

Versuch Nr.48

Debye-Scherrer-Aufnahmen

Falko Barth falko.barth@udo.edu

Egor Evsenin-Gutschank egor.evsenin@udo.edu

Durchführung: 29.10.2018 Abgabe: 01.11.2018

TU Dortmund – Fakultät Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3		
2	Theoretischer Hintergrund 2.1 Grundlegende Beschreibung von Kristallstrukturen 2.2 Das kubische Kristallsystem 2.3 Millersche Indizes und Netzebenenabstand 2.4 Röntegnbeugung an Kristallen	5 6		
3	Durchführung3.1 Versuchsaufbau3.2 Preparation der Probe3.3 Entwicklung der Filme	12		
4	Auswertung			
5	iskussion 14			
Literatur				
6	Anhang			

1 Einleitung

In diesem Versuch werden kristalline Festkörper mit der Debye-Scherrer Methode untersucht. Der größte Teil der festen Materie ist kristallin. Sie zeichnet sich durch eine räumlich periodische Gitterstruktur aus, die sich makroskopisch fortsetzt. Die Unterschiede in der Struktur äußern sich in Anisitropen Eigenschaften der Gitterstruktur und des Atomaren Aufbaus, wie zum Beispiel Elastizität und Permeabilität, die durch Tensor und Vektorfelder im Kristall hervorgerufen werden.

Es ist zwischen Einkristallen und Polykristallinen zu unterscheiden. Metalle sind polykristallin, so wie fast alle natürlich vorkommenden Kristalline. Die daraus resultierenden makroskopischen Eigenschaften sind isotrop ergeben sich aus der Mittelung aller Kristallrichtungen im Festkörper. Zur genauen Untersuchung der periodischen Struktur und inneren Ordnung sind Einkristalle notwendig. Diese Einkristalle werden mit Röntgen-Strahlung, welche eine Wellenlänge im Bereich Angström besitzt, bestrahlt, damit diese an dem Festkörper gebeugt werden kann. Ein Angström entspricht der Größenordnung der Gitterabstände der Atome, welche mit der Debye-Scherrer Methode bestimmt werden soll.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Grundlegende Beschreibung von Kristallstrukturen

Kristalle sind räumlich periodische Gitter, die durch die Verbindung der zugrunde liegenden Materialien besteht. Die kleinste Einheit dieses Gitters wird Basis genannt, welche durch drei Gittervektoren \vec{a}, \vec{b} und \vec{c} aufgespannt wird. Die Struktur des Gitters ist durch die Basis dann eindeutig festgelegt und heißt Elementarzelle. Ohne weitere Eigenschaften festzulegen gibt es unendlich viele Punktgitter. Zwei 2D-Gitter sind in Abbiildung 1 dargestellt. Damit die Gitter klassifiziet werden können, wird die Invarianz unter Sym-

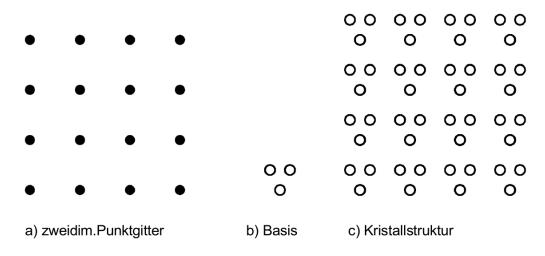


Abbildung 1: Zeigt die Unterschiede zwischen Gitter, Basis und Kristallstruktur [1].

metrieeigenschaften getestet.

Die einfachste erhaltene Symmetrie, die einen Kristall auszeichnet ist die fundamentale Translation. Das bedeuetet, dass ein Vektor \vec{t} durch die folgende Bedingung in Gleichung 1 aus den Basisvektoren darstellbar ist.

$$\vec{\mathbf{t}} = n_1 \vec{\mathbf{a}} + n_2 \vec{\mathbf{b}} + n_3 \vec{\mathbf{c}} \tag{1}$$

Die Vorfaktoren der Basisvektoren sind Elemente der natürlichen Zahlen N. Beistzt das Parallelepiped, welches durch die drei Basisvektoerne aufgespannt wird, nur in jeder Ecke ein Atom, so wird diese Zelle primitiv gennant. Da nur der Anteil des Atoms, der innerhlab des Epipeds liegt, zählt, besteht die primitive EInheistzelle aus einem Atom. Das ist die simpelste Form einer Zelle. Die weiteren Punktgitter, die durch die Symmetrieoperationen der Inversion, Spiegelung und Rotation klassifiziert werden, teilen sich in 14 Gittertypen auf. Diese heißen Bravais-Gitter und können in sieben Kristallsysteme, wie in Abbildung 2 unterteilt werden.

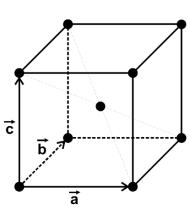
System	Bezeichnung	Eigenschaften der Elementarzelle
triklin	1. triklin-primitiv	a ≠ b ≠ c
		$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
monoklin	2. monoklin-primitiv	a≠b≠c
	3. monoklin-basiszentriert	$\alpha = \beta = 90^{\circ} \neq \gamma$
	4. rhombisch-primitiv	
(ortho-)	5. rhombisch-basiszentriert	a≠b≠c
rhombisch	rhombisch-raumzentriert	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$
	7. rhombisch-flächenzentriert	
tetragonal	8. tetragonal-primitiv	a = b ≠ c
	9. tetragonal-raumzentriert	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$
rhomboedrisch	10. rhomboedrisch-primitiv	a = b ≠ c
(trigonal)	·	$\alpha = \beta = \gamma < 120^{\circ}, \neq 90^{\circ}$
hexagonal	11. hexagonal-primitiv	a = b = c
		$\alpha = \beta = 90^{\circ}, \ \gamma = 120^{\circ}$
	12. kubisch-primitiv	
kubisch	13. kubisch-flächenzentriert	a = b = c
	14. kubisch-raumzentriert	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$

Abbildung 2: Die Bravais-Gitter aufgeteilt in ihre Kristallsysteme mit den dazugehörigen Eigenschaften [1]

2.2 Das kubische Kristallsystem

Für die in diesem Versuch untersuchten Materialien ist insbesondere die kubische Gitterstruktur relvant, da Metalle und Salze vorzugsweise kubisch aufgebaut sind. Das kubische System ist in drei Klassen eingeteilt.

Die simpelste Struktur weist das kubisch primitive Gitter auf, welches aus einem Atom besteht und die primitive Einheitszelle in Würfelform beschreibt. Aus zwei Atomen pro Einheitszelle besteht das kubisch raumzentrierte Gitter, welches als Grundmodell die primitive Einheitszelle besitzt und zusätzlich in der Mitte des Würfels noch ein weiteres Atom besitzt. Doppelt so viele Atome wie die das kubisch-raumzentrierte Gitter besitzt das kubisch-flächenzentrierte Gitter. Hier liegt bei dem einfach kubische Gitter auf jeder Würfelfläche noch ein weiteres Atom. Beispiele für die zuletzt genannten Gittertypen sind in Abbildung 3 gegeben.



c

(a) Das kubisch-raumzentrierte Gitter hat (b) Das kubisch-flächenzentrierte Gitter 2 Atome an den Orten (0,0,0) und $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ und 8 nächste Nachbarn im Abstand von $\frac{1}{2}\sqrt{3}a$.

hat 4 Atome an den Orten (0,0,0), $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right), \left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right), \left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$ und besitzt 12 nächste Nachbarn im Abstand von $\frac{1}{2}\sqrt{2}a$.

Abbildung 3: Die Elementaren kubischen Gittertypen bei denen gilt |a| = |b| = |c|. [1]

In der Natur kristallieren Metalle und Salze nicht in einer so simplen kubischen Struktur. Die häufigste Struktur ist die Diamantstruktur. Sie besteht aus zwei kubischflächenzentrierten Gittern die um ein viertel der Raumdiagonalen zueinander vorschoben sind. Es folgt, dass die Diamantstruktur acht Atome an den Orten

$$(0,0,0), \left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right), \left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right), \left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right), \left(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4}\right), \left(\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}\right), \left(\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}\right)$$

in der Einheitszelle aufweist. Die vier nächsten Nachbarn jedes Atoms liegen auf einer Tetraeder Struktur um das Atom herum. Dies entspricht der sp³-Hybridiesierung des Kohlenstoffs und ist auch in Silizium und Germanium zu finden.

Die Diamantstruktur unterscheidet sich von der Zinkblende nur dadurch, dass die Zinkblende aus zwei unterschiedlichen Atomen besteht, die getrennt auf die jeweiligen fcc-Strukturen verteilt sind.

Salze kristallieren dahhingegen vielfältiger. Es werden drei Arten vorgestellt.

Die erste ist die Steinsalz-Struktur. Sie ist wie die Diamantstruktur, wobei die fcc-Gitter diesmal um eine halbe Raumdiagonale gegneinander verschoben sind

Im Gegensatz dazu besteht die Casiumchlorid-Struktur aus zwei primitiven Gittern, die um eine halbe Raumdiagonale gegeneinander verschoben sind. Es entspricht der bcc-Struktur, wobei das Atom in der Mitte des Würfels nun ungleich dem am Rand ist.

Zuletzt wird noch die Fluorit-Struktur beschrieben. Sie besteht aus drei fcc-Gittern, die jeweils um eine viertel Raumdiagonal gegeneinander verschoben sind. Das heißt, dass die Einheitszelle 12 Atome besitzt.

Die am dichtesten gepackte Kugelpackung, bei der gerade noch so Platz für alle Atome ist, ist in hexagonalen Gittern zu finden. Grundlage der hexagonalen Struktur, wie in Abbildung 4 zu sehen ist bilden die Raute mit 120° Winkeln. Charakteristisch für die

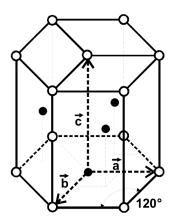


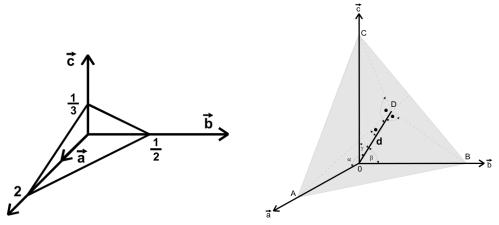
Abbildung 4: Hexagonale Einheitszelle mit den Basisvektoren [1].

dichteste Kugelpackung ist das Achsenverhätnis von c/a = $\sqrt{\frac{8}{3}}$ wobei der Betrag der Basisvektoren \vec{a} und \vec{b} gleich sind.

2.3 Millersche Indizes und Netzebenenabstand

Wenn in einer Ebene die Schwerpunkte von Atomen eines Gitters liegen, so ist diese Ebene eine Netzebene. Die millerschen Indizes werden durch die Netzebenen aufgestellt. Sie sind durch die Form (hkl) charakterisiert, wobei jede Zahl der Reziprokwert der Zahl ist, bei der die Netzebene eine der Achsen schneidet. Dies wird in Abbildung 5 durch die beispielhafte Netzeben deutlich.

Tritt der Fall auf, dass eine Netzeben im euklidischen Raum nur eine Achse schneidet, und die anderen beiden nicht, also der Wert ∞ ist, so ist der reziproke Wert 0. Beispiel



(a) Netzebene mit den Millerindizes (146) (b) Schematische Darstellung des Netzebenenabstands d einer belibig gewählten Netzebene

Abbildung 5: Beispielhafte Netzebenen zur Bestimmung der Millerindizes und des Netzebenenabstandes [1].

für diesen Fall sind die Würfeloberflächen eines kubischen Gitters. Die obere Seite hat die Millerindizes (001).

Der Abstand einer Ebene zum Ursprung des Koordinatensystems wird durch den Netzebenenabstand dangegeben. Der Netzebenanbstand ist der Betrag des Vektors \vec{d} , der stets senkrecht auf der Ebene steht und den Null-Punkt des Koordinatensystems mit dem der Ebene verbindet, wie in Abbildung 5 gezeigt. Alle höheren Netzebenen, die parallel zur ersten sind, haben genau den Abstand d voneinander. Der Netzebenenabstand berechent sich wie folgt. Die Dreiecke ODA, ODB, ODC in 5 stehen senkrecht zueinander. Daraus folgt, dass

$$\cos \alpha = \frac{\mathrm{dh}}{\mathrm{a}}, \cos \beta = \frac{\mathrm{dk}}{\mathrm{b}}, \cos \gamma = \frac{\mathrm{dl}}{\mathrm{c}}$$
 (3)

und es gilt zusätzlich

$$\cos \alpha^2 + \cos \beta^2 + \cos \gamma^2 = 1 \tag{4}$$

Werden nun die Gleichungen 3 und 4 ineinander eingesetzt, so ergibt sich für den Netzebenenabstand Gleichung 5

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a} + \frac{k^2}{b} + \frac{l^2}{c}}}$$
 (5)

Ist das System kubisch, so gilt a = b = c und Gleichung (6).

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \tag{6}$$

2.4 Röntegnbeugung an Kristallen

Röntgenstrahlen sind hochenergetische elektromagnetische Wellen, deren Wellenlänge im Bereich Angström liegt. Beim Eintritt in einen Kristall treten sie mit den Atomen in Wechselwirkung und werden im klassischen Sinne gestreut. Die geladenen Teilchen q mit Masse m, an denen die Röntegstarhlung gestreut werden absorbieren die Energie und fangen selbst im Gittersystem an zu schwingen wie ein Hertzscher Dipol. Die Intensität der abgegeben Strahlung ist in Gleichung (7) gegeben, wobei die Streuung an Atomkernen auf Grund ihrer hohen Masse zu vernachlässigen ist.

$$I_e(r,\theta) = I_0 \times \left(\frac{\mu_0 q^2}{4\pi m}\right) \frac{1}{r^2} \frac{1 + \cos 2\theta^2}{2}$$
 (7)

Da nicht nur an einem Elektron gestreut wird, sondern an allen Netzebenen, gibt es Interfernezeffekte, die die Streuamplituden verstärken oder vernichten. Diese Interfenzmuster sind abhängig vom Kristall, sodass aus dem Interfernzbild rückwirkend auf die Kristallstruktur geschlossen werden kann. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung ca. genauso groß wie die Ausdehung der Atomhülle, sodass das atomare Streuvermögen nicht proportional zur Ordnungszahl z ist. Die Gleichung (7) ist noch weiter zu modifizieren. Denn die abgestrahlte Intensität von Elektronen, die später von dem Röntgenstrahl erfasst werden ist nicht so hoch wie die vorherige und es entsteht eine Phasendifferenz. Das Verhältnis der gestreuten Intensität I_e der Elektronen und I_a der Atome ist das Quadrat des Atomformfaktors f und ist in Gleichung (8) dargestellt.

$$f^2 = \frac{I_a}{I_a} \tag{8}$$

Der Atomfomtfaktor ist abhängig von z, der Röntgenwellenlänge λ und dem Streuwinkel θ . Ist θ klein und λ groß, so ist $f \approx z$. Die genau Bestimmung von f benötigt die Elektronendichteverteilung des Kristalls $\rho(\vec{r})$ über dessen Hülle phasenrichtig integriert werden muss.

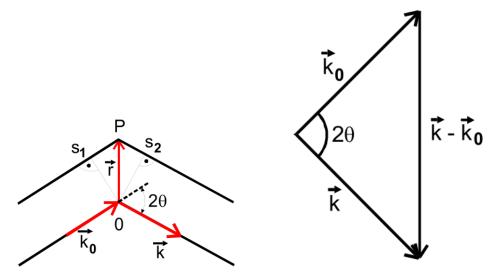
Für die Bestimmung des Gangunterschieds einer einlaufenden und gestreuten EM-Welle wird die Skizze aus Abbildung (6) verwendet. Zu beachten ist dabei, dass der Betrag der Wellenzahl der einlaufenden und der auslaufenden Welle gleich sind, wenn elsatische Streuung zu Grunde gelegt wird. Dann folgt Gleichung (9).

$$|\vec{\mathbf{k}}_0| = |\vec{\mathbf{k}}| = \frac{1}{\lambda} \tag{9}$$

Der daraus resultierende Gangunterschied Δ s aus Gleichung (10) lässt sich dann in die Phasendifferenz $\Delta \phi$ aus Gleichung (11) überführen.

$$\Delta \mathbf{s} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 = \vec{\mathbf{r}} \left(\frac{\vec{\mathbf{k}}}{\mathbf{k}} - \frac{\vec{\mathbf{k}}_0}{k_0} \right) \tag{10}$$

$$\Delta \phi = 2\pi \frac{\Delta s}{\lambda} = 2\pi \vec{r} (\vec{k} - \vec{k_0}) \tag{11}$$



(a) Skizze, welche den Gangunterschied bei (b) Zusammenhang zwischen Streuwinkel einem Streuprozess an zwei Punkten O und Wellenvektoren und P zeigt.

Abbildung 6: Skizzierungen des Gangunterschieds Δ s und der Streurichtung θ [1].

Für die weitere Berechnung von f
 soll die Normierungsbedingung aus Gleichung (12) gelten.

$$\int_{\text{Hülle}} \rho(\vec{\mathbf{r}}) d\mathbf{r}^3 = z \mathbf{e}_0 \tag{12}$$

Im Prinzip ist f eine Fouriertransformierte bezüglich der Ladungsdichteverteilung ρ , wie in Gleichung (13) zu erkennen ist,

$$f = \int_{\text{H"ille}} e^{-i\Delta\phi} \rho(\vec{r}) dr^3 = \int_{\text{H"ille}} e^{-i2\pi \vec{r}(\vec{k} - \vec{k_0})} \rho(\vec{r}) dr^3$$
(13)

wobei aus Abbildung (6) zu entnehmen ist, dass f abhängig von θ und λ ist. Veranschaulicht wird dies in Gleichung (??)

$$|\vec{\mathbf{k}} - \vec{\mathbf{k}_0}| = \frac{2\sin(\theta)}{\lambda}.\tag{14}$$

Damit ist die gestreute Intensität der Röntgenstrahlung an einem Atom abhängig vom Formfaktor f
 proportional zur Streuintensität \mathbf{I}_e .

Die Streuung an einem Atom ist damit hinreichend diskutiert und muss nun auf die Streuung an einer Elementarzelle ausgeweitet werden. Das Prinzip einer Streuung zweier Wellen an zwei Atomen ist dabei analog zu dem vorherigen Prinzip. Es ergibt sich wieder eine Phasendifferenz $\Delta \phi$ und eine daraus resultierende Streuamplitude aus Gleichung (??), die INterfenzefffekten unterlegen ist. Dabei wird angenommen, dass ein

Atom im Ursprung des Koordinatensystems liegt und die anderen im Abstand $\vec{\mathbf{r}_j}$ folgen.

$$A = \sum_{j} f_{j} e^{-2\pi i \vec{r_{j}} (\vec{k} - \vec{k_{0}})} I_{e}$$
 (15)

Da die $\vec{r_j}$ gerade Atome auf dem Gitter sind, ist der Vektor durch die Basisvektoren darzustellen. Wird dies ausgenutzt, so egibt sich die Strukturamplitude (??) der Elementarzelle.

$$\mathbf{S} = \sum_{j} \mathbf{f}_{j} e^{-2\pi i (x\vec{\mathbf{a}} + y\vec{\mathbf{b}} + z\vec{\mathbf{c}})(\vec{\mathbf{k}} - \vec{\mathbf{k}_{0}})} \mathbf{I}_{e}$$

$$\tag{16}$$

Nun ist noch zu beachten, dass nicht nur an zwei Atomen einer Elementarzelle, sondern an der gesamten Elementarzelle gestreut wird. Unter der Berücksichtigung des Huygenschen Prinzips, dass die ein und auslaufenden Wellen nur dann einen Reflex ergeben, wenn sie symmetrisch zur Netzebenennormalen liegen, ergeben sich erhebliche Einschränkungen für die sichtbaren Reflexe. Denn Reflex ist erst dann sichtbar, wenn er durch positive Interferent verstärkt wird. Denn der Beugungsreflex eines einzelnen Atoms ist viel zu schwach. Da aber der Röntgenstrahl an mindestens 10³ Netzebenen gestreut wird, wird ein Signal durch positive Interferenz sichtbar. Wie eine Struung an einer Netzebenenschar aussehen kann ist beispielhaft in Abbildung (??) gezeigt. Aus der Skizze folgt für den Gangunterschied in (??)

$$n\lambda = \Delta s_1 + \Delta s_2 = t(\cos \alpha_1 + \cos \alpha_2) \tag{17}$$

und daraus ergibt sich dann die Bragg-Bedingung aus Gleichung (??).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{18}$$

Dabei ist d
 der Netzebenenabstand und n Element der natürlichen Zahlen N. Mit Hilfe von rezip
roken Vektoren, die senkrecht auf der Netzebene stehen und den Betrag
n/ $|\vec{\mathbf{d}}|$ stellt sich die Braggbedingung wie folgt dar

$$\mathbf{n} = \vec{\mathbf{d}}(\vec{\mathbf{k}} - \vec{\mathbf{k}_0}). \tag{19}$$

Daraus folgt dann die modifizierte Strukturamplitude in Gleichung (??)

$$S(hkl) = \sum_{j} f_{j} e^{-2\pi i (x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c})(\vec{k} - \vec{k_{0}}) \times (h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C})} = \sum_{j} f_{j} e^{-2\pi i (xh + yk + zl)}$$
(20)

Die Großbuchstaben sind dabei die reziproken Gittervektoren zu den Basisvektoren.

$$s$$
 (21)

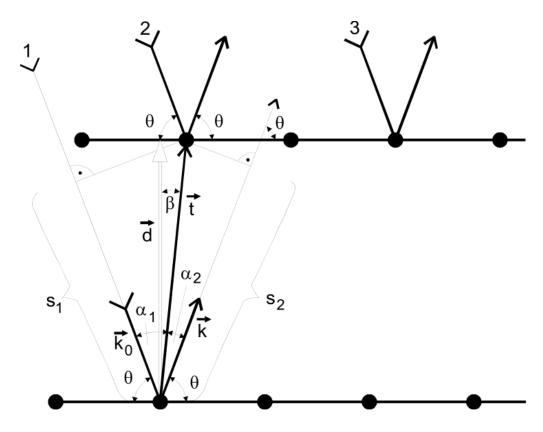


Abbildung 7: Schematisch Struktur eines Reflexes, der der Bragg-Bedingung unterliegt

3 Durchführung

3.1 Versuchsaufbau

Zentral in diesem Versuch ist die Röntgenstrahlung welche durch eine Öffnung an der Mantelfläche eines Zylinders, in dessen Mitte das Probenstäbchen sitzt, auf die Probe gestrahlt wird und dabei gestreut wird. Die Innenseite des Mantels des Metallzylinders ist vollständig mit einem Film bedeckt. Die Achse des Probenstäbchens steht senkrecht auf den beiden Deckeln des Zylinders. Eine schematische Skizze das Aufbaus ist in 7 gegeben. Der ganze Zylinder ist bis auf die Öffnung für die Röntgenstrahlung lichtdicht verschlossen. Außen am Zylinder, an der Fassung des Probenstäbchens ist ein Motor angebracht, mit dem die Probe gedreht wird. Der Zylinder ist sozusagen das Kameragehäuse und wird im weiteren Verlauf als Kamera bezeichnet. Die Fassung selber ist so justierbar, dass das Probenstäbchens möglichst mittig zur Öffnung des Röngenstrahls steht.

Die Röntgenstrahlen werden durch eine Röntgenröhre erzeugt, welche eine Kupferanode besitzt. Die Beschleunigungsspannung ist dabei deutlich gräßer, als die Kathodenspannung und beträgt $40\,\mathrm{kV}$. Dabei werden die charakterisctischen Emissionslinien $\mathrm{K}_{\alpha1},\,\mathrm{K}_{\alpha2}$

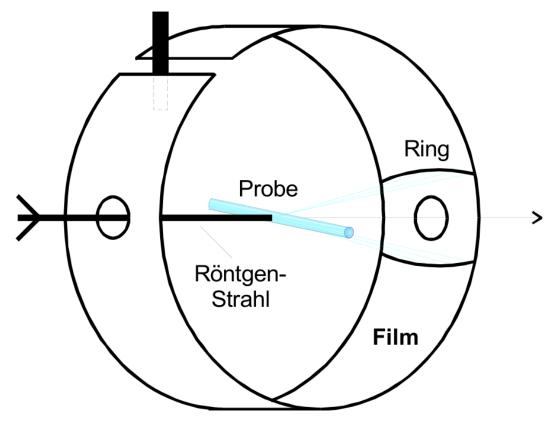


Abbildung 8: Der Aufbau zeigt den Film in der Kamera, sowie die Probe und den EIngang der Röntgenstrahlung und ein mögliches Beugungsmuster an der rechten Seite des Films in der Skizze [1].

und K_{β} erzeugt. Die K_{β} -Linie ist n
cht relevant. Sie wird durch Nickel absorbiert.

3.2 Preparation der Probe

Das Probenstäbchen ist ein einfaches Glasstäbchen, welches mit dem zu untersuchenden Stoff benetzt wird. Dazu wird das Probenstäbchen in Vaseline eingetacht und dann in dem Probenmaterial gedreht, sodass eine dünne Schicht auf der Oberfläche des Stäbchens entsteht. Die Stäbchen messen alle ungefähr 0.8 mm im Durchmesser. Dann muss das präparierte Probenstäbchen in einen passenden Halter gesteckt und dann in die Kamera eingebaut werden.

3.3 Entwicklung der Filme

Der Film wird dann in einer Dunkelkammer entwickelt. Das wird in drei Stufen ausgeführt, wobei zwischen den drei Phasen der Film in einem Wasserbad durch Schwenken gereiningt wird.

In der ersten Phase wird der Film auf eine Spule gewickelt und in ein Gefäß mit Entwicklungsflüssigkeit 15 Minuten lang geschwenkt. Die zweite Phase nutzt einen UNterbrecherbad, in der der Film ca. 1 Minute lang getacht wird.

Zum Schluss wird der Film dann wieder, in einem Gefäß mit einer Fixierflüssigkeit, 5 Minuten lang geschwenkt. Danach trocknet der Film 30 Minuten in einer Heißluftkammer.

4 Auswertung

5 Diskussion

Literatur

 $[1] \quad \text{TU Dortmund. } \textit{Versuch Nr.41, Debeye-Scherrer-Aufnahmen. 2018.}$

6 Anhang