

# Materialkundliches Praktikum

## „Phasenanalytik und Röntgendiffraktometrie“

Verantwortlicher Mitarbeiter: Dr. Matthias Müller

Inhalt:

1. Physikalische Grundlagen der Röntgenbeugung
2. Struktur von Festkörpern, Kristallgitter
3. Meßmethoden
4. Auswertung und Informationen
5. Strahlenschutz im Röntgenlabor

### 1. Physikalische Grundlagen

Röntgenstrahlung ist eine so genannte *Photonenstrahlung*, vergleichbar dem sichtbaren Licht und der  $\gamma$ -Strahlung. *Photonen* sind dabei (hypothetische) Strahlungsteilchen ohne Ruhemasse, bei denen nur die mit Lichtgeschwindigkeit erfolgende Ausbreitung dafür sorgt, dass von ihnen auch eine mechanische Wirkung (Impuls) ausgehen kann.

Eine andere Art *elektromagnetischer Strahlung* ist die *Teilchenstrahlung*, denn hier haben die Strahlungsteilchen eine Ruhemasse. Sie können sich deshalb auch nicht mit Lichtgeschwindigkeit ausbreiten. Beispiele dafür sind die  $\alpha$ -Strahlung ( ${}^4_2\text{He}$ -Kerne), die  $\beta$ -Strahlung (Elektronen) und die Neutronenstrahlung.

Grundsätzlich zeigen diese beiden unterschiedlichen Arten *ionisierender* elektromagnetischer Strahlung aber die gleichen Wechselwirkungen mit Materie: sie können, wie Wellen im klassischen Sinn, gebeugt und gebrochen werden, sie können aber auch, wie Teilchen im klassischen Sinn, einen Impuls übertragen.

Zur Erzeugung von Röntgenstrahlen in einer Röntgenröhre werden mittels einer Glühkathode erzeugte Elektronen in einem elektrischen Feld mit der Beschleunigungsspannung  $U_b$  in Richtung auf die Anode beschleunigt und treten dort mit dem Anodenmaterial in Wechselwirkung. Dabei entsteht (viel) Wärme und (wenig) Röntgenstrahlung. Die Beschleunigungsspannungen liegen in der Größenordnung von 5 bis 1.000 kV, entsprechend beschleunigte Elektronen haben dann Energien von 5 bis 1.000 keV (1 eV ist die Bewegungsenergie eines Elektrons nach Durchlaufen eines Potentialgefälles von 1 V im Vakuum).

Bei der Wechselwirkung der beschleunigten Elektronen mit dem Anodenmaterial werden diese

- a) durch die Atomkerne des Anodenmaterials teilweise oder ganz abgebremst, dabei entsteht die sogenannte *Bremsstrahlung*, deren Energie kontinuierlich von (praktisch) 0 bis zum Energieäquivalent der angelegten Beschleunigungsspannung reicht und können außerdem
- b) Elektronen auf inneren Schalen aus den Atomen herausschlagen (*ionisierende Strahlung!*), wobei Elektronen aus weiter außen liegenden Schalen in die so entstan-

denen Lücken springen und dabei die für das jeweilige Anodenmaterial *charakteristische Röntgenstrahlung* emittieren, die (praktisch) monochromatisch ist.

Diese beiden Komponenten sind in der von einer Röntgenröhre emittierten Strahlung überlagert. Für die durchzuführenden Feinstrukturuntersuchungen mittels Röntgenbeugung wird monochromatische (also charakteristische) Röntgenstrahlung benötigt. Wir nutzen die so genannte  $K_{\alpha}$ -Strahlung einer Röntgenröhre mit Cu-Kathode, die eine Wellenlänge von 0,1542 nm (üblicherweise in Å angegeben: 1,542 Å) hat.

## 2. Struktur von Festkörpern, Kristallgitter

Obwohl prinzipiell auch die Struktur von Flüssigkeiten und Gläsern mittels Röntgenbeugung untersucht werden kann, ist die Anwendung der Röntgenbeugung zur Feinstrukturuntersuchung im Wesentlichen auf kristalline (oder wenigstens teil-kristalline) Materialien beschränkt. Diese Materialien zeichnen sich durch eine periodische Abfolge ihrer ‚Bauteile‘ (Atome, Moleküle, Ionen) aus, d.h. die gleichen Bauteile sind jeweils um einen bestimmten Betrag gegeneinander verschoben und finden sich immer in einem bestimmten Abstand wieder, so dass die oben beschriebene Reflexion (oder besser: Beugung) überhaupt möglich wird.

Ein Kristall besteht also aus einem *Raumgitter*, in dem die Bausteine (Atome, Ionen, Moleküle usw.) dreidimensional periodisch angeordnet sind. Es soll hier nicht näher auf die verschiedenen Symmetrieeoperationen eingegangen werden, mit denen die makroskopischen Symmetrieeigenschaften eines Kristalls beschrieben werden können. Die Raumgitter erhält man durch Translation (Verschiebung) eines so genannten Translationsgitters, von denen es 14 gibt (BRAVAIS-Gitter).

Daraus ergeben sich 7 Kristallsysteme, die durch die Winkel und die Achsenabschnitte eines Koordinatensystems festgelegt werden (die Angabe der rot markierten Gitterparameter reicht jeweils aus, um die Elementarzelle komplett zu beschreiben):

Kristallsystem	Gitterparameter
kubisch	$a_0=b_0=c_0$ ; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
tetragonal	$a_0=b_0 \neq c_0$ ; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
trigonal	$a_0=b_0=c_0$ ; $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$
hexagonal	$a_0=b_0 \neq c_0$ ; $\alpha=\beta=90^\circ$ ; $\gamma=120^\circ$
rhombisch	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$ ; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
monoklin	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$ ; $\alpha=\gamma=90^\circ$ ; $\beta \neq 90^\circ$
triklin	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$ ; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Die *Elementarzelle* ist die kleinste geometrische Einheit eines Kristallgitters, aus ihr kann durch Translation das Gitter aufgebaut werden. Der Inhalt der Elementarzelle kann auch durch die Angabe der Punktlagen  $x_i$ ,  $y_i$ ,  $z_i$  der Atome  $i$  in Einheiten der Achsenabschnitte der Elementarzelle angegeben werden.

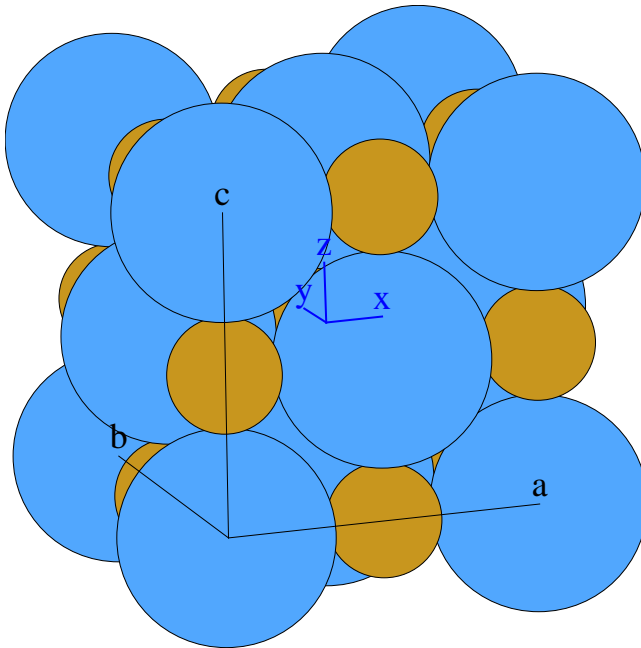


Abb. 1: Elementarzelle von NaCl  
 Die Na<sup>+</sup> (●) und die Cl<sup>-</sup> Ionen (●) bilden für sich jeweils ein kubisch-flächenzentriertes (kfz) Gitter und sind gegeneinander um eine halbe Raumdiagonale der Elementarzelle verschoben. Der Inhalt der Elementarzelle kann durch Angabe von zwei Koordinatentripeln (0,0,0 für Cl<sup>-</sup> und ½, ½, ½ für Na<sup>+</sup>) durch Anwendung der für die entsprechende Raumgruppe zutreffenden Symmetrieeoperationen beschrieben werden.  
 Überlegen Sie, wo in diesen Teilgittern die Oktaeder- und wo die Tetraederlücken zu finden sind. In welchen Lücken sitzen die Na<sup>+</sup>- und in welchen sitzen die Cl<sup>-</sup> Ionen?

Die Lage einer Fläche im Kristall kann auch durch das Verhältnis der Achsenabschnitte im Koordinatensystem angegeben werden, und zwar als das ganzzahlige Vielfache der Gitterkonstanten a, b, c der Elementarzelle. Zur Kennzeichnung der Kristallflächen werden die Reziprokwerte verwendet, die so genannten MILLER'schen Indizes (hkl).

Die Atomabstände im Kristallgitter sind in der gleichen Größenordnung wie die Wellenlänge der Röntgenstrahlen. Deshalb wirken die Kristalle wie dreidimensionale Beugungsgitter. Die Beugung der Röntgenstrahlen an den Beugungszentren des Gitters führt zu einer Reflexion der Röntgenstrahlen an aufeinander folgenden Gitterebenen (Netzebenen im Abstand d) im Kristall. Die Wegdifferenz der an benachbarten Kristallebenen reflektierten Röntgenstrahlen muss ein Vielfaches der Wellenlänge λ betragen, da sonst Auslöschung durch Interferenz erfolgt. Deshalb gibt es nur bei ganz bestimmten, durch die Elementarzelle bestimmten Winkeln θ eine Reflexion, wenn nämlich die Gleichung

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

erfüllt ist (BRAGG'sche Gleichung mit d: Netzebenenabstand, λ: Wellenlänge der Röntgenstrahlung und θ: Beugungswinkel; n: Beugungsordnung, wird 1 gesetzt).

Daraus lassen sich die so genannten quadratischen Formen der BRAGG'schen Gleichung für die 7 Kristallsysteme ableiten, indem der Netzebenenabstand d für die Fläche (hkl) durch die Angabe der Gitterkonstante und die MILLER'schen Indizes ersetzt wird. Für einen kubischen Kristall ergibt sich

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2) \text{ und } \sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2) \quad (3)$$

Je komplizierter das Kristallsystem, desto komplexer werden die entsprechenden Formeln.

### 3. Messverfahren

Es gibt verschiedene Messverfahren, mit denen kristalline bzw. teil-kristalline (Kristalle in amorpher Matrix) Stoffe mittels Röntgenstrahlung untersucht werden können. Ihre Anwendung hängt zum Beispiel davon ab, ob gut ausgebildete Einkristalle oder Kristallpulver (also auch in einer glasigen Matrix statistisch orientierte Kristalle geringer Größe) vorliegen. Prinzipiell erlauben Einkristallaufnahmen mehr und sichere Aussagen als Pulveraufnahmen, sie sind allerdings mit erheblich mehr Präparations- und Messaufwand verbunden.

Für den durchzuführenden Versuch wird das *Zählrohr-Interferenz-Goniometer-Verfahren* genutzt. Dazu wird ein feines Pulver der zu untersuchenden Substanz auf einem Probehalter mit einer ( $\pm$  monochromatischen) Röntgenstrahlung durch Drehen um den Winkel  $\theta_i$  in die Reflexionsstellungen gebracht, während das Zählrohr gleichzeitig mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit bewegt wird, so dass der Einfallswinkel und der Ausfallswinkel jeweils  $\theta$  sind.

Die mit dem Zählrohr gemessenen Intensitäten liegen in digitaler Form vor. Zur Auswertung werden die bei den jeweiligen Winkeln  $\theta$  (normalerweise im Bereich von  $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ , Schrittweite  $0,02^\circ$ ) gemessenen Intensitäten (angegeben als cps = counts per second) als Funktion dieser Winkel aufgetragen, wodurch ein für die jeweilige Kristallart charakteristisches Peakmuster, das Diffraktogramm, entsteht.

### 4. Auswertung und Informationen

Prinzipiell lassen sich auch aus Pulverdiffraktogrammen sehr viele Informationen ableiten, wobei allerdings zum Teil ein erheblicher (Rechen-)Aufwand notwendig ist. Eine auch in den meisten Fällen ‚per Hand‘ zu lösende Fragestellung ist die **qualitative Phasenanalyse** (Welche kristallinen Phasen sind in der untersuchten Probe vorhanden?). Ein erheblich größerer Aufwand ist bei der **quantitativen Phasenanalyse** (Wie hoch ist der Anteil der in der untersuchten Probe gefundenen kristallinen Phasen?) zu erwarten. Wenn die Kristalle in der untersuchten Probe genügend klein sind ( $< 150$  nm), dann kann aus einem Diffraktogramm auch die **Größe der Kristalle** bestimmt werden. Mit etwas (sehr viel) mehr Aufwand ist es sogar möglich, die **Struktur der Kristalle** zu bestimmen, also die Lage der Atome, Ionen, Moleküle und sonstigen Baugruppen in der Elementarzelle.

Die Auswertung der gemessenen Diffraktogramme erfolgt heute üblicherweise mit Hilfe entsprechender Software. Zur qualitativen Phasenanalyse wird das gemessene Diffraktogramm mit den Eintragungen in einer Datenbank verglichen (**Powder Diffraction File 2** mit ca. 135.000 Einträgen), wobei auch verschiedene Filter (z.B. hinsichtlich der Zusammensetzung) einsetzbar sind. Für alle anderen Aufgaben kann das RIETVELD-Verfahren genutzt werden, bei dem ein berechnetes Diffraktogramm (unter Berücksichtigung von Geräteparametern und Strukturdaten) so lange angepasst wird, bis es möglichst gut dem gemessenen Diffraktogramm entspricht.

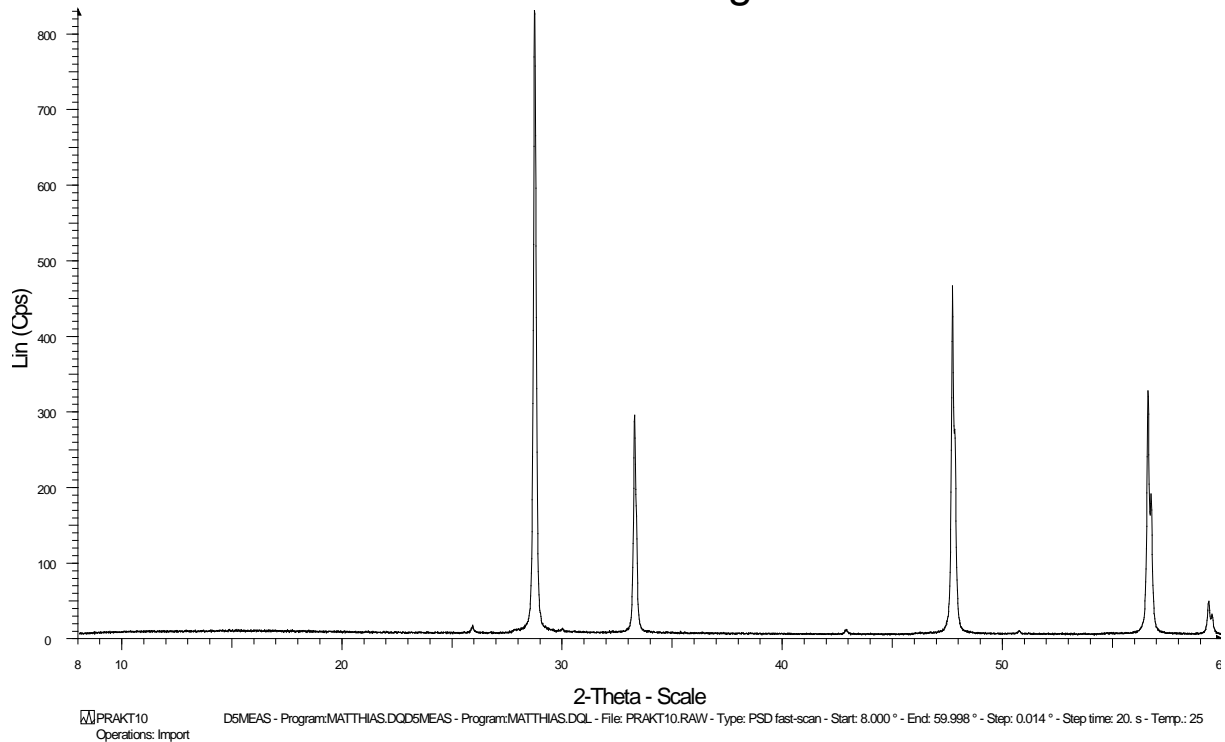


Abb. 2: Röntgendiffraktogramm einer unbekannten Probe

#### 4.1. Identifizierung der unbekannten Substanz

Als erstes soll versucht werden, die unbekannte Substanz anhand des Diffraktogrammes zu identifizieren. Dazu werden die  $2\theta$ -Werte der Röntgenreflexe (s. Abb. 2) und die entsprechenden Intensitäten ermittelt, anschließend werden mit Hilfe der BRAGG'schen Gleichung die d-Werte berechnet:

$2\theta$	abs. I (cps)	rel. I (%)	d-Werte
28,72	833	100	3,11
33,32	295	35	2,69
47,82	467	56	1,90
56,72	328	39	1,62
59,42	40	5	1,55

Diese d-Werte lassen sich jetzt dazu benutzen, um mit Hilfe des *Powder Diffraction File Search Manual (Hanawalt Method)* die untersuchte Substanz (bzw. untersuchten Substanzen oder Bestandteile eines Gemisches) qualitativ zu identifizieren. Der so genannte HANAWALT-Index listet die d-Werte der 8 intensivsten Reflexe für jede kristalline Phase auf, wobei zur Anordnung nur die d-Werte ( $\pm 0,1$ ) der drei stärksten Reflexe genutzt werden, also im oben angegebenen Beispiel: 3,11, 1,90 und 2,69 (in absteigender Reihenfolge).

Der d-Wert des 100%-Reflexes ist 3,11. Man sucht zuerst den Bereich der d-Werte (steht im HANAWALT-Index ganz oben auf den Seiten) auf, in dem 3,11 liegt, hier sind

es die Seiten 403 bis 427. Dieser d-Wert steht dann in der linken Spalte. In der nächsten Spalte wird nach dem d-Wert mit der zweitgrößten Intensität gesucht, in unserem Fall also nach 1,90. Wenn eine Übereinstimmung gefunden wurde, dann vergleicht man mit den restlichen angegebenen d-Werten. Je mehr solche Übereinstimmungen gefunden werden, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass es sich um die gesuchte Komponente handelt.

Hilfreich sind auch die als Index angegebenen Zahlen. Diese beziehen sich auf die relativen Intensitäten: 3,11<sub>x</sub> bedeutet, dass die rel. Intensität dieses Reflexes 100% beträgt, 1,62<sub>4</sub> bedeutet, dass die rel. Intensität dieses Reflexes 40% beträgt.

In unserem Fall steht die gesuchte Substanz **CdF<sub>2</sub>** auf der Seite 426 in der 13. Zeile von oben, und das zugehörige *Powder Diffraction Data File* (PDF-File) trägt die Nummer **23-864**. Auf dem PDF-File 23-864 findet man auch die Angabe, dass CdF<sub>2</sub> zum kubischen Kristallsystem gehört, worauf auch schon die kleine Anzahl an Reflexen hingedeutet hat.

#### 4.2. Berechnung der Gitterparameter

Im nächsten Schritt sollen die Gitterparameter (a, b, c;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) aus den erhaltenen d- bzw.  $\theta$ -Werten berechnet werden. Da CdF<sub>2</sub> zum kubischen System gehört, beschränkt sich diese Berechnung hier auf die Gitterkonstante  $a_0$ : Gl. (2) oder (3). Für die Berechnung von  $a_0$  müssen die Reflexe indiziert, das heißt mit den entsprechenden MILLER'schen Indizes hkl versehen werden.

Das geschieht im Falle einer im kubisch-flächenzentrierten Gitter kristallisierenden Verbindung (wie CdF<sub>2</sub>) am einfachsten nach der folgenden Vorgehensweise:

##### 1. Schritt:

Ermittlung der Lage der Röntgenreflexe ( $\theta$ ) aus dem gemessenen Diffraktogramm

2 $\theta$	$\theta$
28,72	14,36
33,32	16,66
47,82	23,91
56,72	28,36
59,42	29,71

##### 2. Schritt:

Berechnung von  $\sin^2\theta$

2 $\theta$	$\theta$	$\sin^2\theta$
28,72	14,36	0,0615
33,32	16,66	0,0822
47,82	23,91	0,1643
56,72	28,36	0,2256
59,42	29,71	0,2456

### 3. Schritt:

Ermittlung von K ( $K = \frac{4a^2}{\lambda^2}$ , siehe Formel (3):  $\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2)$ ).

**Hintergrund:** In kubisch-flächenzentrierten Kristallen treten nur Reflexe mit entweder geradzahligen oder ungeradzahligen hkl-Werten (MILLER'sche Indices) auf. Es sind deshalb für  $(h^2+k^2+l^2)$  nur die Werte 3 (hkl: 111), 4 (hkl: 200), 8 (hkl: 220), 11 (hkl: 311), 12 (hkl: 222), 16 (hkl: 400), 19 (hkl: 331), 20 (hkl: 420), 24 (hkl: 422), 27 (hkl: 511) usw. zulässig.

Angenommen, der erste Reflex ist der 111-Reflex, dann ist  $(h^2+k^2+l^2) = 3$  und deshalb ist  $K = 3/0,0615 = 48,78$ . Es zeigt sich schnell, welche Reflexe wirklich zu CdF<sub>2</sub> gehören und welche nicht.

$\theta$	$\sin^2\theta$	$K \cdot \sin^2\theta$
14,36	0,0615	3,00
16,66	0,0822	4,01
23,91	0,1643	8,01
28,36	0,2256	11,01
29,71	0,2456	11,98

Daraus ergeben sich auf ganze Zahlen gerundet die folgenden hkl-Werte, mit deren Hilfe dann  $a_0$  berechnet werden kann (Gl. (3)):

$\theta$	$\sin^2\theta$	$K \cdot \sin^2\theta$	(hkl)	$a_0$ (Å)
14,36	0,0615	3,00	(111)	5,378
16,66	0,0822	4,01	(200)	5,371
23,91	0,1643	8,01	(220)	5,373
28,36	0,2256	11,01	(311)	5,377
29,71	0,2456	11,98	(222)	5,382

Die korrekte Gitterkonstante ist 5,388, aber da hier nur mit gerundeten Werten gerechnet wurde, soll das vorerst genügen. Es kann natürlich auch vorkommen, dass nicht alle der in einem Diffraktogramm gefundenen  $\theta$ - bzw. d-Werte zu der untersuchten Substanz gehören. Das ist besonders bei intensitätsschwachen Reflexen kein Problem.

### 4.3. Breite von Röntgenreflexen

Grundsätzlich hängt die Breite  $\beta$  eines Reflexes (meistens gemessen als Breite auf der halben Höhe des Reflexes = *Halbwertsbreite* im Bogenmaß) auch von der Größe der untersuchten Kristalle ab. Je kleiner die Kristalle werden, desto breiter und flacher sind die Reflexe. Das kann man zur Bestimmung der Kristallgröße nutzen, allerdings im Wesentlichen nur für (sehr) kleine Kristalle im Sub-Mikrometerbereich. Für (makroskopisch große) Bulk-Kristalle wird eine so genannte ‚natürliche‘ *Linienbreite* beobachtet, die sich auch experimentell ermitteln lässt.

Nach SCHERRER ist die mittlere Größe D der Kristalle eines Pulvers

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

K ist eine Konstante, die in erster Näherung 1 gesetzt werden kann, aber eigentlich vom Kristallsystem abhängt,  $\lambda$  ist die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung,  $\beta$  die Breite des Reflexes auf halberöhe (FWHM = *full width at half maximum*), gemessen im Bogenmaß, und  $\theta$  ist die Lage des Reflexes. Es muss angemerkt werden, dass die SCHERRER-Formel nur eine ziemlich grobe Näherung liefert. Im Praktikum wird gezeigt, wie man zu verlässlicheren Werten kommen kann.

## 5. Strahlenschutz im Röntgenlabor

Röntgenstrahlen können im menschlichen Körper Schäden hinterlassen, die sich akkumulieren. Deshalb ist beim Umgang mit Röntgenstrahlen grundsätzlich besondere Vorsicht geboten, um bereits die *mögliche* Gefährdung von Personen auszuschließen, mindestens aber so klein wie möglich zu halten.

Das Arbeiten an Röntgengeräten (Einschalten, Bedienen, Einrichten usw.) ist nur dafür ausdrücklich befugten Personen gestattet. Das Betreten und der Aufenthalt im Röntgenlabor ist nur mit Genehmigung der über diesen Versuch Aufsicht führenden Person erlaubt. Ungeachtet der Tatsache, dass die verwendete Röntgenanlage in technischer Hinsicht eine Vollschutzanlage ist (Durch technische Schutzmaßnahmen ist die nach außen gelangende Strahlungsdosis kleiner als die für die normale Bevölkerung zugelassene Strahlungsdosis, die mittels Film-Dosimeter gemessene Dosis des Bedienpersonals ist in den letzten Jahren Null gewesen.), ist der Aufenthalt in direkter Nähe der Röntgenanlage zeitlich möglichst klein zu halten.

### Aufgaben:

- Qualitative Phasenanalyse (Identifizierung einer Substanz oder eines Substanzgemisches) mit Hilfe des HANAWALT-Index
- Bestimmung der Gitterkonstante  $a_0$  einer im kubischen Kristallsystem (kfz-Typ) kristallisierenden Substanz
- Bestimmung der Kristallitgröße nach der SCHERRER-Formel (nur nach Aufforderung!)

Im Praktikum (Gesamtdauer des Versuches:  $\leq 3$  h) wird dann gezeigt, wie die entsprechenden Aufgaben (und noch mehr) mit Hilfe geeigneter Softwarelösungen bearbeitet werden.

Zum Protokoll: Das Protokoll soll kurz sein und nur die Messergebnisse, die notwendigen Berechnungen, die Ergebnisse und, wenn nötig, eine Fehlerbetrachtung sowie Bemerkungen enthalten, die Ihnen wichtig erscheinen. Jede Gruppe schickt mir bitte **ein** Protokoll per eMail ([cim@uni-jena.de](mailto:cim@uni-jena.de)) zu.