

Röntgenfeinstrukturuntersuchung (*XFein*)

1 Versuchsziel

Ziel des Versuches ist es, die Wechselwirkung von Röntgenstrahlen mit einem Kristall an einer vorab aufgenommenen Debye-Scherrer Aufnahme kennen zu lernen. Die auf dem Film erhaltenen Interferenzen sollen mittels verschiedener Methoden indiziert werden (d.h. die Millerschen Indizes bestimmt werden) und danach die Zellparameter durch Extrapolationsmethoden verfeinert werden. Neben den mikroskopischen Arbeitsverfahren und der thermischen Analyse haben besonders die Röntgenfeinstrukturmethoden bei der Untersuchung und Beschreibung von Werkstoffen ein weites Anwendungsfeld gefunden. Während die Metallmikroskopie den Gefügebau der Legierungen erschließt, untersucht man mit Hilfe der Röntgenstrahlen den atomaren Feinbau der einzelnen Gefügebestandteile.

Das Beugungsdiagramm ist für jede Substanz charakteristisch und kann daher als „Fingerprint“ für eine kristalline Substanz angesehen werden.

2 Das Röntgenspektrum

2.1 Die Röntgenröhre

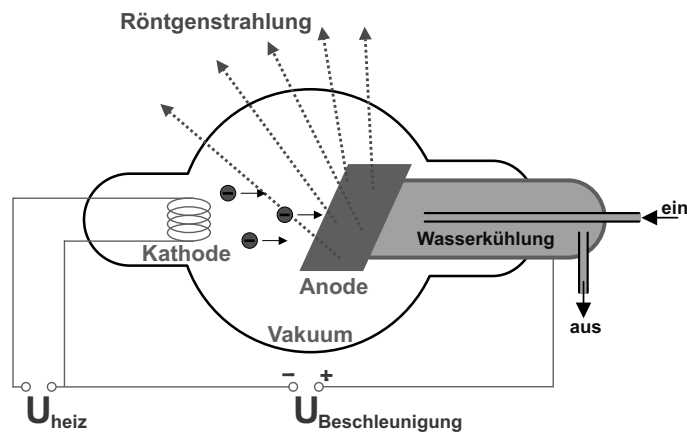


Bild 1: Schema einer Röntgenröhre

Bild 1 zeigt das Schema einer Röntgenröhre. Die durch einen Heizstrom mittels thermische Anregung aus der (Glüh)Kathode austretenden Elektronen, werden durch ein äußeres elektrisches Feld (angelegte Spannung im Bereich $\approx 20-200$ kV) im Vakuum stark in Richtung Anode beschleunigt. Beim Auftreffen der Elektronen auf das Anodenmaterial regen diese durch die Wechselwirkung im Anodenmaterial Röntgenstrahlung an. Die in dieser Röhre umgesetzte elektrische Leistung (oft

1500 W und mehr) wird zu 99 % in Wärme umgewandelt und diese Wärme wird durch eine rückseitige Wasserkühlung der Anode abgeführt. Nur 1 % der eingebrachten elektrischen Leistung wird in Röntgenstrahlung umgesetzt.

Der Anodenkörper besteht bei Feinstrukturrohren meist aus Kupfer, aber auch andere Anodenmaterialien wie Cr, Fe, Co und Mo werden eingesetzt. Das eigentliche Anodenmaterial wird meist als dünne Platte in den Anodenkörper eingelassen. Die Röntgenstrahlung tritt durch in den Anodenkörper eingebrachte dünne Fenster aus. Diese Fenster sind gerade so dick ausgeführt, dass sie die Vakuumdichtheit der Röhre garantieren, aber trotz der Absorption von Röntgenstrahlung beim Durchgang durch Materie ein ausreichend niedriges Schwächungsverhalten aufweisen.

Bild 2 zeigt schematisch das entstehende Spektrum der Röntgenstrahlung. Hierbei sind zwei Teilspektren deutlich zu unterscheiden, das *Bremsspektrum* und die *charakteristische Strahlung*.

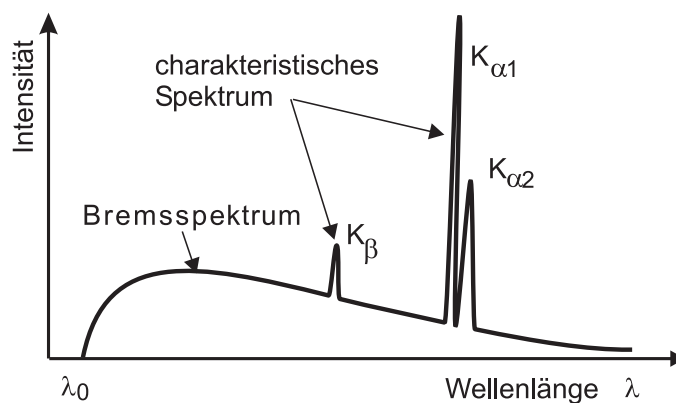


Bild 2: Röntgenspektrum

2.2 Das Bremsspektrum

Durch das Abbremsen der nach dem Durchlaufen der Anodenspannung U_A hoch beschleunigten Elektronen im elektrischen Feld der Atome des Anodenmaterials entsteht das Bremsspektrum.

Das Bremsspektrum ist ein kontinuierliches Spektrum mit einer kurzwelligen Grenze λ_0 , entstanden durch vollständige Abbremsung. Bei jedem weiteren Abbremsvorgang werden ansonsten eine Vielzahl von Photonen unterschiedlicher, aber immer größerer Wellenlänge emittiert. Damit treten alle anderen Wellenlängen durch unvollständige Abbremsung bzw. Mehrfachabbremsung auf. Die kinetische Energie, zuvor aufgenommen aus der elektrischen Energie des Feldes, wird in ein Strahlungsquant der Energie $h \cdot f$ umgewandelt, zugeschnittene Größengleichung 1 (Gesetz nach DUANE-HUNT).

$$\lambda_0 = \dots? \dots = \frac{1,238}{U_A [kV]} [nm] \quad (1)$$

mit	$h = 6,626\,068\,76 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$	Plancksches Wirkungsquantum
	$e = 1,602\,176\,462 \cdot 10^{-19} \text{ As}$	elektrische Elementarladung
	$c = 2,997\,924\,58 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$	Lichtgeschwindigkeit

Die Grenzwellenlänge wiederum ist ein Maßstab für die Energie bzw. die Durchdringungsfähigkeit der Strahlung. Je größer die Energie bzw. je kleiner die Wellenlänge, desto durchdringungsfähiger bzw. oft auch härter genannt, ist die Strahlung.

2.3 Das charakteristische Spektrum

Nach dem Bohr-Sommerfeldschen-Atommodell befinden sich die Elektronen auf unterschiedlichen diskreten Energieniveaus, mit negativen Energiewerten. Die Energie mit dem größten Betrag ist die kleinste Energie, der energieärmste Zustand.

Energieübertragung in Form von beschleunigten Elektronen als auch energiereiche Strahlung anderer Herkunft (radioaktive Strahler, hochenergetische Röntgenbremsstrahlung, Synchrotronstrahlung, hochenergetische Höhenstrahlung) kann eine Ionisation der inneren Schalen eines Atomes bewirken. Es wird damit von dem eingeschossenen Teilchen oder Photon mindestens soviel Energie übertragen, dass eine Ionisation der inneren Schale stattfindet. Dieser Vorgang der Absorption von Energie ist entsprechend dem Schalenbau der Atomhülle ein diskontinuierlicher Prozess. Ist die absorbierte Energie gerade so groß wie die Schalenenergie, kommt es zu einer starken Resonanz zwischen Quant und Elektron, in dessen Folge es zur Lösung des Elektrons aus der Schale kommt. Zurück bleibt eine unvollständig aufgefüllte Schale, d.h. eine Lücke. Die notwendige Energie zur Erzeugung der Lücke wird als Absorptionskante bezeichnet.

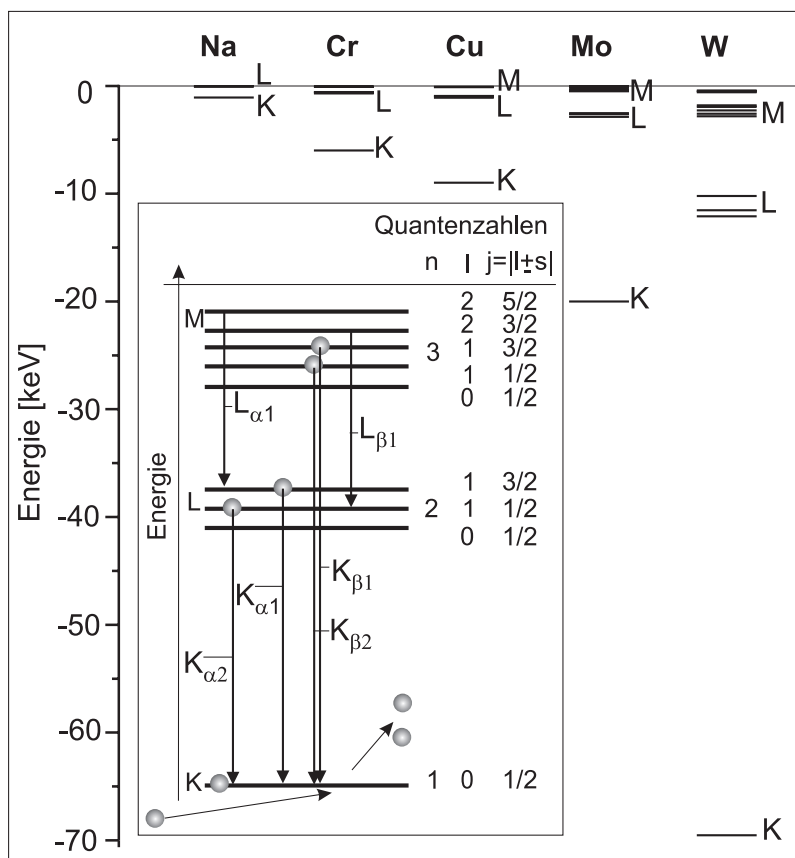


Bild 3: Energieniveaus einiger Elemente und Entstehung der charakteristischen Röntgenstrahlung. Ein dickerer Strich im Bereich $E = -5 - 0 \text{ keV}$, dass hier sich eine Schale in mehrere Unterniveaus, welche energetisch sehr nah beieinander liegen, aufspaltet.

Auf den frei gewordenen Platz springt ein Elektron z.B. aus einer nächsthöheren Schale. Die frei werdende Energie aus der Differenz der beteiligten Schalen wird in Form eines Röntgenquants der Energie $h \cdot f = E_I - E_{II}$ abgegeben. Die Frequenz bzw. Wellenlänge dieses Quants ist eine

charakteristische Größe, die nur abhängt von der Art des Anodenmaterials und den beteiligten Schalen. Die unterschiedliche Anzahl von Elektronen und die unterschiedliche Besetzung der Elektronen auf den einzelnen Schalen entsprechend dem Pauli-Prinzip führt zu den verschiedensten realen Besetzungen im Periodensystem der Elemente bzw. dem Energieniveauschema der Elemente (Elektronenkonfiguration). Bild 3 zeigt die konkreten Energiewerte für die chemischen Elemente Na, Cr, Cu, Mo und W. Ein in dem Bild 3 vermeintlich dickerer Strich im oberen Teil verdeutlicht, dass hier eine Schale in mehrere Unterniveaus aufspaltet.

Es sind jedoch nicht alle denkbaren Elektronenübergänge möglich. Es gibt mehrere optische Auswahlregeln, die in Abhängigkeit der vier Quantenzahlen einen möglichen Übergang zwischen zwei Schalen definieren und damit den besagten Sprung auf den freien Platz beschreiben.

Die entstehenden Röntgenquanten werden nachfolgend bezeichnet:

- Wird eine Lücke in der K-Schale aufgefüllt, dann nennt man das K-Strahlung. (L- oder M- Strahlung bedeuten, dass die Ionisation bzw. der Übergang auf der L- oder der M-Schale stattfand.)
- Mit dem Index α wird die Strahlung bezeichnet, die zwischen den Schalen mit $\Delta n = 1$ stattfindet, β und weitere griechische Buchstaben stehen für Übergänge nicht nächst benachbarter Schalen ($\Delta n > 1$).
- Die zusätzlichen Ziffern 1, 2, ... werden verwendet, um Strahlung aus Sprüngen von verschiedenen energetischen Unterniveaus mit unterschiedlichen Quantenzahlen zu bezeichnen. Diese Nomenklatur wird nur für die K-Strahlung konsequent durchgeführt. Bei L- und M-Strahlung wird dann schon inkonsequent verfahren, wie in Bild 3 ersichtlich.

Die K-Strahlung ist für jedes chemisches Element immer die energiereichste Strahlung, da die Abstände der Energieniveaus nach außen hin immer kleiner werden, und somit der Abstand der innersten (K) zur zweitinnersten Schale (L) am größten ist. Für die Röntgenbeugung findet die K-Strahlung der Metalle Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo und W Anwendung. Will man die charakteristische Energie der K-Strahlung anregen, muss man an eine Röntgenröhre mindestens die charakteristische Anregungsspannung U_{Ch} anlegen, die sich entsprechend Gleichung 1 ergibt.

3 Beugung von Röntgenstrahlung - Braggsche-Gleichung

Beugung von Strahlung kann als Ablenkung/Auslenkung von Strahlung/einer Strahlungsrichtung interpretiert werden. Eine geometrische Interpretation der Röntgenbeugung ist eine selektive Reflexion an einer Netzebenen-schar. Hat man eine Atomanordnung in einem Kristall, bei der eine betrachtete Netzebenen-schar mit ihrem Netzebenenabstand d_{hkl} parallel zur Oberfläche liegt, Bild 4b, und bestrahlt diesen Kristall mit monochromatischer Röntgenstrahlung der Wellenlänge λ , so werden Strahlungsanteile des Teilstrahles 1 reflektiert. Die Reflexion findet an den kernnahen Bereichen der Atome statt. Nach dem Reflexionsgesetz sind dabei Einfallswinkel und Ausfallwinkel gleich. Da die Röntgenstrahlung eine energiereiche Strahlung ist, dringt sie auch in den Kristallit ein. Der eindringende Teilstrahl 2 reflektiert in gleicher Weise wie Teilstrahl 1, aber an einer tiefer liegenden Netzebene. Dieser Teilstrahl 2 legt bezogen zum Teilstrahl 1 einen etwas längeren Weg, die Strecke \overline{ADC} , zurück. Die reflektierten Teilstrahlen 1 und 2 überlagern sich. Sie sind auf Grund des Wegunterschieds phasenverschoben. Ist die längere Wegstrecke \overline{ADC} des Teilstrahles 2 ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ , dann interferieren beide Teilstrahlen in Form der Verstärkung.

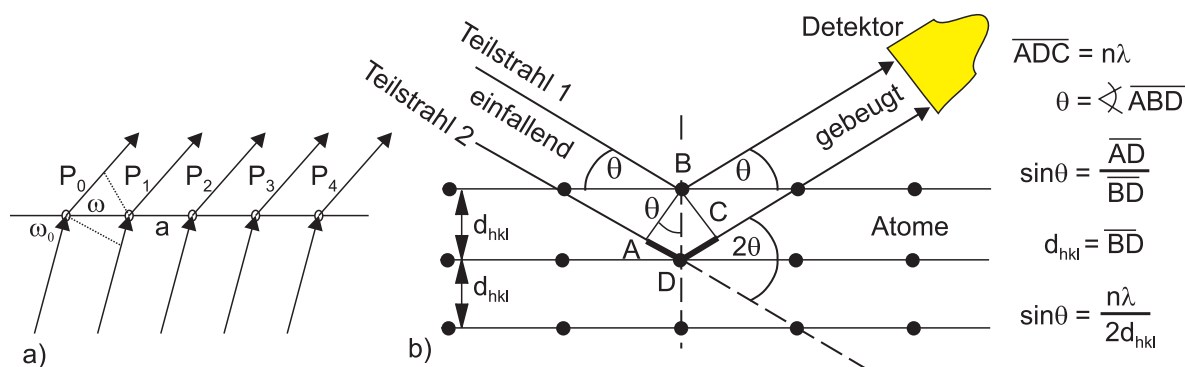


Bild 4: a) Interferenz an einer Punktkette b) Reflexion von Röntgenstrahlen an Netzebenen und Ableitung der Braggschen-Gleichung 2

Ist der Weglängenunterschied kein ganzzahliges Vielfaches der Weglänge, dann wird die Strahlung ausgelöscht oder nur schwach verstärkt für konstruktive Interferenz. Man stellt damit fest, dass die Reflexion mit konstruktiver Interferenz nur dann stattfindet, wenn der Winkel θ , der so genannte Glanzwinkel, zwischen dem einfallenden Strahl und der Netzebene d_{hkl} ganz bestimmte Werte hat, die vom Netzebenenabstand d_{hkl} des Kristalls und der Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung abhängen. Dieser Zusammenhang wird durch die Braggsche-Gleichung 2 beschrieben.

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda \quad (2)$$

Diese Gleichung ist die grundlegende Gleichung der Röntgendiffraktometrie. Viele Interpretationen lassen sich durch eine gründliche Analyse aller variablen Größen in dieser einfachen Gleichung ableiten. Der Faktor n ist die Ordnung der Interferenz (Reflexionsordnung). Diese Interpretation ergibt sich daraus, dass $n \cdot \lambda$ die Wegdifferenz zwischen Strahlen ist, die an aufeinander folgenden Netzebenen reflektiert werden.

Betrachtet man alle Kristallsysteme, dann lässt sich aus den Geometriebedingungen der Elementarzellen und der Braggschen Gleichung die nachfolgende Gleichung 3 ableiten.

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\left(\frac{h}{a_o}\right)^2 + \left(\frac{k}{b_o}\right)^2 + \left(\frac{l}{c_o}\right)^2} \quad (3)$$

Entsprechend den einzelnen speziellen Kristallsysteme vereinfacht sich z.B. Gleichung 3 für ein **kubisches System**:

$$d_{hkl} = \frac{a_o}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4)$$

Ziel einer Auswertung ist es, die entsprechenden Millerschen Indizes den einzelnen gemessenen Röntgenintensitäten/Beugungslinien auf einem Film zuzuordnen.

4 Das Debye-Scherrer Verfahren

Das von Debye und Scherrer um 1916 entwickelte Verfahren ist eine Filmmethode. Die Arbeitsweise des Verfahrens ist folgende, Bild 5:

Der polychromatische Röntgenstrahl verlässt die Anode, durchstrahlt einen selektiven Metallfilter und wird bei richtiger Kombination von Anodenmaterial der Röntgenröhre und dem selektiven

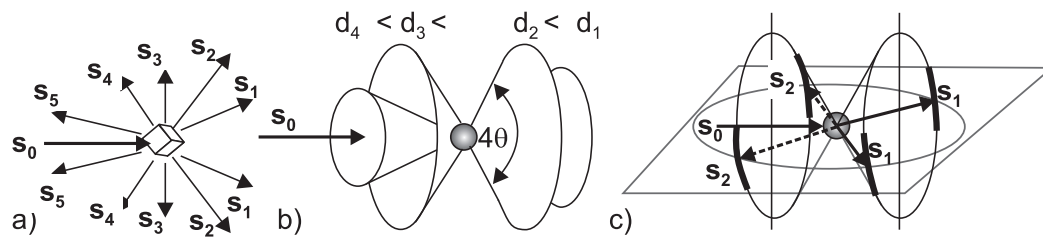


Bild 5: Prinzip der Beugung als räumliche Darstellung a) verschiedene Streuvektoren an einem Kristallit b) Ausbildung der Beugungskegel c) auf dem Film nachweisbare Beugungsringe als Teile des Beugungskegels

Filter weitgehend monochromatisiert. Damit kann ihm jetzt eine konstante Wellenlänge (Betrag) zugeordnet werden. Einstrahlrichtung auf die Probe und Wellenlänge definieren den Einstrahlvektor, wobei $\vec{s}_0 = 2\pi/\lambda$ ist. Eine ca. 5 cm längsgestreckte, zweifache Lochblendenanordnung erzeugt einen nahezu parallelen Strahl entsprechend dem Durchmesser der ersten Blendenöffnung (übliche Werte sind 0,2 mm – 2 mm und auch rechteckige Ausschnitte sind möglich). Der so monochromatisierte und kollimierte Strahl trifft auf das Präparat. An den Netzebenen der polykristallinen Probe treten Beugungserscheinungen auf. In Bild 5a sind verschiedene Beugungsvektoren $\vec{s}_1 \dots \vec{s}_5$ eingezeichnet. Ist die Wegstrecke des eindringenden Strahls ein ganzzahliges Vielfaches der Weglänge des Netzebenenabstandes des bestrahlten Kornes unter Berücksichtigung des Einfallswinkel θ , dann treten konstruktive d.h. verstärkende Interferenzen zwischen dem „Oberflächenanteil“ des Strahls und dem penetrierenden Strahlenanteil entsprechend Gleichung 2 auf. Es liegt dann für dieses Korn die Bragg-Bedingung vor. Im polykristallinen Präparat ist die Bragg-Bedingung in verschiedenen Richtungen erfüllt, siehe Bild 6 rechter Teil für einen gleichen Netzebenenabstand für zwei Körner aber mit unterschiedlicher Oberflächennormalenausrichtung. Es bilden sich Beugungskegel mit einem Öffnungswinkel 4θ aus, Bild 5b. Die Oberflächennormalen der Kristallite in einem idealen Vielkristall für eine bestimmte Netzebene sind nach allen Richtungen gleichverteilt, Bild 5a. Deshalb wird es statistisch gesehen wiederum zwei Körner geben, die den gleichen Netzebenenabstand wie die eben gezeigten haben, aber eine davon wenig abweichende Ausrichtung der Oberflächennormalen. Die entstehenden Beugungspunkte liegen damit wiederum um 4θ auseinander, aber in einer anderen Raumrichtung ψ . Summiert man jetzt alle möglichen Richtungen dieser Netzebene auf, dann liegen sie auf einem Kreis mit dem Durchmesser 4θ .

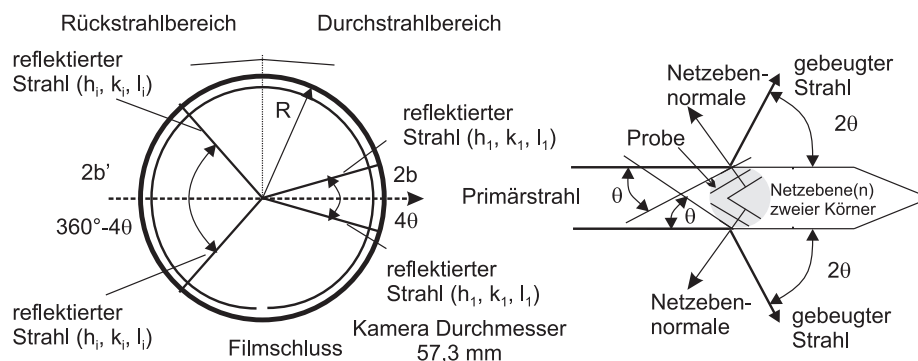


Bild 6: Prinzip der Anordnung in einer Debye-Scherrer-Kamera und Verdeutlichung der Beugungsbedingungen an den Netzebenen für einen Netzebenenabstand

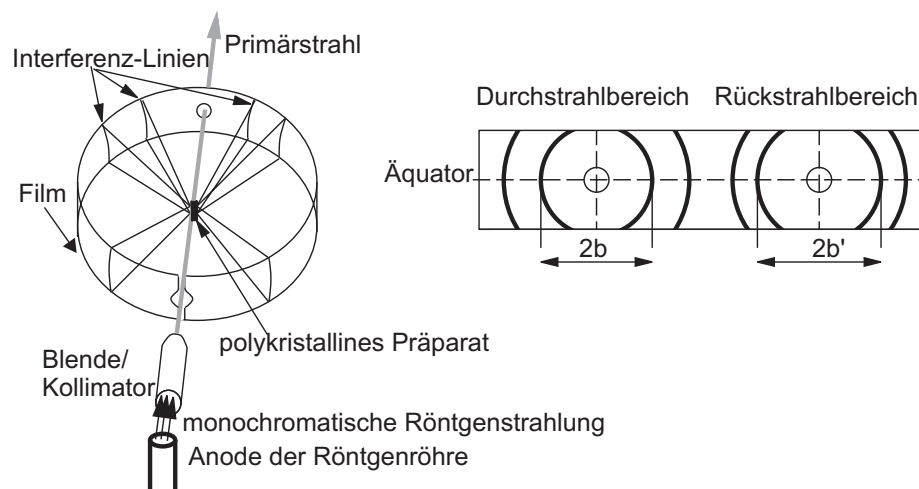


Bild 7: Schematischer Strahlengang beim Debye-Scherrer-Verfahren, Kennzeichnung der Bereiche

Der einfallende Strahl wird in verschiedene Richtungen entsprechend der Braggschen-Gleichung reflektiert und trifft auf einen zylindrisch um die Probe gelegten Film. Die Reflexe einer bestimmten Netzebene (hkl) der gesamten vom Primärstrahl erfassten Teilchen liegen auf einem Kegelmantel mit der Spitze im Präparat und einem Öffnungswinkel von 4θ des eben besprochenen Beugungskreises, Bild 5c für einen Beugungsring in Durchstrahlung bzw. einen in Rückstrahlung. Der zylindrisch um die Probe gelegte Film schneidet aus den Kreisen zwei Teilabschnitte heraus. Sie sind in Bild 5c dick eingezeichnet. Der Abstand der auf dem Film registrierten Ringabschnitte ist 4θ . Das Zustandekommen dieses Winkels ist nochmals im Bild 6 erklärt. Alle möglichen Interferenzkegel aller möglichen Netzebenen entsprechend den Auswahlregeln für die Beugung schneiden den Filmzylinder, wie es in Bild 7a dargestellt ist. Die Filmenden werden in der so genannten Straumanis-Einlage um 90° seitlich zur Einstrahlrichtung versetzt angeordnet.

Die Probe selbst kann aus einem feinen Pulver bestehen, das sich entweder in einem sehr dünnen, hohlen Glasröhrchen befindet (Kapillare) oder mit Zaponlack auf einen dünnen Glasstab aufgeklebt sein (beide Teile – Lack und Glasstab, sind amorph und liefern selbst keine Beugungsreflexe). Die Probe kann auch kompakt sein und z. B. aus einem Draht bestehen. Es ist zu beachten, dass die Probenabmessung (Durchmesser) kleiner sein muss als der Durchmesser der gewählten Eintrittsblende (Lochblende). Die Röntgenstrahlung muss die Probe umspülen. Mittels an der Kamera angebrachten Justierschrauben kann die Probe exakt zentrisch im Mittelpunkt der Kamera justiert werden. Die Probe wird während der Bestrahlung gedreht, mit ca. zwei Umdrehungen pro Minute. Damit wird eine größere Lagevielfalt der Kristallite und somit eine gleichmäßigere Schwärzung der Interferenzlinien erreicht. Eine Aufnahme erhält man nach einer Belichtungszeit von 5–40 min. Bei der Filmentwicklung sind eventuell auftretende Schrumpfungerscheinungen des Filmes zu beachten. Die Filmschrumpfung kann bei Verwendung der asymmetrischen Straumanis-Einlage (symmetrisch zu $\theta = 90^\circ$) korrigiert werden. Ein weiterer Grund, warum diese Filmeinlage bevorzugt wird, ist die Möglichkeit der genauen Vermessung von Beugungslinien bei kleinen und großen Beugungswinkeln. Kleine Beugungswinkel werden für Identifizierungszwecke verwendet – z. B. in der Forensik, große Beugungswinkel sind für die Zellparameterbestimmung vorteilhaft.

Auf dem entwickelten Film können die möglichen Beugungsmuster entsprechend Bild 8 beobachtet werden. Durch die Präparatanordnung und den das Präparat umschließenden Film ergibt sich die Möglichkeit, dass *alle Kristallite anteilig zur Beugung beitragen*. Auf einem Beugungsring bilden

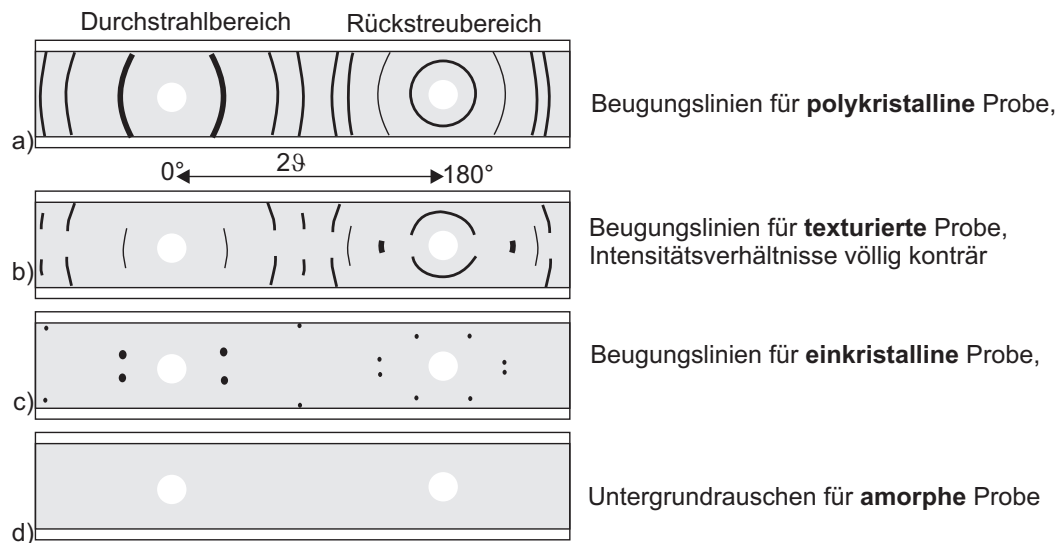


Bild 8: Verschiedene Formen von Debye-Scherrer-Aufnahmen für ein Material, aber mit unterschiedlichem Kristallisationsstufen

sich alle Kristallitorientierungen einer Netzebene ab. Ist ein solcher Beugungsring gleichmäßig geschwärzt, dann ist das der Beweis für einen idealen Polykristall, Bild 8a. Treten im untersuchten Material z. B. durch das Walzen oder das Drahtziehen Umverteilungen in den Kristallitorientierungen auf, dann spricht man von der Ausbildung einer Vorzugsorientierung bzw. Textur. Dies wird an der Einschränkung der Lagevielfalt der Körner sichtbar. Aus den Beugungskreisen werden Häufungsbereiche. Im Film ist dies als sichelförmige Beugungslinien erkennbar, Bild 8b. Bei Beugung an Einkristallen wird das Beugungsmuster auf wenige oder gar keine Punkte (bei ungünstiger Einkristallausrichtung zum Strahl) reduziert, Bild 8c. Amorphe Stoffe haben keine Fernordnung und damit keine Netzebenenordnung. Sie liefern somit keine Beugungserscheinungen, Bild 8d.

Um nach der Auswertung des Zellparameters das Probenmaterial bestimmen zu können, müssen die Glanzwinkel θ_i und die Indizierung (Bestimmung der Millerschen Indizes $(hkl)_i$) ermittelt werden. Aus dem Abstand korrespondierender Interferenzlinien auf dem Äquator des ausgebreiteten Debye-Scherrer-Films kann θ_i auf Grund symmetrischer Verhältnisse bestimmt werden. Die Debye-Scherrer-Kamera hat einen Innendurchmesser von $D_k = 57,3 \text{ mm}$ (kleine Kammer) oder $D_g = 114,6 \text{ mm}$ (große Kammer). Der Abstand der Beugungsringe im Durchstrahlbereich beträgt $2b$. Dieser Abstand entspricht einem Beugungswinkel von 4θ . Die Debye-Scherrer-Kamera ist eine Vollkreiskamera, d.h. sie überstreicht einen Winkelbereich von 360° . Das Verhältnis nach dem Beugungswinkel aufgelöst, ergibt mittels des Durchmessers für die kleine Debye-Scherrer-Kamera die zugeschnittene Größengleichung für den Durchstrahlbereich.

$$\frac{2\pi R}{360^\circ} = \frac{2b}{4\theta} \quad \rightarrow b [\text{mm}] = 1 \frac{[\text{mm}]}{[^\circ]} \cdot \theta [^\circ] \quad (5)$$

Mittels Bild 6 kann man für den Rückstreubereich eine ähnliche Größengleichung ableiten.

Nach der Zuordnung von Durchstrahl- und Rückstreubereich misst man so genau wie möglich den Abstand der korrespondierenden Beugungsringsegmente $2b$ bzw. $2b'$ an der Äquatorlinie und ermittelt mittels der Gleichungen 5 bzw. der aufzustellenden Gleichung für den Rückstreubereich die Beugungswinkel θ_i .

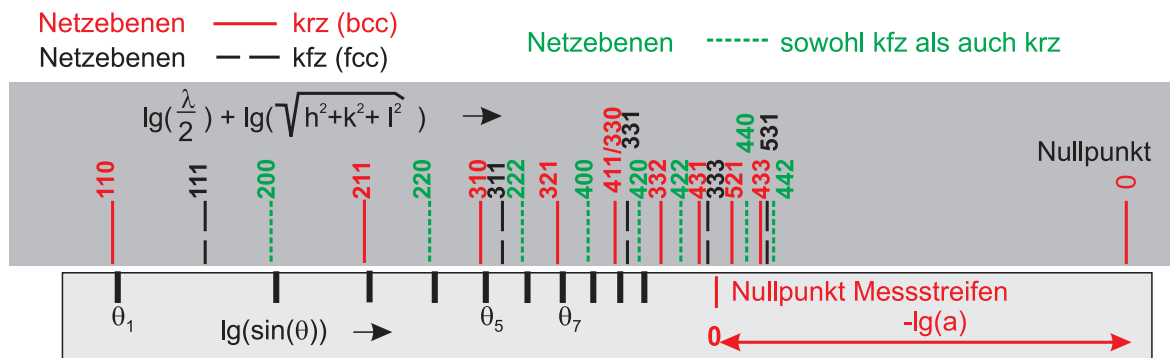


Bild 9: Schiebestreifen zur Indizierung von kubischen Materialien mit krz oder kfz Bravais-Gitter und Beispiel einer Indizierung eines Messstreifens

Um aus den gefundenen Beugungswinkeln die konkreten Netzebenen zu finden, Indizierung genannt, werden die Winkel logarithmisch mit einem gewähltem Maßstabfaktor entsprechend Bild 9 aufgezeichnet. Für eine bestimmte Strahlungsart und z. B. das kubische Kristallsystem und die Bravaisgitter (kfz oder krz) trägt man auf einem zweitem Streifen alle möglichen Millerschen Indizes mit dem gleichen Maßstab auf. Danach verschiebt man beide Streifen solange, bis beide Teilstreifen zur Deckung gebracht werden. Daraus liest man für die gemessenen Beugungswinkel die entsprechenden Millerschen Indizes ab. An der Stelle, wo die Deckung beider Teilstreifen erfolgt, ist der Abstand zwischen den beiden Nullpunkten der dekadische Logarithmus (Maßstab beachten!) der Zellparameter für ein kubisches Material. Mittels der Bragg'schen-Gleichung und den Gleichungen für den Netzebenenabstand und des Zellparameters kann man nun für jeden Beugungswinkel mittels der gefundenen Millerschen Indizes unter Verwendung der eingesetzten monochromatischen Strahlung einen provisorischen Zellparameter für jede gefundene Beugungsintensität berechnen.

Im Rückstreubereich treten des öfteren Doppelringe auf. Hier wird die Aufspaltung in $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$ -Strahlung sichtbar. Einem Doppelring kann dann nur ein Millersches Indizes zugeordnet werden. Der äußere Ring wird dann $K_{\alpha 1}$, der innere der Doppelringe $K_{\alpha 2}$ zugeordnet. Für die sonstige Auswertung der Beugungslinien wird beim Debye-Scherrer-Verfahren mit der gewichteten mittleren Wellenlänge nach Gleichung 6 gerechnet.

$$\lambda_{K\alpha} = (2 \cdot \lambda_{K\alpha 1} + \lambda_{K\alpha 2})/3 \quad (6)$$

5 Präzisionszellparameterverfeinerung – Lineare Regression

Mit Hilfe der Ableitung der Bragg'schen-Gleichung 2 nach allen Variablen wird eine Möglichkeit gezeigt, gezielt die Fehler in der Zellparameterbestimmung abzuschätzen. Stellt man Gleichung 2 nach dem Netzebenenabstand $d_{(hkl)}$ um und leitet die Gleichung nach allen variablen Größen ab, Größenfehlerabschätzung, erhält man Gleichung 8:

$$\Delta d_{hkl} = \left| \frac{n}{2 \cdot \sin \theta} \right| \Delta \lambda + \left| \frac{n \cdot \lambda (-\cot \theta)}{2 \sin \theta} \right| \Delta \theta \quad \text{teilen durch} \quad d_{hkl} = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (7)$$

$$\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} = \left| \frac{1}{\lambda} \right| \Delta \lambda + |(-\cot \theta)| \Delta \theta \quad (8)$$

Tabelle 1: Interpolationsfunktionen zur Verfeinerung des Zellparameters

	Debye-Scherrer	Diffraktometerausgleichsfunktion (DAF)	
1	$\cos^2 \theta$	$\cot \theta \cdot \cos \theta$	D1
2	$\cot \theta$	$\frac{1}{2} [\cot \theta + \cot \theta \cdot \cos \theta]$	D2
3	$\frac{1}{2} \left[\frac{\cos^2 \theta}{\theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} \right]$	$\frac{1}{2} [\cot^2 \theta + \cot \theta \cdot \cos \theta]$	D3
	Nelson-Riley-Funktion		

Es bietet sich eine einfache Möglichkeit der Fehlereliminierung an, indem man den Zellparameter bestimmt, die bei einem Winkel von $\theta = 90^\circ$ gemessen würde. Dann hängt der Fehler der Netzebenenbestimmung wegen Wegfall des zweiten Summanden nur noch von der Fehlbestimmung der Wellenlänge ab. Dazu extrapoliert man die aus den einzelnen Interferenzen errechneten vorläufigen Zellparameter gegen $\theta = 90^\circ$. Zur Berücksichtigung von weiteren Einflussgrößen, wie winkelabhängige Röntgenstrahlabsorption und Kameraverzerrungen, werden je nach der verwendeten Methode, Debye-Scherrer oder Diffraktometer nicht lineare Extrapolationsfunktionen verwendet. Diesen Funktionen ist eigen, dass sie bei einem Beugungswinkel von $\theta = 90^\circ$ den Wert Null annehmen. Der Zellparameter wird dann als Ordinatenschnittpunkt der Regressionsgerade bestimmt, siehe Bild 10a. Ein weiterer Grund für diese Vorgehensweise entspringt den Forderungen/Vereinbarungen in der Mathematik. Eine Regression ist nur für den Wertebereich vom kleinsten bis zum größten Messwertepaar definiert. Bei Extrapolationen über den Bereich der Messwertpaare hinaus muss man annehmen, dass sich die Funktion nicht ändert. Trägt man die Zellparameter linear über den Beugungswinkel θ auf, dann ist der Abstand zwischen dem letzten gemessenen Winkel und 90° im Bereich $\Delta\theta \approx 20^\circ$. Bei Verwendung der Extrapolationsfunktion ist dagegen der Abstand von größter Beugungswinkelmesswert θ und dem Wert in Form der Nelson Riley Funktion von 0 meist kleiner als $\Delta\theta \approx 0,1$. Damit ist der Bereich bei Benutzung der Extrapolationsfunktion wo die Regressionsgerade eigentlich nicht „sicher definiert“ ist wesentlich kleiner.

Beim Debye-Scherrer-Verfahren erfüllt die Nelson-Riley-Funktion den Einfluss der oben beschriebenen Fehlereinflüsse am besten. Der Funktionswert der Nelson-Riley-Funktion von 0 entspricht damit einem Glanzwinkel von 90° . Praktisch ist diese Extrapolation so vorzunehmen, dass die Werte der Nelson-Riley-Funktion in Abhängigkeit vom Winkel bestimmt werden. Die erhalte-

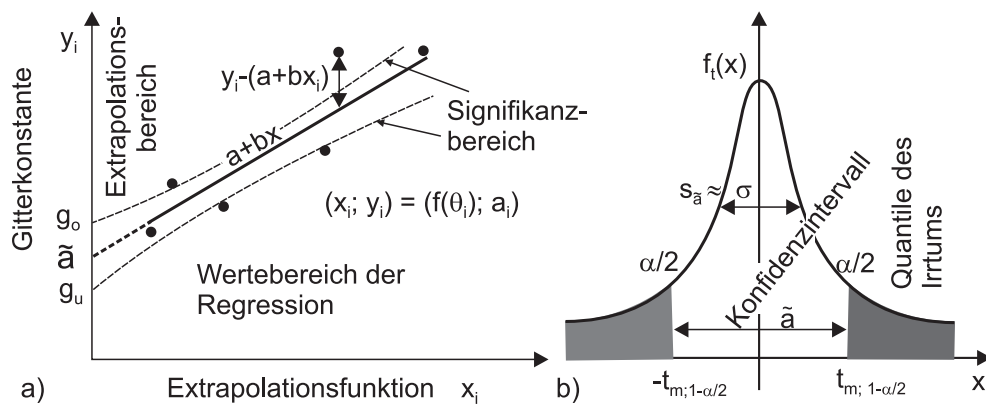


Bild 10: a) Prinzip der linearen Regression und zugehörige Werte b) Verdeutlichung der Bedeutung der Quantilen-Werte

Tabelle 2: Quantile-Werte $t_{m;1-\alpha/2}$ -Werte der Irrtumswahrscheinlichkeit für Signifikanzniveaus 95 % und 99 % und Freiheitsgrade F von 1 – 12 (1 – 14 Messwerte Beugungswinkel)

		0,025	0,005			0,025	0,005
F		(95%)	(99%)	F		(95%)	(99%)
1	12,706 2	63,656 7	2	4,430 2	9,924 8		
3	3,182 4	5,840 9	4	2,776 4	4,604 0		
5	2,570 5	4,032 1	6	2,446 9	3,707 4		
7	2,364 6	3,499 4	8	2,306 0	3,355 3		
9	2,262 1	3,249 8	10	2,228 1	3,169 2		
11	2,201 0	3,105 8	12	2,178 8	3,054 5		

nen Zellparameter werden auf Minimum und Maximum untersucht, und diese Differenz mit dem größtmöglichen Ordinatenmaßstab dargestellt. Dann werden die erhaltenen Wertepaare in das Diagramm eingezeichnet und die Regressionsgerade ermittelt. Ordinatenwert der auf 90° extrapolierte Zellparameter.

Die Zahl der gemessenen Beugungslinien geht in die Standardabweichung des bestimmten Zellparameters, Gleichung 10, ein. Diese Standardabweichung, Gleichung 11, ist ein erstes Kennzeichen für die Glaubwürdigkeit der erhaltenen Zellparameter aus der Geradengleichung.

$$\tilde{y} = \tilde{a} + \tilde{b} \cdot x = \bar{y} + \tilde{b} \cdot (x - \bar{x}) \quad (9)$$

Der zu erwartende Zellparameter \tilde{a} ergibt sich aus den Einzelmesswerten zu:

$$\tilde{a} = \frac{1}{n} \sum y_i - \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \cdot \frac{1}{n} \sum x_i \quad (10)$$

Die Streuung des Zellparameters ist:

$$s_{\tilde{a}} = \tilde{s} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{(n-1) \cdot s_x^2}} \quad \tilde{s}^2 = \frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (y_i - \tilde{y}_i)^2 \quad s_x^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (11)$$

Das Konfidenzintervall ($\epsilon = 1 - \alpha$), also ein mit ϵ -prozentiger Sicherheit zu erwartender Wertebereich für den Zellparameter a , ergibt sich nach Formel 12. Meistens wird mit einem 90%igen, 95%igen und 99%igen Konfidenzintervall gerechnet, schematisch im Bild 10 eingezeichnet. Man zieht dazu die so genannte Studentverteilung für zweiseitige Fragestellungen mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit α zu Rate. Die Quantilen-Werte $t_{m;1-\alpha/2}$ der Irrtumswahrscheinlichkeit sind der Tabelle 2 für die zweiseitige Fragestellung zu entnehmen. Dabei ist $m = n - 2$ der Freiheitsgrad der Auswertung.

$$g_u = \tilde{a} - s_{\tilde{a}} \cdot t_{m;1-\alpha/2} < a < \tilde{a} + s_{\tilde{a}} \cdot t_{m;1-\alpha/2} = g_o \quad (12)$$

Führt man die Regression mit einem Programm wie Origin, Excel, Mathematica, Matlab etc. aus, werden weitere Größen wie Standardfehler der Konstante $s_{\tilde{a}}$, Korrelationskoeffizient R der Regression und t-Wert ausgegeben. Daraus lässt sich bestimmen, wie gut die Qualität der Messwerte ist und welche Genauigkeiten die jeweiligen Verfahren zulassen. Man berechnet für die erhaltenen Werte des Zellparameters ein Konfidenzintervall, Gleichung 12, für z. B. 95%ige Wahrscheinlichkeit und bestimmt daraus den prozentualen Fehler für den Zellparameter so erhält man Gleichung 13:

$$\text{Fehler}[\%] = \frac{g_o - g_u}{\tilde{a}} \cdot 100 = \frac{2 \cdot s_{\tilde{a}} \cdot t_{m;1-\alpha/2}}{\tilde{a}} \cdot 100 \quad (13)$$

6 Vorbereitungsaufgaben

1. Vervollständigen Sie Gleichung 1!
2. Berechnen Sie die nichtrelativistische Geschwindigkeit eines Elektrons, wenn es die Potentialdifferenz von 30 kV durchläuft. Wie groß ist die Grenzwellenlänge λ_0 bei der Annahme, dass die kinetische Energie vollständig in Bremsstrahlung umgewandelt wird?
3. Skizzieren Sie die Lage der Netzebenen (1 0 1), ($\bar{2}$ 1 0) und (1 $\bar{3}$ $\bar{2}$) in ein kartesisches Koordinatensystem mit Einheitsachsen!
4. Leiten Sie an Hand des Bildes 6 die Formel zur Berechnung des Glanzwinkels θ für den Rückstrahlbereich analog zu der Gleichung 5 ab.
5. Unter welchen Bedingungen kann es in technischen Werkstoffen zu Zellparameteränderungen kommen (mind. 4 Beispiele)? Welcher Größenordnung besitzen solche Änderungen?
6. Um welchen Wert Δa würde sich der Zellparameter $a = 0.32980$ nm (Tantal, krz) erhöhen bzw. erniedrigen, wenn sich der gemessene Winkel $\theta = 34.8^\circ$ der (2 1 1)-Netzebene jeweils um $\Delta\theta = \pm 0.2^\circ$ verändert? Die Wellenlänge beträgt $\lambda_{CuK\alpha} = 0.154051$ nm.
(Hinweis: Achten Sie bei der Berechnung auf die Verwendung der korrekten Einheit von θ !)
7. Welche Strahlenschutzmaßnahmen sind beim Arbeiten mit Röntgenstrahlen zu beachten? In welcher physikalischen Einheit wird die Energiedosis angegeben? Es sind die Gesetzmäßigkeiten ab dem Jahr 2011 zu verwenden!

7 Praktikumsaufgaben

1. Indizieren Sie die erhaltene Debye-Scherrer Aufnahme mittels der Schiebestreifenmethode und ermitteln Sie den Bravaisgittertp der untersuchten Probe.
2. Bestimmen Sie den Zellparameter a anhand der Schiebestreifenmethode über den Abstand der Nullpunkte auf dem Vergleichs- und Referenzstreifen, Abb. 9.
3. Bestimmen Sie nach Gleichung 4 für jede einzelne Interferenz den vorläufigen Zellparameter!
4. Führen Sie die graphische Extrapolation des Zellparameters auf $\theta = 90^\circ$ mit Hilfe der Nelson-Riley Funktion durch.
5. Identifizieren Sie aus dem erhaltenen Zellparameter das Material der untersuchten Probe(n).
6. Bestimmen Sie den relativen Fehler der Zellparameterbestimmung für das Debye-Scherrer-Verfahren.
7. Vergleichen Sie den Zellparameter a aus der Schiebestreifenmethode mit dem Ergebnis des Zellparameters aus der linearen Regression und diskutieren Sie mögliche Abweichungen.

**Eine detaillierte Aufgabenstellung liegt am Versuchsplatz im
Meitnerbau, G.-Kirchhoff-Str. 5, Raum 3.2.309 aus!**

Literaturliste

- [1] SPIESS, L. ; TEICHERT, G. ; SCHWARZER, R. ; BEHNKEN, H. ; GENZEL, Ch.: *Moderne Röntgenbeugung - Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. 2. aktualisierte und ergänzte Auflage. Wiesbaden : Vieweg+Teubner-Verlag, 2009. – 564 S. – ISBN 978-3-8351-0166-1
- [2] ALLMANN, R. ; KERN, A.: *Röntgenpulverdiffraktometrie*. 2. Auflage. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2003. – 275 S. – ISBN 3-540-43967-6

- [3] NITZSCHE, K.: *Schichtmeßtechnik*. 1. Auflage. Würzburg : Vogel Buch -Verlag, 1996. – 502 S. – ISBN 3-8083-1530-8
- [4] STORM, R.: *Wahrscheinlichkeitsrechnung, mathematische Statistik und statistische Qualitätskontrolle*. 12. Auflage. Hanser-Fachbuchverlag, 2007. – 424 S. – ISBN 978-3-446-40906-4
- [5] Verordnung über den Schutz vor Schäden durch Röntgenstrahlung (Röntgenverordnung - RÖV). In: *Bundesgesetzblatt 2001 i.d.V. 2011* (2011), S. 2000-2043
- [6] VOGT, H. G. ; SCHULTZ, H.: *Grundzüge des praktischen Strahlenschutzes*. 3. Auflage. Carl Hanser, 2004. – 573 S. – ISBN 3-446-22850-0