

University of Cologne
Faculty of Mathematics and Natural Sciences
Institute of Physics II

Praktikumsversuch B2.1

Röntgenografische Methoden



Versuchsstandort: Raum -1.311/0.301/0.302
im II. Physikalischen Institut

Stand: März 2024

1. Einleitung

In diesem Versuch sollen das Laue-Rückstrahl-Verfahren und die Pulver-Diffraktometrie angewendet werden. Bei letzterem Verfahren sollen im Rahmen dieses Versuches mehrere Proben auf die Art der kristallinen Struktur sowie auf die Gitterparameter hin untersucht und die zugehörigen Elemente bestimmt werden.

1.1 Benötigtes Vorwissen

Zur erfolgreichen Durchführung des Versuches ist es notwendig, folgende Themengebiete sicher zu beherrschen:

- Erzeugung von Röntgenstrahlen, erzeugte Spektren
- Kristallstrukturen: kubische Bravaisgitter, Formalismus Gitter und Basis, Millersche Indizes
- Beugung: Bragg-Bedingung, mehratomige Basis
- reziprokes Gitter: Vorteile, Darstellung, Vergleich Bragg - Laue
- Beugung im reziproken Raum: Laue-Bedingung, Strukturfaktor, Atomformfaktor
- Aufbau und Prinzip eines (modernen) Röntgendiffraktometers, sowie hierzu: Vorteile der Pulverdiffraktometrie, zugehörige Ewald-Konstruktion
- Aufbau und Prinzip eines Laue-Rückstrahl-Versuches, sowie hierzu: Geringer-Karte und stereografische Projektion

Literaturempfehlungen hierzu:

- Ch. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, R. Oldenbourg Verlag München Wien, Kapitel 1 und 2
- N.W. Ashcroft und N.D. Mermin, Festkörperphysik, R. Oldenbourg Verlag München Wien, Kapitel 4-7
- Giacovazzo, Fundamentals of Crystallography
- Kleber und Bausch, Einführung in die Kristallographie

2. Pulver-Diffraktometrie

2.1 Theoretischer Hintergrund

Bei allen Röntgenbeugungs-Untersuchungen an Kristallen wird sich zu Nutze gemacht, dass die Wellenlänge der Röntgenstrahlung vergleichbar mit oder kleiner als die Gitterkonstanten ist. Die Gitterstruktur kann somit aufgelöst werden. Aufgrund dessen kommt es zur konstruktiven Interferenz zwischen den gebeugten Röntgenstrahlen und somit zur Bragg-Reflexion. Nach der bekannten Bragg-Gleichung gilt:

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad (2.1)$$

Aufgrund der Translationsinvarianz eines Kristalls gegenüber Schritten in Größe einer ganzen Einheitszelle, bietet es sich an, das System der Einfachheit halber im Fourierraum zu untersuchen. Durch eine Fouriertransformation des Kristallgitters kann die Betrachtung auf eine Einheitszelle reduziert werden. Aus dem Kristallgitter wird das reziproke Gitter. Aus der Bragg-Gleichung wird die Laue-Gleichung. Diese besagt, dass der Streuvektor \vec{k} gleich einem reziproken Gittervektor \vec{G} sein muss, damit ein Reflex beobachtbar ist.

$$\Delta\vec{k} = \vec{G} \quad (2.2)$$

Wird von einer Elektronenkonzentration $n(\vec{r})$ ausgegangen, so gilt für die Streuamplitude F :

$$F = \int dV n(\vec{r}) \exp(i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (2.3)$$

Der Kristall kann in Zellen und Basisatome aufgeteilt werden, sodass die Beugungsbedingung erfüllt ist und sich die Streuamplitude wie folgt ergibt:

$$F_{\vec{G}} = N_{\text{Zellen}} \int_{\text{Zelle}} dV n(\vec{r}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (2.4)$$

$$= N_{\text{Zellen}} S_{\vec{G}} \quad (2.5)$$

$$S_{\vec{G}} = \sum_j f_j \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j) \quad (2.6)$$

$$f_j = \int dV n_j(\vec{r} - \vec{r}_j) \exp(-i\vec{G}(\vec{r} - \vec{r}_j)) \quad (2.7)$$

Hierbei wird $S_{\vec{G}}$ als Struktur- und f_j als Atomformfaktor bezeichnet. Der Atomformfaktor hängt von der Elektronenverteilung $n_j(\vec{r} - \vec{r}_j)$ in einem Atom ab und trifft eine Aussage über die Streukraft eines Elementes. Der Strukturfaktor hängt von der Verteilung der Atome in einer Zelle ab und beschreibt die Streuamplitude in Abhängigkeit des Streuvektors. Bei einer mehratomigen Basis kann es zu destruktiven Interferenzen durch die zusätzlichen Ebenen kommen, so dass nicht alle Reflexe sichtbar sind. Der Strukturfaktor ist dann gleich null.

- **Vorbereitung:** Wie kann die Auslöschung anhand der Bragg-Konstruktion erklärt werden?
- **Vorbereitung:** Berechnen Sie für die Kristallstrukturen SC, BCC, FCC und die Diamantstruktur die Reflexe, für die der Strukturfaktor gleich null ist.

Um einen Reflex zu erhalten, muss die Laue-Gleichung $\Delta\vec{k} = \vec{G}$ erfüllt sein. Es wird Pulver des zu untersuchenden Stoffes genutzt, da so, viele kleine, Kristallite in der Probe vorhanden sind, die jede mögliche Orientierung aufweisen. Dadurch ist gewährleistet, dass immer ein Teil der Kristallite die richtige Ausrichtung hat. So ist letztendlich nur der Winkel zwischen Quelle und Detektor sowie der Abstand der Kristallebenen von Bedeutung.

- **Vorbereitung:** Erklären Sie dies anhand der Ewald-Konstruktion!

2.2 Versuchsbeschreibung



Figure 2.1: Röntgen-Diffraktometer Bruker D6 Phaser.

Aufgabe im ersten Versuchsteil ist es, mehrere unbekannte Proben mittels Pulver-Diffraktometrie zu bestimmen. Hierfür werden jeweils eine SC, FCC und BCC Pulverprobe selbständig vorbereitet. Für die Messung steht ein Diffraktometer *Bruker D6 Phaser* zur Verfügung (Abb. 2.1). Als Anodenmaterial wird in der Röntgenröhre Kupfer mit den charakteristischen Wellenlängen $\lambda_{K\alpha 1} = 1.540560 \text{ \AA}$ und $\lambda_{K\alpha 2} = 1.544390 \text{ \AA}$ im Verhältnis 2:1 verwendet. Mithilfe eines Nickelfilters werden die $\lambda_{K\beta}$ Linien herausgefiltert. Mittels dieses Gerätes werden im Winkelbereich von $5^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ Intensitäts- 2θ -Diagramme angefertigt (Abb. 2.2).

Bei der Auswertung müssen nun die gemessenen Reflexe den richtigen Ebenen zugeordnet werden. Wenn die Zuordnung richtig ist, kann aus den Positionen der Reflexe die Gitterkonstante berechnet werden. Es gilt für kubische Kristallstrukturen:

$$\sin(\theta) \propto \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.8)$$

In der Proportionalitätskonstanten ist der Gitterparameter enthalten. Ergibt sich keine Proportionalität, so ist die Zuordnung der Reflexe zu den Ebenen falsch.

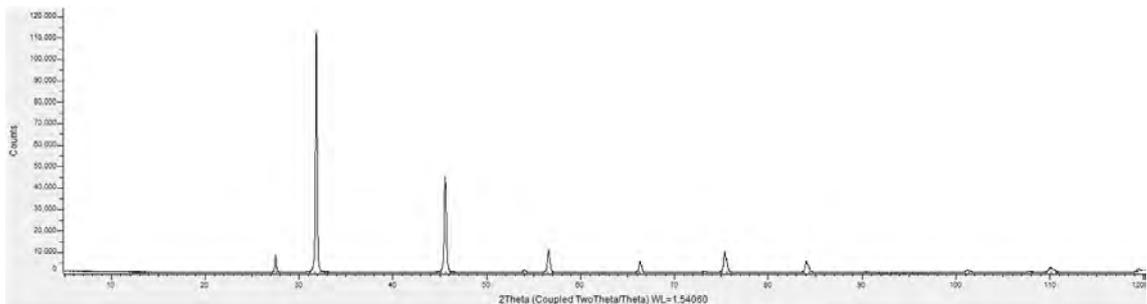


Figure 2.2: Ausschnitt aus dem Visualisierungsprogramm Des Diffraktometers.

- **Vorbereitung:** Leiten Sie die obige Formel her und bestimmen Sie die Gitterkonstante!
- **Vorbereitung:** Die Reflexe welcher Ebenen werden von kleinen zu grossen Winkeln erwartet?
- **Auswertung:** Tragen Sie für alle Proben $\sin(\theta)$ gegen $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ auf und ermitteln Sie die Kristallstrukturen sowie Gitterkonstanten! Ziehen Sie daraus Rückschlüsse auf die Art der Probe!

3. Laue-Rückstrahl-Verfahren

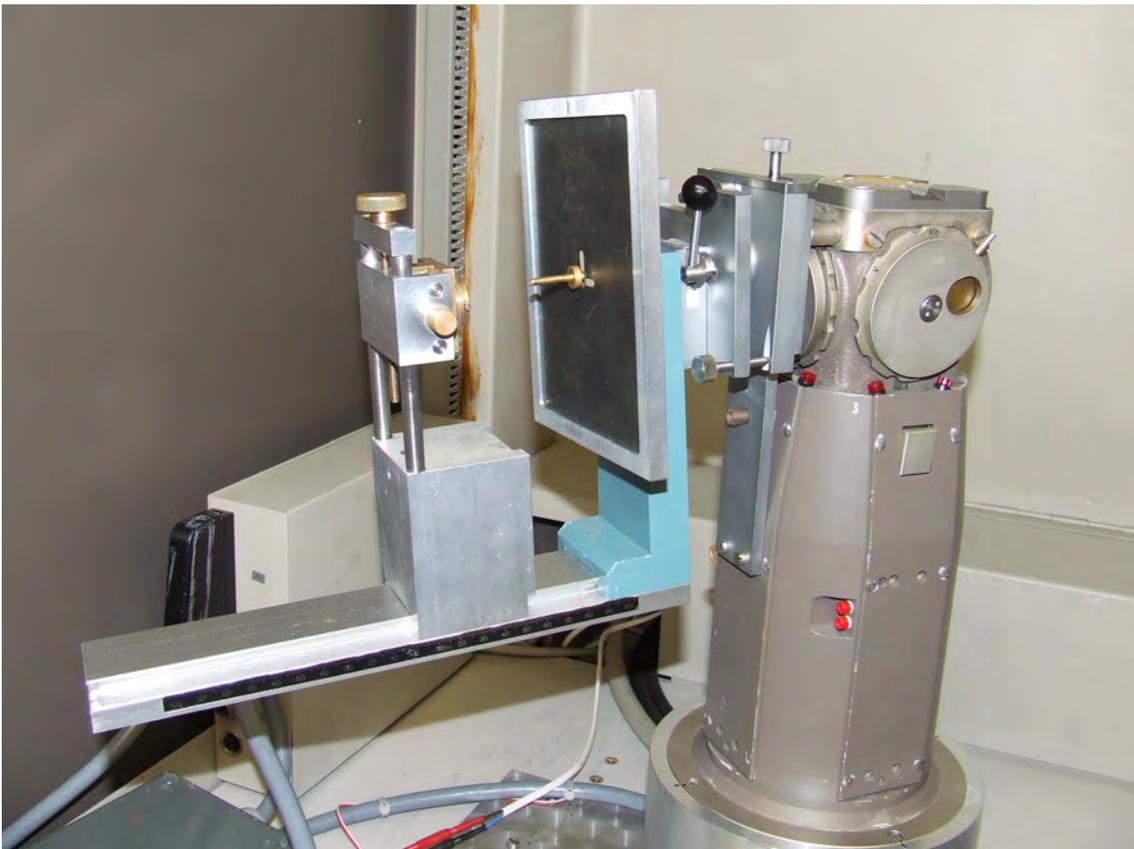


Figure 3.1: Versuchsaufbau Laue-Kamera. Von links nach rechts: Probenhalter, Photoplatte, Röntgenröhre.

Bei dem Laue-Rückstrahl-Verfahren wird weißes Röntgenlicht, d.h. ein kontinuierliches Spektrum, auf einen Kristall gestrahlt und die zurückgeworfenen Strahlen auf einer fotoempfindlichen Platte aufgenommen (Abb. 3.1). Aus dem abgebildeten Beugungsmuster kann auf die Struktur und Ausrichtung des Kristalls geschlossen werden.

- **Vorbereitung:** Warum verwendet man weißes Röntgenlicht?
- **Vorbereitung:** Wie groß ist, für eine gegebene Beschleunigungsspannung, die minimale Wellenlänge?
- **Vorbereitung:** Welche Zähligkeit haben in den kubischen Systemen wichtige Richtungen, wie die (100), (110) und (111) und was bedeutet dies im Laue-Bild?

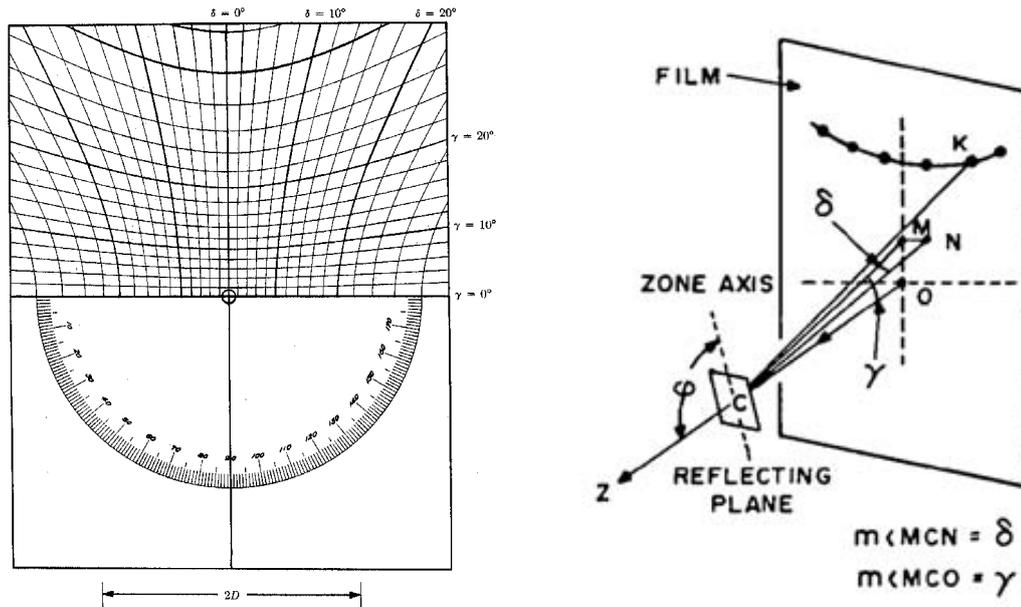


Figure 3.2: (links) Greninger-Karte für einen Photoplattenabstand von 3 cm. (rechts) Konstruktion der Greninger-Karte. (Quelle: : A.S. Cheng, C. Laird, J. Appl. Cryst. (1982) 15, 137-138)

Mittels einer Greningerkarte (Abb. 3.2) können den Reflexen die entsprechenden Winkel zugeordnet werden. Dazu muss nur eine auf den entsprechenden Abstand zwischen Kristall und Imageplatte ausgelegte Greningerkarte auf den Ausdruck gelegt werden. (Die Vergrößerung ist beim Ausdruck entsprechend anzupassen.)

In diesem Versuchsteil soll nun zuerst ein Silizium-Kristall so ausgerichtet werden, dass die (111)-Richtung genau zur Quelle zeigt, d.h. sich in der Mitte der Aufnahme befindet. Dazu wird eine Laue Aufnahme gemacht, der (111)-Reflex anhand seiner Zähligkeit indentifiziert, die Fehlorientierung mit Hilfe der "Clip"-Software (Abb. 3.3) bestimmt und dementsprechend die Ausrichtung des Kristalls korrigiert. Dieser Vorgang muss ggf. mehrfach wiederholt werden, bis der Kristall perfekt ausgerichtet ist.

- **Aufgabe:** Richten Sie den Silizium-Kristall mittels der Laue-Kamera in (111)-Richtung aus und bestimmen Sie die weiteren sichtbaren, hochsymmetrischen Achsen.

Die Zuordnung anderer Reflexe als des (111)ers aufgrund ihrer Zähligkeit ist meist nicht eindeutig. Es gibt mehrere Reflexe, die zu unterschiedlichen Kristallebenen gehören, aber die gleiche Zähligkeit aufweisen. Eine einfache aber genaue Bestimmung kann man durch den Vergleich der Winkel zwischen den Kristallebenen erhalten. Misst man auf der ersten Aufnahme (unorientierte Probe) die Winkel zwischen dem (111)-Reflex und den anderen Reflexen hochsymmetrischer Achsen, so können diese durch einen Vergleich leicht zugeordnet werden.

Im kubischen Gitter entsprechen die Millerschen Indizes auch dem Normalenvektor auf der Ebene, die sie beschreiben. (Dies gilt ausschließlich in kubischen Systemen!) Es gilt weiterhin für das Skalarprodukt:

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = |a||b| \cos(ab) \quad (3.1)$$

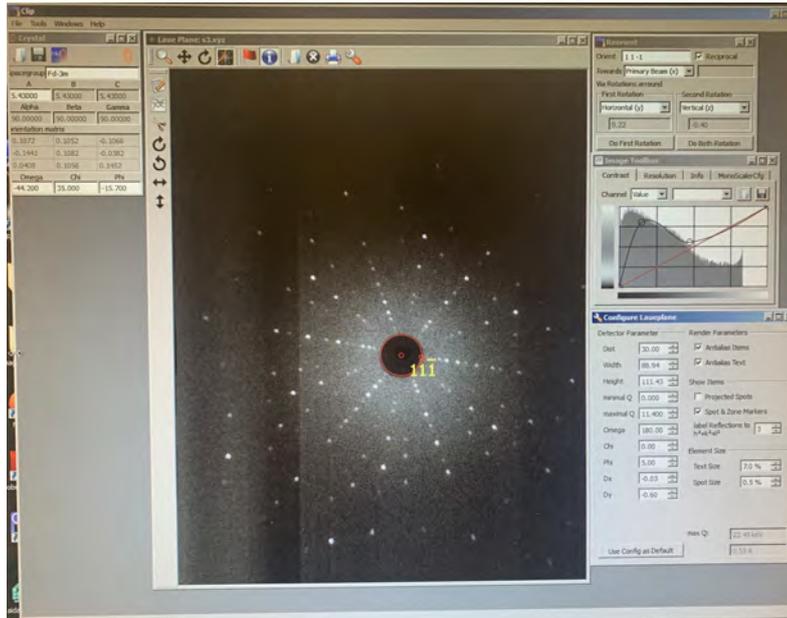


Figure 3.3: "Clip"-Software, zur Auswertung und Orientierung des untersuchten Kristalls.

Das heißt aus den Millerschen Indizes lässt sich in kubischen Systemen der Winkel zwischen zwei Ebenen errechnen.

Mit Hilfe der Greningerkarte können die Polarkoordinaten von den Reflexen in bezug auf den einfallenden Röntgenstrahl erhalten werden. Durch eine Umrechnung in kartesische Koordinaten kann hier der Winkel zwischen zwei Vektoren mittels des Skalarproduktes berechnet werden. Die Umrechnung in kartesische Koordinaten ergibt sich durch:

$$x_i = r_i \cos(\gamma_i) \sin(\delta_i) \quad (3.2)$$

$$y_i = r_i \cos(\gamma_i) \cos(\delta_i) \quad (3.3)$$

$$z_i = r_i \sin(\gamma_i) \quad (3.4)$$

- **Auswertung:** Fertigen Sie eine Tabelle an, in der die Winkel der wichtigsten hochsymmetrischen Achsen zu (111) angegeben sind! Dazu gehören u.a.: (100), (110), (210), (310), (311), ($\bar{1}\bar{1}0$), ($\bar{1}20$), ...
- **Auswertung:** Berechnen Sie aus der ersten, unorientierten Aufnahme die Winkel zwischen (111) und den sichtbaren hochsymmetrischen Achsen. Indizieren Sie mit Hilfe der angefertigten Tabelle diese Reflexe auf der Abbildung und bestimmen Sie die zugehörigen Wellenlängen!