

# 應用同步輻射硬 X 光研究奈米材料

## The Applications of Hard X-ray Synchrotron Radiation in Nano-Material Researches

許火順、莊裕鈞、張仲凱、賴彥仲、張仲傑

Hwo-Shuenn Sheu, Yu-Chun Chuang, Chung-Kai Chang, Yen-Chung Lai, Chung-Jie Chang

台灣發展同步輻射已經三十幾年，最初十年克服萬難興建了第一座台灣光源，1994 年台灣光源開放到今年 9 月台灣光子源啟用已整整 22 年，台灣終於有了先進的同步輻射硬 X 光光源。台灣光子源屬於中能量第三代同步輻射，在全世界同步輻射中 X 光亮度名列前茅。在硬 X 光區可以做到奈米級光點，供奈米探測使用。也可以提供高同調性光源，給高解析度光譜以及 X 光散射、繞射研究之用。對於奈米材料科學研究，頗有助益。本文除敘述同步輻射發展歷程外，並以應用台灣光子源的高解析度粉末繞射於奈米材料研究為主，旁及其他幾種 X 光分析技術。

The development of synchrotron radiation in Taiwan has been proceed for 22 years since the first beam of Taiwan Light Source (TLS) opened to user in 1994. The new facility, Taiwan Photon Source (TPS), opened to user start from September 2016. TPS is a 3 GeV synchrotron facility with the best brightness light of the medium energy synchrotron light over the world. The most promising characters of TPS are its narrow beam emittance, only 1.6 nm.rad, and its coherence. The beam size can be easily focus down to few tens nanometer and quite suitable for nano probe of image. In this article, we will describe the development of synchrotron radiation in Taiwan and the applications of high resolution powder X-ray diffraction to nano-material researches. Some other X-ray analysis methods are also discussed.

### 一、簡介

2016 年 9 月 19 日蔡英文總統主持台灣光子源啟用典禮，開啟了台灣同步輻射發展嶄新的一頁。台灣光子源 (Taiwan Photon Source, TPS) 是屬於中能量的同步輻射，其運轉能量為 30 億電子伏特，是 22 年前啟用的台灣光源 (Taiwan Light Source, TLS) 的兩倍，電子運行軌道全長 518.4 公尺，比

台灣光源多四倍。(見圖 1) 這些數據看似差別不大，但是若考量對於奈米材料的科學研究最重要的硬 X 光而言，則增加不只十萬倍。台灣光子源屬於第三代同步輻射設施，在全世界同期最先進的三座同步輻射中最先達到 500 mA 的運轉設計值，另外兩個為早一年出光的美國布魯克海文國家實驗室的 NSLS-II，以及瑞典的 MAX-IV。



圖 1. 台灣光源 (Taiwan Light Source, TLS) 及台灣光子源 (Taiwan Photon Source, TPS) 鳥瞰圖。

## 二、同步輻射發展歷程

同步輻射英文稱為 *synchrotron radiation*，是 1947 年美國通用電子公司在研究同步加速器時意外發現的光<sup>(1)</sup>，因此得名。當時這道光並未獲得太大注意，只當作加速器實驗研究過程一個曾被忽略的能量損失，了解它可以幫助加速器實驗計算更準確。十幾年後才開始有規模的在加速器實驗研究的空檔引出這道光，從事光的科學研究。這種寄生式的同步輻射研究，多年後被稱為第一代同步輻射設施。1970 年代開始有人正式建造專為同步輻射光用途的同步加速器，典型的代表就是英國 Daresbury 實驗室，美國布魯克海文國家實驗室的 NSLS 以及日本 Photon factory...等，這種專為同步輻射光設計的同步輻射加速器即為第二代同步輻射。台灣在 1979 年舉辦一個大型的原子分子科學國際研討會，這是首次在正式會議上提倡台灣應該建造同步輻射，之後經過可行性研究小組走訪世

界各國設施深入了解之後，與國內外許多重量級科學家的奔走呼籲，終於成功說服政府同意興建同步輻射，並且一開始就規劃第三代同步輻射。這個時期第二代同步輻射剛開始萌芽，甚至進行不怎麼順利。以 NSLS 為例，一直到 1980 年代中期才慢慢穩定，因此台灣光源的積極作為，勇敢出擊確實令人刮目相看。1993 年台灣光源出光，締造亞洲第一全世界第三個成功出光的第三代同步輻射。所謂第三代同步輻射有別於第二代同步輻射的環形構造，更強調建造出多邊形的環狀加速器，以增加長直段的邊作為裝設特殊插件磁鐵，產生特別的同步輻射光之用。第三代同步輻射經過二十幾年發展，隨著科技工藝的進步，目前技術已經非常成熟，第三代同步輻射可以做到奈米級光點，非常小的束散度 (*emittance*)，以及高比例的同調光 (*coherence*)。我們知道同調光是雷射的最重要特點之一，不過雷射很難做到 X 光的範圍。現在應用同步輻射累積的工藝，採用數百公尺長的線型加速器再加上多組

聚頻磁鐵可以產生高同調性的自由電子雷射 (free electron laser)。這種自由電子雷射波長可以達到硬 X 光範圍，突破以往的同步輻射的限制，用途很廣。世界各國紛紛投入建造 X 光自由電子雷射。例如日本的 SACLA、美國史丹佛的 SLAC、韓國的 PAL-XFEL、瑞士的 SwissFEL、以及歐盟的 XFEL。這種自由電子雷射稱為第四代同步輻射，功能非常強大，但是每次只能讓一組研究人員進行實驗，不像同步輻射有數十個出光口，每次可供數十個研究群同時進行實驗，效益上有很大不同。

### 三、同步輻射的特徵

同步輻射加速器的本體主要分成注射器、增能環與儲存環。同步輻射光的特徵在於光點小、準直性高、提供高真空環境、能量連續、光通量高、高解析度。對於一般用戶使用同步輻射設施而言，更重要的是後端的光束線與實驗站。不同光學元件組成不同功能的光束線，實驗站的量測空間通常比實驗室同類型儀器大，結合 X 光高穿透性質與非破壞性，可以設計模擬實際工作環境的儀器設備，量測到反應進行過程的物理與化學性質變化。除了以上特色頗為人熟知之外，有一些特點卻常為人忽略，但是對於實驗成功與否，其實佔有關鍵性作用。同步輻射中心是一個聚集許多高科技專業人士的機構，除了擁有一批優秀的加速器專家，無時無刻在提昇加速器的功能與穩定性外，尚有一百多位光束線實驗專家，精通光譜、繞射與散射以及各式顯微術專長。這些專家長年與儀器為伍，每天和來自國內外各大學與研究人員接觸，討論各式科學議題、修改儀器設計、提昇偵測功能，日復一日，數十年累積的經驗更是難能可貴，也都很樂意分享他們的經驗。對於剛接觸同步輻射的年輕教授、學者非常有幫助。也能在最短時間有效率的設計出可行的實驗裝置，解決科學問題。當然同步輻射儀器很貴、很燒錢，可以說目前 X 光研究所需最先進的儀器設備這裡都有。世界最先進的 X 光偵測器動輒數千萬，這點更需要政府全力支持，以確保科學研究的競爭力。

衡量同步輻射光品質優劣的指標在於束散度、

亮度與同調性。束散度指的是光源大小乘上光的發散角度，這個值越小，光束越準直，也越能做到奈米級光點。台灣光子源的束散度僅  $1.6 \text{ nm} \cdot \text{rad}$  是台灣光源的約二十倍小，因此台灣光子源的光點可達 40 奈米小。除了光點小外，儲存環的電流量也要高亮度才高，要把高能量的電子束集中不散開，又要提高電流量，很具挑戰性。因此台灣光子源能在近期三個同等級的最先進同步輻射設施第一個達到 520 mA 超越設計值，顯示過去累積 20 幾年的加速器經驗凌駕於世界水準之上。

### 四、同步輻射粉末繞射

粉末繞射是材料研發的最重要鑑定技術之一，無論是製程、材料改質或開發新材料，第一個鑑定技術通常就是粉末繞射。粉末繞射事實上是很多小晶體構成多晶繞射，好的粉末材料具有二個條件：第一、結晶顆粒約在微米級左右；第二、結晶數量龐大且晶體位向均勻，一般稱為均勻位向 (random orientation)。也就是晶體在空間排列方向完全混亂，沒有特定方位。由於材料特性以及製程長晶條件關係，這兩個條件常常不易達到，因此需要採用一些後續的樣品製備技巧，以及數據收集方法。前面提到現代的儀器已可以做到微米甚至奈米級光點，若樣品結晶與光點大約相同，那麼量測到的訊號就變成單晶繞射，傳統上單晶繞射要求樣品數十或上百微米尺寸，當光點縮小時，單晶繞射與粉末繞射已經不容易區分，太小的光點對於粉末繞射不見得是好處。粉末繞射已不再強調結晶尺寸，而是空間中的位向分佈，對於研究奈米材料的科學家而言，樣品本身就是奈米尺度，通常在顆粒數量上及位向分佈不是問題。除非是特殊的長晶條件，例如薄膜或元件製備才需特別考量。

### 五、定性與定量分析

對於已知晶體結構的材料，繞射圖形有如材料的指紋，可以做為定性分析。有許多資料庫已收集數十萬筆粉末繞射圖形，例如 JCPDF、ICSD、ICDD 等，經由程式搜尋比對可以迅速獲得結晶種

類資訊。如果是含有多個結晶相可以經由校正曲線法獲得各晶相的定量結果，也可以利用瑞特維德精算法 (Rietveld refinement) 計算各晶相的含量。一般校正曲線法通常依賴少數幾根繞射峰的強度比計算含量，不過粉末繞射的強度受很多因素影響，例如樣品含優選方向 (preferred orientation)、粉末中含有大顆粒晶體甚至樣品分佈不均勻，都會影響結果。瑞特維德精算法是 Rietveld 博士在 1969 年提出的全譜圖精算法<sup>(2)</sup>。當時的電腦運算仍不普及，因此他一開始是分析中子粉末繞射的數據，原因是中子繞射峰可以用純高斯函數描述波形，本篇論文被引用超過一萬次。一直到 1980 年代初期，結晶學家才開始引入同步輻射粉末繞射。這個時期也是第二代同步輻射成長的階段，NSLS 開始建造高解析度粉末繞射專屬光束線。瑞特維德精算法運算時，使用全部粉末繞射峰參與計算，並且合理扣除各種可能的影響，因此不會因少數一兩個繞射峰遇到特別狀況下，產生巨大誤差，也是目前用粉末繞射做結晶定量分析最可靠的方法。Rietveld 博士於 2016 年 7 月 16 日過世，享壽八十四歲，令人懷念。

單顆一微米的晶粒體積比起十奈米的晶粒大了一百萬倍，因此繞射強度也大約大了一百萬倍。繞射光的強度 ( $I_{diffraction}$ ) 正比於入射光強度 ( $I_{incident\ beam}$ )、平均結構因子 ( $\langle F_{hkl}^2 \rangle$ ) 的平方與晶體體積 ( $V_{crystal}$ )，但跟晶胞體積 ( $V_{cell}^2$ ) 的平方成反比， $L$  代表校正因子，包含羅倫斯因子、極化因子、多重因子等等綜合考量，與所用 X 光波長三次方成正比，如式 (1) 所示。

$$I_{diffraction} = L I_{incident\ beam} \langle F_{hkl}^2 \rangle V_{crystal} / V_{cell}^2 \lambda^3 \quad (1)$$

雖然在同樣的 X 光照射面積下，奈米結晶顆粒數量較多但是考量填充密度與繞射同調長度，微晶的繞射強度遠比奈米晶體材料強很多。通常在實驗室的 X 光粉末繞射機台上，奈米材料的粉末繞射訊號都偏微弱，這點使得後續的數據分析，無論是定性分析或定量分析的不準度都提高很多。

## 六、實驗室 X 光機與同步輻射實驗的比較

實驗室 X 光機常用 Cu  $K\alpha$  做為 X 光靶材， $K\alpha$  平均波長 1.5418 Å 採用反射式及  $\theta/2\theta$  掃描，取點間隔約 0.02 度。反射式的作法通常不需要考量 X 光吸收的問題，除非樣品太薄，X 光打到底下基板，產生不想要的干擾訊號。取點間隔應考量繞射峰的寬度，大約半高寬 (full width at half maximum, FWHM) 除以 5 比較適當，得以兼顧解析度以及訊雜比。如果樣品含有大量靶材金屬的前一原子序的元素，則會有強烈吸收伴隨螢光背景值，例如用銅靶研究含大量鈷的樣品就不宜，可考慮更換不同靶材，採用不同波長的 X 光。同步輻射粉末繞射可以輕易轉換波長，這是其優點之一。同時由於優良的粉末樣品具有各向均勻的位向，繞射訊號呈粉末環 (powder ring) 分佈，基本上同一時間所有角度的繞射訊號都已產生，因此只要採用一維線型偵測器 (1D) 或二維面偵測器 (2D)，就可以在最短時間同時收集完整的繞射訊號。自然在這種情況下，採用穿透式數據收集方式比較有利。將樣品裝在玻璃、石英或聚亞醯胺 (kapton) 毛細管內，並且為了增加結晶位向，快速旋轉也是必要手段。必須注意的是，採用一維或二維偵測器收集繞射數據時，樣品到偵測器之間並無狹縫來控制解析度及降低雜訊等背景值。解析度受毛細管尺寸、偵測器像素尺寸 (pixel size) 以及樣品到偵測器距離決定。毛細管越細、像素越小、距離越遠則解析度越高，但是偵測器尺寸則需變大，才能涵蓋更多角度，偵測器的價格昂貴，這是必須考量的。由於全部角度繞射訊號同時收集，只要曝光數分鐘甚至數秒鐘便可累積到很高的訊雜比，對於相對弱訊號的奈米材料研究特別重要。

有時為了取得高解析度粉末繞射圖譜，還是需要使用點偵測器，在繞射訊號進入閃爍偵檢器前另外加裝晶體分析器 (crystal analyzer)，以獲得超高解析度繞射訊號<sup>(3)</sup>。晶體分析器可以濾掉樣品產生的螢光以及非來自繞射方向的雜訊。台灣光子源設計一座大型三環共軸粉末繞射儀。(如圖 2) 中間一環置放毛細管樣品，可做快速旋轉，以增加多

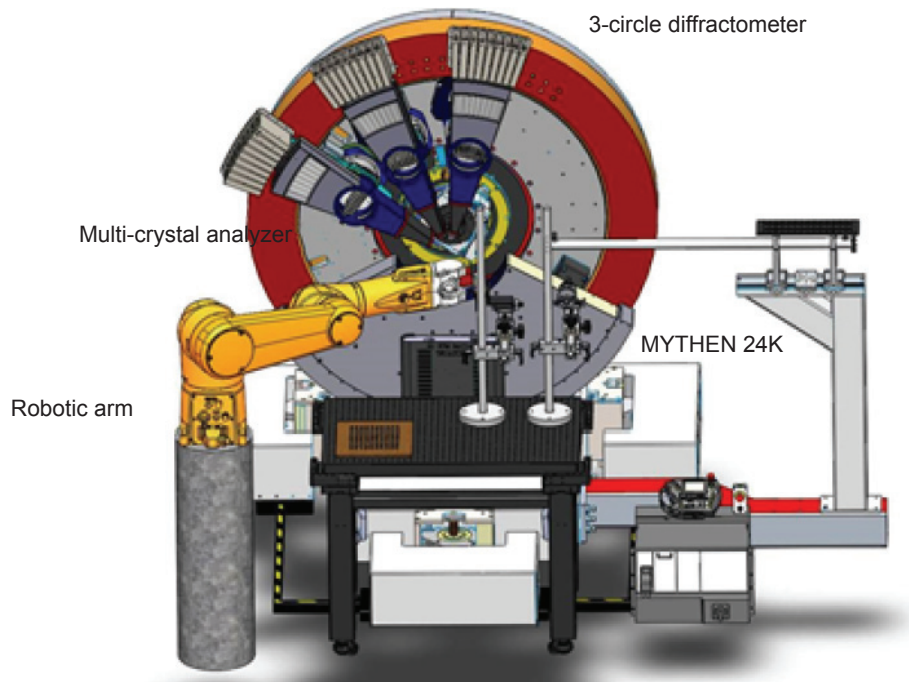


圖 2. 台灣光子源所設計具有多晶體分析器與一維快速偵測器的大型三環粉末繞射儀，配合機械手臂自動上下樣品，可以快速收集超高解析度粉末繞射。

晶位向。第二環設計含有九塊單晶的晶體分析器，每個晶體間隔約 2 度，晶體後方為閃爍偵測器。此環可掃描接近 0 度到 150 度的範圍。這樣的多晶體分析器 (multi-crystal analyzer) 最多可以裝設 5 支，可以在少於一小時內獲得半高寬小於 0.005 度 ( $\text{LaB}_6$ ) 的超高解析度圖譜。最外環上裝設一維微條偵測器 (strip detector)，像素尺寸 (pixel size) 為 50 微米，每個晶片含 1280 個微條，總共 24 個晶片，涵蓋  $2\theta$  角度 120 度，距離樣品約 760 mm，每個像素換算成角解析度達 0.00375 度。數據讀取時間僅需 0.1 秒，適合時間解析之原位即時監測實驗。機械手臂可以處理數百個樣品，24 小時不停的工作，對於大量樣品的材料研究科學家，實為一大利器。圖 3 為台灣光子源用一維偵測器收集美國標準局 (NIST) 的標準品  $\text{LaB}_6$  的粉末繞射圖譜，即使在 120 度高角度的繞射峰，其半高寬也僅 0.0285 度，這個高解析度數據可以直接解出晶胞常數，再運用直接法 (direct method) 在幾秒鐘內解出結構。當然對於複雜材料或品質沒有標準品這麼好的樣品，數據處理就需要很多判斷，解析時間就很長。

## 七、未知晶體結構解析

未知物結構解析對於繞射圖譜的品質要求非常高，利用十餘根精確的繞射角度很容易用數值分析獲得晶胞常數 (unit cell parameters)，決定出各繞射峰的米勒指標 (Miller indices) 配合系統性消光判斷可以決定結晶的布拉維格子 (Bravais lattice)，並且猜測可能的空間群 (space group)。如果要從粉末繞射數據解析未知物晶體結構，則各繞射訊號的相對強度必須足夠準確。X 光粉末繞射測量各繞射峰的相對強度，繞射強度正比於結構因子的平方，結構因子即涵蓋晶胞單元內所含原子及其座標的訊息 (如式 2)。解晶的過程與解晶的數值方法很多，各種理論紛紛提出，有所謂實空間法與倒晶格子法，各具所長，百家爭鳴，百花齊放。瑞士科學家 Lynne McCusker<sup>(4)</sup> 有一個很有名的從粉末繞射數據解析未知物結構的迷宮圖，全世界的粉末繞射專家均奉為圭臬。不過過去十餘年來，他仍然不斷在修改這個迷宮圖，因為一直有新的理論與新的計算法提出。現今的成功率已經很高，從事相關研究的人

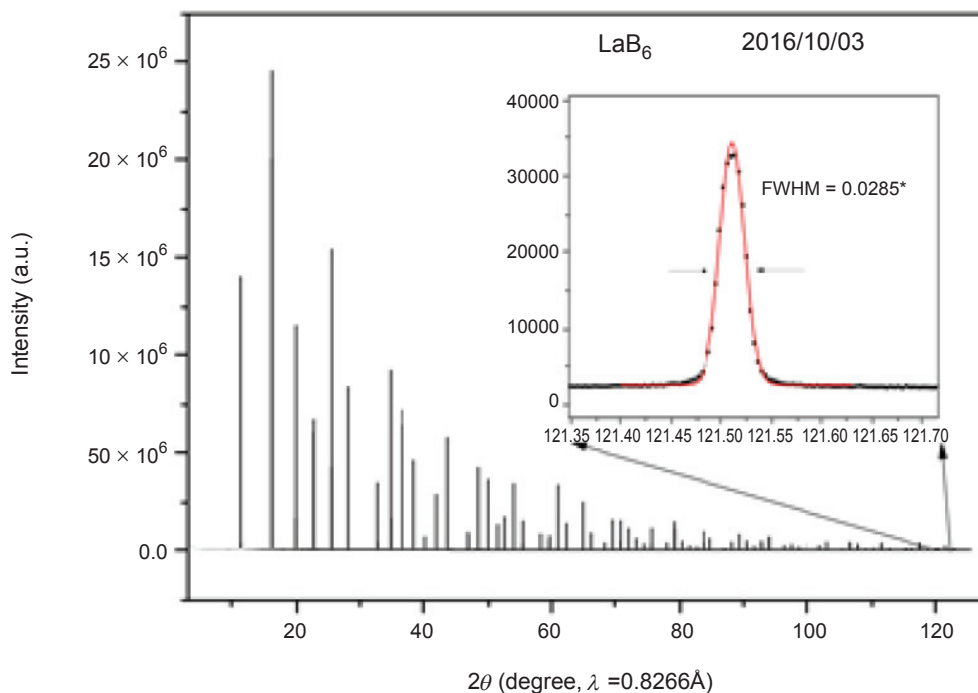


圖 3. 使用台灣光子源收集的 NIST 標準品  $\text{LaB}_6$  的粉末繞射圖譜。

也越來越多。得助於同步輻射粉末繞射可提供超高解析度與高角度範圍的繞射訊息，用傳統的直接法或採用新的電荷翻轉法 (charge flipping method)<sup>(5, 6)</sup> 解晶體結構的成功率已大大提高。這方面新功能性材料與藥物開發研究者，常從粉末繞射解析新物質的晶體結構<sup>(7)</sup>。

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^m N_j f_j \exp[(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (2)$$

$F_{hkl}$  為結構因子， $N$  為原子數， $f$  為原子散射因子， $xyz$  為原子座標。

## 八、原位即時監測反應

材料的組成與結構是決定其特性的最重要因素，粉末繞射經常用來研究材料在非常態的結構。也就是在高溫、低溫、高壓、光激發、電場或磁場下的結構與性質關係。因此提供非常態環境，以從事粉末繞射也是同步輻射的重要任務。溫度範圍從 4K 到 1000 °C 在同步輻射已成為標準配備，圖

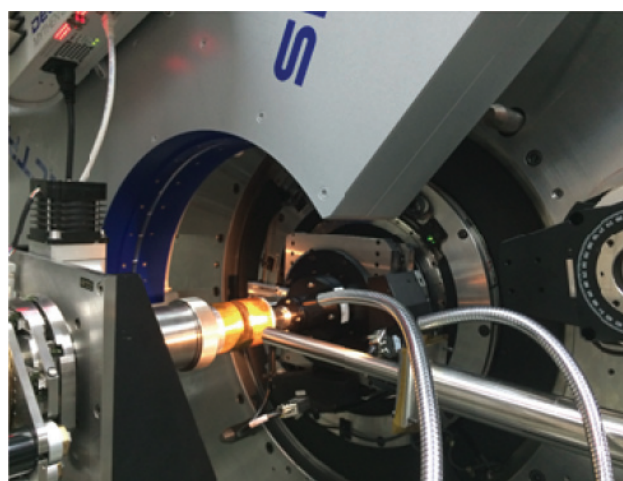


圖 4. 利用壓縮氮氣致冷測量低溫 4K 到室溫的粉末繞射裝置。

4 為使用壓縮氮氣從事室溫到 4K 的實驗照片。由於實驗站空間充裕，其他環境控制裝置稍微修改後也都可以應用在原位即時 (in situ / real time) 監測儀器上。例如鋰電池材料的研究，需要在充放電過程看電極材料的結構變化<sup>(8, 9)</sup>，對於提高充電效率和充電量非常重要。同步輻射粉末繞射可以直接穿過

鋁箔包電池或設計使用高分子材料膜 (kapton) 做為隔離的 X 光窗，以進行充放電過程的結晶構造變化的監測。觸媒在進行催化反應的狀態下，也可以進行原位即時監測觸媒結構的相變化。儀器的設計必須考量 X 光的穿透能力、光與待測物質的入射角、以及繞射訊號的收集張角。雖然 X 光具有高穿透性，但是物質對常用的 10–30 keV 能量的 X 光吸收仍然很可觀，因此縮小反應器減少 X 光路徑長度是必要的設計考量。繞射的訊號除了考慮吸收問題外，也要有足夠的張角開口，以獲得足夠的  $2\theta$  角度<sup>(10, 11)</sup>。這些儀器設計，光束線上的技術人員都可以分享他們的經驗，提供很好的協助。

## 九、非晶型材料的分析

奈米材料不見得都是晶體，不結晶的材料 (amorphous) 也具有很特殊的性質，例如非晶金屬或飛彈的隱型塗料。也有一些材料在玻璃態具有特殊功能，因此研究非晶型材料的結構也很重要。這方面常用的結構解析技術為 X 光吸收光譜，此技術適用於含 3d 金屬材料或含原子序高於 3d 金屬的元素。靠近此中心元素的吸收邊 (absorption edge) 附近的 X 光吸收光譜，可以提供此中心元素的氧化態與對稱性。高於吸收邊能量 50 eV 到約 1000 eV 的區域會有強度震盪訊號，這是由於游離電子波從中心原子往外擴散時，碰到鄰近原子反彈後造成波的干涉，兩原子間距離與波長的關係可以造成建設性干涉或破壞性干涉，因而造成 X 光訊號強度的震盪，稱為延伸 X 光吸收精細結構 (extended X-ray absorption fine structure, EXAFS)。從這個方法可以獲得中心原子與周圍原子的距離，亦即鍵長，以及周圍原子的種類與數量 (配位數)。其中鍵長可以準確到 0.01 Å，配位數可以準確到 0.5 個，但是原子種類誤差較大約在 3 個原子序。

非晶材料也具有短程有序的規則原子排列，例如玻璃的 Si-O 鍵與 O-Si-O 鍵角大約固定，這些短程有序在 X 光粉末繞射訊號上也會造成干涉，只是訊號強度遠小於晶體的繞射同時波形寬廣，需要採用高能量 X 光 (例如 50 或 100 keV) 以獲得

大 Q 範圍的數據，Q 的定義是  $4\pi\sin\theta/\lambda$ 。若 X 光能量稍低但可收到很大  $2\theta$  角度也可以足夠分析。此方法稱為對分佈函數 (pair distribution function, PDF)，可以解析非晶材料的短程有序。PDF 方法對於混合多晶與非晶材料也適用，對於多晶材料內不規則的摻雜元素的周圍結構也能夠有效解析，因此常有將粉末繞射與 PDF 一起執行，稱為全散射 (total scattering) 實驗。

運用同步輻射研究奈米科學除了上述 X 光散射繞射技術外，X 光影像也是非常重要，穿透式 X 光顯微術已可重建奈米材料的 3D 結構，可穿透大件樣品，不需要真空、也不需要切片即可獲得奈米級三維結構，甚至可以在充放電的條件下鎖定單顆奈米晶粒，觀察其形狀變化以及組成的改變<sup>(12)</sup>。小角度 X 光散射技術則可以量測固態或溶液態的奈米形狀與尺寸，甚至動態變化<sup>(13)</sup>，這些都是同步輻射可用於研究奈米材料的技術。

## 十、自由電子雷射解析單顆奈米粒子

第四代同步輻射亦稱為自由電子雷射 (FEL)，由於此種 X 光具有同調性 (coherence)，可以在單顆奈米結晶的單一繞射點的繞射空間上產生干涉條紋，如圖 5 所示<sup>(14)</sup>。這些干涉條紋來自此顆奈米晶的不同結晶面，分析此干涉條紋即可獲得奈米晶體形貌以及不同晶面方向的晶格距離，進一步獲得此晶粒在不同晶面方向受力情形，用來研究結晶的不同方向的應力變化<sup>(15)</sup>。目前的自由電子雷射已經可以做到使用 20 奈米大小的光，對單一晶粒以一次飛秒照射便可分析此奈米顆粒的外型、應力、內在缺陷、甚至三維原子級重建奈米晶粒的原子種類與排列<sup>(16, 17)</sup>。當然分析工作還是非常繁複且需要大量計算的工程，以參考文獻 17 為例作者群分佈在 24 個單位，可見這樣的研究需要跨領域、跨國的團隊合作，再加上 FEL 的申請競爭激烈，短期內仍然是屬於少數科學家才有機會接觸的實驗。同步輻射界有個特點就是對全世界開放，只要有好的構想，就可能申請到免費使用這道光的机会，做出對人類有重大貢獻的實驗。

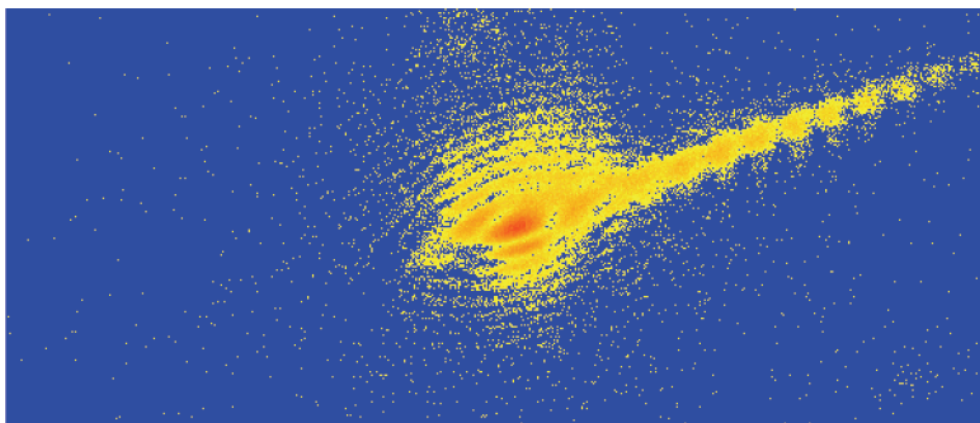


圖 5. 具同調性 X 光對奈米 Au 晶體的 (111) 繞射點在空間中形成干涉條紋。(圖片來源 wiki)

## 十一、結論

同步輻射發展已經 70 年了，從第一代到第三代發展，技術已臻成熟，台灣有幸在第三代萌芽時期即投入相關發展，創造亞洲第一座第三代同步輻射。去年又完成以硬 X 光為主的台灣光子源，提供奈米科學更先進的光源與研究利器。台灣光子源的低束散度與同調性可以提供奈米級光點，作為奈米區域的散射、繞射、光譜以及影像研究。以材料科學最基本的 X 光粉末繞射而言，台灣光子源的高解析度 X 光粉末繞射，可從事高解析度原位即時之相變化研究，對於材料在反應器內使用中的變化都可以穿透容器，即時觀測。非結晶相的材料亦可透過 PDF 等技術，獲得結構資訊。

第四代同步輻射又稱為自由電子雷射，造價昂貴、功能非常強大，只是每次僅供一組科學研究使用，成本很高，只有最重要的科學研究才能獲得使用機會。然而世界上有許多國家紛紛投入第四代同步輻射的發展，包括美國、日本、歐盟、瑞士、韓國…等，足見科學的競爭非常激烈。

諾貝爾獎得主丁肇中院士曾說，科學的進展有一項和民主完全不同，科學是多數服從少數，科學的進展經常是少數個人突破困難，獲得重要的實驗結果，其他的人在後面追著走。台灣有先進的台灣光子源，無論對於研究奈米材料或其他科學，都很有機會獲得重大突破。

## 參考資料

1. F. R. Elder, A. M. Gurewitsch, R. V. Langmuir, and H. C. Pollock, *Radiation from Electrons in a Synchrotron*, Phys. Rev. **71**, 829 (1947).
2. H. M. Rietveld, *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*, J. Appl. Cryst. **2**, 65 (1969).
3. N. Tartoni, S. P. Thompson, C. C. Tang, B. L. Willis, G. E. Derbyshire, A. G. Wright, S. C. Jaye, J. M. Homer, J. D. Pizzey and A. M. T. Bell, *High-performance X-ray detectors for the new powder diffraction beamline III at Diamond*, J. Synchrotron Rad. **15**, 43 (2008).
4. *Structure Determination from Powder Diffraction Data* (International Union of Crystallography Monographs on Crystallography) Edit by W. I. F. David, K. Shankland, L.B. McCusker, Ch. Baerlocher; Oxford University Press; 1st ed. (2002).
5. G. Oszlányi and A. Süto, *Ab initio structure solution by charge flipping*, Acta Cryst. **A60**, 134 (2004).
6. L. Palatinus and G. Chapuis, *SUPERFLIP - a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions*, J. Appl. Cryst. **40**, 786 (2007).
7. K. Shankland, *An Overview of Powder X-ray Diffraction and Its Relevance to Pharmaceutical Crystal Structures*, Chapter of Analytical Techniques in the Pharmaceutical Sciences, Part of the series Advances in Delivery Science and Technology by Springer International Publishing AG, 293 (2016).
8. O. Ghodbane, F. Ataherian, N.-L. Wu, F. Favier, *In situ crystallographic investigations of charge storage mechanisms in MnO<sub>2</sub>-based electrochemical capacitors*, Journal of Power Sources, **206**, 454 (2012).
9. C.-C. Lin, H.-C. Wu, J.-P. Pan, C.-Y. Su, T.-H. Wang, H.-S. Sheu, N.-L. Wu, *Investigation on suppressed thermal runaway*



- of Li-ion battery by hyper-branched polymer coated on cathode, *Electrochimica Acta*, **101**, 11 (2013).
10. C.-W. Tung, Y.-Y. Hsu, Y.-P. Shen, Y. Zheng, T.-S. Chan, H.-S. Sheu, Y.-C. Cheng and H. M. Chen, *Reversible adapting layer produces robust single-crystal electrocatalyst for oxygen evolution*, *Nature Comm.* **6**, 8106 (2015).
  11. S.-F. Hung, Y.-C. Yu, N.-T. Suen, G.-Q. Tzeng, C.-W. Tung, Y.-Y. Hsu, C.-S. Hsu, C.-K. Chang, T.-S. Chan, H.-S. Sheu, J.-F. Lee and H. M. Chen, *The synergistic effect of a well-defined Au@Pt core-shell nanostructure toward photocatalytic hydrogen generation: interface engineering to improve the Schottky barrier and hydrogen-evolved kinetics*, *Chem. Commun.*, **52**, 1567 (2016).
  12. M. Olivares-Marín, A. Sorrentino, R.-C. Lee, E. Pereiro, N.-L. Wu, and D. Tonti, *Spatial Distributions of Discharged Products of Lithium–Oxygen Batteries Revealed by Synchrotron X-ray Transmission Microscopy*, *Nano Lett.*, **15** (10), 6932 (2015).
  13. C.-N. Lin, W.-C. Chen, Y.-F. Song, C.-C. Wang, L.-D. Tsai, N.-L. Wu, *Understanding dynamics of polysulfide dissolution and re-deposition in working lithium–sulfur battery by in-operando transmission X-ray microscopy*, *Journal of Power Sources*, **263**, 98 (2014).
  14. M. Pfeifer; G. J. Williams; I. A. Vartanyants; R. Harder; I. K. Robinson, *Three-dimensional mapping of a deformation field inside a nanocrystal*, *Nature*, **442**, 63 (2006).
  15. I. Robinson and R. Harder, *Coherent X-ray diffraction imaging of strain at the nanoscale*, *Nature Materials*, **8**, 291 (2009).
  16. A. Barty, S. Boutet, M. J. Bogan, S. Hau-Riege, S. Marchesini, K. Sokolowski-Tinten, N. Stojanovic, R. Tobey, H. Ehrke, A. Cavalleri, S. Düsterer, M. Frank, S. Bajt, B. W. Woods, M. M. Seibert, J. Hajdu, R. Treusch and H. N. Chapman, *Ultrafast single-shot diffraction imaging of nanoscale dynamics*, *Nature Photonics*, **2**, 415 (2008).
  17. T. Ekeberg, M. Svenda, M. M. Seibert, C. Abergel, F. R.N.C. Maia, V. Seltzer, D. P. DePonte, A. Aquila, J. Andreasson, B. Iwan, O. Jönsson, D. Westphal, D. Odi, I. Andersson, A. Barty, M. Liang, A. V. Martin, L. Gumprecht, H. Fleckenstein, S. Bajt, M. Barthelmess, N. Coppola, J. Claverie, N. D. Loh, C. Bostedt, J. D. Bozek, J. Krzywinski, M. Messerschmidt, M. J. Bogan, C. Y. Hampton, R. G. Sierra, M. Frank, R. L. Shoeman, L. Lomb, L. Foucar, S. W. Epp, D. Rolles, A. Rudenko, R. Hartmann, A. Hartmann, N. Kimmel, P. Holl, G. Weidenspointner, B. Rudek, B. Erk, S. Kassemeyer, I. Schlichting, L. Strüder, J. Ullrich, C. Schmidt, F. Krasniqi, G. Hauser, C. Reich, H. Soltau, S. Schorb, H. Hirsemann, C. Wunderer, H. Graafsma, H. Chapman, and J. Hajdu, *Single-shot diffraction data from the Mimivirus particle using an X-ray free-electron laser*, *Sci Data*. **3**: 160060. (2016).



許火順博士為國立台灣大學化學博士，現任國家同步輻射研究中心研究員。

Hwo-Shuenn Sheu received his Ph.D. in Chemistry, National Taiwan University. He currently serves as a researcher at National Synchrotron Radiation Research Center.



莊裕鈞博士為國立台灣大學化學博士，現任國家同步輻射研究中心助研究員。

Yu-Chun Chuang received his Ph.D. in Chemistry, National Taiwan University. He currently serves as an assistant researcher fellow at National Synchrotron Radiation Research Center.



張仲凱為國立中央大學材化碩士，現任國家同步輻射研究中心研究助理。

Chung-Kai Chang received his M.S. in Chemical and Material Engineering, National Central University. He currently serves as a research assistant at National Synchrotron Radiation Research Center.



賴彥仲博士為私立淡江大學物理博士，現任國家同步輻射研究中心博士後研究員。

Yen-Chung Lai received his Ph.D. in Physics, Tamkang University. He currently serves as a postdoctoral researcher at National Synchrotron Radiation Research Center.



張仲傑為私立崑山科技大學電子學士，現任國家同步輻射研究中心專題計畫研究助理。

Chung-Jie Chang received his B.S. in Electrical Engineering Department, Kun Shan University. He currently serves as a research project assistant at National Synchrotron Radiation Research Center.