



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. %	+ / 0 / -	erreicht %
Einleitung & Theorie	15		
Durchführung Auswertung phys. Diskussion Zusammenfassung	70		
Formales	15		
Note			

9. September 2015

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	Justage	5
3.1.2	Emissionsspektrum der Kupferanode	6
3.1.3	Bestimmung der Netzebenenabstände von Si(331) und Ge(111)	6
3.2	Auswertung	7
3.2.1	Verhältnisse	9
3.2.2	Abschwächung durch den Ni-Filter	9
3.2.3	Netzebenenabstand Si(331)	10
3.2.4	Netzebenenabstand Ge(111)	10
4	Pulverdiffraktometrie	10
4.1	Versuchsdurchführung	12
5	Fazit	13

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 verschiedenen 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:

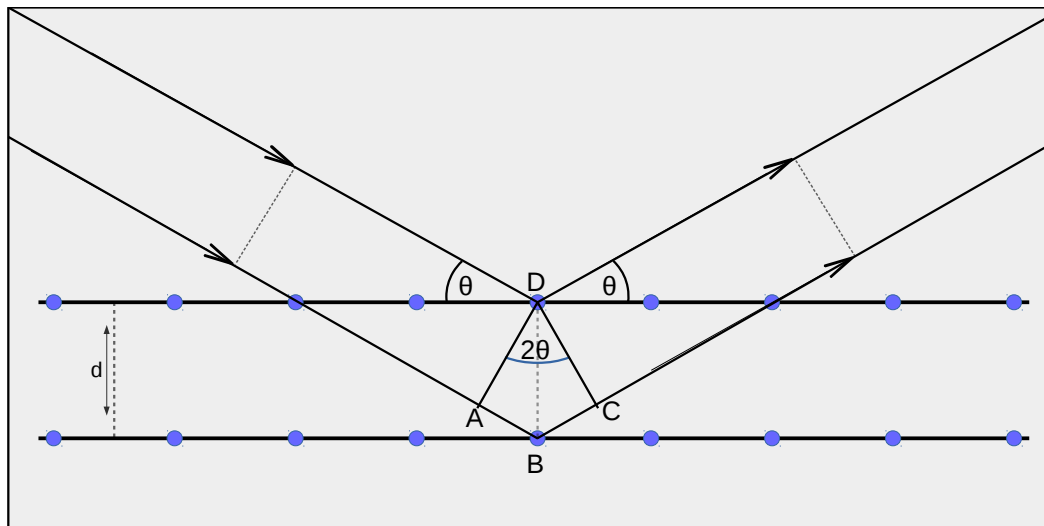


Abbildung 1: Braggsches Beugungsbild

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 Kernladung 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 bestimmen, 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 in 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.

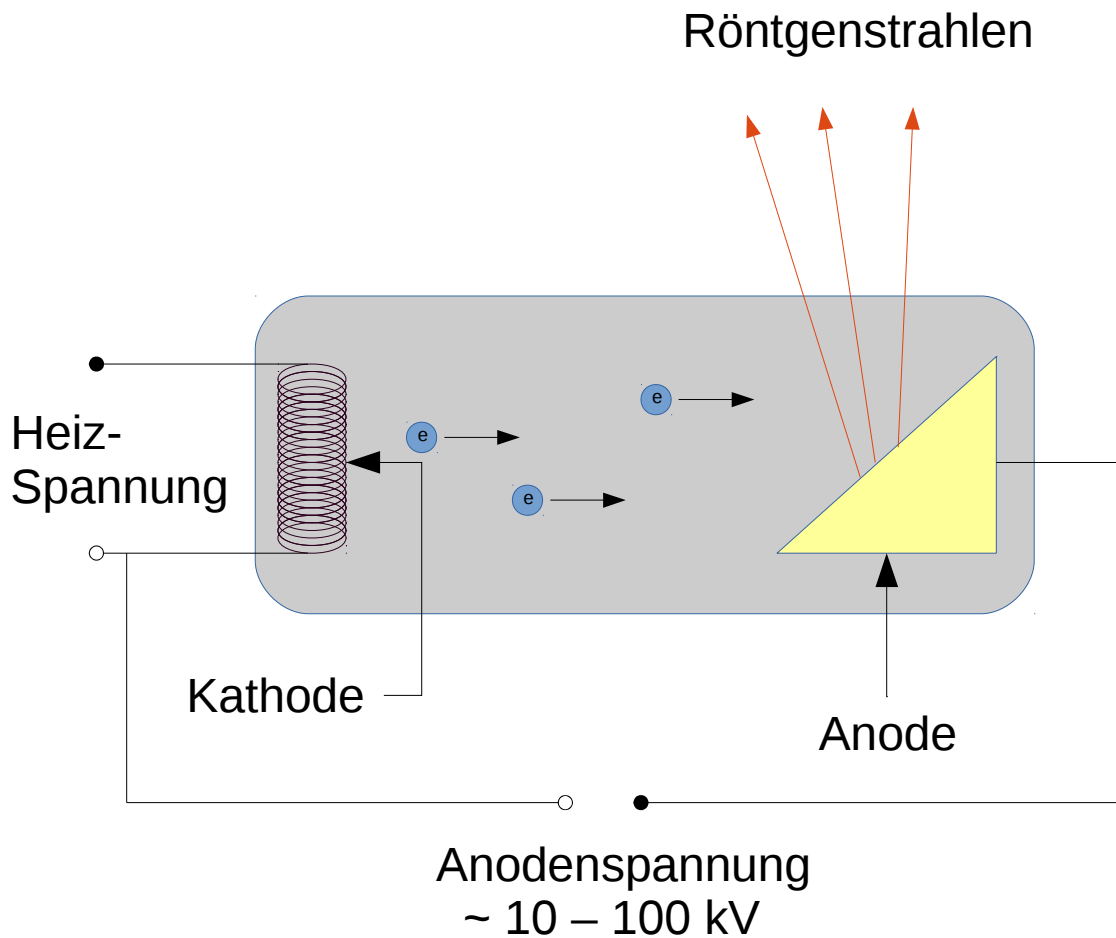


Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer Röntgenröhre

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 Silitiumdriftdetektor (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 Silitiumdriftdetektoren 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 Strahlungintensität 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 (Silicium 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 Justage

Voraussetzung für diese Messungen ist eine ordentliche Justage der Proben.

3.1.2 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 \AA (vgl. [?]). 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:

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

3.1.3 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, bei möglichst hoher Röntgenspannung untersucht werden. Zum beugen der Röntgenstrahlen wird ein Si(111)-Einkristall verwendet, der Netzebenabstand liegt bei 3.1356 \AA , entnommen von [?]. 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 $A = 10\text{mA}$.

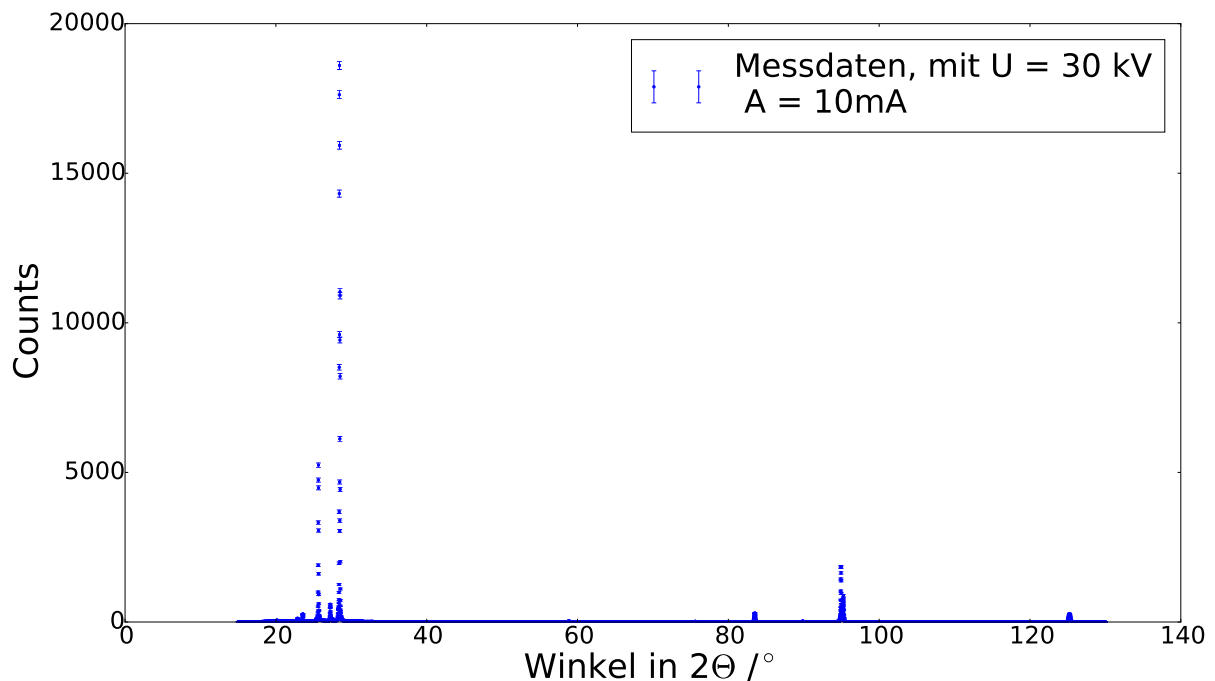


Abbildung 3: Diffraktogramm bei 30kV Beschleunigungsspannung und einem Anodenstrom von 10mA

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

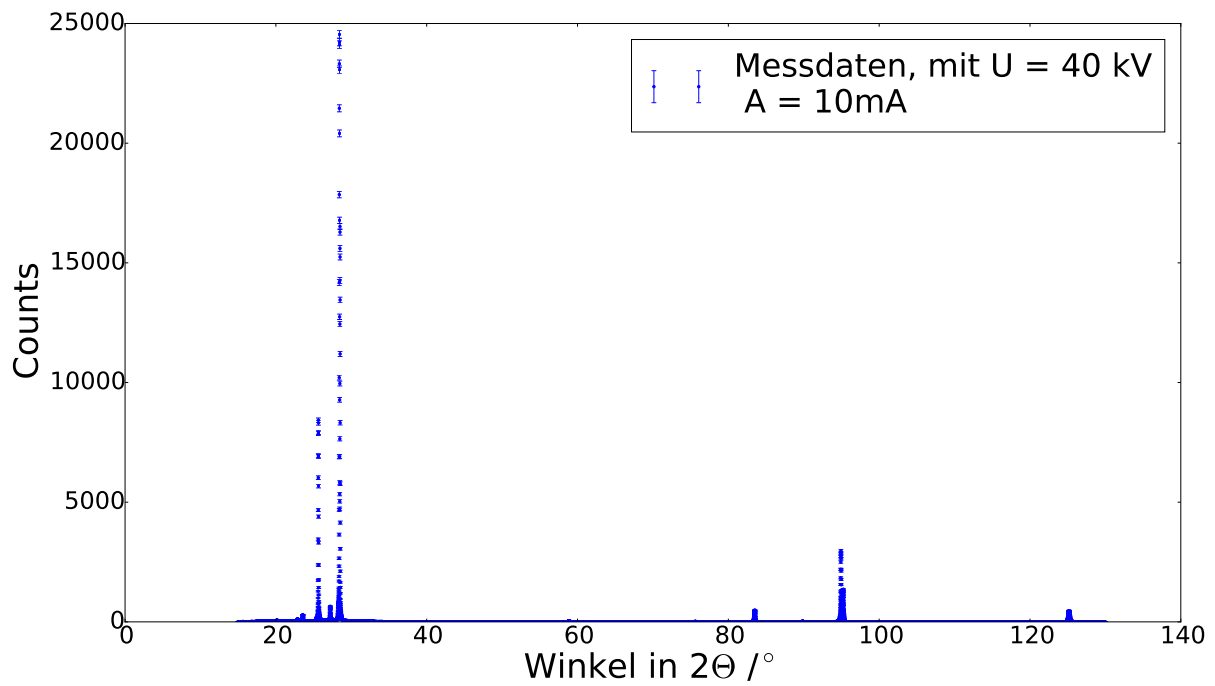


Abbildung 4: Diffraktogramm bei 40kV Beschleunigungsspannung und einem Anodenstrom von 10mA

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

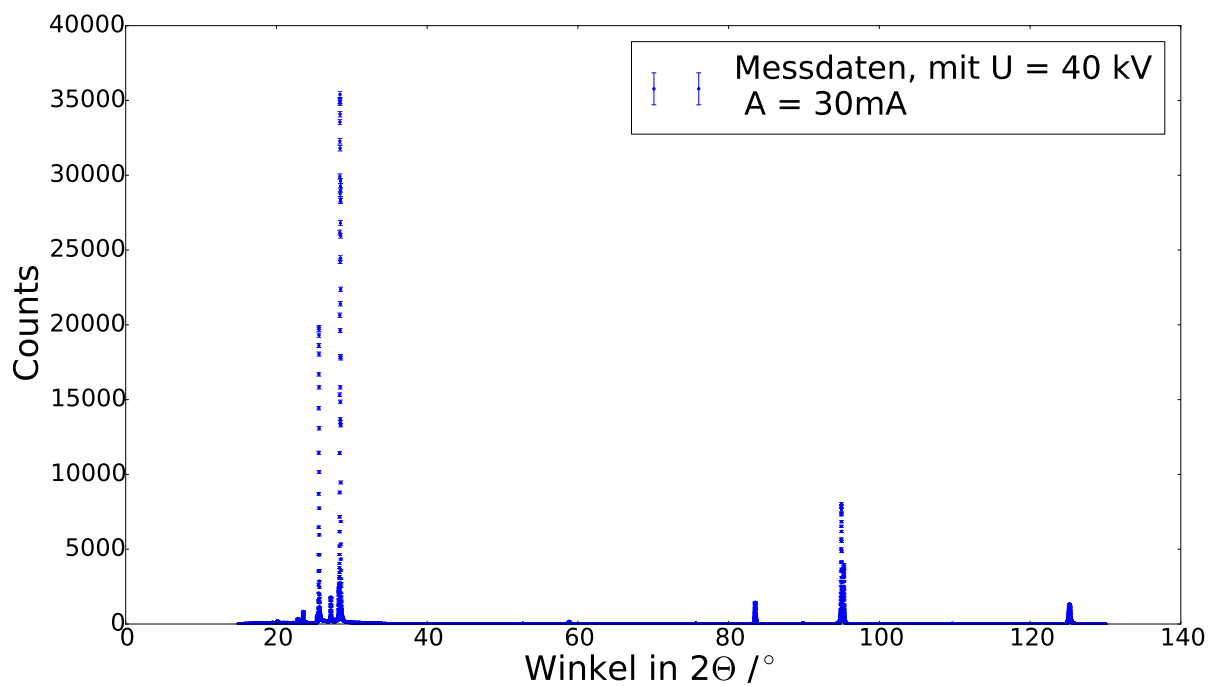


Abbildung 5: Diffraktogramm bei 40kV Beschleunigungsspannung und einem Anodenstrom von 30mA

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. Die Energie wird nach Gleichung bestimmt, die Counts ergeben sich mit Gleichung ???. Der Fehler wird mit Gleichung ??? bestimmt.

Es ergeben sich die folgenden Ergebnisse:

Tabelle 1: In der Tabelle sind die Messdaten und die daraus bestimmten Energien für die unterschiedlichen Cu-Linien und Ordnungen

Cu-Linie	Ordnung	$2\theta^\circ$	$\Delta 2\theta^\circ$	Counts	ΔCounts	$E_{exp}[\text{eV}]$	$\Delta E_{exp}[\text{eV}]$	$E_{literatur}$
K_β	1							
K_{α_1}	1							
K_{α_2}	1							
K_β	3							
K_{α_1}	3							
K_{α_2}	3							
K_β	4							

Im folgenden sind noch die Gauß-fits mit den bestimmten Parametern zu sehen.

3.2.1 Verhältnisse

Aus den bestimmten Peaks sollen die Verhältnisse der Cu-Linien und der Ordnungen untereinander.

Tabelle 2: In der Tabelle sind die Verhältnisse der einzelnen Cu-Linie und die der Ordnungen zu einander aufgetragen.

Cu-Linie	Ordnung	Counts	% der K_{α_1}	% der 1. Ordnung
K_{α_1}	1			
K_{α_2}	1			
K_β	1			
K_{α_1}	3			
K_{α_2}	3			
K_β	3			
K_β	4			

3.2.2 Abschwächung durch den Ni-Filter

Es soll die Abschwächung der K_β -Linie und das Signal-zu-Rausch Verhältniss der $K_{\alpha_{1,2}}$ -Linie und deren Energie und Energiebreite bestimmt werden. Mit Verwendung des Filters ergibt sich das Diffrakogramm in Abbildung ??.

Es ergibt sich eine Countrate von ?? mit Ni-Filter und ein Count von ?? ohne Ni-Filter. Daraus ergibt sich ein Verhältnis von ???. Das Signal-zu-Rauschverhältnis (SNR) wird in [dB] berechnet:

$$SNR = 10 \cdot \lg \left(\frac{I_{max}}{I_{rausch}} \right) \quad (12)$$

3.2.3 Netzebenenabstand 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 ?? der Netzebenenabstand bestimmt werden, der Fehler wird mit Gleichung ?? berechnet. Die Peaks wurden wie zuvor mit der Gaußverteilung gefittet.

Aus den Messdaten ergeben sich die Werte in Tabelle ??

Tabelle 3: In der Tabelle sind die Ergebnisse zur Bestimmung des Netzebenenabstandes von Si(331)

Werte	K_{α_1}	K_{α_2}
$2\theta[^\circ]$		
$\Delta 2\theta[^\circ]$		
E[eV]		
ΔE [eV]		
d[Å]		
Δd [Å]		

3.2.4 Netzebenenabstand Ge(111)

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

Aus den Messdaten ergeben sich die Werte in Tabelle ??

Tabelle 4: In der Tabelle sind die Ergebnisse zur Bestimmung des Netzebenenabstandes von Ge(111)

Werte	K_{α_1}	K_{α_2}
$2\theta[^\circ]$		
$\Delta 2\theta[^\circ]$		
E[eV]		
ΔE [eV]		
d[Å]		
Δd [Å]		

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 Netzebenenabstände 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 2.1.3 Formel ???. 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 Scherrer Gleichung bestimmt werden kann.

$$\delta(2\Theta)_{Korn} = \frac{K\lambda}{B \cos \Theta_0} \quad (13)$$

Dabei ist $\delta(2\Theta)$ die volle Halbwertsbreite (FWHM) des Reflexes im Bogenmaß, Θ_0 das Maximum des Reflexes, K der Scherrer Formfaktor mit $K \approx 0.89$ und B die gesuchte Korngröße. Es ergibt sich also für die Korngröße B , wenn man beachtet, dass $\delta(2\Theta)_{Korn} = \delta(2\Theta)_{Pulver} - \delta(2\Theta)_{Einkristall} :=$ und $E = \frac{hc}{\lambda}$ gilt:

$$B = \frac{0.89hc}{(\delta(2\Theta)_{Pulver} - \delta(2\Theta)_{Einkristall})E \cos \Theta_0} \quad (14)$$

Es ergibt sich ein Fehler von:

$$\Delta B = B \sqrt{\left(\frac{\Delta(\delta(2\Theta)_{Pulver} - \delta(2\Theta)_{Einkristall})}{\delta(2\Theta)_{Pulver} - \delta(2\Theta)_{Einkristall}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta E}{E} \right)^2 + \left(\frac{\Delta \Theta_0}{\cot \Theta_0} \right)^2} \quad (15)$$

5 Fazit