

# 1 Experimentelles

Die Gewinnung möglichst fehlerfreier Beugungsdiagramme ist Voraussetzung für eine erfolgreiche Kristallstrukturanalyse. Neben den bereits bei Raumtemperatur vorhandenen Fehlerquellen in der Röntgenpulverdiffraktometrie kommen unter Hochtemperaturbedingungen weitere hinzu. Um insbesondere für die Hochtemperatur-Röntgenstrukturanalyse optimale Messbedingungen zu gewährleisten, wurde daher eine sorgfältige Betrachtung hinsichtlich dieser Fehlerquellen sowie der resultierenden Konsequenzen und Optimierungsmöglichkeiten durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind Hauptgegenstand dieses Kapitels.

Das Röntgendiffraktometer Siemens D500 in Verbindung mit dem Heizaufsatz BÜHLER HDK 2.3 bildete die Grundlage für alle strukturellen Untersuchungen in dieser Arbeit und wird daher detailliert besprochen. Die Messbedingungen sowie verschiedene entwickelte Optimierungsverfahren werden im Anschluss an die Gerätebeschreibung vorgestellt und diskutiert. Alle strukturellen Daten wurden mittels Kristallstrukturverfeinerung nach der Rietveldmethode gewonnen. Auf die verschiedenen Aspekte des Verfahrens wird eingegangen (Rechen- und Darstellungssoftware, Verfeinerungsstrategie).

Die zur Synthese verwandten Materialien und Verfahren werden direkt zu Beginn dieses Kapitels vorgestellt. Neben der Röntgenbeugung kamen auch Methoden der Thermischen Analyse zum Einsatz. Diese werden im Anschluss an die Synthesebeschreibung besprochen.

## 1.1 Probensynthese

Alle in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen wurden synthetisch gewonnen. Die eingesetzte Synthesemethode war die Festkörperreaktion an Luft. Je nach Reaktion und Verfügbarkeit wurden entweder oxidische oder karbonatische Edukte eingesetzt. Alle Proben wurden in gepresster Form zur Reaktion gebracht. Die eingesetzten Chemikalien sind in Tabelle 1-1 aufgelistet.

Tabelle 1-1 Eingesetzte Chemikalien

Verbindung	Hersteller	Reinheit
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ventron	99,99%
Ba <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Aldrich	99,999%
CaCO <sub>3</sub>	Alfa	99,95%
CoO	Ventron	99,9%
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Aldrich	99,9%
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ventron	99,999%
CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub>	Merck	reinst
CuO	Heraeus	99,99%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fluka	99,5%
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Heraeus	99,99%

Tabelle 1-1: Fortsetzung

Verbindung	Hersteller	Reinheit
GeO <sub>2</sub>	Heraeus	99,999%
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Merck	99,9%
Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Heraeus	puriss.
SiO <sub>2</sub> (Aerosil)	Degussa	99,999%
SrCO <sub>3</sub>	Heraeus	99,999%
TiO <sub>2</sub>	Merck	99,9%
ZnO	Aldrich	99,99%

In der Regel wurden bei karbonatischen Einwaagen kürzere Reaktionszeiten gefunden, sowie insgesamt ein besserer Umsatz. Um ein zu schnelles (explosionsartiges) Dekarbonatisieren zu verhindern, wurden die entsprechenden Proben langsam von 300°C auf die jeweils benötigte Reaktionstemperatur aufgeheizt. Je nach Substanz betrug die Synthesedauer bis zu einer (Oxide) oder sechs Wochen (Silikate, Germanate). Die mit den zum Teil langen Reaktionszeiten verbundenen Glühverluste wurden gegebenenfalls durch Addition der leichtflüchtigen Komponente ausgeglichen, bis die gewünschte Phasenreinheit erreicht war. Die Synthesetemperatur betrug in der Regel 950°C, bei langsamem Reaktionsverlauf 1000°C. Höhere Temperaturen sind insbesondere bei Cu<sup>2+</sup>-haltigen Verbindungen auf Grund des Wertigkeitswechsels von Cu<sup>2+</sup> → Cu<sup>1+</sup> ab ca. 1020°C an Luft nicht möglich (LAMBERT, 1988).

Für die Dekarbonisierungsreaktionen kamen kleine Simon-Müller-Öfen (300°-900°C) zum Einsatz. Die durch die Dekarbonisierung entstandenen Phasengemische wurden im Anschluss in einem Kammerofen der Marke CARBOLITE (Typ RHF 12/13, T<sub>max</sub> = 1000°C bzw. Typ RHF 1200, T<sub>max</sub> = 1200°C) oder in einem Rohrofen (Eigenbau, T<sub>max</sub> = 1200°C) zur Reaktion gebracht. Je nach Reaktionsdauer wurden die Proben in Intervallen von wenigen Tagen bis zu einer Woche dem Ofen entnommen, homogenisiert und röntgenographisch geprüft. Die Daten des für die qualitative Phasenanalyse eingesetzten Pulverdiffraktometers sind in Tabelle 1-2 aufgelistet.

Tabelle 1-2 Das Diffraktometer Philips Norelco PW 1050/25

Hersteller	Philips
Arbeitsprinzip	Bragg-Brentano
Röhre	Cu-Feinfokus (Seifert)
Leistung im Dauerbetrieb	30 mA, 40 kV
Filtermaterial	Nickel
Strahlung	CuK <sub>α1+2</sub>
Detektor	Szintillationszähler
Schrittweite	0,02° 2θ
Blenden	Divergenz: 1° Empfang: 0,1° Sollerblenden: proben- und detektorseitig
Steuersoftware	GUFI 2.0 (DINNEBIER, 1993)
Justierung, Intervalle	mit Si-Pulver (SRM 640), in regelmäßigen Abständen

Die gewonnenen Diffraktogramme wurden mit verschiedener Software und unter zur Hilfenahme entsprechender Datenbanken ausgewertet:

- Phasenanalyse, Peakprofilanalyse:  
Programmpaket DiffracAT 3.3 bzw. DiffracPlus 3.0 (SOCABIM, 1992 u. 1996-97)
- Röntgenpulverdatenbank:  
ICDD-PDF2 (International Center for Diffraction Data – Powder Diffraction File)
- Gitterparameterverfeinerung und Erstellen von Einträgen für den ICDD-PDF2:  
AIDS83 (HUBBARD et al., 1983)

## 1.2 Thermische Analyse

Als Methoden der Thermischen Analyse kamen die Differenz-Thermoanalyse (DTA) und die Dynamische Differenz-Kalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) zum Einsatz (Bild 1.1). Als Untersuchungsgerät stand ein Thermal Analyzer 1090 der Firma DU PONT zur Verfügung. Die Verfahren der Thermischen Analyse beruhen darauf, dass Phasenreaktionen (polymorphe Phasenumwandlung, Schmelzen, Zersetzen...) in der Regel mit einem Wärmeumsatz verbunden sind. Durch die Reaktionswärme entsteht in den thermisch isolierten Zellen zwischen der zu untersuchenden Substanz und einer Referenzsubstanz (hier  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ein messbarer Temperaturunterschied. Durch Auftragung der Temperaturdifferenz gegen die Temperatur der Referenzsubstanz wird die Phasenreaktion in einem Thermodiagramm qualitativ sichtbar gemacht (DTA). In DSC-Geräten ist die Temperaturdifferenz dem Wärmefluss in der Probe, und damit dem Wärmeumsatz der Reaktion, proportional. Somit können Phasenreaktionen auch quantitativ erfasst werden.

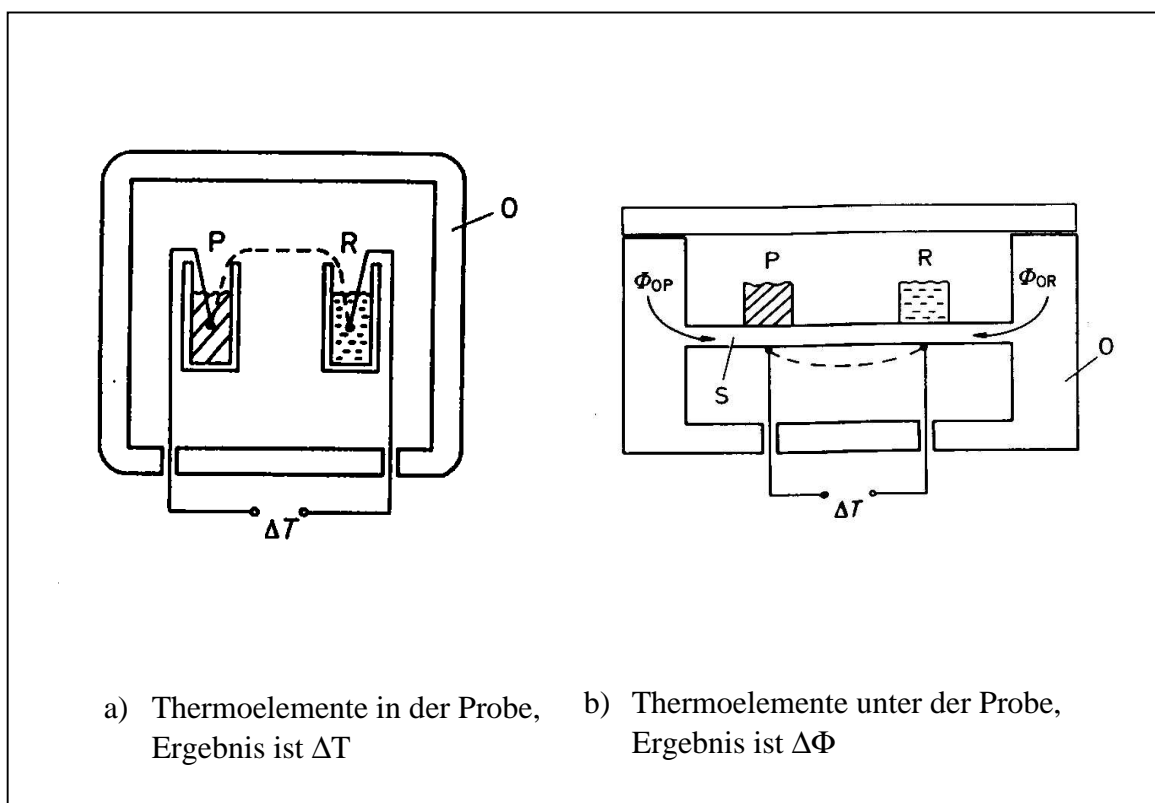


Bild 1.1 Messprinzip der DTA (a) und der DSC (b) (aus HEMMINGER und CAMMENGA, 1989)

Die in dieser Arbeit eingesetzte DTA-Zelle erlaubt Temperaturen bis 850°, die DSC-Zelle bis etwa 620°C (Tabelle 1-3). Der Thermal Analyzer 1090 wird regelmäßig auf Temperaturgenauigkeit mit ICTA-Standards (International Confederation for Thermal Analysis) überprüft (Tabelle 1-4). Als Beispiel für einen Kalibrierung ist ein DTA-Lauf von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ICTA Standard 759) in Bild 1.2 wiedergegeben (s.a. EYSEL und BREUER, 1984).

Tabelle 1-3 Komponenten des DuPont Thermal Analyzer 1090

Messparameter	DTA	DSC
Hersteller / Modell	DuPont 1090	
Thermoelement	Chromel/Alumel	Ni/CrNi
T <sub>max</sub>	850°C	≈ 620°C
Probenbehälter	Quarzröhrchen (offen)	Al-Tiegel (Ø≈ 7mm, kaltverschweißt)

Tabelle 1-4 ICTA-Standards: Kalibriersubstanzen für die thermische Analyse\*

Standard	Anfang <sup>1</sup> [°C]	peak [°C]	IPTS <sup>2</sup> -Temperatur [°C]
In	154	159	156,6
Sn	230	237	232,0
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	424	433	-
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	582	588	-

\*Quelle: HEMMINGER und CAMMENGA (1989)

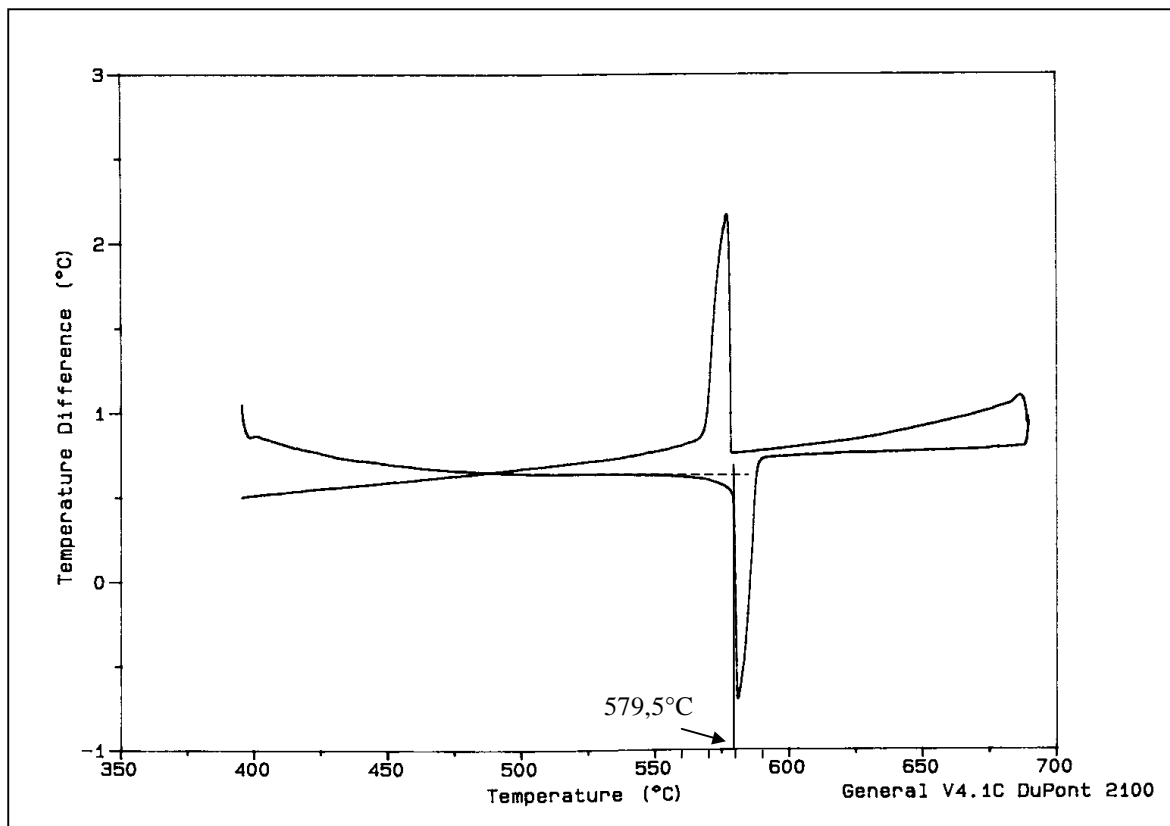


Bild 1.2 DTA-Lauf von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ICTA-Standard 759); der extrapolierte Onset liegt bei 579,5°C

<sup>1</sup> extrapoliertes Onset

<sup>2</sup> IPTS: Internationale Praktische Temperaturskala (s. HENNING, 1977 sowie BLANKE, 1989)

## 1.3 Das Hochtemperaturdiffraktometer

Hauptuntersuchungsgerät war das Pulverdiffraktometer D500 der Firma SIEMENS (heute BRUKER-AXS) in Kombination mit dem Heizaufsatz HDK 2.3 der Firma BÜHLER (heute OTTO). Im Folgenden werden diese Geräte soweit beschrieben, wie sie im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz kamen. Weitere Beschreibungen sind z.B. bei KERN (1998) oder TOMALA (1990) zu finden.

Zu Übersichtszwecken werden an späterer Stelle auch mit einer Hochtemperatur-Guinierkamera gewonnene Röntgenfilme gezeigt, die vom Autor der vorliegenden Arbeit bereits im Rahmen einer Diplomarbeit angefertigt wurden (TOVAR, 1994). Die Hochtemperatur-Guinierkamera arbeitet mit  $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung; ein stromdurchflossenes PtRh-Netz dient dabei als Probenträger und Heizung. Weitere Einzelheiten sind in der Originalarbeit gegeben.

### 1.3.1 Das Röntgenpulverdiffraktometer Siemens D500

#### 1.3.1.1 Gerätegeometrie

Das Röntgenpulverdiffraktometer SIEMENS D500 basiert auf der Bragg-Brentano-Geometrie (Bild 1.3), bei der ein durch den Radius der Detektors definierter Detektorkreis mit dem sog. Fokussierungskreis kombiniert wird. Der Fokussierungskreis ist durch die Position des Detektors, der Fokallinie des Primärstrahls und der Probe festgelegt (entsprechend der Anordnung von SEEMANN, 1919 und BOHLIN, 1920). Die Position des Primärstrahl ist fest. Während der Detektor mit dem Winkel  $2\theta$  um die Probe rotiert und dabei die von der Probe abgebeugte Strahlung registriert (Rückstrahlgeometrie), dreht sich die Probe um den Winkel  $\theta$  ( $\theta/2\theta$ -Diffraktometer). Dementsprechend ist der Radius des Detektorkreises konstant, der Radius des Fokussierungskreises jedoch variabel (der Fokussierungskreis wird mit steigendem Beugungswinkel kleiner).

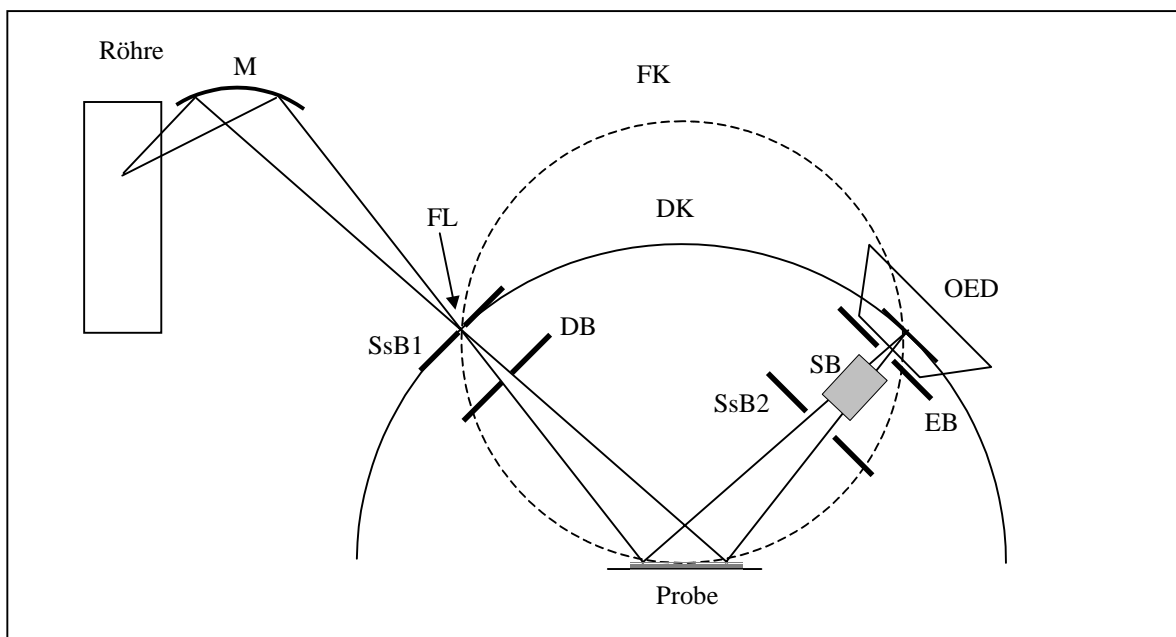


Bild 1.3 Strahlengang am Siemens D500 mit aufgesetztem OED, M: Monochromator, FL: Fokallinie, SsB: Streustrahlblenden, DB: Divergenzblenden, SB: Sollerblenden, EB: Empfangsblenden, OED: Ortsempfindlicher Detektor, FK: Fokussierungskreis, DK: Detektorkreis

Das SIEMENS-D500 arbeitet mit streng monochromatischer Röntgenstrahlung (Tabelle 1-5), die durch einen Ge-Primärmonochromator (Fa. HUBER) aus dem Spektrum einer Cu-Anode gewonnen wird. Für die Verbesserung der Auflösung stehen verschiedene Blenden-sätze zur Verfügung: mit Divergenzblenden kann die *vertikale* Divergenz des einfallenden Röntgenstrahls (Primärstrahl), mit Sollerblenden die *horizontale* Divergenz des abgelenkten Strahls reduziert werden. Mit Empfangsblenden kann weiterhin der vom Detektor simultan registrierte Winkelbereich eingengt werden.

Tabelle 1-5 Das Röntgendiffraktometer SIEMENS-D500

Hersteller Arbeitsprinzip	Siemens (heute BRUKER-AXS) Bragg-Brentano
Röhre Leistung im Dauerbetrieb	Cu-Feinfokus (SEIFERT) 30 mA, 40 kV
Abstrahlwinkel Monochromator Strahlung	6° Ge, Johannsson-Typ CuK $\alpha_1$ (1,54059 Å)
Detektor Schrittweite erfassbarer Winkelbereich	Szintillationszähler oder OED 0,01° 2 $\theta$ 0° - 146°, detektorabhängig
Sollerblenden Divergenz Empfang (nur Szintillationszähler)	2°, detektorseitig 0,1°, 0,3°, 1°, 3° 0,018°, 0,05°, 0,15°, 0,5°

### 1.3.1.2 Detektortypen

Die Registrierung der abgelenkten Röntgenstrahlen erfolgt wahlweise mit einem Szintillationszähler oder mit einem ortsempfindlichen Detektor (kurz „OED“, Tabelle 1-6) der Firma MBRAUN. Während der Szintillationszähler nur in einzelnen Schritten je Zeiteinheit arbeiten kann, ermöglicht der OED durch einen tangential am Fokussierungskreis anliegenden Zähl draht die simultane Messung eines größeren Winkelbereichs (bis etwa 10°2 $\theta$ ). Dabei wird der Ort eines Röntgenquants durch die Zeit aufgelöst, die der auf dem Zähl draht ausgelöste elektrische Impuls benötigt, um an das Drahtende zu gelangen (s.a. KRISCHNER und KOPPELHUBER-BITSCHNAU, 1994).

Wenn man den beleuchteten Bereich des OED-Zähl drahtes nicht einschränkt, verhalten sich die Messzeiten von OED zu Szintillationszähler im stationären Betrieb etwa wie 1:80. Bei fahrendem Betrieb verlängern sich jedoch die OED-Messzeiten um durchschnittlich 25%, da der Zähl draht vollständig über jeden zu messenden Punkt bewegt muss, und der OED somit immer einen Vor- und Nachlauf hat.

Da der Zähl draht des OED's tangential am Fokussierungskreis anliegt, nimmt man bei voller Blendenöffnung einen Verlust an Auflösung und Reflexqualität (Asymmetrie) in Kauf, denn die Fokussierungsbedingung ist um so weniger erfüllt, je weiter vom Zentrum des Zähl drahtes entfernt Strahlung detektiert wird. In der Praxis wird daher der beleuchtete Bereich des Zähl drahtes durch Bleiblen den eingeschränkt (1.3.1.3).

Tabelle 1-6 Kenndaten des ortsempfindlichen Detektors (MBRAUN OED-50S)

Hersteller	MBRAUN
Zähl draht max. simultan erfassb. Messbereich Schrittweite	graphitbeschichteter Quarzdraht ~ 10° 2 $\theta$ 0,01° 2 $\theta$
Füllgas	Ar/CH <sub>4</sub> 90:10
Durchfluss	1 l/min (Verbrauch im Dauerbetrieb: ~ eine Gasflasche pro halbes Jahr)
Hochspannung	3,85 kV
Diskriminator	zur Diskriminierung von möglicher Fluoreszenzstrahlung der Probe

Die speziellen Eigenschaften der beiden Detektoren bedingen unterschiedliche Einsatzgebiete: der Szintillationszähler wird zum Justieren und Charakterisieren des Diffraktometers sowie für Präzisionsmessungen, bei denen der Zeitaufwand zweitrangig ist, benötigt. Der OED bietet sich vor allem dann an, wenn eine kurze Messzeit erforderlich ist (z.B. bei kinetischen Untersuchungen) bzw. wenn die von der Probe gestreuten Intensitäten gering sind. Letzteres ist insbesondere unter Hochtemperaturbedingungen der Fall. Durch die Strahlabsorption des Be-Fensters der HDK2.3 und auf Grund der relativ kleinen Probenmenge müssen hier Intensitätseinbußen von mindestens 30% in Kauf genommen werden. Aus diesem Grund ist der Szintillationszähler für Hochtemperaturrexperimente auch ungeeignet.

### 1.3.1.3 Das Blendensystem und die bestrahlte Probenfläche

Am Diffraktometer kann durch das mitgelieferte Blendensystem das Verhältnis von Auflösung und Intensität variiert werden. In der Praxis erwies sich allerdings nur eine Blendeneinstellung als sinnvoll:

Die den Weg des Primärstrahls kreuzende Streustrahlblende SsB1 und Divergenzblende DB (Bild 1.3, S. 7) bleiben unabhängig vom Detektionssystem montiert. Die SsB1 wird genau auf Höhe der Fokallinie eingesetzt. Daher sollte SsB1 nur wenig größer sein als die Querschnittsfläche der Fokallinie, was auf die 0,3°-Streustrahlblende am besten zutrifft. Durch sie ist einerseits gewährleistet, dass möglichst viel Streustrahlung abgeschirmt wird, andererseits aber der Primärstrahl die Blende ungehindert passieren kann.

Als Divergenzblende DB kommt ebenfalls nur die 0,3°-Blende in Frage. Die Öffnungen der 1°- und der 3°-Blende sind an dieser Stelle deutlich größer als der Primärstrahl. Daher sind die Blenden an dieser Stelle wirkungslos. Die kleinere 0,1°-Blende wiederum schränkt den Primärstrahl so stark ein, dass ein Intensitätsverlust von ca. 75% resultiert (die 0,3°-Blende verursacht zum Vergleich einen Intensitätsabfall von ca. 40%). Die Auflösung wird dabei aber im Vergleich zur 0,3°-Blende nicht signifikant verbessert. Alle in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden daher mit den 0,3°-Divergenzblenden durchgeführt.

Die Empfangsblenden sind für Szintillationszähler und OED verschieden. Für den Szintillationszähler stehen vier verschiedene Blenden zur Verfügung, von denen nur die  $0,05^\circ$ -Empfangsblende sinnvoll eingesetzt werden kann. Die beiden größeren ( $0,15^\circ$ ,  $0,5^\circ$ ) lassen die Halbwertsbreiten des Reflexes indiskutabel groß werden, da ein zu großer Bereich des reflektierten Strahls gleichzeitig in das Fenster des Zählers gelangt. Die kleinere ( $0,018^\circ$ ) verbessert zwar die Auflösung, verursacht aber deutlich längere Messzeiten.

Durch entsprechend angebrachte Bleiplättchen kann der (vertikale) Empfangsbereich des OEDs eingengt werden (EB in Bild 1.3, S. 7). Als guter Kompromiss hat sich eine Öffnung der Plättchen auf 8 mm (entsprechend etwa  $3,5^\circ 2\theta$ ) erwiesen. Mit dieser Einstellung können bei guter Auflösung und Reflexqualität immer noch hohe Intensitätsausbeuten erzielt werden.

Ein Charakteristikum der Bragg-Brentano-Geometrie ist, dass sich die bestrahlte Probenfläche (genauer: die bestrahlte Probenlänge) mit dem Beugungswinkel  $2\theta$  ändert, da der Röntgenstrahl divergent auf die Probe fällt und diese während der Messung um die eigene Achse rotiert. So weist der Primärstrahl (unter Verwendung der  $0,3^\circ$ -Divergenzblende) bei einem Beugungswinkel von  $15^\circ 2\theta$  eine längliche Ausdehnung von etwa 16 mm auf der Probenebene auf (d.h. die Länge der bestrahlte Probe beträgt 16 mm), bei einem Beugungswinkel von  $25^\circ 2\theta$  aber nur noch etwa 11 mm (Bild 1.4). Um Intensitätsfehler durch Überstrahlung der Probe bei niedrigen Winkeln zu verhindern, muss die Probe also in einer entsprechenden Länge präpariert werden.

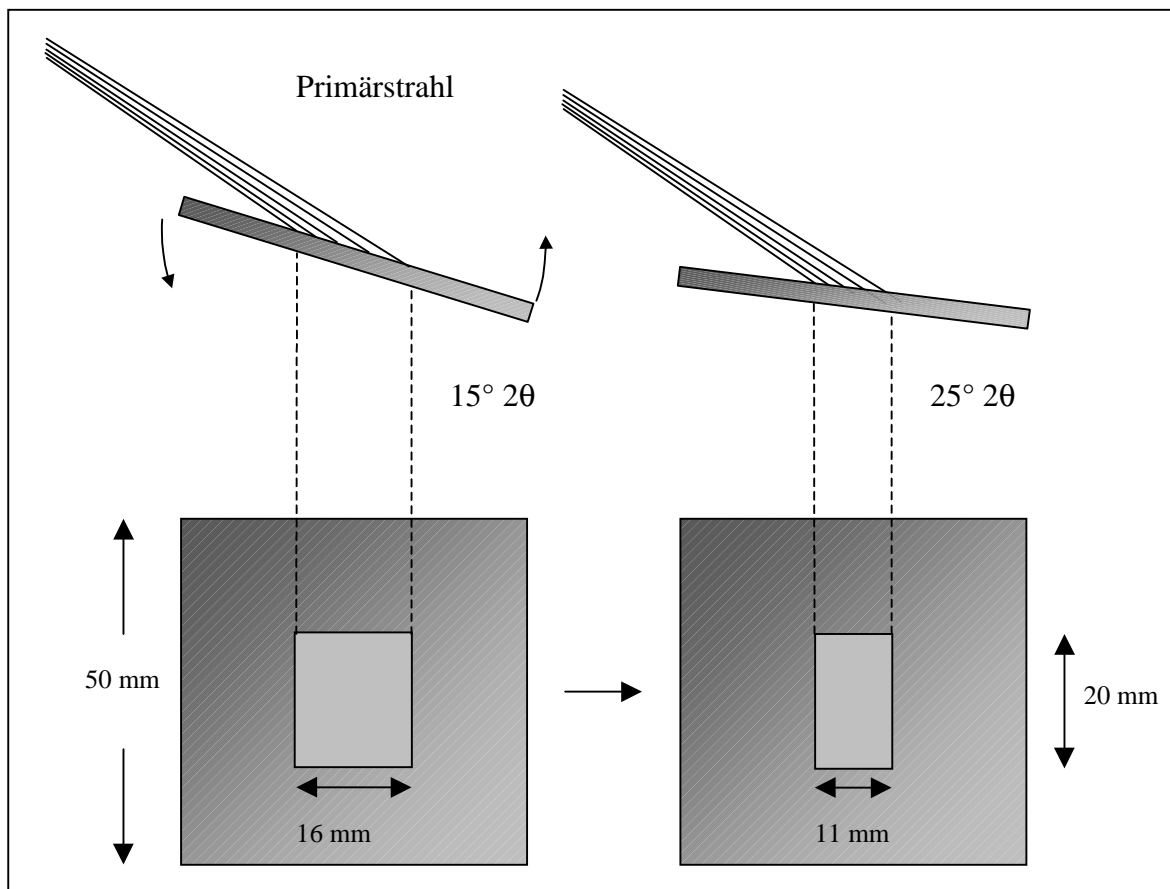


Bild 1.4 Bestrahlte Probenfläche am Siemens D500 bei  $0,3^\circ$  Strahldivergenz für  $15^\circ$  bzw.  $25^\circ 2\theta$  Beugungswinkel (als Fluoreszenzbild auf einem ZnS-Plättchen)



Es ist daher sinnvoll, die ab einem bestimmten Beugungswinkel benötigte Probenlänge systematisch zu ermitteln. Dazu wurde ein fluoreszierendes ZnS-Plättchen mit einer mm-Skalierung versehen, dieses in die Probenträgerhalterung gespannt und die Ausbreitung des Primärstrahls bei verschiedenen Beugungswinkeln im Diffraktometer abgelesen. Dadurch erhält man ein Diagramm, das die bestrahlte Probenlänge als Funktion des Beugungswinkels  $2\theta$  wiedergibt (Bild 1.5). In diesem Diagramm ist zu erkennen, dass die bestrahlte Probenlänge mit kleiner werdendem Beugungswinkel exponentiell zunimmt. Die Probe ist also, will man auch bei kleinen Beugungswinkeln Intensitäten fehlerfrei bestimmen, mit einer sehr großen länglichen Ausbreitung in Strahlrichtung zu präparieren.

Insbesondere unter dem Aspekt der Hochtemperaturdiffraktometrie ist aber eine große Probenausbreitung (in Strahlrichtung oder senkrecht dazu) problematisch, da der Temperaturgradient in der Probe direkt mit der präparierten Probenfläche zusammenhängt (Kap. 1.4.3). Unterhalb eines Beugungswinkels von etwa  $20^\circ 2\theta$  (entsprechend einer Probenlänge von 13mm) zeigt die Probe in den Messungen daher einen sehr großen Temperaturgradienten.

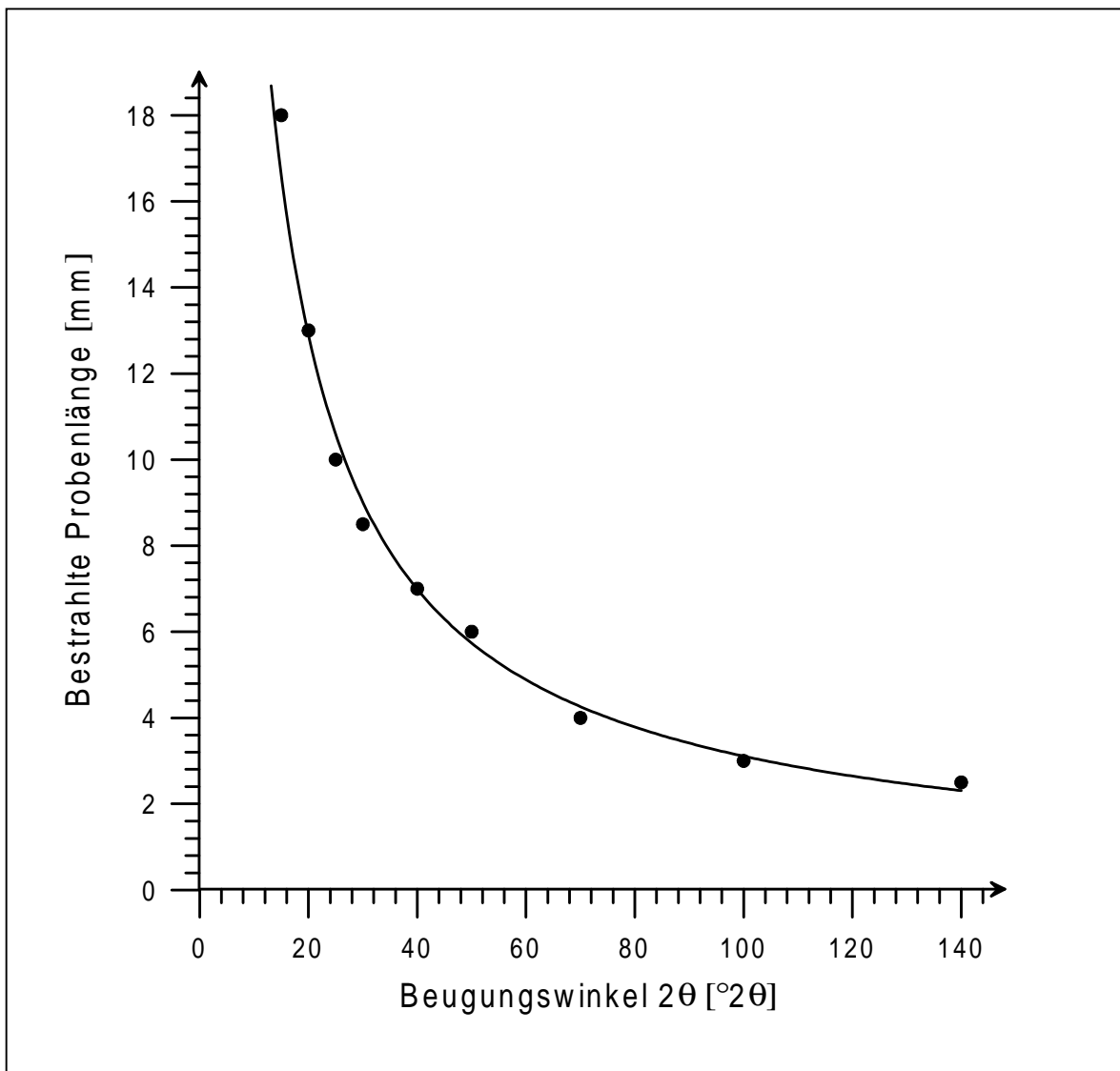


Bild 1.5 Bestrahlte Probenlänge als Funktion des Beugungswinkels. Die Punkte wurden jeweils mit Hilfe eines Röntgenfluoreszenzplättchen aus dotierten ZnS bestimmt.

### 1.3.1.4 Präzision und Auflösung des Diffraktometers

Voraussetzung für gute Hochtemperaturexperimente ist ein optimaler Gerätezustand bei Raumtemperatur. Zur Charakterisierung des Pulverdiffraktometers wurde der NIST<sup>3</sup>-Standard 1976 ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Plättchen) eingesetzt. Die Gitterparameter dieses Standards sind sehr gut bestimmt. Er ist daher ein ausgezeichnetes Hilfsmittel, um die Präzision und den Justierzustand eines Diffraktometers zu beurteilen. Dazu werden die Reflexlagen des Standards mit dem Diffraktometer experimentell bestimmt (Einzelreflexanpassung) und die Differenzen zu den theoretischen Reflexlagen (zu berechnen aus den Gitterparametern) gegen den Beugungswinkel  $2\theta$  aufgetragen (Bild 1.6).

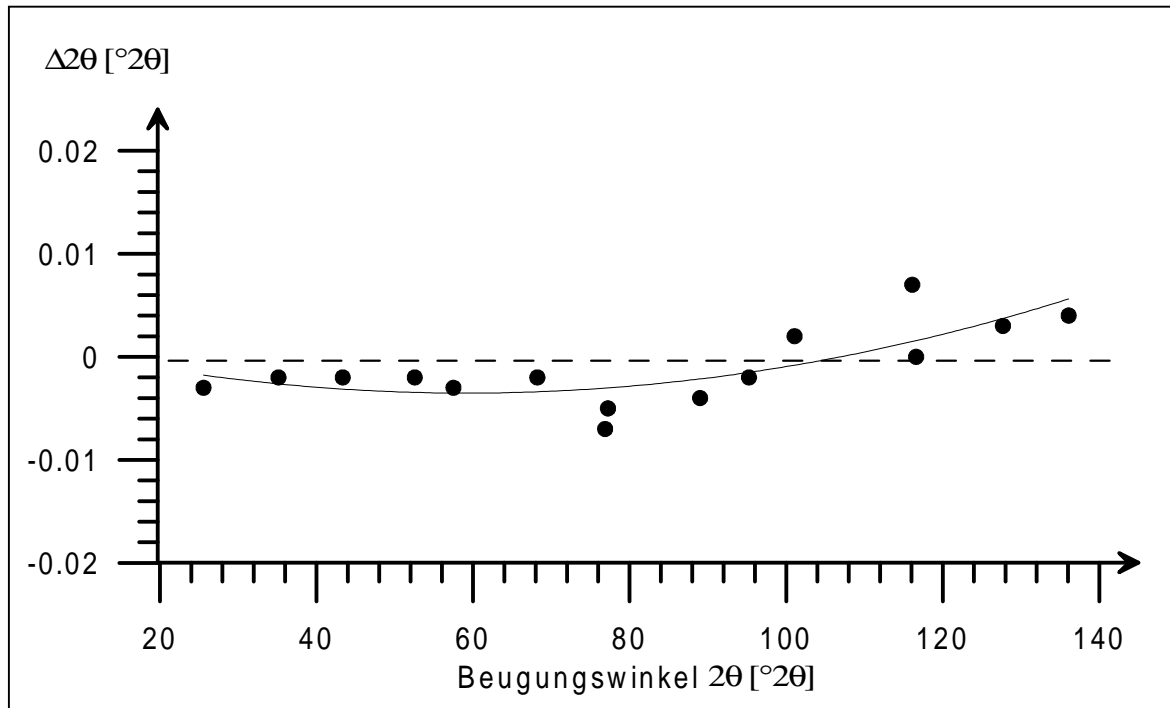


Bild 1.6 Abweichungen des Beugungswinkels  $2\theta$  als Funktion von  $2\theta$

Die mittlere Abweichung der experimentellen von der theoretischen Reflexlage beträgt über den Winkelbereich von 20 bis 140°  $2\theta \pm 0,003^\circ 2\theta$ . Die Differenz zwischen den Extremwerten beträgt  $0,014^\circ 2\theta$ . Unter der Berücksichtigung der experimentellen Anforderungen für die Strukturanalyse mit der Rietveldmethode (HILL, 1995) sind diese Abweichung vernachlässigbar klein.

Die Einzelprofilanpassung liefert neben der Lage eines Reflexes auch seine Halbwertsbreite. Bei Verwendung einer asymmetrischen Profelfunktion (hier split-Pearson VII) kann durch den Vergleich von linker und rechter Reflexhalbwidthe die Asymmetrie der Reflexe beurteilt werden. Die Halbwertsbreiten der Reflexe (Bild 1.7) reichen von  $0,062^\circ 2\theta$  (012-Reflex bei  $25,576^\circ 2\theta$ ) bis  $0,173^\circ 2\theta$  (146-Reflex bei  $136,80^\circ 2\theta$ )<sup>4</sup>. Das Verhältnis von linker zu rechter Halbwertsbreite spiegelt die Asymmetrie der Reflexe wider. Wie Bild 1.8 zu entnehmen ist, bewegt sich dieses Verhältnis zwischen 1,047 (012-Reflex) und 0,85 (324-Reflex).

<sup>3</sup> National Institute of Standards and Technology, U.S.A.

<sup>4</sup> Bei normalen Pulverproben werden in der Regel, vor allem bedingt durch die geringere Packungsdichte, deutlich höhere Halbwertsbreiten beobachtet (ab ca.  $0,1^\circ 2\theta$ ).

Der Standard NIST-1976 selbst liefert auf Grund seiner Packungsdichte und der guten Kristallisation nur einen unwesentlichen Beitrag zur Reflexasymmetrie, d.h. die gemessene Reflexasymmetrie ist im Wesentlichen systembedingt.

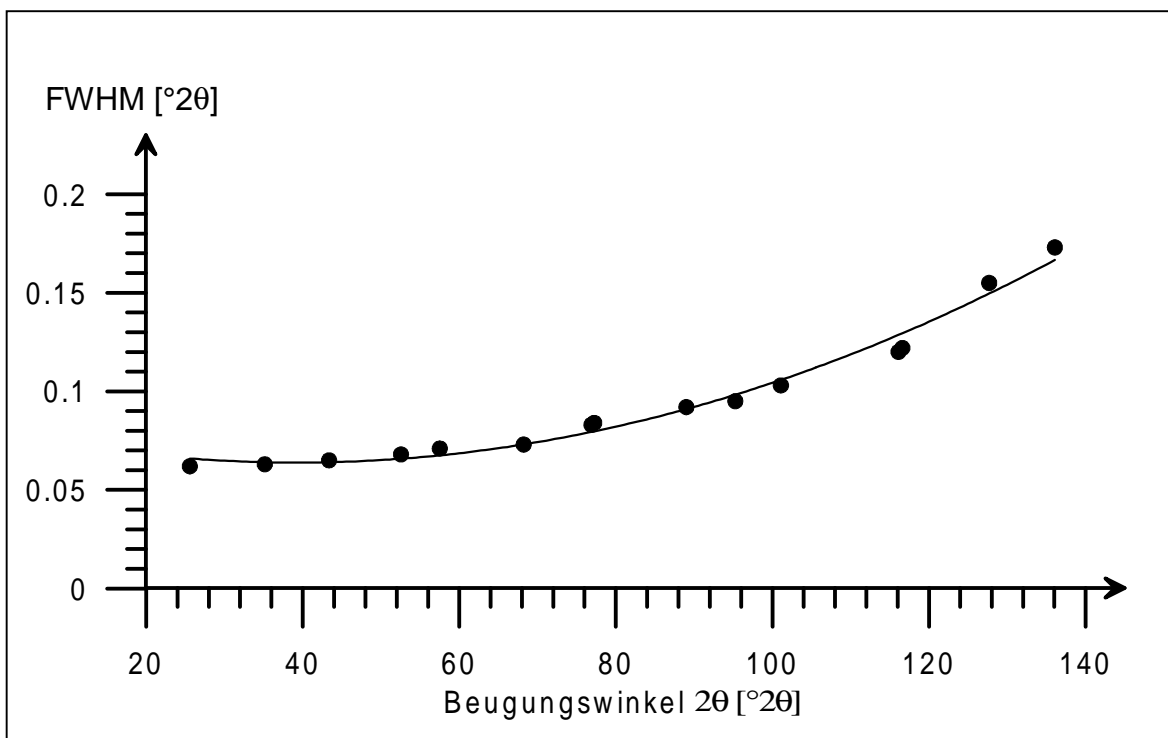


Bild 1.7 Halbwertsbreite der Röntgenreflexe als Funktion des Beugungswinkels  $2\theta$

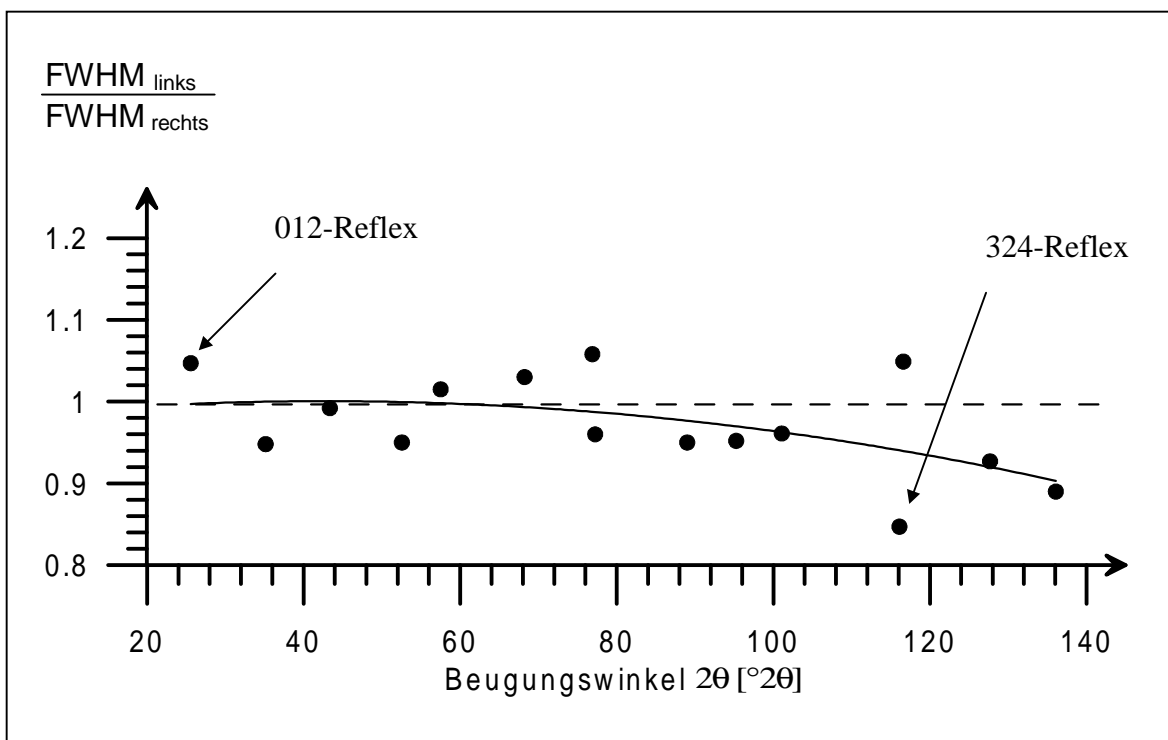


Bild 1.8 Asymmetrie der Röntgenreflexe als Funktion des Beugungswinkels  $2\theta$

### 1.3.2 Hochtemperaturausrüstung (Bühler HDK 2.3)

Für Hochtemperatur-Röntgenbeugungsexperimente stand ein Heizaufsatz HDK2.3 (Tabelle 1-7. S. 15) der Firma BÜHLER, heute OTTO, zur Verfügung. Es handelt sich hierbei um einen doppelwandigen, wassergekühlten, hochvakuumfähigen Edelstahlzylinder mit eingelassenem Beryllium-Fenster (Bild 1.9). Der Zylinder wird mit einem Deckel verschlossen, an dem sich vier wassergekühlte Elektroden befinden: ein unteres Paar zur Anbringung einer Probenumgebungsheizung und ein oberes zur Befestigung der Probendirektheizung. Hierbei handelt es sich um ein Platinband, das die Probe sowohl trägt als auch heizt. In der Kammer sind Hitzeschilde aus Edelmetall angebracht, die für eine homogene Temperaturverteilung um die Probe herum sorgen.

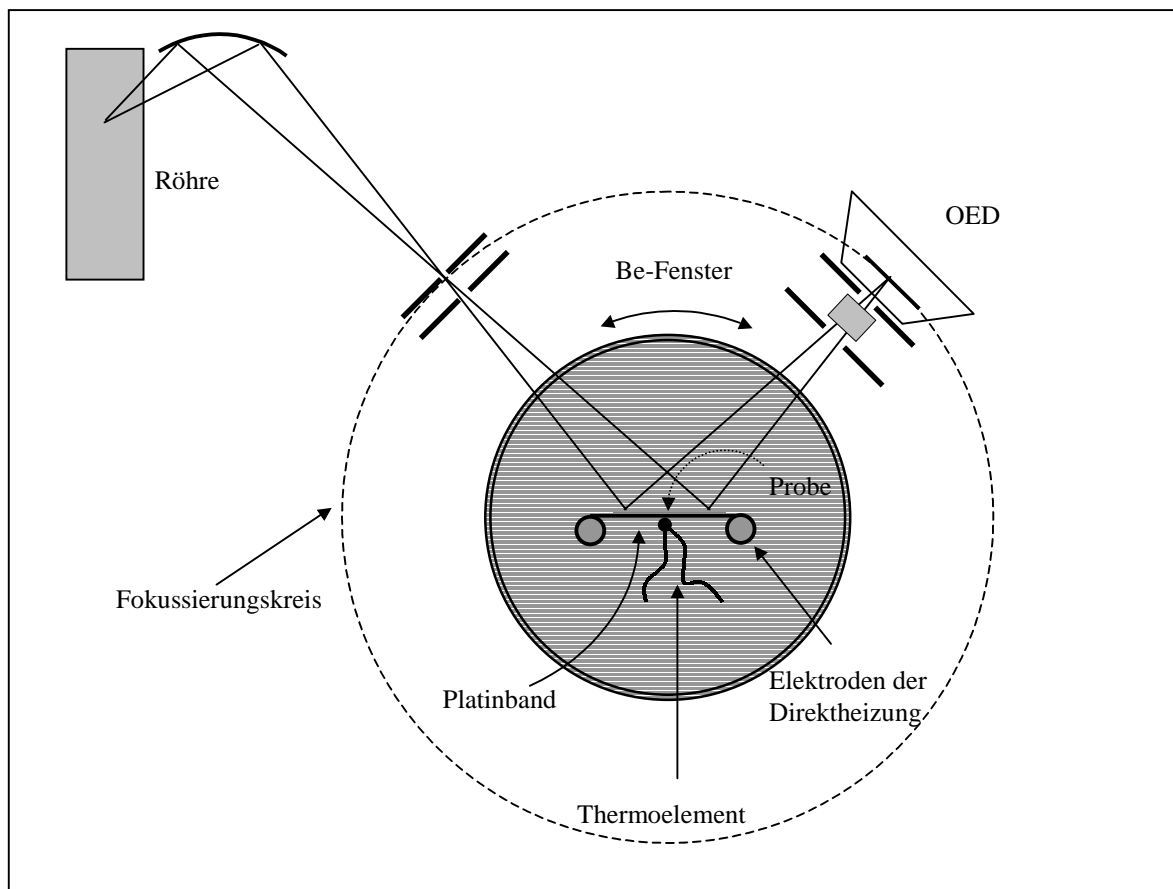


Bild 1.9 Schematischer Aufbau der Hochtemperatur-Kammer BÜHLER HDK 2.3

Die Elektroden der Direktheizung sind drehbar, so dass das Edelmetallband auf eine Vorspannung gebracht werden kann, welche seine thermische Ausdehnung kompensiert. Die Temperaturmessung erfolgt durch ein von unten an das Band angepunktetes Thermoelement (ein entsprechendes Punktschweißgerät stand zur Verfügung). Der ordnungsgemäße Verlauf der Thermoschenkel von der Schmelzperle muss nach jedem Anpunkten unter dem Mikroskop geprüft werden. Die Thermoschenkel werden dann durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Isolierungsröhrchen nach außen vor die Kammer geführt, wo die Thermospannung abgegriffen wird. Da in dieser Arbeit insbesondere der thermische Bereich zwischen Zimmertemperatur und  $1000^\circ\text{C}$  von Interesse war, wurde das Platin-Rhodium-Thermoelement EL10 (Pt/PtRh10, Thermokurve in Bild 1.10) zur Temperaturmessung eingesetzt.

Tabelle 1-7 Die Hochtemperaturkammer HDK 2.3

Hersteller	Firma BÜHLER (heute OTTO)
Kammer	wassergekühlter Edelstahlzylinder
Justierung	Die Kammer ist in ihrer Höhe und ihrer Winkellage zum Primärstrahl verstellbar.
Strahlungsfenster	Beryllium, 1 mm (~25% Absorption) keine Einschränkung des vom Diffraktometer erfassbaren Winkelbereichs
Heizmethode Trägermaterial	Direktheizung, Umgebungsheizung Pt-Band, Banddicke: 0,2 mm
Temperaturmessung	Thermoelement Pt/PtRh10 (EL10) Durchmesser: 0,1mm messbarer Temperaturbereich: 20° - 1500°

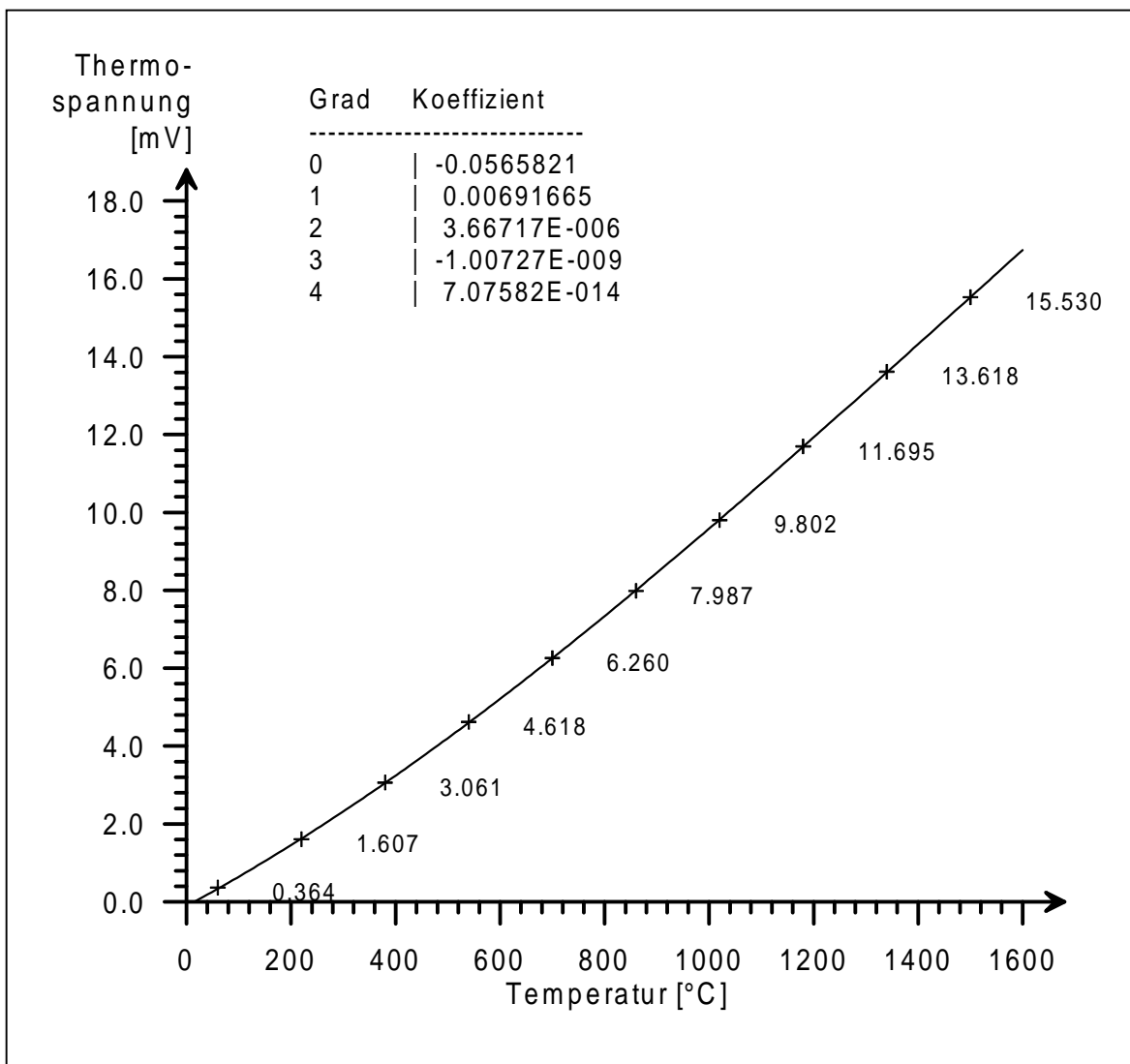


Bild 1.10 Thermokurve des Pt/PtRh10 (EL10) -Thermoelements

Die nötige Stromzufuhr gewährleistet die Regeleinheit RE2400, ebenfalls von der Firma BÜHLER (OTTO). Sie ermöglicht sowohl einen manuellen Betrieb der Hochtemperaturkammer, als auch zwei Arten der automatischen Steuerung: einerseits durch direkt an dieser Regeleinheit programmierbaren Rampen, andererseits durch eine externe Signalgebung. In dieser Arbeit wurde fast ausschließlich die externe Steuerung eingesetzt. Das Programm CATS (KERN, 1998) ermöglicht dabei die gleichzeitige Steuerung von Diffraktometer und Heizkammer, wodurch beide Komponenten zeitlich aufeinander abgestimmt betrieben werden können.

Mit dem gegebenen System war eine direkte Ablesung der aktuellen Temperatur zunächst nicht möglich. Um dies zu gewährleisten, wurde zusätzlich ein Thermoregler (EUROTHERM) an die Regeleinheit RE2400 angeschlossen, der die aktuelle Thermospannung abliest und die entsprechende Temperatur an einem Display anzeigt.

## 1.4 Messoptimierung

Das Prinzip der Probendirektheizung durch ein Edelmetallband bedingt einen Temperaturgradienten innerhalb der Probe sowohl in der Höhe, als auch in der Länge und Breite (OSTERTAG und FISCHER, 1968). Um eine gute Temperaturbestimmung zu gewährleisten, sollte daher die Probe möglichst schmal und kurz präpariert werden. Ein kurze Probe schränkt aber den messbaren Winkelbereich ein (Kap. 1.3.1.3, S. 9), eine schmale verursacht niedrige Intensitäten und lange Messzeiten. Erschwerend kommt hinzu, dass das Be-Fenster der HDK2.3 ca. 25% der Röntgenintensität absorbiert und dadurch zusätzlich die Intensität mindert.

Gerade bei hohen Temperaturen sind aber möglichst kurze Messzeiten wünschenswert, um z.B. Reaktionen der Probe mit dem Trägermaterial zu minimieren oder um Messungen bei vielen verschiedenen Temperaturen durchzuführen zu können, ohne dass dabei die Gesamtmesszeit allzu hoch wird.

Weiterhin muss die Probe eine minimale Dicke aufweisen, damit der Primärstrahl auch bei hohen Winkeln vollständig von der Probe absorbiert wird (die Durchstrahlung, d.h. das Auftreffen von Primärintensität auf den Probenträger unterhalb der präparierten Substanz, hat einen mit dem Beugungswinkel ansteigenden Intensitätsverlust zur Folge). Je dicker jedoch die Probe ist, desto höher ist auch der vertikale Temperaturgradient.

Auf dem Gebiet der Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie ist man daher in vielerlei Hinsicht zu Kompromissen gezwungen. Im Folgenden wird dargelegt, wie diese Kompromisse im Einzelnen eingegangen wurden.

### 1.4.1 Messzeit

Je besser die Zählstatistik einer Messung, d.h. je höher die absolute Intensität, desto niedriger sind die Standardabweichungen der innerhalb der Strukturanalyse verfeinerbaren Parameter, und desto besser sind die Kriterien für die Anpassung des experimentellen Pulverdiagramms an das theoretische. Es gibt jedoch eine durch den Gesamtinformationsgehalt des Diagramms bedingte Obergrenze der Genauigkeit. Diese Grenze kann zwar durch lange Messzeiten approximiert, aber nicht überschritten werden (HILL, 1995, S. 89). Auch können die stets im Pulverdiagramm vorhanden systematischen Fehler nicht durch Verlängerung der Messzeit eliminiert werden.

Da wie bereits erwähnt speziell bei Hochtemperaturuntersuchungen die Messzeit möglichst kurz sein sollte, ist es sinnvoll, für eine zu untersuchende Substanz diejenige kürzeste Messzeit zu bestimmen, bei der die Strukturanalyse noch eine ausreichend gute Statistik liefert. Die Vorgehensweise soll am NIST-Standard 676 ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver) demonstriert werden:

Um den Einfluss der Messzeit auf die mittleren Standardabweichungen der verfeinerten Parameter zu bestimmen, wurden zunächst mehrere Einzelmessungen des Standardmaterials durchgeführt. Die Messzeit wurde so gewählt, dass jede Einzelmessung für den stärksten Korundreflex (104 bei  $35,15^\circ 2\theta$ ) etwa 2000 counts lieferte. Anschließend wurden die Messungen sukzessive aufaddiert (so dass sie jeweils Messungen mit doppelter, dreifacher usw. Messzeit entsprachen) und die so erzeugten Datensätze mit der Rietveldmethode ausgewertet.

Trägt man die verfeinerten Parameter zusammen mit ihren statistischen Abweichungen<sup>5</sup> gegen die absolute Intensität auf (Bild 1.11), so ist zu erkennen, dass sich die Genauigkeit ab einer bestimmten absoluten Intensität (hier ca. 6700 counts für den stärksten Reflex) nicht weiter erhöhen läßt.

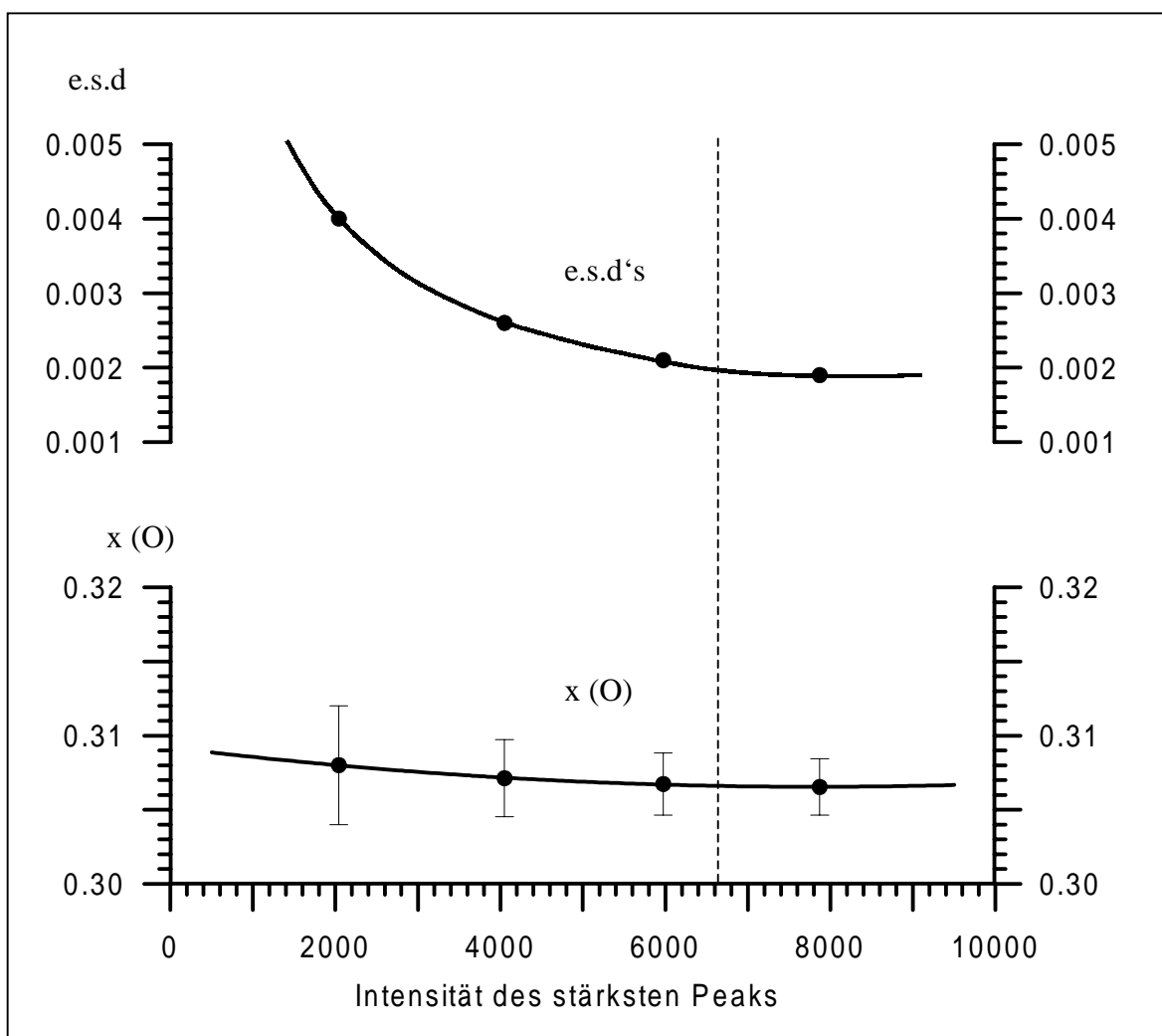


Bild 1.11 Abhängigkeit der mittleren Standardabweichung des x-Parameter des Sauerstoffs in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (NIST 676) von der absoluten Intensität des stärksten Korundreflexes (104) im Pulverdiagramm

<sup>5</sup> e.s.d.: estimated standard deviation

In Bild 1.12 sind die Rietveld-Gütekriterien  $R_{\text{Bragg}}$ ,  $R_{\text{wp}}$  und GoF der Verfeinerungen gegen die gleiche Abszisse aufgetragen. Auch hier laufen die Werte approximativ gegen einen Minimalwert, der zwischen 6000 und 7000 counts erreicht wird. Eine weitere Messzeiterhöhung bringt nur noch marginale Verbesserung. Der GoF (Quotient aus  $R_{\text{wp}}$  und  $R_{\text{exp}}$ ) steigt ab einer gewissen absoluten Intensität sogar wieder an, da der erwartete Profil-R-Wert ( $R_{\text{exp}}$ ) mathematisch bedingt weiterhin abnimmt, der tatsächliche Profil-R-Wert ( $R_{\text{wp}}$ ) aber stagniert. Der beste Kompromiss zwischen Statistik und Messzeit ist demnach durch den Minimalwert des GoF gegeben. Im Falle des Korunds ist eine Messzeit zu wählen, die für den 104-Reflex eine absolute Intensität von etwa 6700 counts liefert. Die aus den Verfeinerungen gewonnenen Strukturdaten sind in Tabelle 1-8 gegen Arbeiten anderer Autoren zum Vergleich aufgeführt.

Insgesamt ergaben also die Voruntersuchungen, dass eine absolute Intensität des stärksten Reflexes von deutlich unter 10000 counts ausreicht, um eine genügend präzise strukturelle Analyse mittels der Rietveldmethode (auch unter Hochtemperaturbedingungen) durchführen zu können.

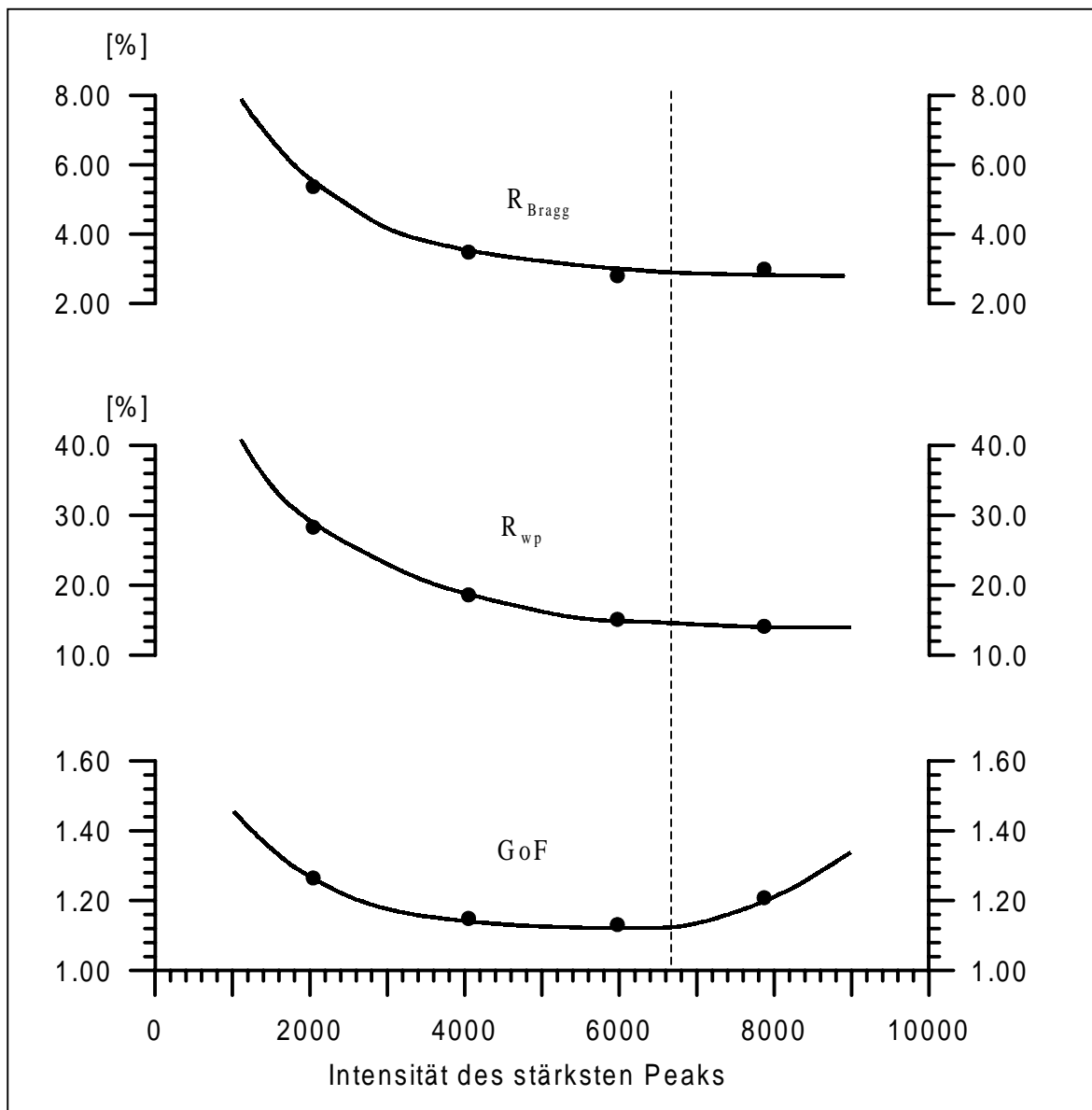


Bild 1.12 Abhängigkeit der Gütekriterien für die Rietveldverfeinerung von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (NIST 676) als Funktion von der absoluten Intensität des stärksten Korundreflexes (104) im Pulverdiagramm



Tabelle 1-8 Strukturdaten verschiedener Autoren für  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Autor	FINGER & HAZEN (1977)	WANG et. al. (1993)	KERN (1998)	Diese Arbeit
Raumgruppe	$R\bar{3}c$ (Nr. 167)			
a	4,761	4,755	4,759	4,760
c	12,995	12,991	12,991	12,993
z (Al)	0,3522	0,3520	0,3523	0,3522
x (O)	0,3061	0,3063	0,3072	0,3067
B (Al) [Å <sup>2</sup> ]	0,3	0,2	0,3	0,2
B (O) [Å <sup>2</sup> ]	0,3	0,2	0,2	0,2
Al-O(1) [Å]	1,97	1,97	1,98	1,97
Al-O(5) [Å]	1,86	1,85	1,85	1,85
R <sub>Bragg</sub>	3,0	7,0	3,3	2,8

### 1.4.2 Probenträger

Je nach Wahl des Probenträgers werden unerwünschte Störungen im Pulverdiagramm verursacht. Während für Raumtemperaturmessungen verschiedene Probenträgermaterialien in Frage kommen können, ist für Hochtemperaturuntersuchungen mit der HDK 2.3 nur ein elektrisch leitendes Metallband als Probenträger einsetzbar. Die Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Probenträger sind in Tabelle 1-9 zusammengefasst.

Tabelle 1-9 Probenträger für die Röntgenpulverdiffraktometrie

Träger	Vorteile	Nachteile	Einsatzgebiet
Aluminium	niedriger Untergrund	Al-Reflexe im Diagramm	Raumtemperatur, qualitative Phasenanalyse
Kunststoff, Glas	keine Fremdreﬂexe	unregelmäßiger und zum Teil hoher Untergrund	Raumtemperatur, qualitative Phasenanalyse
Silizium-Einkristall <sup>6</sup>	keine Fremdreﬂexe, niedriger Untergrund	hohe Kosten (~1000\$), weniger stabil, keine Vertiefung	Raumtemperatur, Rietveldanalyse
Metallband (Pt)	niedriger Untergrund	Probenträgerreflexe im Diagramm	Hochtemperaturmessungen

<sup>6</sup> Hersteller: The Gen Dugout, 1652 Princeton Drive, State College, PA 16803, U.S.A. (FAX: 814-863-7845)

Wegen ihrer spezifische Vor- und Nachteile werden die Probenträger zu unterschiedlichen Zwecken eingesetzt. Während bei der qualitativen Phasenanalyse Fremdreflexe oder ein unregelmäßiger oder/und hoher Untergrund bis zu einem gewissen Maß in Kauf genommen werden können (Träger aus Glas oder Aluminium), wird für die Rietveldanalyse ein möglichst Fremdreflex-freies Pulverdiagramm mit einem niedrigen und ruhigen Untergrund erfordert. Dies wird nur durch den Einsatz des Si-Einkristall-Probenträgers gewährleistet.

Für Hochtemperaturmessungen mit der HDK 2.3 kommt aber aus genannten Gründen nur ein Pt-Band als Probenträger in Betracht. Je nach Banddicke ist mit verschiedenen Vor- und Nachteilen zu rechnen:

- Der Vorteil von dünnen Bändern (0,1 mm) ist die Temperaturbestimmung. Das Thermoelement ist von unten an das Band angepunktet; daher stimmt die mittels des Thermoelements abgelesene Temperatur um so besser mit der Proben temperatur überein, je dünner das Band ist.
- Ein dickes Band (0,3 mm) ist gegenüber äußeren Krafteinwirkungen resistenter und neigt nicht so schnell zum Verbiegen und Zerknittern, insbesondere nicht unter Hochtemperaturbedingungen. Es gewährleistet dadurch eine stabile Probenposition und kann öfters wiederverwendet werden.

Als Kompromiss wurde eine Banddicke von 0,2 mm gewählt. Ein Band dieser Dicke bietet einerseits noch einen relativ hohen Widerstand gegen Verformung, so dass die Probe während einer Messung in der zuvor justierten Lage verbleibt, andererseits auch noch eine durch das angepunktete Thermoelement gute Temperaturbestimmung. Falls das Band nicht von der Probe chemisch angegriffen wird, kann es je nach Expositionsdauer und -temperatur sehr viele Male eingesetzt werden. Ein typisches Heizband mit seinen Maßen ist in Bild 1.13 dargestellt.

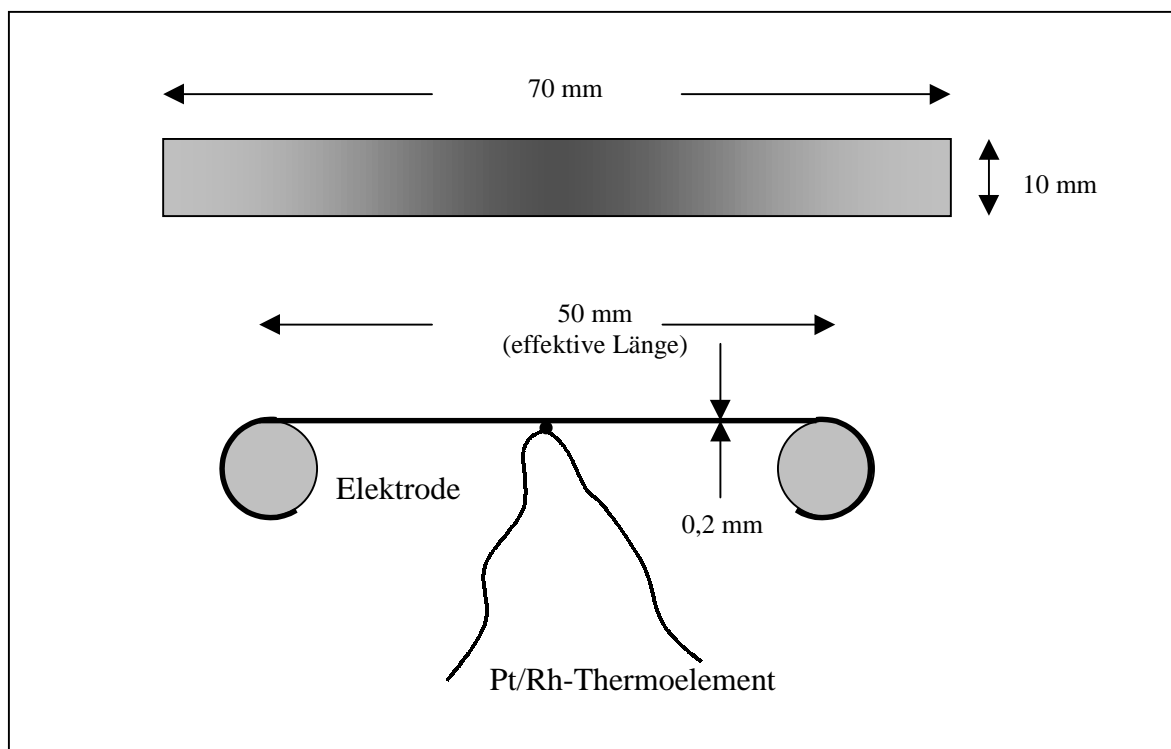


Bild 1.13 Typischer Zuschnitt und Präparation eines Platinbandes für die Hochtemperaturdiffraktometrie

### 1.4.3 Temperaturgradient

Da das Platinband auf zwei wassergekühlte Elektroden gespannt wird, entsteht auf einem geheizten Band ein Temperaturgefälle, das um so größer ist, je höher die Temperatur in der Mitte des Bandes ist. Nach WESTPHAL (1953) erfolgt der Temperaturabfall in einem homogenen Stab mit konstantem Querschnitt, dessen Enden auf verschiedenen hohen Temperaturen gehalten werden, linear (vorausgesetzt der Stab ist gegen seitliche Wärmeabgabe geschützt, Bild 1.14). Die wassergekühlten Elektroden ( $T_1$ ) der HDK 2.3 haben einen Abstand von 50mm zueinander. Bei einer Temperatur von  $1000^\circ\text{C}$  im Zentrum ( $T_2$ ) des aufgespannten Platinbandes ergibt sich also rein rechnerisch ein sehr starkes Temperaturgefälle von ca.  $40^\circ/\text{mm}$ . Die seitliche Wärmeabgabe läßt die Temperatur vom Zentrum des Bandes zu den Rändern hin noch schneller abfallen.

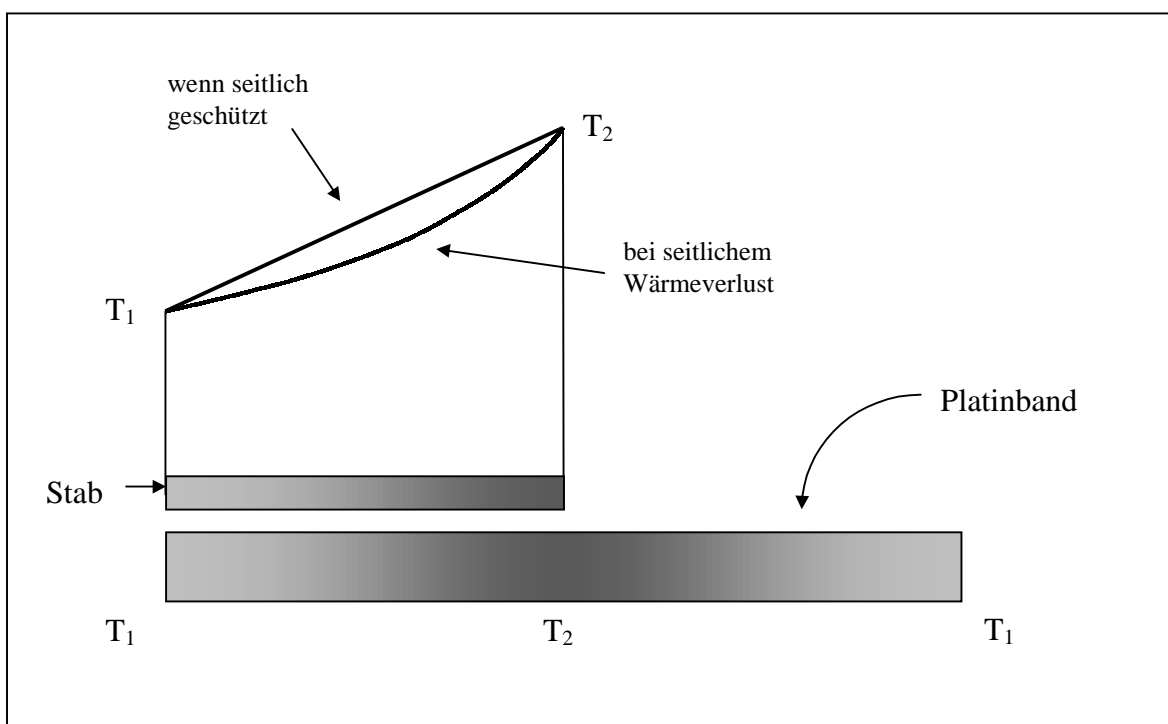


Bild 1.14 Temperaturgefälle in einem homogenen Stab (nach WESTPHAL, 1953), zum Vergleich ist ein Pt-Heizband darunter gezeichnet

Unter Hochtemperaturbedingungen spielen aber weitere Faktoren eine Rolle, die das Temperaturfeld auf dem Probenträger homogenisieren und das Temperaturgefälle vermindern:

- Das Platinband selbst ist innerhalb der Kammer von Wärmeschilden umgeben, welche die vom Band abgestrahlte Wärme zurückstrahlen und dadurch der randlichen Wärmeabgabe entgegenwirken.
- Die auf dem Band präparierte Probe verringert das Verhältnis Oberfläche-zu-Volumen (sieht man Band und Probe als ein System an) und läßt dadurch, je nach eigener Wärmeleitfähigkeit, die Temperatur vom Zentrum aus langsamer abfallen.

Um den Temperaturgradienten weiter zu verringern, wurden die eingesetzten Platinbänder speziell zugeschnitten:

Der Temperaturabfall hängt unmittelbar mit dem elektrischen Widerstand des Bandes zusammen; dieser ist, homogene Zusammensetzung und Dicke vorausgesetzt, durch seine

Breite und Länge gegeben. Wird das Band so zugeschnitten, dass es an den Enden schmaler ist, als in der Mitte, nimmt der elektrische Widerstand des Bandes vom Zentrum nach außen hin immer mehr zu. Das ist gleichbedeutend mit einer erst langsamen und dann schnellen Temperaturabnahme. Ein auf diese Weise zugeschnittenes Band arbeitet daher dem Temperaturgefälle entgegen. Der Effekt kann direkt an der Verteilung der Rotglut auf einem geheizten Band beobachtet werden. Von Bändern verschiedenen Zuschnitts konnte durch visuelle Überprüfung der Rotglutverteilung eine optimale Bandform bestimmt werden (Bild 1.15).

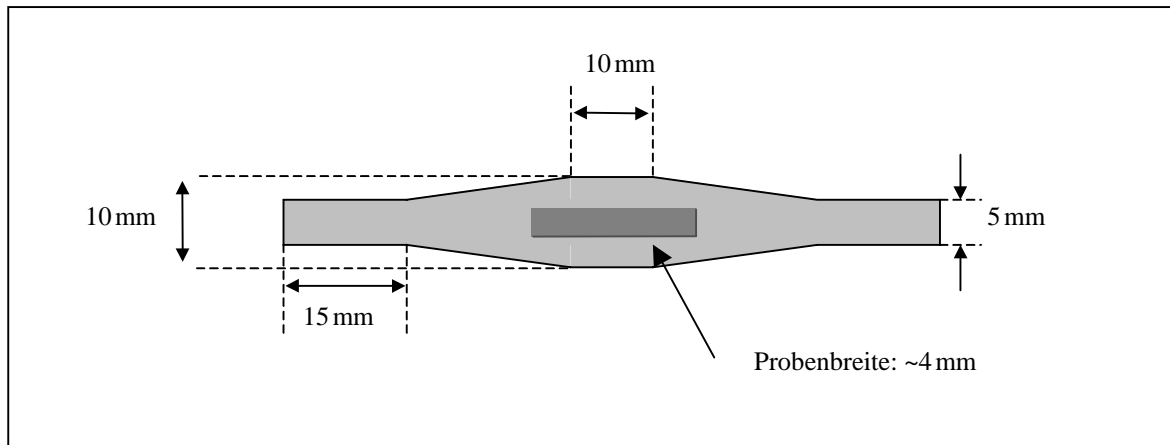


Bild 1.15 Speziell für die Hochtemperaturdiffraktometrie zugeschnittenes Platinband mit präparierter Probe

#### 1.4.4 Temperaturbestimmung und –kalibrierung

Die Temperatur der Probe wird mittels eines von unten an den Probenträger angepunkteten Thermoelements bestimmt. Da die Probe keinen direkten Kontakt mit dem Thermoelement hat, gibt die Thermospannung unmittelbar nur die Temperatur des Probenträgers, nicht aber die der Probe selbst wieder. Zwischen dem Probenträger und der Probe herrscht aber auf Grund des vertikalen Temperaturgradienten eine Temperaturdifferenz. Diese Temperaturdifferenz ist naturgemäß um so größer, je dicker das Band und die Probe selbst sind. Um eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen der vom Thermoelement gemessenen und der tatsächlichen Proben temperatur zu gewährleisten, sollten also der Probenträger und die Probe selbst möglichst dünn sein (s. a. Kap. 1.4.2 und 1.4.5).

Um den wahren Temperaturgradienten sowie die Übereinstimmung von Thermoelement- und Proben temperatur zu überprüfen, wurden polymorphe Phasenumwandlungen von Standardsubstanzen (Tabelle 1-10) in der Hochtemperaturkammer beobachtet<sup>7</sup>. Mit diesen Standardsubstanzen lässt sich der Bereich zwischen Raumtemperatur und 600°C sehr gut überprüfen. Für Temperaturen oberhalb von 600°C existieren bis heute keine wirklich gesicherten Kalibrierpunkte, so dass man hier auf die Extrapolation angewiesen ist. Eine Schmelzpunktkalibrierung (z.B. mit Ag oder Au) kam nicht in Betracht, da hier mit der Zerstörung des Probenträgers gerechnet werden muss.

<sup>7</sup> Es wurde ebenfalls versucht, die Temperaturverteilung mit Thermoelementen zu quantifizieren. Dazu wurden in jeweils 5 mm Abstand vom Zentrum sowie im Zentrum selbst ein Thermoelement an den Träger angepunktet und von diesen die Temperatur abgegriffen. Dabei zeigten die seitlichen Thermoelemente im Mittel eine im Vergleich zum Zentrum des Bandes um etwa 5% niedrigere Temperatur an. Die Methode hat jedoch den Nachteil, dass die Thermoelemente selbst Einfluss auf die Temperaturverteilung ausüben und dieser Einfluss schwer abzuschätzen ist.

Tabelle 1-10 Temperaturen polymorpher Phasenumwandlungen von Verbindungen für die Temperaturkalibrierung

Verbindung	Umwandlung	Temperatur	Referenz
KNO <sub>3</sub>	Pm $\bar{c}n \rightarrow R\bar{3}m$	129°C	[1], [2]
RbNO <sub>3</sub>	P3 <sub>1</sub> m $\rightarrow$ kubisch	166°C	[2], [3]
	kubisch $\rightarrow$ tetrag.	225°C	[2], [3]
	tetrag. $\rightarrow$ kubisch	295°C	[3]
KClO <sub>4</sub>	Pnma $\rightarrow F\bar{4}3m$	299°C	[2]
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Fddd $\rightarrow P6_3mc$	425°C	[2]
SiO <sub>2</sub>	P3 <sub>2</sub> 2 $\rightarrow P6_322$	573°C	[4]
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	P2 <sub>1</sub> /c $\rightarrow Fm\bar{3}m$	578°C	[2]
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Pm $\bar{c}n \rightarrow P6_3mc$	583°C	[2]

Literatur zur Tabelle 1-10

[1] NIMMO, LUCAS (1976), [2] EYSEL, BREUER (1984), [3] BROWN, McLAREN (1962), [4] KIHARA, K (1990)

Nicht alle in Tabelle 1-10 genannten Verbindungen bzw. Phasenumwandlungen sind gleich gut für die Kalibrierung geeignet. Kriterien für die Eignung sind:

- Der Phasenübergang muss deutlich zu sehen sein. So sind z.B. konstruktive Phasenübergänge (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), bei denen sich die Struktur neu aufbaut, in einem Röntgendiffraktogramm wesentlich besser zu erkennen, als dilatative (SiO<sub>2</sub>), die nur von eher kleinen Verschiebungen der Atome innerhalb der Struktur gekennzeichnet sind.
- Um eine gute Beurteilung des Zweiphasengebietes zu gewährleisten, sollte der polymorphe Phasenübergang nicht zu nahe am Schmelzpunkt der Verbindungen liegen.
- Die Umwandlung sollte innerhalb eines kleinen 2 $\theta$ -Bereichs im Diffraktogramm sichtbar sein, da sich die bestrahlte Probenfläche und damit auch die Temperaturverteilung, die der Detektor „sieht“, mit dem Drehwinkel der Probe ändert.

Unter Berücksichtigung der obigen Kriterien wurden aus Tabelle 1-10 vier Verbindungen für die Temperaturüberprüfung ausgewählt: KNO<sub>3</sub>, RbNO<sub>3</sub>, Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Dazu wurden die polymorphen Phasenumwandlungen dieser vier Verbindungen im Hochtemperaturdiffraktometer röntgenographisch vermessen. Die entsprechenden Diffraktogramme sind auf den folgenden Seiten abgebildet (KNO<sub>3</sub>: Bild 1.16, RbNO<sub>3</sub>: Bild 1.17, Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Bild 1.18, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Bild 1.19). Die aus den Hochtemperatur-Diffraktogrammen resultierenden Umwandlungstemperaturen sind in Tabelle 1-11 (S. 26) den jeweiligen Literaturwerten gegenübergestellt.

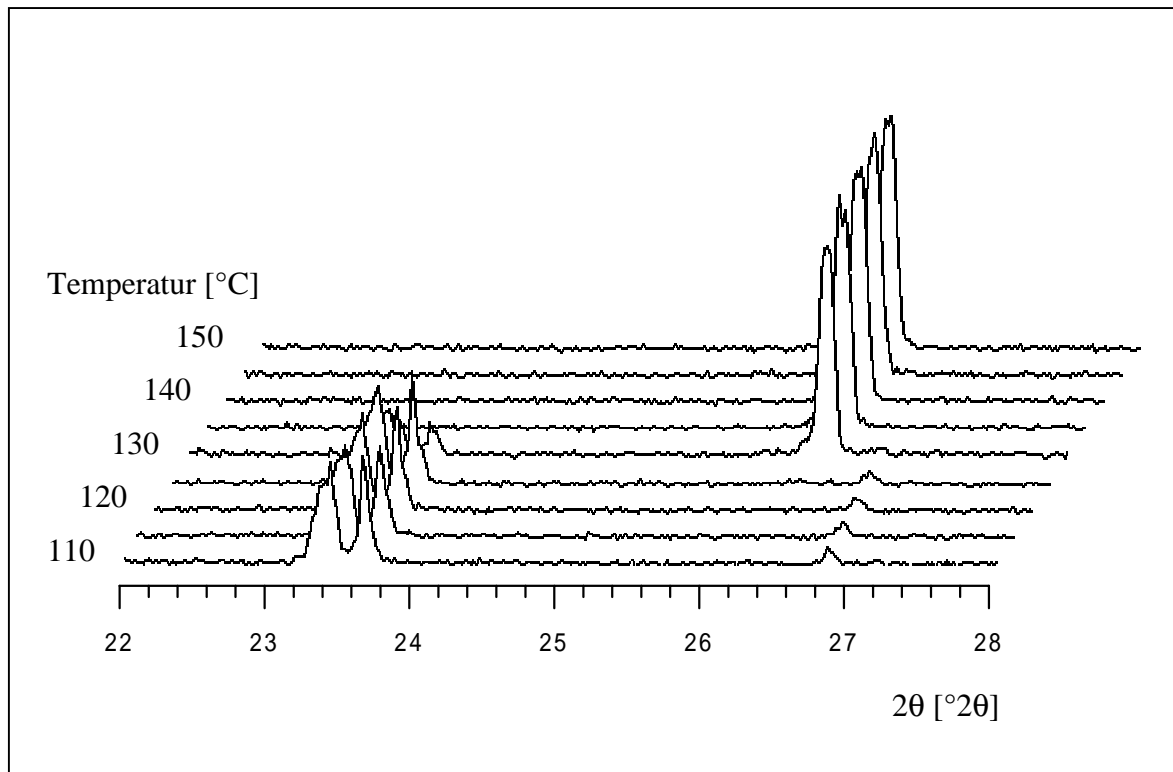


Bild 1.16 Phasenumwandlung von  $\text{KNO}_3$ , aufgenommen zwischen 110° und 150°C

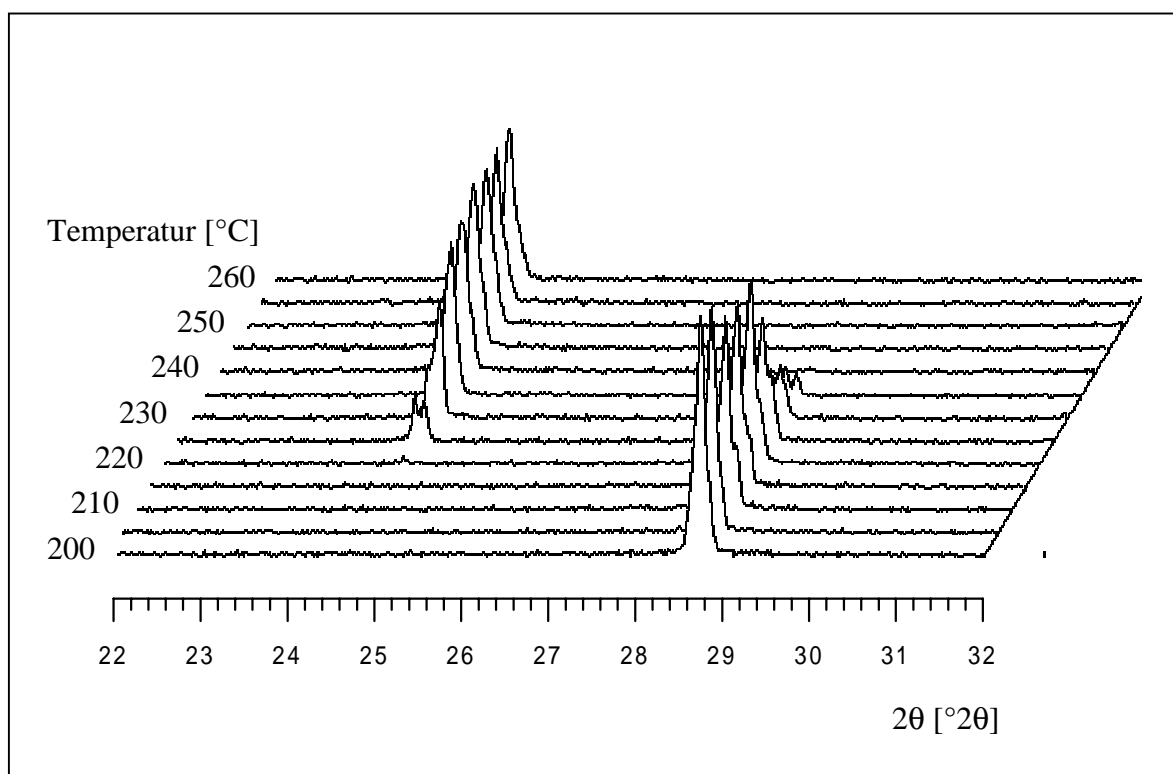


Bild 1.17 Phasenumwandlung von  $\text{RbNO}_3$ , aufgenommen zwischen 200° und 260°

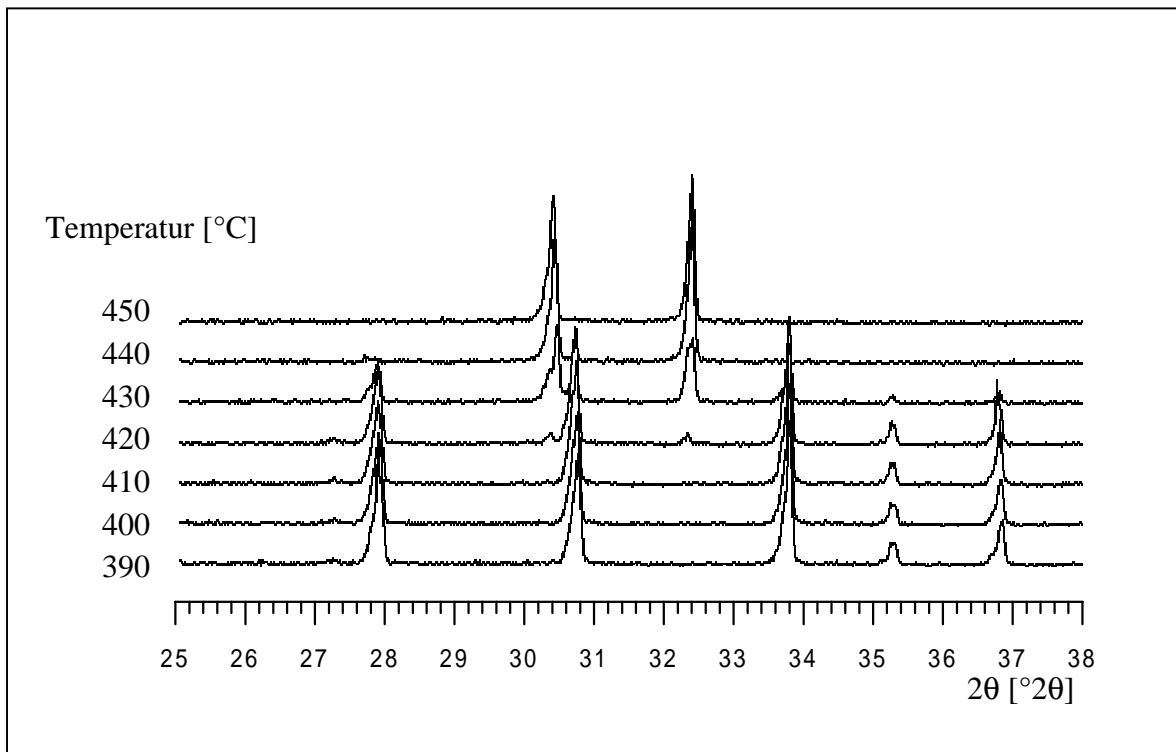
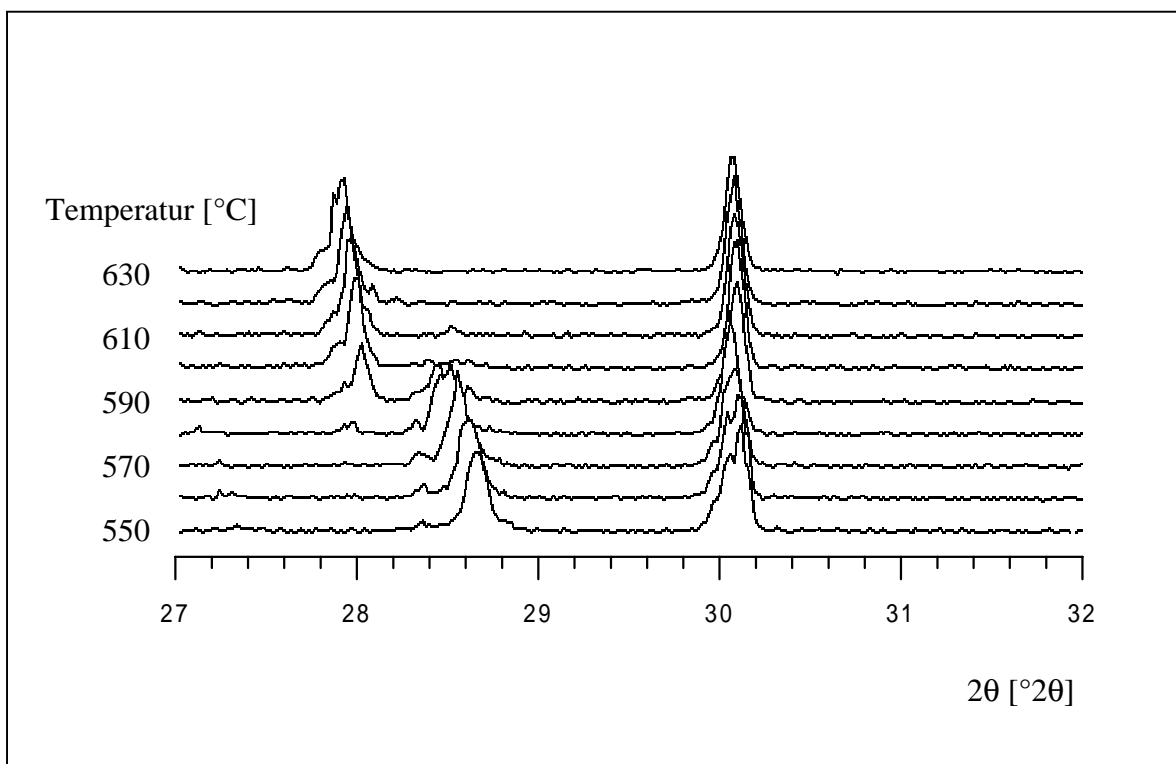
Bild 1.18 Phasenumwandlung von Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aufgenommen zwischen 390° und 450°CBild 1.19 Phasenumwandlung von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aufgenommen zwischen 550° und 630°C

Tabelle 1-11 Am Hochtemperaturdiffraktometer D500 gemessene Temperaturen polymorpher Phasenumwandlungen und Vergleich mit den Literaturangaben

Verbindung	Umwandlungsintervall [°C]	Zweiphasenbereich [K]	T <sub>Exp.</sub> [°C]	T <sub>Lit.</sub> [°C]	Differenz [K]
KNO <sub>3</sub>	127,5 - 132,5	5	130	129	+1
RbNO <sub>3</sub>	217,5 - 237,5	20	227,5	225	+2,5
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	417,5 – 440	22,5	430	425	+5
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	577,5 – 602,5	25	590	583	+7

Wie in Tabelle 1-11 zu sehen, liegen die am Hochtemperaturdiffraktometer D500 bestimmten Umwandlungstemperaturen befriedigend nahe bei den Literaturwerten. Die gemessenen Umwandlungstemperaturen liegen stets nur wenige Grad zu hoch, d.h. die wahre Proben temperatur ist immer etwas niedriger, als die vom Thermo element angezeigte. Die Abweichungen werden allerdings mit steigender Temperatur größer. Auf Grund des Temperaturgefälles auf dem Proben träger ergibt sich stets ein Zweiphasenbereich. Auch dieser Bereich wird mit der Temperatur größer.

Alle Temperaturangaben in dieser Arbeit basieren auf der vom Thermo element unterhalb der Probe abgelesenen Temperatur. Eine Korrektur auf der Basis der ermittelten Abweichungen wurde aus folgenden Gründen unterlassen:

- Die Ziele dieser Arbeit sind auf kristallchemische Fragestellungen gerichtet. Geringe Ungenauigkeiten in der Temperaturbestimmung ändern dabei nicht die kristallchemischen Aussagen.
- Eine auf wenige Grad genaue Temperaturangabe ist wegen der Temperaturgradienten auf dem Proben träger nicht möglich. Die vom Thermo element gemessene Temperatur repräsentiert immer einen Temperaturbereich. Wie Tabelle 1-11 zeigt, liegt die wahre Proben temperatur stets innerhalb dieses Bereichs.
- Je nach Präparation, Wärmekapazität, Dichte und Farbe der Probe wird das Temperaturfeld auf dem Band unterschiedlich beeinflusst. Diese Fehler können durch eine externe Kalibrierung nicht korrigiert werden.

Auch die Temperaturkalibrierung mit Hilfe der Reflexe des Pt-Bandes als internem Standard (KERN, 1998) ist problematisch. Da Probe und Pt-Band im Diffraktometer eine unterschiedliche Höhe aufweisen und diese in Rietveldprogrammen nicht für jede Phase separat angepasst werden kann, können auch die Gitterparameter nicht simultan verfeinert werden. Zudem zeigen die Pt-Bänder je nach Gebrauch unterschiedliche Reflexbreiten und zum Teil auch (durch den Walzprozess verursachte) Reflexaufspaltungen, die eine reproduzierbare Reflexlagen- und damit Gitterparameterbestimmung oft nicht erlauben.



### 1.4.5 Probendicke

Die Probendicke ist, besonders im Hinblick auf Hochtemperaturrentgenbeugung ein nicht zu unterschätzender Parameter. Prinzipiell gilt: die Probe muss so dick sein, dass der Röntgenstrahl über den gesamten Winkelbereich vollständig von der Probe absorbiert wird. Nur so ist ein konstantes beleuchtetes Probenvolumen, eine Voraussetzung für die fehlerfreie Messung der Röntgenbeugungsintensitäten, gewährleistet.

Bei niedrigen Einfallswinkeln ist die vertikale Eindringtiefe des Röntgenstrahls in die Probe geringer als bei hohen Winkeln. Es besteht daher bei sehr hohen Winkeln und zu dünner Probe die Gefahr, dass der Röntgenstrahl nicht mehr vollständig von der Probe absorbiert wird (Durchstrahlung), was einen systematischen Intensitätsverlust mit ansteigendem Beugungswinkel zur Folge hat. In der Strukturverfeinerung wird dieser Intensitätsverlust als thermische Bewegung der Atome interpretiert, welche die Röntgenintensitäten ebenfalls winkelabhängig schwächt (Debye-Waller-Faktor). Im Falle der Probendurchstrahlung resultieren daher hohe thermische Parameter.

Die für eine Röntgenbeugungsmessung mindestens benötigte Probendicke lässt sich aus dem linearen Absorptionskoeffizienten  $\mu$  des Materials berechnen. Für die Schwächung des Röntgenstrahls innerhalb der Probe gilt (s. a. ALLMANN, 1994):

$$\frac{I_d}{I_0} = e^{-\mu \rho d} \quad (1-1)$$

$I_d$ : Intensität des austretenden Strahls  
 $I_0$ : Intensität des eintretenden Strahls  
 $\mu$ : linearer Absorptionskoeffizient [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ]  
 $\rho$ : Dichte des Materials [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]  
 $d$ : Weglänge des Strahls [ $\text{cm}$ ]=Probendicke

Der lineare Absorptionskoeffizient  $\mu$  einer Verbindung wird über die Summe der Absorption der einzelnen Elemente (nachzuschlagen z.B. bei ZSCHORNACK, 1989) dieser Verbindung berechnet:

$$\mu = \sum x_i \mu_i \quad (1-2)$$

$x_i$ : prozentualer Anteil  
 $\mu_i$ : linearer Absorptionskoeffizient [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ]  
 ...des Elements  $i$  in der Verbindung

Rein rechnerisch wäre somit z. B. im Falle des Korunds eine 0,37 mm dicke Schicht nötig, um den Primärstrahl bis auf ein Prozent in der Probe zu absorbieren, eine Packungsdichte von 100% vorausgesetzt. Da sich aber in der Praxis Hohlräume im Präparat befinden, muss man von einer deutlich größeren benötigten Probendicke ausgehen. Setzt man die Packungsdichte bei etwa 70% an, erhält man dann für Korund eine benötigte Präparatdicke von 0,53 mm.

Entscheidend für die Durchstrahlung sind das Absorptionsvermögen der einzelnen Elemente in der Verbindung sowie die Dichte der Verbindung. Je stärker die Elemente die

einfallende Strahlung absorbieren und je dichter eine Verbindung ist, desto dünner kann sie präpariert werden (insbesondere für Hochtemperaturuntersuchungen ist ja eine möglichst dünne Probe wichtig, um den vertikalen Temperaturgradient innerhalb der Probe so klein wie möglich zu halten).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich Substanzen untersucht, die starke Absorber wie Cu, Rh oder Sr enthalten. Dadurch reduziert sich die benötigte Probendicke im Vergleich zu Korund auf einen Bruchteil. Bei einer Packungsdichte von 70% reicht z.B. für die in dieser Arbeit untersuchten Verbindung  $\text{CuRh}_2\text{O}_4$  eine Dicke von 0,07 mm aus:

Der lineare Absorptionskoeffizient von  $\text{CuRh}_2\text{O}_4$  beträgt

$$\mu = \sum x_i \mu_i = 129,2 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \quad (1-3)$$

Für eine Packungsdichte von 100% gilt dann:

$$\frac{I_d}{I_0} = e^{-\mu \rho d} \Leftrightarrow d = \frac{-\ln \frac{1}{100}}{129,2 * 7,349} \text{cm} = 0,0049 \text{cm} \approx 0,05 \text{mm} \quad (1-4)$$

und entsprechend 0,07 mm für eine Packungsdichte von 70%.

### 1.4.6 Probenpräparation

Da der einfallende Röntgenstrahl breiter ist als die Probe und sich die beleuchtete Probenlänge während der Messung ändert (Kap. 1.3.1.3, Bild 1.20), ist eine rechteckige Probenform Voraussetzung für die fehlerfreie Messung der Röntgenintensitäten. Um eine Probe rechteckig präparieren zu können, muss entweder der Probenträger eine rechteckige Vertiefung aufweisen, in der die Probe hineinpräpariert werden kann, oder die Probe muss nach der Präparation auf die (plane) Oberfläche des Probenträgers durch entsprechendes Bearbeiten in eine rechteckige Form gebracht werden. Bei dieser Präparationsart besteht aber die Gefahr einer unregelmäßigen Probenoberfläche und -dicke, da zwar die Umrandung der Probe, nicht aber deren Oberfläche bearbeitet werden kann.

Im Falle des Si-Einkristalls oder des Platinbandes (beides Probenträger ohne Vertiefung) kann durch das Aufkleben zweier Tesafilmstreifen parallel zueinander eine Vertiefung geschaffen werden. Die Dimensionen einer solchen Vertiefung sind variabel: die Tesastreifen können im beliebigen Abstand voneinander angeklebt werden, wodurch die Probenbreite kontrolliert wird. Ebenso kann man durch das Übereinanderkleben mehrerer Streifen die Höhe der Vertiefung und damit die Probendicke variieren. Zur Verhinderung von Durchstrahlung kann auf diese Weise für jede Substanz eine passende Vertiefung und damit Probendicke erzeugt werden.

Die Präparation erfolgt in der Weise, dass die Probe nach Anbringung der beiden Tesastreifen in die erzeugte Vertiefung hineingestreut, mit Isopropanol gleichmäßig verteilt und mit einem Spatel glattgestrichen wird. Sobald das Isopropanol vollständig verdampft ist, werden die Tesastreifen abgezogen; die Probe verbleibt in einer rechteckigen Form auf dem Probenträger (Bild 1.20). Auf diese Weise ist es bequem möglich, auch auf einem in der HDK 2.3 eingespannten Platinband eine rechteckige Probe mit einer beliebigen Probenbreite und -dicke zu präparieren.

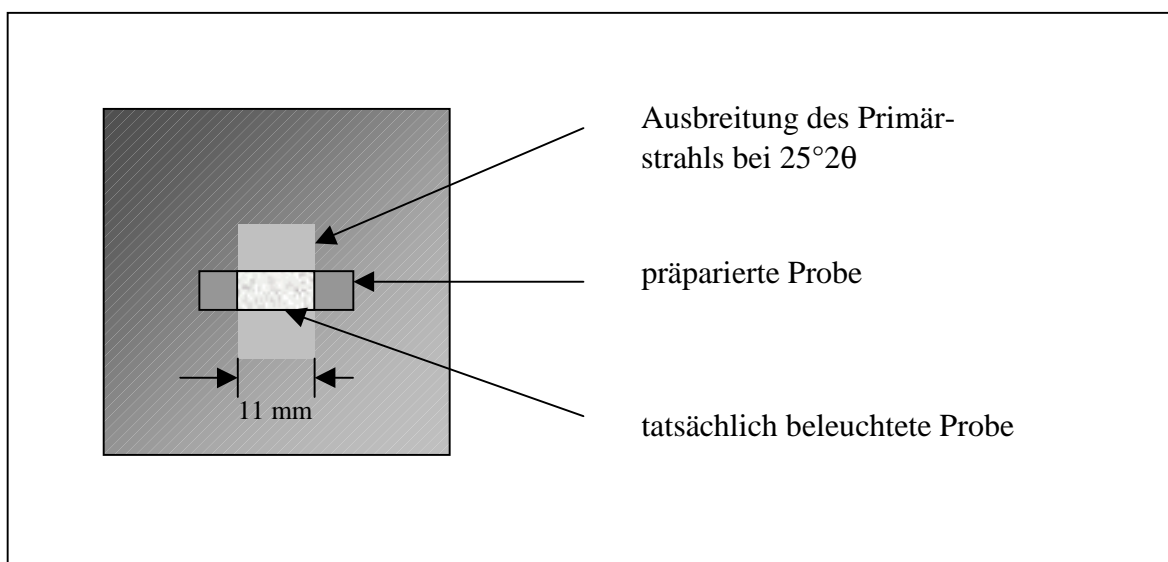


Bild 1.20 Rechteckig präparierte Probe auf einem Si-Einkristallprobenträger

## 1.5 Strukturanalyse: Software, Parameter, Strategie

Alle strukturellen Ergebnisse dieser Arbeit wurden mittels Kristallstrukturverfeinerung aus Röntgenpulverdaten nach der Rietveldmethode (RIETVELD, 1967 und 1969) gewonnen. Über die Hintergründe der Rietveldmethode bieten Monographien und Lehrbücher einen guten Überblick (z.B. YOUNG, ed. (1995) oder KRISCHNER und KOPPELHUBER-BITSCHNAU (1994)). Daher wird die Rietveldmethode hier nur so weit beschrieben, wie sie speziell in dieser Arbeit eingesetzt wurde. Hiermit sind insbesondere die Rechen- und Darstellungssoftware sowie die Verfeinerungsstrategie insbesondere hinsichtlich der Hochtemperatur-Rietveldanalyse gemeint.

### 1.5.1 Rietveldsoftware

Als Programm für die Rietveldanalyse kam FULLPROF3.x (J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, 1998) bzw. FULLPROF98 (T. ROISNEL & J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, 1999), ein auf Windows95 umgesetztes FULLPROF3.x, zum Einsatz. Es kann als „klassisches“ Rietveldprogramm angesehen werden, da es das Röntgendiagramm rein empirisch ohne Kenntnisse des Diffraktometerprofils durch verfeinerbare Parameter beschreibt.

FULLPROF bietet im Gegensatz zu vielen anderen Rietveldprogrammen die Möglichkeit, eine Fremdphase im Diagramm durch reine Profilanpassung mit zu berücksichtigen. Diese Methode kann u.a. dazu eingesetzt werden, aus Hochtemperaturdiffraktogrammen vom Platin-Probenträger verursachte unerwünschte Fremdreﬂexe herauszurechnen (KERN, 1998).

Tabelle 1-12 Verfeinerungsparameter in Fullprof 3.x, die im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz kamen

Parameter	Funktion
scale	Multiplikationsfaktor
zero	Nullpunktverschiebung
sycos	Probenhöhe
$b_1, b_2, b_3, b_4, b_5, b_6$	Untergrundparameter
$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	Gitterparameter
$u, v, w$	Halbwertsbreitenparameter
shape1, $x, y$	Profilparameter für pseudo-Voigt bzw. Pearson VII-Funktion
Asy1, Asy2	Asymmetrieparameter
$x, y, z$	Lageparameter der Atome
B iso	isotrope Temperaturfaktoren
Pref1 + 2	Texturparameter

## 1.5.2 Darstellungssoftware

Für die Darstellung von Kristallstrukturen wurden folgende Programme eingesetzt:

1. *Atoms for Windows* 4.1 (SHAPE SOFTWARE, 1998)
2. *Diamond* 2.0 (CRYSTAL IMPACT, 1998)

Alle Diagramme wurden mit dem Plot-Programm *Grapher for Windows* 2.0 (Golden Software, 1998) angefertigt.

## 1.5.3 Verfeinerungsstrategie

### 1.5.3.1 Parameter

Um eine bestmögliche Verfeinerung zu erreichen, wurden jeweils zunächst alle zur Verfügung stehenden Parameter nacheinander freigegeben. An Hand der Standardabweichung der einzelnen Parameter wurde dann entschieden, ob die Freigabe sinnvoll ist, oder nicht. So genügte z. B. in der Regel, nur die Halbwertsbreitenparameter  $u$  und  $w$  freizugeben, um den Verlauf der Halbwertsbreiten in den Siemens-D500-Diffraktogrammen adäquat zu beschreiben. Die Freigabe von  $v$  brachte dann keine Verbesserung mehr, was in solchen Fällen auch an der hohen Standardabweichung des Parameters  $v$  abzulesen war. Gleiches gilt für die Untergrund- und Profilparameter. Durch diese Vorgehensweise erhält man letztlich die bestmögliche Verfeinerung.

### 1.5.3.2 Untergrund

Der Untergrund eines Röntgenpulverdiagramms kann wahlweise manuell oder durch eine Programmroutine automatisch angepasst werden. Die manuelle Methode ist die genauere, da man durch beliebig viele Stützpunkte auch Unregelmäßigkeiten im Untergrund sehr genau berücksichtigen kann. Andererseits ist die manuelle Behandlung des Untergrunds subjektiv und erschwert somit den Vergleich mehrerer Messungen. Ein weiterer Nachteil ist der deutlich höhere Zeitaufwand, der für die Bestimmung der Stützstellen nötig ist.

Sobald eine größere Anzahl von Reflexen im Diagramm auftreten und sich diese besonders im hohen Winkelbereich überlagern, kann der Untergrund aber nicht mehr von Hand gelegt werden. Er wird in solchen Fällen durch ein Polynom höherer Ordnung, dessen Koeffizienten verfeinerbar sind, angepasst.

Die Methode der automatischen Anpassung ist objektiv, da das Verfeinerungsprogramm den Untergrund mit in die Minimierungsroutine einbezieht, und sie ist deutlich schneller als die manuelle Bestimmung. Jedoch kann die automatische Untergrundbehandlung je nach Komplexität des Untergrundes zu einer insgesamt schlechteren Anpassung führen. Um auch einen komplexen Untergrund, wie er z.B. durch stark fluoreszierende Elemente in der Probe verursacht werden kann, zu verfeinern, lassen sich noch verbliebene Unregelmäßigkeiten mittels eines Fourier-Filters erfassen.

Für alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rietveldverfeinerungen wurde der Untergrund zunächst automatisch bestimmt. Hierbei kam jeweils ein Polynom fünfter bis sechster Ordnung zum Einsatz. Bei Verbindungen mit unter Cu-Strahlung fluoreszierenden Elementen ( $\text{Cr}^{3+}$  in  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ) genügte diese Anpassung trotz Diskriminierung nicht. Es kam dann zusätzlich noch eine Fourier-Filterung des Untergrundes zum Einsatz, wobei das Fourier-Fenster so groß wie möglich gehalten wurde, um das „Hineinfahren“ des berechneten Untergrundes in die Röntgenreflexe zu verhindern.

### 1.5.3.3 Behandlung von Fremdreflexen

Wie erwähnt können mit FULLPROF die im Pulverdiagramm auftretenden Reflexe von Fremdphasen durch einfaches Profilanpassen eliminiert werden. Dies ist daher auch bei den Reflexen des Platin-Probenträgers der HDK2.3 möglich. Allerdings unterliegt das Verfahren einer Einschränkung: es ist entscheidend, dass beide Phasen die gleiche Probenhöhe haben, da diese in den aktuellen Rietveldprogrammen bislang nicht separat verfeinert werden können (die Probenhöhe läßt sich nur als *ein globaler* Parameter verfeinern). Bei einer Hochtemperaturmessung weisen aber Platinprobenträger und die Probe unterschiedliche Höhen auf, da die Probe ja *auf* das Band präpariert wird. Dadurch kommt es zu Anpassungsproblemen in der Verfeinerung.

Um dieses Problem zu verringern, kann man einen Teil der Platinreflexe bei der Verfeinerung unberücksichtigt lassen („excluded regions“). Dabei hat es sich als sinnvoll erwiesen, bevorzugt die Platinlinien im hinteren Bereich des Diagramms auszugrenzen, da hier auf Grund der spektralen Dispersion der Anpassungsfehler am stärksten zum Tragen kommt. Zudem liegen die stärksten Reflexe der Probe und damit auch die meisten Strukturinformationen im vorderen Winkelbereich. Eine Ausgrenzung der vorderen Platinlinien würde also einen größeren Verlust an Information bedeuten. In der Praxis kann der auszugrenzende Bereich allerdings sehr groß werden, da die Pt-Reflexe oft ein Mehrfaches der Probenintensität besitzen und dadurch die Reflexbasis im Diagramm sehr breit wird.