

Versuch 41 – Debye-Scherrer-Aufnahmen

Marco Lafrentz Philipp Leser

16.05.2007

Ziel des durchgeführten Versuchs ist die Bestimmung der Kristallstruktur zweier Proben.

Inhaltsverzeichnis

1. Theorie	2
1.1. Einleitung	2
1.2. Die Struktur eines Kristalls	2
1.3. Der Abstand zwischen zwei Netzebenen	4
1.4. Beugung von Röntgenstrahlen	4
1.5. Versuchsaufbau und Durchführung	6
2. Auswertung	8
2.1. Vorbereitung	8
2.2. Analyse der Probe 3 und des Salzes 2	9
A. Anhang	11
A.1. Literatur	11
A.2. Messdaten	11

1. Theorie

1.1. Einleitung

In diesem Versuch sollen mit Hilfe des DEBYE-SCHERRER-Verfahrens Kristallstrukturen zweier Proben bestimmt werden. Der überwiegende Teil der festen Materie hat eine Kristallstruktur, auch wenn diese meist makroskopisch nicht zu erkennen ist, da die einzelnen Teilkristalle, Kristallite genannt, statistisch verteilt vorliegen. Die einzelnen Kristallite sind streng periodisch aufgebaut und können daher mathematisch leicht erfasst werden:

1.2. Die Struktur eines Kristalls

Ein Kristall besteht aus einer räumlich periodischen Struktur, die man sich als ein Punktgitter vorstellen kann, dessen einzelne Punkte mit einem oder mehreren Atomen besetzt sind. Man bezeichnet diese Atome oder Atomgruppen als *Basis* des Kristalls. In drei Raumdimensionen genügen nun drei Basisvektoren, *fundamentale Translationen* genannt, um das Gitter aufzuspannen (s. Abbildung 1). Eine wichtige Eigenschaft von Kristallen ist die Translationssymmetrie: Verschiebt man das Gitter um einen Vektor $\vec{t} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$ mit ganzzahligen n_1, n_2 und n_3 , so überführt man es in sich selbst.

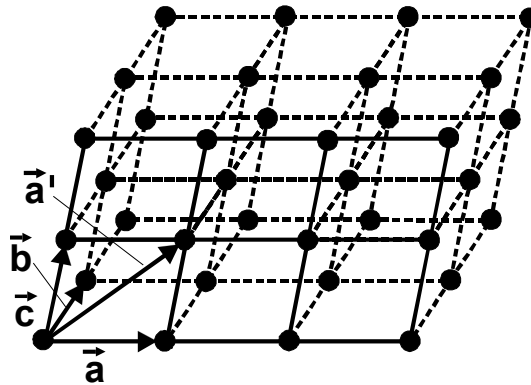


Abbildung 1: Darstellung eines Kristallgitters mit den drei fundamentalen Translationen. [1]

Für eine systematische Einordnung verschiedener Kristalltypen benutzt man die *Elementarzelle*, d.h. die kleinste Volumeneinheit, die den Kristall eindeutig festlegt. Eine Konstruktionsmöglichkeit ist, das Parallelepiped aus den fundamentalen Translationen zu benutzen. Kann eine Elementarzelle konstruiert werden, die nur ein Atom enthält, nennt man diese *primitiv*. Besteht die Basis des Kristalls aus mehr als einem Atom, kann man keine primitive Elementarzelle konstruieren.

In drei Dimensionen gibt es nun 14 verschiedene Gittertypen, die man nach der Länge der Vektoren \vec{a} bis \vec{c} und deren Winkel α, β, γ klassifiziert. Von diesen 14 Typen ist in diesem Versuch nur das kubische System relevant, bei dem die drei Vektoren $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ generell gleich lang sind und die Winkel 90° betragen. Die drei möglichen kubischen Gittertypen sind

- **Das kubisch-primitive Gitter (sc):** Hier enthält die Elementarzelle genau ein Atom in der Würfecke.
- **Das kubisch-raumzentrierte Gitter (bcc):** Dieser Gittertyp enthält zusätzlich ein Atom in der Würfelmitte. Die Koordinaten der beiden Atome sind in Einheiten der Gitterkonstanten somit

$$(0,0,0) \text{ und } \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right).$$

- **Das kubisch-flächenzentrierte Gitter (fcc):** Hier befinden sich neben dem Atom auf der Würfecke noch Atome in der Mitte der Würfelseiten. Die Positionen dieser Atome sind

$$(0,0,0), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right) \text{ und } \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right).$$

In der Natur gibt es einige häufig vorkommende Gitter, die aus den oben genannten zusammengesetzt sind. Im folgenden Abschnitt sind die wichtigsten davon aufgeführt:

- **Die Diamantstruktur** besteht aus zwei fcc-Gittern, die um eine Viertel der Raumdiagonale verschoben sind. Diese Struktur tritt vor allem bei den vierwertigen Elementen C, Si und Ge auf. In der Elementarzelle findet man die acht Atome an folgenden Stellen:

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

- **Die Zinkblende-Struktur** ist aufgebaut wie die Diamant-Struktur, jedoch sind die beiden fcc-Untergitter mit anderen Atomarten besetzt (Bsp: Zinksulfid).
- **Die Steinsalz-Struktur** ist zusammengesetzt aus zwei fcc-Gittern, die um die Hälfte der Raumdiagonalen versetzt sind. Die Untergitter bestehen aus verschiedenen Atomarten *A* und *B*, wie beispielsweise beim NaCl der Fall ist. Die Positionen der einzelnen Atome sind hierbei

$$A : (0,0,0), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \\ B : \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \left(1, 1, \frac{1}{2}\right), \left(1, \frac{1}{2}, 1\right), \left(\frac{1}{2}, 1, 1\right).$$

- **Die Cäsiumchlorid-Struktur** ist aus zwei sc-Gittern aufgebaut, die um eine halbe Raumdiagonale verschoben sind. Die beiden (verschiedenen) Atome liegen also bei

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

- **Die Fluorit-Struktur** tritt bei einigen Verbindungen des Typs AB_2 auf und besteht aus drei fcc-Gittern, die um $1/4$ bzw. $3/4$ der Raumdiagonalen versetzt sind. Die einzelnen Atome liegen an den Positionen

$$A : (0, 0, 0), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right),$$

$$B : \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right), \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right), \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right), \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)$$

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

1.3. Der Abstand zwischen zwei Netzebenen

Zur Kennzeichnung von Netzebenen benutzt man in der Festkörperphysik die so genannten *Miller'sche Indizes*. Man betrachtet hierzu die Schnittpunkte einer Ebene mit den Achsen des aus $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ aufgespannten Koordinatensystems. Die reziproken Werte dieser Achsenabschnitte, gegebenenfalls multipliziert mit einer passenden ganzen Zahl, damit man ohne Brüche auskommt, bezeichnet man dann als MILLER'sche Indizes. Eine Ebene, die die Achsen an den Stellen $2, 1/2, 1/3$ schneidet hat folglich die MILLER'schen Indizes (146) . Negative Werte werden mit Balken über der Zahl gekennzeichnet. Schneidet eine Ebene eine Achse nicht, so ist der zugehörige Index 0.

Aus geometrischen Überlegungen kann man nun einen Ausdruck für den Abstand d der Netzebene zum Ursprung herleiten, der von der Gitterkonstante a und den MILLER'schen Indizes (hkl) abhängt:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1.1)$$

1.4. Beugung von Röntgenstrahlen

Man kann die Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit dem Kristallgitter als klassischen Streuprozess interpretieren, d.h. die Intensität der gestreuten Welle ist die eines HERTZ'schen Dipols. Die Formel für den HERTZ'schen Dipol enthält eine $1/m^2$ -Abhängigkeit, die dafür sorgt, dass die schweren Atomkerne am Beugungsprozess nicht beteiligt sind. Für die weitere Betrachtung spielen also nur die Elektronen eine Rolle.

Atomformfaktor. Bei der Streuung an einem Atom, d.h. also im Wesentlichen an der Elektronenhülle des Atoms, muss man berücksichtigen, dass die Elektronen in einer Ladungsverteilung $\rho(\vec{r})$ um den Kern verschmiert sind. Die Intensität wird also von der Beugung an einer punktförmigen Ladung abweichen. Diese Abweichung formuliert man im *Atomformfaktor*

$$f^2 = \frac{I_a}{I_e},$$

der die Beziehung zwischen der am Atom gestreuten Intensität I_a und der Intensität der Streuung an einem einzelnen Elektron I_e darstellt. Es zeigt sich, dass man

für die Berechnung dieses Formfaktors über die Ladungsverteilung phasenrichtig integrieren muss, was auf einen Ausdruck

$$f = \int_{\text{Hülle}} e^{-2\pi i \vec{r} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0)} \rho(\vec{r}) d^3r$$

führt, den man als FOURIER-Transformierte der Ladungsverteilung erkennt.

Bragg-Bedingung. Die Streuung der Röntgenstrahlen findet nicht nur an einer Netzebene statt, sondern auch an davor oder dahinter liegenden Netzebenen. Es müssen daher auch Interferenzeffekte der an den verschiedenen Ebenen reflektierten Wellen betrachtet werden. Man kann zeigen, dass eine konstruktive Interferenz nur dann auftritt, wenn die BRAGG-Bedingung

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1.2)$$

erfüllt ist, wobei λ die benutzte Wellenlänge ist, d der Netzebenenabstand ist und n ganzzahlig $n = 1, 2, \dots$ ist. Benutzt man Wellenvektoren zur Darstellung der Bedingung, lautet diese

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{g},$$

wobei \vec{g} der *reziproke Gittervektor* ist, der aus einem Basissystem $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$ zusammengesetzt ist, welches wie folgt aus den fundamentalen Translationen hervorgeht:

$$\vec{A} = \frac{1}{V} \vec{b} \times \vec{c}; \quad \vec{B} = \frac{1}{V} \vec{c} \times \vec{a}; \quad \vec{C} = \frac{1}{V} \vec{a} \times \vec{b}$$

Hierbei ist V das Volumen der Elementarzelle. Der Vektor $\vec{g} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$ steht senkrecht auf der Netzebene mit den Indizes (hkl) .

Strukturfaktor. Betrachtet man nun zusätzlich die Streuung an einer Elementarzelle, muss man berücksichtigen, dass auch zwischen den an den einzelnen Atomen reflektierten Wellen Interferenzeffekte auftreten können. Ähnlich wie beim Atomformfaktor muss man phasenrichtig integrieren, wegen der diskreten Ladungsverteilungen der in der Elementarzelle verteilten Atome reicht hier allerdings eine Summe. Benutzt man für den Ausdruck $\vec{k} - \vec{k}_0$ die BRAGG-Bedingung, kann man die Strukturamplitude S schreiben als

$$S = \sum_j f_j e^{-2\pi i (x_j h + y_j k + z_j l)}.$$

Hierbei ist f_j der Atomformfaktor des j -ten Atoms und die x_j, y_j, z_j die Position des Atoms.

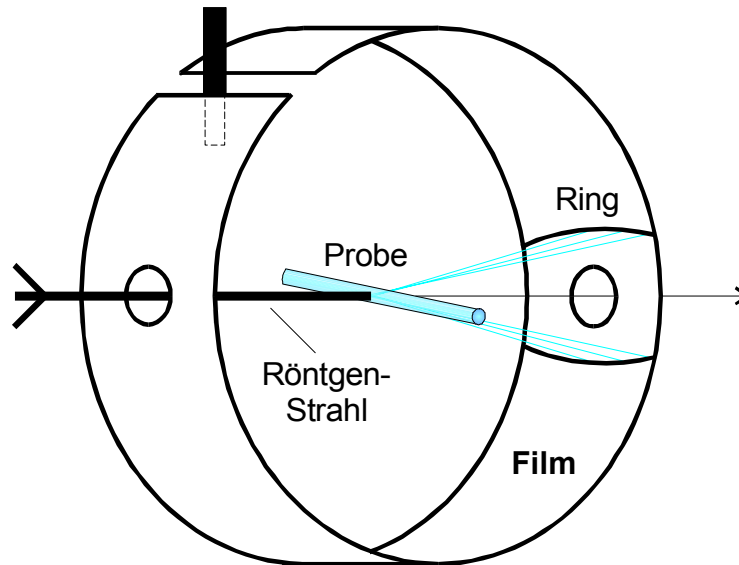


Abbildung 2: Prinzipieller Versuchsaufbau beim DEBYE-SCHERRER-Verfahren. [1]

1.5. Versuchsaufbau und Durchführung

Die Abbildung 2 zeigt den prinzipiellen Versuchsaufbau. Es wird eine Röntgenquelle benutzt (betrieben bei 40 kV und 20 mA), die im Wesentlichen die charakteristische Strahlung einer Kupferanode liefert. Mit Hilfe eines Filters wird die K_{β} -Linie im Spektrum eliminiert und es verbleiben die K_{α_1} - und K_{α_2} -Linien, die geringfügig verschiedene Wellenlängen haben:

$$\lambda_1 = 1.54093 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\lambda_2 = 1.54478 \cdot 10^{-10} \text{ m.}$$

Diese Aufspaltung kann in der Auswertung Korrekturen notwendig machen.

Das Röntgenlicht der Quelle tritt durch eine kleine Öffnung in ein zylindrisches Gehäuse ein, in dessen (ungefähren) Mitte sich eine ebenfalls zylindrische Probe befindet. An dieser Stelle treten die zuvor Erläuterten Reaktion der Strahlung mit der Kristallstruktur statt. Die hierbei auftretenden BRAGG-Reflexe werden mit einem entlang der Gehäuseinnenwand befestigten fotografischen Film aufgenommen. Da die BRAGG-Bedingung bei einem Einkristall nur unter großem Zufall genau erfüllt wäre, nutzt man eine fein pulverisierte Probe, deren Mikrokristalle statistisch verteilt sind und die zudem noch mit einem Motor rotiert werden kann. Auf diese Weise sollten ständig genug Kristalle in der richtigen Ausrichtung liegen, um Reflexe zu ermöglichen.

Die unter dem Winkel θ gebeugte Strahlung wird sich aufgrund der statistischen Verteilung der Kristallorientierungen auf einem Kegelwinkel mit dem Öffnungswinkel 2θ wiederfinden. Praktisch erkennt man Abschnitte annähernd kreisförmiger Ringe auf dem Film. Man kann die Abstände diese Ringe zum Durchstoßpunkt nutzen, um den Beugungswinkel zu ermitteln und so eine Zuordnung zu verschiedenen Reflexen durchzuführen. Schlussendlich kann man so Rückschlüs-

se auf die Kristallstruktur machen. Die Belichtungszeiten für die benutzen Proben sind 1h45min für die Probe 3, sowie 3h30min für das Salz 2.

Zu beachten sind noch zwei systematische Fehler, die im Zusammenhang mit diesem Verfahren auftreten können: Befindet sich die Probe nicht exakt auf der Symmetrieachse des Filmzylinders, werden alle Ringe um einen systematischen Abstand vergrößert oder verkleinert. Diese Abweichung Δa_V zur Gitterkonstante a ergibt sich bei einer Verschiebung der Probe um v und einem Radius des Filmzylinders R zu

$$\frac{\Delta a_V}{a} = \frac{v}{R} \cos^2 \theta.$$

Die zweite Fehlerquelle entsteht dadurch, dass die Probe die einfallenden Röntgenstrahlen fast vollständig absorbiert. Die Beugung findet dadurch tatsächlich nur an einem schmalen Streifen des Materials statt. Dies führt dazu, dass man den Winkel θ systematisch zu groß misst, was sich insbesondere bei kleinen Winkeln bemerkbar macht. Wenn man von einem Probenzylinderradius ρ und einem Abstand Fokus-Probe F ausgeht, beträgt diese Abweichung Δa_A

$$\frac{\Delta a_A}{a} = \frac{\rho}{2R} \left\{ 1 - \frac{R}{F} \right\} \frac{\cos^2 \theta}{\theta}.$$

Bei der hier benutzten Apparatur ist diese letzte Korrektur klein gegenüber der ersten, was eine ungefähre Proportionalität zwischen der Summe der Abweichungen und $\cos^2 \theta$ nahe legt. Man kann daher eine Ausgleichsrechnung bemühen, um einen möglichst guten Wert für die Gitterkonstante zu finden.

sc	bcc	fcc	diamond
100	110	111	111
110	200	200	220
111	211	220	311
200	220	311	400
210	310	222	331
211	222	400	422
220	321	331	333
300	400	420	511
221	330	422	440
310	411	333	531
311	420	511	620
222	332	440	533
320	422	531	444
321	431	442	551
400	510	600	711

Tabelle 1: Die MILLERSchen Indizes der Netzebenen mit nicht verschwindenden Reflexen.

2. Auswertung

2.1. Vorbereitung

Zunächst werden alle Netzebenen (hkl) einer Elementarzelle bestimmt, deren Reflexe nicht verschwinden. Diese Berechnung erfolgt über die Untersuchung der Strukturamplitude S . Die Ergebnisse sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

$$S(hkl) = \sum_i f_i e^{-2\pi i(x_i h + y_i k + z_i l)}$$

Um im späteren Verlauf der Auswertung die Struktur der untersuchten Probe zu erkennen, wird nun ein Zusammenhang zwischen den messbaren Winkeln θ und den MILLERSchen Indizes der soeben bestimmten Ebenen aufgezeigt.

Aus der BRAGG-Bedingung erster Ordnung

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

und der Formel zur Bestimmung des Netzebenenabstands

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

erhält man durch Einsetzen den gesuchten Zusammenhang

$$\frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = d \sqrt{m} = a.$$

Normieren führt auf:

$$\frac{d_1}{d_i} = \frac{\sqrt{m_i}}{\sqrt{m_1}}$$

Die normierten Wurzeln sind in der Tabelle 2 aufgelistet.

sc	bcc	fcc	diamond
1,000	1,000	1,000	1,000
1,414	1,414	1,155	1,633
1,732	1,732	1,633	1,915
2,000	2,000	1,915	2,309
2,236	2,236	2,000	2,517
2,449	2,449	2,309	2,828
2,828	2,646	2,517	3,000
3,000	2,828	2,582	3,000
3,000	3,000	2,828	3,266
3,162	3,000	3,000	3,416
3,317	3,162	3,000	3,651
3,464	3,317	3,266	3,786
3,606	3,464	3,416	4,000
3,742	3,606	3,464	4,123
4,000	3,606	3,464	4,123

Tabelle 2: $\frac{\sqrt{m_i}}{\sqrt{m_1}}$ der jeweiligen Ebenen aus Tabelle 1

2.2. Analyse der Probe 3 und des Salzes 2

Für beide Untersuchungen gelten abgesehen von der Belichtungszeit die gleichen Rahmenbedingungen.

$\rho = 1\text{mm}$	Probenradius
$F = 130\text{mm}$	Abstand Fokus-Probe
$\bar{\lambda} = 1,54170\text{\AA}$	mittlere Wellenlänge
$\lambda_{K_{\alpha_1}} = 1,54093\text{\AA}$	Wellenlänge der K_{α_1} -Linie
$\lambda_{K_{\alpha_2}} = 1,54478\text{\AA}$	Wellenlänge der K_{α_2} -Linie
$R = 57,3\text{mm}$	Kameraradius
$U = 360\text{mm}$	Kameraumfang

Den Aufnahmen werden die Abstände r der Ringe vom Mittelpunkt der Austrittslochung entnommen. Da die Kamera einen Umfang von genau 360mm hat, entspricht dieser Abstand in mm ebenfalls 2θ in $^\circ$. Aus dem sich ergebenden Winkel θ wird der entsprechende Netzebenenabstand $d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$ errechnet und gemäß $\frac{d_1}{d_i}$ normiert. Auf der DEBYE-SCHERRER-Aufnahme für die Probe 3 sind 10 Linien zu erkennen, auf der für das Salz 2 15. Für die ersten 8 Linien der Probe 3 und die ersten 9 Linien des Salzes 2 (gezählt wird von der Austrittsöffnung weg) wird mit einer mittleren Wellenlänge $\bar{\lambda}$ gerechnet. Die anderen Linien sind als Aufspaltung einer K_{α} -Linie zu behandeln und werden entsprechend mit $\lambda_{K_{\alpha_1}}$ und $\lambda_{K_{\alpha_2}}$ gerechnet.

Ein Vergleich der berechneten Quotienten $\frac{d_1}{d_i}$ und $\sqrt{\frac{m_i}{m_1}}$ legt nahe, dass Probe 3 eine bcc-Struktur und Salz 2 eine Diamant-Struktur besitzt. Mit der bekannten Struktur wird nun die Gitterkonstante a aus jedem Netzebenenabstand errechnet und gegen $\cos^2\theta$ aufgetragen. Nach einer linearen Regression (mit ORIGINPRO

Nr.	r [mm]	θ [°]	θ [rad]	d [Å]
1	39	19,5	0,3403	2,3093
2	56	28,0	0,4887	1,6420
3	70	35,0	0,6109	1,3439
4	83	41,5	0,7243	1,1633
5	96	48,0	0,8378	1,0373
6	108	54,0	0,9425	0,9528
7	122	61,0	1,0647	0,8814
8	139	69,5	1,2130	0,8230
9	164	82,0	1,4312	0,7780
10	166	83,0	1,4486	0,7782

Tabelle 3: Messwerte der Probe 3

Nr.	r [mm]	θ [°]	θ [rad]	d [Å]
1	27	13,5	0,2356	3,3021
2	46	23,0	0,4014	1,9728
3	55	27,5	0,4800	1,6694
4	68	34,0	0,5934	1,3785
5	75	37,5	0,6545	1,2663
6	86	43,0	0,7505	1,1303
7	93	46,5	0,8116	1,0627
8	105	52,5	0,9163	0,9716
9	112	56,0	0,9774	0,9298
10	125	62,5	1,0908	0,8686
11	126	63,0	1,0996	0,8669
12	134	67,0	1,1694	0,8370
13	135	67,5	1,1781	0,8360
14	154	77,0	1,3439	0,7907
15	156	78,0	1,3614	0,7896

Tabelle 4: Messwerte des Salzes 2

Salz 2	diamond	Probe 3	bcc
$\sqrt{\frac{d_1}{d_i}}$	$\sqrt{\frac{m_i}{m_1}}$	$\sqrt{\frac{d_1}{d_0}}$	$\sqrt{\frac{m_i}{m_1}}$
1,000	1,000	1,000	1,000
1,674	1,633	1,406	1,414
1,978	1,915	1,718	1,732
2,395	2,309	1,985	2,000
2,608	2,517	2,226	2,236
2,921	3,000	2,424	2,449
3,107	3,266	2,620	2,646
3,398	3,416	2,806	2,828
3,551	3,651	2,968	3,000
3,802	3,786	2,967	3,000
3,809	3,786		
3,945	4,000		
3,950	4,000		
4,176	4,123		
4,182	4,123		

Tabelle 5: Vergleich der errechneten Quotienten

7.5) wird der sich ergebende a -Achsen Abschnitt als wahrscheinlichste Gitterkonstante notiert. So zeigt sich, dass Probe 3 wahrscheinlich eine Gitterkonstante von $a = 3,302 \pm 0,004$ hat und Salz 2 vermutlich eine von $a = 5,771 \pm 0,066$. Die Fehler folgen ebenfalls aus der Ausgleichsrechnung. Bei der Probe 3 könnte es sich um Tantal handeln. Tantal hat eine bcc-Struktur und je nach Quelle eine Gitterkonstante von $a = 3,29$ bzw. $a = 3,31$. Für das Salz konnten wir keinen passenden Kandidaten finden.

A. Anhang

A.1. Literatur

- [1] Die Abbildungen im Theorieteil stammen aus der Versuchsanleitung (<http://berners-lee.physik.uni-dortmund.de/praktikum/F-Anleitungen/Inhalt.htm>).

A.2. Messdaten

Messdaten angefügt in Kopie.