

Materialanalytik

Praktikum

Röntgenbeugung

B503

Stand: 15.04.2015

Ziel:

Anhand von Röntgenbeugungsuntersuchungen sollen folgende Bestimmungen durchgeführt werden:

- Identifikation zweier unbekannter Reinelemente sowie eines Werkstoffes
- Bestimmung von Gittertyp und Gitterkonstante
- ggf. Einfluss der Mischkristallbildung auf die Gitterkonstante

Inhalt

1 Grundlagen	1
1.1 Das Röntgenspektrum	1
1.2 Wechselwirkung mit der Probe	2
2 Versuchsdurchführung	3
2.1 Geräte	3
2.2 Versuchsablauf	4
2.2.1 Bestimmung von Gittertyp und Gitterkonstante zweier Metalle	4
2.2.2 Bestimmung von Gittertyp und Gitterkonstante eines Werkstoffes	4
3 Versuchsauswertung	4
3.1 Identifizierung der Proben	4
3.2 Bestimmung der Gitterkonstante	4
3.3 Bestimmung des Gittertyps	5
3.4 Mischkristall / Kristallgemisch	5
4 Fragen	5
5 Literatur	6
6 Anhang	7
6.1 Formeln	7

1 Einleitung

Röntgenstrahlung stellt einen Bereich des elektromagnetischen Spektrums dar und entsteht z.B. wenn stark beschleunigte Elektronen auf Materie treffen. Sie umfasst den Wellenlängenbereich von 10^{-8} bis 10^{-13} m und setzt sich aus weißer und charakteristischer Strahlung zusammen. Letztere ist für jedes Element verschieden. Für Röntgenbeugungsuntersuchungen werden meist nur Wellenlängen von 0.2 bis 2.5 Å verwendet [$1 \text{ Å} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$]. Durch geeignete Wahl des Anodenmaterials der Röntgenröhre wird Röntgenstrahlung definierter Wellenlänge erzeugt, die zur Röntgenbeugungsuntersuchung eingesetzt wird. Für technische Zwecke finden nur wenige Metalle als Anodenmaterial Verwendung, da bei zu leichten Elementen die Wellenlänge der entstehenden Strahlung zu groß ist ($B \text{ K}\alpha = 68 \text{ Å}$), bei zu schweren Elementen aber die Bremsstrahlung überwiegt und die Ausbeute an charakteristischer Strahlung zu gering ist. Häufig verwendete Anodenmaterialien sind: Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Cu, Ag. Erzeugt wird Röntgenstrahlung in Hochvakuum-Röhren und detektiert mittels extra dick beschichteten Röntgenfilmen, Zählrohren oder Festkörperdetektoren.

Anwendung finden Röntgenbeugungsuntersuchungen im Bereich der modernen Wissenschaft sowie der Qualitätssicherung. Dabei bieten sie vielfältige Einsatzmöglichkeiten wie z.B. Durchführung qualitativer und quantitativer Analysen, Bestimmung von Teilchengrößen, Röntgenstrukturaufklärungen, Aufnahme von Phasendiagrammen oder – sofern geeignete Einrichtungen vorhanden sind – In-situ-Beobachtungen von Reaktionen.

2 Grundlagen

2.1 Das Röntgenspektrum

In der Hochvakuumröhre treten aus einer Glühkathode (Wolframdrahtwendel), die elektrisch auf 1500 °C bis 2300 °C erhitzt wird, Elektronen aus. Diese werden durch Anlegen einer elektrischen Hochspannung (ca. 25-50 kV) stark beschleunigt und treffen mit hoher Energie auf eine Metallfläche, die als Anode geschaltet ist. Durch Wechselwirkung zwischen den hoch beschleunigten Elektronen und den Metallatomen der Anode entsteht weiße und charakteristische Röntgenstrahlung.

Werden Elektronen an Atomkernen abgebremst, so geben sie ihre kinetische Energie teilweise oder ganz in Form von Strahlung ab. Diese wird als **Bremsstrahlung** oder auch als **weiße Röntgenstrahlung** bezeichnet, da sie einen großen Bereich verschiedener Wellenlängen umfasst. Ihre maximale Energie (kleinste Wellenlänge) lässt sich aus der angelegten Hochspannung berechnen.

Für Röntgenbeugungsversuche ist die **charakteristische Röntgenstrahlung** relevant. Ihre Entstehung lässt sich anhand des Bohr'schen Atommodells erläutern: Trifft ein beschleunigtes Elektron auf ein kernnahes Elektron (z.B. in der K-Schale), so kann letzteres aus dem Atom herausgeschlagen werden. Das Atom gelangt dadurch in einen angeregten, energiereichen K-Quanten-Zustand. Der leere Platz in der K-Schale wird durch ein Elektron einer höher liegenden Schale aufgefüllt, sodass das Atom in einen energetisch niedrigeren Zustand gelangt. Die Energiedifferenz wird in Form von Röntgenstrahlung definierter Wellenlängen abgegeben. So entsteht ein für jedes Element typisches Spektrum. Dabei sind nicht alle Schalenübergänge erlaubt. Für die Quantenzahlen müssen bestimmte Regeln erfüllt sein: $\Delta n \neq 0$, $\Delta l \neq 0$, $\Delta m \neq 0$ bzw. $\Delta m = 0$ mit $m \neq 0$ (n = Hauptquantenzahl, l = Nebenquantenzahl, m = magnetische Quantenzahl). Zum Beispiel sind in der K_α -Seriengruppe nur die K_{α_1} - und die K_{α_2} -Übergänge erlaubt und in der K_β -Gruppe nur K_{β_1} und K_{β_2} .

Für Röntgenbeugungsuntersuchungen wird üblicherweise Strahlung der K-Serie genutzt. Die charakteristischen Peaks (K_{β} , K_{α_1} , K_{α_2}) sind dem Bremspektrum überlagert (Abb. 1). Um monochromatische Strahlung zu erhalten (z.B. nur K_{α} -Strahlung) werden Filter eingesetzt, welche die unerwünschten Strahlungsbereiche der Anode absorbieren (*Absorptionskanten*).

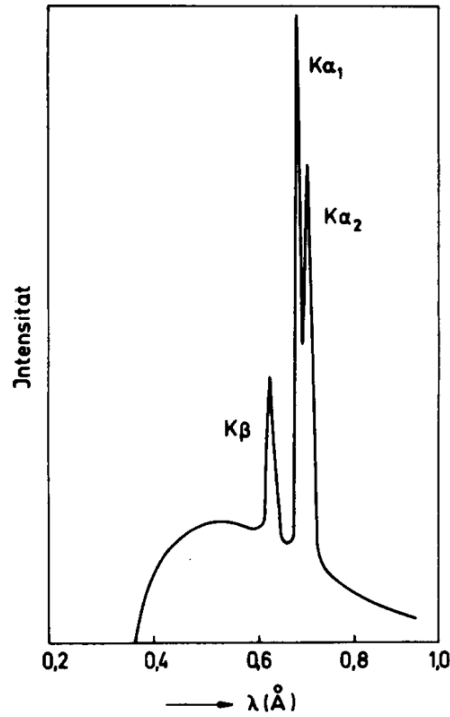


Abbildung 1: Röntgenspektrum, bestehend aus weißer und charakteristischer Röntgenstrahlung

2.2 Wechselwirkung mit der Probe

Trifft Röntgenstrahlung auf Materie, so laufen parallel verschiedene Teilchenprozesse ab:

- Auger-Effekt: Emission von Elektronen aus äußeren Schalen
- Röntgenfluoreszenz: Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung
- Compton-Effekt: Wechselwirkung zwischen Röntgenquanten und Elektronen der Atomhülle
- Kohärente Streuung: Trifft Röntgenstrahlung auf ein Elektron der Probe, so wird dieses zum Schwingen angeregt und selbst zur Quelle einer Strahlung, deren Wellenlänge identisch mit derjenigen der einfallenden Strahlung ist. Kristalle besitzen im festen Zustand periodisch aufgebaute, dreidimensionale Atom- bzw. Molekülgitter. Werden die Elektronen regelmäßig angeordneter Atome innerhalb eines Kristalls durch Röntgenstrahlung zu periodischen Schwingungen angeregt, so entsteht eine Vielzahl von Strahlungsquellen, die alle eine Strahlung gleicher Frequenz und Wellenlänge aussenden. Von jedem Elektron breiten sich nach dem Huygen'schen Prinzip kugelförmige Wellenfronten aus. Die auftretenden Interferenzerscheinungen werden als Beugung der Röntgenstrahlung bezeichnet. Konstruktive Interferenz (Intensitätsmaxima) ist an bestimmte geometrische Bedingungen gebunden, die durch die *Bragg'sche Reflexionsbedingung* beschrieben werden (Abbildung 2):

$$n \lambda = 2 d \sin \Theta$$

n = Beugungsordnung
 λ = Wellenlänge
 d = Netzebenenabstand
 Θ = Beugungswinkel

Mit Hilfe des Röntgendiffraktometers lassen sich eine Anzahl von verstärkten Interferenzen (Reflexe) mit zugehörigem Beugungswinkel θ messen. Mit Hilfe dieser Werte können dann Gittertyp und Gitterkonstante bestimmt sowie qualitative und quantitative Analysen durchgeführt werden.

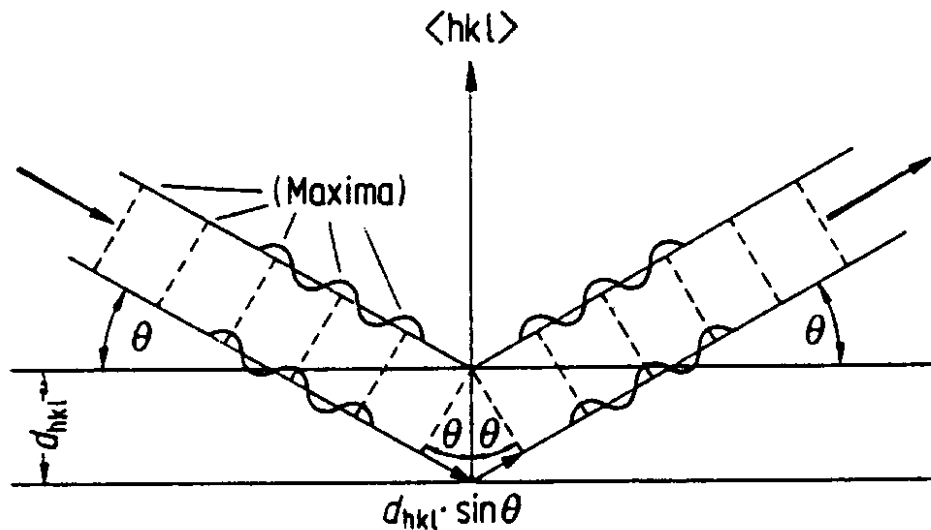


Abbildung 2: Geometrische Veranschaulichung der Bragg'schen Reflexionsbedingung

3 Versuchsdurchführung

3.1 Geräte

Das gesamte Röntgendiffraktometer-System besteht aus folgenden Komponenten:

- einem *Hochspannungsgenerator*, der im Betrieb 40 kV Spannung bei einem Röhrenstrom von 40 mA erzeugt.
- einem *Röntgendiffraktometer (Seifert XRD 3000TT)*, bestehend aus Röntgenquelle mit automatischer Divergenzspalt-Einrichtung, Szintillationszähler und Goniometer, welches mittels eines Schrittmotors angetrieben wird. Die Röntgenstrahlung wird mit Hilfe einer Cu-Röhre erzeugt und mittels eines Feinfokusses gebündelt. Einfallender Röntgenstrahl, Probe und Zählrohr weisen eine Bragg-Brentano-Anordnung auf, d. h., der Fokussierkreis nimmt während der Messung verschiedene Größen an.
- einem PC, mit dessen Hilfe die Bedienung des Diffraktometers erfolgt. Die Steuerungssoftware *RayfleX* befindet sich auf dem Desktop, ebenso das Programm *Analyze* zur Darstellung und Ausgabe der Daten.

3.2 Versuchsablauf

Es ist unbedingt notwendig, sich vor dem Versuch mit den wesentlichen Grundlagen vertraut zu machen!

3.2.1 Bestimmung von Gittertyp und Gitterkonstante zweier Metalle

Es sollen der Gittertyp und die Gitterkonstante zweier unbekannter Metalle (Reinelemente) mittels Röntgenbeugungsuntersuchungen bestimmt werden. Für ein Metall stehen die Messergebnisse bereits zur Verfügung; für das zweite Metall ist ein Röntgenbeugungsdiagramm zu erstellen und auszuwerten.

- Führen Sie zunächst eine Identifizierungsmessung in einem Winkelbereich durch, der Ihnen vom Betreuer angegeben wird.
- Sie erhalten einen Satz von Reflexen mit jeweils zugehörigem Beugungswinkel, d-Wert und den relativen Intensitäten, der für das Element typisch ist.
- Anhand der ermittelten Daten (Gittertyp, und -konstanten) soll die unbekannte Probe identifiziert werden.

3.2.2 Bestimmung von Gittertyp und Gitterkonstante eines Werkstoffes

Es sollen der Gittertyp und die Gitterkonstante eines unbekanntes Werkstoffes ermittelt werden.

Gehen Sie wie in Abschnitt 3.2.1. beschrieben vor.

4 Versuchsauswertung

4.1 Identifizierung der Proben

Vergleich der von Messdaten mit Referenzdaten die vom Betreuer gegeben werden.

4.2 Bestimmung der Gitterkonstante

Diese Auswertung ist für alle röntgenographisch untersuchten Proben vorzunehmen. Schlagen Sie zunächst nach, in welchem Kristallsystem die identifizierten Reinelemente kristallisieren (hier: kubisches oder hexagonales System).

Als Messergebnisse liegen für die während der Messung beobachteten Reflexe die durch α_2 -Abzug korrigierten Winkelwerte vor. Die Reflexe mit der höchsten Intensität werden ausgewählt (max. 6 Reflexe).

- Zur Bestimmung der Gitterkonstante im *kubischen Kristallsystem* wird ein rechnerisches Verfahren verwendet. Da das Kristallsystem bekannt ist, kann die entsprechende quadratische Form der Bragg'schen Gleichung (s. Anhang) verwendet werden. Nachdem die $\sin^2\theta$ -Werte berechnet sind, wird der Klammerausdruck der quadratischen Form der Bragg'schen Gleichung gleich n gesetzt. n ist eine Laufzahl mit ganzzahligen Werten von 1 bis x (ausprobieren). Jeder der max. sechs $\sin^2\theta$ -Werte wird durch n dividiert, sodass Zahlenkolonnen vorliegen. Diese Kolonnen werden nun verglichen und ein Wert gesucht, der in allen Zahlenkolonnen auftritt. Abweichungen sollten möglichst erst in der 5., höchstens aber in der 4. Nachkommastelle auftreten. Existieren zwei Werte, so wird stets der kleinere gewählt. Dem ermittelten Wert sind in jeder Zahlenkolonne ein n- und der $\sin^2\theta$ -Wert der Kolonne zugeordnet. Durch Einsetzen dieser Werte in die quadratische Form ergibt sich die Gitterkonstante. Eine Mittelwertbildung über die verschiedenen Ergebnisse ist notwendig.
- Liegt ein *hexagonales System* vor, so erfolgt die Auswertung zuerst graphisch mit Hilfe eines Nomogramms: Zunächst werden die gemessenen 2θ -Werte halbiert und auf einer separaten logarithmischen Skala aufgetragen. Dabei ist zu beachten, dass diese Skala

denselben Potenzabstand wie das Nomogramm (s. Anhang) aufweist. Der Streifen ist parallel zur Abszisse auf das Nomogramm zu legen, um anschließend durch Verschieben des stets horizontal liegenden Streifens die eingetragenen Winkelmarkierungen mit Linien des Diagramms möglichst maximal zur Deckung zu bringen, was nicht immer vollständig möglich ist. Da die den Markierungen zugehörigen d -Werte noch unbekannt sind, ist die effizienteste Methode, rechts im Diagramm zu beginnen und mit der ersten Winkelmarkierung die 002-Linie abzufahren. Dabei werden die zweite und dritte Markierung beobachtet. Wird keine Deckung erzielt, so wird die 100-Linie mit der ersten Winkelmarkierung abgefahren usw. Liegt eine Deckung möglichst aller Winkelmarkierungen mit Linien des Diagramms vor, so ist jedem Winkelwert ein bestimmter hkl -Wert zugeordnet. Die Indizierung ist somit erfolgt; der Gittertyp lässt sich ermitteln. An der Ordinate ist nun der $\frac{a}{c}$ - Wert abzulesen.

Da dieses graphische Verfahren allein zu ungenauen Ergebnissen führt, wird noch eine rechnerische Auswertung angeschlossen: Aus der graphisch ermittelten Reflexabelle wird ein Reflex mit h, k beliebig und $l = 0$ herausgesucht. Setzt man in die quadratische Form der Bragg'schen Gleichung (s. Anhang) die Indizes h, k, l sowie den zugehörigen $\sin^2\Theta$ - Wert ein, so lässt sich der Betrag der Gitterkonstanten a berechnen. Sind mehrere derartige Indices vorhanden, so wird der Mittelwert verwendet.

Die Berechnung der Gitterkonstante c erfolgt analog (Miller'sche Indices $h, k = 0, l =$ beliebig verwenden.).

4.3 Bestimmung des Gittertyps

Der Gittertyp aller Proben ist zu bestimmen. Durch die Indizierung wurde jedem der maximal 6 ermittelten n -Werte einer Probe ein Satz Miller'scher Indizes (hkl) zugeordnet (Abschnitt 4.2.). Setzen Sie diese in die Auslöschungsregeln ein und ermitteln Sie, um welchen Gittertyp es sich handelt (siehe Anhang). Sind die Regeln für ein I- und F-Gitter nicht erfüllt, so handelt es sich um ein P-Gitter.

4.4 Mischkristall / Kristallgemisch

Vergleichen Sie die für die beiden Reinelemente ermittelten Ergebnisse (Gitterkonstante und Gittertyp) mit denjenigen der dritten Probe. Handelt es sich bei dem Werkstoff um einen Mischkristall oder um ein Kristallgemisch? Begründen Sie Ihre Aussage!

5 Fragen

- 5.1. Erläutern Sie drei Nachweis- bzw. Messverfahren für Röntgenstrahlung!
- 5.2. Wie lässt sich die in der Röntgenröhre erzeugte weiße Strahlung für Beugungsuntersuchungen monochromatisieren?
- 5.3. Welche Bedeutung hat der automatische Divergenzspalt des Röntgendiffraktometers?
- 5.4. Mit Hilfe der Vegard'schen Regel (siehe Anhang) soll die prozentuale Zusammensetzung einer Sn-Bronzelegierung ermittelt werden:

$$\text{Cu(rein)} d_{311} = 1,090 \text{ \AA}, \alpha\text{-Sn(rein)} d_{311} = 1,956 \text{ \AA}, \text{Bronze } d = 1,220 \text{ \AA}$$

6 Literatur

- [1] Krischner, H.: *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, 3. Auflage, Verlag Vieweg und Sohn, Braunschweig (1987)
- [2] Haken/ Wolf: *Atom- und Quantenphysik, Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1987)
- [3] Buerger, M.J.: *Kristallographie, Eine Einführung in die geometrische und röntgenographische Kristallkunde*, 1. Auflage, de Gruyter-Lehrbuch, Berlin-New York (1977)
- [4] Wölfel, E.R.: *Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse*, 3. Auflage, Vieweg, Braunschweig (1987)
- [5] Barrett, J.: *Die Struktur der Atome und Moleküle*, Verlag Chemie, Weinheim (1973)
- [6] Haussühl, S.: *Kristallgeometrie*, taschentext 64, Weinheim (1977)
- [7] Hellwege, K.H.: *Einführung in die Festkörperphysik*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1988)
- [8] Kittel, Ch.: *Einführung in die Festkörperphysik*; 9. Auflage, R. Oldenbourg-Verlag GmbH, München (1991)

7 Anhang

7.1 Formeln

- Quadratische Form der Bragg'schen Gleichung für das kubische Kristallsystem:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (1)$$

a, c = Gitterkonstanten

h, k, l = Millersche Indizes

- Quadratische Form der Bragg'schen Gleichung für ein hexagonales Kristallsystem:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left\{ \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \right\} \quad (2)$$

- Auslöschungsregeln zur Bestimmung des Gittertyps:

P-Gitter (primitives Gitter):

keine besonderen Bedingungen

I-Gitter (raumzentriertes Gitter):

$h + k + l = 2m$

F-Gitter (flächenzentriertes Gitter):

$h + k = 2m$

$h + l = 2m$

$k + l = 2m$

m ist eine natürliche Zahl

} muss zusammen erfüllt sein

- Vegard'sche Regel:

Bei Mischkristallen ändert sich die Gitterkonstante linear mit der Zusammensetzung.

- Wellenlängen:

$\lambda_{\text{Cu K}\alpha} = 1,54178 \text{ \AA}$ (Messung)

$\lambda_{\text{Cu K}\alpha_1} = 1,54051 \text{ \AA}$ (Auswertung)

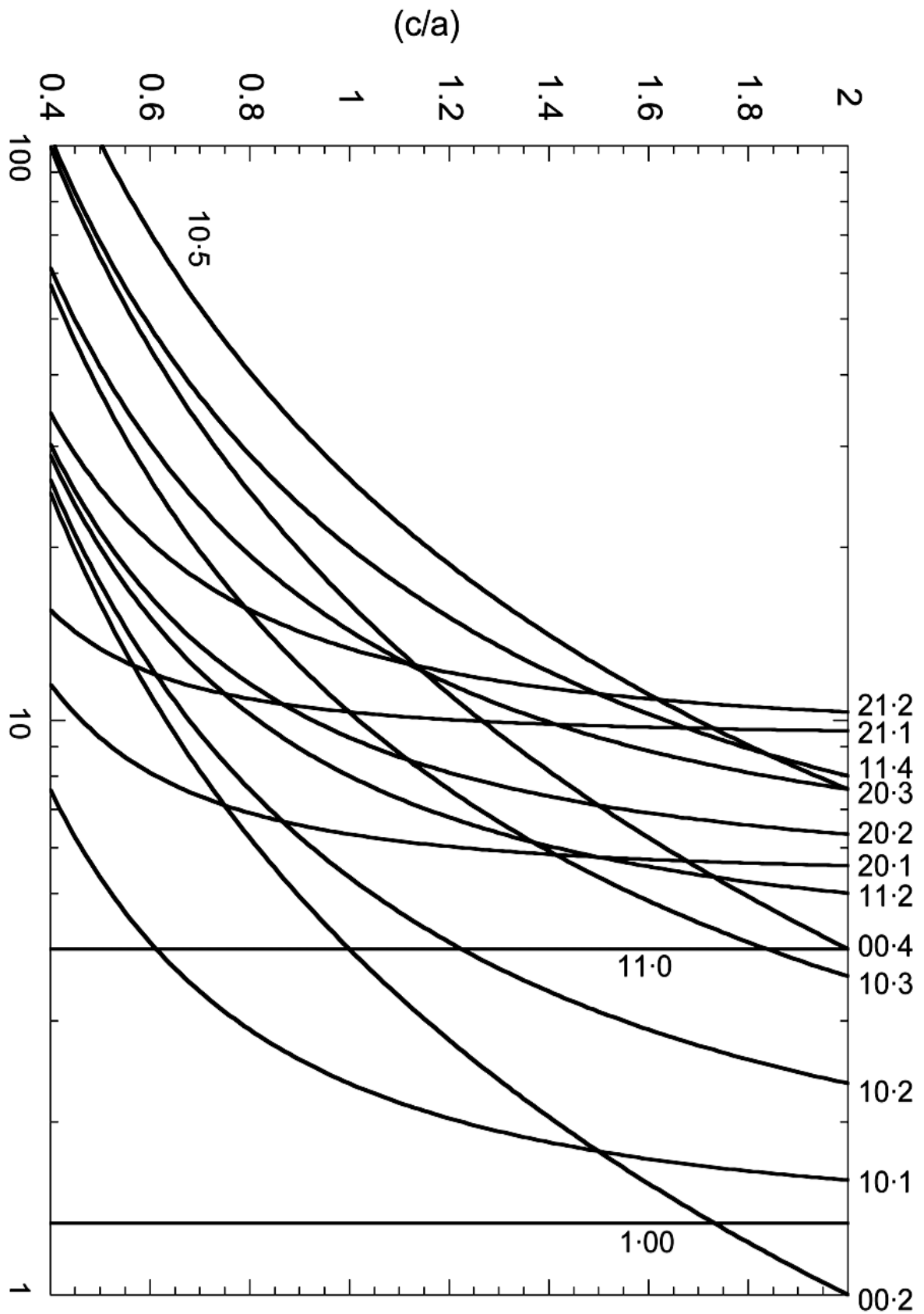


Abbildung 3: Hull-Davey-Nomogramm für hexagonale Systeme.