

A06 Strukturanalyse mittels Röntgenstrahlung - Vorbereitung

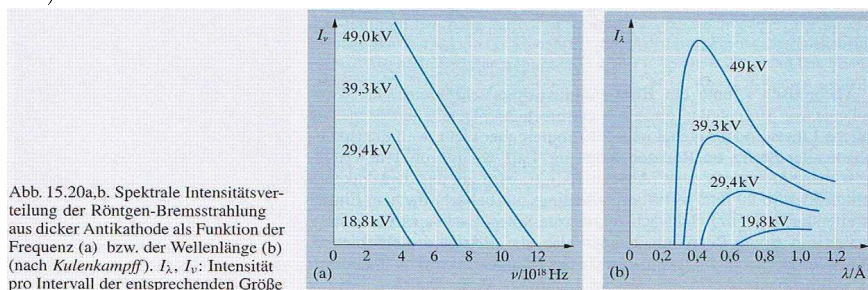
1 Physikalische Grundlagen des Versuchs

1.1 Röntgenstrahlung

Die Röntgenstrahlung kann erzeugt werden, indem man mit einer Heizkathode freie Elektronen erzeugt, diese über eine hohe Anodenspannung ($U = 50 - 300 \text{ V}$) beschleunigt, elektronenoptisch bündelt (z.B. Wehnelt-Zylinder) und den Elektronen dann eine Antikathode aus Metall mit hoher Massenzahl gegenüberstellt. Beim Aufprall auf die Antikathode verlieren die Elektronen Energie, welche in Strahlung (ca. 1%) und Wärme (ca. 99%) umgewandelt wird. Röntgenstrahlung besteht aus kurzwelligen elektromagnetischen Wellen (z.B. ebene EM-Welle (transversal) $\vec{E} = \vec{E}_0 \sin(\omega(t - \frac{x}{v}))$), mit der Amplitude \vec{E}_0 , die für die Wechselwirkung maßgebend ist) ($0,1 \cdot 10^{-10} \text{ m} - 10 \cdot 10^{-10} \text{ m}$). Man unterscheidet zwei Arten der entstehenden Strahlung zum einen die Bremsstrahlung, welche ein kontinuierliche Spektrum aufweist und eine Grenzfrequenz besitzt, die von der Beschleunigungsspannung abhängt (Duane-Hunt-Gesetz) und zum anderen die charakteristische Eigenstrahlung, welche materialabhängig ist und nur wenige charakteristische Peaks aufweist. Die charakteristische Eigenstrahlung entsteht, indem beim Aufprall eines beschleunigten Elektrons, ein Elektron aus einer inneren Schale (z.B. K-Schale) herausgeschlagen wird und dieses dann von einem Elektron aus einer weiter aussen liegenden Schale ersetzt wird. Es wird sehr hohe Energie zum Herausschlagen eines "inneren Elektrons" benötigt, welche in keV Ordnung liegt. Die Differenzenergie zwischen "äußerem" und "innerem" Elektron wird in Form eines Photons beim Übergang des "äußeren" Elektrons nach "innen" abgegeben, sie entspricht der charakteristischen Eigenstrahlung (in unserem Fall werden wir eine K_α - und eine K_β -Linie beobachten können).

Die großtechnische Erzeugung von Röntgenstrahlung wird heutzutage durch die Synchrotronstrahlung ermöglicht.

Die Intensitätsverteilung der Röntgen-Bremsstrahlung ist in folgender Graphik ([1] S.788) zu finden:



Das Röntgenspektrum bricht bei einer Grenzfrequenz ν_{gr} ab, für die das Duane-Hunt-Gesetz gilt:

$$h\nu_{gr} = eU \quad \text{oder} \quad \lambda_{gr} = \frac{hc}{eU} = \frac{1234 \text{ nm}}{U}, \quad \text{mit } U \text{ in } V$$

Beispielhaft nachfolgend das Röntgenspektrum ([1] S.789) einer Kupfer-Antikathode mit den beiden Peaks der K_α - und K_β -Linie:

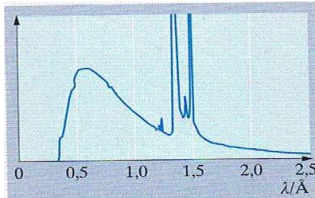


Abb. 15.21. Röntgenspektrum einer Kupfer-Antikathode mit Bremskontinuum und überlagerten Linien K_α und K_β des Kupfers. Röhrenspannung 38 kV

Die Frequenz der K_α -Linie ist durch Moseley gegeben mit:

$$\nu_{K_\alpha} = \frac{3}{4} R_\infty (Z - 1)^2$$

mit der Ordnungszahl Z . Dieses folgt aus einer Abschirmung und dem Rydberg-Gesetz für das Wasserstoffatom (in diesem Fall Übergang von $n = 2$ nach $n = 1$). Man muss bei der Erzeugung der charakteristischen Strahlung beachten, dass nicht jedes herausgeschlagene Elektron auch zu dieser führt, da der konkurrierende innere Photoeffekt strahlungslose Übergänge erzeugen. Dies funktioniert, indem das Röntgenphoton im gleichen Atom wieder absorbiert wird und ein weiteres Elektron abspaltet, wobei das abgespaltene Elektron die Differenz der beteiligten Übergangsenergien als kinetische Energie erhält (Auger-Effekt).

1.1.1 Kohärenz

Wellen sind kohärent, wenn die Zeitabhängigkeit der Amplitude in ihnen bis auf eine Phasenverschiebung die gleiche ist. Man spricht von kohärenter Streuung, wenn kein Prozess zwischen dem Auftreffen und Wiederaussenden des Lichtes auf ein Streuobjekt stattfindet, der die Schwingungsform ändert. Das Streuobjekt wird selbst zum Erregerzentrum der Welle, das mit der ursprünglichen in Phase ist oder zumindest eine feste Phasenbeziehung besitzt, d.h. das Streuobjekt nimmt keine "Wellenenergie" auf und kann daher auch nicht zu einem späteren Zeitpunkt diese wieder aussenden und so die Phasenbeziehung stören. Im Falle das elektronische Resonanzen in der Nähe der eingestrahlten Photonen liegen, kann es zur Resonanzabsorption kommen, dies hätte zur Folge, dass die Streuung inkohärent würde und ein Streuungsexperiment mit diesem Streuobjekt nicht mehr möglich wäre.

1.2 Kristallstruktur

Die Atome/Moleküle in Kristallen besitzen eine periodische Anordnung in einem Gitter. Die Kristalle können aus den Bravaisgittern, von denen es im dreidimensionalen 14 verschiedene gibt, erzeugt werden. Bravaisgitter sind translationsinvariant, d.h. sie gehen in sich selbst über, wenn man die Gitterpunkte um einen Translationsvektor verschiebt, bzw. es existiert eine unendliche Wiederholung identischer Atomgruppen, wobei diese Basis genannt werden. Für unseren Versuch sind die Natriumchlorid- (NaCl) und die Zinksulfidstruktur (ZnS) von Interesse, da NaCl als Eichsubstanz dient und die ZnS Struktur erforscht werden soll. Die NaCl Struktur ist fcc (kubisch flächenzentriert) mit einer Basis aus Cl bei (000) und Na bei $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$. Die Gitterkonstante des NaCl beträgt $a_{\text{NaCl}} = 5,63 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ([2]). Die zu erforschende Zinkblendestruktur ähnelt der Diamantstruktur, ist jedoch auf Grund der 2 ionigen Basis komplexer. Man stellt sich zwei fcc Gitter vor, wobei auf einem die Zn^{2+} -Ionen und auf dem anderen die S^{2-} -Ionen sitzen, die um ein Viertel der Raumdiagonale versetzt sind. Der Literaturwert der Gitterkonstanten für ZnS lässt sich mit $a_{\text{ZnS}} = 5,41 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ([2]) finden.

1.3 Röntgenstreuung

Das Beugungsbild eines Kristalls ist eine Abbildung des reziproken Kristallgitters, daher werden wir unsere Berechnungen im reziproken Raum ausführen. Die Fouriertransformation verbindet den realen Raum mit dem reziproken Raum, wobei die primitiven Gittervektoren (\vec{a}_j) mit den primitiven Vektoren des reziproken Gitters (\vec{b}_i) über z.B.:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}$$

verbunden sind. Es gilt die Beziehung $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$. Die Punkte im reziproken Gitter sind durch die Menge von Vektoren

$$\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$$

mit den Miller-Indizes hkl festgelegt. Die reziproken Gittervektoren bestimmen die möglichen Röntgenreflexe. Die Streuamplitude ergibt sich aus der Fouriertransformation der Ladungsdichteverteilung zu:

$$F(\Delta\vec{k}) = \int dV n(\vec{r}) \exp(-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \int dV n_{\vec{G}} \exp(i(\vec{G} - \Delta\vec{k}) \cdot \vec{r})$$

mit $\Delta\vec{k} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$. Gilt die zur Bragg-Bedingung $2d \sin\theta = n\lambda$ äquivalente Beugungsbedingung $\Delta\vec{k} = \vec{G}$ (s. [3] S.36+37), so wird die Streuamplitude $F = Vn_{\vec{G}}$, da das Argument des exponentiellen Anteils verschwindet. Für einen Kristall mit N Zellen können wir dann schreiben $F_{\vec{G}} = N \int_{\text{Zelle}} dV n(\vec{r}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}) = NS_{\vec{G}}$, mit der Elektronenkonzentration $n(\vec{r})$ und dem Strukturfaktor $S_{\vec{G}}$. Wir definieren den Atomfaktor f_j als:

$$f_j = \int dV n_j(\vec{\rho}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{\rho}).$$

Wir erhalten mit Hilfe von \vec{G} die gebräuchliche Darstellung des Strukturfaktors mit:

$$S_{\vec{G}}(hkl) = \sum_j f_j \exp(-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)). \quad (1)$$

Wir betrachten die Strukturfaktoren für unser Problem:

$$\begin{aligned} S_{\text{NaCl}} &= f_{\text{Na}} \left\{ 1 + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(h+l)} + e^{-i\pi(k+l)} \right\} + f_{\text{Cl}} \left\{ e^{-i\pi h} + e^{-i\pi k} + e^{-i\pi l} + e^{-i\pi(h+k+l)} \right\} \\ S_{\text{ZnS}} &= f_{\text{Zn}} \left\{ 1 + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(h+l)} + e^{-i\pi(k+l)} \right\} \\ &+ f_{\text{S}} \left\{ e^{-i\frac{\pi}{2}(h+k+l)} \left(1 + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(h+l)} + e^{-i\pi(k+l)} \right) \right\} \end{aligned}$$

Gleichzeitig gilt für den Abstand $d(hkl)$ zweier paralleler Gitterebenen die senkrecht zu \vec{G} stehen:

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

wobei d somit die Gitterkonstante darstellt. Die Streuamplitude $F(\Delta\vec{k})$ ist die FT der Faltung der Elektronendichte der Atome mit der Verteilung der Atome in der Basis und der periodischen Anordnung der Basis im Gitter. Unser Messgröße ist also:

$$I(\vec{G}_{hkl}) = |S_{\vec{G}}|^2 \cdot A \cdot LP = SS * \cdot A \cdot LP. \quad (3)$$

mit A = Summenindex der Braggreflexe und $LP = \frac{(1+\cos^2(2\theta))}{(\sin\theta \cdot \sin 2\theta)}$ dem Lorentz- und Polarisationsfaktor. Da unser zu erforschender Kristall in Pulverform vorliegt, ist das reziproke Gitter orientierungsgemittelt und somit sind nur noch die $|\vec{G}|$ zugänglich. Wir erhalten also anstatt eines Gitterpunktes eine Linie, während das Hauptmaximum für alle Kristalle gleich bleibt.

1.4 Debye-Waller-Faktor

Der Debye-Waller-Faktor gibt die Temperaturabhängigkeit der Intensität der Bragg Reflexe an. Da sich die Atome, welche an den Gitterpunkten sitzen nicht in Ruhe befinden, sondern temperaturabhängig oszillieren, nimmt die Intensität ab, während die Reflexe an sich scharf bleiben. Wir machen die Annahme, dass sich jedes Atom um seine Gleichgewichtslage \vec{r}_j mit einer Amplitude $\vec{u}(t)$ bewegen würde. Über eine mittelkurze Rechnung (s. Vorlesung Festkörperphysik), erhalten wir:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{1}{3} \langle u^2(t) \rangle_t G^2\right) \quad (4)$$

mit $E_{pot} = \frac{1}{2}C \langle u^2(t) \rangle_t = \frac{1}{2}M\omega^2 \langle u^2(t) \rangle_t = \frac{3}{2}k_B T$, womit wir $\langle u^2(t) \rangle_t = \frac{3k_B T}{M\omega^2}$ erhalten. Wir können mit I als gemessenem Wert und I_0 als gerechneten Wert eingehen und den Debye-Waller-Faktor als:

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\frac{1}{3}u^2 \langle (\Delta k)^2 \rangle. \quad (5)$$

darstellen, wobei $\Delta \vec{k} = \vec{G} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$.

2 Versuchsaufbau und Messprinzip

2.1 Röntgenstrahlungsquelle

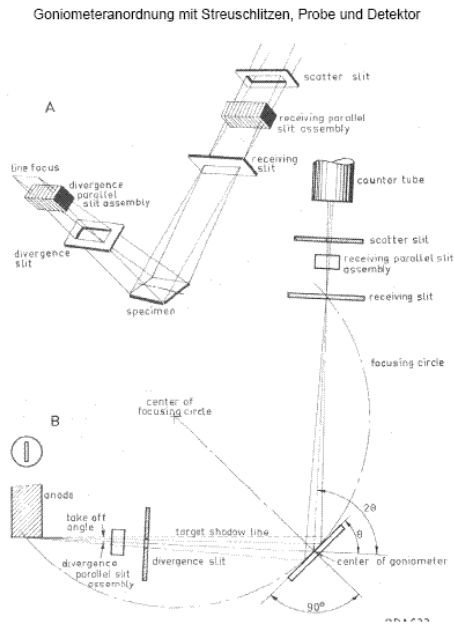
Wir nutzen eine Kupferanode als Röntgenstrahlungsquelle, wobei das Röntgenspektrum bereits oben als Graph gezeigt ist. Durch Unterdrückung der K_β -Linie, durch den Photoeffekt, erhalten wir als charakteristische Strahlung nur noch die K_α -Linie, die wir für unsere Streuung benötigen.

2.2 Detektor

Wir nutzen ein Xenon-Proportionalzählrohr, wobei der Photoeffekt zur Detektion ausgenutzt wird. Das Zählrohr ist mit einem Gas gefüllt, wobei in der Achse ein möglichst dünner Draht mit einem hohen Widerstand gespannt ist, der zur Erde abgeleitet wird. Die Rohrwand ist negativ geladen. Tritt ein ionisierendes Strahlteilchen in das Rohrinnere, so leiten die von ihm erzeugten Ionen einen Entladungsstoß ein. Dieser erlischt mit Hilfe eines Löschgases (z.B. Alkoholmoleküle) innerhalb einer kurzen Zeit, wobei während dieser Zeit keine weiteren Detektionen stattfinden können. Diese Zeit wird Totzeit genannt und beträgt zusammen mit der Erholungszeit ca. 10^{-4} s.

2.3 Goniometer

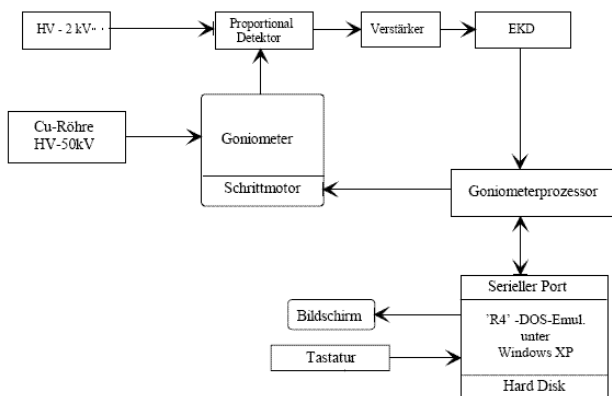
Ein Goniometer dient zur Winkelmessung. Folgend das Goniometer für unseren Versuch ([3]), wobei man hier gut erkennen kann, warum der Winkel 2θ beträgt:



2.4 Schaltbild

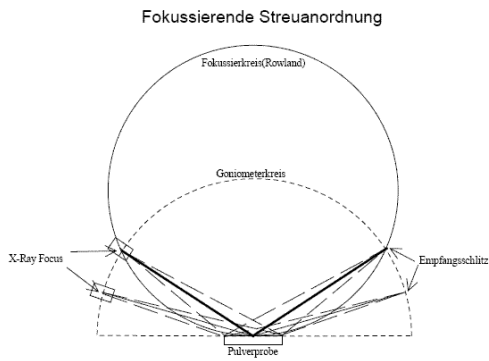
Das Schaltbild findet sich auf der folgenden Darstellung ([3]):

Blockschaltbild der Apparatur



2.5 Versuchsaufbau

Die Streuanordnung ist auf folgendem Bild ([3]) zu sehen:



2.6 Versuchsdurchführung

Wir messen mit Hilfe des Goniometer und einem Xe-Proportionalzählrohrs die Winkelabhängigkeit der Intensität von der gestreuten Strahlung unserer Pulverprobe (bestehend aus NaCl und ZnS), wobei wir Bragg-Peaks für bestimmte Winkel erwarten die auf Grund der Kristallstruktur die Bragg-Bedingung erfüllen und durch konstruktive Interferenz ein Maximum bei diesen bestimmten Winkeln erfahren.

3 Quellen

- [1] D. Meschede, Gerthsen Physik, 22. Auflage
- [2] Ch. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, 14. Auflage
- [3] Fortgeschrittenenpraktikumsskript