

反向部分螢光產率技術於軟X光吸收光譜之應用

何樹智博士

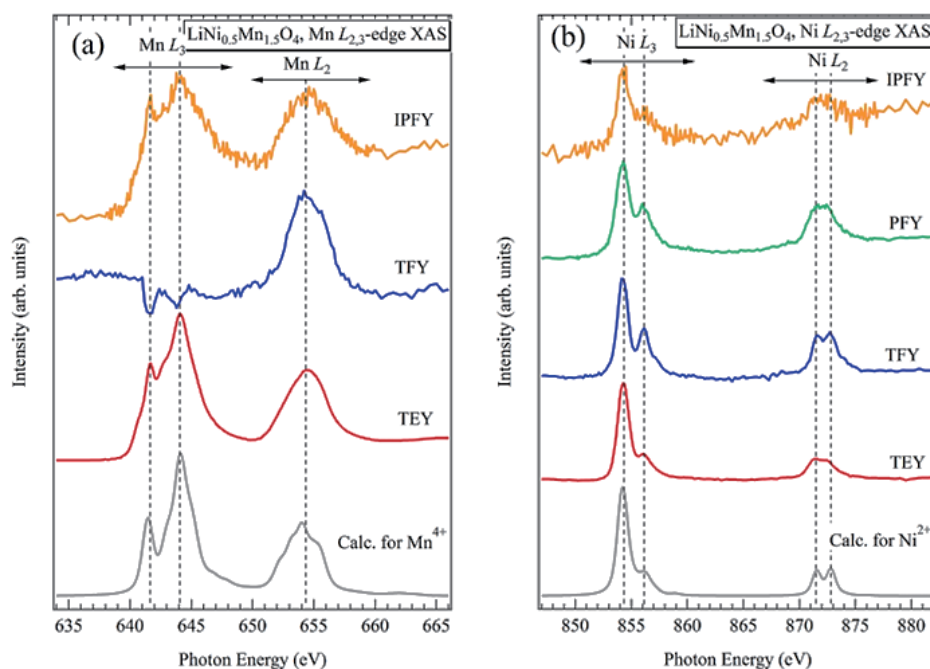
國家同步輻射研究中心奈米科學小組

X光吸收光譜 (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) 中的 X 光吸收近邊結構 (XANES) 已廣泛應用於生物學、材料科學和表面科學，主要用於研究樣品中特定元素的電子結構和局域對稱性。XAS 的數據收集方式主要有穿透、螢光產率 (Fluorescence Yield, FY) 和電子產率 (Electron Yield, EY) 模式。穿透模式雖為最直接的測量方法，但由於軟 X 光 (100 - 3000 eV) 在材料中的快速衰減，限制了可測量樣品的厚度 (約 100 奈米)，因此較少使用於軟 X 光吸收研究中。EY 訊號主要來自材料表面，其靈敏度約為 2 - 20 奈米，而 FY 訊號則對材料內部更為敏感，其靈敏度受入射和放射光子的穿透深度影響 (約 100 奈米)。雖然 FY 模式具有較高的訊雜比，但由於自吸收效應限制了其應用範圍。

軟 X 光吸收實驗通常利用微通道偵測器 (Multi-Channel Plate, MCP) 測量總螢光產率 (Total Fluorescence Yield, TFY) 和利用電錶測量總電子產率 (Total Electron Yield, TEY)，是測量 FY 和 EY 吸收訊號的簡單有效方法。TEY 訊號包括由 X 光激發後釋放的二次電子、歐傑電子和光電子所組成。當 X 光照射樣品時，內層電子被激發後形成的空位會被較高能階電子填補，並伴隨螢光 X 光的釋放，

螢光 X 光的強度與入射 X 光的吸收量成正比。在 TFY 模式下，MCP 偵測器收集由樣品中原子產生的所有螢光 X 光。然而，入射 X 光的吸收和放射螢光 X 光的再吸收會導致 MCP 測得的螢光數量與吸收係數之間呈現非線性關係，此稱為自吸收效應 [1-5]。自吸收效應通常會使吸收光譜形狀偏離理想狀況，從而影響對鍵結狀態和局域結構的定量分析。

鋰離子電池 (LIBs) 的電極材料電子結構分析對於研究其充放電特性並提升電池性能至關重要。LIBs 的正極材料通常由 3d 過渡金屬 (TM) 氧化物或磷酸鹽構成，鋰離子在材料中的嵌入與遷移行為決定了電極的電化學性能。因此，活性元素的電子結構分析是 LIBs 研究的核心。然而，由於電極片表面易受污染，利用對表面態敏感的 TEY 吸收訊號來全面了解正極材料的電子結構存在挑戰。為此，穿透深度較大的 TFY 吸收訊號成為有效的分析方法，但必須克服自吸收效應才能獲得準確的光譜。以 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 電極材料為例 (圖一)，在 Ni $L_{2,3}$ -edge 和 Mn $L_{2,3}$ -edge 的 XAS 中，Ni L_{3} -edge (圖一 (b)) 的 TFY 吸收峰相對強度與 TEY 存在顯著差異，甚至在 Mn L_{3} -edge (圖一 (a)) 的情況下 TFY 會出現負吸收強度的現象。這些現象由自吸收效應引起，導致

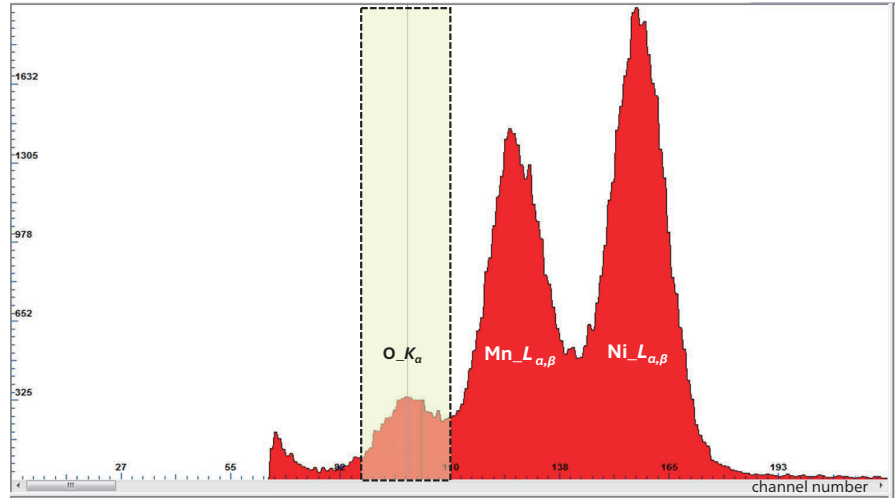


圖一 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 電極材料的研究，透過不同偵測模式 (TEY、TFY、PFY、IPFY) 所取得的 (a) Mn $L_{2,3}$ -edge 和 (b) Ni $L_{2,3}$ -edge XAS。[3]

(a) Experimental setup for IPFY mode@TLS 20A beamline



(b) Example of X-ray emission lines from a compound containing O, Mn, and Ni, detected using an SDD



圖二 (a) 在光束線 TLS 20A 利用 SDD 收集 PFY 吸收光譜的實驗設置圖；(b) SDD 所收集到來自待偵測材料中所有元素的 X 光放射圖譜。

無法準確分析活性元素在材料體態中的電子結構。此外，PFY 模式是通過矽漂移探測器 (Silicon Drift Detector, SDD) 選擇性地測量來自同一吸收元素所釋放的放射 X 光 (Resonant X-ray Emission, RXE) 強度隨入射光能量的變化。但由於共振吸收效應，PFY 模式也會受到自吸收效應的影響。圖一 (b) 中，Ni $L_{3\text{-edge}}$ 的 PFY 吸收峰相對強度與 TEY 相比，顯示出明顯的差異。

為消除自吸收效應，FY 模式下可採用反向部分螢光產率 (Inverse Partial Fluorescence Yield, IPFY) 技術 [2,4]。圖二 (a) 顯示了光束線 TLS 20A 利用 SDD 收集 PFY 吸收光譜的實驗設置。在 IPFY 模式下，SDD 偵測器同樣用於測量吸收光譜，但與 PFY 不同的是，IPFY 是測量待測材料中非共振放射 X 光 (Normal X-ray Emission, NXE) 強度隨著入射光能量的變化。舉例而言，若欲測量含鎳錳過渡金屬氧化物中的 Ni $L_{2,3\text{-edge}}$ IPFY 訊號，可利用 SDD 鎖定 O 的 K_{α} 放射線能量，並測量其強度隨入射光能量的變化 (如圖二 (b) 所示)。另外，對於單原子材料，如 3d TM 的 $K\text{-edge}$ IPFY 訊號，可以通過 SDD 鎖定其 $L_{\alpha,\beta}$ 放射線能量並測量其強度隨入射光能量的變化。NXE 訊號的倒數即為 IPFY，並且與 X 光的線性衰減係數有關，這一函數關係可表示為方程式 (1)。

$$IPFY = A(\mu(E_i) + B) \quad (1)$$

其中 $A = 4\pi / [\eta(E_f)\Omega\omega_y(E_f)\mu_y(E_i)]$, $B = \mu(E_f) \cdot \sin\alpha/\sin\beta$, y 為內層電子，A 和 B 可近似為常數； E_i 和 E_f 各為入射光和放射光能量， α 和 β 各為入射光和放射光與樣品間夾角， Ω 和 $\eta(E_f)$ 為 SDD 偵測器之立體角和偵檢效益， $\mu_y(E_i)$ 為來自

核電子 y 對總線性吸收係數的貢獻， $\omega_y(E_f)$ 為電子填補原空缺 y 時於能量 E_f 發生螢光的機率。

透過 IPFY 技術，不僅能成功收集 3d TM $L_{2,3}$ 吸收邊的螢光訊號，進而獲取其在材料體態中的電子結構信息。若同時收集對材料表面態敏感的 TEY 訊號，則能深入探討 TM 元素在材料表面與內部的電子結構演變行為。目前，雖然 TLS 20A 已導入 IPFY 技術，但由於受限於現有超高真空實驗腔體的設計及較弱的入射光強度，尚未能提供用戶便捷操作和訊號最佳化的理想使用環境。然而，IPFY 技術預計將成為未來 TPS 35A 開放給用戶的關鍵技術之一。

參考文獻

- [1] K. Yamanaka. *et al.*, Electrochemistry **86**, 128 (2018).
- [2] H. Wadati *et al.*, Appl. Phys. Lett. **100**, 193906 (2012).
- [3] D. Asakura *et al.*, AIP Adv. **6**, 035105 (2016).
- [4] A. J. Achkar *et al.*, Phys. Rev. B **83**, 129901 (2011).
- [5] A. J. Achkar *et al.*, Sci. Rep. **1**, 182 (2011).

