

Fortgeschrittenen-Praktikum in Physik

Die Bestimmung der kristallographischen Orientierung

Betreuer: R. Schwarzer

1. Warum ist die Bestimmung der Kristallorientierung wichtig

Einige *wichtige Materialeigenschaften sind anisotrop*, d.h. sie hängen von der kristallographischen Orientierung ab. Beispiele sind:

mechanische Eigenschaften: Elastizitäts-Modul, Plastizität, Härte, Festigkeit
(wichtig beim Walzen, Tiefziehen von Blechen; Festigkeit von Drähten;
Elektromigration und Hügelbildung in höchstintegrierten Schaltkreisen)

Magnetisierbarkeit
(Trafobleche, Elektrobleche, Abschirmungen)

Wachstumsgeschwindigkeit
(Züchten von Kristallen, Epitaxie; Gießen, Rekristallisation, Kornwachstum)

Bindung und chemische Reaktionsfähigkeit
(Katalyse; Chemi- und Physisorption an Oberflächen; Ätzen, Korrosion)

Diffusionsgeschwindigkeit
(diffusionsgesteuerte („zivile“) Umwandlungen, Kriechen, Korngrenzendiffusion,
Dotierung von Halbleiterbauelementen)

Austrittsarbeit und Kontaktpotential
(Photoelemente, Elektronenemitter, Energiekonverter, Korrosion)

Reichweite hochenergetischer Ionen im Kristallgitter
(Dotierung von Halbleitern durch Ionenimplantation).

Daher ist die Kenntnis der Orientierungsverteilung der Kristallite („Körner“) im Polykristall, d.h. die Kenntnis der (*Kristall-*)“*Textur*“ von erheblicher Bedeutung sowohl in der Grundlagenforschung als auch in der industriellen Praxis. Kennt man die anisotropen *Kenngrößen des Einkristalls* und die *Textur des Werkstückes*, so kann man prinzipiell auch die entsprechenden *Kenngrößen des Werkstücks* berechnen. In der Forschung muss man Einkristalle präzise orientieren, um die anisotropen Kenngrößen durch orientierungsabhängige Messungen ermitteln und ihren Einfluss auf das Experiment berücksichtigen zu können.

Besonderes Interesse kommt den *Missorientierungen* zwischen den Kristalliten, d.h. insbesondere der Art der *Korngrenzen* (“*grain boundary character*“), in einem Werkstoff zu. An den Korngrenzen treten sprunghafte Eigenschaftsänderungen auf. Beispiele sind Kontaktpotentiale (Gefahr der Korngrenzenkorrosion), erhöhte anisotrope Korngrenzendiffusion, Korngrenzengleitung bei der plastischen Verformung, Rissbildung (interkristalline Rissbildung). Da in *nanokristallinen Werkstoffen* der Volumenanteil der Korngrenzen in der Größenordnung des Volumenanteils der Körner liegt, sind in diesen Stoffen die Korngrenzen besonders wichtig. Die Missorientierungen zwischen Körnern erhält man unmittelbar aus den entsprechenden Einzelorientierungen.

2. Verfahren zur Bestimmung der kristallographischen Orientierung

Aus der Gestalt frei gewachsener Kristalle ("Habitus"; Dendriten im Gefüge) oder der Lage von Spaltflächen kann häufig bereits auf die Kornorientierung geschlossen werden. Ein Gefügebild ist jedoch im allgemeinen für die Orientierungsbestimmung ungeeignet, da sich die Kornform bei einer Rekristallisation oder Phasenumwandlung nicht immer merklich ändert. In der Metallographie sind optische Methoden zur Orientierungsbestimmung weit verbreitet:

- Optisch anisotrope Werkstoffe können mit dem *Polarisations*-Lichtmikroskop und einem Universal-Kipptisch („*U-Tisch*“) unmittelbar auf ihre Orientierung hin untersucht werden.
- Da die Gleitebenen kristallographisch vorgegeben sind, kann nach einer Verformung aus der Lage der *Gleitlinien* an der Oberfläche auf die Orientierung geschlossen werden.
- Deckschichtbildende Ätzmittel können das spektrale Reflexionsvermögen des Schliffs so verändern, dass die Körner je nach Orientierung unterschiedliche Helligkeit oder Farbe zeigen ("*Farbätzung*"). Dies wird durch die Abhängigkeit der Dicke des Niederschlags von der Kornorientierung hervorgerufen. Durch Bedampfen im Vakuum mit hochbrechenden Dielektrika in definierter Schichtdicke ("*Interferenzschicht-Mikroskopie*" nach Pepperhoff) erreicht man gut reproduzierbare, quantitative Ergebnisse.
- Wie das Kristallwachstum, so ist auch der Kristallabbau orientierungsabhängig. In geeigneten Ätzmitteln werden bestimmte Netzebenen langsamer als andere *abgebaut* und bleiben beim chemischen Angriff in Form von feinen Terrassen stehen ("*Kornflächenätzung*"). Bei der Drehung einer durch Kornflächenätzung aufgerauten Probe erreicht das Reflexionsvermögen jedes Kristalls für bestimmte Einfallswinkel des Lichts zu seinen Achsen einen Höchst- und Niedrigstwert, aus dem auf die Orientierungsverteilung geschlossen werden kann ("*maximaler Schimmer*"). Auch das vorsichtige thermische Abdampfen im Vakuum kann zu einer Kornflächenätzung führen.
- Der Ätzangriff setzt bevorzugt an Störstellen an der Oberfläche (z.B. an den Durchstoßpunkten von Versetzungen) ein und kann hier zu einem orientierungsabhängigen Abbau führen. Es entstehen *Ätzgrübchen*, aus deren Form die Orientierung mit hoher Genauigkeit ermittelt werden kann. Daneben kann aus der Zahl der Ätzgrübchen je Flächeneinheit auf die Versetzungsdichte geschlossen werden (Anwendung: Halbleiterindustrie).

In der Praxis wurden auch andere anisotrope Werkstoffeigenschaften zur Orientierungs- und Texturabschätzung herangezogen, wie z.B.:

- die magnetische Anisotropie
- die Risslängenprüfung oder das Nöpfchenziehen in der Fertigungskontrolle
- Schallgeschwindigkeit (Ultraschall).

3. Die Beugung am Kristallgitter

Die genauesten Ergebnisse liefern *Beugungsuntersuchungen mit Röntgen-, Elektronen- oder Neutronenstrahlen*. Die Wellenlängen von Neutronenstrahlen und von charakteristischer Röntgenstrahlung sind meist in der gleichen Größenordnung oder nur wenig kleiner ($\lambda_v \approx 0,2$ nm für thermische Neutronen; $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,154$ nm), die von Elektronenstrahlen aber erheblich kleiner als die Gitterkonstanten (typisch für Metalle: 0,3 – 0,5 nm). Nach dem Durchlaufen einer Beschleunigungsspannung U beträgt die Elektronenwellenlänge $\lambda_e = \sqrt{1,5V/(U \cdot (1 + 0,978 \cdot 10^{-6} U/V))}$ nm $\approx \sqrt{1,5V/U}$ nm (*deBroglie-Beziehung*). Die drei Arten von Strahlung zeigen grundsätzlich die gleichen Interferenzerscheinungen am Kristallgitter. Wesentliche Unterschiede treten jedoch in den Beugungsintensitäten und, als Folge der unterschiedlichen Wellenlängen, in der Geometrie der Beugungsdiagramme auf.

Die Lage der Beugungsreflexe wird durch die *Braggsche Gleichung* beschrieben:

$$2 d_{hkl} \sin \vartheta = n \cdot \lambda$$

d_{hkl} ist der Abstand der Netzebenen mit den Millerschen Indizes (h, k, l), ϑ ist der Braggwinkel, n die Beugungsordnung und λ die Wellenlänge der gebeugten Strahlung. Üblicherweise werden die (teilerfremden) Millerschen Indizes um die Beugungsordnung erweitert; man spricht dann von „*Laue*“-Indizes.

Die Intensitäten der Reflexe (h, k, l) sind proportional zum Quadrat $|F_h|^2$ der Strukturamplitude

$$F_h = \sum_j f_j e^{2\pi i \vec{g}_j \cdot \vec{h}} \quad \text{wobei} \quad \vec{g}_j = m_j \cdot \vec{a} + n_j \cdot \vec{b} + o_j \cdot \vec{c} \quad , \quad \vec{h} = h \cdot \vec{a}^* + k \cdot \vec{b}^* + l \cdot \vec{c}^* .$$

f_j ist der Atomformfaktor (Streufaktor) des j-ten Atoms. \vec{g}_j ist der Ortsvektor vom Ursprung zum j-ten Atom in der Elementarzelle, \vec{h} der Normalenvektor auf der Netzebenenschar (h, k, l). Für eine Anordnung von Atomen (z.B. in einer Elementarzelle) erhält man die Strukturamplitude nach der „kinematischen Theorie“ unter der Annahme, dass die einzelnen Atome als kohärente Streuzentren wirken. Von ihnen gehen Kugelwellen aus, die sich überlagern und (im fernen Aufpunkt) miteinander interferieren. Ferner wird angenommen, dass die abgebeugte Intensität sehr klein ist im Vergleich zur Primärstrahlintensität. Dies trifft recht gut für die Röntgen- und Neutronenbeugung zu, nicht jedoch für die Elektronenbeugung, die meist besser mit der „dynamischen Theorie“ beschrieben wird.

Für nicht-primitive Kristalle sind also „*Auslöschungsregeln*“ zu beachten. Sie geben an, für welche Reflexe die Intensität verschwindend klein ist. Besteht der Kristall aus nur einer Atomsorte, so erhält man durch Berechnen von $|F_h|^2$ folgende Merkgeln:

Struktur	wichtige Vertreter	Reflex hkl fällt aus, wenn	auftretende Reflexe
primitiv		---	alle h,k,l-Kombinationen
kfz (fcc)	Al, Cu, γ -Fe, Ni, Ag	h, k, l gemischt ist aus geraden und ungeraden ganzen Zahlen	111, 200, 220, 311, 222, 400, 331, 420, ...
krz (bcc)	α -Fe, Cr, V, W, Mo, Na	h + k + l ungerade	110, 200, 211, 220, 310, 222, 321, 400, ...
hdp (hcp)	α -Ti, Zn, Co, Mg, Cd, Zr	h+2k = 3n und l ungerade	10.0, 00.2, 10.1, 10.2, 11.0, 10.3, 20.0, 11.2, ...

Die Auswertung von Beugungsdiagrammen ohne Hilfsmittel kann sehr zeitaufwändig sein. Rechenprogramme sind nützlich, aber teuer. So werden Punktdiagramme, die mit dem Transmissions-Elektronenmikroskop von einkristallinen Bereichen aufgenommen wurden, häufig noch durch Vergleich mit simulierten Diagrammen indiziert.

Für Präzisionsmessungen werden charakteristische Röntgenstrahlen wegen ihrer hervorragenden Monochromasie verwendet. Die Elektronenbeugung wird zur Untersuchung extrem kleiner Probenmengen, besonders feinkörniger Gefüge oder in den Fällen eingesetzt, wenn neben der Beugung auch eine hochauflösende Abbildung derselben Probenstelle benötigt wird. Die Neutronenbeugung eignet sich besonders gut zur Untersuchung dickerer Proben, geordneter magnetischer Strukturen und zum Erkennen von Isotopeneffekten.

Eine besonders hohe Genauigkeit in der Messung von Gitterkonstanten und Kristallorientierungen erreicht man in der Röntgenographie mittels *Kossel-Diagrammen* (Gitterquelleninterferenzen). Die entsprechenden Diagramme in der Elektronenbeugung heißen *Kikuchi-Diagramme*. Insbesondere zur Untersuchung der Orientierungsverteilung in

Festkörperoberflächen mit dem Raster-Elektronenmikroskop wurden vollautomatische Verfahren entwickelt. Sie ermöglichen das Abrastern der Probe, die vollautomatische Aufnahme von *Rückstreu-Kikuchi-Diagrammen* ("BKD", "Automated EBSD") an jedem Rasterpunkt, die digitale Auswertung der Diagramme ("Pattern Recognition") einschließlich Indizierung und Orientierungsberechnung und schließlich die Kartographie der Gefügestruktur mit Hilfe von Orientierungs- sowie Missorientierungs-Verteilungsbildern („COM“ = Crystal Orientation Maps). Die Orientierungsgenauigkeit liegt bei etwa $0,5^\circ$, die Ortsauflösung unter 50 nm und die Messgeschwindigkeit bei weit über 20 Orientierungen pro Sekunde (siehe: R.A. Schwarzer: *Micron* **28**(1997)249-265). Erst die eindeutige Unterscheidung der einzelnen Kristallite im „COM“-Gefügebild anhand ihrer Orientierung ermöglicht eine sichere stereologische Gefügeauswertung (z.B. die Ermittlung der Korngrößenverteilung). Aus der Schärfe der Kikuchi-Diagramme („Pattern Quality“) kann auf die lokale plastische Verformung der Probe geschlossen werden. Im „Pattern Quality Map“ sieht man die Kornstruktur (Korngrenzen) meist deutlicher als im gewöhnlichen Gefügebild mit dem Raster-Elektronenmikroskop. Manchmal erkennt man sogar das Versetzungsnetzwerk.

4. Kristallographische Grundlagen

Bei kristallinen Stoffen sind die Abstände und Belegungsdichten der Netzebenen sowie die Größe und gegenseitige Anordnung der Kristallite (Körner) von besonderer Bedeutung. Ein Kristall besteht aus einer dreidimensional periodischen Anordnung von Atomen (*Translationsgitter*). Die kleinste Einheit, aus der sich der Kristall durch periodische Aneinanderreihung um die Basisvektoren **a**, **b**, **c** aufbauen lässt, heißt *Elementarzelle*. Eine *Netzebene* (Fläche) kann eindeutig durch ihre Achsenabschnitte (m, n, o) oder ihre reziproken Achsenabschnitte (1/m, 1/n, 1/o) beschrieben werden. Man verwendet üblicherweise die teilerfremd gemachten reziproken Achsenabschnitte $(1/m, 1/n, 1/o)' = (h, k, l)$. Sie heißen "*Millersche Indizes*". Ein negatives Vorzeichen wird als Querstrich über den Index geschrieben. Für den Netzebenenabstand d_{hkl} in kubischen Kristallen gilt:

$$d_{hkl} = a/\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad .$$

Zum realen Kristallgitter (**a**, **b**, **c**) wird das ebenfalls dreifach periodische „reziproke Gitter“ (**a***, **b***, **c***) durch die folgende Definition seiner Basisvektoren festgelegt:

$$\mathbf{a^* \cdot a} = \mathbf{b^* \cdot b} = \mathbf{c^* \cdot c} = 1 \text{ und } \mathbf{a^* \cdot b} = \mathbf{b^* \cdot c} = \mathbf{c^* \cdot a} = 0.$$

Anschaulich: Einer Netzebenenschar (h, k, l) des Realgitters wird ein Punkt im reziproken Gitter zugeordnet. Man findet ihn, indem man zunächst die Ursprünge des Real- und des reziproken Gitters zusammenlegt, dann auf der Netzebene, die durch den Ursprung geht, die Senkrechte errichtet und auf ihr den Abstand $1/d_{hkl}$ abträgt.

5. Literatur zur Vorbereitung des Versuchs (siehe Anleitungsheft)

H.J. Hunger: „Ausgewählte Untersuchungsverfahren der Metallkunde“

VEB Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1983

S. 83 - 86 Kap. 4.1.2.1 bis 4.1.2.3 Beugungsanalyse

S. 144 - 148 Kap. 6.3 Gerätetechnik TEM

S. 150 Bild 6.7 mit Erklärung im Text

S. 184 - 188 Kap. 7.4 Raster-EM

E. Tassy-Betz, J. Prohászka: *Metallography* **7**(1974) 91-128

(wird für die Bearbeitung der Aufgabe 1 benötigt)

6. Aufgaben (selbständig nach dem Praktikumsversuch zu bearbeiten)

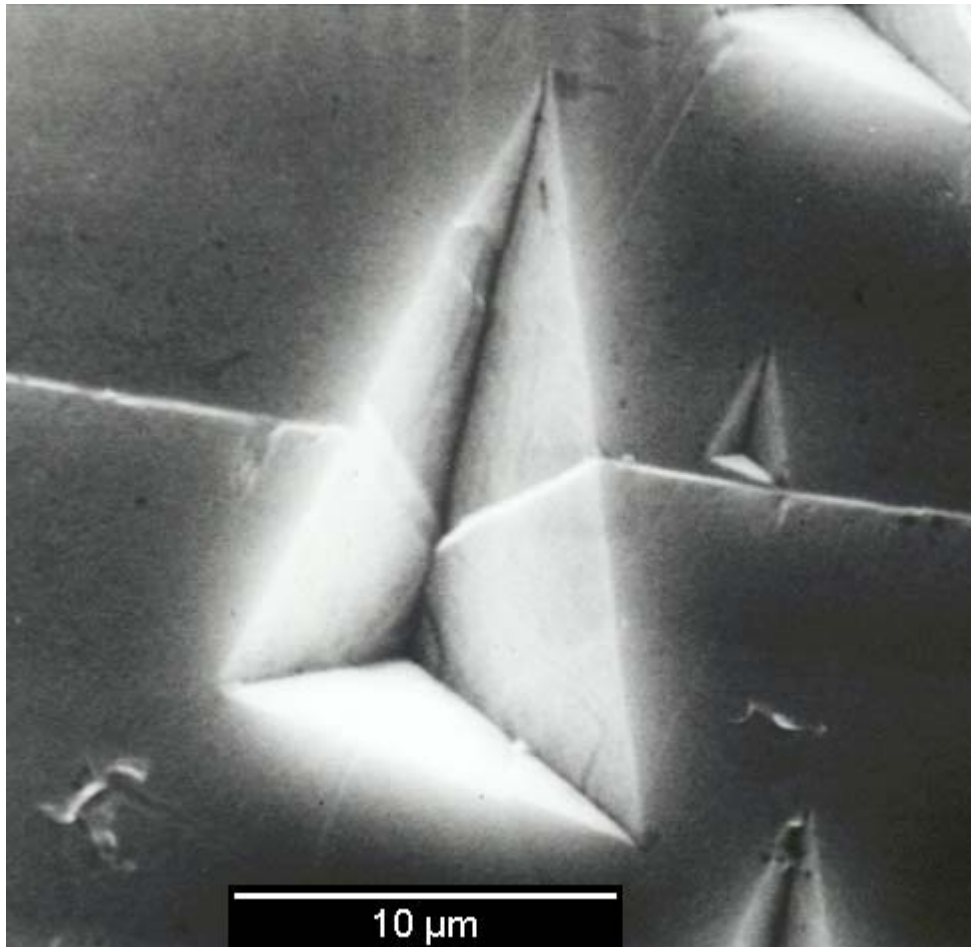
1. Eine rekristallisierte Aluminiumprobe wird elektrolytisch poliert und vorsichtig geätzt, bis sich Grübchen ausbilden. Aus der REM-Aufnahme eines Ätzgrübchens sollen die Orientierung (oder zumindest die kristallographische Richtung der Oberflächennormale) ermittelt und der Fehler abgeschätzt werden.

Innerhalb der Fehlergrenzen sind mehrere Orientierungen nach den von Tassy-Betz und Proháska angegebenen Tabellenwerten möglich.

Berechnen Sie die Winkeldifferenzen $\Delta\gamma$ zwischen den möglichen Richtungen der Oberflächennormalen nach der Beziehung für kubische Kristalle

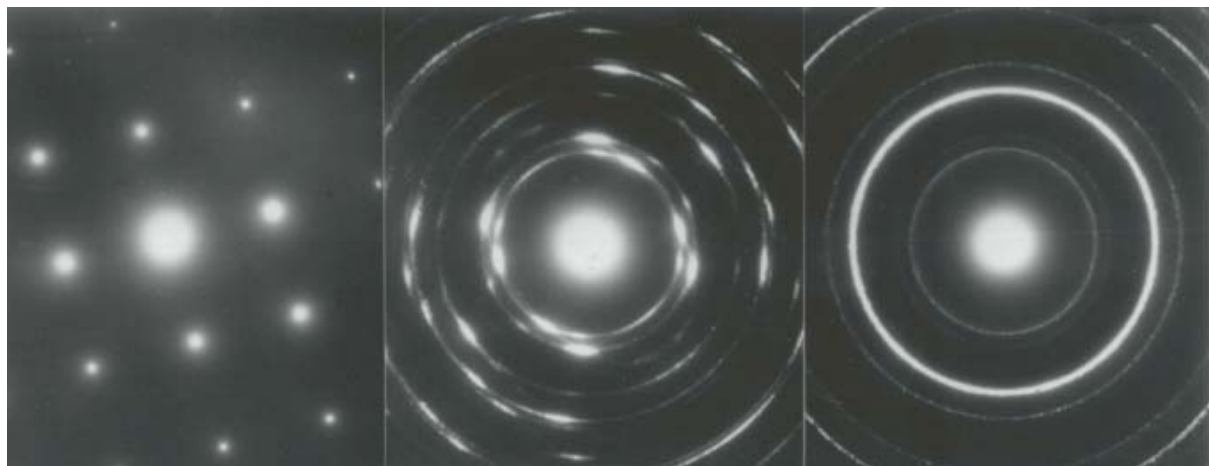
$$\cos \Delta\gamma = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}}$$

2. Berechnen Sie die Strukturamplitude F_h
 - a. für ein kubisch primitives Gitter, in dem aufeinander folgende Basisebenen abwechselnd mit Atomen des Atomformfaktors f_1 bzw. f_2 belegt sind (Schichtkristall),
 - b. für ein kubisch flächenzentriertes Gitter, in dem je ein Atom mit dem Atomformfaktor f_1 auf den Ecken und je ein Atom mit dem Atomformfaktor f_2 in der Mitte der 6 Würfelflächen der Elementarzelle sitzt,
 - c. für ein kubisch flächenzentriertes Gitter, in dem je ein Atom mit dem Atomformfaktor f_1 auf den Ecken und in den Mitten der 4 Seitenflächen, sowie je ein Atome mit dem Atomformfaktor f_2 in der Mitte der Boden- und Deckenfläche der Elementarzelle sitzt,
 - d. für ein kubisch raumzentriertes Gitter, in dem je ein Atom mit dem Atomformfaktor f_1 auf den Ecken und ein Atom mit dem Atomformfaktor f_2 in der Würfelmitte sitzt.
3. Im TEM wird das Beugungsdiagramm einer unbekannt Probe bei senkrechter Einstrahlung und nach Kippen der Probe (in beliebige Richtungen) aufgenommen. Beschreiben Sie die Diagramme. Welcher Texturtyp liegt vor?
4. Indizieren Sie das Beugungsdiagramm der unbekannt Probe (wie in Aufgabe 3). Sie hat ein kubisches Kristallgitter.
Tragen Sie dazu die gemessenen Ringdurchmesser R über $\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}$ auf und verbinden Sie die Messpunkte durch eine Ausgleichsgerade durch den Ursprung.
Welcher Gittertyp liegt vor?
5. Das Beugungsdiagramm einer Vergleichsprobe aus TlCl ($a = 0,384 \text{ nm}$) wird mit derselben Beschleunigungsspannung U ($\approx 300 \text{ kV}$) und Beugungslänge L ($\approx 1650 \text{ mm}$) aufgenommen. Die Tl-Atome streuen jedoch stärker als die Cl-Atome, weshalb alle Beugungsreflexe zu sehen sind, obwohl das TlCl -Gitter kubisch raumzentriert ist.
Indizieren Sie das Beugungsdiagramm der Vergleichsprobe wie in Aufgabe 4.
6. Ermitteln Sie die Gitterkonstante a der unbekannt Probe aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden der Aufgaben 4 und 5.
Führen Sie eine Fehlerabschätzung durch.
7. Welche Elemente kommen nach den Ergebnissen aus Aufgabe 4 und Aufgabe 6 als Material der unbekannt Probe in Frage?



Zu Aufgabe 1: Ätzgrübchen in einer Aluminium-Oberfläche.

Nach dem Ätzen wurde die Aluminiumprobe etwas verformt. Dies führte dazu, dass ein Gleitband das Ätzgrübchen schneidet.



Einkristalliner Probenbereich Die Probe ist um 55° gekippt

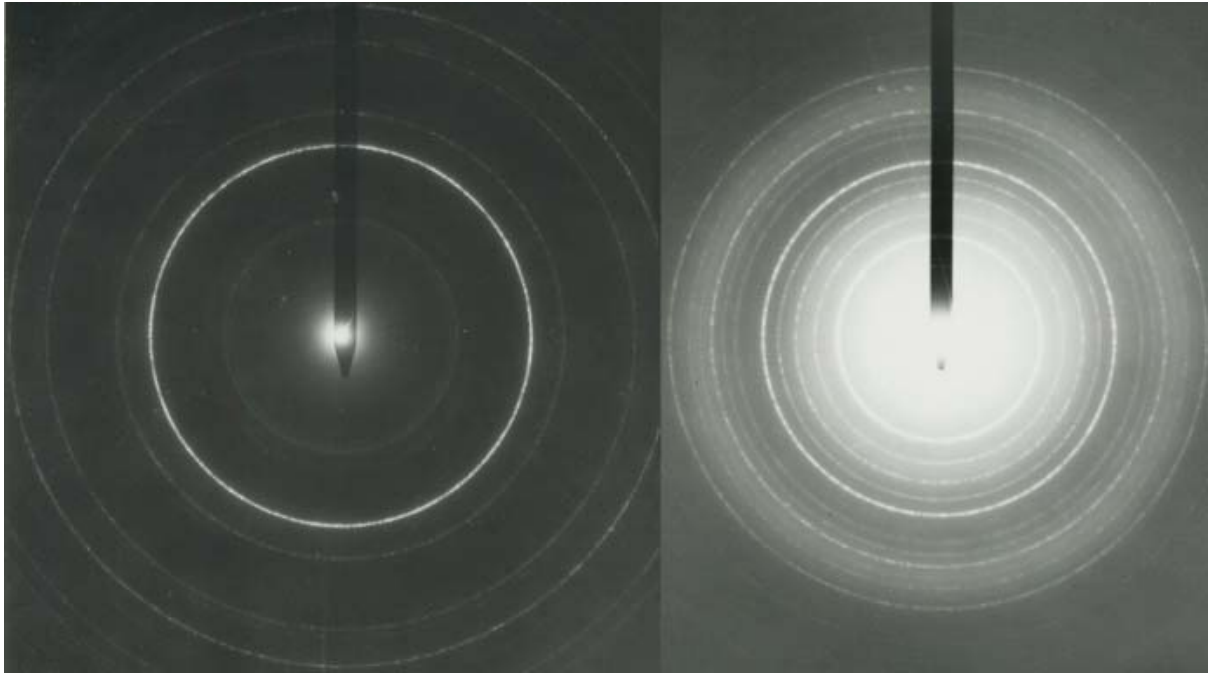
Der Primärstrahl trifft senkrecht auf die Probe

(„Punktdiagramm“)

(„Texturdiagramm“)

(„Ringdiagramm“)

Zu Aufgabe 3: Feinbereichs-Beugungsdiagramme der unbekanntnen Probe, aufgenommen mit dem Transmissions-Elektronenmikroskop.



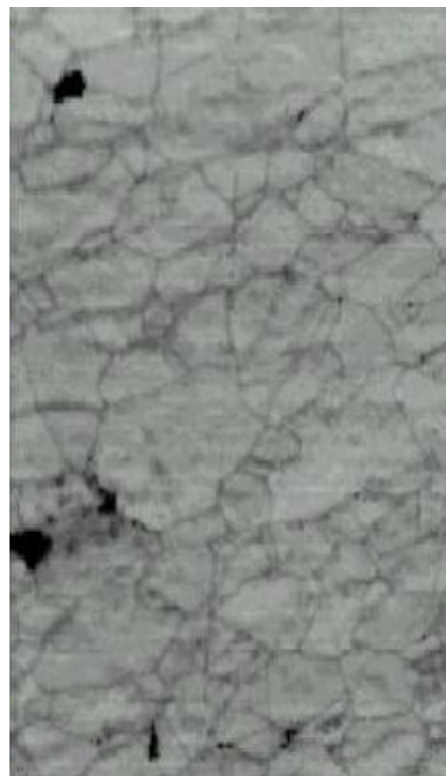
unbekannte Probe

Vergleichsprobe Tallium-Chlorid (TlCl)

Zu den Aufgabe 4 und 5: **Ermitteln des Gittertyps und der Gitterkonstanten**



a. COM



b. PQM

40 μm

Verteilungsbilder a. der Kristallorientierung ("COM" = Crystal Orientation Map) und b. der Schärfe der Kikuchidiagramme ("PQM" = Pattern Quality Map; ist ein Maß für die plastische Verformung) in einer polierten Schliifoberfläche aus Nickel
 Probe: schwedische 5 Öre-Münze