

Korrektur von Überstrahlungseffekten in der
Röntgenpulverdiffraktometrie

—

Diplomarbeit

HANNES KRÜGER

Betreut durch

PROF. DR. REINHARD X. FISCHER

Universität Bremen

2002

—

Korrigierte Fassung

8. Juli 2003

Danksagung

Diese Arbeit entstand in der Arbeitsgruppe Kristallographie im Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen.

Besonderer Dank gilt meinem Betreuer, *Prof. Dr. Reinhard X. Fischer*. Das Thema dieser Arbeit entstand aus der Idee von *Herrn Prof. Dr. Reinhard X. Fischer*, seine Arbeit an der Überstrahlungskorrektur an rechteckigen Probenträgern [Fis96] auch für runde Probenträger fortzuführen.

Für die Unterstützung bei vielen technischen Fragen möchte ich mich bei *Dr. Michael Wendschuh-Josties* bedanken. Weiterhin bedanke ich mich bei *Dr. Volker Kahlenberg* für viele Anregungen und Hinweise. Für die Hilfe am „MacDiff“ danke an *Dr. Christoph Vogt*.

Die Arbeitsgruppe Kristallographie stellte mir einen Büroplatz inklusive eines Rechners zur Verfügung; vielen Dank auch dafür.

Für die Durchsicht der Arbeit vielen Dank an *Elke Eggers*.

Danken möchte ich auch meiner Familie für die Unterstützung des Studiums, meinem Bruder *Jan Max Walter* und meiner Freundin *Ann-Kristine*.

Da diese Arbeit ohne den Einsatz von „freier Software“ (im Sinne von „Open Source“ [O’R99]) nicht möglich gewesen wäre, möchte ich es nicht vergessen mich bei allen Entwicklern „freier Software“ zu bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Grundlagen	6
2.1	Das Pulverdiffraktometer nach Bragg-Brentano	6
2.2	Der Überstrahlungseffekt	7
3	Algorithmen zur Korrektur	11
3.1	Berechnung der Korrekturfaktoren für rechteckige Proben­träger	11
3.1.1	Bestimmung der Überstrahlungsgrenzwinkel	11
3.1.2	Einschränkungen der Grenzwinkelberechnung	12
3.1.3	Berechnung der genutzten Intensität	15
3.1.4	Bestimmung der Korrekturfaktoren	16
3.1.5	Betrachtung der Korrekturkurve	17
3.2	Berechnung der Korrekturfaktoren für runde Proben­träger . .	18
3.2.1	Grenzwinkelberechnung am runden Proben­träger	18
3.2.2	Berechnung der verlorenen Intensität und des Korrek­ turfaktors	20
3.2.3	Berechnung der Integrale	22
3.2.4	Betrachtung der Korrekturkurve	23
3.3	Approximation für runde Proben­träger mit dem Algorithmus für eckige Proben­träger	23
3.4	Berechnung von Korrekturfaktoren bei bekannter Intensitäts- verteilung im Primärstrahl	26
3.4.1	Bestimmung der Grenzwinkel	27
3.4.2	Berechnung der genutzten Intensität	28
3.4.3	Der Korrekturfaktor	28
3.4.4	Betrachtung der Korrekturkurve	29
4	Intensitätsverteilungen	30
4.1	Intensitätsprofile in der Aquatorebene	30
4.1.1	Aufnahme der Intensitätsverteilung am X'Change	30
4.1.2	Aufnahme der Intensitätsverteilung am X'Pert	32
4.1.3	Vergleich der Intensitätsverteilungen	33
4.1.4	Auswirkungen auf den Korrekturfaktor	35
4.2	Photographische Aufnahme der Intensitätsverteilungen	37
5	Überprüfung der Korrekturen	40
5.1	Geräte	40
5.1.1	Pulverdiffraktometer Philips X'Change	40

5.1.2	Pulverdiffraktometer Philips X'Pert	41
5.2	Proben	41
5.2.1	Zeolith A	41
5.2.2	Zeolith ZK-5	41
5.3	Bestimmung empirischer Korrekturfaktoren aus den Messungen	41
5.3.1	Bestimmung der Reflexintensitäten	42
5.4	Betrachtung der Meßergebnisse	42
5.4.1	Zeolith A, Messung am X'Pert	42
5.4.2	Zeolith A, Messung am X'Change	43
5.4.3	Zeolith ZK-5, Messung am X'Change	44
6	Software	56
6.1	Umsetzung der Algorithmen in C++	56
6.1.1	Numerische Integration	56
6.1.2	Integration der gemessenen Intensitätsverteilung	57
6.2	Das Programm „fds“	57
7	Zusammenfassung	58
	Literatur	60

1 Einleitung

Damit beim Beugungsexperiment in der Bragg-Brentano Geometrie die gemessenen Intensitäten keine winkelabhängige Skalierung erfahren, muß das bestrahlte Probenvolumen konstant gehalten werden. Diese Bedingung ist bei konstantem Divergenzwinkel des Röntgenstrahls erfüllt. Messungen bei konstantem Divergenzwinkel haben zur Folge, daß die bestrahlte Fläche der Probe vom Einfallswinkel der Strahlung abhängig ist. Unterhalb eines Grenzwinkels wird die Probe überstrahlt, ein Teil der Strahlungsintensität trifft nicht mehr nur die Probe, sondern auch den Probenhalter. Die Auswirkung ist neben dem Verlust an Intensität der Beugungsreflexe auch ein Anstieg des Untergrundes durch inkohärente Streuung am Probenträger. Durch die Wahl eines ausreichend großen Probenträgers und Nutzung kleiner Divergenzen kann eine Überstrahlung im Meßbereich zumeist vermieden werden. Messungen, die keine Korrektur erfordern, sind von höherer Qualität und in jedem Fall vorzuziehen. Unter bestimmten Umständen ist jedoch eine Überstrahlung in der Regel nicht zu vermeiden, so daß eine rechnerische Korrektur notwendig wird.

- Die Probenmenge ist zu gering, um einen ausreichend großen Probenträger zu füllen.
- Bei Hochtemperaturmessungen werden oft nur kleine Probenträger eingesetzt, um Temperaturgradienten innerhalb der Probe gering zu halten.
- Falls nur wenig Meßzeit zur Verfügung steht, können große Divergenzen zur Erhöhung der Intensität eingesetzt werden.

Überstrahlungseffekte machen sich besonders im Bereich kleiner Beugungswinkel bemerkbar, was bei der Analyse von Phasen mit großen Netzebenenabständen (z.B. Tonminerale, Zeolithe) besonders störend ist. Typische Standardgeräteeinstellungen zeigen oft unterhalb von etwa $10^\circ 2\theta$ schon Überstrahlung.

Erste Korrekturen des Überstrahlungseffektes wurden von Taylor *et al.* [TMB86] mit Hilfe von empirisch ermittelten Korrekturkurven durchgeführt. Ein stark vereinfachter Ansatz zur geometrischen Bestimmung der Korrekturfaktoren wird von Moore und Reynolds [MR89] beschrieben. Einen Algorithmus zur Intensitätskorrektur entwickelten Matulis und Taylor ([MT92], [MT93a] und [MT93b]). Der „BCCURV“-Algorithmus berücksichtigt dabei nicht ausschließlich den Intensitätsverlust durch Überstrahlung, sondern

auch die Eigenabsorption der Anode und die Absorption der Probe. Der Routineanwendung dieses Algorithmus steht entgegen, daß einige der benötigten Größen nur schwer zugänglich sind [Ker98].

Eine Möglichkeit zur Vermeidung von Überstrahlungen bietet auch der Einsatz eines automatischen Divergenzschlitzes (auch variabler Divergenzschlitz genannt). Dieser 1974 von Jenkins und Paolini [JP74] vorgestellte Divergenzschlitz steuert die Apertur des Röntgenstrahls so, daß die bestrahlte Fläche auf der Probe bei allen Beugungswinkeln konstant gehalten wird. Das bestrahlte Probenvolumen ist nun jedoch abhängig vom Beugungswinkel. Somit muß eine Intensitätskorrektur der Daten vorgenommen werden, um sie mit Beugungsdaten aus Experimenten mit festem Divergenzschlitz vergleichen zu können oder sie zur Rietveldanalyse zu verwenden. Ein Vergleich der Intensitäten von variablem und festem Divergenzschlitz wurde 1991 von Bowden und Ryan [BR91] durchgeführt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Algorithmus entwickelt, der aus rein geometrischem Ansatz Überstrahlungskorrekturfaktoren für runde Probenoberflächen ermittelt. Vergleiche mit dem Algorithmus für rechteckige Probenoberflächen (nach Fischer [Fis96]) wurden durchgeführt. Desweiteren wurde der Einfluß der Intensitätsverteilung im Primärstrahl auf die Überstrahlungskorrektur untersucht. Alle in dieser Arbeit vorgestellten Algorithmen wurden in der Programmiersprache *C++* umgesetzt und es entstand ein Programm zur Bestimmung der Überstrahlungsgrenzen und der Intensitätskorrekturfaktoren nach allen in dieser Arbeit beschriebenen Algorithmen.

2 Grundlagen

2.1 Das Pulverdiffraktometer nach Bragg-Brentano

Geometrie Die Anordnung von Röhrenfokus (F), Probe und Detektor (D) ist im Bragg-Brentano Pulverdiffraktometer so gewählt, daß der Abstand Röhrenfokus-Probenmittelpunkt immer gleich dem Abstand Probenmittelpunkt-Detektor ist. Die Abstände sind außerdem konstant. Obwohl die drei genannten Punkte immer auf einem Fokussierkreis liegen, handelt es sich um eine parafokussierende Methode, da die Probe flach präpariert wird und die Fokussierungsbedingung somit nur für ihren Mittelpunkt erfüllt ist. Die Positionierung von Monochromatoren (die in jedem modernen Bragg-Brentano Pulverdiffraktometer zum Einsatz kommen) ist im Abschnitt „Optik“ dargestellt.

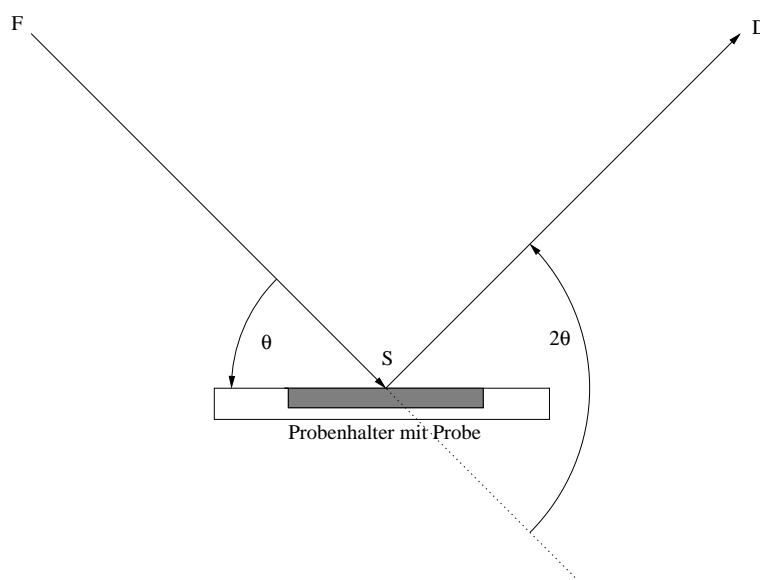


Abbildung 1: Anordnung von Röhre, Probe und Detektor im Röntgendiffraktometer nach Bragg-Brentano

Mechanik Die beweglichen Komponenten des Diffraktometers sind mechanisch (oder elektronisch) so gekoppelt, daß für jeden Einfallswinkel θ des Röntgenstrahls der Detektor an der Position 2θ steht (siehe Abb. 1). Die Goniometerachse (S) liegt in der Probenoberfläche.

Optik Moderne Bragg-Brentano Diffraktometer sind mit Monochromatoren ausgestattet, die entweder primärseitig (zwischen Röhre und Probe) oder sekundärseitig (zwischen Probe und Detektor) angeordnet sind. Verwendet werden fokussierende Monochromatoren. Primärmonochromatoren sind so orientiert, daß die Röntgenquelle (Linienfokus) in einem „Brennpunkt“ liegt, der zweite Fokus liegt auf dem Goniometerkreis. Bei sekundärseitigen Monochromatoren liegen der Fokus der abgelenkten Röntgenstrahlen, Monochromatorkristall und Detektor auf einem Fokussierkreis. Im Gegensatz zum Fokussierkreis der Probe (dessen Durchmesser sich in Abhängigkeit des Beugungswinkels ändert) ist der Fokussierkreis eines Monochromators konstant.

In einem Bragg-Brentano Röntgendiffraktometer wird die Divergenz des Röntgenstrahls in zwei Richtungen eingestellt. In Richtung der Goniometerachse wird der Strahl durch einen Satz planparalleler (und senkrecht zur Goniometerachse angeordneter) Sollerplatten in mehrere (je nach Anzahl der Platten) parallele Teile aufgespalten, die jeweils in ihrer Divergenz (axial) eingeschränkt sind. Die axiale Divergenz wird durch die Länge (in Strahlrichtung) der Sollerplatten und ihrem Abstand untereinander bestimmt [KA74]. Die aus stark absorbierenden Metallen bestehenden Sollerplatten werden primär- oder sekundärseitig verwendet. Die Breite (Ausdehnung in axialer Richtung) des Röntgenstrahls an der Probe wird durch eine Blende eingestellt. Diese Blende wird zumeist als „Maske“ bezeichnet.

In der Äquatorialebene (Ebene durch Mittelpunkt des Röhrenfokus, Mittelpunkt der Probe und Mittelpunkt des Empfangsschlitzes) wird die Divergenz durch den Divergenzschlitz (auch Divergenzblende genannt) bestimmt. In Abb. 2 ist der Divergenzschlitz zu erkennen. Vor dem Detektor (oder im Fokus vor einem Sekundärmonochromator) ist der Empfangsschlitz angebracht. Die Detektorapertur wird durch die Streustrahlblende („Anti-Scatter slit“) auf den gleichen Winkel wie die äquatoriale Divergenz eingestellt. Die Streustrahlblende kann vor oder nach dem Empfangsschlitz angeordnet sein.

Typische Werte für äquatoriale Divergenzen sind kleiner als 1 Grad. In den Pulverdiffraktometern, die im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz kamen, werden normalerweise Divergenzen von $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ Grad genutzt (je nach Probenträger).

Für eine detailliertere Darstellung des Bragg-Brentano Diffraktometers wird auf Klug und Alexander [KA74] und Peiser, Rooksby und Wilson [PRW60] verwiesen.

2.2 Der Überstrahlungseffekt

Der Röntgenstrahl hat durch die begrenzenden optischen Elemente einen rechteckigen Querschnitt. Seine Ausdehnung in Richtung der Goniometer-

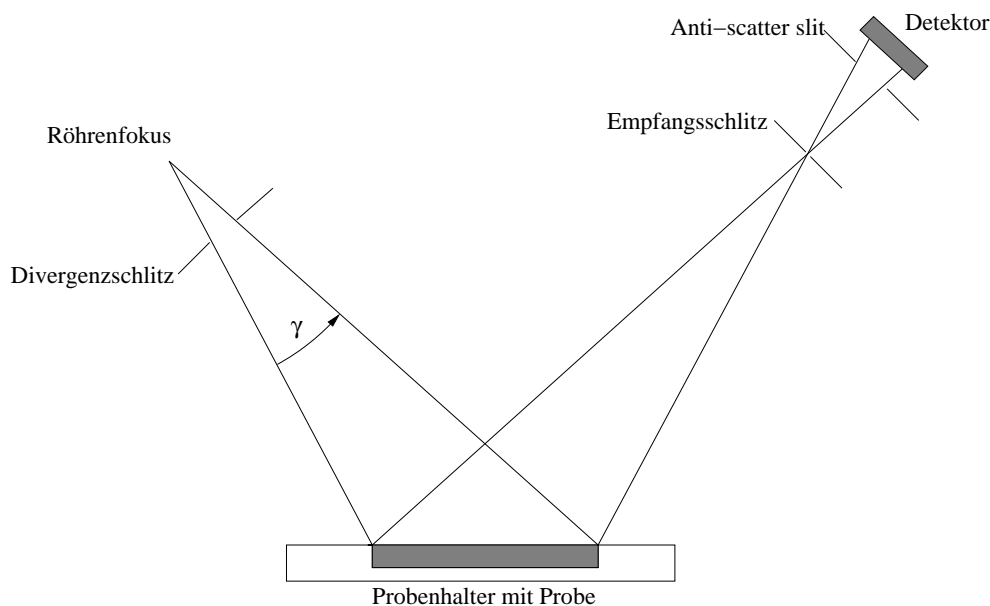


Abbildung 2: Anordnung der optischen Elemente eines Bragg-Brentano Diffraktometers

achse wird durch die Maske eingeschränkt; seine äquatoriale Höhe durch den Divergenzschlitz. Der Schnitt der Ebene der Probenoberfläche mit dem Röntgenstrahl gleicht für einen Einfallswinkel von 90° dem eben beschriebenen Querschnitt. Wird der Einfallswinkel kleiner als 90° , so ändern sich die Abmessungen des Schnittes: Die Breite (axial) bleibt konstant, die Äquatorialausdehnung des Schnittrechteckes vergrößert sich. Bei endlicher Probenausdehnung wird unterhalb eines bestimmten Einfallswinkels die Probe überstrahlt, sie wird nur noch von einem Teil des Röntgenstrahls getroffen (Abbildungen 3 bis 6. In den Abbildungen ist der Divergenzwinkel zur deutlichen Darstellung stark vergrößert). Wird der Einfallswinkel gleich oder kleiner als die Hälfte der äquatorialen Divergenz, wächst die äquatoriale Ausdehnung des Schnittrechtecks (in der Probenebene) über alle Grenzen.

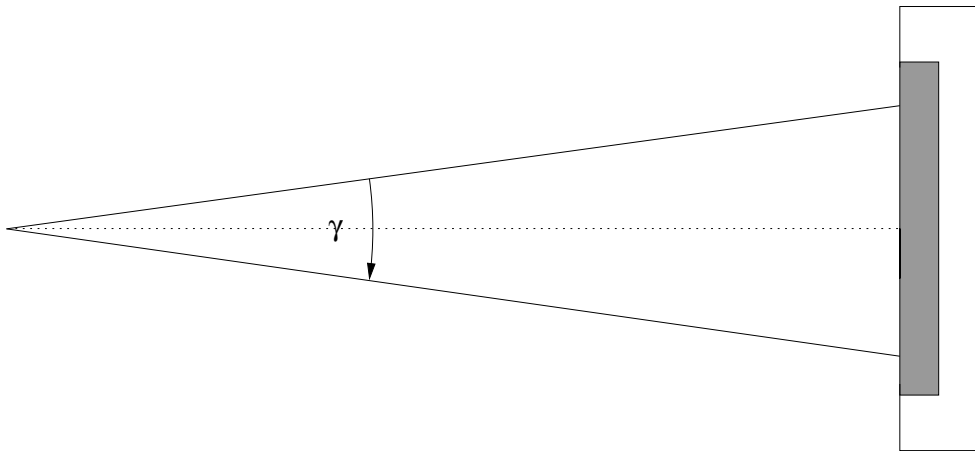
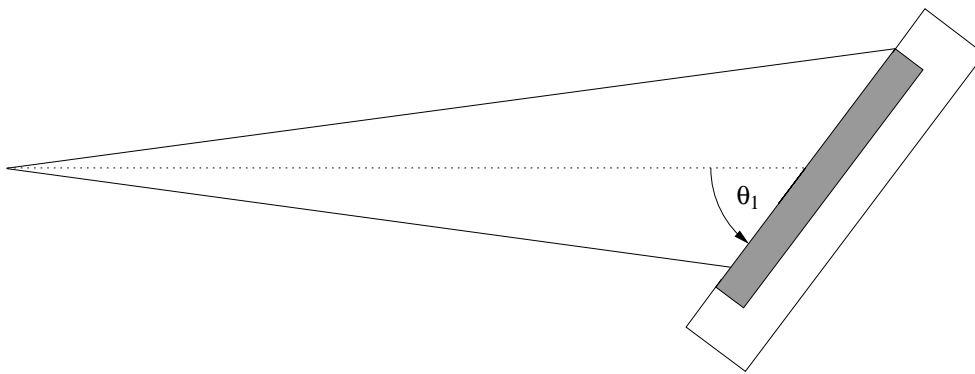
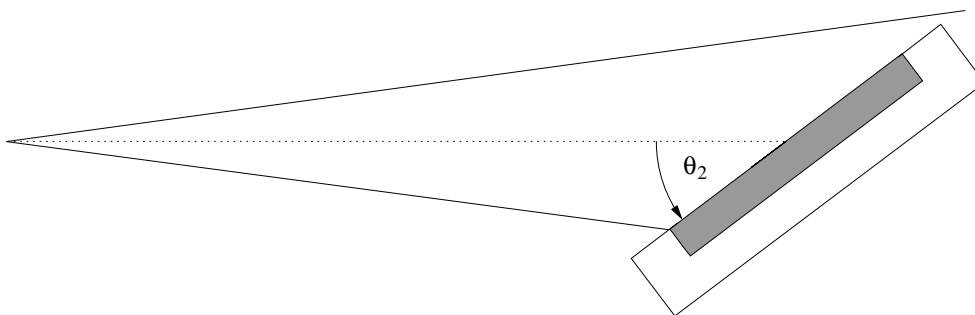


Abbildung 3: Keine Überstrahlung. Nach Fischer [Fis96]

Abbildung 4: Grenzwinkel θ_1 . Nach Fischer [Fis96]Abbildung 5: Grenzwinkel θ_2 . Nach Fischer [Fis96]

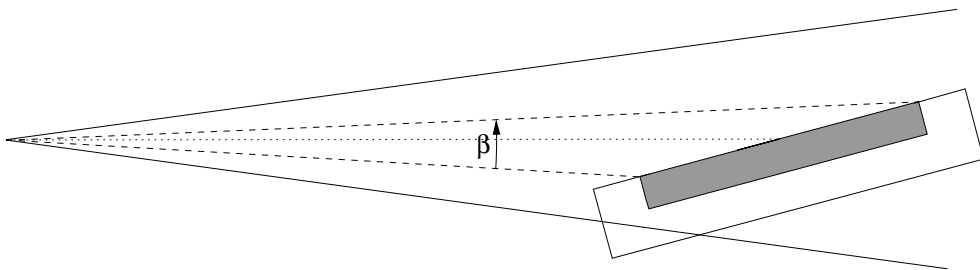


Abbildung 6: Überstrahlung an der oberen, sowie an der unteren Grenze des Röntgenstrahls. Nach Fischer [Fis96]

3 Algorithmen zur Korrektur des Überstrahlungseffektes

3.1 Berechnung der Korrekturfaktoren für rechteckige Probenträger

Die Algorithmen zur Intensitätskorrektur bei Überstrahlungsverlusten an rechteckigen Probenoberflächen, wurden 1996 von Fischer [Fis96] beschrieben und werden hier noch einmal ausführlich dargestellt.

3.1.1 Bestimmung der Überstrahlungsgrenzwinkel

Am eckigen Probenträger gibt es zwei ausgezeichnete Einfallswinkel des Röntgenstrahls. Bei immer flacherem Einfall wird zunächst θ_1 erreicht: Ab hier tritt erste Überstrahlung an der oberen Probengrenze auf (siehe auch Abb. 4). Ab θ_2 tritt Überstrahlung dann auch am unteren Ende der Probe auf (Abb. 5). „Oben“ bezeichnet die Hälfte der Probe, die weiter vom Röntgenfokus entfernt ist als die Goniometerachse, „unten“ die nähere Hälfte. Alle Größen, die die obere Hälfte betreffen, werden mit dem Index 1 versehen, für die untere Hälfte wird der Index 2 benutzt.

Die geometrische Anordnung dieser Probenpositionen ist in Abb. 7 dargestellt. Die Blickrichtung ist parallel der Goniometerachse, die senkrecht zur Zeichenebene durch Punkt S verläuft. Punkt F ist der Röhrenfokus. R der Goniometerradius (Abstand Fokus-Probe). Der Winkel γ ist die Divergenz des Röntgenstrahls in der Äquatorialebene. Die Länge l ist die Hälfte der Ausdehnung der Probenoberfläche in der Äquatorialebene (senkrecht zur Goniometerachse). Der Kreis mit Radius l stellt alle möglichen Orte des Probenrandes dar, die sich bei Rotation der Probe um S ergeben. Die eingezeichneten Probenpositionen $\overline{SA_1}$ und $\overline{SA_2}$ sind die Probenpositionen der Grenzwinkel θ_1 und θ_2 (vgl. Abb. 4 und 5).

θ_2 bzw. $180^\circ - \theta_1$ ergeben sich nun jeweils als Winkel im Dreieck FSA_1 bzw. FSA_2 . Zu ihrer Berechnung fehlt nur der unbekannte Winkel α . Mit Hilfe der Höhe auf $\overline{FA_1}$ (im Dreieck FSA_1), die sich als $R \cdot \sin \frac{\gamma}{2}$ ergibt, läßt sich nun α bestimmen:

$$\alpha = \arcsin \frac{R \sin \frac{\gamma}{2}}{l}$$

Damit ergibt sich $180^\circ - \theta_1$:

$$180^\circ - \theta_1 = 180^\circ - \left(\frac{\gamma}{2} + \arcsin \frac{R \sin \frac{\gamma}{2}}{l} \right)$$

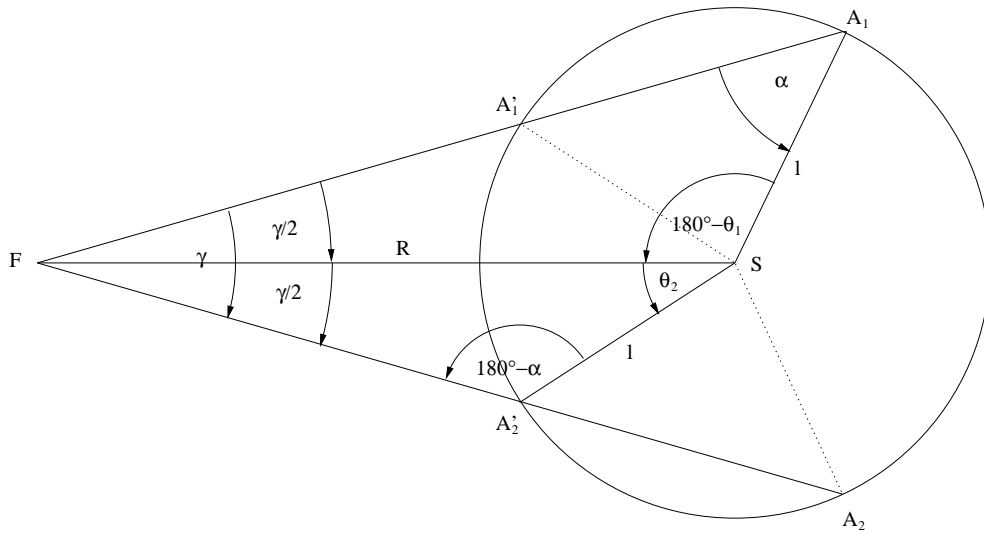


Abbildung 7: Geometrische Bestimmung der Grenzwinkel. Schnitt senkrecht zur Goniometerachse (S). Die Röntgenquelle liegt im Punkt F.

Und nach θ_1 aufgelöst:

$$\theta_1 = \arcsin\left(\frac{R \sin \frac{\gamma}{2}}{l}\right) + \frac{\gamma}{2} \quad (1)$$

Für θ_2 ergibt sich analog:

$$\theta_2 = 180^\circ - \left(\frac{\gamma}{2} + \left(180^\circ - \arcsin \frac{R \sin \frac{\gamma}{2}}{l}\right)\right)$$

$$\theta_2 = \arcsin\left(\frac{R \sin \frac{\gamma}{2}}{l}\right) - \frac{\gamma}{2} \quad (2)$$

Die allgemeine Gleichung für die Grenzwinkel läßt sich also mit

$$\theta_{1,2} = \arcsin\left(\frac{R \sin \frac{\gamma}{2}}{l}\right) \pm \frac{\gamma}{2} \quad (3)$$

angeben.

3.1.2 Einschränkungen der Grenzwinkelberechnung

Folgende Einschränkungen wurden in [Fis96] noch nicht dargestellt.

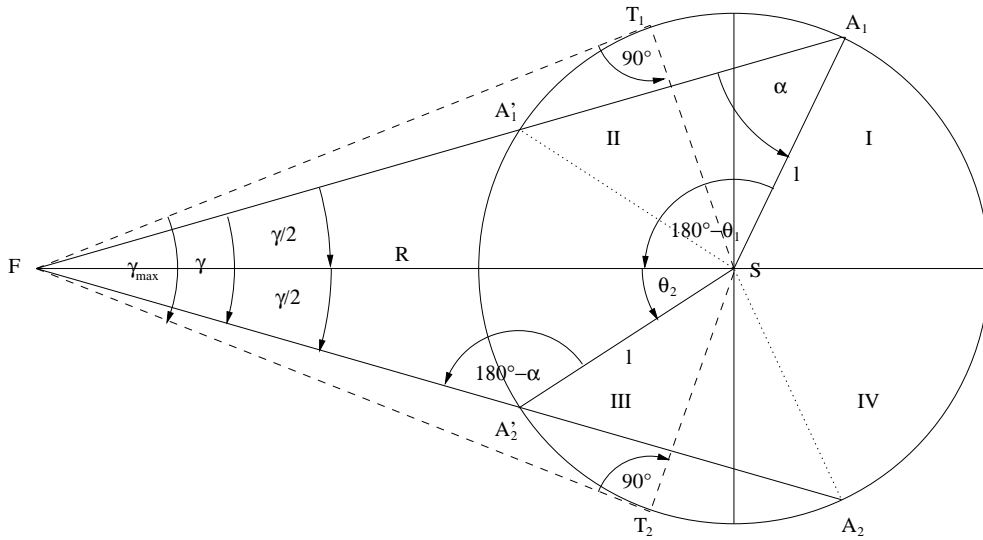


Abbildung 8: Einschränkungen bei der Berechnung der Grenzwinkel

Zu große Divergenz In Abb. 8 sind die zwei Tangenten durch den Punkt F an den Kreis mit dem Radius l um S dargestellt. Der zwischen ihnen aufgespannte Winkel γ_{max} ist der größte Winkel, der zur Berechnung der Grenzwinkel in Gleichung 3 eingesetzt werden darf. Für größere Winkel γ ist das zur Berechnung verwendete Dreieck (siehe vorheriger Abschnitt) nicht mehr geschlossen. $\frac{R \sin \frac{\gamma}{2}}{l}$ wird größer 1 und der Arkussinus ist nicht mehr definiert. Solch große Divergenzen werden nicht verwendet, da eine Überstrahlung schon ab $\theta = 90^\circ$ auftreten würde. Aus diesem Grund ist die Einschränkung kaum von praktischer Bedeutung, sollte aber in der Programmierung der Algorithmen berücksichtigt werden, um Fehlerzuständen vorzubeugen.

Große Divergenz - Betrachtung der oberen Hälfte Der obere begrenzende Röntgenstrahl (in Abb. 8) stellt eine Sekante dar, die durch den Punkt F verläuft und den Kreis um S (mit Radius l) in den Punkten A_1' und A_1 schneidet. Wenn (ausgehend von der in Abb. 8 dargestellten Situation) nun die äquatoriale Divergenz vergrößert wird, bewegen sich die Punkte A_1' und A_1 auf den Punkt T_1 zu. In diesem Punkt ist die Sekante zu einer Tangente geworden. Vorher gibt es jedoch einen Bereich (des Divergenzwinkels), in dem der Punkt A_1 auf dem Kreisbogen schon im Quadranten II liegt. In diesem Bereich ist der Winkel θ_1 größer als 90° . Da Detektorpositionen (2θ) von über 180° bauartbedingt nicht auftreten können, ist auch diese Einschränkung nicht von Bedeutung.

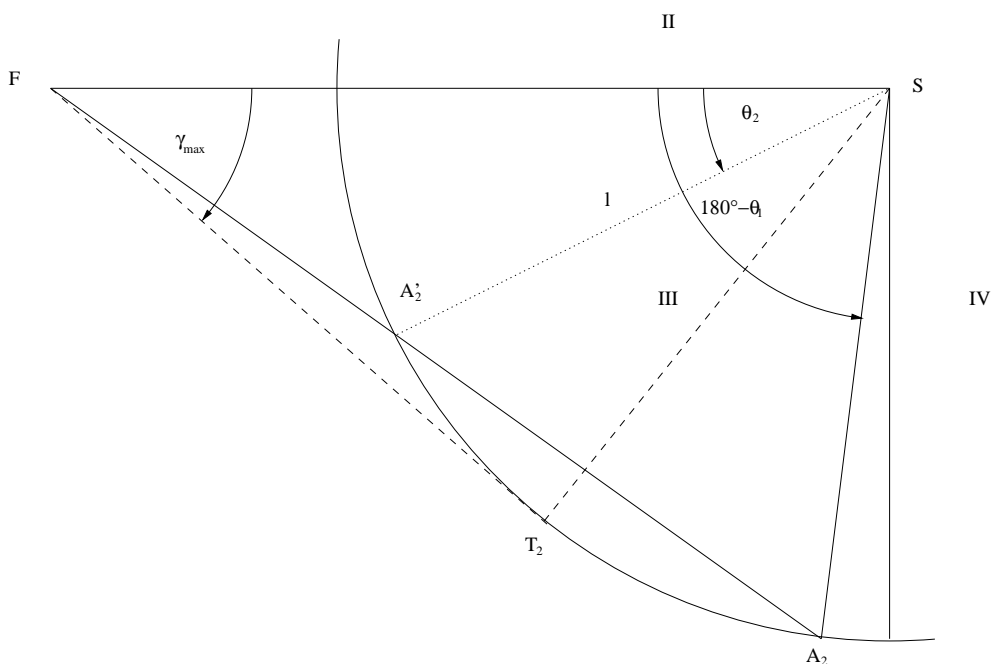


Abbildung 9: Einschränkungen bei der Berechnung der Grenzwinkel, unterer Teil

Große Divergenz - Betrachtung der unteren Hälfte Auch für den unteren Teil der Probe gilt, daß es einen Divergenzbereich gibt, in dem beide Punkte A_2' und auch A_2 in dem Quadranten zu liegen kommen, der der Röntgenquelle zugewandt ist; hier Quadrant III. Für einen Divergenzwinkel in diesem Bereich kann als Grenzwinkel nicht mehr θ_2 benutzt werden, da für Einfallswinkel größer $180^\circ - \theta_1$ auch Überstrahlung auftritt. In Abb. 9 ist diese Situation zur Verdeutlichung mit extremer Divergenz dargestellt. Im unteren Teil der Probe ist eine Überstrahlungskorrektur (wenn die Divergenz in beschriebenem Bereich liegt) zwischen $\theta = 90^\circ$ und $\theta = 180^\circ - \theta_1$ nötig, dann im Bereich von $180^\circ - \theta_1$ bis θ_2 unnötig und unterhalb von θ_2 schließlich wieder erforderlich.

Die in den letzten beiden Abschnitten dargestellten Situationen treten in der Praxis jedoch kaum auf. Der „kritische“ Bereich des Divergenzwinkels für ein Diffraktometer mit einem Goniometerradius von 173mm und einer Probenlänge von 22mm (z.B. Philips X'Change) liegt zwischen 7.276° und 7.291° . Die größte verfügbare Divergenzblende für dieses Gerät limitiert die Divergenz auf 4° . Selbst bei Verwendung einer „kritischen“ Divergenzblende ist der Effekt vernachlässigbar klein und soll hier nur zur Vollständigkeit erwähnt sein.

3.1.4 Bestimmung der Korrekturfaktoren

Ein Intensitätskorrekturfaktor K_r ergibt sich aus

$$K_r = \frac{I_{tot}}{I_{obs}},$$

wobei I_{tot} die gesamte Intensität des Röntgenstrahls ist und I_{obs} die Intensität der Strahlung, die auf die Probe trifft. Aus dem oben genannten Zusammenhang zwischen Intensität und Öffnungswinkel des Strahls läßt sich

$$K_r = \frac{\gamma}{\beta}$$

ableiten. Nun kann nach einer Fallentscheidung zu jedem Beugungswinkel (2θ) ein Korrekturfaktor berechnet werden:

$2\theta \geq 2\theta_1$ Keine Überstrahlung, $K_r = 1$

$2\theta_1 > 2\theta \geq 2\theta_2$

$$K_r = \frac{\gamma}{\frac{\gamma}{2} + \beta_1} \quad (6)$$

Vollständig eingesetzt ergibt sich:

$$K_r = \frac{\gamma}{\frac{\gamma}{2} + \arctan \frac{l \cdot \sin \theta}{R+l \cdot \cos \theta}} \quad (7)$$

$2\theta_2 > 2\theta$

$$K_r = \frac{\gamma}{\beta_1 + \beta_2} \quad (8)$$

Ausführlich:

$$K_r = \frac{\gamma}{\arctan \frac{l \cdot \sin \theta}{R+l \cdot \cos \theta} + \arctan \frac{l \cdot \sin \theta}{R-l \cdot \cos \theta}}$$

Mit Hilfe des Additionssatzes des Arkustangens

$$\arctan \alpha + \arctan \beta = \arctan \frac{\alpha + \beta}{1 - \alpha\beta}$$

läßt sich die Gleichung vereinfachen:

$$K_r = \frac{\gamma}{\arctan \frac{2Rl \sin \theta}{R^2 - l^2}} \quad (9)$$

3.1.5 Betrachtung der Korrekturkurve

Wird der Korrekturfaktor als Funktion von 2θ aufgetragen, so ergibt sich die sogenannte Überstrahlungskorrekturkurve. Bei Beugungswinkeln von mehr als $2\theta_2$ ist sie konstant 1. Bei genau $2\theta_1$ ergibt sich eine Knickstelle, ab hier ist die Kurve zu kleineren Beugungswinkeln streng monoton wachsend. Bei $2\theta_2$ ergibt sich eine weitere Knickstelle, an der die Steigung sprunghaft zunimmt (Untergrenze des Röntgenstrahls verläßt die Probe). Mit ständig wachsender Steigung strebt die Kurve für $2\theta \rightarrow 0$ gegen unendlich. Eine typische Korrekturkurve für ein Diffraktometer mit 173mm Goniometerradius, einer Divergenz von 0.5° und einem 22mm Probenträger ist in Abb. 11 zu sehen. Die Knickstellen sind in Abb. 12 bei deutlicher Vergrößerung des Ausschnittes zu erkennen.

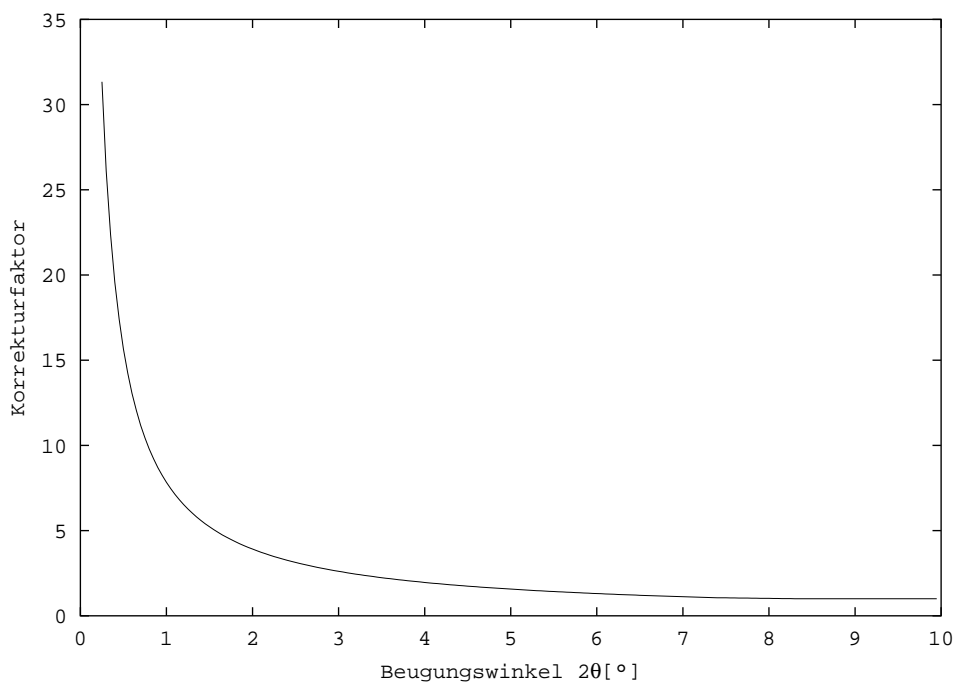


Abbildung 11: Typische Korrekturkurve für Überstrahlung am rechteckigen Probenträger ($R=173\text{mm}$, Divergenz 0.5° , 22mm Probenträgerlänge)

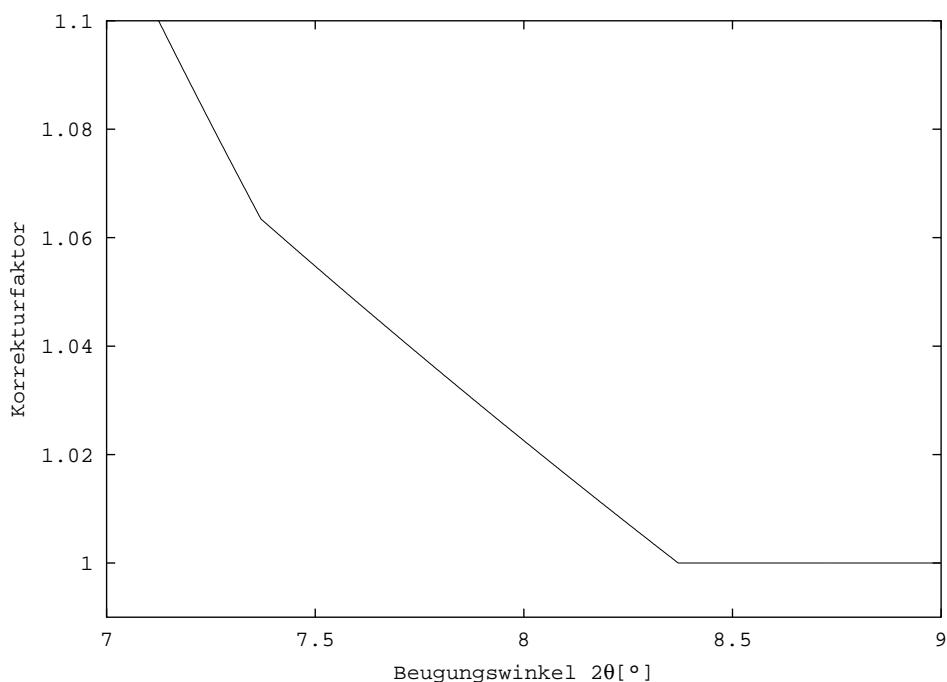


Abbildung 12: Knickstellen in der Korrekturkurve für rechteckige Probenoberflächen (vergrößerter Ausschnitt aus Abb. 11)

3.2 Berechnung der Korrekturfaktoren für runde Proben­träger

Die Korrektur der Überstrahlung am runden Proben­träger ist etwas aufwendiger als die am eckigen Proben­träger, da es nicht genügt, nur eine Ebene zu betrachten. Unter der Annahme, daß der Röntgenstrahl in axialer Richtung parallelisiert und homogen ist, kann die Berechnung der verlorenen Intensität jeweils in einer (der Äquatorialebene parallelen) Ebene durchgeführt werden. Nur muß dann eine Integration über die gesamte Breite des Röntgenstrahls erfolgen.

3.2.1 Grenzwinkelberechnung am runden Proben­träger

Am runden Proben­träger setzt die Überstrahlung nicht auf ganzer Breite des Röntgenstrahls gleichzeitig (wie am eckigen Proben­träger) ein, sondern allmählich. In Abb. 13 ist zu erkennen, daß im oberen Bereich die äußeren „Ecken“ des Röntgenstrahls die Probe schon überstrahlen. In der unteren Hälfte ist die „innere“ Grenze erreicht; eine weitere Verkleinerung des Winkels

θ würde zur Überstrahlung führen.

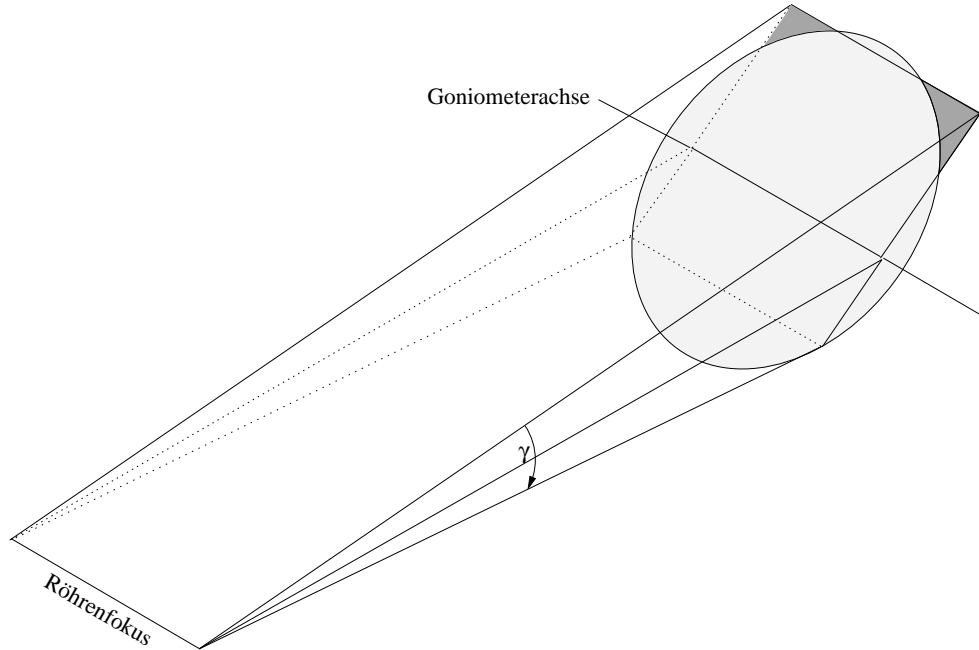


Abbildung 13: Überstrahlung am runden Probensträger

Im Falle des runden Probensträgers macht es Sinn, insgesamt 4 Grenzwinkel zu definieren: (1.) Die äußeren Grenzwinkel $\theta_{1,2}$ die sich direkt mit Gleichung 3 durch Einsetzen des Probensträgerradius r anstelle von l bestimmen lassen und (2.) die inneren Grenzwinkel $\theta_{i1,i2}$.

Zur Bestimmung der inneren Grenzwinkel muß die maximal zulässige Länge des Röntgenstrahls, bei der noch keine Überstrahlung auftritt, in der Probenebene ermittelt werden. Diese wird bestimmt durch die Breite des Röntgenstrahls (M) an der Probe und den Radius (r) des Probensträgers. Nach Abb. 14 ergibt sich:

$$l_i = r \cdot \cos \left(\arcsin \frac{M}{2r} \right) \quad (10)$$

l_i ist die gesuchte maximale Länge, M die sogenannte Maske (Breite des Strahls an der Probe) und d der Durchmesser der Probe. Mit l_i und Gleichung 3 erfolgt nun die Berechnung der inneren Grenzwinkel $\theta_{i1,i2}$.

Die in Abschnitt 3.1 („Einschränkungen der Grenzwinkelberechnung“, Seite 12) vorgestellten Einschränkungen gelten hier analog, können aber ebenfalls vernachlässigt werden.

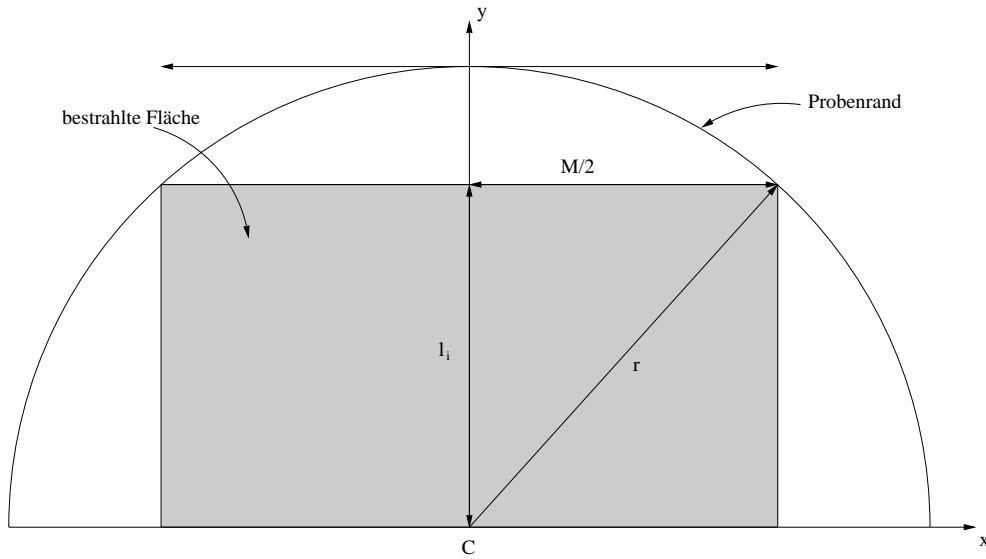


Abbildung 14: Obere Hälfte eines Probenträgers in Stellung θ_{1i} (oberer innerer Grenzwinkel). Die bestrahlte Fläche (schraffiert) berührt den Probenrand

3.2.2 Berechnung der verlorenen Intensität und des Korrekturfaktors

Um die Intensität zu bestimmen, die bei der Überstrahlung verloren geht, wird folgende Betrachtung angewandt: Die Probenebene wird in einem Koordinatensystem beschrieben, dessen Ursprung im Zentrum der Probenebene liegt. (In Abb. 14 bis 16 mit C bezeichnet). Die x -Achse liegt auf der Goniometerachse, die y -Achse rechtwinklig dazu auf der Probenebene. Berechnet wird nun für jeweils einen Quadranten dieses Koordinatensystems, wobei die beiden oberen sowie die beiden unteren Quadranten jeweils symmetrisch und die in ihnen gegebenenfalls verlorenen Intensitäten gleich sind.

In diesem Koordinatensystem kann der Halbkreisbogen des Probenrandes mit der Gleichung

$$C(x) = \sqrt{r^2 - x^2} \quad (11)$$

beschrieben werden.

Die Teile des Winkels β (also β_1 und β_2 , siehe Gleichungen 4 und 5) können nun als Funktionen von x angegeben werden. Der Winkel β verändert sich über die Breite der Probe. Für l wird Gleichung 11 eingesetzt. Für $\theta < \theta_1$ (Betrachtung der oberen Hälfte) bzw. $\theta < \theta_2$ (nur untere Hälfte) läßt sich die verlorene Intensität dann als Integral angeben (das Integral muß noch mit 2

multipliziert werden, da jeweils für zwei gleiche Quadranten gerechnet wird):

$$\begin{aligned} I_{lost1,2} &= 2 \cdot \int_0^{\frac{M}{2}} \frac{\gamma}{2} - \beta_{1,2}(C(x)) dx \\ &= \frac{M\gamma}{4} - 2 \cdot \int_0^{\frac{M}{2}} \beta_{1,2}(C(x)) dx \end{aligned} \quad (12)$$

Integriert man die Funktion β_1 oder β_2 (die ja jeweils einen Winkel liefern) nach x (Längeneinheit), so erhält man ein Integral mit der Einheit Winkel mal Länge. Wichtige Eigenschaft dieser Einheit ist, daß sie proportional zur Intensität ist, sofern eine homogene Intensitätsverteilung im Röntgenstrahl angenommen wird. Auf der x -Achse vom Ursprung bis $\frac{M}{2}$ (vom Mittelpunkt der Probe bis zum Rand des Röntgenstrahls) wird durch $\frac{\gamma}{2} - \beta_{1,2}(C(x))$ der Öffnungswinkel der verlorenen Intensität beschrieben (Abb. 16). Liegt θ nun aber zwischen dem inneren und dem äußeren Grenzwinkel d.h. $\theta_{1,2} > \theta > \theta_{i1,i2}$, muß die Untergrenze des Integrals (Gl. 12) angepaßt werden. In Abb. 15 ist zu sehen, daß für die Untergrenze in diesem Fall gelten muß: $C(x) = L$. Die Längen (für die obere und die untere Hälfte) des Röntgenstrahls in y -Richtung bei gegebenem Winkel θ lassen sich durch Auflösen der Gleichung 3 nach l bestimmen:

$$\begin{aligned} \theta_{1,2} &= \arcsin\left(\frac{R \sin \frac{\gamma}{2}}{l}\right) \pm \frac{\gamma}{2} \\ \theta_{1,2} \mp \frac{\gamma}{2} &= \arcsin \frac{R \sin \frac{\gamma}{2}}{l} \\ \sin(\theta_{1,2} \mp \frac{\gamma}{2}) &= \frac{R \sin \frac{\gamma}{2}}{l} \\ l &= \frac{R \sin \frac{\gamma}{2}}{\sin(\theta_{1,2} \mp \frac{\gamma}{2})} \end{aligned}$$

Nun sollen jedoch nicht mehr für ein l die Werte $\theta_{1,2}$ berechnet werden, sondern für ein bestimmtes θ zwei Werte $l_{1,2}$.

$$L_{1,2} = \frac{R \sin \frac{\gamma}{2}}{\sin(\theta \mp \frac{\gamma}{2})} \quad (13)$$

Nun können die Gleichungen eingesetzt und (bei konstantem θ) die Untergrenze des Integrals berechnet werden:

$$\begin{aligned} L_{1,2}(\theta) &= C(x) \\ \frac{R \sin \frac{\gamma}{2}}{\sin(\theta \mp \frac{\gamma}{2})} &= \sqrt{r^2 - x^2} \\ x_{1,2} &= \sqrt{r^2 - \left(\frac{R \sin \frac{\gamma}{2}}{\sin(\theta \mp \frac{\gamma}{2})}\right)^2} \end{aligned} \quad (14)$$

In diesem Fall ist nur die positive Lösung relevant, deshalb beziehen sich die Indizes des x auf die Lösungen die sich aus dem \mp im Sinus ergeben (für die obere und untere Hälfte),

Nun kann in zwei *separaten* Fallentscheidungen, einmal für die obere Hälfte der Probe (Index 1) und einmal für die untere Hälfte der Probe (Index 2), die in der jeweiligen Hälfte verlorene Intensität bestimmt werden:

$\theta \geq \theta_{i1,i2}$ Keine Überstrahlung, $I_{lost1,2} = 0$

$\theta_{i1,i2} > \theta \geq \theta_{1,2}$

$$I_{lost1,2} = 2 \cdot \int_{x_{1,2}}^{\frac{M}{2}} \frac{\gamma}{2} - \beta_{1,2}(C(x)) dx \quad (15)$$

Mit $x_{1,2}$ aus Gleichung 14.

$\theta_{1,2} > \theta$

$$I_{lost1,2} = 2 \cdot \int_0^{\frac{M}{2}} \frac{\gamma}{2} - \beta_{1,2}(C(x)) dx \quad (16)$$

Jetzt muß noch die Gesamtintensität berechnet werden, damit der Korrekturfaktor gebildet werden kann. Die Gesamtintensität ist als Integral der konstanten Divergenz über die Breite des Röntgenstrahls einfach zu bestimmen:

$$I_{tot} = \int_{-\frac{M}{2}}^{\frac{M}{2}} \gamma dx = \gamma \cdot M \quad (17)$$

Der Korrekturfaktor ist nun durch

$$K_c = \frac{I_{tot}}{I_{tot} - (I_{lost1} + I_{lost2})} \quad (18)$$

gegeben.

3.2.3 Berechnung der Integrale

Zur Bestimmung der Korrekturfaktoren müssen Integrale der Funktionen β_1 und β_2 berechnet werden. ($\beta(C(x))$ wird nun als $\beta(x)$ geschrieben, da x in diesem Zusammenhang die einzige Variable ist). Ausgeschrieben lauten die Funktionen:

$$\beta_1(x) = \beta_1(C(x)) = \arctan \frac{\sqrt{r^2 - x^2} \sin \theta}{R + \sqrt{r^2 - x^2} \cos \theta} \quad (19)$$

$$\beta_2(x) = \beta_2(C(x)) = \arctan \frac{\sqrt{r^2 - x^2} \sin \theta}{R - \sqrt{r^2 - x^2} \cos \theta} \quad (20)$$

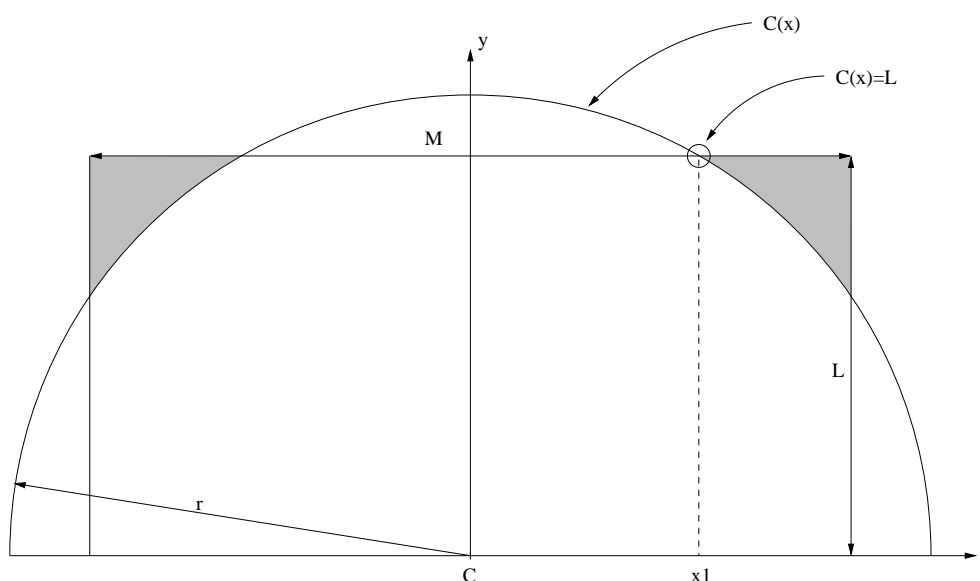


Abbildung 15: Überstrahlung durch die „Ecken“ des Röntgenstrahls (schraffiert) an der oberen Probenhälfte.

Die Bestimmung der Stammfunktionen $B_1(x)$ und $B_2(x)$ mit $B_1'(x) = \beta_1(x)$ und $B_2'(x) = \beta_2(x)$ ist sehr komplex. Selbst leistungsfähige Computeralgebrasysteme wie z.B. Mathematica [Wol] finden keine anwendbare Lösung. Eine numerische Bestimmung der Integrale ist vergleichsweise einfach und mit dem Computer hinreichend schnell und genau. Die Umsetzung der numerischen Bestimmung der Integrale, in der entstandenen Software, ist in Abschnitt 6.1.1 beschrieben.

3.2.4 Betrachtung der Korrekturkurve

Die Korrekturkurve, die sich aus dem Algorithmus für runde Probenoberflächen ergibt, zeigt einen Verlauf, der dem in Abschnitt 3.1.5 beschriebenen ganz ähnlich ist. Allerdings ergeben sich hier keine Knickstellen, da das Einsetzen der Überstrahlung des runden Probenträgers durch den eckigen Röntgenstrahl allmählich erfolgt.

3.3 Approximation für runde Probenträger mit dem Algorithmus für eckige Probenträger

Wie bereits gezeigt wurde, ist die Berechnung der Korrekturfaktoren für runde Probenträger deutlich umfangreicher als die Berechnung der „ecki-

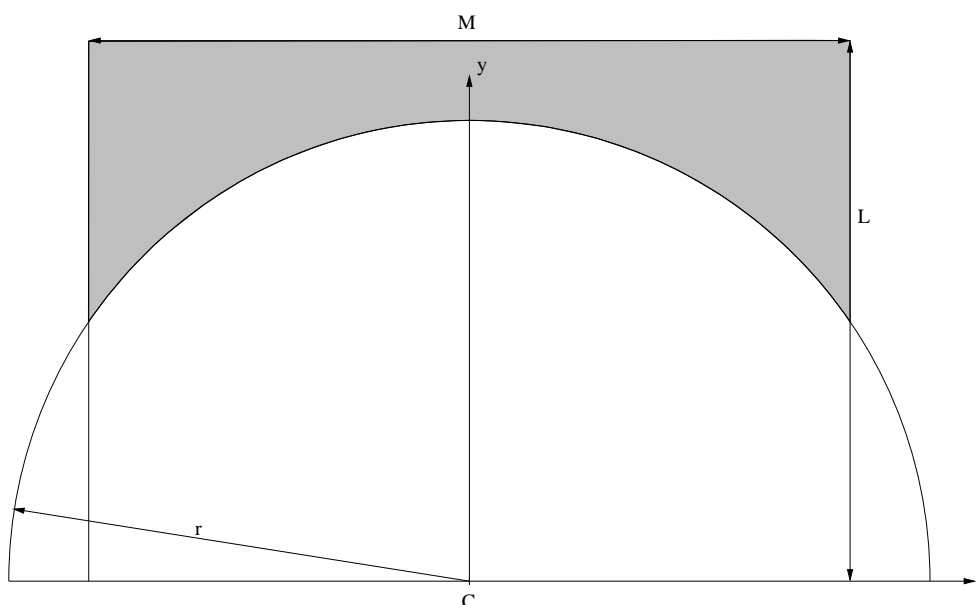


Abbildung 16: Überstrahlte Fläche (schraffiert) am oberen Rand eines runden Probenträgers.

gen“ Korrekturfaktoren. Näherungsweise könnte man die Korrektur für runde Probenträger mit den einfachen Algorithmen zur Korrektur von rechteckigen Proben rechnen. Dieses Vorgehen ist z.B. dann sinnvoll, wenn Software genutzt wird, die Überstrahlungskorrektur bisher nur über die Algorithmen für rechteckige Probenträger unterstützt [FLT⁺93]. Setzt man für die Probenträgerlänge (in der Probenoberfläche parallel zur Äquatorialebene) l einfach den Durchmesser d des runden Probenträgers ein und berechnet dann mit Hilfe des Algorithmus für eckige Probenträger (siehe Abschnitt 3.1), so erhält man den in Abb. 17 dargestellten Verlauf der Korrekturkurve. In Abb. 17 ist zusätzlich die Korrekturkurve dargestellt, die sich durch Berechnung mit dem Algorithmus für runde Probenträger (Abschnitt 3.2) ergibt sowie die Differenzkurve zwischen den genannten Kurven. (Es handelt sich um typische Einstellungen eines Philips X’Pert Pulverdiffraktometers: Goniometerradius=230mm, Divergenz=0.5°, Durchmesser des runden Probenträgers 27mm, Breite des Röntgenstrahls an der Probe 15mm). Der Verlauf der Differenzkurve besitzt zwei Knickstellen, die sich durch die Knickstellen der Kurve des „rechteckigen“ Korrekturfaktors ergeben. Zu niedrigen Beugungswinkeln steigt die Differenz zwischen den Korrekturkurven stetig an.

In Abb. 18 ist eine Hälfte des runden Probenträgers dargestellt. Für die eben betrachtete Approximation hat das Modell (rechteckige Probe mit

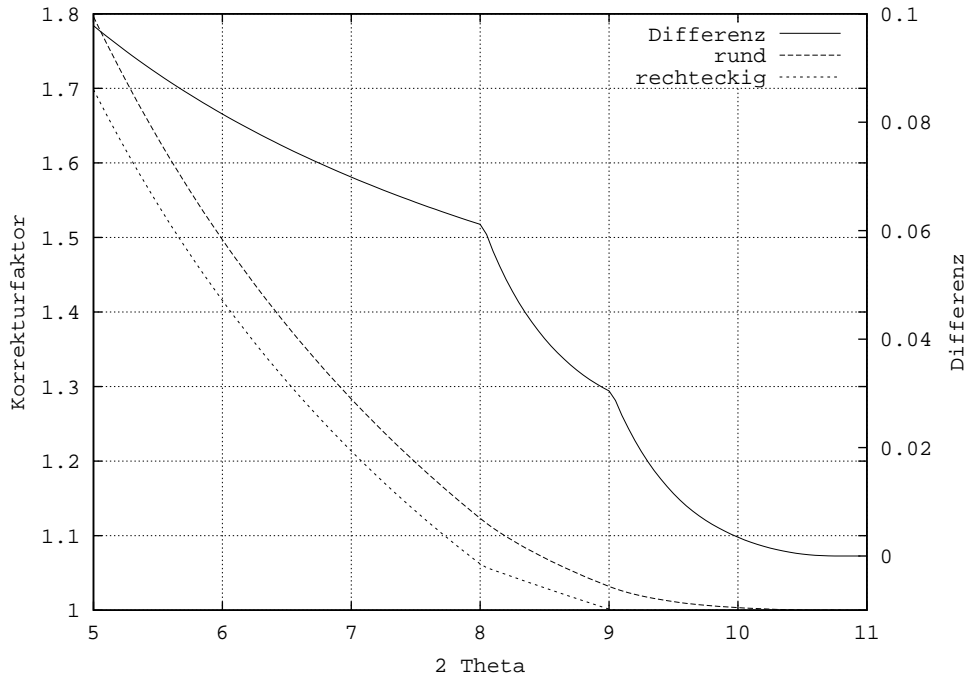


Abbildung 17: Korrekturkurven nach dem Algorithmus für runde Probenträger und nach dem Algorithmus für eckige Probenträger mit $l = d$ und deren Differenzkurve

$l = d$) mehr Fläche als die runde Probe. Die Korrekturfaktoren der Approximation sind kleiner als die tatsächlichen. Würde man $2l_i$ (l_i aus Gleichung 10) als Länge l einsetzen, würde die Näherung ständig zu große Korrekturfaktoren liefern. Es muß ein Wert l_r gefunden werden, der die Länge eines Probenrechteckes darstellt mit gleicher Fläche wie der runde Probenträger. Der in Abb.18 schraffierte Kreisabschnitt S muß berechnet werden:

$$S = \frac{r^2}{2} \left(\frac{2\pi\phi}{180} - \sin(2\phi) \right) \quad (21)$$

ϕ ist in Grad anzugeben. $2l_i M + 2S$ ist die Fläche der Probe, die der Röntgenstrahl maximal treffen kann. Die Breite des Röntgenstrahls ist durch die Maske M begrenzt. Teilt man diese Fläche durch M , so erhält man die Länge eines Rechteckes mit der Fläche des bestrahlten Teils des runden Probenträgers:

$$l_r = \frac{\sqrt{d^2 - M^2} M + 2 \frac{r^2}{2} \left(\frac{2\pi\phi}{180} - \sin(2\phi) \right)}{M}$$

$$= \sqrt{d^2 - M^2} + \frac{r^2}{M} \left(\frac{2\pi\phi}{180} - \sin(2\phi) \right) \quad (22)$$

mit $\phi = \arcsin \frac{M}{d}$. Setzt man nun l_r für l ein und berechnet die Näherung mit dem Algorithmus für rechteckige Probenoberflächen, so erhält man die in Abb. 19 dargestellte Kurve (rechteckig). In der Abbildung sind zum Vergleich auch wieder die „tatsächliche“ Kurve für den runden Probenträger sowie die Differenzkurve dargestellt. Die Achsenskalierung ist identisch mit der in Abb. 17. Nennenswerte Abweichungen treten lediglich im Bereich zwischen den Grenzwinkel $2\theta_2$ und $2\theta_{1i}$ auf. Zu kleineren Winkeln verlaufen die Kurven nahezu identisch. Damit ist die Länge l_r ein sehr guter Wert, um für runde Probenoberflächen eine einfache Näherung mit Hilfe der Algorithmen für eckige Probenträger zu berechnen.

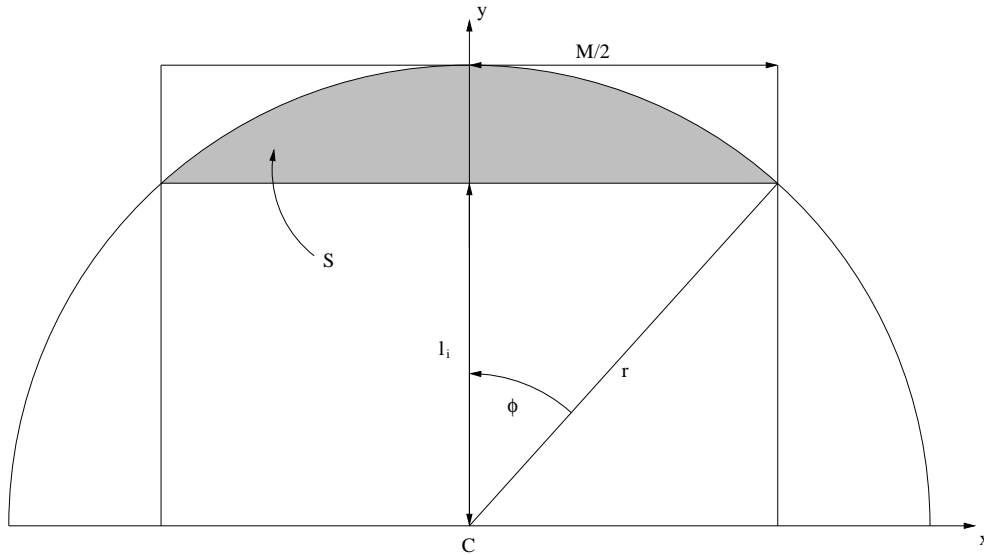


Abbildung 18: Darstellung der oberen Hälfte eines runden Probenträgers und der Grenzen des Röntgenstrahls bei θ_1 . Die schraffierte Fläche S muß zur Bestimmung von l_r berechnet werden

3.4 Berechnung von Korrekturfaktoren bei bekannter Intensitätsverteilung im Primärstrahl

Die bisher vorgestellten Algorithmen zur Berechnung von Überstrahlungskorrekturfaktoren haben den Ansatz gemein, daß von einer homogenen Intensitätsverteilung im Röntgenstrahl ausgegangen wird. Wie sich noch zeigen wird

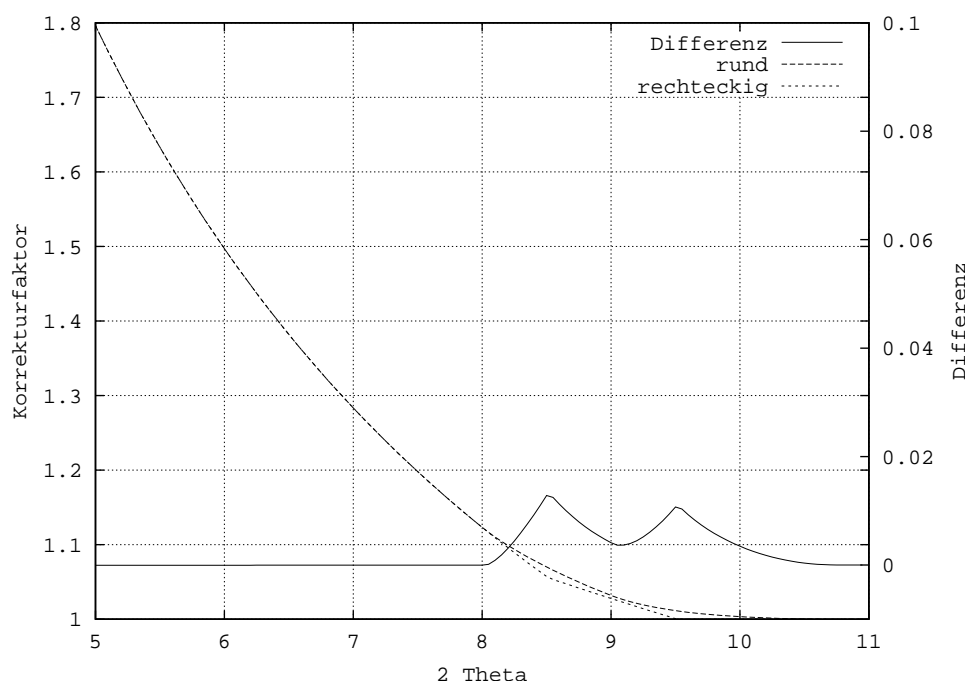


Abbildung 19: Korrekturkurven nach dem Algorithmus für runde Probenträger und nach dem Algorithmus für eckige Probenträger mit $l = l_r$ und deren Differenzkurve

(siehe Abschnitt 4), ist die Intensitätsverteilung im Röntgenstrahl bei vielen Geräten jedoch keineswegs homogen. Eine Berücksichtigung der tatsächlichen Intensitätsverteilung kann eine deutliche Verbesserung der Korrekturfaktoren zur Folge haben.

Angenommen, die Funktion der Intensitätsverteilung $I(\rho)$ sei bekannt. Der Winkel ρ gibt in diesem Fall die Richtung an, in der die Intensität I auftritt. ρ wird gemessen gegen den „mittleren“ Röntgenstrahl, der vom Röhrenfokus zur Goniometerachse verläuft und in der Äquatorialebene liegt. Die angegebene Intensität ist über die gesamte Breite des Röntgenstrahls integriert. Wie in Abschnitt 3.1 erfolgt die Betrachtung zweidimensional in der Äquatorialebene.

3.4.1 Bestimmung der Grenzwinkel

Grenzwinkel können dann berechnet werden, wenn ein Divergenzwinkel γ gegeben ist. Im Falle der bekannten Intensitätsverteilung wird jedoch nicht der durch die Divergenzblende gegebene Winkel benutzt, sondern ein aus der

Verteilung ermittelter Wert, der jedoch in etwa dem Winkel entspricht, der durch die Divergenzblende gegeben wird (je nach Genauigkeit der Blende und Justierung des Gerätes). Bei gemessener Intensitätsverteilung können auch Justierungsfehler des Gerätes berücksichtigt werden, indem ein „oberer“ (γ_1) und ein „unterer“ (γ_2) Divergenzwinkel eingeführt werden. Diese Grenzen (γ_1 und γ_2) geben an, in welchem Bereich der Intensitätsverteilung (über ρ) die Intensitäten für die Korrekturrechnung berücksichtigt werden. Da in den Außenbereichen der Intensitätsverteilung wegen der Abschattung durch die Divergenzblende kaum Intensität zu erwarten ist, würde eine Korrektur bei sehr weit gesetzten „Divergenzgrenzen“ keine besseren Ergebnisse liefern. Bei zu eng gesetzten Grenzen würde allerdings Intensität unberücksichtigt bleiben. Es ist also sicherer, die Grenzen weit zu setzen. (Siehe auch Abschnitt 4). Bei festgesetzten Grenzen γ_1 und γ_2 ergeben sich die Grenzwinkel (θ_1 und θ_2) aus folgender Gleichung (siehe auch Gleichung 3).

$$\theta_{1,2} = \arcsin\left(\frac{R \sin \gamma_{1,2}}{l}\right) \pm \gamma_{1,2} \quad (23)$$

3.4.2 Berechnung der genutzten Intensität

Um die Intensität zu berechnen, die bei einem Einfallswinkel θ auf die Probe fällt, müssen zunächst die Winkel β_1 und β_2 berechnet werden. Die Winkel ergeben sich nach Gleichung 4 und 5 (siehe auch Seite 15). In der Abbildung 20 sind im linken Teil der Röntgenstrahl, die Probe und der Teil des Strahls, der die Probe ausleuchtet, zu erkennen. Auf der rechten Seite ist die Intensitätsverteilung des Röntgenstrahls dargestellt. Die unter der Kurve schraffierte Fläche stellt die Intensität dar, die auf die Probe fällt. Sie ergibt sich als Integral in den Grenzen von $-\beta_2$ bis β_1 der Intensitätsverteilung:

$$I_{obs} = \int_{-\beta_2}^{\beta_1} I(\rho) d\rho \quad (24)$$

3.4.3 Der Korrekturfaktor

Zunächst muß noch die Gesamtintensität ermittelt werden. Sie ergibt sich als Integral der Intensitätsverteilung in den Grenzen der Divergenzgrenzen γ_1 und γ_2 :

$$I_{tot} = \int_{-\gamma_2}^{\gamma_1} I(\rho) d\rho \quad (25)$$

Für die Intensität auf der Probe nach Gleichung 24 muß noch eine Fallunterscheidung gemacht werden. Wenn β_1 größer als γ_1 ist, wird γ_1 Obergrenze

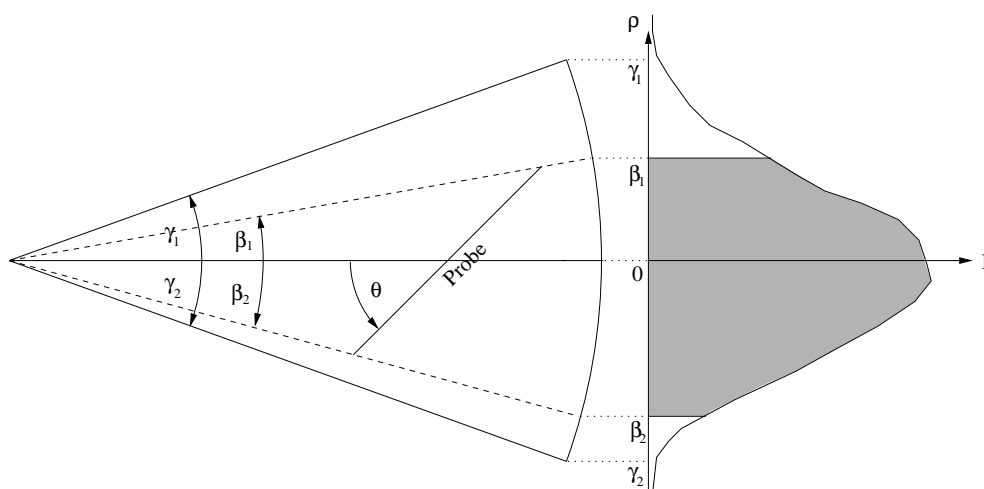


Abbildung 20: Überstrahlte Probe im Röntgenstrahl mit bekannter Intensitätsverteilung. Die genutzte Intensität ist schraffiert dargestellt

des Integrals. Genauso gilt für die untere Probenhälfte: Ist β_2 größer als γ_2 , so wird γ_2 Untergrenze des Integrals.

Nun ergibt sich ein Korrekturfaktor K_d :

$$K_d = \frac{I_{tot}}{I_{obs}} \quad (26)$$

Mit I_{obs} und I_{tot} nach Gleichung 24 und 25.

3.4.4 Betrachtung der Korrekturkurve

Die sich hier ergebende Korrekturkurve zeigt ein monotonen Wachstum. Der Grenzwert der Korrekturfunktion für 2θ gegen null ist ebenfalls unendlich. Die Zunahme der Steigung der Kurve mit abnehmendem Beugungswinkel ist hier jedoch nicht gleichmäßig, sondern wird von der Intensitätsverteilung im Primärstrahl beeinflusst. (Da die Steigung der Kurve negativ ist, handelt es sich eigentlich um eine Abnahme der Steigung mit abnehmendem Beugungswinkel).

4 Intensitätsverteilungen im Primärstrahl

4.1 Intensitätsprofile in der Aquatorebene

Um Korrekturen nach Abschnitt 3.4 zu berechnen muß die Intensitätsverteilung im Röntgenstrahl bekannt sein. Mit den genutzten Diffraktometern (Philips X'Pert und X'Change) war es möglich, diese Intensitätsverteilungen direkt mit den Proportionalzählern zu messen. Es ergibt sich zu jedem Divergenzwinkel die über die Breite (axiale Ausdehnung) des Röntgenstrahls summierte Intensität. Die Maske, die die Breite des Röntgenstrahls bestimmt, sollte bei den Messungen des Intensitätsprofils so gewählt werden, wie für die zu korrigierenden Messungen, da von Änderungen der Intensität über die Breite des Strahls auszugehen ist (siehe auch Abschnitt 4.2).

In den beiden folgenden Abschnitten wird im Einzelnen auf die gerätespezifischen Besonderheiten bei der Aufnahme der Intensitätsverteilungen eingegangen.

4.1.1 Aufnahme der Intensitätsverteilung am X'Change

Das „X'Change“ Pulverdiffraktometer besteht aus einem Philips PW1050 Goniometer, das durch die elektronische Steuereinheit PW3710/00 angesteuert wird. Im Normalbetrieb sind Messungen bei Winkeln (2θ) von etwas unter 1° nicht möglich. Um nun jedoch den ganzen Primärstrahl mit dem Detektor erfassen zu können, müssen sogenannte Mikroprozessorkommandos [Phi93] der Steuerungseinheit (PW3710/00) genutzt werden. Hierzu ist eine serielle Verbindung von einem PC (mit einem Terminalprogramm) zum PW3710/00 nötig. Mit Hilfe einiger weniger Steuerkommandos kann nun der Meßbereich auch auf negative 2θ -Winkel erweitert und die gewünschten Messungen durchgeführt werden. Eingeschränkt wurde der Meßbereich im negativen 2θ -Bereich nur durch einen Endschalter bei etwa -1.2° , was für die durchgeführten Messungen ausreichend war, da bei kleineren Winkeln der Detektor ohnehin im Schatten der Strahlenschutzkammer liegt (siehe unten).

Wenn eine Streustrahlblende mit der gleichen Apertur wie die Divergenzblende benutzt wird, schränkt die Streustrahlblende die Detektorapertur so weit ein, daß bei einer Detektorposition an der oberen Begrenzung des Röntgenstrahls der Röhrenfokus an der oberen Begrenzung der Empfangsapertur liegt. In Abb. 22 ist diese Situation dargestellt: Punkt F ist der Röhrenfokus, durch S verläuft die Goniometerachse und Punkt D repräsentiert den Detektor. Die Strecke \overline{FD} ist der obere begrenzende Röntgenstrahl und gleichzeitig die obere Begrenzung der Detektorapertur. Das heißt, daß bei kleinsten Ungenauigkeiten der Justierung von Divergenz- oder Streustrahlblende eine Ver-

fälschung des Intensitätsprofils im Grenzbereich auftreten kann. Aus diesem Grund sollte die Streustrahlblende bei der Messung des Intensitätsprofils entfernt oder durch eine größerer Apertur ersetzt werden. (Die in Abb. 23 dargestellten Verteilungen wurden ohne Streustrahlblende gemessen).

Wichtig bei direkten Messungen im Primärstrahl ist die Verwendung von Absorptionsfiltern, da übliche Detektoren nicht für derart hohe Intensitäten ausgelegt sind. Verfälschte Meßwerte bis hin zu Schäden am Detektor könnten auftreten. Da für dieses Gerät keine geeigneten Filter vorhanden waren, mußten Alternativen getestet werden. In ersten Versuchen wurde ein 0.2mm Cu-Filter mit einer selbst angefertigten Halterung verwendet (Abb. 21). Diese Halterung ermöglichte das Einsetzen des (für dieses Gerät sonst

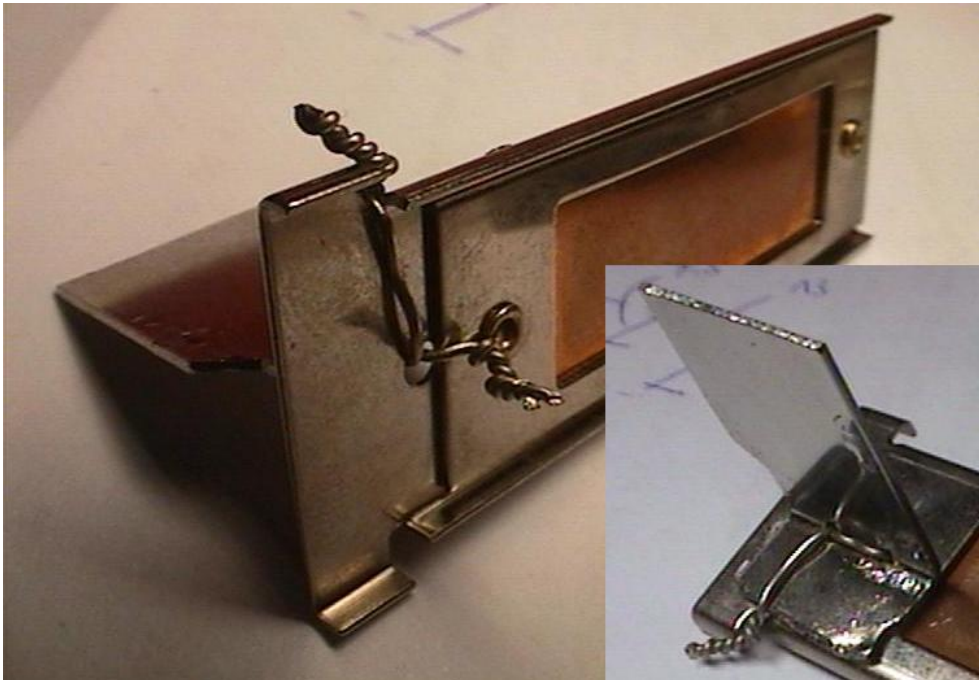


Abbildung 21: Kupferfilter mit Halterung

nicht passenden) Filters an der Probenposition. Nachteilig war die geringe Höhe des Filters, die nur Messungen für kleine Divergenzen zuließ. Für die in Abb. 23 dargestellten Messungen wurde eine dünne (etwa 0.1mm) Bleifolie benutzt, die direkt im Einlaßfenster der Strahlenschutzkammer (PW1771/00) eingeklebt wurde.

Gemessen werden Zählraten über dem Winkel 2θ . Aus Abb. 22 ist ersichtlich, daß der Winkel ρ , an dessen Position die Intensität gemessen wird, halb so groß ist wie der Winkel 2θ (Detektorposition).

In Abb. 23 sind drei Intensitätsprofile dargestellt, die jeweils mit 0.5, 1 und 4° Divergenz gemessen wurden. Die Messungen wurden mit einem Empfangsschlitz von 0.1mm Höhe, einer Schrittweite von 0.02° und 2 Sekunden Meßzeit durchgeführt.

Alle Intensitätsprofile sind in einer relativen Intensitätsskalierung aufgetragen, da die absolute Intensität für die Berechnung der Korrekturfaktoren nach Gleichung 24 bis 26 unbedeutend ist. Der Intensitätsabfall bei -0.5° , der in allen Intensitätsprofilen auftritt, die mit einer Divergenzblende von 1° oder mehr gemessen wurden, wird nicht durch Blenden hervorgerufen. In Abb. 24 ist noch einmal die Messung mit 4° Divergenz (aus Abb. 23) dargestellt und zusätzlich eine Messung ohne Divergenzschlitz. Der Intensitätsabfall wird bei der Messung ohne Divergenzschlitz gleichermaßen beobachtet. Eine genauere Betrachtung des Strahlenganges zeigte, daß es es sich um eine Abschattung durch die Strahlenschutzkammer handelt. Die Probe wird von dieser Abschattung nicht betroffen, da sie zwischen Probe und Detektor auftritt. Eine Messung bei kleineren ($< -0.5^\circ$ ρ) Winkeln ist ohne Umbaumaßnahmen am Diffraktometer nicht möglich.

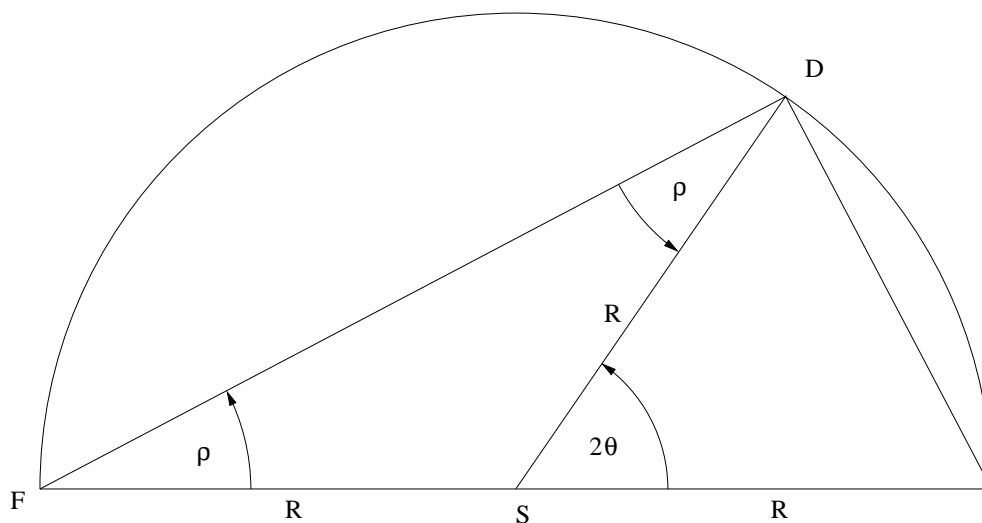


Abbildung 22: Verhältnis zwischen „Divergenzwinkel“ ρ und Detektorposition 2θ . Schnitt durch den Goniometerkreis, senkrecht zur Goniometerachse.

4.1.2 Aufnahme der Intensitätsverteilung am X'Pert

Das Intensitätsprofil des Primärstrahles am Philips X'Pert Röntgendiffraktometer konnte analog zur oben beschriebenen Prozedur am „X'Change“ auf-

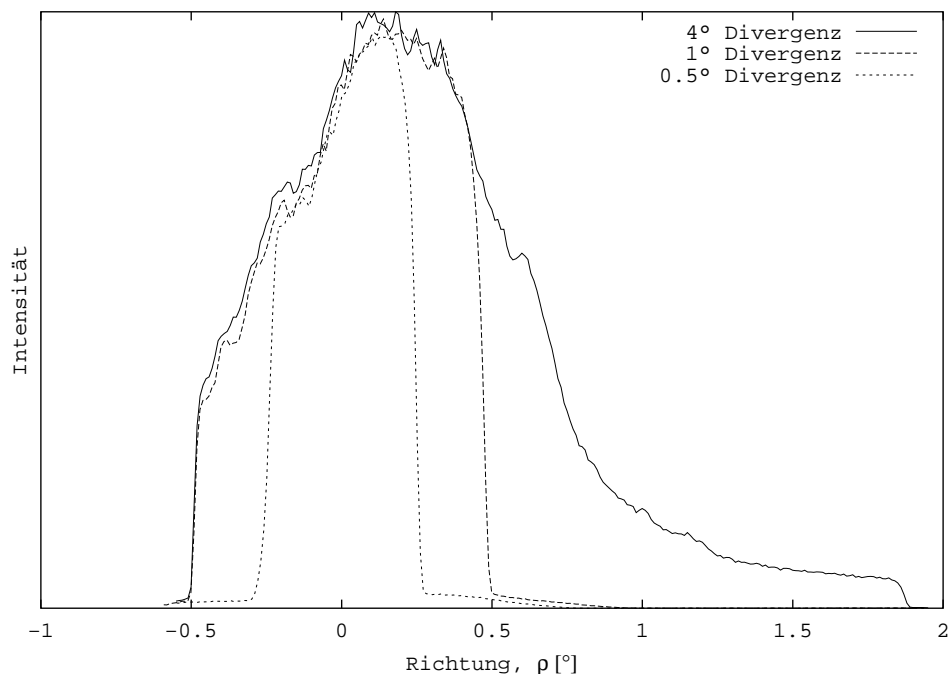


Abbildung 23: Intensitätsverteilungen im Primärstrahl des X'Change (ohne Primärmonochromator)

genommen werden. Die Steuersoftware dieses Diffraktometers läßt auch Messungen im Primärstrahl zu; ebenso konnten passende Kupferfilter (0.1 und 0.2 mm) direkt in eine vorhandene Halterung eingesetzt werden. Die in Abb. 25 dargestellten Intensitätsverteilungen sind ebenfalls auf einer relativen Intensitätsskala aufgetragen und wurden bei 0.25, 0.5 und 2° Divergenz gemessen. Eine Streustrahlblende wurde nicht verwendet. Die Breite des Röntgenstrahls wurde bei den Messungen mit Hilfe einer Maske eingeschränkt (10, 15 und 20 mm). Der programmierbare Empfangsschlitz wurde auf 0.05mm eingestellt und die Messung mit einer Schrittweite von 0.005° durchgeführt. Die Zählzeit pro Schritt betrug 3 Sekunden für die Messungen bei 0.25 sowie bei 0.5° Divergenz und 0.5 Sekunden bei der 2°-Messung.

4.1.3 Vergleich der Intensitätsverteilungen

Vergleicht man die Intensitätsprofile der beiden Geräte, so ist ein prinzipieller Unterschied offensichtlich. Die Intensitätsverteilung des X'Change zeigt ein einzelnes asymmetrisches Maximum. Im Primärstrahl des X'Pert ist die Intensität unregelmäßigen Schwankungen unterworfen, die jedoch in verschiede-

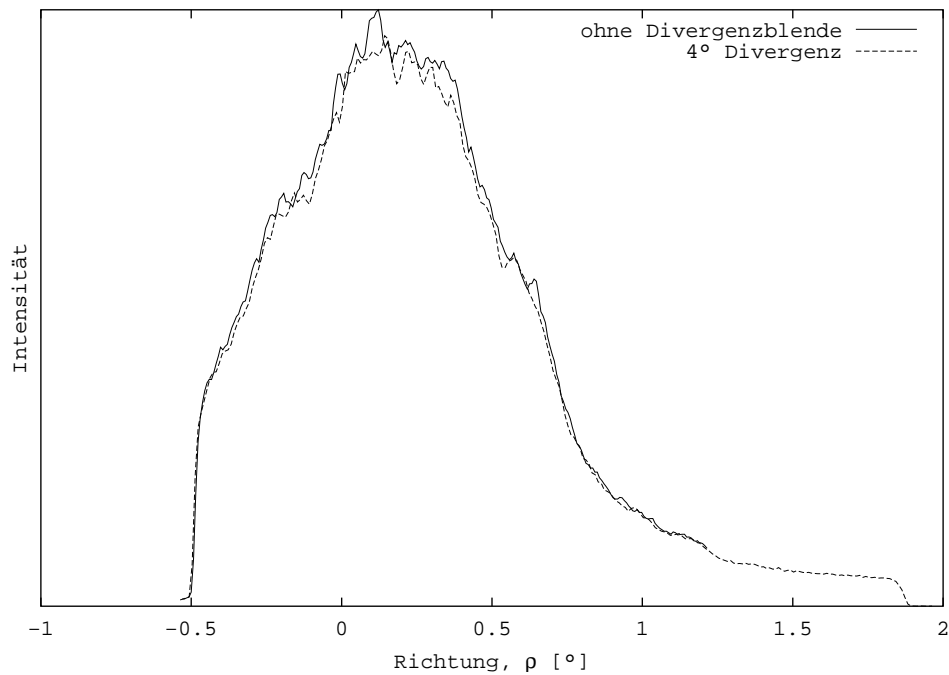


Abbildung 24: Primärstrahlintensitätsverteilung des X'Change mit 4° und ohne Divergenzblende. Bei $-0,5^\circ$ ist die Abschattung durch die Strahlenschutzkammer zu erkennen

nen Messungen übereinstimmend sind. Zum Vergleich sind Intensitätsverteilungen beider Geräte ($0,5^\circ$ Divergenz) in einem Diagramm (Abb. 26) dargestellt. Die Intensitäten der Messungen wurden unterschiedlich skaliert, um sie auf ein gleiches Maximum zu bringen. Beide Geräte sind mit Monochromatoren ausgestattet. Das X'Change mit einem sekundären, das X'Pert hingegen mit einem primären Monochromator. Der auf dem Detektorarm angebrachte Sekundärmonochromator hat keinen Einfluß auf die Intensitätsverteilung im primären Röntgenstrahl. Mit dem Sekundärmonochromator wird die Intensitätsverteilung gemessen, die die Röntgenröhre abstrahlt. Ist der Monochromator primärseitig angebracht, so zeigt das gemessene Intensitätsprofil eine Verteilung, die stark vom Monochromatorkristall beeinflusst ist. Der am Monochromatorkristall gebeugte Röntgenstrahl zeigt ein Beugungsbild des Kristalls. Dieses ist abhängig vom Realbau des Monochromatorkristalls.

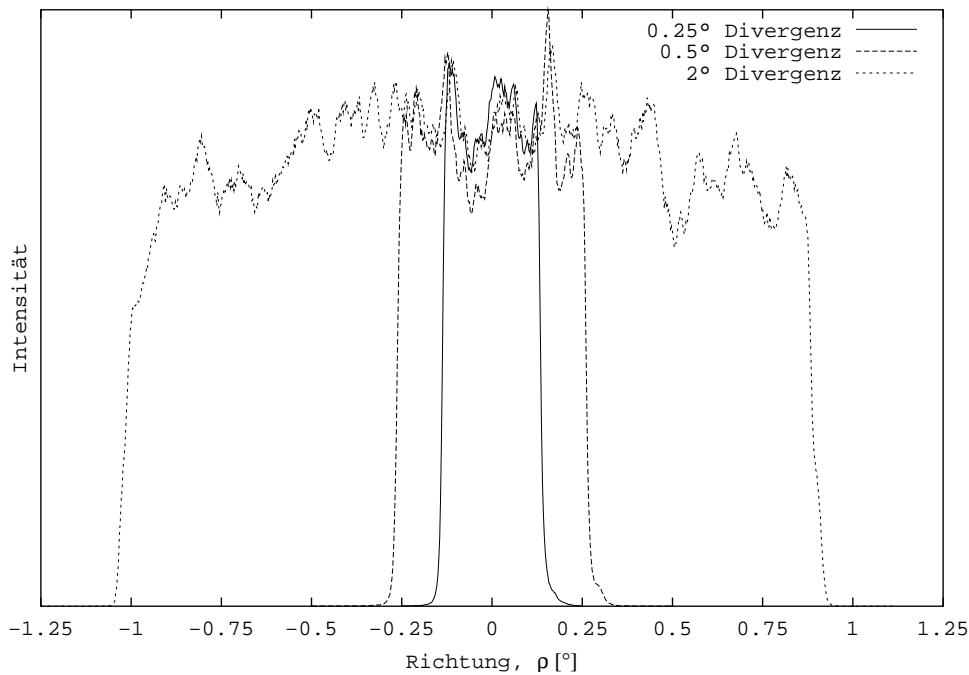


Abbildung 25: Intensitätsverteilungen im Primärstrahl des X'Pert (mit Primärmonochromator)

4.1.4 Auswirkungen auf den Korrekturfaktor

Messungen, bei denen keine Überstrahlung auftritt, bleiben von den Intensitätsverteilungen im Primärstrahl unberührt, da die abgebeugten Röntgenstrahlen konvergieren und in den Detektor fallen. Bei mehrphasigen ungenügend homogenisierten Proben kann eine Verschiebung der Intensitätsverhältnisse der Phasen eintreten. Tritt Überstrahlung auf, ist es von Bedeutung, wieviel Intensität verloren geht. Bei bekannter Intensitätsverteilung kann dies durch die in Abschnitt 3.4 vorgestellten Algorithmen berücksichtigt werden. In Abb. 27 sind Korrekturfaktoren in Abhängigkeit des Beugungswinkels 2θ dargestellt. Den drei Kurven liegen unterschiedliche Intensitätsverteilungen im Primärstrahl zugrunde. Die Kurve für die homogene Intensitätsverteilung (durchgezogene Linie) wurde mit dem in Abschnitt 3.1 vorgestellten Algorithmus berechnet (für 0.5° Divergenz). Die anderen beiden Kurven nach Gleichung 25 und 26 (Abschnitt 3.4). Die jeweils zugrunde gelegte Intensitätsverteilung des Primärstrahls wurde mit 0.5° Divergenzblende am X'Change (mit Sekundärmonochromator, siehe auch Abb. 23) und am X'Pert (mit Primärmonochromator, siehe auch Abb. 25) gemessen.

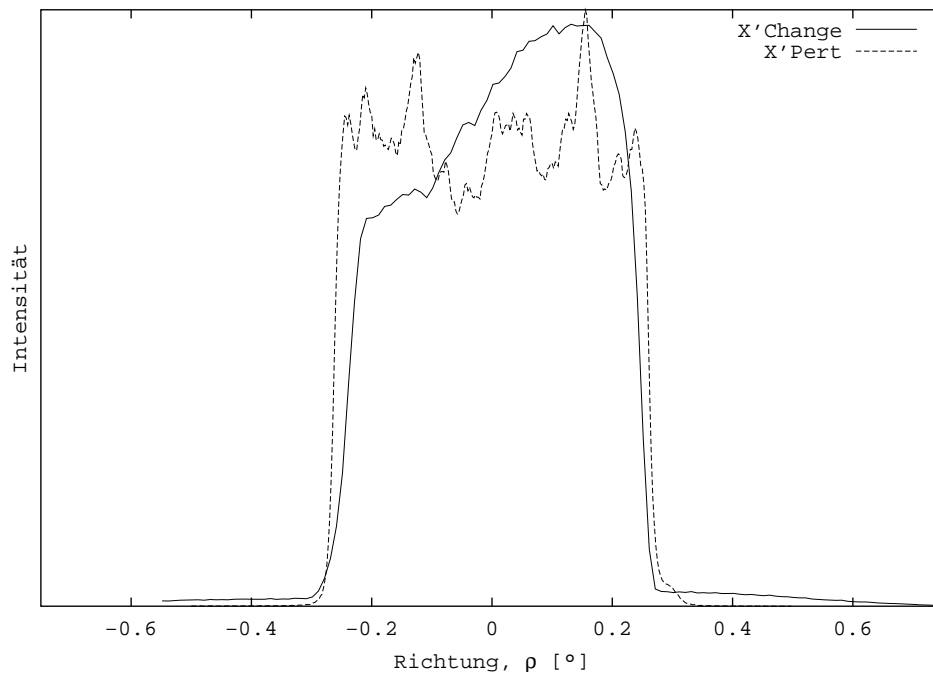


Abbildung 26: Vergleich der Intensitätsverteilungen vom X'Pert und vom X'Change (bei 0.5° Divergenz)

Der Goniometerradius wurde als 230mm, und die Länge des Probenträgers als 22mm angenommen. Die Unterschiede der Kurven in Abb. 27 ist also allein auf die unterschiedlichen Intensitätsverteilungen, die den Berechnungen zugrunde liegen, zurückzuführen. Bei kleinen Divergenzen sind die Abweichungen noch nicht sehr ausgeprägt. Bei großen Divergenzen in Geräten mit sekundärem Monochromator (starker Intensitätsabfall im Außenbereich des Röntgenstrahls) können die Abweichungen jedoch recht groß werden. Abb. 28 zeigt die gemessene Intensitätsverteilung bei 4° Divergenz im X'Change (Sekundärmonochromator). Um einen konstanten Betrag verschoben ist eine „von Hand“ ergänzte Kurve dargestellt, die den abgeschatteten Bereich ungefähr wiedergibt. Diese ergänzte Verteilung wurde zur Berechnung der in Abb. 29 gezeigten Korrekturkurve („Intensitätsverteilung berücksichtigt“) genutzt. Zum Vergleich ist die Korrekturkurve für die homogene Verteilung dargestellt. Die weiteren, den Korrekturkurven (Abb. 29) zugrunde liegenden Parameter sind: $R=173\text{mm}$, Probenlänge=22mm. Aufgrund der starken „Intensitätskonzentration“ im Zentrum des Primärstrahls ergeben sich sehr große Abweichungen.

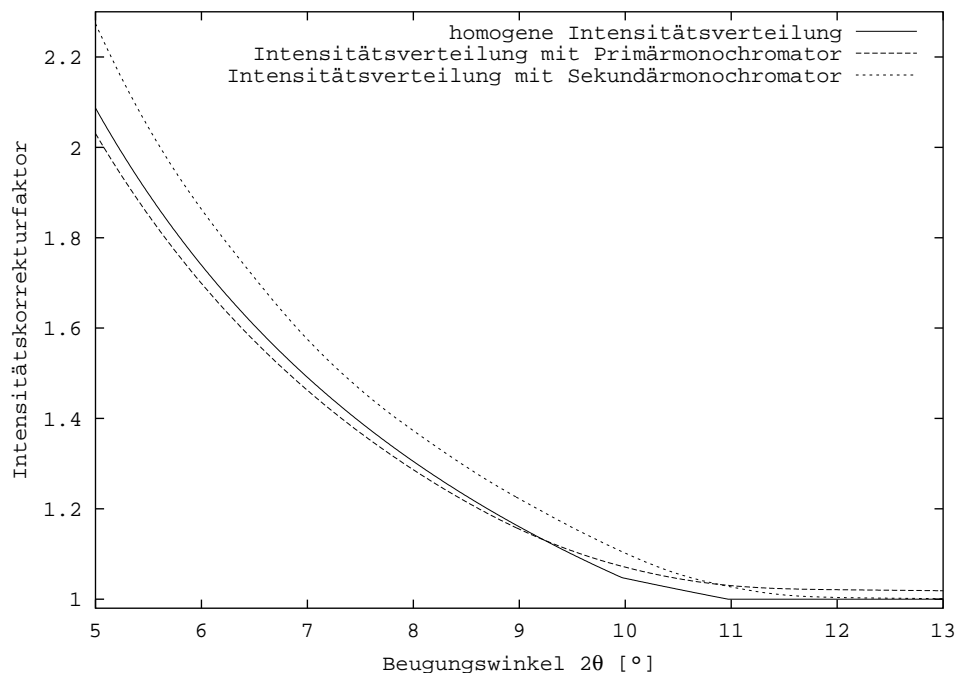


Abbildung 27: Korrekturkurven bei verschiedenen Intensitätsverteilungen im Primärstrahl, 0.5° Divergenz

4.2 Photographische Aufnahme der Intensitätsverteilungen

Wird die Intensitätsverteilung mit dem Zähler eines Diffraktometers aufgenommen, erhält man zu jeder Detektorposition die über die Breite des Röntgenstrahls summierte Intensität. Wenn jedoch auch die Intensitätsverteilung in axialer Richtung betrachtet werden soll, ist diese Methode nicht ausreichend. Soll diese axiale Intensitätsverteilung mit dem Zähler aufgenommen werden, so muß eine zweite Empfangsblende eingeführt werden, die senkrecht zur ersten angeordnet ist und die in axialer Richtung verschoben werden kann. Auf diese Weise kann die Intensität im Röntgenstrahl mit vielen Messungen rasterartig aufgenommen werden. Aufgrund der notwendigen und umfangreichen baulichen Maßnahmen ist diese Methode jedoch ungeeignet.

Technisch wesentlich einfacher umzusetzen ist die Anwendung photographischer Methoden. Hierfür genügt die Herstellung einer geeigneten Halterung für das photographische Material. Zur Erzielung hoher Auflösung muß einseitig beschichteter Röntgenfilm verwendet werden. Eine Anordnung mit flachem Einfall der Strahlung auf den Film bewirkt, daß eine größere Fläche

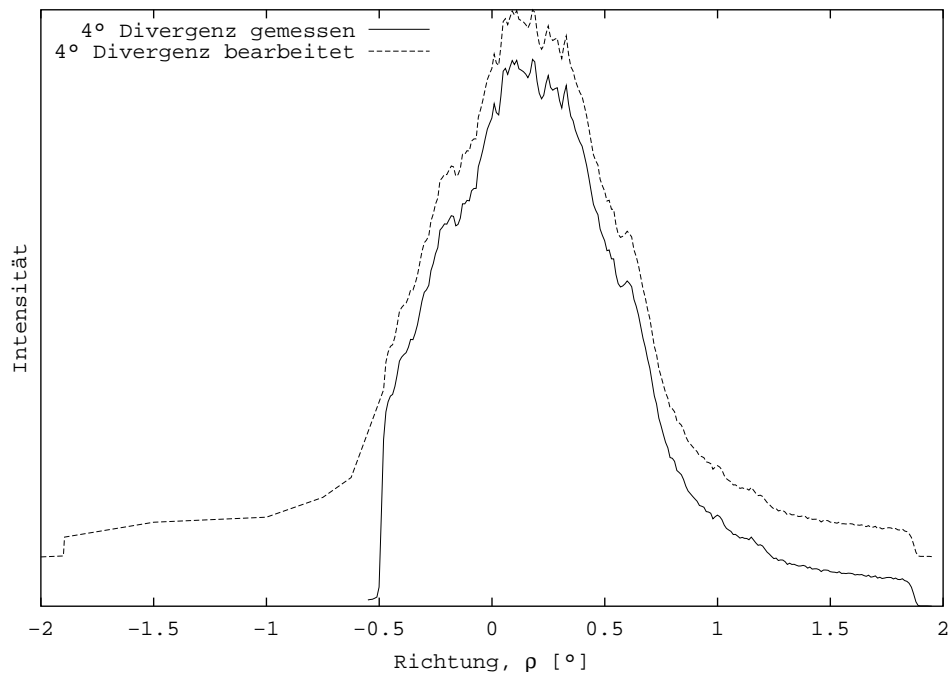


Abbildung 28: Intensitätsprofil 4°, gemessen und „ergänzt“

des Films belichtet wird, wodurch die Auflösung gesteigert wird. Die Belichtungszeit muß so gewählt sein, daß keine Überbelichtung auftritt. Zur elektronischen Weiterverarbeitung der Daten muß die Aufnahme „eingescannt“ werden. Dann können Korrekturen durchgeführt werden, die notwendig sind, um aus dem Schwärzungsgrad der photographischen Emulsion die Intensitäten des Röntgenstrahls zu ermitteln.

Leider konnten die bereits geplanten Experimente zu dieser Methode aufgrund eines Röhren- und Generatorversagens am X'Pert Diffraktometer nicht mehr durchgeführt werden.

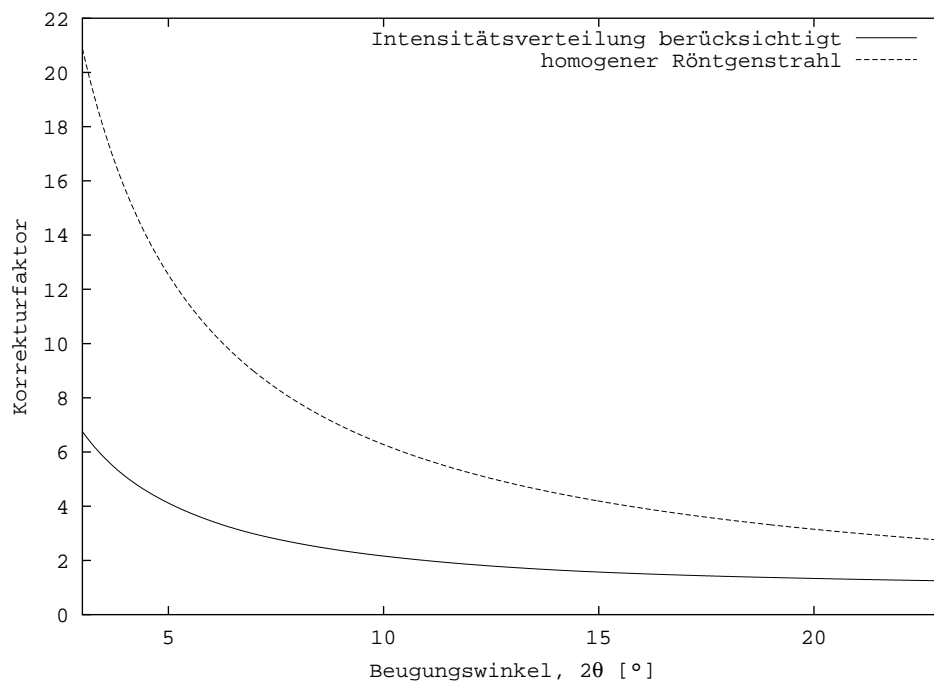


Abbildung 29: Korrekturkurven mit und ohne Berücksichtigung der Intensitätsverteilung, 4° Divergenz

5 Überprüfung der Korrekturen

In diesem Teil der Arbeit sollen die bisher vorgestellten Korrekturfaktoren anhand von Messungen getestet werden, um herauszufinden, welche Korrekturen notwendig bzw. sinnvoll sind. Zu diesem Zweck wurden zwei verschiedene Proben auf zwei Röntgenpulverdiffraktometern mit unterschiedlichen Einstellungen gemessen. Es wurde jeweils eine Messung mit kleiner Divergenz durchgeführt, bei der keine Überstrahlung auftrat und eine Messung mit Überstrahlung bei großer Divergenz. Aus dem Vergleich solcher Messungen lassen sich dann empirische Korrekturfaktoren bestimmen, die mit den berechneten Korrekturfaktoren verglichen werden.

5.1 Geräte

Alle Messungen wurden auf den Pulverdiffraktometern der Arbeitsgruppe Kristallographie der Universität Bremen durchgeführt. Um eine möglichst genaue Beschreibung der Geräte zu liefern, werden die Produktnummern aller relevanten Komponenten angegeben. Für weitere Details sei auf die entsprechenden Handbücher verwiesen [Phi93] [Phi94] [Phi92].

5.1.1 Pulverdiffraktometer Philips X'Change

Das Philips X'Change ist ein Pulverdiffraktometer nach Bragg-Brenatano Geometrie mit einem $\theta - 2\theta$ Goniometer (PW1050/37). Der Goniometerradius beträgt 173mm. Die Röntgenröhre (Kupferanode, PW2773/00) wird vom Hochspannungsgenerator (PW1830/40) versorgt. Bei allen Messungen wurden 40 kV und 30 mA verwendet. Das Gerät ist mit einem sekundärseitigem gebogenen Graphitmonochromator (PW1752/00) und ebenfalls sekundärseitigen Sollerplatten ausgestattet. Als Röntgendetektor kommt ein Proportionalzähler (PW3011/00) zum Einsatz. Der gesamte Strahlengang wird durch ein Strahlenschutzgehäuse (PW1771/00) abgeschirmt. Kontrolliert wird das Diffraktometer von einer elektronischen Steuereinheit (PW3710/00).

Für alle Messungen wurde ein 0.1mm Empfangsschlitz verwendet. Divergenz- und Streustrahlblenden (jeweils gleicher Apertur) wurden mit 0.25° , 1° oder 4° benutzt. Es kamen in diesem Gerät ausschließlich Probenträger mit rechteckiger Probenoberfläche zum Einsatz, deren Länge (in der Äquatorialebene) 22mm beträgt.

5.1.2 Pulverdiffraktometer Philips X'Pert

Beim Philips X'Pert handelt es sich ebenfalls um ein $\theta - 2\theta$ Goniometer in Bragg-Brentano Geometrie. Das Goniometer (PW3050/00) hat einem Radius von 230mm. Die Röntgenröhre (Kupferanode, PW3373/00) wurde bei allen Messungen bei 45 kV und 40 mA betrieben. Primärseitig ist das Diffraktometer mit einem Monochromator und einem programmierbarem Divergenzschlitz (PW3081/00) ausgestattet. Sekundärseitig mit Sollerplatten, programmierbarem Empfangsschlitz (PW3093/00) und einem Proportionalzähler (PW3011/10).

Runde Probenträger (PW1811/16 und PW1811/27) mit 16 bzw 27mm Durchmesser fanden Verwendung.

5.2 Proben

Um empirische Überstrahlungskorrekturfaktoren zu bestimmen, müssen die Proben folgende Anforderungen erfüllen: 1. Es sollten möglichst viele (und starke) Reflexe im vorderen Beugungswinkelbereich (in dem Bereich, in dem Überstrahlung auftritt) liegen. 2. Die Proben müssen stabil sein, d.h., sie dürfen im Zeitraum der Messungen keinerlei Veränderungen unterliegen.

5.2.1 Zeolith A

Bei dieser Probe handelt es sich um einen leicht verunreinigten hydrierten Zeolith vom Typ Linde A. Er erwies sich in mehreren Messungen als sehr stabil und ist aufgrund seiner starken Reflexe im Bereich kleiner Beugungswinkel (bei Kupferstrahlung erster Reflex bei etwa $7.2^\circ 2\theta$) als gut geeignet.

5.2.2 Zeolith ZK-5

Bei dem Zeolith ZK-5 handelt es sich um einen Kalium, Cäsium Zeolith, der in [PSPC83] beschrieben wird. (Probenbezeichnung: (K,CS)-ZK5, 45619-12R). Die Probe zeichnet sich ebenfalls durch einige starke Reflexe bei kleinen Beugungswinkeln (bei Cu-Strahlung erster Reflex bei etwa $6.7^\circ 2\theta$) aus.

5.3 Bestimmung empirischer Korrekturfaktoren aus den Messungen

Um aus den gemessenen Pulverdaten empirische Intensitätskorrekturfaktoren zu erhalten, müssen von den jeweils zusammengehörenden Messungen (ohne Überstrahlung, mit Überstrahlung) die Reflexintensitäten ermittelt werden. Setzt man nun die Intensitäten von jeweils gleichen Reflexen (aus den beiden

Messungen) ins Verhältnis, erhält man einen Faktor, der für den Beugungswinkel des Reflexes gültig ist. Die so ermittelten Faktoren sind jedoch noch mit einem für alle Beugungswinkel konstanten Skalierungsfaktor zu multiplizieren, der sich folgendermaßen ergibt: Für alle Beugungswinkel, bei denen keine Überstrahlung auftritt ($2\theta_1 < 2\theta$) muß der Überstrahlungskorrekturfaktor gleich 1 sein. Somit ergibt sich der Skalierungsfaktor aus dem Verhältnis der Intensitäten, die maximal auf die Probe fallen können. Es muß also für jede Messung die Intensität ermittelt werden, die auf die Probe fällt, wenn keine Überstrahlung auftritt. Die Intensitäten unterscheiden sich in jedem Fall durch die verschiedenen Divergenzen, können sich aber auch durch verschiedene Meßzeiten oder Breiten des Röntgenstrahls unterscheiden. Wenn für beide verwendeten Divergenzen die Intensitätsverteilung im Primärstrahl vermessen wurde, kann der Skalierungsfaktor berechnet werden. Dies war für ein Messungspaar möglich (siehe 5.4.1). Für alle anderen Paare von Messungen wurde der Skalierungsfaktor empirisch gefunden.

5.3.1 Bestimmung der Reflexintensitäten

Die Bestimmung der Intensität eines jeden einzelnen Reflexes wurde mit Hilfe des Computerprogrammes *McDiff* von R. Petschick durchgeführt. Eine nähere Beschreibung dieser Software findet sich in [PKG96]. Im ersten Schritt wurde jedes Röntgenpulverdiagramm geglättet (Funktion „smooth counts“). Nach der Bestimmung einer Untergrundfunktion („find base“) wurden für jeden Reflex jeweils die integrierte Intensität und das Intensitätsmaximum bestimmt. So werden für jeden Reflex zwei Korrekturfaktoren bestimmt: Einer aus den Intensitätsmaxima und ein weiterer aus den integrierten Intensitäten.

5.4 Betrachtung der Meßergebnisse

5.4.1 Zeolith A, Messung am X’Pert

Der Zeolith *Linde A* wurde für diese beiden Messungen in einem runden Probenträger mit 27mm Durchmesser präpariert. Die Breite des Röntgenstrahls (axiale Richtung) wurde mit Hilfe einer Maske auf 20mm eingeschränkt, der Empfangsschlitz auf 0.2mm gesetzt und von 5 bis 50° 2θ mit einer Schrittweite von 0.015° und 30 Sekunden Meßzeit pro Schritt gemessen. Eine Messung wurde mit 0.25°, die zweite Messung mit 2° Divergenz- und Streustrahlblende durchgeführt. Die Pulverdiagramme sind in Abb. 32 dargestellt. Im oberen Teil die Messung mit 0.25° Divergenz und darunter die Messung bei 2° Divergenz. Eine Überstrahlung tritt (bei diesen Geräteeinstellungen) bei der Messung mit 0.25° Divergenz erst unterhalb von 6.59° ($2\theta_{1i}$) auf. In diesem

Pulverdiagramm tritt kein Intensitätsverlust der Reflexe auf. Bei 2° Divergenz tritt erste Überstrahlung ($2\theta_{1i}$) schon bei 54.5° auf, ab etwa 32.6° ($2\theta_2$) haben beide Grenzen des Röntgenstrahls die Probe verlassen. Im Bereich der Messung haben alle Reflexe einen Intensitätsverlust durch Überstrahlung zu verzeichnen. Deutlich sind die für die Überstrahlung typischen Effekte zu beobachten. Erhöhte Absolutintensität (durch größere Divergenz gelangt mehr Intensität auf die Probe), Abnahme der Reflexintensitäten zu kleineren Beugungswinkeln und ein zu kleineren Beugungswinkeln stark ansteigender Untergrund durch Streuung am Probenträger.

Nach oben beschriebener Methode wurden die empirischen Korrekturfaktoren bestimmt. Der in Abschnitt 5.3 genannte Skalierungsfaktor ließ sich für diese Messungen bestimmen: Für beide Divergenzen war eine gemessene Intensitätsverteilung vorhanden (Abb. 25). Diese wurden auf ein gemeinsames Absolutniveau skaliert und aus dem Verhältnis der Flächen unter den Kurven (Gesamtintensitäten im Röntgenstrahl) der Skalierungsfaktor zu 6.4 bestimmt. In Abb. 33 sind neben den empirisch ermittelten Korrekturfaktoren auch Korrekturkurven nach verschiedenen Algorithmen aufgetragen: Die Kurve „homogen, rund“ ist für einen runden Probenträger bei homogener Intensitätsverteilung im Röntgenstrahl berechnet (nach Abschnitt 3.2). „Homogen, eckig“ mit der in Abschnitt 3.3 vorgestellten Näherung. Die Intensitätsverteilung im Primärstrahl wurde in der mit „Intensitätsverteilung, eckig“ bezeichneten Kurve berücksichtigt. Da der Algorithmus, der die Intensitätsverteilung berücksichtigt (nach Abschnitt 3.4), nur für rechteckige Probenträger Anwendung finden kann, wurde auch hier die Näherung nach Abschnitt 3.3 angewandt. Aufgrund der Streuung der empirischen Korrekturfaktoren kann hier keiner der berechneten Kurven eindeutig der Vorzug gegeben werden. Die empirischen Korrekturfaktoren der drei Reflexe mit den kleinsten Beugungswinkeln liegen zwar recht gut auf der Kurve, die die Intensitätsverteilung berücksichtigt, aber ohne eine genaue statistische Analyse der Fehler der empirisch ermittelten Korrekturfaktoren ist eine Aussage hier wertlos.

Insbesondere ist hier jedoch zu erkennen, daß der Unterschied zwischen den Kurven nach dem Algorithmus für rechteckige Proben und dem Algorithmus für runde Probenträger so klein ist, daß er hier vollkommen zu vernachlässigen ist.

5.4.2 Zeolith A, Messung am X'Change

Für die Messungen im Pulverdiffraktometer X'Change wurde der Zeolith Linde A im rechteckigen Probenträger präpariert. Die Messungen wurden mit einem 0.1mm Empfangsschlitz, einer Schrittweite von 0.015° und einer Meß-

zeit von 8 Sekunden pro Schritt durchgeführt. Die Referenzmessung, bei der Überstrahlung erst unterhalb des Beugungswinkels des ersten Reflexes auftrat, wurde mit Divergenz- und Streustrahlblende von 0.25° aufgenommen. Zwei weitere Messungen mit jeweils 1° und 4° Streustrahl- und Divergenzblende. Für die Einstellungen der Messung bei 1° Divergenz ergibt sich ein Überstrahlungsgrenzwinkel ($2\theta_1$) von 16.8° , für die Messung bei 4° von 70.6° . Die Pulverdiagramme sind jeweils im Vergleich zur Referenzmessung (in gleicher Achsenskalierung) abgebildet (Abb. 34 und 35). Gemessen wurde im Beugungswinkelbereich von $5-80^\circ 2\theta$ (Messungen bei 0.25° und 4° Divergenz) und $5-60^\circ 2\theta$ (Messung bei 1° Divergenz).

Aus den beiden Messungen mit Überstrahlung wurden (jeweils im Vergleich zur Referenzmessung) die empirischen Korrekturfaktoren ermittelt und jeweils zusammen mit den berechneten Kurven für homogene und bekannte Intensitätsverteilung im Primärstrahl in einem Diagramm dargestellt (Abb. 36 und 37). Die in Abb. 36 dargestellten Intensitätskorrekturfaktoren wurden mit einem empirisch ermittelten Skalierungsfaktor (siehe Abschnitt 5.3) multipliziert. Dieser wurde so gewählt, daß die Korrekturfaktoren im nicht überstrahlten Bereich in etwa bei 1 liegen. Vier Reflexe wurden von Überstrahlung betroffen. Die zugehörigen Korrekturfaktoren passen im Rahmen ihrer statistischen Streuung zu beiden dargestellten berechneten Korrekturkurven. Es zeigen sich keine Vorteile des Algorithmus, der die Intensitätsverteilung berücksichtigt (nach Abschnitt 3.4), gegenüber dem Algorithmus nach Fischer [Fis96] (siehe auch Abschnitt 3.1). Die Korrekturfaktoren, die sich aus der Auswertung der Messung bei 4° Divergenz ergeben, zeigen dagegen eine deutlich bessere Übereinstimmung mit der Korrekturkurve, die unter Berücksichtigung der Intensitätsverteilung berechnet wurde.

5.4.3 Zeolith ZK-5, Messung am X'Change

Die Messungen des Kalium, Cäsium ZK-5 Zeolithes erfolgten in rechteckigen Probenrägern ($l = 22\text{mm}$) im Röntgenpulverdiffraktometer X'Change. Es wurden zwei Pulverdiagramme im Bereich von $5-80^\circ 2\theta$ mit einer Schrittweite von 0.015° und einer Meßzeit von 8 Sekunden aufgenommen. Eine Messung wurde mit 0.25° Divergenz- und Streustrahlblende durchgeführt, so daß keine Reflexe von Überstrahlung betroffen wurden (Abb. 38, oben), die zweite Messung mit 4° Divergenz- und Streustrahlblende. Die zweite Messung, in der alle Reflexe unterhalb von $70.6^\circ 2\theta$ vom Intensitätsverlust durch Überstrahlung betroffen sind, ist mit gleicher Achsenskalierung im unteren Teil der Abbildung 38 dargestellt. Die resultierenden Korrekturfaktoren für jeden Reflex sind in Abbildung 39 zusammen mit den berechneten Korrekturkurven für eine homogene sowie für die bekannte Intensitätsverteilung im Primär-

strahl dargestellt. Auch hier zeigt sich im wesentlichen eine gute Übereinstimmung mit der für die bekannte Intensitätsverteilung berechneten Kurve. Einzig der für den ersten Reflex bestimmte Korrekturfaktor weicht hier deutlich ab. Allerdings zeigt sich für diesen Reflex auch ein großer Unterschied zwischen dem Korrekturfaktor aus den integrierten Intensitäten und dem aus den maximalen Intensitäten. Im zugehörigen Pulverdiagramm (Abb. 38, unten) kann man erkennen, daß der Untergrund im Bereich dieses Reflexes sehr steil ansteigt und das Verhältnis zwischen Untergrund- und Reflexintensität sehr ungünstig zur genauen Bestimmung eines Korrekturfaktors ist.



Abbildung 30: Das X'Change Pulverdiffraktometer mit Sekundärmonochromator



Abbildung 31: Das X'Pert Pulverdiffraktometer

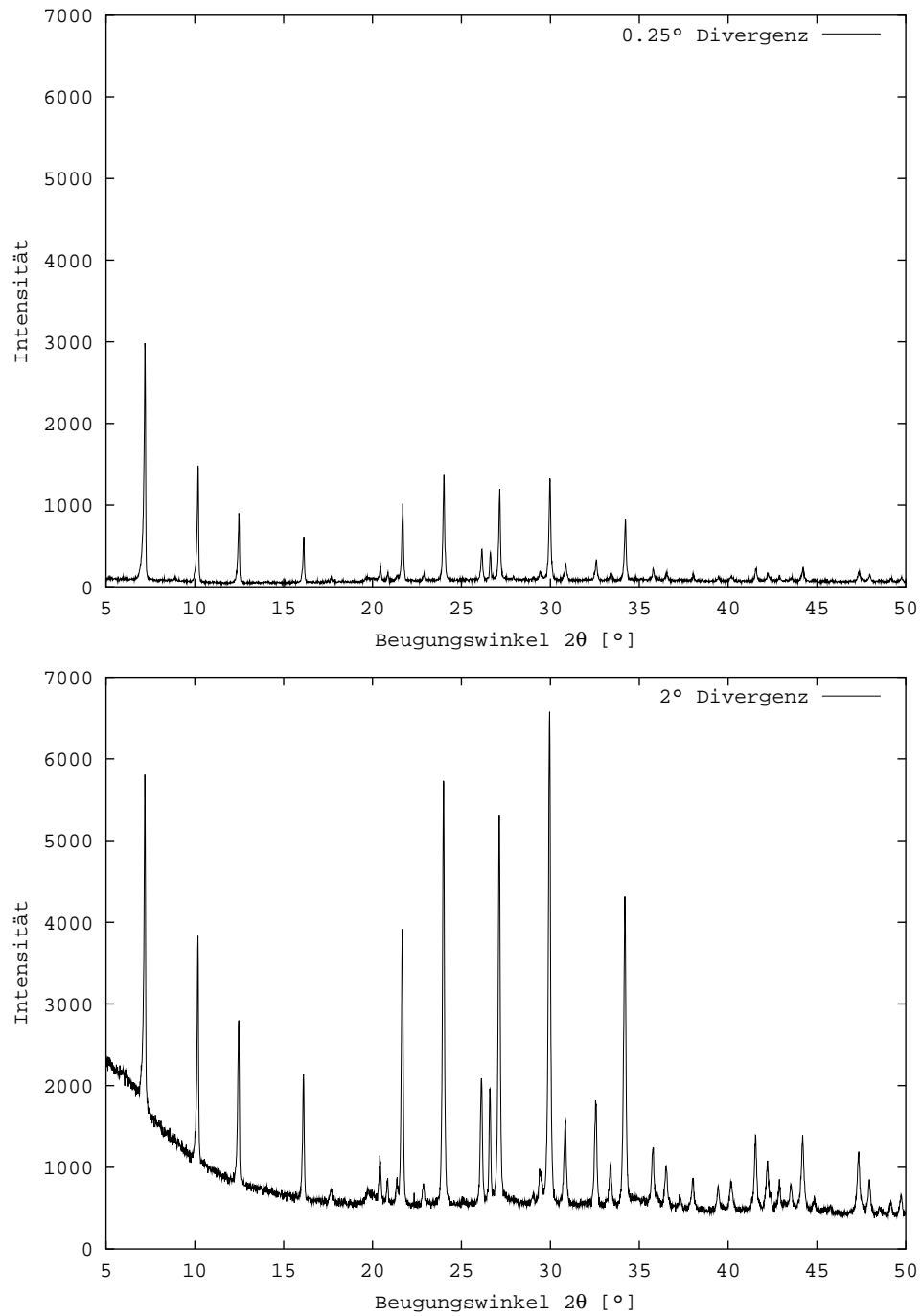


Abbildung 32: Pulverdiagramm Zeolith A, mit 0.25° (oben) und 2° (unten) Divergenz. Messung auf dem X'Pert

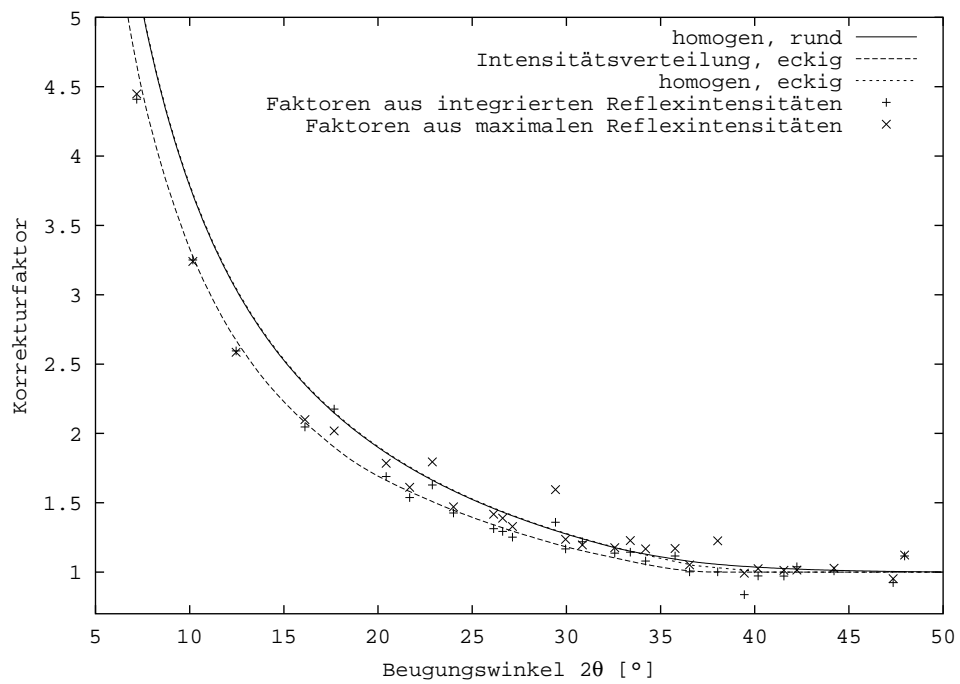


Abbildung 33: Vergleich der empirischen Korrekturfaktoren, aus den Messungen des Zeolith A (X'Pert), mit verschiedenen Korrekturkurven.

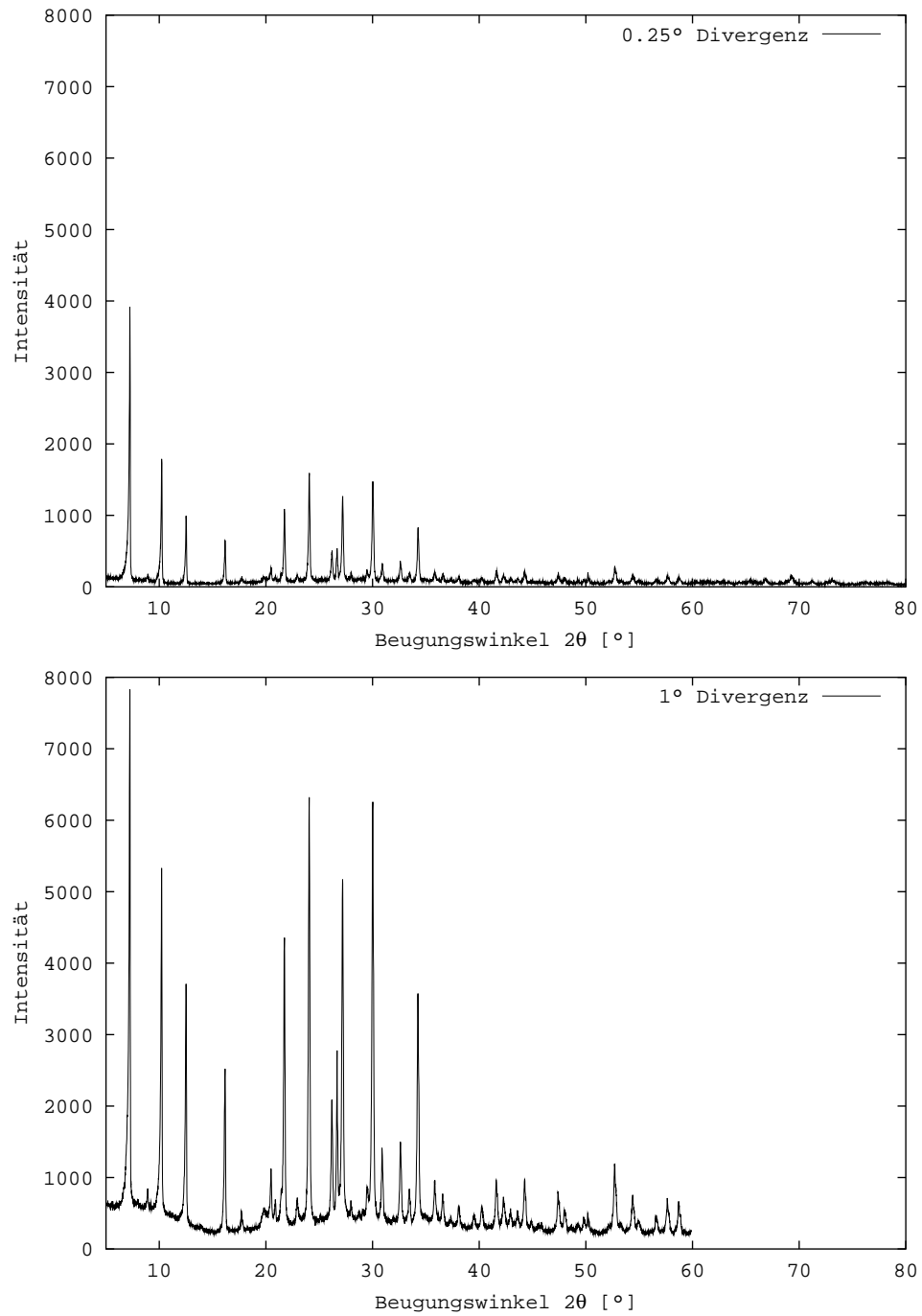


Abbildung 34: Pulverdiagramme des Zeolith A, ohne Überstahlung und bei 1° Divergenz. Messung am X'Change

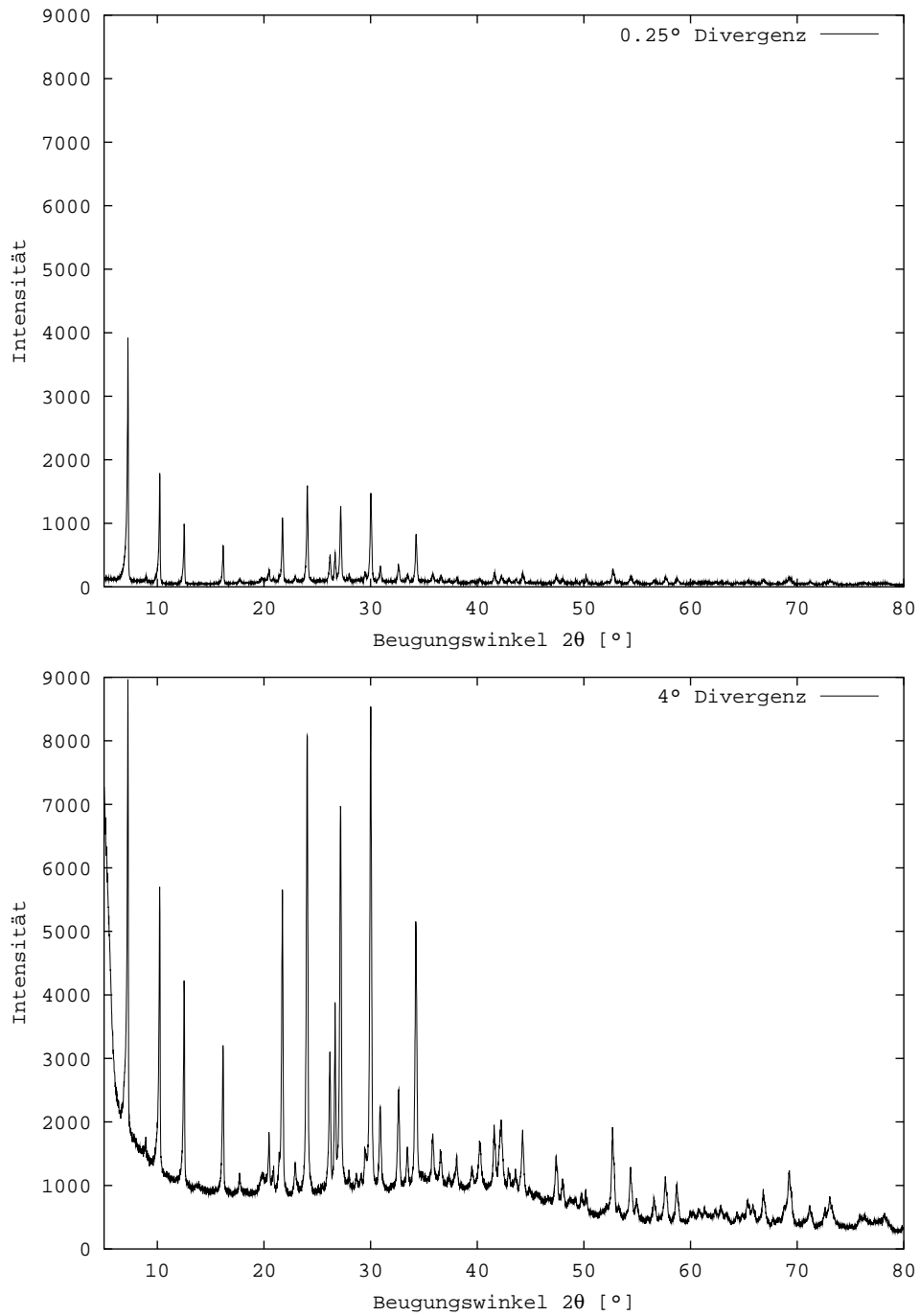


Abbildung 35: Pulverdiagramme Zeolith A, ohne Überstrahlung und bei 4° Divergenz. Messung am X'Change

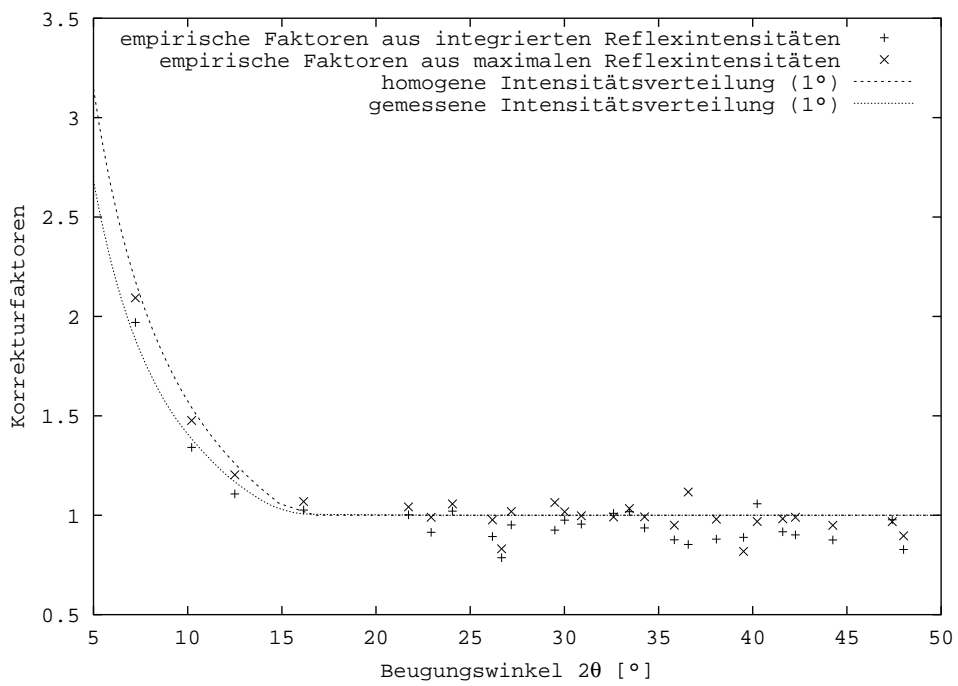


Abbildung 36: Empirische Korrekturfaktoren für 1° Divergenz und berechnete Korrekturkurven. Messung des Zeolith A, X'Change

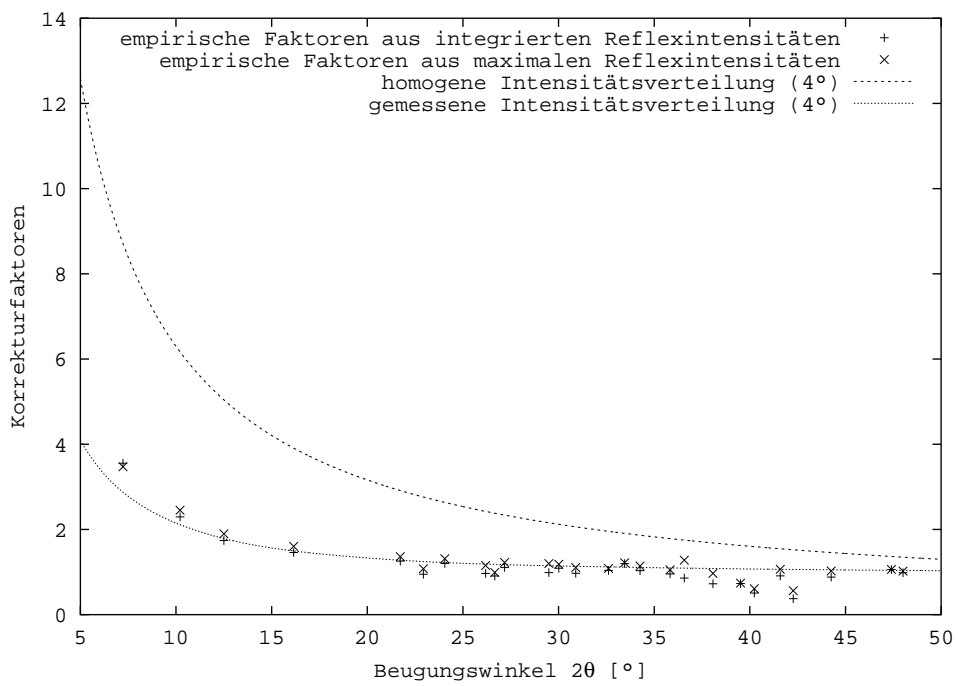


Abbildung 37: Empirische Korrekturfaktoren für 4° Divergenz und berechnete Korrekturkurven. Messung des Zeolith A, X'Change

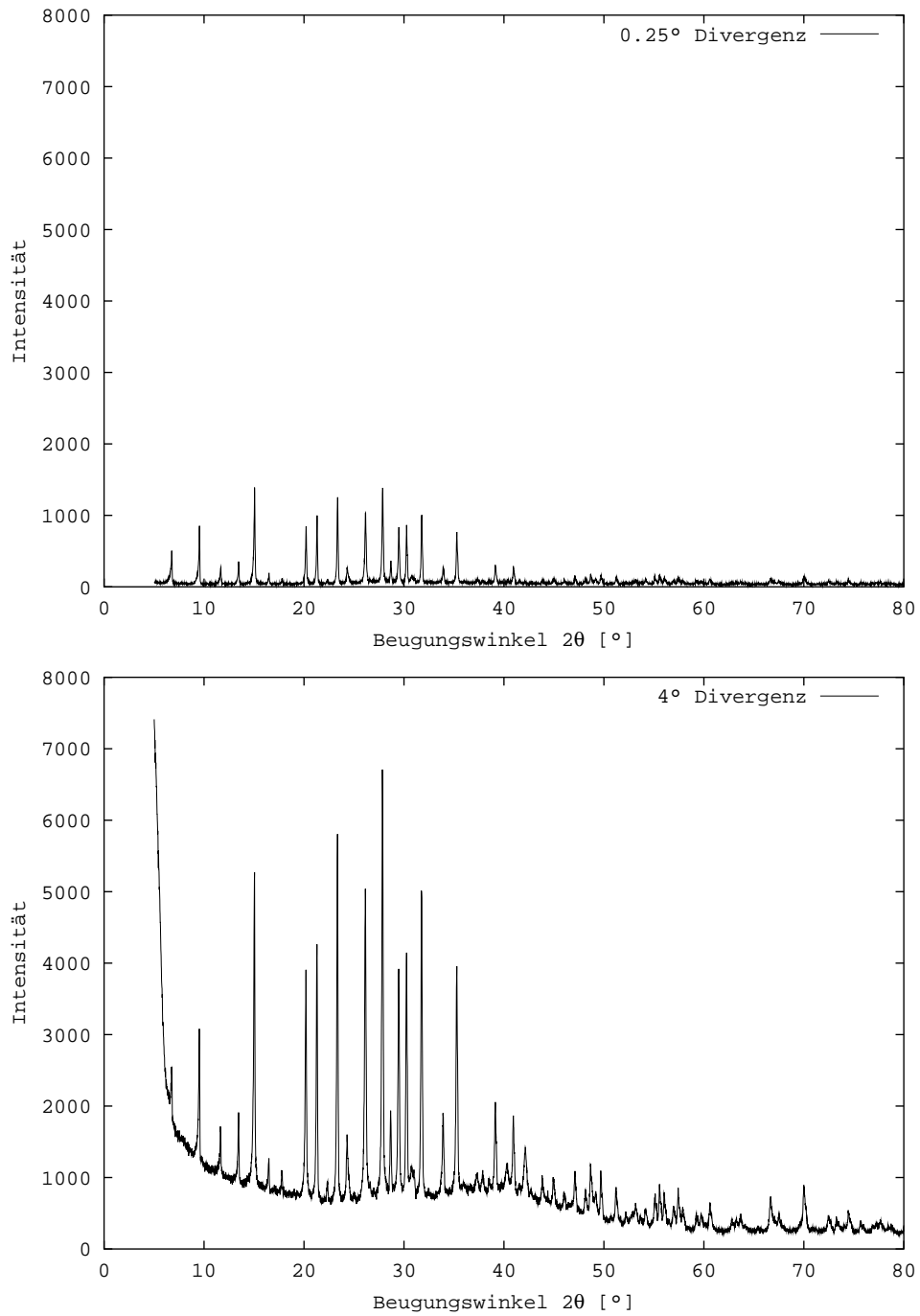


Abbildung 38: Pulverdiagramm Zeolith ZK-5, ohne Überstrahlung und bei 4° Divergenz, X'Change

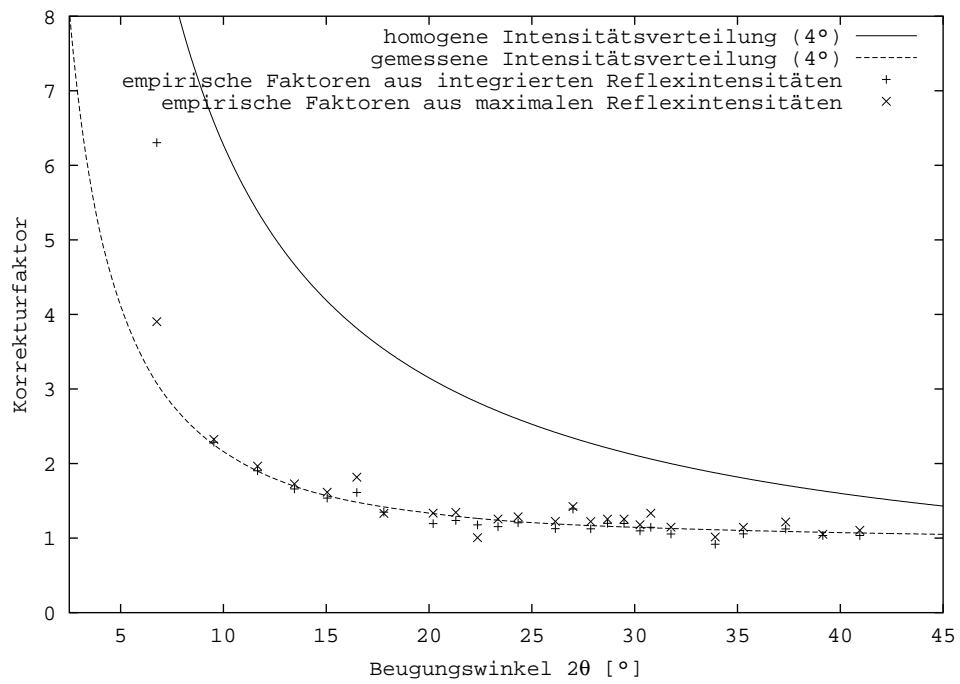


Abbildung 39: Empirische Korrekturfaktoren für 4° Divergenz und berechnete Korrekturkurven. Messung des ZK-5, X'Change

6 Software

In diesem Abschnitt soll ein kurzer Überblick über die entstandene Software, deren Arbeitsweise und deren Struktur gegeben werden, um aufzuzeigen welche Anwendungsmöglichkeiten bestehen. Der Quellcode ist auf Anfrage erhältlich.

6.1 Umsetzung der Algorithmen in C++

Die drei beschriebenen Algorithmen sind in drei verwandten Klassen umgesetzt. Objekte dieser Klassen müssen mit allen notwendigen geräteabhängigen Parametern initialisiert werden, bevor die entsprechenden Korrekturfaktoren aus ihnen abgefragt werden können. Diese Struktur ermöglicht ein problemloses Einbinden in andere Softwareumgebungen, sofern diese ebenfalls in C++ realisiert sind.

Die Umsetzung der Algorithmen ist sehr direkt und soll hier bis auf zwei Ausnahmen nicht weiter behandelt werden.

6.1.1 Numerische Integration

Zur numerischen Berechnung eines bestimmten Integrals ($\int_a^b f(x)dx$) wird das Integrationsintervall zunächst in n gleiche Teile unterteilt. Es ergeben sich n Abschnitte der Länge $h = \frac{b-a}{n}$. Die eigentliche Integration wurde nach der *Tangentenformel* umgesetzt:

$$\int_a^b f(x)dx \approx h \cdot \sum_{i=0}^{n-1} f\left(x_i + \frac{h}{2}\right) \quad (27)$$

Eine obere Schranke für den Betrag des Fehlers der Tangentenformel läßt sich angeben:

$$|F| \leq \frac{M_2}{24} \cdot h^2(b-a) \quad (28)$$

Mit

$$M_i = \max\{|f^{(i)}(x)|x \in [a, b]\} \quad (29)$$

M_2 ist das Maximum des Betrages der zweiten Ableitung der Funktion auf dem Intervall $[a, b]$. Es gibt andere Algorithmen, die für gleiches n höhere Genauigkeiten erzielen, jedoch aufwendiger umzusetzen sind. Es hat sich gezeigt, daß die Korrekturfaktoren, die mit Hilfe der Tangentenformel berechnet wurden, schon bei $n = 100$ einen Fehler nur noch in der fünften Nachkommastelle aufweisen.

6.1.2 Integration der gemessenen Intensitätsverteilung

Die Intensitätsverteilung ist nicht durch eine mathematisch definierte Funktion gegeben, sondern durch eine Menge gemessener Stützstellen. Diese Stützstellen definieren die Funktion auf dem gemessenen Abschnitt. Zur Berechnung der Korrekturfaktoren, muß über beliebige Intervalle des gemessenen Abschnittes integriert werden. Dies wurde durch lineare Interpolation zwischen den gemessenen Stützstellen erreicht.

6.2 Das Programm „fds“

Beim Programm „fds“ (für „fester Divergenzschlitz“) handelt es sich um ein kommandozeilenorientiertes Werkzeug zur Berechnung der Korrekturfaktoren für bestimmte Geräteeinstellungen und Beugungswinkel. Es wurde zur Berechnung sämtlicher Daten benutzt, die den gezeigten Korrekturkurven zugrunde liegen.

7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden drei Algorithmen zur Intensitätskorrektur von Überstrahlungseffekten auf der Basis von geometrischen Betrachtungen dargestellt. Der bereits bekannte Algorithmus zur Korrektur bei Verwendung rechteckiger Probenträger [Fis96] sowie zwei neue Algorithmen, die nach gleichem Ansatz aufgebaut sind. Einer zur Bestimmung der Intensitätskorrekturfaktoren für runde Probenträger unter Annahme einer homogenen Intensitätsverteilung im Primärstrahl und ein weiterer Algorithmus, der die Intensitätsverteilung im Primärstrahl berücksichtigt. Alle Algorithmen wurden in einem Computerprogramm umgesetzt. Mit Hilfe dieses Programmes können Intensitätskorrekturkurven sowie Überstrahlungsgrenzwinkel für beliebige Geräteeinstellungen nach den hier vorgestellten Algorithmen berechnet werden. Es ist somit ein nützliches Werkzeug, um die Geräteeinstellungen hinsichtlich des Probenträgers und der Divergenzeinstellung für Messungen bei fester Divergenzblende zu optimieren.

Die Überprüfung der Algorithmen hat jedoch gezeigt, daß der Einsatz der zwei neuen Korrekturen nicht in jedem Fall sinnvoll ist. Ein Einsatz des Algorithmus für runde Probenträger ist in keinem Fall nötig. In Abschnitt 5.4.1 wurde festgestellt, daß die Abweichungen der Korrekturkurve des Algorithmus für runde Probenträger von der Korrekturkurve, die nach dem Algorithmus für rechteckige Probenträger (mit der Näherung nach 3.3) berechnet wurde, zu vernachlässigen ist. Wie groß die Differenzen zwischen den eben genannten Korrekturkurven ist, hängt vom Verhältnis der Breite des Röntgenstrahls zum Probendurchmesser ab. Bei sehr schmalen Röntgenstrahl (und großem Durchmesser der Probe) gleicht die Situation immer mehr der Überstrahlung am rechteckigen Probenträger. Für die in Abschnitt 5.4.1 gezeigte Messung wurden Einstellungen gewählt, in denen die Abweichungen größer sind als in Standardeinstellungen. Das Verhältnis zwischen der Breite des Röntgenstrahls und dem Durchmesser der Probe betrug hier 0.74. Für die oft genutzten Standardeinstellungen des Gerätes beträgt dieses Verhältnis 0.62 oder 0.55. Beim Einsatz von runden Probenträgern ist eine Korrektur durch den bekannten Algorithmus (Abschnitt 3.1 nach [Fis96]) mit der in Abschnitt 3.3 vorgestellten Erweiterung, gleichermaßen geeignet. Der Algorithmus für rechteckige Probenträger ist sogar geeigneter, da er weniger rechenintensiv und z.B. im Programm *PC-Rietveld Plus* [FLT+93] bereits implementiert ist.

Die Berücksichtigung der Intensitätsverteilung zeigt in einigen Fällen jedoch bessere Ergebnisse als die Annahme einer homogenen Intensitätsverteilung im Primärstrahl. Die Unterschiede sind stark von der Verteilung der Intensität abhängig. So zeigten sich kaum Unterschiede bei den Messungen im X'Pert Diffraktometer. Die Intensitätsverteilung dieses Gerätes zeigt zwar

viele Schwankungen, ist aber dennoch über den gesamten Öffnungswinkel des Strahls (auch bei größeren Divergenzen) auf ähnlich hohem Niveau (Abb. 25). Das Intensitätsprofil des Primärstrahls des X'Change fällt in den Außenbereichen stark ab (Abb. 23). Bei Messungen mit Divergenzwinkeln von mehr als einem Grad macht sich dies bemerkbar. In Abschnitt 5.4.2 und 5.4.3 ist dies für die sehr große Divergenz von 4° dargestellt. Wann eine Anwendung dieses Algorithmus sinnvoll ist, kann im Einzelfall nur anhand der Intensitätsverteilung im Primärstrahl entschieden werden.

Literatur

- [BR91] M. E. Bowden and M. J. Ryan. Comparison of intensities from fixed and variable divergence X-Ray diffraction experiments. *Powder Diffraction*, 6(2):78–81, 1991.
- [Fis96] Reinhard X. Fischer. Divergence slit corrections for Bragg-Brentano diffractometers with rectangular sample surface. *Powder Diffraction*, 11(1):17–21, mar 1996.
- [FLT⁺93] R. X. Fischer, C. Lengauer, E. Tillmanns, R.J. Ensink, C. A. Reiss, and E. J. Fantner. PC-Rietveld Plus, a comprehensive Rietveld analysis package for PC. *Mater. Sci. Forum*, 133-136:287–292, 1993.
- [JP74] R. Jenkins and F. R. Paolini. An automatic divergence slit for the powder diffractometer. *Norelco Reporter*, 21(1):9–14, 1974.
- [KA74] Harold P. Klug and Leroy E. Alexander. *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. John Wiley & Sons, New York, third edition, 1974.
- [Ker98] Arnt Kern. *Hochtemperatur-Rietveldanalysen: Möglichkeiten und Grenzen*. PhD thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Dissertationsdruck Darmstadt, 1998. Heidelberger Geowissenschaftliche Abhandlungen Band 89.
- [MR89] Duane M. Moore and Robert C. Reynolds, jr. *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press, Oxford, New York, 1989.
- [MT92] C. E. Matulis and J. C. Taylor. Intensity calibration curves for Bragg-Brentano X-Ray diffractometers. *Powder Diffraction*, 7(2):89–94, 1992.
- [MT93a] C. E. Matulis and J. C. Taylor. An algorithm for correction of intensity aberrations in Bragg-Brentano X-Ray diffractometer data; its importance in the multiphase full-profile Rietveld quantitation of Montmorillonite clay. In J. V. Gilfrich et al., editors, *Advances in X-Ray Analysis*, volume 36, pages 301–307. Plenum Press, New York, 1993.
- [MT93b] C. E. Matulis and J. C. Taylor. A theoretical model for the correction of intensity aberrations in Bragg-Brentano X-Ray diffractometers - detailed description of the algorithm. *Journal of Applied Crystallography*, 26:351–356, 1993.

- [O'R99] O'Reilly & Associates, Inc. *Open Source : kurz & gut*. O'Reilly Verlag, Köln, 1999.
- [Phi92] Philips analytical X-Ray, Almelo. *X'Pert System, User Guide*, second edition, june 1992.
- [Phi93] Philips analytical X-Ray, Almelo. *PW1050 X'Change Goniometer Packages, Installation Manual*, first edition, september 1993.
- [Phi94] Philips analytical X-Ray, Almelo. *X'Pert-MPD System, Service Manual*, second edition, may 1994.
- [PKG96] Rainer Petschick, Gerhard Kuhn, and Franz Gingele. Clay mineral distribution in surface sediments of the South Atlantic: sources, transport, and relation to oceanography. *Marine Geology*, 130:203–229, 1996.
- [PRW60] H. S. Peiser, H. P. Rooksby, and A. J. C. Wilson, editors. *X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials*. Physics in industry. Chapman & Hall, London, 1960.
- [PSPC83] John B. Parise, Robert D. Shannon, Edward Prince, and D. E. Cox. The crystal structures of the synthetic zeolites (Cs,K)-ZK5 and (Cs,D)-ZK5 determined from neutron powder diffraction data. *Zeitschrift für Kristallographie*, 165:175–190, 1983.
- [TMB86] J. C. Taylor, S. A. Miller, and D. M. Bibby. A study of decomposition methods for refinement of H+ ZSM5 zeolite with powder diffraction data. *Zeitschrift für Kristallographie*, 176:183–192, 1986.
- [Wol] Wolfram Research, Inc., Champaign. *Mathematica*.