

# Bericht zum Versuch **Strukturanalyse** **mittels Röntgenstrahlung**

Michael Goerz, Anton Haase

9. Februar 2007

FREIE UNIVERSITÄT BERLIN  
Fortgeschrittenenpraktikum Teil A  
Tutor: C. Rüd

## **Inhalt**

<b>1 Einführung</b>	<b>2</b>
1.1 Röntgenstrahlung . . . . .	2
1.2 Kristallgitter . . . . .	3
1.3 Prinzip der Streuung am Gitter . . . . .	4
1.4 Streuintensität . . . . .	5
<b>2 Fragestellung</b>	<b>7</b>
<b>3 Versuchsaufbau und Durchführung</b>	<b>7</b>
<b>4 Auswertung</b>	<b>8</b>
4.1 Messung des Röntgenspektrums . . . . .	8
4.2 Bestimmung des Höhenversatzes . . . . .	8
4.3 Bravaisgittertyp und Gitterkonstante . . . . .	9
4.4 Bestimmung der Streuintensitäten . . . . .	9
4.5 Verifizierung der Basisstruktur . . . . .	9
4.6 Abschätzung des Debye-Waller-Faktors . . . . .	10
<b>5 Zusammenfassung</b>	<b>11</b>

# 1 Einführung

## 1.1 Röntgenstrahlung

Als Röntgenstrahlung bezeichnet man elektromagnetische Strahlung im Energiebereich von ca. 100 eV bis 250 keV (5 pm – 12.4 nm). Energetisch überlappt sie demnach mit Gammastrahlung, unterscheidet sich jedoch nach ihrer Herkunft: Während Gammastrahlung aus Kernprozessen stammt, erhält man Röntgenstrahlung aus Elektronenprozessen. Hierzu gibt es mehrere Möglichkeiten.

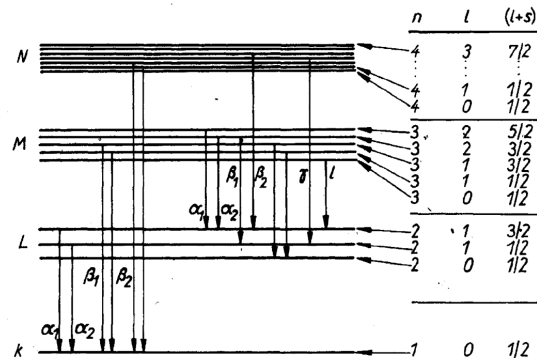


Abb. 1: Röntgenemissionslinien

In einer Röntgenröhre werden Elektronen beschleunigt und treffen auf die Anode. Im Anodenmaterial können sie Elektronen der unteren Energieniveaus herausschlagen, diese werden dann durch Elektronen aus den darüberliegenden Niveaus aufgefüllt. Dabei entstehen stoffspezifische Röntgenemissionslinien die man mit  $K_\alpha, K_\beta, L_\alpha, \dots$  bezeichnet. Der Buchstabe bezeichnet das Energieniveau, aus dem das Elektron herausschlagen wurde (K, L, M, ...), das griechische Subskript die Schale aus der es wieder aufgefüllt wurde ( $\alpha$  = die nächsthöhere Schale,  $\beta$  die zweithöhere, ...). Die verschiedenen Übergänge sind in Abb. 1 dargestellt.

Ebenfalls in der normalen Röntgenröhre entsteht Röntgenstrahlung als sogenannte Bremsstrahlung, die zustande kommt, wenn die Elektronen vom Anodenmaterial stark abgebremst werden. Dabei entsteht ein kontinuierliches Spektrum, wie es in Abb. 2 dargestellt ist

Eng verwandt mit dieser kontinuierlichen Röntgenstrahlung ist die Bremsstrahlung, welche im Synchrotron erzeugt werden kann. Dabei werden die Elektronen von starken Magnetfeldern abgelenkt, sodass wieder Bremsstrahlung emittiert wird. Durch Variation der Elektronenenergie und der Magnetfelder kann so Strahlung praktisch beliebiger Energie erzeugt werden, unter anderem eben auch Röntgenstrahlung.

Da die Wellenlänge von Röntgenstrahlung im und unter dem Bereich atomarer Abstände liegt, lässt sie sich sehr gut, wie in diesem Versuch, zu Beugungsexperimenten an Kristallgittern verwenden.

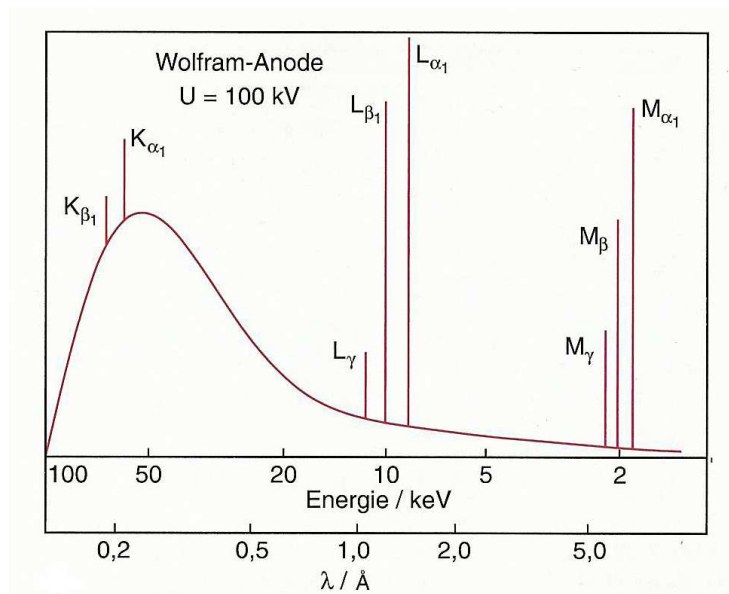


Abb. 2: Röntgenspektrum einer Wolframanode (aus [1])

## 1.2 Kristallgitter

Die Struktur kristalliner Festkörper wird mathematisch durch ein Bravaisgittertyp und ggf. eine oder mehrere Basen beschrieben. Es gibt 14 verschiedene Bravaisgitter (siehe Abb. 3), die jeweils durch eine primitive Einheitszelle beschrieben werden, welche durch die Bravaisvektoren  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  und  $\vec{a}_3$  aufgespannt wird. Das Aneinanderreihen der primitiven Einheitszellen ergibt schließlich das translationsinvariante Gitter. Sind noch zusätzliche Atome in dem Kristall vorhanden, so werden diese durch sog. Basen (Basisvektoren) beschrieben. Die Basisvektoren sind eine Linearkombination der Bravaisvektoren und beschreiben die Lage zusätzlicher Atome bezüglich jedes Gitterpunktes des Bravaisgitters.

$$\vec{t}_\alpha = x_\alpha \vec{a}_1 + y_\alpha \vec{a}_2 + z_\alpha \vec{a}_3 \quad (1)$$

Zu jedem Gitter lässt sich ein reziprokes Gitter konstruieren dessen Basisvektoren gemäß

$$\vec{g}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)} \quad (2)$$

$$\vec{g}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)} \quad (3)$$

$$\vec{g}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)} \quad (4)$$

definiert sind. Ein reziproker Gittervektor wird in dieser Basis wie folgt beschrieben:

$$\vec{G} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3 \quad (5)$$

Bei den Faktoren  $h$ ,  $k$  und  $l$  handelt es sich um die sog. Millerschen Indizes. Sie geben die Lage einer beliebigen Ebene im Realraum an, auf der der reziproke

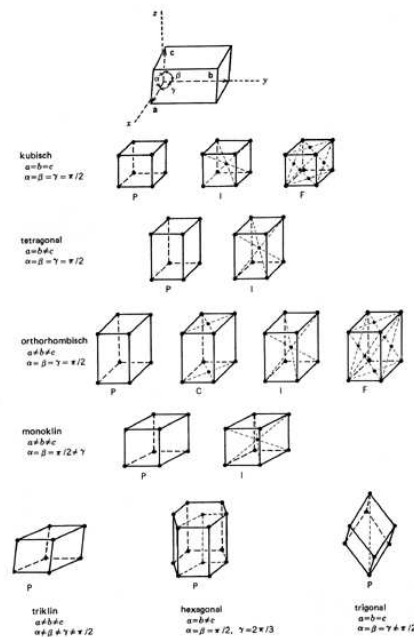


Abb. 3: Die 14 Bravais-Gitter

Gittervektor  $\vec{G}$  senkrecht steht. Für den Abstand dieser Netzebenen gilt

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}|} \quad (6)$$

### 1.3 Prinzip der Streuung am Gitter

Betrachtet man eine einlaufende ebene Welle

$$A = A_0 \cdot e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - i\omega t}, \quad (7)$$

so kann diese an den regelmäßig angeordneten Atomen eines Kristallgitters gestreut werden. In großer Entfernung vom Streuer überlagern sich alle gestreuten Wellen und man beobachtet eine Streuamplitude von

$$S = A_0 \int \rho(\vec{r}) \cdot e^{i(\vec{k}_0 - \vec{k}) \cdot \vec{r} - i\omega t} d\vec{r} \quad (8)$$

mit der Streudichte  $\rho(\vec{r})$  und dem Wellenvektor der gestreuten Welle  $\vec{k}$ . Wie sich durch eine genaue Betrachtung der Streuintensität ermitteln lässt, gilt die *Laue-Bedingung*:

$$\vec{k}_0 - \vec{k} = \vec{G} \quad (9)$$

Die Differenz zwischen einfallendem und gestreutem Wellenvektor ist genau ein reziproker Gittervektor  $\vec{G}$ .

Für den Winkel, unter dem Streumaxima zu beobachten sind, lässt sich aus der Laue-Bedingung oder vereinfacht auch durch unabhängige Überlegungen die

Bragg-Bedingung aufstellen:

$$2 \cdot d_{hkl} \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (10)$$

Mit Gl. (6) wird daraus

$$G = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \theta \quad (11)$$

#### 1.4 Streuintensität

Die Streuintensität einer gestreuten Welle ergibt sich direkt aus der im vorherigen Abschnitt diskutierten Streuamplitude:

$$I \propto |S|^2 = \left| \int \rho(\vec{r}) \cdot e^{i(\vec{k}_0) - \vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t} d\vec{r} \right|^2 \quad (12)$$

Die Entwicklung der Streudichtevertellung in eine Fourierreihe liefert

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \rho_{hkl} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}. \quad (13)$$

Eingesetzt ergibt sich dann eine Intensitätsverteilung von

$$I \propto \left| \frac{A_0}{R} \right|^2 \cdot \left| \sum_{\vec{G}} \rho_{hkl} \int e^{i(\vec{G} - \vec{q}) \cdot \vec{r}} \cdot d\vec{r} \right|^2, \quad (14)$$

wobei  $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$  gilt.

Das Integral in Gl. (14) ergibt nur bei erfüllter Laue-Bedingung  $\vec{q} = \vec{G}$  einen Wert ungleich Null. In diesem Fall wird die relative Intensität der Reflexe durch die Fourierkoeffizienten der Dichteverteilung  $\rho(\vec{r})$  bestimmt. Für diese gilt

$$\rho_{hkl} = \frac{1}{V_z} \underbrace{\sum_{\alpha} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{t}_{\alpha}}}_{\text{Strukturfaktor}} \underbrace{\int \rho_{\alpha}(\vec{r}') e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}'} d\vec{r}'}_{\text{Formfaktor}}, \quad (15)$$

wobei das Integral des Formfaktors nur über die Elektronenhülle eines einzelnen Atoms berechnet wird; man wird den Wert meistens der Literatur entnehmen. Der Strukturfaktor ist der für uns interessantere Teil und hängt von den in der Kristallstruktur vorhanden zusätzlichen Atomen (Basisvektoren  $\vec{t}_{\alpha}$ ) ab.

Als Beispiel betrachten wir hier einen NaCl-Kristall mit Na-Atomen auf

$$\begin{aligned} \vec{t}_1 &= (0, 0, 0) \\ \vec{t}_2 &= (1/2, 1/2, 0) \\ \vec{t}_3 &= (1/2, 0, 1/2) \\ \vec{t}_4 &= (0, 1/2, 1/2) \end{aligned}$$

und Cl-Atomen auf

$$\begin{aligned}\vec{t}_5 &= (1/2, 1/2, 1/2) \\ \vec{t}_6 &= (0, 0, 1/2) \\ \vec{t}_7 &= (0, 1/2, 0) \\ \vec{t}_8 &= (1/2, 0, 0)\end{aligned}$$

Setzt man dies in zusammen mit  $\vec{G} = 2\pi(h, k, l)$  in die Formel für den Strukturfaktor und kürzt dabei dein Formfaktor als  $f_{\text{Na}}$  bzw.  $f_{\text{Cl}}$  ab, so erhält man:

$$\begin{aligned}A_{\text{NaCl}} &= (1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)}) \cdot f_{\text{Na}} \\ &\quad + (e^{i\pi(h+k+l)} + e^{i\pi l} + e^{i\pi k} + e^{i\pi h}) \cdot f_{\text{Cl}}\end{aligned}\quad (16)$$

Es lassen sich nun folgende Fälle unterscheiden:

- Alle  $h, k, l$  gerade:  $A_{\text{NaCl}} = 4(f_{\text{Na}} + f_{\text{Cl}})$
- Genau ein  $h, k, l$  ungerade:  $A_{\text{NaCl}} = 0$
- Genau zwei  $h, k, l$  ungerade:  $A_{\text{NaCl}} = 0$
- Alle  $h, k, l$  ungerade:  $A_{\text{NaCl}} = 4(f_{\text{Na}} - f_{\text{Cl}})$

Es sind also nur die Reflexe zu sehen bei denen alle  $h, k, l$  entweder gerade oder ungerade sind. Die geraden sind dabei sehr viel stärker.

Eine ebensolche Analyse lässt sich für ZnS durchführen. Hier liegen die Zink-Atome auf denselben Basisvektoren wie die Natrium-Atome im NaCl und die Schwefel-Atome auf

$$\begin{aligned}\vec{t}_5 &= (1/4, 1/4, 1/4) \\ \vec{t}_6 &= (3/4, 1/4, 3/4) \\ \vec{t}_7 &= (1/4, 3/4, 3/4) \\ \vec{t}_8 &= (3/4, 3/4, 1/2)\end{aligned}$$

Daraus erhält man

$$\begin{aligned}A_{\text{ZnS}} &= (1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)})f_{\text{Zn}} + \\ &\quad (e^{i\pi(h+k+l)} + e^{i\pi(3h+3k+l)} + e^{i\pi(h+3k+l)} + e^{i\pi(3h+k+3l)})f_{\text{S}}\end{aligned}\quad (17)$$

wodurch folgende Fälle zu unterscheiden sind

- Alle  $h, k, l$  gerade:  $A_{\text{ZnS}} = 4(f_{\text{Zn}} + f_{\text{S}})$
- Genau ein  $h, k, l$  ungerade:  $A_{\text{ZnS}} = -4f_{\text{S}}$
- Genau zwei  $h, k, l$  ungerade:  $A_{\text{ZnS}} = 4f_{\text{S}}$
- Alle  $h, k, l$  ungerade:  $A_{\text{ZnS}} = 4(f_{\text{Zn}} - f_{\text{S}})$

Auch die Temperatur kann einen Einfluss auf die Intensität der Streureflexe haben. Maßgeblich hierfür ist der *Debye-Waller-Faktor*, der die thermische Schwankung der atomaren Abstände beschreibt (siehe [2], S. 696 ff.). Die Position eines Atoms wird dabei um den Term  $u(t)$  erweitert:

$$\vec{r}(t) = \vec{r}_j + \vec{u}(t) \quad (18)$$

Es lässt sich dann zeigen, dass für die Intensität der Reflexe gilt:

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{1}{3}\langle u^2 \rangle G^2} \quad (19)$$

Der zusätzliche Exponentialfaktor ist der Debye-Waller-Faktor.

## 2 Fragestellung

Ziel des Versuches ist die Strukturanalyse einer polykristallinen Probe mittels Röntgenstrahlung. Durch Vergleich mit der Theorie soll das beobachtete Spektrum an Hand von NaCl geeicht werden, um damit die Gitterstruktur sowie die Gitterkonstante von ZnS zu bestimmen. Desweiteren werden die relativen Intensitäten der Peaks untersucht, um so eine Abschätzung für den Debye-Waller-Faktor zu erhalten.

## 3 Versuchsaufbau und Durchführung

Der schematische Versuchsaufbau ist in Abb. 4 dargestellt. Die Probe wurde in den Probenhalter eingesetzt und ist somit schon korrekt zum Strahl ausgerichtet.

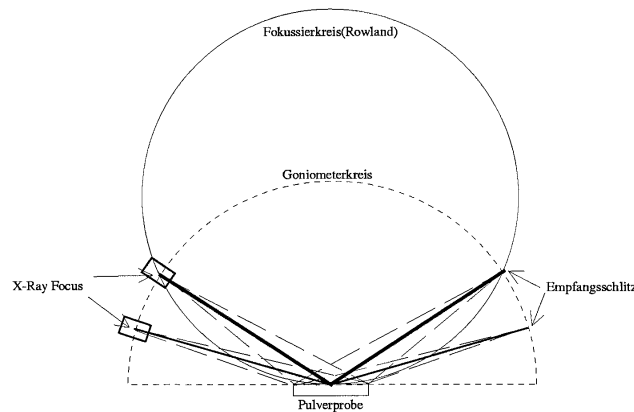


Abb. 4: Schematischer Aufbau des Röntgenspektrometers

Wir haben zur Aufnahme des Spektrums das Messprogramm gestartet und einen Winkelbereich von  $2\theta = 20^\circ$  bis  $100^\circ$  eingestellt. Die Messung wurde nun vollautomatisch durch den Computer durchgeführt und aufgezeichnet.

Im Anschluss an die Messung haben wir sofort mit der Auswertung durch das Auswertungsprogramm begonnen. Dazu haben wir zunächst das Spektrum

anhand der theoretischen Erwartung für das NaCl geeicht und dabei den Höhenversatz bestimmt. Anschließend haben wir durch systematisches Verändern der Werte die Gitterkonstante und den Gittertyp des ZnS bestimmt.

Um später den Debye-Waller-Faktor abschätzen zu können, haben wir alle Peaks des ZnS durch Lorentzkurven angefitet.

## 4 Auswertung

### 4.1 Messung des Röntgenspektrums

Das Ergebnis unserer Messung ist in Abb. 5 dargestellt. Es sind deutlich unter-

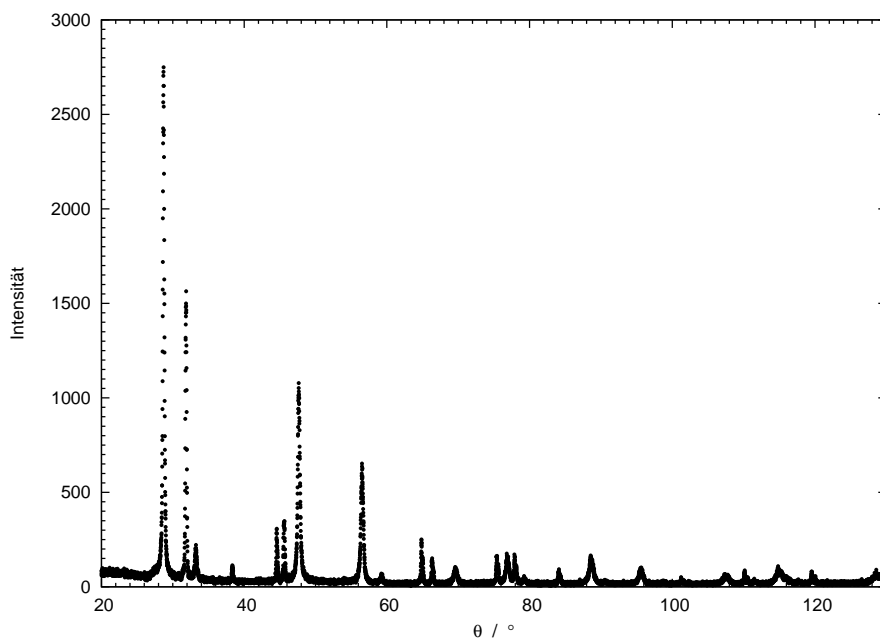


Abb. 5: Röntgenspektrum von NaCl und ZnS

schiedlich intensive Peaks erkennbar, die nahezu alle eindeutig einem theoretisch ermittelten Gitterreflex zuzuordnen sind. Auffallend ist die systematische Intensitätsabnahme mit steigendem Winkel. Dieses Phänomen ist sehr leicht durch die sich mit dem Winkel ändernde ausgeleuchtete Fläche auf der Probe zu erklären.

### 4.2 Bestimmung des Höhenversatzes

Beim Einlegen der Probe kann es vorkommen, dass die Oberfläche nicht genau im Nullpunkt der Apparatur liegt, sondern etwas darüber oder darunter. Dadurch stimmt die Winkelkalibrierung des Goniometers nicht mehr und es kommt zu Verzerrungen des Spektrums, insbesondere bei kleinen Winkeln. Ist dieses Verhalten jedoch bekannt, so kann dies bei der Analyse des Spektrums berücksichtigt werden und so der Versatz ermittelt werden. In unserem Fall



haben wir einen Höhenversatz von

$$h = (0.22 \pm 0.02) \text{ mm}$$

ermitteln können.

### 4.3 Bravaisgittertyp und Gitterkonstante

Durch genaue Betrachtung des Spektrums des NaCl und der unzugeordneten Peaks lag die Vermutung nahe, dass es sich beim ZnS ebenfalls um ein fcc Gitter handelt. Wir haben daher unter dieser Voraussetzung eine etwas kleinere Gitterkonstante als beim NaCl angefitet. Eine sehr gute Übereinstimmung konnten wir für einen Wert von

$$a_{\text{ZnS}} = (5.407 \pm 0.001) \text{ \AA}$$

erreichen. Dies bestätigt, dass es sich beim ZnS um ein fcc Gitter handeln muss.

### 4.4 Bestimmung der Streuintensitäten

Nach der Anpassung der theoretischen Berechnungen an das gemessene Spektrum haben wir die Position und die integrale Intensität von jedem der ZnS Peaks bestimmt. Die Ergebnisse der Fits sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Nr	Ort	dOr	Flaeche	dFI
1	28.6781	0.0005	615.47	2.19
2	33.1969	0.0032	50.76	0.89
3	47.6253	0.0010	318.19	1.68
4	56.4802	0.0013	188.19	1.37
5	59.2090	0.0902	-1.46	0.59
6	69.5631	0.0047	13.27	0.58
7	76.8356	0.0036	41.32	0.83
8	79.2700	0.1624	0.40	0.45
9	88.5604	0.0037	45.58	0.88
10	95.5212	0.0047	15.89	0.64
11	107.3954	0.0077	3.95	0.48
12	114.8748	0.0069	26.78	0.82
13	216.8976	4091.2730	-8068.57	246561.70
14	128.5724	0.0135	14.27	0.80

Tabelle 1: Position und Intensität der ZnS Linien

Es hat sich gezeigt, dass einige der Linien nicht klar bestimmt werden konnten, da ihre Intensität zu gering war. Es handelt sich dabei insbesondere um die Nummern 5, 8 und 13. Wir werden diese daher bei der Untersuchung der Basisstruktur nur eingeschränkt verwenden können.

### 4.5 Verifizierung der Basisstruktur

Zur Verifizierung der Basisstruktur des ZnS haben wir die theoretisch erwarteten Streuintensitäten für die zuvor ermittelten Peakpositionen berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Zur Überprüfung der Ergebnisse wird das Verhältnis  $I_{\text{gem}}/I_{\text{theo}}$  gegen  $4\pi \sin(\theta)/\lambda$  aufgetragen. Wie der Abb. 6 zu entnehmen ist, folgen die einzelnen Reflexe nur teilweise dem zu erwartenden linearen Verlauf. Insbesondere

Nr	A	LP	S	2 theta	f_s	f_zn	I_theo	dl_theo	I_gem	dl_gem
1	2872.96	14.73	8	28.71	12.1	25.5	338632	5079	615.47	2.19
2	20277.76	10.73	6	33.25	11	24.6	1305266	19579	50.76	0.89
3	15376	4.8	12	47.66	9.1	21.9	886516	13298	318.19	1.68
4	2304	3.26	24	56.52	8.5	20.5	180374	2706	188.19	1.37
6	10899.36	2.08	6	69.59	8	18.1	136087	2041	13.27	0.58
7	1324.96	1.73	24	76.88	7.8	16.9	55003	825	41.32	0.83
9	7956.64	1.43	24	88.62	7.3	15	273599	4104	45.58	0.88
10	739.84	1.37	32	95.6	7.1	13.9	32380	486	15.89	0.64
11	6084	1.4	12	107.47	6.7	12.8	102039	1531	3.95	0.48
12	484	1.49	48	114.94	6.4	11.9	34672	520	26.78	0.82
14	4462.24	1.81	24	128.63	5.9	10.8	193588	2904	14.27	0.8

Tabelle 2: Berechnung der theoretisch erwarteten Streuintensitäten

die Reflexe mit einer geraden Summe der Millerschen Indizes wurden mit deutlich geringerer Intensität gemessen, als erwartet. Ein möglicher Grund für diese Abweichung könnte in unterschiedlichen Beiträgen zum Debye-Waller-Faktor liegen, die wir nicht weiter berücksichtigt haben.

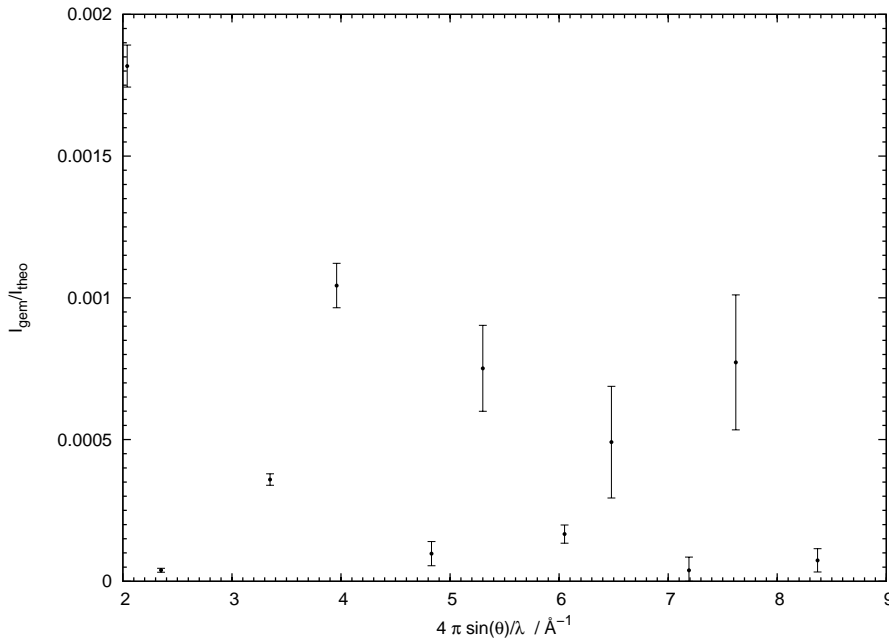


Abb. 6: Verifizierung der Basisstruktur

#### 4.6 Abschätzung des Debye-Waller-Faktors

Aus der Auftragung von  $\ln(I_{\text{gem}}/I_{\text{theo}})$  gegen  $(4\pi \sin(\theta)/\lambda)^2$  kann eine Abschätzung für den Debye-Waller-Faktor ermittelt werden. Wie der Abb. 7 zu entnehmen ist, ist aufgrund der hohen Fehler und der hohen Streuung nur eine sehr grobe Bestimmung der Steigung der Geraden möglich. Der aus dem Fit gewonnene Wert ist mit einem Fehler von min. 100% behaftet und kann somit allenfalls einen Richtwert darstellen. In unserem Fall ergab sich hier der

Wert

$$\langle x^2 \rangle \approx 0.051 \text{ \AA}^2$$

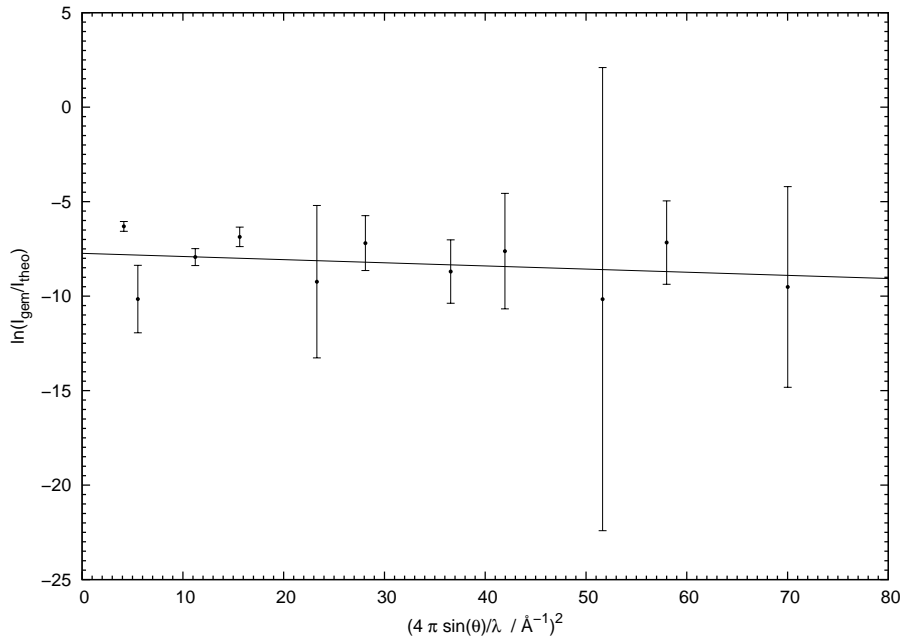


Abb. 7: Abschätzung des Debye-Waller-Faktors

## 5 Zusammenfassung

Insgesamt konnten wir in dem durchgeführten Versuch erfolgreich die Struktur des ZnS bestimmen. Die Übereinstimmung der theoretisch errechneten Peakpositionen und der tatsächlichen Positionen war unter Berücksichtigung des Höhenversatzes sehr gut. Probleme bereitete lediglich die Analyse der Peakintensitäten, welche auf Grund der relativ geringen Intensitäten nur mit großem Fehler möglich war.

Es hat sich somit herausgestellt, dass die Methode der Röntgenstreuung an polykristallinen Materialien sehr geeignet ist, um eine grobe Strukturanalyse durchzuführen. Zur Untersuchung der Basisstruktur sollte jedoch eine weitaus längere Messzeit veranschlagt werden, um so die statistische Schwankung der Werte möglichst gering zu halten.

## Literatur

- [1] DEMTRÖDER, Wolfgang: *Experimentalphysik 3*. Springer, Berlin, 2005
- [2] KITTEL, Charles: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenburg, 2006