

以高解析穿透式電子顯微鏡搭配 電子能量損失譜儀重構元素電 子、鍵結、成份空間分布

Rebuilt Space Distribution of Electronic Properties, Bonding Status and Element Compositions by Electron Energy Loss Spectrometer in Transmission Electron Microscopy

楊子逸，闕郁倫

Tzu-Yi Yang, Yu-Lun Chueh

本文主要介紹電子能量損失譜儀 (EELS) 的工作原理，以及不同能譜區間能提供哪些之資訊，並比較傳統穿透式電子顯微鏡中常用的成份分析工具 X 射線能量散布分析儀 (EDS) 的差異。在成份分析中 EELS 可提供更準確的低原子序元素成份定量，且由元素特徵峰波形的差異可分析成份鍵結方式；此外在較低能量電漿峰區域更能藉此分析區域的電子性質，包含能隙形式、大小以及介電性質差異。最後，本團隊展示應用電子能量損失譜儀解析機制的三個研究，銅奈米線電阻式記憶體、奈米螺旋二硒化鉬陣列鋁離子能量儲存電池陰極充放電機制、鹼金屬摻雜控制銅銻鎢薄膜太陽能電池薄膜成長。

In this article, we introduce the working mechanism of electron energy loss spectrometer (EELS) in transmission electron microscopy (TEM) and the differences compared with energy-dispersive X-ray spectrometer (EDS), which is traditional composition analysis method used in TEM. For the composition analysis, the EELS can not only provide more accurate composition quantification of elements with lower atomic number but also distinguish the bonding type by shape of characteristic peaks. Besides, we can know the electronic characteristics, such as band gap and dielectric difference at atomic scale measured positions at plasmon peak region. Furthermore, three cases measured by EELS were demonstrated, including *in-situ* current-accelerated phase cycling with metallic and semiconducting switchings in copper nano-belts, the working mechanism of MoSe₂ spiral nanorods array as cathode in Al ions energy storage battery, and the diffusion of alkaline elements in CIGS thin film solar cell.

一、簡介

隨著科技的發展，穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscopy, TEM)-X 射線能量散布分析儀 (energy-dispersive X-ray spectrometer, EDS) 已是為最基本且重要的材料分析工具。藉由 TEM 電子繞射影像可分析材料組成形貌、結晶性質以及缺陷分布，搭配 EDS 可分析元素組成，結合兩者即可大致確認材料為何種結晶相的化合物。然而，由於 EDS 本身的兩個工作機制限制，使得原子序較低元素無法實現精準定量。第一，偵測器分析的是外層電子掉落至內層電子空位時放射的特徵 X 光訊號量，原子序較小的元素因為所含有的電子數量較少，所能產生的訊號量遠低於重元素，導致定量時輕元素常常被低估。由於偵測器是透過光電效應將特徵 X 光轉為電子訊號，轉化過程中能量解析度會受到半導體偵測器設計降低，而重元素特徵 X 光有時會與輕元素特徵 X 光能量相近，例如 S K_{α} 2.307 KeV 明顯重疊 Mo L_{α} 2.293 KeV，隨著 EDS 偵測器設計技術演進，目前無窗式大面積偵測器的能量解析度極限仍大約為 0.1 KeV，雖然可透過重元素其他特徵峰值按比例回推，但若輕元素含量實際過低，仍可能計算產生較高誤差。

因此，目前對於輕元素摻雜的相關研究，若成份分析只提供 TEM-EDS 數據，往往只能解釋為比較差異，無法保證其真實含量。而隨著 TEM 冷場電子槍與聚焦電子透鏡系統設計的演進，電子束能量發散遠低於早期熱場式電子槍設計，電子能量損失譜儀 (electron energy loss spectrometer, EELS) 偵測的非彈性繞射電子訊號能量解析度顯著提高，使得訊號較微弱的元素特徵訊號增強，並顯露出更多精細波形結構。EELS 因此提高其作為另一種可靠的成份組成定量分析工具的可能性，其量測原理相對於 EDS，具有較佳的空間解析度、低原子序元素定量準確度，並可額外提供原子鍵結、電子性質等更精細資訊。

二、EELS 原理⁽¹⁻³⁾

當 TEM 電子束照射樣品時會產生多種光電訊號，EELS 偵測的訊號為入射電子穿透試片過程中，與被原子核束縛的電子或未被束縛的自由電子發生非彈性碰撞散射，入射電子將被撞擊的電子激發至費米能階 (Fermi level) 以上的未被填充能帶，激發不同軌域能帶的電子後，入射電子將會損失不同特定能量如圖 1(a)。接著通過光圈只選取低角度繞射電子進入下方磁力透鏡，損失不同能量的電子受勞侖茲力 (Lorentz force) 產生偏轉差異，最後光電感測器接收不同發散角的電子訊號數，即為最終 EELS 圖譜如圖 1(b)。常見的 EELS 能譜數據，主要可以分成三個區域：零損區、低損失區、高 (核心) 損失區。

0 eV 零損區的零損失峰 (zero loss peak, ZLP) 為未損失能量的直接穿透電子訊號，與電子槍激發的電子束的同調率、能量發散程度，以及後續磁力透鏡造成的像差有關，可作為校正入射電子束品質的依據。零損失峰半高寬越小、波形越銳利，代表後續 EELS 能譜量測具有更好的能量解析度，能夠偵測更細微的鍵結結構資訊。50 eV 以內低損失區 (low loss region) 的電漿峰 (plasmon peak) 為入射電子與未受原子束縛的自由電子，大約為電子由價帶 (valance band) 填滿區域躍遷至導帶 (conduction band) 未填滿區域的能量損失，故電漿峰低能量截止位置大約等於能隙 (energy bandgap) 大小⁽⁴⁾，圖 2(a) 為單層 WS_2 透過一次微分最大值擬合得到能隙約為 1.3 eV 與文獻電子密度泛函理論 (density functional theory, DFT) 計算理論值相似。同時，訊號強度與該能量下能被游離的電子密度、生命週期有關，故可推導出

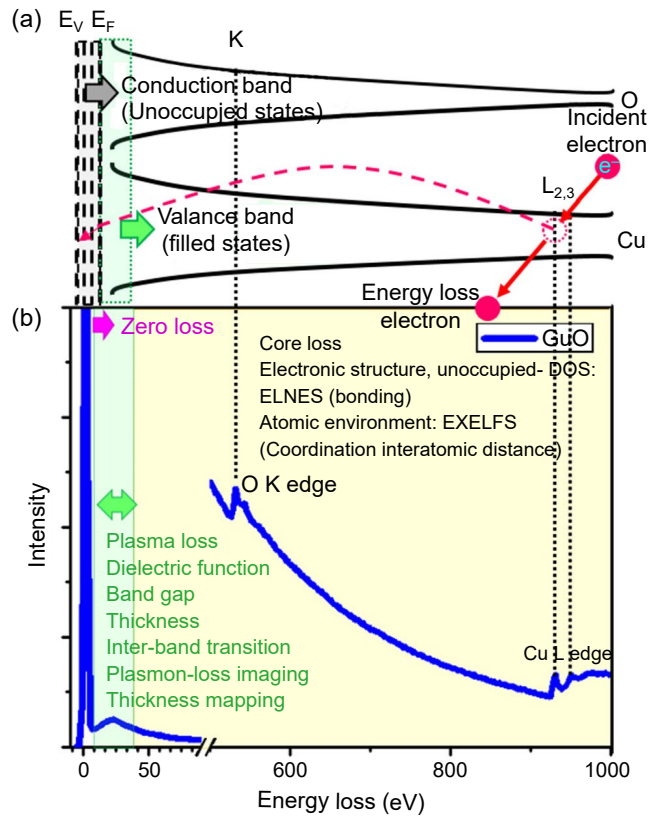


圖 1. (a) 非彈性碰撞散射電子能量損失示意圖⁽³⁾；(b) EELS 圖譜 Plasma Loss, Core Loss 區段 (以 CuO 為例)。

直接能隙 (direct energy bandgap) 具有強度上升較快的截止邊，而非直接能隙 (indirect energy bandgap) 躍遷機率較低，截止邊強度上升速度較慢⁽⁵⁾。如圖 2(b) 透過擬合 $b = 0.5$ 時可得到最相似曲線，驗證單層 WS_2 確實如文獻為直接能隙材料⁽⁶⁾。另外整體波形與波峰電子能帶密度有關，可以估算試片厚度及介電性質，並可作為材料辨識指紋如圖 2(c)。金屬銅能隙為 0，自由電子形成電子海，故可以在較低的特定能量快速大量游離；而氧化銅由於極化效應增加對電子的吸引效果，故需要較高能量游離自由電子，可驗證極性高介電材料具有較平緩、能量位置較高的電漿峰。

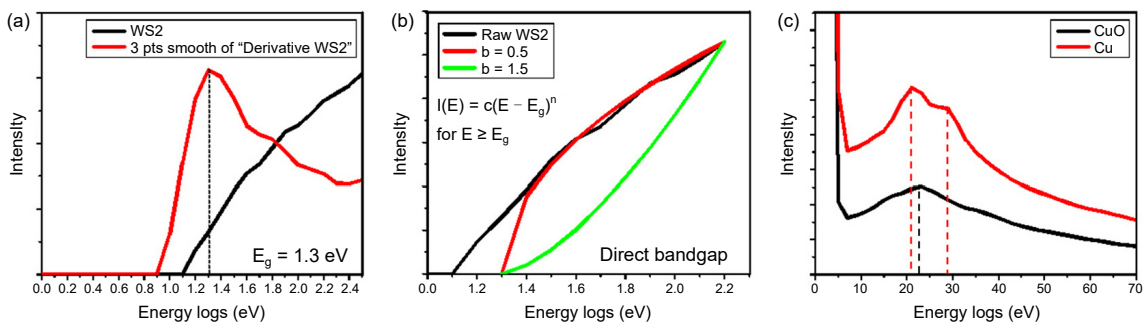


圖 2. 電漿峰截止邊 (a) 能隙⁽⁴⁾ 與 (b) 能帶過渡狀態⁽⁵⁾；(c) CuO/Cu 電漿峰指紋

50 eV 以上的高 (核心) 損失區 (high [core] loss) 存在由元素電子殼層游離 (ionization) 的特徵峰，主要可分為三個部分：最低游離能、近邊精細結構 (energy loss near edge structure, ELNES)、擴展能量損失精細結構 (extended energy loss fine structure, EXELFS) 如圖 3(a)。低能量截止位置為此元素電子殼層最低的游離能量 (EC)，隨著元素原子序上升，由於外殼層電子增加，相同殼層電子受到原子核束縛上升，游離能量上升；同元素外殼層束縛力較低，游離能較低。由 EC + 50 eV 的範圍內為近邊精細結構 (ELNES)，此部分表現元素電子鍵結狀態，可對不同結構建立特定鍵結基準線，進行線性擬和還原混和結構的比例。EC + 50 eV 的範圍外為擴展能量損失精細結構 (EXELFS)，此部分表現為該元素在該結構中周圍元素堆疊狀況，本實驗室目前正在研究以此驗證單層二維非對稱金屬硫族化物 (mono-layer 2D janus transition metal dichalcogenides (TMDCs))。

三、實際案例機制驗證

1. Cu 奈米線電阻式記憶體高/低電阻態操作過程氧化態變化⁽⁷⁾

本實驗室 2021 年透過 TEM-EELS 解明 Cu 奈米線電阻式記憶體操作機制如圖 3(b-e)，通電操作前由 TEM-EELS 可驗證 Cu 奈米線為均勻金屬態，而在通電進行 reset 後，可發現頂部、底部會隨著通電 Cu 會吸引大氣以及下方 SiO₂ 內的 O 而氧化為高阻態的 CuO，EELS 圖譜證明氧化區域 Cu L 峰會有明顯的氧化特徵波峰，而未氧化區域仍為平緩的金屬態特徵波形。

2. 三維 MoSe₂ 螺旋奈米柱陣列應用於 Al 離子電池⁽⁸⁾

本團隊於 2020 年利用斜角載台電子束蒸鍍系統 (GLAD) 於柔性聚醯亞胺 (PI) 基板蒸鍍 Mo 螺旋奈米柱陣列，之後透過電漿輔助硒化為 MoSe₂，之後將其應用為 Al 離子電池陰極，電解液為 AlCl₃+EMIC 溶液。不含黏著劑的 MoSe₂ 奈米螺旋柱陣列應用於鋁離子電池陽極，在 0.3 A/g 的電流密度下顯示出高達 753 mAh/g 的電荷密度，並且在高電流密度 5 A/g 反覆充放電 10,000 次後仍可保持 138 mAh/g 的高電荷密度。透過 EELS 驗證，電池放電過程中 Al 會插層至層狀 MoSe₂ 間，形成 Al_xMoSe₂；在充電後 Al 會幾乎離開陰極，剩餘會改以 AlCl₄⁻ 的形式殘留在 MoSe₂ 奈米螺旋陣列中，如圖 4。本結果驗證此鋁離子電池系統 AlCl₃+EMIC 電解液在充放電時可順利不破壞結構反覆進行 Al 離子吸脫附，可用於未來柔性和可穿戴電子設備中的儲能設備應用。

3. Na 摻雜 CIGS 薄膜太陽能電池

CIGS 薄膜太陽能電池已蓬勃發展至今二十餘年，已有多項文獻描述透過鹼金屬 (鈉、鉀、銻) 摻雜，可佔據 CIGS 晶格中 +1 價 (Cu⁺) 缺陷位置，可減少晶粒內載子再復合效應，但鹼金屬摻雜在整個晶粒、薄膜中的分佈，以及實際含量一直無法透過簡易的方法檢測。本團隊利用濺鍍在 Na 玻璃表面鍍製 Mo 底電極以及 CuInGa 合金前驅物，再透過化學氣相沉積法 Se、S 化為完整 CIGS 後，再透過電子束蒸鍍系統鍍製 NaF 於表面，後透過後退火使其擴散至吸收層，再透過化學水浴法鍍 ZnOS 作為緩衝層，最後透過濺鍍 ZnO 作為 N-type 透明導電層。藉由 EELS 成份 mapping 以及線掃描，可以確認 Na 再退火後確實均勻擴散至整體吸收層，而在底電極靠近 Na 玻璃的部分，會有背向擴散 Na 含量較高的現象，如此驗證此蒸鍍 NaF 後退火製程的高光電流表現，得利於 Na 離子均勻摻雜在整體吸收層中，無形成二次相造成額外的電荷缺陷，如圖 5。

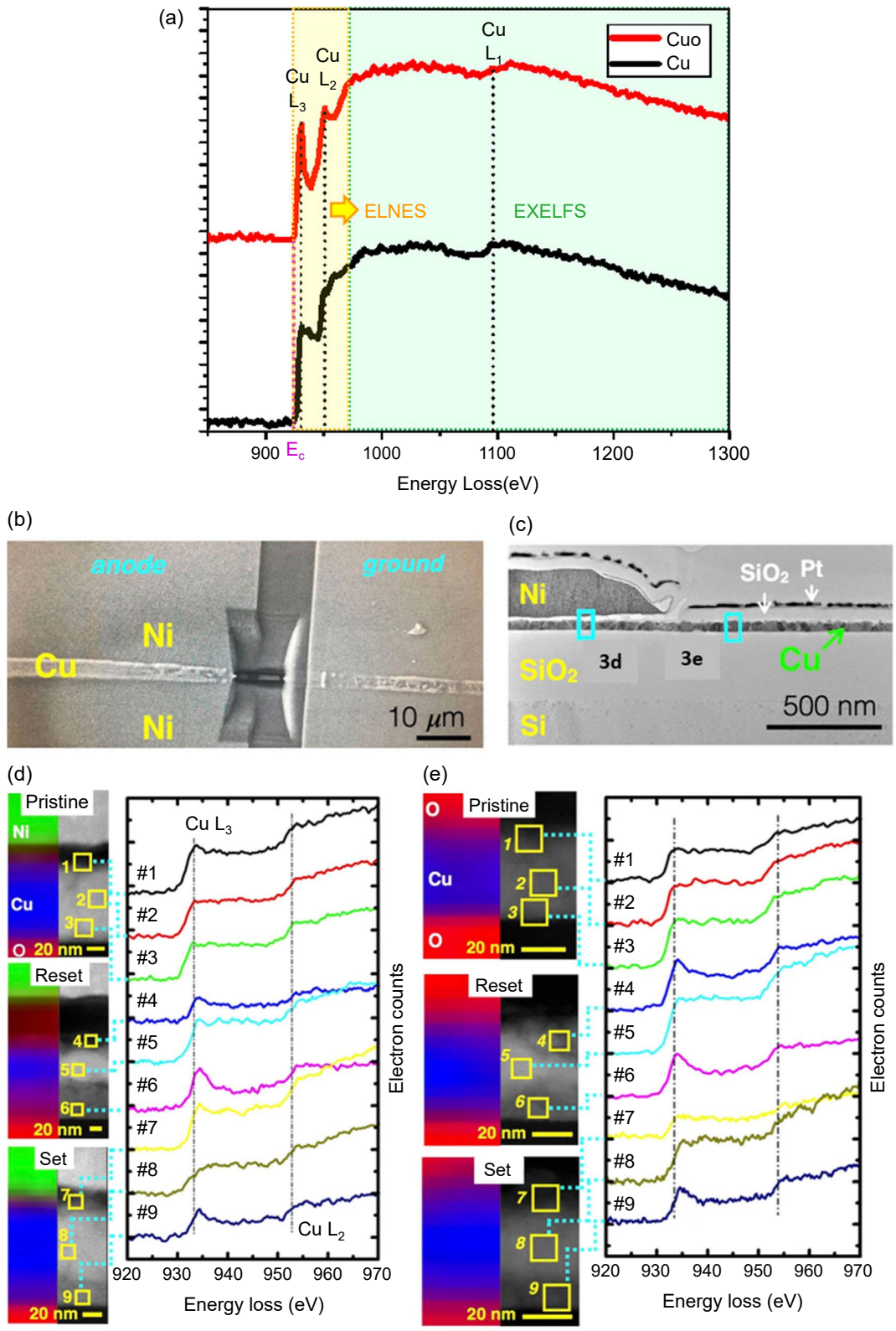


圖 3. (a) Cu, CuO 之 Cu L 元素游離特徵峰比較；Cu 奈米線電阻式記憶體高/低電阻態 Cu L 峰操作過程氧化態變化 (b) 元件俯視圖以及 FIB 橫切面位置 (c) TEM 橫截面 (d) 電極下方 EELS 檢測 (e) 通道 EELS 檢測

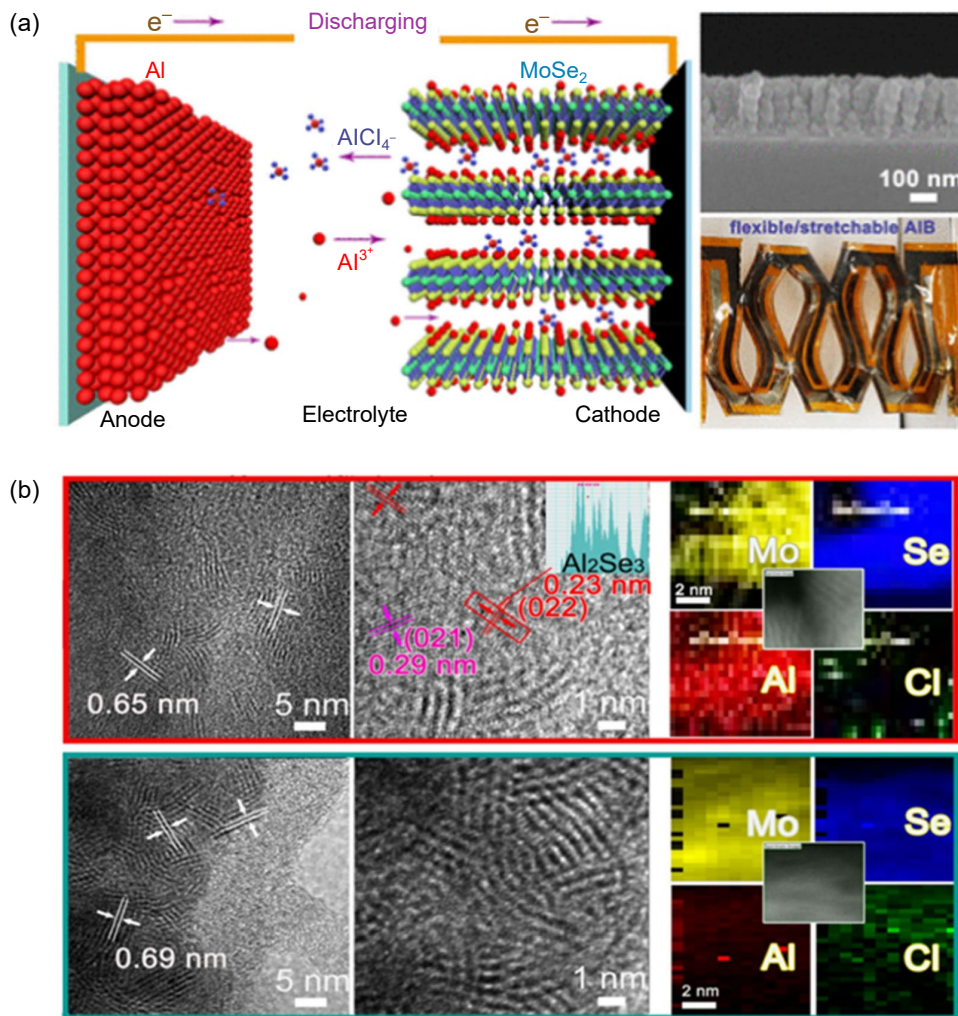


圖 4. MoSe₂ 螺旋奈米柱鋁離子電池 (a) 左：放電式意圖；右上：PI 基板成長 MoSe₂ 螺旋奈米柱橫截面形貌 SEM；右下：可撓式鋁離子電池系統成品；(b) 放電(上圖)、充電(下圖) TEM、EELS 成份分布變化。

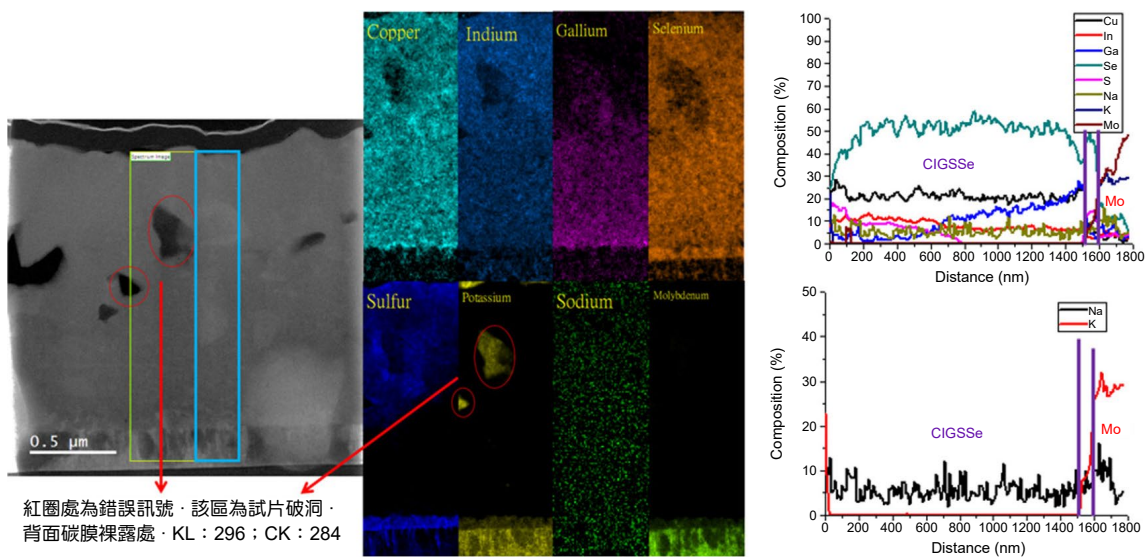


圖 5. Na 參雜雜 CIGS 薄膜電池 TEM、EELS 成份分布。

四、結論

隨著 TEM 技術發展，電子束的同調性、能量穩定性以及像差都獲得極大的提升，提供 EELS 圖譜具有較高的能量解析度，突破以往解析度不足，無法觀察元素特徵峰精細結構的限制，使得 EELS 成為具備空間解析度的 X 射線光電子能譜學 XPS、或是國家同步輻射中心的 X 射線吸收能譜學 XAS。這項設備使得 TEM 技術更完整，能一站完成多項分析，促進科學產業研究更精準更快速的進步。

參考文獻

1. P. R. Buseck, J. M. Cowley, and L. Eyring, *High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Technique*, New York: Oxford University (1992).
2. Brydson, Rik., *Electron Energy Loss Spectroscopy*, Royal Microscopical Society, New York: Garland Science (2001).
3. Egerton, R.F., *Electron Energy-loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, New York: Springer (2011).
4. S. Schamm, and G. Zanchi, *Ultramicroscopy*, **96**, 559 (2003).
5. B. Rafferty, S. J. Pennycook, and L. M. Brown, *Journal of Electron Microscopy*, **49**, 517 (2000).
6. J. Gusakova, X. Wang, L. L. Shiau, A. Krivosheeva, V. Shaposhnikov, V. Borisenko, V. Gusakov, and B. K. Tay, *Phys. Status Solidi A*, **214**, 1700218 (2017).
7. L. Lee, Y. C. Shih, T. Y. Yang, Y. C. Shen, Y. C. Hsu, C. H. Chiang, Y. C. Wang, B. H. Lin, X. Y. Li, S. C. Tseng, M. T. Tang, F. Cheng, Z. M. Wang, and Y. L., *ACS Nano*, **15**, 4789 (2021).
8. Y. Ai, S. C. Wu, K. Y. Wang, T. Y. Yang, M. J. Liu, H. J. Liao, J. C. Sun, J. H. Chen, S. Y. Tang, D. C. Wu, T. Y. Su, Y. C. Wang, H. C. Chen, S. Zhang, W. W. Liu, Y. Z. Chen, L. Lee, J. H. He, Z. M. Wang, and Y. L. Chueh, *ACS Nano*, **14** (7), 8539 (2020).

作者簡介

楊子逸先生現為國立清華大學材料科學工程學系博士班學生。

Tzu-Yi Yang is currently a Ph.D. student in the Department of Materials Science and Engineering at National Tsing Hua University.

闕郁倫先生為國立清華大學材料科學工程學系博士，現為國立清華大學材料科學工程學系特聘教授。

Yu-Lun Chueh received his Ph.D. in the Department of Materials Science and Engineering from National Tsing Hua University. He is currently a Distinguished Professor in the Department of Materials Science and Engineering at National Tsing Hua University.