

Kritische Betrachtungen zur röntgenographischen Kristallit-Größenbestimmung durch Interferenzpunktzählung

A. WAGENDRISTEL, H. EBEL und K. BARTSCH

Institut für Angewandte Physik der Technischen Hochschule Wien
Vorstand: o. Prof. Dr. F. LIHL

(Z. Naturforsch. 23 a, 535—539 [1968]; eingegangen am 12. September 1967)

Es werden die systematischen und statistischen Fehler bei der Ermittlung der Kristallitvolumina nach STEPHEN und BARNES sowie nach EBEL behandelt. Außerdem wird eine vereinfachte Variante der erstgenannten Methode, welche im Gegensatz zu dieser nur eine Aufnahme erfordert, aufgezeigt. Aus einer Gegenüberstellung der drei Verfahren ergeben sich ihre zweckmäßigen Anwendungsbereiche.

Zahl und Schwärzung der Interferenzpunkte auf einem Debye-Scherrer-Kreis gestatten eine Bestimmung des mittleren Kristallitvolumens, sowie der Halbwertsbreite der Volumsverteilung der kohärent streuenden Gitterbereiche in dem vom einfallenden Röntgen-Strahlenbündel erfaßten Probenvolumen. Ein Vergleich der Verfahren sowie eine Erörterung der Fehlermöglichkeiten ist Gegenstand der folgenden Betrachtungen.

1. Das Verfahren von Stephens und Barnes¹

a) Prinzip

Das mittlere Kristallitvolumen \bar{v} in einer Probe bestimmt die Zahl der Kristallite in dem von der einfallenden Strahlung erfaßten Volumen und damit — regellose Kristallitorientierung vorausgesetzt — die Zahl der Einzelreflexe, welche auf einem bestimmten Debye-Scherrer-Kreis (hkl) liegen. Das erfaßte Probenvolumen V ist durch den Querschnitt des Strahlenbündels F auf der Probenoberfläche und dessen Eindringtiefe x festgelegt. Da die Intensität mit zunehmendem Abstand der beugenden Kristallite von der Probenoberfläche exponentiell abnimmt und die Filmschwärzung dem Produkt aus Intensität und Belichtungszeit t proportional ist, wird die Eindringtiefe durch die Schwärzung der gerade noch wahrnehmbaren Interferenzpunkte definiert. Die Rechnung kann nur unter der Annahme eines einheitlichen Kristallitvolumens $v = \bar{v}$ ausgeführt werden und ergibt

$$V = \frac{1}{\bar{\mu}} F \ln(kt). \quad (1)$$

k ist ein Proportionalitätsfaktor. Für $\bar{\mu}$ gilt im Falle einer Geometrie gemäß Abb. 1

$$\bar{\mu} = \mu \left(1 - \frac{1}{|\cos 2\Theta|} \right). \quad (2)$$

Damit erhält man für die Interferenzpunktzahl mit der Wahrscheinlichkeit p für beugungsgünstige Kri-

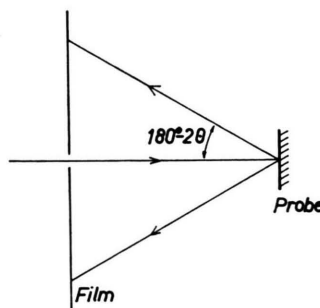


Abb. 1. Geometrie der Meßanordnung.

stallitlagen

$$Z = p \frac{F \ln(kt)}{\bar{\mu} \bar{v}}. \quad (3)$$

Der Faktor k kann durch die Bildung der Differenz Y der Interferenzpunkte zweier unterschiedlich belichteter Aufnahmen eliminiert werden.

$$Y = Z_2 - Z_1 = p \frac{F \ln(t_2/t_1)}{\bar{\mu} \bar{v}}. \quad (4)$$

Für p gilt mit dem Häufigkeitsfaktor H der beugenden Netzebenen und dem Öffnungswinkel $\Delta\Theta$ des auf den Kristallit auffallenden Strahlenbündels

$$p = \frac{1}{2} \cos \Theta \Delta\Theta H, \quad (5)$$

woraus mit Gl. (4) der von STEPHEN und BARNES angegebene Ausdruck

$$\bar{v} = \frac{H F \cos \Theta \Delta\Theta \ln(t_2/t_1)}{2 Y \bar{\mu}} \quad (6)$$

und die Kantenlänge der kubisch gedachten Kristallite

¹ R. A. STEPHEN u. R. J. BARNES, J. Inst. Metals 60, 285 [1937].



$$\bar{A} = \sqrt[3]{\frac{H F \cos \Theta \Delta \Theta \ln(t_2/t_1)}{2 Y \bar{\mu}}} \quad (7)$$

folgt.

Diese Gleichung kann auch auf anderem Wege hergeleitet werden². Dabei zeigt sich, daß die Voraussetzung eines einheitlichen Kristallitvolumens nicht notwendig ist, sondern daß \bar{v} tatsächlich das mittlere Kristallitvolumen darstellt.

b) Fehler

Die Zahl der Interferenzpunkte unterliegt den Gesetzen der Statistik und schwankt daher von Bereich zu Bereich in der Probe. Ursache hierfür ist das statistische Auftreten von beugungsgünstig orientierten Kristalliten. Diese Schwankungen können durch die Wahrscheinlichkeitsverteilung für das Auftreten der Reflexzahl Z

$$W(Z) = \binom{n}{Z} p^Z (1-p)^{n-Z} \quad (8)$$

mit $n = V/\bar{v}$ beschrieben werden. Das mittlere Schwankungsquadrat

$$\sigma^2 = n p (1-p) = Z \quad (9)$$

ist mit zu einem mittleren relativen Fehler in der Interferenzpunktzahl von $1/\sqrt{Z}$ verknüpft.

Bedingt durch die schlechte Erkennbarkeit der schwächsten Interferenzpunkte und deren teilweise Überlappung bei großen Reflexzahlen entsteht außerdem ein Fehler beim Zählen. Um Aussagen über dessen Größe in Abhängigkeit von der Zahl Z machen zu können, wurde die Standardabweichung von zwölf Zählungen je Aufnahme ermittelt. Für diese Versuchszahl stimmt der Mittelwert und die Streuung bereits sehr gut mit dem Mittelwert und der Streuung der Wahrscheinlichkeitsverteilung des Zählergebnisses überein. Da die Zählung auf zwei unterschiedlich belichteten Aufnahmen erfolgt, setzt sich die Gesamtstreuung der Punktdifferenz aus den Streuungen der Zählergebnisse und der beugungsgünstig orientierten Kristallite zusammen. Sie ist in Abb. 2 als Funktion der Interferenzpunktzahl wiedergegeben. Als Parameter wurde die Punktzahl Z_2 der länger belichteten Aufnahme gewählt. Der relative Fehler in Y , der wegen

$$\frac{dv}{v} = - \frac{dY}{Y} \quad (10)$$

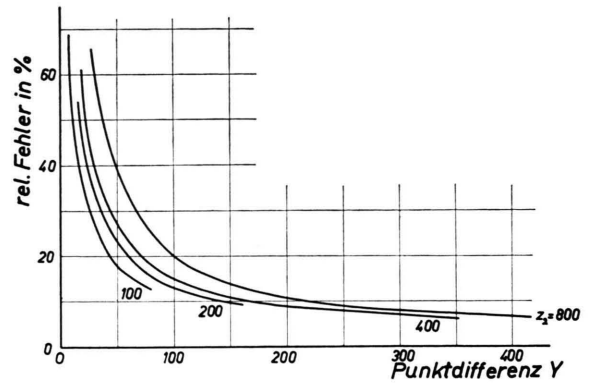


Abb. 2. Statistische Fehler in der Interferenzpunktzahl.

direkt in das Resultat eingeht, kann demnach nur bei genügend großen Punktdifferenzen klein gehalten werden. Als günstig erweisen sich Punktdifferenzen von 70 bis 300 bei etwa 400 Punkten der länger belichteten Aufnahme, wobei die Auflösungsgrenze bei 10 Punkten je mm^2 liegt. Diese Bedingung kann durch die Wahl entsprechender Kollimatordimensionen und Belichtungszeiten in einem Korngrößenbereich von etwa $1,5 \mu\text{m}$ bis $30 \mu\text{m}$ erfüllt werden. Ein systematischer Fehler wird durch die höhere Schleierschwärzung der länger belichteten Aufnahme hervorgerufen. Diese mindert den Kontrast, wodurch die schwächsten Interferenzpunkte teilweise für die Zählung verlorengehen können. Das Verfahren liefert daher zu große Kristallitvolumina (s. Tab. 1).

2. Vereinfachtes Verfahren von Stephen und Barnes

a) Prinzip

Wie aus dem Schwarzschildschen Gesetz für die Filmschwärzung hervorgeht, kann das Verhältnis der Belichtungszeiten durch ein Verhältnis unterschiedlicher Primärintensitäten ersetzt werden. Hierzu eignet sich das Intensitätsverhältnis der Linien des K_α -Dubletts, welches bekanntlich genau zwei beträgt. Wegen der Auflösung des Dubletts im Rückstrahlbereich ist dabei nur eine Aufnahme notwendig. Mit der Differenz Y der Interferenzpunkte des K_{α_1} -Kreises und des K_{α_2} -Kreises gilt

$$\bar{v} = \frac{H F \cos \Theta \Delta \Theta \ln 2}{2 Y \bar{\mu}} \quad (11)$$

Der Unterschied der beiden Bragg-Winkel kann vernachlässigt werden.

² A. WAGENDRISTEL, H. EBEL u. P. JONKE, Acta Cryst., im Druck.

b) Fehler

Für den Zählfehler gilt das im vorigen Abschnitt gesagte, während der Fehler infolge der Streuung der Zahl beugungsgünstig liegender Kristallite gesondert behandelt werden muß. Da die Interferenzpunkte der beiden Beugungskreise von verschiedenen Kristalliten herrühren, gilt für die Summenstreuung

$$\sigma^2 = Z_1 + Z_2 \quad (12)$$

gegenüber Gl. (9) bei dem ursprünglichen Verfahren. Der Mindestfehler liegt mit 10% etwas höher als bei diesem. Im Sinne eines möglichst geringen Fehlers soll die Belichtungszeit so kurz gewählt wer-

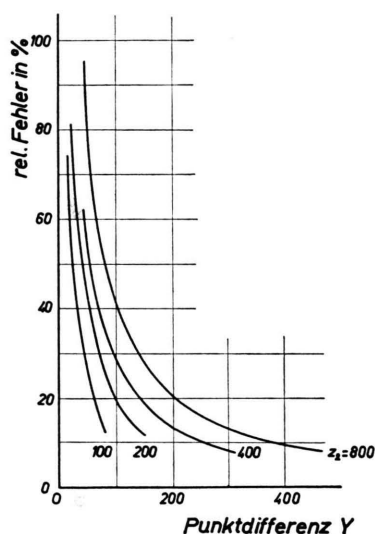


Abb. 3. Statistische Fehler in der Interferenzpunktzahl beim vereinfachten Verfahren von STEPHEN und BARNES.

den, daß sich die Punktzahl des K_{α_1} -Kreises Z_2 nur wenig von der Punktdifferenz Y , die wegen des vorgegebenen Intensitätsverhältnisses von der Belichtungszeit unabhängig ist, unterscheidet.

Da bei dieser Methode kein Unterschied im Grundschleier auftritt, fehlt der systematische Fehler des ursprünglichen Verfahrens.

3. Methode von Ebel³ zur Bestimmung der Verteilungsparameter der Kristallvolumina

a) Prinzip

Die Volumabhängigkeit des Beugungsvermögens einerseits und die Absorption der Strahlung in der

Probe andererseits bestimmen die Intensität der an einem Kristalliten gebeugten Strahlung. Daher kann aus der Häufigkeitsverteilung der Interferenzpunkte bestimmter Schwärzung auf die Häufigkeitsverteilung der Kristallitvolumina im bestrahlten Probenbereich geschlossen werden. Diese wird für die Rechnung als Cauchy-Verteilung mit dem Mittelwert \bar{v} und der Halbwertsbreite B_v vorausgesetzt:

$$N(v) = \frac{2}{\pi \bar{v} B_v} \cdot \frac{1}{1 + (2/B_v)^2 \cdot (v - \bar{v})^2} \quad (13)$$

Im absorptionsfreien Fall ist demnach die Häufigkeitsverteilung der Reflexintensitäten ebenfalls durch eine Cauchy-Verteilung

$$N(i) = \frac{2}{\pi \bar{i}_0 B_i} \cdot \frac{1}{1 + (2/B_i)^2 \cdot (i - \bar{i}_0)^2} \quad (14)$$

gegeben. Unter Berücksichtigung der Absorption liefert die Rechnung

$$n(i) = \frac{p F}{\pi \bar{\mu} \bar{v}} \cdot \frac{\frac{1}{2} \pi - \arctg(2/B_i)(i - \bar{i}_0)}{i} \quad (15)$$

für die Verteilung der Reflexintensitäten. Aus ihrem Verlauf kann sowohl \bar{v} als auch B_v ermittelt werden: Es ist

$$\bar{v} = \frac{p F}{2 \bar{\mu} \bar{i}_0 n(\bar{i}_0)} \quad (16)$$

und im Falle eines linearen Zusammenhanges zwischen der gebeugten Intensität und dem Kristallitvolumen, also bis etwa 20 μm Kristallitdurchmesser

$$B_v = - \frac{4 n(\bar{i}_0) \bar{v}}{\pi \frac{dn(i)}{di} \Big|_{i=\bar{i}_0} \cdot \bar{i}_0} \quad (17)$$

\bar{i}_0 stimmt mit guter Genauigkeit mit der Ordinate des steileren Wendepunktes von $n(i)$ überein, ist also leicht zu ermitteln. Der Übergang auf lineare Kristallitdimensionen, der wegen der nicht definierten Gestalt der Kristallite von vornherein problematisch ist, kann in diesem Fall nur für schmale Volumverteilungen vorgenommen werden.

$$\bar{A} = \sqrt[3]{\bar{v}} \quad (18)$$

$$\text{und} \quad B_A = B_v/3 \bar{A}^2. \quad (19)$$

Die experimentelle Bestimmung von $n(i)$ erfolgt mittels unterschiedlich belichteter Kontaktkopien der Rückstrahlaufnahme. Im Gegensatz zu dem ursprünglich angegebenen Zusammenhang zwischen der Filmschwärzungs- und der Reflexintensität i

$$s = \gamma \lg(i T) - \lg D \quad (20)$$

³ H. EBEL, Z. Metallk. 56, 560 [1965].

(γ und D sind Konstanten, T ist die Belichtungszeit der Rückstrahlaufnahme) vermag die Beziehung

$$s = \gamma i T + s_0 \quad (21)$$

(s_0 = Schleierschwärzung) den Verlauf der Schwärzungskurve in einem weiten Bereich besser zu beschreiben (Abb. 4). Auf Kontaktkopien verschiede-

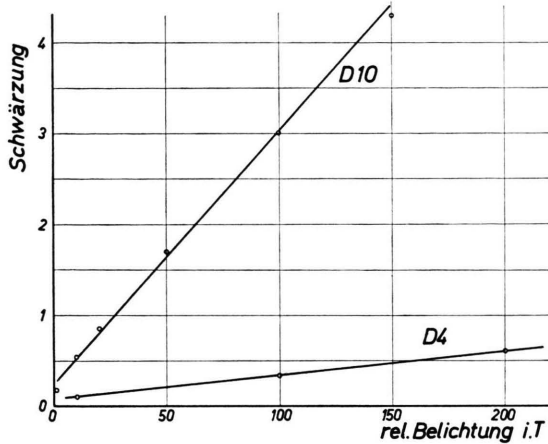


Abb. 4. Schwärzungsverlauf verschiedener Filmtypen (Agfa Gevaert Strukturix D 10 und D 4).

ner Belichtungszeit t sind somit jene Interferenzpunkte vom Untergrund zu unterscheiden, welche von einer Intensität herrühren, die größer als

$$i = \frac{1}{\gamma T} \lg(t/t_0) \quad (22)$$

ist. t_0 ist jene Kopierzeit, bei der die Untergrundschwärzung des Films auf der Kopie gerade schwarz erscheint. Es gilt somit

$$\lg(t/t_0) = C i. \quad (23)$$

Die Zahl der Interferenzpunkte auf den Kopien in Abhängigkeit von $\lg(t/t_0)$ stellt die Integralfunktion von $n(i)$ dar. Aus ihr erhält man durch graphisches Differenzieren die gesuchte Verteilung.

b) Fehler

Abb. 5 zeigt den statistischen Fehler der Interferenzpunktzahl, der sich wie früher aus dem Zählfehler und der Streuung der beugenden Kristallite zusammensetzt. Während ersterer durch zwölfmaliges Zählen der Interferenzpunkte auf den Kontaktkopien bestimmt wurde, gilt für die Streuung der Kristallitzahl wieder $1/\sqrt{Z}$.

Die Auswirkung dieser Fehler auf die Verteilung $n(i)$ möge Abb. 6 veranschaulichen. Der in den ein-

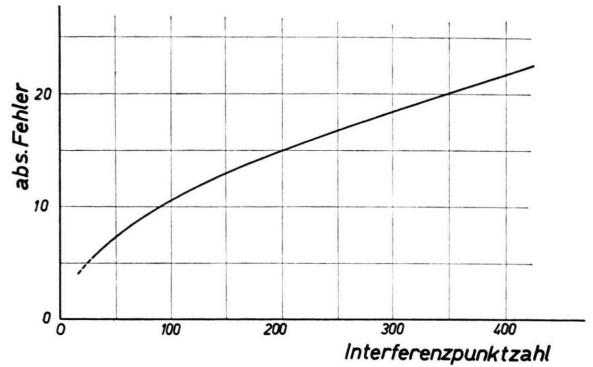


Abb. 5. Statistische Fehler der Interferenzpunktzahl auf Kontaktkopien.

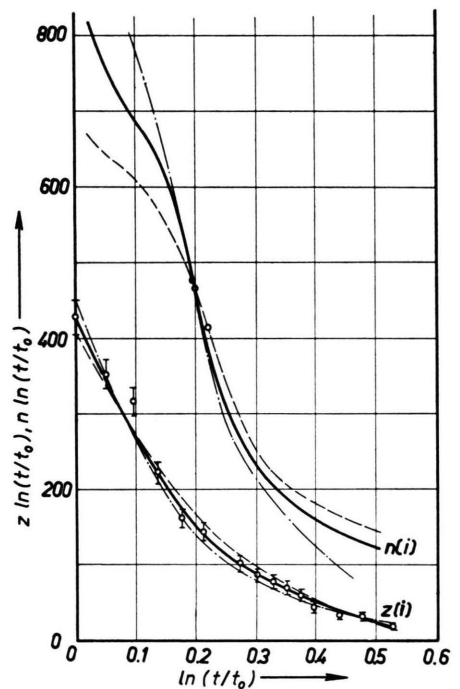


Abb. 6. Abweichung der Häufigkeitsverteilung $n(i)$ der Reflexintensitäten bedingt durch die Streuung der Punktzahl.

zelnen Meßwerten $Z(i)$ eingezeichnete Streubereich bestimmt zwei Grenzkurven. Die diesen Grenzkurven entsprechenden Verteilungskurven $n(i)$ zeigen wesentlich größere Unterschiede. Trotzdem wird das mittlere Kristallitvolumen dadurch kaum beeinflusst, da sich mit \bar{i}_0 auch $n(\bar{i}_0)$ ändert, während in der Halbwertsbreite der Volumverteilung mit Fehlern bis 50% gerechnet werden muß. Andererseits bewirken Fehler bei der Bestimmung der Kopierzeit t_0 eine Parallelverschiebung der Kurven, die einen Fehler im mittleren Kristallitvolumen zur Folge hat.

Man erhält beispielsweise um rund 30% niedrigere Werte, wenn Photopapiere mit sehr steiler Gradation verwendet werden. In diesem Fall ist eine genaue Bestimmung von t_0 möglich.

4. Vergleich der Verfahren

Tab. 1 gibt eine Gegenüberstellung der linearen Kristallitdimension, die unter Anwendung der drei Verfahren an verschiedenen Aluminiumpulverproben erhalten wurden.

Verfahren von STEPHEN und BARNES		Verfahren von EBEL
normal	vereinfacht	
8,2 μm	8,0 μm	7,2 μm
8,8 μm	8,0 μm	7,1 μm
9,0 μm	9,0 μm	7,2 μm
10,6 μm	10,6 μm	9,5 μm
12,9 μm	12,6 μm	12,5 μm

Tab. 1.

Alle drei Verfahren eignen sich bisher nur für Proben ohne Vorzugsorientierung mit Kristallitdimensionen von 2 μm bis 30 μm . Die einfachste Möglichkeit zur Kristallitgrößenbestimmung stellt die vereinfachte Methode von STEPHEN und BARNES dar.

Zeit- und Materialaufwand sind in diesem Fall am geringsten. Sie liefert jedoch unsichere Werte bei kleinen Interferenzpunktzahlen. Im Falle grobkristalliner Stoffe ist demnach das ursprüngliche Verfahren vorzuziehen. Da das Verfahren von EBEL gegenüber den beiden ersten einen wesentlich höheren Zeitaufwand erfordert, wird man es nur in jenen Fällen anwenden, in denen auch die Breite der Volumverteilung von Interesse ist.

Abschließend sei bemerkt, daß der Übergang vom Kristallitvolumen zum Kristallitdurchmesser eine Verringerung der Fehler auf etwa ein Drittel mit sich bringt, so daß im Grunde genommen alle drei Verfahren befriedigende Resultate liefern.

Herrn Prof. Dr. F. LIHL danken wir für sein förderndes Interesse.