



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

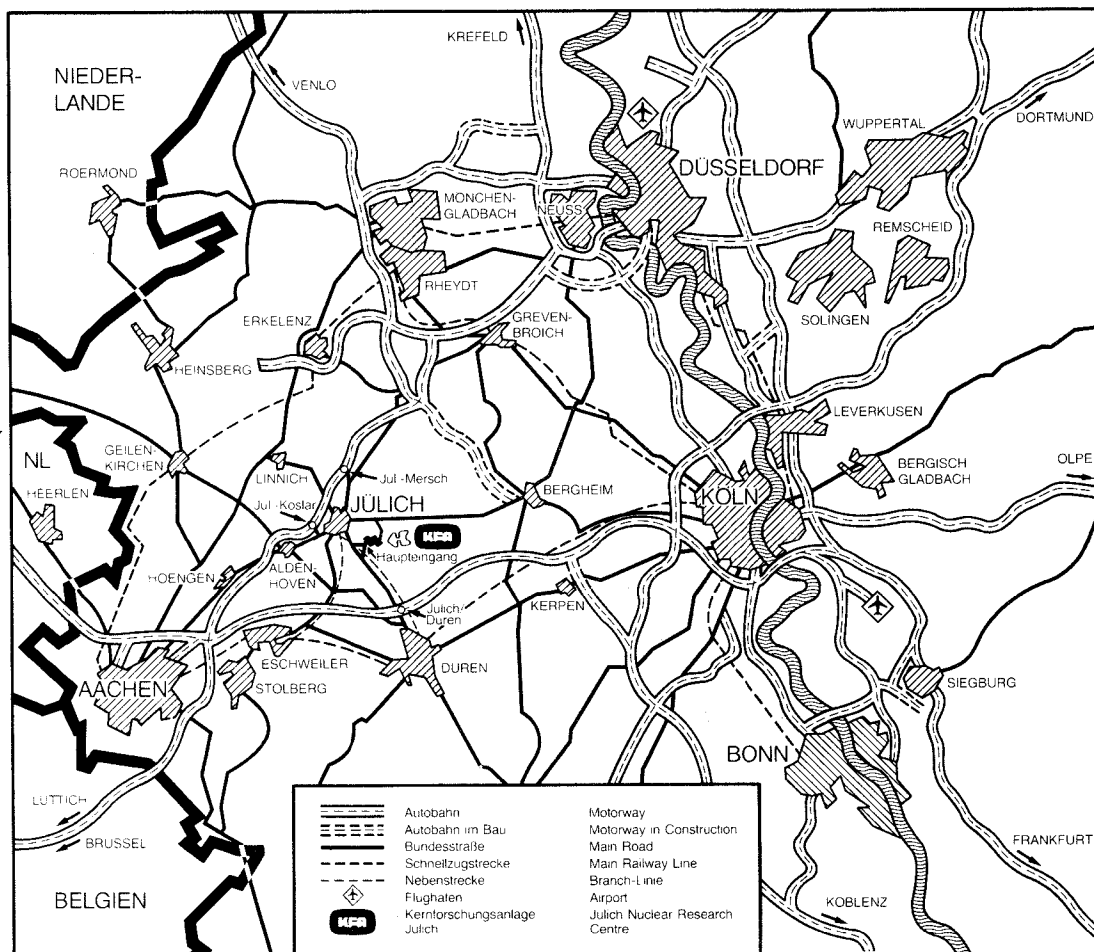
Institut für Festkörperforschung

**Bau einer Tieftemperatur-
Vollkreiseulerwiege für die
Neutronendiffraktometrie und
Messungen an einem TbB₄-Einkristall
zur Profilanalyse temperaturabhängiger
Reflexaufspaltungen**

von

Frank Elf

**Jül - 2276
April 1989
ISSN 0366-0885**



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2276

Institut für Festkörperforschung Jül – 2276

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

**Bau einer Tieftemperatur-
Vollkreiseulerwiege für die
Neutronendiffraktometrie und
Messungen an einem TbB₄-Einkristall
zur Profilanalyse temperaturabhängiger
Reflexaufspaltungen**

Mitteilung aus dem Mineralogischen Institut der Universität Bonn
Außenstelle für Neutronenbeugung in Jülich
in Zusammenarbeit mit der Kernforschungsanlage Jülich (IFF, ZFK, ZAT)
Förderungsvorhaben des Bundesministers für Forschung und Technologie

von

Frank Elf

Inhaltsverzeichnis

1.0	Zusammenfassung	1
2.0	Einleitung	3
3.0	Tieftemperatur-Eulerwiege	7
3.1	Funktionsbeschreibung	7
3.2	Technische Spezifikationen	12
3.3	Technologische Besonderheiten	15
3.4	Temperaturmessung und -regelung	21
4.0	Tieftemperaturmessungen am TbB₄-Einkristall	23
5.0	Messung und Analyse von Einkristall-Reflexprofilen	29
5.1	Standardprofil für Neutronenbeugungsreflexe	29
5.2	Beobachtete Peakaufspaltungen bei TbB ₄ und PbBiBO ₄	38
5.3	Simulation absorptionsbedingter Reflexprofile	41
5.4	Profilfits mit Johnson-Funktionen	50
6.0	Peakaufspaltung bei TbB₄ durch Extinktion	57
7.0	Kristallstruktur von TbB₄	67
8.0	Magnetstruktur von TbB₄	77
9.0	Texturuntersuchungen an TbAg	81
10.0	Literaturverzeichnis	87

Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 1. Schematischer Querschnitt durch den Kryostaten mit Eulerwiege	8
Abb. 2. Schematischer Querschnitt durch den Probenraum mit Eulerwiege	9
Abb. 3. Verkabelung der Eulerwiege	10
Abb. 4. Foto des Kryostaten mit demontiertem unteren Vakuummantel	11
Abb. 5. Foto der Tieftemperatur-Eulerwiege (Frontansicht)	12
Abb. 6. Foto der Tieftemperatur-Eulerwiege (Rückansicht)	13
Abb. 7. Relative Längenausdehnung einiger Werkstoffe	16
Abb. 8. Kerbschlagzähigkeit verschiedener Stähle in Abhängigkeit von der Temperatur	17
Abb. 9. Festigkeits- und Verformungseigenschaften einiger Kupferlegierungen in Abhängigkeit von der Temperatur	18
Abb. 10. Spezifischer elektrischer Widerstand verschiedener metallischer Werkstoffe in Abhängigkeit von der Temperatur	19
Abb. 11. Kopfbild des TbB_4 -Einkristalls	24
Abb. 12. Gemessene Reflexe $hk0$ von TbB_4 bei 77 K	26
Abb. 13. Gemessene Reflexe $hk1$ von TbB_4 bei 77 K	26
Abb. 14. Gemessene Reflexe $hk2$ von TbB_4 bei 77 K	27
Abb. 15. Gemessene Reflexe $hk3$ von TbB_4 bei 77 K	27
Abb. 16. Beispiele für Faltungen	31
Abb. 17. Beispiele für Einkristallreflexe von TbB_4	32
Abb. 18. Output des Least-squares-Programms FIT	34
Abb. 19. Fehlersignifikanz als Funktion der Zählrate	36
Abb. 20. Profiladäquanz bei kleinen Zählraten	37
Abb. 21. Einkristallreflexe von TbB_4 bei 300 K und bei 77 K	39
Abb. 22. Höhere Ordnungen der Reflexe 001 und 110 von TbB_4 bei 77 K	40
Abb. 23. Einkristallreflexe von Blei-Wismut-Borat bei 300 K	41
Abb. 24. Höhere Reflexordnungen von Blei-Wismut-Borat bei 300 K	42
Abb. 25. Prinzip der Bestimmung des Reflexprofils durch Segmentunterteilung der Probe	43
Abb. 26. Reflexprofile von zylinder- bzw. kugelförmigen Kristallproben als Funktion der Absorption	44
Abb. 27. Einfluß der Probenorientierung auf das Reflexprofil bei Absorp- tion	45

Abb. 28. Reflexprofile einer prismatischen Probe bei Absorption	46
Abb. 29. Verschiebungen der Peakmaxima als Funktion der Absorption .	47
Abb. 30. Mögliche Funktionen für das Johnson-Profil	51
Abb. 31. Johnson-Profile mit gleichen Parametern und unterschiedlichen Funktionen f	52
Abb. 32. Profilformen von Johnson-Funktionen mit $f = \sinh x$	53
Abb. 33. Fit ausgewählter Reflexe mit der Johnson-Funktion	54
Abb. 34. Temperaturabhängigkeit der Reflexprofilform	58
Abb. 35. Profile des Reflexes 100 aus Pulver- und Einkristallmessung . .	59
Abb. 36. Simultaner Effekt von temperaturabhängiger Intensitätserhöhung und Sekundär-Extinktion	63
Abb. 37. Reflexprofile von fein- und grobkörnigen TiAl-Texturproben . . .	65
Abb. 38. Kristallstruktur von TbB_4	68
Abb. 39. Kristallstruktur von TbB_4 mit Blickrichtung längs der c-Achse . .	69
Abb. 40. Kristallstruktur von TbB_4 mit Blickrichtung längs der [110]-Richtung	70
Abb. 41. Magnetstruktur von TbB_4	78
Abb. 42. Magnetreflexe 100 und 010 bei 4 K	79
Abb. 43. Domänenstruktur von TbB_4	80
Abb. 44. Polfiguren von TbAg	82
Abb. 45. Vertikaler Schnitt durch die Lagenkugel	82
Abb. 46. Texturmeßdaten in dreidimensionaler Darstellung des Pro- gramms SCAN3D	83
Abb. 47. Dreidimensionale Polfigur-Darstellung des Programms POL3D .	84

Verzeichnis der Tabellen

Tab. 1. Spezifikationen der Tieftemperatur-Eulerwiege	14
Tab. 2. Meßbedingungen für den TbB ₄ -Einkristall	25
Tab. 3. Absorptionswerte von Zylinder und Kugel	48
Tab. 4. Absorptionsabhängige Peakverschiebungen beim Zylinder und bei der Kugel	49
Tab. 5. Strukturdaten von TbB ₄	67
Tab. 6. Gitterkonstanten von TbB ₄ aus Neutronenbeugungsmessungen	68
Tab. 7. Ausgewählte Reflexe zur Bestimmung der Gitterkonstanten bei 4 K	73
Tab. 8. Strukturdaten von TbAg	81

1.0 Zusammenfassung

Schwerpunkt dieser Arbeit war der Bau und der Test einer Vollkreis-Eulerwiege für den Temperaturbereich von 300 K bis 4 K. Die Entdeckung, daß modifizierte Schrittmotoren auch in flüssigem Helium einwandfrei arbeiten, ermöglichte die Realisierung eines neuartigen Konstruktionsprinzips: Die gesamte Eulerwiege einschließlich der Schrittmotoren befindet sich vollständig im Probenraum eines Kryostaten. Die Durchführung dieses Konzepts erforderte anspruchsvolle Fertigungstechniken und eine sorgfältige Auswahl und Abstimmung von Werkstoffen, Trockenschmiermitteln, elektrischen Isolationsmitteln, Klebern usw., die im gesamten Temperaturbereich eine einwandfreie Funktion gewährleisten. Als Resultat ist ein patentiertes Gerät entstanden, das praktisch keinen Winkeleinschränkungen unterliegt und das in den Präzisionsanforderungen mit kommerziellen Eulerwiegen für Raumtemperatur vergleichbar ist.

Erste Messungen mit der neuen Tieftemperatur-Eulerwiege an einem TbB_4 -Einkristall zeigten einen bisher nicht beobachteten Effekt: Die Profilform der Reflexe ist temperaturabhängig. Mit fallender Temperatur spalten die Peaks bei kleinen, jedoch nicht bei großen Streuwinkeln auf. Dieses Verhalten war Anlaß für umfangreiche Untersuchungen von Reflexprofilen mit Methoden der Profilanalyse. Als mögliche Profilformen zur Beschreibung sowohl gaussförmiger wie auch aufgespaltener Reflexe wurden einige Beispiele aus der Klasse der Johnson-Funktionen auf ihre Tauglichkeit untersucht. Aufgrund von Modellrechnungen und Computersimulationen wird demonstriert, daß sowohl Absorption als auch Sekundär-Extinktion Ursache für winkelabhängige Peakaufspaltungen sein können. Liegt zusätzlich eine Temperaturabhängigkeit vor, kann nur die Sekundär-Extinktion für die Profilveränderung ursächlich sein, da die Absorption unabhängig von der Temperatur ist. Damit kommt der Profilform von Einkristallreflexen in ihrer Eigenschaft als Informationsträger eine besondere Bedeutung zu: Sie kann als qualitativer Indikator für Absorption bzw. Sekundär-Extinktion aufgefaßt werden. Bereits nach der Messung der ersten Reflexe und noch vor der Strukturverfeinerung können Entscheidungen über erforderliche Korrekturen getroffen werden.

In einer früheren Tieftemperatur-Röntgenmessung anderer Autoren wurde an einer TbB_4 -Pulverprobe aus der gemessenen Verbreiterung zweier Reflexe mit Verfahren der Profilanalyse auf einen kristallographischen Phasenübergang von tetragonaler zu orthorhombischer Symmetrie geschlossen. Die Differenz der beiden Gitterkonstanten a und b betrug dabei $0.021(3) \text{ \AA}$ entsprechend 0.065° in 2θ . Mit der Tieftemperatur-Eulerwiege wurden Messungen an einem Einkristall bei 77 K und 4 K durchgeführt. Aus 17 ausgewählten Einkristallreflexen bei 4 K wurden mit einem Least-Squares-Programm die Gitterkonstanten verfeinert. Innerhalb der Fehlergrenzen konnte diese Abweichung von der tetragonalen Symmetrie nicht festgestellt werden. Mögliche Korrelationen zwischen Kristall- und Magnetgitter liegen unterhalb der Nachweisgrenze. Die Magnetstruktur des untersuchten Einkristalls zeigt eine Domänenbildung, d.h. es gibt verschiedene Bereiche im Einkristall, in denen die magnetischen Elementarzellen um jeweils 90° zueinander verdreht sind.

Die uneingeschränkte Eignung der Tieftemperatur-Eulerwiege auch für Texturuntersuchungen bei tiefen Temperaturen wurde am Beispiel einer Messung von TbAg demonstriert. Zur Veranschaulichung der Meßergebnisse wurden zwei Graphikprogramme geschrieben, die eine dreidimensionale Darstellung der Meßdaten erlauben.

2.0 Einleitung

Eulerwiegen sind als Komponenten von Vierkreis-Diffraktometern seit Jahrzehnten Standardgeräte der Einkristall- und Texturdiffraktometrie (Furnas & Harker, 1955). Zur Reduzierung von Temperaturfaktoren und zur Beobachtung kristallographischer oder - bei Verwendung von Neutronenstrahlung - magnetischer Phasenübergänge wurde schon seit langem versucht, Einkristalle auch bei tiefen Temperaturen zu untersuchen. Eine Reihe unterschiedlicher Geräte wurden konstruiert, alle jedoch mit mehr oder weniger gravierenden Mängeln behaftet. Generell können zwei Gruppen aufgrund anders gearteter Konstruktionsprinzipien unterschieden werden: einerseits konventionelle Eulerwiegen mit aufmontierten Kühlsystemen und andererseits in den Probenraum eines Kryostaten integrierte Drehmechaniken mit Antrieb von außerhalb.

- Zur ersten Kategorie gehört die historisch älteste Kühlmethode des Anblasens des Kristalls mit einem Strom kalten Stickstoffgases. Damit können keine tieferen Temperaturen als 77 K erreicht werden. Bei nicht laminarem Gasstrom kann sich ein großer lateraler Temperaturgradient einstellen. Eine präzise Messung der Probentemperatur ist in Anbetracht des großen Neutronenstrahl-Querschnitts sehr schwierig. Nachteilig ist der hohe Kühlmittelverbrauch.
- Daneben gibt es kommerzielle Refrigeratorsysteme zur Kühlung der Kristallprobe. Hierbei befindet sich der Kaltkopf mit innenliegender Probe auf der Eulerwiege und ist über Zuleitungsschläuche mit der Kompressoreinheit verbunden. Vibrationsübertragungen auf die Probe können hierbei nicht ausgeschlossen werden. Problematisch ist auch die Führung der Zuleitungen, die leicht in den Strahlbereich gelangen können. Nur mit erheblichem apparativen und finanziellen Aufwand lassen sich Temperaturen von 4 K erreichen. Durchschnittliche Systeme besitzen eine Endtemperatur von ca. 12 K.
- Heute haben kommerziell erhältliche kleine Kryostate zum Aufsetzen auf konventionelle Eulerwiegen Verbreitung gefunden, die entsprechend der höheren mechanischen Belastung eine größere Dimensionierung erfor-

dern. Um größere Kryostate mit längerer Standzeit verwenden zu können, wird zum Teil die Mechanik so modifiziert, daß der ϕ -Kreis durch Parallelverschiebung vor dem χ -Kreis liegt, was eine Einschränkung des Streuwinkelbereichs bedeutet. Der Schwenkbereich auf dem χ -Kreis geht i.a. nicht über $\pm 90^\circ$ hinaus. Ein zusätzlicher Nachteil ist die χ -winkelabhängige Durchstrahlung der Kryostatenfenster mit der Folge unterschiedlicher Absorption.

- Bei den Konstruktionen der zweiten Kategorie erfolgt der Antrieb der im Probenraum eines Kryostaten befindlichen Drehmechanik von außerhalb mittels Wellen oder Koaxialrohren, die infolge Kontraktion und Torsion keine Feindosierung der Bewegungsübertragung zulassen. Da im Tieftemperaturbereich keine Flüssigkeitsschmierung möglich ist und erhebliche Materialprobleme wie Versprödung, Verziehen, Fressen und dergleichen auftreten können, müssen die Getriebe mit großem Spiel betrieben werden. Dadurch ist eine mit konventionellen Eulerwiegen bei Raumtemperatur zu vergleichende Präzision der Winkeleinstellungen nicht möglich.

Diese weitreichenden Mängel aller bekannten Konstruktionen konnten erst überwunden werden, als im Rahmen dieser Arbeit der Nachweis gelang, daß Schrittmotoren so modifiziert werden können, daß sie auch im flüssigen Helium fehlerfrei funktionieren. Als Konsequenz dieser Entdeckung wurde der Plan gefaßt, eine neue Eulerwiege zu konstruieren, die einschließlich der Schrittmotoren vollständig im Probenraum eines vorhandenen Kryostaten integriert ist. Diese Tieftemperatur-Eulerwiege wurde in Zusammenarbeit mit den Mechanischen Werkstätten der Kernforschungsanlage Jülich entwickelt und gebaut (Elf, Will, Chatzipetros & Dujka, 1984; Elf, Schäfer & Will, 1985). Sie ist auf dem Einkristalldiffraktometer "Nancy" im Forschungsreaktor DIDO installiert und dient zur Einkristall- und Texturuntersuchung.

Für dieses Gerät wurde vom Bundespatentamt ein Deutsches Gebrauchsmuster unter der Nr. G 8423909.3 (Patentblatt vom 3.1.85) und vom US-Patentamt ein Patent (Chatzipetros, Dujka, Elf & Will, 1987) erteilt. Die Tieftemperatur-Eulerwiege wurde im Rahmen des Gemeinschaftsstandes der Hochschulen in

NRW auf der Hannover-Messe "Industrie" (Fachmarkt Forschung und Technologie) im April 1988 einer breiteren Öffentlichkeit vorgestellt.

Die bisherigen Meßergebnisse sind so erfolgreich, daß der Entschluß gefaßt wurde, einen neuen Kryostaten und eine neue Tieftemperatur-Eulerwiege zu bauen. Aufgrund der umfangreichen Erfahrungen und des erworbenen "know hows", die in die bereits angebrochene Konstruktionsphase für die nächste Version eingehen werden, ist ein Gerät mit einfacherer Handhabung, geringerem Kühlmittelverbrauch und mit noch höherer Präzision und Zuverlässigkeit zu erwarten.

3.0 Tieftemperatur-Eulerwiege

3.1 Funktionsbeschreibung

Abb. 1 zeigt den Kryostaten mit dem Probenraum (1) und der darin enthaltenen Eulerwiege (2) mit Goniometerkopf (3) und aufgesetztem Kristall. Ein Strahlungsschild (4) und ein Vakuummantel (5) reduzieren den Wärmezufuß von außen. Die Regelung des Kühlmittelflusses durch das Kapillarrohr (6) erfolgt durch das Nadelventil (7). Je nach gewähltem Temperaturbereich wird das Reservoir (8) mit flüssigem Stickstoff (77 K) oder flüssigem Helium (4 K) gefüllt. Das umgebende Stickstoffreservoir (9) kühlt den Strahlungsschild. Die Kühlmittelabgase verlassen den Probenraum durch das Abgasrohr (10).

Einzelheiten des Probenraumes und der Eulerwiege enthalten Abb. 2 und Abb. 3. Das einströmende Kühlmittel wird durch die Öffnungen des Verteilerrohres (11) gegen die Probenraumwand geleitet, um eine gleichmäßige Abkühlung der Eulerwiege zu erreichen. Das Gehäuse des χ -Kreises (12) ruht über Stützen (13) auf dem Montageflansch (1'). Das Gehäuse (14') des ϕ -Kreises (14) sitzt in einer Halterung (15), die ihrerseits am Drehkranz (16) des χ -Kreises befestigt ist. Der Drehkranz (17) wird von der Schnecke (20) angetrieben, die in die Schneckenradverzahnung am Umfang des Kranzes (17) eingreift. Die Schnecke (20) wird von einem Schrittmotor angetrieben und arretiert.

Der χ -Kreis ist analog aufgebaut. Seine Schnecke greift in den Drehkranz (16) ein. Die Schneckenwelle (22) ist in der Antriebshalterung (23) mittels CuBe-Kugellager (24) fixiert. Der Schrittmotor (25) ist an der Antriebshalterung befestigt und mit der Schneckenwelle über eine Kupplung verbunden. Die Antriebshalterungen für den ϕ - und den χ -Kreis sind jeweils am Gehäuse des zugehörigen Drehkreises tangential verlaufend befestigt. (30) bezeichnet ein Gegengewicht für den ϕ -Kreis.

In Abb. 3 wird die Verkabelung der Motoren (21) und (25) für den ϕ - und den χ -Kreis gezeigt. Die Stromversorgung erfolgt über die Stromdurchführung (26),

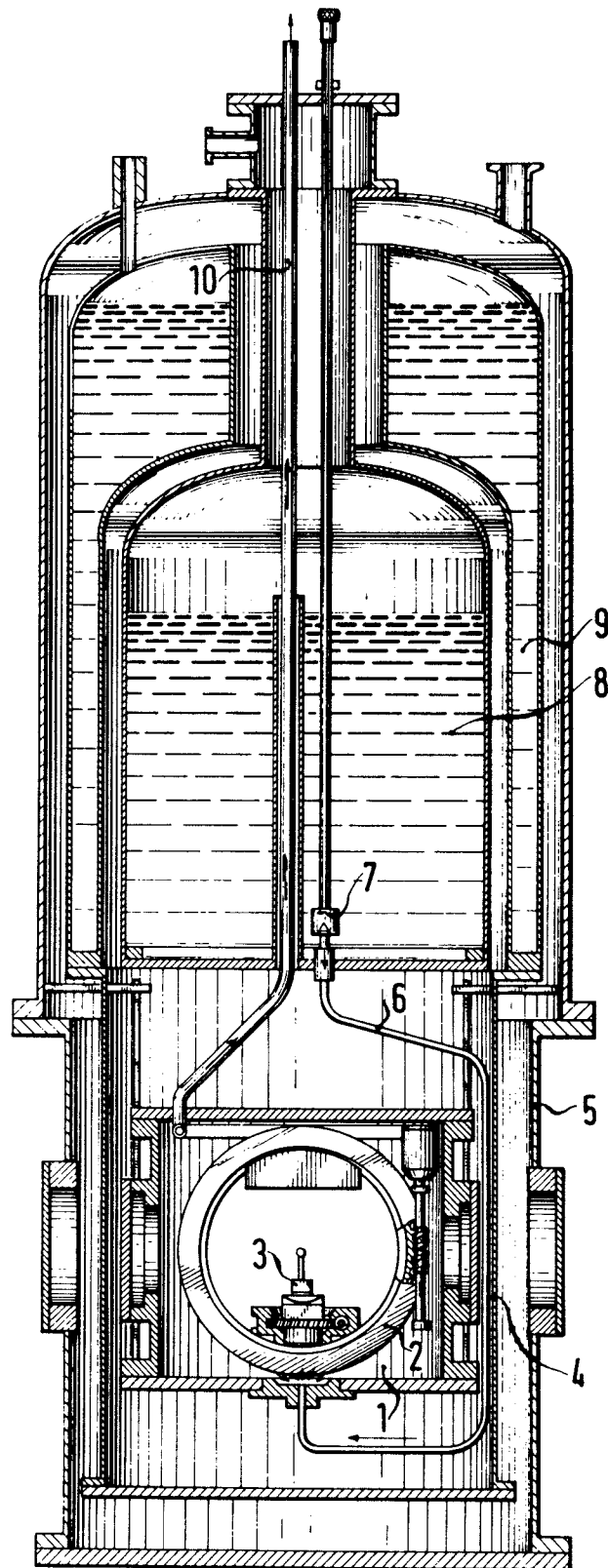


Abb. 1. Schematischer Querschnitt durch den Kryostaten mit Eulerwiege

wobei die Kabel für den χ -Motor (25) direkt zum Motor führen, während die Kabel für den ϕ -Motor (21) über die Spiralfeder (27) zum Motor geführt werden. Die Spiralfeder aus CuBe ist zusammen mit den Zuführungskabeln in einem Halter (28) beweglich angebracht, wobei das eine Ende der Spiralfeder bei (29) am χ -Kreis befestigt ist, während das andere Ende zum ϕ -Motor (21) führt. Die Spiralfeder (27) und der Halter (28) verlaufen coaxial zum χ -Kreis. Der Halter ist seitlich am Gehäuse des χ -Kreises befestigt.

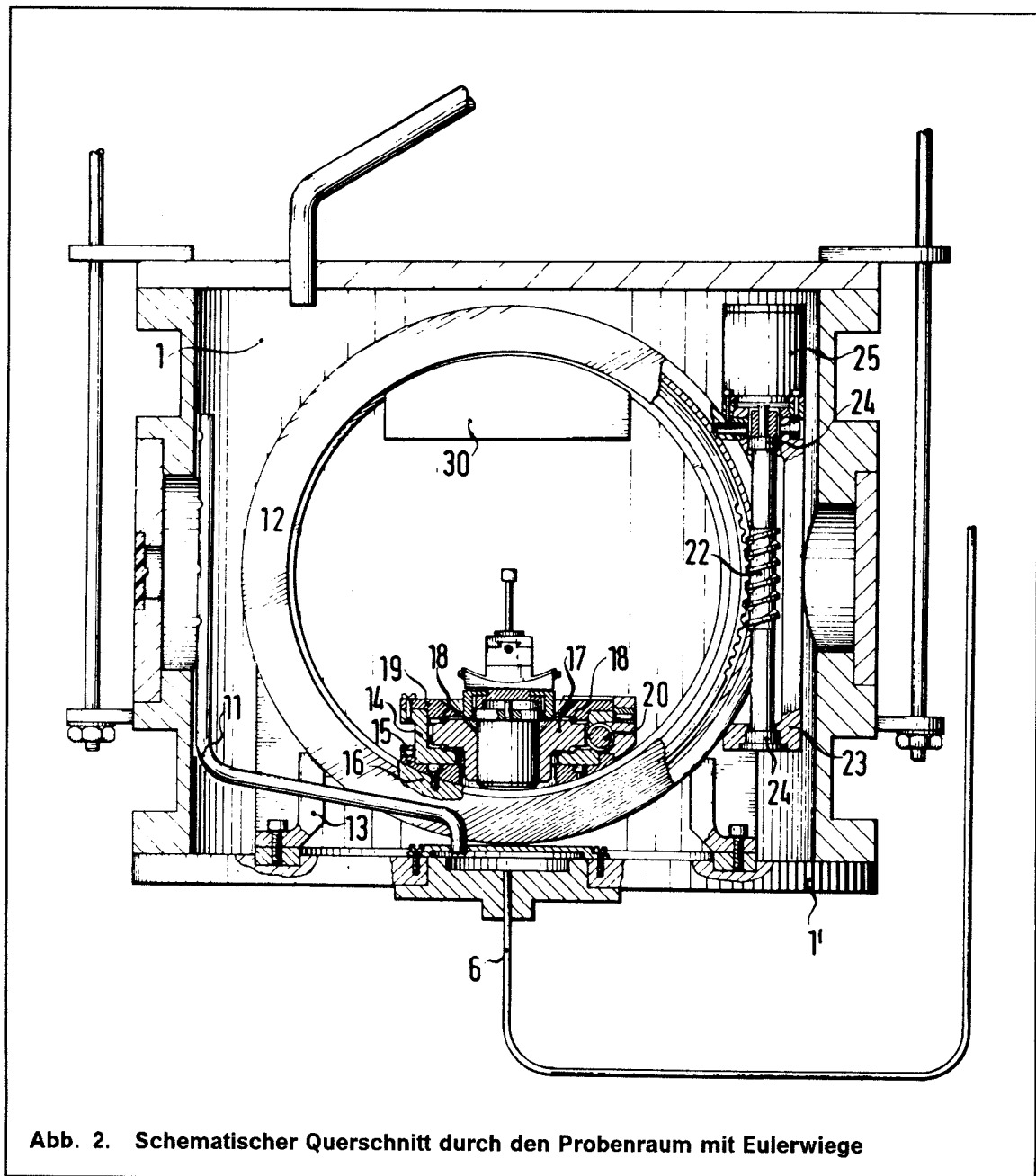
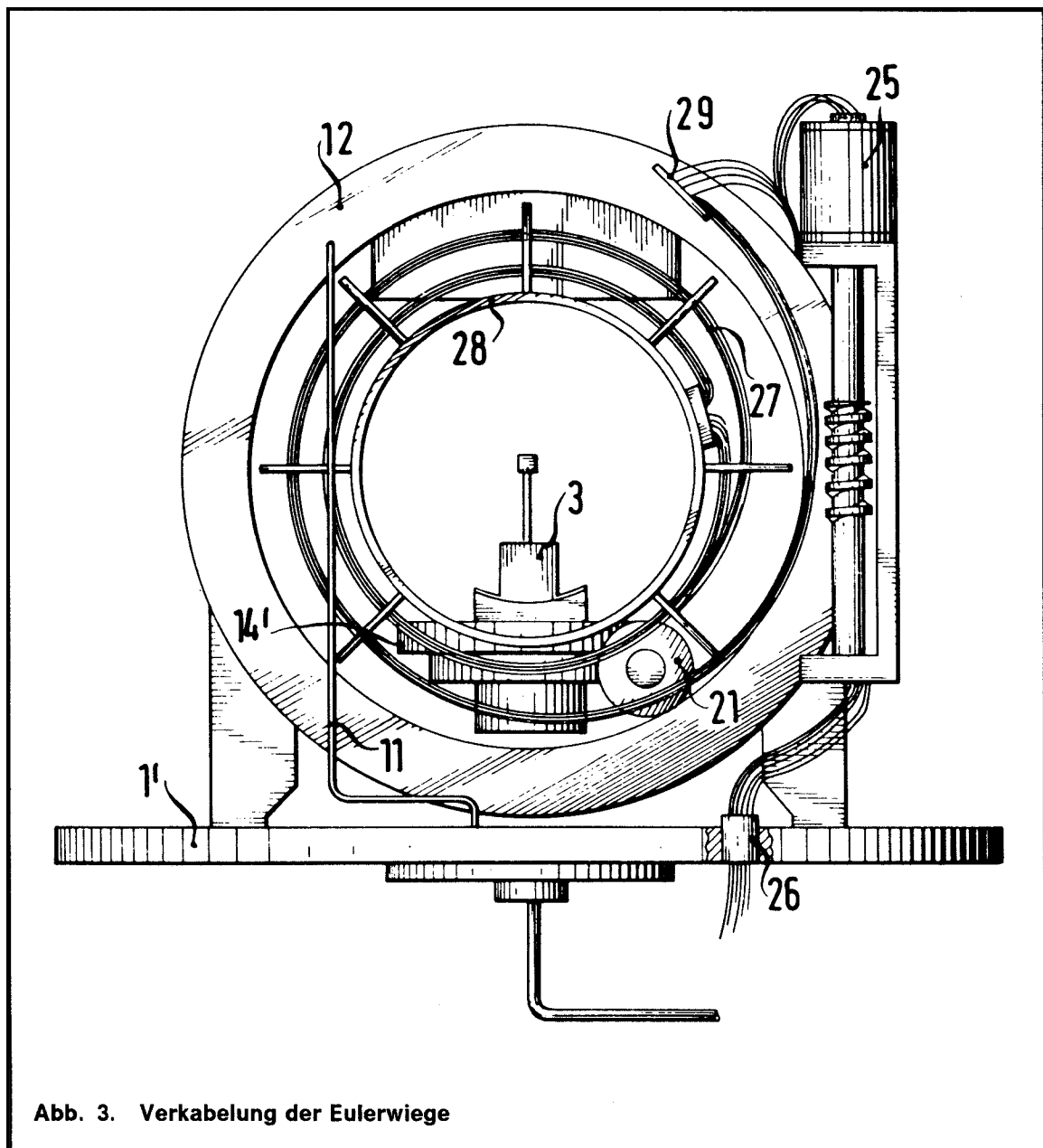


Abb. 2. Schematischer Querschnitt durch den Probenraum mit Eulerwiege

Abb. 4 zeigt den Kryostaten mit demontiertem unteren Vakuummantel. Deutlich sind die vier Gewindestangen zu erkennen, an denen der Probenraum aufgehängt ist, um die Wärmeübertragung zu minimieren. Abb. 5 und Abb. 6 geben die Front- und die Rückansicht der Eulerwiege wieder.



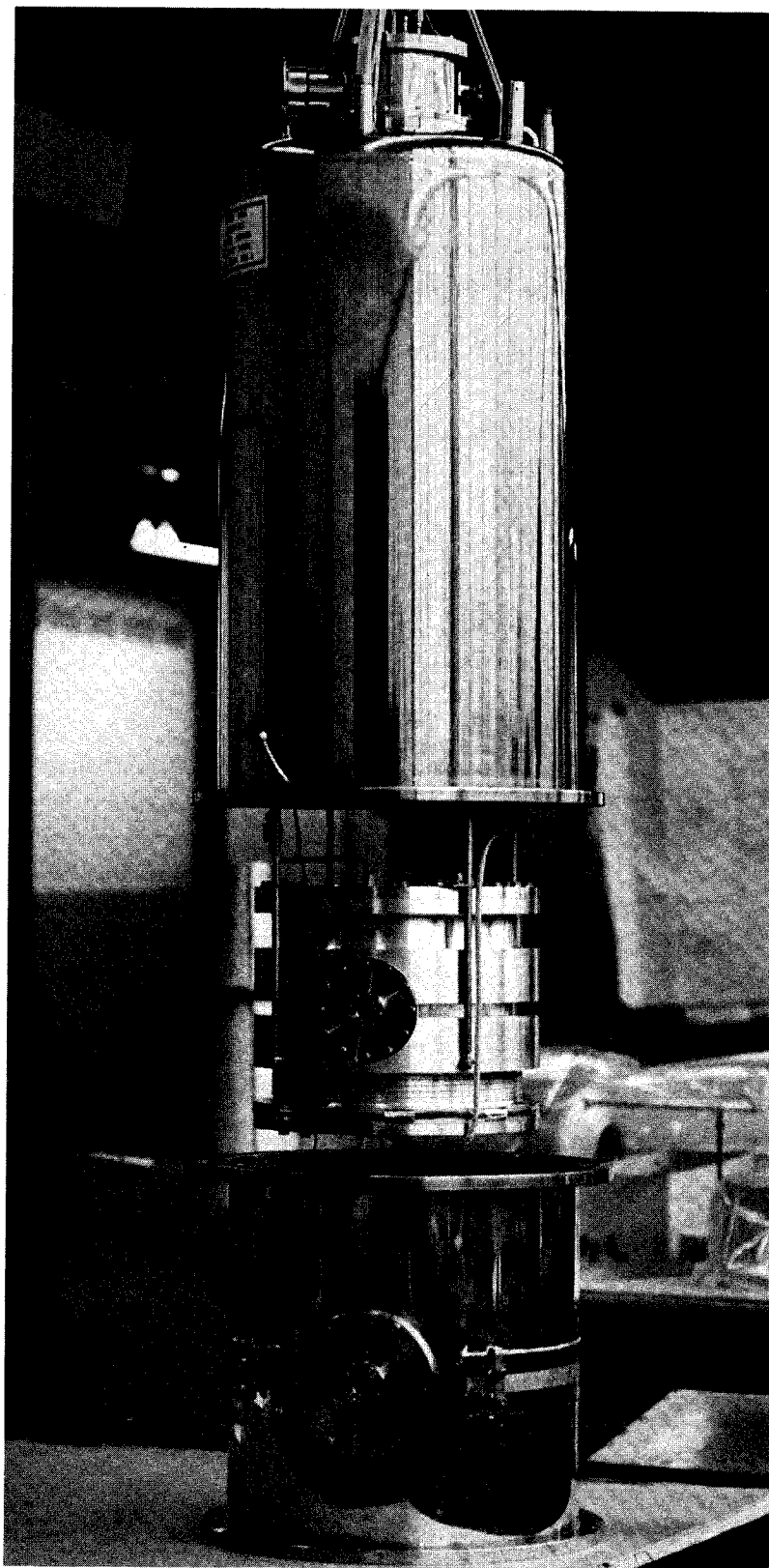


Abb. 4. Foto des Kryostaten mit demontiertem unteren Vakuummantel

3.2 Technische Spezifikationen

Die Tieftemperatur-Eulerwiege ist so konzipiert, daß sie in ihren wesentlichen Leistungen mit denen eines konventionellen Geräts für Raumtemperatur vergleichbar ist. Die ϕ - und χ -Rotationen erfolgen durch zwei identische Schrittmotoren, die eine Drehung um 1.8° je Motorschritt ergeben. Zwei Schneckengetriebe mit einem Übersetzungsverhältnis von 1:360 für die χ -Rotation und 1:180 für die ϕ -Rotation ergeben für den χ -Kreis 0.005° pro

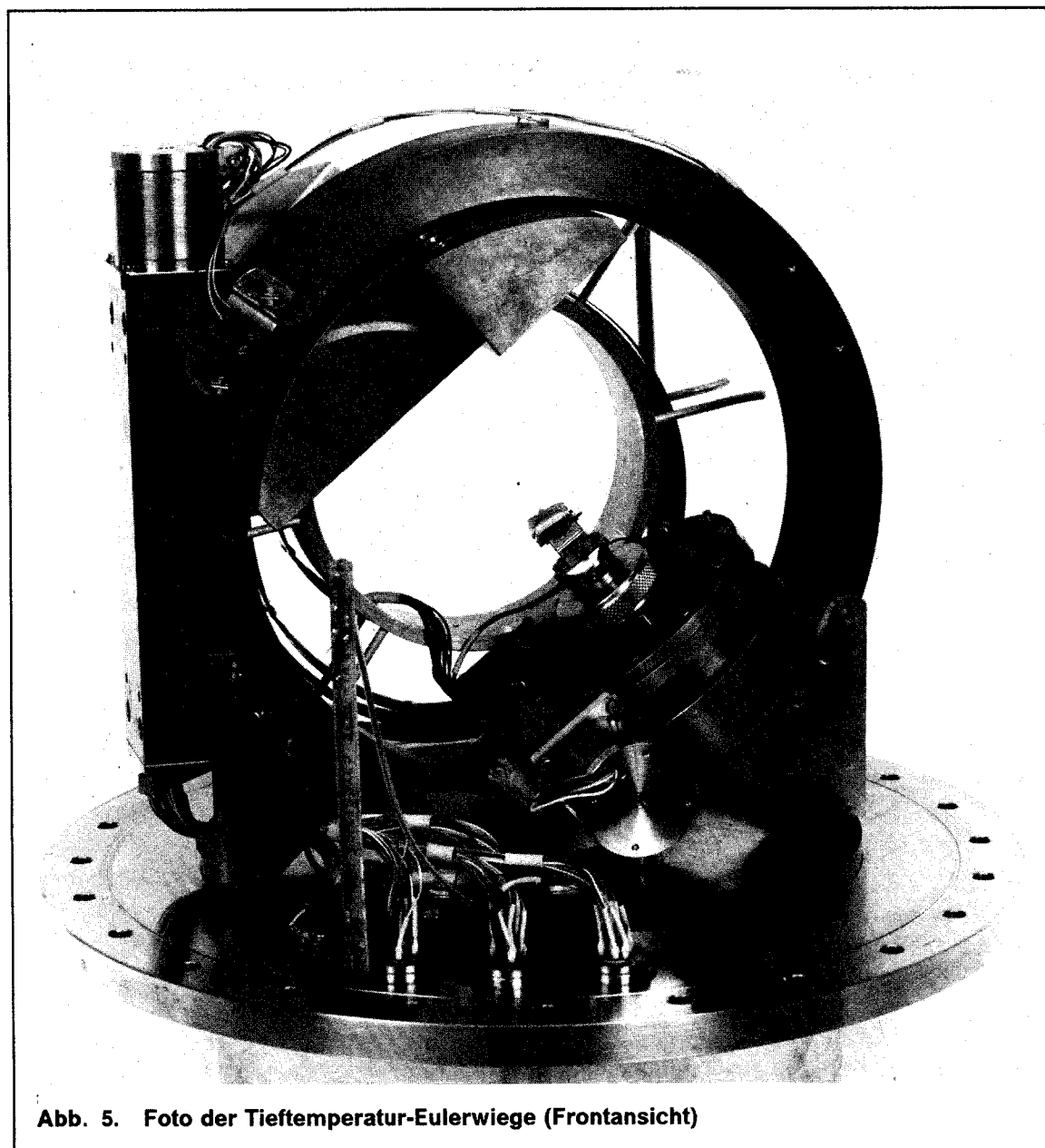


Abb. 5. Foto der Tieftemperatur-Eulerwiege (Frontansicht)

Schritt und für den ϕ -Kreis 0.01° pro Schritt, wobei die Fehler und die Reproduzierbarkeit der Positionierung innerhalb von 0.01° in χ und 0.02° in ϕ liegen, wie durch Testmessungen verifiziert werden konnte. Die elektronischen Nullpositionen beider Drehkreise werden durch Mikroschalter realisiert. Zur Verhinderung von Kabelaufwicklungen ist der χ -Kreis mit einem Endschalter ausgerüstet, wodurch der anfahrbare Winkelbereich auf ca. 355° vermindert wird, was in der Praxis aber kaum Auswirkungen hat. Goniometerköpfe von bis zu 52 mm Höhe und mit ACA-Standardschraubgewinde können montiert werden.

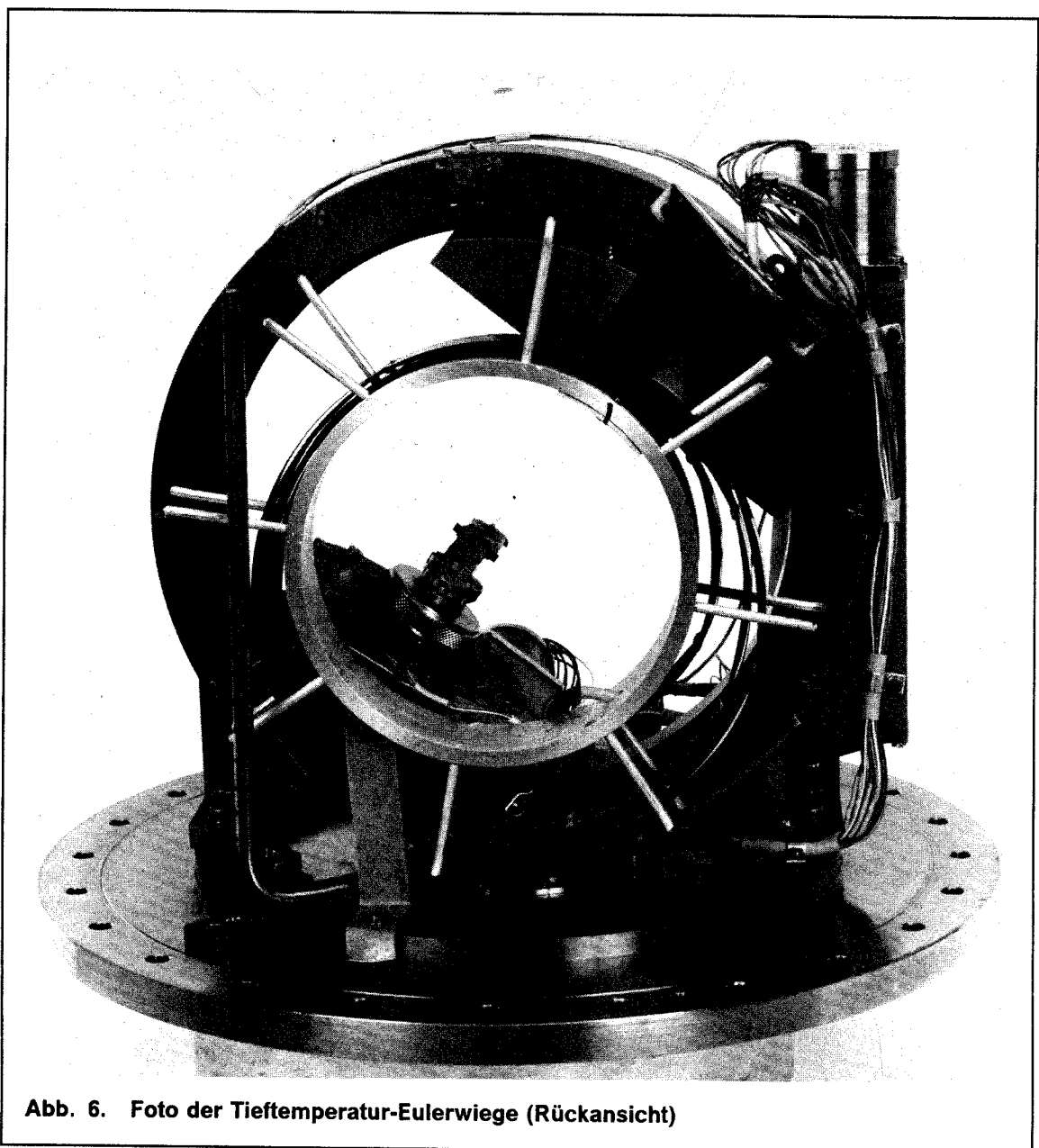


Abb. 6. Foto der Tieftemperatur-Eulerwiege (Rückansicht)

Die technischen Spezifikationen der Tieftemperatur-Eulerwiege sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

	χ -Kreis	ϕ -Kreis
äußerer Radius	110 mm	44 mm
innerer Radius	87 mm	21 mm
Anzahl der Schritte pro Motorumdrehung	200	200
Übersetzung des Schneckengetriebes	1:360	1:180
Winkeläquivalent für 1 Motorschritt	0.005°	0.01°
Fehler der Positionierung	0.01°	0.02°
Reproduzierbarkeit der Positionierung	0.01°	0.02°
Winkelbereich	355°	360°
Endschalter	ja	nein

Tab. 1. Spezifikationen der Tieftemperatur-Eulerwiege

Die Probenkammer des Kryostaten hat ein Volumen von etwa 15 l, das Kältemittelreservoir faßt ca. 25 l. Bei stationärem Betrieb werden im Temperaturbereich von 4 K etwa 3.5 l flüssiges Helium pro Stunde verbraucht, im Bereich von 77 K etwa 5.5 l flüssiger Stickstoff pro Tag. Zur Abkühlung des Kryostaten einschließlich Eulerwiege von Raum- auf Betriebstemperatur werden noch größere Mengen benötigt. Ursächlich für den hohen Kältemittelverbrauch ist einerseits die Wärmezufuhr von außen in den Kryostaten, andererseits die Erwärmung der Schrittmotoren im Probenraum. Bei abgeschaltetem Motorstrom zeigte sich, daß der relativ hohe Verbrauch zum weitaus größten Teil auf die mangelhafte Konzipierung und Bauausführung des Kryostaten zurückzuführen ist.

Aufgrund der Konzeption konventioneller Schrittmotoransteuerungen stehen Schrittmotoren auch im Ruhebetrieb unter Gleichstrom zur Erzeugung eines

hohen Haltemomentes. Zur Ausführung einer vorgegebenen Anzahl von Schritten werden bestimmte Wicklungen des Stators in definierter Weise ummagnetisiert, wobei der Gesamtstrom konstant bleibt. Dieser Betriebsmodus ist unerlässlich, wenn jeder Motorschritt zusätzlich elektronisch unterteilt werden soll.

Im Falle der Tieftemperatur-Eulerwiege wird keine elektronische Feinunterteilung eines Motorschrittes durchgeführt. Deshalb kann auf den Ruhestrom verzichtet werden. Das Haltemoment wird dadurch auf dasjenige des permanentmagnetischen Rotors reduziert. In Verbindung mit der Selbsthemmung des Schneckengetriebes ist es jedoch ausreichend, um Schrittverluste des Motors zu verhindern. Die Stromzufuhr wird daher praktisch nur auf die Fahrzeit des Motors beschränkt. Da die Fahrzeit klein gegenüber der Meßzeit ist, wird die Motorerwärmung und damit der Heliumverbrauch erheblich reduziert.

Der Kryostat ist mit zwei gegenüberliegenden 20 mm hohen Aluminiumfenstern für Neutronen ausgerüstet, die einen Winkelbereich von je ca. 90° abdecken. In Höhe der Probenposition ist zusätzlich im Probenraum ein Glasfenster und im Kryostatenmantel ein Plexiglasfenster für visuelle Beobachtungen und Laserjustierungen des Probenkristalls vorhanden (Abb. 4). Diese Sichtfenster ermöglichen auch eine in-situ-Bestrahlung bzw. -Anregung der Kristallprobe mit Laserstrahlen bei tiefen Temperaturen.

3.3 Technologische Besonderheiten

Die zentrale Bedeutung dieser Neukonstruktion liegt in der Integration der gesamten Eulerwiege einschließlich der Schrittmotoren im Probenraum des Kryostaten. Die dadurch verursachten erheblichen Probleme bei Konstruktion und Bau konzentrierten sich auf die Auswahl kryotechnisch geeigneter Materialien sowie auf den Ersatz der sonst üblichen Flüssigkeitsschmierung. Da wegen der hohen Präzisionsanforderungen auf kein Erfahrungspotential an existierenden Tieftemperatur-Drehmechaniken irgendwelcher Art zurückge-

griffen werden konnte, mußte technologisches Neuland betreten werden mit entsprechend langwieriger Entwicklungs- und Testphase.

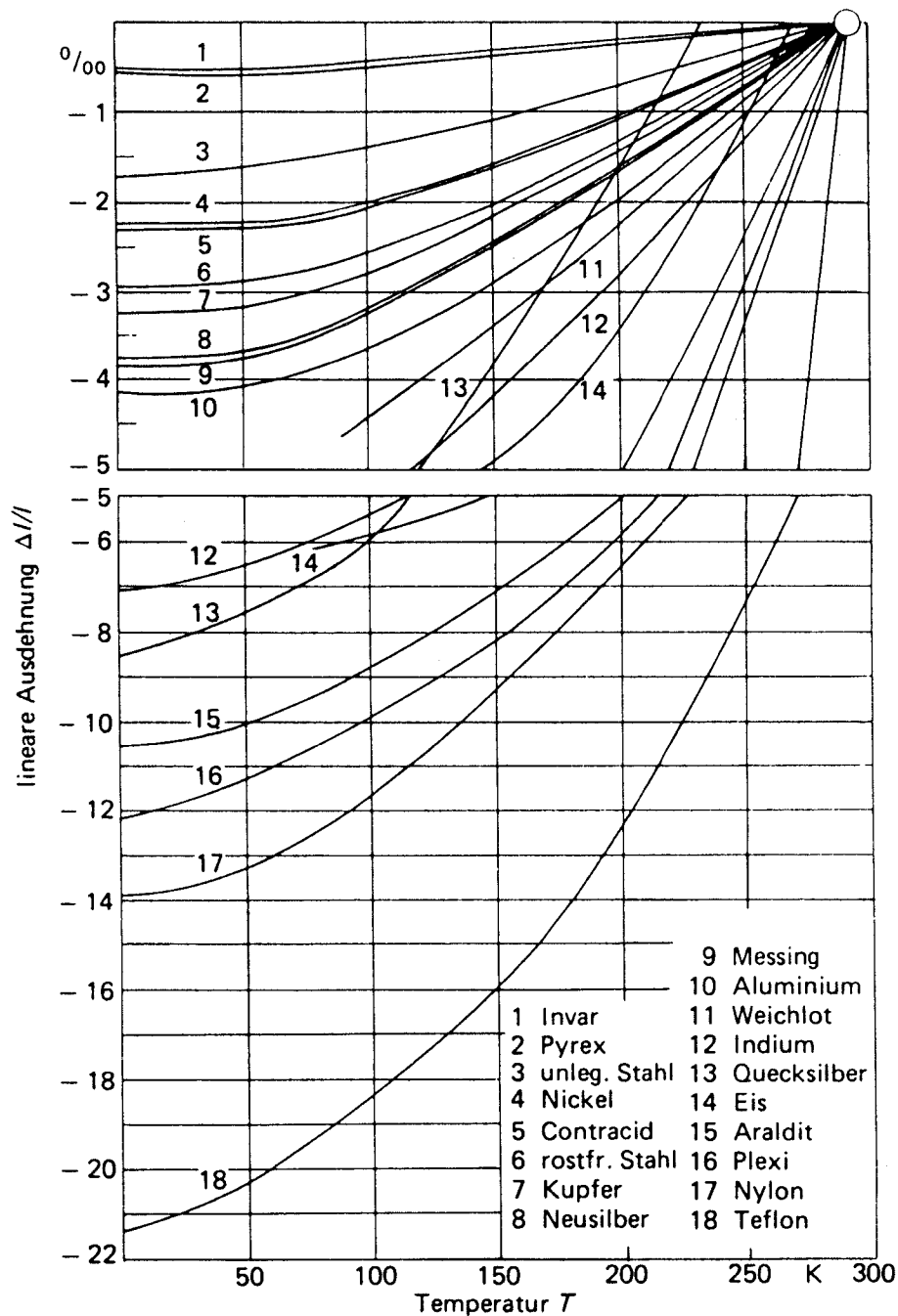


Abb. 7. Relative Längenausdehnung einiger Werkstoffe: Bezugspunkt ist $T_0 = 273 \text{ K}$.

Abb. aus Frey & Haefel, 1981, S. 126.

Das Hauptproblem beim Bau der Tieftemperatur-Eulerwiege war nicht die Kontraktion der verwendeten Werkstoffe bei Abkühlung auf tiefe Temperaturen, sondern das Verziehen einzelner Bauteile aufgrund nicht textur- und spannungsfreier Materialien. Bei etwa gleichem Temperatúrausdehnungsverhalten aller verwendeten Komponenten bleibt die Funktionsfähigkeit des Gerätes in jedem Temperaturbereich voll erhalten, vorausgesetzt die Temperaturänderung erfolgt so langsam, daß der Temperaturgradient vernachlässigbar klein bleibt. Jede Änderung der Temperatur verursacht eine vertikale Verschiebung des Mittelpunktes des χ -Kreises und damit des Kristalls, die jedoch zum großen Teil durch die Längenänderung der Probenraumaufhängung kompensiert wird. Eine vertikale Verschiebung der Kristallprobe beeinflußt nicht den Streuwinkel, denn die reflektierenden Netzebenen des Kristalls sind in Reflexionsstellung ebenfalls vertikal orientiert, während die Detektorebene horizontal verläuft. Die mögliche vertikale Kristalltranslation aufgrund einer Temperaturänderung ist vernachlässigbar klein im Verhältnis zur Höhe der Primärstrahlblenden von 20 mm und zum

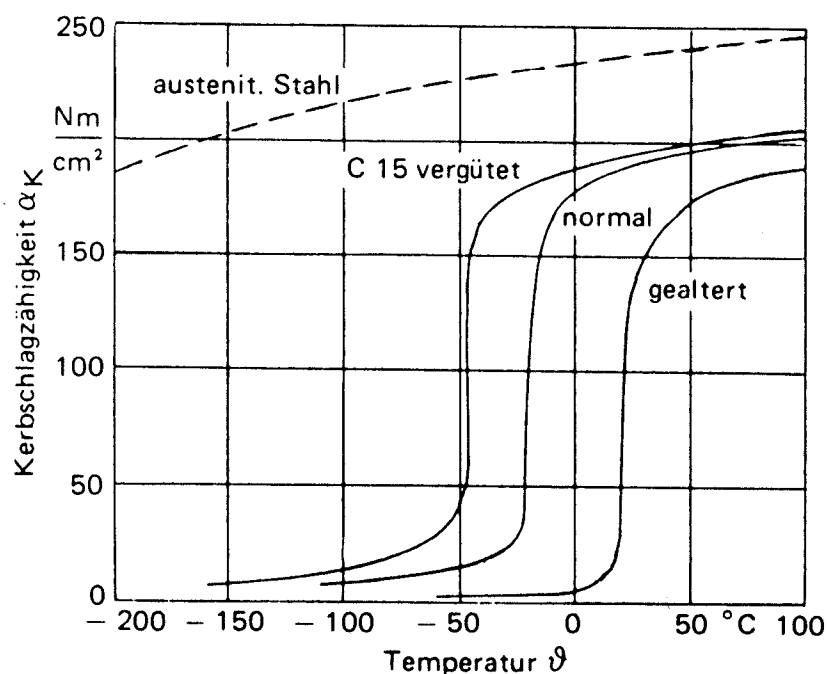
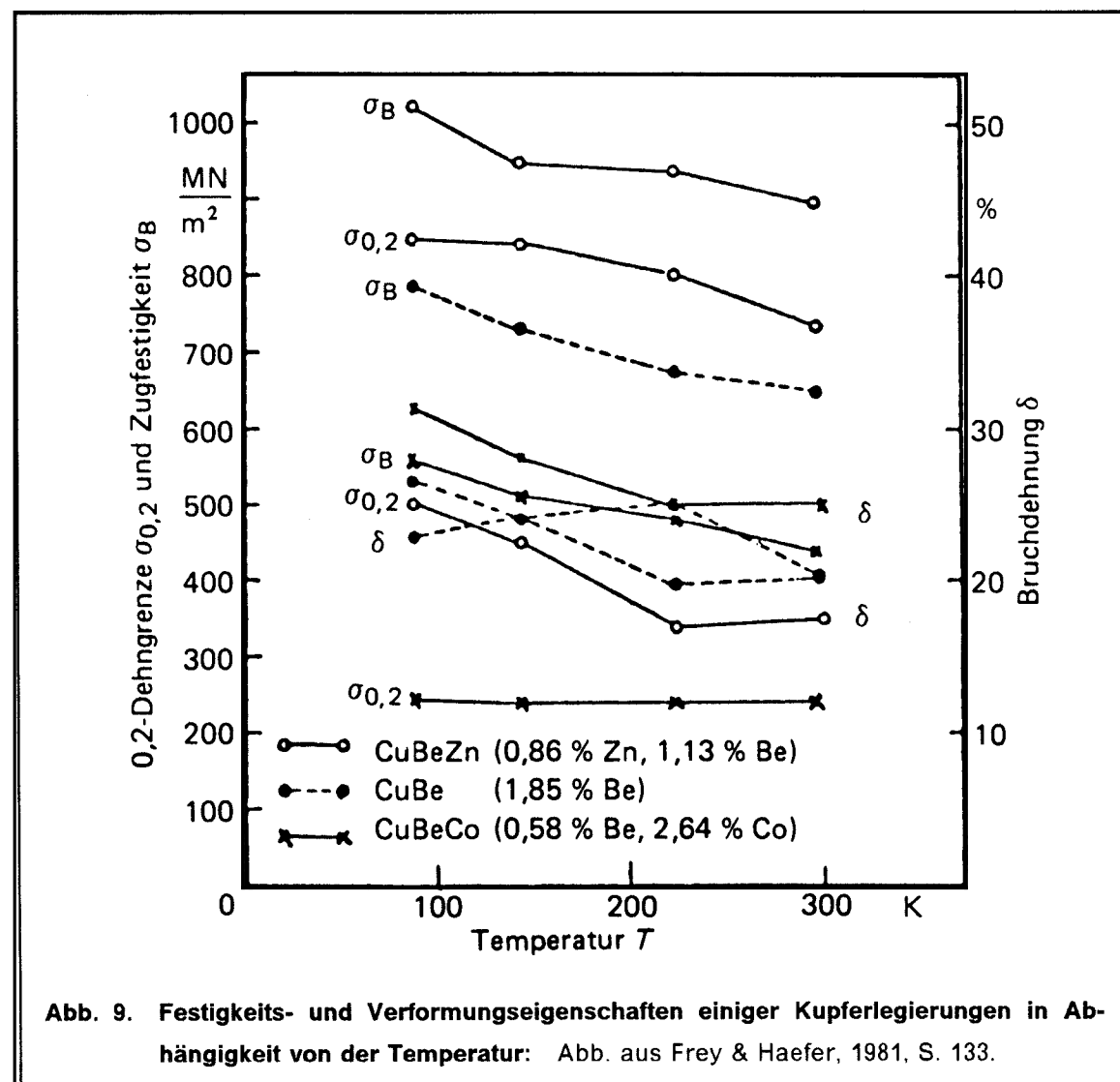


Abb. 8. Kerbschlagzähigkeit verschiedener Stähle in Abhängigkeit von der Temperatur: Abb. aus Frey & Haefer, 1981, S. 129.

Durchmesser der Detektorapertur von 25 mm, so daß signifikante Intensitätsänderungen nicht zu befürchten sind.

Abb. 7 zeigt die Kontraktion einiger Werkstoffe in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei den meisten Metallen erfolgt im Temperaturbereich von Stickstoff bis Helium praktisch keine lineare Längenänderung mehr. Aus diesem Grunde konnten fast alle Testläufe der Tieftemperatur-Eulerwiege bei Stickstofftemperatur durchgeführt werden.

Die Festigkeitseigenschaften und die Verformungsfähigkeiten der reinen Metalle und deren Legierungen hängt im wesentlichen ab vom Typ des Kristallgitters, von der chemischen Zusammensetzung, von der Korngröße, von der



Art der Fehlstellen, Versetzungen und sonstigen Gitterfehlern und damit auch vom metallurgischen Herstellungsprozeß und der thermischen Behandlung (Frey & Haefer, 1981, S. 127 ff.). Metalle mit kubisch raumzentriertem Gitter (α -Eisen, unlegierte und niedrig legierte Stähle) verspröden mit fallender Temperatur sehr stark, d.h. ihre plastische Verformungsfähigkeit (Duktilität) nimmt drastisch ab (Wigley, 1971, S.76 ff.). Als Maß hierfür kann die Kerbschlagzähigkeit angesehen werden (Abb. 8). Diese Charakteristik liefert die Erklärung für das Auftreten von Sprödbrüchen an den Stahlkugellagern der Schrittmotoren während der Testphase.

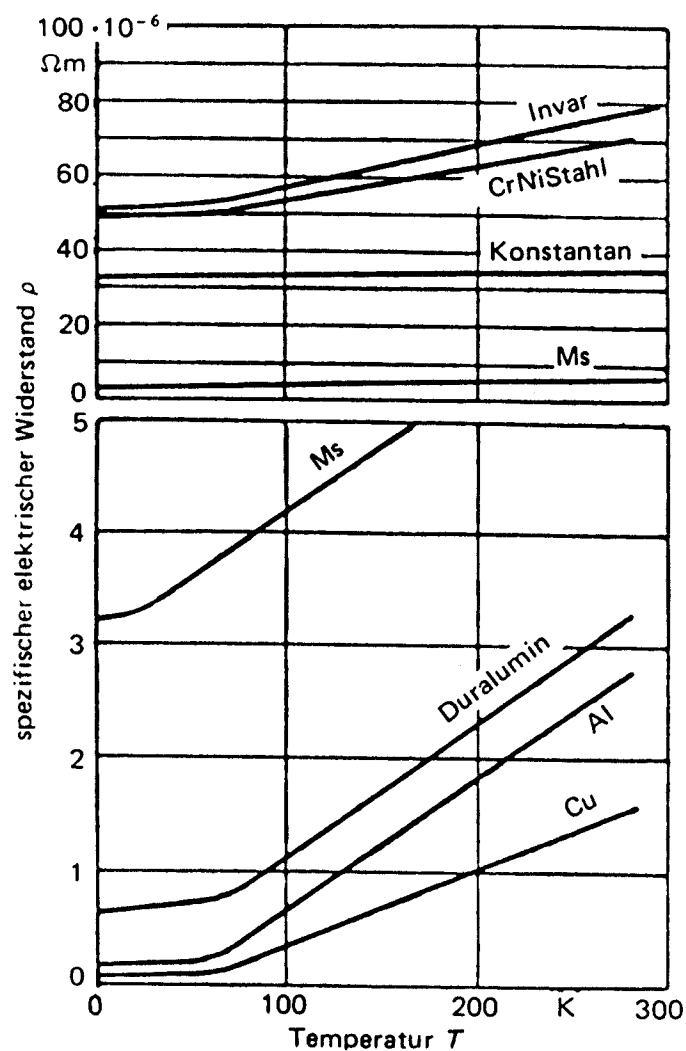


Abb. 10. Spezifischer elektrischer Widerstand verschiedener metallischer Werkstoffe in Abhängigkeit von der Temperatur: Abb. aus Frey & Haefer, 1981, S. 120.

Die Mehrzahl der kubisch flächenzentrierten Metalle und Legierungen behält ihre Duktilität auch bei tiefsten Temperaturen bei. Abb. 9 zeigt am Beispiel einiger Kupferlegierungen, daß sich das Festigkeitsverhalten mit abnehmender Temperatur verbessert, während sich die Verformungseigenschaften nur gering vermindern. Aus diesen Gründen wurden die mechanisch besonders stark beanspruchten Bauteile wie Kugeln, Kugellager und Kabel-Spiralfeder aus Kupfer-Beryllium, die Schneckenwellen aus Be-Bronze gefertigt.

Materialien, die kein textur- und spannungsfreies Grundgefüge besitzen, erfahren bei der Abkühlung eine anisotrope Kontraktion. So verzog sich z.B. in der ersten Version der Zahnkranz des χ -Kreises bei tiefer Temperatur und war nicht mehr funktionsfähig. Deshalb wurden in der zweiten Version fast sämtliche Bauteile aus einem Rotguß gefertigt, der nach einer Schleudergußtechnik hergestellt und anschließend gegläht worden war.

Aus Abb. 10 ist zu entnehmen, daß der spezifische elektrische Widerstand von Kupfer im Temperaturbereich von 4 bis 77 K um etwa einen Faktor 40 geringer als bei Raumtemperatur ist. Um den gleichen Faktor vermindern sich die Verlustleistung der Schrittmotoren und damit der Heliumverbrauch. Dieser Effekt, der erst einen ökonomisch vertretbaren Betrieb der Tieftemperatur-Eulerwiege ermöglicht, läßt sich auch unmittelbar optisch wahrnehmen: Liegt z.B. der Pegel des flüssigen Heliums oberhalb des ϕ -Motors, so werden bei dessen Betrieb weder Gasblasen noch starkes Brodeln beobachtet, sondern es zeigt sich nur ein leichtes Kräuseln der Flüssigkeitsoberfläche.

Da bei Tieftemperatur sämtliche Flüssigschmiermittel festfrieren, mußte auf ihre Verwendung verzichtet werden. Statt dessen wurden die Zahnflanken von Schneckenrädern und Schneckenwellen mit dem Gleitlack Molykote® 321 beschichtet, einem Trockenschmiermittel auf der Basis von Graphit und Molybdändisulfid im Verhältnis 1:2 mit anorganischem Binder.

Die Modifizierung der kommerziell erhältlichen Serien-Schrittmotoren beschränkte sich auf den Austausch der konventionellen Stahl-Kugellager mit Fettschmierung durch trocken betriebene CuBe-Lager, die Vernickelung des

Rotors gegen Rost und auf die Verwendung von tieftemperaturresistenten Teflon-Kabelisolierungen.

3.4 Temperaturmessung und -regelung

Der Kryostat ist als Verdampfertyp im Temperaturbereich von 300 K bis 4 K, durch Abpumpen des Heliums sogar bis 1.2 K einsetzbar. Die Temperaturmessung erfolgt durch zwei Sensoren, die in der Mitte des χ -Kreis-Gehäuses oben und unten mit Hilfe des Tieftemperaturklebers 'Stycast' befestigt sind. Wenn beide Sensoren die gleiche Temperatur messen, kann davon ausgegangen werden, daß in der Einkristallprobe kein Temperaturgradient feststellbar ist.

Als Temperatursensor wurde ein CLTS-2 (Cryogenic Linear Temperature Sensor) der Firma Micro-Measurements (USA) ausgewählt, der aus dünnen Folienmeßgittern besteht, die in Reihe geschaltet und in einem Träger aus glasfaserverstärktem Epoxid-Harz eingebettet sind (McDonald, 1973). Die einzelnen Gitter bestehen aus speziellen Nickel- und Manganlegierungen, die so ausgelegt sind, daß sich die unterschiedlichen Nichtlinearitäten der beiden Legierungen in den Widerstand-Temperatur-Charakteristika kompensieren und somit zu einer linearen Widerstandsänderung gegen Temperaturänderungen des Sensors führen. Wegen der kleinen thermischen Masse und der geringen Dicke des Sensors von 0.1 mm ist seine Ansprechzeit besonders kurz.

Zur Eichung der beiden Sensoren wurden flüssiges Helium (4.2 K), flüssiger Stickstoff (77.4 K) und ein Präzisionsthermometer mit 0.1 K Auflösung für die Raumtemperatur (21.9° C) benutzt.

Die Temperaturregelung ist z.Zt. noch nicht automatisiert, sondern erfolgt manuell durch Verstellung des Nadelventils und durch Stromregulierung der Heizung, die in Abb. 3 am unteren Mantel des Probenraumes zu sehen ist.

4.0 Tieftemperaturmessungen am TbB₄-Einkristall

Die Selten-Erd-Boride sind in wissenschaftlicher und technologischer Hinsicht Materialien mit interessanten chemischen und physikalischen Eigenschaften (Etourneau, 1985; Buschow, 1977, S. 494 ff; Spear, 1976, S. 92 ff). Aufgrund der Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p$ der Boratome bilden alle Boride mit einem stöchiometrischen Metall/Bor-Verhältnis von mehr als 40 Atom-% zwei- bzw. dreidimensionale Netzwerke. Borverbindungen sind elektronendefizient und erfordern aus Stabilitätsgründen einen Elektronentransfer von den Selten-Erd-Atomen. Die vollständige Auffüllung aller bindenden Bororbitale führt zu abgeschlossenen Elektronenkonfigurationen und gibt für die beobachteten Eigenschaften wie große Härte und hohe Schmelzpunkte eine befriedigende Erklärung (Will, 1974).

Galten die Selten-Erd-Ionen ursprünglich ausschließlich alle als dreiwertig, so sind in jüngerer Zeit für etliche Seltene Erden gemischte Valenzen bzw. Valenzfluktuationen angenommen worden. Dadurch stehen für verschiedene Verbindungen unterschiedliche Anzahlen von Leitungselektronen zur Verfügung. Die Folge ist ein breites Spektrum der Leitfähigkeit, die vom Halbleiter bis zum Supraleiter reicht.

Welche Boridtypen gebildet werden, hängt weniger von den elektronischen Eigenschaften der Seltenen Erden ab als viel mehr von ihren Ionenradien. Der Strukturtyp der Selten-Erd-Tetraboride läßt starke Anisotropien der elektrischen und magnetischen Eigenschaften erwarten (Etourneau, Mercurio, Berrada, Hagenmuller, Georges, Bourezg & Gianduzzo, 1979).

Die Struktur von TbB₄ wurde in früheren Arbeiten an Pulver bei 300 K und 4 K (Elf, Schäfer, Will & Etourneau, 1981) und am Einkristall bei 300 K (Will, Schäfer, Pfeiffer, Elf & Etourneau, 1981) mit Neutronenbeugung untersucht. Seitdem sind einige Hinweise in der Literatur zu finden, die auf neue, zum Teil aber auch auf widersprüchliche Aspekte der Kristall- und Magnetstruktur deuten. Berrada, Mercurio, Chevalier, Etourneau, Hagenmuller, Lalanne, Gianduzzo & Georges (1976) haben bei der Vermessung der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur für die Gitterkonstante a einen magne-

Die jetzt entwickelte Tieftemperatur-Eulerwiege ermöglichte es, einen TbB_4 – Einkristall auch bei tiefen Temperaturen zu vermessen, um einerseits Probleme zu untersuchen, die sich mit Pulvermessungen nicht lösen lassen, andererseits um Inkonsistenzen der Literatur zu überprüfen.



Dieser TbB₄-Einkristall (Abb. 11), der bereits bei 300 K (Will, Schäfer, Pfeiffer, Elf & Etourneau, 1981) und jetzt bei 4 K vermessen wurde, wurde von Prof. Etourneau, Bordeaux, in einem Flux-Verfahren aus einer Aluminiumschmelze gezüchtet. In einem Schmelztiegel aus Tantal wurde TbB₄-Pulver mit einem 95 %igen Überschuß Aluminium auf 1550° C für die Dauer von zwei Stunden in einer Argon-Atmosphäre aufgeschmolzen. Die Schmelze wurde anschließend langsam mit 200° C/h auf 1000° C und danach rasch auf Raumtemperatur abgekühlt (Etourneau, Mercurio, Berrada, Hagenmuller, Georges, Bourezg & Gianduzzo, 1979; Berrada, Mercurio, Chevalier, Etournau, Hagenmuller, Lalanne, Gianduzzo & Georges, 1976). Wegen der starken Absorption von thermischen Neutronen in natürlichem Bor ($\sigma = 430 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$) wurden die

Wellenlänge	1.202(4) Å
Neutronenfluß am Probenort	$5 \times 10^5 \text{ Neutronen cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
Monochromator	Ni (200)
Mosaikbreite des Monochromators	13'
Monochromatorwinkel $2\theta_M$	40°
Scan-Modus	θ -2 θ
Streuwinkelbereich	10° - 60°
Meßpunkte pro Scan	25
Schrittweite	0.1°
Detektor	BF ₃ -Zählrohr
Monitorvorwahl	400000
Meßzeit pro Meßpunkt	ca. 2 min

Tab. 2. Meßbedingungen für den TbB₄-Einkristall

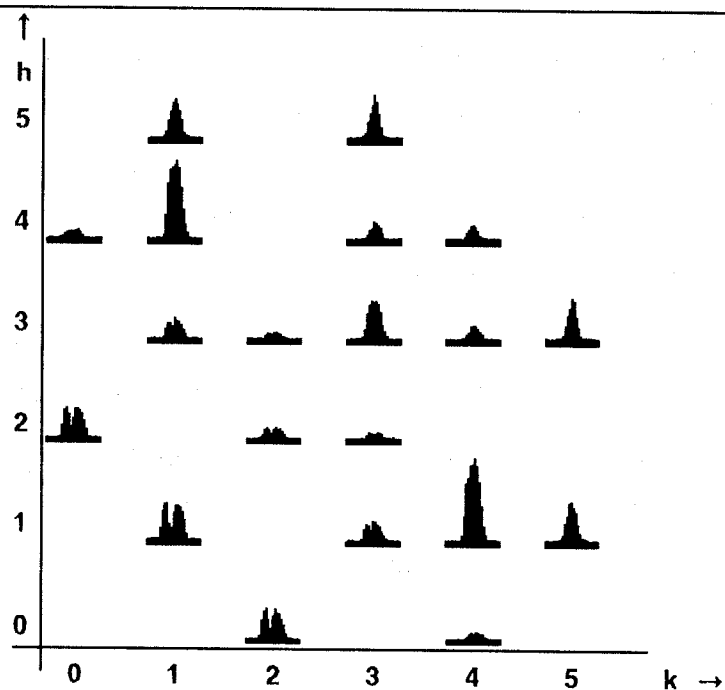


Abb. 12. Gemessene Reflexe $hk0$ von TbB_4 bei 77 K

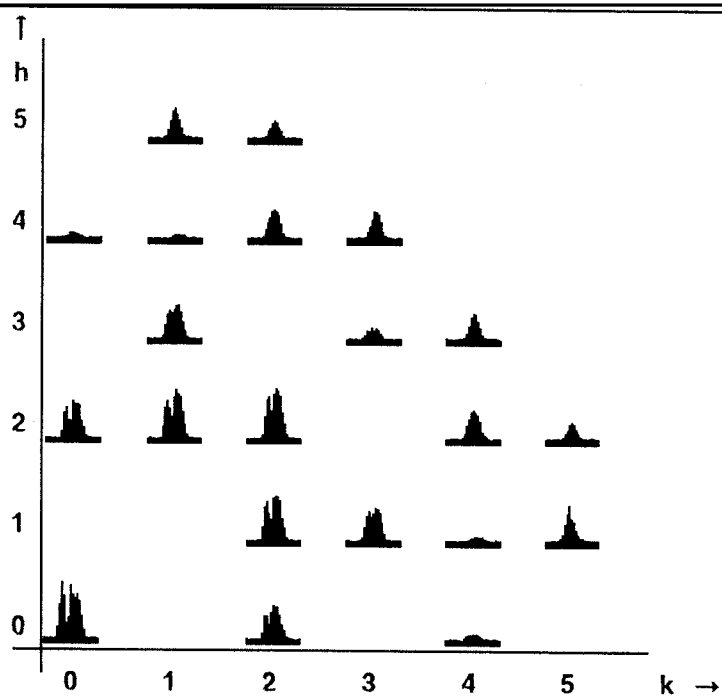
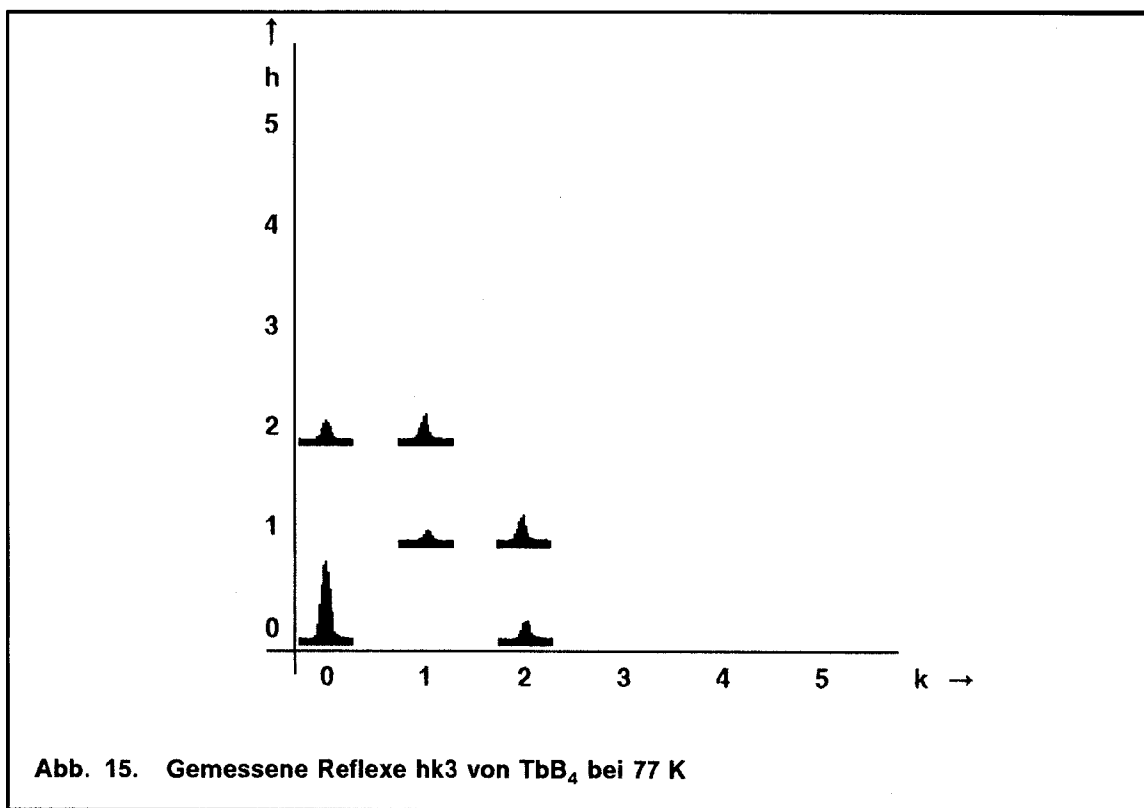
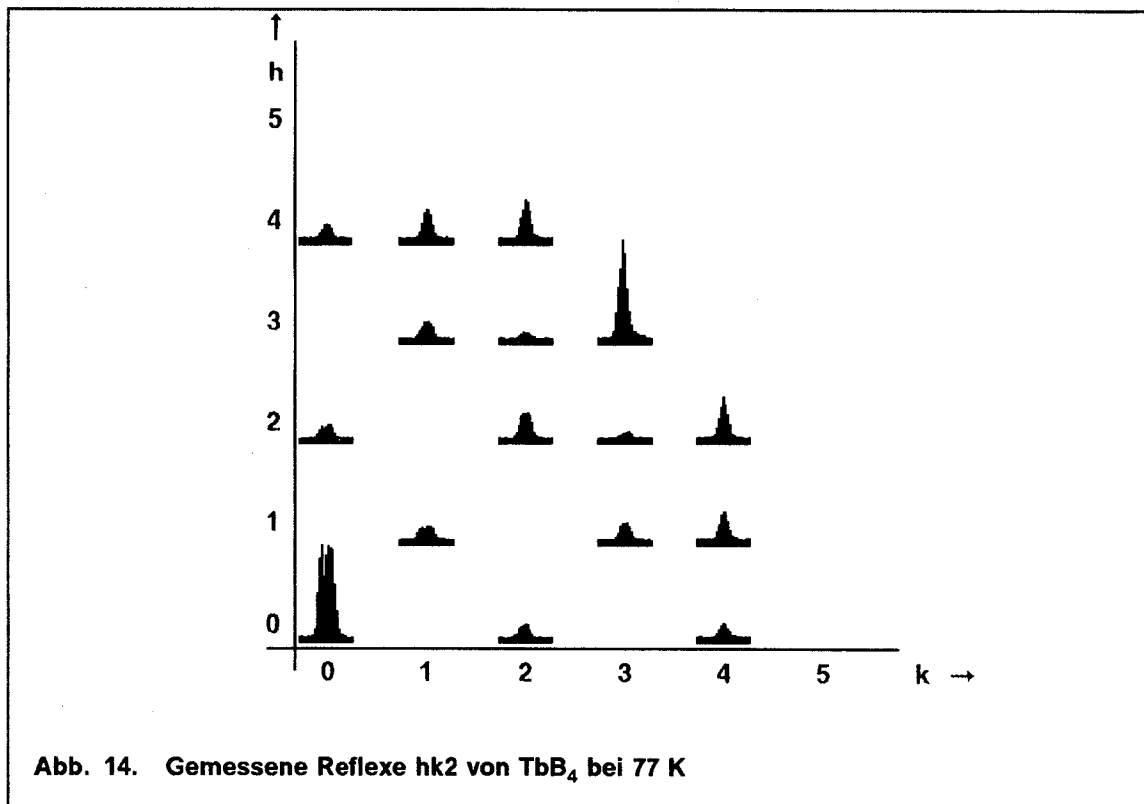


Abb. 13. Gemessene Reflexe $hk1$ von TbB_4 bei 77 K



Einkristall- und Pulverproben zu 97 % mit dem schwach absorbierenden B^{11} -Isotop angereichert.

Die gesamten Messungen von TbB_4 im Tieftemperaturbereich wurden unter den in Tab. 2 aufgelisteten Bedingungen durchgeführt. Alle bei 77 K gemessenen Reflexe sind in Abb. 12 bis Abb. 15 gezeigt. Auffällig sind die unerwarteten Aufspaltungen einiger Peaks, die zu umfassenden Untersuchungen über die Profilform von Einkristallreflexen Anlaß gaben.

5.0 Messung und Analyse von Einkristall-Reflexprofilen

5.1 Standardprofil für Neutronenbeugungsreflexe

Die Metrik, d.h. die Elementarzelle eines Kristalls kann aus den Positionen der Beugungsreflexe im reziproken Raum gemäß der Bragg-Gleichung berechnet werden. Die Struktur eines Kristalls, d.h. die Lagen der Atome in der Elementarzelle, wird aus den Intensitäten der gemessenen Reflexe bestimmt. Positionen und Intensitäten sind daher die relevanten Größen, die mit höchstmöglicher Genauigkeit gemessen werden müssen.

Die Methode der Profilanalyse ist ein geeignetes Mittel zur Bestimmung aller wichtigen Kenngrößen eines Reflexes unter der Annahme, daß die Peakform eines gemessenen Reflexes approximiert werden kann durch eine relativ einfache Funktion mit nur wenigen Parametern. Dieses Verfahren hat sich seit Jahren mit großem Erfolg in der Pulverdiffraktometrie durchgesetzt, wo es heute möglich ist, auch stark überlappende Reflexe zuverlässig zu trennen. Die Beschreibung der Peakprofile durch analytische Funktionen ist eine unabdingbare Voraussetzung bei der Kristallstrukturverfeinerung nach der Methode von Rietveld (1967, 1969), bei der in einem einzigen Schritt an das gesamte gemessene Spektrum ("full pattern") ein berechnetes gefittet wird. Aber auch bei der Zwei-Schritt-Methode (Will, Jansen & Schäfer, 1983; Jansen, Schäfer & Will, 1988) hat die Profilanalyse wesentliche Fortschritte gebracht.

Daher ist es naheliegend, die Profilanalyse ebenso in der Einkristalldiffraktometrie einzusetzen, auch wenn hier i.a. keine Peaküberlappungen zu erwarten sind. Der Vorteil dieser Methode liegt in der schnellen und bequemen Berechnung aller peakrelevanten Parameter wie Position, Höhe, Halbwertsbreite und Untergrund mit jeweils zugehörigen Standardabweichungen. Durch die Ausschaltung subjektiver Momente ist eine hohe Reproduzierbarkeit in der Bestimmung der Peakparameter gewährleistet.

Das Profil eines Reflexes kann aufgefaßt werden als eine Faltung von Proben- und Instrumentenfunktion, die wiederum als Faltung speziellerer Einflüsse zu

betrachten sind. Nach Ladell & Spielberg (1966) kann das Profil eines Einkristallreflexes als Faltung von sechs Funktionen beschrieben werden:

$$U_0 = U_1 * U_2 * U_3 * U_4 * U_5 * U_6$$

mit

U_1 = intrinsische Beugungsfunktion (δ -Funktion)

U_2 = Intensitätsverteilung der Strahlungsquelle

U_3 = effektive Spektralverteilung (abhängig von Filterung oder Monochromatisierung)

U_4 = Einfluß von Kristallgröße und -habitus

U_5 = Kristallbaufehler infolge Gitterstörungen oder strain

U_6 = Winkelverteilung der Mosaikblöcke

Ähnliche Bedingungen gelten für Pulverreflexe (Klug & Alexander 1974, S. 292).

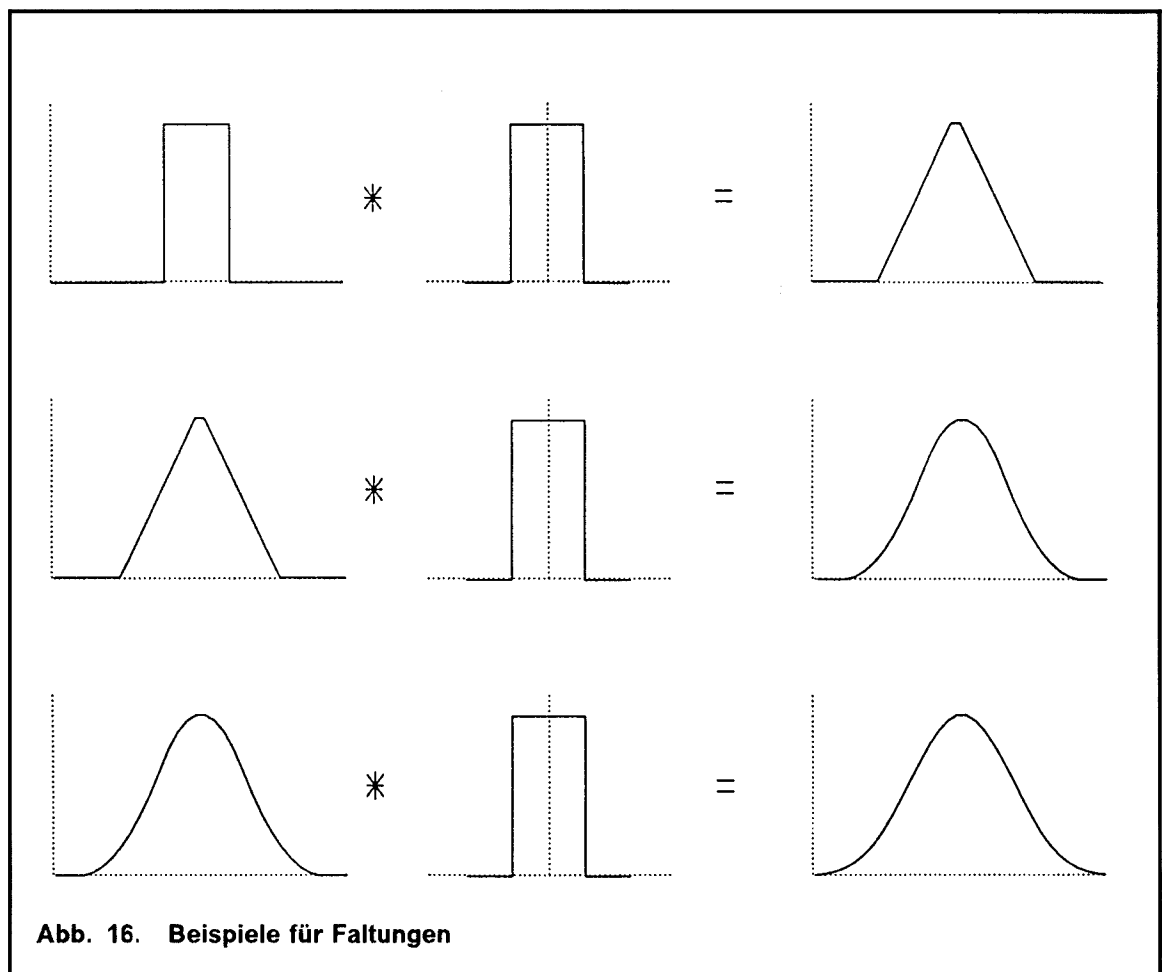
Aufgrund einer empirischen Regel gilt für die Intensitätsverteilung der Strahlungsquelle, daß ihr Profil durch eine Gauss-Funktion beschrieben werden kann, wenn bei der Entstehung Zerfallsprozesse überwiegen (Neutronenstrahlung), und daß es durch eine Lorentz-Funktion approximiert wird, wenn die Lebensdauer angeregter Zustände wesentlich involviert ist (Röntgenröhre).

Obwohl jeder einzelne Faktor einer multiplen Faltung für sich i.a. nicht durch ein Gaussprofil charakterisiert wird, so ist es in der winkeldispersiven elastischen Neutronenbeugung eine allgemeine Erfahrung, daß die Faltung in den meisten Fällen sehr genau durch eine Gausskurve approximiert wird (Rietveld, 1969).

Die Entstehung glockenförmiger Reflexprofile aus völlig andersgearteten Funktionen wird in Abb. 16 demonstriert. Ausgehend von der Faltung zweier Rechteckfunktionen werden anschließend die Ergebnisse erneut mit einer Rechteckfunktion gefaltet.

Zwischen beobachteten und mit Hilfe eines Least-squares-Fitprogramms berechneten Daten besteht prinzipiell immer eine Diskrepanz, deren graphische Darstellung allein wenig aussagekräftig ist, weil der Graphik nicht unmittelbar entnommen werden kann, ob diese Differenz signifikant ist. Aus diesem Grunde wurde eine relevantere Darstellungsform entwickelt.

Abb. 17 zeigt die Fits zweier typischer Einkristallreflexe von TbB_4 . Auf der unteren mit "Delta" bezeichneten Skala sind die Fehlerbalken der beobachteten Intensitäten eingezeichnet. Der Mittelpunkt der Fehlerbalken wird durch die Differenz von beobachteter und berechneter Intensität bestimmt. Die Größe der Fehlerbalken beträgt ± 1 Standardabweichung, d.h. der wahre Wert liegt mit einer Wahrscheinlichkeit von 68.3 % im Intervall, das durch den Fehlerbalken markiert wird. Berührt oder schneidet ein Fehlerbalken die Nulllinie, so bedeutet dies, daß es bei einem Konfidenzniveau von 68.3 % keine signi-

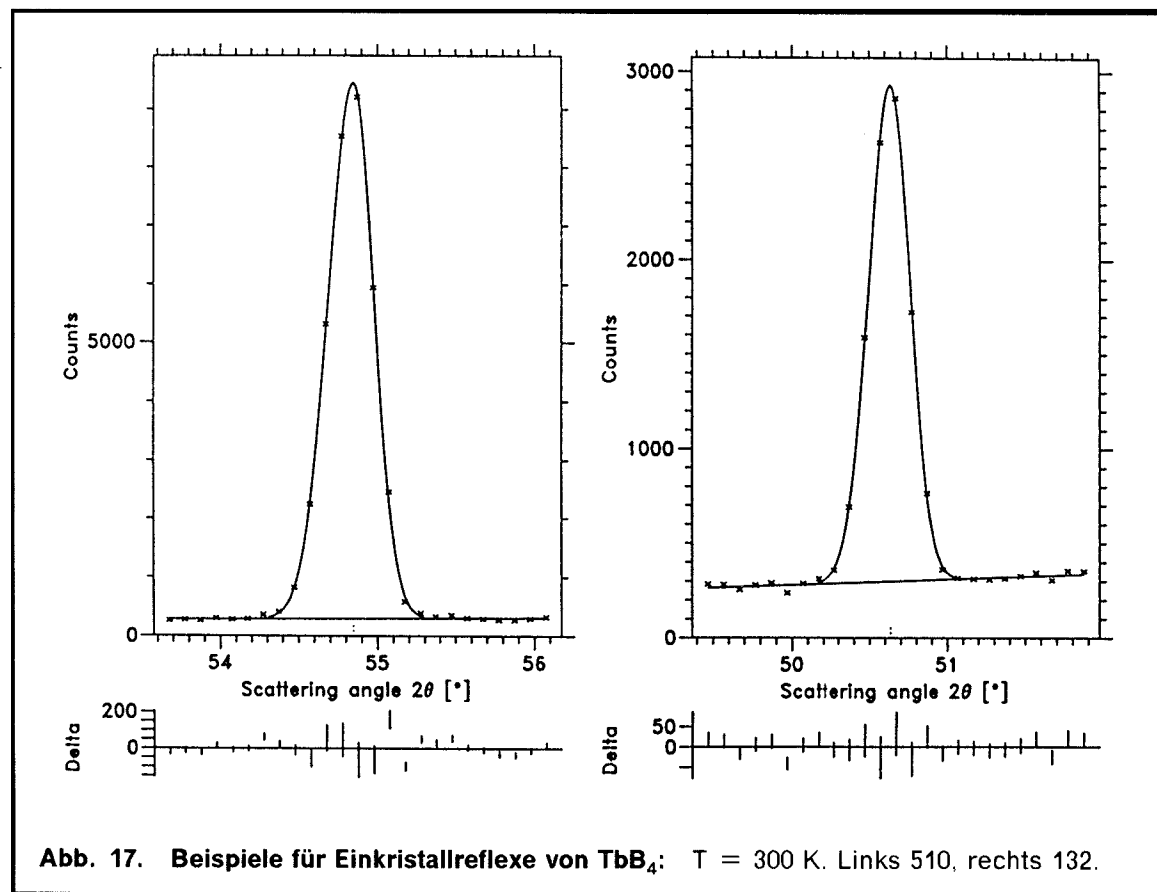


fikante Abweichung von gemessenem und berechnetem Wert gibt. Anders formuliert: Bei nicht signifikanter Abweichung berühren 68.3 % aller Fehlerbalken die Nulllinie. Der wesentliche Vorzug dieser Darstellung beruht in der unmittelbaren visuellen Erfassung signifikanter Abweichungen ohne weitere Überschlagsrechnungen. Beide Fits zeigen aufgrund zu vernachlässigender Abweichungen die prinzipielle Eignung der Gaussfunktion zur Beschreibung der Reflexprofile, die auf dem Einkristalldiffraktometer gemessen werden.

Als Reflexprofil-Funktion wurde im Least-squares-Programm FIT, das im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde, die Pseudo-Voigt-Funktion (Wertheim, Butler, West & Buchanan, 1974) verwendet

$$PV = \eta L + (1 - \eta) G,$$

weil sie sich aufgrund ihrer hohen Flexibilität bei den verschiedensten experimentellen Anordnungen und Strahlungsarten bewährt hat (Young & Wiles,



1982). Für den Profilform-Parameter $\eta = 0$ geht die Pseudo-Voigt-Funktion in die reine Gauss-Funktion G, für $\eta = 1$ in die reine Lorentz-Funktion L über:

$$G = H \exp \left\{ -4 \ln 2 \left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{FWHM} \right)^2 \right\}$$

$$L = H \frac{1}{1 + 4 \left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{FWHM} \right)^2}$$

mit

H:	Peakhöhe
$2\theta_0$:	Peakposition
FWHM:	Halbwertsbreite

Für die integrierten Intensitäten gilt:

Gauss
$$I = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} H FWHM$$

Lorentz
$$I = \frac{1}{2} \pi H FWHM$$

Bei asymmetrischen Reflexprofilen werden Halbwertsbreite und Profilform-Parameter separat für die linke und die rechte Peakhälfte verfeinert. Der Untergrund wird als linear im Bereich eines Peaks angenommen. Die Pseudo-Voigt-Funktion wird daher durch den additiven Term einer Geraden ergänzt, die durch zwei Parameter für die Untergrundhöhe am linken und am rechten Rand des Peakspektrums bestimmt wird.

Als Maß für die Güte des Profilfits an die n Meßwerte wird ein gewichteter Profil-R-Wert definiert:

$$R_{\text{Prof}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w_i (y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{calc}})^2}{\sum_{i=1}^n w_i (y_i^{\text{obs}})^2}}$$

Ursachen für die Abweichungen von gemessenen und berechneten Werten können statistische Schwankungen der Meßwerte oder unzureichende Tauglichkeit des Modellprofils oder schlechtes Konvergenzverhalten des Least-

squares-Programm sein. Die Aussagefähigkeit dieses Profil-R-Wertes ist daher bei isolierter Betrachtung stark eingeschränkt. Größere Bedeutung erlangt der Profil-R-Wert erst in Relation zu einem statistischen R-Wert (Engel, 1984; Jansen, Schäfer & Will, 1988), der die erreichbare Untergrenze markiert aufgrund von Abweichungen, die ausschließlich statistischer Natur sind:

#	INITIAL PARAMETERS	FINAL PARAMETERS	STANDARD DEVIATION			
1 BACKGROUND L	250.0000 1	263.0881	7.3316 2.8 %			
2 BACKGROUND R	350.0000 1	336.7844	7.7502 2.3 %			
3 POSITION	50.5000 1	50.6339	0.0050 0.0 %			
4 HEIGHT	2500.0000 1	2630.5090	41.0419 1.6 %			
5 FWHM LEFT	0.3000 1	0.3228	0.0089 2.8 %			
6 FWHM RIGHT	0.3000 1	0.2917	0.0088 3.0 %			
7 SHAPE LEFT	0.0000 0	0.0000				
8 SHAPE RIGHT	0.0000 0	0.0000				
INTENSITY		860.2	22.1 2.6 %			
3 CYCLES 25 DATA POINTS 8 PARAMETERS 6 PARAMETERS VARIED						
R(PROFILE) = 3.60 %						
R(STATISTIC) = 3.25 %						
CORRELATION MATRIX						
#	1	2	3	4	5	6
1	1.00	-0.34	-0.05	-0.01	-0.15	0.01
2	-0.34	1.00	0.05	-0.02	0.01	-0.14
3	-0.05	0.05	1.00	-0.01	0.83	-0.84
4	-0.01	-0.02	-0.01	1.00	-0.27	-0.23
5	-0.15	0.01	0.83	-0.27	1.00	-0.63
6	0.01	-0.14	-0.84	-0.23	-0.63	1.00

Abb. 18. Output des Least-squares-Programms FIT

$$R_{\text{Prof}}^{\text{stat}} = \sqrt{\frac{n-m}{\sum_{i=1}^n w_i (y_i^{\text{obs}})^2}},$$

mit

m: Anzahl der variierten Parameter

Abb. 18 zeigt den Output des Programms FIT für die Verfeinerung des Reflexes 132 (Abb. 17). Aus der Korrelationsmatrix folgt, daß die einzelnen Parameter nicht völlig unabhängig sind. Daher wird die Standardabweichung der integrierten Intensität $I(p_1, \dots, p_n)$ aus der Kovarianzmatrix cov berechnet nach der Formel (Rollett, 1970)

$$\sigma_I^2 = \sum_{i=1}^n \left\{ \left(\frac{\partial f}{\partial p_i} \right)^2 \times \text{cov}(p_i, p_i) \right\} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left\{ \left(\frac{\partial f}{\partial p_i} \right) \left(\frac{\partial f}{\partial p_j} \right) \times \text{cov}(p_i, p_j) \right\}.$$

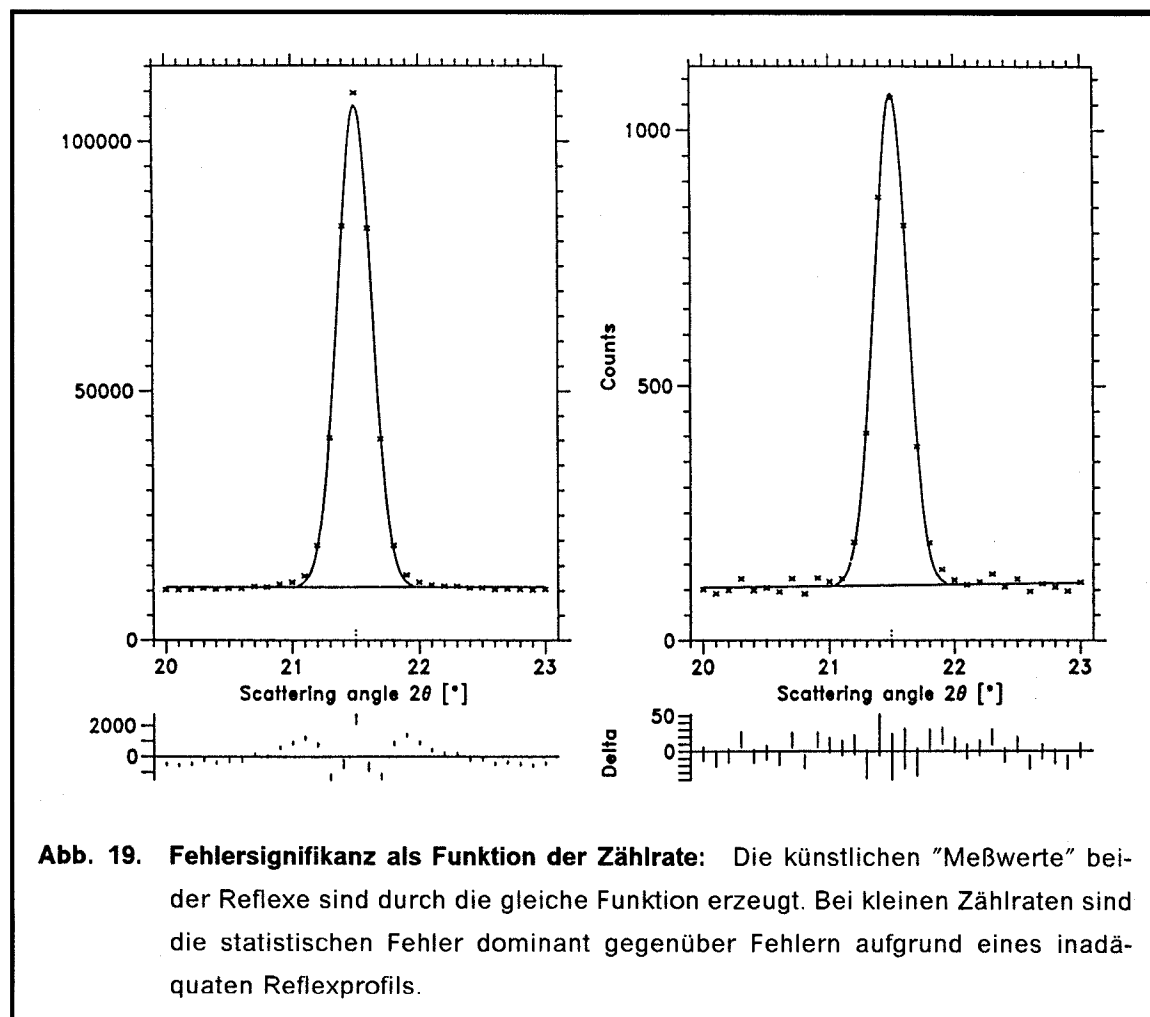
Ob eine bestimmte Profelfunktion für die Approximation von Reflexen geeignet ist, hängt auch von den im Durchschnitt zu erwartenden maximalen Zählraten ab. Abb. 19 zeigt zwei Reflexe, deren Meßwerte künstlich generiert wurden. Ihre realitätsnahe Erscheinung wurde erreicht durch die Superposition der berechneten "Meßwerte" mit einer statistischen Schwankung. Zu diesem Zweck wurde ein Zufallsgenerator mit Normalverteilung verwendet, der jeden berechneten "Meßwert" durch eine Zufallszahl im Intervall von ± 1 Standardabweichung um den "Meßwert" ersetzt. Als erzeugende Reflexfunktion wurde eine Pseudo-Voigt-Funktion mit einem Formfaktor von $\eta = 0.2$ gewählt; d.h. der Lorentz-Anteil beträgt 20 %, der Gauss-Anteil 80 % am Reflexprofil. Die Peakhöhe beträgt beim linken Reflex 100000, beim rechten 1000 counts.

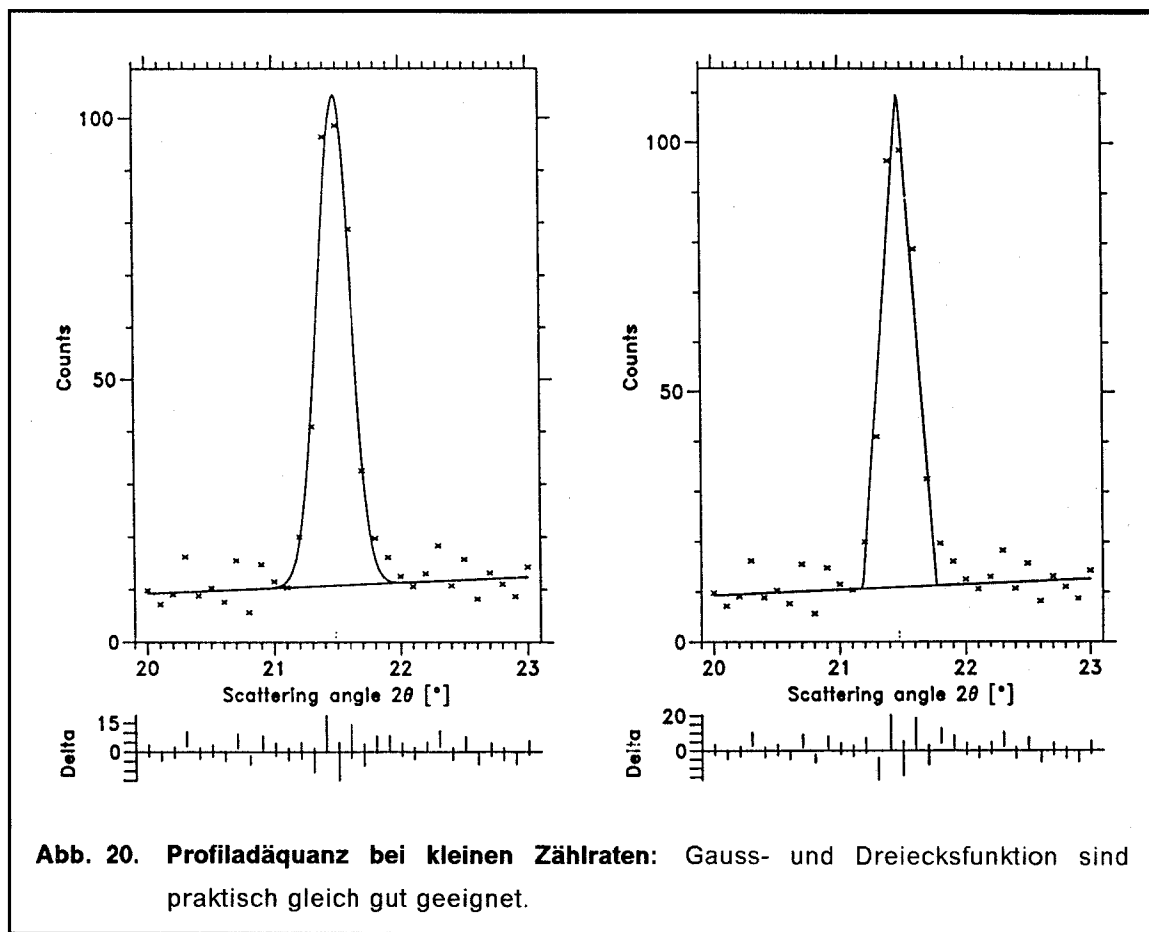
An die auf diese Weise synthetisch erzeugten Meßwerte wurde in beiden Fällen ein Profil-Fit mit einer reinen Gauss-Funktion durchgeführt. Der linke Reflex zeigt im Differenzplot die zu erwartenden signifikanten Abweichungen. Der Lorentz-Anteil in der Meßwert-Funktion kommt deutlich in der schlankeren Peakspitze und im breiteren Fuß zum Ausdruck. Beim rechten Reflex sind keine signifikanten Abweichungen festzustellen. Hier überwiegen die stati-

stischen Fehler diejenigen, die aufgrund der inadäquaten Fit-Funktion entstehen.

Der Vergleich der Profil-R-Werte von 3.68 % für den linken und 6.84 % für den rechten Reflex suggeriert ein besseres Fitergebnis für den linken Peak. Das richtige Ergebnis offenbart sich erst in der Relation dieser Werte zu den statistischen Profil-R-Werten (0.69 % bzw. 6.84 % für den linken bzw. rechten Reflex). Danach ist der rechte Peak optimal gefittet. Der Profil-R-Wert macht im Gegensatz zum Differenzplot keine Angaben, ob die Fehler signifikant sind und an welchen Positionen sie auftreten.

Dieses Beispiel demonstriert, daß sich mit steigenden Zählraten die Anforderungen an die Qualität des Peakprofils erhöhen. Umgekehrt ist bei kleinen Zählraten die Profileignung weniger relevant. Das Beispiel der Abb. 20 zeigt





zwei gleiche künstlich erzeugte Reflexe mit den gleichen Parametern wie im vorhergehenden Beispiel; nur die Peakhöhe wurde auf 100 counts reduziert. Die Verwendung von Gauss-Funktion (links) und Dreiecks-Funktion ist aufgrund des Differenzdiagramms praktisch gleichwertig. Die Profil-R-Werte betragen 18.55 % für das Gauss- und 21.15 % für das Dreieck-Profil bei einem statistischen Profil-R-Wert von 21.59 %. Diese Unterschreitung ist möglich, wenn die Anzahl der Meßpunkte klein und/oder die relativen Fehler aufgrund kleiner Zählraten groß sind, so daß die Abweichungen von gemessenen und berechneten Werten nicht mehr einer Normalverteilung genügen. Die Unterschiede der peakrelevanten Parameter beider Fits liegen im Bereich ihrer Standardabweichungen und sind damit ebenfalls nicht signifikant.

5.2 Beobachtete Peakaufspaltungen bei TbB_4 und PbBiBO_4

Bei der Vermessung der Einkristallreflexe von TbB_4 mit Hilfe der neuen Tieftemperatur-Eulerwiege wurden bei 77 K und bei 4 K Peakaufspaltungen beobachtet. Diese Aufspaltungen sind am größten bei kleinen Streuwinkeln, nehmen ab mit wachsendem Winkel und sind im Bereich oberhalb von etwa $2\theta = 45^\circ$ verschwunden (Abb. 21, unteres Bild). Dieses überraschende Verhalten tritt ohne Ausnahme bei allen gemessenen Tieftemperaturreflexen auf, unabhängig davon, ob sie durch Kern- oder Magnetstreuung verursacht sind.

In einer früheren Messung (Elf, Schäfer, Will & Etourneau, 1981) wurde der identische Einkristall bei einer Neutronenwellenlänge von $\lambda = 1.287 \text{ \AA}$ auf der konventionellen Huber-Eulerwiege bei Raumtemperatur untersucht. Hierbei wurden keine signifikanten Abweichungen von der Gauss-Profilform festgestellt. Die jetzt entdeckten Peakaufspaltungen lassen den Schluß zu, daß die Profilform von Einkristallreflexen eine Funktion der Temperatur sein könnte (Abb. 21).

Reflexe $nh\,nk\,nl$ sind Reflexe n -ter Ordnung an der Netzebenenschar hkl . Unterschiedlich ist nur der Streuwinkel und folglich der von der Strahlung im Einkristall zurückgelegte Weg. Abb. 22 zeigt die Reflexe 001 und 110 mit jeweils einigen höheren Ordnungen. Verzwillingungen oder Kristallbaufehler im weitesten Sinne können daher als Ursache für die Aufspaltungen ausgeschlossen werden.

Unter identischen Diffraktometerbedingungen wurde ein PbBiBO_4 -Einkristall auf der Huber-Eulerwiege vermessen, der ein ähnliches Aufspaltungsverhalten bei Raumtemperatur zeigte (Abb. 23) wie der TbB_4 -Einkristall bei Tieftemperatur. Analoge Charakteristika ließen sich auch bei den höheren Ordnungen der Reflexe feststellen. Abb. 24 zeigt dies am Beispiel der Reflexordnungen $10\bar{1}$ von PbBiBO_4 . Aus diesen Beobachtungen folgt, daß kristallographische oder magnetische Phasenübergänge nicht die Ursache der Peakaufspaltungen sein können.

Fast alle in der Vergangenheit vermessenen Einkristalle besitzen ein Reflexprofil in Form einer Gauss-Funktion. Die jetzt beobachteten Abweichungen

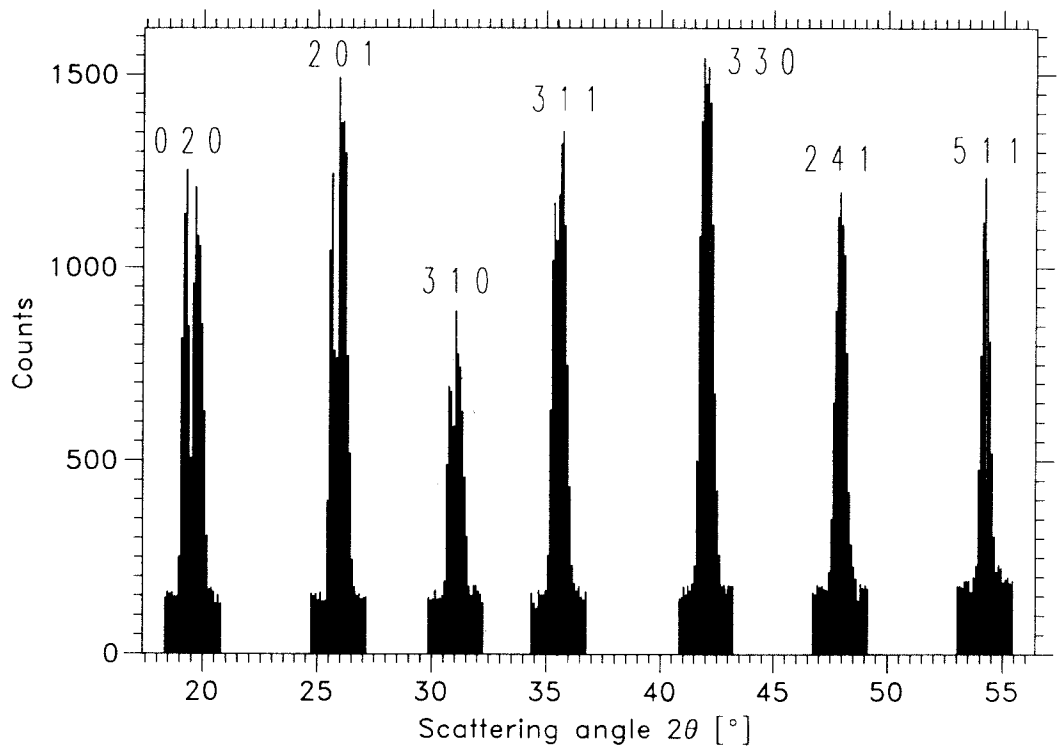
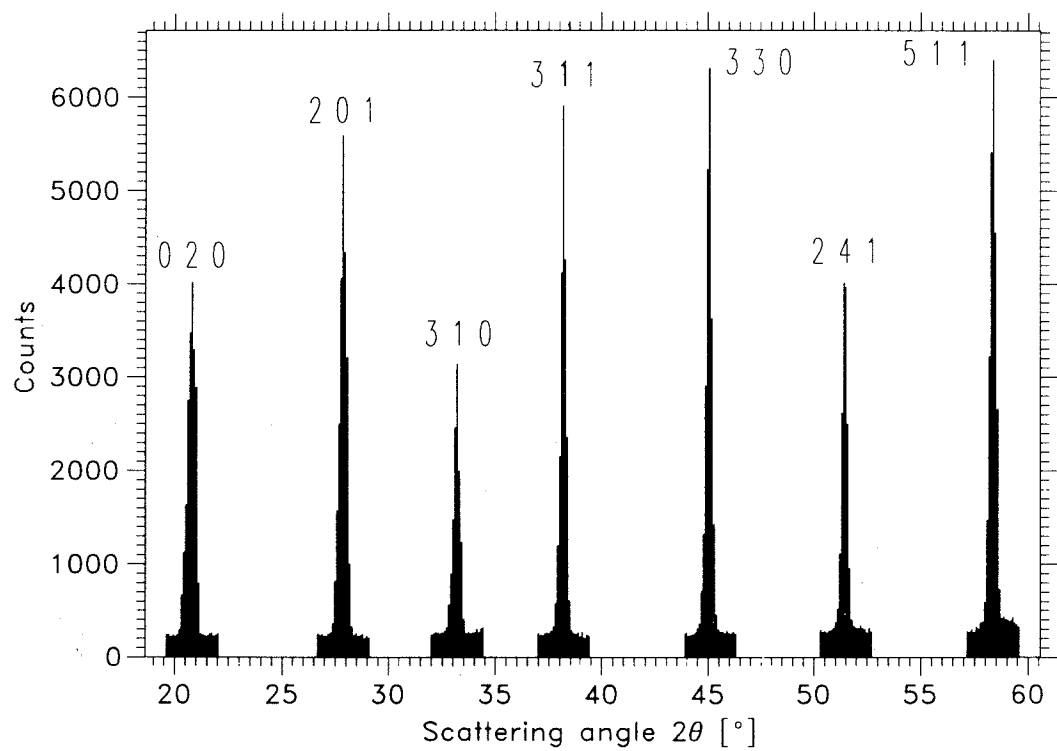


Abb. 21. Einkristallreflexe von TbB_4 bei 300 K und bei 77 K: Bei tiefer Temperatur (unteres Bild) spalten die Peaks bei kleinen Streuwinkeln auf. Raumtemperaturmessung (oberes Bild) auf der Huber-Eulerwiege.

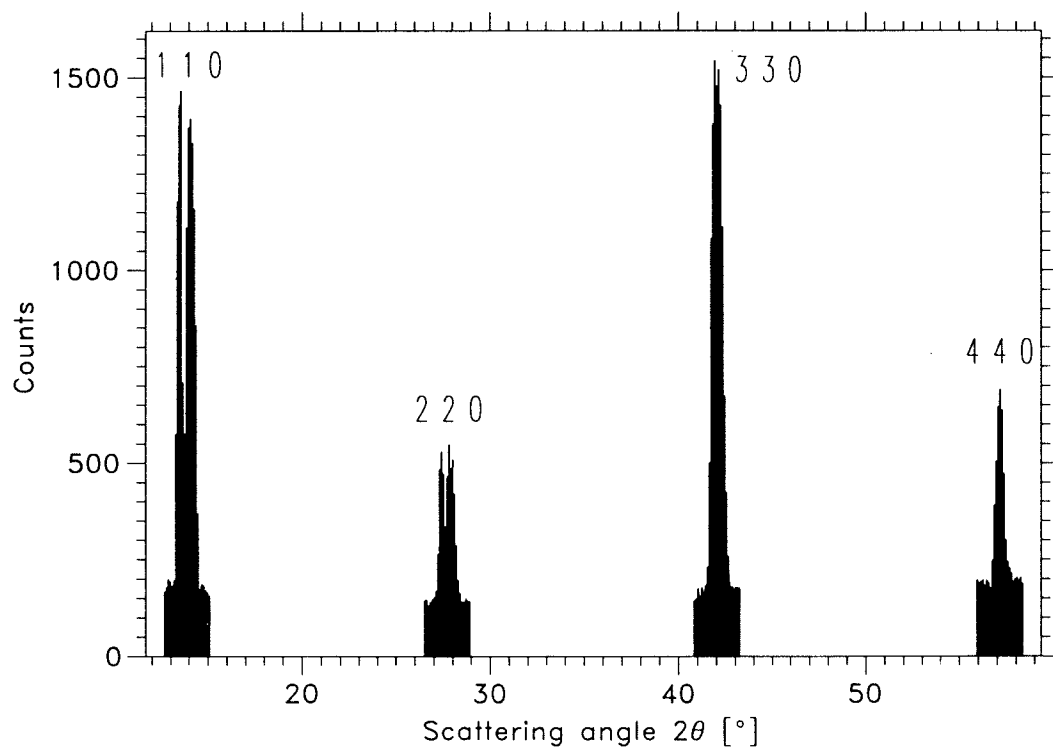
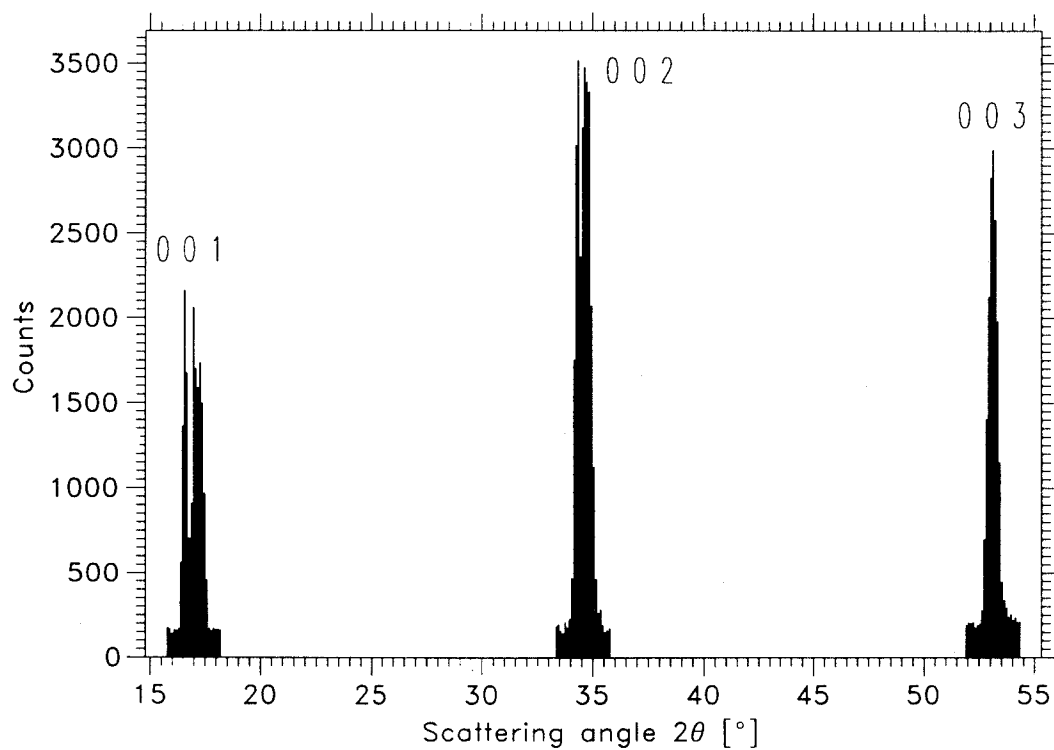
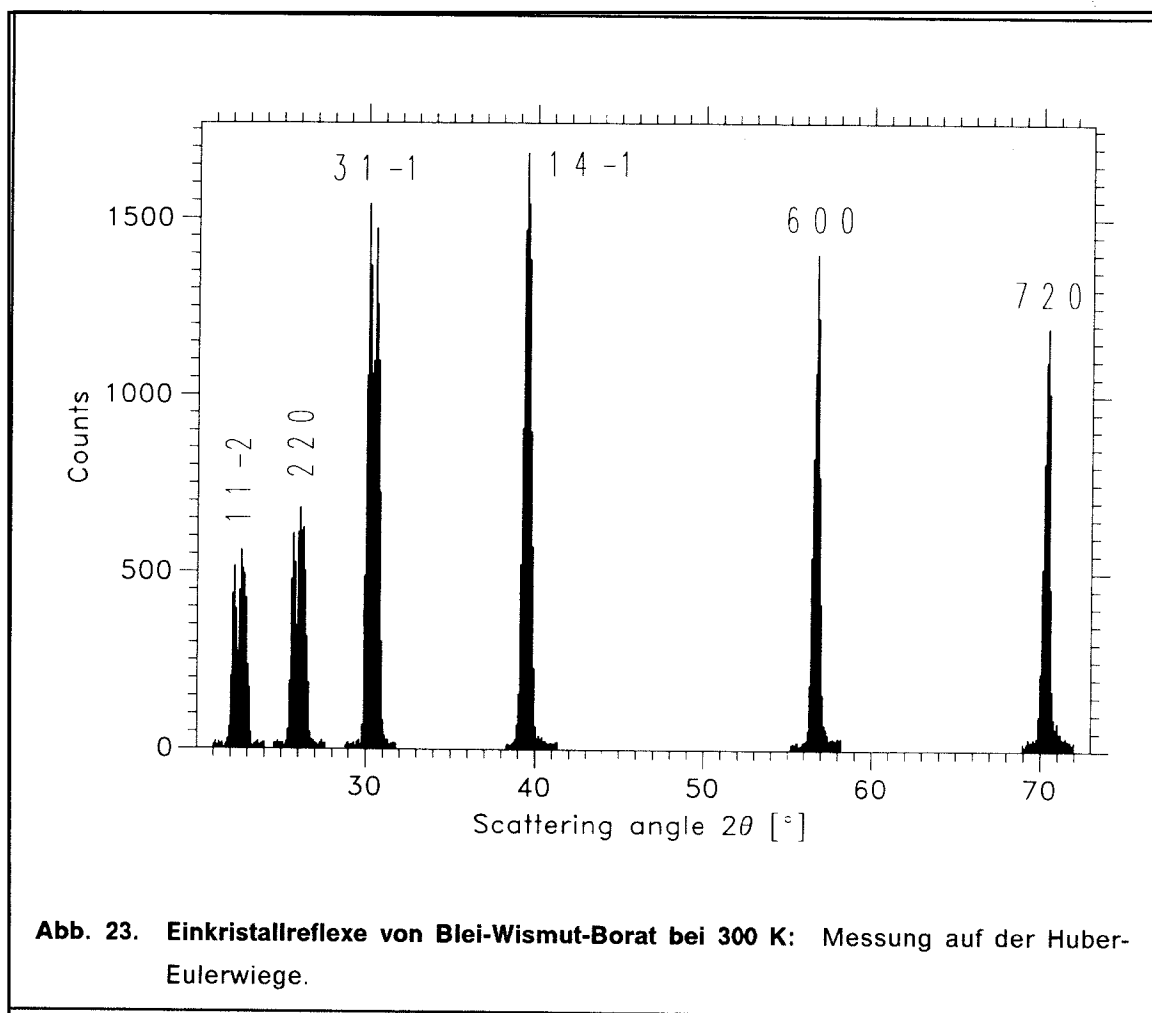


Abb. 22. Höhere Ordnungen der Reflexe 001 und 110 von TbB_4 bei 77 K

hiervon lassen sich daher nicht auf den Einfluß des Meßinstruments zurückführen. Das bedeutet, daß insbesondere die Tieftemperatur-Eulerwiege und der zugehörige Kryostat nicht für die Peakaufspaltungen verantwortlich gemacht werden können. Die Aufspaltungen müssen daher allein als ein Effekt der Probe angesehen werden.

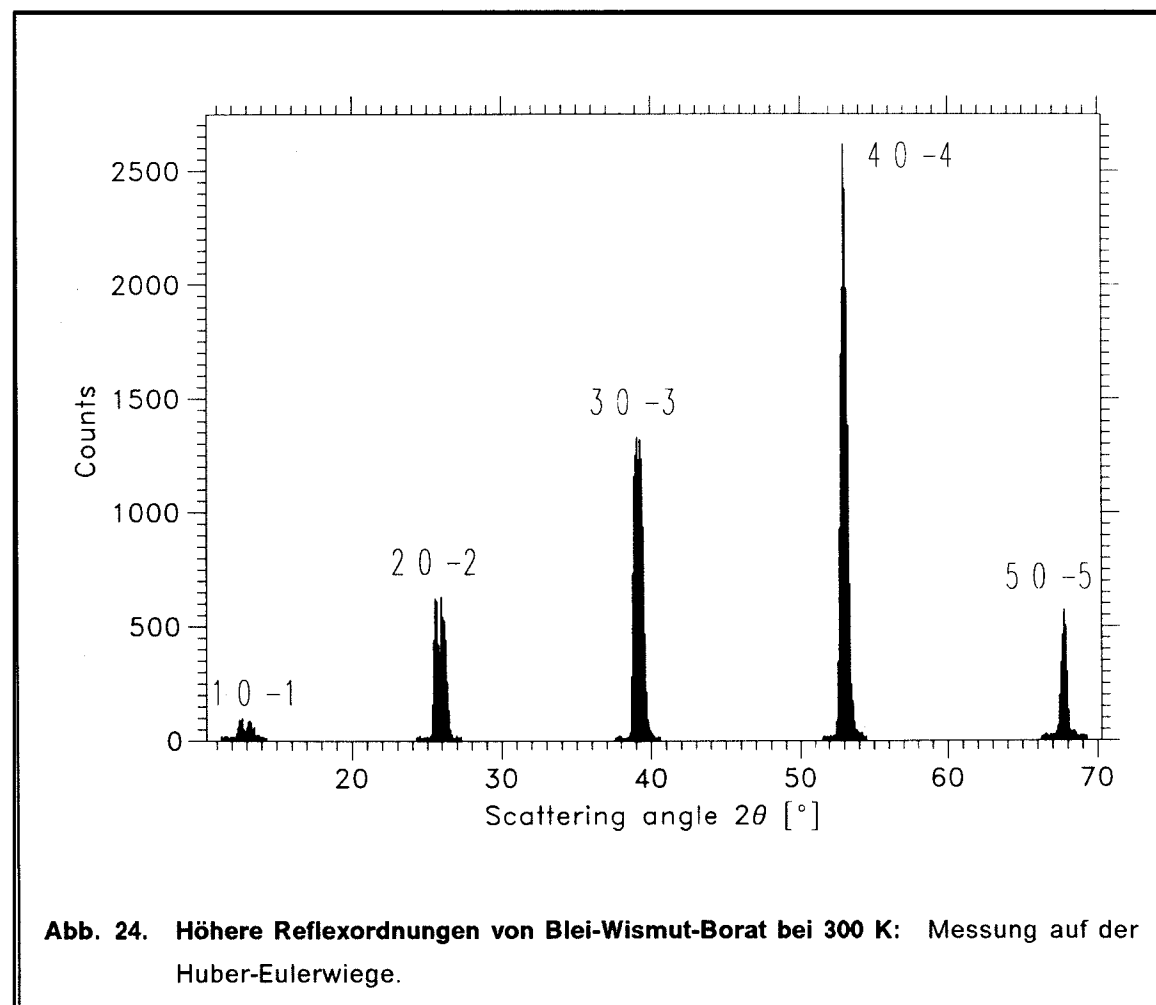
5.3 Simulation absorptionsbedingter Reflexprofile

PbBiBO_4 enthält Bor in seiner natürlichen Isotopenhäufigkeit und ist damit ein außerordentlich starker Absorber für thermische Neutronen. Ein zusätzliches Argument, die Absorption als Ursache der Peakaufspaltungen zu vermuten, ist

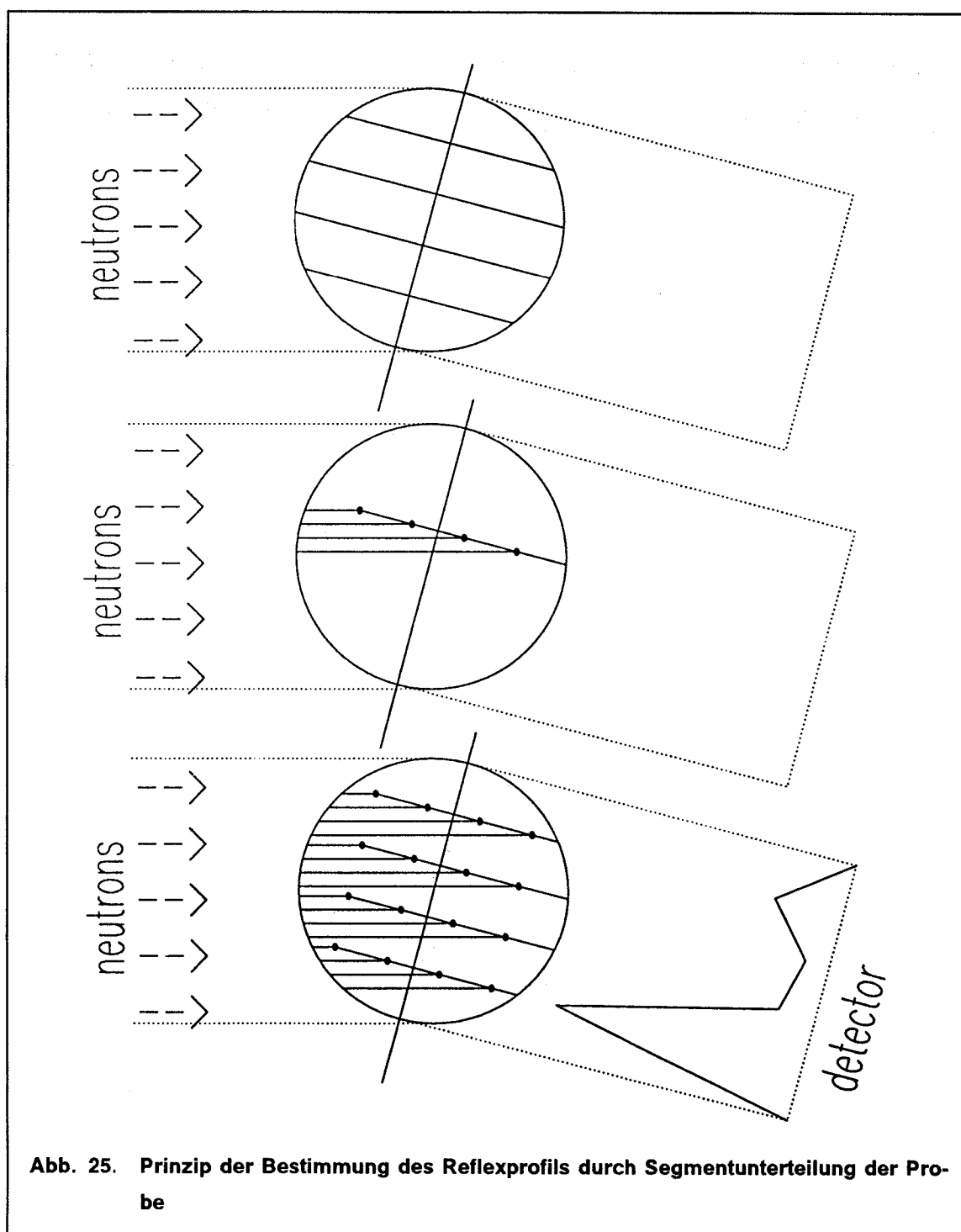


die Korrelation der Aufspaltung mit dem Streuwinkel und dem damit verbundenen Weg der Strahlung im Einkristall.

Taylor und Sinclair (1944) haben den Einfluß der Absorption auf die Linienform von Interferenzringen bei Debye-Scherrer-Filmaufnahmen mit Hilfe von Modellrechnungen untersucht. Diese Methode wurde in dieser Arbeit aufgegriffen, modifiziert und auf Einkristallaufnahmen nach dem Zählrohrdiffraktometerverfahren erweitert. Das Prinzip beruht auf der Zerlegung der Probe in Teilbereiche und der Simulation der Reflexion an diesen Bereichen unter idealisierten Bedingungen. Hierfür wurden Computerprogramme entwickelt, die das Reflexprofil für jeden nach der Bragg-Gleichung möglichen Streuwinkel in Abhängigkeit von der Größe des linearen Absorptionskoeffizienten und vom Kristallhabitus ermitteln.



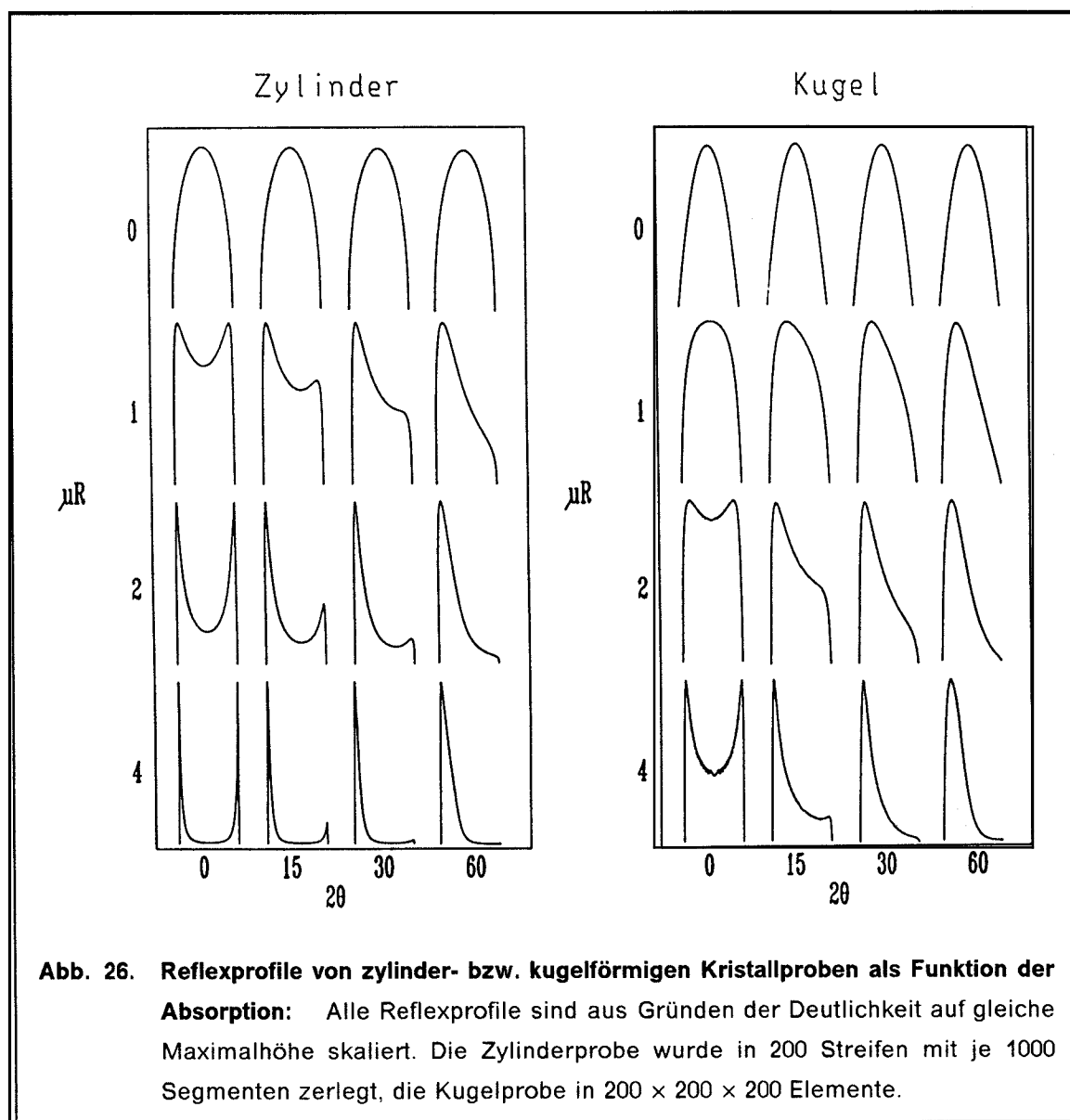
Die Strategie zur Bestimmung der Reflexprofile werde am Beispiel einer zylinderförmigen Probe mit dem Radius R erläutert (Abb. 25): Die Probe, deren Zylinderachse senkrecht zur Diffraktometerebene liegt und die vollständig im divergenzfreien Strahl "badet", wird in zur Detektorachse parallele Streifen zerlegt (oberes Bild). Jeder Streifen wird in gleich große Segmente unterteilt,



an denen die Beugung erfolgt. Für jedes Segment wird der Weg des einfallenden und des reflektierten Strahles in der Probe berechnet. Die Wege, die zu allen Segmenten eines Streifens gehören, werden aufsummiert (mittleres Bild). Die Intensität, die der Detektor mißt, ergibt sich zu

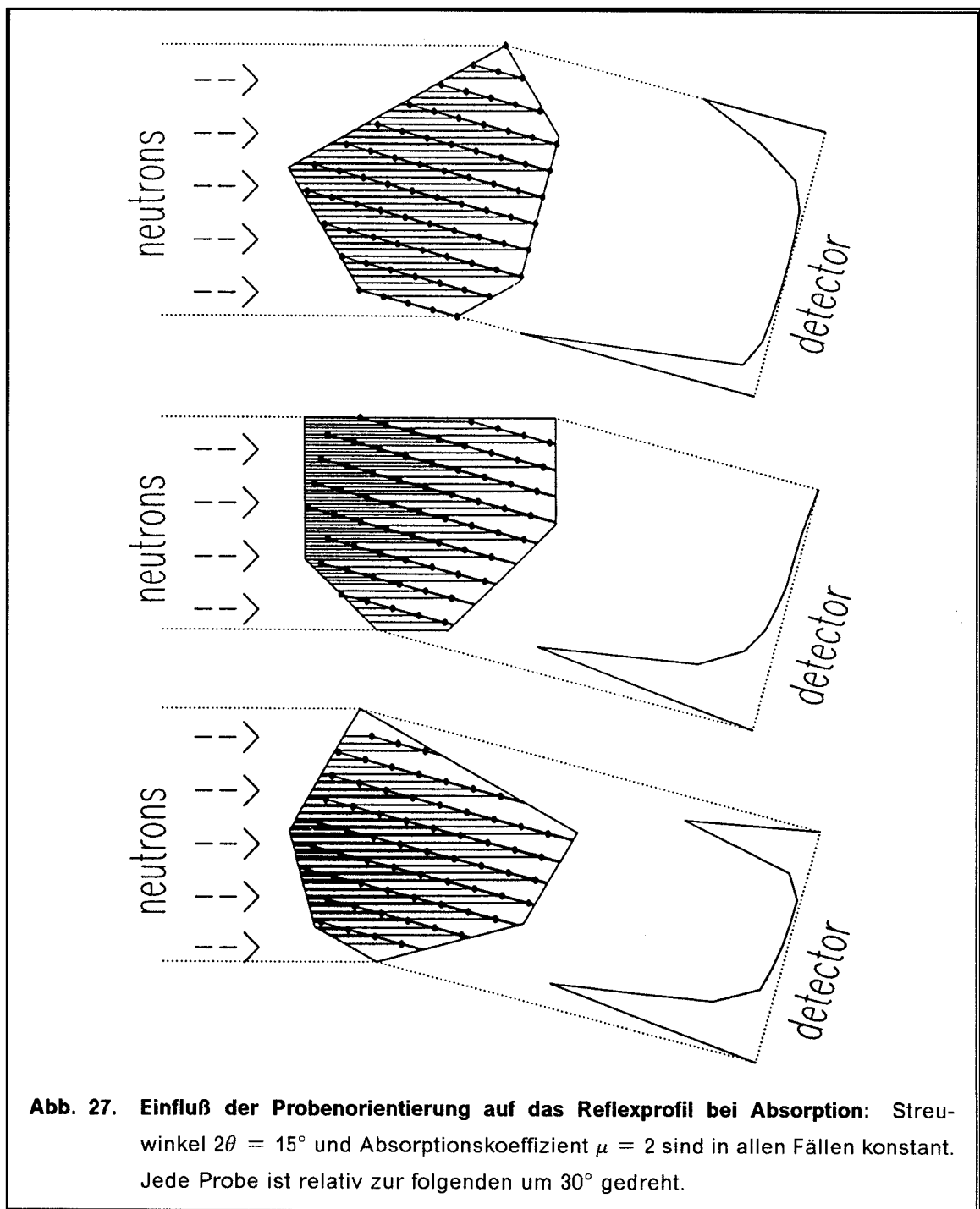
$$I = I_0 e^{-\mu \sum_{i=1}^n p_i + q_i}$$

wobei I_0 die Intensität des Primärstrahls, μ der lineare Absorptionskoeffizient und p bzw. q der Weg des einfallenden bzw. des reflektierten Strahls ist. Führt



man diese Prozedur für alle Streifen der Probe durch, so erhält man das Profil des Reflexes und damit die integrierte Intensität (unteres Bild).

Das Problem der Absorption eines Zylinders läßt sich zweidimensional behandeln, wenn die Zylinderachse, wie angenommen, senkrecht zur Detektorebene steht, weil in diesem Falle jede Probenschicht den gleichen Querschnitt



besitzt. Diese Bedingungen gelten nicht mehr für die Absorption einer Kugel. Das hierfür entwickelte Simulationsprogramm verfährt im Prinzip analog, unterteilt jedoch zusätzlich die zur Detektorachse parallelen Kugelscheiben in zur Detektorebene parallele Streifen.

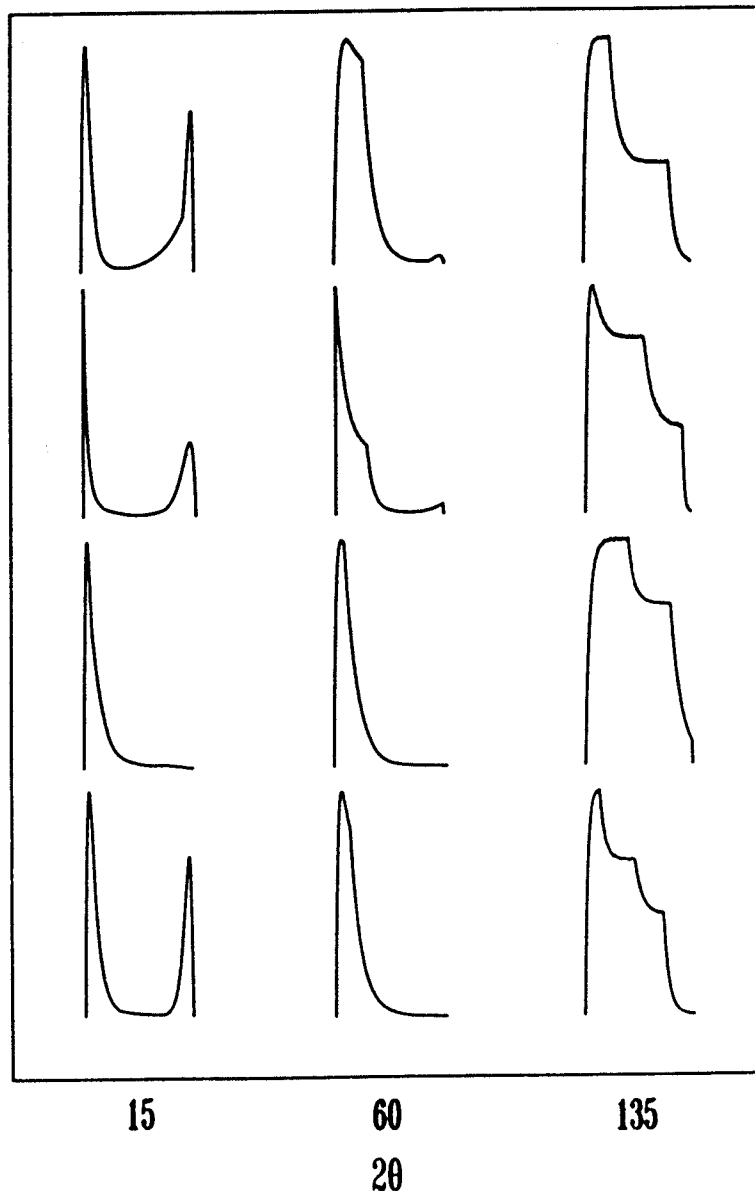
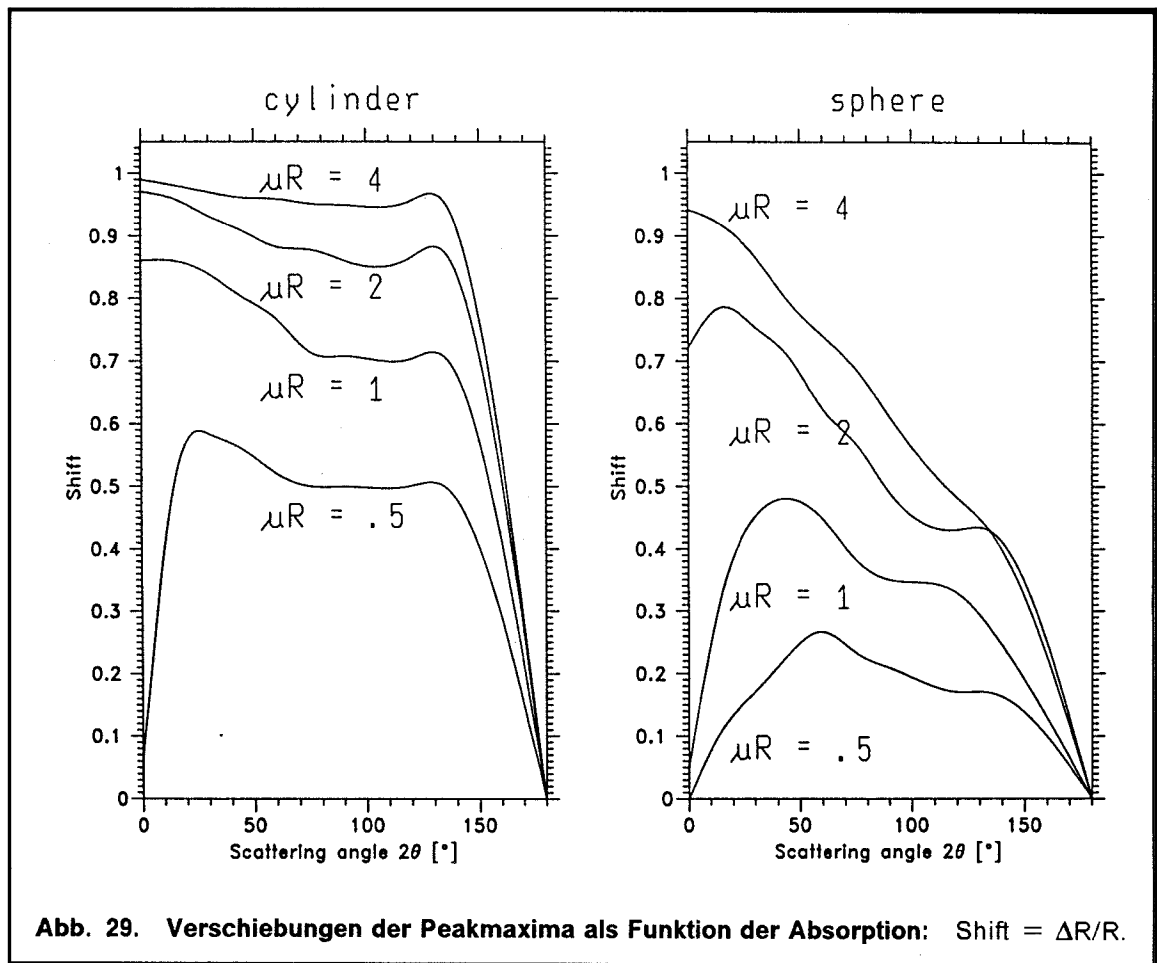


Abb. 28. Reflexprofile einer prismatischen Probe bei Absorption: Für alle Profile gilt $\mu = 2$. Die Profile jeder Zeile unterscheiden sich von denen der benachbarten durch eine relative Probenrotation von 30° um die Prismenachse.

Abb. 26 zeigt die Reflexprofilformen von Zylinder und Kugel in Abhängigkeit vom Streuwinkel und vom linearen Absorptionskoeffizienten. Bei beiden Profilgruppen ist ein qualitativ ähnliches Verhalten zu beobachten: Mit zunehmendem Streuwinkel nehmen die Peakaufspaltungen ab, mit größer werdendem Absorptionskoeffizienten nehmen sie zu. Für $\mu R = 0$ ist das Reflexprofil unabhängig vom Streuwinkel. Bei gleichem μR und gleichem 2θ zeigt das Reflexprofil des Zylinders eine größere Deformation als das der Kugel.

Die Absorption A^* von Zylinder und Kugel läßt sich für jedes μR und jedes 2θ aus den Reflexprofilen bestimmen durch den folgenden Flächenquotienten:

$$A^* = \frac{\text{Fläche des Profils } (\mu R = 0)}{\text{Fläche des Profils } (2\theta, \mu R)}$$



In Tab. 3 werden die Absorptionswerte, wie sie graphisch durch Flächendivision nach der hier entwickelten Methode ermittelt wurden, verglichen mit jenen Werten (International Tables for X-ray Crystallography Vol. II (1972), S. 295 und S. 303), die analytisch-numerisch durch Integration nach der Formel

$$\frac{1}{A^*} = \frac{1}{V} \int e^{-\mu(p+q)} dV$$

berechnet wurden. Die geringen Diskrepanzen lassen sich durch Reihenabbrucheffekte der Profilmethode erklären. Die gute Übereinstimmung ist ein Indiz für die Richtigkeit der Profilformen der Reflexe.

		Zylinder		Kugel	
μR	2θ	A^*	$A^* \text{ (IT)}$	A^*	$A^* \text{ (IT)}$
1	0	5.10	5.06	4.13	4.12
1	30	4.94	4.92	4.04	4.03
1	60	4.55	4.54	3.80	3.79
1	90	4.10	4.10	3.52	3.50
1	120	3.73	3.73	3.26	3.25
2	0	21.6	21.3	14.0	14.0
2	30	18.3	18.2	12.6	12.6
2	60	13.3	13.3	10.1	10.0
2	90	9.94	9.91	7.98	7.96
2	120	7.91	7.91	6.60	6.59
4	0	184.	175.	86.9	86.5
4	30	89.3	87.6	56.3	56.0
4	60	41.7	41.5	31.1	31.0
4	90	25.0	24.9	19.9	19.8
4	120	17.5	17.6	14.5	14.4

Tab. 3. Absorptionswerte von Zylinder und Kugel: Vergleich der aus den Profilflächen ermittelten Werte mit denen der Internationalen Tabellen (IT).

Der Vergleich von Zylinder und Kugel zeigt, daß bei konstantem Streuwinkel und konstantem μR die Profilform eines Reflexes ausschließlich durch die Probenform, speziell im Fall des Einkristalls durch den Kristallhabitus bestimmt wird. Als weiteres Beispiel für diese Abhängigkeit dient ein Simulationsprogramm für eine prismatische Probe. Allein durch die Rotation um die Prismenachse bei sonst festen Parametern verändern sich die Reflexprofile vom asymmetrischen zum aufgespaltenen Peak (Abb. 27).

	Zylinder				Kugel			
2θ	$\mu R = .5$	$\mu R = 1$	$\mu R = 2$	$\mu R = 4$	$\mu R = .5$	$\mu R = 1$	$\mu R = 2$	$\mu R = 4$
0	0.06	0.86	0.97	0.99	0.00	0.05	0.72	0.94
15	0.52	0.86	0.96	0.98	0.11	0.33	0.79	0.92
30	0.58	0.84	0.93	0.97	0.17	0.45	0.75	0.87
45	0.56	0.80	0.91	0.96	0.23	0.48	0.71	0.79
60	0.52	0.77	0.88	0.96	0.27	0.45	0.62	0.74
75	0.50	0.71	0.88	0.95	0.23	0.38	0.57	0.69
90	0.50	0.71	0.86	0.95	0.21	0.35	0.49	0.61
120	0.50	0.70	0.86	0.95	0.17	0.33	0.43	0.48
135	0.50	0.71	0.88	0.96	0.17	0.33	0.43	0.43
180	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tab. 4. Absorptionsabhängige Peakverschiebungen beim Zylinder und bei der Kugel: Berechnet sind die Verschiebungen $\Delta R/R$ der Peakmaxima in Relation zum Maximum der absorptionsfreien Probe. Es gelten die gleichen Voraussetzungen und Bedingungen wie für die Simulation der Reflexprofile (Abb. 26).

Die Reflexprofile dieser prismatischen Probe wurden für einen konstanten linearen Absorptionskoeffizienten von $\mu = 2$ bei drei verschiedenen Streuwinkel

keln berechnet, wobei die Probe um jeweils 30° weitergedreht wurde (Abb. 28). Mit wachsendem Streuwinkel wird der Einfluß der Probenform auf die Profilform der Reflexe geringer.

In Kapitel 5.1 wurde das gaussförmige Profil eines Einkristallreflexes als multiple Faltung von 6 Funktionen interpretiert. Im Falle einer absorbierenden Probe müssen diese Faltungen durch eine zusätzliche Faltung U_7 erweitert werden, die das absorptionsbedingte Reflexprofil beschreibt:

$$U'_0 = U_0 * U_7$$

Mit der Variation der Reflexprofilform in Abhängigkeit von der Absorption korrespondieren Verschiebungen der Peakmaxima (Abb. 26). Diese Verschiebungen der simulierten Profile sind in Tab. 4 auf Seite 49 für Zylinder und Kugel aufgelistet und als Spline-Kurven in Abb. 29 dargestellt.

5.4 Profilfits mit Johnson-Funktionen

Wenn die Methode der Profilanalyse auch für aufgespaltene bzw. deformierte Peaks beibehalten werden soll, muß eine geeignete Funktion gefunden werden, die diesen veränderten Bedingungen Rechnung trägt. Eine Möglichkeit bietet diejenige Klasse von Funktionen, die Johnson (1949) angegeben hat:

$$p(x) = \frac{\delta}{\sqrt{2\pi}} f'(x) \exp \left\{ -\frac{1}{2} [\gamma + \delta f(x)]^2 \right\}$$

mit

$$x = \frac{2\theta - 2\theta_0}{\beta}$$

Die einzelnen Parameter haben die folgende Bedeutung:

$2\theta_0$:	Peakposition
β :	Breite (keine Halbwertsbreite!)
γ :	Asymmetrie
δ :	Form

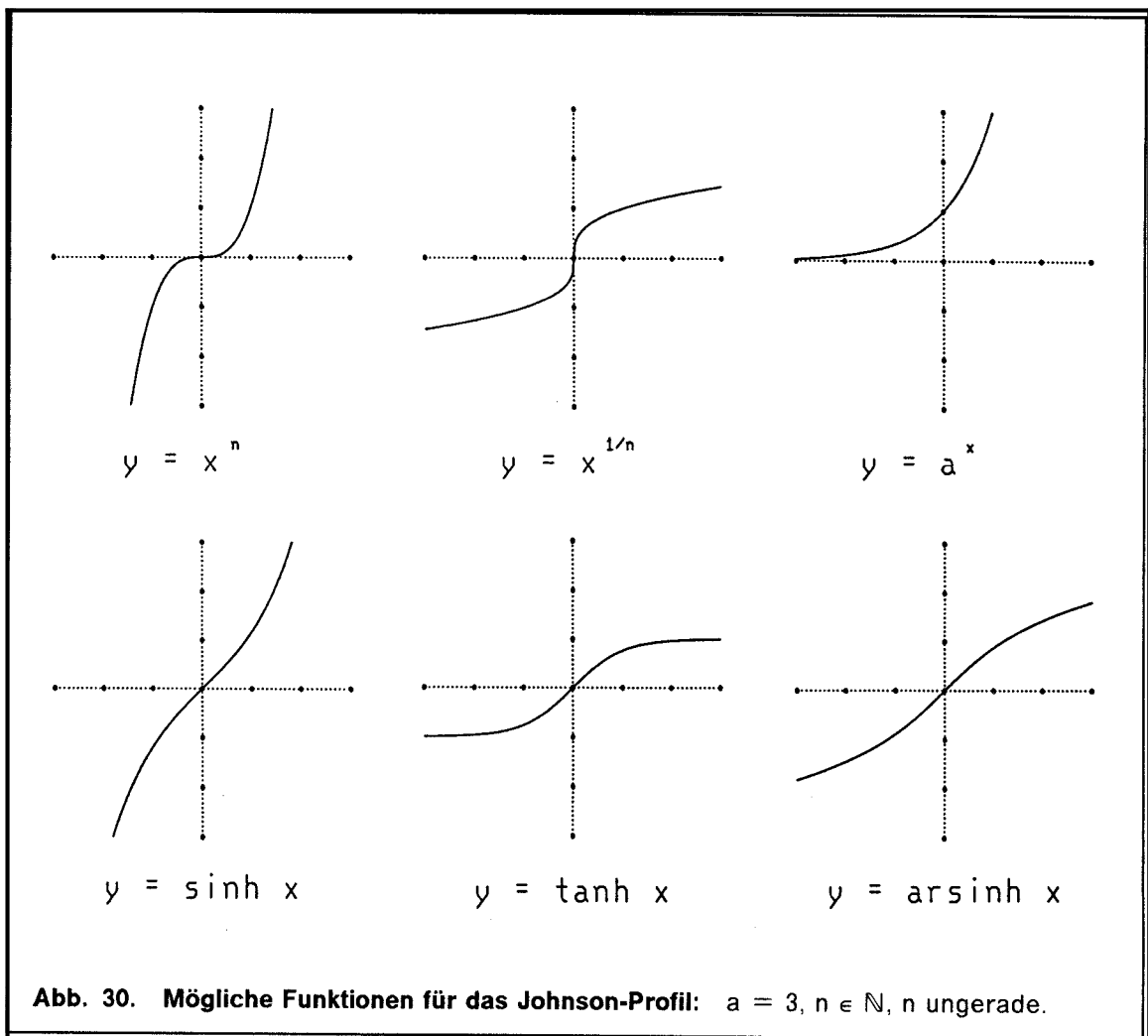
Die Funktion f muß im Intervall $[-\infty, +\infty]$ monoton sein. Dann ist $p(x)$ normiert:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p(x) dx = 1$$

Für die Fit-Funktion gilt dann

$$y = I \cdot p(x),$$

wobei I die integrierte Intensität ist. Für $f(x) = x$, $\delta = 1$ und $\gamma = 0$ geht die Johnson-Funktion in den Spezialfall einer symmetrischen Gausskurve über.



Aufgrund empirischer Testergebnisse wurden für f die folgenden Funktionen ausgewählt, die mit Ausnahme von c) alle inversionssymmetrisch zum Ursprung sind:

a) $f(x) = x^n$ (n ungerade)

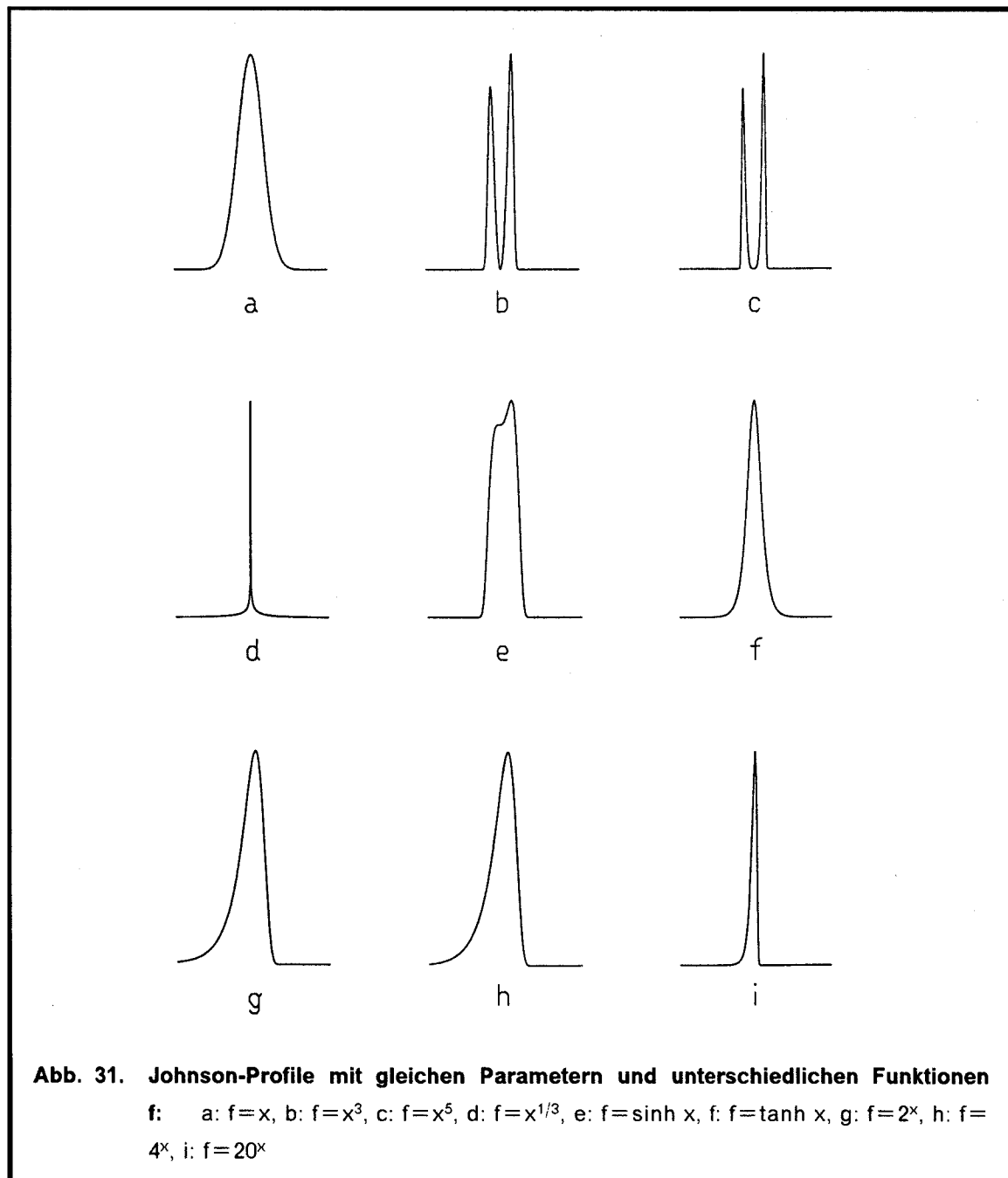
b) $f(x) = x^{1/n}$ (n ungerade)

c) $f(x) = a^x$

d) $f(x) = \sinh x$

e) $f(x) = \tanh x$

f) $f(x) = \operatorname{arsinh} x$

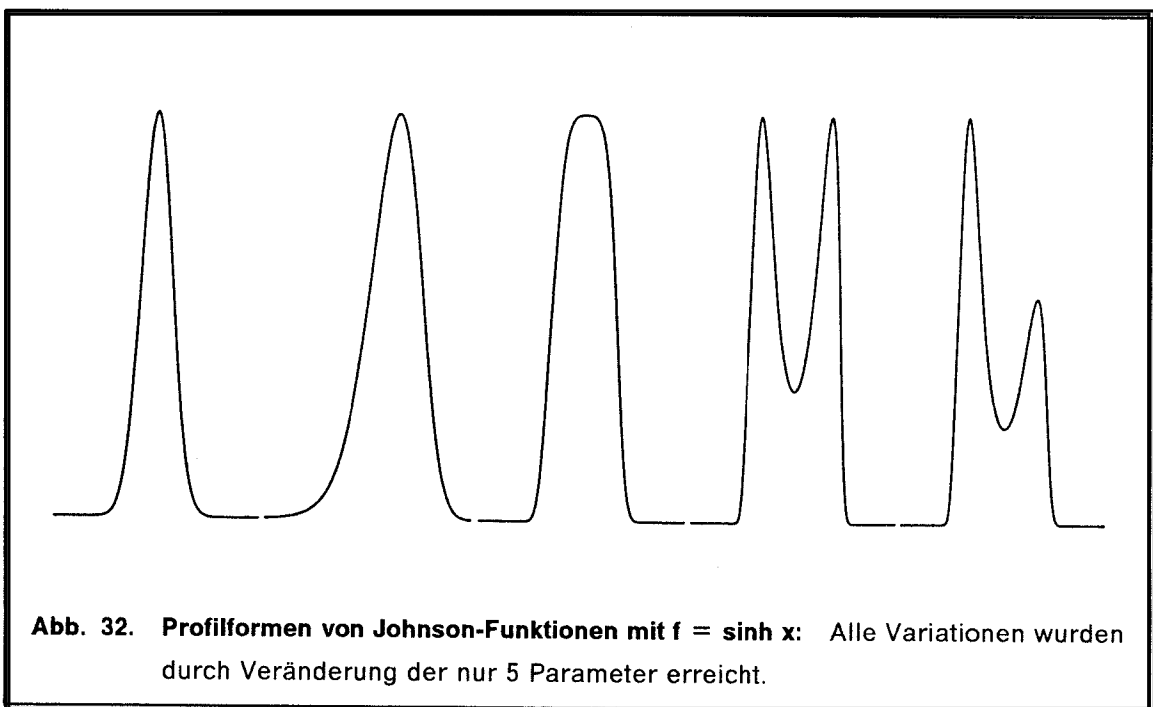


Einige Beispiele für unterschiedliche Funktionen bei gleichen Parametern sind in Abb. 31 aufgeführt. Eine große Anzahl weiterer Funktionen für f ist möglich, weil sich die Anforderungen an f nur auf die Monotonie beschränken.

Oatley & French (1982) haben zur Approximation asymmetrischer bzw. deformierter Peaks die Johnson-Funktion mit $f = \sinh x$ und $f = \sinh^{-1} x$ eingesetzt. Eigene intensive Untersuchungen haben ergeben, daß sich die Johnson-Funktion mit $f = \sinh x$ zusätzlich auch zur Beschreibung aufgespaltenen Peaks eignet.

Durch Veränderung der nur 5 Parameter der Johnson-Funktion lassen sich stark unterschiedliche Profilformen realisieren: von der symmetrischen über die asymmetrische, gestauchte, aufgespaltene bis zur asymmetrisch aufgespaltenen Form. Abb. 32 zeigt einige Beispiele von Johnson-Profilen mit $f = \sinh x$.

Die Fits mit dieser Funktion sind i.a. zufriedenstellend, bei stark aufgespaltenen Peaks ist die Approximation jedoch mangelhaft (Abb. 33). Nachteilig ist die Abhängigkeit eines Profilparameters von mehreren Funktionsparametern,



was die Suche nach geeigneten Startparametern für den nichtlinearen Least-squares-Prozeß stark erschwert.

Wegen der großen Vielfalt möglicher Peakprofile sind die Untersuchungen auf optimale Eignung noch nicht abgeschlossen.

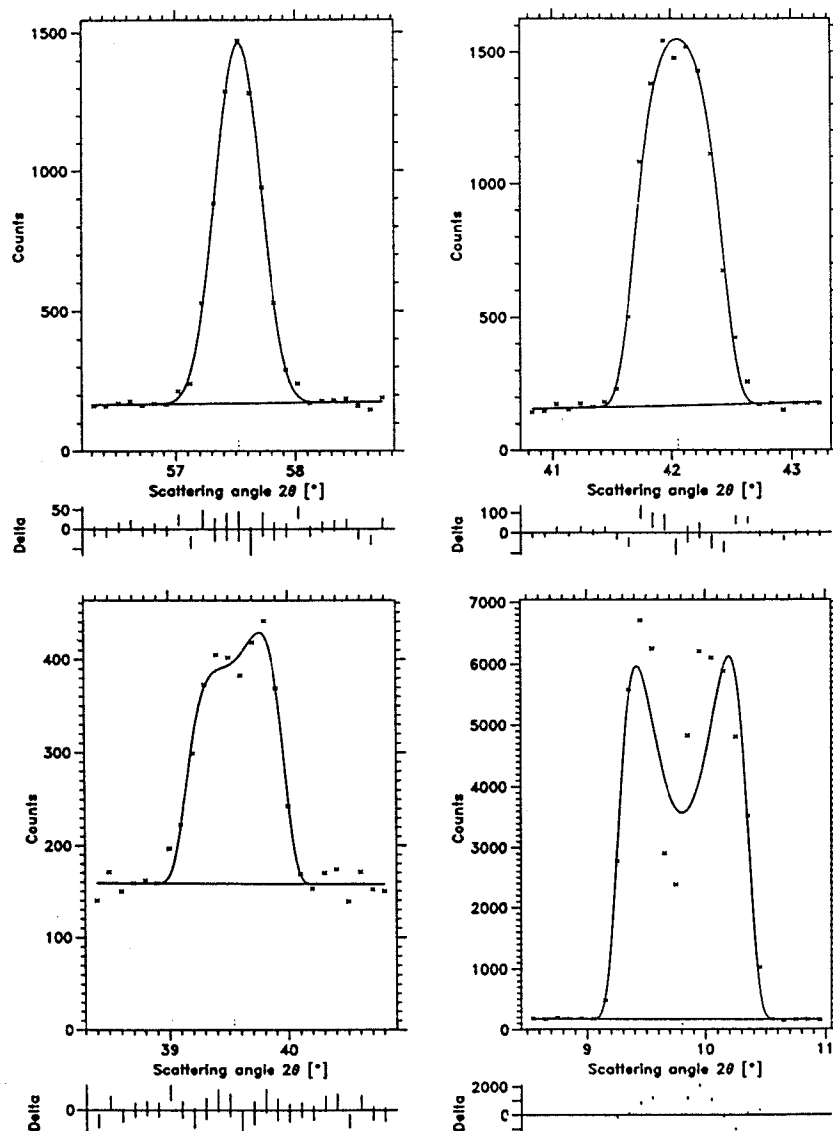


Abb. 33. Fit ausgewählter Reflexe mit der Johnson-Funktion: $f = \sinh x$

6.0 Peakaufspaltung bei TbB₄ durch Extinktion

Wie im Abschnitt „Beobachtete Peakaufspaltungen bei TbB₄ und PbBiBO₄“ gezeigt wurde, spalten Reflexe von TbB₄ im Bereich kleiner Streuwinkel bei tiefen Temperaturen auf, nicht jedoch bei Raumtemperatur. Den gleichen Sachverhalt läßt Abb. 34 erkennen: Die Profilform des Reflexes 002 wurde in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Dieser Reflex wurde ausgewählt, weil nach Heiba (1986) einerseits die Gitterkonstante c innerhalb der Fehlergrenzen temperaturkonstant ist. Deshalb mußte die Tieftemperatur-Eulerwiege während der gesamten Reflexvermessung nicht verfahren werden. Andererseits wird dieser Reflex und damit seine Profilform nicht durch den erwarteten kristallographischen Phasenübergang von tetragonaler zu orthorhombischer Symmetrie beeinflusst. Die Histogramme zeigen, daß sich die Intensität, die Halbwertsbreite und die Peakaufspaltung mit wachsender Temperatur verringern. In der Literatur gibt es bisher keine Hinweise für temperaturabhängige Reflexprofile.

Durch Computersimulation konnte demonstriert werden, daß starke Absorption Peakaufspaltungen hervorruft. Wäre dies die Ursache bei TbB₄, so müßte die Absorption temperaturabhängig sein. Diese Möglichkeit soll näher untersucht werden.

Der Wirkungsquerschnitt σ_a für die Absorption thermischer Neutronen durch Atomkerne wird durch die Breit-Wigner-Formel beschrieben (Bacon, 1975, S. 184):

$$\sigma_a = \frac{\lambda^2}{4\pi} \frac{\Gamma_a^{(r)} \Gamma_n^{(r)}}{(E - E_r)^2 + 1/4 (\Gamma_a^{(r)} + \Gamma_n^{(r)})^2}$$

mit

E :	Energie des einfallenden Neutrons
E_r :	Energie des Resonanzniveaus des Kerns
$\Gamma_a^{(r)}$:	Breite der Absorption
$\Gamma_n^{(r)}$:	Breite der Resonanz für Re-emission des Neutrons

Neutronen mit der hier verwendeten Wellenlänge von $1.202 \text{ \AA}$ haben eine Energie von ca. 57 meV. Diese Energie ist klein gegenüber der Resonanzenergie von $3.35(1) \text{ eV}$ für ^{159}Tb (Mughabghab & Garber, 1973). Die Breiten liegen in der Größenordnung von 80 meV. Kleine Änderungen dieser Werte haben keine signifikante Auswirkungen auf den Absorptionsquerschnitt. In der Literatur konnten keine Hinweise auf eine Temperaturabhängigkeit dieser Größen gefunden werden.

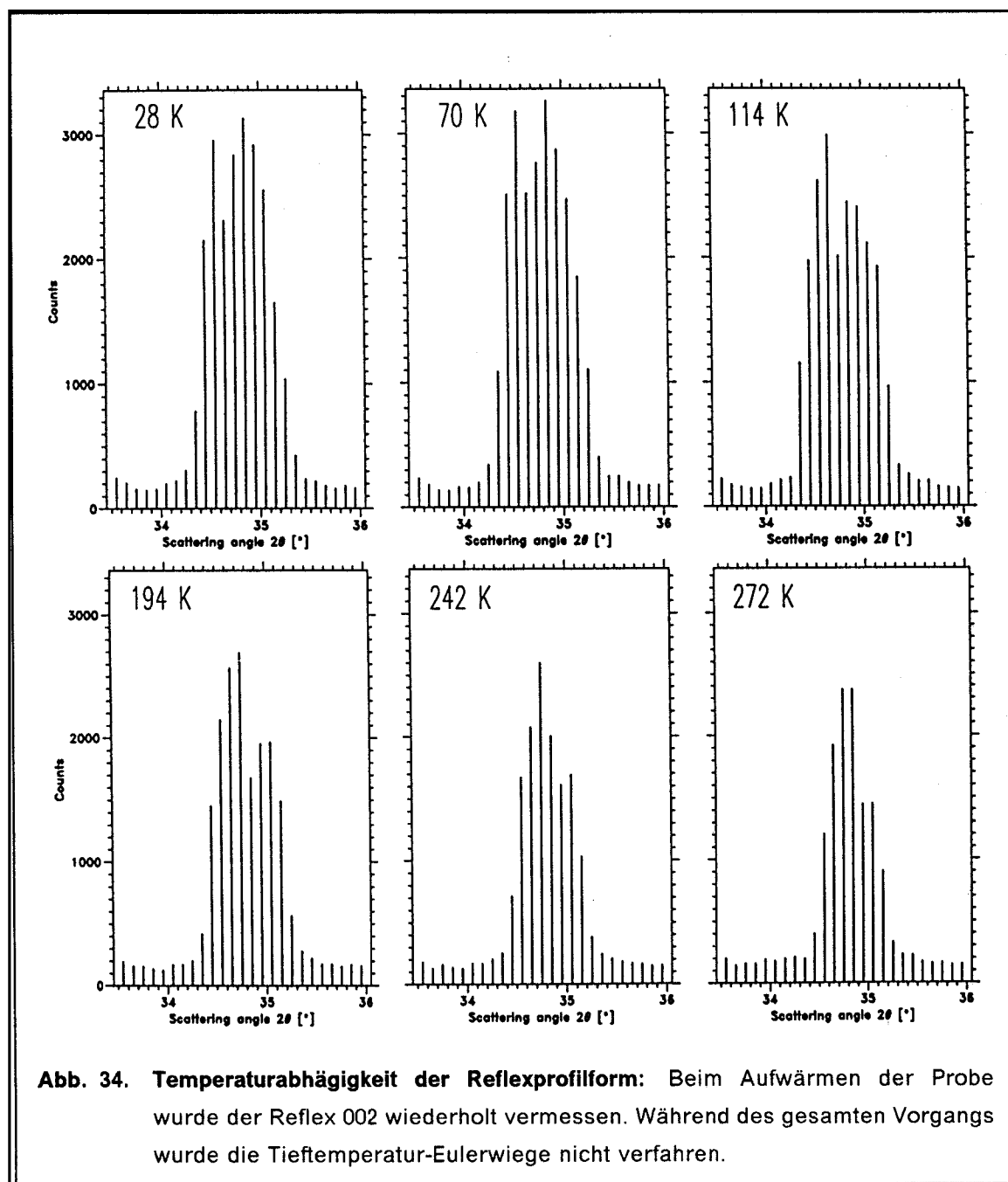


Abb. 34. Temperaturabhängigkeit der Reflexprofilform: Beim Aufwärmen der Probe wurde der Reflex 002 wiederholt vermessen. Während des gesamten Vorgangs wurde die Tieftemperatur-Eulerwiege nicht verlassen.

In der Neutronenbeugungsabteilung unseres Instituts in der Kernforschungsanlage Jülich wurde im Laufe der letzten 20 Jahre eine Vielzahl von Pulverproben sowohl bei Raumtemperatur als auch im Tieftemperaturbereich vermessen. In keinem Falle wurden Peakaufspaltungen bzw. temperaturabhängige Reflexprofile beobachtet, wenn diese nicht durch kristallographische oder magnetische Phasenübergänge oder durch texturbedingte Inhomogenitäten im Probenmaterial verursacht waren.

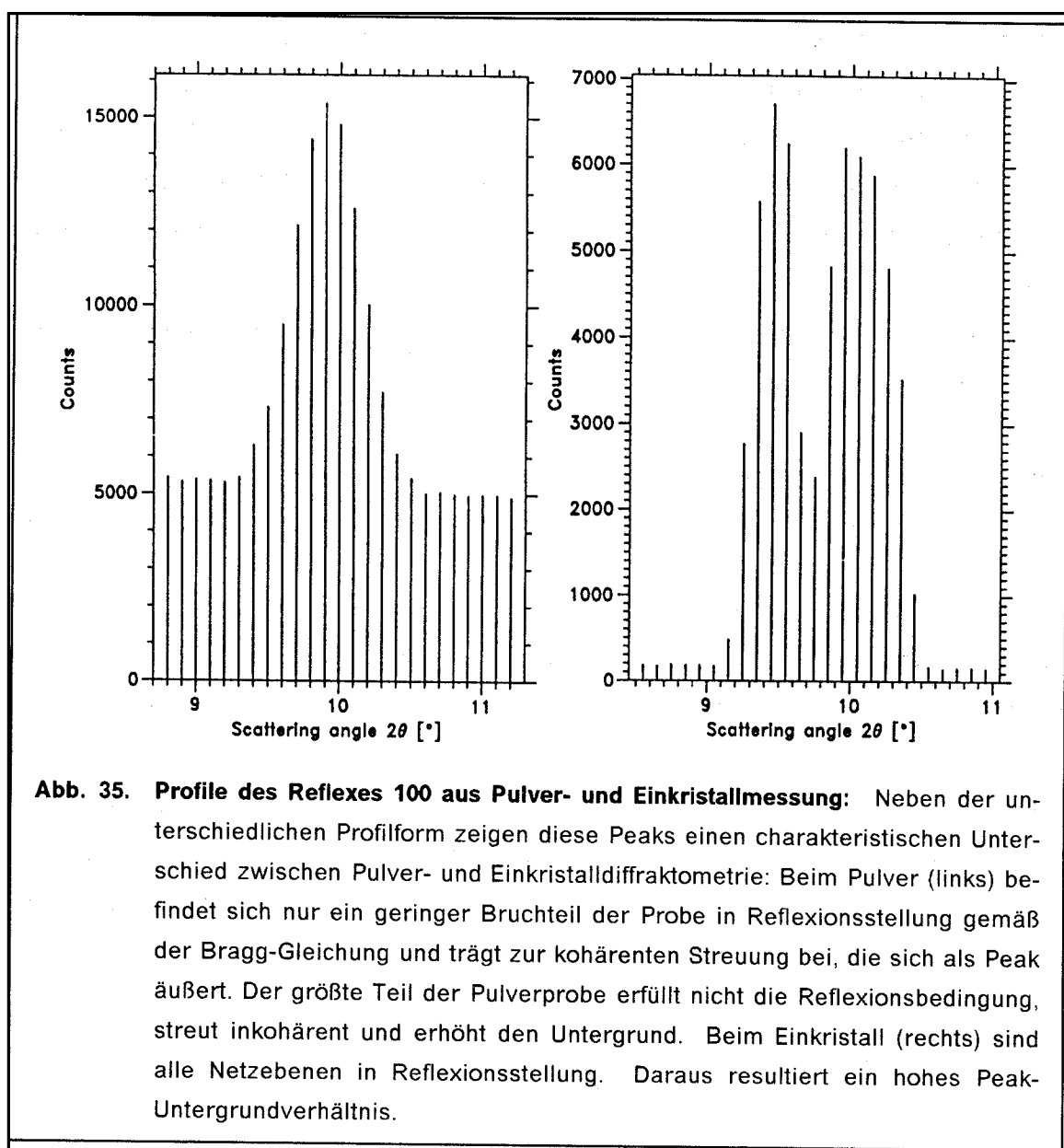


Abb. 35. Profile des Reflexes 100 aus Pulver- und Einkristallmessung: Neben der unterschiedlichen Profilform zeigen diese Peaks einen charakteristischen Unterschied zwischen Pulver- und Einkristalldiffraktometrie: Beim Pulver (links) befindet sich nur ein geringer Bruchteil der Probe in Reflexionsstellung gemäß der Bragg-Gleichung und trägt zur kohärenten Streuung bei, die sich als Peak äußert. Der größte Teil der Pulverprobe erfüllt nicht die Reflexionsbedingung, streut inkohärent und erhöht den Untergrund. Beim Einkristall (rechts) sind alle Netzebenen in Reflexionsstellung. Daraus resultiert ein hohes Peak-Untergrundverhältnis.

Squires (1952) hat den totalen Wirkungsquerschnitt von Nickel und Magnesium im Temperaturbereich von 90 - 900 K bzw. 90 - 625 K vermessen. Unter der Annahme einer temperaturunabhängigen Absorption konnte er eine Übereinstimmung von bis zu 4 % für gemessene und theoretisch berechnete Werte erzielen.

Abb. 35 zeigt ein weiteres Argument für die Unabhängigkeit der Absorption von der Temperatur. Beide Diffraktogramme repräsentieren den Reflex 100 von TbB_4 bei 4 K. Der Einkristallreflex (rechts) ist aufgespalten, der Pulverreflex (links) nicht. Die zylindrische Pulverprobe hatte einen Radius von 3.5 mm, der angenähert kugelförmige Einkristall etwa 0.4 mm. Selbst bei Berücksichtigung der geringeren Dichte des Pulvers in Relation zur Dichte des Einkristalls läßt sich ein größeres μR für den Zylinder als für die Kugel abschätzen. Bei gleichem μR absorbiert die zylindrische Probe stärker als die kugelförmige und verursacht daher größere Peakauftspaltungen. Selbst unter Berücksichtigung der schlechteren Auflösung in der Pulverdiffraktometrie müßte bei der TbB_4 -Pulverprobe zumindest eine Reflexverbreiterung oder eine -asymmetrie beobachtet werden, wenn die Reflexaufspaltung beim TbB_4 -Einkristall durch Absorption verursacht wäre.

Diese Indizien sprechen dafür, daß die Absorption nicht die wesentliche Ursache für die temperaturabhängige Reflexaufspaltung beim TbB_4 -Einkristall ist.

Die gleiche Wirkung, aber andere Ursachen als die Absorption hat die Sekundär-Extinktion, worunter die Reduzierung des Primärstrahls im ideal imperfekten Kristall durch Bragg-Reflexion an identisch orientierten Mosaikblöcken zu verstehen ist (Arndt & Willis, 1966, S. 243 ff.). Zwischen den Streuzentren der verschiedenen Blöcke gibt es keine Kohärenz, daher addieren sich die Intensitäten (nicht die Amplituden wie bei der Primär-Extinktion im ideal perfekten Kristall). Die Sekundär-Extinktion σ , die überwiegend beim Einkristall, jedoch kaum beim Pulver auftritt, kann infolge ihrer Abschirmwirkung gegenüber tiefer liegender Netzebenen als additiver Term der reinen Absorption μ_0 aufgefaßt werden:

$$\mu = \mu_0 + \sigma$$

Aus diesem Grunde hat die Sekundär-Extinktion im Prinzip einen analogen Einfluß auf die Profilform der Reflexe wie die Absorption. Während die Absorption grundsätzlich alle Reflexe gleichwertig schwächt, beeinflußt die Sekundär-Extinktion starke Reflexe mehr als schwache.

Die Sekundär-Extinktion ist weitaus schwieriger zu behandeln als die Absorption, da sie nicht nur wie diese vom Streuwinkel und vom Probenhabitus abhängig ist. Zusätzlich besteht ein funktionaler Zusammenhang zur Winkelverteilung und zum Volumen der Mosaikblöcke. Diese beiden Größen sind i.a. einer unmittelbaren Messung nicht zugänglich und müssen daher im Strukturverfeinerungsprogramm als weitere Parameter mit verfeinert werden. Das Least-squares-Verfahren als Methode der formalen Übereinstimmung kann sehr leicht zu physikalisch unrealistischen Ergebnissen führen (Olekhovich, Markovich & Olekhovich, 1980), insbesondere dann, wenn andere erforderliche Korrekturen wie Absorption, thermisch diffuse Streuung, Temperaturfaktoren usw. nicht oder nur unzulänglich durchgeführt werden können. Z.B. weist Nelmes (1980) darauf hin, daß die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Mosaikblockorientierung exakt analog zu derjenigen der atomaren thermischen Bewegung in der harmonischen Approximation ist. Daher ist es bisher sehr schwierig zu überprüfen, ob die theoretischen Ansätze für die verschiedenen Extinktionstheorien eine adäquate Beschreibung der beobachteten Phänomene darstellen.

In den letzten Jahrzehnten ist eine Vielzahl von Arbeiten über die Sekundär-Extinktion in der Literatur erschienen. Hervorzuheben sind diejenigen von Zachariasen (1963, 1967), Hamilton (1957, 1963), Cooper & Rouse (1970), Becker & Coppens (1974) und Kato (1980). Eine vergleichende Übersicht gibt Sabine (1988), auf Widersprüche und Fehler weisen Olekhovich, Markovitch & Olekhovich (1980) hin.

Der Sekundär-Extinktions-Faktor E_s ist definitionsgemäß eine Proportionalitätskonstante zwischen der beobachteten und der nach der kinematischen Theorie berechneten Intensität I_{calc}^K :

$$I_{obs} = E_s I_{calc}^K \quad \text{mit } 0 \leq E_s \leq 1.$$

Die Stärke der Sekundär-Extinktion ist umgekehrt proportional zu ihrem numerischen Wert. Ist keine Sekundär-Extinktion vorhanden, gilt $E_s = 1$; ist sie extrem stark, gilt $E_s \simeq 0$.

Wegen der Uneinheitlichkeit und Widersprüchlichkeit der Literatur zum Problem der Extinktion soll hier auf die Wiedergabe einer kompletten Formel verzichtet werden. Allgemein anerkannt ist die Beziehung (Izyumov & Ozerov, 1970, S. 256):

$$1/E_s \sim Q s / \eta_{1/2}$$

mit

$$Q = \frac{N^2 \lambda^3}{\sin 2\theta} |F|^2 \quad \text{für unpolarisierte Neutronen}$$

N	Anzahl der Elementarzellen pro Einheitsvolumen
s	Weg des Neutronenstrahls in der Probe
$\eta_{1/2}$	Halbwertsbreite der Mosaikblock-Winkelverteilung

N ist die Anzahl der Einheitszellen pro Einheitsvolumen, s der Weg des Neutronenstrahls in der Probe, $\eta_{1/2}$ die Halbwertsbreite der Winkelverteilung der Mosaikblöcke. Eine starke Sekundär-Extinktion liegt dann vor, wenn der Kristall groß ist, der Reflex hohe Intensität hat, der Streuwinkel klein ist und der Kristall einen hohen Perfektionsgrad besitzt. Die Abhängigkeit der Sekundär-Extinktion vom in der Probe zurückgelegten Weg des Neutronenstrahls ist ein Analogon zur Absorption, so daß auch ein ähnliches Verhalten der Reflexprofilform in Abhängigkeit vom Streuwinkel, von der Aufstellung der Probe und vom Probenhabitus erwartet werden kann.

Die Sekundär-Extinktion ist proportional zur Intensität und ist damit eine Funktion der Temperatur. Diese Abhängigkeit wird durch den Debye-Waller-Faktor beschrieben:

$$I \sim |F|^2 = |F_0|^2 e^{-2B(t) \sin^2 \theta / \lambda^2}$$

Die Intensität steigt demnach mit fallender Temperatur, bei großen Streuwinkeln stärker als bei kleinen. Dieser Effekt wird jedoch beim TbB_4 generell nicht

beobachtet (Abb. 34). Bei Änderung der Temperatur kompensiert die Sekundär-Extinktion zu einem großen Teil diejenige Intensitätsänderung, die im extinktionsfreien Fall auftreten würde. Die Netto-Intensitäten variieren daher nur wenig mit der Temperatur; die Profilform der Reflexe ändert sich mit kleiner werdendem Streuwinkel jedoch erheblich. Abb. 36 demonstriert diesen Effekt am Beispiel eines gaussförmigen Modellreflexes bei 300 K (a). Durch Abkühlung der Probe auf 4 K steigt die Intensität (b). Gleichzeitig deformiert die ebenfalls steigende Sekundär-Extinktion die Profilform. Sie reduziert die Peakspitze erheblich, beeinflusst den Fuß des Peaks aber kaum. Die Halbwertsbreite vergrößert sich deshalb (c).

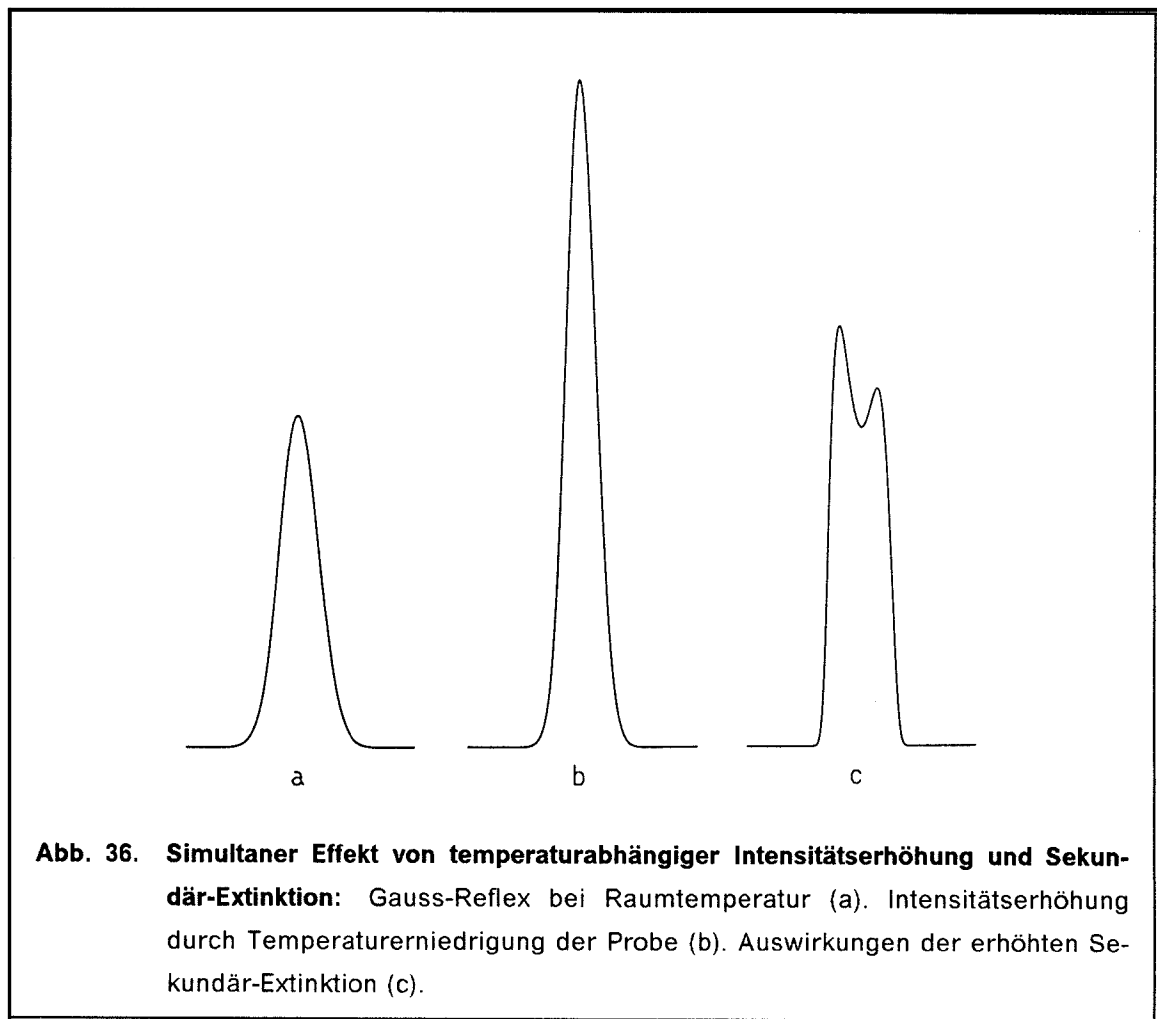


Abb. 36. Simultaner Effekt von temperaturabhängiger Intensitätserhöhung und Sekundär-Extinktion: Gauss-Reflex bei Raumtemperatur (a). Intensitätserhöhung durch Temperaturerniedrigung der Probe (b). Auswirkungen der erhöhten Sekundär-Extinktion (c).

Dieses Verhalten interpretiert die temperaturabhängige Profilform des Reflexes 002 (Abb. 34). Daher kann die Sekundär-Extinktion als Ursache für die Peak-aufspaltung beim TbB_4 angenommen werden.

Die Sekundär-Extinktion ist umgekehrt proportional zur Halbwertsbreite der Mosaikblock-Verteilung. Erhitzen und Abschrecken von Proben werden benutzt, um die Verteilung zu vergrößern (z.B. Goedkoop, Hvoslief & Zivadinovic, 1959). Umgekehrt ist vorstellbar, daß sich bei sehr langsamem Abkühlen und Aufwärmen der Probe die Kristallbaufehler reduzieren, die Winkelverteilung verkleinert und damit die Sekundär-Extinktion vergrößert. Der TbB_4 -Einkristall wurde während der Testphase der Tieftemperatur-Eulerwiege und während der eigentlichen Messungen mehr als 20 Mal langsam abgekühlt und wieder aufgewärmt (Größenordnung je 1 Tag).

In magnetischen Kristallen wie TbB_4 hängt die Sekundär-Extinktion zusätzlich von der Verteilung der magnetischen Momente in jeder Domäne ab. In magnetisierten Mosaik-Kristallen ist die Extinktion für gemischte Kern- und Magnetreflexe größer als für ungemischte (Hamilton, 1958).

Im Strukturverfeinerungsprogramm YORFLSE, das zur Auswertung zur Verfügung stand, ist die Formel von Zachariasen (1963) implementiert, die jedoch im Falle einer starken Sekundär-Extinktion keine adäquate Behandlung dieses komplexen Problems erlaubt. Die R-Werte für die Messung von TbB_4 bei 4 K lagen bei über 16 %. Selbst die 1967 von Zachariasen veröffentlichte neue Approximation ist nicht unumstritten. Killeen, Lawrence & Sharma (1972) und Lawrence (1972) zeigten, daß sie in einigen Fällen zu physikalisch unrealistischen Ergebnissen führen kann. Für eine starke Sekundär-Extinktion gibt es zur Zeit keine geeignete Korrekturmöglichkeit.

Obwohl keine quantitativen sondern nur qualitative Aussagen über das Verhalten der Absorption und insbesondere der Sekundär-Extinktion bei beliebigem Probenhabitus gemacht werden können, läßt sich zusammenfassend feststellen: Das Reflexprofil eines Einkristallreflexes ist ein wichtiger Informationsträger und Indikator für das Auftreten von Absorption und/oder Sekundär-Extinktion. Deshalb ist es sinnvoll, auch für Einkristallreflexe eine Profilanalyse durchzuführen.

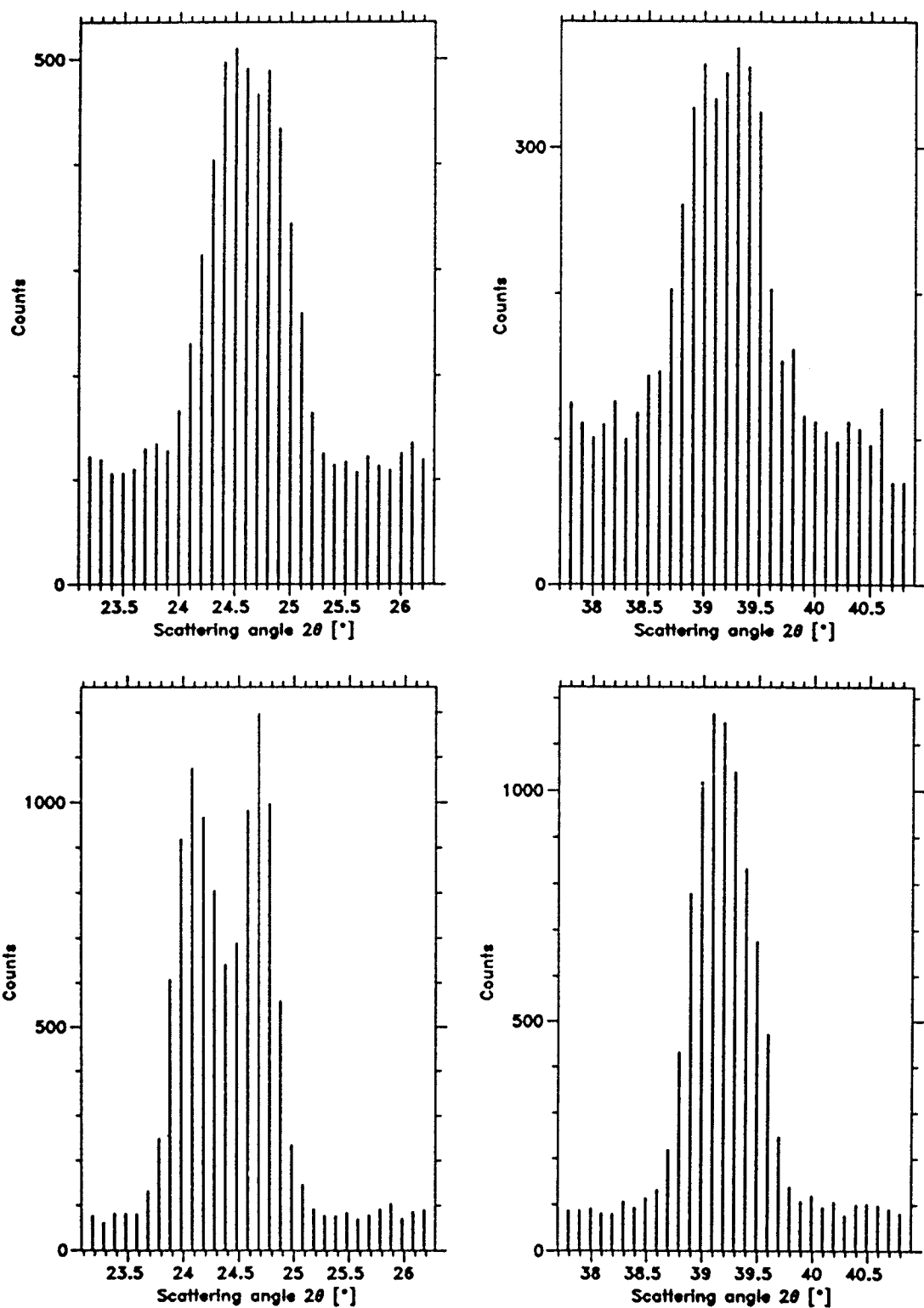


Abb. 37. Reflexprofile von fein- und grobkörnigen TiAl-Texturproben: Oben fein-, unten grobkörnige Probe.

Eine Strategie zur Feststellung der Ursachen von streuwinkelabhängiger Peakaufspaltung beginnt mit der Untersuchung der Probe auf stark Neutronen absorbierende Elemente wie ^{10}B , ^6Li , ^{113}Cd , ^{149}Sm oder Gd. Die Absorption der übrigen Elemente ist in den meisten Fällen zu vernachlässigen, da typische Werte des linearen Absorptionskoeffizienten für Neutronen bei 0.3 cm^{-1} , für Röntgen-Strahlung in der Größenordnung von etwa 1000 cm^{-1} liegen (Bacon, 1975, S. 71 ff).

Beim PbBiBO_4 (Abb. 23 auf Seite 41 und Abb. 24 auf Seite 42) kann als Ursache für die Peakaufspaltung die starke Absorption von ^{10}B angenommen werden. Im Gegensatz dazu enthält TbB_4 zu 97 % das gering absorbierende ^{11}B -Isotop.

Kann die Absorption als Ursache für die Peakaufspaltung vernachlässigt oder ausgeschlossen werden, so verbleibt nur die Sekundär-Extinktion. Bei temperaturabhängiger Profilformänderung ist sie in jedem Fall ursächlich. Die Aufspaltung der TbB_4 -Reflexe bei tiefer Temperatur ist deshalb mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Sekundär-Extinktion zurückzuführen.

Falls die Sekundär-Extinktion die alleinige Ursache für streuwinkelabhängige Peakaufspaltungen ist, eröffnet sich ein Weg, sie zum ersten Mal direkt zu messen und nicht indirekt über Verfeinerungsprogramme zu bestimmen. Damit gäbe es die Möglichkeit, die verschiedenen existierenden Theorien und Formeln unmittelbar zu verifizieren bzw. falsifizieren.

Das Auftreten von Peakaufspaltungen ist nicht auf Einkristalle beschränkt. Dieser Effekt wird gelegentlich auch bei Texturmessungen beobachtet. Abb. 37 zeigt θ - 2θ -scans zweier Reflexe einer fein- und einer grobkörnigen polykristallinen Probe von TiAl , wie sie mit der Raumtemperatur-Eulerwiege vermessen wurde (Merz, 1988). Die Reflexaufspaltung der grobkörnigen Probe bei kleinen Streuwinkeln kann wegen der oben aufgeführten Gründe auf den Einfluß der Sekundär-Extinktion zurückgeführt werden.

7.0 Kristallstruktur von TbB₄

Die Selten-Erd-Tetraboride mit Ausnahme von EuB₄ kristallisieren bei Raumtemperatur in der tetragonalen Raumgruppe P4/mbm. Die Struktur (Abb. 38 bis Abb. 40, Tab. 5) ist charakterisiert durch Ketten von Boroktaedern längs der c-Achse. In der Ebene $z = \frac{1}{2}$ sind diese Oktaeder durch weitere Bor-Atome zu Heptagonen verbunden. Die Selten-Erd-Atome liegen bei $z = 0$ bzw. $z = 1$ unter- und oberhalb der Ringzentren und besitzen die Symmetrie m.2m. Die Einheitszelle enthält vier Formeleinheiten. Zwölf Boratome bilden die beiden Oktaeder, die restlichen vier verbinden sie.

Atome	Zähligkeit	Wyckoff-Notation	Punkt-Symmetrie	Position	Koordinaten
Tb	4	g	m.2m	$x, \frac{1}{2} + x, 0$	$x = 0.3175(11)$
B(1)	4	e	4..	$0, 0, z$	$z = 0.2017(17)$
B(2)	4	h	m.2m	$x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}$	$x = 0.0875(16)$
B(3)	8	j	m.2m	$x, y, \frac{1}{2}$	$x = 0.1758(7)$ $y = 0.0387(7)$

Tab. 5. Strukturdaten von TbB₄: Koordinaten der Positionsparameter des Einkristalls aus der Raumtemperaturmessung (Will, Schäfer, Pfeiffer, Elf & Etourneau, 1981). Symmetriangaben nach den neuen "International Tables for Crystallography (1987)".

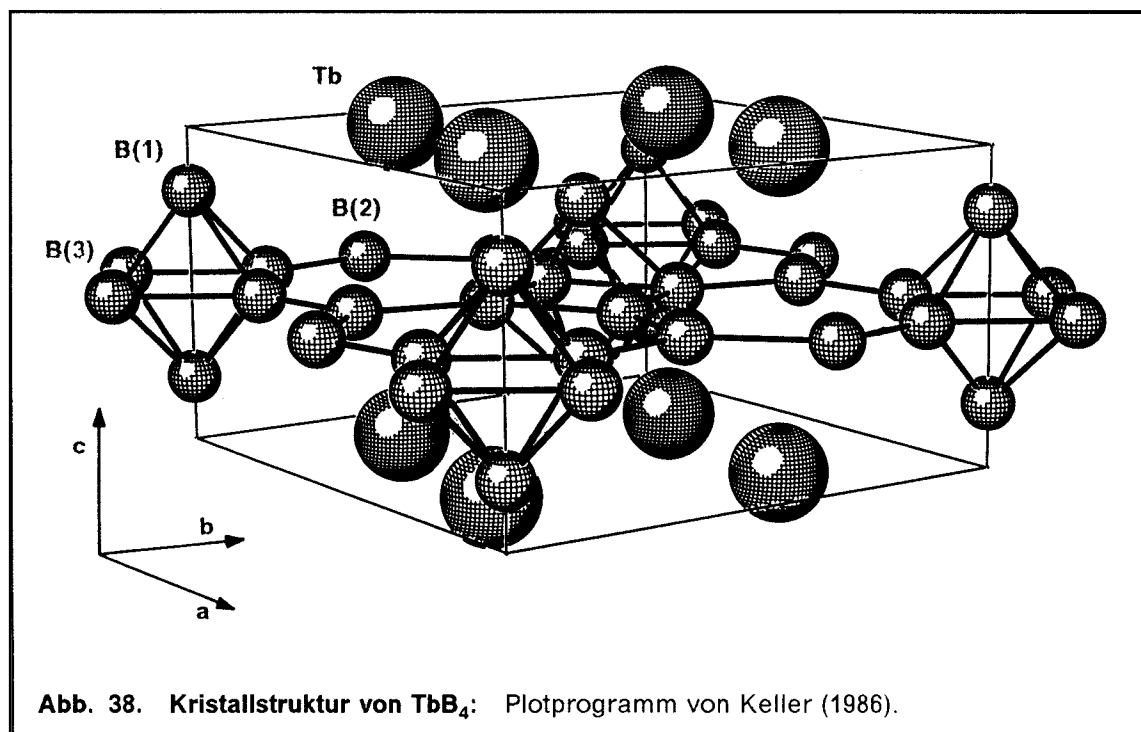
Die Gitterkonstanten von TbB₄, bestimmt aus Neutronenbeugungsmessungen (Elf, Schäfer, Will & Etourneau, 1981; Will, Schäfer, Pfeiffer, Elf & Etourneau, 1981), sind in Tab. 6 aufgelistet.

Nach Etourneau, Chevalier, Gianduzzo, Will & Schäfer (1982) enthält das Gerüst der kovalentgebundenen Boratome Kanäle parallel zur c-Achse (c-channels, Abb. 39) und Kanäle parallel zur [110]- bzw. $[\bar{1}10]$ -Richtung (u-channels, Abb. 40). Die Selten-Erd-Atome befinden sich an den Schnittpunkten von c- und u-Kanälen. Alle Selten-Erd-Atome liegen in c-Kanälen, je die Hälfte von ihnen in u-Kanälen parallel zur [110]- bzw. $[\bar{1}10]$ -Richtung.

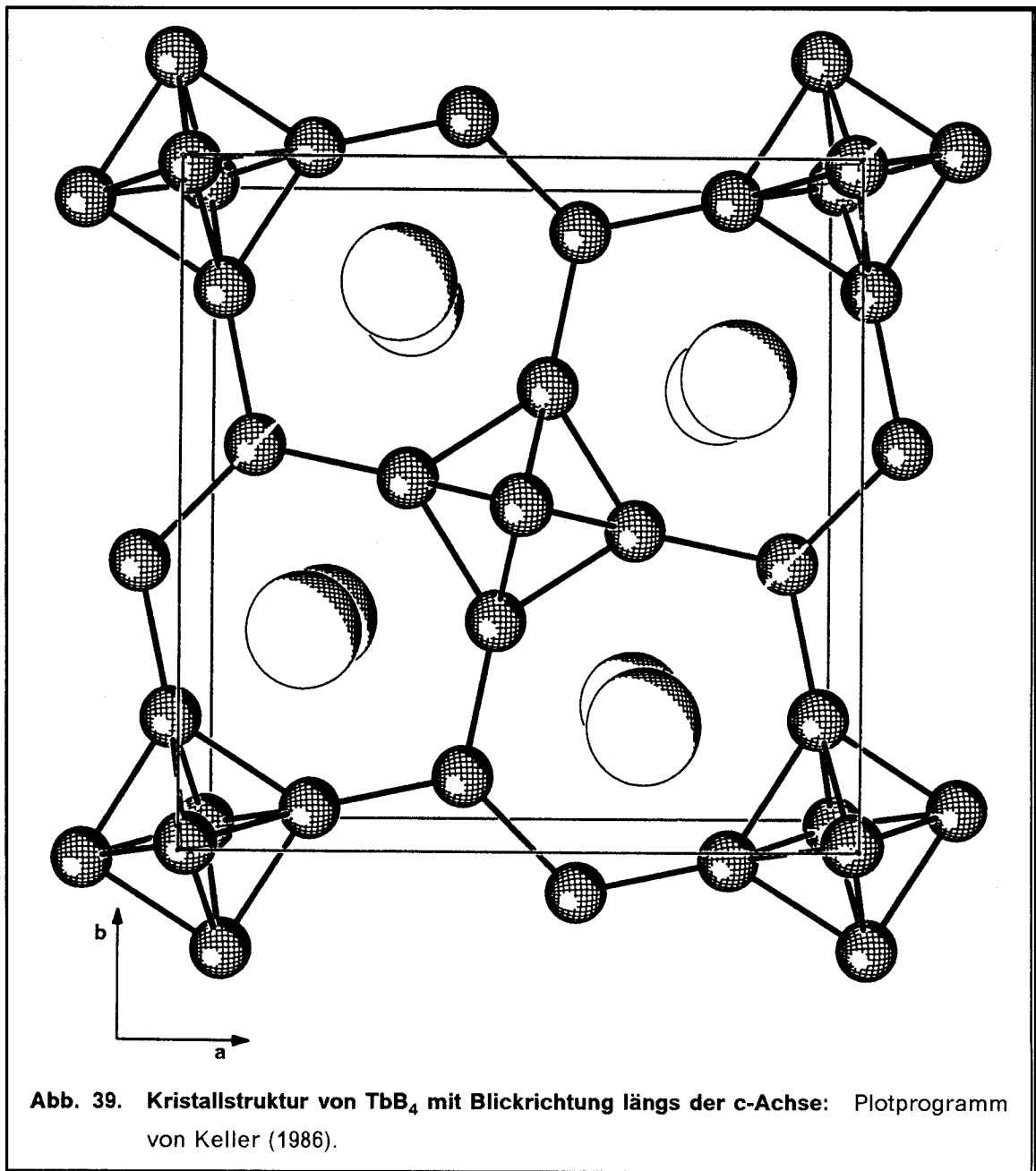
		300 K	4 K
Pulver	a[Å]	7.120(1)	7.118(2)
	c[Å]	4.031(1)	4.015(2)
Einkristall	a[Å]	7.120(3)	
	c[Å]	4.042(2)	

Tab. 6. Gitterkonstanten von TbB_4 aus Neutronenbeugungsmessungen

Magnetische Phasenübergänge induzieren in vielen Fällen eine Symmetrierniedrigung der Kristallstruktur. Als Ursache können magnetostruktive Effekte angenommen werden, falls magnetischer und kristallographischer Phasenübergang bei der gleichen Temperatur erfolgen. Bei unterschiedlichen Übergangstemperaturen liefert die Theorie des kooperativen Jahn-Teller-Effektes die Erklärung für den kristallographischen Phasenübergang (Cooke, Ellis, Gehring, Leask, Martin, Wanklyn, Wells & White, 1970; Elliott, Gehring, Malozemoff, Smith, Staude & Tyte, 1971; Sivadière & Blume, 1972), wie es z.B. bei den tetragonalen Systemen TbVO_4 und DyVO_4 der Fall ist (Will & Schäfer, 1971; Will, Göbel, Sampson & Forsyth, 1972).



Kristallographische Phasenübergänge äußern sich im Diffraktogramm durch Verschiebung der Reflexpositionen aufgrund der Gitterkonstantenänderung und i.a. durch Veränderung der Reflexintensitäten infolge der Änderung der strukturellen Atomparameter. In speziellen Konfigurationen besteht jedoch die Möglichkeit, daß auch eine Atomparameteränderung keine Intensitätsveränderung zur Folge hat. Dies ist z.B. im tetragonalen Kristallsystem dann der Fall, wenn die tetragonale Basisebene symmetrisch verzerrt wird (d.h. $a_{\text{orthor.}} \rightarrow a_{\text{tetr.}} + \delta$ und $b_{\text{orthor.}} \rightarrow a_{\text{tetr.}} - \delta$) und die c-Achse unverändert bleibt (Will,



Göbel, Sampson & Forsyth, 1972). Bei diesem kristallographischen Phasenübergang bleiben die Intensitäten aller Reflexe konstant. Ein eindeutiger Indikator ist daher nur die Aufhebung der Positionsentartung der Reflexe hkl und khl , die sich im Pulverdiffraktogramm als Peakaufspaltung bzw. Peakverbreiterung manifestiert.

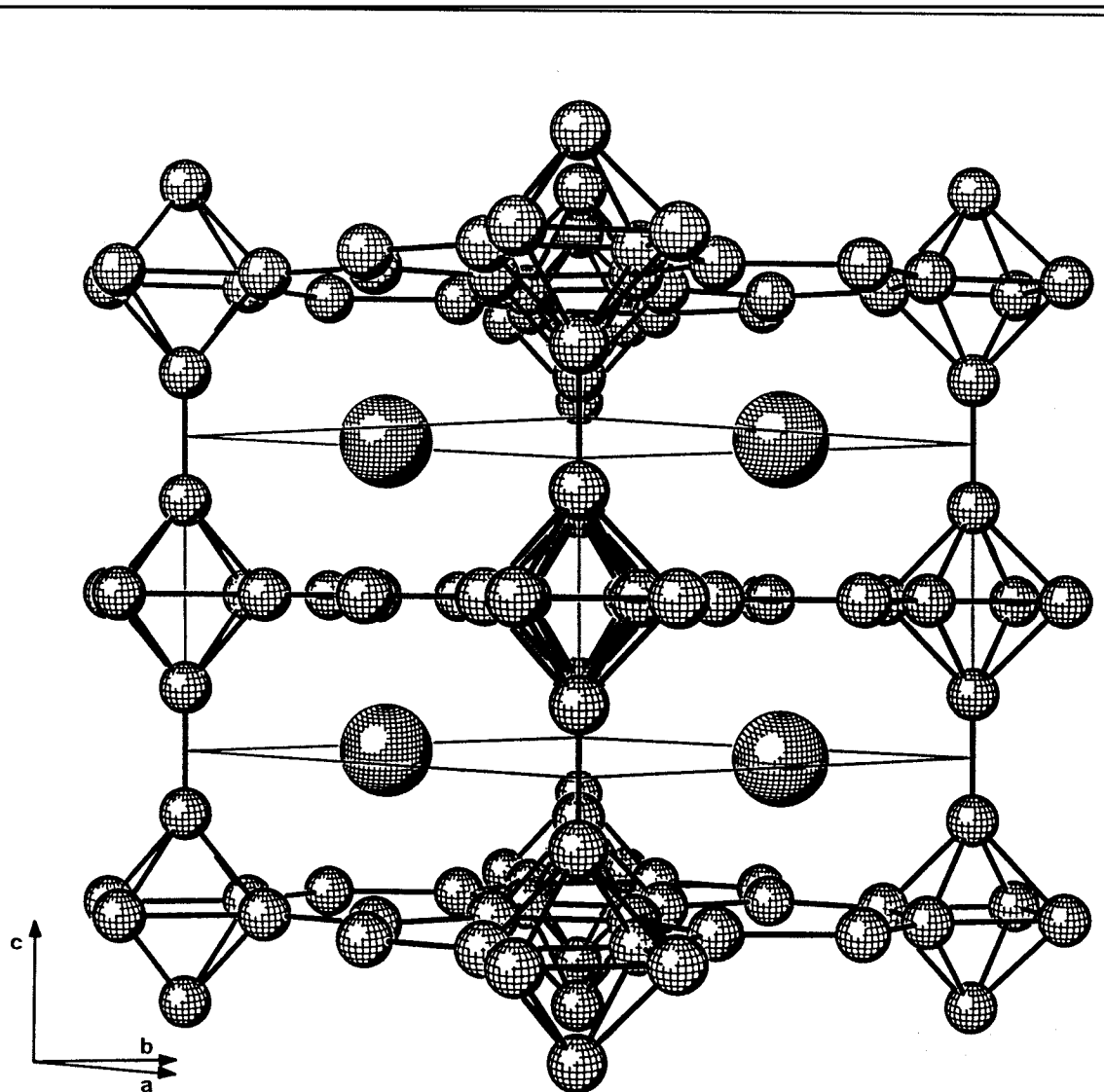


Abb. 40. Kristallstruktur von TbB₄ mit Blickrichtung längs der [110]-Richtung: Die Elementarzelle ist in c-Richtung durch Boratome der benachbarten Zellen ergänzt. Diejenigen Seltenerd-Atome, die in Kanälen parallel zur Richtung $[1\bar{1}0]$ liegen, sind weggelassen worden. Plotprogramm von Keller (1986).

Der vermutete kristallographische Phasenübergang von TbB_4 konnte aus der Neutronen-Pulvermessung nicht nachgewiesen werden, denn die Profilanalyse der Pulverdiffraktogramme bei 4 K und bei 300 K erbrachte keine signifikante Änderung, weil es keine isolierte Reflexe hkl mit $h \neq k$ gab, die statistikrelevante Intensität besaßen und bei tiefer Temperatur nicht von Magnetreflexen überlagert wurden. Als störend erwies sich in diesem Zusammenhang die Verwendung eines Al-Probenhalters wegen der zusätzlich auftretenden Al-Reflexe.

Aus diesem Grunde hat Heiba (1986) die identische Pulverprobe mit einer hochauflösenden Röntgenbeugungsuntersuchung im Temperaturbereich von 300 K bis 4 K erneut vermessen (Heiba, Schäfer, Jansen & Will, 1986). Die geringeren Halbwertsbreiten und die um etwa 30 % größere Wellenlänge von Cu- $K\alpha$ -Strahlung in Relation zur Neutronenstrahlung resultieren in einer Entzerrung der Reflexüberlappungen trotz zusätzlich auftretender $K\alpha_2$ -Peaks. Darüberhinaus entstehen wegen der fehlenden Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit den magnetischen Momenten der Atome keine in dieser Problemstellung störenden zusätzlichen Magnetreflexe.

Vermessen wurden insgesamt die fünf nicht überlappenden Reflexe 200, 202, 002, 330 und 221 bei verschiedenen Temperaturen. Unterhalb 80 K wurde eine signifikante Peakverbreiterung (jedoch keine Aufspaltung) nur der Reflexe 200 und 202 beobachtet, nicht aber der übrigen. Die Verbreiterung dieser beiden Reflexe wurde interpretiert als kristallographischer Phasenübergang von tetragonaler zu orthorhombischer Symmetrie. Wegen der Kleinheit des Effekts konnte die Aufspaltung nicht experimentell, sondern nur durch Profilanalyse aufgelöst werden. Aus dieser Röntgenbeugungsmessung ergaben sich für eine Temperatur von 4 K die folgenden Gitterkonstanten von TbB_4 -Pulver:

$$a = 7.1296(19) \text{ \AA}$$

$$b = 7.1087(18) \text{ \AA}$$

$$c = 4.0241(5) \text{ \AA}$$

Die signifikante Differenz von a und b beträgt $0.0209(26) \text{ \AA}$; das Gitterachsenverhältnis a/b ist 1.003 .

Im Rahmen der jetzt durchgeführten Arbeiten wurde auf der neuen Tieftemperatur-Eulerwiege das Kristallsystem von TbB_4 mit Neutronenbeugung am Einkristall bei 4 K und 77 K untersucht. Wegen des erwarteten kristallographischen Phasenübergangs wurden für jeden Reflex separat Euler- und Detektorwinkel optimiert. Aufgrund der Peakaufspaltungen im Bereich kleiner 2θ -Streuwinkel konnten zur Berechnung der Gitterkonstanten nur Reflexe von 45° bis 60° verwendet werden, die außerdem über statistikrelevante Intensität verfügen. Insgesamt wurden 17 Reflexe aus der Messung bei 4 K ausgewählt (Tab. 7) unter Berücksichtigung gleichgewichtiger Zuordnung zur a - und zur b -Achse, d.h. mit Ausnahme der Reflexe hhl gehört zum Reflex hkl der Reflex khl .

Die Position jedes Peaks wurde durch Fitten einer Gausskurve an die Meßwerte ermittelt. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurde das Programm GITWEL entwickelt, das alternativ bei Kenntnis der Gitterparameter auch zur Berechnung von Wellenlänge und 2θ -Nullpunktverschiebung geeignet ist. Dieses Programm wichtet die Peakpositionen mit ihren zugehörigen Standardabweichungen. Ein weiterer Vorzug dieses Programms ist die Parameterverfeinerung in Abhängigkeit von dem zugrunde gelegten Kristallsystem: z.B. ist im kubischen System a , b und c durch Symmetrie gekoppelt, im tetragonalen a und b (Entsprechendes gilt für die zugehörigen Winkel).

Bei Annahme orthorhombischer Symmetrie wurden für den TbB_4 -Einkristall bei 4 K die folgenden Gitterkonstanten berechnet:

$a = 7.1133(21) \text{ \AA}$
$b = 7.1110(21) \text{ \AA}$
$c = 4.0335(6) \text{ \AA}$

Die Standardabweichungen sind nur geringfügig größer als bei der Röntgen-Pulvermessung von Heiba. Die Differenz der Gitterkonstanten a und b des Einkristalls beträgt $0.0023 \text{ \AA}$, für ihre Standardabweichung gilt $\sigma_{\text{diff}} =$

$\sqrt{\sigma_a^2 + \sigma_b^2} = 0.0030 \text{ \AA}$. Da die Standardabweichung der Differenz größer als die Differenz selbst ist, kann innerhalb der Fehlergrenzen keine signifikante Abweichung von der tetragonalen Symmetrie festgestellt werden. Ein kristallographischer Phasenübergang von tetragonaler zu orthorhombischer Symmetrie läßt sich mit dieser Neutronen-Einkristallmessung nicht nachweisen.

hkl	$2\theta_{\text{obs}}$	σ	$2\theta_{\text{calc}}$	Δ	Δ/σ
530	59.013	0.014	59.036	-0.023	-1.640
350	59.065	0.015	59.046	0.019	1.261
501	53.271	0.021	53.225	0.046	2.189
051	53.250	0.030	53.242	0.008	0.268
312	47.195	0.026	47.187	0.008	0.307
132	47.171	0.024	47.193	-0.022	-0.914
412	54.534	0.013	54.573	-0.039	-2.979
142	54.573	0.014	54.583	-0.010	-0.694
332	55.553	0.013	55.576	-0.023	-1.749
003	53.099	0.017	53.104	-0.005	-0.276
103	54.106	0.019	54.120	-0.014	-0.729
013	54.129	0.014	54.121	0.008	0.605
203	57.104	0.015	57.094	0.010	0.660
023	57.112	0.011	57.097	0.015	1.391
113	55.139	0.025	55.124	0.015	0.609
213	58.045	0.011	58.064	-0.019	-1.710
123	58.087	0.022	58.066	0.021	0.967

Tab. 7. Ausgewählte Reflexe zur Bestimmung der Gitterkonstanten bei 4 K: Annahme orthorhombischer Symmetrie.

Unter Zugrundelegung des tetragonalen Kristallsystems ergeben sich für den gleichen Datensatz die nachstehenden Gitterkonstanten:

$$a = 7.1121(12) \text{ \AA}$$

$$c = 4.0335(6) \text{ \AA}$$

Bei dieser Bestimmung der Gitterkonstanten ist jedoch zu beachten, daß sowohl die Absorption als auch die Sekundär-Extinktion eine Verschiebung der Reflexposition verursachen kann (vgl. Kapitel 3.1.3), die abhängig ist vom Streuwinkel, von der Aufstellung bzw. der Orientierung der Probe, vom Probenhabitus und von der Stärke von Absorption und Sekundär-Extinktion. Diese Größen sind z.Zt. quantitativ nicht erfaßbar. Möglicherweise sind die aus den Neutronenbeugungsmessungen berechneten Gitterkonstanten mit diesem zusätzlichen systematischen Fehler behaftet, der jedoch wegen der gleichgewichtigen Reflexzuordnung zur a- und b-Achse ohne Relevanz ist für die Entscheidung über das Kristallsystem.

Die aus Röntgen- und Neutronenbeugungsmessungen beobachtete Diskrepanz der Kristallsysteme läßt sich auch durch folgende Betrachtung verdeutlichen: Das Reflexpaar mit der höchsten Differenz in den Indices h und k hat bei Annahme orthorhombischer Symmetrie die größten Streuwinkelunterschiede. Nach Tab. 7 auf Seite 73 liegen die Positionen der beobachteten Einkristallreflexe 501 und 051 bei Winkeln von $53.271(21)^\circ$ bzw. $53.250(30)^\circ$. Bei Annahme der von Heiba ermittelten Gitterkonstanten müßten diese Reflexe für die Neutronen-Wellenlänge von $1.202 \text{ \AA}$ bei 53.123° bzw. 53.273° liegen. Die Differenz von 0.15° ist auch mit Neutronenmessungen eindeutig nachweisbar.

Für die signifikanten Abweichungen von Röntgen- und Neutronenbeugungsmessungen gibt es z.Zt. noch keine befriedigende Erklärung. Die unterschiedlichen Probenpräparationen von Pulver und Einkristall dürften nicht solche gravierenden Auswirkungen haben. Wesentlicher ist jedoch der Umstand, daß sich ein kristallographischer Phasenübergang von tetragonaler zu orthorhombischer Symmetrie als Peakverbreiterung im Pulverdiffraktogramm auswirkt, umgekehrt aber nicht jede Peakverbreiterung einen Phasenübergang

als Ursache haben muß. Auch die Profilform eines Pulverreflexes kann aufgefaßt werden als Faltung mehrerer Funktionen, deren Parameter proben- bzw. instrumentenspezifisch sind (Klug & Alexander, 1974, S. 290 ff.). Das Reflexprofil kann verbreitert werden z.B. durch Änderung der Justierung, der axialen Divergenz, der Probentransparenz usw.. Parameteränderungen dieser Art lassen sich insbesondere bei Abkühlung auf extrem tiefe Temperaturen nicht immer ausschließen.

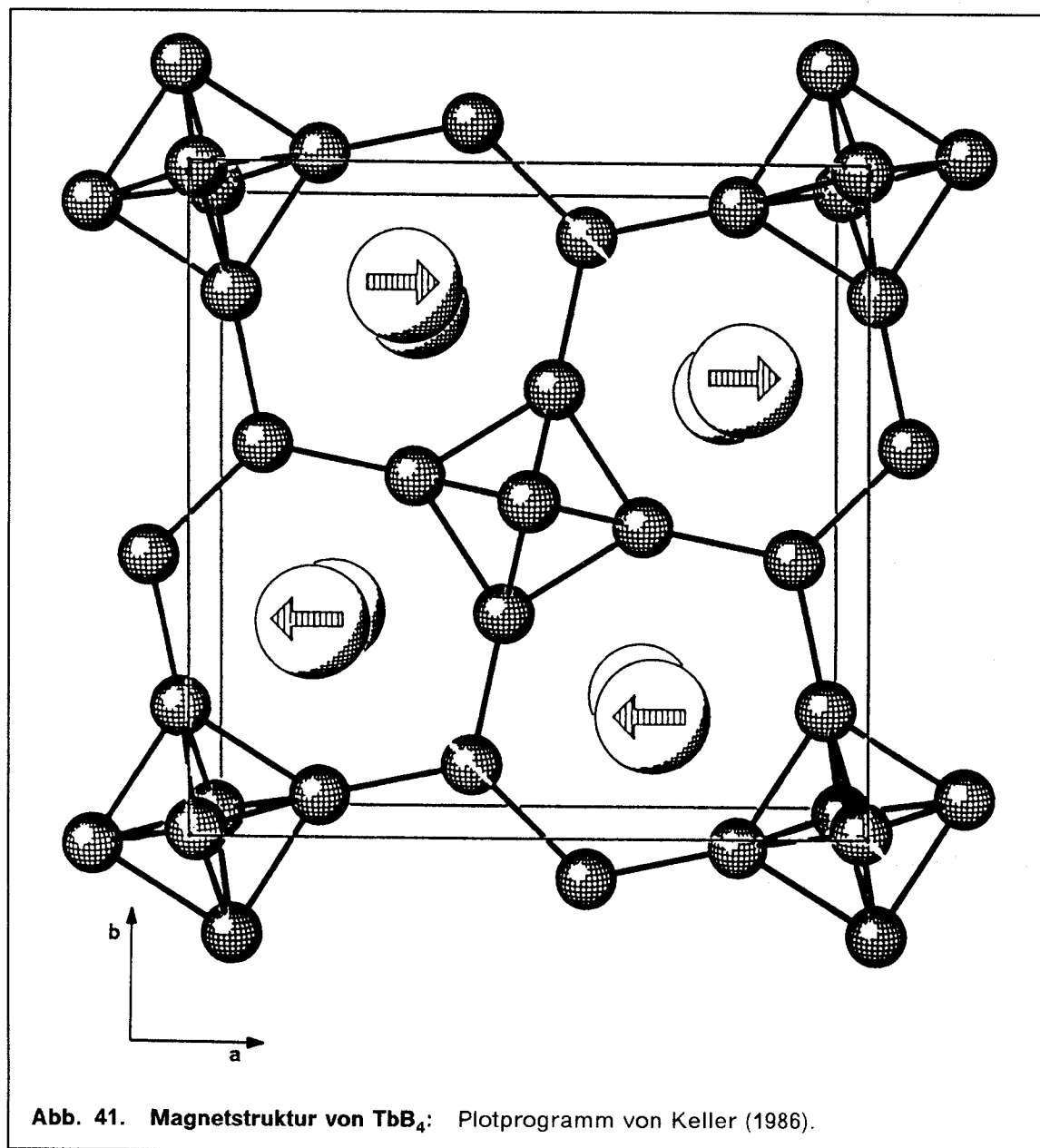
Eine Strukturverfeinerung mit Hilfe der bei 4 K und bei 77 K gemessenen Einkristallreflexe war nicht möglich, weil z.Zt. noch keine Korrekturmöglichkeiten vorhanden sind, um den Einfluß der Sekundär-Extinktion zu eliminieren. Signifikante Strukturveränderungen sind auch nicht zu erwarten, da die Struktur aus der Pulver-Neutronenmessung mit einem R-Wert von 5.5 % verfeinert worden war (Elf, Schäfer, Will & Etourneau, 1981). Wesentlich ist in diesem Zusammenhang der Nachweis, daß die neue Tieftemperatur-Eulerwiege mit hoher Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit für Einkristallmessungen bei tiefen Temperaturen geeignet ist.

8.0 Magnetstruktur von TbB₄

Die antiferromagnetische Struktur von TbB₄ unterhalb der Néel-Temperatur $T_N = 43(1)$ K wurde durch Neutronenbeugungsmessungen an Pulver bei 4 K ermittelt (Elf, Schäfer, Will & Etourneau, 1981). Die magnetische Einheitszelle enthält vier magnetische Terbium-Atome in einer kollinearen Spinanordnung. Bei der hier vorliegenden Magnetstruktur geht die tetragonale Symmetrie der Kristallstruktur aufgrund der antiferromagnetischen Spinkonfiguration verloren und muß durch eine orthorhombische Symmetrie ersetzt werden, die durch die Shubnikov-Gruppe $Pbam'$ beschrieben werden kann (Schäfer, Will & Buschow, 1976). Die magnetischen Momente sind senkrecht zur c-Achse und parallel zur a- oder b-Achse orientiert (Abb. 41). Die magnetische Einheitszelle ist identisch mit der kristallographischen. Wegen der Überlagerung der tetragonal entarteten magnetischen Reflexe hkl und khl im Pulverdiffraktogramm ist eine Unterscheidung der beiden Achsen a oder b nicht möglich.

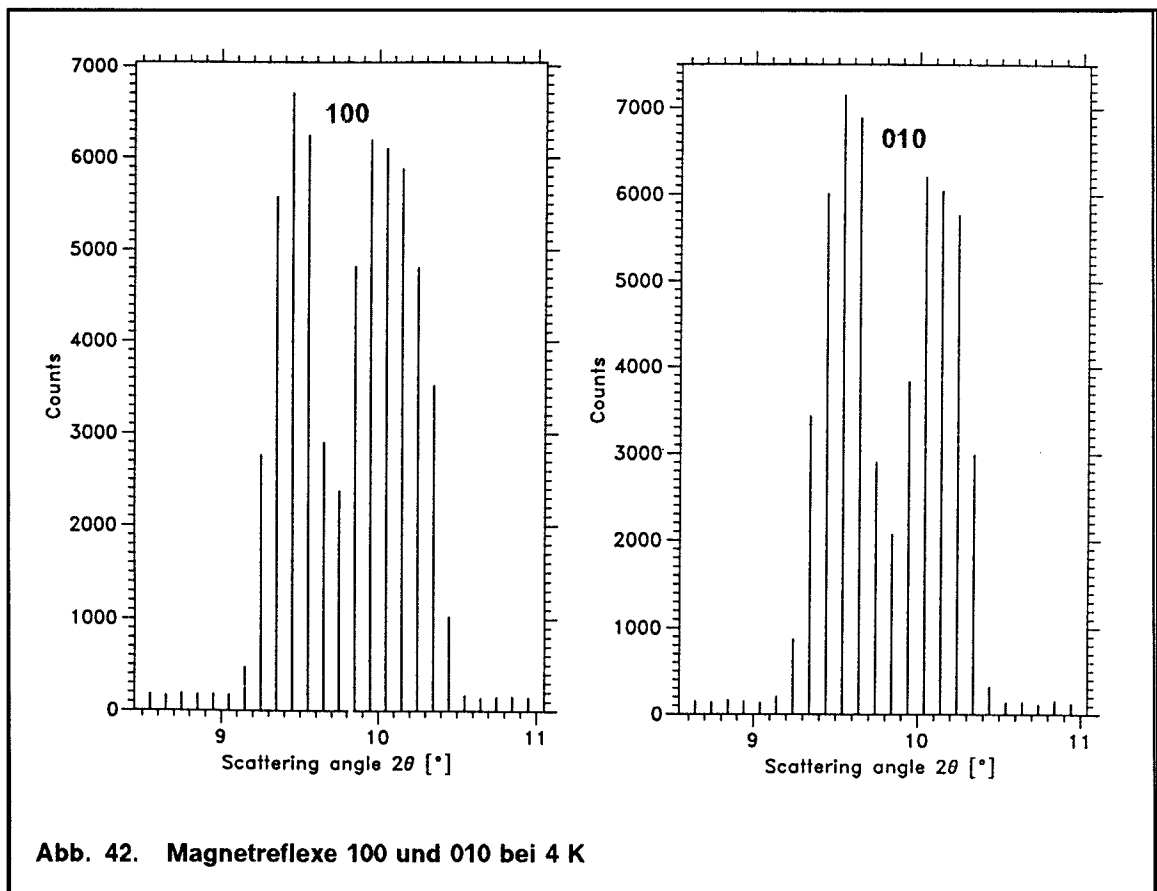
Zur Klärung der Momentorientierung wurden bei der jetzt durchgeführten Einkristallmessung auf der Tieftemperatur-Eulerwiege die reinen Magnetreflexe 100 und 010 ausgewählt, von denen aufgrund der Modellrechnung ein Reflex keine Intensität haben darf. Die Intensität der Magnetstreuung wird bestimmt durch diejenige Komponente des magnetischen Moments, die in der reflektierenden Netzebene (d.h. senkrecht zum Streuvektor) liegt. Angenommen, das magnetische Moment liegt parallel zur a-Achse, dann liegt es vollständig in der Netzebene (100) und der zugehörige Reflex 100 hat maximale Intensität. Gleichzeitig liegt das magnetische Moment senkrecht zur b-Achse, so daß keine Komponente in der Netzebene (010) liegt und der Reflex 010 keine Intensität haben kann. Analoge Betrachtungen können für den Fall angestellt werden, daß das magnetische Moment parallel zur b-Achse liegt. In jedem Fall darf entweder der Reflex 100 oder der Reflex 010 keine Intensität haben. Die Messungen ergeben aber etwa gleich große Intensitäten beider Reflexe (Abb. 42). Die Diskrepanz zwischen erwarteten und beobachteten Peakintensitäten kann interpretiert werden als Existenz einer magnetischen Domänenstruktur, d.h. es gibt verschiedene Bereiche, in denen die antiferromagnetische Spinorientierung um einen Winkel von 90° in der a,b-Ebene gegeneinander verdreht sind. Äquivalent dazu ist die Aussage, daß die mag-

netischen Momente in einigen Bereichen parallel zur a-Achse, in anderen parallel zur b-Achse liegen. Abb. 43 zeigt ein Modell von zwei Domänen unter Fortlassung der Domänenwände. Über die Anzahl der Domänen im Realeinkristall kann keine Aussage gemacht werden. Die etwa gleich große Intensität der reinen Magnetreflexe 100 und 010 läßt auf eine etwa gleich große Verteilung der magnetischen Momente längs der a- und der b-Achse schließen.



Mit dieser Messung konnte die Domänenstruktur des TbB_4 -Einkristalls bestätigt werden, wie sie von Gianduzzo, Georges, Chevalier, Etourneau, Hagenmuller, Will & Schäfer (1981) und von Etourneau, Chevalier, Gianduzzo, Will & Schäfer (1982) aufgrund von Magnetisierungsmessungen in Abhängigkeit von äußeren Magnetfeldern vorhergesagt wurde.

Da eine Korrektur der Sekundär-Extinktion für die Einkristallmessung nicht möglich war, konnte keine Bestimmung des magnetischen Moments erfolgen. Der Wert aus der Pulvermessung (Elf, Schäfer, Will & Etourneau, 1981) von $7.7(2) \mu_B/\text{Tb}$ wurde von McCarthy (1981) mit einem Moment von $8.00(5) \mu_B/\text{Tb}$ bestätigt.



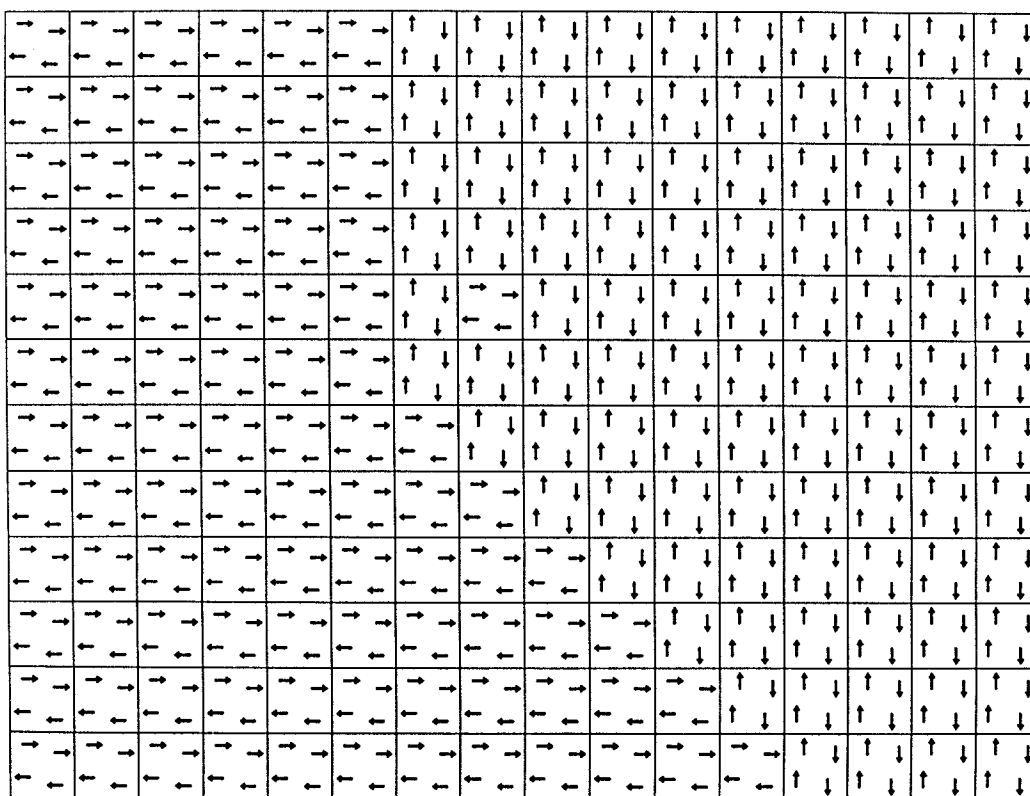


Abb. 43. Domänenstruktur von TbB_4 : Zur Vereinfachung sind die Domänenwände weggelassen.

9.0 Texturuntersuchungen an TbAg

Die Texturanalyse mit Neutronenbeugung hat in den letzten Jahren erheblich an Bedeutung gewonnen. Wegen der i.a. schwachen Absorption der Neutronen lassen sich Proben mit einem Volumen von einigen cm^3 und mit Kristallitgrößen von einigen μm vermessen. Darüberhinaus erlaubt die Neutronendiffraktion die simultane Untersuchung kristallographischer und magnetischer Texturen (Will, Höfler & Schäfer, 1986).

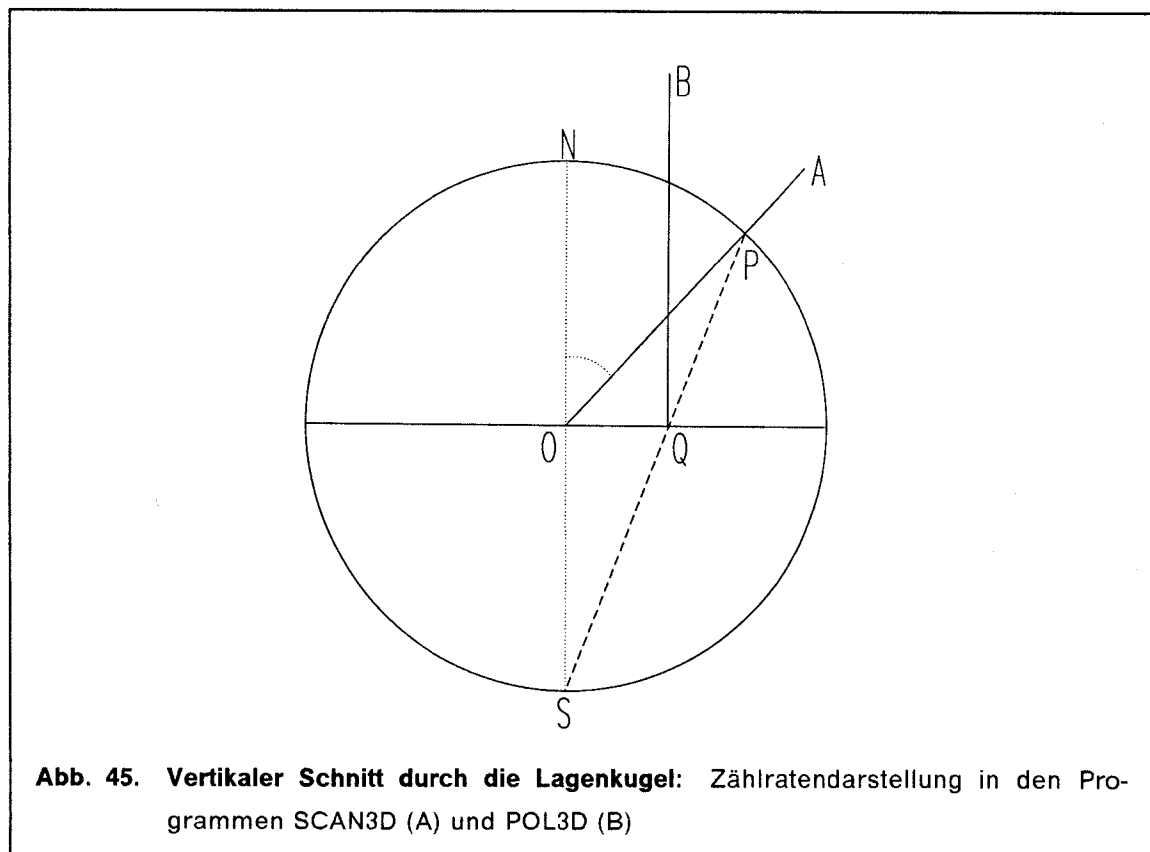
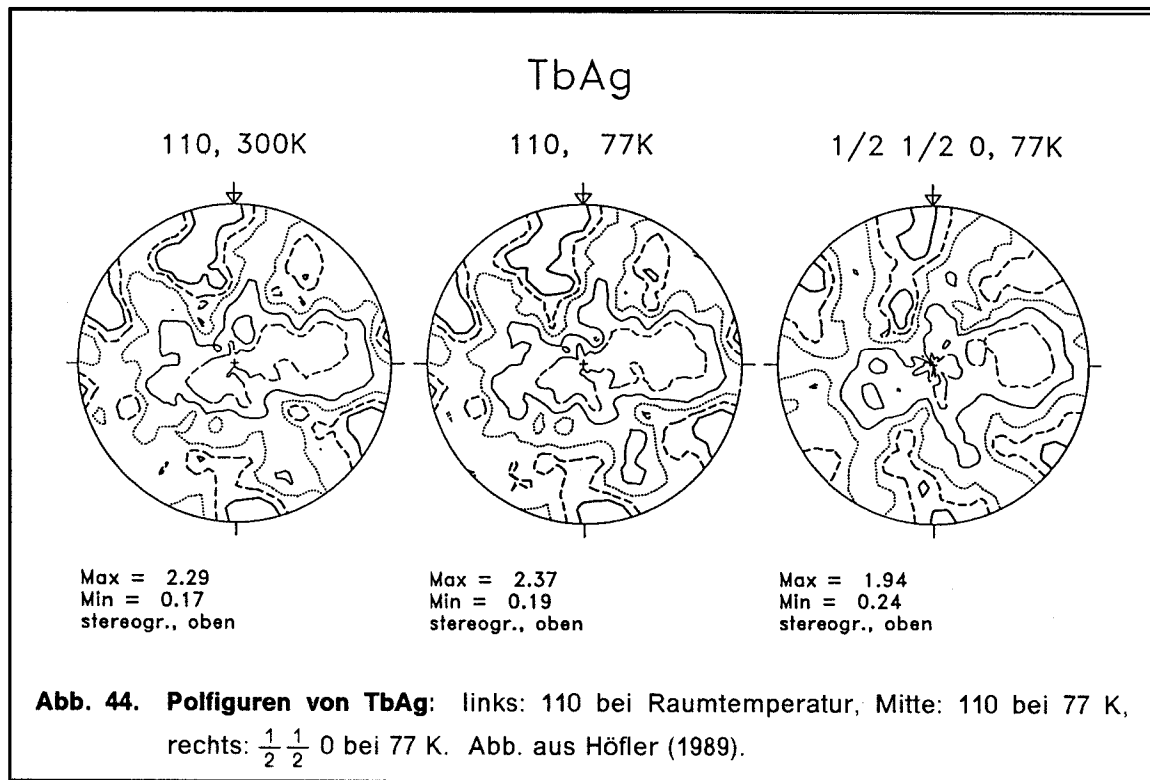
Da die neue Tieftemperatur-Eulerwiege praktisch keinerlei Winkeleinschränkungen unterliegt, ist sie in hervorragender Weise geeignet, die Texturanalyse auch im Tieftemperaturbereich bis 4.2 K, bei Abpumpen des Heliumabgases bis 1.2 K zu ermöglichen. Als erste Messung wurden Polfiguren einer TbAg-Bulkprobe¹ aufgenommen.

Diese Substanz kristallisiert bei Raumtemperatur isostrukturell mit CsCl in der kubischen Raumgruppe $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ mit einer Formeleinheit pro Einheitszelle (Tab. 8). Die magnetischen Momente des Terbioms ordnen bei tiefen Temperaturen antiferromagnetisch (Cable, Koehler & Wollan, 1964). Die tetragonale Elementarzelle der Magnetstruktur ergibt sich aus der kubischen Elementarzelle der Kristallstruktur durch Verdoppelung der Gitterkonstanten a .

Atome	Zähligkeit	Wyckoff-Notation	Punkt-Symmetrie	Position
Tb	1	a	$\text{m}\bar{3}\text{m}$	0, 0, 0
Ag	1	b	$\text{m}\bar{3}\text{m}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

Tab. 8. Strukturdaten von TbAg: Symmetrieangaben nach den neuen "International Tables for Crystallography (1987)".

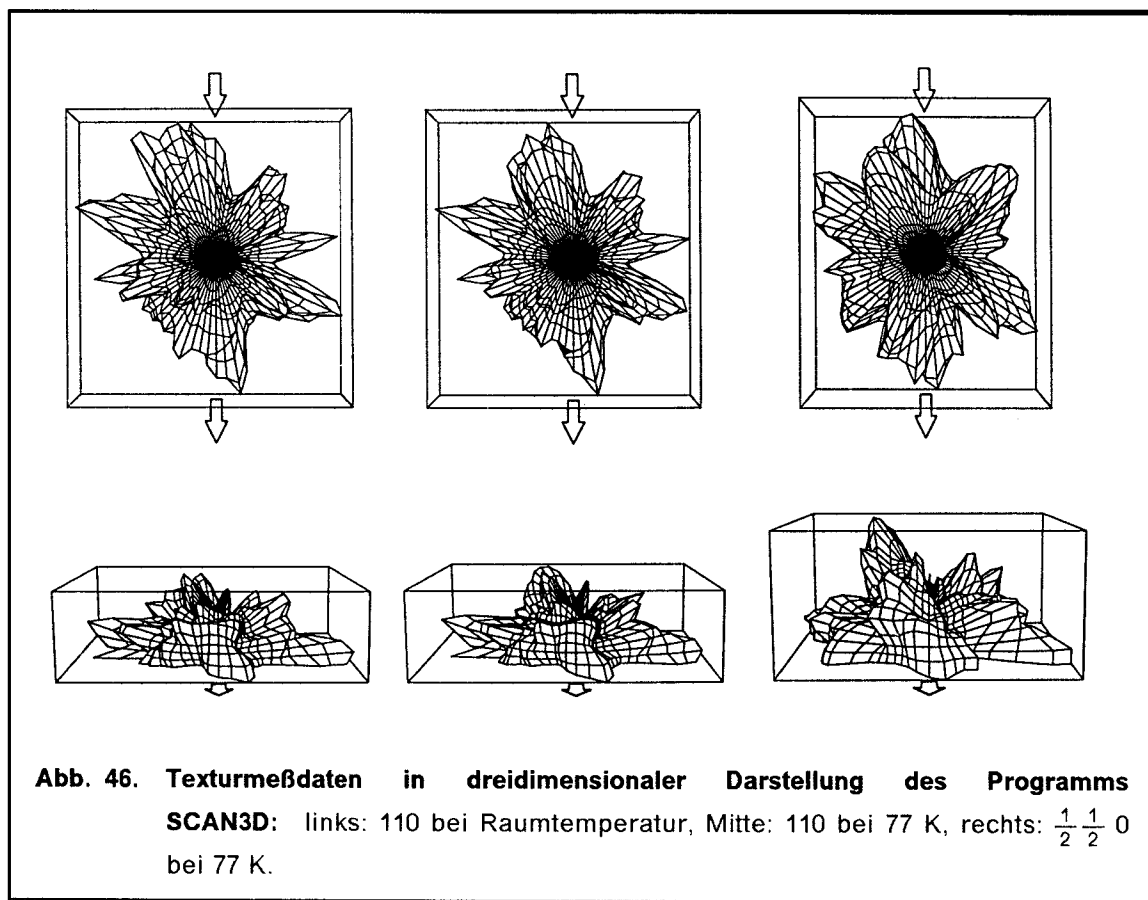
¹ Diese Probe wurde von Dr. H. Maletta, Institut für Festkörperforschung in der KFA Jülich, zur Verfügung gestellt.



In Abb. 44 sind die Polfiguren des Kernreflexes 110 bei Raumtemperatur und bei 77 K der Polfigur des Magnetreflexes $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ bei 77 K gegenübergestellt.

Für den ungeübten Betrachter sind Polfigurbilder aufgrund ihrer hohen Abstraktion oft nur schwer interpretierbar. Deshalb wurde versucht, mit Hilfe von zwei Graphikprogrammen die gemessenen Texturdaten dreidimensional darzustellen. Anhand eines vertikalen Schnittes durch die Lagenkugel (Abb. 45) werden die unterschiedlichen Darstellungsweisen der beiden Programme erläutert:

Im Programm SCAN3D werden die normierten Zählraten als Radiusvektoren aufgefaßt in Abhängigkeit von den zugehörigen Winkeln ϕ und χ . Die Länge der Radiusvektoren ist proportional zur Zählrate. Geplottet wird ein Netz, das die Endpunkte dieser Radiusvektoren verbindet. Jeder Meßpunkt wird eindeutig und unmittelbar dargestellt, während bei der Polfigur die vermittelte Information abhängig ist von der gewählten Anzahl der Linien. Im Falle einer

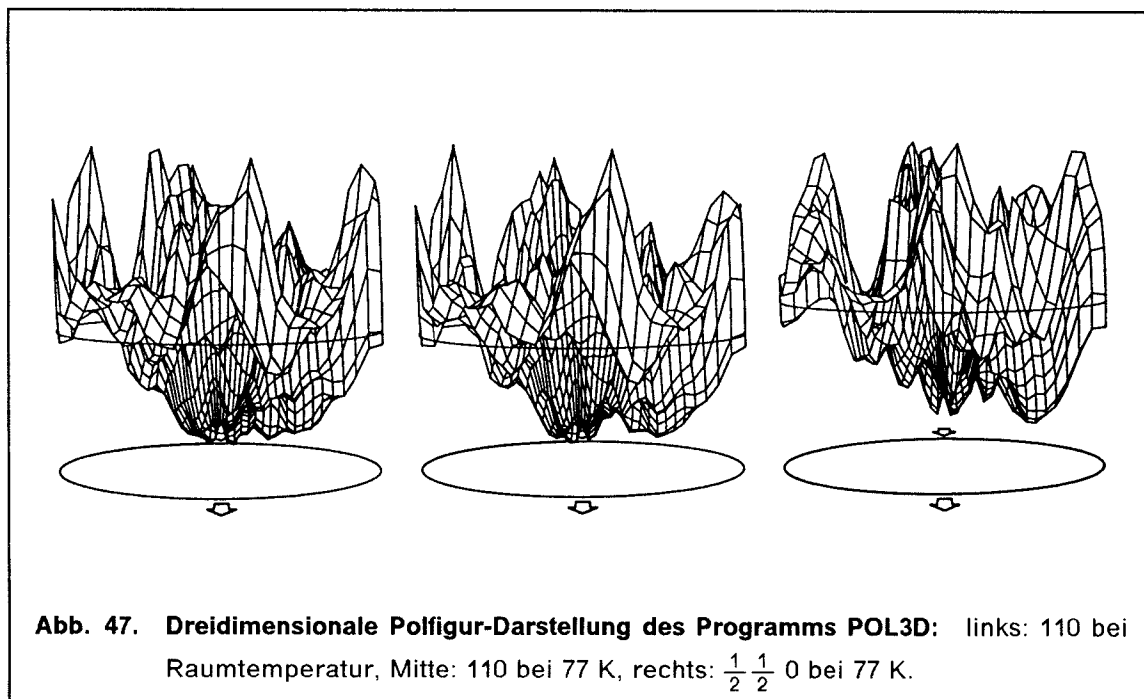


ungeregelten Probe plottet das Programm SCAN3D eine Halbkugel, weil die Probe beim Meßvorgang halbkugelförmig abgetastet wird und die Zählraten konstant sind. Abb. 46 zeigt die zu Abb. 44 korrespondierenden Reflexe in dieser dreidimensionalen Darstellung.

Polfiguren werden mittels der stereographischen Projektion erzeugt. Jeder Pol P wird in die Horizontalebene auf den Punkt Q projiziert (Abb. 45). Das Programm POL3D erzeugt in diesem Punkt einen vertikalen Vektor B mit einer zur normierten Zählrate proportionalen Länge. Über die Endpunkte dieser Vektoren wird ein Netz gelegt, das als dreidimensionale Darstellung einer Polfigur aufgefaßt werden kann. Eine texturlose Probe wird durch einen Zylinder dargestellt. Abb. 47 zeigt dieselben Texturdaten von TbAg als dreidimensionale Polfigur.

Die Vorzüge dieser beiden Graphikprogramme kommen insbesondere bei der interaktiven Arbeit am Bildschirm zur Geltung. Jedes Bild kann um beliebige Winkel gedreht und gekippt werden.

Aus allen Darstellungsarten ist ersichtlich, daß die Orientierungsverteilung des Kernreflexes 110 praktisch unabhängig von der Temperatur ist. Der Kern-



reflex 110 und der Magnetreflex $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ entstehen durch Neutronenbeugung an den gleichen Netzebenen. Trotzdem ist beim Magnetreflex eine signifikante Zunahme der Vorzugsorientierung in vertikaler Richtung zu beobachten, wie insbesondere durch das Programm SCAN3D verdeutlicht wird (Abb. 46, rechts). Die Pfeile geben die Richtung des Neutronen-Primärstrahles an.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist nicht die konkrete Auswertung von Polfiguraufnahmen und deren Interpretation, sondern der Nachweis, daß die Tieftemperatur-Eulerwiege für Texturanalysen im Tieftemperaturbereich geeignet ist. Zu speziellen Fragen der Probenproblematik und der Texturanalyse einschließlich des Meßvorgangs und der Datenauswertung wird auf die Dissertation von S. Höfler (1989) verwiesen.

10.0 Literaturverzeichnis

Arndt, U.W. & Willis, B.T.M. (1966).

Single crystal diffractometry.

Cambridge: University Press.

Bacon, G.E. (1975).

Neutron diffraction, 3rd ed..

Oxford: Clarendon Press.

Becker, P.J. & Coppens, P. (1974).

Extinction within the Limit of Validity of the Darwin Transfer Equations.

I. General Formalisms for Primary and Secondary Extinction and Their Application to Spherical Crystals.

Acta Cryst. A30, 129-147.

Berrada, A., Mercurio, J.P., Chevalier, B., Etourneau, J., Hagenmuller, P., Lalanne, M., Gianduzzo, J.C. & Georges, R.(1976).

Synthèse, cristallogénèse, propriétés magnétiques et effets magnéto-strictifs spontanés de quelques tetraborures de terres rares.

Mater. Res. Bull. 11, 1519-1526.

Buschow, K.H.J. (1977).

Magnetic properties of borides.

in: Matkovich, V.I. (ed.).

Boron and Refractory Borides.

Berlin, Heidelberg, New York: Springer.

Buschow, K.H.J. & Creighton, J.H.N. (1972).

Magnetic properties of rare earth tetraborides.

J. Chem. Phys. 57, 3910-3914.

Cable, J.W., Koehler, W.C. & Wollan, E.O. (1964).

Magnetic Order in Rare-Earth Intermetallic Compounds.

Phys. Rev. 136, A240-A242.

Chatzipetros, J., Dujka, B., Elf, F. & Will, G. (1987).

Low-temperature goniometer for X-ray and neutron diffractometry.

United States Patent 4,644,761.

Cooke, A.H., Ellis, C.F., Gehring, K.A., Leask, M.J., Martin, D.M., Wanklyn, B.M., Wells, M.R. & White, R.L. (1970).

Observation of a magnetically controllable Jahn Teller distortion in dysprosium vanadate at low temperatures.

Solid State Commun. 8, 689-692.

Cooper, M.J. & Rouse, K.D. (1970).

Extinction in X-Ray and Neutron Diffraction.

Acta Cryst. A26, 214-223.

Elf, F., Schäfer, W. & Will, G. (1984).

A Novel Low Temperature Eulerian Cradle.

Acta Cryst. A40, C372.

Elf, F., Schäfer, W. & Will, G. (1985).

Eine neue Vollkreiseulerwiege für Tieftemperaturmessungen.

Z. Krist. 170, 39-41.

Elf, F., Schäfer, W., Will, G. & Etourneau J. (1981).

The Antiferromagnetic Structure of TbB_4 .

Solid State Communications 40, 579-581.

Elf, F., Will, G., Chatzipetros, J. & Dujka, B. (1984).

Full-circle Eulerian cradle for low temperature neutron investigation.

Revue Phys. Appl. 19, 793-794.

Elliott, R.J., Gehring, G.A., Malozemoff, A.P., Smith, S.R.P., Staude, W.S. & Tye R.N. (1971).

Theory of co-operative Jahn-Teller distortions in DyVO_4 and TbVO_4 .

J. Phys. C: Solid State Phys. 4, L179-184.

Engel, D.W. (1984).

Private Mitteilung.

Etourneau, J. (1985).

Critical survey of rare-earth borides: Occurrence, crystal chemistry and physical properties.

J. of the Less-Common Metals 110, 267-281.

Etourneau, J., Chevalier, B., Gianduzzo, J.C., Will, G. & Schäfer, W. (1982).

Magnetic properties of some single crystal rare earth tetraborides.

in: McCarthy, G.J., Silber, H.B. & Rhyne, J.J. (eds.).

The Rare Earths in Modern Science and Technology, Vol. 3, 423-426.

New York, London: Plenum Press.

Etourneau, J., Mercurio, J.P., Berrada, A., Hagenmuller, P., Georges, R., Bourezg, R. & Gianduzzo, J.C. (1979).

The magnetic and electrical properties of some rare earth tetraborides.

J. of the Less-Common Metals 67, 531-539.

Fisk, Z., Maple, M.B., Johnston, D.C. & Woolf, L.D. (1981).

Multiple phase transitions in rare earth tetraborides at low temperature.

Solid State Commun. 39, 1189-1192.

Frey, H. & Haefer, R. (1981).

Tieftemperaturtechnologie.

Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH.

Furnas, Th.C. & Harker, D. (1955).

Apparatus for Measuring Complete Single-Crystal X-Ray Diffraction Data by Means of a Geiger Counter Diffractometer.

Review of Scient. Instrum. 26, 449-453.

Goedkoop, J.A., Hvoslef, J. & Zivadinovic, M. (1959).

Spin orientation and extinction in ferrimagnetic $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ by neutron diffraction.

Acta Cryst. 12, 476-477.

Gianduzzo, J.C., Georges, R., Chevalier, B., Etourneau, J., Hagenmuller, P., Will, G. & Schäfer, W. (1981).

Anisotropy and magnetic phase transitions in the rare earth tetraborides TbB₄, HoB₄ and ErB₄.

J. of the Less-Common Metals 82, 29-35.

Hamilton, W.C. (1963).

Secondary Extinction Corrections for Cylindrical Crystals.

Acta Cryst. 16, 609-611.

Hamilton, W.C. (1958).

Extinction Effects in Neutron Scattering from Single Magnetic Crystals.

Acta Cryst. 11, 585-594.

Hamilton, W.C. (1957).

The Effect of Crystal Shape and Setting on Secondary Extinction.

Acta Cryst. 10, 629-634.

Heiba, Z. (1986).

Low temperature x-ray diffraction analysis of the lattice distortion and the structure of crystals in connection with magnetic ordering.

Cairo: thesis, Ain Shams University.

Heiba, Z., Schäfer, W., Jansen, E. & Will, G. (1986).

Low-temperature structural phase transitions of TbB₄ and ErB₄ studied by high resolution X-ray diffraction and profile analysis.

J. Phys. Chem. Solids 47, 651-658.

Höfler, S. (1989).

Texturanalyse an Metallen und Mineralen und Bestimmung von Meteorit-Mikrostrukturen mit Neutronenbeugung.

Jülich: Dissertation Univ. Bonn.

International Tables for Crystallography (1987).

Vol. A, Space-Group Symmetry.

Hahn, Th. (ed.).

Dordrecht, Boston, Lancaster, Tokyo: D. Reidel Publishing Company

International Tables for X-ray Crystallography (1972).

Vol. II, Mathematical Tables.

Kasper, J.S. & Lonsdale, K. (eds.).

Birmingham: The Kynoch Press.

Jansen, E., Schäfer, W. & Will, G. (1988).

Profile Fitting and the Two-Stage Method in Neutron Powder Diffractometry for Structure and Texture Analysis.

J. Appl. Cryst. 21, 228-239.

Johnson, N.L. (1949).

Systems of frequency curves generated by methods of translation.

Biometrika 36, 149-176.

Kato, N. (1980).

On Extinction.

IV. Integrated Intensities in Secondary-Extinction Theory.

Acta Cryst. A36, 171-177.

Keller, E. (1986).

SCHAKAL 86 - A FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models.

Freiburg: Kristallographisches Institut der Universität.

Killean, R.C.G, Lawrence, J.L. & Sharma, V.C. (1972).

Extinction in Lithium Fluoride - A Comment on Zachariasen's Theory of Extinction.

Acta Cryst. A28, 405-407.

Klug, H.P. & Alexander, L.E. (1974).

X-ray diffraction procedures.
New York: John Wiley & Sons.

Ladell, J. & Spielberg, N. (1966).

Theory of the Measurement of Integrated Intensities Obtained with Single-Crystal Counter Diffractometers.
Acta Cryst. 21, 103-118.

Lawrence, J.L. (1972).

Extinction in a Large Crystal of Lithium Fluoride.
Acta Cryst. A28, 400-404.

Ludewig, J. (1969).

Debye-Waller Factor and Anomalous Absorption (Ge; 293-5°K).
Acta Cryst. A25, 116-118.

McCarthy, C.M. (1981).

Low temperature phase transitions and magnetic structures of some rare earth borides.
Columbia: Ph.D. thesis, University of Missouri.

McCarthy, C.M., Thompson, C.W., Ross, F.K. & Fisk, Z. (1982).

Structure and magnetic properties of TbB₄.
AIP Conf. Proc., No 89, 327-329.

McDonald, P.C. (1973).

Magnetoresistance of the cryogenic linear temperature sensor in the range 4.2 to 300 K.
Cryogenics 13, 367-368.

Merz, P. (1988).

Private Mitteilung.

Mughabghab, S.F. & Garber, D.I. (1973).

Neutron Cross Sections Vol. I,
Resonance Parameters. BNL 325, 3rd ed..
Upton, N.Y.: Brookhaven National Laboratory.

Nelmes, R.J. (1980).

Anisotropy in Thermal Motion and in Secondary Extinction.
Acta Cryst. A36, 641-653.

Oatley, S. & French, S. (1982).

A Profile-Fitting Method for the Analysis of Diffractometer Intensity Data.
Acta Cryst. A38, 537-549.

Olekhovich, N.M., Markovich, V.L. & Olekhovich, A.I. (1980).

On Formalism of Extinction Correction within the Validity Limits of the
Mosaic Model.
Acta Cryst. A36, 989-996.

Rollett, J.S. (1970).

Least-Squares Procedures in Crystal Structure Analysis.
in: Ahmed, F.R. (ed.).
Crystallographic Computing.
Copenhagen: Munksgaard.

Rietveld, H.M. (1967).

Lines profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement.
Acta Cryst. 22, 151-152.

Rietveld, H.M. (1969).

A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures.
J. Appl. Cryst. 2, 65-71.

Sabine, T.M. (1988).

A Reconciliation of Extinction Theory.
Acta Cryst. A44, 368-373.

Schäfer, W., Will, G. & Buschow, K.H.J. (1976).

The symmetries of magnetic structures in rare earth tetraborides.
J. Magn. Magn. Mater. 3, 61-66.

Sivardière, J. & Blume, M. (1972).

Dipolar and Quadrupolar Ordering in $S = 3/2$ Ising Systems.
Phys. Rev. B5, 1126-1134.

Spear, K.E. (1976).

Phase behavior and related properties of rare earth borides.
in: Alper, A.M. (ed.).
Phase Diagrams: Materials Science and Technology, Vol. IV.
New York, San Francisco, London: Academic Press.

Squires, G.L. (1951).

Multi-oscillator process in the scattering of neutrons by crystals.
Proc. R. Soc. A212, 192-206.

Taylor, A. & Sinclair, H. (1945).

The influence of absorption on the shapes and positions of lines in Debye-Scherrer powder photographs.
Proc. Phys. Soc. 57, 108-125.

Wenk, H.-R. (ed.) (1985).

Preferred Orientation in Deformed Metals and Rocks:
An Introduction to Modern Texture Analysis.
Orlando: Academic Press, Inc..

Wertheim, G.K., Butler, M.A., West, K.W. & Buchanan, D.N.E. (1974).

Determination of the Gaussian and Lorentzian content of experimental line shapes.
Rev. Sci. Instrum. 45, 1369-1371.

Wigley, D.A. (1971).

Mechanical properties of materials at low temperatures.
New York, London: Plenum Press.

Will, G. (1974).

Elementares Bor und Metall-Bor-Verbindungen.
Chemiker-Zeitung 98, 471-479.

Will, G., Göbel H., Sampson, C.F. & Forsyth, J.B. (1972).

Crystallographic distortion in TbVO_4 at 32°K.
Phys. Lett. 38A, 207-208.

Will, G., Höfler, S. & Schäfer, W. (1986).

Application of neutron diffraction in texture analysis.
Physica 136 B, 473-476.

Will, G. Jansen, E. & Schäfer, W. (1983).

POWLS-80. Program for calculation and refinement of powder diffraction data.
Report Jül-1867. KFA Jülich.

Will, G. & Schäfer, W. (1971).

The magnetic structure of antiferromagnetic DyVO_4 .
J. Phys. C: Solid State Phys. 4, 811-819.

Will, G., Schäfer, W., Pfeiffer, F., Elf, F. & Etourneau, J. (1981).

Neutron Diffraction Studies of TbB_4 and ErB_4 .
J. of the Less-Common Metals 82, 349-355.

Will, G., Schäfer, Scharenberg, W. & Göbel, H. (1971).

Magnetische Strukturen und Phasenübergänge in DyVO_4 , DyAsO_4 und DyPO_4 .
Z. für angew. Physik 32, 122-127.

Willis, B. (1961).

Use of a two-circle device to obtain three-dimensional neutron diffraction data.
J. Appl. Cryst. 14, 90-91.

Young, R.A. & Wiles, D.B. (1982).

Profile Shape Functions in Rietveld Refinements.

J. Appl. Cryst. 15, 430-438.

Zachariasen, W.H. (1967).

A General Theory of X-Ray Diffraction in Crystals.

Acta Cryst. 23, 558-564.

Zachariasen, W.H. (1963).

The Secondary Extinction Correction.

Acta Cryst. 16, 1139-1144.

1.0 Danksagung

Dem Institutsleiter, Herrn Prof. Dr. G. Will, danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und für die intensiven Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. H. Zimmermann danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. W. Schäfer, dem Leiter der Außenstelle des Mineralogischen Instituts in der Kernforschungsanlage Jülich, für seine zahlreichen Ratschläge und zur Verfügung gestellten Erfahrungen sowie für sein reges Interesse am Fortgang der Arbeit.

Frau S. Höfler und Herrn E. Jansen danke ich für die kollegiale Zusammenarbeit und die vielen freundlichen Hilfestellungen, Herrn R. Skowronek für die umfangreiche technische Unterstützung bei der Durchführung der Experimente, die auch an Sonn- und Feiertagen notwendig war.

Den Herren J. Chatzipetros und B. Dujka mit ihren Mitarbeitern von der Hauptwerkstatt der KFA Jülich möchte ich meinen Dank aussprechen für den Bau der Tieftemperatur-Eulerwiege und die Modifikation des Kryostaten.

Dem Bundesminister für Forschung und Technologie (BMFT) sei gedankt für die Bereitstellung der finanziellen Mittel.

