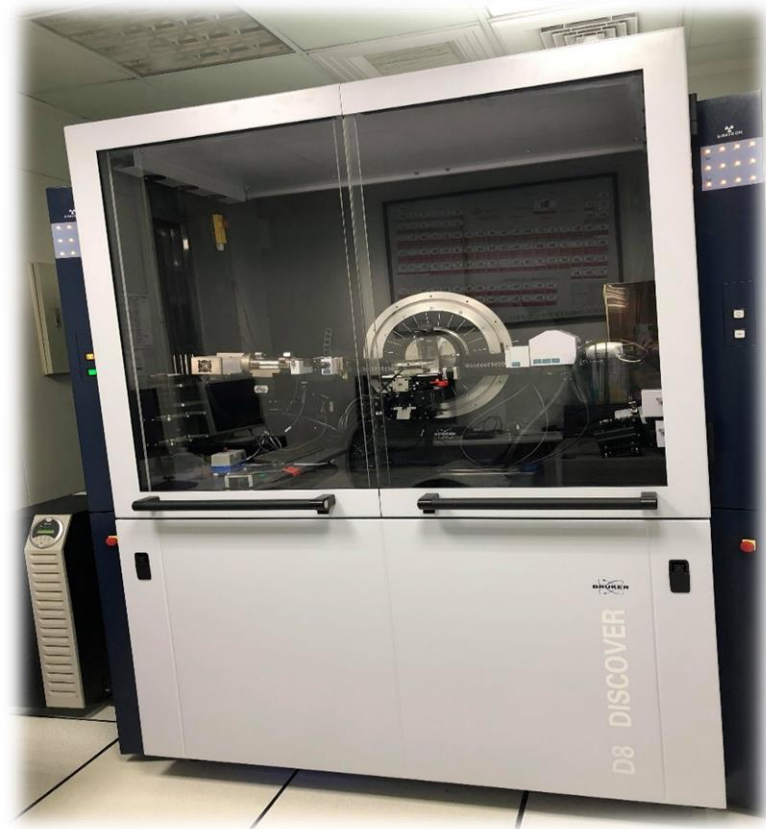


多功能薄膜X光繞射儀

Multipurpose Thin-film X-ray Diffractometer

理論課程講義

儀器廠牌/型號



HRXRD

廠牌/型號：Burker D8 Discover



D2-XRD

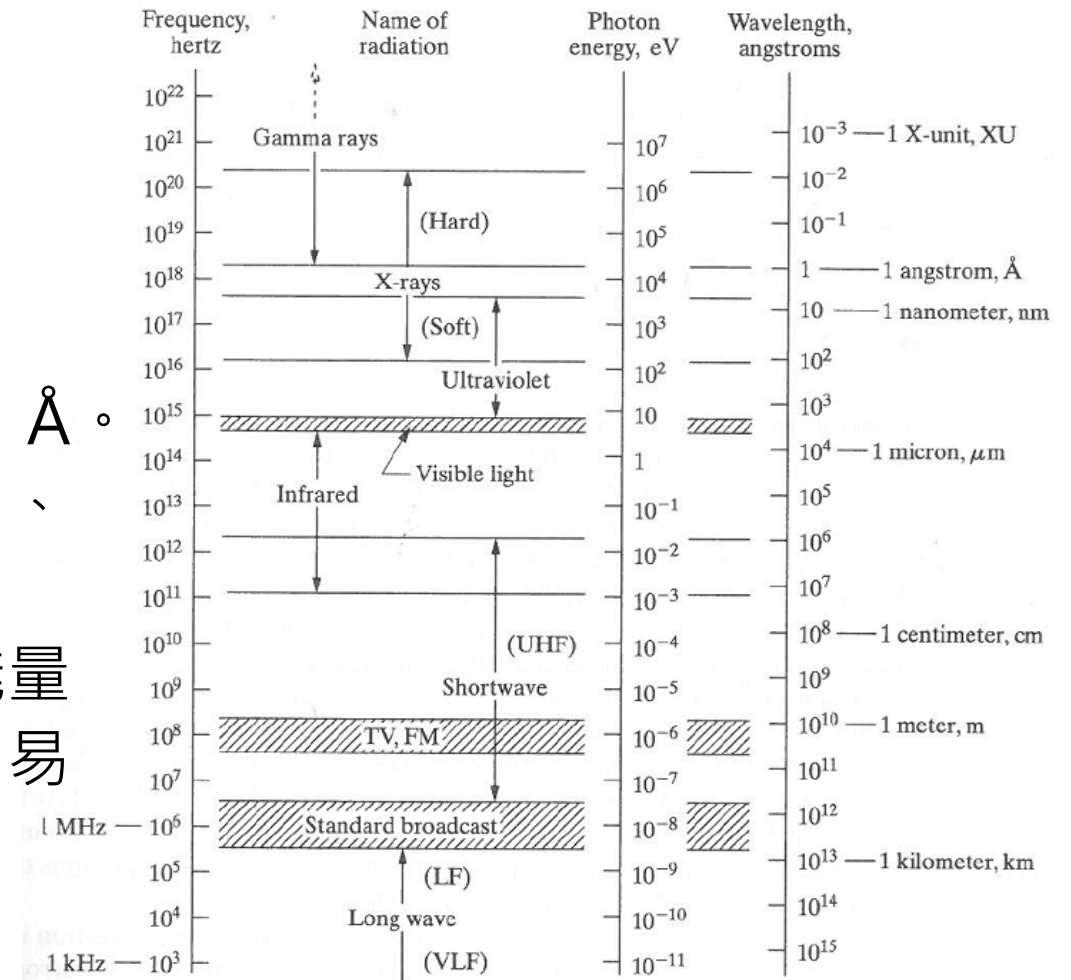
廠牌/型號：Burker D2 Phaser

大綱

- X-Ray分析原理
- XRD分析方法
- XRD設備介紹及分析注意事項

何謂X-ray?

- X-ray是電磁波的一種(如右圖)
波長範圍: $10^{-2} \sim 10^2 \text{ \AA}$,
能量範圍: $10^2 \sim 10^6 \text{ eV}$,
頻率範圍 : $10^{16} \sim 10^{20} \text{ Hz}$ 。
- 一般繞射用之X-ray其波長落在 $0.5 \sim 2.5 \text{ \AA}$ 。
- X-ray兼具波與粒子之特性，故有干涉、繞射和碰撞等現象。
- X-ray可分為soft與hard X-ray，前者能量強度較弱($10^2 \sim 10^3 \text{ eV}$)在大氣環境中易散射且不易穿透。

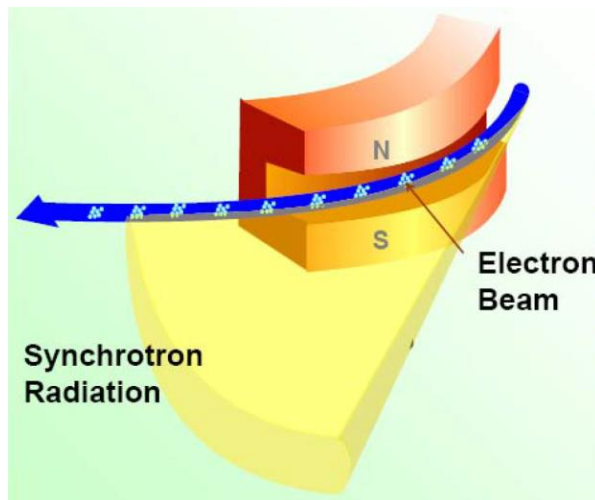


The electromagnetic spectrum.

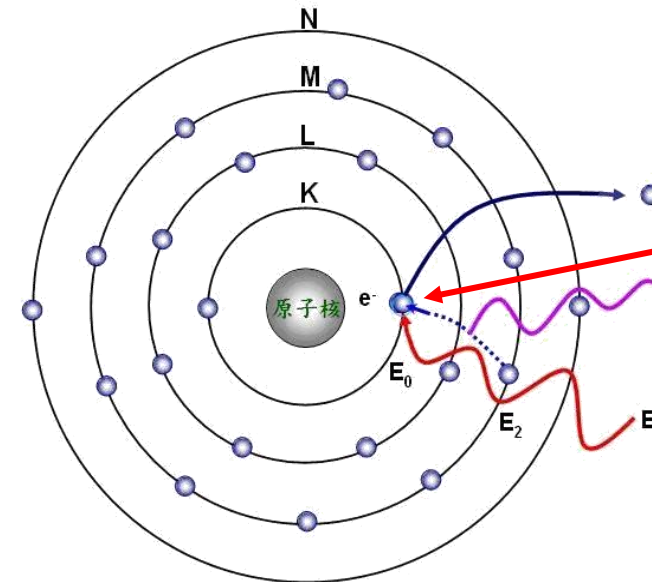
怎麼產生X-ray?

- 根據電磁學理論，當帶電粒子的運動速度改變時即會釋放出電磁波，即產生X-ray。

- a) **電子加速**：(**同步輻射**)
當電子繞圓周作加速運動，若電子的速度非常接近光速，在**沿著切線的方向上**會放出光子(如圖)。



產生同步輻射之示意圖



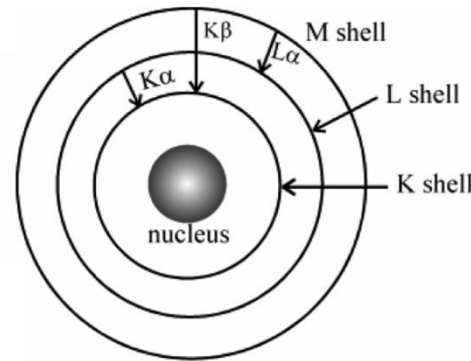
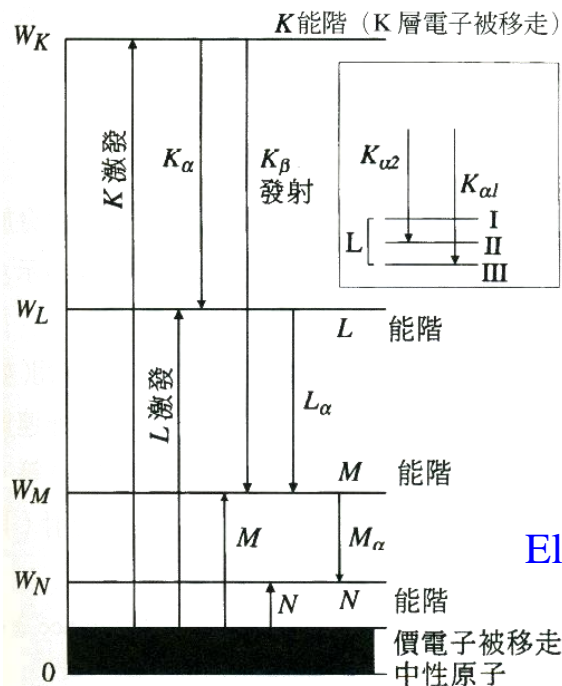
1. 熱電子碰撞內層電子。
2. 內層電子受激發而游離。
3. 外層電子回填至內層。
4. 因能階躍遷釋放出能量。

資料來源：<http://blog.udn.com/techmark/10034874>

- b) **電子減速**：(**X光繞射儀**)
通以高電流加熱燈絲(鎢絲)釋放出熱電子，由於受到X光管兩極間之高電壓差加速後，**從陰極端射向陽極金屬靶材上**。熱電子會碰撞靶材內層電子，使內層電子激發游離，外層電子會回填，回填過程會釋放出能量，此過程稱之為**能階躍遷**，能階躍遷會產生X光，其中大部分的動能(99%)會轉換成**熱能**，僅**1%**動能會轉化產生**X-ray**。

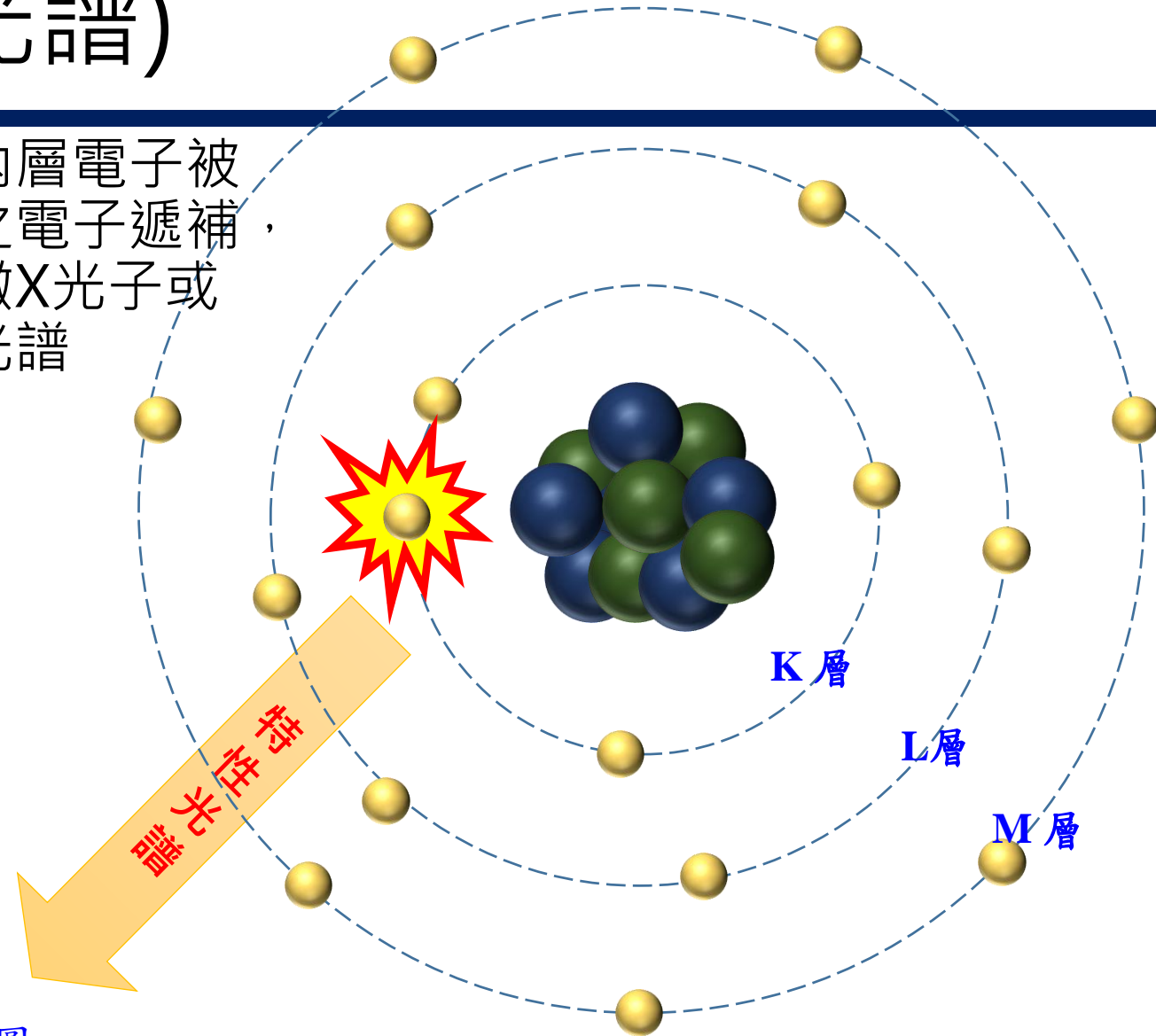
涉及能接轉換(特性光譜)

- 當電子與靶材原子碰撞時，若原子內層電子被激發游離，其空出之位置會由外層之電子遞補，此過程為電子躍遷，會伴隨射出特徵X光子或歐傑電子，形成之光譜則稱為特性光譜 (Characteristic radiation)。



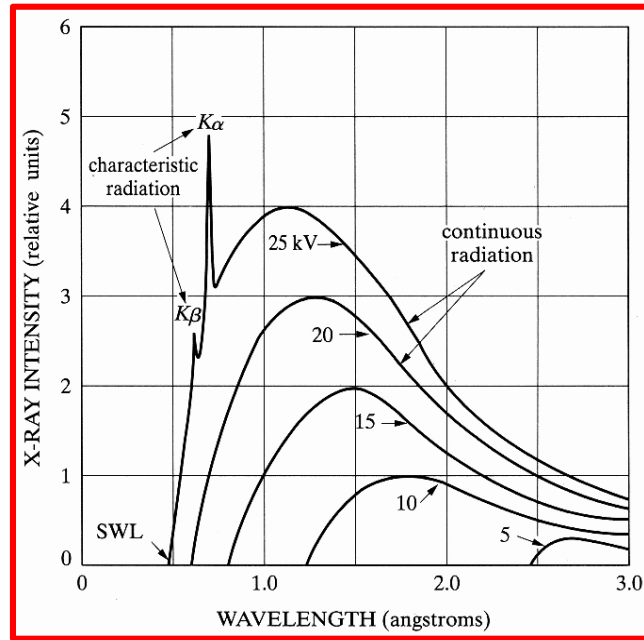
Electronic transitions in an atom.

原子能階與X光發射示意圖



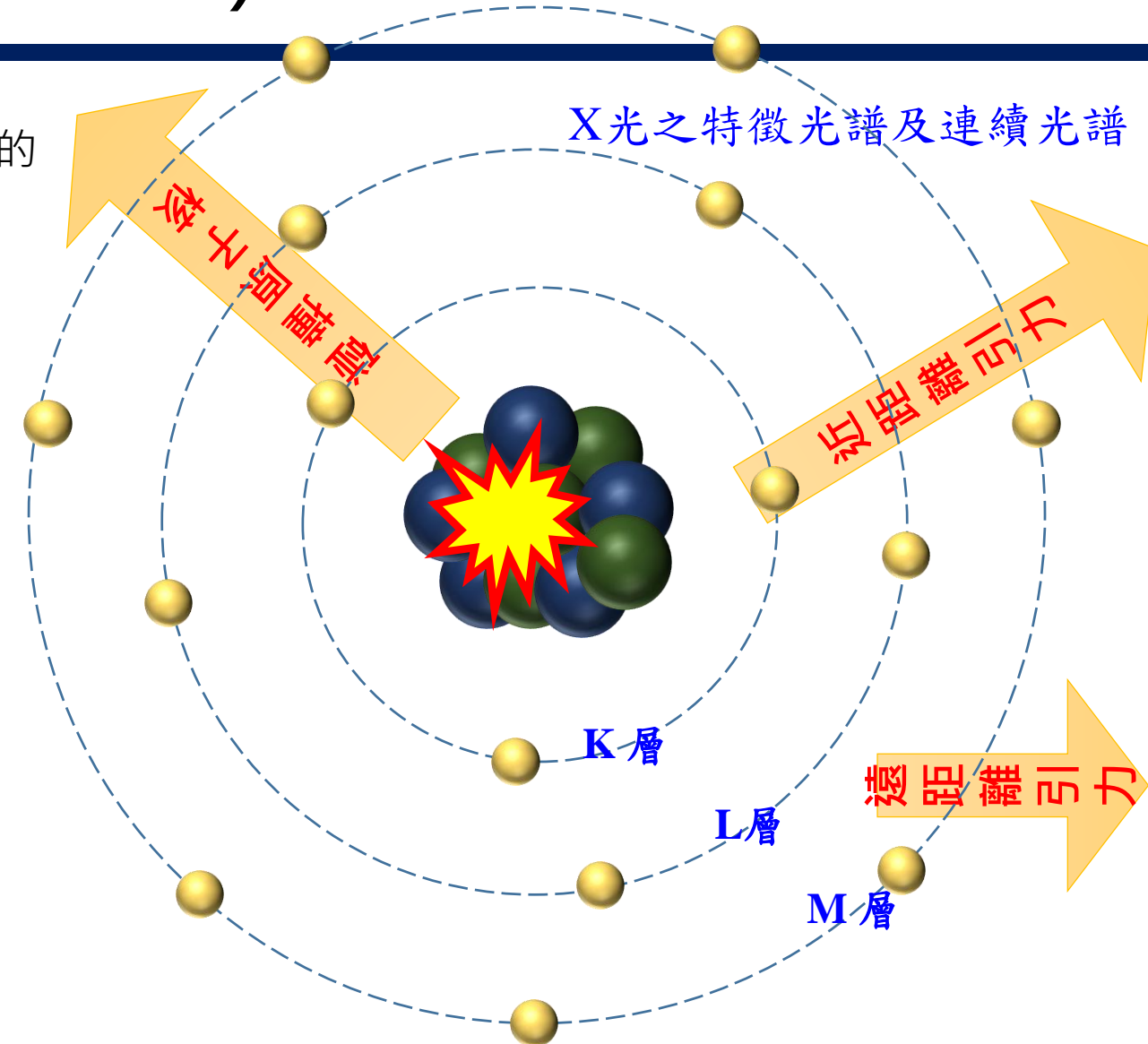
不涉及能階轉換(連續光譜)

- 不涉及能階轉換—
電子在非彈性碰撞過程中能量損失部分轉變成X光子的能量；由於電子連續數次碰撞標靶，分次傳遞能量，故會形成連續X光帶，也稱為連續光譜 (Continuous X-ray spectrum)、白光光譜、制動輻射或軔輻射。



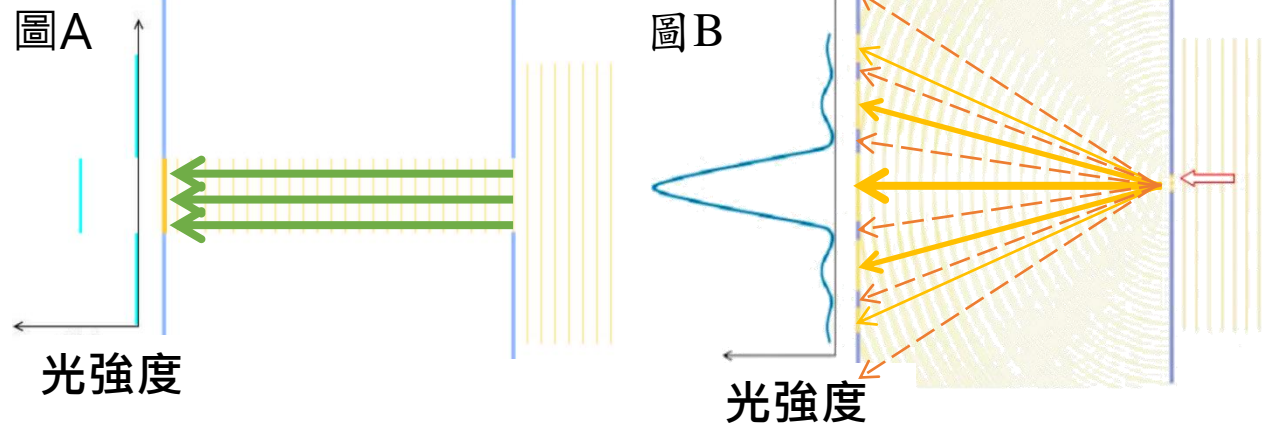
註：白光光譜最短波長 λ_{min} 與X光管加速電壓的關係式：

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eV} = \frac{12.4}{V}$$

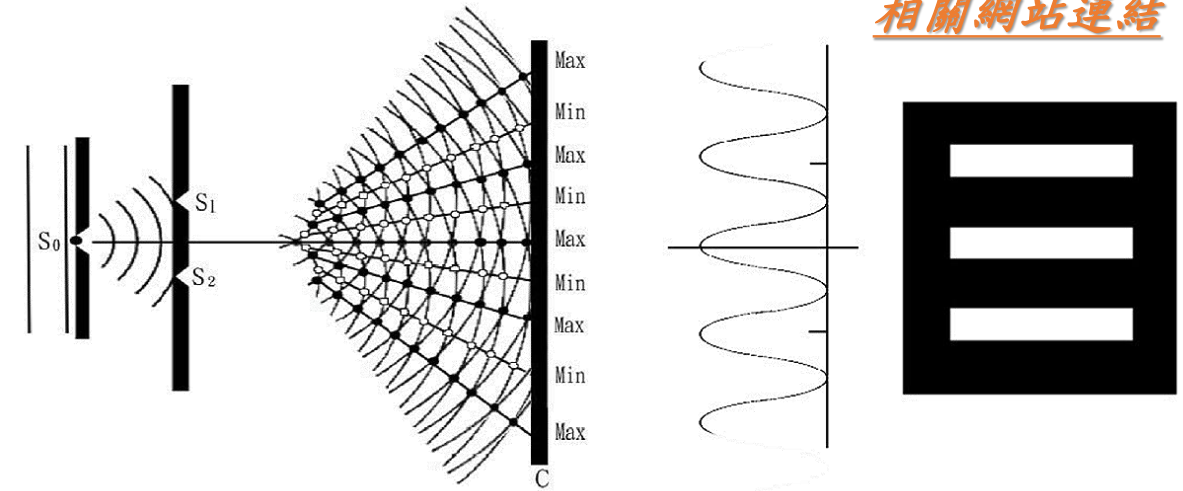


何謂繞射(Diffraction)?

- 在光學的**單狹縫實驗**中，當孔徑大小**遠大於**光波長時，則在螢幕上僅會呈現出孔的光點，如圖A所示（圖中水平軸顯示出光強度大小）。
- 當光通過一單狹縫時，若**孔徑大小近似光的波長**，則光會向兩旁擴張，此現象即所謂的繞射，如圖B所示。
- 相同的，於雙狹縫繞射實驗中，當光源通過一雙狹縫時，若該雙狹縫的間距非常接近光波的波長時，也會發生繞射現象。
- 然而，從繞射後所得的光影間距，可以反推狹縫的寬度，如圖。



← 建設性干涉 ← - - - 破壞性干涉

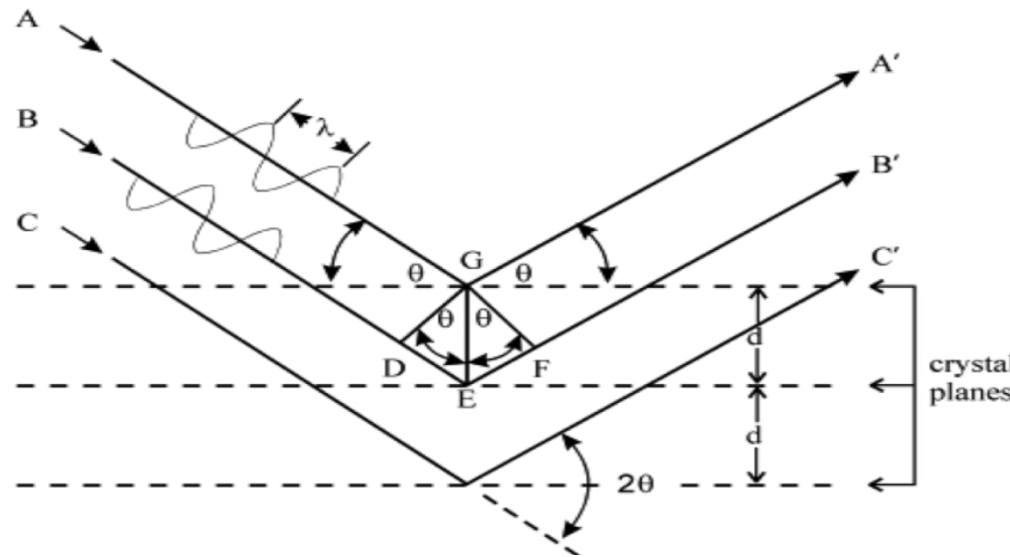


通過雙狹縫的光波示意圖
(a)干涉(b)亮度分布圖(c)實驗照相

布拉格定律(Bragg's Law)(1)

- 繞射現象可視為入射光被晶面反射，其入射角等於反射角。
- X光繞射現象的產生其必要條件為相鄰晶面散射之波彼此相位相同，並產生建設性干涉，即A與B的光程差為波長(λ)的整數倍，稱之布拉格定律。

$2d_{(hkl)}\sin\theta = n\lambda \quad n = 1, 2, 3 \dots$ (Bragg's Law) 涉及能接轉換(特性光譜)



X光對晶體繞射示意圖

$\because \overline{DE} = \overline{EF} = d_{(hkl)} \sin\theta$
 if $n\lambda = \overline{DE} = \overline{EF} \rightarrow$ 建設性干涉
 if $n\lambda \neq \overline{DE} \neq \overline{EF} \rightarrow$ 破壞性干涉

布拉格定律(Braggs' Law)(2)

- X光繞射的發生除了必須滿足布拉格定律外，其繞射強度也會受晶體結構（如：形狀對稱性、大小、組成原子種類）影響，即結構因子(Structure Factor)。

$$F_{(hkl)} = \sum_n f_n \exp[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)]$$

- 選擇律：

if $F_{(hkl)} = 0 \rightarrow$ 破壞性干涉
 if $F_{(hkl)} \neq 0 \rightarrow$ 建設性干涉

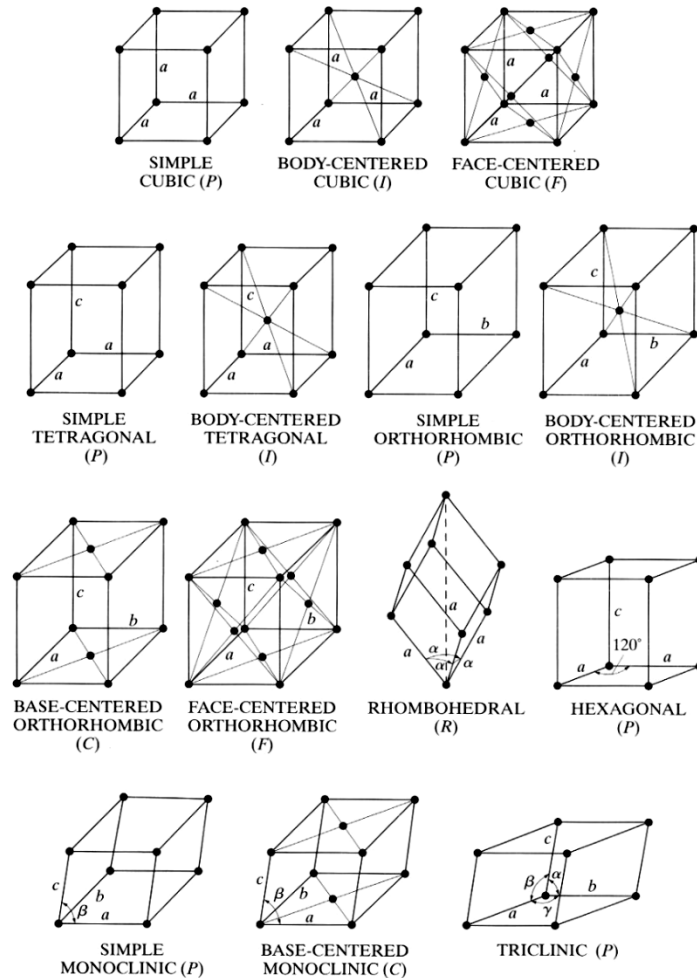
立方晶體的X光繞射選擇律

- X光繞射的發生必須滿足：
 布拉格定律、選擇律 \rightarrow 樣品要是結晶相。

立方晶體	有繞射(hkl)晶面
簡單	所有(h,k,l)
體心	$h+k+l=$ 偶數
面心	$h, k, l=$ 全奇或全偶
鑽石立方	$h, k, l=$ 全奇或全偶, 且 $h+k+l=4$ 的倍數

七大晶系與十四種布拉菲晶格

十四種布拉菲晶格 (Bravais Lattice)

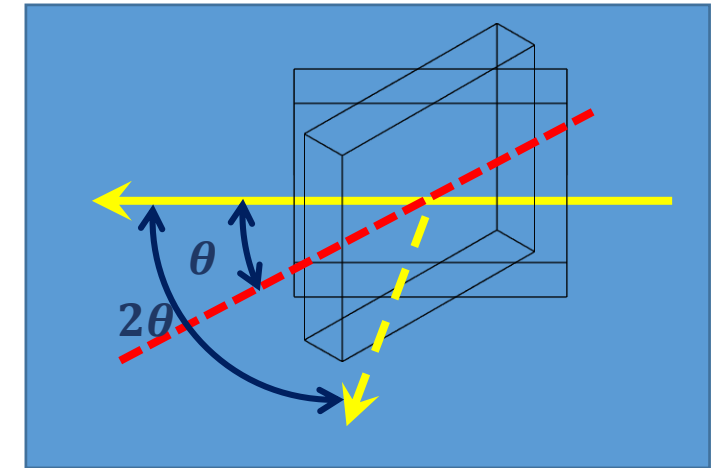


七大晶系

晶系	晶格常數	
立方體	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
正方體	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
斜方體	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
六面體	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ \quad \gamma=120^\circ$
菱方體	$a=b=c$	$\alpha=\beta=90^\circ \neq \gamma$
單斜體	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$
三斜體	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$

廣角繞射(Locked Coupled)

- Locked Coupled Scan :
[廣角繞射分析, 粉末繞射, $\theta - 2\theta$, 對稱性布拉格繞射法]
 - 入射角與繞射角呈現兩倍角關係進行掃描分析。



- 此種分析方式，其入射光與反射光為對稱性，因此X光對材料的穿透深度與 $\sin(\frac{\varphi}{\mu})$ 成正比。其中 φ 為光源入射角， μ 為材料之線吸收係數。然而，對大部分材料而言，此種掃描方式之X光穿透深度約為 $1 \mu m$ 。

→ 適用：粉末、塊材。

低略角繞射(GID)

- Detector Scan :

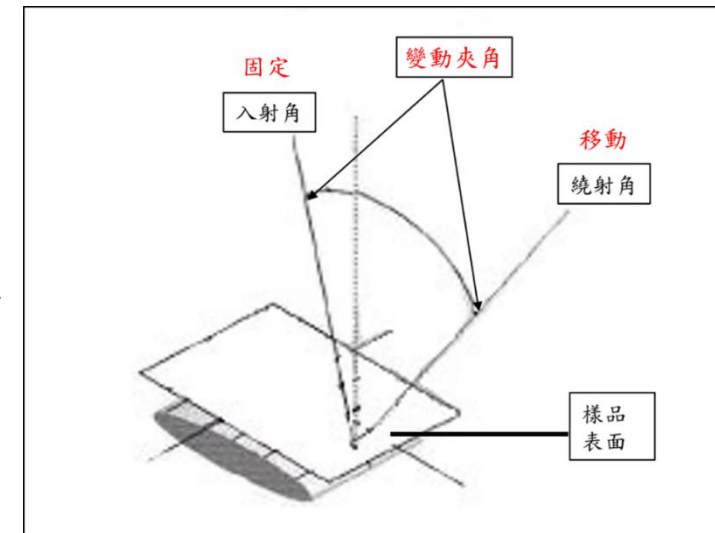
[低略角繞射分析, Grazing Incident X-ray Diffraction (GID)]

- 入射角固定，僅移動繞射角進行樣品掃描分析。

- 若以一般繞射分析，薄膜的繞射訊號僅佔很低的比例，甚至可能被基材的訊號或其背景雜訊所遮掩，導致無法辨別。因此，欲測量薄膜結構則必須採用低略角繞射分析方式。

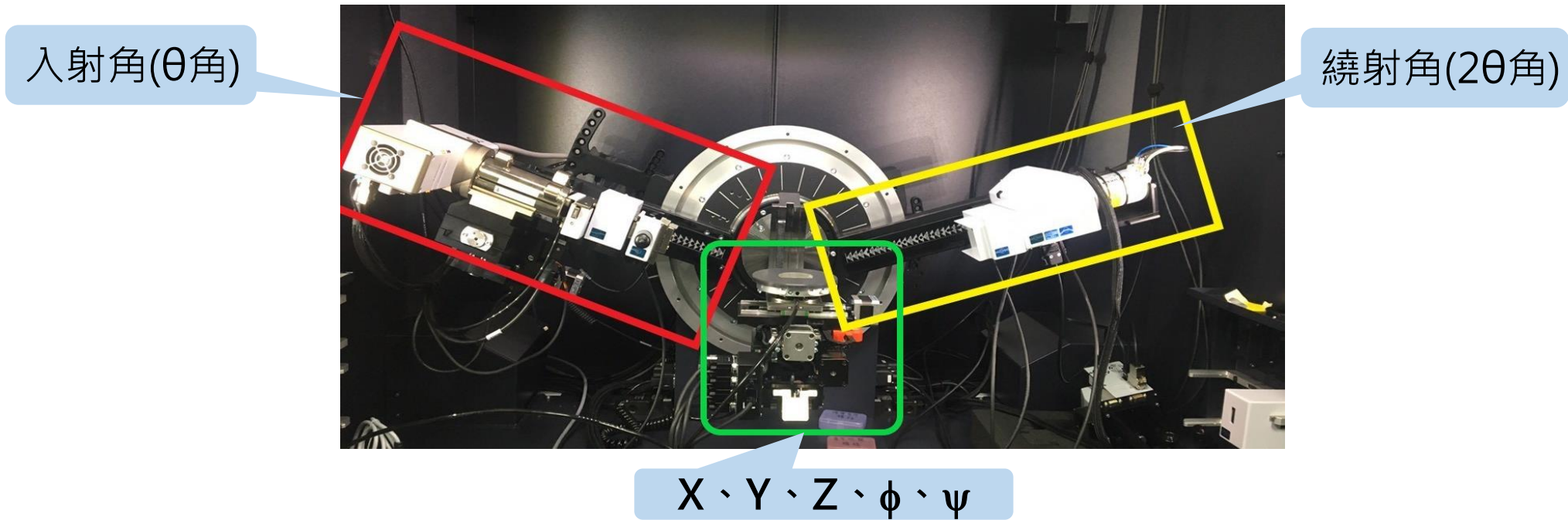
→ 適用：薄膜。

註：此掃描方式會造成晶格面與膜面成一夾角，故無法用來判定樣品之優選方位。

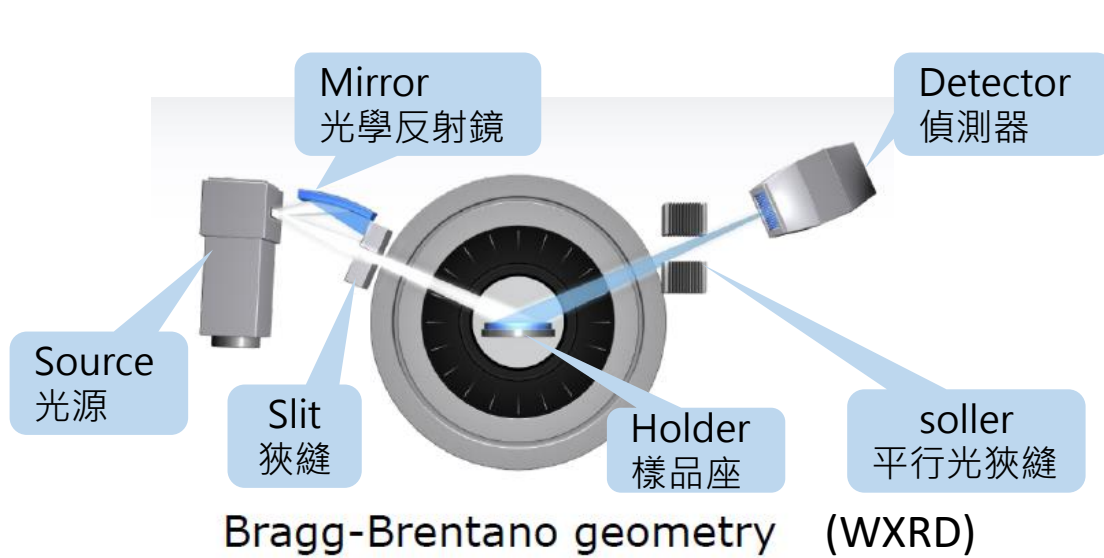


X光繞射儀的基本架構

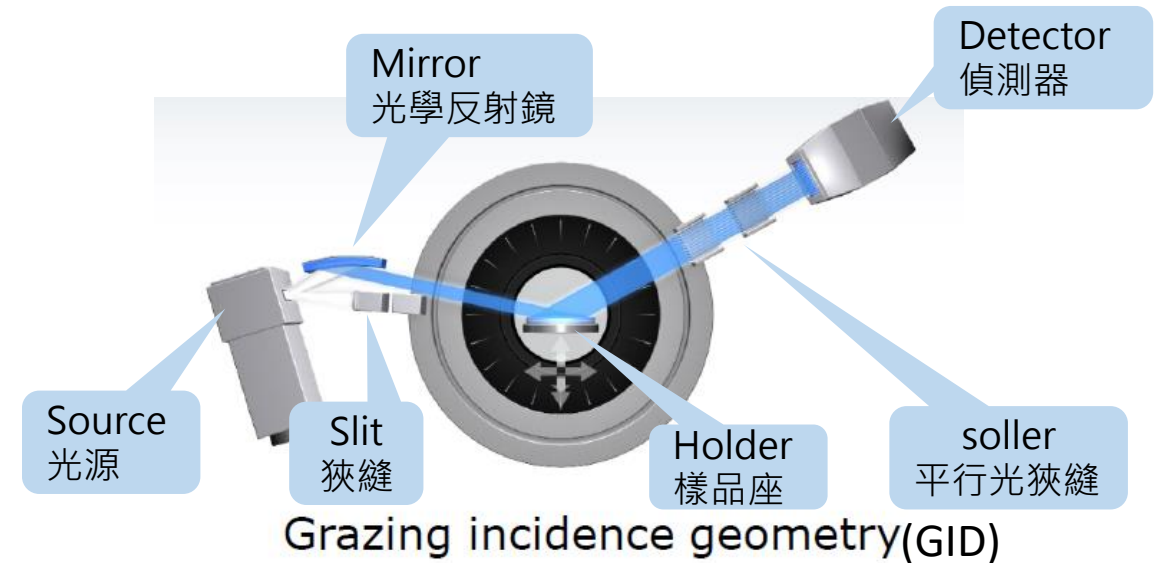
- 分三大架構
 - 光源系統
 - 偵測器系統
 - 樣品座：配置尤拉環Centric Eulerian Cradle結構：包含X、Y、Z、Chi、Phi等等的五個自由度



X光繞射儀的基本架構



入射角與繞射角呈現兩倍角關係



入射角固定，改變繞射角

XRD分析方法與資訊

- 常見的分析功能
 - 廣角繞射(粉末繞射)(晶相鑑定、結構解析、晶域/粒大小...)
 - 低略角繞射(GID)(晶相鑑定、晶域/粒大小...)
 - 高解析薄膜分析(磊晶膜結構、晶相鑑定、厚度...)
 - 全反射分析(表面粗糙度、薄膜厚度、電子密度...)
 - 織構分析(優選方位、極圖繪製...)
 - 應力分析(表面應力...)
 - 小角度散射(粉末顆粒大小、形狀...)
 - 變溫量測

- 可獲得的分析資訊

繞射圖譜	基本晶胞鑑定 定性分析 原子結構分析
繞射位置	決定晶體分向 晶格常數鑑定 殘餘應力分析
繞射強度	晶體微結構分析 定量分析 結晶性分析 織構分析
峰形分析	原子排列情形 內應變力分析 晶粒度大小分析

JCPDF-ICDD

(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)

結晶結構相

靶材波長

材料成分

PDF # 461212, Wavelength = 1.540562 (Å)

46-1212 Quality: *	α -Al ₂ O ₃
CAS Number:	Aluminum Oxide
Molecular Weight: 101.96	Ref: Huang, T et al., Adv. X-Ray Anal., 33, 295 (1990)
Volume[CD]: 254.81	
Dx: 3.987 Dm:	
Sys: Hexagonal	
Lattice: Rhomb-centered	
S.G.: R $\bar{3}c$ (167)	
Cell Parameters:	
a 4.758 b c 12.99	
α β γ	
SS/FOM: F25=358(.0028, 25)	
I/lor:	
Rad: CuK α 1	
Lambda: 1.540562	
Filter:	
d-sp: diffractometer	
Mineral Name:	
Corundum, syn	

d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
3.4797	45	0	1	2	1.5150	2	1	2	2	1.1897	2	2	2	0
2.5508	100	1	0	4	1.5110	14	0	1	8	1.1600	1	3	0	6
2.3794	21	1	1	0	1.4045	23	2	1	4	1.1472	3	2	2	3
2.1654	2	0	0	6	1.3737	27	3	0	0	1.1386	<1	1	3	1
2.0853	66	1	1	3	1.3359	1	1	2	5	1.1256	2	3	1	2
1.9643	1	2	0	2	1.2755	2	2	0	8	1.1241	3	1	2	8
1.7400	34	0	2	4	1.2391	29	1	0	10	1.0990	9	0	2	10
1.6015	89	1	1	6	1.2343	12	1	1	9					
1.5466	1	2	1	1	1.1931	1	2	1	7					

Pattern: PDF 01-089-2048 Radiation: 1.54060 Quality: Star (*)

Formula	Mn5Si3	d	2 θ	I fix	h	k	l
Name	Manganese Silicon	5.985970	14.787	23	1	0	0
Name (mineral)		3.456000	25.757	40	1	1	0
Name (common)	manganese silicide	2.992980	29.828	134	2	0	0
Status	Deleted	2.807050	31.854	88	1	1	1
Ambient	Yes	2.406000	37.345	120	0	0	2
		2.262480	39.811	452	2	1	0
		2.232420	40.370	292	1	0	2
Lattice:	Hexagonal	2.047460	44.200	999	2	1	1
S.G.:	P63/mcm (193)	1.995320	45.418	321	3	0	0
		1.974610	45.922	672	1	1	2
		1.875220	48.507	36	2	0	2
		1.728000	52.946	12	2	2	0
		1.660210	55.288	25	3	1	0
		1.648220	55.725	4	2	1	2
		1.626320	56.542	51	2	2	1
		1.569430	58.788	29	3	1	1
		1.535880	60.203	8	3	0	2
		1.496490	61.960	21	4	0	0
		1.454930	63.935	7	1	1	3
		1.403530	66.574	133	2	2	2
		1.373280	68.239	11	3	2	0
		1.366470	68.626	26	3	1	2
		1.320550	71.368	61	3	2	1
		1.308520	72.127	174	2	1	3
		1.306250	72.272	135	4	1	0
		1.270740	74.628	109	4	0	2
		1.260620	75.331	2	4	1	1
		1.203000	79.631	53	0	0	4
		1.197190	80.095	24	5	0	0
		1.192670	80.461	19	3	2	2
		1.179420	81.554	1	1	0	4
		1.175590	81.877	13	2	2	3
		1.153560	83.789	9	3	1	3
		1.147970	84.290	10	4	1	2
		1.136140	85.375	2	1	1	4
		1.131240	85.833	38	4	2	0
		1.120340	86.874	53	3	3	1
		1.101220	88.773	4	4	2	1

Formula	Mn5Si3	Mol. weight =	358.95
Name	Manganese Silicon	Volume [CD] =	199.1
Name (mineral)		Dx =	5.986
Name (common)	manganese silicide	Dm =	
Status	Deleted	Vfloor =	3.380
Ambient	Yes		
		Z =	2
a =	6.91200		
c =	4.81200		
a/b =	1.00000		
c/b =	0.69618		

Additional Patterns: See PDF 01-089-2415
ANX: N3O5
Delete duplicate: Delete: ICSD 2008/1 version removed this collection code. See PDF 01-089-2415 SK 1/09
ICSD Collection Code: 42586
Calculated Pattern Original Remarks: REM M PDF 00-042-1285
Temperature Factor: ITF
Wyckoff Sequence: g2 d (P63/MCM)

Primary Reference
Publication: Calculated from ICSD using POWD-12++
Publication: Philos. Mag.
Detail: volume 16, page 521 (1967)
Authors: Lander, G.H., Brown, P.J.

Radiation:	CuK α 1	Filter:	Not specified
Wavelength	1.54060	d-spacing:	
SS/FOM:	F(30)= 999.9 (0.0001, 30)		

分析參數提供注意事項(1)

委託試驗條件	
樣品組成/描述： ZnO、CoO、C、Cu、Pt	實驗件數： 10(件) <small>樣品件數會影響排程時間長短，請確實填寫，以確保權益。</small>
樣品種類： <input checked="" type="checkbox"/> 薄膜 <input type="checkbox"/> 粉末 <input type="checkbox"/> 塊材 <input type="checkbox"/> 纖維 <input type="checkbox"/> 其他____ <input type="checkbox"/> 含鐵鈷鎳成分(請務必告知)	
試驗項目： <input type="checkbox"/> 廣角繞射 <input checked="" type="checkbox"/> 低掠角繞射(入射角) <input checked="" type="checkbox"/> 掃描範圍：10 ~ 80 <input checked="" type="checkbox"/> 掃描速度：3°/min <input type="checkbox"/> 粉末樣品請協助提供前處理溶液： <input type="checkbox"/> 酒精 <input type="checkbox"/> 其他____	分析範圍及速度
測試需求說明： <input checked="" type="checkbox"/> 實驗當天再送件 <input type="checkbox"/> 樣品需寄回(請附回郵信封含郵資) <input type="checkbox"/> 其他____	

成份提供利於成份鑑定

樣品種類-樣品製備方法及載台選擇

廣角or 低掠角
低掠角分析請填入射角

分析參數提供注意事項(2)

• 掃描速率計算

由於HRXRD的掃描速率上皆是以Sec/step做計算，故需要從deg/min換算成需要的數值，計算如下：

公式計算：

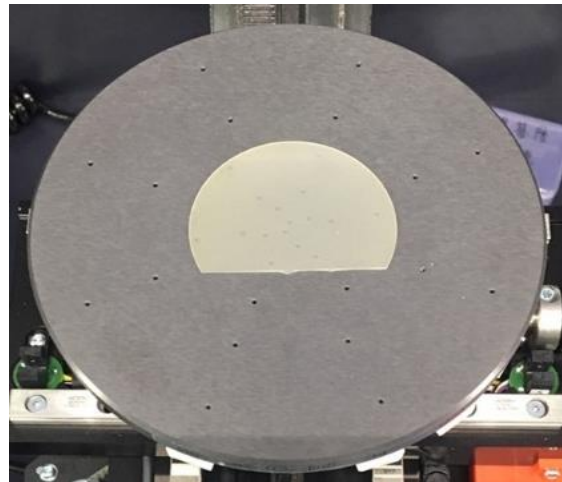
$$\frac{\frac{(\text{最終掃描角度} - \text{最初掃描角度})}{\text{每分鐘幾度}(\frac{N^\circ}{\text{min}})} \times 60s}{\frac{(\text{最終掃描角度} - \text{最初掃描角度})}{\text{點間距}}}$$

參數解釋：

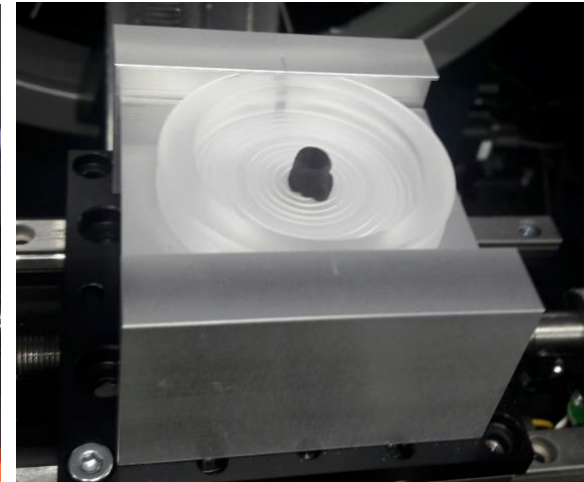
- (1). $\frac{(\text{最終掃描角度} - \text{最初掃描角度})}{\text{每分鐘幾度}(\frac{N^\circ}{\text{min}})} \times 60s$ (分析所需總時間)
- (2). $\frac{(\text{最終掃描角度} - \text{最初掃描角度})}{\text{點間距}}$ (分析所需總點數)
- (3). sec/step的定義：每一點需要打幾秒鐘。
- (4). 注意分析總時間必須換算成秒數，故需要乘於60s。
- (5). 點間距：分析的點與點之間的距離，以角度作單位。

分析參數提供注意事項(3)

- ✓ 分析成份提供：
當樣品成分含有Fe、Co、Ni(磁性成分)，需在委測單上明確標記。含磁性材料樣品會因螢光效應影響分析結果，請務必告知，利於分析配件選用，獲得較佳的分析數據。
- ✓ 樣品種類提供利於選用樣品基座：



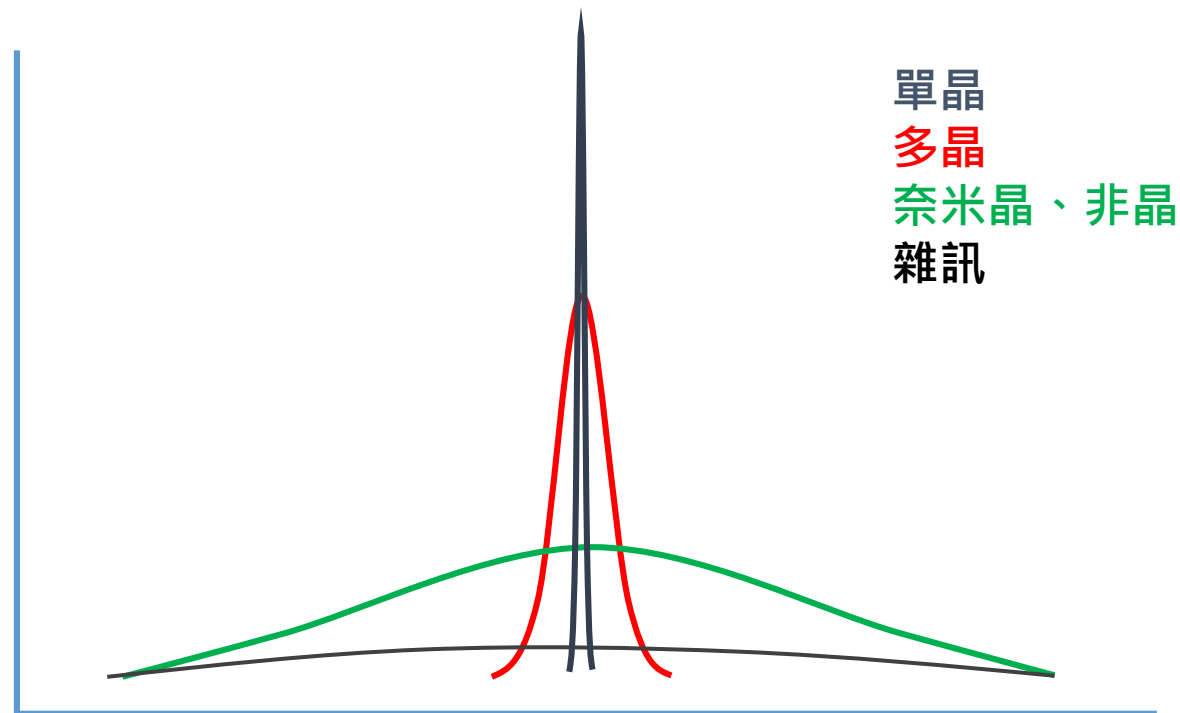
“真空吸盤” 俯視圖



“標準基座” 俯視圖

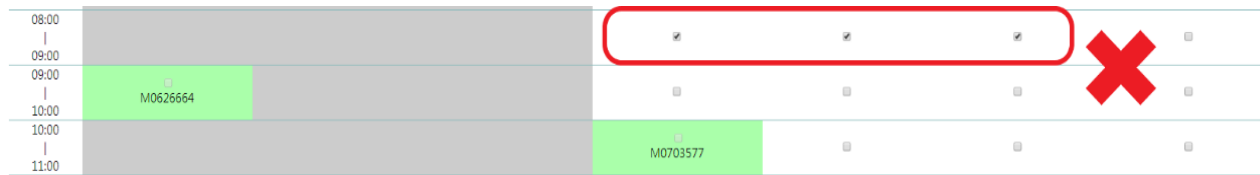
分析參數提供注意事項(4)

- 材料結晶程性，影響繞射峰寬度
- 掃描速度，影響光譜波形完整性



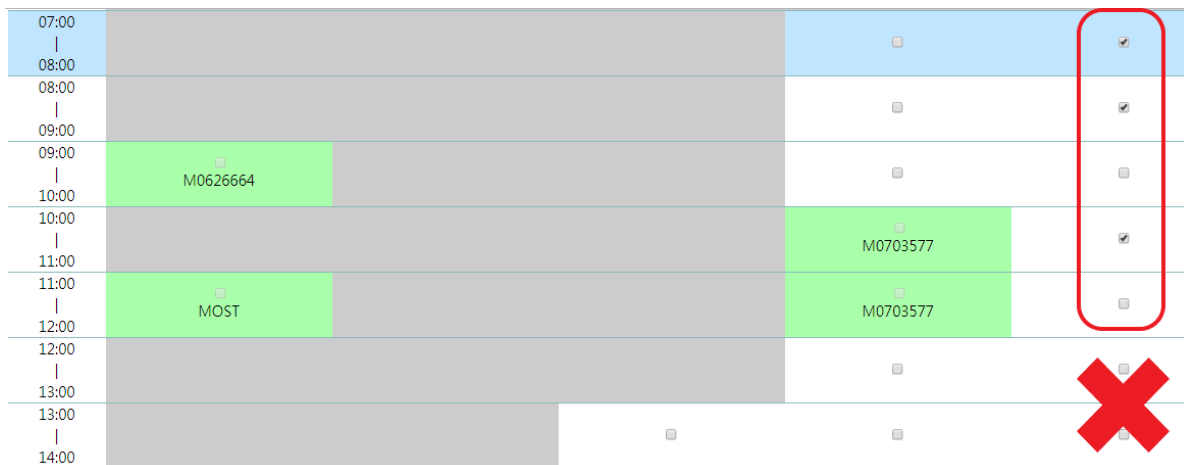
預約注意事項以及違規項目

- 禮拜六中午12點過後，同一間實驗室僅可以預約三個小時。
- 禮拜一中午12點過後，可以預約其餘空餘時段。



常見違規項目：

- 機台損壞、撞軸
- 機台shut down、alarm
- 未準時登入登出(30分鐘內必須登入)
- 帶違禁品進入實驗室(食物、水...)
- 未確實填寫機台確認表、實驗紀錄表
- 非預約本人使用機台



參考文獻

- 單狹縫繞射及光柵繞射實驗
- Superposition of Waves :
<http://www.acoustics.salford.ac.uk/feschools/waves/super2.php>
- 材料科學叢書2 材料分析 汪建民主編 中國材料科學學會
- International Edition Elements of X-ray Diffraction 3rd
B.D.Cullity and S.R.Stock
- 資料來源 : <http://blog.udn.com/techmark/10034874>

*Thanks for
listening!*

