

Einige neue Ansätze zur Röntgenbeugung, im besonderen zur Rückstrahldiffraktometrie

Von J. Robitsch*)

Mineralogisches Institut der Montanistischen Hochschule Leoben
Prof. Dipl.-Ing. Dr. O. M. Friedrich

Zusammenfassung

Diese Mitteilung enthält wesentliche Teile der am 19. 2. 1972 vom Professorenkollegium der Montanistischen Hochschule Leoben im Manuskript approbierten Habilitationsschrift des Verfassers. Der Text wurde jedoch neu gefaßt, gekürzt und mit einem einleitenden Abschnitt über die gemeinsame Darstellung der Ansätze von Laue und von Bragg in einer einzigen Zeichnung versehen. — Es werden hier die noch nicht im Druck erschienenen Erweiterungen und Bemerkungen zu den Meßverfahren am Diffraktometer gebracht.

Einleitung

Der Rahmen dieser „Mitteilungen der Mineralogischen Abteilung des Landesmuseums Joanneum in Graz“ wurde gewählt, weil das Joanneum im Sinne seines Gründers Erzherzog Johann von Österreich und seiner derzeitigen Betreuer stets ein Bindeglied zwischen Forschung und Industrie sein wollte und war. Ein besonderer Anlaß ist auch die Einstellung einer hochleistungsfähigen neuzeitlichen Diffraktometeranlage in der Mineralogischen Abteilung des Joanneums, die der unermüdlichen Energie und Fürsorge des langjährigen Leiters derselben, Herrn Dipl.-Ing. DR. E. KRAJICEK, zu verdanken ist.

Die Röntgenbeugung stellt zwar ein klassisches Verfahren dar, das 1912 durch LAUE und Mitarbeiter begründet wurde und unmittelbar anschließend durch BRAGG Vater und Sohn zu Höhepunkten in der Erforschung der Strukturen zahlreicher Minerale führte, jedoch bot in letzter Zeit die bedeutende Entwicklung in Form der Diffraktometrie zahlreiche neue Möglichkeiten der Verwendung in Forschung und Industrie, so daß sie neuerdings für viele Aufgaben zur Methode der Wahl geworden ist.

Bei der Diffraktometrie werden an großen Präzisionsgoniometern Proben verschiedenster Art, meist Vielkristalle, vorwiegend im Rückstrahlverfahren vermessen und die Lage und Größe der Netzebenenreflexe über eine umfangreiche und hochentwickelte Elektronik aufgezeichnet. Aus diesen Schreiberdiagrammen

*) Anm. d. Schriftl.: Der Verfasser ist Leiter des Labors für Röntgenfeinstruktur der Gebr. Böhler & Co., A. G., Edelstahlwerke, Kapfenberg, und befaßt sich vorwiegend mit Phasenbestimmungen in Industrieerzeugnissen.

mit oder ohne zugleich ausgedruckten Zählziffern kann man über Vergleichsdiagramme, Karteien oder über Handrechnung, graphische Hilfsmittel usw., aber auch über Großrechner die Art und Menge der beteiligten Kristallarten oder „Phasen“ ermitteln und dadurch wiederum die natürlichen oder künstlichen Bildungsbedingungen der untersuchten Stoffe verfolgen, verstehen lernen und weiterhin auch bewußt lenken.

Der Wert dieser im Wesen kristallographischen Untersuchung besteht darin, daß nicht nur wie vom Chemiker der Stoffbestand aufgenommen wird, sondern das, was die Natur mit diesen Stoffen gemacht hat.

Bildlich gesprochen zählt der Chemiker die Ziegel, Balken und Rohrleitungen eines Hauses, also die Trümmer desselben, der Kristallograph beobachtet aber die Räume, die Gestalt des Hauses und seiner Zimmer.

Selbstverständlich zieht der Mineraloge die Ergebnisse aller anderen Untersuchungsverfahren mit heran, denn er sieht ja nur die Abstände der Atome, aber diese und damit die räumliche Anordnung kann nur er sehen, und er liefert damit eine unersetzbare Auskunft.

Die Verwendung der Röntgenbeugung für alle diese Zwecke regt wiederum die Verbesserung der Geräte und Verfahren an, und so soll auch hier über einige solcher kleinen Schritte berichtet werden, die in einem Industrielabor gemacht wurden.

Es werden hier nur vereinzelte neue Ansätze und Verfahrenserweiterungen besprochen, die für sich gelesen und ausgewertet werden können. Die Grundlagen werden nur kurz erwähnt und sind in den verschiedenen Lehr- und Handbüchern wie KLOCKMANN — RAMDOHR — STRUNZ (1), GLOCKER (2), NEFF (3) und auch etwa in den INTERNATIONALEN TABELLEN (4) zu finden. — Datensammlungen finden sich in den STRUKTURBERICHTEN (5), in PEARSON'S Handbuch (6) oder in verschiedenen Karteiwerken, wie etwa in der großen ASTM-KARTEI (7) und natürlich in zahlreichen Zeitschriften.

Zur Einführung soll gezeigt werden, daß sich auch an den klassischen und grundlegenden Ansätzen von LAUE und BRAGG einige unübliche Gesichtspunkte gewinnen lassen, die die schwierigen Verhältnisse bei der räumlichen Beugung leichter verständlich und zugänglicher machen.

Es folgen anschließend Erweiterungen von Verfahren bzw. neue Verfahren, die sich auf die beiden Hauptgebiete der Röntgenbeugung beziehen, nämlich einerseits auf die Feststellung der Lage der Reflexe und damit der Netzebenenabstände und Gitterkonstanten und andererseits auf die Messung der Intensität der Reflexe, die zur Anteilsbestimmung und Mengemessung führt.

Die geometrische Darstellung des Zusammenhanges zwischen den Ansätzen von LAUE und dem Gesetz nach BRAGG

Die Röntgenbeugung kann durch zwei mathematische Ansätze dargestellt werden. Durch die Bedingungsgleichungen nach LAUE (8) oder durch die Gleichung nach BRAGG (9).

Trotzdem es sich um denselben Vektorvorgang im Raume handelt, gibt es keine befriedigende zeichnerische Darstellung, die die Identität dieser beiden Ansätze aufzeigt, die von Laue bereits 1913 unmittelbar nach Bragg's Veröffentlichung nachgewiesen wurde.

Es gibt wohl einige Vektorskizzen vorwiegend in der englischen Literatur, die sich auf Laues Ansätze beziehen, sonst gibt es aber nur die ebenfalls früh erschienene Darstellung im reziproken Gitter mittels der Polkugel von EWALD

(10). Diese ist aber als Darstellung im reziproken Gitter nicht so anschaulich wie etwa die Darstellung der Bragg'schen Reflexion und ist zusätzlich meist unzulänglich bezeichnet und dadurch kaum verständlich.

Es soll nun hier gezeigt werden, daß es aber durchaus möglich ist, auch im realen Gitter beide Ansätze in einer einzigen Skizze sehr anschaulich darzustellen und auch geometrisch abzuleiten, wenn man nur beim Übergang vom Flächengitter auf das Raumgitter beim Flächengitter rechtzeitig auf die besonderen Einschränkungen hinweist, die das Hinzutreten der dritten räumlichen Identitätsperiode verursacht, so daß nur ein einziger Strahl der Beugung am Flächengitter für die räumliche Beugung verwendbar wird.

LAUE geht von den Beugungsgesetzen der klassischen Optik aus, die in diesem Rahmen ja voll gültig sind, und verlangt, daß für den Fall der räumlichen Beugung die übliche Bedingung für die Beugung an einer einfachen Punkt- oder Strichreihe lt. Abb. 1a und b

$$a \cos BX - a \cos AX = h\lambda \quad 1$$

eben für alle drei Raumrichtungen erfüllt sein muß. Nur dann kann ein gebeugter Strahl mit nennenswerter Intensität entstehen. Die Bezeichnungen sind aus Tafel 1 zu entnehmen.

Diese räumliche Bedingung für alle drei Identitätsperioden läßt sich nun sehr einfach in der neuzeitlichen Vektorschreibweise nach DUSCHEK-HOCHRAINER (11) anschreiben als (sh. Tafel 1)

$$a_i B_i - a_i A_i = h_i \lambda \quad 2$$

worin der Koeffizient i gleichzeitig bei allen Größen von 1 bis 3 abläuft und sich nacheinander auf die drei Achsen und Richtungen des Raumes bezieht.

Es stößt hier jedoch die Berechnung jener Strahlen A_i und B_i , die die Bedingungen nach 2 erfüllen, auf Schwierigkeiten, während die Formel nach Bragg in einer einfachen Gleichung sofort angibt, welcher Strahl eine Beugung ergibt.

Tafel 1

Zeichen und Formeln

A_i, B_i	Vektoren im Raume, dargestellt durch ihre drei Koordinaten A_1, A_2, A_3 ;
i, j, k, \dots	Indizes, die jeweils von 1 bis 3 ablaufen;
X_i, a_i ,	Achsen $X_1, X_2, X_3 = X, Y, Z$; $a_i = a_1, a_2, a_3$, = Gitterkonstanten oder Identitätsperioden auf den Achsen $X_i = a, b, c$;
A_i, B_i	einfallender Strahl ($-A_i$); B_i gebeugter Strahl;
λ	Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung;
ϑ	Beugungswinkel, Glanzwinkel nach Bragg;
h_i	Ordnung der Beugung nach Laue bezogen auf a_i und X_i ;
d	Netzebenenabstand;
$h, k, l = k_i$	Miller'sche Indizes einer Netzebene = Kehrwerte der Achsenabschnitte dieser Netzebene (hkl) , k_i ;
$1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2 = k_1^2/a_1^2 + k_2^2/a_2^2 + k_3^2/a_3^2$	= Netzebenenabstand
	ausgedrückt durch die Gitterkonstanten und die Miller'schen Indizes in rechtwinkligen (kubischen und wirteligen) Kristallsystemen.

Setzt man nämlich die Ableitung der Laue-Bedingungen von der Punktreihe nach Abb. 1a und 1b über das Flächengitter zum Raumgitter fort, so ergibt sich wohl beim Flächengitter nach Abb. 1c eine Fülle von eindeutigen Lösungen, jedoch für das Raumgitter keineswegs mehr, so daß es meist heißt, eine Lösung ist nicht mehr einfach angebar. Man verweist nur mehr auf die mathematische Überleitung in die Bragg-Gleichung, nach der die Ordnungen der Laue-Beugung zugleich die Indizes der Netzebene nach Bragg angeben.

Diese Überleitung geschieht durch einige nicht ohneweiters geometrisch deutbare Operationen wie Quadrieren, Summieren und trigonometrische Vereinfachung, die schließlich folgende Gleichung ergeben (sh. z. B. KOLKMEIER [12]):

$$4 \sin^2 \vartheta = \lambda^2 (h_1^2/a_1^2 + h_2^2/a_2^2 + h_3^2/a_3^2) \quad 3$$

Ähnlich kann man die Bragg'sche Gleichung, die den Ehrennamen eines Gesetzes erhalten hat, quadrieren und den Netzebenenabstand d durch die Miller'schen Indizes und die Gitterkonstanten ausdrücken nach Tafel 1 und Abb. 2

$$n\lambda = 2 d \sin\vartheta \text{ (Bragg's Gesetz)} \quad 4$$

und

$$n^2\lambda^2 = 4 \sin^2\vartheta \cdot 1 / (k_1^2/a_1^2 + k_2^2/a_2^2 + k_3^2/a_3^2) \quad 5$$

Formal sind die beiden Gleichungen nunmehr bereits gleich, jedoch bedeutet h_i in der Laue-Gleichung 3 die Ordnung der Beugung bezogen auf die Achsen X_i , während k_i in der Bragg-Gleichung die Orientierung, die Stellung der Netzebene zum Achsensystem ausgedrückt durch die Miller'schen Indizes bedeutet. n kann als Vervielfachung von k_i angesehen werden und daher wegfallen.

In Worten ausgedrückt heißt das, wie bereits oben kurz erwähnt, daß die Miller'schen Indizes einer Netzebene, an der ein Bragg-Reflex auftritt, zugleich die Ordnungen der Beugung für die entsprechenden Kristallachsen nach Laue angeben. Es stellt also die Bragg-Reflexion z. B. an der Netzebene (321) zugleich die Beugung dritter Ordnung längs der X-Achse, die Beugung zweiter Ordnung längs der Y-Achse und die Beugung erster Ordnung längs der Z-Achse dar.

Man beachte, daß hier die Beugung entsprechend der Bedeutung des Bragg-Gesetzes zuerst nach der Netzebene benannt wurde und erst nachträglich die Ordnungen der Beugung nach Laue, bezogen auf die Achsen hinzugefügt wurden. In der Meßpraxis wird fast überhaupt nur mit der Bragg-Beziehung gearbeitet, so daß z. B. der Nobelpreisträger J. WATSON, der die Struktur der Erbsubstanz mit wesentlicher Mithilfe der Röntgenbeugung aufklären konnte, in seinem Buch „Die Doppelhelix“ (13) wohl noch seine eindrucksvolle Begegnung mit BRAGG-SOHN erzählt, jedoch mit keinem Wort mehr LAUE erwähnt. Nun ist aber der Ansatz von Laue sicherlich der universellere, und wir wollen daher versuchen, den geometrischen Zusammenhang, den wir vorhin in Worten brachten, auch zeichnerisch darzustellen.

Das Bragg-Gesetz kann auch als Auflösung der Laue'schen Bedingungsgleichungen auf die Frage hin betrachtet werden, wann denn überhaupt eine Beugung eintritt und die Laue-Bedingungen im Raumgitter erfüllt sind. Das Bragg-Gesetz sagt dazu, daß es dann und nur dann zu einer Beugung kommt, wenn der einfallende und der gebeugte Strahl sich in Reflexionsstellung zu einer Netzebene befinden und daß sie den Winkelabstand ϑ von dieser Netzebene haben müssen, der von der Bragg-Gleichung angegeben wird.

Abb. 3 bringt diese Zusammenhänge nunmehr in einer einzigen Zeichnung. Dargestellt ist die Netzebene (321) in einem beliebigen Kristallsystem. Die Zeichnung gilt auch für schiefwinkelige Kristallsysteme mit ungleichen Gitterkonstanten. Die eigentliche Verbindung der beiden Gleichungen, nämlich die Gleichsetzung von h_i , den Ordnungen der Beugung nach Laue, und k_i , den Miller'schen Indizes, erfolgt durch die Achsenabschnitte.

Laut Definition in Tafel 1 stellen sie ja die Kehrwerte der Miller'schen Indizes dar und bedeuten somit, daß sich die nächsten identischen Atome auf jeder Achse erst in der h-ten, k-ten und l-ten folgenden Netzebene wiederfinden, wenn man vom Ursprung ausgeht. Das bedeutet aber nach Abb. 2 bereits, daß Strahlen von zwei solchen identischen Atomen zwangsläufig h-, k- und l-Wellenlängen Wegdifferenz haben müssen. Das ist aber bereits die Erfüllung der Laue-Bedingung.

Es gibt also tatsächlich die Bragg-Gleichung jene Strahlen an, die die Laue-Bedingung erfüllen, oder schärfer: nur die Strahlen, die die Bragg-Gleichung erfüllen, erfüllen auch die Laue-Bedingungen.

Es soll nun noch versucht werden, die übliche Klippe bei der Ableitung der räumlichen Beugung aus der Punktreihe und aus dem Flächengitter nach Abb. 1a bis 1c zu überwinden und anzugeben, welche Strahlen am Flächengitter nun denn auch befähigt sind, die Laue-Bedingung für die dritte räumliche Identitätsperiode zu erfüllen. Das verbindende Glied ist wiederum die Bragg-Gleichung.

Wenn nur der reflektierte Strahl an einer Netzebene zur Beugung befähigt ist, so soll man das Flächengitter nach Abb. 1c als eine Netzebene nach Bragg betrachten und muß dann alle Strahlen ausscheiden, außer den Strahl nullter Ordnung in Reflexstellung, der in Abb. 1c hervorgehoben ist. Er kann allein wegen seiner Reflexstellung die Bragg-Bedingung an diesem Flächengitter erfüllen.

Es ist ausgesprochen unzweckmäßig, die Vorstellung beizubehalten, daß doch noch viele weitere Strahlen zur Beugung kommen könnten, weil sie ja mit anderen Netzebenen die Reflexionsbedingung nach Bragg erfüllen würden. Es ist der wesentliche Fortschritt der Bragg-Deutung und dieser Ableitung hier, daß man für den Fall der räumlichen Beugung ausdrücklich hervorhebt, daß eben nur der Strahl nullter Ordnung in Reflexstellung an einer Netzebene bzw. an einem beliebigen Flächengitter genügend Freiheit hat, um beim Hinzutreten weiterer Netzebenen nach einem dritten räumlichen Identitätsabstand zusätzlich noch die Bragg-Bedingungen erfüllen zu können.

Nach diesem einleitenden Abschnitt folgen nun einige Vorschläge zu den Meßverfahren und Auswerteverfahren, die im gegebenen Umfange gewisse neue Möglichkeiten bieten. Sie schließen an die bekannten Verfahren an, die noch kurz erwähnt werden, und werden ausführlich erläutert und begründet.

Erweiterung der Extrapolation von Gitterkonstanten kubischer Phasen auf beliebige d-Werte einer Probe

Zu den wichtigsten Aufgaben der Röntgenkristallographie gehört die Bestimmung von Gitterkonstanten. Hier bietet sich besonders im kubischen System, das vor allem bei Metallen sehr häufig auftritt, für die Auswertung der Meßergebnisse vorerst die Rechenschiebermethode für überschlägige Prüfungen und weiterhin die Extrapolationsmethode an, mit der die Genauigkeit der Gitterkonstantenbestimmung um etwa eine Größenordnung auf 10^{-3} bis 10^{-4} Å gesteigert werden kann.

Bei der Rechenschiebermethode wird nach dem Ansatz

$$Q \cdot d^2 = (h^2 + k^2 + l^2) \cdot d^2 = a^2 \quad 6$$

der Reihe der Q-Werte auf der Quadratskala die Reihe der d-Werte auf der Reziprokskala gegenübergestellt und unter der 1 der Quadratskala auf der Reziprokskala die Gitterkonstante als erster d-Wert abgelesen.

Quadratskala	1	Q ₁	Q ₂	Q ₃	...	Q _n	100	7
Reziprokskala	a	d ₁	d ₂	d ₂	...	d _n	a	

Dabei kann der erste Q-Wert durchaus auch 1 sein und dementsprechend der erste d-Wert gleich a, aber es muß nicht so sein. Die möglichen Q-Werte kann man sich selbst zusammenstellen, oder aber auch aus (4) entnehmen. Welche aber tatsächlich auftreten, muß man versuchen, und man kann daraus bereits entnehmen, ob die Zelle primitiv, innenzentriert oder flächenzentriert ist.

Im übrigen zerbreche man sich nicht den Kopf, warum etwa der d²-Wert auf der linearen Skala und der Q-Wert auf der Quadratskala eingestellt wird. Man versuche es, und man wird es nie wieder missen wollen, da es herrlich funktioniert.

Nun treten aber meist kleine Abweichungen von der Übereinstimmung nach 6 auf, die nach links, gegen die größeren d-Werte immer größer werden. Darin drückt sich die Summe aller systematischen und zufälligen Meßfehler aus, von denen die systematischen durch die sogenannte Extrapolationsmethode graphisch oder rechnerisch weitgehend beseitigt werden können.

Dabei wird aus jedem d²-Q-Paar die Gitterkonstante berechnet und über einer Funktion als x-Achse aufgetragen, die in den Internationalen Tabellen (4) II, 216, 218, als „Erfahrungsfunktion mit einiger theoretischer Berechtigung“ angeführt wird und für Metalle $\cos^2\theta/\sin\theta$ lautet. Für weniger stark absorbierende Proben, wie etwa Silikate, wird die etwas erweiterte Funktion $(1/2)(\cos^2\theta/\sin\theta + \cos^2\theta/\theta)$ empfohlen. Diese Funktionen werden heute allgemein verwendet und mit den Gitterkonstanten zugleich angegeben.

Es sei hier nur noch darauf hingewiesen, daß H. EBEL in (14) zumindest die Funktion für Metalle als Ableitung der Bragg-Gleichung dargestellt hat, wenn man eine exzentrische Aufstellung der Probe annimmt und den entstehenden Fehlergang berechnet. Das heißt natürlich nicht, daß dies der einzige systematische Fehler wäre, sondern, daß die wichtigeren systematischen Fehler ähnlichen Gang haben und sich recht gut mit Hilfe dieser einzigen Funktion darstellen, erfassen und ausschalten lassen. Die bekanntere Funktion für Silikate dürfte sich ähnlich als Fehlerableitung unter Berücksichtigung der größeren Durchlässigkeit solcher Proben darstellen lassen.

In Abb. 4 ist eine solche Extrapolation schematisch dargestellt. Auf der X-Achse sucht man entlang der Winkelteilung, die nach der angegebenen Funktion $\cos^2\theta/\sin\theta$ verläuft, entsprechend der Bragg-Beziehung den Platz für d und trägt über diesem in einem beliebigen, aber nicht zu kleinen Maß das entsprechende a_n ein.

Alle a_n verbindet man mit einer Ausgleichsgeraden, die zu einem a bei 90° θ führt, das weitgehend frei von Fehlern angesehen werden kann. Es werden

nämlich durch die Ausgleichsgerade auch die Zufallsfehler ausgeschaltet, während die Steigung der Geraden nach der o. a. Fehlerfunktion den, bzw. die systematischen Fehler ausschaltet. Man trägt natürlich nicht a ab Null auf, sondern nur den Endwert, z. B. 4,736 Å mit etwa 5 mm je mÅ und läßt so viel Zeichenfläche frei, daß man die maximalen Abweichungen von a noch erfaßt, z. B. 4,7200 bis 4,7770 Å, d. s. 250 mm auf DIN A2.

Die Erweiterung des Verfahrens besteht nun darin, daß man die Eigenschaften der gewonnenen Ausgleichsgeraden voll auswertet und sie nicht nur zur Korrektur der Fehler der kubischen Gitterkonstante, sondern zur Korrektur beliebiger d -Werte in derselben Probe verwendet.

Bei genauerer Überlegung zeigt sich nämlich, daß die Ausgleichsgerade, Fehlergerade, Korrekturgerade oder Extrapolationsgerade nicht nur am Ende des Diagrammes im Schnitt mit der 90° -Ordinate (sh. Abb. 4) das fehlerfreie a angibt, sondern über jedem fehlerbehafteten a_n längs der Ausgleichsgeraden als Abstand zur a -Horizontalen den Fehler dieses a_n . Der entscheidende Schritt liegt nun darin, daß man diesen Fehler als relativen Fehler von a_n darstellen kann, nach $a + \Delta a = a(1 + \Delta)$ und somit auch als relativen Fehler von d nach 7 weiter unten.

Es wurde ja über die Extrapolation der kubischen Phase offensichtlich ein Aufstellungsfehler oder die Summe ähnlich wirkender systematischer Fehler der gesamten Probe erfaßt und korrigiert, und es können nunmehr nicht nur alle d -Werte auf diese Fehlergerade bezogen werden, sondern sie können damit auch alle korrigiert werden.

Im Ansatz sieht dies folgendermaßen aus

$$a(1 + \Delta) = Q \cdot d(1 + \Delta) \quad 8$$

Das ist nur die Erweiterung, die Ergänzung der Gleichung 5 um den Fehler Δ . Man sieht sofort, daß ein a_n (ein fehlerbehafteter Meßwert a_n) sich aus der sicherlich fehlerfreien Größe Q (als Summe der Quadrate einfacher kleiner ganzer Zahlen) und aus einem fehlerbehafteten Meßwert d_n zusammensetzt. Ferner ist daraus zu entnehmen, daß sowohl für a als auch für d dieser relative Fehler (in 10^{-5} z. B.) gleich groß ist. Den Verlauf dieses Fehlers über d oder ϑ kann man wiederum aus der Extrapolationsgeraden nach Abb. 4 entnehmen. Der Verfasser schlägt also vor, die gesamte Extrapolationsgerade auszuwerten und jedem beliebigen d dieser Probe den zugehörigen Fehler zuzuordnen, bzw. die d -Werte unmittelbar zu korrigieren.

Zu beachten ist dabei nur, daß erstens diese Fehlergrößen oder Korrekturwerte für beliebige d allein den systematischen Fehler erfassen und den oft keineswegs unerheblichen Zufallsfehler bestehen lassen und daß der umgekehrte Weg, aus beliebigen d -Werten die Fehlergerade zu bestimmen, nicht möglich ist, da jedes d verschieden groß ist und erst die gleichen a_n einer kubischen Phase auf einer auswertbaren Geraden liegen.

Dieses Verfahren kann dann eine sehr erwünschte Erweiterung des Verfahrens der Gitterkonstantenextrapolation in der Praxis sein, wenn man neben einer kubischen Phase eine unbekannte oder abgewandelte Phase zu bestimmen hat, für deren Bestimmung man möglichst genaue, fehlerfreie d -Werte benötigt, um damit in die großen graphischen Tafeln eingehen zu können, aus denen man dann auch für wirtelige Systeme c/a , die Indizierung usw. ablesen kann.

Das Verfahren sei nochmals schematisch auf Tafel 2 vorgeführt.

Tafel 2

Extrapolation beliebiger d-Werte neben einer kubischen Phase (a = Gitterkonstante, d_{kn} beliebiger Meßwert für den Netzebenenabstand einer kubischen Phase, a_n fehlerbehaftete Gitterkonstante aus d_{kn} nach Gleichung 5; Δ_n zugehöriger Fehler).

Die Meßwerte der kubischen Phase d_{kn}

	d_{k1}	d_{k2}	d_{k3}	... d_{kn}	... 90°
liefern	a_1	a_2	a_3	... a_n	... a
	$a(1+\Delta_1)$	$a(1+\Delta_2)$	$a(1+\Delta_3)$... $a(1+\Delta_n)$... a
gibt für	d_{x1}	d_{x2}	d_{xn}		
	Δ_{x1}	Δ_{x2}	Δ_{xn}		
und damit fehlerfreie	d_1	d_2	d_n		

(d_{x1} ... d_{xn} sind beliebige fehlerbehaftete gemessene d-Werte; Δ_{xn} die dazugehörigen Fehler und d_n die zugehörigen fehlerfreien d-Werte nach $d_{xn} = d_n [1 + \Delta_{xn}]$).

Der Unterschied zwischen der Reihe d_{kn} und d_{xn} liegt darin, daß die kubische Reihe d_{kn} die Korrekturwerte liefert und die beliebige Reihe d_{xn} diese Werte nur benützt. Ferner wird in der Reihe a_n der Zufallsfehler durch die Ausgleichsgerade ausgemittelt (sh. Abb. 4), während in der Reihe d_{xn} bzw. d dieser individuelle Zufallsfehler erhalten bleibt.

Erweiterung der Extrapolation von Gitterkonstanten auf wirtelige Phasen

Es sei hier vorerst an das bekannte Verfahren angeschlossen, bei der aus einer Reihe von d-Werten einer wirteligen Phase jene herausgesucht werden, die den Reihen (00l) oder (hk0) angehören. Solche Reihen verhalten sich wie d-Wertreihen kubischer Phasen und geben Korrekturgerade wie in Abb. 4 für c oder a. Mit einem sicheren Wert für c oder a kann man aber bereits eine neue Korrekturgerade aus allen d-Werten auf c oder a hin anlegen und damit sowohl die Fehler der d-Werte als auch verbleibende Fehler von c oder a ausgleichen.

Aber wenn auch keine solche gute Reihe für c oder a vorhanden ist, kann unter Ausnützung der Eigenschaften der Fehlerfunktion vom vorigen Abschnitt angegeben werden, wann eine Berechnung von c/a, die ja aus zwei d-Werten stets möglich ist, angenähert fehlerfrei ist.

Die Fehlerrechnung und Fehlerabschätzung ergibt nämlich, daß der verbleibende Fehler von c/a der Differenz der Fehler der beiden d-Werte proportional ist, die für die Berechnung von c/a verwendet wurden. Die Indizierung muß natürlich bekannt und sicher sein und ebenso der d-Wert. Das heißt es müssen „gute“, das sind zuverlässige und kräftige Reflexe verwendet werden, um die Zufallsfehler zu verringern. Aus Abb. 4 ist zu entnehmen, daß die Differenz der Fehler zweier d-Werte um so geringer ist, je näher sie auf der Korrekturgeraden beisammen liegen. Ideal wären ja zwei Netzebenenabstände von derselben Größe, aber mit verschiedenen Indizes. Nur sind solche Netzebenen sehr selten und doch um etwas verschieden und geben dadurch stets einen verschwommenen gemeinsamen Reflex. Man muß also doch auf deutlich getrennte, aber dennoch

möglichst nahe beisammenliegende Reflexe zurückgreifen. Dabei wird nicht gefordert, daß die beiden d -Werte aus dem Bereich großer Beugungswinkel stammen. Nur sind sie meist dort zu finden und sind zusätzlich die Zufallsfehler in diesem Bereich von wesentlich geringerem Einfluß.

Man berechne also am besten aus mehreren solchen nahe beieinander liegenden Paaren je ein c/a und mittele zusätzlich. Die Möglichkeit, auch hier zu extrapolieren und z. B. aus einem hinten liegenden d -Wert und einer Reihe von verschiedenen immer weiter entfernt liegenden d -Werten je ein c/a zu berechnen und so von den größeren Distanzen und Fehlern über die kleineren auf einen Fehler Null zu extrapolieren, gelingt nicht, da die Fehler wohl allgemein mit kleinerer Distanz der d -Werte abnehmen, aber keineswegs regelmäßig. Die verbleibenden Fehler von c/a sind nämlich auch noch besonders stark vom Gewicht der beteiligten Indizes abhängig, mit dem sie in die c/a -Berechnung eingehen.

In Abb. 4 ist das eingezeichnete Wertepaar d_{x1} und d_{x2} ein solches geeignetes Wertepaar. Man kann unmittelbar ablesen, daß erstens der absolute Fehler Δ_{x1} und Δ_{x2} bereits klein ist und daß die Differenz $\Delta_{x1} - \Delta_{x2}$ noch wesentlich kleiner ist*.

Meist geben mehrere auf diese Weise berechnete und gemittelte c/a -Werte bereits ein c/a genügender Genauigkeit für die Anlage der Korrekturgeraden und Extrapolation auf c oder a . Eine zusätzliche Iteration ist aber natürlich jederzeit möglich. Die nachträgliche Extrapolation ist vor allem für die Nachprüfung und Sicherung der Indizierung bei wirteligen Phasen mit zahlreichen Linien erwünscht und willkommen, da diese erst eine genügend zuverlässige Strukturberechnung erlaubt.

Es folgen nun zwei Abschnitte, die sich mit Mengenbestimmungen und somit mit Linienintensitäten befassen, während die vorhergegangenen Abschnitte sich mit der Lage der Linien, mit d -Wert- und Gitterkonstantenbestimmungen befäßt haben.

Röntgenographische Schichtdickemessung

Im folgenden Abschnitt soll über eine Möglichkeit gesprochen werden, die eng mit dem zweiten Hauptgebiet der Röntgenmessung, der Mengenmessung oder Anteilsbestimmung zusammenhängt. Das Verfahren besteht darin, daß man die üblicherweise zur Anteilsbestimmung verwendeten Intensitätswerte der Linien zweier Phasen diesmal einer Schichtdickenmessung zuordnet. Wie dies geschehen kann, soll im folgenden gezeigt werden.

In der Literatur sind verschiedene Verfahren angegeben, nach denen man mit Hilfe der Röntgenfluoreszenz, mit Hilfe von aktivierten Strahlern in der betreffenden Schicht oder mit magnetischen Messungen usw. Schichtdicken dünner metallischer Überzüge auf anderen Metallen, etwa galvanischer Überzüge, messen kann. Es ist aber bisher kein Verfahren bekannt geworden, das die häufig verwendete und bequeme röntgenographische Anteilmessung mit Hilfe des Diffraktometers hierfür auswertet.

Sie ist aber ohne weiteres dafür verwendbar, wenn man die erhaltenen Meßwerte entsprechend auswertet und diesmal einer Schichtdicke statt einem Mengenanteil zuordnet. Das Verfahren verwendet den üblichen Ansatz für die Mengenbestimmung (wie etwa in (15))

* Herrn Dr. BLÖCH von Fa. BÖHLER, Kapfenberg, sei für wertvolle Diskussionen und Berechnungen gedankt.

$$\frac{I_1/R_1}{\Sigma} + \frac{I_2/R_2}{\Sigma} = \frac{\Sigma}{\Sigma} = 1 = 100\% \text{ (Gew.)} \quad 9$$

worin Σ die Summe der beiden Meßwerte darstellt und R einen individuellen Faktor, der für die betreffende Phase, die vermessene Netzebene und die verwendete Strahlung berechnet oder gemessen werden kann. Die Anteile sind in Gewichtsprozenten ausgedrückt.

Nun wird dieser Strahlungsteil, der bei der Mengenmessung ein Maß für den Gewichtsanteil der einen der beiden innig vermengten und unabhängig voneinander beugenden Phasen darstellt, hier auf die deckende Phase bezogen und der prozentuellen Schwächung zugeordnet, die durch diese Deckphase verursacht wird. Wiederum geben die Deckphase und die Unterlage zusammen 100%. jedoch zeigt der Anteil der Deckphase die Schwächung und der Anteil der Unterlage den verbleibenden Strahlungsrest an, der der Unterlage noch zur Verwertung und Beugung zur Verfügung steht.

Die mathematische Grundlage für das hier vorgeschlagene und verwendete Verfahren ist die Auswertung der bekannten Absorptionsbeziehung

$$I = I_0 \exp - \mu \cdot w \quad 10$$

sowohl für den gebeugten, als auch für den eintreffenden Strahl. I bedeutet darin die hindurchgehende Intensität, I_0 die eintreffende Röntgenintensität, μ den linearen Absorptionskoeffizienten je cm und schließlich w den Strahlenweg in der durchstrahlten Schichtdicke. $\exp x$ steht für e^x mit e als Basis des natürlichen Logarithmenseystems. W wurde statt des üblichen d gesetzt, um die Verwechslung mit dem hier mehrfach verwendeten Netzebenenabstand d zu vermeiden.

Der wirksame Strahlenweg w ist übrigens keineswegs mit der Schichtdicke s gleichzusetzen. Er liegt erstens schief zur Oberfläche entsprechend dem Bragg-Winkel der verwendeten Netzebene bei der symmetrischen Bragg-Brentano-Aufstellung am Diffraktometer und zweitens ist er doppelt zu nehmen, da der Strahl sowohl eintritt als auch wieder austreten muß. Für die Absorptionswirkung ist es nach 10 gleichgültig, ob der eintreffende Primärstrahl oder der austretende gebeugte Strahl geschwächt wird.

Das führt zum zweiten Hauptansatz dieses Verfahrens, daß nämlich nach dem Grundansatz jeder Intensitätsrechnung die eintreffenden Primärintensitäten und die gebeugten Intensitäten streng proportional sind, so daß man also aus dem gebeugten Anteil auf den Primäranteil schließen darf nach

$$I_0 = I_n/R_n \quad 11$$

Ansatz 11 wurde ja in Gleichung 9 für die Mengen- oder Anteilsberechnung verwendet.

Hier aber soll aus diesen Anteilen berechnet werden, um wieviel die Deckschicht den ursprünglichen Primärstrahl schwächt. Das ist aber nach 11 unmittelbar aus einer Mengenrechnung nach 9 zu entnehmen. Die beiden %-Sätze bedeuten aber diesmal nicht Gewichtsanteile, sondern Beugung der Deckschicht und Beugung der Unterlage und nach 11 auch Primärstrahlungsanteil, der auf die Deckschicht und Primärstrahlungsanteil, der auf die Unterlage entfällt.

Das bedeutet aber zugleich, daß der Anteil der Deckschicht zugleich der Teil ist, der der Unterlage fehlt, also von der Deckschicht absorbiert wurde, oder in Kombination von 10 und 11 zusammen, daß der absorbierte Anteil der

Deckschichte genau der Primärstrahlenanteil der Deckschichte ist, der wiederum nach 11 durch den gebeugten Anteil der Deckschichte angezeigt wird.

Aus den gebeugten Anteilen nach 9 ist demnach der Primärstrahlenanteil der beiden Schichten (Decke und Unterlage) nach 11 zu entnehmen, der andererseits wiederum nach 10 die Stärke der Deckschicht angibt.

Die Arbeitsformel für die Berechnung der Schichtdicke s aus 10 ist nach vorigem

$$s = \frac{w \sin \vartheta}{2} \quad 12$$

mit ϑ nach der verwendeten Netzebene nach Bragg z. B. rd. 26° für Kupfer (111) auf Alpha-Eisen und mit Co-K-Alpha-Strahlung aufgenommen.

Damit läßt sich nun für einen bestimmten Überzug auf einer bestimmten Unterlage jedem %-Satz der Deckschichte, der nach der üblichen Mengenbestimmung nach 9 berechnet wurde, eine entsprechende Schichtdicke s zuordnen und auf einer Tafel darstellen, wie in T a f e l 3. Eine solche Tafel gibt zugleich die Tiefe der Schicht an, aus der ein bestimmter Anteil der Gesamtstrahlung kommt, was oft auch aus anderen Gründen interessiert.

Vorausgesetzt sind bei diesem Verfahren natürlich die üblichen Bedingungen für röntgenographische Mengenmessungen, nämlich gleichmäßige Verteilung der Kornorientierungen und keine Bevorzugung einer Phase durch die Oberflächenbehandlung. Beide Bedingungen müssen keineswegs von vornherein erfüllt sein. Z. B. zeigen galvanische Überzüge von Zink auf Eisen meist handtellergröße Eiskristallgebiete („Eisblumen“), die eine Röntgenmengenbestimmung unmöglich machen. Ebenso hat die innenliegende Oberfläche des Grundmaterials sicherlich eine andere Beschaffenheit als die äußere Oberfläche der Deckschichte, was die Mengenbestimmung durchaus fälschen kann. Jedoch kann man annehmen, daß eine schonende reinigende elektrolytische Politur der äußeren Oberfläche

Tafel 3
Schichtdicke von Cu auf Alpha-Fe (Ferrit)

berechnet aus dem Anteil der Kupferstrahlung an der Gesamtintensität

s (μm)	1—I%	s (μm)	1—I%	s (μm)	1—I%
0,1	3,31	2,2	52,29	8,0	93,22
0,2	6,51	2,4	55,40	8,5	94,27
0,3	9,60	2,6	58,30	9,0	95,16
0,4	12,59	2,8	61,01	9,5	95,91
0,5	15,48	3,0	63,55	10	96,54
0,6	18,28	3,2	65,92	11	97,53
0,7	20,98	3,4	68,14	12	98,23
0,8	23,59	3,6	70,21	14	99,10
0,9	26,12	3,8	72,15	16	99,54
1,0	28,57	4,0	73,96	18	99,76
1,1	30,93	4,2	75,65	20	99,88
1,2	33,21	4,4	77,24	25	99,98
1,3	35,42	4,6	78,72	30	99,996
1,4	37,56	4,8	80,10		
1,5	39,62	5,0	81,40		
1,6	41,62	5,5	84,28		
1,7	43,55	6,0	86,71		
1,8	45,41	6,5	88,77		
1,9	47,23	7,0	90,51		
2,0	48,97	7,5	91,98		

etwa gleichwertige Verhältnisse zu der inneren Oberfläche herstellt, die ja sicherlich einwandfrei metallisch rein ist, da ja sonst keine galvanischen Überzüge haften würden.

Das hier vorgeschlagene Verfahren kann jedenfalls eine willkommene Erweiterung der Möglichkeiten der röntgenographischen Mengenmessung darstellen, wenn es weiteren Eingang in die Praxis findet*.

$I/I_0 = \exp - \mu w$ (‰); $1 - I/I_0 =$ absorbiertes Anteil (‰) $\mu =$ linearer Absorptionskoeffizient für Cu = 728,6 nach (4). Der oben angegebene absorbierte Anteil $1 - I$ in ‰ für $I_0 = 1$ entspricht zugleich dem Beitrag dieser Schicht zur gebeugten Kupferstrahlung, sh. Text. R_{Cu} (111) = 122,9; R_{Fe} (110) = 140,8.

$s =$ Schichtdicke in μm ; $w =$ wirksamer Strahlenweg im Cu = $s \cdot 4,617$ für Cu (111) und Co-K-Alpha-Strahlung (cm); $I =$ geschwächte Strahlung; $I_0 =$ Ausgangsstrahlung

Die Häufigkeit im trigonalen System

Die Arbeit des Verfassers an einer neuen Kobaltmodifikation (16) gab Anlaß zu einer Nachprüfung der Tabellen über die Häufigkeit in den Internationalen Tabellen (4). Nach der Privatmitteilung an den Herausgeber wurde die vorgeschlagene Änderung in die Neuauflage 1969 des Bandes I, S. 30, 33, 34, u. a. a. O. übernommen. Das Wesentliche dieser Änderung sei hier nur kurz als Beleg wiederholt.

Die Häufigkeit gibt an, wie vielfach sich eine Netzebene bei regelloser Verteilung der Kornorientierung in einem Pulverdiagramm wiederholt, d. h. wie stark sie zusätzlich zu ihrer Streukraft als Einzelebene, durch die kristallographische Wiederholung zur Geltung kommt. Sie entspricht im allgemeinen der Zahl der Flächen der makroskopischen Form dieser Netzebene (hkl), nur wird jede Fläche als Doppelfläche gezählt, so daß jede Form ein Symmetriezentrum hinzubekommt.

Im trigonalen System gibt es nun bei einigen Raumgruppen und Klassen Zweideutigkeiten, die nicht durch eine kleine Drehung um 30° oder 60° bei der Aufstellung beseitigt werden können, wie man meinen möchte. Als Beispiel sei die Form oder Netzebene (111) — hier in Kurzschreibung; Vollschreibung $(11\bar{1}21)$ — in Abb. 5 angeführt, die einmal die 12flächige dihexagonale Bipyramide und das andere Mal das 6flächige trigonale Rhomboeder ergibt. Nach der bisherigen Tabelle sollte jedoch jedesmal ein 12flächiger Körper, die Häufigkeit 12 entstehen.

Es besteht nach der alten Ausgabe der Tabellen durchaus die Möglichkeit einen groben Fehler von 1 zu 2 zu machen, da keinerlei Hinweis auf diesen Wechsel der Häufigkeitszahl zu finden ist und man eher einen eigenen Fehler als einen Fehler der Tabellen annimmt. Im übrigen führt erst die neue internationale Bezeichnung der Raumgruppen nach Hermann-Mauguin deutlich zu der vorgeschlagenen Unterscheidung und macht diese Änderung erst leicht verständlich und einprägsam.

Die alten Angaben und die neue Zuordnung sind in der folgenden Tafel 4 kurz wiedergegeben.

* Der Verfasser hat anlässlich des Probevortrages am 15. Juni 1973 eine vollständige allgemeingültige Formulierung gebracht, die demnächst an anderer Stelle erscheinen wird. D. Verf.

Tafel 4

Die Häufigkeit im trigonalen System

Alte Angaben

Laue-Gruppe 3m

Raumgruppen: Alle Raumgruppen der Klassen 32, 3m, 3m, $\bar{3}m$

001	h00	hh0	hk0	h0l/h0 \bar{l}	hh1/hh $\bar{1}$	hkl/hk \bar{l}	/	kh \bar{l} /khl
2	6	6	12	6 / 6	12	12	/	12

Neue Angaben (hkl-Folge wie oben)

Laue-Untergruppe $\bar{3}m1$

Raumgruppen: P3₂1, P3₁21, P3₂21, R3₂, P3m1, P3c1, R3m, R3c, P $\bar{3}$ m1, P $\bar{3}$ c1, R $\bar{3}$ m, R $\bar{3}$ c;

2	6	6	12	6 / 6	12	12	/	12
---	---	---	----	-------	----	----	---	----

Laue-Untergruppe $\bar{3}1m$

Raumgruppen: P3₂12, P3₁12, P3₂12, P3₁m, P3₁c, P $\bar{3}$ 1m, P $\bar{3}$ 1c;

2	6	6	12	12	6 / 6	12	/	12
---	---	---	----	----	-------	----	---	----

Darin haben die Flächen, die mit einem Schrägstrich verbunden sind, den gleichen Netzebenenabstand (und Reflex) d, aber einmal den gleichen Strukturfaktor, was eine gemeinsame Häufigkeit 12 ergibt, und einmal verschiedenen Strukturfaktor mit einer Häufigkeit von je 6.

Eine mögliche physiologische Ursache der Verschiedenheit von geschätzten Filmintensitäten und Diffraktometerintensitäten

Betrachtet man eine Reihe von Intensitätsabfolgen aus Debye-Scherrer-Filmaufnahmen und aus Diffraktometeraufnahmen wie in Tafel 6, so fällt sofort ein recht regelmäßiger und beträchtlicher Unterschied auf.

Die Filmintensitäten bevorzugen die schwachen Intensitäten und bewerten sie beispielsweise mit 10%, 20% und 30%, während die Diffraktometerintensitäten für dieselben Netzebenen etwa 2%, 5% und 10% angeben o. ä.

Es läßt sich nun zeigen, daß dies wahrscheinlich auf den unwillkürlichen physiologischen Schätzfehler bei der Filmauswertung zurückgeht, der sich seiner Eigenart nach recht gut rechnerisch nachbilden läßt, wie es in Tafel 5 durchgeführt wurde.

Das soll keine Minderbewertung der zahlreichen wertvollen Filmdata sein, die vorliegen, sondern eher eine Aufwertung, weil man damit wenigstens qualitativ einen Anschluß an die wirklichen Intensitäten erzielen kann, wenn auch eine exakte Berechnung nach dem Schema der Tafel 5 nicht möglich ist, da die Ausgangswerte der Filmschätzung zu wechselnd sind. Man kann natürlich auch über Filme exakte Intensitäten erhalten, wenn man sie über Densitometer (Mikrophotometer) ausmißt. Oft kommt es aber nur auf qualitative und halbqualitative Bestimmungen an, für die das Hervortreten schwacher Linien, z. B. bei geringen Anteilen einer Nebenphase, ja oft durchaus erwünscht ist.

Außerdem kostet ein zweckentsprechendes Mikrodensitometer ja bereits annähernd soviel wie eine vollständige Diffraktometeranlage, die die Intensitäten

ohne Naßarbeit sofort nach Lage und Stärke auf einem Schreiberstreifen aufgezeichnet liefert. Diese Verhältnisse sind auch ein wesentlicher Grund für die heutige Bevorzugung des Diffraktometers. Es sei auch erwähnt, daß Bragg seine Erfolge in der Anfangszeit der Röntgenbeugung ebenfalls mit Zählmethoden und Ionenladungskammern erzielt hat, die den heutigen Diffraktometeranlagen nahestehen.

Tafel 5 ist zu entnehmen, daß bei der Filmschätzung offensichtlich die beteiligten Lichtmengen geschätzt werden und nicht die Schwärzungen, die eigentlich erst den Röntgenintensitäten gleichzusetzen wären. Die Schwärzungen entsprechen aber den log der beteiligten Lichtmengen nach

$$pI = S = \log L_0/L = -\log L \quad (\text{für } L_0 = 1) \quad 13$$

(L_0 = auffallendes Licht, L = hindurchgelassenes Licht, S = Schwärzung, I = Röntgenintensität, p = Proportionalitätsfaktor.)

Über die in Tafel 5 angenommenen Zusammenhänge kann es dann zur Überschätzung der kleinen Intensitäten kommen, obwohl die Lichtwerte eigentlich die größeren Werte bevorzugen.

Neuere Filmauswertungen mit kalibrierten Streifen, wie sie etwa vom National Bureau of Standards in den USA herausgegeben werden, zeigen wesentlich bessere Anlehnung an die Diffraktometerwerte, aber erst gute Diffraktometermessungen geben die für die Strukturberechnung oft notwendige Übereinstimmung bis auf wenige % und darunter mit den berechneten Intensitäten.

Tafel 5

Überleitung von geschätzten Debye-Scherrer-Filmintensitäten in Diffraktometerintensitäten

Rö. = Diffr. I %	S Max. = 1	S Max. = 2	L für S = 1	L für S = 2	1 - L % für S = 1	1 - L % für S = 2	1 - L in % S = 1	1 - L in % S = 2	Rö. = Diffr. I %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
100	1,0	2,0	0,100	0,010	90	99,0	100	100	100
90	0,9	1,8	0,126	0,016	87,4	98,4	97	99,5	90
80	0,8	1,6	0,16	0,025	84	97,5	93	98,5	80
70	0,7	1,4	0,20	0,040	80	96,0	89	97,0	70
60	0,6	1,2	0,25	0,063	75	94,7	83	95,7	60
50	0,5	1,0	0,32	0,100	68	90,0	76	91	50
40	0,4	0,8	0,40	0,159	60	84,1	67	85	40
30	0,3	0,6	0,50	0,25	50	75	56	76	30
20	0,2	0,4	0,63	0,40	37	60	41	61	20
10	0,1	0,2	0,79	0,63	21	37	23	37	10
8	0,08		0,83	0,69	17	31	19	31	8
6	0,06	0,12	0,87	0,76	13	24	14	24	6
4	0,04	0,08	0,91	0,83	9	17	10	17	4
2	0,02	0,04	0,96	0,91	4	9	4	9	2
1	0,01	0,02	0,98	0,96	2	4	2	4	1

Berechnung der geschätzten Filmintensitäten nach 1 - L für die Schwärzungen 1 und 2 als Maximalintensitäten oder 100%. Die Filmschwärzung entspricht der tatsächlichen Röntgen- und Diffraktometerintensität nach GLOCKER (2). Die Schwärzung S ist definiert als $\log L_0/L$ und somit für $L_0 = 1$ als $-\log L$. Das hindurchgehende Licht ist aber bei der Filmschätzung allein dem Auge zugänglich und wird

über die Schätzung des zurückgehaltenen Lichtes $1 - L$ für den richtigen Schwärzungswert genommen. Richtig wäre aber der Wert $-\log L$. Die Beispiele der Tafel 5, Fortsetzung, bestätigen diese Annahme, da die Reihe $1 - L$ (Spalte 9) für die Maximalschwärzung 2 weitgehend den geschätzten Filmintensitäten entspricht. In Spalte 1 und 10 stehen die wahren Röntgen- und Diffraktometerintensitäten zum Vergleich.

Tafel 6

Beispiele: Debye-Scherrer-Filmdata aus der ASTM-Kartei verglichen mit eigenen Diffraktometermessungen und Umrechnung von Filmwerten auf Diffraktometerwerte nach Spalte 9 und 10 der Tafel 5.

ASTM 5-720			Diffr. Int. %	Ber. nach Sp. 9	ASTM 5-717			Diffr. Int. %	Ber. nach Sp. 9
M_7C_3 , d Å	hex., I°/o	hkl			Gamma-Fe, fcc d Å	I°/o	hkl		
2,30	40	241	43	11	2,08	100	111	100	100
2,12	60	501	38	20	1,80	80	200	35	35
2,04	100	600	100	100	1,270	50	220	30	17
1,81	60	431	23	20	1,083	80	311	38	35
1,74	60	530	19	20	1,037	50	222	16	17
1,46	20	541	7	5	0,900	30	400	15	8
1,35	20	622	4	5					
1,178	60	603	25	20					
1,160	60	642	22	20					
1,205	60	750	37	20					
Co-K-Alpha			Co-K-Alpha		Co-K-Alpha			Co-K-Alpha	

Die nach dem vorgeschlagenen Ansatz berechneten bzw. aus Spalte 9 und 10 abgelesenen Diffraktometerintensitäten entsprechen dem Gang nach weitgehend den gemessenen Diffraktometerintensitäten, so daß der Ansatz das Wesentliche der Filmschätzung erfaßt hat.

Zur Phasenbezeichnung

Es sei hier noch kurz auf eine Schwierigkeit hingewiesen, die in neuerer Zeit entstanden ist, seitdem sich Fachleute verschiedenster Richtung in gemeinsamen Arbeitsgebieten treffen und angestammte Bezeichnungen aus dem engeren Fachbereich mitbringen.

So hat sich im metallkundlichen Schrifttum teilweise die Sitte eingebürgert, häufig vorkommende strukturgleiche oder strukturverwandte Phasen mit dem speziellen griechischen Vorbuchstaben einer bestimmten Phase zu bezeichnen. Man spricht daher von Alpha-Phasen und meint kubisch innenzentrierte (body centered cubic, bcc-) Phasen wie das Alpha-Eisen*, oder von Gamma-Phasen und meint kubisch flächenzentrierte (face centered cubic, fcc-) Phasen wie das Gamma-Eisen, oder schließlich von Epsilon-Phasen und meint damit hexagonal dichtest gepackte (hexagonal closest packed, hcp-) Phasen wie das Epsilon-Fe-Mn oder das Epsilon-Fe₂N.

Diese Bezeichnung stammt sicherlich von den verhältnismäßig wenigen intermetallischen Phasen, die man mit den ausgefallensten griechischen, aber auch lateinischen Buchstaben bezeichnet hat und so meist gute Kennzeichnungen, wie

*) Griechische Buchstaben werden meist, dem Brauch der Strukturberichte (5) und der ASTM (7) folgend, ausgeschrieben.

etwa Sigma-, Omega-, Theta-Phase, oder R-, G-, Z-Phase geschaffen hat. Selten gibt es Doppelbezeichnungen, wie etwa bei der Chi-Phase, die auch ein Karbid bezeichnet, und oft, wie etwa bei der Sigma-Phase, wird damit auch tatsächlich ein ganzer Strukturtyp, ein ganzes Phasenbündel mit den verschiedensten chemischen Zusammensetzungen recht gut erfaßt.

Zu argen Verwirrungen gibt diese Bezeichnungsart aber Anlaß, wenn sie auf die ersten Buchstaben des griechischen Alphabets übertragen wird. Diese werden ja seit fast einem Jahrhundert in allen Phasensystemen den beobachteten Phasen meist der Reihenfolge ihres Auftretens nach zugeteilt, und so gibt es zahllose Alpha- bis Epsilon- oder auch Eta-Phasen mit den verschiedensten Strukturen. Ein Blick in das Handbuch von Pearson (6) zeigt auch sofort, daß einer solchen Übertragung von Phasenbezeichnungen keinerlei Mehrheitsgewicht zukommt und sie nur aus einer allzu engen Schau kommt.

Zum Beispiel werden bei den reinen Metallen (Elementen) von 32 fcc-Phasen nur 4 als Gamma-Phasen bezeichnet, von 57 bcc-Phasen nur eine einzige, das Alpha-Fe, als Alpha-Phase, wohl aber 24 als Beta-Phasen, und schließlich werden von 42 hcp-Phasen nur 9 als Epsilon-Phasen und ebenfalls 9 als Zeta-Phasen bezeichnet.

Die Ursache liegt sicherlich darin, daß die bisher üblichen, wissenschaftlich einwandfreien Bezeichnungen für Strukturtypen, z. B. nach den Strukturberichten (5) A1, B3, D usw., zuwenig aussagen oder nichtssagend sind, während die Bezeichnung Alpha-Phase, Gamma- oder Epsilon-Phase sofort eine sehr eingehende und lebendige Vorstellung vermittelt. Der Verfasser schlägt daher vor, bis zu einer Regelung in größerem Rahmen die ebenfalls sehr kurze und anschauliche Bezeichnung bcc-, fcc- oder hcp-Phase oder z. B. hcp-Fe-Mn usw. zu verwenden, oder wie in der Mineralogie Phase vom Spinelltyp, Wurtzittyp, Zinkblendtyp usw. zu sagen.

Als Beispiel für die auftretenden Schwierigkeiten sei auf die Arbeit über eine neue Kobaltmodifikation (15) verwiesen. Die übliche Bezeichnung für die beiden bekannten Kobaltphasen ist nach den Erstbearbeitern Alpha-Co für die hcp-Modifikation und Beta-Co für die fcc-Modifikation bei höheren Temperaturen. Gamma-Co wäre nun die einfache Folgebezeichnung für die dritte instabile Hochtemperaturmodifikation gewesen. Auf ausdrücklichen Wunsch der Schriftleitung wurde nun entsprechend dem eingangs erwähnten Brauch abweichend von jeder Originalliteratur Epsilon-Co für die hcp-Phase und Gamma-Co für die fcc-Phase genommen. Die dritte Modifikation wurde daher Delta-Co genannt, um Verwechslungen zu vermeiden. Jedoch wurde bereits einige Nummern später in einem Diskussionsbeitrag die Kobaltphase wieder wie üblich mit Alpha- und Beta-Co bezeichnet.

Literaturverzeichnis

- (1) KLOCKMANN-RAMDOHR-STRUNZ: Lehrbuch der Mineralogie. — F. Enke Verlag, Stuttgart; 1967.
- (2) GLOCKER, R. u. Mitarb.: Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. — Springer, Berlin 1958, 1971.
- (3) NEFF, H.: Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse. — R. Oldenbourg, München, 1962.
- (4) INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY: I/1952 und 1969, II/1967, III/1968. — Kynoch Press, Birmingham, England.

- (5) STRUKTURBERICHTE: Structure reports, Vol. 1—27, 1913—1963. — Oosthoek's Uitgeversmaatschappij N. V., Domstraat 11—13, Utrecht, Netherlands.
- (6) PEARSON, W. B.: Handbook of lattice spacings... — Pergamon Press, London 1958/I, 1967/II.
- (7) ASTM-KARTEI: X-Ray Powder Data File, Set 1—23. — American Society for Testing and Materials, Swarthmore, Pa., USA.
- (8) FRIEDRICH, W., Knipping P., M. v. Laue: Ann. d. Physik 41, 1913, 971 u. 989 sowie Münchener Sitzungsberichte 1912, S. 303 u. 363.
- (9) BRAGG, W. L.: Proc. Philos. Soc. Cambridge 17, 1913, 43. — Bragg, W. H. und Bragg, W. L.: Proc. Royal Soc., London, A 89, 1913, 246 u. 248, A 88, 1913, 248.
- (10) EWALD, P.: Physik. Zeitschr. 14, 1913, 465.
- (11) DUSCHEK, A., u. Hochrainer, A.: Tensorrechnung in analytischer Darstellung, I/1970, II/1970, III/1965. — Springer, Wien—New York.
- (12) BIJVOET-KOLKMEIJER-GILLAVRY: Röntgenanalyse von Kristallen. — Springer, Berlin 1940.
- (13) WATSON, J. D.: Die Doppelhelix. — Rowohlt, Hamburg 1969.
- (14) EBEL, H., u. STAHL, G.: Apparative Einflüsse... — Acta Physica Austriaca 1963, Springer, Wien, Vorabdruck in den „Naturwissenschaften“, 3/50, 1963, Springer, Berlin.
- (15) ROBITSCH, J.: Mengenbestimmungen am Diffraktometer. — Acta Physica Austriaca, 29, 123—128, Springer, Wien 1969.
- (16) KRÄINER, E., u. Robitsch, J.: Nachweis einer neuen Phase bei der funkenerosiven Behandlung von Kobalt. — Z. f. Metallkunde, 61/5, 1970, 350—354.

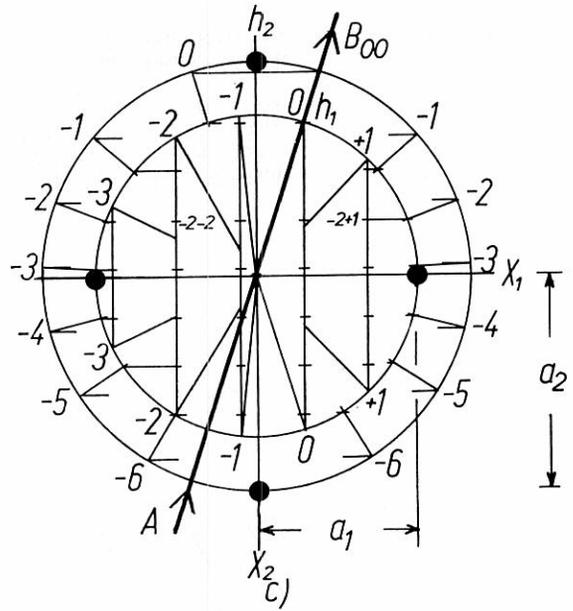
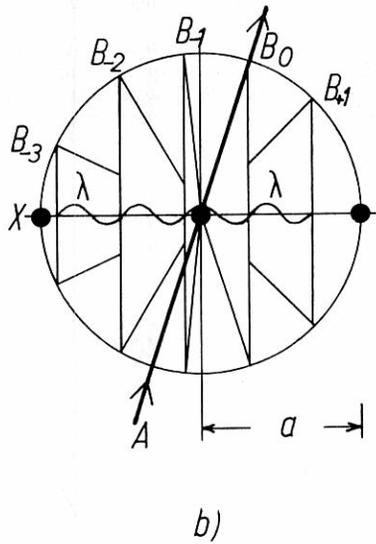
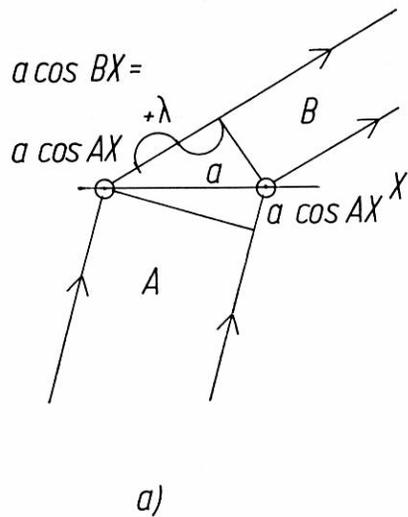


Abb. 1. Die Röntgenbeugung nach LAUE an der Punktreihe und am Flächengitter.
 a) Physikalische Ableitung: Die Wegdifferenz zwischen parallelen Strahlen einer kohärenten Wellenfront soll h ganze Wellenlängen betragen nach $a \cos BX - a \cos AX = h\lambda$.
 b) Vektordarstellung: Die Wegdifferenz wird als Differenz der Richtungskosinuse aufgefaßt nach $a (B_1 - A_1) = h\lambda$. An der Punktreihe entstehen Beugungskegel.
 c) Das Flächengitter ergibt diskrete Strahlen an den Schnittlinien der beiden Scharen von Beugungskegeln um X_1 und X_2 . Nur der gebeugte Strahl nullter Ordnung B_{00} in Reflexionsstellung zu A besitzt genügend Freiheit, um auch noch die Beugungsbedingungen für eine dritte Identitätsperiode im Raumgitter erfüllen zu können. Dies führt zur Bragg-Gleichung.

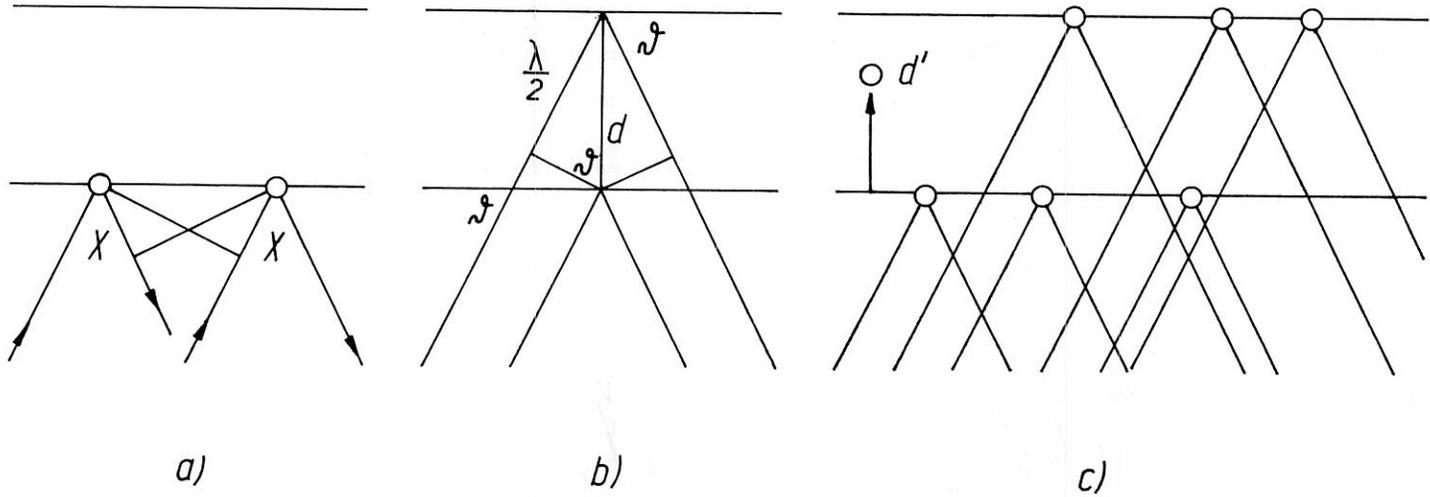


Abb. 2. Röntgenbeugung an Netzebenen nach BRAGG.

a) Alle Strahlen, die zu einer einzelstehenden Netzebene in Reflexionsstellung stehen, haben gleiche Weglängen und erfüllen daher die Beugungsbedingungen nach Abb. 1 unabhängig von der besonderen Lage der Atome in dieser einzelnen Netzebene und unabhängig von der Wellenlänge und dem Einfallswinkel. Sie entsprechen den Strahlen A und B_{00} in Reflexionsstellung in Abb. 1 c.

b) An mehreren Netzebenen mit dem Abstand d tritt Beugung auf, wenn ein solcher reflektierter Strahl zusätzlich den Beugungswinkel nach dem Bragg-Gesetz $n = 2d \sin \theta$ einnimmt.

c) Physikalische Wirkung: Jedes beliebige Atom in jeder Netzebene der betreffenden Schar (hkl) beugt nach a) und b). — Eine Lage d' zwischen den Netzebenen gibt unvollkommene Addition (Superposition) und Interferenz und vermindert den Intensitätsbeitrag I dieses Atomes nach $I' = I \cos 2\pi (d'/d)$.

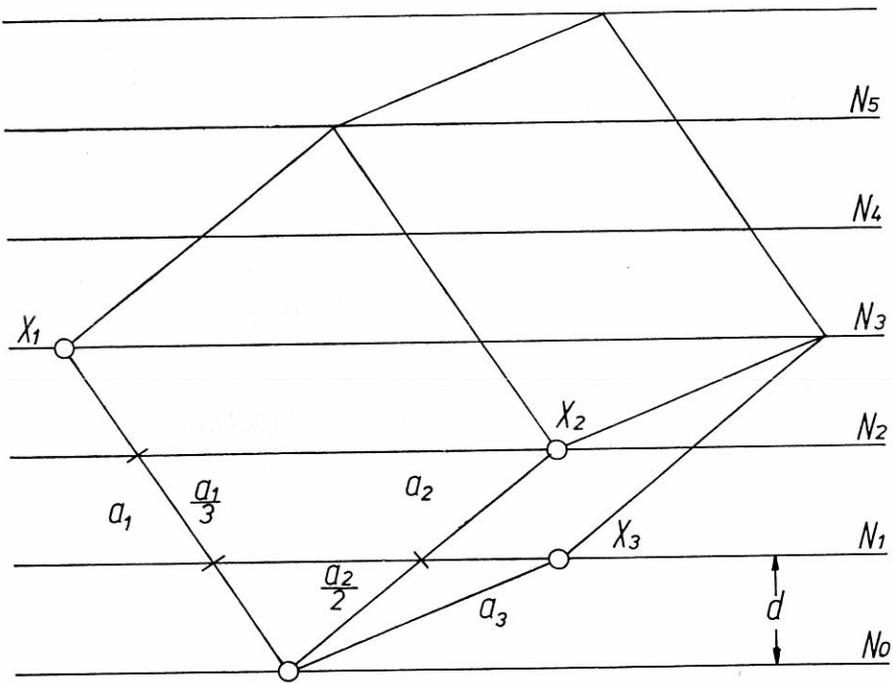


Abb. 3. Röntgenbeugung am Raumgitter nach LAUE und BRAGG.

Für die gezeichnete Netzebene $k_i = (hkl) = (321)$ folgen die nächsten identischen Atome in der 3., 2. und 1. Netzebene nach N_0 da die Achsenabschnitte definitionsgemäß a_i/k_i betragen, das ist $a_1/3$, $a_2/2$ und $a_3/1$. Daraus folgen nach Bragg 3, 2 und 1 Wellenlängen Gangunterschied, was aber nach Laue wiederum der Beugung 3., 2. und 1. Ordnung h , längs der Achsen X_i entspricht. Die Zeichnung gilt für alle Kristallsysteme und ist räumlich zu lesen. Die Netzebenen stehen senkrecht zur Zeichenebene. Bezeichnung nach Tafel 1 und im Text.

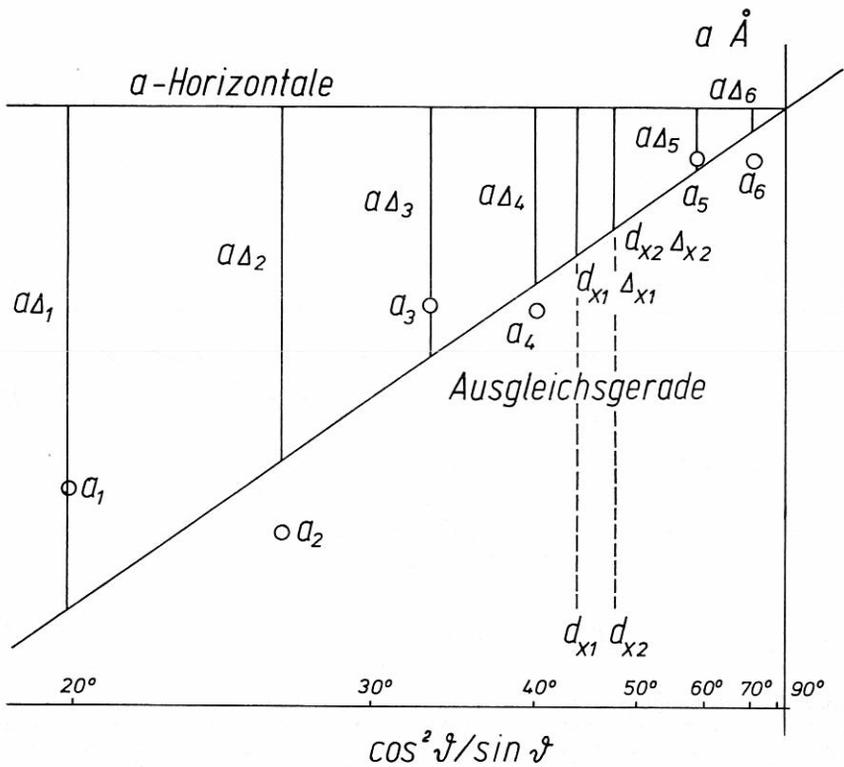


Abb. 4. Jedem Meßwert an einer kubischen Phase läßt sich mit Hilfe der Ausgleichsgeraden über der Fehlerfunktion $-\cos^2\psi / \sin\psi$ ein Fehler $a\Delta_n$ zuschreiben. Nach Division durch a läßt sich für jeden beliebigen Meßwert d ($= d_{xn}$) derselben Probe ein Fehler Δ_{xn} angeben, der zur Korrektur dieses d nach $d_{xn} = d_{xn} (1 + \Delta_{xn})$ verwendet werden kann.

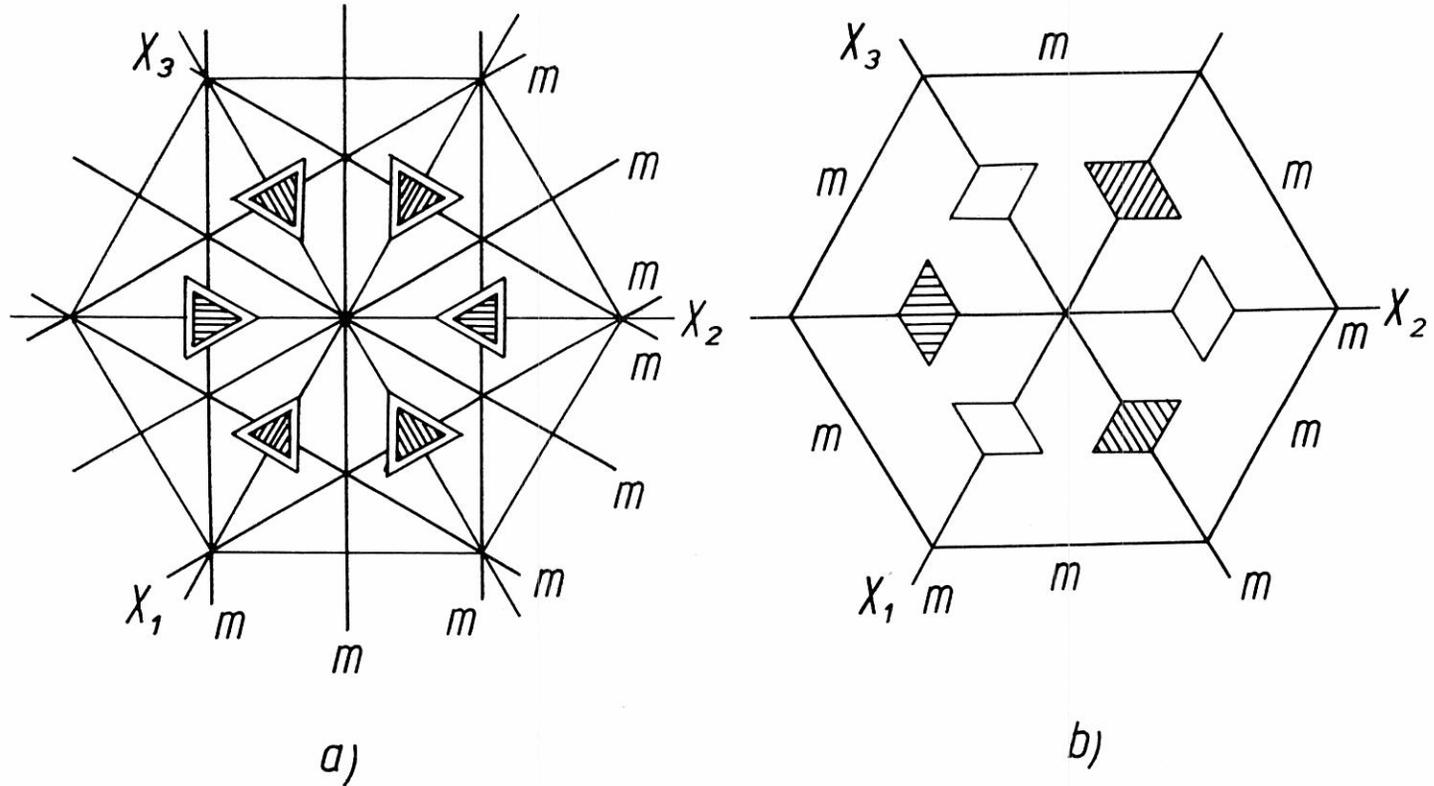


Abb. 5. Die Häufigkeit im trigonalen System.

- a) Die Fläche (111) gibt in der Raumgruppe $P\bar{3}m1$ die hexagonale Bipyramide mit 12 Flächen.
 b) Die Fläche (111) gibt in der Raumgruppe $P\bar{3}1m$ das trigonale Rhomboeder mit 6 Flächen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Mitteilungen der Abteilung für Mineralogie am Landesmuseum Joanneum](#)

Jahr/Year: 1972

Band/Volume: [1 1972](#)

Autor(en)/Author(s): Robitsch Johann

Artikel/Article: [Einige neue Ansätze zur Röntgenbeugung, im besonderen zur Rückstrahldiffraktometrie 32-53](#)