

儀器總覽 Introduction to Instrumentation

材料分析儀器

Material Analysis Instrument

序言

工業革命以來，儀器技術伴隨科技發展、學術研究及產業需求而蓬勃發展，為人類生活帶來重大變革；近年來政府開始積極推動儀器產業發展，列為重點產業及重要關鍵技術之一，每兩年專案規劃儀器產業技術發展策略，以期帶動本土儀器產業技術發展。本中心進行精密儀器研究發展與技術服務廿餘年，深感國內儀器資訊之重要，陸續編輯出版『科儀新知』、『科儀叢書』等專業刊物及建立『全國科學儀器網路查詢系統』供各界使用。近年來科技發展一日千里，新穎設備不斷問世，系統愈形繁雜，新名詞、新術語層出不窮，本中心乃編纂兼顧廣度與普及性的儀器百科全書，有系統且廣泛地介紹各種科學儀器，『儀器總覽』便是此一構思下之產物，透由國內專家、學者參與，藉深入淺出的解說一方面為廣大青年學子與社會人士解讀各種科學儀器，另一方面亦作為相關技術人員補充專業領域之儀器知識的參考工具。

鑑於儀器係結合光、機、電、真空、控制等物理、化學及生命技術之整合系統，種類繁多，各國分類標準及涵蓋範圍亦隨該國產業現況而異，而我國在工業生產統計分類上尚無精密儀器產業類，「儀器總覽」則依儀器用途概分為八大類組，涵括基本物理量量測儀器、光學量測儀器、化學分析儀器、材料分析儀器、表面分析儀器、電子測試儀器、醫療儀器、環境及安全衛生檢測儀器等，從基本簡易的量測儀器到尖端複雜的分析儀器，盡皆包羅其中。每項儀器的內容儘可能以淺顯易懂的文字表達，避免太過專業的術語與公式，並著重基本原理的說明與實際的應用介紹。

本總覽自 84 年 11 月開始規劃，從架構的研擬，儀器項目的分類，到實際內容的撰寫與審核，共邀集了約二百位儀器相關領域的學者專家共同參與，其中包括大專院校教授、研究機構研究人員、醫學中心的醫生及技術人員等，本總覽承蒙專家學者於百忙之中鼎力協助，方能順利付梓，對所有參與撰稿、審稿及編輯的單位與人員，特致謝忱。本總覽內容如有疏漏之處，冀望各界先進不吝指正，俾供未來修訂增補時之參考。

黃文雄

謹誌

中華民國八十七年九月一日

編審委員

總召集人

黃文雄 國科會精密儀器發展中心主任

副總召集人

陳建人 國科會精密儀器發展中心副主任

分組召集人

張良知 國科會精密儀器發展中心顧問

委員

梁振民 中山科學研究院材料研發中心研究員

陳振文 中山科學研究院材料研發中心研究員

陸懋宏 國立交通大學光電工程系教授

賀方涓 工業技術研究院光電工業研究所研究員

薛新國 工業技術研究院光電工業研究所顧問

(按姓名筆畫序)

編輯說明

一、編輯目的

儀器在科學研究與工業生產上是極為重要的工具，且與日常生活的關係，如食品檢驗、環境偵測、醫療診斷等，亦日趨密切。環視國內現有之儀器書刊，或為龐大深入之專書，或為尖端之技術性論文，欠缺對儀器廣泛而完整的介紹。精密儀器發展中心彙編本「儀器總覽」，即希望由全面性的角度出發，以較為淺易卻不失完整的方式，向讀者介紹各種儀器。

因為內容較為淺易，故適合大專院校學生與從事儀器相關工作人員，甚或一般社會大眾，建立對儀器基本的認識與瞭解。因為涵蓋了各種領域的儀器，故也適合對某類儀器相當熟悉之研究人員或儀器廠商參考使用。

二、範圍與分類

本總覽收錄之儀器項目以商業化產品為原則。功能過於簡單之工具，因不具備完整的量測或分析功能，不在收錄範圍。所收錄之儀器，依其應用領域，概分為八個類組：

- 基本物理量量測儀器
- 光學量測儀器
- 化學分析儀器
- 材料分析儀器
- 表面分析儀器
- 電子測試儀器
- 醫療儀器
- 環境及安全衛生檢測儀器

各類組依其所含儀器之功能、性質，再細分為不同次項目。

三、基本格式

每項儀器原則上以二至四頁之版面介紹，其內容由以下項目所構成：

1. 名稱：儀器的中、英文名稱
2. 關鍵字：列出該儀器內文中重要的關鍵字與關鍵詞，中、英文並列。
3. 基本原理：說明儀器運作的基本原理與概念。
4. 結構示意圖：利用平面結構圖標明儀器的各項元件，或以方塊圖說明儀器各部份的功能。

5. 規格與特徵：說明一般商業化產品的規格及其優、缺點。
6. 應用與用途：說明儀器主要的應用及其操作技巧。
7. 參考文獻：列出相關的書籍及文獻資料，以供讀者更深入探討之參考。

極少部份的儀器，因其特殊性或解說上的需要，未完全遵循上述原則，例如部份醫療儀器，因涉及人體安全，增列儀器使用安全事項。有些儀器則因其較為簡單或較為複雜，篇幅略有增減。這些都不會影響讀者之閱讀。

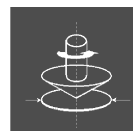
四、出版形式

為便於讀者閱讀與使用，本總覽依八個類組分冊編印，每一冊除有該類組收錄儀器之中、英文目錄外，並將該冊全部關鍵字，分別依中文及英文排序方式整理為索引，以利讀者查閱。全書並編印總目錄一冊，將八個類組的儀器目錄及索引彙整，除方便查閱，亦有助於不同類組間的參照。

在「基本物理量量測儀器」類組中，因收錄之儀器多與度量衡的標準檢測有關，特附錄經濟部公告之「度量衡單位及其所用之倍數、分數之名稱、定義及代號」，供讀者參考。

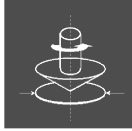
部份類組所涵蓋的儀器領域較廣，儀器種類與項目非常多，部份儀器項目於本輯中未能收錄，加上新產品陸續推出，本中心將持續增補出版。

目錄



結構與表面分析

- 1 X 光粉末繞射儀
X-ray Powder Diffractometer
- 4 X 光單晶繞射儀
X-ray Single Crystal Diffractometer
- 10 小角度 X 光散射儀
Small Angle X-ray Scattering Spectrometer (SAXS)
- 14 X 光位像儀
X-ray Diffraction Topographic Camera
- 16 X 光螢光分析儀
X-ray Fluorescence Analyzer
- 20 X 光全反射螢光光譜儀
Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometer (TXRF)
- 22 掃描式電子顯微鏡
Scanning Electron Microscope (SEM)
- 25 掃描穿透電子顯微鏡
Scanning Transmission Electron Microscope (STEM)
- 28 場發射槍電子顯微鏡
Field Emission Gun Transmission Electron Microscope
- 31 聚斂束電子繞射法
Convergent Beam Electron Diffraction (CBED)
- 34 電子能量損失譜儀及能量過濾器
Electron Energy Loss Spectrometer and Energy Filter
- 37 X 射線波長散佈分析儀
Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer (WDS)
- 41 X 射線能量散佈分析儀
Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS)
- 45 拉塞福回向散射分析儀
Rutherford Backscattering Spectrometer (RBS)
- 48 掃描式光電子能譜顯微儀
Scanning Photoemission Spectromicroscope (SPEM)
- 50 掃描式電容顯微鏡
Scanning Capacitance Microscope



54 磁力顯微鏡
Magnetic Force Microscope (MFM)

56 電力顯微鏡
Electric Force Microscope (EFM)

同步輻射材料分析

59 X 光吸收光譜
X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)

62 中子反射儀
Neutron Reflectometer

64 三軸中子散射儀
Triple-axis Neutron Scattering Spectrometer

67 中子、加馬及 X 射線放射照相術
Neutron, Gamma-ray and X-ray Radiography

74 中子電腦化斷層攝影術
Neutron Computerized Tomography (NCT)

76 核微量分析
Nuclear Microanalysis

物理性質分析

78 輝光放電分光儀
Glow Discharge Spectrometer (GDS)

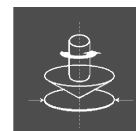
82 平行金屬板介質共振器介電測量儀
Parallel-Conducting-Plate Dielectric Resonator Dielectrometer

87 彎柄儀
Bending Beam Apparatus

90 粒徑分析儀
Particle Size Analyzer

94 旋轉式流變儀
Rotational Rheometer

99 影像分析儀
Image Analyzer



熱分析

- 102 膨脹儀
Dilatometer
 - 105 熱機械分析儀
Thermomechanical Analyzer (TMA)
 - 107 熱重分析儀
Thermogravimetry Analyzer (TGA)
 - 109 熱差分析儀
Differential Thermal Analyzer (DTA)
 - 111 示差掃描熱量分析儀
Differential Scanning Calorimetry (DSC)
-
- 113 中文關鍵字索引
 - 117 英文關鍵字索引

X 光粉末繞射儀

X-ray Powder Diffractometer

關鍵字：X 光粉末繞射儀、特性光譜、布拉格定律

Keywords：X-ray powder diffractometer, characteristic spectrum, Bragg's law

一、基本原理

1. X 光的產生

從電磁學原理知道，當帶電粒子在加速或減速過程中，會釋放出電磁波，而在巨大加速或減速過程中，所放出之電磁波具有高能量，當其波長在 $10^{-12} - 10^{-8}$ m 則成 X 光。因此常以經高壓加速之電子束撞擊陽極靶標，高速電子受到靶標原子的阻擋，急遽停止下來，其部分動能即以 X 光的形式釋出來。以急遽停止電子所產生之 X 光與原子之特性無關，而是以連續性不同波長同時出現，其中最短波長取決於撞擊電子的最高能量。如此產生的光譜為連續光譜，亦稱為白光 (white radiation) 光譜。除此之外，高速電子在撞到原子時，很容易將能量傳遞給原子中的電子，而使原子離子化。當原子內層軌域之電子被激發後，其空出之位置很快會被外層電子的躍入填滿，在此電子躍遷過程中，由於不同軌域間的能階差，X 光會隨著放出；此種過程所產生的 X 光與原子中電子軌域之能階有關，因此其波長與原子種類有關，稱之為特性輻射 (characteristic radiation)，所形成之光譜則稱為特性光譜 (characteristic spectrum)。X 光粉末繞射儀所使用的 X 光就是此種特性輻射光。

2. X 光繞射原理

1913 年 W. L. Bragg 父子在晶體結構分析實驗中，從散射 X 光的分佈情形，他們認為可以將繞射現象視為入射光被晶面反射。此種反射如同鏡面反射，入射角等於反射角。在某些散射角下，從相鄰晶面散射之波彼此相位相同，光程差為波長的整數倍，因而產生建設性干涉。滿足此條件便可產生繞射，稱為布拉格定律 (Bragg's law)。

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

不同的晶體結構晶面間距 (d) 會有所差異，其中 hkl 是

各晶面之指標，因此會有不同組合之繞射角 ($2\theta_{hkl}$)。

繞射的發生除了必須滿足布拉格條件外，也會受晶體對稱性影響。當晶胞內所含原子數目不只一個時，由於這些原子彼此的對稱關係，而限制了某些繞射的發生，稱為消光條件 (extinction conditions)。所以當 X 光照射晶體時，只有在某些特定的入射角才會出現繞射波，這主要是決定於晶胞的形狀、大小及對稱性。此外，晶胞內組成原子不同時，由於各原子對 X 光散射能力相異，故雖結構相同也會造成不同的繞射強度。基本上晶體之 X 光繞射實驗提供兩項重要訊息：一是繞射峰的位置 2θ ，二是繞射峰的強度 (I)。第一項訊息提供了晶體之晶胞形狀大小 (即晶格參數) 的資料；第二項訊息則提供了晶體內部組成原子種類及位置的資料。隨材料之晶體結構與組成變化，每個晶體此兩項資料各不相同，正如同人類的指紋一樣，因此可以利用 X 光的繞射分析來決定材料是屬於那一種礦物晶體或是結晶材料。材料在 X 光繞射之下，不同結晶化合物會產生相異的 $\{2\theta_{hkl}, I_{hkl}\}$ 組合，稱為繞射圖譜 (diffraction patterns)。利用 X 光繞射圖譜可以用來作為晶格常數之校正及晶相之鑑定。

二、結構示意圖

X 光粉末繞射儀是按晶體對 X 光繞射的幾何原理所設計製造的繞射實驗儀器。在實驗進行過程中，由 X 光管發射出之 X 光照射到試片上產生繞射現象，利用輻射偵測器接收繞射光訊號，經測量電路放大處理後在顯示或記錄裝置上給出精確的繞射線位置、強度等繞射訊息。X 光繞射儀的主要組成包括：X 光管、繞射測角儀、輻射偵測器等。

1. X 光管

一般產生 X 光的設備是利用 X 光管 (X-ray tube)，早期的 X 光管實際上就是陰極射線管。X

光管必須具有高度真空，且同時包含 (a) 電子來源、(b) 電子之加速電壓、(c) 金屬靶標。通常僅有 1% 之動能轉化成 X 光，其餘 99% 則變為熱能，因此 X 光管外層必須以水冷卻，避免過熱熔化。X 光管均有兩電極，一為接地之陽極，即為金屬靶標，另一則為陰極維持負電勢。一般繞射用之 X 光管兩極間之電壓，都維持在 3 萬至 5 萬伏特左右，供電子加速。電子的來源乃是來自通以電流之高熱燈絲 (多為鎢絲) 所釋放出來的熱電子。這些熱電子受到兩電極間的高電壓加速，從陰極端射向陽極端，集中撞擊在陽極靶的焦點 (focal spot) 上。所產生的 X 光從焦點向 X 光管側面四周輻射，最後經由二至四個窗口向外射出。為避免 X 光的損失，窗口材料多選用吸收 X 光較少的元素材料，例如鉍。為維持高真空窗口必須與 X 光管玻璃氣密接合。整個 X 光管的示意圖如圖 1 所示。

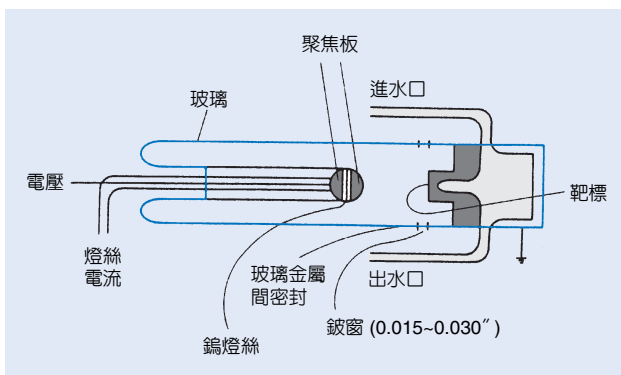


圖 1. X 光管示意圖。

2. 光學系統

板狀試片垂直夾在繞射測角儀之 $\theta/2\theta$ 旋轉中心，如圖 2 所示。將繞射測角儀作 $\theta/2\theta$ 旋轉，此時入射光與試片表面之夾角為 θ ，偵測器與穿透光之夾角為 2θ 。利用同步移動之記錄紙繪下偵測器所測到之 X 光強度，即得到各繞射峰之強度分佈圖譜。入射光在經試片繞射至偵測器的過程中，會經過一光學系統，如圖 3 所示。圖中最左端之圓 (T) 為 X 光管之極靶，其中之長方形 (長 h 寬 w) 為電子束撞擊區，亦即為產生 X 光之焦點，此 X 光以一微小的仰角 (take-off angle, α)，沿垂直 h 方向引出至 X 光管之外。由於 α 角度甚小 (一般在 3—5°)，所引出之光源可視為線形光源。出光管之 X

光束先經一片狀光柵 (S_1) 及散離狹縫 (DS) 來降低軸向與水平方向散離度後，照射在試片 (S) 上。試片所產生之繞射光再通過另一組片狀光柵 (S_2) 與接收狹縫 (RS)，其前並各置一防散射 (antiscatter) 狹縫 (SS)，然後才進入 X 光偵測器，最後測得繞射光強度。

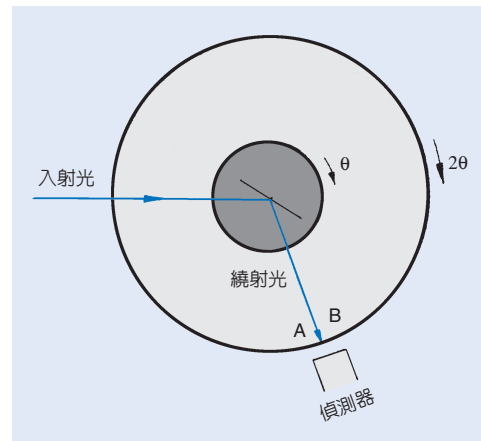


圖 2. 粉末繞射儀旋轉中心裝置示意圖。

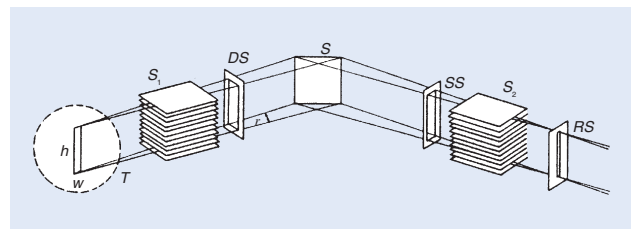


圖 3. 粉末繞射儀之光學系統示意圖。

3. X 光濾波片與單波濾波器 (monochromator)

在 X 光繞射實驗中，為了避免 K_β 輻射所造成的干擾，可採用一特殊的濾波金屬片或單波濾波器來吸收 K_β 而讓 K_α 通過。單波濾波器的濾波效果較佳，但會損失較多的 X 光強度。

4. 輻射偵測器

常用於 X 光繞射儀的輻射偵測器有比例計數器 (proportional counter)、閃爍計數器 (scintillation counter)。當一個 X 光子進入到比例計數器或閃爍計數器時可激發出一個電流脈衝信號，此脈衝信號之電壓高度正比於光子的能量，因此我們可以利用一脈衝高度分析儀 (pulse height analyzer, PHA)，來過濾波長不對的雜訊，故能夠精確地測量到繞射光

強度 (亦即光子計數)。然而在使用這二種計數器時，有下列幾點需要注意。

- (1) 由於電流脈衝有一定的時間寬，若單位時間內接收到的光子數過多，其各自產生之電流脈衝會有重疊現象，以致無法分辨出個別的光子，如此所測量到之強度計數會比實際上所發生者為少。一般之使用範圍在 10,000 cps (counts per second) 以下。
- (2) 計數器中電流脈衝的產生，主要是利用光子將計數器中的氣體或固體原子中電子激發，再利用外加高壓電源加速這些游離電子，使其撞其它原子激發出更多的電子；最後利用放大電路增強此脈衝電子束，產生所要的電流脈衝。一般對某一特定波長的特性輻射，有其相應的接收計數對電壓關係。當外加高壓電太低，光電作用產生的電子無法加速到足夠多的能量來激發出夠強的脈衝電子來，故接收到之信號不足。而若外加電壓太大，卻又會造成放電現象，以致接收到的信號遠大於真正光子所造成之信號。只有在一定的電壓範圍，我們才能接收到正確的信號。對不同之特性輻射，適用之電壓範圍亦有所差別。
- (3) 比例計數器之能量鑑別範圍在 1.7 keV 左右，而閃爍計數器則在 4.8 keV 左右，然而後者之接收光子效率在前者的 2 倍左右。因此二者各有其優點，若實際需要較高的能量鑑別力，則可採用比例計數器。若需要更高的能量鑑別力，則應使用半導體計數器，其能量鑑別範圍在 0.25 keV 左右；反之若需要獲得較高的強度，則應採用閃爍計數器。

三、儀器規格與特徵

一般採用之 X 光管有密封式與旋轉陽極 (rotating anode) 式兩種。密封式的好處是真空度容易維持，不易發生故障，然而其缺點是每一 X 光管僅能容納一種靶標，故必須同時準備幾種不同靶

標之 X 光管；另外由於燈絲之壽命有限，X 光管之使用壽命也就隨之受到限制，一般約為 2000 小時。還有燈絲因經常處在高溫下，鎢容易揮發蒸鍍在靶標上，造成特性光譜的改變。旋轉陽極是一種可拆卸式 X 光管。由於密封式 X 光管之陽極靶標固定不動，主要熱量產生於熱電子擊中之固定焦點處，在受到散熱的限制下，無法容許太高的電流。旋轉陽極式的 X 光管則可改善此問題。當陽極旋轉時，熱電子擊中的位置也隨之改變，因此可提高散熱效率，而容許更高的電流，所產生的 X 光強度也因此更高，可為封閉式的 10 倍以上。另外由於其為可拆卸，故僅要更換陽極靶即可產生另一種特性 X 光，且陽極靶在使用一段時間後，可經由研磨去除鎢的污染，燈絲報廢後亦可簡單更換。但旋轉陽極式 X 光管之最大缺點是高真空的維持問題，必須經常拆下維護保養。

四、應用與用途

X 光粉末繞射分析在材料科學上之應用非常廣泛，包括晶相的定性與定量分析、晶粒度與內應變的測定、殘餘應力的分析、組織結構測定與結晶度分析等。X 光繞射不僅是一種非破壞性之分析方法，甚至可以在不同的分析條件下，如高溫、低溫、高壓、真空等特殊環境下進行分析研究，意即可對材料進行現場環境分析 (in-situ)。因此 X 光繞射法是一種既簡便又具多項功能之分析利器。

參考文獻

1. 許樹恩, 吳泰伯, X 光繞射原理與材料結構分析, 中國材料科學學會出版 (1996).
2. 林麗娟等, X 光材料分析技術與應用專題, 工業材料, 第 86 期 (1994).

作者：吳泰伯先生為美國西北大學材料博士，現任國立清華大學材料科學工程學系教授及系主任兼所長。

X 光單晶繞射儀

X-ray Single Crystal Diffractometer

關鍵字：X 光單晶繞射儀、布拉格定律

Keywords：X-ray single crystal diffractometer, Bragg's law

一、繞射原理

自從 Rontgen 於 1895 年發現 X 射線以來，由於波長在 10^{-8} cm (1 \AA) 附近，穿透力大，空間解析度高。利用此光源可以做各種的分析，小至分子中原子的距離、鍵結型態，大至人體各部位的透視。在這裡，將對前者即單晶繞射儀器部份做一介紹。

由於在晶體中，結晶面間的距離與 X 光的波長的數量級相當。當光源照射在一組平行結晶面 (hkl) 上時，兩鄰近面在入射及繞射光之光程差為波長的整數倍時，會呈現加乘效應，即符合布拉格公式 (Bragg's law)

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

的關係；其中， d 為鄰近兩平行面的距離， θ 為入射光與平面的夾角， λ 為光源的波長， n 為任意整數。圖 1(a) 是實驗時的裝備簡圖。圖 1(b) 為便於說明 Bragg 關係式，而將結晶體部份放大。圖 1(c) 左邊代表當光程差是 λ 的整數倍時，呈現加成效應；而右圖代表若光程差非 λ 之整數倍時，視為削減效應。由此，可預期繞射峰只在特定的 θ 產生。為滿足 Bragg 繞射公式，必須滿足下列兩個條件。第一、入射光、繞射光與晶體平行面之法線這三個向量需在同一平面。第二、欲測面的法線平分入射光與繞射光的夾角。對第一點而言，若樣品為粉末，則無需擔心，因為各粉末顆粒應是亂向的 (random orientation)，亦即任何一組平行面均會有符合第一條件的位向。因此只要將偵測器以晶體樣品為中心，從入射光的方向為起點做圓周運動即可得到光譜。一般稱為二環繞射 (一環為轉動晶體之 ω ，另一環轉動偵測器之 2θ) 典型的粉末繞射圖譜。如圖 2，其每一個波峰 (peak) 經指標化 (index) 後即得 (hkl)，所得數據為 d_{hkl} (或 θ_{hkl}) 及 I_{hkl} 。但若樣品為單晶時，為滿足上述第一條件，需將欲測面

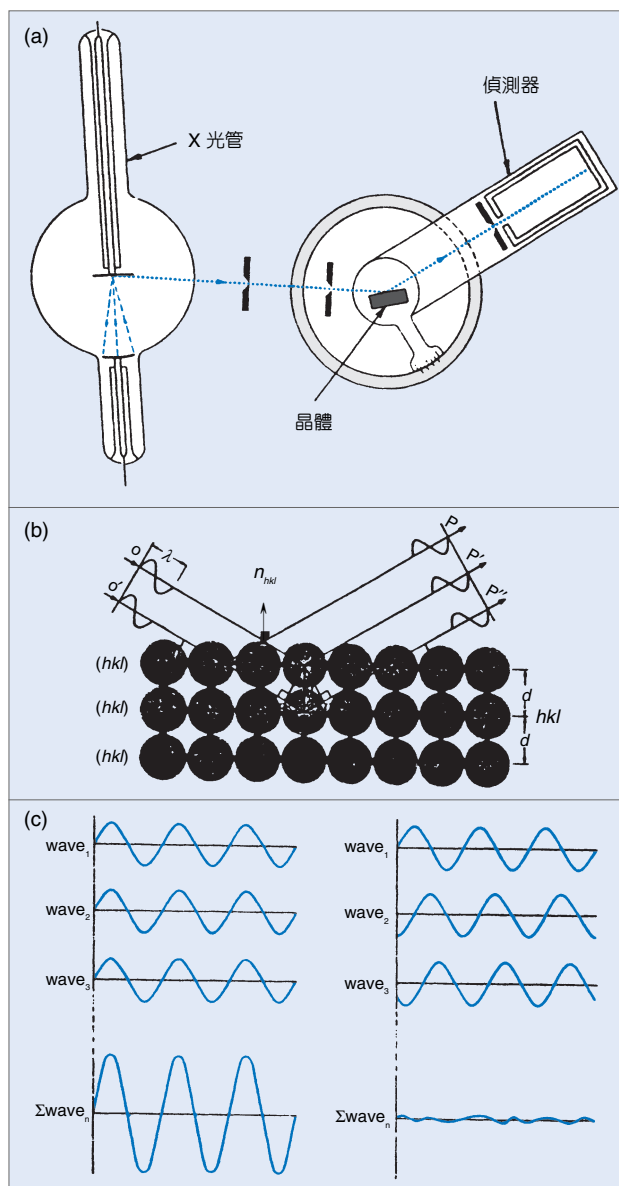


圖 1. Bragg 條件下的繞射關係。

的法線向量調到入射光與繞射光 (detector) 的平面上。當然在入射光固定的情況下，有兩種選擇。一是晶體不動，而使偵測器可以在三度空間的圓球上做轉動；第二是使入射光及偵測器構成一個固定的

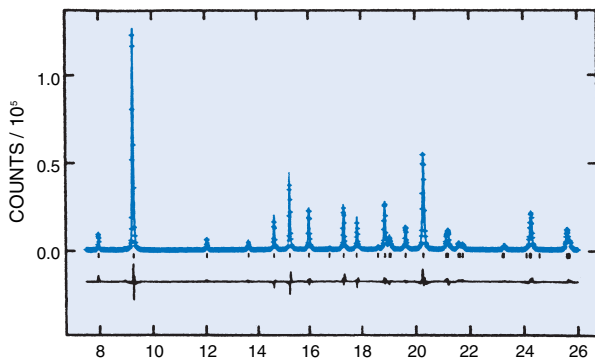


圖 2. 粉末繞射圖譜 ($C_{29}H_{41}O_2$)。

平面而使晶體可以做任意立體角 (solid angle) 的轉動。在機械設計上，後者較為容易。因為一般測試的晶體大小在 0.1–0.5 mm 左右，要轉動這樣小的東西是要比轉動整個偵測器方便且穩定得多，所以一般實驗室中單晶繞射儀的設備大多採取後者的形式。現在，就後者加以描述，為使晶體轉動得以設定任何的立體角，最直接的方法是利用三個互相垂直並交錯在同一點 (此點即為晶體的位置) 的轉動軸，每個軸均有轉三百六十度的自由度。這部份稱之為測向儀 (goniometer)。通常以 ω 、 χ 、 ϕ 環來表示。除此之外，當然尚需偵測器轉動之 2θ 環，所以單晶繞射儀又名為四環繞射儀，這是最基本的架構。如果需要特殊功能，環數可以增加至五環、六環、八環等等，在同步輻射設施中是經常可以看見的典型的單晶繞射數據，除了粉末繞射中之 d_{hkl} 及 I_{hkl} 之外，還多了 n_{hkl} 代表繞射峰 hkl 面之法線向量即面的位向。通常用 ω_{hkl} 、 χ_{hkl} 、 ϕ_{hkl} 三個角度來表示。因為這個是三度空間的數據，數目遠比粉末繞射的數據多得多。一般在兩、三千個繞射數據。經過一系列的運算，我們可以得到樣品的結構圖。其解析度在 0.4–0.5 Å⁻¹ 左右，可以清楚分辨原子的位置，圖 3 是一個例子。

二、儀器設備

單晶繞射儀大致可分為 X 光光源、電源產生器 (此部份在粉末繞射儀中已做介紹)、測向裝置 (goniometer)、偵測器 (detector)、電腦自動控制幾部份。

我們先從測向裝置談起，如圖 4。這裡主要是

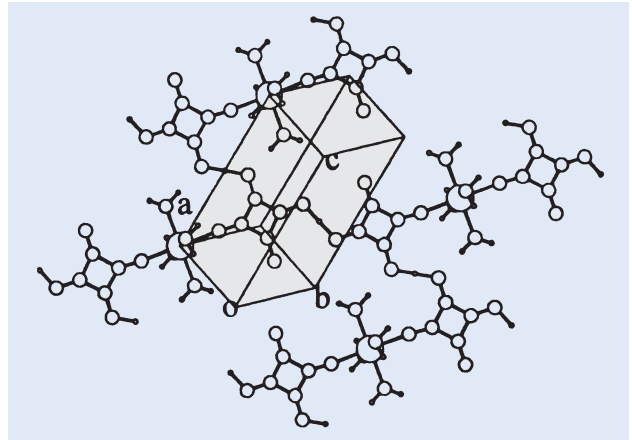


圖 3. 單晶繞射結構解析圖 ($Mn(HC_4O_4)_2(H_2O)_4$)。

有三環： ϕ 環是直接支撐晶體沿 ρ in 的方向而 ϕ 軸是可以在 χ 環上轉動的，所以 ϕ 與 χ 一定相互垂直。剩下的 ω 軸，則是垂直於 χ 、 ϕ 軸，與偵測器軸同向的，各軸之方向顯示在圖 4 中。如此，晶體樣品位於三個軸的交點位置，晶體便可以利用這三個方向的旋轉到各晶格面 (hkl) 的法線向量 (n_{hkl}) 是與入射光及繞射光在同一平面上 (滿足第一個條件)。至於偵測器的位置，則是設計一個與 ω 軸共圓心的 2θ 環。每當 ω 軸旋轉 θ 角時，偵測器就必須旋轉 2θ 的角度，如此才能符合前述之第二個條

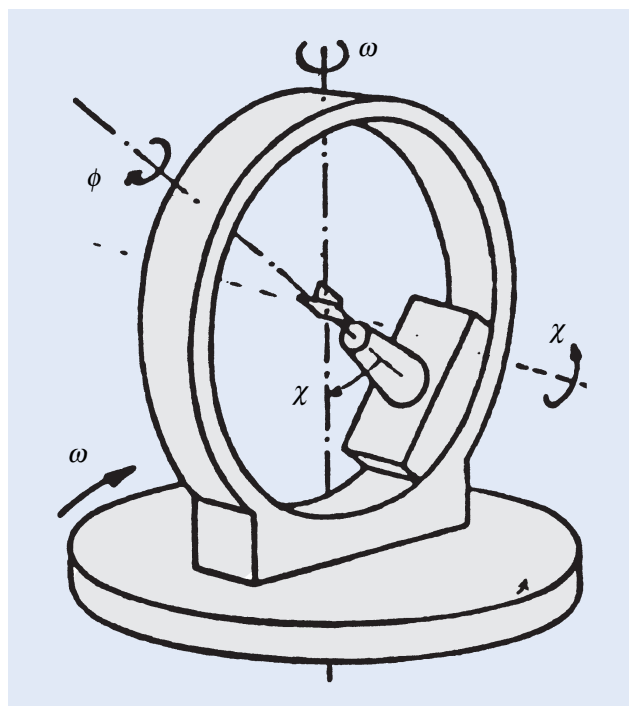


圖 4. 全環繞射儀。

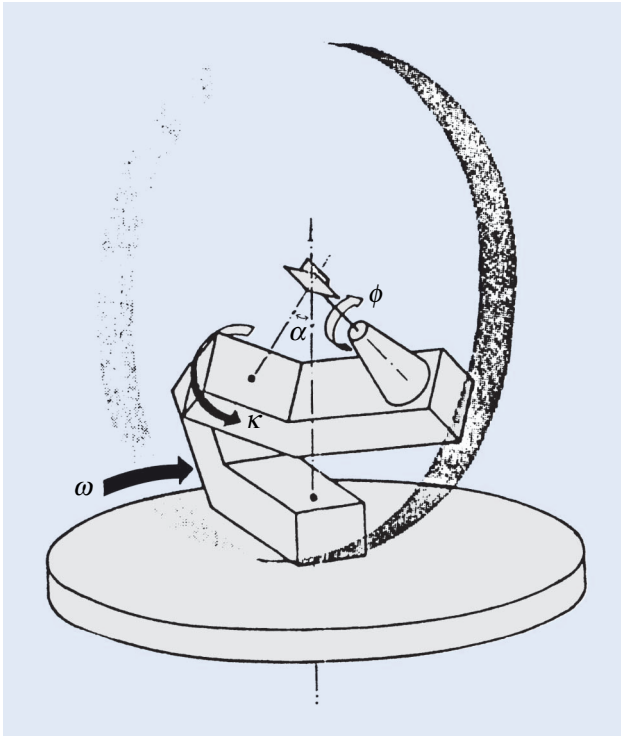


圖 5. κ 軸繞射儀 (陰影部份象徵全環繞射儀的 χ 環)。

件。因此，所謂的四環繞射儀便是利用 (2θ 、 ω 、 χ 、 ϕ) 所構成的全環單晶繞射儀 (full-circle diffractometer)，前者 (2θ 環) 為偵測器的旋轉軸，後三者則控制著晶體的三度空間的轉向。從圖 4 中，我們會發現，因為 χ 環的關係，使得晶體附近的空間受到限制，也可能造成一些因機械上的問題而引起的繞射死角。在市場上有另一種設計，稱為 kappa geometry，看起來只相當於四分之一的 χ 環 (圖 5)，由一個 κ 軸替代原來的 χ 軸，但 κ 軸不再與 ω 垂直，而是夾一個固定角度 α (如 50 度)。換言之，繞著 κ 軸轉動時，相當於全四環時的 χ 及 ω 同時轉動。也就是說集合 κ 及 ω 之轉動才可以模擬純 χ 環的轉動。此一設計的好處是避免了一個相當大而需要精確齒輪的 χ 圓環，機械上比較穩定，角度轉軸也比較平滑。同時，在晶體附近空間較寬敞，容易做溫度或壓力控制等的現場 (in-situ) 實驗。壞處是無法模擬整個 χ 環的位置。表 1 是代表用兩種不同儀器將晶體轉向同一空間，其對應角度之比較。另外，還有一種全環繞射儀的改良型：分離環式繞射儀 (off-circle diffractometer)，它是將 ϕ 軸的位置平移離開 χ 環，但晶體本身的位置依然處

表 1. 全環式與 κ 環式繞射儀的角度對應。

	全環式	κ 環式
ω	0°	$+23.03^\circ$
χ	-50°	—
κ	—	-66.97°
ϕ	0°	$+23.03^\circ$

於三個軸的交會點，只是讓樣品的位置凸出原先的 χ 環，其好處是在晶體附近可以有較大的空間，如此，有利於其他的器材的加入以進行較特殊的實驗，一般在大型實驗場所如同步輻射，中子繞射場所是常用到的。

三、偵測器

1. 單點偵測器

在傳統的粉末繞射儀或是單晶繞射儀中，最常用的單點偵測器為比例式計數器 (proportional counter) 與閃爍計數器 (scintillation counter)。偵測系統除了偵測器本身外，還需要高電壓供應器，單頻脈衝式分析儀與調整式電路的設計。一般的 X 光製造商與一些電子公司均可提供完整的偵測系統，同時，並伴隨著數據收集的電腦設備。

(1) 比例式計數器

比例式計數器可依照不同的用途，具有不同的大小，且可以填裝不同的氣體。典型的偵測器是一個金屬圓柱 (2 公分直徑與 8—10 公分長，其為負極)，如圖 6，一條位於中心軸上的正極金屬絲 (A) 及 0.13 毫米的鈹窗 (W)。有些裝置，會在對面再開一個出口窗讓未吸收的光束通過而避免來自管壁的螢光干擾。圓柱體內充滿著 Xe 的氣體，並加入少量的二氧化碳或是甲烷作為淬熄氣體 (quenching gas) 以限制其放電作用。當 X 光量子被吸收時，放電電流為二級電子的湯生得效應 (Townsend avalanches) 的總和，並且氣體壓力將被放大至 10^4 倍。一般，通常會用到電荷靈敏前置放大器 (charge-sensitive preamplifier)。

(2) 閃爍計數器

這是目前最常用的單點偵測器，它主要可分為

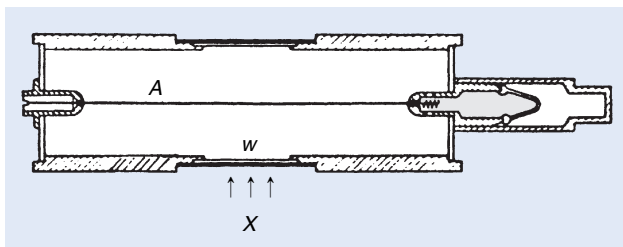


圖 6.比例式計數器，X：X 光進入方向，A：正極金屬絲，W：鈹窗。

兩部份：一個可產生螢光現象的晶體及一個光電倍增管 (photomultiplier) (圖 7)。對 X 光繞射儀而言，晶體多採用 NaI 鹽類並混有 1 % Tl 的固態溶液。晶體本身因具有吸濕性，故需密封在一個具有鈹窗作為入射光入口的玻璃封罩內。晶體大小是可以選擇的，但小且薄的晶體是可以降低來自於樣品輻射的背景影響。同時，使用與玻璃具有相同折射率的黏性物質 (一般多用矽化脂) 與光電倍增管黏接，以防止由於反射而損失光子。當光電子通過晶體時，激發及游離晶體的原子，而產生許多能量在可見光及紫外光範圍內的光子。這些光子將從晶體的一透明面逸出而撞擊到光電倍增管的光靈敏面 (photosensitive surface)。當光子撞擊到光靈敏面時，會放出低能量的光電子，這些光電子將被聚集及放大轉換成電子脈衝後，經由脈衝整型器 (pulse shaper) 而成為具有相同形狀的脈衝。在光電倍增管後通常會緊接著前置放大器 (preamplifier)。在分析儀中，放大後的脈衝將予以處理。

閃爍計數器與比例式計數器有一個非常不同的地方。從光靈敏面所放出的電子數正比於達到此面的光子數，而光子數又正比於晶體所吸收的光子能量。因此光電倍增管之陽極所發射的脈衝大小正比於晶體所吸收之光子的能量。所以閃爍計數器可用於區分不同能量的光子。但比例式計數器之脈衝大小與光子的能量無關。

2. 二維偵測器 (area detector)

傳統的單晶繞射儀，擁有很高的準確度，對於晶格常數較小的小分子來說是相當好的數據收集設備。但它的缺點是一次只能收集一個繞射點，對小分子而言，所需的繞射點較少，因此數據收集時間也較合理，平均而言，一個樣品的收集時間是一到

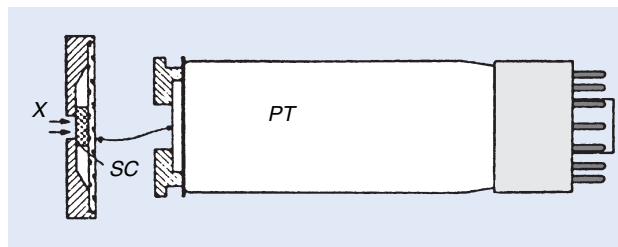


圖 7.閃爍計數器，X：X 光進入方向，SC：NaI 晶體位置，PT：光電倍增管。

三天。但樣品若是大分子結構，它們的晶格常數非常大，以致收集時間將會大幅增加。同時這類化合物的穩定性都很差，使用傳統的單點偵測器是非常不適合的。基於這樣的理由，二維偵測器便應運而生。

(1) 多重線型比例計數器 (multi-wire detector)

它是一個包含三個平行平面電極的填充氣體腔，正極夾在兩個負極之間。正極與至少一個負極間有著與平行電極相垂直的平行金屬陣列。腔體中，填充的氣體為 Xe-CO₂ 的混合氣體。當 X 光被 Xe 原子所吸收，其內殼層電子被激發並具有動能，我們可經由計算而得知當 Cu K_α 波長的能量是足以產生 320 個離子對，這些自由電子與具有正電荷的離子分別移向相反的方向。當電子移向正極便發生更多的離子化反應而產生數個數量級以上的離子對。這些離子對在移向相反的方向而導致電場產生出電子訊號，而後，這些訊號可由偵測器接收而轉換成一個個繞射點。

(2) 影像板式偵測器 (imaging plate detector)

影像板基本上是一個螢光儲存板，當 X 光光子打在影像板時，會產生一個潛藏性的影像。這影像必須經由雷射光 (通常是 633 nm) 掃描讀取 (scanning)，之後被 X 光光子攻擊的位置 (繞射點的地方) 就因此產生螢光 (通常是 390 nm)，這樣的現象稱之為光激發發光效應 (photostimulated luminescence)，X 光光子的輻射能經由這些螢光物質，可儲存達十個小時。但在這期間，應避免接觸可見光而將訊號洗掉 (erase)。這些螢光激發物質是由 BaFBr : Eu²⁺ 的晶體覆蓋在平板而成，當影像板受到 X 光光子的攻擊時，Eu²⁺ 將被離子化變成

Eu^{3+} 而電子會停留在 Br 的空隙間 (F center)，之後藉著雷射光的激發，這些電子會重新回到 Eu^{3+} 上而變回 Eu^{2+} 的形式。經由這些電子的轉移所造成的發光現象，其強度是正比於 X 光的強度。這些螢光經由雷射掃描讀取後便可經由光電倍增管的處理而成為電子訊號。影像板本身是可以重複使用的，因為它可以藉由曝曬於可見光下而回到起始的狀態。影像板偵測器，一般有線上 (on-line) 與離線 (off-line) 兩種設備，前者，本身繞射儀就具備自動影像掃描處理的性質，後者必須另外準備影像掃描處理器。當然，後者雖需另外購買影像掃描處理器，但在較大型的實驗室中 (如同步輻射中心)，可以數個實驗共用一台掃描器，是較為經濟且有效率的。此外，在影像板式偵測器，目前市場上有兩種型式，一種是平板式，另一種為彎曲式，通常是用 Weisenburg geometry 的設計。

(3) 電荷耦極偵測器 (charge-coupled device, CCD)

CCD's 是利用金屬氧化半導體 (metal-oxide-semiconductor, MOS) 電容物質造成電荷儲存的能力。經過讀出的過程，電荷由 bucket-brigade 的模式由一個 MOS 電容到另一個 MOS 電容，直到它輸出成為一個個繞射點為止。它的流程如圖 8 所示。

X 光光子經由鈹窗進入，鈹窗之後是一個泡膜墊片，它的作用是可以很有效地隔絕可見光，而讓 X 光光子通過。當一個 X 光光子攻擊上螢光板時，便會產生數以百計的光子，這些光子經由尖錐

光纖 (fiber-optic tapers) 聚焦而傳送到 CCD 晶片 (CCD chip) 中。在這裡之所以不用傳統式的稜鏡組聚焦，是因為利用稜鏡組會因為散射的關係而造成光子的流失，利用尖錐光纖則可以有效地將光子傳送到目的地。在 CCD 晶片中，光子就轉換成電子訊號儲存起來。最後的曝光過程中，CCD 晶片區域內的電荷就會被依序讀出，處理，並顯示出來。在實驗的過程中，CCD 晶片的溫度要保持在 -55°C 的環境下，以降低暗電流 (dark current) 到最低限度。

利用二維繞射儀，其好處是收集數據速度快，且測向裝置不再需要三個軸，單軸或是雙軸均可。但它的相對強度的校正問題，仍有相當大的空間可以改善。相信二維繞射偵測儀在近期內會是單晶繞射儀發展的主軸。

偵測器的發展，當今已成為各儀器製造商相互競爭以及各先進研究中心如歐洲的 ESRF、美國的 APS、日本的 PF 等處的重要課題之一。因為高能量，高亮度的光源不斷地發展，而能使實驗數據達成高解析，高效率的瓶頸就在偵測器的極限。以上只是就目前市面上有的偵測器做簡單介紹。當然，絕對無法做很完整的資料收集。如一維偵測器 (linear detector) 以及固態偵測器 (solid state detector)，其實也蠻普通的，相信近期內偵測器的快速發展是可以預期的。

最後對電腦自動控制部份 (computer-interface) 做一簡單的描述。基本上這個電腦需要有幾種功能：一是尋找晶體之位向矩陣 (orientation matrix)；

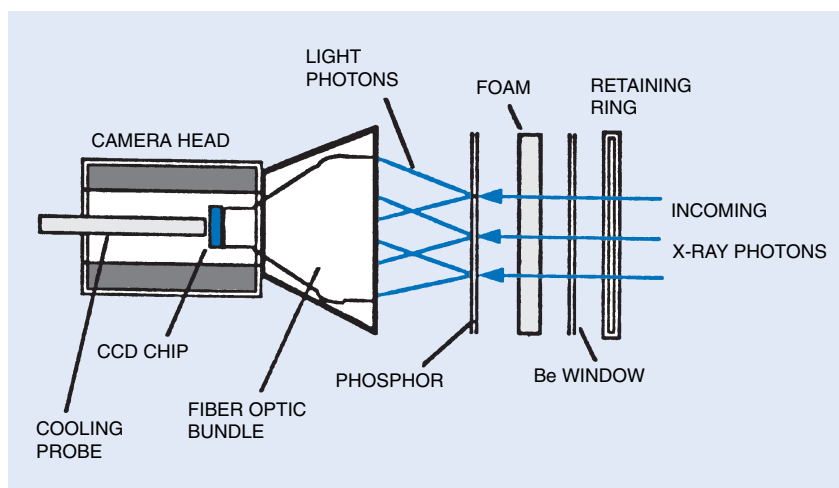


圖 8. 電荷耦極式偵測器。

二是計算量測時各測向裝置及偵測器的角度；三是實際驅動各馬達轉動至預定的位置（配合encoder）；四是快門（shutter）的開關功能；五是接受偵測器送來的訊號。早期這些功能多半由工作站（workstation）加上一個微處理器（microprocessor）來完成。目前有許多儀器均可用 PC 來完成，當然，需要配合一些必要的控制器（interface）。

四、應用及用途

正如本文開始時所言，單晶繞射儀主要的功能是結構解析，能給予空間中原子的位置。因此可以應用在物理、化學、材料、生物甚至電子方面的研究。除此之外，也可以用在物性隨溫度、壓力、電場等的變化，以及相變的觀察等等，用途廣泛。

參考文獻

1. L. V. Azaroff, *Elements of X-ray Crystallography*, McGraw Hill

Inc (1968).

2. G. H. Stout, L. H. Jensen, *X-ray Structure Determination-A practical Guide*, the Macmillan Co., London: Collier-Macmillan Limited (1968).
3. H. S. Sheu, C. H. Lee, Y. Wang, and L. Y. Chiang, *Journal of the Chinese Chemical Society*, **41**, 797 (1994).
4. C. Giacovazzo, H. L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, and M. Catti, *Fundamentals of Crystallography, International union of crystallography*, Oxford University press (1992).
5. A. J. C. Wilson, *International Tables for Crystallography, Volume C*, The International Union of Crystallography by Kluwer Academic Publishers (1995).
6. 翁寶山, 蔡榮鎧, 最新放射物理學, 國興出版社 (1983).
7. Documents of Enraf-Nonius Co. and Bruker-Axis Co.

作者：李其融先生現為國立台灣大學化學系博士後研究員。
陳克俊先生為國科會台北貴重儀器使用中心技術員。
王瑜女士現任國立台灣大學化學系教授。

小角度 X 光散射儀

Small Angle X-Ray Scattering Spectrometer (SAXS)

關鍵字：小角度 X 光散射、微結構、粒徑分佈

Keywords：small angle X-ray scattering, microstructure, particle size distribution

一、基本原理

小角度 X 光散射為非破壞性研究物質微結構或微粒大小及形狀的方法，可觀察約十埃 (Å) 至千埃之間的微結構或微粒。X 光與物質的作用主要為彈性散射和光電吸收，原子的束縛電子會對 X 光造成散射，因此原子序越大的原子有越多的電子，散射也越強。整個樣品材料的 X 光散射強度及散射強度隨散射角度的變化則和材料內原子的排列 (即電子的密度分佈) 有關，因此分析物質對 X 光的散射特性可以獲得物質內部結構的資訊。在小角度的散射範圍，單一電子對 X 光散射的微分截面 (differential cross section) 等於 r_0^2 ， $r_0 = 2.82 \times 10^{-13}$ m， r_0 為古典電子半徑。當一群原子對入射 X 光散射時，我們須考慮散射 X 光間的干涉，如圖 1 所示。

圖 1 中 P 和 O 二散射點因相對位置向量 \mathbf{r} 而造成散射光 (波向量 \mathbf{k}') 之間的相差 $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}$ 。圖中 \mathbf{k} 為入射 X 光的波向量， θ 為散射角， \mathbf{Q} 稱為散射向量 (scattering vector)，與 X 光散射的動量變化量 (momentum transfer) 有關且 $|\mathbf{Q}| = |\mathbf{k} - \mathbf{k}'| = 4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$ ，其中 λ 為 X 光波長。比原子尺度大的物質結構或粒子，散射 X 光主要會集中在小的散射角度範圍內，所以稱之為小角度散射。而每單位樣品體積的小角度散射微分截面為

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = I(Q) = \frac{1}{V} \left| \sum_{l=1}^N b_l \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_l) \right|^2 \quad (1)$$

上式中 N 為散射樣品體積 (V) 內之原子數， b_l 與 \mathbf{r}_l 則為第 l 個原子之散射長度 (b_l 等於其原子序乘以 r_0 值) 和其位置向量。對 X 光的小角度散射，各原子的散射可用一連續之散射密度函數 $\rho(r)$ 來描述。也因此，祇要將 b_l 置換為核子對中子之散射長度， $\rho(r)$ 置換為原子核對中子的散射密度分佈則

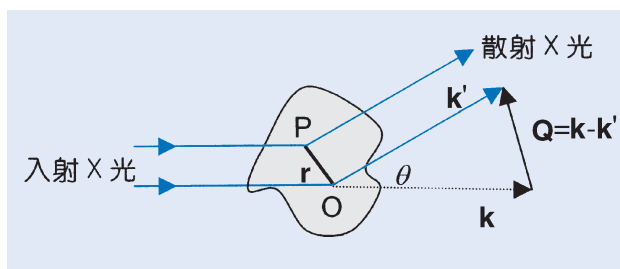


圖 1. 散射 X 光間的干涉。

小角度 X 光散射儀的原理基本上也適用於小角度中子散射 (small angle neutron scattering)。實際上，除了射束源和偵測器不同外，小角度中子散射儀的實驗設置與量測方法與小角度 X 光散射很類似。實驗上為量測散射 X 光強度隨散射角的變化 $I(\theta)$ ，但一般將之轉換成 Q 的函數，即散射強度隨 Q 的變化 $I(Q)$ 。

在研究單一懸浮粒 (monodisperse) 的膠體溶液中 (colloidal solutions) 或類似之粒子分散在基質中的樣品，有均向性散射時，式 (1) 可表成

$$I(Q) = n_p P(Q) S(Q) \quad (2)$$

其中 n_p 為系統中的懸浮粒子數密度， $P(Q)$ 為粒子的形狀因子 (form factor)，可表成

$$P(Q) = \left| \int_{\text{單粒子}} [\rho_s(\mathbf{r}) - \rho_m(\mathbf{r})] \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \right|^2 \quad (3)$$

$P(Q)$ 為粒子本身結構引起的散射特徵，其中 $\rho_s(\mathbf{r})$ 和 $\rho_m(\mathbf{r})$ 分別為粒子和基質單位體積的散射長度，而結構因子 $S(Q)$ (structure factor) 可表為

$$S(Q) = N^{2l} \left| \sum_{l=1}^N \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_l) \right|^2 \quad (4)$$

結構因子 $S(Q)$ 則反應了粒子間的結構與分佈。上述中 l 為第 l 個粒子之位置向量。如果溶液中粒子

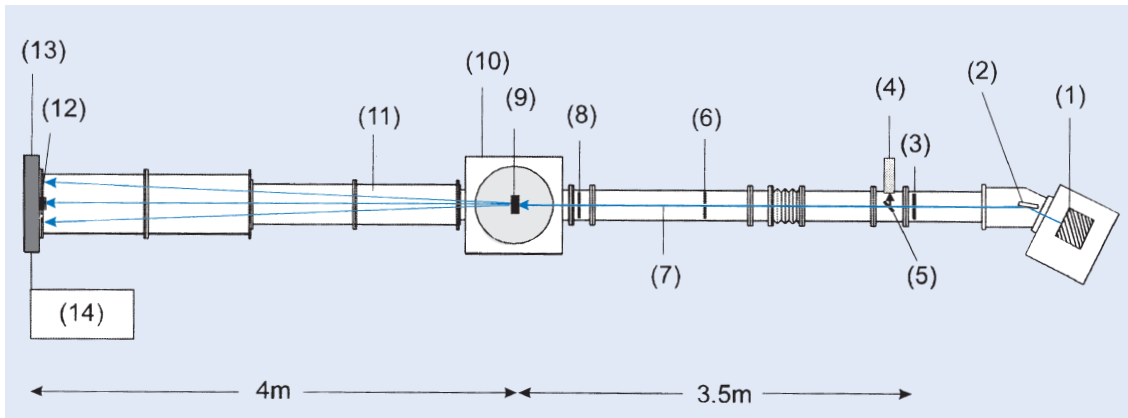


圖 2. 位於清華大學工程與系統科學系之小角度 X 光散射儀，(1) X 光光源，(2) 石墨單晶，(3)、(6)、(8) 為針孔，(4) 碘化鈉閃爍偵測器，(5) Myler 薄膜，(7) X 光束，(9) 樣品，(10) 溫控室，(11) 真空腔，(12) 光束擋片，(13) 面積式偵測器，(14) 訊號及數據處理系統。

數的密度不大且粒子間的作用力很小可忽略時， $S(Q) \approx 1$ ，可使分析變得較簡單。球形、橢圓形或柱狀粒子其對應之形狀因子 $P(Q)$ 皆有公式可計算，利用算出的 $P(Q)$ 和實驗量得的散射曲線比較，就可以決定粒子的形狀及大小，一般可用非線性最小平方法擬合 (nonlinear least square fitting)。除了用擬合方法，也可用 Guinier 作圖法利用散射曲線在 Q 值接近零的部份求出粒子的旋轉半徑 R_g ，如下式

$$I(Q) \approx I(0) \exp(-Q^2 R_g^2 / 3) \quad (5)$$

由上式可看出以 $\ln(I(Q))$ 對 Q^2 作圖，在 $Q \leq R_g^{-1}$ 的範圍內可以得到一直線，直線的斜率為 $-R_g^2/3$ ，即可求出 R_g 值，對半徑 R 的均勻圓球， $R_g^2 = (3/5)R^2$ ，進而可以求出粒子半徑 R 。

如果樣品中的粒子大小有一定的分佈，也可以求出粒徑的分佈。由散射曲線求出粒徑分佈的方法包括用已知的分佈模式代入，例如高斯分佈。或者用不需預設任何分佈模式即可求出粒徑分佈的最大熵法 (maximum entropy method)，或間接轉換法 (indirect transform method)。

二、結構示意圖

圖 2 為一典型的小角度 X 光散射儀。自轉靶式 X 光機使用銅靶產生之 X 光經由一石墨單晶選取銅 K_α X 光作為入射光。在經 3 米長之三準直針孔後入射光為點狀細直之入射線束。置於第一針孔

後之 Myler 薄膜可反射微量之 X 光至碘化鈉閃爍偵測器 (NaI scintillation detector) 以作為入射光之強度監測用。入射 X 光經樣品散射後，不同散射角度之 X 光經 4 米長真空管路到達面積式偵測器，資料處理系統則將訊號根據其到達之位置轉換成散射強度 $I(Q)$ 。在面積偵測器前有一直徑 12 mm 之光束阻擋片以防止穿透樣品之直射強 X 光對偵測器造成損傷。為減少 X 光強度因空氣的吸收及散射所造成的衰減，大部份之 X 光路徑皆是在真空中。

三、儀器規格與特徵

傳統小角度 X 光散射儀之光源由一轉靶式 X 光機所提供，其功率約在數仟至數十仟瓦之間，並配有冷水機作為冷卻靶用。目前利用強度高於傳統 X 光機光源數佰至數仟倍以上之同步輻射光為光源之小角度 X 光散射儀亦不在少數。光束線一般使用一組三個直徑為厘米 (~ 1 mm) 級之針孔作準直用。樣品室大抵有溫控裝置，而樣品室至偵測器之距離與可量之最小 Q 值有關，一般與光束之前段校準長度相當。偵測器使用面積式的可大幅提高偵檢效率。改變樣品至偵測器之距離可改變可量測的 Q 值範圍，以配合所要量測的粒子大小。使用較小的準直針孔並使用相配合較小的光束阻擋片可以量到更小的 Q 值範圍。

不計背景值，實驗量測到的樣品散射 X 光數目 $I_s(Q)$ 與樣品每單位體積之散射微分截面 $I(Q)$

表 1. 清華大學工程與系統科學系小角度 X 光散射儀之特性與量測功能。

入射 X 光強度 (在樣品位置)	~10 ⁶ 光子/秒
入射 X 光波長 (銅 K _α X 光)	1.54 Å
光源至樣品之長度	3.5 m
樣品至偵測器之長度	1 m–4 m (可調)
校準裝置	三準直針孔 (直徑 1.0 mm - 2.0 mm 可調換)
可量測 Q 值範圍	0.01 Å ⁻¹ –0.4 Å ⁻¹
可量測樣品之特性長度	20 Å–500 Å
偵測器	20 cm × 20 cm 充氣二維面積式 (多絲比例偵檢器, 1 mm 解析度)

註：(1) 樣品可控溫自 10 °C 至 200 °C。

(2) 樣品厚度：有機材料或溶液約為 1 mm，金屬則厚度以吸收係數的倒數最適合。

(常用單位為 cm⁻¹)、入射 X 光束截面 A (即樣品受 X 光之照射面積)、樣品之厚度 (t)、X 光對樣品穿透率 (T)，及偵檢器之偵測張角 (ΔΩ)、偵檢效率 e 有關：

$$I_s(Q) = \phi_0 I(Q) A t T \Delta \Omega e \quad (6)$$

ϕ_0 為入射 X 光通率，從量測到的 $I_s(Q)$ 換算出樣品之 $I(Q)$ 時，我們仍需知道式 (6) 中的其他參數，其中與實驗環境有關之共同因子 $\phi_0 A \Delta \Omega e$ ，我們常用一已知其 $I(Q)$ 之標準樣品量測其散射強度 來決定。標準樣品可用如特別處理之聚乙烯 (polyethylene)，具有高且穩定之已校正 $I(Q)$ 值，可快速精確的對共同因子作校正。另一方面，樣品穿透率的量測則可概分為直接法和間接法：(1) 直接法中，原則上先將入射光強度衰減至偵檢器可接受之範圍，然後直接用偵檢器量有擺置樣品和無擺置樣品時直射光的強度比 (量測時移開光束阻擋片)；(2) 間接法中則用強散射之石墨薄片，然後量測其散射 X 光有經樣品衰減和無樣品衰減時的散射強度比。

各小角度 X 光散射儀的量測功能因使用之光源及配備不同而有所差異，表 1 僅就清華大學工程與系統科學系之小角度 X 光散射儀的特性與量測功能作一整理，或可作為此類儀器的輪廓。

因小角度 X 光散射的散射強度依賴於材料內部的電子密度變化 (即結構特性)，故一般對低電子密度物質的散射較弱，如稀薄之膠質系統；另外對

金屬類之低 X 光穿率物質等，樣品厚度需相當薄。通常小角度 X 光散射與小角度中子散射，及雷射散射為互補使用，以增加對不同物質在不同尺度中結構特性的了解。

四、應用與用途

由於分子生物、物理、化學、化工、材料科學等的發展與應用，對於物質之分子或分子集團級微結構的了解日益重要，小角度散射的使用日漸普遍。由於應用的廣泛與技術的成熟，小角度 X 光散射已成為研究物質微結構及微粒的標準方法之一。以下僅就此儀器之應用分類簡述之。

1. 凝態高分子

高分子材料 (如 PU、PE 等) 微結構上的晶型，非晶型特性區域長度，晶化程度、方向等與材料特性的關係，及這些微結構隨溫度或拉力所引起之相變化 (phase transition)、相分離 (phase separation)、裂隙 (crazing)、晶化程度等之動態研究。

2. 膠質系統

雙極性分子在極性 (例如水) 或非極性 (油) 溶液中自我聚集之微胞 (micelle)、微泡 (vesicle)、微乳液 (microemulsion)、膠體 (colloid)，及液晶等之結構、粒徑分佈、粒子數密度、和導致其特定結構因子的粒子間作用力，以及這些性質與溫度、濃度

的關係之研究。這些複雜的結構和變化不僅具有相當高的學術研究價值也有其實際上的應用，如在微乳液的環境中製造超微細陶磁粉粒、磁性金屬粉粒、半導體粉粒等。

3. 金屬、陶磁

研究金屬因受輻射腐蝕或內部形成之孔洞、裂隙的大小，及其分佈；雙合金隨時間老化 (aging) 所形成之析出物的粒徑大小及其分佈的規律性，以及這些結構在退火 (annealing) 後的變化。且如陶磁粉末或粉末冶金中金屬粉末等之粒徑分佈研究。

4. 生化材料

蛋白質、病毒、酵素、細胞壁等等生化材料在溶液中的結構及作用研究。

參考文獻

1. O. Glatter and O. Kratky, *Small Angle X-ray Scattering*, New York: Academic Press (1982).
2. T. P. Russell, *Small-Angle Scattering: Synchrotron Radiation*, New York: North-Holland, 379 (1991).
3. S. H. Chen and T. L. Lin, *Methods of Experimental Physics - Neutron Scattering in Condensed Matter Research*, New York: Academic Press, **23B**, 489 (1987).
4. L. A. Feigin and D. I. Svergun, *Structure Analysis by Small-Angle X-ray and Neutron Scattering*, New York: Plenum Press (1987).
5. C. S. Tsao and T. L. Lin, *J. Applied Crystallography*, **30**, 353 (1997).

作者：林滄浪先生為美國麻省理工學院博士，現任國立清華大學工程與系統科學系教授。
鄭有舜先生為美國羅得島大學博士，現任國立清華大學工程與系統科學系研究員。

X 光位像儀

X-ray Diffraction Topographic Camera

關鍵字：X 光位像、X 光繞射、晶格缺陷分析

Keywords：X-ray topography, X-ray diffraction, crystal defects analysis

一、基本原理

X 光位像儀為利用 X 光對晶體之繞射來獲取強度變化分佈 (位像) 的儀器，由 X 光位像可判斷晶格缺陷在晶體內分佈的情形。一般而言，晶體可分為完美單晶 (perfect crystal) 和不完美單晶 (imperfect crystal)，一般的晶體可謂介於這兩種單晶之間。根據 X 光繞射理論，X 光對完美單晶的繞射較對不完美單晶的繞射弱，因此，通常由 X 光繞射強度之強弱分佈可了解晶格缺陷的形式及其在晶體中分佈的情形。更精確的說，由 X 光晶體繞射之強度對比應可判別缺陷之種類及其分佈。

基本上，影響繞射強度之對比的因素有：(1) 晶體厚度的變化，(2) X 光散射方向的變化，(3) 差排 (dislocation)，(4) 雙晶 (twins)，(5) 磁區 (magnetic domains) 及 (6) 單晶生長時因條件不同而造成的強弱對比。通常，若所選取的繞射面之倒晶向量 \vec{g} 與差排之柏格斯向量 \vec{b} (Burgers vector) 垂直，即 $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ 或 $\vec{g} \cdot \Delta\vec{M} = 0$ ($\Delta\vec{M}$ 為兩鄰近磁區磁化量之向量差)，就無法看到差排或磁區對比。換言之，選擇不同之原子面來獲取 X 光位像，可以判定差排等其他相關之結構資訊。

X 光位像之解析度依位像儀之種類而異，以最

常見之蘭氏穿透式位像儀 (Lang transmission topographic camera) (見圖 1(a)) 為例，其垂直解析度 (即垂直於 X 光之入射平面) 與樣品到底片的距離及光源之垂直長度成正比，而與光源至樣品的距離成反比；其水平解析度則與布拉格繞射峰寬有關。如為反射式位像術，例如柏格／貝瑞特法 (Berg-Barrett) (圖 1(b))，則解析度是與樣品至底片的距離成正比。

二、結構示意圖

圖 1 所示為常見之蘭氏穿透式位像儀與柏格／貝瑞特反射式位像儀。如圖 1(a) 所示，蘭氏位像儀包含 X 光光源、晶體、及底片。實驗操作時，我們將光源瞄準狹縫 1 與 2 以形成極細之入射光 (最小可達 $10 \mu\text{m}$) 打在樣品單晶上。如晶體之 ($h k l$) 原子面滿足布拉格繞射條件，則繞射光可經狹縫 3 而被記錄在底片上。狹縫 3 除了有規範繞射光的功能外，還有擋去直射光的作用。如樣品與底片在曝光時均保持靜止，則所得之位像稱為靜止截面位像 (section topograph)。

柏格／貝瑞特位像儀係利用晶體非對稱 (asymmetric) 原子面之反射，使反射光幾乎垂直樣

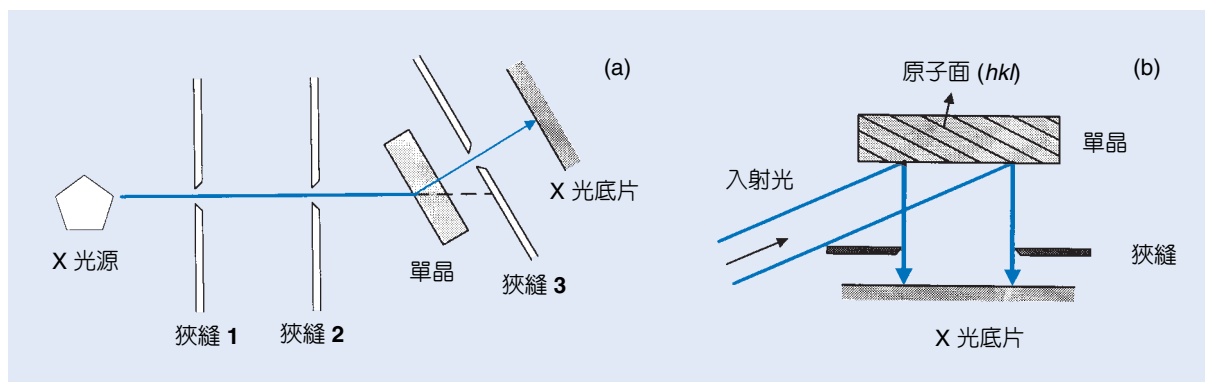


圖 1. (a) 蘭氏位像儀示意圖；(b) 柏格—貝瑞特反射式位像儀示意圖。

品晶體之表面，而得到一對一對應且無扭曲之位像。如圖 1(b) 所示，入射光以斜角射入樣品，反射光經過狹縫後由底片記錄下繞射強度之分佈。由於出射光寬度較大，因此毋需平移樣品及底片即可得到大面積之位像。

其他尚有雙晶 (double-crystal) 位像儀、三晶 (triple-crystal) 位像儀等，其基本結構大同小異。在雙晶位像儀中，通常是以一片完美單晶 (如矽或鍺晶體) 作為單色光器以為分光之用。入射光經過單色光器之後成為單一波長且平行度高的 X 光，然後經由樣品晶體 (即第二片晶體) 繞射後成像。因結構上涉及兩片晶體，故稱為「雙晶」。三晶位像儀之結構如同雙晶位像儀，不同之處僅在於在樣品晶體之後再加了第三片完美單晶當作分析晶體 (analyzer)，如此可得更清晰之位像。

三、儀器規格與特徵

X 光位像儀如圖 1 所示，依繞射幾何可分為穿透式及反射式；如依所涉及的晶體數目，則又可分成單晶、雙晶及三晶繞射儀等。通常，涉及的晶體數目 (包括樣品晶體) 愈多，解析度愈高。蘭氏位像儀及柏格／貝瑞特位像儀的解析度，如以晶格應變 (strain) 計，在 10^{-5} 以下，而雙晶位像儀的解析度則可達 10^{-8} 。蘭氏位像儀可用來了解晶體樣品中整體之缺陷分佈概況，並可判定缺陷在晶體內之位

置；柏格／貝瑞特位像儀則可提供高缺陷密度 ($\sim 10^6$) 之差排分佈，且對晶體表層分析較為有利。至於雙晶位像儀，則對幾近完美單晶之缺陷及應變提供了有利的分析工具。

四、應用

X 光位像術對於缺陷所造成的晶格應變非常靈敏，因此可用於以下晶格變化的分析：

1. 決定差排之類別及柏格斯向量。
2. 決定差排之密度及其與塑膠變形 (plastic deformation) 之關聯。
3. 分析晶體在化學侵蝕後之晶格變化。
4. 分析疊差 (stacking fault) 之分佈與結構、雙晶結構、鐵電及鐵磁材料之區域結構等。
5. 材料處理及晶體生長後之晶格缺陷分析。
6. X 光位像儀可用作生長晶體及製作電子、磁性等材料元件之品質管制工具。

參考文獻

1. A. R. Lang, *Modern Diffraction and Imaging Techniques*, North-Holland: Amelincx, 407 (1970).
2. B. K. Tanner, *X-ray Diffraction Topography*, Pergamon Press (1976).

作者：張石麟先生為美國紐約布魯克林理工學院物理博士，現任國立清華大學物理系教授。

X 光螢光分析儀

X-ray Fluorescence Analyzer

關鍵字：X 光螢光分析儀、能量分散光譜儀、波長分散光譜儀

Keywords：X-ray fluorescence analyzer, energy-dispersive spectrometer, wavelength-dispersive spectrometer

一、基本原理

X 光螢光分析儀 (X-ray fluorescence analyzer) 的分析原理是利用高能量的電磁波撞擊欲分析的試樣，使其產生 X 光螢光。由於每一種元素的 X 光螢光光譜不同，分試樣所發出的 X 光螢光光譜，即知試樣內所含的元素種類及含量。X 光螢光產生的原因如圖 1 所示，高能的電磁波撞擊電子軌道上的電子時、軌道上的電子會脫離原來的軌道，比較高能量的外層電子隨即填補原電子軌道所遺留的空位，並以 X 光的形式釋放出多餘的能量，稱為 X 光螢光。電子間轉移的軌道有多種，每種元素有多條固定的 X 光螢光光譜線，分別稱為 K_{α} 、 K_{β} 、 L_{α} 等。如圖 2 所示，X 光光譜線的波長直接正比於原子序，原子序越高，其波長越短。原子序越高的元素，其原子核外圍的電子軌道也越多，X 光螢光的光譜線也越多。

二、結構示意圖

X 光螢光分析儀的組成包括 X 光激發光源、分光系統、X 光偵測器及電腦資料處理等部份。每一部份分別描述如下：

1. X 光激發光源

X 光激發光源可以由電子槍、X 光管或放射性同位素產生。以電子槍產生 X 光光源的機型多附加於電子顯微鏡上，利用電子顯微鏡上現成的電子槍所產生的高能量電子束當 X 光螢光激發源。X 光管所產生的 X 光亦可當 X 光螢光的激發光源，X 光管的內部結構是抽真空的腔體，腔體的兩端是陰陽二極，加數萬伏特的高電壓於此二極，使陰極產生電子束撞擊陽極，即產生 X 光。X 光管所產生 X 光的波長必須短於欲分析元素的 X 光螢光的波長，因此 X 光螢光分析儀用的 X 光管的陽極多

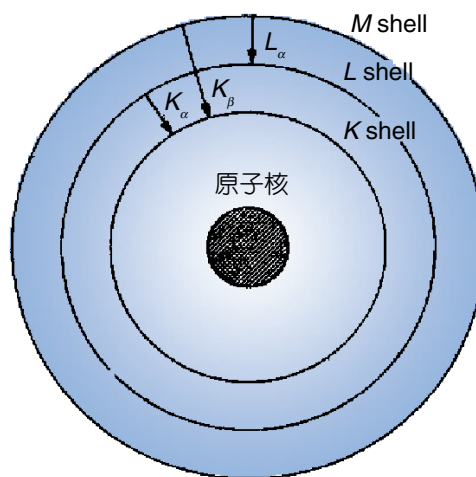


圖 1. 原子的 X 光螢光光譜線能階。

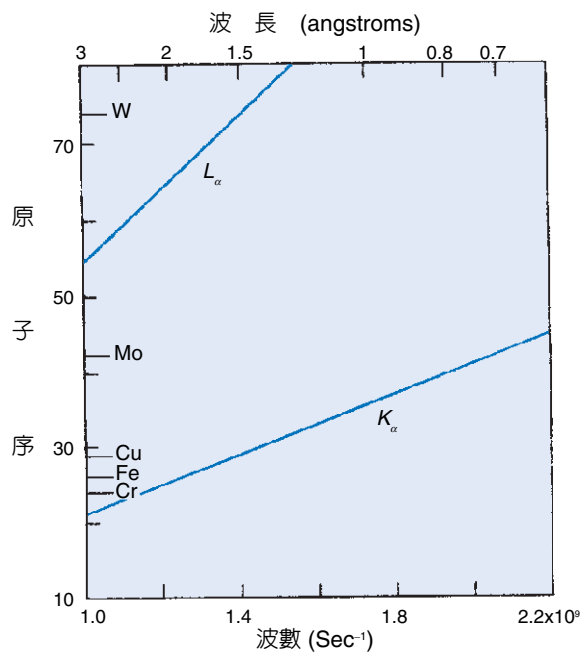


圖 2. 各元素的 X 光光譜線能階。

用原子序較高的元素如鉍等金屬當陽極 (靶極)。如圖 2 所示，高原子序元素的 K_{α} 線所需的能量的能

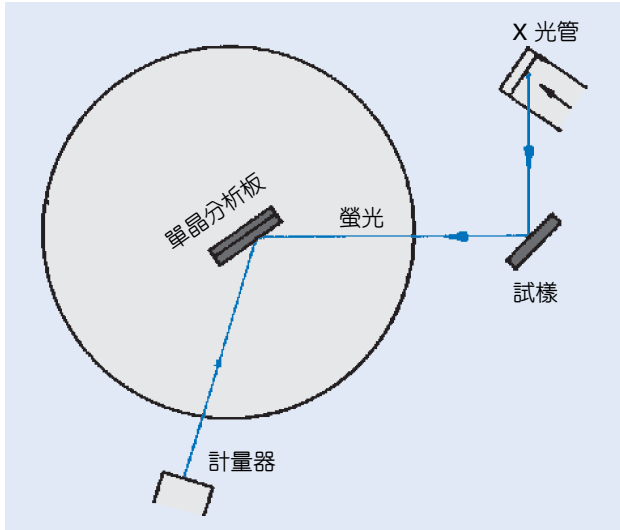


圖 3.波長分散法的原理。

量太高，無法激發，必須改觀察能量較低的 L_{α} 線。欲使鉍靶產生 X 光需要相當高的能量，因此 X 光螢光分析儀都有很大的高壓直流電源供應器及很好的絕緣系統，典型的操作電壓是 50 kV、50 Ma。利用放射性同位素如 Fe^{55} 所產生的輻射線亦可當做 X 光激發源。以放射性同位素當 X 光激發源的儀器結構變成很簡單，不需要巨大的直流高壓電源。

2. X 光分光系統及 X 光偵測器

X 光分光系統的作用是解析 X 光螢光的光譜。目前使用中的 X 光分光法有波長分散分光法及能量分散分光法兩種。由於分光系統和 X 光偵測器是相關的，故兩者在一起討論。

(1) 波長分散分光法

光柵法是最廣泛利用於分離不同光譜線的分光方法，X 光分光儀利用晶體的晶格當然光柵，選一適當的晶體其晶格間的距離為 d ，利用晶體繞射關係式 $\lambda = 2d\sin\theta$ ，偵測器可在不同的 θ 角偵測不同波長的光譜線。以 X 光管為 X 光激發源的光光螢光分析儀的儀器結構如圖 3 所示。X 光內從陰極發出電子束撞擊陽極鉍，產生的 X 光撞擊欲分析的試樣，經過分光晶體分光，最後近入偵測器內。常用的分光晶體有 LiF (200)、LiF (220)、EDDT、TAP 等多種分光晶體，依其晶格大小的不同，分別適用於重元素及輕元素。X 光偵測器分成比例計數器 (proportional counter) 和閃爍計數器 (scintillation counter) 兩種，分別適合於分析輕元素及重元素。

圖 4 所示的儀器結構為電子束直接撞擊欲分析的試樣，產生 X 光螢光，經過晶體分光後，進入比例計數器，比例計數器的輸出是 10^{-12} 安培的脈衝，此脈衝輸出經過電壓前置放大及二次放大後變成數伏特的電壓脈衝，再經過單頻道分析器 (SCA) 過濾雜訊，最後經過計數器 (scaler) 計算單位時間內脈衝的數目以決定 X 光螢光的強度。比例計數器的結構是一空心的腔體，如圖 5 所示。在偵測時 A-10 氣體 (內含 90 % 氬氣、10 % 甲烷氣體) 不斷從腔體輸入口流入，也不斷從腔體輸出口流出。腔體中心有一金屬鎢絲當陽極，四周腔體當陰極，二電極之間維持數百伏特的電壓。X 光螢光經過以鈹製成的窗口，進入腔體內，撞擊腔體內的氣體，使氣體解離，變成正負離子分別奔向二極，產生電流

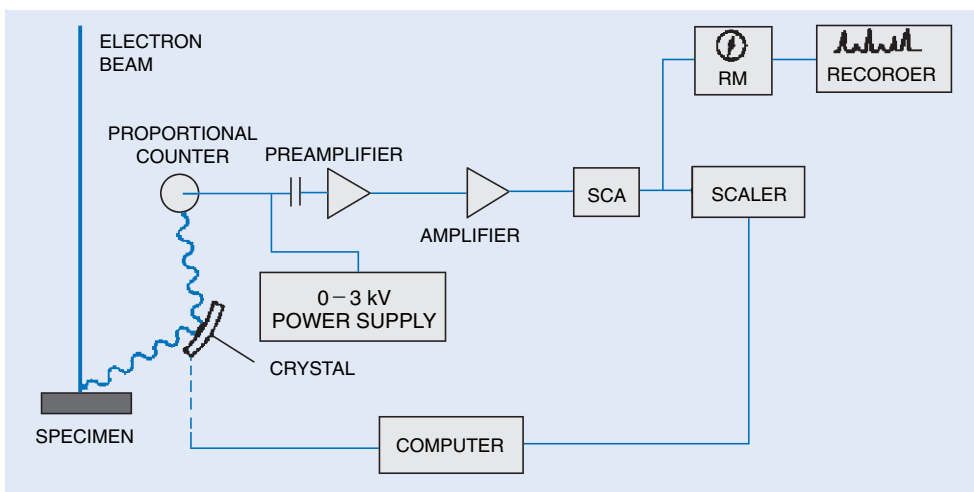


圖 4. 波長分散法的儀器結構。

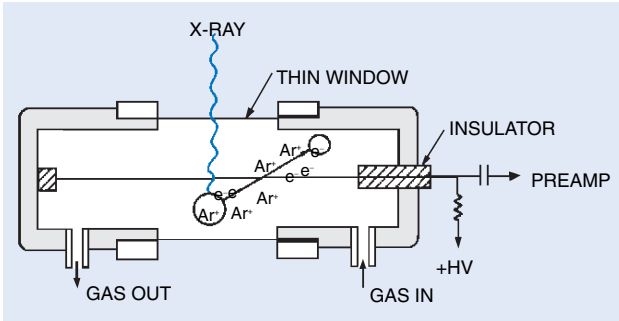


圖 5. 比例計數器的結構圖。

脈衝，X 光的強度越強，脈衝越頻繁。閃爍計數器的結構如圖 6 所示，計數器的最前端是碘化鈉晶體，晶體的後面接光電倍增管。光電倍增管的結構最前端是光電陰極，接著是一連串的电極。二電極之間維持一二百伏特的直流電壓。當 X 光撞擊碘化鈉晶體時，使碘化鈉晶體釋出一個光子，此光子撞擊光電陰極，使光電陰極釋出一個電子，此電子沿著加速電壓撞擊陽極，釋出二個電子，此二電子又沿著加速電壓，撞擊另一個陽極，此即光電倍增管的電流放大原理。一般的光電倍增管二極之間電流放大倍率約五倍，放大的階數約十階左右，故電流的放大倍數為 $5^{10} = 10^7$ 倍。閃爍計數器的輸出訊號和比例計數器一樣都是脈衝，由脈衝頻繁的程度決定 X 光螢光的強弱。

(2) 能量分散分光法

能量分光法是利用矽鋰固態偵測器偵測 X 光，其結構如圖 7 所示。矽鋰偵測器是添加鋰的矽

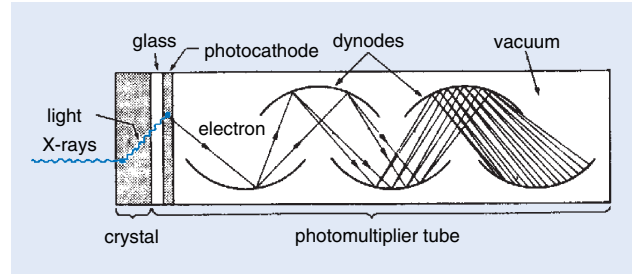


圖 6. 閃爍計數器的結構圖。

半導體，當 X 光螢光通過以鈹製成的窗口，撞擊矽鋰偵測器後，使偵器產生電子電洞對分別奔赴兩極，產生電流。由於室溫亦足以使矽鋰偵測器產生電子電洞對，為減少雜訊，矽鋰偵測器必須在液態氮溫度之下操作。

細部的矽鋰偵測器結構如圖 8 所示，除了矽鋰偵測器本身之外尚含發光二極體、FET 前置放大器、電阻及電容。由於雜訊也會累積，故前置放大器平時不工作，一直到矽鋰偵測器累積到某一電荷量，發光二極體始發光，觸發前置放大器開始工作，此訊號再經過二次放大器放大，結果產生 0—10 伏特的脈衝電壓，隨即前置放大器又停止工作，等待下一次觸發。X 光螢光的強度越強，矽鋰偵測器上的電荷累積越快，發光二極體的觸發越頻繁，脈衝的數目也越多。X 光螢光的波長越短 (能量越高)，脈衝的電壓越高。圖 7 上的多頻道分析器把脈衝電壓分成 1024 個或更多的頻道，再依不同的電壓統計脈衝的數目即得圖 9 所示的 X 光光譜圖。光譜圖上的橫座標代表脈衝的電壓 (X 光的

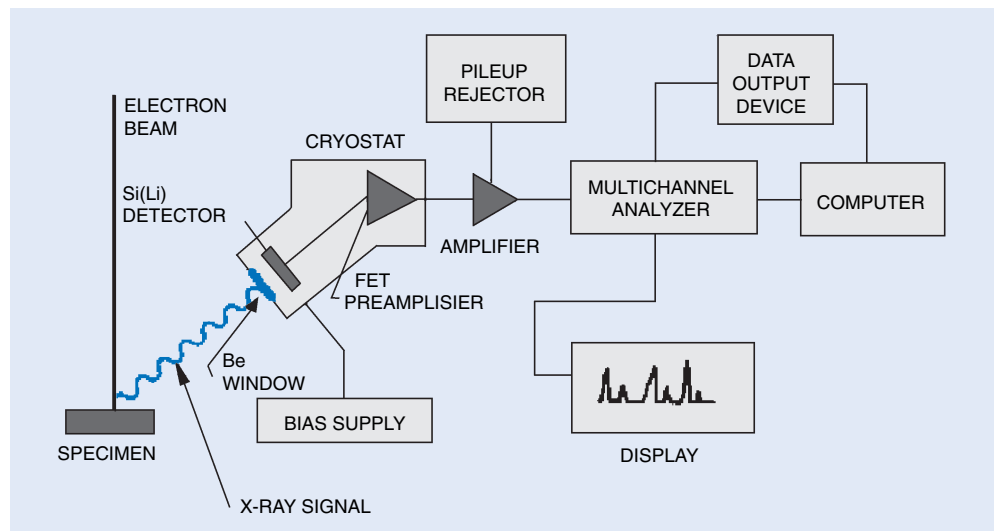


圖 7. 以能量分散法為原理的 X 光螢光分析儀。

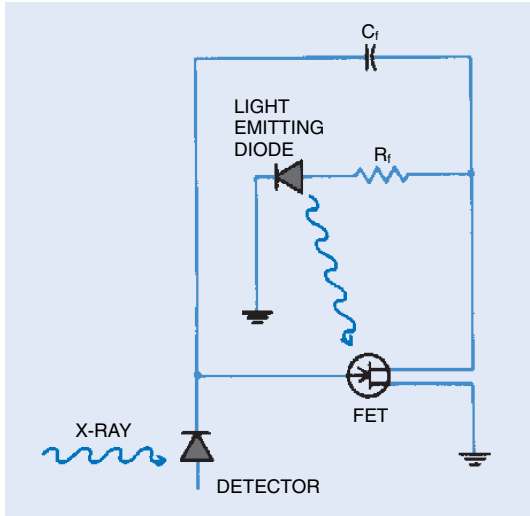


圖 8. 矽鋰偵測器。

能量), 縱座標代表脈衝發生的頻率, 故分析試樣所發出的 X 光螢光, 試樣內的元素的種類及含量得以測知。

三、儀器規格及特徵

X 光螢光分析儀如以激發源分類, 可以分成電子束、X 光管及放射性同位素三種。附在電子顯微鏡上的機型只能在真空中操作, 分析固態試樣。含有 X 光管的機型可在大氣中操作, 不僅可以分析固態試樣, 也可以分析液態試樣。放射性同位素所產生的輻射源的機型的結構最簡單, 價格也最便宜, 常做成可攜帶型, 在野外做現場分析。如圖 9 所示, 能量分散分光法的分析速度較快, 可以同時分析所有的元素, 波長分散分光法的解析能力較佳, 每個元素的光譜分離非常清楚, 不致於被其他元素蓋住, 但分析速度較慢, 必須一個元素一個元素分析。

四、應用與用途

X 光螢光分析儀是一種高性能、昂貴的化學成

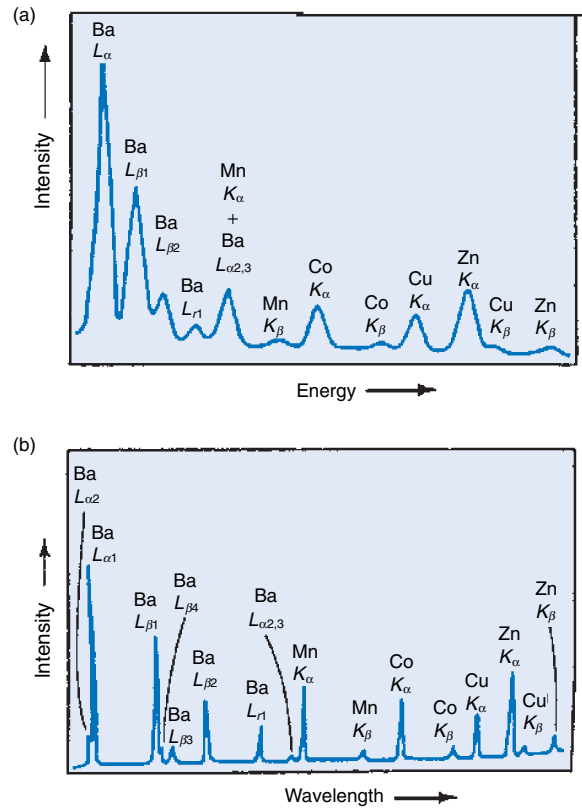


圖 9. (a) 能量分散分光法和 (b) 波長分散分光法分光能力的比較。

份分析儀器, 它能快速的分析物質內各種化學元素的含量。X 光螢光分析儀適用於分析原子序較高的金屬、非金屬元素, 原子序較低的輕元素因訊號較弱, 較難分析。

參考文獻

1. J. Goldstein and H. Yakowitz, *Practical Scanning Electron Microscopy*, New York: Plenum Press (1975).
2. 許樹恩, 吳泰伯, X 光繞射原理與材料結構分析, 中國材料科學學會出版 (1996).

作者: 林正雄先生為紐約州立大學材料科學博士, 現任國立清華大學材料科學工程系教授。

X 光全反射螢光光譜儀

Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometer (TXRF)

關鍵字：X 光全反射、X 光螢光測量

Keywords：X-ray reflection, X-ray fluorescence

一、基本原理

X 光全反射螢光分析儀 (total reflection X-ray fluorescence spectrometer, TXRF)，事實上，只是 X 光螢光分析儀之一種延伸，其原理與 X 光螢光分析一樣，X 光螢光測量 (X-ray fluorescence, XRF) 為工業界分析試樣元素成份之基本工具之一，使用十分普遍。以矽鋰偵檢器測量試樣受 X 光照射時產生之螢光，可以由該螢光之能量鑑別試樣有何種原子存在，並由產生螢光之強度推算該種原子之濃度。所不同的是，X 光全反射螢光分析儀以 X 光全反射臨界角以下之入射角照射樣品，對試樣表面之含量測定特別靈敏。

利用 X 光全反射螢光測量技術，可以測量薄膜表面之微量雜質。這種技術可以以調整 X 光之入射角度之方式，讓 X 光照射的深度得以調整。通常 X 光之入射角度越小，X 光照射的深度也越小，對薄膜表面之測量也越靈敏。值得注意的是，當入射角度調至全反射臨界角以下之時，X 光之穿透深度會突然降至薄膜表面幾奈米以內，此時螢光測量對薄膜表面即特別靈敏，因此這種技術叫做 X 光全反射螢光測量。此一技術對於半導體工業，量測晶片上微量之污染雜質特別有利，其靈敏度可達 1×10^{11} 原子每平方公分，如果利用同步輻射光源其靈敏度甚至可達 1×10^9 原子每平方公分。由於一般物質表面之全反射臨界角只有 0.2 度至 0.4 度左右，入射之 X 光之準直性必須良好，方能夠準確調整角度。利用一般之 X 光機從事 X 光全反射螢光測量，其 X 光需經狹縫及矽或鍺晶體分光準直，入射之 X 光能量，需大於所欲測量元素之吸收邊緣方得以產生螢光，一般多以鉬靶做為 X 光源 (其特性 X 光之能量為 17.6 keV)。X 光全反射螢光測量可以分為 (1) 以 X 光源直接照射試樣，或 (2) 經分光器濾除制動輻射背景，取其特性 X 光

照射樣品，以提高訊雜比。(3) 近年來，亦有以同步輻射 X 光源從事 X 光全反射螢光測量，同步輻射 X 光源較一般 X 光機光源強 100–10000 倍，又具有良好之準直性，其靈敏度大為提高。另外，同步輻射 X 光源具有水平偏極化之特性，若將 X 光偵檢器擺置在水平 90 度之方向，其彈性散射之 X 光強度將大為降低，可以將訊雜比再提高數倍。而同步輻射 X 光源之能量可調性，我們可以選擇特定元素吸收邊緣再提高此一特定元素之靈敏度。

二、結構示意圖

X 光全反射螢光測量技術量測晶片表面上微量之污染雜質之示意圖，如圖 1。矽鋰 X 光偵檢器距離試樣約數 mm，試樣則坐於 XYZ 試樣移動座上，以便掃描晶圓表面。矽鋰 X 光偵檢器之訊號經前置放大器、放大器處理後，送入多頻道脈高分析儀，累積 X 光螢光能譜。

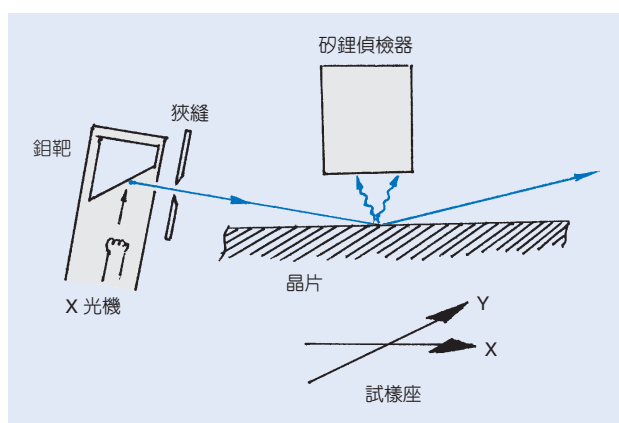


圖 1. X 光全反射螢光分析儀。

三、儀器規格與特性

X 光全反射螢光測量技術對於半導體工業，量測晶片表面上微量之污染雜質特別有利，其偵檢極限，側向位置解析度與其他技術如 AES、XPS

表 1. TRXRF 之偵檢極限，側向位置解析度與其他技術如 AES、XPS (ESCA)、SIMS、RBS 之比較⁽³⁾。

測量方法	偵檢極限 ($\mu\text{g/g}$)	側向位置解析度 (μm)	偵檢深度 (nm)
AES	2000	0.1	~5
XPS	2000	5	~5
SIMS	1	0.5	1
RBS	5	1000	10
TXRF	5	5000	6

(ESCA)、SIMS、RBS 之比較，如表 1。

X 光全反射螢光測量技術對於中及高原子序之元素具有高靈敏度，而對於低原子序元素不夠靈敏。此一技術可以得相當準確之定量結果，但是其側向位置解析度相當差。X 光全反射螢光測量技術可以一次同時測量多種元素，但是對於元素之化學性質無法測量 (AES 及 XPS 可以量測)。X 光全反射螢光測量技術不需真空環境，試樣不需特別準備，因此每小時可以測量數十塊試片。但是，其試樣必須大而且平坦 (表面粗糙度在數十埃之內)，否

則對表面污染物鑑定將不夠靈敏，也難以區分是否污染元素來自塊材內部。

四、應用

X 光全反射螢光測量技術對於半導體工業，量測晶片表面上微量之污染雜質特別有利。在今日次微米積體電路之製造，表面微粒之污染與製程之良率息息相關。例如半導體表面經化學拋光後表面之殘餘物，除污溶劑之沉積物鑑定。電漿蝕刻、磁控管鍍膜等，由腔壁造成之污染，或由其他真空腔內之裝置受熱或電漿源轟擊造成之污染源研究等，均可運用。

參考文獻

1. P. Boumans, P. Wobrauschek, and H. Aiginger, *Spectrochimica Acta*, **46 B**, 1 (1991).
2. P. Pianetta, et. al., *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 1293 (1995).
3. V. Penka and W. Hub, *Spectrochimica Acta*, **44 B**, 483 (1989).

作者：李志浩先生現任國立清華大學工程與系統科學系副教授及國立清華大學原子科學技術發展中心核反應器組組長。

掃描式電子顯微鏡

Scanning Electron Microscope (SEM)

關鍵字：掃描式電子顯微鏡、二次電子、背向散射電子、景深

Keywords： scanning electron microscope, secondary electron, backscattered electron, depth of focus

一、基本原理

掃描式電子顯微鏡的基本原理與電視之運作在基本上是類似的，係利用加熱燈絲所發射出來的電子束，經柵極 (Wehnelt cylinder) 聚焦，形成一約幾十 μm 大小之點光源，在陽極之加速電壓的作用下，經過 2 至 3 個電磁透鏡所組成的電子光學系統，匯聚成一細小約幾個 nm 之電子射束，再聚焦至試件表面。由於在末端透鏡上裝有掃描線圈，使電子射束在試件上掃描，而藉高能電子射束與物質之交互作用，產生各種訊號，如二次電子 (secondary electrons, SE)、背向散射電子 (backscattered electrons, BE)、吸收電子 (absorbed electrons, AE)、透射電子 (transmitted electrons, TE)、X 射線 (X-ray) 及陰極螢光 (cathode luminescence) 等。

訊號經由適當之檢測器 (detector) 接收後經放大器放大，然後送到顯像管上成像。由於掃描線圈上的電流與顯像管相對應偏轉線圈上的電流是同步的，因此，試件表面上任意點所產生之訊號與顯像管之螢光屏上對應點的亮度一一對應。藉著逐點成像的原理，利用電子束在試件上掃描，打在試件上的每一點，螢光屏上即出現一亮點與之對應，且隨著相對應檢視器所接收訊號之強弱，而有不同之亮度。因之，試件之特徵、形貌及由此亮點組成像，皆可一一表現出來。

二、結構示意圖

SEM 運作方式有多種，分由圖 1 所示之不同形式入射電子束所引發之信號而定，如下所列：

1. 發射式 (emissive)

指自試片表面發射之二次電子訊號，能量在 0 – 50 eV 之間，來自試片表面約 5 nm 之內，為最常用之方式，適用於得到試片表面部份之資料。

2. 反射式 (reflective)

由入射電子自試片背向散射而來，其能量約與入射電子相同，而電子自表面數微米內區域發出，其與試片之元素種類有關。

3. 吸收式 (absorptive)

以電通路附接於試片上，而以通過電流為訊號。如放出之二次或背向散射電子增加，相對的吸收電流減少，吸收電子成像對比與發射式或反射式電子所成像有互補作用。

4. 穿透式 (transmissive)

由穿透過薄膜之電子成像，電子能量分布較廣，而與試片種類與厚度有關。其檢測器位置與一般不同。

5. 電子束引發導電率 (electron beam induced conductivity, EBIC)

以試片上附接頭之電流為訊號。入射電子束在

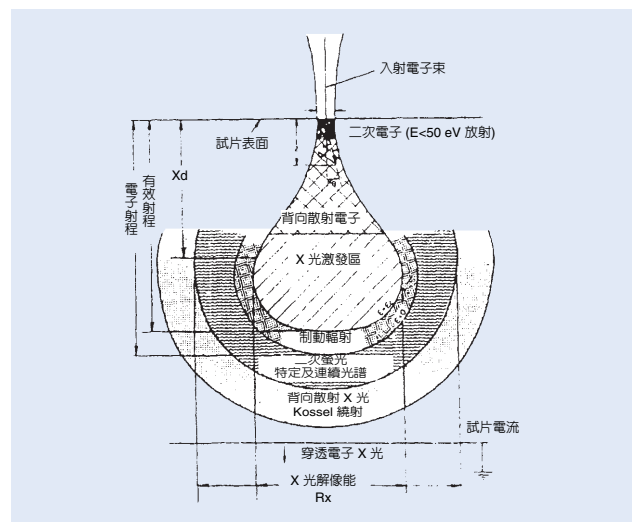


圖 1. 電子束與固體作用示意圖。

試片中產生更多之電載子，使試片之電導性有局部變化，而導致通過接頭之電流改變。此方法適於檢驗半導體中電阻變化與接面場區。

6. 陰極螢光法 (cathodoluminescence)

以試片放出之光為訊號，適用於研究磷光體或發光半導體。

7. X 光法 (X-ray)

利用所發射之 X 光為訊號，利用晶體分光儀器或脈高分析儀選擇特別波長或能量做分析，此法為 X 光微區分析之基本運作方式。

SEM 最常用之運作方式為發射電子束方式，其原理示意圖如圖 2 所示，其中 F 為燈絲、 L_1 、 L_2 為聚束鏡 (condenser lens)、 L_3 為物鏡 (objective lens)、S 為試片、SC 為掃描線圈、C 為偵測器、CRT 為螢光幕。

SEM 成像實際上不經過任何透鏡，像之放大完全由 CRT 螢光幕掃描像之大小與掃描過試片表面大小之比決定，為增加放大率僅需降低 SEM 掃描線圈之電流，而使掃描試片面積減小。這種成像方式使 SEM 適於高倍率放大應用。

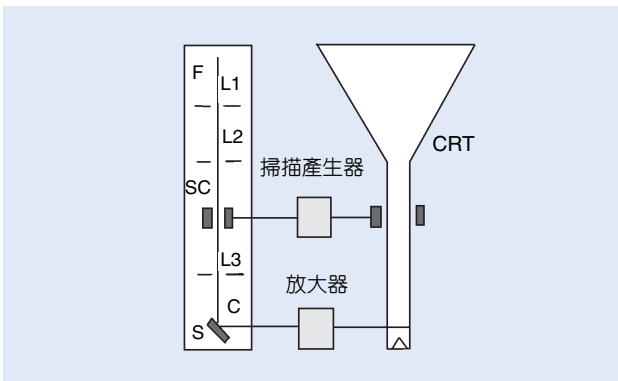


圖 2. SEM 原理示意圖。

三、儀器規格與特徵

掃描式電子顯微鏡的工作原理與理論構想，在 1935 年由德國的 Knoll 提出，到 1942 年 Zworykin 製成第一台實驗室用之掃描式電子顯微鏡，當時的技術層次不高，成像的解析度 (resolution) 不佳，其後經多人之研究改進，在 1959 年第一台解析度

為 10 nm 之顯微鏡問世，真正成為商品是 1965 年以後的事，此後的發展相當的快，性能不斷的提高。

市面上之 SEM 機型相當的多，廠牌包括 Jeol、Hitachi、Philip、Camscan 等，不勝枚舉。近年來，場發射型 (field emission) SEM 由於具有高影像解析度，可在低電壓下操作，不傷試片，可避免試片上電荷累積，因此觀察非導體試片時，不需經過鍍膜處理等優點，尤其是 Schottky 式，因兼具高解析度及總電流高又穩定的優點，頗受歡迎。

另外數位化、電腦化、自動化是必然的趨勢，如自動對焦 (auto focus)、影像處理 (image processing)、自動散光校正 (auto astigmatism) 等功能已很常見。現代的 Window based PC-SEM 已無傳統的控制面板，所有的操作都經由視窗軟體的指令來進行。數位化、電腦化、自動化將使 SEM 儀器操作越來越簡單，影像處理儲存及傳送更加方便。

最近低真空度型 (environment SEM) 機型的發展，也使得 SEM 的應用範圍更加的擴大，其不需傳統的試樣準備，可允許試片在自然的狀態下觀察，例如濕狀、油狀、生物及非導體樣品，並可自由選擇樣品室的壓力範圍，運作功能更為增加。

四、應用

掃描式電子顯微鏡，由於景深 (depth of focus) 大，對於研究物體之表面型態尤其有效，如金屬或非金屬材料之斷裂面、磨損面、塗層結構、夾雜物等之觀察研究。近年來更由於技術的進步，配合電腦之使用，將電子微探儀 (electron probe micro-analyser, EPMA) 或能量散佈分析儀 (energy dispersive spectrometer, EDS) 與掃描式電子顯微鏡結合在一起，成為多功能型態。在應用層面上，將顯微觀測研究與微區成份定性及定量分析、晶體學等項結合，使掃描式電子顯微鏡成為用途極廣的科學儀器之一。圖 3 為微電子構裝中焊錫接點與金屬化層之斷面情況，藉 SEM 觀察，可研判接點之可靠度 (reliability)。

一般 SEM 除了主要提供二次電子影像及反射電子影像外，尚可加裝附件，以偵測試片受入射電子撞及所產生的其他訊號，而能獲得試片各種特性

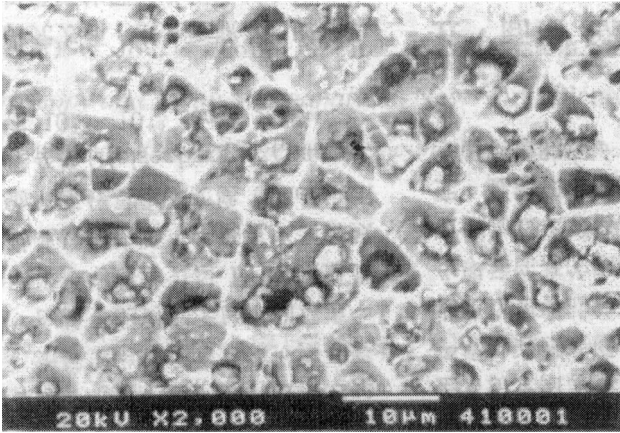


圖 3. 微電子構裝中焊錫接點與金屬化層之斷面情況。

的資料。附件增多，應用的範圍也不斷的增大，幾乎包含各個研究領域。目前應用在材料、機械、電機、電子材料、冶金、地質、礦物、生物醫學、化學、物理等方面極為廣泛。

如上所示，SEM 最常加裝的附件就是偵測特性 X 光的 EDS 或 WDS (wavelength dispersive spectrometer)，藉著分析試片所釋放出來的特性 X 光，可以得到試片的微區化學成份。電壓對比 (voltage contrast) 的原理是試片表面具不同電位區域的二次電子影像會呈現不同的亮度，可藉加偏壓來分析半導體複雜電路的連接情形。電子束引發電流影像可測量在 P/N Junction 處電子電洞的擴散區

域。陰極發光在分析發光半導體材料 (例如 GaAs) 方面特別重要。利用磁性對比 (magnetic contrast) 可觀察試片表面磁區結構 (magnetic domain)。另外，電子通道譜圖 (electron channeling pattern) 可提供晶粒或析出物的晶體方位資料。

近年來在半導體業界，SEM 更是應用非常廣泛的分析工具，無論是生產線上的製程控制、品管 QA、QC 方面與產品的故障分析，尤其是 failure analysis，都是不可或缺的利器。

參考文獻

1. R. E. Lee, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, New Jersey: PTR Prentice Hall (1993).
2. J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig, Jr., C. E. Lyman, C. Fiori, and E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 2nd ed., New York: Plenum Press (1992).
3. F. J. Humphreys, *The Scanning Electron Microscopy*, London: Institute of Metals (1988).
4. D. E. Newbury, D. C. Joy, P. Echlin, C. Fiori, J. I. Goldstein, *Advanced Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, New York: Plenum Press (1986).
5. J. I. Goldstein and H. Yakowitz, *Practical Scanning Electron Microscopy*, New York: Plenum Press (1975).

作者：杜正恭先生為美國普渡大學博士，現任國立清華大學材料科學工程學系教授。

掃描穿透電子顯微鏡

Scanning Transmission Electron Microscope (STEM)

關鍵字：電子顯微鏡、穿透電子顯微鏡、掃描穿透電子顯微鏡、高分辨電子顯微鏡、X 射線能譜、電子能量損失譜
Keywords： electron microscope, transmission electron microscope, scanning transmission electron microscope, high resolution electron microscope, energy dispersive X-ray spectroscopy, electron energy loss spectroscopy

一、基本原理

將高能電子照射在固體樣品上，會產生穿透電子、反射電子、二次電子、X 射線等信號，如圖 1 所示。這些信號可以通過儀器處理，以得到樣品的結構與成分。如果處理信號的儀器能分辨樣品上不同位置所發出信號的差別，就能形成樣品的放大像。這種能產生高能電子，使其與樣品作用，再用樣品發出的信號形成放大像的儀器，通稱為電子顯微鏡。

電子顯微鏡放大成像的基本原理可以大致分為兩類：一種是將電子束打在樣品上較大範圍，然後用一套電磁鏡頭，將產生信號的區域放大，以分辨其中的微小結構，這種方法和傳統的光學顯微鏡幾乎完全相同。另一個辦法是將電子束聚焦成直徑若

千納米，用來掃描樣品，再將隨時間而變 (也隨掃描到的地點而變) 的信號，重組成樣品的像，這叫做探針法。

現代的電子顯微鏡，有主要用電子微探針掃描樣品的表面，取二次電子信號成像的，稱為掃描電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM)；有用顯微鏡法，主要利用穿透過薄樣品的電子成像的，就是穿透電子顯微鏡 (transmission electron microscope, TEM)。而新型的穿透電子顯微鏡，多數附帶掃描微探針的功能，因而稱為掃描穿透電子顯微鏡 (scanning transmission electron microscope, STEM)。

二、結構與功能

一台 STEM 可以分成鏡筒、高電壓系統、真空系統、冷卻系統、電子系統等幾個大部件，另外還可能有附件。高電壓系統產生 100 keV 到 1 MeV 的電壓，送入鏡筒上端的電子槍，將燈絲發出的電子加速，經過會聚鏡到達樣品室。在這裡穿透樣品，再通過物鏡、中間鏡和投影鏡等一共三級放大，到達相機或其他攝影系統。真空系統保持鏡筒內電子束通路的真空，冷卻系統疏散鏡頭電流產生的熱。而電子系統則聯繫整個儀器，使操作員能在面板上控制儀器各部份。許多 STEM 帶有電腦、分析儀器等附件。

新式 STEM 的鏡筒中有六個到八個透鏡。每個透鏡都是由線圈繞著鐵心產生強磁場，能將通過的電子聚焦，有如玻璃透鏡將光線聚焦。控制電磁透鏡 (簡稱磁鏡) 的電流，就能調節磁鏡的焦距。因此，STEM 能將樣品的像節節放大，最後投射在螢光屏上，放大的倍數可達 1000000 倍，由磁鏡電流控制。調磁鏡電流也能將物鏡後焦面上的繞射花

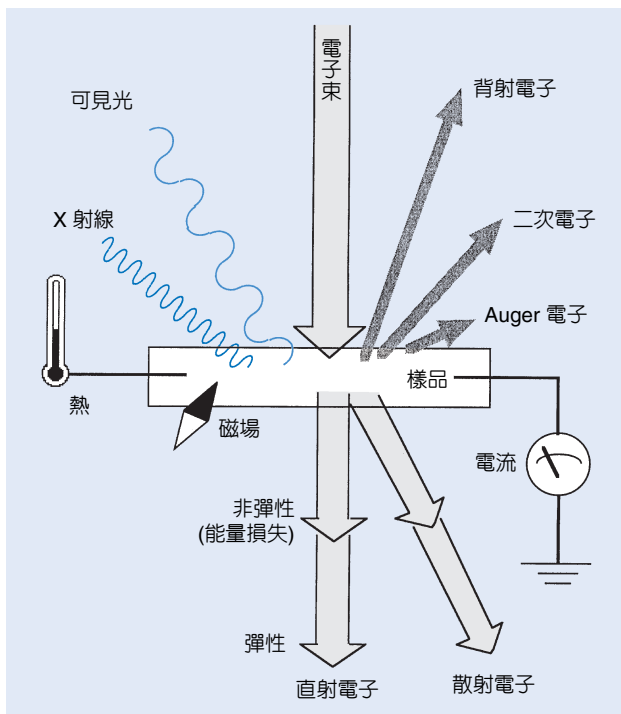


圖 1. 電子與固體的交互作用所產生的各種訊號。

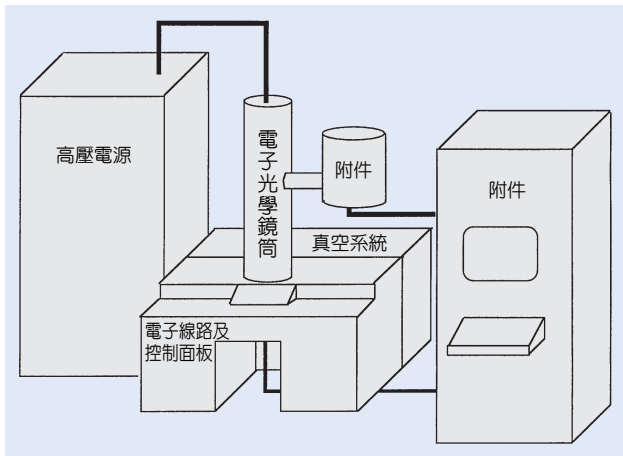


圖 2. STEM 大部結構圖。

樣放大到螢光屏上。在研究晶體方面，繞射花樣和顯微像同樣重要。為簡單起見，圖 3 只用四個鏡頭來說明 STEM 的成像原理。實際上，STEM 都有兩個會聚鏡，物鏡也可能用兩個，中間鏡和投影鏡通常也各有兩個。

三、儀器規格與特徵

1. 加速電壓

STEM 的高壓通常是 100 kV 到 400 kV。電子波長大約 0.0037 nm 到 0.0018 nm。

2. 分辨率

STEM 的空間分辨率取決於兩個主要的因素，電子的波長和透鏡的缺陷。在不同的應用下，使用的不同波長和刻意造成不同的透鏡缺陷。因此 STEM 的空間分辨率也因個別應用技術而有不同。最高的分辨率可以達到 0.15 nm，能清晰分辨晶體中的原子結構。

3. 靈敏度 (探測率)

電子顯微像和電子繞射圖樣可以顯示晶體的完美原子結構以及缺陷。由於電子和樣品中原子的交互作用強，電子顯微鏡能探測到單一原子。能用來決定 nm 大小的區域的結構和成份。

4. 真空

通常 STEM 的鏡筒中要抽到 10^{-6} torr 的真空，以維持發射電子的燈絲壽命，也使電子的平均自由

行程相當於鏡筒的長度。

四、應用

STEM 在材料分析上的應用，主要由於兩種考慮：不均勻的樣品和原子尺度的結構。材料中的缺陷、夾雜微粒、晶粒邊界、人造的薄膜、細線等，都只有微米乃至納米大小。這些樣品一定要用顯微方法來檢測。光學顯微之不足，就要用到電子顯微術。另外，即使是結構和成分均勻的樣品，它的原子結構往往也要用電子顯微和電子繞射法來確定。能分辨原子結構的電子顯微鏡，通常稱為高分辨穿透電子顯微鏡 (high resolution transmission electron microscope, HRTEM) 或高分辨電子顯微鏡 (HREM)。

無論用穿透樣品的高能電子成像或成繞射花樣，都只利用了圖 1 中的穿透和彈性散射的電子。從 STEM 的薄樣品上，我們還可以得到其他的有

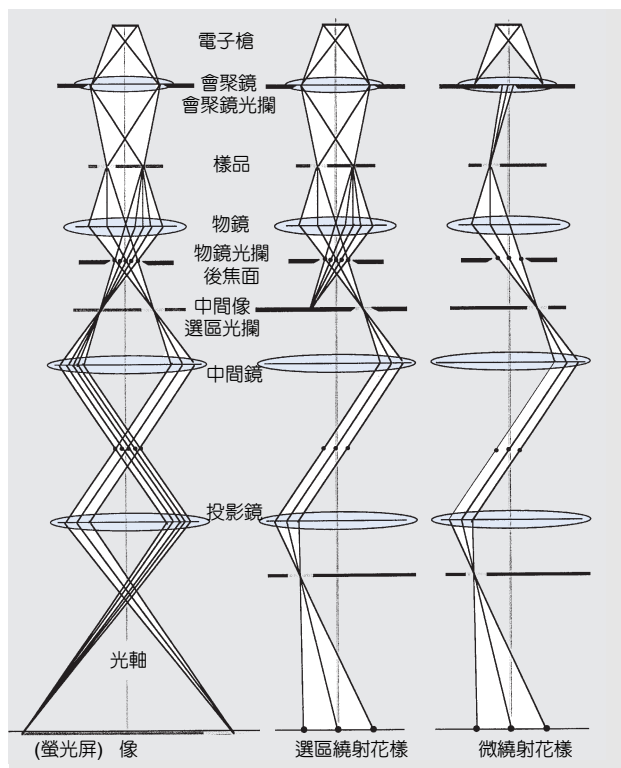


圖 3. 三個光路圖說明電子光學鏡筒裡面鏡頭電子束的作用。調鏡頭的電流，可以形成三種不同的工作模式：放大成像是基本的模式。選區繞射則試用選區光欄選取中間像上的一部分，最後在屏上得到這個選區的繞射花樣。微繞射是將電子聚焦成微束，打在樣品上，以取得微區的繞射花樣。

用訊號，分別討論如下：

- (1) X 射線譜 (圖 4)：樣品的原子在高能電子的打擊下，會發出特性 X 射線，其波長 (或能量) 和原子的原子序數有關。因此，分析這種 X 射線就能知道樣品的成分原子。X 射線的分析法有兩種，波長譜 (wavelength dispersive (X-ray) spectrometry, WDX 或 WDS) 和能量譜 (energy dispersive (X-ray) spectrometry, EDX 或 EDS)。裝在 STEM 上的 X 射線譜儀絕大多數是能譜儀，通過計算機分析，可以得到樣品中的元素定量成分。
- (2) 電子能量損失譜 (圖 4)：把穿透電子當做彈性散射的結果是個理想化的假設。實際上有相當一部份電子在同樣品原子作用時損失了能量。以 100 keV 的入射電子而論，通過樣品的能量損失不過幾個 eV，在電子顯微像裡影響不大。但是損失了能量的電子可以用電子能量損失譜 (electron energy loss spectroscopy, EELS) 探測。從譜上也能得知樣品中原子成分。比 X 射線譜更進一步的是，EELS 還能探知某種原子是元素狀態還是化合物狀態。

利用 X 射線譜或電子能量損失譜在電子顯微鏡上分析樣品成分的技術，通稱為分析電子顯微術 (analytical electron microscopy, AEM)。

五、討論

電子顯微鏡的一大優點，在於有完整的繞射與成像理論。因此電子顯微像中不單單能看到原子，提供直覺的證據，而且可以通過對電子顯微像和電子繞射花樣的計算分析，得到理論上可靠的結論。

作為化學分析的工具，AEM 的靈敏度和精確性都不是最高的，但是它的優點在於應用微細的電子束，能分析樣品上小到 nm 尺度的微區。這正符合今天科學和工業上對「小」的追求。許多科技的樣品，只有用電子顯微鏡才能檢測。

圖 1 中還看到其他的訊號，例如可見光，稱為陰極射線發光 (cathodoluminescence)，其中有成份與結構的訊息電子束與樣品磁場的作用可以提供磁疇分布的顯微像。電子束的撞擊和產生的熱都能使

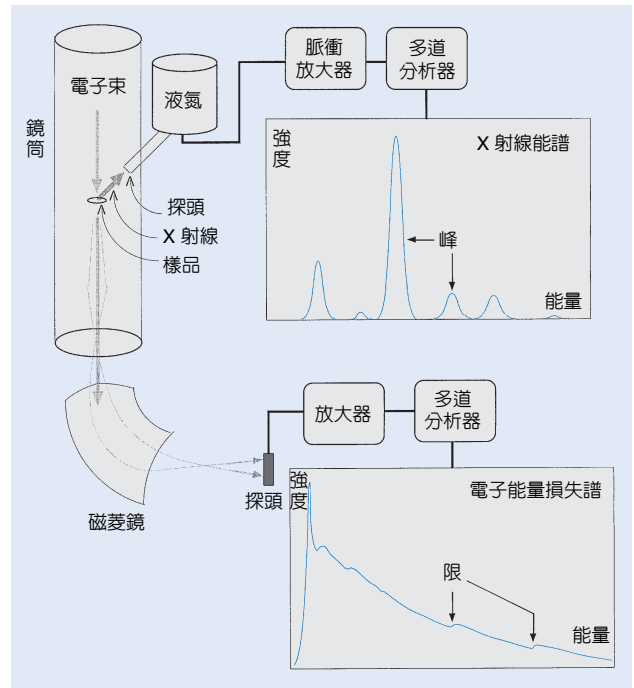


圖 4. STEM 上附裝的 X 射線能譜和電子能量損失譜。X 射線能譜中有特性 X 射線峰，表示樣品中的化學元素成分。電子能量損失譜中呈現能量損失限，就是譜中突然升高的地方。限的能量值代表樣品的化學元素成分以及該元素的化學狀態。

樣品的結構發生變化，這種變化往往是不利於樣品檢測的，最好能避免。但是這也提供了研究樣品受到高能粒子轟擊而損壞的機制，所以 STEM 也就成了研究輻射損壞的重要工具。

至於二次電子、背射電子等是 SEM 的主要探測訊號，在 SEM 的篇章中會有詳細的討論；STEM 也能用來檢測樣品的表面結構。

參考文獻

1. A. W. Robards and A. J. Wilson, *Procedures in Electron Microscopy*, John Wiley (1996).
2. D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, New York: Plenum (1996).
3. 電顯微學專題, 科儀新知, 第十五卷第四期 (1994).
4. 陳力俊等, 材料電子顯微鏡學, 國科會精密儀器發展中心, 修訂版 (1995).

作者：徐統先生為美國 Arizona 州立大學博士，現任國立清華大學材料科學中心研究員。

場發射槍電子顯微鏡

Field Emission Gun Transmission Electron Microscope

關鍵字：場發射槍、高分辨電子顯微鏡、分析型電子顯微鏡

Keywords：field emission gun, high resolution electron microscope, analytical electron microscope

一、基本原理

場發射槍穿透式電子顯微鏡跟傳統式的穿透式電子顯微鏡最主要不同的地方在於電子槍的部份，而電子槍的特性對影像、成份分析都有顯著的影響⁽¹⁾。在此只介紹場發射電子槍的原理，而一般電子顯微鏡之原理可參考其他相關資料。場發射電子槍的結構圖，請參考結構示意圖。基本上場發射效應是利用很大的電場，將電子要逃離電子槍針尖所需克服的能障變得很小及薄，如此電子得以穿隧效應 (tunneling effect) 方式直接脫離電子槍針尖表面，這種發射電子的方式有別於一般熱游離式的電子槍。圖 1 說明場發射式效應電子可直接穿透能障，而無需如熱游離式和 Schottky 效應克服能障，才可脫離電子槍針尖表面。

場發射槍的針尖曲率半徑 (r) 約 10–1000 Å，加上一很小電壓 (約 1–10 kV) 就可使電場高達 10^7 V/cm。其針尖由單晶鎢做成的，其方向 [111] 或 [310]。

場發射之電流依 Flower-Nordheim 定律：

$$J_c = A \left(\frac{E^2}{\phi} \right) \exp\left(\frac{\pm \beta \phi^2}{E} \right) \quad \text{A/cm}^2 \cdot \text{sr}$$

$$E = \frac{V_1}{r}$$

E 是針尖與第一正極間之電場， A 和 B 都是常數，而 ϕ 是功函數。因為鎢絲針尖很容易被氧化或被其他分子吸附，而改變功函數影響電子發射效應，所以要在超高真空環境下操作，至少壓力小於 10^{-8} Pa。場發射槍有兩個正極，第一個是調變針尖電場強度亦即發射電流；第二個電極加速電子至最後所需的能量。通常可分為兩種：冷陰極式和熱陰極式。冷陰極式是在室溫操作，但有時需加脈衝電壓或加熱讓鎢針閃光一下 (flashing)，去除表面吸

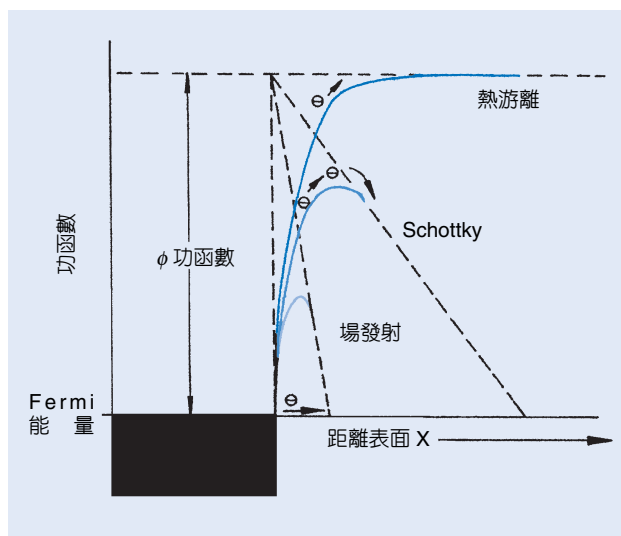


圖 1. 電子克服功函數而脫離電子槍針尖關係圖。

附物才能使用；熱陰極式在 1800 K 操作，可避免氣體吸附。冷場發射穩定性較差。但最大的優點是在 $E = 200$ kV 時，輝度值 (brightness) 可高達 2×10^9 A/cm² · sr 比熱游離式高出數個級數。電子束的尺寸可會聚至 0.5 nm。壽命可長達數千小時。

另外一種近似場發射但事實上是熱游離式的 Schottky 針尖電子。鎢針表面鍍一層 ZrO₂，寫成 ZrO₂/W(100)，功函數 2.8 eV，當溫度在 1800 K，且外加電壓在 4–8 kV，使電位能障降低，電子就很容易以熱能克服電位能障而逃逸出針尖，這就是 Schottky 效應，其位能變化如圖 1 所示。因為有氧化層保護，具電流穩定性高，輝度值大 (接近場發射之輝度值)，不易受到外在之電磁場及振動的影響等優點。能量散佈約為 0.5 eV，電子束的尺寸可小至 1 nm，壽命亦可長達數千小時。

二、結構示意圖

場發射槍穿透式電子顯微鏡與一般性熱游離槍的電子顯微鏡的差異只在電子槍部份。圖 2 顯示場

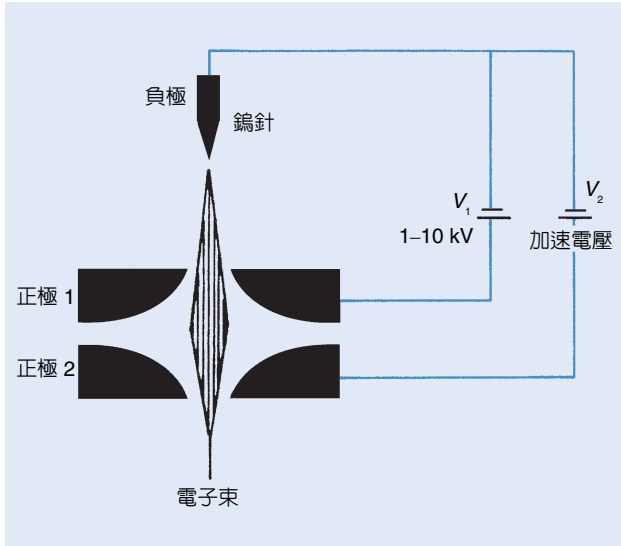


圖 2. 場發射電子槍構造示意圖。

發射電子槍之構造示意圖。正極 1 與針尖的電位差 (V_1) 約為 1–10 kV，用以從電子槍針尖萃取電子，而正極 2 的電壓差 (V_2) 為 200 kV–300 kV，則用以加速電子。圖 3 則為穿透式電子顯微鏡之示意圖，其原理則參考其他相關資料。從上往下可分為電子槍、聚光鏡、物鏡、試片座、放大鏡、螢幕、照相室。除此之外，還可加裝 X 光能譜儀 (EDS, X-ray spectrometer) 和電子能量損失譜儀 (electron energy loss spectrometer, EELS)。

三、儀器規格與特徵

一般而言場發射槍電子顯微鏡的優點：(1) 具有很低的能量散佈 (energy spread)，特佳的相干性 (coherence) 及 (2) 在奈米級 (nanometer) 的光斑仍具有極高之輝度，因為電子光束極佳的相干性，使得物鏡的轉移函數 (transfer function) 在高頻區不很快遞減，因而我們很容易得到 0.2 nm 級的分辨率^(1,2)。場發射槍電子顯微鏡比一般熱游離式電子顯微鏡保留很多高頻的訊息。最近電子顯微學的發展。我們可利用最大熵法⁽³⁾ 或多重聚焦全息法⁽⁴⁾ 解捲 (deconvolution) 以從場發射槍電鏡的顯微像求得 0.1 nm 級的結構訊息。

另外在場發射槍光束被會聚至 1 奈米時，還有很高的電流密度 (高輝度)，這可給出足夠 X 光及能量損失電子訊號而在奈米區得到成份的訊息。

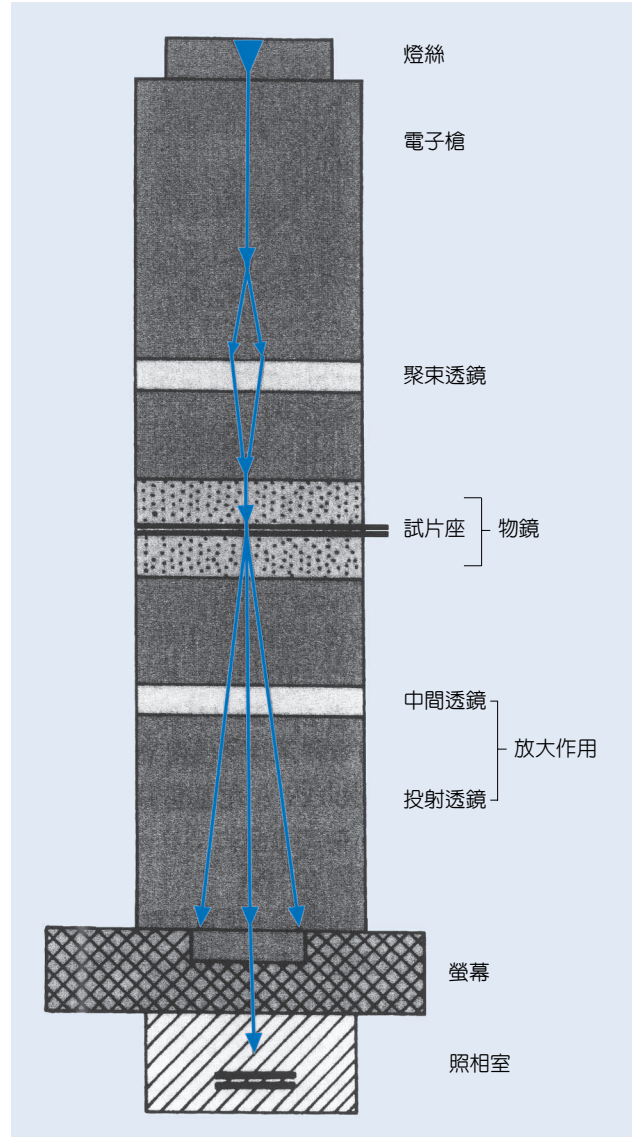


圖 3. 穿透式電子顯微鏡的構造圖。

四、應用與用途

一般而言，傳統式的高分辨電鏡可提供材料內部的形態，晶體原子結構，而只顯示少許成份訊息。而一般分析型電鏡對成份的分析因有限的電流密度，對微區、微量的分析的能力受限於微米級 (1 μm)。但總括來說，場發射槍電子顯微鏡是一高分辨高解析式電子顯微鏡。也就是說它可以同時得到傳統高分辨電鏡的原子結構，及奈米級區域的成份訊息。對先進材料科學的發展是一個很好的利器！

參考文獻

1. 陳福榮, 張立, 科儀新知, **84**, 4 (1995).
2. P. Buseck, J. Cowley, L. Eyring, *High Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques*, Oxford University Press (1988).
3. Fu-Rong Chen, unpublished work.
4. W. Coene, A. J. E. M. Janssen, M. Op de Beeck, and D. Van Dyck, *Philips. electron Optics Bulletin*, **132**, 15 (1990).

作者：陳福榮先生為美國紐約州立大學石溪分校材料博士，現任國立清華大學工程與系統科學系教授。

聚斂束電子繞射法

Convergent Beam Electron Diffraction (CBED)

關鍵字：聚斂束繞射、聚斂束成像法、大聚斂角繞射法

Keywords：convergent beam electron diffraction, convergent beam imaging, large angle convergent beam electron diffraction

一、基本原理

在一般穿透式電子顯微鏡的運用，電子繞射圖的形成是將入射電子束照射在大區域，再利用選區繞射的方式，使選區繞射圖在聚焦面成像，而後放大投影在螢光板或底片上。如此所得的繞射圖是以亮點組成，每一亮點代表某一組結晶面與入射電子束形成 Bragg 繞射的結果。因此選區繞射圖之獲得有二特性：其一為「選區」，其二為「單一方向之入射電子」。一般穿透式電子顯微鏡可以得到的最小選區約在 0.5 微米以上，較舊型的顯微鏡有些在 3 微米以上。聚斂束繞射法與選區繞射法不同，是將入射電子數聚成一小點照射在所欲研究的試片位置產生繞射圖，如結構示意圖(圖 1)所示。因為由聚束孔徑 (condenser aperture) 所照射下來的電子束被聚集成一點，因此對被照射的晶體而言電子並非以單一方向入射，而是以一圓錐體形式入射，所以對任一組結晶面而言，入射電子的方向是有一範圍，因此所得的繞射圖也相對應的是不同入射角的繞射結果，所以聚斂束繞射圖並非以繞射點所構成而是以繞射盤 (disc) 所構成，每個繞射盤的大小與入射電子的聚斂角 (convergent angle) 大小成正比。在選區繞射法所用的電子束幾乎無聚斂角，小到約為 0.05 mrad，而聚斂束繞射法所用的聚斂角則高達約 10 mrad。由以上說明可知聚斂束繞射有兩大優點，其一是電子聚集成很小的點，通常在 0.1 微米以下，若用場射式 (field emission) 電子源則可小至 1 nm，也就是說人們可以研究極小區域的材料結構。其二是所得到的繞射圖涵蓋相當範圍的繞射角，所以人們可以得到許多材料特性。

因為聚斂束繞射圖中繞射盤之大小，由入射電子束之聚斂角所決定，所以操作時需視繞射圖的特性改變所使用的聚斂角，通常的原則是使鄰近的繞射盤只要相接不要重疊。因為繞射盤若重疊會使不

同繞射束的繞射訊號彼此干擾，但繞射盤若太小則又得不到足夠的繞射資訊。

聚斂束繞射圖中每個圓盤內都有複雜的圖案，這些圖案代表不同繞射束中不同入射角所得到的繞射強度的變化。一般而言，繞射盤內都有複雜的圖案，這些圖案代表不同繞射束中不同入射角所得到的繞射強度的變化。一般而言，試片太厚時繞射盤內的圖案會變得朦朧不清，而試片太薄時繞射盤內的圖案會幾乎消失，此兩種狀況都會造成判讀的困難，因此要注意選用合適的試片厚度。另外如果顯微鏡的真空不佳、試片表面不潔或同一區域照射時間太長，都可能在試片表面生成污染膜而破壞繞射盤內圖案的清晰度。

二、結構示意圖

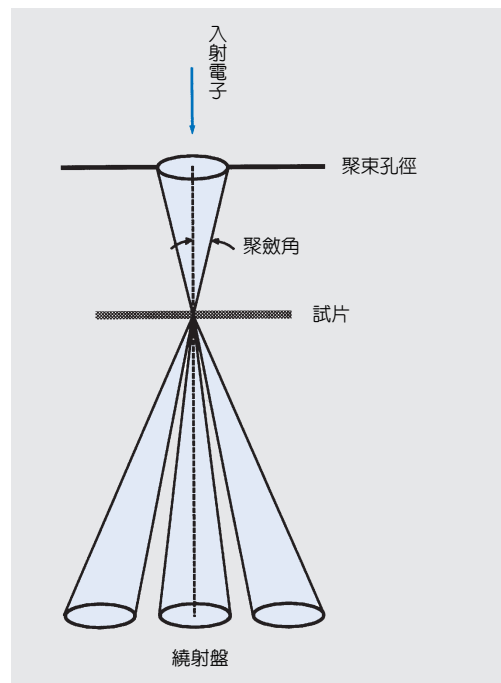


圖 1. 聚斂束電子繞射法結構示意圖。

三、儀器規格與特徵

做聚斂束電子繞射並不需要在穿透式電子顯微鏡中添加任何附件，目前各廠牌所出產的機型皆可做聚斂束繞射。儀器規格中有兩項參數與聚斂束電子繞射有關；其一是可運用的電子聚斂角範圍，一般可達 20 mrad，另一是繞射圖的收集角 (acceptance angle)，一般約在 $\pm 10^\circ$ ；此二者愈大愈佳。

四、應用與用途

聚斂束電子繞射法之應用很廣，以下將摘要介紹之。

1. 試片厚度之測量

許多穿透式電子顯微鏡術之應用，如差排密度之測量，能量分佈能譜 (EDS) 定量分析等均需要知道所測量區域的試片厚度。目前最方便且準確的方法便是利用聚斂束繞射法，其測量準確度約在 $\pm 3\%$ 。詳細程序請參考文獻。

2. 晶體結構之決定

這一方面的應用是聚斂束繞射法最重要也是最廣泛的應用。進行這方面的應用時，研究者本身應具有相當程度的結晶學知識。目前利用聚斂束繞射可以訂出晶體的晶格常數與所屬的空間群 (space group)，標準程序是先得到所欲研究之相在各主要結晶方向之聚斂束繞射圖，由繞射圖中繞射盤內所顯示繞射圖案的對稱性，藉著由理論所推導出之關係可推出繞射群 (diffraction group)，由所出現的繞射群可推出該晶體所屬的點群 (point group) 再由解析各個結晶方向的繞射圖，加上所得的點群便可推論出該晶體的空間群，最後加上 EDS 成份分析得知該相的化學成份，如此便完成了一個相的鑑定。這整套程序相當費時，在所列的參考文獻中有幾個分析的例子及分析步驟十分值得參考。

3. 精確的晶格常數與微小應變之測量

在穿透式電子顯微鏡中利用選區繞射圖測量晶格常數的準確度通常只能達到約 10^{-3} nm，若用聚斂束繞射法則準確度可達 10^{-5} nm。在聚斂束繞射

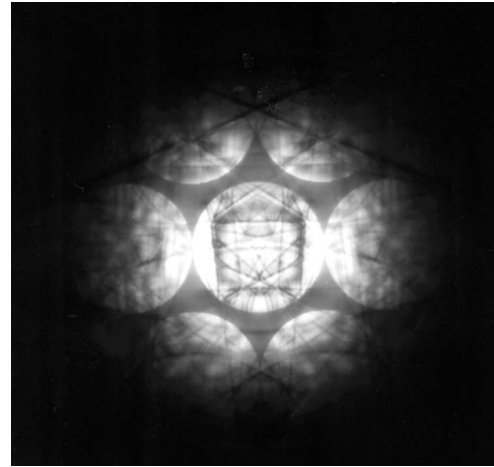


圖 2. CBED 繞射圖。

圖之中央繞射盤內有許多 HOLZ 線 (high-order Laue zone lines) 出現，如圖 2 所示，這些線相交的角度與位置對晶格常數的變化極為敏感，因此觀察 HOLZ 線的位置，並比對電腦模擬出的位置人們可以得到很準確的晶格常數。當試片中某區域有應變場存在時，由測量局部晶格常數的微小變化，人們可以測量出應變值。用這種方法所測量出的應變值可小至 10^{-4} 。

4. 聚斂束成像 (convergent beam imaging, CBIM)

聚斂束成像是將影像和繞射成的 HOLZ 線同時成像，也就是同時擁有影像和繞射資訊。在聚斂束成像法所得的照片，人們可以看到試片的明視野影像上有 HOLZ 線重疊於上，如果所觀察的區域是完美的晶體則所看到的 HOLZ 線皆為直線，其幾何關係與完美晶體的聚斂束繞射圖之中央繞射盤內所得的 HOLZ 線完全相同，如果所觀察的區域有應變場存在，則在應變場處的 HOLZ 線會產生偏折及粗化。因為 HOLZ 線對應變十分敏感，因此利用這種方法可以在影像上觀察到何處有微小的應變場存在，十分適合於半導體多層材料之界面研究用。

5. 大聚斂角繞射法 (large angle convergent beam electron diffraction, LACBED)

此法也叫 Tanaka 法。顧名思義此法運用很大

的電子聚斂角將電子束聚焦在試片的上方或下方。當電子照射在晶體缺陷時，繞射盤中的 HOLZ 線會產生分裂，判讀 HOLZ 線的分裂特徵，有時只要一張繞射圖便可決定晶體缺陷的特性。此法為研究晶體缺陷的一重要方法。

參考文獻

1. M. H. Loretto, *Electron Beam Analysis of Materials*, 2nd ed., London: Chapman & Hall (1994).

2. J. C. H. Spence and J. M. Zuo, *Electron Microdiffraction*, New York: Plenum (1992).
3. M. Tanaka and M. Terauchi, *Convergent Beam Electron diffraction*, Tokyo: JEOL (1985).
4. *Journal of Electron Microscopy Technique*, **13**, no.1 and 2 (1989).

作者：張志溥先生為英國伯明罕大學材料科學博士，現任國立中山大學材料學研究所副教授。

電子能量損失譜儀及能量過濾器

Electron Energy Loss Spectrometer and Energy Filter

關鍵字：電子能量損失譜儀、電子能量過濾器

Keywords：electron energy loss spectrometer, electron energy filter

一、基本原理

基本上前半段的能量過濾器 (energy filter) 是能量損失譜儀 (electron energy loss spectrometer, EELS)，而後半段的能量過濾器則是透鏡組合的成像系統。如圖 1 所示，為 Gatan 公司生產的能量過濾器裝置於一般電子顯微鏡底部。使用能量過濾器不僅可以如同一般的能量損失譜儀一般得到能損譜作成份定量分析，並可以拍攝材料內部成份分佈影像。

電子與試片內部原子之庫倫位能 (coulomb potential) 作用是貢獻到電子顯微鏡影像的因素。一般而言，電子與原子之間的作用可分為兩大類：(一) 彈性散射 (elastic scattering)，(二) 非彈性散射 (inelastic scattering)。我們定義電子被一個原子彈性散射是不損失能量的，但電子將因非彈性散射過程損失部分能量，使得原子處於被激發態。

經過非彈性散射的電子基本上亦會再次發生彈性散射，就如同繞射菊池圖 (Kikuchi pattern) 的成因。當被散射的電子通過能量損失譜儀，不同能量

損失的是電子會被聚焦或分散至不同位置 (dispersion)。能量損失譜儀分散不同能量電子的功能就如同玻璃菱鏡分散白光一般 (見圖 1)。由能量損失譜儀得到的是電子強度對能量損失的分佈圖，我們稱為能量損失譜。圖 2 所顯示的為典型的 NiO 的能量損失譜。由圖 2 可看出能量損失譜基本上包括三大區域。

1. 零損失峰 (zero loss peak)

這區主要由未損失能量的電子所組成，其中包含完全未與試片作用的直射電子和曾發生彈性散射而未損失能量的電子。由於能譜儀本身能量解析度的限制，零損失峰也包括了損失非常微小能量的電子。能譜儀的能量解析率主要的限制來自電子槍射出的電子的能量寬度 (energy spread)。熱游離鎢絲的電子能量寬度為 1–2 eV，LaB₆ 則小於 1 eV，如果使用場發射槍 (field-emission gun)，則寬度可達到 0.3 eV。零損失峰通常除了作校正及樣品厚度計算之外沒什麼重要性。

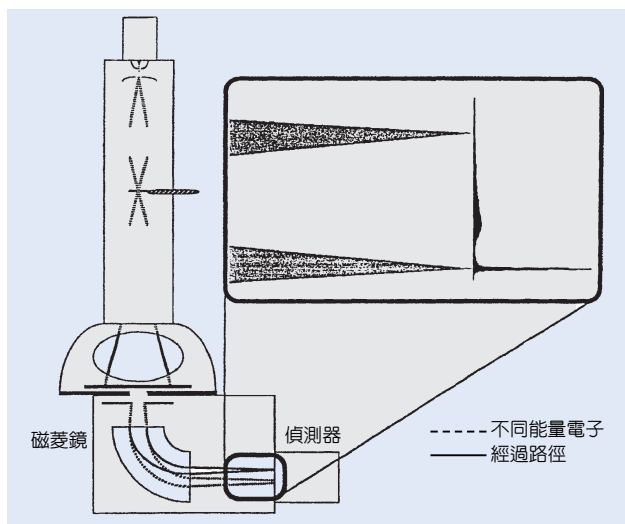


圖 1. 接在穿透式電子顯微鏡底部的能量損失譜儀。

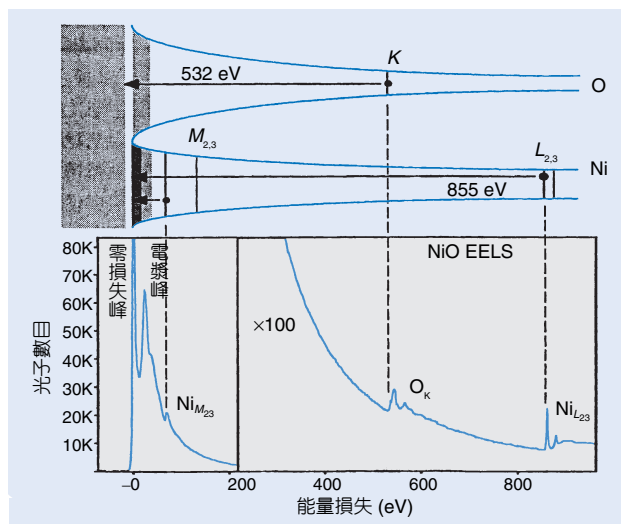


圖 2. NiO 的能量損失譜。

2. 低能量損失區 (low energy loss region)

低能量損失的能量範圍大致是從 0–50 eV 之間。如圖 2 所示，入射電子可與樣品內的原子價電子或導電電子作用，引起能帶中的電子集體振動，入射電子因而損失少部分能量。一般稱為電漿子 (plasmon) 損失，損失能量的範圍低於 50 eV。電漿子損失峰 (簡稱為電漿峰) 可用來作樣品厚度計算。當樣品很厚時，會有數個電漿峰出現，能量位置成倍數關係。電漿峰之位置有時可用來判別微區元素之化學態，因為這跟電子態密度有關。如圖 3，石墨之電漿峰出現在 27 eV，而鑽石之電漿峰則在 33 eV 出現。除此之外，低能量損失區在樣品化學成份分析方面沒有太大價值。

3. 高能量損失區 (high energy loss region)

高能量損失區是 50 eV 以上的能譜部份。入射電子亦可擊掉內層電子而損失特徵游離能量，我們稱為核損失 (core loss)。在能譜上相對應的是如同圖 2 之 NiO 所示的特徵損失邊緣 (characteric edges)。我們通常以 *K*、*L*、*M*、、、、英文字母來代表不同層的電子軌道。圖中可見氧的 *K* 邊緣和鎳的 *L* 邊緣，其中氧的 *K* 邊緣在 532 eV 的位置，表示入射電子游離出氧的一個 *K* 層電子時損失了 523 eV 的能量。每一個特性邊緣都有一個強度急速下降的斜坡，這是因為在撞擊出內層電子時，入射電子有可能損失高於游離能的能量 (多餘的能量

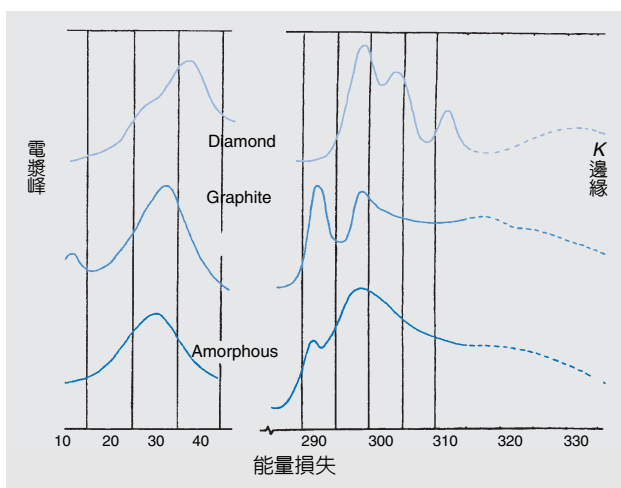


圖 3. 鑽石、石墨及非晶碳的損失能譜，左邊為電漿峰，右邊為 *K* 邊緣 (*K*-edge) 的能譜。

轉變成二次電子的動能)，只是發生這種情形的機率較低罷了。特性邊緣的背景 (background) 不具任何分析上的價值，它主要是前一個特性邊緣的尾巴，或是多重電漿損失 (multiple plasmon losses) 造成的。一般而言，背景強度變化可以用一個經驗函數來表示。

$$I = AE^{-r} \quad (1)$$

其中 *A* 和 *r* 是常數，*E* 是能量。不同特徵邊緣有不同的能譜形狀。見圖 4，一般 *K* 邊緣的形狀是從背景迅速突起；*L* 邊緣的斜坡則較緩；至於 *M* 邊緣形狀則如圖所示。過渡金屬元素的 *L* 邊緣常會看到兩個尖峰出現，這是一般所謂的白線 (white line)。當樣品很厚時，能譜上除了在低損失區會看到數個電漿峰之外，在核損失區中，當試片較厚時，特徵邊緣會重疊著電漿峰，這是因為入射電子經過游離後，還會遭到電漿子的非彈性散射。當電漿峰強度很高時，特徵邊緣會被蓋掉而無法辨認。

能量過濾器的後半段則是加一能量選擇光闌和透鏡組，用於選擇不同的損失能量的電子來成像。能量選擇光闌 (energy slit) 的作用就好比電子顯微鏡內的物鏡光闌。物鏡光闌在繞射平面 (倒空間) 選擇不同繞射光成 (明) 暗視野像。能量過濾器的功能很類似 (明) 暗視野像是在能量損失空間做暗場成像技術，而能量損失與成份有關，故能量過濾影像事實上是成份分佈的影像。圖 5 為傳統暗場像

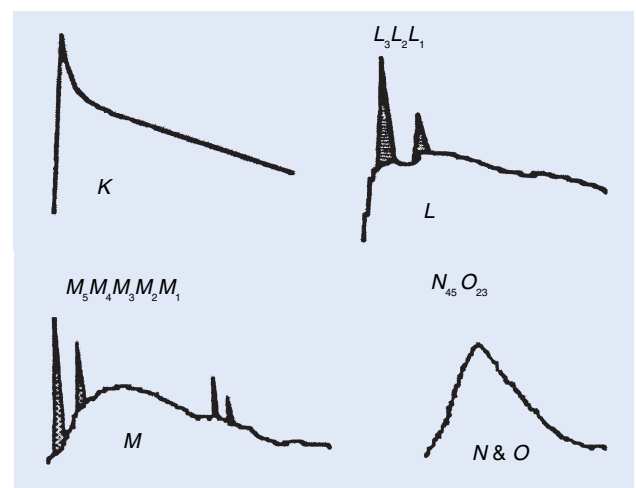


圖 4. *K*、*L*、*M*、*N*、*O* 邊緣能量損失譜的形狀示意圖。注意背景在此圖已被去掉了。

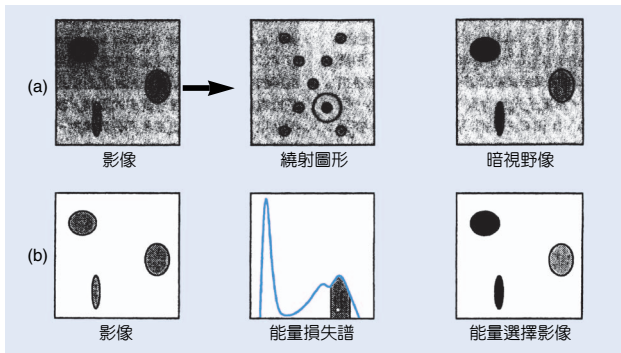


圖 5. 傳統暗視野像和能量選擇影像的相似類比。

與能量選擇影像的比較。

二、結構示意圖

以 Gatan 的能量過濾器(圖 6) 為例，能量過濾器置於一般電鏡底部，其元件如下：

1. 入口光闌 (entrance aperture)。
2. 前菱鏡聚焦及校準線圈。這部分包括一個二極，兩個四極和兩個六極的透鏡。
3. 10 cm 彎曲半徑的磁稜鏡。
4. 兩個放大能譜的四極透鏡。
5. 抽取式的能量選擇光闌 (energy-selecting slit)。
6. 用於成像之透鏡組，包括四個四極和五個六極透鏡。
7. 抽取式的 TV 速率 CCD 相機。
8. 低速掃描 CCD 相機。

三、儀器規格與特徵

Gatan 能量過濾器是電子顯微鏡之附屬設備，加裝在電子顯微鏡底部，除了完全不影響電子顯微鏡的功能，它增加了電子顯微鏡成份定量分析的能力及提供材料內部二維成份分佈的訊息。二維成份影像的分辨率大致可由公式 (2) 求得。

$$\delta = \frac{E_0 \lambda}{\Delta E} \quad (2)$$

E_0 為電子顯微鏡的加速電壓， λ 為入射電子的波

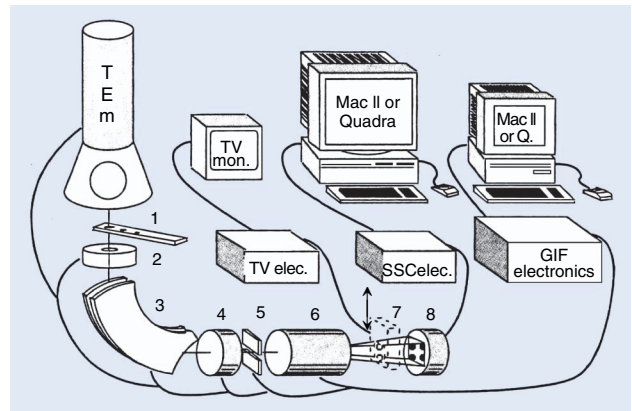


圖 6. Gatan 能量選擇器，主要附件示意圖。

長， ΔE 為損失的電子能量， δ 約在 2 nm 以上。

四、應用與用途

一般而言，控制材料性質的因素有三：結構、成份和鍵結。電子顯微鏡本身只有結構的訊息，而能量過濾器則可補強電子顯微鏡在成份及鍵結分析功能的不足。其應用範圍可遍及材料科學上之各種問題大致可包括合金內部析出物成份的鑑定，材料內部相變化分析，薄膜／基材的界面結構與反應等重要現象。尤其是電子元件日趨微小，能量過濾器加上場發射電鏡在微區結構與成份的分析，對電子工業的發展越加重要。

參考文獻

1. 陳福榮, 張立, 科儀新知, **78**, 88 (1994).
2. R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscopy*, 2nd ed., New York and London: Plenum Press (1996).
3. Ludwig Reimer, *Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy*, Springer (1994).

作者：陳福榮先生為美國紐約州立大學石溪分校材料博士，現任國立清華大學工程與系統科學系教授。張立先生為英國牛津大學材料博士，現任國立交通大學材料科學與工程系教授。

X 射線波長散佈分析儀

Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer (WDS)

關鍵字： X 射線波長散佈分析儀、電子微探儀、化學成份分析、特性 X 射線

Keywords： wavelength dispersive X-ray spectrometer, electron probe micro-analyzer, chemical microanalysis characteristic X-rays

一、基本原理

X 射線波長散佈分析儀 (WDS) 為塊材試片 (bulk specimen) 化學成份分析之重要利器。電子微探儀 (electron probe micro-analyzer, EPMA) 乃特定功能的掃描式電子顯微鏡搭配 WDS 之整體組裝儀器。EPMA 電子束電流及電子束尺寸都比一般掃描式電子顯微鏡大許多，以發揮 WDS 的效用。茲簡介 WDS 原理於下。

EPMA 的試片受到入射電子束碰撞而產生特性 X 射線，這些特性 X 射線以特定起飛角度射入 X 射線波長散佈分析儀 (WDS) 內，由彎曲的分析晶體完全聚焦，而將特性 X 射線聚集在偵測器的入口處，如圖 1 所示。以圖 2(a) 進一步說明 WDS 裝置功能。X 射線源 S 點 (即電子束撞擊試片處)、分析用晶體 C 點及偵測器入口處 D 點，三點必須同

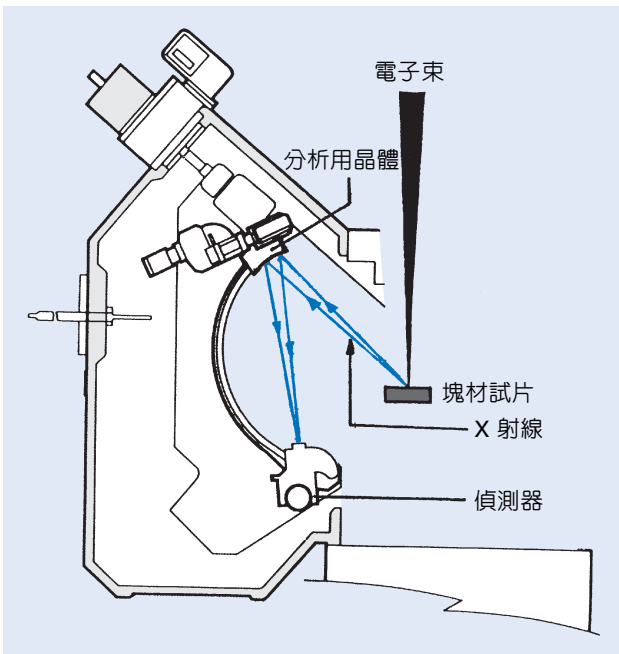


圖 1. X 射線波長散佈分析儀 (WDS) 結構示意圖。

時落在以 R 為半徑的聚焦圓上 (此圓稱為 Rowland 圓)，分析用晶體之晶面彎曲而曲率半徑為 $2R$ ，此晶體表面磨成半徑為 R 的弧度。這些幾何條件的配合，使得 X 射線源來的入射線皆能以相同的入射角度 θ 入射晶體，產生繞射後，反射線又以相同的角度 θ 反射，而匯集在偵測器之入口處，因此在示意圖 2(a)，線段 \overline{SC} 長度等於線段 \overline{CD} 長度。在實際分析測試進行時，分析用晶體往 X 射線起飛角度 α 的方向移動，偵測器必須隨時配合移動，使得 S、C、D 三點維持在以相同的 R 為半徑的 Rowland 圓上，如圖 2(b) 所示，因此變動後的線段

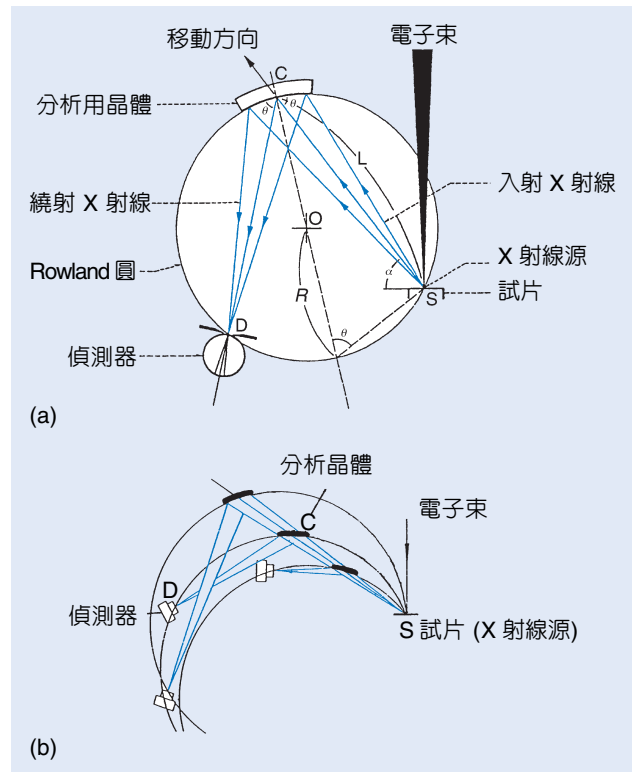


圖 2. (a) WDS 的分析晶體、偵測器與試片三者之幾何位置；(b) WDS 的分析晶體沿 X 射線起飛角度方向移動時，偵測器必須配合移動。

表 1. 應用於 WDS 的各種分析晶體及其反射晶面與間距。

分析晶體	STE	TAP	PET	LIF	MYR	LDE1	RAP	LDEB	LDEC
反射晶面	—	(100)	(002)	(200)	—	—	(100)	—	—
晶面間距二倍 $2d$ (Å)	100.4	25.757	8.742	4.0267	80.0	60	26.121	145-150	98

\overline{SC} 長度等於變動後的線段 \overline{CD} 長度，如此就可以隨時匯集反射的 X 射線於偵測器之入口處。以上所述的位置變化動作機構都由電腦自動化控制。至於分析原理，可以下列的式子作說明。若 X 射線源 (S) 與分析用晶體 (C) 之距離為 L ，而 Rowland 圓之半徑為 R ，X 射線對分析用晶體之入射角為 θ 如圖 2(a) 所示，則其間關係可表為

$$L = 2R \sin\theta \quad (1)$$

其中 L 長度 = \overline{SC} 長度 = \overline{CD} 長度
 滿足繞射條件的 X 射線必遵守布拉格定律 (Bragg's law)，即

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (2)$$

其中， d ：分析用晶體之晶面間距

θ ：繞射布拉格角

n ：繞射級數，其值為 1、2、3 n

λ ：繞射的 X 射線波長

由 (1) 式與 (2) 式，可得

$$L = \frac{R}{d} n\lambda \quad (3)$$

因 R 值固定， d 值亦為固定 (使用固定的分析晶體)，因此改變 L 可以獲得不同波長特性 X 射線之繞射訊號；使用一系列不同 d 值的分析晶體，則可以收集到各種不同波長範圍的特性 X 射線之繞射訊號，如此才能分析多種不同元素。如表 1 係應用於 WDS 的各種分析用晶體。表 2 為分析用晶體及分析的元素範圍，各元素的特性 X 射線亦標註於對應元素的下方。

WDS 的 X 射線偵測器將繞射的特性 X 射線轉化為電子脈波訊號。偵測器可分二種：流動氣體比例計數器 (gas flow proportional counter) 及密閉氣體比例計數器 (gas sealed proportional counter)，如圖 3 所示。流動氣體比例計數器使用的流動氣體為 90% Ar 和 10% CH_4 混合氣體 (簡稱 P-10 gas)，其偵

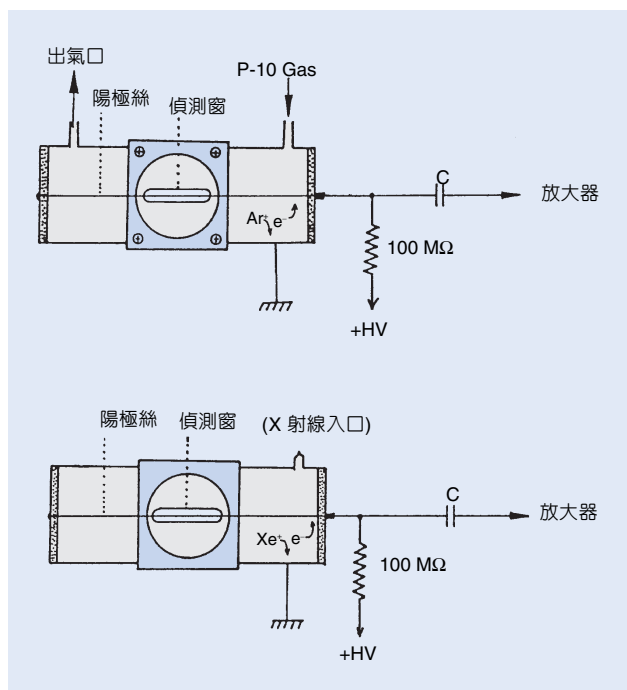


圖 3. (a) 流動氣體比例計數器及 (b) 密閉氣體比例計數器圖結構示意圖。

測窗為高分子薄膜材料，本偵測器使用於輕元素分析，即特性 X 射線波長大於 7 \AA 者；密閉氣體比例計數器使用的密閉氣體為 Xe，其偵測窗為鈹窗，此偵測器使用於重元素分析，即特性 X 射線波長小於 7 \AA 者。X 射線經偵測窗進入偵測器，將氣體離子化為正離子與電子，而電子隨即受到位於偵測器中心軸的高電壓陽極金屬絲吸引，電子飛往陽極絲途中亦再游離其他氣體原子，使得多個電子抵達陽極絲，因此每個 X 射線光子可造成一個小的電壓脈波。這訊號經放大器放大，再由一個單頻道分析器 (single-channel analyzer) 依脈波的振幅大小加以分離和儲存。最後，這些訊號由微電腦來分析處理。電腦軟體方面可做定性分析、定量分析、面掃描 (mapping) 及線掃描 (line scan) 分析，這些分析原理都與使用於 X 射線能量散佈分析儀 (EDS) 者相同。

表 2. WDS 的分析晶體及其分析的元素範圍。

分析晶體	分析 X 射線 波長範圍(Å)	分析元素範圍 (原子序)
		10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
STE	21.7–93.0	⁵ B ⁸ O ²⁰ Ca ²³ V K _α L _α · L _β
TAP	5.57–23.9	⁸ O ¹⁵ P ²⁰ Cr ⁴¹ Nb ⁵⁷ La ⁸⁰ Hg K _α L _α · L _β M _α
PET	1.89–8.10	¹³ Al ²⁶ Fe ³⁶ Kr ⁶⁶ Dy ⁷¹ Lu ⁹² U K _α · K _β L _α · L _β M _α
LIF	0.870–3.73	¹⁹ K ³⁸ Sr ⁴⁸ Cd ⁹³ Np K _α · K _β L _α · L _β
MYR	17.3–74.2	⁵ B ⁹ F ²⁰ Ca ²⁶ Fe K _α L _α · L _β
LDEI	13.2–54.7	⁶ C ¹⁰ Ne ²⁰ Ca ²⁹ Cu K _α L _α · L _β
RAP	5.64–24.2	⁸ O ¹⁵ P ²³ V ⁴¹ Nb ⁵⁷ La ⁸⁰ Hg K _α · K _β L _α · L _β M _α
LDEB	—	⁴ Be ⁵ B K _α
LDEC	—	⁶ C K _α

註：各種元素的特性 X 射線標註於對應元素的下方。

二、結構示意圖

電子微探儀 (EPMA) 的試片受電子束撞擊，產生特性 X 射線，這些特性 X 射線以一特定起飛角度進入 WDS 內，首先由分析用晶體將之完全聚焦，使反射的 X 射線聚集在偵測器的入口處，如圖 1 所示。偵測器將 X 射線轉化為電子訊號，經由放大器和分析器，最後由微電腦擷取訊號及分析計算。偵測器可分為二種：流動氣體比例計數器及密閉氣體比例計數器，如圖 3 所示。

三、儀器規格與特徵

X 射線波長散佈分析儀 (WDS) 為電子微探分析儀 (EPMA) 上必備的儀器，其主要廠牌有 JEOL、CAMECA、MICROSTEC 等。一般儀器規格是一台 EPMA 配有兩個 WDS，也有一台 EPMA 配有二個到五個 WDS。通常每個 WDS 裡面有二種不同的分析晶體，而於 WDS 進行測試之前，根據試片所含的元素來選定分析晶體 (如表 2 所示)，再將此分析晶體以機械控制來定位於分析位置。因此，試片所含各種元素的全程光譜，必須經過變換多個分析晶體才能得到，所以 WDS 的使用非常耗

時，光譜數據收集時間長達數十分鐘，這是 WDS 的最大缺點。EDS 則可以立即同時獲得試片所含各種元素的全程光譜，其光譜數據收集時間僅需數分鐘。然而，WDS 分析最大的優點是能獲得高解析度的 X 射線強度峰，因解析度高，WDS 分析可以得到更詳盡的定量資料。另一方面，WDS 的特點是脈波處理停滯時間 (dead time) 極短暫 (大約少於 1 μs)，非常適用於微量定量分析，其偵測元素成份極限為 0.01 wt%；相對地，EDS 之停滯時間相當長，較不利於微量元素分析，其偵測元素成份極限為 0.1 wt%。另外，WDS 對輕元素的分析亦較為有利，因為可以選用合適的分析晶體。大體而言，WDS 對分析元素具有高解析度及精確度，而 EDS 則具快速及多元化的特性，兩者在應用上可搭配使用，互補不足。基於這概念，最新款式的 EPMA 則同時裝有 WDS 與 EDS，以 EDS 做定性分析而 WDS 做定量分析，綜合了分析的便捷與精確優點。

四、應用與用途

X 射線波長散佈分析儀 (WDS) 為電子微探儀

(EPMA) 必備儀器。WDS 化學成份分析在合金的應用已有卅多年，其應用與 EDS 者相同，主要做塊材試片 (bulk specimen) 所含元素的定性、定量、面掃描 (mapping) 及線掃描分析 (line scan)，對於晶體顯微相的化學組成之鑑定有極大貢獻。

參考文獻

1. 陳力俊等著, 材料電子顯微鏡學, 國科會精儀中心 (1994).
2. J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Jr.

Roming, C. E. Lyman, C. E. Fiori, and E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 2nd ed., New York: plenum Press (1992).

3. P. E. J. Flewitt and R. K. Wild, *Microstructural Characterisation of Metals and Alloys*, London: The Institute of Metals (1986).

作者：楊哲人先生為英國劍橋大學材料科學博士，現任國立台灣大學材料科學與工程學研究所教授。

X 射線能量散佈分析儀

Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS)

關鍵字：X 射線能量散佈分析儀、化學成份分析、特性 X 射線

Keywords：energy dispersive X-ray spectrometer, chemical microanalysis, characteristic X-rays

一、基本原理

穿透式電子顯微鏡 (或掃描式電子顯微鏡) 附加的 X 射線能量散佈分析儀，已成為材料科學研究上非常重要的工具。當我們在電子顯微鏡觀察有趣的組織時，可以使用 X 射線能量散佈分析儀，在短短數分鐘時間，完成選區的定性或定量化學成份分析。選區的大小與電子顯微鏡的種類有關，掃描式電子顯微鏡的選區範圍可以小於 $1\mu\text{m}$ ，一般分析用的穿透式電子顯微鏡則可以小於 200 \AA ，而最近開發的場發射穿透式電子顯微鏡則可以小於 10 \AA 範圍。

茲簡介 X 射線能量散佈分析儀之儀器原理。X 射線能量散佈分析儀如圖 1 所示，矽偵測器位於兩塊加了偏壓的金屬極之間，為表面積約 300 mm^2 的矽晶，表層為鋰 (Li) 之擴散層。在液態氮 77 K 及高真空度之環境下，此矽晶成半導體之偵測器；當電子顯微鏡的試片受電子束碰撞而產生特性的 X 射線 (characteristic X-rays)，這些特性的 X 射線經過一個薄層的鈹窗 (beryllium window) 而到達矽偵測器時，由於離子化而產生電子-電洞對。電子-電洞對的數目 (N^*) 與 X 射線光子的能量 (E) 成正比，如下式：

$$N^* = \frac{E}{E_1} \quad (1)$$

在溫度 77 K 時，矽晶產生一電子-電洞對所需要的平均能量 $E_1 = 3.8\text{ eV}$ 。在矽偵測器所產生的電流由於加偏壓而從矽偵測器測出，再經由一場效電晶體 (field effect transistor, FET) 來計數。這輸出的電壓經過放大，最後由一多頻道分析器 (multi-channel analyzer, MCA) 依脈波的振幅大小加以分離和儲存。這些能量光譜直接由電腦系統來處理、儲存或直接顯示，也可以繪圖機畫出 X 射線光譜

的強度-能量圖。

上述 X 射線能量散佈分析儀得到 X 射線光譜後，分析的方式可分為二種：定性分析及定量分析。定性分析的工作，包含系統的校正 (calibration)，及存在化學元素的鑑定；定量分析則包含特性 X 射線強度的測量及其間強度比值的計算，再將其轉換成化學組成。以上這二種均由 EDS 儀器之電腦處理，使用者可以省去繁雜的計算。茲對 EDS 的定性分析與定量分析原理作說明。

1. 定性分析 (qualitative analysis)

X 射線能量散佈分析儀可以快速地偵測到試片所含元素的特性 X 射線光譜，而其能夠顯示的光譜能量範圍是 0.75 至 20 keV ，一般偵測的元素含量需 $0.1\text{ wt}\%$ 以上。X 射線能量散佈分析儀偵測 X 射線光譜在 $3-10\text{ keV}$ 範圍有最佳效益。在 3 keV 以下的低能量區，常有光譜峰重疊的問題；而在 10 keV 以上的高能量區，則因 X 射線在未充分轉換為電子-電洞對之前，已有部份 X 射線已穿透偵測器而無法被計量。EDS 之控制系統電腦中已貯存了每一個元素的特性 X 射線光譜資料，因此在光譜上的某個波峰，可由其能量找出可能的元素。換句話說，對於欲測的元素，首先指出該元素的特性 X 射線之能量所在，再與光譜波峰所對應的能量比對，即可判定該元素是否存在。

2. 定量分析 (quantitative microanalysis)

EDS 在定量分析必須透過電腦計量處理，因為 EDS 偵測器所測到的 X 射線受到吸收、反射、螢光等效應的影響，故每一個元素的特性 X 射線強度與該元素的濃度並不是簡單的正比關係，其間關係必須作一系列的修正，最常用的修正方法是

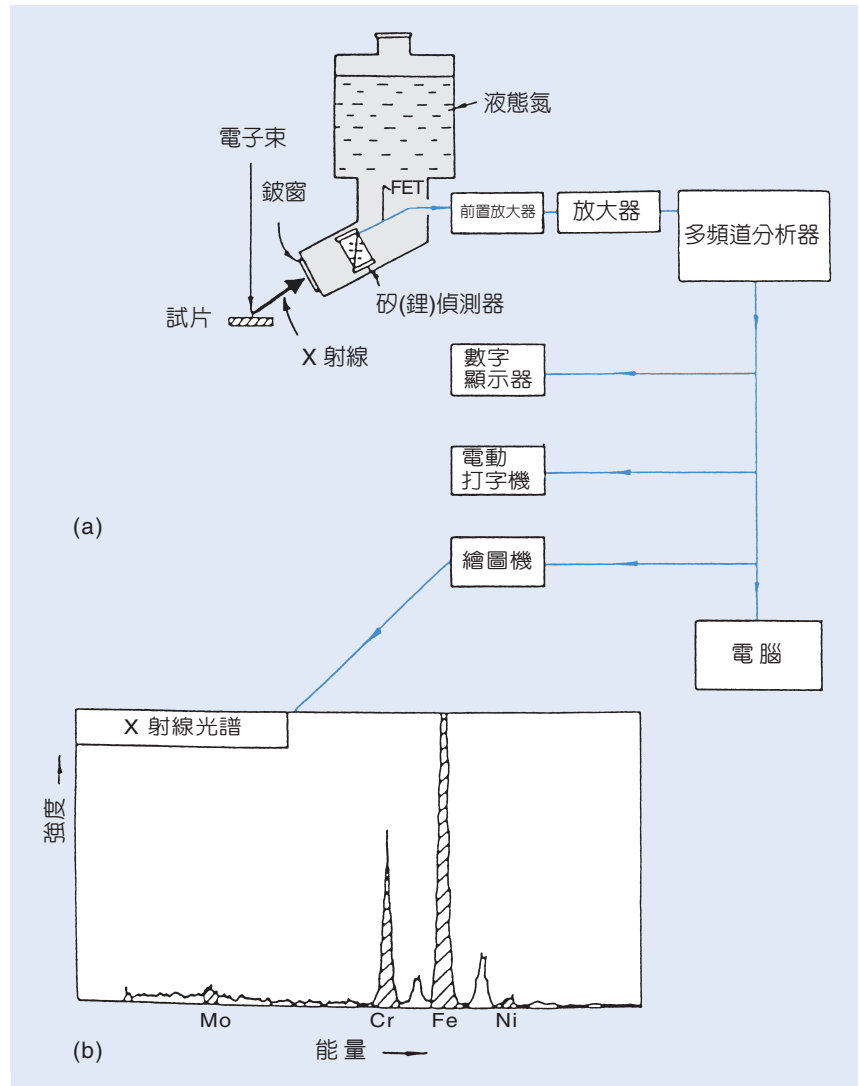


圖 1.

(a) X 射線經過鈹窗而到達 X 射線能量散佈分析儀偵測器。(b) 典型的肥粒鐵系不銹鋼 X 射線光譜。

ZAF 方法。ZAF 原理是由 Castaing 首先提出的一個化學成份定量分析方法，極適用於較大試片，其原理如下：已知標準試片和測試試片所含元素 i 的濃度分別為 $C_{(i)}$ 和 C_i ，而偵測器量到元素 i 的特定 X 射線強度分別為 $I_{(i)}$ 和 I_i ，則其間關係為

$$\frac{C_i}{C_{(i)}} = (Z \cdot A \cdot F) \frac{I_i}{I_{(i)}} \quad (2)$$

上式 Z 因子與原子序有關， A 因子與 X 射線被材料吸收效應有關， F 因子與 X 射線螢光效應有關，這三個因子的計算非常複雜，必須以電腦來處理。

塊材試片 (bulk specimen)，最常用 ZAF 方法求得定量化學成份，而所用的標準試片可用純元素、合金或化合物。首先試片與標準片經過金相研磨及

拋光處理，以得到均勻的平面。在 EDS 測試中，將標準片的各元素之 X 射線光譜，建立一個標準資料檔，而且在相同操作條件下 (諸如相同的電壓、表面傾斜角、X 射線起飛角度、電子束電流等)，得到試片的 X 射線光譜，再與貯存的標準資料檔比較，而比較結果在經 ZAF 修正，即可獲得可靠度極高的定量分析值。

就薄膜試片而言，X 射線的吸收及螢光現象都可以忽略，亦即公式 (2) 的 A 因子與 F 因子可以不予考慮，在這條件下，Cliff 及 Lorimer 提出一簡單的化學成份定量分析方法：薄膜中所含的元素 A 及 B (其重量比分別為 C_A 和 C_B)，與電子束交互作用而產生二種對應的特性 X 射線，強度分別為 I_A 和 I_B ，則 C_A/C_B 與 I_A/I_B 的關係可以下式表示：

$$\frac{C_A}{C_B} = K_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (3)$$

其中 K_{AB} 在特定電壓 (指電子顯微鏡所使用電壓) 下為一常數，而與薄膜的厚度及化學組成無關。對於多元合金薄膜，合金元素的重量比必須化為重量百分比，亦 $\sum C_n = 1$ ，則類似 (3) 式的式子可用於多元合金系統，以表示任何元素之間測出特性 X 射線強度比與對應元素重量百分比之關係。 K_{AB} 之值可由實驗或理論計算求得，而這種比值方法的精確度也就決定於 K_{AB} 之測量。一般並不需要去建立所有元素配對的 K_{AB} 值，而是將 Si 當作共同的參考元素，即

$$K_{XSi} = \frac{C_X}{C_{Si}} \cdot \frac{I_{Si}}{I_X} \quad (4)$$

經由公式 (4) 轉換，則公式 (1) 可寫為

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{K_{ASi}}{K_{BSi}} \cdot \frac{I_A}{I_B} \quad (5)$$

考慮試片含多個元素，且其特性 X 射線強度可被偵測到，則由公式 (5) 可以寫出下式

$$C_A : C_B : C_C \cdots = K_{ASi} I_A : K_{BSi} I_B : K_{CSi} I_C : \cdots \quad (6)$$

EDS 電腦已貯存了 K_{XSi} 資料，因此可以很快地計算分析出薄膜試片的定量化學組成。

二、結構示意圖

電子顯微鏡內的試片受電子束撞擊，產生特性 X 射線，這些特性 X 射線以一特定起飛角度經鈹窗而進入 EDS 偵測器如圖 1 所示。偵測器為 EDS 系統中最敏感之處，其結構包含三部份：矽晶體、場效電晶體 (FET) 及前置放大器 (pre-amplifier)。此矽晶體表面積約為 300 mm^2 (X 射線照射的活化面積約 30 mm^2)，其表層為鋰 (Li) 之擴散層。偵測器外接裝有液態氮的低溫槽，以冷卻矽晶體及場效電晶體。另外，必備電腦控制系統以擷取 X 光譜相關訊號和隨後的計算分析。

三、儀器規格與特徵

目前商業化的 X 射線能量散佈分析儀偵測器型式很多，主要廠牌有 EDAX、LINK、NORAN 等。偵測器主要的規格差異在於偵測器的窗戶材料 (window materials)：鈹窗 (beryllium window)、極超薄窗 (super ultra thin window, SUTW) 及無窗 (windowless)。其特性說明於下。傳統的矽偵測器前端有一個鈹窗 (厚度約 $7.5 \mu\text{m}$) 作保護，以防止矽晶受到污染，但是此鈹窗會吸收絕大多數低能量 (能量小於 1 keV) 的 X 射線，例如能量為 1.04 keV 的 $\text{Na } K_{\alpha}$ X 射線將可透過 60% ，而能量為 0.52 keV 的 $\text{O } K_{\alpha}$ X 射線則有 99% 被吸收，因此鈹窗偵測器只能偵測原子序 $Z \geq 11$ 的元素，其測定的元素範圍 $_{11}\text{Na}$ 至 $_{92}\text{U}$ 。若要測量 C、N、O 的 X 射線光譜，則必須使用超薄窗 (UTW)，甚至極超薄窗 (SUTW)，此二者窗戶材料為高分子。若要測量更輕元素 Be 與 B 的 X 射線光譜，則要使用無窗的偵測器，其偵測的元素範圍 $_{4}\text{Be}$ 至 $_{92}\text{U}$ 。使用於 SEM 的 EDS 最新型偵測器可以同時擁有三種窗型：鈹窗、薄窗及無窗，如圖 2 所示，以便利於選擇一種使用。使用於 TEM 的 EDS 偵測器則因受到薄膜試片載台空間限制，偵測只能有一種窗型。

X 射線能量散佈分析儀除了偵測器外，還必備微電腦控制系統，並與個人電腦連線，如此可將顯微鏡所攝得的影像與 EDS 分析結果放在同一螢幕顯示，並可用彩色的面掃描 (mapping) 及線掃描 (line scan) 分析。而 SEM 與 TEM 的 EDS 電腦軟體也有所不同，二者無法互用。

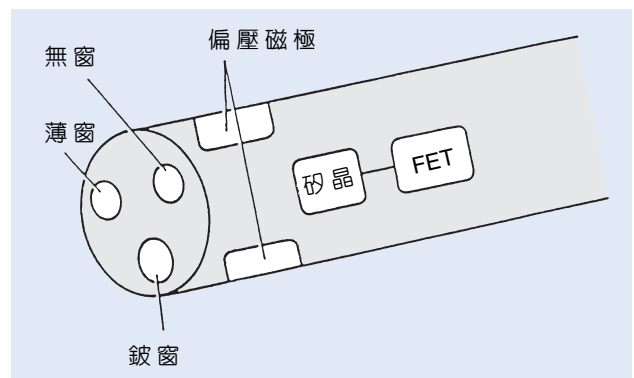


圖 2. 掃描式電子顯微鏡的 EDS 新型偵測器可以同時擁有三種窗型：鈹窗、薄窗及無窗，以方便於擇一使用。

四、應用與用途

X 射線能量散佈分析儀 (EDS) 已為國際上極普遍的電子顯微鏡附屬分析儀器，可做材料所含元素的定性、定量、面掃描及線掃描分析。EDS 化學成份分析在合金上的應用已有廿多年，其主要用途在兩相的合金元素之分佈晶界的偏析，以及相的鑑定等方面的研究；因此其對於合金的固態相變化及物理、化學性質的深入了解具有特別的貢獻。

參考文獻

1. 陳力俊等著, 材料電子顯微鏡學, 國科會精儀中心 (1994).
2. J. I. Goldstein, D. B. Williams, and G. Cliff, *Principles of*

Analytical Electron Microscopy, New York, Plenum Press (1986).

3. D. B. Williams, *Practical Analytical Electron Microscopy in Material Science*, 2nd ed., Mahwah, New Jersey. Philips Electron Optics Publishing Group, (1987).
4. D. B. Williams and J. I. Goldstein, *Electron Probe Quantitation*, New York: Plenum Press (1991),.
5. D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, New York: Plenum Press (1996).

作者：楊哲人先生為英國劍橋大學材料科學博士，現任國立台灣大學材料科學與工程學研究所教授。

拉塞福回向散射分析儀

Rutherford Backscattering Spectrometer (RBS)

關鍵字： 散射截面、能量損失率

Keywords： scattering cross section, stopping power

一、基本原理

RBS⁽¹⁾ 所牽涉到的物理包括三部份：(1) 動力因子，用來判斷待測樣品的元素種類；(2) 反應截面，用來分析樣品內元素的含量；(3) 能量損失率，決定樣品內某一元素分佈的深度。以下分別敘述之。

1. 運動因子 (kinematic factor, k)

當我們用加速器產生的 α 粒子撞擊待測靶。碰撞發生前靶核靜止不動， α 粒子向質量為 M_2 的靶核靠近。碰撞之後， α 粒子和靶核分別向兩個方向離去，我們稱呼碰撞之後 α 粒子散射的方向與入射方向的夾角為散射角 (scattering angle, ψ)，靶核反彈的方向與入射方向夾角為反彈角 (recoiled angle, ξ)。由於只考慮彈性散射，按照力學的動量守恆與能量守恆定律，可以計算散射後 α 粒子的能量與各已知條件之間的關係⁽²⁾，得到

$$E_1 = E_0 \frac{M_1^2}{(M_1 + M_2)^2} \left\{ \cos \psi + \left[\left(\frac{M_2}{M_1} \right)^2 - \sin^2 \psi \right]^{\frac{1}{2}} \right\}^2 \quad (1)$$

其中 M_1 為入射粒子質量， M_2 為靶核質量，這個公式只在 $M_1 < M_2$ 時才適用。

運動因子 K 是指 α 粒子由靶核散射時，散射能量與原有能量的比例。 K 定義為 $K = E_1/E_0$ ，它是 M_1 、 M_2 和 ψ 的函數

$$K = \left\{ \left[1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 \sin^2 \psi \right]^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{M_1}{M_2} \right) \cos \psi \right\}^2 / \left(1 + \frac{M_1}{M_2} \right)^2 \quad (2)$$

方便起見，我們可以把 α 粒子入射的 K 值對 M_2 和 ψ 的函數作成標準的表格或圖形，實驗進行時，只需知道偵測器角度，就可以查出各種元素 (靶核)

對應的 K 值。例如：以 α 粒子打在矽 (Si) 靶上， $\psi = 160^\circ$ ，則 $K = 0.5721$ ，表示若以 2.0 MeV 的 α 粒子入射，則在 160° 所測得的，由 Si 散射之 α 粒子動能為 1.144 MeV。在實驗所得的能譜上，靶所含有的元素種類，就是靠 K 值來判斷的。

2. 散射截面 (scattering cross section)

拉塞福散射是由於入射粒子與靶原子核之間的庫倫作用位能所引起，

$$U = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \quad (3)$$

其中 Z_1 、 Z_2 分別為入射粒子和靶粒子的原子序 (即入射粒子的原子核所帶的電量為 $Z_1 e$ ；靶粒子的原子核所帶的電量為 $Z_2 e$)， r 為兩粒子之間的距離 (這個公式是採用 CGS 高斯制)。入射粒子是 α 粒子時 $Z_1 = 2$ 。

庫倫散射的散射截面可以利用量子力學或古典力學的方式去計算⁽³⁾，得到的結果都是

$$\sigma = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right)^2 \left[\sin^{-4} \frac{\psi}{2} - 2 \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 + \dots \right] \quad (4)$$

散射截面的大小代表 α 粒子被散射的機率，即實驗 (巨觀世界) 當中測得 α 粒子的多寡。當強度為 I 的入射粒子轟擊在厚度為 Δx ，濃度為 n_t (指單位體積內的原子數目) 的靶上時，假設散射截面為 σ (σ 是 ψ 的函數)，在散射角 ψ 處放置的偵測器接收訊號的張角為 $d\Omega$ ，則所接收訊號的強度 (yield, Y) 為

$$Y = I n_t \Delta x \sigma d\Omega \quad (5)$$

上式告訴我們， I 越大 (射束越強)， $n_t \Delta x$ 越大 (靶越厚)，或張角 ($d\Omega$) 越大，實驗都越快。拉塞福散

射的截面積很大，實際實驗進行時，即使只有 20 nA 的射束強度，通常也能在 5 至 10 分鐘內完成一片樣品量測。

3. 能量損失率 (stopping power)

用 α 粒子轟擊的靶，原子數目非常龐大，而且重疊成相當厚度，一群 α 粒子進入靶 (以 Si 為例) 之後，它有若干機會和第一層 Si 原子 (核) 引起拉塞福散射，但是絕大部份的 α 粒子只會和 Si 外圍的電子引起散射。這種 α 粒子與電子散射具有兩種特性：

- (1) α 粒子的方向不會改變。由於入射粒子質量比電子大，散射角 ψ 不會大於 $\sin^{-1}\left(\frac{M_2}{M_1}\right)$ ，這個角度是 1° 的一百三十分之一。即使靶有很多層原子，使 α 粒子散射的電子數目很多，射束仍然只向前行，方向不會改變太多。
- (2) 每一次 α 粒子與電子碰撞，都會損失掉少許動能，大約是起初能量的四千分之一。

所謂能量損失率，是指一束能量為 E_0 的 α 粒子，在穿透了靶若干厚度 Δx 之後，能量降低為 $E(x)$ 的現象。能量損失率 $\left(\frac{dE}{dx}\right)$ 定義為

$$\frac{dE}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{E_0 - E(x)}{\Delta x} \quad (6)$$

一般來講， $\frac{dE}{dx}$ 是入射能量的函數，可以由參考資料⁽⁶⁾ 查到。

一束 α 粒子入射在 Si 靶上，有少數 α 粒子會和第一層 Si 原子引起 RBS，但大部份向更深處前進；到了第二層，又有少數 α 和 second 層 Si 原子引起 RBS，其餘繼續前進，……等等。和較深層的 Si 引起 RBS 的 α 粒子，因為 $\frac{dE}{dx}$ 的關係，會具有較低的能量，而且這些回向散射的 α 粒子必須穿過 $\frac{\Delta x}{\cos\psi}$ 的厚度，才能到達靶的表面。如此一來，由深度 Δx 處散射的 α 粒子所具有的能量就不再是運動因子 K 和入射能量 E_0 的乘積了。而是：

- (1) α 粒子進到 Δx 的深度，其能量為 E ，

$$E = E_0 - \left(\frac{dE}{dx}\right)_{in} \Delta x \quad (7)$$

$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{in}$ 隨能量而變，不過， Δx 不太大時，以能量 E_0 之 $\frac{dE}{dx}$ 代替，不會有太大的誤差。

- (2) 能量為 E 的 α 粒子與深度 Δx 處的 Si 原子核做 RBS，散射之後能量為 KE 。
- (3) 能量為 KE (散射角度 ψ) 的粒子穿透一層 $\frac{\Delta x}{|\cos\psi|}$ 的厚度，再降低一些能量，然後由表面射出，此時能量為 E'

$$E' = KE - \left(\frac{dE}{dx}\right)_{out} \frac{\Delta x}{|\cos\psi|} \quad (8)$$

$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{out}$ 可以用 KE 或 E' 之能量損失率去估計，不會有太大的差別。

二、結構示意圖

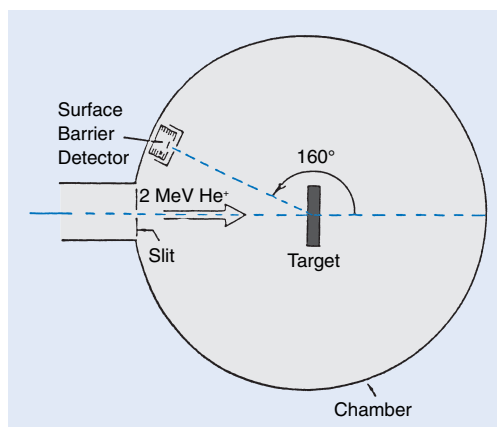


圖 1. RBS 基本裝置圖。

RBS 通常使用低能量 α 粒子 (即 ^4He 之原子核) 去轟擊待分析的樣品。 α 粒子是由離子加速器所產生，在清華大學原料中心儀器組、原子能委員會核能研究所，和中央研究院物理所均有直流加速器可提供各種能量及射束強度之 α 粒子。圖 1 是 RBS 實驗裝置的俯視示意圖，加速器所提供的 2-3 MeV α 粒子由左側射入，轟擊置於靶室中央的靶 (即待測樣品)。靶室真空度維持在 10^{-6} torr 以下，靶支架為上下可調式，通常一次可以安裝 6-12 片試片，實驗進行時可以直接更換靶，而不需破壞真空。在實驗室角度 160° 附近安裝面障式偵檢器 (surface

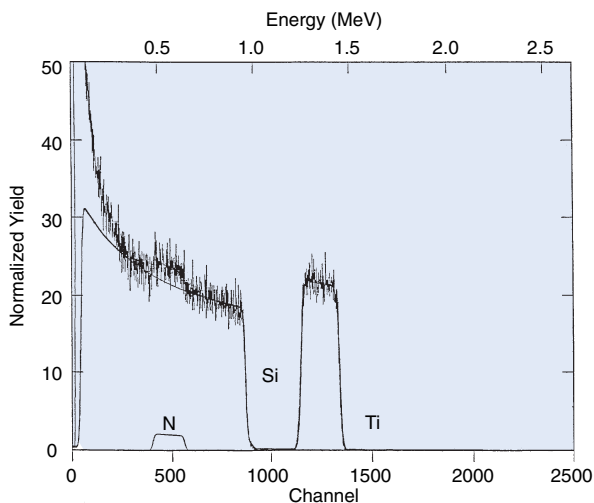


圖 2. TiN 鍍在 Si 上之 RBS 能譜，實線為軟體模擬結果。

barrier detector)，收集由靶散射的 α 粒子，經過放大器、多頻分析儀等將訊號送至個人電腦分析。

三、輻射安全注意事項

為確保實驗人員之安全，進入加速器實驗室須配戴輻射劑量徽章，並聽從實驗室內輻射專業人員的規定。

四、RBS 分析應用

由於電腦軟體的快速發展，已經有多種現成的程式可以分析 RBS 的實驗結果⁽⁴⁾。一般而言，是事先把散射截面、能量損失率等資料儲存在電腦內。分析時，將實驗條件及有關待測物的一些已知資料例如成份、厚度等參數鍵入電腦，程式便可計算出 RBS 之模擬能譜，直接重疊繪在測量能譜上。實驗者反覆調整各項參數，直到模擬能譜與測量能譜吻合為止。以下利用 TiN 靶為例子做一些說明。

在 RBS 實驗之前，通常會先用 α 粒子轟擊兩片標準樣品，例如矽晶片和金片，標準樣品的目的是要標定實驗系統的能量與 M_2 之間的關係。也就是說校正能譜圖中 X 軸與能量的關係。

由 A 與 B 組成的化合物 RBS 能譜為 A、B 兩者分別能譜之和。因此，用 RBS 能譜來定樣品中 AB 含量比是一種相當方便的方法。一片 TiN/Si 靶

(在 Si 晶片上製作一層 TiN 薄膜)，RBS 能譜如圖 2 所示。以 Ti:N 為 1:1 去模擬此能譜，可以得到相當好的吻合，而 TiN 的厚度為 1900×10^{15} atom/cm² 如果 TiN 的密度已知，便可以推算出薄膜厚度。在這裡可以看到兩件事情：其一，Ti 的原子序比 Si 高，所以譜峰很清楚，N 的原子序比 Si 低，譜峰在頻道數 500 附近，但不很明顯。其二，因為 Ti/SiN 的原子序關係，譜峰高度也隨之遞減，可見分析 Ti 的含量比分析 N 的含量容易得多。實際上，這一類的能譜在做電腦程式模擬時，常會發現原子數目比值從 0.9 到 1.1 都『差不多』像實驗結果。

五、結語

RBS 具有快速、非破壞性、靈敏度等優點。

(a) 通常一片樣品只花 10—20 分鐘，如果有 10—12 片樣品，從安裝到抽真空、取數據，全部可以在 3—5 小時之內完成。(b) RBS 可以提供有關含量、深度分佈的消息，而且不需破壞樣品。(c) 對於原子序很大的雜質，RBS 相當靈敏，尤其是測量 Si 半導體內的 Au、As、Mo 等，RBS 特別有用。(d) 目前有很好的電腦軟體，輸入靶的成份、厚度等條件，便可以模擬繪出 RBS 能譜，用來協助做分析工作，非常方便。

RBS 也有一些缺點：(a) 加速器是項較昂貴的裝置，有很多實驗在進行，可能需要等一段時日，才能上機取數據。(b) 在較重元素的材質內含有輕元素雜質時，由於散射截面太小，無法測量這些雜質。(c) 較重元素的 K 值互相太接近，不易分辨。

參考文獻

1. W. K. Chu, J. W. Mayer, and M. A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, New York: Academic Press (1978).
2. J. B. Marion and S. T. Thornton, *Classical Dynamics*, 4th ed., San Diego: Saunders College Pu. (1995).
3. J. F. Ziegler, *The Stopping Power and Ranges of Ions in Matter*, New York: Pergamon Press (1977).

作者：吳秀錦女士為美國加州理工學院物理博士，現任國立清華大學物理系教授。

掃描式光電子能譜顯微儀

Scanning Photoemission Spectromicroscope (SPEM)

關鍵字：同步輻射、軟 X 光顯微術、波帶環片

Keywords：synchrotron radiation, soft X-ray microscopy, zone plate

一、基本原理

X 光光電子發射能譜術 (X-ray photoemission spectroscopy, XPS) 為對材料表面化學成份鑑及定量分析之一有力的探測方法。然而傳統的 X 光光源大小約為 1 mm 左右，故僅能探測均質材料。對於表面異質性小於此光源大小之材質，則無法進行表面材質分佈性的探測。為了克服此一重大缺點，使得光電子能譜技術能探測更細微的表面結構，則需發展能結合能譜術的顯微技術。

本儀器便是基於此理念研發出來的，利用同步輻射的聚頻磁鐵 (undulator) 所產生出來的超強亮度光源 (其亮度約為傳統光源的一百萬倍以上)，結合光子能譜分析技術與先進的軟 X 光聚焦技術來進行材質表面的顯微分析。所謂的「軟 X 光」其能量範圍大約在 100–1000 eV。本技術為同步輻射 X 光顯微術的一種。

1. 光束線的初步聚焦

軟 X 光無法利用像可見光波段一般的透鏡進行折射聚焦 (diffractive focusing)，需利用小角反射的原理 (grazing incidence) 配合曲面鏡 (curved mirrors) 進行反射式聚焦 (reflective focusing)。超強的聚頻磁鐵光源經由光束線 (beam line) 上的光學元件進行初步聚焦。光束線上的分光單色儀 (monochromator) 可以選擇所需光波的波長。分光單色儀是利用光柵 (grating) 的原理把不同波長的光波在空間中分散開來，再利用狹縫選取特定波長的光；即所謂的「光波單色化」。

初步聚焦後光點直徑大約在 10–100 微米左右。然而小角入射曲面式聚焦因有其技術上的限制，無法使聚焦光點再小於幾個微米。要進行更微小的聚焦，則需仰賴不同的技術—繞射式聚焦

(diffractive focusing)。繞射式聚焦的主要光學元件稱為「波帶環片 (zone plate)」。波帶環片由透光與不透光之同心環帶交互向外徑排列，環帶間隔與寬度愈往外徑愈窄小。其主要的聚焦原理是利用環形狹縫的繞射，形成光徑的偏折，進而聚焦。波帶環片的光學空間解析度 (spatial resolution) 與最外一圈環帶 (寬度最窄的一環) 的寬度有以下的關係：

$$\delta(\text{解析度}) = 1.22 \times dr, \quad dr \text{ 為最細環帶寬度}$$

以目前的製造技術而言，最小環帶寬度可達約 20 nm 左右，亦即空間解析力可達 20 nm 左右。

2. 光電子能譜分析與樣品掃描

光源聚焦成一小點後，便可進行「點分析」。「點」的範圍由聚焦的大小決定。由此「點」激發出來的光電子 (photoelectrons) 經由一個半球型的電子能譜分析儀收集，然後分析出譜線的能量，借以標定出組成的元素及其化學組態。能譜分析儀便可鎖定特定的譜線 (即鎖定特定的元素)，蒐集電子訊號，然後借由電腦的控制，進行樣品的掃描。所得的影像即表示該元素在材料表面的分佈情形。同樣亦可以不同的化學態 (主要是利用到譜線的化學位移) 來成像，便可得到元素不同的化學態在材質的表面分佈情形。

3. 其他物理訊號量測

除了可量測光電子能譜外，此儀器亦配有其他偵測器：可量測材質對光的吸收率 (absorption)、樣品吸引電流 (sample drain current) 等。利用多通道的訊號擷取技術，多類訊號可與光電子訊號同時成像。

二、結構示意圖

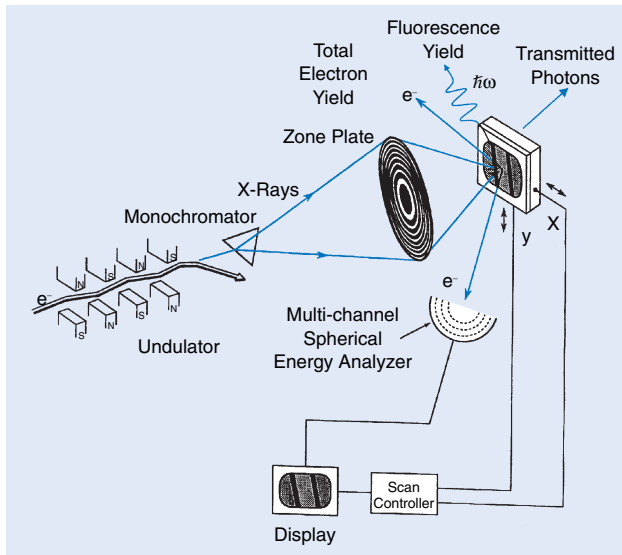


圖 1. 掃描式光電子能譜顯微儀之結構示意圖。

圖 1 為儀器的結構示意圖。由圖中可清楚的看出光經過分光儀後經由波帶環片進行聚焦而成一點。由此「點」的激發光電子借由一半球型能譜分析儀分析，然後掃描成像。

三、儀器規格與特徵

表 1 為本儀器的主要規格。除了顯微成像系統外，亦配置有樣品轉換、傳輸系統，樣品準備系統及傳統樣品表面分析系統及掃描穿隧電子顯微鏡／原子力顯微鏡 (STM/AFM)，而且都必須在 UHV 內進行以防止樣品被污染。功能及配備十分齊全，為全球最先進的一部此類儀器。

表 1. 同步輻射掃描式光電子能譜顯微儀主要規格。

激發光源能量範圍 (photon energy range)	150 – 1200 eV
分光儀的能譜解析度 (resolving power)	6000 – 10000
半球能型分析儀的能量分辨率 (energy resolution)	50 – 100 meV
空間解析力 (spatial resolution)	20 – 100 nm

四、應用與用途

本儀器主要應用的研究領域為表面物理及表面化學的顯微研究。本儀器因以光子做為探測手段，故可避免電子顯微術裡樣品的破壞問題，並比以電子為探測的方式可得到更多能譜上的訊息與資料。尤其結合同步輻射光源的波長連續可調性，使得許多無法利用傳統顯微方法進行研究的課題可以得到較優的研究工具。尤其在半導體積體線路、表面催化反應、薄膜及界面科學等領域有極大的應用前途。

參考文獻

1. A. G. Michette, *Optical Systems for Soft X-rays*, New York: Plenum Press (1986).
2. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 84 (1997).
3. C.-H. Ko, *Development of A Second Generation Scanning Photoemission Microscope at the National Synchrotron Light Source*, Ph. D. thesis, Department of Physics, State University of New York at Stony Brook (May 1995).

作者：柯正浩先生為美國紐約州立大學石溪分校物理博士，現任同步輻射研究中心副研究員。

掃描式電容顯微鏡

Scanning Capacitance Microscope (SCM)

關鍵字：掃描式電容顯微鏡

Keywords：scanning capacitance microscope

一、基本原理

目前可提供摻雜輪廓 (dopant profile) 的技術有接面染色法 (junction staining)、穿透電子顯微術 (transmission electron microscopy)、增強式二次離子質譜 (intensive secondary ion mass spectroscopy)，且皆為破壞性檢測並費時。而於傳統量測技術中電容－電位測量 (capacitance-voltage, C-V) 是唯一可量測摻雜輪廓的實驗方法，而此方法同時具有非破壞性與定量分析的能力。將傳統的 C-V 技術引入掃描探針顯微鏡 (scanning probe microscope, SPM) 便發展出掃描式電容顯微鏡 (scanning capacitance microscope, SCM)，可獲得具有次微米級數 (submicro order) 解析度的摻雜輪廓。

本篇所述的 SCM 模式是引自 David W. Abraham 等人的文章，其 SCM 模式的建立需符合以下的假設：(1) 如圖 1 所示，探針與樣品間所形成的等效電容需是 C_{air} 、 C_{ox} 和 C_d 的串聯，而 C_{air} 為空氣隙縫 (air spacing gap) 所形成的電容量， C_{ox} 是厚度為 t_{ox} 的氧化物絕緣體 (oxide insulator) 所形成電容量，而 C_d 是厚度為 t_d 的半導體空乏層

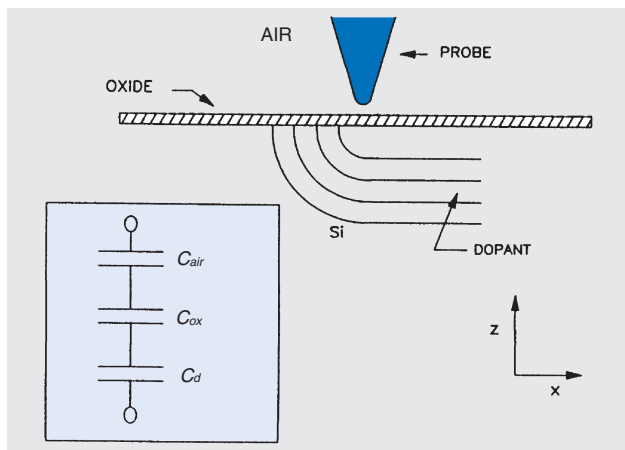


圖 1. SCM 理論模型的建立，乃將等效電容視為串聯形式。

(semiconductor depletion layer) 所形成的電容量。(2) 半導體內部的空乏層電容量，僅與最接近探針尖端的局部材料表面摻雜濃度有關。(3) 所有的電容均假設為平板電容，故忽略所有的邊際效應。

假定電能被儲存於電容內，則

$$U = \frac{1}{2} C_{eff} V^2 \quad (1)$$

而 C_{eff} 為等效電容， V 為作用在探針與樣品間的電壓。

其中

$$\frac{1}{C_{eff}} = \frac{1}{C_{air}} + \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_d} \quad (2)$$

$$C_{air} = \frac{\epsilon_{air} A}{z} \quad (\epsilon_{air} \text{ 為空氣的電介質係數})$$

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_{ox} A}{t_{ox}} \quad (\epsilon_{ox} \text{ 為氧化物的電介質係數})$$

$$C_d = \frac{\epsilon_d A}{t_d} \quad (\epsilon_d \text{ 為 silicon 電介質係數})$$

A 為探針的一等效面積 (或 spot size)， z 為探針與樣品間的垂直距離。而探針與樣品間的作用力

$$F = -\frac{dU}{dz} \quad (3)$$

從 (2) 式中可知僅有 C_{air} 項與 z 軸有關。因此，就 p 型 (p-type silicon model) 可得

$$F = -\frac{1}{2} V^2 \left(\frac{C_{eff}}{C_{air}} \right)^2 \frac{dC_{air}}{dz} \quad (4)$$

而 $V = V_0 + \delta V \cos(\omega_2 t)$ ， V_0 為直流偏壓， δV 為交流感測偏壓，且由於感測時，鎖頻在 $2\omega_2$ ，故由 (4) 式可求得探針與樣品間作用力 ($F(2\omega_2)$) 的大小

$$F(2\omega_2) = \frac{\delta V^2 C_{eff}^2 \cos(2\omega_2 t)}{4\epsilon_{air} A} \quad (5)$$

其中 C_{eff} 的大小與摻雜濃度有關，而此摻雜濃度與空乏層厚度 (t_d) 的關係如下：

$$t_d = t_{ox} \left[1 + \frac{V_o}{V_d} \right]^{\frac{1}{2}} - 1 \quad (6)$$

而

$$V_d = \frac{q \epsilon_{si} t_{ox}^2 N}{2 \epsilon_0 \epsilon_{ox}} \quad (7)$$

N 為局部體積的摻雜濃度。

故從 (5)、(6)、(7) 式可得作用力對 DC 偏壓 (bias) 的曲線圖，如圖 2 所示。

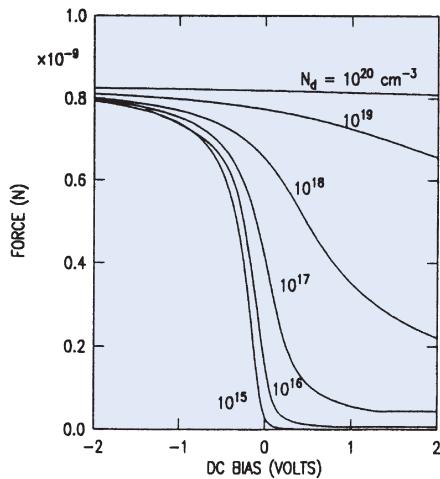


圖 2. 作用力對 DC 偏壓的曲線圖，由圖中可得知， F 隨著 N 而增加，隨著 V_o 而減少。

二、結構示意圖

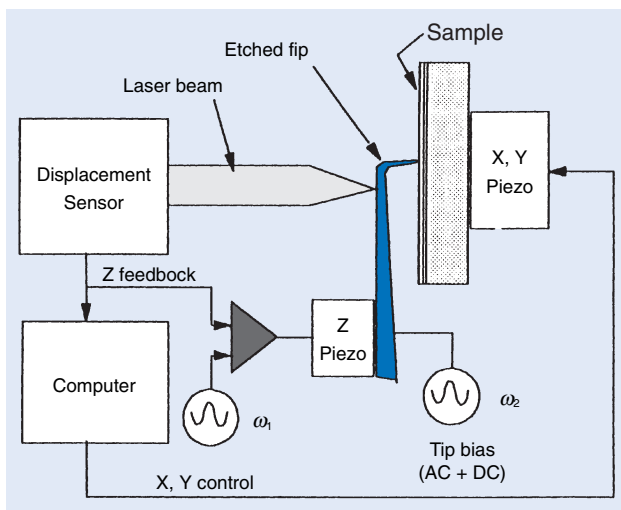


圖 3. 為 SCM 的工作機制圖。

SCM 的工作機制圖如圖 3 所示。從圖中得知有 AC 和 DC 偏壓作用在懸臂樑 (cantilever) 上，此 DC 偏壓可使得 silicon 樣品產生一空乏層，AC 偏壓則產生一電容力 (capacitive force)，使得懸臂樑被感應出一機械性高頻振動，再藉由鎖相放大器取出 $2\omega_2$ 的係數，而此係數即為探針與樣品間的作用力。

三、應用

SCM 可檢測出經摻雜後載子的濃度分佈情形，而以下係應用此技術來檢測閘極 (gate) MOSFET、動態記憶體 (DRAM) 及 InP/InGaAsP 雷射二極體 (laser diode)。

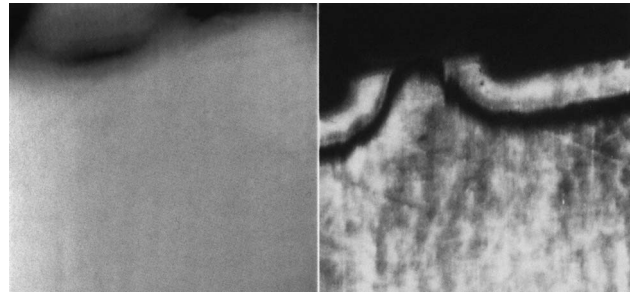


圖 4. 0.7 μm 閘極 MOSFET 的 (a) AFM 表面影像及 (b) 電容性影像，掃描尺寸為 1.6 μm 。(感謝 Roger Alvis, Advanced Micro Devices Corp. Sunnyvale, CA 提供樣品)。

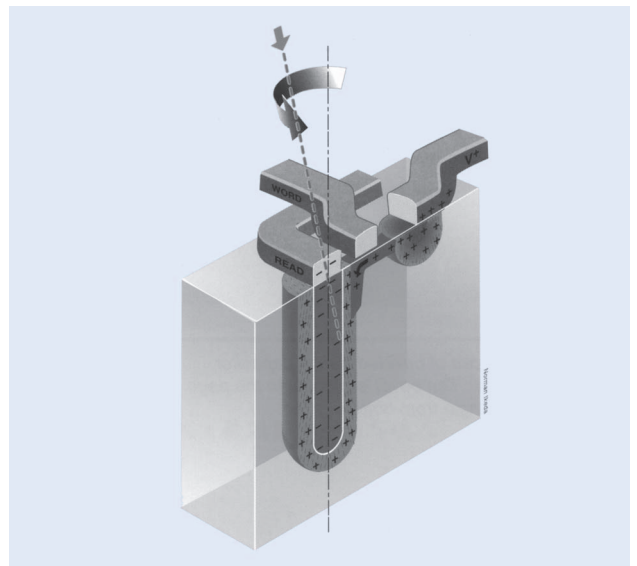


圖 5. 動態記憶體的示意圖。箭頭標示 (+) 為構槽側邊植入，箭頭標示 (-) 為填入溝渠中之多晶矽之間。

在圖 4 所顯示的是 $0.7 \mu\text{m}$ 閘極 MOSFET 的 AFM 表面影像及電容性影像。AFM 表面影像可顯示多晶系閘及氧化層分佈，電容性影像顯示源極 (source) 和汲極 (drain) 為一對往上延伸，且在閘極以下白色的區間。而位於植入 (implants) 下方的深色曲線即為 PN 接合 (PN junction)，此 PN 接合是介於基材與植入之間。植入說明了橫向密度梯度和深度，而截止電壓摻雜 (threshold voltage implant) 則是對應到閘極下方暗色的通道 (channel)。

圖 5 為動態記憶體的示意圖。基材為矽晶片，而白色帶狀是隔離層，乃介於構槽側邊植入 (trench sidewall implant) 和填入溝渠中之多晶矽之間，而溝槽植入的充放電是藉由字元線 (word line) 來控制去打開電晶體開關，箭頭方向區域是顯示當開關打開時的「電荷流」方向，在上方的箭頭則是說明植入的角度。彎曲的箭頭則是說明在進行溝槽植入時晶片旋轉的方向。

16 Mbit 動態記憶體的橫截面圖如圖 6 所示，圖 6(a) AFM 表面影像，顯示字元線、讀取線汲極接觸區和填有多晶矽溝渠的截面圖，圖 6(b) SCM

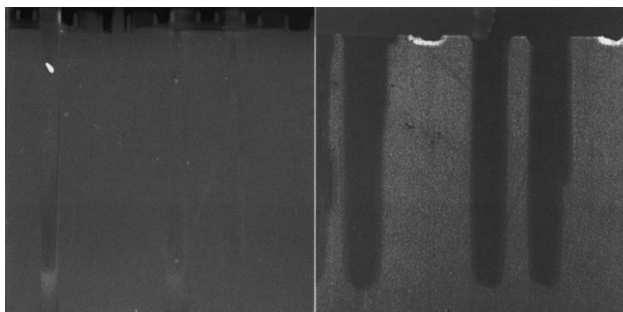


圖 6. 16 Mbit 動態記憶體的橫截面圖，掃描尺寸為 $5 \mu\text{m}$ ；(a) AFM 表面影像，(b) SCM 的電容性影像。

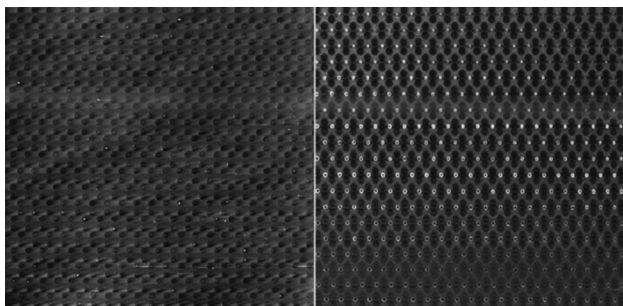
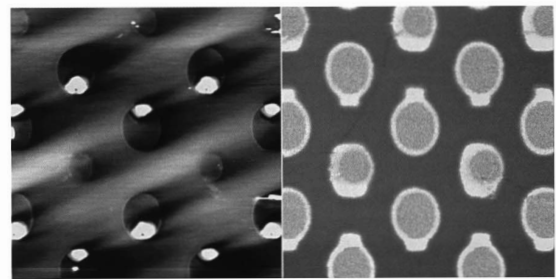


圖 7. DRAM 經斜角化研磨，所得到的 AFM 及 SCM 影像 (掃描尺寸為 $50 \mu\text{m}$)。

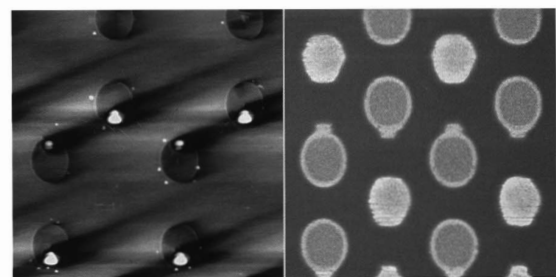
的電容性影像，顯示溝渠和溝渠植入為暗色，且方向為指向基材，其中較長的暗色條狀為源極，而接近表面的白色曲間亮帶，是用來充電的汲極。

圖 7 的樣品為 DRAM 經斜角化研磨 (約 0.03 度)，所得到的 AFM 及 SCM 影像。如此便可藉由改變不同掃描位置而得到不同深度研磨的 SCM 影像，圖 8 中 (a)、(b)、(c) 三張影像即是說明此現象。

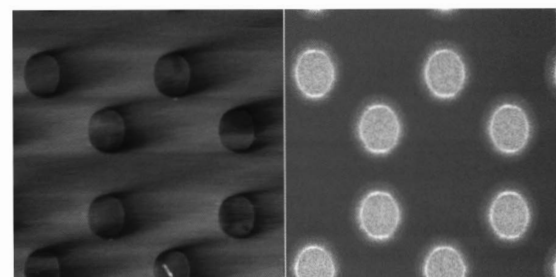
以 InP/InGaAsP 為深埋異質結構 (buried heterostructure) 的雷射二極體，其結構示意圖如圖 9(c)，而影像的中心處為雷射主動區 (active region)，亦即雷射的激光方向是射出紙面。利用 AFM 所得的表面影像如圖 9(a)，而其 SCM 影像如圖 9(b) 所示。



(a)



(b)



(c)

圖 8. 動態記憶體不同研磨深度所獲得的圖像，外觀上突出亮點為汲極植入，而長溝渠為源極 (掃描尺寸為 $5 \mu\text{m}$)。

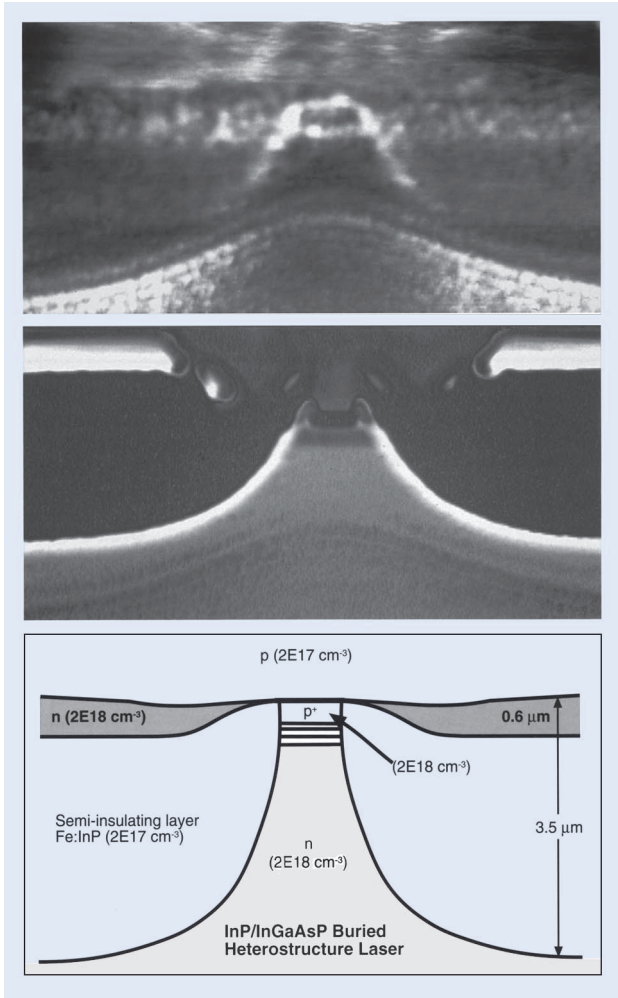


圖 9. 掃描尺寸為 $4 \times 8 \mu\text{m}$ ；(a) 為 AFM 影像，(b) 為 SCM 影像，(c) InP/InGaAsP 為深埋異質結構的雷射二極體示意圖⁽³⁾。

參考文獻

1. Digital Instrument Inc. operation manual.
2. Y. Martin, D. W. Abraham, and H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 1103 (1988).
3. D. V. Lang, T. Tanbun-EK, and A. M. Sergent, Bell Laboratories, Lucent Technologies, Murray Hill, NJ.

作者：許朝雄先生為國立中正大學物理碩士，現任科榮股份有限公司應用工程師。

陳恒生先生為國立臺灣大學材料所碩士，現任科榮股份有限公司材料分析部經理。

磁力顯微鏡

Magnetic Force Microscope (MFM)

關鍵字：磁力顯微鏡

Keywords：magnetic force microscope

一、基本原理

物理上，為了要能感測出材料所隱含的物性，故設法引入一相對已知之物理量，去感測出材料所隱含的物性。而磁力顯微鏡 (magnetic force microscope, MFM) 即是用一已磁化的探針，去感測材料內部的磁力梯度變量，並藉由電腦記錄此數值來做影像處理，以獲得材料內部的磁區分佈。而首先使用 MFM 技術來觀測磁性材料的是 Martin 及 Wickramansighe 等人，他們觀測的樣品為磁性薄膜磁頭。

MFM 的工作機制，主要是架構在原子力顯微鏡 (atomic force microscope, AFM) 之上，其中兩者最大差異在於力作用區間的不同。AFM (for contact mode) 為短距離作用力，而 MFM 為長距離作用力。而接下來理論模型的建立則取自 Grutter⁽²⁾ 等人所著的文章。

從圖 1 可知由於樣品表面所形成之磁場，作用在一已磁化的磁針上，因而使得懸臂 (cantilever) 產生了一偏移量，並藉由電腦記錄此偏移量來做影像處理，以獲得樣品表面的磁區分佈。首先，假定探針為一點磁矩 (point dipole)，則作用在探針上的「力」可由下式得知：

$$F = \nabla(m \cdot H) \quad (1)$$

其中， F 單位為 dyne。 m 為探針的磁矩，單位為 emu。 H 為樣品自身產生的磁場強度，單位為 Oe。因無電流的存在，所以 $\nabla \times H = 0$ ，故 (1) 式可改寫為

$$F = (m \cdot \nabla)H \quad (2)$$

$$H(r) = \left(\frac{3r(r \cdot m_1) - m_1}{r^3} \right) \quad (3)$$

而 $H(r)$ 是由於樣品表面的磁極 m_1 與探針尖端的磁極 m_2 所形成的，且兩磁極的距離為 r ，其中 r 為單

位向量。將 (3) 式代入 (2) 式中，得

$$F = \nabla \left(\frac{3(m_1 \cdot r)(m_2 \cdot r) - m_1 \cdot m_2}{r^3} \right) \quad (4)$$

接下來，假定磁矩及 r 皆順著 z 軸方向，則磁作用力 $F = F_z$

$$F_z = \frac{-6m_1 m_2}{z^4} \quad (5)$$

而沿著 z 軸的磁作用力梯度為

$$\frac{\delta F}{\delta z} = \frac{24m_1 m_2}{z^5} \quad (6)$$

舉例說明，兩個鐵粒子直徑為 100 \AA ，磁極強度皆為 $9 \times 10^{-16} \text{ emu}$ ，中心距離為 100 \AA ，則從 (4) 式、(5) 式可求得兩個鐵粒子間的磁作用力 (F_z) 為 $4.9 \times 10^{-11} \text{ N}$ ，磁作用力梯度為 $1.9 \times 10^{-2} \text{ N/m}$ 。而從磁作用力與磁作用力梯度的比較得知磁作用力梯度具有較佳的靈敏度。

二、結構示意圖

裝置方面需有一台具輕敲式 (tapping) 功能的 AFM 機台，輕敲式模式的探針座和磁性探針；如圖 1 所示。

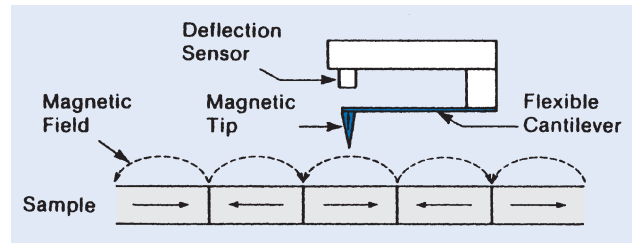


圖 1. 為 MFM 的工作機制圖，從圖中可知由於樣品表面所形成之磁場，作用在一已磁化的磁針上，因而使得懸臂產生了偏移量。

三、應用

從圖 1 的例子可知磁作用力梯度具有較佳的靈敏度，且作用力梯度正比於振幅的變量 ($\Delta A = 2A_0 Q/(3 - 1/2c)$)，而此振幅量 (ΔA) 又隱含了相位量 (phase) 及頻率量 (frequency)。而 Digital Instrument 公司的 MFM 除了具磁作用力梯度的感測外，亦具感測相位量及頻率量並提供極佳的平面解析，參見圖 2 及圖 3 說明。

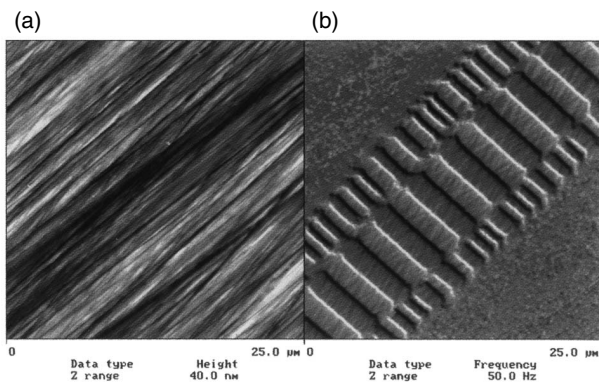


圖 2. 掃描尺寸為 25 μm，樣品為已存有資料的硬碟 (hard disk)，(a) 為以振幅來作回饋以取得 AFM 的影像。而 (b) 的操作模式為 Liftmode 且以頻率來做回饋而取得的影像。

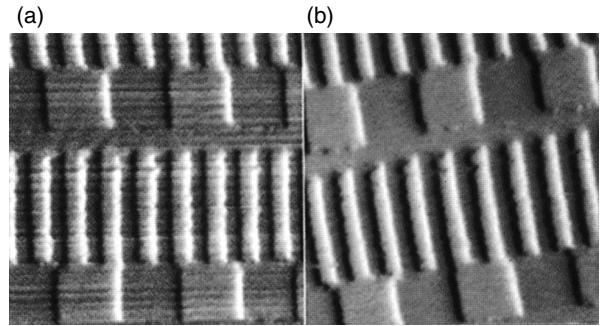


圖 3. 掃描尺寸為 25 μm，樣品為已存有資料的硬碟，(a) 圖中的操作模式為 Liftmode 並以振幅來作回饋以取得影像，圖中可看到規律的條紋為光學干擾。而在 (b) 圖中是以相位模式 (phase mode) 所取得的影像，並無此干擾現象的發生，且影像的解析度亦比左圖為佳。

參考文獻

1. Y. Martin, H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 1455.
2. P. Grutter, H. J. Mamin, and D. Rugar, *Magnetic Force Microscopy, in Scanning Tunneling Microscopy II*, ed. by R. Wiesendanger, H.-J. Guntherodt, Berlin: Springer, ISBN, 3-540-54555-7 (1992).

作者：許朝雄先生為國立中正大學物理碩士，現任科榮股份有限公司應用工程師。

陳恒生先生為國立臺灣大學材料所碩士，現任科榮股份有限公司材料分析部經理。

電力顯微鏡

Electric Force Microscope (EFM)

關鍵字：電力顯微鏡、電場梯度影像、表面電位影像、放射光譜顯微鏡

Keywords：electric force microscope, electric field gradient imaging, surface potential imaging, emission microscope

一、基本原理

電力顯微鏡 (electric force microscope, EFM) 的感測原理與磁力顯微鏡 (magnetic force microscope, MFM) 相似，為掃描探針顯微鏡 (scanning probe microscope) 的一種，所不同的是 MFM 的感測是藉由磁極矩交互作用，而 EFM 則是藉由電性來做感測的。而 EFM 又分為兩種操作模式：(1) 電場梯度影像 (electric field gradient imaging)，(2) 表面電位影像 (surface potential imaging)。而這兩種操作模式皆可用振幅 (amplitude)、相位 (phase detection)、頻率 (frequency) 來做回饋並取得影像。

1. 電場梯度影像原理

電場梯度影像是藉由一具電性之探針去感測樣品上方的靜電力場，並藉由記錄探針的振幅或相位或頻率因電場梯度變化所引起的變量來構成材料表面電性影像。樣品為導體、非導體或混合材料皆可，其中以較平整的樣品、具電荷累積現象的樣品，或是混合性材料且具明顯電力梯度的樣品較適合用電場梯度來量測。而探針與局部區域間的作用原理如圖 1 所示。

從圖 1 可知懸臂的頻率偏移量的改變，主要是來自樣品的垂直電場電力梯度，在吸力作用時，懸

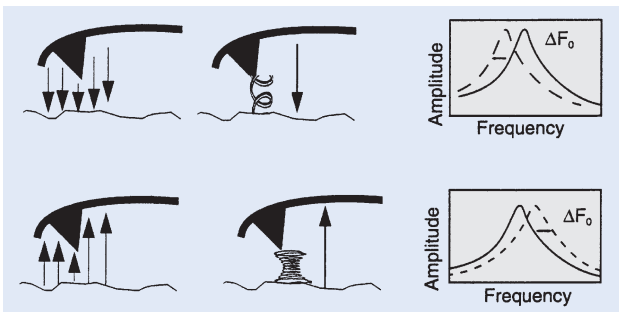


圖 1. 顯示探針是在非接觸模式下工作，並比較吸力和斥力作用在探針上，而引起的頻率偏移。

臂等效於「軟」，會將共振頻率往左偏。反之，在斥力作用時，懸臂等效於「硬」，會將共振頻率往右偏。而藉由電腦記錄此偏移量便可獲得電場梯度的影像。

2. 表面電位影像原理

表面電位影像是藉由調節探針的 DC 電壓，以獲得樣品表面上的等效電位，同時若樣品表面經電位校正則表面電位的檢測，可作為半定量量測。而以表面粗度較大的樣品或表面電位變量較小的樣品皆可適用。而感測原理說明如下：

以一靜止之探針 (具導電) 連結一交流訊號 ($V_{ac} \times \cos \omega t$)，當探針與樣品在極近的距離時，便會感應出一頻率為 ω 之振盪靜電力 (F)。

$$F = \frac{dC}{dz} (V_{dc} \times V_{ac})$$

其中， dC/dz 是探針與樣品間所形成電容的微分量。

$$V_{dc} = V_{tip} - V_{sample}$$

此 V_{dc} 是探針與樣品表面的直流電位差， V_{ac} 是作用在探針上的交流電壓振幅值，而當 $V_{dc} = V_{tip} - V_{sample} = 0$ 時，則懸臂並無偏移量即 $F = 0$ ，即可求得 $V_{tip} = V_{sample}$ 。且藉由回饋控制來取得樣品上方每一點的等效表面電位 V_{sample} 。並由電腦記錄處理之，便可取得表面電位的影像。

二、結構示意圖

1. 電場梯度影像

裝置方面需有一台具輕敲式 (tapping) 功能的原子力顯微鏡 (atomic force microscope, AFM) 機台，EFM 的探針座和導電探針，如圖 2 所示。

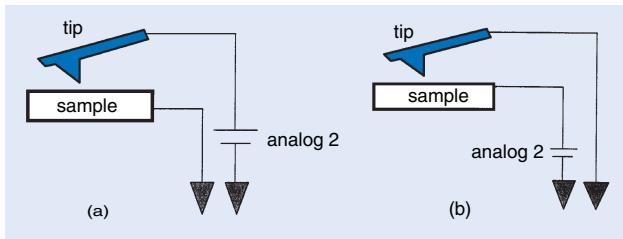


圖 2. 由 (a)、(b) 可知偏壓可作用於探針上或作用於樣品上，而 analog 2 為一可調變之直流偏壓。

2. 表面電位影像

裝置方面需有一台具輕敲式功能的 AFM 機台，EFM 的探針座和導電探針，如圖 3 所示。

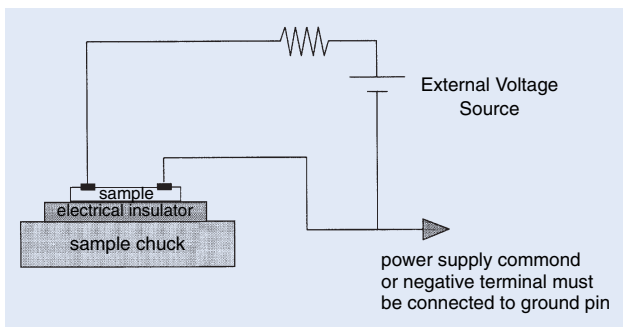


圖 3. 為表面電位偵測的偏壓供給示意圖。

三、應用

1. 電場梯度影像

係藉由電場的分佈，來檢測 IC 線路是否有漏電現象，如圖 4、圖 5、圖 6 所示。

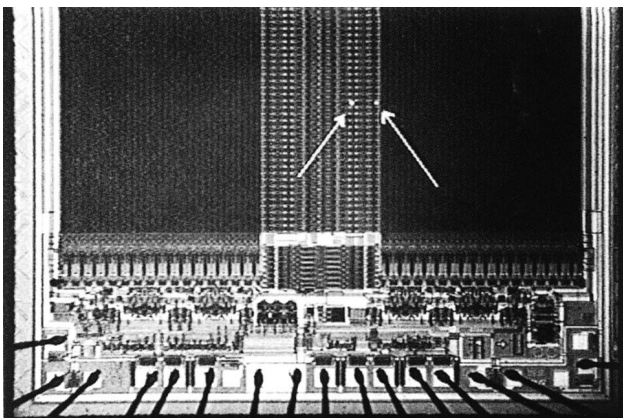


圖 4. 以放射光譜顯微鏡 (emission microscope) 測得一已有瑕疵的 IC (failed IC) 有兩個亮點，如箭頭所標示的。接下來的兩張圖 (圖 5、圖 6) 是接近這兩個亮點來測的。感謝 Jim Colvin 提供圖像。

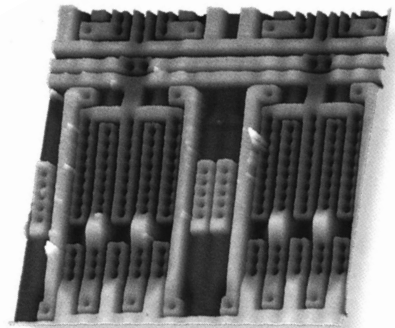


圖 5. 為圖 4 右方亮點的表面影像，掃描尺寸為 $80 \mu\text{m}$ 。

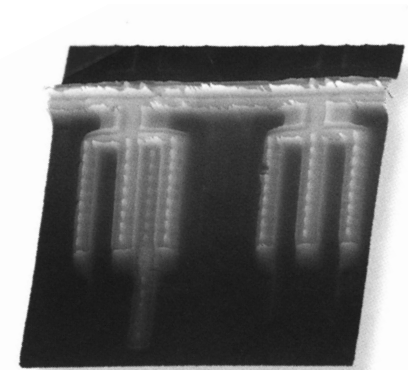


圖 6. 乃對應於圖 5 同區域的 EFM 影像，於影像中右半部三列枝狀排列，代表有偏壓作用，而左半部卻多了一列枝狀排列，代表電晶體已飽和 (掃描尺寸為 $80 \mu\text{m}$)。

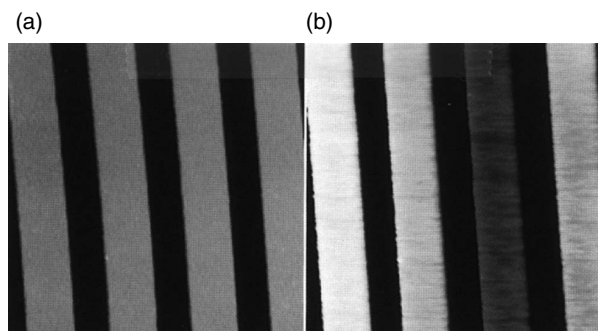


圖 7. 為 interdigitated metal lines 的 (a) AFM 表面影像，(b) 表面電位影像。不同的明暗度說明電壓的不同 (掃描尺寸為 $90 \mu\text{m}$)。感謝 Arnold Howard、Sandia National Labs、New Mexico 樣品的提供。

2. 表面電位影像

圖 7 係使用表面電位影像技術來檢測 IC 線路的電壓值。

參考文獻

1. Digital Instrument Inc. operation manual.
2. Y. Martin, D. W. Abraham, and H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 1103 (1988).
3. J. E. Stern, B. D. Terris, H. J. Mamim, and D. Rugar, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 2717 (1988).

作者：許朝雄先生為國立中正大學物理碩士，現任科榮股份有限公司應用工程師。
陳恒生先生為國立臺灣大學材料所碩士，現任科榮股份有限公司材料分析部經理。

X 光吸收光譜

X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)

關鍵字： X 光吸收光譜、延伸 X 光吸收精細結構、X 光吸收近邊緣結構、同步輻射

Keywords： X-ray absorption spectroscopy, extended X-ray absorption fine structure (EXAFS), X-ray absorption near edge structure (XANES), synchrotron radiation

一、基本原理

物質對於 X 光的吸收係數大致上隨著 X 光能量的增高而遞減，但是當 X 光的能量大到足以將物質中某一特定元素之內層電子激發時，則 X 光的吸收係數會突然躍升，隨後將再次呈遞減趨勢。發生吸收係數躍升的能量稱為吸收邊緣 (absorption edge)，其值是隨元素種類及電子所處的能階而不同。若被激發的電子原先處於 $1s$ 軌域 (亦即所謂 K 層電子)，則對應的激發能量稱為 K 吸收邊緣。圖 1(a) 為 LiCoO_2 的 $\text{Co } K$ 邊緣吸收譜圖。值得注意的是，在吸收邊緣附近及其後的吸收曲線上可見到許多突起或振盪，這些譜圖特徵統稱為 X 光吸收精細結構，以下二小節將分別討論之。

1. X 光吸收近邊緣結構 (X-ray absorption near edge structure, XANES)

在吸收邊緣前、後各 30 eV 的區域內，常可見

到一些明顯的吸收峰或肩狀突起，參見圖 1(b)，這些特徵可歸因於內層電子躍遷至一較高能階。通常此類躍遷對於圍繞吸收原子的第一配位層之對稱性十分敏感，因此 XANES 可反映出晶位的對稱性。至於吸收邊緣本身的位置 (通常是取吸收曲線躍升段的反曲點) 則受吸收原子的氧化價數所影響，一般而言，氧化數愈高會使得吸收邊緣向高能量偏移，不過實際的化學偏移量仍會因配位基的種類而異。另外，吸收曲線上主峰 (俗稱「白線」) 的強度亦常被用來判斷吸收原子 d 軌域之電子佔有率。由此可知，XANES 主要提供了吸收原子的電子性質之相關資料。

2. 延伸 X 光吸收精細結構 (extended X-ray absorption fine structure, EXAFS)

自吸收邊緣以上約 40 eV 處，吸收曲線上經常存在一些振盪，此類振盪可向高能區延續約 1 keV

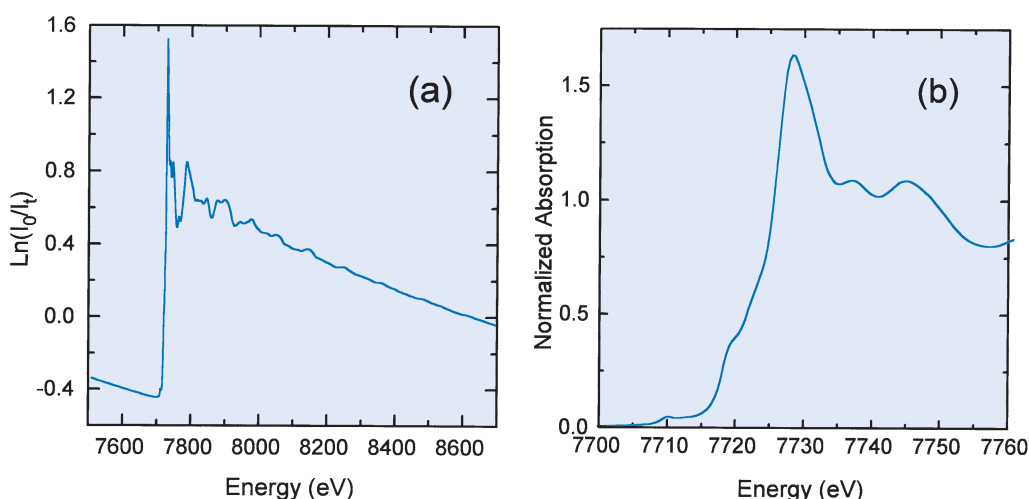


圖 1.(a) LiCoO_2 粉末樣品在 $\text{Co } K$ 邊緣處之 X 光吸收全幅譜圖。(b) 經過背景扣除及正規化處理後所得之 XANES。

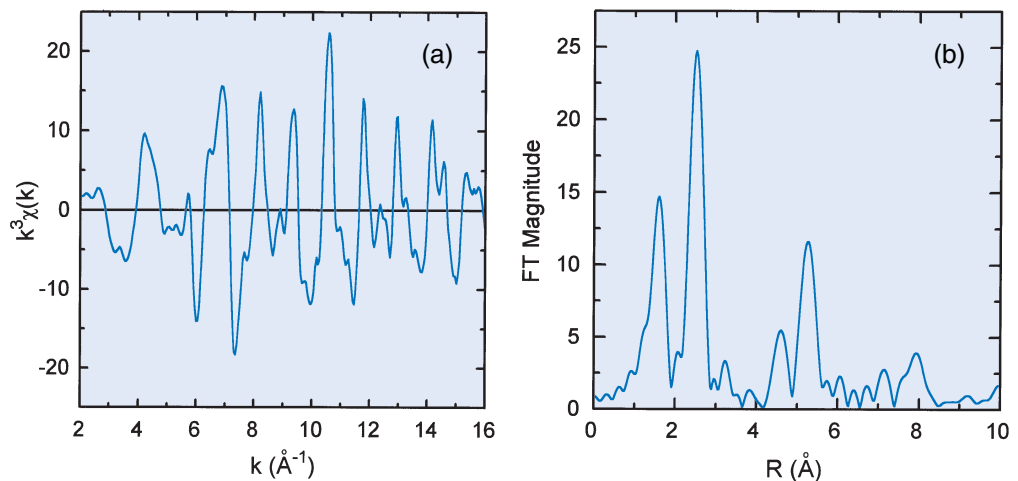


圖 2. (a) LiCoO_2 在 Co K 邊緣處之 EXAFS 函數經 k^3 加權處理所得的結果。(b) $k^3\chi$ 經傅立葉變換至 R 空間。

，是為 EXAFS。其成因如下：當原子吸收足夠能量的 X 光後，其內層電子將被游離，此一光電子具有 $E-E_0$ (E 為入射光子能量， E_0 為吸收邊緣) 之動能遠離原子核，有如一向外行進之光電子波。當中心吸收原子周圍有其他原子存在時，會將該向外行進的光電子波予以背向散射，向外行進與背向散射的光電子波彼此會隨著波長 (與電子動能平方根成反比) 或原子間距離之不同而產生建設性干涉或破壞性干涉，造成在 X 光吸收係數上的調諧 (modulation) 作用，亦即 EXAFS 振盪。

由於與中心吸收原子距離遠近不同的各配位層原子對 EXAFS 皆有大小不等的貢獻，每一配位層貢獻一組振盪疊加在吸收曲線的平滑背景上，使得 EXAFS 實際上是一群具有不同振幅及頻率之振盪的總和。吾人可自原始吸收曲線將平滑背景扣除而分離出 EXAFS 振盪，並除上譜圖在吸收邊緣處之躍升梯度以進行正規化處理，如此可得 EXAFS 函數，亦即 χ 數據。為了彌補 EXAFS 振幅隨能量增

加而急速衰減，經常將 χ 乘以 k^n 加權因子，如圖 2(a) 所示，其中 k 稱為光電子波向量，當其單位為 \AA^{-1} 時，其與光電子動能 (單位為 eV) 之關係為 $k = 0.5123 (E-E_0)^{1/2}$ 。此時若對加權後的 EXAFS 函數取傅立葉變換 (FT)，則可得如圖 2(b) 之結果，在此圖中各尖峰代表各單一配位層的貢獻，且依距中心原子遠近不同順序排開，如此，便不難針對各層分別進行更詳細的分析。總之，經由 EXAFS 數據分析可獲得下列四種結構參數：某一配位層內原子的種類、個數與中心吸收原子的平均距離，以及排列的雜亂度。

二、結構示意圖

典型的 X 光吸收光譜實驗裝置如圖 3 所示，入射 X 光強度 (I_0) 及穿透樣品的 X 光強度 (I_t) 分別由氣體游離腔測量，樣品的吸收係數乃正比於 $\ln(I_0/I_t)$ ，因此實驗時僅需逐步改變入射 X 光的能量，並記錄樣品的吸收係數即可得一譜圖。氣體游

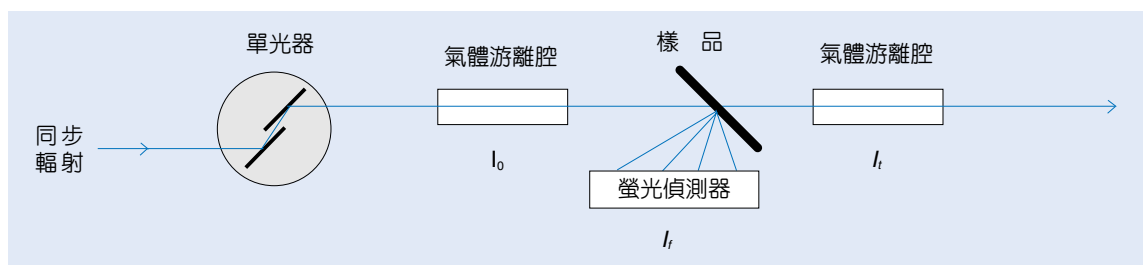


圖 3. 基本的 X 光吸收光譜實驗配置圖。

離腔的構造經常是一充填適當氣體的容器，內有兩片施以高電壓的平行金屬板，當 X 光通過時會將氣體游離，而在金屬板上產生電流，再經放大成為強度訊號。此一穿透模式較適於偵測高濃度而厚度小的樣品；對於濃度較稀的樣品則宜採用螢光偵測模式，此時係測量樣品因吸收 X 光而激發出其特徵螢光的強度 (I_f)，吸收係數正比於 I_f/I_0 。

三、儀器規格與特徵

傳統的 X 光產生器如密封管或旋轉陽極，除了靶物質的特徵螢光外，其連續背景光譜強度甚弱，十分不適用於需要進行能量掃描的 X 光吸收光譜實驗用。雖然目前仍有一些商業化的 X 光吸收光譜儀，不過基於光源強度 (直接影響到實驗時間) 及能量解析度 (傳統光源的準直性甚差) 的考慮，實在無法和利用同步輻射光源進行的實驗成效相比擬。同步輻射因具有高強度的連續光譜 (通常較傳統光源強 10^6 倍) 及高準直性，無疑是 X 光吸收光譜的理想光源，是以 X 光吸收光譜經常和同步輻射聯想在一起。

此一技術的核心元件為單光器，一般是將兩片平行的單晶安裝於一轉角器上，由晶體繞射的布拉格定律 (Bragg's law)， $n\lambda = 2d\sin\theta$ ，當改變入射光與晶體表面的夾角 (θ) 時，可得相對應的單光波長 (λ) 及能量 ($E = hc/\lambda$)，而達到能量掃描的目的。採用兩片單晶而非單獨一片的主要目的是使單光器上、下游的光束方向保持平行，如此，樣品不必因能量改變而大幅移動位置以遷就光束的方向。再者，高諧音成份的光子 (亦即 Bragg's law 中的 $n>1$ 時)，可藉著將兩晶體間的平行度略微調差而加以剔除。

四、應用與用途

由於光電子波的干涉現象會以中心原子與背向散射原子間的距離平方的速度減弱，且一旦距離加

長，各相鄰原子層將會彼此靠近而不易解析，同時存在愈來愈多的多重散射途徑需加以考慮，倍增分析的困難度，因此 EXAFS 一般僅用以提供距中心吸收原子 10 \AA 距離內的局部結構，亦即為一種短程有序的探測工具。正因為此種特性，使得 X 光吸收光譜對於樣品型態幾乎無任何限制，不論是晶型或非晶型固體、液體、氣體，甚至兩相間的界面，皆可加以測試，應用範圍十分廣泛。尤其是各元素的吸收邊緣少有重疊，可針對複雜的樣品系統中各組成元素的吸收區進行掃描而分別偵測，發揮其元素選擇性之探測功能，誠為材料分析之一利器。

舉例而言，在各種材料 (如：玻璃、半導體、超導體) 中摻雜入少量特殊元素以改進該材料的性質，藉著 X 光吸收光譜得以有效追蹤各摻雜元素的局部結構及電子性質；另外，催化反應中所用的觸媒，其細微金屬顆粒之結構，及其與擔體或表面吸附分子的相互作用亦為 X 光吸收光譜經常應用之一課題。而有機金屬錯合物之金屬中心與其配位基間電子傳遞之過程進而改變金屬的價數，更在文獻中迭有探討。若欲知更多的應用範例，可參閱下列的參考文獻。

參考文獻

1. B. K. Teo, *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Berlin: Springer-Verlag (1986).
2. D. C. Koningsberger and R. Prins (Eds.), *X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, New York: Wiley (1988).
3. M. J. Fay, A. Proctor, D. P. Hoffmann, and D. M. Hercules, *Anal. Chem.*, **60**, 1225A (1988).
4. J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Berlin: Springer-Verlag (1992).
5. Y. Iwasawa (Ed.), *X-ray Absorption Fine Structure for Catalysts and Surfaces*, Singapore: World Scientific (1996).

作者：李志甫先生為國立台灣大學化學工程博士，現任同步輻射研究中心副研究員。

中子反射儀

Neutron Reflectometer

關鍵字：中子反射儀、反射率測量

Keywords：neutron reflectometer, reflectivity measurement

一、基本原理

中子反射儀與 X 光反射儀的原理極為相似，為測量中子在薄膜試樣表面上反射率之儀器。它可以量測來鑑定薄膜樣品縱深方向之原子密度，各層薄膜之厚度及各層薄膜之間的粗糙度。

中子反射率測量法有兩種，其一為測量由薄膜表面反射之中子強度，隨著入射角度 (θ) 變化之情形。其二為測量由薄膜表面反射之中子強度，隨著波長 (λ) 變化之情形。兩種方法均測量中子反射率隨著動量轉移 $q = 4\pi \sin\theta/\lambda$ 之變化。中子產生反射之原因是：因為當中子通過兩相異介面時，介面內中子散射長度不同而發生折射與反射之現象。由於對一般材料而言，中子之折射率略小於 1，因此在某一角度 (全反射臨界角) 之下，中子將產生表面全反射，即反射率等於 1，而高於此一全反射臨界角之後，其反射率急劇降低。在理想之表面上，其反射率 (R) 隨著反射角度呈 q^{-4} 之關係。但是，在一般正常之表面或介面上，兩介質之介面並非如理論上的平滑，介面內原子密度因擴散而有所不同，也非為急劇變化之介面，其結果為反射率較 q^{-4} 降低得更快。因此，若我們測量中子反射率隨動量轉移變化降低之情形，經由模型之推算即可獲得兩薄膜介面之間原子密度之變化情形。另外，反射率之測量亦可獲得有關薄膜厚度之資訊。

中子反射儀必須裝置於強大的中子源旁，中子源可以分為兩類：(1) 為核反應器 (原子爐)，以質量達到臨界之鈾 235 燃料維持連鎖反應，以維持穩定之中子源。(2) 為散裂中子源 (spallation source)，利用高能質子加速器產生高能質子與重靶碰撞，將靶核撞碎產生中子。兩者所產生之中子均為能量為數 MeV 之快中子，皆必須經緩和劑 (moderator) 減能成為熱中子，再冷卻為波長為數埃之冷中子，方適合用於材料分析上。全世界各大中子源研究中心

均裝置有反射儀可供用戶申請使用。將來國內核能研究所之核反應器 TRR-II 計劃，亦將中子反射儀列入計劃中，將可增加國內使用者運用之機會。

二、結構示意圖

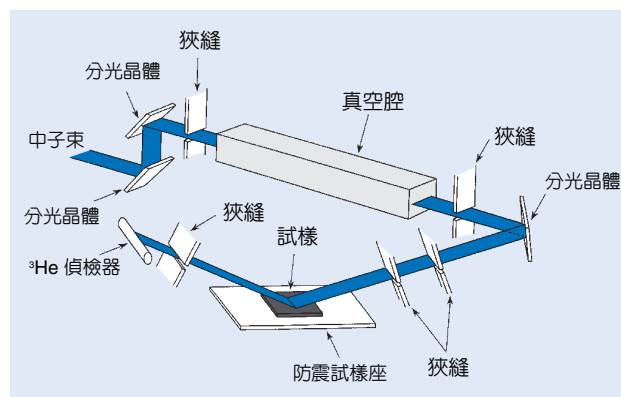


圖 1. 中子反射儀。

圖 1 為裝置於原子爐邊之中子反射儀。冷中子先射入分光器 (石墨單晶) 分光成單一能量之中子，試樣與中子偵檢器分別以 $\theta/2\theta$ 旋轉取得反射率曲線。若是裝置於散裂中子源則以固定之 $\theta/2\theta$ 測量，而以飛行能譜之方式測定每一顆反射中子之能量，累積成中子反射率曲線。

三、儀器規格與特性

中子反射儀基本上分為兩種：水平式及垂直式 (以試樣之擺置為準)，水平式反射儀可以從事液體與液體或氣體與液體薄膜之研究，但是其可用之角度較有限。一般磁性薄膜結構之測量，多採用垂直式，試樣位置裝置大型磁鐵以磁化試樣，或低溫裝置以研究超導材料，或測量材料之居里溫度。磁性薄膜結構之測量，都以極化後之中子進行研究，比較正與負極化兩種中子反射率測量之不同，可以將

原子核散射之貢獻消除，僅餘磁動量之成份。

中子反射儀可以測量薄膜厚度範圍約為數十 Å 至數千 Å，厚度量測之準確度約 1 Å。介面粗糙度測量之範圍約為 50 Å 以內，其準確度亦約為 1 Å。薄膜密度之測量約有 5% 之精密度。

基本上，中子反射率實驗所得之結果與 X 光反射率測量相似。所不同的為中子測量所得的是核子散射長度，而 X 光測量獲得電子密度，而兩者有相關性，其量測之實驗設備亦相仿。最大的差異的是，中子實驗對於高分子材料及磁性材料特別有用，而且，我們可以使用較長波長之中子以提高實驗之角度解析力，反之，我們較難使用較長波長之 X 光，因為長波長之 X 光穿透力極低，而中子無此一問題。通常我們可以使用 4–10 Å 之冷中子從事中子反射率實驗，並且將所欲研究之高分子水溶液以重水 (D₂O) 取代普通水，以提高散射對比。而 X 光散射由於高分子溶液中，高分子之電子密度與溶液相近，對比不佳，因而反射強度極弱。或是我們將特定高分子之某一支鏈氘化，可以研究兩種密

度極為相似之兩高分子介面變化，或是觀察此一特殊氘化支鏈之變化。

四、應用

中子反射儀可以測量薄膜厚度、介面粗糙度及薄膜密度。極化中子反射儀則更可以獲得薄膜縱深方向之磁動量分布情形。例如，磁性多層超晶格薄膜，各層磁性薄膜之交連為鐵磁或反鐵磁之鑑定及強度測量；超導磁鐵磁場穿透深度之精確測量等。在高分子薄膜方面，高分子表面及介面之形貌研究，高分子介面之擴散隨溫度之間的關係等研究，均極具工業及科學價值。

參考文獻

1. G. P. Felcher, *Physica B*, **192**, 137 (1993).
2. T. Russel, *Physica B*, **221**, 267 (1996).
3. C. F. Majkrzak, *Physica B*, **221**, 342 (1996).

作者：李志浩先生現任國立清華大學工程與系統科學系副教授，及國立清華大學原子科學技術發展中心核反應器組組長。

三軸中子散射儀

Triple-axis Neutron Scattering Spectrometer

關鍵字：中子繞射、中子散射

Keywords：neutron diffraction, neutron scattering

一、基本原理

隨著核反應器 (nuclear reactor) 技術的發展，從核反應器粹取出高通量 (flux) 的中子束 (neutron beam) 已屬可行。透過繞射 (diffraction) 和散射 (scattering) 的技術，中子已成為探測物質內部細微結構的有效工具。適合於從事繞射和散射的中子 (即波長在物質裡原子間間距的中子)，其能量相當低，在 meV 的範圍。按照中子能量的高低，一般又概略的區分成下列四種中子源。

通稱	英文名稱	能量 (meV)	波長 (Å)	溫度 (K)
冷中子	cold neutron	0.1–10	30–3	1–120
熱中子	thermal neutron	10–100	3–1	120–1000
燙中子	hot neutron	100–500	1–0.4	1000–6000
超熱中子	epithermal neutron	> 500	< 0.4	> 6000

由核分裂連鎖反應 (chain reaction) 所產生的中子，其能量在 MeV 的範圍。這些高能量的中子與設置在核反應器內部的緩和劑 (moderator) 碰撞後，能量分佈降到 meV 的範圍，已屬熱中子。冷中子源 (cold neutron source) 則還需在核反應器內部局部區域再加裝冷中子源系統，將中子溫度降到 20 K，來增加冷中子通量。

中子散射的特性和適用性，完全表現在中子所具有的質量，所擁有的能量，以及它和物質間交互作用的型態上。物質由原子核架構而成，但絕大部分的空間被電子所佔據。中子質量為電子的 1836 倍，從相對質量上看，電子阻擋不住中子。加上中子不帶電，無需克服電子所設立的庫倫屏障，使得中子具有高度穿透性，可以深入物質內部。我們以下述三種關係到中子被物質散射的型態來討論中子與物質間的交互作用。

1. 中子與原子核間的強交互作用

該交互作用讓中子直接感受到與原子核間的作用力後被散射。被固態物質裡排列整齊的原子核所同調散射 (coherently scattered) 的中子會形成繞射峰譜。它隱含物質細微結構的訊息，可用來推斷物質的晶體結構 (crystal structure)。強交互作用的短程 (short range) 性質，使得該作用的強弱不是隨著原子核內核子 (nucleon) 數目的增加而一直遞增。該特性提供中子在重元素基體中區分出輕元素存在的可行性。另外同位素間，原子核內所含的中子數目不同，對中子的作用強弱有天壤之別，中子可以明顯地將它們區分出來。這些都是 X 射線所難以做到的。也由於中子被原子核所散射，而原子核就佔據在週期性的晶格點上，加上由溫度效應所造成的核熱擾動 (thermal fluctuation) 相當微弱，從而中子繞射無需考慮 X 射線繞射裡擾人的形式因子 (form factor) 而更精確地分析晶體結構。另外單色 (monochromatic) 準直 (collimatic) 後的中子束，解析度呈現簡單的高斯分佈 (Gaussian distribution)。這些種種均簡化了由繞射譜圖透過峰形再分析 (profile refinement) 的程序來解析晶體結構的複雜性。

2. 中子與磁性原子間的磁交互作用

中子自旋 1/2，具有磁偶矩 (magnetic dipole moment)，會與原子裡未成對的電子發生磁交互作用，而被散射。系統在順磁態 (paramagnetic state) 時，未成對的電子其自旋排列零亂，中子被散射到每一個散射角 (scattering angle) 的機率均等，在繞射譜圖裡，以背景訊號出現。系統自旋排序整齊進入磁有序 (magnetic order) 狀態後，則同調地將中子散射到某些散射角的機率提高，而出現磁繞射峰。透過探討磁繞射譜圖隨溫度的變化情形，可以測出磁自旋排列情形，磁有序溫度、磁有序維度

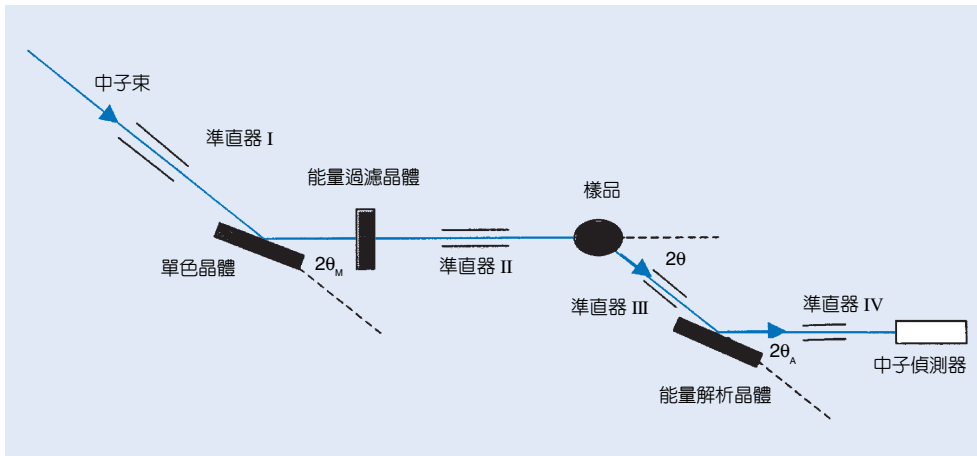


圖 1. 三軸式中子散射儀裝置示意圖。

(dimensionality)、磁相關長度 (correlation length)、和有序參數的臨界指數 (critical exponent) 等微觀磁物理量。中子磁繞射是目前可以探測磁微結構的唯一可用工具。

3. 中子與系統作能量交換

上述所談的核繞射與磁繞射，入射中子與系統僅作動量交換，並無能量交換，是為彈性散射。除此之外，也可以利用中子從事非彈性散射。研究用核反應器所滋生的大部分是熱中子，之所以稱為熱中子主要是因為其擁有的能量與凝體系統裡由熱效應所引發的能量擾動 (thermally induced energy fluctuation) 相近。凝體系統的動態 (dynamics) 現象其能量在 meV 的範圍，適合於用熱中子來激發。中子與凝體系統發生能量交換後，本身的能量會有顯著的改變，比較容易被精確地測定出來。這使得中子非彈性散射成為探討凝體動力學的有效工具。而 X 射線的能量在 keV 的範圍，要在這麼大的能量當中區分出 meV 的能量變化，是相當不容易的。

二、結構示意圖

中子不帶電，無法以電和磁的方式來操控。散射儀的設計廣泛地利用中子被晶體布拉格 (Bragg) 繞射的原理。圖 1 是典型的三軸式中子散射儀基本架構圖。之所以稱為三軸式是因為它具備有三個轉軸，可選擇性地分別放置單色晶體 (monochromator crystal)、樣品，和能量解析晶體 (energy analyzer crystal)。而各轉軸上是否放置晶體，則可因應需求

而彈性調整。儀器各項裝置的功能概述於下。

1. 單色晶體

來自核反應器的中子束，其能量並非單一，而是呈馬克思威爾分佈 (Maxwellian distribution)。選定單色晶體的某一晶格面和 $2\theta_M$ 角 (見圖 1)，將具有所選定能量的中子，布拉格式地反射進入所預定的路徑 (beam path)。常用的單色晶體有石墨 (002) 面和銅 (311) 面分別選出 14.8 meV (2.351 Å) 和 34.5 meV (1.5401 Å) 的中子，分別適用於磁和晶體結構的探討。

2. 能量過濾晶體 (energy filter crystal)

利用布拉格反射原理選擇中子能量，除了所選定的能量外，高層次 (higher order) 能量的中子也同時會被反射進入中子束路徑。過濾晶體則是將高能量的中子散射偏離中子束路徑，而成為單一能量的中子束。

3. 準直器 (collimator)

準直器用來限制中子束的發散角，由數組平行放置且表面鍍鎳 (用以吸收中子) 的金屬薄片所組成。一般在每一轉軸前後均要放置準直器，以提高儀器解析度。儀器解析度基本上由薄片長度與相鄰兩薄片間距離的比來決定。

4. 能量解析晶體

自樣品散射後的中子，其能量由此晶體利用布拉格反射原理決定。最常用的是石墨 (002) 面。

5. 中子偵測器

目前較常採用 BF_3 或 ^3He 氣體，分別利用 B 或 ^3He 捕捉到中子後，衰變 (decay) 放出高能量 α 粒子或質子而游離氣體，感受電壓差造成電流來偵測。

三、儀器規格與特徵

三軸式中子散射儀的架設，有相當大的彈性。其中解析度的高低與是否使用能量解析晶體則是最常更換的。而單色晶體也可更換，以利於擴大入射中子能量的選擇性，但其需要性不高，且過程複雜，也牽涉到接受高輻射劑量的可能性。除非絕對必要，一般不予考慮。從事彈性散射 (即繞射) 實驗，不需要去解析散射後中子的能量，也就不必使用能量解析晶體，直接設定 $2\theta_{\lambda} = 0$ (見圖 1) 來偵測被樣品散射到 2θ 角的中子。這種架設僅使用兩個轉軸是為繞射儀 (diffractometer)。從事晶體結構分析，要求高解析度，必須縮小準直器內金屬薄片的距離。由於其需求性高，常設置專用的「高解析度中子繞射儀」供晶體結構分析實驗使用，不再從三軸式散射儀來變更設置。另一方面磁性結構分析，實驗需求一般不在解析度，可大幅放寬解析度以利微弱磁繞射訊號的取得。而從事非彈性散射，必須使用能量解析晶體來分析散射後中子的能量。為減低背景訊號，將能量解析晶體、準直器 III 和 IV、與偵測器架設成一組體，用吸收中子的含硼高分子體團團護住，僅留中子束通徑。在輻射安全考量方面，單色晶體則以一公尺厚的石蠟，外圍加上 1 公分厚的鉛板圍住。整個散射儀的體積相當龐大，加上操作空間，一般佔據 15 m^2 左右的面積。

四、應用與用途

三軸式中子散射儀最適合於用在磁有序特性和凝體動力現象的探討上。磁繞射峰出現的位置與自旋排列情形有關，其相對強度取決於磁矩的大小與指向，而磁相關長度與有序維度則表現在峰形上。觀測磁繞射峰隨溫度的變化情形，可進一步探討磁相變溫度與有序參數的臨界指數。凝體裡原子間的交互作用可以透過解析晶格的振盪頻率來探討，而磁性系統裡自旋間的交互作用可以透過解析自旋波 (spin wave) 的特性來瞭解。這些聲子 (phonon) 和磁子 (magnon) 的色散 (dispersion) 關係曲線，可用非彈性散射設置來量測。聲子的能態密度 (density of state)，超導系統的超導能隙和磁擾動現象都是中子散射探討的主題。另外 f 電子和 d 電子在化合物裡會感受到來自於鄰近原子的電場，這個晶體電場會使得原本簡併 (degenerate) 的電子能階分離出來。分離後的能階組態直接決定系統的基本磁性。這也是三軸式散射儀探討的主題。

參考文獻

1. G. E. Bacon, *Neutron diffraction*, 3rd ed., Clarendon: Oxford (1975).
2. G. L. Squires, *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*, Cambridge: Cambridge University Press (1991).
3. J. D. Axe, *Science*, **252**, 795 (1991).

作者：李文獻先生為美國 Northeastern 大學物理博士，現任國立中央大學物理系教授。

中子、加馬及 X 射線放射照相術

Neutron, Gamma-ray and X-ray Radiography

關鍵字：放射照相、中子、加馬射線、X 射線

Keywords：radiography, neutron, gamma-ray, X-ray

一、基本原理

中子、加馬及 X 射線皆屬於不帶電的輻射 (radiation)，與其他帶電的輻射相較，具有非常高穿透介質的能力。因此放射照相就是藉著其穿透介質的本領，在穿透的過程中與介質作用，被吸收或散射而衰減輻射強度。衰減的程度受介質的組成、厚薄及異物的存在等不同因素影響，使衰減後的強度產生不同程度的差異而形成穿透的輻射潛像，再經由轉換程序使潛像轉變成實像。然中子與加馬或 X 射線是屬兩類完全不同特質的輻射，加馬與 X 射線為極短波長的電磁波，中子可歸屬於粒子狀的輻射，而且這兩類輻射與介質作用的機制也完全不同，也因此放射照相所產生的效果也有很大的差別，適合於不同需求的情況下使用。現就兩類輻射與物質作用的機制來探討加馬及 X 射線放射照相與中子放射照相兩種效果上的差異性。

1. 加馬及 X 射線與物質作用的機制

加馬及 X 射線如果它的能量不是很高時 ($E < 5$ MeV)，其與物質作用可分為三種，即 (1) 光電效應 (photoelectric effect)，(2) 康普吞散射 (Compton scattering) 及 (3) 成對產生 (pair production)。三種作用機制都是造成輻射衰減的成因，它的作用皆是與物質組成元素的原子核外圍電子為對象，所以輻射的衰減與材質的電子密度有關，或可說與元素的原子序數有關。相同厚度，不同材質，則高原子序數的材料會有較大的衰減效應。

2. 中子與物質作用的機制

中子與物質作用，主要是與材質組成元素的原子核為主，被核吸收 (nuclear absorption) 或散射 (scattering)，而與核外電子的作用則可以完全忽略。因此，中子射線強度的衰減與電子密度的關係

很小，而與元素原子核的特性影響較大。

3. 放射照相效果的差異性

輻射強度的衰減與材料的質量衰減係數 (mass attenuation coefficient)、材料密度及厚度間的關係為

$$I(x) = I_0 \exp(-\mu \rho x)$$

式中 $I(x)$ 為輻射穿透厚度 x 被衰減後的強度， I_0 為輻射的原始強度， μ 為材料的質量衰減係數， ρ 為密度， x 為厚度。質量衰減係數對加馬及 X 射線而言，是單位體積內材質對光電效應、康普吞散射及成對產生三種作用機制的總含量除以材料的密度。對中子而言，則是單位體積內各元素原子核對中子的吸收及散射作用機制的總含量除以材料的密度。

圖 1 所顯示的為中子及 X 射線的質量衰減係數與元素或原子序數間的關係圖。圖中的實線代表

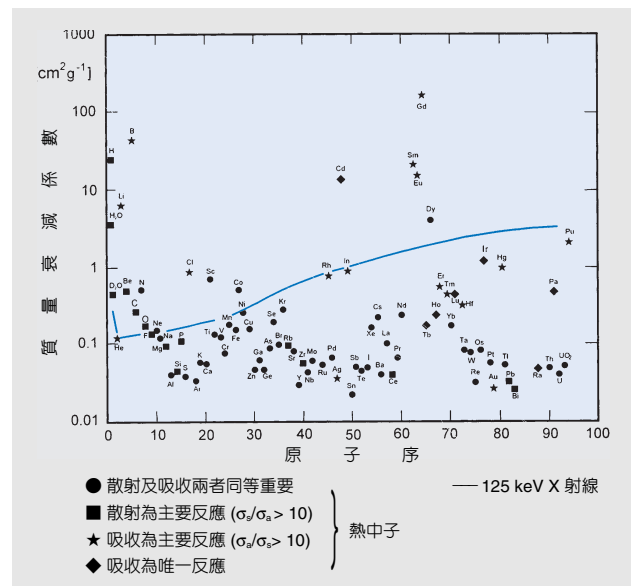


圖 1. 中子及 X 射線的質量衰減係數與元素或原子序數間之變化關係。

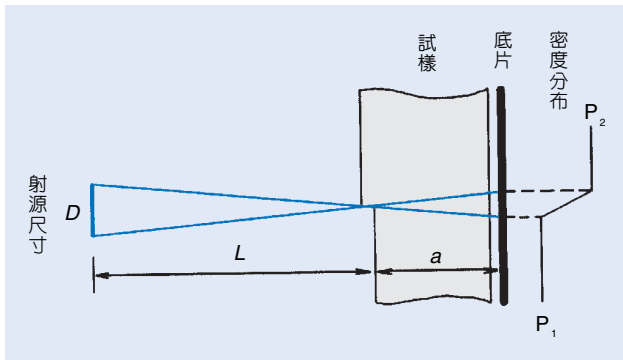


圖 2. 幾何因素使得射源尺寸的大小及射源至被檢物體的距離和被檢物體的厚度等所影響影像不清晰度的相互關係。

能量為 125 keV 的 X 射線質量衰減係數與原子序數間的關係，質量衰減係數的變化與原子序的增加是連續漸次的上升。零落散佈的點為各元素的中子質量衰減係數，元素與元素間的質量衰減係數完全沒有規律可尋，相鄰的兩元素間有時會有非常大的差異。因此中子放射照相對某一些特定元素的本體或其合成物如有不勻稱的分佈時對中子的衰減就會有突顯性，這些特定元素主要包括有氫、鋰、硼、鎘、釷、鎢、鎢及鈾等。對加馬或 X 射線的放射照相，必須是材質密度或原子序數差別大時，在影像中能有較高的辨識度。

4. 射源尺寸與幾何不清晰度

各種放射照相，最重要的一點就是要能獲得最佳的影像清晰度。影響影像清晰的因素很多，但其中最主要也是各種放射照相共有的要素，就是由於放射源尺寸大小及射源至被檢物間的距離和檢體厚度等因素能影響到影像的清晰稱為幾何不清晰度。圖 2 代表一般放射照相的基本裝置，射源的最大尺寸為 D ，射源到被檢物間的距離為 L ，被檢物至感光底片間的距離為 a ，則影像的幾何不清晰度 (U_g) 則為

$$U_g = \frac{D}{L} a$$

如若是加馬放射照相利用的放射性同位素為放射源，射源尺寸是指放射性物質的最大的尺寸，如若是中子放射照相應是中子射束入口處的直徑，若是 X 射線放射照相，則是指 X 光產生器的焦斑 (focal spot)。

二、結構示意圖

中子、加馬及 X 射線放射照相系統大都是以組合方式，視應用的需求做實際的搭配，主要可分為輻射源與影像轉換系統。圖 3 為基本放射照像裝置的示意圖，圖中放射源部份，依中子、加馬或 X 射線不同的放射照相可分別以中子、加馬射源或 X 射線產生器替代。影像轉換系統將在設備規格與特徵的內容中加以討論。

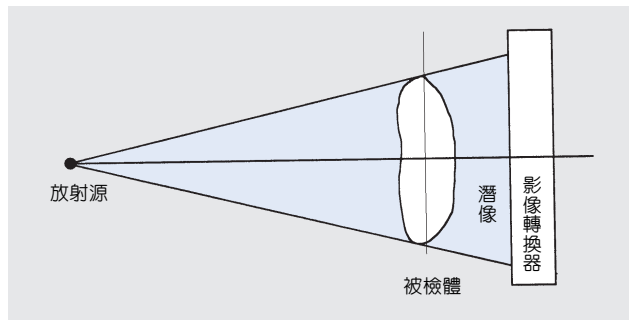


圖 3. 放射照像基本裝置示意圖。

三、儀器規格與特徵

1. 中子射源

中子射源是提供中子照相最主要的裝備，射源能提供照相適當的中子通率 (neutron flux, $n \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)，其中子熱化 (neutron thermalization) 的程度、射束出口至被檢物距離與射束出口直徑比 (L/D)，以及中子通率與加馬射線比 (Φ/γ) 等因素都會影響照相的品質。又因應用的需要，可分為固定裝置型及可移動型兩類。故中子放射照相的中子源，因實際需求可由多種來源提供，但大致可分為由研究用核子反應器提供的中子射束、放射性同位素中子源，以及粒子加速器中子源等三類。現僅將幾種具代表性中子源的特性與規格列於表 1。

目前的中子放射照相絕大部份是以熱中子 (thermal neutron, E_n 約 0.03 eV) 為主，少部份乃利用冷中子 (cold neutron, E_n 約 0.003 eV) 及熱外中子 (epithermal neutron, $0.5 \text{ eV} < E_n < 10 \text{ keV}$)，但中子源產生的原始中子絕大部為快中子 (fast neutron)，所以必須經過熱化的過程，表 1 中的熱化因數值仍係中子需要熱化的相對量，數值愈大，顯示需要較多的熱化量，或表示中子源原始產生的中子能量較高。

表 1. 中子放射照相可使用中子源的規格及其影像效果。

中子源型態	照相位置通率 ($n\text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)	熱化因數*	L/D	影像解析能力	曝露時間	可移動性
核子反應器	$10^5 - 10^8$	100	> 100	極佳	短	固定裝置
次臨界核分裂裝置	$10^4 - 10^6$	100	50 - 100	佳	中等	固定裝置
放射性同位素中子源						
^{241}Am -鈹中子源 (^{241}Am -Be)		200				
^{124}Sb -鈹中子源 (^{124}Sb -Be)	$10^1 - 10^4$	50	15 - 20	不良至中等	長	可移動
^{252}Cf 自發分裂中子源 (^{252}Cf)		100				
粒子加速器						
D (d, n) 反應 加速於 150 keV		200				
T (d, n) 反應 加速於 150 keV	$10^3 - 10^6$	650	15 - 20	中等	中等	可移動
Be (p, n) 反應 加速於 2.8 MeV		40				

2. 中子潛像轉換及中子偵測材料

影像轉換系統依實際應用需求會有多種不同變化，這裡所討論的各種影像轉換方法中，大多都能應用在加馬或 X 射線放射照相的技術中，只不過須要更換偵測中子的材料為偵測加馬或 X 射線的材質。

(1) 底片記錄影像法

底片記錄影像應用在中子放射照相中共可分為兩種記錄方式。直接曝露技術 (exposure method) 是在影像轉換過程中將 X 光底片直接對著中子束，為提高底片對中子潛像記錄的靈敏度，再需要影像轉換屏加強底片的轉換效應。這些轉換屏多為對中子有很高吸收截面的材料，將中子的潛像轉換成低能量的 X 光、電子或可見光等潛像再為 X 底片記錄成像。另一種技術是間接轉換法 (transfer method)，X 光底片不須要曝露在中子束下，而只將影像轉換屏曝露於中子潛像時，轉換屏被中子活化 (neutron activation) 後成為一放射性的影像屏，能釋出貝他，或 X 射線或加馬射線及電子等，再將此活化的轉換屏在暗房中與 X 光底片緊密接觸記錄成像。間接轉換法最主要的應用，如果被檢驗的材料屬強放射性物質，可用此種方法檢測。表 2 列出數種常用為中子照相的轉換屏材料及對熱中子的反應特性。在所列的轉換屏中以鈳金屬膜可獲得最佳的影像解析能力，最佳時辨識能力可達 1

μm 。

(2) 閃爍劑 (scintillator) 轉換屏

直接曝露法可使用螢光的閃爍材料為影像轉換屏。它可提升照相的敏度，減少曝露時間，適合低中子通率之照相系統。其轉換效率約為鈳金屬屏的一百倍。常用的螢光閃爍屏多為含硼或鋰元素與硫化鋅 ($\text{ZnS}:\text{Ag}$) 螢光閃爍劑混合，中子與硼或鋰作用產生阿伐粒子並在硫化鋅中發生螢光。現今亦常利用氧硫化鈳 ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$) 為螢光轉換屏。如果這類轉換屏配合高速 X 光底片，獲得一張中子照相僅須中子通量約在 $10^5 - 10^6\text{ n cm}^{-2}$ ，解像能力約在 $50 - 100\ \mu\text{m}$ 左右。

(3) 即現中子影像偵測 (real time neutron image detection)

觀察動態事件，即現攝像系統可提供適當的資訊。這項即現中子影像偵測系統主要是以中子閃爍劑將中子潛像轉換成光，再以影像增強管 (image intensifier) 放大，繼之以閉路電視攝影機攝錄，提供即現影像。閃爍劑轉換屏乃以硫化鋅混合氟化鋰 6 (^6LiF) 或為氧硫化鈳。在中子通率為 $10^5 - 10^7\text{ n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 時，影像的解析能力約在 $0.25 - 0.5\text{ mm}$ 左右。

(4) 徑跡-蝕刻偵測器 (track-etch detector)

徑跡在絕緣材料中會造永久性的輻射傷害 (radiation damage)，可經由化學蝕刻技術使突顯為可視性徑跡。中子照像用徑跡-蝕刻偵測器大都以

塑膠片配合可釋出阿伐粒子 (含鋰 6 或硼 10 的材質) 或分裂碎片 (fission fragment, 含鈾材質) 作為影像轉換屏。徑跡—蝕刻偵測器最大的優點是不像 X 光底片對光不敏感, 攝像可以長時間累積的方式, 又對加馬輻射靈敏度低, 適用於低中子通率的照相系統及檢測放射性試樣的直接曝露法, 而且它的影像解析能力可達 25 μm 左右。

(5) 其他影像轉換系統

熱中子放射照相也可以利用逐點掃描的方式, 測量被掃描位置潛像的中子強度。這類系統的中子探頭可為充氣的比列計數管 (gas-filled proportional counter)、或為閃爍計數器 (scintillation counter)、位感式高壓比列計數器 (position sensitive high pressure proportional counter) 或熱發光偵檢器 (thermoluminescent detector) 檢測平面影像。當然也可以使用 X 光放射照相所使用的照像紙、拍立得底片, 或乾式放射照相 (xeroradiography) 等技術。

3. 加馬及 X 射線放射照相放射源

表 2. 適用於熱中子放射照相之轉換屏材料及其特性。

材 料	核反應	熱 中 子 反應截面 (10^{-24} cm^2)	半化期	釋 出 射 線 與 能 量 型 態	最大能量 (MeV)	適用的照相法
鋰	${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$	935	瞬間反應	α	4.7	直接曝露
硼	${}^{10}\text{B}(n, \alpha){}^7\text{Li}$	3,837	瞬間反應	α	2.3	直接曝露
銻	${}^{103}\text{Rh}(n, \gamma){}^{104\text{m}}\text{Rh}$	11	4.5 min	X 射線	0.02	直接曝露
	${}^{103}\text{Rh}(n, \gamma){}^{104}\text{Rh}$	144	42 s	β	2.4	
銀	${}^{107}\text{Ag}(n, \gamma){}^{108}\text{Ag}$	44	2.3 min	β	1.64	直接曝露
	${}^{109}\text{Ag}(n, \gamma){}^{110}\text{Ag}$	110	24 s	β	2.87	
鎘	${}^{113}\text{Cd}(n, \gamma){}^{114}\text{Cd}$	20,000	瞬間反應	γ	9.0	直接曝露
銦	${}^{115}\text{In}(n, \gamma){}^{116}\text{In}$	157	54 min	β	1.0	間接轉換
	${}^{115}\text{In}(n, \gamma){}^{116\text{m}}\text{In}$	45	14 s	β	3.3	
釷	${}^{149}\text{Sm}(n, \gamma){}^{150}\text{Sm}$	41,000	瞬間反應	γ	0.33	直接曝露
	${}^{152}\text{Sm}(n, \gamma){}^{153}\text{Sm}$	210	47 h	β	0.8	
鎔	${}^{151}\text{Eu}(n, \gamma){}^{152\text{m}}\text{Eu}$	3,000	9.2 h	β	1.87	間接轉換
釷	${}^{155}\text{Gd}(n, \gamma){}^{156}\text{Gd}$	61,000	瞬間反應	e	0.14	直接曝露
	${}^{157}\text{Gd}(n, \gamma){}^{158}\text{Gd}$	245,000	瞬間反應	e	0.13	
鐳	${}^{164}\text{Dy}(n, \gamma){}^{165\text{m}}\text{Dy}$	2,200	1.25 min	β	1.29	間接轉換
	${}^{164}\text{Dy}(n, \gamma){}^{165}\text{Dy}$	800	140 min	β	1.29	
金	${}^{197}\text{Au}(n, \gamma){}^{198}\text{Au}$	98.8	2.7 d	β	0.96	間接轉換

加馬及 X 射線同屬於電磁輻射 (electromagnetic radiation), 所以照相的物理效應均屬相同。但兩種放射照相所利用的輻射線能量有很大的不同, 加馬射源所釋出的輻射是獨特的特定能量, 而 X 產生器產生射線的能量為一連續的分佈。

(1) 加馬射源

這裡僅介紹四種放射照相最常用的放射性同位素加馬射源, 其物理特性如表 3 所列。鈷 60 適合於檢驗鋼鐵、黃銅、銅或其他中等重量, 厚 25 mm 以上至最厚 200 mm 的材料, 相當於 3 MV X 射線產生器放射照相的效果, 但最佳的檢驗厚度為 50 – 150 mm。銻 137 是分裂產物, 氯化銻為水溶性的粉末, 在輻射安全上應該特別注意到密封容器破損導致放射性物質外洩造成的傷害。它檢驗厚度範圍約為 20 – 120 mm 的鋼板。銥 192 射源亦適合於一般中等重量金屬材料的檢驗, 適用的範圍在 6 – 100 mm 間的鋼板, 相當於 1 MV X 射線產生器之 X 射線放射照相的效果。銩 170 屬低能量的加馬射源, 適合於檢驗輕金屬或合金、塑膠等材料。對厚

度 13 mm 以上的鋁金屬其對缺陷檢出的靈敏度約為厚度的 2 % 左右。銩 170 可製成體積很小的射源，外圍只需要 25 mm 厚鉛就可足夠將 2,000 GBq 活度射源的輻射強降到可接受的程度。它最適合應用在檢測航太組合零組件的內部缺陷。

(2) X 射線產生器

X 射線的產生最有效的方式，就是在真空中將高能量的電子束撞擊在重金屬的靶上（一般的靶材為鎢金屬），產生制動輻射 (Bremsstrahlung) 即 X 射線。因電子在靶材內連續減速，所產生制動輻射的能量分佈也是連續的，其最高的能量輸出與 X 射線產生器所加的最高電壓相當，而 X 射線產生的強度與電子束的電流成正比。一般工業用 X 射線產生器分為可攜帶的輕便型及固定型兩種。攜帶型一般電子束的電流會受到一定限制，最高工作電壓也很少有超過 250 kV 的機種。固定型的 X 射線產生器又可分為傳統式的 X 光機及高能量 X 射線產生器。傳統式 X 光機因受高壓絕緣極限的限制，所以商業產品中很少有最高工作電壓超過 450 kV 的製品。超過 450 kV 以上的機種均由電子加速器產生高能 X 射線。

加速器又可分為范氏加速器 (Van de Graaff accelerator)、直線加速器 (linac) 及迴旋電子加速器 (betatron) 等三種，加速的電子能量可高至 40

表 3. 四種放射照相最常用的放射性同位素加馬射源。

特 性	放 射 性 同 位 素			
	鈷 60 (⁶⁰ Co)	銫 137 (¹³⁷ Cs)	銨 192 (¹⁹² Ir)	銩 170 (¹⁷⁰ Tm)
半化期	5.27 年	30.1 年	73.83 天	128.6 天
化學組成	Co	CsCl	Ir	Tm ₂ O ₃
加馬主能量 (MeV)	1.33—1.17	0.662	0.31—0.47—0.60	0.084—0.052
加馬釋出分率	1.0—1.0	0.90	1.47—0.51—0.08	0.03—0.05
適用放射源比活度 (10 ¹² Bq/g)	1.85	0.925	13	37
適用放射源活度 (10 ¹² Bq)	0.74	2.8	3.7	1.8
輻射劑量率 (mSv/h-m)	270	300	600	1
射源大約直徑 (mm)	3	10	3	3
最佳檢驗厚度 (鋼板 mm)	50—150	30—100	18—80	1.2—8
最大檢驗範圍 (鋼板 mm)	25—200	20—120	6—100	0.8—12
鈾屏蔽直徑 (cm)	33	20	15	5
鈾屏蔽大約重量 (kg)	225	54	20	1

MeV。表 4 共列出數種具代表性的 X 射線產生器機種及其特性與功能。其他特殊的裝備尚有同步輻射 X 光源，它是利用極高能量電子在加速或減速過程中產生的輻射，而無需讓電子與靶撞擊。同步輻射 X 光源能提供極強的平行 X 光束，國內同步輻射中心目前能提供的 X 光源之最高能量均在 10 keV 以下。圖 4 是綜合加馬與 X 射線放射源在工業放射照相檢驗能獲得高品質影像時，不同光子能量或加馬放射源所能檢測鋼材的極限厚度。

4. 加馬及 X 射線潛像的轉換器材

加馬及 X 射線潛像的轉換方式基本上與中子潛像的轉換非常類似，除了影像轉換屏外，有些裝備甚致可以完全相互使用。

(1) 底片記錄影像法

底片記錄影像是工業放射照相最常使用而且也是最標準的方法。到目前為止所有放射照相的影像轉換裝置能獲得的影像解析能力，尚無任何種技術可超過底片記錄所能獲得的效果。一般 X 光底片對加馬或 X 射線潛像感度並不高，為增加底片感度需另加高原子序數材質的轉換屏 (如鉛箔等)，使加馬或 X 射線潛像轉換成電子潛像，再被記錄成像，能提升的感度最高值大約為原感度的五倍。如果配合鉛箔的厚度適當，鉛箔不僅能提升 X 光底

片的感度，同時也可以去除大部份影響影像品質的散射成份，提升放射照相的影像品質。另種提升底片感度的方法是利用螢光增感屏，使潛像轉換成可見光波長範圍的影像，再被底片記錄，這種方法提升的感度可達原感度的數百倍。雖然螢光增感屏能提升底片的感度，但工業非破壞檢測卻很少使用，主要在於影像的品質較不理想。

(2) 即現及閃光放射照相 (real time and flash radiography)

加馬或 X 射線即現影像轉換系統與中子即現系統非常類似，將加馬或 X 射線潛像經由螢光影像轉換屏轉換為可視光後，再經影像增強管放大光訊號，最後再經由閉路電視攝影系統擷取至電腦或監示器。但與中子即現放射照相所不同的在於螢光轉換屏。加馬及 X 射線放射照相常用的螢光轉換

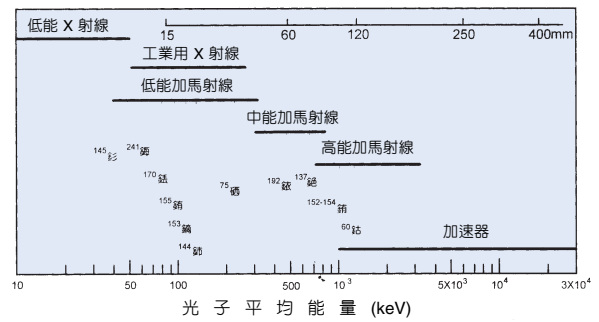


圖 4. 加馬或 X 射線在不同光子平均能量時，適合於放射照相檢測鋼板厚度的範圍。

屏包括碘化鈉 (CsI : Na)、鎢酸鈣 (CaWO₄)、鎢酸鏷 (CdWO₄) 及氧硫化釷 (Gd₂O₂S : Tb) 等。

閃光放射照相的目的是記錄瞬間動態畫面做動態分析之用。所以使用的影像轉換器材均係高速的

表 4. 代表性商品 X 射線產生器及其特性。

最高電壓 (kV)	型態	輸出		重量 (kg)	焦斑尺寸 (mm)	最大檢測厚度 (mm 鋼板)	一般工業檢驗主要應用
		電流 (mA)	輻射劑量率 (mSv/min-m)				
50	輕便型	30	8.7	6	15 × 15	0.5	極薄金屬、塑膠、木材等
80	輕便型	2	—	9	1 × 1	3	極薄金屬、塑膠、木材等
125	輕便型	0.08	1.2	8	0.01 × 0.01	16	顯微照相
125	輕便型	0.5	7	8	0.05 × 0.05	16	顯微照相
150	輕便型	3	—	23	1 × 1	25	薄金屬焊件、輕合金鑄件
250	固定型	10	—	500	4 × 4	60	鋼鐵焊件、小鑄件
250	輕便型	8	—	70	3 × 3	50	鋼鐵焊件、小鑄件
300	固定型	10	35	100	4 × 4	75	} 鋼鐵焊件(壓力艙)
300	輕便型	5	14	60-100	3 × 3	70	
400	固定型	10	45	350	4 × 4	100	
400	固定型	10/3	—	750	4 × 4	100	} 大型鑄件、武器裝備
1000	固定型	3	45	1000	7 × 7	120	
1000	范氏加速器	0.25	7	450	2 × 2	120	
3000	范氏加速器	0.3	310	3600	2.5 × 2.5	300	} 厚鋼材焊件
8000	直線加速器	—	1300	3300	3 × 3	400	
7500	直線加速器	—	1300	550	2 × 2	400	
18000	迴旋電子加速器	—	87	2000	0.3 × 0.3	300	厚鋼鐵鑄件
24000	迴旋電子加速器	—	130	25000	0.2 × 0.2	400	特殊不銹鋼鑄件
24000	直線加速器	—	2200	25000	2 × 2	500	} 大型火箭轉子葉片
31000	迴旋電子加速器	—	130	45000	0.2 × 0.2	400	

影像記錄系統。例如選用快速光蛻變的螢光轉換屏，影像增強管，每秒可拍攝 5,000—10,000 張照片的高速攝影機等。在輻射源方面，如係 X 光閃光放射照相，應選用高速脈衝 X 射線產生器，每秒可產生 1,200 至 1,500 個脈衝，如果是使用中子閃光放射照相，則應有脈衝型的核子反應器，每一脈衝能提供 10^{10} n cm⁻² 的中子通量，脈衝時間約能維持 15 ms。

(3) 其他影像轉換

某些為特殊的應用而設計不同的系統，例如顯微放射照相，就是依據投影放大技巧，利用微小焦點 (約 10 μm) X 射線產生器或同步輻射 X 光源進行的放射照相。另外，如斷層影像 (tomograph) 即是將被檢測的物體從各個不同角度所獲得的投射影像，再利用電腦將影像數據重建 (reconstruction) 就能獲得截面的影像。目前這類工業應用檢測系統，不論是 X 射線或是中子斷層影像系統均已開發完成為成熟的系統。

四、應用與用途

放射照相屬於非破壞性檢測技術的一種，主要是希藉此項技術能檢測出結構體中的缺陷。由於中子、加馬及 X 射線物理特性上的差異，所以在應用上也有所區分。

1. 中子放射照相

中子放射照相對金屬、非金屬、化合物或混合物等材料的結構體均可進行檢測，但用途上較多應用在特殊領域。如航太工業製成的組件、爆裂物組件、黏著組合產品、核能電廠控制用材料及核燃料製成過程或使用過後的檢測、放射性物質組件，以及重金屬製成品缺陷的檢測等。另外針對飛行結構體鋁合金腐蝕，或含氫脆化部位的檢出尤為敏感。特殊的檢測技術，尚可利用檢體被中子活化的結果測定某些元素的成份。

2. 加馬與 X 射線放射照相

基本上這兩種射線的物理特性相同，一般而言，加馬放射照相所使用輻射的能量較傳統 X 射線產生器產生者高，但電子加速器產生者除外。所以加馬射線的放射照相應用於較厚或密度較高金屬材料結構體缺陷的檢測。傳統 X 射線放射照相較適用於的一般金屬、非金屬、化合物或混合物結構體缺陷的檢出。主要檢測的缺陷包括裂隙、氣孔、外物嵌入或氣泡等。對結構組合的錯置、內部錯誤結構、或測量厚度、大小尺寸、空隙與位置或密度變化等均屬其可檢測的範圍。

五、輻射防護與安全

放射照相不論是中子、加馬或 X 射線放射照相的輻射源均屬於能產生高強度游離輻射的裝備，這些裝備及裝備的操作人員均須受行政院原子能委員會的監督。即設備必須領有經由原子能委員會檢查作業場所符合輻射安全標準後所核發的設備執照，操作人員也必須接受適當程度的輻射安全訓練並領有合格的設備操作執照。操作人員必須遵守操作的作業程序以降低可能受到意外輻射曝露的機率，工作人員每年所受到的輻射劑也應低於國際間所認定的年許可劑量以下。為符合上述的要求，工作場所應配置輻射量測的基本裝備，工作人員在現場作業時必須佩帶人員劑量計。

參考文獻

1. L. E. Bryant and P. McIntire, *Nondestructive Testing Handbook*, Vol. 3, Radiography & Radiation Testing, 2nd ed., USA: American Society for Nondestructive Testing (1985).
2. J. M. Farley and R. W. Nichols, *Non-destructive Testing*, Vol. 3, USA: Pergamon Press (1987).
3. P. V. D Hardt and H. Rottger, *Neutron Radiography Handbook*, Holland: D. Reidel Publishing Company (1981).
4. G. Foldiak, *Industrial Application of Radioisotopes*, USA: Elsevier Science Publishers (1986).

作者：袁立基先生為美國德州農工大學核工碩士，現任國立清華大學原子科學系副教授。

中子電腦化斷層攝影術

Neutron Computerized Tomography (NCT)

關鍵字：中子、中子照相術、電腦化斷層攝影術

Keywords：neutron, neutron radiography, computerized tomography

一、基本原理

中子電腦化斷層攝影術的操作原理和目前醫用 X 光電腦化斷層攝影術 (CT) 一樣，主要的不同是射源改為中子。由於 X 射線是與物質的原子產生作用，因此它們的質量衰減係數與原子序數是成正比關係，而中子是與物質的原子核產生核反應，其衰減與元素的原子序數沒有特定關係存在。因此兩者所偵測到的資訊不同。一般而言中子對於低原子序數的反應高，對金屬的穿透力強，而且可分辨原子序數相鄰近的元素，這些偵測效果都比使用 X 光好。中子電腦化斷層攝影術常簡稱中子斷層掃描。

中子斷層造影系統分為兩部分：(1) 中子照相—用中子射束對物體作多角度的照射，(2) 影像重建 (image reconstruction)—將照射結果輸入電腦，並利用影像處理方法把被照體的內部結構重建出來。

影像重建是使用平行射束 (parallel beam) 的過濾反投影演算法 (filtered back-projection algorithm)。令 $p_{\theta}(s)$ 代表物體在角度 θ 的投影數據，其傅立葉轉換 (Fourier transform) 為 $P_{\theta}(\xi)$ 。首先，將物體的斷層影像 $f(x, y)$ 與其傅立葉轉換 $F(u, v)$ 的關係用極坐標來表示

$$f(x, y) = \int_0^{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\xi \cos \theta, \xi \sin \theta) e^{-j2\pi(\xi x \cos \theta + \xi y \sin \theta)} |\xi| d\xi d\theta \quad (1)$$

根據中央切片定理 (central slice theorem)， $P_{\theta}(\xi)$ 是等於 $F(u, v)$ 在 θ 角穿過中央的一個小切片，也就是

$$P_{\theta}(\xi) = F(\xi \cos \theta, \xi \sin \theta) \quad (2)$$

$$\text{故 } f(x, y) = \int_0^{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} P_{\theta}(\xi) e^{-j2\pi(\xi x \cos \theta + \xi y \sin \theta)} |\xi| d\xi d\theta \quad (3)$$

$$\text{令 } Q_{\theta}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} P_{\theta}(\xi) |\xi| e^{-j2\pi \xi t} d\xi \quad (4)$$

$$\text{在此 } t = x \cos \theta + y \sin \theta \quad (5)$$

$$\text{則 } f(x, y) = \int_0^{\pi} Q_{\theta}(t = x \cos \theta + y \sin \theta) d\theta \quad (6)$$

我們可將整個演算法歸納如下：

- (1) 取得物體在 θ 角的投影 $p_{\theta}(s)$ ，並計算其傅立葉轉換 $P_{\theta}(\xi)$ 。
- (2) 將 $P_{\theta}(\xi)$ 與 $|\xi|$ 相乘再取其傅立葉逆轉換 (inverse transform) $Q_{\theta}(t)$ 。
- (3) 把各角度得到的 $Q_{\theta}(t)$ 作反投影 (back-projection)。
- (4) 將待測物旋轉成另一角度，重複步驟 1 至 3。

過濾反投影法的優點是快速、操作容易、易於平行處理。而且重建工作在取得某個角度的投影數據即可開始，不必等到完成所有角度的投影。

二、結構示意圖

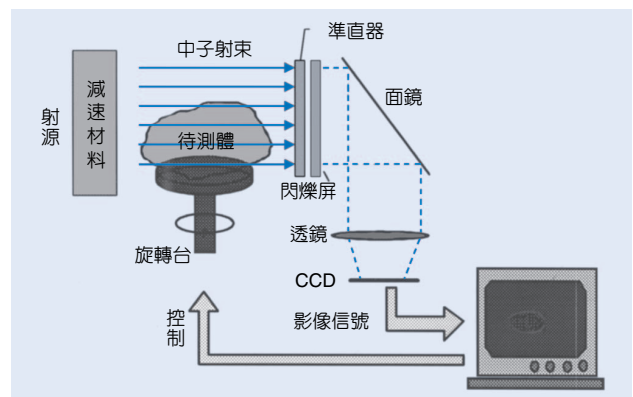


圖 1. 中子斷層掃描系統。

圖 1 繪出一個基本的中子斷層掃描系統，它的主要裝置包括：

- (1) 射源：中子的來源可由加速器、放射性同位素，以及核子反應器產生。核子反應器能提供高品質、高強度的中子，其主要缺點是缺乏移

動性而且運轉費用太高。射束入口至成像距離 L 與射束入口直徑比 D 的比值要大 (L/D 約為 120)，才能假設所得的中子射束為平行射束。

- (2) 中子射束：能量太高的中子偵測不易，一般以 0.03 eV 的中子最適合，因此中子產生後要經過減速後才能應用。減速材料多為水或鈹等輕元素，其特性是吸收截面小而散射截面大。通常在中子射束中，常存在有加馬射線，因此要特別留意它與偵檢系統的作用。
- (3) 準直裝置：準直器 (collimator) 是由碳化硼／聚乙烯塑膠板組合而成的箱型長方體，可吸收或散射不需要的中子。
- (4) 中子偵檢裝置：利用閃爍屏 (scintillation screen) 配合高靈敏度的閉路電視照相機 (TV camera) 系統，將穿透物體的中子潛像 (latent image) 轉換成光學影像。
- (5) 旋轉台：控制待測物接受中子照射的角度。
- (6) 電腦：電腦在系統中主要功能有：①記錄偵檢器所得的信號，②操縱步進馬達控制器，③影像重建與處理。

三、儀器規格與特徵

中子斷層掃描系統主要是利用中子照相技術來取得物體的投影數據。

1. 軟片法

利用鍍膜方法將金屬鈢鍍在基質上，形成一個 25 μm 的薄膜。金屬鈢與軟片貼在一起照射，鈢會吸收中子並釋出電子直接對軟片起作用，可以得到非常高的解析度 (20 μm)。其缺點是軟片會受到中子源中加馬射線的干擾，若是改用核子徑跡 (nuclear track) 紀錄片可改善此缺點，但是影像較差且讀取不易。

2. 閉路攝影系統

閉路攝影系統是目前最流行的中子偵檢即時 (real time) 系統，利用閃爍屏將中子換成可見光，經由光學系統將影像投射到攝影機的 CCD 上，並直接連到電腦的影像處理系統。這種方法適合動態偵檢，惟解析度較差，約為 250 μm 。

3. 間接法

用中子將轉換屏 (conversion screen) 活化，再把轉換屏貼到軟片上，利用屏被活化後的短半衰期輻射將軟片曝光。此種方法可以杜絕中子源中加馬射線的干擾，但是所費時間人力相當大，不適合作斷層造影。

四、應用與用途

核子材料是應用中子檢驗最多的地方，譬如核燃料丸 (fuel pellet) 中鈾 235 與鈾 238 兩種同位素的比率；運轉前後核燃料完整性的測試，這包括燃料棒 (fuel pin) 的位移 (displacement of fuel pin)，尺寸的測量以及燃燒分佈 (burn-up distribution)，或是燃料濃度的分佈；控制棒 (control rod) 消耗的部位及比例；或是燃料護套 (fuel cladding) 中的氫化鋯的含量等都是核能安全中相當重要的檢驗項目。

例如對於硼元素組成之物質，使用中子射束比 X 射線具有更高靈敏度，焊件中都含有相當量的硼，很容易測出焊劑在接合處的情形。氫元素對熱中子的截面頗大，可用中子測出橡膠樹脂的絕緣或密封是否有缺陷。添加少量氧化鈢於陶瓷物，用中子照射很容易檢驗出渦輪葉片上的小通道裡殘餘的陶瓷物。

中子攝影應用在航太工業也非常普遍，如鑄件與焊件中氫脆化度，或是鑑定蜂房嵌板的完整性。其他如飛機引擎的潤滑系統、油箱腐蝕、油路的封住等都是非常成功的檢驗例子。

參考文獻

1. J. P. Barton, *Neutron Radiography* (4), Proceedings of the Fourth World Conference (1992).
2. A. C. Kak and M. Slaney, *Principles of Computerized Tomographic Imaging.*, New York: IEEE Press (1988).
3. S. Tazawa and T. Nakanil, *Neutron Radiography* (3), Proceedings of the Third World Conference (1990).
4. J. C. Domanus, *Practical Neutron Radiography*, London: Kluwer Academic (1992).

作者：莊克士先生為美國加州大學洛杉磯分校醫學物理學博士，現任國立清華大學原子科學系副教授。
袁立基先生為美國德州農工大學核子工程碩士，現任國立清華大學原子科學系副教授。

核微量分析

Nuclear Microanalysis

關鍵字：核反應分析、活化分析

Keywords：nuclear reaction analysis, activation analysis

一、基本原理

核微量分析，顧名思義，即為利用光子或粒子束與材料中原子核產生核反應後，分析核反應之產物之數量、能量或方向，進而推敲材料成份或其濃度分佈之一種技術。核微量分析基本上可以分為兩類，亦即活化分析及瞬發輻射分析。活化分析法將材料中之某原子核與入射粒子產生核反應後，活化成為不穩定之核種，此核種將放射出輻射線，測量此一原子核活化後之輻射線，計算其活性，再根據已知之核反應截面，即可以推算材料中產生某靶核之含量。瞬發輻射分析法，則利用材料中之原子核與入射粒子產生核反應之際，於瞬間（約在 10^{-15} 秒內）內放射出輻射線，測量此一輻射線強度，亦可以推算材料中靶核之含量。

核微量分析所使用之儀器可以依照入射光子或粒子分類，或是依照射出光子或粒子有所不同而分類。入射光子或粒子可以分類為加馬射線、質子、中子、阿伐粒子、重離子等，茲分述如下：(1) 以光子核反應而言，一般能夠產生核反應之加馬射線其能量約在 10 MeV 以上，必須以 20 MeV 以上之迴旋加速器或同步加速器加速帶電粒子撞擊靶材，以產生高能量之加馬制動輻射，其核反應以 (γ, n) 為主。(2) 質子、阿伐粒子、重離子等入射粒子也需由加速器（范氏加速器、線性加速器、迴旋加速器或同步加速器）產生，加速後之粒子能量也需在數 MeV 以上，以便克服原子核之間的庫倫斥力，而產生核反應，其核反應以 (α, γ) 、 (p, γ) 、 (p, n) 、 (α, n) 為主。(3) 中子之產生，則可以利用核反應器（俗稱原子爐）聚集大量之中子，其核反應以 (n, γ) 、 (n, p) 、 (n, α) 為主。總之，核微量分析必須使用加速器及核反應器等大型公用設備，產生入射光子或粒子。目前我國已有清華大學原子科學技術發展中心提供核反應器以及范氏加速器的對外服務，原

子能委員會核能研究所亦提供迴旋加速器之服務。

核微量分析所使用之儀器，若依據射出光子或粒子，可以分類為加馬射線、貝他粒子、質子、中子、阿伐粒子等不同之量測儀器。質子、中子，以及瞬發加馬射線均為瞬發輻射，必須於試樣照射期中同時量測。以阿伐粒子或貝他粒子衰變之核種，可以依其新生核種之半衰期長短，移開照射位置，再行量測其釋出之加馬射線，茲分述如下：(1) 測量質子及阿伐粒子之能譜，一般均使用面障式偵檢器。(2) 而測量中子之能譜較不容易，一般僅量測其數量，利用中子與 ^3He 、 ^{10}B 、 ^7Li 核種產生核反應，轉化為帶電粒子而測量之，或是與輕原子碰撞產生回跳之質子而測量之。其種類有氣體比例偵檢器、閃爍偵檢器等。(3) 貝他粒子能量亦為連續能譜，因此也以測量其數量為主，偵檢器有蓋格偵檢器、氣體比例偵檢器、閃爍偵檢器等。(4) 測量加馬射線之儀器種類不少，有蓋格偵檢器、氣體比例偵檢器、閃爍偵檢器等，但是能量解析度最佳的，也是一般常用的為純鍺偵檢器，它必須在液氮溫度下操作以增進能量解析度。由於每一種不穩定之核種幾乎都放射出某一種特定能量之加馬射線，且具有特定之半衰期（例如，輻射鋼筋中所含的鈷 60 核種，放射 1.173 及 1.332 MeV 之加馬射線，其強度比為 1:1，半衰期為 5.26 年），正如每一不穩定之核種有一不同之指紋一般，鑑別之可信度非常高。而且照射過後之試樣，產生之人工核種並不存在於一般自然界中，因此在定量上，不致於受後續化學分離等試藥不純淨，而影響測量結果。試樣經照射後，活化形成多種不穩定之核種，相互干擾，但是均可以用不同之半衰期，配合高能量解析度的純鍺偵檢器，以不同之加馬射線分歧比而分別出來。以下我們分別加以介紹。

1. 中子活化分析 (NAA)

中子活化分析為測定塊材中微量元素含量之一大利器，其靈敏度往往可達 ppb 之範圍。其原理為將試樣送入原子爐中照射，使得試樣中之微量元素經吸收中子後，活化成不穩定之核種，進而測量此一人工製造之不穩定核種之活性，即可定出微量元素之含量。活化後之試樣，尚可以進一步做化學分離，以提高偵檢極限。

2. 瞬發加馬活化分析 (PGAA)

另一種非傳統類型之中子活化分析，稱之為瞬發加馬活化分析，它利用中子束照射試樣，而不將其送入原子爐中照射。試樣中之微量元素與中子作用，立即發射瞬發加馬射線而測量之。它可以補足傳統 NAA 之不足，NAA 常常因為某些元素之核種吸收中子後，形成半衰期太長或太短之核種而導致無法測量，PGAA 可以補充其不足。但 PGAA 直接於中子束上量取加馬射線之數據，其背景較高，又無法進行化學分離，偵測極限遠不如 NAA。但對於中子吸收截面較大的 Cd、Hg 等元素，依舊可達 ppm；對 Pb 而言，0.1 % 已是極限。PGAA 亦可量測氫之含量，靈敏度可達約 10 ppm。

3. 冷中子縱深分析儀 (cold neutron depth profile)

冷中子縱深分析儀之原理，與瞬發加馬活化分析相似，但是所測量的不是瞬發加馬射線，而是瞬發質子或阿伐粒子。瞬發質子或阿伐粒子由核反應發生之位置向四方發散，其所帶之能量也受試樣之阻擋而逐漸降低，直到由試樣表面釋出為止。我們可以藉著面障式偵檢器量測其瞬發質子或阿伐粒子之能譜，而推出產生核反應位置以及其濃度。詳言之，由能量降低之情形，可以計算欲測核種之深度，而由能譜強度之計算，可以推算其濃度。

4. 帶電粒子活化分析 (charged particle activation analysis, CPAA)

帶電粒子活化分析之原理與中子活化分析相同，唯入射能量需高至兩原子核之庫倫斥力，約數 MeV 左右，帶電粒子束必須由加速器產生。CPAA 以活化低原子量元素為主，其靈敏度可達 ppm 左右。

5. 帶電粒子誘發瞬發輻射測量

帶電粒子誘發瞬發輻射測量，基本上，與冷中子縱深分析儀之原理相同，且所需之真空腔與偵檢瞬發質子或阿伐粒子之偵檢方式相同。所不同的為

入射粒子為帶電粒子穿透力有限，試樣之阻擋本領必須加以考慮。另外，彈性散射粒子之干擾，也必須加以考慮。帶電粒子誘發瞬發輻射測量，亦可以量測瞬發加馬射線，但是會有制動輻射之干擾。

二、結構示意圖

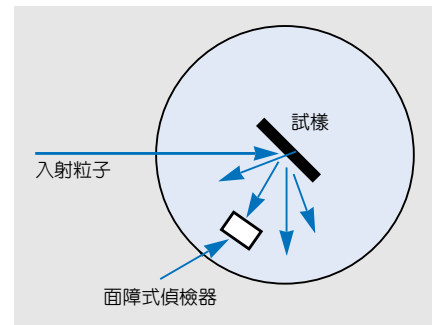


圖 1. 冷中子 (或帶電粒子) 誘發瞬發輻射測量裝置。

圖 1 為冷中子縱深分析儀與帶電粒子誘發瞬發輻射測量之裝置，試樣置於真空腔中，瞬發質子或阿伐粒子藉著面障式偵檢器量測，經前置放大器、放大器處理後，送入多頻道脈高分析儀，累積其能譜。至於 NAA 及 CPAA 之方法試樣經活化後，移開照射區，以液氮冷卻之高解度純鍺偵檢器測量其加馬能譜。PGAA 之加馬射線背景頗高，經常於純鍺偵檢器外圍，以 BGO 閃爍偵檢器作成康普吞反制形態，以提高靈敏度。

三、應用

應用方面，NAA 多用於塊材微量分析上，如環境金屬污染物測定、古物及藝術品之微量分析以鑑定年代及真偽。近年來，用於測定半導體成長之單晶中雜質之測量，以便成長更精純之單晶，為其一大運用。帶電粒子活化分析、冷中子縱深分析儀與帶電粒子誘發瞬發輻射測量多用於薄膜滲雜物濃度分布之鑑定。

參考文獻

1. L. G. Feldman and J. W. Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Films Analysis*, New York: Macmillan Publishing Co. (1989).

作者：李志浩先生現任國立清華大學工程與系統科學系副教授，及國立清華大學原子科學技術發展中心核反應器組組長。

輝光放電分光儀 Glow Discharge Spectrometer (GDS)

關鍵字：輝光放電、分光儀、塊材分析、層次分析

Keywords： glow discharge, spectrometer, bulk analysis, depth profile

一、基本原理

輝光放電分光儀 (glow discharge spectrometer, GDS) 也叫做輝光放電發光分析儀 (glow discharge optical emission spectrometer, GDOES)，是利用輝光放電管 (glow discharge lamp, GDL) 直接接近固體樣品表面，自行抽真空再充入微量氬氣，然後利用直流電 (DC) 或無線電頻交流電 (RF) 將氬氣解離，撞擊樣品表面；樣品表面的原子一層一層的被撞出，再被激發，利用原子從激發態降回穩態所發射的特性光，使用分光儀來分析樣品中各元素的含量。由於表面元素被層層激發且相當均勻，如圖 1 所示，所以除了可以做塊材分析 (bulk analysis) 以外；也可以做樣品表面化學成份的層次分析 (depth profile)。輝光放電分光儀能精確分析成份達 0.0001 % (1 ppm)，是一個極迅速、精密、應用也極廣泛的成份分析儀器。

在做塊材成份定量分析時，通常先將樣品表面做預濺擊 (pre-sputtering) 一段時間，清除製作試片時造成的表面污染；然後濺擊一段時間作分光分析，擷取強度訊號，再與標準試片在類似條件下做出的強度對成份濃度的檢量線 (calibration curves) 加以比較；而由電腦直接算出樣品中各元素的含量。

若是做層次分析，基本方法是相同，但不能做

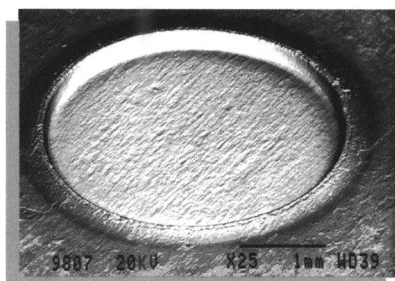


圖 1. 典型的輝光放電打點。

預濺擊，且要及時取得訊號強度並與強度對成份濃度的檢量線比對；得知成份後，再根據濺擊速率對成份的檢量線，算出對應的深度，則可得到不同深度的各成份濃度，此即層次定量成份分析。若是沒有這兩種檢量線，則只可以得到層次定性成份分析。

二、結構示意圖

輝光放電分光儀的結構可分為激發光源、分光系統與電腦系統三大部份。以下詳細做一說明：

1. 激發光源

一般採用 1967 年 W. Grimm 所發展出來的輝光放電管，如圖 2 所示，包括一個中空銅製陽極、銅製陰極、絕緣材料及內循環水冷卻系統；可使用定電壓、定電流或定功率控制模式。在分析樣品時，將樣品與陰極接觸，且將激發源開口遮住，並利用 O 形環 (O-ring) 使樣品與陰極完全氣密；然後

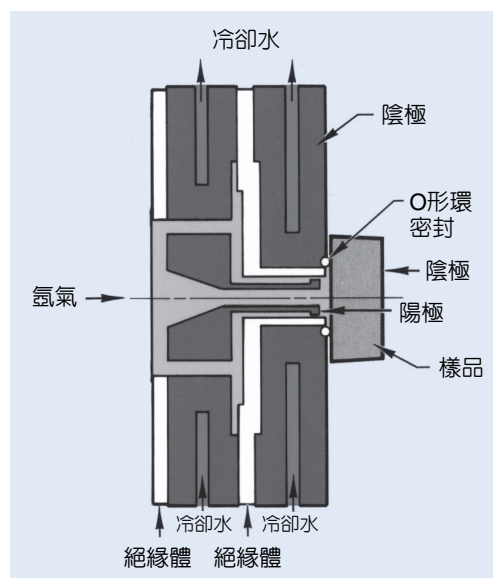


圖 2. 輝光放電管裝置圖。

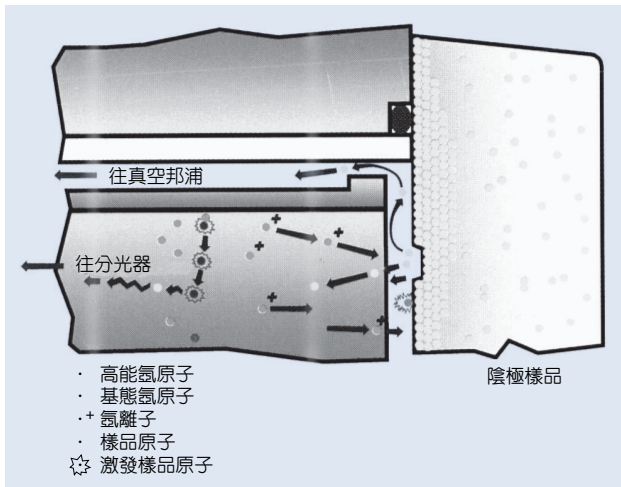


圖 3. 輝光放電濺擊樣品示意圖。

將陰陽極內之激發區抽真空到 10^{-3} torr 以下，再充入氬氣到 5–15 torr，並在陽極與陰極間加上 600–1500 V 的電壓。此時即在激發區產生輝光放電電漿向陰極（樣品表面）濺擊（sputtering），並發生原子激發、光波放射現象。

如圖 3 所示，首先是氬氣原子在此電壓下游離成氬離子 (Ar^+)，接著又受此電場作用而獲得相當高動能，加速撞擊陰極上的樣品表面，將樣品表面的原子打出；被打出的原子，又受其他氬離子撞擊，獲得一部份動能，使此原子產生能階躍遷，從穩定的基礎態被激發到不穩定的激發態；而激發態的原子很不穩定，所以在很短時間內，又從激發態降回基礎態，同時放出該原子能階差的特定波長之光波；根據光波波長而知是哪一種原子所放出；再根據光之強度而推算原子濃度，因此能夠作成份分析。而此放電過程，是自動且隨機的發生在樣品上特定區域內，並且是很穩定、可再現的放電條件。

輝光放電管產生電漿的電源，可以是直流電或者是無線電頻交流電。較早期採用直流電，經驗較豐富，塊材分析與表面分析的資料較多，但無法分析非導體的樣品；無線電頻交流電則是針對非導體的設計，資料較少。

2. 分光系統

分光系統是輝光放電分光儀非常重要的組件，它直接影響光譜的解析度與分析結果的精確度；其結構如圖 4 所示，與一般電弧原子分光儀 (spark

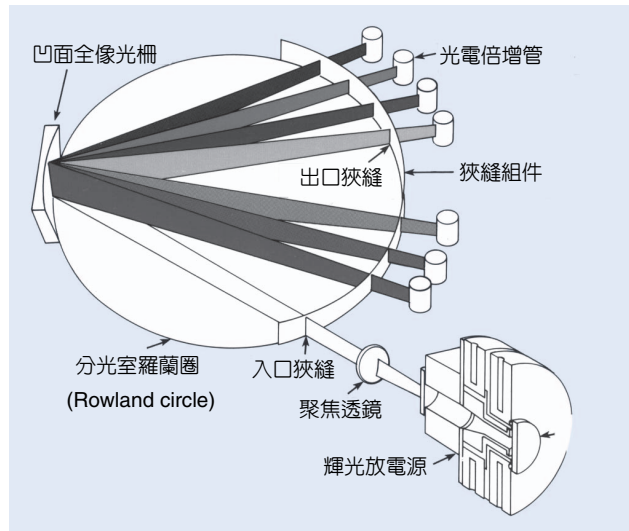


圖 4. 分光系統裝置圖。

atomic emission spectrometer) 與感應耦合電漿原子發射光譜分析儀 (inductively coupled plasma atomic emission spectrometer, ICP-AES) 的分光系統類似。從激發光源射出的原子發射光譜，經過聚焦後，自入口狹縫進入分光室，投射在凹面全像光柵 (concave holographic grating) 上；依光譜內所含各種不同光波波長，而以不同角度反射出來；再經由出口狹縫進入光電倍增管 (photomultiplier tube)，以偵測光波強度。每一狹縫代表某一原子所發射的特定波長，再配合光電倍增管的訊號大小，而知道樣品中有哪些原子，可以做出定性成份分析；若與標準樣品的訊號強弱加以比對，則可以得知某一原子的濃度，而做出定量成份分析。

分光系統所用的光電倍增管，幾乎都是同一廠商所提供；而光柵種類則較多。光柵是由刻有許多細線的玻璃組成，其刻線密度從每毫米 1200 條到 3600 條之間；刻線密度較大者，對光波波長的解析度較高，但是相對的能使用的波長範圍則較窄；常用者約在 2400 條左右。分光室則可以使用真空式或者充極高純度氮氣式，兩者並無明顯差異。

3. 電腦系統

現代化的儀器大多使用最新的電腦科技來控制儀器操作與數據處理，輝光放電分光儀也是如此。如前面所述的輝光放電分光儀電壓、電流、功率、濺擊速度的調整，光電倍增管增益的調整，光電倍

增管電壓訊號的擷取，資料的統計運算與繪圖，都是透過電腦來操作。

三、儀器規格與特徵

輝光放電分光儀較常見的製造廠商有數家，其儀器規格略有不同。在激發光源方面，各廠商都採用獨家設計的輝光放電管，如祇有使用無線電頻 RF 電源或祇採用直流 DC 電源，亦有採用 DC 與 RF 兩種可以互換的電源。當然這也就造成，祇採用直流電源的儀器，只能分析能導電的樣品；採用 RF 或 DC 與 RF 共用者，則可以分析導體或非導體的樣品。

在分光系統方面，有的廠商採取焦距直徑為 750 mm 的分光室，其他則採取 500 mm 的分光室；基本上，分光室較大者，其分光解析度較佳。另外分光室可能採用真空式或充氮氣式，也可能加上恆溫控制。光柵方面，有的廠商採用單種光柵，如每毫米 2400 條或 2700 條；亦有同時使用 1200 與 3600 條兩種光柵者，以收互補之效。可分析的元素數目，決定在出口狹縫分析頻道 (channels) 數目；由於有些元素需要兩個分析頻道，也有一些分析頻道做為儀器本身校正之用，所以能分析的元素數目比分析頻道數目少一些，大約要打個八折。各家廠商的分析頻道數目大約在 35—58 之間；頻道愈多，當然可分析的元素數目也愈多，價格上也會較高。

在電腦系統方面，有的廠商採用獨家的作業系統；但也有採用視窗系統者。以使用的方便性來說，視窗作業系統較簡單。儀器操作大都以電腦來下達指令，而軟體方面也各有特色，不易論斷各廠商的優劣，主要是看個人經驗與習慣。

四、應用與用途

輝光放電分光儀是一具有功能強大、操作簡單、維護容易、耗材便宜的成份分析儀器。功能方面，能做塊材及層次成份分析；極小的基質效應 (matrix effect) 與極低的自身吸收 (self absorption)，所以分析精確較不受材質的影響；一條檢量線可涵蓋數種不同材質，且大部分元素的檢量線，從 ppm 到 100 % 皆為線性；可偵測 C、H、O、N、Cl、

Li、Na 等輕元素；可及時顯示多種元素的訊號；層次分析深度從 5 nm 到 150 μm ，僅需數秒鐘到數分鐘，分析迅速；元素濃度分析精確度可達 ppm 等級，而層次分析深度的解析度可達約 2 nm 等級。

在操作方面，一般都已有標準化過程，操作步驟簡易；參數設定有範例可循；檢量線多為直線，容易建立，且一條檢量線可涵蓋相當廣偵測範圍；無底材基質效應、干擾因素小，數據圖形易獲得、易判讀。在維護方面，無高壓、無輻射；耗材消耗更替少，系統穩定故障少；沒有高頻雜訊干擾，不需特別安裝接地系統。所需耗材，主要是超高純度氫氣用以分析；普通氮氣或壓縮空氣來作動；及一些消耗性器材，主要是 O 形環、真空油、過濾物、清潔器物等。

如同一般儀器分析，輝光放電分光儀的分析能力，主要決定在標準樣品的取得，而能做出檢量線，才可精確分析。一般的金屬材料，包括鐵、鋁、銅合金或其他特殊合金，大多有標準樣品可以

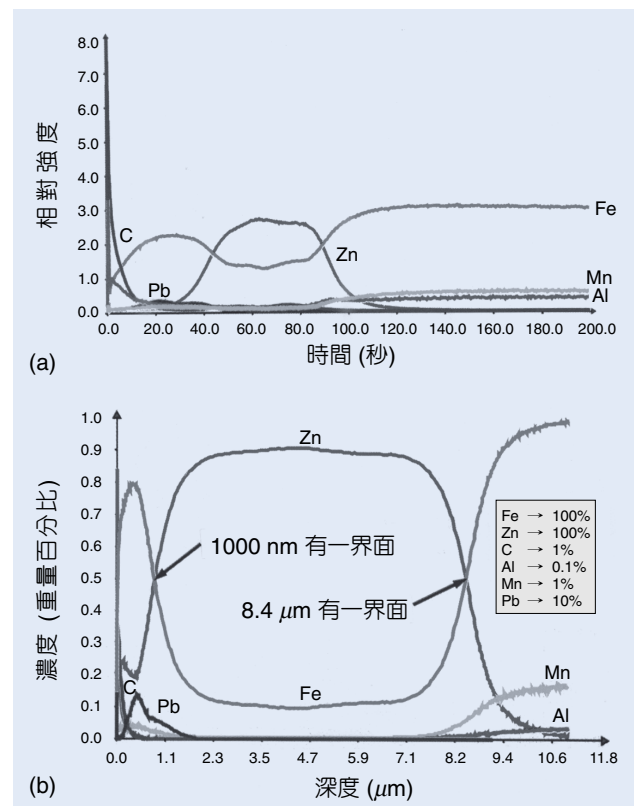


圖 5. 鍍鋅鋼板表面層次定性 (a) 與定量 (b) 成份分析。

取得，塊材定量成份分析上並無困難；非導體材料，則因很少有標準樣品可以買到，所以不容易精確定量。在表面層次分析方面，除了需要強度對成份濃度的檢量線以外，尚要有濺擊速率對成份的檢量線，才能定量分析，困難度較高。目前以常見的一些表面調質的金屬樣品，如鍍鋅鋼板、滲碳氮化鋼板、硬質被覆 (如 TiC、TiN) 鋼板等，有現成的檢量線可用，可以作定量層次成份分析；其他者只能作定性分析，定量分析有待進一步發展。圖 5 為

鍍鋅鋼板表面層次定性與定量成份分析的結果。

參考文獻

1. A. Bengtson, *Spectrochim. Acta*, **49 B**, 411 (1994).
2. C. L. Maul and Z. Weiss, *Asia Steel*, 251 (1997).
3. F. Präßler, V. Hoffmann, J. Schumann, and K. Wetzig, *J. Anal. At. Spectrom.*, **10**, 677 (1995).

作者：林樹均先生現任國立清華大學材料工程科學系教授。

平行金屬板介質共振器介電測量儀

Parallel-Conducting-Plate Dielectric Resonator Dielectrometer

關鍵字：介質共振器、介電測量儀、介電常數、介電損耗、共振頻率溫度係數

Keywords： dielectric resonator, dielectrometer, dielectric constant, loss tangent, coefficient of resonant frequency

一、基本原理

介質共振器 (dielectric resonator, DR) 在微波電路中常被應用在頻率選擇 (frequency tuning) 線路中，如振盪器及濾波器，為求能準確地設計和合成這些頻率選擇線路，精確的介質共振器介電常數 ϵ_r (dielectric constant) 是先決條件。在微波頻段內，介電損耗 $\tan\delta$ (loss tangent) 已是不可忽略，它的效應將會影響到介質共振器頻率選擇電路的頻率選擇特性及插入損耗 (insertion loss)。另外，介質共振頻率溫度係數 τ_f (coefficient of resonant frequency) 之值也是頻率選擇電路溫度補償設計中的重要參數。因此在微波應用上對於介質共振器介電特性的完整描述應包含介電常數 (ϵ_r)、介電損耗 ($\tan\delta$) 及共振頻率溫度係數 (τ_f)。

目前對於介電特性的量測均採用間接測量，也就是透過量測和介電特性相關連的電氣參數再反推出介電特性參數。這裡面牽涉到承載待測介電材料之介電測量儀 (dielectrometer) 的設計，及介電測量儀中可測電氣參數與介電特性參數間理論分析模型的建立。以低頻測量介電常數慣用的平行板電容器為例，含待測介電材料之平行板電容器便是一簡單的介電測量儀，其理論分析模型即是熟知的平行板電容器電容與介電常數關係式，搭配電感電容電阻量測儀 (LCR meter) 量取電容值即可反求出材料之介電常數 ϵ_r 。通常理論分析模型的建立均作了某種程度的假設，故測量的準確性及適用範圍和實際測試設備的組合與理論模型的吻合度有關。目前可較精確測量微波介質共振器介電特性的是平行金屬板介電測量儀，此測量儀是屬於共振類測量儀，高介電常數之介質共振器於共振時，將大部份電磁能量鎖住在共振器內，符合理論模型建立所假設的狀

態，因此能提供較精確的測量值；而且此測量儀若搭配適當的測量儀器可完整地測量介質共振器的介電特性，即介電常數、介電損耗及共振頻率溫度係數。

平行金屬板介電測量儀首先由 Hakki 及 Coleman 所提出⁽¹⁾，Courtney 加入了誤差的分析及溫度效應的研究⁽²⁾，因此這種測量方法又常被稱為 Courtney 法。由於無法對介電測量儀金屬的等效電阻 R_s 作精確的量測，相關的測量理論直至 Kobayashi 和 Katoh⁽³⁾ 提出準確的等效金屬表面測量方法後才算是完整。

1. 平行金屬板介電測量儀量測理論

平行金屬板介電測量儀是將圓柱狀介質共振器夾於二片無窮大 (理論假設) 的金屬平板間而形成 (請參考圖 1)，此結構相當於將圓柱狀介電質波導 (waveguide) 兩端短路而形成共振器，此共振器的

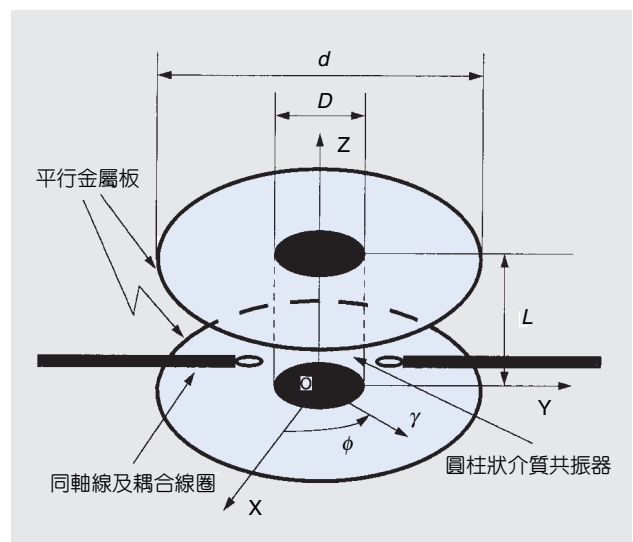


圖 1. 平行金屬板介電測量儀組成及耦合線路。

共振模 (resonant mode) 則滿足如下的特徵方程式，

$$\left[\frac{\varepsilon_r J'_m(u)}{u J_m(u)} + \frac{K'_m(v)}{v K_m(v)} \right] \left[\frac{J'_m(u)}{u J_m(u)} + \frac{K'_m(v)}{K_m(v)} \right] \quad (1)$$

$$= m^2 \left[\frac{\varepsilon_r}{u^2} + \frac{1}{v^2} \right] \left[\frac{1}{u^2} + \frac{1}{v^2} \right]$$

其中

$$u^2 = \left(\frac{\pi D}{\lambda_0} \right)^2 \left[\varepsilon_r - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_g} \right)^2 \right] \quad (2a)$$

$$v^2 = \left(\frac{\pi D}{\lambda_0} \right)^2 \left[\left(\frac{\lambda_0}{\lambda_g} \right)^2 - 1 \right] \quad (2b)$$

$$\lambda_0 = \frac{c}{f_0}, \quad \lambda_g = \frac{2L}{l} \quad (2c)$$

在式 (1) 及 (2) 中， $J_m(u)$ 、 $K_m(v)$ 分別代表第一、二類 Bessel 函數， C 和 λ_0 則代表自由空間電磁波波速及波長， D 和 L 為介質共振器的直徑及長度， m 和 l 則代表共振模電磁場在 ϕ 及 Z 方向周期性變化數， λ_g 則代表在 Z 方向的共振波長。由式 (2a) 及 (2b)，介電常數 ε_r 可表示為

$$\varepsilon_r = \left(\frac{\lambda_0}{\pi D} \right)^2 (u^2 + v^2) + 1 \quad (3)$$

u 及 v 為式 (1) 之根，而 v 值可由量測之共振頻率 f_0 及相對應共振模態在 Z 方向之波數 (wavenumber) 決定，接下來可用二分法 (bisection method) 從式 (1) 中求出 u 值來，再透過式 (3)，介電常數 ε_r 便可決定出來了。由以上的說明可以瞭解到以平行金屬板介質儀作介電常數量測很重要的一件事是共振模的辨識。實際量測上大部份是選擇 TE_{011} 模作為量測的對象，主要因為該模態對於由介質共振器粗糙表面與金屬平板間所形成的氣隙效應忍受力大，故對氣隙所造成之誤差可予忽略，另外 TE_{011} 模是低階模，且實測上是它可容易地藉由調整上金屬平板的高度觀察其共振頻率的漂移現象而辨識出來。若選擇以 TE_{011} 模為量測對象，式 (1) 可減化如下：

$$u \frac{J_0(u)}{J_1(u)} = -v \frac{K_0(v)}{K_1(v)} \quad (4)$$

而且 u 之值介於 u_{01} 及 u_{11} 間，而 u_{01} 及 u_{11} 分別為 $J_0(u)$ 及 $J_1(u)$ 的第一個零根，所以以二分法可以很快地找到 u 之值。

接下來介電損耗可由進一步地量測介電測儀的無負載品質因數 (unloaded Q factor) 而推導出來，其公式如下：

$$\tan \delta = \frac{A}{Q_u} - BR_s \quad (5)$$

其中 (對 TE_{011} 模而言)

$$A = 1 + \frac{W}{\varepsilon_r} \quad (6a)$$

$$B = \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_g} \right)^3 \left(\frac{1+W}{30\pi^2 \varepsilon_r l} \right) \quad (6b)$$

$$W = \frac{J_1^2(u)K_0(v)K_2(v) - K_1^2(v)}{K_1^2(v)J_1^2(u) - J_0(u)J_2(u)} \quad (6c)$$

在這裡 R_s 代表著等效的金屬表面電阻，由式 (5) 可看出它吸收了介電測量儀中所有非介質共振器所引起的損耗，將它從整個介電測量儀的損耗 A/Q_u 中減去後，剩下來的即是介質共振器之 $\tan \delta$ 。另外式 (5) 中所要求的是介電測量儀的無負載品質因數 Q_u ，這意味著外接測量儀器之耦合線路 (請參考圖 1) 不能對介電測量儀造成負載效應，但為求激發出欲量測之共振模並引出測量信號，耦合電路對介電測量儀造成負載效應是不可避免的，所以實際量測到的品質因素是包含了耦合線路負載效應之負載品質因素 (loaded Q)。實測上耦合線路與介電測量儀間的耦合量必須小於臨界耦合 (critical couple) 的量，通常插入損耗在 20 dB 上下，如此一來，介電測量儀的無負載品質因素 Q_u 可經由實測之負載品質因素 Q_L 以下列式子還原。

$$Q_u = \frac{Q_L}{1-at} \quad (7a)$$

$$Q_L = \frac{f_0}{BW} \quad (7b)$$

$$at = 10^{-IL(dB)/20} \quad (7c)$$

其中 BW 、 IL 分別為量測之 3 dB (半功率) 頻寬及插入損耗。 Q_u 決定後，影響 $\tan \delta$ 量測的因素剩下

R_s 的量測了。這可利用量測另一個長度為 l 倍之介質共振器而得到答案；因為兩共振器之材質與截面積一致，故第二個較長之介質共振器將以 TE_{0n1} 模形式共振且其共振頻率與第一個共振器相同。再因二共振器之 $\tan\delta$ 也一樣，從式 (5) 可推導出

$$R_s = 30\pi^2 \left(\frac{\lambda_g}{\lambda_0} \right)^3 \left(\frac{\epsilon_r + W}{1 + W} \right) \left(\frac{1}{l+1} \right) \left(\frac{1}{Q_{u1}} - \frac{1}{Q_{ul}} \right) \quad (8)$$

理論上第二個共振器體積較大，故 $Q_{ul} > Q_{u1}$ ，實測上可用 R_s 值的正負來判斷負載因素量測的正確與否。再將式 (8) 代回式 (5) 可得

$$\tan\delta = \frac{A}{l-1} \left(\frac{1}{Q_{u1}} - \frac{1}{Q_{ul}} \right) (>0) \quad (9)$$

對於介質共振器共振頻率係數 τ_f 的量測，則可將介電測量儀放置於恆溫箱中作大溫度範圍的共振頻率量測，最後 τ_f 可計算如下，

$$\tau_f = \frac{\Delta f_0}{f_0 \Delta T} \quad (10)$$

ΔT 代表量測之溫度範圍， Δf_0 為此溫度區間內共振頻率的變化量，值得一提的是式 (10) 的測量中忽略了介電測量中結構的熱膨脹效應。

2. 待測試片尺寸及夾具設計

平行金屬板介電測量儀之量測理論是建立在介質共振器是處於共振狀態的前題下成立的，亦即電磁波可於介電質內傳播，但於空氣中的分佈則呈指數衰減，因此介質共振器直徑 D 與長度 L 的比值對 TE_{0n1} 模而言必須滿足

$$\frac{D}{L} > X_c, \quad X_c = \frac{2u_{0m}}{l\pi\sqrt{\epsilon_r - 1}}, \quad J_0(u_{0m}) = 0 \quad (11)$$

X_c 代表圓柱狀介質共振器 TE_{0n1} 模截止 (cutoff) 時相應的 D/L 值。假如 $D/L < X_c$ ，電磁能量將以徑向平行板波導的支撐模態輻射漏失，在此狀態下已與理論模型相違背故不可能得到正確的測量值。當欲測量低介電常數的材料時， D/L 值較大且遠離截止區，如此才能將電磁量鎖住在介質共振器中以增進量測值的準確性。

為求有足夠的空間讓電磁波在空氣區內作指數式衰減，平行金屬板的直徑須遠大於介質共振器待測試片的直徑，對高介電的材料 ($\epsilon_r > 15$) 至少須五倍以上，低介電的材料則更大。另外，平行金屬板的上板必須具備上下移動的能力，以便待測試片的安放及作測試模態的辨識。為求能適當地激發出欲測量之模態和調整測量網路與介質共振器的耦合量，耦合線路則必須有前進、後退及上下移動的功能，最後耦合線路必須接上適當的轉接頭，才能與網路分析儀連接並進一步地作校正與量測。

3. 量測及誤差分析

平行金屬板介質共振器介電測量儀的測量程序為：

- (1) 測試儀器誤差校正，隨即將介電測量儀與測試儀器連接 (請參考圖 2)。
- (2) 裝入待測試片於介質儀中，調整耦合線路及上金屬板以控制耦合量及激發出欲測模態。
- (3) 透過控制及運算電腦自動量測及收集欲測模態共振頻率附近的傳輸參數值 S_{21} 。
- (4) 將所收集的數據作內差運算或 curve fitting，以決定出共振頻率 f_0 、 IL 及 3 dB 頻寬。
- (5) 將此測量值代入先前推導之理論式中作數學運算及解根，介電常數 ϵ_r 及 $\tan\delta$ 可決定。

由理論分析式子中可知 ϵ_r 為 D 、 L 及 f_0 測量值的函數，因此介電常數 ϵ_r 之測量誤差 $\Delta\epsilon_r$ 和 D 、 L 和 f_0 之測量誤差 ΔD 、 ΔL 、 Δf_0 間的關係為

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon_r &= \frac{\partial\epsilon_r}{\partial D} \Delta D + \frac{\partial\epsilon_r}{\partial L} \Delta L + \frac{\partial\epsilon_r}{\partial f_0} \Delta f_0 \\ &= \Delta\epsilon D + \Delta\epsilon L + \Delta\epsilon f \end{aligned} \quad (12)$$

其中

$$\Delta\epsilon D = -2(\epsilon_r - 1) \frac{u^2 - v^2 W}{u^2 + v^2} \frac{\Delta D}{D} \quad (13a)$$

$$\Delta\epsilon L = -2(1 + W) \frac{u^2 + \epsilon_r v^2}{u^2 + v^2} \frac{\Delta L}{L} \quad (13b)$$

$$\Delta\epsilon f = -2(\epsilon_r + W) \frac{\Delta f_0}{f_0} \quad (13c)$$

D 和 L 的誤差來源為量具的精確度及介質共振器表面的粗糙度，共振頻率的誤差來源為量測時的解析

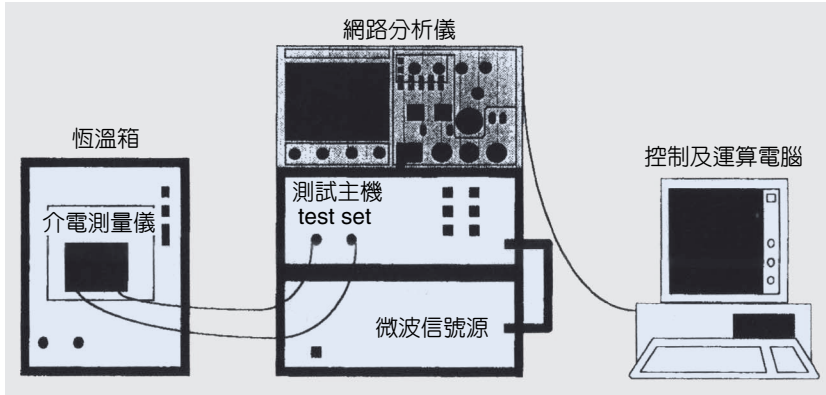


圖 2. 平行金屬板介電測量儀測量介質共振器微波介電特性之儀器連接圖。

度，一般量測上先作大頻率範圍的掃頻以尋找、辨識欲量測之模態，找到後再以其共振頻率為中心作小範圍高解析（多頻率點）的掃頻，如此可減小 f_0 量測的誤差。

二、結構示意圖

利用平行金屬板介電測量儀測量介質共振器微波介電特性之儀器組成及連接圖如圖 2 所示。微波信號源用以產生微波掃頻信號，測試主機與介電測量儀雙埠連接以激發介電測量儀之共振模態並截取欲量測的電氣信號 S_{21} ，網路分析儀則將已降頻之 S_{21} 信號作數學處理並顯現出測量結果，量測信號的收集及運算出介質共振器介電參數的工作則由外接之控制及運算電腦負責。量測共振頻率溫度係數時則將介電測量儀置於恆溫箱中，但收集不同溫度下之量測共振頻率後，電腦即可計算出 τ_f 了。

三、儀器規格與特徵

介電測量儀大小、介質共振器尺寸和介電常數值決定了測量信號的頻率範圍，故很難確切的設定所需之儀器規格。若以陶瓷介質共振器常被應用的微波頻段為設定基礎，微波信號源必須具備掃頻功能且頻率範圍至少 5 GHz 以上。測試主機則可不需具備偏壓及衰減器的功能，由於相位在平行板介電測量儀測量理論中並未用到，只有純量的共振頻率及品質因素 Q 被用到，故純量網路分析儀就足可勝任測量工作。恆溫箱則視介質共振器的工作溫度範圍而定，除了加溫功能外，若欲測量低溫之共振頻率，液態氮供給設備亦需包括，最後連接介電測試儀及測試儀器之同軸線必須能夠在恆溫箱的工

作溫度範圍內正常的工作。以工研院材料所測試高介電陶瓷材料為例 ($\epsilon_r > 15$ ，試片尺寸： $D \approx 10$ mm， $L \approx 4$ mm)，其設備規格如下：

(1) 微波測試機組 (500 MHz 至 26.6 GHz)

網路分析儀

被動式雙埠測試主機

微波信號產生器

(2) 介電測量儀

$D = 70$ mm， L 可上下調整

材質：銅

SMA 接頭

(3) 恆溫箱

電源：120V、60Hz、單相

溫度範圍：-184 °C 至 315 °C

冷媒：液態氮

溫度誤差：± 3 °C

(4) 同軸線

SMA 接頭

頻率範圍：500 MHz 至 26.5 GHz

VSWR：1.35：1

插入損耗：0.82 dB/ft.

溫度範圍：-55 °C 至 105 °C

四、應用與用途

由於平行金屬板介電測量儀之理論模型是以圓柱狀或圓盤狀介質共振器為基礎建立的，故最直明顯的應用為陶瓷介質共振器介電特性的量測。其測量理論亦可推廣至環狀介質共振器⁽⁴⁾。其實以塊材形式應用的介電材質均可以製作圓盤狀或圓柱狀試片而加以量測介電特性。值得一提的是微波陶瓷

基板 (substrate) 不能以此方式量測，這是因為介質共振器及基板的成型條件、方法不一致，故將會有不同的介電特性，因此以此法量測之介電特性不能代表陶瓷基板的介電特性。

參考文獻

1. B. W. Hakki and P. D. Coleman, *IRE Trans. Microwave Theory Tech.*, MTT-8, 402 (1960).
2. W. E. Courtney, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, MTT-

18, 476(1970).

3. Y. Kobayashi and M. Katoh, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, MTT-33, 586 (1985).
4. J. P. Kim and W. S. Park, *Microwave and Optical Tech. Letters*, **4**, 459 (1991).

作者：傅坤福先生為國立交通大學電機博士，現任工業技術研究院工業材料研究所功能陶瓷實驗室研究員。

彎柄儀

Bending Beam Apparatus

關鍵字：彎柄儀、薄膜應力、溶劑擴散

Keywords：bending beam apparatus, thin film stress, solvent diffusion

一、基本原理

彎柄儀為利用基本光學原理，量測含薄膜基材之巨觀彎曲半徑，藉由彎柄儀之計算得知基材上薄膜所受之內應力。同時可進一步據以量測薄膜機械性質，在不同環境對時間、溫度等因素的變化，例如量測溶劑於薄膜內部之擴散行為。因其使用方法簡單、解析度高，故成為越來越受到重視的一項技術。

1. 薄膜應力量測原理⁽¹⁻³⁾

薄膜應力之求得，乃利用薄膜與基材相互之間的力平衡、應變 (strain) 變化平衡和力矩平衡推導而出。若是基材上鍍有一層薄膜，則這一層薄膜所受到之應力如公式 (1)。

$$\sigma_2 = -\frac{E_1' d_1^2}{6d_2} \left(\frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_i} \right) \quad (1)$$

其中， d_1 ：基材的厚度， d_2 ：薄膜的厚度， E_1' ：基材雙軸向模數， R ：彎曲半徑，下標 i 、 f 分別代表鍍膜前後。利用彎柄儀測得鍍膜前後試片曲率，代入公式即可得知薄膜之內應力。

2. 擴散量測原理⁽⁴⁾

由於薄膜吸收溶劑時會膨脹而產生應力變化，迫使基材的曲率亦隨之變化。根據 Jou 等的理論，由其曲率變化特性，可以得知該溶劑的擴散模式，如模型 I (case I)、模型 II (case II) 或異常型 (anomalous)。若屬模型 I，則可求出擴散常數 (diffusion coefficient, D)。

$$\text{模型 I: } \Omega = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{Dt}{d_2^2} \right]^{1/2} \quad (2)$$

若屬模型 II，則可求出擴散峰速率 (diffusion front velocity, V)。

$$\text{模型 II: } \Omega = \frac{Vt}{d_2} \quad (3)$$

$$\Omega = \left(\frac{1}{R_t} - \frac{1}{R_0} \right) / \left(\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (4)$$

其中 Ω 為曲率變化率， $\frac{1}{R_\infty}$ 為吸收溶劑達飽和時之曲率；而 $\frac{1}{R_0}$ 為吸收溶劑前之曲率。經由量測基材曲率變化率 (Ω)、擴散時間 (t) 及薄膜厚度 (d_2)，代入上述公式之一即可求得擴散常數 (D) 或擴散前端速率 (V)。

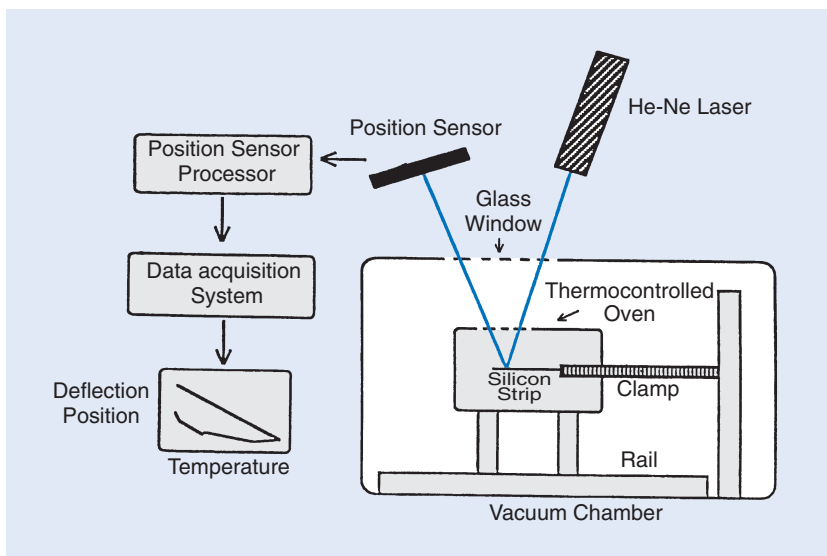


圖 1. 量測薄膜應力之彎柄儀結構示意圖。

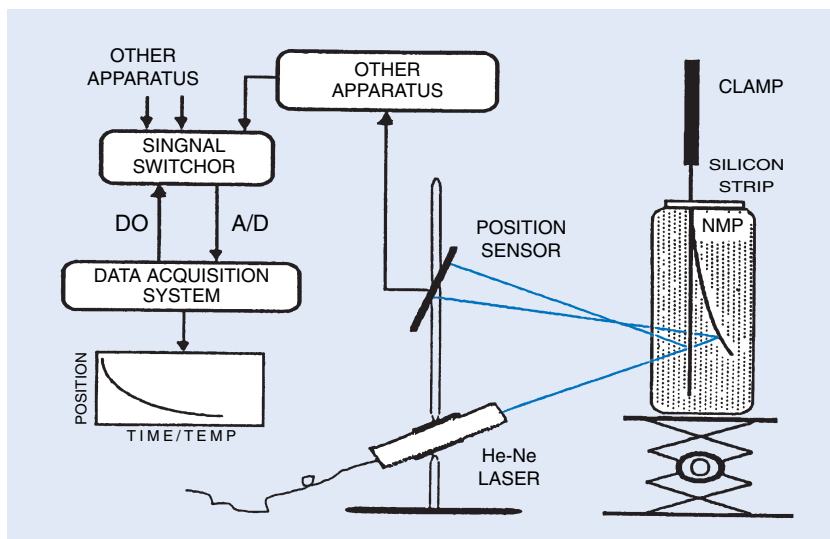


圖 2. 量測溶劑在聚合物薄膜中之擴散行為所使用之彎柄儀結構示意圖。

二、儀器結構示意圖

圖 1、圖 2 分別為量測薄膜應力及溶劑於高分子薄膜中擴散行為之彎柄儀裝置設備圖，利用 He-Ne 雷射入射到基材上，再反射到位置感應器上，由雷射入射角、試片長度和試片到位置感測儀的距離，即可算出試片的彎曲半徑 (R)。

三、儀器規格與特徵

儀器規格可分：真空彎柄儀和擴散量測用彎柄儀。使用之雷射光源為 He-Ne 雷射 (632.8 nm)；其特徵為可現場即時 (in-situ) 量測薄膜應力與擴散，其中「擴散量測用彎柄儀」，可用於透光或非透光膜，常溫或加熱狀況下進行。

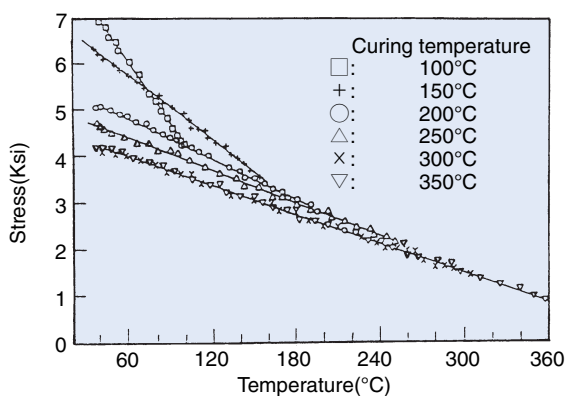


圖 3. PMDA-ODA 薄膜在矽基材上經不同溫度硬化後降溫時之應力曲線。

四、應用與用途

1. 高分子薄膜應力

彎柄儀輔以 FTIR、X 光繞射儀 (XRD) 可探討熱硬化對聚亞醯胺薄膜結構與性質的影響⁽⁵⁾。圖 3 所示為聚亞醯胺鍍在 Si 基材時，在不同的熱硬化溫度下，其應力對溫度之關係圖。另外，以「彎柄儀—雙基材法」⁽⁶⁾，測量聚亞醯胺薄膜之雙軸向鬆弛模數 (biaxial relaxation modulus) 及熱膨脹係數。圖 4 所示為聚亞醯胺 PMDA-B 的厚度變化如何影響其熱膨脹係數，圖中並選取在三個不同溫度下之量測結果以比較其效應，發現塗層厚度對其配向性及熱膨脹有明顯影響。

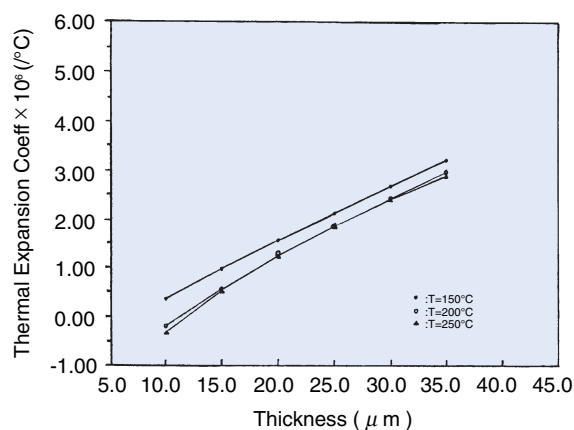


圖 4. 不同厚度 PMDA-B 薄膜在不同溫度下之熱膨脹係數。

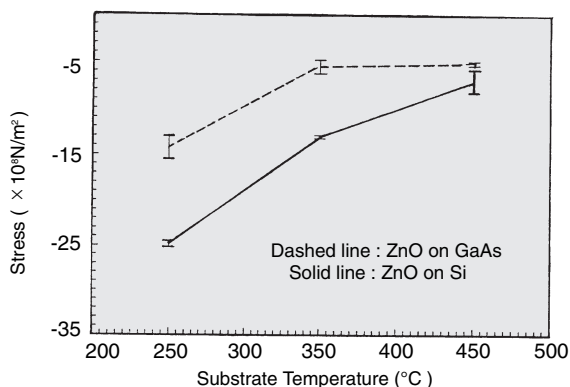


圖 5. 不同基材溫度下，氧化鋅薄膜於矽及砷化鎵基材上之室溫殘留應力的比較。

2. 陶瓷薄膜應力⁽⁷⁾

另可探討製程條件對氧化鋅薄膜於矽及砷化鎵基材上之應力行為及機械性質的影響。圖 5 所示為在不同基材溫度下，氧化鋅薄膜於矽及砷化鎵基材上之室溫殘留應力的比較。可看出在相同製程條件下，薄膜鍍於矽基材上之室溫殘留應力的均大於其鍍在砷化鎵基材上者。

3. 金屬薄膜應力⁽⁸⁾

圖 6 所示為利用熱蒸鍍法將鋁薄膜鍍在 Si 基材上，在二次熱循環過程中的應力對溫度的關係圖。可看出剛鍍好的鋁薄膜處於壓應力的狀態，在加熱過程中，薄膜會有壓應力鬆弛的行為發生；在冷卻階段，會在高溫處發生張應力降服的現象，而在常溫產生張應力鬆弛行為。

4. 擴散方面⁽⁴⁾

MNP 溶劑於聚亞醯胺 PMDA-ODA 薄膜中之擴散行為如圖 7 所示，由圖中可看出 Ω 與時間之平方根成正比，其擴散乃為模型 I 模式。因篇幅之關係，詳細說明請讀者參考文獻 7。

參考文獻

1. J. H. Jou, *IBM Res. Rep.*, RJ(Physics), 6058 (1988).
2. J. H. Jou, L. Hsu, and L. S. Chang, *Thin solid films*, **201**, 253 (1991).
3. Z. C. Feng and H. D. Liu, *J. Appl. Phys.*, **54**, 83 (1983).
4. J. H. Jou and C. N. Liao, *Handbook of Advanced Materials Testing*, 707 (1995).

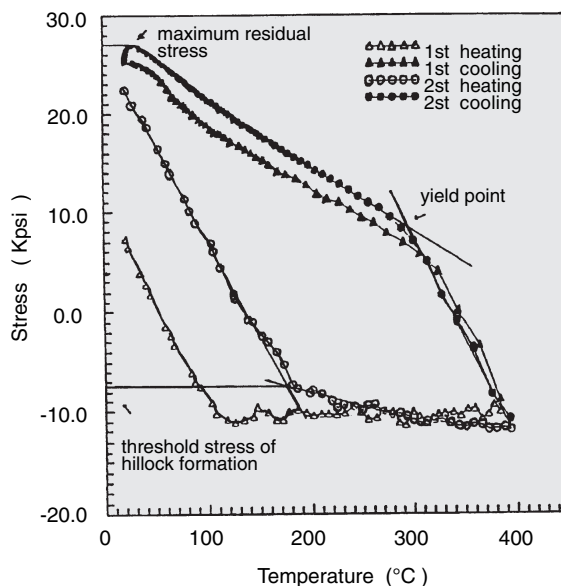


圖 6. 鋁薄膜在矽基材上經二次熱循環所呈現的應力特性。

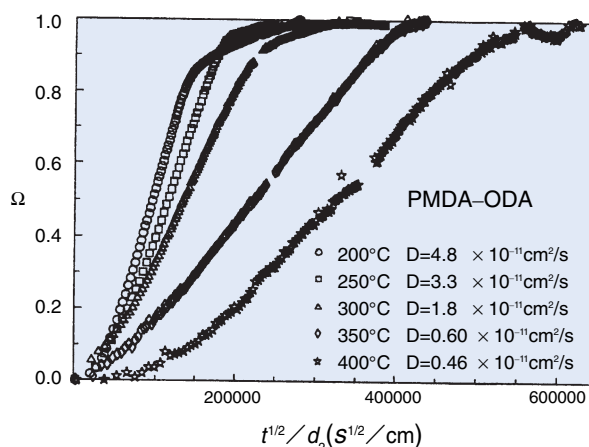


圖 7. NMP 溶劑分子在不同溫度硬化下之 PMDA-ODA 薄膜中之擴散；硬化溫度越高，擴散速率越小。

5. J. H. Jou and P. T. Huang, *Macromolecules*, **24**, 3796 (1991).
6. J. H. Jou and L. J. Chen, *Macromolecules*, **25**, 179 (1992).
7. J. H. Jou and M. Y. Han, *J. Appl. Phys.*, **71**, 4333 (1992).
8. 鐘景生, 博士論文, 國立清華大學材料科學與工程研究所 (1993).

作者：周卓輝先生為美國密西根大學高分子博士，現任國立清華大學材料科學與工程系教授。翁文國先生現為國立清華大學材料科學與工程研究所博士班學生。

粒徑分析儀

Particle Size Analyzer

關鍵字：粒徑分析儀、X 光繞射儀、電沉降式粒徑分析儀、光散射式粒徑分析儀、光阻斷式粒徑分析儀、導電變化式粒徑分析儀

Keywords：particle size analyzer, X-ray diffractometer, sedimentation particle size analyzer, scattering particle size analyzer, light-blocking particle size analyzer, electrical conductivity-variance particle size analyzer

一、基本原理

分析粉粒體粒徑的方法相當多，每一種分析方法所依據的原理並不相同，各種分析方法都有優缺點。有些僅能分析平均粒徑，有些不僅能分析平均粒徑，而且可以分析粒徑分布，甚至觀測粉粒體的外形。各種粒徑分析儀的分析原理簡述如下：

1. 顯微鏡 (microscope)

顯微鏡可以直接觀測每一粒粉粒體的大小及形狀。此分析法直接從每一粒粉粒體的觀測中，用電腦統計其粒度分布。顯微鏡是粒徑分析儀中唯一能分析粉粒體外形的分析儀。顯微鏡分成光學顯微鏡及電子顯微鏡兩種，分別以可見光 (波長大約 450 奈米) 及電子束 (波長大約 0.1 奈米) 觀測粉粒體。由於受波長的限制，光學顯微鏡可以觀測的粉末無法小於 1000 奈米。粒徑小於 1000 奈米的粉粒體必須用電子顯微鏡觀測。電子顯微鏡可以觀測細至 1 奈米左右的粉末。但電子顯微鏡的觀測必須在真空中進行，且造價昂貴是其缺點。電子顯微鏡分成掃描式及穿透式電子顯微鏡兩種，兩者皆可用於粉粒體粒徑的觀測。

2. X 光繞射儀 (X-ray diffractometer)

晶體能使 X 光產生繞射。晶體的繞射線有很多條，每條繞射線的位置 (θ) 和 X 光入射角 (θ)、波長 (λ) 及材料的晶格 (d) 大小有關，其關係為 $\lambda = 2d\sin\theta$ ；繞射線的形狀如圖 1 所示。X 光繞射應用於粒度分析，有兩種方法。第一種測量其繞射線所增加的寬度，第二種是測量非常小角度的繞射線強度。

完美的晶體塊材，其繞射線非常細長。粉粒體

有很多表面積，這些表面積相對於塊材內部的晶格結構上較不完美，因此粉粒體所產生的 X 光繞射線較不完全，亦即其繞射線較短也較寬。隨著粉粒體的粒徑越變越小，繞射線的長度也越變越短，同時寬度也越變越寬。藉著繞射線寬度的變化，即可測得粉末粒徑的大小。其關係式為 $D = 0.9 \lambda / (\Delta B \cos\theta)$ 。在前式中 B 值是繞射線在一半高度時的寬度， ΔB 為繞射線寬度的變化。 $(\Delta B)^2 = B_T^2 - B_S^2$ ，在前式中 B_T^2 和 B_S^2 分別代表粉粒體及塊材的繞射線半高寬。

X 光小角度繞射儀把 d 值看成粉粒體的直徑，粉粒體的上下表面是其繞射平面，X 光能使粉粒體在非常低的角度產生 X 光繞射線。以 X 光波長為 0.154 奈米 (銅靶) 為例。假如所欲測的粉粒體的直徑為 10 奈米，則繞射線的位置在 $2\theta = 0.88^\circ$ 的地方。如果粉體大於 10 奈米，由上述繞射公式得知其繞射線的位置在小於 0.88° 的地方。由於欲測粉末通常都大於 10 奈米，X 光小角度繞射儀所測的

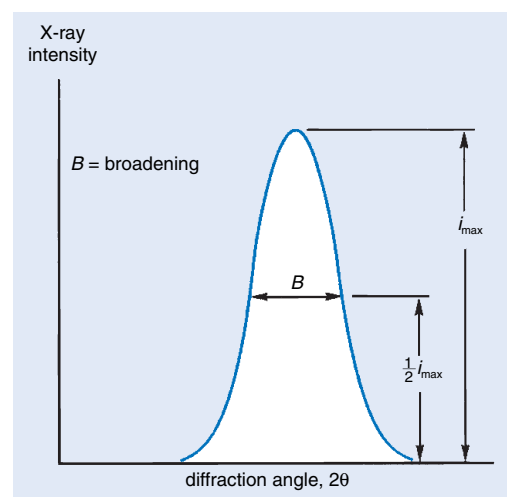


圖 1. X 光繞射線。

繞射線都小於 1° ，粉粒體越大越接近 0° 。繞射角越小，繞射線越接近直接貫穿粉粒體的 X 光光源，繞射線容易被強大的 X 光光源所遮蓋，繞射線的偵測越來越困難，故 X 光小角度繞射儀通常只能偵測粒徑小於 100 奈米的粉粒體。X 光繞射儀只能測得粉末的數目平均粒徑，無法得知整個粉末的粒度分布是其缺點。

3. 沉降式粒度分析儀 (sedimentation particle size analyzer)

沉降式粒度分析儀利用 Stokes 定律，粉粒體在液體中沉降時終將建立一平衡速度。假設粉粒體的直徑 (D)、粉粒體沉降距離 (H) 所需的時間 (t)、液體的黏度 (η)、液體的密度 (ρ_f)、粉粒體的密度 (ρ_m)、重力加速度 (g) 有關，其關係式為 $D = \{18 H \eta / [g t (\rho_m - \rho_f)]\}^{1/2}$ 。粉粒體的沉降距離所需的時間由粉粒體懸浮液的透光度測知。其偵測方法是把粉粒體散布於長寬各約 1 公分，高度為 5 公分，內裝液體的方形透明容器中。光源及光強度偵測器分別置於容器的兩邊，離液面高度為 H 的地方。粉粒體開始從液面沉降後，懸浮液的透光持續增加。由透光度和時間關係的資料，經過電腦運算即可求得粉粒的粒徑分布。如果粉粒體只靠自然重力在水中沉降，則只能分析粒徑為數微米至數十微米的粉粒體。粒徑大於數十微米的粉粒體，在液體中沉降速度過快，分析儀很難擷取資料，此時必須選用黏度較高，或比重較重的液體，以降低沉降速度。粒徑小於數微米的粉粒體，純靠重力沉降將須數小時的時間，甚至無法沉降，此時需要用離心沉降法，輔以離心力，使沉降速度加快。離心沉降法能夠分析的粒徑範圍可降至一微米左右。一微米以下的粒

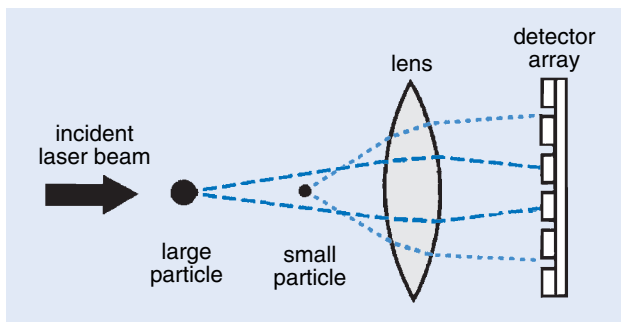


圖 2. Fraunhofer 法散射粒徑分析儀。

徑，如以可見光為光源，粉粒體的散射將逐漸變成一個問題，結果使吸收光無法做有效的偵測。因此有些機種改用低能量的 X 光為光源，此型分析儀則可分析的粒徑可低 0.1 微米，但此型機種只限於分析能吸收 X 光的粉粒體，屬於原子序較高、密度較大的粉體。

4. 散射式粒度分析儀 (scattering particle size analyzer)

散射式粒度分析儀是使用最廣泛的分析儀，此分析儀的種類非常多，各有不同的分析原理及適用的粒徑範圍，但都利用雷射經過粉粒體所產生的散射光。散射式粒徑分析儀不論那一種，都可測得粉粒體的粒度分布，但有的以數目為計算基礎，有的以體積為計算基礎。此分析儀的分析速度相快、能分析的粒度範圍非常廣，但儀器造價高昂是其缺點。散射式粒度分析儀的分析原理是當直行光碰到粉粒體阻礙其前進時，部份直行光即往四處發散產生散射光，此時粉粒體彷彿是一個新的光源。如果所使用的光源是具有同調性質的雷射光，則散射光間彼此產生互相干涉、結果產生強度相當強的散射光。有些粒徑分析儀在同一部儀內裝置不同的散射分析法，可使粒徑的分析範圍變成更寬廣。

Fraunhofer 分析法把散射光偵測器置於粉粒體的正前，其結構如圖 2 所示。散射光的角度和粉粒體的直徑有關，粉粒體越小，散射光的角度越大。此分析法的粒度分析範圍從 1 微米 (大約二倍波長) 至 200 微米。

Mie 分析法把散射光偵測器放在粉粒體的正上方，和入射光呈 90° 的地方，量測在此一角度上的散射光。Mie 分析法能夠分析粒徑範圍是介於 0.1 微米和 3 微米之間。

速度分析法利用粉粒體大小不同，運動時減速的快慢與否。把粉粒體用空氣加速至聲速，然後從一噴出口噴出。較大的粉粒減速較慢，較小的粉粒體減速較快。利用都卜勒效應，分析不同移動速度的粉末其散射光的頻率，其頻率變化直接正比於移動速度，如此可以偵測粉末的粒徑。此方法用於偵測粒徑介於 0.5 至 200 微米之間的粉粒體。

布朗運動分析法利用粉粒體非常微細時，由於

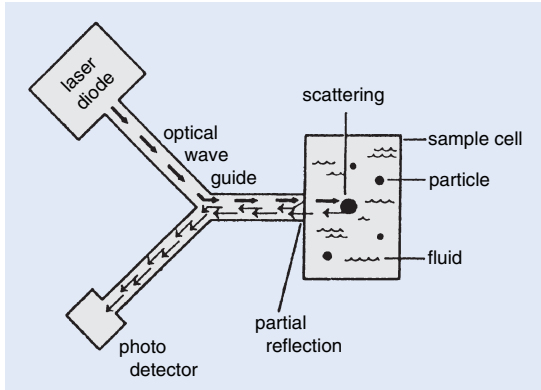


圖 3. 布朗運動式粒徑分析儀。

熱效應，液體分子不斷的衝撞散布於此液體內的粉粒體，使粉粒體不斷的運動，結果使粉粒體不容易沉降，稱為布朗運動。由於粉粒體粒徑的大小和布朗運動的速度有關，利用都卜勒效應，觀測散射光的頻率變化，即可測得粉粒體的粒徑。此儀器的結構圖如圖 3 所示。此法可以測得非常微細粉粒體，從 0.005 至 5 微米。

5. 光阻斷式粒徑分析儀 (light-blocking particle size analyzer)

光阻斷式粒徑分析儀的儀器結構如圖 4 所示，可見光經過開有一透光小孔的樣品室到一光偵測器上。散布於液體中的粉粒體流經樣品室時，偶然會遮住此透光通道。透光通道被遮住的面積的大小即是粉粒體的截面積，由光偵測器測得。由於光散射的關係，此儀器的粒徑分析極限是一微米 (波長的二倍)。散布於液體的粉粒要非常稀薄，否則二顆粉粒同時經過透光孔，會造成分析的誤差，以為是一較大的粉粒。

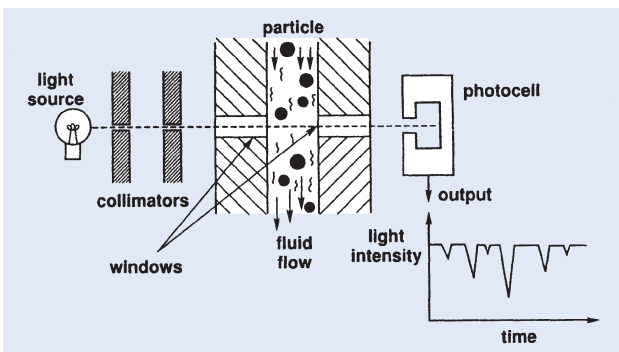


圖 4. 光阻斷式粒徑分析儀。

6. 導電變化式粒徑分析儀 (electrical conductivity-variance particle size analyzer)

導電變化式粒徑分析儀亦稱庫特計數器 (Coulter counter)，此儀器結構如圖 5 所示，一個裝導電水溶液容器放在另一裝有相同導電水溶液的容器內。內容器的容器壁開有一小孔，使內外水溶液能互通。水溶液用幫浦抽打，使二個容器間的水溶液不斷的循環。散布於水溶液中的粉粒體會穿過容器壁的小孔，從一容器流到另一容器中。二個容器間各插一電極，通一直流電於兩電極間，使兩容器水溶液由於此小孔而導電，結果產生一導電電流流經兩電極間。當溶液內的粉粒體流經此小孔時，此小孔的有效導電截面積減小，電阻增加、電流減少。粉粒體越大，電阻增大、電流變小。從導電電流的變化可以測得粉粒體的粒徑分布。此方法測得的粒徑分布是以數目為計算基礎。其適用分析範圍從數百微米至 0.5 微米。此分析力法一次只能有一顆粉粒通過此小孔，否則會造成分析錯誤，因此散布於溶液的粉粒要非常稀薄。另外粉粒塞住小孔、或是較重較大的粉粒沉澱於容器底，沒有參與循環，亦會造成分析誤差。

二、儀器規格及特徵

由於常用的粉粒體的粒徑大約在數十奈米至數十微米之間，範圍相當廣。一種粒徑分析儀器往往無法有效的涵蓋所有粒徑範圍。因此欲選擇那一種分析儀，須視所欲分析粉粒體粒徑及粒度分佈。各種粒徑分析儀所需的試樣大小、分析速度、分析基

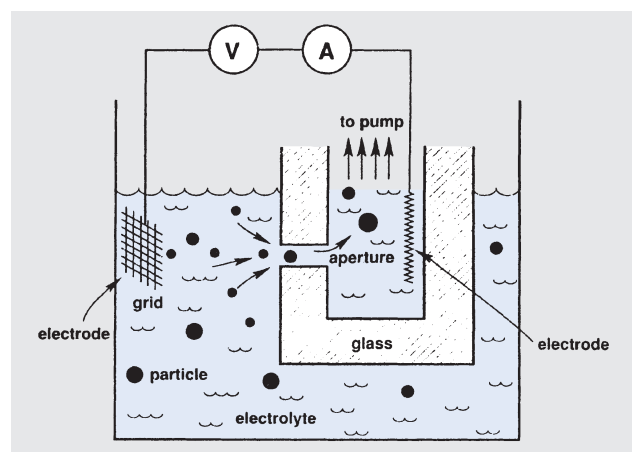


圖 5. 導電變化式粒徑分析儀。

表 1. 各種粒徑分析儀的特性^[1]。

分析技術	試樣大小 (g)	分析速度 (hr)	分析基礎	分析範圍 (微米)								
				0.001	0.01	0.1	1	10	100	1000		
光學顯微鏡	< 1	> 1	數目									
電子顯微鏡	< 1	> 1	數目									
X 光繞射儀	1	> 1	數目									
X 光小角度繞射	1	> 1	數目									
重力沉降	5	> 1	重量									
離心沉降	1	~0.5	重量									
光散射 (Fraunhofer)	< 5	< 0.25	重量									
光散射 (Mie)	1	< 0.25	重量									
光散射 (速度)	1	< 0.25	數目									
光散射 (布朗運動)	< 1	~0.5	數目									
光阻斷	3	~0.5	數目									
導電變化	5	~0.5	數目									

礎、分析範圍如表 1 所示。

三、應用與用途

粒徑分析儀的用途相當廣。凡與有機或無機顏料、乳膠、懸浮液、金屬粉末、陶瓷粉末、粉塵污染有關者均屬於粉粒體的範疇，都有可能使用粒徑分析儀。

參考文獻

1. R. M. German, *Powder Metallurgy Science*, Princeton: Metal Powder Industries Federation (1994).

作者：林正雄先生為紐約州立大學材料科學博士，現任國立清華大學材料科學工程系教授。

旋轉式流變儀

Rotational Rheometer

關鍵字：旋轉式流變儀、靜態剪切量測方法、動態震盪量測方法

Keywords：rotational rheometer, steady shear measuring method, dynamic oscillation measuring method

一、基本原理

一般而言，旋轉式動態、靜態流變儀常用在量測或研究材料在加工過程中之流變現象。其基本原理可考慮如下的簡單示意圖，流體置於兩平板間，平板間距為 H ，上板以固定速度 V_0 拉動而下板則維持固定不動，如此則令在流體內形成所謂的簡單剪切流場 (simple shear)。

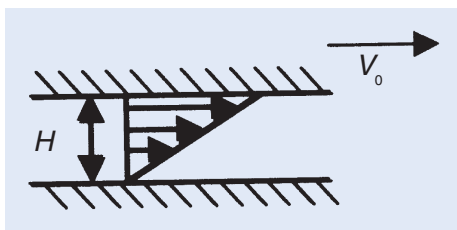


圖 1. 流體在平板間流動示意圖。

其剪切率 $\dot{\gamma}$ 可定義為：

$$\dot{\gamma} = \frac{V_0}{H} \quad (1)$$

而此流體的黏度 η 則可由牛頓黏度定律求得：

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2)$$

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (3)$$

其中 τ 為剪切力， F 為拉動上板所需之力， A 為上板面積。所以在這樣的簡單剪切流場下，只要知道拉動板子所須的力及此流場的速度 (據此求得剪切率) 即可量測得到流體的黏度。

旋轉式流變儀即是根據此基本原理所設計，用以實際量測物質黏度的儀器。所不同的是，基於操作設計之考量，乃將上述水平拉動的平板設計改成旋轉式的轉盤，由於不同的夾具形狀，會有不同的轉速與剪切率的轉換關係，因此根據扭力與轉速間

的關係，來求得黏度。

一般旋轉式流變儀可根據其扭力作用的方式分成靜態剪切量測及動態震盪量測等兩種方法。在靜態剪切量測中，作用力的方向是固定同方向的，而在動態震盪量測中，作用力則是以正弦波的方式施加於樣品上，此二種量測方法各有其特色，茲詳述如下：

1. 靜態剪切量測方法 (steady shear measuring method)

在靜態剪切量測方法中，在固定向的扭力作用下，夾具內會產生剪切流場，藉由力矩與轉速或剪切率之間的關係，便可求得樣品的剪切黏度。根據其所用的夾具不同，旋轉式流變儀 (例如 Paar Physica MC 100) 又可區分成 (1) 同軸圓柱流變儀，(2) 平行板式流變儀，(3) 錐板式流變儀等等。

(1) 同軸圓柱流變儀 (coaxial cylinder viscometer)

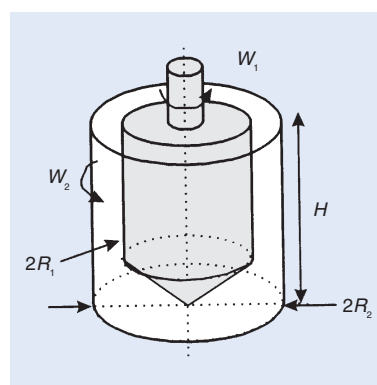


圖 2. 同軸圓柱流變儀。

原理：

內圓柱以 W_1 的角速度旋轉，外圓柱以 W_2 的角速度旋轉

$$\dot{\gamma} = \frac{|W_2 - W_1| R_1}{R_2 - R_1} \quad (4)$$

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\mathfrak{S}(R_2 - R_1)}{2\pi R_1^3 H |W_2 - W_1|} \quad (5)$$

其中 R_1 、 R_2 為內外筒半徑， H 為圓柱筒高度， \mathfrak{S} 為內筒上的力矩。

注意事項：

- (a) 軸與圓柱的間距必須要很小，在徑向之剪切力才能假設為常數。
- (b) 同軸圓柱黏度的量測所需的剪切率可由低至中等範圍 (10^{-2} sec^{-1} 至 10^2 sec^{-1})。
- (c) 此量測方法在測試時可能會有爬杆效應產生。

(2) 平行板式流變儀 (plate and plate viscometer)

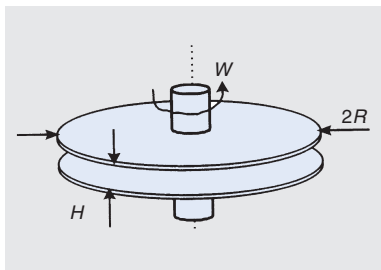


圖 3. 平行板式流變儀。

原理：

平行板兩板間距為 H ，下板固定，上板以 W 的角速度旋轉

$$\dot{\gamma}_R = \frac{WR}{H} \quad (6)$$

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\mathfrak{S}/2\pi R^3}{\dot{\gamma}_R} \left[3 + \frac{d \ln(\mathfrak{S}/2\pi R^3)}{d \ln \dot{\gamma}} \right] \quad (7)$$

其中 R 為平行板外徑， H 為平行板間距， W 為上板角速度， \mathfrak{S} 為轉動上板所須的力矩， $\dot{\gamma}_R$ 為夾具邊緣的剪切率。

注意事項：

- (a) 平行板與平行板間的間距越小，其量測時剪切率可越大。
- (b) 此量測方法在測試時，其平板間的高分子流體流場較為複雜。

(c) 此量測方法在平板的徑向方向其剪切率不同。(剪切率不為常數)

(d) 對於低黏度的樣品，測試中有被拋出之虞。

(3) 錐板式流變儀 (cone and plate viscometer)

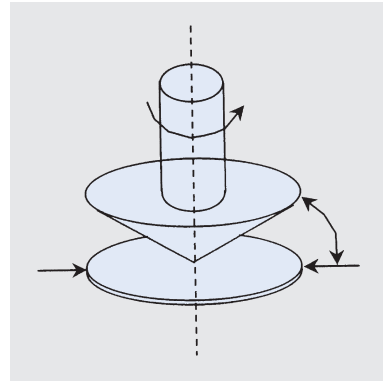


圖 4. 錐板式流變儀。

原理：

錐體與下板的夾角為 ϑ_0 ，下板固定，上板以 W_0 的角速度旋轉

$$\dot{\gamma} = \frac{W_0}{\vartheta_0} \quad (8)$$

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{3\mathfrak{S}}{2\pi R^3 \dot{\gamma}} \quad (9)$$

其中 R 為圓盤半徑， ϑ_0 為錐板間夾角， W_0 為錐板之角速度， \mathfrak{S} 為力矩。

注意事項：

- (a) 錐板式流變儀中的錐板角度一般小於 3° ，其徑向方向的剪切率皆相同。(剪切率為常數)
- (b) 當剪切率太高時，高分子流體在錐板中會產生二次流及被拋出的現象。
- (c) 樣品內填充劑粒徑不可大於錐體與平板間距。

2. 動態震盪量測方法 (dynamic oscillation measuring method)

在動態震盪實驗中，上平板係以 ω 頻率的小振幅正弦波形態的往復振動施加於平行板間的樣品上，據此量測樣品的動態響應。在實驗過程中，樣品的有效淨位移量為零，其基本原理如下：設現給定一個正弦波的剪切應變施加於樣品上：

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (10)$$

$$\dot{\gamma}(t) = \frac{d\gamma(t)}{dt} = \gamma_0 \omega \cos(\omega t) = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) \quad (11)$$

其中 γ_0 為應變振幅， ω 為頻率， t 為時間， $\dot{\gamma}_0 = \gamma_0 \omega$ 為剪切率振幅。

在這樣的施加應變下，不同的物質會呈現不同的響應行為，如下圖所示。

- (1) 完全彈性反應：若高分子為完全彈性反應，應力與應變間相差 δ 為零

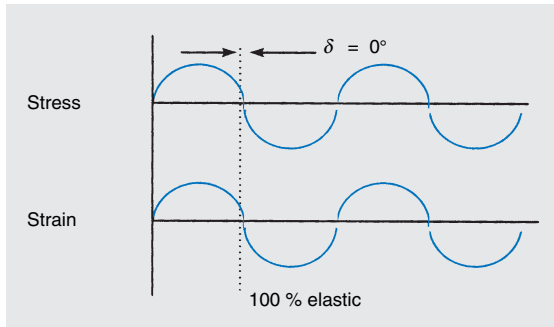


圖 5. 完全彈性反應，應力與應變。

- (2) 完全黏性反應：若高分子為完全黏性反應，應力與應變間相差 δ 為 90° 。

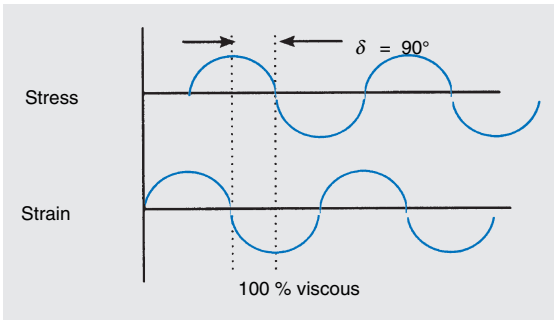


圖 6. 完全黏性反應，應力與應變。

- (3) 一般黏彈性反應，應力與應變間之相差介於 0° 與 90° 之間

由上圖可看出：對於「固體」或「液體」其輸入與響應間存在有不同的相位差。理想的彈性體基本上會呈現立即的彈性響應，所以輸入與響應間沒有相位延遲的現象。而對於一個無彈性效應的牛頓流體而言；則會 90° 的相位差，此係應力乃是跟剪切應率有關。所以基本上，此相位差的大小就是跟

物質內的彈性或黏性行為有關。所以剪切力便可寫成：

$$\tau(t) = -A(\omega)\gamma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (12)$$

$$= -G'(\omega)\gamma_0 \sin(\omega t) - G''(\omega)\gamma_0 \cos(\omega t)$$

$$= -B(\omega)\dot{\gamma}_0 \cos(\omega t - \Phi) \quad (13)$$

$$= -\eta'(\omega)\dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) - \eta''(\omega)\dot{\gamma}_0 \sin(\omega t)$$

其中 $\Phi = (\pi/2) - \delta$ ，由上式可看出 G' 、 G'' 會跟 A 、 δ 有關， η' 、 η'' 會跟 B 、 Φ 有關

$$A(\omega) = \sqrt{G'^2 + G''^2} = |G^*|, \tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (14)$$

$$B(\omega) = \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2} = |\eta^*|, \tan \Phi = \frac{\eta''}{\eta'} \quad (15)$$

其中 G' 稱為儲存模數 (storage modulus)， G'' 為損失模數 (loss modulus)， G^* 為複彈性模數 (complex modulus)。 G' 直接跟樣品黏彈行為中的彈性成分有關，而 G'' 則跟應變過程中，以熱能散失的黏性成分有關，而 $\tan \delta$ 則是直接反應出此兩種成分間的平衡關係。 $\tan \delta$ 愈大表示愈趨近於流體行為 (阻尼性質)，而 $\tan \delta$ 愈小著較趨近於則意味固態彈性行為。 η^* 為複黏度 (complex viscosity)，其跟剪切黏度 η 間的關係可利用 Cox-Merz Rule 來描述。所以藉由此種動態振盪的實驗方式，旋轉式流變儀便可被利用於高分子黏彈性質的量測及研究。

二、結構示意圖

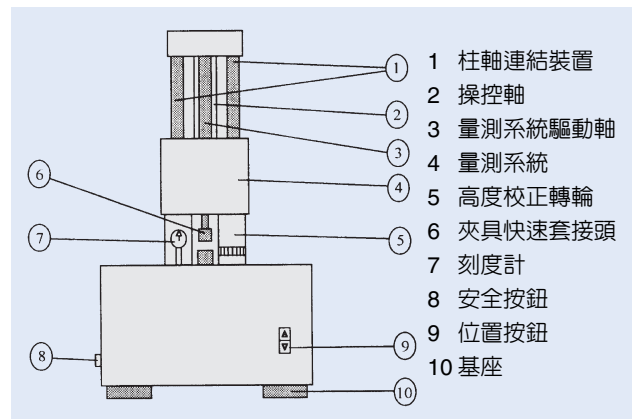


圖 7. 旋轉式流變儀結構示意圖。

表 1. Paar Physica MC 100 之規格。

軸承	特殊精巧球體 (無需通入高品質之淨化氣體)
扭力範圍	0.05–50 mNm
剪切模數	$2.3 \times 10^{-3} - 1.1 \times 10^7$ Pa
黏度範圍	$10^{-3} - 2.7 \times 10^7$ Pa · s
頻率範圍	0.001×100 Hz
速度範圍	$10^{-4} - 800$ rpm
角析度	0.031 mrad
剪切速率範圍	$1.3 \times 10^{-3} - 4800$ s ⁻¹
量測驅動軸最大承受力	300 N (遠大於一般流變儀)
溫控系统	a. 循環水槽控溫 (範圍：-50–250 °C) b. 電子式氣體加熱及冷卻系統：包括三個溫度探，二支用於溼度及安全保護，一支用於實際工作。
溫度範圍	-50–550 °C (低於室溫需要液態氮)

三、儀器規格與特徵

本研究室所採用之流變儀為 Paar Physica MC 100，其規格、特徵如表 1 所示。⁽²⁾

Paar Physica MC 100 是採用空氣加熱系統，其將熱空氣由底部導入夾具及樣品週遭，均溫性較優。Paar Physica MC 100 可使用的量具：平板、錐板、同軸圓柱 (SEARLE 式)、高剪切率量具、可拋棄各式量具、扭力夾量具 (torsion bar tool) 等等。MC100 使用特殊快速接頭，可輕易裝卸。其他廠牌夾具則必須將螺絲旋入、旋出，較不方便，且量具熱膨脹係數較大。

四、應用與用途

旋轉式動態、靜態流變儀所能量測材料種類與方法相當廣泛，在我們生活周遭裡均可發現，像揉麵粉團、擠牙膏、塗奶油、擦油漆等，以及在工業上像原油的處理、高分子材料的加工、原料在管路中的輸送、懸浮液的攪拌等，這些複雜的流變現象皆可以用此儀器來解釋種種現象。

以下將介紹旋轉式流變儀在量測熱塑性高分子流變性及熱固性樹脂之化學流變性上的應用與研究：

(1) 熱塑性高分子材料之流變性

高分子流體的流變特性大多符合擬塑性流體的性質，因此當剪切率逐漸上升時，分子鏈被排列的愈來愈整齊，所以使黏度隨剪切率上升而下降，此

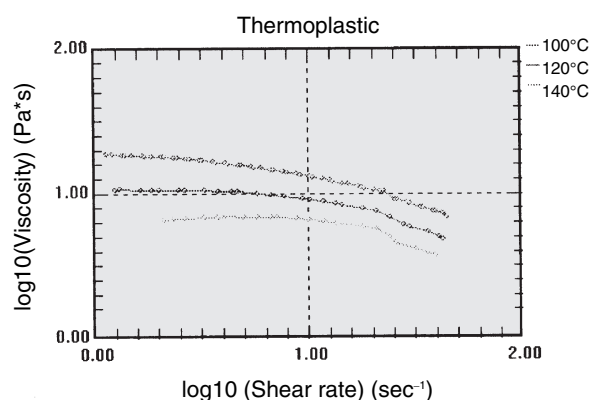


圖 8. 熱塑性高分子材料剪切黏度量測圖。

外黏度也會因溫度的上升而下降，如圖 8 所示。

(2) 熱固性樹脂之化學流變性

EMC 是由環氧樹脂、硬化劑、無機填充物矽成分和其他改質劑所組成，這些官能基在反應中會和硬化劑在某特定溫度下形成三維網狀結構，此即所謂的交連反應。所以加工過程中，EMC 的黏度會跟溫度、轉化率及剪切率有關。

旋轉式流變儀因具有可更換及可拋棄式夾具的特性，所以便可利用於此類會硬化之樹脂的化學流變性的研究。

1. 靜態剪切實驗

(1) 在固定剪切率及不同的升溫速率下，EMC 之剪

切黏度對溫度的變化曲線，如圖 9 所示。

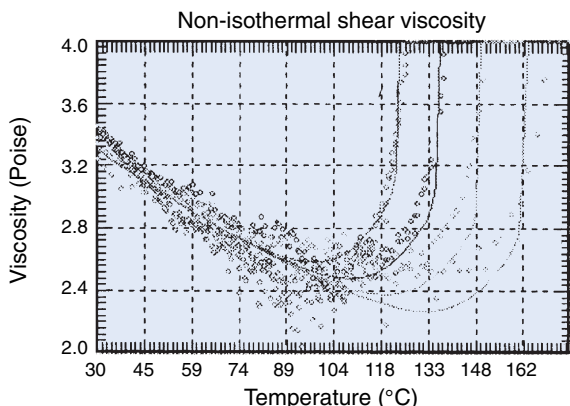


圖 9. 靜態剪切黏度對溫度作圖。

(2) 在固定的溫度下，EMC 材料的黏度剪切致稀性，如圖 10 所示。

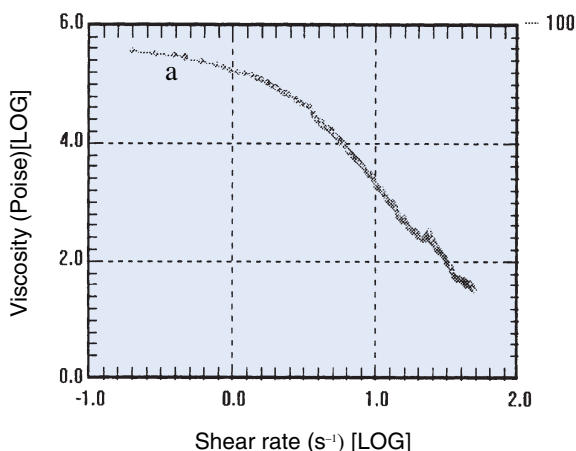


圖 10. 靜態剪切黏度對剪切率作圖。

2. 動態震盪實驗

動態震盪實驗可用來研究熱固性樹脂的黏彈特性，特別是凝膠點的決定。熱固性樹脂反應到達凝膠點後，便因三維網狀結構的形成而無法再流動，所以在加工中，此凝膠點的時間控制是相當重要的。一般文獻上是以 G' (儲存模數) 及 G'' (損失模數) 的交會點當成是凝膠點，如圖 11 所示。

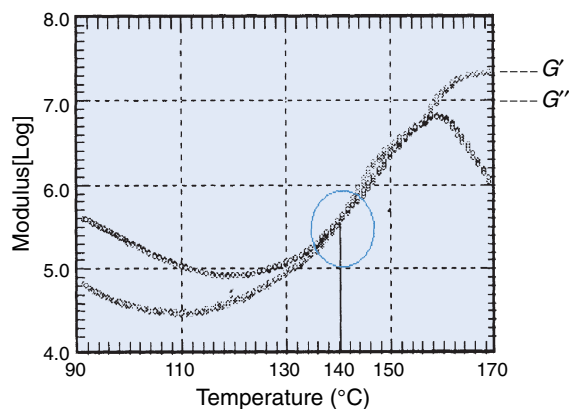


圖 11. 儲存模數與損失模數對溫度圖作圖。

參考文獻

1. 林毅, 國立清華大學化工系碩士論文 (1997).
2. 陸桂芳, 張銘潭, 尼爾斯科技有限公司流變月刊, 創刊號 (1997).
3. 張榮語, 射出成型模具設計—材料特性, 初版, 臺北: 高立 (1995).
4. 劉士榮, 高分子流變學, 初版, 臺北 (1995).

作者：張榮語先生現任國立清華大學化工系教授。

楊文賢先生現為國立清華大學化工系博士班學生。

林峰賢先生目前服務於國立清華大學化工系 CAE 研究室。

影像分析儀

Image Analyzer

關鍵字：影像分析、影像處理、灰階度

Keywords： image analysis, image processing, grey level

一、基本原理

影像分析的意義包含處理一取得的影像，使具有比原影像更良好的品質，如對比或解析度等，以彌補肉眼的不足，得到適合觀看或進一步處理的影像，接著利用各種不同的功能再處理影像，則可藉此針對所需之影像資料，分析或計量得到較客觀、正確的結果。由於其藉由電腦處理，在取樣數量、計算速率、功能多樣化等方面皆明顯優於人力，亦可避免人為計量所造成之偏差。

基本工作原理主要在於電腦系統或資料 (數學) 運算器，當影像藉由影像照相機 (video camera) 被傳送至電腦時，原本的類比 (analog) 訊號被轉換為數位 (digital) 資料，儲存於記憶體中，而在畫面螢幕上所看到的黑白對比影像，則是這些數位資料再轉換成類比訊號所形成；在這之間有個最重要的偵測處理器 (detector) 連接至運算器，藉此可處理記憶體中之數位資料，再轉換成類比訊號後，呈現在螢幕上以得到更優良之影像，進一步之特殊功能影像處理 (image processing) 均藉此達成。

螢幕上之影像是由數百條掃描線所構成，而每條掃描線是由數百點所組成，此每點影像元素稱之為映像點 (pixel)；我們所看到的黑白對比影像就是由明暗不同的映像點所構成，每個明暗不同的映像點，即代表儲存於記憶體中一組相對應的數值資料，因此一個影像畫面實際上就是由一個龐大的數值矩陣 (matrix) 所轉換成的，所謂的影像處理，就是對此矩陣作不同運算的結果。

黑白影像的處理包括從基本的對比、明暗調整、邊界 (edge) 處理等，到最複雜的特殊函數轉換 (如 Fourier transform) 等，目的是為得到一利於進行計量分析的準備；為計量結果所作之處理包括多種著色區別、篩選、分割、交聯集、手動處理等，當然也包含一些特殊的函數處理；再以所選擇處理

完善之資料，針對所需之結果進行計算。這當中所包含各式各樣的處理運算、結果運算均須藉由程式設計師，針對各種運算的定義，寫成符合所需的軟體配合硬體才能加以利用。

下段將配合結構圖來說明影像處理、分析的細節。

二、結構示意圖

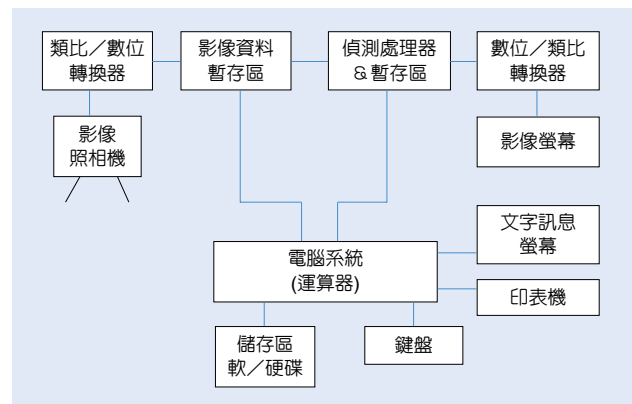


圖 1. 影像分析儀器結構圖。

影像分析儀器之結構如圖 1 所示，此圖參考 LECO 公司之影像分析儀，大致上結構應當都類似，主要為一含特殊影像運算器的電腦系統、影像偵測器、照相系統、類比/數位轉換器及一或多個影像螢幕等週邊設備。

1. 照相系統

影像輸入的訊號可以是各種來源，包括一般照相機、光學顯微鏡、各式電子顯微鏡及 X 光訊號等，必須選用適合的影像接收器。如在光學顯微鏡中，接收器不斷掃描原本影像，將感測到之光強弱訊號轉成電流訊號，但此類比訊號並不適合電腦處理，必須傳送至轉換器，以便轉換成數位資料。

2. 類比／數位轉換器

將接受到的強弱類比訊號，數值化成數位資料；將原本數百條掃描線，每條線分割成數百點基本映像點，將每點映像點之強弱訊號數值化，稱為灰階度 (grey level)，送至影像暫存區儲存。

另一方面，在畫面螢幕上所看到的影像，也是藉由此轉換器把選擇儲存區之數位資料再轉成類比訊號，組成我們所看到的畫面，即使資料未經處理，此時所看到的影像也不同于原本所見之影像，因為已經經過數位後再類比的處理過程，組成的映像點數愈多，解析度愈好，也愈接近原本影像，但卻逐漸加重資料處理上的負擔。

3. 影像資料暫存區

數位化後的資料先儲存於此，以進行下一個處理，此時已可將照像機關掉，因為後續的處理是針對此區，而和照像系統無關。

若以一個位元組 (byte) 即 8 位元 (bits) 來記錄灰階度，意即代表明暗的數值從 0—255，共有 256 個灰階度 (即 2^8)，0 為黑色，255 則為白色；若畫面是由 512 映像點 \times 480 條掃描線所組成，則每個畫面需要 247 K 的記憶體 (512×480)；同理，若為 1024×1024 畫面則需 1 M 記憶體，若灰階度增至 2 個位元組，記憶體需求變為 2 倍；提高映像點數與灰階度雖然可得完美影像或算得更精確結果，然而記憶體需求增加了數倍，但處理、計算上的負擔就不僅是數倍了。

另一方面，若灰階度或映像點數不足，則不但無法取得好的影像，在計量分析上可能產生的偏差就更大。

4. 偵測處理器及暫存區

取用儲存區之影像資料，傳至運算器運算並加以處理或再處理，其包含數個暫存區，可儲存處理過之灰階圖像及著色後之圖像。

以一些簡單的圖樣來說明處理分析的過程；如圖 2，假設其為一金相光學影像，基材內主要包含三種物質，即方形類、圓形類和菱形類，三角形類為沾覆之雜質，線條類為基材中之雜質。

圖 2(a) 為原本影像和初步數位化後之影像相

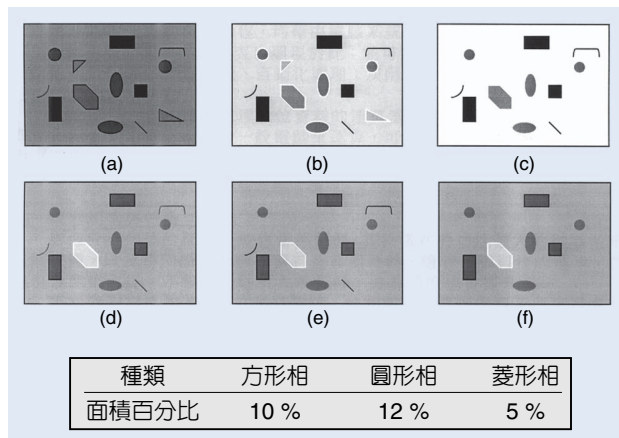


圖 2. 影像處理分析過程及結果之簡例。

似，對比較差，由於相同物質對光線的反應類似，故不同物質呈現的灰階度還是有所差異，灰階分布在 0—120，呈現較暗的影像。圖 2(b) 為圖 2(a) 之數位資料作灰階平均調整，使灰階分布從 0—255，而可得到一對比較佳之影像，不同物質間的灰階度差異也隨之放大。

由於沾覆之雜質三角相並非分析上所要的，恰好其灰階為所有第二相中最高，僅次於基材，故可將灰階上限 255 移動定位至三角相之灰階度，即使其與基材具有相同之灰階而消除之，如圖 2(c)，但其中仍包含不想要的線狀雜質，由於其灰階與當中某相相似，並不急於消除之。

圖 2(d) 為根據圖 2(c) 之圖像，對不同範圍的灰階度施以不同的著色，可得一多色影像，不同的物質也以不同顏色區別出來，在此亦可針對選定一顏色影像作單獨處理而不會影響到其他色像。

由於線狀雜質像體積明顯較小，可針對紅色影像作尺寸篩選的處理，並可將其以另一色標示出，可作為參考尺寸篩選的大小選擇是否合適，正確的結果如圖 2(e)。

圖 2(f) 為將不需要的藍色像消除或遮蔽後所得之影像，以進行所需要之結果分析，比如選取面積分率計算，便可得到各種物質在基材中所佔的比率。

以上是一個最簡單的例子，為基本之影像分析程序，所提供之處理、運算功能及計量分析種類不下數十種或更多，當影像複雜度增加時，如何藉由適當處理與功能運算來得到正確結果，有賴於操作人員對此系統與運算功能的進一步熟悉。

5. 電腦系統及運算器

影像處理分析的所有過程，均藉由電腦系統加以控制，並呈現在文字螢幕上，運算的結果、統計圖表也顯現於此；並可將影像處理之過程程式化，以便應用於同類影像之大量、自動化處理；灰階影像資料、運算處理過程及分析結果均可永久儲存。

此部分還包含一專門處理數位資料的運算器，前述提過的此一數位資訊即為一龐大的矩陣，若交由一般電腦來運算，可能得耗費相當長的時間，而由專門設計的運算器來處理，速率可提高為數十倍或數百倍以上，端視資料之多寡及運算的複雜度而定。

三、儀器規格與特徵

影像分析儀器的構造組成應當都類似，其特徵在於功能強大的電腦系統包括軟體，以及特別設計的數學資料運算器硬體，隨著電腦科技的進步，功能也會愈來愈好，不但可處理更大筆資料，運算速度也會提升。

不同儀器規格的差別，在於灰階度、映像點數、電腦機型及運算器處理能力等，此外提供之處理軟體、運算功能也是重點；由於影像處理分析就是操作電腦處理資料的過程，在得到正確的結果之

前，上述的因素及操作者對系統的了解程度，皆會影響到所處理的資料正確與否，而操作者的處理不當，是造成結果不正確的主要原因，故一完善的操作介面，輔助操作者做正確的判斷處理，降低處理過程的困難度，更是選擇上的重要因素。

四、應用與用途

影像分析主要用途在於分析材料結構、計量金相方面，如計算體積分率、粒子大小、數量、顆粒分佈、實際尺寸、徑度、邊線長度、粒子粗糙度、優選方向等等；其處理能力不論數量、速率、穩定性及正確性皆是人力所不能及；不僅在材料科技領域，只要是需針對影像作處理分析者，亦均可以影像分析儀來達成。

參考文獻

1. John C. Russ, *The Image Processing Handbook*, Boca Raton: CRC (1992).
2. *LECO 2001 Image Analysis System* 技術資料, LECO CORPORATION (1992).

作者：葉均蔚先生為國立清華大學材料科學工程博士，現任國立清華大學材料科學工程系教授。

膨脹儀

Dilatometer

關鍵字：熱膨脹係數、玻璃轉化溫度、線性變量差動轉換器

Keywords：coefficient of thermal expansion, glass transition temperature, linear variable differential transformer

一、基本原理

固體和液體在受到吸附、化學反應或溫度效應的影響下，在不同溫度時的尺寸變化量可利用膨脹儀 (dilatometer) 或熱機械分析儀 (thermomechanical analyzer, TMA) 量測。大部分的固體會受熱膨脹，其線性膨脹係數 (α) 定義為：

$$\alpha = \frac{dL}{dT} \frac{1}{L_0} \quad (1)$$

L_0 是試片的原始長度， dL/dT 則是長度對溫度的微分量。熱膨脹係數是一溫度的函數，與固體內的鍵結強度和晶體結構有關。通常強鍵結會導致較低的熱膨脹；而對結晶物質而言， α 具方向性。

熱膨脹的量測可分為絕對量測和相對量測兩種，如圖 1 所示，指針和尺規置於爐體的外部，以相同材質的探測棒接觸待測試片和參考試片，由兩

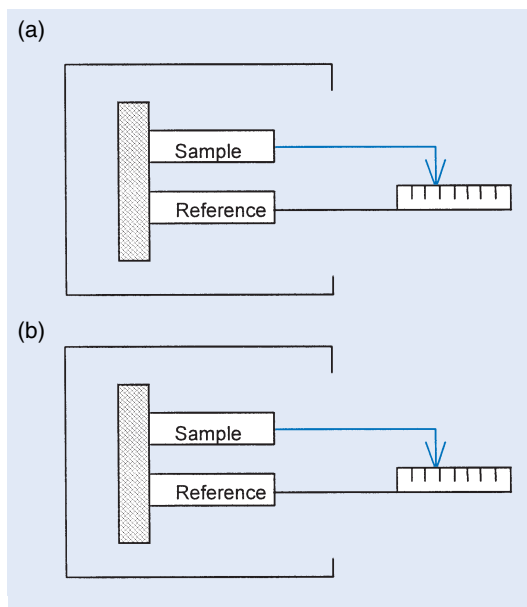


圖 1. 膨脹儀的基本量測原理，(a) 絕對量測，(b) 相對量測。

者長度變化的差異表示量測結果。量測裝置可分為水平和垂直兩種。在水平的裝置下，必須有適當的荷重彈簧使任何收縮量皆可被測得；然而對垂直型態的膨脹儀而言，探測棒和量測系統的重量必須被平衡，避免對待測物產生壓應力、造成形變。

二、結構示意圖

膨脹儀的結構依其偵測模式的不同可分為利用線性變量差動轉換器 (LVDT) (圖 2) 和水銀柱毛細現象 (圖 3) 兩種機型。在以線性變量差動轉換器為電功率轉換器的裝置中，試片的長度變化使線圈輸出訊號產生符號和數值的改變，但其放大值需達 20000 倍以上。在使用之初，線性變量差動轉換器需藉由螺旋測微器進行長度校正，而膨脹儀的溫度校正則可經由標準試片的熱膨脹性質。量測液態試片的體積變化時，將其置入適當的柱狀坩堝，藉由與探測棒緊密接觸的活塞將體積變化轉換成等量的線性變化，並由坩堝上的洩氣閥將液體中的空氣排

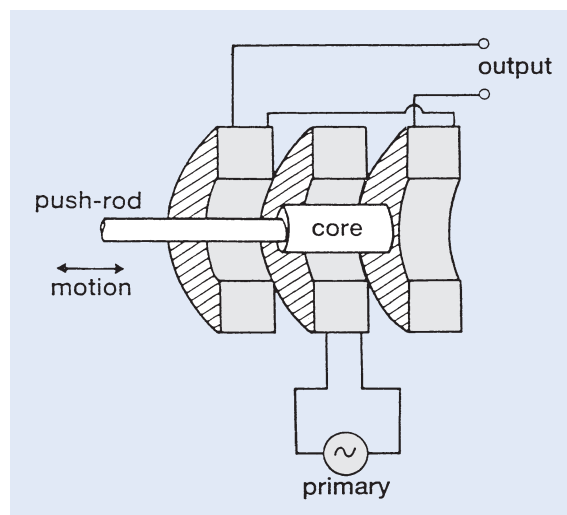


圖 2. 利用線性變數差值轉換器 (LVDT) 的膨脹儀結構組態。

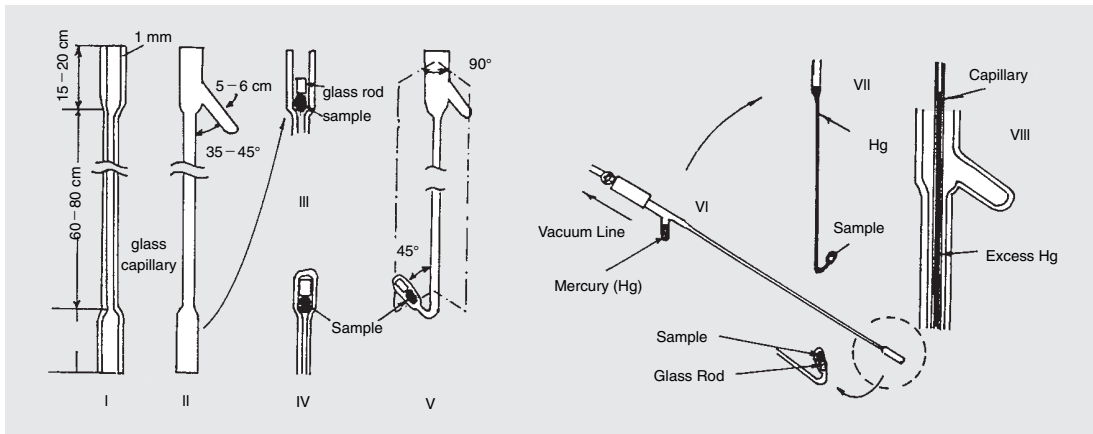


圖 3. 利用水銀柱毛細現象的膨脹儀結構組態。

出。另外，為避免測量時試片熔化造成儀器的損壞，保護裝置將在試片長度快速收縮時啟動，關閉加溫爐。

對可精確量測體積變化的膨脹儀而言，需擁有一內徑 1 mm、外徑 5–7 mm、長 60–80 cm 的玻璃毛細管 (圖 3)。在毛細管的兩端連接長 15–20 cm、直徑 15–20 mm、管壁厚度小於 1 mm 的玻璃管如圖 3 中的步驟 I。另外一個相同尺寸的玻璃管則以 35–45 度的傾斜角度連接在前述的玻璃管上做為水銀的儲存槽 (步驟 II)。待測試片 (約 1–2 公克) 置入玻璃管中，加入一長 2–3 cm、吻合玻璃管內徑的玻璃棒於其上做為隔離 (步驟 III)。裝有試片的玻璃管以煤氣爐封口，並將毛細管彎起，如步驟 IV、V 中所示。水銀儲存槽中裝入已知量的水銀，並將整個裝置經玻璃閥門與一真空系統連結，進行抽真空 (步驟 VI)。抽真空完畢後，關閉閥門卸除真空裝置。將膨脹儀放置手中旋轉，使水銀充滿試片室和毛細管 (步驟 VII)。以煤氣爐燒製一外徑小於膨脹儀毛細管內徑的玻璃毛細管 (長 60–80 cm，外徑小於 1 mm)，將此新毛細管插入膨脹儀中高於試片室 5 cm 的位置，使過多的水銀進入此毛細管內，將其移走秤量水銀量。在步驟 I-VII 的圖示中 (圖 3)，涵蓋整個體積膨脹儀的組件和規格，透過各個毛細管內壓力平衡和水銀柱因試片體積變化造成高度的改變，可精確度量待測物的體積變化。在升溫過程中，膨脹儀內水銀柱的高度即可作為試片體積膨脹計算的依據。但是使用的溫度不可過高，以免因膨脹儀內的水銀蒸汽壓過高造成誤差。

三、儀器規格與特徵

目前商業化的膨脹儀型態很多，主要規格的差異在於試片放置方式 (垂直放置或水平放置)、爐溫高低和偵測方式。除了前述以線性變量差動轉換器和水銀的毛細管偵測外，尚包括以雷射光和光電轉換器來取代線性變量差動轉換器，或以其他已知密度、質量、熱膨脹性質的高沸點液體為介質量測物體的體積膨脹。

四、應用與用途

膨脹儀最基本的應用是熱膨脹係數 (α) 的量測，如圖 4，由曲線的斜率決定。試片的玻璃轉化溫度 (T_g)、軟化點 (T_s) 和熔點 (T_m) 亦可由膨脹儀的圖形變化獲得。 T_m 是材料的熱力學性質，而 T_g 則是動力學性質會隨實驗條件變化。由於在 T_g 和 T_m 溫度下，材料會改變其結構，造成熱膨脹係數的變

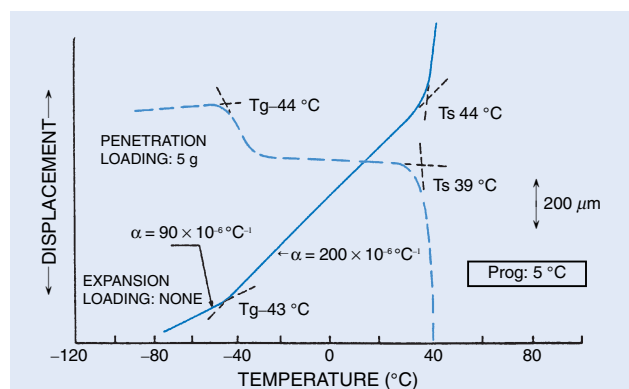


圖 4. 尼奧普林 (Neoprene，一種合成橡膠) 的熱膨脹曲線，由其斜率變化可決定熱膨脹係數玻璃轉換溫度和軟化點。

化，因此，曲線的微分不連續點即為結構變化的起始點。陶瓷和金屬粉末的燒結觀察是膨脹儀的另一重要功能。圖 5 顯示高嶺土在加熱過程中收縮量的變化。由於高嶺土在 550 °C 釋出結構中的水份形成介穩態的高嶺土 (metakaolin) 結構，在 960 °C 時會轉變成尖晶石 (spinel) 結構，在 1100 °C 以上則會形成莫來石 (mullite) 並在更高溫時進行燒結，因此，收縮曲線有助於燒結行為的瞭解。除此之外，粉末燒結的動力學可藉膨脹儀曲線的座標軸變化，以 Arrhenius 態的圖形 (縱軸座為 $\ln(L/L_0)$ ，橫軸座標則為 $1/T$) 分析該材料的燒結活化能。

參考文獻

1. T. Hatakeyama and F.X. Quinn, *Thermal Analysis: Fundamental and Applications to Polymer Science*, 120, New York: John Wiley & Sons (1994).

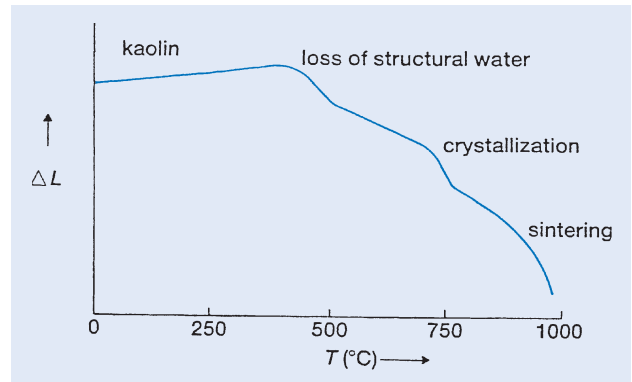


圖 5. 高嶺土 (kaolin) 的熱膨脹曲線。

2. M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*, 56, New York: Chapman and Hall (1988).

作者：張家瑞先生現為國立清華大學材料系博士班學生。
簡朝和先生為美國麻省理工學院材料博士，現任國立清華大學材料工程科學系教授。

熱機械分析儀

Thermomechanical Analyzer (TMA)

關鍵字：熱膨脹係數、動態機械分析儀

Keywords：coefficient of thermal expansion, dynamic mechanical analyzer (DMA)

一、基本原理

熱機械分析儀 (thermomechanical analyzer, TMA) 和膨脹儀 (dilatometer) 的原理相近，皆是量測固體和液體尺寸隨溫度變化的儀器，應用在相似領域。膨脹法是量測待測物在無荷重下尺寸的膨脹與收縮；而熱機械分析儀則可更進一步的獲得在不同荷重情形 (如壓力或張力)，試片的膨脹、收縮、彎曲和扭力的量測等，是材料性質測試的利器。

二、結構示意圖

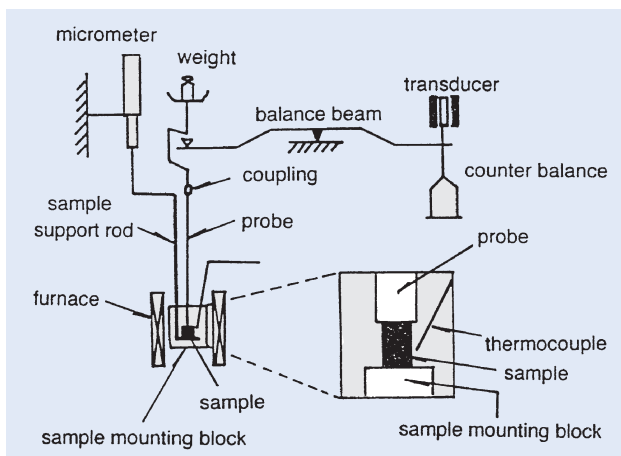


圖 1. 熱機械分析儀裝置，利用壓力模式的平衡桿機械裝置。

典型的熱機械分析儀裝置如圖 1 所示，是利用壓力模式的機械平衡桿對試片變形敏感度的一熱分析裝置，其圖形曲線是以變形量為縱軸、溫度或時間為橫軸。整體的量測範圍藉高度調整環維持在零點上下 5 mm 處，而探針的施力量則經線性馬達控制在 0–0.5 N 的範圍內。在量測時，動態可變的應力系統亦可被加裝於探針上。在量測前的溫度校正是將已知熔點的標準試片置入熱機械分析儀，當試片熔化時，探針會穿透試片產生極大的變形訊號

(圖 2)，熱機械分析儀曲線的形狀變化溫度和標準試片的熔點比較即可作為溫度校正。在溫度校正或試片量測時，熱電偶在高溫爐內的位置必須與待測物維持固定的距離，避免因爐內氣氛的變化造成所量測試片溫度的差異。除此之外，探針的位移量和荷重量也需要經由已知厚度的試片和砝碼校正。完成儀器的整體校正過程後，在尚未置入待測物前先依所設定的實驗條件空燒一遍，並將熱機械分析儀曲線儲存以作為待測試片的校正之用。進行熱機械分析儀量測時，試片的上下平面必須相互平行且光滑，視探針底面積和高溫爐的大小，製作符合量測規格的試片。高溫爐的升溫速率和爐內氣氛可由操作者設定，一般分別在 1–10 °C/min 和 10–50 cm³/min 的範圍內。

三、儀器規格與特徵

目前商業化的熱機械分析儀型態很多，主要規格的差異在於試片放置方式 (垂直放置或水平放置)、爐溫高低、接觸探針的材質和型態，以及變

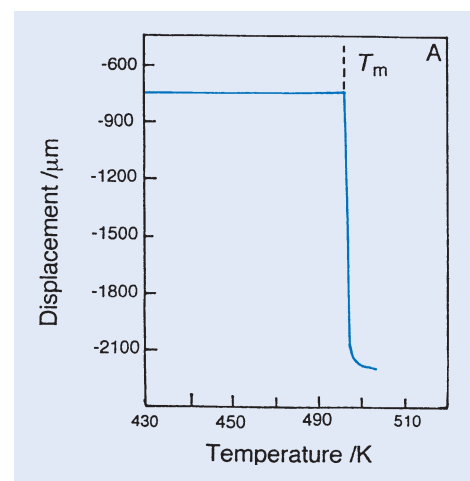
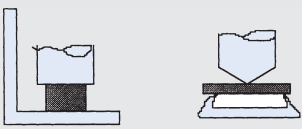
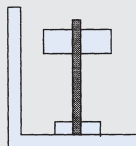
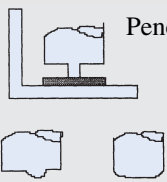



圖 2. 利用錫作為標準試片進行熱機械分析儀溫度校正。

表 1. 不同用途的 TMA 探針種類和變形模式。

樣品種類	參數	探針種類和變形模式
固態高分子 (solid polymer)	Linear expansion coefficient Glass transition temperature Softening temperature Melting temperature Creep, Compliance	Compression/Expansion Flexure 
薄膜及纖維 (film, fiber)	Young's modulus Glass transition temperature Softening temperature Creep, cure Cross-link density Thin films, coatings Young's modulus Glass transition temperature Softening temperature Creep, cure Cross-link density Hardness	Uniaxial extension/Shrinkage  Penetration 
黏稠流體及膠體 (viscous fluid, gels)	Viscosity Gelation Sol-gel transition Cure, elastic modulus	Shear Needle penetration 

形模式等。不同形式的接觸探針可適用於各種不同的量測需求，如表 1 所列。不同形式的探針即可滿足不同的實驗需求，選用適合實驗狀態的機型是使用者必須瞭解的課題。如：用於固態高分子的楔型模具可量測撓曲變形模數；用於薄膜或纖維試片的模具尖端則有平的和半球形兩種，分別量測針入及壓縮模數；用於流體或膠凝狀物質的模具亦可藉由特殊的設計以獲得其黏度、膠凝轉換溫度、老化、彈性模數等性質。近來，多數熱機械分析儀機型的荷重已設計為可隨時間變化的模式，亦可作為動態機械分析儀 (dynamic mechanical analyzer, DMA) 使用。

四、應用與用途

由於熱機械分析儀兼具膨脹儀熱膨脹收縮的量測功能，因此應用範圍涵蓋前述膨脹儀應用中描述的熱膨脹係數 (α)、玻璃轉換溫度 (T_g)、軟化點 (T_s)、熔點 (T_m) 以及粉末燒結等。然而熱機械分析

儀可以藉變換不同的接觸探針、試片座與應力變形模式獲得更多樣性的材料機械性質，如上表 1 所示。在高分子薄膜、纖維的結構變化點和熔點量測上，熱機械分析儀的穿透式量測法可有效釐清影響其玻璃轉換溫度的製程變數和高分子微結構間的關係。

參考文獻

1. T. Hatakeyama and F. X. Quinn, *Thermal Analysis: Fundamental and Applications to Polymer Science*, 113, New York: John Wiley & Sons (1994).
2. M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*, 63, New York: Chapman and Hall (1988).
3. J. A. Rumsey and M. R. Ottoway, *Polymer Paint Colour Journal*, **23**, 124 (1983).

作者：張家瑞先生現為國立清華大學材料系博士班學生。
簡朝和先生為美國麻省理工學院材料博士，現任國立清華大學材料工程科學系教授。

熱重分析儀

Thermogravimetry Analyzer (TGA)

關鍵字：熱重分析儀

Keywords：thermogravimetry analyzer

一、基本原理

熱重分析儀的基本原理為將待測物 (sample) 置於一耐高溫的容器中，此容器被置於一具有可程式控制溫度的高溫爐中，而此待測物被懸掛在一個具有高靈敏度及精確度的天平上，如圖 1 所示，在加熱或冷卻的過程中，由於待測物會因為反應導致重量的變化，這個因溫度變化而造成的重量變化可以由以上提及的天平量測獲得。一組熱電偶 (thermal couple) 被置於靠近待測物旁但是不接觸，以量測待測物附近的溫度，依此量測待測物的溫度並控制高溫爐的溫度曲線。

二、結構示意圖



圖1. 熱重分析儀內部結構示意圖。

圖 1 顯示熱重分析儀的基本結構，在高溫爐中放置一個小試料盤，此試料盤的材質可以為氧化鋁 (Al_2O_3) 或是白金 (Pt)，待測物放置在試料盤中，此試料盤懸掛在一組精密天平的一端，另一端則懸掛法碼，這組天平具有自動歸零的功能；當此天平因為待測物的重量變化，造成天平的傾斜，一組具有偵測位置的線性變量差動轉換器 (linear variable differential transformer, LVDT) 可以測試得知天平位

置的變化，在天平的另外一端有一組磁性線圈的裝置，可以透過通過電流將前述的天平位置的變化矯正至原來零點的位置，此可以再由 LVDT 偵測。通過線圈的電流量可以換算成待測物之重量的增加或損失量，由此可以達到高精確度、高靈敏度的重量變化之量測。

一組熱電偶被放置在試料盤的下方，但是不與之接觸，此熱電偶可以偵測高溫爐在試料附近的測試溫度，除了記錄此溫度之外，也可以用以控制高溫爐的溫度與時間的曲線，即測試的溫度程式。以上的 LVDT，磁性線圈的輸出與控制，及溫度的控制與記錄都可以由電腦來控制、計算與記錄。

熱重分析所量測的結果如圖 2 所示。縱座標顯示在一個熱變化的過程中，分析儀量測出的重量變化，而橫座標為熱變化的溫度或是時間。一般而言，熱重分析都是使用固定的升溫或是降溫過程。

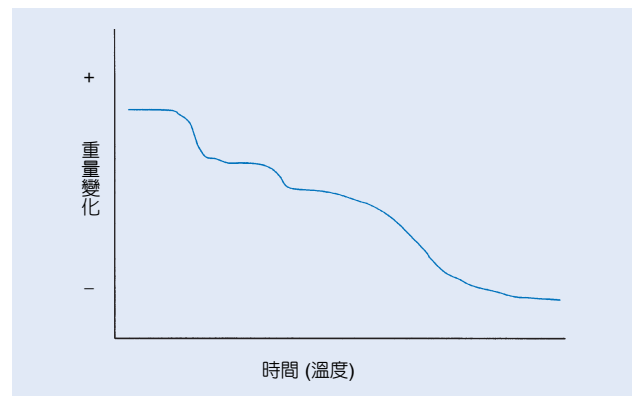


圖2. 熱重分析的反應測試結果。

三、儀器規格與特徵

目前商業化的熱重分析儀皆以電腦來控制分析時的升溫及降溫曲線及記錄測試溫度與待測物的重量變化。一般熱重分析儀器的主要規格為：(1) 可測試的最高及最低溫度，目前商業儀器的使用最高

溫度 1000 °C—1500 °C，最低的測試溫度為室溫，若具有冷凍裝置的儀器，則可以測到 0 °C 以下的溫度。(2) 最快的升溫及降溫速度，最快的升溫速度可以從 10 °C/min—數十 °C/min，降溫速度亦同。(3) 量測溫度的精確度與靈敏度，一般儀器的精確度在 ± 0.5—1 °C 的範圍。(4) 測試待測物重量變化的靈敏度及精確度，一般儀器的精確度在 ± 0.5—1 毫克 (mili-gram) 的範圍。(5) 測試是否具有氣氛控制，若測試腔具有密閉及氣體流量控制，則測試時的氣氛可以控制，如使用還原氣氛，高氮或高氧的氣氛。另許多商業化的熱重分析儀會與熱差分析儀 (differential thermal analyzer, DTA)、示差掃描熱量分析儀 (differential scanning calorimeter, DSC) 或熱膨脹分析儀 (dilatometer)，以不同的組合搭配一起銷售。

四、應用與用途

熱重分析儀可以應用的範圍相當廣，凡舉各種物質的反應或變化具有重量改變，熱重分析儀皆可

以偵測得知其反應的重量變化與溫度的關係，如圖 2 所示。如金屬的氧化或還原反應、礦物的脫水反應、有機物的氧化及碳化燒除反應，熱分解，如 CaCO_3 分解成 CaO 及 CO_2 ，其中 CO_2 流出造成試料的重量變化。至於反應中若沒有造成重量的變化，則熱重分析儀即無法分析，此點必須注意。此時則應搭配熱差分析或示差掃描熱量分析儀來作分析。

參考文獻

1. G. Widmann and R. Riesen, *Thermal Analysis*, Huthig (1987).
2. E. L. Charsley and S. B. Warrington, *Thermal Analysis - Techniques & Applications*, The Royal Society of Chemistry (1992).
3. 汪建民編輯, 材料分析手冊, 中國材料學會, 編輯中.

作者：許正源先生為美國紐約州立大學材料博士，現任工業研究院工業材料研究所研究員。

熱差分析儀

Differential Thermal Analyzer (DTA)

關鍵字：熱差分析儀

Keywords：differential thermal analyzer

一、基本原理

熱差分析儀的基本原理相當簡易，將待測物 (sample) 及標準物 (reference) 置於此分析儀器中，在相同的加熱或冷卻的條件下，由待測物與標準物底部 (或內部) 的一組熱電偶 (thermal couple) 可以量測此二者之間在測試時的溫度差並將之記錄；此儀器結構如圖 1 所示。一般標準物的選擇必須是在此一測試溫度範圍下，沒有任何的反應 (reaction) 或相變化 (phase transformation)。因此當試樣在測試當中由於任何的反應而造成吸熱 (endothermic) 或放熱 (exothermic) 的現象，會造成試樣的溫度比標準物低 (或高)，而熱電偶即可偵測得此一溫度差 (temperature difference, ΔT) 的變化，並由儀器記錄下來，如圖 2 所示；因此，試樣的反應溫度即可以被儀器偵測和記錄得知。

二、結構示意圖

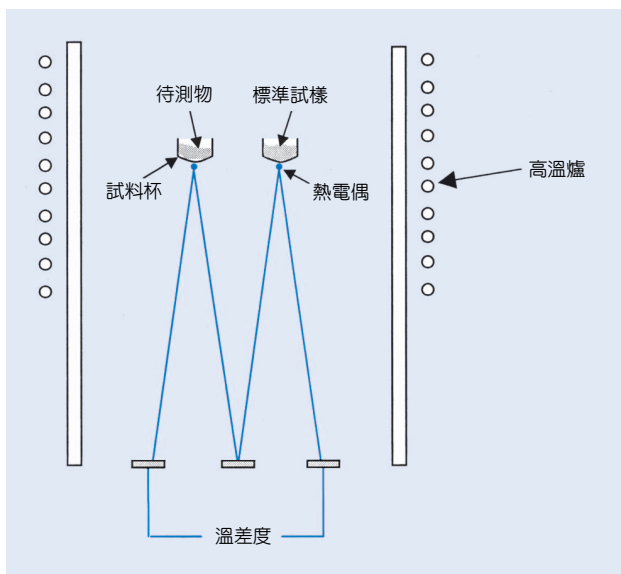


圖1. 熱差分析儀內部結構示意圖。

圖 1 顯示熱差分析儀的基本結構，在高溫爐中放置兩個小試料杯，試料杯材質可以為氧化鋁 (Al_2O_3) 或是白金 (Pt)，一只放置待測物，一只放置標準試樣 (一般為氧化鋁粉體)，在試料杯的下方分別有兩組熱電偶與之相接觸，兩組熱電偶串連，並連接至溫度控制及記錄器上，除了可以顯示及控制高溫爐內的溫度外，也可以顯示兩組熱電偶量測的溫度差異。熱差分析所量測的結果如圖 2 所示。縱座標顯示在一個熱變化的過程中，分析儀量測出的溫度差，而橫座標為熱變化的溫度或是時間。一般而言，熱差分析都是使用固定的升溫或是降溫過程，目前的熱差分析儀器，大都是由個人電腦及溫控裝置搭配來作測試時的溫度控制與記錄。

三、儀器規格與特徵

目前商業化的熱差分析儀皆以電腦來控制分析當時的升溫及降溫曲線、記錄測試溫度與待測物及標準試樣之間的溫度差異 (ΔT)。一般熱差分析儀器的主要規格為：(1) 可測試的最高及最低溫度，目前商業儀器的可使用最高溫度 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ — $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ，最低的測試溫度為室溫，若具有冷凍裝置的儀器，則可以測到 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 以下的溫度。(2) 最快的升溫及降溫速度，最快的升溫速度可以從 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ —數十 $^\circ\text{C}/\text{min}$ ，降溫速度亦同。(3) 量測溫度的精確度與靈敏度，一般儀器的精確度在 ± 0.5 — $1\text{ }^\circ\text{C}$ 的範圍。(4) 測試是否具有氣氛控制，若測試腔具有密閉及氣體流量控制，則測試時的氣氛可以控制，如使用還原氣氛、高氮或高氧的氣氛。另許多商業化的熱差分析儀會與熱重量分析儀 (thermogravimetry analyzer, TGA)、示差掃描熱量分析儀 (differential scanning calorimeter, DSC) 或熱膨脹分析儀 (dilatometer)，以不同的組合搭配一起銷售。

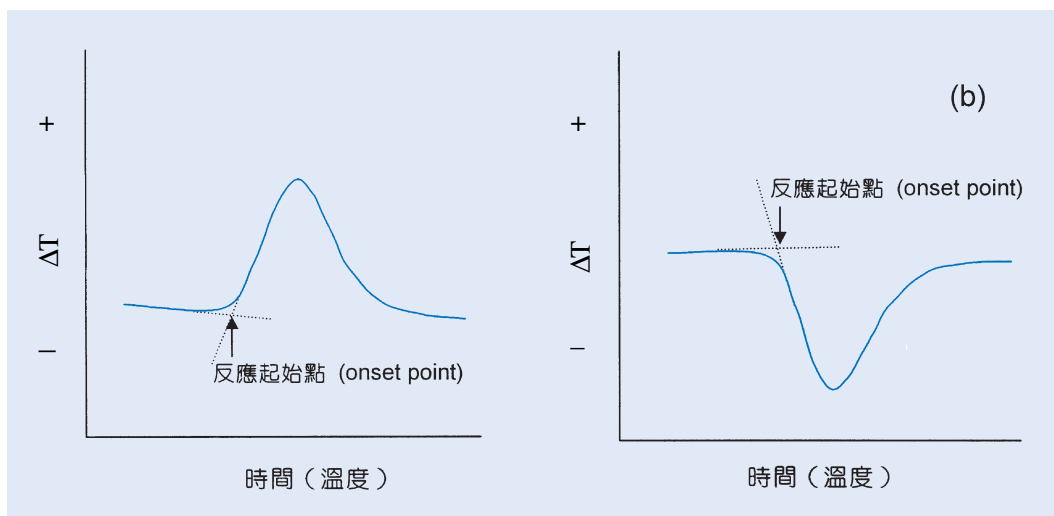


圖 2. 熱差分析的 (a) 放熱反應測試圖及 (b) 吸熱反應測試結果。

四、應用與用途

熱差分析儀可以應用的範圍相當廣，舉凡各種物質的反應或相變化具有吸熱或放熱反應，熱差分析儀皆可以偵測得知其反應的起始溫度 (onset temperature)，如圖 2 所示，是吸熱反應或放熱反應，反應熱的相對大小之比較。譬如金屬材料的合金熔煉後的析出過程、礦物的脫水反應、有機的熱聚合及硬化反應、陶瓷材料的相變化、玻璃材料的再結晶等。

參考文獻

1. G. Widmann and R. Riesen, *Thermal Analysis*, Huthig (1987).
2. E. L. Charsley and S. B. Warrington, *Thermal Analysis - Techniques & Applications*, The Royal Society of Chemistry (1992).
3. 汪建民編輯, 材料分析手冊, 中國材料學會, 編輯中.

作者：許正源先生為美國紐約州立大學材料博士，現任工業研究院工業材料研究所研究員。

示差掃描熱量分析

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

關鍵字：示差掃描熱量分析、放熱、吸熱、功率差

Keywords： differential thermal analysis, exothermic, endothermic, power difference

一、基本原理

示差掃描熱量分析儀 (以下稱 DSC) 的測試曲線雖非常類似熱差分析 (differential thermal analysis, DTA)，但是其基本原理卻與熱差分析不盡相同，DSC 的儀器中也有兩個試料容器，分別可以裝置待測物 (sample) 及標準物 (reference)，而每一個試料容器有自己的加熱系統及測溫器來偵測待測物及標準物的溫度。在一個設定的加溫 (或降溫) 過程中，兩個試料容器以本身的加熱系統加熱 (或冷卻)，儀器的溫控系统將兩者於測試的過程中一直保持相同的溫度，由於標準物並不會有反應，當待測物發生吸熱 (放熱) 反應時，待測物一側的測溫器會偵測出因吸熱 (放熱) 反應造成此處的溫度較標準物側的溫度低 (高)，因此，待測物端的加熱系統會較標準物側的加熱系統額外的多輸入 (減少) 一些熱量 (以電流或電壓的變化)，以增加 (減少) 待測物的溫度，如此才可以保持兩者的溫度一致。而在測試過程中為保持兩方的溫度相同，其所需在待測物端的額外增加或減少的熱量就是待測物在測試過程中由於反應造成的實際熱量的變化。因此，DSC 可以做反應或相變化等的定性及定量的實驗。

二、結構示意圖

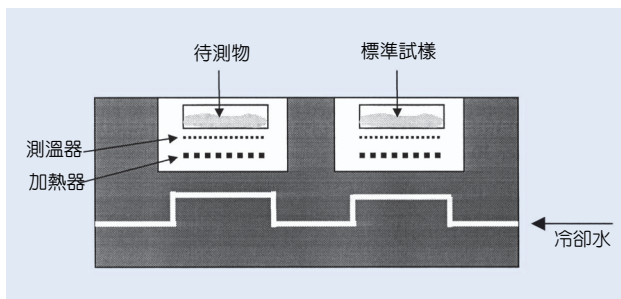


圖 1. 示差掃描熱量分析儀內部結構示意圖。

圖 1 顯示 DSC 的基本結構，在儀器中有兩個測試容器，可分別裝置待測物及標準試樣，此兩個測試容器的下端分別有一組測溫器與加熱器，測溫器與加熱器都是由白金 (Pt) 線作成，兩組加熱器可以分別對自己的試料容器加熱。由於 DSC 有時也必須快速降溫，因此，兩個測試容器也以冷卻水來作冷卻。此儀器本身由具有兩組溫度控制程式，第一組主要是保持待測物與標準試樣之間的溫度平衡 (null balance)，第二組則是保持待測物及標準試樣的平均溫度與所設定的溫度一致，此兩組控制程式快速的來回變換，以求兩組容器的溫度與設定溫度保持相同。

示差掃描熱量分析所量測的反應結果如圖 2 所示。縱座標顯示在一個熱變化的過程中，分析儀器測出的單位時間內的熱量變化 (功率)，由於儀器所量測的熱量變化是由待測物一方的加熱器補償待測物所需的熱量變化，因此對一個放熱反應，待測物側的加熱器必須比標準試樣側的加熱器多加入熱量，因此，儀器所記錄的放熱反應的圖形如圖 2(a) 所示，反之對一個吸熱反應曲線則如圖 2(b) 所示。一般而言，熱差分析都是使用固定的升溫或是降溫過程，目前商業化的儀器以美國的 Perkin-Elmer Corporation 為主，大都是由個人電腦做測試時的功率及溫度的控制與記錄。

三、儀器規格與特徵

目前商業化的熱差分析儀皆以電腦來控制分析測試時的升溫及降溫曲線及記錄測試溫度與待測物及標準試樣之間的功率變化 (ΔW)。一般示差掃描熱量分析儀器的主要規格為：(1) 可測試的最高及最低溫度，目前商業儀器的使用最高溫度 500 °C – 700 °C，最低的測試溫度為室溫，若具有冷凍裝置的儀器，則可以測到 0 °C 以下的溫度。(2) 最快的

升溫及降溫速度，最快的升溫速度可以從 50 °C/min—500 °C/min，降溫速度亦同。(3) 量測溫度的精確度與靈敏度，一般儀器的精確度在 ± 0.5—1 °C 的範圍。(4) 測試待測物及標準試樣之間的功

率變化，一般是 ± 0.5—1 毫瓦 (mili-Watt)。(5) 測試是否具有氣氛控制，若測試腔具有密閉及氣體流量控制，則測試時的氣氛可以控制，如使用還原氣氛、高氮或高氧的氣氛。

另有數家廠商 (如 DuPont 或 Netzsch) 生產的 DSC 都是只有一組加熱系統，其與傳統的熱差分析儀 (DTA) 的裝置沒有不同，只是儀器中的電腦可以將待測物與標準物之間的溫度差換算成功率，並記錄為功率變化。另有許多商業化的示差掃描熱量分析儀會與熱重量分析儀 (thermogravimetry analyzer, TGA)，或熱膨脹分析儀 (dilatometer)，以不同的組合搭配一起銷售。

四、應用與用途

示差掃描熱量分析儀可以應用的範圍相當廣，舉凡各種物質的反應或相變化具有吸熱或放熱反應，熱差分析儀皆可以偵測得知其反應的起始溫度 (onset temperature)，如圖 2 所示，是吸熱反應或放熱反應，及此反應熱量的大小，此儀器可以做定量分析。可分析的反應如金屬材料的合金熔煉後的析出過程、礦物的脫水反應、有機的熱聚合及硬化反應、陶瓷材料的相變化、玻璃材料的再結晶等。

參考文獻

1. G. Widmann and R. Riesen, *Thermal Analysis*, Huthig (1987).
2. E. L. Charsley and S. B. Warrington, *Thermal Analysis - Techniques & Applications*, The Royal Society of Chemistry (1992).
3. 汪建民編輯, 材料分析手冊, 中國材料學會, 編輯中.

作者：許正源先生為美國紐約州立大學材料博士，現任工業研究院工業材料研究所研究員。

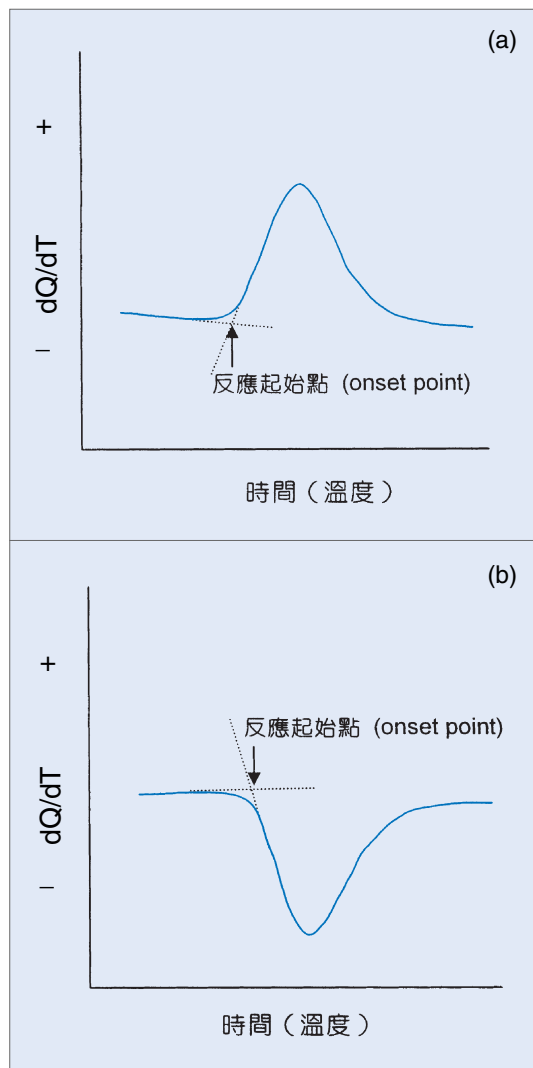


圖 2. DSC 分析反應時的結果，(a) 吸熱反應測試圖及 (b) 放熱反應測試結果。

中文關鍵字索引

X 光 (X 射線) X-ray 1-22, 25, 27, 37-44, 59-61, 64, 67-75, 90, 91, 93, 98

X 光吸收光譜 X-ray absorption spectroscopy (XAS) 59-61

X 光吸收近邊緣結構 X-ray absorption near edge structure (XANES) 59, 61

X 光繞射 X-ray diffraction 1-3, 7, 14, 15, 90, 91, 93

X 光繞射儀 X-ray diffractometer 1, 2, 7, 90, 91, 93

X 射線 (X 光) X-ray 1-22, 25, 27, 37-44, 59-61, 64, 67-75, 90, 91, 93, 98

X 光全反射 X-ray reflection 20, 21

X 光位像 X-ray topography 14, 15

X 光粉末繞射儀 X-ray powder diffractometer 1

X 光單晶繞射儀 X-ray single crystal diffractometer 4

X 光螢光分析儀 X-ray fluorescence analyzer 16-20

X 光螢光測量 X-ray fluorescence (XRF) 16, 20

X 射線波長散佈分析儀 wavelength dispersive X-ray spectrometer (WDS) 37-39

X 射線能量散佈分析儀 energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) 23, 38, 41-44

X 射線能譜 X-ray spectroscopy 25, 27

二劃

二次電子 secondary electron 22-25, 27, 35

三劃

大聚斂角繞射法 large angle convergent beam electron diffraction (LACBED) 31, 32

小角度 X 光散射 small angle X-ray scattering 10-13

四劃

中子 neutron 6, 10, 12, 62-77

中子反射儀 neutron reflectometer 62, 63

中子散射 neutron scattering 10, 12, 13, 62, 64-66

中子照相術 neutron radiography 73-75

中子繞射 neutron diffraction 6, 64, 66, 68

介電常數 dielectric constant 82, 85

介電測量儀 dielectrometer 82-85

介電損耗 loss tangent 82-83

介質共振器 dielectric resonator (DR) 82-86

分光儀 (光譜儀) spectrometer 10, 16, 17, 20, 23, 24, 29, 34, 37, 41, 45, 49, 64, 78-80,

分析型電子顯微鏡 analytical electron microscope 28

化學成分分析 chemical microanalysis 19, 35, 37, 40, 41, 44

反射率測量 reflectivity measurement 62, 63

五劃

加馬射線 gamma-ray 68-77

功率差 power difference 111

布拉格定律 Bragg's law 1, 4, 38, 61

示差掃描熱量分析 differential thermal analysis (DSC) 108, 109, 111, 112

六劃

光阻斷式粒徑分析儀 light-blocking particle size analyzer 90, 92

光散射式粒徑分析儀 scattering particle size analyzer 90, 91

光譜儀 (分光儀) spectrometer 10, 16, 17, 20, 23, 24, 29, 34, 37, 41, 45, 49, 64, 78-80,

共振頻率溫度係數 coefficient of resonant frequency 82, 85

同步輻射 synchrotron radiation 5, 6, 8, 11, 13, 20, 48, 49, 57, 61, 71, 73

灰階度 grey level 99, 100

七劃

吸熱 endothermic 109-112

八劃

延伸 X 光吸收精細結構 extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) 59-61

放射光譜顯微鏡 emission microscope 56, 57

放射照相 radiography 67-73, 75

放熱 exothermic 109-112

波長分散光譜儀 wavelength-dispersive spectrometer 16, 37-39

波帶環片 zone plate 48, 49

表面電位影像 surface potential imaging 56-58

九劃

活化分析 activation analysis 76, 77

玻璃轉化溫度 glass transition temperature 102, 103

穿透電子顯微鏡 transmission electron microscope (TEM) 25, 26, 43

背向散射電子 backscattered electron 22

十劃

核反應分析 nuclear reaction analysis 76

特性 X 射線 characteristic X-rays 27, 37-39, 41-43

特性光譜 characteristic spectrum 1, 3

能量分散光譜儀 energy-dispersive spectrometer 16, 23, 38, 41-44

能量損失率 stopping power 45-47

高分辨電子顯微鏡 high resolution electron microscope (HREM) 25, 26, 28

十一劃

動態震盪量測方法 dynamic oscillation measuring method 95

動態機械分析儀 dynamic mechanical analyzer (DMA) 105, 106

掃描式電子顯微鏡 scanning electron microscope (SEM) 22-24

掃描式電容顯微鏡 scanning capacitance microscope (SCM) 50-53

掃描穿透電子顯微鏡 scanning transmission electron microscope (STEM) 25-27

旋轉式流變儀 rotational rheometer 94, 96

粒徑分佈 particle size distribution 10-13

粒徑分析儀 particle size analyzer 90-93

軟 X 光顯微術 soft X-ray microscopy 48

十二劃

場發射槍 field emission gun 28, 29, 34

散射截面 scattering cross section 45, 47, 75

晶格缺陷分析 crystal defects analysis 14, 15

景深 depth of focus 23

十三劃

塊材分析 bulk analysis 78, 79

微結構 microstructure 10, 12, 64, 65, 106

溶劑擴散 solvent diffusion 87

電力顯微儀 electric force microscope (EFM) 56, 57

電子能量損失譜 electron energy loss spectroscopy 27, 29, 34

電子能量損失譜儀 electron energy loss spectrometer (EELS) 27, 29, 34

電子能量過濾器 electron energy filter 34

電子微探儀 electron probe micro-analyzer (EPMA) 23, 37, 39

電子顯微鏡 electron microscope 22-29, 90, 91, 93, 99

電沉降式粒徑分析儀 sedimentation particle size analyzer 31, 34, 36, 41

電場梯度影像 surface field gradient imaging 56, 57

電腦化斷層攝影術 computerized tomography 74

十四劃

磁力顯微鏡 magnetic force microscope (MFM) 54, 55

聚斂束成像法 convergent beam imaging 31, 32

聚斂束繞射 convergent beam electron diffraction (CBED) 31, 32

十五劃

層次分析 depth profile 78, 80

影像分析 image analysis 99-101

影像處理 image processing 23, 54, 74, 75, 98-101

熱重分析儀 thermogravimetry analyzer (TGA) 107-109, 112

熱差分析儀 differential thermal analyzer (DTA) 108-112

熱膨脹係數 coefficient of thermal expansion 87, 88, 97,
102, 103, 106

線性變量差動轉換器 linear variable differential transformer
(LVDT) 102, 103

輝光放電 glow discharge 78-80

十六劃

導電變化式粒徑分析儀 electric conductivity-variance

particle size analyzer 90, 92

靜態剪切量測方法 steady shear measuring method 94

十七劃

薄膜應力 thin film stress 87-89

二十二劃

彎柄儀 bending beam apparatus 87-89

英文關鍵字索引

- A**
- activation analysis 活化分析 76, 77
- analytical electron microscope 分析型電子顯微鏡 28
- B**
- backscattered electron 背向散射電子 22
- bending beam apparatus 彎柄儀 87-89
- Bragg's law 布拉格定律 1, 4, 38, 61
- bulk analysis 塊材分析 78, 79
- C**
- characteristic spectrum 特性光譜 1, 3
- characteristic X-rays 特性 X 射線 27, 37-39, 41-43
- chemical microanalysis 化學成分分析 19, 35, 37, 40, 41, 44
- coefficient of resonant frequency 共振頻率溫度係數 82, 85
- coefficient of thermal expansion 熱膨脹係數 87, 88, 97, 102, 103, 106
- computerized tomography 電腦化斷層攝影術 74
- convergent beam electron diffraction (CBED) 聚斂束繞射 31, 32
- convergent beam imaging 聚斂束成像法 31, 32
- crystal defects analysis 晶格缺陷分析 14, 15
- D**
- depth of focus 景深 23
- depth profile 層次分析 78, 80
- dielectric constant 介電常數 82, 85
- dielectric resonator (DR) 介質共振器 82-86
- dielectrometer 介電測量儀 82-85
- differential thermal analysis (DSC) 示差掃描熱量分析 108, 109, 111, 112
- differential thermal analyzer (DTA) 熱差分析儀 108-112
- dynamic mechanical analyzer (DMA) 動態機械分析儀 105, 106
- dynamic oscillation measuring method 動態震盪量測方法 95
- E**
- electric conductivity-variance particle size analyzer 導電變化式粒徑分析儀 90, 92
- electric force microscope (EFM) 電力顯微儀 56, 57
- electron energy filter 電子能量過濾器 34
- electron energy loss spectrometer (EELS) 電子能量損失譜儀 27, 29, 34
- electron energy loss spectroscopy 電子能量損失譜 27, 29, 34
- electron microscope 電子顯微鏡 22-29, 90, 91, 93, 99
- electron probe micro-analyzer (EPMA) 電子微探儀 23, 37, 39
- emission microscope 放射光譜顯微鏡 56, 57
- endothermic 吸熱 109-112
- energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) X 射線能量散佈分析儀 23, 38, 41-44
- energy-dispersive spectrometer 能量分散光譜儀 16, 23, 38, 41-44
- exothermic 放熱 109-112
- extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) 延伸 X 光吸收精細結構 59-61
- F**
- field emission gun 場發射槍 28, 29, 34
- G**
- gamma-ray 加馬射線 68-77
- glass transition temperature 玻璃轉化溫度 102, 103

glow discharge 輝光放電 78-80

grey level 灰階度 99, 100

H

high resolution electron microscope (HREM) 高分辨電子顯微鏡 25, 26, 28

I

image analysis 影像分析 99-101

image processing 影像處理 23, 54, 74, 75, 98-101

L

large angle convergent beam electron diffraction (LACBED) 大聚斂角繞射法 31, 32

light-blocking particle size analyzer 光阻斷式粒徑分析儀 90, 92

linear variable differential transformer (LVDT) 線性變量差動轉換器 102, 103

loss tangent 介電損耗 82-83

M

magnetic force microscope (MFM) 磁力顯微鏡 54, 55

microstructure 微結構 10, 12, 64, 65, 106

N

neutron diffraction 中子繞射 6, 64, 66, 68

neutron radiography 中子照相術 73-75

neutron reflectometer 中子反射儀 62, 63

neutron scattering 中子散射 10, 12, 13, 62, 64-66

neutron 中子 6, 10, 12, 62-77

nuclear reaction analysis 核反應分析 76

P

particle size analyzer 粒徑分析儀 90-93

particle size distribution 粒徑分佈 10-13

power difference 功率差 111

R

radiography 放射照相 67-73, 75

reflectivity measurement 反射率測量 62, 63

rotational rheometer 旋轉式流變儀 94, 96

S

scanning capacitance microscope (SCM) 掃描式電容顯微鏡 50-53

scanning electron microscope (SEM) 掃描式電子顯微鏡 22-24

scanning transmission electron microscope (STEM) 掃描穿透電子顯微鏡 25-27

scattering cross section 散射截面 45, 47, 75

scattering particle size analyzer 光散射式粒徑分析儀 90, 91

secondary electron 二次電子 22-25, 27, 35

sedimentation particle size analyzer 電沉降式粒徑分析儀 31, 34, 36, 41

small angle x-ray scattering 小角度 X 光散射 10-13

soft X-ray microscopy 軟 X 光顯微術 48

solvent diffusion 溶劑擴散 87

spectrometer 分光儀 (光譜儀) 10, 16, 17, 20, 23, 24, 29, 34, 37, 41, 45, 49, 64, 78-80,

steady shear measuring method 靜態剪切量測方法 94

stopping power 能量損失率 45-47

surface field gradient imaging 電場梯度影像 56, 57

surface potential imaging 表面電位影像 56-58

synchrotron radiation 同步輻射 5, 6, 8, 11, 13, 20, 48, 49, 57, 61, 71, 73

T

thermogravimetry analyzer (TGA) 熱重分析儀 107-109, 112

thin film stress 薄膜應力 87-89

transmission electron microscope (TEM) 穿透電子顯微鏡 25, 26, 43

W

wavelength dispersive X-ray spectrometer (WDS) X 射線波長散佈分析儀 37-39

wavelength-dispersive spectrometer 波長分散光譜儀 16, 37-39

X

X-ray absorption near edge structure (XANES) X 光吸收近
邊緣結構 59, 61

X-ray absorption spectroscopy (XAS) X 光吸收光譜 59-61

X-ray diffraction X 光繞射 1-3, 7, 14, 15, 90, 91, 93

X-ray diffractometer X 光繞射儀 1, 2, 7, 90, 91, 93

X-ray fluorescence (XRF) X 光螢光測量 16, 20

X-ray fluorescence analyzer X 光螢光分析儀 16-20

X-ray powder diffractometer X 光粉末繞射儀 1

X-ray reflection X 光全反射 20, 21

X-ray single crystal diffractometer X 光單晶繞射儀 4

X-ray spectroscopy X 射線能譜 25, 27

X-ray topography X 光位像 14, 15

X-ray X 射線 (X 光) 1-22, 25, 27, 37-44, 59-61, 64, 67-75,
90, 91, 93, 98

Z

zone plate 波帶環片 48, 49

儀器總覽－材料分析儀器

發行人／黃文雄

發行所／行政院國家科學委員會精密儀器發展中心

新竹市科學工業園區研發六路 20 號

電話：(03) 5779911 轉 303, 304

傳真：(03) 5773947

編輯／伍秀菁·汪若文·林美吟

美術編輯／吳振勇

初版／中華民國八十七年十月

初版二刷／中華民國九十二年二月

行政院新聞局出版事業登記證局版臺業字第 2661 號

定價／單冊新台幣 250 元·全套新台幣 2200 元

郵撥戶號／0017343-1 國科會精密儀器發展中心

打字／志丞商業設計社 (03) 5617562

印刷／泰銘照像製版社有限公司 (06) 2910838

ISBN 957-02-2526-2 (套)

ISBN 957-02-2531-9

國家圖書館出版品預行編目資料

儀器總覽 = Introduction to instrumentation
/ 伍秀菁, 汪若文, 林美吟編輯. -- 初版. --
新竹市 : 國科會精儀中心, 民87
冊 ; 公分
含索引
ISBN 957-02-2526-2 (一套 : 平裝)

1. 精密機械工業 - 儀器 - 手冊, 便覽

471.026

87012756