

# Versuch 3.17: Röntgenstrukturanalyse nach Debye-Scherrer

Praktikanten: Carl Böhmer, Maxim Singer  
Betreuer: Martin Müller

Durchführung: 23.05.2011

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Grundlagen</b>	<b>2</b>
1.1 Kristallstrukturen . . . . .	2
1.2 Reziproke Gittervektoren . . . . .	2
1.3 Beugung von Röntgenstrahlen nach Laue . . . . .	2
1.4 Erzeugung von Röntgenstrahlung . . . . .	3
<b>2 Vorbereitende Fragen</b>	<b>4</b>
<b>3 Durchführung</b>	<b>10</b>
3.1 Eichung und Bestimmung der Gitterstruktur von CsCl . . . . .	10
3.2 Bestimmung der Gitterstruktur einer unbekannt Probe . . . . .	13
3.3 Bestimmung der Korngröße . . . . .	14
<b>4 Fazit</b>	<b>14</b>
<b>5 Quellen</b>	<b>15</b>
<b>6 Eigenständigkeitserklärung</b>	<b>15</b>

## 1 Grundlagen

### 1.1 Kristallstrukturen

Das sich räumlich wiederholende Auftreten identischer Atomgruppen (die sogenannte Basis) charakterisiert einen Kristall. Alle Orte zusammen, an denen diese Basis im Kristall platziert ist, sind das Gitter, welches sich durch die Translationsvektoren  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  und  $\vec{a}_3$  konstruieren lässt: Alle Orte  $\vec{r} = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3$  sind Punkte des Gitters, wobei  $u, v, w \in \mathbb{Z}$ . Unter den kubischen Gittern unterscheidet man drei verschiedene: das einfach kubische (sc), dessen würfelförmige Einheitszelle an allen Eckpunkten einen Gitterpunkt hat, das flächenzentrierte (fcc), das zusätzlich auf den Mittelpunkten der Würfel Flächen Gitterpunkte aufweist, sowie das raumzentrierte Gitter (bcc), das im Unterschied zur sc-Einheitszelle noch mitten in der Zelle einen Gitterpunkt besitzt.

### 1.2 Reziproke Gittervektoren

Durch die Beziehung  $e^{i\vec{r}\vec{K}} = 1$  werden die reziproken Gittervektoren  $\vec{K}$  bestimmt. Jeder Vektor  $\vec{K}$  lässt sich mit den ganzen Zahlen  $h, k, l$  darstellen als  $\vec{K} =$

$hb_1 + kb_2 + lb_3$ . Die  $\vec{b}_i$  lassen sich aus den Translationsvektoren bestimmen als

$$\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)},$$

wobei  $i, j, k$  zyklisch vertauscht werden. Es gilt  $b_i \cdot a_j = 2\pi\delta_{ij}$ .

Das reziproke Gitter hat entscheidende Bedeutung bei der Beschreibung von Streuprozessen. Über die  $h, k, l$  lassen sich Gitterebenen festlegen. Jeder Schar von Gitterebenen, die den Abstand  $d$  voneinander haben, lässt sich ein dazu senkrechter reziproker Gittervektor mit Länge  $2\pi/d$  zuordnen. In diesem Zusammenhang werden die  $h, k, l$  auch Millersche Indizes genannt.

### 1.3 Beugung von Röntgenstrahlen nach Laue

Wenn  $\vec{k}$  den Wellenvektor der einfallenden Welle und  $\vec{k}'$  den der gestreuten bezeichnet (da es sich um elastische Streuung handelt sind die Beträge der beiden Vektoren identisch und gleich  $k = 2\pi/\lambda$ ), so ist die Wegdifferenz der an zwei Streuzentren gestreuten Strahlen durch  $\vec{R} \cdot \vec{k}/k - \vec{R} \cdot \vec{k}'/k$  gegeben ( $\vec{R}$  ist der Gittervektor der die Streuzentren voneinander trennt). Für konstruktive Interferenz muss dies gleich einem ganzzahligen Vielfachen von  $\lambda$  sein:  $\vec{R} \cdot (\vec{k}/k - \vec{k}'/k) = m\lambda$ . Multipliziert mit  $k$  ergibt sich:  $\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m$ . Wendet man hierauf nun die Exponentialfunktion an ergibt sich gerade die Definition der reziproken Gittervektoren  $e^{i\vec{r} \cdot \Delta\vec{k}} = 1$ . Das heißt, für eine konstruktive Interferenz muss der Streuvektor  $\Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}'$  gerade einem reziproken Gittervektor entsprechen.

Auch durch die Braggbedingung  $2d\sin(\Theta) = m\lambda$  lässt sich die Röntgenbeugung an Kristallen beschreiben. Hierbei gehen jedoch die vektoriellen Informationen verloren.

### 1.4 Erzeugung von Röntgenstrahlung

Zur Erzeugung von Röntgenstrahlen wird häufig eine Röntgenröhre benutzt. Sie besteht aus einer Kathode (meist eine Wolfram-Glühwendel), die beheizt wird, und einer Anode, welche sich beide in einer evakuierten Röhre aus beispielsweise Glas befinden. Durch das Heizen der Kathode treten aus dieser Elektronen aus, da sie durch die thermische Energie die Austrittsarbeit des Metalls der Glühwendel überwinden. Durch eine zwischen Kathode und Anode angelegte Spannung  $U$  werden diese Elektronen in Richtung Anode beschleunigt und nehmen auf dem Weg zu dieser die Energie  $e \cdot U$  auf. Beim Auftreffen auf die Anode gibt es zwei für die Erzeugung von Röntgenstrahlen wichtige Wechselwirkungsprozesse der Elektronen mit dem Anodenmaterial. Der eine äußert sich in der Emission der sogenannten Bremsstrahlung und besteht in der Abbremsung der Elektronen

(Beschleunigung einer Ladung) im elektrischen Feld der Anodenatome, bei der elektromagnetische Strahlung emittiert wird. Diese Strahlung bildet ein kontinuierliches Spektrum, dessen Grenze hin zu kurzen Wellenlängen durch die maximale Elektronenenergie  $e \cdot U$  gegeben ist. Diese Wellenlänge hat dementsprechend den Wert  $\lambda = hc/(eU)$  und tritt auf, wenn das Elektron beim Abbremsen genau ein Photon erzeugt.

Der zweite Prozess verursacht die charakteristische Röntgenstrahlung, die im Spektrum in Form von scharfen Peaks zu erkennen ist. Die beschleunigten Elektronen schlagen dabei aus den inneren Schalen der Anodenatome jeweils ein Elektron heraus. Der freie Platz wird dann nach kurzer Zeit durch einen optischen Übergang von einem Elektron aus einer der äußeren Schalen besetzt. Den Linien werden dabei in der Form  $A_x$  benannt.  $A$  bezeichnet, die Schale, aus der das Elektron herausgeschlagen wurde (K, L, M, ...) und  $x$  bezeichnet mit einem griechischen Buchstaben die Zahl der Schalen, die das übergehende Elektron über  $A$  lag ( $\alpha$ : eine Schale (bspw. L  $\rightarrow$  K),  $\beta$ : zwei, ...). Zusätzlich können aufgrund von Feinstrukturaufspaltung mehrere Linien gleicher  $A_x$  auftreten mit leicht unterschiedlichen Energien. Die beim Übergang frei werdende Energie ist die Differenz der Bindungsenergien der Schale, aus der das Elektron übergeht, zu der Schale, aus der es kam, und wird in Form eines Photons emittiert. Um charakteristische Strahlung zu erzeugen muss das im elektrischen Feld beschleunigte Elektron wenigstens die Energie aufweisen, die der Differenz der Bindungsenergie eines Elektrons aus einer inneren Schale zu der einer höheren noch unbesetzten Schale entspricht.

## 2 Vorbereitende Fragen

1. Berechnen Sie den geometrischen Strukturfaktor für kubisch flächenzentrierte und kubisch raumzentrierte Kristalle mit einatomiger Basis, wenn diese (wie meist üblich) durch ein einfach kubisches Gitter mit einer mehratomigen Basis beschrieben wird.

Der die Streueigenschaften der Basis beschreibende Strukturfaktor für Kristalle mit nur einer Atomsorte

$$F(h, k, l) = f_A \sum_r e^{2\pi i(h \cdot u_r + k \cdot v_r + l \cdot w_r)}$$

berechnet sich für das bcc-Gitter am einfachsten, indem es als einfach-kubisch mit zweiatomiger Basis dargestellt wird. Somit haben die beiden Basisatome die Koordinaten  $(0, 0, 0)$  und  $(1/2, 1/2, 1/2)$ .

$$F(h, k, l) = f_A \cdot (e^0 + e^{i\pi(h+k+l)})$$

$F(h, k, l)$	
0	falls $h + k + l$ ungerade
$2f_A$	falls $h + k + l$ gerade

Tabelle 1: Werte des Strukturfaktors des bcc Gitter

Für das fcc-Gitter liegen die Basisatome an den Koordinaten  $(0, 0, 0)$ ,  $(1/2, 1/2, 0)$ ,  $(1/2, 0, 1/2)$  und  $(0, 1/2, 1/2)$ .

Der Strukturfaktor wird somit

$$F(h, k, l) = f_A \cdot (e^0 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}).$$

$F(h, k, l)$	
0	falls $h, k, l$ gemischt gerade und ungerade
$4f_A$	falls $h, k, l$ alle gerade oder alle ungerade

Tabelle 2: Werte des Strukturfaktors des fcc Gitter

2. Überlegen Sie sich, wie eine Monochromatisierung des Röntgenstrahls mithilfe eines Monochromatorkristalls durchgeführt wird. Welche Vorteile bietet diese Methode?

Über die Braggbedingung  $2d \cdot \sin\Theta = n\lambda$  kann für die gewünschte Wellenlänge über das vom Monochromatorkristall bekannte  $d$  der Braggwinkel bestimmt werden, unter dem diese Wellenlänge reflektiert wird. Der Kristall wird unter diesem Winkel zur Strahlung ausgerichtet. Gegenüber einem Filter ist der Vorteil, dass die Intensität der charakteristischen Röntgenlinien, die für die Streuung an der Probe genutzt werden sollen, nicht noch zusätzlich abnimmt.

3. Abb. 2.4 ist zu entnehmen, dass der Monochromator nach der Streuung eingesetzt wird. Können Sie Gründe angeben, warum dies günstiger ist als ein Monochromator vor der Streuung?

Die inelastisch gestreuten Photonen werden, da sie eine gegenüber den elastisch gestreuten eine Wellenlängenverschiebung aufweisen nicht unter dem für diese Wellenlänge korrekten Braggwinkel auf den Monochromator auftreffen, weil dieser auf den Braggwinkel der elastisch gestreuten Photonen justiert ist. Dadurch treffen nur letztere auf den Detektor und der Untergrund des Diffraktogramms wird reduziert.

4. Warum sind die atomaren Formfaktoren von Kalium und Chlor in der Verbindung KCl nahezu gleich?

Bei dieser Verbindung handelt es sich um eine Ionenbindung. Sowohl  $K^+$  als auch  $Cl^-$  haben 18 Elektronen. Aus diesem Grund haben beide Bindungspartner eine ähnliche Ladungsdichte  $n(\vec{r})$ . Somit ist auch  $f_A = A_0 \int n(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} d\vec{r}$  ähnlich.

5. Mit dem Debye-Scherrer-Verfahren kann neben der Struktur auch der Gitterparameter bestimmt werden. Überlegen Sie sich anhand der Bragg-Gleichung, ob bei gegebener Wellenlänge  $\lambda$  der Gitterparameter genauer bei kleinen oder großen Streuwinkeln bestimmt werden kann.

Es folgt aus der Bragg-Gleichung:

$$a = \frac{n\lambda}{2\sin\Theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

$$\frac{da}{d\Theta} = -\frac{\cos\Theta}{\sin^2\Theta} \frac{n\lambda}{2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

$$\Rightarrow \frac{da}{a} = -\frac{1}{\tan\Theta} d\Theta$$

Bei kleineren Winkeln variiert  $a$  stärker bei Winkeländerung als bei großen. Bei großen Winkeln ist die Bestimmung somit genauer.

6. Mithilfe der Scherrer-Formel kann man die Größe von Körnern bestimmen. Kann die Korngröße genauer bei kleinen oder großen Streuwinkeln bestimmt werden? Begründen Sie.

Für die Korngröße gilt:

$$B = \frac{0.89 \cdot \lambda}{\Delta 2\Theta \cdot \cos\Theta}$$

$$\frac{\partial B}{\partial \Theta} = \frac{0.89 \cdot \lambda \sin\Theta}{\Delta 2\Theta \cdot \cos^2\Theta}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial B}{B} = \tan\Theta \partial\Theta$$

Bei kleineren Streuwinkeln kann die Korngröße genauer bestimmt werden.

7. Sind Röntgenstrahlen geeignet, Verbindungen aus Elementen mit sehr unterschiedlicher Ordnungszahl zu studieren?

Tendenziell haben Elemente mit großer Elektronenzahl auch einen größeren atomaren Formfaktor als welche mit wenigen Elektronen. Da der Formfaktor in die Streuintensität eingeht, kann es sein, dass der große Formfaktor den eines Atoms mit kleiner Ordnungszahl derart überragt und dominiert, dass das kleinere Atom nicht mehr wahrgenommen werden kann im Rahmen der Auflösung.

8. Was ist ein sogenannter verbotener Reflex?

Bei einem verbotenen Reflex verursachen die zu diesem gehörenden  $h, k, l$  einen Strukturfaktor  $S=0$ , wodurch die Intensität, die proportional zu  $|S|^2$  ist, in der Reflexrichtung verschwindet.

9. Ist es möglich, mit einer Kupfer-Anode eine metallische Kupfer-Probe zu untersuchen? Warum?

Es gibt dabei kein Problem. Die Sorge, dass die charakteristische Strahlung der Anode möglicherweise von der Probe absorbiert werden könnte wird rasch zerstreut, da die Energie der  $K_\alpha$ -Linie noch unterhalb der Absorptionskante von Kupfer liegt.

10. Die Korngröße eines Materials ist in der Regel nicht einheitlich, sondern zeigt eine (teilweise sehr breite) Verteilung. Eine z. B. nach der Scherrer-Formel bestimmte Korngröße ist deshalb eine Mittelung über alle vorkommenden Größen. Überlegen Sie sich, mit welcher Gewichtung diese Mittelung erfolgt.

Bei der Mittelwertbildung ist die Verteilungsfunktion  $f(B)$  von entscheidender Bedeutung, da allgemein ein Mittelwert von  $B$  über das Integral  $\int Bf(B)dB$  bestimmt wird. Geht man zunächst von einer gaußförmigen Verteilung für  $B$  aus, so wird diese in erster Näherung durch das Zerkleinern der Kristallite (ein Kristallit besteht aus mehreren Körnern) zu kleineren  $B$  verschoben, Randbedingung dabei ist aber, dass  $f(B=0)=0$  ist. Da beim Zerkleinern nie alle Kristallite gleichermaßen oft zerteilt werden, bleiben stets einige größere zurück. Die Verteilung wird breiter. Eine Gaußfunktion müsste man dann nun umzeichnen, so dass sie zu kleinen  $B$  schnell abfällt, bis sie bei  $B=0$  auf Null geht, während sie zu großen  $B$  einen sehr langen flachen Schweif hinterherzieht. Dementsprechen werden große  $B$  bei einer Mittelung auch stärker gewichtet, denn sie kommen häufiger vor.

11. Es wurden auch inelastische Streuprozesse durch Erzeugung oder Vernichtung von Phononen angesprochen. Wie wirken sich diese Prozesse auf ein Diffraktogramm aus? Welche bisher noch nicht erwähnte physikalische Größe beschreibt den Einfluss dieser Prozesse?

Durch thermische Gitterbewegungen (Phononen, die mit steigender Temperatur  $T$  zunehmen) sind die reflektierenden Ebenen im Kristall und damit der Gitterebenenabstand nicht mehr scharf definierbar. Röntgenquanten können in verschiedenen Tiefen dieser dicken Ebenen reflektiert werden. Die Photonen werden unter verschiedenen Winkeln gestreut und sorgen im Diffraktogramm für einen verstärkten Untergrund. Zudem verlieren die Peaks an Intensität, da durch die thermisch angeregten variierenden Abstände der Gitterebenen die Laue-Bedingung nicht dauerhaft erfüllt sein kann.

12. Erklären Sie qualitativ die Gleichungen 3.9 und 3.10.

Gleichung 3.10 ist ein Ergebnis, das aus der Fourieranalyse des Kristalls folgt. Die Amplitudenverteilung hinter einer Blende oder einem Gitter entspricht der Fouriertransformierten dieser Blende oder des Gitters. Dies gilt für jedes auch kompliziertere Objekt und lässt sich auch zur Beschreibung der Streuung an einem Kristall heranziehen. Hierbei ist der Kristall als Faltung von Gitter und Basis zu verstehen. Die Fouriertransformierte der Faltung von der Ladungsdichteverteilung  $\rho_{Basis}$  der Basis mit der Funktion  $\rho_{Gitter}$ , welche die Periodizität des Gitters (die Gitterpunkte) beschreibt, ist als proportional zur Amplitude zu verstehen:  $A \propto FT(\rho_{Basis} \otimes \rho_{Gitter})$ . Da für die Fouriertransformation einer Faltung gilt  $FT(\rho_{Basis} \otimes \rho_{Gitter}) = FT(\rho_{Gitter}) \cdot FT(\rho_{Basis})$ , ist nur noch die Bestimmung der Fouriertransformierten von  $\rho_{Basis}$  und von  $\rho_{Gitter}$  von Bedeutung. Erstere ist (für einatomige Basis) bekannt als der atomare Formfaktor  $f_A$ , letztere die Summe aus Phasenfaktoren  $\sum e^{i\vec{k}\vec{R}_i}$ , welche von der Summe der Delta-Distributionen  $\delta(\vec{x} - \vec{R}_i)$  herrührt, die das Gitter beschreiben.

Der Strukturfaktor (Gleichung 3.10) beschreibt zwar nur das Streuverhalten der Basis, kann aber in gleicher Weise erklärt werden. Der Faktor  $p$  in Gleichung 3.9 berücksichtigt, dass bei den in allen Orientierungen vorkommenden Kristalliten verschiedene Kombinationen für die  $h, k, l$  vorkommen, die vollkommen gleichwertig sind. So ist  $(1, 0, 0)$  hier gleichwertig zu  $(0, 1, 0)$ ,  $(0, 0, 1)$ ,  $(0, \bar{1}, 0)$ ,  $(0, 0, \bar{1})$  oder  $(\bar{1}, 0, 0)$ . Für dieses Beispiel wäre  $p=6$ . Der Faktor  $(1 + \cos^2(2\Theta))/2$  entsteht durch die Abstrahlungscharakteristik von schwingenden Dipolen (wie den in einer Ebene senkrecht zur Einfallrichtung der unpolarisierten Röntgenstrahlung schwingenden Elektronen), die nicht in ihre Schwingungsrichtung abstrahlen können. Dementsprechend nimmt der Faktor den Wert  $1/2$  an, falls der Winkel zwischen einfallender und reflektierter Strahlung  $\pi/2$  beträgt, da dann nur die Schwingung senkrecht zur Einfallsebene in diese Richtung abstrahlen kann.



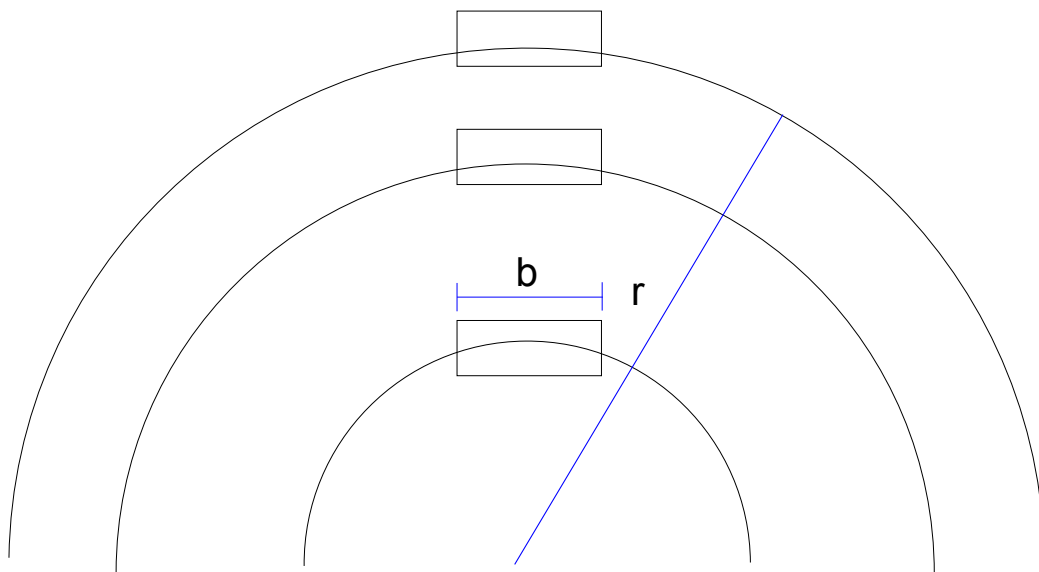


Abbildung 1: Die Reflexringe für verschiedene Braggwinkel von der Probe aus gesehen, die Blende zeigt bei allen einen nahezu identischen Ausschnitt

Der Lorentzfaktor  $1/(\sin^2\Theta\cos\Theta)$  besteht aus drei Beiträgen, die aus geometrischen Zusammenhängen resultieren. Ein  $1/\sin\Theta$  entsteht durch den Einsatz einer Blende vor dem Detektor. Eigentlich würden durch die Braggreflexion konzentrische Ringe auf einem (sphärischen) Schirm am Ort des Detektors erzeugt, jeder Strahl zu einem Punkt eines solchen Ringes schließt den jeweils zugehörigen Braggwinkel  $\Theta$  mit der Tangente an den Fokussierungskreis ein. Da die Zahl  $n$  der reflektierten Strahlen für jedes  $h, k, l$  (mit Beachtung von  $p$ ) gleich ist (da auch die Zahl der entsprechend orientierten Kristallite gleich ist), lässt sich eine Liniendichte der Reflexionen für einen solchen Ring mit Radius  $r$  definieren:

$$\sigma = \frac{n}{2\pi r}$$

Der Radius  $r$  hängt mit dem Abstand  $d$  zwischen Probe und Detektor über  $r = d\sin\Theta$  zusammen. Da von jedem Ring nur ein Kreisabschnitt der Länge  $b$  ( $b$ : Breite der Blende vor dem Detektor) betrachtet wird, werden somit

$$N = \frac{n}{2\pi d\sin\Theta} \cdot b$$

reflektierte Strahlen unter dem Winkel  $\Theta$  tatsächlich vom Detektor beobachtet. Da  $d$  aufgrund der Geometrie für alle Winkel gleich ist, entsteht so eine  $1/\sin\Theta$ -Abhängigkeit der Intensität.

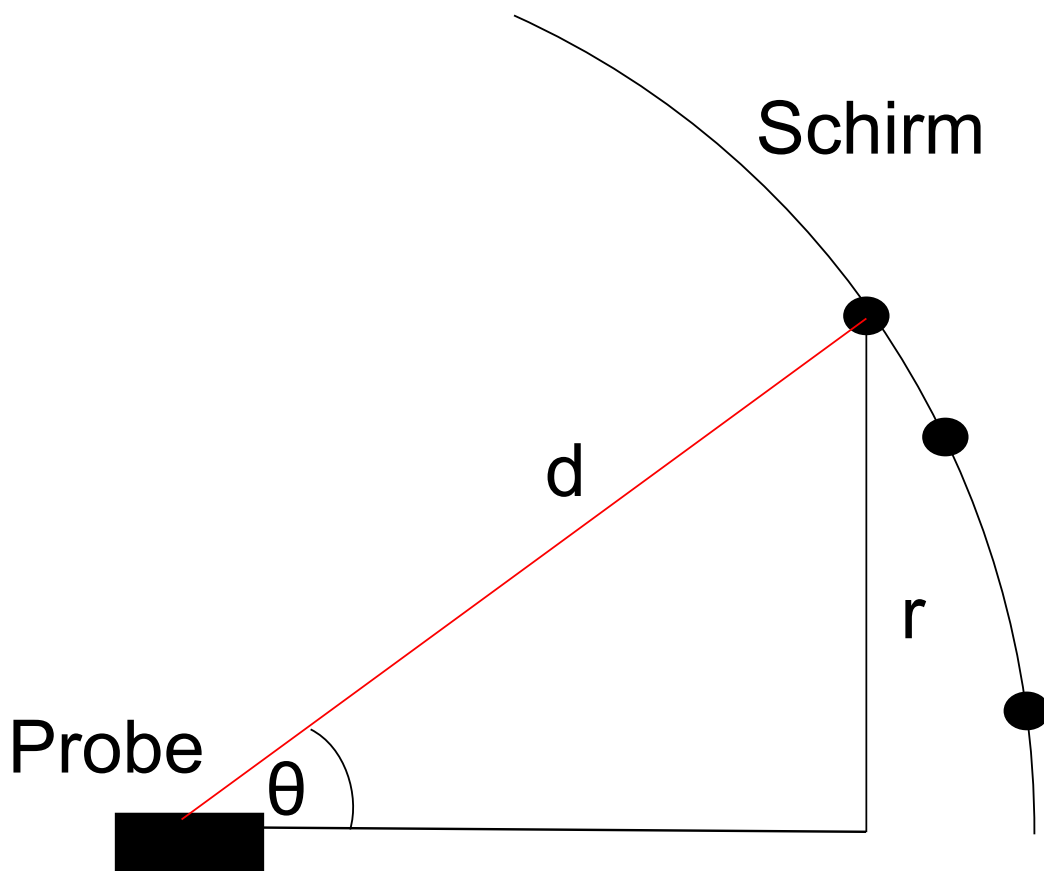


Abbildung 2: Zusammenhang von  $d$  und  $r$  über den Winkel  $\theta$

### 3 Durchführung

Die Messung erfolgte mit einem Siemens D500-Diffraktometer. Die Arbeitsspannung betrug 40 kV und der Arbeitsstrom wurde schrittweise auf 40 mA eingestellt. Als Probe verwendeten wir eine Mischung aus Cäsiumchlorid (CsCl) und Silicium (Si) im Verhältnis von 3:1, die wir selbst gemischt und feingemahlen haben. Die Messung erfolgte automatisch, wobei der  $2\theta$ -Winkel von  $10^\circ$  bis  $90^\circ$  in  $0,04^\circ$ -Schritten abgefahren wurde. Anschließend konnten wir die Daten auf einem Computer betrachten und bearbeiten.

#### 3.1 Eichung und Bestimmung der Gitterstruktur von CsCl

In dem aufgenommenen Diffraktogramm tauchen Bragg-Peaks von Si und CsCl auf (Abb. 3).

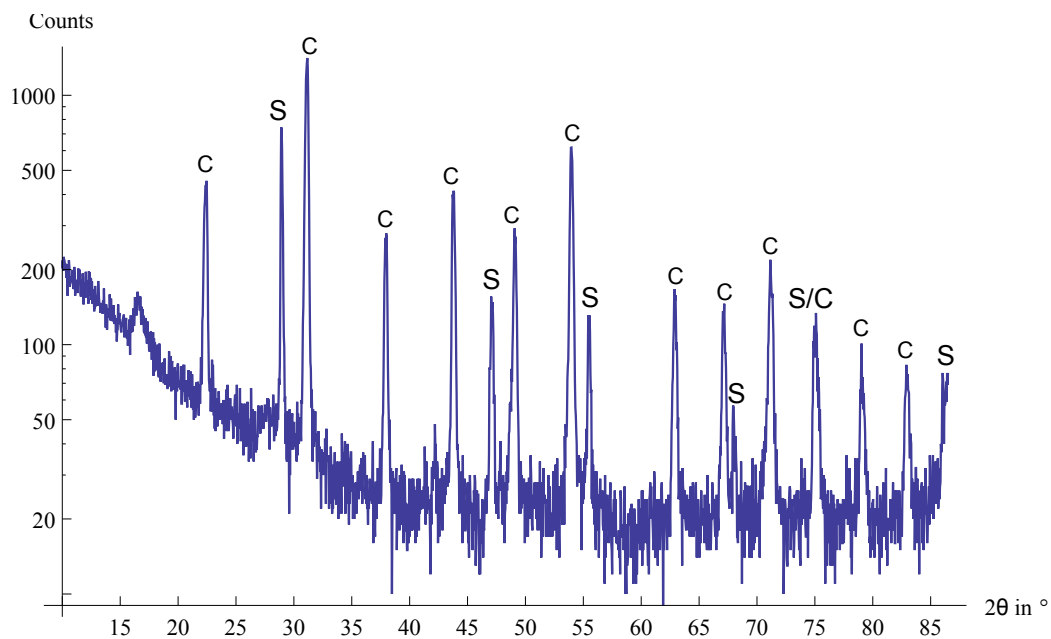


Abbildung 3: Aufgenommenes Spektrum von CsCl und Si Mischung. Mit S markierte Peaks gehören zum Silicium und mit C markierte Peaks zum Cäsiumchlorid.

Untersucht wird in dieser Aufgabe nur CsCl und Silicium dient als Eichreferenz. Die Winkelskala im Diffraktogramm ist nicht absolut genau, deswegen vergleichen wir die gemessenen Si-Peaks mit den Literaturwerten. Damit bekommen wir eine Korrekturfunktion für den  $2\theta$ -Winkel (Abb. 4). Die gemessenen CsCl-Peaks werden mit dieser Funktion korrigiert.

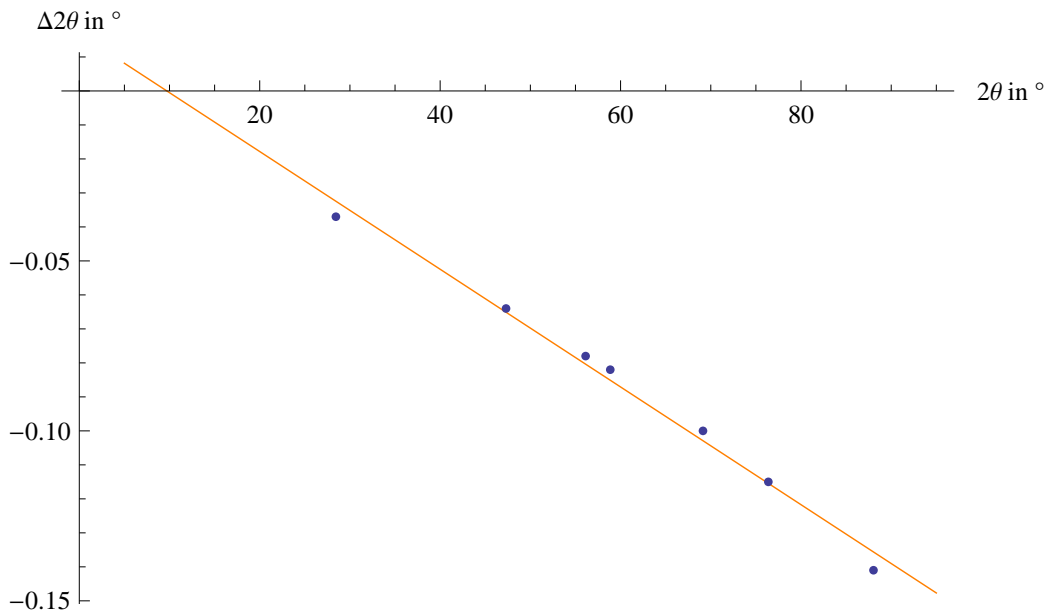


Abbildung 4: Abweichung der Mess- von den Literaturwerten von Silicium-Peaks. Um diese Abweichung müssen auch die Messwerte von CsCl korrigiert werden. Steigung  $m = -0.00173$ .

Für die Auswertung erfolgte, wie in der Aufgabenstellung beschrieben, nach folgender Beziehung:

$$\sin(\theta)^2 = \left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2(h^2 + k^2 + l^2).$$

Reflex	$2\theta$ in $^\circ$	$\sin(\theta)^2$	$h^2 + k^2 + l^2$	h,k,l	$\left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2$	a in $\text{Å}$
1	21.329	0.0342	1	1,0,0	0.0342	$4.1657 \pm 0.0074$
2	30.483	0.0691	2	1,1,0	0.0346	$4.1470 \pm 0.0049$
3	37.632	0.1040	3	1,1,1	0.0347	$4.1399 \pm 0.0037$
4	43.673	0.1383	4	2,0,0	0.0346	$4.1450 \pm 0.0030$
5	54.237	0.2078	6	2,1,1	0.0346	$4.1425 \pm 0.0021$

Tabelle 3: Korrigierte Messwerte. Die Wellenlänge  $\lambda = 1.54178 \text{Å}$  dem gewichteten Durchschnitt der beiden ersten  $K_\alpha$ -Linien.

Der Fehler für jeden Wert des Gitterabstands a wurde nach Gaußscher Fehlerfortpflanzung bestimmt, wobei der Fehler für den Winkel als  $0.04^\circ$  angenommen wurde, was einem Abtastschritt des Diffraktometers entspricht. Der Fehler für den Durchschnitt von a wurde ebenfalls mit Hilfe der Gaußscher Fehlerfortpflanzung berechnet.

Der bestimmte Gitterabstand beträgt somit  $a = (4.1480 \pm 0.0104) \text{ \AA}$ , wobei er nicht perfekt mit dem Literaturwert von  $a = 4.123 \text{ \AA}$  übereinstimmt.

Aus dem Grund, dass alle möglichen  $h,k,l$  Kombinationen auch Peaks hervorrufen, schließen wir, dass CsCl eine einfach kubische Gitterstruktur aufweist.

### 3.2 Bestimmung der Gitterstruktur einer unbekannt Probe

In diesem Teil des Versuchs haben wir ein Diffraktogramm von einer unbekannt Probe bekommen und sollten analog zur ersten Aufgabe den Gitterabstand und möglichst auch die Gitterstruktur bestimmen. Die gewonnenen Daten mit den daraus berechneten Gitterabständen befinden sich in der Tabelle 4.

Zur Bestimmung von  $h^2 + k^2 + l^2$  haben wir uns für den ersten Peak eine einfache Kombination von  $h,k,l$  überlegt und geschaut, ob es sich bei den Werten für  $\sin(\theta)^2$  der anderen Peaks um ganzzahlige Vielfache des aus dem ersten Peak bestimmten Wert  $(\frac{\lambda}{2a})^2$  handelt. Wenn man für den ersten Peak als  $h,k,l$  (1,1,1) annimmt, dann bekommt man für nachfolgende Peaks als  $h^2 + k^2 + l^2$  ganzzahlige Ergebnisse (gerundet).

$2\theta$ in $^\circ$	$\sin(\theta)^2$	$h^2 + k^2 + l^2$ (m.)	$h^2 + k^2 + l^2$	$h,k,l$	$(\frac{\lambda}{2a})^2$	$a$ in $\text{ \AA}$
25.840	0.04999	-	3	1,1,1	0.01666	5.97173
29.894	0.06653	3.9918	4	2,0,0	0.01663	5.97762
42.744	0.13280	7.968	8	2,2,0	0.01660	5.98319
50.569	0.18243	10.9458	11	3,1,1	0.01658	5.98612
53.034	0.19933	11.9598	12	2,2,2	0.01661	5.98132
61.956	0.26493	15.8959	16	4,0,0	0.01656	5.99088
68.221	0.31449	18.8694	19	3,3,1	0.01655	5.99195
70.248	0.33103	19.8618	20	4,2,0	0.01655	5.99207
78.108	0.39697	23.8182	24	4,2,2	0.01654	5.99406
83.931	0.44714	26.8284	27	3,3,3 5,1,1	0.01656	5.99037

Tabelle 4: Messwerte und Auswertung aus dem Diffraktogramm für  $AuAl_2$ . Die Werte in der Spalte  $h^2 + k^2 + l^2$ (m.) bekommt man, wenn man  $\sin(\theta)^2$  durch  $(\frac{\lambda}{2a})^2$  teilt.

Der Durchschnitt für den Gitterabstand beträgt  $a = (5.9859 \pm 0.0134) \text{ \AA}$ . Somit ist auch der Literaturwert von  $a = 5.9973 \text{ \AA}$  im Rahmen der Messgenauigkeit abgedeckt.

Der Fehler dazu wurde analog zur vorherigen Aufgabe nach Gaußschen Fehlerfortpflanzung bestimmt.

Weil als  $h,k,l$  nur solche Kombinationen auftreten, dass  $h,k,l$  entweder alle gerade oder alle ungerade sind, schließen wir, dass es sich um eine flächenzentrierte kubische Gitterstruktur handelt.

Mit diesen Informationen könnten wir in entsprechenden Nachschlagewerken der Kristallografie nach dem verwendeten Kristall suchen. Diese Arbeit wurde uns erspart, es handelt sich um eine  $AuAl_2$ -Verbindung.

### 3.3 Bestimmung der Korngröße

Bei dieser Aufgabe sollten wir aus der Verbreiterung  $2\theta$  von Bragg-Peaks nach der Debye-Scherrer-Formel  $2\theta = \frac{0.89\lambda}{B\cos(\theta)}$  die Korngröße  $B$  einer nanokristallinen Probe bestimmen.

Die Daten von zwei Messungen (grobkristallin und nanokristallin) wurden uns bereit gestellt.

$2\theta$ in $^\circ$	FWHM (grob)	FWHM (nano)	$\Delta 2\theta$ in $^\circ$	B in $\text{Å}$	Einheitszellen
40.7	0.188	1.020	0.832	$100.8 \pm 0.03$	26
68.5	0.233	3.138	2.905	$32.7 \pm 0.02$	8

Tabelle 5: Messwerte für die Halbwertsbreite von zwei Peaks an grob- und nanokristalliner Palladium-Proben (Gitterkonstante  $a=3.9\text{Å}$ ).

Im Durchschnitt besteht also ein Kristallitkorn der Probe aus 17 Elementarzellen. Dieser Wert ist aber nur mit Vorsicht zu genießen, da einerseits der Fehler von  $B$  mit steigendem Winkel  $\theta$  ebenfalls steigt und andererseits wir nicht annehmen können, dass alle Korngrößen gleich verteilt sind (siehe Vorbereitende Frage 10).

## 4 Fazit

Der Versuch ist Theorie- bzw. Auswertungs-lastig und erfordert kein experimentelles Geschick. Nichtsdestotrotz zeigt er, wie einfach man die inneren Eigenschaften eines Kristalls bestimmen kann (zumindest wenn die Gitterstruktur so einfach war, wie in unserem Fall).

Etwas unbefriedigend ist, dass die bestimmten Gitterkonstanten von den Literaturwerten abweichen, was aber wahrscheinlich nur an der kleinen Statistik

(kurze Messdauer) und möglicherweise nicht perfekt vorbereiteten Probe liegt (eine rotierende Probe wäre besser).

## 5 Quellen

### Literatur

[ANLEITUNG] Anleitung zum Versuch 3.17

[MAPPE] Literaturmappe zum Versuch 3.17

[ASHCROFT] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin; Festkörperphysik

[WIKIRÖNTGEN] <http://de.wikipedia.org/wiki/Röntgenröhre>

[KITTEL] Ch. Kittel; Einführung in die Festkörperphysik

## 6 Eigenständigkeitserklärung

Wir versichern hiermit, dass wir die vorliegende Ausarbeitung selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt haben. Die Stellen, die anderen Werken dem Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen wurden, haben wir durch die Angabe der Quelle kenntlich gemacht.

Darmstadt, 19.06.2011

Carl Böhmer, Maxim Singer