

能量補償式非彈性軟 X 光散射儀之設計與實現

The Design and Realization of an Energy-Compensation Type Inelastic Soft-X-Ray Scattering Instrumentation

黃詩雯、黃迪靖、馮學深、黃筱妤、傅皇文、曾澤川、王端正、陳建德

Shih-Wen Hwang, Di-Jing Huang, Hok-Sum Fung, Hsiao-Yu Huang, Huang-Wen Fu, Tse-Chuan Tseng, Duan-Jen Wang, Chien-Te Chen

軟 X 光與物質的交互作用可提供有關物質中電子與磁性結構的重要訊息。隨著同步輻射光源亮度的日益提升，非彈性軟 X 光散射儀已成為研究前瞻性材料低能量激發現象的實驗利器。本文介紹一座嶄新的非彈性軟 X 光散射儀，此儀器的設計概念起源於能量補償原理之應用以及主動式光柵的研發。實驗結果顯示，應用能量補償原理所設計的非彈性軟 X 光散射儀，其量測效率可達傳統設計的百倍，而為探測物質之微觀電子與磁性結構開啟令人振奮的新契機。

The interaction between soft-X-rays and matter can provide valuable information on the electronic and magnetic structure of matter. Facilitated by the increasing brilliance of synchrotron radiation light sources, inelastic soft-X-ray scattering (ISXS) has become a powerful technique for studying the low energy electron excitations of advanced materials. In this article, we present the design of a novel ISXS instrumentation which design stems from the application of energy compensation principle and the development of active gratings. The experimental results demonstrate that the data acquisition efficiency of this energy-compensation type ISXS instrumentation can be 100 times higher than conventional designs, opening up new opportunities for probing the microscopic electronic and magnetic structure of matter.

一、前言

物質的巨觀物理性質主要取決於原子最外層價電子間的相互作用。價電子躍遷現象可提供物質中電子與磁性結構的重要訊息，有助於闡明新穎材料物理特性的微觀機制，亦是凝態物理實驗很重要的一環⁽¹⁾。一般而言，物質若因外界環境改變或受到其他粒子影響所造成的電子能態變化，即為激發現象，如果激發前後能量變化在數個電子伏特 (eV)

範圍內則稱為低能量激發，例如費米能階附近的電子躍遷或各種單粒子、多粒子的集合激發等。藉由測量激發能量、躍遷機率以及激發能量與動量的色散關係，即可獲得有關該物質價電子行為的重要訊息。常見的低能量激發實驗有中子、光子以及電子等之吸收或散射能譜，以紅外光或可見光為主的低能量激發能譜，由於光的波長較長，其動量轉移 (momentum transfer) 幾乎為零，而無法像非彈性中子散射或電子能量損失等技術可用來探測激發能量

與動量的色散關係。

近年來同步輻射光源的技術已十分成熟，第三代同步輻射設施提供了高亮度、可調變能量且具備偏振性的光源，各種尖端同步輻射能譜技術也陸續被研發成功，其中眾多研究證實軟 X 光 (150–1500 eV) 非常適合用來探測物質的微觀電子與磁性結構⁽²⁻⁴⁾。共振型非彈性軟 X 光散射 (resonant inelastic soft-X-ray scattering) 是近年來發展甚為快速的能譜技術，目前世界各地有越來越多的同步輻射中心正在建置相關的實驗站。此能譜技術主要是利用能量共振躍遷原理來探測低能量激發現象。首先是藉由一特定能量的入射光，激發內層電子到費米能階附近的未佔據態 (圖 1 左圖)，接著處於中間激發態的整個系統 (圖 1 中圖) 可經由不同管道釋放能量回到亞穩定態或穩定態，例如某一費米能階附近的電子可回填到內層電洞，並釋放能量略低於入射光的出射光 (圖 1 右圖)。入射光與出射光的能量差值，相等於將一個電子從費米能階以下之佔據態激發到費米能階以上之未佔據態所需的能量，也就是前述之低能量激發現象。在非彈性軟 X 光散射實驗中，基於共振中間態效應，使得原本在光子吸收或光子放射過程中，因受限於偶極躍遷法則 (dipole transition rule) 而無法從基態 (圖 1 左圖) 直接躍遷可達的終態 (圖 1 右圖)，得以藉由兩次偶極躍遷來達成。過渡金屬中的 d 軌域到 d 軌域躍遷就是一個很好的例子。

非彈性軟 X 光散射能譜中具有許多精細結構，但由於其散射截面極小，僅有很少量的散射光子可供偵測，使得探測這些精細結構甚為困難。為

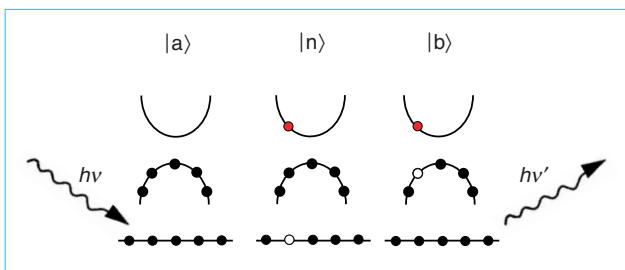


圖 1. 非彈性軟 X 光散射之低能量激發示意圖。|a> 為基態與入射光子，|n> 為激發態、亦是能階躍遷過程的中間態，|b> 為亞穩定態與出射光子。

此，一個高亮度的光源以及一個具備高能量解析力、高光子偵測效率的散射儀器是不可或缺的。以下將簡介傳統式非彈性軟 X 光散射儀和應用能量補償原理所設計的新一代散射儀^(5,6)，並以實驗結果證明新一代散射儀的優越性能。

二、非彈性軟 X 光散射儀

1. 傳統式散射儀

一座傳統式非彈性軟 X 光散射儀包含光學運作上彼此獨立的分光儀 (monochromator) 和能譜儀 (spectrometer)。分光儀的功用是提供樣品單一能量的入射光，而能譜儀則是用來解析從樣品產生之出射光的能量分布。過去三十年來全球同步輻射界投入了相當多的資源於研發、改進軟 X 光分光儀，目前建造一座高效能的軟 X 光分光儀已經不是一項艱難的工作。以「龍光束線」的柱 (球) 面光柵分光儀 (cylindrical/spherical grating monochromator, CGM/SGM) 為例⁽²⁻⁴⁾，一座軟 X 光分光儀從同步輻射出光口開始向下延伸，其光學元件包含水平聚焦鏡、垂直聚焦鏡、入射狹縫、光柵、移動式出射狹縫以及再聚焦鏡。這些光學元件的整合功能是将同步輻射光源分光並聚焦至樣品位置：水平聚焦鏡將光源在水平方向聚焦到移動式出射狹縫的中間位置，而垂直聚焦鏡則在垂直方向將光源聚焦於入射狹縫處。接著，光柵利用光學之干涉與繞射原理將不同能量的光子色散至不同垂直角度，並在垂直方向將光源聚焦在出射狹縫位置，以利出射狹縫篩選單一能量的光子，最後經由再聚焦鏡，將光束聚焦到樣品上 (圖 2 藍色線部分)。

軟 X 光分光儀的主要光學像差為像散彗差 (astigmatic coma aberration)、散焦像差 (defocus aberration) 以及彗星像差 (coma aberration)，這些像差的大小攸關分光儀的能量解析力。如果整個光學系統在水平與垂直方向的聚焦作用能彼此獨立 (如「龍光束線」之設計)，則可消除像散彗差。散焦像差則因一般光柵的表面曲率為固定值，而使得像距會依光子能量不同而改變，此一像差可利用移動式出射狹縫來排除，至於彗星像差則可使用非球面光柵加以改善。

在 CGM 或 SGM 的設計中，入射光的能量是

由光柵之掃描角度決定，而光子的能量解析力除了上述的像差外，也與入射狹縫、出射狹縫之間隙大小以及光學元件的表面斜率誤差息息相關。過去科學家在入射狹縫和出射狹縫間常利用數個光學元件來相互抵銷像差，以利於提升軟 X 光分光儀的解析力，然而每增加一個光學元件卻因光學表面的斜率誤差，反而無法達致預期最高解析力，且因反射率關係會依光子能量不同而減少 20% 至 60% 不等之光通量。為此，一座最理想的分光儀在其入射狹縫和出射狹縫間應該僅放置光柵這一元件。

用來解析散射光能量分布的能譜儀，原則上應該包含樣品後方的入射狹縫、光柵、光子偵測器前方的出射狹縫以及光子偵測器。由於樣品的非彈性散射光訊號十分微弱，如果分光儀中的再聚焦鏡能將分光後的光束在樣品位置聚焦到數 μm ，則可以省卻能譜儀的入射狹縫，而經過能譜儀光柵分光聚焦的散射光，則可使用光子面積偵測器來測量色散至不同角度的光子，避免出射狹縫之使用，提高散射光子的偵測效率(圖 2 紅色線部分)。

2. 能量補償原理

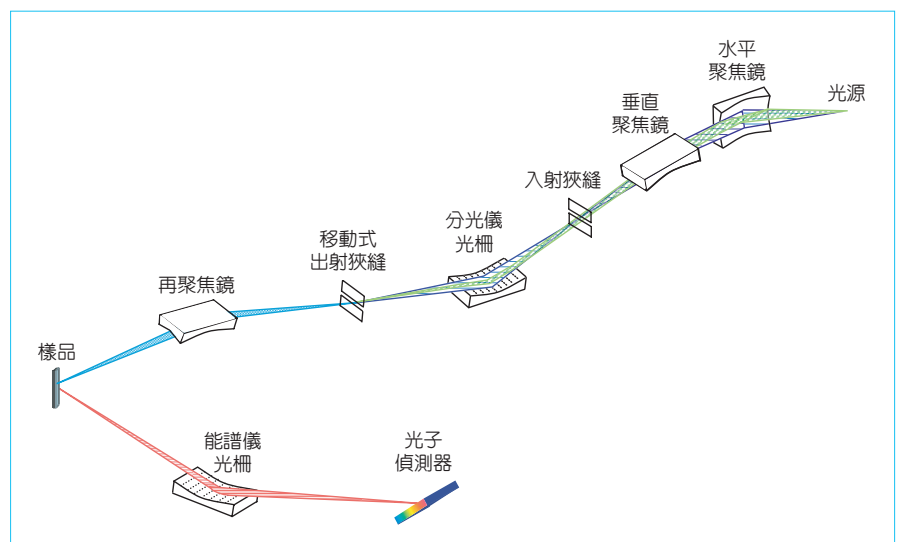
為了進一步提升散射儀的量測效率，我們應用能量補償原理設計出一座由分光儀與能譜儀密切組合而成的散射儀系統，不僅可獲得與傳統式散射儀相同的超高能量解析力，更可大幅提升量測效率至傳統設計的百倍。如圖 3 所示，此一嶄新的能量補償式非彈性軟 X 光散射儀使用兩個完全相同的主

動式光柵。從入射狹縫進入的光束經過主動式光柵分光儀 (active grating monochromator, AGM) 分光並聚焦在樣品上。根據光的可逆性原理，在樣品上的彈性散射光可以反向聚焦回到入射狹縫位置。因此若將樣品放射出的散射光引導至另一個與分光儀完全相同但呈垂直鏡像配置的主動式光柵能譜儀 (active grating spectrometer, AGS)，並在入射狹縫相對應的鏡向位置，放置一座光子面積偵測器 (例如 CCD 電荷耦合元件偵測器)，這樣就可以將散射光引導聚焦到偵測器上的一點。即便入射光的能量有些許的不同 (例如 $h\nu$ 、 $h\nu + \varepsilon$ 及 $h\nu - \varepsilon$)，從樣品放射出的彈性散射光都會被聚焦到偵測器上的同一位置。以此類推，當樣品放射出具有相同能量損失之非彈性散射光 (例如 $h\nu - \Delta$ 、 $h\nu + \varepsilon - \Delta$ 和 $h\nu - \varepsilon - \Delta$)，也皆會被聚焦到偵測器上的同一位置 (但在彈性散射的位置)，此種現象即為光柵色散的能量補償 (energy compensation) 原理。此一能量補償式非彈性散射儀的能量解析力主要與入射狹縫之間隙以及偵測器像素之間距有關，而與樣品入射光之積分範圍 ε 較為無關。在超高能量解析力情況下，傳統式散射儀的樣品表面垂直方向僅可有數 μm 被入射光照射，而能量補償式散射儀卻可有數百 μm 被照射，因此獲得百倍於傳統設計的量測效率。

3. 主動式光柵之機構設計

一個可以同時分光、聚焦以及消除像差的光柵，是實現能量補償式軟 X 光散射儀最為關鍵的

圖 2. 以「龍光束線」為例的傳統式非彈性軟 X 光散射儀光束線配置圖。自出光口起，藍色線經過的部分為分光儀，紅色線的部分為能譜儀。



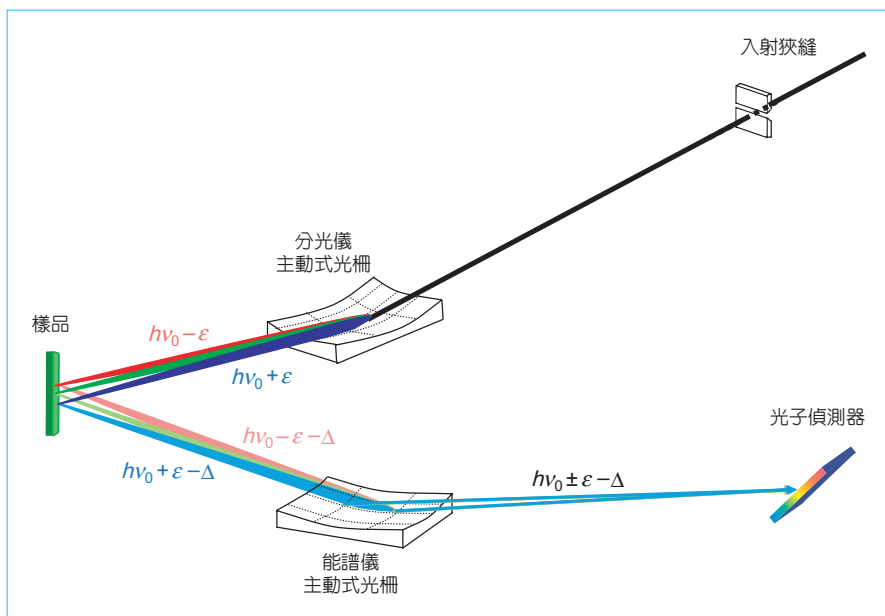


圖 3. 能量補償原理示意圖。兩個完全相同的主動式光柵分別放置在以樣品為參考中心而形成鏡像對稱的分光儀與能譜儀中。

元件。為此我們發明、研製了主動式光柵，此光柵採用高精密調整機構，可控制表面形狀以適用於不同的軟 X 光能量，達到最高的能量解析力。該表面形狀可以 $\xi(w) = c_2 w^2 + c_3 w^3$ 來描述，其中 ξ 為表面高度， w 為光行徑在光柵表面上之分量。根據光學聚焦公式，參數 c_2 決定表面曲率半徑， c_3 可消除彗星像差。主動式光柵因表面之曲率半徑可隨不同入射光能量而調變，在能量掃描時無需改變出射狹縫的位置，即可維持最佳的解析力與光通量，而引入參數 c_3 消除彗星像差後，更可進一步提升能量解析力^(5,6)。

在主動式光柵機構設計方面，由於其光學表面是三階多項式，因此必須採用兩個線性致動器來改變 c_2 及 c_3 ，以利調整曲率半徑及消除彗星像差⁽⁷⁾。如圖 4 所示，使用「 \square 」型結構之基板，且以線性致動器推壓兩端邊腳，為維持光柵表面中心點的位置不變，基板的兩端在致動器推壓邊腳時須同時被連動提高。為了降低光柵元件總高度及預留致動元件安裝空間，基板到底座間的支撐連桿則設計在基板兩端的外側。雖然根據機構學原理可粗略估算出連桿之角度與長度，但由於單體成形 (monolithic) 之複雜度及撓曲鉸鏈 (flexure hinge) 之應力效應，精確的幾何設計仍需經機械計算軟體做進一步優化。圖 4 為經過優化後所設計之主動式光柵，其基板和底座為 Invar 鎳鐵合金材質，整體機構之尺寸

為 320 mm × 40 mm × 47.5 mm， \square 型基板之長度為 230 mm、厚度為 10 mm、邊腳高度為 30 mm、邊腳厚度為 17.5 mm。光柵的材質為黏合於基板之上之 5 mm 厚矽單晶平板，線刻有效範圍為 180 mm × 40 mm，彎曲後之曲率半徑最小可達 50 m。

為使不同能量光子經由分光儀分光且聚焦在樣品位置的焦點能排列成一垂直線，以利提升散射儀的解析力，光柵必須採用線刻密度非固定值的調變線距 (varied-line-space, VLS) 光柵。此 VLS 光柵的線刻密度可由 $n(w) = n_0 + n_1 w$ 描述，其中 n_0 為光柵中心點的線刻密度， n_1 為線刻密度之一次方參數， w 為離中心點的縱向位置。我們可以先利用光程差的原理估算，再經由光束追蹤法軟體模擬，最後獲得一組最優化的 n_0 與 n_1 。

4. AGM-AGS 能量補償式散射儀

圖 5 是根據上述概念由主動式光柵分光儀和主動式光柵能譜儀 (AGM-AGS) 密切組合而成的非彈性軟 X 光散射儀。目前此散射儀系統建置在國家同步輻射研究中心 (National Synchrotron Radiation Research Center, NSRRC) 橢圓偏振聚頻磁鐵 (elliptically polarized undulator, EPU) 出光口的下游，其水平聚焦鏡在水平方向將光源聚焦於樣品的位置，垂直聚焦鏡則在垂直方向將光束聚焦至入射狹縫。為使分光後的光束平行於地面，垂直聚焦鏡和

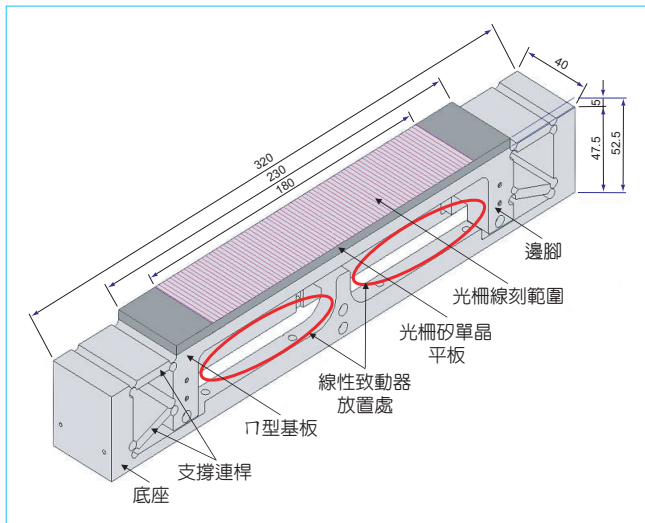


圖 4. 主動式光柵機構設計圖。

分光儀光柵的入射角皆設計為 87° 。分光儀光柵放置在入射狹縫後端 3.5 m 處，而分光後的光束則聚焦於光柵後端 2.5 m 的樣品位置。能譜儀之光柵和光子面積偵測器則分別放置在以樣品為參考中心且與分光儀之光柵和入射狹縫形成鏡像對稱的位置。

三、能量補償原理之驗證

為了驗證能量補償原理在軟 X 光能譜範圍的可行性，我們以氧化鎳 (NiO) 單晶當作測試樣品，

且於樣品前放置一對限光片 (aperture)，以改變入射光之能量積分範圍，並在 Ni L_3 -edge 吸收能譜附近 (約 860 eV)，利用彈性散射尖峰當作標準，分析其半高全寬 (full width at half maximum, FWHM)，以測定散射儀的解析力。圖 6 為在不同限光片開口下的能量損失能譜，橫軸為能量損失值，也就是入射光和出射光兩者之間的能差，零的位置代表沒有能差，也就是彈性散射。我們發現將限光片的垂直開口從 $20\ \mu\text{m}$ 增加到 $200\ \mu\text{m}$ ，並不會影響彈性散射尖峰的 FWHM (圖 6 嵌圖 $\Delta h\nu = 0.26\ \text{eV}$)，也就是在不影響能量解析力 ($h\nu/\Delta h\nu = 3,300$) 的情況下，AGM-AGS 散射儀的量測效率提升了 10 倍 ($200\ \mu\text{m}/20\ \mu\text{m}$)，訊噪比 (S/N ratio) 提升了 3.2 倍，證明能量補償原理確實能應用於非彈性軟 X 光散射實驗。雖然受限於現有主動式光柵之表面斜率誤差，目前我們無法測試在超高解析力 ($h\nu/\Delta h\nu > 20,000$) 下的情況，不過根據超高解析力運作時入狹縫之間隙必須減小至 $2\ \mu\text{m}$ 推算，AGM-AGS 散射儀的量測效率應可比傳統設計高出百倍 ($200\ \mu\text{m}/2\ \mu\text{m}$)。

為了驗證 AGM-AGS 散射儀所取得的能譜結構和使用傳統式散射儀所取得者相同，我們擷取在不同入射光能量下的能量損失能譜。如圖 7 所示，當入射光能量定在 L_3 -edge 吸收峰值 (857 eV) 附近時，所顯現的五個主要能譜尖峰為彈性散射光以及能量損失分別為 1.1 eV、1.8 eV、3.0 eV 和 4.0 eV

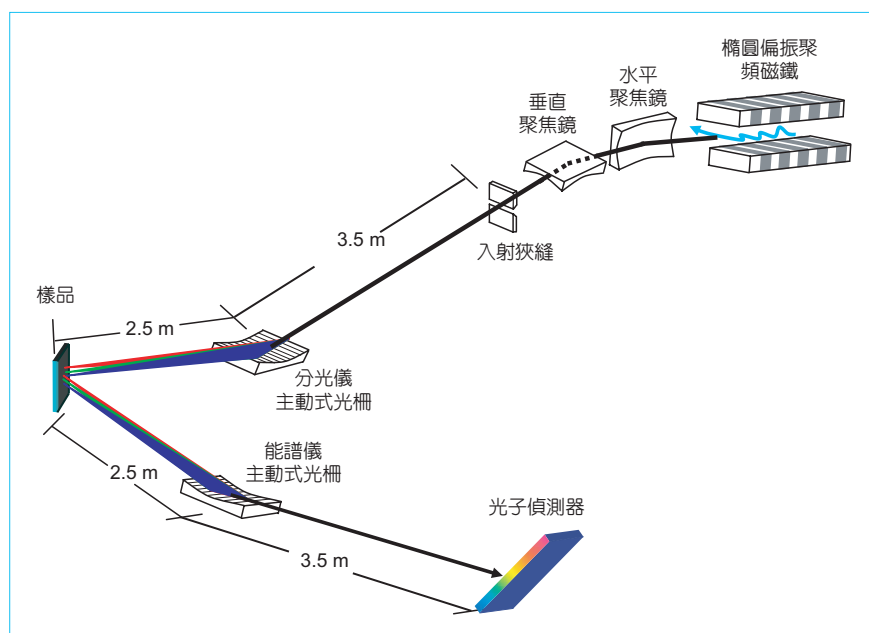


圖 5. AGM-AGS 能量補償式非彈性軟 X 光散射儀光束線配置圖。

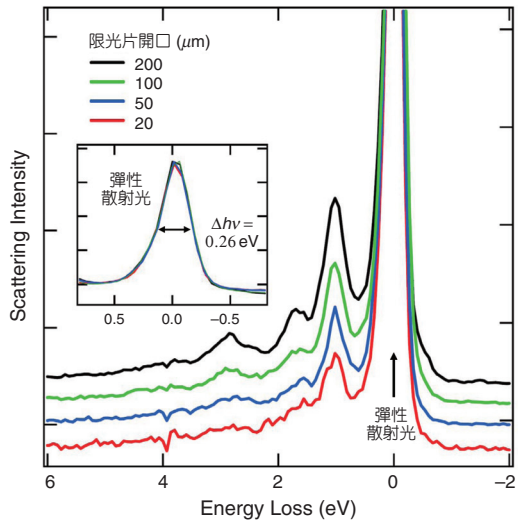


圖 6. NiO 單晶且表面為 [001] 方向之 L_3 -edge 共振式非彈性散射能譜。在此量測中，入射光能量為 857 eV，入射狹縫為 20 μm ，不同顏色的能譜代表在不同限光片開口 (20、50、100 或 200 μm) 下的測量結果。

的四個 d 軌域到 d 軌域躍遷。當入射光能量定在高於 L_3 -edge 吸收峰值 2 eV 時 (859 eV)，一個能量損失為 4.2 eV 的尖峰逐漸產生，且隨著入射光子的能量增加逐漸變強。這類型的低能量激發尖峰，主要來自於陰離子與陽離子間的電荷遷移激發態 (charge transfer excitations)，AGM-AGS 散射儀測量的能譜和使用傳統式散射儀結果的完全一致^(8,9)，實驗證明了能量補償式散射儀能譜的可信度。

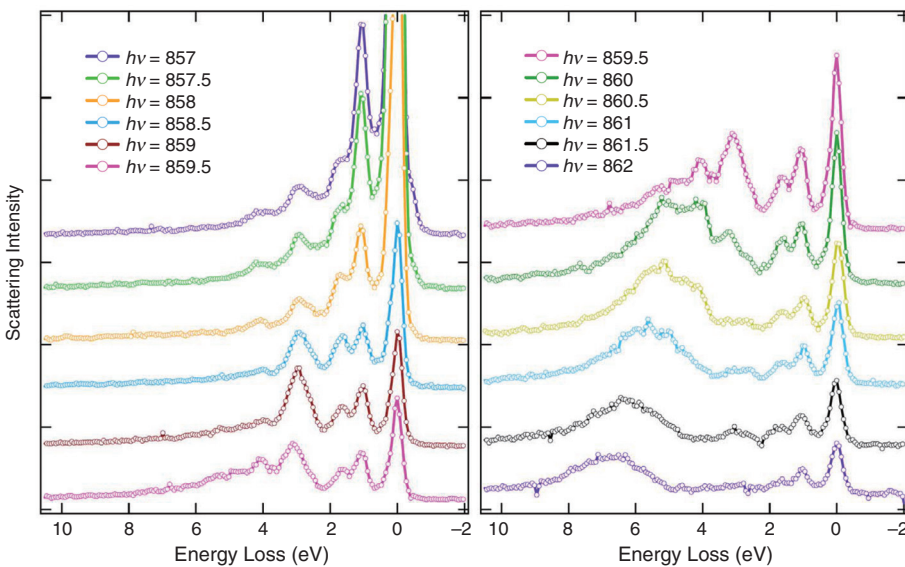


圖 7. NiO 單晶且表面為 [001] 方向之 L_3 -edge 共振式非彈性散射能譜。在此量測中入射狹縫為 20 μm ，限光片開口為 200 μm 。不同顏色的能譜代表在不同入射光能量 (857–862 eV，間隔 0.5 eV) 下的測量結果。

四、未來展望

能量補償式非彈性軟 X 光散射儀之能量解析力與量測效率主要取決於主動式光柵的品質。雖然主動式光柵之發明、設計、製作以及應用是同步輻射儀器界的重要創舉，備受國際矚目，但囿於現有主動式光柵的表面斜率尚不盡理想，可用的線刻範圍僅約 20 mm，而無法充分發揮能量補償原理所帶來的巨大效益。繼續研發、改進主動式光柵的品質乃是將 AGM-AGS 散射儀推向最高境界的不二法門。一對超高品質的光柵不僅可將能量解析力提升至 20,000，且可將現有 AGM-AGS 散射儀的測量效率提升約 50 倍。目前我們也著手於建置一座可維持樣品於超高真空狀態下的 6 m 半徑動量解析大型旋轉平台，以利進行凝態物理的能量色散實驗。配合預計於 2013–2014 年興建完成、開放使用的「台灣光子源同步加速器」之超高亮度軟 X 光光源，屆時座落在 NSRRC 的 AGM-AGS 光束線將會是領先全球、效能最佳的非彈性軟 X 光散射儀，而為探測物質微觀結構開啟令人振奮的新契機。

誌謝

感謝國家同步輻射研究中心科學研究組及研究設施組所有同仁的大力協助，使得此一研究工作得以順利完成。

參考文獻

1. A. Kotani and S. Shin, *Rev. Mod. Phys.*, **73**, 203 (2001).
2. C. T. Chen, *Nucl. Instrum. Methods*, **256**, 595 (1987).
3. C. T. Chen and F. Sette, *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, 1616 (1989).
4. 陳建德, 科儀新知, **19** (2), 97 (1997).
5. 馮學深, 黃良仁, 鍾世俊, 張劍虹, 曾金榮, 陳建德, 曾澤川, 王端正, 國家同步輻射研究中心簡訊, **54**, 19 (2003).
6. H. S. Fung, C. T. Chen, L. J. Huang, C. H. Chang, S. C. Chung, D. J. Wang, T. C. Tseng, and K. L. Tsang, *AIP Conf. Proc.*, **705**, 655 (2004).
7. 曾澤川, 王端正, 彭賢耀, 管建銑, 林家端, 國家同步輻射研究中心簡訊, **46**, 16 (2001).
8. G. Ghiringhelli, M. Matsubara, C. Dallera, F. Fracassi, R. Gusmeroli, A. Piazzalunga, A. Tagliaferri, N. B. Brookes, A. Kotani, and L. Braicovich, *J. Phys. Condens. Matter*, **17**, 5397 (2005).
9. H. Ishii, Y. Ishiwata, R. Eguchi, Y. Harada, M. Watanabe, A. Chainani, and S. Shih, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **70**, 1813 (2001).



黃詩雯小姐為國立交通大學電子物理研究所博士班學生。

Shih-Wen Hwang is currently a Ph.D. student in the Department of Electrophysics of National Chiao Tung University.



黃迪靖先生為美國德州大學奧斯汀分校物理博士，現任國家同步輻射研究中心研究員兼科學研究組組長。

Di-Jing Huang received his Ph.D. in physics from the University of Texas at Austin, USA. He is currently a scientist and the head of Scientific Research Division of National Synchrotron Radiation Research Center.



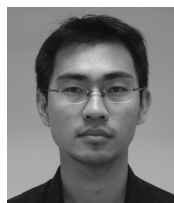
馮學深先生為國立中央大學物理博士，現任國家同步輻射研究中心助研究員。

Hok-Sum Fung received his Ph.D. in physics from National Central University. He is currently an assistant scientist of National Synchrotron Radiation Research Center.



黃筱妤小姐為國立清華大學先進光源科技學程博士班學生。

Hsiao-Yu Huang is currently a Ph.D. student of the science and technology of synchrotron light source program in National Tsing Hua University.



傅皇文先生為國立中央大學光電科學碩士，現任國家同步輻射研究中心研究助理。

Huang-Wen Fu received his M.S. in optical science from National Central University. He is currently a research assistant of National Synchrotron Radiation Research Center.



曾澤川先生為國立台灣大學機械碩士，現任國家同步輻射研究中心副工程師。

Tse-Chuan Tseng received his M.S. in mechanical engineering from National Taiwan University. He is currently an associate engineer of National Synchrotron Radiation Research Center.



王端正先生為國立清華大學材料工程博士，現任國家同步輻射研究中心研究員。

Duan-Jen Wang received his Ph.D. in material science and engineering from National Tsing Hua University. He is currently a scientist of National Synchrotron Radiation Research Center.



陳建德先生為美國賓夕凡尼亞大學物理博士，現任國家同步輻射研究中心特聘研究員暨中央研究院院士。

Chien-Te Chen received his Ph.D. in physics from the University of Pennsylvania, USA. He is currently a distinguished scientist of National Synchrotron Radiation Research Center and an academician of Academia Sinica.