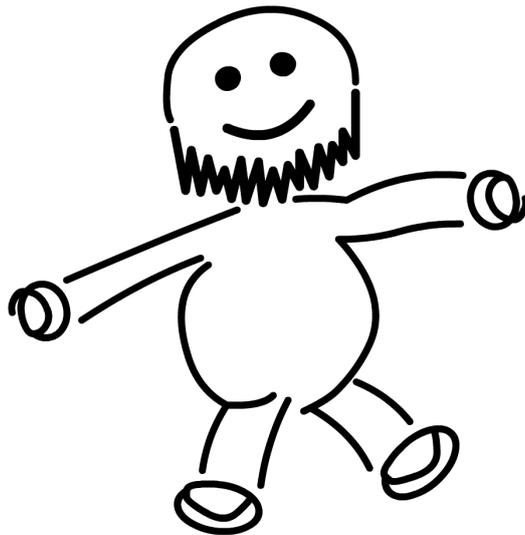


Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene

Versuch B2

# Kristallzucht und Röntgenbeugung

Wintersemester 2006 / 2007



Name:	Daniel Scholz
Mitarbeiter:	Hauke Rohmeyer
E-Mail:	physik@mehr-davon.de
Gruppe:	56
Assistent:	Andreas Meschede
Durchgeführt am:	21. November 2006
Protokoll abgeben:	9. Januar 2007

Vorbereitung: \_\_\_ Versuch: \_\_\_ Protokoll: \_\_\_

Testiert: \_\_\_\_\_ Note: \_\_\_\_\_

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>3</b>
2.1	Die Struktur von Einkristallen . . . . .	3
2.2	Kristallzucht . . . . .	4
2.3	Röntgenbeugung . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Versuchsdurchführung</b>	<b>12</b>
<b>4</b>	<b>Auswertung</b>	<b>13</b>
4.1	Laue-Aufnahmen zum bekannten Kristall . . . . .	13
4.2	Indizierung der Reflexe . . . . .	16
4.3	Laue-Aufnahmen zum gezüchteten Kristall . . . . .	19
4.4	Diffraktometer-Aufnahme des unbekanntes Kristallpulvers . .	20
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>24</b>

# 1 Einleitung

In diesem Versuch geht es um zwei Themenbereiche: Zunächst soll ein Einblick in die Kristallzucht gegeben werden, welche in der Festkörperphysik von großer Bedeutung ist. Dazu wird versucht, ein Germaniumeinkristall mit Hilfe des Zonenschmelzverfahrens zu züchten. Anschließend wird die Qualität des Kristalls untersucht.

Im zweiten Versuchsteil werden zwei röntgenphysikalische Methoden zur Kristalluntersuchung angewandt. Ziel wird es dabei sein, verschiedene Netzebenen eines Germaniumkristalls zu untersuchen. Dabei sollen die Messungen auch Aufschluss darüber geben, ob weitere Phasen im untersuchten Material vorliegen oder nicht.

# 2 Theorie

## 2.1 Die Struktur von Einkristallen

Ein *Kristall* in der Festkörperphysik ist eine dreidimensionale periodische Anordnung von Atomen. Ein *Einkristall* besteht dabei auf einem einzigen periodischen Gitter erstreckt über die gesamte Probe. Ein *Polykristall* besteht aus mehreren kleinen unterschiedlich orientierten Einkristallen. In der Natur kommen fast ausschließlich Polykristalle vor. In der Technik, vor allem in Halbleitern, ist man jedoch stark an Einkristallen interessiert, daher wollen wir nun darauf näher eingehen.

Aus Symmetriegründen gibt es insgesamt nur 14 verschiedene Raumgitter. Jedes Raumgitter wird durch seine *Elementarzelle* definiert. Dies ist die kleinste Einheit eines Kristalls, welches die Gitterstruktur wiedergibt. Eine Elementarzelle wiederum kann durch die Kantenvektoren  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  und  $\vec{c}$  sowie den Achsenwinkeln  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  definiert werden. Wir wollen nur auf die Elementarzelle zu einem der vierzehn Raumgitter näher eingehen:

### Kubisches Kristallgitter

Im einfach kubischen Kristallgitter gilt  $a = b = c$  und  $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$ .

Wir interessieren uns hier für das *kubisch flächenzentrierte* oder *fcc* Gitter von der englischen Bezeichnung *face centered cubic*. Hierbei gibt es neben den acht Atomen auf den Würfecken 6 weitere Atome in der Mitte jeder Fläche, siehe Abbildung 1.

### Netzebenen

Durch mindestens drei nicht auf einer Geraden liegenden Gitterpunkte wird eine *Gitterebene* bzw. eine *Netzebene* definiert. Die Orientierung dieser

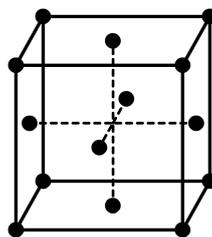


Abbildung 1: Elementarzelle eines kubisch flächenzentrierten Gitters.

Ebene relativ zu den Kristallachsen  $\mathbb{R} \cdot \vec{a}$ ,  $\mathbb{R} \cdot \vec{b}$  und  $\mathbb{R} \cdot \vec{c}$  wird durch die Schnittpunkte der Achsen festgelegt. Sind diese Schnittpunkte

$$m_1 \cdot a, \quad m_2 \cdot b \quad \text{und} \quad m_3 \cdot c,$$

so bildet man die reziproken Werte  $1/m_1$ ,  $1/m_2$  sowie  $1/m_3$  und multipliziert sie mit der kleinsten natürlichen Zahl  $p$ , welche die Kehrwerte zu teilerfremden ganzen Zahlen

$$h = \frac{p}{m_1}, \quad k = \frac{p}{m_2} \quad \text{und} \quad l = \frac{p}{m_3}$$

macht. Das Tripel  $(hkl)$  heißt **Millersche Indizes**. Jedes Tripel definiert damit eine Schar paralleler Netzebenen.

Mit anderen Worten: Zu drei nicht auf einer Geraden liegenden Gitterpunkten (Atomen) können wir eine Netzebene definieren. Alle möglichen Netzebenen werden durch die Millerschen Indizes nummeriert.

Anhand eines so genannten **reziproken Gitters** können wir aus den Millerschen Indizes den Abstand der Netzebenen im Gitter berechnen. Im kubischen Gitter mit  $a = b = c$  erhalten wir zur  $(hkl)$ -Netzebene den Abstand

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (1)$$

Der Winkel  $\alpha$  zwischen zwei Ebenen  $(hkl)$  und  $(h'k'l')$  entspricht dem Winkel zwischen den Normalvektoren der Ebenen. Im kubischen Gitter gilt

$$\cos \alpha = \frac{hh' + kk' + ll'}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \cdot \sqrt{h'^2 + k'^2 + l'^2}}. \quad (2)$$

## 2.2 Kristallzucht

Bei der Kristallzucht ist die Keimbildung von zentraler Bedeutung. Dazu muss der Phasenübergang von der flüssigen in die feste (kristalline) Phase betrachtet werden. Bei der Schmelztemperatur  $T_{kf}$  können flüssige und

feste Phase im Gleichgewicht gleichzeitig nebeneinander existieren. Der Phasenübergang von flüssig nach fest findet jedoch erst bei einer Temperatur  $T$  kleiner als  $T_{kf}$  statt. Dieser Vorgang der **Unterkühlung** mit

$$\Delta T = T_{kf} - T$$

lässt sich durch die Keimbildung erklären. Keime bilden sich in der flüssigen Phase aus, wenn durch eine statistische Schwankung die Dichte an einer Stelle ansteigt und einen kritischen Radius  $r_c$  übersteigt. Der Keim wird dann stabil und beginnt zu wachsen. Als Energiebilanz ergibt sich für einen derartigen Umwandlungsprozess

$$\Delta G^k(r, T) = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_{kf}(T) + 4\pi r^2 \gamma_{kf}, \quad (3)$$

dabei ist  $\Delta G^k$  die Summe aus der Umwandlungsenergie,  $g_{kf}$  die Energie der Phasenumwandlung pro Volumen und  $\gamma_{kf}$  die Grenzflächenenergie pro Flächeneinheit.

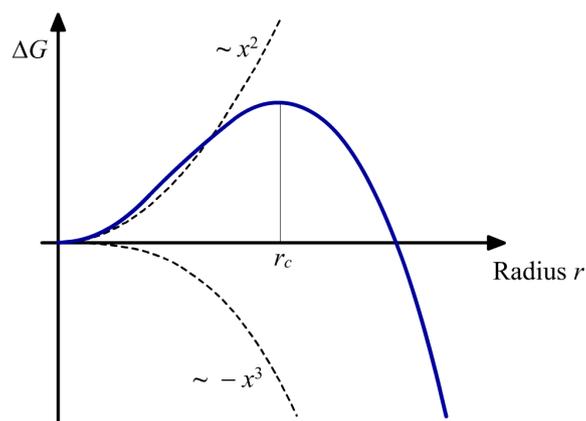


Abbildung 2: Summe der Umwandlungsenergien mit Grenzradius  $r_c$

Da  $\Delta G^k(r, T)$  aus Gleichung (3) stets sein Maximum annehmen will und der Radius mit  $\sim -r^3$  und  $\sim r^2$  eingeht, ist ab einem bestimmten Radius das Wachstum energetisch günstiger. Diese Grenzgröße ist gerade

$$r_c = \frac{2\gamma_{kf}}{\Delta g_{kf}}.$$

Wir werden in unserem Kristallzuchtverfahren einen Keimkristall benutzen, der als Einkristall angesehen werden kann. An der Phasengrenze lagern sich dann die Germaniumatome an diesem großen Keim an und das Keimwachstum schreitet mit zunehmender Abkühlung fort. Der so **geimpfte** Kristall bringt zudem die Oberflächenenergie mit, so dass diese nicht mehr aufgebracht werden muss. Damit wird das Kristallwachstum begünstigt. Würden

wir keinen Einkristall als Keim verwenden, könnten sich überall in der flüssigen Phase Keime ausbilden und wachsen. Treffen dann zwei Keime aufeinander, entsteht eine **Korngrenze**, welche zwei verschiedenen Orientierungsrichtungen trennt. Wir erhalten dann ein Polykristall.

Hält man die Unterkühlung klein, so ist der kritische Keimradius groß. Die Chance ein Wachstum nur am Keim zu erhalten und damit einen perfekten Einkristall zu ziehen, wächst.

Ein weitere Effekt, welcher beim Übergang von flüssiger in die feste Phase auftritt, ist die Bildung von so genannten **Lunkern**. Diese sind Einstülpungen bzw. Vertiefungen an der Oberseite der Kristalle, die beim Abkühlen entstehen. Bei Germanium ist jedoch das Gegenteil zu beobachten. Beim Abkühlen entwickelt der Kristall an einem Enden Auswölbungen. Dies lässt sich dadurch erklären, dass Germanium auf Grund seiner Kristallstruktur in fester Phase mehr Volumen einnimmt als in der flüssigen Phase. Es handelt sich also um eine Dichteanomalie.

### Das Zonenschmelzverfahren

Im Versuch wird ein Germaniumkristall nach dem Zonenschmelzverfahren hergestellt. Ausgangsmaterial ist polykristallines Germanium in Form eines Stabes. Dieser Rohling befindet sich in einem Quarzschiffchen, das zur Vermeidung chemischer Reaktionen des flüssigen Germaniums mit dem Quarz mit einer Graphitschicht überzogen ist, siehe Abbildung 3.

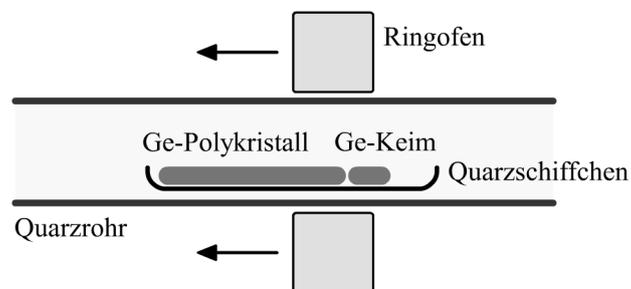


Abbildung 3: Schematischer Aufbau zum Zonenschmelzverfahren.

Durch einen ringförmigen Widerstandsofen lässt sich der Germaniumstab lokal über seinen Querschnitt aufschmelzen (Schmelzpunkt von Germanium bei  $T = 937,4^\circ\text{C}$ ). Diese flüssige Schmelzzone kann durch horizontale Bewegung des Ofens durch den Rohling bewegt werden. Während auf der vorderen Seite der Zone der Polykristall aufgeschmolzen wird, erstarrt an der anderen festflüssigen Phasengrenze das Material im Allgemeinen als Einkristall. Der ausschlaggebende Parameter für ein einkristallines Wachstum ist die Temperatur bzw. der Temperaturgradient an der Phasengrenze. Der Wärmetransport durch den festen Kristall, durch die Schmelze und in

die Umgebung bestimmt die geometrische Form der Phasengrenze, deren Stabilität bei Wanderung durch den Rohling gewährleistet sein muss. Die Wärmeableitung erfolgt hier überwiegend durch den festen Kristall in axialer Richtung. Eine ebene bzw. leicht konkave Phasengrenze bzgl. des Kristalls ist wünschenswert.

### Das Reinigungsverfahren

Das Zonenschmelzverfahren kann auch als Reinigungsverfahren angewandt werden:

Besteht eine Probe aus zwei Materialien  $A$  und  $B$  mit den Konzentrationen  $c_A$  und  $c_B$ , so können diese beiden Materialien mit dem Zonenschmelzverfahren getrennt werden. Der Grund hierfür ist ein Temperaturunterschied beim Übergang von flüssig zu fest und ein Unterschied der Unterkühlung in Abhängigkeit des Verhältnisses  $c_A/c_B$ .

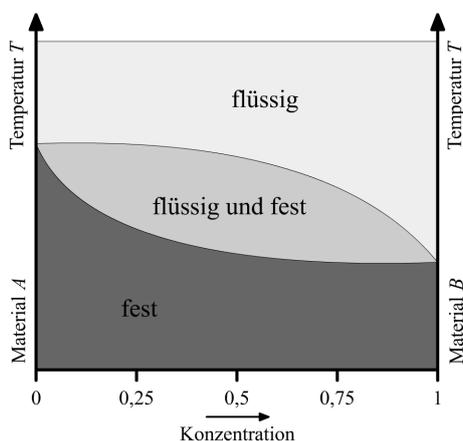


Abbildung 4: Phasendiagramm zum Reinigungsverfahren.

Das Phasendiagramm aus Abbildung 4 zeigt, bei welchen Konzentrationsverhältnissen und bei welchen Temperaturen zwei unterschiedliche Materialien ihren Aggregatzustand ändern. Praktisch erzielt man durch das Zonenschmelzverfahren an einem Ende der Probe eine höhere Konzentration von Material  $A$  und am anderen Ende eine höhere Konzentration von Material  $B$ . Führt man diese Verfahren mehrmals durch und betrachtet nur die Enden der Probe, so kann von reinem Material  $A$  bzw.  $B$  ausgegangen werden.

## 2.3 Röntgenbeugung

Im zweiten Versuchsteil nutzen wir die Röntgenbeugung zur Untersuchung von Kristallen. Die Röntgenbeugung wurde bereits im Anfängerpraktikum<sup>1</sup> unter Versuch 28, *Röntgenstrahlung*, von uns einführend untersucht.

Dabei wurde grundlegend ausgenutzt, dass Röntgenstrahlen von einem Kristall unter gestimmten *Glanzwinkeln* besonders stark reflektiert werden:

### Das Gesetz von Bragg

In einem Kristall werden Röntgenstrahlen an verschiedenen Ebenen, den  $(hkl)$ -Netzebenen, des Kristallgitters reflektiert. Interessant ist nun die Interferenz von zwei Strahlen, die an verschiedenen Netzebenen gebrochen werden. Geht man davon aus, dass die Strahlen von einem sehr weit entfernten Punkt kommen und die reflektierten Strahlen auch erst in einem weit entfernten Punkt beobachtet werden, so kann man Parallelität der Strahlen annehmen.

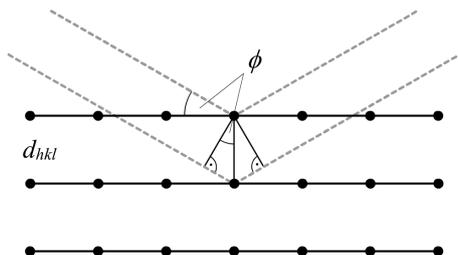


Abbildung 5: Das Gesetz von Bragg an zwei Netzebenen.

Bei einem Einfallswinkel  $\phi$ , wie in Abbildung 5 definiert, erhält man durch einfache geometrische Überlegungen einen Gangunterschied von  $2d_{hkl} \sin \phi$ , wenn zwei Strahlen an zwei benachbarten Netzebenen reflektiert werden. Diesen Gangunterschied muss man nun gleich einem ganzzahligen Vielfachen  $n$  der Wellenlänge  $\lambda$  setzen, um konstruktive Interferenz zu bekommen. Man erhält daraus die **Bragg-Bedingung**

$$2d_{hkl} \cdot \sin \phi = n \cdot \lambda. \quad (4)$$

Bei Winkeln, die der Bragg-Bedingung genügen, können also **Reflexe** auftreten.

Wir werden zwei Röntgenverfahren kennenlernen. Zum einen wollen wir dabei die unterschiedlichen Netzebenenabstände  $d_{hkl}$  bestimmen sowie Aus-

<sup>1</sup> Siehe <http://www.mehr-davon.de/content/protokolle/>

sagen darüber treffen können, ob der untersuchte Kristall in reiner Form vorliegt oder ob wir es zusätzlich mit Oxiden oder ähnlichen zu tun haben. Zum anderen wollen wir die Orientierungen des Kristallgitters untersuchen.

Die Grundlagen hierzu liefert das Gesetz von Bragg: Hier gehen zwei wesentliche Parameter sein, die Wellenlänge  $\lambda$  und der Winkel  $\phi$ . Diese beiden Parameter werden wir später nacheinander verändern.

### Auswahlregeln

Das Gesetz von Bragg sagt aber noch nichts darüber aus, ob tatsächlich ein Reflex auftritt und wenn ja mit welcher relativen Intensität.

Abhängig von der *Streuamplitude*, dem *Strukturfaktor* und den *Atomformfaktoren* ergeben sich für das Diamantgitter im Germanium Auswahlregeln dafür, ob wirklich ein Reflex auftritt oder nicht<sup>2</sup>.

Im flächenzentrierten Gitter von Germanium gilt:

Es kann ein Reflex auftreten, wenn die Ebenenindize ( $hkl$ ) alle gerade oder alle ungerade sind<sup>3</sup>.

### Das Laue-Verfahren

Beim Laue-Verfahren nutzen wir die Abhängigkeit der Wellenlänge  $\lambda$  im Gesetz von Bragg.

Wir gehen davon aus, dass in einem Kristall jeder Gitterpunkt Reflexionszentrum sein kann. Damit können einfallende Strahlen in alle drei Raumrichtungen unter einem Winkel  $\phi$  gestreut werden. Sind  $\vec{k}_0$  und  $\vec{k}$  die einfallenden bzw. reflektierten Wellenvektoren, so ist die *Laue-Bedingung*

$$\vec{G} = \vec{k}_0 - \vec{k}.$$

Ist der Vektor  $\vec{G}$  ein Gittervektor (verbindet er also zwei Gitterpunkte), so tritt ein Reflex auf.

Beim Laue-Verfahren wird ein Einkristall mit weißem Röntgenlicht aus dem kontinuierlichen Bremsspektrum einer Röntgenröhre bestrahlt. Nun schwärzen die rückwärts reflektierten Strahlen einen ebenen Film, wenn der Vektor  $\vec{G}$  gerade ein Gittervektor ist, siehe Abbildung 6.

<sup>2</sup> Auf die tiefergehende Theorie wollen wir hier auf Grund unseres Lehramtstudiums nicht näher eingehen.

<sup>3</sup> Nach NEFF, H: *Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse*. 2. Auflage, München Oldenbourg, 1962.

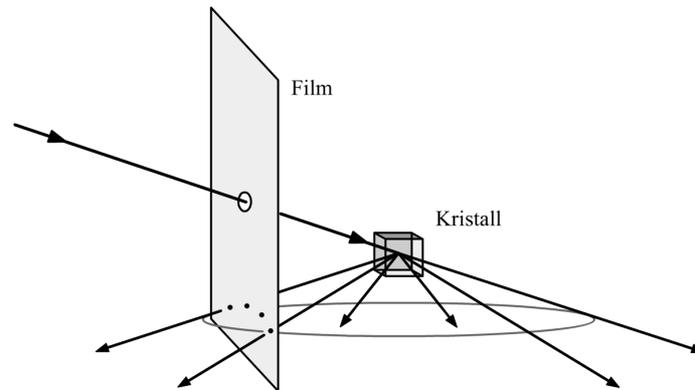


Abbildung 6: Der schematische Aufbau zum Laue-Verfahren.

Im weißen Röntgenlicht gibt es für fast jede  $(hkl)$ -Netzebene eine passende Wellenlänge  $\lambda$ , um das Gesetz von Bragg zu einem Winkel  $\phi$  zu erfüllen. Wir erhalten somit für jede  $(hkl)$ -Netzebene einen Kegel mit Ausgangspunkt im Kristall. Der Schnitt von Kegel und ebenem Film führt zu einer Hyperbel. Diese Hyperbel wird aber nur durch einige Punkte beschrieben, da der Vektor  $\vec{G}$  ja gerade ein Gittervektor sein muss. Mit anderen Worten: Zu jeder  $(hkl)$ -Netzebene erhalten wir eine Hyperbel in Form von Punkten auf unserem Film.

Die **Laue-Aufnahmen** sind also Punktmuster, die von der Orientierung des Ein- bzw. Polykristalls abhängen. Aus den Schwärzungspunkten bei Einkristallen lassen sich nun mit Hilfe von so genannten **Greninger-Netzen** Hyperbeln finden und auf eine extra Zeichenfolie übertragen. Durch die Orientierung mehrerer Hyperbeln kann ein **Pol** bestimmt werden. Dadurch lässt sich eine **stereographische Projektion** mit Hilfe eines Wulffschen Netzes anfertigen. Lag ein Polykristall vor, erwarten wir wilde Punktmuster ohne erkennbare Hyperbeln.

### Das Diffraktometer-Verfahren

Beim Debye-Scherrer-Verfahren nutzen wir eine feste Wellenlänge  $\lambda$  und die Abhängigkeit des Winkels  $\phi$  im Gesetz von Bragg.

Bei diesem Verfahren wird ein Pulver aus einem zu untersuchenden reinem oder verunreinigtem Kristall verwendet. Wir gehen davon aus, dass bei diesem Pulver die Kristallite in allen möglichen Richtungen orientiert sind, so dass alle Röntgenreflexe unter den entsprechenden Glanzwinkels  $\phi$  auftreten können.

Die gebeugten Strahlen werden durch ein Zählrohr aufgefangen, der im doppelten Winkel  $2\phi$  um die Probe fährt. Da sich Strahlen wegen der Divergenz nicht genau fokussieren lassen, wird das Zählrohr im gleichen Abstand zur

Probe wie die Probe zur Röntgenröhre angebracht. Die Probe befindet sich im Mittelpunkt des Detektorkreises und tangiert den so genannten **Fokussierungskreis**. Somit wird der Strahl wieder auf das Zählrohr fokussiert. Eine derartige Anordnung beschreibt die fokussierende Geometrie des Diffraktometers. Umgekehrt führt eine ungenaue Justierung der Probenröhre zu sehr schlechten Ergebnissen, weil die Röntgenreflexe nicht mehr oder nur verfälscht aufgenommen werden können.

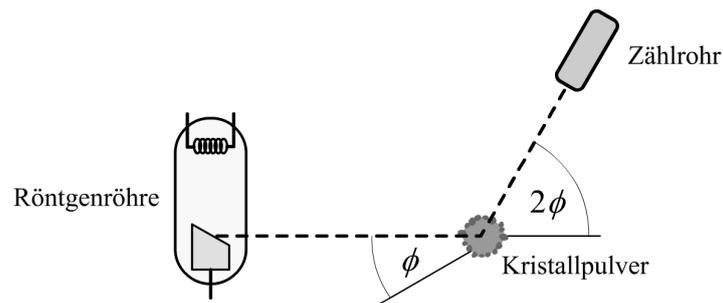


Abbildung 7: Der schematische Aufbau zum Diffraktometer-Verfahren.

Es wird also die Röntgenintensität in Abhängigkeit vom Glanzwinkel  $\phi$  gemessen. Die Röntgenreflexe werden dann durch deutliche Peaks in der Winkel-Intensitäts-Aufnahme sichtbar. Jedem Peak in dieser Messung können wir einem bestimmten  $d_{hkl}$  Netzebenenabstand zuordnen.

Erhalten wir deutlich Peaks bei unerwarteten Winkeln, so können wir davon ausgehen, dass das untersuchte Kristallpulver nicht in reiner Form vorlag. Dies werden wir auch im Versuch untersuchen.

## 3 Versuchsdurchführung

### Kristallzucht

Der Versuch beginnt mit dem Zonenschmelzverfahren: Es werden ein Polykristall und ein Einkristallkeim mit einer Ätzlösung gereinigt und anschließend wird (nach dem Aufbau aus Abbildung 3) versucht ein Einkristall zu züchten.

### Laue-Aufnahmen

Zu einem bekannten Einkristall wird eine Laue-Aufnahme angefertigt. Mit Hilfe des Geringer-Netzes werden Hyperbeln gesucht und ein Pol bestimmt. Dies ist ein Schnittpunkt aus möglichst vielen Hyperbeln. Vor einer zweiten Laue-Aufnahme wird der Kristall genau so gedreht, dass der zuvor bestimmte Pol im Zentrum der Aufnahme liegt. Das Ergebnis der ersten Aufnahme wird mittels stereographischer Projektion und Wälzen mit dem Ergebnis der stereographischen Projektion der zweiten Aufnahme verglichen.

Eine dritte Aufnahme wird von dem selber gezüchteten Kristall erstellt. Dazu wird auch dieser zuvor mit einer Ätzlösung gereinigt und zerschnitten, um eine glatte Fläche zu erhalten. Diese Aufnahme dient zur Bestimmung der Netzebenenorientierung im Kristall (welche vom Keim abhängt) bzw. zur Überprüfung, ob überhaupt ein Einkristall vorliegt.

### Diffraktometer-Aufnahme

Bei dem Diffraktometer-Verfahren wird ein unbekanntes Kristallpulver im Winkelbereich von  $18^\circ \leq 2\phi \leq 90^\circ$  gescannt. Die Winkel-Intensitäts-Aufnahme wird dann für die Auswertung herangezogen.

## 4 Auswertung

### 4.1 Laue-Aufnahmen zum bekannten Kristall

Unsere erste Laue-Aufnahme vom bekannten Kristall zeigt Abbildung 8.



Abbildung 8: Erste Laue-Aufnahme (bekannter Kristall).

Aus dieser Aufnahme haben wir mit Hilfe des Greninger-Netzes gefundene Hyperbeln skizziert, siehe Abbildung 9.

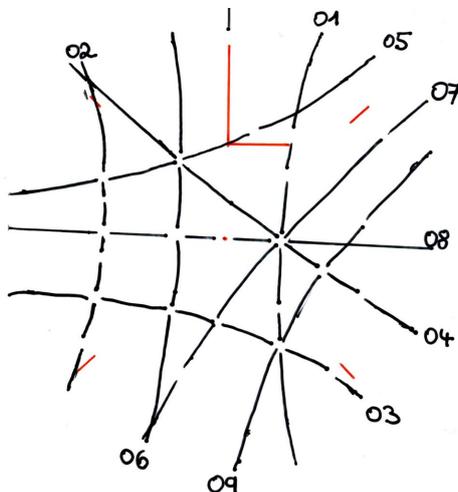


Abbildung 9: Skizze der Hyperbeln zur erste Laue-Aufnahme.

Bei Schnittpunkten von Hyperbeln ohne Reflex auf der Laue-Aufnahme fand Auslöschung statt, siehe Auswahlregeln in Abschnitt 2.3.

Aus dieser Skizze haben wir einen Pol beim Schnittpunkt der Hyperbeln  $\{01, 04, 07, 08\}$  bestimmt. Nun haben wir den Kristall in der Anlage so ge-

dreht, das dieser Pol in der Mitte der neuen Laue-Aufnahme liegt, siehe Abbildung 10.



Abbildung 10: Zweite Laue-Aufnahme (bekannter Kristall).

Einen Grund für die beiden vertikalen Streifen auf der Aufnahme ist uns nicht bekannt. Es handelt sich dabei offensichtlich um Messfehler, evtl. waren die verwendeten Filme zu alt oder wurden geknickt. Auch möglich wäre eine falsche Handhabung bei der Entwicklung des Films.

Trotzdem haben wir auch aus dieser Aufnahme Hyperbeln skizziert, wie in Abbildung 11 zu sehen ist.

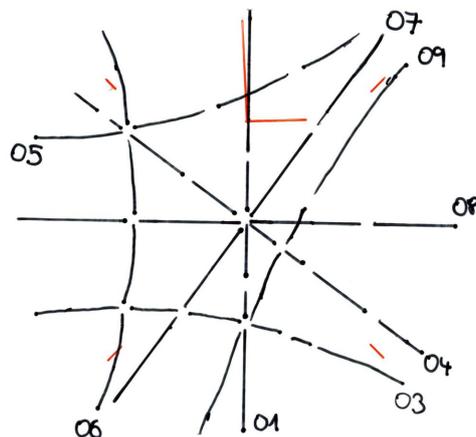


Abbildung 11: Skizze der Hyperbeln zur zweiten Laue-Aufnahme.

Die zweite Aufnahme mit dem Pol in der Mitte der Aufnahme konnte nun leicht mit dem Wulffschen Netz in eine stereographische Projektion übertragen werden. Das Ergebnis hierzu ist Abbildung 12 zu entnehmen.

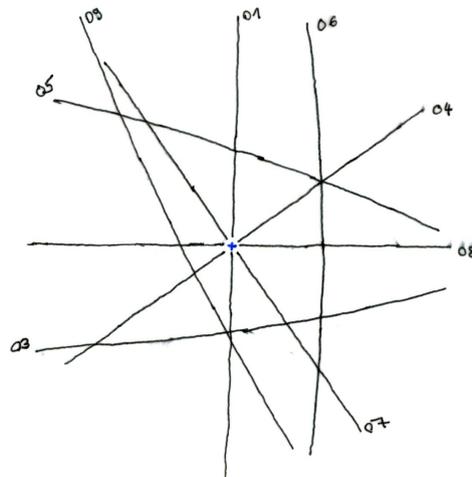


Abbildung 12: Zweite Laue-Aufnahme übertragen mit dem Wulffschen Netz.

Die erste Aufnahme mussten wir nach der Übertragung mit dem Wulffschen Netz in eine stereographische Projektion noch **Wälzen**, um sie mit der zweiten Aufnahme vergleichen zu können. Die Wälzung entsprach dabei gerade der Drehung des Kristalls.

Die stereographische Projektion wird durch die schwarzen und die Wälzung durch die grünen Großkreise in Abbildung 13 veranschaulicht.

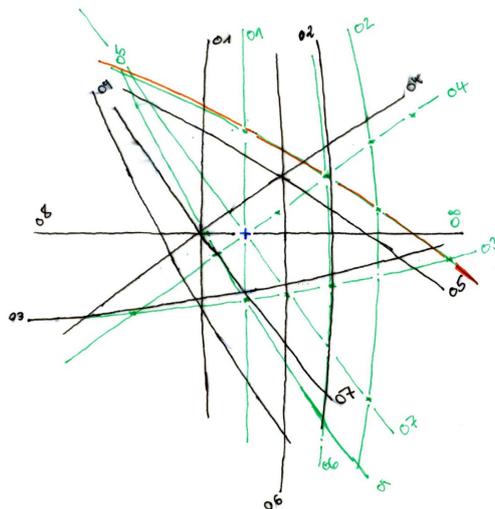


Abbildung 13: Erste Laue-Aufnahme übertragen mit dem Wulffschen Netz.

Wenn wir im Versuch und in der Auswertung alles richtig gemacht haben, müssten die grünen Großkreise aus der ersten Aufnahme (Abbildung 13)

mit den Großkreisen aus der zweiten Aufnahme (Abbildung 12) identisch sein. Dies war bei uns bis auf den Großkreis zur Hyperbel 05 der Fall. Diese Hyperbel wurde von uns vermutlich mit dem Wulffschen Netz falsch übertragen, was natürlich auch eine falsche Wälzung implizierte.

## 4.2 Indizierung der Reflexe

Betrachtet man die zweite Laue-Aufnahme, so kann man zwei Spiegelachsen und eine Rotationssymmetrie von  $180^\circ$  erahnen. Schaut man sich nun die Standard-Projektionen in der Literaturmappe an, so weist nur eine Projektion diese Eigenschaften auf: Die Projektion zum *Diamond* (001) – Symmetrie 2mm.

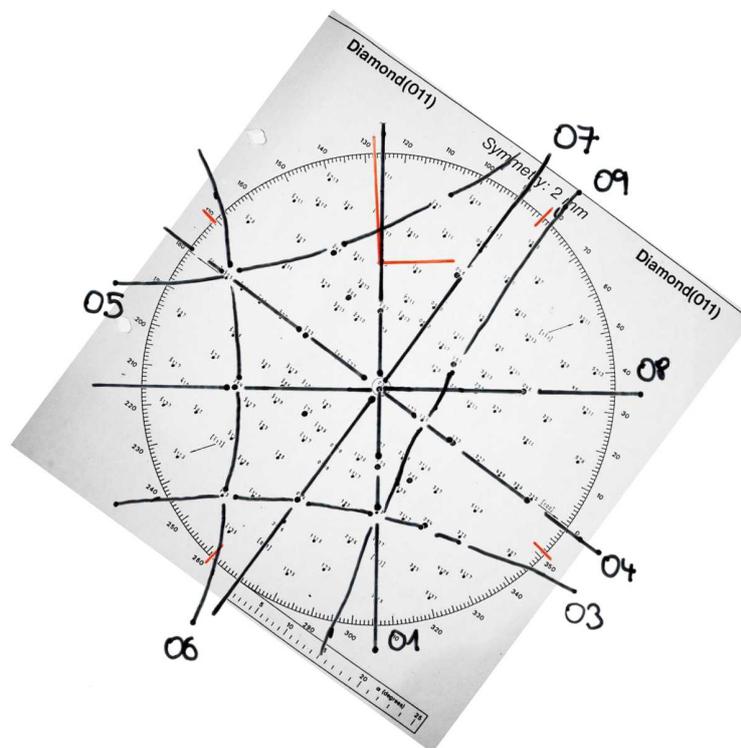


Abbildung 14: Indizierung der zweiten Laue-Aufnahme.

Um nun die Reflexe indizieren zu können, haben wir unsere zweite Laue-Aufnahme vergrößert, so dass sie auf die gegebene Projektion gepasst hat. Wir haben unser Vorgehen in Abbildung 14 skizziert. Die fertig indizierte Laue-Aufnahme ist in Abbildung 15 zu sehen.



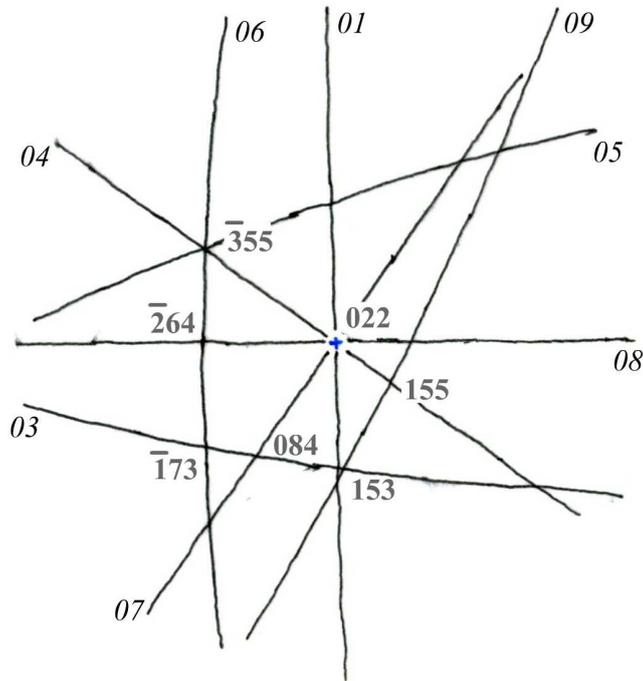


Abbildung 16: Indizierte stereographische Projektion.

Winkel  $\alpha$  durch die Beziehung

$$\cos \alpha = \frac{\vec{n}_{hkl} \cdot \vec{n}_{h'k'l'}}{|\vec{n}_{hkl}| \cdot |\vec{n}_{h'k'l'}|}$$

berechnen. Da schon die stereographische Projektion eine Näherung darstellt, rechnen wir mit einem Fehler von  $1^\circ$  beim Ablesen des Winkels im Wulffschen Netz. Die gemessenen und berechneten Werte sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Ebenennormalen	$\phi$ in $^\circ$	$\theta$ in $^\circ$	$\alpha_{\text{gemessen}}$ in $^\circ$	$\alpha_{\text{berechnet}}$ in $^\circ$
$(0, 2, 2) - (1, 5, 3)$	17,5	0,5	17,5	17,02
$(0, 2, 2) - (0, 8, 4)$	16	11	19,4	18,43
$(0, 2, 2) - (\bar{1}, 7, 3)$	15,5	15	21,2	22,99
$(0, 2, 2) - (\bar{2}, 6, 4)$	0	18,5	18,5	19,11
$(0, 2, 2) - (\bar{3}, 5, 5)$	18	13,5	22,5	22,99
$(0, 2, 2) - (1, 5, 5)$	5,5	7,5	9,3	8,05

Tabelle 1: Vergleich der Winkel zwischen den Ebenennormalen.

Fast alle gemessenen Werte liegen im Fehlerbalken, wir können also davon ausgehen, dass wir unsere Aufnahme richtig indiziert haben.

### 4.3 Laue-Aufnahmen zum gezüchteten Kristall

Die Laue-Aufnahme zu unserem eigens gezüchteten Kristall ist in Abbildung 17 zu sehen.



Abbildung 17: Dritte Laue-Aufnahme (gezüchteter Kristall).

An der oberen Seite ist die Aufnahme sehr dunkel. Wir hatten den Film schon lange vor der Aufnahme durch die Röntgenstrahlen vorbereitet. Vermutlich hat der Film somit zuvor schon Tageslicht abbekommen und wurde an der einen Seite zusätzlich belichtet, da die Kamera nicht gut genug verschlossen war.

Um unseren Kristall besser analysieren zu können, haben wir in Abbildung 18 die Reflexe aus der Laue-Aufnahme noch einmal hervorgehoben und nachgezeichnet bzw. skizziert.

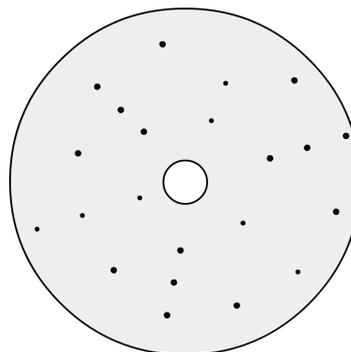


Abbildung 18: Dritte Laue-Aufnahme skizziert (gezüchteter Kristall).

Schon nach der Reinigung unseres Kristalls durch die Ätzlösung beobachteten wir ein sehr einheitliches Erscheinungsbild. Dies ist auch in der Laue-Aufnahme zu erkennen: Die Reflexe treten recht regelmäßig auf, dies spricht dafür, dass wir wirklich einen Einkristall gezüchtet haben.

Die Vergleiche der Reflexe aus Abbildung 18 mit den vorgegebenen 17 Orientierungsmustern aus der Literaturnmappe lassen stark vermuten, dass unser gezüchtete Kristall eine (111)-Netzebenen-Struktur aufweist.

#### 4.4 Diffraktometer-Aufnahme des unbekanntes Kristallpulvers

Zunächst haben wir in Abbildung 19 die Winkel-Intensitäts-Aufnahme wiedergegeben.

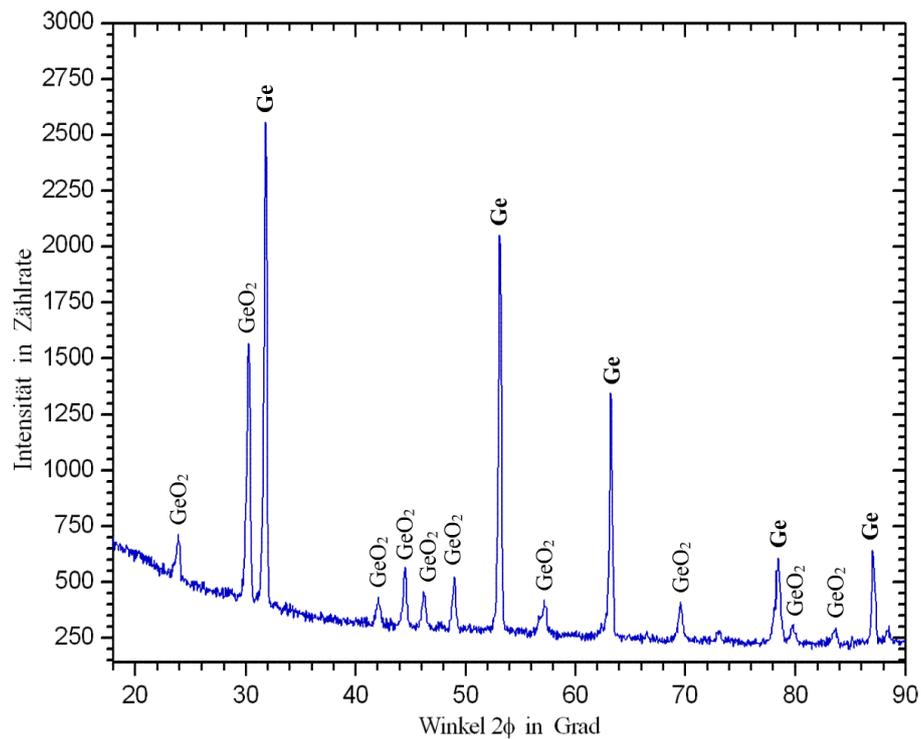


Abbildung 19: Winkel-Intensitäts-Verlauf zur Diffraktometer-Aufnahme.

Nach dem Gesetz von Bragg für  $n = 1$  erhalten wir nach

$$d_{hkl} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\lambda}{\sin \phi}. \quad (5)$$

aus den gemessenen Winkeln den Netzebenenabstand  $d_{hkl}$ . Für die Wellenlänge  $\lambda$  gilt bei der verwendeten Cobaltröhre

$$\lambda = 179,02 \text{ pm}.$$

Wir erhalten damit die Ergebnisse aus Tabelle 2.

Peak	$2\phi$ in $^\circ$	$d_{hkl}$ in $pm$	Material	$d_{hkl,Lit}$ in $pm$	relative Abw.
1	23,924	431,87	GeO <sub>2</sub>	432,07	0,047
2	30,274	342,78	GeO <sub>2</sub>	343,05	0,078
3	31,824	326,49	<b>Ge</b>	326,63	0,044
4	42,074	249,35	GeO <sub>2</sub>	249,30	0,021
5	44,524	236,27	GeO <sub>2</sub>	236,35	0,033
6	46,224	228,03	GeO <sub>2</sub>	228,06	0,012
7	49,024	215,75	GeO <sub>2</sub>	215,92	0,080
8	53,124	200,17	<b>Ge</b>	200,00	0,086
9	57,174	187,07	GeO <sub>2</sub>	188,24	0,627
10	63,224	170,77	<b>Ge</b>	170,60	0,098
11	69,574	156,89	GeO <sub>2</sub>	156,67	0,137
12	78,424	141,59	<b>Ge</b>	141,39	0,139
13	79,724	139,65	GeO <sub>2</sub>	139,41	0,175
14	83,674	134,19	GeO <sub>2</sub>	134,16	0,026
15	87,024	130,01	<b>Ge</b>	129,79	0,166

Tabelle 2: Gemessene Netzebenenabstände  $d_{hkl}$ .

Ein Vergleich mit den Literaturwerten aus dem Anhang der Literaturliste hat ergeben, dass neben reinem Germanium (Ge) auch noch Germaniumoxid (GeO<sub>2</sub>) im Pulver vorhanden war.

### Bestimmung der Gitterkonstanten von Germanium

Wir wollen nun die Gitterkonstante von Germanium bestimmen. Dazu verwenden wir neben der Bragg-Bedingung

$$2d_{hkl} \cdot \sin \phi = \lambda$$

und die (bereits in der Theorie erwähnte) Formel für den ( $hkl$ )-Netzebenenabstand:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}.$$

Diese beiden Gleichungen ergeben zusammen

$$a = \lambda \cdot \sqrt{\frac{h^2 + k^2 + l^2}{4 \sin^2 \phi}}, \quad (6)$$

dabei ist wieder  $\lambda = 179,02 pm$ . Nach den Auswahlregeln aus Abschnitt 2.3 müssen ( $hkl$ ) immer alle gerade oder alle ungerade sein. Damit erhalten wir die folgenden möglichen Werte:

$$h^2 + k^2 + l^2 \in \{3, 8, 11, 16, 19, 24, \dots\}.$$

Die zugehörigen Netzebenen sind dabei

$$(111), \quad (220), \quad (311), \quad (400), \quad (331), \quad (422), \quad \dots$$

Für unsere fünf gemessenen Germanium-Reflexe erhalten wir die in Tabelle 3 dargestellte Gitterkonstante  $a$ .

Peak	$\phi$ in $^\circ$	$(hkl)$	$h^2 + k^2 + l^2$	$a$ in $pm$
3	15,912	(111)	3	566,49
8	26,562	(220)	8	566,17
10	31,612	(311)	11	566,37
12	39,212	(400)	16	566,35
15	43,512	(331)	19	565,68

Tabelle 3: Gemessene Gitterkonstante  $a$  von Germanium.

Aus der Berechnung des Mittelwertes und der Standardabweichung der fünf Werte für  $a$  erhalten wir für Germanium eine Gitterkonstante von

$$a_{Ge} = (566,21 \pm 0,44) pm.$$

Der *Literaturwert*<sup>4</sup> liegt bei

$$a_{Ge} = 565,85 pm.$$

### Bestimmung der Gitterkonstanten von Germaniumoxid

Wir wollen nun noch die Gitterkonstanten vom hexagonalen Germaniumoxid bestimmen. Dazu verwenden wir wieder die Bragg-Bedingung

$$2d_{hkl} \cdot \sin \phi = \lambda$$

und die Formel für den  $(hkl)$ -Netzebenenabstand in hexagonalen Gittern:

$$d_{hkl}^{-1} = \sqrt{\frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}}.$$

Diese beiden Gleichungen ergeben zusammen

$$\frac{4 \sin^2 \phi}{\lambda^2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}, \quad (7)$$

dabei ist wieder  $\lambda = 179,02 pm$ . Unser Ziel ist es die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  zu bestimmen. Dazu untersuchen wir zunächst nur die  $hk0$ -Ebenen, um daraus  $a$  bestimmen zu können. Es ergibt sich mit  $l = 0$  somit

$$3a^2 \cdot \frac{\sin^2 \phi}{\lambda^2} = h^2 + hk + k^2. \quad (8)$$

<sup>4</sup> Diesen *Literaturwert* haben wir nur in einigen Vorgängerprotokollen auch ohne Quellenangabe finden können.

Die Werte

$$\frac{3a^2}{4} \cdot \frac{4 \sin^2 \phi}{\lambda^2}$$

müssen ganzzahlig sein, mit  $h, k \in \mathbb{Z}$  erhalten wir daher

$$h^2 + hk + k^2 \in \{1, 3, 4, 7, 9, 12, 13, \dots\}.$$

Die zugehörigen Netzebenen in dieser Reihenfolge sind

$$(100), \quad (110), \quad (200), \quad (210), \quad (300), \quad (220), \quad (310), \quad \dots$$

Mit den Winkeln  $\phi$  zu unsere zehn gemessenen Germaniumoxid-Reflexen können wir nun nach Gleichung (8)

$$a' = \sqrt{\frac{\lambda^2 \cdot (h^2 + hk + k^2)}{3 \sin^2 \phi}}$$

für die möglichen Netzebenen berechnen. Stoßen wir dabei auf gleiche Werte, so ist von einer  $hk0$ -Ebene auszugehen und wir können daraus  $a$  bestimmen.

Wir erhalten zu drei Reflexen einen sehr ähnlichen Wert von  $a'$  und können dabei von der gesuchten Gitterkonstanten  $a$  ausgehen, siehe Tabelle 4.

Peak	$\phi$ in $^\circ$	$(hkl)$	$h^2 + hk + k^2$	$a$ in $pm$
1	11,96	(100)	1	498,68
4	21,04	(110)	3	498,70
7	24,51	(200)	4	498,25

Tabelle 4: Gemessene Gitterkonstante  $a$  von Germaniumoxid.

Aus der Berechnung des Mittelwertes dieser drei Werte für  $a$  erhalten wir für Germaniumoxid eine Gitterkonstante von

$$a_{\text{GeO}_2} = 498,54 \text{ pm}.$$

Auch hier bleibt ein Vergleich mit dem Literaturwert aus, da dieser nicht gefunden werden konnte. Wir nehmen  $a_{\text{GeO}_2}$  daher für die folgende Rechnung als exakt an.

Mit der zuvor bestimmten Gitterkonstanten  $a = a_{\text{GeO}_2}$  können wir nun auch  $c$  bestimmen. Dazu stellen wir Gleichung (7) nach  $c$  um:

$$c = \sqrt{\frac{l^2}{\frac{4 \sin^2 \phi}{\lambda^2} - \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2)}}.$$

Die möglichen Werte für  $h^2 + hk + k^2$  haben wir bereits oben angegeben und für  $l^2$  kommen nur die Quadratzahlen  $1, 4, 9, 16, \dots$  in Betracht. Für

Peak	$\phi$ in $^\circ$	$(hkl)$	$h^2 + hk + k^2$	$c$ in $pm$
2	15,14	(101)	1	563,79
5	22,26	(102)	1	564,59
6	23,11	(111)	3	564,57
9	28,59	(003)	0	561,20
11	34,79	(211)	7	570,31
13	39,86	(301)	9	578,09
14	41,84	(104)	1	564,75

Tabelle 5: Gemessene Gitterkonstante  $c$  von Germaniumoxid.

alle noch nicht bestimmten Reflexe können wir nun durch Ausprobieren einen ähnlichen Wert von  $c$  berechnen. Unsere Ergebnisse sind Tabelle 5 zu entnehmen.

Aus der Berechnung des Mittelwertes dieser sieben Werte für  $c$  erhalten wir für Germaniumoxid eine Gitterkonstante von

$$c_{\text{GeO}_2} = 566,76 \text{ pm.}$$

## 5 Diskussion

Insgesamt hat der Versuch einen guten Einblick in die Kristallzucht und vor allem in die Röntgenanalyse von Kristallen gegeben. Wir wollen nun noch kurz auf einige Fehlerquellen eingehen.

### Laue-Aufnahmen

Obwohl die Laue-Methode auch heute noch manuell mit Fotofilmen durchgeführt wird, erschien uns diese Methode für etwas ungenau. Die gesamte Auswertung wie zum Beispiel die Bestimmung der Hyperbeln und die stereographische Projektion hängen von eigenen Einschätzungen ab. Das geschulte Auge kann die Laue-Aufnahmen aber sicherlich deutlich genauer und schneller auswerten, als es für uns der Fall war. Wir konnten jedoch unsere Aufnahme mit Hilfe der Standart-Projektionen gut indizieren. Die Ergebnisse der gemessenen Winkel  $\alpha$  sind, beachtet man die relativ großen Fehlerquellen, akzeptabel.

### Diffraktometer-Aufnahme

Eine unserer Meinung nach sehr viel genauere Methode der Röntgenanalyse war die Diffraktometer-Methode. Wir konnten feststellen, dass neben Germanium auch noch Germaniumoxid vorlag und darüber hinaus konnten wir die Netzebenen von Germanium identifizieren und deren Abstände bestimmen. Außerdem war es uns möglich, die Gitterkonstante  $a$  von Germanium

zu bestimmen. Wir erzielten hierbei ein gutes Ergebnis. Sehr viele Fehlerquellen liegen dabei auch nicht vor: Liegt ein gutes Kristallpulver vor und ist die fokussierende Geometrie des Diffraktometers richtig eingestellt, können kaum Fehler auftreten.

### **Abschließende Diskussion**

Gerade für uns als Lehrämter war der Versuch sehr tiefgehend in der Theorie. Auch die Literaturmappe ist etwas zu ausführlich und zu lang geraten. Viel hilfreicher wären dabei die Kapitel 11.1 bis 11.3 aus dem Demtröder Experimentalphysik 3 und eine kurze eigene Beschreibung des Zonenschmelzverfahrens. Das würde vermutlich vielen Nachfolgern helfen.

Dank einer guten Betreuung durch unseren Assistenten war es dennoch möglich die Theorie zum Versuch bestmöglich zu verinnerlichen und damit auch die Auswertung zu meistern.

*Auf Grund wiederholter Missverständnisse weisen wir darauf hin, dass die eigenen Kommentare nur für die Praktikanten bzw. für den Autor des Protokolls gedacht sind und vom korrigierenden Assistenten nach Möglichkeit überlesen werden sollten!*

### **Eigene Kommentare**

[Semispannender Versuch und viel zu aufwändig. Ist ja ganz nett von der ganzen Theorie mal gehört zu haben, aber einfach viel zu viel. Nur mit Literaturmappe und ohne Vorgängerprotokolle wäre meinerseits eine sinnvolle Vorbereitung ausgeblieben. Der Zeitaufwand der Auswertung war unverhältnismäßig groß. Das gesamte Protokoll mit Überarbeitung hat mal eben ca. 30 Zeitstunden gekostet.]<sub>Daniel</sub>

[Literaturmappe ist eine Katastrophe, wenn man die entsprechende Theorie nicht schon mal woanders gehört hat. Somit war der Versuch für uns schwerer als nötig.]<sub>Hauke</sub>