

物理实验



通用 X 射线衍射仪测量单晶样品的实验方法

徐子晖 孙莹 袁秀良 安世海

(北京航空航天大学物理学院, 北京 102206)

摘要 X 射线衍射(XRD)分析是表征物质结构的基本手段,在材料、物理学、化学等相关学科的研究中不可或缺。相比于多晶,单晶在半导体、非线性光学、超导、拓扑绝缘体等前沿领域具有更重要的研究和应用价值,但是目前而言,大部分高校与研究机构所配备的 X 射线衍射仪都是通用型 X 射线衍射仪,在对单晶样品的测试中步骤较为复杂。本文使用 Bruker D8 Advance 型衍射仪对 Si(001)单晶进行了 X 射线衍射实验,并对实验步骤与结果进行了阐述,为涉及 X 射线衍射实验的教学和科研工作提供参考。

关键词 X 射线衍射;单晶;摇摆曲线

EXPERIMENTAL METHOD FOR MEASURING SINGLE CRYSTAL SAMPLES BY UNIVERSAL X-RAY DIFFRACTOMETER

XU Zihui SUN Ying YUAN Xiuliang AN Shihai

(School of Physics, Beihang University, Beijing 102206)

Abstract X-ray diffraction (XRD) analysis is a fundamental means of characterizing the structure of materials and is indispensable in the research of disciplines such as materials science, physics, and chemistry. Compared with polycrystals, single crystals have more important research and application value in frontier fields such as semiconductors, nonlinear optics, superconductivity, and topological insulators. However, at present, most universities and research institutions are equipped with general-purpose X-ray diffractometers, and the testing steps for single crystal samples are relatively complex. This paper uses a Bruker D8 Advance diffractometer to conduct X-ray diffraction experiments on Si(001) single crystals and elaborates on the experimental steps and results, providing a reference for teaching and research work involving X-ray diffraction experiments.

Key words X-ray diffraction; single-crystal; rocking curve

基于布拉格衍射方程^[1],X 射线衍射实验可用于分析物质晶体结构、晶胞参数、物相组成^[2,3]等信息。由于 X 射线衍射仪的操作简单,效率高,对样品无损等优点^[4],其广泛应用于物理、化学、材料学、医学以及冶金与矿物工程等相关领

域^[5,6],因此国内大部分高校及科研院所均配备了 X 射线衍射仪,以供日常教学以及科学研究使用。

根据不同的衍射对象,可将 X 射线衍射方法分为单晶衍射和多晶衍射^[7,8]。由衍射产生条件

收稿日期: 2022-12-05

通信作者: 孙莹, sunying@buaa.edu.cn。

引文格式: 徐子晖,孙莹,袁秀良,等. 通用 X 射线衍射仪测量单晶样品的实验方法[J]. 物理与工程, 2025, 35(6): 133-137.

Cite this article: XU Z H, SUN Y, YUAN X L, et al. Experimental method for measuring single crystal samples by universal X-ray diffractometer[J]. Physics and Engineering, 2025, 35(6): 133-137. (in Chinese)

并结合厄瓦尔德(Ewald)图解可知,用单一波长的X射线照射到固体不动的单晶体,不一定能够产生衍射^[9]。因此单晶衍射实验策略可采用如下方法:(1)采用波长可连续变化的多色X射线谱(劳厄法);(2)入射方向不变,转动晶体;(3)晶体固定,入射方向转动。单晶衍射仪(如四圆衍射仪)是采用可改变晶体方向和入射方向的思路而设计的。通用型X射线衍射仪则采用固定晶体,改变X射线入射方向的方法实现衍射。

近年来,半导体、非线性光学、超导、铁电、拓扑绝缘体、微电子等领域的研究都依赖于单晶的获得。因此单晶物相分析和结构表征在前沿研究中起到了至关重要的作用。然而,目前大部分高校的公共实验室配备的是通用型X射线衍射仪。因此,探讨如何利用通用型X射线衍射仪开展单晶样品的测量工作具有重要的意义。本工作详细介绍了采用Bruker D8 Advance型衍射仪开展单晶X射线衍射测量的实验方法,可为高等院校物理学、材料学等相关专业教师提供系统的实验教学参考。该工作的推广应用,将有助于拓宽本科生和研究生的学术视野,有效提升其X射线衍射实验技能与实践能力。

1 实验仪器与样品

实验所用的X射线衍射仪为Bruker D8 Advance型衍射仪,样品台为尤拉环样品台,可对样品台进行双轴转动,其中 $\phi(\varphi)$ 值为绕 z 轴顺时针转动角度, $\chi(\chi)$ 值为绕 x 轴顺时针转动角度。所用的靶材为铜靶,波长 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$,前级光路(Primary Monochromator)选择经过Ge(004) Channel Cut的X射线,经过Ge(004)单色器进行光路优化后的X射线具有更高的分辨率,降低了衍射峰的半峰宽,同时减少了 $K\alpha_2$ 带来的影响,但是也大大削减了衍射强度(约为普通模式下的5%~15%),适用于本身衍射强度较高且需要高精度测试的样品。探测器选择点探测器。工作电压40KV,工作电流40mA。

测量样品为Bruker D8 Advance型衍射仪配备的Si(001)标准样品。衍射谱收集采用Coupled Two Theta/Theta扫描模式,扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 130^\circ$, $\varphi = 90^\circ$, $\chi = 0^\circ$,步长和积分时间分别选取为 0.02° 和 0.02s 。由于单晶衍射强度较大,因此测

试前插入Cu滤片以降低衍射强度,防止对探测器造成损伤。由此可获得后续实验中观察到的衍射谱图晶面。

2 实验过程与结果讨论

由于晶体的自限性,其在生长过程中易形成规则的几何多面体外形。因为一个平整的晶面更容易观察到其衍射,测量前,需要筛选具有平整晶面的样品。首先将样品待测面朝上固定在样品台中央,确保该面水平。若样品形状不规则,可采用粘性固定材料如双面胶等方法将其固定。固定后,对样品台高度进行校正,避免高度偏差给X衍射结果带来的影响。进一步通过观察衍射谱是否出现高强度衍射峰及其峰位以确认样品摆放位置是否合适。

本次实验中,可在衍射角 $2\theta \approx 69^\circ$ 观察到Si(001)单晶衍射峰,且其峰形非常尖锐,无明显宽化现象。本次实验中测得的Si(001)单晶的(004)衍射峰位与标准PDF卡片中的 69.145° 存在一定差距,这是由于单晶生长不可能完美,其生长过程中会形成诸如表面台阶、位错或微观倾角等缺陷,此外,认为摆放方式产生了倾角,这些因素改变了X射线入射角与晶面法向之间的几何关系。因此需要对其位置摆放进行一定调整,可采取 $\phi(\varphi)$ 扫描与 $\chi(\chi)$ 扫描进一步调整样品摆放位置,修正由于晶体生长及人为摆放带来的衍射角偏移。

首先对样品进行 $\phi(\varphi)$ 轴扫描,其几何示意图如图1所示, $\phi(\varphi)$ 扫描也即固定 2θ ,使样品台绕着垂直其表面的轴转动时进行扫描。此过程可以观察到所测量衍射面的空间分布情况,可用于观察判断晶面是否存在对称性以及单晶样品是否

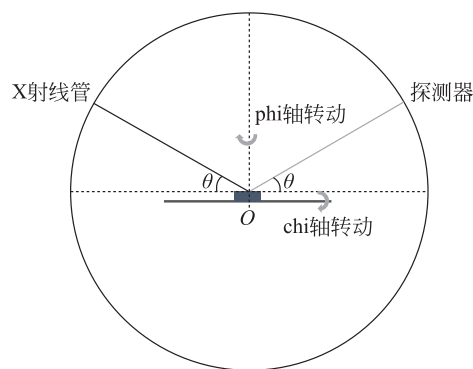


图1 ϕ 扫描与 χ 扫描的几何示意图

有孪晶存在。对于多晶样品而言, $\phi(\varphi)$ 扫描应近似为一条无衍射峰的直线, 对于单晶样品, ϕ 扫描图谱中可出现分离的衍射峰。

$\phi(\varphi)$ 轴扫描范围选取 $0^\circ \sim 360^\circ$, 步长和积分时间可根据测量所需的精度以及所测量晶面的衍射强度确定, 此处 $\phi(\varphi)$ 扫描是为了获得单晶摆放位置的初步信息, 因此步长选取较大的 1° ; 同时由于是单晶样品, 衍射峰强较高, 积分时间选取 0.3s , 实际测量衍射强较弱的单晶样品可适当增加积分时间。 2θ 选取实验所测得的 (004) 衍射峰 (68.987°), $\chi=0^\circ$ (绕 χ 轴转动的角度)。实验结果如图 2(a) 所示, 可以观察到在 83° 和 209° 附近出现两个强度相近的峰, 该现象与晶体对称性有关, 但是其间差距为 126° , 并不符合二重对称性的角度差距 (180°)。出现此种情况可能是由于所制备的单晶品质较差或是样品表面并不是严格的水平面。因此, 需要通过摇摆曲线测试来判断单晶质量, 以及对样品台的 ϕ 轴及 χ 轴进行综合调整

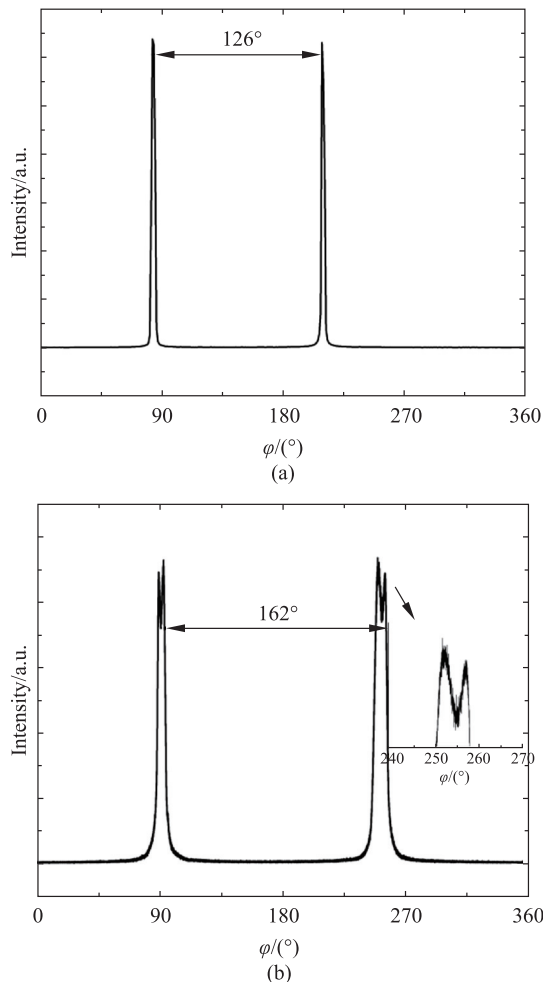


图 2 Si(001)样品的 $\phi(\varphi)$ 轴扫描图谱

使得样品表面尽可能与水平面平行。此外, 在本次实验过程中 ϕ 扫描还出现了两个峰均产生分叉的情况, 如图 2(b) 所示。由此可以推测出此时其 χ 轴存在微小的偏差。如图 3 所示, 对于同一个峰分叉出的两个峰, 是样品位于实线四边形与虚线四边形处时所形成的衍射峰, 两处关于 $\varphi = \varphi_0$ 位置对称。

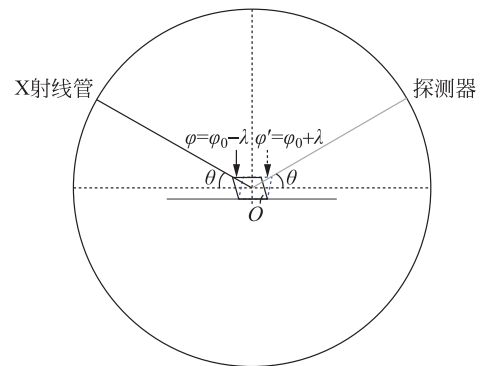


图 3 样品存在 χ 轴倾角时 $\phi(\varphi)$ 轴扫描示意图

为了解决上述问题, 获得更加精准的衍射数据, 需进行 $\chi(\chi)$ 扫描, 即样品台绕 x 轴转动所采集的衍射强度谱, 其几何示意图如图 1 中所示。

对样品进行 $\chi(\chi)$ 轴扫描, 扫描范围 $-5^\circ \sim 5^\circ$, 步长 0.02° , 积分时间 0.1s , $2\theta = 68.987^\circ$, φ 则选取为上述 $\phi(\varphi)$ 扫描的峰位 83.097° 。实验结果如图 4 所示, 从中可以观察到衍射谱中也存在两个峰, 但其位置及强度并无规律, 这同样也说明了样品表面并非完全水平, 此处两个峰位实际上相当于 φ 角转动 180° 后的位置, 对于一个完美单晶且在测量精确的情况下, 两个峰应合并为一个峰且峰宽更小。

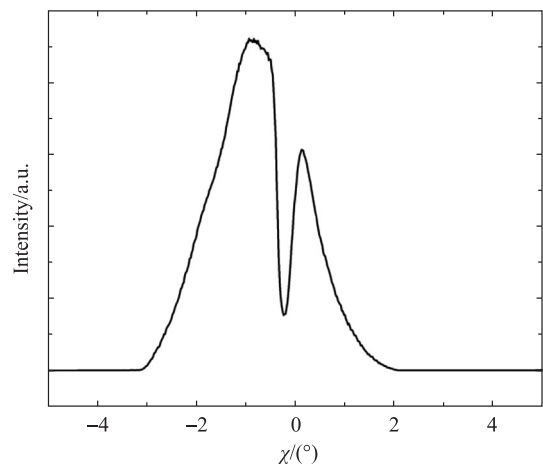


图 4 Si(001)样品的 $\chi(\chi)$ 轴扫描图谱

为了对单晶生长质量进行表征,可对样品进行摇摆曲线测试。摇摆曲线测试实际上是将探测器固定在被测晶面衍射角 2θ 处,转动 X 射线管入射角 θ ,使其在衍射角 θ 附近摆动从而获取衍射峰,使得存在发散的入射束有更多的机会满足布拉格定律参与衍射,可以认为此时入射束处于严格平行的状态。该实验可以用于反映 X 射线经待测晶面反射后其衍射束的发散情况,进而了解被测晶体的生长质量。若单晶生长完美,则摇摆曲线应为一个尖锐的峰,实际单晶生长中由于晶面的偏移或晶体中存在缺陷,将使得衍射束产生发散,也即摇摆曲线中的半峰宽变宽。

图 5 给出了衍射峰、倒易空间中的选择反射区与反射球的关系^[10]。如图,倒易点 HKL 位于选择反射区中心,刚好落在反射球上,其严格满足布拉格定律。 α, β, γ 为倒易空间的流动坐标, $\alpha = H \pm \frac{1}{M_1}$; $\beta = K \pm \frac{1}{M_2}$; $\gamma = L \pm \frac{1}{M_3}$ 。其中 M_i 为晶体三个方向上的晶胞数量,对于满足布拉格方程的衍射角为 2θ 附近的任意一点的衍射强度为

$$I_M \propto |F_{HKL}|^2 |G|^2$$

其中, $|G|^2$ 称为干涉函数,对于三维晶体

$$|G|^2 = \frac{\sin^2 \pi M_1 H}{\sin^2 \pi H} * \frac{\sin^2 \pi M_2 H}{\sin^2 \pi H} * \frac{\sin^2 \pi M_3 H}{\sin^2 \pi H}$$

因此晶体中各方向的晶胞数决定了倒易空间中选择反射区的形状以及大小,进一步决定衍射峰的峰宽与强度。由图可知,若单晶是完美的理想晶体,那么其摇摆曲线峰宽 $2/M_i$ 应很小,反之若其中存在缺陷或机械损伤等情况下,峰宽则会有所展宽。

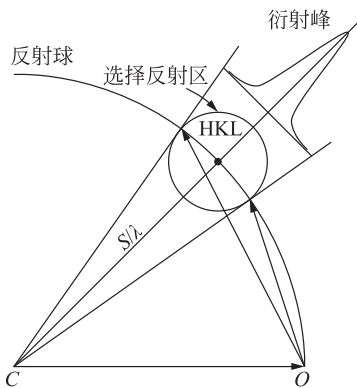


图 5 衍射峰、选择反射区与反射球的关系^[10]

基于上述测量调试,我们最后确定了样品台位置的参数,选取 $\varphi = 83.097^\circ$, $\chi = -0.98^\circ$ 作为测试参数获得了 2θ - θ 图谱。如图 6 所示,在 $2\theta \approx$

69.160° 附近观测到其 (004) 衍射峰,与标准 PDF 卡片 77-2111 中峰位 (69.145°) 基本吻合。

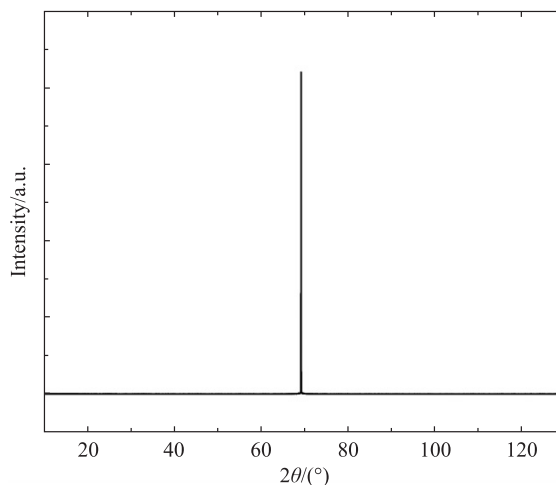


图 6 Si(001)样品的 XRD 图谱

随后,我们对 Si 的 (004) 衍射峰进行了 phi 扫描,实验参数 φ 范围为 $0 \sim 360^\circ$,步长 1° ,步时 $0.3s$, $2\theta = 69.16^\circ$, $\chi = -0.98^\circ$ 。结果如图 7 所示,

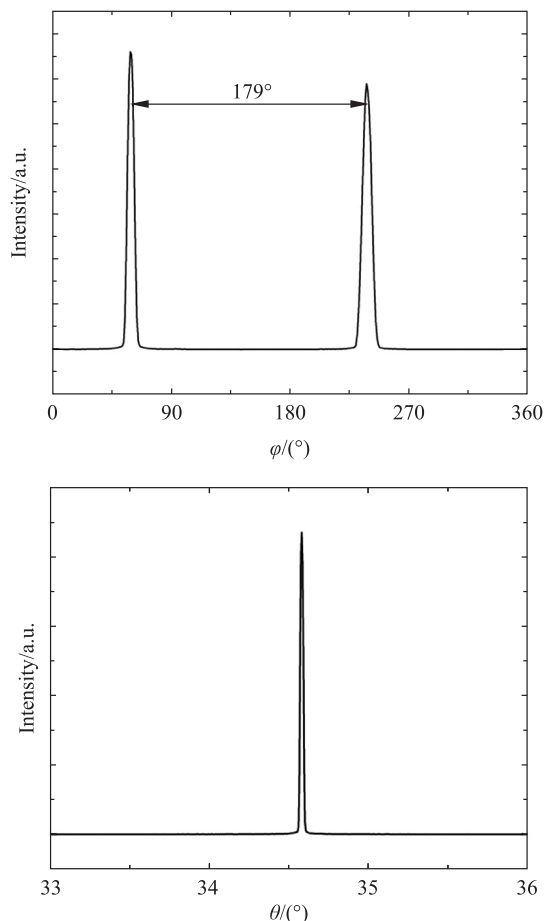


图 7 Si(001)样品的 $\phi(\varphi)$ 轴扫描图谱与摇摆曲线

两衍射峰位间距约为 179° , 符合该衍射面的对称性, 且由该图谱可知该样品中不存在孪晶。

对 Si 的 (004) 衍射峰进行摇摆曲线测量, 实验参数 θ 范围为 $33^\circ \sim 36^\circ$, 步长为 0.005° , 步时 0.1s , $\varphi = 59.57^\circ$, $\chi = -0.98^\circ$ 。图 7 的结果表明其衍射峰比较尖锐, 无明显宽化且没有卫星峰存在, 这表明该单晶样品中无孪晶存在, 通过拟合得到该衍射峰的半高宽为 0.02° , 说明其生长质量良好。

3 结论

本文利用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪对 Si 单晶样品进行衍射谱测量和物相分析。通过双轴转动调试使样品达到准确的摆放位置, 从而获得了更为精确的 X 射线衍射谱以及摇摆曲线, 结果表明所测量的单晶样品生长质量良好。本文为高校及科研机构利用通用型 X 射线衍射仪测量单晶样品提供了一定参考。

参 考 文 献

- [1] HU J M, WANG R, WANG C T, et al. X ray diffraction model of crystal and general derivation of Bragg equation [J]. College Physics, 2015, 34(3): 1-2.
- [2] SUN Y, YUAN X, TIAN X, et al. Controllable nearly zero thermal expansion behavior in $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ ($0 \leq x \leq 0.20$) compounds[J]. Scripta Materialia, 2019, 162: 108-111.
- [3] WANG Y J, ZHAI J, CHEN W, et al. Theoretical calculation and experimental study on thermal expansion coefficient of inorganic crystal materials[J]. Physics and Engineering, 2020, 30(1): 93-97.
- [4] 黄继武, 李周. X 射线衍射理论与实践 (I) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2020.
- [5] TONG J M. Thinking and practice on research-oriented teaching in the course of medical imaging physics with limited teaching hours [J]. Physics and Engineering, 2020, 30(5): 97-101, 106.
- [6] NI N, NANDI S, KREYSSIG A, et al. First-order structural phase transition in CaFe_2As_2 [J]. Physical Review B, 2008, 78(1): 821-825.
- [7] ZHOU P F, LIU W G, XU Y B, et al. X-ray diffraction experiments in modern physics teaching case [J]. Physics and Engineering, 2019, 29(S1): 79-83, 87.
- [8] JESCHE A, CANFIELD P C. Single crystal growth from light, volatile and reactive materials using lithium and calcium flux. Philosophical Magazine, 2014, 94: 2372-2402.
- [9] XU Z, ZHAO X R, WU W B. The method and characteristic with X-ray rotating-anode diffractometer to observe the structure of single crystals [J]. Chinese Journal of Low Temperature Physics, 1995(6): 435-443.
- [10] NING Y G, JI H, WANG Z H, et al. Application of XRD rocking curve to evaluate the quality on single crystal substrates of film growing [J]. Modern Instruments, 1999, (4): 34-37.