

硬X光發射能譜技術簡介

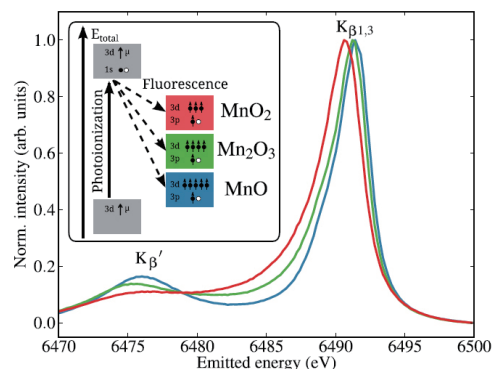
包志文博士 / 吳泰興博士

國家同步輻射研究中心 X 光吸收小組

材料的物理和化學性質，如導電性、磁性、光學行為和化學反應特性，主要由其費米能階附近的電子能帶結構決定。電子能帶結構不僅受到材料中原子排列的影響，並與材料的組成元素密切相關。在同步輻射研究領域中，常用來研究電子能帶結構的工具包括 X 光光電子能譜 (X-ray Photoemission Spectroscopy, XPS) 和 X 光吸收光譜 (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS)。XPS 主要用於探測樣品費米能階以下的電子軌域佔據態，而 XAS 則用於探測費米能階以上的未佔據態。結合這兩種量測技術，可以完整地測量材料的電子能帶結構。與 XPS 不同的是，X 光發射能譜 (X-ray Emission Spectroscopy, XES) 基於 Kramers-Heisenberg 公式，描述了光子進與光子出的二階光學過程。XES 通過 X 光激發材料中的內層電子產生電子空穴，並測量高能階佔據電子依選擇定律躍遷至內層電子空穴時產生的受激輻射 (或稱螢光)，從而了解材料組成元素的電子結構及其相關的物理和化學性質。

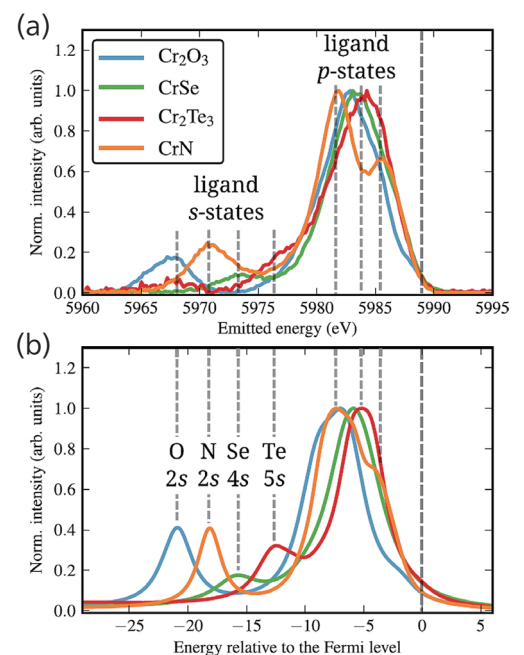
X 光發射能譜 (XES) 可根據使用的入射 X 光波長範圍，分為軟 X 光發射能譜 (Soft-XES) 和硬 X 光發射能譜 (Hard X-ray Emission Spectroscopy, Hard-XES)。其中，Hard-XES 可用於測量材料中特定元素的價態及其配位化學環境 (通過價帶電子躍遷至內層電子空穴)，局部自旋角動量 (通過內層電子與價帶電子的自旋關聯交互作用)，具有與 X 光吸收精細結構 (XAFS) 相似的優點，例如元素選擇性、無需超高真空環境以及樣品不必具有長程有序的原子結構等。這些特性使 Hard-XES 成為一種強大且有效的材料表徵工具，適用於複雜材料和多樣環境測量條件下的研究。尤其對於 3d 過渡金屬元素，其 K 邊 XES 能譜可測量 3d 軌域電子的佔據態並探測其局部自旋角動量，已逐漸成為自旋電子學領域中的標準表徵工具之一。

因高能階電子躍遷至低能階電子空穴而放出的螢光能量會與高能階電子所佔據的位置有關係。基本上可分為

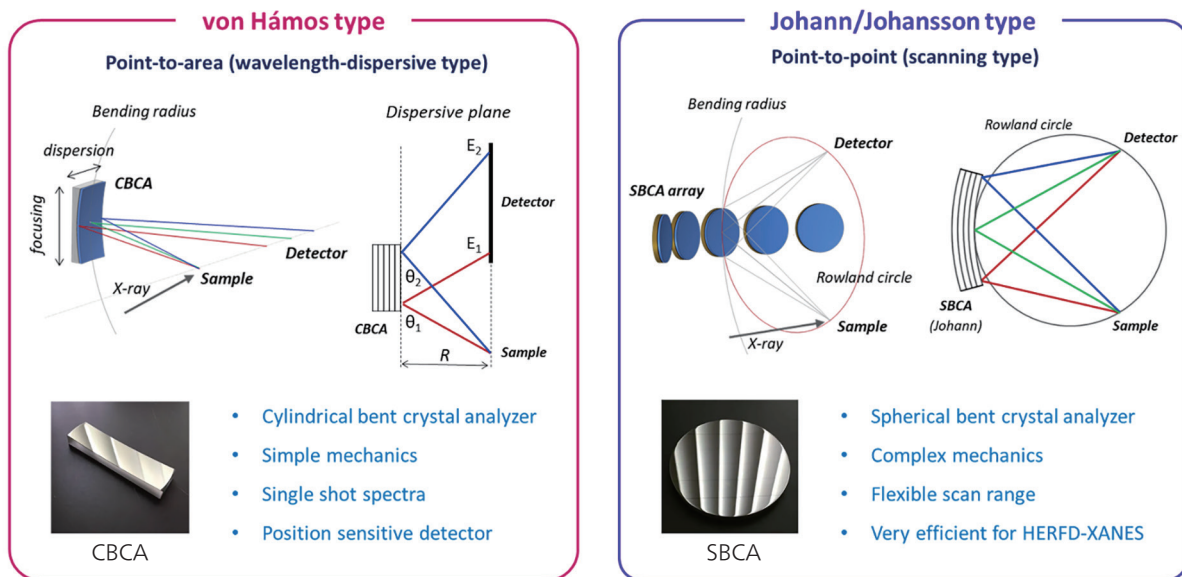


圖一 不同價態錳氧化物的 $K_{\beta 1,3}$ 與 $K_{\beta'}$ 螢光發射光譜。[1]

Core-to-Core XES (CtC-XES) 與 Valence-to-Core XES (VtC-XES) 兩種。其中 CtC-XES 為殼層電子 (2p 或 3p 軌域電子) 到殼層電洞 (1s 軌域) 的躍遷，可以判斷材料中元素的價態、自旋態與自旋角動量。圖一展示了不同價態錳氧化物的 $K_{\beta 1,3}$ 與 $K_{\beta'}$ 螢光發射光譜。隨著錳原子價態的不同，其 3d 軌域的電子數目也隨之改變，從而導致其總自旋量子數發生變化。如圖一內插圖所示，二價、三價或四價錳化合物中的錳原子均處於高自旋態。圖中位於 6490 eV 的主峰為 $K_{\beta 1,3}$ 線的螢光訊號，此訊號主要由 7S 中間態轉變至 7P 末態所貢獻。與主峰相差約 15 eV 的伴峰 $K_{\beta'}$ 則由 5S 中間態過渡至 5P 末態所產生，其中 7S 、 7P 、 5S 與 5P 是 Russell-Saunders 能項符號，用於描述原子狀態 (總角動量與總自旋角動量)。上述 7S 到 7P 與 5S 到 5P 這兩種原子量子態的轉變，皆為一個 3p 軌域電子躍遷至 1s 軌域電子空穴的過程。差異在於， 7S 中間態為內層 1s 軌域中自旋向下的電子被游離，而 5S 中間態則為自旋向上的電子被游離。換句話說，在高自旋系統中， $K_{\beta 1,3}$ 與 $K_{\beta'}$ 特徵分別反映出原子中自旋向下與自旋向上的電子被 X 光游離後產生受激輻射的過程。 $K_{\beta'}$ 特徵峰的出現與否可以用來判斷元素的自旋態，而其強度則有助於量化總自旋角動量； $K_{\beta 1,3}$ 主峰的位置則反映出待測元素的價態。



圖二 一系列鉻化合物的 $K_{\beta 2,5}$ 與 $K_{\beta'}$ 螢光發射光譜。(a) 為實驗數據，(b) 為理論計算光譜。[1]



圖三 von Hámós (左) 與 Johann/Johansson (右) 兩種光譜儀設置示意圖。(此圖由 XRStech 提供)

VtC-XES 為量測價電帶電子躍遷至內層電子空穴所放出的螢光訊號，其光譜特徵可用來判斷配位體的種類。圖二展示了一系列鉻基化合物的鉻元素 K 邊 VtC-XES 能譜，其中圖二 (a)、(b) 分別為實驗數據與理論計算的光譜。以三氧化二鉻 (Cr_2O_3) 為例，理論計算結果與實驗數據基本吻合，光譜中的兩個峰值分別被稱為 $K_{\beta 2,5}$ 與 $K_{\beta''}$ 。其中， $K_{\beta 2,5}$ 的信號被認為是由分子混成軌域 (3d 過渡金屬元素 4p 與配體 2p 軌域的混成) 的偶極與四極躍遷所貢獻。而較低能量的 $K_{\beta''}$ 則是配體 2s 軌域電子躍遷到金屬 1s 軌域電子空穴的螢光發射信號。這類電子躍遷 (從配體 2s 到金屬 1s) 的允許，主要是由於金屬 3p 或 4p 軌域與配體 2s 軌域的混合，使得配體 2s 軌域電子有微小機率躍遷至金屬 1s 軌域電子空穴。從圖二可以觀察到， $K_{\beta''}$ 特徵峰的能量位置與配位體種類高度相關，通過測量此特徵峰位置可作為判斷配位體種類的依據。尤其是此結果可以與延伸 X 光吸收光譜精細結構 (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS) 相互補充。EXAFS 通過配位原子散射電子的特徵差異來判斷配位原子種類，但當配位原子間的原子序數差異小於 4 時，配位原子種類較難解析 (例如：碳、氮、氧，原子序數接近，其背向散射函數相似，EXAFS 難以分辨)。因此，VtC-XES 與 EXAFS 兩種實驗技術相結合，可以更完整地鑑定材料中特定元素的配位環境。

Hard-XES 的數據量測須使用具有高能量分辨率的光譜儀來分析樣品中待測元素受 X 光激發而釋放出的受激輻射能量分布。光譜儀中的樣品位置、能量解析晶體與螢光偵測器必須安裝在適當的位置，以滿足特定的布拉格繞射幾何條件。根據分光晶體的類型不同，光譜儀主要可分為 von Hámós 與 Johann/Johansson 兩種設置，如圖三所示。von Hámós 類型光譜儀使用圓柱形彎曲解析晶體進行分光，並配合位置敏感探測器來收集信號。這種設置相對簡單，能夠一次性收集完整的 XES 光譜，特別適合於原位實

驗中的全譜量測，也可用於時間分辨的動力學分析。Johann/Johansson 類型光譜儀則使用球面彎曲解析晶體來分光，其繞射幾何遵循羅蘭圓的設計，採用點對點方式來收集螢光訊號。這類設置操作相對複雜，但在收集特定能量的螢光訊號方面非常高效，特別適用於高能量解析螢光探測 X 光吸收光譜的量測。因此，對於觀察吸收光譜中位於吸收邊前沿區 1s 至 3d 軌域的四極態躍遷特徵，如過渡金屬元素 3d 軌域的晶格配位場影響所產生的能階分裂 (e_g 與 t_{2g})，這些裝置提供了顯著的量測優勢。

正如氫原子譜線的發現與解釋推動了量子力學的發展和原子光譜分析技術的開發，Hard-XES 技術的進步同樣能揭示材料外顯的物理與化學性質背後隱含的基礎科學意義。全球先進的同步輻射光源設施，如 ESRF、NSLS II、SPring-8、SLS 和 PETRA III，都已建置專門的硬 X 光發射光譜實驗站。然而，目前台灣的用戶若要進行相關技術的實驗，仍需前往 SPring-8 BL 12XU 台灣光束線進行量測。為加強推廣並進一步發展 Hard-XES 技術，國輻中心計劃在 TLS BL13B2 轉型光束線上初步建造一組原型版的 von Hámós 光譜儀。此光譜儀主要用來量測 3d 過渡金屬元素的 K_{β} CtC- 與 VtC-XES，並透過「能源跨領域合作平台」培育國內核心用戶群。隨後，當 TPS 38A 的 von Hámós 光譜儀及 TPS 47A 的 Johann/Johansson 光譜儀建置完成後，預計將提供多元化的吸收及發射光譜技術，供國內外用戶進行學術研究和產學應用。

參考文獻：

1. M. Rovezzi et al., *Semicond. Sci. Technol.* **29**, 023002 (2014).
2. H. N. Russell et al., *Astrophysical Journal* **61**, 38 (1925).
3. U. Bergmann et al., *J. Chem. Phys.* **116**, 2011 (2002).
4. J. M. Ablett et al., *J. Synchrotron Rad.* **26**, 263 (2019).