

IV. 奈米材料之量測技術

傳統的特性理論和設備操作的模型和材料是包括基於臨界範圍普遍大於 100 奈米的假設。當物質結構的至少一維在這個臨界面以下，與眾不同的表現會出現，這些現象將不能被傳統的模式和理論所解釋。因而，各個不同學科的科學家熱心研製和分析奈米結構，來發現在單個分子/原子中等範圍內的新穎現象以及眾多分子下的新穎現象的發展。奈米結構提供了材料製造的新方法，通過次微米的裝配（理想的是運用自我組織和安裝的方法）來製造材料，是用由小到大的，而不是由大到小的微型化方法-把更小的結構從大的結構上分離下來。然而，我們只是剛開始理解其中的一些規律並運用來創造重新設計的奈米結構以及如何經濟的製造奈米設備和系統。第二，即使當奈米製造的時候，那些奈米結構觀察、加工設備的物理和化學特性也正在逐步被發現。現行的微米和更大設備是只有基於超過 100 奈米的模型上才能工作。在每一個物理、化學、生物特性和製造原理和發展控制他們的方法的進步，將產生我們設計，生產和裝配奈米結構和設備成為一個工作系統的能力提高。而奈米材料之量測與分析技術成為未來應用之重要發展。本章節將介紹重要之幾種分析量測技術。

1. 掃描束顯微鏡

歷史發展

最早發明的光學顯微鏡，能觀察我們肉眼看不見的生物細胞，後來發明瞭電子顯微鏡，能進一步看到細胞內部的結構。這些都是在微米尺度上的觀察。所謂微米，就是頭髮絲的幾十分之一。到了 20 世紀八十年代，掃描隧道顯微鏡的發明，使人們的觀察視野更深入了一步，進入到奈米層次。奈米相當於頭髮絲的幾十萬分之一，能看到物質內部的分子和原子。

1982 年 IBM 公司蘇黎士研究實驗室的兩位科學家比尼西（Binnig）和盧勒(Rohrer)利用原子之間的隧道電流效應發明瞭掃描隧道顯微鏡（簡稱 STM），從而使人們第一次直觀地看到了原子、分子，被人們稱為可以看得見原子的顯微鏡。

STM 的發明解開了物理學中的很多問題，使兩位科學家獲得了 1986 年的諾貝爾物理學獎。其後 1986 年原子力顯微鏡（簡稱 AFM）誕生，它的出現加深、拓寬了應用範圍，可以綜合地對物質表面的微結構（原子、分子級別）資訊，如成分、溫度、硬度、表面電勢和電容繪圖以及磁、電、粘著、摩擦等資訊進行測量和分析，因而它們又被稱為繼光學顯微鏡、電子顯微鏡後的第三代顯微鏡。常用顯微術比較表如表 4.1。

目前除了隧道顯微鏡（STM）、原子力顯微鏡（AFM）以外，還有近場光學顯微鏡（NSOM）、側面力顯微鏡（IFM）、磁力顯微鏡（MFM）、極化力顯微鏡（SPFM）……已有二十多個品種。但大部分還處在實驗室的產品研發階段。由於它們都是用探針通過掃描系統來獲取圖像，因此這類顯微鏡統稱為掃描探針顯微鏡（SPM）。表 4.2 列述相關技術及發明人。

SPM 與前二代顯微鏡不僅成像原理不同，而且更為令人興奮的是 SPM 中的某些品種還能操縱一個個原子、分子。最早的成果是 IBM 的科學家用一個個氫原子在鉑表面上排布成 IBM 商標字樣。目前在操縱原子、分子上又有很大發展，人們有朝一日終將按照自己的意志直接操縱一個個原子來製造具有特定功能的產品。SPM 使人類在奈米尺度上，觀察、改造世界有了一種新的工具和手段。由於 SPM 的優良特性，使其一誕生便得到廣泛的重視。主要應用在教學、科研及工業領域，特別是半導體集成電路、光盤工業、膠體化學、醫療檢測、存儲磁盤、電池工業、光學晶體等領域。隨著 SPM 的不斷發展，它正在進入食品、石油、地質、礦產及計量領域。

表 4.1. 常用顯微術比較表

	光學顯微術(OM)	掃描電子顯微術(SEM)	穿透電子顯微術(TEM)	掃描探針顯微術(SPM)
橫向解析度	200 奈米	1 奈米	原子級	原子級
縱向解析度	20 奈米	10 奈米	無	原子級
成像範圍	1 毫米	1 毫米	0.1 毫米	0.1 毫米
成像環境	無限制	真空	真空	無限制
樣品準備	無	鍍導電膜	手續繁複	無
成份分析	有	有	有	無

表 4.2. 常見的 SPM 技術

中文名稱	英文名稱	發明人
掃描穿隧顯微術 (STM)	Scanning tunneling microscopy, STM	Binnig, Rohrer et al, 1981
近場光學顯微術 (NSOM)	Scanning near-field optical microscopy, SNOM or NSOM	Pohl et al, 1982
原子力顯微術(AFM)	Atomic force microscopy, AFM	Binnig, Quate, Gerber, 1986
非接觸式原子力顯微術(NCAFM)	Noncontact atomic force microscopy, NCAFM	Martin, Williams, Wickramasinghe, 1987
磁力顯微術(MFM)	Magnetic force microscopy, MFM	Martin, Wickramasinghe, 1987
摩擦力顯微術(LFM)	Friction force microscopy, FFM or LFM	Mate, McClelland, Erlandsson, Chiang, 1987
電力顯微術(EFM)	Electric force microscopy, EFM	Martin, Abraham, Wickramasinghe, 1988
掃描電容顯微術(SCM)	Scanning capacitance microscopy, SCM	Williams, Slinkman, Hough Wickramasinghe, 1989
力調變顯微術(FMM)	Force modulation microscopy, FMM	Maivald, Hansma et al, 1991
輕敲或間歇接觸式原子力顯微術	Tapping mode or intermittent contact AFM	Zhong, Inniss, Kjoller, Elings, 1993

工作原理

這種顯微鏡是基於量子力學的隧道效應，通過一個由壓電陶瓷驅動的探針在物體表面作精確的二維掃描，其掃描精度達到幾分之一毫微米（即奈米=10⁻⁹）。該探針尖端可以製成只有一個原子大小的粗細，並且位於距樣品表面足夠近的距離內，以使探針尖端與樣品表面之處的電子有些微重疊。這時若在探針與樣品表面之間加一上定的偏壓，就會有一種被稱作為隧道電流的電子流流過探針。這種隧道電流對探針與物體表的間距十分靈敏，從而在探針掃描時通過感知這種隧道電流的變化就可以記錄下物體表面的起伏情況。這些資訊再經計算機重建後就可以計算機螢幕上獲得反映物體表面形貌的直觀圖象。這就是掃描隧道顯微鏡的工作原理。

這種顯微鏡輕而易舉地克服了光學顯微鏡所受的 Abbe 圍限，能夠以空前的高解析度探測原子與分子的形狀，確定物體的電、磁與機械特性，甚至能確定溫度變化的情況。這種顯微鏡在物理學、化學、生物、微電子學與材料科學等領域獲得了極為廣泛的應用，以至人們逐漸認識到：這類顯微鏡的問世不僅僅是顯微技術的長足發展，而且標誌著一個科技新紀元--奈米科技時代的開始。

SPM 的基本原理如圖 4.1 所示，都是使用一支特製的微小探針，來偵測探針與樣品表面之間的某種特定交互作用，如穿隧電流、原子力、電力、磁力等等。然後利用一具有三軸位移的壓電陶瓷掃描器，使探針在樣品表面做左右前後掃描(X-Y)，並利用回饋電路控制掃描器垂直軸(Z)，藉著垂直軸的微調，使得探針與樣品間的交互作用在掃描過程中維持固定。因此只要記錄 Z 為 X-Y 的函數，便可得到探針與樣品表面間的等交互作用圖像，再利用這些資料便可推導出樣品的表面特性。

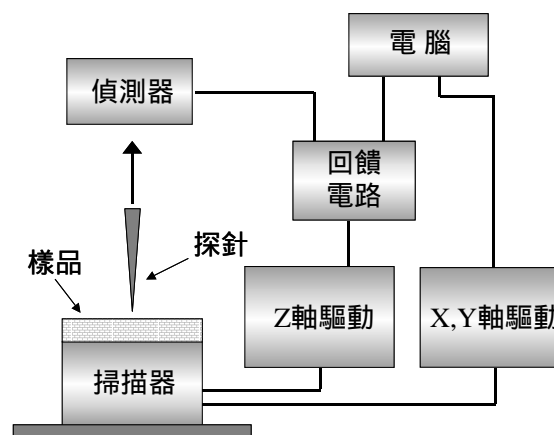


圖 4.1：掃描探針顯微鏡

原子力顯微術(AFM)

SPM 中解析度最佳為 STM，但因為無法在非導體上操作，因此目前應用最廣泛的是 AFM 及其衍生技術。AFM 可在任何材料上操作，也具有原子解析度，但必須在真空中以非接觸方式操作，方能觀察到原子級缺陷，一般環境中只能觀察到原子的整齊排列。其探針如

圖 4.2 所示，是由針尖附在懸臂樑前端所組成，一般成份為 Si 或 Si_3N_4 ，尖端直徑 20 至 100 奈米。當探針與樣品接觸時，針尖原子與樣品表面原子的作用力使探針在垂直方向移動，簡單的說就是樣品表面高低起伏使探針偏移，而偏移量的偵測如圖 4.3 所示，光由二極體雷射出來後，聚焦在鍍有金屬膜的探針尖端背面，然後光束被反射至四象限光電二極體，再經過放大電路轉成電壓訊號後，便可同時得到上下及左右偏移量。

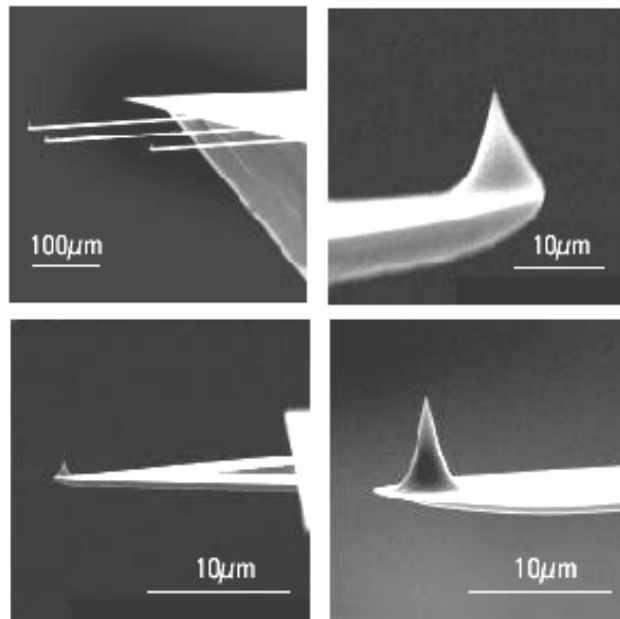


圖 4.2. AFM 探針(Silicon-MDT 提供)

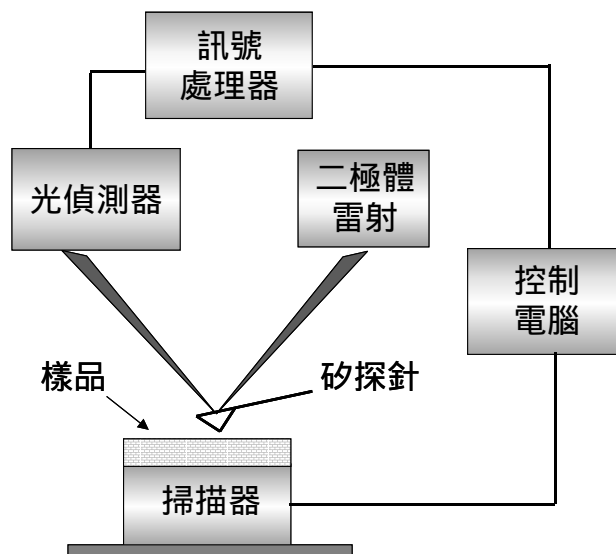


圖 4.3. AFM 原理示意圖

原子力顯微術-薄膜表面形貌分析

由於 SPM 應用廣泛，很難做全面性說明，因此簡單介紹我們的研究，使讀者有基本認識。目前我們主要利用 AFM 研究一般薄膜表面形貌、粗糙度、及晶粒大小，並利用材料表面摩擦力或彈性常數差異，觀察表面差排、相分離等等，圖 4.4-4.6 為一些樣品的實驗結果，左邊影像為表面形貌，較亮部份代表較高的地方，右邊影像為同時得到的各種訊號。此外也對導電高分子薄膜、鐵電薄膜作較深入的探討，同時也發展 SNOM、SCM 等等。

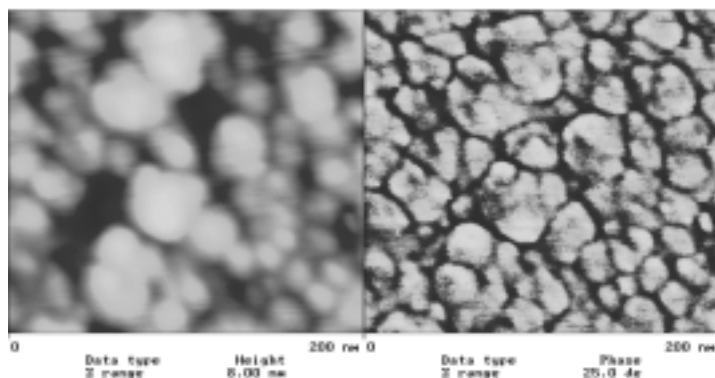


圖 4.4. 鎢薄膜之 tapping mode AFM 表面形貌(左)及相位影像(右)

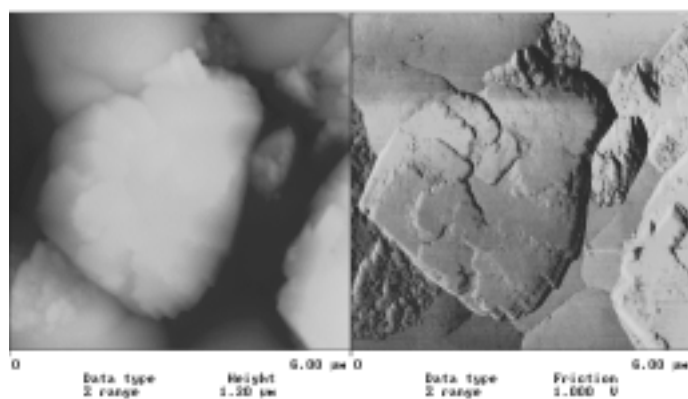


圖 4.5. 鑽石薄膜之表面形貌(左)及摩擦力影像(右)

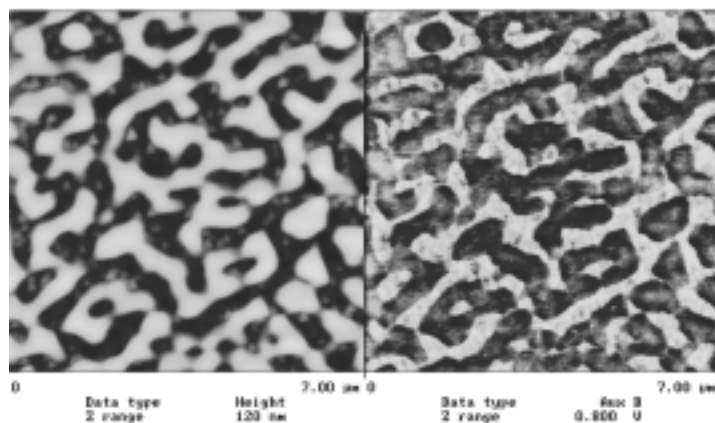


圖 4.6. PPV 及 CNPPV 混合高分子薄膜之表面形貌(左)及力調變影像(右)[6]

磁力顯微術 (MFM)利用鍍有磁性薄膜之矽探針，藉著探針尖端的磁矩與磁性材料間磁力來檢測表面磁特性，解析度約為 50 奈米。早期使用非接觸式 AFM 方式，只能得到磁力影像；現大多利用兩段掃描，先得到表面形狀，然後在定高度掃描取得磁力影像。應用於磁性薄膜、磁記憶裝置、磁記錄結果分析等等。圖 4.7 為磁力顯微術原理示意圖。圖 4.8 為 1.44 MB 軟碟片格式化區表面影像。

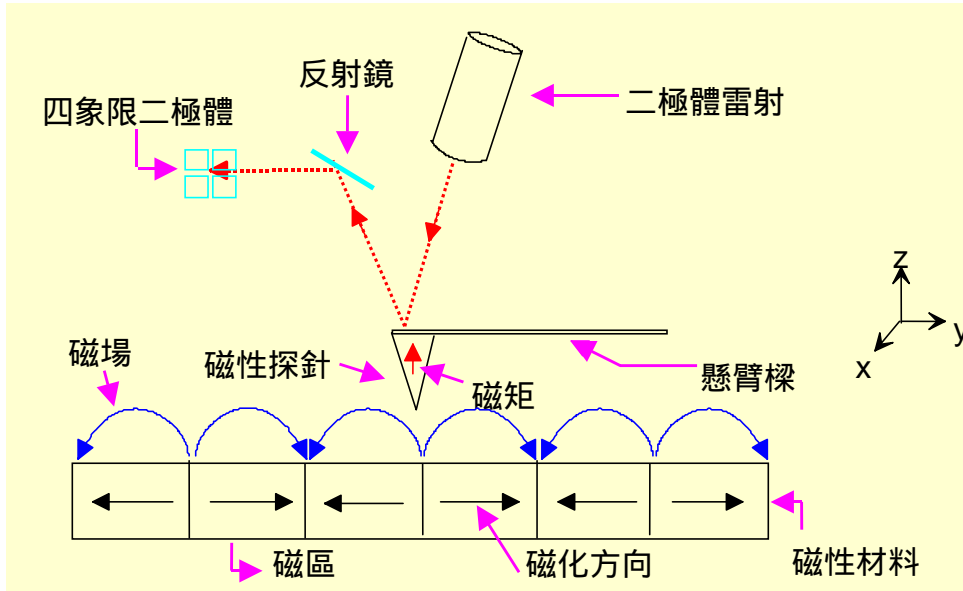


圖 4.7. 磁力顯微術原理示意圖

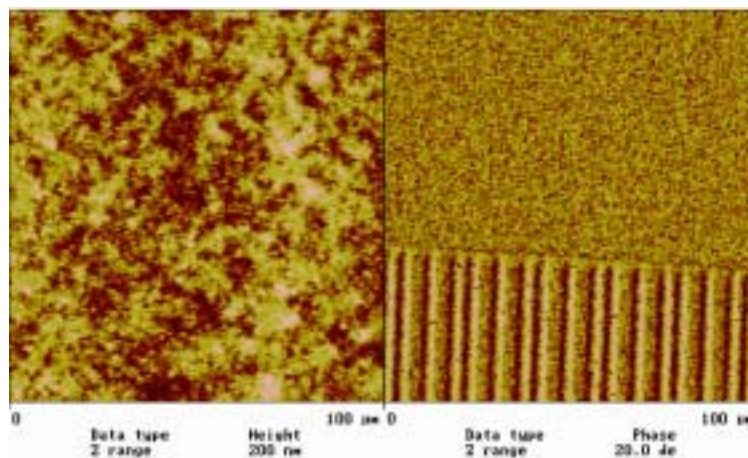


圖 4.8. 1.44 MB 軟碟片格式化區表面影像，左圖為薄膜表面結構，右圖為磁力影像。

近場光學顯微術 (NSOM)

利用鍍有金屬薄膜之光纖探針，其尖端直徑小於 0.1 微米，藉著 AFM 原理使探針與樣品維持等距離，探針尖端便可傳送或接收表面光學訊號。解析度一般由探針尖端直徑決定，約在 30 至 100 奈米，優於傳統遠場光學顯微術 10 倍。應用於光電元件、發光薄膜材料、螢光生物樣品分析等等。圖 4.9 為原子力顯微鏡改裝之穿透/反射雙重模式近場光學顯微鏡，可應用直式及彎式近場光學探針如圖 4.10。聚苯乙烯奈米球之表面形貌

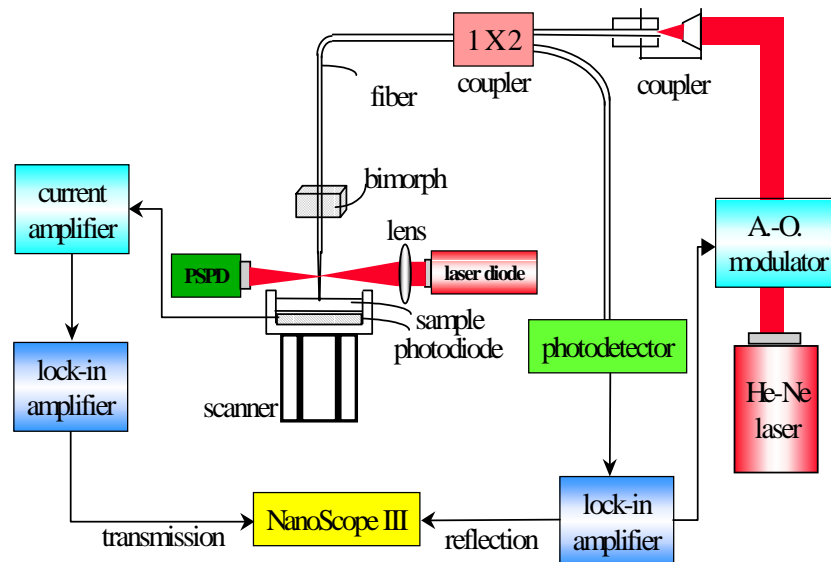


圖 4.9. 原子力顯微鏡改裝之穿透/反射雙重模式近場光學顯微鏡。(H.-N. Lin et al., Rev. Sci. Instrum. 69, 3840, 1998.)

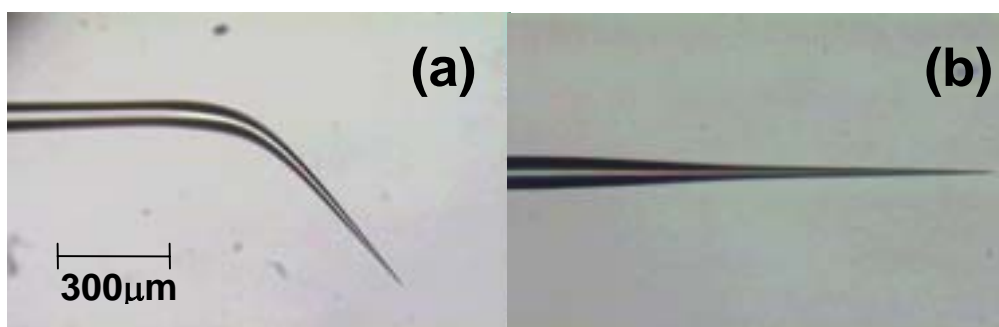


圖 4.10. 直式及彎式近場光學探針。(H.-N. Lin et al., Rev. Sci. Instrum. 69, 3843, 1998.)

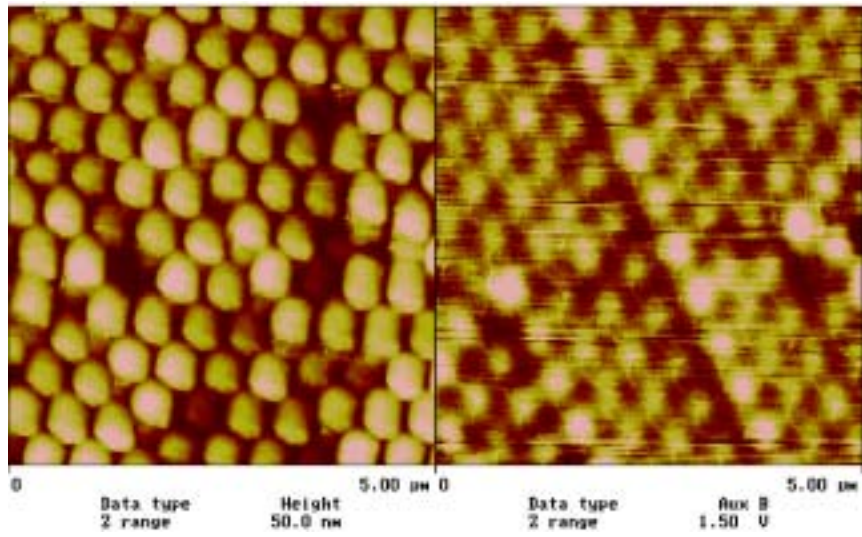


圖 4.11. 聚苯乙烯奈米球之表面形貌(左)及反射近場光學影像(右)。 (H.-N. Lin et al., Rev. Sci. Instrum. 69, 3840, 1998.)

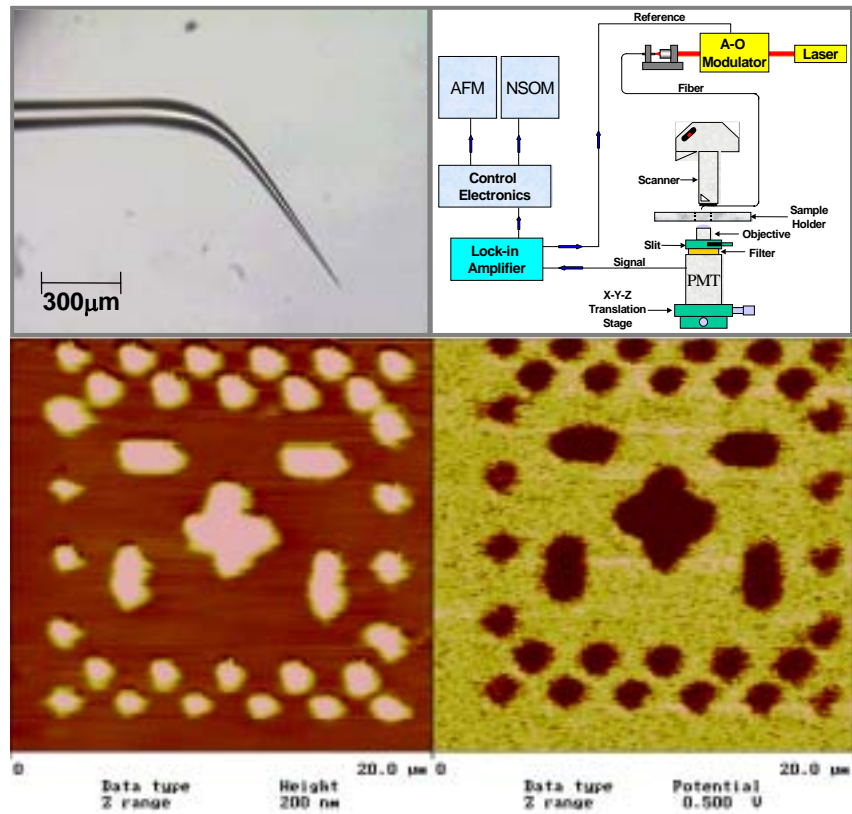


圖 4.12. 利用彎式光纖探針於原子力顯微鏡組成之近場光學顯微鏡及在鍍鉻光罩上之表面結構(左)及穿透光影像(右)

掃描電容顯微術(SCM)

傳統的 C-V 量測技術結合 AFM，便形成 SCM，提供了半導體元件非破壞性、二維的奈米級表面摻雜輪廓分析。我們使用導電 AFM 探針，使整個操作模式為 MOS 架構，電容訊號由一高頻的電容偵測器接收，便可取得元件表面的參雜輪廓分佈。以圖 4.13 的 LED 元件為例，利用 SCM 可以明顯的區分出層狀結構中，AlInP 摻雜 P、N 的區域，在圖 4.14 的電容影像中，明帶與暗帶分別代表著 AlInP N-type 與 P-type，兩者之間為多層量子井。

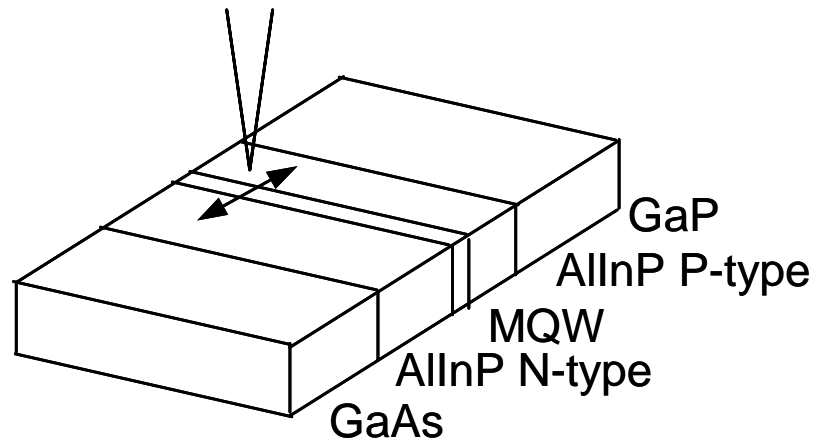


圖 4.13. LED 掃描結構示意圖

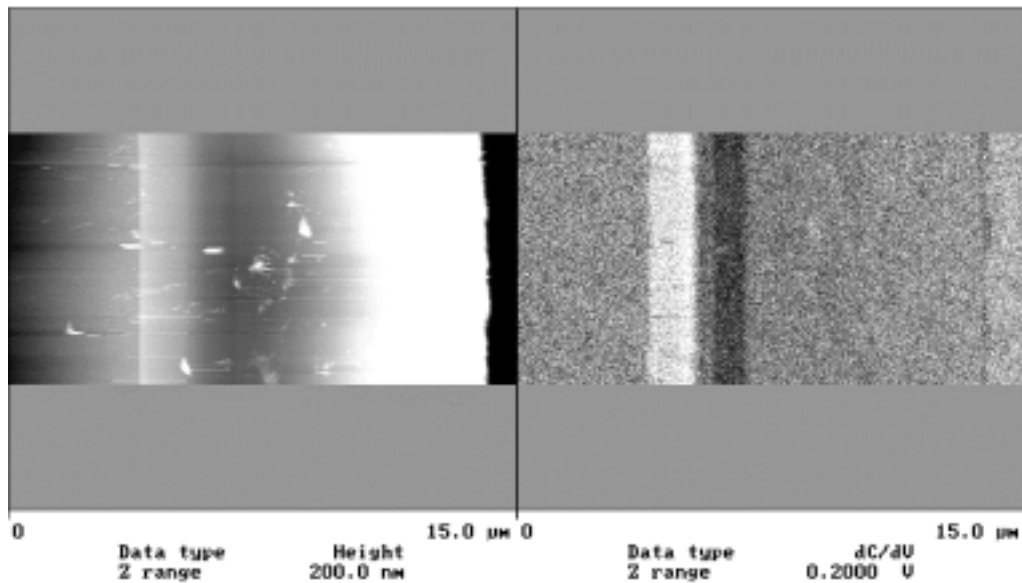


圖 4.14. LED 表面形貌(左)與電容影像(右)

奈米加工技術及單分子量測

奈米加工技術對於未來奈米技術之應用相當重要，圖 4.15 顯示利用 AFM 使矽氧化成氧化矽可以加工製造 60 奈米寬度之光柵。在 AFM 探針表面接上奈米碳管，可以使加工之直徑降到一奈米大小，探針如圖 4.16。AFM 亦可提供對於單分子作用力之量測，圖 4.17 顯示其量測方法及結果。

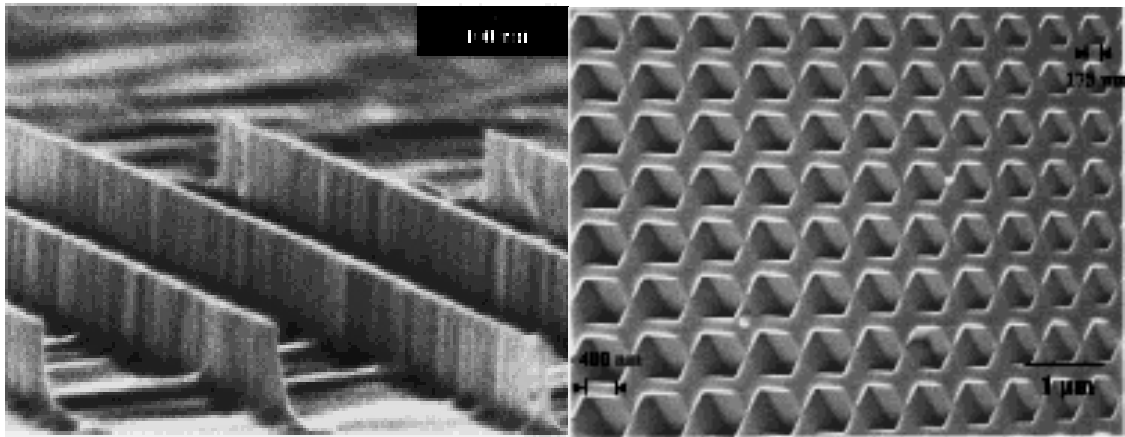


圖 4.15. 在 AFM 探針上加電場，使矽氧化成氧化矽，再利用異向蝕刻達成圖形轉移，左圖內光柵寬度為 60 奈米，右圖內洞寬為 400 奈米。(F. S.-S. Chien, Appl. Phys. Lett. 75, 2429, 1999.)

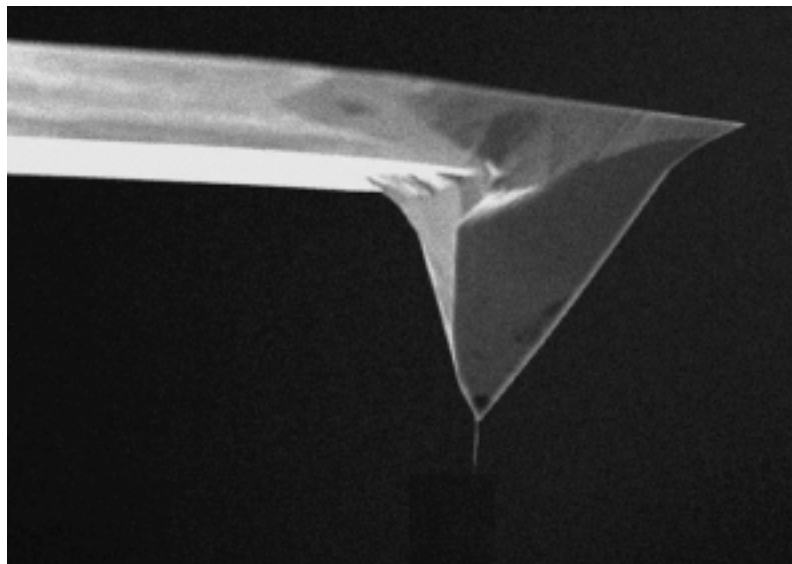


圖 4.16. 奈米碳管其尖端直徑可達到 1 奈米，為最佳的奈米探針材料。(http://cnst.rice.edu)

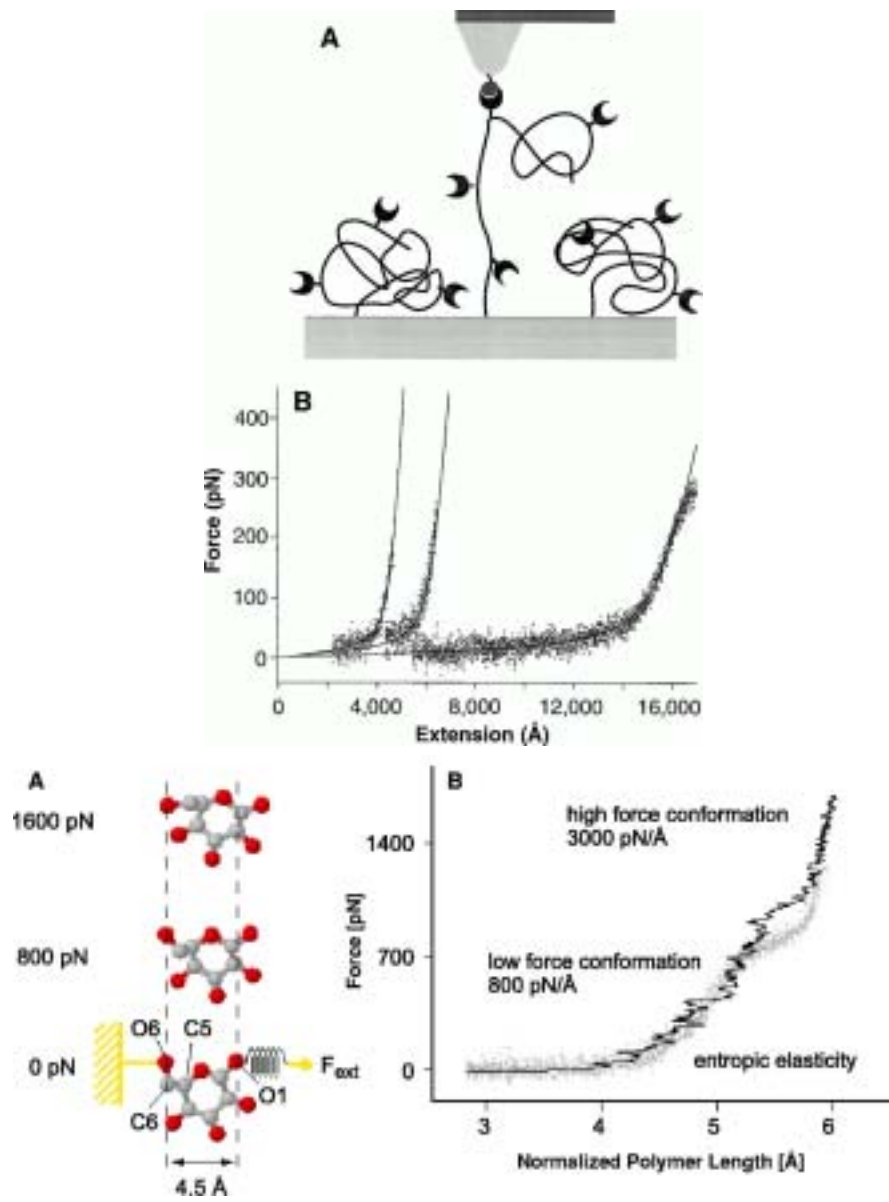


圖 4.17 單一分子作用力量測。(M. Rief et al., Science 275, 1295, 1997.)

2. EXAFS 結構分析技術

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。

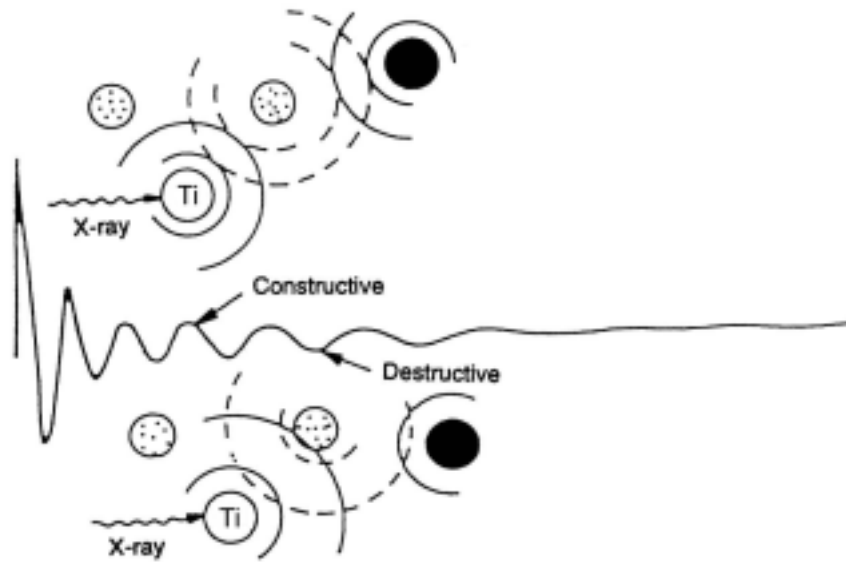
原理

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：

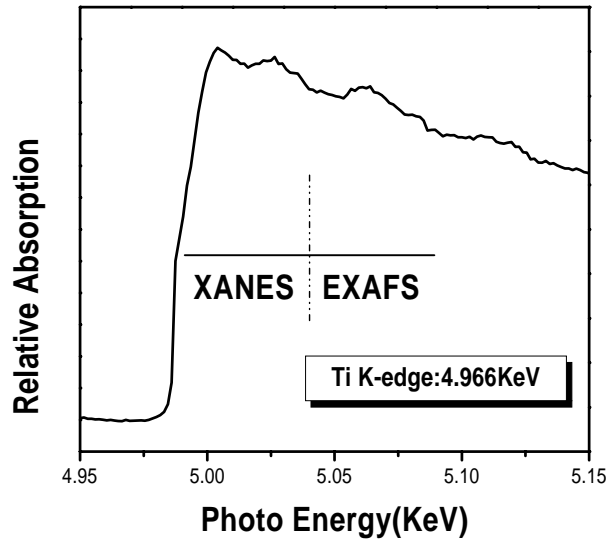
$$I = I_0 \exp(-\mu x)$$

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。延伸 X 光吸收精細結構之形成是由於入射光電子波與反射光電子波的干涉現象，如圖一(a)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(b)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。

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]。



(a)



(b)

圖(一)：(a) 入射光電子波與反射光電子波的干涉現象，(b) Ti K 吸收限之 X 光吸收光譜。

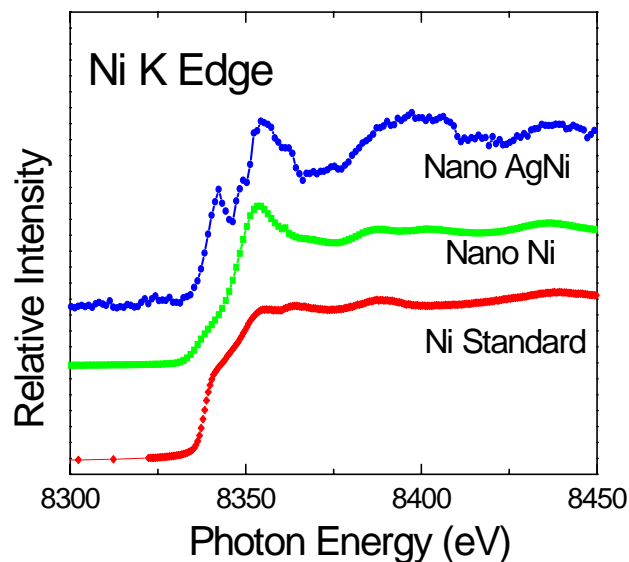
實驗方法

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 SRRC)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。

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]。

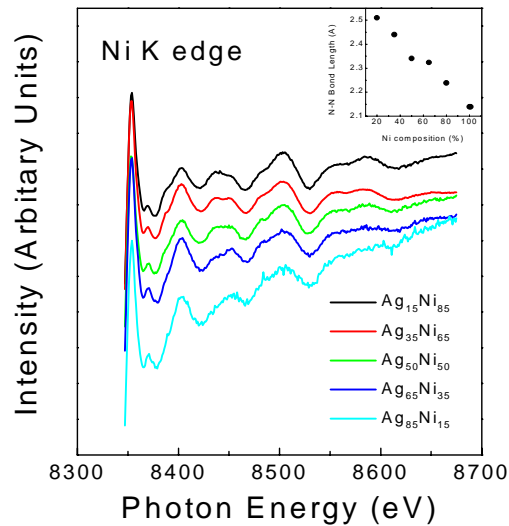
氣相凝結法製備之 Ag_xNi_{100-x} 奈米合金粉末在 XANES 的分析中圖(二)，我們發現了 $Ag_{50}Ni_{50}$ 在 Ni 的吸收限上與標準的 Ni 樣品不同，與商用奈米純 Ni 粉末(平均粒徑約為 20 nm)亦不同；奈米純 Ni 粉末與標準 Ni 樣品之不同，可能是因為 Kubo 效應引起之電子能階變化，而 $Ag_{50}Ni_{50}$ 的 XANES 除了與這兩者不同外，我們也觀察到吸收限的變化，顯示了奈米 $Ag_{50}Ni_{50}$ 固溶粉末可以氣相凝結法成功製造出來。



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]。

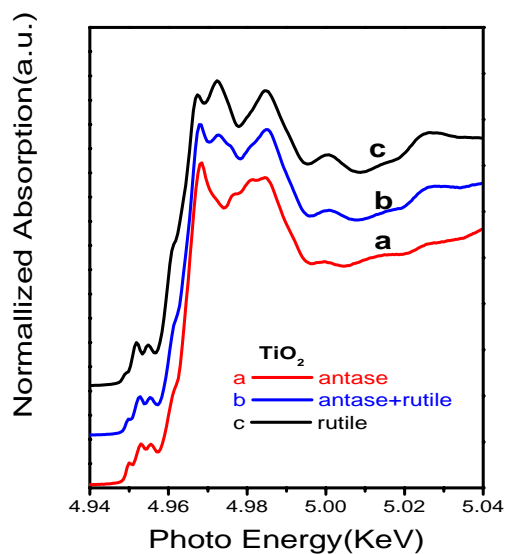
這些 X 光吸收光譜研究的結果與其他檢測，如 TEM、磁性 XRD 等結果相結合，可使我們對這些奈米粉末的特性有更深入的了解，也提供了製程改進重要的依據。



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

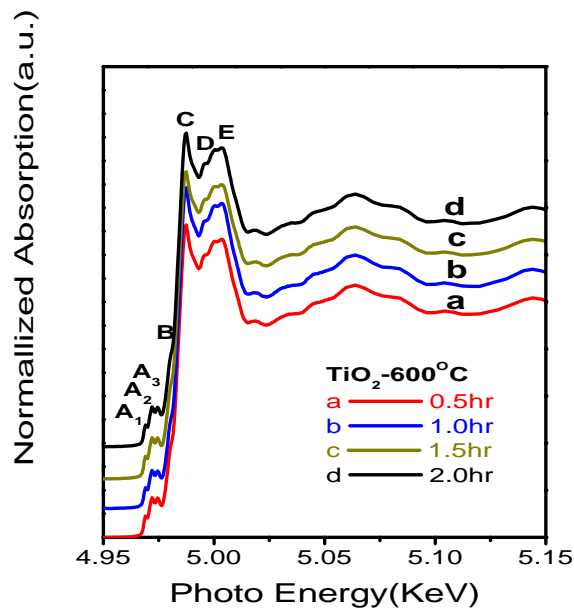
氣凝合成法合成之 TiO_2 及 WO_3 奈米粉末之研究

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。

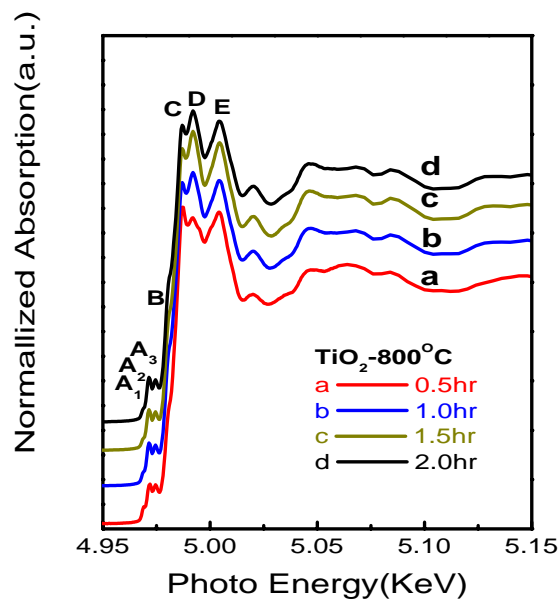


圖(四)：Anatase 相 TiO_2 和 Rutile 相 TiO_2 XAS 吸收光譜。

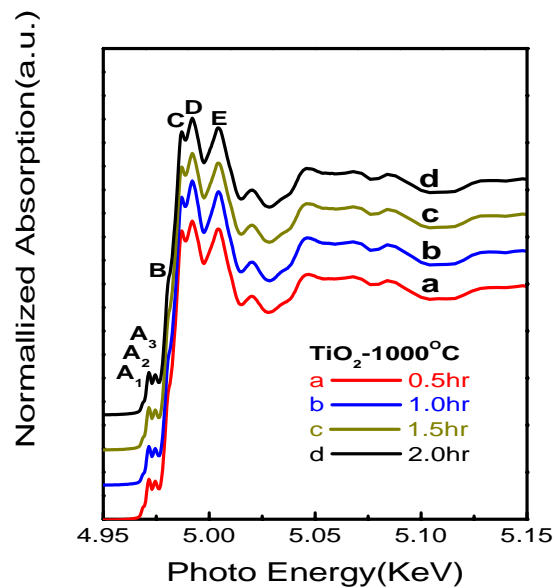
然而，解釋O離子對於Ti離子的Ti鍵結類型和配位的狀態局限於一個定性的層次。Ti 吸收前緣的正常化吸收光譜和吸收前緣的區域如圖(五)、(六)、(七)顯示。Anatase 和Rutile相TiO₂ 的吸收光譜有共有結構，用字母A-E標明。Ti 吸收前緣的位置讓我們在研究吸收前緣Ti-O 鍵結的變化及特性有充份的資訊。Anatase 和 Rutile 相 TiO₂ 之間的主要差別可以被清楚地辨別。首先，在 A₁ - A₃ 的變化是明顯的幾乎是不受 Anatase 和 Rutile 相TiO₂ 測試量所影響，對於 TiO₂ 奈米微粒，隨著奈米微粒尺寸的增加觀察到 A₁, A₂, A₃ 吸收峰強度增加了，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(六)：TiO₂粉末在800 熱處理Ti-K edge。



圖(七)：TiO₂粉末在1000 熱處理 Ti-K edge。

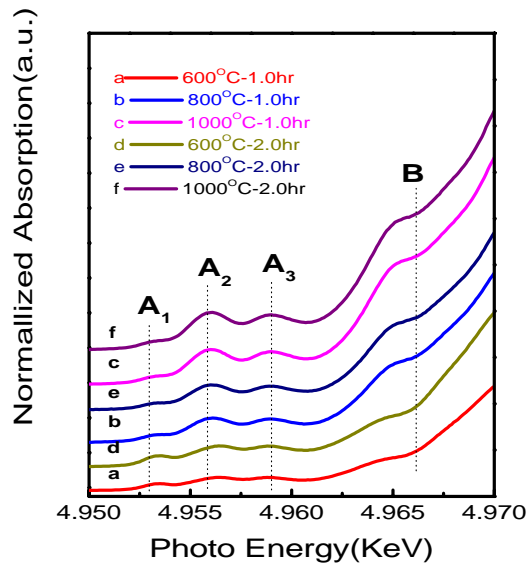
只是讓氧化更加明顯，而氧的位置並未因燒結後而改變，如圖(八)。其次，在吸收後緣區域部分 B、C、D和E吸收峰因為奈米TiO₂微粒經過煨燒後從 Anatase 相轉變成Rutile相，使得 Ti 跟 O 的距離變小，因此在Rutile 相 TiO₂之吸收後緣區域部分可看出有明顯的震盪^[12]。

Anatase 相

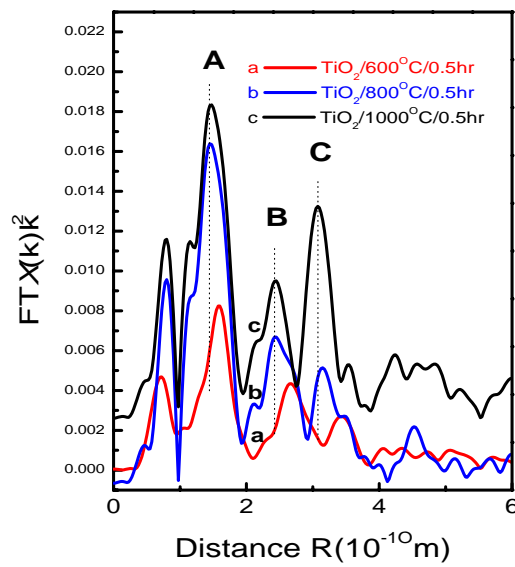
TiO₂的 Ti-O 局部區域結構與 Rutile 相 TiO₂ 是不同的，對於直徑 35nm 以上奈米微粒這在 A 至 C 吸收峰仍然存在，經過傅立葉轉換(Fourier transforms)後，對 A 的吸收峰(Ti-O 鍵)而言，經過 600 煨燒後 TiO₂的結構仍是 Anatase 相，但經過 800 及 1000 煨燒後已經相變化成 Rutile 相，因此不管在吸收峰強度以及峰值的位置都有所改變，吸收峰位置向左偏移表示 Ti 與 O 的位置因煨燒時間增長距離而減小。在 B 的吸收峰(第一個 Ti-Ti 鍵)，吸收峰的強度明顯增強並且在 C 的吸收峰(下一個 Ti-Ti 鍵)強度也隨著熱處理溫度的增高而增加，如圖 (九)所示^[13,14]。

奈米WO₃微粒

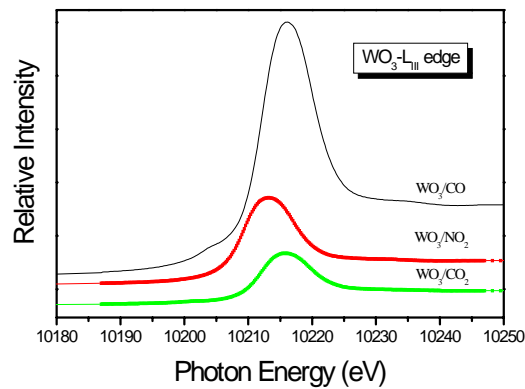
奈米 WO₃ 微粒被應用於氣體感測材料，對於氣體表面之反應造成之表面結構改變亦可運用 Wiggler C (17C)進行表面結構之檢測。圖(十)顯示奈米 WO₃ 粉末在不同氣氛下進行檢測，發現只有在 NO₂的氣份下 WO₃ 的 L₃吸收峰往左邊偏移，可能是不同氣體對於吸收電子的能力不同所造成的影響，因 NO₂的氣氛與 CO、CO₂的氣份組成完全不同，因此 WO₃ 的 L₃吸收峰往左邊偏移。這些結果可以用來解釋氣體感測行為。



圖(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。



圖(十)：WO₃於W L₃吸收限之X光近緣結構。

總 結

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。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。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 相的溫度大約在 800 左右。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。

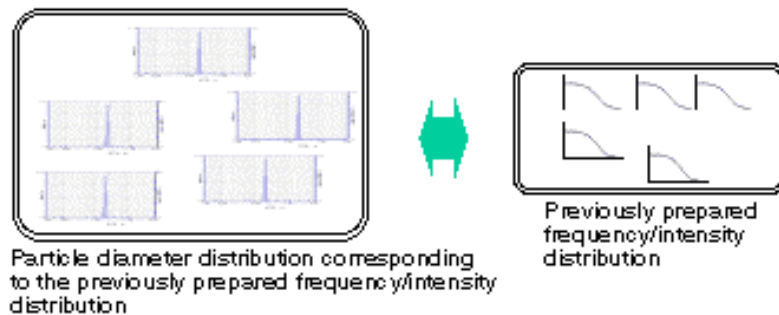
參考文獻

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

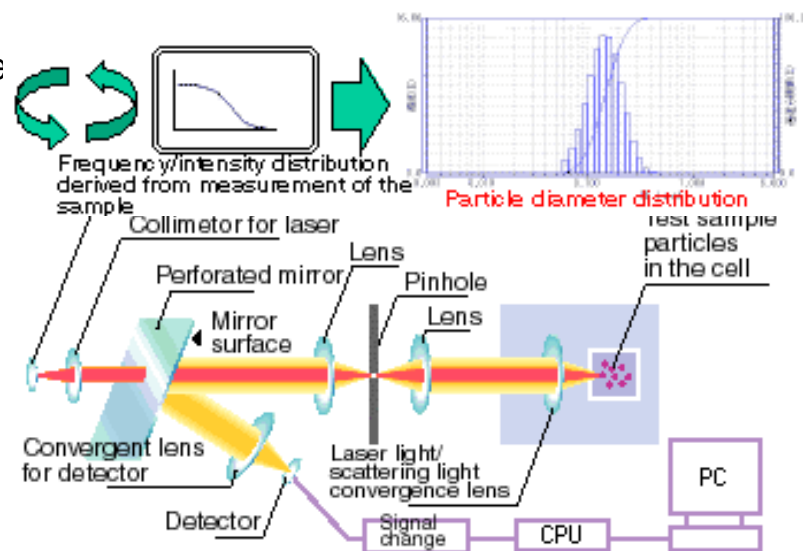
3. 奈米粒度方析技術

Dynamic Light Scattering : Distortions in light caused by the random movement (Brownian motion) of particles are measured to calculate the ease of movement of particles in a liquid medium. This mobility is then used to deduce the diameter of the particles (the Stokes diameter). Large particles move slowly, covering only short distances. Smaller particles move quickly and travel longer distances. Light is generated from a light source at a uniform wavelength. When this light strikes particles in Brownian motion, a Doppler shift occurs, changing the wavelength of the light. The magnitude of this shift in wavelength is related to the size of the particles.

The wavelength of the light source is a uniform 650nm. Light travels as a wave at 3×10^8 m/s. These two figures yield a frequency of approximately 5×10^{11} Hz. A wave (beam of light) at this frequency irradiates the sample. When this wave returns as scattered light, it appears as waves at various frequencies corresponding to the Brownian motion of the particles (that is, corresponding to differences in the size of the Doppler shift which that Brownian motion causes). The signal shown above contains information on the frequencies of the scattered light.



Laser light scatter



4. 高解析度電子顯微鏡分析

在眾多奈米級分析儀器中，TEM 是唯一能同時解析材料形貌、晶體結構和組成成份的分析技術。也是在實驗進行中，唯一能看到分析物的實像和判斷觀察晶向的技術。TEM 經過六十幾年的發展，已經是一很成熟的分析技術。目前一般用於分析固態無機材料的 TEM，以 20 萬伏特至 40 萬伏特(200kV-400kV)電壓為主，其分辨率(解析度)為 0.12~0.3nm，用於分

析數十個奈米，乃至數個奈米的結構體之原子結構，實是輕而易舉的事情。最常加裝於 TEM 上分析材料成份的附屬設備，其能量解析度約為 130 電子伏特(eV)，最小空間分析範圍則決定於 TEM 的電子槍型式，以及凝聚透鏡組與物鏡組縮小電子束的能力。除了基本的影像模式(Image Mode)和繞射模式(Diffraction Mode)外，新一代的 TEM 都加了奈米模式(Nano Mode)。可將電子束(或稱探束, Probe)縮小至 0.5nm 以下，並保持足夠的電流，以有效地分析微區的成份。上述的 TEM 功能僅是現代 TEM 的基本功能。添加不同附屬設備的 TEM，可做許多特殊的實驗。對於乾燥的奈米級粉體而言，經由凡得瓦力凝聚成團的現象非常平常，使得觀察單顆的粉粒非常困難，因此粉體的真正形狀和粒徑難以判斷。經由特殊的真空設計，可僅將工作室保持低真空，使得試片仍含有溶劑，而粉體在溶劑中充分的分散、於是單顆粉粒一一可見。許多 TEM 為了具有分析成份分佈的功能、常在物鏡上加裝掃描控制線圈，使 TEM 變成掃描穿透式電子顯微鏡(Scanning TEM.STEM)。擁有小於 0.2nm 探束的 STEM，可以藉由偵測散射電子或特性 X-ray 的訊號，解析原子級的成份分佈情形、這在分析觸媒微粒尤其重要。從結構高解析影像的對比，很難判斷單一至數個白金(Pt)原子的分佈，但是原子序影像和成份影像的對比，卻足夠顯露此訊息。

傳統的 TEM 是用底片記錄影像，一般用來分析原子/分子結構的高解析 TEM(HRTEM)也是如此，將此記錄影像的媒介改成數位錄影媒介，則可連續記錄單一原子或晶界擴散的情形，也可以研究兩晶體撕裂開時，原子斷裂的行為。電子能量損失譜儀(Electron Energy Loss Spectrometer, EELS)是另一種分析成份的附屬設備。其能量解析度最小可至 0.5eV，因此加裝 EELS 的 STEM 除了可以分析成份外，也可以分析某一元素經過晶界或相界時，其鍵結的改變。經由特殊的軟體和界面控制，STEM 可做能譜影像術(Spectrum Imaging)，同時記錄掃描影像和每一掃描像素的能譜，更有效率地分析微區。

5. 掃描式電子顯微鏡

掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)是奈米材料顯微形貌觀察方面最主要、使用最廣泛普遍的分析儀器。其影像解析度極高，目前最佳解析度已達 0.6nm，並具有景深長的特點，可以清晰的觀察起伏程度較大的樣品。如破斷面，儀器操作使用容易方便，試片製備簡易;多功能(如分析磁性對比);加裝附件，並可作微區化學組成分析、陰極發光分析...，等。所以，SEM 可說是一高性能又快速的檢測分析工具，使用量非常頻繁。SEM 主要是以一極細的電子束在試樣表面上作平面掃描，再偵測電子束與試樣交互作用所產生的二次電子訊號，這是一種低能電子，其產生數量對試樣表面形貌(Morphology)有極大敏感性。所以要提高 SEM 的解析度，最主要的就是要採用一極細且亮度極高的電子束來掃描，高亮度的微小電子束與試片交互作用時，才能在微小作用區域產生足夠數量的二次電子以供偵測。SEM 產生電子束的裝置叫做電子槍，傳統的熱游離電子槍 SEM 之影像最佳解析度為 5.0nm。場發射電子槍(Field Emission Gun)因可提供直徑極小、亮度極高，而且電流穩定的電子束。所以可以大幅提高影像解析度，在 30kV 加速電壓下達 1.2nm，在 1kV 下方可達到 4.5nm。如進一步將試片室(Sample Chamber)移至高激發物鏡內、即成 In-lens 型 FEG SEM，它因大舉縮短工作距離，並將二次電子以外的雜訊幾乎全部去除，所以能大幅提高解析度，在 30kV 下達 0.6nm，在 1KV 下亦可達到 3.5nm，這已快接近 TEM 的影像解析度了。

SEM 試片若為金屬或導電性良好，則表面不需任何處理，可直接觀察，若為非導體，則會因入射電子無法導引接地，而會引起電荷累積(Charging)現象，造成影像飄移、解析度下降，甚至傷害試片等，所以一般均需鍍上一層厚度約 50 ~200Å 的金屬膜或碳膜。膜層應均勻無明顯特徵，以避免干擾試片表面。金屬膜較碳膜容易鍍，適用於 SEM 影像觀察，通常為金或鉑，而碳膜較適於 X 光微區分析，主要是因為碳的原子序低，可以減少 X 光吸收。非導體試樣亦可不經鍍膜、直接利用 FEGSEM 在極低加速電壓下進行影像觀察。場發射槍 SEM 由於具有上述種種優點、包含：影像解析度高，可在低電壓操作，不傷試片，並可避免試片上電荷累積，因此觀察非導體試片時，不必經過鍍膜處理.....等，所以使用上有越來越多的趨勢。

低真空度以及可控制氣氛 SEM(Environmental/Wets SEM)的發展，也使得 SEM 的應用範圍更為擴大。它不需進行傳統的試樣準備，可允許在試樣的自然狀態下觀察、例如濕狀、油狀、生物及非導體樣品、並可選擇試片室的壓力設定範圍。數位化、電腦化、自動化是 SEM 必然的發展趨勢。現代化的個人電腦視窗 SEM(Window Based PC-SEM)已無傳統的控制面板，或任何調整鈕。所有操作均經由視窗軟體的指令來進行。數位化、電腦化、自動化將使 SEM 儀器操作越來越簡易，影像處理及編輯、儲存 (將數位影像存於磁碟、Zip、磁光碟、光碟、硬碟....中)及傳送(以 Email 即時全球傳送，掛上 www 網站、電子期刊。電子資料庫...等)更加方便，這是從前所無法想像的。