 濃度低時，溶液主要被其他兒茶素所主導，表現主要為飽和吸收。但當 EGCG 含量上升時，激發態吸收截面變得比基態吸收截面大，而呈現反飽和現象。

此外，針對萃取過程中 EthE 的不穩定性，後續研究可進一步探討溶液 pH 值對兒茶素穩定性的影響，以建立更完整的萃取方式。

VII. 參考文獻

1、期刊雜誌：

- [1] Zhen-Yu Chen, Qin Yan Zhu, David Tsang, and Yu Huang.(2001). Degradation of Green Tea Catechins in Tea Drinks. Journal of Agricultural and

- Food Chemistry, Vol 49/Issue 1
- [2] T. Atomssa and A. V. Gholap.(2015). Characterization and determination of catechins in green tea leaves using UV-visible spectrometer. Academic Journals,DOI:10.5897/JETR2014.0527
- [3] Quan V. Vuong,John B. Golding¹, Costas E. Stathopoulos¹, Minh H. Nguyen¹,and Paul D. Roach.(2011). Optimizing conditions for the extraction of catechins from green tea using hot water. Research Article, DOI 10.1002/jssc.201000863
- [3] Qiu, X., Xie, L., Liu, X., Luo, L., Zhang, Z., & Du, J. (2016). Estimation of optical rotation of chiral molecules with weak measurements. *Optics Letters*, 41(17), 4032–4035.
- [4] Kohri, T., Suzuki, M., & Nanjo, F. (2003). Identification of metabolites of (–)-epicatechin gallate and their metabolic fate in the rat. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(18),5561–5566. doi:10.1021/jf034450x
- [5] Lopes, Francisco Flavio & Soares Frota, Lucas & Neves, Andréa & Lima, Cecília & Silva, Marcus & Rocha, Matheus & Marinho, Marcia & Fontenelle, Raquel & Marinho, Emmanuel & Morais, Selene. (2024). Polyphenols of four medicinal plants extracts and relation with antifungal activities through in vitro and in silico studies. *Ciência e Natura*. 46. 10.5902/2179460X76669.
- [6] Van Stryland, E. W., & Sheik-Bahae, M. (2016). Z-Scan technique for nonlinear materials characterization. *Reviews in Modern Optics*, CREOL, University of Central Florida, University of New Mexico.
- [7] 黃省瑋 (2023)。Z 軸掃描法研究多鐵性材料受外加磁場影響之非線性光學特性。〔碩士論文。國立屏東大學〕臺灣博碩士論文知識加值系統。
- [8] Sheik-Bahae, M., Said, A. A., Wei, T.-H., Hagan, D. J., & Van Stryland, E. W. (1990). Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 26(4), 760–769.
- [9] Athirojthanakij, W., & Rashidinejad, A. (2024). Optimizing catechin extraction from green tea waste: Comparative analysis of hot water, ultrasound-assisted, and ethanol methods for enhanced antioxidant recovery. *Food Science & Nutrition*, 12(7), 5121–5130.
- [10] Vuong, Q. V., Golding, J. B., Stathopoulos, C. E., Nguyen, M. H., & Roach, P. D. (2010). Extraction and isolation of catechins from tea. *Journal of Separation Science*, 33(21), 3415–3428.
- [11] Liang, Y.-R., Tsai, Y.-C., & Lin-Shiau, S.-Y. (2007). Yield of EGCG extracted from green tea: Effects of ethanol concentration in extraction solvent. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*.
- [12] Liu X, Yang J, Geng Z, Jia H. Simultaneous measurement of optical

rotation dispersion and absorption spectra for chiral substances. *Chirality*. 2020 Aug;32(8):1072-1079. doi: 10.1002/chir.23233. Epub 2020 Apr 24. PMID: 32329927.

- [13] Komatsu, Y., Suematsu, S., Hisanobu, Y., Saigo, H., Matsuda, R., & Hara, K. (1993). Effects of pH and temperature on reaction kinetics of catechins in green tea infusion. *Bio-science, Biotechnology, and Biochemistry*, 57(6), 907–910
- [14] Li, D. Y., Zhang, Y., Tamura, R., Nakajima, T., & Caballero, Y. (2023). Influence of Tea Leaf Particle Size on Catechin Extraction and Green Tea Sensory Acceptance. *Food and Nutrition Sciences*, 14(11), 1043–1056.

以 Drop-casting 法製備奈米銀線薄膜及其非線性光學特性 之探討

巫樂安

國立屏東大學 應用物理系

指導老師：許慈方 副教授

國立屏東大學 應用物理系

摘要：本研究針對奈米銀線的非線性光學特性進行探討，旨在瞭解其光學應用中的潛力。奈米銀線具有獨特的一維結構與表面電漿共振效應，對光吸收與折射行為有顯著影響。本實驗採用 Drop-casting 法分別製備 5%、10%、15%、20% 體積百分濃度的奈米銀線薄膜，並利用原子力顯微鏡與 UV-VIS 光譜儀檢測樣品的形貌與吸收特性。為避免咖啡環效應，研究探討了溶劑比例與毛細相互作用 (capillary interaction) 對沉積均勻性的影響。非線性光學量測部分，使用 Z-scan 技術在不同濃度和入射功率下分析薄膜的非線性吸收行為。結果顯示，奈米銀線在 532 nm 波長下呈現飽和吸收效應，與 Ground-state bleaching 的機制相關，且製備出來的奈米銀線薄膜具有濃度響應關係，此外，根據不同位置的量測，發現了從飽和吸收轉變反飽和吸收的現象。而非線性折射具有先谷後峰的趨勢，對應於自聚焦特性，與 Kerr effect 相關。

關鍵詞：Drop-casting 法、奈米銀線、Z-scan、飽和吸收

I. 前言

近年來，金屬奈米粒子因其顯著的非線性光學效應，在奈米材料中領域展現出廣泛的應用潛力，因而引起研究社群的高度關注。其中，以銀奈米粒子為代表的材料尤為突出。然而，儘管已經有許多針對不同形狀奈米粒子之非線性光學特性之研究報告[1]、[2]、[3]，關於奈米銀線的相關研究仍相對有限。作為一維奈米結構材料，奈米銀線不僅具備獨特的結構特徵，亦擁有

優異的光學性能與應用，例如光開關 (Optical switch) 與光限幅 (Optical limiting) 功能，可有效保護光電元件免受高光強損傷，因此成為近年研究的重要對象[4]。

奈米銀線的光學吸收特性主要受表面電漿共振效應 (Surface Plasmon Resonances, SPR) 影響，其效應大小取決於金屬種類、形狀、尺寸以及基板材質[5]。已知當入射光波長接近 SPR 峰值時，材料會呈現顯著的三階非線性

光學效應。相較於球型奈米粒子，奈米銀線因具備明顯的長軸與短軸而具有縱向與橫向兩種 SPR 狀態，且其響應亦會受入射光偏振方向影響。此外，當銀線排列或堆疊結構較為複雜時，SPR 效應之間可能會發生耦合。一般認為，奈米銀線的非線性吸收機制可能包括 Ground-state bleaching、激發態吸收(excited-state absorption)、雙光子吸收(two-photon absorption)以及自由載子吸收(free carrier absorption)等[6]、[7]、[8]、[9]。

在本次奈米銀線非線性光學效應的測量中，樣品均勻性與製備方法至關重要。本研究採用簡便且高效率的 Drop-casting 法製備薄膜樣品，並利用傳統 Z-scan 技術測量樣品的非線性吸收與折射特性[10]。同時，藉由原子力顯微鏡(AFM)分析樣品的表面分佈情形，並透過 UV-VIS 光譜儀確認其吸收峰的位置，最後針對不同濃度的樣品進行非線性效應的量測，以及相同濃度下以不同入射功率進行系統性量測與比較分析。

II. 實驗方法與設計

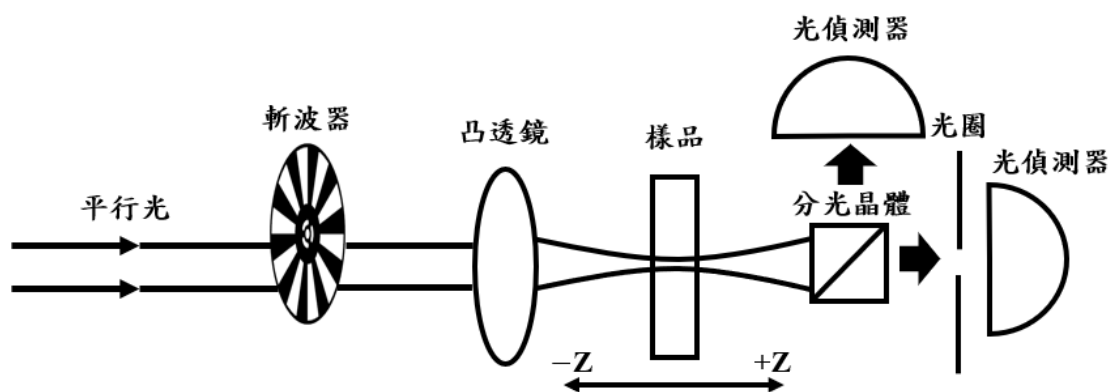
本實驗的薄膜樣品製備所使用的方法是 Drop-casting 法，其主要特點是簡單快速和成本低廉，且不需要準備大量的設備，主要是透過溶液在蒸發的對流過程中，所沉澱下來的粒子在基板上形成一層薄膜。但其中最常見的問題是咖啡環效應導致的不平均，由於溶液在基板上的蒸發速率不同，位於邊緣的部分，其蒸發速率大於中心的部分，因此產生了溶液由內向外

流的補償流，進而使粒子在外圍堆積產生咖啡環[11]。

對於長、短軸非常大的橢圓形粒子而言，橢圓形粒子會在水面與空氣的界面產生明顯的變形，這種界面變形會引發強力的毛細相互作用(Capillary interactions)被帶到界面的橢圓粒子之間會互相吸引，形成鬆散但穩定的結構，不讓它們繼續向外流到邊緣，因此，粒子會均勻沉積於整個表面，避免了咖啡環的形成。必須注意的是，若在溶液中額外加入了界面活性劑，則會使表面張力和毛細力被破壞，進而形成咖啡環[12]。

本研究所用奈米銀線購自科研市集(1 wt% in H₂O)，直徑約 40–50 nm，長度約 30–50 μm (產品編號 CEAFM0001-045001)，長寬比最高可達 1:1250，其強大的毛細相互作用，使得能對抗溶液由內向外的補償流，形成較為均勻的表面。依照目前的製作方法，製作了體積百分濃度為 5%、10%、15%、20%的水溶液，並以定量吸管每次滴量 40 μL 的劑量滴在玻璃蓋玻片上，製作薄膜樣品。

我們透過使用 Z-scan 技術來研究奈米銀線的非線性光學特性，Z-Scan 系統的架設圖如圖 1。在實驗中，所使用的雷射是 Double frequency Nd:YAG Laser，為波長 532nm 的連續雷射。使用焦距為 125mm 的透鏡。在聚焦點處的光腰半徑約為 15.44 μm ，瑞利距離約為 1.02mm，並透過光學斬波器(Chopper)來模擬脈衝雷射的形式，其中閉孔(Close-aperture)比例為 0.1。



(圖 1) Z-Scan 實驗系統架設圖

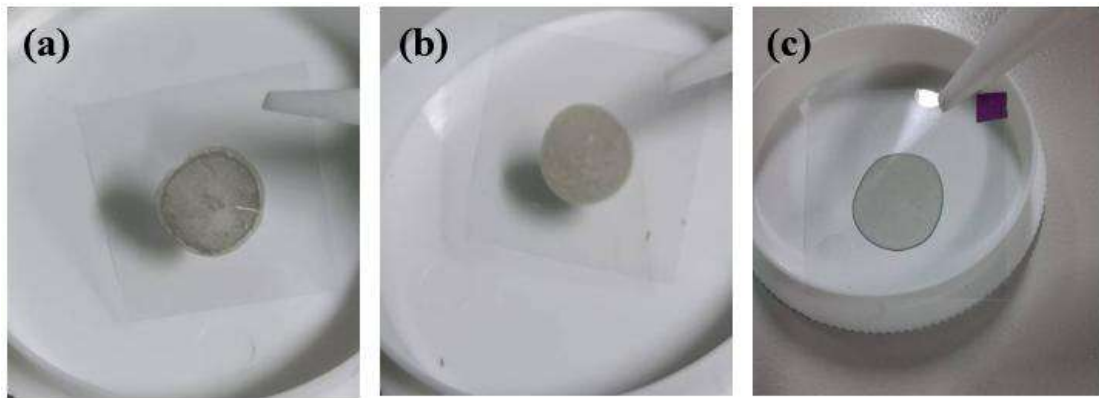
在這項研究針對沉積於玻璃基板上的銀奈米線薄膜進行 Z-Scan 分析，實驗中分別調配了 5%、10%、15%、20% 不同體積百分濃度的薄膜樣品，並以固定輸出功率 100mW 進行非線性吸收的測量，再針對 20% 的樣品以輸入功率為 25mW、50mW、75mW、100mW、125mW 的雷射功率進行測量。實驗過程中，樣品固定於樣品座上，確保其表面與雷射入射方向垂直，並透過精密移軸平台進行橫向 Z 軸移動，使樣品沿光軸方向在透鏡焦點前後 $\pm 9 Z_0$ 範圍內掃描。透射光強度由光偵測器即時監測，並透過示波器顯示，再經由 LabVIEW 軟體進行自動化數據採集與控制。實驗數據進一步透過理論模型擬合，分別從開孔(Open-aperture)與閉孔(Close-aperture) Z-Scan 曲線中計算非線性吸收係數及非線性折射係數。為排除基板材料所造成的影響，對未鍍奈米銀線的空白玻璃基板進行了 Z-scan 量測，結果顯示未觀察到顯著的非線性光學響應，證實測得的非線性效應確實源自奈米銀線薄膜的特性。

III. 實驗結果與討論

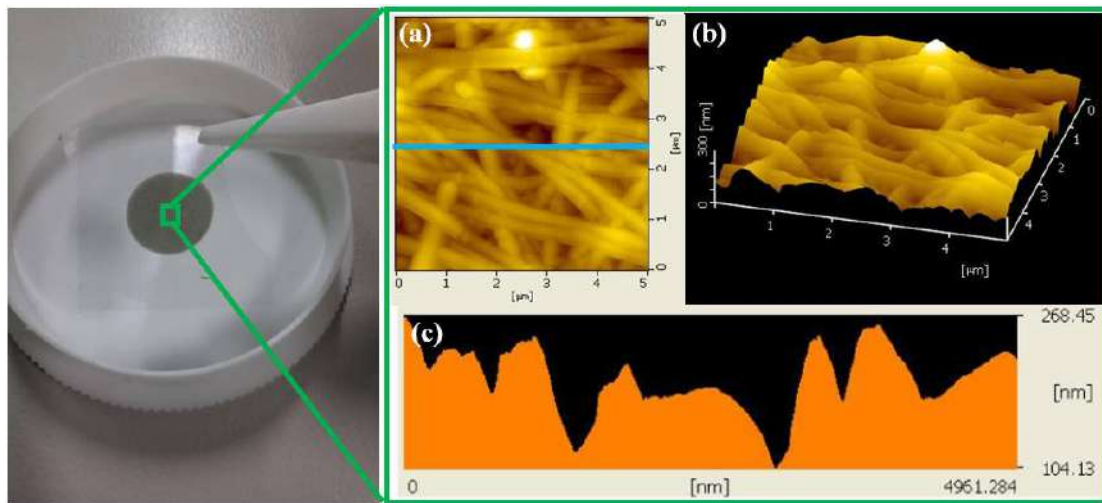
先前的實驗設計已闡述 Drop-casting 法可能導致咖啡環效應的成因。為驗證此推測，本研究進行如下實驗，將 20% 體積百分濃度的奈米銀線溶液與 80% 體積百分濃度的溶劑混合，並以定量吸管取 40 μL 滴加於玻璃蓋玻片上。其中一組樣品的溶劑為酒精與純水依 1:3 體積比混合，另一組則僅使用純水。調配完成後，將樣品置於樣品盒中並蓋上蓋子，以避免外界空氣擾動，靜置直至溶液完全蒸發。

經過約 48 小時的自然蒸發後，所得樣品如圖 2 所示。圖 2-a 顯示添加酒精的樣品，其邊緣可清楚觀察到一圈深色環狀沉積，顯示加入酒精(界面活性劑)破壞了原有的表面張力，削弱毛細作用力，導致銀線間無法相互吸引，最終形成咖啡環效應。相比之下，圖 2-b 為使用純水調製的樣品，結果與預期一致，未觀察到咖啡環現象，沉積分佈較為均勻。

值得注意的是，在奈米銀線水溶液中觀察到與奈米銀粒子水溶液相似的團聚現象。靜置一段時間後，銀線會沉積於容器底部並呈塊狀分佈[13]。為改善分散性，實驗中採用超音波震洗



(圖 2) Drop-casting 法所製作的薄膜樣品(a)酒精+水(b)純水(c)純水+超音波震洗



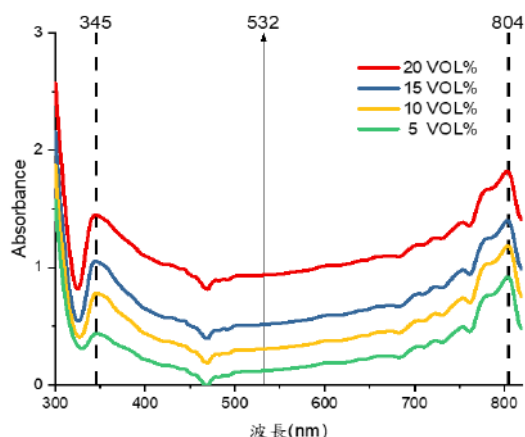
(圖 3) 原子力顯微鏡下所拍攝的圖(a)二維結構圖(b)三維結構圖(c)對應圖 3-a 藍色切線高度

處理，雖能使銀線重新分散，但也造成部分銀線斷裂。進一步觀察發現，經由 10 分鐘的超音波震洗處理後製備的樣品 (圖 2-c) 出現明顯的咖啡環效應，推測與銀線斷裂導致毛細相互作用減弱有關。

將製備完成的 20% 體積百分濃度奈米銀線薄膜樣品置於原子力顯微鏡 (AFM) 進行中心區域拍攝。圖 3-a 為二維 AFM 影像 (掃描範圍 $5 \times 5 \mu\text{m}$)，影像色調由黑色至亮黃色對應高度變化，可清晰觀察到奈米銀線交錯分佈，且長條狀結構明顯，多數銀線以隨機角度交錯排列，未呈現特定方向性。圖 3-b 為對應的三維 AFM 立體影像，顯示樣品表面具有顯著的高低起伏，反

映出銀線之間的交錯與堆疊特徵。在圖 3-a 中，以橫向藍線標示剖面分析位置，對應於圖 3-c 的高度剖面結果。量測顯示，最低點約為 104.13 nm，最高點約為 268.45 nm，表面起伏範圍接近 164 nm，顯示在部分區域存在多層堆疊的銀線結構。整體而言，奈米銀線在整個掃描區域內均有分佈，未見大面積裸露基板或空白區域，顯示薄膜具有良好的覆蓋性與均勻性。

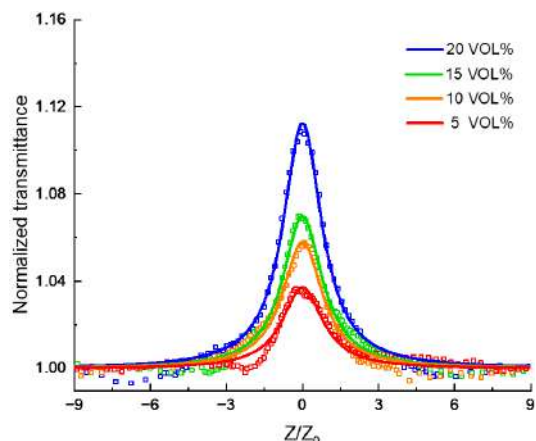
為進一步確認奈米銀線在玻璃基板中的非線性效應，利用 UV-VIS 光譜儀對體積百分濃度分別為 5%、10%、15%、20% 的奈米銀線薄膜樣品進行吸收光譜量測，測試波長範圍為 300nm 到 820 nm。量測結果如圖 4 所示，奈



(圖 4) 不同體積百分濃度的奈米銀線薄膜 UV-VIS 光譜圖

米銀線薄膜呈現兩個明顯吸收峰。其中，位於波長 345 nm 的吸收峰對應於奈米銀線的橫向表面電漿共振效應，而 804 nm 的吸收峰則對應於奈米銀線的縱向表面電漿共振效應。有趣的是，對於直徑 50 nm 的奈米銀線薄膜而言，理應在波長位於 380 nm 附近會出現一個吸收峰，然而在實驗中並未觀察到此現象。這與 Quocanh N. Luu 等人在 2011 年的研究中 [14]，利用 spin-assisted Layer-by-Layer method 得到的結果類似，他們在進行多次的奈米銀線塗佈後，發現位於 380 nm 的吸收峰逐漸開始消失，而造成此現象的主要原因是奈米銀線的堆積所導致的，除此之外，奈米銀線吸收帶的增寬也可能歸因於其表面電漿共振在不同多極模式下所引發的效應有關。另外在 320 nm 之後吸收曲線的急遽上升主要是受到玻璃基板本身吸收特性的影響。而目前使用的雷射波長 532 nm 為遠離吸收峰的位置。

為探討奈米銀線濃度對非線性吸收的影響，實驗以開孔 Z-scan 量測 5%、10%、15%、20% 體積百分濃度的薄膜樣品，期間內雷射的輸出功率固定為



(圖 5) 不同體積百分濃度的奈米銀線薄膜非線性吸收率量測結果

100 mW，並紀錄實驗結果與對應的理論擬合曲線。其測量結果顯示在圖 5，在焦點附近皆觀察到穿透率呈現峰值的變化，表示樣品目前為飽和吸收 (Saturable Absorption) 效應。且焦點處峰值的大小隨濃度上升而增強。

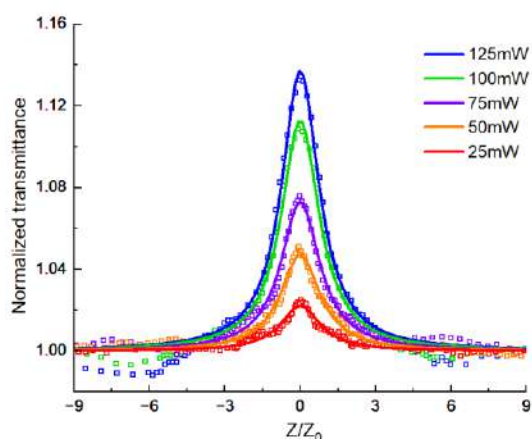
將測量得到的非線性吸收係數與濃度變化進行比較，並記錄於表 1，可得到兩者的對應關係。其中隨濃度增加，非線性吸收係數 β 的值也會逐漸變大，整體呈現明顯的強度相關趨勢。此結果顯示，以 Drop-casting 法製備的奈米銀線薄膜具有良好的濃度依賴性響應。此現象可歸因於線性吸收與濃度間的關係，當濃度提高時，材料的吸收能力增強，同時也放大了其非線性效應。非線性效應增強的原因可能與奈米銀線交錯重疊的區域提高有關。

體積百分濃度(VOL%)	非線性吸收係數 β (m^2/W)
20%	-6.65×10^{-3}
15%	-5.94×10^{-3}
10%	-5.09×10^{-3}
5%	-4.62×10^{-3}

(表 1) 非線性吸收係數對應濃度

除此之外，我們還針對 20% 體積

百分濃度的奈米銀線薄膜的進行光強度響應的測量，圖 6 顯示了樣品在入射波長為 532 nm 下，入射功率為 25mW、50mW、75mW、100mW、125 mW 條件下的開孔 Z-scan 實驗結果與對應的理論擬合曲線。結果顯示，在焦點位置的穿透率同樣出現明顯峰值變化，且峰值幅度隨入射功率的增加而提升，表明樣品存在顯著的飽和吸收效應。此現象可歸因於焦點處的強光所導致的 Ground-state bleaching，即在高光強照射下，大量基態電子被激發至激發態，導致基態可吸收光子的粒子數密度下降，進而減弱了焦點處的有效吸收並提升穿透率[15]、[16]、[17]。



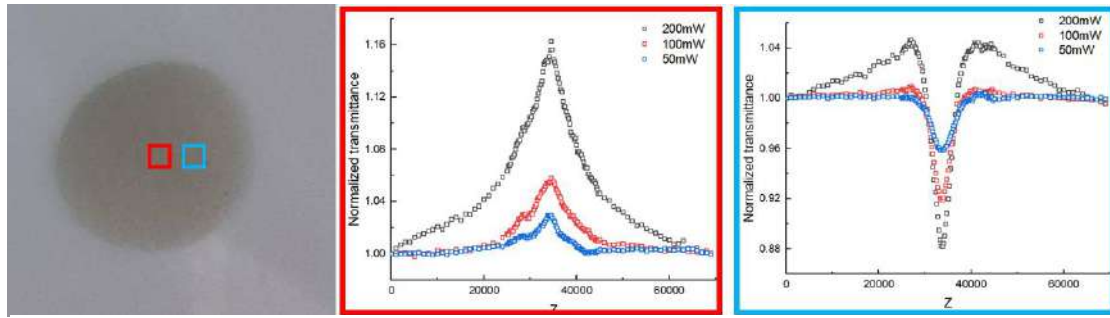
(圖 6) 不同輸出功率的奈米銀線薄膜非線性吸收率量測結果

類似的非線性吸收行為在先前研究中亦有報導。例如，Rambabu Allu 等人於 2019 年的研究中[9]，針對入射波長為 800 nm 的情況，觀察到純粹的反飽和吸收 (reverse saturable absorption) 現象，其機制與雙光子吸收 (位於 400 nm 處) 及表面電漿共振峰 (位於 380 nm 處) 位置的接近性相關，當入射波長遠離 SPR 峰，且雙光子吸收與 SPR 頻譜位置不匹配時，則會出

現飽和吸收效應。此外，奈米銀線在不同光強下由飽和吸收轉變為反飽和吸收的現象亦被廣泛探討，例如 C. Zheng 等人於 2010 年的研究[4]，在 532 nm 與 1024 nm 的入射波長條件下，發現在奈米銀線/矽膠玻璃複合材料中，隨雷射強度提升，吸收機制會由飽和吸收轉變為反飽和吸收。然而，在本研究的實驗條件下，並未觀察到隨入射光強改變而出現由飽和吸收轉變為反飽和吸收的現象。這是由於文獻回顧中 C. Zheng 等人所使用的是脈衝雷射，其達到反轉時的焦點強度，遠大於本次實驗中連續雷射所能達到的最大焦點強度。

在本次實驗系統中，雖然並未能達到文獻回顧中的焦點強度，導致無法觀察到相同條件下的非線性吸收反轉現象，然而我們卻在不同測量位置的比較中，發現了其效應的轉變。如圖 7 所示，當探測位置由紅色標記區域移動至藍色標記區域時，樣品的非線性吸收效應由原先的飽和吸收轉變為反飽和吸收。此一結果可能與微觀結構的奈米銀線相互交錯、堆疊或局部聚集的區域中有關。

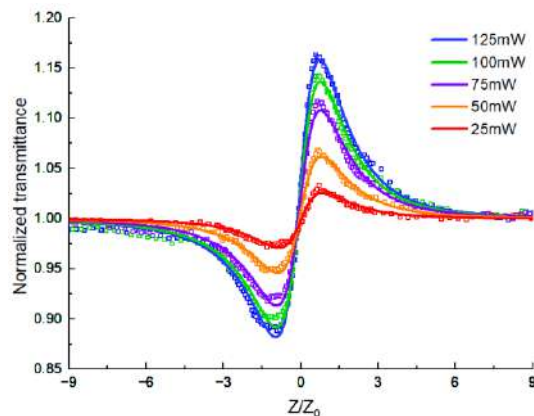
目前此一現象尚缺乏直接的實驗證據進一步佐證，因此後續研究將著提到的奈米銀線薄膜交錯重疊的區域有關，目前還需要再進一步的觀測實驗，這部份也是未來我們將著重進行



(圖 7) 不同位置點的奈米銀線薄膜非線性吸收率量測結果

的工作內容。

圖 8 顯示經閉孔與開孔 Z-scan 數據校正後，樣品在不同入射功率條件下的閉孔 Z-scan 實驗結果與對應的理論擬合曲線。由圖中可觀察到，所有曲線均呈現先谷後峰的特徵，即透射率在焦點前下降，在焦點後上升，顯示樣品具有先谷後峰的趨勢，對應於自聚焦 (self-focusing) 行為，此效應主要源於 Kerr effect。



(圖 8) 不同輸出功率的奈米銀線薄膜非線性折射率量測結果

IV. 結論

本研究成功製備並分析了以 Drop-casting 法沉積之奈米銀線薄膜，並探討了其在 532 nm 波長下的非線性光學特性。實驗結果顯示，利

用純水作為溶劑可有效抑制咖啡環效應，以維持銀線在基板上的均勻分佈，反之，加入酒精或經超音波震盪處理均會削弱毛細吸引力，導致銀線斷裂與沉積不均。由 AFM 觀測證實薄膜表面具有交錯疊層的奈米銀線結構，UV-VIS 光譜則顯示其吸收峰位置和隨著濃度而提高。在 Z-scan 量測中，我們分別對體積百分濃度為 5、10、15、20% 的奈米銀線薄膜樣品進行量測，其對應的非線性吸收係數為 $-4.62 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{W}$ 、 $-5.09 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{W}$ 、 $-5.94 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{W}$ 、 $-6.65 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{W}$ ，結果顯示樣品具有飽和吸收及濃度響應。再者，進一步在輸出功率 25mW、50mW、75mW、100mW、125mW 的條件下進行實驗，於開孔 Z-scan 測量中觀察到顯著的飽和吸收效應，其主要機制可歸因於 Ground-state bleaching。另一方面，閉孔 Z-scan 呈現先谷後峰的特徵，對應於自聚焦行為，為 Kerr effect。未來的研究方向會聚焦在不同位置點時，探討非線性吸收效應從飽和吸收轉變成反飽和吸收的原因，以及研究奈米銀線在經過超音波震洗後的非線性效應變化。

V. 參考文獻

- [1] Zvyagin, A. I., Perepelitsa, A. S.,

- Lavinskaya, M. S., Ovchinnikov, O. V., Smirnov, M. S., & Ganeev, R. A. (2018). Demonstration of variation of the nonlinear optical absorption of non-spherical silver nanoparticles. *Optik*, 175, 93-98. Dol: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.08.117>
- [2] Sánchez-Esquivel, H., Raygoza-Sánchez, K. Y., Rangel-Rojo, R., Gemo, E., Michieli, N., Kalinic, B., Reyes-Esqueda, J.A., Cesca, T. & Mattei, G. (2017). Spectral dependence of nonlinear absorption in ordered silver metallic nanoprisms arrays. *Scientific reports*, 7(1), 5307. Dol: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-04814-2>
- [3] García Ramírez, E. V., Sabinas Hernández, S. A., Ramírez Martínez, D., Díaz, G., & Reyes Esqueda, J. A. (2017). Third order nonlinear optics in Ag nanocubes: local and nonlocal optical responses as a function of excitation wavelength and particle size. *Optics Express*, 25(25), 31064-31076. Dol:<https://doi.org/10.1364/OE.25.031064>
- [4] Zheng, C., Ye, X. Y., Cai, S. G., Wang, M. J., & Xiao, X. Q. (2010). Observation of nonlinear saturable and reverse-saturable absorption in silver nanowires and their silica gel glass composite. *Applied Physics B*, 101(4), 835-840. Dol:<https://doi.org/10.1007/s00340-010-4164-x>
- [5] Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., & Schatz, G. C. (2003). The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(3), 668-677. Dol:<https://doi.org/10.1021/jp026731y>
- [6] Kyoung, M., & Lee, M. (1999). Nonlinear absorption and refractive index measurements of silver nanorods by the Z-scan technique. *Optics communications*, 171(1-3), 145-148. Dol: [https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(99\)00551-9](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(99)00551-9)
- [7] Zong, R., Zhou, J., Li, Q., Li, L., Wang, W., & Chen, Z. (2004). Linear and nonlinear optical properties of Ag nanorods/AAM composite films. *Chemical physics letters*, 398(1-3), 224-227. Dol:<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.09.059>
- [8] Wang, Q. Q., Han, J. B., Gong, H. M., Chen, D. J., Zhao, X. J., Feng, J. Y., & Ren, J. J. (2006). Linear and nonlinear optical properties of Ag nanowire polarizing glass. *Advanced Functional Materials*, 16(18), 2405-2408. Dol:<https://doi.org/10.1002/adfm.200600096>
- [9] Allu, R., Banerjee, D., Avasarala, R., Hamad, S., Rao, S. V., & Podagatlapalli, G. K. (2019). Broadband femtosecond nonlinear optical properties of silver nanowire films. *Optical Materials*, 96, 109305. Dol:<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109305>
- [10] Sheik-Bahae, M., Said, A. A., Wei, T. H., Hagan, D. J., & Van Stryland, E. W. (2002). Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE journal of quantum electronics*, 26(4), 760-769. Dol:<https://doi.org/10.1109/3.53394>
- [11] Deegan, R. D., Bakajin, O., Dupont, T. F., Huber, G., Nagel, S. R., & Witten, T. A. (1997). Capillary flow as the cause of ring

stains from dried liquid

drops. *Nature*, 389(6653), 827-829.

Dol:<https://doi.org/10.1038/39827>

- [12] Yunker, P. J., Still, T., Lohr, M. A., & Yodh, A. G. (2011). Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions. *nature*, 476(7360), 308-311. Dol:<https://doi.org/10.1038/nature10344>

- [13] Ganeev, R. A., Baba, M., Ryasnyansky, A. I., Suzuki, M., & Kuroda, H. (2004). Characterization of optical and nonlinear optical properties of silver nanoparticles prepared by laser ablation in various liquids. *Optics Communications*, 240(4-6), 437-448. Dol: <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2004.06.049>

- [14] Luu, Q. N., Doorn, J. M., Berry, M. T., Jiang, C., Lin, C., & May, P. S. (2011). Preparation and optical properties of silver nanowires and silver-nanowire thin films. *Journal of colloid and interface science*, 356(1), 151-158. Dol: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.12.077>

- [15] Wang, H., Miao, L., Jiang, Y., Lu, S., Li, Z., Li, P., Zhao, L., Zhang, H. & Wen, S. (2015). Enhancing the saturable absorption and carrier dynamics of graphene with plasmonic nanowires. *physica status solidi (b)*, 252(10), 2159-2166. Dol:<https://doi.org/10.1002/pssb.201552172>

- [16] Thekkayil, R., Philip, R., Gopinath, P., & John, H. (2014). Energy dependent saturable and reverse saturable absorption in cube-like polyaniline/polymethyl methacrylate film. *Materials Chemistry and Physics*, 146(3), 218-223. Dol:<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.02.040>

2014.02.040

- [17] Yu, B. H., Zhang, D. L., Li, Y. B., & Tang, Q. B. (2013). Nonlinear optical behaviors in a silver nanoparticle array at different wavelengths. *Chinese Physics B*, 22(1), 014212. Dol:<https://doi.org/10.1088/1674-1056/22/1/014212>

具透明導電性之手性銀奈米線的圓二色性研究

吳奕萱

國立屏東大學應用物理學系

指導老師：許華書 教授

國立屏東大學應用物理學系

摘要：

手性 (Chirality)：一種幾何特性，意指其鏡像結構無法與自身完全重疊。此一現象在光學系統中極為關鍵，因其能誘發圓二色性 (Circular Dichroism, CD)。近年來，手性奈米材料因其於偏振控制及光電元件（如透明導電膜）中的潛在應用價值而備受關注。

本研究提出一種**旋轉輔助噴塗法**，可於透明基材上直接製備手性銀奈米線 (AgNWs) 薄膜。透過精確控制噴塗方向與基板旋轉，成功實現螺旋堆疊的奈米線排列結構。所製得之薄膜展現出顯著的光學特性，同時保有透明度與導電性，顯示此製程具發展為手性光電材料的潛力。進一步之量測結果顯示，當基板旋轉方向改變時，其 CD 訊號亦呈現反轉，證實所觀察之手性光學響應係源自奈米結構本身的螺旋排列，而非來自製程所致的不對稱性或外部引發的各向異性。

關鍵詞：手性、圓二色性、銀奈米線、光電材料、透明性、導電性

1. 前言

1.1 研究動機

進入磁光電實驗室後，我在奈米銀線噴塗及手性分子量測方面的研究基礎下，查閱相關文獻和師長討論並了解原理後，思考是否可以簡化製程，且在不使用有機夾層的情況下，依然製造出具備手性效果的銀線薄膜，並同時具備導電性。用以探索奈米銀線直接堆疊後所形成的結構與特性。

1.2 研究方法

採用自行設計的**自動旋轉噴塗系統**，將奈米銀線溶液均勻噴塗於石英基板上。這個系統的優勢在於其操作簡單，且能有效控制結構。

在製備手性薄膜的過程中，我們

將探討如何透過調整噴塗參數，特別是基板的旋轉速度與噴塗時間，來製造出具有左右旋特徵的手性結構。

完成樣品製備後，我們將使用**圓二色性光譜儀 (Circular Dichroism, CD)** 對所製備的薄膜進行量測。此量測方法能有效檢測樣品與圓偏振光的交互作用，並藉由訊號的變化來驗證其手性現象。

1.3 研究目的

藉由自行設計的自動旋轉噴塗系統，在不改變噴塗角度的前提下，探索一種更簡單、快速的奈米銀線手性薄膜製備方法。且透過調整噴塗參數，實現對奈米銀線薄膜**手性結構的可控性**，並利用圓二色性光譜儀對其手性訊號進行量測與驗證。

2. 實驗方法

2.1 實驗設備



圖一、噴塗系統設計與實際架設

使用自行設計並組裝的自動噴塗系統(圖一)來製備樣品。此系統的架構是透過繪圖軟體 Fusion 360 進行模擬，並利用 3D 列印技術將設計實現。

此系統的核心控制單元為 LabVIEW 程式，負責驅動 Arduino 控制器。Arduino 調節氣閥開關的時間和旋轉載台的轉速與方向。

2.2 實驗流程

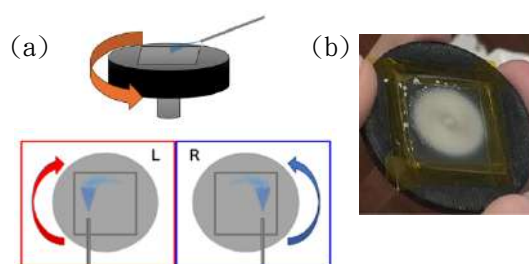
2.2.1 基板清潔

選用 2 cm×2 cm 的石英基板作為基材。首先，將基板依序浸泡於丙酮與酒精中，並使用超音波清洗機各震洗 5 分鐘，此步驟重複 3 次。接著，使用去離子水震洗，最後以氮氣槍快速吹乾，確保基板表面無殘留污漬。

2.2.2 奈米銀線溶液製備

我們參考文獻中[4,5]的製備方法，使用市售的奈米銀線溶液 (1 wt% in IPA) 作為原料，並加入異丙醇(IPA)進行稀釋，將其調配成奈米銀線與異丙醇比例為 1:4 的溶液。溶液配置完成後，將其搖晃數秒，以確保奈米銀線均勻分散，避免產生沉澱。

2.2.3 奈米銀線薄膜製備



圖二、(a)噴頭與載台夾特定角和相對位置

(b)實際樣品圖

將清潔後的石英基板放置於噴塗系統的旋轉載台上。接著，將調配好的奈米銀線溶液倒入噴塗管線中。透過 LabVIEW 程式，設定並調控載台的轉速與方向，以及噴槍的噴塗時間(本研究設定為 2 分鐘)。將溶液噴塗至基板上，使其形成均勻薄膜，如圖二。

3. 樣品量測

3.1 圓二色性光譜儀量測

利用圓二色性光譜儀 (Circular Dichroism, CD) 來量測奈米銀線薄膜的手性訊號。在量測前，我們會先從樣品中選取一個較均勻的區域，並將樣品固定於儀器的載台上。儀器設定的偵測波長範圍為 800 nm 到 200 nm。觀察並記錄量測出的訊號，作為後續分析與討論的依據。

3.2 MCD 外加 mapping 系統測量

為了更精確地掌握薄膜在不同區域的手性分佈，我們將圓二色性光譜儀與一套自行設計的 mapping 系統結合。此系統的核心為一套改裝過的 3D 印表機，透過 Arduino UNO 控制其 X-Y 軸的精確移動，針對樣品的特定區域進行單點 MCD 訊號掃描，或設定範圍進行逐點掃描，進而繪製出樣品表面的二維手性分佈圖。

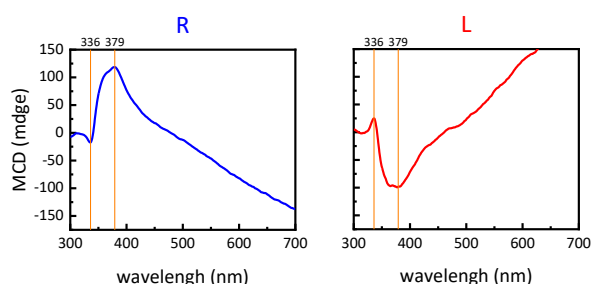
3.3 Van der Pauw 片電阻測量

為了評估奈米銀線薄膜的導電性能，我們採用 Van der Pauw 法來量測其片電阻。首先，在 2 cm×2 cm 的薄膜樣品四個角落，使用銀膠分別點上四個電極接點，並將四條銅線固定在銀膠上，作為電流與電壓的量測導線。為了確保接點穩定，使之在熱攪拌器上隔著錫紙加熱，讓銀膠乾燥並固化，隨後再使用熱熔膠將銅線固定在玻片上，避免在量測過程中發生位移。

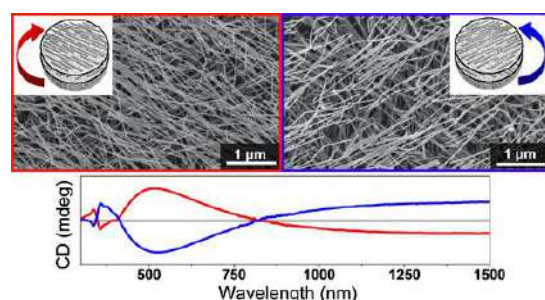
在量測時，使用 Keithley 2400 儀器，並將其設定為四點模式，電流值 0.1 mA，根據范德堡法的原理，分兩組進行量測並記錄電壓。最後，根據量測得到的 V1 和 V2 數值，計算出薄膜的片電阻，以評估奈米銀線薄膜在不同製備條件下的導電性能。

4. 實驗結果 數據分析

4.1 圓二色性光譜 (CD) 量測結果與分析



圖三、測得峰值波段

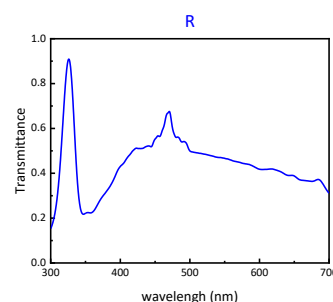


圖四、文獻[1]上的 CD 訊號

我們對噴塗後的奈米銀線薄膜進行了圓二色性 (CD) 光譜量測，結果在 336 nm 和 379 nm 兩個波長附近觀察到顯著的 CD 訊號峰值。這兩處峰值，與文獻中[1, 2]中報導的奈米銀線表面電漿子共振 (SPR) 特性相符，其中 335 nm 峰值通常與橫向電漿子共振相關，而 380 nm 峰值則與縱向電漿子共振相關。這些峰值的出現直接證明了薄膜中奈米銀線的排列形成了非對稱的三維結構，而非隨機堆疊。

之後，進一步成功地透過調整製程參數(旋轉方向及噴頭位置)，製備出具有左右旋特徵的樣品。這兩種樣品的 CD 光譜訊號呈現出近乎鏡像的對稱性，分別表現出正值與負值的 CD 峰。這個結果不僅驗證了我們的噴塗系統能夠穩定且可控地使奈米銀線形成手性結構，且在此方法僅透過旋轉載台的簡單操作，就能實現手性方向控制的優勢。

4.2 吸收與穿透率量測結果與分析



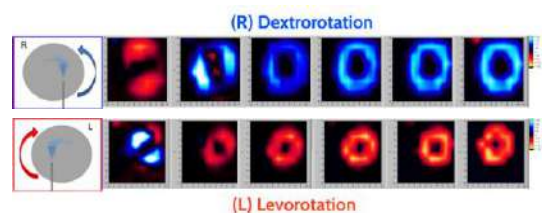
圖五、轉換後穿透率

在評估薄膜手性特徵的同時，我們也量測了其光學性質，並將原始吸收率 $A(\lambda)$ 數據轉換為穿透率 $T(\lambda)$ ，轉換公式：

$$T(\lambda) = 10 - A(\lambda) \times 100\%$$

量測結果顯示，薄膜在可見光波段(約 400 nm 至 700 nm)保持了較高的穿透率，這與文獻中報導[3]的奈米銀線透明導電薄膜的光學特性相符。

4.3 CD 峰值 Mapping 量測結果與深入分析



圖六、343nm 到 385nm 的映射和 CD 結果

為了解表面的手性訊號分佈，我們利用自製的 Mapping 系統進行了逐點掃描。此分析揭示了在 335-344 nm 波長處，CD 訊號呈現出不尋常的正負值交替現象，並在空間分佈上呈現出類似「風車狀」的圖案。這種複雜分佈暗示了在微觀尺度上，薄膜的結構可能存在不同的手性疇 (chiral domains)。

然而，在 344-380 nm 波長處，CD 訊號的空間分佈則呈現出較為穩定的走向，能夠清晰地將手性方向區分開來。這表明樣品在該波長下的手性結構更為一致，也與我們的 CD 光譜結果相呼應，顯示 380 nm 的峰值是本研究手性結構的主要光學特徵。

4.4 范德堡法 (Van der Pauw) 片電阻量測結果與分析

我們採用范德堡法來評估奈米銀線薄膜的導電性能。透過量測電流與電壓，我們計算出薄膜的片電阻 $R_s = 0.70 \, \Omega/\text{sq}$ 。

考慮到薄膜厚度不均，我們將兩片樣品的平均值代入計算，最終獲得的導電率 σ 分別為 $5.95 \times 10^4 \, \text{S/cm}$ 和 $3.76 \times 10^4 \, \text{S/cm}$ 。這些數值與文獻[4]中報導的奈米銀線薄膜導電率 ($5 \times 10^4 \, \text{S/cm}$) 相當，確定了我們製備的薄膜不僅具有手性特徵，同時也維持了優異的導電性能，顯示奈米銀線在薄膜中的排列具有足夠的導電效果。

5. 結論

我們成功開發了一套簡化且可控的自動旋轉輔助噴塗系統，並以此製備出具備手性光學特性的奈米銀線薄膜。與文獻中依賴絕緣有機夾層來分隔每層奈米線的方法不同，我們的製程**無需額外的逐層組裝步驟**，便能透過簡單的載台旋轉控制，有效控制手性結構的形成。這證明了手性奈米結構的製備可以擺脫複雜的多材料組裝，**大幅提升製程效率**。

實驗結果顯示，所製得的薄膜在 335 nm 和 380 nm 處出現顯著的**圓二色性 (CD) 峰值**，這與中報導的奈米銀線表面電漿子共振特性相符，證明我們的薄膜同樣具備強烈的手性光學響應。更重要的是，我們透過改變旋轉方向成功反轉了 CD 訊號，明確證實了手性結構的**可控性**。

此外，我們製備的薄膜在具備手性功能的同时，還保有**優異的導電率與光學透明度**。這與文獻中因有機夾層而**犧牲垂直導電性**的結構形成鮮明對比。我們的製程證明，手性奈米銀線薄膜**能夠同時實現光電功能**，有效平衡了材料的多重性能，為其在透明導電器件和光學傳感等領域的應用開闢了新的可能性。

儘管我們在部分 Mapping 測量中觀察到複雜的手性分佈現象，這暗示了奈米銀線在微觀層次上的堆疊行為仍值得深入探討。這一觀察為我們提供了新的研究思路，未來我們將進行進一步的樣品旋轉測量和數據分析，以確認訊號的本質，並進一步優化製程，以期製備出更**均勻、更穩定的手性薄膜**。

6. 參考文獻

[1] Hu, H., Sekar, S., Wu, W., Battie, Y., Lemaire, V., Arteaga, O., Poulikakos, L. V., Norris, D. J., Giessen, H., Decher, G., & Pauly, M. (2021). Nanoscale Bouligand Multilayers: Giant Circular Dichroism of Helical Assemblies of Plasmonic 1D Nano-Objects. *ACS Nano*, 15(8), 13653 – 13661.

<https://doi.org/10.1021/acsnano.1c04804>

[2] Huang, C. H., et al. (2019). Extraction of magnetic circular dichroism effects from blended mixture of magnetic linear dichroism signals in the cobalt/Scotch tape system. *Scientific Reports*, 9, 17192.

<https://doi.org/10.1038/s41598-019-53880-1>

[3] Wu, W., & Pauly, M. (2022). Chiral plasmonic nanostructures: Recent advances in their synthesis and applications. *Materials Advances*, 3(1), 186 – 215.

<https://doi.org/10.1039/d1ma00915j>

[4] Wu, W., Battie, Y., Lemaire, V., Decher, G., & Pauly, M. (2021). Structure-Dependent Chiroptical Properties of Twisted Multilayered Silver Nanowire

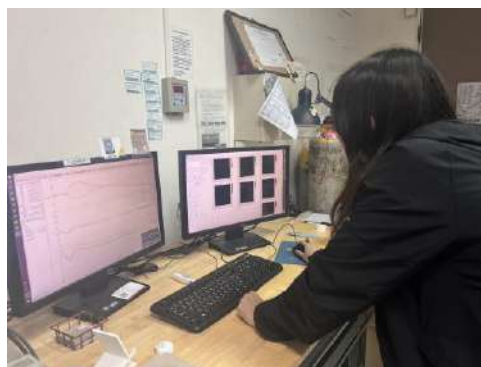
Assemblies. *Nano Letters*, 21(19), 8298 – 8303.

<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c02812>

[5] Ariga, K., Lvov, Y., & Decher, G. (2022). There is still plenty of room for layer-by-layer assembly for constructing nanoarchitectonics-based materials and devices. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24(7), 4097 – 4115.

<https://doi.org/10.1039/d1cp04669a>

7. 實習照片



探究 1T-SnSe₂ 單晶的拉曼光譜

曾語德

國立高雄大學 化學工程與材料工程學系

指導老師：劉祥麟 教授

國立臺灣師範大學 物理學系

摘要：本研究聚焦 1T-SnSe₂ 單晶樣品，量測其非偏振、線偏振 (VV、VH) 及圓偏振 ($\sigma_+\sigma_+$ 、 $\sigma_+\sigma_-$) 拉曼光譜，並結合擬合分析與拉曼張量計算，以驗證不同聲子振動模式在各種偏振條件下的光譜行為是否符合選擇定則。樣品由化學氣相傳輸法製備合成，晶體系統屬於三方晶系，呈三明治式層狀結構，且上下層 Se 原子呈點對稱，點群為 D_{3d} 。我們採用羅倫茲函數擬合拉曼峰值，高斯函數擬合背景訊號，分析一階振動振動模式 A_{1g} 與 E_g ，辨識多組來自二階聲子散射的額外訊號。結果顯示，偏振特性與理論計算在主要振動模式上相符，但在部分偏振條件下的實驗結果與理論預測存在差異，反映光學系統與樣品取向對量測結果的影響。此研究不僅為 1T-SnSe₂ 晶格振動特性提供實驗依據，亦對其在光電與熱電領域的應用具有參考價值。

關鍵詞：1T-SnSe₂、拉曼光譜、偏振分析、拉曼張量、聲子振動模式、熱電材料

I. 簡介／前言

1T-SnSe₂ 屬於過渡金屬二硫族化合物 (TMDs)，因其層狀晶體結構與優異的電學、熱電特性而受到廣泛關注[1][2][3][4]。在 1T 相結構，SnSe₂ 為間接能隙半導體，圖 1(d) 展示其能帶結構，其間接能隙約為 1.25 eV、直接能隙約為 1.34 eV，具備優異的光吸收與電荷傳輸能力，並兼具高導電性與高 Seebeck 係數，使其在熱電轉換領域展現極高應用潛力[1]。

其晶體結構歸屬於三方晶系，對應點群為 D_{3d} 。圖 1(b) 顯示在 1T 堆疊形式下，上下兩層 Se 原子呈點對稱分佈[5]，中間 Sn 原子與六個 Se 原子形成八面體配位，層狀結構以凡得瓦力沿 c 軸方向堆疊 (圖 1(c)) [6]，可經

由機械剝離獲得高品質薄層材料；此種層狀結構使其晶格振動特性對聲子傳輸及熱電性能影響顯著[2][3][7]，因此研究其拉曼散射行為對理解材料物理本質具重要意義。

本研究利用偏振解析拉曼光譜，結合理論與實驗，探討 1T-SnSe₂ 在不同偏振組態下的聲子振動模式行為，並檢驗其是否符合 D_{3d} 點群的拉曼選擇定則。我們透過非偏振、線偏振 (VV、VH) 及圓偏振 ($\sigma_+\sigma_+$ 、 $\sigma_+\sigma_-$) 量測，搭配峰值擬合分析與拉曼張量計算，充分展現其聲子對稱性與拉曼偏振散射行為。

II. 材料／實驗設計

實驗中所使用之 1T-SnSe₂ 單晶樣

品由國立臺北科技大學材料與資源工程系呂國俊教授提供，以化學氣相傳輸法製備，樣品尺寸約為 $9\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ ，外觀如圖 1(a) 所示。根據文獻[2][8]，該樣品結構屬三方晶系，呈現典型的

1T 堆疊形式（圖 1(b)）[5]，如圖 1(c) 所示，中間由 Sn 原子與六個 Se 原子形成八面體配位，整層結構呈三明治狀排列，並以凡得瓦力沿 c 軸方向堆疊形成單晶塊材 [2][6]。

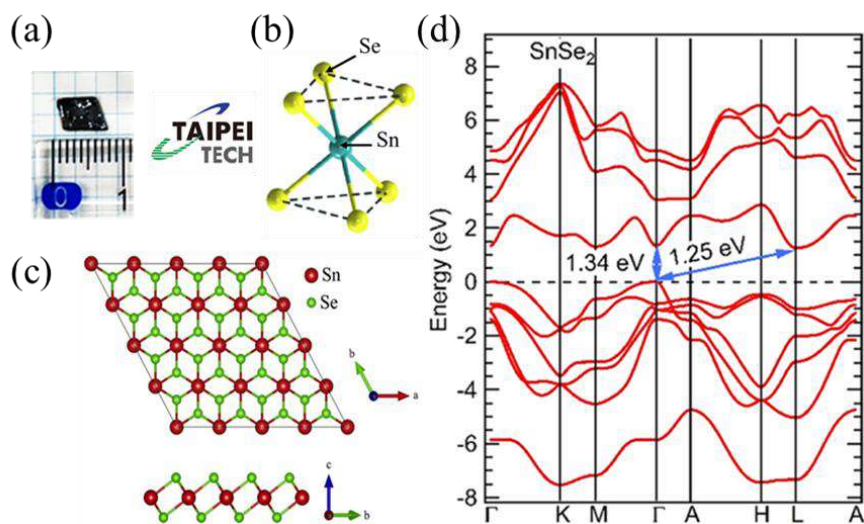


圖 1. 1T-SnSe₂ 的能帶結構、晶體結構與樣品外觀。(a) 1T-SnSe₂ 單晶樣品照片, (b) 1T 結構堆疊形式[5], (c) 1T-SnSe₂ 晶格結構俯視與側視圖[6], (d) 1T-SnSe₂ 能帶結構與能隙[1]。

實驗設計上，本研究針對同一單晶樣品，於室溫下量測其非偏振拉曼光譜、線偏振 Vertical-Vertical (VV) 與 Vertical-Horizontal (VH) 組態，及圓偏振 $\sigma_+\sigma_+$ 與 $\sigma_+\sigma_-$ 組態，以觀察不同偏振條件下聲子振動模式的強度變化，並判定其對稱性。非偏振拉曼光譜用於觀察一階振動模式的峰值訊號及強度，透過比較 VV 與 VH 配置下的線偏振拉曼光譜，及 $\sigma_+\sigma_+$ 與 $\sigma_+\sigma_-$ 圓偏振拉曼光譜，驗證聲子對稱性與拉曼選擇定則的符合情況。再者，為檢驗實驗結果，後續分析進行光譜峰值擬合與拉曼張量計算，並與理論預測比較，以獲得對 1T-SnSe₂ 拉曼散射行為更深入的理解。

III. 方法／器材／設備

透過拉曼散射原理，入射光與材料中的原子或分子振動模式產生非彈性相互作用，能反映其特徵振動能量與對稱性，並應用於晶體結構鑑定、晶格振動特性分析。基礎原理源於光子與聲子之間的耦合與能量轉換過程，所產生的位移對應於材料的特徵峰值訊號[9][10]；透過調控偏振組態與激發波長，進一步解析聲子對稱性，為材料光學與熱學性質提供重要依據。

如圖 2(b) 所示，當入射光照射至分子或晶格時，部分光子與振動模式發生能量交換。若光子能量降低，對應於 Stokes 散射；若能量增加，則為 anti-Stokes 散射[11]。拉曼光譜即藉由分析非彈性散射訊號以獲取材料的振

動訊號。圖 2(a) 顯示其微觀機制，光子與振動模式相互作用後，系統經短暫的虛態躍遷過程，返回至不同振動能階，產生瑞利、Stokes 或 anti-Stokes 散射[9][12]。這些能量位移與強度差異反映光子與聲子之間的能量與動量交換過程，構成拉曼光譜解析材料振動特性的物理基礎。

本研究分別採用兩套拉曼光譜量測系統，針對不同激發波長與偏振配置進行實驗。非偏振與線偏振量測使用 SENTERRA II 光譜儀 (785 nm 雷射、1024 像素 CCD、50× 物鏡，Thorlabs, Inc.)，光譜解析度可達 0.5 cm^{-1} ，雷射功率控制於 10.0 mW；圓偏振量測則採用 Kymera 328i Andor 光譜儀 (532 nm 雷射、iVac 316 CCD、50× 物鏡，Olympus, Inc.)，解析度為 1.16 cm^{-1} ，雷射功率維持在 2 mW 以

下，以避免熱效應造成樣品損傷[13][14]。由於兩系統在濾光片與光學響應上存在差異，所獲得的光譜背景訊號並不一致，因此後續分析中分別進行背景校正與強度正規化處理。

線偏振組態的量測配置如圖 2(c) 所示[13][14]，雷射光首先通過偏振片 1 以形成固定偏振方向的線偏振光 (V)，垂直入射至樣品表面；散射光經偏振片 2 選擇與入射光平行 (VV) 或垂直 (VH) 的偏振方向進行量測，測量過程中樣品保持固定不旋轉。圓偏振組態則如圖 2(d) 所示，入射線偏振光經 $\lambda/4$ 波片轉換為圓偏振光照射樣品，散射光再經 $\lambda/4$ 波片轉回線偏振後，通過偏振片選擇 σ_+ (0°) 或 σ_- (90°)。以上兩種偏振組態皆可僅藉由調整偏振片的方向或角度實現不同模式的切換。

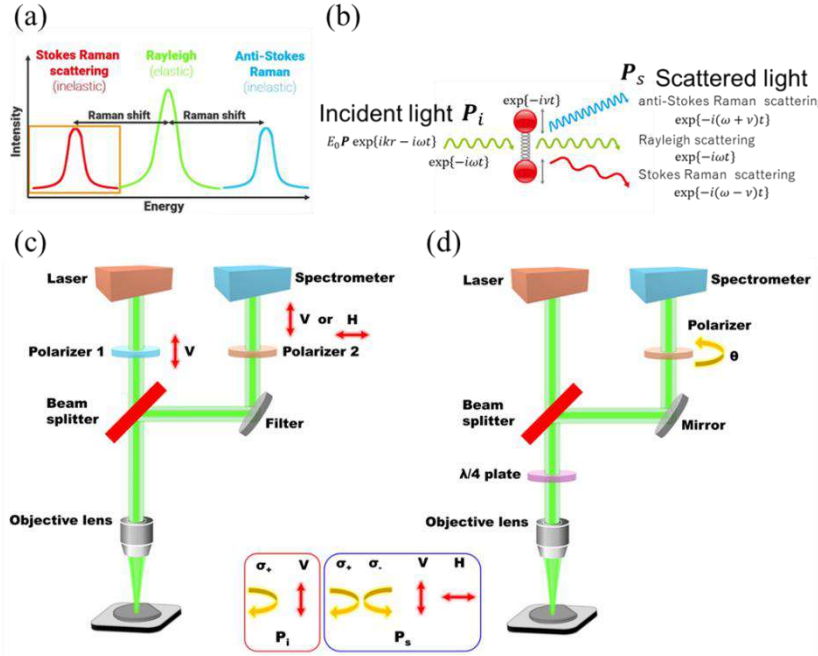


圖 2. 散射機制示意圖與偏振拉曼光譜量測配置。(a) 拉曼散射及瑞利散射之能量位移示意圖[12], (b)入射光與散射光在分子振動過程中的相互作用示意圖[11], (c)與(d)拉曼光譜實驗裝置，分別對應線偏振與圓偏振量測配置[13][14]；箭頭表示具有不同偏振態的入射光與散射光。

IV. 實驗結果／觀察

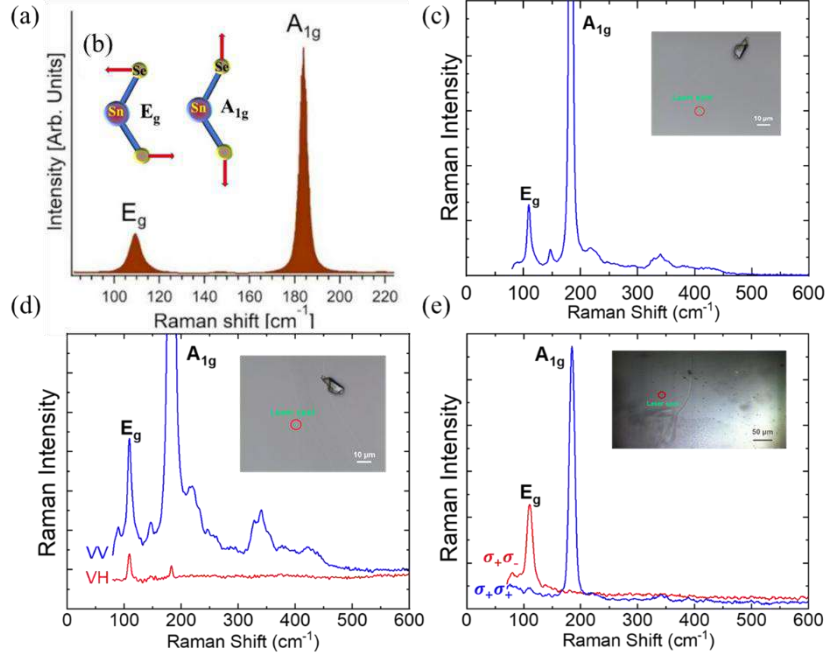


圖 3. 1T-SnSe₂ 的偏振拉曼光譜與聲子振動模式。(a)文獻中 1T-SnSe₂ 單晶樣品於室溫下以 $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ 激發所得之非偏振拉曼光譜 E_g ($\sim 109 \text{ cm}^{-1}$)、 A_{1g} ($\sim 184 \text{ cm}^{-1}$) [15], (b) 1T-SnSe₂ 之 E_g 與 A_{1g} 聲子振動模式示意圖[16], (c)~(e) 本研究於室溫下分別量測之 1T-SnSe₂ 非偏振、線偏振 (VV、VH) 以 $\lambda = 785 \text{ nm}$ 激發及圓偏振 ($\sigma_+\sigma_+$ 、 $\sigma_+\sigma_-$) 以 $\lambda = 532 \text{ nm}$ 激發之拉曼光譜；圖中內嵌影像為樣品之光學顯微照片及雷射點位置。

實驗結果顯示(Table 1~Table 5)，非偏振條件下 E_g 與 A_{1g} 的拉曼位移分別為 $109.6 \pm 9.9 \text{ cm}^{-1}$ 與 $182.9 \pm 4.6 \text{ cm}^{-1}$ ；VV 條件下為 $109.5 \pm 10.9 \text{ cm}^{-1}$ 與 $182.6 \pm 4.6 \text{ cm}^{-1}$ ；VH 條件下為 $109.1 \pm 5.6 \text{ cm}^{-1}$ 與 $182.7 \pm 4.2 \text{ cm}^{-1}$ ； $\sigma_+\sigma_+$ 條件下為 $111.8 \pm 27.0 \text{ cm}^{-1}$ 與 $184.8 \pm 10.0 \text{ cm}^{-1}$ ； $\sigma_+\sigma_-$ 條件下則僅觀察到 E_g ，其位移為 $110.6 \pm 12.2 \text{ cm}^{-1}$ 。比較結果可知，本研究於非偏振與線偏振 (VV、VH) 條件下的峰位與文獻圖 3(a) 峰值位置整體一致；然而，在圓偏振量測中峰值差異較大，以 $\sigma_+\sigma_+$ 組態最為明顯，推測可能與不同光譜量測系統之儀器特性差異，以及偏振

組態對光路訊號的影響有關。

綜合比較可知，線偏振(VV、VH)皆可清晰觀察到 E_g 與 A_{1g} 振動模式，且兩者在不同偏振組態中的相對強度存在顯著差異：VV 和 VH 的 $\frac{E_g}{A_{1g}}$ 峰值強度比分別為 0.02、2.24 (Table 2~Table 3)；圓偏振中， $\sigma_+\sigma_+$ 模式亦同時呈現兩種振動模式，而 $\sigma_+\sigma_-$ 模式僅能觀察 E_g 。依據圖 3(b) 的振動模式與 1T 結構的對稱性分析， A_{1g} 振動模式屬於完全對稱的伸縮振動，理論上應主要出現在共偏振組態 (如 VV 與 $\sigma_+\sigma_+$)，在交叉偏振 (VH 與 $\sigma_+\sigma_-$) 中則因為選擇定則限制； E_g 振動模式則屬於面

內剪切振動，預期在交叉偏振中有較高強度表現，實驗結果與此趨勢一致。接下來將透過峰形擬合與拉曼張量計算，對上述量測進行理論分析比較。

V. 討論／分析

資料處理方面，所有光譜均先進行基線校正，背景以高斯函數擬合以估算誤差範圍，其餘主要拉曼峰則以羅倫茲函數擬合，以獲得精確的峰值

位置、半高寬（FWHM）及峰強度。

拉曼光譜量測結果顯示， A_{1g} 振動模式位於 $182 \sim 184 \text{ cm}^{-1}$ ，為全譜中強度最高的主峰， E_g 振動模式則位於 $109 \sim 111 \text{ cm}^{-1}$ ，兩者的峰值位置與過去文獻大致相符[15]。透過羅倫茲函數擬合可進一步分離多組額外峰值（Table 1～Table 5），顯示樣品中除了一階振動模式外，還存在其他微弱的二階振動模式。

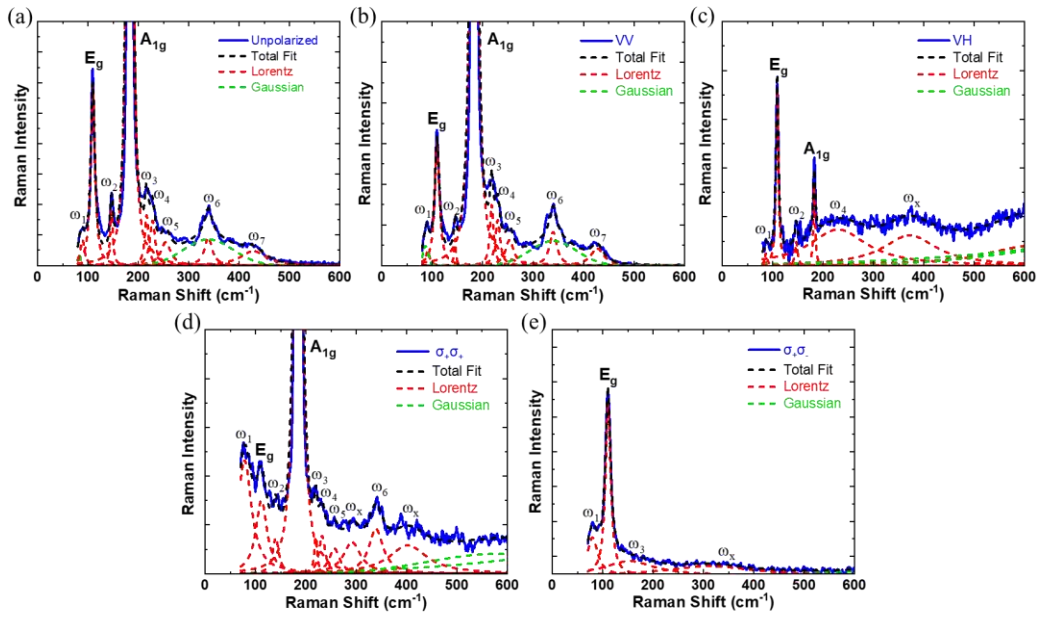


圖 4. 1T-SnSe₂ 在不同偏振條件下的拉曼光譜與多峰擬合結果。(a)非偏振, (b)線偏振 VV, (c)線偏振 VH, (d) 圓偏振 $\sigma_+\sigma_+$, (e) 圓偏振 $\sigma_+\sigma_-$ 。藍線為量測光譜，黑線為總擬合曲線，紅線與綠線分別對應羅倫茲與高斯函數擬合，標註的 ω 則對應二階聲子振動模式。

Table 1. 1T-SnSe₂ 在非偏振下，各拉曼峰值以羅倫茲函數擬合參數：峰值位置 (ω)、半高全寬 (Γ) 及峰強度 (I)

1T-SnSe ₂	ω (cm ⁻¹)	Γ (cm ⁻¹)	I (arb. unit)
ω_1	89.2 ± 10.2	10.2 ± 6.2	82.7 ± 26.96
E_g	109.6 ± 9.9	9.9 ± 0.6	587.3 ± 22.5
ω_2	146.7 ± 6.3	6.3 ± 1.4	177.9 ± 28.1
A_{1g}	182.9 ± 4.6	4.6 ± 0.0	13915.9 ± 32.7

ω_3	216.4 ± 8.9	8.9 ± 2.8	164.6 ± 29.6
ω_4	228.2 ± 12.3	12.3 ± 4.9	147.0 ± 23.7
ω_5	254.4 ± 24.0	24.0 ± 13.2	76.5 ± 21.9
ω_6	338.9 ± 18.3	18.3 ± 9.3	92.4 ± 25.0
ω_7	428.3 ± 60.9	60.9 ± 22.3	47.1 ± 25.5

Table 2. 1T-SnSe₂ 在線偏振(VV 組態)下, 各拉曼峰值以羅倫茲函數擬合參數:峰值位置(ω)、半高全寬(Γ)及峰強度(I)。

1T-SnSe ₂	ω (cm ⁻¹)	Γ (cm ⁻¹)	I (arb. unit)
ω_1	90.9 ± 8.8	8.8 ± 31.4	36.4 ± 397.8
E_g	109.5 ± 10.9	10.9 ± 2.18	305.9 ± 35.9
ω_2	145.0 ± 4.3	4.3 ± 3.2	64.9 ± 34.2
A_{1g}	182.6 ± 4.6	4.6 ± 0.0	14111.8 ± 33.1
ω_3	217.8 ± 8.7	8.7 ± 2.9	148.3 ± 27.7
ω_4	229.8 ± 11.3	11.3 ± 5.8	111.4 ± 23.4
ω_5	253.1 ± 20.0	20.0 ± 12.9	62.5 ± 19.2
ω_6	339.7 ± 17.6	17.6 ± 10.2	82.2 ± 24.8
ω_7	427.1 ± 30.8	30.8 ± 19.6	42.1 ± 18.1

Table 3. 1T-SnSe₂ 在線偏振(VH 組態)下, 各拉曼峰值以羅倫茲函數擬合參數:峰值位置(ω)、半高全寬(Γ)及峰強度(I)。

1T-SnSe ₂	ω (cm ⁻¹)	Γ (cm ⁻¹)	I (arb. unit)
ω_1	86.8 ± 5.9	5.9 ± 1.7	4.9 ± 0.9
E_g	109.1 ± 5.6	5.6 ± 0.1	72.7 ± 0.9
ω_2	147.0 ± 6.0	6.0 ± 0.9	9.5 ± 0.8
A_{1g}	182.7 ± 4.2	4.2 ± 0.2	32.4 ± 1.0
ω_4	229.9 ± 138.7	138.7 ± 10.1	14.7 ± 0.9
ω_x	372.3 ± 129.0	129.0 ± 8.9	12.3 ± 0.5

Table 4. 1T-SnSe₂ 在圓偏振($\sigma_+\sigma_+$ 組態)下, 各拉曼峰值以羅倫茲函數擬合參數:峰值位置(ω)、半高全寬(Γ)及峰強度(I)。

1T-SnSe ₂	ω (cm ⁻¹)	Γ (cm ⁻¹)	I (arb. unit)
ω_1	78.3 ± 33.6	33.6 ± 5.8	231.6 ± 9.2
E_g	111.8 ± 27.0	27.0 ± 5.2	150.0 ± 13.9
ω_2	140.3 ± 14.6	14.6 ± 4.2	73.4 ± 11.4
A_{1g}	184.8 ± 10.0	10.0 ± 0.0	3028.0 ± 12.6
ω_3	219.7 ± 41.5	41.5 ± 16.6	64.3 ± 9.3
ω_4	232.3 ± 14.9	14.9 ± 6.8	77.1 ± 12.9

ω_5	256.7 ± 24.7	24.7 ± 14.7	51.7 ± 13.5
ω_x	291.7 ± 41.5	41.5 ± 16.6	64.3 ± 9.3
ω_6	339.3 ± 34.8	34.8 ± 8.3	91.4 ± 10.5
ω_x	402.7 ± 91.7	91.7 ± 29.1	58.0 ± 10.6

Table 5. 1T-SnSe₂ 在圓偏振($\sigma_+\sigma_-$ 組態)下, 各拉曼峰值以羅倫茲函數擬合參數:峰值位置(ω)、半高全寬(Γ)及峰強度(I)。

1T-SnSe ₂	ω (cm ⁻¹)	Γ (cm ⁻¹)	I (arb. unit)
ω_1	79.9 ± 24.9	24.9 ± 1.4	216.4 ± 6.6
E_g	110.6 ± 12.2	12.2 ± 0.1	988.5 ± 7.0
ω_2	153.1 ± 117.8	117.8 ± 15.9	82.3 ± 3.7
ω_x	312.8 ± 203.1	203.1 ± 21.9	53.1 ± 3.0

拉曼理論強度通常可表示為

$$I_{\text{Raman}} \propto |P_s^* \cdot R_v \cdot P_i|^2 \quad (1)$$

其中, P_s^* 與 P_i 分別為拉曼散射光與激發雷射光的單位偏振向量[11]; R_v 表示對應於 SnSe₂ 之對稱群 $D_{3d} (P\bar{3}m1)$ 的 3×3 拉曼張量[8][17][18]。

$$R(A_{1g}) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}$$

$$R(E_g) = \left[\begin{pmatrix} c & d & 0 \\ d & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & f \\ e & f & 0 \end{pmatrix} \right]$$

在本研究的偏振分析中, 線偏振光的單位偏振向量可分別表示為沿 x 、 y

$$\text{與 } z \text{ 方向的 } P_x = \begin{pmatrix} x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, P_y = \begin{pmatrix} 0 \\ y \\ 0 \end{pmatrix}, P_z =$$

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ z \end{pmatrix}; \text{對於圓偏振光, 右旋 } (\sigma_+) \text{ 與}$$

左旋 (σ_-) 偏振可分別表示為 $P_+ =$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \\ 0 \end{pmatrix}, P_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix}, \text{其中係數 } \frac{1}{\sqrt{2}} \text{ 為}$$

正規化因子，以確保偏振向量的模長為單位長度，從而在計算拉曼散射強度時不受向量大小影響。

Table 6. 1T-SnSe₂ 各偏振組態下之偏振拉曼散射強度。

1T-SnSe ₂	$I(A_{1g}: x^2 + y^2, z^2)$	$I(E_g: (x^2 - y^2, xy) + (xz, yz))$
VV	a^2	c^2
VH	0	d^2
$\sigma_+\sigma_+$	a^2	0
$\sigma_+\sigma_-$	0	$c^2 + d^2$

註：其中 a、c、d 為拉曼張量中之非零常數。

根據 D_{3d} 點群的特徵表，A_{1g} 為完全對稱表示，E_g 為雙重簡併的非完全對稱表示，理論上 A_{1g} 在 VH 偏振下應無強度，E_g 在 $\sigma_+\sigma_+$ 條件下應完全被抑制[18]。Table 6. 彙整 1T-SnSe₂ 在不同偏振組態下的理論強度分佈，可觀察到 A_{1g} 僅在 VV 與 $\sigma_+\sigma_+$ 組態下具有非零強度，而 E_g 在 $\sigma_+\sigma_-$ 組態下的理論散射強度最大。

實驗結果顯示，於線偏振量測中，A_{1g} 在 VV 模式下訊號最強，而 VH 模式中相較其強度大幅減至 0.2%，但仍可被量測，與理論上應完全消失的預期存在差異[18]。E_g 振動模式則在 VV 與 VH 模式下皆可觀測，且在 VH 模式下相對強度更高，符合理論計算[17]。於圓偏振量測中 $\sigma_+\sigma_+$ 模式下 A_{1g} 為主要訊號，E_g 雖理論上應被抑制，但實驗中仍可見其峰值；相對地， $\sigma_+\sigma_-$ 模式中 E_g 為主峰，A_{1g} 完全消失，與理論預期相符。

本研究實驗結果與理論計算未完全相符，特別是 A_{1g} 在 VH 模式中有可測得的信號，以及 E_g 在 $\sigma_+\sigma_+$ 模式中仍存在可見峰值，顯示實驗結果與

理論計算之間存在一定偏差。這些差異可能源自於偏振光在光路中經過多個光學元件後產生的相位延遲或偏振純度下降，以及入射光與晶軸取向存在微小夾角，導致測得的信號中夾雜其他對稱性成分。

相較於過去文獻僅觀察到的兩個明顯一階振動模式 A_{1g} 與 E_g，本研究經擬合分析額外辨識多組微弱的二階拉曼訊號，顯示該材料存在多聲子參與的複雜振動行為。

VI. 結論

本研究針對 1T-SnSe₂ 單晶進行非偏振、線偏振（VV、VH）及圓偏振（ $\sigma_+\sigma_+$ 、 $\sigma_+\sigma_-$ ）的拉曼光譜量測，且透過擬合分析與 D_{3d} 點群的拉曼張量理論計算進行比對。實驗結果顯示 A_{1g} 在 VH 模式及 E_g 在 $\sigma_+\sigma_+$ 模式中皆有可見訊號，顯示部分實驗結果與理論並非完全吻合。此差異可能源於偏振度下降或晶軸之間的角度有關。

透過擬合分析發現多組微弱的二階拉曼振動模式，反映 1T-SnSe₂ 具有多聲子的複雜振動特性。未來將以 1T-SnSe₂ 單晶的晶軸方向進行 X 光繞射分析[4]，以鑑定樣品在拉曼量測時的晶軸方向，確認線偏振方向與晶軸的平行與垂直關係[10]，並結合旋轉偏振量測，分析不同晶向下的聲子行為與散射機制，加強對 1T-SnSe₂ 光譜與晶格振動的理解，進一步拓展 1T-SnSe₂ 在熱電與光電應用領域的潛在價值[1][2][3][18]。

VII. 參考文獻

- [1] Ghafari, A., & Janowitz, C. (2024). Electronic band structure and thermoelectric properties

- of ternary $\text{SnS}_x\text{Se}_{2-x}$ ($x = 0, 1, 2$). *Materials Today Communications*, 38, 107483. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.107483>
- [2] Park, Y. W., Jerng, S. K., Jeon, J. H., Roy, S. B., Akbar, K., Kim, J., & Chun, S. H. (2016). Molecular beam epitaxy of large-area SnSe_2 with monolayer thickness fluctuation. *2D Materials*, 4(1), 014006. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa51a2>
- [3] Mandal, M., Barman, P. K., Chowdhury, S., Manikandan, D., Basu, N., Nayak, P. K., & Sethupathi, K. In Situ Simultaneous Growth of Layered SnSe_2 and SnSe : a Linear Precursor Approach. *Advanced Materials Interfaces*, e00239. <https://doi.org/10.1002/admi.202500239>
- [4] Zhou, Y., Zhang, B., Chen, X., Gu, C., An, C., Zhou, Y., & Yang, Z. (2018). Pressure-Induced Metallization and Robust Superconductivity in Pristine 1T- SnSe_2 . *Advanced Electronic Materials*, 4(8), 1800155. (2018). <https://doi.org/10.1002/aelm.201800155>
- [5] Jia, L. G., Liu, M., Chen, Y. Y., Zhang, Y., & Wang, Y. L. (2022). Research progress of two-dimensional quantum spin Hall insulator in monolayer 1T-WTe₂. *Acta Physica Sinica*, 71(12). <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220100>
- [6] Ali, A., Zhang, J. M., Muhammad, I., Shahid, I., & Ahmad, I. (2020). Modulating the electronic, magnetic and optical properties of 1T- SnSe_2 monolayer by defects: An ab initio study. *Superlattices and Microstructures*, 145, 106621. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106621>
- [7] Zhang, Y., Shi, Y., Wu, M., Zhang, K., Man, B., & Liu, M. (2018). Synthesis and surface-enhanced Raman scattering of ultrathin SnSe_2 nanoflakes by chemical vapor deposition. *Nanomaterials*, 8(7), 515. <https://doi.org/10.3390/nano8070515>
- [8] Lochocki, E. B., Vishwanath, S., Liu, X., Dobrowolska, M., Furdyna, J., Xing, H. G., & Shen, K. M. (2019). Electronic structure of films grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 114(9). <https://doi.org/10.1063/1.5084147>
- [9] Kim, J., Lee, J. U., & Cheong, H. (2020). Polarized Raman spectroscopy for studying two-dimensional materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 32(34), 343001. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab8848>
- [10] Xu, B., Mao, N., Zhao, Y., Tong, L., & Zhang, J. (2021). Polarized Raman spectroscopy for determining crystallographic orientation of low-dimensional materials. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 12(31), 7442-7452. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.1c01889>
- [11] R. Saito, Tutorial: How do we analyze Raman spectra?
- [12] Bruker, Raman Basics | Principles of Raman Spectroscopy | 7 Minute Tutorial, YouTube (2020). <https://youtu.be/57hRNhefXPg> (accessed Aug. 10, 2025)
- [13] Annawati, B. D., Arun Kumar, K. M., Tuan Hung, N., Chang, Y. C., Chen, S. C., Lu, T. H., & Liu, H. L. (2025). Polarized Raman Spectroscopy of 2H-NbSe₂ and 1T-VSe₂ Single Crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*. <https://doi.org/10.1002/jrs.70004>
- [14] Chang, Y. C., Chan, Y. C., Das, B., Syue, J. F., Hu, H. C., Lan, Y. W., & Lu, T. H. (2024). Distinctive characteristics of exciton-phonon interactions in optically driven MoS₂. *Physical Review Materials*, 8(7), 074003. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.8.074003>
- [15] D'olimpio, G., Farias, D., Kuo, C. N., Ottaviano, L., Lue, C. S., Boukhvalov, D. W., & Politano, A. (2022). Tin diselenide (SnSe_2) Van der Waals semiconductor: surface chemical reactivity, ambient stability, chemical and optical sensors. *Materials*, 15(3), 1154. <https://doi.org/10.3390/ma15031154>
- [16] Li, Y., Duan, J., Berencén, Y., Hübner, R., Tsai, H. S., Kuo, C. N., & Prucnal, S. (2023). Formation of a vertical $\text{SnSe}/\text{SnSe}_2$ p-n heterojunction by NH_3 plasma-induced phase transformation. *Nanoscale Advances*, 5(2), 443-449. <https://doi.org/10.1039/d2na00434h>
- [17] Zhou, X., Li, J., Leng, Y., Cong, X., Liu, D.,

- & Luo, J. (2019). Exploring interlayer interaction of SnSe₂ by low-frequency Raman spectroscopy. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 105, 7-12.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.05.040>
- [18] Zhang, X., Tan, Q. H., Wu, J. B., Shi, W., & Tan, P. H. (2016). Review on the Raman spectroscopy of different types of layered materials. *Nanoscale*, 8(12), 6435-6450.
<https://doi.org/10.1039/C5NR07205K>

反作用力情況下的水躍與水滴夾止現象

賴玟靜

中國文化大學 機械工程學系 大一

指導老師: 洪在明 教授

清華大學 物理系 軟物質實驗室

摘要: 我們發現在洗澡時天花板的小水滴很酷, 總是會出現, 因此想把這個現象再現出來。我們透過雨淋管還控制出水的大小, 接下來用儀器將壓克力板固定、水平, 在粗糙的壓克力板底部讓水流過, 來模擬洗澡時的天花板, 我們透過康達效應(Coandă effect)來控制水的流動方向, 後來我們發現了水躍現象(Hydraulic jump), 與一般的水躍現象(Hydraulic jump)不一樣的地方是一般水躍現象是波振幅方向與重力方向相反, 我們則是波震幅方向與重力相同。我們的目標是透過對板子的粗糙度做定性與定量來看影響之結果, 以及板子的傾斜角度還有未來去做進階流場分析運用深度學習與OpenCV 來更精確地追蹤流場並進行數據擷取。

關鍵詞: Coandă effect、Hydraulic jump、Gaussian water waves

(此為建議格式及內容, 標題及內容均按實際專題內容可作更改。)

I. 簡介／前言

研究動機是我們發現在洗澡時天花板總是會有水滴形成, 想知道在一般的板子上會形成這樣的水滴嗎? 拿了壓克力板一試發現會, 因而想得知, 水滴形成的原因, 還有會影響水滴的變因有哪些。

II. 材料／實驗設計

我們一開始想再現著個現象, 因此我們想利用儀器固定壓克力板去模擬天花板的樣子, 使用雨淋管來控制出水量還有出水速度, 接著去做光滑與粗糙板子的對照, 我們將板子分成前、中、後段, 並利用高速攝影機分別拍攝水與水包的流動過程, 我們原本是預期說能拍到與soliton一樣形狀穩定不像普通波會擴散, 波峰就像一個獨立移動的小山丘, 可長距離傳播, 即使經過很長的水道, 形狀也不變的現象。

III. 方法／器材／設備

使用到的器材有高速攝影機(來觀察水包的每一幀的變化去細觀康達效應、水躍現象)、兩塊30*25的壓克力板(一個粗糙, 一個光滑, 粗糙的板子會因為

康達效應而可以把水引流在板子上移動)、雨淋管(控制出水大小與流速)、自製固定架(把壓克力板固定且水平模擬天花板)、油土(把雨淋管多餘的出水孔堵住, 以便觀察), 一個大型裝滿水的塑膠盆(我們想讓裡面的水形成一個循環, 不靠水龍頭, 這樣也方便拍攝及觀察、實驗)

IV. 實驗結果／觀察

首先我們發現觀察到的現象與soliton並不相同, 因此無法做連結, 其次, 我們發現在我們實驗中觀察到的水躍與一般的不同, 一般的水躍現象是波振幅方向與重力方向相反, 我們則是波震幅方向與重力相同; 以及我們去抓每了12顆水包, 去抓其長度與寬度在落下時的變化, 我們得知平均一顆水包會以0.5秒為一個循環滴落。

V. 討論／分析

我們發現目前的實驗有很多不夠專業的地方, 例如, 板子水平的問題、出水量是固定但是不知道準確的數值、板子的粗糙度無法定量定性, 目前已設置好目標, 以及能讓板子水平的裝置

圖, 還有購買好此裝置需要的材料。

VI. 結論

目前我們把儀器和架構用好, 也確定好目標。

未來會做的事:

- 1.粗糙度的定義:表面粗糙度可以透過定性與定量方式加以表徵, 並可利用掃描式電子顯微鏡(SEM)進行分析。
- 2.傾斜角度與出流速度的影響:目前的實驗數據顯示, 單次生命週期大約為0.5 秒。接下來我們將檢視傾斜角度與水流速度是否會對該生命週期產生影響。
- 3.進階流場分析:可運用深度學習與OpenCV, 更精確地進行流場追蹤與數據擷取。

VII. 參考文獻

- [1]物理學報-【稳定超疏水性表面的理论进展】王奔1)2) 念敬妍2) 铁璐2) 张亚斌1)2) 郭志光1)2)
- [2]Jinkai Xu¹ | Siyu Xiu¹ | Zhongxu Lian^{1,2} | Huadong Yu^{1,3} | Jiaji Cao(19 March 2022)。【Bioinspired materials for droplet manipulation: Principles, methods and applications】
- [3]Natural physics-【Spontaneous charging affects the motion of sliding drops】
- Xiaomei Li¹, Pravash Bista¹, Amy Z. Stetten¹, Henning Bonart^{1,2}, Maximilian T. Schür Steffen Hardt², Francisco Bodziony³, Holger Marschall³, Alexander Saal¹, Xu Deng Rüdiger Berger¹, Stefan A. L. Weber^{1,5} ✉ and Hans-Jürgen Butt¹

手掌平衡兩傘與心臟變異度的關係

學生：黃宏睿
國立清華大學物理學系

指導老師：洪在明 教授
國立清華大學物理學系

摘要： 此篇報告是我與洪在明教授、鄭榮城同學、郭恩瑞教授利用暑期時間著手進行的新專題成果，主要是發現 Cartpole 經過中垂線的時間序列轉換成功率譜之後也會有冪次方的分布，與心臟變異度有一樣的特性，因此我們在這段時間試著用 Cartpole 這種比較簡單的系統去看是否能與同在功率譜中有冪定律的心率變異度做連結，嘗試用簡單的物理模型去解釋複雜的醫學系統，因為其含有複雜的系統，所以醫學中對於心臟變異度的研究有著重重困難的，因此我們希望可以利用簡單的物理模型去解決這個複雜系統。我們利用程式碼加上變因的改動去看竿子長度、竿子重量的改變 對於冪定律中冪次方的改變是否符合我們理論的預期，另外利用公開的心律數據庫去看我們提出的一些假說是否符合我們的預期，最後是通過推導數學公式驗證假說。我們提出了一個新的、可能可以替代「冪定律」的理論，並且實驗數據都有符合我們的猜想。

關鍵詞： 心律變異度、Cartpole、強化學習、冪定律、Lorentzian Distribution

I 簡介 / 前言

我們這一次利用強化學習以及數據處理的技巧，訓練、取得了我們所需要的數據，並且結合數學的推導，我們提出了一個新的可能理論，並且用 Cartpole 以及心率變異度的數據進行驗證，最後得出了結論，以及發現未來可以繼續前進的方

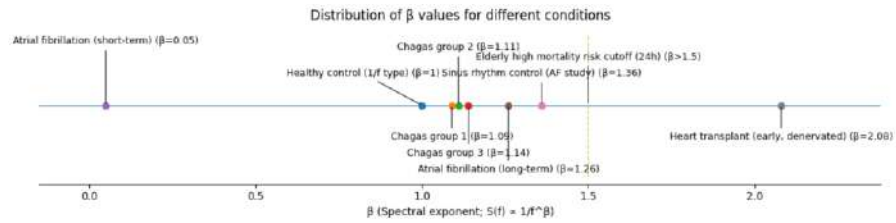
II 背景知識 / 內容介紹

1 功率譜中的冪定律：

- i 在許多物理、生物、自然災害系統中我們可以發現，他們功率譜常常會有冪定律的狀況出現($|\hat{f}_k|^2 \sim \omega^{-\beta}$)
- ii 功率譜就是描述不同頻率成分中能量分布的一種方法，而在許多系統中其功率譜是以冪定律分布的
- iii 取得方法：對時間序列取傅立葉轉換再對它做絕對值後平方

2 心律變異度：

- i 心率變異度指的是心率之間間格的變化
- ii 因為心跳不是機械裝置，所以每一下的時間間格都會有一些微小的差異，而這些差異就是心率變異度
- iii 在速率變異度中，他的功率譜也會呈現冪次方的分布
- iv 數學式：
 - a $f(t) = \sum_{t_0} \delta_{t, t_0}$
 - b $f_n := f(n\Delta t)$
 - c $\hat{f}_k = \sum_{n=0}^{N-1} f_n e^{2\pi i k n / N} = \sum_{n=0}^{N-1} f_n e^{i\omega_k \Delta t}$
 - d $|\hat{f}_k|^2 \sim \omega^{-\beta}$
- v 醫學規定心臟在 $|\hat{f}_k|^2$ 中，只有在區間[0.003, 0.04]Hz 之間才算是可以觀察冪定律的區間
- vi 速率變異度主要會受疾病、神經系統、年齡影響
- vii 以下為一些疾病的 β 值



[1][2][3][4][5]

其中要稍微注意的是：

Atrial Fibrillation: $\beta \approx 1$

Heart Transplant : $\beta \approx 2$

以及絕大多數的疾病的 β 都 >1

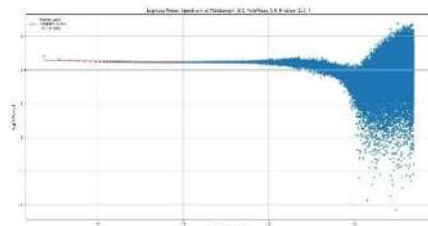
3 Cartpole

- i Cartpole 是強化學習中最經典的控制問題，目標是要通過左右移動讓一根可以自由旋轉的竿子直立平衡
- ii 我們發現它的功率譜中也有冪定律，而其時間序列就是回到中間的鉛錘線兩次就算一個時間，多組時間組起來就是 Cartpole 的時間序列
- iii 以下是來自 OpenAI Gymnasium 的示意動畫[6]：



4 建立連結：

- i 心律變異度：功率譜的低頻範圍中擁有冪定律的複雜生物系統
- ii Cartpole：經過我們的發現它也有時間序列；系統較心臟簡單這是取 \ln 之後的圖



- iii 連結：我們想要用 Cartpole 這種比較簡單的系統去看是否能與同在功率譜中有冪定律的與心律變異度建立連結，嘗試用簡單的物理模型去解釋複雜的醫學系

5 Lorentzian Distribution:

- i 在時域中可以用 e^{-at} ，而當轉換到功率譜中時就會呈現 $\frac{1}{\omega^2 + a^2}$ ，也就是 Lorentzian Distribution。

6 自相關函數：

- i 我們所用的功率譜 $|\hat{f}_k|^2$ 中， $|\hat{f}_k|^2 = \hat{f}_k \times \hat{f}_k^* = \int_{-\infty}^{\infty} g(t) e^{-i\omega t} dt$ ，其中 $g(t)$ 就是自相關函數，說明一個函數在時間上的記憶程度

III 材料/實驗設計

這次我們在 Cartpole 的部分只使用實驗室的電腦以及我們寫好的程式碼，而心臟數據的部分是利用我的電腦分析網路上公開的心跳數據庫的數據，最後再利用實驗室的白板反覆推導我們的理論，以及討論各種可能性。

IV 方法/器材/設備

- 1 這次我們使用的是利用強化學習的 Cartpole 程式碼，然後再利用「繼承」的方式去寫出改變程式中竿子重量、長度的程式碼，最後經過訓練之後獲得其原始數據。另外一部分就是寫出可以將時間序列轉成功率譜的程式碼並且去觀察他的冪定律中的冪次方以及 Lorentzian Distribution 中的 a 值(Lorentzian Distribution 的部分式後半段的時間我們有提出新的可能性所以也有做分析)。其中需要用兩種方法去分析同一個數據是因為我們有提出有別於以前的理論，而且兩者的方程式可以經過更改常數而得到相似的曲線，因此我們在 Cartpole 與心率變異度中使用了兩個方法去看其數據(詳細內容會在實驗結果與討論中詳細的做解釋)。
- 2 另外我也有寫一些程式去分析公開的心跳數據庫中的資料[7]，一樣是去分析冪定律中的冪次方以及 Lorentzian Distribution 中的 a 值，並且去分析「只利用固定小時的數據」對於最終結果的誤差以及尋找一些可能的趨勢。在醫學中需要很長的時間去良心臟變異度，因此這部分是用來看我們是否有方法去利用最少的時間去得到最準的值，而後面也會對 Cartpole 做這件事，去看這兩個系統是否有一樣特性。
- 3 最後是實驗室的白板，因為對於固有的理論覺得有些瑕疵，因此我們提出了一種新的可能性，另外對於「竿子長度變長」設計了一些假說，最後也用 Cartpole 的模擬數據得到了驗證

V 假說建立

- 1 用 Lorentzian Distribution 取代醫學以及 Cartpole 中的冪定律
 - i 如果我們利用冪定律去說明心率變異度以及 Cartpole 的話會發現，利用先前的關係式 $|\hat{f}_k|^2 = \hat{f}_k \times \hat{f}_k^* = \int_{-\infty}^{\infty} g(t)e^{-i\omega t} dt$ ，又因為先前的理論是心率變異度會呈現 $|f_{\omega}|^2 \sim \omega^{-\beta}$ ，所以可以推出 $g(t) \sim t^{\beta-1}$ ，而又因為絕大多數的疾病與狀況 β 都 >1 ，而且在 Cartpole 數據中的 β 值也有不少 >1 的情況，這代表說時間越長過去對未來的影響就會越大，這很不符合常理，因為照理來說越以前所發生的事影響應該越小。因此我們在數學推導到這裡時開始懷疑說可能功率譜並不是呈現密次方分布
 - ii 通過數學推導我們認為自相關函數可能呈現 $g(t) \sim e^{-at}$ ，而功率譜可能呈現 $|\hat{f}_k|^2 \sim \frac{2a}{a^2 + \omega^2}$
 - iii 說明：
 - a 想要符合「越以前所發生的事影響應該越小」就要讓 $g(t)$ 呈現衰減的趨勢，所以我們在眾多方程式中試出 $g(t) \sim e^{-at}$ ，也就是 Lorentzian Distribution，他是目前我們認為最有可能的樣子
 - b $|\hat{f}_k|^2 \sim \frac{2a}{a^2 + \omega^2}$ 中如果 a 很小那就會讓功率譜接近 $|\hat{f}_k|^2 \sim \omega^{-2}$ ，這個巧合地與心臟最大的 β 值、Cartpole 數據中最容易出現的數值中的最小 β 值 2 都吻合
 - c 這個數學式說明當 a 越大其自相關性就越小，也與 β 值很小的 Atrial Fibrillation 的生理症狀——心律不整契合，說明當 a 很大時其每一次心跳的自相關性就很小
- 2 竿子長度對 Lorentzian Distribution 中 a 值的影響

- i 我們認為：因為竿子是否可以立起來會受到現在與過去的影響，通過理論計算 $l\ddot{\theta} = \frac{1}{2}mgl \times \sin\theta - \frac{1}{2}mal \times \cos\theta$ ，其中 ma 是車子施的力 f ，經簡化可以得到 $l^3\ddot{\theta} \sim \frac{1}{2}\gamma l^2 g \theta - \frac{1}{2}fl$ ，可以看到如果竿子越長其要轉到固定的角度就需要越久的時間。
- ii 所以當我們的竿子倒了一固定的角度，竿子越常我們就需要更長的時間去讓他回到中垂線，代表說需要較長的時間才能讓過去的影響較到幾乎為 0
- iii 所以我們認為在自相關函數中， $g(t) \sim e^{-a|t|}$ ，而當竿子越長就需要更久的時間擺脫過去的影響，其 a 值就會越小

VI 實驗結果/觀察

- 1 心率變異度：取用公開的心跳數據庫並且去看其 Lorentzian Distribution 所得到的 a 值以及在冪定律中的 β 值
 - i 我們利用公開的心跳數據庫並用冪定律以及 Lorentzian Distribution 去對看看，我們拿前 5 組的結果，進行演示，結果如下：

record_id	hours	a	R^2 <i>Lorentzian</i>
nsr001	24	0.082182	0.179872
nsr002	24	0.080241	0.252986
nsr003	24	0.114779	0.142798
nsr004	24	0.129358	0.107778
nsr005	24	0.194327	0.049707

record_id	hours	β	R^2 <i>Power Law</i>
nsr001	24	1.051345	0.212646
nsr002	24	1.073882	0.230048
nsr003	24	0.812651	0.140965
nsr004	24	0.752606	0.115445
nsr005	24	0.505419	0.062952

- ii 我們發現在心跳的數據中利用 Lorentzian Distribution 的 R^2 不會比原來的冪定律差，且解釋性更強，說明 Lorentzian Distribution 可能就是較為理想的物理模型
- 2 Cartpole：驗證假說，去看 a 值是否會因為竿子長度變長而變小
 - i 由圖中的線性擬合，我們可以發現結果跟預期中的一樣，當竿子長度越長時其 $|\hat{f}_k|^2 \sim \frac{2a}{a^2 + \omega^2}$ 中的 a 就會越小，說明我們新的數學模型是符合我們的理論的
 - 3 心臟變異度 & Cartpole：
 - i 我們這次發現冪定律的使用會無法說明自相關函數的趨勢，所以我們提出了一個新的、最適合的方程式去試圖說明心臟變異度與 Cartpole，結果也顯示在心臟中使用 Lorentzian Distribution 不輸原來的冪定律，而在 Cartpole 中更是可以去近乎完美的找到 a 值，而且還讓自相關函數的部分有了更佳的解釋性
 - ii 我們改變了兩個變因——竿子重量與長度，實驗數據中發現竿子長度的改變與我們所推導的假說相符合

VII 結論

- 1 研究總結：
 - i 我們暑期研究主要集中於假說的建立以及驗證，驗證了「Cartpole 也會有冪定

律」這件事，提出了 Lorentzian Distribution 的可能性以及竿子長度的便常會使新理論的 α 值變小，並且確立的許多未來研究的方向

2 未來研究

- i 試著在 Cartpole 與心率變異度中找出縮短測量時間又不會影響判斷的方法，觀察兩系統的關聯，並試著用最少的時間去了解一個病人心臟真正的生理結果
- ii 在 Cartpole 中增加更多的變因，例如加上地形的粗糙度、地面摩擦力等等，將多台的 Cartpole 座連接，並試著去與心臟做連結
- iii 對 Cartpole 以及心率變異度的數據作多種的處理，看是否有我們想要看到，或是可以推出的新結果，例如對數據做 Hilbert Huang Transfer 並且看低頻範圍的數據等等
- iv 找出更好模擬 Cartpole 的辦法讓數據理想一點
- v 完善我們的理論

VIII 參考文獻

1 研究報告:

- [1] Power-law behavior of heart rate variability in Chagas' diseases
- [2] Power Law Behavior of RR-Interval Variability in Healthy Middle-Aged Persons, Patients With Recent Acute Myocardial Infarction, and Patients With Heart Transplants
- [3] Power-law relationship of heart rate variability as a predictor of mortality in the elderly
- [4] Fractal Correlation Properties of R-R Interval Dynamics and Mortality in Patients With Depressed Left Ventricular Function After an Acute Myocardial Infarction
- [5] Power-Law Behavior of Beat-Rate Variability in Monolayer Cultures of Neonatal Rat Ventricular Myocytes

2 網路資料

- [6] Cartpole Animation: <https://www.whoop.com/us/en/thelocker/heart-rate-variability-hrv/?srsltid=AfmBOoopmux3dLVnC5Xc768l5FdqZEpLLv8UbZIUDhedj7LxKOHeOmvu>
- [7] MIT-BIH Long-Term ECG Database: <https://physionet.org/content/ltadb/1.0.0/>

無人飛行載具視覺辨識定位系統

陳彥豪

國立臺北科技大學 車輛工程系

指導老師：羅志偉 教授

國立陽明交通大學電子物理系

摘要：本研究旨在設計一套整合 ArUco 標籤、PiCamera3 與 OpenCV 的視覺定位系統，模擬應用於火箭降落階段的導引功能。因傳統火箭回收需高成本支撐與捕捉裝置，為降低實驗門檻，本系統以無人飛行載具為平台，透過平面標記進行即時定位，重建降落區域之三維資訊。方法上先進行相機內參標定，取得焦距與畸變參數，並藉由 ArUco 世界座標推算相機相對位置。實驗中設置牆面九標籤構成的降落目標區，並以無人載具(Unmanned Aerial Vehicle, UAV)進行模擬測試。結果顯示系統能穩定辨識標籤與距離，平均定位誤差控制於可接受範圍，具應用於實際降落系統之潛力。

關鍵詞：ArUco 標籤、視覺定位、無人飛行載具、火箭降落模擬、相機校正

I. 簡介／前言

隨著可重複使用火箭與無人載具 (UAV) 技術的發展，降落階段的導航精度與可靠性成為關鍵。SpaceX 雖已成功實現火箭自動回收，但所需的地面導引設施與控制系統建置成本極高，仍難以普及至中小型研究與實驗場域。

為降低技術門檻，本研究建構一套以 ArUco 標籤與影像辨識演算法組成的視覺導引定位系統，透過 PiCamera3 進行即時姿態估算與位置推算。特別的是，本系統將 ArUco 標籤貼設於垂直牆面，作為 UAV 降落時的視覺目標基準點，模擬於空間中多方向辨識與側向靠近降落區的實務情境。



圖 1：無人飛行載具視覺辨識定位系統示意圖

II. 材料／實驗設計

本實驗設計旨在以低成本視覺技術模擬火箭或無人機降落導引流程，驗證 ArUco 標籤定位的穩定性與準確度。設計三階段測試如下：

1. 電腦鏡頭垂直距離測試：測試單一標籤與 3x3 標籤陣列在距離估算的穩定性。
2. PiCamera3 相機垂直距離測試：使用 Raspberry Pi + PiCamera3 實際測試。
3. 聚焦中心點測試：9 個 ArUco 掃略到任何一個 ArUco 的情況下，皆能確認中心 ArUco 的位置。

此設計可觀察視覺辨識系統對多標籤環境與變化的反應，提供 UAV 降落導引之潛力依據。

實驗設計：

實驗以 ArUco 標籤貼設於牆面作為定位參考點，模擬降落導引目標，標籤配置為 3x3 方陣共 9 個，構成垂直的降落辨識區。無人飛行載具搭載 PiCamera3，鏡頭朝向標籤區進行不同高度與距離的模擬測試。系統透過即時影像偵測 ArUco 標籤，並運用姿態估算演算法反推出相機相對於標籤的空間位置。定位結果與標籤中心之偏差可作為降落準確度的衡量依據。整體實驗流程包括：相機校正、標籤佈置、即時定位運算與誤差分析(誤差分析設定為 10%內可接受範圍)。



圖 2：鏡頭棋盤式相機校正

一、電腦鏡頭模擬垂直距離測試

使用筆記型電腦內建攝影鏡頭進行垂直向前拍攝，搭配 ArUco 標籤辨識系統進行測試。此階段主要比較標籤配置對定位準確度之影響，分別採用：

1. 單一中央標籤配置：將一張 ArUco 標籤置於畫面中央位置。
2. 3x3 標籤配置：排列 9 張標籤形成方陣，以模擬更完整的導引區域。

實驗過程中，固定相機位置與光源條件，不同大小 ArUco 對應在距離得判斷辨識（如大於 40cm 判斷最大大小、20~40cm 判斷中等大小、小於 20cm 判斷最小大小）進行辨識，觀察標籤對姿態估算穩定性與誤差的影響。



圖 3：單一中央標籤配置

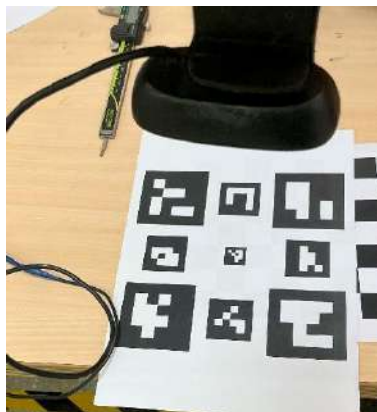


圖 4：3x3 標籤配置

二、PiCamera3 相機垂直距離測試

將 PiCamera3 安裝於三腳架或 UAV 上，鏡頭面對牆面標籤進行垂直辨識。此項目進行九標籤配置測試，並與電腦鏡頭結果做比較，距離與照明條件也與前測相同。

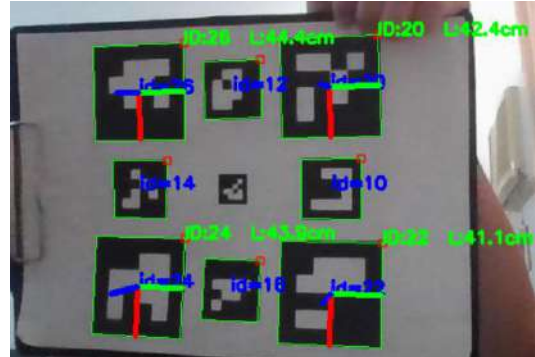


圖 5：PiCamera3 相機垂直距離測試

三、聚焦中心點測試

測試系統在不管掃描到任何一個 ArUco 的情況下，能確認中心 ArUco 即時辨識與誤差穩定性。系統開啟後先透過鏡頭棋盤式相機校正，再開始辨識標籤並即時計算相機與標籤中心距離。

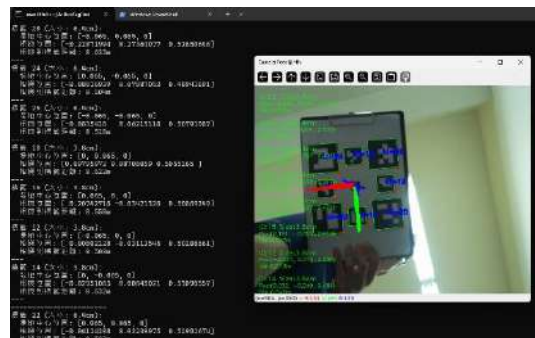


圖 6：PiCamera3 相機聚焦中心點測試

III. 方法／器材／設備

本實驗使用以下硬體與軟體組合進行測試：

一、硬體：

1. Raspberry Pi 5 開發板：高效能且體積小，適合嵌入式 UAV 控制與影像處理。
2. PiCamera3 攝影模組與壓克力保護殼：提供高解析度與穩定影像輸入，保護鏡頭避免碰撞。
3. 筆記型電腦（搭載內建鏡頭）：作為初期測試與比較基準，驗證不同鏡頭間的精度差異。
4. ArUco 標籤：作為初期測試與比較基準，驗證不同鏡頭間的精度差異。

二、軟體

1. Python：開源、跨平台，且擁有強大的影像處理與相機標定功能。
2. OpenCV：開源、跨平台，且擁有強大的影像處理與相機標定功能。

3. Visual Studio code：輕量且擴展性高，便於程式開發與除錯。

4. Launch：協助在 Windows 環境中顯示 Raspberry Pi 遠端視覺介面。

5. Raspberry Pi：快速燒錄作業系統至記憶卡，方便系統部署。可自行撰寫的相機標定程式與棋盤格模板，確保內參矩陣與畸變參數精確，提高距離估算的準確性。

IV. 實驗結果／觀察

一、電腦鏡頭垂直距離測試

根據量測實驗判斷，將鏡頭棋盤式相機校正後，其垂直距離測試幾乎穩定於誤差內。

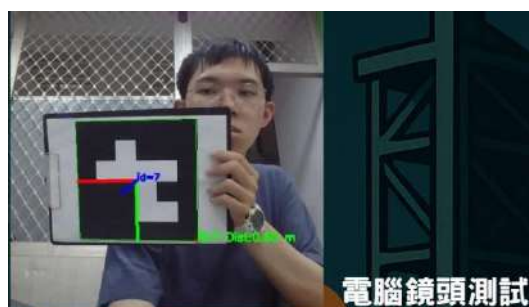


圖 7：電腦鏡頭測試

二、PiCamera3 相機垂直距離測試

根據距離切換判斷，將鏡頭棋盤式相機校正後，其垂直距離設定在三個判斷中可知，皆會切換 ArUco 大小辨識，且數值誤差小。



圖 8：Pi camera3 相機垂直距離測試

三、聚焦中心點測試

系統在不管掃略到任何一個 ArUco 的情況下，能確認中心 ArUco 即時辨識與誤差穩定性。

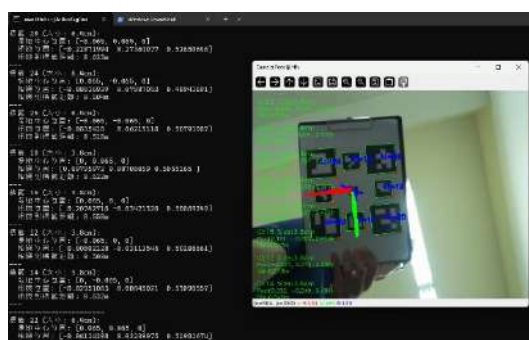


圖 9：PiCamera3 相機聚焦中心點測試

	A	B	C	D	E
標籤	標籤大小	距離地中心位置	相機到標籤垂直距離	實際垂直距離誤差	
1	10	3.8cm	(0.6,5.0)	52.2	1.5%
2	12	3.8cm	(-6.5,0.0)	50.3	5.1%
3	14	3.8cm	(0,-6.5,0)	53.2	-0.4%
4	16	3.8cm	(6.5,0.0)	55	-3.8%
5	20	6.4cm	(-6.5,6.5,0)	83.1	-26.6%
6	22	6.4cm	(6.5,6.5,0)	52.2	1.5%
7	24	6.4cm	(6.5,6.5,0)	50.4	4.9%
8	26	6.4cm	(-6.5,-6.5,0)	51.8	2.3%
9	實驗區尺寸	單位			
10	53	公分			
11					

圖 10：PiCamera3 相機聚焦中心點測試

上圖(圖 10)因誤差太大或距離傾斜角度太大，而不考慮採納。

誤差公式：1-(相機到標籤垂直距離/實際垂直距離)

V. 討論／分析

1. 像素座標轉換為相機座標系：

$$s \begin{bmatrix} u \\ v \\ 1 \end{bmatrix} = K \cdot [R | t] \cdot \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \\ 1 \end{bmatrix}$$

此公式用於將 3D 世界座標(X,Y,Z)經由旋轉矩陣 R、平移向量 t，轉換為相機座標系下的像素座標(u,v)，係數 s 是比例常數。

符號定義：

(u,v)：影像中的像素座標

(X,Y,Z)：世界座標系中的點

K：相機內參矩陣（內部參數）

R：旋轉矩陣（描述座標旋轉）

t：平移向量（描述位置位移）

s：縮放因子

2. 相機在世界座標系中的位置：

$$C = -R^T \cdot tvec$$

此公式用來計算相機在世界座標系中的實際位置C，並將旋轉矩陣反轉，再與平移向量內積所得。

符號定義：

C：相機的位置向量（在世界座標系）

R^T ：旋轉矩陣的轉置（反旋轉）

tvec：從 ArUco 到相機的平移向量

3. 相機與 ArUco 的距離：

$$D = \sqrt{t_x^2 + t_y^2 + t_z^2}$$

符號定義：

t_x, t_y, t_z ：平移向量在三軸上的分量（即 tvec 展開）

D：相機與標籤中心的實際距離

4. 單幀平均距離公式：

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \sqrt{x_i^2 + y_i^2 + z_i^2}$$

5. 平均距離：

$$\bar{d}_t = \frac{1}{t} \sum_{i=1}^t \bar{d}_i$$

符號定義：

\bar{d} ：所有標籤的平均距離

t：累積幀數（即時間）

\bar{d}_t ：截至第 t 幀為止的平均定位誤差

螢幕畫面即時顯示：

1. 標籤 ID

2. 相機推估座標 (x, y, z)

3. 與標籤中心之距離

4. 目前平均距離

6. 相機姿態穩定性角度變化 (Pitch/Roll)：

$$\theta = \arctan2(r_{32}, r_{23})$$

$$\phi = \arctan2(-r_{31}, \sqrt{r_{32}^2 + r_{23}^2})$$

旋轉矩陣：

$$R = \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \end{bmatrix}$$

符號定義：

θ ：Pitch（俯仰角），前後傾斜程度

ϕ ：Roll（翻滾角），左右傾斜程度。

上述公式分別對應的是相機的 Pitch (θ) 與 Roll (ϕ) 姿態角，從旋轉矩陣 R 推導出的歐拉角，用來使用於 UAV 或相機的俯仰與翻滾角度變化。

1. 低成本可行性：

系統以低成本設備即可提供穩定定位能力，顯示可擴展至 UAV 室內室外降落或火箭降落輔助導航的應用潛力。

2. 多點定位優勢：

透過 3x3 標籤配置，在距離穩定性、誤差分佈與容錯率方面均優於單一標籤，能有效降低單點辨識失誤的影響。

3. 光線與環境因素問題：

低光環境、背景雜訊與反光會影響標籤辨識率，顯示系統需針對不同環境條件進行影像增強與雜訊抑制。

4. 高度與視角影響：

實驗顯示高度過高、視角偏斜大或下降速度過快時，影像模糊與標籤可見度降低會導致精度下滑。

VI. 結論

此研究設計實現 ArUco 標籤、PiCamera3 與 OpenCV 整合的視覺定位系統，成功在 UAV

鏡頭測試中提供穩定且精確的即時定位資訊，並採用低成本硬體與開源軟體，了解未來在火箭降落輔助導引、無人機自主降落以及教育研究等領域的可行性。

在多標籤判斷測試下，定位精度與容錯性顯著提升，即便部分標籤被遮擋，但仍能維持可靠定位。實驗中觀察到其傾斜視角、光照不足以及背景雜訊等因素，會造成辨識系統誤差變大。針對這些問題與挑戰，未來可透過濾波演算法及多感測器融合技術加以改善。

此外，系統可進一步延伸至動態追蹤、室外應用與多平台協同定位，並結合運動預測模型以提升在高速與複雜環境下的適應能力，持續推進其在實際應用中的發展潛力。

VII. 參考文獻

1、期刊雜誌：

[1] Garrido-Jurado, S., Muñoz-Salinas, R., Madrid-Cuevas, F. J., & Marín-Jiménez, M. J. (2014). Automatic generation and detection of highly reliable fiducial markers under occlusion. *Pattern Recognition*, 47(6), 2280–2292.

DOI: 10.1016/j.patcog.2014.01.005

[2] Zhang, Z. (2000). A Flexible New Technique for Camera Calibration. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 22(11), 1330–1334.

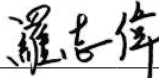
DOI: 10.1109/34.888718

[3] Zhu, Y., Zhao, W., Li, H., & Sun, M. (2022). UAV Landing Aid Hexapod Robot based on ArUco Marker and Sparse Optical Flow. *Journal of Physics: Conference Series*, 2281(1), 012002.

DOI:10.1109/SIBCON50419.2021.9438855

2、技術及研究報告

[1] 國立陽明交通大學電子物理系（2025）。《113 學年度下學期 電子物理實驗講義》。校內教學實驗講義。

指導教授簽名： 

利用鈦藍寶石激發硒化鎵晶體產生寬頻的中紅外

董雅琴

指導老師：羅志偉 教授

國立中正大學物理學系
國立陽明交通大學電子物理系

摘要：中紅外光源在光譜分析領域具有重要應用價值。在先前的研究中，使用平面的硒化鎵，改變入射角得到不同波長且窄頻的中紅外光，但我們希望能使用此材料得到寬頻的中紅外光。在本專題報告中，我們使用平行光的脈衝雷射，打在有曲率的非線性晶體硒化鎵上，因平行光在有曲率的材料上有不同的入射角，所以會產生不同窄頻的中紅外光，多個連續的頻段進而組成寬頻的中紅外光。結果顯示，曲面晶體所產生頻寬反而小於平面晶體，未達預期。推測可能因晶體對稱性導致相位匹配不良，產生破壞性干涉，或中紅外光在大氣中遭吸收。未來可透過結構設計與環境控制驗證此推論。

關鍵詞：中紅外光、硒化鎵、曲面晶體、非線性光學、相位匹配、頻譜分析

1. 前言

在現代材料研究中，了解電子或電洞等「載子」在材料中如何運動、聚集與耗散，是理解材料特性的重要關鍵。而這些動態過程常常發生在極短的時間尺度內，必須透過「超快動力學」技術才能觀察。

超快動力學是利用極短脈衝的雷射光，來捕捉材料在皮秒(10^{-12} 秒)尺度內的快速反應。當材料受到激發光脈衝照射後，載子會從基態被激發到高能態，接著開始一連串的運動與能量轉移。而在不同延遲時間後，再用探測光脈衝照射材料，並紀錄材料對光的吸收或反射變化，就能拼湊出載子隨時間演化的過程。

這種「激發－探測光譜」(Pump-Probe Spectroscopy)技術，就像使用超快相機拍攝電子運動的慢動作影片，使研究者能深入了解載子的遷移、再結合或與晶格的交互作用等現象，進一步揭示材料在光、電等應用上的潛力。

當我們產生中紅外寬頻光時，就可以用來研究材料內部更多不同的物理現象。中紅外光的能量剛好對應到材料中的一些低能反應，比如晶格振動、載子移動、材料內部的能量變化等。

因為中紅外光能夠穿透許多材料，而且搭配超快雷射的時間解析能力，我們就能更清楚

地看到材料裡的快速變化過程。這樣的技術不只能幫助我們了解材料的性質，還能應用在紅外感測、光電元件等技術發展上。

2. 實驗設計

2.1 中紅外脈衝光產生之機制

利用非線性光學晶體——硒化鎵晶體(GaSe)透過差頻產生(Differential Frequency Generation, DFG)機制，將基頻光作為輸入並產生中紅外光脈衝。透過改變基頻光入射至硒化鎵晶體的入射角度，可以調整差頻產生過程中的相位匹配條件，實現對中紅外光脈衝波長的控制。

當光與具有非中心對稱結構的非線性光學介質相互作用時，該介質中會誘發一電偶極矩 P ，此電偶極矩與入射光的電場 E 之間的關係式為[2]：

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E + \epsilon_0 \chi^{(2)} E E + \dots \quad (2.1)$$

其中 $\chi^{(2)}$ 為非線性項，其典型數值約為 10~20 pm/V，故只有在入射光的電場 E 足夠大時，非線性效應才會顯著。若入射光電場 E 的表達式為：

$$E = E_1 \cos(\omega_1 t + k_1 z) + E_2 \cos(\omega_2 t + k_2 z) \quad (2.2)$$

將(2.2)式代入(2.1)式中，可以得到誘發的電偶極矩中含有和頻項 $(\omega_1 + \omega_2)$ 與差頻項 $(\omega_1 - \omega_2)$ 。當兩個不同頻率的光場 ω_1 和 ω_2 同時入射非線性光學介質並相互作用時，若滿足能量守恆及動量守恆條件，將會產生一個新頻率的差頻光 $(\omega_3 = \omega_1 - \omega_2)$ 。當能量及動量守恆兩個條件同時被滿足時，稱其達到相位匹配(phase matching)條件。

在非線性光學中，常將互相作用的三束光標記為：pump wave(ω_p)、signal wave(ω_s)與 idler wave(ω_i)，在實驗系統中 ω_p 約等於 ω_s ，且 ω_p 與 ω_s 均比 ω_i 大，三者關係為 $\omega_i = \omega_p - \omega_s$ ，其中 ω_p 與 ω_s 由入射之基頻光提供，而差頻產生之中紅外光為 ω_i 。

在中紅外脈衝光的生成過程中，基頻光為中心波長 800 nm 的脈衝雷射。由於該脈衝雷射本身具備寬頻特性（其頻譜如圖 2-1 所示），因此在滿足相位匹配條件時，硒化鎵晶體能夠從入射雷射脈衝中選取兩個不同頻率的光子，並透過差頻產生(DFG)機制生成中紅外脈衝光。

簡單來說，當基頻光以不同的入射角度照射到材料上，等同於光在晶體內部行進的路徑長度改變，這將直接影響其達到相位匹配的條件。若光子之間的相位恰好對齊，便能形成建設性干涉，增強中紅外光脈衝的產生效率；反之，若相位錯位，則可能產生破壞性干涉，導致某些頻段被削弱或抵消，進而改變中紅外光脈衝的頻譜範圍。

此外，非線性晶體的厚度也扮演關鍵角色。當晶體較厚時，光子在其中的傳播距離拉長，稍有相位不匹配便可能在更長的路徑中累積出顯著的破壞性干涉，造成頻譜收窄或強度降低。相對地，較薄的晶體因為交互作用路徑短，相位容差較大，因此更容易維持良好的相位匹配，提升中紅外脈衝的頻寬與穩定性。

基於上述原理，若我們使基頻光照射於具有曲率的非線性晶體表面，相當於一次讓光以多種連續角度入射於材料上。不同角度會對產生不同頻率的中紅外光，而角度的連續性便能對應出連續的頻率組成，最終形成寬頻的中紅外光譜。

實驗中使用的硒化鎵晶體厚度約為 0.15 mm 及 0.7 mm，屬於 I 類型相位匹配晶體，而 I 類型相位匹配意指 signal wave(ω_s)與 idler wave(ω_i) 具有相同的偏振方向。

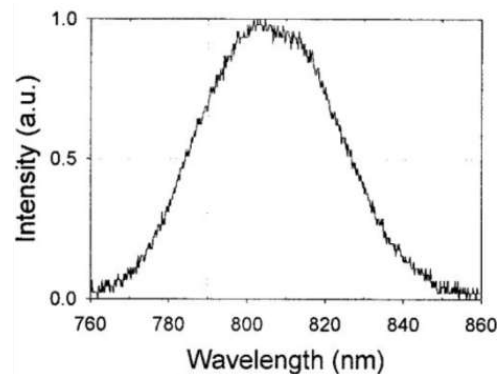


圖 2-1 再生放大器(Regenerative amplifier)之脈衝雷射頻譜[2]。

2.2 中紅外光脈衝之特性

在中紅外光脈衝光之特性量測方面，以 MCT (HgCdTe Photoconductive Detector) 作為光強度偵測器，利用干涉方式量取不同相位匹配條件下中紅外光脈衝之時域訊號，再藉由傅立葉轉換得到中紅外光脈衝之頻譜及中心頻率。先來看理論的部份，可以將中紅外光脈衝光之頻譜以時變電場的方程式表示為：

$$E(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E(t) e^{-i\omega t} dt \quad (2.3)$$

將(2.3)式平方後可到頻譜中各頻率之光強度 $I(\omega)$ ：

$$I(\omega) = |E(\omega)|^2 = \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E^2(t) E(t + \tau) e^{-i\omega t} dt \quad (2.4)$$

在實驗中，藉由改變兩道光脈衝之光程差以改變延遲時間 τ ，並在不同的延遲時間下量測兩道光干涉後之光強度 $I(\tau)$ 。假設兩道光的電場大小 $E_1(t) = E_2(t) = E(t)$ ，則不同延遲時間下兩道光干涉後的光強度 $I(\tau)$ 可表示成：

$$I(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} |E_1(t) + E_2(t + \tau)|^2 = 2 \cdot I + \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} [E^2(t) E(t + \tau) + (c.c.)] dt \quad (2.5)$$

可以發現將(2.5)式表示在不同延遲時間下之干涉訊號強度做傅立葉轉換後可得到(2.4)式所代表的脈衝頻譜，也就是說，可以藉由傅立葉轉換將以干涉儀測得到的時域訊號轉為頻域訊號，進而得到產生之中紅外脈衝光脈衝頻譜。[3]

2.3 實驗設計

首先，我們需確認中紅外光是否成功產生，為此搭建了如圖 2-2 所示的基本實驗架構。實驗使用鈦藍寶石飛秒脈衝雷射 (Ti: sapphire femtosecond pulse laser) 作為基頻光源，輸出中心波長為 800 nm 的脈衝雷射。在光束進入非線性晶體碲化鎵之前，先通過一枚二分之

一波片 (Half-wave plate) 以調整其偏振態，藉由改變快軸方向控制輸出光的偏振角度。隨後，雷射打在碲化鎵晶體上，藉由調整入射角以改變相位匹配條件，進而產生不同強度的中紅外光。

中紅外光經由 HgCdTe 光導偵測器 (MCT, Mercury Cadmium Telluride Photoconductive Detector) 進行接收，再傳輸至示波器觀察訊號。由於 MCT 在室溫下容易因熱噪聲導致飽和，因此偵測器需以液態氮冷卻以維持穩定靈敏度。在示波器上若能觀察到訊號強度的明顯凸起，則代表成功產生中紅外光。實驗過程中，調整色散元件、碲化鎵晶體的入射角，以及二分之一波片的角度，皆會影響產生中紅外光的強度。

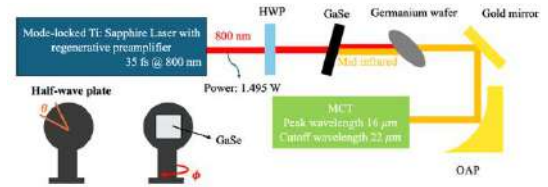


圖 2-2 中紅外光脈衝產生系統架構。

在成功確認碲化鎵能產生中紅外光後，我們進一步引入麥克森干涉儀 (Michelson interferometer) 進行時域訊號的量測。系統中採用適用於 800 nm 波長的分光鏡 (Beam splitter) 將光分成兩路，並使其在不同路徑上反射、干涉。為了進行準確量測，我們需先確認空間與時間上的對應關係：空間上兩道光需共線，時間上則需兩入射光的光程差為 0，當這兩個條件達成後，即可開始進行干涉訊號的掃描。

當雷射干涉圖樣突然亮度明顯上升，代表兩道光的光程差為 0，此時所量測到的干涉訊號強度最大。接著需換算移動延遲臂的距離與對應的時間差：光速為約 3×10^8 m/s，若鏡子前後移動 $1 \mu\text{m}$ ，即 1×10^{-6} m，光程差會增加 2×10^{-6} m (因來回一次)，所對應的時間差為 $(2 \times 10^{-6} \text{ m}) \div (3 \times 10^8 \text{ m/s}) \approx 6.6 \text{ fs}$ ，即約 0.0066 ps。

以光程差為 0 的位置作為時間零點，從鏡子倒退約 $150 \mu\text{m}$ (約 -1 ps) 開始掃描，一直

到前進 150 μm (+1 ps)，可掃出完整的時域干涉訊號。接著，調整基頻光的入射角度，由於相位匹配條件不同，會產生不同的時域圖樣。將時域訊號進行傅立葉轉換後，可得該入射條件下中紅外光的頻譜分布與對應光子能量。

最後，在掃描完平面硒化鎵晶體的時域訊號後，我們裝上自行設計的曲率調整裝置，將晶體貼合於具特定曲率半徑的基座，使其形成彎曲形貌，再重複上述實驗步驟進行量測。藉由這種方式可一次獲得多入射角對應的中紅外頻譜，進而實現寬頻中紅外光的產生。

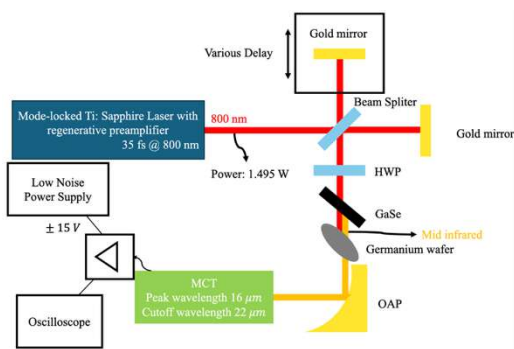


圖 2-3 中紅外光脈衝產生系統及量測中紅外光脈衝特性之干涉儀架構。

3. 使用設備

鈦藍寶石雷射(Ti: sapphire laser)

本實驗中所使用的基頻光源為鎖模鈦藍寶石雷射(Mode-locked Ti: sapphire laser)，其擔任種子光源(seed pulse source)，再經由再生放大器(Regenerative amplifier)放大後，輸出高功率脈衝光。種子雷射為 Coherent Revolution，具有 80 MHz 的脈衝重複率、中心波長約為 800 nm，且具備超過 60 nm 的光譜頻寬，有利於產生短脈衝的寬頻光源。經放大後的光由 Coherent Astrella USP 輸出，放大脈衝的中心波長維持在 800 nm 左右，頻寬約 35 nm，脈衝寬度約為 35 fs，重複頻率 1 kHz。

碲鎘汞探測器 MCT(HgCdTe Photoconductive Detector)

為了有效接收由硒化鎵(GaSe)產生的中紅外輻射，我們選用碲鎘汞($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ，簡稱 MCT)光導探測器。其工作原理基於帶間躍遷(Interband transition)：當中紅外光子被吸收後，價帶中的電子將被激發至導帶，導致材料的電導率產生變化，進而轉換成可量測的電訊號。MCT 材料具有可調變的能隙(Bandgap tunability)，透過調整鎘(Cd)與汞(Hg)的比例，可精確控制其對應的偵測波長範圍。鎘含量越高，能隙越大，偵測波段偏向短波紅外(SWIR)；反之，則可延伸至更長波段。我們所使用的 MCT 探測器具有峰值靈敏波長(Peak wavelength)為 16 μm ，截止波長約為(Cutoff wavelength)22 μm ，適用於涵蓋長波至極長波的中紅外光訊號收集。

麥克森干涉儀(Michelson interferometer)

基本結構包括一個光源、一個分光鏡(Beam splitter)、兩面垂直鏡子(一固定、一可移動)，以及一個干涉影像觀察區。當光源發出的光被分光鏡分成兩束後，分別沿兩條不同的光路反射，最終再次匯合產生干涉。若兩路光的光程相差為半波長的奇數倍，會形成破壞性干涉(暗紋)；若為整數倍，則形成建設性干涉(亮紋)。在本實驗中，干涉儀主要應用於量測中紅外脈衝在時間域中的變化(Time-domain signal)。透過調整移動鏡位置以控制延遲時間，可掃描出完整的電場時間波形。由於時間與頻率互為傅立葉轉換對偶，因此可藉由傅立葉轉換將時域訊號轉換至頻域，以分析光源的頻譜結構與頻寬特性。

4. 實驗結果

本實驗首先使用厚度為 0.7 mm 的硒化鎵晶體，透過調整不同基頻光入射角度以觀察中紅外脈衝之產生效應。由圖 4-1 可見，不同的入射角度會導致中紅外光脈衝強度改變，進

而影響其對應的時域訊號圖形。所有量測到的時域訊號經傅立葉轉換後，即可獲得各相位匹配條件下所對應之中紅外脈衝能量分布，並建立其中心波長與相位匹配條件的關聯性，如圖 4-2 所示。

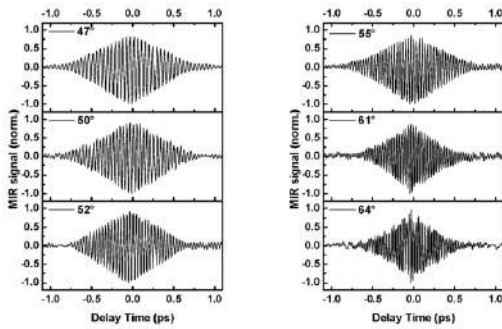


圖 4-1 平面硒化鎵不同相位匹配條件（基頻光入射角）之中紅外光脈衝干涉訊號。

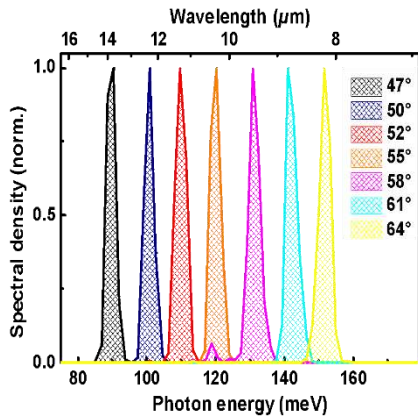


圖 4-2 平面硒化鎵不同相位匹配條件(基頻光入射角)之中紅外光脈衝頻譜。

然而，在嘗試將厚度為 0.7 mm 的晶體進行彎折時，晶體容易因應力集中而產生裂痕或斷裂，因此後續實驗改採用厚度約為 0.15 mm 的較薄晶體以進行進一步測試。

在平面晶體上，基頻光以入射角 50 度照射，示意圖如圖 4-3，所對應之時域干涉訊號如圖 4-4。經傅立葉轉換後，頻域訊號如圖 4-5，中心頻率為 20 THz，對應光子能量為 82.7 meV，波長為 15 μm 。計算其半高寬可得頻寬為 4.604 THz。

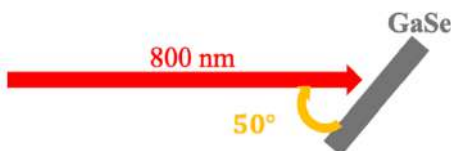


圖 4-3 平面硒化鎵基頻光入射角 50 度之示意圖。

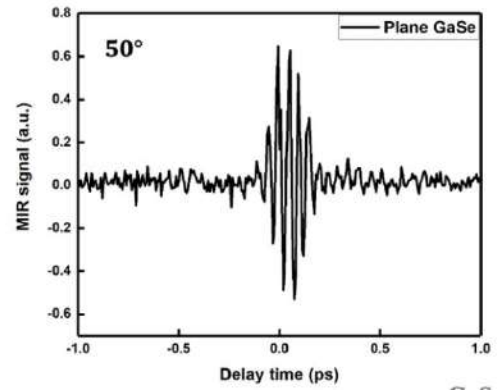


圖 4-4 平面硒化鎵基頻光入射角 50 度之中紅外光脈衝干涉訊號。

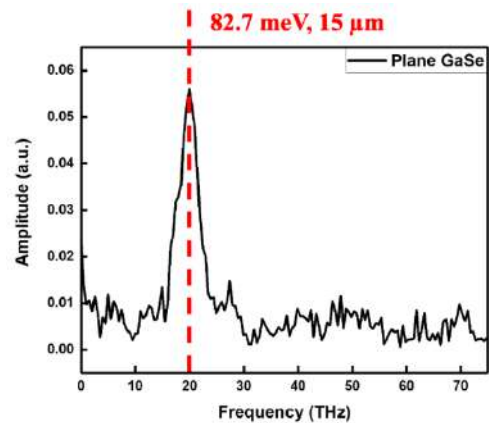


圖 4-5 平面硒化鎵基頻光入射角 50 度之中紅外光脈衝頻譜。

進一步，我們將基頻光以 0 度入射於具曲率半徑 12 mm 的曲面硒化鎵晶體上，如圖 4-6 所示。所產生的時域干涉訊號如圖 4-7，經傅立葉轉換後之頻域圖如圖 4-8，中心頻率為 21 THz，對應光子能量為 86.8 meV，波長為 14.29 μm ，半高寬對應之頻寬為 3.599 THz。



圖 4-6 曲面硒化鎵基頻光入射角 0 度之示意圖。

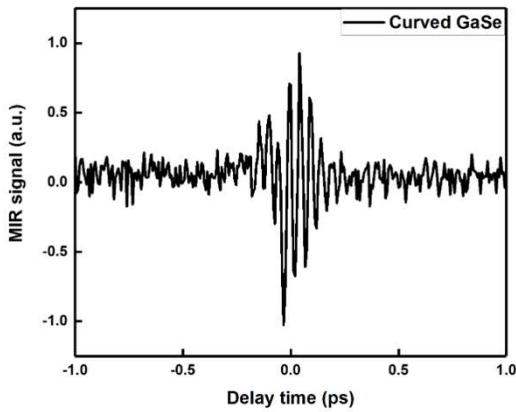


圖 4-7 曲面硒化鎵基頻光入射角 0 度之中紅外光脈衝干涉訊號。

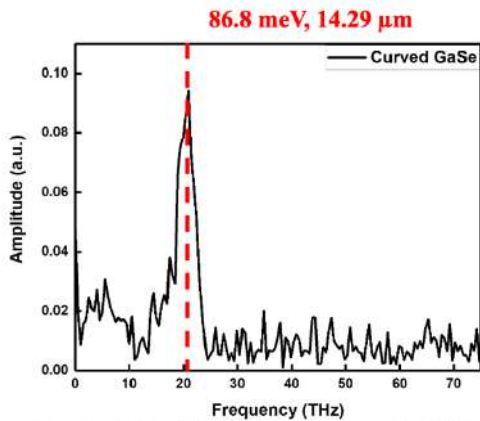


圖 4-8 平面硒化鎵基頻光入射角 50 度之中紅外光脈衝頻譜。

5. 討論分析

在本實驗中，我們針對厚度為 0.15 mm 的硒化鎵晶體進行比較，分別使用平面晶體與曲率半徑為 12 mm 的曲面晶體作為非線性介質，產生中紅外脈衝後分析其頻寬變化。結果顯示：平面晶體所對應的頻寬為 4.604 THz，顯著寬於曲面晶體的 3.599 THz。此現象與我們原先預期「曲面晶體可同時涵蓋多角度、增強頻譜展開」的假設相悖，以下分成兩點來討論。

第一，材料的彎折對稱導致相位匹配相位匹配效果不佳，影響頻譜展開。因為硒化鎵在進行曲面彎折時，為維持機械結構完整性，我們所施加的曲率半徑(12 mm)仍相對保守，所涵蓋的入射角範圍有限。再者，即便曲面設計能讓基頻光以連續角度入射，但由於每個角度在晶體內部對應的折射路徑與非線性極化方向不一致，若未精準掌握其晶體取向，則反而導致多頻段訊號彼此干擾或抵銷。這些因素

綜合影響，使得實驗中曲面晶體所產生的頻寬反而比平面晶體窄(曲面:3.599 THz;平面:4.604 THz)，未能如預期展開更寬的頻譜範圍。第二，環境因素造成中紅外光脈衝能量吸收，降低訊號品質。中紅外光波段容易受到環境中氣體成分的吸收，尤其是水氣(H_2O)與二氧化碳(CO_2)等常見分子。這些氣體在 10–25 μm 波長範圍內具有多個強吸收頻帶[5]，若光路未處於真空或乾燥惰性氣體環境中，極易導致中紅外訊號被部分吸收，造成傅立葉轉換後頻域圖的訊號強度降低、訊雜比下降，甚至在某些頻段出現缺口。這可能是造成曲面硒化鎵所對應的頻譜看似變窄，實際上可能是訊號能量未能完整被收集、甚至被部分環境吸收削弱所致。

6. 結論

本研究透過厚度為 0.15 mm 之硒化鎵晶體進行中紅外脈衝光產生實驗，並比較平面與曲面晶體在頻譜展開上的差異。實驗結果顯示，平面晶體在基頻光入射角 50 度條件下所產生之中紅外脈衝頻寬為 4.604 THz，而曲率半徑為 12 mm 之曲面晶體在 0 度入射條件下產生之頻寬僅為 3.599 THz，與原先預期「曲面晶體可同時涵蓋多角度、進一步拓展頻譜」的設想相違。

透過進一步討論，我們認為頻寬未如預期展開的原因可歸因於兩個主要因素。其一，曲面晶體彎折所引入的材料對稱性變化與取向誤差，可能使多角度入射下的非線性極化方向不一致，導致相位匹配條件難以同時滿足而造成不同頻段訊號之干涉或抵消。其二，實驗過程中可能存在水氣或二氧化碳等氣體成分的環境吸收效應，使部分頻段的中紅外訊號強度被削弱，導致實際頻譜寬度看似縮小。

綜合上述，本研究證實硒化鎵具備產生中紅外脈衝光的能力，並可透過調控入射角達到相位匹配條件進行頻譜調變。然而，要實現寬頻中紅外光源的目標，未來實驗應進一步優化晶體彎折設計、提升曲率涵蓋角度範圍，並改善環境條件以降低中紅外光在傳輸過程中的吸收損耗，方能完整發揮曲面設計的潛力。

7. 參考文獻

- [1] H. J. Wang, “*Study of Ultrafast Dynamics in Topological Insulators Bi_2Se_3 by Optical Pump Mid-Infrared Probe Spectroscopy*,” NYCU, Thesis of Master, August 2012.
- [2] S. A. Ku, “*Study of the optical characteristics and MIR generation in GaSe:S and GaSe: Te crystals*,” NCTU, Thesis of Master, August 2007.
- [3] R. A. Kaindl, “*Ultrafast mid-infrared studies of low-energy excitations in solids*,” Humboldt University, Thesis of Doctor, January 2000.
- [4] Sze, Simon M., and Ng, Kwok K., “*Physics of Semiconductor Devices*,” Germany, Wiley, 2006.
- [5] B. Bederson, H. Walther, “*Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics*,” Germany, Elsevier Science, 2005.

紅外線火災檢測

林子翔

中央大學數學系計算與資料科學組

指導老師：王智明 教授

中央大學光電科學與工程學系

摘要：熱影像能直接呈現火場溫度分布，相比傳統相機受煙霧及光線限制，熱影像在資訊呈現較具有優勢，所以本實驗設立一個目標在觀測低解析度熱影像（ 32×24 ）的火源偵測能力。採用真實拍攝的 1920×1080 影像，將其降採樣至 32×24 模擬 MLX90640 輸出，再將資料上採樣至 320×240 作為模型訓練輸入。訓練時使用 YOLOv8 模型，並將圖片左右顛倒擴充資料量。以 train/box_loss、val/box_loss 等指標推論訓練出的模型好壞，並在 Raspberry Pi 4 上實測辨識度與穩定性。運用卷積神經網路（YOLOv8）與 MLX90640 熱像儀進行紅外線火災檢測，實驗結果顯示模型能在低解析熱影像中辨識火源，在真實場域部署具有部分可行性；不過依舊存在環境雜訊及辨識度等問題，未來可透過多時序資訊與溫度訊號融合改善。

關鍵詞：火災、火源偵測、熱影像、yolo 模型

I. 簡介／前言

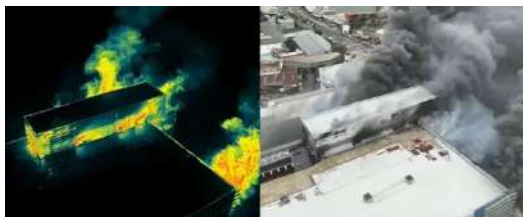


圖 1: 左半圖為熱影像，右半圖則為可見光相機，運用兩圖對比可知，熱影像在偵測火源上較不受環境影像，更具優勢。（參考文獻 1）

火災的早期偵測對於降低人員傷亡與財產損失至關重要。由圖 1 可知，右半圖可見光相機在煙霧或夜間情境下常受能見度限制；相較之下，左半圖熱影像能直接反映溫度分佈，因此在低能見度環境中具有明顯優勢。本研究採用 MLX90640 熱像儀輸出的低解析度資料，觀察在僅有 32×24 像素的硬體限制下，模型火源辨識能力如何。為此，我們運用輕量化的硬體設備與 YOLOv8 偵測模型，並設計資料前處理流程（包含解析度模擬與 jet 光譜映射），希望在低解析度輸入下仍能辨識火源，並兼顧即時性與實用性。

II. 材料／實驗設計

流程：

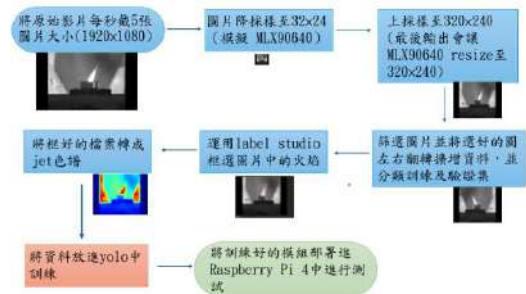


圖 2: 列出大致流程以便觀看

運用折射式鏡頭拍攝的 1920×1080 影片，擷取靜態影格當作訓練素材。並將圖片下採樣至 32×24 模擬熱像儀的拍攝結果，因 32×24 的圖片過小 yolo 幾乎無法辨識，所以再採樣至 320×240 設為最終輸出結果，將處理好的照片匯到 label studio 中框選完整火焰主體，避免將非火源的物體納入。將標註好的檔案放入 google colab 中並依靠其 GPU 來訓練 yolo 模型，訓練資料量有訓練集 1,083 張、驗證集 121 張（原圖+翻轉圖）。最終將訓練好的模型部署在 Raspberry Pi 環境中。我們希望模型可在樹莓派中實現即時檢

測，並在多種場景中保持高準確率。

III. 方法／器材／設備

3.1 器材

- 折射鏡頭



圖 3: 用於拍攝 1920×1080 高解析度影片，作為訓練素材的來源。提供原始高畫質熱影像供後續降採樣處理。

- MLX90640-D55 熱像儀 (32×24 pixels)

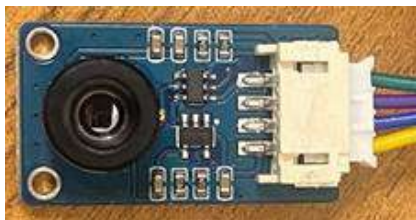


圖 4: 32×24 像素低解析度紅外線感測器，研究的核心設備。用於實時獲取熱分布數據。

- Raspberry Pi 4

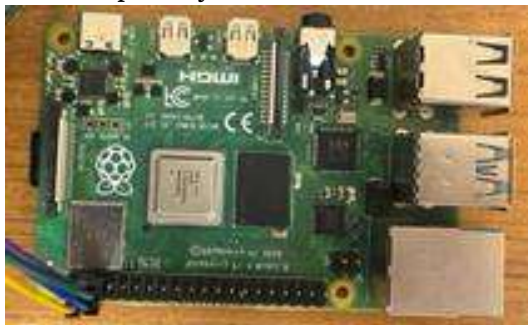


圖 5: 實際部署的設備，連接 MLX90640 熱像儀進行火源即時檢測。評估模型在嵌入式設備上的實時性能。

- 標註工具：Label Studio



圖 6: 用於標註火源位置的開源工具，支援多種標註方式。本研究中用

於框選完整火焰主體，含邊緣輪廓。

- Google Colab 訓練 yolo



圖 7: 提供 YOLOv8 模型訓練的雲端 GPU 環境

3.2 資料前處理

分為三個部分，第一部分影像縮放是將原始圖像批次縮放至 32×24 並再次縮放至 320×240，其關鍵程式碼為 `cv2.resize()` (參考文獻 2)。第二部分左右翻轉是將圖片批次水平翻轉影像，生成擴增資料，其關鍵程式碼：`img.transpose(Image.FLIP_LEFT_RIGHT)` (參考文獻 3)。第三部分色彩映射是將圖片應用 Jet colormap，因要套用樹莓派原設定才有此步驟，其關鍵程式碼：`cv2.applyColorMap('影像資料', cv2.COLORMAP_JET)` (參考文獻 4)。

3.3 模型訓練(訓練 code-參考文獻 6)

除了 yolo 外深度學習還有各種各樣的方法，但 yolo 的特色在短時間內可以檢測到影像中的多個物體，並擁有很高的準確性。

選用 YOLOv8n/s (Ultralytics) 作為模型框架，並將照片最終的輸入尺寸設為 320×240，我們可以改變模型中 Epoch、Batch 的參數值來調整訓練的週期及每個 epoch 需要跑的資料量，訓練結束後的模型結果我們用 `train/val(box_loss、dfl_loss)` 等來做為評估指標判別模型的好壞。

3.4 部署到樹莓派

為了觀察實際準確率，我們先在樹莓派中連接 MLX90640 和滑鼠鍵盤，開機後連接網路並運用隨身碟載入訓練出的最好模組 `best.pt` 權重推論，載入檔案並開啟終端輸入第一行 `cd yolo_v8_test` 目的是把路徑轉到資料

夾，之後在第二行輸入 conda activate yolo-env 啟動環境，最後輸入 python3 fire_detect_full.py 運行模型就可察看模型辨識狀況如圖 8。

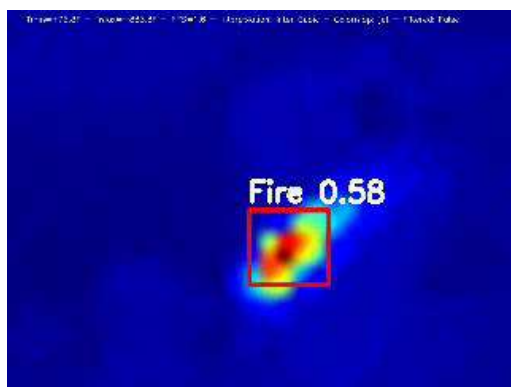


圖 8: 實際部署在樹莓派中觀測所看到的結果

IV. 實驗結果／觀察

此次結果分為四個部分，第一部分運用原始資料約 600 多張照片，第二部分則擴充資料量總數約 1000 多張照片，第三部分沿用第二部分的資料量再增加訓練時長，第四部份是沿用第二部分的資料量運用較大的 pretrain 模型及略為降低訓練時長，以下開始觀看結果：

1. 第一部分：

運用 yolov8n 模組，選用 epoch100，沒有設 Batch size 運用原預設值。

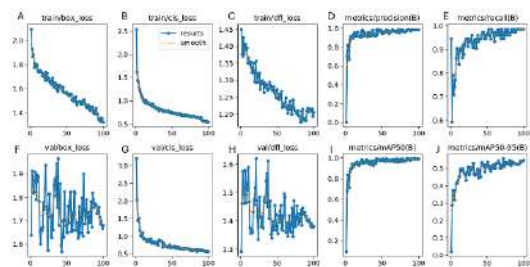


圖 9: 由圖可看出第一部份的訓練過程中各指標變化，A, B, C 為訓練集結果，F, G, H 則為驗證集結果，D, E, I, J 則為邊界框的檢測結果。

2. 第二部分：

運用 yolov8n 模組，選用 epoch100，

沒有設 Batch size 運用原預設值有資料擴增。

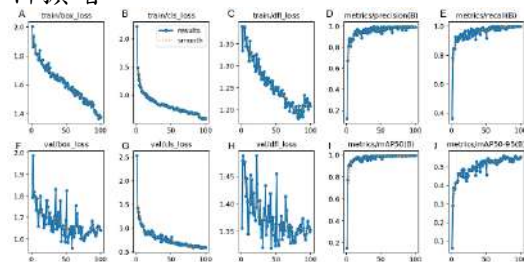


圖 10: 由圖可看出第二部份訓練過程中各指標變化，A, B, C 為訓練集結果，F, G, H 則為驗證集結果，D, E, I, J 則為邊界框的檢測結果。

3. 第三部分：

運用 yolov8n 模組，選用 epoch500，Batch size 設 5，沿用第二部分的資料量。

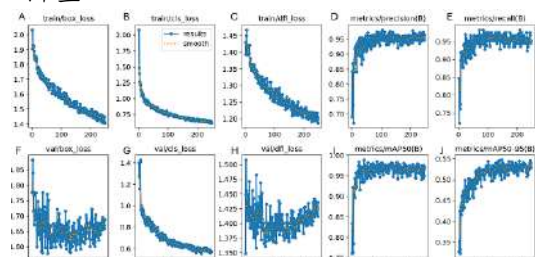


圖 11: 由圖可看出第三部份訓練過程中各指標變化，A, B, C 為訓練集結果，F, G, H 則為驗證集結果，D, E, I, J 則為邊界框的檢測結果。

4. 第四部分：

用 yolov8n 模組，選用 epoch250，Batch size 設 7，沿用第二部分的資料量。

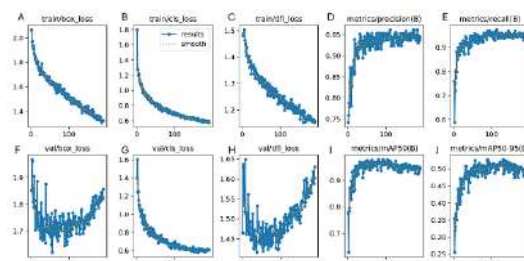


圖 12: 由圖可看出第四部份訓練過程中各指標變化，A, B, C 為訓練集結果，F, G, H 則為驗證集結果，D, E, I, J 則為邊界框的檢測結果。

V. 討論／分析

我們進一步分析四個部分的實驗結果，

在第一部分的實驗結果(圖 9)可看出驗證集中的 box_loss(圖 9-F) 與 dfl_loss (圖 9-H)下降有限且起伏波動大,訓練集的 box_loss(圖 9-A) 未明顯收斂,我們猜測是資料量不足的關係。

在第二部分(圖 10)我們將原本 600 多的訓練集擴充到 1000 多張照片,所看到相較第一部分,驗證集中的 loss (圖 10-F, H)有較顯著下降,但仍存在波動,收斂趨勢不穩定,訓練集中的 box_loss(圖 10-A)依舊無明顯收斂,判斷是訓練時常不夠長因此第三部分增長時間。

第三部分(圖 11)的訓練至 epoch 248 因模型無進步自動停止,驗證集中的 box_loss(圖 11-F) 與 dfl_loss(圖 11-H) 在前期下降後,於 epoch 130 左右開始上升,顯示可能發生過度擬合 (overfitting),且訓練集中的 box_loss(圖 11-A)依舊沒收斂,至此判斷可能訓練時長太長而導致模型有接近過度擬合 (overfitting)的情況,所以我們進行了第四部分的實驗。

第四部分(圖 8)訓練於 epoch 190 時自動停止,驗證集中的 box_loss(圖 12-F) 與 dfl_loss(圖 12-H) 呈現明顯上升,過度擬合更加明顯,且訓練集中的 box_loss(圖 12-A) 依舊無法收斂。由上述結果得知資料擴增對提升表現有一定幫助,但模型在不同設定下皆面臨收斂不佳或過擬合的問題,且在 MLX90640 熱像儀輸出時常將周圍的溫度取平均來去均勻上色,所以可知在有火焰的情況下周圍環境皆會是藍色低溫,而在無火焰時,體溫或者是更高溫的物品可能會與火焰亮度相近,從而導致誤判。故推測資料量單一、低解析度輸入與依靠亮度判定火源是主要限制因素。

VI. 結論

本研究以 MLX90640 熱像儀模擬低解析度輸出,並結合 YOLOv8 模型進行火源偵測,證實即使在僅有 32x24 解析度的情況下,仍能部署於 Raspberry Pi 上實現即時推論,具備一定的應用可行性。

然而,受限於資料量不足與輸入特徵有限及僅依靠亮度判定火焰,模型在訓練過程中容易出現收斂不佳與過擬合的情況。

未來可透過擴充資料集、採用更豐富的資料增強方式,以及結合時間序列與溫度數據,進一步提升模型的準確度與穩定性,朝向實用化的早期火災警示系統發展。

VII. 參考文獻

1. 徐敏娟(2024)。影／全聯大火 9 死中市消防局：現場凌亂、靠熱像儀掌握搜索地點。NOWnews 今日新聞, [線上] 網址：<https://www.nownews.com/news/6616593>
2. Sheng Yu(2019)。Python 縮放圖片 resize。[線上] 網址：<https://shengyu7697.github.io/python-pil-resize-image/>
3. Sheng Yu(2019)。Python 水平翻轉垂直翻轉圖片。[線上] 網址：<https://shengyu7697.github.io/python-pil-flip-image/>
4. 李馨伊(2021)。Python-OpenCV — 讀取顯示及儲存影像、影片。[線上] 網址：<https://medium.com/ching-i/python-opencv-%E8%AE%80%E5%8F%96%E9%A1%AF%E7%A4%BA%E5%8F%8A%E5%84%B2%E5%AD%98%E5%BD%B1%E5%83%8F%E5%BD%B1%E7%89%87-ee3701c454da>
5. AI4kids(2023)。YOLO 是什麼？3 分鐘了解 YOLO 的演進,可以應用在生活中哪些地方！。[線上] 網址：<https://ai4kids.ai/blogs/blog/what-is-yolo>
6. EdjeElectronics, “Train-and-Deploy-YOLO-Models,” gihub, 2025[Online]. <https://github.com/EdjeElectronics/Train-and-Deploy-YOLO-Models>
7. Weichao Pan, Bohan Xu, Xu Wang,

- Chengze Lv, Shuoyang Wang, Zhenke Duan, Zhen Tian, "YOLO-FireAD: Efficient fire detection via attention-guided inverted residual learning and dual-pooling feature preservation," arXiv preprint arXiv:2505.20884, May 2025. [Online]. Available: <https://arxiv.org/abs/2505.20884>
8. Jiawei Lan, Ye Tao, Zhibiao Wang, Haoyang Yu, Wenhua Cui, "Light-YOLOv8-Flame: A lightweight high-performance flame detection algorithm," arXiv preprint arXiv:2504.08389, Apr. 2025. [Online]. Available: <https://arxiv.org/abs/2504.08389>
 9. Weichao Pan, Xu Wang, Wenqing Huan, "EFA-YOLO: An efficient feature attention model for fire and flame detection," arXiv preprint arXiv:2409.12635, Sep. 2024. [Online]. Available: <https://arxiv.org/abs/2409.12635>
 10. Hao Xu, Bo Li, and Fei Zhong, "Light-YOLOv5: A lightweight algorithm for improved YOLOv5 in complex fire scenarios," arXiv preprint arXiv:2208.13422, Aug. 2022. [Online]. Available: <https://arxiv.org/abs/2208.13422>

鄭王曜

以 FPGA 實現 PI loop

羅可昀

逢甲大學光電科學與工程學系

指導老師：鄭王曜 教授

國立中央大學物理學系

摘要：本專題主要用 FPGA 實現比例-積分 (PI) 控制器，並使用模組化設計方法。傳統以類比元件實現控制迴路，存在焊接繁瑣、參數難以調整及缺乏彈性等限制，因此本研究改以硬體描述語言 Verilog 在 Quartus 開發環境中設計 PI loop。設計中將控制器拆分為多個模組，包括比例增益 (P)、積分增益 (I)、限幅器、偏移修正及 AD/DA 板支援模組，以利於分步驗證與偵錯。實驗過程中，P 模組能即時放大誤差訊號，I 模組則透過累加誤差達到消除穩態誤差的目的。但因時間限制僅分別完成 P 與 I 模組之實作，模擬與測試結果也顯示其功能正確。

關鍵詞：FPGA、PI loop、Verilog、Quartus

I. 簡介／前言

比例積分 (PI) 控制器是一個在實際工程控制應用中常見的迴路之一[1]，它是一種能把要處理的訊號與參考訊號做比較，然後透過回授調整，可以使其與參考值相同，並使其更加穩定。

然而，若透過傳統類比元件的方式來實現此功能，會需耗費大量時間焊接，且其完成後就很難去更改內部的參數，必須重新調整並焊接，靈活性低。

所以為了克服這些限制，本專題採用現場可程式化邏輯閘陣列 (Field-Programmable Gate Array, FPGA) 來製作 PI loop，利用硬體描述語言 Verilog[2][3]在 Quartus 環境中進行模組化設計，透過程式可以快速修改控制參數。

設計中將 PI loop 分解為多個模組，比例 P 模組為即時反應誤差、積分 I 模組累積誤差以消除穩態誤差、限幅器模組防止輸出超過硬體限制，以及一些因 ADDA 板子上的限制所加入的模組。

本專題主要記錄在研習期間利用 FPGA 實作 PI 控制器的過程與各項嘗試，並呈現模擬與測試過程中的觀察與結果。

II. 材料／實驗設計

一、實驗方法

本專題是採用模組化的設計理念，

將 PI loop 分成許多不同功能的小模組，因為這樣在實作時可以比較好的偵錯，若是把我想要的功能全部整合在一起，在輸出不符合預期時，難以判斷是哪部分出現了錯誤，但若透過模組化的方式，把功能都拆得越簡單越好，這樣可以每個模組都模擬看是否符合預期，在組裝時也可以一步步模擬並測試。

二、實驗步驟

Quartus 使用步驟

1. 設定 FPGA 硬體與 Quartus 開發環境，設定開發版種類以及要使用的程式語言。
2. 編寫各模組 Verilog 程式並 Compile，在 Compile 時，要確認要的程式在頂層，並用 Create symbol files 來把撰寫的程式變成模組。
3. 透過 Quartus 中的波形模擬測試程式是否如預期工作。
4. 使用 Block Diagram 將所有模組連接起來，並連接 input 與 output，須注意是否有連接到或者多連接到錯誤的點。
5. 使用 Pin Planner 設定腳位，腳位需與開發版對應。
6. 使用 Programmer 將程式燒錄進 FPGA 開發版。

實作 PI loop 步驟

1. Out = In，讓輸出波形等於輸入波形，

確認是否能與預期相同，正常的傳遞訊號。

2. $Out = x \cdot In$ ，讓輸出可以依照變數 x ，使其輸出可以為輸入乘以一常數，測試比例控制是否能即時放大誤差訊號，實現 P Gain 的功能。
3. Average + limit，由於 Clock 速度太快，利用平均使訊號更穩定，並加入限幅的限制，讓輸入訊號不會超過 ADDA 可處理的範圍。
4. I Gain，透過累加的方式寫積分的程式，並加入可以停止積分的限制。
5. 把 P Gain 與 I Gain 組合起來並測試是否可以實際運作，可以多試試不同的輸入訊號，觀察是否都能正常運作。
6. 調整 P 與 I 的增益常數，觀察在不同的常數下的差異

三、預期結果

預期 FPGA 能夠正確實現 PI 控制器，P 模組能夠快速地縮小即時誤差，I 模組能夠累積誤差並消除穩態誤差，當把模組完整組合後，在輸入誤差訊號後，能夠看到它自動進行比例與積分運算，並輸出訊號，在模擬波形上能夠顯示誤差縮小的趨勢，證明 PI 控制器是正常可以運作的，並能夠有效穩定輸出。

III. 方法／器材／設備

1. FPGA 開發版

FPGA (Field-Programmable Gate Array) 是一種可程式化的硬體晶片，可透過硬體描述語言（如 Verilog）來撰寫想要的功能。

它也支持平行運算，可以在硬體層級同時執行多個模組，達到複雜的功能，它也可以重複修改程式，比起傳統的類比電路，它不需重新焊接硬體，在要改變一些參數時，也可即時改變，提供很高的靈活性，且只要改寫程式它可以變成完全全新不相同的東西。

2. Quartus 開發環境

目前在市面上，Quartus 是撰寫 FPGA 程式的兩大主流開發軟體之一，在網路上有較多的分享以及參考資料，且我認為 Quartus 的操作步驟比起其他較為簡單一些，容易在短時間內上手，並支援波形模擬功能，可以在硬體實際

燒錄前驗證邏輯正確性，減少硬體測試的錯誤。

3. AD/DA 轉換板

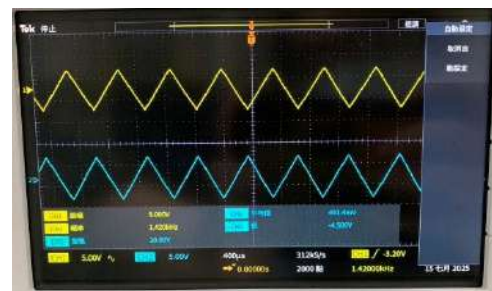
它將數位訊號轉換為類比電壓輸出，或將類比訊號轉換為數位訊號輸入 FPGA，但須注意其具有輸入與輸出範圍限制，要避免超過以免造成板子的損壞，ADDA 板子讓我可以看到我寫的程式輸出使否為我要的正常波形。

IV. 實驗結果／觀察

1. $Out = In$ 結果如圖一，我所撰寫的程式碼如圖二，圖三為超過工作範圍時的結果如圖三。

輸入為 CH2(藍色)，輸出為 CH1(黃色)，可以觀察到輸入與輸出是反相的，且在上下超過工作範圍會自動截波。

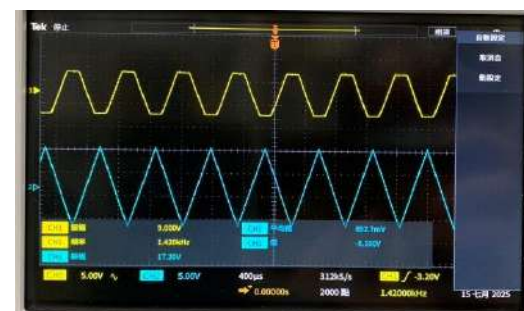
相關的解決方法將在討論與分析中的 1. 做說明。



圖一、 $Out = In$ 輸出結果

```
module InOut(input[7:0]adc,
             input clk,
             input rst,
             output reg [7:0]dac,
             output adcclk,
             output dacclk);
    assign adcclk = clk;
    assign dacclk = clk;
    always@(posedge clk or negedge rst)begin
        if(!rst)
            dac <= 8'd0;
        else
            dac <= adc;
    end
endmodule
```

圖二、 $Out = In$ 程式碼



圖三、在 $Out = In$ 超過工作範圍時

2. Out=x In, P Gain 輸出結果如圖四，程式碼如圖五，可以看到結果並沒有如預期乘以兩倍，反而出現了一個類似於 M 形狀的波形，相關的解決方法將在討論與分析中的 2. 做說明，將以由目前的輸出結果來推理為何結果會這樣。



圖四、在 Out=2 In 的輸出結果

```
module p_gain(input clk,
              input rst,
              input [7:0] in,
              output reg [11:0] out,
              output dac1k,
              output adc1k);
    assign dac1k = clk;
    assign adc1k = clk;
    always @(posedge clk or negedge rst) begin
        if (!rst)
            out <= 8'd0;
        else
            out <= ~(in*2);
    end
endmodule
```

圖五、在 Out=2 In 的程式

3. Average + limit

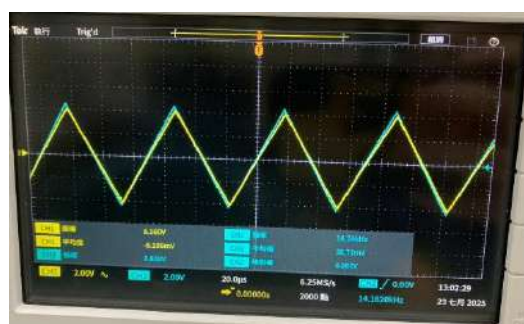
輸出結果如圖八，程式碼如圖六與七，由於看不出平均，所以有一個平均 400 點的結果，可以看出程式功能為正常的。

```
module limit (
    input wire clk,
    input wire rst,
    input wire [7:0] adc,
    output reg [7:0] dac,
    output dac1k,
    output adc1k);
    assign dac1k = clk;
    assign adc1k = clk;
    reg [19:0] sum;
    reg [11:0] count;
    parameter [7:0] max = 8'd230; //+4V
    parameter [7:0] min = 8'd26; //-4V
    reg [7:0] average;
    reg [7:0] limit;
```

圖六、Average + Limit 的程式

```
always @(posedge clk or negedge rst) begin
    if (!rst) begin
        sum <= 20'd0;
        count <= 12'd0;
        dac <= 8'd0;
        average <= 8'd0;
        limit <= 8'd0;
    end
    else begin
        if (count < 12'd10) begin //還沒數到10點
            sum <= sum + adc;
            count <= count + 12'd1;
        end
        else begin
            average <= (sum / 12'd10); //數到10點
            if (average > max) //限幅
                limit <= max;
            else if (average < min)
                limit <= min;
            else
                limit <= average;
            dac <= limit;
            sum <= 20'd0;
            count <= 12'd0;
        end
    end
end
endmodule
```

圖七、Average + Limit 的程式(續)



圖八、平均 10 點結果



圖九、平均 400 點結果

4. I Gain

輸出結果如圖十二，程式碼如圖十與十一，可以看到結果並未與我預想的相同，並未做出積分的功能，反而呈現一個很奇怪的現象，相關的解決方法將在討論與分析中的 3. 做說明。

```
module I_GAIN (
    input clk,
    input rst,
    input signed [8:0] offset,
    output reg signed [8:0] iout,
    output dac1k,
    output adc1k
);

parameter signed [4:0] KI = 5'sd1;
parameter signed [21:0] MAX_ACC = 22'sd127;
parameter signed [21:0] MIN_ACC = -22'sd128;
parameter signed [8:0] target = 9'sd0;

wire signed [8:0] error;
assign error = offset - target;

assign dac1k = clk;
assign adc1k = clk;

reg signed [21:0] acc;
reg signed [21:0] next_acc;
```

圖十、I Gain 程式

```
always @(posedge clk or negedge rst) begin
    if (!rst) begin
        acc <= 22'sd0;
        limit <= 14'sd0;
        dac <= 8'd0;
    end else begin
        acc <= acc + offset;
        if (acc > max)
            limit <= max;
        else if (acc < min)
            limit <= min;
        else
            limit <= acc;
        dac <= $unsigned((limit + 14'sd127));
    end
end
endmodule
```

圖十一、I Gain 程式(續)



圖十二、I Gain 程式結果

所以會造成反相的問題，我們使用的 ADC 是 AD9280，它的輸入範圍是±5V。當輸入-5V 的時候，對應的數位輸出是 0，當輸入+5V，則輸出為 255，也就是說它是把輸入電壓線性對應到 8-bit 的 unsigned 整數範圍 (0~255)。接下來看 DAC 的部分，我們使用的是 AD9708。這顆 DAC 的特性剛好是反相的，它把輸入資料 0 對應為 +5V 輸出，而資料 255 對應為-5V 輸出，也就是說輸入資料越大，輸出電壓反而越小，是一個反向對應關係。

表一、ADDA 晶片輸入輸出對應

晶片種類	輸入	輸出對應電壓
AD 晶片	0	-5V
	255	+5V
DA 晶片	0	+5V
	255	-5V



圖十三、使用輸入乘以-1 的結果

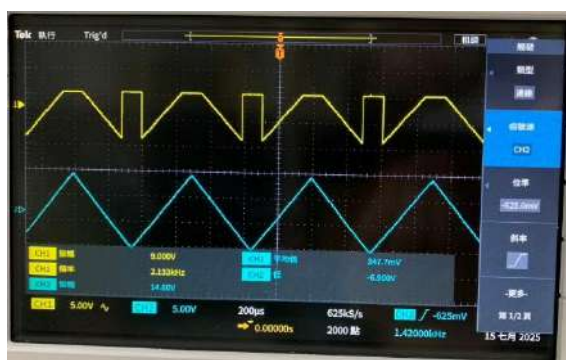
```
module InOut(input[7:0]adc,
    input clk,
    input rst,
    output reg [7:0]dac,
    output adc1k,
    output dac1k);
    assign adc1k = clk;
    assign dac1k = clk;
    always@(posedge clk or negedge rst)begin
        if(!rst)
            dac <= 8'd0;
        else
            dac <= (-1)*adc;
    end
endmodule
```

圖十四、使用輸入乘以-1 的程式

V. 討論／分析

1. Out = In 的問題討論

在 Out = In 中因為 ADDA 預設的緣故，



圖十五、使用輸入乘以-1 超過工作範圍

原本我是想要解決反相的問題，但是發現在超過工作範圍時，又出現另一個問題，在負的超過時，並沒有如預期的被截波，還是突然跳到正的最大值，原因如下表(表二)分析

表二、乘以-1 的預期與實際輸出比較

類比輸入電壓	ADC結果	$(-1) * \text{adc} = \text{DAC}$ 輸入	DAC輸出	預期
低於-5V	0	0	+5V	-5V
-5V	0	0	+5V	-5V
0V	128	128	0V	0V
+5V	255	1	+5V	+5V
超過+5V	255	1	+5V	+5V

表二的結果對應表一 ADDA 的是設定，在+5V 時，ADC 的輸入對應 255，再乘以-1 後會得到-255，但我的 ADDA 預設是無號數，沒有辦法去輸出-255，且我由輸出結果推測，他是利用二補數的概念輸出的，二補數概念是在二進制中會先反相再加一，把 1 變成 0，0 變成 1，最後在加 1，舉例來說，-255，255 的二進制為 1111_1111，之後補數加 1 得到

0000_0001，轉回十進制得到 1。

1 輸入 DAC 對應到 DAC 的輸出電壓是+5V，所以輸入+5V 時與我預期的是相同的，但在-5V 時，輸入 DAC 為 0，對應的輸出電壓為+5V，但我原本預期的是-5V，所以會造成負的超過輸出限制的電壓會突然拉到正的。

所以改變寫法，使用 $\text{out} = \sim \text{in}$ ，~ 的功能是把原本高的變低、低的變高，在數位邏輯上，~ 就是一種位元反相，等同於 NOT 開的功能，也就是 1 變 0，0 變 1，這樣就可以沒有問題的把波形變成同相輸出。

2. Out = x In 問題討論

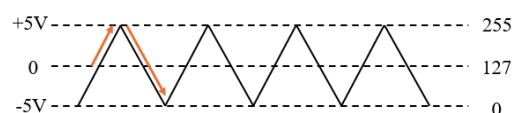
在 $\text{Out} = x \text{ In}$ 中，我由結果推測是因為我的數位的 0 點和類比的零點不相同，導致錯位的現象。

我的 ADDA 使用的位元數為 8 個 bits，可以表示為 0 到 255，-5V 對應 0，0V 對應 127，-5V 對應 255，然後我輸入三角波，因為程式是從 0V 的點開始看，所以會導致如圖十七的輸出問題，在乘以兩倍、三倍及以上時。

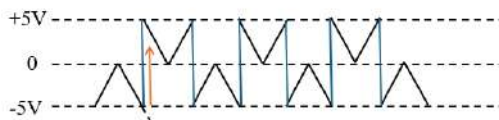
因為 ADDA 的板子是從-5V 開始輸出，但程式是由 0V 開始輸入，在輸出的時候，就會讓我的波形在無法繼續輸出，此時就會跳到+5V，就會導致有錯位的現象。

為了解決這個問題，所以在一開始加入 offset，把零點移到一致的地方，故會減 127，所以需要在最後做完計算再加回來。

圖十六與十七並不是真實波形，只是一示意圖。



圖十六、輸入波形



圖十七、輸出波形

故我的 P Gain 程式修改成如圖十八、十九所示，我加入了 offset，由於我在原本數位的 0 點，也就是對應 -5V 的地方減掉 127，故會使其變成負數，但我原本的預設皆為無號數，故我使用 \$signed 的方式讓他強制轉有號數，並在前面加上一位元的 0，再減 127，這樣就可以讓最高位元為符號位元，可以表示 -127 ~ +128，再加入限制輸出的功能，並在最後加回 127，即可達到 P Gain 的功能。成果如圖二十，可以看到他的輸入峰對峰為 1.2V (藍)，輸出峰對峰約為 3.6V (黃)。圖二十一則可以看到輸入峰對峰為 4V (藍)，輸出峰對峰約為 8V (黃)，是真的有在執行限制輸出的功能。

```

module p_gain(
    input clk,
    input rst,
    input [7:0] adc,
    output reg [7:0] dac,
    output dacclk,
    output adclk
);
    assign dacclk = clk;
    assign adclk = clk;

    wire signed [8:0] offset;
    assign offset = $signed({1'b0, adc}) - 9'sd127;
    reg signed [13:0] mul;

    reg signed [13:0] limit;
    parameter N = 3;
    parameter signed [13:0] max = 14'sd102;
    parameter signed [13:0] min = -14'sd102;

    always @(posedge clk or negedge rst) begin
        if (!rst) begin
            dac <= 8'd0;
            mul <= 14'sd0;
            limit <= 14'sd0;
        end
        else begin
            mul <= offset * N;
            if (mul > max)
                limit <= max;
            else if (mul < min)
                limit <= min;
            else
                limit <= mul;

            dac <= $unsigned(~(limit + 14'sd127));
        end
    end
endmodule

```

圖十八、成功的 P Gain 程式

```

always @(posedge clk or negedge rst) begin
    if (!rst) begin
        dac <= 8'd0;
        mul <= 14'sd0;
        limit <= 14'sd0;
    end
    else begin
        mul <= offset * N;
        if (mul > max)
            limit <= max;
        else if (mul < min)
            limit <= min;
        else
            limit <= mul;

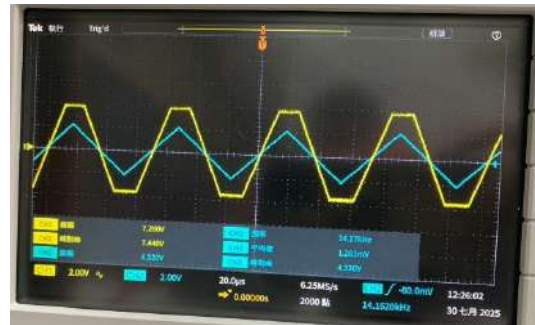
        dac <= $unsigned(~(limit + 14'sd127));
    end
end
endmodule

```

圖十九、成功的 P Gain 程式(續)



圖二十、成功的 P Gain 結果



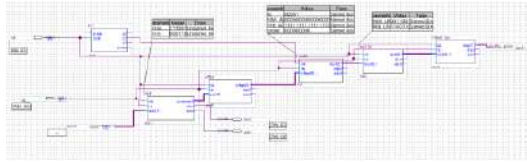
圖二十一、成功的 P Gain 結果(成功限幅)

3. I Gain 問題討論

由於我一開始不知道問題在哪裡，也很難除錯，所以我把我在 I Gain 中寫道的功能都拆開來，並把他們都變成 Block 接起來，這樣可以看看到底是哪一個功能的問題，如圖二十二。

且我多加了一個可以改變輸入 clock 速度的功能，因為我認為積分速度太快的話，很容易就到達我的輸出上限，並且我在 I Gain 中加入移位的概念，讓我的誤差可以不要累加的那麼快，這些改變都是為了讓積分變的慢一點。圖二十二由左至右依序的功能為改變 clock 速度、Average、Offset、I Gain、Limit、Offset Back。

在除錯時我利用波形模擬把每個 Block 的輸出都接出來看是否正確，並從前面開始慢慢組合並觀察模擬是否正確以找出我的錯誤，最後發現是我在時序邏輯中計算誤差值時使用了 <=，因為這個代表當我 clock 在觸發時，使用 <= 的會同時一起更新，但我的誤差要及時的所以要使用 = 較為合適。



圖二十二、Block 接線圖

```

module I_GAIN (
    input clk,
    input rst,
    input signed [8:0] offset,
    output reg signed [8:0] iout,
    output dac1k,
    output adc1k
);

    parameter signed [4:0] KI = 5'sd1;
    parameter signed [21:0] MAX_ACC = 22'sd127;
    parameter signed [21:0] MIN_ACC = -22'sd128;
    parameter signed [8:0] target = 9'sd0;

    wire signed [8:0] error;
    assign error = offset - target;

    assign dac1k = clk;
    assign adc1k = clk;

    reg signed [21:0] acc;
    reg signed [21:0] next_acc;

```

圖二十三、I Gain 程式

```

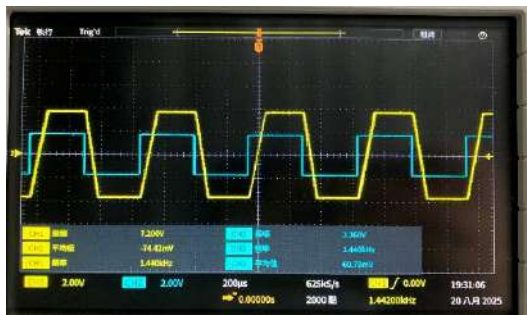
always @(posedge clk or negedge rst) begin
    next_acc = acc + error * KI;
    if (rst) begin
        acc <= 22'sd0;
    end else begin
        if ((next_acc > MAX_ACC && error > 0) || (next_acc < MIN_ACC && error < 0))
            acc <= acc;
        else begin
            acc <= next_acc;
        end
    end
    iout <= acc;
end
endmodule

```

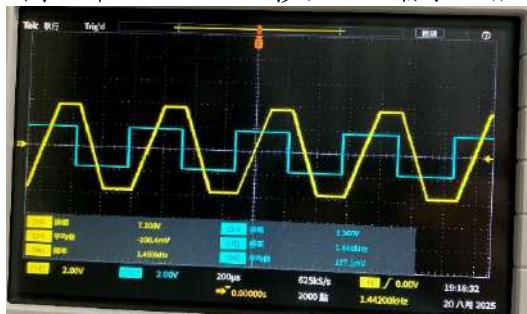
圖二十四、I Gain 程式(續)



圖二十五、I Gain 波形模擬



圖二十六、I Gain 移位 2，縮小 4 倍



圖二十七、I Gain 移位 3，縮小 8 倍



圖二十八、I Gain 積分 clock 速度 200kHz



圖二十九、I Gain 積分 clock 速度 100kHz



圖三十、程式的流程圖

圖二十三與二十四為 I Gain 的程式，其功能如圖三十所示，首先先計算誤差值，之後判斷是否按下按鈕，若按下就重置，否則執行積分的動作，也就是累加，之後看看是否超過限制，若符合其條件及停止積分，否則繼續積分，我的限制是若大於最大值且誤差大於 0 或小於最小值且誤差小於 0。

假如大於最大值但誤差小於 0 的話就會執行類似於負積分的動作，所以可以繼續積分，反之，小於最小值誤差大於 0 也可繼續積分。

比較圖二十六與二十七，error 移位 N ($\text{error} \gg N$) 代表向右移 N 位在他的二進位中，等價於除 2^N ，也就是說我移位越多代表誤差值被我除的更多，積分速度變慢，斜率也較移位少

的小，是為了避免 error 值累加過快，才做移位的動作。

積分 clock 速度代表每秒斜率因為在同樣的時間區間累加，速度快的累加較多次，斜率較大也較平滑，可以由圖二十八、二十九的對比可知。

VI. 結論

本次專題由於時間上只有六週的時間製作，所以目前只分別完成了 P Gain 與 I Gain 的部分，且可以看到目前是可以正確的工作的。

在未來我希望可以把這兩個部分加起來並實際應用到實際的電路中去看看他是否可以正確的做到 PI loop 的功能。我預想是用一個鎖相迴路去實際的觀察其輸出使否正確。更長遠的目標是把鎖相迴路全部都放在 FPGA 中，實驗數位鎖相迴路。

心得

能有機會參與此次的暑期跨校專題十分的開心與榮幸，其實我此次比較像是學習基礎的一些有關於 FPGA 的事物，然後時做出一個小小的東西，對比起其他的同樣參與此次計畫的同學來說，我的報告有許多的不足。

但經過此次的計劃我也學習到了許多，由於我的學校系上的課程規劃原因，我在此之前連數位邏輯也沒有學過，所以我在前面的時間有許多的時間在學習數位邏輯的知識，Verilog 這種硬體描述語言也是第一次接觸，花了一些時間在學習他的語法，雖然實際在撰寫時還是遇到了許多的困難，從無到有對於我來說是一個小突破。

非常感謝鄭王曜教授願意給我此次的機會讓我有機會在這裡學習，也感謝您每周抽兩天左右的時間來教我和們實驗室所需要的光學知識，讓我學習到了很多的新知識。

另外也很感謝實驗室的學長姐們，實驗室的氣氛我覺得是十分歡樂的，人們也都十分的好相處，讓我可以很快樂的度過這兩個月，並特別感謝伯煒、子洺、致頡，學長們對於我的 FPGA 學習給的建議以及指導，對我的幫助很大

除了上課及實驗外，也體驗了一些

有趣的活動，如調光比賽及與對面實驗室的運動比賽，讓我更加難忘，總之，我度過了十分充實的一個暑假，十分感謝大家對於我的照顧。

VII. 參考文獻

[1] Y. F. Chan, M. Moallem and W. Wang, "Design and Implementation of Modular FPGA-Based PID Controllers," in IEEE Transactions on Industrial Electronics, vol. 54, no. 4, pp. 1898-1906, Aug.2007,doi:10.1109/TIE.2007.898283.

[2] Samir Palnitkar (2003). Verilog HDL: A guide to digital design and synthesis (2nd ed.). Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall PTR.

[3] 鄭信源(2019)。Verilog 硬體描述語言數位電路設計實務。台北：儒林

STM 之超導探針製備

蕭仲圻

國立清華大學 物理學系

指導老師：徐斌睿 副教授

國立清華大學 物理學系

摘要：STM（掃描穿隧顯微鏡）是近年來一個非常重要的工具，以凝態物理來說，材料最小組成的單位就是原子，而 STM 是為數不多能看到原子表面的儀器，且具備很高的空間解析度，可以量測原子尺度下的電性、磁性，看到巨觀無法看到的量子現象，此外我們可以藉由改變探針的性質，測量不同我們想觀察的特性，其中超導探針於這幾年被越來越廣泛的嘗試，由於超導探針能增加量測的能量解析度，使得其擁有在凝態物理中，遠超其他所有方式的高解析度；本次專題主要以電蝕刻為主其他方式為輔製備超導探針，統整各個的失敗因素與優缺點，最後進行比較與總結。

關鍵詞：STM Tip、超導探針、Etching、Pulling。

I. 簡介／前言

1. 各式顯微鏡

1.1 歷史背景

從 1590 年代荷蘭眼鏡製造商父子發明顯微鏡開始，人們就不斷追求更大的放大倍率與清晰程度，期望看到更細更小的結構，於是在 17 世紀時虎克改良了顯微鏡看到了細胞，雷文霍克改良看到了微生物，在 19 世紀德國的恩斯特·阿貝（Ernst Abbe）更進一步改良了光學顯微鏡，提高了解析度也促使光學顯微鏡逐漸現代化，但科學家對此依然不滿足，於是在 1931 年第一台電子顯微鏡誕生了，隨後又有掃描電子顯微鏡（SEM, scanning electron microscope）的發明，但儘管可以看得更大更小如奈米等級，卻依然無法探測到原子尺度，所以基於量子穿隧原理，掃描穿隧顯微鏡（STM, scanning tunneling microscope）於 1981 年被發明，隨後的 1986 年便得到了諾貝爾物理獎，相關衍生的技術如原子力顯微術（AFM, atomic force microscopy）與掃描穿透式電子顯微鏡（STEM, Scanning transmission electron microscope）等等也隨之被發明，這些

儀器的誕生，使得我們能一步步探索更小的微觀世界，逐步理解原子尺度的行為、現象，也讓我們獲得探索新穎的量子材料領域的鑰匙。

1.2 掃描電子顯微鏡（SEM）

由光學解析度的 Abbe's equation 可得

$$d \geq \frac{0.61\lambda}{n \sin \alpha}$$

其中 d ：最小可分辨距離 λ ：波長

n ：介質之折射率 α ：透鏡半角

在傳統的光學顯微鏡中由於可見光的波長為 400 到 700 奈米，所以光學顯微鏡就算做工做到最完美也只能有數百奈米等級的解析度；但隨著物理發展物質波、波粒二象性等等的發現，對電子的波動性也變得越發確定，根據物質波理論：波長等於普朗克常數除以動量，上面解析度公式表達了波長越短解析度越高，而高能量電子便意謂著短波長，所以科學家便想透過電子束取代傳統光源來成像，讓我們能獲得更高的解析度。

SEM 的主要原理為電子槍發射高能電子束，經過對應傳統透鏡的電磁透鏡，便可以將電子束聚焦至待測

樣品，利用掃描偏折的電子束，來將待測樣品表面的二維結構顯現出來。

1.3 掃描穿隧顯微鏡 (STM)

前面有提到 STM 是基於量子穿隧原理，所以得以實現科學家們探索原子世界的願望；當一根極為尖銳的金屬探針與導電樣品距離到差不多 1 奈米以內的距離時，施加偏壓 (Bias Voltage) 電子便能藉由穿隧來通過中間的真空間隙，所以我們便能藉由測量穿隧形成的穿隧電流強弱來回推金屬探針與待測樣品之間的距離。

$$I_t \approx \left(\frac{V}{d}\right) \exp\left(-A\Phi^{1/2}d\right)$$

利用一些近似我們在 STM 可以得到如上面公式的穿隧電流方程，其中 I_t ：穿隧電流 V ：施加的偏壓 d ：距離 A ：常數 Φ ：等效位能障礙從公式中可以看到，前面與後面指數項各有一個 d 的乘數，所以只要距離有什麼變化，便會引起電流的改變，這也是為什麼 STM 可以看到原子等級的解析度。

一般來說 STM 有兩種掃描方式，定高度掃描 (Constant Height mode) 與定電流掃描 (Constant Current mode) 定高度掃描為固定探針的位子，來去掃描待測樣品的表面結構，表面不同的高低起伏，會得到對應的穿隧電流，進而用穿隧電流得到完整的表面樣貌；定電流掃描則是固定得到的穿隧電流，會隨著待測樣品表面的高低起伏，隨之變化探針的高度；定高度掃描的優點是掃描速度快，但缺點是待測樣品的表面需要極度平坦，否則 STM 的探針會撞到；而定電流掃描隨之對應的就是掃描速度慢，因為要隨著待測樣品的表面結構，時時改變探針的高度，也因此這類方法也需要多考慮調整高度部分可能造成的誤差，但優點是適用範圍較廣，能適應各種不同的樣品。

1.4 掃描穿透式電子顯微鏡 (STEM)

STEM 是以 TEM (穿透式電子顯微鏡) 為基礎進一步發展的儀器，可以在保持 TEM 的高透射解析度的同時掃描樣品表面。

2. 超導體

一般的金屬導體會隨著溫度的下降，電阻也跟著下降，但在 1911 年 Onnes 發現了某些特定的材料只要溫度下降到一個程度，就會具備超導現象，超導現象主要有兩個特點「電阻為零」和「完全反磁現象」；電阻為零即電流在超導體內傳輸時可以完全無能量消耗，就算不施加電壓也能夠形成永久電流，對於一般物質來說，磁力的影響是能夠穿透他們的，而完全反磁現象則代表著若對超導體施加外加磁場，超導體會排除這個磁場不讓磁力線通過內部，一般來說除非能量夠大否則磁力線不會斷裂，也因此超導體在外加磁場下會具有懸浮的特性。

2.1 BCS 理論

關於超導的原理於 1957 年才終於被 Bardeen、Cooper、Schrieffer 所提出微觀理論給解釋，BCS 理論是三人名字的縮寫，三人也於 1972 年因為 BCS 理論而得到了諾貝爾物理獎，BCS 的理論核心是動量相反、自旋相反的兩個電子，會配對形成所謂的「庫柏對」，在量子力學中我們知道原先電子是屬於費米子，然而通過這個庫柏對的巧思我們能將兩個成對的電子視為自旋為零，且將其看成具有玻色子的性質，便得以適用量子統計力學中的玻色統計，與原先是費米子的電子的不同之處在於，它可以全部很多的玻色子一起掉到同一個狀態，具有集體行動的特性，形成所謂的超流體，由於電子具有電荷，所以便是超導體。

講完了庫柏對的概念，接下來便簡單提及 BCS 理論中解釋庫柏對的成因，電子在材料的晶格中運動時會造成晶格有微小的變形，而晶格的變形會導致電荷分布不均的情形，而這個電荷分布會吸引自旋相反的電子，與原來的電子形成配對，而這中間會有一個束縛能，只要束縛能高過原先晶格震動的能量，電子與晶格便不會產生能量交換，庫柏對形成，而晶格震動的能量取決於溫度、同位素等等眾多因素，這也是為什麼超導體必須在低溫，而且不同元素的超導溫度不一

樣。

2.2 超導材料

根據前面的敘述有部分材料具有只要溫度下降到一定程度便會變成超導體的特性，而滿足這些特性的材料我們稱之為超導材料；隨著物理逐漸發展超導體的臨界溫度能藉由不同合金等方式逐漸將其推高。

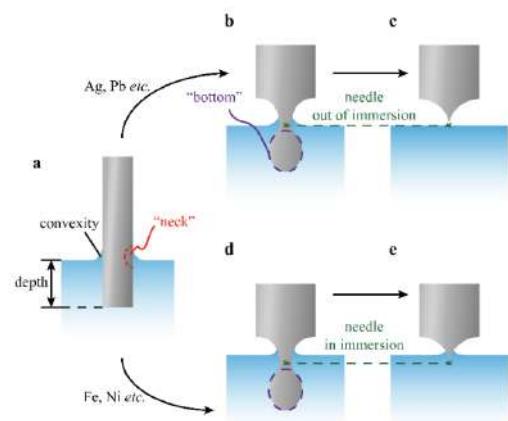
在掃描穿隧顯微鏡 (STM) 中，探針的材料與尖端形狀會影響我們測量的品質，而使用超導材料作為探針能提高量測的能量解析度，進而探索到更多的量子現象；為了方便在實驗上在超導臨界溫度內進行量測，研究上通常選用超導臨界溫度 (T_c) 相對較高的材料。例如鉛 (Pb) 的臨界溫度為 7.2 K、鉕 (Nb) 的臨界溫度為 9.2 K。

II. 材料／實驗設計

1. 實驗設計

實驗目的為製備 STEM 的探針，希望能標準化一個流程，讓這個探針製備能以一個比較穩定的方式被復刻製造出來，所以第一個想到的就是電化學蝕刻，在電化學蝕刻中我們能想到的主要就第一：溶液的種類與濃度，第二：通電壓的大小，第三：線材浸泡在溶液裡的表面積（浸泡深度），通過改變這幾個變因來試圖製造理想的針尖。

接著於我們便於網路上查找論文，最後查找到一篇 STM 探針電化學蝕刻的論文（期刊雜誌引用 1）



圖（一）：引用至期刊雜誌[1]
圖（一）表示了電化學蝕刻方式之所

以可以製成探針是由於表面張力會讓化學溶液在高於液面的地方附著在待蝕刻線材上，隨著蝕刻的進行，表面張力高於液面的部分也會變得越來越低，最後蝕刻結束被蝕刻線材斷裂於溶液上方是我們想要製備的探針。

1.1 實驗步驟

第一步：準備實驗，我們會先使用異丙酮與超音波清洗槽來洗淨線材，接著放到一樣消毒過後的光學顯微鏡下方，拍攝蝕刻前的照片。

第二步：架設實驗裝置，在一個電解槽中放置陽極待蝕刻金屬線材，陰極石墨碳棒，使用直流電源供應器設置完成電路。

第三步：開始實驗，觀察被蝕刻的線材在實驗過程中的情況與紀錄電源供應器上能得到的數據。

第四步：實驗完成，丟到光學顯微鏡底下拍照與第一步得到前後比較，以及可以分析這次製備的探針成功與否、製備的品質如何。

2. 材料

材料部份主要以電化學蝕刻為主。

金屬線材

鎢 (W) 線、鉛 (Pb) 線

化學溶液

化學溶液濃度參考（期刊雜誌引用 1）

鎢 (W) 探針製備：濃度為 (4.0 ± 0.3) M (mol/L) 的氫氧化鈉 (NaOH) 溶液

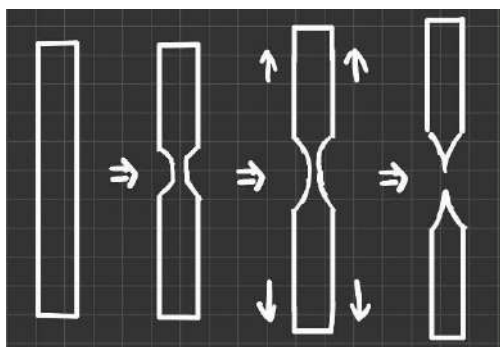
鉛 (Pb) 探針製備：濃度為 (2.5 ± 0.2) M (mol/L) 的醋酸 (CH_3COOH) 溶液

III. 方法／器材／設備

1. 方法

於上一部份的實驗設計中已提及電蝕刻的實驗方法，接下來我會提及有嘗試的其他方法，以及基本電蝕刻實驗的擴充嘗試方法，但皆只使用於鉛 (Pb) 探針的製備，因為鎢與鉛不同為比較軟的金屬。

1.1 緩慢拉斷



圖（二）：為緩慢拉斷之手繪示意圖

這個方法是建立在鉛等較軟金屬的前提下，先於待製備探針線材切兩個缺口，如上圖第二部分所示，然後緩慢地拉伸它，由於金屬是軟的，所以過程中會如上圖第三部分所表示，接著第四部份斷裂，探針形成。

1.2 直接切斷

使用小刀或其餘精密切割儀器，試著裁切出探針的形狀。

1.3 金屬環

在原先電蝕刻的基礎上，再設計一個套環套在待蝕刻線材上，期望能透過重力拉扯以及金屬套環來拉伸並影響蝕刻區域。

1.4 熱縮套

與金屬環原理類似只是改成以一個熱縮套套在我們的待蝕刻線材上，一樣想利用熱縮套來限制線材的蝕刻區域，將待蝕刻位子控制在只比溶液水面高一點點的地方。

2. 器材／設備

1. 電源供應器
2. 鱷魚夾
3. 電解槽（含有裝化學溶液的燒杯與陽極待蝕刻的金屬線材、陰極碳棒）
4. 鑷子、夾子
5. 精密切割儀器

IV. 實驗結果／觀察

1. W tip

1.1 First trial

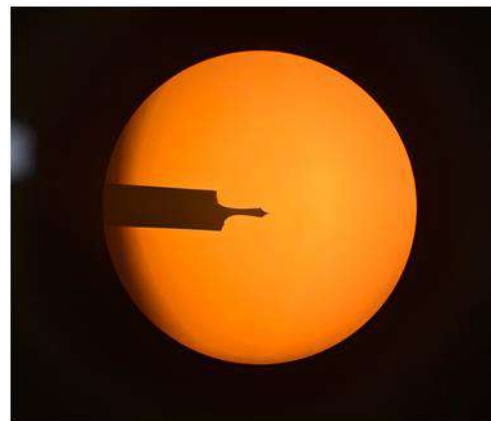
總共進行數次實驗，本次為第一筆的實驗數據。

製作方式	蝕刻
配置溶液	NaOH (40ml)

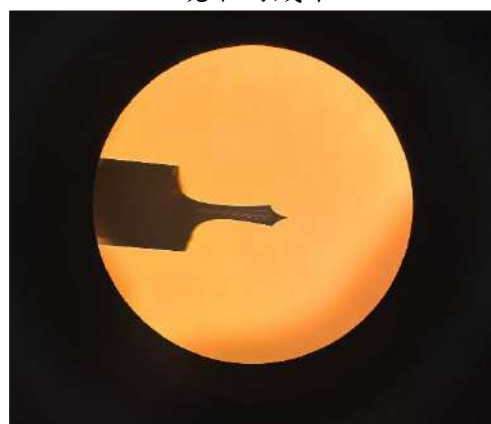
濃度	4 (mol/L)
初始電壓	5 (伏特)
花費總時間	10 (分鐘)

表（一）：為鎢本次實驗的數據

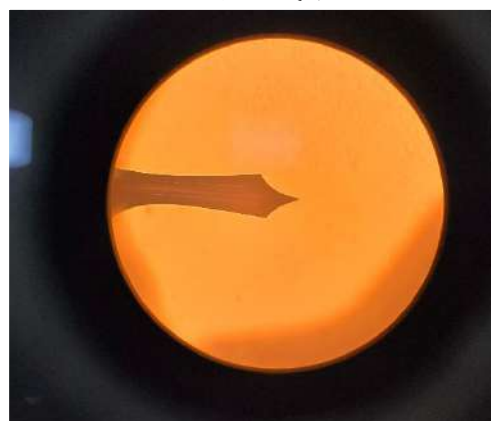
其中電流的部分在實驗中持續下降，但在本次實驗中並未特別紀錄。



圖（三）：為本次實驗在五十倍放大鏡下的成果



圖（四）：為本次實驗在一百倍放大鏡下的成果



圖（五）：為本次實驗在二百倍放大鏡下的成果

1.2 Second trial

本次為第二筆的實驗數據。

製作方式	蝕刻
配置溶液	NaOH (25ml)
濃度	4 (mol/L)
初始電壓	5 (伏特)
初始電流	0.08 (安培)
花費總時間	9 分鐘 50 秒

表 (二)：為鎢本次實驗的數據

其中電流的部分在本次實驗中持續下降；在 3 分 40 秒時電壓下降至 3.8 伏特此時電流為 0.061 安培，為了定電壓便將電壓調回 5 伏特；在 6 分時電壓下降至 3.3 伏特此時電流為 0.053 安培，一樣選擇調高電壓，此後的時間電流也皆持續下降。

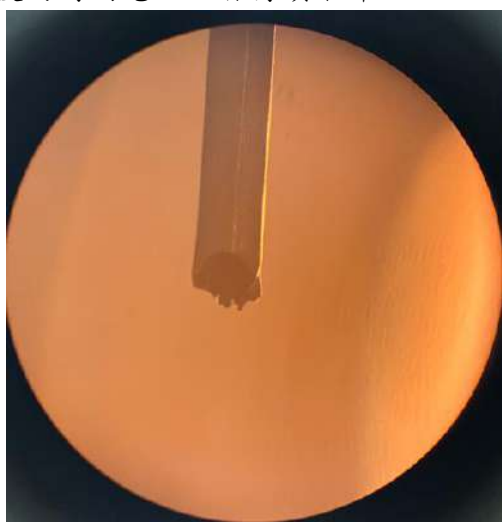


圖 (六)：為本次實驗在進行蝕刻前的線材一端樣貌

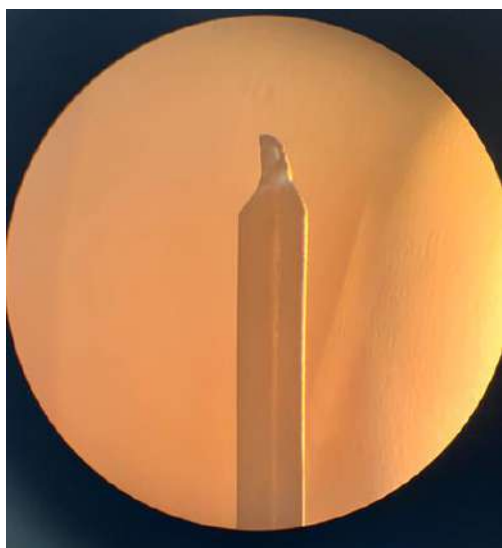


圖 (七)：為本次實驗在進行蝕刻前的線材另一端樣貌

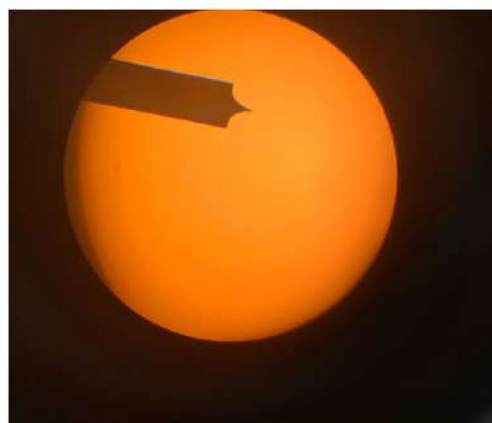


圖 (八)：為本次實驗在五十倍放大鏡下的成果

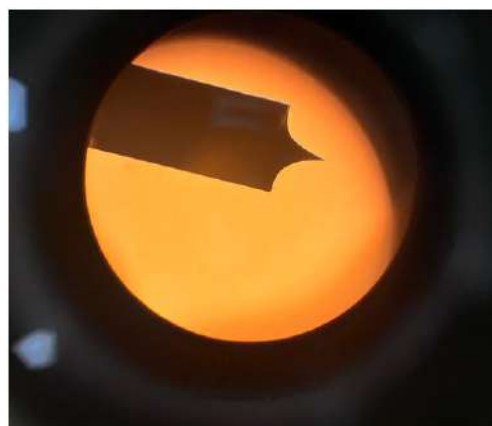


圖 (九)：為本次實驗在一百倍放大鏡下的成果



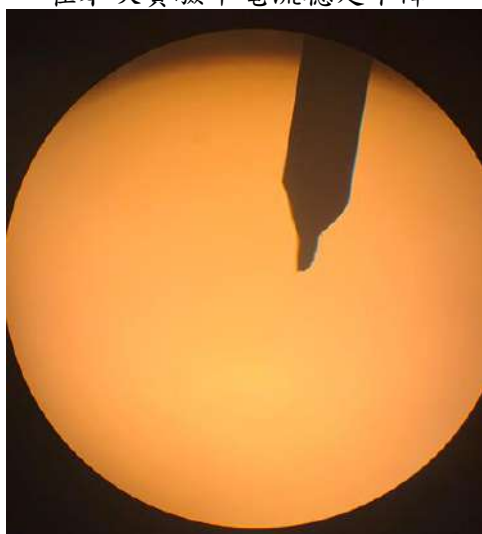
圖 (十)：為本次實驗在二百倍放大鏡下的成果

1.3 Third trial

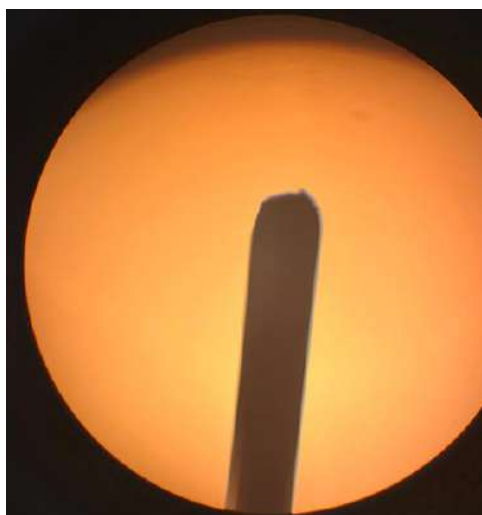
本次為第三筆的實驗數據。

製作方式	蝕刻
配置溶液	NaOH (25ml)
濃度	4 (mol/L)
初始電壓	10 (伏特)
初始電流	0.172 (安培)
花費總時間	4 (分鐘)

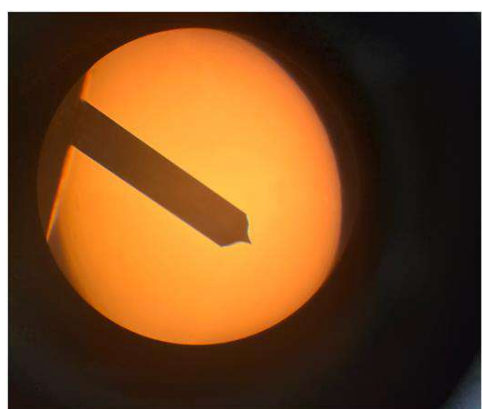
表（三）：為鎢本次實驗的數據
在本次實驗中電流穩定下降。



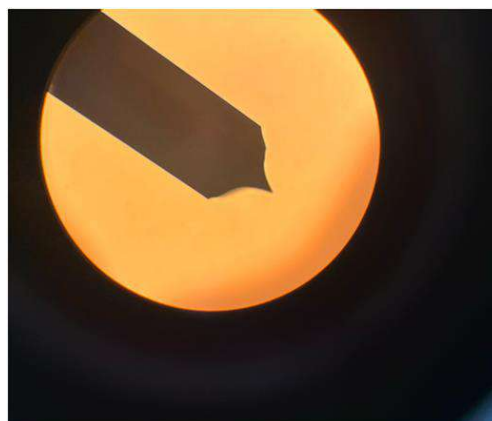
圖（十一）：為本次實驗在進行蝕刻前的線材一端樣貌



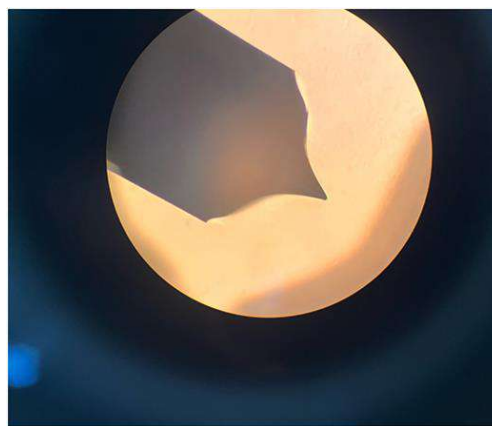
圖（十二）：為本次實驗在進行蝕刻前的線材另一端樣貌



圖（十三）：為本次實驗在五十倍放大鏡下的成果



圖（十四）：為本次實驗在一百倍放大鏡下的成果



圖（十五）：為本次實驗在二百倍放大鏡下的成果

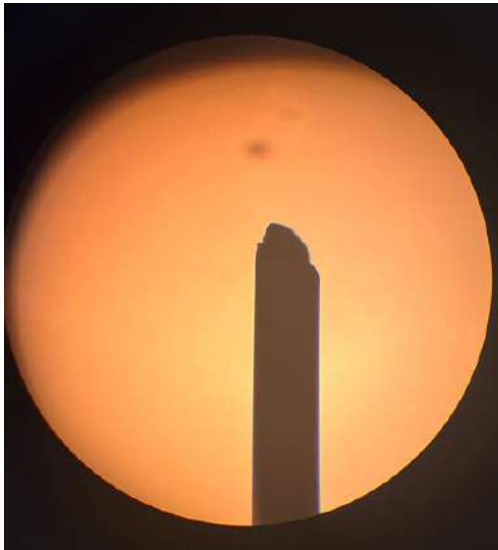
1.4 Fourth trial

總共進行數次實驗，本次為第四筆的實驗數據。

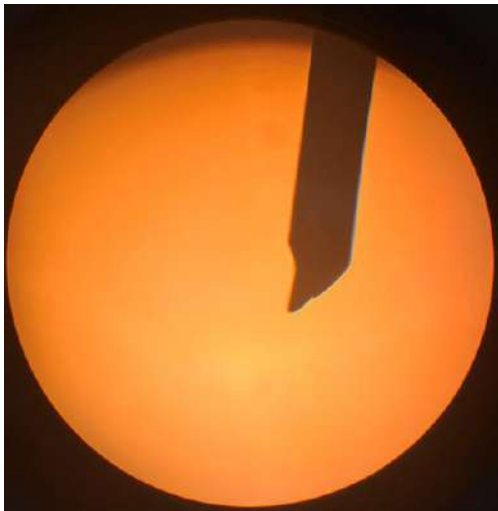
製作方式	蝕刻
配置溶液	NaOH (25ml)
濃度	4 (mol/L)
初始電壓	1.8 (伏特)
初始電流	0.025 (安培)
花費總時間	21 (分鐘)

表（四）：為鎢本次實驗的數據

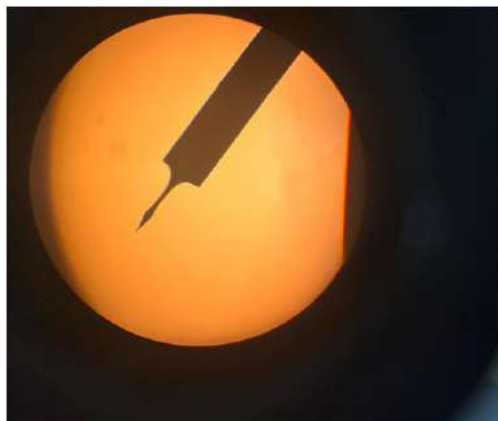
其中電流的部分在本次實驗中持續下降；在 4 分時電壓下降至 1.6 伏特此時電流為 0.022 安培；在 8 分時由於感覺實驗進展過於緩慢，選擇調高電壓至 2.8 伏特此時電流為 0.049 安培；在 14 分時電壓下降至 2.3 伏特此時電流為 0.032 安培，此後電流便維持穩定下降。



圖（十六）：為本次實驗在進行蝕刻前的線材一端樣貌



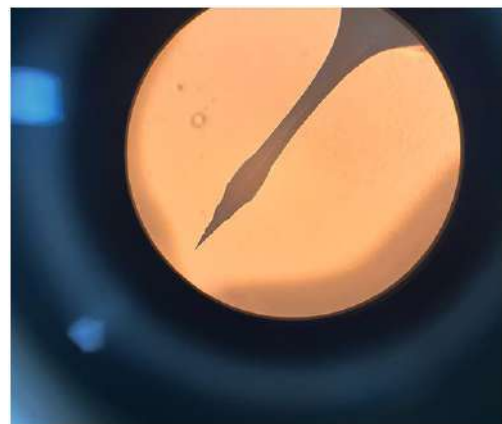
圖（十七）：為本次實驗在進行蝕刻前的線材另一端樣貌



圖（十八）：為本次實驗在五十倍放大鏡下的成果



圖（十九）：為本次實驗在一百倍放大鏡下的成果



圖（二十）：為本次實驗在二百倍放大鏡下的成果

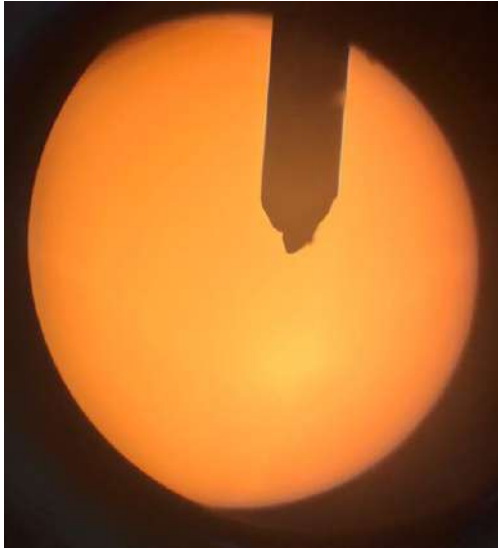
1.5 Fiftieth trial

總共進行數次實驗，本次為第五筆的實驗數據。

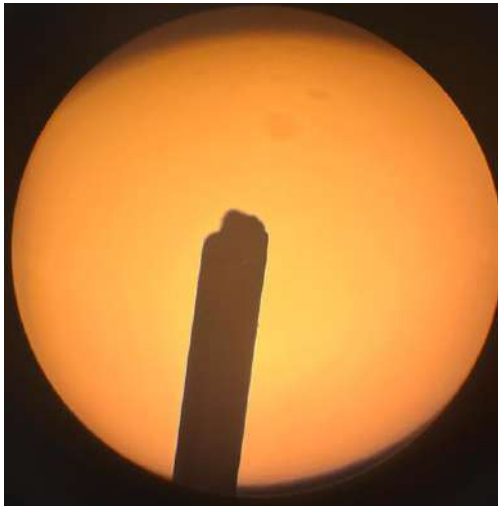
製作方式	蝕刻
配置溶液	NaOH (25ml)
濃度	4 (mol/L)
初始電壓	3.0 (伏特)
初始電流	0.06 (安培)
花費總時間	14 分鐘 30 秒

表（五）：為本次實驗的相關數據

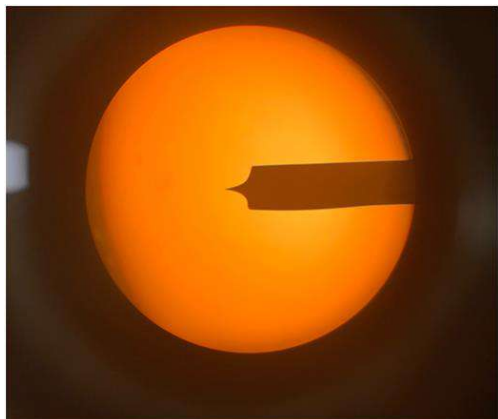
電壓的部分在本次實驗相當穩定，電流的部分在本次實驗中依然是持續下降；在 7 分時電流下降為 0.039 安培；在 12 分 30 秒時下降為 0.027 安培，此後電流穩定下降。



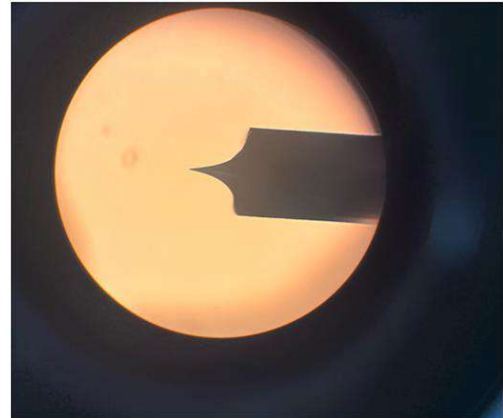
圖（二十一）：為本次實驗在進行蝕刻前的線材一端樣貌



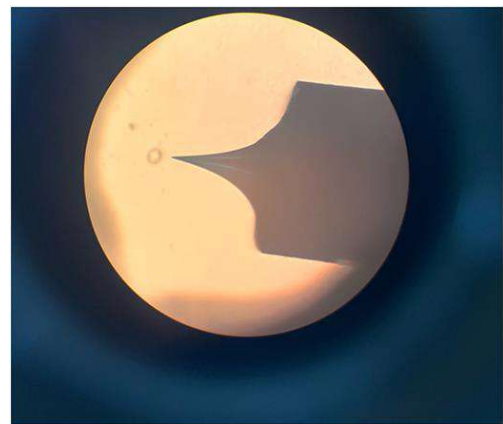
圖（二十二）：為本次實驗在進行蝕刻前的線材另一端樣貌



圖（二十三）：為本次實驗在五十倍放大鏡下的成果



圖（二十四）：為本次實驗在一百倍放大鏡下的成果

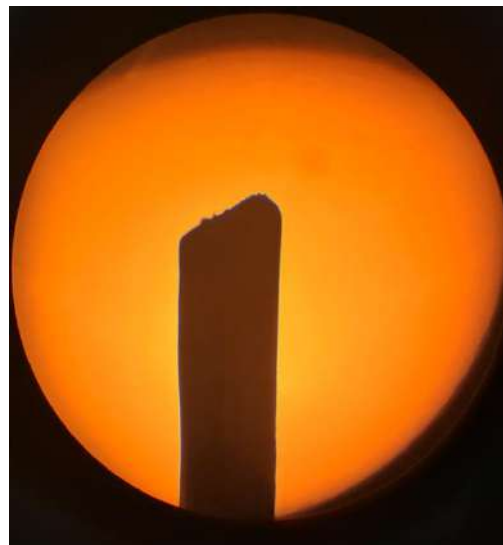


圖（二十五）：為本次實驗在二百倍放大鏡下的成果

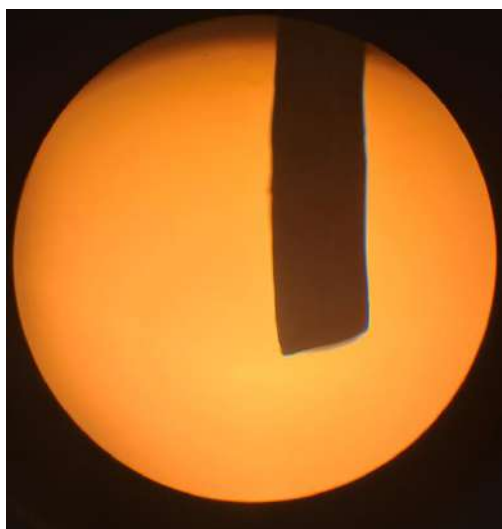
2. Pb tip

2.1 電化學蝕刻（electrochemical etching）

這邊總共記錄七筆數據



圖（二十六）：為線材在進行蝕刻實驗前的一端樣貌



圖（二十七）：為線材在進行蝕刻實驗前另一端樣貌

2.1.1 First trial

總共進行數次實驗，本次為第一筆的實驗數據。

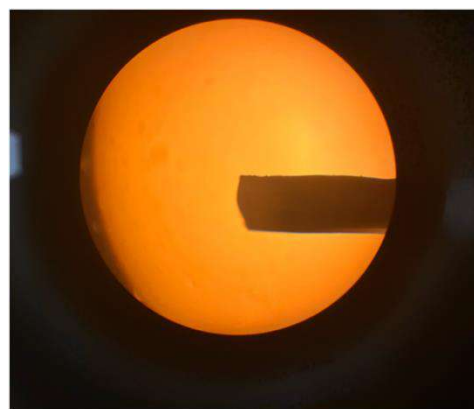
製作方式	蝕刻
配置溶液	醋酸（35ml）
濃度	2.5（mol/L）
初始電壓	5（伏特）
初始電流	0.03（安培）
花費總時間	53（分鐘）

表（六）：為鉛本次實驗的數據

其中電流的部分在本次實驗中由於久久未見其改變，所以在實驗進行到 37 分時選擇將電壓調高到 10 伏特此時電流為 0.05 安培，後續電壓均固定 10 伏特，電流變化如下表所示

實驗時間	電壓(伏特)	電流(安培)
0 分	5	0.03
37 分	10	0.05
42 分	10	0.03
46 分	10	0.02
53 分	10	0.01-0.00

表（七）：為鉛在本次實驗中實驗時間與電壓與電流的關係



圖（二十八）：為本次實驗在五十倍放大鏡下的成果

2.1.2 Second trial

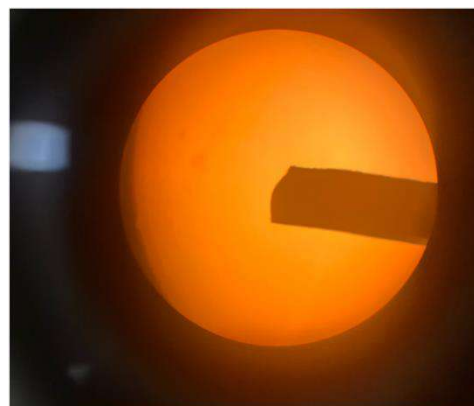
本次為第二筆的實驗數據。

製作方式	蝕刻
配置溶液	醋酸（35ml）
濃度	2.5（mol/L）
初始電壓	7（伏特）
初始電流	0.08（安培）
花費總時間	64（分鐘）

表（八）：為鉛本次實驗的數據

實驗時間	電壓(伏特)	電流(安培)
0 分	7.0	0.08
18 分 30 秒	7.0	0.07
30 分	6.9	0.06
35 分	6.9	0.05
39 分	6.9	0.04
42 分	6.8	0.03
45 分	6.7	0.02
54 分	6.8	0.01
64 分	6.8	0.00

表（九）：為鉛在本次實驗中實驗時間與電壓與電流的關係



圖（二十九）：為本次實驗在五十倍放大鏡下的成果

2.1.3 Third trial

總共進行數次實驗，本次為第三筆的實驗數據。本次主要為觀察鉛在不同電流下的形狀，所以在本次實驗中會分段多次取出。

製作方式	蝕刻
配置溶液	醋酸 (35ml)
濃度	2.5 (mol/L)
初始電壓	7 (伏特)
初始電流	0.1 (安培)
花費總時間	40+5 (分鐘)

表 (十)：為鉛本次實驗的數據

實驗時間	電壓(伏特)	電流(安培)
0 分	7	0.1
22 分	6.9	0.09
30 分	6.9	0.08
36 分	6.9	0.07
40 分	6.9	0.06

表 (十一)：為鉛在本次實驗中實驗時間與電壓與電流的關係

於實驗時間 40 分鐘電流 0.06 安培時取出觀察。

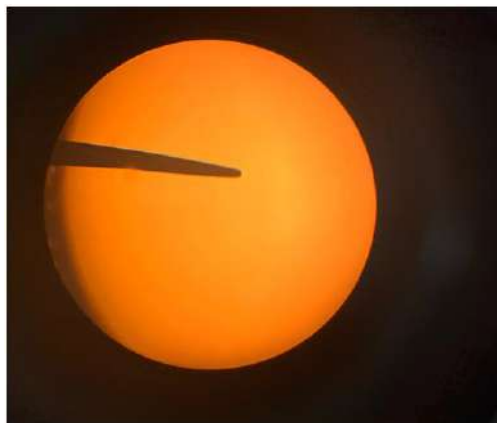


圖 (三十)：為本次實驗第一次取出在五十倍放大鏡下的成果

後續將探針重新放回溶液並重新計時，繼續蝕刻。

實驗時間	電壓(伏特)	電流(安培)
0 分	6.8	0.04
1 分 40 秒	6.8	0.03
3 分 41 秒	6.8	0.02

表 (十二)：為鉛在本次實驗中於第一次取出放回後的各項數據於實驗時間 3 分 41 秒電流 0.06 安培時取出觀察。

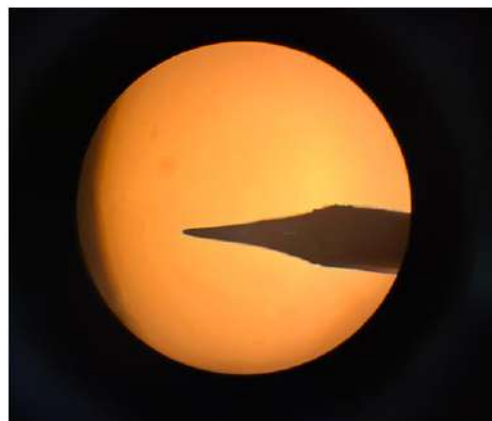


圖 (三十一)：為本次實驗第二次取出在五十倍放大鏡下的成果
後續將探針重新放回溶液並重新計時，繼續蝕刻。

實驗時間	電壓(伏特)	電流(安培)
0 分	6.8	0.01
55 秒	6.8	0.00

表 (十三)：為鉛在本次實驗中於第二次取出放回後的各項數據於實驗時間 40 分鐘電流 0.06 安培時取出觀察。

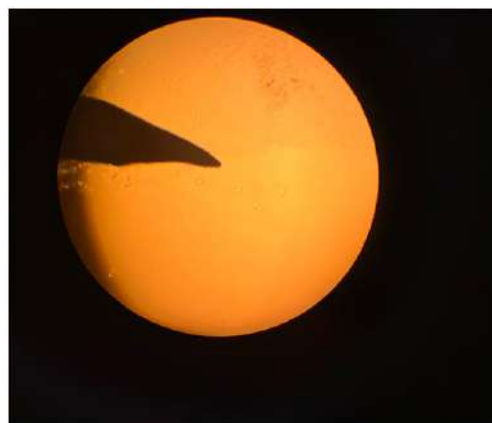


圖 (三十二)：為本次實驗第三次取出在五十倍放大鏡下的成果

2.1.4 Fourth trial

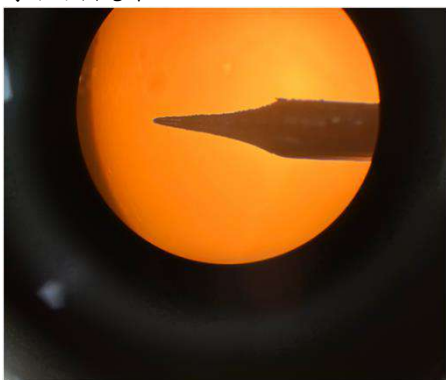
總共進行數次實驗，本次為第四筆的實驗數據。本次主要目的為在目測溶液侵蝕鉛到肉眼認為已經夠細時取出。

製作方式	蝕刻
配置溶液	醋酸 (35ml)
濃度	2.5 (mol/L)
初始電壓	5 (伏特)
初始電流	0.08 (安培)
花費總時間	68 (分鐘)

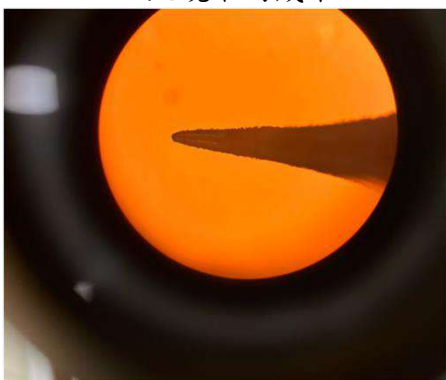
表 (十四)：為鉛本次的數據

實驗時間	電壓(伏特)	電流(安培)
0 分	5	0.08
30 分	5	0.07
47 分	5	0.06
57 分	5	0.05
62 分	5	0.04
65 分	5	0.03
68 分	5	0.02

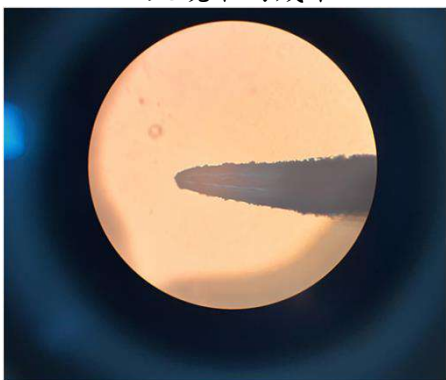
表（十五）：為鉛在本次實驗中實驗時間與電壓與電流的關係
於實驗時間 68 分鐘電流 0.02 安培時取出觀察。



圖（三十三）：為本次實驗在五十倍放大鏡下的成果



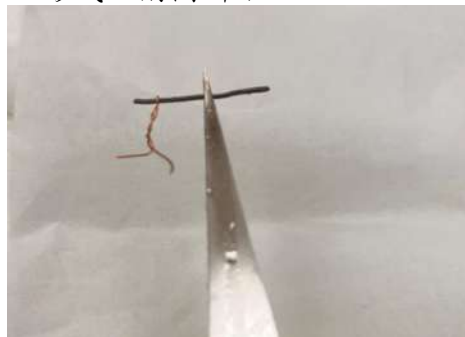
圖（三十四）：為本次實驗在一百倍放大鏡下的成果



圖（三十五）：為本次實驗在二百倍放大鏡下的成果

2.1.5 Fifth trial

總共進行數次實驗，本次為第五筆的實驗數據。本次實驗主要嘗試為在待製備成針尖的鉛下方綁一條銅線，形式如附圖所示。



圖（三十六）：為本次實驗蝕刻開始前線材的樣貌

製作方式	蝕刻
配置溶液	醋酸（35ml）
濃度	2.5（mol/L）
初始電壓	5（伏特）
初始電流	0.13（安培）
花費總時間	69 分 20 秒

表（十六）：為鉛本次的數據

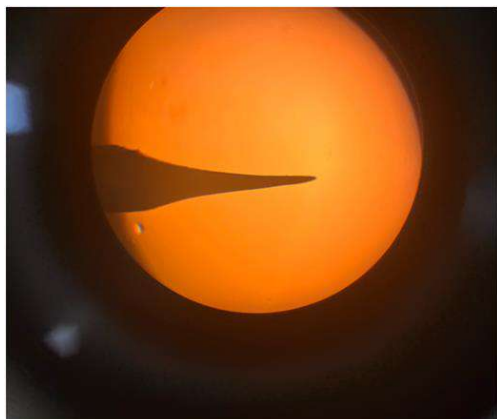
實驗時間	電壓(伏特)	電流(安培)
0 分	5	0.13
37 分	5	0.14
50 分	10	0.27
53 分	10	0.26
55 分	10	0.25
61 分	10	0.24
64 分	10	0.23

表（十七）：為鉛在本次實驗中實驗時間與電壓與電流的關係
其中電壓的部分由於在本次實驗中，電流與蝕刻無明顯進展，所以選擇在 50 分鐘時將電壓調升至 10 伏特；此外當實驗進展到 66 分鐘時部分銅與鉛開始出現掉落的情形，於是隨後電流便快速降低。

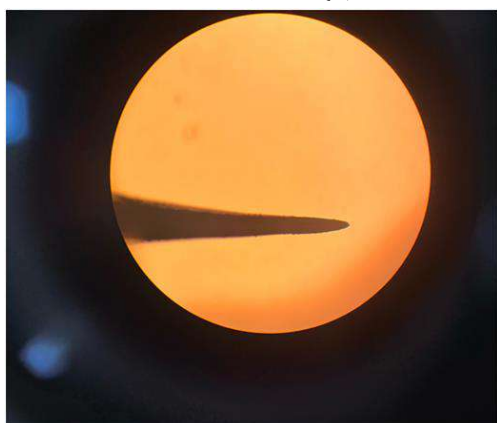
實驗時間	電壓(伏特)	電流(安培)
66 分	10	0.22
67 分	10	0.18
68 分	10	0.16
69 分	10	0.09
69 分 20 秒	10	0.07

表（十八）：為鉛在本次實驗中實驗時間與電壓與電流的關係

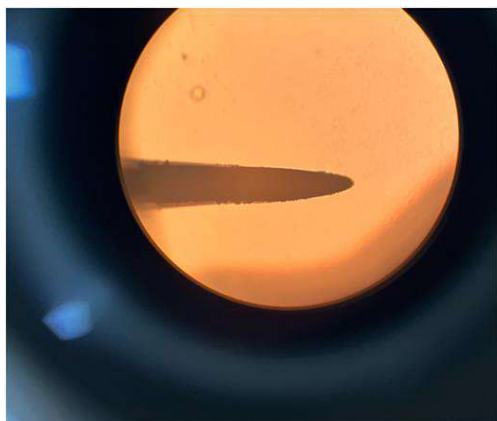
最終於實驗時間 69 分鐘 20 秒電流 0.07 安培時，選擇中止實驗取出觀察。



圖（三十七）：為本次實驗在五十倍放大鏡下的成果



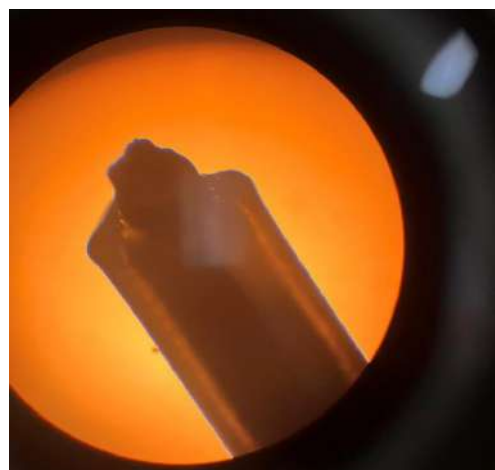
圖（三十八）：為本次實驗在一百倍放大鏡下的成果



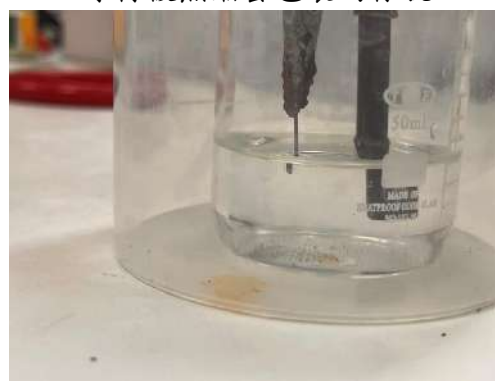
圖（三十九）：為本次實驗在二百倍放大鏡下的成果

2.1.6 Sixth trial

本次實驗主要嘗試在待製備成針尖的鉛下方使用熱縮套來限制被電蝕刻，形式如附圖所示。



圖（四十）：為本次實驗蝕刻開始前線材被熱縮套包裹的樣貌



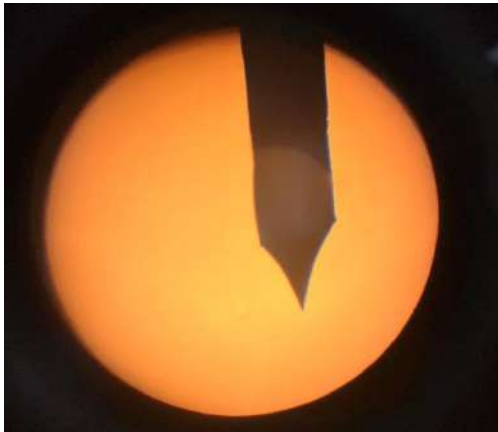
圖（四十一）：為本次實驗的器材架設樣貌

製作方式	蝕刻
配置溶液	醋酸（35ml）
濃度	2.5（mol/L）
初始電壓	5（伏特）
初始電流	0.04（安培）
花費總時間	54（分鐘）

表（十九）：為鉛本次的數據

實驗時間	電壓(伏特)	電流(安培)
0 分	5.2	0.04
0 分 21 秒	5.1	0.04
7 分 03 秒	5.0	0.04
9 分 10 秒	5.0	0.03
18 分 00 秒	4.9	0.03
18 分 34 秒	4.8	0.03
23 分	5.0	0.03
35 分 11 秒	5.0	0.02
48 分	4.8	0.02
54 分	掉落	

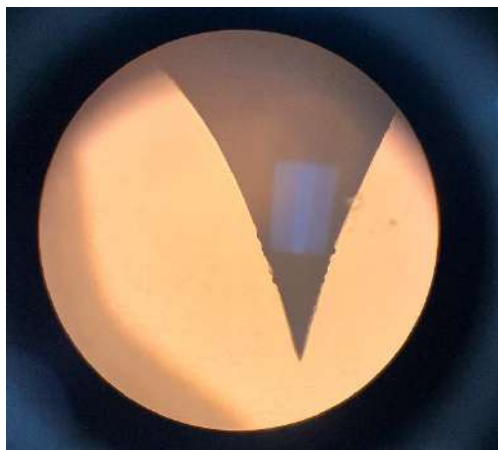
表（二十）：為鉛在本次實驗中實驗時間與電壓與電流的關係



圖（四十二）：為本次實驗在五十倍放大鏡下的成果



圖（四十三）：為本次實驗在一百倍放大鏡下的成果



圖（四十四）：為本次實驗在二百倍放大鏡下的成果

2.1.6 Seventh trial

本次實驗主要嘗試在待製備成針尖的鉛下方使用熱縮套來限制被電蝕刻，形式如附圖所示。

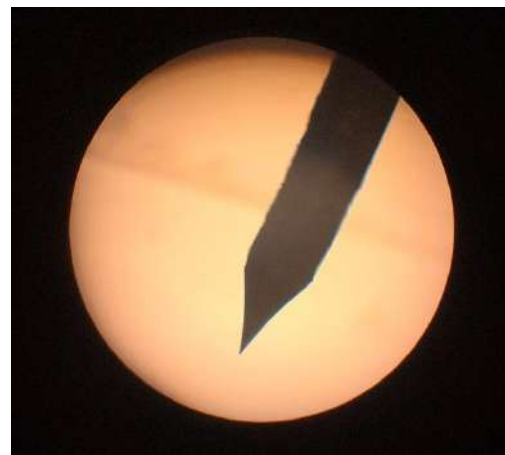
與上次試驗架設均相同僅改變電壓至 3 伏特。

製作方式	蝕刻
配置溶液	醋酸 (35ml)
濃度	2.5 (mol/L)
初始電壓	3 (伏特)
初始電流	0.02 (安培)
花費總時間	101 (分鐘)

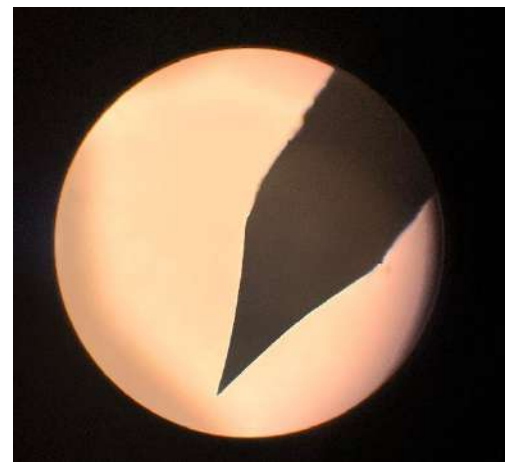
表（二十一）：為鉛本次的數據

實驗時間	電壓(伏特)	電流(安培)
0 分	3.0	0.02
2 分	2.9	0.02
45 分 20 秒- 52 分 13 秒	2.9	0.02- 0.01
52 分 13 秒	2.9	0.01
101 分	掉落	

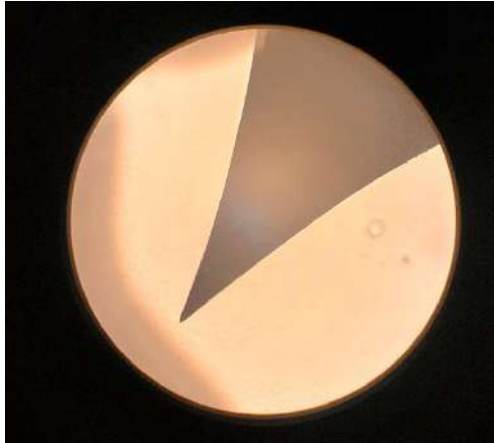
表（二十二）：為鉛在本次實驗中實驗時間與電壓與電流的關係



圖（四十五）：為本次實驗在五十倍放大鏡下的成果



圖（四十六）：為本次實驗在一百倍放大鏡下的成果



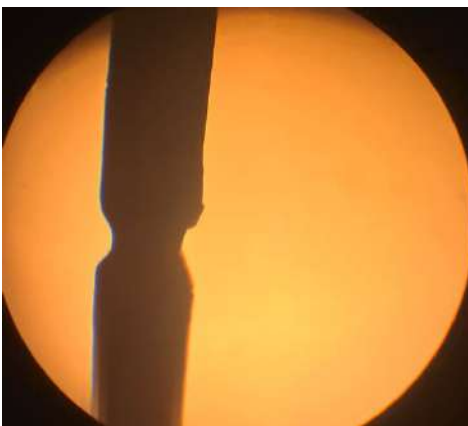
圖（四十七）：為本次實驗在二百倍放大鏡下的成果

2.2 緩慢拉斷

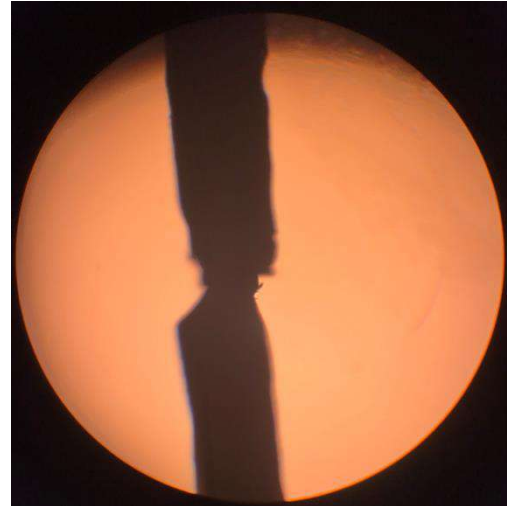
總共進行數次實驗，在本部分將放置數張切口實作的範例圖片，與一組實際切完放到顯微鏡下相較成功的實驗案例。



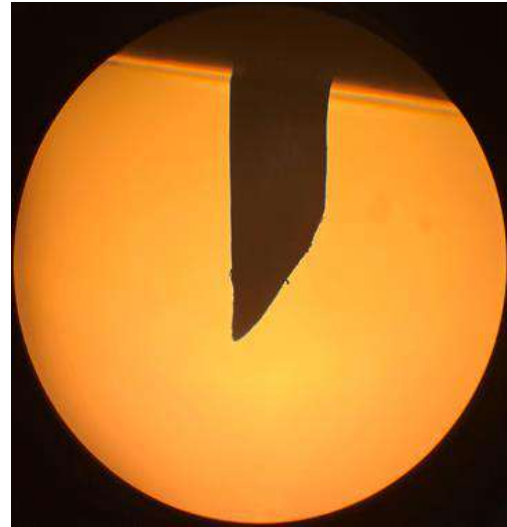
圖（四十八）：為本部分於線材上的切口範例圖片



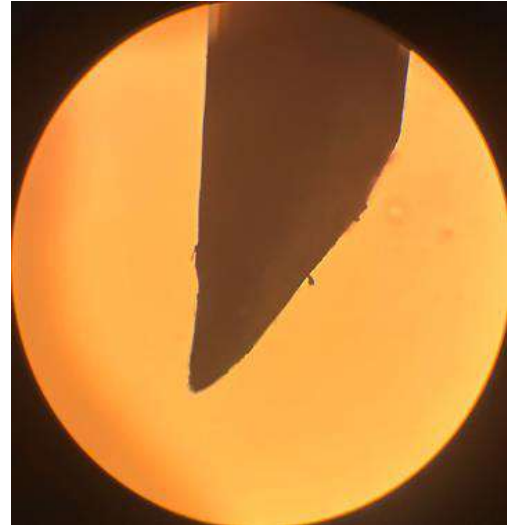
圖（四十九）：為本部分於線材上的切口範例圖片



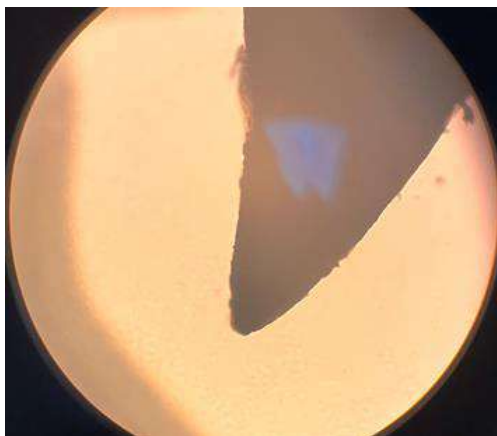
圖（五十）：為本部分於線材上的切口範例圖片



圖（五十一）：為本次部分實驗較成功案例於五十倍放大鏡下的成果



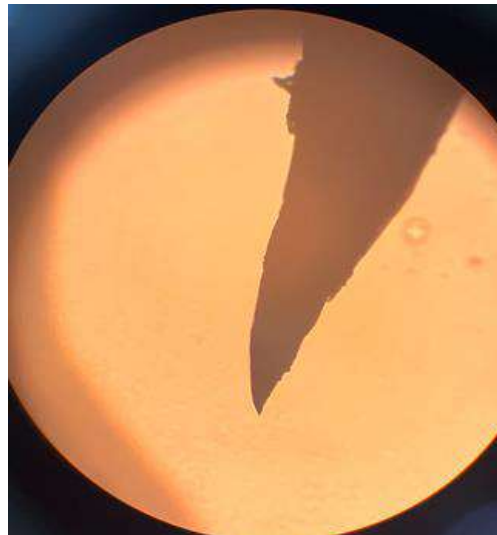
圖（五十二）：為本次部分實驗較成功案例於一百倍放大鏡下的成果



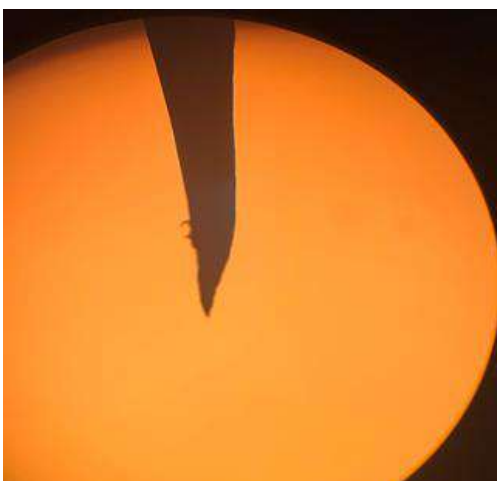
圖（五十三）：為本次部分實驗較成功案例於二百倍放大鏡下的成果

2.3 直接切斷

總共進行數次實驗，於這裡取一次成功與一次失敗的實驗結果呈現。



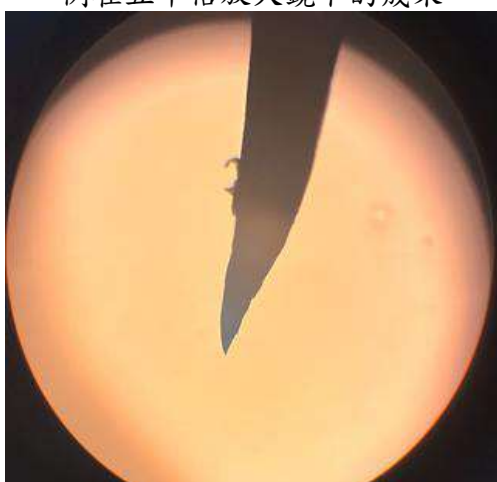
圖（五十六）：為直接切斷的成功案例在二百倍放大鏡下的成果



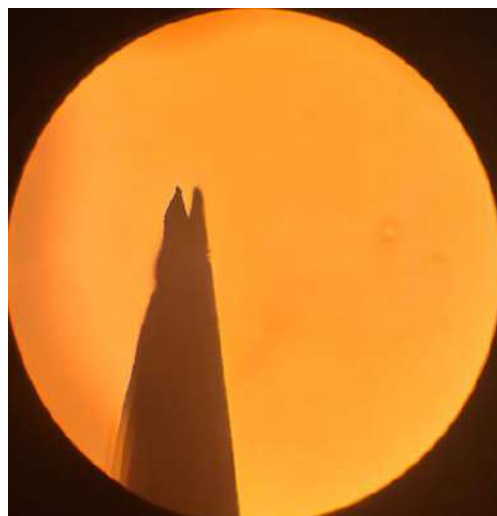
圖（五十四）：為直接切斷的成功案例在五十倍放大鏡下的成果



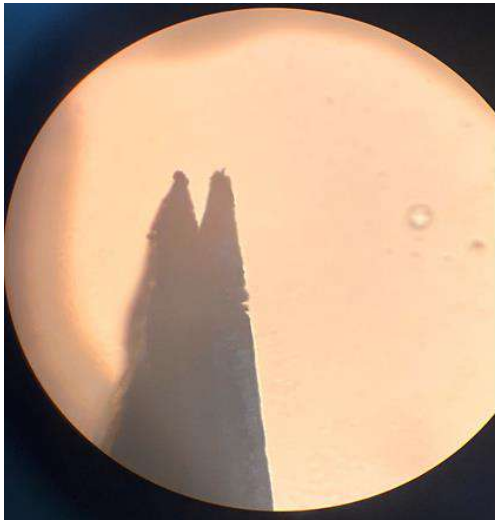
圖（五十七）：為直接切斷的失敗案例在五十倍放大鏡下的成果



圖（五十五）：為直接切斷的成功案例在一百倍放大鏡下的成果



圖（五十八）：為直接切斷的失敗案例在一百倍放大鏡下的成果



圖（五十九）：為直接切斷的失敗案例在二百倍放大鏡下的成果

V. 討論／分析

1. 實驗數據分析

於此部分先行承接最初於實驗設計時提出認為的三個重要因素

溶液的濃度：測試過，改變反應速度的快慢；電壓的大小：於上述結果終能明顯發現，幾乎與反應速度成反比關係，會些微影響線材品質；線材浸泡在溶液裡的表面積：於上文中並沒有特別提到，

1.1 W tip

在這一部份的實驗中，我們選擇按照搜尋到的論文，架設相同的實驗配置，先以試圖還原出正確的針尖樣貌為主，再試著更改裡面的不同變因，來探討這篇論文為何要採用這樣的配置。

在第一次跟第二次的實驗時，我們完全依照論文配置，但第一次的針尖不甚理想，我推測可能是因為在本次實驗中由於第一次並未特別注意，所以在進行實驗的過程中便在同一個桌面準備下一次的器材，過程中搖晃到了桌面或可能很輕的誤觸到實驗器材，導致它出現了侵蝕平面下移的現象；此後於我們的第二次實驗便確保了實驗的環境，便製造出了成功的針尖。

在第三四五次實驗中我們測試的重點為，改變控制的電壓，第三次的電壓從原先的 5 伏特變更為 10 伏

特，想試著測試高電壓會對實驗造成的影響，得到結果是實驗時間縮短，實際在顯微鏡下觀察，則看起來表面不如 5 伏特時光滑，一些侵蝕的細節也不如 5 伏特時清楚，表面有些看起來毛毛的，推測是因為反應速度過快，所以細部沒辦法被侵蝕得那麼漂亮，只有快速出來這個形狀而已；第四五次我們則嘗試降低電壓，結果發現實驗時間大幅增加，第四次形狀不好是因為中間電壓突然大幅降低，導致我們誤判針尖已經形成所以便拿起觀察發現其實不然，再放回去所以有這種二次蝕刻的形狀出現，但整體從這兩次的實驗來看，除了反應時間較長，使得會受到干擾的因素增加，例如：走路可能會某種程度影響到溶液表面晃動、重力可能會拉斷這個針等等，其實針尖出來的形狀與細部品質都很不錯。

於第三、四次試驗中，可能誤觸直流電源供應器有效位數變更，導致這兩次實驗的有效位數相較其他試驗多一位。

1.2 Pb tip

在這一部份的實驗中，我們一樣選擇按照搜尋到的論文，架設相同的實驗配置。

於第一次實驗我們可以明確地觀察到相較於先前的初始電流，在這次的實驗中明顯的是低了很多，實驗時間也相較上一個的鎢拉長非常多，然後不同於前面製備鎢是會在介面處逐漸蝕刻，最終線材被分斷，此時實驗結束針尖形成；然而鉛在醋酸溶液中是從底部開始逐步向上被侵蝕，並沒有如論文所說鉛會斷裂的情形出現；於第二次實驗我們再次進行與第一次實驗幾乎相同的實驗配置，只是因為在上次中實驗時間過長，所以提高本次的初始電壓，最後得到的實驗結果與第一次大同小異。

經由前兩次的失敗經驗，我們便想要了解究竟 Pb 這個線材在這個電蝕刻實驗下是怎麼變化的，所以第三次便是想觀察鉛在電蝕刻反應的中間會以怎樣的形狀存在，於是我們可以看到在這次實驗，基本是有針的形狀出現，雖然與前面鎢的探針成功製備

案例相比形狀可以再更好，但已是一個進步，於第四次實驗，我們想要線材被侵蝕到肉眼認為夠細的時候取出，與上一次實驗相比探針品質看起來有些微上升。

第五次實驗我們在線材綁上銅線環，雖然中間發現銅線環也會同步與醋酸溶液發生反應，但最後依然在銅線環綁住的地方，有發生蝕刻斷裂的情形，結果與前兩次相比探針的品質並沒有顯著上升，但讓我們知道限制蝕刻區域的方式是有效果的（因為蝕刻斷裂的情形發生）。

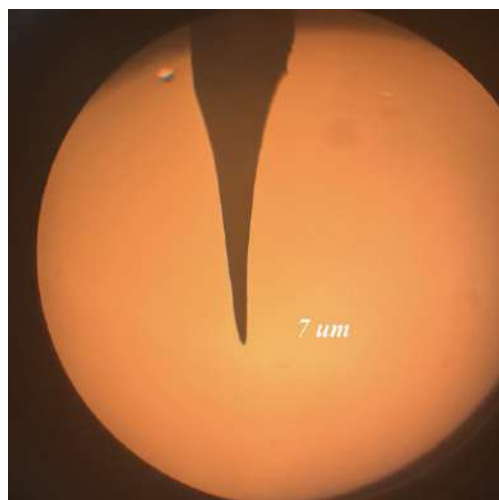
第六次與第七次實驗延續上一次實驗的思路，嘗試加上熱縮套，將 Pb 探針能被蝕刻的區域大幅度限縮，基本上化學溶液液面僅略高於熱縮套頂端，得到的結果為本次專題中最佳，待未來更進一步驗證。

使用緩慢拉斷實驗方法得到的探針，雖然有探針的形狀出現，但實際失敗率高，且結果基本難以穩定復刻，相較前面的電蝕刻方式較不為製備超導探針方法的首選。

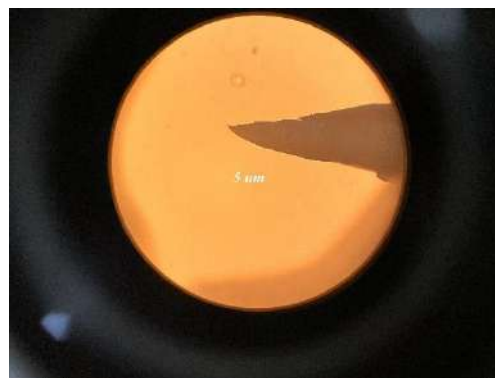
直接切斷方法如同緩慢拉斷的方式，有探針形狀的出現，但一樣失敗率高、不穩定，相較於電蝕刻方式的穩定，且製備出來的探針品質較好，因此在實驗後一樣不為製備超導探針方法的首選。

2.比較

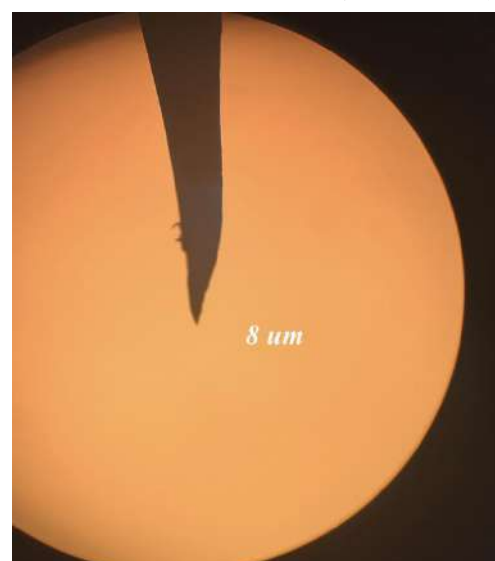
在這邊我們使用 Image J 分析像素格數來比較不同方法的探針尖端寬度。



圖（六十）：電蝕刻之 Pb 探針



圖（六十一）：緩慢拉斷之 Pb 探針

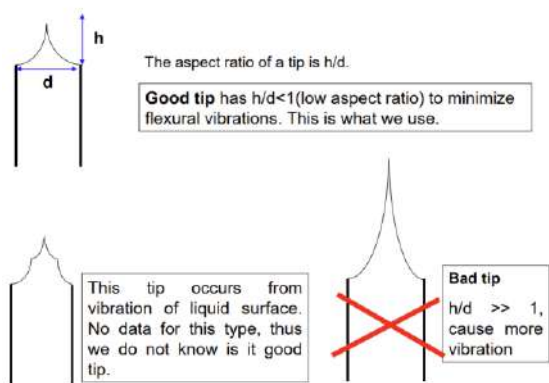


圖（六十二）：直接切斷之 Pb 探針

由這個測量可知其實這幾種方式得到的針尖寬度相差不遠，鉛熱縮套製成的探針尖端長度經過測量也大致為相差不遠的數值，但用此方法得到的測量結果並不到非常準確，只能提供一個數量級的估計，於介紹電子顯微鏡有提到光學顯微鏡，受到波長來影響他極限的解析度，所以就算我們已經用 200 倍的光學顯微鏡，在針尖部分依然變得難以辨認邊界，定義探針寬度變得十分困難，後續若有機會使用掃描電子顯微鏡（SEM）進行針尖寬度的量測會更加準確。

3. 怎樣是一個好的 Tips

Good Tip and Bad Tips



圖(六十): 引用技術及研究報告[1]之圖片表示該研究對探針好壞的判定

圖(六十)表示該研究認為

$h/d \gg 1$ 的探針會由於震動過多，而 STM 本身是一個非常精密測量的儀器，所以這個震動可能會影響到測量結果，所以不會是一個好的探針，我們來回顧前面製備探針的好壞，基本上鎢製備的探針除了第一次與第四次的試驗之外皆為一個好的探針，此外第一次的不成功原因，與我推測的不成功原因兩者相同。

至於鉛(Pb)探針，也與我們上述判斷探針品質的敘述類似，得到結論為第六七次的探針形狀較佳，其他皆為品質相較不好的探針。

VI. 結論

在這次的專題中，我們主要試著使用電蝕刻方式來製備超導探針，最初以練習製備鎢(W)探針為主，取得成功後，開始製備鉛(Pb)探針，但實驗結果並不如預期，轉而嘗試緩慢拉斷與直接切斷等方法，不過皆未得到滿意的成果，隨後繼續嘗試電蝕刻不過改於下方綁上金屬線圈或著熱縮套，金屬線圈並未取得成功，但熱縮套成果相當不錯，可望未來能夠做更多實驗數據確認，以及實際上在 STM 上進行測試。

VII. 參考文獻

1、期刊雜誌：

- [1] Zhang, J., Wang, P., Zhang, X., Ji, H., Luo, J., Wang, H., & Wang, J. (2021). Systematic electrochemical etching of various metal tips for tunneling spectroscopy and scanning probe microscopy. Review of Scientific Instruments, 92(1), 015124. doi: 10.1063/5.0011896
- [2] 黃英碩 (2005)。掃描探針顯微術的原理及應用 (Scanning Probe Microscopy: Principles and Applications)。科儀新知，26(4)，7-17
- [3] 羅聖全 (2013)。科學基礎研究之重要利器—掃描式電子顯微鏡(SEM)。科學研習，52(5)，2-4
- [4] Bardeen, J., Cooper, L. N., & Schrieffer, J. R. (1957). Theory of Superconductivity. Physical Review, 108(5), 1175-1204. doi: 10.1103/PhysRev.108.1175
- [5] 蕭如珀、楊信男 (2022)。發現自然之美：諾貝爾物理獎 1972。物理雙月刊，44(6)，480-482

2、專書：

無

3、技術及研究報告

- [1] Sakulsermsuk, S., Sloan, P. A., & Palmer, R. E. (2008). Our Methods of Producing STM Tips. University of Birmingham, Nanoscale Physics Research Laboratory.



臺灣科學特殊人才提升計畫

Taiwan Top Science Student Project

彙整．設計 | TTSS計畫辦公室Chloe Lin
完稿日期 | 2025.11