

Strukturanalyse mit Röntgenstrahlen nach Debye-Scherrer

Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene: Versuch 3.17 - Abteilung B
Institut für Festkörperphysik



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Institut für Festkörperphysik
Fachbereich Physik

Inhaltsverzeichnis

1 Einführende Literatur	3
2 Wichtige apparative Einzelheiten	4
2.1 Erzeugung von Röntgenstrahlen	4
2.2 Monochromatisierung von Röntgenstrahlen	5
2.3 Bragg-Brentano-Streugeometrie	6
3 Streuung (Beugung) von Röntgenstrahlen an einem Kristall	8
3.1 Gitter und Basis	8
3.2 Beschreibung der Streuung mithilfe des reziproken Gitters	8
3.3 Die Bragg-Gleichung	10
3.4 Intensität der Bragg-Reflexe	10
3.5 Breite der Bragg-Reflexe	11
4 Vorbereitende Arbeiten	14
5 Versuchsdurchführung	15
5.1 Reflexindizes und Gitter einer Silizium-Probe	15
5.1.1 Vorbemerkungen	15
5.1.2 Aufgaben	15
5.2 Bestimmung der Struktur kubischer Materialien mit einatomiger Basis	16
5.3 Bestimmung der Korngröße einer nanokristallinen Probe unter Benutzung der Scherrer-Formel	16
5.4 Details zum Protokoll	17

Der Versuch ist schon seit geraumer Zeit in das Physikalische Praktikum aufgenommen. Hinweise über Fehler in der Anleitung, Kritik und Verbesserungsvorschläge sind dennoch sehr willkommen.

Es wird empfohlen, zuerst die vorliegende Versuchsbeschreibung durchzugehen und Ihr Verständnis dann gezielt in der angegebenen Literatur zu vertiefen. Außerdem wird die Vorlesung "Festkörperphysik I" empfohlen.

Letzte Bearbeitung: 01.04.2015

1 Einführende Literatur

Zur Versuchsvorbereitung wird folgende Literatur empfohlen:

- a) Ch. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik (engl. Originaltitel: Introduction to Solid State Physics), Kap. 1 und 2.
- b) S. Hunklinger, Festkörperphysik, Kap. 3 und 4
- c) N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, Solid State Physics, Kap. 4, 5 und 6.

Die Bücher stehen in der Lehrbuchsammlung und in der physikalischen Bibliothek. Als vertiefende Literatur ist empfehlenswert:

- d) H. Neff, Grundlagen und Anwendungen der Röntgenfeinstrukturanalyse.
- e) B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction.
- f) B. E. Warren, X-Ray Diffraction.
- g) International Tables for Crystallography - Space-group Symmetry, Ed. Theo Hahn

Diese Bücher stehen entweder in der Lehrbuchsammlung oder in der physikalischen Bibliothek.

2 Wichtige apparative Einzelheiten

2.1 Erzeugung von Röntgenstrahlen

Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Wellen mit Wellenlängen im Bereich von wenigen Angström ($1 \text{ nm} = 10 \text{ \AA}$). Röntgenstrahlen können z.B. in einer Röntgenröhre erzeugt werden. Dabei treten Elektronen durch Glühemission aus einer Kathode aus und werden danach durch eine Hochspannung (20 - 50 kV) zur Anode beschleunigt. Bei der Wechselwirkung mit dem Anodenmaterial entstehen Röntgenstrahlen mit zwei spektralen Anteilen: die Bremsstrahlung und die charakteristische Strahlung. Abb. 2.1 zeigt ein typisches Spektrum als Funktion der Wellenlänge. Die Intensität mit der die spektralen Anteile auftreten ist dabei abhängig von der angelegten Hochspannung.

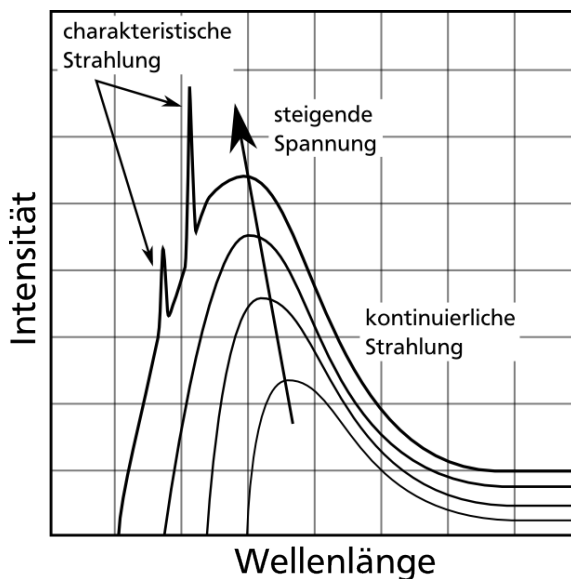


Abbildung 2.1: Beispielhafte Röntgenspektren in Abhängigkeit der Anodenspannung

den Übergang eines Elektrons aus der L- bzw. der M-Schale in die K-Schale entsteht. Feinstruktureffekte führen zu geringen Energieaufspaltungen zwischen den Zuständen der höheren Schalen, so dass z.B. K_{α} -Linien mit zwei geringfügig unterschiedlichen Energien auftreten, eine höherenergetischere $K_{\alpha,1}$ - und niederenergetischere $K_{\alpha,2}$ -Linie mit einem Intensitätsverhältnis von etwa 2 zu 1. Dieser Entstehungsprozess verdeutlicht, dass die Energien (Wellenlängen) der Linien der "charakteristischen" Röntgenstrahlung abhängig vom Anodenmaterial sind. Tabelle 1 zeigt die Wellenlängen der K_{α} - K_{β} -Linien verschiedener Anodenmaterialien.

In Großforschungseinrichtungen wie etwa der ESRF wird die Synchrotronstrahlung, die durch die Beschleunigung geladener Teilchen erzeugt wird, zur Röntgenstreuung eingesetzt. Die Brill-

lianzen dieser speziell für diesen Zweck errichteten Röntgenquellen übersteigt die konventioneller Röntgenröhren um ein Vielfaches. Je nach Aufbau wird ein kontinuierliches Spektrum oder ein schmalbandiges Spektrum elektromagnetischer Strahlung emittiert.

Weitere Informationen können den Web-Seiten der beiden großen europäischen Synchrotronstrahlungsquellen European Synchrotron Facility in Grenoble (<http://www.esrf.eu>) und Deutsches Elektronen-Synchrotron in Hamburg (<http://www.desy.de>) entnommen werden.

Die folgende Tabelle gibt Auskunft über die Linien ausgewählter Elemente sowie deren Absorptionskanten (siehe Kapitel 2.2.).

	$K_{\alpha,1}$ (Å)	$K_{\alpha,2}$ (Å)	$K_{\beta,1}$ (Å)	Abs.-Kante (Å)
Mo	0.70926	0.71354	0.63225	0.6197
Cu	1.54050	1.54434	1.39217	1.3802
Ni	1.65783	1.66168	1.50008	1.4869

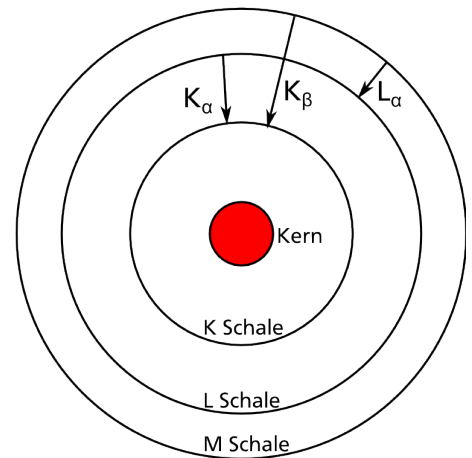


Abbildung 2.2: Charakteristische Übergänge eines Atoms.

2.2 Monochromatisierung von Röntgenstrahlen

Die Debye-Scherrer Methode setzt einen (weitgehend) monochromatischen Strahl voraus. Aus Intensitätsgründen wird man dazu im Allgemeinen die K_{α} -Linie wählen, da sie die höchste Intensität aller Linien besitzt und die Intensität der Bremsstrahlung bei Weitem übersteigt (Abb. 2.1).

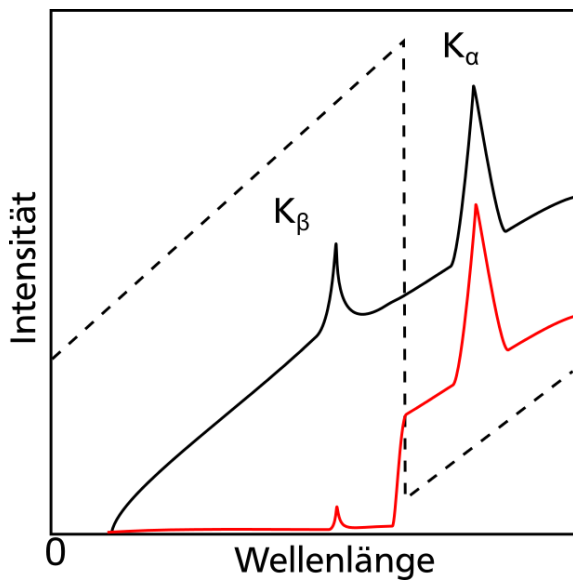


Abbildung 2.3: Vergleich der Röntgenspektren eines K_α und K_β Übergangs vor (schwarz) und nach (rot) einem passenden Filter. Die gestrichelte Linie ist der Absorptionskoeffizient des Filters.

Folglich muss das Filtermaterial in geeigneter Weise auf die Anode abgestimmt sein, wie z. B. Nickel im Fall einer Kupferanode.

Ein weiteres effektives Verfahren zur Monochromatisierung besteht durch Streuung der Röntgenstrahlung an einem Monochromatorkristall. Aufgrund der Bragg-Bedingung werden dabei nur Röntgenstrahlen mit bestimmten Wellenlängen gestreut. Im aktuellen Versuchsaufbau wird dieses Verfahren benutzt (siehe Abb. 2.4).

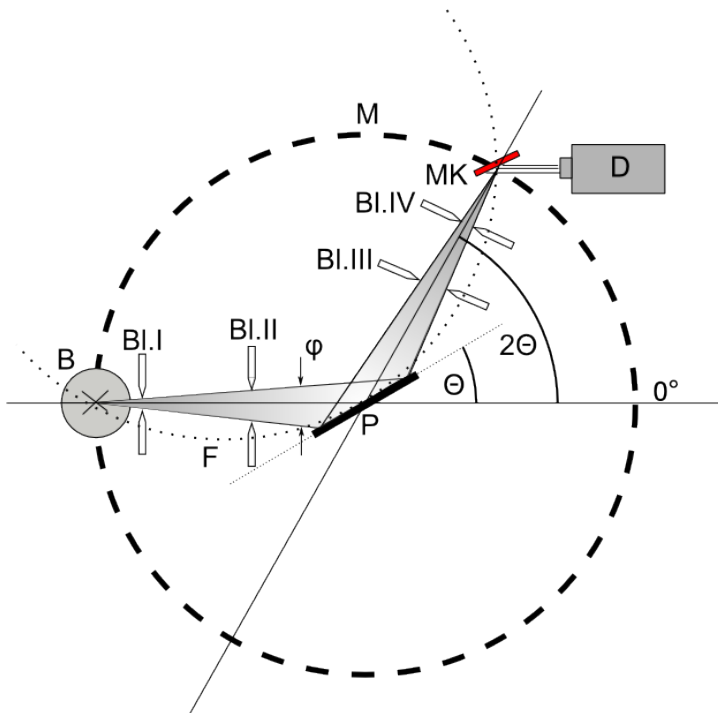
2.3 Bragg-Brentano-Streugeometrie

Abb. 2.4 zeigt die Anordnung von Röntgenquelle, Probe und Detektor in der sogenannten Bragg-Brentano-Geometrie. Die Probe besteht aus Pulver des zu untersuchenden Materials, welches mit Hilfe von Silikonpaste in einer dünnen Schicht großflächig (14mm x 15mm) auf einem Probenträger aus Messing aufgetragen wird. Der Detektor misst die unter dem Streuwinkel 2ϑ gestreute Intensität (dabei ist ϑ der Braggwinkel (siehe Kapitel 3.3)). Für eine Messung durchläuft der Detektor den untersuchten Streuwinkelbereich 2ϑ , während der tangential zum Fokussierungskreis angeordnete Messingprobenträger um den halben Streuwinkel (d. h. den Braggwinkel ϑ) nachgefahren wird (wozu dient der Fokussierungskreis? Siehe z.B. Lothar Spieß - Moderne Röntgenbeugung, Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker, Vieweg + Teubner (2009), auch online in der ULB erhältlich). Dieser sogenannte $2\vartheta/\vartheta$ -Betrieb hat den Vorteil, dass immer die selben Kristallite zu den hkl 's im Detektor beitragen. Die gemessene Streuintensität wird schließlich als Funktion des Streuwinkels 2ϑ gespeichert bzw. aufgezeichnet (Diffraktogramm).

Entscheidend für ein Funktionieren des Debye-Scherrer-Verfahren ist, dass die Probe ein "gutes" Pulver ist, damit alle Kristallorientierungen gleich wahrscheinlich vorkommen. Zur Verbesse-

Zur Reduzierung des unerwünschten Untergrundes der anderen Linien und der Bremsstrahlung können Filter benutzt werden. Abb. 2.3 skizziert schematisch die Filterwirkung. Die durchgezogenen Linien zeigen die Intensität der Röntgenstrahlung als Funktion der Wellenlänge ohne (schwarz) und mit (rot) Filter. Die gestrichelte Linie deutet den Absorptionskoeffizienten des Filters an. Die (K-)Absorptionskante entsteht dadurch, dass die Röntgenquanten Elektronen aus der K-Schale herauschlagen können und dabei absorbiert werden. Dazu muss die Energie der Röntgenquanten ausreichen, also ihre Wellenlänge unterhalb der Absorptionskante liegen. Röntgenquanten mit einer Wellenlänge oberhalb der Absorptionskante besitzen dagegen nicht genug Energie, um Elektronen aus der K-Schale herauszuschlagen. Aufgrund der Absorptionskante unterdrückt der Filter Röntgenstrahlung mit Wellenlängen unterhalb der Absorptionskante stark.

zung des "Pulververhaltens" besteht die Möglichkeit den Probeträger während der Messung um eine senkrecht auf ihm stehende Achse zu rotieren (was bewirkt das?).



- B:** Brennfleck der Röhre
- BI:** Apertur- und Detektorblenden
- D:** Detektor
- MK:** Monochromatorkristall
- P:** Probe
- ϑ : Braggwinkel
- 2ϑ : Streuwinkel
- φ : Aperturwinkel
- M:** Messkreis
- F:** Fokussierungskreis

Abbildung 2.4: Anordnung von Röntgenröhre, Probe und Detektor. Der Monochromatorkristall ist in rot dargestellt.

3 Streuung (Beugung) von Röntgenstrahlen an einem Kristall

3.1 Gitter und Basis

Ein Kristall kann durch ein Gitter im Raum, dessen Gitterpunkte stets in gleicher Weise durch eine Anordnung von Atomen, die sogenannte Basis, besetzt ist, beschrieben werden. Das Gitter beschreibt die Translationssymmetrie des Kristalls. Die Basis des Gitters besteht im Allgemeinen aus mehreren Atomen, im einfachsten Fall allerdings auch nur aus einem Atom.

3.2 Beschreibung der Streuung mithilfe des reziproken Gitters

Die Streuung von Röntgenquanten erfolgt praktisch nur an den Elektronen der Atome (Thomson-Streuung). Treffen Röntgenstrahlen auf einen Kristall, so können die von den einzelnen Atomen ausgehenden Streuwellen konstruktiv interferieren. Der Streuprozess kann nach Abb. 3.1 durch die Wellenvektoren \vec{k}_1 und \vec{k}_2 , der einfallenden und gestreuten Röntgenstrahlen, beschrieben werden. Die Streuung ist elastisch, sodass sich der Betrag des Wellenvektors beim Streuprozess nicht ändert. Somit gilt

$$k_1 = k_2 = k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (3.1)$$

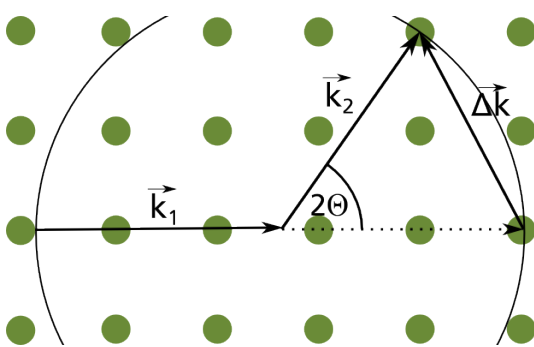


Abbildung 3.1: Darstellung des Streuprozesses durch die Ewald-Kugel.

mit λ als Wellenlänge und k als Betrag des Wellenvektors der Röntgenstrahlung. Die Streuwellen interferieren konstruktiv, wenn die Änderung $\Delta\vec{k}$ des Wellenvektors einem Vektor \vec{G} des reziproken Gitters entspricht. Daraus folgt die Bedingung

$$\Delta\vec{k} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2 = \vec{G} \quad (3.2)$$

Dabei ist $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ mit $b_i = \frac{2\pi(a_j \times a_k)}{(a_1 \times a_2) \cdot a_3}$. Einfachheitshalber soll hier nur ein einfach kubisches (simple cubic, abgekürzt "sc") Gitter betrachtet werden. In diesem Fall ist das reziproke Gitter ebenfalls einfach kubisch, sein Gitterparameter a^* hat den Wert

$\frac{2\pi}{a}$. Seine Gitterpunkte können durch die Koordinaten h, k und l beschrieben werden. Bei einer Pulverprobe sind alle Kristallorientierungen vorhanden, sodass nach Gleichung 3.2 Streuintensität beobachtet wird, wenn der Betrag Δk von $\Delta\vec{k}$ dem Abstand eines reziproken Gitterpunktes

mit den Koordinaten h, k und l vom Ursprung entspricht. Mit Abb. 3.1 und Gleichung 3.1 führt dies zur Bedingung

$$\Delta k = 2k \sin \vartheta = \frac{2 \cdot 2\pi}{\lambda} \sin \vartheta = a^* \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{2\pi}{a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.3)$$

die mit Gleichung 3.8 identisch ist (zur Erinnerung: Ordnungsgrad n und Millerindex sind zu einem einzigen Reflexindex zusammengezogen). Man sieht, die Reflexindizes bei einem Streuprozess entsprechen den Koordinaten des reziproken Gitterpunktes, der nach Gleichung 3.2 den Streuprozess beschreibt. Man definiert die Flächenhäufigkeitszahl p als Zahl der Gitterpunkte des reziproken Gitters, mit gleichem $|\Delta K|$.

Betrachten wir nun einen realen Kristall, so sitzt im einfachsten Fall an jedem Gitterpunkt ein Atom mit einer räumlichen Ausdehnung. Das Streuverhalten an einem (isolierten) Atom wird durch die räumliche Elektronendichteverteilung vorgegeben. In der Detektorebene interferierende Wellen, die von verschiedenen Elektronen gestreut werden, können mit Hilfe von

$$A \sim A_0 \sum_{j=1}^N e^{-i\vec{k}\vec{r}_j} \quad (3.4)$$

beschrieben werden. Dabei beschreiben \vec{r}_j die Orte der streuenden Elektronen, A das Streuvermögen des gesamten Atoms und A_0 das Streuvermögen eines Elektrons des Atoms. Betrachtet man die Elektronenhülle als zeitgemittelte (kontinuierliche) Elektronendichteverteilung $n(\vec{r})$, wird die Summe in Gleichung 3.4 zu einem Integral:

$$A \sim A_0 \int n(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} d\vec{r} \equiv f_r \quad (3.5)$$

Der atomare Formfaktor f_r ist also die Fouriertransformierte der räumlichen Elektronendichteverteilung des r -ten Atoms und ist eine Funktion von $4\pi \sin \vartheta / \lambda$ (Dimension 1/Länge wie ein Wellenvektor). Der Wert von f_r ist im Grenzfall $\vartheta \rightarrow 0$ die Zahl der Elektronen des Atoms und nimmt mit zunehmendem ϑ ab.

Die Darstellung des Gitters mit Hilfe von Dichten wird nun einfach durch eine Faltung von $n(\vec{r})$ mit der Gitterfunktion vorgenommen: $\rho_{\text{ges}} = n(\vec{r}) \otimes \rho_{\text{Gitter}}$. Mit Hilfe des Faltungssatzes wird aus der Fouriertransformation der Gesamtdichte eine Multiplikation der Fouriertransformierten der Einzeldichten. Diese Schreibweise findet man z.B. in Gleichung 3.10 wieder.

Es sei darauf hingewiesen, dass in der kristallografisch orientierten Literatur die Gitterparameter des reziproken Gitters häufig ohne einen Faktor 2π definiert werden. In diesem Fall lautet Gleichung 3.2 natürlich $\Delta\vec{k} = 2\pi\vec{G}$.

3.3 Die Bragg-Gleichung

Spricht man von einem Gitter von Atomen kann der Streuprozess nach Abb. 3.2 als Streuung an einer Schar von Netzebenen (oder Gitterebenen) interpretiert werden. Bedingungen für konstruktive Interferenz sind (i) jeweils ein gleicher Winkel zwischen den streuenden Ebenen und dem einfallenden und gestreuten Röntgenstrahl, definiert als Braggwinkel ϑ , sowie (ii) die Gültigkeit der Bragg-Gleichung

$$2d \sin \vartheta = n\lambda \quad (3.6)$$

in der λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, n die Ordnung des Reflexes und d der Abstand der streuenden Netzebenen ist. Für kubische Kristalle mit einem Gitterparameter a lässt sich der Netzebenenabstand d durch die Miller-Indizes h , k und l der betreffenden Netzebenen wie folgt angeben:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.7)$$

Aus den obigen Gleichungen folgt auch

$$\sin \vartheta = \frac{\lambda}{2a} n \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.8)$$

Die letzte Gleichung zeigt die Möglichkeit einer alternativen Beschreibung für Reflexe höherer Ordnung. Anstelle eines Reflexes z. B. dritter Ordnung ($n=3$) an (110)-Gitterebenen (Miller-Indizes $h' = 1$, $k' = 1$ und $l' = 0$) kann man auch von einem (330)-Reflex sprechen, wobei Ordnungsgrad und Millerindex zu jeweils einem einzigen Reflexindex $h = n \cdot h' = 3$, $k = n \cdot k' = 3$ und $l = n \cdot l' = 0$ zusammengezogen werden. Diese Beschreibungsweise ist besonders geeignet, wenn Streuprozesse mit Hilfe des reziproken Gitters beschrieben werden. Sie wird auch im folgenden benutzt, so daß der Ordnungsgrad n in den Gleichungen nicht mehr erscheint.

Beim Debye-Scherrer-Verfahren wird eine Pulverprobe untersucht, sodass (praktisch) alle mögliche Gitter- bzw. Netzebenenorientierungen vorhanden sind. Dies bedeutet, dass Reflexe unter allen Streuwinkeln 2ϑ beobachtet werden können, die die Bragg-Gleichung erlaubt, weil der einfallende Röntgenstrahl immer geeignet orientierte Netzebenen findet, mit denen er den Braggwinkel ϑ bildet (der gestreute Strahl hat dann auch den Winkel ϑ mit diesen Ebenen).

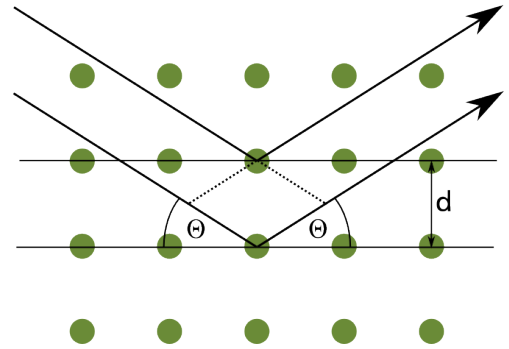


Abbildung 3.2: Bragg-Streuung an einer Netzebenenschar.

3.4 Intensität der Bragg-Reflexe

Beim Debye-Scherrer-Verfahren ist die Intensität $I(h, k, l)$ der Bragg-Reflexe durch folgende Gleichung gegeben:

$$I(h, k, l) = I_0 \cdot |F(h, k, l)|^2 \cdot p \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2 \sin^2 \vartheta \cdot \cos \vartheta} \quad (3.9)$$

In dieser Gleichung ist I_0 eine Konstante, $F(h, k, l)$ der von den Reflexindizes abhängige Strukturfaktor und p die Flächenhäufigkeitszahl. Der Strukturfaktor (structure factor) gibt das Streuvermögen der Basisatome an und lautet

$$F(h, k, l) = \sum_r f_r \cdot e^{2\pi i(hu_r + kv_r + lw_r)} \quad (3.10)$$

Die Summe geht über alle Basisatome, wobei f_r der atomare Formfaktor (atomic form factor) des r -ten Basisatoms und u_r, v_r und w_r die Koordinaten des r -ten Basisatoms in der Einheitszelle sind. Die Flächenhäufigkeitszahl p berücksichtigt, dass die Intensität zur Zahl der Netzebenen proportional ist, die die richtige Orientierung haben, d. h. den Braggwinkel ϑ zum einfallenden Röntgenstrahl aufweisen. In kubischen Kristallen ist p die Zahl der Möglichkeiten, die Reflexindizes $\pm h, \pm k$ und $\pm l$ anzuordnen. Es gibt z. B. 6 äquivalente (100)- und 8 äquivalente (111)-Ebenen, d. h. $p = 6$ bzw. 8 (warum?). Der Faktor

$$\frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2}$$

ist der Polarisationsfaktor. Er gilt für unpolarisierte Röntgenstrahlen (d. h. nicht bei Synchrotronstrahlung) und berücksichtigt die Winkelabhängigkeit der Thomson-Streuung von Elektronen (siehe z. B. L. D. Landau und E. M. Lifschitz, Lehrbuch der theoretischen Physik, Band II, Kap. 78). Schließlich ist

$$\frac{1}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta}$$

der Lorentz-Faktor, der die spezielle Geometrie bei Debye-Scherrer Aufnahmen berücksichtigt. Haben alle Basisatome denselben atomaren Formfaktor f (das gilt natürlich insbesondere, wenn alle Basisatome gleich sind), so kann der atomare Formfaktor in Gleichung 3.10 vor die Summe gezogen werden. Die verbleibende Summe

$$S(h, k, l) = \sum_r e^{(2\pi i(hu_r + kv_r + lw_r))}$$

wird als geometrischer Strukturfaktor (geometrical structure factor) $S(h, k, l)$ bezeichnet. Abschließend sei darauf hingewiesen, dass der Strukturfaktor den Wert 0 auch dann haben kann, wenn die Bragg-Gleichung selbst einen Reflex ermöglicht (z. B. bei verbotenen Reflexen).

3.5 Breite der Bragg-Reflexe

Die Bragg-Reflexe sind nicht beliebig scharf, sondern verbreitert. Quantitativ wird dies durch die Breite $\Delta 2\vartheta$ der beobachteten Reflexe beschrieben, die diese als Funktion des Streuwinkels 2ϑ besitzen. Die Breite $\Delta 2\vartheta$ sei dabei die volle Breite bei halber Höhe (FWHM, d. h. full width half maximum). Der Wert von $\Delta 2\vartheta$ hängt einmal von der Breite $\Delta \lambda$ der Wellenlängenverteilung der benutzten Röntgenstrahlung ab. Ist dies die charakteristische Strahlung (ohne Monochromator), so wird $\Delta \lambda$ im Idealfall durch die Lebensdauer der involvierten Elektronenzustände bestimmt. Weiter tragen zu $\Delta 2\vartheta$ eine Reihe geometrischer Größen der Apparatur bei (siehe Abb. 4), wie z. B. die Größe des Aperturwinkels φ (bestimmt durch die Größe der Blenden), die Dicke

der Probenschicht sowie Abweichungen der auf dem Probenträger befindlichen Probenschicht von der präzisen Bragg-Brentano Geometrie (tangente Anordnung zum Fokussierungskreis). Die durch die obigen Effekte entstehende apparative Auflösungsbreite $\Delta 2\vartheta$ wird experimentell durch Messungen an Proben bestimmt, die einen sehr einheitlichen Gitterparameter und keine allzu kleine Korngröße (siehe die folgende Diskussion) besitzen, so dass diese Proben keine (merkbar) zusätzliche Verbreiterung der Bragg-Reflexe hervorrufen. (Zu bemerken ist auch, dass die apparative Auflösungsbreite $\Delta 2\vartheta$ eine Funktion des Streuwinkels 2ϑ ist). Die endliche Korngröße (Kristallitgröße) des untersuchten Pulvers führt zu einer zusätzlichen Verbreiterung $\Delta 2\vartheta$ der Bragg-Reflexe. Diese zusätzliche Verbreiterung wird meist durch die Scherrer-Formel

$$\Delta 2\vartheta = \frac{0.89 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \vartheta} \quad (3.11)$$

beschrieben, wobei B die Dicke der untersuchten Körner ist. Herleitungen der Scherrer-Formel sind in der in Kap. 1 angegebenen Literatur zu finden (Neff in Kap. 10.2; Cullity in Kap. 3.7 und Warren in Kap. 13.1).

Die Verbreiterung nach Gleichung 3.11 ist als Beugungseffekt durch die endliche Dicke B eines Kristalls zu verstehen. Betrachtet man einen endlich ausgedehnten Kristall, den man als Multiplikation eines unendlich ausgedehnten Kristalls mit einer Rechteckfunktion darstellt.

$$I_B(2\vartheta) \propto \int (n(\vec{r}) \otimes \rho_{\text{Gitter}}) \Theta(r) \Theta(B_0 - r) e^{-i\vec{k}\vec{r}} d\vec{r} \quad (3.12)$$

Ergibt sich durch das Faltungstheorem und der Tatsache, dass die Fouriertransformierte einer Rechteckfunktion die sinc-Funktion ($\text{sinc}(x)$) ist

$$I_B(2\vartheta) \propto \delta(\vec{k}) \otimes \text{sinc}(\vec{k}) \quad (3.13)$$

Entsprechendes Ersetzen von \vec{k} ergibt

$$I_B(2\vartheta) \propto \frac{\sin^2\left(\frac{2\pi B_0 \vartheta}{\lambda}\right)}{\left(\frac{2\pi B_0 \vartheta}{\lambda}\right)^2} \quad (3.14)$$

Alternativ kann man auch die Beugung an einem Spalt mit der Breite B_0 betrachten. Bei senkrechtem Einfall auf diesen Spalt wird die unter dem Streuwinkel 2ϑ (Winkel zwischen einfallender und gestreuter Strahlung) beobachtete Beugungsintensität $I_B(2\vartheta)$ durch die Proportionalität 3.14 beschrieben. Gleichung 3.14, die in obiger Form nur für kleine ϑ gilt (Entwicklung von $\sin(2\vartheta)$), wird z. B. in L. Bergmann und C. Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Bd. 3. Optik, Kap. 3.8 oder in D. Meschede, *Gerthsen Physik*, Kap. 10.1.4 hergeleitet.

Die Intensität $I_B(2\vartheta)$ zeigt eine Linie mit einem Maximum bei $\vartheta = 0$, deren Breite (FWHM)

$$\Delta 2\vartheta = \frac{0.89 \cdot \lambda}{B_0}$$

beträgt. So kann man die in Abbildung 3.2 gezeigte Streuung für den gegenwärtigen Fall der Röntgenstreuung an einer Probe der Dicke B , als eine Beugung an einem Spalt der Breite B interpretieren. Zu berücksichtigen ist dabei, dass aufgrund des nicht senkrechten Einfalls die Spaltbreite für den einfallenden und gestreuten Röntgenstrahl um einen Faktor \cos verringert wird, sodass die tatsächliche Breite der Blende in Übereinstimmung mit Gleichung 3.11 durch $B_0 = B \cos \vartheta$ gegeben ist.

Die Beugung durch eine endliche Korngröße führt zu einem Diffraktogramm, das einer Faltung des Diffraktogramms, das für (unendlich) große Korngröße gemessen würde, mit der Beugungsintensität $I_b(2\vartheta)$ in Gleichung 3.14 entspricht. Im allgemeinen Fall setzt sich deshalb eine beobachtete Verbreiterung aus der Faltung der Auflösungsfunktion der Apparatur mit dem Streugesetz zusammen.

4 Vorbereitende Arbeiten

1. Berechnen Sie den geometrischen Strukturfaktor für kubisch flächenzentrierte und kubisch raumzentrierte Kristalle mit einatomiger Basis, wenn diese (wie meist üblich) durch ein einfach kubisches Gitter mit einer mehratomigen Basis beschrieben wird. Was ist ein sogenannter verbotener Reflex?
2. Überlegen Sie sich, wie eine Monochromatisierung des Röntgenstrahls mithilfe eines Monochromatorkristalls durchgeführt wird. Welche Vorteile bietet diese Methode?
3. Abb. 2.4 ist zu entnehmen, dass der Monochromator nach der Streuung eingesetzt wird. Können Sie Gründe angeben, warum dies günstiger ist als ein Monochromator vor der Streuung? Berücksichtigen Sie dabei thermische Prozesse.
4. Warum sind die atomaren Formfaktoren von Kalium und Chlor in der Verbindung KCl nahezu gleich (Einzel vs. Gesamtstruktur)?
5. Mit dem Debye-Scherrer-Verfahren kann neben der Struktur auch der Gitterparameter bestimmt werden. Überlegen Sie sich anhand einer Fehlerbetrachtung der Bragg-Gleichung, ob bei gegebener Wellenlänge λ der Gitterparameter genauer bei kleinen oder großen Streuwinkeln bestimmt werden kann.
6. Mithilfe der Scherrer-Formel kann man die Größe von Körnern bestimmen. Kann die Korngröße genauer bei kleinen oder großen Streuwinkeln bestimmt werden? Begründen Sie.
7. Sind Röntgenstrahlen geeignet, Verbindungen aus Elementen mit sehr unterschiedlicher Ordnungszahl zu studieren? Worin liegt gegebenenfalls das Problem?
8. Ist es möglich, mit einer Kupfer-Anode eine metallische Kupfer-Probe zu untersuchen? Warum?
9. Es wurden auch thermische Prozesse angesprochen. Wie wirken sich diese Prozesse auf ein Diffraktogramm aus? Welche bisher noch nicht erwähnte physikalische Größe beschreibt den Einfluss dieser Prozesse?
10. Erklären Sie qualitativ die Gleichung 3.9. Wie kommt Gleichung 3.10 zustande?

5 Versuchsdurchführung

Sämtliche Untersuchungen werden mit den K_{α} -Linien einer Kupfer-Anode und einem Monochromatorkristall durchgeführt.

5.1 Reflexindizes und Gitter einer Silizium-Probe

5.1.1 Vorbemerkungen

Es ist gängige Praxis, zur Erhöhung der Genauigkeit bei der Strukturbestimmung einer Probe gleichzeitig (im selben Diffraktogramm) eine Kalibrierprobe aufzunehmen. Bei den Kalibrierproben handelt es sich um (reine) Materialien mit bekannter Struktur und sehr genau bekanntem Gitterparameter. So können zunächst die bekannten Reflexe mithilfe einer Fitroutine (hier WinMetric) angepasst werden, wobei die variablen Fitparameter Apparaturkonstanten oder -fehler sind, die sich (geringfügig) ändern können. Im gegenwärtigen Fall sind diese Apparaturkonstanten die mögliche Nullverschiebung des abgelesenen Streuwinkels (zeroshift) und gegebenenfalls auch die Wellenlänge des Röntgenstrahls (Letzteres vor allem, wenn zur Untersuchung ein Monochromatorkristall benutzt wird). Die nur ungenau bekannten Apparaturkonstanten werden auf diese Weise präzise bestimmt und dann bei den Fits zur Bestimmung der Struktur der tatsächlichen Probe festgehalten.

Die am häufigsten verwandte Kalibrierprobeprobe ist Silizium (kubisch, Gitterparameter bei Raumtemperatur 3.5636 Å). Eine andere Möglichkeit ist KCl (kubisch, Gitterparameter 3.5892 Å). Im Versuch wird Silizium benutzt.

5.1.2 Aufgaben

Im ersten Teil soll das Diffraktogramm einer Silizium-Probe analysiert werden. Bestimmen Sie:

- die Streuwinkel der beobachteten Reflexe
- die Reflexindizes h, k und l
- den Wert des Gitterparameters.

Zur Bestimmung der Streuwinkel wird das Diffraktogramm mithilfe des Programms `difffrac.exe` bearbeitet. Als Erstes wird der Untergrund abgezogen und anschließend rechnerisch die Intensität der schwächeren $K_{\alpha,2}$ -Linie eliminiert. Das Diffraktogramm zeigt danach ausschließlich die durch die $K_{\alpha,1}$ -Linie hervorgerufene Streuintensität. Die Streuwinkel der einzelnen Reflexe können dann durch Vergrößerung der Reflexe im Diffraktogramm genauer abgelesen werden. Zur systematischen Lösung der weiteren Aufgabenteile kann Gleichung 3.8 mit den Reflexindizes h, k und l in der Form

$$\sin^2 \vartheta = \left(\frac{\lambda}{2a} \right)^2 (h^2 + k^2 + l^2) \quad (5.1)$$

geschrieben werden (Ordnungsgrad n und Millerindex sind zu jetzt einem einzigen Reflexindex zusammengezogen). Man spaltet somit jeden $\sin^2 \vartheta$ -Wert eines Reflexes auf in einen konstanten Faktor $\left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2$, der für alle Reflexe gleich ist (und im vorliegenden Fall sogar nur zwei mögliche Werte hat), und einen Faktor, der von den Reflexindizes abhängt. Anhand einer Tabelle (z.B. der gezeigten) kann man dann versuchen, den beobachteten Reflexen die zugehörigen h -, k -, und l -Werte zuzuordnen und daraus den Gittertyp und den Gitterparameter a zu bestimmen.

Reflex	2ϑ	$\sin^2 \vartheta$	$h^2 + k^2 + l^2$	h, k, l	$\left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2$	a (Å)
1						
2						
3						
...						

Zum Schluss des ersten Teils der Aufgabe kann das Diffraktogramm mithilfe der Fitprogramme Win-Metric oder PowderCell nochmals genauer analysiert werden.

5.2 Bestimmung der Struktur kubischer Materialien mit einatomiger Basis

Im zweiten Teil des Versuchs werden die Kristallstruktur und der Gitterparameter kubischer Materialien mit einatomiger Basis bestimmt. Dazu wird jeweils ein Diffraktogramm der untersuchten Probe zusammen mit einer Kalibrierprobe aufgenommen. In dem Diffraktogramm werden zunächst die Reflexe der Kalibrierprobe von denen der zu untersuchenden Probe getrennt (z. B. mithilfe des Programms powder.exe). Hierauf wird mit dem in Kap. 5.1 beschriebenen Verfahren zunächst **OHNE** Benutzung des Fitprogramms Win-Metric die Struktur und der Gitterparameter der Probe bestimmt. Anschließend werden die Struktur und der Gitterparameter mithilfe des Fitprogramms und den Reflexen der Kalibrierprobe bestimmt. Können Sie erraten, aus welchem Material jeweils die Probe besteht?

5.3 Bestimmung der Korngröße einer nanokristallinen Probe unter Benutzung der Scherrer-Formel

Nanokristalline Materialien sind Polykristalle, deren Korngröße (Kristallitgröße) im Bereich von typisch 10 nm liegt. In diesem Versuchsteil soll mithilfe der Scherrer-Formel (Gleichung 3.11) die Korngröße einer nanokristallinen Probe bestimmt werden. Zu dieser Messung wird dasselbe Material einmal in grob-kristalliner Form (Korngröße im μm -Bereich) und in nanokristalliner Form untersucht. Aus der Verbreiterung der Bragg-Reflexe kann dann die Korngröße der nanokristallinen Probe abgeschätzt werden. Einfachheitshalber werde dabei angenommen, dass sowohl die durch rein apparative Effekte verbreiterten Reflexe wie auch die Beugungsintensität $I_B(2\vartheta)$ aufgrund der endlichen Korngröße (Gleichung 3.14) durch Gauß-Funktionen des Streuwinkels 2ϑ beschrieben werden können. Zur Vermeidung von Missverständnissen sei vermerkt, dass die Korngröße (d. h. die Kristallitgröße) einer Pulverprobe in der Regel nichts mit der Größe der einzelner Pulverteilchen zu tun hat. Die einzelnen Pulverteilchen sind gewöhnlich Polykristalle, die aus sehr vielen unterschiedlich orientierten Körnern bestehen. Die Korngröße ist deshalb in diesen Fällen deutlich kleiner als die Größe der Pulverteilchen.

5.4 Details zum Protokoll

Die vorbereitenden Arbeiten sollten im Protokoll auch erwähnt/aufgeführt werden. Dies soll allerdings nicht in einer Aufzählung in einem Unterkapitel erfolgen, sondern an den zugehörigen Stellen des Theorieteils eingearbeitet werden.

Weiterhin sollte eine ausgedruckte Anfertigung des Protokolls vor Ablauf der Frist eingereicht werden, dabei ist auf Vollständigkeit zu achten.