

面內低掠角 X 光繞射於二維材料晶體分析之應用

The Application of In-plane Grazing Incidence X-ray Diffraction to the Crystal Analysis of 2-dimensional Material

王尉霖、丘坤安、陳維鈞、蕭健男、陳峰志

Wei-Lin Wang, Kun-An Chiu, Wei-Chun Chen, Chien-Nan Hsiao, Fong-Zhi Chen

一般傳統 X 光繞射分析模式容易被近期熱門的二維材料之幾何結構形貌所限制。具有搭載非共面式 X 光偵測器手臂之 X 光繞射儀，其繞射儀之面內低掠角 X 光繞射分析技術在此被應用於分析與討論二維二硫化鎢。在分析氧化鋁基板上所製備之二維二硫化鎢的過程中，不同的面內低掠角 X 光繞射掃描模式於此被採用，其中包含以面內低掠角進行兩倍角掃描以及試片側面環狀式掃描。在面內低掠角 X 光繞射模式下，兩倍角掃描用於確認二維二硫化鎢之晶體結構，側面環狀式掃描則用於確認二維二硫化鎢與氧化鋁基板間的晶體方位關係。兩種面內低掠角 X 光繞射掃描模式皆被驗證並可定義出二維材料的晶體結構與晶體方位的相關性。此 X 光繞射模式確實可有效率的應用於分析鑑定與建構二維材料與基板的晶體幾何關係。

The mechanism of ordinary X-ray diffraction analyses is easily limited by the geometric structure of popular 2-dimensional (2D) materials. The in-plane grazing incidence diffraction (IP GID) technique of an X-ray diffraction spectrometer installed with a non-coplanar detector arm is hereby utilized to analyze the crystal properties of 2D tungsten disulfides (WS_2). The practical analysis of 2D WS_2 films deposited on (001) Al_2O_3 substrates is carried out and discussed through various IP GID modes including θ - 2θ scan mode and annular phi-angle scan mode. In IP GID analyses, θ - 2θ scan mode is used to confirm the crystal structure of 2D WS_2 material and annular phi-angle scan mode is chosen to define the crystal orientation relationship between 2D WS_2 and its substrate. Both X-ray examination modes are verified to be capable of analyzing material crystal structure and crystal orientation relationship. The final geometric relationship of 2D material and its substrate can be efficiently built up.

一、前言

X 光繞射 (X-ray diffraction, XRD) 為一項目前極為成熟之材料分析檢測技術。一般普遍固態材料分析之 X 光繞射皆遵循布拉格定律 (Bragg's Law) 的 $n\lambda = 2d\sin\theta$ ， d 為晶體晶面間

距， θ 為 X 光入射路徑與晶面之夾角， λ 為 X 光之波長， n 為一整數。而藉由待測材料所產生之繞射圖譜 (diffraction pattern) 中的繞射訊號峰所對應之角度值 (2θ) 去比對 X 光繞射資料庫 (JCPDS-international centre for diffraction data)，則可辨識待測材料的元素種類與晶體性質⁽¹⁾。

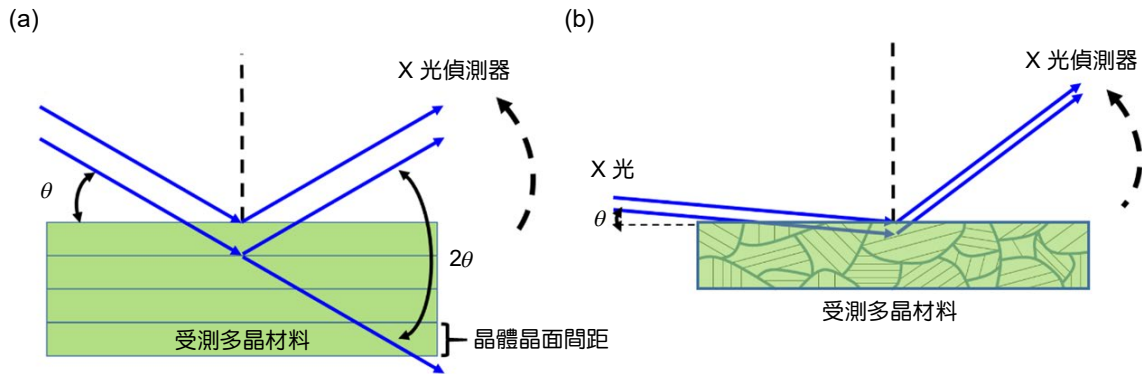


圖 1. 傳統 X 光繞射 (a) θ - 2θ 掃描模式與 (b) 低掠角入射掃描模式示意圖。

在分析一般薄膜材料上，目前普遍被廣為用之的 X 光繞射模式為 θ - 2θ 掃描模式 (θ - 2θ scan mode) 與低掠角掃描模式 (grazing incidence diffraction mode, GID mode)。此兩種模式被 X 光繞射儀器製造商歸類為共面式 (coplanar) 掃描行為。共面之定義為 X 光光源入射試片的路徑、受測物表面法線、繞射向量與 X 光偵測器移動路徑皆處於同一平面下，如圖 1(a) 與圖 1(b) 中之示意。在 X 光繞射儀實際作動中，可藉由兩種方式達到 θ - 2θ 之關係，一個是 X 光入射，受測材料試片傾斜後，表面與 X 光路徑呈現 θ 角，而對向之偵測器以兩倍 θ 角移動進行掃描，亦或是固定試片，擺動 X 光光源與 X 光偵測器，同樣使其與試片關係呈現如圖 1(a) 所示。此種所謂之 θ - 2θ 掃描模式基本上只會得到平行受測試片表面之晶體平面的繞射訊號，因此多用於檢測多晶厚膜、織構行為之材料膜以及單晶塊材或磊晶薄膜，而若是粉末材料的總量足夠狀況下同樣也可使用此一模式。實際操作下，於不同視角之 X 光繞射儀的運作狀態則如圖 2(a) 與圖 2(b) 中的照片所呈現。

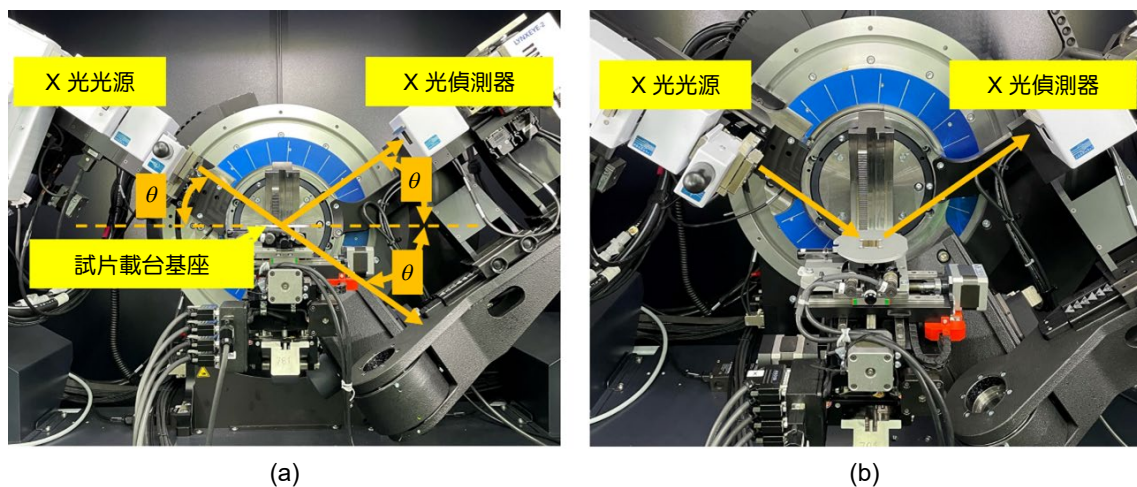


圖 2. X 光繞射儀於 θ - 2θ 掃描模式之 (a) 側視角與 (b) 斜俯視角下實際作動狀態。

而當受測的多晶材料厚度變薄時，例如幾十個奈米的程度以下，縱向上的晶粒數量必然減少，為增加 X 光可被繞射的範圍與 X 光可繞射的晶面數量，便可採用低掠角掃描模式，其差異為 X 光以低的掠射角 (θ 角約 1–5 度) 進入受測材料表面，由於受測材料或薄膜內仍具有極大量隨機排列的晶粒，相較於一般 θ - 2θ 模式，X 光以低掠射角度進入材料後，便可增長 X 光於受測材料內的行進路徑，以此提高遇到不同角度的晶面之數量與機率，如圖 1(b) 所繪，而偵測器可作大角度掃描以取得各角度當下符合布拉格定律之隨機晶面的繞射訊號。在低掠角掃描中，布拉格繞射主要存在於試片中晶粒的內部，而非圖 1(a) 所呈現試片與 X 光路徑的 θ - 2θ 之關係。而當粉末材料數量稀少，難以在載具上覆蓋足夠厚度時，同樣也可使用低掠角掃描模式。

二、二維材料

一般直觀而言，物質或材料的存在可使用立體的概念呈現，便是在所謂的三維度空間中以 X、Y 與 Z 三軸來描繪表達材料的結構與形貌。二維材料則是壓縮某一軸至幾個奈米的厚度，甚至是幾個原子層的厚度，讓材料呈現極扁平的狀態，而在巨觀上當某一軸的部分幾乎可被忽略時，看起來便像只有在二維的平面中延伸。常見的二維材料研究有像是眾所周知的石墨烯 (graphene) 以及近期被熱烈討論的過渡金屬硫族化合物 (transition metal dichalcogenides, TMDs)。

當一薄膜或材料呈現二維度的形貌時，傳統共面式的 X 光繞射檢測技術便容易被材料的立體結構給侷限。已知 X 光繞射是建立在晶體平面間的建設性干涉而得到其繞射 X 光訊號強度。因此當一受測材料只具有 2 至 4 層原子層時，所存在的晶面間距數量太少，因而所能得到之繞射強度便會急遽下降，若二維材料薄膜製備於某一基板上時，其受測材料的繞射強度常常幾乎無法明確辨識。更遑論是單一原子層的薄膜材料，基本上根本不具備建設性干涉的條件。在目前二維材料的檢測分析大多仰賴其它儀器技術進行定性分析，如拉曼光譜儀 (Raman spectrometer)，原子力顯微鏡 (atomic force microscope, AFM) 以及穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscope, TEM) 來進行鑑定⁽²⁻⁷⁾。在拉曼光譜分析中，主要依據材料分子水平震動所產生的特徵峰形貌進行判定。而原子力顯微鏡則可直接針對二維材料進行表面掃描來進行薄膜厚度判定。拉曼光譜儀與原子力顯微鏡皆屬於有效率的檢測方式。然而以上方式主要是對一般材料物理特性亦或是形貌上的定性來分析描述。而若要對二維材料晶體行為進行分析，基本上會採以穿透式電子顯微鏡去分析，但此法屬於破壞性分析，整體分析過程所需時間也較長。由於 X 光繞射技術既屬於非破壞性檢測又可對材料晶體行為進行分析，基於材料分析效率的觀點，更多元的 X 光繞射儀分析技術便因應而生。

三、面內低掠角X光繞射

面內低掠角繞射模式 (in-plane grazing incidence diffraction mode, IP GID mode) 在 X 光繞射儀器製造商則被歸類為非共面式 (non-coplanar) X 光繞射。圖 3 為面內低掠角繞射模式示意圖，此模式之作動方式依照三維度空間 X、Y 與 Z 三軸來進行表達。灰色實線為 X 光行進路線，X 光之光路會與試片表面形成極低的夾角關係，由於 X 光為具有極短波長 (1.54 Å) 的不可見光，有別於可見光，對 X 光而言，受測材料的折射率皆小於 1。在當 X 光以極低角

度入射試片表面後，會形成偏折效應，在圖 3 中之掠射角 θ_i 達到臨界角度時，X 光入射試片後會朝向試片表面微微偏折，如黃色箭頭所指，爾後進而以幾乎平行試片表面的路徑行進^(8,9)，此時可將 X 光視為在試片上薄膜表面內部水平行進。此掠射角度取決於 X 光與試片關係校正的結果，一般大多材料最終會呈現約在 0.3 度附近，此角度比起傳統低掠角模式之 X 光入射試片之夾角更小，且其設定所產生之物理意義也有所不同。

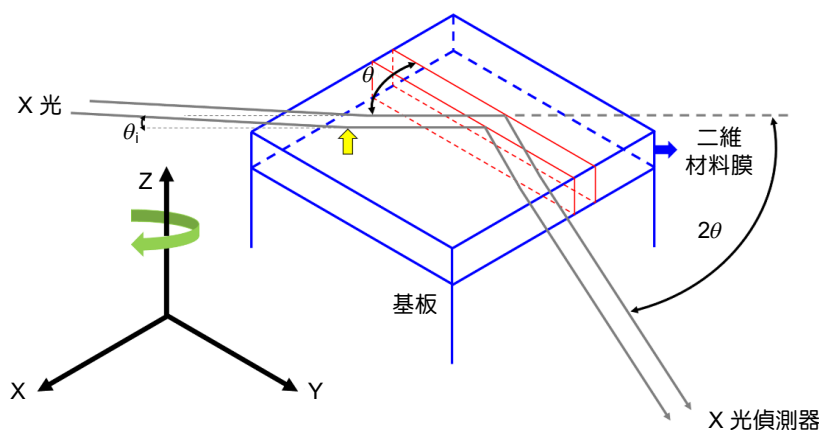


圖 3. 面內低掠角 X 光繞射於二維薄膜材料之立體空間幾何示意圖。

當水平行進之 X 光與待測二維薄膜之晶面 (圖 3 中紅色虛實框線所表示) 達到布拉格繞射角的 θ 角，則可產生繞射訊號，在此稱之為面內繞射。繞射後之 X 光如同入射之 X 光離開試片表面後，便被對向之 X 光偵測器以 2θ 角掃描所接收。該掃描模式也可以將 Z 軸作為轉軸，針對試片做水平旋轉，此旋轉角於此定義為 ϕ 角。在此模式下的 X 光繞射過程中，X 光光源入射路徑、受測物表面法線、繞射向量與 X 光偵測器移動路徑並無在同一平面中，因此被歸類為非共面式 (non-coplanar) 掃描行為。在此可發現同為低掠角繞射，但非共面式的面內低掠角繞射之儀器整體作動方式有別於前言中所述的共面式低掠角繞射儀的作動行為。由圖 3 的示意圖也可清楚明白，當材料或待測膜 Z 軸被壓縮至原子層等級使材料達到低維度時，此種模式即可轉而藉由 X 光與垂直試片表面的晶面進行繞射而得到足夠強度的 X 光繞射訊號，畢竟二維材料在沿著 X 與 Y 軸方向上仍具有大量的晶體平面間距，因此最終便可清楚判定材料的晶體性質。

圖 4 與圖 5 為不同視角下的 X 光繞射儀實際在進行面內低掠角繞射時之機構狀態。從圖 4 與圖 5 中 X 光光源、試片與 X 光偵測器的關係可發現，此一模式可視為將圖 2 中的操作模式轉 90 度後平躺進行運作。在圖 5 的照片中，可清楚看到 X 光偵測器掃描的弧形擺動路徑與圖 2 中的掃描模式呈現垂直關係，而 X 光光源器固定，對試片載台作水平轉動 ϕ 角進行 θ - 2θ 掃描。

四、二維材料的製備與定性

本文以近期被熱烈討論的過渡金屬硫族化合物作為面內低掠角繞射分析應用的二維材料，於此選用二硫化鎢 (tungsten disulfides, WS_2) 進行討論。在二維二硫化鎢薄膜的分析上，容易也被廣泛使用的分析儀器為拉曼光譜儀，於拉曼光譜中，二硫化鎢具有兩個主要的特徵

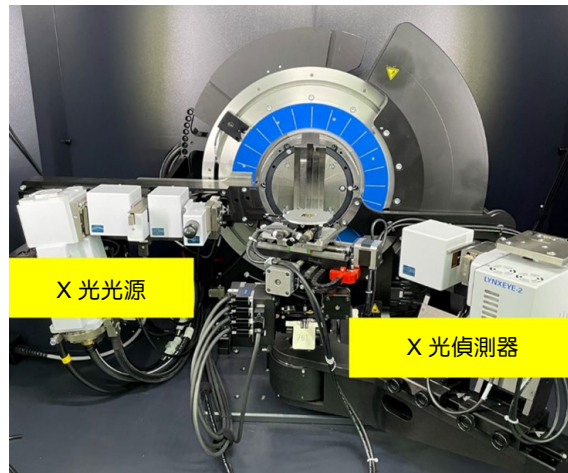


圖 4. X 光繞射儀於面內低掠角 X 光繞射掃描模式下之實際作動狀態。

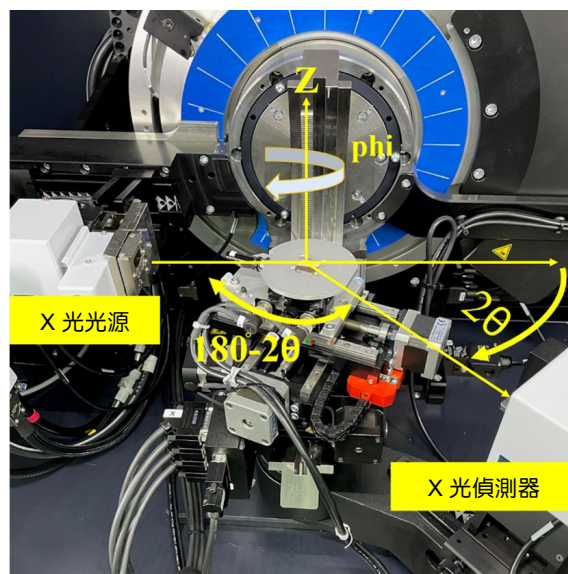


圖 5. X 光繞射儀於面內低掠角 X 光繞射掃描模式下，機構空間幾何標示圖。

峰值，一個位於 $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$ 的 E_{2g}^1 ，其代表分子在水平方向的震動，另一個是位於 $\sim 420 \text{ cm}^{-1}$ 的 A_{1g} ，其為分子在垂直軸上的震動^(3,4)。於材料晶體結構中，二硫化鎢之晶體結構屬於六方晶系 (hexagonal)，其空間群 (space group) 為 P63/mmc，結構上具有典型的六軸對稱性，單位晶胞的 a 軸與 b 軸長度皆為 3.15 \AA ，c 軸長度則為 12.32 \AA 。在 X 光晶面繞射中，二硫化鎢主要的繞射晶面為 (002)、(100) 以及 (110)，該三者之 2θ 角分別為 14.364° 、 32.769° 及 58.495° (JCPDS #84-1398)。

於此，在二硫化鎢的製備上，基板選擇常見俗稱藍寶石 (sapphire) 的氧化鋁 (aluminum oxide, Al_2O_3) 單晶作為基板，基板表面之晶面則為 c 面的 (001)，製程上採用台灣儀器科技研究中心所自製的爐管 (furnace) 式化學氣相沉積 (chemical vapor deposition, CVD) 系統，以氧化鎢 (tungsten trioxide, WO_3) 粉末做為鎢的前驅物，以硫化氫 (hydrogen sulfide, H_2S) 氣體做為硫化之前驅氣體，製程溫度可達 1000° ，製程中的背景壓力為 $10-30 \text{ Torr}$ 。

圖 6(a) 為光學顯微鏡針對沉積後的二硫化鎢拍攝所得之代表性影像，從照片中可看出氧化鋁基板上遍佈大量片狀三角形結構，其形貌與許多相關研究相符。其三角形為二硫化鎢朝水平面成長後的典型結構樣貌，其厚度大多由一至三層二硫化鎢所構成，總厚度約略一至三奈米^(10, 11)，在此厚度下，由於在 X 及 Y 軸平面延伸尺寸足夠的狀況下，光學顯微鏡仍可觀察到其片狀形貌^(2, 4-6)。經由穿透式電子顯微鏡的選區電子繞射圖 (selected area electron diffraction pattern, SAED pattern) 分析，已有相關研究鑑定出三角形朝上之晶面為二硫化鎢的(001)面，三個邊則為六方晶二硫化鎢的棱柱面 (prismatic plane)，其晶面為 {100}，且三角形構造具有單晶之行為⁽⁴⁻⁷⁾。在定性上，圖 6(b) 為檢測後的拉曼光譜，從光譜中可明顯的看出兩個代表二硫化鎢的主要特徵峰值，分別為位於 354.8 cm^{-1} 的 E_{2g}^1 以及位於 417 cm^{-1} 的 A_{1g} ，其中， E_{2g}^1 代表分子水平震動的特徵峰，而 A_{1g} 則代表分子垂直方向的震動。根據圖 6 中顯示結果可知，二維的二硫化鎢可成功於爐管式化學氣相沉積系統中製備而成。

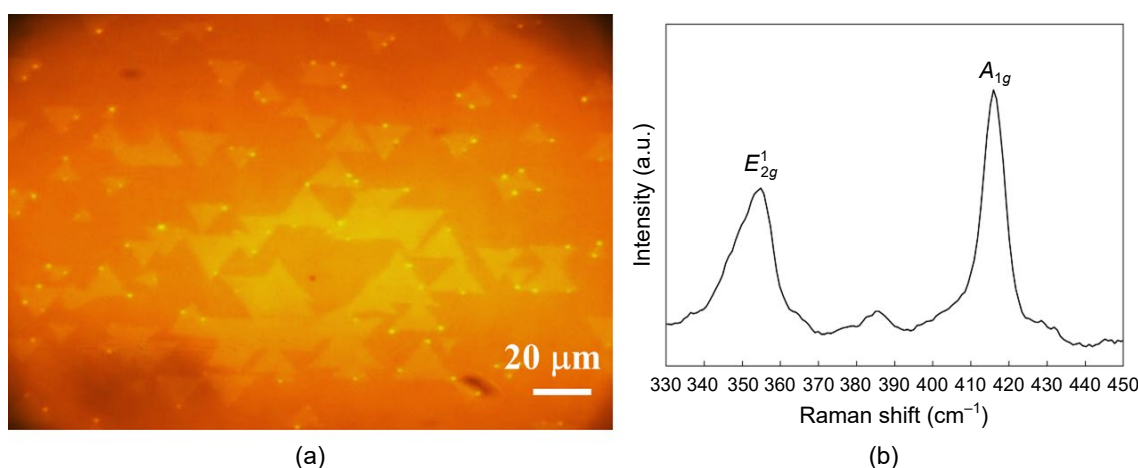


圖 6. (a) 二維二硫化鎢之光學顯微鏡影像，(b) 典型二維二硫化鎢之拉曼光譜。

五、面內低掠角 X 光繞射應用於二維材料晶體之分析

在這裡應用於二維二硫化鎢材料晶體行為分析之 X 光繞射儀為具有掛載非共面式 X 光偵測器手臂 (non-coplanar X-ray detector arm) 的 Bruker D8 Discover。於試片材料開始分析前，必需對 X 光與試片之關係進行校正，於此已知基板材料為氧化鋁單晶，因此便針對氧化鋁晶面對準做為出發。氧化鋁的晶體結構為菱方晶 (rhombohedral) 系，以氧化鋁的 (001) 面作為投射面，該晶體幾何形貌之上視圖如圖 7 所繪，黑色實線描繪出菱方的單位晶胞輪廓。從圖 7 可看出，將三個菱方拼湊後便得一六邊形，圖中紅色實線對應到氧化鋁的 (110) 面，藍色實線箭頭則為 X 光路徑。氧化鋁 (110) 面之 X 光繞射訊號會出現在 X 光繞射圖譜中 2θ 為 37.768° 的位置 (JCPDS #81-1667)，因此可知該面與 X 光入射路徑之夾角 θ 為 18.884° 。基板與 X 光的初步對準動作便可進行，根據圖 1(a) 中布拉格繞射的基礎下，將 X 光光源器與對向之 X 光偵測器設定至符合氧化鋁 (110) 面之繞射條件的關係下，此關係換句話說便是移動 X 光光源器與 X 光偵測器達到兩者夾角為 142.232° ($180^\circ - 37.768^\circ$ ，如圖 5 表示)，在此轉動試片基座 ϕ 角，當 ϕ 角旋轉至氧化鋁 (110) 面達到布拉格繞射角條件而得到繞射訊號時，便是氧化鋁 (110) 面與 X 光入射路徑的夾角為 18.884° 之位置，

此時也可得知氧化鋁 (110) 面在試片中的方位。由上述的流程，可知到氧化鋁 (110) 面與 X 光繞射儀的幾何關係類似圖 1(a) 中之幾何關係，只是在實體空間上，此面內掠角繞射幾何關係相較於圖 1(a) 之表示，需視為躺平於基座上，另外，在此模式下 ϕ 角的旋轉會決定 X 光入射時的 θ 角，而在傳統繞射中之圖 1(a) 的模式下，基座旋轉 ϕ 角並不影響 X 光入射的 θ 角。

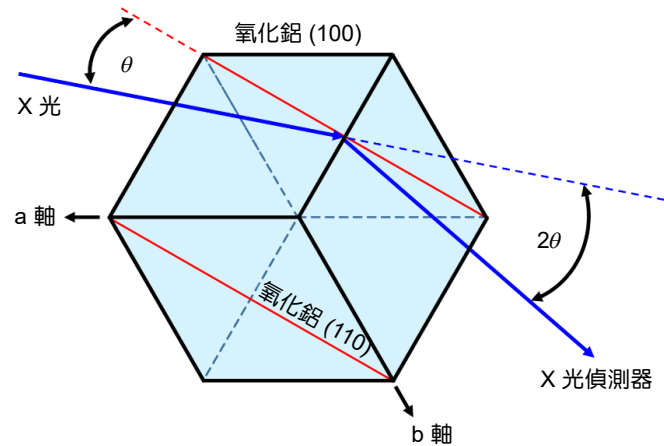


圖 7. 氧化鋁 (001) 上視圖與 X 光路徑之幾何關係圖。

在找出氧化鋁 (110) 面後，便可將 X 光光源的路徑與氧化鋁 (110) 面設定至平行關係，開始進行試片旋轉 ϕ 角 (等於 X 光入射到晶面之 θ 角)，且 X 光偵測器進行 2θ 掃描。圖 8 便為此模式下 2θ 掃描後所得之 X 光繞射圖譜，由圖中可看到，氧化鋁出現明顯的 (110) 面與 (220) 面的繞射訊號，而二維的二硫化鎢則出現可辨識之 (100) 面與 (200) 面的繞射訊號，以及微乎其微的 (110) 面的繞射訊號。以圖 1 的概念為基礎，可大致了解二維二硫化鎢的 (100) 面平行氧化鋁基板的 (110) 面。而由於二硫化鎢 (110) 面的訊號過於微弱，研判在氧化鋁基板上的二硫化鎢具有一明顯且主要的排列方式，然而在精準的分析二維二硫化鎢與氧化鋁間的晶體關係上，則可進一步採用面內 ϕ 角掃描模式來鑑定二硫化鎢與氧化鋁晶體間的關係。以圖 7 為例，已知氧化鋁 (110) 面與 X 光路徑的 θ 角，面內 ϕ 角掃描模式首先需將 X 光光源器與 X 光偵測器之相對位置固定於該 θ 角之關係下，如同前段描述尋找氧化鋁 (110) 面的方式，使氧化鋁 (110) 面進入此幾何關係後必產生繞射，爾後只旋轉基座，在此設定 ϕ 角旋轉角度從負 75 度至正 75 度，總涵蓋範圍為 150 度，此掃描模式同樣可藉由圖 5 的照片更清楚明白繞射儀實際作動下的狀態。圖 5 中的 Z 軸旋轉便代表基座的 ϕ 角旋轉，照片中的 X 光光源器與 X 光偵測器在掃描過程中保持固定，只旋轉基座的狀態下也可看成針對試片進行側向環狀掃描。圖 9(a) 便是對氧化鋁基板進行面內 ϕ 角掃描所得之繞射圖譜，圖譜中可明顯看出在基座旋轉下，每轉 60 度便會出現一強度明確之訊號，對照晶體結構的幾何關係，如圖 7 所示，紅色實線所代表的氧化鋁 {110} 各平面夾角為 60 度，因此在面內 ϕ 角掃描過程中，在試片旋轉下，每隔 60 度便會讓 X 光對其中一個氧化鋁 {110} 面形成繞射。以相同的手法，以圖 7 為例，概念上設想將氧化鋁的 (110) 面更換為二硫化鎢的 (100) 面，也可對二硫化鎢的 (100) 面進行面內 ϕ 角掃描。依照二硫化鎢 (100) 繞射 2θ 角為 32.769 度，將 X 光光源器與 X 光偵測器擺動至兩者夾角成為 147.231 度，同樣使試片旋轉角度範圍為 150 度，最終所得之面內 ϕ 角掃描繞射圖譜於圖 9(b) 所示。圖 9(b) 同樣

顯示出每隔 60 度便出現一次二硫化鎢的繞射訊號，結果一樣符合六方體棱柱面的對稱性。在執行氧化鋁 {110} 面的面內 ϕ 角掃描與二硫化鎢 {100} 面的面內 ϕ 角掃描的切換過程中，並無移動載台基座上之試片，只單純改變 X 光光源器與 X 光偵測器相對的角度關係，因此可直接比對圖 9(a) 與圖 9(b) 兩者中繞射訊號峰的關係。於圖 9 中的比對結果可明確看出，在 ϕ 角轉動至特定角度時，可分別得到氧化鋁 {110} 與二硫化鎢 {100} 的繞射，且每個訊號峰間距皆為 60 度。其結果表示氧化鋁 {110} 與二硫化鎢 {100} 互相平行，此結果與圖 8 的初步判定一致，而訊號峰分別皆間隔 60 度的夾角則對應到晶體呈現六方體的排列型態。以圖 8 的結果與圖 9 進一步的佐證，可推斷出二維二硫化鎢於氧化鋁 (001) 面的基板上呈現出如圖 12(a) 所繪的幾何關係。圖 12(a) 中淺藍色六方形代表氧化鋁 (001) 面，黃色三角形代表光學顯微鏡下片狀三角形的二維二硫化鎢且同為 (001) 面朝上，其中，氧化鋁 (110) 與二硫化鎢 (100) 呈現相互平行的關係。

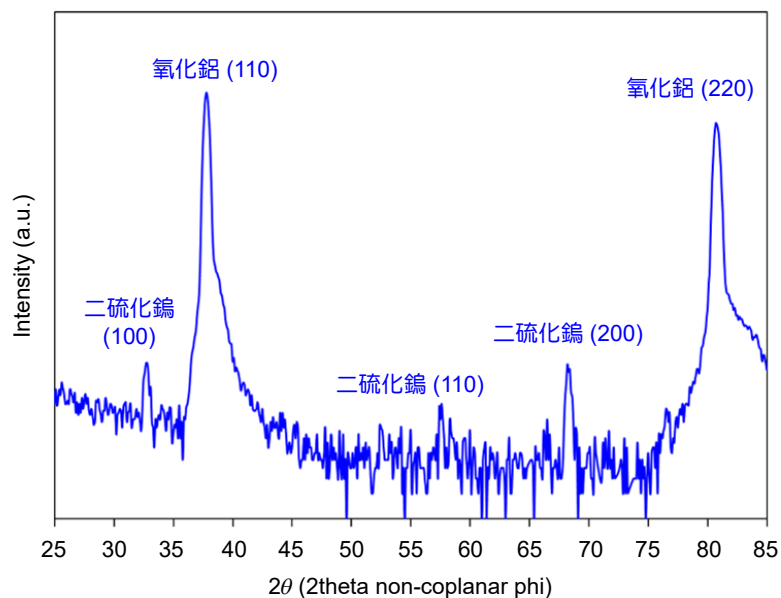


圖 8. 二維二硫化鎢之面內低掠角 X 光繞射之 θ - 2θ 掃描繞射圖譜。

一般而言，二維二硫化鎢成長行為多少會受到製程參數影響，在此，為更進一步討論不同的面內低掠角 X 光繞射數據，將取另一種製程條件下的二硫化鎢做分析討論。圖 10 的面內低掠角 X 光繞射圖譜結果則來自於另一個有別於圖 8 之試片的參數。從圖 8 與圖 10 的比較，可明顯看出二硫化鎢繞射訊號強度的消長，圖 8 明顯是以二硫化鎢 (100) 面為主，然而圖 10 中的二硫化鎢則是具有明確較強的 (110) 面訊號，而 (100) 面則相對微弱，顯然此試片之二硫化鎢晶體行為有別於圖 8 之試片。以前述面內 ϕ 角掃描的手法，同樣對氧化鋁 (110) 面做面內 ϕ 角掃描，而二硫化鎢部分，由於此試片的 (110) 面訊號較強，在此便對二硫化鎢 (110) 面進行面內 ϕ 角掃描，其兩者結果如圖 11(a) 與圖 11(b) 所呈現。圖 11(a) 為氧化鋁基板之繞射結果，與圖 9(a) 一致，因為是明確的氧化鋁基板，所以並無差異。圖 11(b) 則與圖 9(b) 卻有著極大的差異，有別於圖 9(b) 顯示出單純間隔 60 度一個二硫化鎢 {100} 的繞射峰，圖 11(b) 中二硫化鎢 {110} 總共出現五個繞射峰且間隔各為 30 度。細分圖 11(b) 的 ϕ 角掃描繞射訊號，可將對齊圖 11(a) 中氧化鋁 {110} 訊號的三個二硫化鎢 {110}

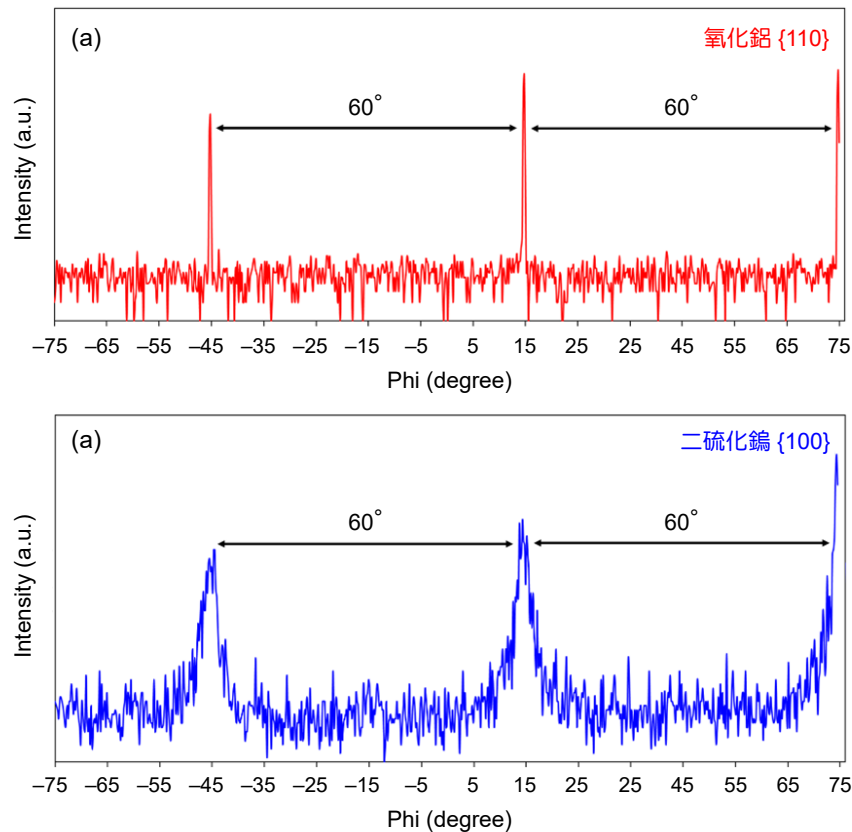


圖 9. 二維二硫化錳於面內低掠角 X 光繞射下所得 (a) 氧化鋁 {110} 與 (b) 二硫化錳 {100} 之 phi 掃描繞射圖譜。

視為同一組，此三個訊號強度較強且訊號峰半寬細窄如同氧化鋁基板 {110} 的訊號峰一樣，此組三個訊號峰間隔同樣各為 60 度，可知此組二維二硫化錳與 (001) 面氧化鋁基板間的晶體關係為二硫化錳 (110) 面平行氧化鋁 (110) 面，幾何結構示意圖如圖 12(b) 所繪。圖 12(b) 中，黃色三角形同樣為片狀三角形的二硫化錳，其中，黃色三角形中以藍色實線所標示的則為二硫化錳的 (110) 面，也是該三角形的高，幾何行為呈現氧化鋁 (110) 面與二硫化錳 (110) 面相互平行的關係。在圖 11(b) 中，另一組具有較低繞射強度且半寬較寬的兩根訊號峰，其兩者間隔同樣為 60 度，但對比圖 11(a) 中的氧化鋁 {110} 的繞射訊號位置則移動了 30 度，此結果可先參考圖 10 的面內低掠角 2θ 掃描的繞射圖譜，已可看出該圖譜具有明顯可辨識之二硫化錳 (100) 面與 (110) 面的訊號，根據此 θ - 2θ 掃描的概念基礎，表示在此試片上，二硫化錳的 (100) 面與二硫化錳的 (110) 面皆平行氧化鋁的 (110) 面，因此表示，該試片上之二維二硫化錳具有兩種明確的排列方式，一種為如圖 12(b) 的關係，此幾何關係是此試片上主要且具有大量的形成，另一種晶體幾何關係則如圖 12(a) 所示，二硫化錳 (110) 面與氧化鋁 (110) 面具有 30 度的夾角。根據圖 10 的二硫化錳 (100) 面的訊號強度與圖 11(b) 中較弱較寬的繞射訊號可知圖 12(a) 中的二硫化錳數量與品質皆不若圖 12(b) 中的二硫化錳來的好。綜觀圖 12，圖 12(b) 的黃色三角形與圖 12(a) 之黃色三角形間旋轉了 30 度，因而造成在圖 11(b) 中二硫化錳 {110} 面每隔 30 度便會出現一次繞射訊號。而如同前一試片，此試片雖具有兩種排列方式，但此兩種二維二硫化錳一樣是於 (001) 面氧化鋁基板上成長出 (001) 面朝上的晶體行為。經由上述流程之應用，面內低掠角 X 光繞射分析技術可在不破壞試片的狀況下，快速了解不同製程參數條件下所得之二維二硫化錳與其基板間的晶體幾何關係。

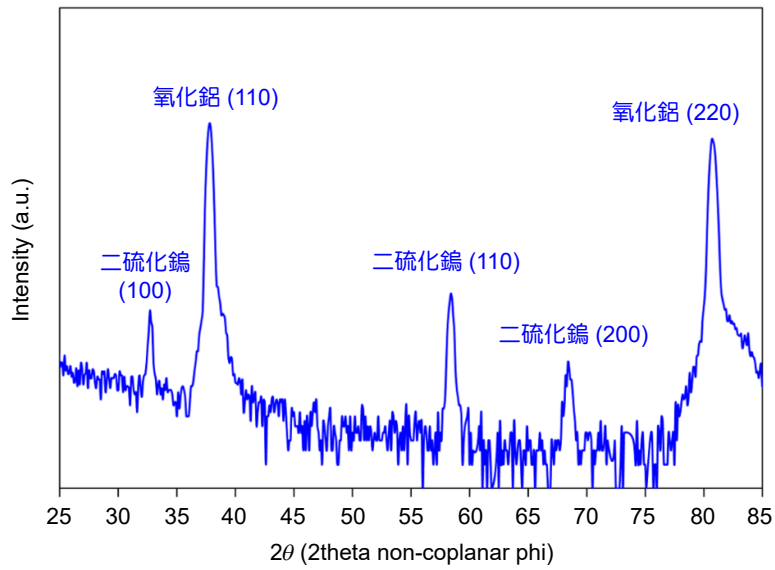


圖 10. 二維二硫化鎢之面內低掠角 X 光繞射之 θ - 2θ 掃描繞射圖譜。

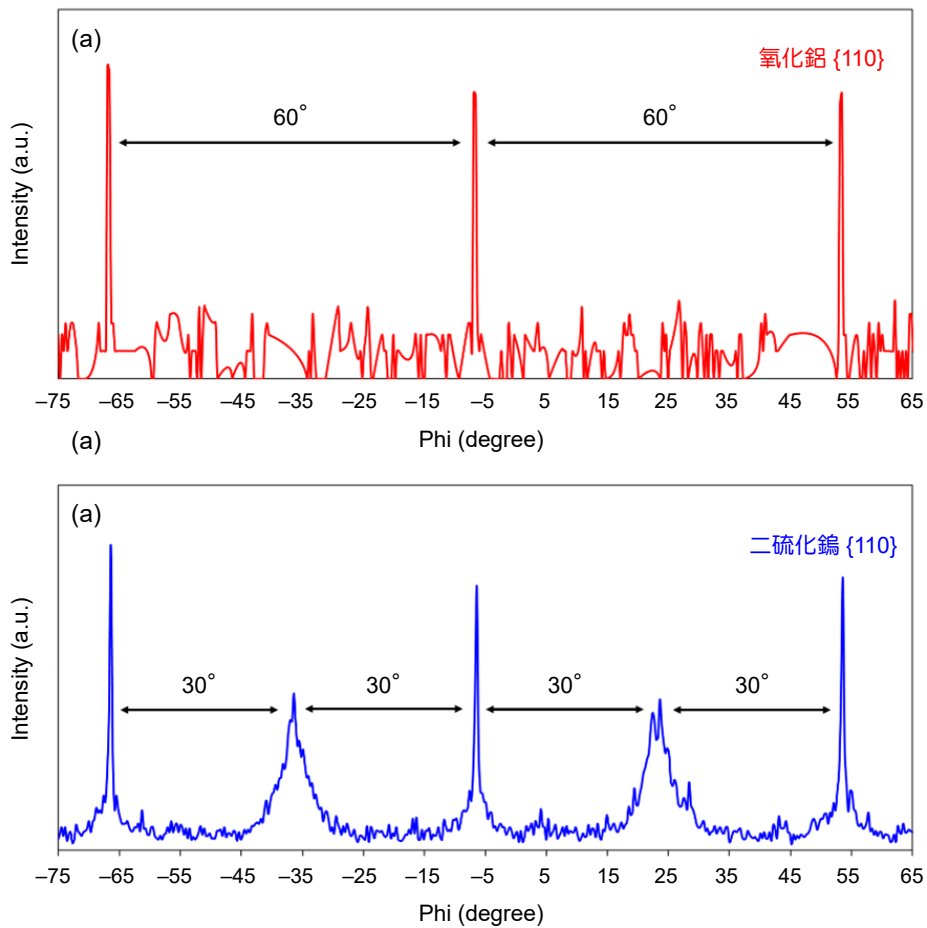


圖 11. 二維二硫化鎢於面內低掠角 X 光繞射下所得 (a) 氧化铝 {110} 與 (b) 二硫化钼 {110} 之 phi 掃描繞射圖譜。

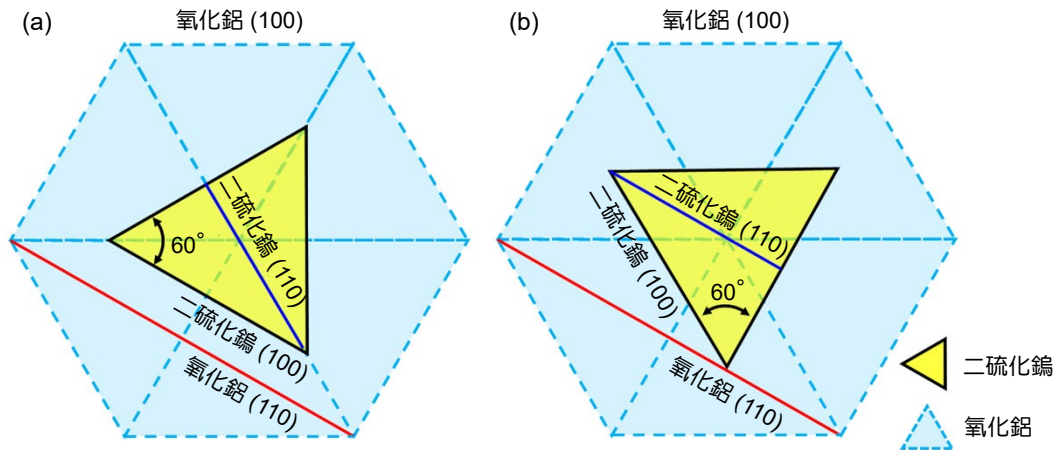


圖 12. (a) 與 (b) 為兩種狀況之三角形二維二硫化鎢與氧化鋁晶體幾何關係示意圖。

六、結論

在以自製爐管式化學氣相沉積系統中製備二維二硫化鎢，先以不同分析技術定性佐證，證實二維二硫化鎢成功的被製備，隨後採用面內低掠角 X 光繞射技術進行分析討論，並用以呈現二維二硫化鎢的晶體行為。根據不同的面內低掠角 X 光繞射分析的模式，在透過實際所得不同的繞射數據之結果與討論，可清楚且快速判定二維材料晶體結構及其與基板間完整的晶體關係之形貌。非破壞性的 X 光繞射分析儀器搭載非共面式 X 光偵測器可有效率的分析與鑑定二維材料的晶體行為，並可建立起直觀且清楚的幾何關係模型。

參考文獻

1. B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*, 3rd ed., Prentice Hall (2001).
2. Sefaattin Tongay et al., *Nano Lett.*, **14** (6), 3185 (2014).
3. Humberto R. Gutiérrez et al., *Nano Lett.*, **13** (8), 3447 (2013).
4. Qi Fu, Wenhui Wang, Lei Yang, Jian Huang, Jingyu Zhang and Bin Xiang, *RSC Adv.*, **21**, 15795 (2015).
5. Ying Chen, *Micromachines*, **12** (2), 137 (2021).
6. Chunxiao Cong et al., *Adv. Optical Mater.*, **2**, 131 (2014).
7. Xianqing Lin et al., *ACS Nano*, **12** (1), 689 (2018).
8. 黃衍介, *近代實驗光學*, 初版, 臺北: 東華 (2005).
9. G. R. Fowles, *Introduction to Modern Optics*, Holt, Rinehart & Winston Inc. (1972).
10. Kamalika Ghatak, Kyung Nam Kang, Eui-Hyeok Yang and Dibakar Datta, *Sci. Rep.*, **10**, 1648 (2020).
11. S. Zhang et al., *ACS Nano*, **9**, 7142 (2015).

作者簡介

王尉霖先生為國立陽明交通大學材料科學與工程博士，現為國家實驗研究院台灣儀器科技研究中心副研究員。

Wei-Lin Wang received his Ph.D. in Materials Science and Engineering from National Yang-Ming Chiao-Tung University. He is currently an Associate Researcher at Taiwan Instrument Research Institute, NARLabs.

丘坤安先生為國立陽明交通大學材料科學與工程博士，現為國家實驗研究院台灣儀器科技研究中心助理研究員。

Kun-An Chiu received his Ph.D. in Materials Science and Engineering from National Yang-Ming Chiao-Tung University. He is currently an Assistant Researcher at Taiwan Instrument Research Institute, NARLabs.

陳維鈞先生為國立陽明交通大學材料科學與工程博士，現為國家實驗研究院台灣儀器科技研究中心研究員。

Wei-Chun Chen received his Ph.D. in Materials Science and Engineering from National Yang-Ming Chiao-Tung University. He is currently a Researcher at Taiwan Instrument Research Institute, NARLabs.

蕭健男先生為國立臺灣大學材料科學與工程博士，現為國家實驗研究院台灣儀器科技研究中心研究員兼真空儀器與檢校技術組組長

Chien-Nan Hsiao received his Ph.D. in Material Science at National Taiwan University. He is currently a Researcher and Division Director of Vacuum Instrument and Metrology Division at Taiwan Instrument Research Institute, NARLabs.

陳峰志先生為國立成功大學機械工程博士，現為國家實驗研究院台灣儀器科技研究中心研究員兼副主任

Fong-Zhi Chen received his Ph.D. in Mechanical Engineering from National Cheng Kung University. He is currently a Researcher and Deputy Director General at Taiwan Instrument Research Institute, NARLabs.