

Linienprofilanalyse von Röntgen-Weitwinkelreflexen mittels Fourier-Transformation zur Bestimmung von Mikrospannungen und parakristallinen Störungen

W. Vogel, J. Haase und R. Hosemann

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforsch. **29a**, 1152–1158 [1974]; eingegangen am 24. Mai 1974)

*Analysis of X-Ray Line Profiles for Microstrains and Paracrystalline Distortions
by Fourier Transformation*

Many synthetic and biopolymers are paracrystalline. The same holds for some catalysts, graphites and semiconductors. This can be proved directly by diffraction patterns, the integral widths being proportional to $(\sin \vartheta)^2$ for the higher orders of reflection of the same net plane. To test this, three orders of reflections must be observable. Warren, on the other hand, has shown that microstrains with a Gaussian distribution can directly be calculated from the line profiles of only two reflections by Fourier-Transformation. His method is expanded here to other types of microstrains and to paracrystalline distortions by carefully taking into account a termination effect. Examples are given for turbostratic graphite, linear polyethylene and annealed polybutene I. They demonstrate how useful this method is for distortion analysis.

Einleitung

Eine Fülle von Ergebnissen aus Röntgen-Weit- und Röntgen-Kleinwinkeluntersuchungen an unterschiedlichen Stoffklassen deutet darauf hin, daß parakristallin gestörte Strukturen weit verbreitet sind¹. In vielen Fällen ist es jedoch bisher unmöglich gewesen, parakristalline Störungen als solche eindeutig zu identifizieren. So fordert die Theorie des Parakristalls² eine Verbreiterung der Röntgen-Weitwinkelreflexe, die proportional zum Quadrat der Reflexordnung p ist, währenddem Spannungen zu einer zu p proportionalen Linienverbreiterung führen^{3, 4}. Zwischen diesen beiden Gitterstörungsarten kann also nach der Breitenmethode nur dann unterschieden werden, wenn mindestens 3 Reflexordnungen ein und derselben Netzebenenschar auswertbar sind. Das ist jedoch, vor allem bei Pulverdiagrammen von Hochpolymeren, im allgemeinen nicht der Fall. Zwar wurde ein Verfahren angegeben, das es gestattet, parakristalline Störungen in einem orthorhombischen Gitter (z. B. Polyäthylen) durch Vergleich verschiedener Netzebenenscharen nachzuweisen, wenn eine genügende Anzahl von Reflexen ausgewertet werden kann⁵, doch verbieten die genannten Voraussetzungen sowie die begrenzte Meßgenauigkeit eine allgemeine Anwendung desselben.

Die Linienprofilanalyse mittels Fourier-Transformation nach Warren und Averbach^{6, 7} läßt sich, wie gezeigt werden soll, so ausbauen, daß auch beim Vorliegen von nur 2 Reflexordnungen derselben

Netzebenenschar eindeutig entschieden werden kann, ob eine Linienverbreiterung von parakristallinen Störungen oder Spannungen oder von beiden Gitterstörungsarten zusammen herrührt. Die Theorie wird an einigen Beispielen verifiziert, für die die Existenz parakristalliner Störungen bereits erwiesen und ihr g -Wert bekannt war. Ein weiteres Beispiel demonstriert, wie mittels dieser Methode parakristalline Störungen in einem Hochpolymeren erstmals nachgewiesen wurden, das nur in [110]-Richtung 2 Reflexordnungen auszuwerten gestattet.

Theoretische Grundlagen

1. Reflexbreitenmethode

Für endliche Kristalle mit parakristallinen Störungen wird das Linienprofil eines Weitwinkelreflexes im Pulverdiagramm durch das Faltungsprodukt des Gestaltfaktors $|S(b')|^2$ und des Gitterfaktors $Z(b')$ bestimmt⁸

$$I(b') \sim |S(b')|^2 \widehat{Z(b')} . \quad (1)$$

Dabei ist $|S(b')|^2$ die Fourier-Transformierte des Faltungsquadrates der Gestaltfunktion in Richtung senkrecht zur reflektierenden Netzebene mit den Laue-Indizes $b = (h_1, h_2, h_3)$ und $Z(b')$ die Fourier-Transformierte der Abstandsstatistik in dieser Richtung. b' ist gegeben durch

$$b' = (2 \sin \vartheta - 2 \sin \vartheta_h) / \lambda ,$$

wobei λ die Wellenlänge der Röntgen-Strahlung, 2ϑ der Streuwinkel, der zu einer bestimmten Stelle



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

des Reflexes gehört, und $2\vartheta_h$ der Streuwinkel des Reflexmaximums ist.

Beim Vorliegen von homogenen Gitterdehnungen infolge von Spannungen ist $Z(b')$ für einen einzelnen Kristalliten gleich der Erwaldschen Gitterpunkt-funktion. Durch Mittelung über das Ensemble aller Kristallite bleibt Gl. (1) formal bestehen, wobei $Z(b')$ dann die Dehnungsverteilungsfunktion enthält.

Wird die integrale Breite eines Reflexes gemessen

$$\delta\beta = \int I(b') db' / I(b')_{\max}, \quad (2)$$

so setzt sich diese nach Gl. (1) aus dem Beitrag des Gestaltfaktors, $\delta\beta^S$, und dem Beitrag des Gitterfaktors, $\delta\beta^Z$, zusammen

$$\delta\beta = \delta\beta^S \oplus \delta\beta^Z, \quad (3)$$

wobei die Verknüpfung \oplus von den Profilen der Funktionen $|S(b')|^2$ und $Z(b')$ abhängt⁹.

A priori bekannt ist allein das Profil von $Z(b')$, das nach der Theorie² durch eine Lorentz-Funktion gegeben ist¹⁰. Das durch Mikrospannungen erzeugte Reflexprofil dahingegen hängt von der Art der Dehnungsverteilung ab und liefert niemals ein Lorentz-Profil. Die Form von $|S(b')|^2$ kann aus Reflexen bei kleinen Streuwinkeln, die von Gitterstörungen relativ wenig beeinflusst sind, näherungsweise bestimmt werden. Bei allen bisher untersuchten parakristallin gestörten Gittern war das Profil von $|S(b')|^2$ Lorentz²-ähnlich. Es lassen sich daher Kristallitgrößen- und Gitterstörungseffekt eindeutig separieren durch die folgende Verknüpfung⁵:

$$\delta\beta = \frac{\delta\beta^S}{1 + \delta\beta^Z/4 \delta\beta^S} + \delta\beta^Z. \quad (4)$$

$\delta\beta^S$ ist durch das Gewichtsmittel der Kristallitgröße in Richtung $[h_1 h_2 h_3]$ bestimmt^{2,8}

$$\delta\beta^S(h_1 h_2 h_3) = \bar{D}_{h_1 h_2 h_3} / \bar{D}_{h_1 h_2 h_3}^2, \quad (5)$$

also unabhängig von der Reflexanordnung p , während $\delta\beta^Z$ bei rein parakristallinen Störungen mit p^2 zunimmt⁸

$$\delta\beta^Z(h_1 h_2 h_3) = \frac{\pi^2 \cdot g^2}{d_{h_1 h_2 h_3}} p^2. \quad (6)$$

Dabei ist $d_{h_1 h_2 h_3}$ der mittlere Abstand der Netzebenen mit den teilerfremden Miller-Indizes $\hat{h}_1 \hat{h}_2 \hat{h}_3$. Der parakristalline g -Wert ist durch die mittlere relative quadratische Schwankung des Netzebenenabstandes bestimmt:

$$g^2 = \Delta^2 d / d^2 = \bar{d}^2 / \bar{d}^2 - 1. \quad (7)$$

Um parakristalline Störungen als solche eindeutig identifizieren zu können, müssen also mindestens 3 Reflexordnungen ein und derselben Netzebenenschar auswertbar sein. Deren integrale Breiten liegen dann in einem $\delta\beta - b^2$ -Diagramm auf einer Geraden¹¹.

Erst recht müssen mindestens 3 Reflexordnungen vorliegen, um nach der Breitenmethode parakristalline Störungen von Mikrospannungen unterscheiden zu können, die zu einer zu p proportionalen Linienverbreiterung führen^{3,12}:

$$\delta\beta(h_1 h_2 h_3) = p \sqrt{2 \pi \langle \epsilon^2 \rangle / d_{h_1 h_2 h_3}}. \quad (8)$$

Dabei ist durch

$$\langle \epsilon^2 \rangle = (\Delta d/d)^2 \quad (9)$$

eine mittlere quadratische Gitterdehnung definiert.

II. Fourier-Methode

Transformiert man nun Gl. (1) für einen Reflex der Ordnung p , so folgt daraus nach dem Faltungstheorem der Fourier-Transformation:

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}^{-1} I(p, b) &= A^S(x) A^Z(p, x) \\ \mathfrak{F}^{-1} &= \int \exp\{+2\pi i b x\} dx, \\ \text{mit } A^S(x) &= \mathfrak{F}^{-1} |S|^2, \\ A^Z(p, x) &= \mathfrak{F}^{-1} Z(p, b). \end{aligned} \quad (10)$$

Dividiert man nun die Transformierten von $I(p)$ und $I(p+1)$, so kürzt sich der von der Kristallgestalt herrührende Faktor $A^S(x)$ weg; der Quotient $\mathfrak{F}^{-1} I(p) / \mathfrak{F}^{-1} I(p+1)$ enthält dann nur noch die Information über die Gitterstörungen.

Wie bereits erwähnt, ist der parakristalline Gitterfaktor $Z(b)$ in jedem Reflex eine Lorentz-Funktion. Im Fall von Mikrospannungen ist das Profil von $Z(b)$ identisch mit dem Profil der Spannungsverteilung. Nach Warren¹³ haben Mikrospannungen in Metallen eine Gauß- und nach Lysak¹⁴ eine Lorentz²-Verteilung. Lorentz-Verteilungen selbst sind für Mikrospannungen auszuschließen, da für diese $\langle \epsilon^2 \rangle = \infty$ gilt, was physikalisch unrealistisch ist.

In Tab. 1 sind für Funktionen $Z(b)$ vom Gauß-, Lorentz- und Lorentz²-Typ die Fourier-Transformierten $A^Z(x)$ sowie die logarithmierten Quotienten $A^Z(p=1, y) / A^Z(p=2, y)$ zusammengestellt, wobei $y = 2 \delta\beta_1 x$ und $\delta\beta_1$ die Störbreite $\delta\beta^Z$ des Reflexes 1. Ordnung ist. Bei der Berechnung dieser Quotienten wurde die in Abschnitt I behandelte, für Spannungen und parakristalline Störungen

Tab. 1.

Profil-Typ	$Z(b)$	$A^Z(x)$	$\ln \frac{A^Z(p=1, y)}{A^Z(p=2, y)}$
Mikrospannungen	Gauß	$\frac{1}{\delta\beta} \exp\left\{-\pi\left(\frac{b}{\delta\beta}\right)^2\right\}$	$\exp\{-\pi(x\delta\beta)^2\}$
	Lorentz ²	$\frac{1}{\delta\beta} \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{\pi b}{2\delta\beta}\right)^2\right]^2}$	$(1+4x\delta\beta) \times \exp\{-4x\delta\beta\}$
Parakristall	Lorentz	$\frac{1}{\delta\beta} \frac{1}{1 + (\pi b/\sigma\beta)^2}$	$\exp\{-2x\delta\beta\}$

gen unterschiedliche Abhängigkeit der integralen Breite $\delta\beta$ von der Reflexordnung p benutzt.

Der Ausdruck $\ln A^Z(p=1, y)/A^Z(p=2, y)$ ist in Abb. 1 als Funktion von y dargestellt.

Eine Schwierigkeit bei der Auftragung von $\ln A^Z(p=1, y)/A^Z(p=2, y)$ über y tritt insofern

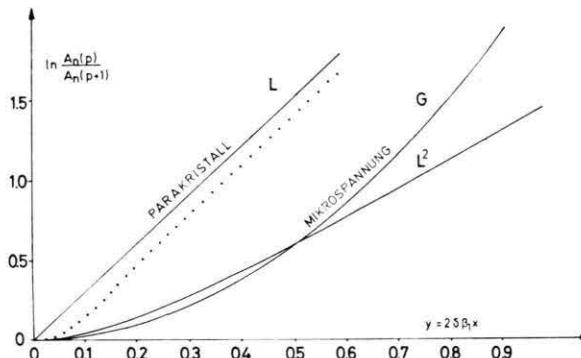


Abb. 1. Theoretischer Verlauf von $\ln A_n(p)/A_n(p+1)$ bei vorgegebener Störbreite $\delta\beta_1$ des 1. Reflexes und verschiedener Störungsart: Mikrospannungen mit Gauß (G), sowie Lorentz² (L²)-Verteilung sowie parakristalliner Störungen (L). Die punktierte Kurve gilt bei einer abgebrochenen Lorentz-Funktion mit $2b_0 = 6\delta\beta_1$.

auf, als die integrale Störbreite $\delta\beta_1$ des Reflexes $p=1$ nach Gl. (3) immer stark durch den Teilchengrößenanteil $\delta\beta^s$ überdeckt wird, damit in fast allen Fällen nicht direkt bestimmbar ist. Deshalb wählen wir als Variable

$$x = y/2\delta\beta_1 = n\bar{d} \quad (11)$$

die von $\delta\beta_1$ unabhängig ist.

Liegen rein parakristalline Störungen vor, ergibt dann die Auftragung von $\ln \mathfrak{F}^{-1} I(p)/\mathfrak{F}^{-1} I(p+1)$ gegen n eine Gerade, aus deren Steigung der parakristalline g -Wert direkt bestimmt werden kann. Es

gilt nach Gl. (10) und Tab. 1 mit Gln. (6) und (11)

$$\ln \mathfrak{F}^{-1} I(p)/\mathfrak{F}^{-1} I(p+1) = \ln A^Z(p)/A^Z(p+1) = 2\pi^2(2p+1)g^2n. \quad (12)$$

Im praktischen Fall, wo n eine ganze Zahl ist, werden statt der Fourier-Transformierten $A^Z(p)$ die Fourier-Koeffizienten $A_n(p)$ der Funktionen $I(p)$ bestimmt.

Ganz anders sieht das Ergebnis für Mikrospannungen mit Gauß-Verteilung aus. Dort erhält man nach Gl. (10) und Tab. 1 mit Gl. (8) eine quadratische Abhängigkeit des Ausdrückes $\ln A_n(p)/A_n(p+1)$ von n

$$\ln A_n(p)/A_n(p+1) = 2\pi^2(2p+1)\langle\epsilon^2\rangle n^2. \quad (13)$$

Dies entspricht genau der Warrenschen Näherungsformel für die Störkoeffizienten $A_n^Z(p)$ im Falle kleiner n -Werte⁶. Wie Warren bereits feststellte, gilt sie nur für Mikrospannungen mit Gauß-Verteilung exakt.

Liegen schließlich Mikrospannungen mit Lorentz²-Verteilung vor, so ist die Kurve in Abb. 1 noch so stark gekrümmmt, daß eindeutig zwischen parakristallinen Störungen und Mikrospannungen unterschieden werden kann.

Der Fall gleichzeitig auftretender parakristalliner und Spannungsstörungen kann in Näherung so behandelt werden, als würden sich ähnlich wie bei der Berechnung eines Kollimationsfehlers beide $I(p, b)$ -Profile miteinander falten, die Transformierten $A^Z(p, x)$ sich also multiplizieren. Dann würde z. B. beim Vorliegen von parakristallinen Störungen und Mikrospannungen mit Gauß-Verteilung gelten:

$$\ln A_n(p)/A_n(p+1) = 2\pi^2(2p+1)(g^2n + \langle\epsilon^2\rangle n^2). \quad (14)$$

III. Abbrucheffekt

Die Lorentz-Funktion zeichnet sich durch ein sehr langsames Abklingen außerhalb des Maximums aus. Für die Fourier-Transformation dieser Funktion ist also ein im Vergleich zur integralen Breite $\delta\beta$ sehr großes Integrationsintervall $2b_0$ erforderlich. Bei der praktischen Auswertung der Reflexprofile ist dieses Intervall häufig durch Überlappung mit benachbarten Reflexen stark reduziert, so daß zur Auswertung nur eine abgebrochene Lorentz-Funktion zur Verfügung steht:

$$L' = \begin{cases} (1 + (\pi/\delta\beta)^2 b^2)^{-1} - (1 + (\pi/\delta\beta)^2 b_0^2)^{-1} & \text{für } |b| \leq b_0, \\ 0 & \text{für } |b| > b_0. \end{cases} \quad (15)$$

Der Abbrucheffekt bewirkt eine Verkleinerung der integralen Breite $\delta\beta$ auf $\delta\beta'$, die gegeben ist durch

$$\delta\beta'/\delta\beta = (2\pi/u^2) [(1+u^2) \operatorname{arctg} u - u] \quad \text{mit } u = \pi b_0/\delta\beta. \quad (16)$$

Die Fourier-Transformierte der abgebrochenen Lorentz-Funktion läßt sich darstellen in Form von Exponentialintegralen $E_1(z) = \int (e^{-t}/t) dt$, die tabelliert sind. Die komplexe Zahl z ist hier durch $y - iu y$ gegeben

$$\tilde{\mathcal{F}}^{-1}(L') = (\delta\beta/\pi) \left[e^y \operatorname{Im.} E_1(y - iu y) + e^{-y} \operatorname{Im.} E_1(-y + iu y) - \frac{2u}{1+u^2} \frac{\sin u y}{u y} \right]. \quad (17)$$

Bei Berücksichtigung des Abbrucheffektes ergibt sich die punktiert gezeichnete Kurve in Abb. 1, wo bei das Integrationsintervall $2b_0$ gleich der 6fachen integralen Breite $\delta\beta$ gewählt wurde. Der Abbrucheffekt macht sich also durch ein „Durchhängen“ der Kurve im Anfangsbereich sowie eine geringe Oszillation im linearen Teil bemerkbar. Beide Effekte zeigen sich, wie wir sehen werden, deutlich auch in den experimentellen Kurven.

Da man $\delta\beta$ direkt nicht messen kann, hat man bei gegebenem b_0 die durch Gl. (16) definierte Größe u in Gl. (17) so lange zu variieren, bis sich eine optimale Übereinstimmung der gerechneten mit der experimentellen Kurve ergibt, wie es aus den Abb. 5 und 4 ersichtlich ist. Die Gauß- und Lorentz²-Kurven zeigen innerhalb der praktisch vorkommenden Integrationsgrenzen keinen Abbrucheffekt aufgrund der rascher abnehmenden Funktionswerte.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß es mit Hilfe der Fourier-Transformation der Linienprofile

von nur 2 auswertbaren Reflexen ein und derselben Netzebenenschar möglich ist zu entscheiden, ob parakristalline Störungen oder Mikrospannungen oder beide Gitterstörungsarten gleichzeitig zur Verbreiterung der Weitwinkelreflexe beitragen. In dieser Beziehung ist also die Fourier-Methode der Breitmethode überlegen, da die letztere bei nur 2 vorliegenden Reflexen keine Aussagen über Art und Größe der Gitterstörung machen kann. Voraussetzung für eine Anwendung der Fourier-Methode ist jedoch, daß der Untergrund gut vom Reflex abtrennbar ist, d. h. die Reflexfüße gut bestimmt sind. Das soll an einigen Beispielen gezeigt werden.

Experimentelles

Die Beugungsaufnahmen sämtlicher hier aufgeführten Beispiele wurden mit einer Guinier-Anordnung nach Hofmann-Jagodzinski¹⁵ in Verbindung mit einem fokussierenden Quarz-Monochromator erhalten. Diese Anordnung ermöglicht die Trennung des $K\alpha$ -Doublets. Die apparative Linienbreite, gemessen mit einer CaWO_4 -Probe, entspricht einer Auflösung von ca. 1700 Å.

Für jedes Linienprofil wurden jeweils 5 Filmaufnahmen gemacht und die photometrierten Schwärzungskurven mit Hilfe eines speziellen Computerprogramms gemittelt. Die Abweichung der Profile untereinander wird dabei minimalisiert durch Variation von 3 grundsätzlich unbekannten Größen:
1. Leerstreuung, Filmschleier (Schwärzungsnulldpunkt),

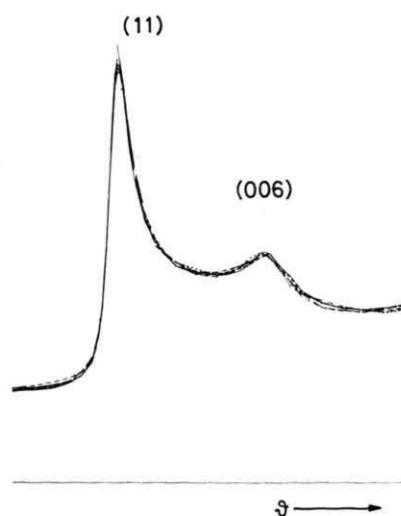


Abb. 2. Intensität von turbostratischem Graphit im Bereich der Reflexe 110, 006. Computeroptimierter Mittelwert von 5 Photometerkurven.

2. Belichtungsverhältnis (Schwärzungsskalierung),
3. Startpunkt der Photometerkurve (Winkelnullpunkt).

Abbildung 2 zeigt als Beispiel 5 Schwärzungsprofile von 5 Filmen nach der Minimalisierungsprozedur (turbostratischer Graphit, 110- und 006-Reflex). Die relative Abweichung vom Mittelwert liegt bei max. 1,5% und ist also durchaus mit der Zählrohr-Genauigkeit vergleichbar.

Nach Abzug des diffusen Untergrundes und Umrechnung in den b -Maßstab wurden die Fourier-Koeffizienten der Linienprofile berechnet.

Eine Entfaltung des Kollimationsfehlers wurde hier nicht durchgeführt, denn das apparative Linienprofil konnte in den vorkommenden Fällen als unabhängig von seiner Schwerpunktslage angesehen werden. Es macht sich daher in Gl. (10) als von p unabhängiger Faktor bemerkbar, der bei der Quotientenbildung in Gl. (12) gleichfalls herausfällt.

Anwendungsbeispiele

In den folgenden Beispielen ergab sich in allen Fällen die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Werten durch die Fourier-Transformation einer abgebrochenen Lorentz-Funktion. Es handelt sich bei all diesen Beispielen also um reine parakristalline Störungen. Sie wurden hier nicht nach Gl. (17), sondern durch numerische Berechnung von Fourier-Integralen bestimmt. Der Abbruchparameter $2b_0$ ist dabei freier Parameter, der so lange variiert wird, bis der aus den Reflexprofilen errechnete Logarithmus der Fourier-Koeffizienten-Quotienten bestens angepaßt ist. In Abb. 5 ist der optimale Wert z. B. durch $2b_0 = 6\delta\beta$ gegeben. Damit hat man den wahren Wert für g und $\delta\beta$ erhalten. Nach der Linienbreitenmethode erhält man dagegen wegen des Abbrucheffektes nach Gl. (16) stets zu kleine Werte $\delta\beta'$. Das wirkt sich nach Gl. (6) dann auch auf den Wert g' der parakristallinen Störungen aus und es gilt:

$$\delta\beta'/\delta\beta \approx (g'/g)^2. \quad (18)$$

Bei der besten Anpassung ergibt sich in Abb. 5 hierfür der Wert 0,83. Hieraus folgt aus Gl. (16) für die Breite $2b_0$ des ausgewerteten Reflexbereiches $2b_0 = 4,5\delta\beta$, was in guter Übereinstimmung zu der tatsächlich benutzten Breite $2b_0 = 6\delta\beta$ steht. Dieser durch Gl. (16) gegebene systematische Zusammenhang zwischen benutzter Integrationsbreite $2b_0$ und dadurch bedingten Unterschied der

beiden Werte g und g' konnte in allen Beispielen bestätigt werden und ist ein weiterer Beweis für einen Lorentz-artigen Gitterfaktor.

Aufgrund kleiner Unsymmetrien der Reflexe, die wahrscheinlich auf experimentelle Unsicherheiten zurückzuführen sind, war in einigen Fällen der Imaginärteil B_n der Fourier-Koeffizienten $C_n = A_n + iB_n$ merklich von Null verschieden. In diesem Fall wurde zur Auswertung der Realteil des Quotienten $C_n(p)/C_n(p+1)$ berechnet.

I. Turbostratischer Graphit

Bekanntlich verschwinden hier die Raumgitter-Interferenzen hkl durch statistische Verschiebungen und Drehungen der Basisebenen (002) gegeneinander. Nur die Basisreflexe $00l$ treten kristallartig auf. Die Flächengitterreflexe $hk0$ (kurz hk genannt) haben im reziproken Raum die Gestalt von Stäbchen parallel zur c -Achse und bilden deshalb im Pulverdiagramm Interferenzen mit einer steilen Flanke zu kleinen b -Werten und einem langgestreckten Ausläufer zu größeren b -Werten (Abbildung 2). Durch eine Synthese dieser 10- und 11- „Bänder“ ist es möglich, die Basisreflexe 004 resp. 006 abzutrennen und drei Reflexordnungen $(00l)$ zu bestimmen¹⁶.

Abbildung 3 zeigt die gemessenen integralen Breiten der Reflexe 001 aufgetragen über $l^2 (= p^2)$. Die drei Ordnungen liegen hier eindeutig auf einer Geraden und ergeben nach Gln. (4) und (6) eine relative parakristalline Abstandsschwankung von $g_{002} = 3,25\%$.

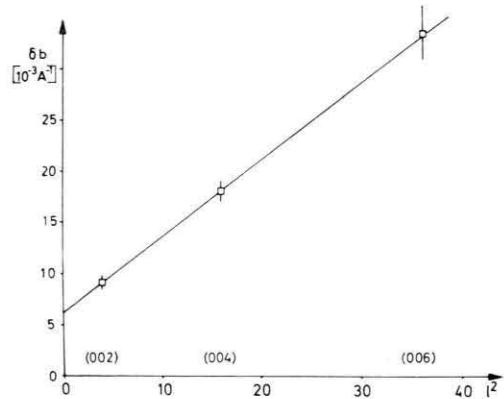


Abb. 3 $\delta\beta - l^2$ -Diagramm der Basisinterferenzen von turbostratischem Graphit.

Wie Abb. 4 zeigt, führt die Fourier-Analyse der Reflexe 002, 004 nach Gl. (12) hier ebenfalls zu

rein parakristallinen Störungen. Der g -Wert ergibt sich zu 3,3%, in guter Übereinstimmung mit der Breitenmessung. Die Abstandsschwankungen der durch van der Waals-Kräfte gebundenen Kohlenstoffschichten sind also flüssigkeitsstatistischer Art und enthalten keine Mikrospannungen.

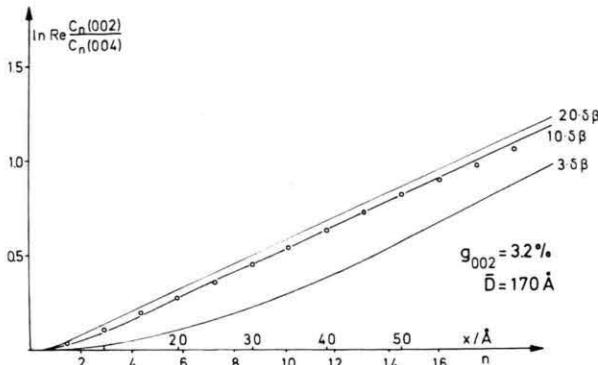


Abb. 4. Experimentell gewonnene Fourier-Koeffizienten von turbostratischem Graphit in der Auftragung $\ln \text{Re} [C_n(002)/C_n(004)]$ über n (oooo). Durchgezogene Linien berechnet für verschiedene abgebrochene Lorentz-Funktionen.

II. Lineares Polyäthylen (PÄ)

Die Profilanalyse der Röntgen-Weitwinkelreflexe wird hier durch den amorphen Streuanteil und durch häufige Reflexüberlappungen erschwert. Lediglich in zwei Gitterrichtungen senkrecht zur Kettenrichtung sind jeweils zwei Reflexordnungen beobachtbar.

Für die untersuchten Proben, schmelzkristallisiertes Polyäthylen Marlex 6050 und lösungskristallisiertes PÄ Lupolen 6011 H, war mit Hilfe des in

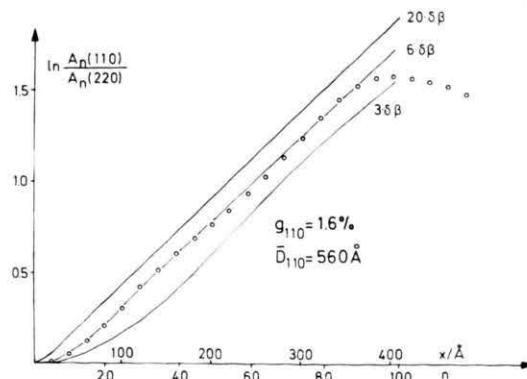


Abb. 5. Lineares PÄ, lösungskristallisiert, ungetempert. Die durchgezogenen Linien sind berechnet mit abgebrochenen Lorentz-Funktionen. Für ein Abbruchintervall $2 b_0 = 6 \delta\beta$ ergibt sich die beste Übereinstimmung mit den gemessenen Werten (oooo).

angegebenen Verfahrens die Existenz reiner parakristalliner Störungen in diesen Richtungen bereits nachgewiesen worden.

Abbildung 5 zeigt die Ergebnisse an Polyäthylen-„Einkristallen“, lösungskristallisiert, ungetempert für die Reflexe 110, 220. Zur Verdeutlichung des Abbrucheffektes wurde neben der guten Anpassung ($6 \delta\beta$) eine Kurve mit zu kurzer Abbruchbreite ($3 \delta\beta$) sowie zu großer Abbruchbreite ($20 \delta\beta$) eingezeichnet.

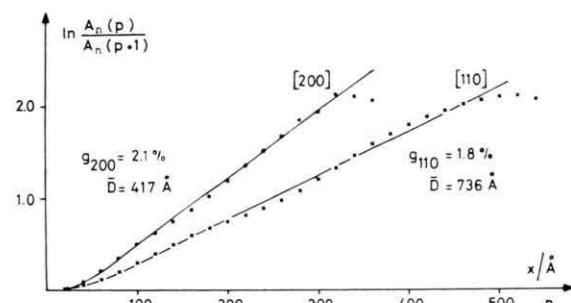


Abb. 6. Lineares PÄ, schmelzkristallisiert. Die durchgezogenen Linien sind berechnet mit einer abgebrochenen Lorentz-Funktion und beweisen reine parakristalline Störungen. Die Auswertung in Richtung [200] erfolgte für ungetempertes Material (....), in Richtung [110] für 28 d bei 129 °C getempertes Material (xxxxx).

Abbildung 6 enthält die Ergebnisse an schmelzkristallisiertem PÄ, und zwar ungetempert für die Reflexe 200 und 400 (Punkte) sowie getempert bei 129 °C, 28 d unter Vakuum für die Reflexe 110, 220 (Kreuze). Die Abbruchparameter betragen hier $4 \delta\beta$ resp. $5 \delta\beta$. Dementsprechend sind die aus Reflexbreiten-Messungen gewonnenen g -Werte kleiner ($g_{200} = 1,6\%$, $g_{110} = 1,4\%$).

III. Isotaktisches Polybuten I *

Aus der Schmelze entsteht bekanntlich Polybuten II, das eine tetragonale Einheitszelle besitzt und sich von selbst in rhomboedrisch kristallisierendes Polybuten I umwandelt. In Polybuten I, hexagonal indiziert, wobei die c -Achse in Kettenrichtung zeigt, sind nur in Richtung [110] zwei Reflexordnungen auswertbar. Dabei wird der 220-Reflex durch den benachbarten 211-Reflex gestört. Um den 220-Reflex sauberer auswerten zu können, wurde für die vorliegende Untersuchung eine Probe bei 104 °C über 11 d getempert. Reflexbreitenmessungen ergeben Störungen, deren Natur mit Hilfe der Fourier-

* Für die Überlassung der Polybuten I-Proben danken wir der Firma Chemische Werke Hüls AG.

Methode aufgeklärt werden konnte. Wie aus Abb. 7 ersichtlich (Kurve L), führt die Fourier-Analyse der Reflexe 110 und 220 nach Gl. (12) zu praktisch rein parakristallinen Störungen mit einem $g_{110} = 2,3\%$ in ebenfalls guter Übereinstimmung mit dem nach Gln. (4) und (6) aus den Reflexbreiten bestimmten g -Wert von $g_{110} = 2,0\%$.

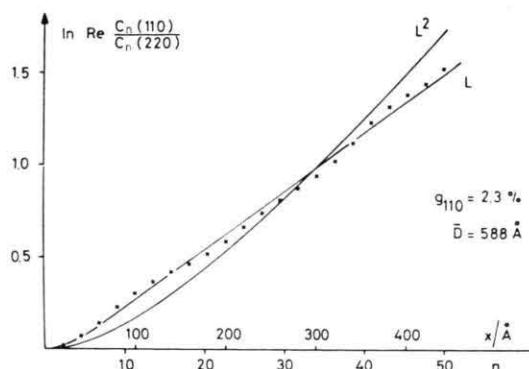


Abb. 7. Isotaktisches Polybuten I, getempert bei 104 °C, 11 d (Kreuze). Kurve L wurde wieder mit einer abgebrochenen Lorentz-Funktion berechnet. Kurve L^2 entsprechend der Fourier-Transformation einer Lorentz²-Funktion, wie sie bei Mikrospannungen auftreten könnte.

- ¹ R. Hosemann, CRC Crit. Rev. in Macromol. Sci. Oct. 1972, 351.
- ² R. Hosemann and S. N. Bagchi, Direct Analysis of Diffraction by Matter, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam 1962.
- ³ A. J. C. Wilson, X-Ray Optics, Methuen & Co., London 1949.
- ⁴ A. Taylor, X-Ray Metallography, John Kiley & Sons, Inc., New York-London 1961.
- ⁵ A. Schönfeld, W. Wilke, G. Höhne u. R. Hosemann, Koll. Z. u. Z. Polym. **250**, 102 [1972].
- ⁶ B. E. Warren u. B. L. Averbach, J. Appl. Phys. **21**, 595 [1950].
- ⁷ B. E. Warren, Acta Cryst. **8**, 483 [1955].
- ⁸ W. Wilke, W. Vogel u. R. Hosemann, Koll. Z. u. Z. Polym. **237**, 317 [1970].
- ⁹ W. Wilke u. R. Hosemann, Faserforschg. u. Textiltechn. **18**, 54 [1967].

Auch wurde in dieser Abbildung die Fourier-Transformierte einer Lorentz²-Funktion (Kurve L^2) mit eingetragen. Die Abweichungen sind erheblich; noch ungünstiger werden die Verhältnisse bei Zugrundelegung einer Gauß-Funktion. Ähnlich sind die Verhältnisse bei den übrigen Beispielen. Der Mikrospannungsanteil kann nach Gl. (14) auf etwa $\varepsilon \leq 0,1\%$ abgeschätzt werden. Er ändert die L-Kurve so wenig, daß sie innerhalb der Beobachtungsfehler der gemessenen Kurve gleichbleibt.

Die Verhältnisse sollen in einer weiteren Arbeit an reinem kaltverformtem Eisen einerseits und promoviertem Haber-Bosch-Katalysator α -Fe + 3% Al_2O_3 andererseits eingehend untersucht werden. In letzterem wurden bereits parakristalline Gitterstörungen nachgewiesen^{17, 18}.

- ¹⁰ W. Vogel, Gitterstörungen erster und zweiter Art in binären Legierungen und komplexen Metallverbindungen, Diplomarbeit, FU Berlin 1968.
- ¹¹ R. Hosemann u. W. Wilke, Makromol. Chem. **118**, 230 [1968].
- ¹² D. R. Buchanan, R. L. McCullough u. R. L. Miller, Acta Cryst. **20**, 922 [1966].
- ¹³ B. E. Warren, Progress in Metal Physics **147**, 8 [1959].
- ¹⁴ L. I. Lysak, Collection: Problem of the Physics of Metals and Metallography, Kiew No. 5, 45 [1954].
- ¹⁵ E. G. Hofmann u. H. Jagodzinski, Z. Metallkunde **46**, 601 [1955].
- ¹⁶ W. Vogel, Carbon, in Vorbereitung.
- ¹⁷ G. Fagherazzi, F. Galante, F. Garbassi u. N. Dernicone, J. Catalysis **26**, 344 [1972].
- ¹⁸ R. Hosemann, A. Preisinger u. W. Vogel, Ber. d. Bunsenges. **70**, 796 [1966].