



**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	7
3.2.1 Verhältnisse	11
3.2.2 Abschwächung durch den Ni-Filter	13
3.2.3 Energie	13
3.2.4 Netzebenenabstand Si(331)	14
3.2.5 Netzebenenabstand Ge(111)	14
4 Pulverdiffraktometrie	15
4.1 Versuchsdurchführung	15
4.2 Auswertung	15
5 Fazit	22
6 Anhang	22

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:

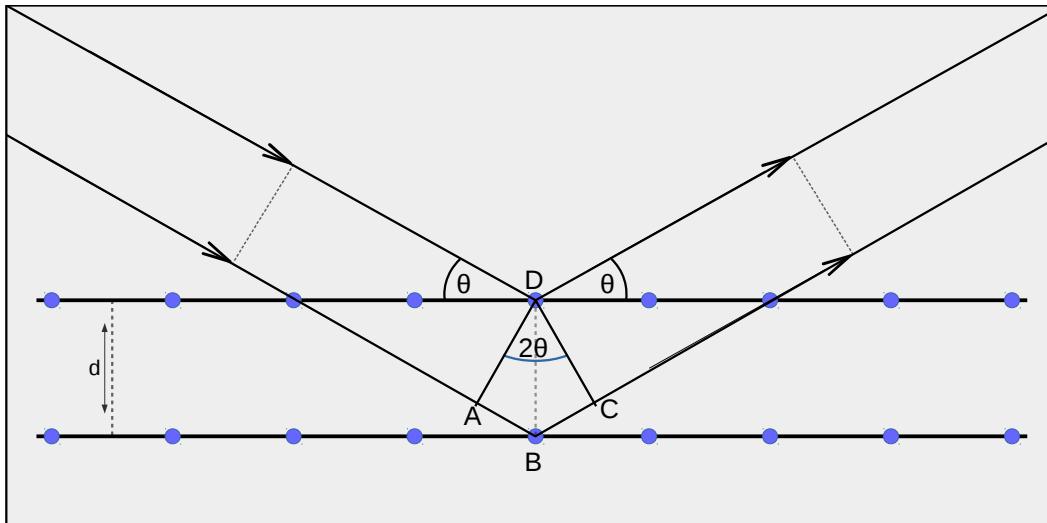


Abbildung 1: Braggsches Beugungsbild

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

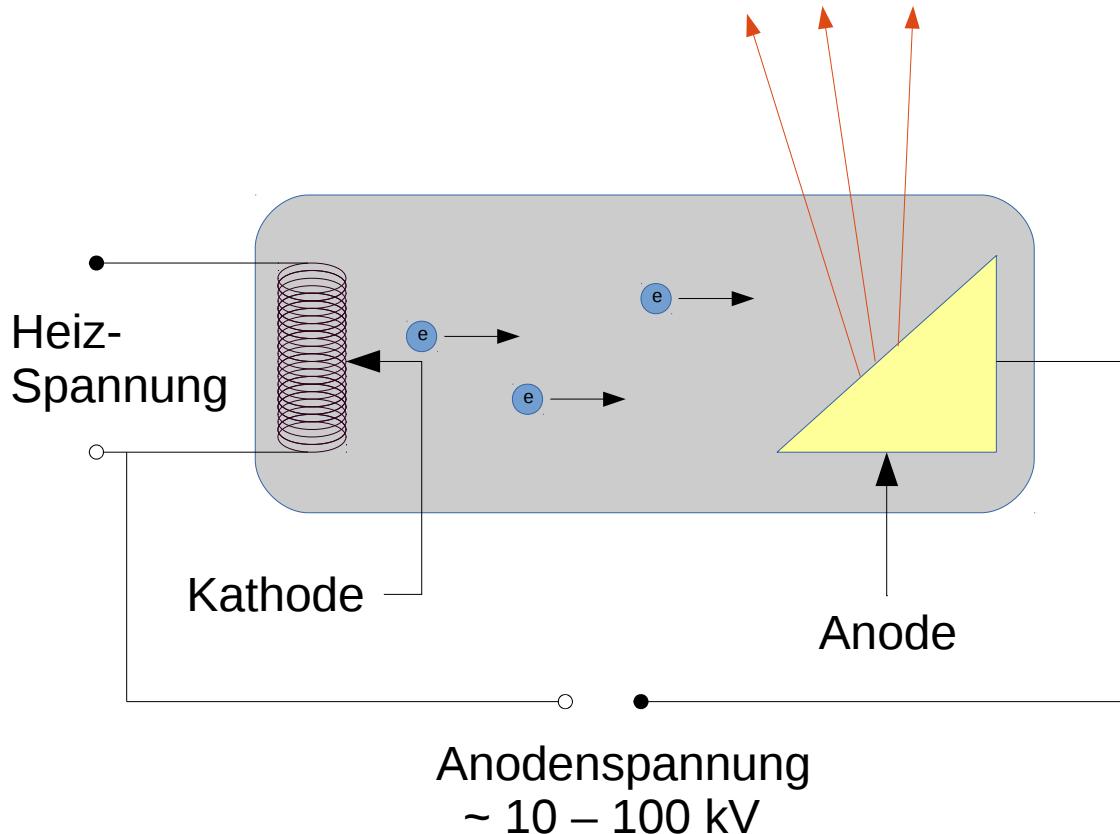


Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer Röntgenröhre

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 verschiedene 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. [?]). 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, bei möglichst hoher Röntgengespannung untersucht werden. Zum beugen der Röntgenstrahlen wird ein Si(111)-Einkristall verwendet, der Netzebenenabstand 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 $A = 10\text{mA}$ 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 $A = 30\text{mA}$.

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. 6 zu sehen. Für die Fitparameter ergaben sich die Werte in Tabelle 1. Alle weiteren Peaks wurden nach dem selben Verfahren bestimmt.

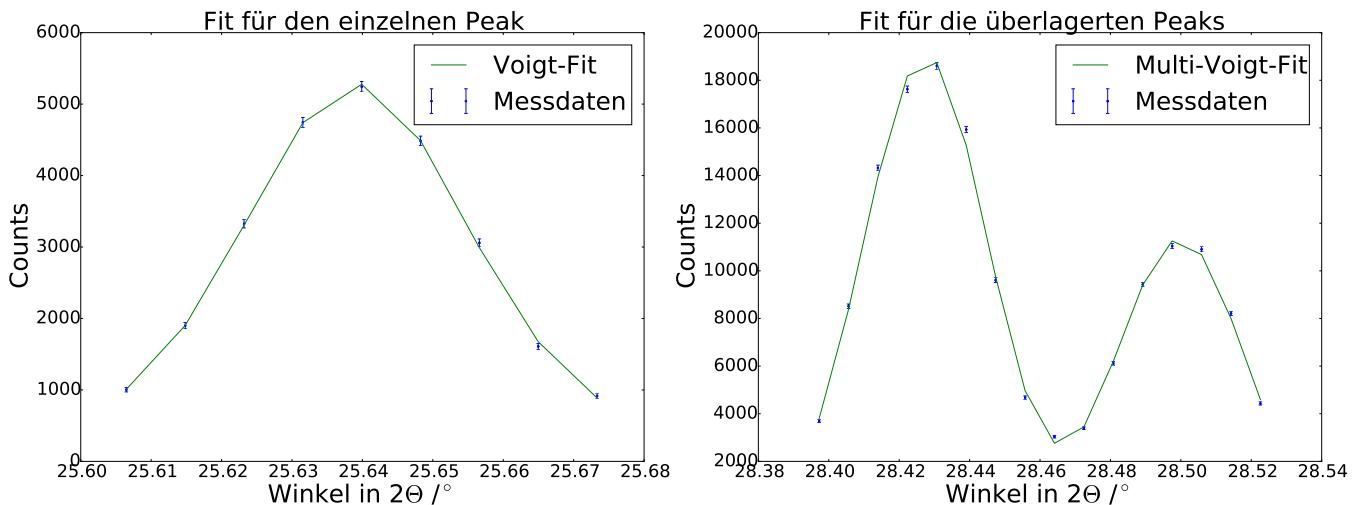


Abbildung 6: Diffraktogramm bei 40kV Beschleunigungsspannung und einem Anodenstrom von 30mA

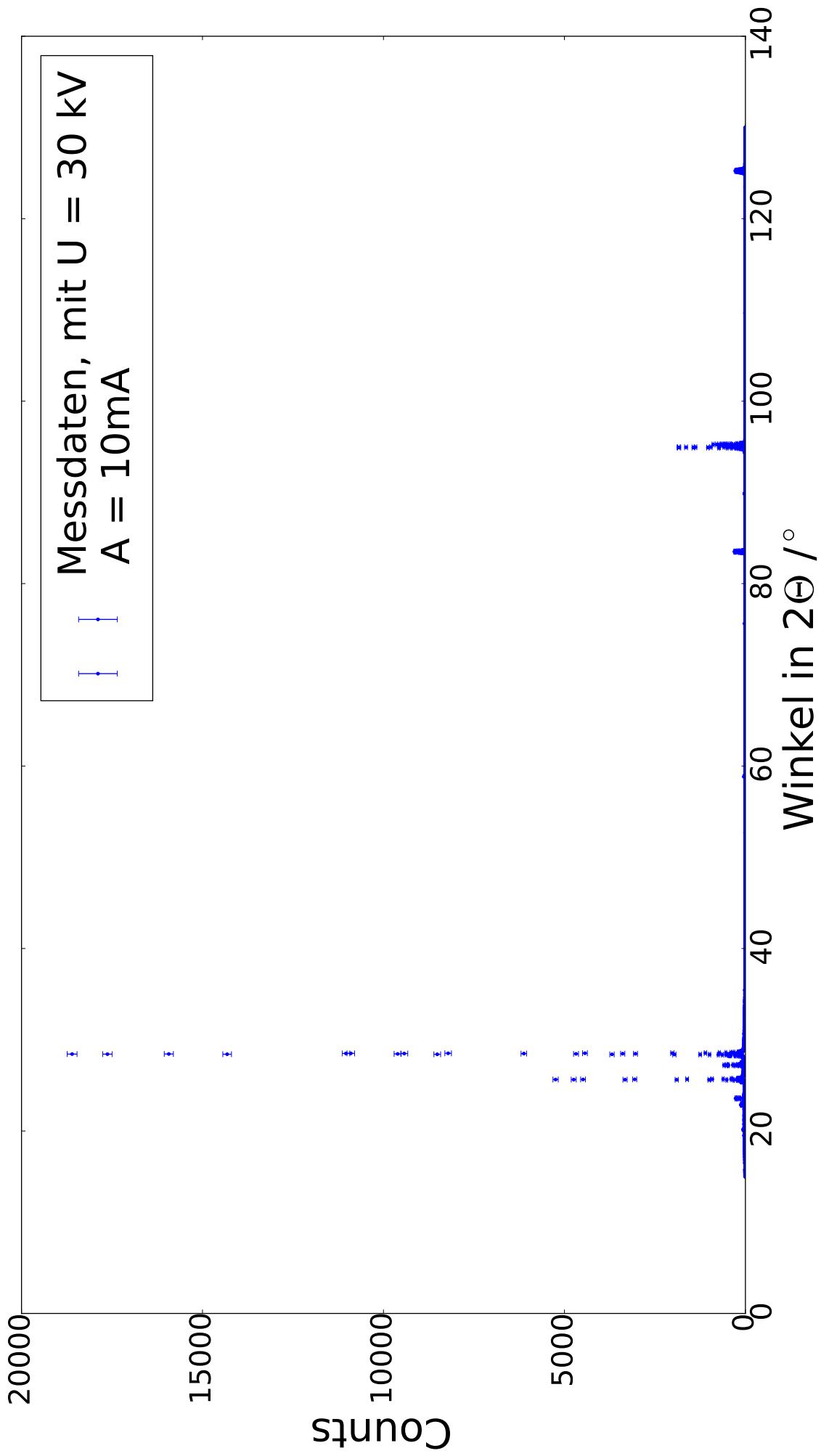


Abbildung 3: Diffraktogramm bei 30kV Beschleunigungsspannung und einem Anodenstrom von 10mA

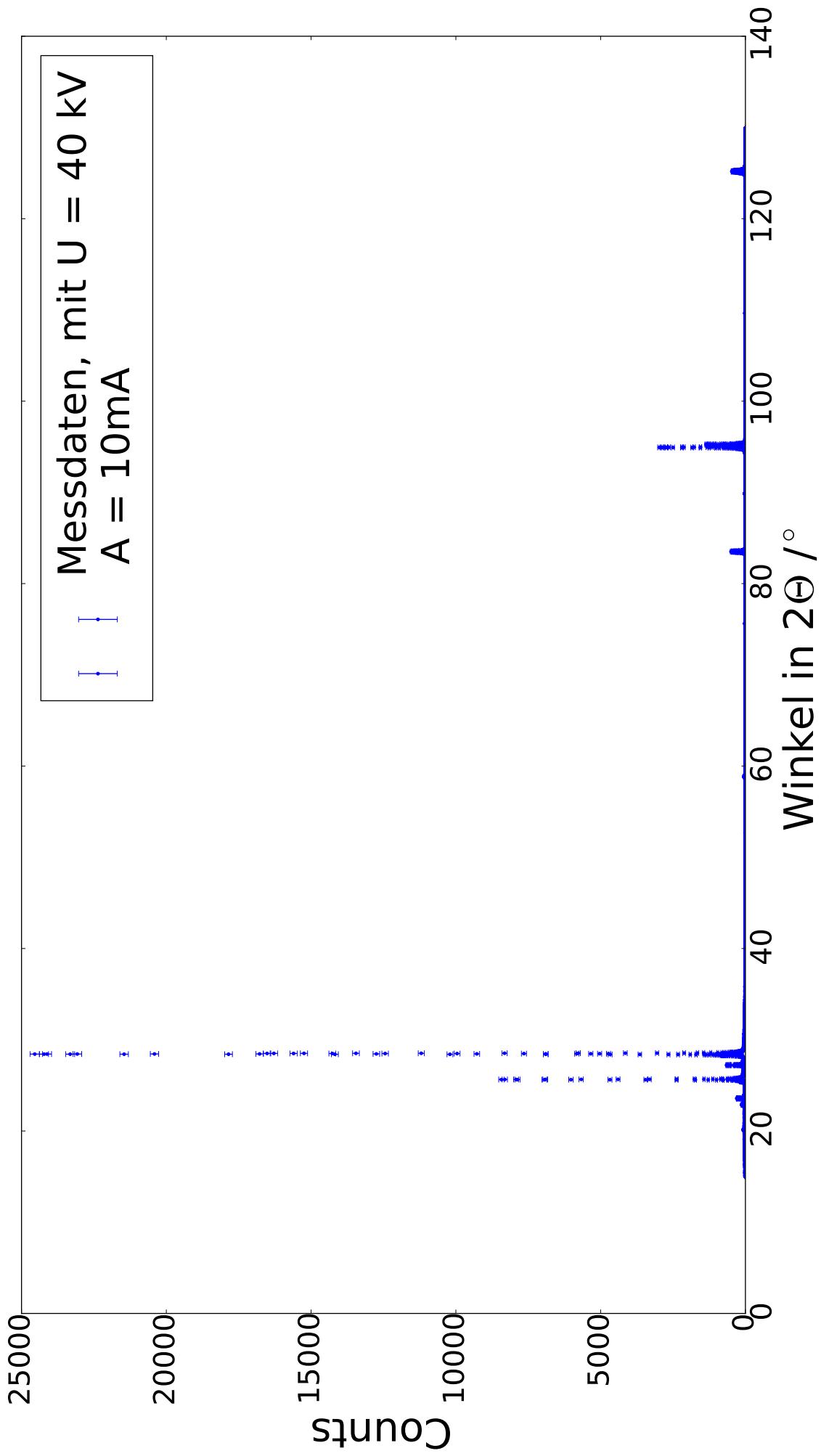


Abbildung 4: Diffraktogramm bei 40kV Beschleunigungsspannung und einem Anodenstrom von 10mA

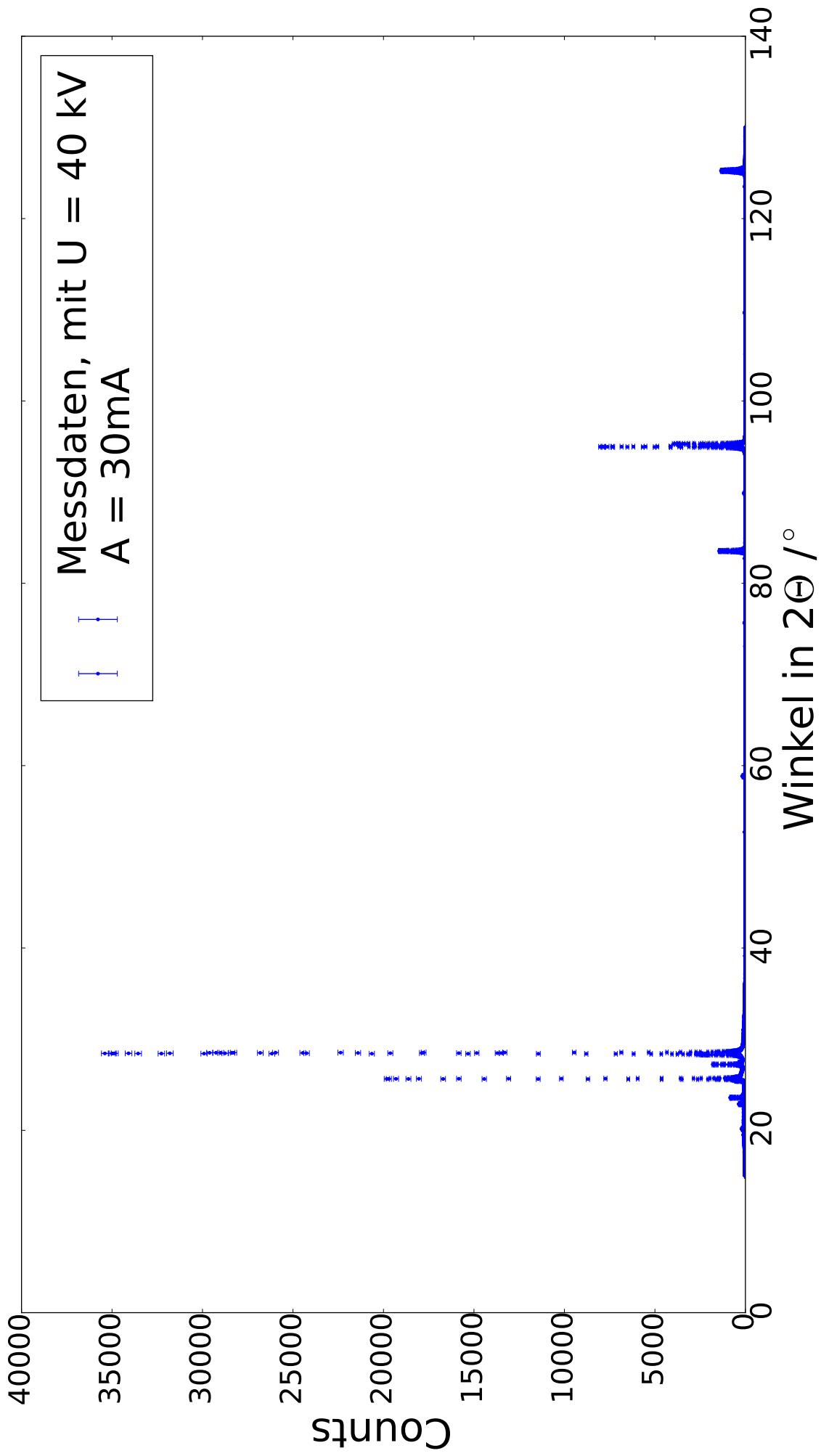


Abbildung 5: Diffraktogramm bei 40kV Beschleunigungsspannung und einem Anodenstrom von 30mA

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

Peak	Paramter	Center	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

3.2.1 Verhältnisse

Aus den bestimmten Peaks sollen die Verhältnisse der Cu-Linien und der Ordnungen unter einander. Für den Voigt-Fit die eingebaute Funktion des Pythonpackages lmfit (cite) verwendet. Die Voigtverteilung wird über ein normiertes Integral bestimmt, wodurch der Fit Parameter für die Amplitude für die Verhältnisbestimmung verwendet werden. Die mit den Fits bestimmten Amplituden sind in Tabelle 2 zu sehen.

Tabelle 2: Bestimmte Winkel und Amplituden für die verschiedenen Beschleunigungsspannungen (B) und Anodenströme (A)

B und A	Ordnung	Linie	Winkel	Amplitude
$U = 30 \text{ kV}, A = 10 \text{ mA}$	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
	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
		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
$U = 40 \text{ kV}, A = 10 \text{ mA}$	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 wird 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 2 ergeben sich die Verhältnisse unter den Ordnungen in Tabelle 3. Die Verhältnisse bei unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen und Anodenströmen sind in Tabelle 4 aufgetragen.

Tabelle 3: Verhältniss der Peaks bei unterschiedlicher Ordnung, dabei wird die Amplitude des Peaks erster Ordnung durch den der dritten geteilt. Die Beschleunigung wird mit B und der Anodenstrom A

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

Tabelle 4: Verhältniss der Peaks bei unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen und Anodenströmen, dabei wird die Amplitude des Peaks erster Ordnung durch den der dritten geteilt. Die Beschleunigungsspannung ist in kV und der Anodenstrom in mA angegeben.

$B_1 \text{ und } A_1 / B_2 \text{ und } A_2$	Ordnung	K_β	K_{α_2}	K_{α_2}
30 10 / 40 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 10 / 40 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 10 / 40 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 Verhältniss der $K_{\alpha_{1,2}}$ -Linie und deren Energie und Energiebreite bestimmt werden. Mit Verwendung des Filters ergeben sich die Amplitude in Tabelle 5.

Tabelle 5: 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) wir 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 6.

Tabelle 6: Mit Voigt-Verteilung bestimmte Amplituden, bei der Messung mit Ni-Filter

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

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 [1] entnommen. Es ergeben sich die Werte in Tabelle 7.

Tabelle 7: Energien der K-Linien

Linie	E_{exp} [eV]	E_{theo} [eV]	Abweichung [%]
K_β	$8910,6 \pm 0,5$	8905,3	0,1
K_{α_1}	$8052,0 \pm 0,4$	8047,8	0,1
K_{α_2}	$8032,1 \pm 0,4$	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 [1] entnommen.

Aus den Messdaten ergeben sich die Werte in Tabelle ??.

Tabelle 8: 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
$E[\text{eV}]$	$8052,0 \pm 0,4$	$8032,1 \pm 0,4$
$d[\text{\AA}]$	$1.24603 \pm 0,00006$	$1.24602 \pm 0,00008$
d_{theo}	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 ??.

Tabelle 9: In der Tabelle sind die Ergebnisse zur Bestimmung des Netzebenabstandes von Ge(111)

Werte	K_{α_1}	K_{α_2}
$2\theta[^{\circ}]$	27.2096 ± 0.0004	27.2811 ± 0.0005
$E[\text{eV}]$	$8052,0 \pm 0,4$	$8032,1 \pm 0,4$
$d[\text{\AA}]$	$3.27474 \pm 0,00005$	$3.27446 \pm 0,00008$
d_{theo}	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 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 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 Kristallgröße 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 $K \approx 0.89$ 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:

$$B = \frac{0.89hc}{(\delta(2\Theta)_{Pulver} - \delta(2\Theta)_{Einkristall})E\cos\Theta_0} \quad (17)$$

Es ergibt sich ein Fehler von:

$$\Delta B = B \sqrt{\left(\frac{\Delta(\delta(2\Theta)_{Pulver} - \delta(2\Theta)_{Einkristall})}{\delta(2\Theta)_{Pulver} - \delta(2\Theta)_{Einkristall}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta E}{E} \right)^2 + \left(\frac{\Delta\Theta_0}{\cot\Theta_0} \right)^2} \quad (18)$$

4.2 Auswertung

Bei der Analyse des vorgegebenen Pulvers mittels Debye Scherrer Verfahren ergab sich das Diffraktogramm in Abb. 10. Zum Vergleich sind Diffraktogramme von Silicium und Germanium (Abb. 11 und Abb. 12) 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 10 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 10: 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}
2 θ /°	2 θ /°	2 θ /°	2 θ /°	2 θ /°	2 θ /°
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 10, 11 und 12 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. 7). In zwei weiteren Plots wurde zusätzlich zwischen den Peaks K _{α_1} , K _{α_2} unterschieden.(Abb. 8 und 9)

Abbildung 7: Peakdifferenzen der Energie nach geordnet

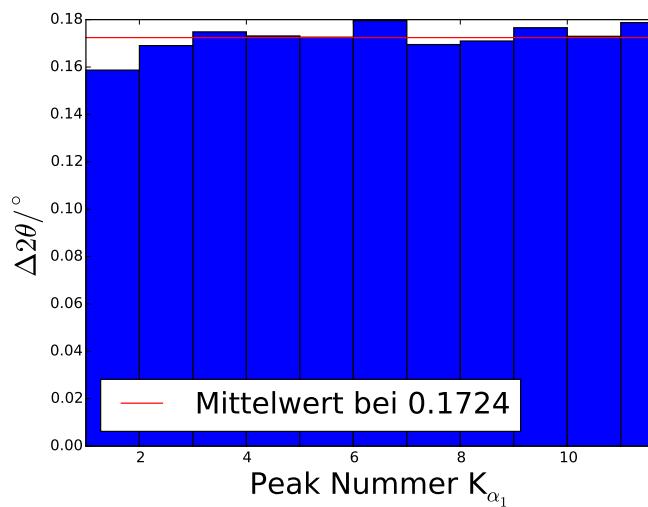
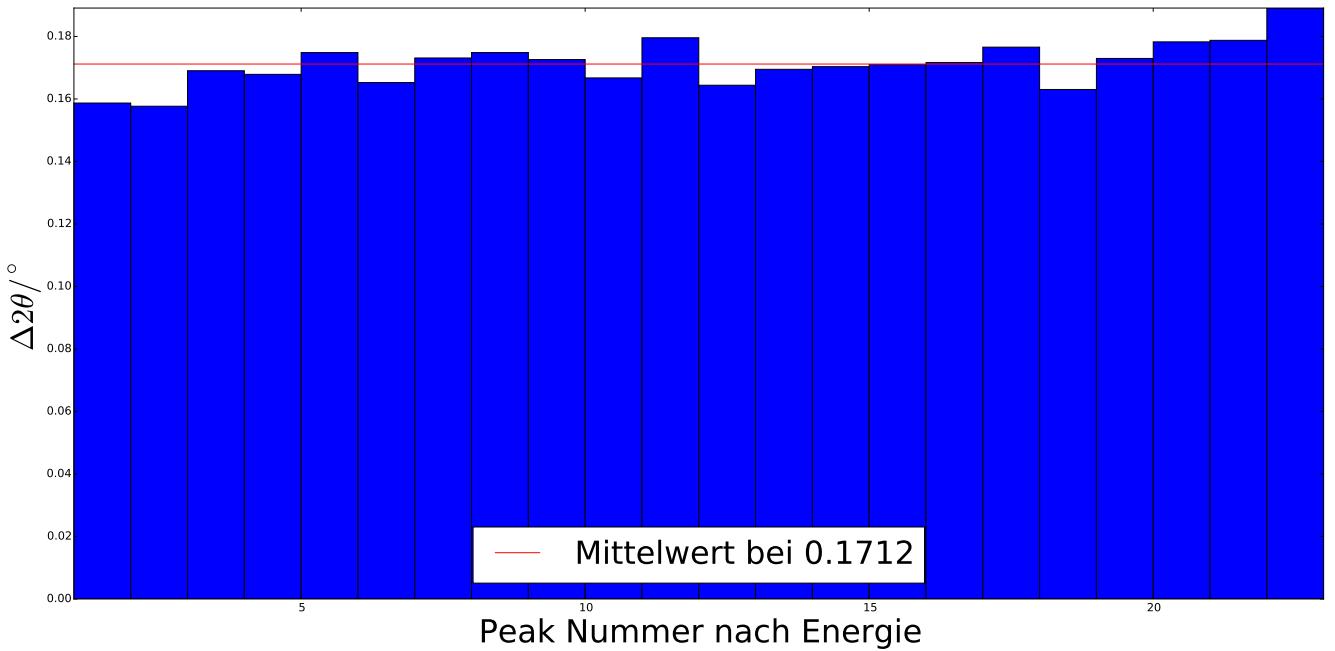


Abbildung 8: Peakdifferenzen von K_{α_1} der Energie nach geordnet

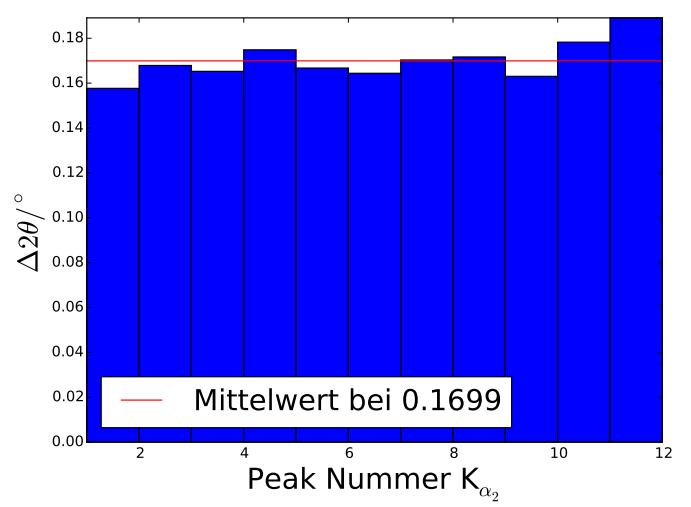


Abbildung 9: Peakdifferenzen von K_{α_2} der Energie nach geordnet

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 7) 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

$$\sin(\theta_{Theorie}) = \frac{hc}{2d_{[nh,nk,nl]} E_{Literatur}} \quad (19)$$

und

$$\begin{aligned} \sin(\theta_{Messung}) &\approx \frac{hc}{2d_{[nh,nk,nl]} E_{Messung}} \\ &= \frac{hc}{2d_{[nh,nk,nl]}} \left(\frac{1}{E_{Literatur}} - \frac{1}{E_{Literatur}^2} (E_{Messung} - E_{Literatur}) \right) \end{aligned} \quad (20)$$

bildet, findet man den Offset

$$\Delta\theta \approx \sin(\theta_{Messung}) - \sin(\theta_{Theorie}) \approx \frac{(-1)hc}{2d_{[nh,nk,nl]} E_{Literatur}^2} (E_{Messung} - E_{Literatur}) \quad (21)$$

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.

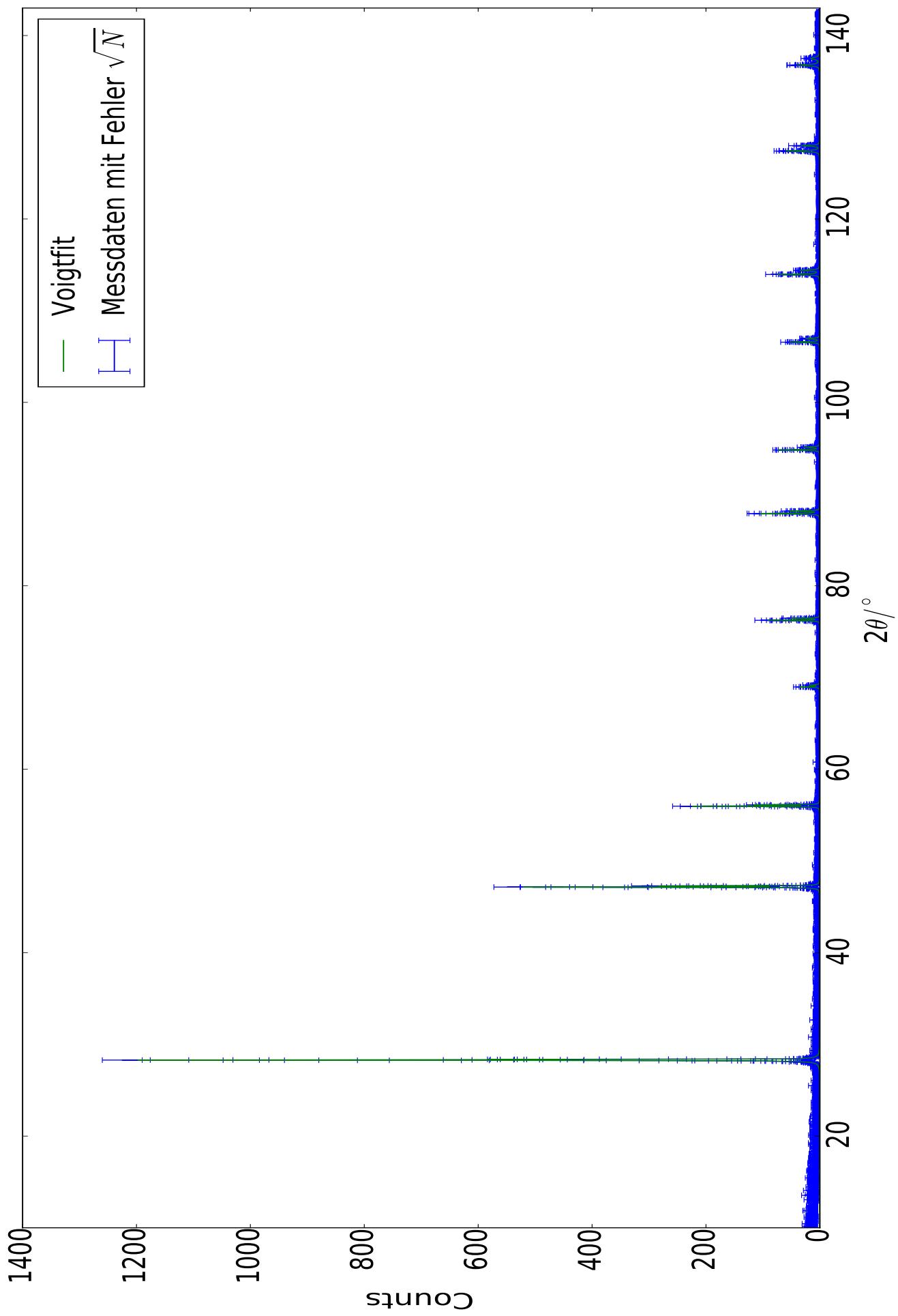


Abbildung 10: Diffraktogramm der Pulverprobe

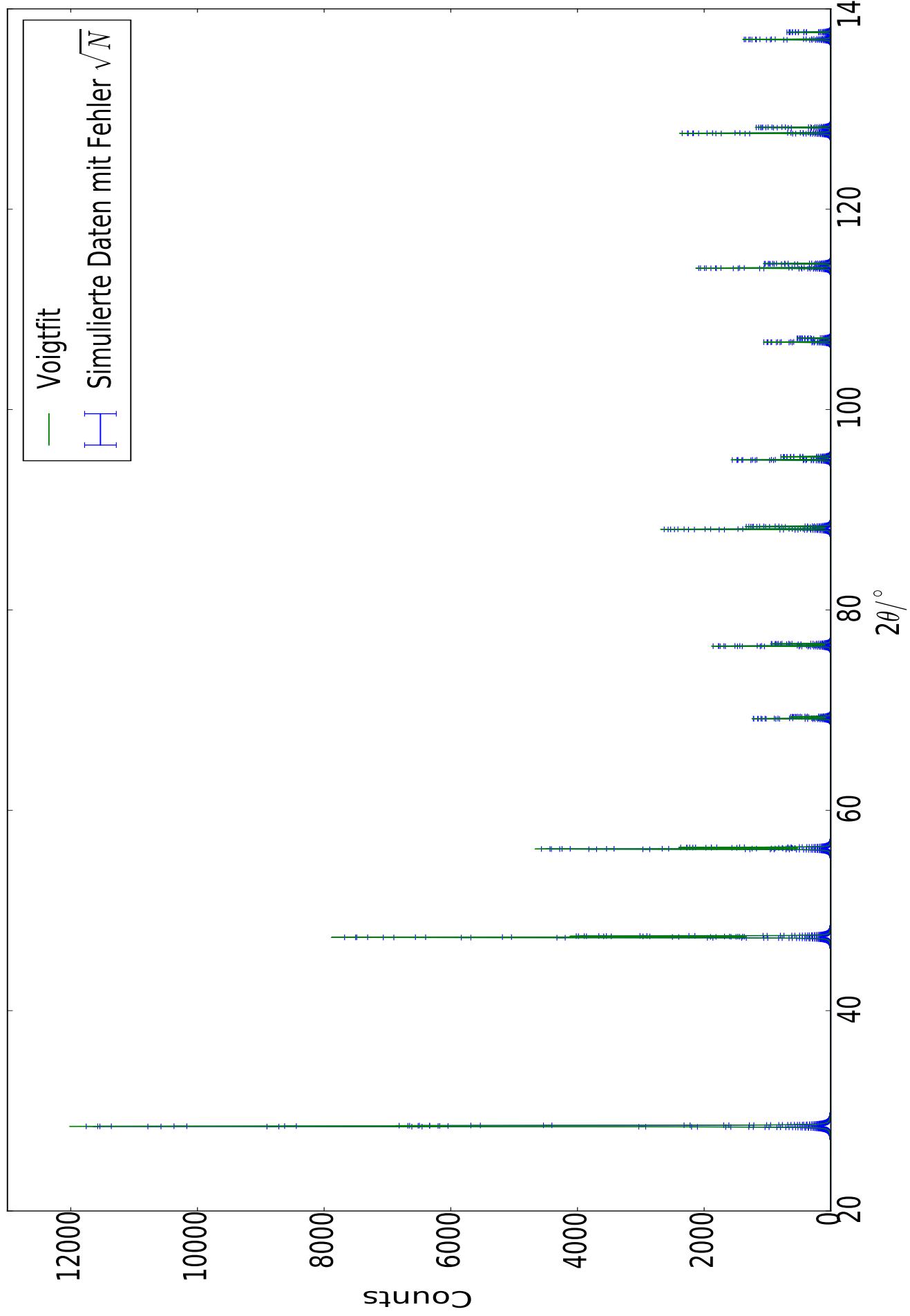


Abbildung 11: Diffraktogramm der Siliciumsimulation

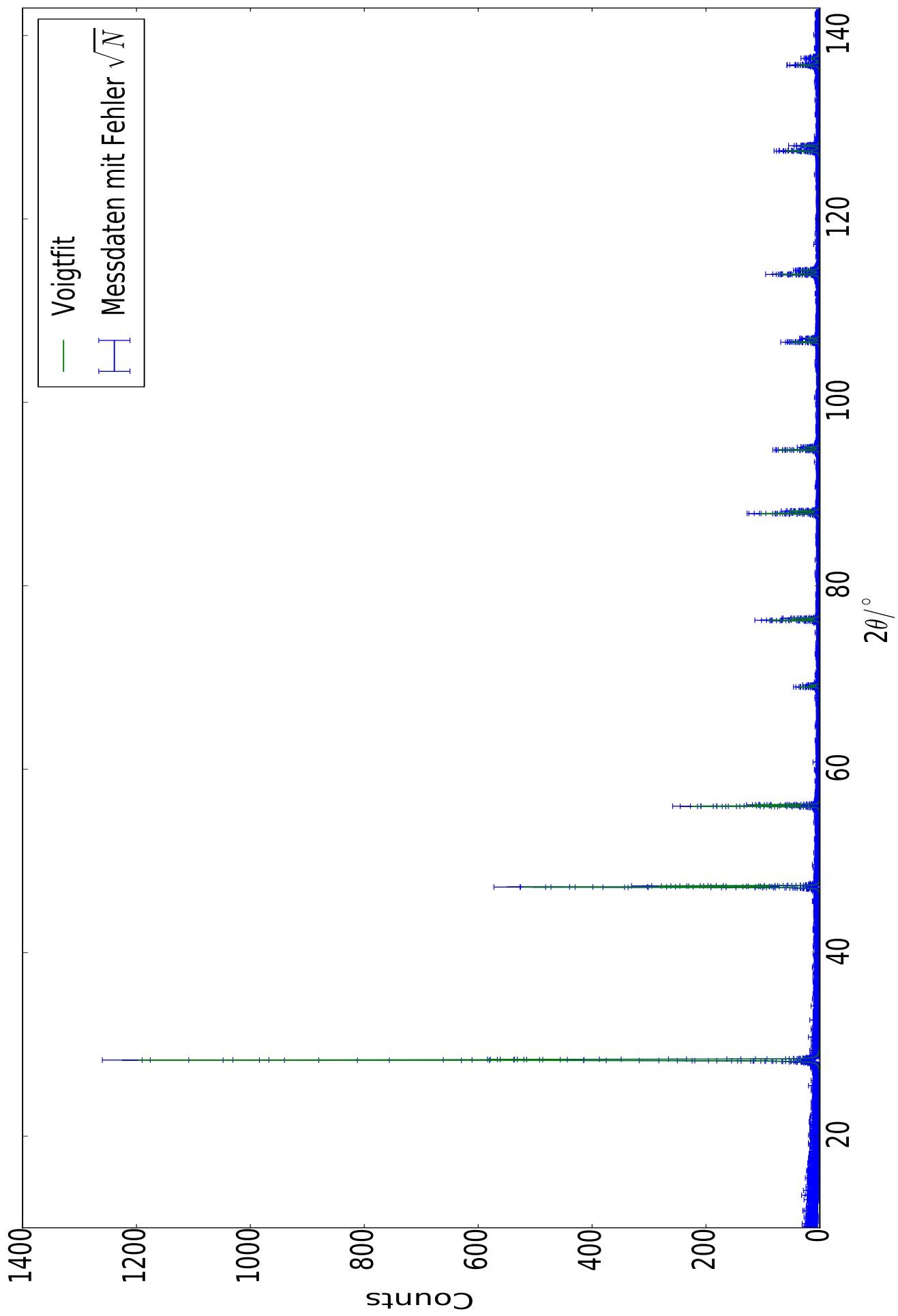


Abbildung 12: Diffraktogramm der Germaniumsimulation

5 Fazit

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.

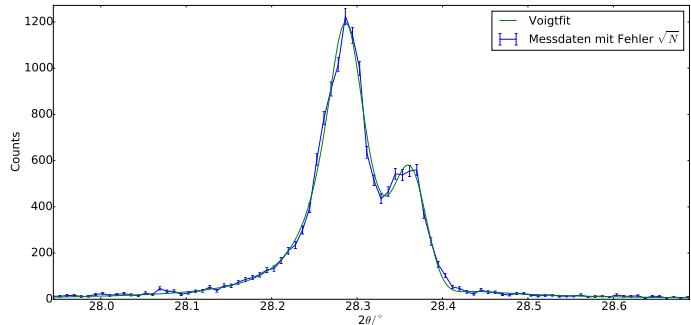


Abbildung 13: Pulverdaten 1. Doppelpeak

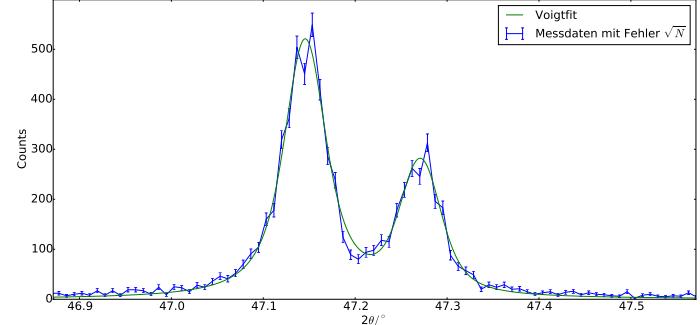


Abbildung 14: Pulverdaten 2. Doppelpeak

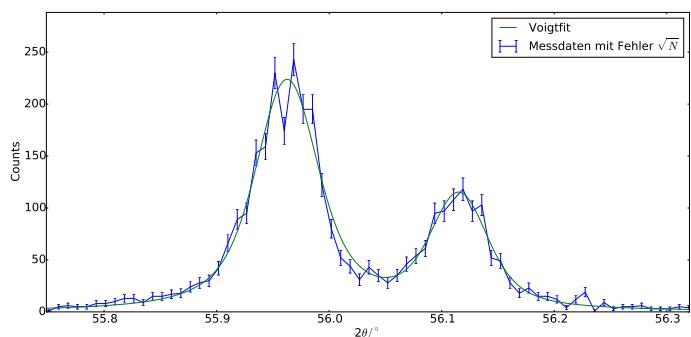


Abbildung 15: Pulverdaten 3. Doppelpeak

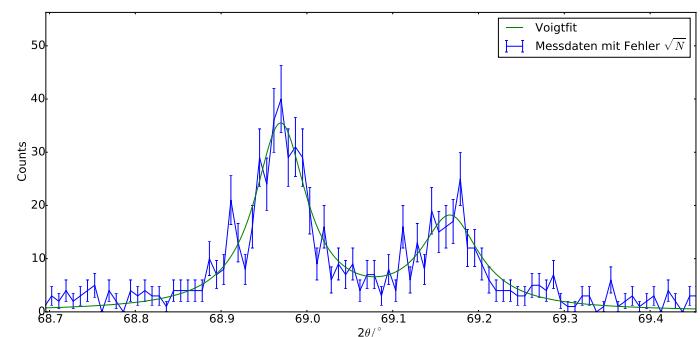


Abbildung 16: Pulverdaten 4. Doppelpeak

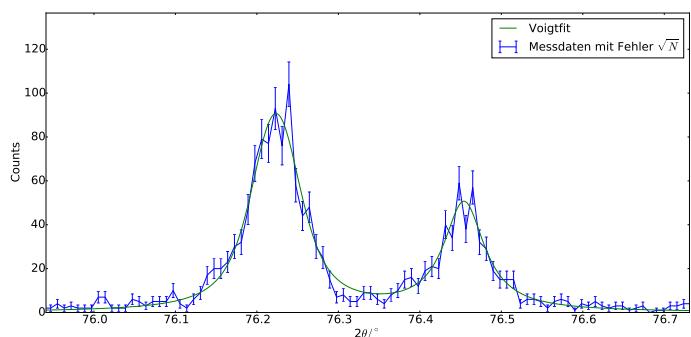


Abbildung 17: Pulverdaten 5. Doppelpeak

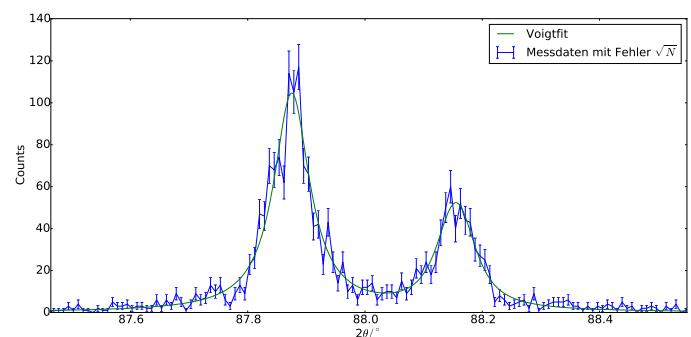


Abbildung 18: Pulverdaten 6. Doppelpeak

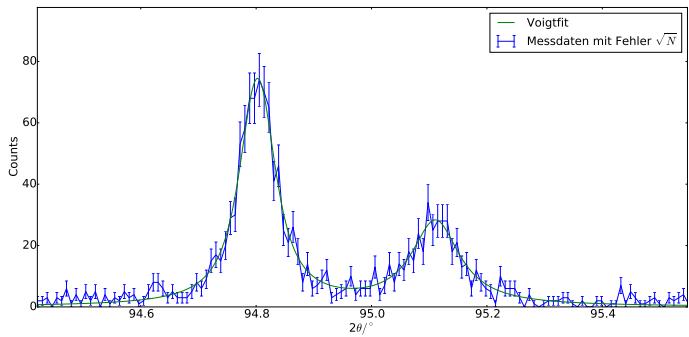


Abbildung 19: Pulverdaten 7. Doppelpeak

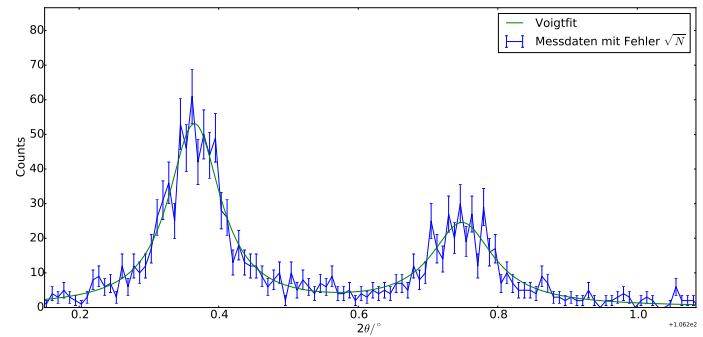


Abbildung 20: Pulverdaten 8. Doppelpeak

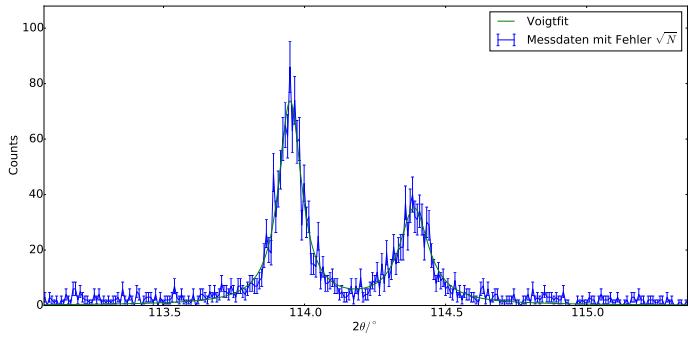


Abbildung 21: Pulverdaten 9. Doppelpeak

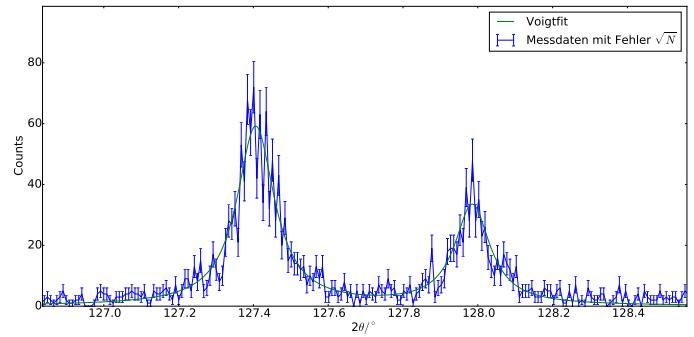


Abbildung 22: Pulverdaten 10. Doppelpeak

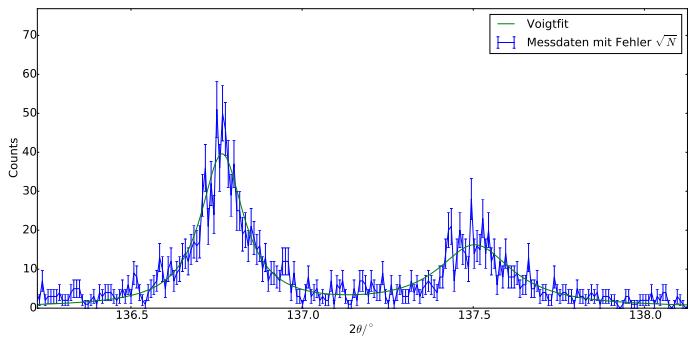


Abbildung 23: Pulverdaten 11. Doppelpeak

Zum Vergleich sind die simulierten Peaks von Silicium

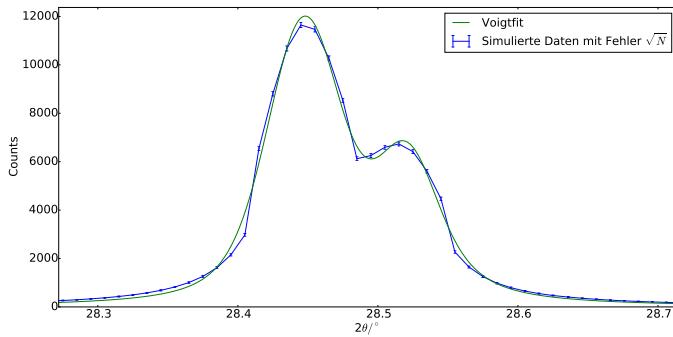


Abbildung 24: Siliciumpulver 1. Doppelpeak

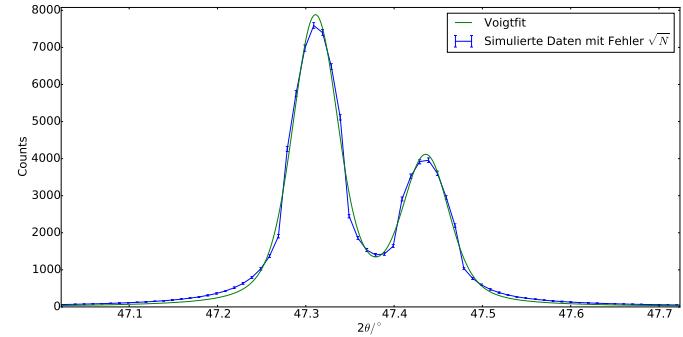


Abbildung 25: Siliciumpulver 2. Doppelpeak

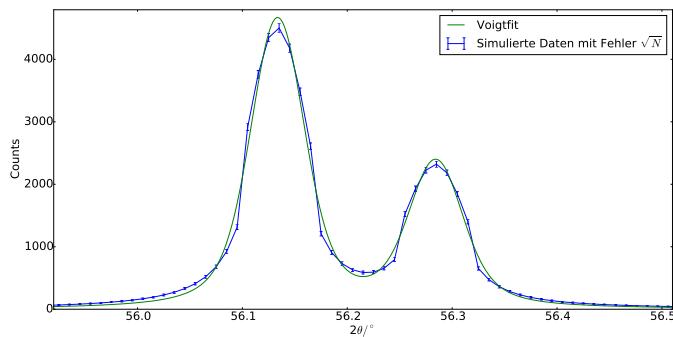


Abbildung 26: Siliciumpulver 3. Doppelpeak

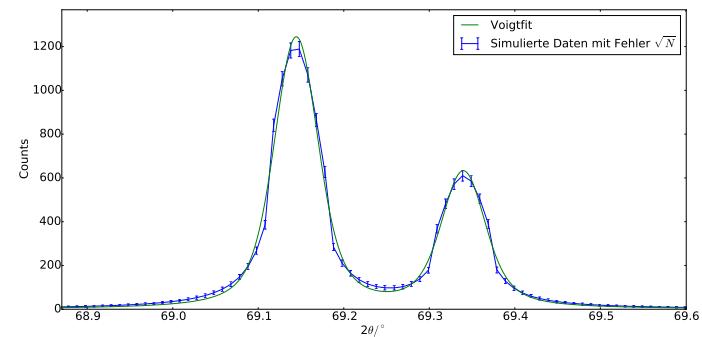


Abbildung 27: Siliciumpulver 4. Doppelpeak

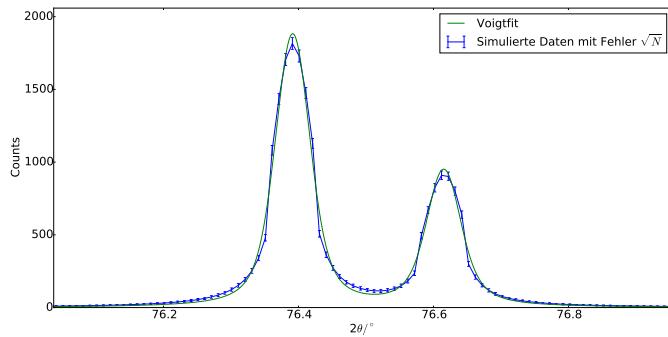


Abbildung 28: Siliciumpulver 5. Doppelpeak

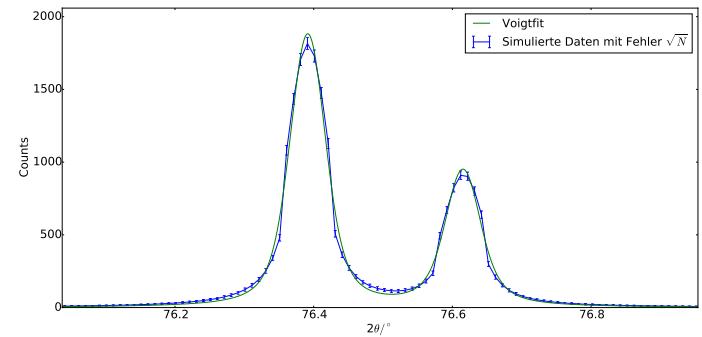


Abbildung 29: Siliciumpulver 6. Doppelpeak

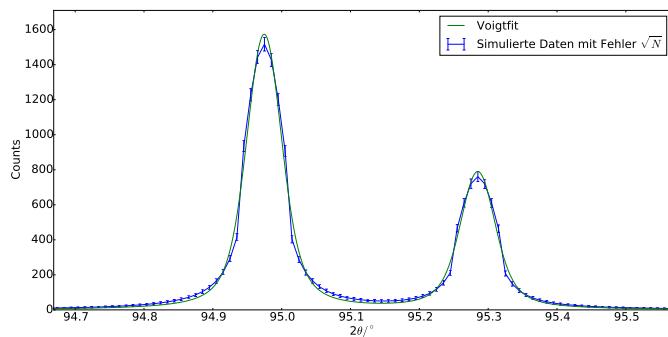


Abbildung 30: Siliciumpulver 7. Doppelpeak

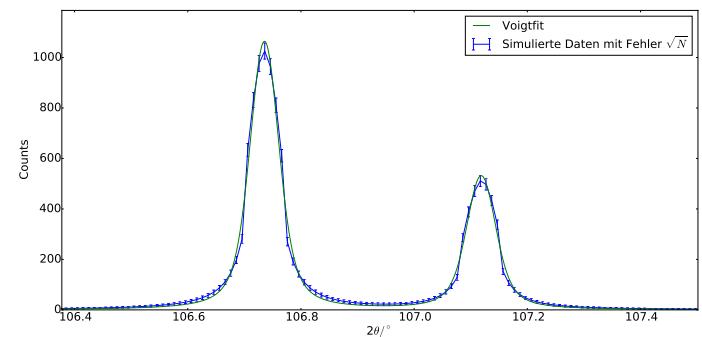


Abbildung 31: Siliciumpulver 8. Doppelpeak

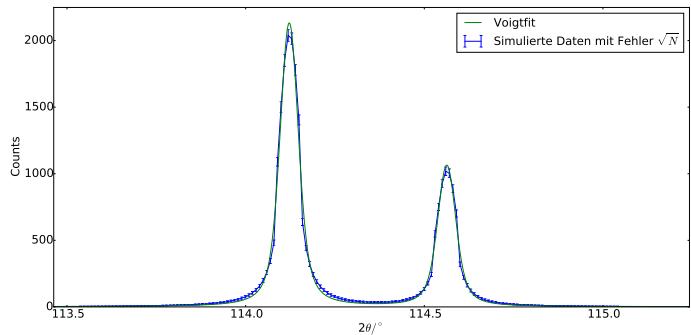


Abbildung 32: Siliciumpulver 9. Doppelpeak

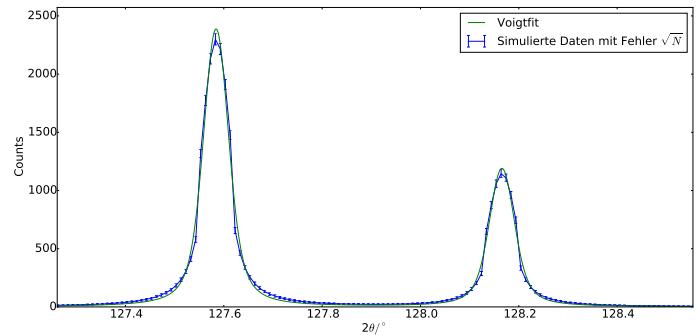


Abbildung 33: Siliciumpulver 10. Doppelpeak

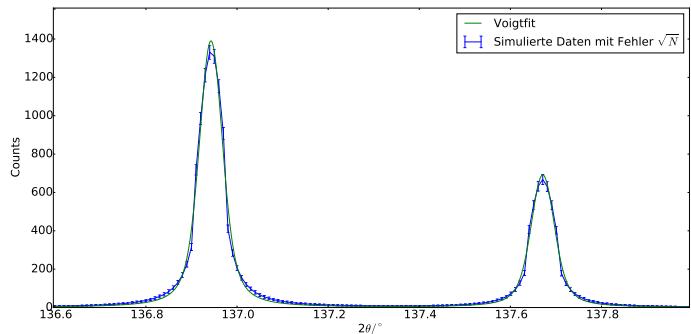


Abbildung 34: Siliciumpulver 11. Doppelpeak

und die simulierten Peaks von Germanium zu sehen.

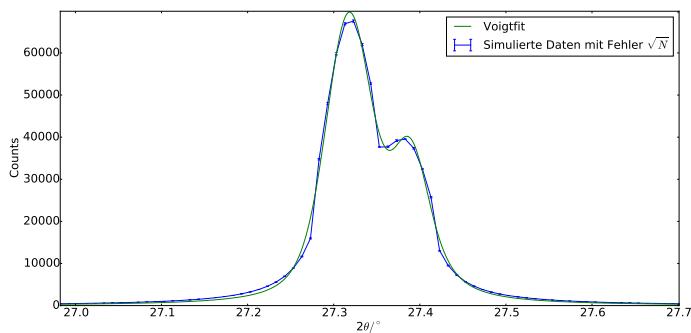


Abbildung 35: Germaniumpulver 1. Doppelpeak

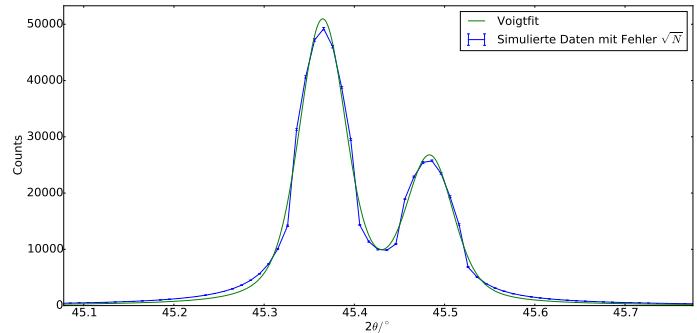


Abbildung 36: Germaniumpulver 2. Doppelpeak

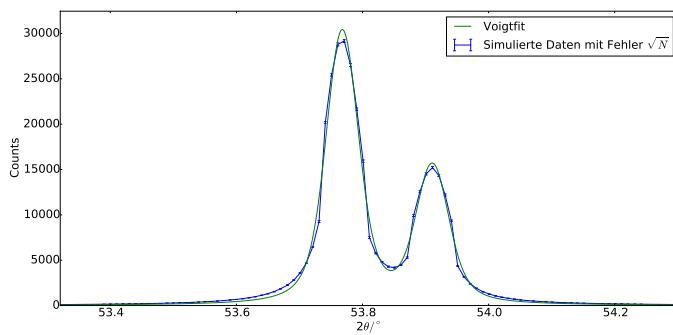


Abbildung 37: Germaniumpulver 3. Doppelpeak

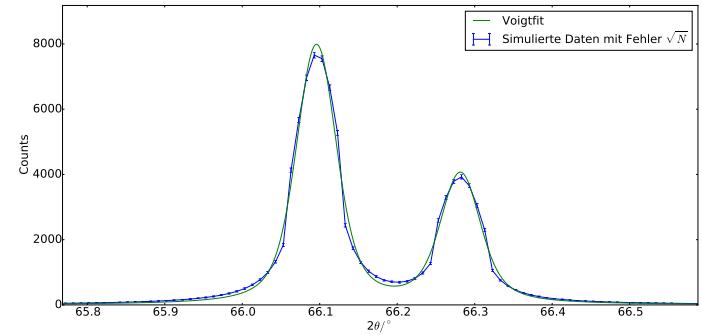


Abbildung 38: Germaniumpulver 4. Doppelpeak

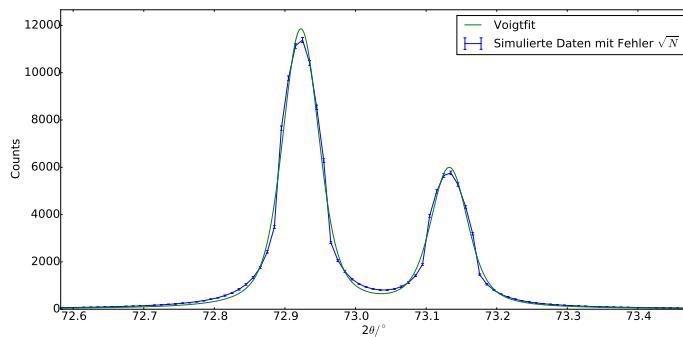


Abbildung 39: Germaniumpulver 5. Doppelpeak

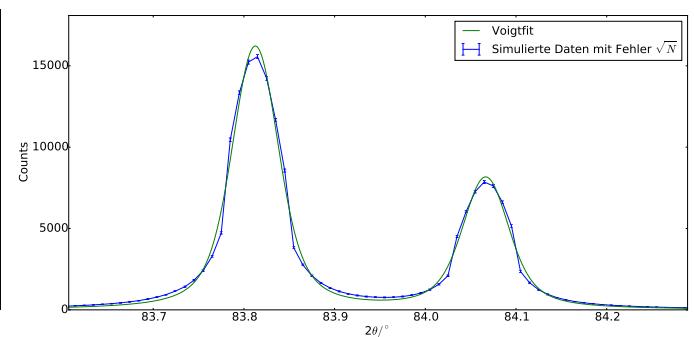


Abbildung 40: Germaniumpulver 6. Doppelpeak

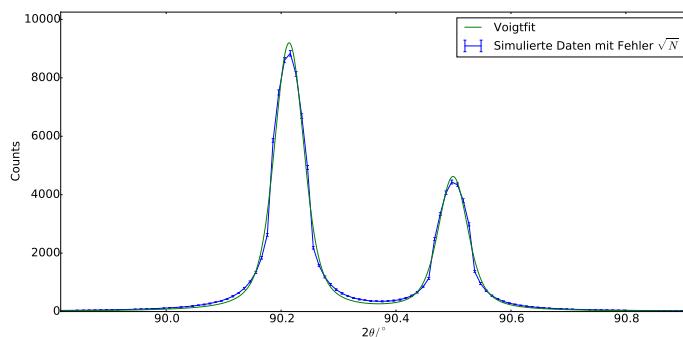


Abbildung 41: Germaniumpulver 7. Doppelpeak

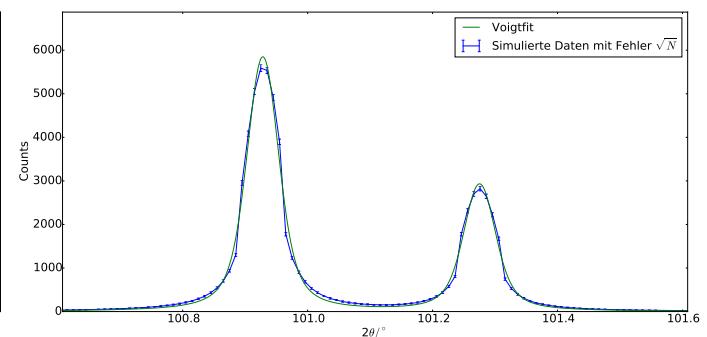


Abbildung 42: Germaniumpulver 8. Doppelpeak

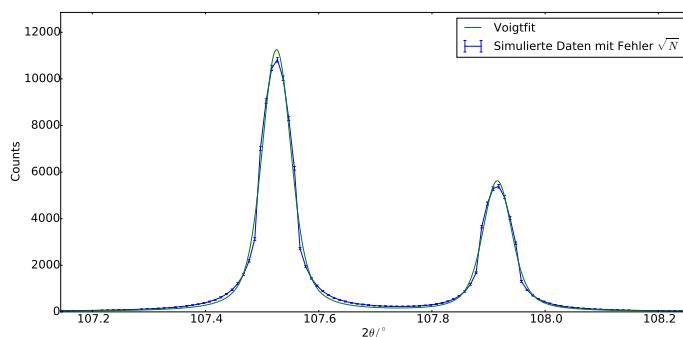


Abbildung 43: Germaniumpulver 9. Doppelpeak

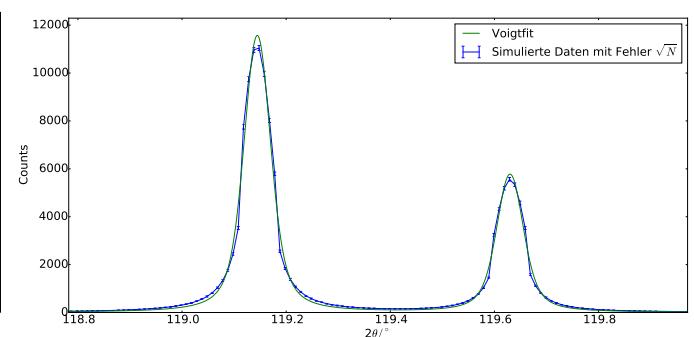


Abbildung 44: Germaniumpulver 10. Doppelpeak

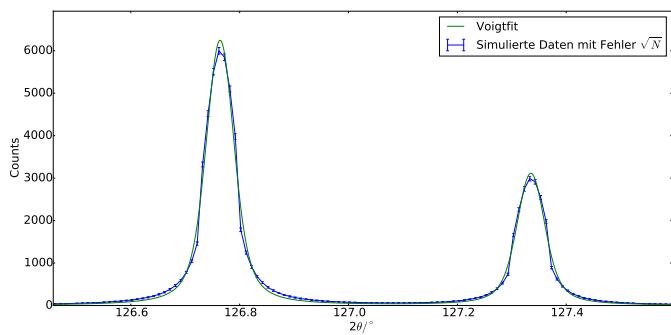


Abbildung 45: Germaniumpulver 11. Doppelpeak

Literatur

- [1] Röntgenstrukturanalyse,
https://moodle2.uni-wuppertal.de/pluginfile.php/223685/mod_resource/content/1/fpi-15.pdf.