

Ein Röntgengoniometer mit visueller Beobachtung und seine Verwendung zur Bestimmung der Kristallorientierung

Von RUDOLF BODE und RICHARD MOCK

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Münster

(Z. Naturforschg. **10a**, 161—165 [1955]; eingegangen am 20. Januar 1955)

Herrn Professor Dr. Eugen Kappler zu seinem 50. Geburtstag gewidmet

Es wird ein Röntgengoniometer beschrieben, welches es gestattet, durch visuelle Beobachtung die Röntgenreflexe bekannter Netzebenen an eine Marke auf dem Leuchtschirm zu führen und sodann die Richtungswinkel der Netzebenen in bezug auf ein körperfestes Koordinatensystem direkt abzulesen. Mit Hilfe des Wulffschen Netzes lassen sich aus den gemessenen Netzebenenrichtungen durch einfaches Einzeichnen von Großkreisen die übrigen Kristallachsen finden. Nach dieser Methode wurde die Orientierung von Aluminium-Einzelkörnern von 2,5 mm Durchmesser in einem polykristallinen Vierkantstab sowie von Aluminium-Einkristallen bestimmt.

Bisherige Verfahren

Zur röntgenographischen Bestimmung der Orientierung von Einkristallen sind verschiedene Verfahren bekannt¹. Müller² verwendet z. B. monochromatische Strahlung für sein Drehkristallverfahren, bei dem die Probe in hinreichend vielen meßbaren Winkelschritten auf einem Spektrometertisch gedreht wird, während eine photographische Platte ebenfalls schrittweise verschoben wird. Zu jedem Schritt gehört die Aufnahme des Primärstrahles und die Aufnahme eines evtl. auftretenden Reflexes. Durch Ausmessen der auf der Platte auftretenden Winkel (zwischen der Transportrichtung der Platte und den Geraden durch die Reflexionspunkte und die dazugehörigen Auftreffpunkte des Primärstrahls) ergibt sich dann nach mancherlei Rechnung die Lage der Netzebenen, die eine Reflexion lieferten, in bezug auf ein körperfestes Koordinatensystem. In einer neueren Arbeit von Haworth³ wurden die Vorzüge der Goniometer von Weißenberg⁴ und Dawson⁵ zur vollständigen Orientierungsbestimmung⁶ bei der Konstruktion seiner Apparatur herangezogen. Hierbei trifft ein monochromatischer Strahl in der Achse eines zylindrischen Films auf die senkrecht

dazu stehende Drehachse. Die Probe wird wieder gedreht und der Film proportional zum Drehwinkel parallel zu seiner Achse verschoben. Ein größerer Mechanismus besorgt automatisch die Drehung der Probe, den Transport des Films und die Belichtung nach jedem Schritt. Von der reflektierten Strahlung gelangt nur solche auf den Film, die zu einem ausgeblendeten Debye-Scherrer-Kreis gehört. Zur Auswertung wird der Film ausgebreitet. Die Debye-Scherrer-Kreise gehen dabei in Geraden über, die je einem bestimmten Drehwinkel der Probe zuzuordnen sind, und die Reflexe lassen sich mit einem rechtwinkligen Koordinatensystem auswerten und auf die stereographische Projektion übertragen. Die Auswertung einer gewöhnlichen Drehkristallaufnahme zur Orientierungsbestimmung⁷ ist nur möglich, wenn die Probe äußerlich bereits durch kristallographische Merkmale die Möglichkeit bietet, eine bestimmte Gitterrichtung in die Drehachse zu bringen, was bei metallischen Proben im allgemeinen nicht der Fall ist. Von den Verfahren, die sich polychromatischer Strahlung bedienen, sei das von Groß⁸ genannt, bei dem die Probe sukzessive in andere Stellungen gebracht wird, bis sich schließlich ein Laue-Bild ergibt, das möglichst symmetrisch aufgebaut ist.

¹ Zusammenfassende Darstellungen siehe z. B.: E. Schmid u. W. Boas, *Kristallplastizität*, Berlin 1935; H. Schoeneck u. H. Verleger, *Metallwirtsch.* **18**, 576 [1939]; R. Glocker, *Materialprüfung mit Röntgenstrahlen*, Berlin 1949.

² A. Müller, *Proc. Roy. Soc. Lond. (A)* **105**, 500 [1924].

³ F. E. Haworth, *Rev. Sci. Instr.* **11**, 88 [1940].

⁴ K. Weißenberg, *Z. Phys.* **23**, 229 [1924].

⁵ W. E. Dawson, *Phil. Mag.* **5**, 756 [1928].

⁶ Siehe auch: W. P. Davey, *Phys. Rev.* **23**, 764 [1924]; J. Böhm, *Z. Phys.* **39**, 557 [1926]; O. Kratky, *Z. Kristallogr.* **72**, 529 [1930].

⁷ H. Mark, M. Polanyi u. E. Schmid, *Z. Phys.* **12**, 58 [1923].

⁸ R. Groß, *Zentralbl. Mineralogie* **1920**, 52.



Demgegenüber kommt das Verfahren von Schiebold und Sachs⁹ (wenigstens beim kubischen System) mit nur einer Laue-Aufnahme aus, wenn nur das Kristallsystem und die Kristallstruktur bekannt sind. Man geht dabei so vor, daß man das im allgemeinen unsymmetrische Laue-Diagramm in die stereographische Projektion überträgt und die Projektion durch „Umwälzen“ mit Hilfe des Wulffschen Netzes so lange dreht, bis ein dichtest belegter Zonenkreis (Großkreis der Projektion) auf den Grundkreis zu liegen kommt. Die Interferenzpunkte werden sodann mit Hilfe von Polfigur-schablonen indiziert, die die Lage der wichtigsten Flächenpole angeben, wenn jeweils eine wichtige kristallographische Zonenachse senkrecht auf der Zeichenebene steht. Die Orientierung kann dann angegeben werden in bezug auf ein Koordinatensystem, bestehend aus Primärstrahlrichtung und einer Richtung senkrecht dazu. Die zugehörigen Pole werden mitgewälzt und ihre Abstände von den mittels der Schablonen eingezeichneten wichtigsten kristallographischen Achsen können ausgemessen werden.

Allen genannten Methoden ist gemeinsam, daß sie sich der photographischen Platte bedienen und einen mehr oder minder großen Aufwand in apparativer, rechnerischer oder zeichnerischer Hinsicht erfordern.

Das in dieser Arbeit beschriebene Verfahren zeichnet sich hingegen dadurch aus, daß der photographische Zwischenprozeß ausgeschaltet wird, die Apparatur denkbar einfach ist, keine Rechenarbeit erforderlich ist und der ganze zeichnerische Aufwand in einem einfachen Durchpausen der Großkreise des Wulffschen Netzes besteht. Benötigt werden eine monochromatische Strahlungsquelle, das nachstehend beschriebene Goniometer und ein Wulffsches Netz. Ein Anwendungsbeispiel soll dies abschließend erläutern.

Prinzip der Meßmethode

Mit den heutigen Röntgenleuchtschirmen ist es möglich, auch Reflexe von Metallkristallen sichtbar zu machen, wie Lankes, Orlamünder und Wassermann¹⁰ bereits anführten und wie es von Mock¹¹ zur Einjustierung von Kristallen benutzt

wurde. Auf Grund dieser Tatsache wurde ein Goniometer entwickelt, das es gestattet, nach Heranführen eines Reflexes bekannter Indizierung an eine Marke auf dem Leuchtschirm unmittelbar die Lage der reflektierenden Netzebene in bezug auf ein körperfestes Koordinatensystem abzulesen. Durch Bestimmung der Lage einer weiteren Netzebene ist sodann die Orientierung eines kubischen Gitters festgelegt.

Bekanntlich gelangt ein ausgeblendetes Bündel des Primärstrahles nur dann an einer Netzebene, deren Abstand d sich aus den vorgegebenen Miller'schen Indizes (hkl) berechnen läßt, zur Reflexion, wenn die vorgegebene Wellenlänge λ und der Glanzwinkel Θ der Braggschen Beziehung $2 \cdot d \cdot \sin \Theta = n \cdot \lambda$ genügen. Daraus folgt, daß die Normale der betrachteten Ebene sich auf einem Kegel mit einem Winkel $(90 - \Theta)^\circ$ als halbem Öffnungswinkel befinden muß, wenn die Reflexion stattfindet. Unter diesen möglichen Lagen der Normalen läßt sich diejenige auszeichnen, die in einer horizontalen Ebene durch den horizontalen Primärstrahl liegt. In derselben Ebene befindet sich dann auch der reflektierte Strahl, um einen Winkel $2(90 - \Theta)^\circ$ vom Primärstrahl entfernt. Trifft umgekehrt der reflektierte Strahl unter dem vorberechneten Winkel $2(90 - \Theta)^\circ$ gegen den Primärstrahl in der Horizontalen auf eine Marke, so ist damit die Richtung der Netzebenenormalen vorgewählter Indizierung festgelegt. Diese Richtung wird als „raumfeste Bezugsrichtung“ eingeführt.

Bei einer stabförmigen Probe ist die Stabachse für die z -Achse eines körperfesten Koordinatensystems prädestiniert. Wird ferner eine beliebige Richtung senkrecht zur Stabachse auf der Probe durch eine Markierung als x -Achse festgelegt, so läßt sich irgendeine andere körperfeste Richtung durch eine Poldistanz ϑ , die von der z -Achse (mit $\vartheta = 0$) an zählt, und ein Azimut φ , das in der zur z -Achse senkrechten Ebene von der x -Achse (mit $\varphi = 0$) an zählt, beschreiben. Insbesondere gehört zur Normalen der Netzebene, die zur Reflexion gelangen soll, ein Wertepaar (ϑ, φ) , das es zu bestimmen gilt.

Nimmt die Probe zu Beginn der Messung irgendeine Lage zum Raume ein, so ist es möglich, durch Drehung um zwei nicht parallele Achsen die Netz-

⁹ E. Schiebold u. G. Sachs, Z. Kristallogr. **63**, 34 [1926].

¹⁰ J. Chr. Lankes, E. Orlamünder u. G. Wassermann, Z. Metallkde. **42**, 300 [1951].

¹¹ R. Mock, Dissertation, Münster 1954.

ebenennormale in die gewünschte raumfeste Bezugsrichtung zu bringen, damit die erwartete Reflexion stattfinden kann. Unter den praktisch denkbaren Drehmöglichkeiten: Drehung der Probe um ihre eigenen Achsen, Kippung der Probe um irgendeine horizontale Achse und Drehung der Probe um eine vertikale Achse, stellt sich nun eine bestimmte Kombination als besonders zweckmäßig heraus. Die Kombination ist nämlich so zu wählen, daß die Drehungen unabhängig voneinander ein eindeutiges Maß je für ϑ und φ darstellen. Das ist der Fall bei Drehung der Probe um die körperfeste z -Achse und Kippung der Probe um eine horizontale Achse senkrecht zur raumfesten Bezugsrichtung. Denkt man sich nämlich mit der Probe eine Polkugel verbunden, deren Nord- und Südpole die Durchstoßungspunkte der z -Achse sind, so wird bei jeder beliebigen Lage der Polkugel der Auftreffpunkt einer raumfesten Bezugsrichtung entlang eines Breitenkreises geführt, wenn die Polkugel sich um ihre eigene Achse dreht, und entlang eines Meridians, wenn die Kugel um eine Achse gekippt wird, die senkrecht zur Bezugsrichtung steht und die Polkugel im Äquator durchsticht. Die Bewegung auf dem Breitenkreis bedeutet aber eindeutige Messung von φ unabhängig von ϑ und die Bewegung auf dem Meridian bedeutet eindeutige Messung von ϑ unabhängig von φ . Wählt man alsdann die Vertikale als Ausgangslage der z -Achse und die raumfeste Bezugsrichtung als Ausgangslage der x -Achse, trifft also die raumfeste Bezugsrichtung zu Beginn der Messung die Polkugel auf dem Äquator an der Stelle $\varphi = 0$, so muß die Polkugel insgesamt um den Winkel φ in der negativen φ -Richtung um die eigene Achse gedreht und insgesamt um den Winkel $(90 - \vartheta)^\circ$ in der positiven bzw. $(\vartheta - 90)^\circ$ in der negativen ϑ -Richtung um die fest eingestellte Kippachse gekippt werden, bis der Auftreffpunkt der Bezugsrichtung relativ zur Polkugel an den Ort des Flächenpols der reflektierenden Netzebene gewandert ist. Bei Koinzidenz dieser beiden Punkte gelangt der reflektierte Strahl an die Marke des Röntgenschildes und ϑ sowie φ können direkt abgelesen werden.

Abb. 1 zeigt schematisch, wie sich der Mechanismus des Drehens und Kippens verwirklichen läßt durch eine äußere Gabel, die quer zur raumfesten Bezugsrichtung steht und in der sich eine innere Gabel um eine horizontale Achse senkrecht zur Bezugsrichtung meßbar kippen läßt. Senkrecht auf der inneren Gabel

steht dann die Probe, die man meßbar um die Körperachse drehen kann und die in Abb. 1 durch eine Polkugel symbolisiert wird.

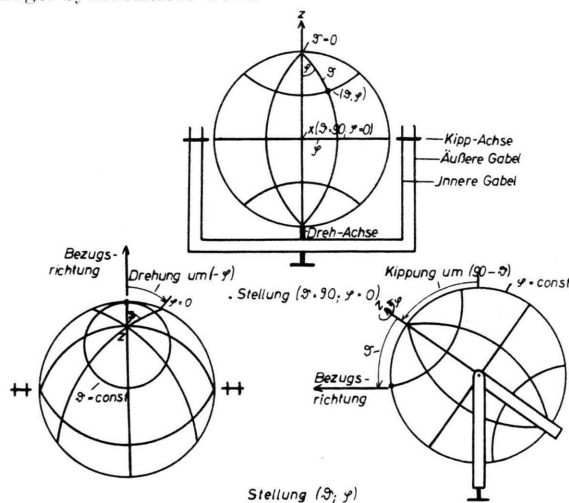


Abb. 1. Schema des Meßvorganges.

Man kann also mit dieser Anordnung die Probe um eindeutig meßbare Winkelpaare derart schwenken, daß schließlich die Normale der für die Reflexion vorgesehenen Netzebene mit der raumfesten Bezugsrichtung zusammenfällt. Der Meßvorgang besteht darin, die Probe so lange zu drehen und zu kippen, bis der Reflex an irgendeiner Stelle des Debye-Scherrer-Kreises auf dem Leuchtschirm erscheint, und sodann den Reflex durch weiteres Drehen und Kippen der Probe entlang des Kreises zu führen, bis er die Marke in der horizontalen Ebene erreicht hat.

Praktische Ausführung

Abb. 2 zeigt die praktische Verwirklichung dieses Meßprinzips. Man erkennt sofort die beiden Gabeln wieder. Die äußere Gabel, die auf einem Teilkreis steht, wird mit Hilfe eines senkrecht dazu stehenden Zeigers quer zur raumfesten Bezugsrichtung gestellt, so daß also der Zeiger um $(90 - \vartheta)^\circ$ von der optischen Achse entfernt ist, und dann festgeschraubt. Diese äußere Gabel trägt in Höhe des Primärstrahles die Achse, um die die innere Gabel gekippt werden kann. Der Winkel ϑ , der zum Kippwinkel komplementär ist, wird mittels des senkrecht zur inneren Gabel aufgebrachten Zeigers an einem Teilkreis abgelesen, der an dem hinteren Arm der äußeren Gabel befestigt ist. Mit der inneren Gabel ist fest ein weiterer Teilkreis verbunden zur Ablesung des Winkels φ , der durch Drehung der Probe um die eigene Achse gewonnen wird. Der dazu erforderliche Zeiger sitzt fest an dem Probenhalter, dessen konische Bohrung zur Aufnahme der Proben-

fassungen bestimmt ist. Die Probenfassungen tragen, gewissermaßen als x -Achse, einen seitlichen Stift, der beim Einsetzen der Fassungen in den Halter an einem entsprechenden Stift zum Anschlag gebracht wird und somit der Probe bezüglich φ eine definierte Lage verleiht. Unter dem letztgenannten Teilkreis ragt ein Handrad hervor, mit dem man den Probenhalter drehen und gleichzeitig die innere Gabel kippen kann.

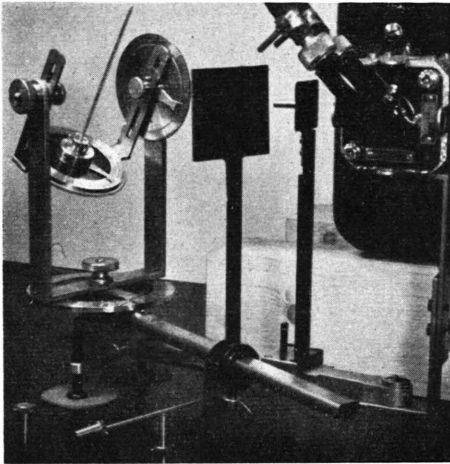


Abb. 2. Das Röntgengoniometer mit Fassungen für zylindrische Proben.

Eine Vorrichtung gestattet es, die innere Gabel länger oder kürzer zu machen, je nach der Stelle der Probe, die untersucht werden soll. Dieser ganze Aufbau steht auf einem Reiter der optischen Bank und wird durch einen Schwenkarm erweitert, der den Leuchtschirmhalter trägt und meßbar in die Richtung des reflektierten Strahls gedreht werden kann. Die optische Bank trägt ferner einen Reiter für den Halter des Blendenröhrchens und wird selbst getragen durch Befestigung am vierkantigen Oberteil des Röhrenschutzgehäuses zum benutzten Feinstruktur-Röntgenapparat „Müller Mikro 60“, dessen Generatorkessel zu diesem Zweck auf die Seite gelegt wird. Sämtliche Teilkreise können mit Nonius auf $\frac{1}{10}$ Grad abgelesen werden.

Ein Anwendungsbeispiel

Vorausgeschickt sei, daß die Anwendung des Goniometers nicht auf die Untersuchung von Einkristallen beschränkt ist. So wurde z. B. die vollständige Orientierung einzelner Körner von 2,5 mm Durchmesser in einem polykristallinen Vierkantstab bestimmt. Hierzu wurden die Nachbarkörner durch eine Folie abgedeckt.

Als Beispiel für eine vollständige Orientierungsbestimmung sei die Untersuchung an einem Aluminium-Einkristall, der durch Rekristallisation in einer drahtförmigen Probe gewachsen war, durch-

geführt. Die Röntgenapparatur lieferte $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung, und es wurde der (3 3 3)-Rückstrahlreflex wegen seiner hohen Intensität ausgewählt, ferner deshalb, weil die Lage der Oktaederebenen besonders interessierte. Die (1 1 5)-Reflexe treten zwar unter dem gleichen Glanzwinkel auf, doch sollte sich herausstellen, daß sie bei der Auswertung nicht stören, sondern im Gegenteil, wie wir gefunden haben, zur Aufzeichnung der restlichen Flächenpole in der stereographischen Projektion gute Dienste leisten. Der Intensität nach war zwischen (3 3 3)- und (1 1 5)-Reflexen nicht zu unterscheiden. Auf dem benutzten Leuchtschirm, den die Siemens-Reiniger-Werke freundlicherweise zur Verfügung gestellt hatten, waren die grünlichen Lichtflecken so kräftig, daß sie beim Scheine einer dunkelroten Glühlampe noch deutlich zu erkennen waren und somit bequem bis an die schwarze Marke auf dem Leuchtschirm geführt werden konnten. Bei derselben Beleuchtung wurden die Winkel an den Teilkreisen abgelesen, und es ergab sich, daß die Einstellung bis auf Zehntelgrade reproduzierbar war. Von den acht (1 1 1)- und vierundzwanzig (1 1 5)-Ebenen waren achtundzwanzig durch die Geometrie der Anordnung erreichbar. Die Koordinaten von den sechzehn zu einer Halbkugel gehörigen Ebenen wurden ermittelt und anschließend direkt in die stereographische Projektion übertragen. Abb. 3 zeigt die ausgewertete stereo-

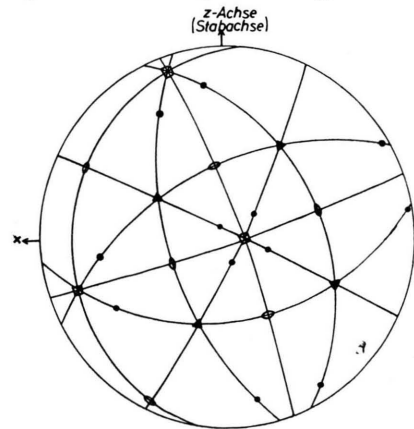


Abb. 3. Die gemessenen Flächenpole (1 1 1) und (1 1 5) (Dreiecke und Kreise) sowie die durch Zeichnung gewonnenen Flächenpole (1 0 0) und (1 1 0) (Quadrate und Zweiecke).

graphische Projektion und auf ihr die gefundenen drei- und einzähligen Kristallachsen. Das Stereogramm sieht aus wie ein in die Projektion übertragenes Laue-Diagramm mit einer Auswahl von

Flächenpolen bestimmter Indizierung. Die Winkelzählung beginnt am Nordpol mit $\vartheta=0$ und an der linken Seite des Äquators mit $\varphi=0$. Die Unterscheidung der (1 1 1)- von den (1 1 5)-Richtungen sowie die Einzeichnung der Großkreise, deren Schnittpunkte die restlichen Kristallachsen liefern, wurde durch folgende Tatsachen leicht gemacht:

1. Jeder (1 0 0)-Pol ist von vier (1 1 5)-Polen umgeben, die untereinander den Abstand von $22^\circ 11'$ (bzw. von $31^\circ 35'$ in der Diagonalen) und gegen den (1 0 0)-Pol in der Mitte den Abstand von $15^\circ 47'$ besitzen.

2. Je zwei (1 0 0)-Pole, zwei (1 1 0)-Pole, vier (1 1 1)-Pole und vier (1 1 5)-Pole liegen auf einem Zonenkreis, der einen [1 1 0]-Pol als Zonenachse hat. (Die Hälfte davon erscheint auf der Projektion.)

3. Je vier (1 0 0)-Pole und vier (1 1 0)-Pole liegen auf einem Zonenkreis, der einen [1 0 0]-Pol

als Zonenachse hat. (Die Hälfte davon erscheint auf der Projektion.)

Als Schnittpunkte der Großkreise ergaben sich die Normalen der Würfel- und Dodekaederebenen.

Somit war die Lage sämtlicher wichtigen Netzebenenormalen in bezug auf ein körperfestes Koordinatensystem angegeben, d. h. die Orientierung des Einkristalls war vollständig bestimmt.

Man kommt natürlich i. a. mit weniger Meßwerten aus. So wurden in praktischen Fällen jeweils etwa acht Reflexe ausgemessen. Hierfür und für die dargestellte einfache Weise der vollständigen Orientierungsbestimmung benötigt man dann bei einiger Übung insgesamt rund eine halbe Stunde Zeit.

Wir danken Herrn Professor Dr. E. Kappler für die Bereitstellung der Institutsmittel. Unser Dank gebührt auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Überlassung der Röntgenapparatur.

NOTIZEN

Die elektrostatische Methode und das kombinierte Näherungsverfahren

Von H. Preuß

Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. **10a**, 165—166 [1955]; eingeg. am 28. Januar 1955)

Von Hurley¹ wurde vor einiger Zeit die elektrostatische Methode zur Berechnung von chemischen Bindungsenergien und -abständen diskutiert. Die auf einen Kern *a* eines zweiatomigen Moleküls wirkende Kraft \mathfrak{K}_a ergab sich dort zu

$$\mathfrak{K}_a = \frac{\mathfrak{R}}{R^3} - \int \frac{\mathbf{r}_a}{r_a^3} \varrho d\tau \quad (1)$$

mit *R* als Kernabstand (\mathfrak{R} =Vektor) und r_a , \mathbf{r}_a als Abstand und Vektor des Integrationspunktes vom Kern *a*. Die Dichteverteilung ϱ wurde aus der normierten Gesamtmolekülfunktion ψ durch

$$\varrho = \sum_i \int \psi \psi^* d\tau_i \quad (2)$$

erhalten, indem im *i*-ten Integral über alle Koordinaten der Elektronen außer denen des *i*-ten integriert wird. Der erste Term in (1) stellt die Abstoßungskraft der Kerne dar.

Dieses Verfahren gestattet eine allgemeinere Formulierung für die auf den Kern *a* in Richtung der Kernverbindungsline wirkende Kraft K_a

$$K_a = \frac{1}{R^2} - \int \frac{\partial V(r_a)}{\partial r_a} \cos \vartheta_a \varrho d\tau, \quad (3)$$

wobei ϑ_a der Winkel zwischen \mathbf{r}_a und \mathfrak{R} ist und $V(r_a)$ das Potential des Kerns *a* bedeutet.

Im Gleichgewichtsfall des Moleküls ist $K_a=0$ für $R=R_0$ und die Bindungsenergie *E* ergibt sich zu

$$E = \frac{1}{R_0} - \int_{R_0}^{\infty} \int \frac{\partial V(r_a)}{\partial r_a} \cos \vartheta_a \varrho d\tau dR. \quad (4)$$

Die Vorteile dieser Methode bestehen im alleinigen Auftreten von Überlappings- und Übergangsintegralen². Zur Aufstellung der Dichte ϱ muß allerdings schon eine gewisse Kenntnis über ψ vorliegen. Der Zusammenhang dieses Berechnungsverfahrens mit anderen Methoden ist von Hurley¹ ausführlich behandelt worden.

Hier soll nur darauf hingewiesen werden, daß diese Methode eine Erweiterung auf Vielelektronensysteme mit Hilfe des kombinierten Näherungsverfahrens³ gestattet. Im letzten wird die geforderte Orthogonalität der Eigenfunktionen der Valenzelektronen auf denen der Rumpfelektronen durch eine Zusatzkraft ersetzt,

¹ A. C. Hurley, Proc. Roy. Soc. (A) **226**, 170, 179, 193 [1954].

² Bezüglich der Integralbezeichnungen s. z. B. H. J. Kopineck, Z. Naturforschg. **5a**, 420 [1950].

³ H. Hellmann, J. chem. Phys. **3**, 61 [1935]; Acta Physicochimica URSS **1**, 913 [1935].