

原子級空間解析之電子激發能譜檢測技術與其在奈米材料之應用

Studies of Electronic Excitations in Nano-Materials by Spatially Resolved Electron Energy Loss Spectroscopy

吳建霆

Chien-Ting Wu

隨著日新月異的科學研究發展，嶄新的高解析場發射掃描穿透式電子顯微鏡在加裝球差補償修正器與單色器後，對於200 KV的加速電子，已能達到 0.1 nm 以下的空間高解析度與 0.2 eV 以下之能量高解析度。在同時加載 X 射線能譜儀和電子能損失能譜儀之下，可執行原子級尺度的點、線、面之電子激發分析。並將可進行諸如晶體結構、高解析週期性相位對比之晶格影像、高解析原子序對比影像、電子結構、成分與化學鍵結分析等等。

The electronic excitations of nano-materials are investigated by spatially resolved electron energy loss spectroscopy and energy dispersive X-ray spectrometer used in conjunction with scanning transmission electron microscopy (STEM-EELS/EDS) in order to further study the microstructure, physical and chemical properties. When fast electrons pass through the materials, they will generate various solid state excitations with bulk and surface characteristics via Coulomb interactions and lose energies accordingly. Typical bulk excitations include bulk plasmons (BPs), Cherenkov radiations, band gap and inter band transitions and inner-shell ionizations. Surface excitations with propagation wavevector confined along the surface include surface plasmons (SPs), surface guided mode and surface exciton polaritons (SEPs). These excitations play a very important role in the properties of materials.

一、前言

嶄新的高解析場發射掃描穿透式電子顯微鏡 (scanning transmission electron microscope, STEM)，已經被廣泛地應用於檢測奈米材料的特性。近年來，伴隨著科技進步，大大地提升電腦的運算能

力與影像偵測器 CCD 的靈敏度，促成次埃 (sub angstrom) 解析度之球面像差修正 (Cs-corrector) 電磁透鏡的突破性發展，再加上高階電子能量損失能譜設備的技術提升與普及，具有原子級解析能力之影像結構與化學鍵結分析之檢測分析技術已可執行。

材料之物理與化學特性，由各種元素的原子堆疊排列與鍵結距離所決定。1. 在晶體結構之分析中，最常使用同步輻射或是一般實驗室的 X 光源，藉由量測 Bragg 繞射角 (X-ray diffraction, XRD)，來間接分析晶格間距，但是空間解析度不佳。而電子顯微鏡除了可進行電子繞射的分析外，可提供更直接的方法，在侷限的極小範圍內，直接觀察原子的晶格排列。如今，具有球面像差修正之掃描式穿透電子顯微鏡，在加載高角度環形暗場偵測器，可以精確地觀察到原子串之排列位置，並得到原子序對比影像。2. 在材料的成份與化學鍵結之分析中，常藉由 X-ray (或同步輻射 X-ray) 之光源來分析 X-ray photoelectron spectroscopy 及 X-ray absorption spectrum，可以量測得到極好的光譜解析度與訊號強度，可以對數十微米大小的表面進行特性分析，若搭配離子束的轟擊下挖，亦可執行縱深分佈之量測 (數十微米直徑)。雖然利用同步輻射所得的 X-ray 吸收光譜亦具有較高能量解析度，卻需要較大尺寸的樣品。相較之下，嶄新的電子顯微鏡可以在奈米尺度下作高空間解析之局部 (localized) 量測，甚至可以對某能量區間的電子激發條件完成一維或二維強度的分佈圖，在大小與形狀相關效應上的研究有非常高的價值。

電子顯微鏡是以加速電子 (如 200 KeV，波長 0.00251nm) 當作其光源，並藉由操控一系列的電磁透鏡來進行精密實驗的運作。當電子束通過奈米材料時，快速電子會與材料發生交互作用 (interaction)，如圖 1 所示。1. 在樣品的上方，當電子束與材料發生交互作用時，將產生各種特性的訊號並離開樣品，其中包含 Auger 電子、二次電子、背向散射電子、陰極激發光、特徵 X 光等等。這些訊號可藉由各式偵測器進行特性分析，例如，偵測特徵 X 光 (energy dispersive X-ray spectrometer, EDS) 進行元素成分鑑定，偵測二次電子與背向散射電子進行相關成像之分析，觀察陰極激發光光譜進行能隙之分析，而 Auger 電子則因 TEM 腔體之真空度不夠高而無法偵測到。2. 在樣品的下方，除了未與材料發生交互作用的穿透電子束外，其他離開材料的電子可分為：(1) 彈性散射電子，這些電子只有動量轉換而並沒有能量上的損失，如產生

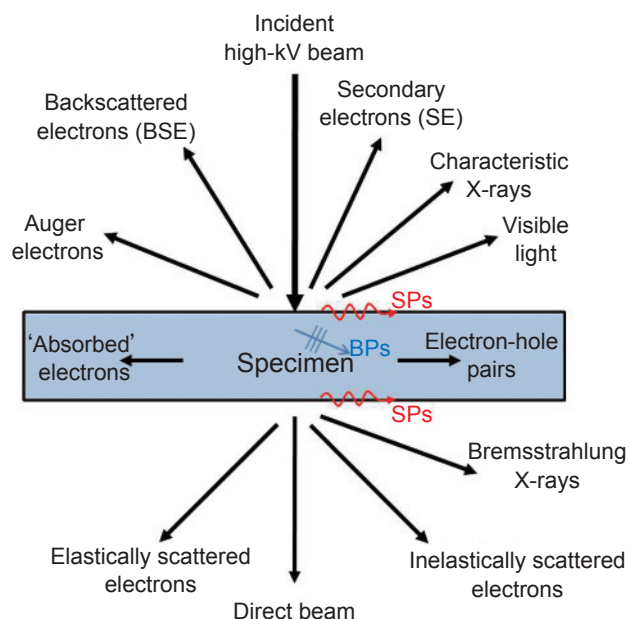


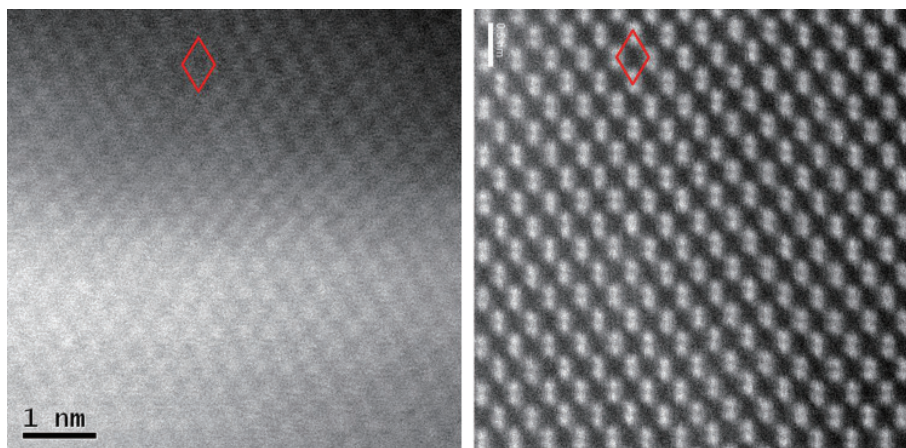
圖 1. 當電子束通過奈米材料時，快速電子會與材料發生交互作用，並產生各種特徵訊號而離開樣品。

Bragg 繞射的電子束；(2) 非彈性散射電子，這些電子會因為與材料發生各種交互作用，產生諸如聲子、體電漿子、表面電漿子、Čerenkov radiation、表面波導模式、能帶間躍遷轉換、內層軌域電子激發等，而損失其相對應的能量。此時，可利用電子能量損失能譜儀 (electron energy loss spectrometer, EELS) 進行能譜分析。本篇將針對各種電子激發行為，來探討相對應之奈米材料的特性，藉此探討原子級空間解析之 STEM-EELS 的檢測分析技術。

二、實驗方法與工作原理

1. 原子級掃描穿透式電子顯微鏡與解析度

掃描穿透式電子顯微鏡 (STEM)，其匯聚的電子束可視為一極細之探針，可藉由掃描線圈的操作，在樣品上執行點、線、面的分析動作，而其電子束所能匯聚的大小，即影響其空間解析度，一般的場發射 STEM 之掃描電子束可縮小到 ~ 0.2 nm。近年來，憑藉次埃 (sub angstrom) 解析度之球面像差修正 (Cs-corrector) 電磁透鏡的突破性發展，如今，已可輕易達到真正原子級之空間解析度，如



The 0.136 nm dumbbells are clearly resolved

圖 2. Si 晶體在 [110] 入射方向之 STEM 影像。掃描穿透式電子顯微鏡 (STEM)，其電子束所能匯聚的大小，即影響其空間解析度。一般的場發射 STEM 之掃描電子束可縮小到 ~ 0.2 nm，以 Si 晶體在 [110] 入射方向的 STEM 影像為例，左圖，其晶格間距 0.31 nm (111) 與 0.27 nm (220) 可清楚觀察到。而具有球面像差修正之掃描式穿透電子顯微鏡，其空間解析度可達 < 0.1 nm，如右圖，在同樣條件下可輕易觀察到晶格間距 0.136 nm Si (440) 之 dumbbell 影像。

圖 2 所示。

當電子束與晶體的原子串 (atomic column) 發生交互作用時，於試片下方會產生各種散射電子，如 Bragg's scattering、Higher order Laue zones (HOLZs)、Rutherford-scattering 與 Thermal diffuse scattering electrons (TDS) 等。其中，Bragg's scattering 電子的強度會隨著散射角越大訊號越低，而 Rutherford-scattering 與 TDS 等電子其強度則會隨著散射角越大訊號緩慢漸減。若利用明場偵測器 (bright-field detector) 來收集穿透電子束中心周圍之散射電子，可得到與一般 TEM 模式下相近的影像訊息。當利用高角度環形暗場偵測器 (high angle annular-dark-field detector, HAADF detector) 來收集高角度散射電子，此時，可減少來自於繞射 (diffraction) 與相位 (phase) 所產生的 delocalization 對比的干擾，所得到之掃描影像稱為 STEM-HAADF image (incoherence image)。Rutherford-scattering 與 TDS 之高角度散射電子有別於彈性散射電子，其散射機率 (訊號強度) 將隨原子序數值越大而越高，其訊號強度分別為 Int.

$\sim Z^2$ (Rutherford-scattering) 與 $\text{Int.} \sim Z^{1.7}$ (TDS，主要訊號)，所以亦稱之為原子序對比影像 (Z-contrast image)。也就是說，在 STEM-HAADF 模式下所取得原子影像位置，就是實際上原子串的真实位置，這在異質介面的鑑定研究上非常的重要，可以精確地探討原子級的介面粗糙度，及原子層與原子層間的堆疊模式。然而，HAADF 對於偵測輕元素所產生的較低散射角電子是不適合的，唯有利用低角度環形明場偵測器 (annular-bright-field detector, ABF detector) 來收集這些低角度散射電子，可針對較輕元素 (light element) 來取得原子影像位置。並且，我們可透過掃描線圈來控制電子束的位置與路徑，並搭配各種偵測器針對點、線、面來進行分析。如圖 3 所示，為場發射掃描穿透式電子顯微鏡加載高角度環狀暗視野收集器與明視野收集器之示意圖。

下圖 4 為利用具有球面像差校正器之 STEM 沿著層狀 MoS_2 二維材料之 c 軸為入射方向 [0001]，進行 STEM-HAADF 影像之分析結果。此圖為原子解析之原子序對比影像，較亮的點為 Mo 之原子的位置，較暗的點則為 S 的原子的位置。

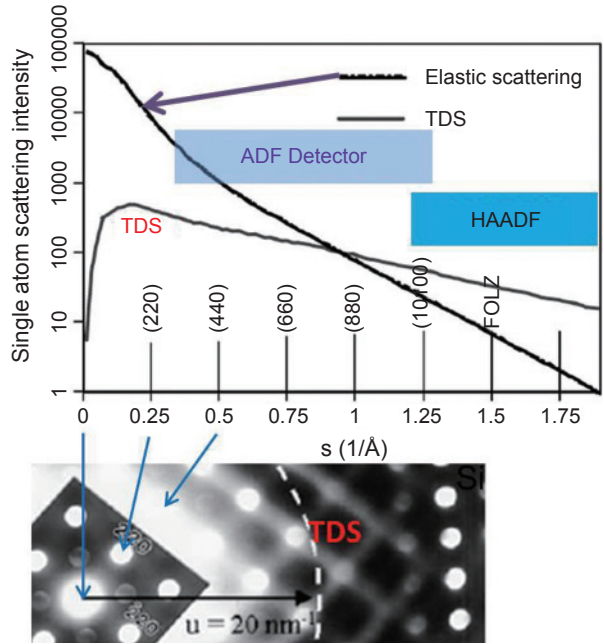
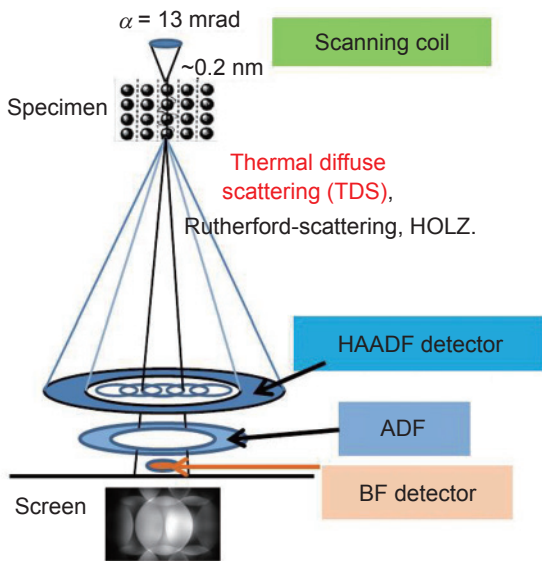


圖 3. 場發射掃描穿透式電子顯微鏡加載高角度環狀暗視野收集器與明視野收集器之示意圖。右圖為彈性散射電子與 TDS 散射電子隨散射角之散射機率趨勢圖⁽¹⁶⁾。於倒置空間中，散射角 (rad) 可換算成 \AA^{-1} 或 nm^{-1} 。

2. 電子能量損失能譜儀與解析度

高解析電子能量損失能譜儀，當加載於場發射掃描穿透式電子顯微鏡時，其入射電子束的能量，決定於穿透式電子顯微鏡所使用加速電子槍的操作電壓，一般介於 80–300 KeV。並且，其能量解析度，主要決定於入射電子束之能量分佈的半高寬。依加速電子槍之燈絲的不同，可分為鎢絲 (溫度約 2700 K)、 LaB_6 (1700 K)、熱場發 (1600 K) 及冷場發 (300 K) 電子槍，當電子以熱游離方式離開燈絲，其能量分佈會遵循 Maxwellian Distribution，能量分佈的半高寬為 $\Delta E_S = 2.45 (KT_S)$ ，例如 LaB_6 熱燈絲之 $\Delta E_S = 0.3 \text{ eV}$ ¹。然而，當電子離開燈絲後，產生很高的發射電流，隨即被聚焦成一會聚點 (Crossover)，此時因為庫倫交互作用力 (Boersch effect)⁽¹⁾，電子束能量分佈的半高寬將變大，成為能量解析度的主要受限因素。因此，於操作電壓 200 KeV 的條件下，最佳能量解析度的值最終由加速電子槍的形式所決定，各種燈絲之電子束能量分佈的半高寬分別為： $\sim 3 \text{ eV}$ (鎢絲)、 $\sim 1 \text{ eV}$ (LaB_6)、 $\sim 0.8 \text{ eV}$ (熱場發電子槍) 及 $\sim 0.3 \text{ eV}$ (冷場

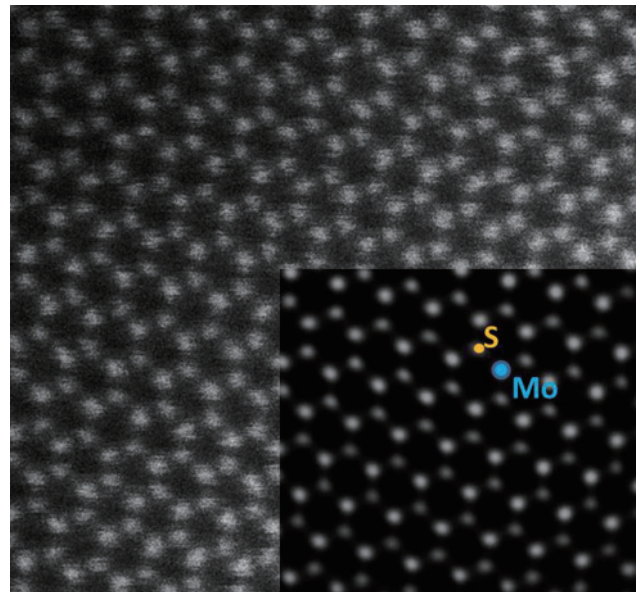


圖 4. 以二維材料層狀 MoS_2 之 c 軸為入射方向 [0001]，進行觀測 STEM-HAADF 影像之結果，較亮的點為 Mo 之原子的位置，較暗的點則為 S 的原子的位置。右下小圖，為原始影像經過雜訊過濾程序後的結果。

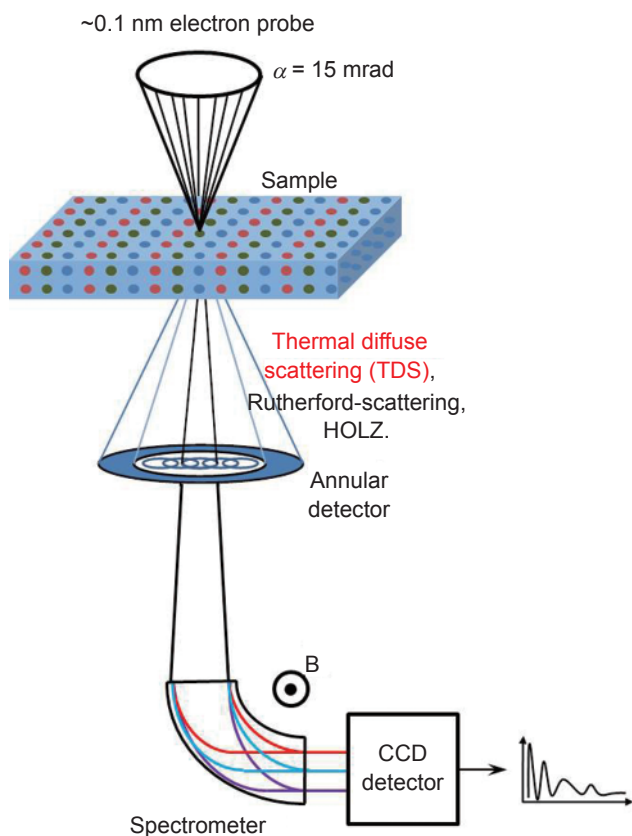


圖 5. 場發射掃描穿透式電子顯微鏡加載高角度環狀暗視野收集器與高解析能量損失能譜儀之示意圖。

發電子槍)。如需提高能量解析度，可在電子槍下啟動單色儀 (monochromator)，以熱場發電子槍為例子，其能譜的能量解析度，可由 ~ 1 eV 提升到 0.2 eV 以下，甚至在特製的系統內，其能量解析度可達到 10 meV。單色儀是採用 Wien type filter，通常搭配於熱場發電子槍的正下方，以補其能量解析度之不足；或是採用 alpha- 與 omega-type filters，通常搭配於匯聚鏡系統內。其基本原理是利用外加的電磁場將具有不同能量的電子束分散開來，再利用狹縫 (energy-selecting slit) 篩選電子束之能量。能量損失能譜的解析度，將影響到是否能鑑別兩個相鄰的激發訊號，以及數據在進行處理時的複雜程度。

當入射電子束通過樣品時，若發生非彈性散射之交互作用，此時加速電子束將進行電子激發行為並損失其特徵能量。因此，在樣品的下方，將

可收集到包含未發生能量損失 (零損失尖峰，Zero-Loss Peak) 之直接穿透電子束與發生彈性散射之電子束、以及發生能量損失之非彈性散射電子束。電子能量損失能譜儀即收集這些穿透電子束，並利用磁菱鏡將具有不同能量的電子束分散開來，接著由偵測器進行收集，最後針對其能量損失的數值進行能譜化分析，而能譜訊號的強度即為偵測器收集到的電子數量。電子能量損失能譜儀與單色儀 (monochromator) 的作用原理非常相似，皆是將具有不同能量的加速電子進行分散處理。

磁菱鏡對不同加速電子的分散作用，相當於光學之三菱鏡的分光作用。加速電子束在外加磁場下，速度較慢的電子(損失能量較大)比速度較快的電子 (損失能量較小) 更容易被偏折，藉此可將不同損失能量的加速電子散開分佈，並進行能譜化，如圖 5 所示。一般偵測器的紀錄單位為 1K、2K 不等的單元 (pixel)，對於不同範圍的能譜擷取之需求，可以藉由改變外加電磁場來改變能譜偏移量 (drift) 與能譜散開度 (dispersion)。以具有 2K 單元的偵測器為例，搭配 0.02 eV/pixel 的能譜散開度，可偵測 0 eV–40.96 eV 小範圍的高解析能譜，一般會在鑑定能譜解析度 (半高能寬) 與低能量損失能譜中使用；若搭配 0.5 eV/pixel 的能譜散開度，可偵測 0 eV–1024 eV 大範圍的低解析能譜，一般會在鑑定元素分佈、內層電子激發與成份分析中使用。

在 STEM-HAADF 模式下，在電子束探針掃描樣品位置的同時，利用 EELS 來收集能譜，將可觀察到具有原子級空間解析的點、線、面之電子激發能譜。圖 5 為一典型 EELS 能譜儀結合 STEM-HAADF 的操作模式。

三、應用與實例

1. 原子級 STEM-HAADF 影像與 STEM-EDS mapping

圖 6 為 SrTiO_3 進行典型之 STEM-HAADF 原子序對比影像，在有加載球面像差修正器之 STEM 可取得高解析原子級影像，圖中最亮點為 Sr 原子串的位置，次亮點為 Ti 原子串的位置，O 原子

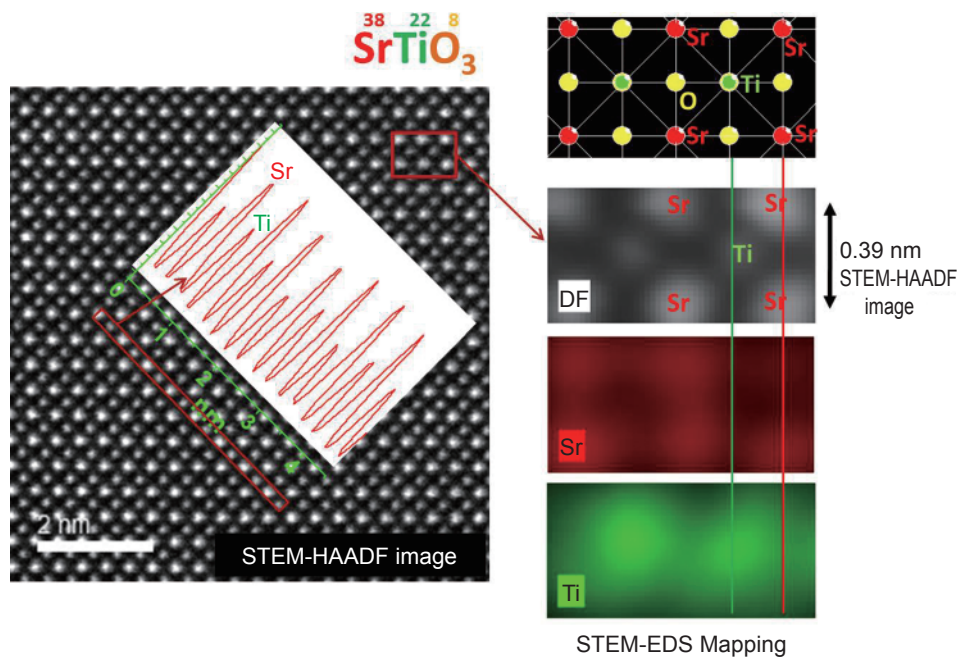


圖 6. SrTiO₃ 之 Cs-STEM-HAADF 影像與 EDS-mapping。左圖，利用加載球面像差修正器之 STEM 取得之高解析原子級 z-contrast 影像，具有 < 0.1 nm 的解析度，圖中最亮點為 Sr 原子串的位置，次亮點為 Ti 原子串的位置，O 原子因為太輕訊號對比不夠無法清楚成像。右圖，利用具有高收集角之 SDD-EDS 偵測器，同時針對 Sr 與 Ti 元素進行原子級空間解析之 EDS-mapping。O 則因訊號較弱，而不明顯。

因為太輕訊號對比不夠無法清楚成像。並且利用具有較大收集角之 SDD-EDS 偵測器 (silicon drift detector)，可同時針對各種元素進行原子級空間解析之 EDS-mapping。

2. 能隙量測之應用

一般利用光學方法來量測介電材料的能隙，可得到較高的能量解析 (約數十 meV)，但是空間解析卻受限於光學波長的繞射極限 (約數百奈米)。然而，對於目前最先進的奈米元件，空間解析必須達到奈米尺度。利用 STEM-EELS 來量測半導體材料的能隙，不僅可以達到奈米尺度的空間解析，亦可提供更高的激發能量，甚至除了直接能隙可觀察外，亦可提供額外的動量來觀察間接能隙的激發。但是受限於 EELS 的能量解析度與 ZLP 峰形的分佈，一般的機台只能提供 ~2 eV 以上的能隙量測，唯有加載 monochromator 的 EELS，其解析度可輕易達到 < 0.2 eV，甚至最新的設計，已可達到數十

meV。如下圖 7 所示，利用 STEM-EELS 針對 5 奈米厚度之 HfO_x (~5.8 eV)、SiO_x (~9 eV) 及 AlO_x (~6.7 eV) 的薄膜進行能隙分析的研究。

3. 樣品厚度之分析

利用 EELS 可觀察材料之體電漿子 (bulk plasmons) 的激發，並可藉由分析體電漿子之激發電子與零損失電子 (zero-loss peak, ZLP) 的相對訊號強度，進行 Poisson distribution 分析，可得到樣品厚度。如下圖 8 所示，利用穿透式電子顯微鏡加載電子能量損失能譜儀進行 TEM 樣品 (Si) 厚度之分析研究。

4. 氧化鋅奈米柱之電子激發研究

利用 STEM-EELS 亦可探討材料在極小局部範圍之電子結構，例如可以針對奈米尺度之微小區域分析其介電常數 $\epsilon(\omega)$ 。以 ZnO 奈米材料為例，在適當位置取得低能量損失能譜 (low-loss EELS

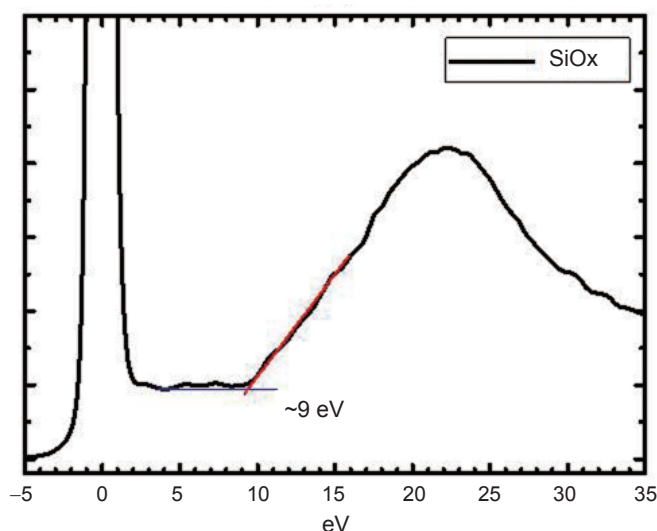
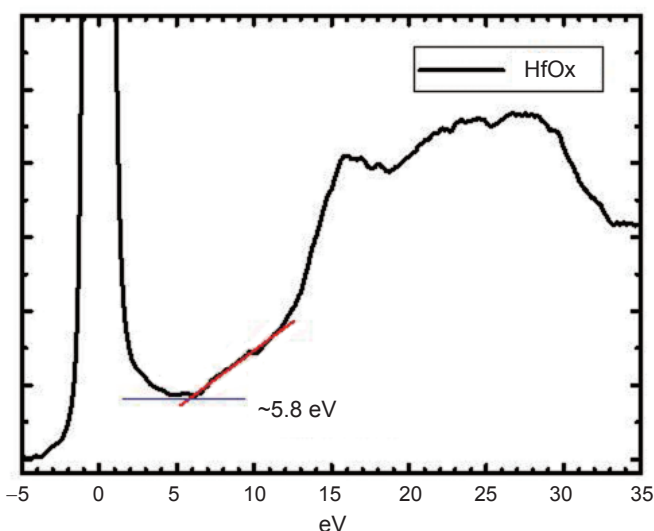
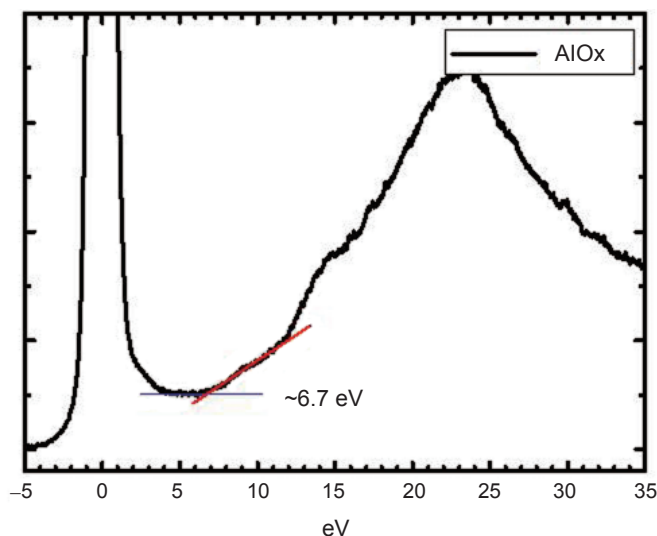
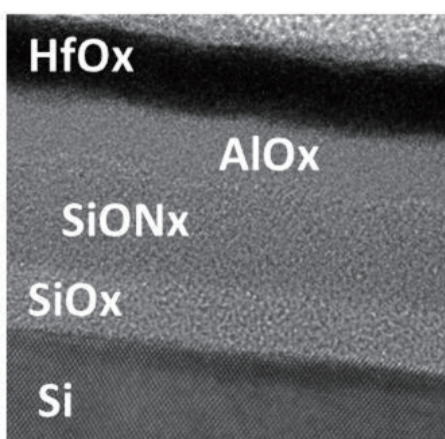


圖 7. 利用 STEM-EELS 針對 5 奈米厚度之 HfOx (~5.8 eV)、SiOx (~9 eV) 及 AlOx (~6.7 eV) 的薄膜進行能隙分析的研究。

spectrum)，如圖 9(a)，先移除零峰 (ZLP) 曲線分布與執行單一散射分布之計算後(如圖 9(a) 中灰線所示)，再經由 Kramers-Kronig analysis (KKA) 之計算可得到奈米結構的介電常數 $\epsilon(\omega)$ ，如圖 9(b) 所示。其中，在擷取分析 KKA 所需之低能量損失能譜時，必須排除可能發生之 Čerenkov radiation 與表面激發，樣品的最佳厚度在 0.25–0.75 倍的電子束之平均自由路徑。(2)

在得到材料之介電常數後 (介電常數亦可經由光學橢圓儀分析)，可以針對各種形貌與不同結構組成的材料進行 EELS 電子激發之模擬運算，計算其電子激發能量分佈之機率函數。包含電子束垂直

入射或平行入射於單層或多層平板狀結構 (Kroger's formulae^(3, 4) Bolton and Chen's formulae⁽⁵⁻⁸⁾)，以及圓形球體 (Ferrell's formulae⁽⁹⁾) 或圓柱體的形貌等等，在給予各層材料的介電函數、厚度、電子束通過物體的相對位置 (impact parameter: b) 以及波向量 (k : nm^{-1}) 所涵蓋之積分範圍，經由編寫之方程式依賴電腦的優異運算能力，經過繁雜的計算後的機率函數，即為 EELS 的模擬計算結果，並且能與實驗的數據結果相互吻合。如圖 10 所示，透過 $E(\text{eV})$ - $k(\text{nm}^{-1})$ map 可以仔細研究電子激發行為 (能隙躍遷、表面與體電漿子) 隨著波向量 $k(\text{nm}^{-1})$ 變動的現象(如電漿子之色散關係

Poisson distribution:

The probability p_n for the excitation of n -th plasmons in a sample of thickness, t , is

$$p_n = 1/n! * (t/\lambda)^n * \exp(-t/\lambda) = I_n/I_{total}$$

p_n can be determined by the ratio of the energy-integrated intensity I_n of n -th order inelastic scattering and the total integrated intensity I_{total} . The elastic zero-loss peak (ZLP) ($n = 0$) intensity, I_0 , is therefore given by $I_0 = I_{total} * \exp(-t/\lambda)$.

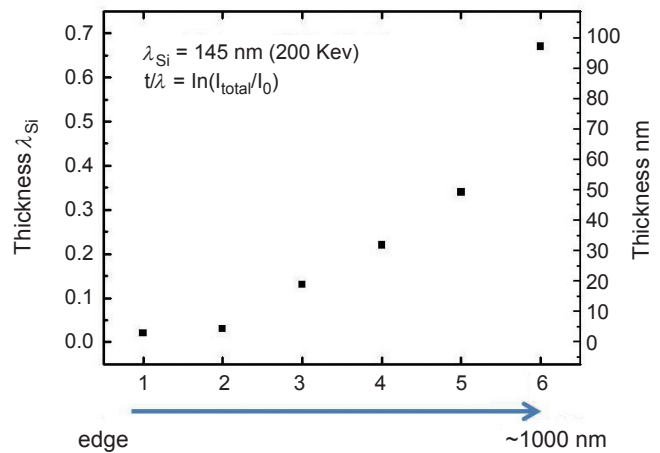
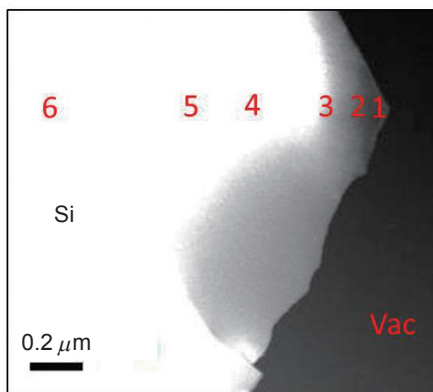
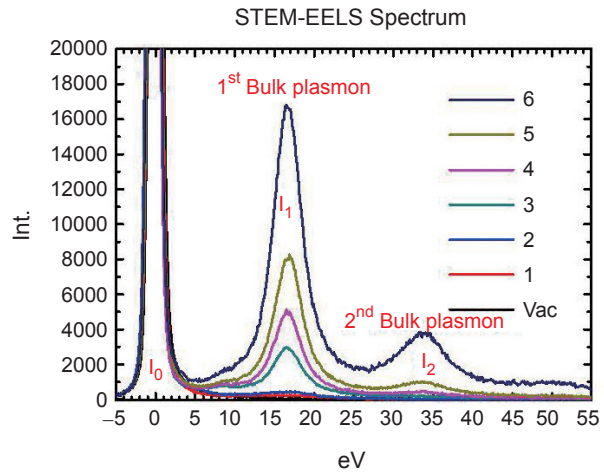


圖 8. 利用穿透式電子顯微鏡加載電子能量損失能譜儀進行 TEM 樣品 (Si) 厚度之分析研究。

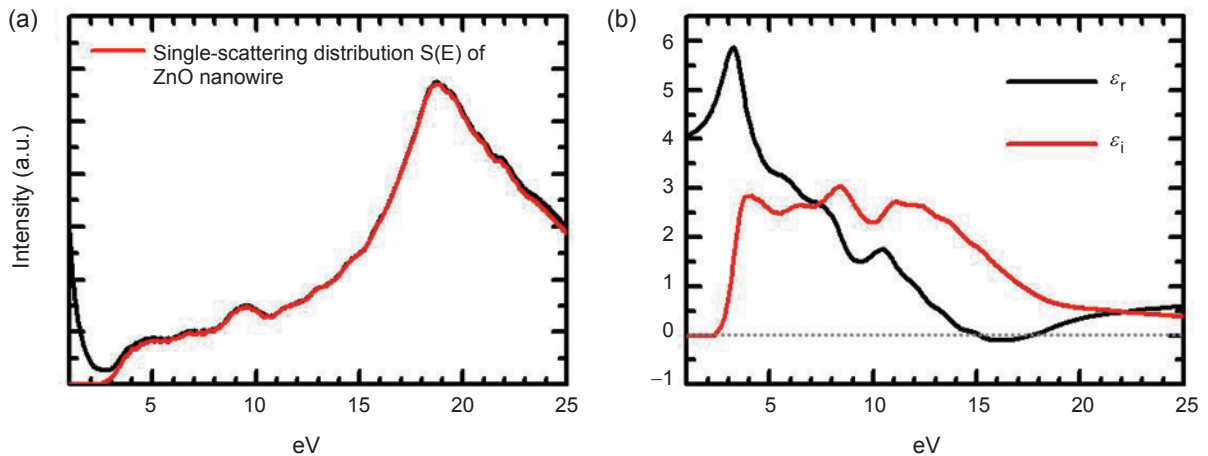


圖 9. (a) 氧化鋅奈米柱之 STEM-EELS 圖譜與執行單一散射分布之計算結果。(b) 經由 KKA 之計算得到氧化鋅奈米結構的介電常數 $\epsilon(\omega)$ 。(2)

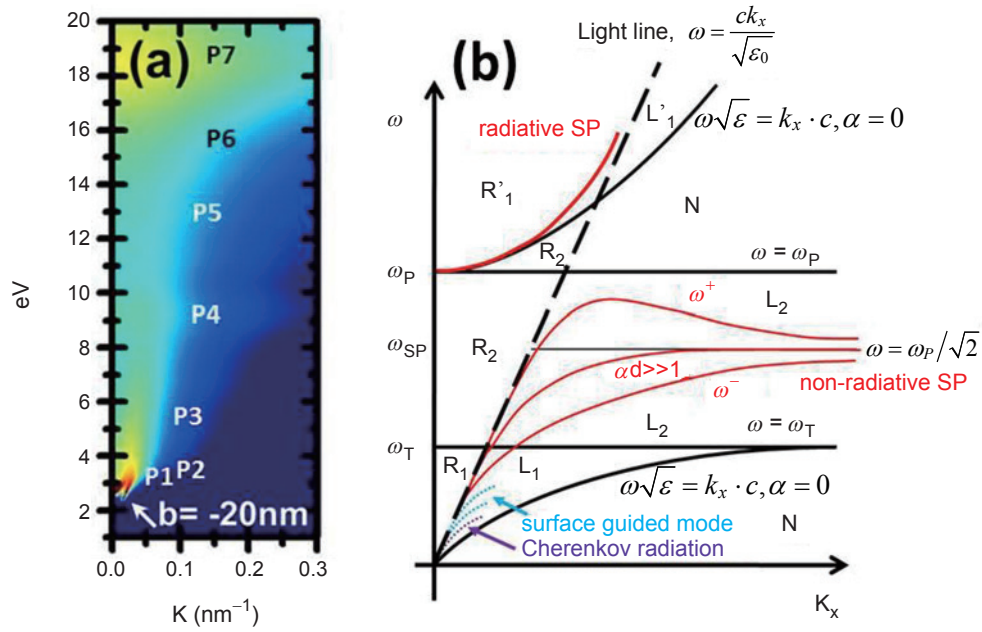


圖 10. (a) 電子束經過 100 nm 氧化鋅奈米薄膜之 Bolton and Chen's formulae EELS 模擬計算結果。(b) 透過 $\omega(\text{eV})\text{-}k(\text{nm}^{-1})$ map 可以仔細研究電子激發行為隨著 $k(\text{nm}^{-1})$ 變動的現象。

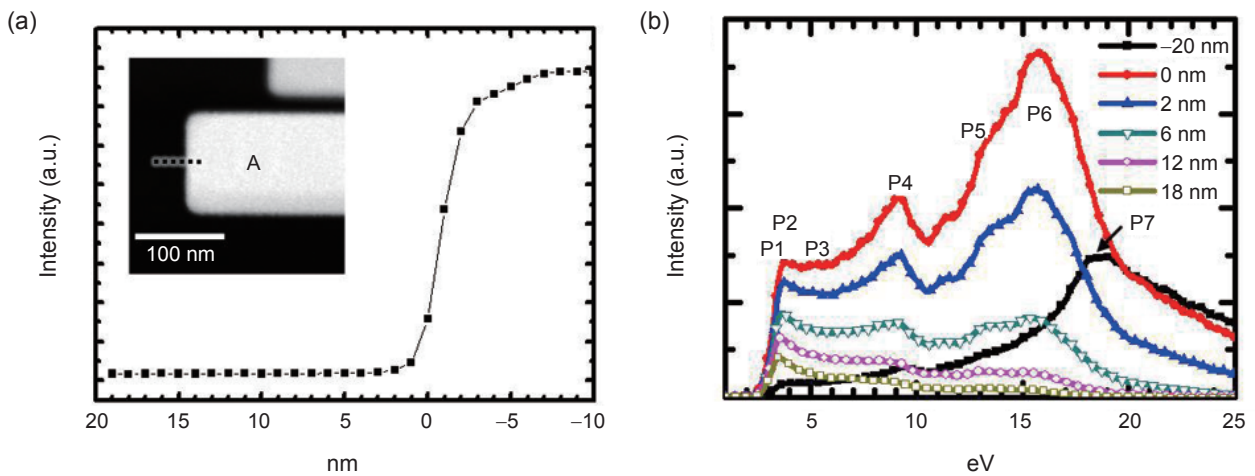


圖 11. (a) 對左上小圖 STEM-HAADF 影像中位於奈米柱 A 的虛線呈現材料厚度剖面圖。(b) 相對於圖 (a)，不同位置之 STEM-EELS 能譜圖。其中，0 nm 代表電子束位於奈米柱的表面 (真空) 的位置，位置的數值大於 0 代表在奈米柱外 (真空)，位置在 -20 nm 則表示擷取的 EELS 能譜位在奈米柱內且離表面 20 nm 的距離。⁽²⁾

plasmonic dispersion relation)^(10, 11)。

STEM-EELS 分析技術亦包含點、線、面之量測。以氧化鋅奈米柱為例，如圖 11(b) 的 EELS 能譜是在圖 11(a) 氧化鋅奈米柱中不同位置的所量測到的，在材料內部可以明顯的觀察到能帶 (P1: 3.4

eV)，及體電漿子 (P7: ~18.9 eV)，與表面電漿子 (P6: ~15.8 eV 隨著遠離表面而遞減。藉由 STEM-EELS 仔細地執行高空間解析能量損失能譜之量測，可以詳細探討不同位置之體電漿子和表面電漿子的強度分佈。

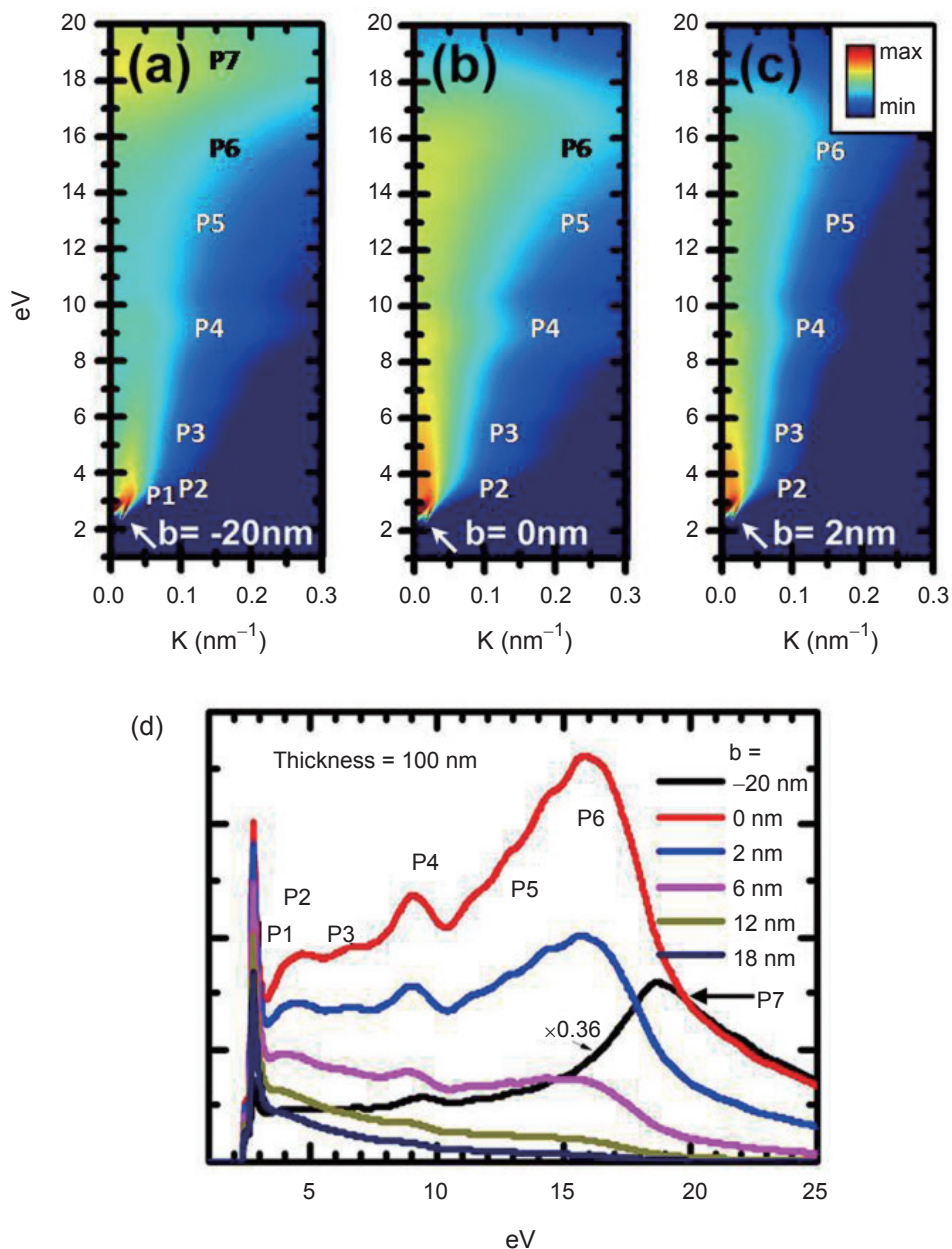


圖 12. (a)–(c) 利用 Bolton and Chen's Formula 模擬計算^(5, 6) 100 nm 之氧化鋅薄片在電子束分別以 $b = -20, 0, 2$ nm 離表面之距離，以低掠射角平行通過介面之能量損失能譜圖與 $E(\omega)$ - K 關係圖。(d) 為圖 (a)–(c) 中經由累加 $k = 0 - 0.3 \text{ nm}^{-1}$ 波數範圍內的強度分佈之能量損失能譜圖。

圖 12 (a)–(c) 為利用 Bolton and Chen's Formula 模擬計算^(5, 6) 電子束以低掠射角平行於 100nm 氧化鋅薄片之介面且隨著在真空中離表面不同距離之 $E(\omega)$ - K 關係圖，圖 12(d) 為圖 12(a)–(c) 中經由累加 $k = 0 - 0.3 \text{ nm}^{-1}$ 波數範圍內的強度分佈之能量損失能譜圖，並與圖 11(b) 的實驗結果

一致。

除了利用上述 STEM-EELS 執行一維的 line-scan profile 研究之外，亦可執行二維的 Spectrum imaging 分析，此時可以得到與 EELS 能譜能量解析度一致 mapping。然而，若須要較細緻的空間訊息 (於觀測範圍的面積內取 $X \times Y$ 個陣列點)，

則需要花費極長的收集時間，此時樣品的漂移狀況、機台與環境因素就要有極佳的穩定條件。另外，我們可利用二維能譜成像技術，即能量過濾透射電子顯微鏡 (energy filtered transmission electron microscopy, EFTEM)，呈現出特定能量的電子激發在實空間的強度分佈圖，可以在較短的時間內，取得細緻的能譜影像，如圖 13 之左圖所示。此技術的能量解析度，取決於所選能量窗口的 slit 大小。大部分材料之 plasmon peak 的半高寬都不小，以氧化鋅奈米柱為例，如圖 13 之右圖，我們選擇了五個相關的能量窗口 (slit: 2 eV)，以覆蓋各個光譜範圍在體積與各表面激發，針對各個激發條件做強度分佈圖。此時，實驗條件選 2 eV 的 energy slit，皆可獨立表達各激發條件的特徵能量。顯而易見的，表面電子激發模式的訊號強度，都侷限於奈米結構的表面附近，符合先前得到一維 line-scan profile 的結果。並且，我們將各表面激發特徵能量之訊號，包含從 EFTEM 與 STEM-EELS 實驗中所得到的結果，計算各特徵的訊號強度隨遠離邊緣的變化，得到的衰減常數也都一致。另外，如預期的，訊號很強的體電漿子激發訊號只有在奈米材料的內部被觀察到。

5. 矽化鎳薄膜之相鑑定

在電子激發的行為中，較高能量損失的區段稱

為核心損失能譜 (core-level EELS, > 50 eV)，主要是內層電子的激發行為，能譜形貌包含 Ionization edge、Energy-loss near-edge structure (ELNES) 與 Extend energy-loss fine structure (EXELFS) 等特徵結構，可探討元素成分、化學鍵結與態位密度及原子周圍局部結構等等。其中，利用核心損耗峰的化學位移，是最常被用來探討化學鍵結的變化。

在此，以矽化鎳薄膜之相鑑定為例。在鎳矽化物中，鎳之 $L_{2,3}$ -edge 的束縛能，從純鎳和鎳矽化物之間的變化是 0.1–1.9eV (from Ni to Ni_3Si , $Ni_{31}Si_{12}$, Ni_2Si , $NiSi$, $NiSi_2$)^(12, 13)。其中， $NiSi$ 和 $NiSi_2$ 之間的 $L_{2,3}$ -edge 化學位移，只有 0.7 eV。然而，通常在元件材料中，並不存在如純鎳之標準物質，可以作為樣品中的能量校準的參考點。因為，能譜可能因為電磁場的改變、儀器與環境穩定度的影響，發生飄移，在高能量損失 EELS 能譜的區段中，並沒有零損失峰 (ZLP)，可以做為能譜的校正點。因此，若沒有可校正的標準物質，利用核心損耗峰的化學位移是難以正確鑑別 $NiSi$ 和 $NiSi_2$ 的。此時，可以利用在 $L_{2,3}$ -edge 的分支 (自旋軌道分裂) 強度的比例 (branching ratio)，探討氧化狀態的訊息。分支比 (branching ratio)，它被定義為 $I(L_3) / [I(L_2) + I(L_3)]$ 。

圖 14 利用 STEM-EELS 觀察 Ni $L_{2,3}$ -edge ELNES 能譜，分析矽與鎳之特徵邊刃結構 (near-

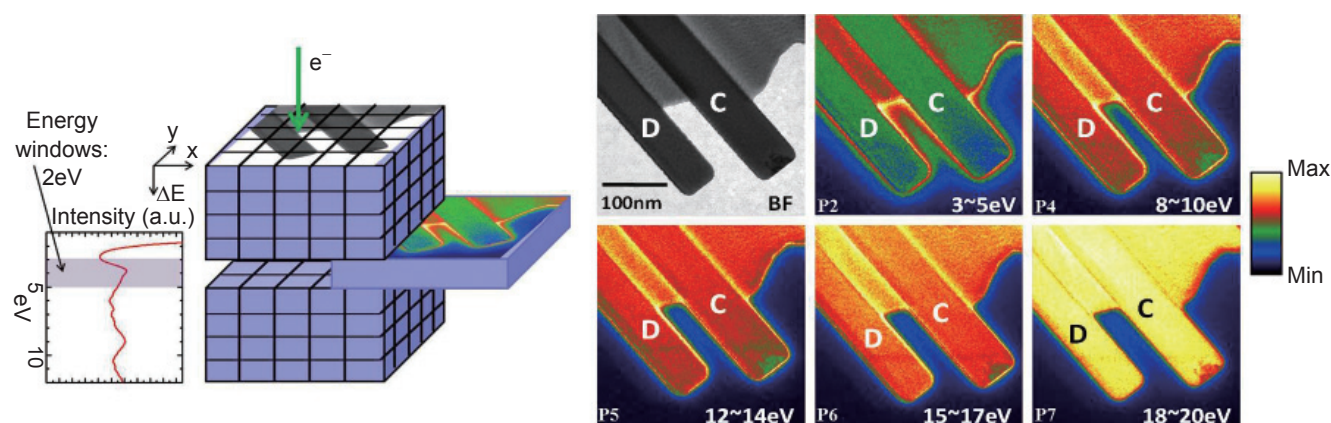
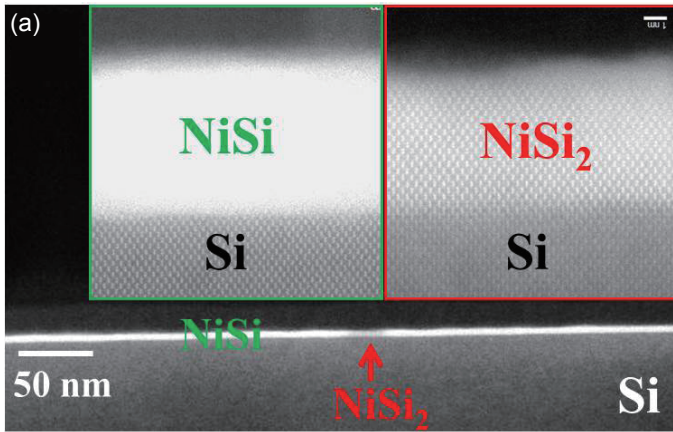
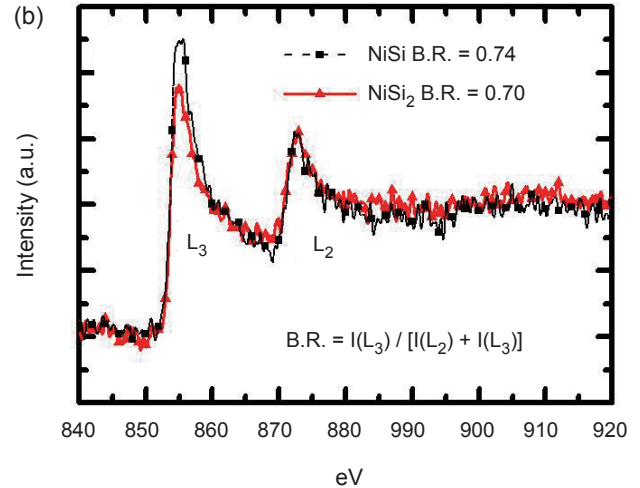


圖 13. 利用 EFTEM 影像顯示氧化鋅奈米結構之體積和表面電子激發強度的分佈圖。其中 BF 影像顯示奈米結構的幾何形貌，以及，在不同能量視窗 3–5 eV, 8–10 eV, 12–14 eV, 15–17 eV 和 18–20 eV 之範圍，顯示不同的電子激發能量 (圖 11 中之 3.81 eV, 9.21 eV, 13.49 eV, SPs: 15.81 eV, BP: 18.9 eV) 之訊號強度分佈圖。



HRSTEM-HAADF Image



EELS Ni-L_{2,3} Edge Spectra

圖 14. 利用 STEM-EELS 分析 Ni L_{2,3}-edge ELNES 能譜，進行鎳矽化物的相鑑定。(a) 奈米矽化鎳薄膜之原子序對比影像 (STEM-HAADF image)，NiSi 之平均原子序數值最大，所以在影像裡將呈現最亮的對比，其次是 NiSi₂，再其次是 Si。(b) 圖 (a) 中 NiSi 和 NiSi₂ 的 Ni-L_{2,3}-edge 之 ELNES 光譜，NiSi 和 NiSi₂ 的分支比 (B.R.)，分別為 0.74 和 0.70。⁽¹⁴⁾

edge structure)，探討出被游離原子之氧化態、鍵結特性等等，進行鎳矽化物的相鑑定⁽¹⁴⁾。首先，圖 14(a) 是奈米矽化鎳薄膜之原子序對比影像 (STEM-HAADF image)，可以即時地鑑別不同元素比例之材料分佈。其中，NiSi 之平均原子序數值最大，所以在影像裡將呈現最亮的對比，其次是 NiSi₂，再其次是 Si。經由 STEM-EDS 可得到各元素之比例，分別是 NiSi (Ni/Si = 1/1) 與 NiSi₂ (Ni/Si = 1/2)。圖 14(b)，是將 NiSi 和 NiSi₂ 的 Ni-L_{2,3}-edge 之 ELNES 光譜，分別經過背景和多次散射移除的處理 (Fourier-ratio deconvolution of the plural scattering effects)。並且，NiSi 和 NiSi₂ 的能譜強度已經過歸一化，兩能譜之 L₂ 最大峰值具有一樣的強度。很顯然地，如果 Si 的濃度增加，L₃ 峰值相對於 L₂ 峰比值變得較小。NiSi 和 NiSi₂ 的分支比 (branching ratio)，分別為 0.74 和 0.70，分別與文獻資料的結果一致⁽¹⁵⁾，藉此可進行鎳矽化物的相鑑定。

四、結論

嶄新的球面像差修正分析式電子顯微鏡，已經被廣泛地應用於分析奈米材料的特性。其加載能量損失能譜儀與特徵 X 光能譜儀，能在次埃空間解析度之下，藉由快速電子與材料發生交互作用，而產生各種特徵激發如：體電漿子、表面電漿子、Čerenkov radiation 與及表面波導模式、能隙與能帶間躍遷及內層電子激發等等，探討材料之物理與化學特性。特別在奈米材料急速發展的當下，藉由分析式穿透電子顯微鏡的發展迅速，更多新穎而異於塊材的物理化學特性與高效能尖端奈米元件相繼被發掘。

致謝

作者感謝科技部經費補助 (MOST 104-2112-M-492-002) 與國家奈米元件實驗室。

參考文獻

1. R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Plenum Press, New York, 1996).
2. C.-T. Wu, M.-W. Chu, C.-P. Liu, K.-H. Chen, L.-C. Chen, C.-W. Chen and C.-H. Chen, *Plasmonics*, **7**, 123(2012).
3. E. Kroger, *Zeitschrift Fur Physik*, **216**, 115 (1968).
4. E. Kroger, *Zeitschrift Fur Physik*, **235**, 403-421 (1970).
5. J. P. R. Bolton and M. Chen, *Ultramicroscopy*, **60**, 247(1995).
6. J. P. R. Bolton and M. Chen, *Journal of Physics-Condensed Matter*, **7**, 3389 (1995).
7. J. P. R. Bolton and M. Chen, *Journal of Physics-Condensed Matter*, **7**, 3387 (1995).
8. J. P. R. Bolton and M. Chen, *Journal of Physics-Condensed Matter*, **7**, 3419 (1995).
9. T. L. Ferrell and P. M. Echenique, *Physical Review Letters*, **55**, 1526 (1985).
10. C. H. Chen, J. Silcox and R. Vincent, *Physical Review B*, **12**, 64-71 (1975).
11. C. H. Chen and J. Silcox, *Physical Review Letters*, **35**, 390 (1975).
12. Y. Cao, L. Nyborg and U. Jelvestam, *Surface and Interface Analysis*, **41**, 471 (2009).
13. P. L. Tam, Y. Cao, U. Jelvestam and L. Nyborg, *Surface and Coatings Technology*, **206**, 1160 (2011).
14. C.-T. Wu, Y.-J. Lee, F.-K. Hsueh, P.-J. Sung, T.-C. Cho, M. I. Current and T.-S. Chao, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, **3**, 122 (2014).
15. K. Asayama, N. Hashikawa, M. Kawakami and H. Mori, *Microscopy of Semiconducting Materials*, **120**, 329(2007).
16. Z. Wang, *Micron* **34**, 141 (2003).



吳建霆為國立台灣大學材料科學與工程研究所博士，現任國家奈米元件實驗室副研究員。

Chien-Ting Wu received his Ph.D. in department of materials science and engineering, National Taiwan University. He currently works in national nano device laboratories as an associate researcher.