

二、X-Ray 簡介與結構分析

放射線的發現可說是人類科學史上一個重要的里程碑，百餘年來無數的科學家以不眠不休的努力及犧牲奉獻的精神，投入原子科學的研究行列，放射線才能在今日廣泛地運用於工業、農業、醫學、環保等各種領域，造福人類。西元 1895 年間，德國物理學家倫琴(W.C. Röntgen)在一次實驗中，發現到一種肉眼看不見的光線，這種光線能使螢光物發光，並能穿透許多物質。更讓倫琴驚訝的是，當他把自己的手放在照相板前，竟出現一張手掌骨骼的詭異影像^[44]。倫琴將這種不可知又不可見的光線命名為 X 光(X-Ray)。倫琴的發現不但為當時沉寂已久的物理界重新燃起了希望。當諾貝爾獎創立時，X 光更為倫琴獲得首屆物理諾貝爾獎。

一九一二年德國的物理學家馮勞允(Max von Laue)將一硫酸銅之晶體置於一束較細之 X 光通路中，同時置照相底片於晶體之後面，用以記錄是否有 X 光繞射之存在。結束第一次之實驗其底片之花樣就顯示 X 光真的有繞射之影像。次年英國學者布拉格(W.L. Bragg)使用 X-ray 繞射方法獲得 NaCl 結晶之晶體結構後，X 光繞射已被用來判定所有晶體之結構(有機、無機、元素、合金)。同時也廣泛地用於化學分析，應力之量測，相圖(Phase Diagram)之研究，量度顆粒之大小，決定單晶體之晶面及晶體內所具有之各種晶面等。

2-1 X-Ray 的產生：

從電磁學原理知道當帶電粒子在加速或減速的過程中，會釋放出電磁波，而在巨大加速過程中所放出之電磁波具有高能量，當其波長在 $10^{-12} \sim 10^{-8} \text{m}$ 則成 X 光。因此當以經高電壓加速之電子束撞擊陽極標靶，高速電子受到標靶原子的阻擋急劇停止下來，電子在這種非彈性碰撞過程

中的能量損失部分轉變成 X 光子的能量，因這些碰撞可以許多不同的方式發生，故會形成連續 X 光帶，亦稱為白光(white radiation)^[45] 光譜。此外，電子束與試片之原子碰撞時，原子內層 1s 電子被打出，可能會產生特徵線，當內層電子射出時，原子外層之電子立即會掉入內層的電子空位，同時伴隨射出特徵 X 光子，對於前者所形成之光譜則稱為特性光譜(characteristic spectrum)，如圖 14 所示。

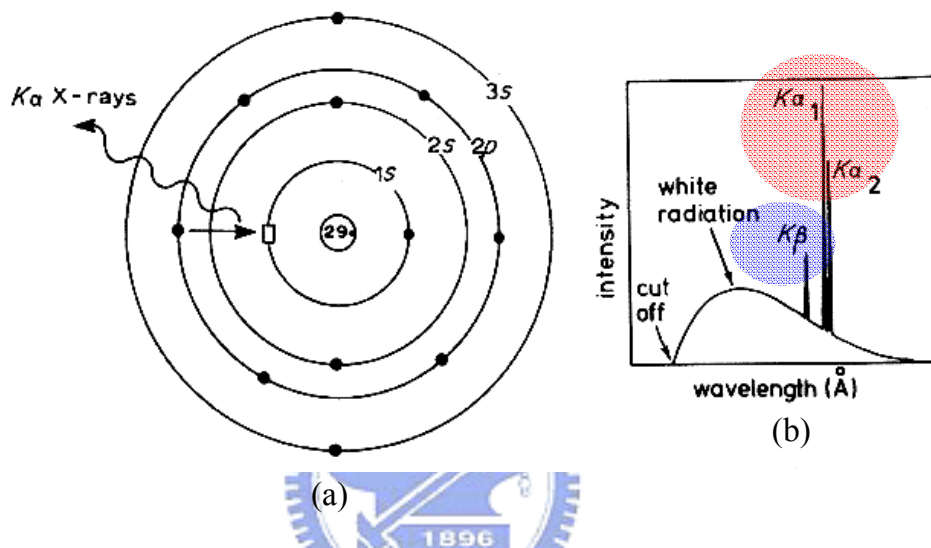


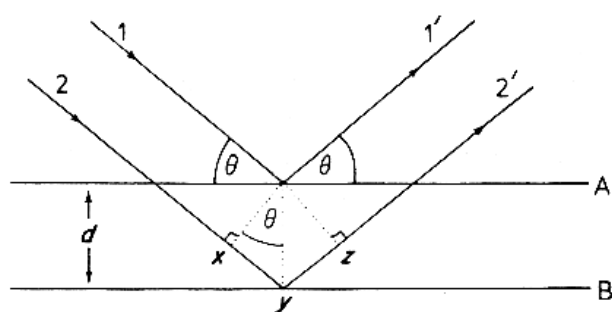
圖 14、(a) Cu 之 $K\alpha$ X-ray 發生，此藉由 1S 電子游離而 2P 電子填入 1S 軌域而放出。(b) Cu 之 X-ray

2-2 X-ray 繞射：

在 X-ray 被發現的時代，人們對於固體的內部結構所知甚少。然而晶體外部的規則形狀使科學家相信其內部結構亦有規則性。德國物理學家 Laue 推測假使晶體確定由規則排列的原子所組成，則晶體應可作用成三度空間的光柵，而具有將短波長輻射繞射的能力。此現象引發了布拉格父子的興趣，並成功的運用 X-ray 繞射決定一些晶體結構。布拉格並不以三度空間光柵之觀點考慮 X-ray 繞射，而是基於 X-ray 被原子平面反射的觀點設想出一更簡單的處理方式。如圖 15 所示，一單色 X-ray 以一 θ 角度入射於一晶體表面，A、B 代表一組間距為 d 的兩晶面。當兩反射線

1'和 2'之路徑差等於波長 λ 或其倍數時，會產生建設性干涉。如此 X-ray 繞射之條件為：

$$2d \sin \theta = n \lambda$$



$$xy = yz = d \sin \theta$$

Therefore,

$$xyz = 2 d \sin \theta$$

$$xyz = n \lambda$$

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$



圖 15、符合 Bragg's law 之繞射示意圖



2-3 數據的收集

常見的繞射技巧是使用由許多細小且方向雜亂顆粒所組成的粉末暴露於單光 X-射線中。假設取一晶體並將其磨成粉末並不會破壞晶體結構，而只是產生了數以百萬計的指向各種可能方向的極小晶體。倘若將這些磨成粉末的晶體於一單色 X-ray 光束中，則對特定的晶面而言，都有些晶體滿足布拉格方程式的要求。圖 16 表示一單色光束照射晶體粉末 A。CD 代表晶體中滿足布拉格方程式的一個特定晶面，因此一部份光束會沿著 AX 而反射。同理舉有相同晶面而排列於 EF 方位的晶體會將部分的入射光束反射至 AY 方向。此一晶面存在各種可能的方位，而將產生半垂直角(Semi-Vertical angle)為 2θ 的反射線圓錐體。

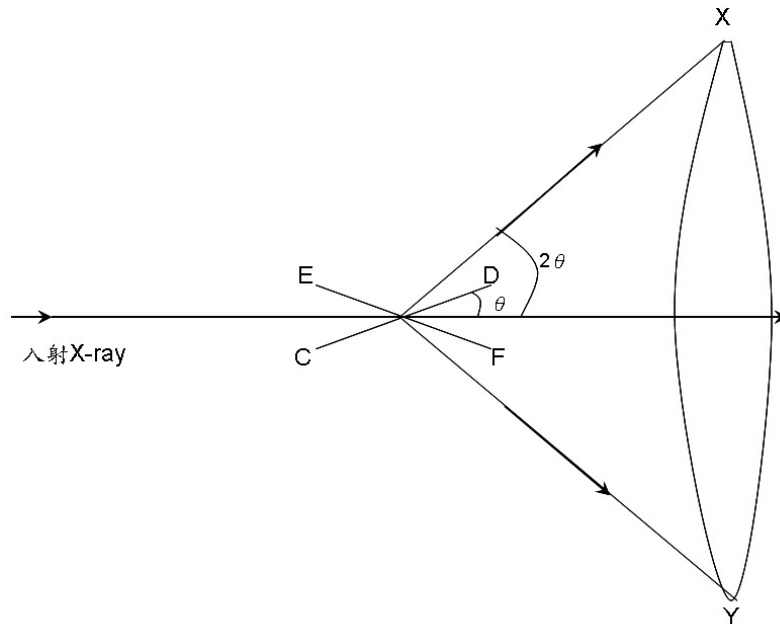


圖 16、繞射圓錐的形成

2-3-1 照相法

最早由 Debye 和 Scherrer(德國 1916 年)以及 Hull(美國 1917 年)各自發明出 X-ray 粉末繞射的技術，此一技術是將單色的 X-ray 照射一多結晶性樣品，並記錄照相底片上的繞射圖錐，如圖 17 所示。

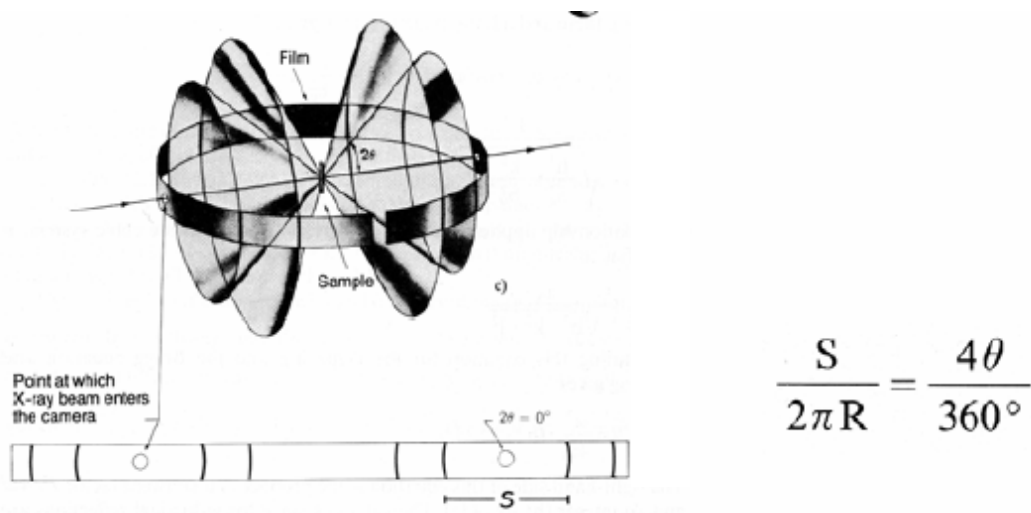


圖 17、Debye-Scherrer 照相法

而圖 18 表示一典型的 Debye-Scherrer 照相機之平面，將預備好的樣品垂直插入置於試樣槽上的一小塊黏土當中，試樣槽的位置以一可動的磁盤加以調整，在暗房終將底片裝於相機上。然後將相機正對著 X 光管的口使其暴露在 X-ray 當中。暴露之後，在依暗房內將底片自照相機中取出，將底片浸泡在顯影劑中，最後沖洗及乾燥。由相片中的弧長可以利用公式：

$$S/2\pi R=4\theta/360^\circ$$

求得相對的 θ 角。

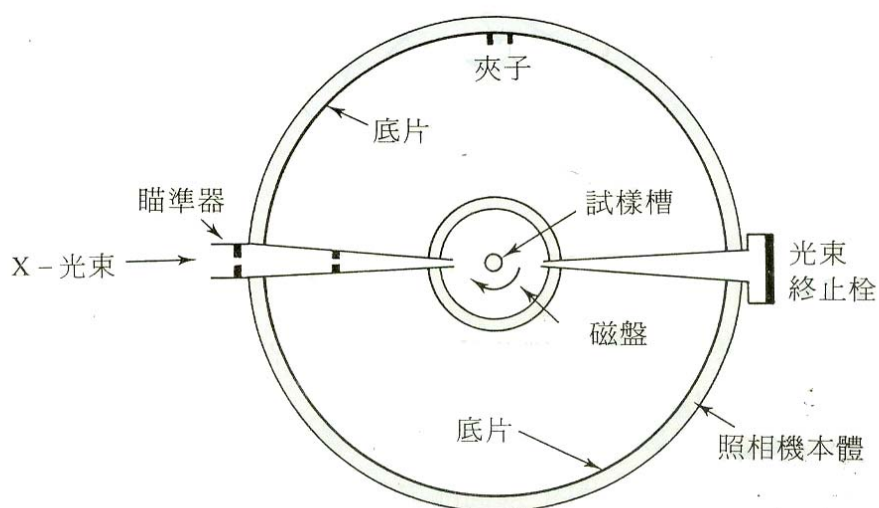


圖 18、Debye-Scherrer 照相機

此為古典的方法，現今已不使用，改良過後的技術已不需使用膠捲而改用影像版式偵測器(Imagine plate)，不但可以重複使用而且讀取強度與繞射峰的比對都更為精準。

2-3-2 粉末繞射法

雖然底片技術能夠產生準確的 X-ray 粉末繞射數據，但所需時間較長則為其缺點。除了暴露時間長外，處理底片亦需時間，另外約需一小時以測量圖樣並進行其後的計算以導出 θ 值。相形之下，粉末繞射儀不需半小時即可產生準確的數據。圖 19 為目前之粉末繞射儀配置圖。

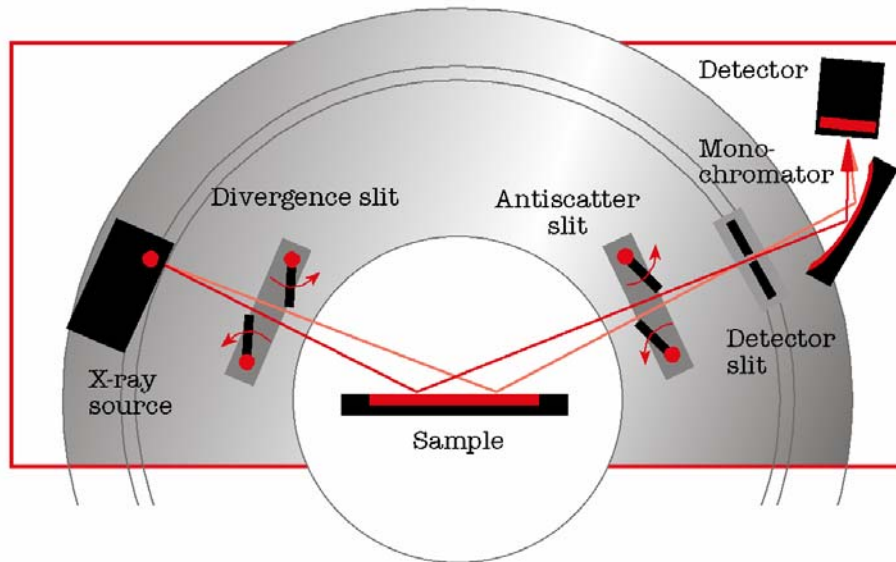


圖 19、粉末繞射儀

2-3-3 圖譜的比對

每一結晶物質均有其獨特的 X-ray 射線圖譜，此乃由於繞射峰的位置隨晶胞大小而定，而其強度則受所存在之原子形式及在晶格中的排列方式影響。正如每個人皆有自己的特徵指紋而能加以確認一樣，一未知的固體亦可自特有的粉末繞射圖譜加以鑑定。

標準樣品繞射圖譜的收集工作肇始於美國 Dow 化學公司的 Hanawalt、Frelve 和 Rinn 等人。到 1969 年後，世界性組織粉末繞射標準委員會 Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) 接續收集世界上各研究單位所得的最新繞射分析結果，加以整理作成 data cards，

每一種化合物一張，上面有化合物的化學式、結晶構造、晶格常數、原子面間距離 $d(h,k,l)$ 及其資料來源等。

2-4 晶體結構分析流程：

X-ray 繞射是獲得晶體結構的重要方法，以下為從單晶樣品到最後得到結構模型之流程順序如圖 20 所示^[46]：

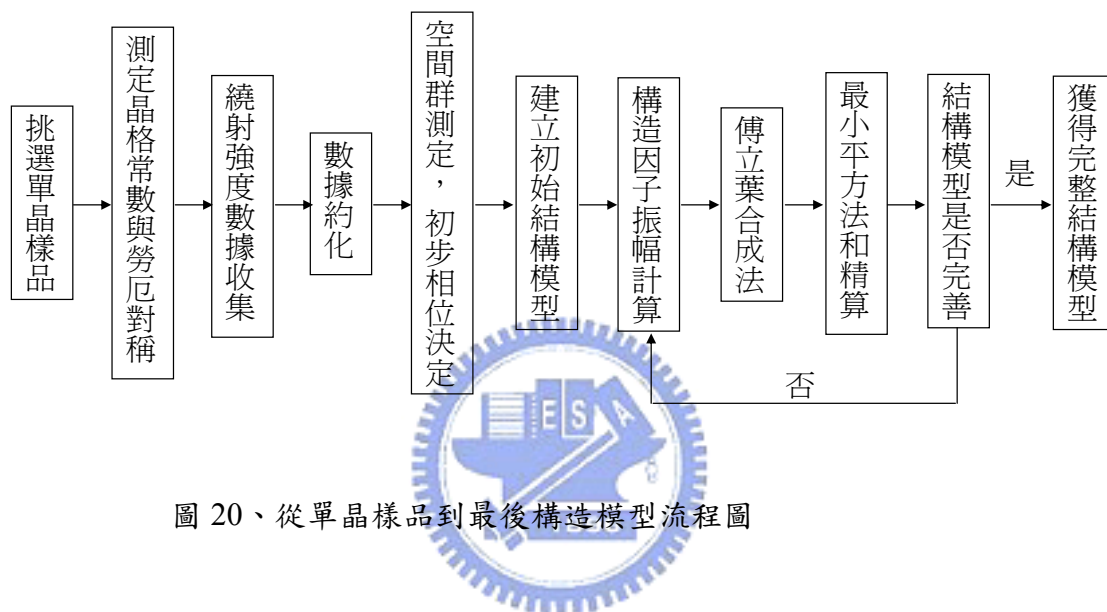


圖 20、從單晶樣品到最後構造模型流程圖

2-4-1 晶格常數與勞厄對稱：

在繞射強度數據收集前，須先測定晶格常數(unit cell parameter)和判定勞厄對稱^[47, 48](Laue symmetry)，晶格常數包括晶格之 a 、 b 、 c 三晶軸長與 α 、 β 、 γ 三軸之夾角，勞厄對稱它代表晶體倒置晶格的對稱性，包括晶格型態(Lattice type)以及某些存在的螺旋對稱軸或滑移面。當晶體的晶胞並非主晶格(Primitive cell)時，因為晶體具有某些特殊的空間對稱，使得某些倒置晶格點的結構因子(structure factor)為零，也就是這些點不會發生繞射，此現象稱為消光(Extinction)，由於此消光現象我們可以計算出各空間群所擁有的系統缺(systematic absences)，藉此在解析晶體結構的過程中我們可以對照 X-ray 對晶體繞射中的系統缺來找出對應的空間群。使用二

維偵測器收集數據約需數小時至一天即可，而用二維偵測器收集數據主要要有兩種方法：

- A. 擺盪法^[49](Oscillation Method)：偵測器固定，將晶體以小幅度的方式擺盪，讓偵測器將繞射點之繞射強度呈現在一個圖像上。
- B. 固定法(Stationary Method)：收集數據時將晶體固定，偵測器對晶體作 ω 角掃描，如同用一維偵測器之 $\omega/2\theta$ 掃描。

2-4-2 數據約化：

在收集數據的過程中，因單晶內有很多反射面，各反射面所含的原子數不同，對 X-ray 繞射的能力也不相同，因此造成繞射強度上的差異，必須將數據約化(Data reduction)成可觀測的結構因子(observe structure factor)。單晶繞射強度(I_H)與觀測的結構因子(F_{ab})之間有下列關係式：

$$I_H = k |F_{ab}|^2 L \rho A$$

k ：尺度因子(Scale Factor)，為一特定常數。

L ：勞倫茲因子 (Lorentz factor) ^[50]

ρ ：偏極化因子(Polarization factor)

A ：晶體對 X-ray 的吸收因子，取決於晶體的形狀、排列及成分

(a)勞倫茲因子：理想的 X-ray 造成的 Ewald sphere 應該是沒有厚度的，但是真實情況並非如此，不同的倒置晶格點隨著晶格旋轉掃過的反射球殼時間長度就不相同，也因此會造成繞射點相對強度沒有相同的比較標準，所以以勞倫茲因子來校正。

(b)偏極化因子：一束未經偏極化的入射 X-ray 經電子散射後繞射線會產生部分偏極化的情形，導致繞射點間相對強度改變，湯姆森(J.J. Thomson)導出兩者的強度關係：

$$I_{2\theta} = I_0(n_e^4/r^2 m_e^2 c^4)(1 + \cos^2 2\theta)/2$$

2θ : 入射 X-ray 與散射 X-ray 之夾角

$I_{2\theta}$: 散射光的強度

I_0 : 入射光的強度

n : 有效的散射電子數

r : 測量點與散射物的距離

m_e : 電子質量

c : 真空中的光速

$(1 + \cos^2 2\theta)/2 = \rho$ 表示散射 X-ray 的偏極化因數

(c) 吸收因子：當晶體的體積較大或晶體內含有較輕的元素時，因 X-ray 通過晶體時被晶體吸收而改變繞射點強度的情形較為顯著，因此需要做此吸收上的校正，而通過晶體之光程與物體之吸收係數也會有影響。

(d) 尺度因子： $|F_c|$ 純粹由計算而來，與實驗條件無關，但 $|F_{ob}|^2$ 正比於 I_{ob} 受實驗條件影響，因此如果不做尺度調整則會產生同一個晶體在不同實驗環境下有不同的結果，這是不合理的，因此我們必須排除實驗條件的影響把兩者調整到相同的尺度。

2-4-3 傅立葉與電子密度解晶體結構：

由於晶體是由晶胞重複堆積而成，所以我們得到的散射波是由整個晶體中所有的晶胞散射而成，然而繞射點的產生是由於各晶胞間散射波的建設性干涉，其條件為相鄰兩晶格間散射波相位差為 2π 的整數倍。當晶體受 X-ray 繞射時，沿晶格面循週期性變化，而任何具週期性的性質均

可由傅立葉函數表示，因此傅立葉函數最適合於解決複雜的晶體結構問題。

晶格內位於 XYZ 位置之電子密度可用 $\rho(XYZ)$ 表示，我們可制訂一傅立葉函數，使每一項均代表電子密度之駐波，因任一層晶面可作為 X-ray 之反射面，以致每組駐波可散射 X-ray 使產生強度 $|F_{hkl}|^2$ 。平行 hkl 晶面之駐波可由傅立葉函數之一項代表，而結構因子 F_{hkl} 即為該項之係數。全部電子密度 $\rho(X,Y,Z)$ 則包含 hkl 所有值之總和：

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl}^2 \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]$$

因此，如果能得到結構因子 F_{hkl} ，則可以從式子中獲得晶胞內的電子密度分佈函數 $\rho(x,y,z)$ ，也就是可以知道原子位子的排列方式而解出晶體結構，電子密度高的地方即為原子位置填佔的部分。但是從實驗中所得到的繞射資訊是各繞射點的強度 I_{hkl} ，並非結構因子，即結構因子之絕對值，其中只提供了結構因子大小的訊息，並不包含相位(Phase)，所以相位問題變成了解晶體結構的主問題。為了處理相位問題目前常用的兩種方法為利用派特森函數與直接法來解析。

A 派特森(Patterson)函數解析複雜晶體結構之方法：

1. 使用空間對稱元素：依據已知空間對稱性以及對稱元素(symmetry element)找出可能的原子對等點位置。
2. 以重原子當座標：利用重原子之結構因子高於其它原子，同時重原子之繞射能力必高於其它原子的特性。以派特森函數找出這些重原子的位置，即可定出某些傅立葉函數中之相位，此方法非常適用於解析金屬氧化物或有機金屬物之晶體結構。

B 直接法：

因為繞射點間之相位具有一定關係存在，而且空間中不會有負的電子密度，利用此關係以及相對或然率可導出構造因子之相位，此方法常應用於各原子繞射能力相當之晶體，且為現今解小分子結構最常使用之方法。

2-4-4 最小平方法之精算(Least Squares Refinement)^[51, 52]

因電子密度所轉換出來的原子位置並不會百分之百落在完全正確的地方，為了尋找最合理的位置，所以利用最小平方法(Least Square)來精算(Refine)原子參數與其他變數。

在之前所計算的電子密度並沒有加入溫度的效應，也就是說假設原子為靜止不動，但是實際上原子本身是有在做熱振動的，溫度越高振動的幅度也就越大，電荷分佈也就越鬆散，散射因子也越小。再加上同一位置可能有不同的原子填佔因而增加了一統計因子的修正項，最後獲得一理論 F_c ，其中：

$$D = \sum w_H (| F_{ob} | - | F_c |)^2$$

其中 w_H 為各繞射點之權重，當 D 越小時表示觀測與計算的結構因子越接近，理論與實驗也就越符合。

經過幾次的循環逼近運算，直到收斂，最後可得到一個越小越好的 R 因子(R-factor)，定義為：

$$R = \sum (| | F_{ob} | - | F_c | |) / \sum | F_{ob} |$$

當精算過程收斂而獲得完整與合理之結構時，其包含原子位置、熱參數、原子間距及夾角和最後精算結果之 R 值將數據結果匯入繪圖軟體(如 ATOMS)中即呈現晶體原子之三度空間排列結構。

2-5 合成方法

固態化合物的合成非常的多變，不同的合成方法、溫度、時間、催化劑等都會有不同的反應結果。部分較穩定的固態化合物可以有很多不同種的合成方法，但對於熱力學不穩定的化合物而言，合成方式便顯的較為嚴苛。因此，依照需求來選擇適合的合成方法是相當重要的，如纖維狀、薄膜、陶瓷、粉末、奈米粒子和單晶...等，以下列出一些常見合成方法：

2-5-1 固態燒結法 (solid state method) [53, 54]

燒結法為合成固態化合物中蠻常見的方法，可以元素態、二元、三元等化合物之粉末當成反應物混以適當之比例，之後在高溫中燒結直到形成產物為止。一般的固態燒結法能夠掌控的便因只有溫度跟時間，所以產物的形狀、顆粒的大小、反應的均勻度等便無法很有系統的控制，此為固態燒結的主要缺點。本論文實驗所採用即為此方法，但在燒結之前，先以石英管填裝，抽真空後封管才放入高溫爐內反應，以避免反應物與空氣生成氧化物或氫氧化物。

2-5-2 水熱法 (hydrothermal method) [55-57]

此方法主要是模擬礦物生成的反應情況，使其在中溫(100~500°C)高壓下進行反應。水熱法以水為溶劑有兩種功能，一是當壓力傳送的媒介，另一則是以水為溶劑較環保，對自然的傷害較低。因此在密封的情況下，有製作高孔洞性的材料的潛力，如沸石、分子篩等。而如今奈米領域的突破，近年來更有人以此法來製造奈米材料，然而此法目前有幾項問題仍在努力突破中：

- a. 應用於一維材料之結果並不理想，所得產品普遍出現粒徑分佈不均以及不易小於 sub-100 nm.
- b. 反應條件難以控制
- c. 目前尚未有明確的反應機制

2-5-3 溶膠-凝膠法 (sol-gel method) ^[58]

溶膠-凝膠 (sol-gel) 法已被廣泛地應用於製作不同形式，包括粉體、塊材與薄膜等氧化物材料。溶膠-凝膠法係將金屬烷氧化物 (通式: $M(OR')_x$ ，其中M為金屬元素，R'為烷基，x則為1~6的整數) 或水溶性的金屬鹽類溶於含水的溶液中，進行水解(hydrolysis)與縮合(condensation)反應，所得之膠體或沉澱物，再經過清洗、乾燥、鍛燒等步驟，即得金屬氧化物粉體或一體成型塊材。使用溶膠-凝膠法的優點非常的多：

- a. 反應物種多
- b. 比起傳統固態反應，可以在低幾百度溫度的條件下製備
- c. 容易製成任何形狀，像是塊材、纖維、薄膜、單一大小的粉末
- d. 能夠製備顆粒較小且較均勻的氧化物材料

然而所製造出來的材料會含有大量的羥基，若受熱時非晶型物質開始脫水，結晶；其結構隨著時間作相當程度的變化，各種物理與化學特性亦隨之變化。

2-6 長晶方法：

2-6-1 布里奇曼法(Bridgman method)^[59-61]

在一溫度梯度下的環境下，熱的一端為熔溶態，晶體會在較冷

之一端形成，晶體成長受溫度梯度和坩堝移動速率影響，如圖 22。提高溫度梯度、降低坩堝移動速率均能形成較優良之晶體。

2-6-2 柴式長晶法(Czochralski method)^[62, 63]

以電阻加熱或高頻感應加熱等方式，將放置在以白金、石英、氮化硼或石墨製成的坩堝之結晶素材加以熔解並且保持在比熔點稍高的溫度，把晶種(seed)插入液面，以每分鐘轉 2~20 圈的速率旋轉，同時以每分鐘 0.3~10 毫米(mm)的速度緩慢的往上拉引，形成具有晶種方位排列之較大圓柱狀單結晶方法。已形成之結晶因和容器沒有接觸，所以不會受到機械應力，可獲得及好之單晶，其實驗裝置如圖 21 所示。

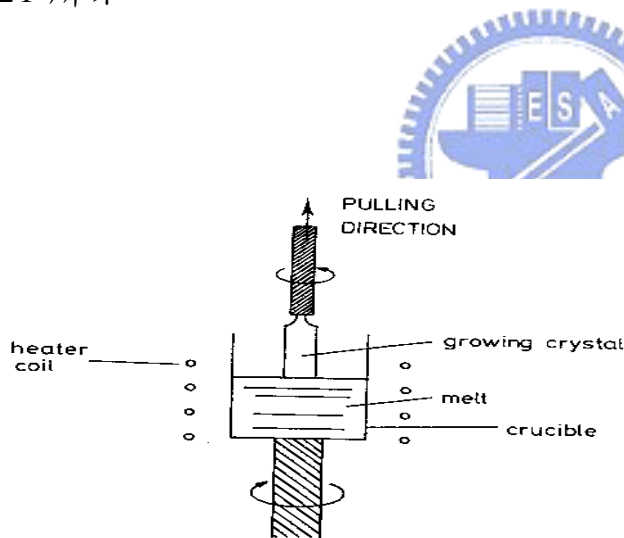


圖 21、柴式長晶法

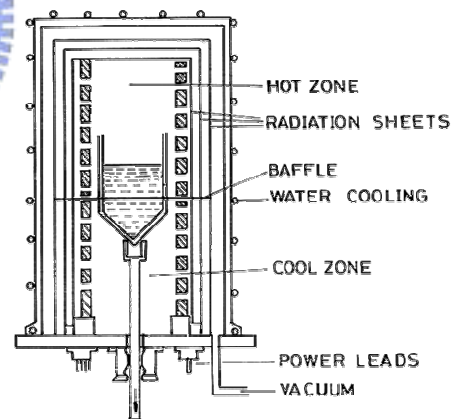


圖 22、布里奇曼法。

2-6-3 助熔劑法(Flux method)^[64-66]

在固態燒結時，常加入鹽類(如 KCl、NaCl 等)使其在高溫時的熔溶態能幫助晶體之生成，此法需注意鹽類是否會與化合物產生反應，以免因

助熔劑而破壞產物之合成。此方法最好在管狀爐中反應以給予一溫度梯度，以便晶體生成後可在較冷端成長。

2-6-4 火焰法(Verneuil flame fusion method)

1904 年，法國的 Verneuil 教授發明了火焰法(Flame Fusion Method)，此方法主要是替高熔點的氧化物做晶體的成長，此方法乃利用化合物粉末連同氧氣一起通過極高溫（約 2500°C）的環境，熔溶後以液滴的方式滴到晶種上形成一個長晶的現象（如圖 22 所示）。Verneuil 教授也是第一位成功的以這個方法製造出珠寶用的紅寶石。

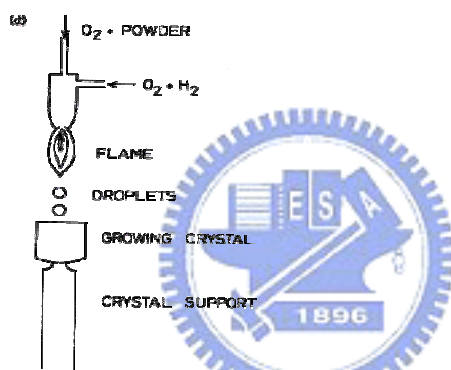


圖 23、火焰法

2-6-5 電弧熔煉 (Arc Melting)^[67]

利用高壓電接觸，使其瞬間產生一電弧，此溫度可達兩千多度，因此可以幫助熔點較高之化合物瞬間熔融，以達到長晶的目的。此反應必須先將樣品壓片，讓樣品以最小的空間參與反應來達到養晶的最大效果。由於樣品在上下與左右兩方向，都存在溫度梯度的狀況，故導致產物的不均相。為了使樣品氧化問題降到最低及延長電極壽命，電弧通常在充滿氫氣的環境下使用。