Praktikum Materialwissenschaften I

Röntgendiffraktometrie mit der Debye-Scherrer-Kamera

13. Dezember 2007

Versuchsbetreuer: Thomas Locherer und Jean-Christophe Jaud

Gruppe 8:

Jonathan Griebel (j.griebel@gmx.net)

Andreas Hanauer (andi.hanauer@web.de)

Anja Habereder (habereder@stud.tu-darmstadt.de)

1 Einleitung

Der Zweck dieses Versuches ist, mittels Röntgendiffraktometrie, die Gitterkonstante und die Zentrierung eines uns unbekannten in Pulverform vorliegenden Metalls zu bestimmen. Durch Literaturwerte kann dann aus den von uns ermittelten Werten auf das Metall Rückschluss gezogen werden.

2 Durchführung

Zuerst wird das fein zermahlene Pulver in eine Glaskapillare gefüllt. Diese wird nun auf etwa 1,5 cm Länge gekürzt und das offene Ende durch kurzes Anglühen mit einer Feuerzeugflamme versiegelt. Danach wird die Kapillare mittig in der Debye-Scherrer-Kamera befestigt und anschließend zentriert, damit sich die Probe beim Rotieren immer genau im Röntgenstrahl befindet. Jetzt wird in der Dunkelkammer ein Röntgenfilm passend zugeschnitten, mit zwei Löchern versehen und in die Kamera entlang der Wand eingebaut. Im Anschluss daran wird die Kamera verschlossen und das Experiment gestartet. Nach ca. zweistündiger Bestrahlung durch die Röntgenstrahlung, kann der Film in der Dunkelkammer entwickelt werden.

3 Auswertung

Der entwickelte Film wird ausgelesen und aus dem Durchmesser der Beugungsringe der Beugungswinkel bestimmt.

$$\theta = \frac{S \cdot 360°}{8\pi R} \tag{1}$$

Mit der Bragg-Gleichung lässt sich aus der Wellenlänge (λ=1,54178 Å) der Netzebenenabstand d_{hkl} berechnen.

$$\mathrm{d}_{\mathrm{hkl}} = \frac{\mathrm{n} \cdot \lambda}{2 \cdot \sin\theta} \tag{2}$$

Da bekannt ist, dass es sich um ein kubisches Kristallgitter handelt, ergibt sich die Gitterkonstante a aus:

$$a = \mathrm{d}_{\mathrm{hkl}} \cdot \sqrt{\mathrm{h}^2 + \mathrm{k}^2 + \mathrm{l}^2} \tag{3}$$

3.1 Das Kristallsystem und die Gitterkonstante

Wie mathematisch bewiesen werden kann, existieren in den drei unterschiedlich zentrierten kubischen Kristallsystemen jeweils nur bestimmte Netzebenen an denen sich konstruktive Interferenzen bilden.

Ring	hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	cp	bcc	fcc
1	100	1	√	x	x
2	110	2	√	√	x
3	111	3	√	x	√
4	200	4	√	√	√
5	210	5	√	x	x
6	211	6	√	√	x
7	-	-	x	x	x
8	220	8	√	√	√

Tabelle 1 - Netzebenen im kubischen Kristallsystem

Die Zentrierungstypen sind:

- Kubisch **primitiv** (cp): Alle Abstände sind regelmäßig, außer der zum 7. Ring.
- Kubisch **flächenzentriert** (fcc): Die Abstände sind unregelmäßig.
- Kubisch **innenzentriert** (bcc): Alle Abstände sind regelmäßig.

Auf dem Beugungsbild sind alle Abstände, auch der zum 7. Ring, gleich groß (s. Tabelle 2). Die Kristallstruktur der vorliegenden Probe ist demnach kubisch innenzentriert (bcc).

Aufgrund dieses Wissens kann nun die Gitterkonstante a bestimmt werden.

Ring	hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	S [mm]	θ [°]	$\sin^2 \theta$	d_{hkl} [Å]	a [Å]	Δa/a
1	110	2	41	20,498	0,123	2,201	3,11	0,0117
2	200	4	59	29,498	0,242	1,566	3,13	0,0077
3	211	6	74	36,997	0,362	1,281	3,14	0,0058
4	220	8	88	43,997	0,482	1,110	3,14	0,0045
5	310	10	102	50,996	0,604	0,992	3,14	0,0035
6	222	12	117	58,496	0,727	0,904	3,13	0,0027
7	321	14	133	66,495	0,841	0,841	3,15	0,0019

R (in mm)	28,65
λ (in Å)	1,54178
ΔS (in mm)	0,5

Mittelwert:

3,13 ± 0,02 Å

Tabelle 2 – Messwerte und berechnete Größen

3.2 Fehlerrechnung zum Wert der Gitterkonstanten

Da die Messung fehlerbehaftet ist, wird eine Fehlerabschätzung durchgeführt. Die einzigste fehlerbehaftete Größe ist der Abstand S der Ringe. Für den relativen Fehler von a gilt

$$\frac{\Delta a}{a} = \left| \frac{1}{a}\left(\frac{\partial a}{\partial S} \right) \right| \cdot \Delta S \tag{4}$$

Nach der Bragg-Gleichung und Gleichung (3) ist

$$a = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin\left(\frac{S}{4 \cdot R} \right)} \cdot \sqrt{\mathrm{h}^2 + \mathrm{k}^2 + \mathrm{l}^2} \tag{5}$$

Die Ableitung von a nach S lautet

$$\frac{\partial a}{\partial S} = -\frac{\lambda}{2} \cdot \sqrt{\mathrm{h}^2 + \mathrm{k}^2 + \mathrm{l}^2} \cdot \frac{\cos\left(\frac{S}{4 \cdot R} \right)}{4 \cdot R \cdot \sin^2\left(\frac{S}{4 \cdot R} \right)} \tag{6}$$

Gleichung (6) und (4) eingesetzt in Gleichung (3) ergibt

$$\frac{\Delta a}{a} = \left| -\frac{\frac{\lambda}{2} \cdot \sqrt{\mathrm{h}^2 + \mathrm{k}^2 + \mathrm{l}^2}\ \sin\left(\frac{S}{4 \cdot R} \right) \cdot \cos\left(\frac{S}{4 \cdot R} \right)}{\frac{\lambda}{2} \cdot \sqrt{\mathrm{h}^2 + \mathrm{k}^2 + \mathrm{l}^2} \cdot 4 \cdot R \cdot \sin^2\left(\frac{S}{4 \cdot R} \right)} \cdot \Delta S \right|$$

Durch Umformen ergibt sich eine einfache Gleichung die nur von S und R abhängt.

$$\frac{\Delta a}{a} = \left| \frac{\cot\left(\frac{S}{4 \cdot R} \right)}{4 \cdot R} \cdot \Delta S \right| \tag{7}$$

Für die Abweichung ΔS wird ein halber Millimeter als Ablesefehler angenommen.

3.3 Bestimmung des Metalls

Die bisherigen Ermittlungen ergaben, dass der unbekannten Stoff in einem kubisch innenzentrierten Kristallgitter mit der Gitterkostante von a = 3,13 ± 0,02 Å vorliegt. Verglichen mit Literaturwerten[1], kann auf Molybdän geschlossen werden, dass ebenfalls kubisch innenzentriert mit einer Gitterkonstante von a = 3,15 Å kristallisiert. In den Toleranzgrenzen der berechneten Gitterkonstante stimmen beide Werte überein.

3.4 Die Packungsdichten des kubischen Kristallsystems

3.4.1 Kubisch primitiv

In jeder Elementarzelle befindet sich ein Atom mit dem Radius r und dem Volumen V_A.

$$V_A = \frac{4}{3}\pi \cdot r^3$$

Das Volumen der Elementarzelle ist $V_{EZ} = a^3 = 8 \cdot r^3$

Die Packungsdichte berechnet sich durch $\rho_P = \frac{V_A}{V_{EZ}} = \frac{\frac{4}{3}\pi \cdot r^3}{8 \cdot r^3} = 52{,}36\ \%$

3.4.2 Kubisch innenzentriert

In jeder Elementarzelle befinden sich zwei Atome mit dem Radius r und dem Volumen V_A.

$$V_A = \frac{4}{3}\pi \cdot r^3$$

Das Volumen der Elementarzelle ist $V_{EZ} = a^3 = \left(\frac{4}{\sqrt{3}} \cdot r\right)^3$ wobei

b := Raumdiagonale $b = \sqrt{3} \cdot a = 4 \cdot r$

a := Gitterkonstante $a = \frac{4}{\sqrt{3}} \cdot r$

Die Packungsdichte berechnet sich durch $\rho_P = \frac{2 \cdot V_A}{V_{EZ}} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3}\pi \cdot r^3}{\left(\frac{4}{\sqrt{3}} \cdot r\right)^3} = 68{,}02\ \%$

[1] http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1_ge/kap_3/illustr/t3_1_1.html#_dum_1

3.4.3 Kubisch flächenzentriert

In jeder Elementarzelle befinden sich vier Atome mit dem Radius r und dem Volumen V_A.

$$V_A = \frac{4}{3}\pi \cdot r^3$$

Das Volumen der Elementarzelle ist $V_{EZ} = a^3 = \left(\frac{4}{\sqrt{2}} \cdot r\right)^3$ wobei

c := Flächendiagonale $c = \sqrt{2} \cdot a = 4 \cdot r$

a := Gitterkonstante $a = \frac{4}{\sqrt{2}} \cdot r$

Die Packungsdichte berechnet sich durch $\rho_P = \frac{4 \cdot V_A}{V_{EZ}} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3}\pi \cdot r^3}{\left(\frac{4}{\sqrt{2}} \cdot r\right)^3} = 74{,}05\ \%$

3.5 Atomradius und Dichte von Molybdän

3.5.1 Atomradius

Um den Atomradius von Molybdän zu berechnen, wird die Formel zur Berechnung des Volumens der Elementarzelle eines kubisch innenzentrierten Gitters nach dem Atomradius umgeformt.

$$V_{EZ} = a^3 = \left(\frac{4}{\sqrt{3}} \cdot r\right)^3 \qquad r = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot a \qquad \Delta r = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot \Delta a$$

Aufgrund der Gitterkonstante a = 3,13 ± 0,02 Å von Molybdän, ergibt sich ein Atomradius von r = 1,355 ± 0,009 Å.

3.5.2 Dichte von Molybdän

Die Masse eines Molybdänatoms beträgt laut Literatur[2] 95,94 u, wobei $u = 1{,}66 \cdot 10^{-24}\, g$. Die Dichte ergibt sich aus dem Quotienten des Produktes der Atommasse Molybdäns mal Anzahl der Atome in der Elementarzelle durch das Volumen der Elementarzelle.

[2] Chemie erleben von E. Wawra, H. Dolzing und E. Müller; Facultas Universitätsverlag

$$\rho = \frac{m \cdot u \cdot 2}{a^3} = \frac{95{,}94 \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-24}\, g \cdot 2}{\left(3{,}13 \cdot 10^{-8}\, cm\right)^3} = 10{,}39 \frac{g}{cm^3}$$

$$\Delta\rho = \left| \frac{m \cdot u \cdot 6 \cdot \Delta a}{a^4} \right| = \frac{95{,}94 \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-24}\, g \cdot 6 \cdot 0{,}009 \cdot 10^{-8}\, cm}{\left(3{,}13 \cdot 10^{-8}\, cm\right)^4} = 0{,}09 \frac{g}{cm^3}$$

Aus den Messwerten ergibt sich für Molybdän eine Dichte von 10,39 ± 0,09 g/cm³.