

電子能譜影像術於鐵價數二維分布分析之應用

Valence State Map of Iron Oxide Thin Film Obtained from Electron Spectroscopy Imaging Series

陳科峰、羅聖全、張立、開執中、陳福榮

Ko-Feng Chen, Shen-Chuan Lo, Li Chang, Ji-Jung Kai, Fu-Rong Chen

改良式電子能譜影像術已經成功地應用於 sp^3/sp^2 比值、介電常數及能帶之二維分布⁽¹⁻⁴⁾。在本篇研究中，此方法將應用於鐵氧系統之價數分布探討。電子能譜影像術有兩個問題：能量影像取樣數不足及與能量損失譜與所選擇的能量窗口卷積的問題，而三次的多項式內插 (cubic polynomial interpolation) 及最大熵解卷則分別解決上述兩項問題。經由數值方法重建之能量損失譜能譜與一般電子能量損失譜儀 (electron energy loss spectroscopy, EELS) 之能譜非常相似，且其白線強度比值對 Fe 與 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 分別為 3.30 ± 0.30 及 5.0 ± 0.30 ，在結構為 Cu/Fe/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 之試片中，可以正確分別三種不同的成分。電子能譜影像術的空間解析度主要受到非局部化、色相差、球面相差及繞射極限的影響，本研究所得之實驗上空空間解析度為 2 nm。此篇論文驗證改良式電子能譜影像術在鐵氧系統價數分布應用之可行性。

A set of signal processing methods for electron spectroscopic images (ESI) series has been successfully developed for the mapping of sp^2/sp^3 ratio⁽¹⁾, dielectric function⁽²⁾ and energy bandgap⁽³⁾. In this study, it was applied to the valence state map of an iron oxide thin film (Fe/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Two problems, under-sampling and a convolution effect, associated with extraction of the image-spectrum from the core loss image series were overcome by using cubic polynomial interpolation and a maximum entropy deconvolution method (MEM). The reconstructed image-spectrum obtained from the ESI series images has a quality as good as that of conventional electron energy-loss spectroscopy spectra. The L_3/L_2 ratio of the reconstructed ESI spectrum is determined to be 3.30 ± 0.30 and 5.0 ± 0.30 for Fe and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ respectively. The L_3/L_2 ratio mapping shows an accurate correspondence across the Cu/Fe/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ area. The effect of de-localization and chromatic aberration on the resolution of ESI is discussed and is estimated to be about 2 nm for the case of L_3/L_2 ratio mapping. This paper demonstrates the applicability of ESI for valence state mapping of the iron-oxide system.

一、研究目的

鐵氧系統已經廣泛的應用在許多領域，如在磁紀錄元件⁽⁵⁾、生物醫學影像之磁振造影顯影劑 (magnetic resonance imaging contrast agent)⁽⁶⁾ 等，然而鐵氧系統具以下數種不同的氧合物：FeO 為氯化鈉結構，其磁性質為反鐵磁性 (antiferromagnetic)；Fe₃O₄ 及 γ -Fe₂O₃ 皆為鐵電之材料 (ferrite)，且結構上皆為逆尖晶石 (inverse spinel) 結構，其中氧原子佔據面心立方晶格點，鐵原子則位於八面體 (octahedral) 間隙及四面體 (tetrahedral) 位置，即所謂之 A-site 及 B-site，由於 B-site 的原子佔據個數較多，因此仍有淨磁矩，由於 Fe₃O₄ 及 γ -Fe₂O₃ 結構上非常的類似，因此較難以電子顯微鏡區分兩種氧化物； α -Fe₂O₃ 為六方 (hexagonal) 結構，磁性質為反鐵磁性，然而由於偽自旋 (canting spin) 的緣故，因而具有小的磁偶矩⁽⁷⁾。不同鐵的氧化物其性質與結構有所差異，這些氧化物以薄膜或奈米材料形式的應用已大幅的增加，然而微觀性質的改變將造成製程及元件重大的影響，因此如何在顯微區域作價數定量受到重視。

二、理論基礎

1. 過渡元素價數之定量

「白線 (white line)」是過渡元素及稀土元素電子能量損失譜儀 (electron energy loss spectroscopy, EELS) 能譜中非常明顯的特徵，它是密集而尖銳的峰值在激發游離的邊緣 (ionization edge)，其產生的原因是因為其內層軌域 (*d* 軌域或是 *f* 軌域) 有未鍵結的態，而 *d* 軌域或 *f* 軌域都是局部化的 (localized)，態分布較為密集而集中，因此才會有白線的產生。D. H. Pearson 等人⁽⁸⁾ 曾對白線強度做過深入的探討，發現其白線強度總合 (total white line intensity) 與內層軌域電子個數呈線性關係，對 3*d* 過渡金屬及 4*d* 過渡金屬而言，其關係如下⁽⁸⁾：

$$I_{3d} = 1.06(1 - 0.094n_{3d}) \quad (1)$$

$$I_{4d} = 0.94(1 - 0.092n_{4d}) \quad (2)$$

式中 n_{3d} 為 3*d* 軌域佔據的電子， n_{4d} 為 4*d* 軌域佔據的電子。T. I. Morrison 等人⁽⁹⁾ 則依 Fermi-Golden rule 的推導，發現白線強度比值 (white line intensity, L_3/L_2 ratio) 與 3*d* 軌域未填滿的電子數有以下的關係：

$$\frac{h_{5/2}}{h_{3/2}} = \frac{1}{6} \left\{ \frac{5I_{L_3}\omega_{L_2}}{2I_{L_2}\omega_{L_3}} - 1 \right\} \quad (3)$$

式中 $h_{5/2}$ 及 $h_{3/2}$ 分別為全部的角動量 (total angular momentum, *j*) 等於 5/2 及 3/2 未填滿之數目， ω_{L_2} 及 ω_{L_3} 分別為 L_2 及 L_3 躍遷的頻率，由 (3) 式可知，白線強度比值與材料之電子結構有關。文獻中並且以前述兩個白線的關係，應用在 Fe_{*x*}Ge_{1-*x*} 非晶質材料的探討，T. I. Morrison 等人發現在 Fe_{*x*}Ge_{1-*x*} 材料中，其磁性 (即磁矩, magnetic moment) 隨著 Ge 成分的增加而減少 (如表 1 所示)，由於磁性的來源是內層軌域 (即 Fe 的 3*d* 軌域) 有未成對的電子造成，因此有淨磁矩的存在，因而在 Fe_{*x*}Ge_{1-*x*} 材料中合理的推斷，隨著 Ge 成分的增加，因為電子由 Ge 原子傳遞到 Fe 原子，使得 Fe 內層軌域未成對電子減少，因此磁性也減弱。但是此論點卻是不成立的，因為經由 EELS 能譜分析發現，其白線強度總合並未隨著成分的改變而減弱，因此依照 (1) 式的結果，Fe 的 3*d* 軌域電子並未有所增加 (如表 1 所示)，那到底什麼因素造成此種結果呢？由白線強度比值經 (3) 式的計算，其 *d*-hole 比值如表 1 所示，由於 Fe 的 3*d* 軌域電子隨著 Ge 成分的增加，電子結構改變造成磁性的減少。由以上得知，白線強度比值與電子結構有關，不同價數之過渡金屬氧

表 1. Fe_{*x*}Ge_{1-*x*} 非晶質材料其磁性質、3*d* 軌域未填之電子及 *d*-hole 比值與 *x* 之關係⁽⁹⁾。

<i>x</i>	Reduced iron moment	$h_{\text{tot}}/(h_{\text{tot}})_{\text{Fe}}$	$h^{5/2}d/h^{3/2}d$
0.2	0	1.0	0.45
0.3	0.05	1.2	0.29
0.4	0.2	1.0	0.4
0.5	0.45	1.0	0.7
0.6	0.7	1.2	0.69
1.0	1.0	1.0	0.67

Fe-O system	Fe	FeO	Fe ₃ O ₄	γ-Fe ₂ O ₃	α-Fe ₂ O ₃
L_3/L_2 ratio ⁽⁷⁾	3.8 ± 0.3	4.6 ± 0.3	5.2 ± 0.3	5.8 ± 0.3	6.5 ± 0.3
L_3/L_2 ratio ⁽¹⁰⁾		3.6–3.7			5.2–5.3
Co-O system	Co ²⁺		1/3Co ⁺² +2/3Co ⁺³	Co ⁴⁺	
L_3/L_2 ratio ⁽¹¹⁾	5 ± 0.25		3.45 ± 0.2	2 ± 0.2	
Mo-O system	Mn ²⁺		Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	
L_3/L_2 ratio ⁽¹¹⁾	4.3 ± 0.2		2.3 ± 0.15	1.95 ± 0.15	

表 2.
Fe、Co 及 Mo 其白線強度
比值與價數關係之列表。

化物其電子結構不同，因此可用此強度比值做定量的分析，表 2 為過渡金屬白線強度比值的列表^(7,10,11)，隨著價數不同而改變，在鐵氧系統中不同氧化物 L_3/L_2 比值的改變量是最小的，因此本研究以此系統為標的。而鐵氧系統中，由兩個不同文獻^(7,10) 所得之 L_3/L_2 比值有些許的不同，比值上的差異主要是由於背景值的設定模式不同所造成，這個論點已於文獻中討論⁽¹⁰⁾。

利用 L_3 峰值的化學位移 (chemical shift) 作為過渡金屬價數的定量也是一種可行的方法⁽¹⁰⁾，以鐵而言，Fe³⁺ 與 Fe²⁺ 的 L_3 峰值的最大值分別座落於 709.5 eV 及 707.8 eV，其化學位移為 1.7 eV，然而若想利用此方法作價數的定量，能量損失譜儀的能量解析度必須改善至 0.1–0.2 eV，如此才能在混合價數的過渡金屬材料中得到較正確的定量結果。然而在電子能譜影像術 (electron spectroscopic imaging, ESI) 的系統中，於核損失區域 (core loss region)，為了避免試片輻射損傷、污染等問題，能量光闌寬度都會選擇較大，一般皆大於 1 eV，其結果 ESI 之能量解析度大於 1 eV，因此利用 L_3 峰值的化學位移作為過渡金屬價數的定量並不適合 ESI。然而，應用白線強度比值做定量是適合的，因為此方法是以 L_3 、 L_2 能譜下之面積比值作為定量之工具，因此其能量解析度需求不需這麼高。

2. ESI 介紹與探討

能量過濾穿透式電子顯微鏡 (energy-filter transmission electron microscopy, EFTEM) 應用兩個或三個視窗的技術，提供快速且有效率的方法於二維成分的分布⁽¹²⁾，然而有許多可由一般電子能量損失譜儀能譜得到的特性，如化學鍵結、電子結構等，並無法利用兩個或三個視窗的 EFTEM 技術求

得，因此科學家們發展了兩種方法以彌補這個缺點。第一種係以電子能量損失能譜為核心，移動聚焦電子束掃描試片並收集每一位置的能量損失能譜，經由分析之後可以得到材料成分跟性質在二維空間分布的結果，此種技術稱之為 spectrum-imaging，於 1989 年由 Jeanguillaume 及 Colliex 所提出⁽¹³⁾；另一種則是以能量過濾影像為主軸，擷取一連串不同能量損失影像，再由這些影像中萃取出各個位置的能量損失能譜，而藉由此種方法，也是可以同時得到能量損失能譜以及二維空間的材料化學成分跟物理性質分布，而此種技術稱之為電子能譜影像術，image-spectrum 或是 electron spectroscopic imaging series (ESI)⁽¹⁴⁾。Spectrum-imaging 技術的優點是它有較佳的能量解析度，一般為 0.3–1.0 eV，取決於電子槍種類，而 ESI 技術的能量解析度為 4–20 eV，取決於能量光闌寬度的大小；spectrum-imaging 技術的缺點是它的擷取時間較 ESI 長，此將造成試片輻射損傷、飄移等問題。

本研究係使用 ESI 技術，由 ESI 技術所擷取之能譜的能量解析度不佳，其原因為原本之能量損失譜與實驗時所選擇的能量窗口卷積所造成，如此會使得電子能譜影像術無法得到精細結構的真正分布，為了解決此問題最大熵解卷 (maximum entropy deconvolution, MEM)^(1,2,4) 被導入，然而取樣數不足將影響解卷積的結果。ESI 技術係在能量空間中移動能量光闌擷取一連串的影響，當能量間距選擇較小時，將使得擷取時間增加而失去了 ESI 技術的優點 (較 spectrum imaging 而言)，然而過大的能量間距將造成取樣數不足，進而影響後續的解卷積的步驟，因此內插法被導入以解決此問題。ESI 技術導入數值方法 (吾稱之為改良式 ESI 技術)，其中數值方法包含內插法及最大熵解卷，已成功的應用在

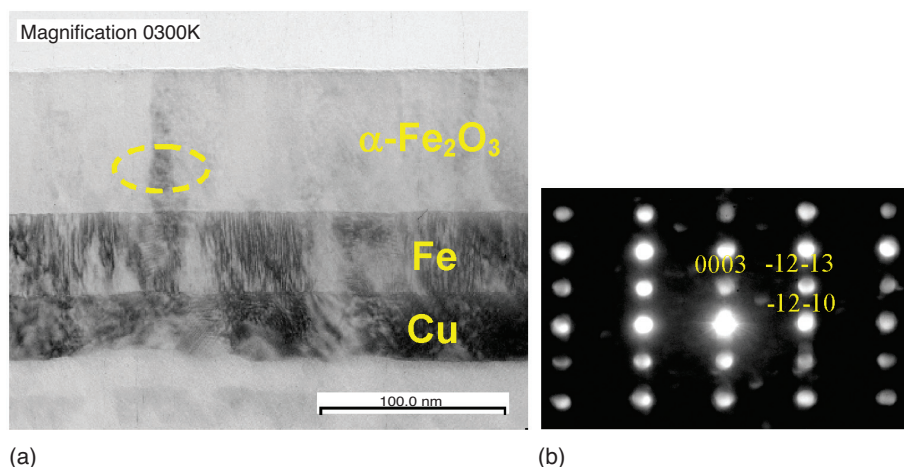


圖 1.

(a) TEM照片顯示此試片為Cu/Fe/ α -Fe₂O₃之結構。(b)圖(a)黃色區域之繞射圖案，其晶軸 (zone axis) 是沿著 [10 $\bar{1}$ 0]。

sp^3/sp^2 比值、介電常數及能帶之二維分布⁽¹⁻⁴⁾，本研究將擴張其應用範圍至過渡金屬的價數分布，由於其能損區域在核損失區域，高於前述應用的能量損失區域範圍，長時間的影像擷取造成的影像飄移將更為嚴重，也是本研究所需克服的。

3. 其他價數定量之方法

以白線強度比值應用於過渡金屬 (Co 及 Mn) 二維價數分布已在文獻中報導過⁽¹⁵⁾，即所謂的五視窗法 (five window technique)：前兩個能量損失影像為作為扣除背景值，第三及第四個能量損失影像為來自白線位置 (L_3 及 L_2)，最後一個能量損失影像則作為扣除電子由起始態躍遷到連續態的背景值。改良式 ESI 技術與五視窗法的不同在於 ESI 技術擷取較多的能量損失影像。統計上而言，較多的資料數據可以得到較正確的估算，即在背景扣除及白線背景值 (電子由起始態躍遷到連續態) 的扣除可以有較佳估算，這樣的結果將可得到較正確在白線強度比值，然而擷取 ESI 系列影像將使用較多的時間，會造成試片飄移的問題。儘管如此，在本文後段將顯示，經由改良式 ESI 技術擷取的能譜與一般 EELS 能譜期能譜相似性極高，且其白線強度比值誤差值小於五視窗法所得之結果。

三、研究方法

1. 試片及儀器說明

本研究使用之試片結構為 α -Fe₂O₃/Fe/Cu/Si 基

板 (如圖 1(a) 所示)，此試片是以反應式離子濺鍍機 (reactive ion sputtering) 沈積而成，之所以選用氧化鐵的系統作為價數分布的探討，除了其現今在磁紀錄及生醫科技廣大的應用外，另一方面是由於在過渡金屬中，鐵的白線強度比值改變量是最小的 (如表 2 所示)，Fe、FeO、Fe₃O₄、 γ -Fe₂O₃ 及 α -Fe₂O₃ 之 L_3/L_2 比值分別為 3.8、4.6、5.2、5.8 及 6.5，不同氧化物間的強度比值差約為 0.6–0.8，因此使用的方法必須有高度的靈敏性，才能正確定出氧化物的價數，這也是對此方法的一個挑戰。圖 2(b) 為此試片最上層的繞射圖案，經由繞射圖案確認其為 α -Fe₂O₃。

本研究係使用 JEOL2100F 結合 Gatan 能量過濾器 (Gatan image filter, GIF) 場發射式電子顯微鏡，其操作電壓為 200 kV，且是使用 1024 × 1024 低速掃描 CCD 相機擷取系列能量損失譜影像，ESI 影像的能量損失範圍為 646–742 eV，能量間距 4 eV，能量選擇光闌設定為 4 eV，與之前文獻相比較大，之前文獻能量間距與能量選擇光闌為 1–2 eV，較大的能量間距與能量選擇光闌將使得能量解析度變大，然而由於本研究的區域為高能量損失區域 (core loss region)，其非彈性散射截面積 (inelastic scattering cross section) 較小，因考慮到訊號/雜訊比、輻照造成的污染及輻射損傷，因此選擇較大的能量間距與能量選擇光闌。每張影像曝光時間 35 秒，其收集角 (collection angle) β 為 15.8 mrad。在 ESI 影像中每個畫素的大小為 0.4 nm²，而本研究中二維價數分布圖係由每 5 × 5 個畫素中取出一組能譜，其對應的尺寸大小為 2 × 2 nm²。

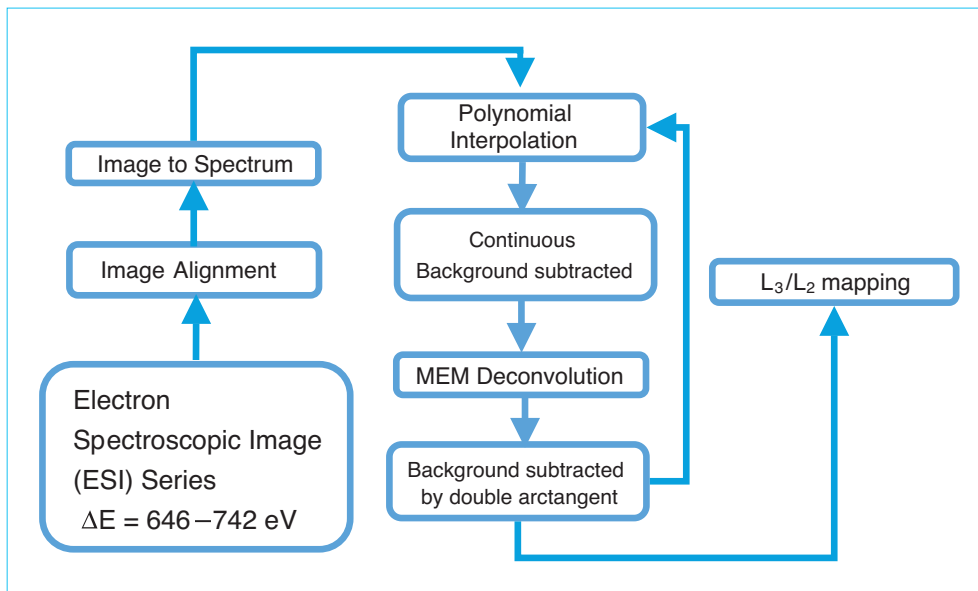


圖 2. 鐵氧系統價數二維分佈之詳細數值方法處理流程。

2. 數值方法處理流程

由 ESI 影像取出的能譜，接著導入數值方法的處理，處理過程包括三次的多項式內插、背景值扣除 (background subtraction) 及最大熵解卷等。其中三次的多項式內插是為了解決取樣數不足的問題，這將使得在後續解卷時有較佳的結果；而最大熵解卷則是為了解決 ESI 影像與能量視窗卷積造成能量解析度不佳的問題，詳細的演算法 (algorithm) 請參考文獻^(1,4)，詳細的數值方法處理流程如圖 2 所示。所有數值方法之處理皆是由 Digital Micrograph 與 MATLAB 程式語言寫成。

3. 演算法—白線強度比值取出之方法

對 3d 之過渡金屬而言，白線是由 L_3 及 L_2 兩

個峰所組成， L_3 及 L_2 分別由起始狀態 $2p^{3/2}$ 及 $2p^{1/2}$ 躍遷至末狀態 $3d^{3/2}$ 及 $3d^{5/2}$ ，然而電子躍遷時，若能符合選擇法則 (selection rule) $\Delta l = \pm 1$ ，則躍遷都會發生，即電子可由起始態 $2p^{3/2}$ 及 $2p^{1/2}$ 躍遷至末態 $nd^{3/2}$ 及 $nd^{5/2}$ ，故若想得到白線強度，則必須把電子由起始狀態躍遷至連續態 ($4d$ 、 $5d$...) 的部分扣除掉。而背景值扣除主要有兩種方法：第一種方法是以 2:1 的方式扣除 L_3 及 L_2 背景值^(8,11)，之所以使用 2:1 是由於之 L_3 及 L_2 起始狀態 ($2p^{3/2}$ 、 $2p^{1/2}$) 電子數目比為 2:1，如圖 3(a) 所示，然而 Leapman 及 Grunes⁽¹⁶⁾ 等人指出，其比值偏離 2:1 的情形，可能原因為起始能階電子 ($2p^{3/2}$ 、 $2p^{1/2}$) 彼此重疊。第二種為雙反正切 (double arctangent) 的方法，雙反正切的函數可表示如下⁽¹⁰⁾：

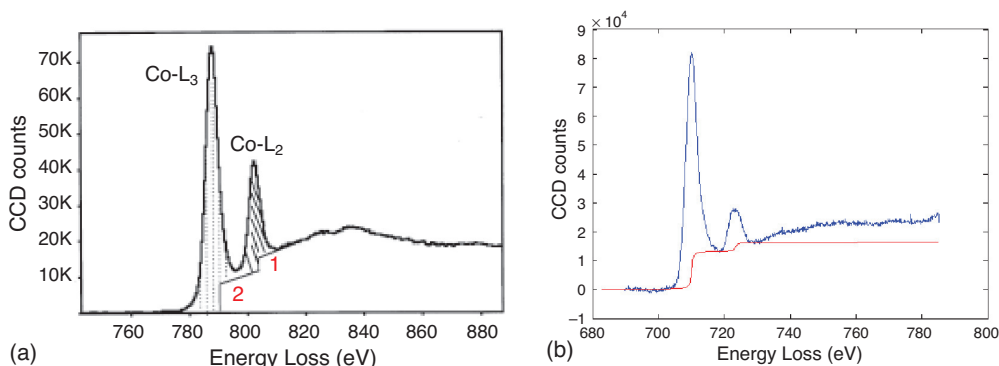


圖 3. (a) 2:1 扣除電子由起始狀態躍遷至連續態背景值之示意圖⁽¹⁵⁾。(b) 雙反正切扣除電子由起始狀態躍遷至連續態背景值之示意圖。

$$f(E) = \frac{h_1}{\pi} \times \left\{ \arctan[\pi \cdot (E - E_1)] + \frac{\pi}{2} \right\} + \frac{h_2}{\pi} \times \left\{ \arctan[\pi \cdot (E - E_2)] + \frac{\pi}{2} \right\} \quad (4)$$

h_1 、 h_2 為雙反正切函數的高度，它們分別為 L_3 及 L_2 峰後面的最小值， E_1 及 E_2 為 L_3 及 L_2 的能量位置，而 E 則為能量損失值，其背景扣除如圖 3(b) 所示。本研究扣除背景的方法是以雙反正切扣除之。

在扣除背景之後，將 L_3 及 L_2 峰以兩個 Lorentzian 函數湊配，而白線強度比值則由兩個 Lorentzian 函數曲線下所圍的面積求得，其表示式如下：

$$\frac{I(L_3)}{I(L_2)} = \frac{\int_{L_3-w/2}^{L_3+w/2} I(E)dE}{\int_{L_2-w/2}^{L_2+w/2} I(E)dE} \quad (5)$$

w 為積分視窗大小，由於經重建後 Fe 及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 之 L_3 及 L_2 峰寬度為 4 eV，因此積分視窗選擇 4 eV。

四、結果與討論

1. 數值處理後的結果

圖 4(a) 為試片未濾波的影像 (unfiltered image)，為了避免強烈的繞射效應，圖中紅色區域經傾轉至遠離任何晶軸的方向，因此選擇作為二維價數分布的分析區，其大小為 $24 \times 100 \text{ nm}^2$ 。圖 4(b) 為 ESI 系列影像經過校正後，紅色區域位置的系列影像；圖 4(c)、(d) 分別為由 Fe 層及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 層未經數值處理取出之 ESI 能譜， L_3 及 L_2 兩個峰值可以清楚的於兩個能譜中發現。兩個特徵可以容易的分別出 Fe 及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 能譜的不同：首先是 L_3 峰值的位置，Fe 的位置係在 706 eV，而 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 則是在 710

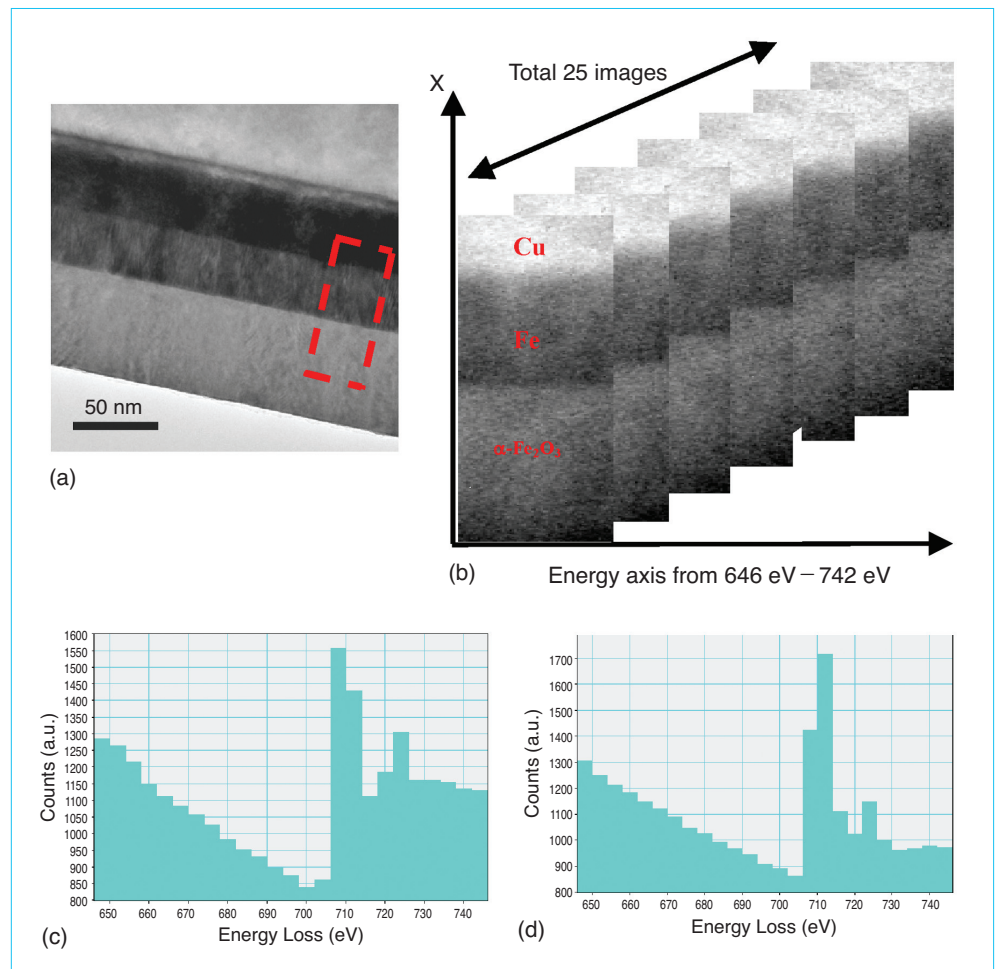


圖 4 .
(a) 試片之未過濾影像 (unfiltered image)。(b) 由圖 (a) 紅色區域所取得之連續能量損失影像，能量損失範圍為 646–742 eV。(c) 與 (d) 分別為由 ESI 取出之 Fe 及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 能譜 (尚未導入數值處理)。

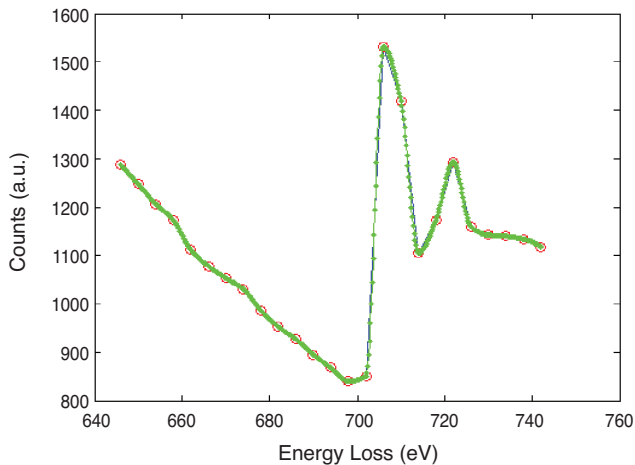


圖 5. 紅色圓圈為未內插前之 ESI 能譜，綠色點線則為經三次之多項式內插後之 ESI 能譜。

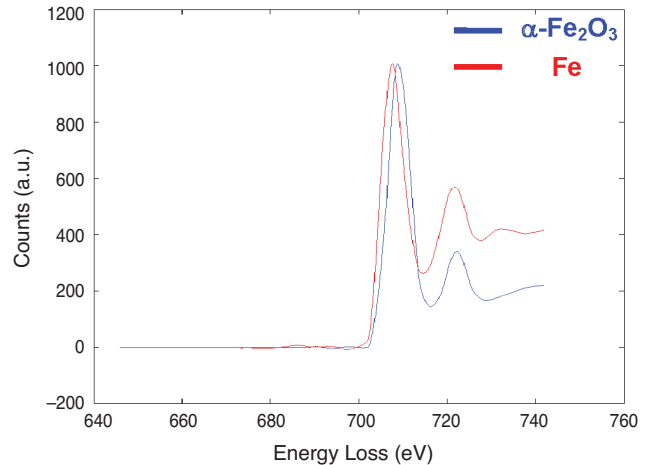


圖 6. 導入數值方法重見後之 ESI 能譜，藍色線為 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 之能譜，紅色線為 Fe 之能譜。

eV，與文獻中記載^(10,17) L_3 位置 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 高於 Fe 3.1 – 3.3 eV 吻合；此外，Fe 能譜的尾端則是高於 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 能譜之尾端，這是由於能帶結構的差異所造成的。

然而剛取出的能譜與能量視窗卷積造成能量解析度不佳，須經由數值方法重建 ESI 能譜。首先是將原始的 ESI 能譜內插，在之前的文獻⁽¹⁻³⁾ 中係引入快速傅立葉內插法 (fast Fourier transformation, FFT)，快速傅立葉內插法的特徵是無需知道原始資料的模式即可作內插，其相關的理論回顧可參考文獻⁽²⁾。然而 FFT 通常可良好的應用在平緩的能譜，而對劇烈改變的能譜則必須有較多的取樣數，否則不連續區域將會出現如波浪狀上下擺動有如阻尼 (damping) 的行為。因為由於 FFT 造成的偽峰無法避免，因此多項式內插法被引用，多項式內插法也是無需知道原始資料的模式內插法，本研究使用三次多項式內插。圖 5 顯示內插前後 Fe 的能譜圖，紅色圓圈是原始之 ESI 能譜圖，綠色實心點是經過內插後的能譜，可發現內插後的能譜與原始的能譜依循相同的趨勢，而內插後的 dispersion 由 4 eV 改進至 0.2 eV。

經三次多項式內插的能譜再經由背景值扣除及最大熵解卷，圖 6 是重建後的 Fe 及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的能譜。Fe 及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 平均 L_3 位置的峰值分別是 707.6 ± 0.5 eV 及 709.0 ± 0.5 eV，平均 L_2 位置的峰值分

別是 721.6 ± 0.5 eV 與 722.4 ± 0.5 eV，與文獻中^(10,17) 標準值比較，其 Fe 及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 之 L_3 峰值分別是 706 eV 及 709.5 eV， L_2 峰值分別是 719.2 eV 及 722.6 eV，可發現重建後 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 之 L_3 及 L_2 位置與標準值相差在系統誤差 ± 0.5 eV 以內，而 Fe 則較標準值相差較多。另外， L_3 及 L_2 的能量差，於文獻中 Fe 及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 分別是 13.2 eV 及 13.1 eV，而重建後之 ESI 能譜則分別為 14.0 eV 及 13.4 eV，兩種鐵基材料的差值都在系統誤差以內。因為 Fe 及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 之白線峰值能量差皆大於三倍能量光闌寬度，所以可以準確得到 L_3 及 L_2 能量差值，因此應用 4 eV 能量光闌寬度所得之 ESI 能譜，經過數值方法重建後，適合白線強度比值定量價數的應用。

圖 7(a)、(b) 分別為重建後之 ESI 能譜與一般能量損失譜儀取得之能譜 (electron energy loss spectroscopy spectrum, EELS 能譜)，為了方便地比較兩種能譜之差異，因此將 Fe 及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 L_3 位置分別校正至 707 eV 及 710 eV，其中藍線為將電子束聚至 0.5 nm 所取得之 EELS 能譜，因此在此稱為點能譜 (probe spectrum)，紅線為重建之 ESI 能譜。對 Fe 而言，重建之 ESI 能譜與 EELS 能譜 L_3 及 L_2 能量差分別為 14.0 eV 及 13.6 eV，對 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 而言，則都是 13.4 eV，雖然本研究使用的能量光闌寬度為 4 eV，但 ESI 能譜與 EELS 能譜相當符合。不僅如此，當 ESI 能譜與 EELS 能譜利用尾端

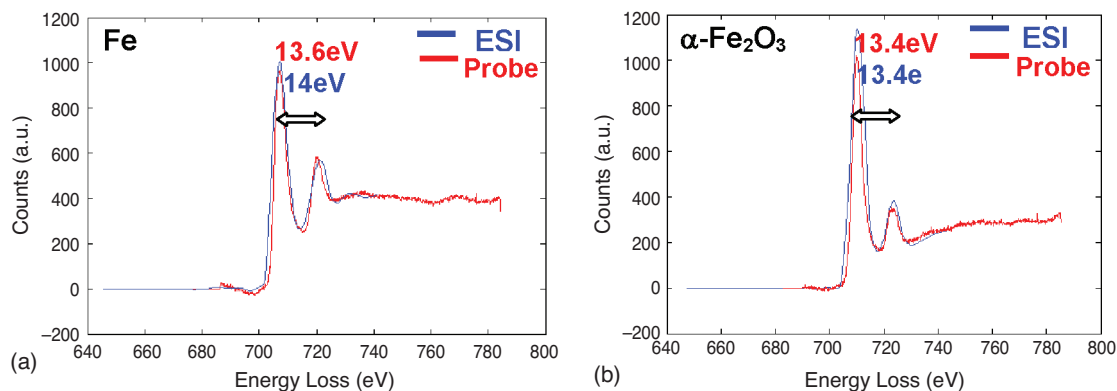


圖 7.(a)、(b) 分別為 Fe 及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 之能譜，其中藍色線為重建後 ESI 之能譜，紅色線為一般能量損失譜儀取得之能譜。

的強度值做歸一化 (normalized) 處理後，可發現 ESI 能譜與 EELS 能譜的相對強度值相當類似，這對使用白線強度比值做價數定量而言，是非常重要的。

本研究之實驗流程並未執行 Fourier-Ratio 解卷積 (Fourier-ratio deconvolution)，通常在 EELS 分析中，由於厚度的關係，電子束穿過試片時會產生多重散射 (multi-scattering)，執行 Fourier-ratio 解卷可以得到單重散射 (single-scattering) 的能譜，Fourier-ratio 解卷之理論詳情請見文獻⁽¹⁸⁾。然而白線強度比值對厚度的影響是比較小的，這是由於特徵電漿子損失 (plasmon loss) 峰值的位置大於 L_3 及 L_2 能量差，因此多重散射對於能譜鄰近結構 (energy loss near edge structure) 有較小的效應，此論點已在文獻中記載⁽¹⁵⁾。

2. 白線強度比值與價數分布

圖 8(a) 是由圖 4(a) 紅色虛線擷取出來的區域，此區域的大小為 $24 \times 100 \text{ nm}^2$ ，而每個能譜是由 $2 \times 2 \text{ nm}^2$ 取出，因此共有 12×50 個點被取出做二維價數分布的分析。每個點取出的能譜都經過一系列數值方法的處理如前所述，最後得到重建後的能譜。之後經由雙反正切扣除電子躍遷至連續態的背景值 (如式 (4) 所示)，扣除後之能譜其兩個特徵峰 (L_3 及 L_2) 趨近於兩個 Lorentzian 函數，再以式 (5) 積分計算 Fe 及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 能譜曲線下之白線強度比值。圖 8(c) 為二維價數分布圖，其中 z 軸方向為

L_3/L_2 比值， x 、 y 平面則對應圖 8(a) 之區域，由二維價數分布圖顯示，Cu、Fe 及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 之 L_3/L_2 比值分別為 0、 3.3 ± 0.3 及 5.0 ± 0.3 ，其誤差值 (± 0.3) 是由整個二維價數分布圖統計所得的變動值，此統計誤差值 (± 0.3) 與前面所述其他的分析價數分布的方法 (即五個視窗法) 相比，誤差值減小了。如前節列表中所示， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 L_3/L_2 比值在不同的文獻中得到不同的數值，分別為 6.5 ± 0.3 ⁽⁷⁾ 及 $5.2 - 5.3$ ⁽¹⁰⁾，比值上的差異主要是由於背景值 (由核電子態躍遷至未佔據之連續態) 的設定模式不同所造成，這個論點於文獻中已討論⁽¹⁰⁾。本研究依據 Van Aken 的背景值設定，而所得 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 之 L_3/L_2 比值非常接近。儘管 L_3/L_2 比值具有小幅的統計誤差值，然而在不同鐵基的材料已具有足夠的辨識力，圖 8(c) 中可以清楚的分別 Cu、Fe 及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

表 3 為重建之 ESI 能譜與一般能量損失譜儀能譜之比較表，對 Fe 而言，EELS 能譜與 ESI 能譜的 L_3/L_2 比值分別為 3.32 及 3.30 ± 0.3 ，而 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 則分別為 5.21 及 5.0 ± 0.3 ，雖然 EELS 能譜與重建之 ESI 能譜之 L_3/L_2 比值有些微的不同，然而 EELS 所得之 L_3/L_2 比值都在 ESI 能譜之統計誤差範圍內。由此數值方法所得之 L_3/L_2 比值可採納為標準值，可於以後其他鐵基材料 (如混合價數的鐵材料) 的價數定量中應用。圖 8(b) 為圖 8(a) 中紅線位置 L_3/L_2 比值之線掃描 (line scan) 分布，粉紅色區域為 Fe

		Energy difference $EL_2 - EL_3$ (eV)	L_3/L_2 ratio	Chemical shift between Fe and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (eV)
Probe Spectrum	Fe	13.6	3.32	3
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	13.4	5.21	
Reconstructed ESI spectrum	Fe	14	3.30 ± 0.3	1.4
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	13.4	5.0 ± 0.3	

表 3.
重建後之 ESI 能譜與一般能量
損失譜儀取得之能譜 (probed
spectrum) 之比較表。

及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 之 L_3/L_2 比值分布範圍，考慮 Fe/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 之介面處，發現 L_3/L_2 比值改變的半高寬為 1 個畫素，即其空間解析度為 2 nm。

3. 理論空間解析度

EFTEM 的空間解析度極限主要是受到四個因素影響⁽¹⁹⁾，說明如下。

(1) 非局部化效應

非局部化效應 (delocalization effect) 會影響 EFTEM 的空間解析度已在許多文獻中提及⁽¹⁹⁻²²⁾，非局部化效應的發生是由於電子穿過試片時與靶原子間存在某個距離時 (即所謂 impact parameter, b)，仍會產生激發的作用，非局部化距離可由以下之方程式估計^(21,22)：

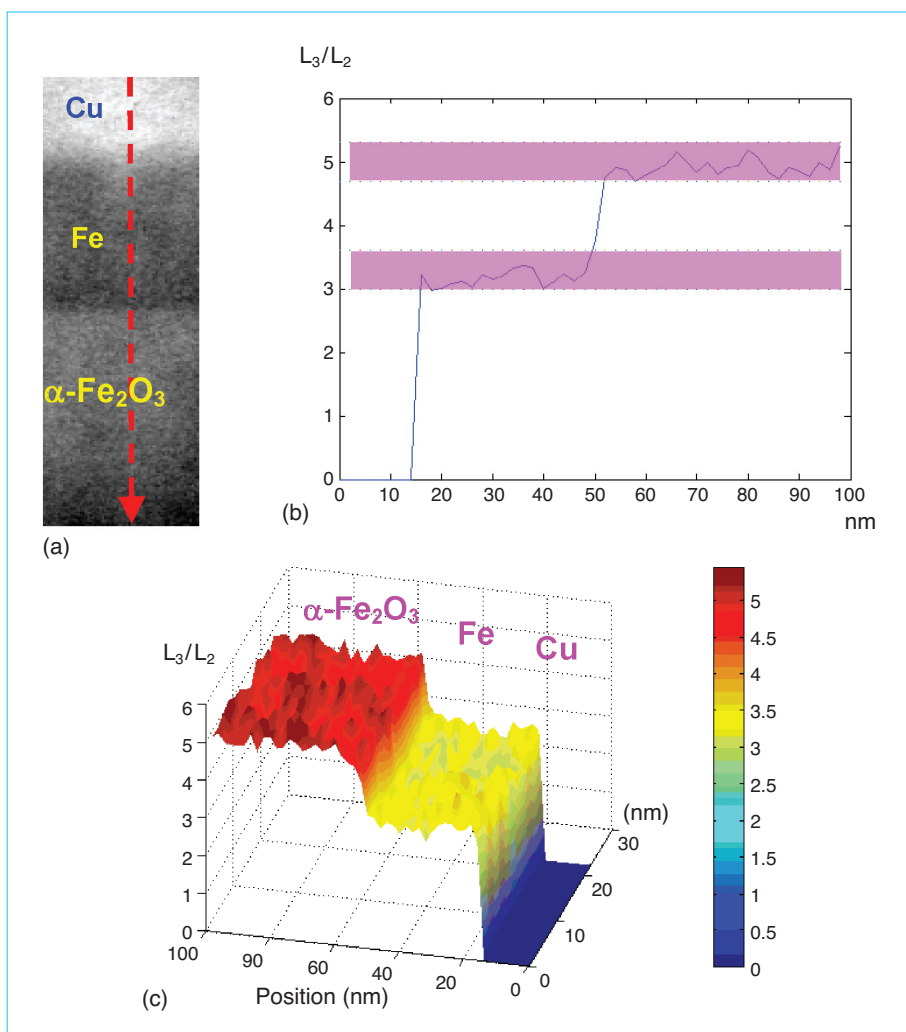


圖 8.
(a) 試片中選取作為二維價數
分析的區域。(b) 沿圖 (a) 紅線
所得之價數線掃描分布。(c)
價數二維分布，其位置對應於
圖 (a)。

$$d_d = \frac{0.5\lambda}{\theta_E^{3/4}} \quad (6)$$

式中 λ 為入射電子的波長， $\theta_E = \Delta E/E_0$ ，為非彈性散射的特徵角， ΔE 為能量損失。非局部化效應在低損失區域 (low loss region) 對空間解析度影響甚大，然而本研究屬於核損失區域，非局部化效應並非影響解析度的最大原因。

(2) 色相差

在 STEM 的系統，色相差 (chromatic aberration) 僅與電子源有關。在 EFTEM 的系統，能量損失之電子與透鏡作用後，能量展開 (energy spread) 的範圍將加大，其能量展開的曲線並以 point spread function (PSF) 來描述。色相差的解析度極限為 $2(r_{50})_c$ ，其中 $(r_{50})_c$ 係指 PSF 具有 50% 電子的半徑，依本研究試片厚度及能損範圍⁽¹⁹⁾

$$(r_{50})_c \approx 0.3 r_c \quad (7)$$

r_c 為色相差造成之 PSF 全部的半徑， $r_c = (C_c/E_0)(w/2)\beta$ ， β 為收集角， C_c 色相差係數， E_0 為施加之電壓， w 為能量光闌寬度， r_c 係能量光闌寬度的函數。

(3) 球面相差

球面相差 (spherical aberration) 也會產生與色相差一樣的效應，造成空間解析度變差，球面相差的解析度極限為 $2(r_{50})_s$ ，其中 $(r_{50})_s$ 係指 PSF 具有 50% 電子的半徑，依本研究試片厚度及能損範圍⁽¹⁹⁾

$$r_{50} \approx 0.065 r_c \quad (8)$$

r_s 為全部的 PSF 半徑，其值為 $r_c = C_s\beta^3$ ， C_s 為球面相差係數。

(4) 繞射極限

物鏡的繞射極限 (diffraction limit) 造成之空間解析度為⁽²⁰⁾

$$d_{\text{diff}} = \frac{0.6\lambda}{\beta} \quad (9)$$

EFTEM 總合的的空間解析度為

$$d_{\text{total}} = \left(d_d^2 + d_{\text{diff}}^2 + (2r_{50})_c^2 + (2r_{50})_s^2 \right)^{1/2} \quad (10)$$

我們估計方程式 (6)–(9)，利用以下的參數： ΔE (能量損失) = 700 eV、 $E_0 = 200$ keV、 $C_c = 1.1$ mm、 $C_s = 0.5$ mm、 $\beta = 15.8$ mrad 及 w (能量光闌寬度) = 4 eV，得到非局部化效應、色相差、球面相差及物鏡繞射所造成之空間解析度極限分別為 0.15 nm、0.35 nm、0.26 nm 及 0.1 nm，將這些值帶入方程式 (10)，可得 EFTEM 空間解析度的理論值為 0.37 nm，因此本研究空間解析度受畫素選取大小所控制。

五、結論

導入數值方法的改良式電子能譜影像術 (包含多項式內插、背景扣除及最大熵解卷) 已經成功的應用在鐵氧系統價數的二維分布定量，重建之 ESI 能譜與 EELS 能譜非常相近， L_3/L_2 比值的準確性在 ± 0.3 ，此小的統計誤差值已足夠作為價數的定量。本研所得之 Fe 及 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 白線強度比值 (分別為 3.3 及 5.0) 可作為標準值，並應用於以後其他鐵基材料的價數定量，而本研究的空間解析度為 2 nm。

誌謝

感謝清華奈米公司吳才添先生於試片製備的協助，並感謝清華大學材料系黃柏翔博士提供試片。

參考文獻

1. J. Y. Yang, F. R. Chen, and J. J. Kai, *J. Electron Microsc.*, **51**, 391 (2002).
2. S. C. Lo, J. J. Kai, F. R. Chen, L. C. Chen, L. Chang, C. C. Chang, P. J. Ding, B. Chin, H. Zhang, and F. S. Chen, *J. Electron Microsc.*, **50**, 497 (2001).
3. J. S. Tsai, J. J. Kai, L. Chang, and F. R. Chen, *J. Electron Microsc.*, **53**, 371 (2004).

4. 黃榮潭, 羅聖全, 顏精一, 蔡錦盛, 江正誠, 開執中, 陳福榮, *科儀新知*, **26** (6), 73 (2005).
 5. E. Snoeck, V. Serin, R. Fourmeaux, Z. Zhang, and P. P. Veritas, *J. Applied Phys.*, **96**, 3307 (2004).
 6. Y. X. Wang, S. H. Hussain, and G. P. Krestin, *Eur. Radiol.*, **11**, 2319 (2001).
 7. C. Colliex, T. Manoubi, and C. Ortiz, *Physical Review B*, **4**, 11402 (1991).
 8. D. H. Pearson, C. C. Ahn, and B. Fultz, *Phys. Rev. B*, **47** (12), 8471 (1993).
 9. T. I. Morrison, M. B. Brodsky, N. J. Zaluzec, and L. R. Sill, *Phys. Rev. B*, **32** (5), 3107 (1985).
 10. P. A. van Aken and B. Liebscher, *Phys. Chem. Minerals*, **29**, 188 (2002).
 11. Z. L. Wang, J. S. Yin, J. Z. Zhang, and W. D. Mo, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6793 (1997).
 12. W. Grogger, F. Hofer, P. Warbichler, and G. Kothleitner, *Microsc. Microanal. Microstruct.*, **6**, 161 (2000).
 13. C. Jeanguillaume and C. Colliex, *Ultramicroscopy*, **78**, 252 (1989).
 14. C. Jeanguillaume, P. Trebbia, and C. Colliex, *Ultramicroscopy*, **3**, 237 (1978).
 15. Z. L. Wang, J. Bentley, and N. D. Evans, *Micron*, **31**, 355 (2000).
 16. R. D. Leapman and L. A. Grunes, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 397 (1980).
 17. R. D. Leapman, L. A. Grunes, and P. L. Fejes, *Phys. Rev. B*, **26**, 614 (1982).
 18. R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, 2nd ed., New York: Plenum, 262 (1996).
 19. R. F. Egerton and P. A. Crozier, *Micron*, **28**, 117 (1997).
 20. R. F. Egerton, *Micron*, **34**, 127 (2003).
 21. D. A. Muller and J. Silcox, *Ultramicroscopy*, **59**, 195 (1995).
 22. O. L. Krivanek, M. K. Kundmann, and K. Kimoto, *J. Microscopy*, **180**, 277 (1995).
-
- 羅聖全先生為國立清華大學工程與系統科學博士，現任工業技術研究院工業材料研究所研究員。
 - 張立先生為英國牛津大學冶金及材料科學博士，現任國立交通大學材料工程學系教授。
 - 開執中先生為美國威斯康辛大學核子工程學博士，現任國立清華大學與系統科學系教授及系主任。
 - 陳福榮先生為美國紐約大學石溪分校材料科學博士，現任國立清華大學工程與系統科學系教授及國家同步輻射中心合聘研究員。
 - Ko-Feng Chen is currently a Ph.D. candidate in the Department of Engineering and System Science at National Tsing Hua University.
 - Shen-Chuan Lo received his Ph.D. in engineering and system science from National Tsing Hua University. He is currently a research fellow in Materials Research Laboratories at Industrial Technology Research Institute.
 - Li Chang received his Ph.D. in metallurgy and materials science from the University of Oxford, UK. He is currently a professor in the Department of Materials Science and Engineering at National Chiao Tung University.
 - Ji-Jung Ka received his Ph.D. in nucleus engineering from the University of Wisconsin-Madison, USA. He is currently a professor in the Department of Engineering and System Science at National Tsing Hua University.
 - Fu-Rong Chen received his Ph.D. in material science from Stony Brook University of New York, USA. He is currently a professor in the Department of Engineering and System Science at National Tsing Hua University and a research fellow at National Synchrotron Radiation Research Center.
- 陳科冬先生為國立清華大學工程與系統科學系博士班學生。