



**FRIEDRICH-SCHILLER-  
UNIVERSITÄT  
JENA**

Ausarbeitung zum Versuch

## Debye - Scherrer - Verfahren

Martin Beyer und Vanessa Huth

Abgabe: 05. November 2019

Betreuer: Dr. Uschmann

Bewertung und Ausarbeitung:

Protokollführung und Form:

Ergebnisse, Auswertung und Interpretation:

Bemerkungen und Hinweise des Betreuers:

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Röntgenstrahlung . . . . .	3
2.2	Kristallographie . . . . .	5
2.2.1	Millersche Indizes und Netzebenen . . . . .	5
2.2.2	Laue-Gleichungen und Bragg'sche Bedingung . . . . .	6
2.3	Das Debye-Scherrer Verfahren . . . . .	7
<b>3</b>	<b>Versuchsdurchführung</b>	<b>8</b>
3.1	Aufnahme der Beugungsbilder . . . . .	8
3.2	Entwicklung des Röntgenfilms . . . . .	8
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>9</b>
4.1	Salzstruktur mit Nickelfilter . . . . .	9
4.1.1	Indizierung der Reflexe . . . . .	9
4.1.2	Auslöschungsregeln . . . . .	10
4.1.3	Bestimmung der Gitterkonstante . . . . .	11
4.1.4	Korrektur nach Hadding . . . . .	12
4.1.5	Extrapolation, Gitterkonstanten- und Substanzbestimmung . . . . .	13
4.1.6	Maximale Probenabsorption . . . . .	14
4.2	Salzstruktur ohne Nickelfilter . . . . .	16
4.3	Metalldraht mit Nickelfilter . . . . .	17
4.4	Bestimmung der Reflexintensitäten . . . . .	19
4.5	Wertung des Debye-Scherrer-Verfahrens . . . . .	20
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>20</b>

# 1 Aufgabenstellung

## Aufgabe 1

Es sollen zwei Diffraktogramme einer polykristallinen kubischen Substanz mit einer Debye-Scherrer-Kamera aufgenommen werden, einmal ohne und einmal mit einem geeigneten Absorptionsfilter für die Röntgenspektrallinien von Kupfer. Anschließend sind die DEBYE-SCHERRER-Ringe beider Aufnahmen den  $K\alpha$ - und  $K\beta$ -Linien zuzuordnen. Durch Zuordnung der Gitterkonstanten soll die untersuchte Substanz identifiziert werden. Dafür müssen die Reflexe indiziert, systematische Auslöschungen benannt und eine ausführliche Fehlerdiskussion der Gitterkonstanten unter Verwendung eines geeigneten Extrapolationsverfahrens durchgeführt werden.

## Aufgabe 2

Die maximale Probenabsorption soll unter Annahme der Festkörperdichte für die Probe berechnet werden. Bei der Benutzung einer Glaskapillare als Probenhalter soll auch deren Absorption für die verwendete charakteristische Strahlung berechnet werden. Anschließend ist das Ergebnis im Zusammenhang mit den Ergebnissen aus Aufgabe 1 zu diskutieren.

## Aufgabe 3

Eine Berechnung der Reflexintensitäten soll durchgeführt und mit den aus der Filmtransmission ermittelten Intensitätsverhältnissen verglichen werden.

## Aufgabe 4

Das getestete Röntgen-Analyse-Verfahren nach Debye und Scherrer (als nicht nur rein „historische“ Methode der Pulverdiffraktometrie) soll gewertet werden.

# 2 Grundlagen

## 2.1 Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlen wurden 1895 von WILHELM CONRAD RÖNTGEN entdeckt und stellen einen Teil des elektromagnetischen Spektrums im Bereich von  $\lambda = 5 \text{ pm} \dots 1 \text{ nm}$  dar. Sie zeichnen sich durch ihre hohe Photonenenergie und ein großes Durchdringungsvermögen aus. Die hohe Durchdringungsrate lässt sich zur zerstörungsfreien Untersuchung von Stoffen verwenden. Bei der im Versuch verwendeten Methode handelt es sich um eine Feinstrukturuntersuchung, wo beim Durchgang der Röntgenstrahlen durch kristalline Substanzen charakteristische Beugungserscheinungen zu beobachten sind.

Da die Brechzahl in allen Materialien im Röntgenbereich sich kaum von 1 unterscheidet, lassen sich keine optischen Bauelemente wie Prismen oder Linsen verwenden. Stattdessen wird die BRAGG-Reflexion an ebenen Kristallen genutzt.

Die Röntgenstrahlung in diesem Versuch wird durch eine Röntgenröhre erzeugt, wo in einem evakuierten Raum mithilfe hoher Spannungen an einer Kathode Elektronen herausgelöst, fokussiert und auf eine Anode beschleunigt werden.

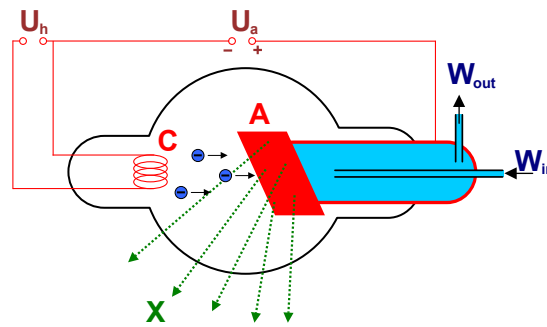
Beim Aufschlagen auf die Anode werden die Elektronen abgebremst und strahlen Energie in Form von elektromagnetischen Wellen ab. Idealerweise würde die gesamte kinetische Energie in Röntgenstrahlung umgewandelt werden.

$$eU = E_{\text{kin}} = h \cdot \nu_{\text{max}} = \frac{hc}{\lambda_{\text{min}}} \quad (2.1)$$

Allerdings wird ein großer Teil der kinetischen Energie in Wärme umgesetzt, sodass die Anode gekühlt werden muss. Der schematische Aufbau einer Röntgenröhre ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

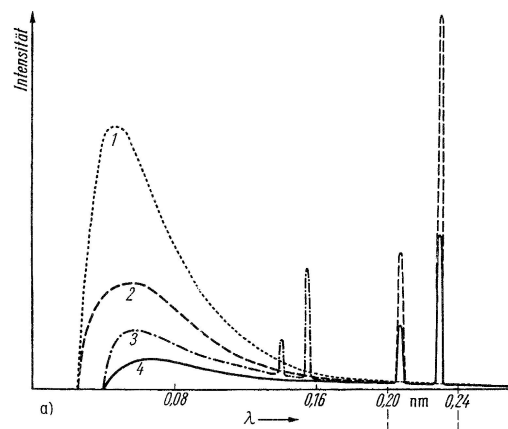
Das Emissionsspektrum der Anode wird durch ihr Material und der Beschleunigungsspannung der Röntgenröhre bestimmt und setzt sich aus zwei Komponenten zusammen.

Die erste Komponente wird „weiße Röntgenstrahlung“ genannt und erscheint allein durch das



**Abbildung 2.1:** Schematischer Aufbau einer Röntgenröhre nach [5]. Da beim Aufprall der Elektronen viel Wärme entsteht, muss die Anode mithilfe eines Wasserzuflusses  $W_{in}$  gekühlt werden.

Abbremsen der Elektronen in der oberflächenschicht des Targets. Die zweite Komponente bildet die charakteristische Röntgenstrahlung, die normalerweise aus zwei Linien besteht. Hier geschehen Übergänge zwischen den inneren Schalen der Atome des Targets. Gewöhnlich sind die Schalen vollständig mit Elektronen besetzt, jedoch können die hochenergetischen eingeschossenen Elektronen die gebundenen Elektronen herausschlagen und dort freie Energieniveaus erzeugen. In diese können anschließend Elektronen höherer Niveaus unter Photonenemission übergehen. Diese Linien fester Frequenz werden im Spektrum als  $K_\alpha$ - bzw. als  $K_\beta$ -Linien bezeichnet (siehe Abbildung 2.2). Das 'K' steht für die Schale, die besetzt wird und der Index beschreibt, aus welcher Schale das Elektron kam, welches den Platz besetzt. Für  $\alpha$  handelt es sich um die nächstliegende L-Schale.



**Abbildung 2.2:** Brems- und charakteristisches Spektrum von Röntgenröhren mit verschiedenem Anodenmaterial. Bei der größten Emissionslinie handelt es sich um die  $K_\alpha$ -Linien. Bei  $\lambda = 0,21 \text{ nm}$  befinden sich die  $K_\beta$ -Linien. [3, S.361]

Damit sich aus dem breiten Spektrum einer Röntgenröhre eine möglichst monochromatische Linie ergibt, wird meist ein Filter verwendet, um die weiße Bremsstrahlung und höhere charakteristische Linien wie  $K_\beta$  auszublenken. Hierbei wird ausgenutzt, dass bei dem Durchgang durch ein Medium die Röntgenstrahlung zum Teil nach einem Exponentialgesetz absorbiert wird.

$$I = I_0 \exp(-\mu d) \quad (2.2)$$

Hierbei bezeichnet  $I$  die Intensität nach dem Durchdringen der Schicht der Dicke  $d$  mit dem Absorptionskoeffizienten  $\mu$ . Das Absorptionsspektrum der Elemente weist eine Kantenstruktur auf. Die  $K_\beta$ -Strahlung eines Elements der Ordnungszahl  $Z$  kann durch den Einsatz eines

Absorptionsfilters bestehend aus einem Element mit  $Z - 1$  eliminiert werden, da sich Absorptionskante und  $K_\beta$ -Linie überdecken. Das im Versuch verwendete Target ist Kupfer, weshalb sich ein Absorptionsfilter aus Nickel anbietet.

## 2.2 Kristallographie

Festkörper lassen sich in verschiedene Klassen einteilen. Ein spezielles Kriterium stellt ihre räumliche Struktur dar. Dabei wird unterschieden zwischen Einkristallen, polykristallinen Festkörpern, amorphen Festkörpern und Flüssigkristallen [1]. Im Folgenden wird sich auf die Einkristalle beschränkt, bei denen die Orte der Atome durch ein periodisches Gitter von Raumpunkten beschreibbar ist. Für ideale Einkristalle erstreckt sich das periodische Gitter über den gesamten Kristall. Dies wird Fernordnung genannt.

Für die analytische Beschreibung wird dem Gitter ein Koordinatensystem zugrunde gelegt. Der Nullpunkt wird in einen beliebigen Gitterpunkt gesetzt und die Ortsvektoren  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  zu den drei Nachbarn stellen die Basis des Gitters dar. Die Beträge der Vektoren  $a_0, b_0, c_0$  und die entsprechenden Winkel zwischen den Vektoren  $\alpha, \beta, \gamma$  werden als Gitterkonstanten bezeichnet. Das Parallelipiped, welches sich aus den drei Basisvektoren aufbaut, wird Elementarzelle genannt. Lässt sich das gesamte Gitter, durch Translationen einer Elementarzelle aufbauen,

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \cdot \mathbf{a}_i \quad \text{mit } n_i \in \mathbb{Z} \quad (2.3)$$

so wird es auch Translationsgitter genannt [1]. Da die Wahl der Elementarzelle nicht eindeutig ist, werden die Achsen des Gitters so gewählt, dass die Translationen möglichst *kurz* sind. Unter dieser Voraussetzung lassen sich alle Einkristalle in sieben verschiedene Achsensysteme einteilen:

**Tabelle 2.1:** Einteilung der Einkristalle in Achsensysteme nach [3].

Gitterart	Gittervektoren	Gitterwinkel
Triklin	$a_0 \neq b_0 \neq c_0 \neq a_0$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \alpha$
Monoklin	$a_0 \neq b_0 \neq c_0 \neq a_0$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$
Rhombisch	$a_0 \neq b_0 \neq c_0 \neq a_0$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a_0 = b_0 \neq c_0$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Rhomboedrisch	$a_0 = b_0 = c_0$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Tetragonal	$a_0 = b_0 \neq c_0$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Kubisch	$a_0 = b_0 = c_0$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Werden diese Achsensysteme den möglichen Translationsgittern zugrunde gelegt, ergeben sich 14 Elementarzellen oder BRAVAIS-Gitter.

Im Rahmen des Versuchs werden nur die kubischen Gitter betrachtet, woraus folgt, dass nur eine Gitterkonstante ermittelt werden muss.

$$a_0 = b_0 = c_0 =: a_0 \quad (2.4)$$

### 2.2.1 Millersche Indizes und Netzebenen

Eine Möglichkeit zur Beschreibung einer Kristallfläche ist ihren Bezug auf ein bestimmtes Achsensystem anzugeben. Durch drei Gitterpunkte wird eine *Netzebene* definiert. Die relative Ordnung wird durch die Schnittpunkte mit den Achsen festgelegt. Haben die Schnittpunkte die Form

$$S_1 = m_1 \mathbf{a} \quad S_2 = m_2 \mathbf{b} \quad S_3 = m_3 \mathbf{c}, \quad (2.5)$$

dann bilden die reziproken Werte multipliziert mit einer kleinsten ganzen Zahl  $p$ , welche die Kehrwerte zu teilerfremden ganzen Zahlen macht, die MILLER'schen *Indizes*.

$$h = \frac{p}{m_1} \quad k = \frac{p}{m_2} \quad l = \frac{p}{m_3} \quad (2.6)$$

Jedes Tripel  $(hkl)$  definiert eine Schar paralleler Netzebenen. Die Richtung der Ebenen wird durch die Ebenennormale  $\mathbf{n} = (h, k, l)$  bestimmt.

### 2.2.2 Laue-Gleichungen und Bragg'sche Bedingung

Treffen Röntgenstrahlen auf ein Elektron auf, wird dieses in Schwingung versetzt und oszilliert in Phase mit der Röntgenwelle und stellt ebenso eine Quelle von Kugelwellen dar, die miteinander interferieren. Wird ein Atom von der Röntgenwelle getroffen, so streut das gesamte Elektronen-Ensemble.

Die Beugung an einem Kristallgitter kann analog zur Begung an einem eindimensionalen Punktgitter betrachtet werden. Für einen Einfallswinkel  $\varphi_0$  paralleler Röntgenstrahlen auf das Gitter, die unter dem Winkel  $\varphi$  gebeugt wird ergibt sich aus der Forderung für konstruktiver Interferenz bei einem Gangunterschied von einem Vielfachen der Wellenlänge folgende Bedingung

$$a_0(\cos(\varphi) - \cos(\varphi_0)) = h \lambda. \quad (2.7)$$

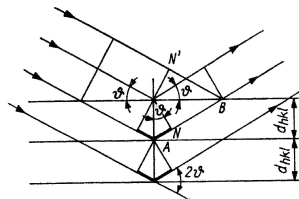
Da sich die Elementarzelle aus drei Punktgittern entlang der gewählten Koordinatenachsen aufbaut, ergeben sich aus (2.7) die LAUE-Gleichungen

$$\begin{aligned} a_0(\cos(\varphi_a) - \cos(\varphi_{a0})) &= h \lambda \\ b_0(\cos(\varphi_b) - \cos(\varphi_{b0})) &= k \lambda \\ c_0(\cos(\varphi_c) - \cos(\varphi_{c0})) &= l \lambda. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Die LAUE-Indizes  $(hkl)$  stellen dabei die mit der Beugungsordnung  $n$  multiplizierten MILLER-Indizes dar. Eine zu den LAUE-Gleichung äquivalente Bedingung ergibt sich, wenn die Beugung der Röntgenstrahlen als eine Reflexion an den Netzebenen des Gitters gedeutet wird. Dies führt zur BRAGG-Bedingung

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(\vartheta), \quad (2.9)$$

wobei  $\vartheta$  den Einfalls- und Reflexionswinkel an der Netzebenenchar beschreibt (siehe Abbildung 2.3).



**Abbildung 2.3:** Beugung eines Röntgenstrahlbündels an einer Netzebenenchar mit Abstand  $d_{hkl}$ . [3, S.367]

Der Abstand  $d$  einer Netzebenenchar parallel zum Normalenvektor  $\mathbf{n} = (h, k, l)$  ist abhängig von den Laue-Indizes und den Dimensionen der Elementarzelle und nimmt folgende Form an:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a_0}\right)^2 + \left(\frac{k}{b_0}\right)^2 + \left(\frac{l}{c_0}\right)^2}} \quad (2.10)$$

Für die im Versuch betrachteten kubischen Kristallgitter vereinfacht sich (2.10) zu

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.11)$$

### 2.3 Das Debye-Scherrer Verfahren

Beim Debye-Scherrer-Verfahren handelt es sich um ein Verfahren der Röntgenfeinstrukturanalyse. Hierbei wird monochromatische Röntgenstrahlung an einem pulverförmigen Präparat gebeugt. Aus den auf einem zylindrisch um die Probe, mit der Zylinderachse senkrecht zur Primärstrahlrichtung, eingelegten Röntgenfilm entstehenden Beugungsringen, deren Entstehung im Folgenden beschrieben wird. Lassen sich die BRAGG-Winkel  $\vartheta$ , der Gitterparameter  $a_0$  (für kubische BRAVAIS-Gitter) sowie die MILLER'schen Indizes der jeweiligen Ebenen bestimmen. Damit kann abschließend die Substanz identifiziert werden.

Das *Prinzip* des Versuchs soll mit Hilfe von Abb. 2.4 beschrieben werden. Das durch die Blende begrenzte monochromatische Strahlenbündel trifft auf die vorher in Stäbchenform gebrachte Pulverprobe. In dem feinkörnigen Pulver befinden sich unterschiedlich orientierte Kriställchen. Hier finden sich so nun stets Kriställchen, die zufällig so orientiert sind, dass sie für bestimmte Netzebenenscharen die BRAGG'sche Beugungsbedingung (2.9) für ein festes  $\lambda$  und jeweils festes  $d$ , erfüllen. Durch zusätzliches Drehen der Probe können weitere Variationen der Kristallorientierung erreicht werden.

Werden nun alle Kriställchen betrachtet, die für eine bestimmte Netzebenenschar (hkl) zufällig in Reflexionsstellung sind bzw. anders formuliert, die Netzebenen, die wegen der zufälligen Lage des betreffenden Kriställchens mit dem Primärstrahl den nach der BRAGG-Bedingung erforderlichen Winkel einschließen, reflektieren diese alle unter dem gleichen Winkel  $\vartheta_{hkl}$ , bzw gleichem Ablenkwinkel  $2 \cdot \vartheta_{hkl}$ . Durch die Vielzahl von Kriställchen bzw. Ebenen, an denen die Bedingung erfüllt ist, resultiert aus den sich ergebenden Strahlen ein Kegel um den Primärstrahl mit dem Öffnungswinkel  $4 \cdot \vartheta_{hkl}$ .

Da  $d$  für jede Netzebenenart unterschiedlich ist, treten mehrere Ringe auf dem Röntgenfilm auf. Jeder Debye-Ring entspricht dabei der Reflexion der Wellenlänge an einer Netzebenenart.

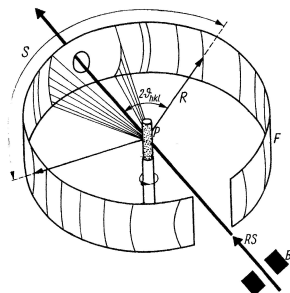


Abbildung 2.4: Strahlenverlauf beim Debye-Scherrer-Verfahren. [3, S.375]

Um die Schwierigkeit zu umgehen, dass der Filmdurchmesser nicht exakt gleich dem Kamera-durchmesser ist (Einfluss der Luftfeuchtigkeit etc.), wird das Verfahren von STRAUMANIS bei dem Einlegen des Films verwendet: Dabei wird der Film so in die Kamera gelegt, dass die Enden des Films in der Zylinderkammer mit dem Primärstrahl einen Winkel von etwa  $90^\circ$  einschließen. Bei der *Auswertung* wird nun der Abstand des Ein- und des Austrittsloches (A) bestimmt, der  $180^\circ$  entspricht. Mit Hilfe der Verhältnisgleichung

$$\frac{180^\circ}{A} = \frac{4\vartheta}{s} \quad (2.12)$$

kann dann mit der Kenntnis des Abstandes jeweils zweier zum gleichen Kegel gehörender Schnitt-tringe  $\Delta s$ , der BRAGGwinkel  $\vartheta$  bestimmt werden.

Für kubische Gitter wird wie folgt vorgegangen: Aus (2.9) und (2.11) ergibt sich durch Quadrierung:

$$\sin^2(\vartheta) = \left( \frac{\lambda}{2 \cdot a_0} \right)^2 (h^2 + k^2 + l^2). \quad (2.13)$$

Dabei kann  $\sin^2 \vartheta$  bei Kenntnis von  $\vartheta$  errechnet werden. Beim ersten Faktor auf der rechten Seite handelt es sich um eine Konstante, während der zweite Faktor eine ganze Zahl sein muss.  $\sin^2 \vartheta$  wird nun als Produkt aus konstanter und ganzer Zahl dargestellt, wobei bei der ganzen Zahl nur solche möglich sind, die nach den Auslöschungsregeln für das jeweilige Gitter auftreten können. Durch die größtmögliche Anzahl von Reflexen, die auf diese Art zugeordnet werden können, wird die Gitterart und aus der sich ergebenden Konstanten, der Gitterparameter  $a_0$  bestimmt.

### 3 Versuchsdurchführung

Für die Aufnahme der zwei Diffraktogramme wird die kristalline Substanz zunächst mithilfe eines Mörsers zu einem kleinen Pulver zerkleinert. Anschließend wird eine kleine Menge des Pulvers in eine 0,3 mm dicke Glaskapillare eingefüllt und diese mit einem Klebwachs an der Drehachse der DEBYE-SHERRER-Kamera befestigt. Dabei wird darauf geachtet, dass die Glaskapillare möglichst senkrecht aufgebracht ist und die Drehachse mittig ausgerichtet ist. Die Justage erfolgt mithilfe einer Justierlupe.

#### 3.1 Aufnahme der Beugungsbilder

In der Dunkelkammer wird unter Rotlicht der Röntgenfilm in die Kamera eingelegt, sowie Primärstrahlfänger und Blende wieder eingesetzt. Beim Einlegen des Films wird mit einer Schere die untere rechte Ecke des Films abgeschnitten, um die Orientierung des Films innerhalb der Kamera später rekonstruieren zu können.

Im weiteren Verlauf wird die DEBYE-SHERRER-Kamera auf die entsprechende Halterung in der Röntgenkamera gesetzt und der Motor zur Drehung des Präparats montiert.

Für die Aufnahmen wird eine Hochspannung von 35 kV mit einem Anodenstrom von 30 mA eingestellt. Die erste Probe wird ohne Filter 10 Minuten lang beleuchtet.

Für die zweite Probe wird ein Nickel-Filter eingesetzt und insgesamt 30 Minuten lang beleuchtet.

#### 3.2 Entwicklung des Röntgenfilms

Nach der Beleuchtung der Probe wird der Röntgenfilm in der Dunkelkammer aus der Kamera herausgeholt und entwickelt. Dafür wird der Film für 4 Minuten in das Entwicklerbad getaucht. Dabei wird der Film immer wieder leicht bewegt, um eine gleichmäßige Wirkung der Entwicklersubstanz zu gewährleisten.

Anschließend wird der Film kurz in einem Wasserbad gewässert und anschließend für 15 Minuten in ein Fixierbad getaucht. Zuletzt wird der Film erneut für weitere 20 Minuten in das Wasserbad gebracht und im Anschluss noch mit Netzmittel behandelt.



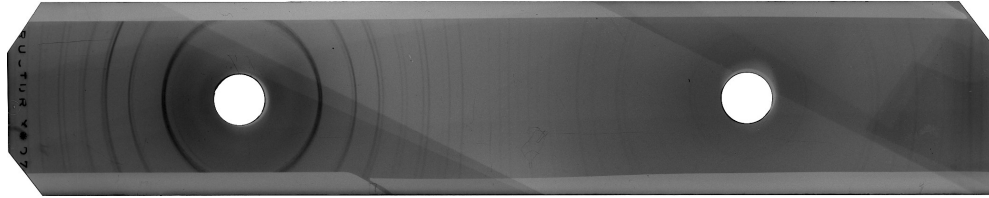
## 4 Ergebnisse und Diskussion

Es werden zwei Diffraktogramme einer gegebenen unbekannten polykristallinen kubischen Substanz mit einer DEBYE-SCHERRER Kamera aufgenommen. Dabei wird die Messung einmal mit und einmal ohne einen Nickel-Absorptionsfilter zur Herausfilterung der  $K_\beta$ -Linie durchgeführt. Im Vergleich beider Diffraktogramme wird nach Ausmessen der Linien festgestellt, dass sowohl mit, als auch ohne Filter die gleiche Anzahl von Linien auftreten. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass es sich bei allen auch ohne Filter auftretenden Linien um  $K_\alpha$ -Linien handelt.

### 4.1 Salzstruktur mit Nickelfilter

#### 4.1.1 Indizierung der Reflexe

Zuerst wird ein kristallines Salz untersucht, indem die Beugungsringe auf dem Röntgenfilm ausgemessen werden. Zunächst wird der Röntgenfilm dafür eingescannt. Das zugehörige Bild zeigt Abbildung 4.1.



**Abbildung 4.1:** Eingescannter Röntgenfilm der Aufnahme mit Verwendung eines Nickelfilters und einer Belichtungszeit von 30 min.

Die deutlich erkennbaren Streifen entstanden wahrscheinlich durch Belichtung der Filme mit normalen Licht, als sich ein weiterer Filmstreifen schräg über dem Röntgenfilm befand. Dieser Streifen hat jedoch keinen Einfluss auf das Ausmessen der Beugungsringe.

Jeweils rechts und links des Fängerloches wird die Position der Beugungsringe mithilfe des Programms *ImageJ* entlang einer festen, manuell eingefügten Mittellinie bestimmt und durch Mittelwertbildung die Position des Fängerloches berechnet. Die gleiche Berechnung erfolgt für die Beugungsringe um das Strahleingangsloch. Der Abstand beider Löcher ergab sich zu:

$$A = 3,529(13) \text{ inch.} \quad (4.1)$$

Aufgrund der großen Anzahl an Beugungsringen erfolgt die Bestimmung des Fehlers für die Positionen der Strahlöffnungen durch statistische Auswertung der bestimmten Positionen und anschließende Addition der Fehler. Der Abstand  $A$  entspricht  $180^\circ$  in der Kamera, da sich beide Punkte genau gegenüberliegen. Aus der Verhältnissgleichung (2.12) lässt sich nun der BRAGG-Winkel jedes Beugungsringes aus dem Durchmesser  $s$  berechnen

$$\vartheta = \frac{180^\circ s}{4 \cdot A} \quad (4.2)$$

$$\Delta\vartheta = \frac{180^\circ}{4} \left[ \frac{\Delta s}{A} + \frac{s \Delta A}{A^2} \right]. \quad (4.3)$$

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wird wie in 2.3 beschrieben, vorgegangen. Der konstante Faktor auf der linken Seite von Gleichung (2.13) wird als:

$$Q := \frac{\lambda^2}{4a_0^2} = \frac{\sin^2(\vartheta)}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4.4)$$

definiert. Die Messergebnisse dazu zeigt Tabelle 4.1.

Zur Bestimmung der Konstanten  $Q$  muss eine Indizierung der Reflexe durchgeführt werden. Dafür wird jeder Term von  $\sin^2 \vartheta$  durch eine ganze Zahl  $n = h^2 + k^2 + l^2$  geteilt, sodass das

**Tabelle 4.1:** Durchmesser  $s$  der Beugungsringe und daraus berechnete Beugungswinkel  $\vartheta$ . Mit Hilfe der Beugungswinkel lässt sich durch Indizierung die Konstante  $Q$  durch Ausklammern der ganzen Zahl  $n = h^2 + k^2 + l^2$  ermitteln.

Nr.	$s[\text{inch}]$	Intensität	$\vartheta[^\circ]$	$\Delta\vartheta[^\circ]$	$\sin^2 \vartheta$	$Q$	$(hkl)$	$n$	$a_0[\text{\AA}]$
1	0,99	hell	12,60	0,30	0,0476				
2	1,09	dunkel	13,90	0,56	0,0577	0,02884	110	2	4,538
3	1,55	hell	19,76	0,33	0,1143	0,02858	200	4	4,559
4	1,59	dunkel	20,27	0,33	0,1201				
5	1,91	dunkel	24,35	0,34	0,1700	0,02834	211	6	4,579
6	1,96	hell	24,99	0,35	0,1785				
7	2,23	hell	28,43	0,36	0,2267	0,02834	220	8	4,579
8	2,30	hell	29,33	0,36	0,2399				
9	2,52	hell	32,13	0,37	0,2829	0,02829	310	10	4,583
10	2,59	hell	33,02	0,37	0,2970				
11	2,80	sehr hell	35,70	0,38	0,3405	0,02838	222	12	4,576
12	2,87	hell	36,59	0,39	0,3554				
13	3,05	hell	38,89	0,40	0,3941				
14	3,21	hell	40,91	0,40	0,4288				
15	3,59	hell	45,79	0,77	0,5139	0,02855	330	18	4,562
16	3,71	hell	47,32	0,77	0,5405	0,02845	331	19	4,570
17	3,85	hell	49,11	0,78	0,5715	0,02857	420	20	4,560
18	3,99	hell	50,89	0,79	0,6021	0,02867	421	21	4,552
19	4,11	hell	52,42	0,79	0,6281	0,02855	332	22	4,562
20	4,29	hell	54,68	0,78	0,6658				
21	4,41	hell	56,18	0,81	0,6901	0,02876	422	24	4,545
22	4,68	hell	59,65	0,80	0,7448	0,02864	431	26	4,554
23	4,87	hell	62,08	0,94	0,7807				
24	5,22	hell	66,54	0,95	0,8415				
25	5,31	hell	67,69	0,96	0,8559	0,02853	521	30	4,563
26	6,25	dunkel	79,67	0,87	0,9679	0,02847	433	34	4,564
27	6,31	hell	80,44	0,87	0,9724	0,02860	530	34	4,566

entsprechende Ergebnis für alle Messwerte eine Konstante ist. Dies wird für alle gemessenen Reflexe durchgeführt und dabei festgestellt, dass einige Winkel nah beieinander liegen und die Indizierung der beiden Reflexe mit einer einzigen Konstanten  $Q$  nicht möglich ist. Die Reflexe unterscheiden sich auch nicht speziell durch ihre Intensität von den restlichen Ergebnissen, weshalb Reflexe, die durch die  $K_\beta$ -Linie des Röntgenspektrums verursacht werden, dafür ausgeschlossen werden können. Es wird davon ausgegangen, dass bei den Werten, wo keine Indizierung möglich ist, Messfehler auftraten. Beispielsweise können Reflexe durch die Beugung der Röntgenstrahlen am Messing der Blendenvorrichtung entstehen.

#### 4.1.2 Auslöschungsregeln

Für die Bestimmung der Gitterstruktur wird untersucht, welche Reflexe für bestimmte Kristallgitterarten auftreten können. Dies wird durch die *Auslöschungsregeln* beschrieben. Für raumzentrierte Gitter muss die Summe der Indizes  $(hkl)$  eine gerade Zahl sein. Bei raumzentrierten Gittern muss jeweils die Summe zweier Indizes gerade sein. Da für kubisch primitive Gitter nur ein Atom pro Elementarzelle vorhanden ist, sind alle möglichen Kombinationen von  $(hkl)$

möglich. Dies lässt sich zusammenfassen zu:

$$\begin{aligned}
 \text{Innenzentriert:} & \quad h + k + l = 2n \\
 \text{Raumzentriert:} & \quad h, k, l \text{ alle gerade oder ungerade} \\
 \text{Primitiv:} & \quad h, k, l \text{ beliebig}
 \end{aligned} \tag{4.5}$$

Werden nun die möglichen Kombinationen von  $(hkl)$  den einzelnen Gitterstrukturen zugeordnet, ergibt sich die in Tabelle 4.2 gezeigte Übersicht.

**Tabelle 4.2:** Darstellung der möglichen  $(hkl)$  Kombinationen für verschiedene Gitterarten. Es gilt  $n = h^2 + k^2 + l^2$ .

Primitiv				Flächenzentriert				Raumzentriert			
h	k	l	n	h	k	l	n	h	k	l	n
1	0	0	1	1	1	1	3	1	1	0	2
1	1	0	2	2	0	0	4	2	0	0	4
1	1	1	3	2	2	0	8	2	1	1	6
2	0	0	4	3	1	1	11	2	2	0	8
2	1	0	5	2	2	2	12	3	1	0	10
2	1	1	6	4	0	0	16	2	2	2	12
2	2	1	9	3	3	1	19	3	2	1	14
2	2	2	12	4	2	0	20	4	0	0	16
3	2	1	14	4	2	2	24	3	3	0	18
3	2	2	17	3	3	3	27	4	1	1	18
3	3	2	22	5	1	1	27	4	2	0	20
3	3	3	27	4	4	0	32	3	3	2	22
4	1	1	18	5	3	3	43	5	2	1	30
4	2	1	21	4	4	4	48	4	4	0	32

In Tabelle 4.1 werden bereits alle (möglichst kleinen) Indizierungen gezeigt, für welche ein mögliches  $n = h^2 + k^2 + l^2$  auftreten kann. Es stellt sich heraus, dass besonders viele Werte von  $n$  in Tabelle 4.1 geradzahlig sind, was auf einen kubisch innenzentrierten Gittercharakter hindeutet. Da jedoch auch ungerade  $n$  auftauchen, wird auf ein kubisch primitives Gitter geschlossen.

#### 4.1.3 Bestimmung der Gitterkonstante

Die Gitterkonstante des primitiven Gitters ergibt sich nun aus der Konstanten  $Q$  und der Wellenlänge  $\lambda$ .

Für die Wellenlänge wird bei den ersten 25 Werten eine gemittelte Wellenlänge der  $K_\alpha$ - und  $K_\beta$ -Linie angenommen. Diese berechnet sich durch

$$\lambda_{K_\alpha} = \frac{2\lambda_{K_{\alpha_1}} + \lambda_{K_{\alpha_2}}}{3} \tag{4.6}$$

Für die  $K_\alpha$ -Linien von Kupfer gelten folgende Literaturwerte

$$\begin{aligned}
 \lambda_{K_{\alpha_1}} &= 1,540\,15 \text{ \AA} \\
 \lambda_{K_{\alpha_2}} &= 1,544\,33 \text{ \AA} \\
 \Rightarrow \lambda_{K_\alpha} &= 1,541\,54 \text{ \AA}.
 \end{aligned} \tag{4.7}$$

Die Formel der Gitterkonstante ergibt sich mithilfe von (4.4)

$$a_0 = \frac{\lambda}{2\sqrt{Q}} \tag{4.8}$$

$$\Delta a_0 = \frac{1}{2\sqrt{Q}} \left[ \Delta\lambda + \frac{\lambda\Delta Q}{\sqrt{Q}} \right]. \tag{4.9}$$

Nach (4.4) folgt für den Fehler des Q-Parameters und für die Gitterkonstante

$$\Delta Q = \frac{2 \sin(\vartheta) \Delta \vartheta}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4.10)$$

$$\Rightarrow \Delta a_0 = \frac{1}{2\sqrt{Q}} \left[ \Delta \lambda + \frac{\lambda 2 \sin(\vartheta) \Delta \vartheta}{n\sqrt{Q}} \right] \quad \text{mit } n = h^2 + k^2 + l^2. \quad (4.11)$$

Für Reflexe mit großem Beugungswinkel ist die Dispersion am größten und bereits kleine Änderungen der Wellenlänge bewirken einen sichtbaren Unterschied des Beugungswinkels

$$\Delta \lambda = 2 \Delta d \sin(\vartheta) \quad (\text{für konstantes } \vartheta). \quad (4.12)$$

Somit lässt sich für die Reflexe mit dem größten Beugungswinkel die Feinstrukturaufspaltung von  $K_{\alpha_1}$  und  $K_{\alpha_2}$  beobachten. Die Reflexe 26 und 27 haben die größten gemessenen BRAGG-Winkel und liegen nah beieinander, weshalb für Reflex 26 die Wellenlänge der  $K_{\alpha_1}$ -Linie und für Reflex 27 die Wellenlänge der  $K_{\alpha_2}$ -Linie zur Berechnung der Gitterkonstante genutzt wird. Die Ergebnisse der Rechnungen werden in Tabelle 4.3 nochmal ausführlich dargestellt. Es wird auf die nicht-indizierbaren Reflexe verzichtet.

**Tabelle 4.3:** Beugungswinkel an den Netzebenen mit Parametern ( $hkl$ ) und daraus berechnete Gitterkonstante  $a_0$ .

Nr.	$\vartheta$ [°]	( $hkl$ )	$a_0$ [Å]	$\Delta a_0$ [Å]
1	13,90	110	4,538	0,113
2	19,76	200	4,559	0,042
3	24,35	211	4,579	0,054
5	28,43	220	4,579	0,051
7	32,13	310	4,583	0,049
9	35,70	222	4,576	0,048
11	45,79	330	4,562	0,073
16	47,32	331	4,570	0,072
17	49,11	420	4,560	0,071
18	50,89	421	4,552	0,070
19	52,42	332	4,562	0,069
21	56,18	422	4,545	0,068
22	59,65	431	4,554	0,059
25	67,69	521	4,563	0,064
26	79,67	433	4,564	0,059
27	80,44	530	4,566	0,059

#### 4.1.4 Korrektur nach Hadding

Findet eine hohe Absorption der Probe statt, dann tritt die BRAGG-Reflexion fast nur an der Oberfläche der Probe auf, sodass sich die Radien der beobachtbaren Ringe auf dem Röntgenfilm verändern. Nach HADDING lässt sich, da von einer völlig undurchlässigen Probe ausgegangen wird (siehe 4.1.6), dieser Fehler folgendermaßen korrigieren:

$$2r_{\text{kor}} = 2r - \rho(1 + \cos(2\vartheta)) \quad (4.13)$$

Dabei ist  $r_{\text{kor}}$  der korrigierte Ringradius,  $r$  der gemessene Radius der Beugungsringe,  $\vartheta$  der gemessene BRAGG-Winkel und  $\rho$  beschreibt den Radius der Probe. Im Experiment wird der Durchmesser der Glaskapillare auf

$$2\rho = 0,3 \text{ mm} = 1,1811 \cdot 10^{-2} \text{ inch} \quad (4.14)$$

**Tabelle 4.4:** Korrektur des Durchmessers  $s_{\text{korr}}$  der Beugungsringe und daraus berechnete Gitterkonstanten.

Nr.	$s_{\text{korr}}$	$\vartheta_{\text{korr}} [^\circ]$	$Q_{\text{korr}}$	$a_{0,\text{korr}} [\text{\AA}]$	$\Delta a_{0,\text{korr}} [\text{\AA}]$
2	1,08	13,8	0,0283	4,584	0,115
3	1,54	19,6	0,0282	4,589	0,060
5	1,90	24,2	0,0281	4,601	0,055
7	2,22	28,3	0,0281	4,596	0,051
9	2,51	32,0	0,0281	4,597	0,049
11	2,79	35,6	0,0282	4,587	0,048
14	3,59	45,7	0,0285	4,568	0,073
16	3,71	47,3	0,0284	4,575	0,072
17	3,85	49,0	0,0285	4,564	0,071
18	3,99	50,8	0,0286	4,556	0,070
19	4,11	52,4	0,0285	4,565	0,069
21	4,40	56,1	0,0287	4,548	0,068
22	4,68	59,6	0,0286	4,556	0,059
25	5,31	67,7	0,0285	4,564	0,064
26	6,25	79,7	0,0285	4,564	0,059
27	6,31	80,4	0,0286	4,566	0,059

bestimmt. Mit dieser Korrektur werden die BRAGG-Winkel neu berechnet und daraus eine korrigierte Gitterkonstante bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.4 dargestellt. Es fällt auf, dass die berechneten Fehler für die Gitterkonstanten groß sind. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass bei der Auswertung der Reflexe der Scan des Bildes nur eine Genauigkeit von 0,01 inch aufweist. Somit ergibt sich für alle bestimmten Werte dieser Auflösungsfehler, welcher sich bei den Berechnungen aufsummiert, da auch die Positionen von Strahleingang und -ausgang fehlerbehaftet sind.

#### 4.1.5 Extrapolation, Gitterkonstanten- und Substanzbestimmung

Bei der Messung können mehrere systematische Fehler auftreten, deren Einfluss durch geeignete Extrapolation eliminiert wird.

Als ein systematischer Fehler ist aufzuführen, dass die Lage der Debye-Ringe stark von der Absorption des Präparats abhängig ist. Hierbei wird die Verschiebung der Debye-Ringe mit zunehmendem Bragg-Winkel kleiner und bei  $\vartheta = 90^\circ$  ist keine Verschiebung mehr festzustellen. Einen weiteren systematischen Fehler, der die Lage der Beugungsringe beeinflusst, stellt die Kameraverzerrung dar. Auch diese ist winkelabhängig und minimal für  $\vartheta = 90^\circ$ .

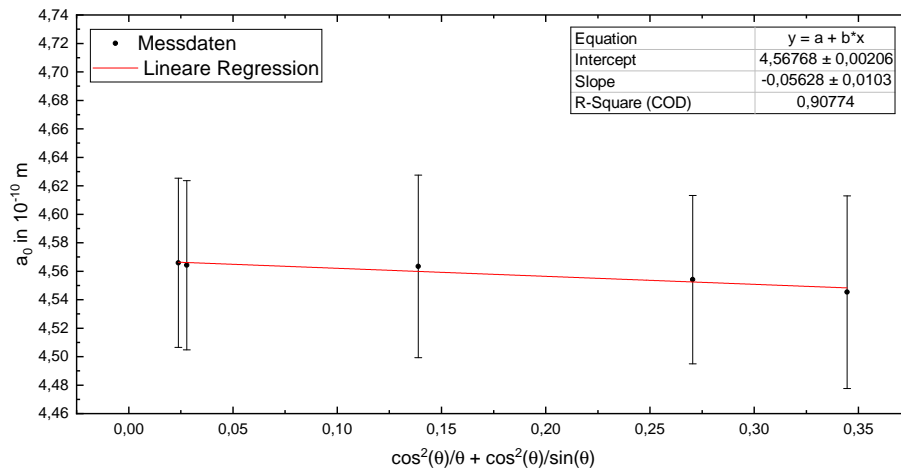
Um diese bei der Gitterkonstantenbestimmung zu eliminieren, wird eine im Bereich von  $60^\circ \leq \vartheta \leq 90^\circ$  annähernd linear verlaufende und bei  $\vartheta = 90^\circ$  den Wert Null annehmende Extrapolationsfunktion - die NELSON-RILEY-Funktion verwendet:

$$a_{0,\text{hkl,gemessen}} = f \left( \frac{1}{2} \cdot \left[ \frac{\cos^2(\vartheta)}{\vartheta} + \frac{\cos^2(\vartheta)}{\sin(\vartheta)} \right] \right). \quad (4.15)$$

Werden nun die  $a_0$ -Werte, die zu  $\vartheta$  gehören, für das gilt  $60^\circ \leq \vartheta \leq 90^\circ$  über der sich aus

$$\left( \frac{1}{2} \cdot \left[ \frac{\cos^2(\vartheta)}{\vartheta} + \frac{\cos^2(\vartheta)}{\sin(\vartheta)} \right] \right)$$

ergebenden Abzissenwerten aufgetragen und mit einer linearen Funktion gefittet, lässt sich der korrigierte Wert der Gitterkonstanten aufgrund obiger Überlegungen als Schnittpunkt mit der Ordinatenachse ablesen. In der durchgeführten Extrapolation (Abbildung 4.2) werden dabei Winkel für  $56,18^\circ \leq \vartheta \leq 80,44^\circ$  verwendet.



**Abbildung 4.2:** Gitterparameter  $a_0$  über Nelson-Riley-Funktion zur Extrapolation.

Aus der Extrapolation ergibt sich für

$$a_0 = 4,568(2) \text{ \AA} \quad (4.16)$$

Als Vergleich wird der beim größten  $\vartheta$ -Wert errechnete Gitterparameter  $a_0$  herangezogen, da hier der systematische Fehler aufgrund obiger Diskussion am kleinsten ist:

$$a_0 = 4,566(59) \text{ \AA} \quad (4.17)$$

Dieser entspricht auch dem nach der HADDING-Korrektur errechneten Wert für  $a_0$ . Diese ist also zur Bestimmung der Gitterkonstanten als wenig sinnvoll einzuschätzen, da sie für große Winkel, die für eine Bestimmung der Gitterkonstanten betrachtet werden, keine Korrektur mehr bewirkt.

Aufgrund des so ermittelten Gitterparameters lässt sich die untersuchte unbekannte Substanz als Cäsium-Iodid bestimmen. Dieses hat nach [4] eine Gitterkonstante von

$$a_0 = 0,4567 \text{ nm} = 4,567 \text{ \AA} \quad (4.18)$$

welches sowohl im Fehlerintervall von (4.16), als auch in dem von (4.17) liegt.

Cäsium-Iodid hat ein kubisch primitives BRAVAIS-Gitter. Auch dies zeigt sich in den Messergebnissen. In Abschnitt 4.1.2 wurde auf ein kubisch primitives Gitter geschlossen, welches jedoch kubisch innenzentrierte Tendenzen aufweist. Letzteres wird bei einer Betrachtung des Atomformfaktors beider Elemente erklärbar: Cäsium (Atomformfaktor bei  $\frac{\sin(\theta)}{\lambda} = 0,6 \text{ \AA} : 26,5$  [4], Anhang D) und Iod (Atomformfaktor bei  $\frac{\sin(\theta)}{\lambda} = 0,6 \text{ \AA} : 25,3$  [4], Anhang D) haben sehr ähnliche Atomformfaktoren, weshalb es, obwohl es ein zweiatomiges kubisch primitives Gitter ist, teilweise als kubisch flächenzentriertes Gitter beugt.

#### 4.1.6 Maximale Probenabsorption

Die Strahlungsintensität  $I_0$  vor und  $I$  hinter einer Schicht hängen über folgende Beziehung zusammen:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu D} \quad (4.19)$$

Dabei ist  $\mu$  der Schwächungskoeffizient.

Der Massenschwächungskoeffizienten  $\frac{\mu}{\rho}$  eines Stoffes, dessen chemische Zusammensetzung bekannt ist, lässt sich über

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{\alpha_1}{100} \frac{\mu_1}{\rho_1} + \frac{\alpha_2}{100} \frac{\mu_2}{\rho_2} + \frac{\alpha_3}{100} \frac{\mu_3}{\rho_3} + \dots \quad (4.20)$$

bestimmen, wobei  $\alpha_1, \alpha_2, \dots$  die Gewichtsprozent,  $\mu_1, \mu_2, \dots$  die Schwächungskoeffizienten und  $\rho_1, \rho_2, \dots$  die Dichten der jeweiligen darin enthaltenen Elemente sind. [2]

Für Cäsium-Iodid ergibt sich so

$$\mu_{\text{CsI}} = \rho_{\text{CsI}} \cdot \left[ \frac{M_{\text{Cs}}}{M_{\text{Cs}} + M_{\text{I}}} \cdot \frac{\mu_{\text{Cs}}}{\rho_{\text{Cs}}} + \frac{M_{\text{I}}}{M_{\text{Cs}} + M_{\text{I}}} \cdot \frac{\mu_{\text{I}}}{\rho_{\text{I}}} \right]. \quad (4.21)$$

Wird für  $\rho_{\text{CsI}} = 4,51 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ,  $M_{\text{Cs}} = 132,90545 \text{ u} = 2,20686 \cdot 10^{-22} \text{ g}$ ,  $M_{\text{I}} = 126,90447 \text{ u} = 2,10723 \cdot 10^{-22} \text{ g}$ ,  $\frac{\mu_{\text{Cs}}}{\rho_{\text{Cs}}} = 318 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$ ,  $\frac{\mu_{\text{I}}}{\rho_{\text{I}}} = 294 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$  verwendet, lässt sich der Abschwächungskoeffizient für Cäsium-Iodid zu

$$\mu_{\text{CsI}} = 1381,3 \frac{1}{\text{cm}} \quad (4.22)$$

bestimmen. Analoge Überlegungen führen auf

$$\mu_{\text{SiO}_2} = \rho_{\text{SiO}_2} \cdot \left[ \frac{M_{\text{Si}}}{M_{\text{Si}} + 2 \cdot M_{\text{O}}} \cdot \frac{\mu_{\text{Si}}}{\rho_{\text{Si}}} + \frac{2 \cdot M_{\text{O}}}{M_{\text{Si}} + 2 \cdot M_{\text{O}}} \cdot \frac{\mu_{\text{O}}}{\rho_{\text{O}}} \right]. \quad (4.23)$$

Mit  $\rho_{\text{SiO}_2} = 2,2 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ,  $M_{\text{Si}} = 28,0855 \text{ u} = 4,66371 \cdot 10^{-23} \text{ g}$ ,  $M_{\text{O}} = 15,999 \text{ u} = 2,6567 \cdot 10^{-23} \text{ g}$ ,  $\frac{\mu_{\text{Si}}}{\rho_{\text{Si}}} = 60,6 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$ ,  $\frac{\mu_{\text{O}}}{\rho_{\text{O}}} = 11,5 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$  ergibt sich

$$\mu_{\text{SiO}_2} = 75,8 \frac{1}{\text{cm}}. \quad (4.24)$$

Wird nun eine zylindrische Probenform betrachtet, welche aus einem Kapillarrohr aus  $\text{SiO}_2$  besteht und in dessen Innenraum sich  $\text{CsI}$  befindet, gilt für die Intensität bei maximaler Probenabsorption

$$\begin{aligned} I_1 &= I_0 \cdot e^{-\mu_{\text{SiO}_2} \cdot d_1} \\ I_2 &= I_1 \cdot e^{-\mu_{\text{CsI}} \cdot d_2} \\ I_{\text{ges}} &= I_2 \cdot e^{-\mu_{\text{SiO}_2} \cdot d_1} = I_0 \cdot e^{-2 \cdot \mu_{\text{SiO}_2} \cdot d_1} \cdot e^{-\mu_{\text{CsI}} \cdot d_2}, \end{aligned} \quad (4.25)$$

wobei  $d_1$  die Dicke der Wand der Kapillare und  $d_2$  der Durchmesser des Innenraums dieser ist. Damit ergibt sich bei einem Außendurchmesser der Probe von 0,3 mm und einer Wanddicke von 0,01 mm

$$d_1 = 0,01 \text{ mm} = 0,001 \text{ cm} \quad (4.26)$$

$$d_2 = 0,28 \text{ mm} = 0,028 \text{ cm} \quad (4.27)$$

Nach Einsetzen von (4.22), (4.24), (4.26) in (4.25), ergibt sich:

$$\frac{I}{I_0} = 1,3712 \cdot 10^{-17} \quad (4.28)$$

weshalb die Probe als undurchlässig angenommen werden kann.

Außerdem zeigt sich, dass der Einfluss der Glaskapillare vernachlässigt werden kann.

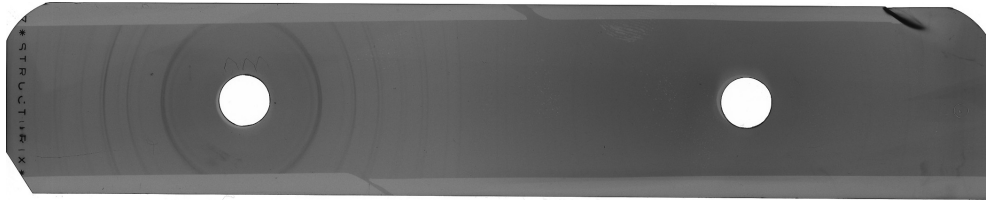
Als charakteristische Größe wird auch die Eindringtiefe  $t = \frac{1}{\mu}$  ausgerechnet, welche die Tiefe beschreibt, bei der die Intensität auf  $\frac{1}{e}$  abgefallen ist. Diese liegt bei:

$$t = 0,0072 \text{ mm} \quad (4.29)$$

und zeigt, dass die Strahlung kaum in die Probe eindringen kann.

## 4.2 Salzstruktur ohne Nickelfilter

Von der gleichen Salzprobe wird ebenfalls eine Aufnahme ohne Nickelfilter aufgenommen. Die Belichtungszeit war mit 10 min kürzer, weshalb die aufgenommenen Ringe weniger gut zu sehen sind (siehe Abb. 4.3).



**Abbildung 4.3:** Eingesannter Röntgenfilm der Aufnahme mit Verwendung eines Nickelfilters und einer Belichtungszeit von 30 min.

Durch Kontrasterhöhung des Scans lassen sich die Reflexe um das Strahleintrittsloch trotzdem auslesen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.5 dargestellt.

**Tabelle 4.5:** Durchmesser  $s$  der Beugungsringe und daraus berechnete Beugungswinkel  $\vartheta$ . Für die Bestimmung von  $s$  wird die HADDING-Korrektur angewandt. Die Parameter  $Q$  werden indiziert und daraus die Gitterkonstante  $a_0$  bestimmt.

Nr.	$s[\text{inch}]$	Intensität	$\vartheta[^\circ]$	$\Delta\vartheta[^\circ]$	$\sin^2 \vartheta$	$Q$	$(hkl)$	$n$	$a_0[\text{\AA}]$	$\Delta a_0[\text{\AA}]$
1	0,9888	hell	12,59	0,27	0,048					
2	1,1039	dunkel	14,06	0,48	0,059	0,029	110	2	4,496	0,167
3	1,4494	hell	18,46	0,34	0,100					
4	1,5696	hell	19,99	0,36	0,117	0,029	200	4	4,518	0,095
5	1,6097	dunkel	20,50	0,36	0,123					
6	1,7399	sehr hell	22,15	0,38	0,142	0,028	210	5	4,579	0,094
7	1,9403	dunkel	24,71	0,41	0,175	0,029	211	6	4,525	0,090
8	1,9904	heller	25,34	0,42	0,183					
9	2,2710	mitteldunkel	28,92	0,46	0,234	0,029	220	8	4,517	0,087
10	2,3311	heller	29,68	0,47	0,245					
11	2,5616	heller	32,62	0,50	0,291	0,029	310	10	4,530	0,086
12	2,6418	dunkel	33,64	0,52	0,307					
13	2,9326	dunkel	37,34	0,56	0,368	0,028	320	13	4,590	0,086
14	3,1130	dunkel	39,64	0,59	0,407					
15	3,6276	hell	46,19	1,59	0,521					
16	3,6827	hell	46,89	0,67	0,533					
17	3,8331	hell	48,81	0,69	0,566	0,028	420	20	4,589	0,086
18	4,0336	hell	51,36	0,72	0,610					
19	4,1589	hell	52,96	1,67	0,637	0,029	332	22	4,538	0,177
20	4,3193	hell	55,00	1,69	0,671					
21	4,4196	hell	56,27	1,71	0,692					
22	4,6752	hell	59,53	0,82	0,743	0,029	431	26	4,568	0,088
23	4,8857	hell	62,21	0,85	0,783					
24	5,2163	hell	66,42	0,90	0,840					
25	5,3065	hell	67,57	0,91	0,854	0,028	521	30	4,576	0,091
26	6,2678	hell	79,81	1,05	0,969	0,028	530	34	4,575	0,097

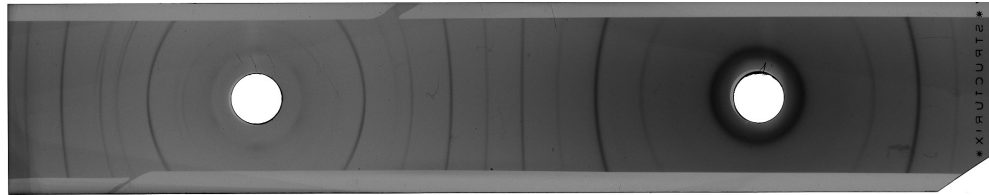
Wie bereits am Anfang diskutiert, lassen sich bei dem Röntgenfilm ohne Filter ähnlich viele Reflexe feststellen. Im Vergleich fällt auf, dass die gemessenen Beugungswinkel  $\vartheta$  im Fehlerintervall mit den Beugungswinkeln der anderen Messung übereinstimmen. Da sich bei der Messung



keine Reflexe feststellen lassen, welche auf dem Röntgenfilm ohne Nickelfilter fehlen, kann ausgeschlossen werden, dass Reflexe von der  $K_\beta$ -Linie der Kupferanode verursacht werden. Cäsiumiodid wirkt sehr fluoreszierend und führt deshalb zu einer leichten Schwärzung des gesamten Röntgenfilms, was zu einer Überdeckung der schwachen  $K_\beta$  Reflexe führen kann.

### 4.3 Metalldraht mit Nickelfilter

Als weitere Probe wird ein dünner Metalldraht verwendet, und der Röntgenfilm wird 25 min beleuchtet. Das entstandene Beugungsmuster ist in Abbildung 4.4 dargestellt.



**Abbildung 4.4:** Eingesannter Röntgenfilm der Aufnahme des Metalldrahtes mit Verwendung eines Nickelfilters.

Die Auswertung der Reflexe erfolgt analog zu der zuvor ausgewerteten Salzprobe. Für die ersten gemessenen Reflexe kann keine passende Indizierung gefunden werden, allerdings ist die Intensität im Vergleich zu den restlichen Reflexen sehr schwach. Da durch den Filter die schwache  $K_\beta$ -Linie herausgefiltert wird und keine Unterscheidung zwischen  $K_{\alpha_1}$ - und  $K_{\alpha_2}$ -Linie möglich ist, wird wieder die gemittelte Wellenlänge aus (4.7) verwendet.

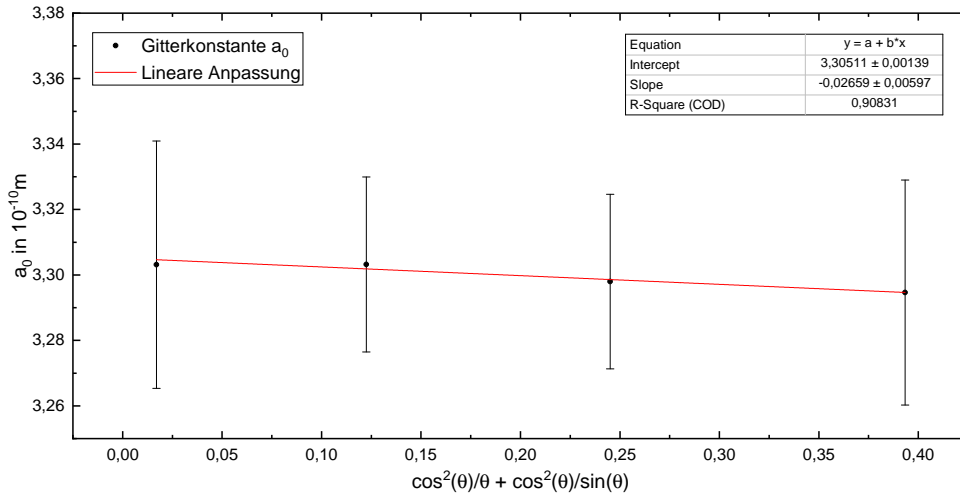
**Tabelle 4.6:** Berechnung der Gitterkonstante des Metalldrahtes. Da die Intensität der ersten Reflexe sehr schwach ist, werden diese aus der Berechnung herausgenommen.

Nr.	$s[\text{inch}]$	Intensität	$\vartheta[^\circ]$	$\Delta\vartheta[^\circ]$	$\sin^2 \vartheta$	$Q$	$(hkl)$	$n$	$a_0[\text{\AA}]$	$\Delta a_0[\text{\AA}]$
1	0,65	sehr hell	8,2	0,3	0,0205					
2	1,01	sehr hell	12,8	0,2	0,0491					
3	1,15	sehr hell	14,6	0,1	0,0636					
4	1,53	dunkel	19,4	0,2	0,1102	0,05510	110	2	3,2835	0,0386
5	1,98	hell	25,1	0,2	0,1798					
6	2,21	mitteldunkel	28,0	0,3	0,2205	0,05512	200	4	3,2830	0,0401
7	2,76	dunkel	35,0	0,2	0,3286	0,05476	211	6	3,2936	0,0298
8	3,27	dunkel	41,4	0,3	0,4380	0,05475	220	8	3,2941	0,0339
9	4,27	hell	54,1	0,4	0,6568	0,05473	222	12	3,2946	0,0344
10	4,81	dunkel	61,0	0,3	0,7647	0,05462	321	14	3,2980	0,0267
11	5,44	hell	69,0	0,3	0,8712	0,05445	400	16	3,3032	0,0267
12	6,46	dunkel	81,9	0,5	0,9801	0,05445	411	18	3,3031	0,0378

Die ersten vermessenen Reflexe erscheinen im Vergleich sehr schwach und liefern bei der Auswertung keine passenden Indizierungen. Die gefundenen Indizierungen zeigen, dass die Summe der  $(hkl)$  stets gerade ist, was auf ein kubisch innenzentriertes Gitter hindeutet. Der letzte Reflex liefert eine Gitterkonstante von

$$a_0 = 3,3031(378) \text{ \AA}. \quad (4.30)$$

Es werden hier drei signifikante Stellen angegeben, da der berechnete Fehler für die Gitterkonstante sehr groß ist. Zusätzlich wird wieder die NELSON-NILEY-Extrapolation zur Bestimmung der Gitterkonstanten  $a_0$  bei  $\vartheta = 90^\circ$  verwendet. Dabei ergibt sich die in Abbildung 4.5 dargestellte lineare Funktion.



**Abbildung 4.5:** Extrapolationsverfahren zur Bestimmung der Gitterkonstante bei  $\vartheta = 90^\circ$ .

Durch die Extrapolation ergibt sich eine Gitterkonstante von

$$a_0 = 3,3051(14) \text{ \AA}. \quad (4.31)$$

Die im Anhang von [4] angegebenen Gitterkonstanten zeigen eine große Übereinstimmung mit Tantal, für welches ein Literaturwert von  $a_0 = 3,303 \text{ \AA}$  angegeben wird, welcher mit (4.30) übereinstimmt und bei (4.31) im Fehlerintervall liegt. Es bestätigt ebenfalls die bestimmte Art des Gitters, denn Tantal hat einen kubisch innenzentrierten Gittertyp. Nach einer Absprache mit Dr. Uschmann stellte sich heraus, dass der Metalldraht aus Niob besteht. Die Gitterkonstante von Niob beträgt  $a_0 = 3,299 \text{ \AA}$  und unterscheidet sich von Tantal nur um 0,1 %. Zudem handelt es sich ebenfalls um ein kubisch innenzentriertes Gitter. Zur zweifelsfreien Bestimmung ist eine Dichtebestimmung des Metalldrahtes hilfreich, da die Dichte von Niob mit  $\rho = 8,59 \text{ g cm}^{-3}$  nur halb so groß ist, wie von Tantal ( $\rho = 16,6 \text{ g cm}^{-3}$ ). Deshalb wurde die im folgenden Abschnitt berechnete Probenabsorption für Niob durchgeführt.

### Maximale Probenabsorption

Da beim Metalldraht keine Glaskapillare als Halterung verwendet wird, kann die Intensität wie in Formel (4.19) berechnet werden. Dabei kann der Durchmesser des Drahtes, die maximale Schichtdicke, auf

$$d = 0,31 \text{ mm} = 0,031 \text{ cm} \quad (4.32)$$

bestimmt werden. Für den Massenabsorptionskoeffizienten von Niob gilt:

$$\mu_{\text{Nb}} = 153 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \quad (4.33)$$

Damit folgt

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu_{\text{Nb}} \cdot d} = 0,0087 \text{ cm} \quad (4.34)$$

und entsprechend

$$t = \frac{1}{\mu} = 0,00654 \text{ cm} = 0,0654 \text{ mm} \quad (4.35)$$

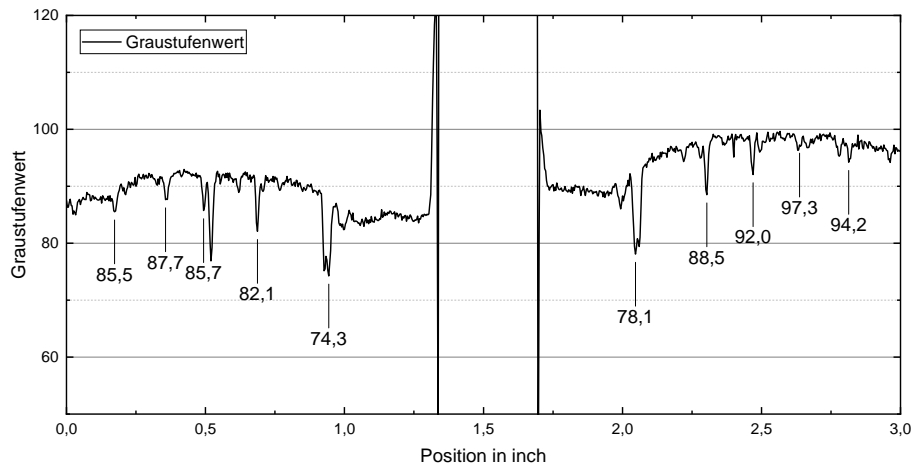
Hier dringt die Strahlung also deutlich tiefer in die Probe ein, als bei der Salzprobe.

#### 4.4 Bestimmung der Reflexintensitäten

Im letzten Teil soll eine Betrachtung der Reflexintensitäten durchgeführt werden. Nach der in [2] (S.291) aufgeführten THOMSON'schen Formel

$$I_s \propto \frac{1 + \cos^2(2\vartheta)}{2} \quad (4.36)$$

besitzt die gestreute Intensität  $I_s$  für unpolarisierte Primärstrahlung eine ganz bestimmte Richtungsabhängigkeit. Der Graustufenwerte in der Mitte des Röntgenfilms für die Probe ohne Nickelfilter werden analysiert und sind in Abbildung 4.6 dargestellt.



**Abbildung 4.6:** Analyse der Graustufenwerte des Röntgenfilms ohne Nickelfilter (Abbildung 4.3) für die Beugungsringe um das Loch des Primärstrahlängers.

Es werden aus der Grafik die Intensitäten für die auftretenden Reflexe abgelesen und mit der Grundintensität des Röntgenfilms verglichen. Dafür werden die Intensitätsdifferenzen für die gleichen Reflexe links und rechts des Primärstrahlängers gemittelt.

**Tabelle 4.7:** Berechnung der Graustufenunterschiede der Reflexe mit dem Röntgenfilm  $\Delta G$ . Für die ersten indizierbaren Reflexe werden mithilfe von (4.36) die Intensität der Reflexe berechnet.

Nr.	$\vartheta[^\circ]$	$\propto I_s$	$I_n/I_{n+1}$	$\Delta G$	$\Delta G_n/\Delta G_{n+1}$
1	14,20	0,887	1,1333	13,95	1,395
2	20,63	0,783	1,1030	10,00	1,460
3	24,83	0,710	1,1088	6,85	1,827
4	29,03	0,640	1,1162	3,75	1,014
5	33,74	0,573		3,70	

Zum Vergleich mit den nach (4.36) berechneten Größen für die Intensität, werden die Intensitätsverhältnisse benachbarter Reflexe gebildet und mit den gemessenen Intensitätsverhältnissen verglichen (Tabelle 4.7). Es zeigen sich keine Übereinstimmungen der Intensitätsverhältnisse, die gemessene Intensität der Beugungsreflexe nimmt zu rasch ab, weshalb das gemessene Intensitätsverhältnis zu groß ist.

Bei der Röntgenaufnahme des Metalldrahtes 4.4 wechseln sich indizierbare Reflexe hoher und niedriger Intensität miteinander ab. Die generelle Tendenz zeigt jedoch, dass die Beugungsringe

mit kleinem Beugungswinkel sich deutlich kontrastreicher hervorheben, als die Beugungsringe für große Winkel ( $\theta > 50^\circ$ ).

## 4.5 Wertung des Debye-Scherrer-Verfahrens

Mit dem getesteten Röntgen-Analyse-Verfahren nach DEBYE-SCHERRER konnten die Gitterkonstanten der unterschiedlichen Stoffe genau bestimmt und die jeweiligen Stoffe relativ sicher zugeordnet werden. Außerdem ist das Messverfahren bzw. die Justage einfach und systematische Messfehler können gut korrigiert werden. Als weiterer großer Vorteil ist zu sehen, dass nur pulverisiertes Material und keine größeren, gut ausgebildeten Kristalle nötig sind.

Schwierigkeiten und Potential für Unsicherheiten bietet das Indizieren der Reflexe, was hauptsächlich durch Ausprobieren möglich war. Außerdem können nur einfache Kristallstrukturen derart unaufwändig ausgewertet werden. Eine weitere Grenze des Verfahrens zeigt die Bestimmung der Metallprobe auf: Hier war eine Bestimmung des Stoffes ausschließlich durch das DEBYE-SCHERRER-Verfahren nicht möglich, da hierbei keine sichere Zuordnung der Gitterkonstanten zu einem Stoff möglich war. Es wäre eine Dichtebestimmung nötig gewesen, um eine sichere Zuordnung zu treffen.

## 5 Zusammenfassung

Aus den zwei mit einer DEBYE-SCHERRER-Kamera aufgenommenen Diffraktogrammen, einmal mit und einmal ohne Nickel-Filter zur Absorption der  $\text{CuK}_\beta$  konnte die unbekannte Pulverprobe als Cäsium-Iodid bestimmt werden.

Bei Vergleich beider Filme fiel auf, dass beide Aufnahmen, sowohl mit Filter, als auch ohne, die gleiche Anzahl an Ringen und im Fehlerbereich auch gleiche Winkel zeigen. Dies kann durch die geprüfte Probensubstanz Cäsium-Iodid erklärt werden: Da dieses selbst fluoresziert und damit den Film eigens leicht schwärzt, sind die in ihrer Intensität viel schwächeren  $K_\beta$ -Linien nicht zu sehen. Ein weiteres Ergebnis ist, dass auch zusätzliche nicht zur Probensubstanz und damit unindizierbare Ringe auftraten. Hier gab es Störeinflüsse der Blende und von verdampftem Wolfram. Außerdem konnte bei einem großen BRAGG-Winkel auch die Feinstrukturaufspaltung der  $K_{\alpha_1}$ - und  $K_{\alpha_2}$ -Linie beobachtet werden. Nach Indizierung der einzelnen zum untersuchten Stoff gehörenden Ringe unter Berücksichtigung der systematischen Auslöschungen konnten die Gitterkonstanten bestimmt und nach spezieller Extrapolation ein im Wert genaues Ergebnis erzielt werden. Durch die Extrapolation konnten die systematischen Fehler der Veränderung der Lage der DEBYE-SCHERRER-Ringe durch Absorption sowie durch die Kameraverzerrung korrigiert werden. Die Berechnung der maximalen Probenabsorption zeigt, dass hier erstens die Glaskapillare keinen Einfluss nimmt und zweitens von einer undurchlässigen Probe ausgegangen werden kann, womit die HADDING-Korrektur gerechtfertigt wird. Diese liefert auch für kleinere und nicht extrapolierte Winkel genauere Werte. Die berechneten relativen Fehler der bestimmten Gitterkonstanten waren zu groß, wenn beachtet wird, dass die experimentellen Werte sehr gut mit den Tabellenwerten für die einzelnen Stoffe übereinstimmten.

Für die Metallprobe ermöglichte die Auswertung des mit Nickel-Filter aufgenommenen Diffraktogramms eine Bestimmung des Stoffes als Niob, wobei hier auch eine Zuordnung als Tantal nahe liegt. Diese Unterscheidung ließe sich durch eine Dichtebestimmung konkretisieren. Hier ist die maximale Probenabsorption geringer, als beim zuerst untersuchten Cäsium-Iodid.

Das DEBYE-SCHERRER-Verfahren ermöglicht die Analyse von Strukturen in der Größenordnung  $10^{-10}$  m mit verhältnismäßig geringem Aufwand. Trotz relativ einfachem Mess- und Justageprozess gelingt es durch Ausmessen der DEBYE-SCHERRER-Ringe eine Indizierung der Reflexe, Gitterkonstantenbestimmung und damit Substanzidentifikation zu erreichen. Für genauere Messungen bzw. sicherere Zuordnungen könnte der Aufbau etwas modifiziert oder anschließende zusätzliche Messungen durchgeführt werden.

## Literatur

- [1] W. Demtröder: *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer Verlag Berlin Heidelberg 2009 (4. Auflage).
- [2] R. Glocker: *Materialprüfung mit Röntgenstrahlen*. Springer Verlag Berlin Heidelberg New York 1985 (5. Auflage).
- [3] W. Kleber u.a.: *Einführung in die Kristallographie*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag 2010 (19. Auflage).
- [4] I. Uschmann: *FSU Fortgeschrittenenen Praktikum: Debye-Scherrer-Verfahren*, Friedrich-Schiller-Universität Oktober 2013
- [5] Aufbau einer Röntgenröhre: [wikimedia.org/wiki/File:WaterCooledXrayTube.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:WaterCooledXrayTube.svg). Stand: 20.10.2019