

Praktikumsprotokoll

Diffraktometrie

Versuchstag: 30.04.2009
 Name: Christian Niedermeier
 Gruppe: 12
 Betreuer: Verena Schendel

1. Einleitung

Durch Bestrahlung eines Einkristalls aus Silicium bzw. LiF mit Röntgenstrahlung werden die Orientierungen der Netzebenen hkl bestimmt und die auftretenden Reflexe im Beugungsdiagramm diskutiert. Als Strahlungsquelle dient eine Molybdän-Röntgenröhre mit Zirkoniumfilter. Zudem wird eine Messung der Reflexe ohne Filter mit dem LiF-Einkristall durchgeführt, um so die Wellenlängenverhältnisse und die relative Lage der K_{α} - und K_{β} -Linien zueinander zu bestimmen.

2. Grundlagen

2.1 Braggsche Gleichung und Lauesche Indizes

Die Kristallorientierung lässt sich durch Röntgenstrahlung bestimmen, weil sie mit den Elektronen der Gitteratome in Wechselwirkung tritt. Unter dem Winkel ϑ auf die

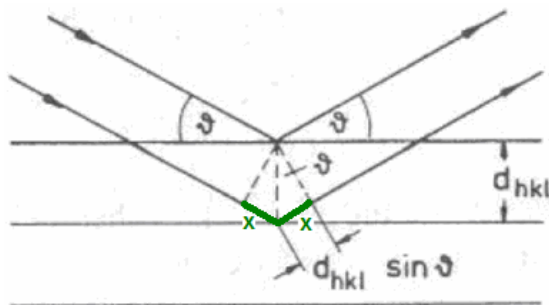


Abb. 1: Modellvorstellung zur Herleitung der

Braggschen Gleichung; $\sin\vartheta = \frac{x}{d_{hkl}}$

Netzebenenschar hkl einfallende Strahlung wird unter dem gleichen Winkel wieder reflektiert. Die reflektierten

Sekundärstrahlen können miteinander interferieren. Es kommt zu konstruktiver Interferenz, sofern der Gangunterschied $2x$ ein ganzzahlig Vielfaches der Wellenlänge λ der einfallenden Röntgenstrahlung

entspricht: $n\lambda = 2x = 2d_{hkl}\sin\vartheta$

Hieraus folgt die Bragg-Beziehung für konstruktive Interferenz:

Braggsche Gleichung

$$(1) \quad n\lambda = 2d_{hkl}\sin\vartheta$$

n Beugungsordnung; $n \in \mathbb{N}$

λ Wellenlänge der Röntgenstrahlung [m]

ϑ Glanzwinkel, Reflexionswinkel [°]

d_{hkl} Netzebenenabstand [m]

Wird die Beugungsordnung der Reflexe in die Indizes hkl der Netzebene miteinbezogen, spricht man von Laueschen Indizes. Für jede "echte" Netzebenenschar hkl mit Abstand d_{hkl} lässt man fiktive Netzebenen mit dem Abstand $\frac{d_{hkl}}{n}$ zu. Jeder Reflex wird somit nur durch Angabe der Laueschen Indizes hkl charakterisiert. Bei Reflexe von "echten" Netzebenen besitzen die Indizes keinen gemeinsamen Teiler. Hat ein Reflex hkl einen gemeinsamen Teiler, so gibt dieser die Beugungsordnung n an.

Beispiel: 211 → echte Netzebene

422 → fiktive Netzebene ($nh \ nk \ nl$ mit $n=2$), d.h. 2. Ordnung des 211 Reflexes

Für einen kubischen Kristall gilt für den Netzebenenabstand:

$$(2) \quad d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{h^2+k^2+l^2}$$

d_{hkl} Netzebenenabstand
 a Gitterkonstante [m]
 hkl Lauesche Indizes

2.2 Intensität von Röntgenstrahlen

Die Intensität einer elektromagnetischen Welle ist proportional zum Betragsquadrat ihrer Schwingungsamplitude:

$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$ wobei F_{hkl} den Strukturfaktor bezeichnet und definiert ist als:

$$(3) \quad F_{hkl} = \sum_j b_j \cdot f_j \cdot T_j \cdot \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j))$$

b_j Besetzungsfaktor: berücksichtigt, dass in ungeordneten Strukturen ein Gitterplatz von allen im Kristall vorkommenden Atomsorten gleichermaßen besetzt werden kann
 T_j Temperaturfaktor: berücksichtigt die Schwingung des Atoms in die drei Raumrichtungen, welcher jedoch für weitere Betrachtungen gleich eins gesetzt wird
 f_j Atomformfaktor: beschreibt das Streuvermögen des Atoms mit seiner ausgedehnten Elektronenhülle

Mithilfe obiger Formel kann bei Kenntnis der Elementarzelle des zu untersuchenden Einkristalls bestimmt werden, bei welchen Netzebenen hkl sich Reflexe ergeben werden bzw. für den Fall $F_{hkl} = 0$ und somit $I_{hkl} = 0$ nicht erwarten lassen.

3. Experiment

Als Strahlungsquelle für den Versuch dient eine Röntgenröhre mit Molybdänanode und Zirkoniumfilter. Die Beschleunigungsspannung für die aus der Heizkathode emittierten Elektronen wird auf 30kV und der Emissionsstrom auf 1mA eingestellt. Mit einem Detektor kann die vom Einkristall gestreute Röntgenstrahlung unter Abfahren verschiedener Positionen in Abhängigkeit vom Streuwinkel gemessen werden. Die gemessenen Winkel unterscheiden sich auf genau 0,1°. Die Messung der Intensität der Röntgenstrahlung erfolgt über einen Geigerzähler, der die eintreffenden Impulse über eine einzustellende Zeitspanne (Scanspeed) misst.

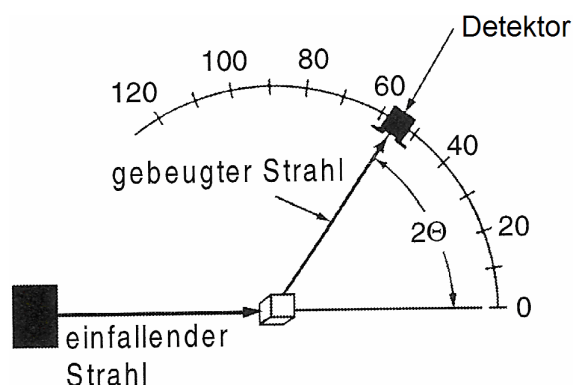


Abb. 2: Aufbau der Versuchsanordnung

Es werden folgende Messungen durchgeführt:

Tab.1: Messprogramm

Messung	Kristall	Filter	ϑ_{\min} - ϑ_{\max}	Scanspeed
1	Si	ja	5°-40°	8 sec
2	LiF	ja	7°-47°	9 sec
3	LiF	nein	7°-47°	9 sec

Nach Einstellung der gewünschten Messzeit und des Scanspeeds am Diffraktometer erfolgt die Messung automatisch. Durch Aufzeichnung der Messdaten am angeschlossenen Computer erhält man Beugungsdiagramme auf denen Maxima, sog. Peaks genau abgelesen werden können, aus welchen rechnerisch die Kristallstrukturen bestimmt werden kann.

4. Ergebnisse

Die verwendete Wellenlänge bei allen Messungen ist die der K_{α} -Linie von Molybdän:
 $\lambda = 0,709 \text{ \AA}$

Messung 1

Die Länge der Elementarzelle von Silicium ist $a = 5,431 \text{ \AA}$

Silicium-Einkristall

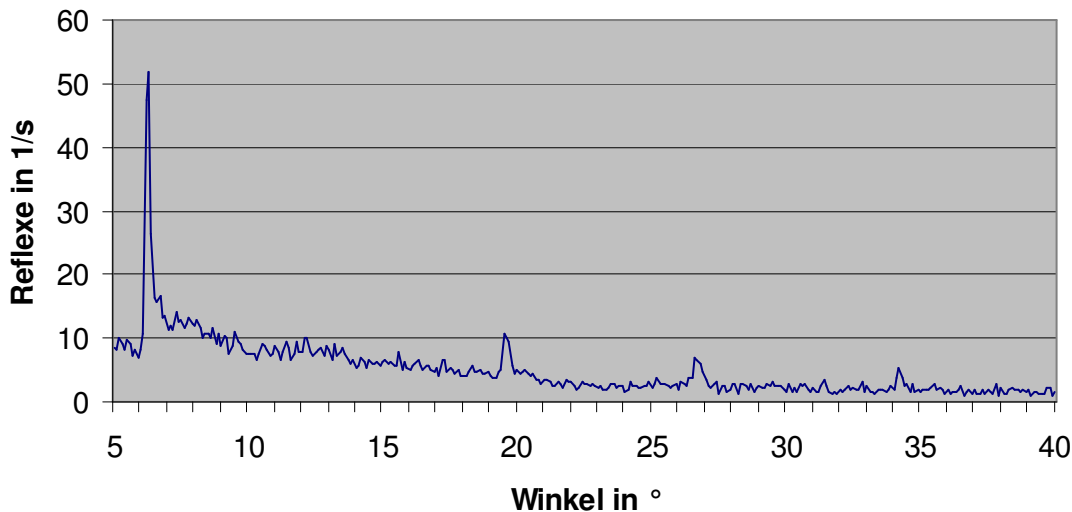


Abb.3: Beugungsdiagramm für den Si-Einkristall

gemessene Peaks bei $6,3^\circ / 19,5^\circ / 26,6^\circ / 34,2^\circ$

Mithilfe der Braggschen Gleichung lassen sich die Winkel berechnen, bei denen Maxima der Intensität auftreten sollten:

$$(1) \quad n\lambda = 2d \sin \vartheta \Rightarrow \vartheta = \arcsin\left(\frac{n\lambda}{2d}\right)$$

$$\text{aus (2) folgt } d = \sqrt{\frac{a^2}{h^2+k^2+l^2}} \quad \text{Vermutung: Reflexion an 111-Netzebene, also } d = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

$$\vartheta_n = \arcsin\left(\frac{n\lambda\sqrt{3}}{2a}\right)$$

$$\vartheta_1 = \arcsin\left(\frac{\lambda\sqrt{3}}{2a}\right) = \arcsin\left(\frac{0,709 \text{ \AA} \sqrt{3}}{2 \cdot 5,431 \text{ \AA}}\right) \approx 6,5^\circ$$

$$\vartheta_2 = \arcsin\left(\frac{2\lambda\sqrt{3}}{2a}\right) \approx 13,1^\circ$$

$$\vartheta_5 = \arcsin\left(\frac{5\lambda\sqrt{3}}{2a}\right) \approx 34,2^\circ$$

$$\vartheta_3 = \arcsin\left(\frac{3\lambda\sqrt{3}}{2a}\right) \approx 19,8^\circ$$

$$\vartheta_6 = \arcsin\left(\frac{6\lambda\sqrt{3}}{2a}\right) \approx 42,7^\circ$$

$$\vartheta_4 = \arcsin\left(\frac{4\lambda\sqrt{3}}{2a}\right) \approx 26,9^\circ$$

Ordnung	1	2	3	4	5	6
berechnet	6,5°	13,1°	19,8°	26,9°	34,2°	42,7°
gemessen	6,3°	-	19,5°	26,6°	34,2°	-

Tab.1: Vergleich der theoretisch berechneten Winkel der Peaks mit den experimentell bestimmten für den Si-Einkristall

Die gemessenen Daten sind nur geringfügig kleiner als die berechneten. Das Maximum 6. Ordnung kann nicht mehr betrachtet werden, da nur bis zu einem Winkel von 40° gemessen wurde. Das Maximum 2. Ordnung fehlt jedoch.

Messung 2

Der Gitterparameter der Elementarzelle von LiF ist $a=4,027\text{Å}$

Lithiumfluorid-Einkristall

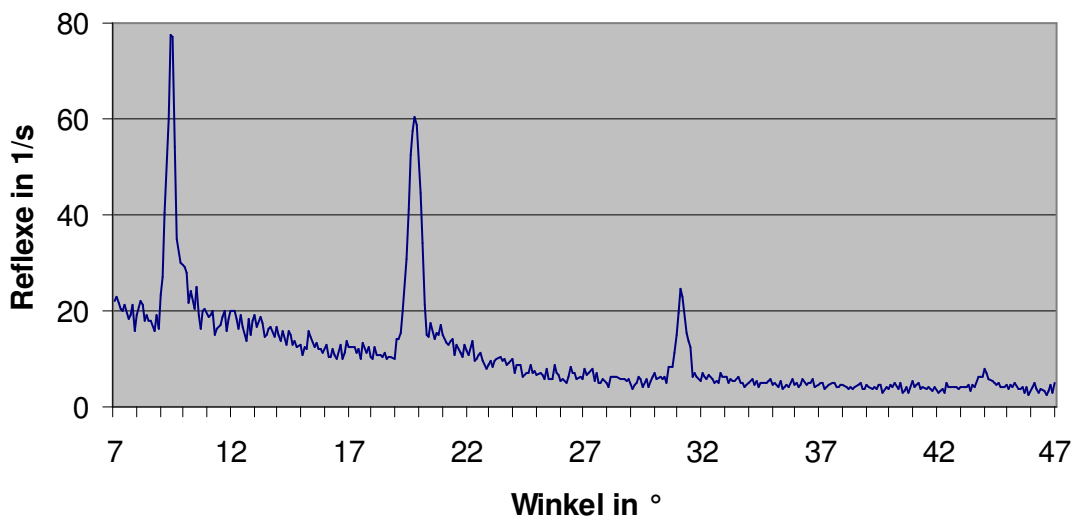


Abb. 4: Beugungsdiagramm für den LiF-Einkristall

gemessene Peaks bei 9,4° / 19,8° / 31,1° / 44,0°

Auf gleiche Weise lassen sich auch hier die Winkel berechnen, bei denen Maxima der Intensität auftreten sollten:

$$(1) \quad n\lambda = 2d\sin\vartheta \Rightarrow \vartheta = \arcsin\left(\frac{n\lambda}{2d}\right)$$

$$\text{mit } d = \sqrt{\frac{a^2}{h^2+k^2+l^2}} \quad \text{Vermutung: Reflexion an 100-Netzebene, also } d = a$$

$$\vartheta_n = \arcsin\left(\frac{n\lambda}{2a}\right)$$

$$\vartheta_1 = \arcsin\left(\frac{\lambda}{2a}\right) = \arcsin\left(\frac{0,709\text{Å}}{2 \cdot 4,027\text{Å}}\right) \approx 5,1^\circ$$

$$\vartheta_2 = \arcsin\left(\frac{2\lambda}{2a}\right) \approx 10,1^\circ \quad \vartheta_6 = \arcsin\left(\frac{6\lambda}{2a}\right) \approx 31,9^\circ$$

$$\vartheta_3 = \arcsin\left(\frac{3\lambda}{2a}\right) \approx 15,3^\circ \quad \vartheta_7 = \arcsin\left(\frac{7\lambda}{2a}\right) \approx 38,0^\circ$$

$$\vartheta_4 = \arcsin\left(\frac{4\lambda}{2a}\right) \approx 20,6^\circ \quad \vartheta_8 = \arcsin\left(\frac{8\lambda}{2a}\right) \approx 44,8^\circ$$

$$\vartheta_5 = \arcsin\left(\frac{5\lambda}{2a}\right) \approx 26,1^\circ \quad \vartheta_9 = \arcsin\left(\frac{9\lambda}{2a}\right) \approx 52,4^\circ$$

Ordnung	1	2	3	4	5	6	7	8	9
berechnet	5,1°	10,1°	15,3°	20,6°	26,1°	31,9°	38,0°	44,8°	52,4°
gemessen	-	9,4°	-	19,8°	-	31,1°	-	44,0°	-

Tab.2: Vergleich der theoretisch berechneten Winkel der Peaks mit den experimentell bestimmten für den LiF-Einkristall mit Zr-Filter

Wieder sind die gemessenen Winkel ein wenig kleiner als die theoretisch berechneten, stimmen aber sonst gut mit diesen überein. Auffällig ist, dass ausschließlich Maxima gerader Beugungsordnung aufgezeichnet wurden.

Messung 3

Gleiche Einstellungen wie bei Messung 2, nur ohne Filter!

Neben der Wellenlänge der K_α -Linie ist nun auch noch die Wellenlänge der K_β -Linie von Molybdän $\lambda_\beta = 0,632\text{\AA}$ von Bedeutung. Dies lässt sich an dem kleineren Maximum wenig links des Peaks der K_α -Wellenlänge erkennen. Aufgrund von (1) $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\vartheta$ folgt nämlich, dass bei kleinerer Wellenlänge ($\lambda_\beta < \lambda_\alpha$) auch der Winkel, bei dem der Peak gemessen wird kleiner werden muss.

Lithiumfluorid-Einkristall

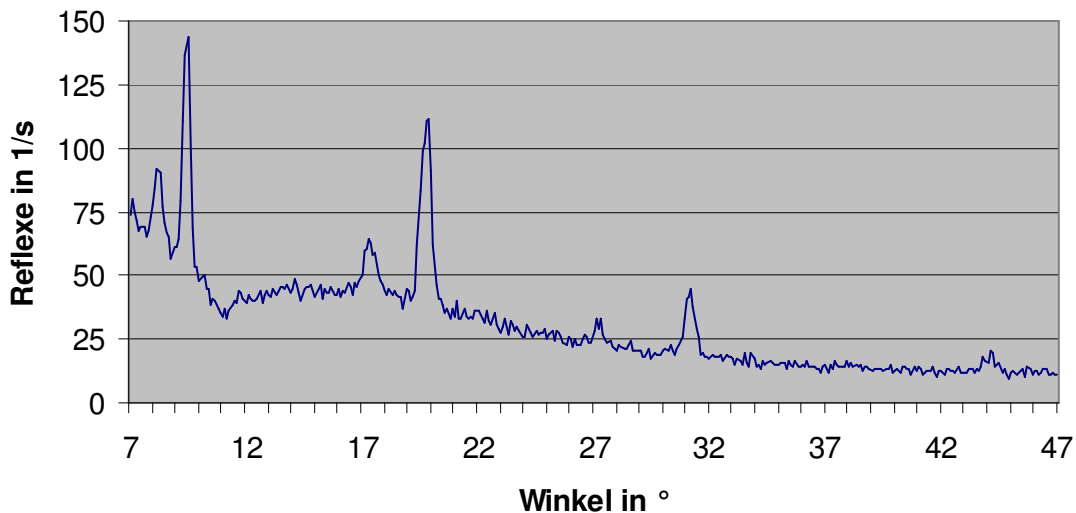


Abb. 5: Beugungsdiagramm für den LiF-Einkristall ohne Filter

gemessene Peaks bei 8,2° / 9,5° / 17,3° / 19,9° / 27,1° / 31,2° / 44,1°

Für die Wellenlänge λ_β lassen sich wieder mit der Braggschen Gleichung die Winkel der Maxima theoretisch berechnen:

$$\text{Aus (1) } n\lambda = 2d\sin\vartheta \Rightarrow \vartheta = \arcsin\left(\frac{n\lambda}{2d}\right)$$

mit $d = \sqrt{\frac{a^2}{h^2+k^2+l^2}}$ Vermutung: Reflexion an 100-Netzebene, also $d = a$

$$\vartheta_n = \arcsin\left(\frac{n\lambda_\beta}{2a}\right)$$

$$\vartheta_1 = \arcsin\left(\frac{\lambda_\beta}{2a}\right) = \arcsin\left(\frac{0,632\text{\AA}}{2 \cdot 4,027\text{\AA}}\right) \approx 4,5^\circ$$

$$\vartheta_2 = \arcsin\left(\frac{2\lambda_\beta}{2a}\right) \approx 9,0^\circ \quad \vartheta_6 = \arcsin\left(\frac{6\lambda_\beta}{2a}\right) \approx 28,1^\circ$$

$$\vartheta_3 = \arcsin\left(\frac{3\lambda_\beta}{2a}\right) \approx 13,6^\circ \quad \vartheta_7 = \arcsin\left(\frac{7\lambda_\beta}{2a}\right) \approx 33,3^\circ$$

$$\vartheta_4 = \arcsin\left(\frac{4\lambda_\beta}{2a}\right) \approx 18,3^\circ \quad \vartheta_8 = \arcsin\left(\frac{8\lambda_\beta}{2a}\right) \approx 38,9^\circ$$

$$\vartheta_5 = \arcsin\left(\frac{5\lambda_\beta}{2a}\right) \approx 23,1^\circ \quad \vartheta_9 = \arcsin\left(\frac{9\lambda_\beta}{2a}\right) \approx 44,9^\circ$$

Ordnung	1	2	3	4	5	6	7	8	9
berechnet (λ_α)	5,1°	10,1°	15,3°	20,6°	26,1°	31,9°	38,0°	44,8°	52,4°
gemessen (λ_α)	-	9,4°	-	19,8°	-	31,1°	-	44,0°	-
berechnet (λ_β)	4,5°	9,0°	13,6°	18,3°	23,1°	28,1°	33,3°	38,9°	44,9°
gemessen (λ_β)	-	8,2°	-	17,2°	-	27,1°	-	-	-

Tab.3: Vergleich der theoretisch berechneten Winkel der Peaks mit den experimentell bestimmten für den LiF-Einkristall ohne Verwendung eines Filters

Die berechneten Winkelwerte der Maxima sind diesmal jeweils fast um 1° größer als die experimentell bestimmten. Dennoch zeigt sich eine gute Übereinstimmung von Theorie und dem Versuch. Wie zuvor in Messung 2 beobachtet, tauchen Maxima ungerader Beugungsordnung erneut nicht auf. Das Maxima der λ_β -Wellenlänge 8. Ordnung ist nur aufgrund der niedrigen Intensität der Strahlung relativ zur Hintergrundstrahlung nicht im Diagramm auffindig zu machen.

Die Wellenlängenverhältnisse der auftretenden K_α - und K_β -Linien erhält man aus der Bragg'schen Gleichung:

$$(1) \quad n\lambda_\alpha = 2d_{hkl}\sin\vartheta_\alpha \quad \text{bzw.} \quad n\lambda_\beta = 2d_{hkl}\sin\vartheta_\beta$$

$$\Rightarrow \frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta} = \frac{\sin\vartheta_\alpha}{\sin\vartheta_\beta}$$

$$\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta} = \frac{0,709\text{\AA}}{0,632\text{\AA}} \approx 1,12 \quad \text{oder z.B. für } n=4: \frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta} = \frac{\sin 20,6^\circ}{\sin 18,3^\circ} \approx 1,12$$

Allgemein kann man zeigen, dass der Abstand der K_α - von der K_β -Linie einer Tangensabhängigkeit folgt:

$$\frac{d\lambda}{\lambda} = \frac{d(\sin\vartheta)}{\sin\vartheta} = \frac{\cos\vartheta d\vartheta}{\sin\vartheta} = \frac{d\vartheta}{\tan\vartheta} \quad \Rightarrow \quad d\vartheta = \tan\vartheta \cdot \frac{d\lambda}{\lambda}$$

Für $0 \leq \vartheta < 90^\circ$ nimmt $\tan\vartheta$ mit zunehmenden Winkel ϑ zu, d.h. die Peaks der Abstand der K_α - von der K_β -Linie nimmt zu.

5. Diskussion der Ergebnisse

Bei allen drei Messungen lagen die experimentell gemessenen Winkel, bei denen Peaks im Beugungsdiagramm zu beobachten waren ein wenig unter den zu

erwartenden Winkeln aus der theoretischen Berechnung. Dieses sog. Offset kann auf ein ungenaues Justieren des Diffraktometers zurückgeführt werden.

Der Grund der Hintergrundstrahlung liegt zum einen daran, dass der Zirkonium-Filter nicht ausschließlich nur die K_{α} -Linie des Molybdäns hindurchgehen lässt, sondern auch Strahlung in deren Wellenlängenbereich bis zur Absorptionskante von Zirkonium. Zum anderen tritt immer ein wenig Streustrahlung auf, die die Messung etwas ungenau macht. Bei der Messung ohne Filter wird die Hintergrundstrahlung klar intensiver, da folglich mehr Strahlung verschiedener Wellenlänge auf den Einkristall trifft. Weniger breite Peaks, also scharfe Intensitätsmaxima kann man zudem nur erhalten, wenn man einerseits das Winkelinkrement erniedrigt und andererseits den Scanspeed des Detektors erhöht. Die Reflexzählung liefert dann viel genauere Werte.

Manche berechnete Reflexe sind in obigen Versuchen experimentell nicht aufgetreten. Bei Messung 1 des Si-Einkristalls war dies der Reflex der 222-Netzebene.

Erklärung: Silicium liegt in Diamantstruktur vor, d.h. die Atome befinden sich auf folgenden Gitterplätzen der Elementarzelle:

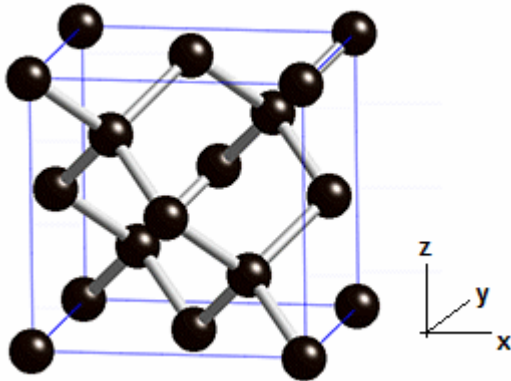


Abb. 6: Diamantstruktur von Si

x	y	z
0	0	0
0,5	0,5	0
0,25	0,75	0,25
0,75	0,25	0,25
0	0,5	0,5
0,5	0	0,5
0,25	0,25	0,75
0,75	0,75	0,75

Der Strukturfaktor ist

$$(3) F_{hkl} = \sum_j b_j \cdot f_j \cdot T_j \cdot \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j))$$

Mit der 111-Netzebene ($h=k=l=1$) und $T_j \approx 1$ und ergibt sich somit für Silicium:

$$F_{nnn} = \sum_j b_j \cdot f_j \cdot \exp(2\pi i n(x_j + y_j + z_j)) \quad \text{mit } n \text{ als Beugungsordnung, } n \in \mathbb{N}$$

$$\begin{aligned} &= f \cdot [e^{(2\pi i n \cdot 0)} + e^{(2\pi i n \cdot 1)} + e^{(2\pi i n \cdot 1,25)} + e^{(2\pi i n \cdot 1,25)} + e^{(2\pi i n \cdot 1)} + e^{(2\pi i n \cdot 1)} + e^{(2\pi i n \cdot 1,25)} + e^{(2\pi i n \cdot 2,25)}] \\ &= f \cdot [1 + 3e^{2\pi i n} + 3e^{2,5\pi i n} + e^{4,5\pi i n}] \\ &= f \cdot [1 + 3\cos(2\pi n) + 3\cos(2,5\pi n) + 3\sin(2,5\pi n) + \cos(4,5\pi n) + \sin(4,5\pi n)] \\ &= f \cdot [1 + 3(-1)^n + 4\cos(0,5\pi n) + 4\sin(0,5\pi n)] \end{aligned}$$

$$n=1: F_{111} = f \cdot (1 - 3 + 0 + 4i) = 2f(2i - 1) \neq 0 \quad \Rightarrow 111\text{-Reflex}$$

$$n=2: F_{222} = f \cdot (1 + 3 - 4 + 0) = 0 \quad \Rightarrow \text{kein } 222\text{-Reflex, da } I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$$

Denn mit $F_{hkl} = 0$ gilt somit $I_{hkl} = 0$ und man erhält keinen Peak bei dem durch die Braggsche Gleichung berechneten Winkel.

$$n=3: F_{333} = f \cdot (1 - 3 - 4i) = -2f(1 + 2i) \neq 0 \quad \Rightarrow 333\text{-Reflex}$$

$$n=4: F_{444} = f \cdot (1 + 3 + 4) = 8f \neq 0 \quad \Rightarrow 444\text{-Reflex}$$

$$n=5: F_{555} = F_{111} \neq 0 \quad \Rightarrow 555\text{-Reflex}$$

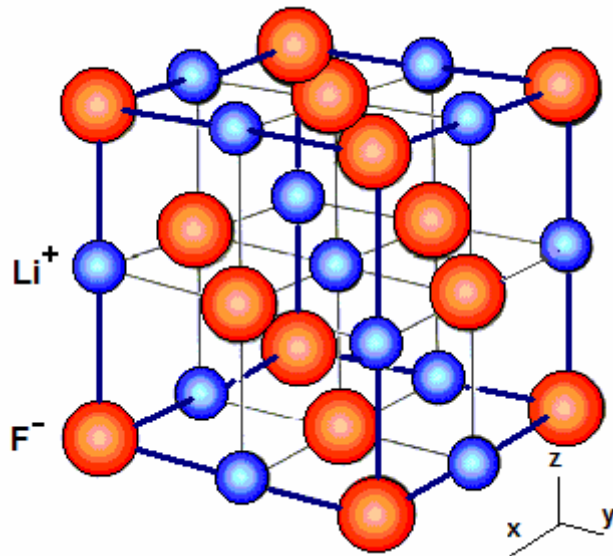
$$n=6: F_{666} = F_{222} = 0 \quad \Rightarrow \text{kein Reflex}$$

usw...

Reflexe höherer Ordnung der echten Netzebene 111 treten nur auf, wenn die Ordnung nicht $n = 4k-2$ mit $k \in \mathbb{N}$ beträgt, d.h. es treten keine Reflexe der Ordnung 2, 6, 10, 14 etc. auf.

Bei Bestrahlung des LiF-Einkristalls sind keine Reflexe ungerader Ordnungszahl aufgetreten.

Erklärung: LiF liegt in NaCl-Struktur vor, d.h. die Atome befinden sich auf folgenden



Gitterplätzen der Elementarzelle:

Fluor

x	y	z
0	0	0
0,5	0,5	0
0,5	0	0,5
0	0,5	0,5

Lithium

x	y	z
0,5	0	0
0	0,5	0
0	0	0,5
0,5	0,5	0,5

Abb. 7: NaCl-Struktur von LiF

Der Strukturfaktor ist

$$(3) \quad F_{hkl} = \sum_j b_j \cdot f_j \cdot T_j \cdot \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + jz_j))$$

Mit der 100-Netzebene ($h=1, k=l=0$) und $T_j \approx 1$ und ergibt sich somit für Silicium:

$$F_{n00} = \sum_j b_j \cdot f_j \cdot \exp(2\pi i n x_j) \quad \text{mit } n \text{ als Beugungsordnung, } n \in \mathbb{N}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{f_F}{2} \cdot [2e^{(2\pi i n \cdot 0)} + 2e^{(2\pi i n \cdot 0,5)}] + \frac{f_{Li}}{2} [2e^{(2\pi i n \cdot 0)} + 2e^{(2\pi i n \cdot 0,5)}] \\ &= f_F \cdot (1 + e^{\pi i n}) + f_{Li} (1 + e^{\pi i n}) \\ &= (f_F + f_{Li}) \cdot (1 + \cos(\pi n)) \\ &= (f_F + f_{Li}) \cdot (1 + (-1)^n) \end{aligned}$$

Wie hieraus leicht ersichtlich wird, ist für ungerade n $F_{hkl} = 0$ und somit wieder $I_{hkl} = 0$. Man erhält also keine Reflexe für ungerade Beugungsordnungen.

6. Literatur

- [1] W. Massa, "Kristallstrukturbestimmung", 4. Auflage, Teubner, 2005
- [2] G. Gottstein, "Physikalische Grundlagen der Materialkunde", 3. Auflage, Springer, 2007