

Röntgendiffraktometrie

Name: Matthias Jasch
Matrikelnummer: 2402774
Mitarbeiter: Mirjam und Rahel Eisele
Gruppennummer: 7
Versuchsdatum: 29. Mai 2009
Betreuer: Verena Schendel

1 Einleitung

Bei der Röntgendiffraktometrie wird eine Kristallprobe mit Röntgenstrahlen beschossen und aus dem Interferenzbild der reflektierten Strahlung die Orientierung der Gitterebenen bestimmt.

2 Aufgabenstellung

Es sollte ein Diffraktogramm von je einem Siliziumeinkristall und einem Lithiumfluoridkristall erstellt und daraus die Orientierung der Netzebenen bestimmt werden. Als Röntgenstrahlenquelle diente eine Molybdänröhre, die bei zwei Messungen mit einem Zirkoniumfilter versehen wurde. Eine Messung an Lithiumfluorid sollte ohne Filter durchgeführt und mit der Messung mit Filter verglichen werden. Aus der Messung ohne Filter sollte das Wellenlängenverhältnis der K_α - und K_β -Linie berechnet werden.

3 Theorie

3.1 Röntgenstrahlen

Röntgenstrahlen werden produziert, indem Elektronen aus einem glühenden Wolframdraht über ein E-Feld beschleunigt und auf eine Anode geschossen werden. Die Elektronen treffen auf die Anode und schlagen Elektronen der innersten Schale aus dem Atom. Das zurückbleibende Loch wird aufgefüllt, indem Elektronen aus einer höheren Schale in eine tiefere fallen. Dabei emittieren sie Photonen mit einer Wellenlänge zwischen 10^{-8} m und 10^{-12} m - die Röntgenstrahlung.

Röntgenstrahlung setzt sich zusammen aus Bremsstrahlung, die dadurch entsteht, wenn die Elektronen an der Anode gebremst werden, und der charakteristischen Röntgenstrahlung, die von den Elektronenübergängen im Anodenmaterial herrührt.

Im Diffraktogramm treten verschiedene Linien, die K_α - und K_β -Linien, auf. Deren Unterschied liegt in ihrer Entstehung. K_α -Linien entstehen, wenn Elektronen von der L- in die K-Schale springen. Springt ein Elektron von der M- in die K-Schale, wird ein Photon einer anderen Wellenlänge emittiert - die K_β -Linie.

Für die Diffraktometrie benötigt man monochromatische Röntgenstrahlung, also Strahlung gleicher Wellenlänge. Man filtert die Strahlung deshalb oft mittels eines Filters, der die K_β -Linie absorbiert.

3.2 Braggsche Gleichung

Röntgenstrahlen wechselwirken mit den Elektronen der Gitteratome. Trifft Röntgenstrahlung unter dem Winkel ϑ auf eine Gitterebene, wird sie reflektiert und tritt unter dem selben Winkel wieder aus. Diese reflektierten Sekundärstrahlen interferieren miteinander. Für eine konstruktive Interferenz muss ihr Gangunterschied 2δ (cf. Abbildung 1) ein ganzzahliges Vielfaches der verwendeten Röntgenstrahlwellenlänge betragen. Ist dies der Fall, gilt die Bragg-Gleichung

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

n : Beugungsordnung; $n \in \mathbb{N}$
 λ : Wellenlänge
 d_{hkl} : Gitterebenenabstand
 θ : Winkel

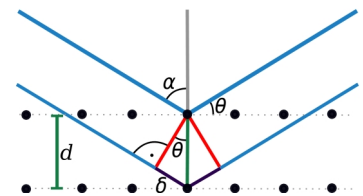


Abbildung 1: Zur Herleitung der Bragg-Gleichung [4].

3.3 Intensität von Röntgenstrahlen

Die Intensität einer elektromagnetischen Welle ist proportional zum Betragsquadrat ihrer Schwingungsamplitude. Sie lässt sich näherungsweise beschreiben als:

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \quad (2)$$

Wobei F_{hkl} den Strukturfaktor bezeichnet.

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

- b_j : Besetzungsfaktor
- f_j : Atomformfaktor
- T_j : temperaturabhängiger Faktor, der Atomschwingung berücksichtigt
- x_j, y_j, z_j : Position des j -ten Atoms
- h, k, l : Lauesche Indizes

Mit dem Strukturfaktor kann berechnet werden, an welchen Netzebene sich Reflexe ergeben, falls die Elementarzelle des Einkristalls bekannt ist.

4 Versuchsbeschreibung

Die Proben wurden in das Diffraktometer eingelegt und die nötigen Einstellungen am Gerät vorgenommen (cf. Tabelle 1). Die eigentliche Messung erfolgte dann vollautomatisch und das Diffraktogramm konnte sofort am Computerbildschirm betrachtet werden. Aus der Lage der Peaks konnte dann die Kristallstruktur berechnet werden.

Tabelle 1: Messungen.

Messung	Probe	Filter verwendet	ϑ_{min}	ϑ_{max}	Beschleunigungsspannung	Scanspeed
1	Si	ja	5°	60°	30 kV	8 Sekunden
2	LiF	ja	7°	47°	30 kV	9 Sekunden
3	LiF	nein	7°	47°	30 kV	9 Sekunden

5 Messwerte und Auswertung

Zur Messung wurde eine Molybdänröhre verwendet. Ihre K_α -Linie liegt bei $\lambda = 0,709 \text{ \AA}$.

5.1 Silizium mit Zirkoniumfilter

Gitterkonstante: $a = 5,431 \text{ \AA}$

Es wurden Peaks bei Winkeln von $6,2^\circ$; $19,5^\circ$; $26,6^\circ$ und $43,9^\circ$ gemessen.
Vermutung: Reflexion an der 111-Ebene.

5.1.1 Berechnung der Reflexe

Es liegt ein kubisches Gitter vor, deshalb gilt folgender Zusammenhang zwischen Millerschen Indizes hkl , Gitterkonstante a und Netzebenenabstand d_{hkl} :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4)$$

Mit Gleichung (1) folgt für die Winkel ϑ , bei denen ein Reflex auftritt:

$$\vartheta_n = \arcsin\left(\frac{n\lambda\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a}\right) \quad (5)$$

$$\vartheta_1 = \arcsin\left(\frac{n\lambda\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a}\right) = \arcsin\left(\frac{1 \cdot 0,709 \text{ \AA} \cdot \sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}}{2 \cdot 5,431 \text{ \AA}}\right) \approx 6,5^\circ$$

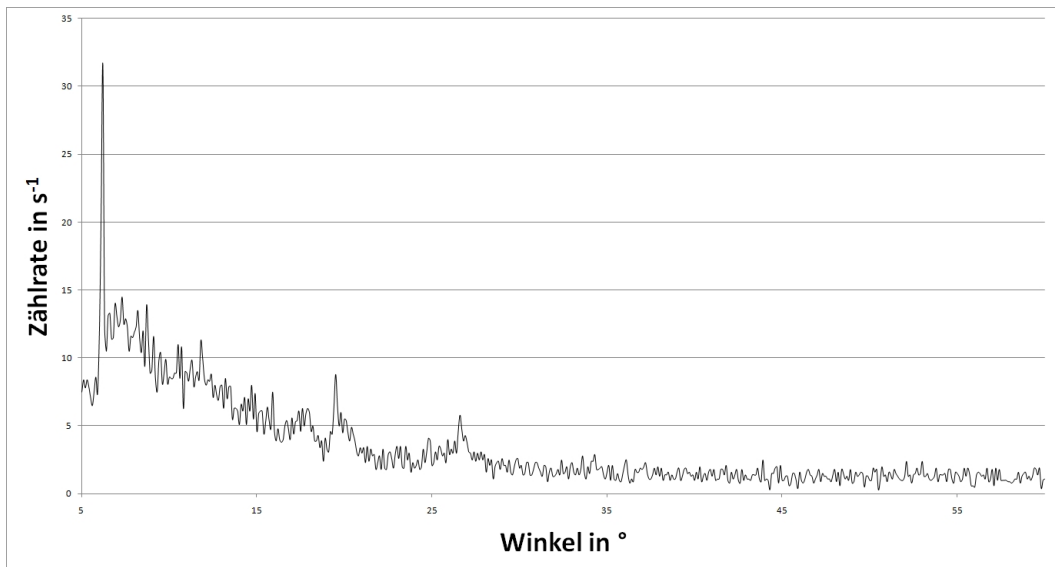


Abbildung 2: Diffraktogramm von Silizium.

Tabelle 2: Berechnete Reflexe von Silizium.

Reflexordnung n	Winkel ϑ in °
1	6,5
2	13,1
3	19,8
4	26,9
5	34,4
6	42,7

5.2 Lithiumfluorid mit Zirkoniumfilter

Gitterkonstante: $a = 4,027 \text{ \AA}$

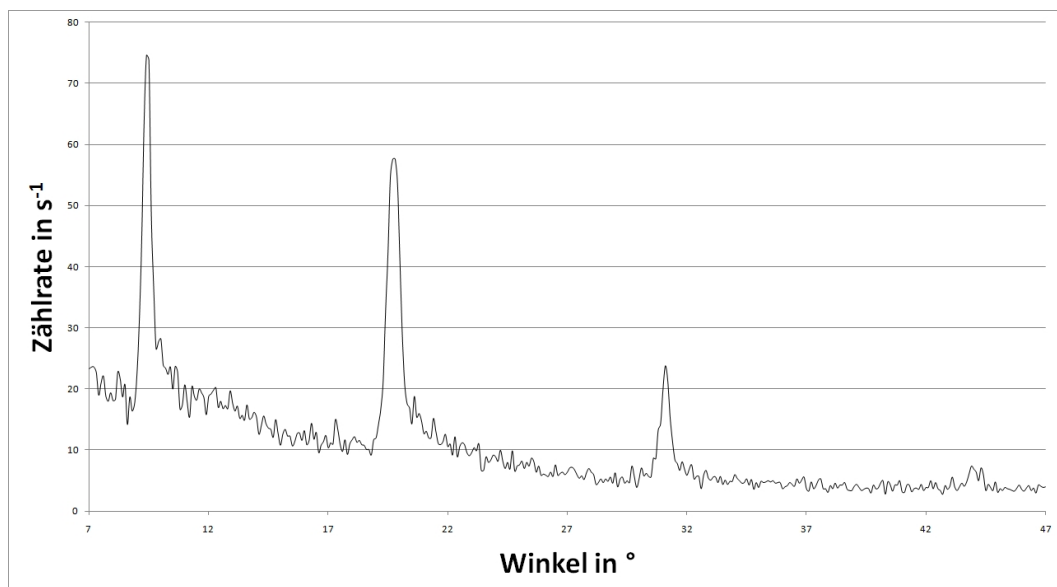


Abbildung 3: Diffraktogramm von Lithiumfluorid mit Zirkoniumfilter.

Es wurden Peaks bei Winkeln von $9,4^\circ$; $19,8^\circ$; $31,1^\circ$ und $43,9^\circ$ gemessen.
Vermutung: Reflexion an der 100-Ebene.

5.2.1 Berechnung der Reflexe

Es liegt ebenfalls ein kubisches Gitter vor. Mit Gleichung (5) ergeben sich folgende Reflexe:

Tabelle 3: Berechnete Reflexe von Lithiumfluorid mit Zirkoniumfilter.

Reflexordnung n	Winkel ϑ in $^\circ$
1	5,1
2	10,1
3	15,3
4	20,6
5	26,1
6	31,9
7	38,0
8	44,8

5.3 Lithiumfluorid ohne Zirkoniumfilter

Gitterkonstante: $a = 4,027 \text{ \AA}$

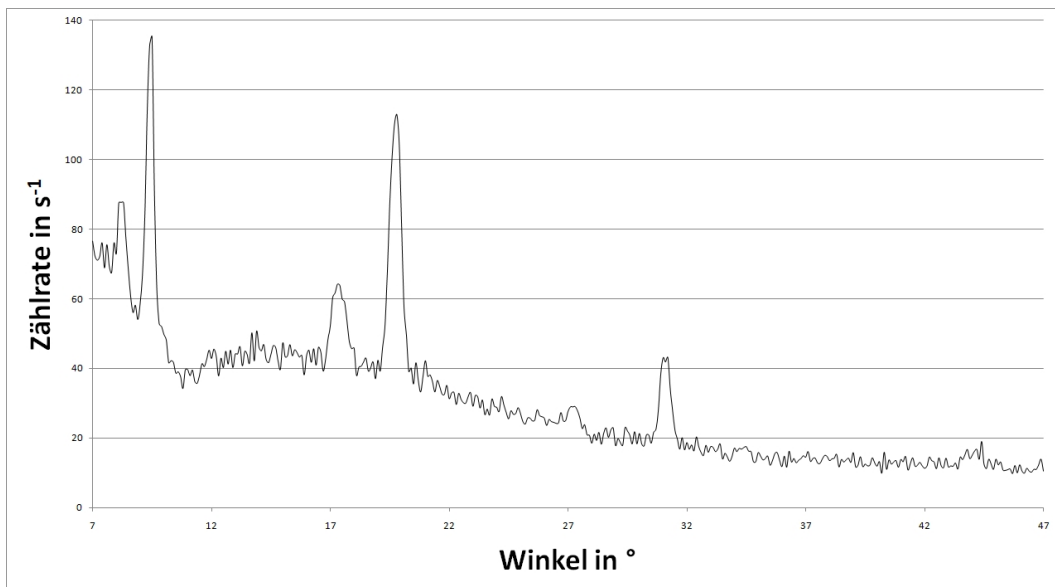


Abbildung 4: Diffraktogramm von Lithiumfluorid ohne Zirkoniumfilter.

Es wurden Peaks bei Winkeln von $8,1^\circ$; $9,5^\circ$; $17,3^\circ$; $19,8^\circ$; $27,3^\circ$; $31,2^\circ$ und $44,4^\circ$ gemessen.

Vermutung: Reflexion an der 100-Ebene.

Da kein Filter mehr benutzt wurde, muss jetzt auch die Wellenlänge K_β - Linie des Molybdäns und deren Reflexe berücksichtigt werden. Die Wellenlänge der K_β - Linie beträgt $\lambda = 0,632 \text{ \AA}$

5.3.1 Berechnung der Reflexe

Es liegt ebenfalls ein kubisches Gitter vor. Mit Gleichung (5) ergeben sich folgende Reflexe:

Tabelle 4: Berechnete Reflexe von Lithiumfluorid mit Zirkoniumfilter.

Reflexordnung n	Winkel ϑ_{K_α} in $^\circ$	Winkel ϑ_{K_β} in $^\circ$
1	5,1	4,5
2	10,1	9,0
3	15,3	13,6
4	20,6	18,3
5	26,1	23,1
6	31,9	28,1
7	38,0	33,3
8	44,8	38,9
9	52,4	44,9

6 Diskussion der Ergebnisse

6.1 Siliziumeinkristall mit Zirkoniumfilter

Tabelle 5: Berechnete und gemessene Reflexe von Silizium mit Zirkoniumfilter.

Reflexordnung n	1	2	3	4	5	6
Gemessene Winkel in $^\circ$	6,2	-	19,5	26,6	-	43,9
Berechnete Winkel in $^\circ$	6,5	13,1	19,8	26,9	34,4	42,7

Die gemessenen Winkel sind tendenziell etwas kleiner als die theoretisch berechneten. Dies könnte auf ein ungenaues Justieren des Diffraktometers zurückgeführt werden.

Die Reflexe zweiter und fünfter Ordnung, die theoretisch auftreten sollten, sind praktisch nicht zu messen, da sich hier die gestreuten Strahlen auslöschten. Bedingung für die Auslöschung ist, dass der Strukturfaktor gleich Null sein muss.

6.1.1 Strukturfaktor von Silizium

Die Faktoren T_j und b_j von Gleichung (3) können gleich eins gesetzt werden, da der Siliziumkristall nur aus Atomen eines einzigen Elements besteht.

Silizium kristallisiert in Diamantstruktur (cf. Abbildung 5). Daraus ergeben sich folgende Atomgitterplätze in der Elementarzelle:

$$(0, 0, 0); \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right); \quad \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right); \quad \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right); \quad \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right);$$

$$\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right); \quad \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right); \quad \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)$$

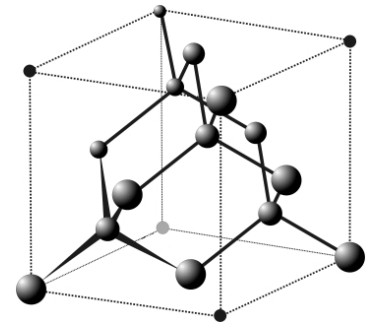


Abbildung 5: Elementarzelle von Silizium [5].

Für den Reflex n-ter Ordnung der 111-Ebene berechnet sich der Strukturfaktor wie folgt:

$$\begin{aligned}
 F_{nnn} &= \sum_j f_j \cdot \exp(2\pi i n (x_j + y_j + z_j)) \\
 &= f \cdot \exp(2\pi i n (0 + 0 + 0)) \\
 &\quad + f \cdot \exp(2\pi i n (0, 5 + 0, 5 + 0)) \\
 &\quad + f \cdot \exp(2\pi i n (0, 25 + 0, 25 + 0, 25)) \\
 &\quad + f \cdot \exp(2\pi i n (0, 75 + 0, 75 + 0, 25)) \\
 &\quad + f \cdot \exp(2\pi i n (0 + 0, 5 + 0, 5)) \\
 &\quad + f \cdot \exp(2\pi i n (0, 5 + 0 + 0, 5)) \\
 &\quad + f \cdot \exp(2\pi i n (0, 25 + 0, 75 + 0, 75)) \\
 &\quad + f \cdot \exp(2\pi i n (0, 75 + 0, 25 + 0, 75))
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F_{nnn} &= f \cdot (1 + 3 \cdot \exp(2\pi i n) + \exp(1, 5\pi i n) + 3 \cdot \exp(3, 5\pi i n)) \\
 &= f \cdot (1 + 3 \cdot \cos(2\pi n) + 3i \cdot \sin(2\pi n) + \cos(1, 5\pi n) + i \cdot \sin(1, 5\pi n) + 3 \cdot \cos(3, 5\pi n) + 3i \cdot \sin(3, 5\pi n)) \\
 &= f \cdot (1 + 3 + 0 + 4 \cdot \cos(1, 5\pi n) + 4i \cdot \sin(1, 5\pi n)) \\
 &= f \cdot (4 + 4 \cdot \cos(1, 5\pi n) + 4i \cdot \sin(1, 5\pi n))
 \end{aligned}$$

Für den Reflex erster Ordnung, also die Steuerung an der 111-Ebene ist der Strukturfaktor

$$F_{111} = f(4 - 4i)$$

also ungleich Null. Hier findet keine Auslöschung statt, der Reflex ist als Peak im Diffraktogramm sichtbar. Die Strukturfaktoren der höheren Ordnungen sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 6: Strukturfaktoren der höheren Reflexordnungen.

Reflexordnung n	2	3	4	5	6
Netzebene	(222)	(333)	(444)	(555)	(666)
Strukturfaktor	0	$f(4 + 4i)$	$f(8)$	$f(4 - 4i)$	0
Intensität der Streuung	0	$\propto f(4 + 4i)$	$\propto f(8)$	$\propto f(4 - 4i)$	0
Peak vorhanden	nein	ja	ja	ja	nein

Der Reflex zweiter Ordnung ist nicht zu sehen, da hier der Strukturfaktor gleich Null ist. Die Reflexe der dritten und vierten Ordnung sind wieder im Diffraktogramm zu erkennen, der Reflex fünfter Ordnung fehlt allerdings, obwohl hier der Strukturfaktor nicht Null ist. Die Intensität der Strahlung ist hier wohl so klein, dass der Peak sich kaum von der Untergrundstrahlung unterscheidet. Dass die Intensität der Strahlung mit steigender Ordnung abnimmt, liegt an der Winkelabhängigkeit des Formfaktors f_j . Er wird für größere Winkel immer kleiner, was den Strukturfaktor und somit sich die Intensität, die ja proportional zum Selbigen ist, verkleinert.

Beim Reflex sechster Ordnung wurde ein Stück der Untergrundstrahlung irrtümlich als Peak erkannt, hier ist der Strukturfaktor nämlich wieder gleich Null.

Zur Auslöschung kommt es also immer, wenn die Ordnung $n = 4k - 2$ mit $k \in \mathbb{N}$ beträgt.

6.2 Lithiumfluorideinkristall mit Zirkoniumfilter

Tabelle 7: Berechnete und gemessene Reflexe von Lithiumfluorid mit Zirkoniumfilter.

Reflexordnung n	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Gemessene Winkel in $^\circ$	-	9,4	-	19,8	-	31,1	-	43,9	-
Berechnete Winkel in $^\circ$	5,1	10,1	15,3	20,6	26,1	31,9	38,0	44,8	52,4

Die gemessenen Winkel sind auch hier tendenziell etwas kleiner als die theoretisch berechneten. Die Reflexe erster, dritter, fünfter, siebter und neunter Ordnung, die theoretisch auftreten sollten, sind praktisch nicht zu messen, da sich hier die gestreuten Strahlen wieder auslöschen. Bedingung für die Auslöschung ist hier ebenfalls, dass der Strukturfaktor gleich Null sein muss.

6.2.1 Strukturfaktor von Lithiumfluorid

Die Faktoren T_j und b_j von Gleichung (3) können gleich eins gesetzt werden, da Lithium und Fluorid wegen der Elektrostatik auf festgelegten Plätzen sitzen müssen.

Lithiumfluorid kristallisiert in der NaCl-Struktur (cf. Abbildung 6). Daraus ergibt sich, dass sich Lithium (grau) auf folgenden Gitterplätzen befinden muss:

$$(0, 0, 0); \quad \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right); \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right); \quad \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

Fluorid (blau) muss sich entsprechend auf folgenden Plätzen befinden:

$$\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right); \quad \left(0, 0, \frac{1}{2}\right); \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right); \quad \left(0, \frac{1}{2}, 0\right)$$

Für den Reflex n -ter Ordnung der 100-Ebene berechnet sich der Strukturfaktor wie folgt:

$$\begin{aligned} F_{n00} &= \sum_j f_j \cdot \exp(2\pi i \cdot n x_j) \\ &= f_{Li} \cdot \exp(2\pi i n \cdot 0) + f_{Li} \cdot \exp(2\pi i n \cdot 0,5) + f_{Li} \cdot \exp(2\pi i n \cdot 0,5) + f_{Li} \cdot \exp(2\pi i n \cdot 0) \\ &\quad + f_F \cdot \exp(2\pi i n \cdot 0,5) + f_F \cdot \exp(2\pi i n \cdot 0) + f_F \cdot \exp(2\pi i n \cdot 0,5) + f_F \cdot \exp(2\pi i n \cdot 0) \\ &= (f_{Li} + f_F) (2 + 2 \exp(\pi i n)) \\ &= (f_{Li} + f_F) (2 + 2(-1)^n) \end{aligned}$$

Setzt man nun beispielsweise $n = 1$, wird der Strukturfaktor gleich Null, womit das Nichtauftreten des Peaks beim Reflex erster Ordnung zu erklären ist.

Die Strukturfaktoren der höheren Ordnungen sind in Tabelle 8 aufgelistet. Mit diesen Strukturfaktoren

Tabelle 8: Strukturfaktoren der höheren Reflexordnungen.

Reflexordnung n	Netzebene	Strukturfaktor	Intensität der Streuung	Peak vorhanden
2	(200)	$4(f_{Li} + f_F)$	$\propto 4(f_{Li} + f_F)$	ja
3	(300)	0	0	nein
4	(400)	$4(f_{Li} + f_F)$	$\propto 4(f_{Li} + f_F)$	ja
5	(500)	0	0	nein
6	(600)	$4(f_{Li} + f_F)$	$\propto 4(f_{Li} + f_F)$	ja
7	(700)	0	0	nein
8	(800)	$4(f_{Li} + f_F)$	$\propto 4(f_{Li} + f_F)$	ja
9	(900)	0	0	nein

lassen sich die auftretenden und nicht auftretenden Peaks erklären. Reflexe treten nur bei gerader Ordnung auf.

Es wurden alle Peaks, die auftraten, als solche erkannt.

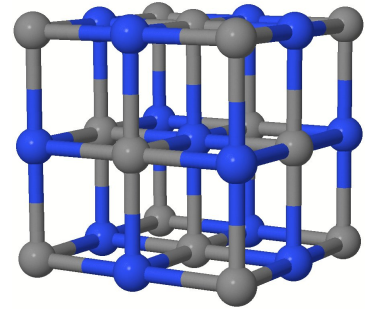


Abbildung 6: Elementarzelle von Lithiumfluorid [6].

6.3 Lithiumfluorideinkristall ohne Zirkoniumfilter

Tabelle 9: Berechnete und gemessene Reflexe von Lithiumfluorid ohne Zirkoniumfilter.

Reflexordnung n	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Gemessene Winkel bei ϑ_{K_α} in $^\circ$	-	9,4	-	19,8	-	31,1	-	43,9	-
Berechnete Winkel bei ϑ_{K_α} in $^\circ$	5,1	10,1	15,3	20,6	26,1	31,9	38,0	44,8	52,4
Gemessene Winkel bei ϑ_{K_β} in $^\circ$	-	8,1	-	17,3	-	27,3	-	-	-
Berechnete Winkel bei ϑ_{K_β} in $^\circ$	4,5	9,0	13,6	18,3	23,1	28,1	33,3	38,9	44,9

Die gemessenen Winkel sind hier auch wieder tendenziell etwas kleiner als die theoretisch berechneten.

Die Reflexe erster, dritter, fünfter, siebter und neunter Ordnung, die theoretisch auftreten sollten, sind auch hier wieder nicht zu messen, da der Strukturfaktor hier null ist, sich die Strahlen also auslöschen. Die Strukturfaktoren aus Tabelle 8 gelten auch für die K_β -Linien. Die Intensität des Reflexes achter Ordnung ist wieder zu schwach, um einen deutlichen Peak sehen zu können. Reflexe treten nur bei gerader Ordnung auf.

6.4 Berechnung des Wellenlängenverhältnisses der K_α - und K_β -Linien

Aus

$$n\lambda_\alpha = 2d_{hkl} \sin \vartheta_\alpha \quad (6)$$

und

$$n\lambda_\beta = 2d_{hkl} \sin \vartheta_\beta \quad (7)$$

ergibt sich folgende Gleichung, aus der das Wellenlängenverhältnis berechnet werden kann:

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

Wellenlängenverhältnis bei zweiter Ordnung.

$$\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta} = \frac{\sin \vartheta_\alpha}{\sin \vartheta_\beta} = \frac{\sin 9,5^\circ}{\sin 8,1^\circ} \approx 1,12$$

Wellenlängenverhältnis bei vierter Ordnung.

$$\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta} = \frac{\sin \vartheta_\alpha}{\sin \vartheta_\beta} = \frac{\sin 19,8^\circ}{\sin 17,3^\circ} \approx 1,14$$

Wellenlängenverhältnis bei sechster Ordnung.

$$\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta} = \frac{\sin \vartheta_\alpha}{\sin \vartheta_\beta} = \frac{\sin 31,2^\circ}{\sin 27,3^\circ} \approx 1,13$$

Berechnet man das Wellenlängenverhältnis aus den gegebenen Wellenlängen 0,709 Å und 0,632 Å, erhält man ebenfalls einen Wert von ca. 1,12, die gemessenen Werte stimmen also gut mit dem theoretischen Wert überein.

Auch dass das Verhältnis mit steigender Reflexordnung etwas zunimmt lässt sich gut erklären. Die relative Lage der Linien zueinander folgt einer Tangensabhängigkeit:

$$\frac{d\lambda}{\lambda} = \frac{d \sin \vartheta}{\sin \vartheta} = \frac{\cos \vartheta d\vartheta}{\sin \vartheta} = \frac{d\vartheta}{\tan \vartheta} \quad \Leftrightarrow \quad d\vartheta = \tan \vartheta \cdot \frac{d\lambda}{\lambda}$$

Zwischen Null und 90° steigt der Tangens eines Winkels mit steigendem Winkel. Daher wird der Abstand der Linien mit steigender Ordnung größer.

7 Fehlerbetrachtung

Folgende Umstände können zu Fehlern bei der Messung führen:

- Ungenaueres Justieren des Diffraktometers
- Fehler beim Ablesen der Peak
- Nicht ganz eindeutige Peaks aufgrund hoher Untergrundstrahlung
- Keine perfekte Lage der Probe im Diffraktometer

Literatur

- [1] G. GOTTSTEIN, *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, 3. Auflage, Springer-Verlag
- [2] PRAKTIKUMSSKRIPT, „*Diffraktometrie (DF)*“
- [3] W. GUST, *Skript zur Vorlesung „Einführung in die Metallkunde“ WS 1999/2000*
- [4] WIKIPEDIA, <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/c/ca/Bragg.svg/548px-Bragg.svg.png>, letzter Zugriff: 5. Juni 2009, 11.30 Uhr
- [5] WIKIPEDIA, <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/28/Diamonds-glitter.png>, letzter Zugriff: 5. Juni 2009, 21.30 Uhr
- [6] CHEMGAPEDIA, <http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/15/thc/bindung/strukturen/nacl3-pdb.jpg>, letzter Zugriff: 6. Juni 2009, 17.20 Uhr