

X 光繞射分析技術與應用

X-ray Diffraction Analysis: Techniques and Applications

楊仲準

Chun-Chuen Yang

X 光晶體繞射學為材料科技之一項重要分析技術。自 20 世紀末以來，由於電腦科技的進步，使得量化的晶體結構分析變為可能。因此學者可以藉由結構精算而獲得更加精確的晶體參數，並進一步分析材料的特性。本文將由 X 光粉末／多晶繞射分析技術出發，並藉由所獲得之晶體參數，介紹其延伸應用，以利讀者對於 X 光晶體繞射有更深一層之認識。

X-ray diffraction is an important technique for the materials analysis. Since the end of 20th century, the improvement of computer technology making the quantitative analysis of the crystal structure becomes reality. Scholars can get more accurate crystal parameters of materials with structure refinements, and improve their understanding and analysis. The X-ray powder/polycrystal diffraction analysis techniques and theory will be first introduced in this article. Furthermore, applications from these obtained crystal parameters will also be discussed and demonstrated.

一、簡介

X 光繞射技術的發展，始於 1912 年勞厄 (Max von Laue) 對光波通過晶體的研究。其後布拉格父子 (W. H. Bragg, W. L. Bragg) 使用 X 光繞射，成功地分析了簡單結晶鹽類的晶體結構，並進一步寫下簡潔優美的經典繞射公式： $n\lambda = 2d\sin\theta$ (布拉格定律)。自此，晶體的繞射分析技術開始具有系統化的理論基礎。其後經由許多物理學家的努力，X 光晶體繞射法已成為解析材料結晶結構的重要工具之一。尤其近年來透過快速發展的電腦運算技術，許多依據這些繞射理論所撰寫的程式紛紛推出。因此

研究者可以更加精確地獲得細部的晶體參數，進而導致材料基礎性質與物性機制的研究突飛猛進。

常見的固體材料依據其結晶程度，可以分成單晶 (single crystal)、多晶 (polycrystal) 與非晶態 (amorphous)。單晶為材料近乎完美的一種結晶狀態，由於原子排列整齊，方向性一致，且性質均勻，因此為材料晶體結構鑑定之首選。但通常單晶的成長十分困難，且不容易取得足夠大小的實驗樣品，因此多適用在少量的材料特性與結構的本質鑑定。多晶材料係指塊材 (bulk) 內部由許多不同晶向的小單晶所組成。不同單晶之間由晶域壁 (domain wall) 隔開。每一個單晶的大小介於奈米 (nm) 至數

十微米 (μm) 之間。由於塊材內部的每一個晶域單元具有不同指向，因此稱之為多晶。另一種常見的材料狀態，在晶面的取向上與多晶十分相似，一般稱之為粉體 (powder)。粉體材料為許多小顆粒之單晶或是多晶單元所組成的集合。由於不同顆的粉體顆粒單元其晶面空間取向並不一致，由巨觀角度而言，其對光的繞射行為猶如多晶一樣，因此常歸於一類加以探討。至於非晶材料其結晶長度約略止於一個單位晶格或一個化學式的大小。雖有短程有序之理論可以描述對光的散射行為，但較少應用在系統化的分析上。

二、分析原理

一張良好的多晶/粉末繞射譜圖需能提供精確的繞射峰位置、半高寬與正確的繞射峰相對強度比，如圖 1 所示。由此三個參數便可獲得晶體的晶形、晶格常數、鍵長、鍵角、原子熱運動之平均振幅、粒徑大小與所受到的應變等資訊。常見的粉末/多晶繞射分析程式便以繞射峰位置 2θ 、半高寬 W 與繞射峰相對強度這三個繞射特徵，來從事結構參數的計算。無論使用哪一種程式，在進行分析之前，必須先理解晶體繞射的基礎理論，方能得到正確的結果。在此針對繞射峰位置與繞射峰強度兩部分詳述如下：

1. 繞射峰位置

繞射峰 2θ 位置直接反映了繞射晶面的面距。而面距又隱含晶格常數的訊息。由布拉格定律，對於單一波長入射之光源，可將繞射峰的 2θ 位置改寫為：

$$2\theta = 2\sin^{-1} \frac{\lambda}{2d} \quad (1)$$

其中

$$d = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2 + 2\left(\frac{h}{a}\right)\left(\frac{k}{b}\right)\cos\gamma^* + 2\left(\frac{k}{b}\right)\left(\frac{l}{c}\right)\cos\alpha^* + 2\left(\frac{l}{c}\right)\left(\frac{h}{a}\right)\cos\beta^*}} \quad (2)$$

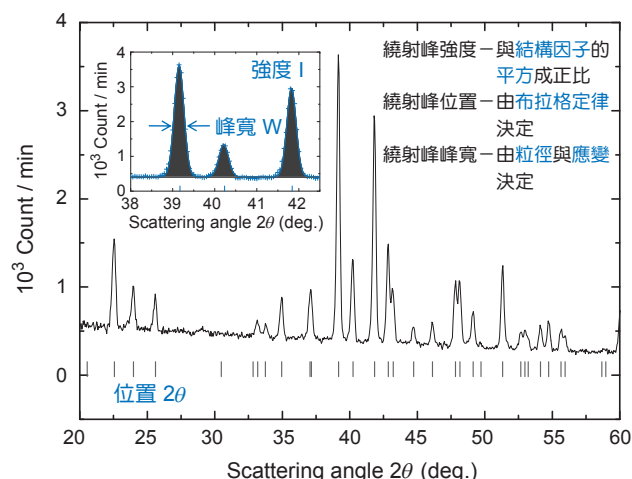


圖 1. 典型之粉末/多晶 X 光繞射譜圖，精確地獲得繞射峰強度 I (峰的積分面積)、位置 2θ 、與峰寬 W 為一張良好繞射譜圖的要素。

$$\begin{cases} \cos\alpha^* = \frac{\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha}{\sin\beta\sin\gamma} \\ \cos\beta^* = \frac{\cos\alpha\cos\gamma - \cos\beta}{\sin\alpha\sin\gamma} \\ \cos\gamma^* = \frac{\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma}{\sin\alpha\sin\beta} \end{cases} \quad (3)$$

a 、 b 、 c 分別為晶格長度； h 、 k 、 l 為米勒指標 (Miller index)； α 、 β 、 γ 分別為晶軸 $a-b$ 、 $b-c$ 與 $c-a$ 間的夾角⁽¹⁾。若兩晶軸之間的夾角均為 90° ，如立方晶系 (orthorhombic)、等角立方晶系 (tetragonal) 與正方晶系 (cubic)，則式子可簡化為：

$$2\theta = 2\sin^{-1} \left[\frac{\lambda}{2} \sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2} \right] \quad (4)$$

2. 繞射峰強度

繞射峰的強度與消光條件 (繞射峰出現與否)，

首先取決於結構因子 (structure factor) 是否為零。此外，重複因子 (multiplicity factor) 與溫度因子 (thermal factor) 則會造成相對強度的變化，假設一單位晶格中有 n 個原子，結構因子 $F(\mathbf{k})$ 可以寫為：

$$F(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^n f_i \cdot \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \quad (5)$$

f_i 為第 i 個原子的散射長度； \mathbf{k} 為入射波向量； \mathbf{r}_i 第 i 個原子在晶格中的位置。其中 f_i 正比於晶體中第 i 個原子的原子序。當入射波向量的差等於倒晶格向量時，干涉才會發生。因此 \mathbf{k} 常以米勒指標 (hkl) 代替。至於 \mathbf{r}_i 則以 i 原子在單位晶格中的相對位置來表示 (如圖 2 所示)。事實上，若要將每一個原子代入式 (5) 來計算，實為十分繁複的工作，不過透過晶體結晶的特殊對稱性，可以藉由對稱操作來減少計算的複雜度。一般而言，結晶的對稱性可以用「空間群」(space group) 來表示。空間群可以用來標記原子在單位晶格中的點對稱和空間對稱 (space symmetry) 性，一般記法為 $Apqr$ ，其中大寫字母 A 是表示晶格的類型， pqr 分別描述沿對稱軸的對稱操作。詳細的空間群與對應的消光條件列於表 1 中。因此僅需找出非消光條件的 (hkl) 的組合，再來計算對應的強度，這樣便可以大幅減少

計算所需的步驟。

此外，由於每一個米勒指標 (hkl) 均對應著一特定晶面的面距，但是 (hkl) 、 $(\bar{h}kl)$ 、 $(h\bar{k}l)$ 、 $(hk\bar{l})$ 、 $(\bar{h}\bar{k}l)$ 、 $(h\bar{k}\bar{l})$ 、 $(\bar{h}k\bar{l})$ 雖然具有不同的標示，卻都代表著相同的面距。因此在實際的計算上必須計入此一重複性，故稱之為重複因子 M_{hkl} 。其計算公式可寫成 $M_{hkl} = 2^n$ ，其中 n 為 h 、 k 、 l 三個指標中不為零的數目，例如 (103) 晶面其重複因子為 $2^2 = 4$ 。

除了重複因子外，溫度因子也是影響繞射峰相對強度的因素之一。其成因主要來自於晶格中原子的熱振動。假使式 (5) 中的第 i 個原子位置 \mathbf{r}_i ，因為熱振動所造成的平均振幅為 $\Delta\mathbf{u}_i$ ，則式 (5) 可以改寫成：

$$F_{hkl} = \sum_i f_i \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i + \Delta\mathbf{u}_i)} = \sum_i f_i \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} e^{i\mathbf{k} \cdot \Delta\mathbf{u}_i} \quad (6)$$

由於原子在空間中向正方向與負方向移動的機率相同，故其平均值為 0 而且 $\Delta\mathbf{u}_i$ 甚小，可以忽略高次項的貢獻，所以：

$$\begin{aligned} e^{i\mathbf{k} \cdot \Delta\mathbf{u}_i} &= 1 - \frac{1}{2}(\mathbf{k} \cdot \Delta\mathbf{u}_i)^2 \cong e^{-\frac{1}{2}(\mathbf{k} \cdot \Delta\mathbf{u}_i)^2} = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{4\pi}{\lambda}\right)^2 \sin^2 \theta \Delta\mathbf{u}_i^2} \\ &= e^{-8\pi^2 \Delta\mathbf{u}_i^2 \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} = e^{-2M_i} \end{aligned} \quad (7)$$

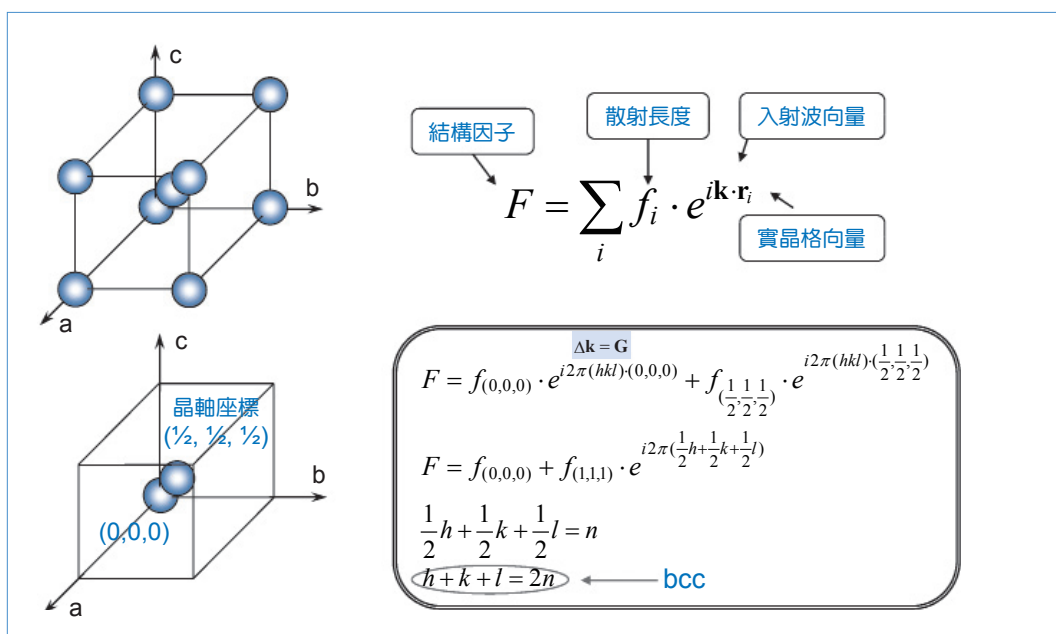


圖 2. 結構因子與繞射峰強度之關係。圖中以 bcc 之單位晶格為例，計算出 bcc 晶格的消光條件。

繞射面	不消光條件 (n 為整數)	消光詮釋	對稱符號
hkl	$h + k + l = 2n$	體心晶格	I
	$h + k = 2n$	C-面心晶格	C
	$h + l = 2n$	B-面心晶格	B
	$k + l = 2n$	A-面心晶格	A
	h, k, l 全奇或是全偶	面心晶格	F
	$\begin{pmatrix} h + k = 2n \\ h + l = 2n \\ k + l = 2n \end{pmatrix}$		
	$h + k + l = 3n$ $h + k + l = 3n$	菱形晶格基於六面指標 六面晶格基於菱形指標	R H
$0kl$	$k = 2n$	(100) 滑移面, $b/2$ 分量	$b(P, B, C)$
	$l = 2n$	(100) 滑移面, $c/2$ 分量	$c(P, C, I)$
	$k + l = 2n$	(100) 滑移面, $b/2 + c/2$ 分量	$n(P)$
	$k + l = 4n$	(100) 滑移面, $b/4 + c/4$ 分量	$d(F)$
$h0l$	$h = 2n$	(010) 滑移面, $a/2$ 分量	$a(P, A, I)$
	$l = 2n$	(010) 滑移面, $c/2$ 分量	$c(P, A, C)$
	$h + l = 2n$	(010) 滑移面, $a/2 + c/2$ 分量	$n(P)$
	$h + l = 4n$	(010) 滑移面, $a/4 + a/4$ 分量	$d(F)$
$hk0$	$h = 2n$	(001) 滑移面, $a/2$ 分量	$a(P, B, I)$
	$k = 2n$	(001) 滑移面, $b/2$ 分量	$b(P, A, B)$
	$h + k = 2n$	(001) 滑移面, $a/2 + b/2$ 分量	$n(P)$
	$h + k = 4n$	(001) 滑移面, $a/4 + b/4$ 分量	$d(F)$
hhl	$l = 2n$	(110) 滑移面, $c/2$ 分量	$c(P, C, F)$
	$2h + l = 2n$	(110) 滑移面, $a/2 + b/2 + c/2$	$n(P)$
	$2h + l = 4n$	(110) 滑移面, $a/4 + b/4 + c/4$	$d(F)$
$h00$	$h = 2n$	[100] 螺旋軸, $a/2$ 分量	$2_1, 4_2$
	$h = 4n$	[100] 螺旋軸, $a/4$ 分量	$4_1, 4_3$
$0k0$	$k = 2n$	[010] 螺旋軸, $b/2$ 分量	$2_1, 4_2$
	$k = 4n$	[010] 螺旋軸, $b/4$ 分量	$4_1, 4_3$
$00l$	$l = 2n$	[001] 螺旋軸, $c/2$ 分量	$2_1, 4_2, 6_3$
	$l = 3n$	[001] 螺旋軸, $c/3$ 分量	$3_1, 3_2, 6_2, 6_4$
	$l = 4n$	[001] 螺旋軸, $c/4$ 分量	$4_1, 4_3$
	$l = 6n$	[001] 螺旋軸, $c/6$ 分量	$6_1, 6_3$
$hh0$	$h = 2n$	[110] 螺旋軸, $a/2 + b/2$ 分量	2_1

表 1.
空間群之符號與對應的消光條件^(1,2)。

其中 $2M_i$ 為第 i 個原子之德拜-瓦勒因子 (Debye-Waller factor)。假設熱振動沿空間各方向的位移是各向等性，則可以定義 $U_{iso} = \Delta U$ ，以及 $B_{iso} = 8\pi^2 U_{iso}$ ，結合式 (7) 與 (8) 則

$$F_{hkl} = \sum_i f_i \cdot e^{ik \cdot r_i} e^{-2M} = \sum_i \bar{f}^T \cdot e^{ik \cdot r_i} \quad (8)$$

其中 \bar{f}^T 為考慮溫度效應的原子散射長度。由式 (7) 與 (8) 可看出，熱振動會使得繞射峰強度會隨著 $\sin\theta/\lambda$ 作指數性的衰減。總合結構因子、重複因子與溫度因子等效應，並考慮 X 光的勞倫茲極化因子 (Lorentz-polarization factor)，X 光對米勒指標為 (hkl) 繞射峰之繞射強度可寫為：

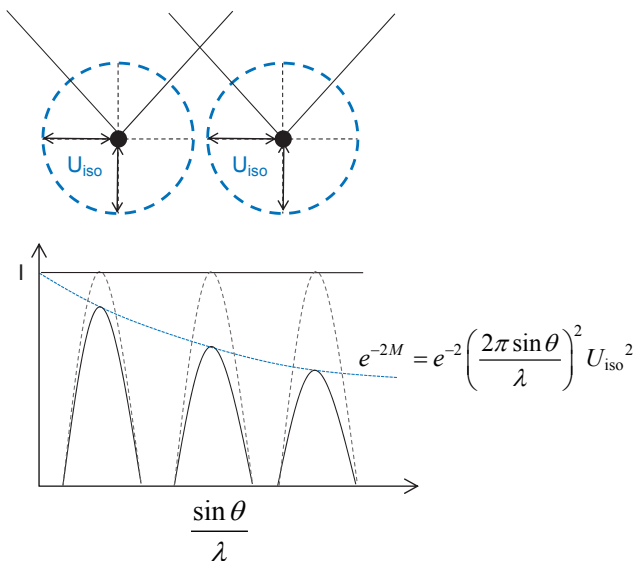


圖 3. 晶格中原子的熱振動所造成繞射峰隨 $\sin\theta/\lambda$ 衰減的校應。

$$I_{hkl} = C \cdot S \left[\frac{P_h + (1 - P_h) \cos^2 2\theta}{\sin \theta_{hkl} \sin 2\theta_{hkl}} \right] M_{hkl} |F_{hkl}|^2 \quad (9)$$

其中 C 為儀器常數、 S 為尺度因子、 P_h 為 X 光極化比率、 M_{hkl} 為重複因子、 F_{hkl} 為考慮熱振動後的結構因子。

三、結構精算之軟體與方法

在瞭解進行結構精算前的理論基礎後，再來介紹常用的結構精算軟體。一般常見粉末/多晶晶體繞射分析程式有 GSAS⁽³⁾ (General Structure Analysis System)、Fullprof⁽¹⁰⁾ 以及 X 光繞射儀廠商所撰寫搭配之軟體。其中 GSAS、Fullprof 為自由軟體，可以免費取得，而 X 光繞射儀廠商所搭配的精算軟體，由於多附上 JCPD-ICDD 與 ICSD 等晶體繞射資料庫提供查詢，因此需要額外收費。所以在使用人數上，以 GSAS 與 Fullprof 相對較多。在兩者中又以 GSAS 的使用者佔較高的比例，因此以下以 GSAS 軟體為主來介紹結構精算的概念。

GSAS 結構精算軟體其實為許多專為晶體結構計算的小程式與外掛程式所集成的套件。其適用的作業系統有 Windows、Mac OS X 與 Linux 版本。通常使用 EXPGUI 程式介面來做整合運算，

如圖 4 所示。GSAS 軟體的精算方法為假設一初步晶體模型 (通常用已知晶體結構的 cif 檔匯入或是手動輸入空間群、晶格常數與原子相對位置等參數)，將此模型與輸入的儀器參數結合 (實驗儀器所附的 prm 檔或是修改 GSAS 原始程式所附的 inst_xry.prm) 來模擬出一個完整的繞射譜圖。再將此一譜圖與實驗值相互比較，以最小平方方法來測試模型與實際晶體繞射的結果是否相符。若未達滿意值則需重新修改模型中的參數，反覆迭代運算以達到最佳解。此一擬合 (fitting) 晶體結構的方法，稱之為 Rietveld 精算法，在流程中所考慮的參數包含：

- (1) 繞射背景的強度。
- (2) 樣品量與偵測器效率所造成的強度倍率因子。
- (3) 晶格常數。
- (4) 樣品未切齊光軸造成繞射峰位置偏移的零點位移參數。
- (5) 因狹縫與繞射所造成的峰形變化。
- (6) 空間群。
- (7) 原子在晶體中的相對位置。
- (8) 溫度因子造成的高角度繞射峰強度降低。

以上等參數、運算的流程與實際的介面分別如圖 5 與圖 6 所示。所運用的原理與公式均不脫離公式 (1) 至 (9) 之間。其相關的教程可以在奧勒岡國家實驗室 (Argonne National Laboratory) 網站取得⁽⁴⁾，其他自由軟體如 Fullprof 或是飛利浦 (Philips) 所出商用版軟體 HighScore，均使用 Rietveld 精算法的相同流程。

四、結構精算之應用與實例

早期使用 JCPD X 光繞射資料庫比對法，僅能定性地獲得結構是否相同的訊息。但透過上述的結構精算法，研究者可以定量地獲得精確的結構參數。這些定量的結構參數，可以更進一步地推估更多的材料性質。下面列舉出幾種應用。

1. 雜項分析

在材料的合成上，有時因為環境、配藥比例誤差或者中間產物的形成，而造成雜質混於生成的樣品中。因此，透過結構精算分析可以定量地獲得雜質比例，進而改進合成的過程。圖 7 為使用高溫燒

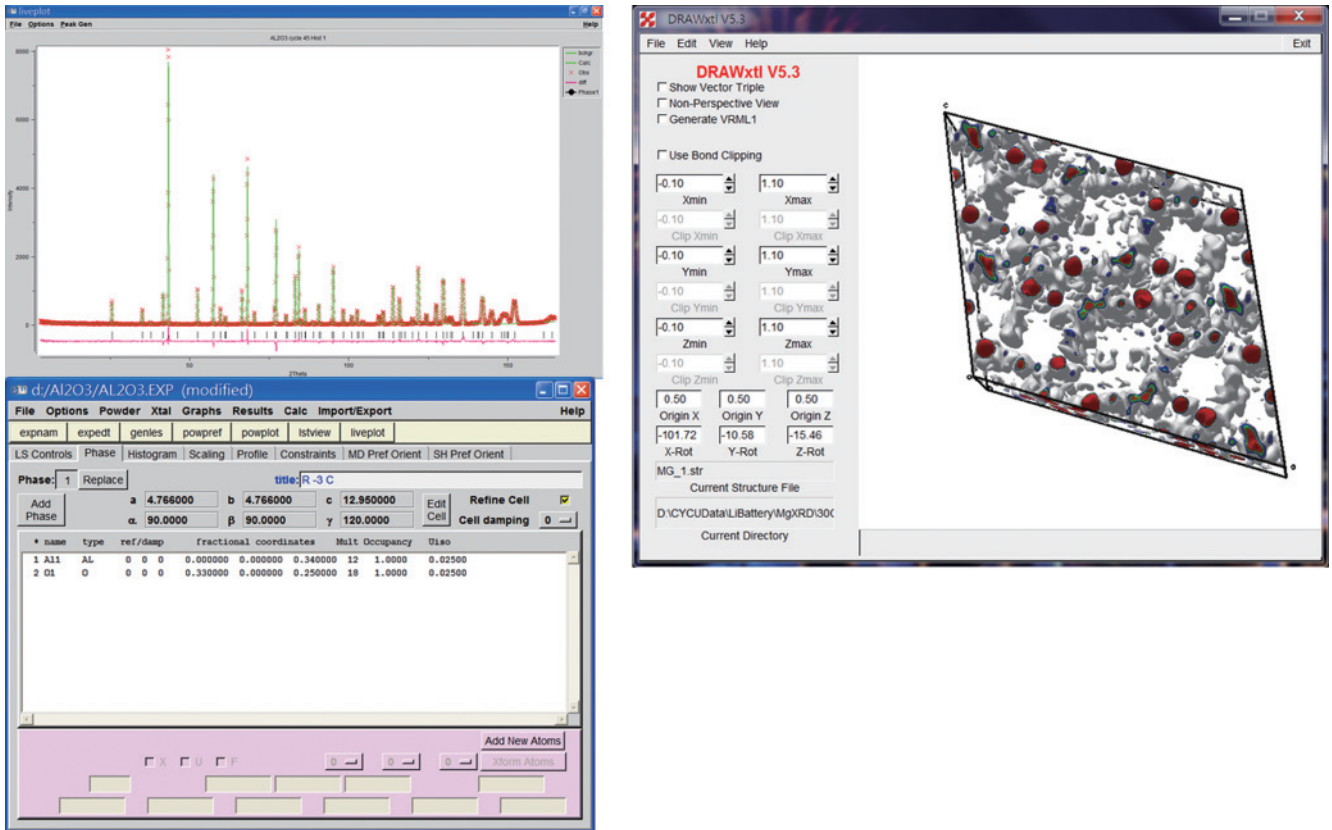


圖 4. GSAS 軟體的使用介面與晶體結構外掛程式 DRAWxtl。

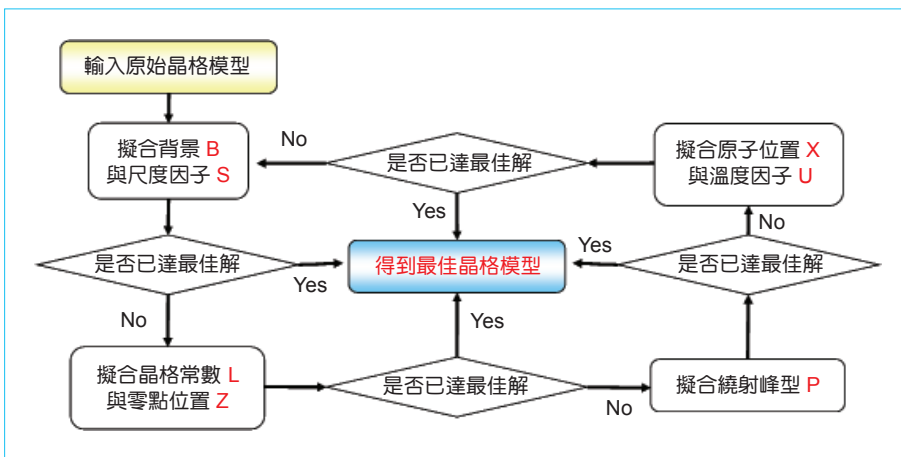


圖 5. GSAS 軟體的擬合流程。

結法預計要合成純相之 TbMnO_3 ，但其 X 光繞射分析顯示原料之一的 Mn_3O_4 出現在繞射譜圖中，且生成物與原料之莫耳比例為 13:7，雖然樣品製造失敗，但此一分析亦顯示在原料混合時可以減少 Mn_3O_4 的莫耳數，量值大約為生成物的 7/13 比例，便可達到純相的要求，這種方法可以減少因為試誤所浪費的人力、物力與時間。

2. 結構相分析

摻雜為材料改質的常見方法，摻雜是指在特定的原子位置上，依比例放入兩種或兩種以上的元素。事實上，一個原子位置並無法放入兩個以上的原子，所以摻雜的概念是一種數學上的平均。因此，摻雜對應的實際狀況是指原子隨機地放入每一個單位晶格中的同一特定位置，放入的總數目比依

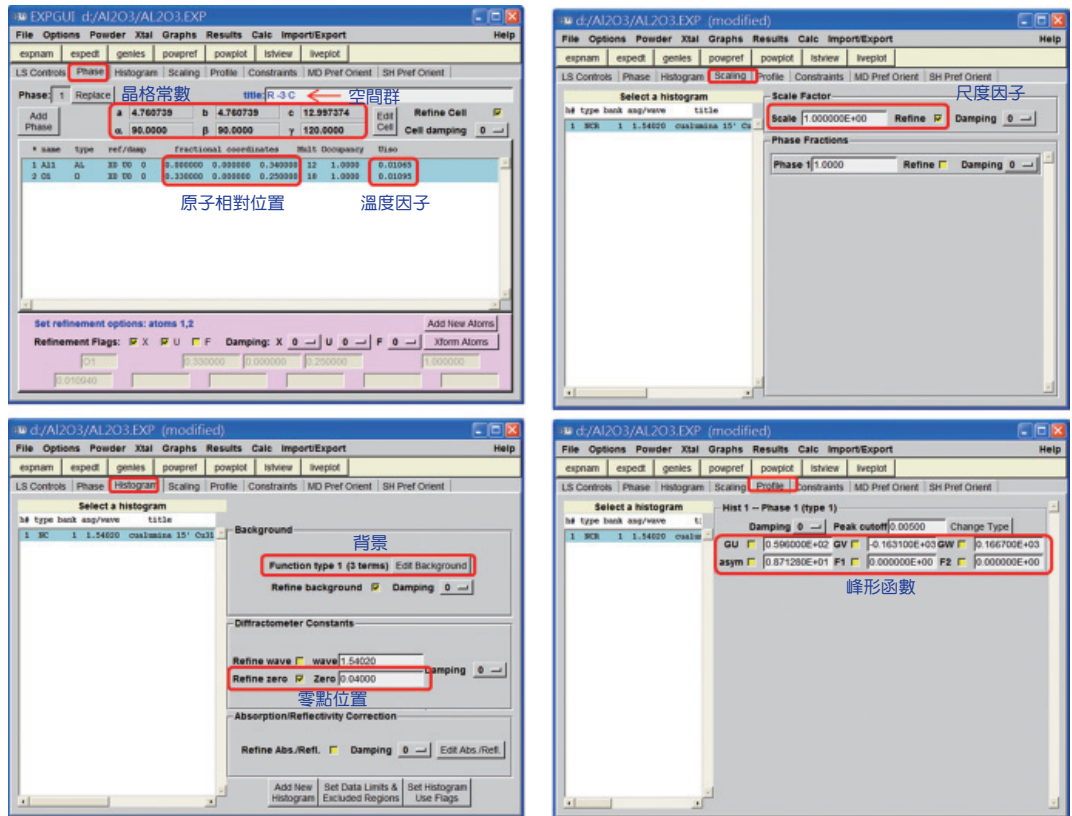


圖 6. GSAS 軟體的實際
擬合使用介面。

照摻雜的比例而定，這種排列法稱之為原子無序 (atomic disorder)。在繞射學上，此一位置的散射長度會等於各元素的散射長度，乘上考慮莫耳比後的算數平均數。而另一種摻雜方式則是兩種以上的元素，在此一特定的位置依序交錯排列放置，這種方式稱之為原子有序 (atomic order)。依據單位晶格的定義，這種排列具有有序性。為了包含完整的一個週期，必須將單位晶格的大小擴展至最小的重複週期。

以圖 8 為例， LaMnO_3 為欲摻雜的原型化合物，在原本的 La 與 Mn 原子處，分別摻雜了 50% 的 Ba 與 Ru 原子。圖 8(a) 與 8(b) 分別為原子無序 (空間群 $Pm\bar{3}m$) 與有序 (空間群 $Fm\bar{3}m$) 所對應的單位晶格大小。在實驗前針對這兩種空間群所做模擬分析可以發現，圖 8(c) 中的原子有序態會多出一系列的繞射峰。在許多狀況下，研究者常誤認這些繞射峰為雜質相或是中間產物。然而透過結構精算，卻可以分辨其實是來自於結構相的不同。最後，圖 8(d) 真實繞射譜圖是使用了原子無序模型

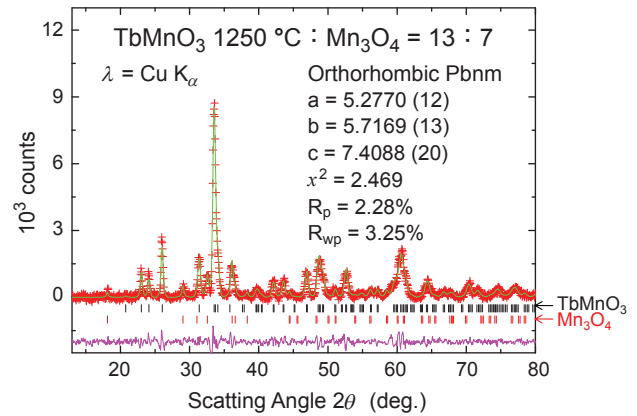


圖 7. 以 GSAS 軟體從事雜質分析。紅色十字代表實驗值；綠色實線代表擬合值；下方黑色與紅色短線分別代表 TbMnO_3 與 Mn_3O_4 的繞射峰出現位置；最下方紫色實線為實驗值與擬合值之差。經由精算，兩化合物在材料中的莫耳比為 13 : 7。

分析的結果。可以發現模型與實驗值相當符合。此種原子的排列方式可以用來解釋為何同樣的摻雜比例卻具有兩種不同電阻率的原因。

3. 傅立葉電子密度分析

因為 X 光繞射譜圖為材料中電子散射 X 光後，再交互干涉所形成。可將繞射譜圖配合精算出

的模型做傅立葉轉換，所得到的圖形便為傅立葉電子密度圖。由於原子間的鍵結常使得電子的軌域／空間分布發生形變。藉由傅立葉電子密度分析，可以得到較為接近的真實狀況。實際面上，可應用在孔洞材料的孔洞估計，以獲得平均的有效孔洞大小，如圖 9 所示。

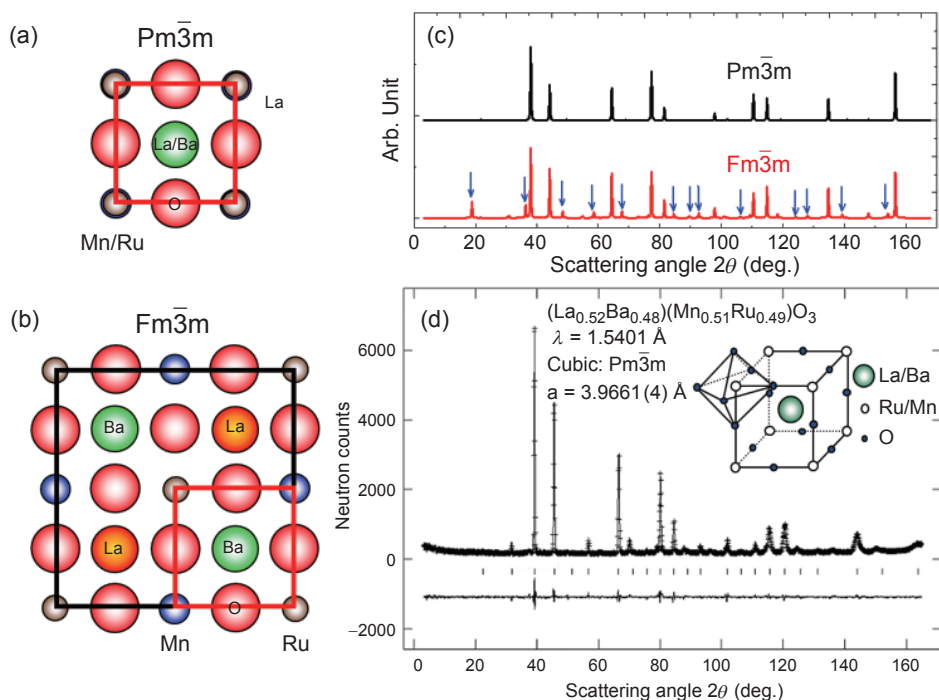


圖 8. 以 GSAS 軟體從事結構相分析。(a) 預期在 La 摻雜 Ba 的結構相，(b) 可能的結構相，(c) 兩種結構相的模擬比較，(d) 實際的結果與擬合分析。

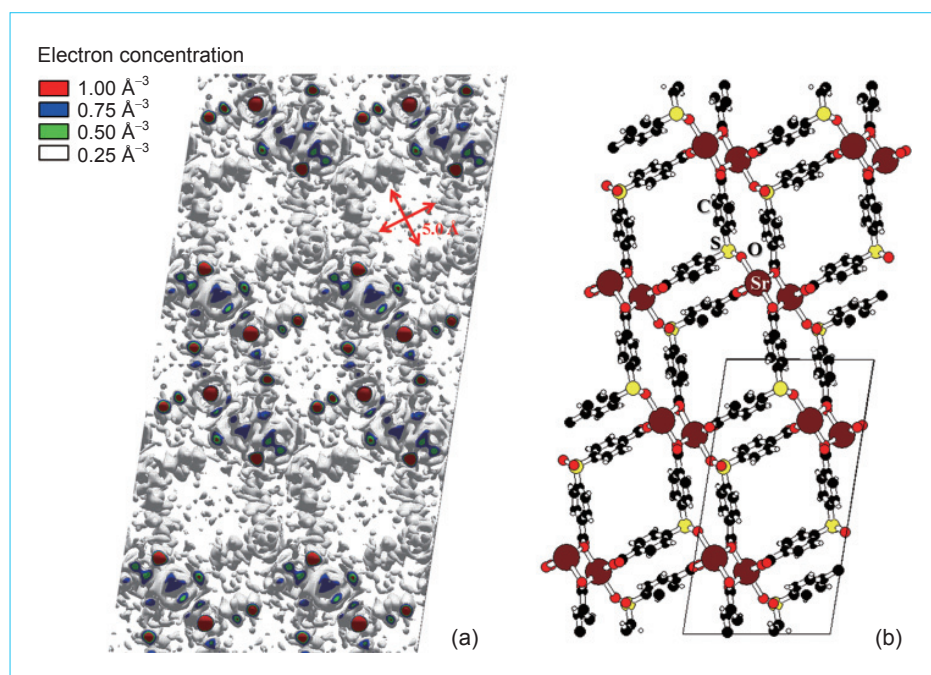
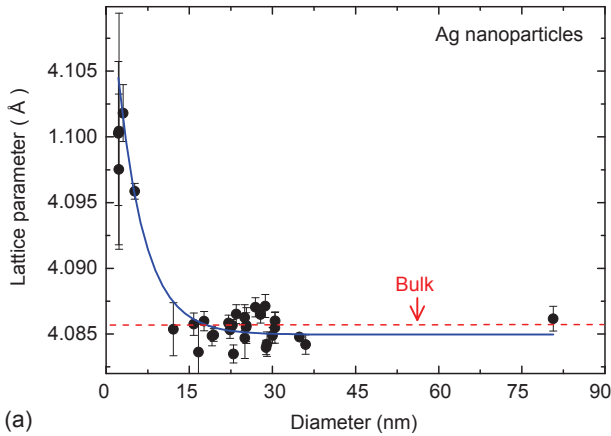


圖 9. 以 GSAS 軟體傅立葉電子密度分析。此圖為一新型孔洞材料，(a) 為電子密度圖，(b) 為對應的原子位置示意圖。圖中有效孔洞大小約為 5 Å。

4. 晶格常數分析

結構精算可以得到最基本的參數就是晶格常數。圖 10(a) 為不同粒徑奈米銀之晶格常數大小，顯而易見地，奈米銀的晶格常數隨著粒徑變小而增大，圖 10(b) 為 5 nm 之奈米銀晶格常數隨著溫度之變化，藉由此一方法可以得到材料的精確熱脹係數。



5. 粉粒體粒徑與應變分析

結構精算軟體為了擬合繞射譜圖，通常也必須計算各個角度繞射峰的半高寬。因此若能將其輸出，便可以透過 Scherr-Wilson 公式：

$$\left(\frac{\beta}{\tan \theta_0}\right)^2 = \frac{k\lambda}{L} \left(\frac{\beta}{\tan \theta_0 \sin \theta_0}\right) + 16e^2 \quad (10)$$

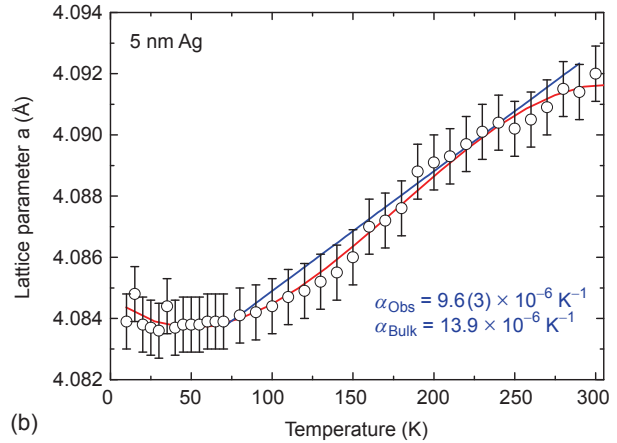
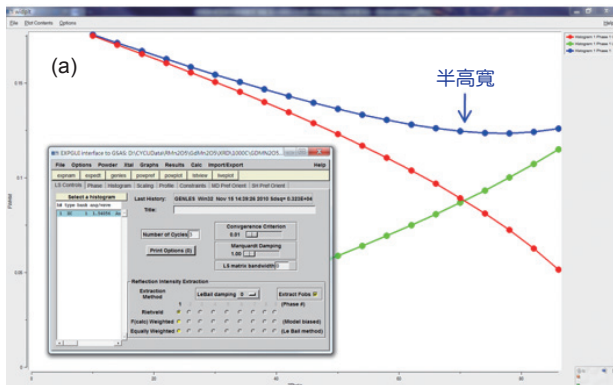


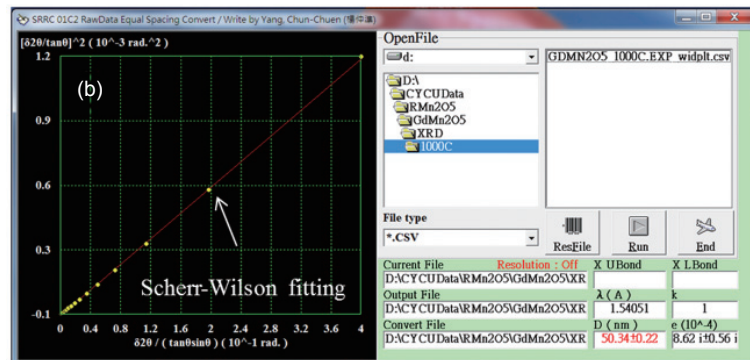
圖10. 晶格常數分析。(a) 奈米銀晶格常數隨粒徑大小的關係。(b) 5奈米銀微粒晶格常數隨溫度變化之關係圖。



Scherr-Wilson equation

$$\left(\frac{\beta}{\tan \theta_0}\right)^2 = \frac{k\lambda}{L} \left(\frac{\beta}{\tan \theta_0 \sin \theta_0}\right) + 16e^2$$

幾何形狀常數 波長 真實半高寬
 特定繞射角 平均粒徑 平均應變 $\langle \Delta d/d \rangle$



Gaussian : $B^2 = b^2 + \beta^2$
 Lorentz : $B = b + \beta$
 Unknown : $B = [(B - b)(B^2 - b^2)^{1/2}]^{1/2}$

B : 實驗所得之半高寬
 b : 儀器解析度之半高寬
 β : 樣品真實半高寬

$\bar{D} \approx 50 \text{ nm}$
 $\bar{e} \approx 8.62 \times 10^{-4}$

圖 11. 奈米粉粒體的粒徑分析。(a) GSAS 所獲得的半高寬對角度之關係圖，(b) 以 GSAS 外掛，將輸出的半高寬對角度關係做粒徑運算之畫面。

(a)

$$\sum_j e^{\frac{R_{ij}-d_{ij}}{0.37}} = V_i$$

(b)

Bond valence parameters

Cation	O	F	Cl	Cation	O	F	Cl
Ac ^{III}	2.24	2.13	2.63	Mn ^{IV}	1.753	1.71	2.13
Ag ^I	1.805	1.80	2.09	Mn ^{VII}	1.79	1.72	2.17
Al ^{III}	1.651	1.545	2.03	Mo ^{VI}	1.907	1.81	2.28
Am ^{III}	2.11	2.00	2.48	N ^{III}	1.361	1.37	1.75
As ^{III}	1.789	1.70	2.16	N ^V	1.432	1.36	1.80
As ^V	1.767	1.62	2.14	Na ^I	1.80	1.677	2.15
Au ^{III}	1.833	1.81	2.17	Nb ^V	1.911	1.87	2.27
B ^{III}	1.371	1.31	1.74	Nd ^{III}	2.117	2.008	2.492
Ba ^{II}	2.29	2.19	2.69	Ni ^{II}	1.654	1.599	2.02
Be ^{II}	1.381	1.28	1.76	Os ^{IV}	1.811	1.72	2.19
Bi ^{III}	2.09	1.99	2.48	P ^V	1.604	1.521	1.99
Bi ^V	2.06	1.97	2.44	Pb ^{II}	2.112	2.03	2.53
Bk ^{III}	2.08	1.96	2.46	Pb ^{IV}	2.042	1.94	2.43
Br ^{III}	1.81	1.72	2.19	Pd ^{II}	1.792	1.74	2.05
C ^{IV}	1.39	1.32	1.76	Pr ^{III}	2.135	2.022	2.50
Ca ^{II}	1.967	1.842	2.37	Pr ^{IV}	1.768	1.68	2.05
Ca ^{III}	1.904	1.811	2.23	Pr ^V	1.879	1.759	2.17
Ce ^{III}	2.151	2.036	2.52	Pu ^{III}	2.11	2.00	2.48
Ce ^{IV}	2.028	1.995	2.41	Rb ^I	2.26	2.16	2.65
Cf ^{III}	2.07	1.95	2.45	Re ^{VII}	1.97	1.86	2.23
Cf ^{IV}	1.632	1.55	2.00	Rh ^{III}	1.791	1.71	2.17
Cm ^{III}	2.23	2.12	2.62	Ru ^{IV}	1.834	1.74	2.21
Co ^I	1.692	1.64	2.01	S ^{VI}	1.644	1.60	2.02
Co ^{II}	1.70	1.62	2.05	S ^{VII}	1.624	1.56	2.03
Cr ^{II}	1.73	1.67	2.09	Sb ^{III}	1.973	1.90	2.35
Cr ^{III}	1.724	1.64	2.08	Sb ^V	1.942	1.80	2.30
Cr ^{VI}	1.794	1.74	2.12	Sc ^{III}	1.849	1.76	2.23
Cs ^I	2.42	2.33	2.79	Se ^{IV}	1.811	1.73	2.22
Cu ^I	1.593	1.6	1.85	Se ^V	1.788	1.69	2.16
Cu ^{II}	1.679	1.60	2.00	Si ^V	1.624	1.58	2.03
Dy ^{III}	2.036	1.922	2.41	Sm ^{III}	2.088	1.977	2.466
Er ^{III}	2.010	1.906	2.39	Sn ^{II}	1.984	1.925	2.36
Eu ^{II}	2.147	2.04	2.53	Sn ^{IV}	1.905	1.84	2.28
Eu ^{III}	2.076	1.961	2.455	Sc ^{II}	2.118	2.019	2.51
Fe ^I	1.734	1.65	2.06	Ta ^V	1.920	1.88	2.30
Fe ^{II}	1.759	1.67	2.09	Tb ^{III}	2.049	1.936	2.427
Ga ^{III}	1.730	1.62	2.07	Tc ^{IV}	1.977	1.87	2.37
Gd ^{III}	2.065	1.95	2.445	Te ^V	1.917	1.82	2.30
Ge ^{IV}	1.748	1.66	2.14	Tb ^{IV}	2.167	2.07	2.55
H ^I	0.95	0.92	1.28	Ti ^{III}	1.791	1.723	2.17
Hf ^{IV}	1.923	1.85	2.30	Ti ^{IV}	1.815	1.76	2.19
Hg ^I	1.90	1.81	2.28	Tl ^I	2.172	2.15	2.56
Hg ^{II}	1.93	1.90	2.25	Ti ^{III}	2.003	1.88	2.32
Ho ^{III}	2.023	1.908	2.401	Tm ^{III}	2.000	1.842	2.38
I ^V	2.00	1.90	2.38	U ^{IV}	2.112	2.034	2.48
I ^{VII}	1.93	1.83	2.31	U ^V	2.075	1.966	2.46
In ^{III}	1.902	1.79	2.28	V ^{III}	1.743	1.702	2.19
Ir ^{II}	1.916	1.82	2.30	V ^{IV}	1.784	1.70	2.16
K ^I	2.13	1.99	2.52	V ^V	1.803	1.71	2.16
La ^{III}	2.172	2.057	2.545	W ^{VI}	1.921	1.83	2.27
Li ^I	1.466	1.360	1.91	Y ^{III}	2.014	1.904	2.40
Lu ^{III}	1.971	1.876	2.361	Yb ^{III}	1.985	1.875	2.371
Mg ^{II}	1.693	1.581	2.08	Zn ^{II}	1.704	1.62	2.01
Mn ^{II}	1.790	1.698	2.13	Zr ^{IV}	1.937	1.854	2.33
Mn ^{III}	1.760	1.66	2.14				

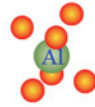
(c)

Vector	Length	Optr Cell	Neighbor atom coordinates		
All_A11	2.6507 (15)	-4 0 0 1	0.00000	0.00000	0.14801
All_A11	2.79059 (26)	-101-1-1 0	-0.66667	-0.33333	0.31468
All_A11	2.79059 (26)	-101 0-1 0	0.33333	-0.33333	0.31468
All_A11	2.79059 (26)	-101 0 0 0	0.33333	0.66667	0.31468
All_O1	1.9711 (6)	1 0 0 0	0.30650	0.00000	0.25000
All_O1	1.9711 (6)	2 0 0 0	0.00000	0.30650	0.25000
All_O1	1.9711 (6)	3 0 0 0	-0.30650	-0.30650	0.25000
All_O1	1.8555 (4)	104 0-1-1	0.02683	-0.33333	0.41667
All_O1	1.8555 (4)	105 0 0-1	0.33333	0.36016	0.41667
All_O1	1.8555 (4)	106-1-1-1	-0.36016	-0.02683	0.41667

(d)

Example - Al₂O₃

$$\sum_j e^{\frac{1.651-d_{ij}}{0.37}} = V_i(\text{Al})$$



$$3 \times e^{\frac{1.651-1.9711}{0.37}} \approx 3 \times 0.421 \approx 1.263$$

$$3 \times e^{\frac{1.651-1.8555}{0.37}} \approx 3 \times 0.575 \approx 1.726$$

2.989 v.u.

圖 12. 價數分析。(a) Bond valence sum 公式，(b) 所有元素對 O、F、Cl 鍵結的 bond valence sum 參數，(c) GSAS 精算所得到的氧化鋁鍵長，(d) 實際計算過程。

計算粉粒體的平均大小與平均應變。式 (10) 中 β 為樣品扣除儀器解析度的真實半高寬； k 為與粉粒體集合形狀有關的常數； λ 為入射光的波長； L 為粒徑大小； θ_0 為繞射峰的位置； e 為平均應變。圖 11 為應用 GSAS 與外掛軟體，將輸出的半高寬對角度的關係轉換成平均粒徑與應變的示意圖。

6. 價數分析

在結構精算完成後，由於可獲得精確的鍵長值，透過 bond valence sum (BVS) 理論⁽⁵⁾可以獲得元素所對應的價數。圖 12(a) 與 12(b) 分別為 BVS 公式與各元素對氧、氟、氯這三個元素的 BVS 參數。透過這個參數表將圖 12(c) 中由 Al₂O₃ 繞射譜圖精算所得到的鍵長代入運算，這樣便可以得到試樣中 Al 的真實價數，可以發現實驗值 (2.989 v.u.)

與理論值 (3 v.u.) 相當接近。因此 BVS 理論結合結構精算法也不失為一量測價數的簡便方法，這種技巧也可用來判斷混價的過渡金屬化合物價數。

7. 磁性－電子組態分析

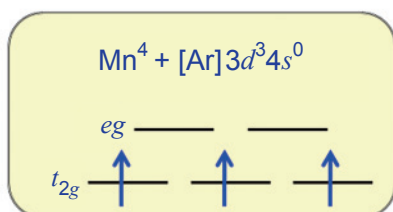
3d 過渡金屬元素的磁性質可以使用其電子組態來推估。由於不同的電子組態會造成不同的離子半徑大小，如果可以得知精確的離子半徑大小，便能初步預估順磁磁化率的性質。圖 13 為一錳氧化物經由結構精算推估磁性的流程，結構精算給出平均 Mn-O 鍵長。在考慮與周圍鍵結元素的數目 (n 軸座標) 後，便可由 Shannon⁽⁶⁾ 的離子半徑表查出 Mn 的電子組態與價數。藉由有效磁矩的計算公式以及居禮定律常數 C 的定義，便可預測材料在變溫磁化率量測中不同溫度下的順磁磁化率訊號強度。

(a)

Vector	Length	Opstr Cell	Neighbor atom coordinates		
Mn(1)_O(3)	1.939(5)	1 -1 0 0	0.04103	0.25000	0.01928
Mn(1)_O(3)	1.939(5)	2 1 -1 0	-0.04103	-0.25000	-0.01928
Mn(1)_O(7)	1.897(8)	1 0 -1 0	0.10537	-0.04568	0.27403
Mn(1)_O(7)	1.897(8)	-1 0 1 0	-0.10537	0.04568	-0.27403
Mn(1)_O(8)	1.950(9)	1 0 0 -1	0.14553	-0.03213	-0.21224
Mn(1)_O(8)	1.950(9)	-1 0 0 1	-0.14553	0.03213	0.21224

(c) $\langle \text{Mn-O} \rangle = 1.93 \text{ \AA}$ $\therefore \text{O}^{2-}$ 六軸座標 = 1.40 \AA Mn 離子半徑 = 1.93 \AA - 1.40 \AA = 0.53 \AA $\therefore \rightarrow$ Mn 為 Mn^{4+} (六軸座標, 0.53 \AA)

(d)



$$\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{s(s+1)} = 2\sqrt{\frac{3}{2}(\frac{3}{2}+1)} = 3.87\mu_B$$

$$3.87\mu_B = 2.828\sqrt{C} \rightarrow C \approx 1.87 \text{ emu/mole} \cdot \text{K}$$

(b)

MN+2	3D	5	IV	HS	.80	.66
			V	HS	.89	.75 C
			VI	LS	.81	.67 E
				HS	.970	.830 R*
			VII	HS	1.04	.90 C
			VIII		1.10	.96 R
MN+3	3D	4	V		.72	.58
			VI	LS	.72	.58 R
				HS	.785	.645 R*
MN+4	3D	3	IV		.53	.39 R
			VI		.670	.530 R*
MN+5	3D	2	IV		.47	.33 R
MN+6	3D	1	IV		.395	.255
MN+7	3P	6	IV		.39	.25
			VI		.60	.46 A
O -2	2P	6	II		1.21	1.35
			III		1.22	1.36
			IV		1.24	1.38
			VI		1.26	1.40
			VIII		1.28	1.42

圖 13. 磁性—電子態分析。(a) GSAS 精算所得到的錳氧鍵長，(b) Shannon 之離子半徑表，(c) 價數計算過程，(d) 以錳的價數，推估變溫磁化率的居禮常數。

除了前面列出的七種外，事實上還有更多的應用可供討論，如以鍵長鍵角的變化、解釋拉曼光譜的位移，或者以熱振動獲得的 X 光德拜溫度 (X-ray Debye temperature) 來計算材料中的聲速等。由於篇幅所限不一一列舉。

五、結論

X 光粉末/多晶繞射結構精算法可以提供相較於過去 JCPD 資料庫比對法更多的晶體資訊量。藉由電腦科技的輔助，使得研究者可以更加地發揮 X 光晶體繞射的強大威力，並精確地了解材料的參數與性質。

參考文獻

- 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 (1996).
- M. J. Buerger, *X-Ray Crystallography*, New York: John Wiley & Sons (1942).
- A. C. Larson and R. B. von Dreele, *Generalized Structure Analysis System*, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos,

NM (1986). 程式下載位置：<https://subversion.xor.aps.anl.gov/trac/EXPGUI>

- http://www.aps.anl.gov/Xray_Science_Division/Powder_Diffraction_Crystallography/
- N. E. Brese and M. O'Keefe, *Acta Cryst.*, **192**, B47 (1991).
- R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **751**, A32 (1976).
- International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. III.
- ICDD-JCPDS, <http://www.icdd.com/>; ICSD, <http://icsd.ill.fr/icsd/index.php>, 其中 ICSD 網站可以 DEMO 的方式查詢與使用晶體資料庫, 並可以模擬繞射譜圖。
- H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65. (1969).
- Rodriguez-Carvajal, J. "FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis", Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, p. 127, Toulouse, France (1990).
程式下載位置：<http://www-llb.cea.fr/fullweb/fp2k/fp2k.htm>



楊仲準先生為國立中央大學物理系博士，現任中原大學物理系助理教授。Chun-Chuen Yang received his Ph.D in physics from National Central University. He is currently an assistant professor in the Department of Physics at Chung Yuan Christian University.