

Röntgenspektroskopie und Röntgenfeinstrukturuntersuchung (XSpek) und (XFeinW)

1 Versuchsziele

Im 1. Teil des Doppelversuchs ist das Emissionsspektrum einer Röntgenröhre in Bezug auf verschiedene Einflussfaktoren (Monochromatisierung, Strahlstrom, Hochspannung, Anodenmaterial etc.) zu untersuchen.

Ziel des 2. Teils des Doppelversuchs ist es, die Wechselwirkung von Röntgenstrahlen mit einem Kristall an einer vorab aufgenommenen Debye-Scherrer Aufnahme kennenzulernen. An ebenfalls vorab aufgenommenen Diffraktogrammen soll der Zellparameter (Gitterkonstante) bestimmt werden. Die in einem Diffraktogramm erhaltenen Interferenzen sollen mittels verschiedener Methoden indiziert, d.h. die Millerschen Indizes bestimmt, und danach die Zellparameter durch Extrapolationsmethoden verfeinert werden.

Beugungsdiagramme, auch Diffraktogramme genannt, sind für jede Substanz charakteristisch und können daher als „Fingerprint“ für eine kristalline Substanz angesehen werden [1].

2 Röntgenstrahlung und Röntgenspektrum

2.1 Die Röntgenröhre

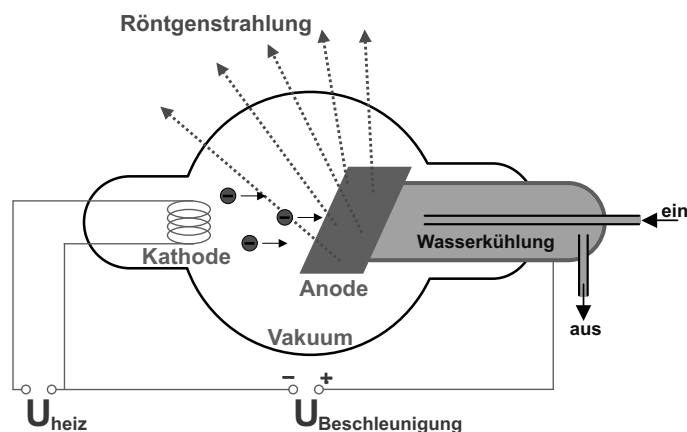


Bild 1: Schema einer Röntgenröhre

Bild 1a 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*.

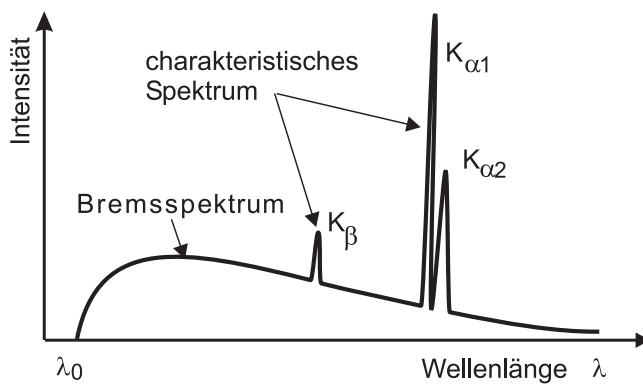


Bild 2: Röntgenspektrum

2.2 Das Bremsspektrum

Das Bremsspektrum entsteht durch das Abbremsen der beschleunigten Elektronen innerhalb der Anode. Die Wechselwirkung mit dem Atomkernen ist dabei der vorherrschende Mechanismus. Durch die hohe Geschwindigkeit der stark beschleunigten Elektronen werden diese beim Passieren eines Atomkerns leicht in ihrer Bewegungsrichtung abgelenkt. Diese Ablenkung führt zu einem Energieverlust der Elektronen, der Bremsstrahlung. Je nach Abstand des Elektrons vom Atomkern beim Passieren ergeben sich unterschiedliche Größen der dabei freiwerdenden Röntgenstrahlung. Das Bremsspektrum ist demnach ein kontinuierliches Spektrum mit einer kurzwelligen Grenze λ_0 . Die Grenzwellenlänge λ_0 kommt zustande, wenn angenommen wird, dass ein Elektron in einem Schritt von seiner Maximalgeschwindigkeit v vollständig abgebremst wird. Die kinetische Energie E_{kin} der einfallenden Elektronen und die beim Eintritt dieser Elektronen in das Anodenmetall gewonnene Austrittsarbeit Φ werden dabei komplett in ein Röntgenquant oder Röntgenphoton $h \cdot f_{max}$ umgewandelt. Dem Photon wird bei Anwendung der Teilchentheorie eine Masse m_{ph} zugeordnet.

$$E_{kin} + \Phi = h \cdot f_{max} \quad (1)$$

Die Austrittsarbeit Φ (allgemein $\approx 1 - 5$ eV) ist gegenüber der kinetischen Energie der Elektronen $> 10\,000$ eV in der Energiebilanz im Allgemeinen zu vernachlässigen. Bei jedem Abbremsvorgang werden eine Vielzahl von Photonen unterschiedlicher, aber immer größerer Wellenlänge emittiert. Damit treten alle anderen Wellenlängen durch unvollständige Abbremsung bzw. Mehrfachabbremmung auf. Die kinetische Energie, zuvor aufgenommen aus der elektrischen Energie des Feldes, wird entsprechend den Gleichungen 1 bzw. 4 in ein Strahlungsquant der Energie $h \cdot f$ umgewandelt.

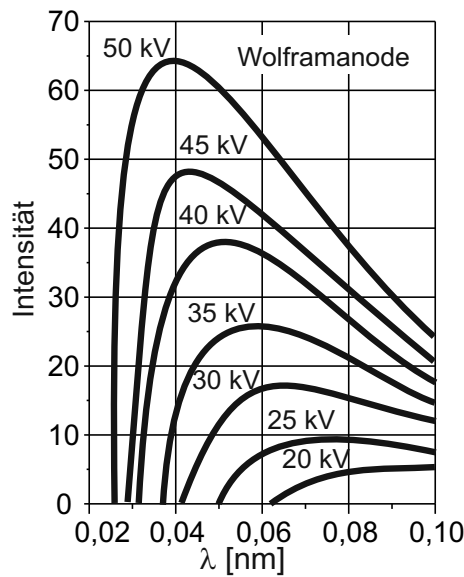


Bild 3: Abhängigkeit der Grenzwellenlänge λ_0 von der Anodenspannung U

Unter Vernachlässigung der Austrittsarbeit ist dies das Gesetz nach DUANE-HUNT:

$$E_{kin} = E_{el} = E_{Strahlung} = m_{Ph} \cdot c^2 \quad (2)$$

$$\frac{m_{Elektron}}{2} \cdot v^2 = e \cdot U_A = h \cdot f = h \cdot \frac{c}{\lambda} = p \cdot c = m_{Ph} \cdot c^2 \quad (3)$$

$$\lambda_0 = \frac{h \cdot c}{e \cdot U_A} = \frac{1,2398}{U_A [kV]} [nm] \quad (4)$$

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

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, auch härter genannt, ist die Strahlung.

Die Strahlung entsteht nicht nur in einem sehr oberflächennahen Teil der Anode, sondern auch in tieferen Schichten. Die jeweils dort entstandene Strahlung muss also den Weg bis zur Oberfläche zurücklegen, wobei sie in Abhängigkeit der zurückzulegenden Strecke mehr oder minder geschwächt wird. Zudem muss die Strahlung die Röntgenröhre verlassen, d. h. durch die Wandung des Vakuumgefäßes hindurchtreten. Dabei wird die Strahlung entsprechend des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes wellenlängenabhängig geschwächt (langwelligere Anteile stärker als kurzwellige).

Die Intensität des Bremspektrums hängt dabei stark von der Ordnungszahl Z des Anodenmaterials ab. Integriert man über das gesamte Bremspektrum, dann stellt man für die Gesamtintensität (integrale Intensität des Bremspektrums) I_{Brems} eine quadratische Spannungsabhängigkeit fest.

Dies lässt sich damit begründen, dass sich bei einer Verdopplung der Spannung die Maximalenergie der Elektronen ebenso verdoppelt. Durch die Verdopplung der Spannung wird zudem die in der Röhre umgesetzte Leistung verdoppelt. Da die Auslösearbeit für ein Elektron aus der Glühkathode aber konstant bleibt, werden durch die Spannungsverdopplung doppelt so viele Elektronen aus der Glühkathode herausgelöst, beschleunigt und abgebremst. Die Fläche unter der Kurve der entstehenden Röntgenquanten vervierfacht sich. Bei einer Verdopplung des Stromstärke i_A wird nur die

Zahl der Elektronen verdoppelt, die Maximalenergie bleibt gleich. I_{Brems} kann nach Gleichung 5 abgeschätzt werden. Die Konstante $1,1 \cdot 10^{-9} \text{ V}^{-1}$ wurde empirisch bestimmt.

$$I_{Brems} = 1,1 \cdot 10^{-9} \cdot i \cdot U_A^2 \cdot Z = const. \cdot P \cdot Z \cdot U_A \quad (5)$$

2.3 Das charakteristische Spektrum

Nach dem BOHR-SOMMERFELDSchen-Atommodell befinden sich die Elektronen auf unterschiedlichen diskreten Energieniveaus mit negativen Energiewerten, d.h. die Energie mit dem größten Betrag ist die kleinste Energie, der energieärmste Zustand.

Energieübertragung in Form von beschleunigten Elektronen als auch durch andere Strahlungsarten kann eine Ionisation der inneren Schalen eines Atoms 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 Schalen Aufbau 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 Ablösung 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.

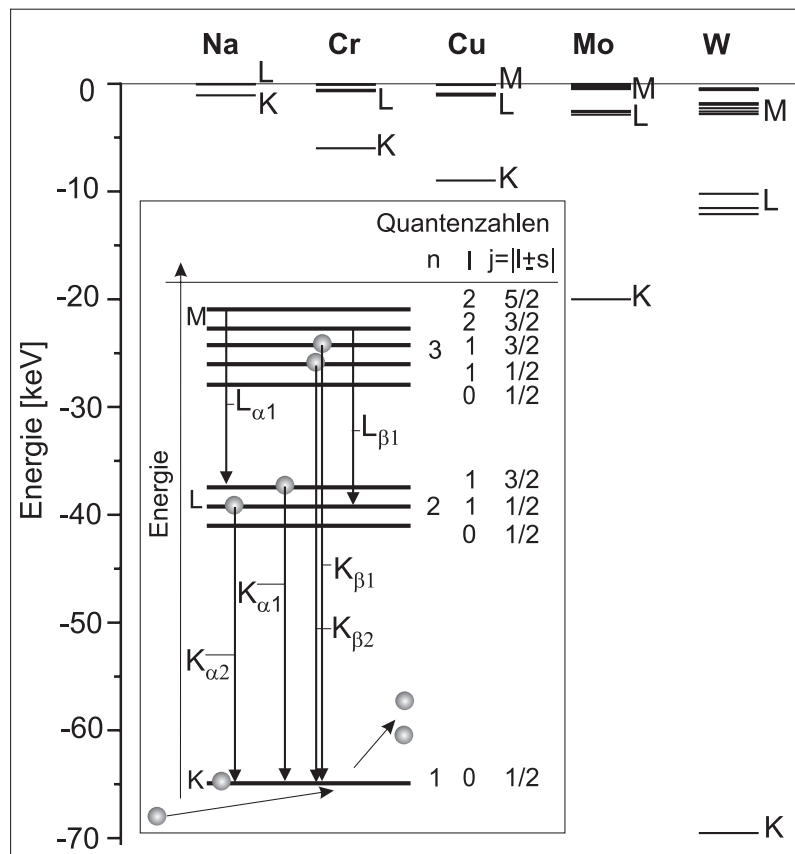


Bild 4: Energieniveaus einiger Elemente und Entstehung der charakteristischen Röntgenstrahlung. Ein dickerer Strich im Bereich $E = -5 - 0 \text{ keV}$, dass hier sich eine Schale in mehrere Unterniveaus, welche energetisch sehr nah beieinander liegen, aufspaltet.

Auf den frei gewordenen Platz fällt nun ein Elektron aus einer (nächst)höheren Schale, da das Atom den energetisch niedrigsten Zustand einnehmen möchte. Die freiwerdende Energie aus der Differenz der Energiebeträge 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 vom Anodenmaterial und den beteiligten Schalen abhängt. Die unterschiedliche Anzahl von Elektronen und die unterschiedliche Besetzung der Elektronen auf den einzelnen Schalen entsprechend des Pauli-Prinzips führt zu den verschiedensten realen Besetzungen im Periodensystem der Elemente bzw. dem Energieniveauschema der Elemente (Elektronenkonfiguration). Bild 4 zeigt die konkreten Energiewerte für die chemischen Elemente Na, Cr, Cu, Mo und W.

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 4 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_{Char} anlegen, die sich entsprechend Gleichung 4 ergibt.

2.4 Wahl der Einflussgrößen des Röntgenspektrums

Je nach Art des Beugungsexperiments ist es notwendig, entweder mit kontinuierlicher Strahlung oder mit monochromatischer Strahlung zu arbeiten.

Für Einkristalluntersuchungen in der klassischen LAUE-Anordnung oder Röntgen-grobstrukturuntersuchungen, arbeitet man mit kontinuierlicher Strahlung.

Entsprechend Bild 5 muss man für ein kontinuierliches Spektrum ohne charakteristische Strahlung ein Anodenmaterial mit hoher Ordnungszahl und hoher Anregungsspannung für charakteristische Strahlung auswählen. Wolfram ist hier erste Wahl, da bis zu Anodenspannungen von knapp 70 kV keine charakteristische K-Strahlung auftritt. Über die Eigenfilterung (Durchgang der Strahlung durch dickere Aluminium- oder Kupferplatten) wird die langwelligere L- bzw. M-Strahlung selektiv abgeschwächt. Bei gleicher Anodenspannung aber unterschiedlicher Ordnungszahl Z_1 und Z_2 , Bild 5, kann sich das charakteristische Spektrum im Bremsstrahlungsmaximum oder im langwelligeren Ende befinden.

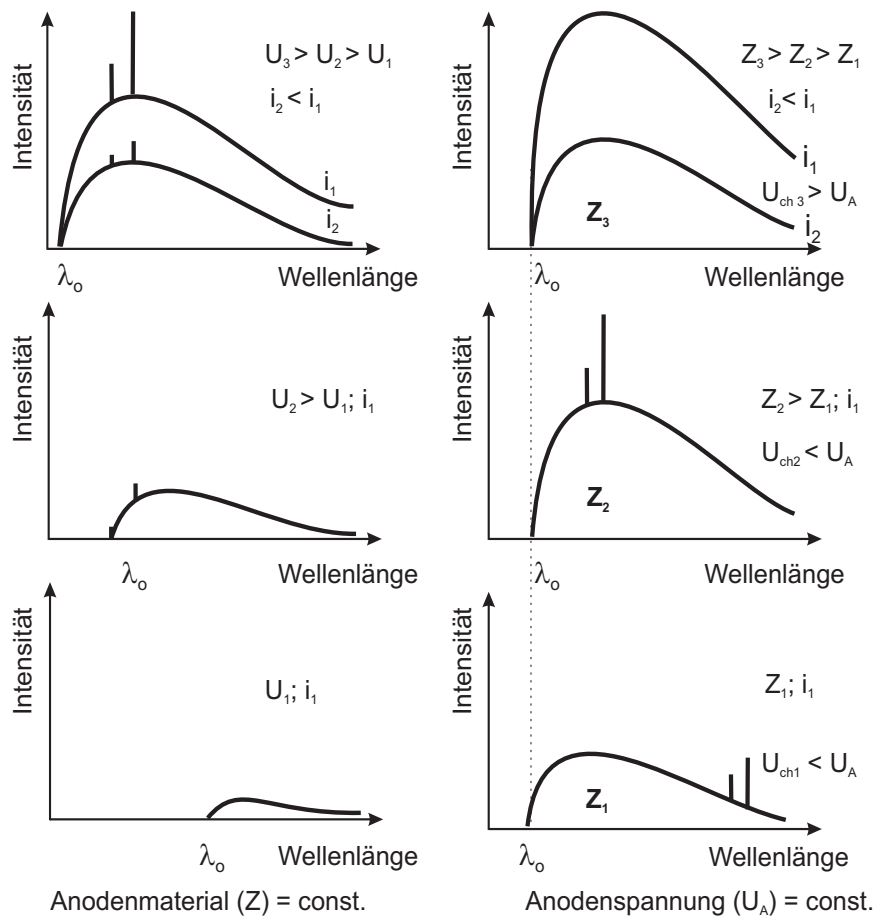


Bild 5: Unterschiedliche Röntgenspektren als Funktion der Anodenspannung U_A , der Ordnungszahl Z des Anodenmaterials und des Anodenstroms i_A . (L- oder M-Strahlungen unberücksichtigt)

Bei Beugungsuntersuchungen von polykristallinem Material und viele Einkristallverfahren (z. B. Drehkristallverfahren) arbeitet man meist mit monochromatischer Strahlung. Die charakteristische Strahlungsintensität sollte möglichst groß sein bei einem vergleichsweise geringen Bremsstrahlungsanteil. Dies ist durch eine Erhöhung der Anodenspannung, die zu einer überproportionalen Erhöhung der Intensität des charakteristischen Spektrums führt, möglich.

Gleichzeitig ist aber zu beachten, dass mit der Erhöhung der Anodenspannung auch die Intensität der Bremsstrahlung steigt und eine Verschiebung des Bremsstrahlungsmaximums auftritt, Bild 3.

$$\frac{I_{Char}}{I_{Brems}} = const. \cdot \frac{(U_A - U_{Char})^{3/2}}{Z \cdot U_A^2} \quad (6)$$

Setzt man die Intensitäten von Bremsstrahlung und charakteristische Strahlung ins Verhältnis mit dem Ziel der Maximierung der charakteristischen Strahlungsanteile erhält man den Zusammenhang aus Gleichung 6. Bei einer bestimmten Anodenspannung U_A hat dieses Verhältnis ein Maximum und die Intensität der charakteristischen Strahlung I_{Char} ist im Vergleich zur entstehenden Bremsstrahlung I_{Brems} am größten.

2.5 Filterung von Röntgenstrahlung

Die Filterung von Röntgenstrahlung ist notwendig, um das Gesamtspektrum der Röntgenstrahlung je nach Anwendungsfall auf entweder die charakteristische Strahlung oder auf das Bremspektrum zu beschneiden. Es werden dazu Absorptionerscheinungen oder Beugungerscheinungen ausgenutzt. Die einfachste Art der Filterung ist es, einen Absorber in den Strahlengang zu stellen. So reicht z. B. ein ca. 3 mm dickes Aluminiumplättchen im Strahlengang, aus, die niederenergetischen Bereiche besonders stark zu schwächen und nur die kurzwelligen Bremsstrahlenteile hindurch zu lassen. Man spricht bei dieser Methode von einer Aufhärtung der Strahlung, Bild 6a.

Zur Erzeugung von weitgehend monochromatischer Strahlung setzt man Absorptionsfilter ein. Man nutzt dabei aus, dass dünne Folien beim Strahldurchgang genau die Energieanteile besonders stark absorbieren, in deren Nähe sie selbst emittieren würden. Die absorbierte Energie der einfallenden Strahlung führt zum Herausschlagen von Elektronen auf unteren Energieschalen, genau so wie im Prozess in Bild 4, nur dass jetzt im Unterschied nicht Elektronen eingeschossen werden, sondern Röntgenstrahlung absorbiert wird. Es kommt dann zur Aussendung von charakteristischer Röntgenstrahlung (Fluoreszenzstrahlung) entsprechend der Wellenlängen des Filtermaterials. Kennzeichnend für diesen Vorgang ist die Ausbildung der Absorptionskante im Spektrum.

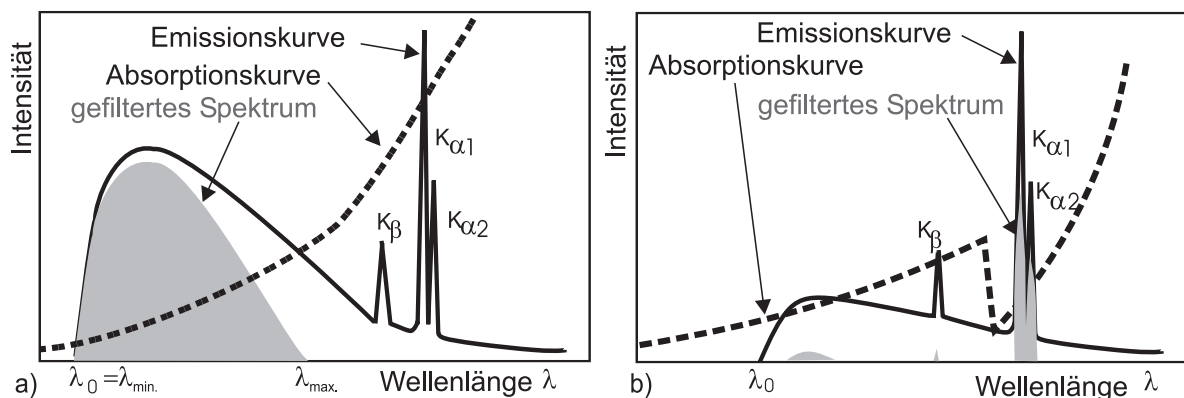


Bild 6: Filterung von Röntgenstrahlung a) Aufhärtung der Strahlung b) Monochromatisierung durch selektive Metallfilter

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 Netzebenenschar. Hat man eine Atomanordnung in einem Kristall, bei der eine betrachtete Netzebenenschar mit ihrem Netzebenenabstand d_{hkl} parallel zur Oberfläche liegt, Bild 7b und bestrahlt man diesen Kristall mit monochromatischer Röntgenstrahlung der Wellenlänge λ , so werden Strahlungsanteile des Teilstrahls 1 reflektiert. Die Reflexion findet an den kernnahen Bereichen der Atome der Netzebene statt. Nach dem Reflexionsgesetz sind dabei Einfallswinkel und Ausfallwinkel gleich. Da die Röntgenstrahlung eine energiereiche Strahlung ist, dringt sie auch in den Kristall 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 und sind auf Grund des Wegunterschieds phasenverschoben. Ist die längere Wegstrecke

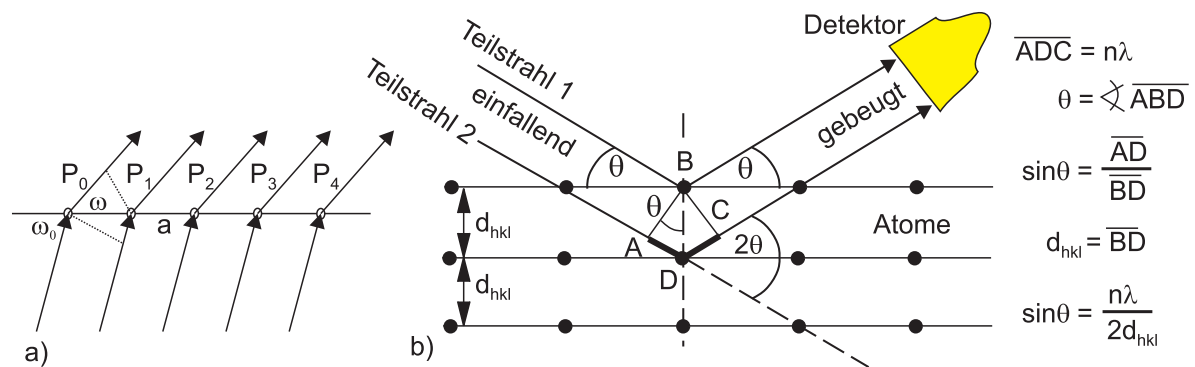


Bild 7: a) Interferenz an einer Punktkette b) Reflexion von Röntgenstrahlen an Netzebenen und Ableitung der Bragg'schen Gleichung 7

\overline{ADC} des Teilstrahles 2 ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ , dann interferieren beide Teilstrahlen konstruktiv, d.h. maximal. Ist der Weglängenunterschied kein ganzzahliges Vielfaches der Weglänge, dann wird die Strahlung nur gering verstärkt oder ausgelöscht. Man stellt damit fest, dass die Interferenz nur dann maximal konstruktiv stattfindet, wenn der Winkel θ (Glanzwinkel genannt) 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 Bragg'sche-Gleichung 7, Bild 7 beschrieben.

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda \quad (7)$$

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 (Reflexions- bzw. Interferenzordnung) und ergibt sich daraus, dass $n \cdot \lambda$ die Wegdifferenz zwischen Strahlen ist, die an aufeinander folgenden Netzebenen reflektiert werden. Diese führt aber nicht nur nach einem Phasenunterschied von $1 \cdot \lambda$ zu einer verstärkten Interferenz, sondern natürlich auch bei einem Vielfachen der ganzen Wellenlänge, d.h. 2λ , 3λ , 4λ usw.

Betrachtet man alle Kristallsysteme, dann lässt sich aus den Geometriebedingungen der Elementarzellen und der Bragg'schen Gleichung die nachfolgende Gleichung 8 ableiten.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \sqrt{\left(\frac{h}{a_o}\right)^2 + \left(\frac{k}{b_o}\right)^2 + \left(\frac{l}{c_o}\right)^2} \quad (8)$$

Entsprechend den einzelnen speziellen Kristallsysteme vereinfacht sich Gleichung 8 für ein **kubisches, tetragonales und hexagonales System**:

$$d_{kub_{hkl}} = \frac{a_o}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad d_{tet_{hkl}} = \frac{a_o}{\sqrt{h^2 + k^2 + \left(\frac{a_o}{c_o}\right)^2 l^2}} \quad d_{hex_{hkl}} = \frac{a_o}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \left(\frac{a_o}{c_o}\right)^2 l^2}} \quad (9)$$

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

4 Bragg-Brentano-Anordnung

Eine beispielsweise polykristalline Probe besteht immer aus kleinen Kristalliten, den Körnern. Ein Kristallit ist ein kleiner Einkristall und durch eine Kristallitorientierung zur Oberfläche und Probenkante gekennzeichnet. Zur Beschreibung der Kristallitorientierung werden in der Regel die Netzebenennormalen, welche mit den Richtungen der reziproken Gittervektoren zusammenfallen, benutzt. Im ideal polykristallinen Material sind alle Orientierungen regellos verteilt. Somit sind nur jeweils wenige der möglichen Netzebenennormalen (Orientierungen) senkrecht zur Werkstoffoberfläche ausgerichtet, Bild 8.

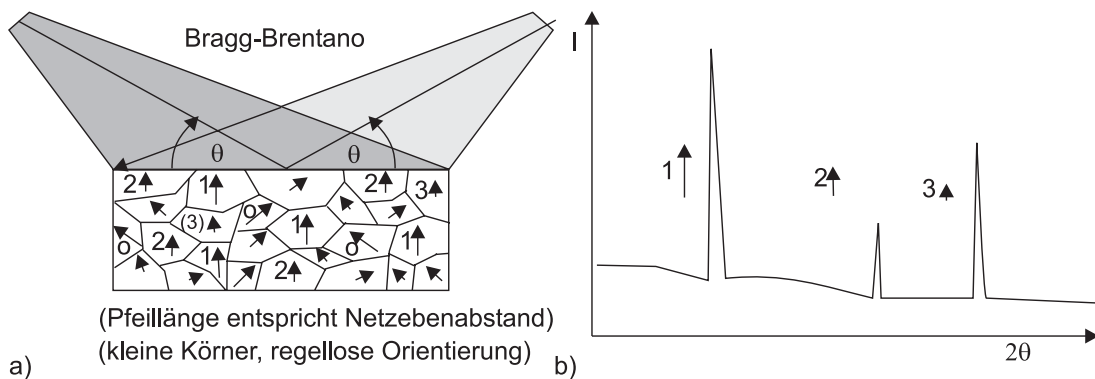


Bild 8: Schematische Darstellung der Kornstruktur eines Werkstoffes und seiner Netzebenenorientierung und mögliches Diffraktogramm schematisch

In diesem Beispiel, Bild 8, sollen drei „Kornarten“ mit drei unterschiedlichen Netzebenenabständen (symbolisiert über die Pfeillängen) zur Erklärung der Beugung herangezogen werden:

- Ein aus der Röntgenröhre austretender divergenter Röntgenstrahl wird mit seinem Mittelpunktstrahl in einer Entfernung R auf eine ebene Probe unter dem Winkel θ gelenkt, Bild 8. Gelangt der an der Netzebene reflektierte Mittelpunktstrahl unter dem gleichem Winkel θ auf den Detektor und tritt dort wegen der Erfüllung der Braggschen Gleichung ein messbares Intensitätsmaximum auf, dann liegt die Erfüllung der Beugungsbedingung vor.
- In dem beleuchteten Teil der Probe entsprechend Bild 8a sind nur wenige Netzebenen d_{hkl} parallel zur Oberfläche vorhanden (ausgedrückt durch den Oberflächennormalenvektor der Netzebene) und der Einstrahlwinkel erfüllt die Braggsche-Gleichung.
- Bei einem Winkel θ_1 erfüllen die vier Körner, gekennzeichnet mit 1, die Beugungsbedingungen und rufen den Beugungsintensität 1 hervor, Bild 8b.
- Die mit 0 gekennzeichneten drei Körner mit dem gleichen Netzebenenabstand tragen nicht zur Beugungsintensität bei. Wird der Beugungswinkel θ weiter vergrößert, dann erfüllen bei einem Winkel θ_2 die mit 2 gekennzeichneten vier Körner die Beugungsbedingungen ebenfalls. Aufgrund anderer Verhältnisse des Strukturfaktors und der Flächenhäufigkeit kann die Intensität jetzt aber auch kleiner sein.
- Bild 8a zeigt zudem, dass auch hier Körner mit diesem Netzebenenabstand nicht zur Beugungsintensität 2 beitragen, da deren Oberflächennormale nicht senkrecht zur Oberfläche steht.
- Im Bild 8a ist nur ein Korn 3 in Beugungsrichtung, das mit (3) gekennzeichnete Korn kann gerade noch so durch seine geringe Fehlorientierung zur Beugungsintensität 3 beitragen.

Die Beugung findet zudem real nicht nur an den ersten zwei Netzebenen statt, sondern im gesamten Bereich der Eindringtiefe der Röntgenstrahlung. In der Bragg-Brentano-Anordnung erfüllen nur die Kristallite, deren Netzebenen parallel zur Oberfläche liegen, die Beugungsbedingungen. Die Probenfläche sollte immer größer sein als die bestrahlte Probenoberfläche, welche sich bei unterschiedlichen Einstrahlwinkeln auch verändert (!). Bei sehr kleinen Proben ist die Probenträgerkristallinität zu beachten, da durch einen überbreiten Röntgenstrahl auch der ggf. kristalline Probenträger Beugungsreflexe zum Diffraktogramm beiträgt.

Die Darstellung von Beugungsdiagrammen erfolgt heute meist als Funktion des doppelten Beugungswinkels $2\cdot\theta$. Auf der Ordinate wird die Zahl der gezählten Impulse (Counts) pro Winkelschritt aufgetragen. Beugungsdiagramme sind dann vergleichbar, wenn mit gleicher Zeit pro Winkelschritt gemessen wurde. Werden diese Bedingungen nicht erfüllt, dann kann die Vergleichbarkeit besonders im Intensitätsbereich mittels der Angabe Impulse/Zeit (counts per second – cps) angegeben werden. Je nach Wahl der Ordinatenachsenunterteilung, linearer Auftrag (Lin [cps]), quadratischer Auftrag (aber als Quadratwurzel) (Sqr [cps]) oder logarithmischer Auftrag (Basis 10) (Log [cps]), werden unterschiedliche Abschnitte eines Beugungsdiagrammes und mögliche Änderungen hervorgehoben.

5 Das Debye-Scherrer Verfahren

Das von DEBYE und SCHERRER um 1916 entwickelte Verfahren ist eine Filmmethode. Die Arbeitsweise des Verfahrens ist folgende, Bild 9:

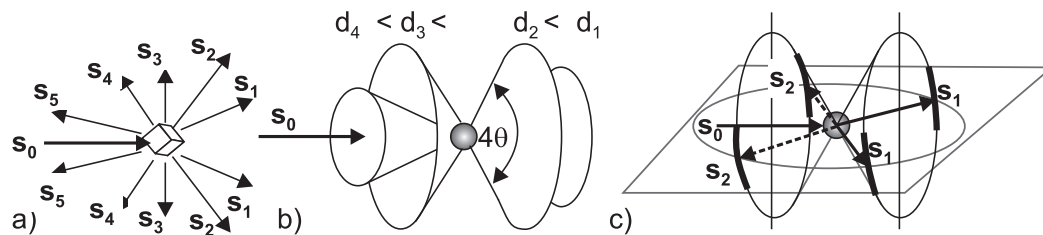


Bild 9: Prinzip der Beugung als räumliche Darstellung a) verschiedene Streuvektoren an einem Kristallit b) Ausbildung der Beugungskegel c) auf dem Film nachweisbare Beugungsringe als Teile des Beugungskegels

Der polychromatische Röntgenstrahl verlässt die Anode, durchstrahlt einen selektiven Metallfilter und wird bei richtiger Kombination von Anodenmaterial der Röntgenröhre und dem selektiven 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 entsprechend des BRAGGSchen Gesetzes, Gleichung 7 auf. In Bild 9a sind verschiedene Beugungsvektoren $\vec{s}_1 \dots \vec{s}_5$ eingezeichnet.

Im polykristallinen Präparat ist die Bragg-Bedingung in verschiedenen Richtungen erfüllt, siehe Bild 10. Es bilden sich Beugungskegel mit einem Öffnungswinkel 4θ aus, Bild 9b. Die Oberflächennormalen der Kristallite in einem idealen Vielkristall für eine bestimmte Netzebene sind nach allen Richtungen gleichverteilt, Bild 9a. Deshalb wird es statistisch gesehen wiederum zwei Kör-

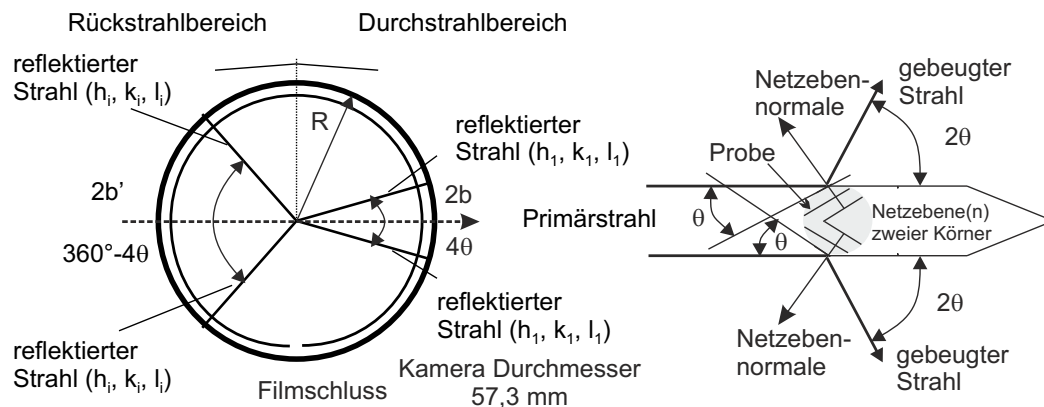


Bild 10: Prinzip der Anordnung in einer Debye-Scherrer-Kamera und Verdeutlichung der Beugebedingungen an den Netzebenen für einen Netzebenenabstand

ner geben, die den gleichen Netzebenenabstand wie die eben gezeigten haben, aber eine davon abweichende Orientierung. 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 .

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 9c 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 9c dick eingezeichnet. Der Abstand der auf dem Film registrierten Ringabschnitte ist 4θ . Das Zustandekommen dieses Winkels ist nochmals im Bild 10 erklärt. Alle möglichen Interferenzkegel aller möglichen Netzebenen entsprechend den Auswahlregeln für die Beugung schneiden den Filmzylinder, wie es in Bild 11 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.

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 mögliche Beugungsmuster entsprechend Bild 12 beobachtet werden. Durch die Präparatanordnung und den das Präparat umschließenden Film ergibt sich

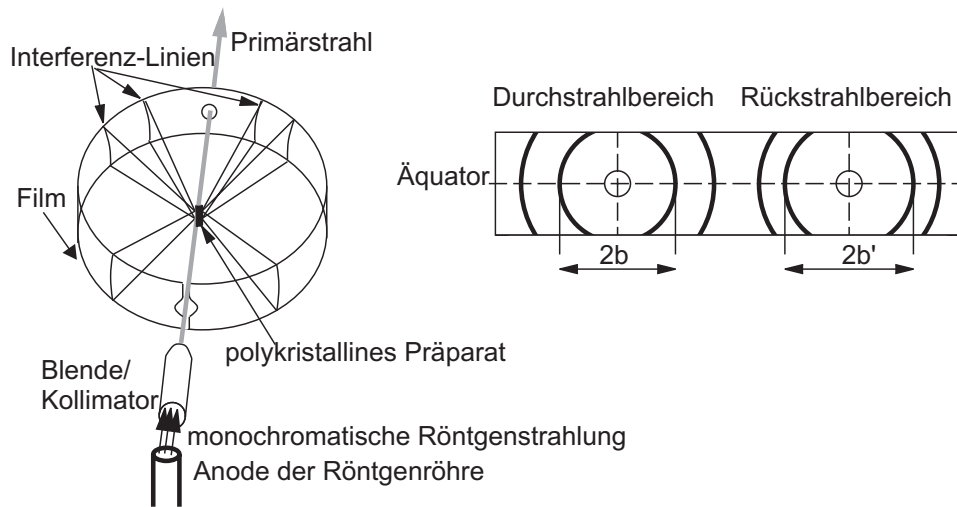


Bild 11: Schematischer Strahlengang beim Debye-Scherrer- Verfahren, Kennzeichnung der Bereiche (Filmeinlage nach STRAUMANIS)

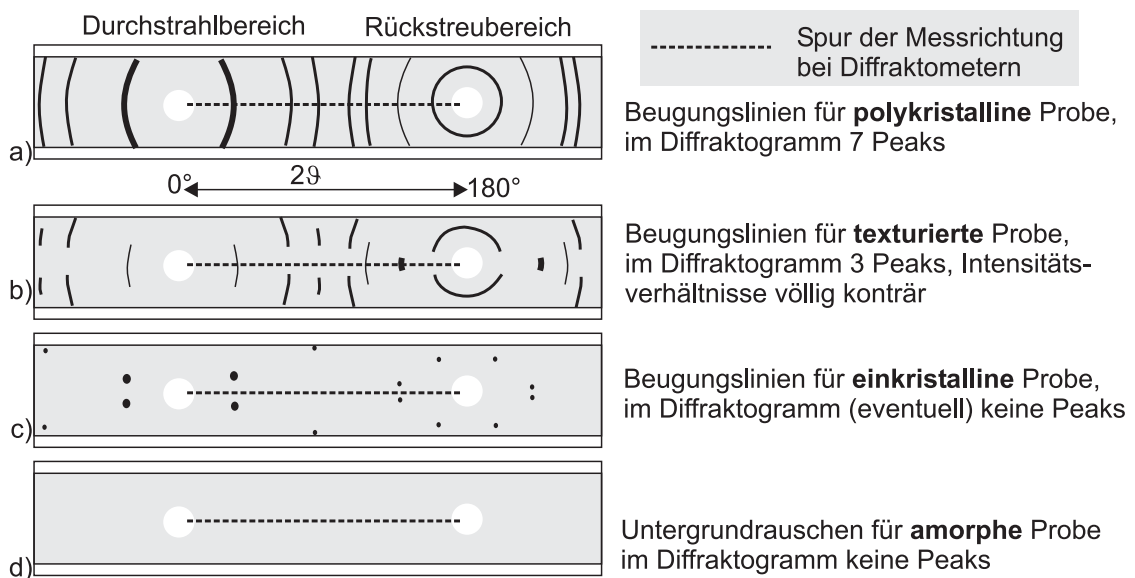


Bild 12: Verschiedene Formen von Debye-Scherrer-Aufnahmen für ein Material, aber mit unterschiedlichem Kristallisationsstufen

die Möglichkeit, dass *alle Kristallite anteilig zur Beugung beitragen*. Auf einem Beugungsring bilden sich alle Kristallitorientierungen einer Netzebene ab. Ist ein solcher Beugungsring gleichmäßig geschwärzt, dann ist das der Beweis für einen idealen Polykristall, Bild 12a. In dieses Bild sind auch die Spuren der Messrichtung beim Bragg-Brentano-Verfahren mit eingezeichnet. Aufgrund der dort eingeschränkten Probenbewegungsmöglichkeiten werden beim Bragg-Brentano-Verfahren wesentlich weniger Lagemöglichkeiten der Netzebenenormalen erfasst. Dies kann beim Diffraktometerverfahren zu Fehlinterpretationen führen. 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 12b. Die Veränderungen im Beugungsbild beim Einkristall sind durch die Reduzierung auf nur noch wenige Punkte im Bild 12c deutlich. Amorphe Stoffe haben keine Fernordnung und damit keine Netzebenenordnung. Sie liefern somit keine Beugungserscheinungen, Bild 12d.

6 Indizierung

6.1 Indizierung beim Bragg-Brentano-Verfahren

Aus der Kristallographie und der Behandlung des reziproken Gitters ist bekannt.

- Jeder beliebige reziproke Gittervektor \vec{r}^* steht senkrecht auf der Netzebene (hkl) :

$$\vec{r}^* = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^* \perp (hkl) \quad (10)$$

- Der Zusammenhang zwischen dem Betrag des reziproken Gittervektors $|\vec{r}^*|$ und dem Netzebenenabstand d_{hkl} der Ebene (hkl) ist:

$$|\vec{r}^*| = \frac{1}{d_{hkl}} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (11)$$

- Die Volumina von Raumgitter und reziprokem Gitter sind zueinander reziprok:

$$V_a^* = \frac{1}{V_a} \quad (12)$$

6.2 Indizierung unter Kenntnis der Elementarzellenabmessungen

Die Gleichungen 10 und 11 stellen den Zusammenhang zwischen Abstand der reziproken Gitterpunkte und dem Netzebenenabstand d_{hkl} dar. Jeder Punkt im reziproken Raum repräsentiert eine Netzebene mit dem Netzebenenabstand d_{hkl} im Realraum. Quadriert man Gleichung 10 unter Verwendung der Beträge der reziproken Gittervektoren \vec{a}_i^* , dann ergibt sich folgender Ausdruck für einen Parameter P_{hkl} :

$$\begin{aligned} P_{hkl} &= r^{*2} = \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4 \cdot \sin^2 \theta}{\lambda^2} \\ &= h^2 \cdot a_1^{*2} + k^2 \cdot a_2^{*2} + l^2 \cdot a_3^{*2} + \\ &\quad 2hk \cdot a_1^* \cdot a_2^* \cos \gamma^* + 2hl \cdot a_1^* \cdot a_3^* \cos \beta^* + 2kl \cdot a_2^* \cdot a_3^* \cos \alpha^* \end{aligned} \quad (13)$$

Gleichung 13 kann unter Zuhilfenahme von sechs Konstanten mit den nachfolgenden Vereinfachungen umgeschrieben werden.

$$P_{hkl} = h^2 \cdot A + k^2 \cdot B + l^2 \cdot C + hk \cdot D + hl \cdot E + kl \cdot F \quad (14)$$

Gleichung 14 ist die allgemeine Form und gültig für alle Kristallsysteme. Die Größen A – F stehen für:

$$\begin{array}{ll} A = & a_1^{*2} & D = & 2hka_1^*a_2^* \cos \gamma^* \\ B = & a_2^{*2} & E = & 2hka_1^*a_3^* \cos \beta^* \\ C = & a_3^{*2} & F = & 2hka_2^*a_3^* \cos \alpha^* \end{array}$$

Verkörpern die Proben höher symmetrische Kristallsysteme, dann vereinfacht sich aus Symmetriegründen die Gleichung 14 entsprechend:

monoklin	$P_{hkl} = h^2 \cdot A + k^2 \cdot B + l^2 \cdot C + hk \cdot D + hl \cdot E$
rhomboedrisch	$P_{hkl} = (h^2 + k^2 + l^2) \cdot A + (hk + hl + kl) \cdot D$
trigonal und hexagonal	$P_{hkl} = (h^2 + k^2 + l^2) \cdot A + l^2 \cdot C$
orthorhombisch	$P_{hkl} = h^2 \cdot A + k^2 \cdot B + l^2 \cdot C$
tetragonal	$P_{hkl} = (h^2 + k^2) \cdot A + l^2 \cdot C$
kubisch	$P_{hkl} = (h^2 + k^2 + l^2) \cdot A$

6.3 Indizierungen bei unbekanntem Proben

Geht man davon aus, dass die untersuchte Probe kein Kristallgemisch sondern eine einphasige Substanz ist, dann kann vor allem bei kubischen Stoffen der Bravais-Kristalltyp und die Zellparameter allein aus der Lage der Beugungsintensitäten mittels der Indizierung ermittelt werden. Schreibt man Gleichung 14 unter Zuhilfenahme der Definition des reziproken Gitters und der Elementarzelleneigenschaften für ein kubisches Kristallsystem um, Gleichung 15, so erhält man:

$$\sin^2 \theta_i = \frac{\lambda^2 \cdot P_{hkl_i}}{4} = \frac{\lambda^2 \cdot (h_i^2 + k_i^2 + l_i^2) \cdot a^{*2}}{4} = \frac{\lambda^2 \cdot (h_i^2 + k_i^2 + l_i^2)}{4 \cdot a^2} \quad (15)$$

Für eine (100)-Netzebene vereinfacht sich Gleichung 15 zu:

$$\sin^2 \theta_{(100)} = \frac{\lambda^2 \cdot P_{(100)}}{4} = \frac{\lambda^2 \cdot a^{*2}}{4} = \frac{\lambda^2}{4 \cdot a^2} \quad (16)$$

Bildet man den Quotienten aller $\sin^2 \theta_i / \sin^2 \theta_{(100)}$ eines Diffraktogramms, dann ist dies die Summe der Quadrate der Millerschen Indizes. Dies kann auch noch anders interpretiert werden, wenn man die Beziehung $P_{hkl} = (h^2 + k^2 + l^2) \cdot A$ für ein kubisches Kristallsystem heranzieht. Nur ganzzahlige Vielfache von A treten im kubischen Kristallsystem auf. Einige Werte wie sieben bzw. weiterhin alle $8 \cdot n - 1$ sind nicht möglich. Zieht man jetzt noch die Auswahlregeln für die verschiedenen Bravaisgitter hinzu, dann sind für kubisch raumzentrierte Kristalle nur geradzahlige Vielfache von A erlaubt, d.h. der größte gemeinsame Teiler aller P_{hkl_i} ist $2 \cdot A$. Die Bedingung für kubisch flächenzentrierte Kristalle, dass alle (hkl) nur geradzahlig oder alle nur ungeradzahlig sind, führt zu einer möglichen Reihe erlaubter Netzebenen von 3, 4, 8, 11, 12, 16, 19, 20, 24, 27 und $32 \cdot A$.

Die Tabelle 3 im Anhang fasst die möglichen Netzebenen als Funktion der Summe der quadratischen Millerschen Indizes zusammen. Ebenso sind hier für tetragonale und hexagonale Kristallsysteme die möglichen Werte für die Indizes h und k aufgeführt.

Die Indizierung führt man tabellarisch aus. Aus den bestimmten Beugungswinkeln werden die $\sin^2 \theta_i$ -Werte gebildet. Eine höhere Genauigkeit liefert die Verwendung des Gravitationszentrums des Röntgenpeaks im Diffraktogramm. Aus den ersten $\sin^2 \theta$ -Werten werden Quotienten durch natürliche Zahlen gebildet. Der größte gemeinsame Wert jeder Spalte wird gesucht und dieser Wert repräsentiert die (100)-Netzebene bzw. den $\sin^2 \theta_{(100)}$. Da außer bei primitivem Gitter immer ein Faktor A größer eins existiert, ist für nicht primitive Gitter die größte gemeinsame Zahl aus der Quotientenbildung größer eins zu suchen. Die Quotientenbildung $(\sin^2 \theta) / (\sin^2 \theta_{(100)})$ liefert den Wert der Summe der Quadrate der Millerschen Indizes. Aus diesem Wert bzw. aus Tabelle 3 im Anhang lassen sich die Millerschen Indizes und damit auch der Bravaistyp bestimmen.

6.4 Indizierung beim Debye-Scherrer-Verfahren

Um in der Auswertung die Zellparameter der Probe bestimmen zu können, müssen die Glanzwinkel θ_i und die Indizierung (die 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 unter Verwendung des Durchmessers für die kleine Debye-Scherrer-Kamera die zugeschnittene Größen-gleichung für den Durchstrahlbereich.

$$\frac{2\pi R}{360^\circ} = \frac{2b}{4\theta} \quad \rightarrow \quad b \text{ [mm]} = 1 \frac{[mm]}{[^\circ]} \cdot \theta [^\circ] \quad (17)$$

Mittels Bild 10 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 die Beugungswinkel θ_i .

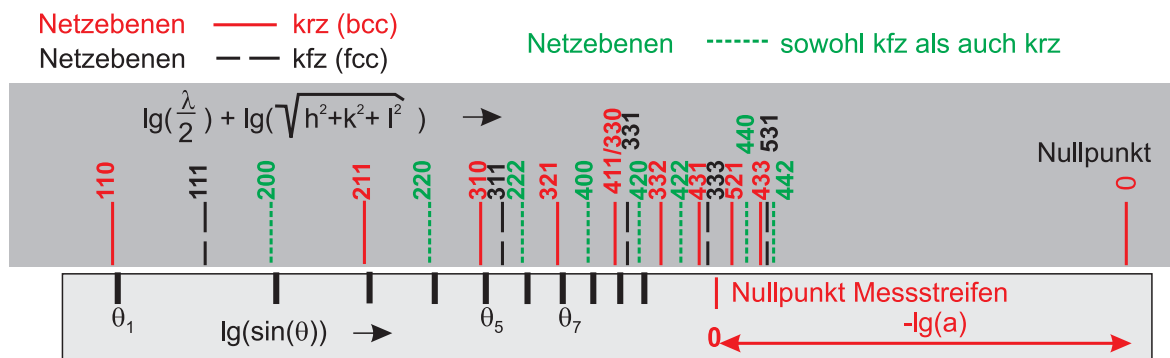


Bild 13: Schiebestreifen zur Indizierung von kubischen Materialien mit krz oder kfz Bravais-Gitter und Beispiel einer Indizierung eines Messstreifens

Um aus den gefundenen Beugungswinkeln die konkreten Netzebenen zu finden, werden die Winkel logarithmisch mit einem gewähltem Maßstabfaktor entsprechend Bild 13 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 Logarithmus (Maßstab beachten) des Zellparameters für ein kubisches Material. Mit der Braggschen-Gleichung und der Gleichung für den Netzebenenabstand in Abhängigkeit vom Zellparameters kann man nun für jeden Beugungswinkel mittels der gefundenen Millerschen Indizes unter Verwendung der eingesetzten monochromatischen Strahlung einen provisorischen Zellparameter für jeden gefundenen 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 demnach nur ein Millersches Indizierung 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 18 gerechnet.

$$\lambda_{K\alpha} = (2 \cdot \lambda_{K\alpha 1} + \lambda_{K\alpha 2})/3 \quad (18)$$

6.5 Identifizierung mit der PDF-Datei

1941 wurde in den USA das „Joint Committee for Chemical Analysis by Powder Diffraction Methods“ gegründet. Ziel dieser Organisation war es, die bis dahin gesammelten Beugungsdiagramme zu systematisieren und die Daten als Referenzdaten einer breiten wissenschaftlich-technischen Nutzergemeinschaft zugänglich zu machen. Die PDF-Datei (Powder Diffraction File) entstand, eine Datenbank, die eine elektronische Auswertung von Beugungsdiagrammen zulässt. Eine Beispielkarte aus den früheren Ausgaben der PDF ist im Bild 14 gezeigt.

10a (VV-PPPP)					10b (SS-VVV-PPPP)					
d	1a	1b	1c	1d	7					
I/I	2a	2b	2c	2d	Quality 8					
Rad Cut off. Ref.	λ	Filter	Dia	3						
Sys. a_0 α Ref.	b_0 β	S.G. c_0 γ	A Z	C D_x	d [Å]	I/I _i	hkl	d [Å]	I/I _i	hkl
n D Ref.	mp		Sign Color	4						
5										
6										
9										

Bild 14: Leere Beispielkarte der PDF-Datei

Die im Bild 14 gezeigten Zifferngruppen beinhalten folgende Einzeldaten:

- 1: Netzebenenabstände der drei stärksten Linien (a-c) und größter gefundener Netzebenenabstand (d)
- 2: Relative Intensitäten der Netzebenen aus 1 (a-d)
- 3: Angaben zu Art/Material der Röntgenröhre, Wellenlänge des eingesetzten Filtermaterials [Å]; Filterart, Durchmesser der zylindrischen Kamera bei Filmaufnahmen, größter erfasster Netzebenenabstand (cut-off), Methode der Intensitätsmessung; Literaturangabe
- 4: Kristallsystem (Sys); Raumgruppe (SG), Zellparameter (a_0 , b_0 , c_0) und kristallographische Winkel (α , β , γ), a_0/b_0 bzw. c_0/b_0 , Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle (Z), röntgenographische Dichte D_x
- 5: diverse physikalische Kenngrößen der Substanz, z. B. Brechungsindex; Gemessene Dichte, Schmelzpunkt; Literaturstelle
- 6: Bemerkungen, Herkunft, Vorbehandlungen
- 7: Chemische Formel und Name der Substanz
- 8: Qualität der Karte (ein wichtiges Kriterium!)
- 9: Netzebenenabstände, relative Intensitäten, Millersche Indizes
- 10: Identifizierungsnummer der Karteikarte bis zum Jahr 2003 (10a) und seit 2003 (10b)

Eine Auswertung und Identifizierung des gemessenen Beugungsdiagramms erhält man durch die Auswahl von möglichen Materialien der Probe in den PDF-Dateien und Vergleich der darin hinterlegten Peaklagen mit den eigenen Ergebnissen. Dieser Vergleich ist allein durch den Operator durchzuführen und erfordert ein gewisses Maß an Erfahrung diese Auswertung folgerichtig vorzunehmen.

7 Präzisionszellparameterverfeinerung – Lineare Regression

Mit Hilfe der Ableitung der Braggschen-Gleichung 7 nach allen Variablen wird eine Möglichkeit gezeigt, gezielt die Fehler in der Zellparameterbestimmung abzuschätzen. Stellt man Gleichung 7 nach dem Netzebenenabstand $d_{(hkl)}$ um, und leitet partiell nach allen Variablen ab, erhält man Gleichung 19 bzw. Gleichung 20:

$$\Delta d_{hkl} = \left| \frac{n}{2 \cdot \sin \theta} \right| \Delta \lambda + \left| \frac{n \cdot \lambda (-\cot \theta)}{2 \sin \theta} \right| \Delta \theta \quad \text{teilen durch} \quad d_{hkl} = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (19)$$

$$\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} = \left| \frac{1}{\lambda} \right| \Delta \lambda + |(-\cot \theta)| \Delta \theta \quad (20)$$

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 Netzebenenabstandbestimmung wegen Wegfall des zweiten Quotienten nur noch von der Fehlbestimmung der Wellenlänge ab. Dazu extrapoliert man die aus den einzelnen Interferenzen errechneten 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.

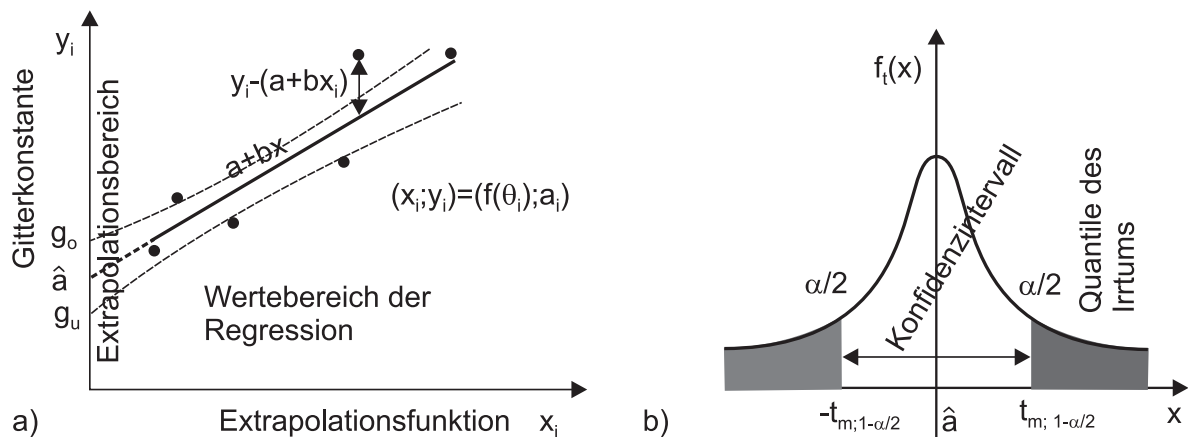


Bild 15: a) Prinzip der linearen Regression und zugehörige Werte b) Verdeutlichung der Bedeutung der Quantilen-Werte

Der Zellparameter wird dann als Ordinatenschnittpunkt der Regressionsgerade bestimmt, siehe Bild 15a. Ein weiterer Grund für diese Vorgehensweise entspringt den Forderungen/Vereinbarungen in der Mathematik: Eine lineare 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 zwischen $\Delta\theta \approx 20^\circ$. Bei Verwendung der Extrapolationsfunktion ist dagegen der Abstand größter Beugungswinkelmesswert θ und Wert 0 meist kleiner als $\Delta\theta \approx 0,1^\circ$. Damit ist der Bereich, wo die Regressionsgerade eigentlich nicht „sicher definiert“ ist, bei Benutzung der Extrapolationsfunktion wesentlich kleiner.

Tabelle 1: Interpolationsfunktionen zur Verfeinerung der Zellparameter

	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		

Beim Debye-Scherrer-Verfahren erfüllt die Nelson-Riley-Funktion den Einfluss der oben beschriebenen Fehlereinflüsse am besten, Tabelle 1. Der Funktionswert der Nelson-Riley-Funktion bei 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 erhaltenen vorläufigen 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. Der Schnittpunkt (0, Ordinatenwert) der Regressionsgerade repräsentiert im Ordinatenwert den auf 90° extrapolierten Zellparameter.

Die Zahl der gemessenen Beugungslinien geht in die Standardabweichung des bestimmten Zellparameters, Gleichung 22, ein. Diese Standardabweichung 23 ist ein erstes Kennzeichen für die Glaubwürdigkeit des erhaltenen Zellparameters aus der Geradengleichung.

$$\tilde{y} = \tilde{a} + \tilde{b} \cdot x = \bar{y} + \tilde{b} \cdot (x - \bar{x}) \quad (21)$$

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

$$\tilde{a} = \frac{1}{n} \sum y_i - \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \cdot \frac{1}{n} \sum x_i \quad (22)$$

Die Streuung des Zellparameters ist:

$$s_{\tilde{a}} = \tilde{s} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{(n-1) \cdot s_x^2}} \quad (23)$$

$$\tilde{s}^2 = \frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (y_i - \tilde{y}_i)^2 \quad s_x^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (24)$$

Das Konfidenzintervall ($\epsilon = 1 - \alpha$), also ein mit ϵ -prozentiger Sicherheit zu erwartender Wertebereich für den Zellparameter a , ergibt sich nach Formel 25. Meistens wird mit einem 95%igen bzw. 99%igen Konfidenzintervall gerechnet, schematisch im Bild 15 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.

$$g_u = \tilde{a} - s_{\tilde{a}} \cdot t_{m;1-\alpha/2} < a < \tilde{a} + s_{\tilde{a}} \cdot t_{m;1-\alpha/2} = g_o \quad (25)$$

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		

Führt man die Regression mit einem Programm wie Origin, Excel, Mathematica, Matlab etc. aus, werden weitere Größen wie Standardfehler der Konstante $s_{\bar{a}}$, Korrelationskoeffizient R der Regression und t-Wert ausgegeben. Daraus lässt sich die Qualität der Messwerte bestimmen und welche Genauigkeiten die jeweiligen Verfahren zulassen. Man berechnet für die erhaltenen Werte des Zellparameters ein Konfidenzintervall, Gleichung 25, für z. B. 95 %ige Wahrscheinlichkeit und bestimmt daraus den prozentualen Fehler für die Zellparameterbestimmung, Gleichung 26:

$$\text{Fehler}[\%] = \frac{g_o - g_u}{\bar{a}} \cdot 100 = \frac{2 \cdot s_{\bar{a}} \cdot t_{m;1-\alpha/2}}{\bar{a}} \cdot 100 \quad (26)$$

8 Vorbereitungsaufgaben

8.1 Versuch 1 - Röntgenspektroskopie (XSpek)

1. Wie lauten die (optischen) Auswahlregeln zur Erzeugung von charakteristischer Strahlung in einem Atom und was bedeuten sie?
2. Erklären Sie das Pauli-Prinzip!
3. Was versteht man unter der *Totzeit* eines Detektors? Wie ist die Totzeit beim Geiger-Müller-Zählrohr zu erklären?
4. Was ist eine Netzebene? Skizzieren Sie die Lage der Netzebenen (100), (0 $\bar{2}$ 0) und ($\bar{1}$ 2 $\bar{3}$) in einem Koordinatensystem mit eingezeichneter Einheitslänge in alle Richtungen.
5. Für die (200)-Netzebene von Aluminium ($d_{200} = 0,202\,400$ nm, kfz) wird ein BRAGG-Winkel von $\theta = 10,1^\circ$ gemessen.
 - a) Wie groß ist die Wellenlänge der verwendeten Strahlung?
 - b) Um welches Anodenmaterial könnte es sich handeln, wenn die Wellenlänge der K_{α} -Strahlung entspricht?
 - c) Unter welchem Winkel θ würden Sie einen Peak für die Netzebene mit dem halben Netzebenenabstand erhalten (bei gleicher Strahlung)?
6. Bei welchem Wert der Anodenspannung U_A im Vergleich zu einer für die Anregung einer bestimmten charakteristischen Röntgenlinie notwendigen Spannung U_{Char} (z.B. 1740 V für $Si_{K\alpha 1}$) wird das Verhältnis von Intensität der charakteristischen Strahlung I_{Char} zur Intensität der Bremsstrahlung I_{Brems} nach Gleichung 6 maximal (inkl. Herleitung)?
Was bedeutet das für die Nachweisbarkeit von unterschiedlichen Phasen in einer Probe bzw. Legierung?

8.2 Versuch 2 - Röntgenfeinstrukturuntersuchung (XFeinW)

1. Berechnen Sie die nichtrelativistische Geschwindigkeit eines Elektrons, wenn es eine Potentialdifferenz von 35 kV durchläuft. Wie groß ist die Grenzwellenlänge λ_0 , in der Annahme, dass die Bewegungsenergie vollständig in Bremsstrahlungsenergie umgewandelt wird?
2. Um welchen Wert Δa würde sich der Zellparameter $a = 0,330\,58\text{ nm}$ (Tantal, krz) erhöhen bzw. erniedrigen, wenn sich der gemessene Winkel $\theta = 19,2^\circ$ der (110)-Netzebene jeweils um $\Delta\theta = \pm 0,2^\circ$ verändert? Die Wellenlänge beträgt $\lambda = 0,154\,051\text{ nm}$. (Achten Sie bei der Berechnung auf die Verwendung der korrekte Einheit von θ !)
3. Leiten Sie an Hand des Bildes 10 die Formel zur Berechnung des Glanzwinkels θ für den Rückstrahlbereich analog zu der Gleichung 17 ab (inkl. Herleitung)!
4. Wann treten Zellparameteränderungen bei technischen Werkstoffen auf? Welcher Größenordnung besitzen solche Änderungen?
5. Zeichnen Sie schematisch je ein Diffraktogramm zweier reiner Werkstoffe und einer Zweistofflegierung aus diesen, welche a) Mischkristalle bzw. b) Kristallgemische bildet.
6. Welche Strahlenschutzmaßnahmen sind beim Arbeiten mit Röntgenstrahlen zu beachten? In welcher physikalischen Einheit wird die Energiedosis angegeben? (Es sind die Gesetzlichkeiten ab dem Jahr 2011 zu verwenden!)

9 Praktikumsaufgaben

9.1 Versuch 1 - Röntgenspektroskopie (XSpek)

1. Monochromatisierung:
 - a) Nehmen Sie das Röntgenspektrum einer Kupferröhre unter Verwendung eines vorgegebenen Detektorkristalls a) ohne und b) mit zwei verschiedenen Filtermaterialien auf!
 - b) Wandeln Sie die erhaltenen Spektren $I(\theta)$ in die übliche Darstellung $I(\lambda)$, Bild 2 um.
 - c) Vergleichen und diskutieren Sie die aufgenommenen Spektren hinsichtlich des nachweisbaren Wellenlängenbereichs und der (Maximal)Intensitäten des charakteristischen bzw. Bremspektrums.
2. i_A/U - Abhängigkeit:
 - a) Nehmen Sie für 15 i_A-U_A -Wertepaare das Röntgenspektrum der Molybdänröhre unter Verwendung eines LiF(200)-Kristalls im Winkelbereich $\Theta = 16^\circ - 22^\circ$ auf.
 - b) Korrigieren Sie die erhaltenen Maximalzählraten N_0 entsprechend der Totzeit des verwendeten Detektors τ auf die wahre Maximalzählrate N entsprechend der Gleichung ($\tau \approx 90\ \mu\text{s}$): $N = N_0/(1 - \tau \cdot N_0)$
 - c) Nehmen Sie für $i_A = 1\text{ mA}$ und $U_A = 35\text{ kV}$ im Winkelbereich $\Theta = 50^\circ - 52^\circ$ das Spektrum mit 0,5 s, 1 s, 2 s, 5 s, 10 s, 20 s bzw. 60 s Messzeit pro Messschnitt auf. Vergleichen und interpretieren Sie die Kurven! (Annahme: konstantes Signal \rightarrow Mittelwert und Standardabweichung bestimmen)
 - d) Wandeln Sie die erhaltenen Spektren $I(\theta)$ in die übliche Darstellung $I(\lambda)$, Bild 2 um.
 - e) Zeichnen und diskutieren Sie die Abhängigkeit und funktionalen Zusammenhänge...
 - i. der Maximalzählrate der verwendeten Röntgenlinien als Funktion des Anodenstroms i_A und der Anodenspannung U_A !
 - ii. der wahren Zählraten über $(U_A - U_{Char})^{3/2}$ mit $U_{Char} = U_{K_\alpha(Mo)} = 17,427\text{ kV}$!

9.2 Versuch 2 - Röntgenfeinstrukturuntersuchung (XFeinW)

1. Indizieren Sie die erhaltene Debye-Scherrer Aufnahme mittels der Schiebestreifenmethode und ermitteln Sie den Bravaisgittertyp der untersuchten Probe.
2. Bestimmen Sie den Zellparameter a anhand der Schiebestreifenmethode über den Abstand der Nullpunkte des Vergleichs- bzw. Referenzstreifens, Bild 13.
3. Bestimmen Sie nach Gleichung 9 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.
8. Bestimmen Sie an den vorgelegten Röntgenbeugungsdiagrammen die Glanzwinkel und indizieren Sie die gefundenen Beugungspeaks mit der Methode aus Kapitel 6.1.
9. Führen Sie auch bei diesen Proben die lineare Regression gegen 90° mit Hilfe der Diffraktometerausgleichsfunktion, Tabelle 1, aus.
10. Erstellen Sie ein Praktikumsprotokoll in Form eines Prüfberichtes nach DIN-Norm [2]

Eine detaillierte Aufgabenstellung liegt am jeweiligen Versuchsplatz im Meitnerbau, G.-Kirchhoff-Str. 5, Raum 3.2.308 (XSpek) bzw. 3.2.309 (XFeinW) 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] Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien; Deutsche und Englische Fassung. In: *Deutsche Norm DIN EN ISO/IEC 17025 Berichtigung 2:2007-05* (2007), S. 1–73
- [3] ALLMANN, R. ; KERN, A.: *Röntgenpulverdiffraktometrie*. 2. Auflage. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2003. – 275 S. – ISBN 3-540-43967-6
- [4] STORM, R.: *Wahrscheinlichkeitsrechnung, mathematische Statistik und statistische Qualitätskontrolle*. 12. Auflage. Hanser-Fachbuchverlag, 2007. – 424 S. – ISBN 978-3-446-40906-4
- [5] NITZSCHE, K.: *Schichtmeßtechnik*. 1. Auflage. Würzburg : Vogel Buch -Verlag, 1996. – 502 S. – ISBN 3-8083-1530-8
- [6] BORCHARDT-OTT, W.: *Kristallographie*. 6. Auflage. Heidelberg : Springer-Verlag, 2007. – 349 S. – ISBN 978-3-540-43964-6
- [7] KLEBER, W. ; BAUTSCH, H. J. ; BOHM, J. ; KLIMMT, D.: *Einführung in die Kristallographie*. 19. Auflage. Berlin : Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2010. – 470 S. – ISBN 978-3-486-59075-3
- [8] Röntgendiffraktometrie von polykristallinen und amorphen Materialien - Teil 1: Allgemeine Grundlagen. In: *Deutsche Norm EN 13925-1* (2003), S. 1–14
- [9] Verordnung über den Schutz vor Schäden durch Röntgenstrahlung (Röntgenverordnung - RÖV). In: *Bundesgesetzblatt* 2001 i.d.V. 2011 (2011), S. 2000–2043
- [10] KRIEGER, H.: *Grundlagen der Strahlungsphysik und des Strahlenschutzes*. 4. Auflage. Wiesbaden : Vieweg+Teubner Verlag, 2012. – 797 S. – ISBN 978-3-834-81815-7
- [11] VOGT, H. G. ; SCHULTZ, H.: *Grundzüge des praktischen Strahlenschutzes*. 3. Auflage. Carl Hanser, 2004. – 573 S. – ISBN 3-446-22850-0

10 Anhang

Tabelle 3: Quadratische Form der Millerschen Indizes für kubische, tetragonale und hexagonale Kristallsysteme

Σ	kubisch				tetragonal	hexagonal
	prim. hkl	kfz hkl	krz hkl	Diamant hkl	hk	hk
1	100				10	10
2	110		110		11	
3	111	111		111		11
4	200	200	200		20	20
5	210				21	
6	211		211			
7						21
8	220	220	220	220	22	
9	300				30	30
9	221					
10	310		310		31	
11	311	311		311		
12	222	222	222			22
13	320				32	31
14	321		321			
16	400	400	400	400	40	40
17	410				41	
17	322					
18	411		411			
18	330		330		33	
19	331	331		331		32
20	420	420	420		42	
21	421					
22	332		332			
24	422	422	422	422		
25	500/403					
26	510/413		510			
27	511/333	511/333		511/333		

Anhang II

Auszug aus der DIN-Norm 17025 (keine amtliche Kopie) zum Abschnitt Ergebnisberichte (die DIN-Normen sind im Intranet oder in der Bibliothek der TU Ilmenau einsehbar)

1 Ergebnisberichte

1.1 Allgemeines

Die Ergebnisse vom Laboratorium durchgeführten Prüfungen oder Prüfreiheiten müssen genau, klar, eindeutig und objektiv sowie in Übereinstimmung mit den in den Prüfverfahren enthaltenen speziellen Anweisungen berichtet werden. Die Ergebnisse müssen üblicherweise in einem Prüfbericht dargestellt werden und müssen alle Informationen enthalten, die der Kunde (Praktikumsbetreuer) verlangt hat und die für die Interpretation der Prüfergebnisse erforderlich sind, sowie alle Informationen, die nach dem verwendeten Verfahren erforderlich sind. Dabei handelt es sich üblicherweise um die in 1.2 und 1.3 oder 1.4 geforderten Informationen.

1.2 Prüfberichte

Jeder Prüfbericht muss mindestens die folgenden Angaben enthalten:

- a) einen Titel (z. B. „Prüfbericht“);
- b) den Namen und die Anschrift des Laboratoriums und den Ort, an dem die Prüfungen durchgeführt wurden;
- c) eindeutige Kennzeichnung des Prüfberichtes und auf jeder Seite eine Identifikation, um sicherzustellen, dass die Seite als Teil des Prüfberichtes erkannt wird, sowie eine eindeutige Identifikation des Endes des Prüfberichtes;
- d) den Namen (und die Anschrift) des Kunden (TU Ilmenau, Institut für Werkstofftechnik, FG WET)
- e) Angabe des angewendeten Verfahrens;
- f) das Datum der Durchführung der Prüfung;
- g) die Prüfergebnisse mit Angabe der Einheit;
- h) Name(n), Stellung und Unterschrift(en) oder gleichwertige Bezeichnung der Person(en), die den Prüfbericht genehmigt (genehmigen);

ANMERKUNG 1 Prüfberichte in Papierform sollten auch die Seitennummerierung und die Anzahl der Seiten enthalten.

2.3 Prüfberichte

2.3.1 Außer den in 2.2 geforderten Angaben muss, wo es für die Interpretation des Prüfergebnisses erforderlich ist, ein Prüfbericht noch die folgenden Angaben enthalten:

- a) Abweichungen von, Zusätze zu oder Ausnahmen von dem Prüfverfahren und Angaben über spezielle Prüfbedingungen, wie Umgebungsbedingungen;
- b) wo erforderlich, eine Aussage auf Übereinstimmung/Nichtübereinstimmung mit Anforderungen und/oder Spezifikationen;
- c) falls anwendbar, eine Angabe der geschätzten Messunsicherheit; Angaben zur Unsicherheit sind in Prüfberichten dann erforderlich, wenn sie für die Gültigkeit oder Anwendung der Prüfergebnisse von Bedeutung sind, wenn sie vom Kunden verlangt wurden oder wenn die Unsicherheit die Einhaltung von vorgegebenen Grenzen in Frage stellt;
- d) wo angemessen und erforderlich, Meinungen und Interpretationen (siehe 2.5);

.....

2.5 Meinungen und Interpretationen

Wenn in einem Prüfbericht Meinungen und Interpretationen enthalten sind, muss das Laboratorium die Grundlagen, auf denen die Meinungen und Interpretationen beruhen, schriftlich niedergelegt haben. Meinungen und Interpretationen müssen in Prüfberichten eindeutig als solche gekennzeichnet werden.

ANMERKUNG 1 Meinungen und Interpretationen sollten nicht mit Inspektionen und Produktzertifizierungen, wie in ISO/IEC 17020 und ISO/IEC Guide 65 beschrieben, verwechselt werden.

ANMERKUNG 2 Meinungen und Interpretationen in einem Prüfbericht dürfen Folgendes umfassen, sind aber nicht beschränkt auf:

- eine Meinung zur Aussage über die Übereinstimmung/Nichtübereinstimmung von Ergebnissen mit Anforderungen;
- Erfüllung vertraglicher Anforderungen (Praktikumsaufgabe erfüllt oder nicht);
- Empfehlungen über den Gebrauch der Ergebnisse;
- Hinweise für Verbesserungen.

.....

2.8 Gestaltung von Prüfberichten

Der Aufbau muss so gestaltet sein, dass er allen durchzuführenden Arten von Prüfungen angepasst ist und die Gefahr von Missverständnissen oder Missbrauch auf ein Minimum reduziert.

ANMERKUNG 1 Der Gestaltung des Prüfberichtes ist Aufmerksamkeit zu widmen, besonders in Hinblick auf die Darstellung der Prüfdaten und auf die Verständlichkeit für den Leser.