

Die Radiale Häufigkeitsverteilung der Interferenzpunkte am Debye-Scherrer-Kreis

VON A. WAGENDRISTEL, H. EBEL UND P. JONKE

Institut für Angewandte Physik der Technischen Hochschule Wien, Österreich

(Eingegangen am 26. Juli 1967 und wiedereingereicht am 18. Dezember 1967)

In an attempt to describe quantitatively the distribution of X-ray diffraction maxima, previously treated on a mainly phenomenological basis by Andrews (chapter 20 of Peiser, Rooksby & Wilson: *X-ray Diffraction of Polycrystalline Materials*. London: Chapman & Hall, 1960), the radial frequency distribution of interference points on the Debye-Scherrer ring is treated theoretically. The results are discussed in relation to the Stephen & Barnes procedure for determining crystallite size and have been tested experimentally.

Einleitung

Da die röntgenographische Interferenzpunktstreuung bisher vorwiegend phänomenologisch behandelt wurde (Andrews, 1960), wird hier versucht, eine quantitative Beschreibung des Effektes zu geben. Dazu wird die radiale Häufigkeitsverteilung der Interferenzpunkte am Debye-Scherrer-Kreis theoretisch behandelt. Das Ergebnis wird im Zusammenhang mit dem Verfahren von Stephen & Barnes (1937) zur Bestimmung der Kristallitgröße diskutiert und experimentell überprüft.

In polykristallinen Stoffen sind die Kristallite hinsichtlich Volumen, Lage und kristallographische Orientierung statistisch verteilt. Die räumliche Intensitätsverteilung der an einer solchen Probe gebeugten Strahlung wird durch die Geometrie und die spektrale Intensitätsverteilung der einfallenden Strahlung, sowie die Verteilung der oben genannten Eigenschaften im erfassten Probenvolumen eindeutig bestimmt. Bei der photographischen Aufzeichnung wird das Interferenzbild ausserdem von der Gradation des Filmmaterials und der Belichtungszeit beeinflusst. Die Kenntnis der genannten Größen ermöglicht eine Berechnung der Schwärzungsverteilung des Interferenzbildes.

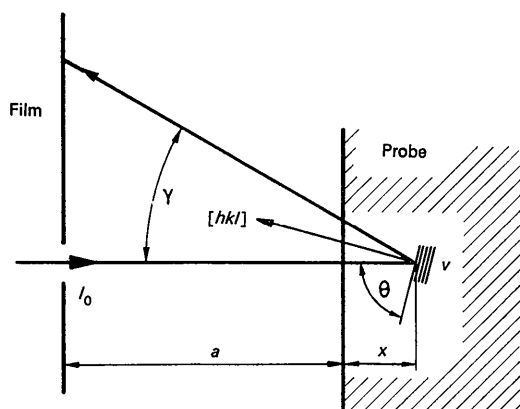


Fig. 1. Versuchsgeometrie.

Berechnung der Interferenzpunktzahl

Im Bereich linearer Kristallitgrößen bis etwa $10 \mu\text{m}$ ist die Energie der je Zeiteinheit an einem freiliegenden Kristalliten gebeugten Strahlung dem Kristallitvolumen v und der Intensität I_0 der einfallenden Strahlung proportional (Compton & Allison, 1963). Liegt der Kristallit in der Tiefe x von der Probenoberfläche, so gilt für die gebeugte Energie

$$E = I_0 \cdot \kappa \cdot v \cdot \exp(-\bar{\mu}x), \quad (1)$$

wobei κ das Beugungsvermögen der Volumseinheit bedeutet und im Falle einer Rückstrahlgeometrie gemäss Fig. 1

$$\bar{\mu} = \mu \cdot (1 - 1/|\cos 2\theta|) \quad (2)$$

gilt.

Der Kristallit wählt entsprechend seiner kristallographischen Orientierung aus dem Spektrum des einfallenden Strahlenbündels jene Wellenlänge aus, für welche er mit einer Netzebenenschar (hkl) die Bragg'sche Bedingung erfüllt. Es herrscht Zylindersymmetrie bezüglich der einfallenden Strahlung. Für alle möglichen Orientierungen des Netzebenenlotes $[hkl]$ ergibt sich eine räumliche Verteilung der gebeugten Energie $E(\gamma)$, welche durch die Winkelabhängigkeit von κ , die spektrale Intensitätsverteilung $I_0(\gamma)$ und die Divergenz der einfallenden Strahlung bestimmt wird. Zur Vereinfachung werden diese Einflüsse in I_0 zusammengefasst, sodass für die gebeugte Intensität

$$i(\gamma) = \kappa \cdot v \cdot I_0(\gamma) \cdot \exp(-\bar{\mu}x) \cdot (1/F) \quad (3)$$

zu setzen ist. $I_0(\gamma)$ ist demnach die Intensität jenes Teiles der Primärstrahlung, welche dem Kristalliten für einen Reflex in Richtung γ zur Verfügung steht, F bedeutet die Fläche des Reflexes.

$$F = \frac{(\Delta\gamma)^2 \cdot \pi \cdot a^2}{4 \cdot \cos^2\gamma} \quad (4)$$

Der Öffnungswinkel $\Delta\gamma$ des gebeugten Strahlenbündels wird durch die spektrale Intensitätsverteilung und die Divergenz der einfallenden Strahlung bestimmt.

Der Reflex ergibt einen erkennbaren Interferenzpunkt auf dem Film, wenn das Produkt aus seiner

Intensität i und der Belichtungszeit t grösser ist als die den gerade wahrnehmbaren Kontrast bestimmende Belichtung B_0 :

$$i \cdot t \geq B_0. \quad (5)$$

Daraus lässt sich mit Gl. (3) das Mindestvolumen des Kristalliten der Orientierung $\gamma/2$ und der Tiefe x für einen erkennbaren Interferenzpunkt errechnen:

$$v_{\min}(\gamma, x) = \frac{B_0 \cdot F \cdot \exp(\bar{\mu}x)}{t \cdot \kappa \cdot I_0(\gamma)}. \quad (6)$$

In der Probe möge eine Verteilung der Kristallitvolumina $\varphi(v) > 0$ für $v_1 < v < v_2$ vorliegen, weiters sei regellose Orientierung sowie gleiche Gitterkonstante der Kristallite vorausgesetzt. In das Winkelintervall $[\gamma, \gamma + d\gamma]$ fallen

$$z(\gamma)d\gamma = \int_{x=0}^{\infty} \int_{v_{\min}}^{v_2} \varphi(v) \cdot dv \cdot p \cdot \frac{A \cdot dx}{\bar{v}} \quad (7)$$

Interferenzpunkte. Der Term $p \cdot A \cdot dx/\bar{v}$ stellt die Zahl der im Volumelement $A \cdot dx$ (A bedeutet die Auftrefffläche der einfallenden Strahlung, \bar{v} das mittlere Kristallitvolumen) liegenden Kristallite mit dem Netzebenenlot im Intervall $\frac{1}{2}[\gamma, \gamma + d\gamma]$ bezüglich der einfallenden Strahlung. Die Wahrscheinlichkeit p für diese Orientierung ist mit dem Flächenhäufigkeitsfaktor m_{hkl} durch

$$p = \frac{1}{4} \cdot \sin(\gamma/2) \cdot m_{hkl} \cdot d\gamma \quad (8)$$

gegeben. Approximiert man $\varphi(v)$ durch eine Rechteckverteilung zwischen (v_1, v_2) so ergibt das Integral für $v_\gamma = v_{\min}(\gamma, x)|_{x=0} \leq v_1$

$$z(\gamma) \cdot d\gamma = \frac{A \cdot p}{\bar{v}(v_2 - v_1) \cdot \bar{\mu}} \left[v_2 \left(\ln \frac{v_2}{v_\gamma} - 1 \right) - v_1 \left(\ln \frac{v_1}{v_\gamma} - 1 \right) \right] \quad (9a)$$

und für $v_1 \leq v_\gamma \leq v_2$

$$z(\gamma) \cdot d\gamma = \frac{A \cdot p}{\bar{v} \cdot (v_2 - v_1) \cdot \bar{\mu}} \left[v_2 \left(\ln \frac{v_2}{v_\gamma} - 1 \right) + v_\gamma \right]. \quad (9b)$$

Damit kann mit Hilfe des Mittelwertsatzes die einer bestimmten Netzebenenschar (hkl) entsprechende Interferenzpunktzahl in einem gegebenen Intervall (γ_1, γ_2) errechnet werden. Bildet man die Differenz Y der Zahl der innerhalb eines bestimmten Winkelintervalls (γ_1, γ_2) liegenden Interferenzpunkte zweier Aufnahmen mit unterschiedlicher Belichtungszeit, so erhält man die von Stephen & Barnes (1937) angegebene Gleichung zur Bestimmung des Kristallitvolumens

$$\bar{v} = \frac{A \cdot m_{hkl} \cdot \cos \theta \cdot \Delta \theta}{2 \cdot \bar{\mu} \cdot Y} \ln(t_2/t_1). \quad (10)$$

Das Intervall $\Delta \theta = (\gamma_2 - \gamma_1)/2$ muss im Gültigkeitsbereich von Gl. (9a) gewählt werden, unterliegt jedoch

sonst keiner Beschränkung, da die Winkelabhängigkeit von v_γ herausfällt. Es kann daher die Interferenzpunktzählung ohne grossen Fehler über das gesamte Profil des aufgelösten $K\alpha$ -Dubletts erfolgen. In diesem Bereich kann $\cos \theta$ und $\bar{\mu}$ als konstant betrachtet werden.

Experimentelle Überprüfung

Die Bestimmung des Verlaufes von $I_0(\gamma)$ in Gl. (6) kann mit Hilfe einer unter gleicher Versuchsgeometrie hergestellten Aufnahme einer feinkristallinen, das Beugungsprofil jedoch nicht verbreiternden, Vergleichsprobe erfolgen. Für die in Richtung γ gebeugte Energie gilt

$$E(\gamma) = \int_0^{\infty} \kappa \cdot I_0(\gamma) \cdot \exp(-\bar{\mu}x) \cdot p \cdot A \cdot dx, \quad (11)$$

woraus für die Intensitätsverteilung

$$I(\gamma) = \frac{I_0(\gamma) \cdot \kappa \cdot \cos^2 \gamma \cdot A \cdot m_{hkl}}{16 \cdot \pi \cdot \bar{\mu} \cdot a^2 \cdot \cos(\gamma/2)} \quad (12)$$

folgt. Die Schwellbelichtung B_0 wird aus einer Aufnahme mit so kurzer Belichtungszeit t_0 bestimmt, dass das Maximum I_{\max} des Schwärzungsprofils gerade noch zu erkennen ist. Damit ergibt sich

$$v_\gamma = v_{\min}(\gamma, x)|_{x=0} = \frac{t_0 \cdot (\Delta \gamma)^2 \cdot A \cdot m_{hkl}}{t \cdot 64 \cdot \bar{\mu} \cdot \cos(\gamma/2) \cdot \{I(\gamma)/I_{\max}\}} \quad (13)$$

$I(\gamma)/I_{\max}$ stellt den normierten Verlauf des Vergleichsprofils dar und kann auf photometrischem Wege bestimmt werden. Für Reflexe, die von der charakteristischen Strahlung herrühren, kann mit der Breite der Spektrallinie $\Delta \lambda$ und dem Abstand d der beugenden Netzebene für den Öffnungswinkel $\Delta \gamma$ des gebeugten Strahlenbündels

$$\Delta \gamma = \frac{\Delta \lambda}{d \cdot \sin(\gamma/2)} \quad (14)$$

gesetzt werden.

Die folgende Tabelle zeigt eine Gegenüberstellung der errechneten Interferenzpunktzahlen mit den experimentell gefundenen Werten am Beispiel der (333, 511) Cu $K\alpha$ -Interferenz zweier Reinstaluminiumproben mit unterschiedlicher Kristallitgrösse. In diesem Fall ist mit der Summe der Flächenhäufigkeitsfaktoren $m = m_{511} + m_{333}$ zu rechnen, da die Zahl der Interferenzpunkte ebenfalls durch die Summe der 333 und 511 Reflexe gegeben ist. Die Bestimmung des mittleren Kristallitvolumens \bar{v} und der Halbwertsbreite der Volumverteilung B erfolgte nach Ebel (1965). Der Rechnung wurde eine zu \bar{v} symmetrische Rechteckverteilung der Breite B zugrundegelegt. Den photometrisch ermittelten Verlauf von $I(\gamma)$ veranschaulicht Fig. 2, in der auch die Intervalle für welche sowohl die Berechnung als auch die Zählung der Interferenzpunkte erfolgte, eingetragen sind.

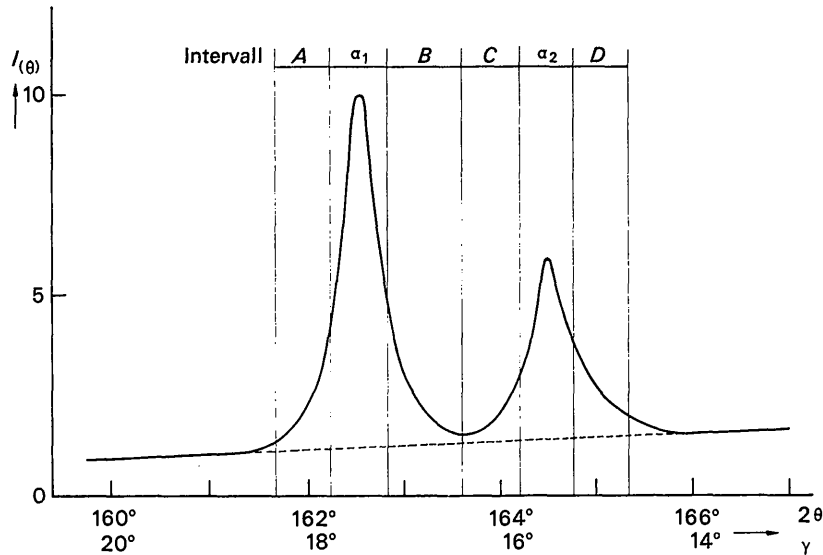


Fig. 2. Photometrisch ermitteltes Profil der (511)-Interferenz von feinkristallinem Reinstaluminium.

Probe	Intervall	Errechnete Interferenzpunktzahl	Gezählte Interferenzpunkte
$\bar{v} = 133 \mu\text{m}^3$ $B = 14 \mu\text{m}^3$	A	260	200
	α_1	652	742
	B	306	260
	C	238	200
	α_2	519	572
$\bar{v} = 344 \mu\text{m}^3$ $B = 270 \mu\text{m}^3$	D	229	183
	A	150	111
	α_1	293	408
	B	162	181
	C	135	110
	α_2	238	261
	D	127	53

Dies steht in Übereinstimmung mit Untersuchungen an Aluminium im Mikrostrahlbereich (Ebel, Radler & Wagendristel, 1968), wo nahezu keine Punkte an den Flanken auftreten, bei zunehmendem Kornwachstum jedoch immer mehr kleine Kristallite zu Gunsten grosser verloren gehen, wodurch die Reflexzahl an den Flanken zunimmt.

Die Grenzen der Interferenzpunktzählung werden nach oben durch die mangelhafte Auflösung der Debye-Scherrer-Kreise zufolge der Überlappung der Reflexe, nach unten durch die zunehmende statistische Streuung der Punktzahl bestimmt. Sie liegen bei etwa 20 und 800 Interferenzpunkten.

Herrn Prof. Lihl danken wir für sein förderndes Interesse.

Literatur

ANDREWS, K. (1960). In *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials*, PEISER, H. S., ROOKSBY, H. P. & WILSON, A. J. C. (s. Kapitel 20). London: Chapman and Hall.
 COMPTON, A. H. & ALLISON, S. K. (1963). *X-rays in Theory and Experiment*, S.414. New York: D. Van Nostrand Company.
 EBEL, H. (1965). *Z. Metallk.* **56**, 560.
 EBEL, H., RADLER, G. & WAGENDRISTEL, A. (1968). *Z. angew. Physik.* **29**, 464.
 STEPHEN, R. A. & BARNES, R. J. (1937). *J. Inst. Met.* **60**, 285.

Die Abweichung der errechneten Interferenzpunktzahl vom Zählergebnis speziell an den Profilflanken ist eine Folge der Approximation der Volumsverteilung $\varphi(v)$ durch eine Rechteckverteilung. Treten nämlich an Stelle einer Gleichverteilung im Intervall (v_1, v_2) wesentlich mehr kleinere Kristallite auf, so vermögen diese wohl noch einen Beitrag zur Reflexzahl im Interferenzmaximum, jedoch wegen der geringen Intensität $I_0(\gamma)$, die ihnen zur Beugung an die Flanken zur Verfügung steht, dort keine Interferenzpunkte zu liefern.