



**BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL**

BERGISCHE UNIVERSITÄT WUPPERTAL

FORTGESCHRITTENEN PRAKTIKUM

Strukturanalyse mit Röntgenstrahlung

Verfasser:

Henrik JÜRGENS

Frederik STROTHMANN

Tutoren:

Stephan BALK

Abstract:

In diesem Versuch wird mittels Röntgenspektroskopie die Struktur verschiedener Materialien untersucht

Bereich	max. %	+/-	erreicht %
Einleitung & Theorie	15		
Durchführung			
Auswertung	70		
phys. Diskussion			
Zusammenfassung			
Formales	15		
Note			

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	2
2 Theorie	2
2.1 Die Braggsche Gleichung	2
2.2 Charakteristische Röntgenstrahlung	3
2.3 Röntgenröhre	3
2.4 Monochromatoren und Detektoren	4
3 Messung des Emissionsspektrums von Kupfer und der Netzebenenabstände von Si(331) und Ge(111)	5
3.1 Versuchsdurchführung	5
3.1.1 Emissionsspektrum der Kupferanode	6
3.1.2 Bestimmung der Netzebenenabstände von Si(331) und Ge(111)	6
3.2 Auswertung	6
3.2.1 Verhältnisse	14
3.2.2 Abschwächung durch den Ni-Filter	16
3.2.3 Energie	17
3.2.4 Netzebenenabstand Si(331)	17
3.2.5 Netzebenenabstand Ge(111)	18
4 Pulverdiffraktometrie	18
4.1 Versuchsdurchführung	18
4.2 Auswertung	19
5 Fazit	28
6 Anhang	28

1 Einleitung

Festkörper bilden eine der Grundlagen der heutigen Technologie, vor allem der Computer, die aus der heutigen Zeit nicht mehr weg zu denken sind. Deshalb ist es wichtig Eigenschaften von Festkörpern und Methoden zur Untersuchung dieser zu kennen. In diesem Versuch werden mittels Röntgenstrahlen verschiedene Eigenschaften kristalliner Festkörper untersucht. Es werden zerstörungsfreie Methoden zur Untersuchung verwendet. Röntgenstrahlung sind elektromagnetische Wellen mit einer Wellenlänge von 1 pm bis 250 pm.

2 Theorie

Es werden nun die wichtigsten Hintergründe, die für diesen Versuch wichtig sind erläutert.

2.1 Die Braggsche Gleichung

Die Braggsche Gleichung, welche eine Bedingung für konstruktive Interferenz bei der elastischen Streuung von Photonen an einem Kristallgitter liefert, wurde 1913 von H. Bragg und W. L. Bragg aufgestellt. Sie ist einfacher als die Beschreibung von Max von Laue, welcher die Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen unter schwächeren Voraussetzungen dargestellt hat. Aufgrund deren Äquivalenz wird meistens die Braggsche Gleichung bevorzugt. Die Folgende Graphik veranschaulicht den Strahlengang und erklärt die Braggsche Gleichung gleichzeitig:

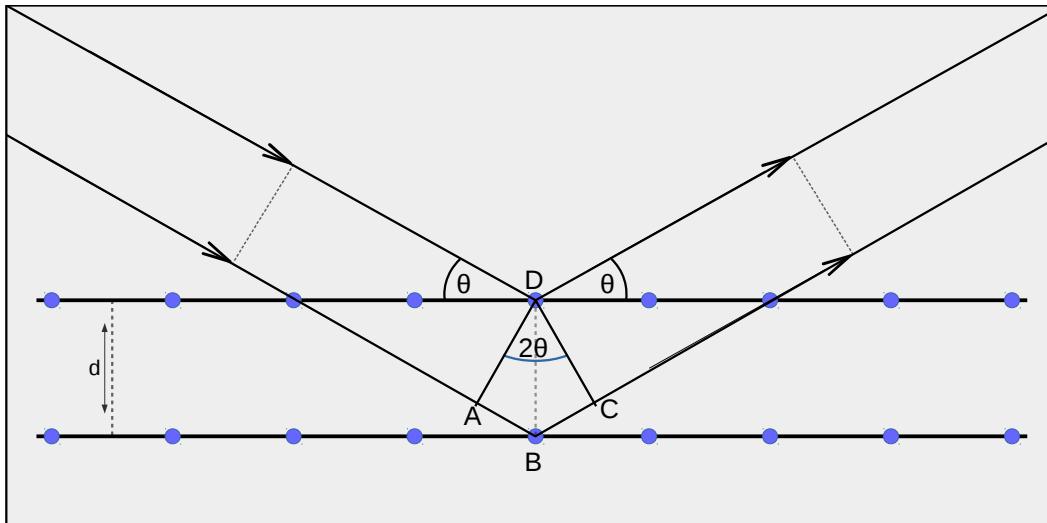


Abbildung 1: Braggsches Beugungsbild

Wie man unschwer an Abb. 1 abliest, ist die Bedingung für konstruktive Interferenz¹:

$$\lambda = 2d_{[nh,nk,nl]} \sin \Theta \quad (1)$$

¹Wobei die Ordnung des Reflexes üblicherweise in die Millerindizes eingeht

2.2 Charakteristische Röntgenstrahlung

Die charakteristische Röntgenstrahlung lässt sich mit dem Moesleyschem Gesetz beschreiben. Das Moesleysche Gesetz hängt nur von der Ordnungszahl des Materials und den Schalen des Übergangs ab, es beschreibt die Energie ausgesandter Photonen bei Übergängen von Elektronen. Das Moesleysche-Gesetz lautet:

$$f = f_R \cdot Z_{eff}^2 \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (2)$$

Z_{eff} ist die effektive Kernlandung welche durch

$$Z_{eff} = Z - S \quad (3)$$

gegeben ist, wobei Z die Kernladung und S die Abschirmungskonstante ist. f_R die angepasste Rydberg-Frequenz, sie hängt von der Rydbergfrequenz (R) und der Kernmasse (Z) ab (Gl. 4).

$$f_R = R \frac{1}{1 + \frac{m_e}{Z}} \quad (4)$$

Mit dieser Gleichung und Gleichung 5 lässt sich nun die Energie der K_α und K_β Röntgenphotonen bestimmten, dabei wird für den K_α Übergang S mit 1 angenommen und für K_β S = 1,8 angenommen.

$$E = h \cdot f \quad (5)$$

2.3 Röntgenröhre

Für die Erzeugung von Röntgenstrahlung kann eine Röntgenröhre verwendet. Eine schematische Darstellung einer Röntgenröhre ist ein Abb. 2 zu sehen. Die Röntgenröhre besteht Hauptsächlich aus einer Glühwendel, einer Anode, und einer Vakuumglashülle. Die Glühwendel wird zum emittieren von Elektronen verwendet. Mit einer Potentialdifferenz von 10 bis 100 kV werden die Elektronen zur Anode hin beschleunigt. Die beschleunigten Elektronen treffen, auf die Anode, wo sie durch Stöße Röntgenstrahlen emittieren. Jedoch wird nur zu 1% Röntgenstrahlung erzeugt, der Rest geht in Wärme über, wodurch es nötig wird die Anode zu kühlen.

Röntgenstrahlen

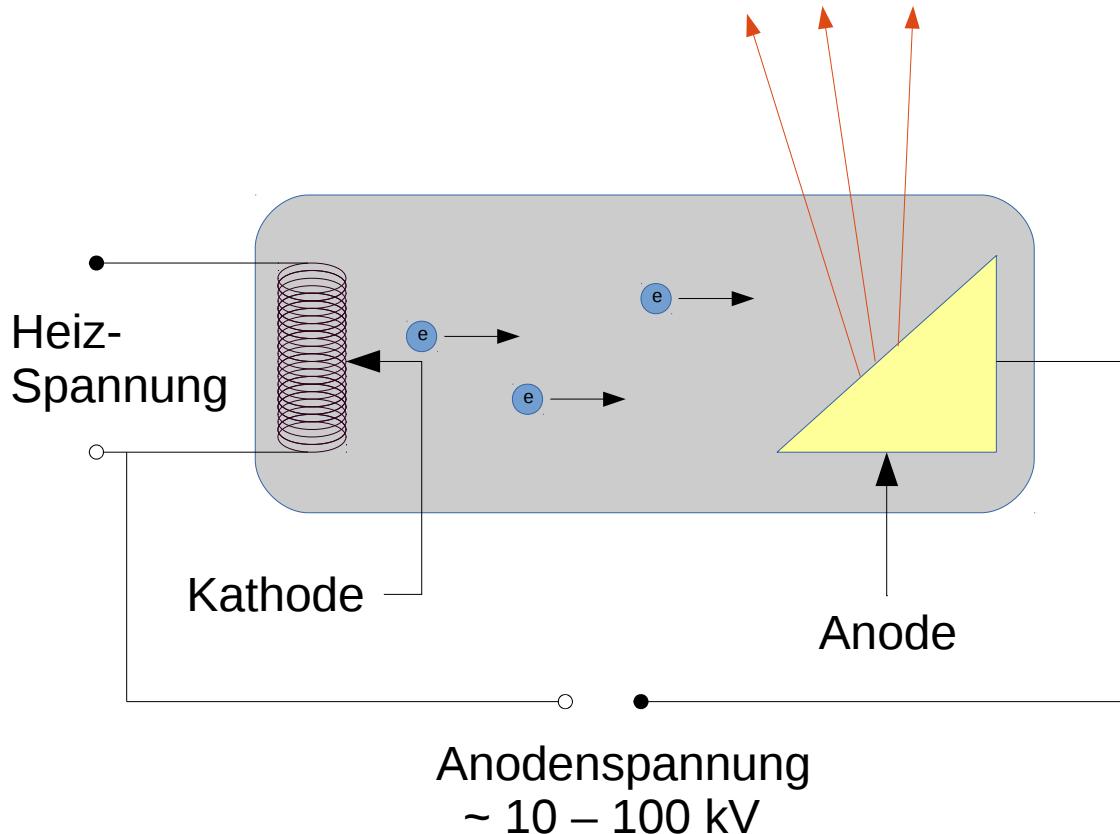


Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer Röntgenröhre

2.4 Monochromatoren und Detektoren

Um die Funktionsweise von Detektoren und Monochromatoren zu verstehen, wird in diesem Abschnitt das Wichtigste besprochen. Die entscheidenden Eigenschaften von Detektoren sind:

1. Effizienz

Die Effizienz des Detektors soll also hoch im Bereich der zu untersuchenden Wellenlängen liegen und idealerweise ungewünschte Frequenzen filtern (Ineffizienz bei ungewünschten Wellenlängen).

2. Linearität

Bestenfalls ist das Detektorsignal direkt Proportional zur Lichtintensität

3. Energieproportionalität

Idealerweise direkte Proportionalität des Detektorsignals zur Energie des Einfallenden Lichtquants

4. Auflösung

Photonen verschiedener Wellenlänge/Energie sollten falls möglich ein unterscheidbares Detektorsignal liefern. (Praktisch nicht realisierbar bei kontinuierlichem Spektrum)

Der Siliciumdriftdetektor (SDD) beispielsweise basiert auf einer pn-Diode bzw. einer Photodiode, welche in Sperrichtung geschaltet ist, was eine Verbreiterung der Raumladungszone bewirkt. Einfallende Röntgenstrahlung wird dort absorbiert und erzeugt Elektronen-Loch-Paare, welche aufgrund der hohen Spannung voneinander getrennt werden, sodass sie in der Raumladungszone nicht rekombinieren können. Dieses Konzept wurde lange Zeit weiterentwickelt, sodass heutige Siliciumdriftdetektoren komplizierter aufgebaut sind, um z.B. die Effizienz deutlich zu steigern. Dies ist auch das Problem der Silitiumdriftdetektoren, denn sie besitzen oberhalb von 10 KeV eine geringere Effizienz, sodass oberhalb dieser Grenze eine höhere Strahlungsdichte benötigt wird.

3 Messung des Emissionsspektrums von Kupfer und der Netzebenenabstände von Si(331) und Ge(111)

Im ersten Versuchsteil wird das Röntgenspektrum der Kupferanode mit einem Silicium(111)-Einkristall untersucht, für die Untersuchung werden drei verschiedenen Beschleunigungsspannungen und ein Ni-Filter verwendet. Untersucht werden die Zählraten in Abhängigkeit des Winkels, sowie die Lage aller Ordnungen der $K_{\alpha_{1,2}}$ - und K_{β} -Linien von Kupfer und deren Verhältnisse. Dann wird das Signal-Rausch-Verhältnis untersucht und weitere Details der Spektren besprochen. Im Anschluss werden die Netzebenenabstände anderer Einkristalle untersucht. Untersucht werden Si(331)- und Ge(111)-Einkristalle. Die bestimmten Netzebenenabstände werden mit Literaturwerten abgeglichen.

3.1 Versuchsdurchführung

Nach dem Braggschen Verfahren soll ein Si(111)-Einkristall untersucht werden. Genauer werden die Röntgenspektren für mindestens drei verschiedene Beschleunigungsspannungen aufgenommen. Zusätzlich wird ein Spektrum mit eingesetztem Ni-Filter bei einer hohen Röhrenspannung aufgenommen. Bei jeder Messung wird die Intensität als Funktion des Winkels bestimmt und die Lage aller Ordnungen der Braggreflexe der $K_{\alpha_{1,2}}$ - und K_{β} -Linien von Kupfer und deren Intensitätsverhältnisse zueinander. Aufgrund des Strukturfaktors für das Diamantgitter (Silizium und Germanium), wird der Braggreflex zweiter Ordnung unterdrückt. In der Messung des Emissionsspektrums mit Ni-Filter wird zusätzlich die Abschwächung der K_{β} -Linie und das „Signal zu Rausch“ Verhältnis für die $K_{\alpha_{1,2}}$ Linien, deren resultierende Energie und Energiebreite bestimmt. Zuletzt sollen die Netzebenenabstände weiterer Einkristalle bestimmt werden, indem der Si(111)-Einkristall durch diese ersetzt wird und die Emissionsspektren aufgenommen werden. Die Resultate werden dann mit Literaturwerten für die Netzebenenabstände verglichen.

3.1.1 Emissionsspektrum der Kupferanode

Um das Emissionsspektrum der Kupferanode nach dem Braggschen Verfahren an einem Si(111)-Einkristall zu bestimmen, muss ein Literaturwert für den Netzebenenabstand vorausgesetzt werden. Der Netzebenenabstand beträgt 3.1356 Å (vgl. [2]). Damit können die Energien der charakteristischen Strahlung von Kupfer nach der Braggschen Gleichung und dem Zusammenhang zwischen Energie und Wellenlänge aus den Winkeln maximaler Reflexion bestimmt werden:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{hc}{2d_{[nh,nk,nl]} \sin \Theta} \quad (6)$$

d soll hierbei aufgrund des vernachlässigbaren Fehlers der Literaturangabe als fehlerlos angenommen werden. Der Fehler für die Energie berechnet sich also aus dem Fehler für den Winkel bei maximaler Reflexion:

$$\Delta E = \left| \frac{\partial E}{\partial \Theta} \Delta \Theta \right| = \left| \frac{E}{\tan \Theta} \Delta \Theta \right| \quad (7)$$

Die zugehörigen Counts können dann am Maximum der angefitteten Gausskurven abgelesen werden:

$$I = \frac{a}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \quad (8)$$

Die Parameter a und σ sowie deren Fehler werden aus dem Fit berechnet. Der Fehler von I ist dann:

$$\Delta I = \sqrt{\left(\frac{\Delta a}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \right)^2 + \left(\frac{a\Delta\sigma}{\sqrt{2\pi\sigma^4}} \right)^2} \quad (9)$$

3.1.2 Bestimmung der Netzebenenabstände von Si(331) und Ge(111)

Um die Netzebenenabstände der Einkristalle Si(331) und Ge(111) zu bestimmen, werden diese in das Diffraktometer eingesetzt. Mit der Braggschen Gleichung werden nach der Aufnahme der Emissionsspektren die Netzebenenabstände bestimmt:

$$d = nd_{[nh,nk,nl]} = \frac{n\lambda}{2 \sin \Theta} = \frac{nhc}{2E \sin \Theta} \quad (10)$$

Für den Fehler ergibt sich also:

$$\Delta d = \sqrt{\left(\frac{\partial d}{\partial \Theta} \Delta \Theta \right)^2 + \left(\frac{\partial d}{\partial E} \Delta E \right)^2} = d \sqrt{\left(\frac{\Delta \Theta}{\tan \Theta} \right)^2 + \left(\frac{\Delta E}{E} \right)^2} \quad (11)$$

3.2 Auswertung

Es soll das Röntgenspektrum der Kupferanode bei drei unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen und mit einem Ni-Filter, für die letzte Einstellung wiederholt werden. Zum beugen der

Röntgenstrahlen wird ein Si(111)-Einkristall verwendet, der Netzebenenabstand liegt bei 3.1356 \AA , entnommen von [2]. Gescannt wird ein Winkelbereich von 15° bis 130° , dabei wurden für die Beschleunigungsspannung Werte von

- $U = 30\text{kV}$ und $A = 10\text{mA}$
- $U = 40\text{kV}$ und $A = 10\text{mA}$
- $U = 40\text{kV}$ und $A = 30\text{mA}$

verwendet. Dabei ergeben sich die folgenden Plots.

In Abb. 3 ist das Diffraktogramm für $U = 30\text{kV}$ und $A = 10\text{mA}$ zu sehen.

In Abb. 4 ist das Diffraktogramm für $U = 40\text{kV}$ und $A = 10\text{mA}$.

In Abb. 5 ist das Diffraktogramm für $U = 40\text{kV}$ und $A = 30\text{mA}$.

In Abb. 6 ist das Diffraktogramm für $U = 40\text{kV}$ und $A = 30\text{mA}$, mit eingesetztem Ni-Filter zu sehen.

Es ist deutlich zu erkennen, dass bei steigender Beschleunigungsspannung und Strom die Anzahl der Counts größer werden und so die Peaks deutlich von dem Untergrund zu unterscheiden sind. Um Informationen über den Winkel und die Intensität zu erhalten, werden die Peaks mit der Voigtverteilung gefittet. Aus den Fitparametern kann die Intensität der einzelnen Peaks bestimmt und verglichen werden. Der Fit für $U=30\text{kV}$ und $A=10\text{mA}$ ist in Abb. 7 zu sehen. Für die Fitparameter ergaben sich die Werte in Tabelle 1. Alle weiteren Peaks wurden nach dem selben Verfahren bestimmt.

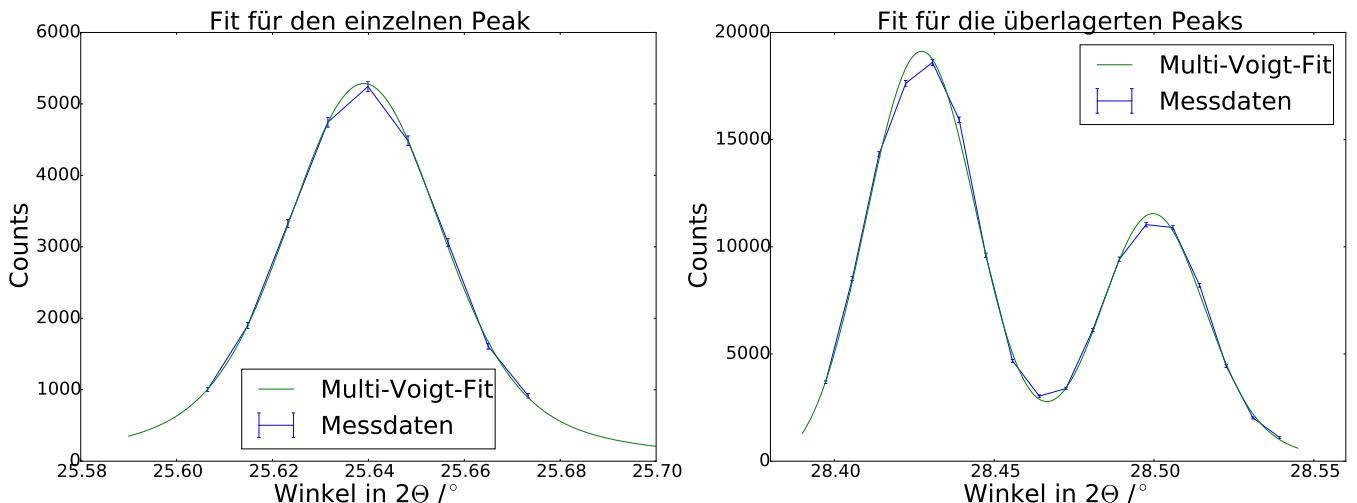


Abbildung 7: Diffraktogramm bei 30kV Beschleunigungsspannung und einem Anodenstrom von 10mA

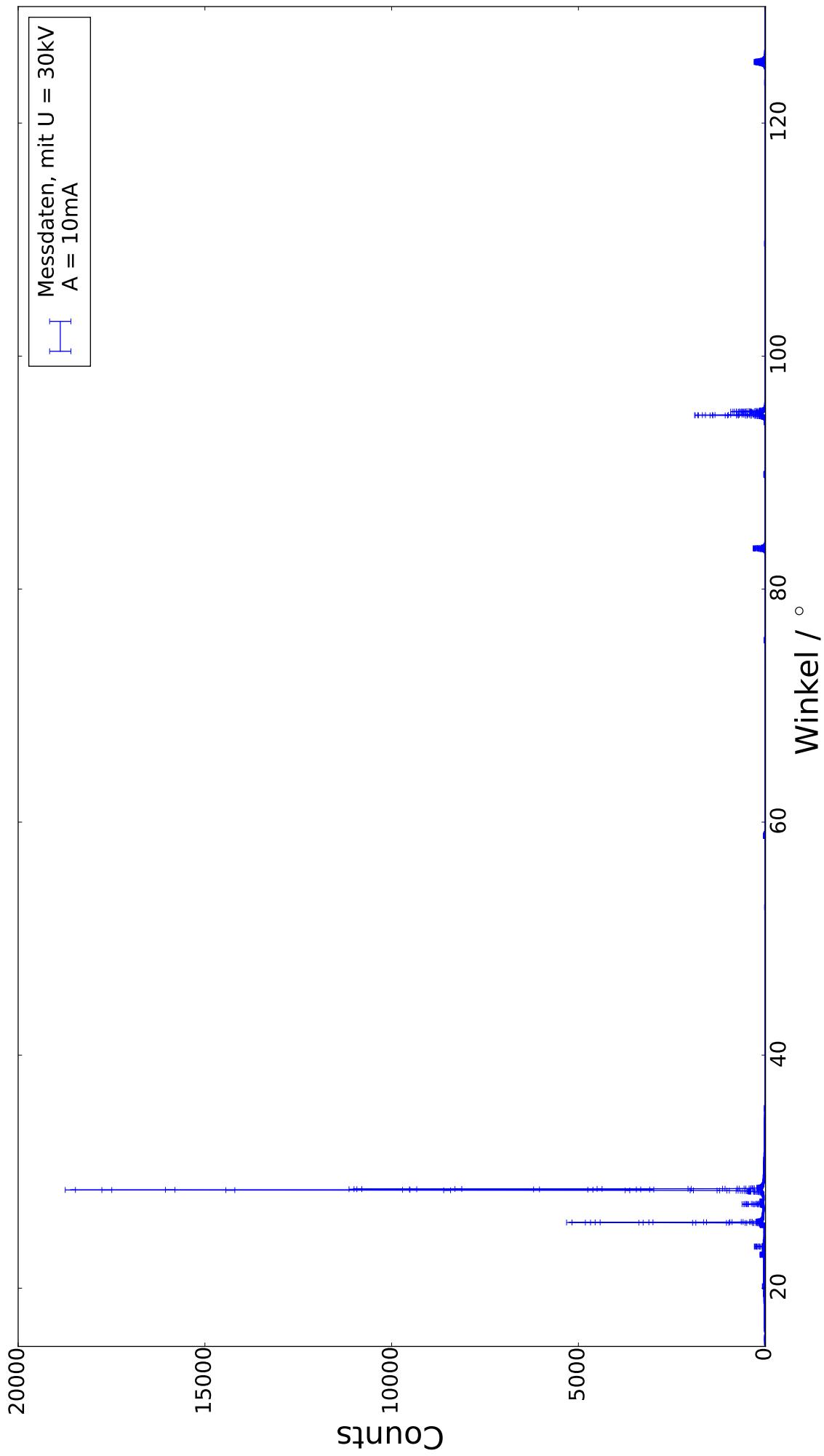


Abbildung 3: Diffraktogramm bei 30kV Beschleunigungsspannung und einem Anodenstrom von 10mA

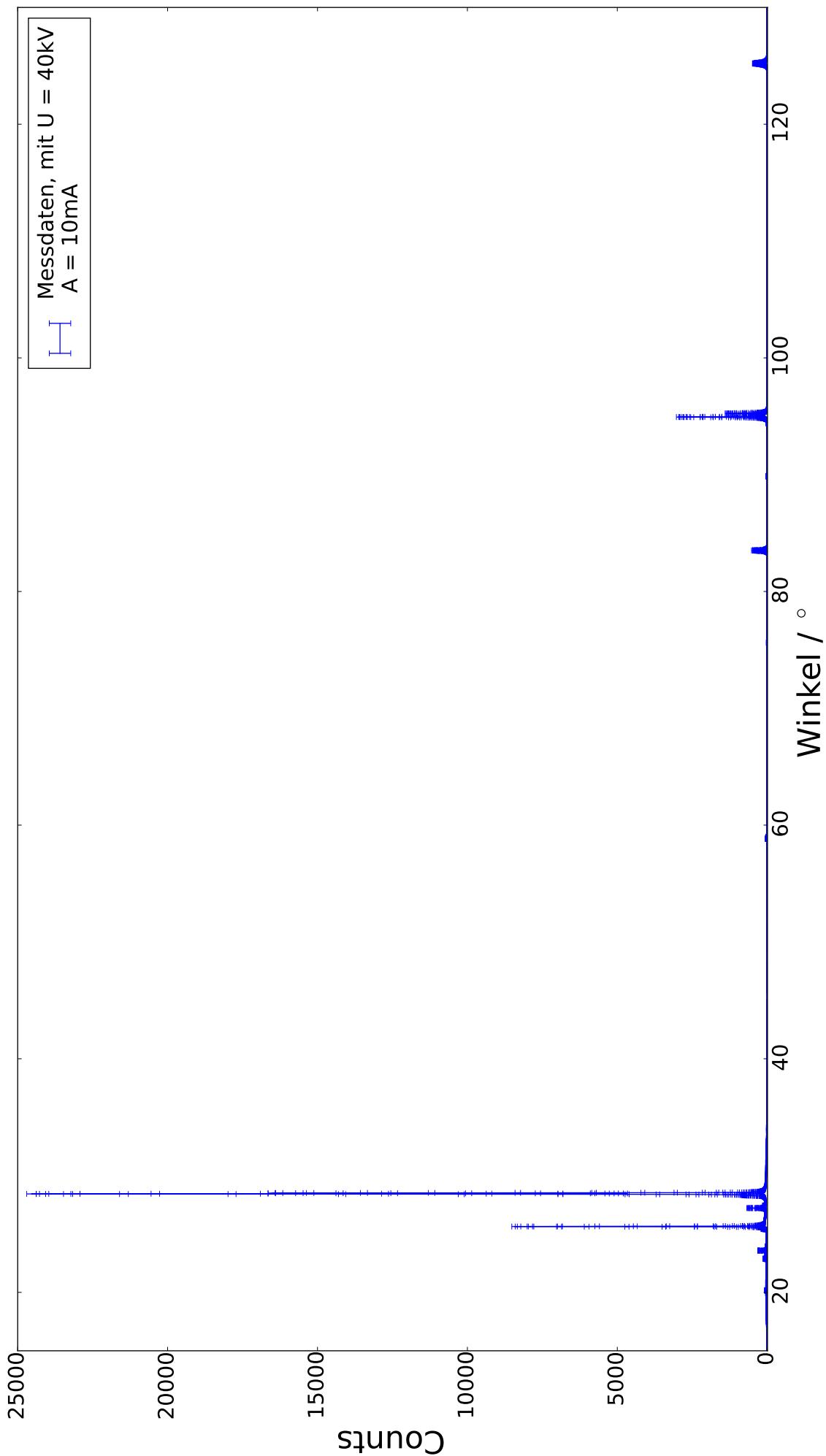


Abbildung 4: Diffraktogramm bei 40kV Beschleunigungsspannung und einem Anodenstrom von 10mA

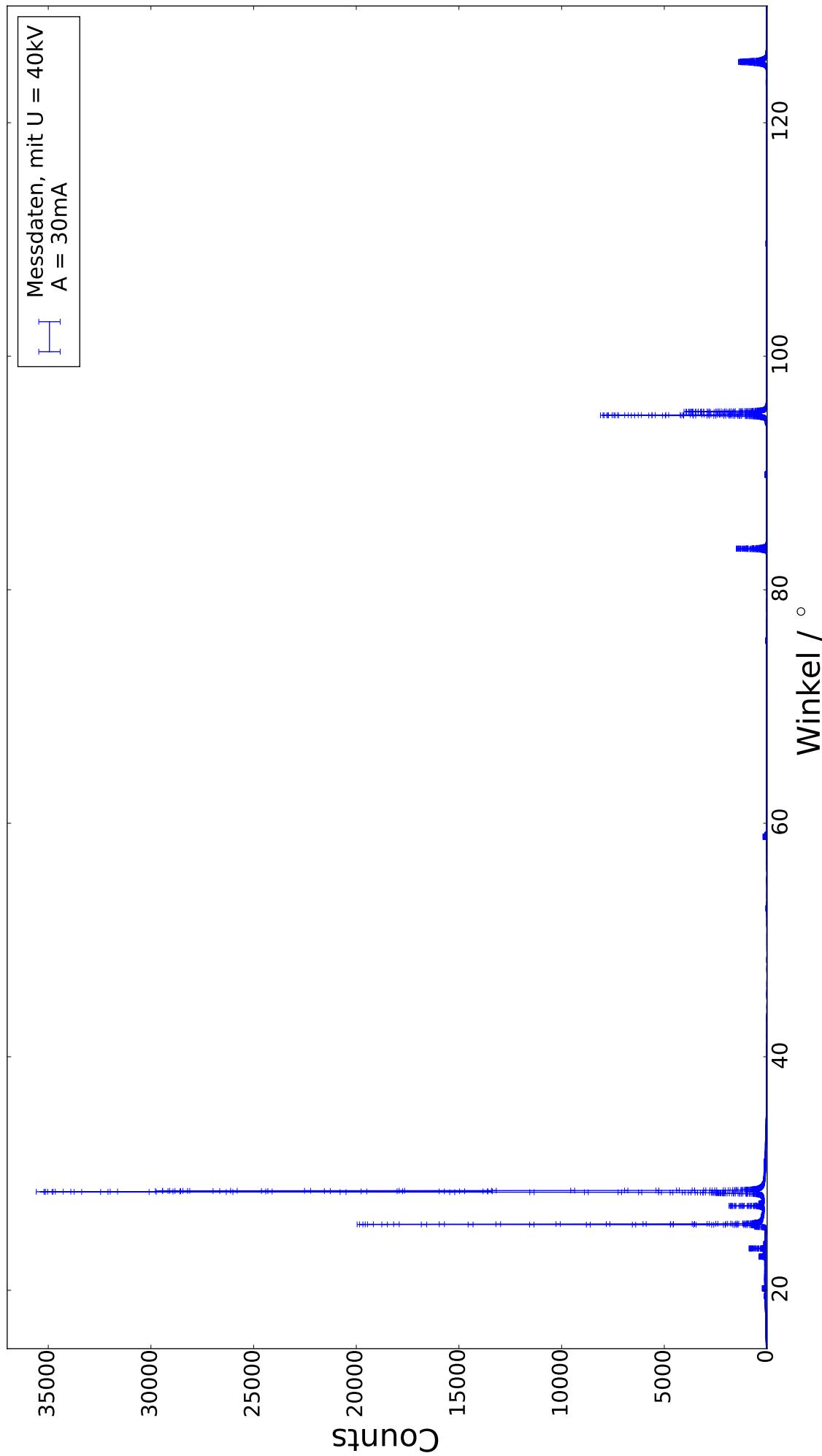


Abbildung 5: Diffraktogramm bei 40kV Beschleunigungsspannung und einem Anodenstrom von 30mA

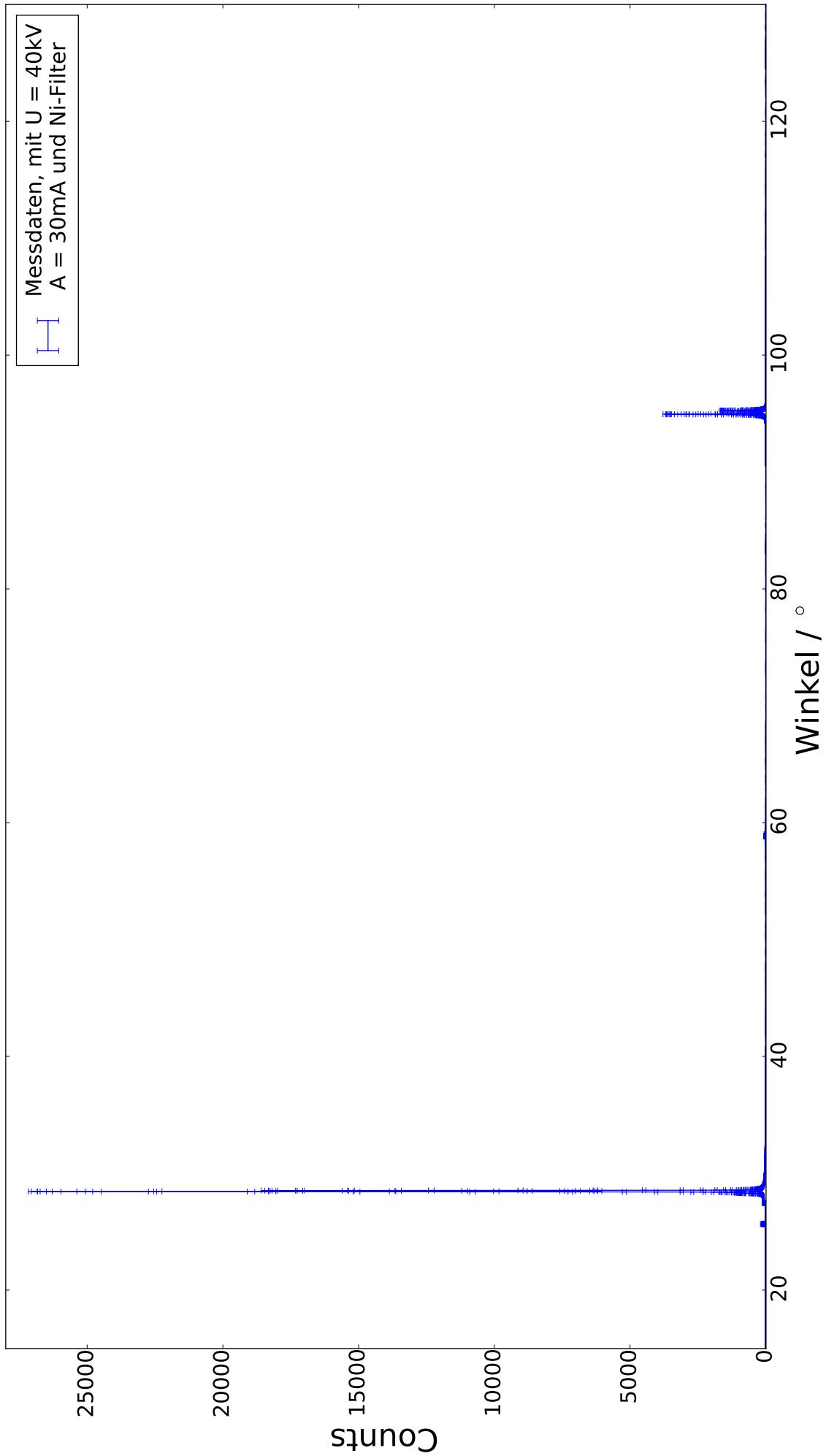


Abbildung 6: Diffraktogramm bei 40kV Beschleunigungsspannung und einem Anodenstrom von 30mA, mit eingesetztem Ni-Filter

Tabelle 1: Fitparameter für eine Beschleunigungsspannung von 30kV und einem Anodenstrom von 10mV

Peak	Paramter	$2\theta_0/^\circ$	Amplitude	Sigma/°	Gamma/°	χ^2_{red}
1	Wert	$25,6390 \pm 0,0001$	260 ± 5	$0,0124 \pm 0,0007$	$0,008 \pm 0,001$	1,08
2	Wert	$28,4278 \pm 0,0007$	790 ± 96	$0,0187 \pm 0,003$	$-0,003 \pm 0,006$	16,11
3	Wert	$28,4996 \pm 0,0007$	425 ± 128	$0,021 \pm 0,006$	$-0,01 \pm 0,01$	16,11

Der Fit für U=40kV und A=10mA ist in Abb. 8 zu sehen. Für die Fitparameter ergaben sich die Werte in Tabelle 2. Alle weiteren Peaks wurden nach dem selben Verfahren bestimmt.

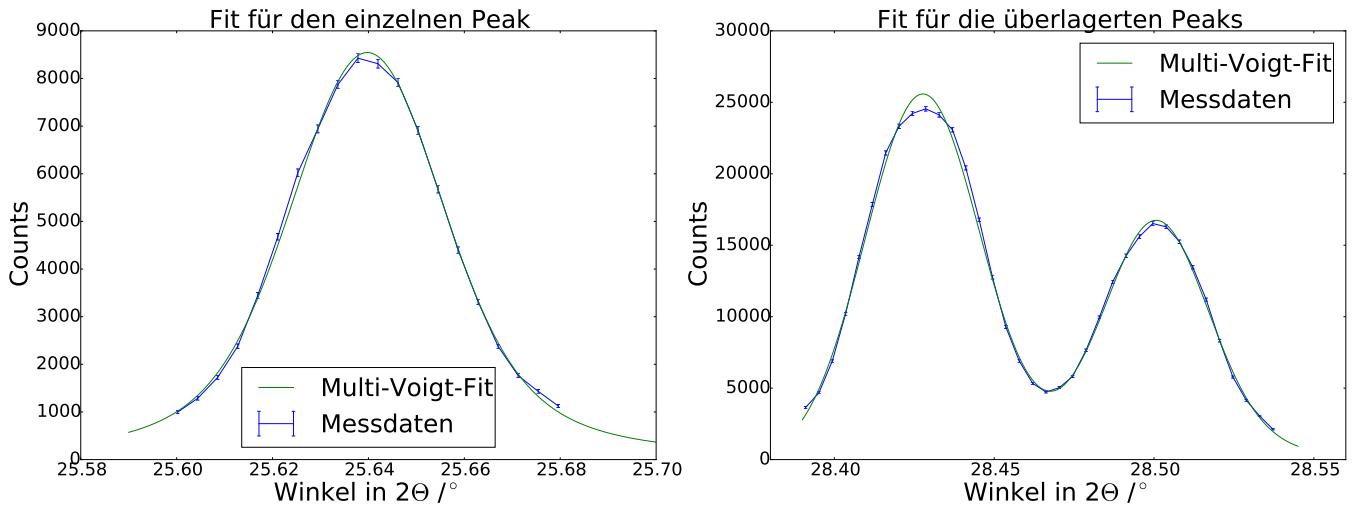


Abbildung 8: Diffraktogramm bei 40kV Beschleunigungsspannung und einem Anodenstrom von 10mA

Tabelle 2: Fitparameter für eine Beschleunigungsspannung von 40kV und einem Anodenstrom von 10mV

Peak	Paramter	$2\theta_0/^\circ$	Amplitude	Sigma/°	Gamma/°	χ^2_{red}
1	Wert	$25,6398 \pm 0,0002$	432 ± 4	$0,0112 \pm 0,0005$	$0,0098 \pm 0,0005$	4,21
2	Wert	$28,4275 \pm 0,0002$	1114 ± 46	$0,018 \pm 0,001$	$-0,001 \pm 0,002$	14,53
3	Wert	$28,5008 \pm 0,0003$	621 ± 75	$0,019 \pm 0,003$	$-0,006 \pm 0,006$	14,53

Der Fit für U=40kV und A=30mA ist in Abb. 9 zu sehen. Für die Fitparameter ergaben sich die Werte in Tabelle 3. Alle weiteren Peaks wurden nach dem selben Verfahren bestimmt.

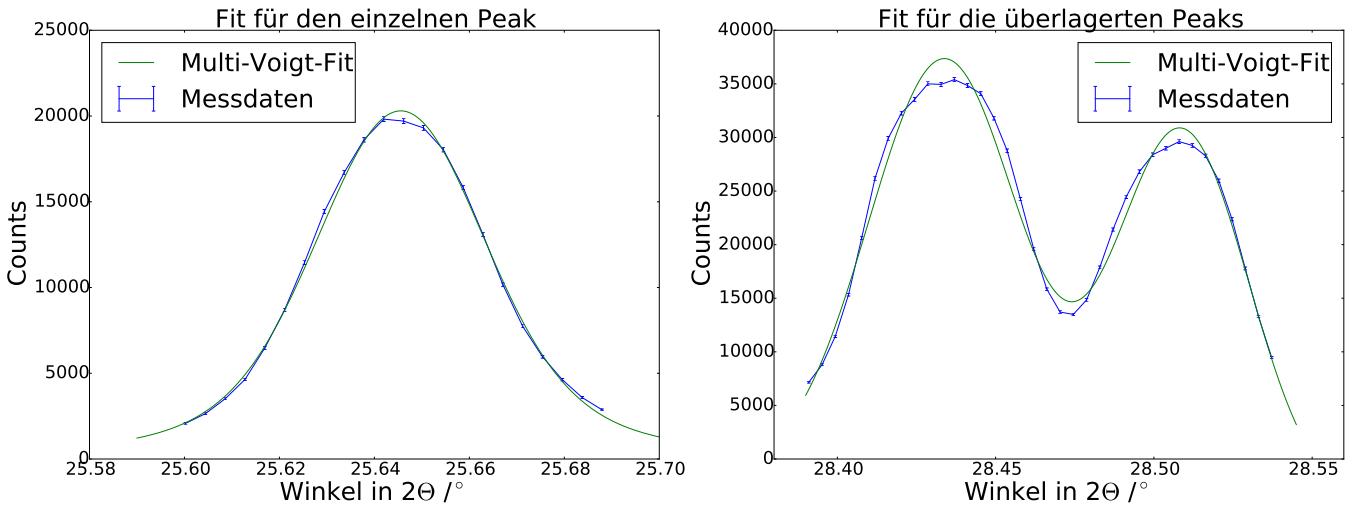


Abbildung 9: Diffraktogramm bei 40kV Beschleunigungsspannung und einem Anodenstrom von 30mA

Tabelle 3: Fitparameter für eine Beschleunigungsspannung von 40kV und einem Anodenstrom von 30mA

Peak	Paramter	$2\theta_0/^\circ$	Amplitude	Sigma/°	Gamma/°	χ^2_{red}
1	Wert	$25,6454 \pm 0,0001$	1081 ± 13	$0,01512 \pm 0,0005$	$0,0072 \pm 0,0008$	5,83
2	Wert	$28,4346 \pm 0,0016$	2225 ± 342	$0,0256 \pm 0,004$	$-0,004 \pm 0,008$	74,91
3	Wert	$28,5085 \pm 0,0009$	1113 ± 522	$0,025 \pm 0,008$	$-0,02 \pm 0,02$	74,91

Der Fit für U=40kV und A=30mA, mit Ni-Filter ist in Abb. 10 zu sehen. Für die Fitparameter ergaben sich die Werte in Tabelle 4. Alle weiteren Peaks wurden nach dem selben Verfahren bestimmt.

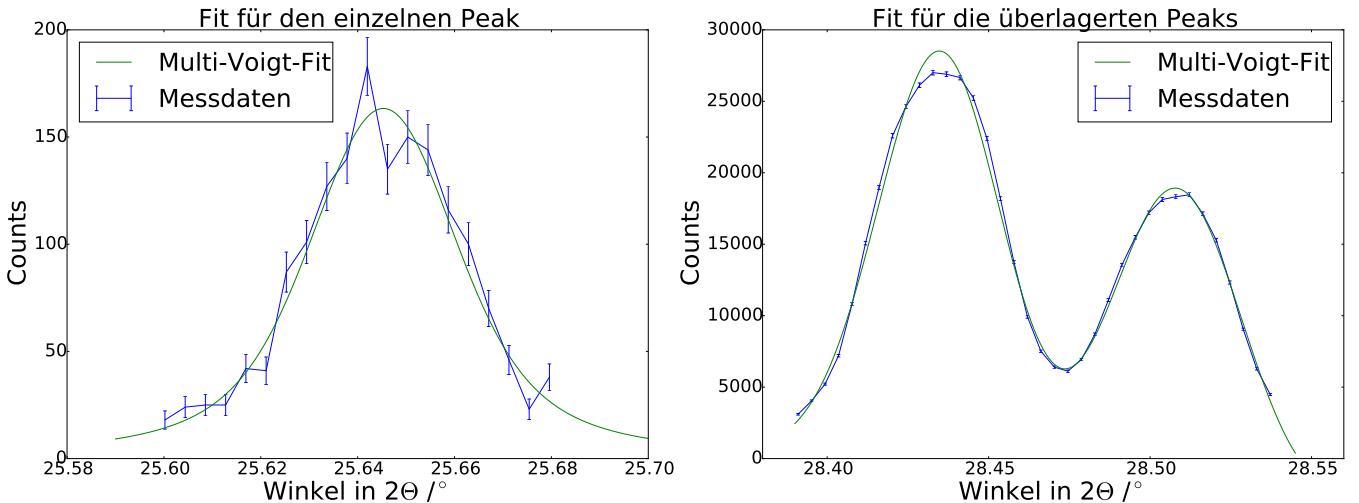


Abbildung 10: Diffraktogramm bei 40kV Beschleunigungsspannung und einem Anodenstrom von 30mA, mit Ni-Filter

Tabelle 4: Fitparameter für eine Beschleunigungsspannung von 40kV und einem Anodenstrom von 30mA, mit Ni-Filter

Peak	Paramter	$2\theta_0/^\circ$	Amplitude	Sigma/°	Gamma/°	χ^2_{red}
1	Wert	$25.,453 \pm 0,0007$	$8,0 \pm 0,5$	$0,010 \pm 0,003$	$0,010 \pm 0,003$	2,04
2	Wert	$28,4354 \pm 0,0009$	1577 ± 92	$0,018 \pm 0,001$	$0,004 \pm 0,002$	33,66
3	Wert	$28,5081 \pm 0,0004$	516 ± 180	$0,026 \pm 0,006$	$-0,023 \pm 0,02$	33,66

Bei den Fits der Doppelpeaks liegt das χ^2_{red} zwischen 14 und 74. Betrachtet man die Plots der Fits, fällt auf, dass die Fitkurve bei dem ersten Peak stärker abweicht, als bei dem zweiten. In Abb. 11 ist links vom ersten Peak eine Erhöhung zu sehen. Die Herkunft des ist nicht bekannt, somit lässt sich das Fitmodell nicht erweitern, erklärt jedoch die stärkere Abweichung des ersten Peaks vom Fit.

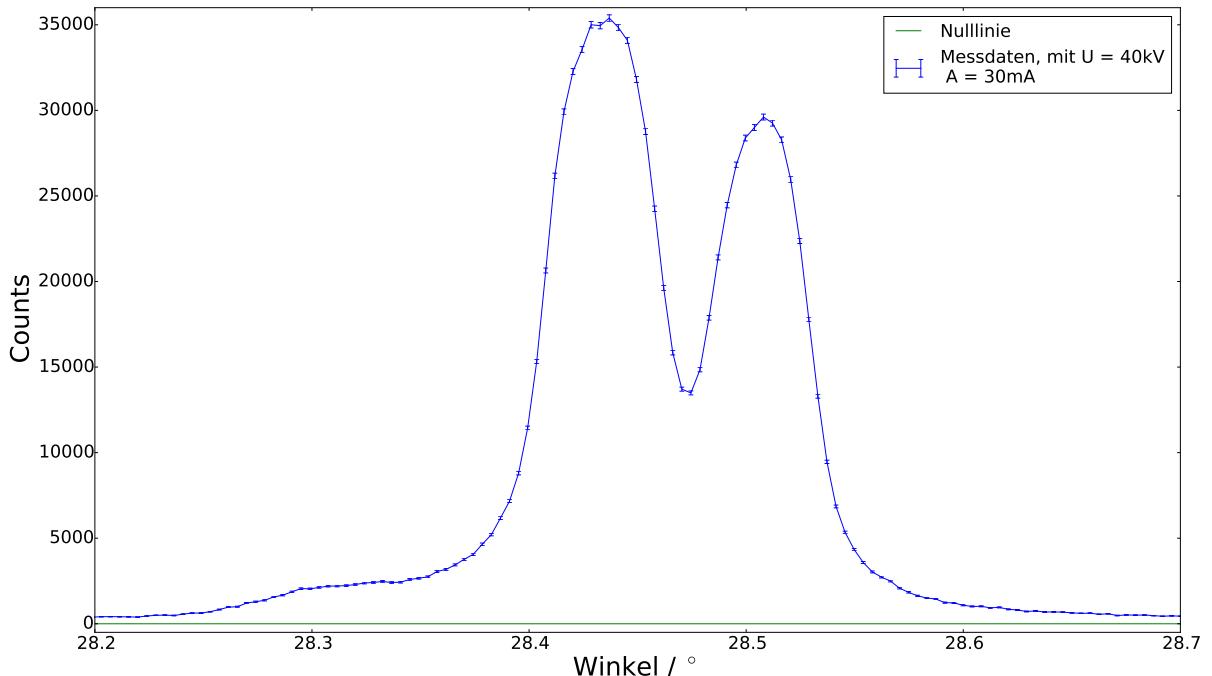


Abbildung 11: Diffraktogramm bei 40kV Beschleunigungsspannung und einem Anodenstrom von 30mA, im Winkelbereich von $28,2^\circ$ bis $28,7^\circ$

3.2.1 Verhältnisse

Aus den bestimmten Peaks sollen die Verhältnisse der Cu-Linien und der Ordnungen untereinander bestimmt werden. Für den Voigt-Fit wird das Pythonpackage lmfit verwendet. Die Voigtverteilung wird über ein normiertes Integral bestimmt, wodurch der Fitparameter 'Amplitude' für die Verhältnisbestimmung verwendet werden kann. Die mit den Fits bestimmten Amplituden sind in Tabelle 5 zu sehen.

Tabelle 5: Bestimmte Winkel und Amplituden für die verschiedenen Beschleunigungsspannungen (B) und Anodenströme (A)

B/kV, A/mA	Ordnung	Linie	$2\theta_0/^\circ$	Amplitude
30, 10	1	K_{α_1}	$28,4278 \pm 0,0007$	790 ± 96
"	"	K_{α_2}	$28,4996 \pm 0,0007$	425 ± 128
"	"	K_β	$25,639 \pm 0,001$	260 ± 5
"	3	K_{α_1}	$94,933 \pm 0,004$	155 ± 2
"	"	K_{α_2}	$94,2453 \pm 0,0006$	76 ± 2
"	"	K_β	$83,5022 \pm 0,0008$	37 ± 1
40, 10	1	K_{α_1}	$28,4282 \pm 0,0003$	1149 ± 52
"	"	K_{α_2}	$28,5008 \pm 0,0003$	654 ± 75
"	"	K_β	$25,5400 \pm 0,0001$	425 ± 6
"	3	K_{α_1}	$94,9336 \pm 0,0003$	245 ± 2
"	"	K_{α_2}	$95,2448 \pm 0,0004$	122 ± 2
"	"	K_β	$83,5043 \pm 0,0006$	57 ± 2
40, 30	1	K_{α_1}	$28,433 \pm 0,001$	1814 ± 613
"	"	K_{α_2}	$28,507 \pm 0,001$	1046 ± 873
"	"	K_β	$25,6452 \pm 0,0001$	498 ± 158
"	3	K_{α_1}	$94,9398 \pm 0,0002$	771 ± 6
"	"	K_{α_2}	$95,2518 \pm 0,0003$	362 ± 4
"	"	K_β	$83,5110 \pm 0,0004$	184 ± 4

Das Verhältnis wir nach Gl. 12 bestimmt, der Fehler ergibt sich dabei nach Gl. 13.

$$V = \frac{A_1}{A_2} \quad (12)$$

$$\Delta V = \sqrt{\left(\frac{\Delta A_1}{A_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_2 A_1}{A_2^2}\right)^2} \quad (13)$$

Aus den Amplituden in Tabelle 5 ergeben sich die Verhältnisse in Tabelle 6. Die Verhältnisse bei unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen und Anodenströmen sind in Tabelle 7 aufgetragen. In Tabelle 6 ist das Verhältnis der Peaks unterschiedlicher Ordnung zu sehen. Die Amplitude des Peaks erster Ordnung wird durch die Amplitude der dritten Ordnung geteilt. Die Beschleunigungsspannung wird mit B und der Anodenstrom mit A bezeichnet.

Tabelle 6

B/kV, A/mA	Linie	Verhältnis
30, 10	K_β	$7,027 \pm 0,2$
"	K_{α_1}	$5,1 \pm 0,6$
"	K_{α_2}	6 ± 2
40, 10	K_β	$7,4 \pm 0,3$
"	K_{α_2}	$4,7 \pm 0,2$
"	K_{α_2}	$5,4 \pm 0,6$
40, 30	K_β	$2,7 \pm 0,8$
"	K_{α_2}	1 ± 1
"	K_{α_2}	5 ± 2

In Tabelle 7 ist das Verhältnis der Peaks bei unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen und Anodenströmen dargestellt. Die Amplitude des Peaks erster Ordnung wird durch die Amplitude der dritten Ordnung geteilt.

Tabelle 7

$B_1/B_2, A_1/A_2$	Ordnung	Verhältnis K_β	Verhältnis K_{α_2}	Verhältnis K_{α_2}
30/40, 10/10	1	$0,61 \pm 0,01$	$0,69 \pm 0,09$	$0,6 \pm 0,2$
"	3	$0,650 \pm 0,003$	$0,63 \pm 0,01$	$0,62 \pm 0,02$
30/40, 10/30	1	$0,5 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,6$	$0,2 \pm 0,1$
"	3	$0,201 \pm 0,007$	$0,218 \pm 0,003$	$0,210 \pm 0,006$
40/40, 10/30	1	$0,9 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,9$	$0,36 \pm 0,01$
"	3	$0,31 \pm 0,01$	$0,3446 \pm 0,0004$	$0,337 \pm 0,007$

3.2.2 Abschwächung durch den Ni-Filter

Es soll die Abschwächung der K_β -Linie und das Signal-zu-Rausch Verhältnis der $K_{\alpha_{1,2}}$ -Linie und deren Energie und Energiebreite bestimmt werden. Mit Verwendung des Filters ergeben sich die Amplituden in Tabelle 8.

Tabelle 8: Mit Voigt-Verteilung bestimmte Amplituden bei der Messung mit Ni-Filter

Linie	Ordnung	Amplitude
K_{α_1}	1	1500 ± 41
	3	313 ± 2
K_{α_2}	1	837 ± 40
	3	157 ± 2

Das Signal-zu-Rauschverhältnis (SNR) wird in [dB] berechnet:

$$SNR = 10 \cdot \lg \left(\frac{I_{max}}{I_{rausch}} \right) \quad (14)$$

Mit den bestimmten Werten ergeben sich die SNR in Tabelle 9.

Tabelle 9: Mit Voigt-Verteilung bestimmte Amplituden, bei der Messung mit Ni-Filter

Linie	Ordnung	SNR/dB
K_{α_1}	1	18 ± 16
	3	5,21 ± 0,07
K_{α_2}	1	16 ± 10
	3	5,7 ± 0,1

Für die 1. Ordnung liegt das SNR bei 16-18 dB, bei der 3. Ordnung liegt das SNR bei 5,21-5,7 dB. Das zeigt, dass mit zunehmender Ordnung das SNR schlechter wird.

3.2.3 Energie

Verwendet man Gl. 1 und Gl. 5 ergibt sich die Energie der Röntgenquanten nach Gl. 15.

$$E = \frac{n \cdot h \cdot c}{2 \cdot d \cdot \sin(\Theta)} \quad (15)$$

Die Energie der K_{α_1} -, K_{α_2} - und K_{β} -Linie wird mit den Daten aus Tabelle 1 bestimmt. Die erwarteten Energie wurden aus [2] entnommen. Es ergeben sich die Werte in Tabelle 10.

Tabelle 10: Energien der K-Linien

Linie	E_{exp} /eV	E_{theo} /eV	Abweichung /%
K_{β}	8910,6 ± 0,5	8905,3	0,1
K_{α_1}	8052,0 ± 0,4	8047,8	0,1
K_{α_2}	8032,1 ± 0,4	8027,8	0,1

3.2.4 Netzebenabstand Si(331)

Der Si(111)-Einkristall wird nun gegen einen Si(331)-Einkristall ausgetauscht. Mit den zuvor bestimmten Energien der Cu-Linien soll nach Gleichung 10 der Netzebenabstand bestimmt werden, der Fehler wird mit Gleichung 11 berechnet. Die Peaks wurden wie zuvor mit der Voigtverteilung gefittet. Die theoretischen Werte wurden aus [2] entnommen.

Aus den Messdaten ergeben sich die Werte in Tabelle 11.

Tabelle 11: In der Tabelle sind die Ergebnisse zur Bestimmung des Netzebenabstandes von Si(331)

Werte	K_{α_1}	K_{α_2}
$2\theta/^\circ$	76.3694 ± 0.0002	76.5951 ± 0.0003
E/eV	$8052,0 \pm 0,4$	$8032,1 \pm 0,4$
d/Å	$1.24603 \pm 0,00006$	$1.24602 \pm 0,00008$
$d_{theo}/\text{\AA}$	1,2459	1,2459
Abweichung in %	0,01	0,01

Die Abweichung von 0,01% spricht für eine gute Messung.

3.2.5 Netzebenabstand Ge(111)

Es soll ein Ge(111)-Einkristall untersucht werden, dabei wird wie zuvor vorgegangen.

Aus den Messdaten ergeben sich die Werte in Tabelle 12.

Tabelle 12: In der Tabelle sind die Ergebnisse zur Bestimmung des Netzebenabstandes von Ge(111) zu sehen

Werte	K_{α_1}	K_{α_2}
$2\theta/^\circ$	27.2096 ± 0.0004	27.2811 ± 0.0005
E/eV	$8052,0 \pm 0,4$	$8032,1 \pm 0,4$
d/Å	$3.27474 \pm 0,00005$	$3.27446 \pm 0,00008$
$d_{theo}/\text{\AA}$	3,2660	3,2660
Abweichung in %	0,27	0,26

4 Pulverdiffraktometrie

Nun soll mit der zuvor verwendeten Methode die Zusammensetzung unbekannter Pulverproben bestimmt werden. Aus den bestimmten Diffraktogrammen soll mittels einer Datenbank die Zusammensetzung bestimmt, so wie die Netzebenabstände berechnet werden. Graphisch soll auch die Verträglichkeit der gefundenen Kristallstruktur mit dem Diffraktogramm gezeigt werden und die mittlere Kristallgröße ermittelt werden.

4.1 Versuchsdurchführung

Um die Zusammensetzung einer unbekannten Pulverprobe zu bestimmen, werden mit dem Diffraktometer Diffraktogramme erstellt, aus denen mittels einer Datenbank qualitativ die Probenzusammensetzung ermittelt werden kann. Ebenfalls sollen unabhängig von der Auswertung mithilfe der Datenbank einige Netzebenenabstände d aus den Diffraktogrammen manuell bestimmt werden. Dies geschieht nach der Braggschen Gleichung analog zum Versuchsteil 3.1.2

Formel 10. Nachdem graphisch gezeigt wurde, dass die gefundene Kristallstruktur mit den Diffraktogrammen verträglich ist, soll aus den Daten eine Abschätzung für die mittlere Kristallitgröße gemacht werden, welche aus der Scherrergleichung bestimmt werden kann.

$$\delta(2\Theta)_{Korn} = \frac{K\lambda}{B\cos\Theta_0} \quad (16)$$

Dabei ist $\delta(2\Theta)$ die volle Halbwertsbreite (FWHM) des Reflexes im Bogenmaß, Θ_0 das Maximum des Reflexes, K der Scherrer Formfaktor mit $K \approx 0.94$ (vgl. [1]) und B die gesuchte Korngröße. Es ergibt sich für die Korngröße B , wenn man beachtet, dass $E = \frac{hc}{\lambda}$ gilt:

$$B = \frac{0.94hc}{\delta(2\Theta)_{Korn} E \cos\Theta_0} \quad (17)$$

4.2 Auswertung

Bei der Analyse des vorgegebenen Pulvers mittels Debye Scherrer Verfahren ergab sich das Diffraktogramm in Abb. 15. Zum Vergleich sind Diffraktogramme von Silicium und Germanium (Abb. 16 und Abb. 17) simuliert worden. Man sieht sofort, dass das Diffraktogramm von Silicium mit dem der untersuchten Probe sehr gut übereinstimmt. Daneben stellt man einen Offset der simulierten Daten zu den gemessenen fest. Um diesen Offset zu bestimmen, wurde an alle drei Datensätze ein Multivoigt gefittet. Die Voigtverteilung wird dabei numerisch approximiert, wobei die in Python bereits implementierte Voigt-Verteilung aus der Bibliothek „lmfit“ verwendet wird. Der Fit an die Messdaten passt mit einem reduzierten Chiquadrat von 22,335 relativ gut, wenn man beachtet, dass auch bei kleineren Zahlraten ein Fehler von \sqrt{N} verwendet wurde. Erstaunlicherweise passen die Fits, bei einem Fehler von \sqrt{N} , eher schlecht an die simulierten Daten. Man sieht aber, dass die Maxima gut getroffen werden, was in diesem Versuchsteil das wichtigste Kriterium für die Auswertung ist. Es ergeben sich reduzierte Chiquadrate von 562 und 19989, sodass diese Fits nicht als besonders gut betrachtet werden können. Wie die Fits in der Nähe einzelner Peaks aussehen, kann im Anhang nachvollzogen werden. Die Lage der Maxima sind in Tabelle 13 dargestellt, wobei der Fehler überall bei ± 1 auf der letzten angegebenen Nachkommastelle liegt. Die Fehler ergaben sich aus dem Fit, und wurden nach oben abgeschätzt.

Tabelle 13: Braggreflexe vom Pulver, verglichen mit den simulierten Daten

Pulver K _{α_1}	Pulver K _{α_2}	Silicium K _{α_1}	Silicium K _{α_2}	Germanium K _{α_1}	Germanium K _{α_2}
2θ/°	2θ/°	2θ/°	2θ/°	2θ/°	2θ/°
28,287	28,363	28,447	28,521	27,317	27,389
47,146	47,271	47,311	47,436	45,365	45,484
55,963	56,116	56,134	56,284	53,768	53,911
68,969	69,167	68,144	69,340	66,096	66,282
76,223	76,454	76,391	76,615	72,923	73,133
87,875	88,155	88,050	88,325	83,813	84,067
94,802	95,111	94,975	95,285	90,214	90,499
106,565	106,949	106,736	107,119	100,928	101,275
113,949	114,388	114,122	114,563	107,525	107,915
127,406	127,985	127,584	128,166	119,145	119,630
136,766	137,505	136,943	137,671	126,764	127,335

Wenn man sich dazu die Diffraktogramme in den Abbildungen 15, 16 und 17 anguckt, fällt auf, dass das Diffraktogramm des untersuchten Pulvers mit dem simulierten Diffraktogramm von Silicium sehr gut übereinstimmt.

Genauer gesagt ist das simulierte Diffraktogramm leicht nach rechts verschoben. Deshalb wurden Differenzplots, bei denen die Peaks nach der Energie von groß nach klein geordnet sind, erstellt (Abb. 12). In zwei weiteren Plots wurde zusätzlich zwischen den Peaks K _{α_1} , K _{α_2} unterschieden.(Abb. 13 und 14)

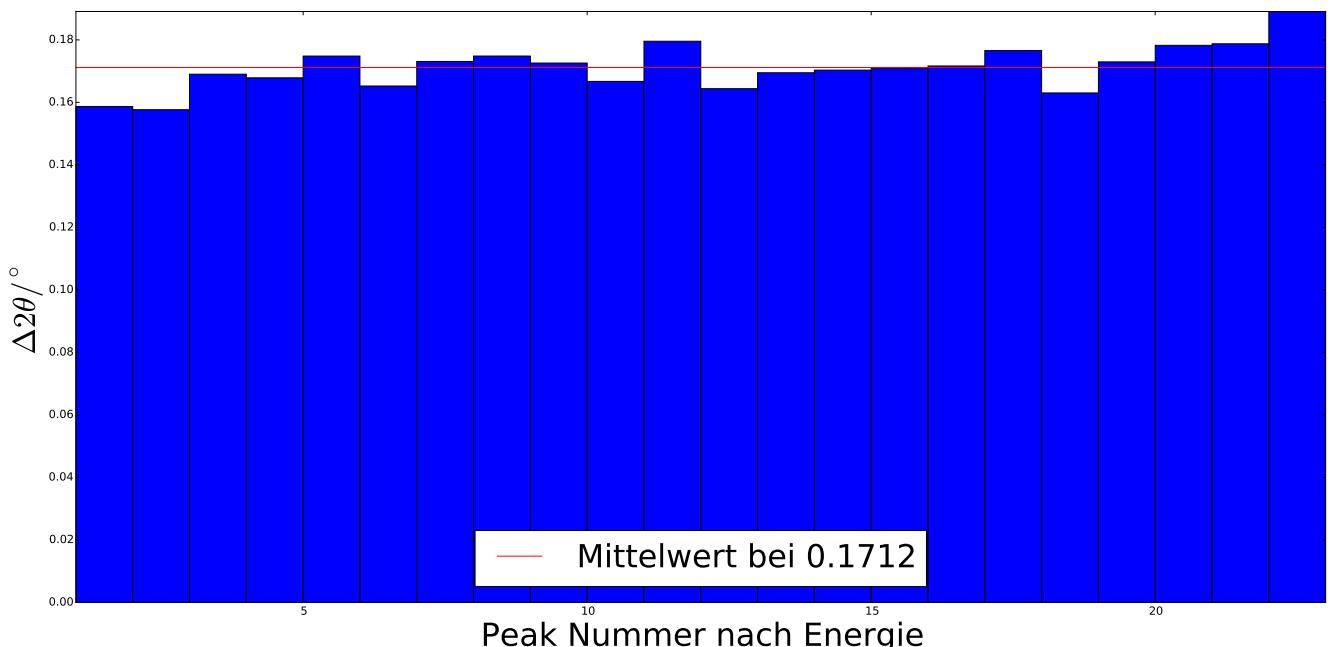


Abbildung 12: Peakdifferenzen der Energie nach geordnet

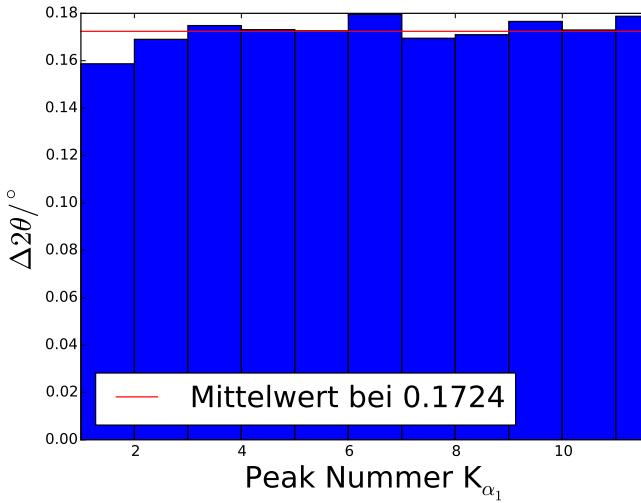


Abbildung 13: Peakdifferenzen von K_{α_1} der Energie nach geordnet

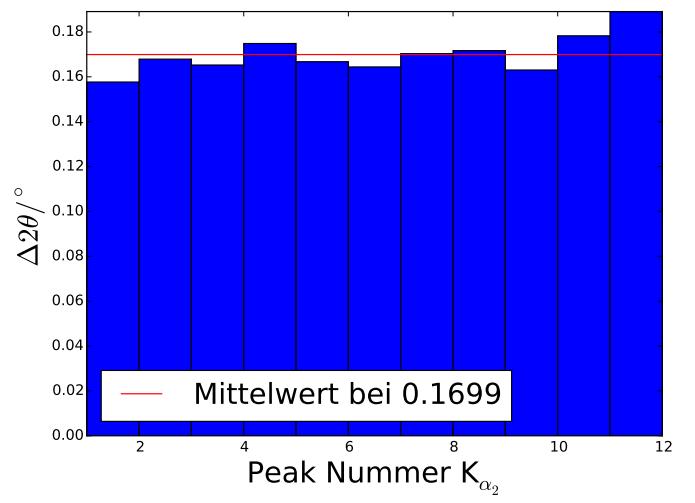


Abbildung 14: Peakdifferenzen von K_{α_2} der Energie nach geordnet

Man sieht bei allen Plots einen leichten Anstieg der Differenzen der Energien für kleine Energiewerte. Es wird trotzdem ein Offset in Form einer Konstanten angenommen. Es ergibt sich damit eine mittlere Abweichung von $0.1712 {}^\circ$, die hauptsächlich auf einen systematischen Fehler zurückzuführen ist. Nachdem man die Messdaten um diesen Offset nach rechts verschiebt, stimmt die Lage der Peaks des untersuchten Pulvers bis auf die bereits angesprochene minimale Steigung überein. Das untersuchte Material kann also mit Siliciumpulver identifiziert werden. Die Herkunft des Offsets ist auf die im Vergleich zur Theorie höheren gemessenen Energien der K_{α_1} und K_{α_2} Linien in Versuchsteil 3.2.3 zurückzuführen. Indem man Formel 6 nach θ umstellt, Tabelle 10) verwendet und die Winkel mit den Winkeln, welche sich aus den Literaturwerten für die Energien ergeben, vergleicht, findet man schließlich auch einen Grund für die bereits angesprochene minimale Steigung. Nachdem man Formel 6 bis zur ersten Ordnung taylort und die Differenz zwischen

$$\sin(\theta_{Theorie}) = \frac{hc}{2d_{[nh,nk,nl]} E_{Literatur}} \quad (18)$$

und

$$\begin{aligned} \sin(\theta_{Messung}) &\approx \frac{hc}{2d_{[nh,nk,nl]} E_{Messung}} \\ &= \frac{hc}{2d_{[nh,nk,nl]}} \left(\frac{1}{E_{Literatur}} - \frac{1}{E_{Literatur}^2} (E_{Messung} - E_{Literatur}) \right) \end{aligned} \quad (19)$$

bildet, findet man den Offset

$$\Delta\theta \approx \sin(\theta_{Messung}) - \sin(\theta_{Theorie}) \approx \frac{(-1)hc}{2d_{[nh,nk,nl]} E_{Literatur}^2} (E_{Messung} - E_{Literatur}) \quad (20)$$

welcher abhängig von $d_{[nh,nk,nl]}$ ist. Bei großen Netzebenenabständen (kleinen Winkeln θ) ergibt

sich ein kleinerer negativer Offset, sowie bei kleinen Netzebenenabständen (größeren Winkeln θ) ein größerer negativer Offset. Die Steigung des Offsets ist gering, da die Unterschiede zwischen den Netzebenenabständen gering sind. Ein konstanter Offset ist deshalb für die qualitative Betrachtung ausreichend. Die Netzebenenabstände lassen sich aus Formel 10 und den in Tabelle 10 bestimmten Energien bestimmen. Zuvor werden die Ordnung und die Werte h,k,l in der Form $[nh,nk,nl]$ bestimmt, indem man Formel 21

$$d_{[nh,nk,nl]} = \frac{a}{\sqrt{(nh)^2 + (nk)^2 + (nl)^2}} \quad (21)$$

in Formel 6 einsetzt und nach $(nh)^2 + (nk)^2 + (nl)^2$ umstellt. ($a = 5.431\,020\,504 \text{ \AA}$ ist die Gitterkonstante von Silicium.) Dabei wird auf eine Fehlerrechnung verzichtet. Es ergibt sich Formel 22.

$$(nh)^2 + (nk)^2 + (nl)^2 = \frac{4E^2a^2}{h^2c^2} \sin^2(\theta) \quad (22)$$

Ob man für E die theoretischen Energien oder die experimentell bestimmten Energien aus Tabelle 10 nimmt, ändert nichts an den Werten nh,nk,nl . (Aus Symmetriegründen $h > k > l$.) In Tabelle 14 und 14 werden die so bestimmten Werte $[nh,nk,nl]$, sowie die sich aus Formel 6 ergebenden Netzebenenabstände $d_{[nh,nk,nl]exp}$ dargestellt und mit den theoretischen Netzebenenabständen $d_{[nh,nk,nl]theo}$ aus Formel 21 verglichen. Die Auswahlregeln für Diamantgitter werden dabei beachtet (h,k,l alle ungerade, oder h,k,l alle gerade und $h+k+l$ durch 4 teilbar).

Tabelle 14: Auswertung der K_{α_1} Linie

$2\theta_{exp}/^\circ$	$d_{[nh,nk,nl]theo}$	$d_{[nh,nk,nl]exp}$	Relative Abweichung/%	[nh,nk,nl]
28,287	3.135 601 \AA	3.150 855 \AA	0.486	[1,1,1]
47,146	1.920 156 \AA	1.925 180 \AA	0.262	[2,2,0]
55,963	1.637 514 \AA	1.640 995 \AA	0.213	[3,1,1]
68,969	1.357 755 \AA	1.359 786 \AA	0.150	[4,0,0]
76,223	1.245 962 \AA	1.247 479 \AA	0.122	[3,3,1]
87,875	1.108 602 \AA	1.109 590 \AA	0.089	[4,2,2]
94,802	1.045 200 \AA	1.045 871 \AA	0.064	[3,3,3]/[5,1,1]
106,565	0.960 078 \AA	0.960 458 \AA	0.040	[220]
113,949	0.918 010 \AA	0.918 297 \AA	0.031	[531]
127,406	0.858 720 \AA	0.858 757 \AA	0.004	[6,2,0]
136,766	0.828 223 \AA	0.828 156 \AA	0.008	[5,3,3]

Tabelle 15: Auswertung der K_{α_2} Linie

$2\theta_{exp}/^\circ$	$d_{[nh,nk,nl]theo}$	$d_{[nh,nk,nl]exp}$	Relative Abweichung/%	[nh,nk,nl]
28,363	3.135 601 Å	3.150 912 Å	0.488	[1,1,1]
47,271	1.920 156 Å	1.925 286 Å	0.267	[2,2,0]
56,116	1.637 514 Å	1.640 896 Å	0.207	[3,1,1]
69,167	1.357 755 Å	1.359 801 Å	0.151	[4,0,0]
76,454	1.245 962 Å	1.247 354 Å	0.112	[3,3,1]
88,155	1.108 602 Å	1.109 467 Å	0.078	[4,2,2]
95,111	1.045 200 Å	1.045 871 Å	0.064	[3,3,3]/[5,1,1]
106,949	0.960 078 Å	0.960 467 Å	0.041	[220]
114,388	0.918 010 Å	0.918 211 Å	0.022	[531]
127,985	0.858 720 Å	0.858 763 Å	0.005	[6,2,0]
137,505	0.828 223 Å	0.828 160 Å	0.008	[5,3,3]

Man sieht, dass die Abweichungen von den theoretischen Netzebenenabständen bei unter einem halben Prozent liegen. Die Resultate bestätigen, dass es sich um Siliciumpulver handelt. Zuletzt sollen die Korngrößen mithilfe der Scherrer-Gleichung abgeschätzt werden. Mit Gleichung 17 wird die Korngröße aus FWHM und den Energien der K_{α} -Linien bestimmt. Auf eine Fehlerrechnung wird aufgrund der geringen Genauigkeit des Scherrer-Formfaktors verzichtet.

Tabelle 16: Auswertung der K_{α_1} Linie

$2\theta_{exp}/^\circ$	FWHM/ $^\circ$	B/Å
28,287	0.0256	58,222
47,146	0.0256	61,597
55,963	0.0384	42,620
68,969	0.0384	45,663
76,223	0.0320	57,402
87,875	0.0256	78,401
94,802	0.0512	41,707
106,565	0.0512	47,216
113,949	0.0705	37,666
127,406	0.0769	42,482
136,766	0.0640	61,294

Tabelle 17: Auswertung der K_{α_2} Linie

$2\theta_{exp}/^\circ$	FWHM/ $^\circ$	B/ \AA
28,363	0.0320	46,701
47,271	0.0192	82,372
56,116	0.0320	51,308
69,167	0.0256	68,744
76,454	0.0256	72,045
88,155	0.0320	63,028
95,111	0.0513	41,933
106,949	0.0577	42,262
114,388	0.0641	41,790
127,985	0.0513	64,538
137,505	0.0897	44,599

Die Korngrößen können in der Größenordnung von 38 \AA bis 82 \AA abgeschätzt werden.

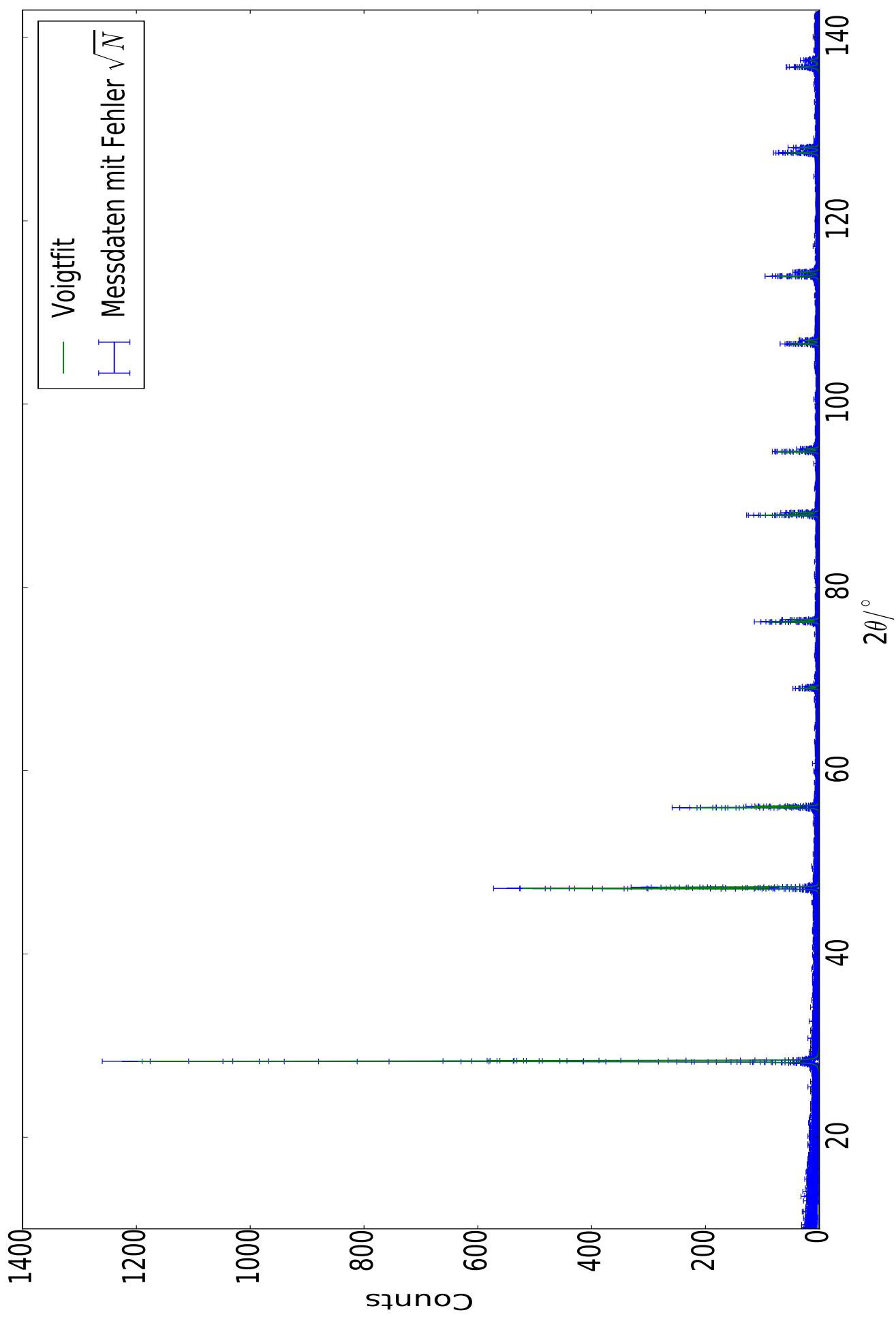


Abbildung 15: Diffraktogramm der Pulverprobe

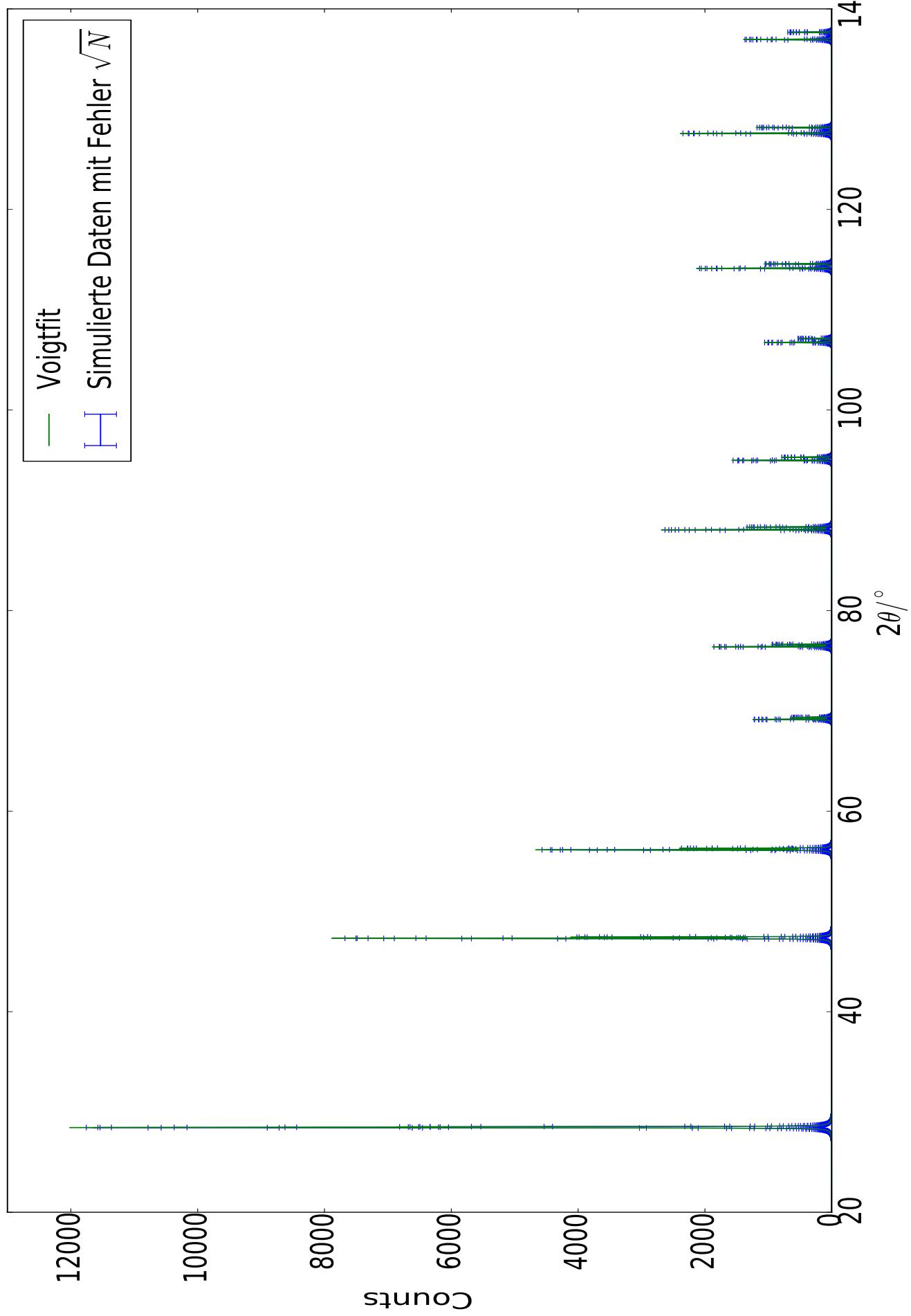


Abbildung 16: Diffraktogramm der Siliciumsimulation

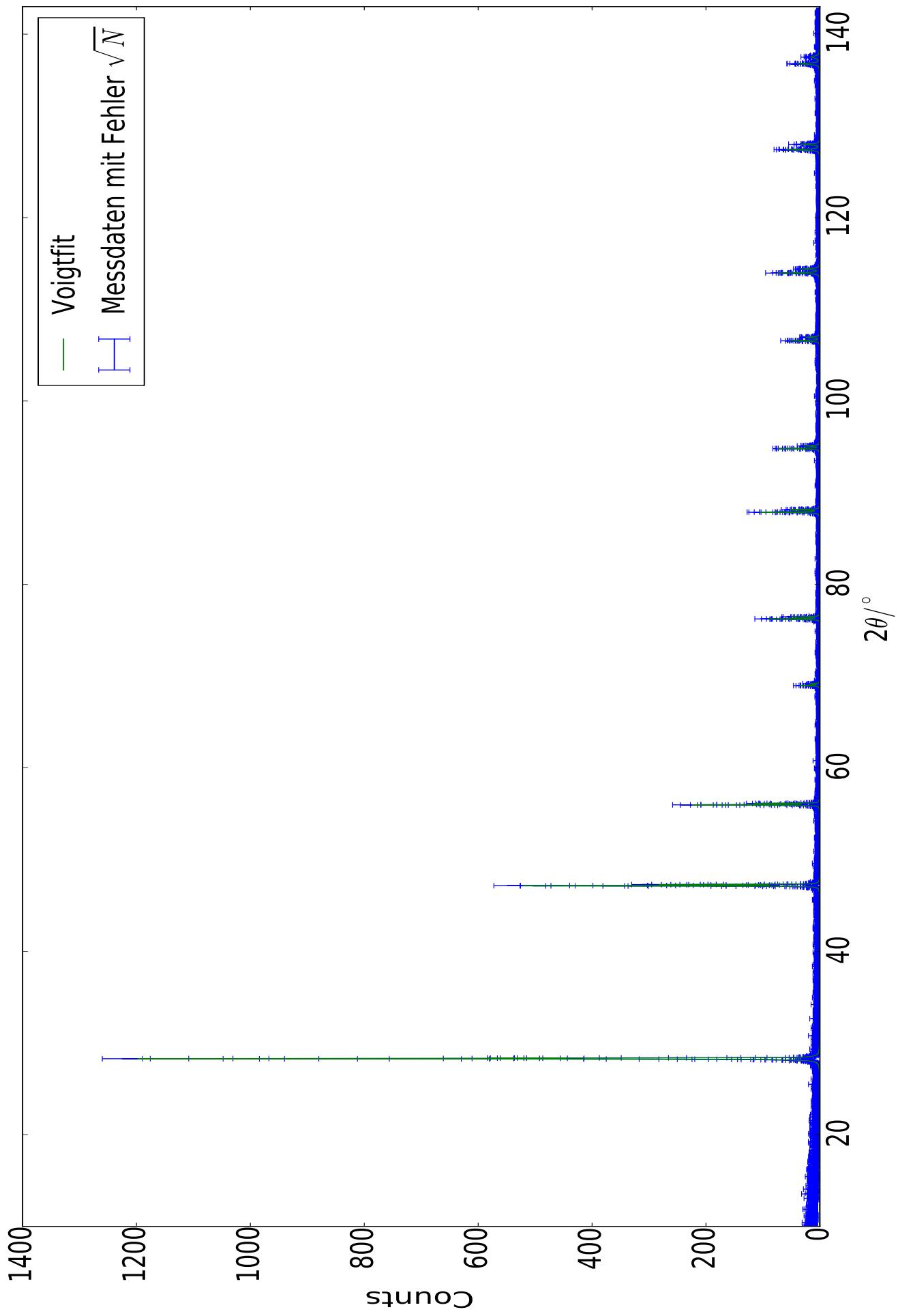


Abbildung 17: Diffraktogramm der Germaniumsimulation

5 Fazit

Aus dem Diffraktogramm des vorgegebenen Pulvers konnte dessen Zusammensetzung mit großer Sicherheit abgelesen werden, sodass sogar die Werte $[nh, nk, nl]$ exakt bestimmt werden konnten. Es handelte sich um Siliciumpulver. Die relative Abweichung der nur über die Messung bestimmten Netzebenenabstände von den aus den Werten $[nh, nk, nl]$ und dem Literaturwert für die Gitterkonstante von Silicium bestimmten Netzebenenabständen ist überall geringer als ein Zweihundertstel bzw. ein halbes Prozent. Daneben wurde eine mögliche Begründung für den in den Messdaten gefundenen näherungsweise konstanten Offset der Maxima der Peaks zu den simulierten Maxima gefunden. Die Messdaten sind im Mittel um $0,1712^\circ$ nach links verschoben. Zuletzt konnte über die Scherrer Gleichung eine grobe Abschätzung für die Korngröße gemacht werden, sodass die Korngröße mit 38 \AA bis 82 \AA abgeschätzt werden konnte. Da die Gitterkonstante von Silicium bei 5.431 \AA liegt, unterschätzt dieser Wert die wirkliche Korngröße mit großer Wahrscheinlichkeit.

6 Anhang

Im folgenden sind die Peaks 1 bis 22 der Messdaten mit vorgegebenem Pulver und dem Fit mit einem Chiquadrat von 22 zu sehen.

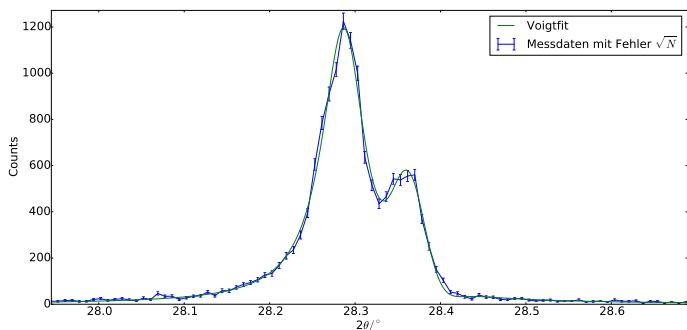


Abbildung 18: Pulverdaten 1. Doppelpeak

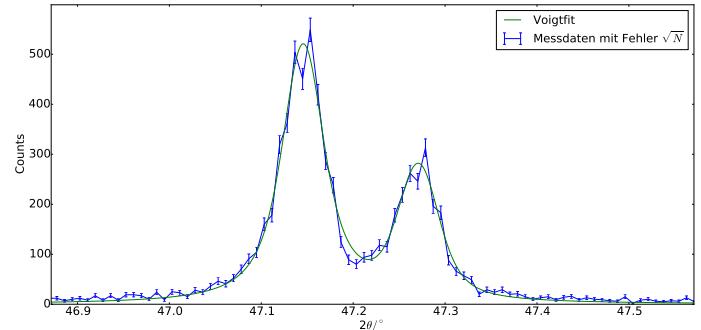


Abbildung 19: Pulverdaten 2. Doppelpeak

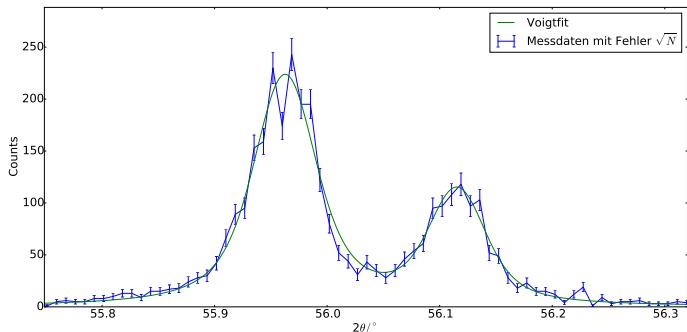


Abbildung 20: Pulverdaten 3. Doppelpeak

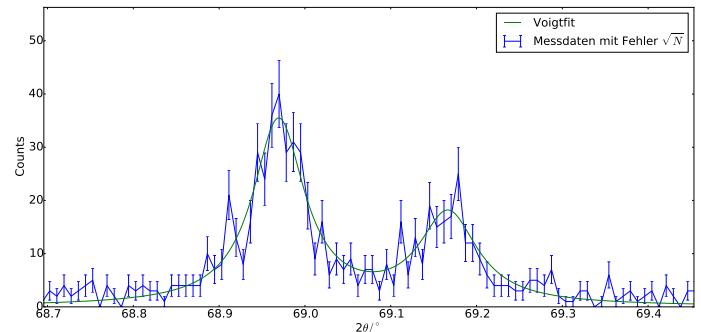


Abbildung 21: Pulverdaten 4. Doppelpeak

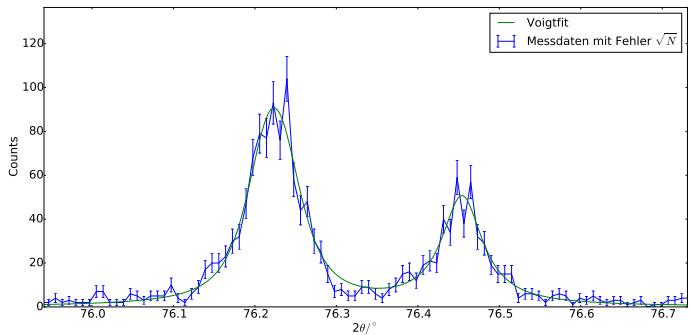


Abbildung 22: Pulverdaten 5. Doppelpeak

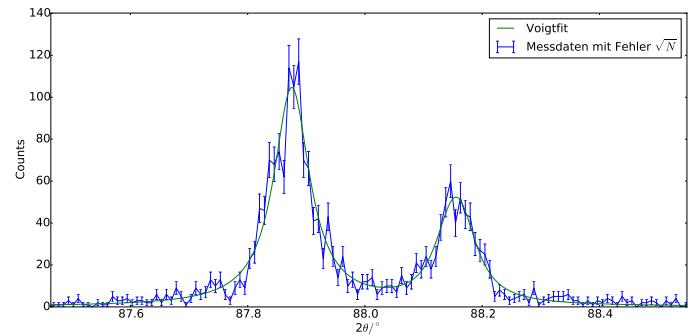


Abbildung 23: Pulverdaten 6. Doppelpeak

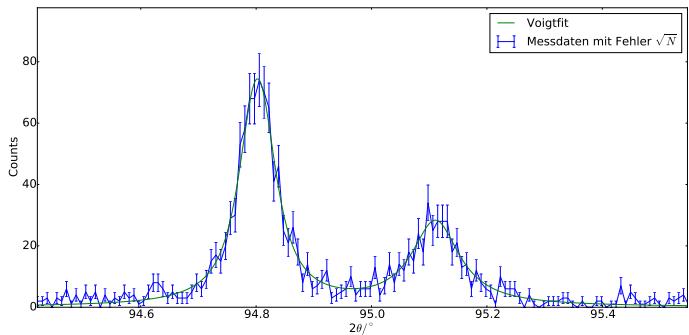


Abbildung 24: Pulverdaten 7. Doppelpeak

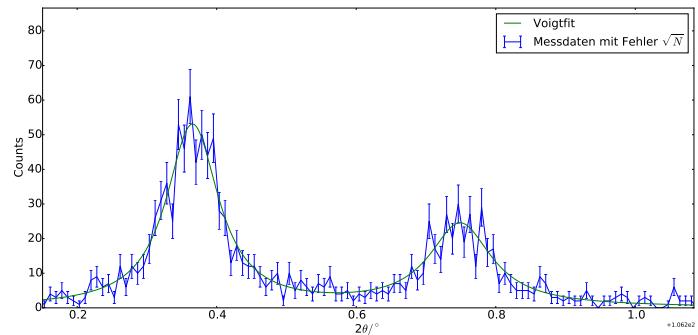


Abbildung 25: Pulverdaten 8. Doppelpeak

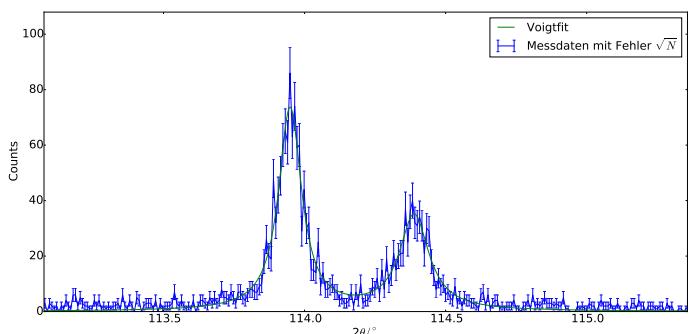


Abbildung 26: Pulverdaten 9. Doppelpeak

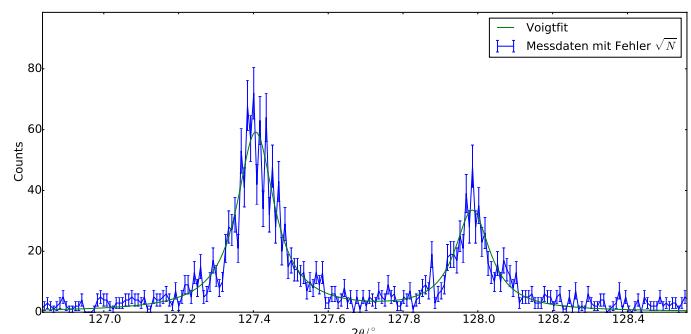


Abbildung 27: Pulverdaten 10. Doppelpeak

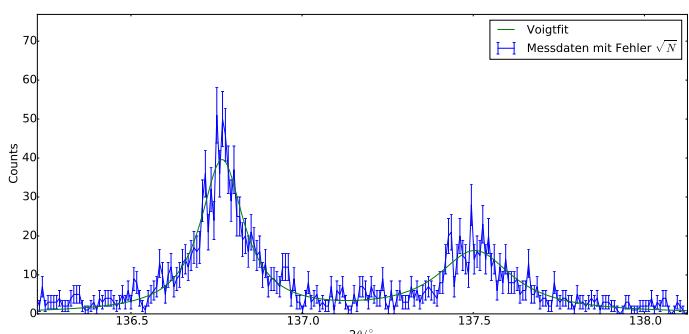


Abbildung 28: Pulverdaten 11. Doppelpeak

Zum Vergleich sind die simulierten Peaks von Silicium

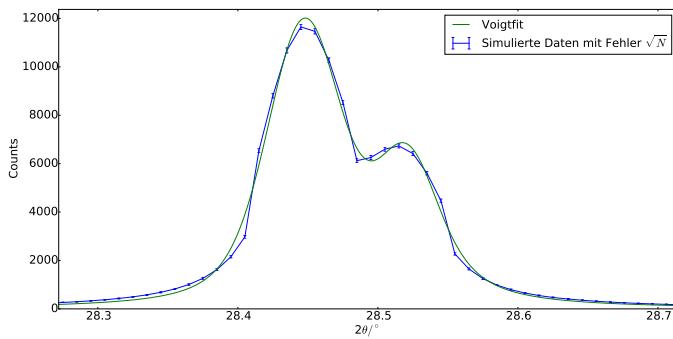


Abbildung 29: Siliciumpulver 1. Doppelpeak

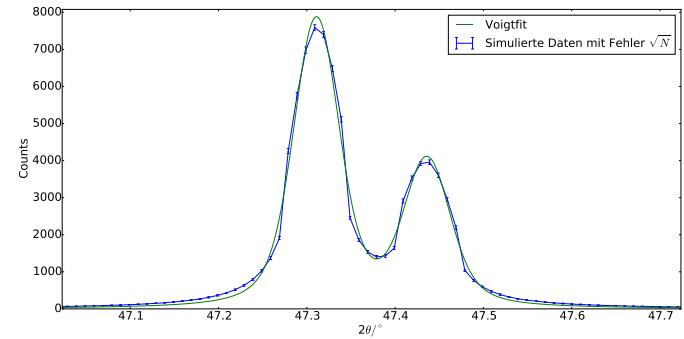


Abbildung 30: Siliciumpulver 2. Doppelpeak

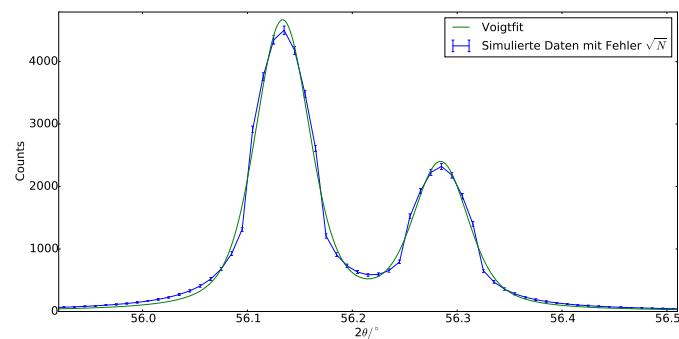


Abbildung 31: Siliciumpulver 3. Doppelpeak

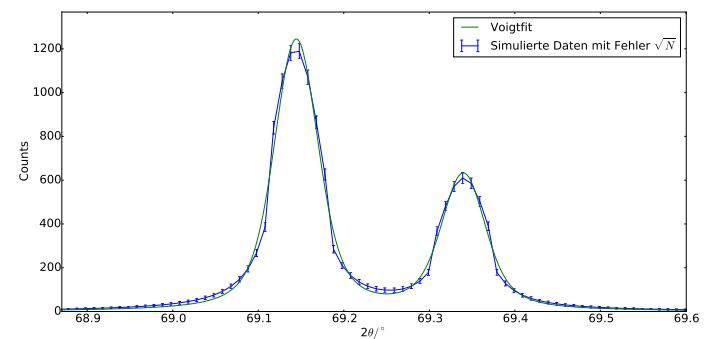


Abbildung 32: Siliciumpulver 4. Doppelpeak

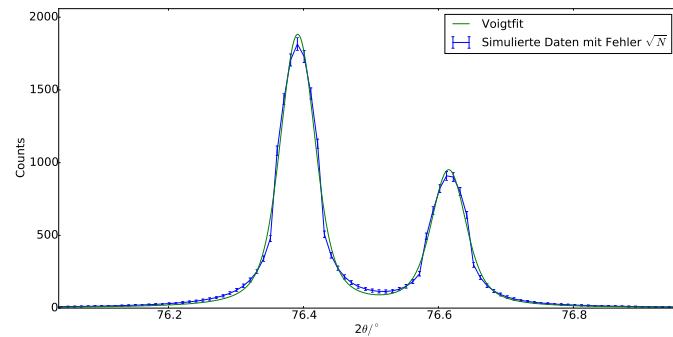


Abbildung 33: Siliciumpulver 5. Doppelpeak

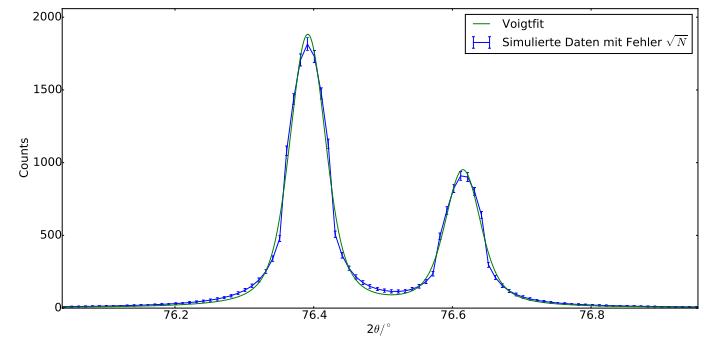


Abbildung 34: Siliciumpulver 6. Doppelpeak

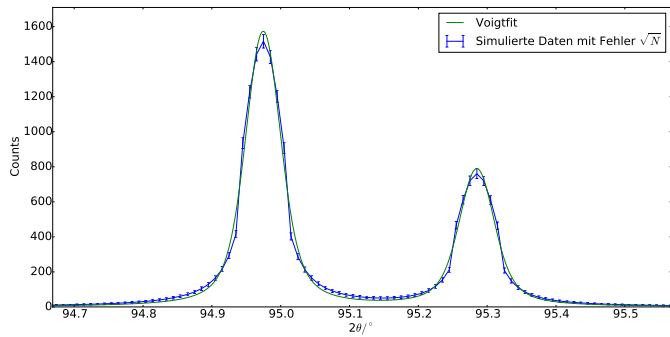


Abbildung 35: Siliciumpulver 7. Doppelpeak

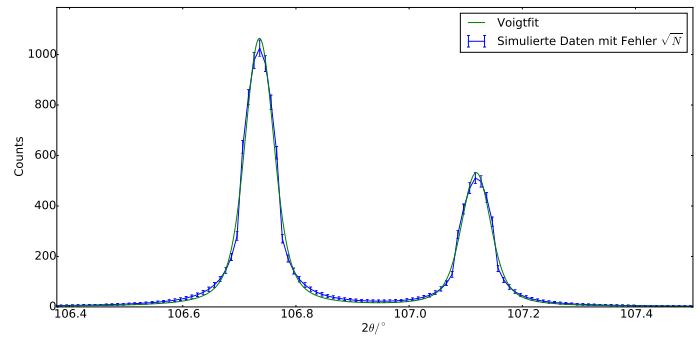


Abbildung 36: Siliciumpulver 8. Doppelpeak

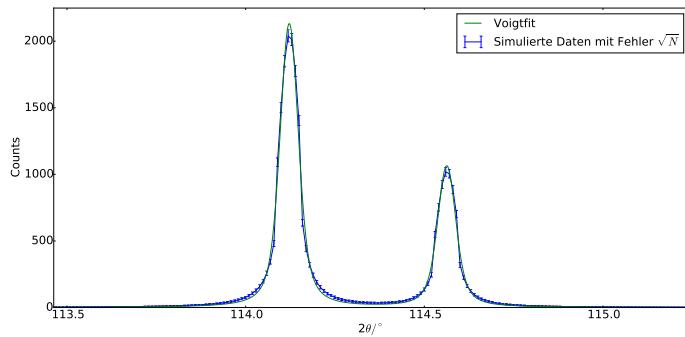


Abbildung 37: Siliciumpulver 9. Doppelpeak

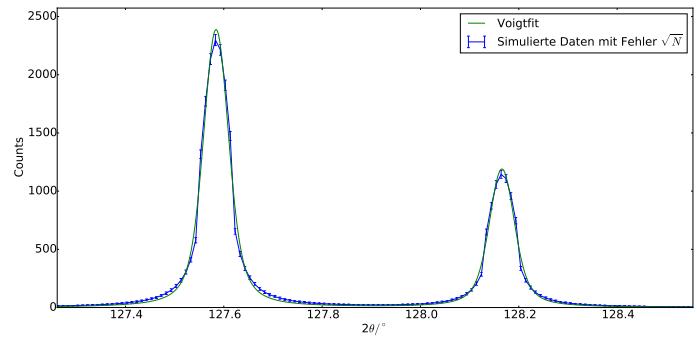


Abbildung 38: Siliciumpulver 10. Doppelpeak

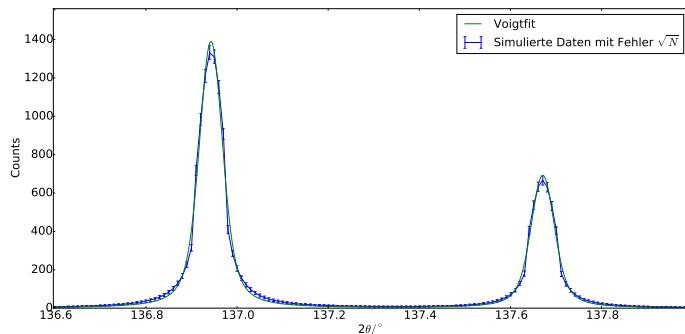


Abbildung 39: Siliciumpulver 11. Doppelpeak

und die simulierten Peaks von Germanium zu sehen.

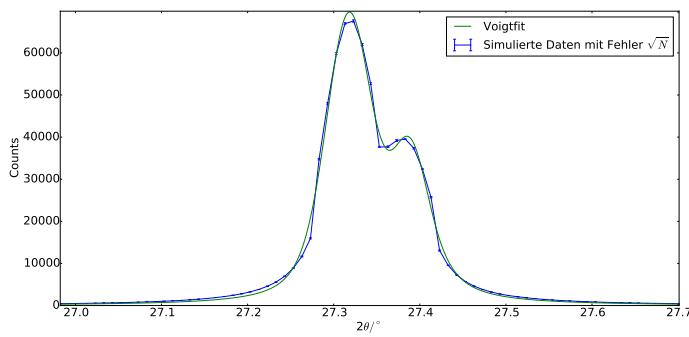


Abbildung 40: Germaniumpulver 1. Doppelpeak

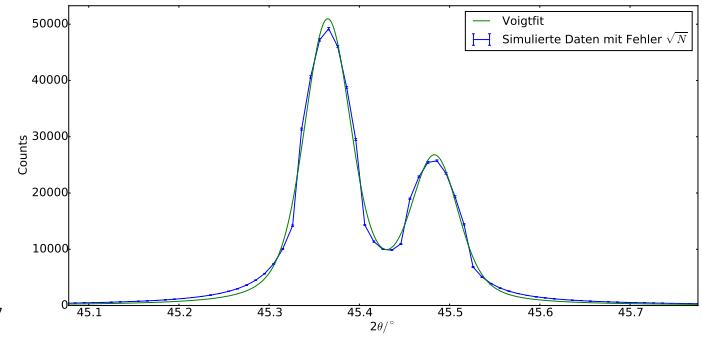


Abbildung 41: Germaniumpulver 2. Doppelpeak

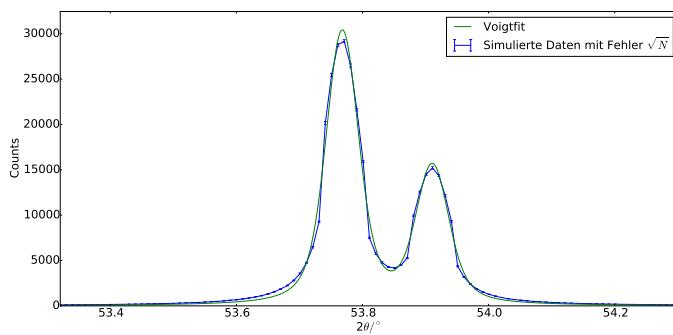


Abbildung 42: Germaniumpulver 3. Doppelpeak

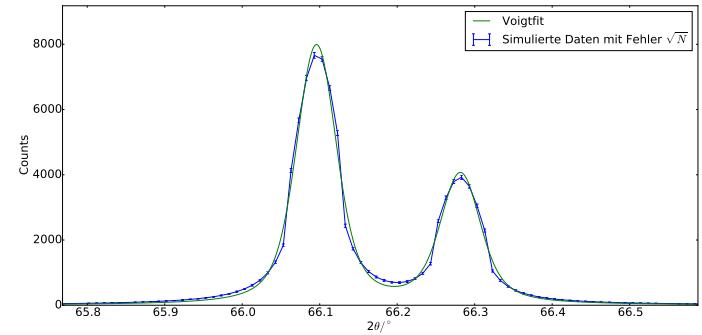


Abbildung 43: Germaniumpulver 4. Doppelpeak

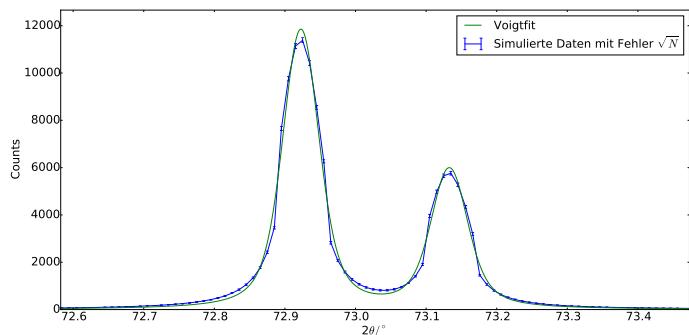


Abbildung 44: Germaniumpulver 5. Doppelpeak

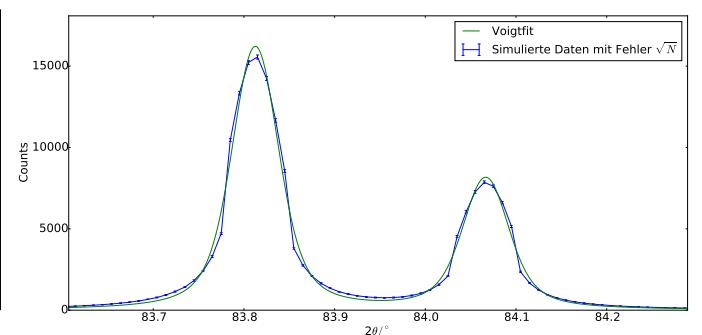


Abbildung 45: Germaniumpulver 6. Doppelpeak

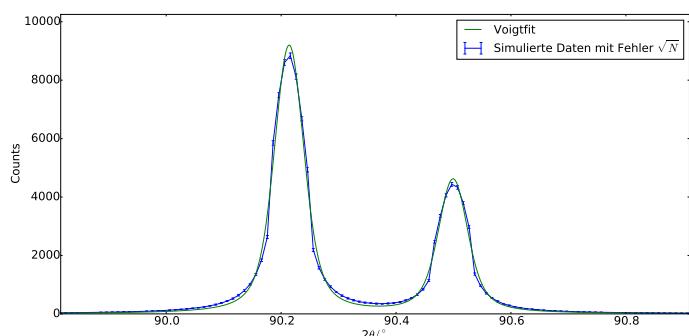


Abbildung 46: Germaniumpulver 7. Doppelpeak

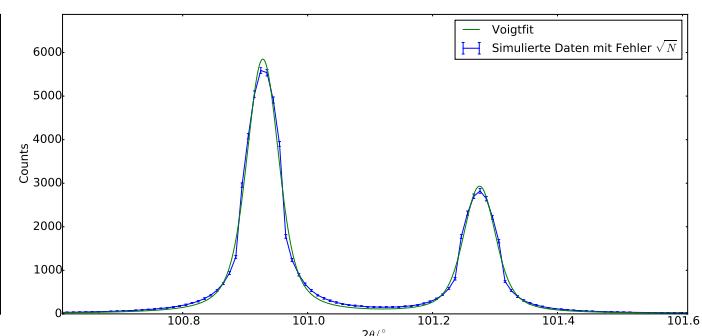


Abbildung 47: Germaniumpulver 8. Doppelpeak

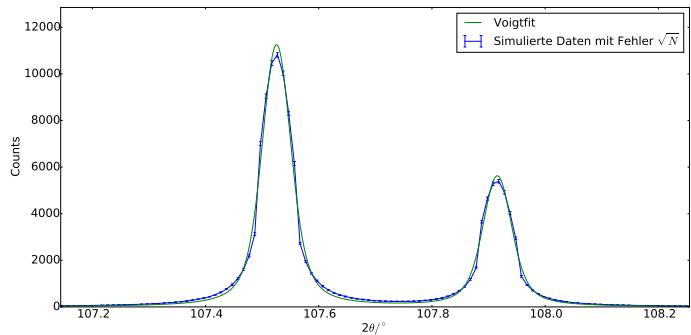


Abbildung 48: Germaniumpulver 9. Doppelpeak

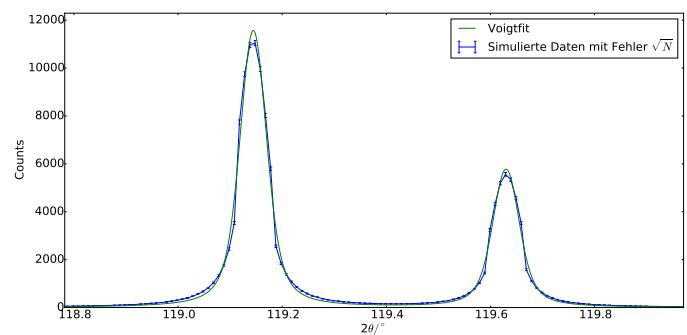


Abbildung 49: Germaniumpulver 10. Doppelpeak

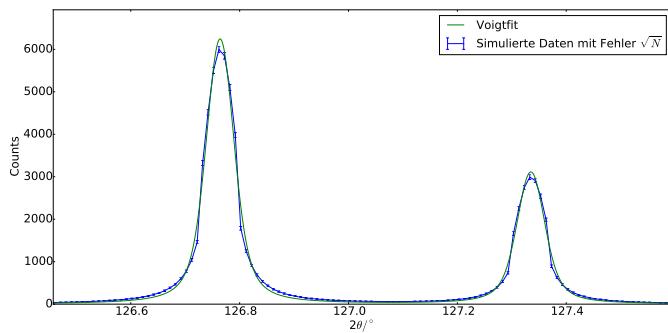


Abbildung 50: Germaniumpulver 11. Doppelpeak

Literatur

- [1] https://meyweb.physik.uni-giessen.de/1_lehre/praktikum/f-praktikum/vers13.htm.
- [2] moodle. Röntgenstrukturanalyse,
https://moodle2.uni-wuppertal.de/pluginfile.php/223685/mod_resource/content/1/fpi-15.pdf.