

**Institut für Physik der Kondensierten Materie**

**der TU Braunschweig**

Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene

# **Röntgenstrukturanalyse**

# Versuchsziele

Ziel dieses Versuches ist es, eine Einführung in die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Dabei soll in der Vorlesung vermitteltes Wissen veranschaulicht und vertieft werden. Außerdem werden einige Programme kennengelernt, die unter anderem für die Analyse von Röntgenspektren nützlich sind.

## Vorkenntnisse

Zur Vorbereitung auf diesen Versuch gelten die folgenden Stichpunkte als Orientierungshilfe. Die Vorbereitung kann mit der folgenden Literaturlauswahl erfolgen.

- **Röntgenstrahlung:** Erzeugung - Röntgenspektrum - Wechselwirkung mit Materie - Filterung - Erzeugung monochromatischer Röntgenstrahlung - Fokussierung - Laue-Methode - Laue-Kegel - Debye-Scherrer-Verfahren - Bragg-Brentano-Geometrie - Beugung - Linienform - Linienbreite - Vergleich mit Neutronendiffraktometrie (Vor- und Nachteile)
- **Kristall:** Darstellung von Kristallstrukturen - reziprokes Gitter - Kristallsysteme - Laue-Gleichung - Bragg-Gleichung - Ewald-Konstruktion - Strukturfaktor - F-Zentren - Scherrer-Gleichung

## Literatur

Neil W. Ashcroft, David N. Mermin; *Festkörperphysik*; Oldenbourg Verlag München Wien; 2007; 3. verbesserte Auflage; Kapitel 4 (Kristallgitter); Kapitel 5 (Das reziproke Gitter); Kapitel 6 (Bestimmung von Kristallstrukturen mittels Röntgenbeugung); Kapitel 7 (Klassifikation der Bravaisgitter und Kristallstrukturen); Kapitel 30 (Kristalldefekte)

Charles Kittel; *Einführung in die Festkörperphysik*; Oldenbourg Verlag München; 2013; 15. Auflage; Kapitel 1 (Struktur der Kristalle); Kapitel 2 (Beugung und reziprokes Gitter); Kapitel 3 (Bindungsverhältnisse in Kristallen); Kapitel 20 (Punktdefekte)

Rudolf Gross, Achim Marx; *Festkörperphysik*; De Gruyter; 2018; 3. Auflage; Kapitel 1 (Kristallstruktur), Kapitel 2 (Strukturanalyse mit Beugungsmethoden), Kapitel 3 (Bindungskräfte in Festkörpern)

Lothar Spieß, Gerd Teichert, Robert Schwarzer, Herfried Behnken, Christoph Genzel; *Moderne Röntgenbeugung*; Springer Spektrum; 2019; 3., überarbeitete Auflage; Kapitel 2 (Erzeugung und Eigenschaften von Röntgenstrahlung), Kapitel 3 (Beugung von Röntgenstrahlung), Kapitel 5 (Methoden der Röntgenbeugung), Kapitel 8.1 (Röntgenprofilanalyse)

Werner Massa; *Kristallstrukturbestimmung*, Springer Spektrum; 2015; 8., überarbeitete Auflage; Kapitel 2 (Kristallgitter), Kapitel 3 (Röntgenbeugung), Kapitel 4 (Das reziproke Gitter), Kapitel 5 (Strukturfaktoren)

Ludwig Bergmann, Clemens Schaefer; *Lehrbuch der Experimentalphysik Band 3 - Optik*; Walter de Gruyter; 2004; 10. Auflage; Kapitel 3 (Interferenz, Beugung und Wellenleitung)

Richard Zsigmondy; *Kolloidchemie*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1920; 3. Auflage; Beitrag von P. Scherrer: Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen

Harald Krischner; *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*; Friedr. Vieweg & Sohn; 1980; 2. verbesserte Auflage; Kapitel 1 - 6; Kapitel 3.4 (Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten) in neueren Auflagen nicht mehr enthalten

André Guinier; *X-Ray Diffraction In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*; W. H. Freeman and Company; 1963; Kapitel 5.1 (Elementary Theory. The Scherrer Equation); Ein Auszug dieses Kapitels befindet sich am Ende des Skripts.

# 1 Grundlagen

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über ausgewählte Themen aus dem Bereich der Röntgenstrukturanalyse. Da nicht alle Themenbereiche behandelt werden ist die Verwendung weiterer Literatur empfehlenswert.

## Reziproker Raum

Nach der Bragg-Bedingung

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta) \quad (1.1)$$

ist der Streuwinkel  $\theta$  bei konstanter Wellenlänge der Strahlung abhängig vom Gitterebenenabstand  $d_{hkl}$  und somit von den Gitterparametern  $a, b, c$  und den Winkeln  $\alpha, \beta, \gamma$ . Eine zur Bragg-Bedingung äquivalente Formulierung ist die von-Laue-Bedingung

$$e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{R}} = 1 \quad (1.2)$$

mit dem einfallenden Wellenvektor  $\mathbf{k}$ , dem gestreuten Wellenvektor  $\mathbf{k}'$  und einem beliebigen Gittervektor  $\mathbf{R}$ . Da es sich bei der Röntgenbeugung weitestgehend um einen elastischen Beugungsprozess handelt, gilt  $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$ . Der Gittervektor wird als Linearkombination der kristallografischen Basisvektoren  $\mathbf{a}, \mathbf{b}$  und  $\mathbf{c}$  dargestellt:

$$\mathbf{R} = u \cdot \mathbf{a} + v \cdot \mathbf{b} + w \cdot \mathbf{c} \quad (1.3)$$

Bei der Beschreibung von Beugungsprozessen ist jedoch die Darstellung des Kristallgitters im reziproken Raum sinnvoll. Für die Transformation vom Realraum- zum reziproken Raum gilt:

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}; \quad \mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}; \quad \mathbf{c}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} \quad (1.4)$$

Dabei sind  $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*$  und  $\mathbf{c}^*$  die Basisvektoren des reziproken Gitters.

Zur Beschreibung von Ebenen in Kristallen werden die Millerschen Indices ( $hkl$ ) verwendet. Dazu werden zunächst die Schnittpunkte der zu beschreibenden Ebene mit den Kristallachsen

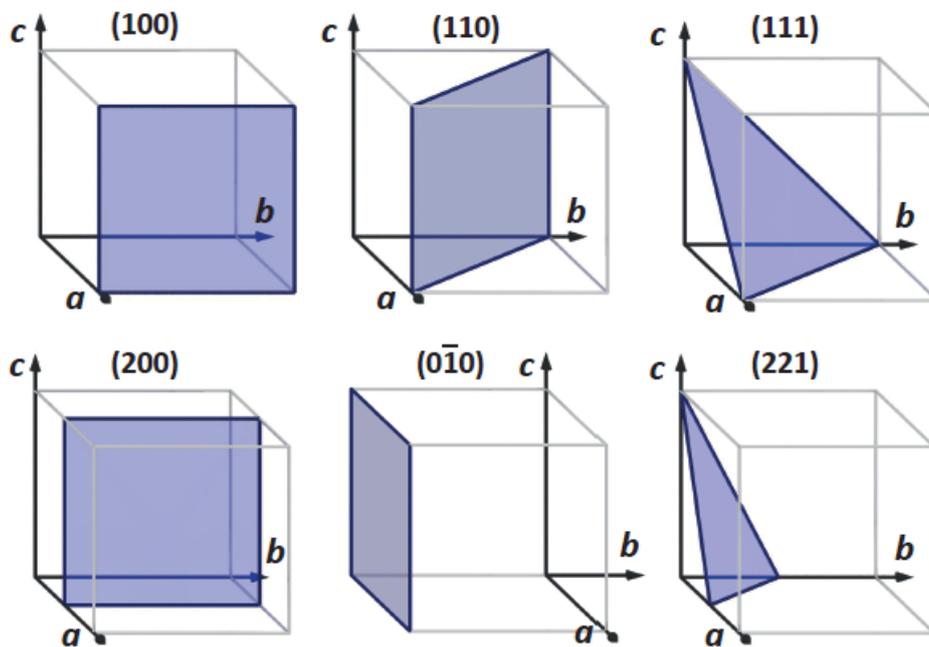


Abbildung 1.1: Indizierung einiger Ebenen in einem kubischen Kristall mit Millerschen Indices (aus R. Gross, A. Marx: *Festkörperphysik*).

in Einheiten der Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$  und  $c$  bestimmt. Anschließend wird der Kehrwert dieser Brüche zu den kleinstmöglichen ganzen Zahlen reduziert. Ein Schnittpunkt im Unendlichen wird mit dem Index 0 versehen. Dieses Vorgehen hat den Vorteil, dass kristallographisch äquivalente Ebenen, deren Achsenabschnitte sich um ganzzahlige Faktoren unterscheiden, nicht unterschiedlich indiziert werden. Somit beschreibt ein Zahlentripel stets einen Satz von unendlich vielen parallelen Ebenen. Einige Beispiele zur Indizierung von verschiedenen Ebenen sind in Abbildung 1.1 gezeigt.

Die Transformation in den reziproken Raum kann in Kombination mit den Millerschen Indices genutzt werden, um den Gitterebenenabstand

$$d_{hkl} = \frac{1}{|ha^* + kb^* + lc^*|} = \frac{1}{d_{hkl}^*} \quad (1.5)$$

über den Kehrwert des reziproken Gitterabstands  $d_{hkl}^*$  zu berechnen. Für diesen gilt im allgemeinsten Fall (triklin), also für beliebige  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ :

$$(d_{hkl}^*)^2 = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos(\gamma) + 2hla^* c^* \cos(\beta) + 2klb^* c^* \cos(\alpha) \quad (1.6)$$

Die Abmessungen der reziproken Einheitszelle berechnen sich über

$$a^* = \frac{bc \sin(\alpha)}{V} \quad (1.7)$$

mit dem Volumen  $V$  der Einheitszelle im Realraum und der entsprechenden Winkelrelation

$$\cos(\alpha^*) = \frac{\cos(\beta) \cos(\gamma) - \cos(\alpha)}{\sin(\beta) \sin(\gamma)}. \quad (1.8)$$

Analoges gilt unter zyklischer Permutation für  $b^*$  und  $c^*$ . Für ein kubisches System vereinfacht sich der Ausdruck für den Gitterebenenabstand zu

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (1.9)$$

## Strukturfaktor

Weitere Informationen sind in der Intensität der Röntgenreflexe enthalten. Diese ist proportional zum Betragsquadrat des Strukturfaktors  $F_{hkl}$ , welcher die Anordnung der Atome innerhalb der Einheitszelle berücksichtigt, also

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2. \quad (1.10)$$

Vereinfacht gesagt erfüllt die Interferenz am Kristallgitter die Bragg-Bedingung, während der Strukturfaktor die Interferenz innerhalb der Einheitszelle beschreibt. Der Strukturfaktor beinhaltet die Phaseninformation, ist damit eine komplexe Größe und die Fouriertransformierte des Streuvermögens, im Fall von Röntgenstreuung also der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen  $\rho$ :

$$F_{hkl} = \int_0^a \int_0^b \int_0^c \rho(x, y, z) \exp \left[ 2\pi i \left( \frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right) \right] dx dy dz \quad (1.11)$$

mit der Elektronendichte  $\rho(x, y, z)$  innerhalb der durch  $x, y, z$  parametrisierten Einheitszelle. An dieser Stelle ist die Wichtigkeit des Strukturfaktors bei der Diffraktometrie zu erwähnen. Als Beispiel seien die flächen- und raumzentrierten Kristallgitter zu nennen, bei denen Reflexe, die eigentlich nach der Bragg-Bedingung auftreten sollten, im Diffraktogramm fehlen, weil  $F_{hkl}$  den Wert Null annimmt.

Unter der Annahme isotrop streuender Atome zerfällt das Integral aus Gleichung 1.11 in eine Summe aus atomaren Strukturfaktoren  $f$ :

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^m N_j f_j \exp [2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (1.12)$$

Summiert wird über alle  $m$  Atome innerhalb der Einheitszelle. Der Faktor  $N_j$  gibt die relative Besetzung einer äquivalenten Atomposition mit dem entsprechenden Element an.

Da die elektromagnetische Strahlung an den Hüllenelektronen streut, besitzen Elemente mit höherer Ordnungszahl und damit mehr Elektronen einen größeren elementaren Strukturfaktor  $f_j$ . Die Anzahl ist sogar direkt proportional zu  $f_j$ . Elemente höherer Ordnungszahl erzeugen also intensivere Reflexe im Diffraktogramm.

## Linienform

Für langreichweitig geordnete kristalline Festkörper ist die Linienform analytisch nicht vollkommen vorhersagbar, da sie von einer Vielzahl von Faktoren (z. B. Grad der Nah-/Fernordnung, Auflösungsfunktion des Spektrometers, Röntgenröhrenspektrum, Geräteprofil, physikalisches Profil) abhängt. Es haben sich aber vor allem drei Funktionen zur Beschreibung von Linienformen in Debye-Scherrer-Spektren als nützlich erwiesen: Das Gauß-, das Lorentz- und das Pseudo-Voigt-Profil. So ist eine Ausdehnung der Domänen, also der kohärent streuenden Bereiche, eine Ursache für ein Lorentz-Profil. Im Gegensatz dazu führen Verzerrungen und Mikrodehnungen zu einem Gauß-Profil. Eine ausführliche Behandlung der unterschiedlichen Profile und deren Ursachen findet sich in *Moderne Röntgenbeugung* von L. Spieß *et al.* in Kapitel 8.1.

$$G(x) \propto \exp\left[\frac{-4 \ln 2 (x - a)^2}{\sigma^2}\right] \quad (1.13)$$

$$L(x) \propto \frac{\sigma^2}{4(x - a)^2 + \sigma^2} \quad (1.14)$$

$$PV(x) \propto \eta L(x) + (1 - \eta) G(x) \quad (1.15)$$

Bei der Anwendung dieser Kurven muss allerdings das Hintergrundsignal berücksichtigt werden. Dieses wird durch eine lineare oder polynomiale Funktion beschrieben, womit eine Subtraktion vom Bragg-Peak möglich wird.

## Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit Materie

Bei der Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit Materie treten unterschiedliche Effekte wie Absorption und Streuung auf. Bei letzterer wird zwischen elastischer Streuung, bei der keine Frequenzänderung zwischen Primär- und Sekundärwelle auftritt, und inelastischer Streuung, bei der eine Frequenzänderung aufgrund von Anregungsprozessen in der bestrahlten Materie auftritt, unterschieden. Die Röntgenbeugung gehört typischerweise zu den elastischen Streuprozessen, wobei die anderen Effekte durchaus nicht zu vernachlässigen sind.

Grundsätzlich findet die Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit den Elektronen und nicht mit dem Kern der Atome statt. Bei der Thomson-Streuung, welche die elastische Streuung an Elektronen beschreibt, wird ein gebundenes Elektron durch die Röntgenstrahlung zu harmonischen Schwingungen angeregt. Dieses schwingende Elektron fungiert als Hertz'scher Dipol und sendet die Streustrahlung mit gleicher Frequenz aus, welche in der Regel eine Phasenverschiebung um  $\pi$  aufweist.

Die Absorptionsvorgänge sind stark energie- und materialabhängig, sodass Fluoreszenzstrahlung bei bestimmten Proben einen nicht vernachlässigbaren Beitrag zu dem Röntgendiffraktogramm liefern kann. Auf die Röntgenfluoreszenz wird im nächsten Abschnitt genauer eingegangen. Bei niedrigen Energien (einige eV) der einfallenden Röntgenstrahlung kann es zu einem Energieübertrag auf ein Elektron in einer äußeren Schale kommen. Dabei wird das Wechselwirkungsatom ionisiert. Dieser Vorgang entspricht dem Photoeffekt. Außerdem können Atome durch die Absorption der Röntgenstrahlung in einen angeregten Zustand übergehen. Atome, die sich in der Gasphase befinden, relaxieren nach etwa 10 ns wieder in den Grundzustand und emittieren dabei ein Photon der gleichen Energie. Bei diesem Prozess handelt es sich um inkohärente, elastische Streuung.

Im Festkörper hingegen wird ein Teil der absorbierten Photonenenergie in Form von Wärme an das Kristallgitter abgegeben. Das anschließend emittierte Photon besitzt also weniger Energie als das ursprünglich absorbierte Photon, weshalb es sich bei diesem Prozess um inkohärente, inelastische Streuung handelt. Bei höheren Strahlungsenergien (Wellenlänge im Bereich der Atomdurchmesser, einige 10 keV) kann es zur Compton-Streuung kommen, die auf der Wechselwirkung mit den freien Elektronen des Leitungsbands beruht. Hierbei wird die Wellenlänge der Strahlung leicht vermindert, sodass es sich um einen kohärenten, inelastischen Streuprozess handelt.

## Filterung von Röntgenstrahlung und Fluoreszenz

Die einfachste Methode zur Erzeugung weitgehend monochromatischer Röntgenstrahlung ist die Verwendung von Absorptionsfiltern. Bei dieser Methode wird ausgenutzt, dass Materialien beim Strahldurchgang vor allem die Anteile des Spektrums absorbieren, die sie selbst emittieren würden. Zur Filterung werden meist dünne Folien von Materialien verwendet, die sich im Periodensystem der Elemente ein bzw. zwei Ordnungszahlen vor dem Anodenmaterial befinden. Dadurch kommt es zur Abschwächung des Bremsspektrums, der  $K_{\beta}$ -Strahlung und der langwelligeren Bereiche des Spektrums. Die  $K_{\alpha}$ -Doppellinien werden aufgrund der scharfen Absorptionskante nur wenig abgeschwächt. Bei dieser Methode ist zu beachten, dass das gesamte Spektrum geschwächt wird, die  $K_{\alpha}$ -Linien aber im Verhältnis weniger gefiltert werden als der Rest des Spektrums.

In Folge der Absorption der Röntgenstrahlung durch das Filtermaterial kommt es auch zur Aussendung charakteristischer Röntgenstrahlung, die als Fluoreszenzstrahlung bezeichnet wird. Dieser Effekt tritt nicht nur bei der Filterung auf, sondern kann auch je nach Material der zu untersuchenden Probe und der verwendeten Anode einen erheblichen Einfluss auf das Messergebnis haben. Werden zum Beispiel eisen- oder kobalthaltige Proben mit einer Kupferröhre untersucht, kommt es zu einer starken Absorption der Röntgenstrahlung, da die Ordnungszahlen von Eisen und Kobalt nur knapp unter der von Kupfer liegen. Dadurch ist natürlich auch die Fluoreszenzstrahlung groß, sodass einerseits aufgrund der hohen Absorption weniger Intensität auf den Detektor trifft und andererseits durch die Fluoreszenzstrahlung der Untergrund stark erhöht wird. Das Anodenmaterial sollte also möglichst auf die zu untersuchenden Proben abgestimmt werden. Da dies jedoch nicht immer möglich ist, muss der Effekt der Röntgenfluoreszenz bei der Auswertung berücksichtigt werden.

## Röntgendiffraktometrie

Die Röntgenstrukturanalyse ist die wohl wichtigste Methode zur Bestimmung von Kristallstrukturen. Der typische Abstand zwischen einzelnen Atomen im Festkörper beträgt einige  $10^{-10} \text{ m} = 1 \text{ \AA}$ . Um Strukturen solcher Größenordnung auflösen zu können, muss die Wellenlänge der verwendeten Strahlung kleiner als dieser Wert sein. Die Photonen der Röntgenstrahlung besitzen Energien von einigen keV, was einer elektromagnetischen Welle mit einer Wellenlänge im Bereich von ungefähr 0,01 bis 1 nm entspricht. Die Röntgenstrahlung wird an den Hüllenelektronen der Kristallatome gestreut. Wenn die beteiligten Atome als räumlich periodisches Gitter angeordnet sind, bildet sich daraufhin ein Interferenzmuster.

Bei der Röntgendiffraktometrie wird zwischen verschiedenen experimentellen Techniken unterschieden. Zum einen lässt sich monochromatische Röntgenstrahlung verwenden, um beim

Debye-Scherrer-Verfahren von Pulverproben als Funktion des Ablenkungswinkels diskrete Röntgenreflexe in Form von Ringen zu erhalten. Zum anderen wird beim Laue-Verfahren ein Strahl mit einem kontinuierlichen Röntgenspektrum auf einen Einkristall gelenkt, um ein aus einzelnen Punkten bestehendes Beugungsmuster auf einem Schirm zu detektieren.

Historisch betrachtet fanden Messungen nach Laue zuerst statt, dann etablierte sich das Debye-Scherrer-Verfahren, aus dem schließlich die moderne Röntgendiffraktometrie hervorging.

## Debye-Scherrer-Verfahren

Um das Debye-Scherrer-Verfahren anwenden zu können, muss die zu untersuchende Probe als feines und homogenes Pulver vorliegen. Bei der Korngröße muss dabei ein Kompromiss eingegangen werden. Sind die Kristallite zu klein, sind auch weniger äquivalente Netzebenen am Interferenzmuster beteiligt und die Peaks verbreitern sich. Der Zusammenhang zwischen der Linienbreite  $\Delta(2\theta)$  (FWHM, im Bogenmaß) und der Größe  $D_{hkl}$  der kohärent streuenden Teilchen ist für kubische Nanokristalle mit kugelförmiger Symmetrie über die Scherrer-Gleichung

$$\Delta(2\theta) = \frac{K\lambda}{D_{hkl} \cos(\theta_0)} \quad (1.16)$$

gegeben. Für den Scherrer-Formfaktor  $K$  gilt dabei  $K \approx 0,89$ .  $\theta_0$  ist der Braggwinkel und  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung. Wenn die Kristallite allerdings zu groß sind, sind die unterschiedlichen Kristallorientierungen nicht hinreichend statistisch verteilt, so dass einige Orientierungen über-, andere jedoch unterrepräsentiert sind. Dies macht sich in Abweichungen von der erwarteten Intensität der jeweiligen Röntgenreflexe in der Messung bemerkbar.

Als Geometrie der Messapparatur zur Pulverdiffraktometrie findet oft die Bragg-Brentano-Geometrie Verwendung, welche in Abbildung 1.2 dargestellt ist. Die Bragg-Brentano-Geometrie zeichnet sich dadurch aus, dass sich der Röhren- und der Detektorfokus auf dem sogenannten Goniometerkreis mit der Probe im Zentrum befinden. Da die Röntgenröhre und die Eintrittsblende bei dem verwendeten Aufbau fest montiert sind, wird der Probenträger mit der Probe um den Beugungswinkel  $\theta$  gedreht. Der Detektor wird entsprechend um den Reflexionswinkel  $2\theta$  auf dem Goniometerkreis bewegt. Der bestrahlte Probenbereich  $L$  hängt von dem Beugungswinkel  $\theta$  ab und wird für kleine Winkel sehr groß. Aus diesem Grund muss stets darauf geachtet werden, dass der Probenträger mit genügend Pulver der entsprechenden Probe bedeckt ist, damit nicht der Probenträger gemessen wird. Neben dem Goniometerkreis gibt es noch die Fokussierungskreise, die in Abbildung 1.3 dargestellt sind. Auf diesen Kreisen bewegen sich der Röhrenfokus, der Detektorspalt und die Probe, wobei letztere sich tangential an den Kreis anschmiegt. Der Radius des Fokussierungskreises wird mit zunehmendem Beugungswinkel  $\theta$  kleiner. Die Voraussetzung, dass die Probenfläche den Fokussierungskreis tangential berührt,

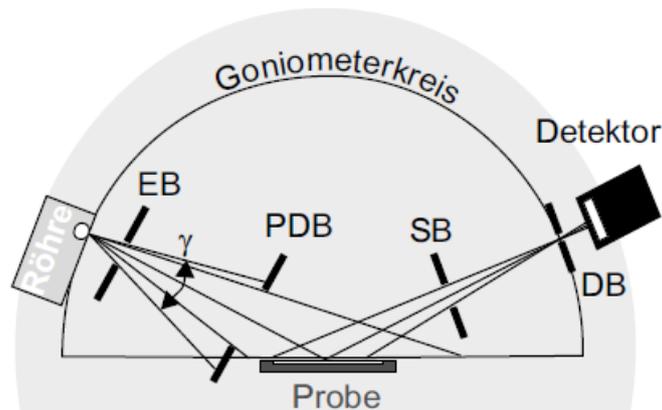


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der Bragg-Brentano-Geometrie . Die Eintrittsblende EB definiert den Divergenzwinkel  $\gamma$ . Die optionale probennahe Divergenzblende PDB, welche in dem verwendeten Aufbau nicht benutzt wird, kann zur Verringerung der bestrahlten Probenlänge in den Strahlengang gebracht werden. Die ebenfalls optionale und in dem verwendeten Versuchsaufbau nicht eingebaute Streustrahlblende SB kann zur Verringerung der Probenfläche, die vom Detektor registriert wird, verwendet werden . Die Detektorblende DB legt die Detektordivergenz fest (aus L. Spieß *et al.*: *Moderne Röntgenbeugung*).

lässt sich in der Realität nicht erfüllen. Zum einen variiert der bestrahlte Probenbereich  $L$  abhängig vom Beugungswinkel  $\theta$ . Zum anderen ändert sich der Radius des Fokussierungskreises mit dem Beugungswinkel, sodass es nicht möglich ist, dass sich die Probenoberfläche während

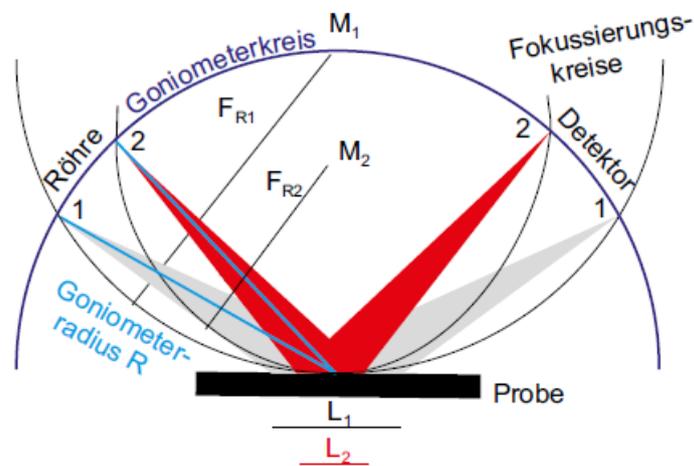


Abbildung 1.3: Darstellung zweier Fokussierungskreise bei unterschiedlichen Beugungswinkeln  $\theta$ . Der Radius des Fokussierungskreises nimmt mit zunehmendem Beugungswinkel ab (aus L. Spieß *et al.*: *Moderne Röntgenbeugung*).

der gesamten Messung an den Fokussierungskreis anschmiegt. Zusätzlich ändert sich die Höhe des Pulvers auf dem Probenträger jedes Mal, wenn neues Pulver aufgetragen wird. Darüber hinaus treten auch räumliche Variationen der Pulverhöhe auf dem Probenträger auf. Diese Effekte lassen sich nicht vermeiden und führen zu einem leichten Offset des Reflexionswinkels  $2\theta$ , der jedoch nicht fix ist, sondern von der Art und Weise, wie das Pulver auf den Probenträger gebracht wird, abhängt.

## Laue-Verfahren

Gemäß der Bragg-Gleichung können sowohl der Winkel  $\theta$  als auch die Wellenlänge  $\lambda$  variiert werden, um die Beugungsbedingung zu erfüllen. Beim eben diskutierten Debye-Scherrer-Verfahren wird der Winkel verändert, wobei monochromatische Röntgenstrahlung verwendet wird. Auf einer anderen Idee basiert das Laue-Verfahren, welches an Einkristallen durchgeführt

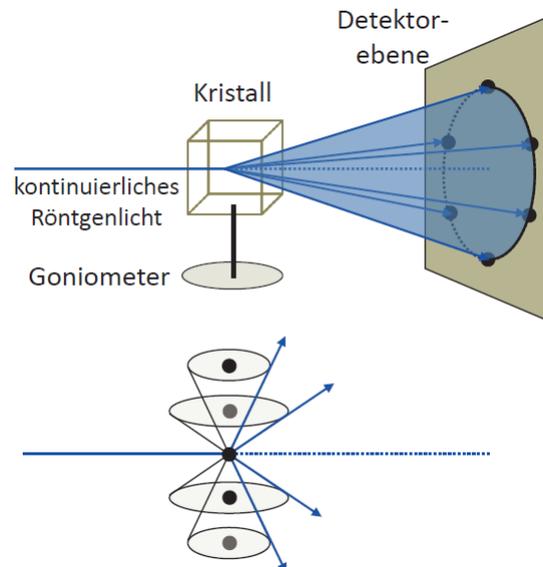


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung der Messgeometrie einer Laue-Messung (oben) und Darstellung der Lauekegel (unten), die zur Erklärung des Interferenzbildes herangezogen werden (aus R. Gross, A. Marx: *Festkörperphysik*).

wird. Hier wird Röntgenstrahlung mit einem kontinuierlichen Spektrum (weißes Röntgenlicht) verwendet, während die Orientierung zwischen Röntgenstrahl und Kristall konstant bleibt. In Abbildung 1.4 ist oben die Messgeometrie verdeutlicht. Der Röntgenstrahl trifft auf den Kristall und dahinter wird das Interferenzmuster auf einem Schirm detektiert.

Die Entstehung des Punktmusters kann mit Hilfe des unteren Teils von Abbildung 1.4 nachvollzogen werden. In einer Dimension ist die Bragg-Bedingung für eine koaxiale Kegelfamilie erfüllt. In drei Dimensionen ist die Bedingung dann auf den gemeinsamen Punkten drei aufeinander senkrecht stehender Kegelfamilien erfüllt. Das Punktmuster stellt also gerade die Schnittpunkte der Kegelfamilie dar. Jedem einzelnen Punkt können die entsprechenden  $h, k, l$  Werte zugeordnet werden.

## Precession-Methode

Die Precession-Methode wurde von Martin J. Buerger als Alternative zur Laue-Aufnahme entwickelt. Bei dieser Messung wird die Geometrie der reziproken Ebenen nicht verzerrt auf dem Schirm abgebildet. Die Methode beruht auf einer synchronisierten Präzessionsbewegung des Einkristalls und des Detektorfilms, sodass sich die Orientierung der darzustellenden reziproken Ebene zum Film nicht ändert. Der große Vorteil bei dieser Methode besteht darin, dass eine

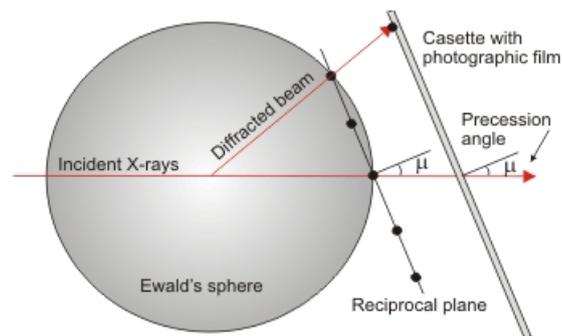


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung des Prinzips der Precession-Methode. Der Kristall und der Film werden um den Precession-Winkel  $\mu$  ausgelenkt und behält während der Rotation untereinander stets die gleiche Ausrichtung. Entnommen von <https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte06-en.html>; 24.03.2020.

einzelne reziproke Ebene winkeltreu auf dem Schirm abgebildet wird. Ist der Kristall bereits gut orientiert, lassen sich sowohl die Winkel als auch die Abstände der Gitterpunkte des reziproken Gitters einfach ausmessen und damit auf Gitterabstände und Winkel des Ortsgitters schließen.

## Neutronenstreuung

Aus der neutralen Ladung und einem Spin von  $1/2$  ergeben sich große Vorteile für die Neutronenstreuung. So haben Neutronen eine große Eindringtiefe in einen Festkörper, da es nicht zu einer Coulomb-Wechselwirkung kommt. Neutronen streuen also direkt am Kern der Atome und nicht, wie zum Beispiel die Photonen der Röntgenstrahlung, an der Elektronenhülle. Zusätzlich ist dank des Spins auch Streuung an magnetischen Momenten möglich. Die Wellenlänge der Neutronen steht über den Zusammenhang

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_n k_B T}} \quad (1.17)$$

in direkter Verbindung mit der thermischen Energie  $E = k_B T$ . Die Wellenlänge der Neutronen lässt sich also über die Temperatur charakterisieren und in verschiedene Kategorien einteilen, wie in Tabelle 1.1 dargestellt. Zur Untersuchung von Festkörpern eignen sich also insbesondere thermische Neutronen.

Tabelle 1.1: Temperaturabhängigkeit der Wellenlänge von Neutronen (aus T. Brückel *et al.*: *Neutron Scattering: Lectures*)

	Temperaturbereich in K	Wellenlängenbereich in Å
ultrakalt	< 0,01	> 400
sehr kalt	0,01 – 0,5	40 – 400
kalt	0,5 – 60	4 – 40
thermisch	60 – 1200	0,9 – 4
heiß	1200 – 10500	0,3 – 0,9

Während der atomare Streufaktor bei der Röntgenstrahlung systematisch mit der Ordnungszahl korreliert ist, hängt er für Neutronen stark vom jeweiligen Kern ab. So kann der atomare Streufaktor für zwei benachbarte Elemente des Periodensystems und sogar für zwei Isotope des gleichen Elements sehr unterschiedlich sein.

Ein spezifischer Vorteil von Neutronen ist die Tatsache, dass leichte Elemente, insbesondere Wasserstoff, ein großes Streuvermögen haben. Man benutzt Neutronenbeugung deshalb mit Vorliebe für die Lokalisierung von Wasserstoffatomen in Kristallgittern. Dies kann allerdings auch nachteilig sein, wenn viele leichte Elemente in einer Elementarzelle enthalten sind.

## 2 Versuchsdurchführung

### Probenherstellung

Am ersten Versuchstag wird mit der Züchtung von Einkristallen begonnen. Zur Herstellung der Einkristalle wird eine gesättigte Salzlösung angesetzt. Dafür stehen eine Kochplatte und ein Magnetrührer zur Verfügung. Aus den Kristallen, die sich in der Lösung bilden, können geeignete Proben ausgewählt werden. Die Einkristalle werden erst am zweiten Versuchstag für die Laue-Messungen benötigt.

### Pulverdiffraktometrie

Nach der Herstellung der Einkristalle erfolgt eine Einführung in die Röntgenanlage zur Messung von Pulverproben.

Es soll der Einfluss der Korngröße einer Probe auf die Linienbreite der Bragg-Peaks untersucht werden. Dazu werden als erstes ausgewählte Reflexe eines grob gemörserten Siliziumpulvers gemessen. Im Anschluss werden die gleichen Peaks an einer nanokristallinen Siliziumprobe untersucht. Mit Hilfe der Scherrer-Formel soll eine Abschätzung der Korngröße vorgenommen werden. Fitten Sie die jeweiligen Peaks dafür mit einer geeigneten Funktion und bestimmen Sie so die Linienbreite (FWHM) und die Position.

Anschließend wird eine Pulverprobe eines unbekanntes Salzes präpariert und es wird ein Diffraktogramm aufgenommen. Das Diffraktogramm dieser Probe soll analysiert werden. Dazu bestimmen Sie:

- die Streuwinkel der beobachteten Reflexe,

- die Reflexindizes  $h$ ,  $k$  und  $l$

- und den Wert des Gitterparameters.

Vergleichen Sie den so ermittelten Wert des Gitterparameters mit Literaturwerten verschiedener

Salze um eine begründete Zuordnung vornehmen zu können. Leiten Sie zur Bearbeitung dieser Aufgabe die Formel

$$\sin^2(\theta) = \left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2 (h^2 + k^2 + l^2) \quad (2.1)$$

her. Welche Annahme müssen Sie dafür treffen?

Ordnen Sie den beobachteten Reflexen die  $h$ -,  $k$ - und  $l$ -Werte zu. Anschließend können daraus der Gittertyp und die Gitterparameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  bestimmt werden. Welche Veränderungen an der Probe sind nach der Messung festzustellen? Analysieren und erklären Sie diese Veränderungen und berücksichtigen Sie die Beobachtungen bei der Bestimmung des Salzes.

## Orientierung eines Einkristalls

Am zweiten Versuchstag wird der von Ihnen präparierte Einkristall mit Hilfe von Laue-Aufnahmen orientiert. Die Laue-Bilder werden zunächst entwickelt. Dies geschieht mit Hilfe von einem Entwickler-Bad, einem Stopp-Bad und einem Fixier-Bad. Der durch die Röntgenstrahlung belichtete Film wird in der Dunkelkammer zunächst so markiert, dass die Orientierung des Films auch nach der Entwicklung noch eindeutig erkennbar ist. Anschließend wird er für einige Minuten in das Entwickler-Bad gelegt. Während dieser Zeit kann der neue Film vorbereitet und in die Filmkassette gelegt werden. Zur Kontrolle des Entwicklungsstandes des Filmes im Entwickler-Bad kann dieser mit der Zange vor die rote Lampe gehalten werden. Sobald ein Punktmuster eindeutig zu erkennen ist, kann der Film in das Stopp-Bad gelegt werden. Nach kurzem Warten wird der Film dann in das Fixier-Bad gelegt und es wird wieder einige Minuten gewartet. Sobald der Film fertig entwickelt ist, kann er mit Wasser abgespült werden und zum Trocknen an die Seite gestellt werden. Der Entwickler und der Fixierer können wieder in ihre Behälter zurück gegossen werden. Dabei ist unbedingt darauf zu achten, dass die beiden Lösungen nicht in Berührung kommen.

Das entwickelte Bild wird eingescannt und mit dem Programm OrientExpress ausgewertet. Eine Einweisung in das Programm erhalten Sie am Versuchstag von dem betreuenden Assistenten. Nach der Orientierung des Kristalls wird noch eine Precession-Aufnahme gemacht. Anhand dieser Aufnahme soll die Gitterkonstante des Kristalls bestimmt werden.

## CHAPTER

# 5

## DIFFRACTION BY VERY SMALL CRYSTALS

As in the preceding chapter, our discussion will again be based on the results of calculations on the reciprocal space corresponding to the object [Section 4.4, Eq. (4.28)]. We shall now consider the case where the diffraction domain surrounding each lattice point is large enough to be investigated, despite the limitations inherent to any experiment. This will be the case if the crystal is at most of the order of  $0.1\mu$  in size.

The diffraction spots obtained with single crystals, as well as the lines given by crystalline powders, become *broader* as the crystal size decreases. This phenomenon provides an experimental method for determining the size of submicroscopic crystals. Let us first establish in a very elementary way the effect of crystal size on the diffraction pattern.

### 5.1. Elementary Theory. The Scherrer Equation

The effect of crystal size on the diffraction pattern is analogous to a well-known phenomenon connected with optical gratings: the position of the diffraction maximum depends only on the groove spacing, but the width of the line decreases as the number of grooves increases [1]. In the case of X-rays it is the number of reflecting lattice planes which is the important factor. The following elementary calculation is identical to that for the resolving power of optical gratings [2].

Let us consider a crystal having the form of a thin plate of large area consisting of  $N$  lattice planes of spacing  $d$ , as in Figure 5.1. We con-

121

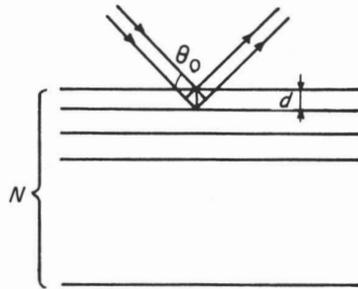


FIGURE 5.1. Diffraction by  $N$  lattice planes.

Consider an incident ray of wavelength  $\lambda$  at the Bragg angle of incidence  $\theta_0$ , such that  $\lambda = 2d \sin \theta_0$ . If  $A$  is the amplitude diffracted by a single lattice plane, then the reflected ray has an amplitude  $NA$  since the waves originating at the  $N$  planes are exactly in phase. Now let the angle of incidence change to  $\theta_0 + \epsilon$ . The path difference from one plane to the following is then

$$2d \sin(\theta_0 + \epsilon) = \lambda + 2d\epsilon \cos \theta_0.$$

We must therefore add together  $N$  waves of the same amplitude but with phase differences of

$$2\Phi = \frac{4\pi d}{\lambda} \epsilon \cos \theta_0. \tag{5.1}$$

The Fresnel construction of Figure 5.2 shows that the vectors representing the wavelets determine a circle of radius  $A/(2 \sin \Phi)$ , each vector subtending an angle  $2\Phi$  at the center. The sum of all these vectors subtends an angle of  $2N\Phi$ , and its modulus, which is equal to the required amplitude, is

$$\mathcal{A} = A \frac{\sin N\Phi}{\sin \Phi} = A \frac{\sin(2\pi Nd\epsilon \cos \theta_0/\lambda)}{\sin(2\pi d\epsilon \cos \theta_0/\lambda)}. \tag{5.2}$$

FIGURE 5.2. Fresnel construction for the amplitude resulting from the diffraction by  $N$  lattice planes.

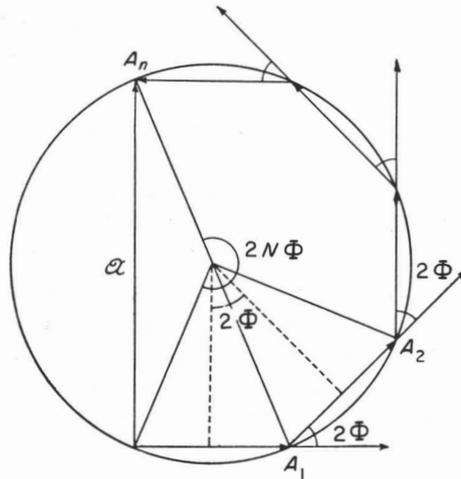
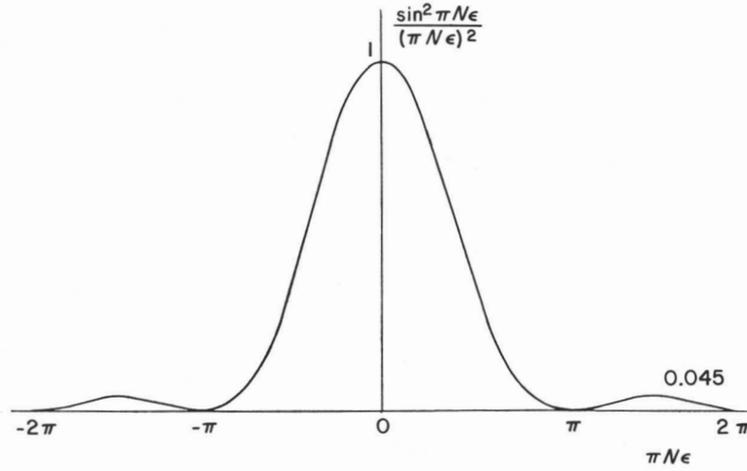


FIGURE 5.3. The function  $\frac{\sin^2 N\Phi}{(N\Phi)^2} \simeq \frac{1}{N^2} \frac{\sin^2 N\Phi}{\sin^2 \Phi}$  for small values of  $\Phi$ .



The intensity reflected in the direction  $\theta_0 + \epsilon$  is

$$I(\epsilon) = A^2 \frac{\sin^2 N\Phi}{\sin^2 \Phi}.$$

This function, which is found in many diffraction calculations, is shown in Figure 5.3. It becomes nearly zero for  $N\Phi > \pi$  or for

$$\epsilon > \frac{\lambda}{2Nd \cos \theta_0}.$$

The width of the angular domain of reflection is thus inversely proportional to  $Nd$ , or to the thickness of the crystal.

The line width is defined in two different ways. First, we can consider the value of  $\epsilon$ , or of  $\Phi$  as given in Eq. (5.1), such that the intensity is one half of its maximum value. This  $\Phi$  is such that

$$\frac{\sin^2 N\Phi}{\sin^2 \Phi} \cong N^2 \frac{\sin^2(N\Phi)}{(N\Phi)^2} = \frac{N^2}{2}.$$

From tables for this function we find that

$$N\Phi = 0.444\pi,$$

and therefore

$$\epsilon_{(I=1/2)} = \frac{0.222\lambda}{Nd \cos \theta_0}.$$

If the angle of incidence increases by  $\epsilon$ , the angle of diffraction between

the incident and reflected rays increases by  $2\varepsilon$ . The angular width at half maximum is then  $\Delta'(2\theta) = 4\varepsilon$  and, if  $L = Nd$  is the thickness of the crystal,

$$\Delta'(2\theta) = \frac{0.9\lambda}{L \cos \theta_0}. \quad (5.3)$$

The second definition of line width is more convenient for theoretical calculations: the *integral width of the line* is that of a line of rectangular profile which would have the maximum and integral values of the observed line. Thus

$$\Delta(2\theta) = \frac{2 \int I(\varepsilon) d\varepsilon}{I_{\max}} = \frac{2\lambda}{2\pi d \cos \theta_0} \cdot \frac{\int I(\Phi) d\Phi}{I(0)}$$

Now

$$I(0) = N^2 A^2$$

and

$$\int I(\Phi) d\Phi = A^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 N\Phi}{\Phi^2} d\Phi = N\pi A^2,$$

so that

$$\Delta(2\theta) = \frac{\lambda}{L \cos \theta_0}. \quad (5.4)$$

It will be seen from Eqs. (5.3) and (5.4) that the two definitions are quite similar, because of the shape of the function  $I(\varepsilon)$ .

The second formula, which we shall normally use, is called the *Scherrer formula*. We have demonstrated it in the special case of a thin plate of crystal cut parallel to the lattice planes. In the case of a line in a powder pattern whose observed integral width is  $\Delta(2\theta)$ , the quantity  $\Delta(2\theta)$  corresponds to a length  $L$ , according to Eq. (5.4). The calculations of the following paragraphs will show that this is a good approximation for the size of the powder grains, and we shall call it the *apparent size of the grains*.

For  $\theta = 20^\circ$ ,  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$  (Cu  $K\alpha$ ), and with a camera 60 mm in radius, the line width is 0.2 mm for  $L = 500 \text{ \AA}$ . Because of the line width arising from geometrical factors, this is about the minimum width which can be observed without special precautions. It is therefore not easy to use the widths of the Debye-Scherrer lines to determine the sizes of small crystals larger than a few hundred Ångströms. For very small crystals, however, the lines become very broad and weak, and therefore difficult to observe. For example, with the above experimental conditions and  $L = 10 \text{ \AA}$ , the line has a width of 8 mm: it is a broad diffuse ring which can hardly be distinguished from the background. The method can therefore be applied to crystals of approximately 10 to 1,000 Å in size (Figure 5.8).