

GRUNDZÜGE DER KRISTALLOGRAPHIE

11. Übung: Röntgenbeugung am Kristallpulver I

Moderne Pulverdiffraktometer arbeiten im Standardfall mit der $\theta/2\theta$ -Geometrie nach Bragg-Brentano. Die „Pulver“ (Partikeldurchmesser typischerweise im μm -Bereich) werden (in der Regel) als Flachpräparate oder in Kapillaren gemessen. Die Diffraktogramme werden elektronisch erfasst und die Auswertung durch Software-Pakete und Datenbanken unterstützt. Abbildung 1 zeigt ein modernes, modular aufgebautes Pulverdiffraktometer.



Abb. 1: Pulverdiffraktometer

Aufgabe 1:

Leiten Sie mit Hilfe einer Prinzipskizze die Braggsche Gleichung ab. Erläutern Sie die in der Gleichung auftretenden Größen.

Aufgabe 2:

Skizzieren Sie eine Röntgenröhre und ihr Emissionsspektrum. Erläutern Sie beide Skizzen kurz und erklären Sie dabei auch den Entstehungsprozess der Röntgenstrahlung.

Aufgabe 3:

- a) Gegeben ist die quadratische Form für den orthorhombischen Fall:

$$Q_{hkl}^{orthorhom.} = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Leiten Sie hieraus die quadratische Form für den tetragonalen Fall ab. Welche geometrischen Bedingungen gelten für die Elementarzelle in diesen Kristallsystemen?

- b) Vanadiumarsenid V_3As_2 kristallisiert in der Raumgruppe $P\frac{4}{m}$. In der folgenden Tabelle sind für Vanadiumarsenid einige mittels Röntgenpulverdiffraktion ermittelte Netzebenenabstände d_{hkl} zusammen mit den entsprechenden Intensitäten angegeben. Bei der Messung wurde $Cu_{K_{\alpha_1}}$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von 1.5406 \AA verwendet.

| Reflex hkl | Netzebenenabstand d_{hkl} [Å] | Intensität [counts/sec] |
|-----------------|------------------------------------|----------------------------|
| 100 | 9.4128 | 100 |
| 110 | 6.6559 | 2600 |
| 200 | 4.7064 | 500 |
| 210 | 4.2095 | 600 |
| 220 | 3.3279 | 20300 |
| 101 | 3.1445 | 12700 |
| 300 | 3.1376 | 12800 |

Bestimmen Sie mit den gegebenen Informationen die Gitterparameter von Vanadiumarsenid und geben Sie die Werte für $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ an.

- c) Ein weiterer Reflex mit einer Intensität von 275 counts/sec befindet sich im Diffraktogramm bei $2\theta = 24^\circ$ (Genauigkeit: $\pm 0.1^\circ$). Gehört dieser Reflex zu Vanadiumarsenid oder zu einer Fremdphase? - Warum?

Aufgabe 4:

Hinweis: Bei dieser Aufgabe ist zu beachten, dass man bei der qualitativen Phasenanalyse mit Hilfe einer Datenbank über die d -Werte (und relativen Intensitäten) der drei stärksten Reflexe versucht, die Substanz zu identifizieren. Falls dies zu keinem eindeutigen Ergebnis führt, erfolgt die endgültige Bestimmung über die restlichen Reflexpositionen.

Sie sollen die Substanz FeSi_2 synthetisieren, von der eine JCPDS-ICDD-Karte existiert (Abb. 2). Geringe Variation der Synthesebedingungen führt allerdings zu verschiedenen Phasen mit ähnlichen Röntgen-Pulverdiffraktogrammen. Welches der drei abgebildeten Pulverdiffraktogramme (Abb. 3 bis 5) stammt von der gewünschten Substanz? Begründen Sie Ihre Aussage.

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme haben Sie an einem Diffraktometer mit Cu-Röhre mit einer Wellenlänge $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ gemessen.

| | | | | 2-theta | Int. | h k l |
|--|--|--|--|---------|------|-------|
| FeSi ₂ | | | | 17.252 | 39 | 0 0 1 |
| Iron Silicide | | | | 33.229 | 2 | 1 0 0 |
| Ferdisilicite, syn [NR] | | | | 37.668 | 59 | 1 0 1 |
| | | | | 47.712 | 51 | 1 1 0 |
| | | | | 48.969 | 100 | 1 0 2 |
| Rad: CuKα1 Lambda: 1.540598 Filter: Mono. d-sp: Diff. | | | | 51.124 | 12 | 1 1 1 |
| Cutoff: 17.7 Int: Diffractometer I/Icor: | | | | 53.471 | 11 | 0 0 3 |
| Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 21 73 (1985) | | | | 60.448 | <1 | 1 1 2 |
| | | | | 64.446 | 3 | 1 0 3 |
| Sys: Tetragonal S.G.: P4/mmm (123) | | | | 69.764 | 12 | 2 0 0 |
| a: 2.69392(2) b: c: 5.1361(3) A: C: 1.9066 | | | | 72.468 | 3 | 2 0 1 |
| A: B: C: Z: 1 mp: | | | | 73.707 | 6 | 0 0 4 |
| Ref: Ibid. | | | | 74.466 | 10 | 1 1 3 |
| Dx: 4.99 Dm: SS/FOM: F27=59(.012,39) | | | | 82.095 | 6 | 2 1 1 |
| | | | | 89.835 | 1 | 2 1 2 |
| ea: nwb: ey: Sign: 2V: | | | | 92.678 | 6 | 1 1 4 |
| Ref: | | | | 93.379 | 4 | 2 0 3 |
| | | | | 102.836 | 2 | 2 1 3 |
| Color: Dark gray | | | | 106.747 | 2 | 1 0 5 |
| Peak height intensities. The mean temperature of data collection was 24.8 C. | | | | 107.959 | 2 | 2 2 0 |
| The sample was obtained from Cerac, Inc., Milwaukee, Wisconsin, USA. It | | | | 111.974 | 4 | 2 0 4 |
| contained some FeSi. CAS no.: 12022-99-0. An orthorhombic low temperature | | | | 121.124 | <1 | 3 0 1 |
| phase, stable below 915 C was observed by Bucksch, R., Z. Naturforsch., Teil | | | | 122.495 | <1 | 2 1 4 |
| A, 22 2124 (1967). sigma(lobs)=+/-4. FeSi ₂ type. Also called: | | | | 129.459 | 2 | 3 1 0 |
| iron disilicide. W used as internal standard. PSC: tP3. To replace 22-1113. | | | | 130.669 | 3 | 3 0 2 |
| Structure reference: Aronsson, B., Acta Chem. Scand., 14 1414 (1960). Mwt: | | | | | | |
| 112.02. Volume[CD]: 37.27. | | | | | | |

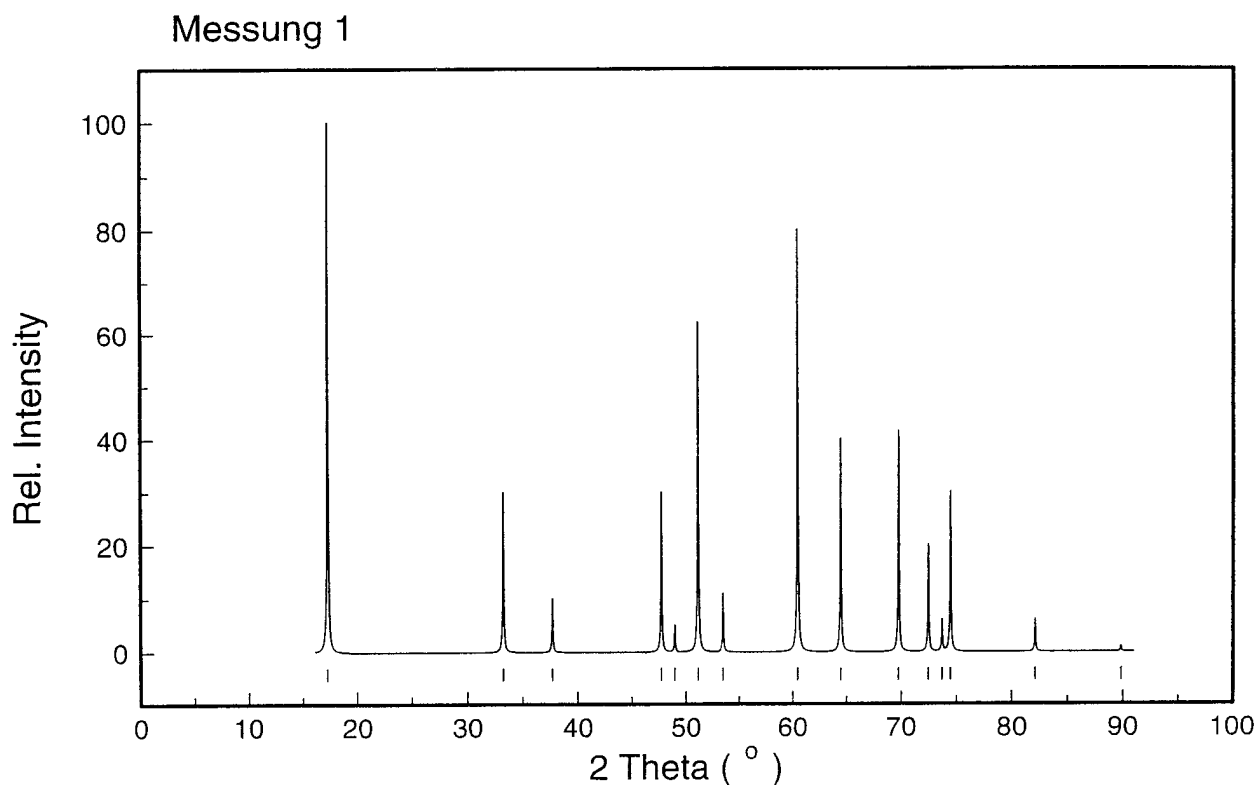
Abb. 2: JCPDS-ICDD-Karte von FeSi₂

Abb. 3: 1. Röntgenpulverdiffraktogramm

Messung 2

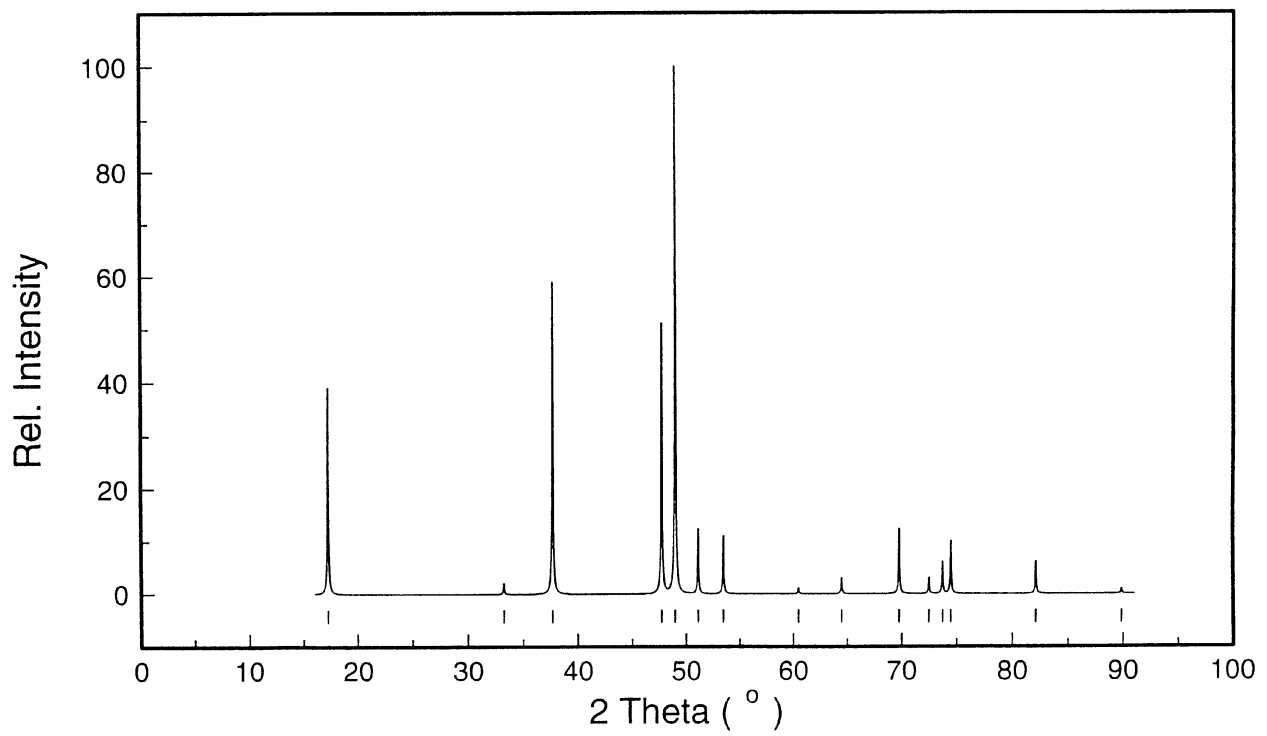


Abb. 4: 2. Röntgenpulverdiffraktogramm

Messung 3

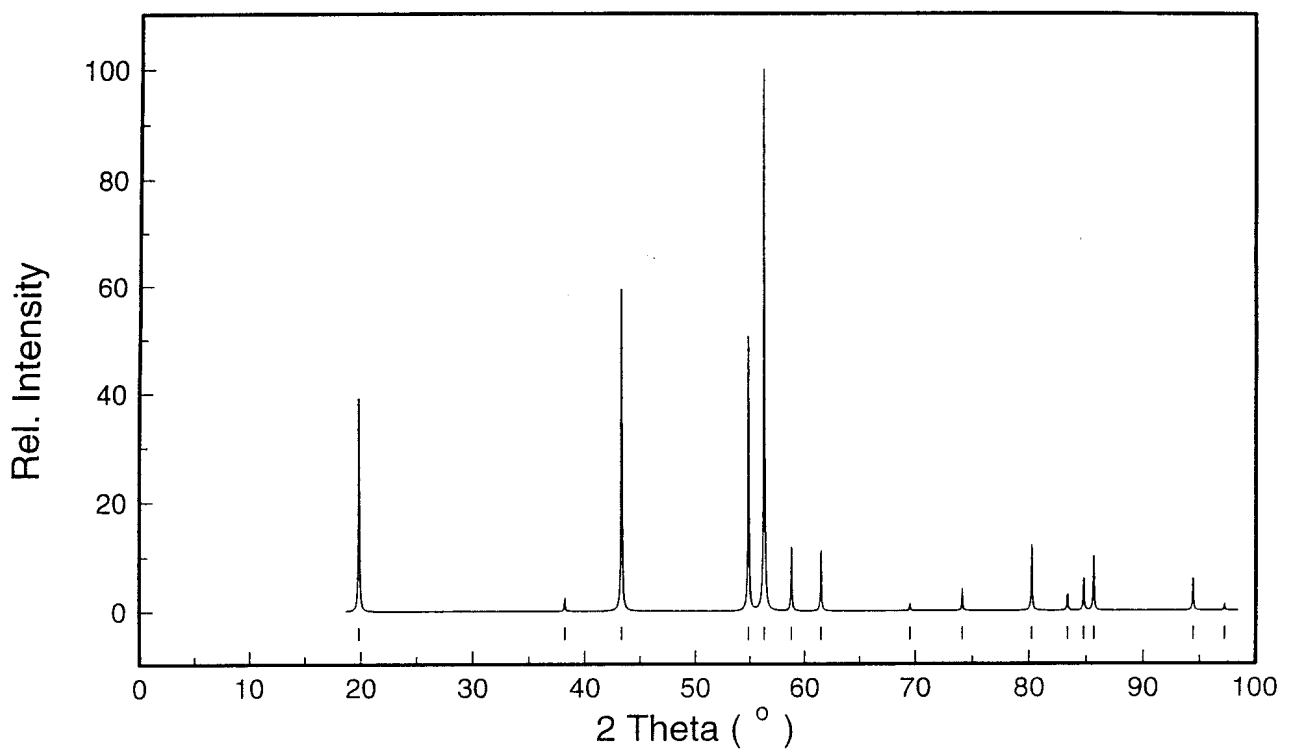


Abb. 5: 3. Röntgenpulverdiffraktogramm