

高解析度 X 光粉末繞射實驗設施

High Resolution Powder X-ray Diffraction Beamline

科學研究方向：

提供一個全方位的材料結構分析平台，可用於各類粉末及薄膜樣品在各類型樣品環境條件下的結構分析，可作為連結材料物性、化性的重要分析技術。應用範圍包含未知材料結構鑑定、臨場 (*in-situ*) 實驗分析、晶相分析及晶粒大小分析等。

主要實驗技術：

- 超高解析度粉末繞射技術：使用自製的多晶體分析器 (multi-crystal analyzer, MCA)，獲取超高解析度粉末繞射數據，藉以進行未知材料結構的解析。
- 高解析度粉末繞射技術：使用一維偵檢器 (MYTHEN 24K)，其優秀的數據解析度、數據範圍及收集速度，搭配高 / 低溫、氣體吸脫附、高壓、電池充放電及各類催化反應等樣品條件，將可獲取材料動態結構之資訊。
- 二維粉末繞射技術：使用二維偵檢器 (PE XRD1611)，提供繞射訊號具異向性 (anisotropic) 數據的材料分析，如纖維繞射、金屬研究及液晶研究等。
- 低掠角粉末繞射技術 (grazing incident diffraction)：用來分析薄膜微結構，是研究晶體狀態、晶相、晶粒度、應力 / 應變及優選方向 (preferred orientation) 重要工具。

概要介紹

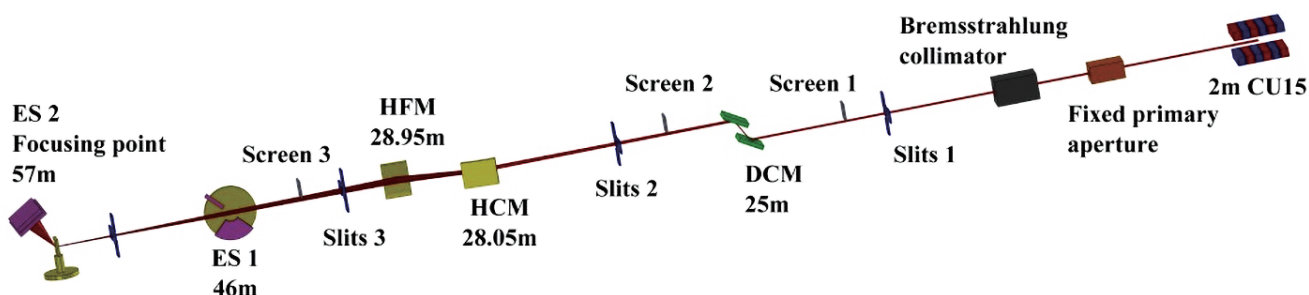
為提供國內粉末繞射研究群更深入且廣泛性的研究動能，TPS 19A 高解析度 X 光粉末繞射光束線 (High Resolution Powder X-ray Diffraction, HRPXRD) 的設計概念為提供快速、高解析度、樣品多樣化環境等訴求，期望高品質的繞射數據及友善的光束線操作界面，可讓各研究團隊專注於科學研發及產學技術發展，帶動質與量並重的研究開發模式。X 光粉末繞射為發展成熟的研究技術，廣泛運用在物理、化學、材料、地質等研究上，然而在 TLS BL17A1 及 BL01C2 粉末繞射光束線，因光源亮度、束散度及偵檢器的限制下，無法進行高解析度的粉末繞射實驗，而倚重 TPS 強大的光通量及低束散度特性，將可成就高解析度實驗，帶領粉末繞射研究群邁向新的里程碑。

TPS 19A 高解析度 X 光粉末繞射實驗設施規劃安裝低溫真空聚頻插件磁鐵 (CU15)，磁格週期長度為 15 mm，預計可產生 X 光能量範圍為 10 - 35 keV。而光束線總長約 61 米長，包含前端區、光學元件區及粉末繞射實驗站區，其光束線規劃如圖一，主要光學元件系統包括：液氮致冷雙晶體單光儀，可提供高能量解析模式 ($\Delta E/E = 2 \times 10^{-4}$) 及高光通量 (5×10^{14} 光子 / 秒)；聚焦鏡系統包括：一平面準直鏡及一水平聚焦鏡，水平聚焦比例約為 1:1，以減少光束發散程度，聚焦點設定於第二個實驗站的末端 (57 米)。第一個實驗站內包含一台大型 3 環粉末繞射儀，並同時掛載三套多晶體分析器 (MCA) 及一維偵檢

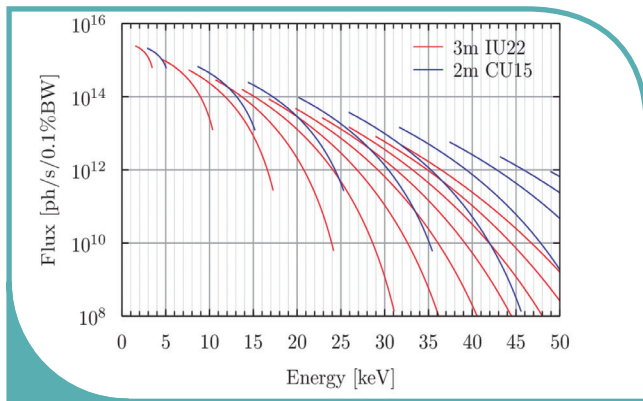
器 (MYTHEN 24K)，第二個實驗站則安裝大型二維偵檢器 (PE XRD1611)，可分別提供不同類別的實驗需求。為了提高實驗效率，兩個實驗站內均各安裝一座六軸機械手臂樣品置換系統，提供樣品置換自動化實驗。光束線也提供各類樣品環境多樣性設備，例如高溫熱風槍 (1000 °C)、高溫爐 (1200 °C)、液氮低溫設備 (90 K)、液氦超低溫設備 (4 K)、氣體吸脫附設備及電池充放電設備等。

光束線介紹

TPS 19A 光束線使用的光源是一座 2 米的低溫真空聚頻插件磁鐵 (CU15)，這是第一座使用冷凍機式冷卻磁鐵到 80 K 之低溫永磁真空聚頻磁鐵，且為中心磁鐵小組自主研發，挑戰性相當高，然而發展此類光源設備已是全球同步加速器光源的趨勢，其優點是可提供更高能量及更高亮度的硬 X 光光源，與第一期光束線使用的常溫真空聚頻插件磁鐵 IU 22 相比，CU15 具有更短的磁週期，可產生更高能量的 X 光光源，且其最小磁隙設計值為 4 mm，有效 K 值為 1.81。若與 IU22 相比，在 10 keV 以上的光子能量下 (如下頁圖二)，光源亮度具有相當優勢。CU15 的主要特點是使用 (1) 具有高殘餘磁場的 PrFeB 類永磁材料、(2) 具有力補償模組的機械框架、(3) 溫度控制系統、(4) 低溫冷卻器 (以補償各種熱負荷源) 和 (5) 與儲存環的真空規定兼容。



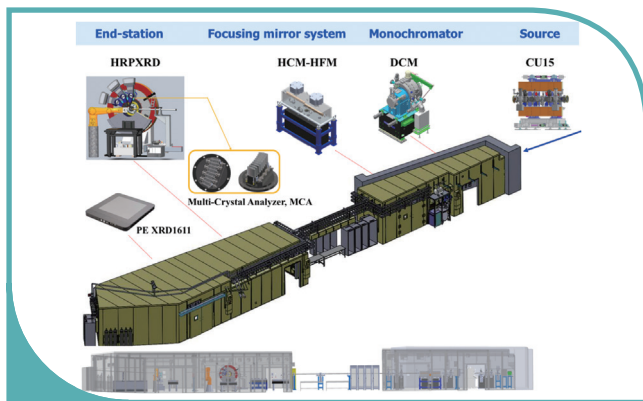
圖一 TPS 19A 高解析度 X 光粉末繞射光束線光學設計配置圖



圖二 2m CU15 及 3m IU22 之理論光通量計算 (IU22 gap = 6.0 mm, CU15 gap=5.5 mm)

TPS 19A 主要光學元件為一台低溫冷卻雙晶體單光儀 (DCM) 和一對準直鏡及水平聚焦鏡系統，光束線重要元件規劃如圖一及圖三所示。高解析度粉末繞射需要具有高能量解析的低發散 X 光光束。在傳統設計中，準直鏡置於 DCM 之前可降低入射的光束發散。然而，台灣光子源本身的束散度相當低，其垂直發散幾乎達到繞射極限。因此，在此光束線的設計中省略了準直鏡，且考量光束線上游的空間有限，故將 DCM 配置於 25 m 處。為了 X 光能量範圍和機械可行性，此 DCM 中安裝了兩個可切換的晶體組，一個是 Si(111) 晶體，另一個是 Si(311) 晶體。為了降低熱效應，使用液氮低溫冷卻系統，以最小化晶體的熱變形程度。

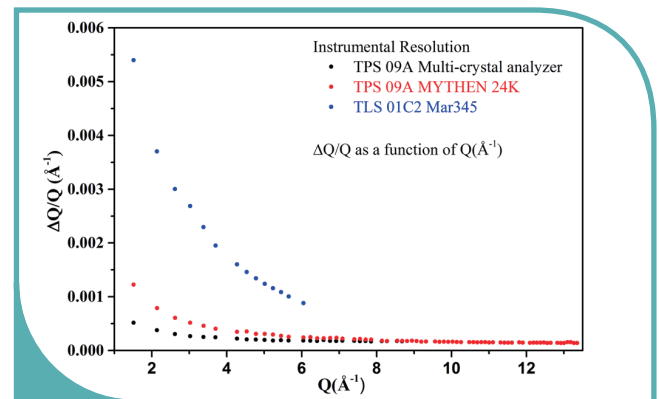
在 DCM 之後，準直鏡及水平聚焦鏡被分別規劃放置於 28.05 米及 28.95 米處，聚焦點設計為 57 米處，縮相比約莫 1:1，此兩面反射鏡均為圓柱鏡，曲率為 22.44 km，斜率誤差優於 0.5 μrad 。根據光學模擬，在 46 米樣品位置處可得到約 $400\text{ }\mu\text{m} \times 400\text{ }\mu\text{m}$ (HxV) 的光斑，57 米樣品位置可得到約 $300\text{ }\mu\text{m} \times 600\text{ }\mu\text{m}$ (HxV) 的光斑。兩面鏡子採面對面水平放置，可以使垂直光束發散的程度最小化。考慮光通量、工作能量和真實鏡面長度等因素，鏡子的掠角設定為 2.5 mrad。此外，兩面反射鏡皆各有三層反射塗層，分別為 Pt、Rh 及 Si，可大幅降低高次諧波的影響。通過光學模擬，當考慮上述光學參數時，在 15 keV 時，預期光通量為 5×10^{13} 光子 / 秒，其能量帶寬為 1.1 eV。在 30 keV 時，預期光通量為 3×10^{12} 光子 / 秒，其能量帶寬為 2.4 eV。



圖三 TPS 19A 高解析度粉末繞射光束線重要元件規劃

實驗站設計

TPS 19A 兩個實驗站內規劃安裝三種不同的偵檢器系統：(1) 多晶體分析儀 (MCA)、(2) 一維偵檢器 (MYTHEN 24K)、和 (3) 二維偵檢器 (PE XRD1611)。根據經驗，若使用 15 keV 的 X 光光源和 0.2 mm 毛細管裝填標準品 LaB_6 ，MCA、MYTHEN 24K 及 PE XRD1611 所呈現的繞射峰半高全寬 (FWHM) 分別為 0.005、0.02 和 0.06 度，其設備解析度如圖四。顯然地，MCA 具有最佳分辨率。然而，MYTHEN 24K 亦可在數秒內提供相當高解度的數據質量，雖然 PE XRD1611 的解析度稍差，但是對於薄膜或需要異向性結構資訊的材料，它仍是一個很好的工具。對於未知材料結構或電子密度研究，毫無疑問，MCA 是最佳選擇。然而，在全球的光源設施中，大多數粉末繞射光束線為了簡化 MCA 的設計，使得各個晶體沒有調整機制。TPS 19A 光束線建造團隊嘗試引入一種精細可調機制，使每個晶體可被更精確和快速地調校。經實驗測試，MCA 提供的超高解析度數據具有極窄的峰寬、高訊雜比及極低的背景值，不僅可以用於結構鑑定，亦用於電子密度分佈研究。



圖四 儀器解析度 ($\Delta Q/Q$) 分佈 (MCA, MYTHEN 24K, Mar345 IP detectors)

結語

高解析度 X 光粉末繞射實驗設施充分利用了台灣光子源高光通量及低束散度的特性，完成後將可提供用戶高效率、高解析度的粉末繞射數據，無論在材料靜態結構或是臨場動態結構分析上，將可提供分子結構及材料性質間連結的重要關鍵資訊，其可應用的領域寬廣，預期將對學術研究及產業應用帶來全新的科研契機及動力。

本文主要由科學研究組莊裕鈞博士提供文稿，張仲凱先生及劉祐誠博士提供圖檔。

計畫 / 建造主持人：

國家同步輻射研究中心

莊裕鈞博士

(chuang.yc@nsrrc.org.tw)

