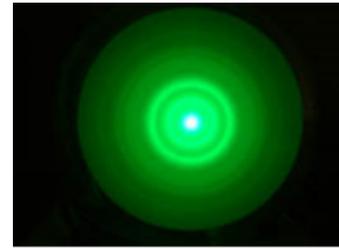




Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg
Institut für Physik

Fortgeschrittenen- Praktikum

Stand: 04/2024



Versuch B03: Elektronenbeugung

1. Aufgaben

Der durch ein elektronenoptisches Linsensystem fokussierte Elektronenstrahl wird durch eine polykristalline, 5 nm dicke Graphitschicht, die von einem Kupfernetz getragen wird, gebeugt.

1. Bestimmen sie die Konstante K in der zugeschnittenen Größengleichung (siehe unten) für die Abhängigkeit der de-Broglie-Wellenlänge λ als Funktion der Anodenspannung U_A (in nichtrelativistischer Näherung). In der Gleichung sind alle Konstanten eingesetzt; Spannung und Wellenlänge werden in kV und pm eingesetzt bzw. erhalten.

$$\frac{\lambda}{\text{pm}} = \frac{K}{\sqrt{\frac{U_A}{\text{kV}}}}$$

2. Bestimmen sie für den Wertebereich von $3 \text{ kV} < U_A < 11 \text{ kV}$ den relativen Unterschied zwischen nicht-relativistischer (klassischer) und relativistischer Näherung für die de-Broglie-Wellenlänge. Stellen sie den Zusammenhang graphisch dar.
3. Bestimmen sie die Durchmesser der 2 Beugungsringe in Abständen von $\Delta U_A = 0,5 \text{ kV}$ im U_A -Intervall von 2. Berechnen sie aus den Durchmessern die Beugungswinkel θ_i (siehe Abb. 2; Durchmesser der Elektronenröhre $2R$: $127 \pm 3 \text{ mm}$).
4. Nehmen Sie mit einer Kamera die Beugungsringe für 5 Spannungswerte auf. Bestimmen sie die Skalierung des Bilds an Hand der Größe des Leuchtschirms. Bestimmen sie durch eine numerische Anpassung mittels einer geeigneten Software (ImageJ, Origin) aus 3 (besser 5) horizontalen Grauwerteprofilen der Bilder die Durchmesser der Beugungsringe (Details dazu in Kapitel 5).
5. Stellen sie mit Hilfe der Bragg-Gleichung und der Geometrie in Abb. 2 den Radius r der Interferenzringe als lineare Funktion der Wellenlänge λ dar (beachten Sie, für kleine Winkel gilt: $\cos \alpha = 1$). Aus dem Anstieg sind die Netzebenen-Abstände der reflektierenden Netzebenen zu bestimmen. Bestimmen Sie deren prozentuale Fehler. Ergänzen Sie die Abbildung um die Werte aus der Bildanalyse und diskutieren Sie, ob systematische Abweichungen zwischen den beiden Messverfahren vorliegen.
6. Berechnen sie aus den Gitterkonstanten von Graphit ($a_0 = 246,17 \pm 0,02 \text{ pm}$; $c_0 = 671,06 \pm 0,04 \text{ pm}$ [1]) für alle Reflexe mit $d_{\text{hkl}} > 100 \text{ pm}$ mit Hilfe der Millerschen Indizes (hkl) die Strukturformeln und die Netzebenen-Abstände d_{hkl} der zugehörigen Netzebenen. Ordnen Sie die Reflexe aus 5. zu! Beachten sie bei der Zuordnung

nicht nur die Strukturfaktoren, sondern auch die tatsächlichen Intensitäten von Reflexen der Röntgenbeugung von den PDF-Karten 41-1487 und 76-1621.

7. Bestimmen Sie aus den Strukturdaten (Einheitszelle und Atommasse, siehe Aufgabe 6) von Graphit seine Dichte und vergleichen Sie diese mit dem Literaturwert für das Material.
8. Bestimmen Sie unter Annahme des Gesetzes von Dulong-Petit die Wärmekapazität von Graphit. Vergleichen Sie diesen Wert mit dem Literaturwert für das Material. Welcher Hinweis ergibt sich daraus für die Phononen in Graphit?
9. Bestimmen Sie aus den Gitterkonstanten des Graphits (siehe Aufgabe 6) die Bindungslänge in Graphit und daraus unter der Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen Bindungslänge und Bindungsordnung (Gleichung (8)) die Bindungsordnung in Graphit. Vergleichen Sie diese mit der Bindungsordnung von 1.33, die sich aus dem einfachen Bild der Bindungen in Graphit ergibt.

2. Kontrollfragen

- Nennen Sie Gemeinsamkeiten und Unterschiede von Röntgen- und Elektronenbeugung!
- Erklären Sie, wo in diesem Versuch der Wellen- bzw. Teilchencharakter der Elektronen zum Tragen kommen!
- Warum muss Elektronenbeugung im Vakuum stattfinden?
- Wie ändert sich das Beugungsmuster, wenn man von einem 1-dimensionalen Gitter zu einer 2-dimensional periodischen Struktur (Oberfläche, dünne Schicht) und einer 3-dimensional periodischen Struktur übergeht?
- Beschäftigen Sie sich mit den Strukturen von Diamant und Graphit. Welche Einheitszellen haben die beiden Strukturen und wie sind die Atome in den Einheitszellen angeordnet? Welche Koordination haben die Atome in den Strukturen? Welche Symmetrieelemente (Drehachsen, Spiegelebenen, Inversionszentren) liegen in den Strukturen vor.
- Welche Besonderheit weist die elektronische Struktur von Graphit aus? Stichwort: Dirac-Cones.
- Welche Modifikationen von Kohlenstoff gibt es noch, abgesehen von Diamant und Graphit?

3. Grundlagen

Bei der Untersuchung von Festkörpern spielen Streuexperimente eine herausragende Rolle. Neben Röntgenstrahlen sind vor allem auch Elektronen im konventionellen Labor weit verbreitet. Während Röntgenstrahlen aufgrund ihrer geringen Wechselwirkung mit der Elektronenhülle ein sehr hohes Durchdringungsvermögen haben, ist die Reichweite der Elektronen wegen ihrer Ladung relativ gering, so dass ihre Anwendung im allgemeinen auf Oberflächen, oberflächennahe Schichten und dünne Schichten beschränkt ist. Wie bei Röntgenstrahlung ist die Information über die Struktur der Probe in der Streuintensität in Abhängigkeit von der Streurichtung enthalten.

3.1. Wechselwirkung der Elektronen mit Materie

Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein einzelnes Elektron beim Durchgang durch Materie gestreut wird, wird mit dem Wirkungsquerschnitt σ bzw. mit der mittleren freien Weglänge λ beschrieben.

Auf das Target mit einer Teilchendichte von $n_2 = \frac{N_A[\#/mol]}{A[g/mol]} \cdot \rho[g/cm^3][\#/mol]$ fallen pro Zeiteinheit $\frac{dn_1}{dt}$, wobei N_A die Avogadro-Konstante und A die molare Masse sind. Die Zahl der Elektronen pro Zeit ergibt sich zu $\frac{dN}{dt} = \frac{dn_1}{dt} \cdot n_2 \cdot dx \cdot \sigma$.

Dabei hat σ die Dimension einer Fläche. Geometrisch kann man sich $n_2 \cdot dx \cdot \sigma$ als den Anteil der in dx projizierten Querschnittsfläche aller Targetteilchen an der Gesamtfläche vorstellen. Man kann diesen Prozess auch mit der mittleren freien Weglänge im Volumensegment $\sigma \cdot dx$ beschreiben.

$$\lambda = \frac{1}{N \cdot \sigma} \quad (1)$$

Bei dünnen Proben kann das Elektron einmal oder gar nicht gestreut werden. Bei dickeren Proben kann es mehrfach gestreut werden. Unter elastischer Streuung versteht man einen Vorgang, bei dem sich die Energie der Elektronen trotz einer Richtungsänderung nicht ändert, zumindest nicht messbar. Entsprechend ist die inelastische Streuung ein sehr allgemeiner Begriff, der jeden Vorgang bezeichnet, bei dem die Primärelektronen einen Energieverlust erleiden.

Die elastische Streuung beruht auf der Coulomb-Wechselwirkung der Primärelektronen mit dem Atomkern und allen ihn umgebenden Elektronen. Die Rutherford-Streuung führt zu einer stark nach vorn gerichteten Verteilung der gestreuten Elektronen. Bei einer Primärelektronen-Energie von E_0 ist die Wahrscheinlichkeit $p(\theta)$ einer Streuung um den Winkel θ :

$$p(\theta) \propto \frac{Z^2}{E_0^2 \cdot \sin^4\theta} \quad (2)$$

(Z : Ordnungszahl). Die Streuwahrscheinlichkeit nimmt also mit dem Streuwinkel und der Elektronenenergie stark ab. Außerdem hängt die mittlere freie Weglänge λ von der Ordnungszahl Z ab. Bei einer Elektronenenergie von 10 keV beträgt die mittlere freie Weglänge λ bei Kohlenstoff ($Z = 6$) 18 nm, bei Gold ($Z = 79$) 7,6 nm.

Wie bei der Röntgenbeugung kann man auch die gebeugte Elektronenwelle als eine Summe von Partialwellen auffassen, entsprechend dem Huygensschen Prinzip. Die Streuung bzw. Beugung erfolgt am Coulomb-Potential der positiv geladenen Atomrümpfe.

Für eine quantentheoretische Beschreibung der Beugung der Elektronen ist der Ausgangspunkt für die einfallenden Elektronen eine ebene Schrödinger-Welle $\psi_0 = e^{i(k_0 \cdot r - \omega \cdot t)}$. Als Lösung der entsprechenden Schrödinger-Gleichung nimmt man gemäß dem Huygensschen Prinzip für das gestreute Elektron eine sphärische Welle an: $\psi_0 = \frac{1}{r} e^{i(k_s \cdot r - \omega \cdot t)}$, wobei die Amplitude gemäß der Energieerhaltung mit $1/r$ abnehmen muss. Integriert man über alle Streuprozesse innerhalb des Atoms, so erhält man den **Atomformfaktor**.

Die nächst größere Einheit in einem Kristall ist die Elementarzelle. Die Summe über alle Atome der Elementarzelle liefert den **Strukturfaktor**. Weiterhin müssen bei der Betrachtung der Intensität noch der Flächenhäufigkeitsfaktor und der Lorentzfaktor berücksichtigt werden.

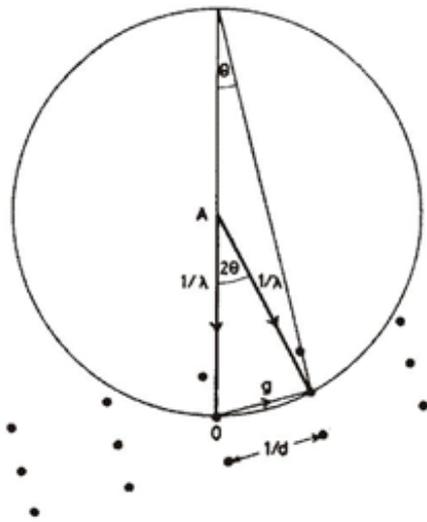


Abb. 1 Ewald-Konstruktion

Für die Berechnung der Lage der Reflexe, also der Winkelabhängigkeit, und des Strukturfaktors genügt die kinematische Theorie. Sie berücksichtigt keine Mehrfachstreuung, keine Brechung, keine Wechselwirkung zwischen gebeugtem und Primärstrahl und geht davon aus, dass jeder Ort im Kristall mit der gleichen Primärintensität getroffen wird. Dies trifft im Fall der Elektronenbeugung im Allgemeinen aber nicht zu. Für die Berechnung der Streuintensität der einzelnen Reflexe ist die dynamische Theorie erforderlich. Der wesentliche Unterschied ist, dass bei der kinematischen Theorie die Intensität proportional zum Absolutquadrat des Strukturfaktors ist, bei der dynamischen dagegen proportional zum Betrag des Strukturfaktors.

3.2. Welle-Teilchen-Dualismus

Verschiedene Experimente zeigen, dass man an Licht und an Elektronen sowohl Teilchen- als auch Welleneigenschaften beobachten kann. Welleneigenschaften treten bei Beugungs- und Interferenzversuchen zutage, Teilcheneigenschaften dagegen beim Photo- bzw. Compton-Effekt. Da beide Eigenschaften an einem physikalischen Objekt beobachtet werden können, müssen auch die Beschreibungsformen identisch bzw. ineinander überführbar sein.

$$E = \frac{p^2}{2m} \text{ mit } E = \hbar \cdot \omega \text{ und } p = \hbar \cdot k \text{ erhält man: } \hbar \cdot \omega = \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2m} \quad (3)$$

$$\text{mit } \omega \rightarrow \frac{-1}{i} \frac{\partial}{\partial t} \text{ und } k \rightarrow \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial r} \text{ erhält man } -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \psi = \frac{1}{2m} \cdot \left(\frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 \psi \quad (4)$$

In der obigen Zeile wird mit Hilfe der Einstein- und de-Broglie-Beziehung von der Bewegungsgleichung auf die Wellengleichung für freie Teilchen geschlossen. Die Erweiterung auf die Bewegung von Teilchen in einem Kraftfeld wird durch den Hamiltonoperator erreicht, was letztendlich die Grundgleichung der Quantenmechanik, die Schrödingergleichung, liefert:

$$-\frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = H(\vec{p}, \vec{r}) \cdot \psi(\vec{r}, t) \text{ mit } H(\vec{p}, \vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \quad (5)$$

Bemerkenswert ist, dass die Hamiltonfunktion durch einen Operator ersetzt wird und die Wellenfunktion $\psi(r,t)$ als Lösung der Schrödingergleichung komplex ist. Messbare Größen müssen aber reell sein. Der einfachste reelle Ausdruck, der sich von einer komplexen Größe bilden lässt und der die Verteilung eines Ensembles von Elektronen charakterisiert, ist $|\psi|^2$.

$|\psi|^2$ besitzt also eine statistische Bedeutung und gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit man ein Elektron in einem bestimmten Raumbereich antreffen kann. Wie sieht es mit der Beobachtbarkeit von Welleneigenschaften von Teilchen mit einer von Null verschiedenen Ruhemasse aus?

Es bleibt noch, die Auswirkungen der Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation $\Delta \vec{p} \cdot \Delta \vec{r} \geq \hbar/2$ zu betrachten. Auch hier ergibt sich, dass ein Körper mit einer Masse von 1 kg und einer Geschwindigkeit von 1 m/s nicht in die Größenordnung des Planckschen Wirkungsquantums kommt. Anders sieht es bei der Bewegung eines Elektrons im Wasserstoffatom aus, hier liegt eben ein quantenmechanisches Problem vor. Die gleichzeitige Angabe von Ort und Impuls ist sinnlos, man muss nach einer anderen Beschreibungsweise suchen, die man mit der Schrödingergleichung gefunden hat.

3.3. Reziprokes Gitter und Ewald-Konstruktion

Unentbehrliche Hilfsmittel bei Beugungsphänomenen sind das reziproke Gitter und die Ewald-Konstruktion. Schaut man sich das Beugungsbild eines Einkristalls an, so erkennt man, dass die Beugung an Netzebenen erfolgt, die nahezu parallel zum einfallenden Elektronenstrahl verlaufen und dass das Beugungsbild aus Punkten besteht, die bei einem Abstand proportional zu $1/d$ (d Netzebenenabstand) senkrecht zu den jeweiligen Netzebenenachsen liegen. Die Konstruktion des reziproken Gitters erfolgt nun in genau so, dass jede Netzebenenachse im realen Raum durch einen Punkt im reziproken Gitter mit dem Abstand $1/d$ vom Ursprung dargestellt wird (vgl. Abb. 1). Die Gleichwertigkeit beider Darstellungsweisen ergibt sich daraus, dass es möglich ist, eine Darstellung aus der anderen abzuleiten. Beim Vergleich von Beugungsbild und reziprokem Gitter erkennt man, dass das Beugungsbild in erster Näherung einen Schnitt durch das reziproke Gitter senkrecht zur Richtung des einfallenden Strahls ergibt. Die Beziehung zwischen beiden lässt sich mit Hilfe der Ewald-Konstruktion erläutern (siehe Abb.1).

- Kristall wird durch sein reziprokes Gitter dargestellt.
- Elektronenstrahl, dargestellt durch einen Vektor der Länge $1/\lambda$, verläuft parallel zum einfallenden Strahl und endet im Ursprung des reziproken Gitters.
- Um den Punkt A wird ein Kreis mit Radius $1/\lambda$ geschlagen.

Für jeden Punkt, der auf dem Umfang dieses Kreises liegt (im 3-Dimensionalen die Fläche der Ewald-Kugel), gilt die Bragg-Gleichung.

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \tag{6}$$

mit λ der Wellenlänge, d dem Netzebenenabstand, θ dem Bragg-Winkel und n der Beugungsordnung. Bei der Angabe von Netzebenenabständen d für bestimmte Millersche Indizes hkl setzt man die Beugungsordnung n auf 1 und berücksichtigt die Beugungsordnung indirekt über einen Faktor bei den Millerschen Indizes. Beispielsweise spricht man nicht von der 2. Ordnung des [001] Reflexes, sondern vom [002] Reflex. Die Netzebenenabstände, die man für [001] und [002] erhält, unterscheiden sich auch einfach nur um den Faktor 2.

3.4. Koordination und Bindungsordnung.

Für die qualitative Diskussion der energetischen Stabilität und damit der Reaktivität von Festkörpern und Molekülen sind Koordination von Atomen und Ordnung von Bindungen äußerst hilfreiche Konzepte. Unter Koordination eines Atoms versteht man die Anzahl an Nachbaratomen und die lokale Anordnung der Bindungen zu den Nachbaratomen. Als Kriterium, ob eine Bindung zwischen zwei Atomen vorliegt, genügt es für einfache Verbindungen mit Elementen der zweiten Periode (Be .. F) von einer Obergrenze für die Bindung von 2 \AA auszugehen. Bei Elementen der höheren Perioden liegt die Grenze im Bereich von $2,5 \text{ \AA}$ bis 3 \AA . Die Koordinationszahl ergibt sich dann einfach als die Zahl der Nachbaratome, die innerhalb dieses Radius liegen.

Die klassische Definition der Bindungsordnung BO erfolgt über die jeweilige Anzahl von Elektronen in bindenden (N_{bind}) und antibindenden Zuständen ($N_{anti-bind}$):

$$BO = \frac{N_{bind} - N_{anti-bind}}{2} \quad (7)$$

Bei einfachen Bindungsverhältnissen mit Einfach-, Doppel-, und Dreifachbindungen sind die Bindungsordnungen ganzzahlig (1, 2 oder 3), bei konjugierten Bindungen wie Benzol halbzahlig ($BO = 1,5$). Dieser einfache Ansatz lässt aber außen vor, dass die Bindungsordnung vom Abstand abhängen sollte, denn mit größer werdendem Abstand der Atome sollte die Bindungsordnung gegen 0 gehen. Eine aktuelle Definition der Bindungsordnung genügt dieser Anforderung und stimmt für einfache Systeme auch mit dem Wert der klassischen Definition aus Gleichung (7) überein [2]. Die Details dieser Definition sprengen allerdings den Rahmen dieser Darstellung. Für Benzol erhält man je nach Berechnung eine Bindungsordnung der aromatischen Doppelbindung von 1,53 oder 1,67 [3], ein wenig größer als der klassische Wert von 1,5.

Bei Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen wurde zwar empirisch, aber mit entsprechend vielen Fällen gefunden, dass eine lineare Abhängigkeit den Zusammenhang zwischen Bindungsordnung BO und C-C-Bindungslänge d_{C-C} in guter Näherung beschreibt.

$$BO = a_0 + a_1 \cdot d_{C-C} \quad (8)$$

Als Fixpunkte für die lineare Abhängigkeit und zur Bestimmung der Konstanten a_0 und a_1 dienen die Bindungslänge für die C-C Einfachbindung ($BO = 1$, z.B. Diamant, Ethan) von 154 pm und die Bindungslänge für die C-C Doppelbindung ($BO = 2$, z.B. Ethen) von 133 pm

4. Hinweise zum Versuch

4.1. Elektronenbeugungsröhre

In der Elektronenbeugungsröhre wird durch Glühemission an einer Wolframkatode ein Elektronenstrahl mit einem Anodenstrom kleiner 1 mA erzeugt und mit Hilfe des Wehneltzylinders (G1) kollimiert. Die Probe ist 35 mm von der Katode entfernt. Der Abstand Probe-Leuchtschirm $2R$ beträgt (127 ± 3) mm. Wenn man die Wehneltspannung reduziert, wird der Elektronenstrahl aufgeweitet, und die Struktur des Cu-Netzes, das die Probe trägt, ist zu sehen.

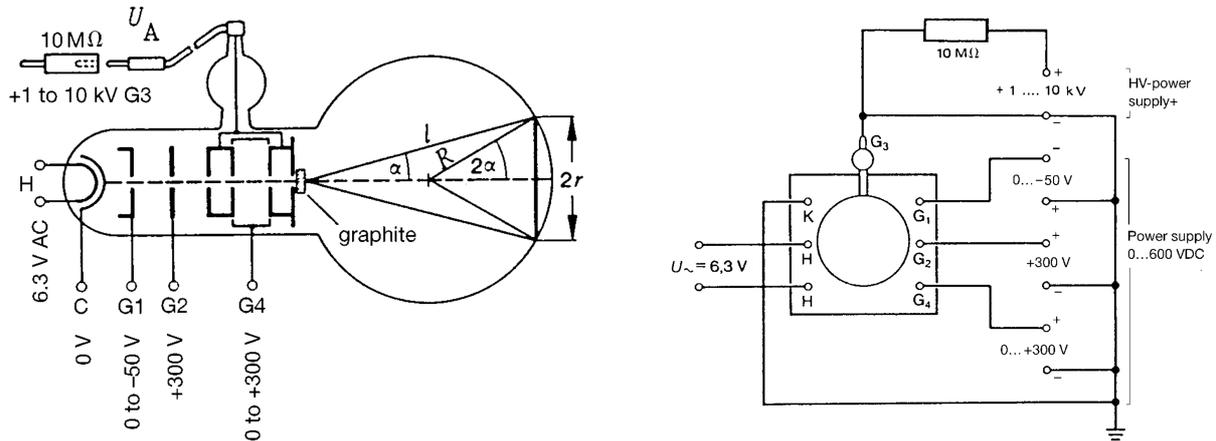


Abb. 2 Aufbau und Beschaltung der Elektronenröhre

4.2. de-Broglie-Wellenlänge

In einem Kristall ist die de-Broglie-Wellenlänge eines Elektronenstrahls vom Brechungsindex abhängig. Der Brechungsindex n für Elektronen variiert näherungsweise mit dem Verhältnis von potentieller und kinetischer Energie des Elektrons im Kristallgitter.

$$\lambda = n \cdot \lambda_{vak} = \sqrt{1 - \frac{E_{pot}}{E_{kin}}} \cdot \lambda_{vak} \quad (7)$$

Zur Abschätzung des Einflusses wird für das Kristallpotential $E_{pot} = -10$ eV angenommen. Bei 50 eV Elektronen weicht der Brechungsindex um 10% vom Vakuumwert ab, bei 10 keV Elektronen ist der Einfluss zu vernachlässigen.

Die de-Broglie-Wellenlänge für Materiewellen ist über die Beziehung $\lambda = h/p$ gegeben, mit h als dem Planckschen Wirkungsquantum. Gemäß der speziellen Relativitätstheorie ist mit jeder Masse m eine Energie verbunden $E = m \cdot c^2$. Für die kinetische Energie ergibt sich als Differenz von Gesamtenergie und Ruheenergie

$$E_{kin} = E - m_0 \cdot c^2 = m_0 \cdot c^2 \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} - 1 \right) \quad (8)$$

(m_0 – Ruhemasse, c – Lichtgeschwindigkeit, v – Geschwindigkeit). Der Impuls berücksichtigt die relativistische Massenveränderung

$$p = \frac{m_0 \cdot v}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \quad (9)$$

Aus diesen beiden Beziehungen erhält man den relativistischen Energiesatz (relativistischer Pythagoras)

$$E^2 = m_0^2 \cdot c^4 + c^2 \cdot p^2 \quad (10)$$

mit dem sich der systematische Fehler für die de-Broglie-Wellenlänge in dem betrachteten Energiebereich gemäß Aufgabe 2 berechnen lässt.

4.3. Probenmaterial

Als Probe dient ein Graphitplättchen, das in die Elektronenstrahlröhre eingebaut ist. Unter normalen Bedingungen ist Graphit die stabile Modifikation des Kohlenstoffs. Graphit hat eine Schichtstruktur, wobei in der Schicht jedes C-Atom starke, kovalente σ -Bindungen mit jeweils 3 Nachbaratomen eingeht. Aus dem Bindungswinkel von 120° ergibt sich die hexagonale Struktur in den Schichten. Das vierte Valenzelektron verbleibt in einem p-Orbital, das senkrecht zur Schicht ausgerichtet ist. Die p-Orbitale überlappen und bilden ein π -Elektronensystem. Ausgehend von diesem lokalen Bild der Bindung erhält man durch den Übergang zu einem unendlich ausgedehnten Kristall Bänder. Die Bänder aus den $2s$ - und den $2p_x$ - und $2p_y$ -Orbitalen liegen weit unter dem Fermienergie und sind voll besetzt. Die Zustände aus den $2p_z$ -Orbitalen bilden Bänder, die um das Fermienergie liegen und damit zu metallischer Leitfähigkeit führen, im Gegensatz zu Bornitrid BN, bei dem die Bänder der $2p_z$ -Orbitale eine Bandlücke aufweisen. Von besonderem Interesse ist dabei, dass die $E(k)$ -Auftragung der Bänder Doppelkegel (Dirac-Cones) mit einem Schnittpunkt am P-Punkt der Brillouin-Zone in der Nähe der Fermienergie ergibt [4-8]. Aus der geringen Krümmung der Bänder resultiert die bemerkenswert große Beweglichkeit der Ladungsträger in den Schichten. Der Zusammenhalt zwischen den Schichten resultiert auch nicht nur auf van-der-Waals-Kräfte, sondern auf sehr schwachen kovalenten Bindungen. Diese sind die Erklärung für die leichte Verschiebbarkeit der Schichten und der Eignung von Graphit als nicht-flüssiges Gleit- und Schmiermittel.

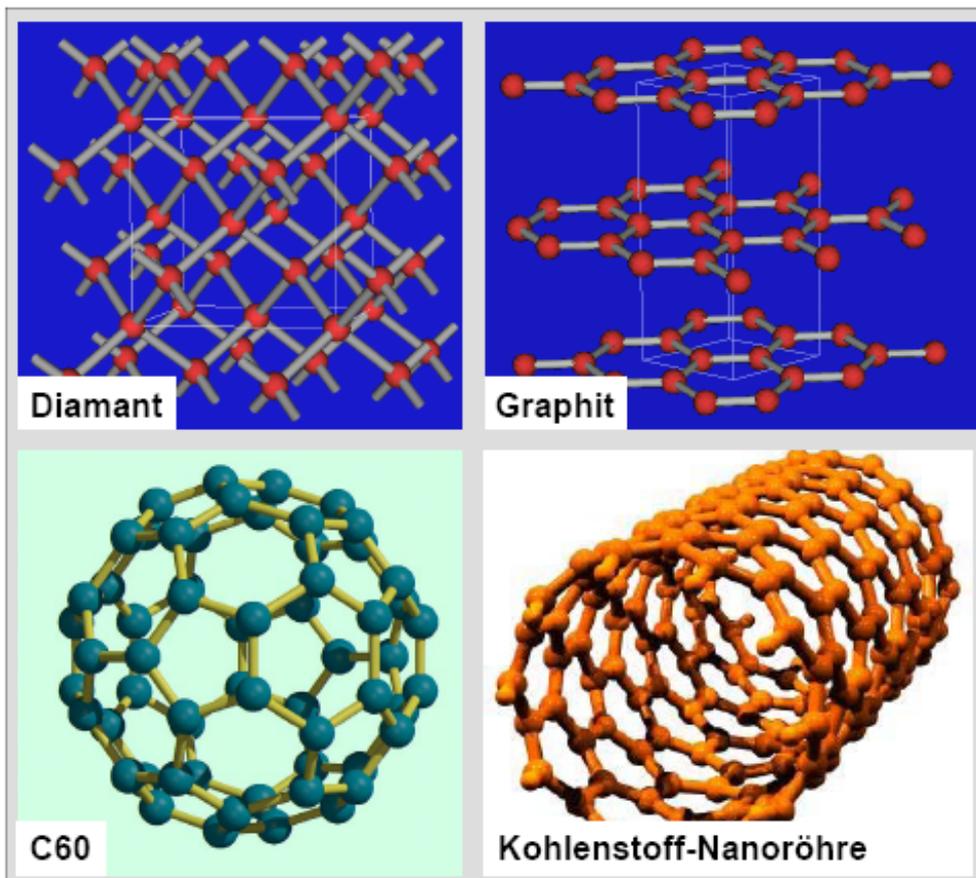


Abb. 3 Modifikationen des elementaren Kohlenstoffes

Interessant für Beugungsexperimente ist, dass bei einem Einfall der Strahlung parallel zur c -Achse nur Reflexe mit $l = 0$ auftreten. Im Umkehrschluss kann aus dem Vorhandensein dieser Reflexe auf die Orientierung der Mikrokristallite geschlossen werden [9].

Die Cambridge Structural Database (<https://www.ccdc.cam.ac.uk>) ist eine zentrale Datenbank für Strukturdaten und Beugungsdiagramme von Kristallstrukturen aller Art, die für die Identifizierung von Phasen mittels Röntgenbeugung, als Fingerprint, genutzt wird. Die Struktur von Graphit wurde aber schon vor langer Zeit bestimmt und deshalb reichen für diesen Versuch Screenshots des Programms PCPDFWIN, das inzwischen nicht mehr verfügbar ist.

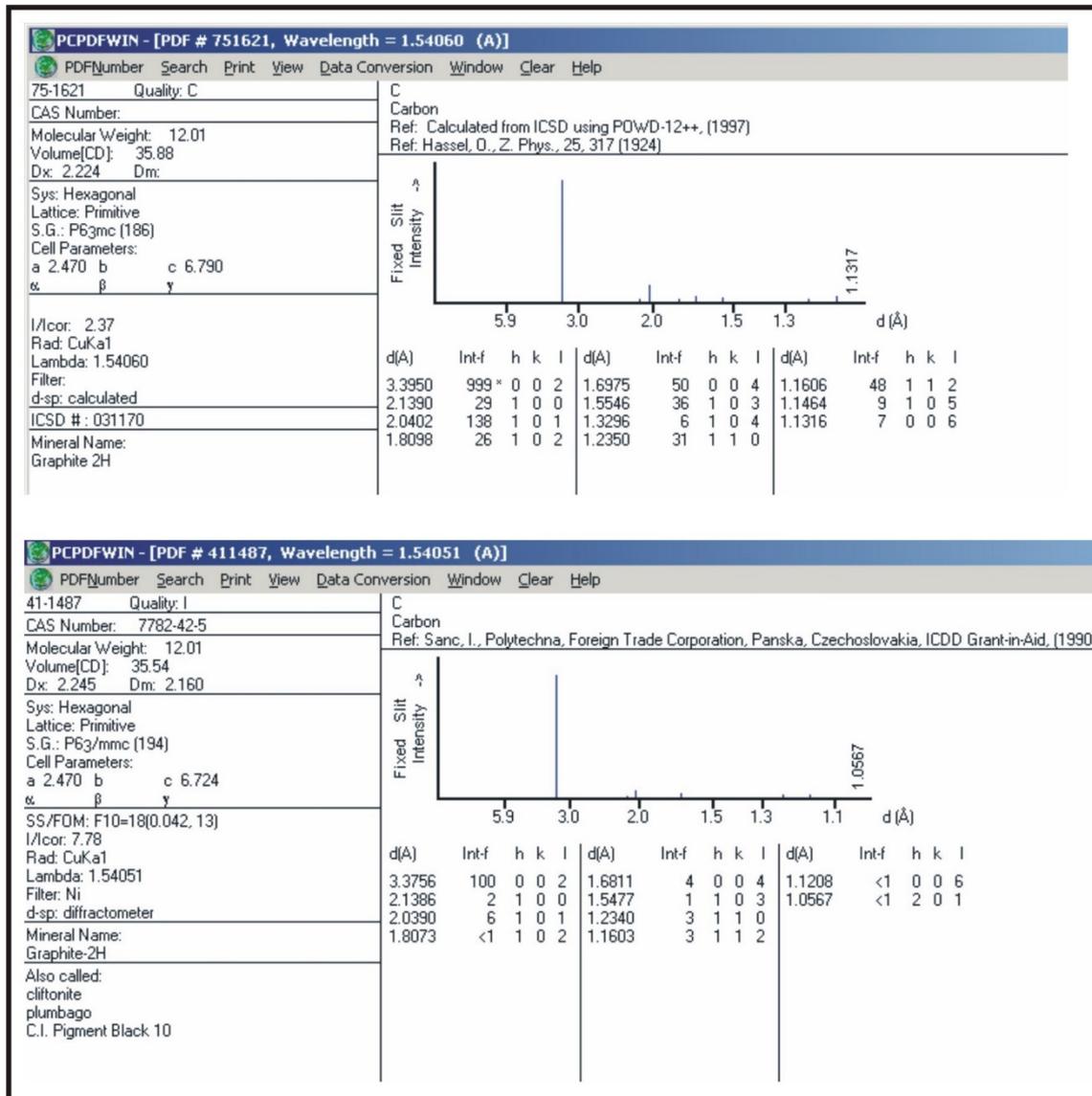


Abb. 4 PDF-Datei von Graphit-2H

Abbildung 4 zeigt die Strukturdaten für Graphit-2H (PDF-Nummer 41-1487). Die Qualität der Daten wird über ein Symbol ausgedrückt. Es bedeuten: * = Hohe Qualität; C = Computed von Strukturdaten; I = Gute Qualität (Indexed); Q = Nicht so gut (Questionable); N = Nicht spezifiziert; D = Gelöscht (Deleted). Die CAS-Number wird jeder chemischen Verbindung vergeben (Chemical Abstracts Service, ein Index für chemie-relevante Literatur).

Bezüglich der Kristallstruktur sind das Kristallsystem Hexagonal, der Gittertyp Primitiv, die Raumgruppe (Space Group) P 6₃/mmc (194) und die Gitterparameter a , b , c und die Winkel angegeben. D_x und D_m sind berechnete und experimentelle Dichten. Außerdem

sind die experimentellen Bedingungen angegeben, unter denen das Diffraktogramm gemessen wurde.

Die Bedeutung der Symbole für die Raumgruppe ist im Buch *“The International Tables of Crystallography”* Vol. A und in Lehrbüchern der Kristallografie beschrieben.

5. Numerische Datenanalyse

In diesem Kapitel wird beschrieben, wie die Lage der Beugungsringe durch einen Fit an einen Querschnitt durch das Bild bestimmt werden kann und was es dabei zu berücksichtigen gibt. Vieles ist prototypisch für die numerische Analyse von Daten und wird an Hand der Abbildungen 5 und 6 erläutert.

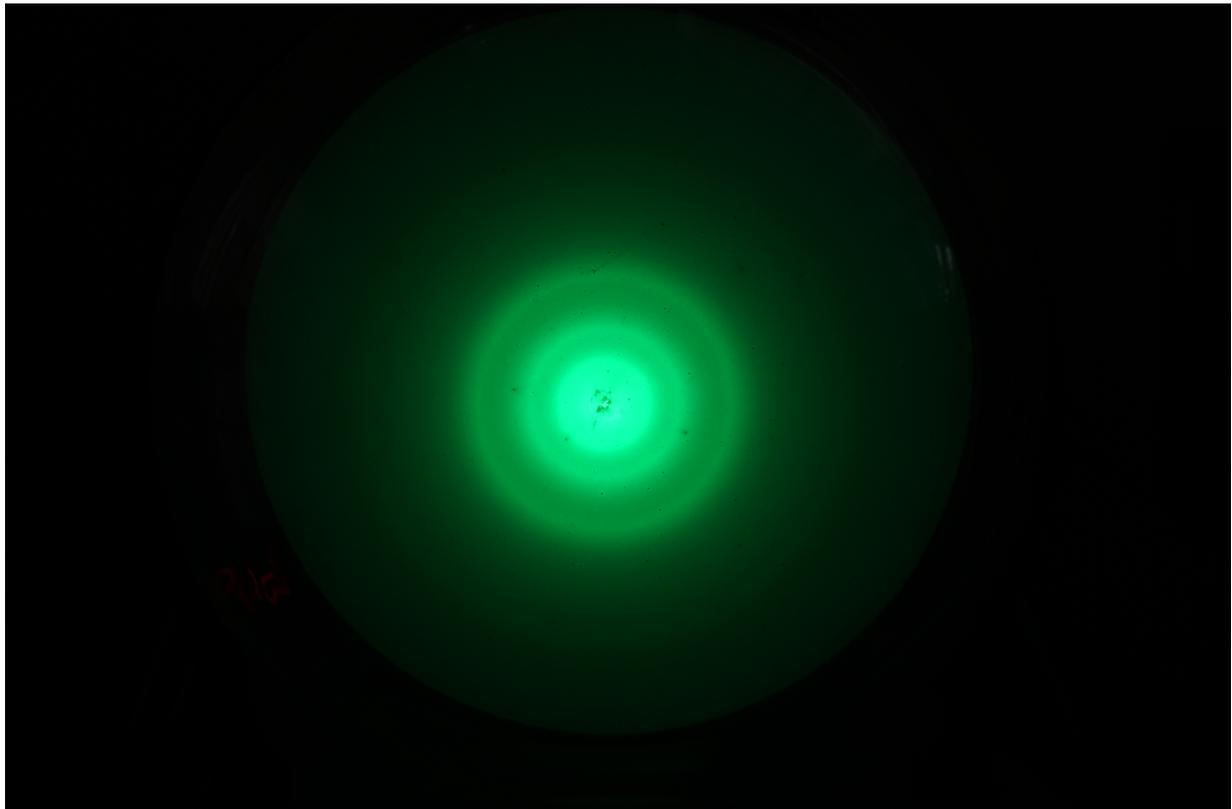


Abb. 5 Aufnahme der Beugungsringe

Vor der eigentlichen numerischen Analyse werden folgende Bearbeitungen des Bilds vorgenommen (z.B. mit ImageJ [10]):

- Anzahl der Daten reduzieren.
 - o Bild beschneiden.
- Farbwerte vom RGB-Raum in Grauwerte umrechnen.
 - o Kanäle Rot und Blau löschen (einfachste Methode).
 - o Helligkeit als Luminanz [11] berechnen.
- Mit einer Linie oder einem Rechteck ein Grauwerteprofil aus dem Bild ausschneiden und exportieren.

Die numerische Analyse (mit Origin) erfolgt unter Beachtung von:

- Eine geeignete Fitfunktion für die Peaks ist eine Gausskurve auf einem Polynomuntergrund.

- Ein naives Polynom der Form $y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots$ hat das Problem, dass sich die Werte der Parameter a_0, a_1, a_2, \dots bei einer Änderung des Polynomgrads stark ändern. Hintergrund ist, dass die einzelnen Terme nicht orthogonal zueinander sind. Eine einfache Lösung dieses Problems ist eine Verschiebung der x-Achse auf die Position des Gausspeaks x_0 :

$$y = a_0 + a_1 \cdot (x - x_0) + a_2 \cdot (x - x_0)^2 + \dots$$

- Schrittweise Optimierung der Fitparameter
 - o Start mit Anpassung der Parameter, die gut definiert sind. Parameter oder komplette Features, die schlecht definiert oder stark mit anderen korreliert sind, in dieser Phase festhalten oder vernachlässigen. Ein Beispiel für den Anfang ist ein Gausspeak mit festgehaltener Breite auf einem Offset a_0 , so dass man sinnvolle Werte für Position, Höhe und Offset erhält. Die höheren Polynomterme setzt man auf 0.
 - o Schrittweise Freigabe weiterer Parameter mit Startwerten, von denen der Fit zu sinnvollen Werten konvergiert.
 - o Visuelle Kontrolle der Entwicklung der Fitfunktion, der Differenz und der Komponenten der Fitfunktion.

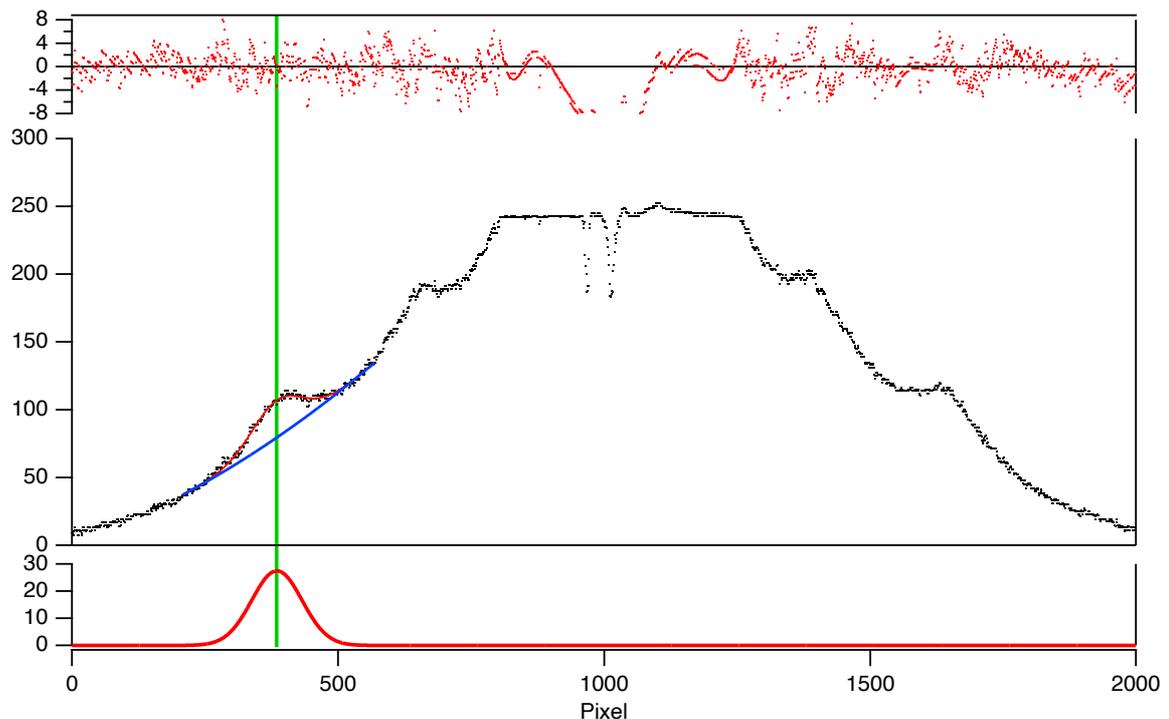


Abb. 6 Horizontales Grauwertprofil aus Abb. 5 mit einem Fit des ersten Rings mit einer Gausskurve und einem Untergrundpolynom 2. Grads. Oben: Residuum des Fits. Mitte: blau: Polynom, rot Fitkurve. Unten: Gausskurve. Grüne Linie: Position der Gausskurve.

Abbildung 6 zeigt das horizontale Querschnittsprofil der Grauwerte aus einem Ausschnitt des Bildes in Abb. 5. Der Fit des linken Peaks erfolgte mit einer Gausskurve auf einem Untergrundpolynom 2. Grads.

Ein Vergleich der Position der Gausskurve (grüne senkrechte Linie) mit der Position des entsprechenden Maximums zeigt, wie das Maximum durch den schiefen Untergrund von der Peakposition zu höheren Pixelpositionen verschoben ist.

6. Anmerkungen

Andere Beugungsmethoden

Die wichtigsten Einsatzgebiete der Elektronenbeugung sind TEM (Transmission Electron Microscopy), RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) und LEED (Low-Energy Electron Diffraction). Beim TEM erhält man je nach Einstellung der Linsen ein Beugungsbild oder ein stark vergrößertes Abbild des Realraums. RHEED und LEED haben durch streifenden Einfall bzw. niedrige Elektronenenergie die geringste Eindringtiefe der Elektronen und werden deshalb in der Oberflächenphysik für Untersuchungen der obersten Atomlagen eingesetzt.

7. Literatur

- [1] J. Y. Howe, et al., Powder Diffraction **18** (2003) 150-154.
- [2] T. A. Manz, RSC Adv. **7** (2017) 45552-45581.
- [3] A. Zunger, Phys. Rev. B **17** (1978) 626-641.
- [4] D. D. L. Chung, J. Mater. Sci. **37** (2002) 1475-1489.
- [5] B. Partoens, F. M. Peeters, Phys. Rev. B **74** (2006) 075404.
- [6] A. H. Castro Neto, et al., Rev. Mod. Phys. **81** (2009) 109-162.
- [7] J. C. Slonczewski, P. R. Weiss, Phys. Rev. **109** (1958) 272-279.
- [8] J. W. McClure, Phys. Rev. **108** (1957) 612-618.
- [9] G. I. Finch, et al., Proc. R. Soc. Lond. A **155** (1936) 345-365.
- [10] <https://imagej.net/software/fiji/downloads>
- [11] <https://de.wikipedia.org/wiki/Luminanz> (vom 11.3.2020).

Allgemein:

- Ashcroft/Mermin: Festkörperphysik
- Bergmann/Schaefer: Experimentalphysik VI (Kapitel 2, Kristallstrukturen)
- Borhardt-Ott: Kristallographie