# Einige neue Ansätze zur Röntgenbeugung, im besonderen zur Rückstrahldiffraktometrie II

### Von J. Robitsch

Mitteilung aus dem Mineralogischen Institut der Montanistischen Hochschule Leoben, Prof. Dipl.-Ing. Dr. O. M. FRIEDRICH

### Zusammenfassung

Dieser Nachtrag enthält neben der in Heft 1/1973 dieser Mitteilungen unter demselben Titel auf S. 43 angekündigten allgemeinen und strengeren Fassung der röntgenographischen Schichtdickenmessung auch einige damit zusammenhängende, aber allgemein wichtige Bemerkungen zu den R-Faktoren, zu den Absorptionsfaktoren und zu den geometrischen Faktoren, die die Intensität der Röntgenbeugung beeinflussen. Sie mögen gerade für die Benützer solcher Anlagen aus anderen Fachgebieten von Bedeutung sein. — Angeschlossen ist eine Druckfehlerberichtigung zur Hauptarbeit in Heft 1/1973.

## Zur röntgenographischen Schichtdickenmessung

### Einleitung

Der Verfasser nimmt gerne die gebotene Möglichkeit wahr, in unmittelbarem Anschluß an die Hauptarbeit in Heft 1/1973 im selben Rahmen die angekündigte umfassendere Formulierung der röntgenographischen Schichtdickenmessung zu bringen. Sie führt über die bekannten Ansätze, die eng nebeneinanderliegende Linien erfordern, zum neuen Ansatz für beliebige Linien und für Summen von Linienintensitäten, womit man einen Texturausgleich erzielen kann.

Die bekannten Ansätze, wie sie etwa in den Handbüchern von GLOCKER (1), NEFF (2) oder auch MÜLLER (3) zu finden sind, genügen nämlich für eine breitere Anwendung nicht, da solche nebeneinanderliegende Linien von Deckschichte und Unterlage zu selten vorkommen. Es sind daher auch nur wenige Arbeiten wie etwa von EISENSTEIN (4), BIERWIRTH (5) oder REGLER (6) bekanntgeworden.

Dazu gehört auch der Ansatz, der im Heft 1/1973 auf Seite 40 bis 43 gebracht wurde und der für die Berechnung den einfachen Gedankengang benützte, daß, wenn nach Durchstrahlung der Deckschichte die verbleibende Intensität nach dem Absorptionsgesetz I =  $I_0$  exp- $\mu$ w (sh. Taf. 1) beträgt, der in der Deckschichte absorbierte Anteil  $I_S = I_0$  (1 — exp- $\mu$ w) zugleich dem Beugungsanteil der Deckschichte proportional sein muß. Will man diese Beziehung schärfer fassen, so muß man die Beugung in jedem beliebigen Tiefenelement betrachten und über die gewünschten Tiefenbereiche summieren, also eine Ortsfunktion I' aufstellen und über die gewünschte Schichtdicke integrieren.

## Die Intensität einer beliebigen Schichtdicke D

Für die folgenden Ansätze gelten die Begriffsbestimmungen der Tafel 1. Um die gesuchte Ortsintensität I' zu finden, verwendet man das Absorptionsgesetz, nach dem ja gilt

 $I' = I_0 \exp-\mu w$ 

1

#### Tafel 1

## Bezeichnungen und Begriffsbestimmungen

I = gemessene Intensität

I<sub>S</sub> = gemessene Intensität aus einer Deckschichte stammend

I<sub>0</sub> = Ausgangsintensität, eingestrahlte Intensität

III = gemessene Intensität aus einer Unterlage stammend

R<sup>0</sup> = Strahlungsfaktor je cm<sup>3</sup>; gibt die Intensität einer Beugungslinie (hkl)

einer Phase N an

= Strahlquerschnitt

D = Dicke einer Deckschichte

Q

k = Wegfaktor = 2/sin\dagge; gibt die Verl\u00e4ngerung des Strahlen- und Absorptionsweges gegen\u00fcber der Dicke bei der R\u00fcckstrahlbeugung am Diffraktometer an

w = kD = wirksamer Strahlenweg µ = Absorptionskoeffizient (linear)

 $\mu_{mi}$  = Absorptionskoeffizient (linear)  $\mu_{mi}$  = mittlerer linearer Absorptionskoeffizient eines Phasengemisches

A = Absorptionsfaktor bei Debye-Scherrer-Filmaufnahmen

R = R<sup>0</sup>/<sub>Q</sub> = R-Faktor für die röntgenographische Mengenmessung am Diffraktometer

 $I_{mx}=$  maximale Intensität einer in symmetrischer Stellung am Diffraktometer aufgenommenen Vielkristall(Pulver)probe =  $I_0R^0Q/2\mu$ 

Imxu, Imxs = maximale Intensitäten der Deckschichte und der Unterlage allein;

 $I_{mxU1}$ ,  $I_{mxU2}$ ,  $I_{mxS1}$ ,  $I_{mxS2}=$  Maximalintensitäten verschiedener Netzebenen aus Deckschichte S oder Unterlage U

exp-x, exp- $\mu$ kD = e-x, e- $\mu$ kD

S, U, Deckschichte, Unterlage

I' = Ortsintensität an einer Stelle in der Tiefe D bzw. Beugungsintensität aus einem Inkrement in der Tiefe D

 $\rho$  = Dichte

Für die Bestimmung der Ortsintensität I' im Falle der Beugung, die ja eigentlich die Beugungsintensität aus dem betrachteten Tiefeninkrement dD bezeichnet, muß dabei aber noch berücksichtigt werden, daß der Strahleneinfall schief vor sich geht, die Absorption auf dem Hin- und auf dem Rückwege stattfindet und schließlich nur die gebeugte Intensität  $R^0$  zur Verfügung steht. Schließlich ist noch die Anfangsintensität  $I_0$  und der Strahlquerschnitt Q bzw. der Leuchtfleck  $Q/\sin\vartheta$  anzusetzen, was schließlich für die Ortsintensität in der Tiefe Q (aus der Tiefe Q) an einem Inkrement Q0 ergibt

$$I' = I_0 R^0 Q (\exp - \mu w) / \sin \vartheta = I_0 R^0 Q (\exp - \mu kD) / \sin \vartheta$$
mit k = 2/sin\theta (Wegfaktor, kD = w)

Ohne Berücksichtigung der Absorption würde nur das bestrahlte Volumen ausschlaggebend sein und mit voller Intensität nach R<sup>o</sup> beugen nach

$$I = I_0 R^0 Q D / \sin \theta$$

Bei Berücksichtigung der Absorption hat aber jedes Tiefeninkrement dD eine andere Intensität nach 2. Die tatsächliche meßbare Beugungsintensität ergibt sich dann durch Summierung über die gewünschte Tiefe D nach

$$I_{S} = \int_{D=0}^{D} (2) \cdot dD = I_{0}R^{0}Q (1 - exp - \mu kD)/2\mu$$
 5

Will man statt dieser Deckschichte S von der Dicke D eine Unterlage U von der Dicke D bis ∞ bestimmen, so lautet der Ansatz

$$I_{U} = \int_{D=D}^{\infty} (2) \cdot dD = I_{0}R^{0}Q (exp - \mu kD)/2\mu$$

und schließlich die Intensität einer unendlich dicken Probe, die Maximalintensität einer Probe (am Diffraktometer)

$$I_{mx} = \int_{D=O}^{\infty} (2) \cdot dD = I_0 R^0 Q / 2\mu$$
 7

Wie zu sehen ist, entstehen dabei die gleichen e-Funktionen wie beim Ansatz in Heft 1/73, die dort aus etwas anderen Überlegungen stammen.

### Die Anwendung für Schichtdickenmessungen bisheriger Art

Die Betrachtung der Gleichungen 5 bis 7 zeigt, daß darin stets die Größe 7, die Maximalintensität einer Probe (am Diffraktometer) auftaucht, die je nach der beobachteten Schichtdicke durch die angegebenen e-Funktionen geschwächt wird.

Man kann daher in vielen Fällen D unmittelbar aus der Messung von  $I_S$  und  $I_{mxU}$  gewinnen, aber auch aus  $I_U$  und  $I_{mxU}$ , wenn nur die Unterlage genügend rein zugänglich ist. Das ist aber bereits eine zerstörende Prüfung, die nicht immer möglich oder nicht immer erwünscht ist. Man verwendet daher in den Verfahren nach (4), (5) und (6)  $I_S$  und  $I_U$  in Form einer Verhältnismessung, die von den besonderen Meßumständen unabhängig macht und in einer einzigen Aufnahme durchgeführt werden kann. Die Messung von  $I_{mxU}$  erfordert ja immer eine eigene Messung, die nicht ohne weiteres unter den exakt gleichen Bedingungen wie für  $I_S$  und  $I_U$  durchführbar ist. Diese Verhältnismessung in einer einzigen Aufnahme gleicht so dem Verfahren bei der röntgenographischen Mengenmessung, das ja auch die Feststellung der Maximalintensitäten der einzelnen Phasen der Rechnung oder eigenen Messungen überläßt.

Der Ansatz für diese Verhältnismessung lautet

$$\frac{I_{S}}{I_{U}} = \frac{I_{mxS} (1 - exp-\mu_{S}kD)}{I_{mxU} (exp-\mu_{S}kD)} = \frac{I_{mxS}}{I_{mxU}} (exp\mu_{S}kD - 1)$$
8

Er gilt aber, wie gesagt, nur für den Fall, daß nahe beisammen liegende Linien verwendet werden (für  $I_U$  und  $I_S$ ), welche gleiche Weglänge kD oder besser gleichen Wegfaktor k haben.

Man benötigt für die Auswertung nur noch das Verhältnis der beiden Maximalintensitäten, das ein für allemal am einfachsten gemessen wird, oder aber auch berechnet werden kann nach

$$I_{mxS}/I_{mxU} = R_S^0 \mu_U/R_U^0 \mu_S$$
 9

Für die Auswertung bildet man den natürlichen Logarithmus der verschiedenen Posten in 8 und dividiert durch die Mitfaktoren im Exponenten der e-Funktion  $\mu_S k$ . Diese Auswertung wird in (4) bis (6) in verschiedener Weise

vorgenommen, bleibt im Wesen aber gleich.

Es muß hier aber noch auf das Auftreten von  $\mu_S$  in Formel 8 für  $I_U$  hingewiesen werden. Es stammt aus der Auffassung von  $I_U$  als  $I_{mxU}$ , das durch die Absorption der Deckschichte S (mit  $\mu_S$ ) geschwächt wird, wie es aus 6 abzulesen ist. Diese Formel für  $I_U$  unter einer fremden Deckschichte S gehört eigentlich nicht mehr in die Reihe der bestimmten Integrale 5 bis 7, die sich auf ein und dieselbe Substanz beziehen, sondern ist eine zusammengesetzte Größe. Die Ableitung geht aber aus 6 eindeutig hervor. Jeder Versuch einer anderen Ableitung etwa aus  $I_{mxU}$  —  $I_S$  führt zu wesentlich unhandlicheren Ansätzen.

Ebenso sei erwähnt, daß die prinzipiell mögliche Bestimmung von D aus  $I_{mxS}$  und einer zweiten Meßgröße kaum durchführbar ist, weil praktisch alle Deckschichten sehr starke Aufwachstexturen aufweisen, die mit irgendwelchen Massivproben nicht vergleichbar sind. Ebenso gelingt es kaum, genügend dicke, gleichartige Aufwachsschichten herzustellen, die die gleiche Textur wie dünne Schichten aufweisen. Man könnte nur Summenintensitäten mehrerer Linien verwenden, was aber bereits zum neuen Verfahren führt.

### Verwendung von beliebigen Linien und Summenintensitäten mehrerer Linien einer Phase

Nun ist es aber durchaus auch möglich, beliebige Linien und mehrere Linien je Schichte zu verwenden, wenn man bisher auch darauf verzichtet hat, da die Verhältnisse zu unübersichtlich und der Rechenaufwand zu groß waren. Mit Verwendung der neuen Kleinrechner oder Benützung eines Rechenzentrums ist der Aufwand aber durchaus tragbar und rentabel.

Man gewinnt dadurch die Möglichkeit, das Verfahren einerseits umfassender anzuwenden und andererseits auch einen Texturausgleich durchzuführen, wobei mehrere Linien einer Phase verwendet werden. Einen solchen Texturausgleich über die Summenintensität mehrerer Linien hat bereits Eisenstein in (4) angegeben, aber nur in Verbindung mit der einfachen (zerstörenden) Unterlags-

messung von I<sub>mxU</sub>.

Für die Verwendung beliebiger Linien stellt man genau wie in 8  $\rm I_S/I_U$  auf, muß aber diesmal auf die verschiedenen Vereinfachungen verzichten, die sich aus dem gleichen k von 8 ergeben, so daß man D nicht mehr direkt berechnen kann, sondern aus einer Tafel, die man nach 10 aufstellt, ablesen muß.

$$\frac{I_{S}}{I_{U}} = \frac{I_{mxS} (1 - exp-\mu_{S}k_{S}D)}{I_{mxU} (exp-\mu_{S}k_{U}D)}$$
 10

Auch hier wird in  $I_U$  die Absorption durch  $\mu_S$  bestimmt, der Weg aber von  $k_U$ . Bei genügender Dichte der Tafel kann D linear interpoliert werden.

### Die Verwendung mehrerer Linien für den Texturausgleich

Bei Mengenmessungen kann in bekannter Annäherung ein Texturausgleich durchgeführt werden, indem man als Vergleichsgröße nicht die Intensität einer Linie heranzieht, sondern die Summe der Intensitäten aller verfügbaren Linien, oder zumindest die Summe zweier möglichst verschieden orientierter Linien, wie etwa (111) und (200) oder (110) und (200) im kubischen System, wie im folgenden Beispiel einer Kupferschichte auf (Alpha-) = Eisen. Oft genügt auch eine Linie großer Häufigkeit mit hoher Indizierung oder die Summe solcher Linien, wie sie etwa bei der Restaustenitbestimmung in Stahl verwendet wird. Allerdings verzichtet man ungern auf die überragenden Intensitäten der nieder indizierten Hauptlinien, die klarere Meßwerte ergeben.

Ein Vergleich der Einzellinien und der Intensitätssummen mit den theoretisch berechneten Werten ergibt z. B. für den Fall einer Kupferschichte auf (Alpha-)Eisenschweißdrähten

Tabelle 1

Cu (111) + Cu (200) : Fe (110) + Fe (200) =  $\Sigma$  Cu :  $\Sigma$  Fe

20,0 + 18,1 : 28,1 + 33,8 = 38,1 : 61,9 Meßwerte
24,5 + 16,4 : 38,7 + 20,4 = 40,9 : 59,1 R, berechnet
- 4,5 + 1,7 - 10,6 + 13,4 : - 2,7 + 2,7  $\Delta$ , Fehler

Die Fehler der Intensitätssummen sind ein Bruchteil der Fehler der Einzellinien.

Der Fehler ist demnach nur etwa 3% und die Annäherung in diesem Rahmen verwendbar. Eine exaktere Erfassung der Textur und des Texturausgleiches ist dagegen äußerst schwierig und langwierig und auch noch keineswegs befriedigend theoretisch gelöst.

Für die Schichtdickenmessung stellt man nun wiederum wie in 8 und 10 die Meßwerte aus Schichte und Unterlage einander gegenüber, diesmal aber Intensitätssummen nach

$$\frac{I_{S1}+I_{S2}}{I_{U1}+I_{U}} = \frac{I_{mxS1} \left(1-exp-\mu_{S}k_{S1}D\right) \ + \ I_{mxS2} \left(1-exp-\mu_{S}k_{S2}D\right)}{I_{mxU1} \left(exp-\mu_{S}k_{U1}D\right) \ + \ I_{mxU2} \left(exp-\mu_{S}k_{U2}D\right)} \quad \ \textbf{11}$$

was in gleicher Weise über eine Tafel auswertbar ist wie 10, nur ist der Rechenaufwand für die Erstellung der Tafel wesentlich größer und auch die Ermittlung und Nachprüfung der Sollwerte viel langwieriger als bei 10. Das ist aber heute, wie bereits gesagt, kein Hindernis, und die Frage ist im Wesen ebenso eindeutig lösbar wie bei 10.

Es gelingt damit z. B. im erwähnten Beispiel von Kupferschichten auf (Alpha-)Eisen die Schichtstärken mit einer Genauigkeit von  $\pm$  0,02 bis 0,03  $\mu$ m bei Schichtstärken von etwa 0,3 bis 0,6  $\mu$ m und von etwa  $\pm$  0,1  $\mu$ m bei Stärken bis etwa 100  $\mu$ m zu bestimmen und gute Übereinstimmung mit Auflösung und Vergleichswägungen oder mit Meßgeräten herzustellen, die die Auflösungszeit der Schichte zur Dickenbestimmung benützen.

In Tabelle 2 wird noch angegeben, wie sich der Meßbereich mit dem Wechsel von Wellenlänge und Probenwerkstoff ändert, wenn man eine Mindestintensität von 5% der stärkeren Linie für die schwächere noch zulässig hält.

Tabelle 2

Nachweisgrenze in  $\mu$ m bei 5% Minimalintensitäten und Wegunterschieden von 3,6 zu 2,5 ( $\mu$  . d = 0,8614 . . . 0,02051 = 1 : 42).

Strahlung		Mo - Ka	Co - Ka	Cr — Kα	
Schichte:	Cu Ni Cr Al	0,3 — 19 0,5 — 21 0,9 — 39 1,1 — 46	$ \begin{array}{r} 0,3 - 12 \\ 0,3 - 14 \\ 0,07 - 3 \\ 1 - 43 \end{array} $	$\begin{array}{ccc} 0,1 & - & 6 \\ 0,2 & - & 7 \\ 0,4 & - & 15 \\ 0,5 & - & 21 \end{array}$	

#### Arbeitsansatz

Für die praktische Messung kann man etwa aus 11 einen Arbeitsansatz gewinnen, in dem man die einzelnen Maximalintensitäten  $I_{mx}$  nach 7 über ihre R-Faktoren oder Meßwerte durch Faktoren  $K_n$  auf vergleichbare Größen bringt.

$$K_n = \frac{I_{mx \, Fe \, (110)}}{I_{mxn}}$$
 12

womit alle Intensitäten, aber auch die Summen aus gleich vielen Posten gleich groß werden:

$$\Sigma_{n}K_{u}I_{mxu} = \Sigma_{h}K_{s}I_{mxs}$$
 13

Nun setzt man noch statt der Maximalintensitäten die Meßwerte  $\rm I_u$  und  $\rm I_s$  nach 5, 6 und 7 ein

$$\begin{split} I_{mxu} &= I_u \cdot exp\mu_s k_u D \\ &\quad und \end{split}$$
 
$$I_{mxs} &= I_s \; . / \; (1 - exp\mu_s k_s D) \end{split}$$
 14

und erhält damit die Arbeitsformel

$$\Sigma_{n}K_{u}I_{u}exp\mu_{s}k_{u}D = \Sigma_{n}K_{s}I_{s} / (1-exp\mu_{s}k_{s}D)$$
16

die in der Form ausgewertet wird, daß man eine Tafel aller (z. B. je 3) Funktionen  $K^u.\exp\mu_s k_u D$  und  $K_s/(1-\exp\mu_s k_s D)$  für verschiedene D aufstellt und jenes D aufsucht, für das 16 stimmt, also die Summen nach 16 gleich sind.

Verwendet man zum besseren Texturausgleich z. B. 3 Linien statt 2 Linien je Phase, so ist in die Summen jeweils  $K_{u\;1..3}$ ,  $I_{u\;1..3}$  und  $k_{u\;1..3}$  und rechts  $K_{s\;1..3}$ ,  $I_{s\;1..3}$  und  $k_{s\;1..3}$  einzusetzen.  $\mu_s$  bleibt ja stets gleich.

Die einzelnen Posten der Summen sollen nach 13 und 16 alle gleich groß sein. Ihre tatsächliche Verschiedenheit ist unmittelbar ein Maß für die vorhandene Textur oder Vorzugsorientierung (z. B. 4,4+6,5+2,1=3,3+7,2+1,5 statt 4+4+4=4+4+4), und ebenso gibt das Abweichen der Summen von allenfalls meßbaren Maximalintensitäten aus Deckschichte und Untergrund von 1:1 ein Maß für den erzielten Texturausgleich an, z. B. 53:47, wie hier etwa, statt 50:50.

Allerdings sind darin auch noch sämtliche Abweichungen der realen Meßwerte von den theoretischen Sollwerten enthalten, so daß natürlich sorgfältige Probenbehandlung durch Abätzen, elektrolytisches Polieren, konstante Meßbedingungen, aber auch sorgfältige Berechnungen usw. Voraussetzungen für brauchbare Meßergebnisse sind.

In diesem Rahmen liegt auch die Genauigkeit des Verfahrens. Im allgemeinen werden um 15 bis 30% zu geringe Schichtdicken ermittelt, was auf Extinktionseffekte, Gitterstörungen u. ä. zurückgeht, die die Beugungsintensitäten aus der Deckschichte mindern.

Für die Auswertung kann aber auch unmittelbar aus 11 jedem D (etwa von 0,01  $\mu$ m bis 10  $\mu$ m) nach Ausrechnung der rechten Seite ein Meßwertverhältnis der linken Seite gegenübergestellt werden (das im Beispiel von 0,00447 bis 37,646 abläuft).

### Drahtrundungskorrektur

Für den häufigen Fall, daß Runddrähte (z. B. Schweißdrähte) vermessen werden sollen, muß eine entsprechende Rundungskorrektur angebracht werden. Es wird ja bei Parallelstellung der Drähte zur Strahlenebene am Diffraktometer nur am Scheitel der Rundung die wahre Dicke gemessen und seitlich abfallend eine zunehmend stärkere schräg durchstrahlte Schichte. Unter Berücksichtigung des Zusammenhanges zwischen D und I und bei Vernachlässigung des letzten stark defokussierten (weil zu tief liegenden) Zehntels der Drahtdicke ergibt die numerische Integration und der Vergleich mit Eichwerten aus der Wägung der aufgelösten Kupferschichte einen Korrekturfaktor von

$$D' = D \cdot 1,33$$

worin D' die gemessene scheinbare Dicke und D die wahre Dicke darstellt. Die  $\Sigma$ D' über den ganzen Drahtdurchmesser beträgt dabei D .  $\frac{\pi}{2}$  und die  $\Sigma$ I' rd. I · 1,45.

Diese beiden zuletzt erwähnten Korrekturfaktoren heben einander annähernd auf, so daß praktisch Runddrähte unmittelbar ohne weitere Korrektur brauchbare Dickenwerte der bedeckenden Schichte ergeben.

# Zu den verschiedenen R-Werten und zum Absorptionsfaktor

Die Strahlungs- oder R-Faktoren geben an, wie stark eine bestimmte Netzebene (hkl) einer bestimmten Phase beugt. Die Einheit sind Elektroneneinheiten, die mit Hilfe einer ganzen Reihe von Konstanten auch auf absolute Maße umgerechnet werden könnten. Man verzichtet aber meist darauf und setzt nur die variablen Werte an, um damit verschiedene Netzebenen einer Phase, aber auch verschiedene Phasen, Strukturen oder Stoffe miteinander vergleichen zu können. Das setzt natürlich voraus, daß man für solche Berechnungen und Vergleiche stets die gleichen (gleich viele) Faktoren und die gleichen Dezimalkürzungen verwendet. Z. B. geht man für den Vergleich einzelner Linien einer Phase untereinander auf %-Anteile der stärksten Linie zurück, indem man jede Intensität durch die stärkste Intensität teilt.

Für Vergleiche verschiedener Phasen muß man aber die Originalwerte im passenden gleichen Stellenwert heranziehen. Es gibt dafür ausführliche Tafeln und Anweisungen in (7). Hier soll nur auf den Unterschied zwischen dem R-Wert für Schichtdickenmessungen und dem R-Wert für die üblichen Mengenmessungen am Diffraktometer eingegangen werden.

Wie in 5 bis 7 abgeleitet, wird bei den Schichtdickenmessungen der Wert R°/2u benötigt.

Für Strukturbestimmungen, auf die sich die Internationalen Tafeln (7) vor allem beziehen, wird nun eine ganze Reihe von R-Faktoren für die verschiedensten Aufnahmebedingungen und Aufnahmeverfahren angegeben und in den Internationalen Tafeln (7) II (1967) 314 zusammengefaßt. Für das Diffraktometer passen offensichtlich Formel (7) und Formel (8), die sich auf die Debye-Scherrer-Filmaufnahme ohne Absorptionskorrektur und auf den unendlich dicken Vielkristall am Diffraktometer in Reflexionsstellung beziehen, der den eintreffenden Röntgenstrahl stets ganz aufnimmt. Das Diffraktometer ist dabei allerdings nicht eigens angeführt.

Diese letztere Formel (8) hat aber nun ebenfalls den Faktor  $1/2\mu$  dabei, womit offensichtlich dieselbe Maximalintensität gemeint ist wie in unseren

Formeln 5 bis 7.

Mißt man nun eine solche Probe mit 2 oder mehreren Phasen, so könnte man für den Mengenvergleich meinen, daß die Volumsanteile den Strahlungsanteilen nach folgendem Ansatz entsprechen

$$V_1: V_2 = (R_1^0/2\mu_1): (R_2^0/2\mu_2)$$
 17

Das ist aber ein Trugschluß, da in einer Probe stets der durchschnittliche Absorptionskoeffizient zum Tragen kommt nach

$$V_1: V_2 = (R_1^0/2\mu_{mi}): (R_2^0/2\mu_{mi}) = R_1^0: R_2^0$$
 18

Das ist in Formel (8) der Internationalen Tafeln nicht eigens betont, geht aber schon daraus hervor, daß in einem Gemisch die Eindringtiefe stets vom stärker absorbierenden Anteil bestimmt wird (z. B. in einer metallischen Matrix vom Metall neben einem wenig absorbierenden Silikat) und erst bei überragendem Anteil des schwächer absorbierenden Anteiles die größere Eindringtiefe desselben nach 1/2 µ Silikat zur Geltung kommt.

Der Faktor  $1/2\mu$  stellt ja eigentlich die Angabe der äquivalenten Eindringtiefe, des äquivalenten Volumens nach 4 dar, welches gleich stark wie die Probe (mit  $I_{mx}$ ) strahlen oder beugen würde, wenn die Absorption nicht in Betracht gezogen wird. Wohl ist diese Eindringtiefe für zwei reine Phasen verschieden groß und auch für Mischungen jeweils verschieden und kontinuierlich von der einen zur anderen je nach Anteil verlaufend, jedoch kommt beim Vergleich zweier Phasen in einer einzigen Probe stets nur ein einziger einheitlicher Mitteloder Mischwert zur Geltung, der sich beim Volumen- oder Gewichtsvergleich nach 17 aufhebt.

Das gilt in erster Linie auch für die Mengenmessung. Der Übergang auf die dort gesuchten Gewichtsanteile erfolgt durch Bezug auf die Gewichtseinheit, indem man den R<sup>0</sup>-Faktor je cm<sup>3</sup> durch  $\varrho$  teilt, was für die Gewichtsanteile G<sub>1</sub> und G<sub>2</sub> gibt

$$G_1:G_2=\,R_1^0/\,\rho_1:R_2^0/\,\rho_2=\,R_1:R_2 \eqno(19)$$

worin  $R_1$  und  $R_2$  im Gegensatz zu  $R^0$  die R-Faktoren für die Mengenmessung darstellen

Es soll also festgehalten werden, daß am Diffraktometer weder bei der Strukturbestimmung noch beim Mengenvergleich (bei der quantitativen Phasenanalyse in einer Probe) eine Absorptionskorrektur anzusetzen ist, wie oft angenommen wird und wie nicht eindeutig in den Internationalen Tafeln angegeben wird.

Allerdings muß man bei der Bestimmung von Maximalintensitäten einer Probe aus Mischungen darauf achten, daß man entsprechend dem wechselnden mittleren Absorptionskoeffizienten  $\mu_{mi}$  nicht linear vom Anteil einer Phase auf die mögliche Maximalintensität der alleinstehenden Probe schließen darf, denn für die einzelne Phase gilt ja der spezielle Absorptionskoeffizient der Phase für  $I_{mx}$  nach 7.

## Zum geometrischen Faktor

Eine ähnliche Bemerkung muß zum geometrischen Faktor gemacht werden, obwohl dabei die Mißverständnisse nicht so groß sind wie beim Absorptionsfaktor.

Es handelt sich um die sogenannten trivialen Faktoren nach (8), S. 58, die die Intensität bei Pulveraufnahmen und Vielkristallaufnahmen sowohl bei Debye-Scherrer-Aufnahmen als auch bei Messungen am Diffraktometer beeinflussen. Für beide gelten ja dieselben geometrischen Verhältnisse, da ja beim Diffraktometer lediglich der Film der Debye-Scherrer-Kamera durch das umlaufende Zählrohr ersetzt ist.

Zusätzlich befindet sich am Diffraktometer die Probe stets in Reflexionsstellung und gibt die gesamte Beugungsintensität der Rückstrahlung stets voll wieder. Das Stäbchen in der Debye-Scherrer-Kamera dagegen schattet die Reflexion besonders bei Metallen mit starker Absorption stark ab, so daß die Intensitäten zum Unterschied vom Diffraktometer nach dem sogenannten Absorptionsfaktor A nur teilweise wiedergegeben werden, wofür bei Metallen die einfache Funktion I' = Isin $\vartheta$  gilt und für teilweise durchlässige Proben (z. B. auch locker gemischte Pulver) eine mehr oder weniger komplexe Funktion nach (7). Das ist einer der Gründe für die Beliebtheit des Diffraktometers, da dieses die Maximalintensitäten nach 7 winkelunabhängig stets richtig wiedergibt.

Diese geometrischen Faktoren berücksichtigen nun die Dichte der Verteilung der Netzebenennormalen auf der Lagekugel und die Dichte des Reflexkreises, der den Film oder den Zähler schneidet. Sie betragen cos\u03d8 und 1/sin2\u03d8 und werden meist mit dem Lorentz-Polarisationsfaktor zusammengefa\u03d8t und gemeinsam angegeben, so da\u03d8 man sie gelegentlich aus dem Auge verliert.

Der reine gemeinsame Lorentz-Polarisationsfaktor LP beträgt nach den Internationalen Tafeln (7) II 268  $(1 + \cos^2 2\vartheta)/2\sin\vartheta$ .

Zusammen mit den geometrischen Faktoren G ergibt er einen gemeinsamen Faktor LPG, der in (7) als 4LP/sin tabelliert ist nach

$$4 \text{ LP/sin}\vartheta = (1 + \cos^2 2\vartheta) / \sin^2 \vartheta \cos \vartheta = 8 \text{ LPG}$$

Er wird in (7) II 314 unter Formel 7 und auf S. 266 für Debye-Scherrer-Aufnahmen angeführt. Für das Diffraktometer ist keine Angabe gemacht, jedoch ist bei Formel 8 auf Seite 314 beim ebenen Vielkristallblock derselbe Faktor LPG angesetzt, obwohl die Bezeichnung LPG nicht verwendet wird.

Bei der Bedeutung der Diffraktometrie für viele verwandte Fachgebiete ist dieses Fehlen eines deutlichen Hinweises für das Diffraktometer ein Mangel, und so wurde deswegen hier darauf näher eingegangen.

### Dank

Der Verfasser möchte nicht versäumen, den Kustoden am Joanneum, Herrn Dipl.-Ing. Dr. E. KRAJICEK und Herrn Dr. A. ALKER, für die Betreuung des schwierigen Manuskriptes zu danken, das ja den reinen Sammlerinteressen fernerliegt, für die vielen Benützer von Diffraktometeranlagen aus den verschiedensten Fachgebieten aber doch seine Bedeutung haben dürfte. Ebenso muß aber Herrn Prof. Dipl.-Ing. Dr. O. M. FRIEDRICH von der Montanistischen Hochschule Leoben für ständige Unterstützung und Beratung gedankt werden sowie auch den Herren Dir. Dr. E. KRAINER, Dr. W. SCHWARZ und Dipl.-Ing. GRÜNDLER von der Firma Böhler, die es dem Verfasser ermöglichten, im Rahmen seiner beruflichen Tätigkeit an der Versuchsanstalt und in der Physikalischen Prüfung dieser Firma die Verfahren zu entwickeln und zu erproben und dabei auch in die Tiefe zu gehen.

#### Literatur

(1) GLOCKER R. und Mitarbeiter, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Springer, Berlin, 1958, 1971.

(2) NEFF H., Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstrukturanalyse, R. Oldenbourg, München, 1962.

(3) MÜLLER E. A. W., Handb. d. zerstör. fr. Materialprfg., R. Oldenbourg, München, 1970 und Nachträge bis 1973. (4) EISENSTEIN A., An X-Ray Method for Measuring the Thickness in Thin Crystalline

Films, Journ. of Appl. Physics 17 (1946) XI, 874-878. (5) BIERWIRTH G., Siemens Z. 32 (1958), 365-371, Röntgenographische Betriebskontrolle weichnitrierter Werkstücke aus Stahl C 15.

(6) REGLER F., Metallwirtschaft 23 (1944), 284-286.

(7) International Tables for X-Ray Crystallography, I/1969, II/1967, III/1968, Kynoch Press, Birmingham, England.

(8) BIJVOET J. M., Kolkmeijer N. H. und Mac Gillavry C. H., Röntgenanalyse von Krystallen, Springer, Berlin, 1940.

## Druckfehlerberichtigung

## zur Hauptarbeit in Heft 1/73, S. 32-53, unter demselben Titel

S. 34, 3. Z. v. u., lies:  $1/d^2 = ...$ 

S. 42 u., füge die letzten beiden Absätze vom Kapitelende S. 43 oben als Tafelunterschrift zu Tafel 3 ein; trenne (0/0) und µ durch ein; lies I0

S. 45, Zeilenanfang unter Formel 13, lies: L<sub>0</sub>

- S. 45, 2. Z. v. u., lies zweimal  $L_0$ ; ergänze in Spalte 8 und 9:  $in^0/_0$  der stärksten Intensität (statt "in<sup>0</sup>/o")
- S. 47, 3 letzten Zeilen, lies: Jedoch wurden ... die beiden bekannten Kobaltphasen wieder . . .

S. 50, 4. Z. v. u., lies: n  $\lambda = 2dsin\vartheta$ 

S. 51, lies: a<sub>i</sub>, h<sub>i</sub>, X<sub>i</sub>, a<sub>2</sub>

S. 52, lies:  $\triangle_n$ ,  $\triangle_{xn}$ 

## Anschrift des Verfassers:

Dr. J. Robitsch, Pöglhof 1, A-8600 Bruck/Mur

## **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: 1974

Band/Volume: 41

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

Artikel/Article: Einige neue Ansätze zur Röntgenbeugung, im besonderen zur Rückstrahldiffraktometrie II. 2-11