

奈米材料之 X 光吸收光譜檢測與分析

楊宗燁¹、林鴻明¹、吳泉毅¹、林中魁²

¹大同大學材料科學與工程系

²逢甲大學材料科學系

* e-mail: hmlin@mse.ttu.edu.tw

摘要

利用同步輻射光源對奈米材料進行 X 光吸收光譜研究，包括 X 光近緣結構(可以用來檢測材料中特定原子之電子組態)及延伸 X 光吸收精細結構(可用來測定原子之區域結構)兩大部份。在本文中我們介紹了 X 光吸收光譜的基本原理，並以本研究群對一些奈米材料之研究，如氣凝合成法合成二元之奈米 AgNi 粉末及奈米 TiO₂、WO₃ 粉末做實例說明。經由 X 光吸收光譜在原子短程結構及電子組態上之優點，與傳統 XRD 長程有序分析及 TEM 等結果相互配合，可使我們更加了解奈米材料之結構特性。

關鍵詞：AgNi、TiO₂、WO₃、奈米微粒、煨燒、XANES、EXAFS。

一、前言

奈米材料之定義是指其晶粒大小介於 1 至 100 奈米(10⁻⁹ m)間之材料，由於其具有與一般結晶或非晶質相不同之原子結構，其與傳統材料之性質亦因此而有所不同，如光學、磁性、熱傳、擴散、機械等性質；同時因其晶粒小，可使原本無法混合之金屬(或聚合物)形成合金或複合材料^[1,2,3]。由於這些不同於傳統塊材或粉末材料之優異物理化學性質，奈米材料在國際間已為一重要之學術領域，工業上之應用也日趨重要。

奈米材料之檢測，傳統上以 X 光繞射分析(X-ray Diffraction, XRD)、穿透式電子顯微鏡

(TEM)、掃描式電子顯微鏡(SEM)等為主；若以 XRD 進行結構分析，由於奈米材料之晶粒小，常無法得到足夠的繞射峰強度，雖然 TEM 可以提供結構分析，但畢竟所能檢測之材料僅佔整體之一部份。

同步輻射是一種光源，其本質與傳統之 X 光相同，均為電磁波，它的產生是由電子束在光速下進行圓周運動而發射出來的。其產生之高亮度 X 光(或 UV 光)，已被廣泛地應用在物理化學等各研究領域上。利用同步輻射光源對材料進行 X 光吸收光譜研究，主要包括 X 光近緣結構(X-ray Absorption Near-Edge Structure, 簡稱為 XANES)及延伸 X 光吸收精細結構(Extended X-ray Absorption Fine Structure, 簡稱為

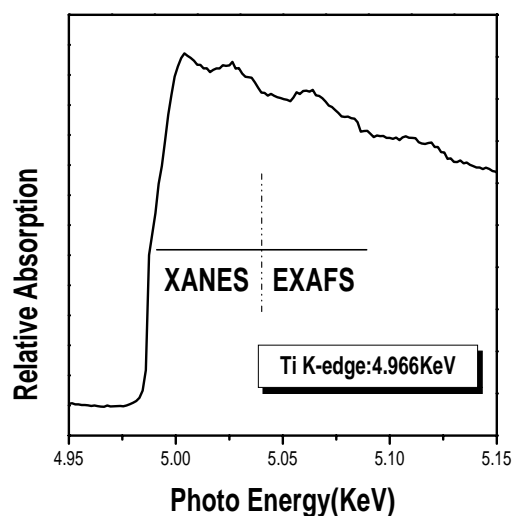
EXAFS)。其中 XANES 可以用來檢測材料中特定原子之電子組態，而 EXAFS 可被用來測定原子之區域結構 (Local Structure)，得知原子與其鄰近原子間之距離、種類及數目等。X 光吸收光譜可發揮其在原子短程結構及電子組態上之優點，與傳統 XRD 長程有序分析及 TEM 等結果相互配合，可使我們更加了解奈米材料之結構特性。

二、原理

當物質受到 X 光照射而吸收 X 光，我們可以用吸收係數 μ ，來表示其吸收的程度；若是以 I_0 表示入射 X 光之強度， I 表示出射光強度，樣品厚度為 x ， μ 表示材料單位厚度對 X 光之吸收，則可以下式來表示其相互之關係：

$$I = I_0 \exp(-\mu x)$$

若 X 光的能量改變，即使物質中的原子不吸收，因為散射等因素，測得之出射光強度仍會比入射光強度減小，這種現象會隨 X 光能量增強而逐漸平滑地降低，構成吸收光譜的底線。當 X 光的能量逐漸增強至物質中所含原子之吸收限 (Absorption Edge)，原子的內層電子開始吸收 X 光的光子，躍遷至外層之空軌域，造成吸收係數激增，即形成所謂的 X 光近緣結構 (XANES)，其範圍約從原子之吸收限以上約 50 eV 左右，如圖(一)所示為 Ti 原子之 X 光吸收光譜，不同原子其吸收限之能量隨亦不同，且其近緣結構會受中心原子之對稱性、氧化數、及所鍵結之鄰近原子影響。簡而言之，X 光近緣結構 (XANES) 可以檢測材料中特定原子之電子組態。



圖(一)：Ti K 吸收限之 X 光吸收光譜。

當 X 光的能量繼續提高，內層電子終於躍遷至連續層，形成光電子，而離開原來之吸收原子，若吸收原子的緊鄰另有原子存在，則射出之光電子與之作用而折返，因此出射的光電子與折返的光電子間即產生干涉現象 (Interference)，吸收係數的大小隨相差的改變而逐漸變化，呈現週期性變化，這種變化從近緣區以上約 1000 eV 的範圍內都可發現，這範圍的吸收光譜即稱為延伸 X 光吸收精細結構 (EXAFS)，如圖(一)所示。利用 EXAFS 技術，可以決定原子之區域結構，即一個原子與其四周緊鄰的原子之間的距離、原子的種類及數目等都可以測定^[4,5,6]。

三、實驗方法

奈米材料之 X 光吸收光譜研究主要在新竹之同步輻射研究中心 (Synchrotron Radiation Research Center，簡稱為 SRR) 之 1-9KeV (B15B) 及 Wiggler C (17C) 進行。這些光束線皆為使用雙

晶分光儀 DCM(Double Crystal Monochromator)之
高能量解析度(能量解析度 1eV 左右)光源,而所需
之 X 光吸收光譜主要可用下列三種模式來得到:穿
透模式 (Transmission Mode)、螢光模式
(Fluorescence Mode)及全電子模式(Total Yield
Mode); 其中前兩種模式常被用在奈米粉末之檢
測,而後兩種模式則多用在奈米結構薄膜或塗層之
檢測。

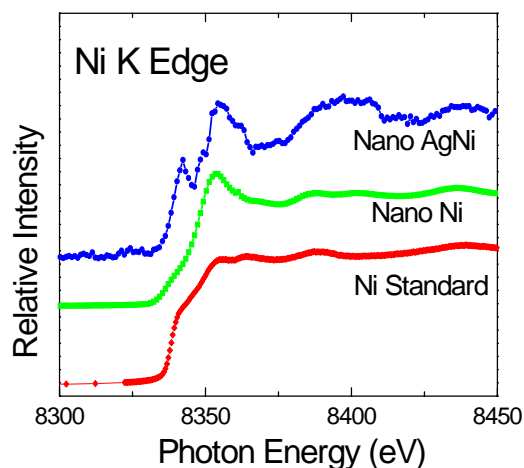
四、結果與討論

(1) 氣凝合成法合成二元之 AgNi 奈米粉末之研究

奈米 Ag_xNi_{100-x} ($x=20, 35, 50, 65, 80$) 粉末
樣品是以氣相凝結法(Gas Condensation Method)
將不互溶的 Ag-Ni 二元系統固溶化。首先將純 Ag
和 Ni 置於鎢坩鍋中,經由阻抗加熱同時蒸發,再
利用液體氮冷卻之樣品盤加以收集得到奈米
Ag-Ni 粉末。XRD 檢測之結果顯示繞射峰以 Ag 為
主, Ni 的繞射峰只在含高 Ni 的樣品中被檢視出
來。當然我們也曾懷疑 Ni 金屬在氣相凝結過程
中,無法有效的與 Ag 混合得到奈米固溶粉末,但
是經由 SEM 附加之 EDS 分析顯示,雖然合金組成與
預定之組成略有偏差, Ni 仍然存在於材料中。此
外,固溶粉末經加熱後分離為純 Ag 與 Ni,也證實
了奈米固溶粉末之形成^[7,8]。

氣相凝結法製備之 Ag_xNi_{100-x} 奈米合金粉末在
XANES 的分析中圖(二),我們發現了 $Ag_{50}Ni_{50}$ 在 Ni
的吸收限上與標準的 Ni 樣品不同,與商用奈米純
Ni 粉末(平均粒徑約為 20 nm)亦不同;奈米純 Ni
粉末與標準 Ni 樣品之不同,可能是因為 Kubo 效應
引起之電子能階變化,而 $Ag_{50}Ni_{50}$ 的 XANES 除了與
這兩者不同外,我們也觀察到吸收限的變化,顯示

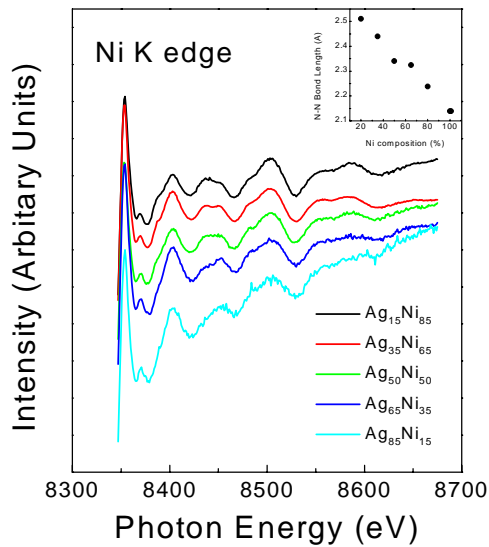
了奈米 $Ag_{50}Ni_{50}$ 固溶粉末可以氣相凝結法成功製造
出來。



圖(二) : Ni 與 $Ag_{50}Ni_{50}$ 合金於 Ni 吸收之 X 光近緣
結構。

在圖(三)一系列的 Ag_xNi_{100-x} 合金粉末的 EXAFS 光譜
中,我們亦發現了光譜振盪(Oscillation)隨合金
組成變化而略有改變,經過傅立葉轉換後,我們也
發現了其最近原子距離(Nearest-Neighbor Bond
Length)隨 Ni 含量之不同而不同,其關係如圖(三)
右上角之插入圖所示,約呈線性變化^[9]。

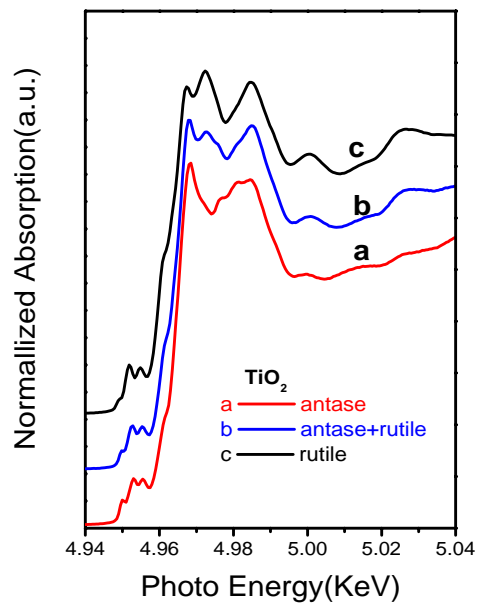
這些 X 光吸收光譜研究的結果與其他檢測,如
TEM、磁性 XRD 等結果相結合,可使我們對這些奈
米粉末的特性有更深入的了解,也提供了製程改進
重要的依據。



圖(三) : AgNi 於 Ni 吸收限之 EXAFS 及最近原子距離隨 Ni 成份變化之關係圖(右上角之插圖)。

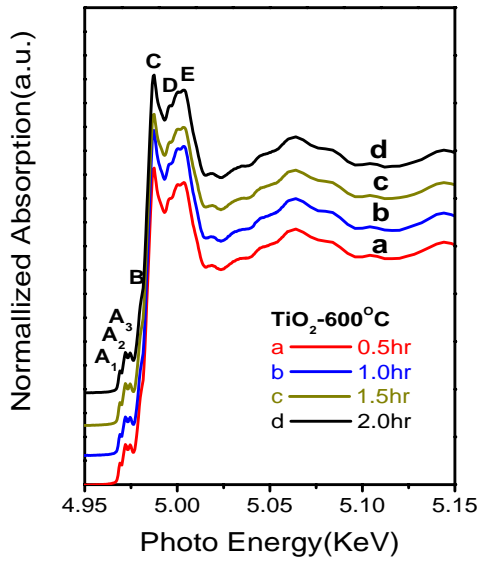
(2) 氣凝合成法合成之 TiO_2 及 WO_3 奈米粉末之研究

奈米 TiO_2 與 WO_3 粉末樣品亦是以氣相凝結法 (Gas Condensation Method) 合成^[10]。X光繞射分析 (XRD) 顯示所得到的 TiO_2 粉末為介穩之 Anatase 相, 因此我們對所得到之 TiO_2 粉末進行不同溫度與時間之熱處理 (600, 800, 及 1000 ; 0.5, 1, 1.5, 2 小時), XRD 結果顯示介穩 Anatase 相逐漸轉換為穩定之 Rutile 相。在 Anatase 相和 Rutile 相, 其吸收前緣有三個微弱的吸收峰, 表示 Ti 離子的八面體對稱四周是六個 O 離子。共振圖形對於 Anatase 相和 Rutile 相氧化鈦吸收係數有些不同, 共振振幅較明顯的地方大約位於 Rutile 相的 4.97 KeV 到 5.04 KeV 處, 而在 Anatase 相結構中是不存在的, 微弱但是清楚的肩部是緊鄰著這個主要的吸收前緣, 可以用來解釋 Anatase 相的三個吸收前緣, 而鈦的八面體對稱, 這意味著是由 Ti-O-Ti 的鍵結而形成^[11]。如圖(四)所示。

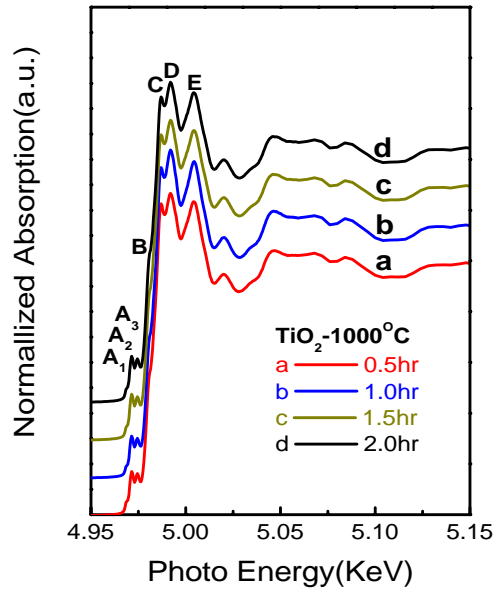


圖(四) : Anatase 相 TiO_2 和 Rutile 相 TiO_2 XAS 吸收光譜。

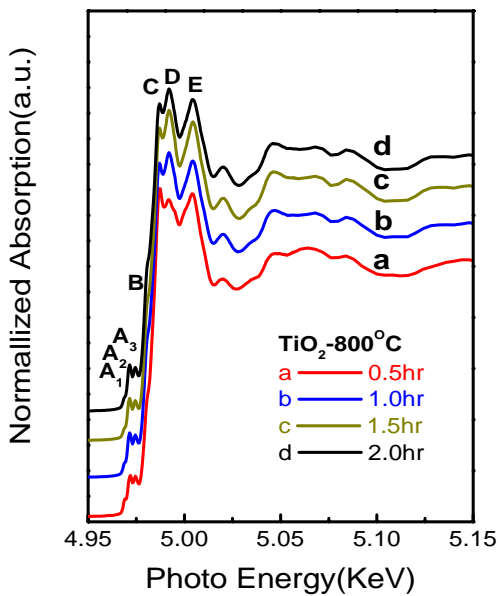
然而, 解釋 O 離子對於 Ti 離子的 Ti 鍵結類型和配位的狀態局限於一個定性的層次。Ti 吸收前緣的正常化吸收光譜和吸收前緣的區域如圖(五)、(六)、(七)顯示。Anatase 和 Rutile 相 TiO_2 的吸收光譜有共有結構, 用字母 A-E 標明。Ti 吸收前緣的位置讓我們在研究吸收前緣 Ti-O 鍵結的變化及特性有充份的資訊。Anatase 和 Rutile 相 TiO_2 之間的主要差別可以被清楚地辨別。首先, 在 $A_1 - A_3$ 的變化是明顯的幾乎是不受 Anatase 和 Rutile 相 TiO_2 測試量所影響, 對於 TiO_2 奈米微粒, 隨著奈米微粒尺寸的增加觀察到 A_1, A_2, A_3 吸收峰強度增加了, 而其吸收峰的位置並未因燒結的溫度不同而有所偏移, 這說明了燒結的溫度增加



圖(五) : TiO₂粉末在600 熱處理Ti-K edge。



圖(七) : TiO₂粉末在1000 熱處理Ti-K edge。

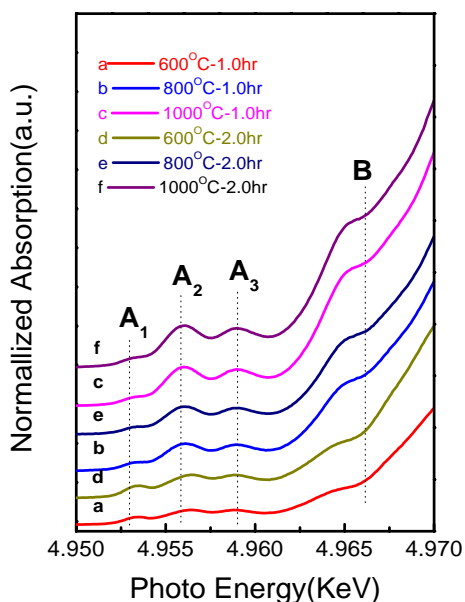


圖(六) : TiO₂粉末在800 熱處理Ti-K edge。

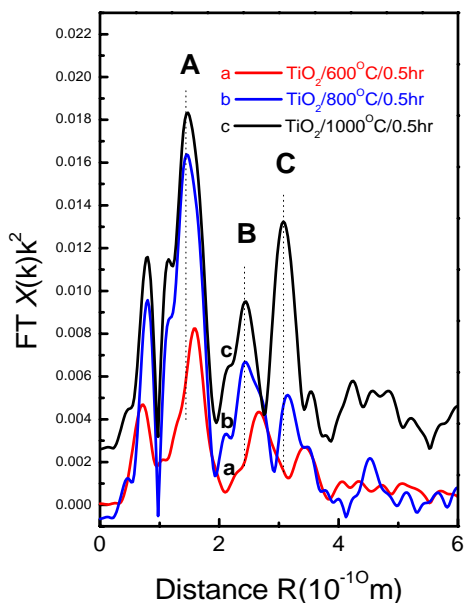
只是讓氧化更加明顯，而氧的位置並未因燒結後而改變，如圖(八)。其次，在吸收後緣區域部分 B、C、D和 E 吸收峰因為奈米 TiO₂ 微粒經過煨燒後從 Anatase 相轉變成Rutile 相，使得 Ti 跟 O 的距離變小，因此在Rutile 相 TiO₂ 之吸收後緣區域部分可看出有明顯的震盪^[12]。

Anatase 相 TiO₂ 的 Ti-O 局部區域結構與 Rutile 相 TiO₂ 是不同的，對於直徑 35nm 以上奈米微粒這在 A 至 C 吸收峰仍然存在，經過傅立葉轉換(Fourier transforms)後，對 A 的吸收峰(Ti-O 鍵)而言，經過 600 煨燒後 TiO₂ 的結構仍是 Anatase 相，但經過 800 及 1000 煨燒後已經相變化成 Rutile 相，因此不管在吸收峰強度以及峰值的位置都有所改變，吸收峰位置向左偏移表示 Ti 與 O 的位置因煨燒時間增長距離而減小。在 B 的吸收峰(第一個 Ti-Ti 鍵)，吸收峰的強度明顯增強並且在 C 的吸收峰(下一個 Ti-Ti 鍵)

強度也隨著熱處理溫度的增高而增加，如圖（九）所示^[13,14]。

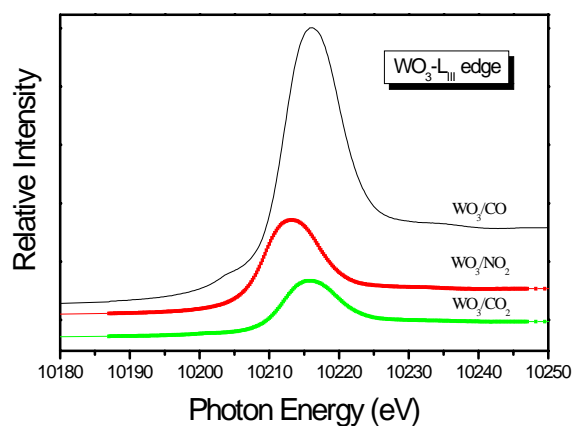


圖(八)：煨燒1小時及2小時不同溫度吸收峰前緣光譜之比較圖。



圖(九)：不同熱處理溫度的傅立葉轉圖。

奈米 WO_3 微粒被應用於氣體感測材料，對於氣體表面之反應造成之表面結構改變亦可運用 Wiggler C (17C) 進行表面結構之檢測。圖(十)顯示奈米 WO_3 粉末在不同氣氛下進行檢測，發現只有在 NO_2 的氣份下 WO_3 的 L_3 吸收峰往左邊偏移，可能是不同氣體對於吸收電子的能力不同所造成的影響，因 NO_2 的氣份與 CO 、 CO_2 的氣份組成完全不同，因此 WO_3 的 L_3 吸收峰往左邊偏移。這些結果可以用來解釋氣體感測行為。



圖(十)： WO_3 於 $W L_3$ 吸收限之 X 光近緣結構。

五、結論

1. 在本文中，我們利用同步輻射中心之高亮度 X 光，對奈米材料進行 X 光吸收光譜之研究，利用 X 光吸收光譜在原子短程結構及電子組態上分析之優點，結合傳統 XRD 繞射分析、TEM 或是其他應用上之檢測，如磁性、光性機械性質測試等，可使我們更加了解奈米材料之結構特性，以為製程改進與性能提昇之依據。
2. Ni 金屬在氣相凝結過程中，雖無法有效的與

Ag 混合得到所需之奈米合金粉末，但是經由 SEM 附加之 EDS 分析顯示，合金組成與預定之組成略有偏差，Ni 仍然固溶於 Ag 材料中。

3. TiO₂ 奈米微粒在 800 煨燒 0.5 小時後，具有 Anatase 相與 Rutile 相，此時兩相共存。由 XRD 繞射圖與 XANES 吸收光譜顯示，Anatase 相轉變成 Rutile 相的溫大約在 800 左右。
4. 利用表面結構之檢測，可以探討奈米氧化鎢氣體感測材料在不同氣氛下之表面結構，以提供氣體感測行為之研究。

參考文獻

1. H. Froes and C. Suryanarayana, *JOM*, June 1989, 12.R. Birringen, *Materials Science and Engineering*, **A117**, 33 (1989).
2. R. P. Andres, R. S. Arerback, et al., *J. Mater. Res.*, **4(3)**, 704E. (1989). A. Stern, *Phys. Rev. B*, **10[8]**, 3027 (1974).
3. F.W. Lytle, D.E. Sayers, and E.A. Stern, *Phys. Rev. B*, **11[12]**, 4825 (1975).
4. E.A. Stern, D.E. Sayers, and F.W. Lytle, *Phys. Rev. B*, **11[12]**, 4836 (1975).
5. Yeukuang Hwu, C. Y. Tung, Hong-Ming Lin, G. M. Moog, W. C. Goh, C. K. Lin, T. S. Cho and J. H. Je, *Engineering Chemistry & Metallurgy*, Vol. **20** Supplement, Oct., pp. 451-456 (1999).
6. C. Y. Tung, Hong-Ming Lin, J.M. Gu, Pee-Yew Lee, *Nanostructured Materials*, **9**, pp. 117-120 (1997).
7. C. Y. Tung, J.M. Gu, Hong-Ming Lin, Y. Hwu, N.F. Cheng, *Nanostructured Materials*, **9**, pp. 351-354 (1997).
8. H.M. Lin, C.Y. Tung, Y.D. Yao, Y. Hwu, W.L. Tsai, S.J. Tzeng, C.K. Lin, and P.Y. Lee, *NanoStructured Materials*, **10[3]**, 457 (1998).
9. Bae Kim, Sun Hee Choi, and Jae Sung Lee, *J. Phys. Chem., B*, **104**, pp. 8670-8678 (2000).
10. J. Purans, A. Azens, C.G. Granqvist, *Electrochimica Acta*, **46**, pp. 2055-2058 (2001).
11. Eric P. Wasserman, Alistair D. Westwood, Zhengtian Yu, John H. Oskam, Susan L. Duenas, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **172**, pp. 67-80 (2001).
12. Y. D. Yao, Y. Hwu, N. F. Cheng, C. Y. Tung, Hong-Ming Lin, *Nanostructured Materials*, **9**, pp. 355-358 (1997).