

# Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD)

Anleitung für das Fortgeschrittenen-Praktikum (B.Sc., L3)  
und das Forschungs- und Labor-Praktikum (M.Sc.)  
am Physikalischen Institut des Fachbereichs 13 (Physik)  
der Goethe-Universität Frankfurt  
(english version below)



**Betreuer:** Marius Peters  
**E-Mail:** [marius.peters@physik.uni-frankfurt.de](mailto:marius.peters@physik.uni-frankfurt.de)  
**Telefon:** 069 798 47255  
**Versuchsort:** -0.420 (Bauteil 4, UG1, AG Krellner)  
**Stand der Anleitung:** 19. Oktober 2021

# Der PXRD-Versuch auf einen Blick

## Worum geht's?

- Vorbereiten und Aufnehmen von Röntgenpulverdiffraktogrammen
- Identifikation einfacher Kristallstrukturen anhand von Diffraktogrammen
- Qualitative Phasenanalyse

## Was wird gemacht?

Eine unbekannt Verbindung wird durch Indizierung des aufgenommenen Röntgenpulverdiffraktogramms identifiziert. Ein unbekanntes Verbindungsgemisch wird nach enthaltenen Verbindungen analysiert. Anhand einer dritten Probe werden die Einflüsse von Textureffekten in Röntgenpulverdiffraktogrammen nachvollzogen.

## Was wird gelernt?

- Präparation von Proben zur Röntgenpulverdiffraktometrie
- Aufnehmen von Röntgenpulverdiffraktogrammen
- Erzeugung von und Umgang mit Röntgenstrahlung
- Anwendung der Bragg-Gleichung zur Indizierung von Diffraktogrammen
- Bestimmung einfacher Kristallstrukturen anhand ihrer Streureflexe

## Wofür ist das interessant?

- Strukturelle Charakterisierung kristalliner Proben
- Phasenanalyse und Strukturlösung unbekannter Proben
- Verknüpfung von Strukturübergängen mit Phasenübergängen in den elektronischen Eigenschaften
- Großindustrielles Screening geeigneter Materialeigenschaften
- Kristalline Ordnung in Dünnschichtsystemen

# 1 Vorzubereitende Inhalte

Die folgenden Schlagworte sollten (zumindest in Grundzügen) bekannt sein, sodass die Kenntnisse der Inhalte bei der Arbeit im Labor und der Interpretation der Messungen genutzt werden können. Mit einem Asterisken (\*) markierte Punkte sind für den Versuch zentral und das Mindeste, das im Theorieteil des Protokolls ausführlich zu erklären ist.

- Kristallographie
  - Kristallsysteme\*
  - Bravais-Gitter\*
  - Reziprokes Gitter\*
  - Miller'sche Indices\*
  - Symmetrieelemente im Festkörper, Raumgruppen
  - Bindungsarten, strukturbildende Wechselwirkungen im Kristall
- Strukturbestimmung
  - Bragg- und Lauebedingung\*
  - deren Äquivalenz
  - Strukturfaktor\*
  - Auslöschungsregeln\*
  - Atomformfaktor\*
  - Phasenproblem
  - Informationsgewinnung durch Lage, Intensität und Form der Reflexe\*
  - Textur-Effekte\*
- Strukturlösung (nur als Hintergrundwissen)
  - Patterson-Synthese
  - Rietveld-Verfeinerung
- Kristallqualität\*
  - Störstellen
  - Paarverteilungsfunktionen
  - Kristallitgröße, Scherrer-Gleichung
  - Untergrund

- Röntgenpulverdiffraktometrie-Verfahren
  - Einkristall- vs. Pulverdiffraktometrie
  - Transmissions- und Reflexionsmessungen
    - Bragg-Brentano-Geometrie\*
    - Debye-Scherrer-Geometrie
    - Guinier-Geometrie
  - Probenanforderungen an die einzelnen Methoden
  - Erzeugung von Röntgenstrahlung, typische Strahlung im Labor
  - Monochromatoren: Arten, Aufbau und Funktion
  - Detektion von Röntgenstrahlung
- Anwendung des Verfahrens\*

## 2 Versuchsapparat und besondere Hinweise

Im Versuch wird mit einem Diffraktometer D8 von Bruker gearbeitet. Eine Inbetriebnahme darf ausschließlich in Rücksprache mit dem zuständigen Assistenten erfolgen. Es handelt sich bei dem verwendeten Gerät um eine Vollschutzapparatur. Bei ordnungsgemäßer Funktion und Bedienung ist eine gesundheitlich bedenkliche Belastung mit ionisierender Strahlung ausgeschlossen.

Im Versuch wird mit Gefahrstoffen gearbeitet. Bei ordnungsgemäßer Handhabung sind gesundheitliche Gefahren durch die verwendeten Stoffe weitgehend auszuschließen.

## 3 Durchführung

1. Nehmen Sie Stellung zum Zusammenhang von Bindungstyp, Kristallstruktur und Eigenschaften als Werkstoff bei gleicher Elementverteilung. Erläutern Sie dies am Beispiel der Modifikationen des Kohlenstoffs. Erläutern Sie vor diesem Hintergrund die Relevanz der Phasenanalyse als Ergänzung zur Elementaranalyse.
2. Unbekannte Probe FP1
  - Präparieren Sie eine Probe „FP1“.
  - Führen Sie eine PXRD-Messung an der vorbereiteten Probe FP1 durch.

- Indizieren Sie das gemessene Diffraktogramm, schließen Sie auf die Kristallstruktur und die Gitterparameter und identifizieren Sie die Probe mithilfe des Hanawalt-Index.

### 3. Unbekannte Probe FP2

- Präparieren Sie eine Probe „FP2“.
- Führen Sie eine PXRD-Messung an der vorbereiteten Probe FP2 durch.
- FP2 enthält die Elemente Sauerstoff (O), Chlor (Cl), Kalium (K), Titan (Ti), Kupfer (Cu) und Strontium (Sr). Identifizieren Sie die Verbindungen, aus denen sich die Probe zusammensetzt, unter Zuhilfenahme einer Datenbank.

### 4. Unbekannte Probe FP3

- Von Seiten des Praktikums wird eine Probe „FP3-1“ gestellt, die nur grob vorbearbeitet wurde.
- Präparieren Sie eine Probe „FP3-2“, die ausführlich vorbearbeitet wurde.
- Nehmen Sie an beiden Proben ein Diffraktogramm auf.
- Die Verbindung enthält die Elemente Wasserstoff (H) und Kohlenstoff (C). Identifizieren Sie die Verbindung unter Zuhilfenahme der Datenbank.
- Vergleichen Sie die beiden Diffraktogramme. Was kann man hinsichtlich des Habitus der Kristalle schließen?

## 4 Literaturhinweise

Arbeiten Sie in der Vorbereitung bitte mit einschlägiger Literatur anstatt mit Internetquellen, wenn immer möglich (Ausnahme: Übernahme von Bildern). In der Fachliteratur sind Inhalte umfassender und kohärenter aufgearbeitet als im Internet, die Korrektheit der Inhalte wird durch ein Lektorat gesichert. Internetquellen sind, im Gegensatz zu Fachbüchern, zumeist unzuverlässig und nur in Ausnahmefällen zitierfähig!

Folgende Bücher können unter Anderen nützlich sein:

- W. Massa: Kristallstrukturbestimmung, Teubner-Verlag. (Kompaktes Grundlagenwerk zu Röntgenverfahren zur Aufklärung von Kristallstrukturen)
- W. Borchardt-Ott: Kristallographie, Springer Spektrum (Grundlagenwerk mit Fokus auf Kristallsymmetrien)

- V.K. Pecharsky und P.Y. Zavalij: Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials, Springer-Verlag. (Fokus auf Pulverdiffraktometrie und Verfeinerungen, englischsprachig)
- W. Kleber: Einführung in die Kristallographie, De Gruyter-Verlag. (Ausführliches Grundlagenwerk rund um Kristallographie und Strukturlösung.)
- Jedes Festkörperphysik-Lehrbuch enthält ebenfalls Kapitel zu Kristallstrukturen und Röntgenmethoden. Dies ist dann deutlich weniger ausführlich, reicht aber für einen Überblick.

## 5 Softwarehinweise

Zur Abbildung oder Auswertung von Kristallstrukturen stehen verschiedene kristallographische Programme zur Auswahl. Zwei davon (freeware) sind:

- Mercury:  
<https://www.ccdc.cam.ac.uk/Community/csd-community/freemercury/>
- VESTA: <http://jp-minerals.org/vesta/en/>

# X-Ray Powder Diffractometry (XRPD)

Instructions for the Advanced Lab Course (B.Sc., L3)  
and the Research Lab Course (M.Sc.)  
at Physikalisches Institut of the physics department  
of the Goethe university Frankfurt



**Supervisor:** Marius Peters  
**E-Mail:** [marius.peters@physik.uni-frankfurt.de](mailto:marius.peters@physik.uni-frankfurt.de)  
**Telephone:** 069 798 47255  
**Location:** \_0.420 (Section 4, First Basement, AG Krellner)  
**Last update:** 15. Oktober 2021

# **The whole course on one page**

## **What is it about?**

- Preparing and recording of X-Ray Powder Diffractograms
- Identifying simple crystal structures by means of diffractograms
- Qualitative phase analysis

## **What will be done?**

An unknown compound will be identified by indicating a recorded X-Ray Powder Diffractogram. A mixture of unknown compounds will be analysed for contained compounds. Using a third sample, influences of texture in X-Ray diffractometry.

## **What will be learned?**

- Preparing samples for X-Ray Powder Diffractometry
- Recording of X-Ray Powder Diffractograms
- Generating and dealing with X-Rays
- Applying the Bragg equation in order to index diffractograms
- Determining simple crystal structures by their diffraction patterns

## **Why is this interesting?**

- Structural characterization of crystalline samples
- Phase analysis and structure resolution of unknown samples
- Connecting structural transitions to electronic phase transitions
- Industrial screening of material properties
- Crystalline order in thin films



# 1 Vorzubereitende Inhalte

The following key words should be familiar to a degree, that knowledge of their contents can be applied at work in the lab and for interpreting the measurements. The central key words are marked with an asterisk (\*) and should be discussed in the literature part of the lab report.

- Crystallography
  - Crystal systems\*
  - Bravais lattices\*
  - Reciprocal space and reciprocal lattice\*
  - Miller indices\*
  - Symmetry elements in solids, space groups
  - Types of bindings, constituent interactions in the crystal
- Structural determination
  - Bragg and Laue condition\*
  - their equivalence
  - Structure factor\*
  - Extinction of reflexes\*
  - Atomic scattering factor\*
  - Phase problem
  - Informations from location, intensity and form of reflexes\*
  - Texture\*
- Structural resolution (background only)
  - Patterson technique
  - Rietveld refinement
- Crystal quality\*
  - Defects
  - Pair Distribution Functions (PDF)
  - Crystallite sizes, Scherrer equation
  - Noise

- Procedures of X-Ray Powder Diffractometry
  - Single Crystal versus Powder Diffractometry
  - Transmissive and refractive measurements
    - Bragg-Brentano geometry\*
    - Debye-Scherrer geometry
    - Guinier geometry
  - Sample requirements of the methods
  - Generating X-Rays in the lab
  - Monochromators: Types, setup and function
  - Detection of X-Rays
- Applying the procedures\*

## 2 Technical remarks

During lab course, you will work with a D8 diffractometer by Bruker. Commissioning is allowed only after closely consulting the lab assistant. The diffractometer is a full-protection device. If handled conforming to the standards of commission, harmful exposure to ionizing radiation is impossible.

During lab course, you will also possibly work with mildly hazardous materials (e.g. solvents). If handled conforming to the standards of commission, dangers to your personal health are highly improbable.

## 3 Conducting the lab course

1. Comment on the connections between binding types, crystal structure and material properties, assuming two compounds exhibiting the same distribution of elements. Exemplify this discussing the different modifications of Carbon. What is the relevance of phase analysis complementing analysis of the elements?
2. Unknown sample FP1
  - Prepare sample „FP1“.
  - Conduct a XRPD measurement on FP1.
  - Index the measured diffractogram and conclude the crystal structure and lattice parameter(s). Identify the sample using the Hanawalt index.

### 3. Unknown sample FP2

- Prepare sample „FP2“.
- Conduct a XRPD measurement on FP2.
- FP2 contains the elements Oxygen (O), Chlorine (Cl), Potassium (K), Titanium (Ti), Copper (Cu) and Strontium (Sr). Identify the compounds in the sample consulting a database.

### 4. Unknown sample FP3

- A poorly prepared sample „FP3-1“ will be given by the supervisor.
- prepare sample „FP3-2“ to the best of your abilities.
- Record a diffractogram for both samples.
- FP3 contains the elements Hydrogen (H) and Carbon (C). Identify the compound consulting a database.
- Compare the diffractograms. What do you conclude regarding the habitus of the crystals?

## 4 Literature

Preparing this lab course, please rely on specialized literature rather than on internet sources, whenever possible (exception: citation of pictures). Literature usually presents the matter of interest in a more coherent and comprehensive way, and properness is reassured via an editing process. Internet sources on the other hand are mostly unreliable and not citable (with very few exceptions)!

This literature might be useful:

- W. Massa: Kristallstrukturbestimmung, Teubner-Verlag. (Compact introduction to X-Ray methods and structural resolution, german)
- W. Borchardt-Ott: Kristallographie, Springer Spektrum (Introduction with focus on symmetries, german)
- V.K. Pecharsky und P.Y. Zavalij: Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials, Springer-Verlag. (Focus on Powder Diffractometry and refinement, english)
- W. Kleber: Einführung in die Kristallographie, De Gruyter-Verlag. (Extensive introduction to crystallography and structural resolution, german)
- Every introduction into solid state physics also contains a chapter on crystal structures and their resolution with X-Ray methods. This will be less detailed, but can provide a first overview to the topic.

## 5 Software

Crystal structures can be depicted using different crystallographic programs. Two freeware programs are:

- Mercury:  
<https://www.ccdc.cam.ac.uk/Community/csd-community/freemercury/>
- VESTA: <http://jp-minerals.org/vesta/en/>