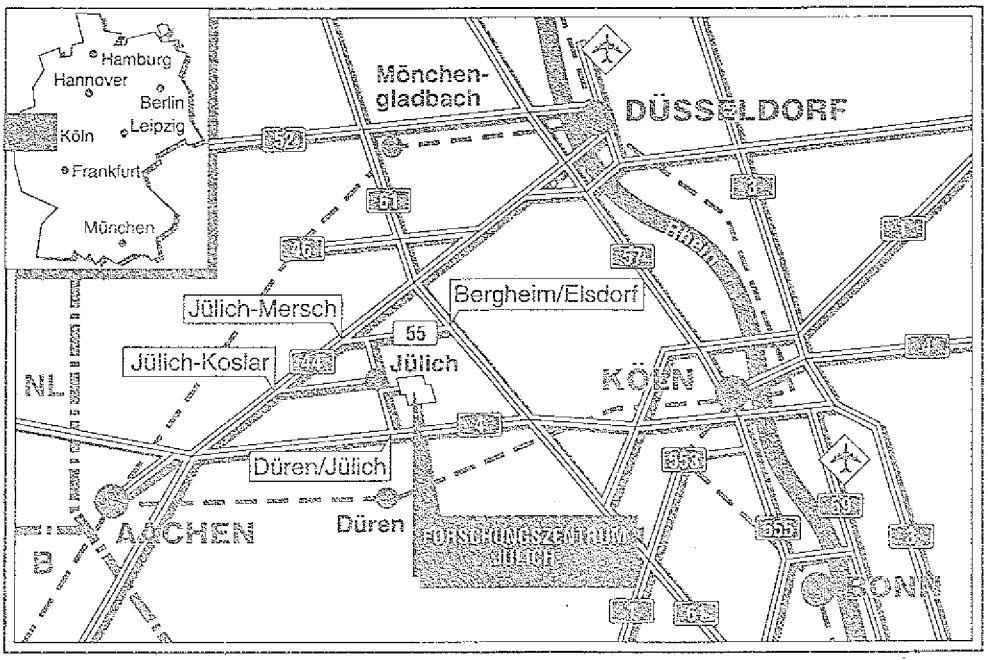
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH KFA

Institut für Festkörperforschung

Texturanalyse mit Neutronenbeugung an geologisch-mineralogischen Mehrphasen-Proben unter Einsatz eines ortsauflösenden Detektors und der Profilanalyse

Peter L. Merz



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2443
ISSN 0366-0885
Institut für Festkörperforschung Jül-2443
D 5 (Diss. Universität Bonn)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Texturanalyse mit Neutronenbeugung an geologisch-mineralogischen Mehrphasen-Proben unter Einsatz eines ortsauflösenden Detektors und der Profilanalyse

Peter L. Merz

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung

Die Textur eines polykristallinen Materials wird durch die Orientierungsverteilungsfunktion (ODF = orientation distribution function) der Kristallite im Material definiert. Sie ist die wichtigste Einflußgröße, die die Anisotropie der physikalischen und chemischen Materialeigenschaften bestimmt. Andererseits ist es möglich, über die Textur Rückschlüsse auf die Entstehungs- und Verformungs-Geschichte des Materials zu ziehen. Diese Gründe machen die Texturanalyse und die Erforschung texturbildender Prozesse zu einem wichtigen Gebiet der Material- und Geowissenschaften.

Die Textur ist eine Häufigkeitsverteilung, die von drei Orientierungsparametern abhängt. Da die 3-dimensionale ODF nicht direkt gemessen werden kann, wird diese gewöhnlich von 2-dimensionalen Funktionen, nämlich Polfiguren und inversen Polfiguren, abgeleitet. Das am häufigsten eingesetzte Verfahren zur experimentellen Ermittlung quantitativer Polfiguren ist die Röntgenbeugung und die Mikroskopie mit dem Universal-Drehtisch, während die Neutronenbeugung bislang nur an wenigen Orten eingesetzt werden kann. Die Neutronenbeugung bietet wegen der i.a. geringen Absorption durch Materie grundlegende Vorteile bei der Texturanalyse. So ist es möglich, die globale Textur von größeren mehrphasigen und grobkörnigen Proben wie z.B. Gesteinen und Erzen zu bestimmen.

Bei der herkömmlichen Meßmethode mit einem Zählrohr können nur freistehende, nicht überlappte Reflexe gemessen werden. In Proben, die mehrere und/oder niedersymmetrische Phasen beinhalten, besteht das Beugungsdiagramm aus einer großen Anzahl von Reflexen, die i.a. stark überlappt sind. Zur erfolgreichen Texturanalyse solcher Proben müssen zwei Anforderungen erfüllt werden :

1) Es muß ein größerer Bereich des Beugungsdiagrammes gemessen werden, um das gesamte Profil eines Reflexes oder einer Gruppe von Reflexen zu messen und nicht nur das Reflex-Maximum.

2) Die überlappten Reflexe müssen getrennt oder entfaltet werden.

Die erste Anforderung wird z.B. durch einen ortsauflösenden Detektor erfüllt. Die zweite kann mit Hilfe der mathematischen Routinen der Reflex-Profilanalyse ausgeführt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Vierkreisdiffraktometer NANCY der Universität Bonn am Forschungsreaktor FRJ2 in der KFA Jülich mit einem linearen ortsauflösenden Szintillations-Detektor JULIOS ausgestattet. Zur Auswertung der bei einer Polfigurmessung anfallenden Diffraktogramme wurden benutzerfreundliche Profilanalyse- und andere Auswerte-Programme auf dem PC entwickelt. Der Ablauf der Auswertung wurde weitestgehend automatisiert, sodaß nur noch wenige interaktive Schritte erforderlich sind. Gewöhnlich beträgt die Meßzeit einer Probe zwei bis drei Tage. In Abhängigkeit von den Phasenbeständen der untersuchten Probe fallen dabei bis zu 35 Polfiguren an. Die Auswertung der bis zu 900 Diffraktogramme mit Hilfe der automatisch ablaufenden Profilanayse-Programme dauert auf einem 20 MHz PC 386 zwischen 30 und 100 Minuten. Durch ein Umform-Programm werden aus den so erhaltenen Intensitäts-Daten Polfigur-Dateien erstellt.

Die hier vorgestellten Texturanalysen von Kupferkies-Erzen standen im Zusammenhang mit geologischen Fragestellungen.

2. Grundlagen zur Texturanalyse, Neutronenbeugung und ortsauflösenden Meßtechnik

2.1 Was ist Textur ?

Textur wird in den Materialwissenschaften als die Orientierungsverteilung der Kristallite in einem polykristallinen Körper definiert (Bunge 1982a). Durch die Vorzugsorientierung von Kristalliten werden bestimmte physikalische und chemische Eigenschaften wie z.B. Korrosion, Elastizität und Leitfähigkeit einer polykristallinen Probe verändert.

In den Materialwissenschaften nutzt man die Änderung der Anisotropie der Materialeigenschaften durch Formgebungsprozesse gezielt aus, um so Werkstoffe mit definierten Eigenschaften herzustellen (Bunge 1985), da die Änderung der Textur mit der Intensität der Verformung einhergeht. Auch durch gerichtete Kristallisation können Vorzugsorientierungen der Kristallite hervorgerufen werden.

In den Geowissenschaften ist man bemüht, durch Bestimmung der Vorzugsorientierungen der Minerale Rückschlüsse auf die Verformungsgeschichte der Gesteine als Folge von Deformationsmechanismen z.B. bei tektonischen Prozessen zu ziehen.

Eine quantitative Analyse von Vorzugsorientierungen geschieht über die Bestimmung der Orientierungsverteilungsfunktion f(g) (ODF = orientation distribution function). Betrachtet man dazu in einem Gesamtvolumen V eines Probenkörpers ein Volumenelement dV, das alle Kristallite mit einer bestimmten Orientierung g und der Abweichung dg erfaßt, so ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\frac{dV}{V} = f(g)\,dg \qquad (2.1)$$

Die kristallographische Orientierung eines einzelnen Kristalliten in einer polykristallinen Probe wird durch die Orientierung des Kristallkoordinatensystems K_c in Bezug auf das Probenkoordinatensystem K_p durch 3 unabhängige Winkelparameter $g=\{\alpha,\beta,\gamma\}$ definiert (Abb. 2.1).

Die experimentellen Methoden zur Texturbestimmung können in vier Kategorien eingeteilt werden (Bunge 1982a) :

a) Direkte Messung der Anzahl dN oder des Volumens dV von Kristalliten mit der Orientierung g innerhalb der Abweichung dg. Dies wurde bisher noch nicht durchgeführt.

b) Messen der Einzelorientierungen g(i) einschließlich entsprechender Volumina V(i) aller Kristallite der Probe unter Einsatz des Universaldrehtisches und des Transmissionsmikroskopes.

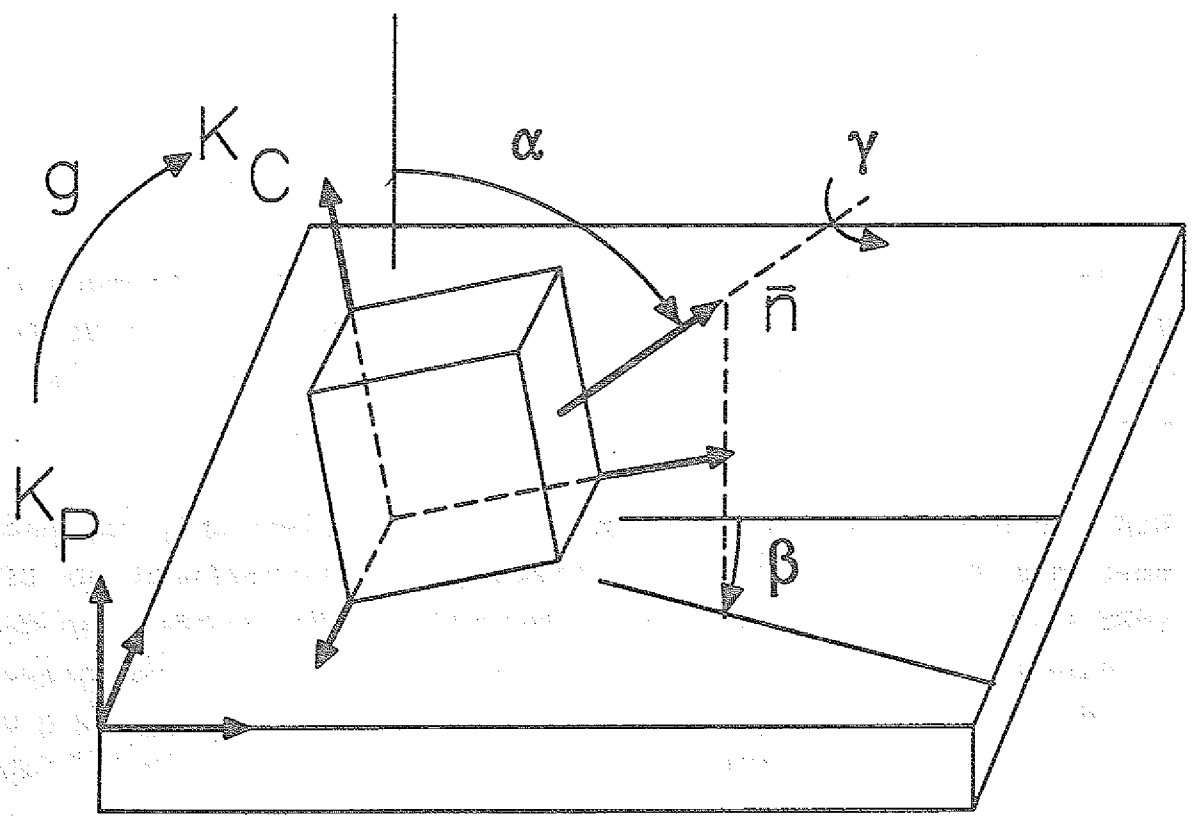


Abb. 2.1: Orientierung g des Kristallkoordinatensystems K_c in Bezug auf das Probenkoordinatensystem K_p durch die Winkel α, β der Netzebenennormalen n und des Rotationswinkels γ um n.

c) Diffraktometrische Polfigurmessung durch Röntgen-, Neutronen- und Elektronenbeugung.

d) Indirekte Bestimmung durch Messungen der anisotropen physikalischen Eigenschaften wie z.B. Schallwellen-Geschwindigkeit.

2.2 Polfigurmessungen durch Beugungsmethoden

Die gebräuchlichste Meßmethode zur Bestimmung der Kristallorientierungsverteilung ist die Polfigurmessung mit Hilfe der Röntgenbeugung. Die Neutronen- und Elektronen-Beugung gewinnen jedoch immer mehr an Bedeutung.

Bei den Beugungsmethoden wird die Probe auf einem Texturgoniometer in geeigneter Weise sukzessive um die voneinander unabhängigen Winkel α und β (Abb. 2.2) gedreht und für jede Probenorientierung g die Intensität des Bragg-Reflexes mit dem Streuwinkel $2\Theta(hkl)$ gemessen.

Die gemessene Intensität für eine bestimmte Probenorientierung, $I_{hkl}(\alpha,\beta)$, ist proportional dem Volumenanteil $dV(\alpha,\beta)$ der reflektierenden Netzebenen :

$$I_{hkl}(\alpha,\beta) = K \cdot A \cdot LP \cdot j \cdot F^2 \cdot D \cdot \frac{dV(\alpha,\beta)}{V} \qquad (2.2)$$

mit V=Gesamtvolumen der bestrahlten Probe, Volumenanteil $dV(\alpha,\beta)$, der zur Beugung beiträgt, Apparatekonstante K, Strukturfaktor $|F_{hkl}|$, Lorentz-Polarisationsfaktor LP, Absorptionsfaktor A, Verminderung der Intensität durch thermische Schwingung der Atome D, und Flächenhäufigkeitszahl $j_{(hkl)}$.

Die so erhaltene Verteilungsfunktion $P_{hkl}(\alpha,\beta)$ der (hkl)-

Normalenrichtungen wird (hkl)-Polfigur genannt. Die Poldichte $P_{hkl}(\alpha,\beta)$ ist über einen Normierungsfaktor N_{hkl} mit der an dieser Position gemessenen Intensität verknüpft :

$$I_{hkl}(\alpha,\beta) = N_{hkl} \cdot P_{hkl}(\alpha,\beta) \tag{2.3}$$

N wird nach der Formel

$$N_{hkl} = \frac{\sum_{\alpha=0}^{\pi/2} \sum_{\beta=0}^{2\pi} I_{hkl}(\alpha,\beta) \cdot \sin\alpha}{\sum_{\alpha=0}^{\pi/2} \sin\alpha} \tag{2.4}$$

berechnet.

Eine Polfigur enthält nur zwei der drei Orientierungswinkel $\{\alpha,\beta,\gamma\}$, die die Orientierung eines Kristalliten in der Probe beschreiben. Bei herkömmlichen Beugungsmethoden kann die Orientierungsverteilung um die Normalenrichtung γ nicht gemessen werden. Daher stellt eine Polfigur das Integral der ODF entlang der fehlenden dritten Koordinate γ dar; d.h. die Polfigur ist eine zweidimensionale Projektion der dreidimensionalen ODF.

$$P_{(hkl)}(\alpha,\beta) = \frac{1}{2\cdot\pi} \cdot \int_{n_{(hkl)} \parallel (\alpha,\beta)} f(g)\, d\gamma \tag{2.5}$$

Die Darstellung einer Polfigur erfolgt entweder in der stereographischen oder in der flächentreuen Projektion. In den Materialwissenschaften ist die stereographische Projektion die Üblichere. Abb. 2.3 beschreibt die Projektion der Lagenkugel auf die Projektionsebene. B ist der Durchstoßpunkt (Pol) der verlängerten Netzebenennormalen. Dieser Punkt, der

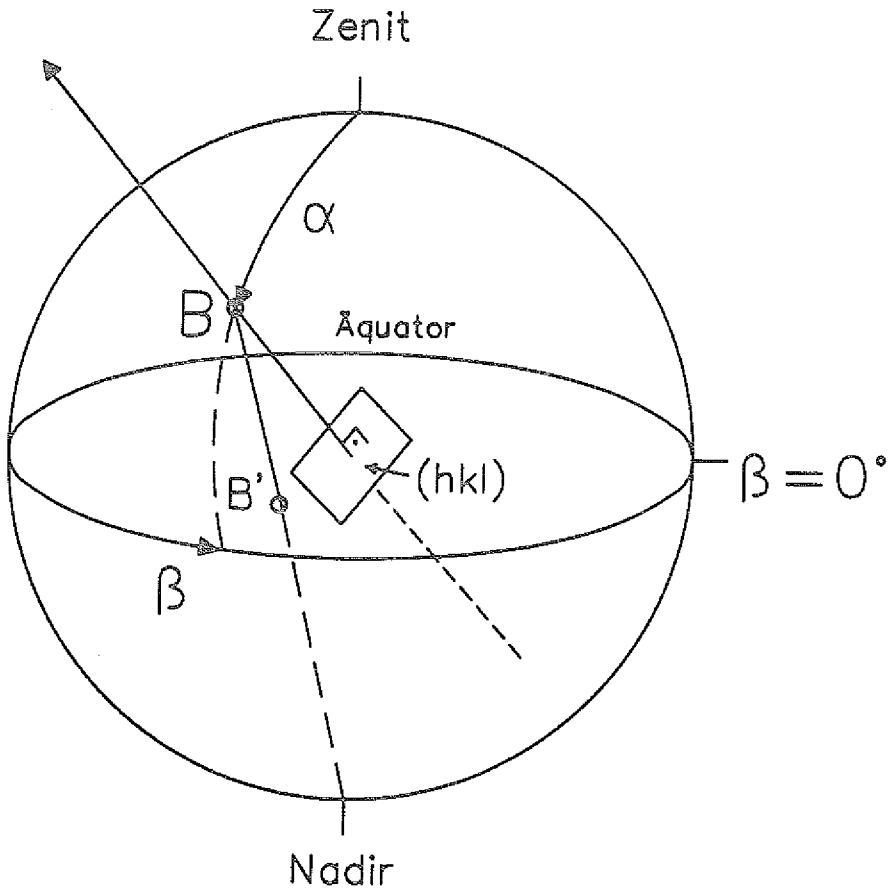


Abb.2.2: Festlegung der Orientierung einer Netzebene (hkl) durch die Winkel α und ß

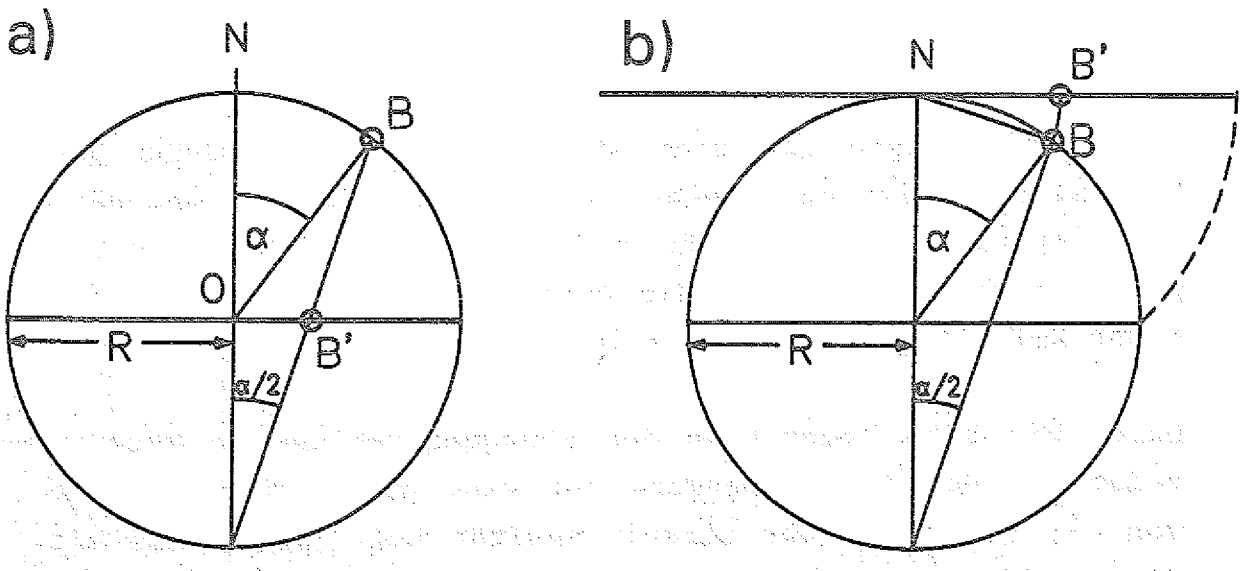


Abb. 2.3: Projektion der Lagekugel auf die Projektionsebene (jeweils fette Linie). a) stereographische b) flächentreue Projektion

durch den Polabstand α und den Azimuth ß bestimmt ist, wird auf die Äquatorebene der Lagenkugel projiziert. Jeder Projektionpunkt B' ist durch eine Poldichte charakterisiert. Zuletzt werden Linien gleicher Poldichte in die Polfigur eingezeichnet.

Die dreidimensionale ODF kann mathematisch aus mehreren zweidimensionalen Projektionen (=Polfiguren) bestimmt werden. Diese mathematischen Methoden werden Polfigur-Inversion genannt.

2.3 Texturanalyse und Neutronenbeugung

Die Neutronenbeugung als Hilfsmittel zur Texturuntersuchung wurde erstmals 1953 von Brockhouse (Brockhouse, 1953) eingesetzt; aber erst in den letzten Jahren wurde sie verstärkt für den Bereich der Geowissenschaften eingesetzt. Der für die Texturanalyse entscheidende Vorteil der Neutronenstrahlung im Vergleich zur Röntgenstrahlung ist die geringe Absorption der Neutronen durch die Materie. Dadurch stellt die Neutronenbeugung eine äußerst effektive und die Röntgenbeugung ergänzende Untersuchungsmethode zur Polfigur-Messung dar.

Die Texturanalyse ist eine statistische Beschreibung der Kristallorientierungen; daher sollten entsprechend dem Häßner-Kriterium (Häßner, Jakubowski & Wilkens, 1964) für reproduzierbare Polfiguren die Orientierungen von mindestens 10000 Kristalliten bekannt sein.

Durch die hohe Absorption der Röntgenstrahlung in Materie trägt bei der Röntgenbeugung nur eine dünne Probenschicht von ca. 50-100 μm zur Streuintensität bei. Somit kann mit dieser Strahlungsart nur die Oberflächentextur gemessen werden. Um dem Häßner-Kriterium noch genügen zu können, sollten aufgrund des geringen Röntgenstrahlenquerschnittes und des geringen erfaßten Probenvolumens nur Proben mit

Körnern von einem Durchmesser bis zu 50 μm untersucht werden.

Daneben bedingt der geringe Strahlenquerschnitt, daß nur die lokale Oberflächen-Textur gemessen werden kann. Durch den Einsatz zweidimensional oszillierender Probenhalter jedoch können größere und auch grobkörnigere Probenstücke untersucht werden (Hirsch, Burmeister, Hönen & Lücke, 1986). Mit Röntgenstrahlung können aufgrund der vom Kippwinkel χ (Abb. 3.3) abhängigen Intensitätsverfälschungen -bedingt durch Defokalisierung und Absorption- nur unvollständige Polfiguren erhalten werden. Hierbei gibt es zwei verschiedene Meßtechniken:

a) die Reflexionstechnik (Schulz, 1949), bei der die scheibenförmige Probe so auf der Eulerwiege ausgerichtet wird, daß die Probennormale parallel zur φ-Drehachse liegt, und
b) die Transmissionstechnik (Decker, Asp & Harker, 1949). Hier wird eine dünne Probendicke (50-100 μm), mit der Probennormalen parallel zur χ-Drehachse der Eulerwiege, von den Röntgenstrahlen durchstrahlt.

Mit der Transmissionstechnik wird der äußere Bereich der Polfigur und mit der Reflexionstechnik der innere abgedeckt. Durch Normierung können die beiden unvollständigen Polfiguren zu einer vollständigen zusammengefügt werden.

Im Vergleich zu Röntgenstrahlen haben die Neutronenstrahlen Querschnitte von bis zu 100*50 mm^2. Diese Tatsache und die sehr geringe Absorption der Neutronen erlauben es, Proben mit einem Volumen von mehreren cm^3 (Will, Schäfer & Merz, 1989) und somit die Textur der gesamten Probe, d.h. die Globaltextur zu messen, da alle Kristallite zur Streuung beitragen und lokale Textur-Inhomogenitäten ausgeglichen und gemittelt werden.

Die Verwendung großer Proben eröffnet die Möglichkeit zur Messung auch grobkörniger und mehrphasiger Materialien wie

z.B. Gesteine und Erze. Weiterhin ist bei der Neutronenbeugung unter Verwendung der sog. "spherical sample method" (Tobisch & Bunge, 1972), bei der die angenähert kugelförmige Probe im Neutronenstrahl gebadet wird, keine Absorptionskorrektur notwendig. Auch bei Zylindern und abgerundeten Würfeln ist die Absorptionskorrektur vernachlässigbar, solange die Abweichungen von der Kugelform klein gegenüber μd sind. Defokussierungseffekte können vernachlässigt werden, da der Neutronenstrahl für alle Orientierungen die gleiche Form behält.

Diese Strahlengeometrie und die geringe Absorption erlauben es, ohne Korrekturen im Transmissionsverfahren vollständige Polfiguren zu messen.

Im Vergleich zur Röntgentexturanalyse werden bei der Neutronentexturanalyse die Intensitäten aufgrund von Oberflächen-Inhomogenitäten und -Unebenheiten, wie sie bei inhomogenen und porösen Proben auftreten, nicht verfälscht. Ein weiterer Vorteil der Neutronenstrahlung sind die winkelunabhängigen Kernstreulängen, die es erlauben, auch höherindizierte Reflexe für die Texturmessung zu verwenden. Weiterhin zeigt das Kernstreuvermögen eine unstetige Abhängigkeit von der Ordnungszahl der Elemente, wogegen das Röntgenstreuvermögen mit der Ordnungszahl monoton zunimmt.

Aufgrund der letzt genannten Eigenschaften ergänzen sich die Röntgen- und die Neutronenbeugung in der Texturanalyse in vielen Fällen, wie z.B. am Beispiel von Calcit demonstriert wurde (Wenk, Kern, Schäfer & Will, 1984). In diesem Beispiel ist der (00.6) Reflex zu schwach in Röntgendiagrammen, jedoch in Neutronendiagrammen sehr stark. Das Gegenteil trifft zu für den (11.0) und den (20.2)-Reflex.

Die Eigenschaft der magnetischen Streuung von Neutronen, die auf Dipol-Dipol- Wechselwirkung des magnetischen Moments μ_n des Neutrons mit dem Gesamtmoment μ_j der Hüllenelektronen beruht, erlaubt es, Polfiguren von Magnetreflexen zu messen

(Elf, Schäfer, Höfler & Will, 1990). Diese Polfiguren geben Hinweise auf eine Vorzugsorientierung der magnetischen Dipole der Kristallite (Hennig,Wieser,Betzel,Feldmann & Mücklich, 1981).

Der Nachteil bei Neutronen ist der niedrige Neutronenfluß im Vergleich zur Intensität der Strahlung einer Röntgenröhre. Die Messung einer einzigen Polfigur mit dem Zählrohr und monochromatischer Neutronenstrahlung dauert mehrere Stunden.

2.4 Ortsauflösende Meßtechnik

Eine deutliche Effektivitätssteigerung bei der Polfigurmeßtechnik wird durch den Einsatz eines ortsauflösenden Detektors (PSD = position sensitive detector) erreicht.

Die wesentlichen Vorteile eines PSD für die Polfigurmessungen sind :

- gleichzeitige Messung mehrerer Reflexe und damit mehrerer Polfiguren
- Registrierung vollständiger Reflexprofile anstatt nur des Reflexmaximums
- Erhöhung der Zählstatistik
- zuverlässige Bestimmung des Untergrundes
- Erkennung überlappter Reflexe
- Möglichkeit, niedersymmetrische Proben zu untersuchen
- Texturanalyse mehrphasiger Proben
- Erfassen und Ausgleichen von Fehlern aufgrund Probendejustierung

Bei der in dieser Arbeit beschriebenen Meßmethode deckt der PSD bei jeder Probenorientierung mit den Eulerwiegen-Winkel φ, χ (Abb. 3.3, Gl. 4.1 und 4.2 geben die Beziehungen zu den Winkeln α und β an) einen bestimmten 2θ-Bereich ab, wodurch je Probenorientierung ein vollständiges Diffraktogramm erhalten wird (Jansen, Schäfer & Will 1986). Hierbei trifft

ein monochromatischer Neutronenstrahl auf die Probe; die in Reflexionsstellung befindlichen Netzebenen beugen die Neutronen entlang den entsprechenden Debye-Scherrer-Kegeln. Durch die begrenzte Höhe des waagerecht stehenden Detektors werden nur Teilbereiche der Debye-Scherrer-Ringe erfaßt. Dies ist die in der Pulverdiffraktometrie übliche Meßgeometrie.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde 1988 eine erste brauchbare Messung an einem Hämatit-Erz mit dem in Jülich entwickelten linearen PSD "JULIOS" auf dem hierfür umgebauten Pulverdiffraktometer "KATINKA" des Mineralogischen Instituts der Univ. Bonn am Forschungsreaktor DIDO in Jülich durchgeführt (Merz, Höfler, Schäfer & Will 1988; Merz, Will & Schäfer 1989;Will, Schäfer & Merz 1989). Seit dem 31.5.89 ist der Texturmessplatz "NANCY" des Mineralogischen Instituts d. Univ. Bonn am Jülicher Forschungsreaktor DIDO mit dem linearen ortsempfindlichen Szintillationsdetektor "JULIOS" und der dazugehörigen Steuersoftware ausgerüstet und routinemäßig im Einsatz. Die mit dem PSD gemessenen Proben sind in Tab. 7.1 aufgelistet.

Durch die gleichzeitige Erfassung mehrerer Polfiguren liefert der Einsatz des PSD einen erheblichen Zeitgewinn. Dies kommt vor allem dann zum Tragen, wenn niedersymmetrische und/oder mehrphasige Proben, wie z.B. Gesteine und Keramiken, untersucht werden, da mit abnehmender Kristallsymmetrie die Zahl der Polfiguren für die Berechnung von ODFs zunimmt.

Bei der konventionellen Meßtechnik mit einem Zählrohr wird dieses während einer Polfigurmessung auf die 2θ-Position der jeweiligen Reflexlage positioniert. Ist der untersuchte Reflex jedoch mit einem benachbarten überlappt, - bei niedersymmmetrischen und mehrphasigen Proben wie z.B. Gesteinen entstehen sehr reflexreiche und z.T. stark überlappte Beugungsdiagramme -, so ist diese Polfigur stark beeinflußt von der Orientierungs-Verteilung des benachbarten Reflexes, der mit zur Intensität des aus beiden Reflexen zusammengesetzten

Peak-Clusters beiträgt. Somit ist es mit dem Zählrohr nur möglich, alleinstehende, überlappungsfreie Reflexe auszuwerten.

Mit dem PSD dagegen werden über einen größeren 2Θ-Bereich vollständige Profile aller Reflexe erhalten. Unter Verwendung von mathematischen Methoden der Profilanalyse ist es möglich, überlappte Reflexe zu entfalten und das Beugungsdiagramm in die Einzelreflexe aufzulösen. Die ortsauflösende Meßtechnik und die Profilanalyse erlauben es, Polfiguren von überlappten Reflexen zu bestimmen. Damit bietet sich die Möglichkeit, die Textur von niedersymmetrischen und mehrphasigen Proben zu bestimmen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur routinemäßigen Auswertung der gemessenen Diffraktogramme sowohl interaktive als auch automatisch ablaufende Profilanalyse-Programme entwickelt.

Ein weiterer Vorteil bei der Verwendung eines PSD ist die Erhöhung der Zählstatistik und damit die Erhöhung der Genauigkeit der Polfiguren. Durch die Profilanalyse können Verfälschungen der Intensitäten durch Peakverschiebungen auf grund von Probendejustierung oder falscher Justierung des Diffraktometers bei alleinstehenden Reflexen weitestgehend aufgehoben werden. Der Untergrund eines Reflexes wird bei Zählrohr-Messungen vor dem Beginn der Polfigur-Messung bestimmt und für alle φ-, χ-Stellungen als gleich hoch angenommen. Bei nicht gleichförmigen Proben kann dies jedoch zu verfälschten Intensitäts-Bestimmungen führen. Demgegenüber erlaubt die Messung eines vollständigen Diffraktogramms bei jeder Probenposition mit Hilfe eines PSD, den Untergrund eines jeden Diffraktogramms zu bestimmen. Dadurch können Proben- und sonstige den Untergrund verändernde Einflüsse berücksichtigt und die wahren Intensitäten bestimmt werden.

Neben der hier beschriebenen Meßanordnung besteht noch die Möglichkeit, daß mit einem PSD die Intensitätsverteilung eines einzigen Debye-Scherrer-Ringes gemessen werden kann

(Juul Jensen & Kjems, 1983). Hierbei wird für die gewünschte Polfigur die Wellenlänge so gewählt, daß die entsprechenden Netzebenen in einem Winkel von $2\theta=90°$ streuen. Bei $2\theta=90°$ degeneriert der Kegel zu einer Ebene und die Detektorachse des senkrecht stehenden Detektors liegt vollständig in dieser Ebene. Der erfaßte Bereich des Debye-Scherrer-Ringes entspricht einem Teil eines Kleinkreises einer Polfigur. Diese Meßtechnik ist für schnelle Polfigurmessungen an Metallen, besonders zur Untersuchung kinetischer Prozesse geeignet (Juul Jensen, 1986). Natürlich ist es mit dieser Methode nicht möglich, überlappte Reflexe mathematisch zu trennen, wodurch diese Technik auf nicht überlappte Reflexe beschränkt ist.

3.0 Meßplatz und Steuerung

3.1 Aufbau des Diffraktometers

Das Mineralogische Institut der Universität Bonn betreibt am Forschungs- Reaktor DIDO in der KFA Jülich ein Zwillings-Neutronen-Diffraktometer (Abb. 3.1.). Bei einer Leistung von 23 MW erzeugt der D_2O-moderierte Reaktor einen thermischen Neutronenfluß von $2 \cdot 10^{14}$ n cm^{-2} s^{-1}.

In dem Strahlrohr wird der Primärstrahl durch geeignete Kollimation in eine obere und eine untere Hälfte geteilt und auf zwei übereinanderstehende Monochromatorkristalle geleitet, wodurch auch zwei unabhängige Meßplätze, ein Zweikreis- und ein Vierkreis- Diffraktometer, betrieben werden können.

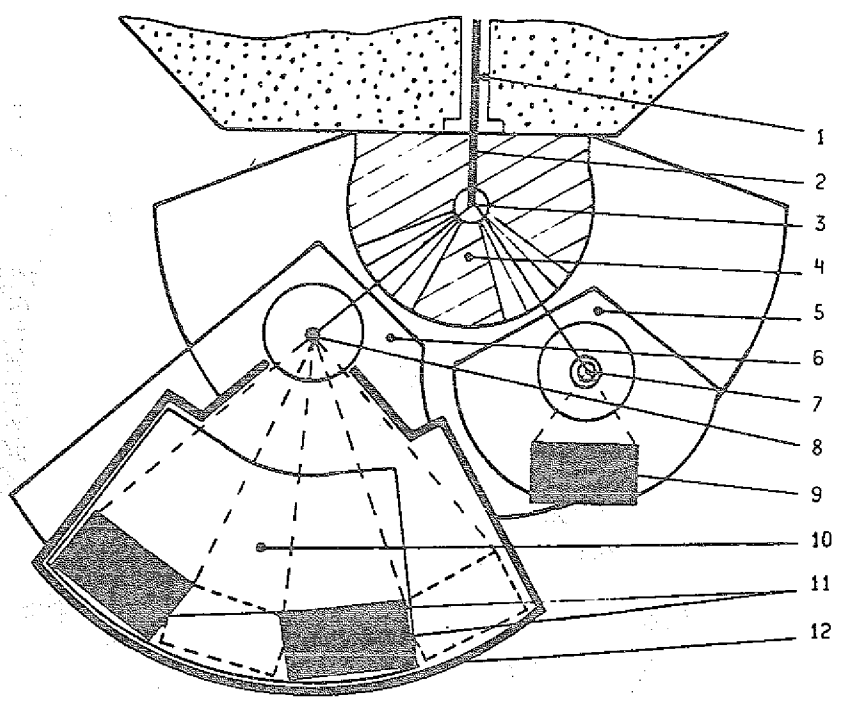


Abb. 3.1: Zwillings-Neutronen-Diffraktometer; 1: Primär-Kollimator; 2: polychromatischer Primärstrahl; 3: Doppelmonochromator; 4: biologische Abschirmung; 5: Textur-Diffraktometer; 6: Pulver-Diffraktometer; 7: Eulerwiege; 8: Pulver-Probenteller; 9: PSD; 10: PSD-Grundplatte; 11: PSDs; 12: PSD-Abschirmung

Beide Meßplätze sind heute mit den ortsauflösenden Detektoren 'JULIOS' ausgerüstet. Das Zweikreis-Diffraktometer "KATINKA" dient zur Kristall- und Magnetstruktur-Untersuchung an Pulvern. Das ursprünglich für Einkristall-Strukturanalysen bestimmte Vierkreis-Diffraktometer "NANCY" wird heute fast ausschließlich für Texturuntersuchungen eingesetzt. Abb. 3.2 und 3.3 zeigen Skizzen des Textur-Meßplatzes.

Der hier verwendete Strahlrohrkollimator besitzt eine Horizontaldivergenz von 21'; als Monochromator ist ein Ni(200)-Einkristall installiert, der unter einem Abstrahlwinkel $2\theta_{mon}$ von 40.0° aus dem Primärstrahl eine Wellenlänge von 1.202 Å herausfiltert. Die Divergenz α_2 kann durch variable Blenden und Kollimatoren verändert werden.

Standardmäßig ist das Diffraktometer mit einer Eulerwiege der Fa. Frank & Heidrich ausgerüstet.

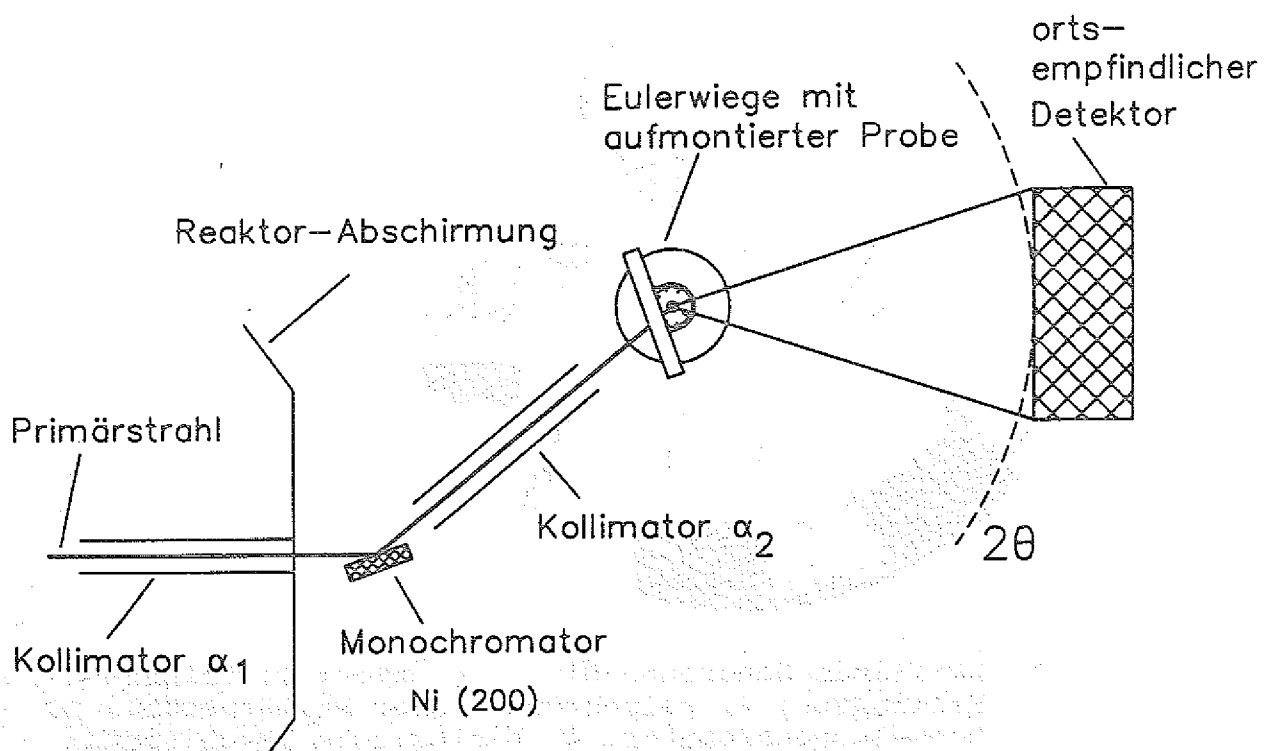


Abb. 3.2: Schematischer Aufbau des Texturdiffraktometers (χ-Kreis gegen θ-2θ-Achse versetzt)

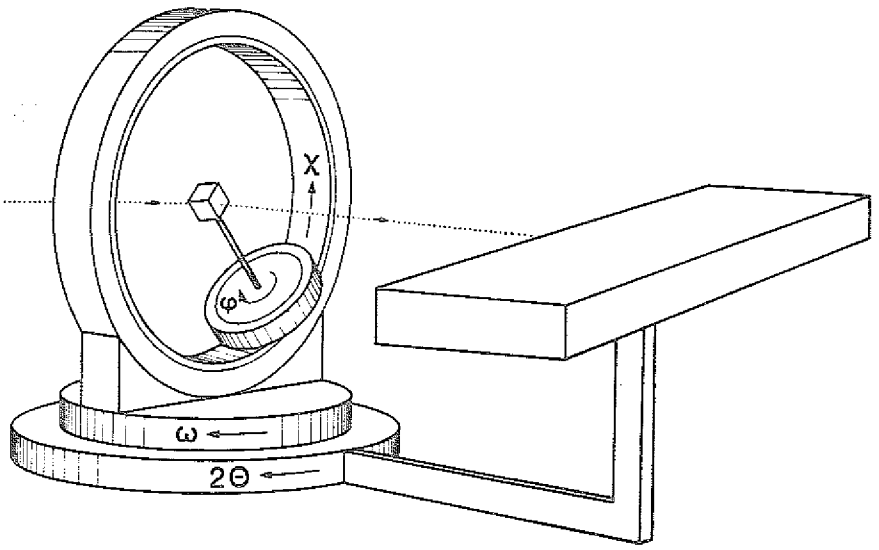


Abb. 3.3: Vierkreis-Diffraktometer bestehend aus Eulerwiege und ortsauflösendem Detektor. Die Drehrichtungen der vier Winkel 2Θ, ω, φ und χ sind angegeben.

Für eine Polfigurmessung wird die Probe auf die Eulerwiege montiert, wobei die Probe mit dem φ- und dem χ-Kreis beliebig im Raum gedreht werden kann. Die Eulerwiege wiederum steht auf dem ω-Drehtisch, dessen Achse senkrecht zur χ-Achse ist. Der Detektor sitzt auf dem 2Θ-Kreis (Abb. 3.3).

Alternativ zu den Raumtemperatur-Eulerwiegen steht noch eine in diesem Institut entwickelte Tieftemperatur-Eulerwiege (Elf, Will, Chazipetros & Dujka, 1984) zur Verfügung. Mit dieser Tieftemperatur-Eulerwiege ist es möglich, Polfigurmessungen bei Temperaturen bis zu 4° K durchzuführen (Elf, Schäfer, Höfler & Will, 1990). Der Austausch der beiden Eulerwiegen ist einfach, da sich die Tieftemperatur-Eulerwiege vorjustiert in einem Kryostaten befindet, der mit Zentrierstiften auf den Probenteller gesetzt werden kann. Die durch die Probe gestreuten Neutronen werden mit dem ortsauflösenden Detektor JULIOS nachgewiesen. Da dies ein ebener Detektor ist, kann die Distanz von Probe zu Detektor und damit die Winkelauflösung des Diffraktometers variiert werden. Bei einer Distanz von 990 mm wird ein 2Θ-Bereich von 37.67° abgedeckt.

3.2 Zentrierung der Probe auf der Eulerwiege

Die Zentrierung und Justierung der Probe auf der Eulerwiege erfolgt mit einem Teleskop. Im Falle einer Probendejustierung tritt eine 2θ- abhängige Peakverschiebung auf, die anhand der Abb. 3.4.a und 3.4.b diskutiert werden soll.

Es wird angenommen, daß trotz einer Dejustierung die Probe immer vollständig im Neutronenstrahl gebadet wird; dies wird durch den Strahlquerschnitt des Primärstrahls gewährleistet.

Folgende Größen sind bekannt :

- $2\theta_i$: Beugungswinkel der Netzebene $(hkl)_i$
- d : Vektor Eulerwiegen-Mittelpunkt - Proben-Schwerpunkt mit den Komponenten dx,dy,dz
- S : Abstand der Probe vom Detektor
- x,y,z: kartesisches Koordinatensystem; x entspricht der χ-Drehachse, z der φ-Drehachse, senkrecht zur χ-Drehachse
- m : Ursprung d. Koordinatensystems = Eulerwiegen-Mittelpunkt
- m' : Koordinate d. Proben-Schwerpunktes
- ω : Winkeleinstellung d. Eulerwiegendrehtisches

Gesucht wird die Verschiebung des gebeugten Strahls in Abhängigkeit von φ und χ.

Die Drehung um φ und χ kann durch eine Transformations-Matrix beschrieben werden. Zuerst wird das Koordinatensystem um den Winkel χ transformiert, um darauf um die neue φ-Achse zu drehen. Die Transformation wird berechnet nach (Sands, 1982) :

$$R = R_\varphi \cdot R_\chi \qquad (3.1)$$

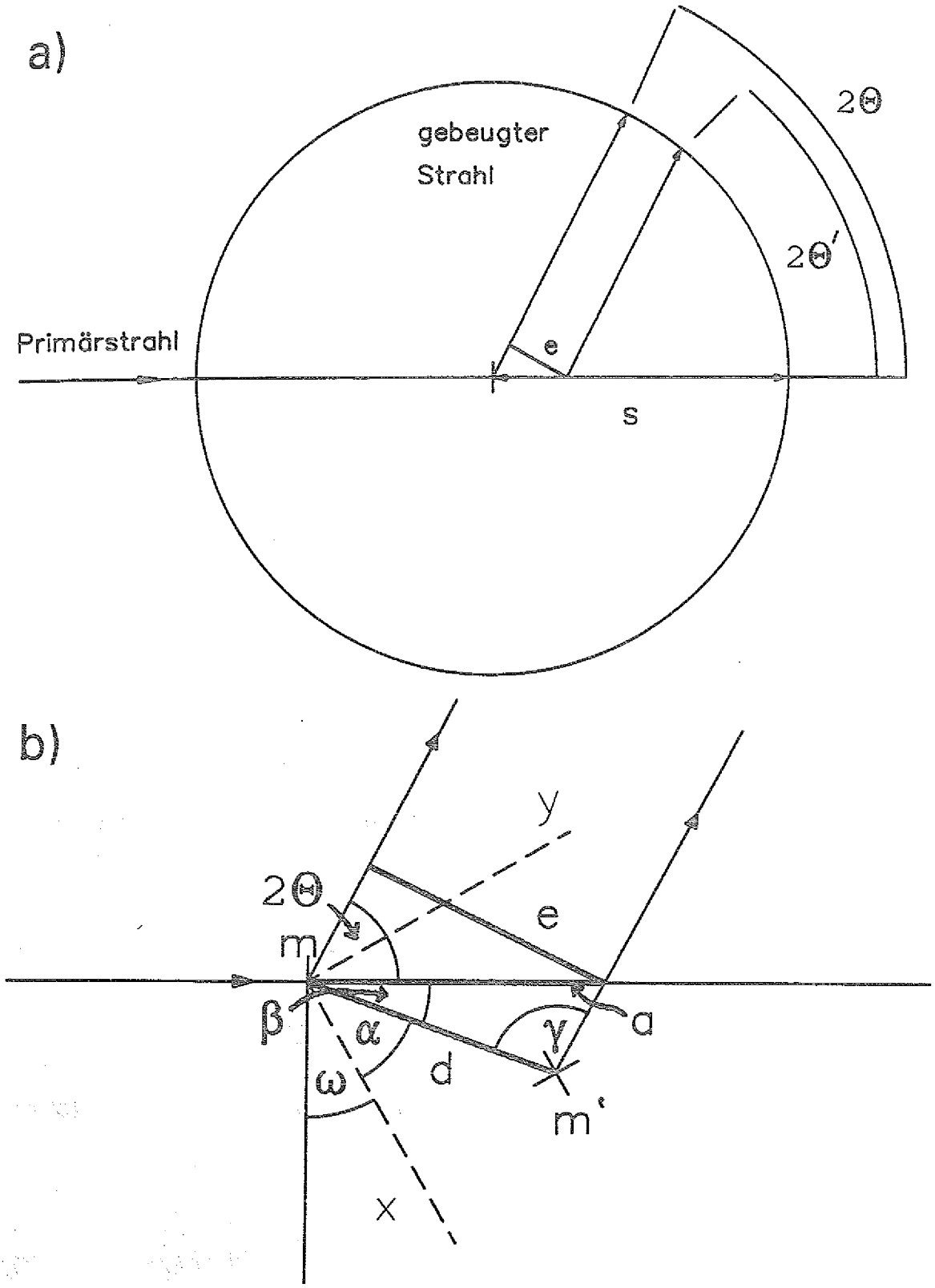


Abb. 3.4: a) Beugungsgeometrie für die ideale und dejustierte Probenposition 2Θ: Beugungswinkel für ideale Lage; 2Θ' für dejustierte Probenlage; b) vergrößerte Darstellung von Abb. 4.4.a). m: idealer Probenmittelpunkt; m': verschobener Probenmittelpunkt; d: Abstand Eulerwiegen- zu Proben-Mittelpunkt; e: Entfernung des gebeugten Strahls bei idealer Lage von dem bei dejustierter Lage

$$R_\chi = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\chi & -\sin\chi \\ 0 & \sin\chi & \cos\chi \end{vmatrix} \tag{3.2}$$

$$R_\varphi = \begin{vmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \tag{3.3}$$

$$R = \begin{vmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi\cdot\cos\chi & \sin\varphi\cdot\sin\chi \\ \sin\varphi & \cos\varphi\cdot\cos\chi & -\cos\varphi\cdot\sin\chi \\ 0 & \sin\chi & \cos\chi \end{vmatrix} \tag{3.4}$$

Die durch eine Drehung um χ und darauffolgend um φ veränderte Koordinate des Probenschwerpunktes wird bestimmt durch

$$\vec{t} = (d_x, d_y, d_z)\cdot R \tag{3.5}$$

$$t_x = d_x\cdot\cos\varphi + d_y\cdot\sin\varphi \tag{3.6}$$

$$t_y = -d_x\cdot\sin\varphi\cdot\cos\chi + d_y\cdot\cos\varphi\cdot\cos\chi + d_z\cdot\sin\chi \tag{3.7}$$

$$t_z = d_x\cdot\sin\varphi\cdot\sin\chi - d_y\cdot\cos\varphi\cdot\sin\chi + d_z\cdot\cos\chi \tag{3.8}$$

Für die 2θ-Verschiebung des Peaks wird der in die XY-Ebene (Abb. 3.4.b) projizierte neue Verschiebungsvektor benötigt.

$$|t_{xy}| = \sqrt{(t_x)^2 + (t_y)^2} \tag{3.9}$$

Der Winkel α zwischen diesem projizierten Vektor und der x-Achse (entspricht der χ-Drehachse) beträgt

$$\alpha = \arccos\left(\frac{t_x}{|t_{xy}|}\right) \tag{3.10}$$

$$\beta = 90° - \omega - \alpha \tag{3.11}$$

$$\gamma = 180° - 2\theta - \beta \tag{3.12}$$

$$\frac{a}{\sin\gamma} = \frac{|t_{xy}|}{\sin 2\theta} \tag{3.13}$$

$$a = \frac{|t_{xy}| \cdot \sin\left(90° - 2\theta + \omega + \arccos\left(\frac{t_x}{|t_{xy}|}\right)\right)}{\sin 2\theta} \tag{3.14}$$

$$e = a \cdot \sin 2\theta \tag{3.15}$$

$$e = |t_{xy}| \cdot \sin\left(90° - 2\theta + \omega + \arccos\left(\frac{t_x}{|t_{xy}|}\right)\right) \tag{3.16}$$

Ist, wie in diesem Falle e << S (vgl. Abb. 3.4), dann wird die Peakverschiebung bestimmt durch:

$$\Delta 2\theta = \arcsin\left(\frac{e}{S}\right) \tag{3.17}$$

Die Peakverschiebung in Abhängigkeit von den Drehwinkeln φ und χ ist in Abb. 3.5 dargestellt.

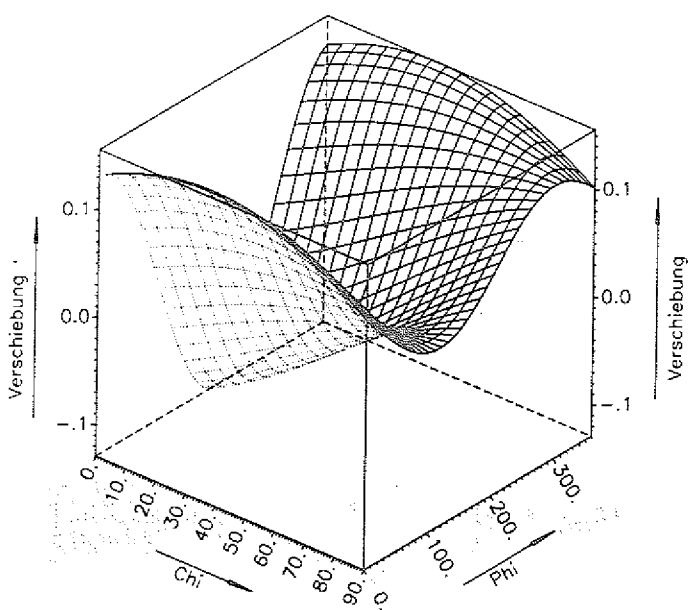


Abb. 3.5: Peakverschiebung aus der Ideallage (0,0) in Abhängigkeit von φ und χ. Probendejustierung: d_x=1 mm (Verschiebung entlang der χ-Drehachse; d_y=2 mm (Verschiebung senkrecht zur φ- und χ-Drehachse; d_z=1,5 mm (Verschiebung entlang der φ-Drehachse; 2θ=40°; ω=20°;

In Abb. 3.6 ist die Abhängigkeit der maximalen Peakverschiebung als Funktion des Beugungswinkels für eine Probendejustierung von 1 mm gezeichnet. Abb. 3.7 stellt die Abhängigkeit der maximalen Peakverschiebung als Funktion der Probendejustierung bei einem festen Beugungswinkel von 30° 2Θ dar.

Wie man Abb. 3.5 entnehmen kann, haben Probendejustierungen von 2mm bereits Peakverschiebungen im Bereich von ±0.1° zur Folge; Peakverschiebungen jedoch sollten vermieden werden, um Fehler bei der automatischen Auswertung der Meßdaten auszuschließen (siehe Kap. 6).

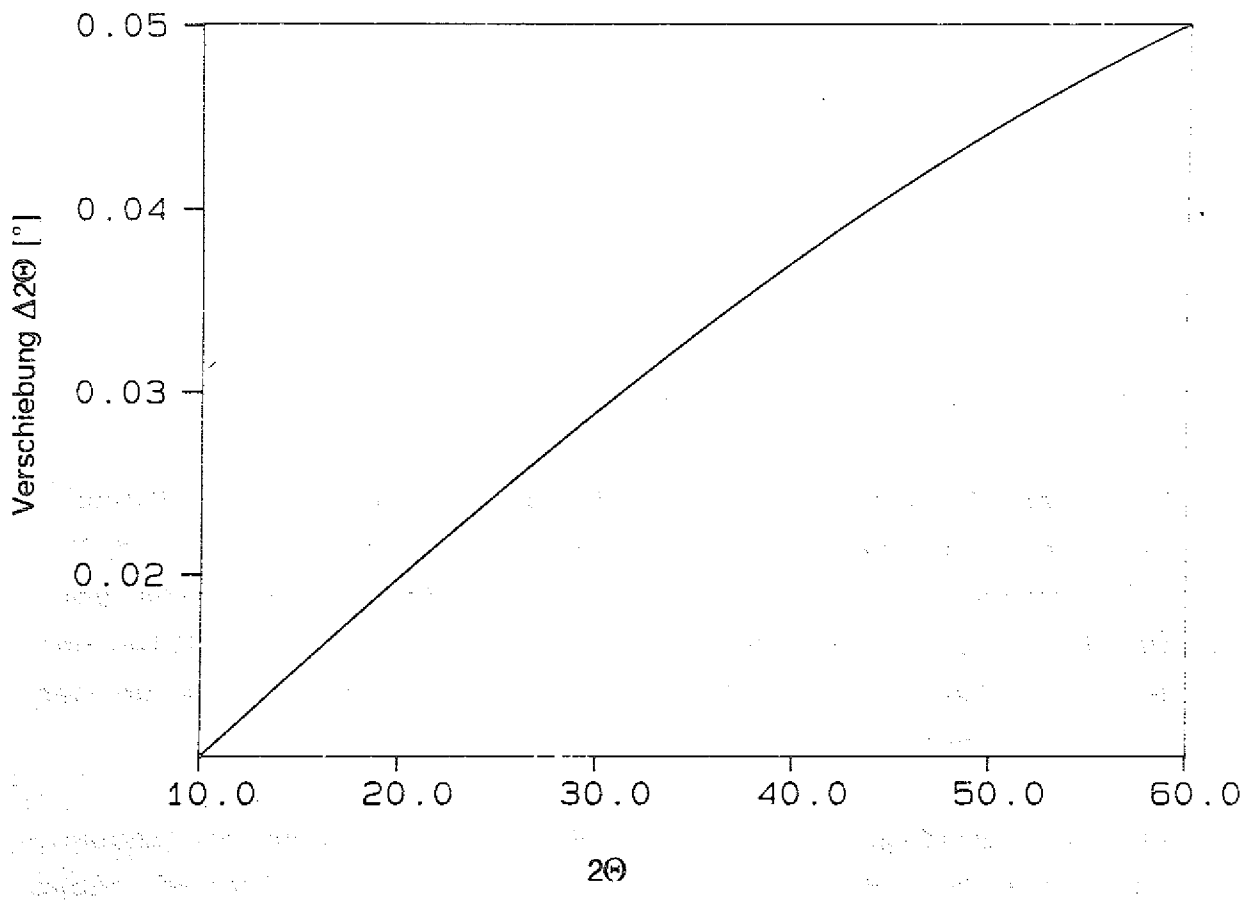


Abb. 3.6: Abhängigkeit der maximalen Peakverschiebung vom Beugungswinkel bei einer Probendejustierung von 1 mm

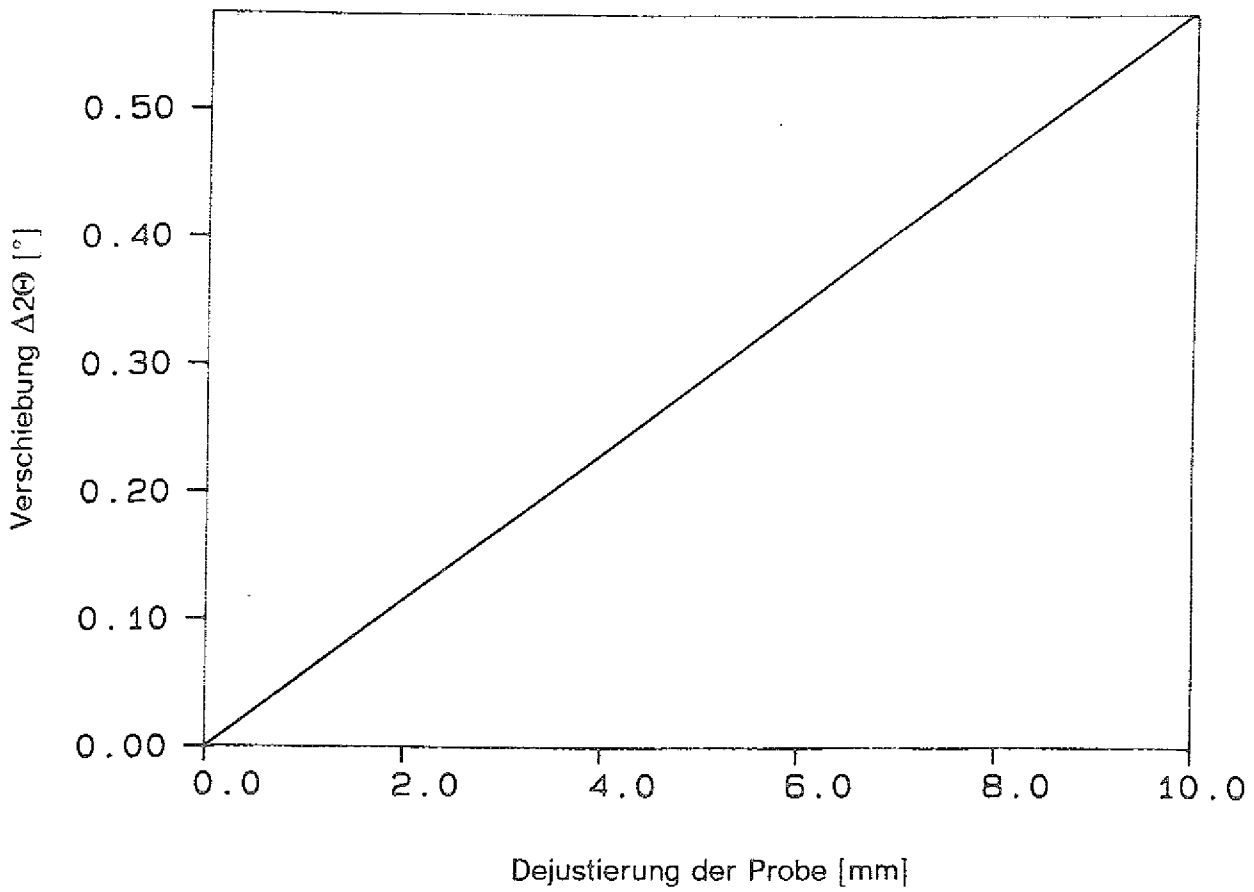


Abb. 3.7: Abhängigkeit der maximalen Peakverschiebung von der Probendejustierung bei einem Beugungswinkel von 30°

3.3 Steuerung des Diffraktometers

Bei einer Polfigurmessung wird für jede der ca. 900 Einzelmessungen ein bestimmter φ- und χ-Winkel durch Schrittmotoren angefahren und die gestreuten Neutronen für eine vorwählbare Zeit in dem Detektor registriert. Zum Auffüllen des blinden Flecks (siehe Kap. 4.3) muß die Eulerwiege um den Winkel ω verfahren werden.

Um eine Polfigur-Messung automatisch ablaufen zu lassen, wird eine Prozeßsteuerung benötigt, die man in drei Bereiche gliedern kann (Abb. 3.8) :

1. die zu steuernden und zu kontrollierenden Diffraktometer-Komponenenten

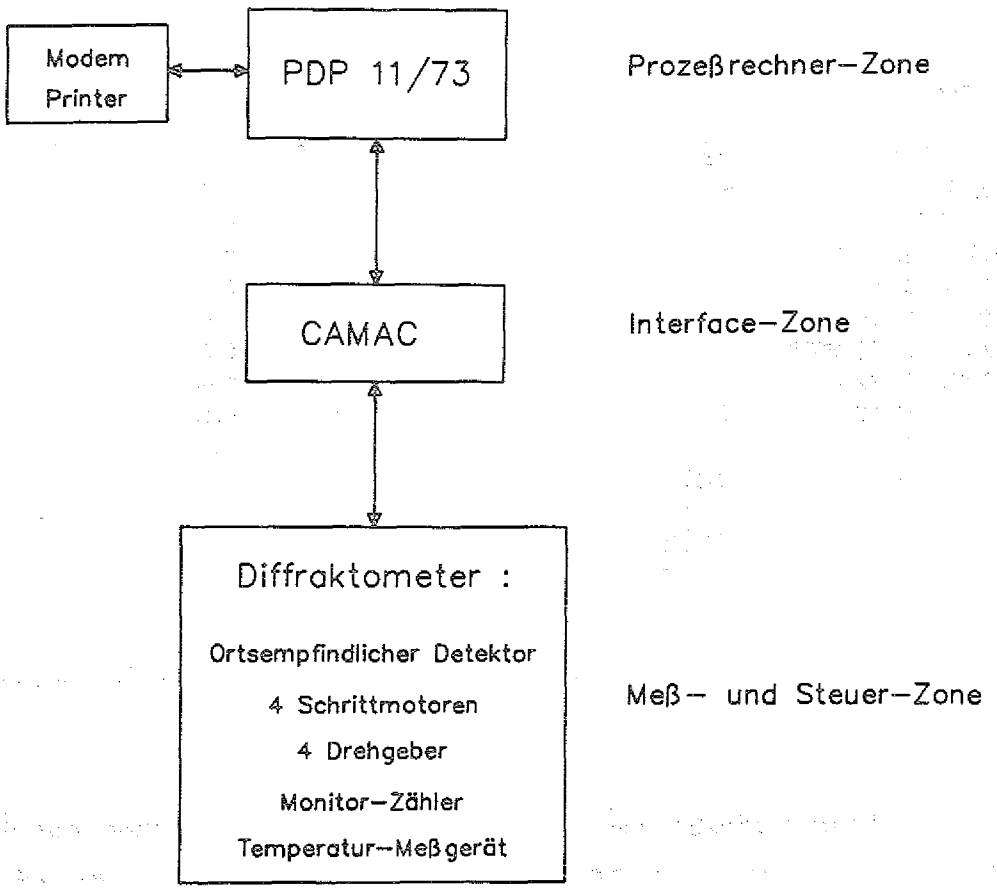


Abb. 3.8: Diffraktometer-Instrumentierung

2. eine Interface-Zone, die den Rechner mit dem Diffraktometer verbindet
3. den Prozeßrechner, der die Motorsteuerung und die Koordination der Meßdatenerfassung übernimmt.

3.3.1 Prozessrechner

Der Prozessrechner, derzeit eine PDP 11/73 der Fa. Digital Equipment mit 2 Magnetplatten-Einschüben RL0 steht mit einem dazugehörigem Terminal unmittelbar am Diffraktometer in der Reaktorhalle. Es existieren mehrere serielle Leitungen zum Arbeitsplatz außerhalb des Reaktors, wodurch der Rechner auch von dort aus bedient und das Experiment gesteuert werden kann. Der Meßvorgang wird i.a. am Arbeitsplatz außerhalb

```
*01
Polfigur

  Quarzit 30.1.4

     Name     Datum    Uhrzeit:Laufnr.  2Theta    Eta     Phi     Chi Monitor/1000    Skala
005000.1B2 09-APR-90  09:46:16      1  32.400  16.200   5.000   0.000         700    11.22
010000.1B2 09-APR-90  09:51:23      2  32.400  16.200  10.000   0.000         700    12.42
015000.1B2 09-APR-90  09:54:35      3  32.400  16.200  15.000   0.000         700     6.94
020000.1B2 09-APR-90  09:57:44      4  32.400  16.200  20.000   0.000         700     5.31
025000.1B2 09-APR-90  10:00:52      5  32.400  16.200  25.000   0.000         700     3.80
030000.1B2 09-APR-90  10:03:59      6  32.400  16.200  30.000   0.000         700     3.55
035000.1B2 09-APR-90  10:07:06      7  32.400  16.200  35.000   0.000         700     3.38
040000.1B2 09-APR-90  10:10:14      8  32.400  16.200  40.000   0.000         700     6.00
045000.1B2 09-APR-90  10:13:21      9  32.400  16.200  45.000   0.000         700     3.59
050000.1B2 09-APR-90  10:16:30     10  32.400  16.200  50.000   0.000         700     4.42
055000.1B2 09-APR-90  10:19:39     11  32.400  16.200  55.000   0.000         700     1.51
060000.1B2 09-APR-90  10:22:50     12  32.400  16.200  60.000   0.000         700     2.02
065000.1B2 09-APR-90  10:25:59     13  32.400  16.200  65.000   0.000         700     2.41
070000.1B2 09-APR-90  10:29:09     14  32.400  16.200  70.000   0.000         700     3.75
```

Abb. 3.9: Drucker-Ausgabe während der Polfigurmessung

des Reaktors gestartet und überwacht. Zur Dokumentation der Meßprozedur werden je angefahrener Diffraktometerstellung die vier Diffraktometerwinkel φ, χ, ω und 2θ, die Monitorvorwahl, die Meßzeit und die maximale Zählrate in Form eines Skalierungsparameters ausgedruckt (Abb. 3.9).

Das multitasking-fähige Betriebssystem RSX-11M erlaubt es, während des Messvorganges die durch den PSD erfaßten Messwerte auf dem Bildschirm als Diffraktogramm darzustellen und zu bearbeiten, um so frühzeitig über die geeignete Meßparameter-Einstellung wie z.B. Monitorvorwahl oder PSD-Positionierung entscheiden zu können.

Die vom Detektor gemessenen Zählraten werden vor jedem neuen Positionier-Vorgang auf die Festplatte gespeichert. Nach Beendigung des Meßzyklusses werden die angesammelten Meßdatensätze über das Datentransfer-Programm KERMIT auf einen Auswerte-Rechner, hier ein PC-AT 386, geschickt. Der Prozeßrechner selbst wird bei Polfigur-Messungen nur zur Steuerung, Datensammlung und Überwachung benutzt wird.

3.3.2 Interface

Der Informationsaustausch zwischen Rechner und Prozeß wird über das CAMAC- Interface (Computer Application for Measurement and Control) abgewickelt. CAMAC ist ein rechnertypunabhängiges Zweiwege-Interface, das für beliebige Instrumentierungen eingesetzt werden kann. Es ist ein allgemein verwendbares, modulares Instrumentierungs-System für Anwendungen, bei denen es auf zahlreiche und schnelle Datentransfers zwischen dem Rechner und den Instrumenten ankommt. So wird eine flexibel ausgelegte Instrumentierung ohne Rücksicht auf den Rechner ermöglicht. Die Standardisierungs-Vorschriften wurden 1969 im Euratom-Report festgelegt (European Atomic Energy Community, 1969).

Die wichtigsten Eigenschaften von CAMAC sind :

a) CAMAC ist ein modular aufgebautes System mit einzelnen Funktionseinheiten, sog. Modulen, die zur Durchführung komplexer Aufgaben auch zusammengeschaltet werden können.

b) Die Module bestehen aus Einschüben, die in Bezug auf Pegel und Timing der Signale, die Stromversorgung und die mechanischen Eigenschaften der CAMAC-Norm entsprechen müssen.

c) Der 19'' große Überrahmen (Crate) besitzt 25 Stationen, in die die Einschübe aufgenommen werden können. Jeder Einschub ist mit dem standardisierten Datenweg (Dataway) im Crate verbunden. Über diesen Datenweg laufen die Daten-, Funktions- und Status-Signale. Somit sind alle Module untereinander und mit der Rahmen-Steuerung (Crate-Controller), die ebenfalls in den Überrahmen eingesetzt wird, verbunden.

d) Der Crate-Controller erledigt den gesamten Datenfluß von und zu den Modulen, d.h. er steuert die Vorgänge im

Crate.

e) Durch den Crate-Controller wird der Datenweg im Crate mit dem Prozessrechner verbunden. Er stellt die Verbindung zwischen den rechnertyp-unabhängigen Modulen und dem I/O-Bus des Rechners dar (Abb. 3.10), wobei die unterschiedlichen Datenwortlängen vom Rechner (16 bit) und CAMAC-System (24 bit) angepaßt werden. Da für den normalen Dialog aufgrund der geringen Zeitanforderung des Experiments kein schneller Datenzugriff (DMA = Direct Memory Accsess) nötig ist, werden von CAMAC nur der Adress- und der Daten-Bus des Rechners benutzt.

Der am Textur-Meßplatz eingesetzte Crate ist mit folgenden Modulen bestückt :

a) 4 Stepper-Controller
b) 1 Monitor-Vorwahlzähler
c) 1 Dataway-Display
d) 1 Input/Output-Register

Die Stepper-Controller übernehmen alle logischen Funktionen des Antriebsystems. Beim Positionier-Vorgang wird die gewünschte Position über den CAMAC-Datenweg in ein Sollwertregister geschrieben und der Ist- mit dem Sollwert in einem Komparator solange verglichen, bis beide Werte übereinstimmen und der Positionier-Vorgang somit beendet wird.

Der Monitor-Vorwahlzähler ist über einen Diskriminator-Vorverstärker mit einer Uranspaltkammer im Primärstrahl verbunden. Bei Erreichen der vorgewählten Neutronenpulse gibt der Zähler ein Signal, sodaß weitere Schritte veranlaßt werden können.

Das Dataway-Display dient der elektronischen Ablaufkontrolle.

Der Detektor ist mit dem I/O-Register verbunden, das die

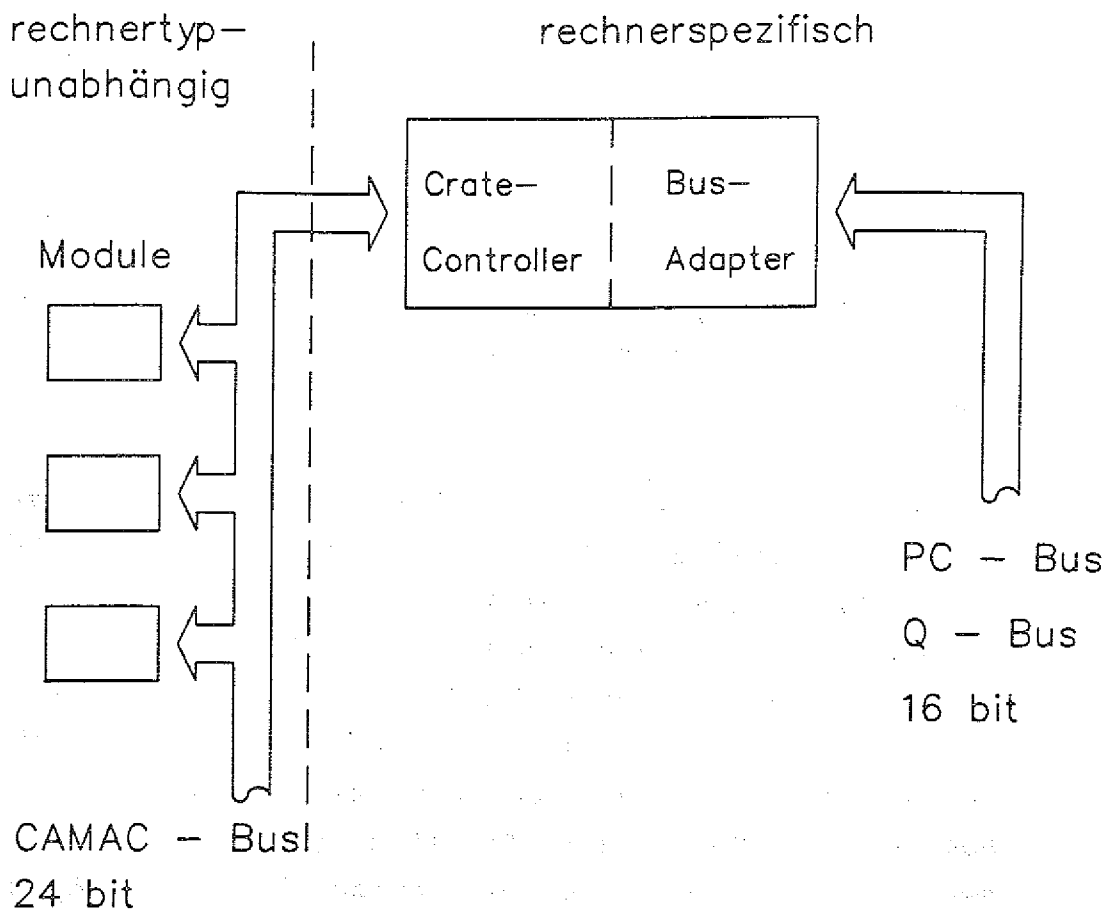


Abb. 3.10: Steuersystem mit integriertem Crate-System-Controller

empfangenen Signale an den Rechner weitergibt. Diese Signale stellen Kanalnummern dar, die für jeden Neutronen-Impuls einen Ort definieren.

Zur Kommunikation zwischen PDP 11/73 und den Instrumentenkomponenten über CAMAC existierten in Assembler programmierte Grundroutinen, die im Rahmen dieser Arbeit modifiziert wurden. Die Assembler-Routinen werden aus Fortran-Programmen aufgerufen.

3.3.3 Meß- und Steuer-Instrumentierung

Die Meßzone besteht aus dem ortsauflösenden Detektor JULIOS, der die Neutronen registriert, und einer Uranspaltkammer im Primärstrahl als Monitorzähler.

Die Winkelsteuerung der vier Diffraktometerwinkel φ, χ, ω und 2Θ erfolgt mit je einem Schrittmotor und einem Drehgeber zur Positionskontrolle. Es werden Schrittmotoren mit 200 Einzelschritten pro Umdrehung verwendet. Die Ansteuerung der Kreise erfolgt auf zwei verschiedene Arten :

a) Für den ω- und 2Θ-Kreis sind absolut codierte Drehgeber mit einer Auflösung von 65535 Schritten pro Umdrehung eingesetzt; dies entspricht einer Winkelauflösung von ca. 0.0055°. Vom Rechner wird die gewünschte Soll-Position an CAMAC übergeben, der Komparator im entsprechenden CAMAC-Modul vergleicht Ist- und Soll-Wert; es werden solange Schritte abgesetzt, bis der Ist- mit dem Soll-Wert übereinstimmt. Es ist jederzeit möglich, die absolute momentane Position auszulesen. Der Vorteil dieses geschlossenen Regelkreises mit absolut codierten Drehgebern ist, daß die Soll-Position trotz möglicher Schritt-Verluste korrekt angefahren wird.

b) bei dem φ- und χ-Kreis der Eulerwiege ist es aus Platzgründen nicht möglich, absolute Drehgeber einzusetzen; die hier eingesetzten relativen Drehgeber besitzen eine Auflösung von 200 Schritten pro Umdrehung. Die 200 Schritte entprechen einer Umdrehung von 1° am angetriebenen Teil, d.h., es kann nur die Position innerhalb eines Grades absolut ausgelesen werden. Zur Ansteuerung des φ- und χ-Kreises wird vom Rechner die Anzahl der Schritte aus Soll- und aktueller Ist-Position und aus der Winkelauflösung berechnet, die Drehrichtung an das entsprechende CAMAC-Modul übergeben, das dann die Schritte ohne absolute Winkelkontrolle absetzt. Schrittschalt-Verluste kleiner als 1° können

aufgrund der Auflösung erfaßt werden. Treten nach einem Positionier-Vorgang Schrittschalt-Verluste auf, wird der Nullpunkt neu eingestellt. Die Nullpunktstellung läßt sich exakt anfahren, wenn der Nullschalter innerhalb von 1° genau schaltet. Der jeweilige Kreis wird um eine bestimmte Anzahl Schritte zum Nullpunkt hin verfahren. Die Nullposition des Drehgebers wird anschließend ausgelesen und mit einem Eichwert verglichen. Unterscheiden sich diese Werte, so wird automatisch nachpositioniert.

3.3.4 Geplante Modifikationen der Diffraktometer-Steuerung

Es ist geplant, die PDP 11/73 als Prozeß-Rechner durch einen PC-AT zu ersetzen. Die Interface-Zone wird hierzu verändert, da der PSD über eine eigenständig arbeitende Interface-Karte im PC betrieben wird.

Zur künftigen Steuerung der Eulerwiege durch den PC wurde ein Crate Controller 3922 (Fa. Kinetic Systems) über eine im PC installierte Interface-Karte 2926 (Kinetic Systems) mit dem PC verbunden. Über eine vorher auf der Interface-Karte eingestellte I/O-Adresse können alle Funktionen und Daten über PORT-Arrays abgesetzt werden.

Die einzelnen Grundroutinen zur Eulerwiegen-Steuerung wurden in dem Turbo-Pascal-Programm 'EULERW', das im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde, zusammengefaßt.

3.4 Der ortsauflösende Detektor 'JULIOS'

3.4.1 Aufbau und Betriebsweise des Detektors

Der lineare ortsauflösende Scintillations-Detektor 'JULIOS' (position sensitive detector = PSD) wurde vom Mineralogi-

schen Institut der Univ. Bonn in Zusammenarbeit mit dem Zentralinstitut für Elektronik der KFA entwickelt (Schäfer, Jansen, Elf & Will, 1984; Schäfer, Jansen & Will, 1986). Er basiert auf dem Prinzip der Gamma-Strahlen Anger-Kamera (Schelten, Kurz, Naday & Schäfer, 1983; Strauss, Brenner, Lynch & Morgan, 1981; Kurz, Naday & Schelten, 1985). Der Aufbau ist Abb. 3.11 zu entnehmen, Abb. 3.12 zeigt den Detektor 'JULIOS'.

Die einfallenden Neutronen werden in dem mit ^{6}Li-angereicherten Szintillator-Glas absorbiert. Als Folge der Kernreaktion ' $^1_0n + ^6_3Li = ^3_1t + ^4_2\alpha + 4.6$ MeV ' werden die Ce-Aktivatoratome angeregt, die dann unter Aussendung von Photonen in den Grundzustand zurückkehren und einen Lichtblitz bewirken. Der Lichtblitz wird über einen Lichtkoppler auf die Photokathoden von Photomultipliern übertragen. Ein Luftspalt zwischen Szintillator-Glas und Lichtkoppler begrenzt den Lichtblitz aufgrund von Totalreflexion auf einen Lichtkegel von etwa 90°. Die Breite des Lichtkegels entspricht dem Durchmesser

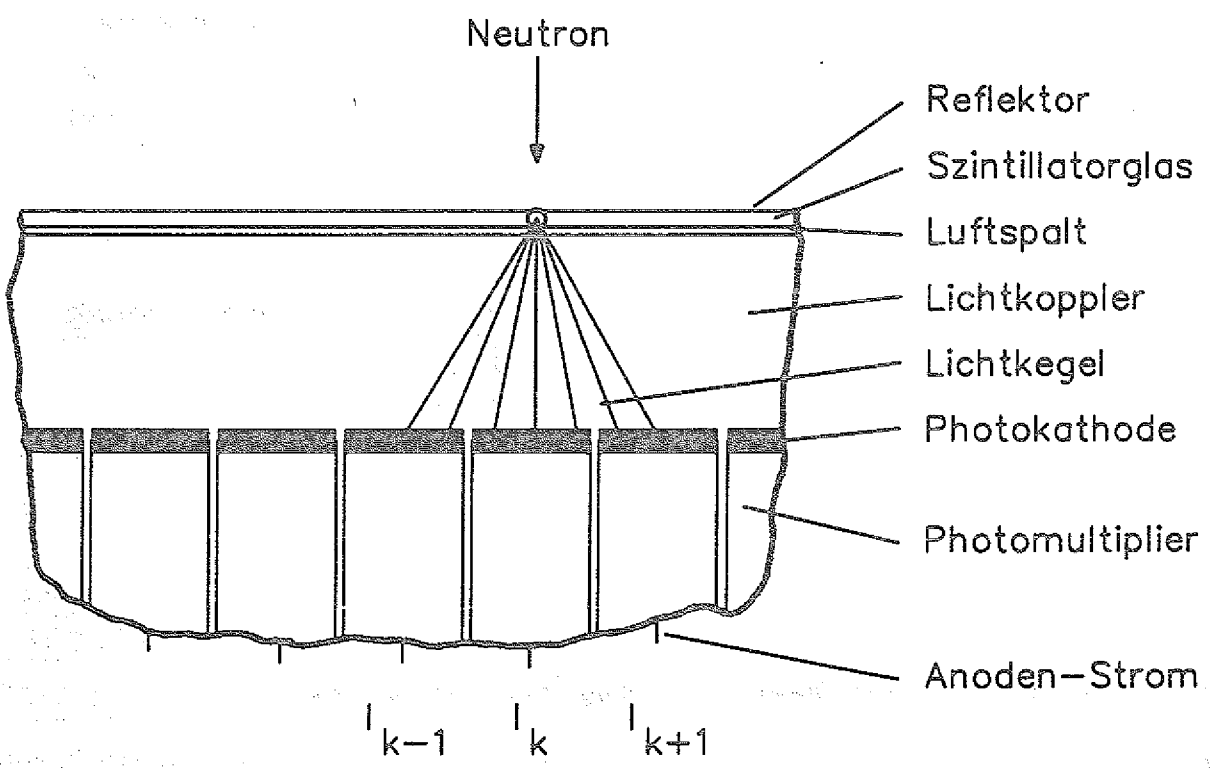


Abb. 3.11: Schematisierte Darstellung des ortsauflösenden Detektors

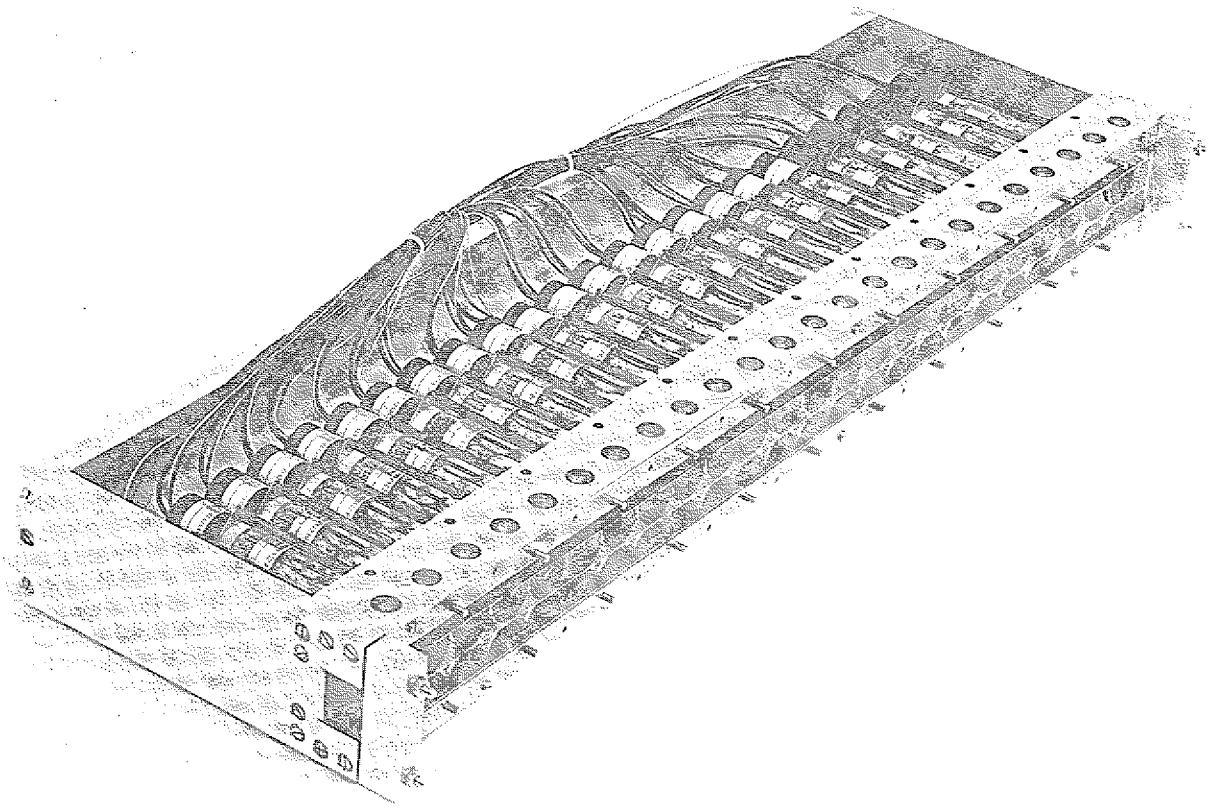


Abb. 3.12: ortsauflösender Szintillationsdetektor 'JULIOS'

von zwei Photomultipliern, d.h. es können höchstens drei benachbarte Photomultiplier durch den Lichtblitz getroffen werden. Bei jedem Ereignis wird der Photomultiplier mit dem größten Anoden-Strom durch Analogverarbeitung bestimmt. Die analogen Signale dieses und der beiden benachbarten Photomultiplier werden durch ADCs digitalisiert, wobei I_l, I_0 und I_r die ADC-Ergebnisse des linken, des mittleren bzw. des rechten Photomultipliers darstellen.

In einem speziellen Hardware-Computer wird die Grobadresse Q des Schwerpunktes des Lichtkegels auf dem zentralen Photomultiplier nach der Gleichung (3.18)

$$Q = \frac{I_0 + 2 \cdot I_r}{2 \cdot I_l + I_0 + I_r} = \frac{NUM}{2 \cdot SUMME} \qquad (3.18)$$

berechnet. Zur Steigerung der Rechengeschwindigkeit wird die Division durch eine Multiplikation ersetzt, indem in einer Look-Up-Table die reziproken Werte der SUMME-Größen gespeichert sind. Die wahre Position P wird nach folgender Ungleichung bestimmt :

$$L(P-1) < Q \leq L(P) \qquad (3.19)$$

Diese weitere Look-Up-Table, die zu jeder Kanal-Nummer P eine maximale Q-Größe besitzt, wird zur Bestimmung des wahren Einfangortes des Neutrons benötigt, da durch Photomultiplier und Scintillator-Glas-Inhomogenitäten eine Verfälschung des Einfangortes verursacht werden kann. Die Werte für diese Look-Up-Table müssen einmal durch eine Eichmessung

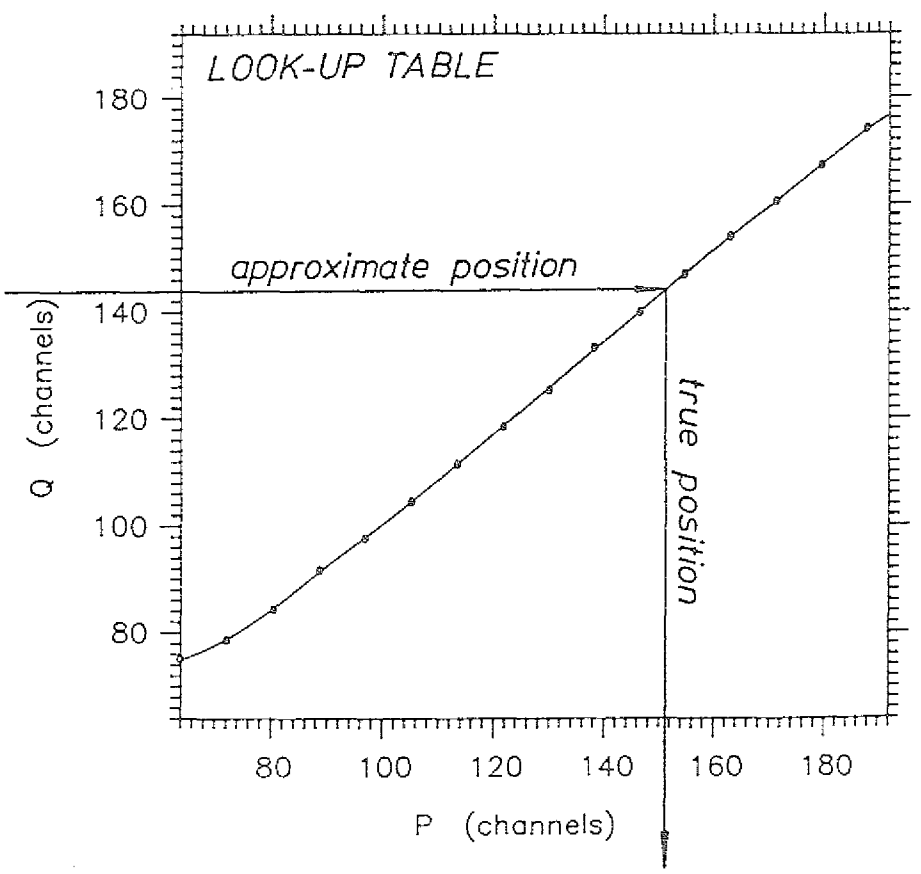


Abb. 3.13: Look-Up-Table für eine Linearitätskorrektur

Tab. 3.1: Physikalische Charakteristika des Detektors JULIOS

Szintillatormaterial	^{6}Li-Glas
Aktivator-Atome	Ce
Detektor-Form	planar
effektive Länge	682 mm
Anzahl Photomultiplier	24
erfaßter 2Θ-Bereich	
100 cm Entfernung zur Probe	36°
150 cm Entfernung zur Probe	25°
Nachweis-Empfindlichkeit	
für 1.0 Å Neutronen	65 %
für 2.0 Å Neutronen	85 %
lineare Ortsauflösung	2.0 mm
Winkel-Auflösung (bei 100 cm Entfernung)	< 0.1°
Kanal-Distanz	0.025°
relative Auflösung $\Delta d/d$ für 1.2 Å	10^{-3}
Anzahl von Kanälen	1024
maximale Zählrate	1 MHz

erstellt werden. Dazu wird der Detektor in Schritten von 2 mm an einem 0.1 mm breiten Spalt, aus dem der Primärstrahl austritt, vorbeigefahren. Die so für jeden Photomultiplier erhaltenen Datensätze (Abb. 3.13) werden spline-interpoliert und in die Look-Up-Table geschrieben.

Die Spezifikationen des Detektors sind in Tabelle 3.1 angegeben.

3.4.2 Effektivitätssteigerung durch den PSD im Vergleich zum Zählrohr

Der Verbesserungsfaktor des Instruments wird nach Tompson et. al. (Tompson, Mildner, Mehregany, Sudol, Berliner & Yelon, 1984) definiert als das Verhältnis der Datenaufnahme-Geschwindigkeit des PSD verglichen mit einem Step-Scan-Instrument mit ähnlicher Auflösung.

Zum Vergleich wurde der Quarz-Reflex (01.1)/(10.1) herangezogen. Als Primärstrahl-Kollimator wurde ein Soller-Kollimator mit einer horizontalen Divergenz von 21' verwendet. Die Wellenlänge betrug λ = 1.202 Å.

a) Zählrohr :

Die Meßdaten wurden in Schritten von $\Delta 2\Theta$ = 0.1° und einer Meßzeit von 123.2 sec pro Meßpunkt aufgenommen. Der 2Θ-Bereich betrug 56.6° und die gesamte Meßdauer 1162 min. Zwischen Probe und Detektor befand sich kein Kollimator (Horizontal-Divergenz : 84').

1) Halbwertsbreite : 1.03°
2) Winkel-Geschwindigkeit, mit der die Meßdaten aufgenommen wurden : 0.00081° sec^{-1}
3) integrierte Intensität : 1369.14
4) Peak/Untergrund-Verhältnis : 4.38

b) PSD (ohne Kollimation vor dem Detektor) :

1) Halbwertsbreite : 0.565°
2) Winkel-Geschwindigkeit :
   $\Delta 2\Theta$ = 37.76°, Meßdauer : 300 min
   —> 0.0021° sec^{-1}
3) integrierte Intensität : 5549.34
4) Peak/Untergrund-Verhältnis : 0.86

$$Verbesserungsfaktor = \frac{Intens_{PSD}}{Intens_{Zählr}} \cdot \frac{Aufnahmegeschw_{PSD}}{Aufnahmegeschw_{Zählr}}$$

Hieraus ergibt sich ein Verbesserungsfaktor von 10.5.

Benutzt man statt der Winkelgeschwindigkeit die Meßpunktaufnahme-Geschwindigkeit, so ergibt sich :

a) Zählrohr : 0.0081 Meßpunkte pro sec.
b) PSD : 980 Kanäle pro 300 min = 0.054

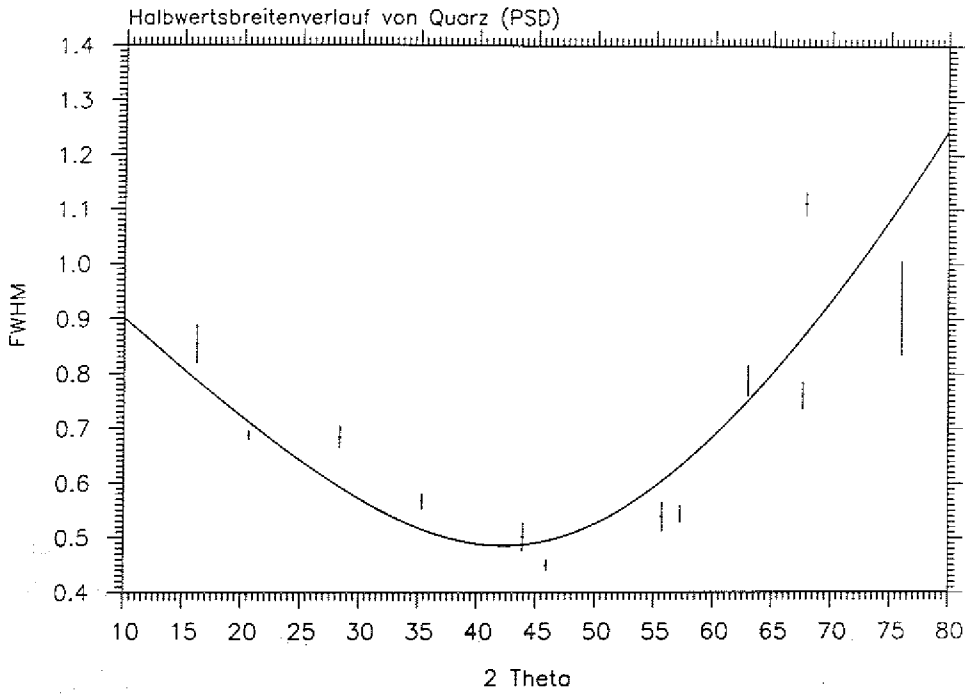
—> Verbesserungsfaktor = 27.2

Durch diesen Verbesserungsfaktor kann man Datensätze mit höherer Meß-Statistik und besserer Auflösung erhalten. Außerdem können kleinere Proben gemessen werden. Das schlechte Peak zu Untergrund Verhältnis beim PSD wird durch die offene Strahlenführung zwischen Probe und Detektor bestimmt. Um dieses Verhältnis zu verbessern, wird zur Zeit ein oszillierender Radial-Kollimator gebaut, der vor dem Detektor angebracht wird.

Die oben genannten Verbesserungsfaktoren wurden unter der Annahme ähnlicher Auflösung beider Detektoren ausgerechnet. Tatsächlich aber zeigt sich, daß der Halbwertsbreiten-Verlauf von Standard-Quarz im PSD-Diagramm deutlich niedriger liegt als im Zählrohr-Diagramm (Abb. 3.14 a,b), trotz fehlender Kollimation vor dem PSD. Wegen der besseren Auflösung des PSD können überlappte Peaks bei der Profil-Analyse genauer entfaltet werden; dies ist gerade bei der Texturanalyse von Gesteinen sehr wichtig, da

a) durch niedersymmetrische Kristallstrukturen und Mehrphasensysteme sehr reflexreiche Spektren gemessen werden und
b) da mit zunehmender Probengröße auch die Halbwertsbreiten der Reflexe zunehmen.

a)



b)

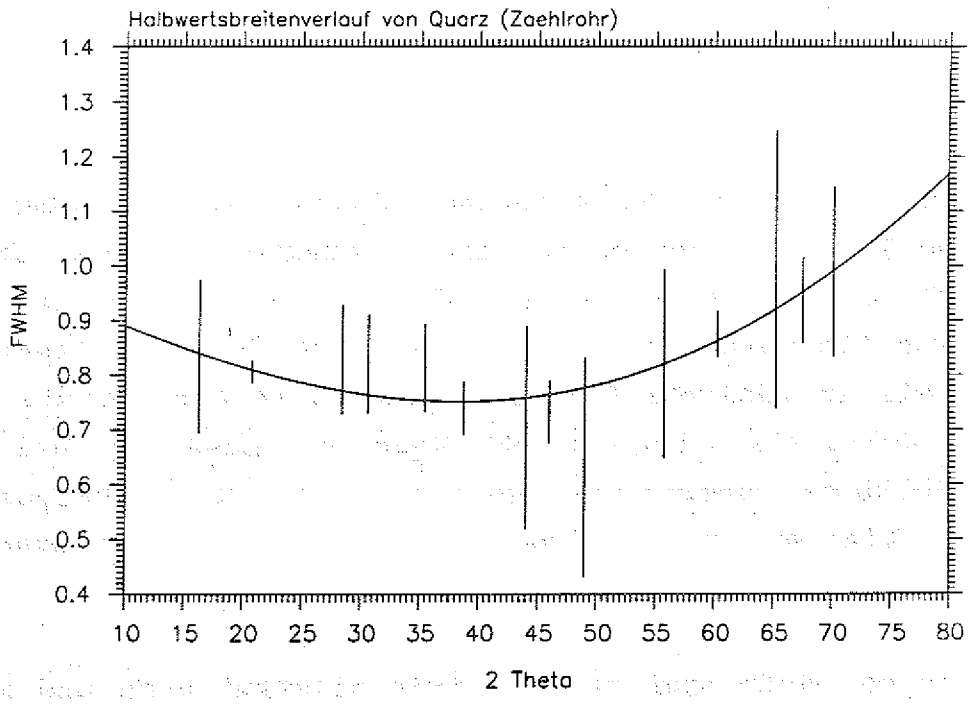


Abb.3.14: Halbwertsbreitenverlauf von Standard-Quarz gemessen a) mit dem PSD und b) mit dem Zählrohr. Die Probe befand sich bei beiden Messungen im gleichen Probenträger.

4. Polfigurmeßtechniken mit dem PSD am Bonner Texturdiffraktometer

4.1 Meßpunktemuster

Das Probenkoordinatensystem ist mit dem Gerätekoordinatensystem über die Diffraktometerwinkel φ, χ und ω verbunden. Die Diffraktometerwinkel φ und χ werden durch folgende Beziehungen in die Polfigurwinkel α und β überführt :

$$\alpha = 90° - \chi \tag{4.1}$$

$$\beta = \varphi + 90° \tag{4.2}$$

Da eine Polfigur die Poldichteverteilung einer Kristallrichtung darstellt, müssen bei einer Polfigurmessung die Intensitäten der entsprechenden reflektierenden Netzebene bei verschiedenen Probenorientierungen (α, β) gemessen werden. Die Positionierungsdichte ist dabei von der Strahldivergenz und von der Mikrostruktur der Probe abhängig.

Für die Röntgentexturdiffraktometrie sind Scanmuster entwikkelt worden, bei denen die Probe entweder auf konzentrischen Kreisen ("Equal angular scan") oder auf Spiralenbahnen abgetastet wird (Bunge, 1982; Bunge & Puch 1984). Im ersten Fall wird die Probe in gleichen Schrittinkrementen $\Delta\varphi$ und $\Delta\chi$ positioniert. Dabei wird bei jeder χ-Stellung φ in Schritten von $\Delta\varphi$ soweit gedreht, bis die φ-Ausgangsstellung wieder erreicht ist, anschließend wird χ um $\Delta\chi$ erhöht. Bei dem Spiralscan werden φ und χ gleichmäßig inkrementiert. Beide Methoden können kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben werden.

Beim kontinuierlichen Scan wird die Intensität bei fortlau-

fender Positionsveränderung kontinuierlich registriert; beim diskontinuierlichen Scan werden die Zählraten schrittweise nach Abschluß des Positioniervorgangs ausgegeben. Bei beiden Methoden ist die Meßpunktdichte zur Polfigurmitte hin (χ = 90°) unnötig hoch.

Neben diesen einfachen Meßpunktemustern werden neuerdings durch programmierbare Diffraktometer-Steuerungen, bei denen $\Delta\varphi$ und $\Delta\chi$ frei variiert werden können, sog. "equal area scans" ermöglicht (Puch, Klein & Bunge 1984). Equal area scans haben den Vorteil, daß die abzutastende Halbkugeloberfläche in n gleichgroße Flächen eingeteilt wird, wodurch eine unnötig hohe Meßpunktdichte in der Polfigurmitte vermieden wird.

Am Bonner Texturdiffraktometer wird eine modifizierte equal-area-Scan-Prozedur praktiziert. Hierbei bleiben die $\Delta\chi$ Inkremente gleich groß, aber es werden mit zunehmendem χ-Winkel die $\Delta\varphi$-Inkremente vergrößert (Tab. 4.1). Um eine möglichst gleichmäßige Flächenabdeckung zu erhalten, werden zwischen zwei aufeinanderfolgenden χ-Winkeln ab χ=30° die Startpositionen der φ-Kreise um $\Delta\varphi/2$ verschoben (Abb. 4.1).

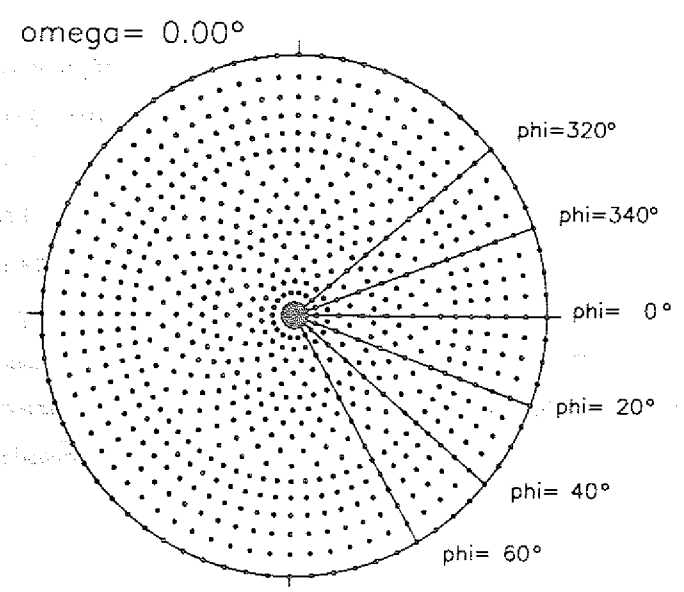


Abb. 4.1.: Jülicher Meßpunkte-Muster (stereographische Projektion)

Diese Methode hat folgende Vorteile :

1. da zur Polfigurmitte hin die Meßpunktdichte abnimmmt, wird so eine angenähert gleichmäßige Flächenabdeckung erreicht

2. es werden statt 1368 nur 621 Meßpunkte positioniert. Dies ergibt eine Meßzeit-Ersparnis von 55%.

Tab. 4.1: Meßpunktemuster für Polfiguren

χ [°]	φ_{Beginn} [°]	$\Delta\varphi$ [°]	$\Delta\chi$ [°]	Punktanzahl
0	5	5	5	72
5	5	5	5	72
10	10	10	5	36
15	5	10	5	36
20	10	10	5	36
25	5	10	5	36
30	10	10	5	36
35	5	10	5	36
40	10	10	5	36
45	5	10	5	36
50	10	10	5	36
55	5	10	5	36
60	20	20	5	18
65	10	20	5	18
70	20	20	5	18
75	10	20	5	18
80	20	20	5	18
85	10	20	5	18
90	40	40	5	9

3. zur Anpassung des Datenformates an ein ODF-Programm müssen die Meßdaten lediglich linear interpoliert werden, da die ODF-Programme im allgemeinen für equal-angular-Polfigurdaten programmiert sind.

Summe der Meßpunkte (ohne Zusatz-Messungen für den blinden Fleck (siehe Kapitel 4.3)) : 621

4.2 Das Polfigurfenster

Bei einer Polfigurmessung spielt nicht nur das Meßpunktemuster eine wichtige Rolle, sondern auch das sogenannte Polfigurfenster. Als Polfigurfenster bezeichnet man den Winkelbereich der Polfigur, der an einer bestimmten Orientierung φ,χ zur gemessenen Intensität beiträgt (Bunge & Esling, 1983).

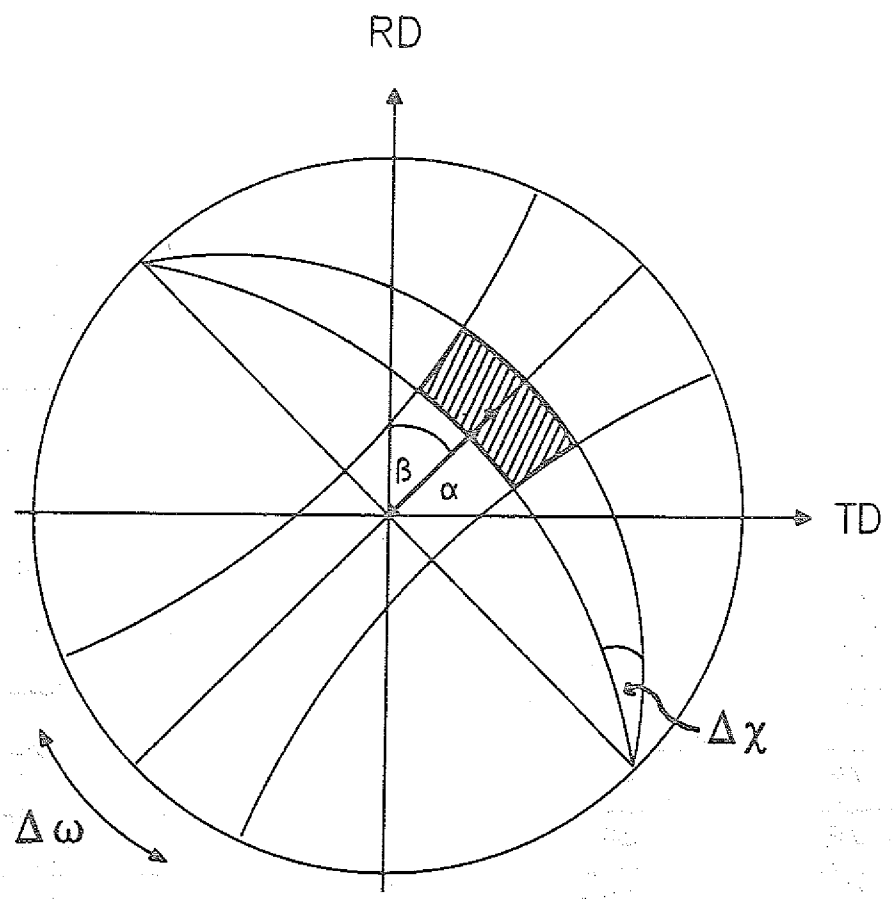


Abb. 4.2: Definition des Polfigurfensters in Abhängigkeit der Winkel ω und χ (stereographische Projektion).

Dieser Winkelbereich sollte in seiner Ausbreitung dem Meßpunktemuster entsprechen. Ist das Polfigurfenster kleiner als die Meßpunktemasche, so trägt nur ein Teil der Körner zur Streuung bei, wodurch die Statistik verfälscht wird; dies gilt besonders bei der "equal angular"-Scanmethode, da hier in der Polfigurmitte die Wahrscheinlichkeit, daß ein Kristallit in Beugungsstellung kommt, wesentlich höher ist als am Polfigurrand. Wird die Meßpunktmasche kleiner als das Polfigurfenster gewählt, so bringt dies keine Erhöhung der Auflösung.

Bunge (1983) beschreibt das Polfigurfenster durch die Polfigurwinkel α und β, die den Goniometerwinkeln φ und χ entsprechen. Diese Darstellung ist insofern unzweckmäßig, als die Größe des Polfigurfensters in β von α abhängig ist; z.B. ist bei $\alpha = 0°$ der Winkel β unbestimmt. Daher definiert Welch (Welch & Graf, 1986) das Polfigurfenster durch die Goniometerwinkel ω und χ (Abb. 4.2), deren Achsen immer aufeinander senkrecht stehen.

Das Polfigurfenster wird durch die Winkeldivergenz sowie durch die Goniometer-Parameter bestimmt. Die Horizontaldivergenz hängt von zwei Faktoren ab :

von der Kollimation des polychromatischen Primärstrahls im Strahlrohr sowie von der Mosaikbreite des Monochromatorkristalls.

In Abbildung 4.3 ist eine Drehung der Probe um die Winkel ω und γ dargestellt. Die Winkelbreite, innerhalb derer Kristallite noch Strahlung beugen können, wird experimentell durch Drehung eines Einkristalles in Reflexionsstellung durch den Primärstrahl bestimmt.

Die Horizontaldivergenz $\Delta\omega$ entspricht dabei der Halbwertsbreite einer rocking curve und wird durch Gleichung 4.3 bestimmt (Dachs, 1978)

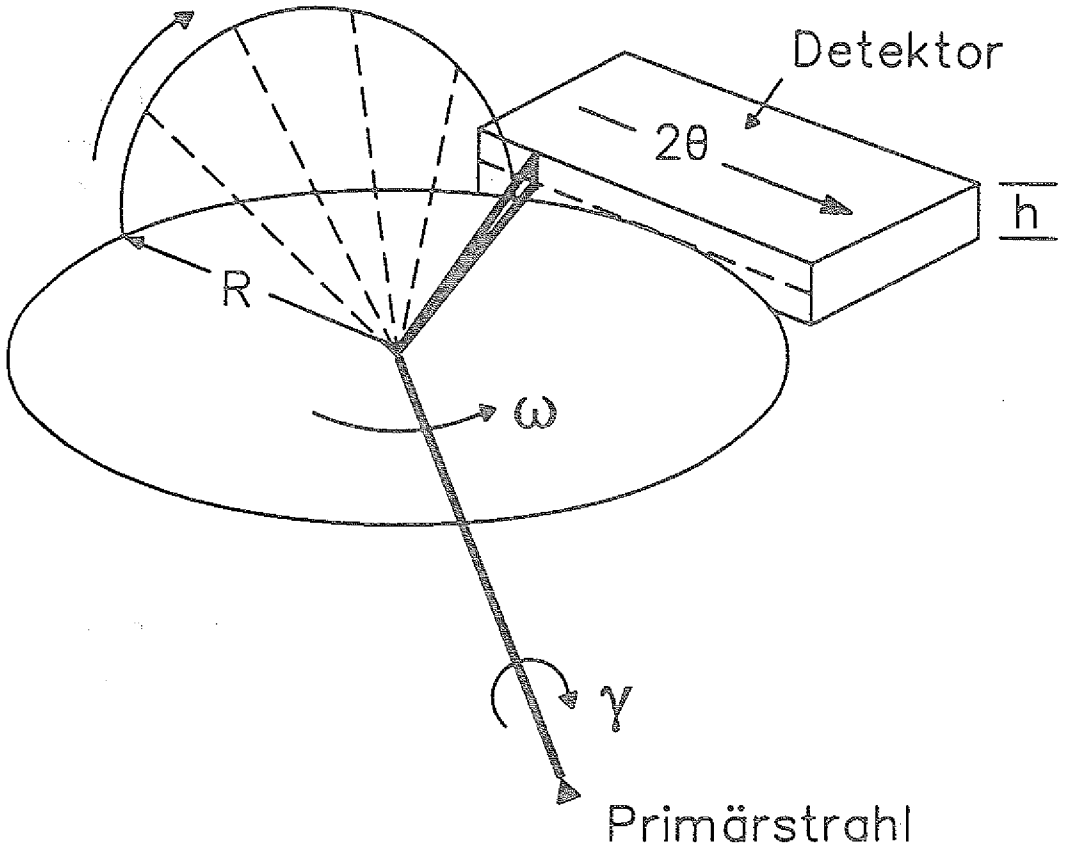


Abb. 4.3: Bestimmung der Auflösung in einer Polfigur

$$(\Delta\omega)^2 = (\alpha_1)^2 \cdot \left(1 - \frac{\tan\theta_p}{\tan\theta_m}\right)^2 + (\eta_0)^2 \cdot \left(2 - \frac{\tan\theta_p}{\tan\theta_m}\right)^2 + \eta^2 \quad (4.3)$$

α_1 : Horizontaldivergenz vor dem Monochromator

η : Mosaikbreite des Einkristalls (=0 für idealer Einkristall)

η_0 : Mosaikbreite des Monochromators

Θ_p : Beugungswinkel der Probe

Θ_m : Abstrahlwinkel des Monochromators

Die Strahlendivergenz in der vertikalen Richtung wird bestimmt nach

$$\Delta\varepsilon^2 = \beta^2 + 4 \cdot (\eta_p)^2 \cdot \sin^2\theta \quad (4.4)$$

β : Halbwertsbreite der vertikalen Divergenz des monochromatischen Strahles

η_p : Mosaikbreite der Probe

Da die untersuchten Proben bei der Polfigurmessung eine kontinuierliche räumliche Verteilung der Kristallitorientierungen besitzen, wird η_p unendlich. Somit wird auch die vertikale Divergenz unendlich groß.

Dreht man den Einkristall gemäß Abbildung 4.3 um $\Delta\chi$ aus der Reflexionsstellung, so wird der gebeugte Strahl um γ verschoben.

$$\gamma = \Delta\chi \cdot \sin 2\theta \tag{4.5}$$

Bei einer gegebenen Apertur h/R (h = Höhe des Detektors, R = Entfernung zwischen Probe und Detektor) ergibt sich daraus

$$\Delta\chi = \arcsin\left(\frac{h}{R \cdot \sin 2\theta}\right) \tag{4.6}$$

Die theoretischen Kurven von $\Delta\chi$ und $\Delta\omega$ sind in Abbildung 4.4 dargestellt; die dazugehörigen Diffraktometerparameter sind in Tab. 4.2 angegeben. Die Auflösungsfunktion $\Delta\chi$ wurde an Hand eines Si-Einkristalles durch die beiden Reflexe (111) und (400) gemessen. Hierbei wurde der Einkristall aus der Reflexionsstellung um χ gedreht und in Abhängigkeit von χ die Intensität gemessen. Die Halbwertsbreite $\Delta\chi$, d.h. der χ-Winkel, bei dem die reflektierte Intensität auf die Hälfte reduziert wurde, betrug bei θ=11.14° (111) 3.6°, bei θ= 26.13° (400) 1.2°.

Tab. 4.2: Diffraktometerparameter

α_1	: Horizontaldivergenz vor Monochromator	12'
η	: Mosaikbreite des idealen Einkristalls	0'
η_0	: Mosaikbreite des Monochromators	13'
Θ_m	: Monochromator-Abstrahlwinkel	20.0°
Θ_p	: Bragg-Winkel der Probe	
h	: Höhe des Detektors	20 mm
R	: Entfernung zwischen Probe u. Detektor	990 mm

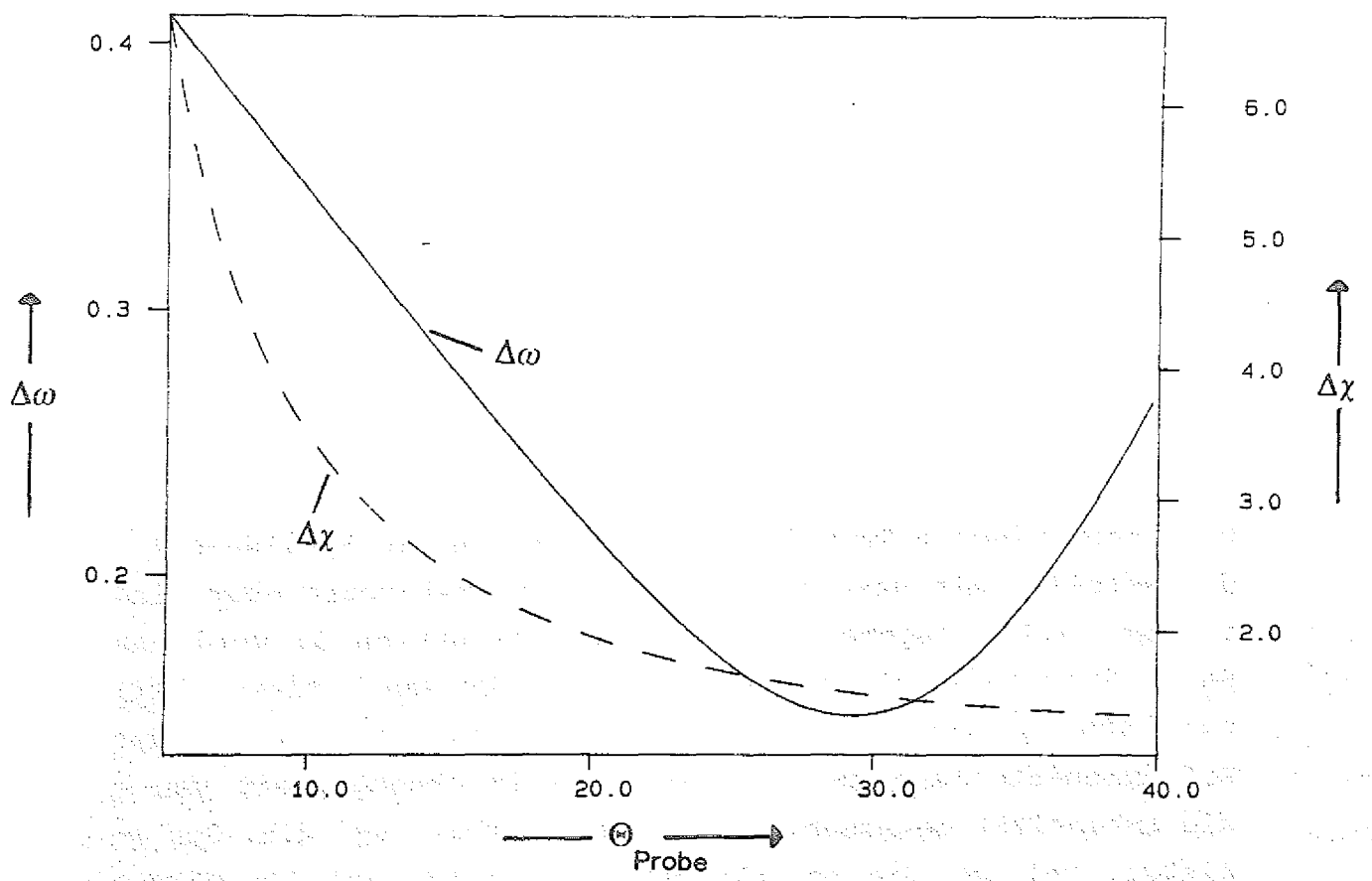


Abb. 4.4: Theoretische Auflösungskurven für Polfigurmessungen; $\Delta\chi$ (Gl. 4.6), $\Delta\omega$ (Gl. 4.3)

Entsprechend Abbildung 4.4 ist das Polfigurfenster zum einen sehr asymmetrisch und zum anderen stark vom Beugungswinkel 2Θ abhängig. Damit ist es nicht möglich, bei Messungen mit einem PSD gleich große Polfigurfenster für alle 2Θ-Positionen zu erhalten. Das Meßpunktemuster könnte entsprechend dem kleinen Wert von $\Delta\omega$ durch Verkleinern der φ-Schritte geändert werden, doch werden dann die Meßzeiten in Anbetracht der langen Meßdauer bei einem Punkt viel zu hoch. Bunge (1982) schlägt zur Umgehung dieser Probleme Wichtungsfaktoren für die Auflösung der Polfiguren vor, um genauere ODFs zu berechnen.

4.3 Der blinde Fleck

Bei Polfigurmessungen mit einem PSD entstehen für die Polfiguren, deren Streuvektoren nicht senkrecht zur χ-Drehachse stehen, sogenannte blinde Flecken, die durch zusätzliche Messungen aufgefüllt werden müssen (Bunge, 1982; Wenk 1985). Zur Beschreibung dieses Problems soll von einem konventionellen Neutronen-Texturdiffraktometer mit einem Zählrohr als Detektor ausgegangen werden (Abb. 4.5).

Der Primärstrahl trifft auf die Probe und wird durch die Netzebenen, die sich zufällig in Diffraktionsstellung befinden, gebeugt. Das auf einen festen 2Θ-Wert positionierte Zählrohr erfaßt innerhalb der Divergenz des Zählrohrkollimators nur die im Glanzwinkel des entsprechenden Braggreflexes gestreuten Neutronen.

Nach Abb. 4.5. sei d_1 der Streuvektor der Netzebenen $(hkl)_1$, s_0 der einfallende und s_1 der gebeugte Strahl. Die Eulerwiege wird parallel zum Streuvektor positioniert, wodurch die χ-Drehachse senkrecht auf d_1 steht. Damit gilt :

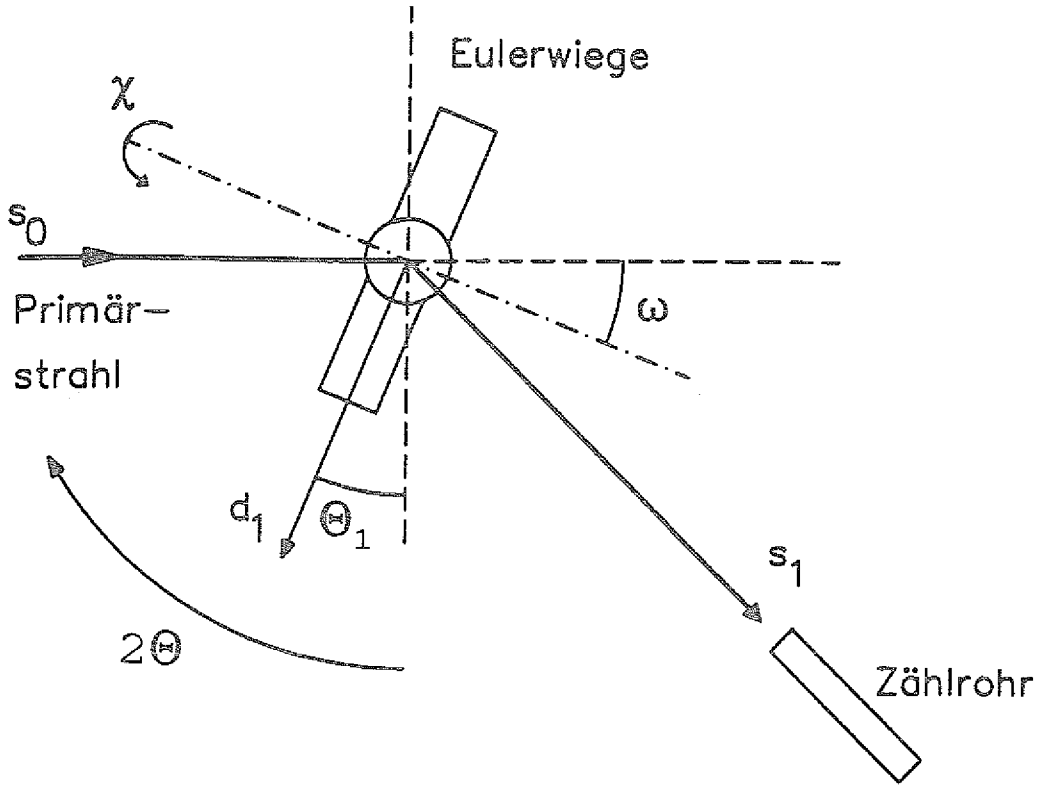


Abb. 4.5: Diffraktions-Geometrie bei einer Polfigur-Messung mit einem Zählrohr.

$$\omega = \left(\frac{2\theta}{2}\right)_{Detektor} \qquad (4.7)$$

Primärstrahl und Zählrohr definieren die Streuebene E (Abb. 4.6). Damit liegen die Normalen der Netzebenen $(hkl)_1$ in Diffraktionsstellung und deren gebeugte Strahlen, die auf das Zählrohr treffen, in der Ebene E. In der Ausgangsstellung (χ=0°, φ=0°) wird die φ-Drehachse, die senkrecht auf der χ-Drehachse steht, parallel zur ω-Drehachse gedreht. Bei einer Drehung um χ wird damit die φ-Achse um den Betrag χ in der Kreisebene F gedreht. Diese Ebene, nun genau φ-Kreis-Ebene genannt, steht definitionsgemäß senkrecht zur χ-Drehachse. In Abb. 4.7.a ist die Strahlengeometrie einer bestimmten χ-Stellung dargestellt. Die φ-Drehachse bildet den Winkel χ mit der ω-Drehachse. Der Winkel zwischen der φ-Drehachse und dem Diffraktionsvektor d_1 beträgt $\alpha_1 = 90° - \chi$.

Wird φ um 360° gedreht, so beschreibt die Netzebenennormale d_1 einen Kegel mit dem Öffnungswinkel $2\alpha_1$ um die φ-Drehachse,

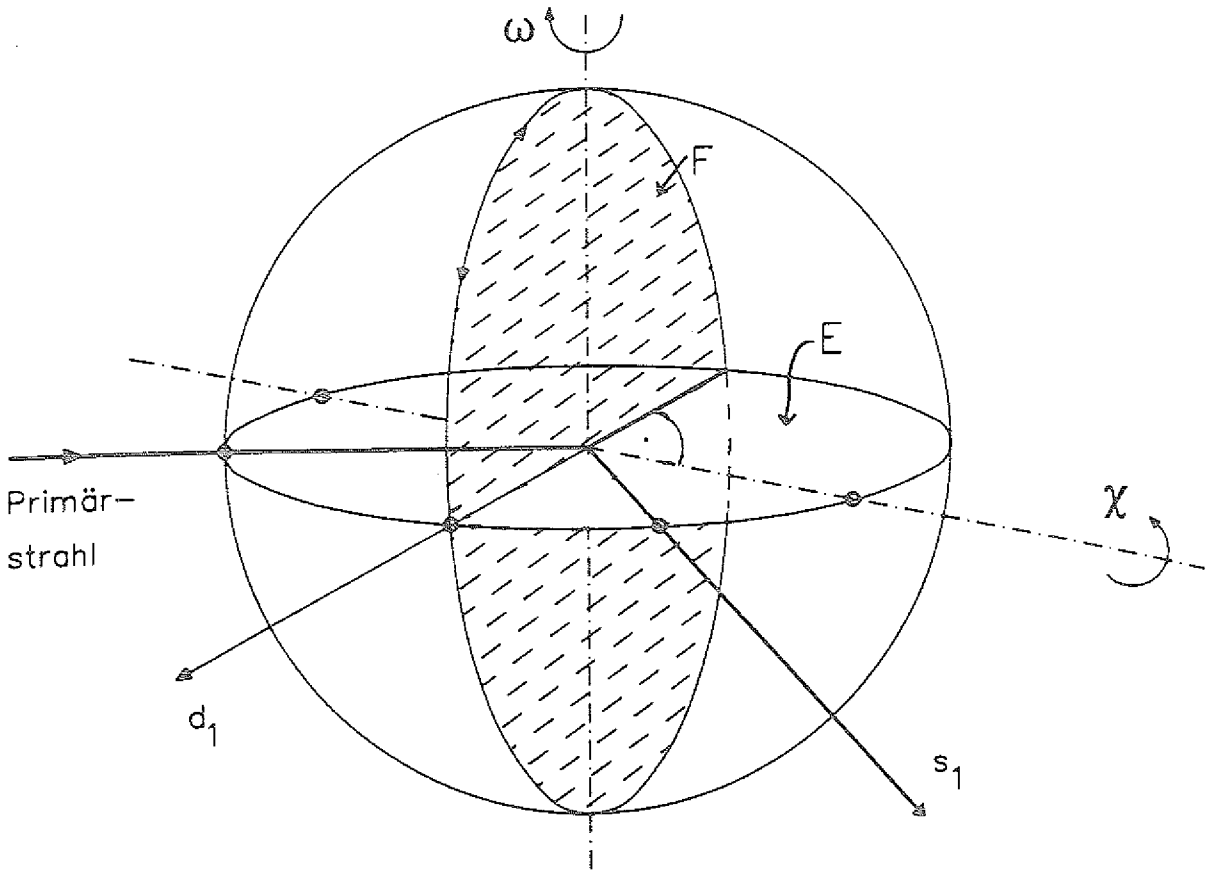


Abb.4.6: Definition der Diffraktions-Ebene E und der φ-Kreisebene F, innerhalb derer sich die φ-Drehachse bei einer Drehung um χ bewegt.

d.h. durch Drehung um φ werden alle die Netzebenen, deren Normalen den Winkel α zur φ-Achse haben, in Diffraktionsstellung gebracht (Abb. 4.7. a,b).

Bei χ=0° besitzt der Kegel einen Öffnungswinkel von 180°, d.h. all die Netzebenen werden durch eine φ-Drehung in Diffraktionsstellung gebracht, deren Normalen senkrecht zur φ-Achse stehen. Dagegen besitzt der Kegel bei χ=90° einen Öffnungswinkel von 0°; in dieser Stellung liegt die φ-Drehachse parallel zum Diffraktionsvektor. Wird zur Polfigurmessung ein PSD eingesetzt (Abb. 4.8), so wird bei jeder φ-Stellung ein größerer 2θ-Bereich mit mehreren Diffraktionsvektoren simultan erfaßt.

Zur Erläuterung seien in Abb. 4.8. zwei Diffraktionsvektoren d_1 und d_2 mit den dazugehörigen gebeugten Strahlen s_1 und s_2

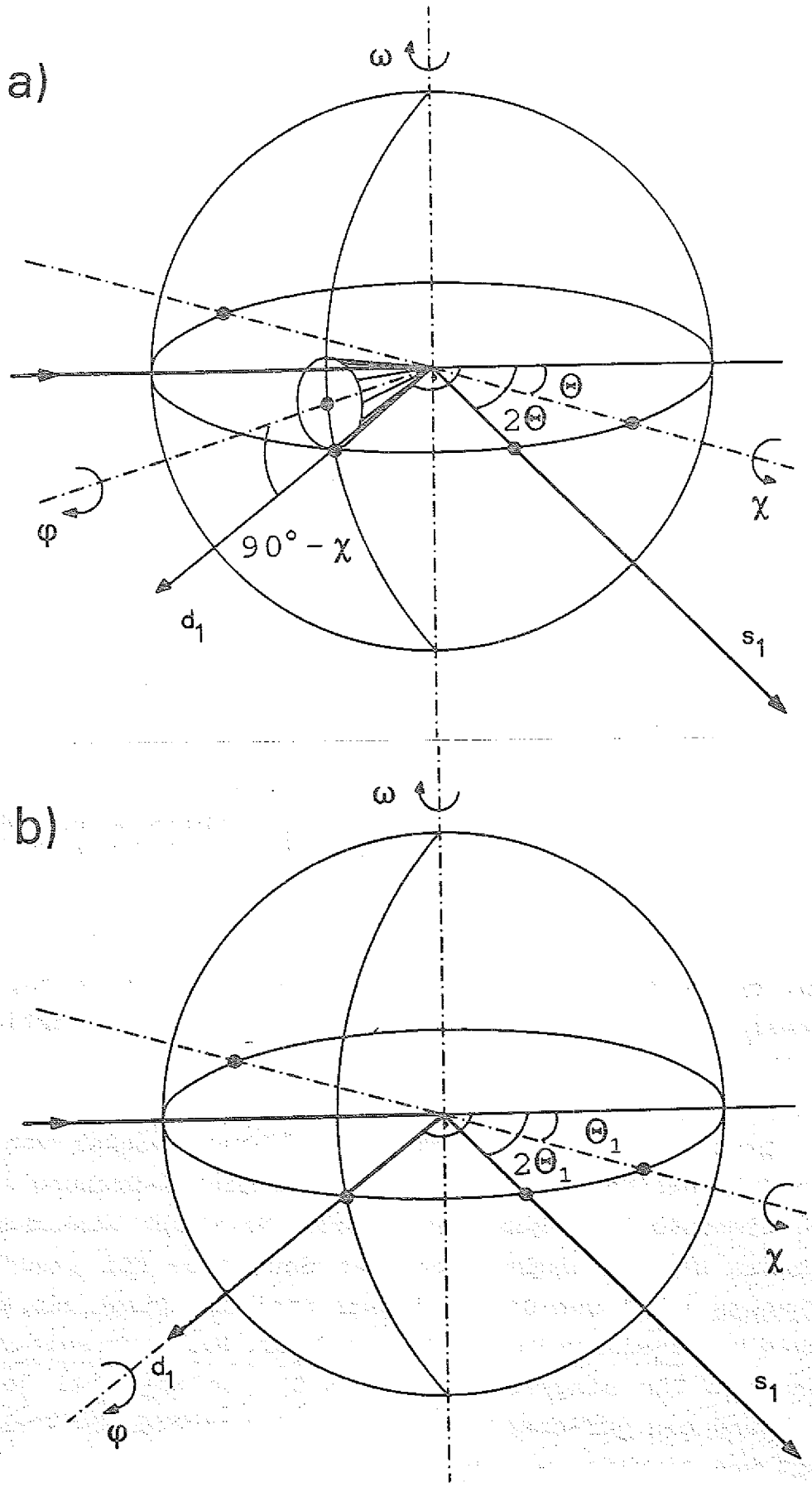


Abb. 4.7: Lagekugel mit Kegel von Netzebenen-Normalen, die durch eine Drehung um φ in Diffraktionsstellung gebracht werden können ($2\theta_{hkl} = 2\theta_{Detektormitte}$).
a) Öffnungswinkel des Kegels = $2\alpha = 2*(90°-\chi)$
b) Öffnungswinkel des Kegels = 0°, d.h. $\chi = 90°$.

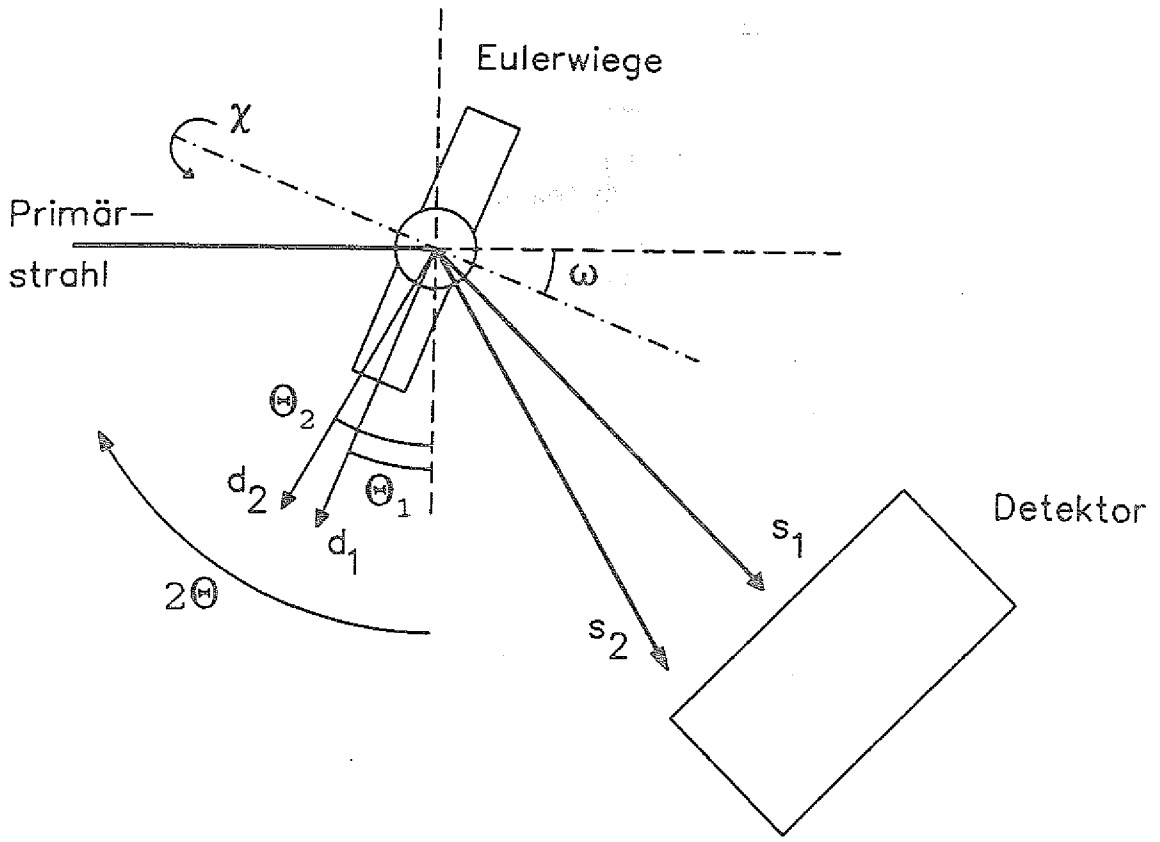


Abb. 4.8: Diffraktions-Geometrie bei einer Polfigur-Messung mit einem PSD.

herausgegriffen. Beide Streuvektoren mit den Winkeln Θ_1 und Θ_2 liegen in der Diffraktionsebene E; d_1 liegt wiederum in der φ-Kreisebene F und d_2 bildet mit der φ-Kreisebene den Winkel $\eta = \omega-\Theta_2$. Wird nun die φ-Drehachse gemäß Abb. 4.9.a um χ verdreht, so bildet diese Achse mit d_1 den Winkel $\alpha_1 = 90-\chi$, mit d_2 dagegen - wie weiter unten noch erklärt werden wird - den Winkel $\alpha_2 = \mathrm{acos}(\cos(\omega-\Theta_2)*\cos(90°-\chi))$.

Wie in Abb. 4.7. beschreibt d_1 bei einer φ-Drehung einen Kegel mit einem Öffnungswinkel von $2\alpha_1$, d_2 jedoch einen mit einem Öffnungswinkel von $2\alpha_2$. Bei einer χ-Stellung von 90° (Abb. 4.9.b) besitzt der Kegel, der durch d_1 gebildet wird, einen Öffnungswinkel von 0° und der Kegel, der durch d_2 gebildet wird, einen von $2\alpha_2 = 2*(\omega-\Theta_2)$. Somit können diejenigen

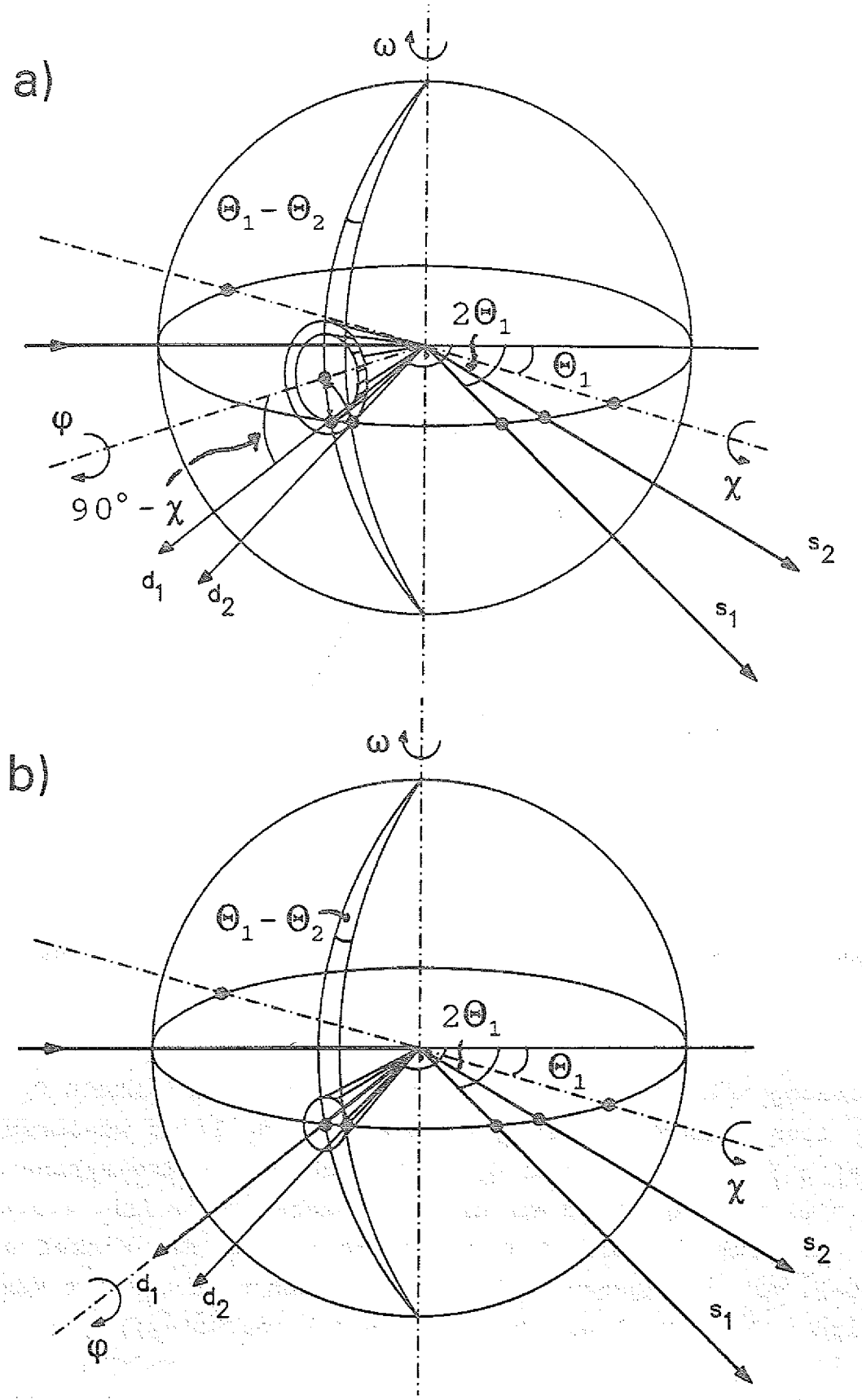


Abb. 4.9: Lagekugel mit Kegel von Netzebenen-Normalen, die durch eine Drehung um φ in Diffraktionsstellung gebracht werden können. a) Kegel, bestehend aus dem Streuvektor d_1 ($2\theta(d_1)$ = 2θ(Detektor-Mitte)) und aus dem Streuvektor d_2 ($2\theta(d_2)$ <> 2θ(Detektor-Mitte)). b) Öffnungswinkel des Kegels bestehend aus d_1 = 0° d.h. χ = 90° und des Kegels bestehend aus d_2 = $|\omega-\theta|$.

Netzebenen, deren Normalen einen Winkel kleiner als $\eta = \omega - \Theta_2$ mit der φ-Achse bilden, nicht durch eine kombinierte φ,χ-Drehung in Diffraktionsstellung gebracht werden. Dieser Bereich wird als blinder Fleck bezeichnet. Es muß nun für jede gewünschte Polfigur die Eulerwiege um den Betrag $\eta = (\Theta_m - \Theta_i)$ in die Stellung $\omega_{neu} = \Theta_i$ gedreht werden, damit dann der gewünschte Diffraktionsvektor d_i in der φ-Kreisebene F liegt (Θ_m=Ausgangsstellung der Eulerwiege = $\Theta_{Detektormitte}$).

Unter der Voraussetzung, daß bei der Polfigurmessung die $\Delta\chi$-Inkremente für alle Stellungen gleich bleiben und in unserem Falle 5° betragen, ist für Reflexe, deren Diffraktionsvektoren Winkel kleiner als 5° mit Θ_m einschließen, eine zusätzliche Messung bei χ=90°, φ=0° und $\omega=\Theta_i$ ausreichend, um den blinden Fleck der entsprechenden Polfigur aufzufüllen. Der Detektor jedoch bleibt während der gesamten Meßprozedur an der gleichen Stelle $2\Theta_m$ positioniert. Für Reflexe, deren Diffraktionsvektoren Winkel größer als 5° mit Θ_m einschließen, müssen noch dazu bei χ=85° und $\Delta\varphi$=20° entsprechend dem Jülicher Meßscan Zusatzmessungen durchgeführt werden, um den blinden Fleck aufzufüllen.

Bei einer Entfernung des Detektors von 990 mm zur Probe erfaßt der Detektor JULIOS einen 2Θ-Bereich von ca. 37.7°, d.h., der maximale blinde Fleck besitzt einen Radius von (37/4) ≈ 9.25°. Wäre der blinde Fleck größer als 10°, so müssten bei dem hier verwendeten Meßpunktemuster für die entsprechenden Reflexe zusätzliche Messungen bei χ = 80°,85° und 90° durchgeführt werden, wodurch die Meßzeit je Meßzyklus einer Probe wesentlich erhöht werden würde. Die Meßzeitersparnis geht nicht linear mit der Größe des erfaßten 2Θ-Bereiches einher, sondern hängt von der Menge der Zusatz-Messungen für die blinden Flecken ab.

Im Laufe dieser Arbeit hat sich die Detektor-Entfernung von 990 mm zur Probe als ein guter Kompromiß zwischen Winkelauflösung einerseits und Meßzeitersparnis andererseits herausgestellt.

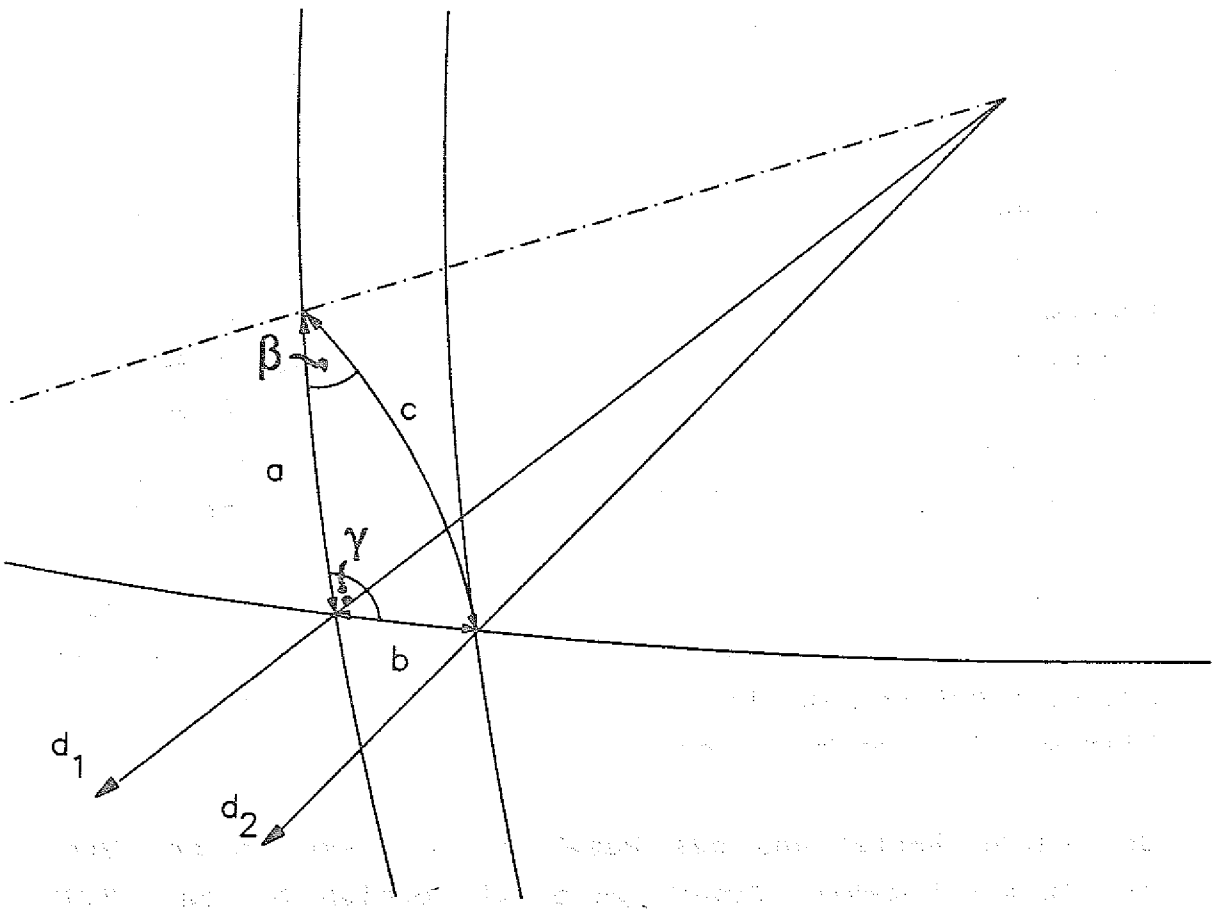


Abb. 4.10: Schnittpunkte der Kegel mit der Lagenkugel

Für Reflexe, deren Diffraktionsvektor d_i nicht parallel zur Bisektrix zwischen einfallendem Strahl und dem Vektor Probe-Detektormitte liegen, existieren, wie schon erwähnt, bei den φ-,χ-Drehungen geometrische Verschiebungen. Hierzu wurden aus Abb. 4.9.a die Schnittpunkte der Kegel mit der Lagenkugel in Abb. 4.10. vergrößert dargestellt.

Entsprechend den Hauptbeziehungen der sphärischen Trigonometrie (Bronstein 1983) gilt :

$$\cos c = \cos a \cdot \cos b \tag{4.8}$$

$$\cos \beta = \tan a \cdot \cot c = \frac{\sin a \cdot \cos b}{\sin c} \tag{4.9}$$

$$a = 90^\circ - \chi = \alpha_{Mitte} \tag{4.10}$$

$$b = |\omega - \theta_i| \tag{4.11}$$

$$c = \alpha_i \tag{4.12}$$

$\Longrightarrow$

$$\cos \alpha_i = \cos(90^\circ - \chi) \cdot \cos(\omega - \theta_i) \tag{4.13}$$

$$\cos \beta_{0i} = \frac{\sin(90^\circ - \chi) \cdot \cos(\omega - \theta_i)}{\sin \alpha_i} \tag{4.14}$$

$$\beta_i = \varphi - \beta_{0i} \quad \textit{für} \quad \omega - \theta_i < 0 \tag{4.15}$$

$$\beta_i = \varphi + \beta_{0i} \quad \textit{für} \quad \omega - \theta_i \geq 0 \tag{4.16}$$

α_i ist der Radius des Normalen-Kegels i, der aus den Netzebenen $(hkl)_i$, die durch eine Drehung um φ in Beugungsstellung gebracht werden, besteht. Der sich in der Diffraktionsebene befindliche Streuvektor bildet mit der Bisektrix von

Primärstrahl und Detektormitte den Winkel $\eta = \omega - \theta_i$. Daraus folgt, daß bei der Winkelstellung χ durch eine φ-Drehung all die Netzebenen $(hkl)_i$ in Reflexionsstellung gebracht werden, die mit der φ-Achse einen Winkel α_i und nicht $90°-\chi$ bilden. Ebenso sind die bei dem Winkel φ beugenden Netzebenen um den Winkel $\beta_{0i}+\varphi$ gegenüber der Ausgangsstellung φ_0 orientiert. Da i.a. die so korrigierten Orientierungen nicht dem Meßpunkteraster entsprechen, müssen nach den zusätzlichen Messungen zum Auffüllen der blinden Fläche die gemessenen Intensitäten linear interpoliert werden. In Abb. 4.11 sind die Orientierungen der Netzebenen, deren Streuvektor einen Winkel von $\eta = \omega - \theta_i = 6.25°$ mit der φ-Kreisebene bilden, entsprechend dem Jülicher Meßpunktemuster-Raster dargestellt.

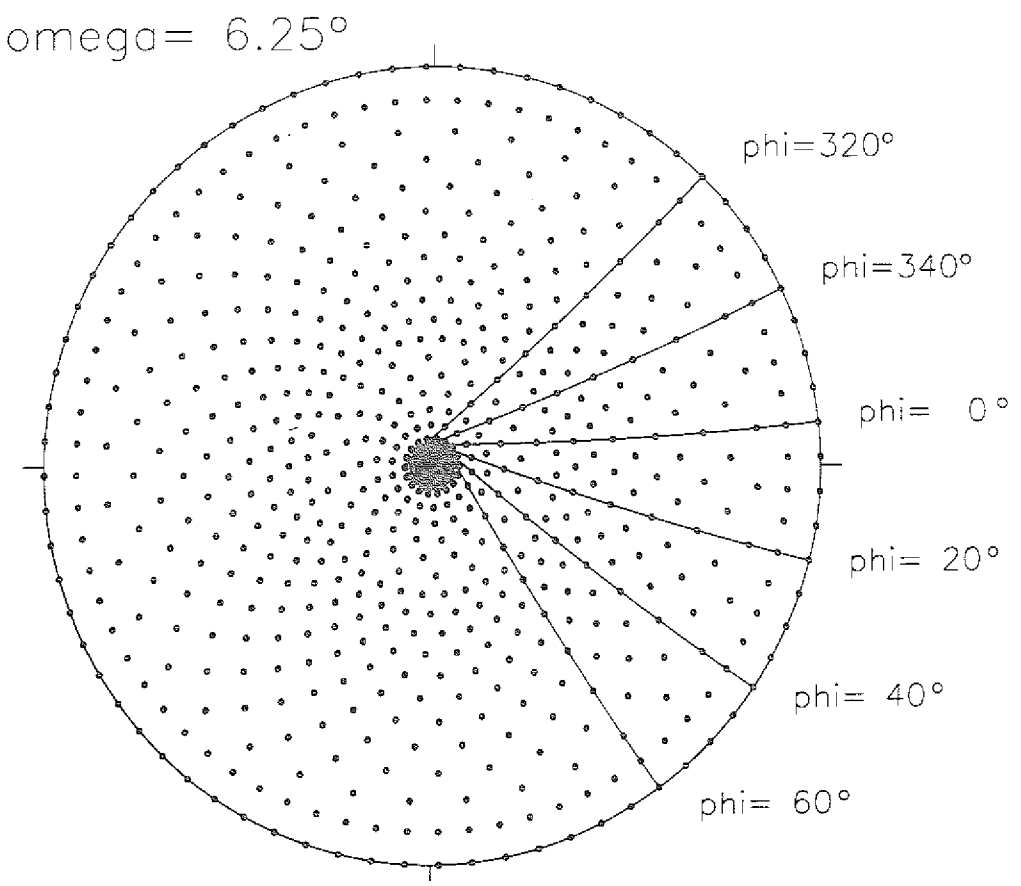


Abb.4.11: Orientierungen der Netzebenen, deren Diffraktionsvektoren einen Winkel von $\omega - \theta_i = 6.25°$ mit der φ-Kreisebene bilden, entsprechend dem Jülicher Meßpunktemuster

4.4 Daten-Sammlung und Abspeicherung

Die Menge der bei einer Polfigur-Messung anfallenden Datensätze mit jeweils 980 Meßpunkten erfordert einerseits eine möglichst kompakte Speicherung und andererseits eine klar erkenntliche Datensatzkennung. Eine kompakte Speicherung erspart nicht nur Speicherplatz, sondern sie verkürzt auch wesentlich den Datentransfer zwischen PDP 11/73 und PC, auf dem die Daten bearbeitet und ausgewertet werden.

a) kompakte Speicherung

Erfahrungsgemäß werden, in Abhängigkeit von Chemismus und Größe der Probe, bis zu 500 Neutronen-Impulse bei einer Meßzeit von 1 bis 4 Minuten gemessen. Bei dieser Größenordnung ist es erlaubt, ohne die Zählstatistik merklich zu verschlechtern, die Maximal-Zählrate auf 255 zu skalieren, um die Zählraten byte-weise abspeichern zu können. Tabelle 4.3 stellt die Größenordnungen der Standardabweichungen den Skalierungsfaktoren (bezogen auf 255) verschiedener Zählraten gegenüber.

Hieraus ist ersichtlich, daß durch eine Division mit dem Skalierungsfaktor bei den Zählraten in den hier üblichen Größenordnungen von 300 bis 500 die durch Rundungsfehler auftretenden Abweichungen von den gemessenen Zählraten weit innerhalb der Fehlergrenzen (bei Poisson-Zählstatistik gilt: $\sigma = \sqrt{\text{Zählrate}}$) liegen. Durch die Skalierung wird so pro Datensatz ein Speicherplatz von je 1 kbyte benötigt, und zwar 38 byte für den Titel, 6 byte für den Skalierungsfaktor und 980*1 byte für die Zählraten; der Skalierungsparameter wird, mit 100 multipliziert, als Integer und der Titel als ASCII-Zeichen abgespeichert. Diese komprimierte Speicherung der Datensätze beschleunigt den Datentransfer von der PDP 11/73 zum PC erheblich. Mit dem Datentransferprogramm KERMIT dauert die Übertragung der bis zu 900 Datensätzen ca. 1 Stunde. Zur Archivierung der Datensätze werden diese auf einer Dis-

Tab. 4.3: Vergleich der Standardabweichungen und Skalierungsfaktoren. Die Skalierungsfaktoren beziehen sich auf 255 (=1 byte).

Neutronen	100	255	500	5000	50000
σ	10.00	15.97	22.36	70.71	223.16
Skal.fak.	0.39	1.00	1.96	19.61	196.08

kette abgespeichert. Hier nutzt die oben beschriebene Dateilänge den ganzen auf der Diskette verfügbaren Speicherplatz aus, da die high-density Disketten in Sektoren von jeweils 1 kbyte aufgeteilt sind.

Dadurch, daß der Detektor bei allen Meß-Stellungen am gleichen Ort verbleibt, ändern sich auch die den Detektor-Kanalnummern entsprechenden Winkelpositionen nicht. Somit wäre es Verschwendung an Speicherplatz, wenn jeder Datensatz die Detektor-Information oder gar für jede Zählrate die entsprechende Position beinhalten würde. Die Detektor-Information, das ist hier Detektor-Anfang, -Inkrement und -Mitte, wird in einem gesonderten File abgespeichert; diese Information wird bei der Konvertierung des Binärformates in ASCII-Format oder bei der Eichung eingelesen und in den neuen ASCII-Datensatz geschrieben.

b) Datensatz-Kennung

Unter dem Betriebssystem DOS stehen zur Datensatz-Kennung 8 Buchstaben als File-Name und 3 als Extension zur Verfügung. Um jeden Datensatz anhand des Datensatz-Namens seiner entsprechenden Winkelstellung des Diffraktometers zuordnen zu können, wurden sämtliche Winkel-Informationen auf folgende Art in den Datei-Namen hineingepackt :

Die ersten drei Buchstaben des File-Namens geben die Winkelstellung des φ-Kreises wieder, dann folgt ein 'C' ($=\chi$) zur

optischen Trennung, gefolgt von der Winkelstellung des χ-Kreises. Der File-Typ wird aus der Winkelstellung des ω-Kreises gebildet.

Bsp.: 015C40.198
φ-Kreis : 15°
χ-Kreis : 40°
ω-Kreis : 19.8°

Diese Datensatz-Kennung hat den weiteren Vorteil, daß die Meß-Stellungen, die zum Auffüllen des blinden Flecks angefahren wurden, sofort aus der Datensatz-Kennung erkenntlich sind, da bei dem Auffüllen des blinden Flecks lediglich die Eulerwiege verfahren wird, der Detektor jedoch immer an der gleichen Stelle verbleibt.

4.5 Sortieren der Datensätze

Durch den Datentransfer werden die Datensätze auf dem PC in einem Scratch-Directory sequentiell abgelegt. Zur besseren Handhabung und Übersichtlichkeit der Datensätze werden diese entsprechend der χ-Kreis-Stellung in die jeweiligen, neu angelegten Sub-Directories verschoben. Dieser erste Schritt nach dem Datentransfer wird durch das Programm POLSORT erledigt. Dieses fragt nach dem Ausgangs-Directory, in dem alle Datensätze abgelegt sind, und nach dem Ziel-Directory, in welches die Daten verschoben werden sollen und dabei neu angelegt wird. Da dieses Verzeichnis alle noch später anfallenden Daten, z.B. Ergebnisse der automatischen Profilanalyse der Einzeldatensätze, aufnehmen soll, wird für die Rohdaten (Einzeldatensätze in Binärformat) das Subdirectory ROHDAT angelegt. Für jede χ-Kreis-Stellung wird innerhalb von C:\ROOT\ROHDAT ein weiters Subdirectory angelegt - von C00 bis C90 entsprechend χ=0° bis χ=90° - in welches die dazugehörigen Datensätze mit den entsprechenden χ-Winkeln verschoben werden. Auf diese Weise erhält man ein Verzeichnis, das übersichtlich Auskunft über die darin enthaltenen

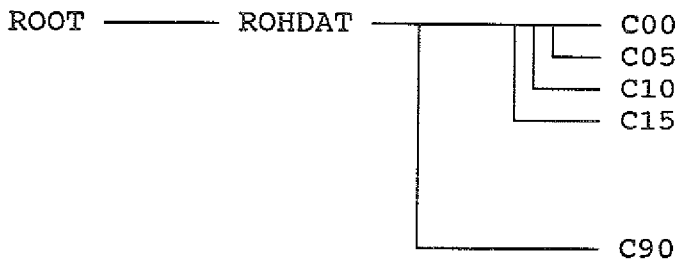


Abb. 4.12: Verzeichnisstruktur zur geordneten Abspeicherung der Meß-Datensätze. Entsprechend den χ-Winkeln werden die Datensätze in den dazugehörigen Subdirectories abgespeichert.

Dateien gibt und welches sehr effektiv zu handhaben ist. Die Verzeichnisstruktur ist Abb. 4.12 zu entnehmen.

4.6 Eichung der Datensätze

Der am hießigen Diffraktometer verwendete ortsauflösende Detektor JULIOS liefert durch Inhomogenitäten des Szintillatorglases und durch die Stoßstellen der Photomultiplier zunächst verfälschte Spektren, die mit Hilfe eines Eichdatensatzes korrigiert werden müssen. Im allgemeinen verwendet man als Eichdatensatz eine Vanadium-Messung, da die Neutronen durch Vanadium homogen gestreut werden. Die Eichung eines Datensatzes erfolgt nach der Gleichung :

$$y_i^{neu} = \frac{y_i^{alt}}{e_i} \cdot \hat{e} \qquad (4.17)$$

y_i^{alt} : Zählrate d. Rohdatensatzes mit Kanalnummer i
e_i : Zählrate d. Eichdatensatzes mit Kanalnummer i
$\hat{e}$: Mittelwert aus den Zählraten d. Eichdatensatzes

5. Profilanalyse

5.1 Einsatz in der Pulverdiffraktometrie

Seit einigen Jahren erfährt die Pulverbeugungsmethode durch eine Vielzahl von Weiterentwicklungen im Bereich der Diagrammanalyse eine spektakuläre Verbreitung in ihrer Anwendung. Die Interpretation von Diffraktionsdaten von polykristallinem Material ist die am häufigsten benutzte Technik zur Charakterisierung des kristallinen Materials (Langford, 1987). Diese Technik der Diagrammanalyse wird Patternfitting genannt. Zur Zeit gibt es zwei verschiedene Arten, das Patternfitting anzuwenden : die von Will et al. eingeführte Zwei-Schritt-Methode (Will, Frazer & Cox, 1965) und die Rietveld-Methode (Rietveld, 1969).

a) die Rietveld-Methode, auch full pattern fitting genannt, fittet mit Hilfe eines LSQ-Verfahrens ein theoretisches Beugungsdiagramm Punkt für Punkt den beobachteten Meßpunkten an. Zur analytischen Beschreibung des Diagramms muß ein Strukturmodell vorliegen.

b) Die Zwei-Schritt-Methode (Will, Parrish & Huang, 1983; Will, 1989) besteht aus zwei getrennten Schritten. Im ersten Schritt, der sog. Profilanalyse, werden - auch ohne Kenntnis des Strukturmodells - integrierte Intensitäten bestimmt, indem geeignete Profilfunktionen an die (überlappten) Reflexe des Beugungsdiagrammes angepaßt werden. Hierbei gibt es zwei Möglichkeiten der Diagrammanalyse durch Profilanalyse (pattern decomposition method). Bei der einen wird eine bekannte Instrumentenfunktion G mit der Probenfunktion S gefaltet und unter Einbeziehung des Untergrundes BG entsprechend Gl. 5.1 an die Meßdaten angepaßt (Taupin, 1973; Parrrish & Huang, 1979). Die zweite Art der pattern decomposition basiert auf der Anpassung bekannter Profilfunktionen an die Reflexe des Beugungsdiagrammes durch LSQ (Sonne-

veld & Visser, 1975; Jansen, Schäfer & Will, 1988). Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese zweite Methode für die besonderen Erfordernisse der Texturanalyse aus Neutronenpolfigurmessungen weiterentwickelt. Die Methode und Anwendung werden im Folgenden diskutiert. Im zweiten Schritt der sog. Zwei-Schritt-Methode werden die durch Profilanalyse bestimmten Intensitäten sowie deren Fehler und Korrelationen zur Kristallstruktur-Verfeinerung mit dem Programm POWLS (Will, 1979) benutzt.

$$G \star S + BG = Y \tag{5.1}$$

Die oben aufgeführten Patternfitting-Methoden werden angewandt, um die Kristallstrukturen entweder über die Rietveldmethode oder über die sog. Zweischrittmethodede (Will, Jansen & Schäfer, 1982; Will, Jansen & Schäfer, 1983; Will, Parrish & Huang, 1983; Will, 1989) zu verfeinern. Wenn jedoch kein Strukturmodell vorliegt, so können durch die mit der Profilanalyse bestimmten Intensitäten Strukturmodelle mit Hilfe von Patterson- und Fouriersynthese (Will, Bellotto, Parrish & Hart, 1988; Will, Masciocchi, Parrish & Hart, 1987) oder durch direkte Methoden (David, 1987) berechnet werden, um anschließend diese Modelle mit POWLS zu verfeinern (Will, 1989).

Weiterhin ist es mit der Profilanalyse möglich, strain & stress einer Probe sowie deren Korngrößen zu bestimmen (Howard & Snyder, 1989; de Keijser, Mittemeijer & Rozendaal, 1983).

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Zwei-Schritt-Methode abgeändert. Im ersten Schritt werden die integrierten Intensitäten durch Profilanalyse bestimmt und im zweiten Schritt mit diesen Intensitäten Polfiguren zur Texturanalyse erstellt (Will, Schäfer & Merz, 1989).

5.1.1 Profilanalyse-Prozedur

Bei der Profilanalyse werden Profilparameter wie z.B. Lage, Breite und Höhe und daraus ableitbare integrierte Intensitäten von Beugungsreflexen bestimmt, indem geeignete Profilfunktionen in einer LSQ-Routine an die nicht korrelierten Zählraten Y_i^{obs} angepaßt werden. Im Gegensatz zur Rietveld-Methode ist bei der pattern decomposition method die Verfeinerung der Profil-Parameter völlig unabhängig von der Kenntnis der Struktur-Parameter und der Gitter-Metrik. Entsprechend der Gauß'schen Theorie ist die zu minimierende Funktion gegeben durch :

$$M = \sum_{i=1}^{n} w_i \cdot \left(y_i^{obs} - y_i^{calc}\right)^2 \qquad (5.2)$$

mit dem Summationsindex i über die Anzahl der verwendeten Meßpunkte.

$$y_i^{calc} = \sum_{j=1}^{m} PF_j(x_i, p_1, \ldots p_k) \qquad (5.3)$$

$PF_j(x_i, p_1, .. p_k)$ sind die Höhen der von den Parametern p_1 bis p_k abhängigen Profilfunktionen an der Stelle x_i; m ist die Anzahl der für die Verfeinerung eingesetzten Profilfunktionen.

Unter der Annahme einer Poisson-Zählstatistik werden die Wichtungsfaktoren bestimmt nach (Albinati & Willis 1982) :

$$w_i = \frac{1}{\left(\sigma^2\left(Y_i^{obs}\right) + \sigma^2(BG_i)\right)} \qquad (5.4)$$

mit

y_i^{obs} = $Y_i - BG_i$
Y_i : gemessene Zählrate an der Stelle x_i
BG_i : Untergrund an der Stelle x_i

Die Varianz des Untergrundes $\sigma^2(BG_i)$ wird gewöhnlich vernachlässigt, wodurch der Ausdruck für den Wichtungsfaktor reduziert wird zu

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2(Y_i)} \tag{5.5}$$

Somit wird die zu minimierende Größe dargestellt durch :

$$M = \sum_{i=1}^{n} w_i \cdot \left(y_i^{obs} - \sum_{j=1}^{m} PF_j(x_i, p_1, \ldots p_k) \right)^2 \tag{5.6}$$

Durch die Verfeinerung der Profilfunktions-Parameter werden die Peaklagen sowie die Peakflächen bestimmt. Die Peaklagen werden entsprechend der Bragg'schen Gleichung durch die Gittermetrik bestimmt, die Peakflächen, d.h. die integrierten Intensitäten durch die Kristallstruktur.

Neben den verfeinerten Profilfunktions-Parametern liefert die LSQ-Profilverfeinerung eine Varianz-Kovarianz-Matrix, deren Diagonalelemente die Standardabweichungen der verfeinerten Parameter und deren Nicht-Diagonalelemente die Korrelationen zwischen den verfeinerten Parametern liefern. Die Standardabweichungen und die Korrelations-Koeffizienten spiegeln die Qualität der gemessenen Daten und des Profil-Fits wider.

5.1.2 Profilfunktionen

In allen Methoden müssen analytische Funktionen eingesetzt werden, die in einem Diffraktogramm alle Diffraktionslinien beschreiben können. Die Wahl der Profilfunktion hängt i.a. von der Strahlenquelle und dem Instrument selbst ab.

a) Gauß-Funktion (G)

Bei der Profilanalyse von Neutronenbeugungsspektren ist die Gauß-Funktion die gebräuchlichste analytische Funktion; sie ist definiert durch :

$$I(\Delta 2\theta) = A \cdot \exp\left(-4 \cdot \ln 2 \cdot \left(\frac{\Delta 2\theta}{FW}\right)^2\right) \qquad (5.7)$$

mit

$I(\Delta 2\theta)$: Höhe der Funktion an einem Ort, der um $\Delta 2\theta$ vom Bragg-Winkel $2\theta_B$ verschoben ist

FW : Halbwertsbreite (abhängig vom Beugungswinkel)

A : Höhe der Funktion am Peak-Maximum

Die integrierte Fläche unterhalb der Funktion ist dann :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} I(\Delta 2\theta)\, d(\Delta 2\theta) = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \cdot A \cdot FW \qquad (5.8)$$

b) Lorentz- oder Cauchy-Funktion (L)

Die Lorentz-Funktion (L),

$$I(\Delta 2\theta) = A \cdot \frac{1}{1 + 4 \cdot \left(\frac{\Delta 2\theta}{FW}\right)^2} \qquad (5.9)$$

unterscheidet sich von der Gauß-Funktion in ihrer Form insbesondere dadurch, daß sie sehr spitz nach oben verläuft und einen sehr breiten Fuß besitzt, der einen großen Anteil der gesamten integrierten Fläche enthält. Die integrierte Intensität beträgt :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} I(\Delta 2\theta)\, d(\Delta 2\theta) = \frac{\pi}{2} \cdot A \cdot FW \qquad (5.10)$$

c) Pseudo-Voigt-Funktion (P-V)

Diese Funktion, von Wertheim (1974) beschrieben, wird durch die Summe einer Lorentz- und einer Gauß-Funktion gebildet :

$$I(\Delta 2\theta) = A \cdot \left(\eta \cdot \frac{1}{1 + 4 \cdot \left(\frac{\Delta 2\theta}{FW}\right)^2} + (1 - \eta) \cdot \exp\left(-4 \cdot \ln 2 \cdot \left(\frac{\Delta 2\theta}{FW}\right)^2\right) \right) \qquad (5.11)$$

η beschreibt den Anteil der Lorentz Funktion innerhalb der P-V Funktion. Durch die Veränderung von η können eine Reihe

verschiedener Profilformen beschrieben werden, mit der Gauß Funktion (η = 0) und der Lorentz Funktion (η = 1) als Grenzfall. Hastings (1984) betont, daß der Anteil der Lorentz Funktion vom Winkel 2θ abhängig ist.

Die integrierte Intensität beträgt :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} I(\Delta 2\theta)\, d(\Delta 2\theta) = \left(\eta \cdot \left(\frac{\pi}{2}\right) + (1-\eta) \cdot \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}}\right) \cdot A \cdot FW \tag{5.12}$$

d) Pearson VII-Funktion (P-VII)

Hall et al. (1977) führte diese Funktion als Profilfunktion ein. Sie wird dargestellt in der Form

$$I(\Delta 2\theta) = A \cdot \left(1 + \frac{(\Delta 2\theta)^2}{m \cdot a^2}\right)^{-m} \tag{5.13}$$

mit

m : Formparameter, welcher den Flankenverlauf beeinflußt
a : Breitenparameter.

Die integrierte Fläche unterhalb der Funktion beträgt

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (\Delta 2\theta)\, d(\Delta 2\theta) = A \cdot a \cdot \sqrt{\pi \cdot m} \cdot \frac{\Gamma\left(m - \frac{1}{2}\right)}{\Gamma(m)} \tag{5.14}$$

mit Γ : Gamma Funktion

Der Vorteil dieser vielseitigen Funktion liegt in der kontinuierlichen Veränderung durch den Formparameter m, mit den Grenzfunktionen Lorentz-Funktion ($m = 1$) und Gauß Funktion ($m = \infty$).

Mit $m = 20$ wird die Gauß Funktion in ihrer Form bereits genügend repräsentiert.

Winkeldispersiv gemessene Neutronenbeugungsreflexe lassen sich sehr gut durch symmetrische Gauß-Funktionen beschreiben.

Die Gauß'sche Intensitätsverteilung der Peaks ergibt sich aus der Geschwindigkeitsverteilung der Reaktorneutronen im Moderator, der Mosaikverteilung der Kristallite im Monochromatorkristall, der Winkelverteilung der Neutronen infolge der Kollimatordivergenz und schließlich aus der Verteilung der Kristallitgrößen im polykristallinen Material. Geringfügige Asymmetrien ergeben sich lediglich bei extrem kleinen oder großen Streuwinkeln bedingt durch die Vertikaldivergenz des Strahls und die endliche Detektorhöhe.

5.1.3 Halbwertsbreitenfunktion des Diffraktometers

Die Profilfunktionen müssen über den gesamten Diffraktionswinkelbereich, in dem Daten gesammelt wurden, anwendbar sein. Die Winkelabhängigkeit der Reflex-Halbwertsbreite läßt sich nach Caglioti et al. (1958) analytisch entsprechend Gleichung 5.15 beschreiben :

$$FW = \sqrt{U \cdot \tan^2\theta + V \cdot \tan\theta + W} \qquad (5.15)$$

wobei U, V und W die zu verfeinernden Parameter sind, die von der Probengröße, von der intrinsischen Linienverbreiterung der Probe, von der Kollimation und der Mosaikbreite des Monochromatorkristalles abhängen. Diese Funktion besitzt ein Minimum an einer Stelle, die von den Fokussierbedingungen abhängig ist.

5.2 Profilanalyse mit dem Programm PC-PROFAN

Zur interaktiven Profilanalyse von Neutronen-Beugungsspektren wurde im Rahmen dieser Arbeit das Programm PC-PROFAN entwickelt (Merz, Jansen, Schäfer & Will, 1990). Der Kern dieses Programmes, die LSQ-Routine zur Verfeinerung der Parameter wurde von POWLS (Will, 1979) entnommen. PC-PROFAN ist in Turbo Pascal 5.5 programmiert und läuft auf jedem PC, der mit einem numerischen Coprozessor und einer Grafik-Karte ausgestattet ist. Die Programmorganisation ist in Abb. 5.1 gegeben.

In dem Programm sind folgende Routinen zur interaktiven Bearbeitung von Beugungs-Spektren enthalten :

a) LSQ-Routine zur Verfeinerung der Profil-Parameter
b) Untergrundbestimmung
c) Glättung
d) grafische Ausgabe (Bildschirm, Plotter)

Um das Programm flexibel zu gestalten, wurden mehrere Profilfunktionen zur Bearbeitung von Beugungsspektren verschiedener Strahlungsarten wie z.B. Synchrotron-, Röntgen- und Neutronen-Strahlung in das Programm eingebunden.

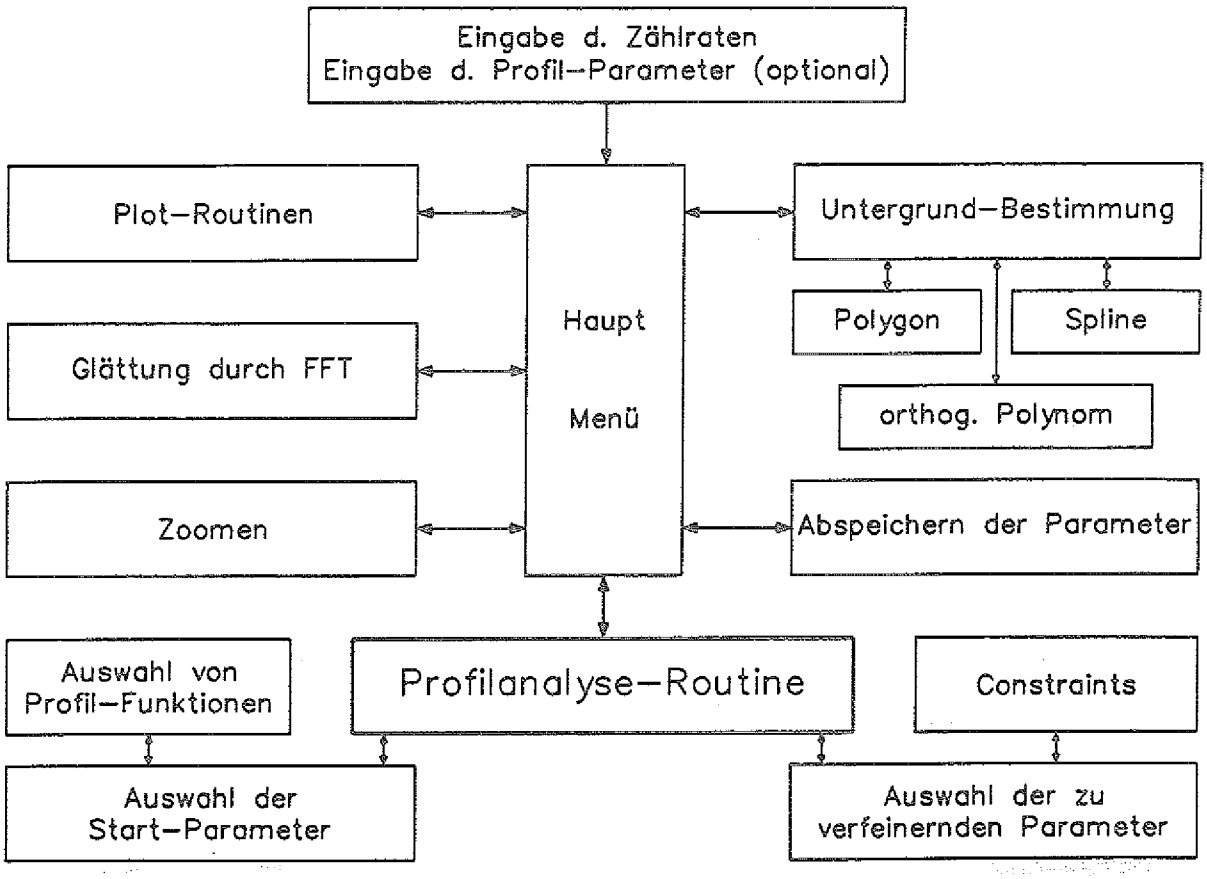


Abb. 5.1: Programm-Organisation von PC-PROFAN

Die implementierten Funktionen sind :

a) Gauß Funktion
b) Lorentz Funktion
c) Pseudo-Voigt Funktion mit und ohne $K\alpha_1$- und $K\alpha_2$-Aufspaltung
d) Pearson VII Funktion mit und ohne $K\alpha_1$- und $K\alpha_2$-Aufspaltung

Mit dem Programm können bis zu 3275 Datenpunkte eingelesen und verarbeitet werden. Um möglichst viele Peaks in einem möglichst großen Diffraktionsbereich fitten zu können, wurden die benötigten Variablen jeweils für die Untergrundbestimmung und für die Profilanalyse als dynamische Variablen

angelegt. Somit können zur Profilanalyse in einem Winkelbereich, der aus maximal 350 Meßpunkten besteht, 39 Parameter verfeinert werden.

In den zu bearbeitenden Datensätzen müssen neben den Zählraten auch die Diffraktometer-Parameter wie z.B. Detektor-Position (bei linearem PSD) b.z.w. Start- und Step-Werte übergeben werden.

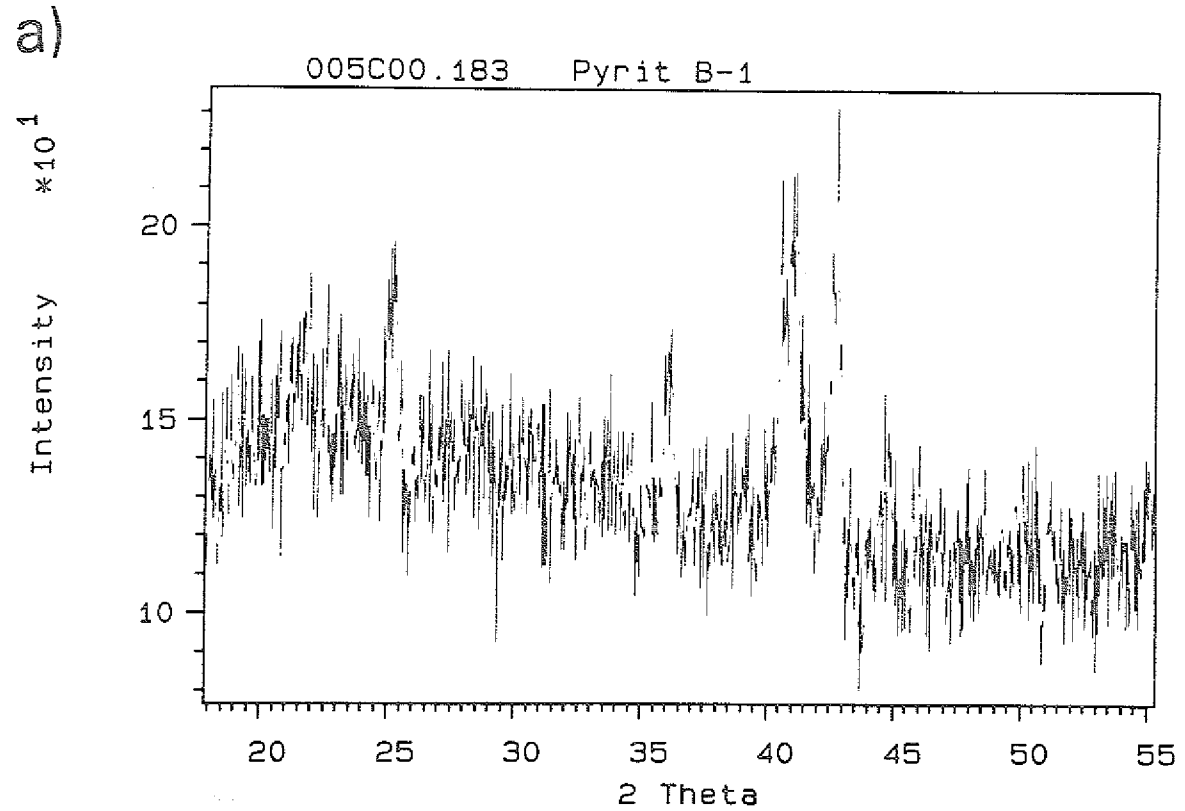
Die Bedienung wird durch ein jederzeit aufrufbares Hilfsmenü wesentlich erleichtert. Durch sog. Hotkey-Definitionen sind i.a. die einzelnen Routinen durch das Tippen der entsprechenden Taste b.z.w. durch Anklicken des entsprechenden Feldes auf der Menüleiste am unteren Bildschirmrand mit der Maus aufrufbar.

Nach dem Starten von PROFAN wird zuerst das vollständige Diagramm dargestellt. Vom Haupt-Menü aus kann, wie in Abb. 5.1 angedeutet, jede Routine aufgerufen werden. Alle Routinen verfügen über Unter-Menüs, die den Benutzer die möglichen Folgeschritte angeben und interaktiv nach den gewünschten Eingabe-Parametern fragen b.z.w. berechnete Werte auf dem Bildschirm ausgeben. Somit wird eine flexible und einfache Bearbeitung von Beugungsspektren möglich.

In den folgenden Unterkapiteln werden die einzelnen Routinen besprochen.

5.2.1 Glättung der Meßdaten

Die Glättungsroutine sollte lediglich zur besseren optischen Darstellung von Beugungsdiagrammen mit schlechter Zählstatistik dienen, da durch Glättung immer Information verloren geht. Die Routine verwendet einen Fast Fourier Algorithmus (Press, Flannery, Teukolsky & Vetterling 1987) mit einem Tief-Paß-Filter, welcher das statistische Rauschen mittelt;



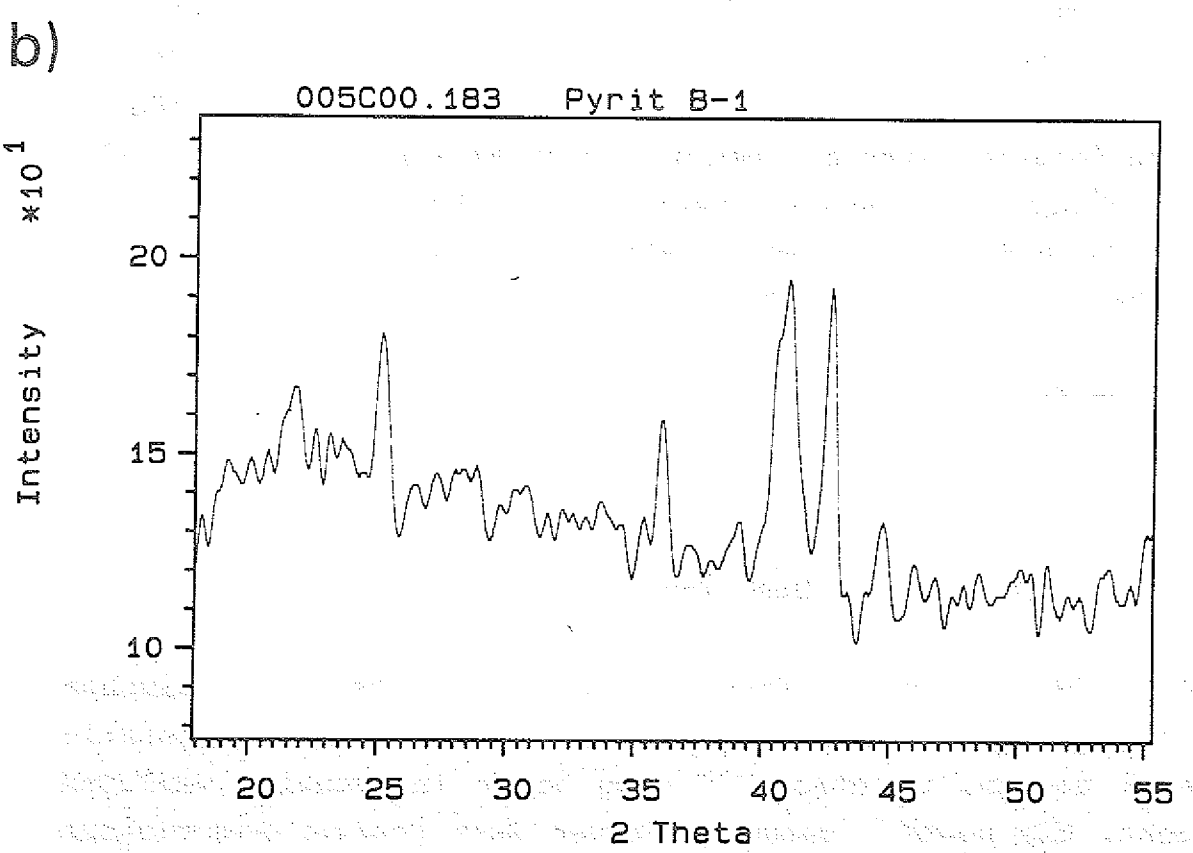


Abb. 5.2: a) Diffraktogramm mit einer Meßdauer von 4 min;
b) geglättetes Diffraktogramm

hierbei werden die Peak-Spitzen nicht wie bei anderen Verfahren wie z.B. Savitzky & Golay (1964), abgerundet. In Abb. 5.2 werden ein gemessenes Diffraktogramm und ein geglättetes gegenübergestellt.

Nach dem Aufrufen der Prozedur wird nach dem Glättungsparameter gefragt; dieser Parameter gibt die Anzahl der Punkte, über die geglättet werden soll, an. Ist das Ergebnis nicht zufriedenstellend, kann entweder ein erneuter Versuch mit einem anderen Glättungsparameter gestartet werden, oder aber die Zählraten bleiben unverändert. Das geglättete Diffraktogramm kann jeder Zeit geplottet und auch abgespeichert werden. Es können aber auch Teilbereiche des Diagrammes geglättet werden.

5.2.2 Bildung von Diagrammsektionen

Um einen Ausschnitt aus dem Diagramm herauszuvergößern, wurden vier Möglichkeiten implementiert :

a) Anwählen der 2θ-Positionen; die Intensitätsskala wird automatisch durch die maximale und die minimale Zählrate im Ausschnitt bestimmt.
b) Anwählen der 2θ-Positionen; die Intensitätsskala wird nicht verändert.
c) Anwählen der Intensitätsgrenzen; die 2θ-Grenzen werden nicht verändert.
d) Anwählen der 2θ-Positionen und der Intensitätsgrenzen.

In allen vier Fällen werden die gewünschten Grenzen mit der Maus angeklickt oder über die Cursor-Tasten mit dem Crosshair bestimmt.

5.2.3 Untergrundbestimmung

Zur genauen Intensitätsbestimmung der Peaks mit Hilfe der Peak-Profilanalyse muß der Untergrundverlauf möglichst genau bestimmt werden. Der Untergrund entsteht durch nicht ausreichende Abschirmung des Detektors, elektronisches Rauschen der Detektor-Elektronik und durch die Probe selbst aufgrund diffuser und inkohärenter Neutronenstrahlung. Die Untergrundbestimmung kann am gesamten oder aber auch an einem herausvergrößerten Teilbereich durchgeführt und der Untergrund sowie die Zählraten ohne Untergrund abgespeichert werden. Zur Untergrundbestimmung existieren 3 verschiedene Routinen :

a) orthogonale Polynome

Die Routine zur Untergrundbestimmung durch orthogonale Polynome ist eine modifizierte Version des für Synchrotrondaten entwickelten Programms von Steenstrup (Steenstrup, 1981) zur automatischen Bestimmung des Untergrundverlaufes. Als Eingabe wird der Grad des Polynoms und ein Faktor für die zugelassene Schwankungsbreite der Untergrundpunkte in Bezug auf die Standardabweichungen erwartet. Der Grad des Polynoms wird stufenweise von 1 bis zum eingegebenen Grad erhöht, wobei nach jedem Schritt all diejenigen Zählraten mit einem sehr kleinen Wichtungsfaktor versehen werden, die oberhalb des Untergrundverlaufes einschließlich der eingegebenen Schwankungsbreite liegen.

$$y(x_i) \geq P(x_i) + fac \cdot \sqrt{P(x_i)} \qquad (5.16)$$

$y(x_i)$: Zählrate an der Stelle x_i

$P(x_i)$: Höhe des Polynoms an der Stelle x_i

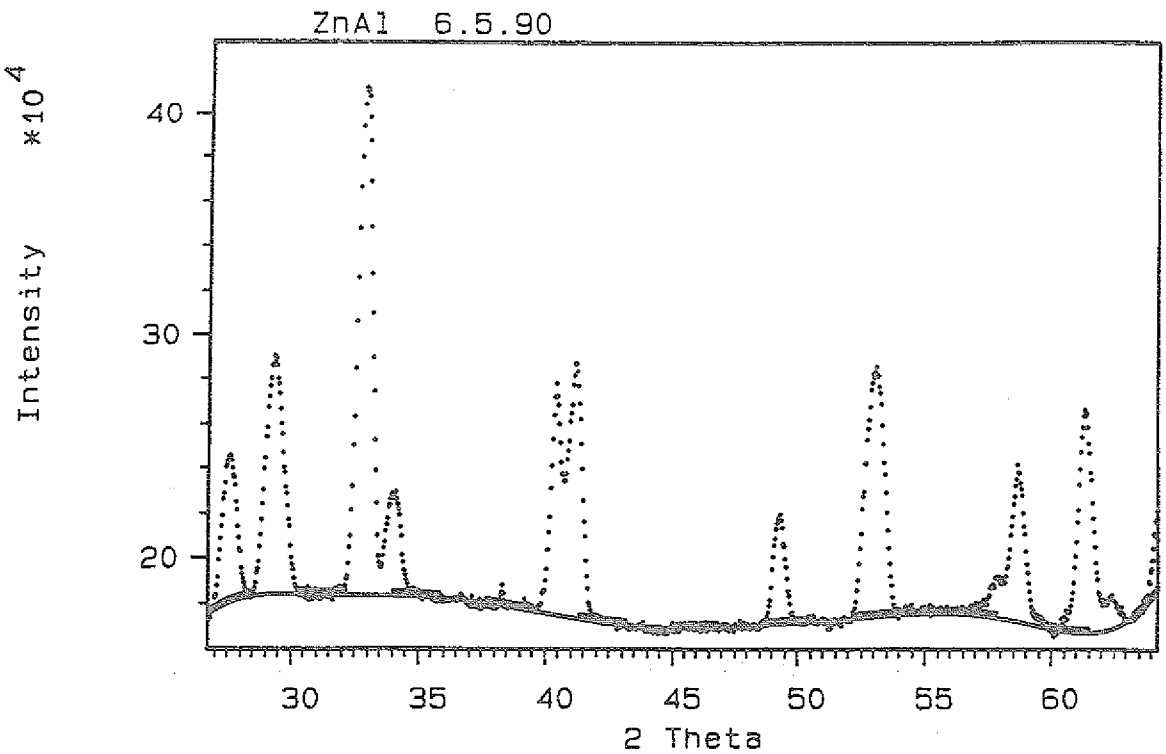


Abb. 5.3: Untergrundbestimmung durch ein orthogonales Polynom 9. Grades mit eingezeichneter σ-Schranke.

fac : Faktor zum Herausfiltern der Zählraten, die dem Untergrundverlauf entsprechen; der Faktor liegt im Normalfall zwischen 1 und 2.

Die Untergrundbestimmung kann jederzeit abgebrochen oder wiederholt werden.

Abb. 5.3 zeigt das Ergebnis einer Untergrundbestimmung mit einem orthogonalen Polynom 9. Grades.

b) kubischer Spline

Durch die Eingabe von Stützpunkten mit dem Crosshair wird der Untergrund interaktiv durch einen kubischen Spline festgelegt. Da eine Spline-Interpolation leicht oszilliert, können jederzeit Stützpunkte hinzugefügt oder aber auch

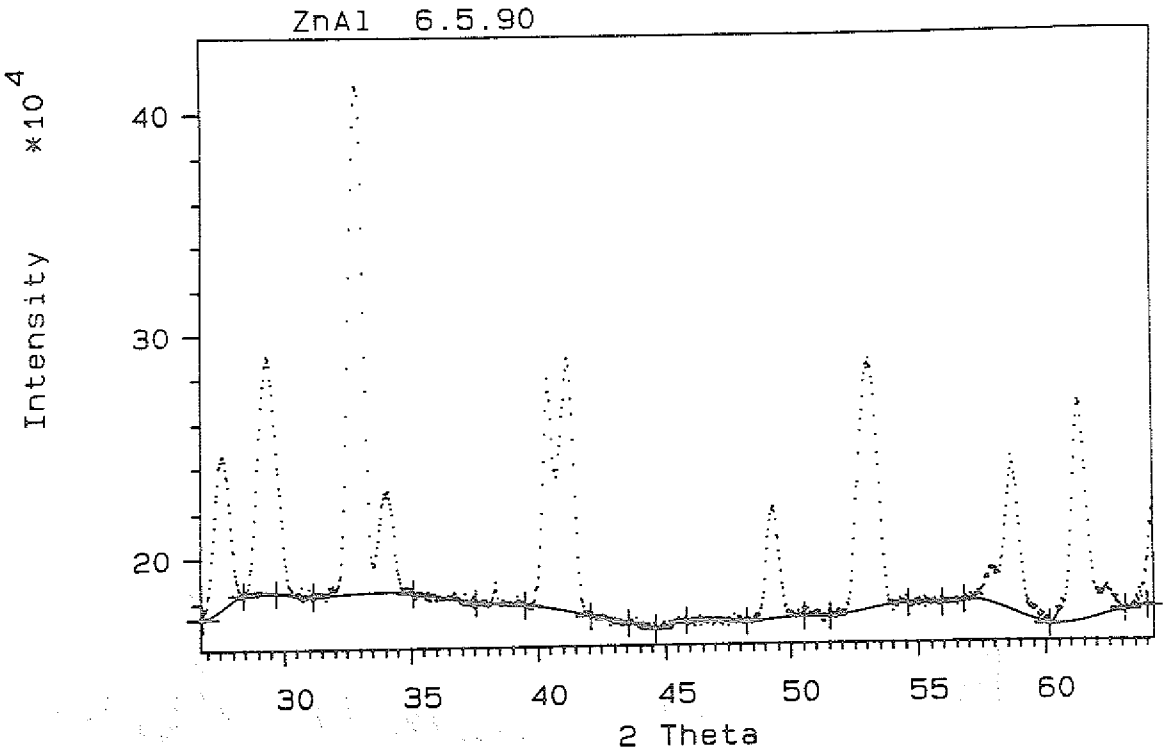


Abb. 5.4: Untergrundbestimmung durch einen kubischen Spline. Die eingegebenen Sützpunkte sind eingezeichnet.

entfernt werden. Auch hier können der Untergrundverlauf und die untergrundbereinigten Zählraten abgespeichert werden. In Abb. 5.4 ist die Untergrundbestimmung mit einem Spline abgebildet.

c) Polygon

Wie bei dem kubischen Spline werden auch hier die Stützpunkte durch das Crosshair interaktiv festgelegt (Abb. 5.5). Die Vorgehensweise ist die Gleiche wie bei der Untergundbestimmung mit einem kubischen Spline. Hier können jedoch die Stützpunkte zusätzlich durch eine LSQ-Routine verfeinert werden.

Die Güte der Intensitätsbestimmung durch Profilanalyse ist von der Untergrundbestimmung abhängig, wie an Hand der Tab. 5.1 dargelegt wird. Die integrierten Intensitäten unterscheiden sich bis zu einem Faktor von 3%. Dies verdeutlicht,

Tab. 5.2: Abhängigkeit der Intensitätsbestimmung von der Untergrundbstimmung

hkl	Intensitätsbestimmung durch Profilanalyse nach Untergrundbestimmung durch		
	orthogonales Polynom	Spline	Polygon
(002) Zn	44824	46558	46407
(111) Al	89001	88239	88799
(101) Zn	152843	152616	152861
(200) Al	31375	30061	30921
(102) Zn	72430	69427	69658
(220) Al	27931	26643	26887
(103) Zn	43591	43485	39553
(110) Zn	53780	52949	56845
(004) Zn	11393	10416	11343
(311) Al	45495	48536	45295

daß der Untergrund sehr sorgfältig bestimmt werden muß.

5.2.4 Verfeinerung der Profilparameter

Nach dem Starten der Profilfit-Routine prüft diese die Anzahl der auf dem Bildschirm angezeigten Meßpunkte. Werden mehr als 350 Punkte angezeigt, so wird eine Meldung auf dem Bildschirm ausgegeben, die darauf hinweist, daß ein kleinerer Bereich herausgezoomt werden muß. Außerdem wird am Anfang der Routine geprüft, ob der Untergrund bereits bestimmt wurde. Falls dieser noch nicht bestimmt wurde, wird dies auf dem Bildschirm angezeigt.

Der Verlauf der Profilanalyse entspricht den folgenden Punkten :

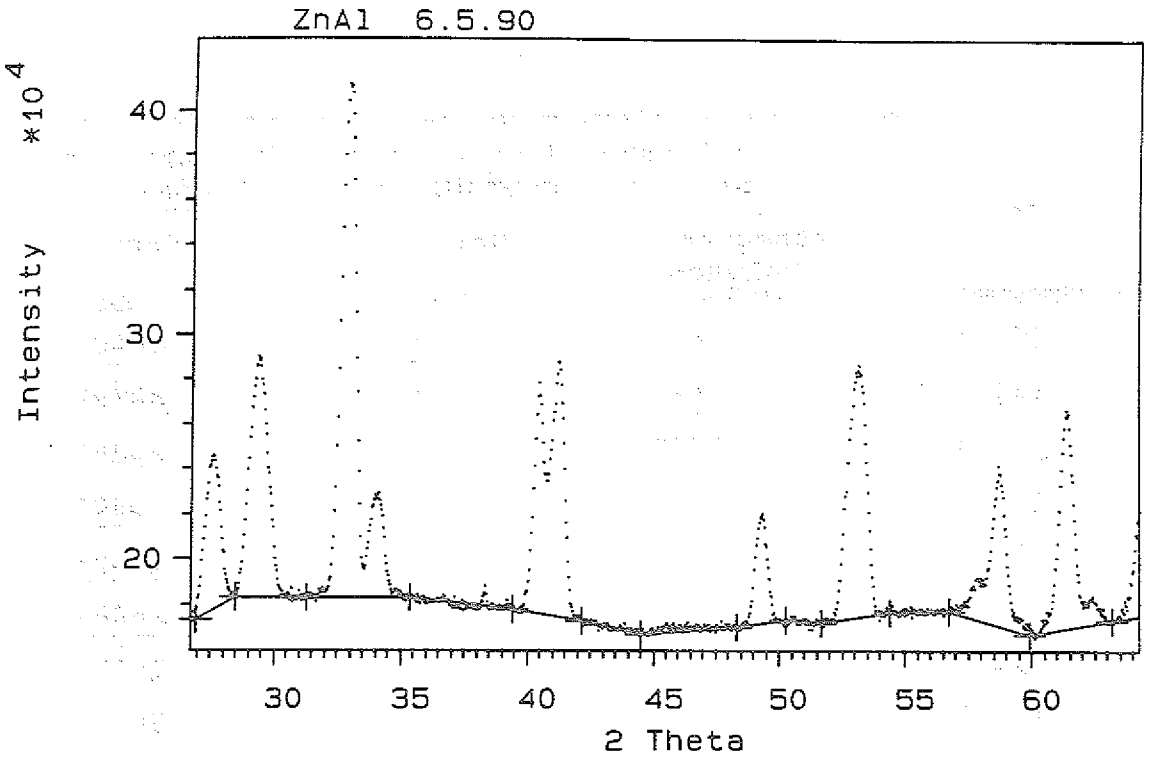


Abb. 5.5: Untergrundbestimmung durch einen Polygonzug durch Eingabe von Stützpunkten

a) Wahl des Halbwertsbreitenverlaufes
b) Wahl der Profilfunktionen
c) Eingabe der Startparameter (Lage und Höhe der Peaks) mit dem Crosshair
d) Eingabe der Parameterselektoren, die der LSQ-Routine übergeben werden
e) weitere Verfeinerungszyklen, wenn nötig
f) Abspeichern der Parameter sowie deren Fehler
g) Plotten des Fits

zu a) Die in Kap. 5.1.3 erwähnte Funktion nach Caglioti berechnet die Halbwertsbreite an der Stelle 2θ. Findet PC-PROFAN im momentanen Directory den File PROFPRM, so werden aus diesem die entsprechenden Parameter U, V und W eingelesen, ansonsten werden die einprogrammierten Defaultwerte verwendet. Am Anfang eines jeden Verfeinerungszyklusses

berechnet PC-PROFAN anhand der drei Parameter die Halbwertsbreiten für jeden eingegebenen Peak, um somit optimale Startparameter zur Verfeinerung vorzugeben.

zu b) Vor und während der Eingabe der Peak-Positionen am Bildschirm ist es möglich, die zu verwendende Profilfunktion zu ändern. Die implementierten Profilfunktionen sind in Kap. 5.2 aufgelistet. Als Default-Funktion wurde die Gaußfunktion einprogrammiert.

zu c) Die Startpositionen - Peak-Höhe und -Lage - der zu verfeinernden Reflexe werden mit dem Crosshair auf dem Bildschirm eingegeben (Abb. 5.6.a). Durch die Struktur des Programmes ist die Anzahl der Peaks je Verfeinerung auf 13 beschränkt. Während der Eingabe kann die Position des Crosshairs auf dem Bildschirm dargestellt werden, um bei Kenntnis der Struktur die dann bekannten Lagen an der richtigen Stelle eingeben zu können.

zu d) Nach Beendigung der Eingabe werden die Modell-Parameter der bis zu 13 Peaks an die LSQ-Routine, die im folgenden Kapitel beschrieben wird, übergeben. Bevor die LSQ-Routine gestartet wird, wird nach den Selektoren gefragt. Die Selektoren 1 oder 0 bedeuten, daß der jeweilige Parameter verfeinert b.z.w. nicht verfeinert werden soll. Die Reihenfolge der Selektoren wird bestimmt durch Lage, Breite, Höhe des 1. Peaks, Lage, Breite, Höhe des 2. Peaks u.s.w. Des weiteren können die entsprechenden Parameter untereinander constraint werden. Dies wird durch die Selektoren "C" und "U" bestimmt. Die Selektoren werden vor jedem Verfeinerungszyklus abgefragt. Bei stark überlappten Peaks sollten nicht alle Parameter zur Verfeinerung freigegeben werden, da die LSQ-Routine in solchen Fällen meistens ein lokales Minimum findet und dadurch falsche Werte bestimmt. Nach der Verfeinerung der Parameter (0.5 bis 10 sec.) werden die Funktionen und die resultierende Summenkurve auf dem Bildschirm geplottet. Unter dem gemessenen Diagramm werden

die Abweichungen der gefitteten Kurven von den gemessenen Werten angezeigt, um somit leichter systematische Fehler zu erkennen (Abb. 5.6.b). So ist es z.B. möglich, interaktiv ein weiters Profil hinzuzufügen oder wieder eines wegzunehmen.

Die neuen Parameter und die Profil-R-Werte werden auf der 2. Bildschirmseite, die durch Drücken der Taste "F10" einge-

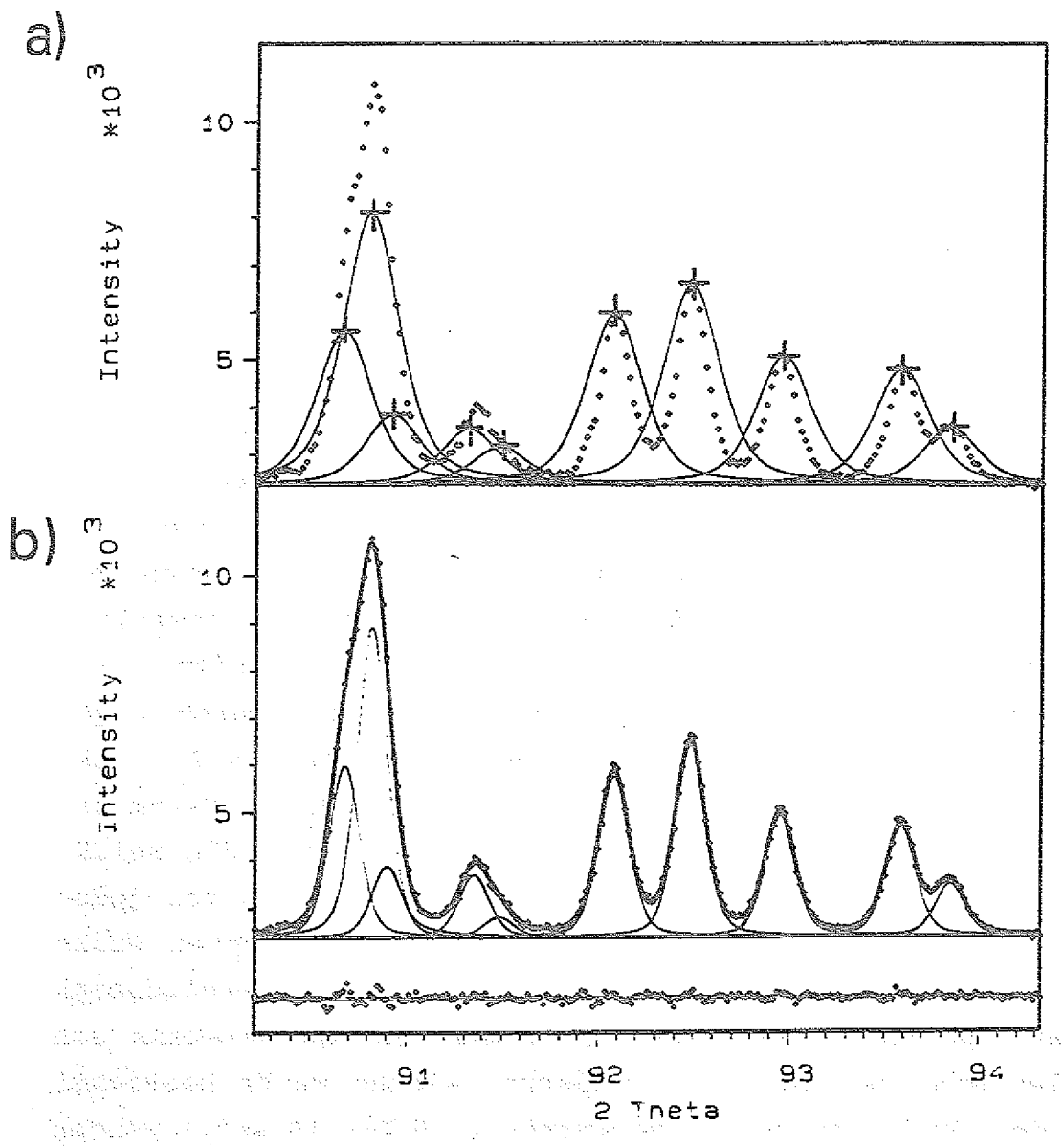


Abb. 5.6: a) Eingabe der Positionen der vermuteten Peaks;
b) Ergebnis der Profilverfeinerungsroutine.

blendet wird, angezeigt. Durch Vergleichen der angezeigten Kurven mit den neuen Parametern und Ergebniswerten ist somit ein effektives Auswerten ermöglicht. Falls die berechneten Werte nicht den gewünschten entsprechen, ist es außerdem möglich, die Parameter über die Tastatur zu ändern, wozu am Bildschirm ein Hilfsmenü angezeigt wird, das zur interaktiven Veränderung der gewünschten Parameter dient, oder den letzten Schritt rückgängig zu machen.

zu e) Nach Beendigung des Verfeinerungszyklus können sämtliche verfeinerten Parameter abgespeichert, und das nächste Peak-Cluster direkt im Anschluß daran analysiert werden.

zu f) Zur grafischen Dokumentation kann der Profilfit mit Angabe der Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Zählraten auf einem HP-kompatiblen Plotter ausgegeben werden.

5.2.5 Die LSQ-Routine

In allen Fällen, in denen ein überbestimmtes System mit mehr Eingangs-Parametern als zu bestimmenden Parametern vorliegt, kann die Methode der kleinsten Fehler-Quadrate zur Optimierung dieser Parameter benutzt werden. Das Programm PC-PROFAN verwendet die Gauß-Newton Methode (Hamilton, 1964), welche im Folgenden behandelt werden soll.

Im Falle der Profilanalyse hängen die beobachteten Zählraten nicht linear von den zu verfeinernden Parametern, wie z.B. Lage und Breite der Profilfunktion ab. Durch eine Taylor-Reihenentwicklung jedoch ist es möglich, das nicht-lineare Problem zu linearisieren. Falls die Funktion innerhalb der zu betrachtenden Nähe genügend schnell konvergiert, kann die Reihenentwicklung nach der 1. Ableitung abgebrochen werden.

Zur Verfeinerung der benötigten Parameter sind angenäherte Startwerte p_j^s und die Ableitungen der Profilfunktionen nach den Parametern nötig. Die Parameter beinhalten Lage, Breite, Höhe und ggf. Shape-Parameter und Asymmetriefaktor der Profilfunktion. Um die LSQ-Routine möglichst flexibel zu gestalten und so ohne große Änderungen im Programm weitere Profilfunktionen in das Programm PC-PROFAN einprogrammieren zu können, wurden die von den jeweiligen Profilfunktionen abhängigen analytischen Ableitungen nicht im Programm implementiert, sondern es werden die Ableitungen unabhängig von der Profilfunktion numerisch bestimmt.

Für die Startwerte der Parameter $p_1^s, \ldots, p_n^s$ gilt

$$y_i^{calc} = y_i^{calc}(p^s) \tag{5.17}$$

Für neue Parameter $p_1^n, \ldots, p_n^n$ kann die Taylor-Reihenentwicklung dargestellt werden als

$$y_i^{calc}(p^n) = y_i^{calc}(p^s) + \left(\sum_{j=1}^{m} \left(p_j^n - p_j^s\right) \cdot \frac{\partial y_i}{\partial p_j}\right) \tag{5.18}$$

$$+ \frac{1}{2} \cdot \left(\sum_{j=1}^{m} \left(p_j^n - p_j^s\right)^2 \cdot \frac{\partial^2 y_i}{\partial (p_j)^2}\right) + \ldots$$

m : Anzahl der zu verfeinernden Parameter.

Die Ableitungen höherer Ordnung können, wie schon erwähnt, vernachlässigt werden, falls $(p_j^n - p_j^s)$ klein ist und die höheren Ableitungen von y_i^{calc} nicht zu groß sind (Rollett, 1970).

$$y_i^{calc}(p^n) - y_i^{calc}(p^s) = \sum_{j=1}^{m} x_j \cdot \frac{\partial y_i}{\partial p_j} \qquad (5.19)$$

mit

m : Anzahl der zu verfeinernden Parameter

y_i : $y_i^{obs} - y_i^{calc}(p_j^s)$

x_j : $p_j^n - p_j^s$

Die Differenzen zwischen y_i und $y_i(p^n)$ werden in r_i durch folgende Umformung dargestellt :

$$\begin{aligned} r_i &= y_i^{obs} - y_i^{calc}(p^n) \\ &= \sum_{j=1}^{m} \left(\frac{\partial y_i}{\partial p_j^n} \cdot x_j \right) - y_i \qquad (5.20) \\ &= \sum_{j=1}^{m} a_{ij} \cdot x_j - y_i \end{aligned}$$

mit

$$a_{ij} = \frac{\partial y_i}{\partial p_j} \qquad (5.21)$$

In Matrix-Schreibweise ausgedrückt

$$\mathbf{R} = \mathbf{A}\mathbf{X} - \mathbf{Y} \qquad (5.22)$$

mit den Matrizen $\mathbf{R}$, $\mathbf{A}$, $\mathbf{X}$, $\mathbf{Y}$ und den dazugehörigen Komponenten $\mathbf{r}$, $\mathbf{a}$, $\mathbf{x}$ und $\mathbf{y}$.

Die Gleichung

$$M = \sum_{i=1}^{n} w_i \cdot \left(y_i^{obs} - y_i^{calc}(p^n) \right)^2 \qquad (5.23)$$

entspricht folglich

$$M = R^T W R = Minimum \qquad (5.24)$$

W stellt die Wichtungsmatrix mit den Komponenten w_{ij} dar. Da die Zählraten als korrelationsfrei angesehen werden können, werden alle Nichtdiagonalelemente auf 0 gesetzt; die Diagonalelemente w_{ii} entsprechen den oben beschriebenen Wichtungsfaktoren w_i. Diese Diagonalelemente dienen der Wichtung für die Abweichung zwischen beobachteten und berechneten Zählraten.

Durch die Parameteranpassungen $x_j = (p_j^n - p_j^s)$ werden die berechneten den beobachteten Zählraten angepaßt. Um X zu bestimmen, kann M umgeformt werden nach :

$$M = (AX - Y)^T W (AX - Y) \qquad (5.25)$$

Wenn die Funktion M in Bezug auf die Parameteranpassung X ein Minimum bestitzt, dann gilt :

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{\partial M}{\partial x_j} = 0 \qquad (5.26)$$

d.h. in Matrix-Form

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{\partial(\boldsymbol{R}^T \boldsymbol{W} \boldsymbol{R})}{\partial \boldsymbol{X}^T} = 0 \qquad (5.27)$$

Dies ergibt die Normalengleichung

$$(\boldsymbol{A}^T \boldsymbol{W} \boldsymbol{A}) \boldsymbol{X} - \boldsymbol{A}^T \boldsymbol{W} \boldsymbol{Y} = 0 \qquad (5.28)$$

Substituiert man

$$\boldsymbol{N} = \boldsymbol{A}^T \boldsymbol{W} \boldsymbol{A} \qquad (5.29)$$

$$\boldsymbol{Z} = \boldsymbol{A}^T \boldsymbol{W} \boldsymbol{Y} \qquad (5.30)$$

so ergibt sich :

$$\boldsymbol{X} = \boldsymbol{N}^{-1} \boldsymbol{Z} \qquad (5.31)$$

In Nicht-Matrix-Schreibweise

$$\sum_{j=1}^{m} (n_{ij} \cdot x_j) = z_i \ , \quad i = 1, \ldots, m \qquad (5.32)$$

mit

$$n_{ij} = \sum_{k=1}^{m} (a_{ki} \cdot a_{kj} \cdot w_{kk}) \qquad (5.33)$$

$$z_i = \sum_{k=1}^{m} (a_{ki} \cdot y_i \cdot w_{kk}) \qquad (5.34)$$

unter der Voraussetzung, daß gilt : $w_{ij} = 0$ für $i \neq j$.
Die so erhaltenen Parameteranpassungen x_j werden nach jedem Verfeinerungs-Zyklus zu den Startparametern p_j^s dazuaddiert und bilden so die Startparameter p_j^s für den nächsten Verfeinerungszyklus.

Liegen die Startparameter genügend nahe an den wahren Parametern, so konvergiert diese Methode normalerweise. Durch den Abbruch der Taylor-Reihe wird die wahre Parameteranpassung nicht exakt getroffen. Daher ist es notwendig, die LSQ-Routine so lange zu wiederholen, bis ein weiterer Verfeinerungszyklus keine signifikanten Verbesserungen mehr ergibt. Liegen die Startparameter zu weit von den wahren Parametern entfernt, divergiert entweder die LSQ-Routine oder die Verfeinerung kann in ein falsches (lokales) Minimum konvergieren.

Die LSQ-Routine liefert neben den Parameteranpassungen auch die Fehler und Korrelationen der Parameter als Matrix. Hierzu wird nach Hamilton die Normalisierungsgröße $\hat{\sigma}^2$ definiert, welche die Beziehung zwischen dem Freiheitsgrad des Systems (= Differenz von Anzahl der verwendeten Meßpunkte n und der Anzahl der verfeinerten Parameter m) und dem Minimum M definiert.

Die Matrix

$$Q = \frac{1}{\hat{\sigma}^2} \cdot N^{-1} \qquad (5.35)$$

stellt die Varianz-Kovarianzmatrix dar; in ihr sind als die Diagonalelemente die quadrierten geschätzten Abweichungen (=Varianzen) der verfeinerten Parameter p_i enthalten.

$$\sigma^2(p_i) = Q_{ii} = var(p_i) \tag{5.36}$$

Die Nicht-Diagonalelemente sind die Kovarianzen von $\underline{Q}$; sie sind die Produkte aus den Standardabweichungen von zwei Parametern p_i, p_j und den Korrelationen ϱ_{ij} zwischen den Parametern

$$\underline{Q} = cov(p_i, p_j) = \varrho_{ij} \cdot \sqrt{var(p_i) \cdot var(p_j)} \tag{5.37}$$

Die Korrelationen zwischen den verschiedenen Parametern treten vor allem in stark überlappten Peak-Clustern auf; je größer der Überlapp, desto größer werden die Korrelationen. Die Standardabweichungen der verfeinerten Parameter werden durch die Gewichte der einzelnen Zählraten beeinflußt. Da die verfeinerten Parameter nicht korrelationsfrei sind, werden die Standardabweichungen der integrierten Intensitäten entsprechend der Fehlerfortpflanzung aus der Varianz-Kovarianz- Matrix bestimmt (Rollett, 1970).

$$\sigma_I^2 = \sum_{i=1}^{m} \left(\left(\frac{\partial I}{\partial p_i} \right)^2 \cdot cov(p_i, p_i) \right) + \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1}^{m} \left(\left(\frac{\partial I}{\partial p_i} \right) \cdot \left(\frac{\partial I}{\partial p_j} \right) \cdot cov(p_i, p_j) \right) \tag{5.38}$$

5.2.6 Der R-Wert

In der Kristallographie wird zur Beurteilung der Güte einer Verfeinerung der R-Wert verwendet. Der R-Wert (reliability factor) gibt eine relative Diskrepanz zwischen beobachteten und berechneten Werten an, er stellt also ein Maß für die Qualität der Anpassung dar. Entsprechend der Minimierungsfunktion des LSQ-Verfahrens ist der R-Wert in PC-PROFAN definiert durch :

$$P_{pf} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} w_i \cdot \left(y_i^{obs} - y_i^{calc}\right)^2}{\sum_{i=1}^{n} w_i \cdot \left(y_i^{obs}\right)^2}} \qquad (5.39)$$

In Analogie zum berechneten R_{pf}-Wert läßt sich ein statistischer R_{pf}^{stat}-Wert herleiten, der eine Abschätzung eines Grenzwertes für die erreichbare Übereinstimmung von Rechnung und Beobachtung darstellt. Diese Abschätzung beruht auf der Annahme, daß nur statistische und keine systematischen Fehler auftreten. Dann nämlich sind die Abweichungen (y_i^{obs} - y_i^{calc}) kleiner als die Standardabweichungen, die ja dem Kehrwert der Wurzel der jeweiligen Wichtung entsprechen. Folglich wird der R_{pf}^{stat} definiert als :

$$P_{pf}^{stat} = \sqrt{\frac{n - m}{\sum_{i=1}^{n} w_i \cdot \left(y_i^{obs}\right)^2}} \qquad (5.40)$$

wobei sich der Zähler zusammensetzt aus Anzahl der Meßpunkte n minus Anzahl der Parameter m (=Freiheitsgrad).

Die entsprechenden ungewichteten R-Werte lauten :

$$R_{pf} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} \left(y_i^{obs} - y_i^{calc}\right)^2}{\sum_{i=1}^{n} \left(y_i^{obs}\right)^2}} \qquad (5.41)$$

$$R_{pf}^{stat} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} y_i^{obs}}{\sum_{i=1}^{n} \left(y_i^{obs}\right)^2}} \qquad (5.41)$$

Neben den Abweichungen zwischen berechneten und beobachteten Zählraten hängt der R_{pf}-Wert sehr stark von der Höhe des Untergrundes ab (Jansen, Schäfer & Will, 1989). Diese Abhängigkeit gilt nur, so lange lediglich die Zählstatistik und reine Braggsche Streuung betrachtet wird. Im Normalfall jedoch ist jeder Braggschen Streuung ein von dieser Streuung unabhängiger Untergrund überlagert. Bei der Berechnung von R_{pf} mit den Parametern

y_i^{obs} = Zählrate mit Untergrund BG_i (5.43)

$y_i^{calc} = \sum PF_j(x_i, p_1, \ldots, p_k) + BG_i$ (5.44)

bestimmt ein hoher Untergrund vornehmlich den R-Wert, sodaß hierdurch, auf grund eines ungünstigen Peak zu Untergrund-Verhältnisses, ein hervorragender R_{pf}-Wert vorgetäuscht werden kann. Um solch eine Verfälschung zu vermeiden, sollte die Definition des R_{pf}-Wertes umdefiniert werden (Jansen, Schäfer & Will ,1989):

$$R_{pf} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} w_i \cdot \left(y_i^{obs} - y_i^{calc}\right)^2}{\sum_{i=1}^{n} w_i \cdot \left(y_i^{obs} - BG_i\right)^2}} \qquad (5.45)$$

Abb. 5.7 zeigt das Ergebnis der Profilanalyse des (20.2)-Reflexes aus der Messung des Calcit Standards für Neutronen-Texturmessungen. Der sehr hohe Untergrund von 83467 im Vergleich zum Peak-Maximum von 88252 ist darauf zurückzuführen, daß vor dem PSD kein Kollimator und keine Abschirmung installiert ist. Wie man Tab. 5.2 entnehmen kann, unterscheiden sich die beiden R_{pf}-Werte erheblich, d.h. unter Einbeziehung des Untergrundes in die Berechnung ergibt sich ein realistischer R-Wert.

5.2.7 Grafische Dokumentation

Durch die Einbindung von Grafik-, Maus- und Plottertreibern sind in dem Programm bereits alle Routinen zum schnellen interaktiven Arbeiten und zur grafischen Ausgabe enthalten. Dadurch, daß alle Routinen in einem Programm enthalten sind,

Tab. 5.2. Calcit-Reflex (20.2)

	R_{exp} [%]	R_{calc} [%]
mit BG	0.327	0.545
ohne BG	10.255	17.117
Position		33.421 ± 0.011
Halbwertsbreite		0.593 ± 0.036
Höhe		4784.5 ± 163.2

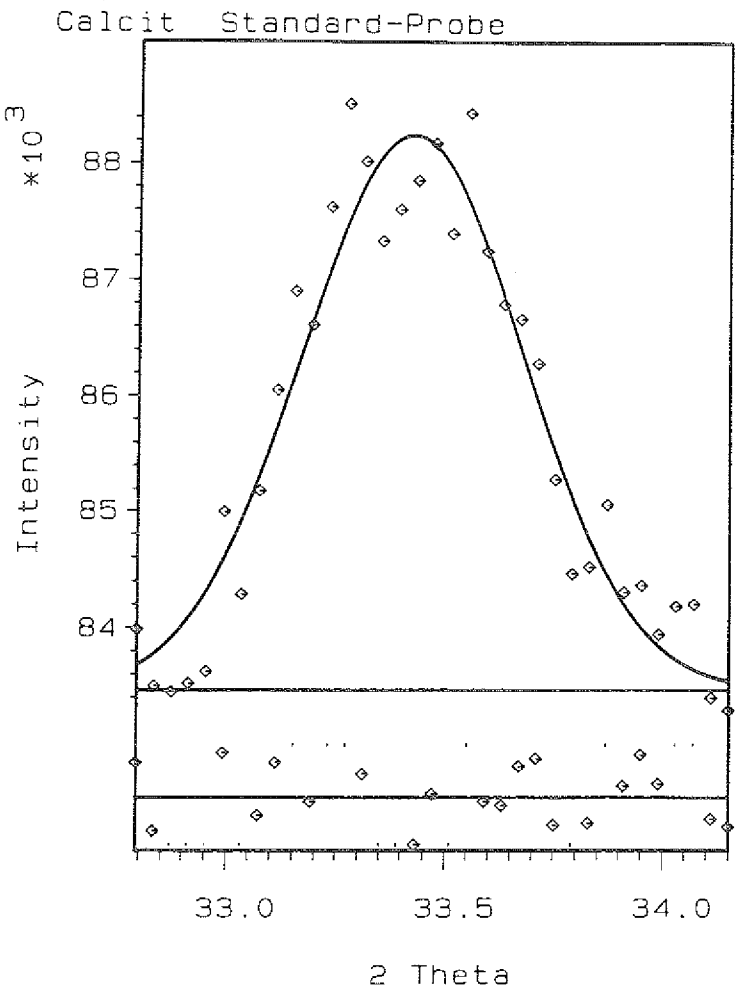


Abb. 5.7: Profilanalysierter Calcit-Reflex (20.2)

ist es sehr einfach auf andere PCs portierbar. Zur grafischen Dokumentation des Programmablaufs und von Ergebnissen, wie z.B. Beugungsdiagramme, Untergrundbestimmung, Profilanalyse wurde eine Plotter- Interface-Routine implementiert, die das auf dem Bildschirm angezeigte Bild in Form von HPGL-Befehlen auf die gewünschte Schnittstelle sendet oder auch auf einen File beliebigen Namens schreibt. Nach dem Aufrufen der Routine mit der Taste "J" oder "j" prüft das Programm die Betriebsbereitschaft des Plotters und gibt andernfalls eine Meldung aus. Ist der Plotter betriebsbereit, muß nach der Anzeige der zur Verfügung stehenden Schnittstellen (COM1, COM2, COM3, LPT1, LPT2) die gewünschte eingegeben

werden. Es ist möglich, das Ausgabeformat beliebig zu verkleinern.

6. Die Datenauswertung am Bonner Texturdiffraktometer

6.1 Strategie

Der entscheidende Vorteil beim Einsatz eines PSD im Vergleich zum Zählrohr besteht in der Möglichkeit, überlappte Reflexe mittels Profilanalyse zu entfalten. Da es sehr zeitaufwendig ist, die über 800 bei einer Polfigurmessung anfallenden Datensätze interaktiv auszuwerten, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Strategie entwickelt, die nur einige wenige interaktive Schritte zur Gesamtauswertung der orientierungsabhängigen Intensitäten benötigt (Merz, Höfler, Schäfer & Will, 1988; Merz, Will & Schäfer, 1988; Will, Merz, Schäfer & Dahms, 1989; Will, Schäfer & Merz, 1989). Diese Strategie basiert auf folgenden Annahmen :

a) Die Peakform ist invariant gegenüber einer Drehung um φ und χ. Dies ist leicht einzusehen, da die Probe vollständig im Neutronenstrahl gebadet wird und aufgrund der sehr geringen Absorption und der Strahlengeometrie keine Defokussierungseffekte auftreten.

b) Ist die Probe angenähert kugelförmig (Würfel, abgerundeter Würfel, Zylinder), so ändert sich die Form des Untergrundverlaufes nicht merklich, d.h. der relative Untergrundverlauf kann für alle Einzeldiagramme als gleich angenommen werden.

c) Die 2θ-Positionen der Beugungsreflexe sind orientierungsunabhängig. Die Peaklagen ändern sich bei zentrischer Justierung von der Probe auf der Eulerwiege in Abhängigkeit der Probenorientierung nur innerhalb der Standardabweichung der Peaklagenbestimmung mittels Profilanalyse. Die Fehler bei der Peaklagenbestimmung mittels Profilanalyse liegen zwischen 0.005° und 0.05° 2θ. Peakverschiebungen aufgrund von stress & strain,

typischerweise im Bereich von 0.005 Å (Hoffmann, Maurer, Neff, Scholtes & Macherauch, 1986), sind gewöhnlich kleiner als die Standardabweichungen bei der Profilanalyse. Sie beeinflussen eine automatisch ablaufende Bestimmung der orientierungsabhängigen Intensitäten nicht.

d) Die Reflexhalbwertsbreiten werden von der Auflösungsfunktion des Diffraktometers bestimmt. Orientierungsabhängige Probeneffekte, z.B. bei inhomogener Korngrößenverteilung , sind bei Neutronenbeugung vernachlässigbar.

Die Auswertestrategie besteht in einem Zwei-Schritt-Verfahren. In einem ersten Schritt wird ein Summendatensatz aus den Einzeldatensätzen gebildet. An diesem Summendatensatz werden die von der Probenorientierung unabhängigen Profilparameter, das sind Lagen und Halbwertsbreiten der Beugungsreflexe, und der Untergrundverlauf bestimmt. Der Summendatensatz weist sehr hohe Zählraten auf, wodurch die Genauigkeit der Profilanalyse wesentlich erhöht wird.

In einem zweiten Schritt werden an den Einzeldatensätzen nur noch die orientierungsabängigen Reflexintensitäten mittels Profilverfeinerung bestimmt. Dabei wird zuerst der aus dem Summendatensatz bekannte Untergrundverlauf dem Untergrund des Einzeldatensatzes durch LSQ angepaßt und anschließend werden die Peakhöhen (bei bekannten Peaklagen und Halbwertsbreiten) individuell an die Meßintensitäten angepaßt.

Diese Strategie hat den Vorteil, daß die Zahl der aus den Einzeldatensätzen mit niedriger Meßstatistik zu verfeinernden Parameter auf ein Minimum beschränkt wird.

Um die große Datenmenge auf dem PC möglichst effizient zu verarbeiten, wurden mehrere Hilfsprogramme zum Ordnen der Datensätze und zur testweisen Bearbeitung eines repräsentativen Einzeldatensatzes in Turbo Pascal 5.5 entwickelt, um

Datentransfer PDP 11/73 → PC

POLSORT

CRSUMDAT

PC-PROFAN

BGRFIT

FITINT

POLFIT

POLFITB

CRPOLROH

CRBLAREA

Abb. 6.1: Reihenfolge der zur Erstellung von Polfigur-Datensätzen benötigten Programme

nach dieser Vorarbeit alle Einzeldatensätze automatisch auswerten zu lassen. Abb. 6.1 zeigt den Ablauf der Auswertung vom Datentransfer bis hin zur Erstellung der Polfigur-Datensätze.

6.2 Realisierung

6.2.1 Bildung des Summendatensatzes

Die Aufsummierung der Einzeldatensätze zu einem Summendatensatz geschieht mit dem Programm CRSUMDAT nach folgender Gleichung :

$$I(x_j) = \sum_{i=1}^{n} y_i(x_j) \qquad (6.1)$$

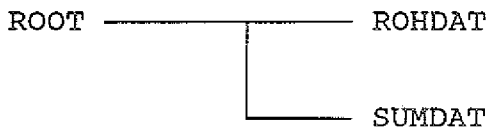


Abb. 6.2 : Erweiterte Verzeichnisstruktur

mit $y_i(x_j)$: Zählrate des i-ten Datensatzes am Ort x_j
x_j : Kanalnummer b.z.w. 2θ-Position
n : Anzahl Einzeldatensätze
$I(x_j)$: Intensität d. Summendatensatzes am Ort x_j

CRSUMDAT fragt am Anfang nach dem Root-Directory, in dem die Daten stehen, und nach dem Titel, der in den neuen Summendatensatz geschrieben werden soll. Es nimmt an, daß die Daten entsprechend der in Kap. 4.5 beschriebenen Ordnung abgespeichert sind. Die Detektor-Information liest das Programm aus dem Datensatz C:\TEXTUR\DETEC.DAT. Das Directory C:\TEXTUR ist ein Verzeichnis, in dem alle für die automatisch ablaufende Profilanalyse sowie zu deren Vorbereitung benötigten Informationen in dazu gesonderten Files abgespeichert sind. CRSUMDAT kreiert im Root-Directory ein Subdirectory namens SUMDAT, in welches der neu gebildete Summendatensatz sowie alle, den Summendatensatz betreffenden, im Laufe der Auswertung anfallenden Datensätze abgespeichert werden. Abb. 6.2 gibt die Verzeichnisstruktur wieder.

6.2.2 Auswertung des Summendatensatzes

Als Nächstes müssen am Summendatensatz die Untergrundfunktion - hier eine Polygonzug - und die Peak-Parameter Lage, Breite und Höhe der Gaußfunktion bestimmt werden. Diese Parameter werden mit dem hierfür entwickelten Profilanalyseprogramm PC-PROFAN (siehe Kap. 5.2) interaktiv bestimmt. Die Untergrundfunktion wird in Form von Stützpunkten, die mit

dem Crosshair eingegeben werden, bestimmt und abgespeichert. Da diese Funktion zur automatischen Auswertung der Einzeldatensätze benötigt wird, muß dieser Datensatz in das Directory C:\TEXTUR unter dem Namen BAC.POL kopiert werden. Mit Hilfe der Profilanalyse werden überlappte Reflexe entfaltet und die Reflexintensitäten durch Verfeinerung der Reflexparameter bestimmt. PC-PROFAN speichert die durch Profilanalyse bestimmten Peak-Parameter Lage, Halbwertsbreite und Peak-Höhe, sowie deren Fehler in dem File PROFPRM ab. In diesem File sind also alle zur automatischen Profilanalyse benötigten Informationen enthalten. Die so bestimmten Peak-Parameter stellen aufgrund der hohen Zählstatistik optimale Startwerte zur Verfeinerung der für die Polfiguren benötigten orientierungsabhängigen Reflex-Intensitäten dar.

6.2.3 Untergrundbestimmung am Einzeldatensatz

Die Untergrundfunktion des Summendatensatzes, ein Polygonzug, wird in einer LSQ-Routine durch Dämpfung, d.h. durch Multiplikation mit einem zu verfeinernden Skalierungsparameter, dem Untergrundverlauf des Einzeldatensatzes angepaßt, wobei der relative Verlauf der Funktion erhalten bleibt. Als Untergrundfunktion eignet sich ein einfacher Polygonzug am besten, da dieser zum einen für die geringe Zählstatistik der Einzeldatensätze ausreichend ist und zum anderen durch seine einfache analytische Form in der LSQ-Routine zeitsparend verwendet werden kann.

Der Algorithmus, wonach der Skalierungsparameter bestimmt wird, ist sehr einfach zu handhaben (Abb. 6.3). In Abb. 6.3 ist p der zu verfeinernde Skalierungsparameter, fac ein Faktor, mit dem die Standardabweichungen ($=\sqrt{BG_i}$) multipliziert werden. Der additive Term ($fac*\sqrt{BG_i}$) stellt eine Art Schranke dar, die dazu benutzt wird, um alle Meßpunkte, die unterhalb dieser Schranke liegen, weiterzuverwenden und die restlichen Zählraten aus der Berechnung auszuklammern. Im Normalfall beläuft sich der Faktor fac in Abhängigkeit von

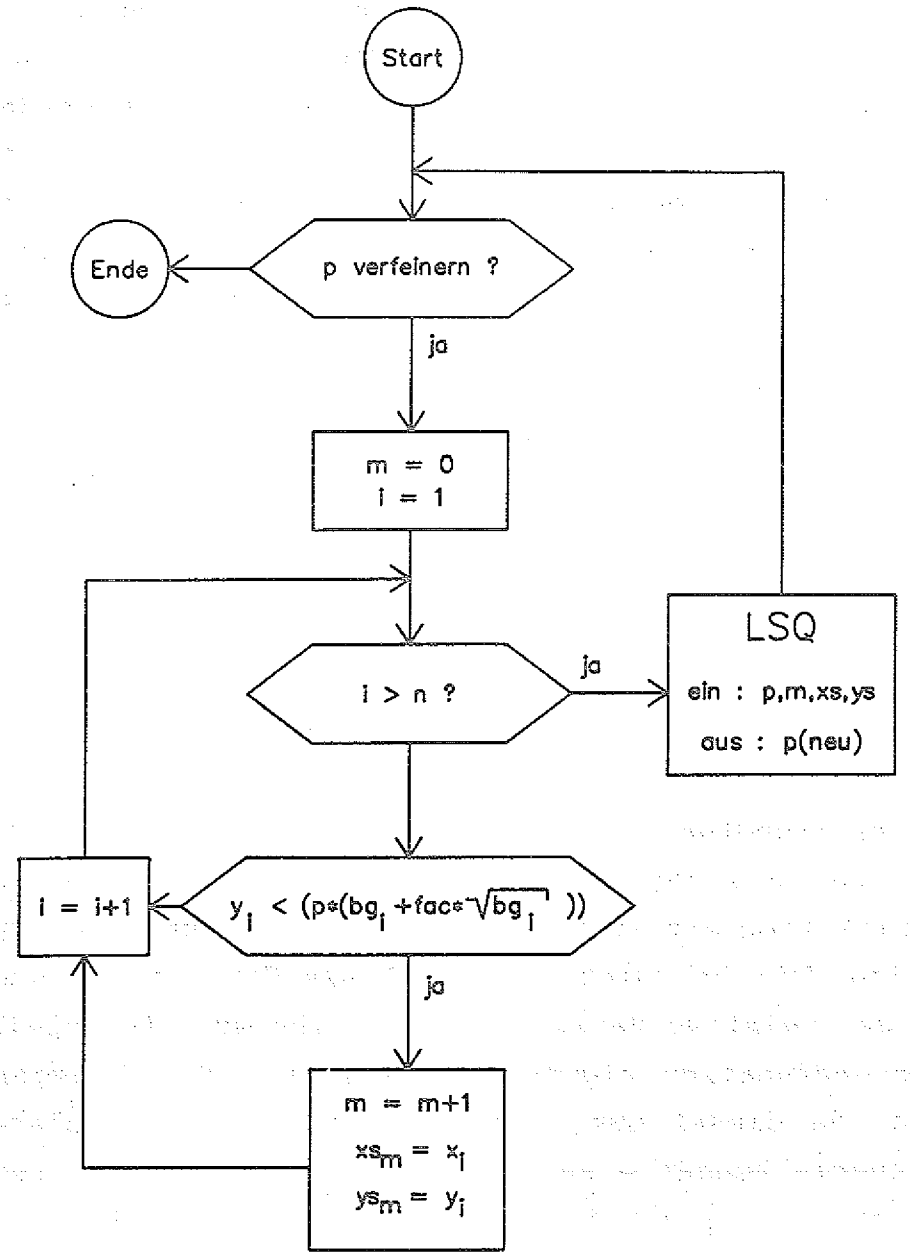
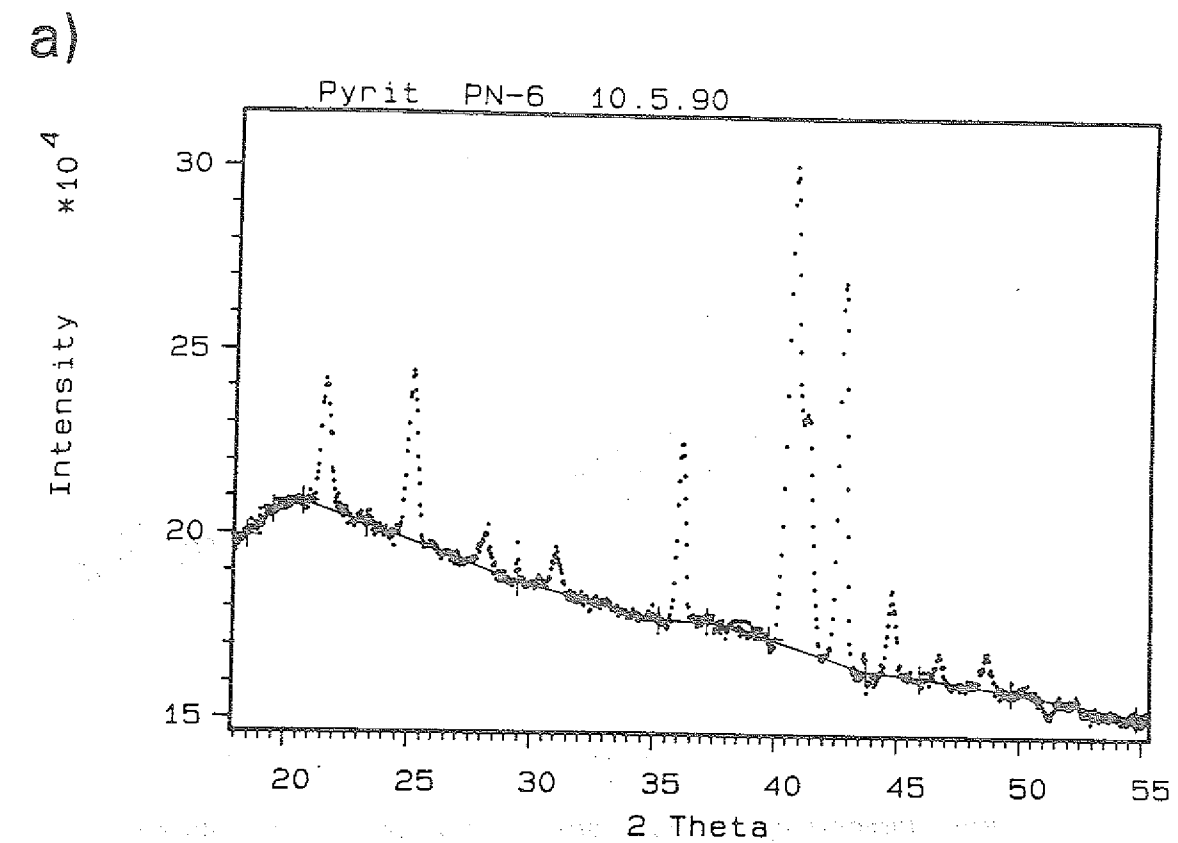


Abb. 6.3: Algorithmus zur automatischen Untergrundbestimmung mit vordefinierter Untergrundfunktion

der Zählstatistik zwischen 1 und 2. In x_s und y_s werden die Zählraten mit den Positionen x_i und den dazugehörigen Höhen y_i, die dem Auswahlkriterium genügen, gespeichert, um in der LSQ-Routine zur Verfeinerung von p herangezogen zu werden; hierdurch wird der Untergrund nach jedem weiteren Verfeinerungszyklus heruntergezogen und gedämpft. Das Ergebnis der



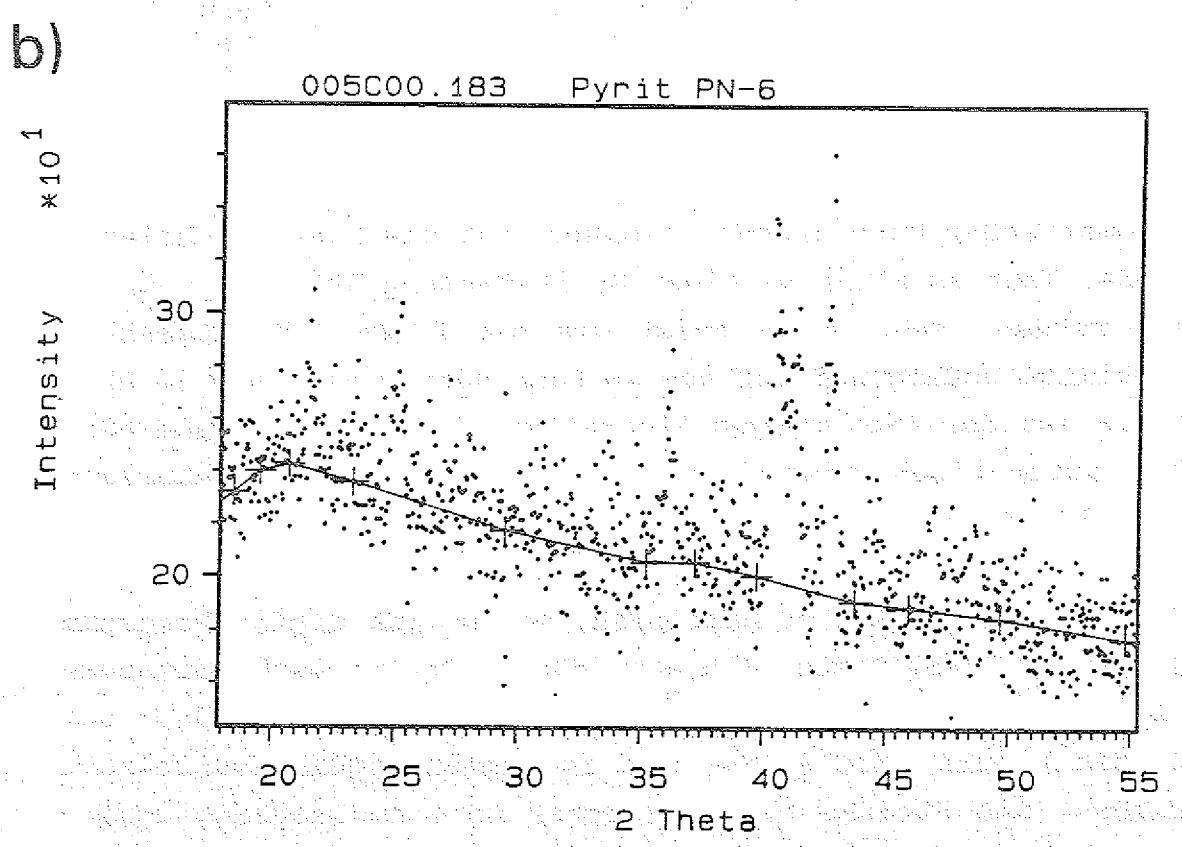


Abb. 6.4: a) Interaktive Untergrund-Bestimmung am Summendatensatz durch einenPolygonzug; b) automatisch bestimmter Untergrund an einem Einzeldatensatz

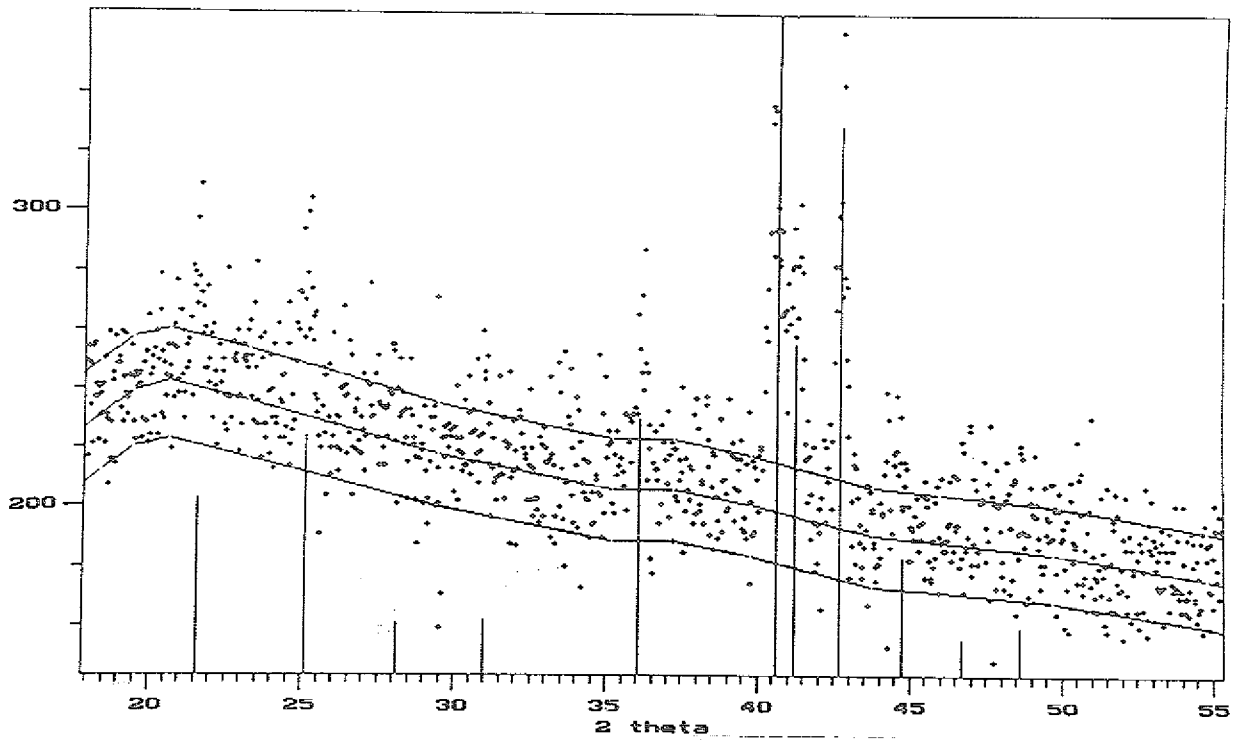


Abb. 6.5: Bestimmung der Größe der Schranke (Linie ober- und unterhalb des Untergrundlinienzuges), innerhalb derer die Meßpunkte liegen, die zur Untergrundbestimmung weiterverwendet werden. Die vertikalen Striche geben die im Summendatensatz verfeinerten Reflexlagen mit skalierter Höhe wieder.

automatischen Untergrundbestimmung, wie sie hier beschrieben wurde, kann am Beispiel einer Pyrit-Messung Abb. 6.4 entnommen werden. Abb. 6.4.a zeigt die mit PC-PROFAN interaktiv bestimmte Untergrundfunktion am Summendatensatz, und in Abb. 6.4.b ist der nach obigem Algorithmus mit dem Programm BGRFIT automatisch bestimmte Untergrund eines dazugehörigen Einzeldatensatzes abgebildet.

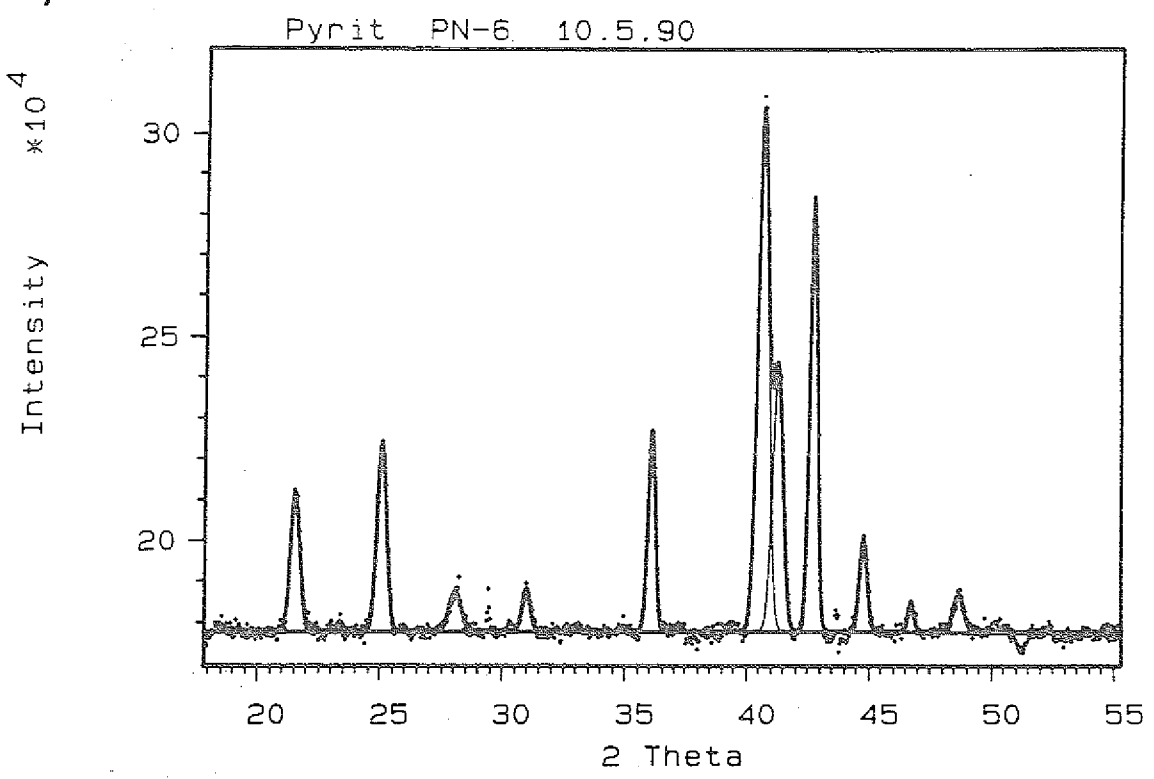
Um den Faktor FAC zu bestimmen, wurde das Grafik-Programm BGRFIT in Turbo Pascal 5.5 entwickelt. Dieses menü-gesteuerte Programm stellt das Spektrum auf dem Bildschirm dar; auf Wunsch können die Peaks, die im Summendiagramm verfeinert wurden, als Striche mit skalierter Höhe im Diagramm dargestellt werden. Während der Verfeinerung muß der Faktor FAC, der als Auswahlkriterium zum Aussortieren der Datenpunkte benutzt wird, bestimmt werden. Der optimale Faktor ist dann

gefunden, wenn ungefähr das gesamte Untergrundrauschen, Ausreißer ausgenommen, innerhalb dieser Schranke liegen. In Abb. 6.5 stellt der mittlere Linienzug die Untergrundfunktion dar, der darüber und der darunter liegende Linienzug stellt die Schranke, innerhalb derer die Untergrundpunkte benutzt werden, dar. Neben diesem Parameter wird mit diesem Programm die Anzahl der Verfeinerungszyklen bestimmt, die benötigt werden, um den Untergrund optimal zu bestimmen. Die neu bestimmten Untergrundstützpunkte können in dem File Filename.BGF abgelegt werden.

6.2.4 Bestimmung der orientierungsabhängigen Reflexintensitäten

Aus der Profilanalyse des Summendatensatzes sind Lagen und Halbwertsbreiten aller im Diagramm vorhandenen Reflexe und deren Standardabweichnugen bekannt. Die Peak-Lagen und Halbwertsbreiten werden als Eingabeparameter zur automatischen Bestimmung der orientierungsabhängigen Intensitäten verwendet. Durch die Vorgabe dieser Startparameter werden die Peak-Höhen bereits nach dem ersten Verfeinerungszyklus richtig bestimmt, da je Reflex lediglich ein linearer Parameter, und zwar die Höhe, zur Verfeinerung freigegeben wird. Es ist gegebenenfalls möglich, auch im Einzeldatensatz Peak-Lagen und Halbwertsbreiten zu verfeinern, um somit Peak-Verschiebungen aufgrund von Probendejustierungen und Peak-Verbreiterungen (z.B. längliche Probenform) kontrollieren zu können. Dies jedoch führt i.a. nur bei freistehenden, nicht überlappten Reflexen zum Erfolg, da im Falle eines aus mehreren Peaks bestehenden Clusters die verfeinerten Parameter zu stark korrelieren und somit die LSQ-Routine - gerade bei einer schlechten Zählstatistik - sehr schnell in ein falsches Minimum konvergieren kann. Da die Routine automatisch und ohne grafische Überwachung abläuft, wäre bei einem Peak-Cluster die Verfeinerung mehrerer Peak-Parameter ein zu großer Unsicherheitsfaktor. Abb. 6.6.a zeigt die im Summendatensatz interaktiv gefitteten Profile, Abb. 6.6.b das

a)



b)

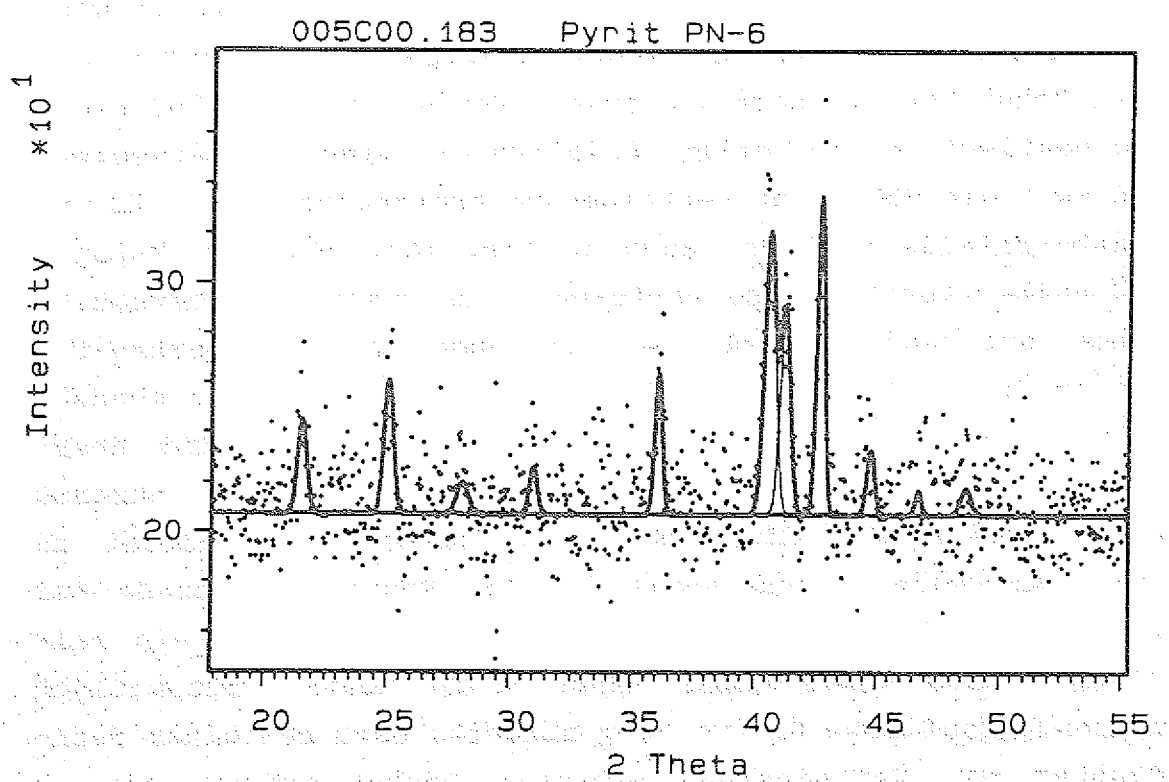


Abb. 6.6: a) Interaktiv profilanalysierter Summendatensatz;
b) automatisch profilanalysierter Einzeldatensatz

Ergebnis der automatischen Peak-Höhen-Bestimmung an einem Einzeldatensatz. Die Reflexhöhen und die Anzahl der dafür benötigten Verfeinerungszyklen werden mit dem Programm FITINT, welches am Schluß die neuen Peakparameter abspeichert, bestimmt. Das Ergebnis, die Untergrund- und die Peakhöhen-Bestimmungen können mit PC-PROFAN grafisch dargestellt werden.

Die Bestimmung von Deformations-Polfiguren durch Auftragen der Peak-Verschiebungen in Abhängigkeit der beiden Winkel φ und χ ist möglich, da bei nicht überlappten Reflexen die orientierungsabhängigen Peak-Positionen verfeinert werden können. Die einzelnen Deformations-Polfiguren müssen dann auf jeden Fall mit weiteren Deformations-Polfiguren verglichen werden, um eine Peak-Verschiebung, die durch eine Probendejustierung hervorgerufen oder zumindest mitbeeinflußt wurde, ausschließen zu können. Eine absolut genaue Zentrierung der Probe im Mittelpunkt der Eulerwiege gelingt i.a. selten, da es trotz Teleskop-Mikroskop sehr schwierig ist, den Probenschwerpunkt nicht ganz gleichförmiger Proben zu zentrieren. Wie schon in Kap. 3.2 erwähnt, ruft eine Probendejustierung von 2 mm eine Peak-Verschiebung von maximal 0.1° 2θ hervor. Peak-Verschiebungen aufgrund von Gitterdeformationen liegen im Bereich bis zu 0.01° 2θ. Deformations-Polfiguren von überlappten Reflexen können wegen der zu großen Parameter-Korrelationen nicht (genügend genau) bestimmt werden.

6.2.5 Automatische Auswertung aller Einzeldatensätze

Bevor die automatisch ablaufende Routine zur Bestimmung der Peak-Intensitäten aller während einer Polfigur-Messung angefallenen Diffraktogramme gestartet wird, müssen folgende Dateien im Directory C:\TEXTUR angelegt werden b.z.w. vorhanden sein :

DETEC.DAT : Detektor-Information (Anfang, Inkrement, Mitte)

EICHDAT.ROH: Eichdatensatz

BAC.POL : Untergrundfunktion d. Summendatensatzes

PEAK.INT : Am Summendatensatz bestimmte Peak-Parameter; für jedes Peak-Cluster müssen die linken und die rechten 2Θ-Grenzen und die Anzahl der darin enthaltenen Reflexe angegeben werden

PEAK.PRM : Wie PEAK.INT, nur mit Angabe der Verfeinerungs-Selektoren

Nach diesen vorbereitenden Schritten kann das Programm POLFITB gestartet werden. POLFITB liest am Anfang den Eichdatensatz aus C:\TEXTUR\EICHDAT.ROH, die Untergrundfunktion aus C:\TEXTUR\BAC.POL und die Peak-Parameter aus C:\TEXTUR\-PEAK.PRM; anschließend führt es an jedem Einzeldatensatz automatisch folgende Schritte aus :

a) Eichen mit C:\TEXTUR\EICHDAT.ROH
b) Untergrund des Einzeldatensatzes anhand von FAC bestimmen
c) verfeinerte Untergrundfunktion abspeichern
d) Peak-Höhen verfeinern
e) optional : Peak-Verschiebung, neue Halbwertsbreiten und Untergrundfunktion global verfeinern
f) verfeinerte Peak-Parameter abspeichern

POLFITB orientiert sich an der in Kap. 4.5 beschriebenen Anordnung der Datensätze in Sub-Directories. Zum Abspeichern der verfeinerten Parameter werden die Sub-Directories C:\ROOT\INTBAC\C00 bis C:\ROOT\INTBAC\C90 entsprechend Abb. 6.7 automatisch angelegt. Die verfeinerten Untergrundstützpunkte und Peak-Parameter werden zusammen in einem dem Meßdatensatz gleichnamigen File im entsprechenden Sub-Directory C:\ROOT\INTBAC\... abgelegt.Diese Datensätze enthalten sämtliche Informationen, die benötigt werden, um die Güte der Verfeinerung grafisch zu verifizieren; das sind : neuer Untergrundverlauf, Lage, Breite, Höhe und integrierte Intensitäten aller Reflexe.

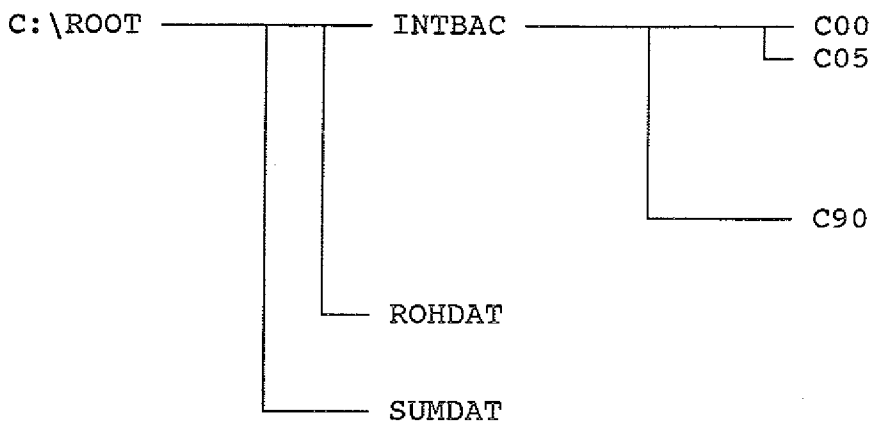


Abb.6.7 : Erweiterte Verzeichnisstruktur

Die Auswertung von 864 Datensätzen dauert auf einem PC AT 386 (20 MHz) zwischen 30 Minuten (9 Reflexe) und 100 Minuten (33 Reflexe). Mit Hilfe von POLFITB werden somit alle orientierungsabhängigen Intensitäten, die zum Erstellen von Polfigur-Datensätzen benötigt werden, bestimmt.

6.3 Erstellen der Polfigur-Datensätze

Mit dem Programm CRPOLROH werden die orientierungsabhängigen Intensitäten in Polfigur-Datensätze geordnet und zusammengefaßt. Diese Polfigur-Datensätze wiederum werden in dem durch das Programm neu angelegten Subdirectory C:\ROOT\POLROH abgelegt.Die Anzahl der Polfigur-Datensätze entspricht der Anzahl der verfeinerten Intensitäten.

Die Intensitäten der Reflexe, die zum Auffüllen der blinden Flecke hierfür in zusätzlichen φ-, χ- und ω-Stellungen gemessen wurden, können mit dem Programm CRBLAREA sortiert abgespeichert werden.

Die weitere Polfigur-Auswertung - Glättung und Normierung der Polfigur-Meßdaten sowie das Plotten der Polfiguren - erfolgt auf dem IBM-Großrechner 3090 des Zentralinstituts für angewandte Mathematik der KFA.

Das Programm PF.FORTRAN (Höfler, 1989) zum Glätten und Normieren der Polfigur-Meßdaten wurde um eine Interpolations-Routine erweitert, um den blinden Fleck mit den zusätzlichen Intensitäten aufzufüllen und die Intensitäten der dem equal area Scan-Muster entsprechenden Winkelstellungen zu bestimmen.

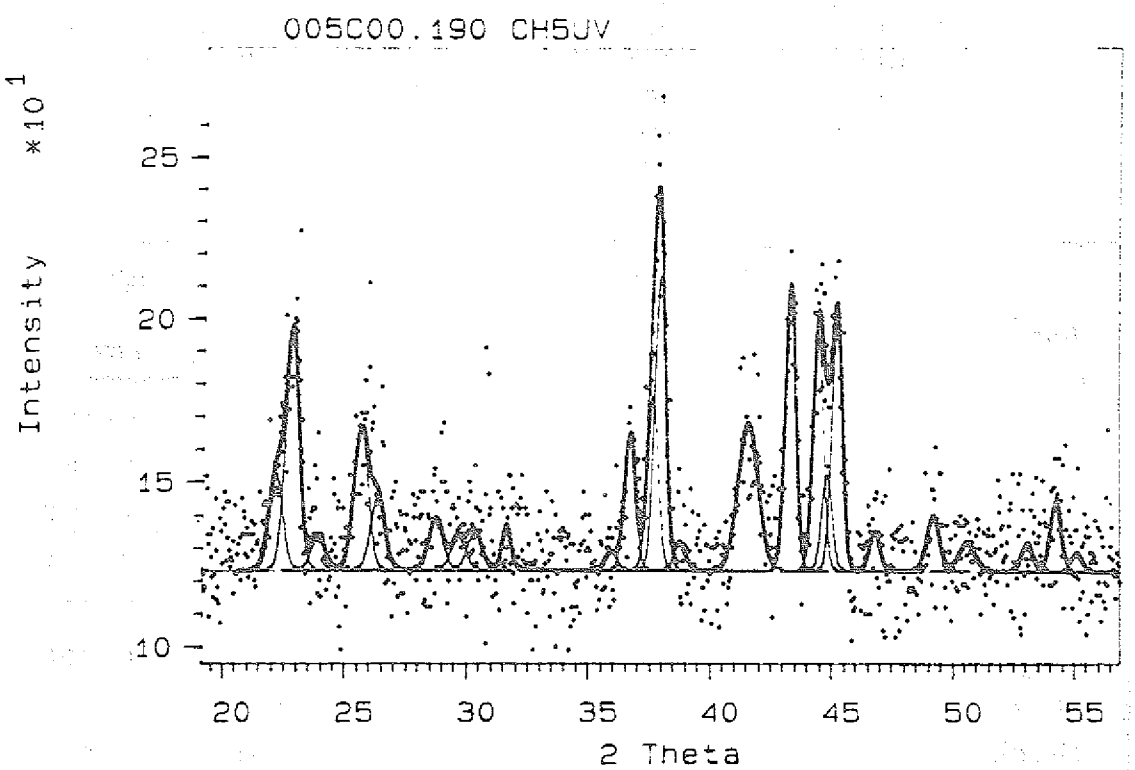
6.4 Ersetzen der Gauß- durch eine Dreiecks-Funktion

In Abb. 6.8.a ist das Ergebnis der automatisch ablaufenden Intensitätsbestimmung an einem Einzeldatensatz dargestellt; als Profilfunktion wurde hier die in der Neutronenbeugung übliche Gaußfunktion gewählt. Wie schon von F. Elf (Elf, 1989) dargelegt wurde, steigt die Anforderung der anzupassenden Profilfunktion mit steigenden Zählraten; umgekehrt ist die Profilfunktion bei niedrigen Zählraten weniger relevant. Zu Testzwecken wurden Polfigur-Diffraktogramme am Beispiel der Kupferkies-Probe CH5-UV zum einen mit der Gaußfunktion und zum anderen mit der Dreiecksfunktion automatisch profilanalysiert (Abb. 6.8.a und b). Die Auswertung auf einem PC-AT 286 (8 MHz) dauerte mit der Gaußfunktion 329 min. und mit der Dreiecksfunktion 213 min. für jeweils 29 Reflexe, d.h. durch die Verwendung der Dreiecksfunktion wird die Rechenzeit auf 2/3 verkürzt.

Anhand der Tabelle 6.1, in der die Intensitätsbestimmungen mit den beiden Profilfunktionen gegenübergestellt werden, kann man leicht erkennen, daß die Übereinstimmung der Intensitätsbestimmung sehr gut ist. Dies gilt jedoch nur, solange niedrige Zählraten vorliegen.

Wie man Abb. 6.9 entnehmen kann, kommt man mit beiden Profilfunktionen zu fast gleichen Ergebnissen. Dies ist besonders schön an Abb. 6.9.c zu sehen, die die Differenz-Polfigur aus den beiden 112-Polfiguren darstellt. Die Maximal- und Minimal-Werte der beiden mit der Gauß- und der Dreiecksfunktion bestimmten Polfiguren sind fast identisch. Ledig-

a)



b)

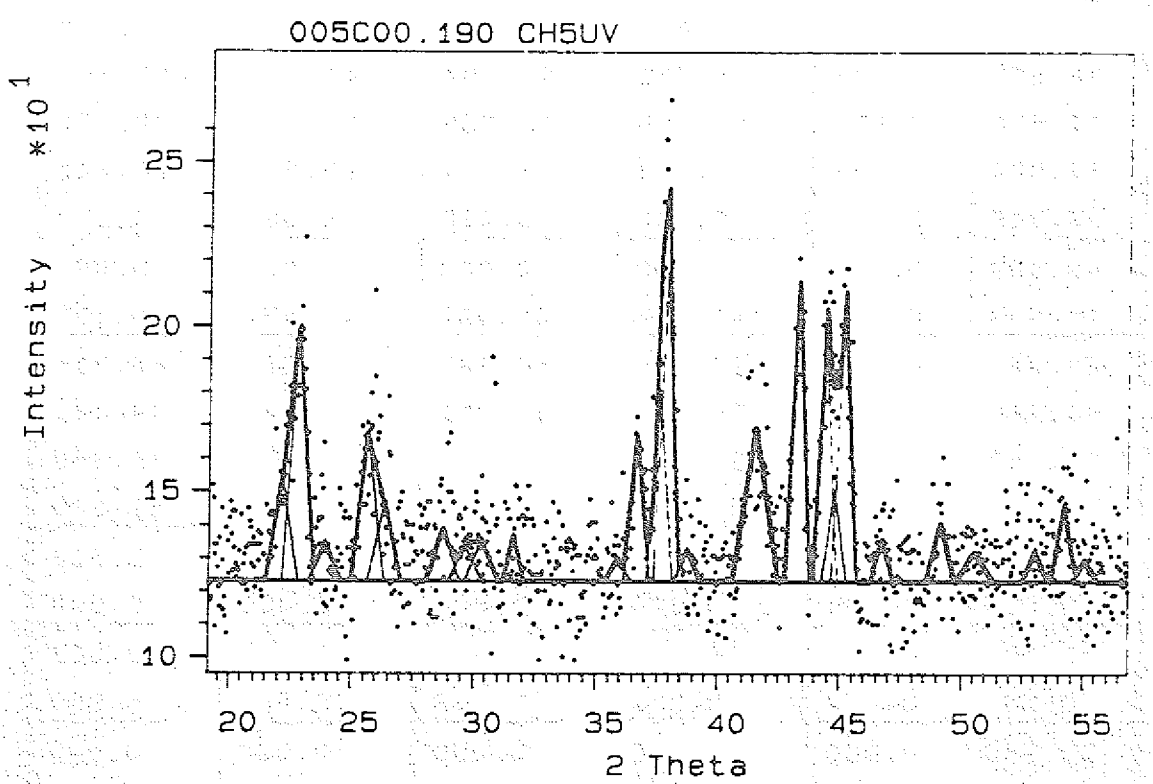


Abb. 6.8: Ergebnis der automatischen Peak-Höhen-Bestimmung mit a) Gaußfunktion und b) Dreiecksfunktion als Profilfunktion

Tab. 6.1: Gegenüberstellung der Ergebnisse der Intensitäts bestimmungen durch Dreiecksfunktion (DF) b.z.w. Gaußfunktion (GF). Höhe (DF) = Peak-Höhe d. Dreiecksfunktion, Int (DF) = die daraus resultierende Fläche der Dreiecksfunktion. Entsprechendes gilt für die Gaußfunktion.

Lage	FWHM	Dreiecksfunktion		Gaußfunktion	
		Höhe	Int	Höhe	Int
22.19	0.645	31.624	21.725	29.496	20.246
22.85	0.645	77.183	53.025	72.904	50.085
23.937	0.645	11.506	7.905	10.904	7.320
25.679	0.671	45.644	32.626	42.811	30.601
26.375	0.671	23.686	16.930	22.357	15.981
26.687	0.671	0.000	0.000	0.000	0.000
28.770	0.674	16.304	11.697	15.847	11.370
29.684	0.674	10.392	7.456	9.836	7.057
30.343	0.674	12.439	8.924	11.322	8.123
31.640	0.426	14.127	6.413	13.378	6.073
35.905	0.531	6.663	3.768	5.710	3.229
36.672	0.531	44.712	25.284	41.652	23.554
37.610	0.531	56.745	32.088	52.561	29.777
37.904	0.531	93.974	53.141	89.561	50.646
38.745	0.531	9.581	5.418	8.082	4.570
40.489	0.500	0.000	0.000	0.000	0.000
41.533	0.951	46.847	47.434	44.574	45.132
43.263	0.500	92.476	49.187	87.828	46.714
44.392	0.504	76.549	41.032	71.563	38.359
44.762	0.504	27.678	14.836	28.837	15.350
45.177	0.511	83.317	45.275	76.716	41.689
46.736	0.475	12.813	6.475	11.699	5.912
47.224	0.475	0.000	0.000	0.000	0.000
49.134	0.595	18.191	11.517	16.753	10.607
50.534	0.762	9.272	7.519	8.545	6.930
52.780	0.520	0.000	0.000	0.000	0.000
52.999	0.520	9.442	5.231	8.480	11.913
54.181	0.520	22.703	12.577	21.504	11.913
55.052	0.520	6.417	3.555	5.494	3.044

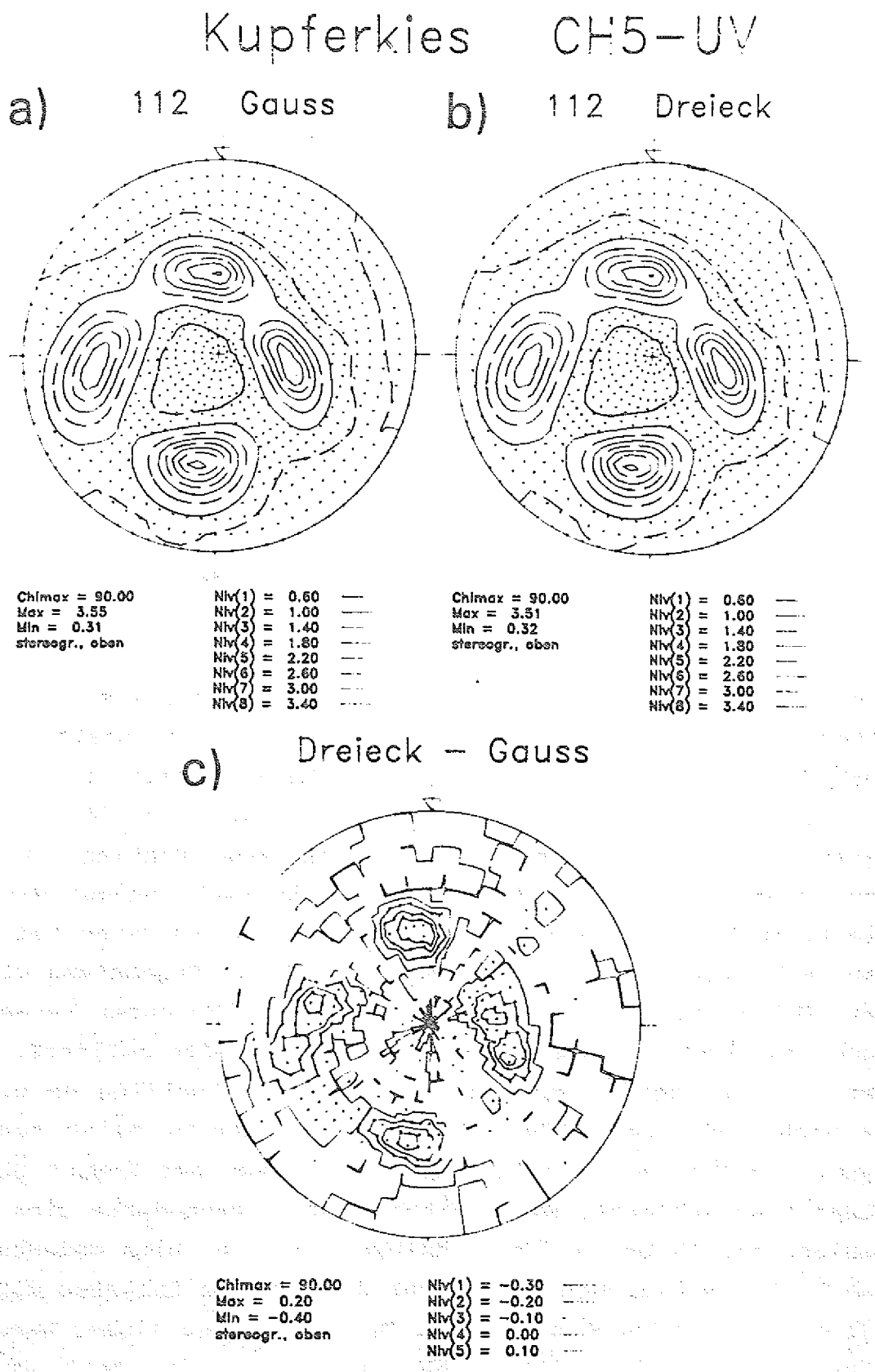


Abb. 6.9: 112-Polfiguren der Kupferkies-Probe CH5-UV a) durch Profilanalyse mit Gaußfunktion und b) durch Profilanalyse mit Dreiecksfunktion erhalten. c) Differenzpolfigur. Die Poldichten der Gauß-Polfigur wurden von den Poldichten der Dreiecks-Polfigur an den entsprechenden Positionen abgezogen.

lich eine geringe Verschiebung der Poldichte-Maxima ist zu beobachten, wie man Abb. 6.9.c entnehmen kann. Der Maximal- und Minimal-Wert der Differenz-Polfigur liegt innerhalb von ca. 10% der Werte der beiden anderen Polfiguren.

6.5 Peakverschiebung durch Probendejustierung

Orientierungsabhängige Peakverschiebungen sind zum größten Teil auf Probendejustierungen zurückzuführen (siehe Kap. 3.2). Um diesen Einluß auf die Peakflächenbestimmung zu studieren, wurden zwei verschiedene Fälle getestet :

a) Peakflächenbestimmung eines alleinstehenden Peaks
b) Peakflächenbestimmung von überlappten Peaks.

Die Tests wurden unter den gleichen Bedingungen wie bei der automatischen Peakhöhenbestimmung der Einzeldatensätze mit POLFITB durchgeführt; d.h. es wurden die Peaklagen und Halbwertsbreiten als konstant vorgegeben, nur die Peakhöhe wurde verfeinert. Durch Verändern der eingegebenen Peaklagen wurden so am jeweils gleichen Reflex Peakverschiebungen simuliert. In Abb. 6.10 sind zwei verschiedene Fits dargestellt, Tab. 6.2 gibt die Eingabe-Parameter und die Ergebnisse wieder. Dabei wurde in Abb. 6.10.a die Peakhöhe unter Verwendung von richtiger Peaklage und Halbwertsbreite gefittet. In Abb. 6.10.b dagegen wurde die vorgegebene Peaklage um 0.2° 2Θ nach links verschoben. Die Halbwertsbreite blieb konstant. Wie Tab. 6.2 zeigt, wurde dabei zwar der R-Wert über doppelt so schlecht, die Peakhöhe jedoch veränderte sich um weniger als 1% bei gleicher Halbwertsbreite. Dies bedeutet, daß Peakverschiebungen bei nicht überlappten Reflexen durch die gewichtete LSQ-Routine ohne Probleme ausgeglichen werden können. Bei Peak-Clustern (Abb. 6.11) dagegen bleibt zwar die Summe der gefitteten Reflexintensitäten innerhalb von 1% konstant, die Höhen-Bestimmung der einzelnen Peaks jedoch ist falsch; an Hand von Tab. 6.3 kann man erkennen, daß sich die relativen Peakhöhen mit der eingegebenen Peakverschie-

Tab. 6.2: Simulierte Peakverschiebung an einem Peak

Position	FWHM	Höhe	R_{exp}[%]	R_{calc}[%]
33.92	0.748	12323	0.23	0.74
33.72	0.748	12240	0.23	1.96

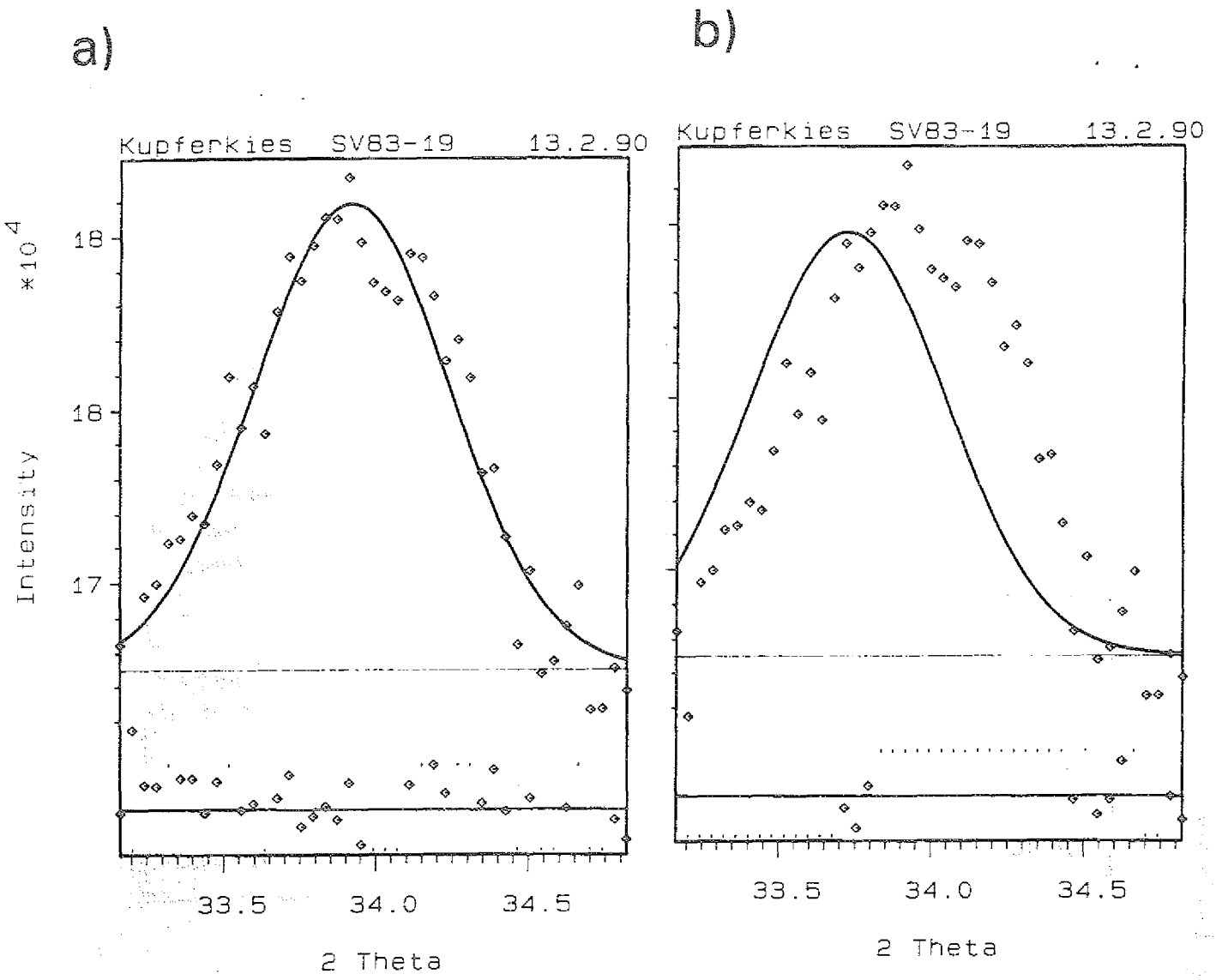


Abb. 6.10: Profilanalyse an jeweils dem gleichen Peak; a) mit richtiger Peaklage, b) mit um 0.2° 2θ verschobener Peaklage. Es wurde jeweils nur die Peak-Höhe verfeinert, die Halbwertsbreite blieb konstant.

Tab. 6.3: Simulierte Peakverschiebung an einem Peak-Cluster

	Position	FWHM	Höhe
$R_{exp}[\%] = 0.19$	35.43	0.818	9820
	36.35	0.818	9524
	37.35	0.818	123049
$R_{calc}[\%] = 1.50$	37.76	0.818	200273
	38.60	0.818	9857
Summe			346523
$R_{exp}[\%] = 0.19$	35.33	0.818	8259
	36.25	0.818	10965
	37.25	0.818	59635
$R_{calc}[\%] = 2.09$	37.66	0.818	254219
	38.50	0.818	12962
Summe			346034
$R_{exp}[\%] = 0.19$	35.23	0.818	6958
	36.15	0.818	12609
	37.15	0.818	6977
$R_{calc}[\%] = 4.83$	37.56	0.818	287682
	38.40	0.818	29061
Summe			343287

bung stark verändern. Dies liegt daran, daß die gewichtete LSQ-Routine versucht, jeden Datenpunkt, d.h. die Gesamtfläche, möglichst gut zu treffen und so den Reflexen falsche Meßintensitäten zuordnet.

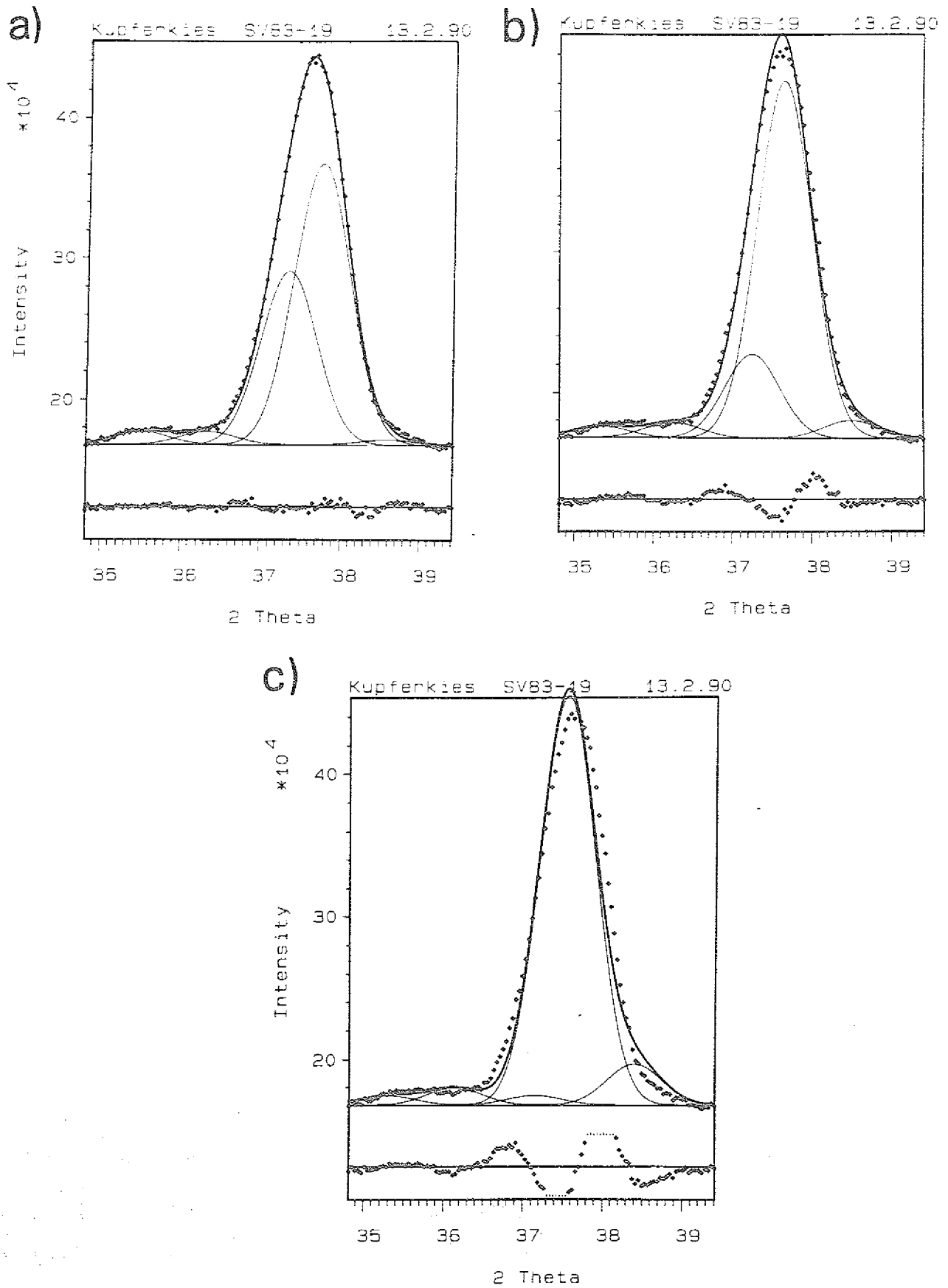


Abb. 6.11: Profilanalyse an einem Peakcluster; a) Vorgabe der richtigen Peaklagen; b) Peakshift von -0.1° 2θ; c) Peakshift von -0.2° 2θ

7. Ergebnisse der Messungen und Auswertungen

Der Neutronen-Texturmeßplatz des Mineralogischen Instituts am FRJ2 in Jülich ist seit Juni 1989 mit einem ortsauflösenden Detektor JULIOS ausgestattet. Die Steuer- und Auswerte-Software wurde soweit entwickelt, daß Polfigurmessungen mit der ortsauflösenden Meßtechnik routinemäßig durchgeführt

Tab. 7.1: Alphabetische Auflistung aller mit dem PSD JULIOS gemessenen Proben

Probe	Institut	Ort
Calcit Neutronen-Texturstandard	Geologie	Berkeley, USA
Graphit	Mineralogie	Bonn
Hämatit	Mineralogie	Kiel
Kupferkies CH5-UV Kupferkies SV82-18 Kupferkies SV83-1 Kupferkies SV83-8 Kupferkies SV83-19 Kupferkies SV85-8	Mineralogie	Aachen
Mylonit MAS2	Geologie	Göttingen
Mylonit Nr.3	Mineralogie	Kiel
NaCl Tablette	Pharmazie	Bonn
Pyrit B-1 Pyrit PN-6 Pyrit RUN053 Pyrit RUN092	Mineralogie	Aachen
Quarzit SCI420 Quarzit SCI490 Quarzit SCI763	Geologie	Berkeley, USA
Quarzit Q	Geologie	Göttingen
ZnAl ZnAl Nr.2	Werkstoffkunde	Mexico

Tab. 7.2: benötigte Rechenzeiten zur automatischen Auswertung der zur Texturanalyse gemessenen Diffraktogramme.

Probe	Anzahl		Rechenzeit [min] auf	
	Datensätze	Peaks	PC-AT 286 8 MHZ	PC-AT 386 20 MHz
Calcit Neutronen-Texturstandard	906	20	267	
Graphit	862	9		43
Hämatit	568	31	*	
Kupferkies CH5-UV	864	29	329	
Kupferkies SV82-18	864	28		72
Kupferkies SV83-1	864	35	450	
Kupferkies SV83-8	864	29		86
Kupferkies SV83-19	864	31	208	
Kupferkies SV85-8	864	33		95
Mylonit MAS2	890			
Mylonit Nr.3	889			
NaCl Tablette	844	9		32
Pyrit B-1	864	13		39
Pyrit PN-6	864	11		35
Pyrit RUN053	864	10	191	
Pyrit RUN092	864	10	181	
Quarzit SCI420	868	13	203	
Quarzit SCI490	868	13	254	
Quarzit SCI763	868	13	262	
Quarzit Q	886	13		40
ZnAl	863	14		41
ZnAl Nr.2	863	14		41

* : Auswertung auf der PDP 11/73

werden können. Die Mehrzahl der Proben wurden in Zusammenarbeit mit auswärtigen Instituten untersucht. In Tab. 7.1

ist eine alphabetische Auflistung aller bis Juli 1990 mit dem PSD JULIOS gemessenen und ausgewerteten Proben wiedergegeben und in Tab. 7.2 die Rechenzeiten, die zur automatischen Auswertung der jeweiligen Diffraktogramme benötigt wurden. Die unterschiedliche Rechenzeit bei der Auswertung von gleich vielen Reflexen rührt zum einen von der ungleichen Peak-Cluster-Einteilung und zum anderen von den unterschiedlichen 2θ-Grenzen der Peak-Cluster her.

7.1 Hämatit-Erz

An einem Hämatit-Erz unbekannter Herkunft mit 10% Glimmer und 90% Hämatit wurden bereits am hiesigen Textur-Meßplatz mit dem Zählrohr Polfiguren von mehreren nicht überlappten Reflexen gemessen (Höfler, 1989). Zum Testen der Meßdatenerfassung und der neu entwickelten Auswerte-Software wurde diese Probe zur Polfigur-Messung mit dem PSD JULIOS neu vermessen, um somit die Polfiguren der nicht überlappten Reflexe mit den entsprechenden, die mit dem Zählrohr gemessen wurden, vergleichen zu können. Da zu diesem Zeitpunkt der für den Textur-Meßplatz vorgesehene PSD noch nicht fertig gestellt war, wurde die Eulerwiege auf dem Pulverdiffraktometer KATINKA installiert und so die Polfigurmessung auf dem provisorisch umgebauten Pulverdiffraktometer durchgeführt.

Hämatit, die α-Modifikation von Fe_2O_3, ist isotyp mit Korund. In dieser Struktur bilden die Sauerstoff-Atome eine angenäherte hexagonal dichteste Kugelpackung; 2/3 der oktaedrischen Lücken werden von den 3-wertigen Fe-Atomen besetzt. Zwischen 986°K und 263°K sind die Spins der Fe^{3+}-Ionen senkrecht zur c-Achse antiferromagnetisch geordnet, d.h. mittels Neutronendiffraktometrie können Kern- und Magnet-Reflexe gemessen werden.

Mit dem Zählrohr wurden folgende 10 Hämatit-Reflexe zur Polfigurmessung herangezogen : (00.3), (10.1), (01.2),

Tab. 7.3: Ergebnisse der Profilanalyse des Hämatit-Summendatensatzes, geordnet nach bearbeiteten Peak-Clustern. H=Hämatit, B=Biotit, W=Halbwertsbreite, R_{exp}=theoretischer R-Wert, R_{calc}=berechneter R-Wert.

hkl	2Θ	FWHM	Intens.	R_{exp}[%]	R_{calc}[%]
00.3H	13.71	0.60	82407	0.93	3.36
020B	13.79	0.60	5841		
110B	14.20	0.60	1732		
10.1H	15.11	0.59	61279		
10.2H	17.04	0.54	23212	1.13	1.61
$\bar{1}$12B	17.37	0.54	1092		
003B	18.75	0.53	23010		
112B	19.78	0.52	3719		
$\bar{1}$13B	21.62	0.51	3229	1.20	1.43
10.4H	23.33	0.52	71936	1.00	2.27
$\bar{1}$31B	24.14	0.52	4252		
11.0H	25.04	0.52	42765		
201B	25.67	0.51	6981		
$\bar{1}$32B	26.18	0.51	3885		
040B	27.34	0.51	6173	0.96	2.82
220B	27.79	0.51	8319		
11.3H	28.63	0.51	129428		
202B	28.99	0.50	11155		
$\bar{1}$33B	29.18	0.50	5507		
20.1H	29.43	0.50	10021		
005B	31.44	0.50	1353	1.18	1.42
133B	31.61	0.50	1026		
$\bar{2}$04B	31.94	0.49	2017		
222B	31.97	0.49	2061		
203B	32.85	0.49	44		
$\bar{1}$34B	33.24	0.49	1986		
043B	33.33	0.48	1420		
20.4H	34.48	0.48	52569	0.99	1.70
$\bar{2}$24B	34.81	0.46	8831		
10.7H	35.44	0.46	15182		
223B	35.66	0.46	2238		

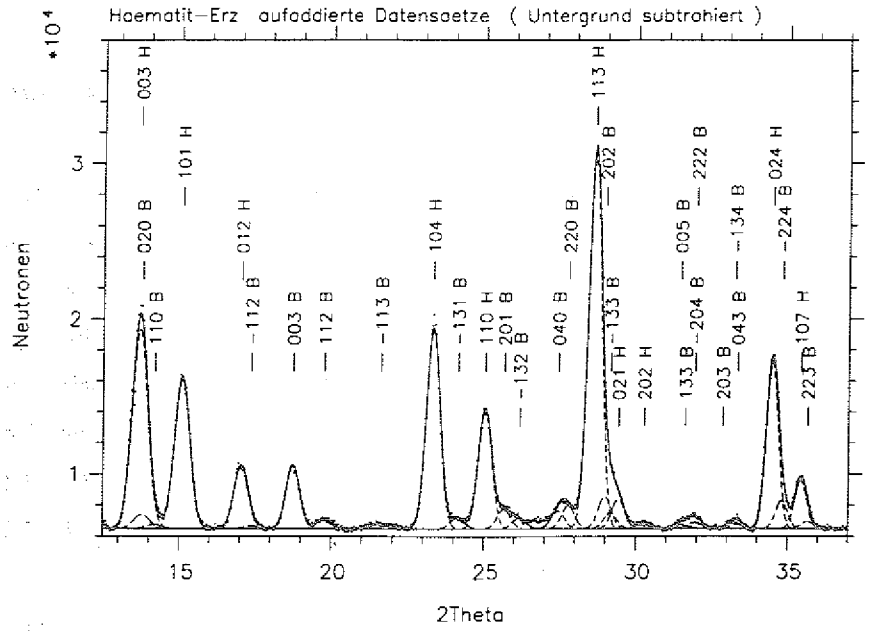


Abb. 7.1: Profilanalysierter Summendatensatz des Hämatit-Erzes. H=Hämatit, B=Biotit

(10.4), (11.0), (00.6), (11.3), (02.4), (00.9) und (00.12).

Abb. 7.1 zeigt den profilanalysierten Summendatensatz. Die nicht überlappten Polfiguren, die mit dem Zählrohr gemessen wurden, stimmten sehr gut mit den mit dem PSD gemessenen überein, wodurch die Meß- und Auswerte-Strategie bekräftigt wurde. Mit dem Zählrohr wurden Polfiguren des (00.6)- und des (00.9)-Reflexes gemessen. Diese Reflexe werden jedoch sehr stark von den (040) / (220) bzw. von den ($\bar{2}$06) / (061)-Reflexen des Biotit-Glimmers überlappt. Zudem weisen der (00.6)-Reflex nur 1/100 und der (00.9)-Reflex von Hämatit nur 1/300 der Intensität des (00.3)-Reflexes auf. Dies führt zu einer unzutreffenden Interpretation der beiden mit dem Zählrohr gemessenen Polfiguren (Höfler, 1989).

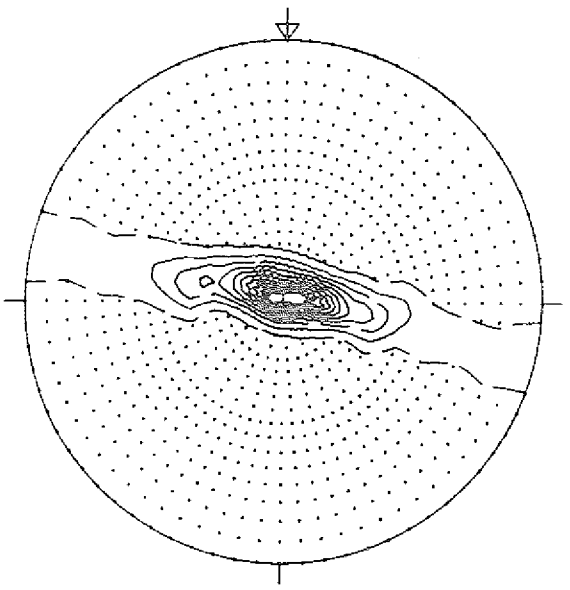
In Tab. 7.3 sind die Ergebnisse der Profilanalyse am Summendatensatz mit berechneten Lagen, Halbwertsbreiten und Höhen der Reflexe, nach Peak-Clustern unterteilt angegeben. Wie man der Tabelle entnehmen kann, wurden dabei 9 Hämatit- und

22 Biotit-Reflexe analysiert. Der vom PSD erfaßte 2θ-Bereich betrug 25° (2θ).

Es sei jedoch bemerkt, daß nicht alle aus der automatisch ablaufenden Profilanalyse bestimmten Polfiguren die wahre Orientierungsverteilung der entsprechenden Netzebenen wiederspiegeln, da die begrenzte Meßzeit je Probenorientierung eine schlechte Zählstatistik mit sich bringt und somit sich schwache Reflexe fast nicht oder nur wenig vom Untergrundrauschen abheben. Wenn sich aber der Reflex nur sehr wenig vom Untergrund abhebt, wird die Intensitätsbestimmung hauptsächlich von der Güte der Untergrundbestimmung beeinflußt. Sind solche schwache Peaks noch dazu mit weiteren Reflexen überlappt, so wird der Fehler der verfeinerten Intensitäten aufgrund der Korrelation mit den verfeinerten Parametern der benachbarten Reflexe noch größer. Als Kenngröße zum Aussortieren der Reflexe, die die richtige Polfigur liefern, kann der Faktor, mit dem die Standardabweichungen der Untergrundfunktion an der Stelle x_i multipliziert werden, herangezogen werden. Denn dieses Produkt stellt, wie schon früher erwähnt, die Bandbreite des Untergrundrauschens dar. Ist also die Höhe eines Peaks immer kleiner als diese Bandbreite des Untergrundes, so sind die Fehler zu groß, sodaß dieser Peak nicht zu einer Polfigur herangezogen werden sollte.

In Abb. 7.2 sind mehrere Polfiguren von Hämatit wiedergegeben. Die Hämatit-Reflexe (00.3) und (10.1) rühren von Magnetstreuung, der Reflex (11.3) von Magnet- und Kernstreuung, die restlichen von Kernstreuung her. Die (00.3)-Polfigur hat ein starkes Maximum der c-Achsenpole in der Polfigurmitte mit [00.1] ‖ Normalenrichtung NR. Die 2. Komponente dieser Polfigur kann als ein Schlauch mit [00.1] ‖ NR bis [00.1] ‖ WR beschrieben werden. Die gürtelförmigen Poldichtemaxima der (hk.l)-Polfiguren mit einer Häufung in Richtung der Lineation rühren von der Kippung der c-Achsenpole senkrecht zur Lineation her. Durch diese Kippung der c-Achsenpole kommen die (hk.l)-Poldichtemaxima auf Kleinkreisen um die Polfigurmitte zu liegen. Anhand der ODF-Auswertung (Dahms,

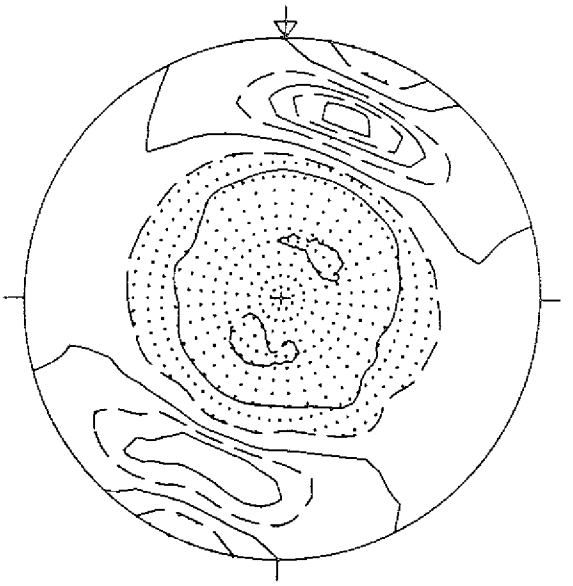
Haematit 00.3



Chimax = 90.00
Max = 12.47
Min = 0.02
stereogr., oben

Niv(1) = 1.00
Niv(2) = 2.00
Niv(3) = 3.00
Niv(4) = 4.00
Niv(5) = 5.00
Niv(6) = 6.00
Niv(7) = 7.00
Niv(8) = 8.00
Niv(9) = 9.00
Niv(10) = 10.00

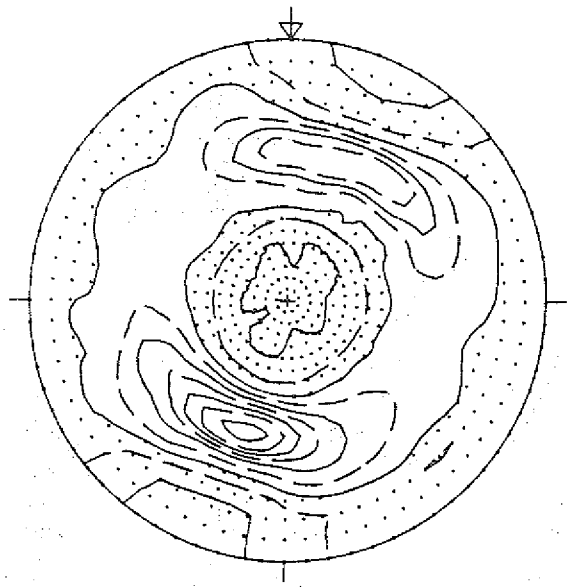
Haematit 10.1



Chimax = 90.00
Max = 3.18
Min = 0.13
stereogr., oben

Niv(1) = 0.20
Niv(2) = 0.60
Niv(3) = 1.00
Niv(4) = 1.40
Niv(5) = 1.80
Niv(6) = 2.20
Niv(7) = 2.60
Niv(8) = 3.00

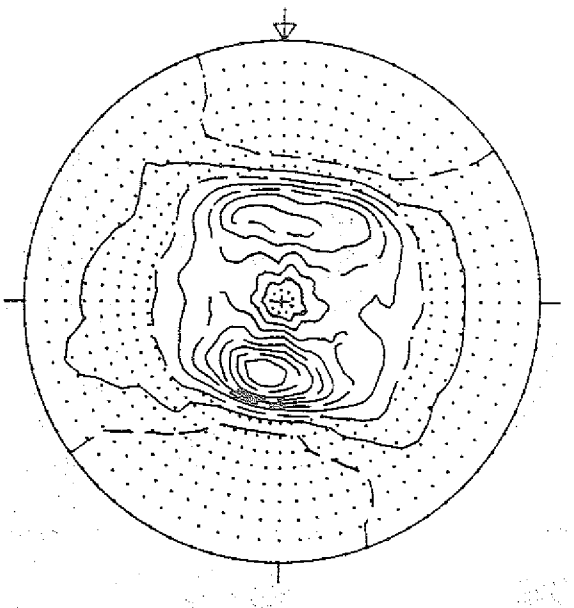
Haematit 01.2



Chimax = 90.00
Max = 3.65
Min = 0.10
stereogr., oben

Niv(1) = 0.20
Niv(2) = 0.60
Niv(3) = 1.00
Niv(4) = 1.40
Niv(5) = 1.80
Niv(6) = 2.20
Niv(7) = 2.60
Niv(8) = 3.00
Niv(9) = 3.40

Haematit 10.4



Chimax = 90.00
Max = 4.37
Min = 0.02
stereogr., oben

Niv(1) = 0.20
Niv(2) = 0.60
Niv(3) = 1.00
Niv(4) = 1.40
Niv(5) = 1.80
Niv(6) = 2.20
Niv(7) = 2.60
Niv(8) = 3.00
Niv(9) = 3.40
Niv(10) = 3.80

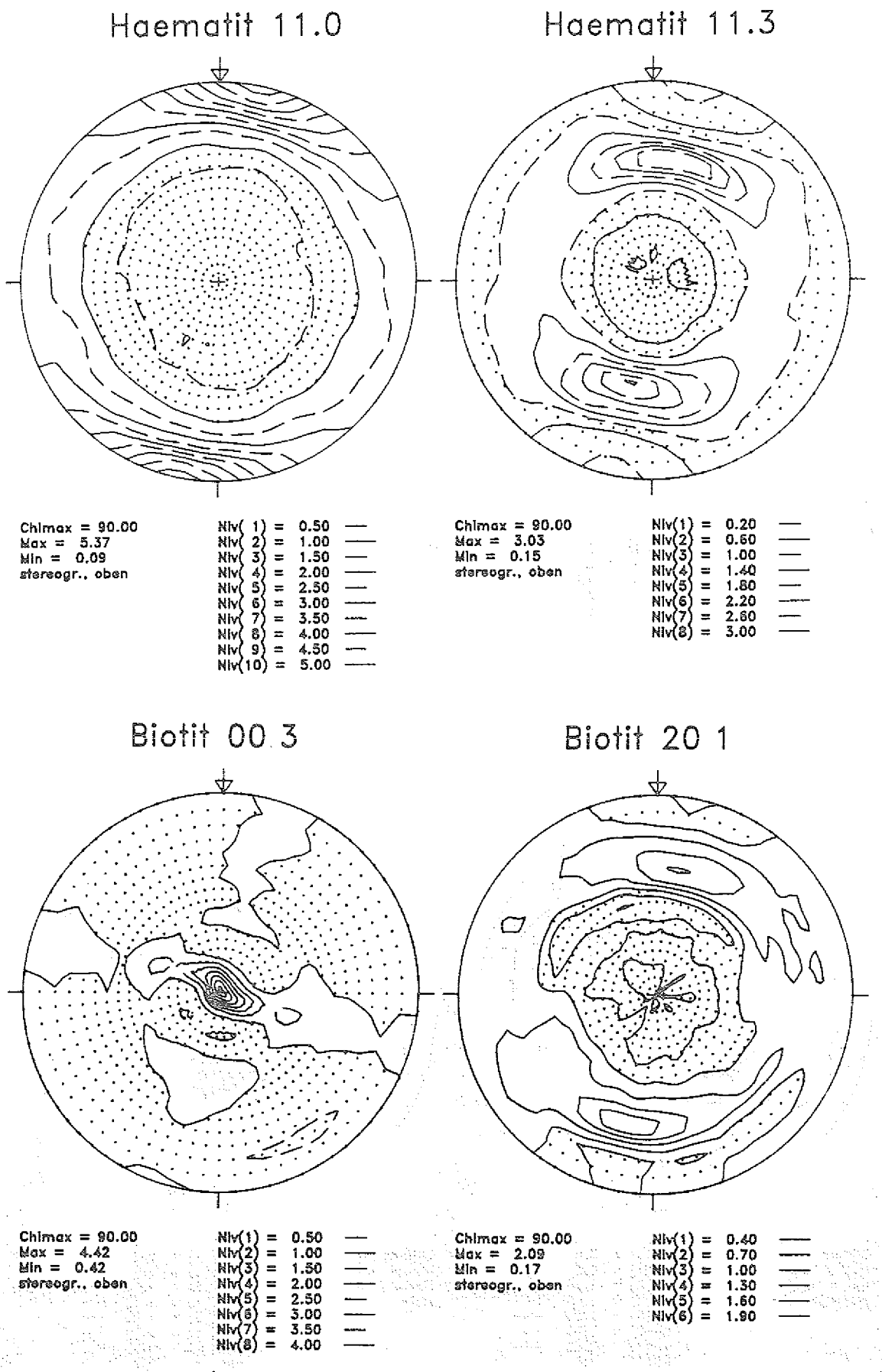


Abb. 7.2: Polfiguren von Hämatit und Biotit

1989) läßt sich die Textur von Hämatit ausschließlich durch die (00.1)-Polfigur beschreiben. Der Drehwinkel um [00.1] ist frei. Dahms (1989) spricht hier von einer inversen Fasertextur. Weiterhin ergab die ODF den für eine solch starke Textur sehr geringen Fehler von 3.8% RP (RP = R-Polfigur) bei der Polfigurmessung. Abb. 7.3 zeigt die ODF (Wenk, 1989) von Hämatit, dargestellt als σ-Schnitte (von 0° bis 60°) in Polar-Koordinaten (Helming, Matthies & Vinel, 1988). In den σ-Schnitten sieht man, daß die Intensität zwischen 14 m.r.d. und 19 m.r.d. schwankt, woraus man schließen kann, daß keine einfache Faser-Textur vorliegt. Die mit der WIMV-Methode rückgerechneten Polfiguren sind in Abb. 7.4 wiedergegeben.

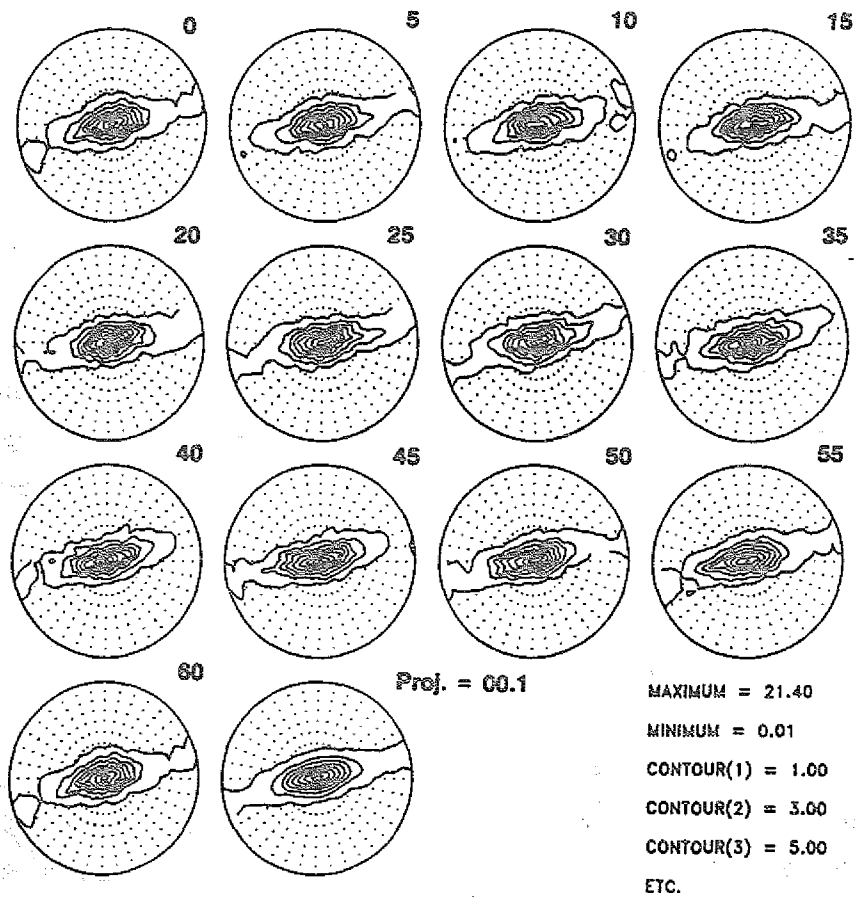


Abb. 7.3: ODF von Hämatit in σ-Schnitten von 0° bis 60° (berechnet von Wenk, 1989)

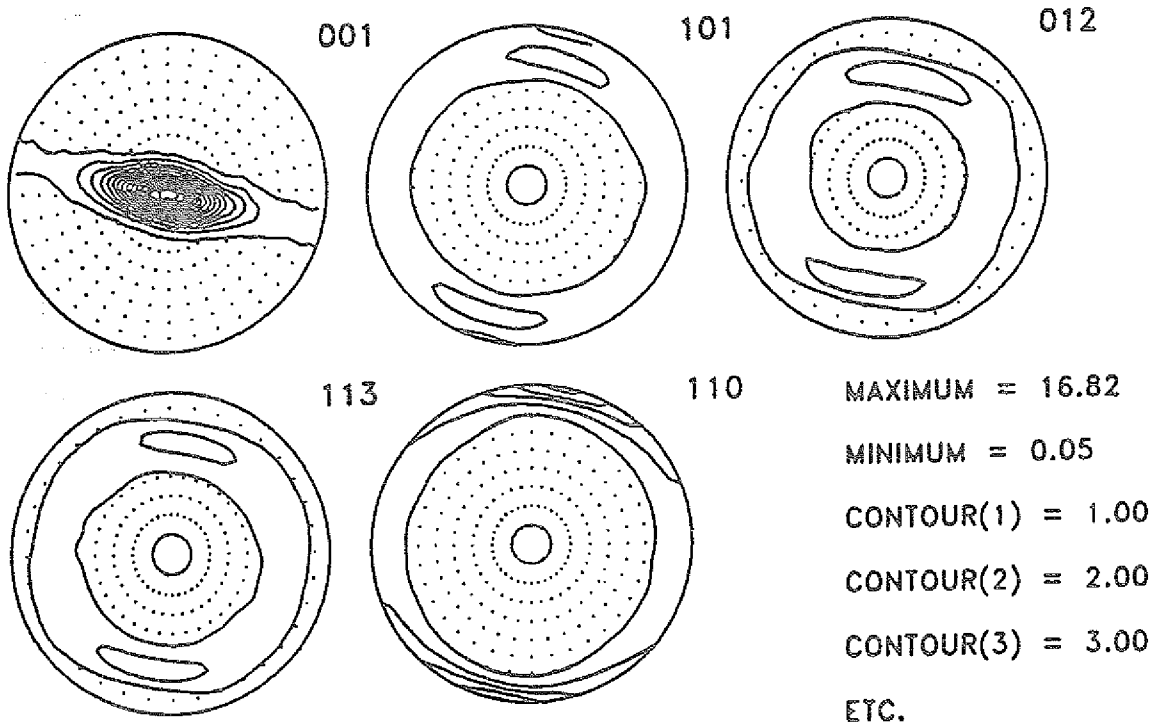


Abb. 7.4 : aus WIMV zurückgerechnete Polfiguren (Wenk, 1989)

In Abb. 7.5 ist eine 3-dimensionale Darstellung von Spektren unterschiedlicher Orientierung dargestellt. Der φ-Winkel beträgt 100°, die χ-Orientierungen laufen von 0° bis 180° mit $\Delta\varphi$ = 10°.

7.2 Kupferkies-Erze

In Zusammensarbeit mit Prof. Siemes (Mineralogie, TH Aachen) wurden mit dem PSD von folgenden sechs Kupferkies-Proben Polfiguren gemessen : CH5-UV, SV83-1, SV83-19, SV83-8, SV85-8 und SV82-18.

Die Kristallstruktur des Kupferkies ($CuFeS_2$) ist eine tetra-

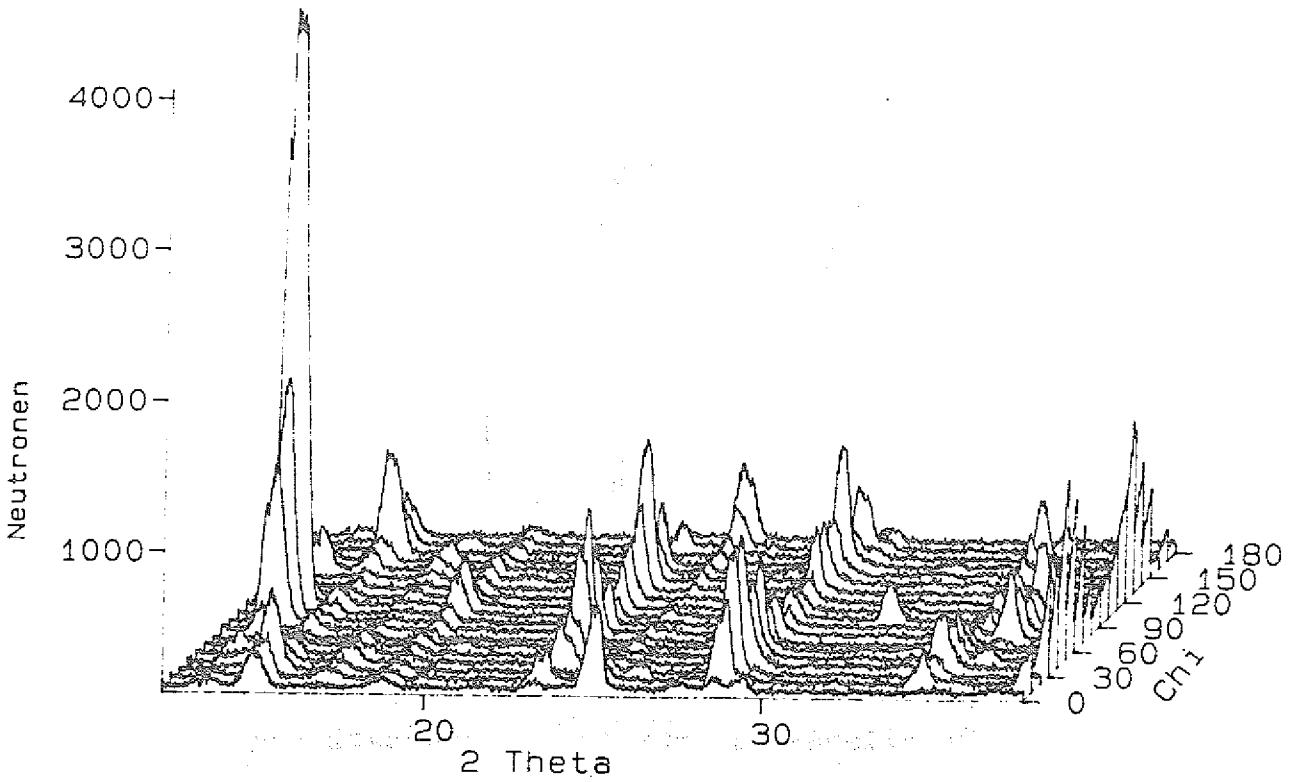


Abb. 7.5: 3-dimensionale Darstellung von Einzeldiagrammen der Hämatit-Probe; φ=100°, χ=0°-180°. (Darstellung durch das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Turbo-Pascal-Programm 3DSPEK)

gonale Variante der Sphalerit-Struktur mit einem c/a-Verhältnis von 1.97. Durch die tetragonale Verzerrung werden die kubischen Reflexe {h00} und {hh0} in die stark überlappten tetragonalen {h00}/{002h}- und {hh0}/{h02h}-Reflexe aufgespalten. Mit der herkömmlichen Röntgen-Texturgeometrie können diese aufgespaltenen Reflexe nicht aufgelöst werden, da relativ weit geöffnete Blenden benutzt werden müssen, um den Defokussierungseffekt zu minimieren (Jansen, Merz, Siemes & Will, 1990); daher können mit dieser Methode diese Reflexe nur als pseudo-kubische Doppelreflexe gemessen werden. Die Pole der wichtigsten Reflexe {112} und {220}/{204} zeigen folglich pseudo-kubische Symmetrie (Lang, 1968). Wegen der Ähnlichkeit zwischen der Sphalerit- und der Kupferkies-Struktur nahm man an, daß während der Deformation der Sphalerit-Mechanismus aktiviert wird. Röntgenbeugungs-,

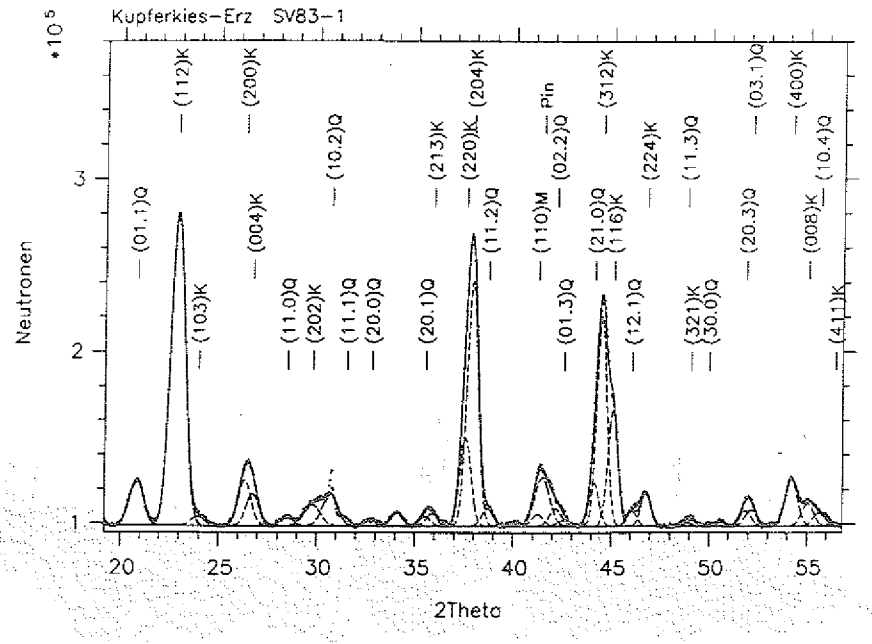


Abb. 7.6: Profilanalysierter Summendatensatz von SV83-1
K : Kupferkies, Q : Quarz, M : Magnetit

optische und TEM-Studien von Kupferkies-Einkristallen zeigten, daß mehrere tetragonale Gleit- und Zwillings-Arten während der Deformationsexperimente aktiviert werden (Couderc & Hennig-Michaeli, 1988). Um überprüfen zu können, ob die Vorzugsorientierung von Kupferkies durch pseudo-kubische oder durch echte tetragonale Deformationsmechanismen verursacht wird, wurden die Polfiguren der oben genannten Proben am Bonner Neutronen-Textur-Diffraktometer mit dem PSD gemessen und anschließend mit der neu entwickelten Profilanalyse-Software ausgewertet (Merz, Schäfer, Jansen & Will, 1990).

SV83-1 soll als Beispiel besprochen werden. Die Probe ist ein experimentell verformtes Kupferkies-Erz, bestehend aus 85% $CuFeS_2$ und 15% SiO_2. Die Probe wurde bei 200°C unter einem uniaxialem Druck von 150 MPa und einer strain rate von $6.8*10^{-6}$ s^{-1} um 15% verkürzt.
Die Röntgen-Polfiguren dieser Probe zeigen eine Vorzugsorientierung von {220}/{204} senkrecht zur Kompressionsachse, wobei dieses Maximum entweder ein Maximum des tetra-

Tab. 7.4: Ergebnisse der Profilanalyse des Kupferkies-Erzes SV83-1, geordnet nach bearbeiteten Peak-Clustern. Q=Quarz, K=Kupferkies.

hkl	2Θ	FWHM	Intens.	R_{exp}[%]	R_{calc}[%]
(011)Q	20.82	0.86	26509	0.26	1.14
(112)K	22.89	0.84	181927		
(103)K	23.97	0.84	5443		
(200)K	26.34	0.78	26497	0.28	0.66
(004)K	26.75	0.78	18401		
(110)Q	28.49	0.76	5390	0.29	2.11
(202)K	29.79	0.85	12526		
(102)Q	30.70	0.86	18402		
(111)Q	31.51	0.76	3665		
(200)Q	32.78	0.75	4075	0.30	0.62
?	34.09	0.66	8393		
(201)Q	35.51	0.68	5612		
(213)K	35.90	0.75	7452		
(220)K	37.56	0.67	51410	0.24	1.22
(204)K	37.91	0.67	142370		
(112)Q	38.72	0.67	10331		
?	41.26	0.67	6758	0.28	1.35
Pin	41.50	0.87	28217		
(022)Q	42.18	0.72	9917		
(013)Q	42.58	0.72	3222		
(210)Q	44.12	0.60	25065	0.26	2.06
(312)K	44.51	0.60	121808		
(116)K	45.09	0.60	67440		
(121)Q	46.07	0.58	9015		
(224)K	46.79	0.58	19852		
(113)Q	48.85	0.54	2157	0.29	0.52
(321)K	49.08	0.54	4156		
(300)Q	49.98	0.54	884		
?	50.63	0.54	2718		
(203)Q	51.86	0.72	8719	0.29	0.97
(031)Q	52.16	0.72	9422		
(400)K	54.21	0.72	27870		
(008)K	55.05	0.72	13201		
(104)Q	55.65	0.72	7798		
(411)K	56.45	0.72	1593		

gonalen Prismas {110} oder der tetragonalen Bipyramide {102} oder eine Kombination aus beiden sein kann.

Mit dem Neutronen-Texturdiffraktometer wurde ein Diffraktionsbereich von 19.12° bis 56.81° 2θ simultan erfaßt. Innerhalb dieses Bereiches konnten 15 Kupferkies- und 16 Quarz-Reflexe profilanalysiert werden (Abb. 7.6; Tab. 7.4); mit Hilfe der Profilanalyse konnten die tetragonal aufgespaltenen Reflexe entfaltet und somit die {h00}/{002h}- und die {hh0}/{h02h}-Polfiguren getrennt werden. Abbildungen 7.7 und 7.8 geben ein Ergebnis der automatischen Untergrundbestimmung und Profilanalyse mit Peak-Entfaltung wieder. Die tetragonal aufgelösten Polfiguren der entfalteten Reflexe (Abb. 7.9) zeigen deutlich die Vorzugsorientierung mit den tetragonalen Prismen-Flächen {110} senkrecht zur Kompressions-Achse. Diese echte tetragonale Vorzugsorientierung ist

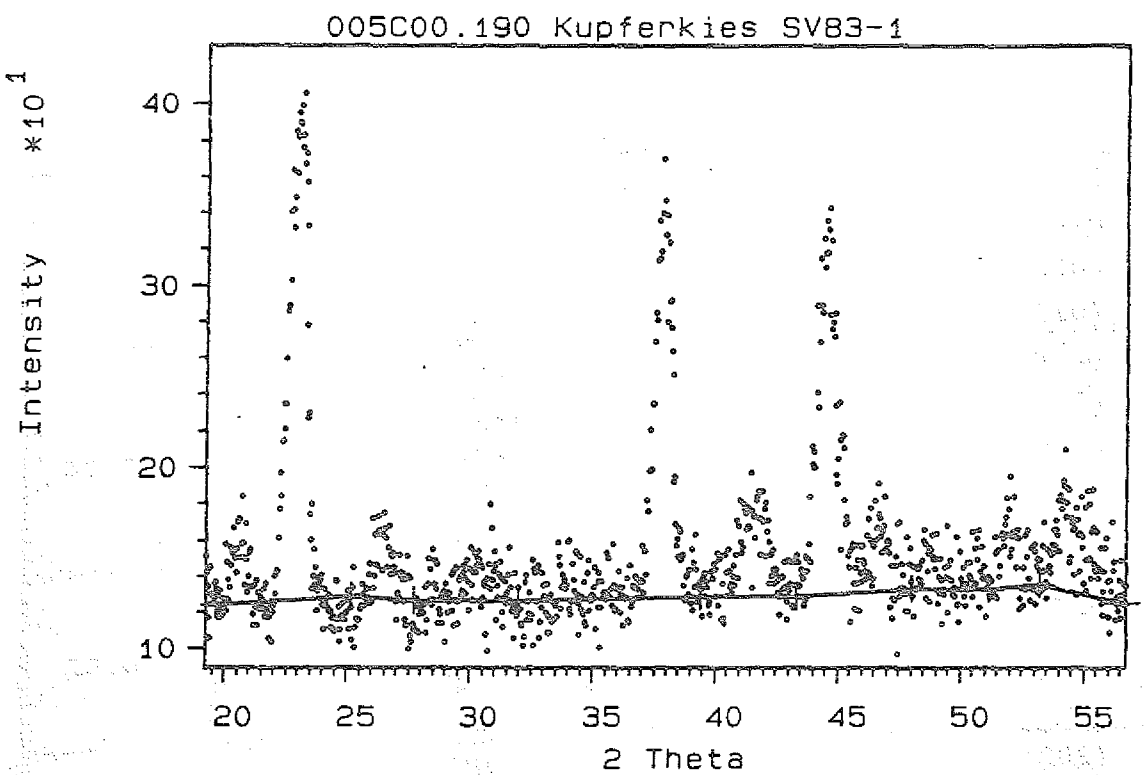


Abb. 7.7: automatisch bestimmter Untergrund an einem Einzeldatensatz mit der Probenorientierung φ=5°, χ=0°.

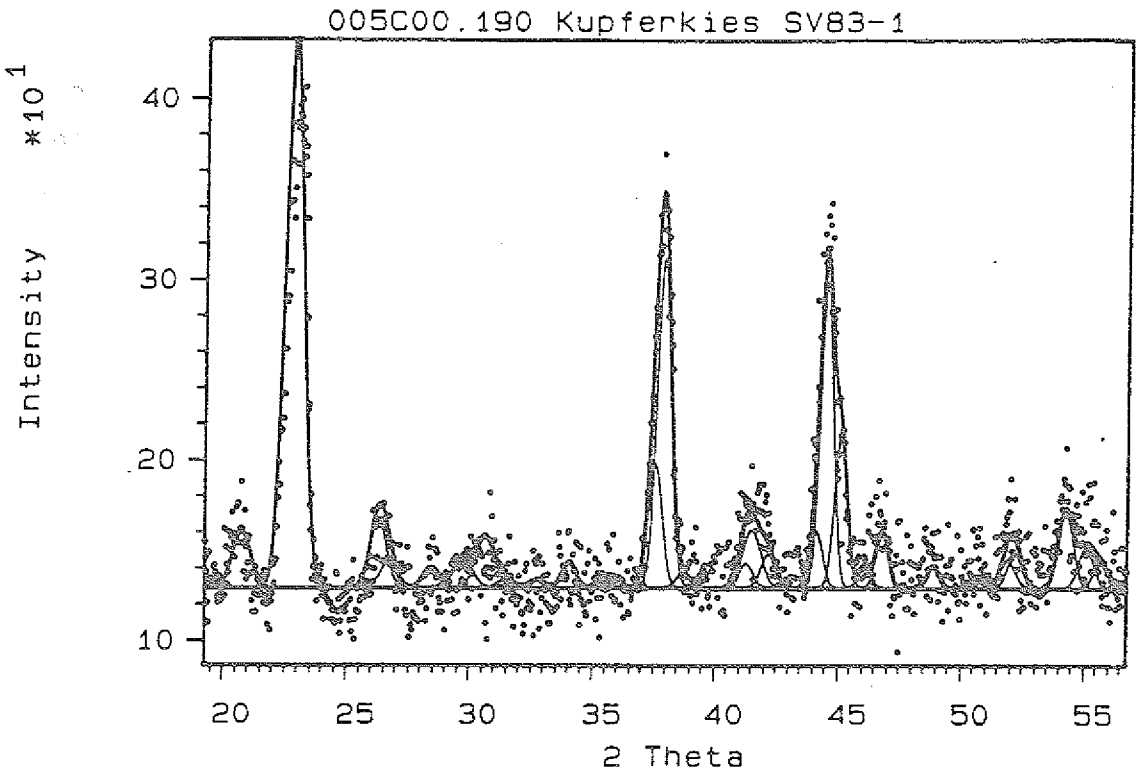


Abb. 7.8: automatisch profilanalysierter Einzeldatensatz

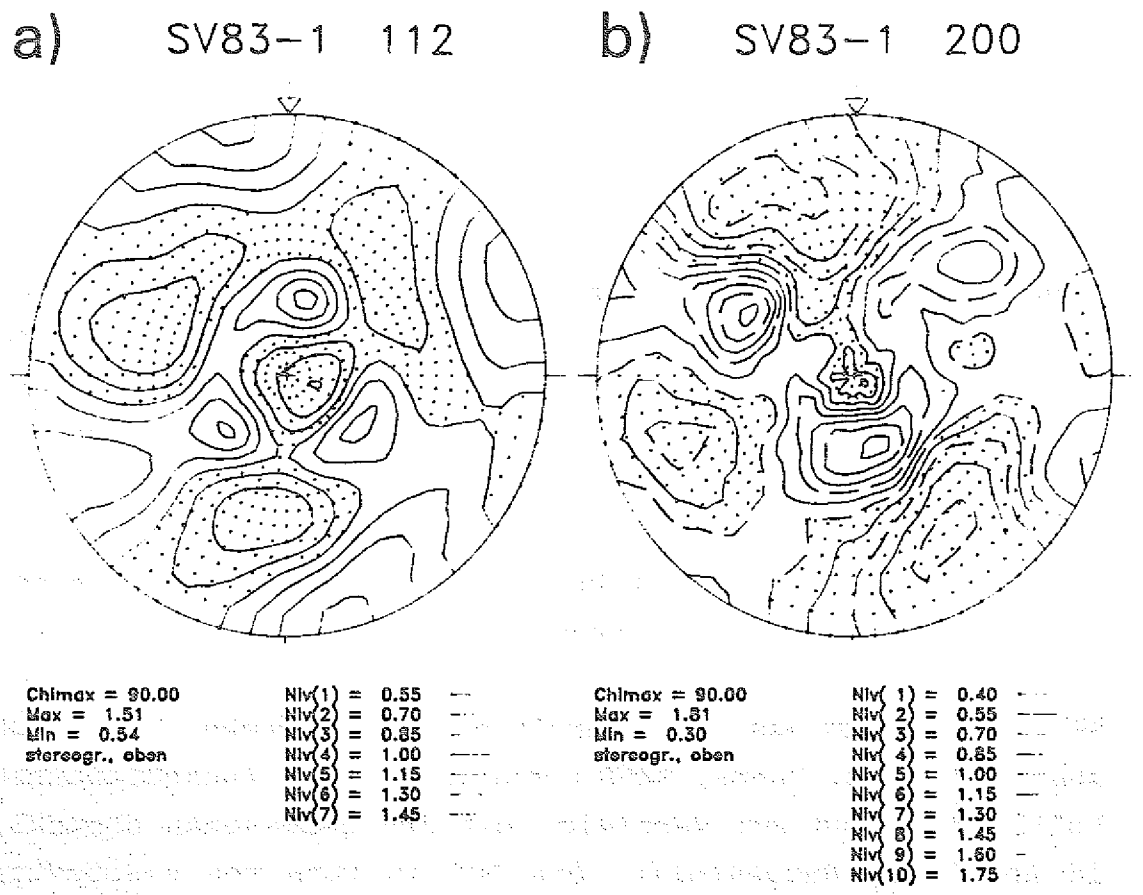
konsistent mit den tetragonalen Deformations-Mechanismen von Kupferkies (Jansen, Merz, Siemes & Will, 1990). Dieser Nachweis der tetragonalen Deformations-Mechanismen war nur mit Hilfe eines ortsempfindlichen Detektor und der Profil-Analyse zum Entfalten der Reflexe zu erbringen.

Die Polfiguren der in der Probe enthaltenen Quarzphase zeigen keine Vorzugsorientierung von Quarz.

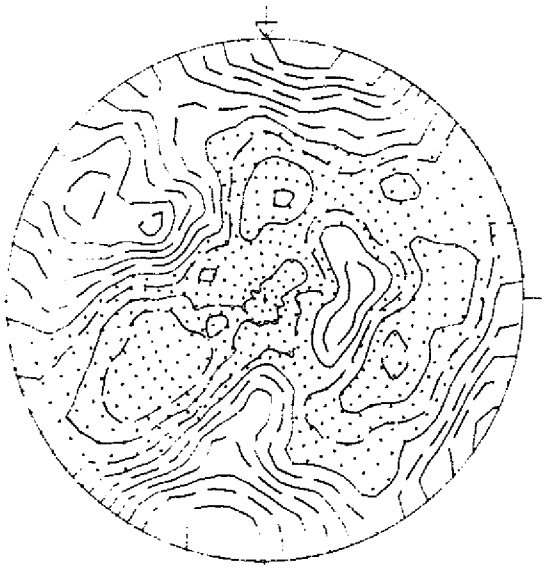
Abb. 7.10 zeigt Kupferkies-Polfiguren der Probe SV85-8. Die aus der ODF (M. Dahms, GKSS Geesthacht 1990) rückgerechneten Polfiguren sind zum Vergleich mit den gemessenen ebenfalls in Abb. 7.10 dargestellt. Die ODF in Form von σ-Schnitten ist in Abb. 7.11 zu sehen. Eine Auswahl von Polfiguren von SV83-8 und die entsprechende ODF (Dahms) sind den Abbildungen 7.12 und 7.13 zu entnehmen. Eine 3-dimensionale Darstel-

lung von Diffraktogrammen zur Verdeutlichung der orientierungsabhängigen Reflex-Höhen ist in Abb. 7.14 gegeben.

Die Vergleiche der gemessenen mit den aus ODF-Berechnungen zurückgerechneten Polfiguren belegen den Vorzug der ortsempfindlichen Meß-Technik und den Einsatz der Profil-Analyse. Die Maxima und Minima der gemessenen Polfiguren stimmen sehr gut mit denen der rückgerechneten überein. Mit Hilfe der Profil-Analyse konnten überlappte Peak-Cluster entfaltet und somit wichtige Informationen z.B. bezüglich Gleit-Mechanismen gewonnen werden, wogegen aus Messungen mit einem Zählrohr lediglich auf pseudo-kubische Gleit-Mechanismen geschlossen werden konnte.



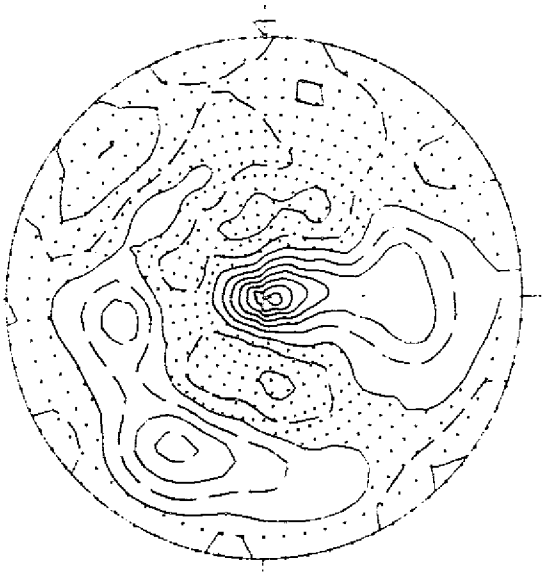
c) SV83-1 004



Chimax = 90.00
Max = 2.35
Min = 0.09
stereogr., oben

Niv(1) = 0.40
Niv(2) = 0.60
Niv(3) = 0.80
Niv(4) = 1.00
Niv(5) = 1.20
Niv(6) = 1.40
Niv(7) = 1.60
Niv(8) = 1.80
Niv(9) = 2.00
Niv(10) = 2.20

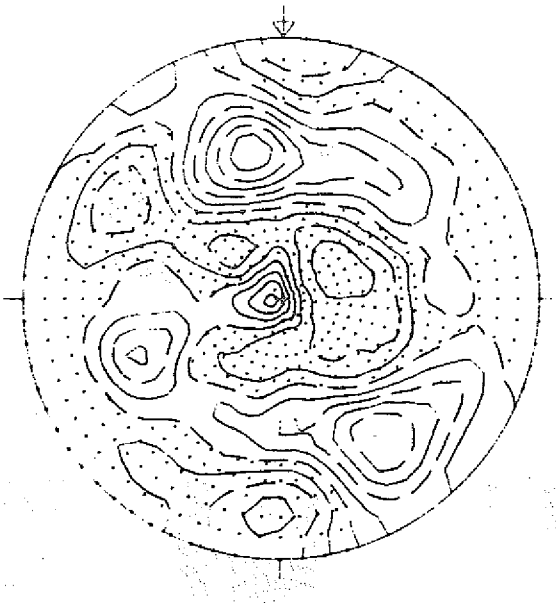
d) SV83-1 220



Chimax = 90.00
Max = 2.67
Min = 0.24
stereogr., oben

Niv(1) = 0.25
Niv(2) = 0.50
Niv(3) = 0.75
Niv(4) = 1.00
Niv(5) = 1.25
Niv(6) = 1.50
Niv(7) = 1.75
Niv(8) = 2.00
Niv(9) = 2.25
Niv(10) = 2.50

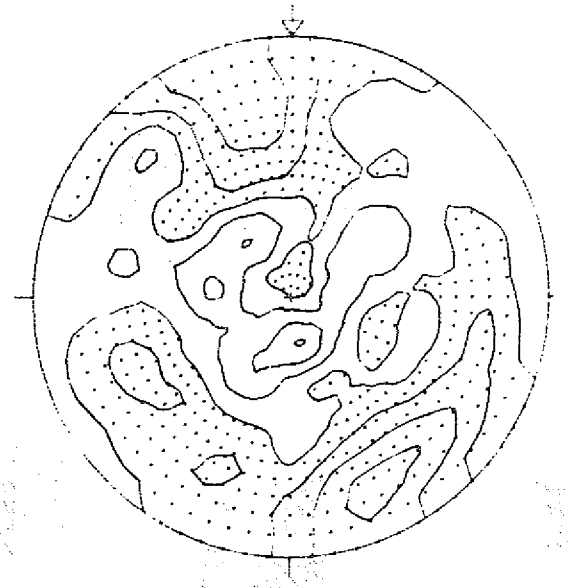
e) SV83-1 204



Chimax = 90.00
Max = 1.57
Min = 0.62
stereogr., oben

Niv(1) = 0.70
Niv(2) = 0.80
Niv(3) = 0.90
Niv(4) = 1.00
Niv(5) = 1.10
Niv(6) = 1.20
Niv(7) = 1.30
Niv(8) = 1.40
Niv(9) = 1.50

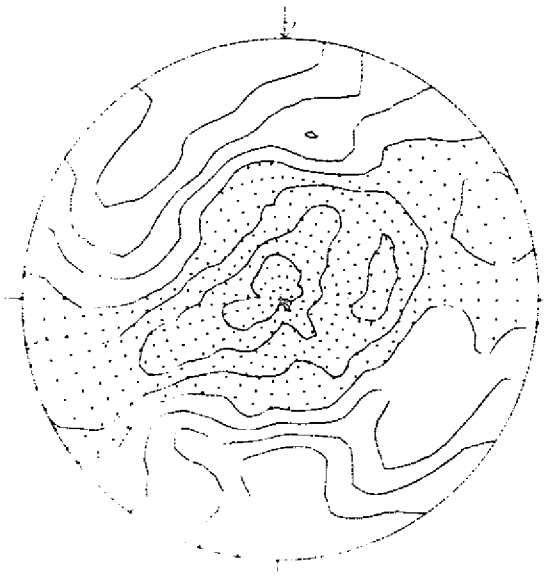
f) SV83-1 312



Chimax = 90.00
Max = 1.31
Min = 0.67
stereogr., oben

Niv(1) = 0.70
Niv(2) = 0.80
Niv(3) = 0.90
Niv(4) = 1.00
Niv(5) = 1.10
Niv(6) = 1.20
Niv(7) = 1.30

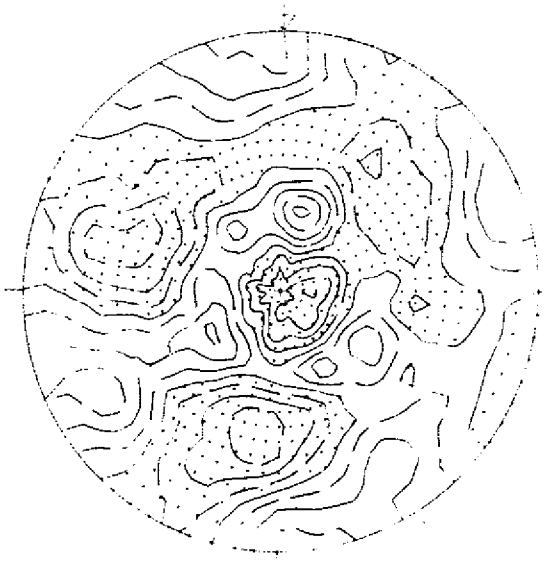
g) SV83-1 116



Chimax = 90.00
Max = 1.59
Min = 0.43
stereogr., oben

Niv(1) = 0.55
Niv(2) = 0.70
Niv(3) = 0.85
Niv(4) = 1.00
Niv(5) = 1.15
Niv(6) = 1.30
Niv(7) = 1.45

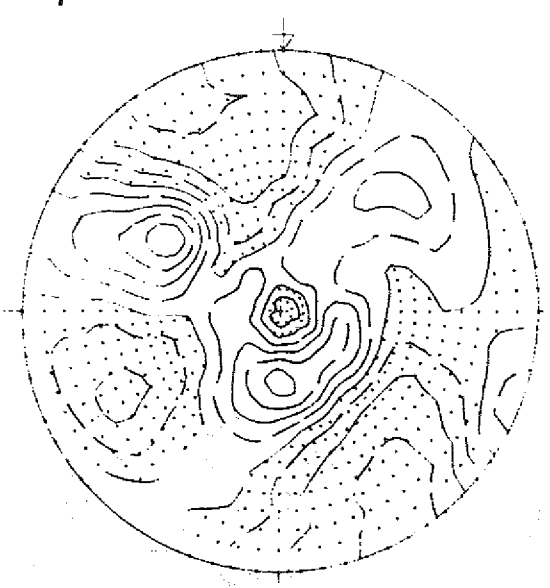
h) SV83-1 224



Chimax = 90.00
Max = 1.65
Min = 0.37
stereogr., oben

Niv(1) = 0.40
Niv(2) = 0.55
Niv(3) = 0.70
Niv(4) = 0.85
Niv(5) = 1.00
Niv(6) = 1.15
Niv(7) = 1.30
Niv(8) = 1.45
Niv(9) = 1.60

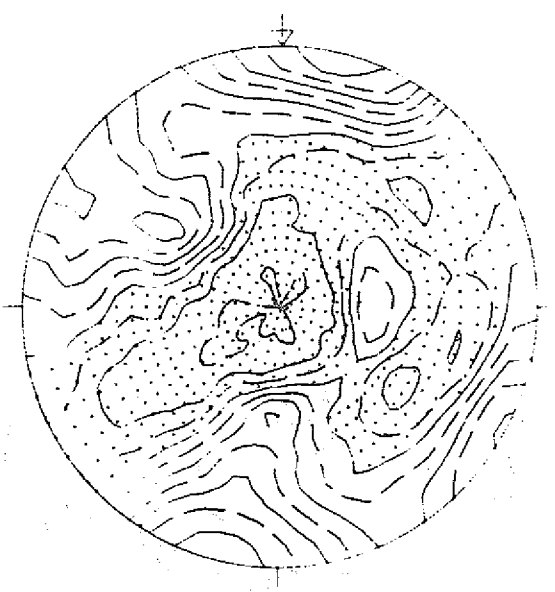
i) SV83-1 400



Chimax = 90.00
Max = 1.97
Min = 0.30
stereogr., oben

Niv(1) = 0.40
Niv(2) = 0.60
Niv(3) = 0.80
Niv(4) = 1.00
Niv(5) = 1.20
Niv(6) = 1.40
Niv(7) = 1.60
Niv(8) = 1.80

j) SV83-1 008

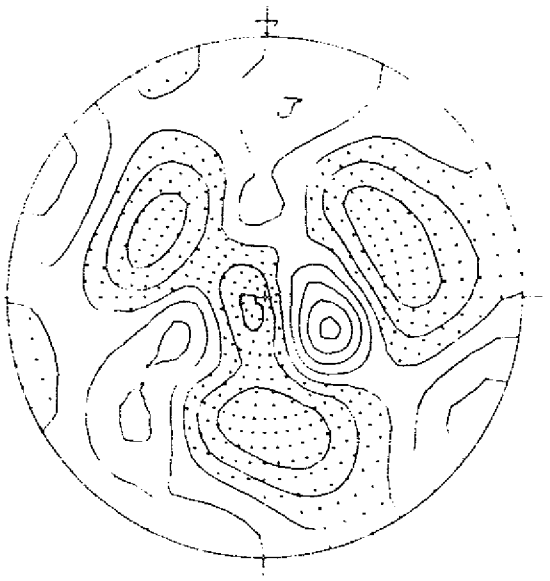


Chimax = 90.00
Max = 3.04
Min = 0.01
stereogr., oben

Niv(1) = 0.10
Niv(2) = 0.40
Niv(3) = 0.70
Niv(4) = 1.00
Niv(5) = 1.30
Niv(6) = 1.60
Niv(7) = 1.90
Niv(8) = 2.20
Niv(9) = 2.50
Niv(10) = 2.80

Abb. 7.9: Polfiguren des Kupferkies-Erzes SV83-1;
a) (112), b) (200), c) (004), d) (220), e) (204),
f) (312), g) (116), h) (224), i) (400), j) (008).

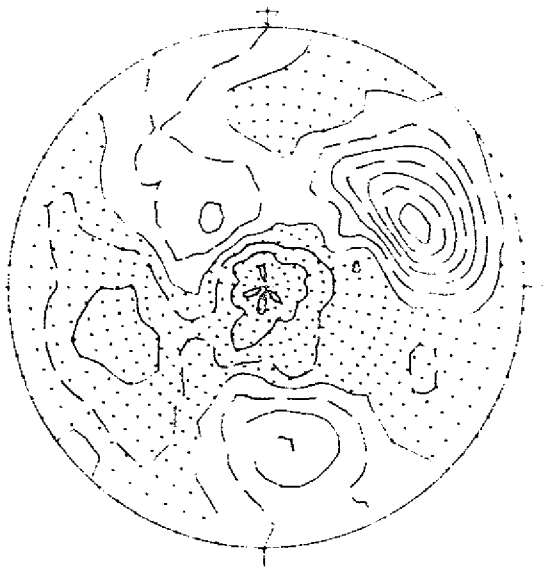
SV85-8 112



Chimax = 90.00
Max = 1.65
Min = 0.58
stereogr., oben

Niv(1) = 0.70
Niv(2) = 0.85
Niv(3) = 1.00
Niv(4) = 1.15
Niv(5) = 1.30
Niv(6) = 1.45
Niv(7) = 1.60

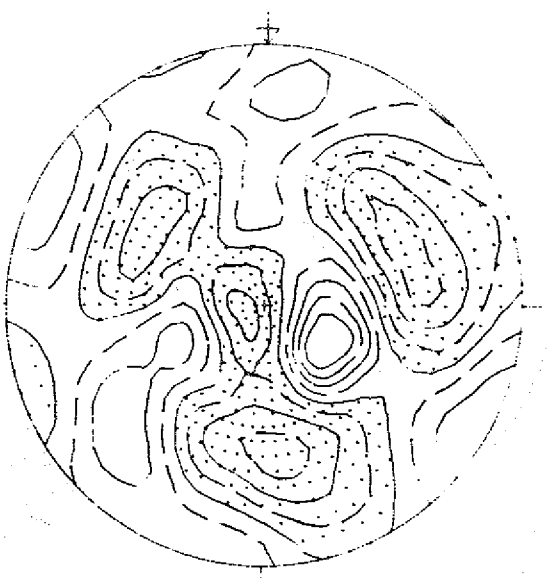
SV85-8 200



Chimax = 90.00
Max = 2.32
Min = 0.34
stereogr., oben

Niv(1) = 0.40
Niv(2) = 0.60
Niv(3) = 0.80
Niv(4) = 1.00
Niv(5) = 1.20
Niv(6) = 1.40
Niv(7) = 1.60
Niv(8) = 1.80
Niv(9) = 2.00
Niv(10) = 2.20

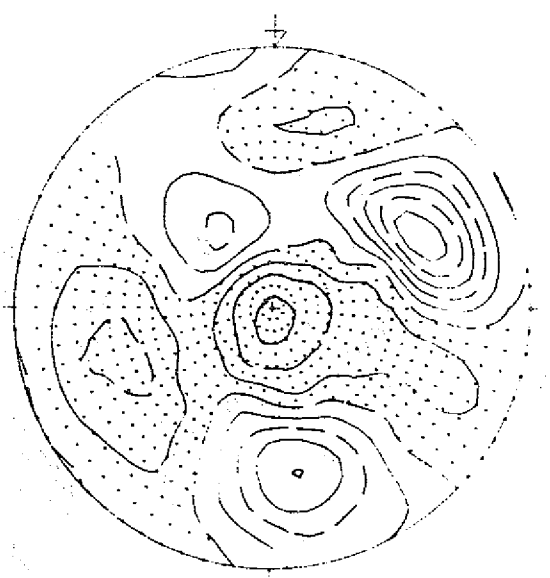
SV85-8 calc. 112



Chimax = 90.00
Max = 1.78
Min = 0.44
stereogr., oben

Niv(1) = 0.55
Niv(2) = 0.70
Niv(3) = 0.85
Niv(4) = 1.00
Niv(5) = 1.15
Niv(6) = 1.30
Niv(7) = 1.45
Niv(8) = 1.60

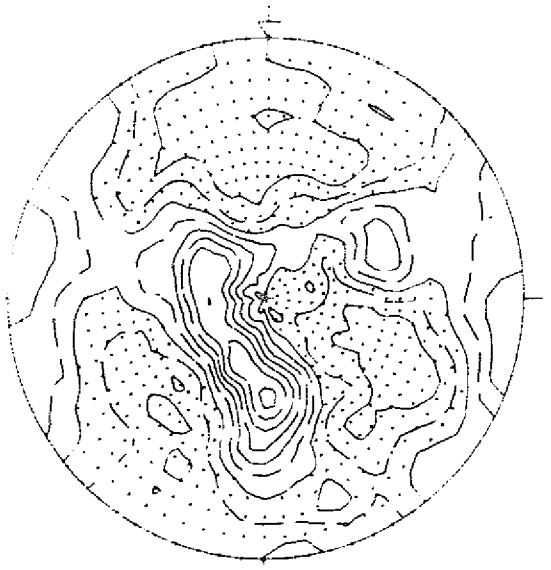
SV85-8 calc. 200



Chimax = 90.00
Max = 2.43
Min = 0.20
stereogr., oben

Niv(1) = 0.25
Niv(2) = 0.50
Niv(3) = 0.75
Niv(4) = 1.00
Niv(5) = 1.25
Niv(6) = 1.50
Niv(7) = 1.75
Niv(8) = 2.00
Niv(9) = 2.25

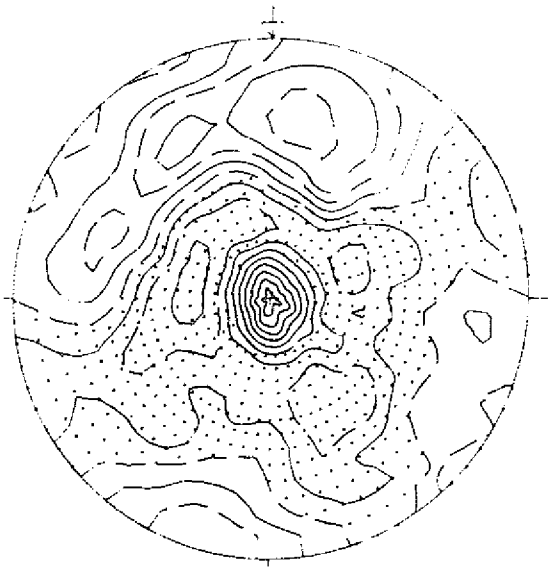
SV85-8 004



Chimax = 90.00
Max = 2.92
Min = 0.12
stereogr., oben

Niv(1) = 0.40
Niv(2) = 0.70
Niv(3) = 1.00
Niv(4) = 1.30
Niv(5) = 1.60
Niv(6) = 1.90
Niv(7) = 2.20
Niv(8) = 2.50
Niv(9) = 2.80

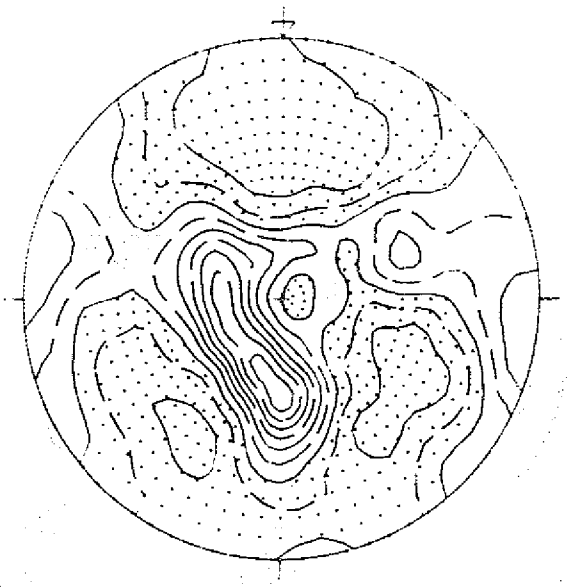
SV85-8 220



Chimax = 90.00
Max = 2.67
Min = 0.02
stereogr., oben

Niv(1) = 0.10
Niv(2) = 0.40
Niv(3) = 0.70
Niv(4) = 1.00
Niv(5) = 1.30
Niv(6) = 1.60
Niv(7) = 1.90
Niv(8) = 2.20
Niv(9) = 2.50

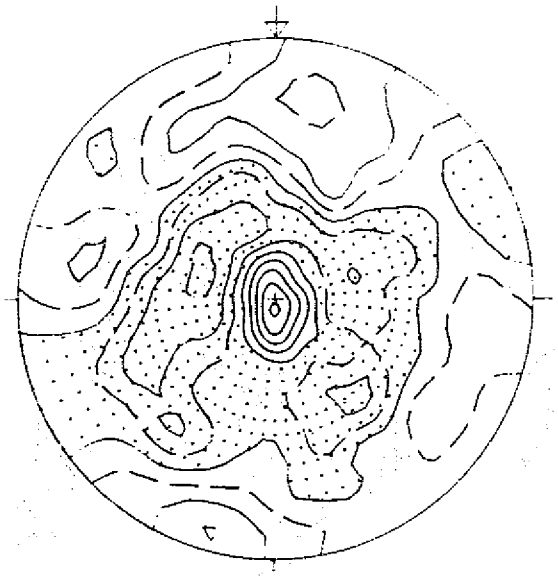
SV85-8 calc. 004



Chimax = 90.00
Max = 3.04
Min = 0.10
stereogr., oben

Niv(1) = 0.40
Niv(2) = 0.70
Niv(3) = 1.00
Niv(4) = 1.30
Niv(5) = 1.60
Niv(6) = 1.90
Niv(7) = 2.20
Niv(8) = 2.50
Niv(9) = 2.80

SV85-8 calc. 220



Chimax = 90.00
Max = 2.05
Min = 0.19
stereogr., oben

Niv(1) = 0.25
Niv(2) = 0.50
Niv(3) = 0.75
Niv(4) = 1.00
Niv(5) = 1.25
Niv(6) = 1.50
Niv(7) = 1.75
Niv(8) = 2.00

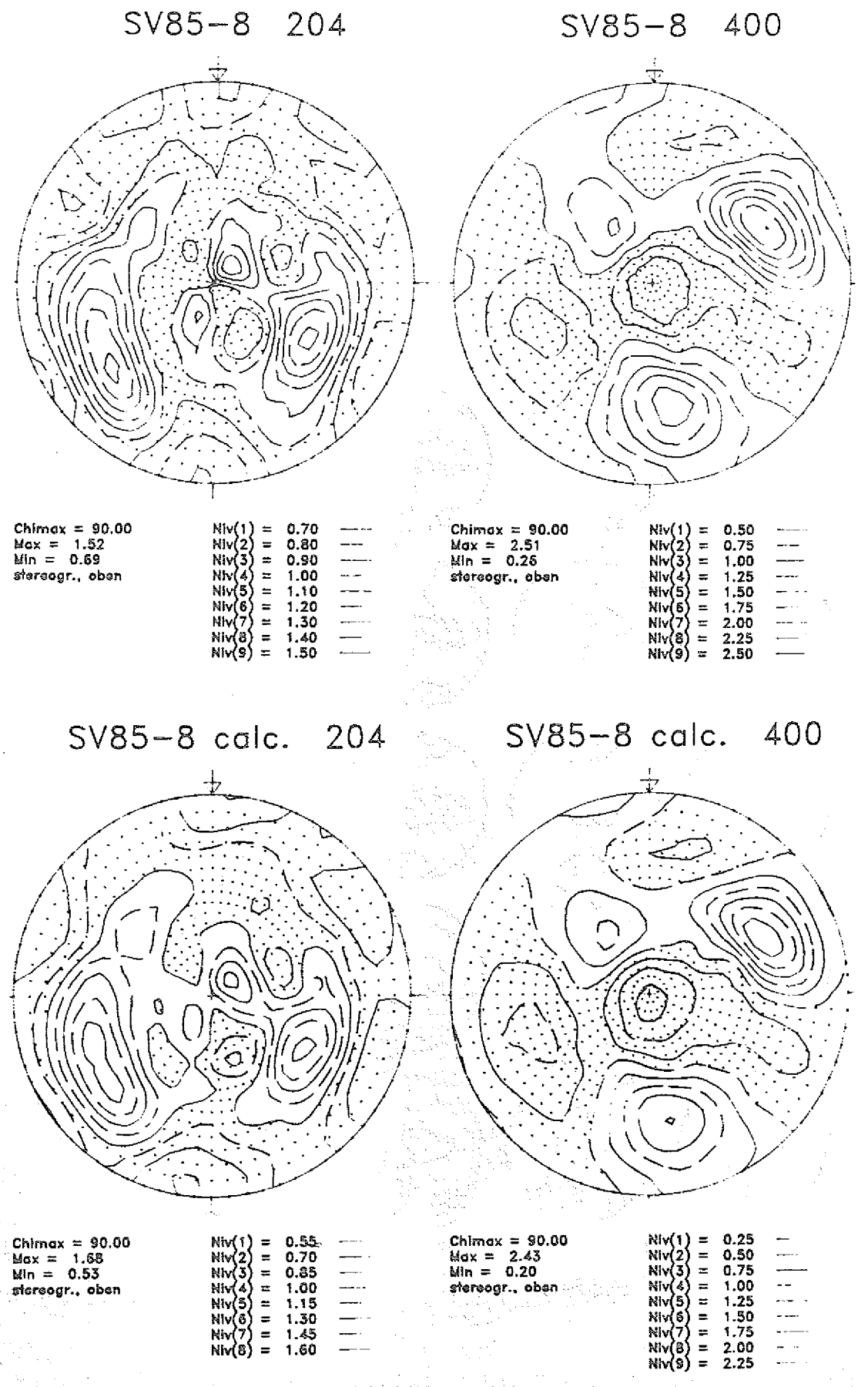


Abb. 7.10: Vergleiche von gemessenen und rückgerechneten Polfiguren von Kupferkies SV85-8 (calc. = rückgerechnet)

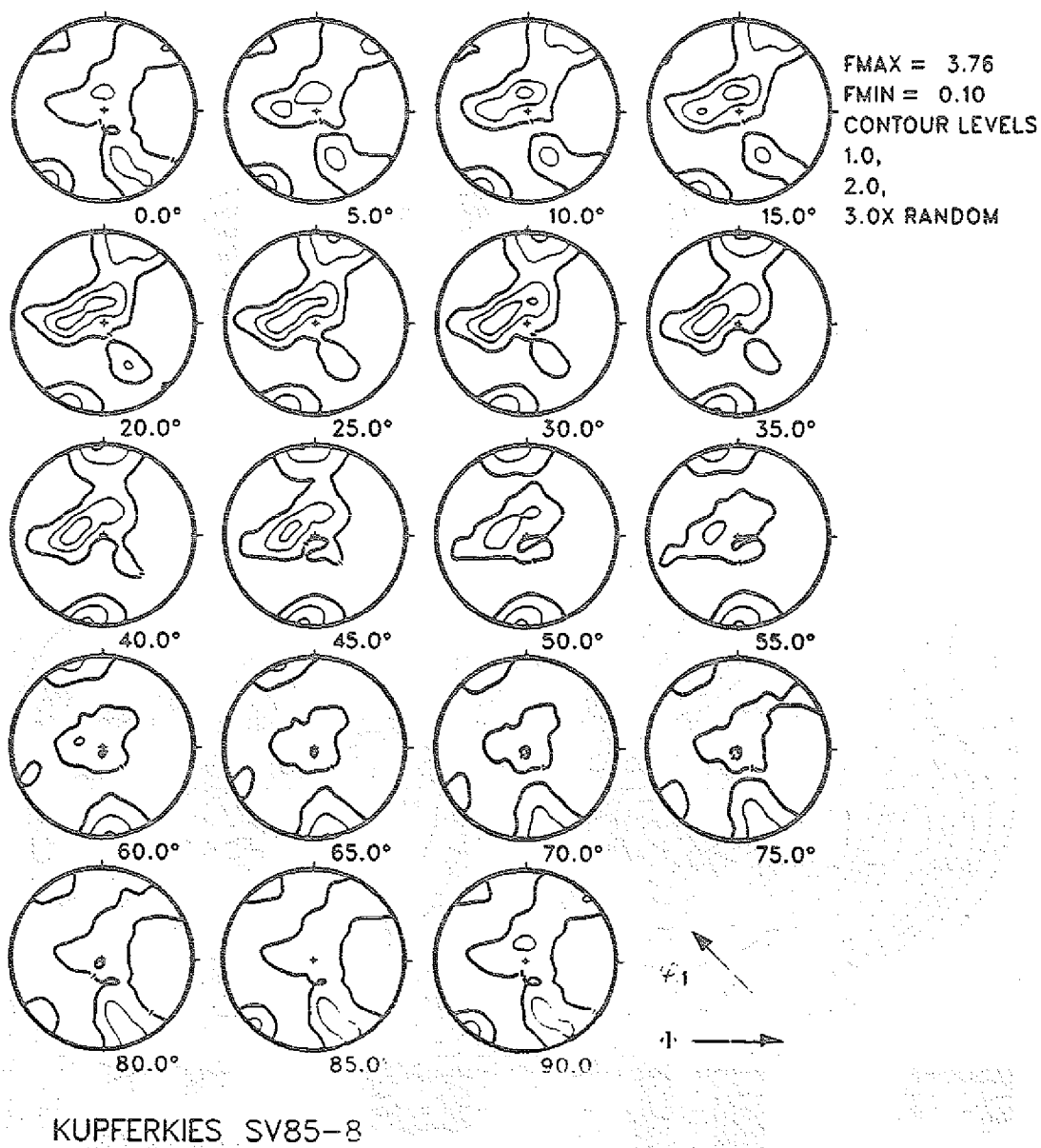


Abb. 7.11: ODF von Kupferkies SV85-8; Projektion $\varphi_1+\varphi_2$ = const = σ; Grad der Reihenentwicklung L_{max} = 23 (berechnet von M. Dahms, GKSS Geesthacht, 1990).

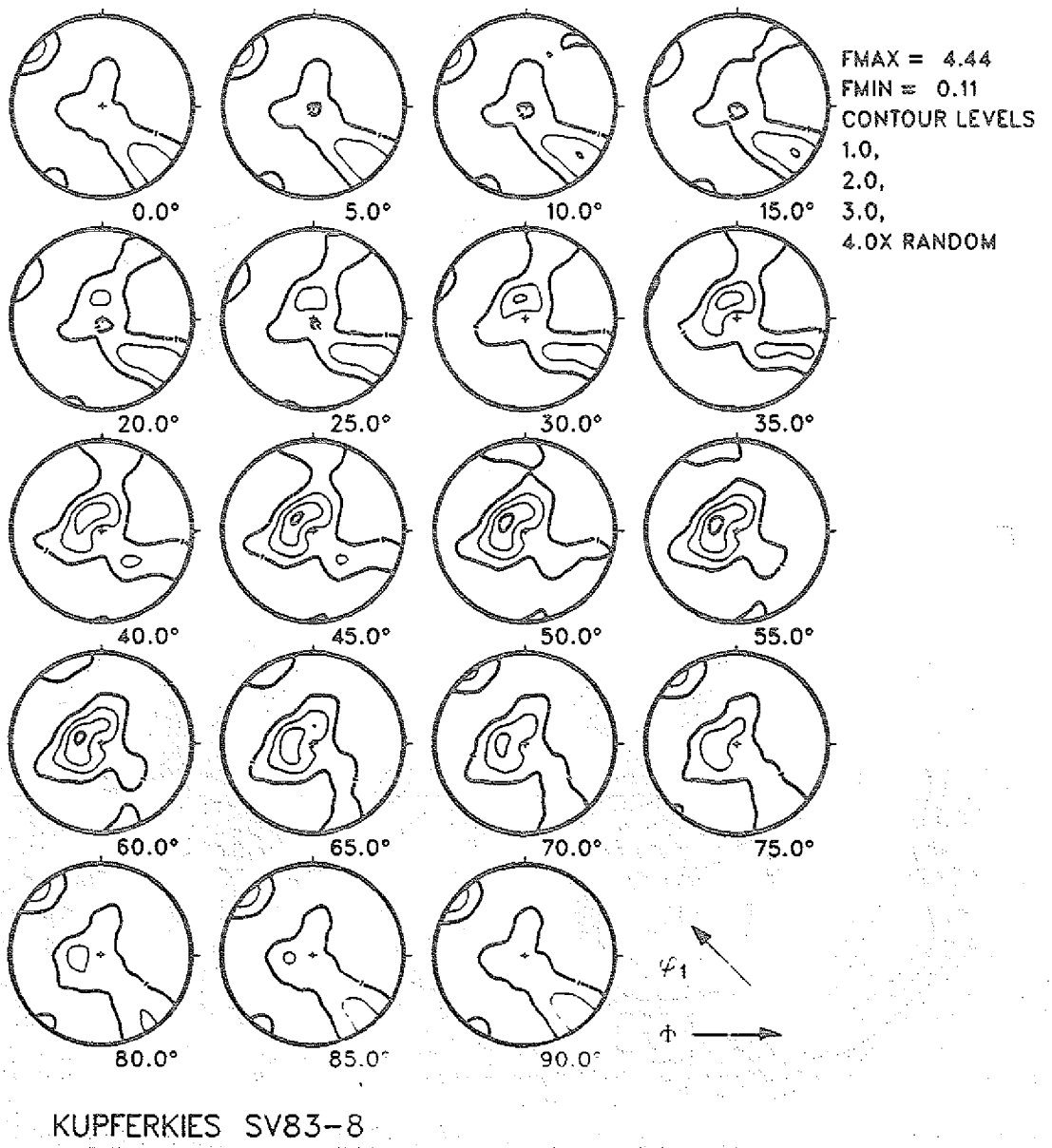
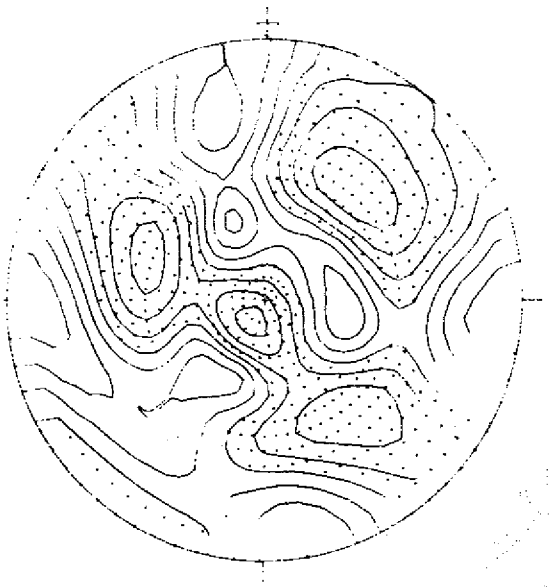


Abb. 7.12: ODF von Kupferkies SV83-8; Projektion $\varphi_1+\varphi_2$ = const = σ; Grad der Reihenentwicklung L_{max} = 23 (berechnet von M. Dahms, GKSS Geesthacht, 1990).

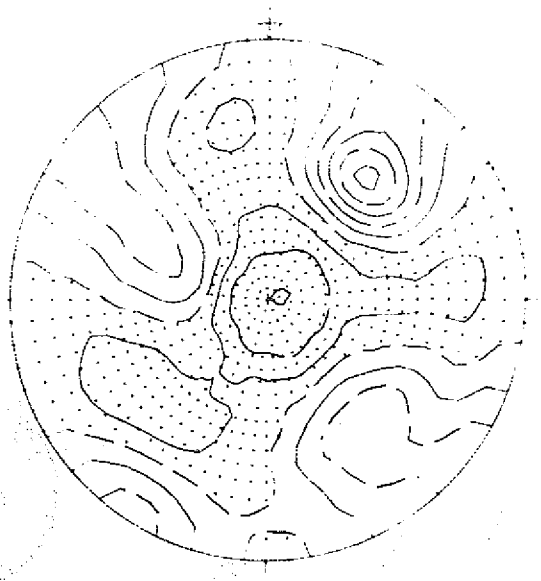
a) SV83-8 112



Chimax = 90.00
Max = 1.57
Min = 0.45
stereogr., oben

Niv(1) = 0.55
Niv(2) = 0.70
Niv(3) = 0.85
Niv(4) = 1.00
Niv(5) = 1.15
Niv(6) = 1.30
Niv(7) = 1.45

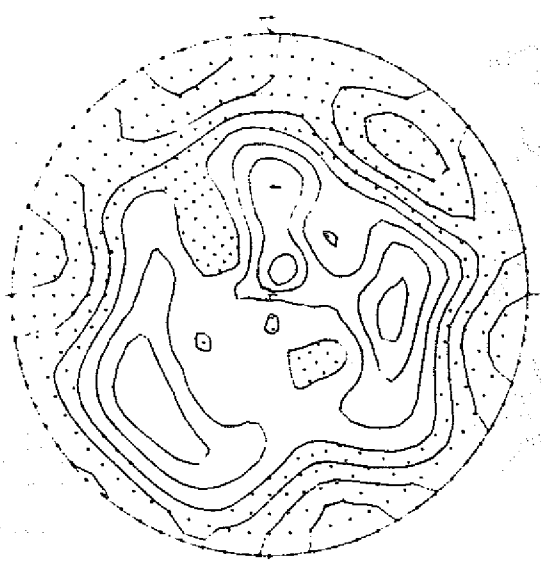
b) SV83-8 200



Chimax = 90.00
Max = 2.58
Min = 0.06
stereogr., oben

Niv(1) = 0.10
Niv(2) = 0.40
Niv(3) = 0.70
Niv(4) = 1.00
Niv(5) = 1.30
Niv(6) = 1.60
Niv(7) = 1.90
Niv(8) = 2.20
Niv(9) = 2.50

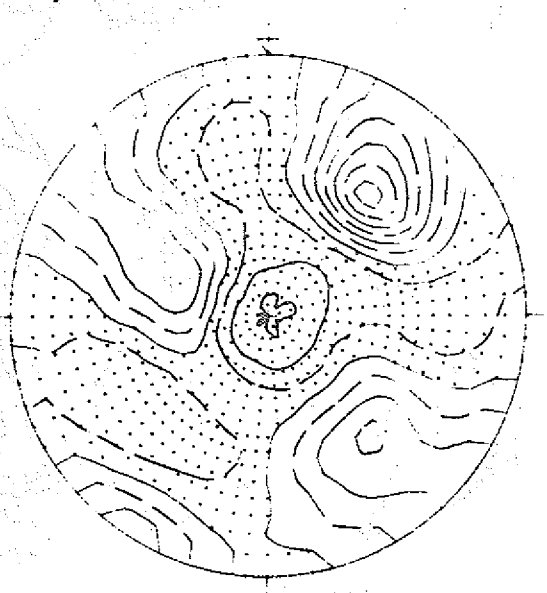
c) SV83-8 204



Chimax = 90.00
Max = 1.56
Min = 0.47
stereogr., oben

Niv(1) = 0.55
Niv(2) = 0.70
Niv(3) = 0.85
Niv(4) = 1.00
Niv(5) = 1.15
Niv(6) = 1.30
Niv(7) = 1.45

d) SV83-8 400



Chimax = 90.00
Max = 2.91
Min = 0.04
stereogr., oben

Niv(1) = 0.10
Niv(2) = 0.40
Niv(3) = 0.70
Niv(4) = 1.00
Niv(5) = 1.30
Niv(6) = 1.60
Niv(7) = 1.90
Niv(8) = 2.20
Niv(9) = 2.50
Niv(10) = 2.80

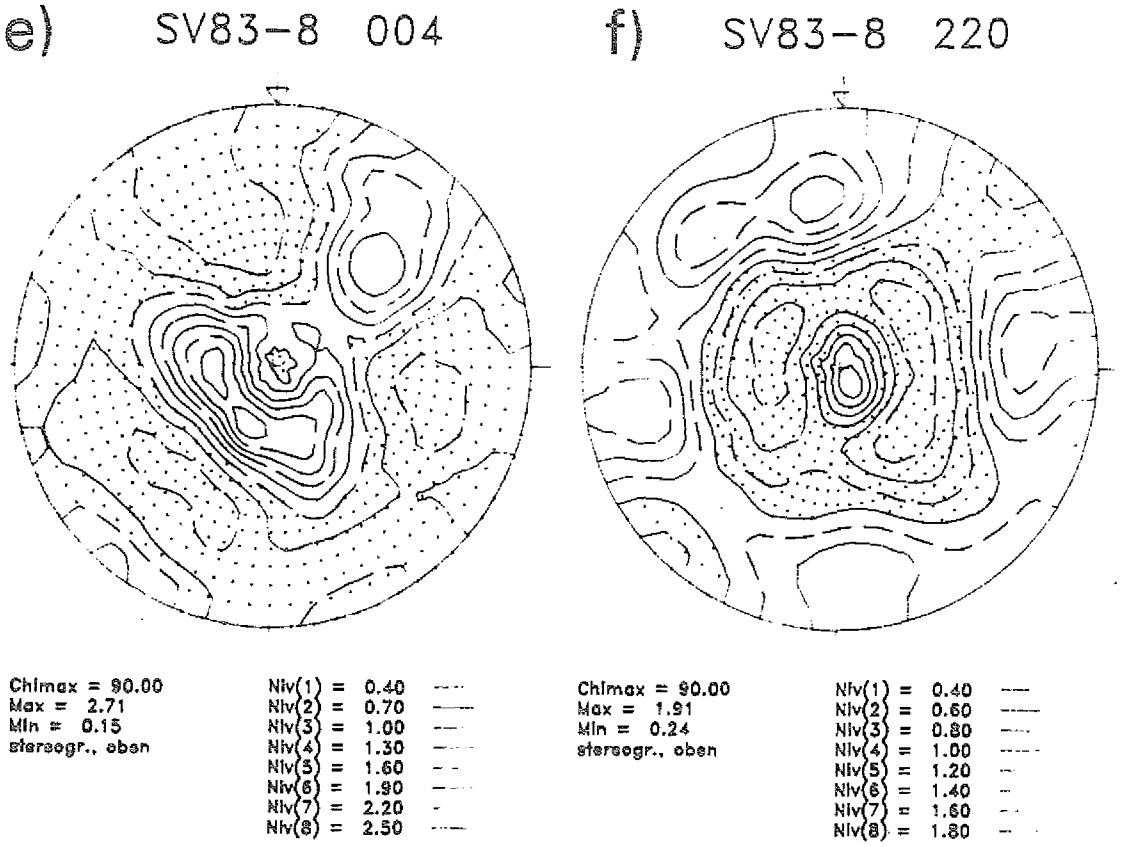


Abb. 7.13:Kupferkies-Polfiguren von SV83-8; a) (112), b) (200), c) (004), d) (220), e) (204), f) (400)

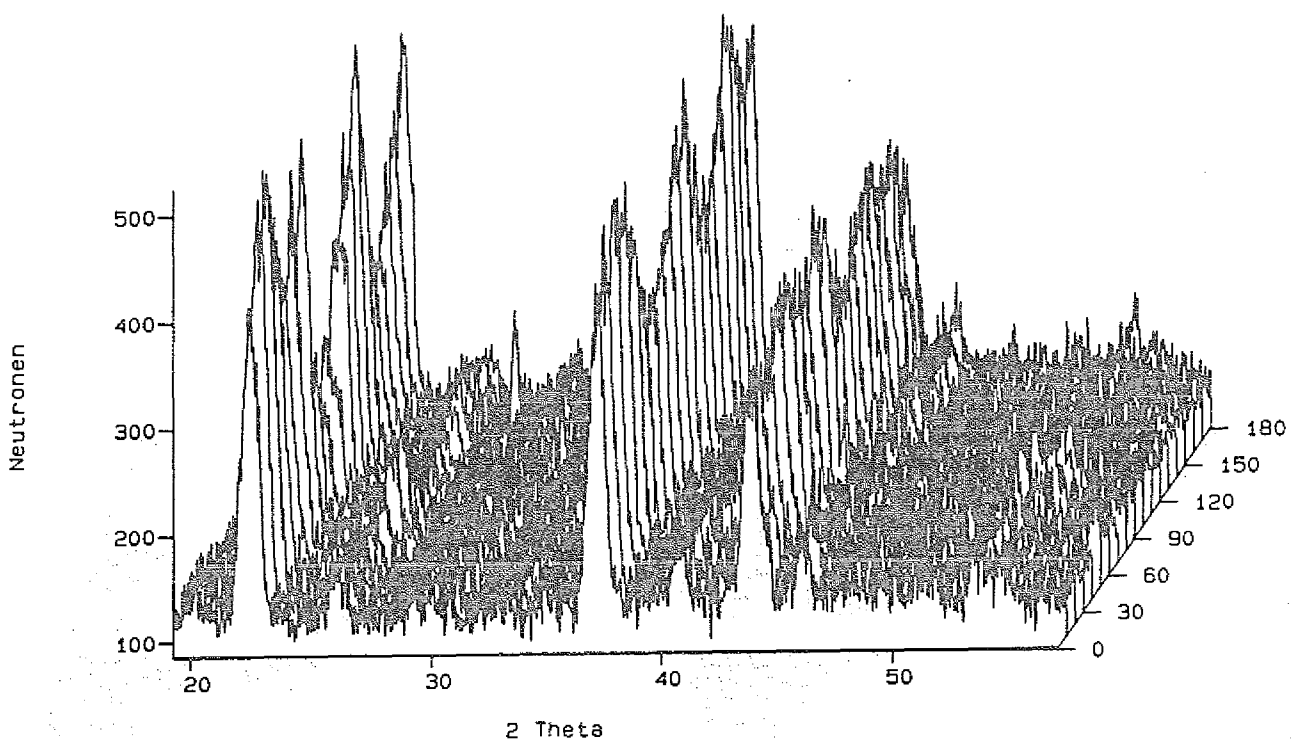


Abb. 7.14:3-dimensionale Darstellung von Einzeldiagrammen der Kupferkies-Probe SV83-8; φ=20°, χ=0°-180°.

8. Zusammenfassung

Der grundlegende Gesichtspunkt, die Neutronendiffraktometrie in der Texturanalyse einzusetzen, ist die hohe Eindringtiefe der Neutronen in Materie. Die Absorptionskoeffizienten der meisten Materialien für die Neutronen sind um Größenordnungen kleiner als die für Röntgenstrahlen. Die hohe Durchdringungsfähigkeit der Neutronen erlaubt Messungen von mehreren cm^3 großen Probenvolumina, was Untersuchungen von grobkörnigen und mehrphasigen Proben ermöglicht. Während mit der Neutronenbeugung die globale Textur über das gesamte Probenvolumen bestimmt wird, liefert die Röntgenbeugung lediglich die Oberfächentextur.

Mehrphasige Proben liefern Beugungsdiagramme, die aus vielen zum Teil stark überlappten Reflexen zusammengesetzt sind. Um Polfiguren von überlappten Reflexen messen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit der hier entwickelte ortsauflösende Detektor JULIOS am Bonner Neutronen-Texturmessplatz im FRJ2 in der KFA Jülich installiert. Mit dem ortsauflösenden Detektor werden vollständige Profile von Reflexen und Reflexgruppen gemessen und nicht nur Peak-Maxima wie mit einem Zählrohr. Somit erhöht sich die Anzahl der Polfiguren, die während einer einzigen Messung erhalten werden können, in den bearbeiteten Beispielen bis zu 35 Stück. Durch Reflex-Profilanalyse werden die integrierten Intensitäten der in den Diffraktogrammen enthaltenen Reflexe bestimmt.

Schwerpunkt dieser Arbeit war es, den Texturmeßplatz und die dazugehörige Auswerte-Software so weit zu entwickeln und zu optimieren, daß routinemäßige Messungen effizient durchgeführt werden können.

Bei einer Polfigurmessung fallen bis zu 900 Diffraktogramme an. Zur Auswertung wurde eine Methode entwickelt, die in zwei Schritten durchgeführt wird :

1) Globale, d.h. texturunabhängige Parameter für alle Einzel-Diffraktogramme interaktiv festlegen:

- alle Diffraktogramme zu einem Summen-Datensatz aufsummieren
- Untergrundfunktion des Summendatensatzes durch einen Polygonzug festlegen
- Reflex-Parameter (Lage, Breite, Höhe) durch Profilanalyse bestimmen.

2) Individuelle, d.h. texturabhängige Parameter der Einzel-Diffraktogramme automatisch bestimmen:

- Untergrundfunktion des Summendatensatzes durch LSQ-Skalierung an Einzeldatensätze anpassen
- Höhen der Profile durch LSQ fitten; die Lagen und Breiten der Reflexe werden von den Summendatensatz-Parametern übernommen und nicht verändert.

Damit ist eine schnelle und unverfälschte Bearbeitung aller Diffraktogramme gewährleistet. Mit den so gewonnenen Intensitäten können durch Umformprogramme Polfigur-Datensätze erstellt und die Polfiguren gerechnet werden. Die gesamte Auswerte-Software ist weitestgehend automatisiert und verlangt nur vereinzelte interaktive Schritte. Die Auswertung einer Polfigur-Messung mit etwa 900 Einzeldiagrammen auf einem IBM kompatiblen PC mit 386 Prozessor dauert zwischen 30 und 100 Minuten.

Auf dem mit PSD-Meßtechnik ausgestatteten Bonner Textur-Diffraktometer und mit Hilfe des neu entwickelten Auswerte-Software-Paketes wurden mehrere meist geologische Proben untersucht und ausgewertet.

Der Vorteil der ortsempfindlichen Polfigur-Messung mit Neutronen und der Profil-Analyse wird am Beispiel eines Kup-

ferkies-Erzes demonstriert. Mit der herkömmlichen Röntgen-Polfigur-Messung mit einem Zählrohr konnten auf Grund des c/a-Verhältnisses von 1.97 tetragonal aufgespaltene Reflexe nicht aufgelöst werden, wodurch die mit dieser Methode gemessenen Reflexe lediglich als pseudo-kubische Doppel-Reflexe betrachtet werden konnten. Die Pole der wichtigsten und stärksten Reflexe {112}, {220}/{204} zeigen deshalb pseudo-kubische Symmetrie. Mit der hier entwickelten Neutronen-Meß- und Auswerte-Technik konnte durch die Entfaltung der tetragonal aufgespaltenen Reflexe {h00}/{002h} und {hh0}/{h02h} eindeutig nachgewiesen werden, daß bei Stauch-Versuchen nicht pseudo-kubische, sondern echte tetragonale Deformations-Mechanismen aktiviert wurden.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Auswerte-Strategie ist in etwas abgeänderter Form auch für ortsauflösend gemessene Röntgen-Diffraktogramme anwendbar. Hier müßte die Bildung von Summendatensätzen aus Einzel-Diffraktogrammen mit gleichen Winkeln χ erfolgen.

9. Literaturverzeichnis

Albinati, A. & Willis, B.T.M. (1982)
The Rietveld Method in Neutron and X-ray Powder Diffraction
J. Appl. Cryst., 15, 361-374

Brockhouse, B.N. (1953)
The Initial Magnetization of Nickel Under Tension
Canad. J. of Physics 31, 339-355

Bronstein, I.N. & Semendjajew, K.A. (1983)
Taschenbuch der Mathematik
Verlag Harri Deutsch

Bunge, H.J. & Wenk, H.R. (1977)
Three-Dimensional Texture Analysis of Three Quarzites (Trigonal Crystal and Triclinic Specimen Symmetry)
Tectonophysics 40, 257-285

Bunge, H.J. (1982a)
Experimental Techniques of Textur Analysis
in Experimental Techniques of Texture Analysis (ed. H.J.Bunge), 1-28
Informationsgesellschaft Verlag

Bunge, H.J.; Wenk, H.R. & Pannetier, J. (1982b)
Neutron Diffraction Texture Analysis Using a 2θ-Position-Sensitive Detector
Textures and Microstructures 5, 153-170

Bunge, H.J. & Esling, C. (1983)
Quantitative Texture Analysis
Oberursel; DGM Informationsgesellschaft

Bunge, H.J. & Puch, K.H. (1984)
Principles of Texture Goniometer Measurements
Z. Metallkunde 75, 124-132

Bunge, H.J. (1985)
Technical Applications of Texture Analysis
Z. Metallkunde, Bd. 76, H. 7, 457-470

Caglioti, G.; Paoletti, A. & Ricci, F.P. (1958)
Choice of Collimators for a Crystal Spectrometer for Neutron Diffraction
Nucl. Instrum. 3, 223-228

Couderc, J.J. & Hennig-Michaeli, Ch. (1988)
TEM Evidence of Various Glide Modes in Experimentally Strained $CuFeS_2$ Crystals
Phil. Mag. A 57, 301-325

Dachs, H. (1978)
Principles of Neutron Diffraction
in: Neutron Diffraction (ed. H. Dachs), 1-40
Springer-Verlag

Dahms, M. (1989)
private Mitteilung

Dahms, M. (1990)
private Mitteilung

David, W.I.F. (1987)
The Probabilistic Determination of Intensities of Completely Overlapping Reflections in Powder Diffraction
J. Appl. Cryst. 20, 316-319

David, W.I.F. & Harrison, W.T.A. (1986)
The Analysis of Powder Diffraction Data
in : Workshop on Neutron Scattering Data Analysis 1986 (ed. Johnson, M.W.), 1-25
Institute of Physics Conference Series Number 81

Decker, B.F.; Asp, E.T. & Harker, D. (1949)
Preferred Orientation Determination Using a Geiger Counter X-Ray Diffraction Goniometer
J. Appl. Phys. 19, 388-392

Elf, F.; Will, G.; Chazipetros, J. & Dujka, B. (1984)
Full-circle Eulerian cradle for low temperature neutron investigation
Revue Phys. Appl. 19, 793-794

Elf, F. (1989)
Bau einer Tieftemperatur-Vollkreiseulerwiege für die Neutronendiffraktometrie und Messung an einem TbB4-Einkristall zur Profilanalyse temperaturabhängiger Reflexaufspaltungen
Dissertation, Univ. Bonn
KFA-Report Jül-2276

Elf, F.; Schäfer, W.; Höfler, S. & Will, G. (1990)
Texture Investigations at Low Temperatures by Neutron Diffraction Shown on the Example TbAg
Textures and Microstructures 13, 55-58

European Atomic Energy Community (1969)
CAMAC - a modular instrumentation system for data handling
European Report, EUR 4100 e

Fenn, R.H. & Jones, A.M. (1988)
The Effect of Sample Position on the Determination of Triaxial Stress by X-ray Diffraction
J. Appl. Cryst. 21, 38-40

Haessner, F.; Jakubowsky, U. & Wilkens, M. (1964)
Anwendung elektronenmikroskopischer Feinbereichsbeugung zur Ermittlung der Walztextur von Kupfer
Phys. Status Solidi 7, 701-710

Hall, M.M.Jr.; Veerhagavan, V.G.; Rubin, H. & Winchell, P.G. (1977)
The Approximation of symmetric X-ray Peaks by Pearson Type VII distributions
J. Appl. Cryst. 10, 66-68

Hamilton, W.C. (1964)
Statistics in Physical Science
The Ronald Press Company, New York

Hastings, J.B.; Thomlinson, W. & Cox, D.E. (1984)
Synchrotron X-Ray Powder Diffraction
J. Appl. Cryst. 17, 85-95

Helmig, K.; Matthies, S. & Vinel, G.W. (1988)
ODF Representation by Means of σ-Sections
in: International Conference on Textures of Materials (ICOTOM 8) (ed. J.S. Kallend & G. Gottstein) S. 55-60
The Metallurgical Society, Inc.

Hennig, K.; Wieser, E.; Betzl, M.; Feldmann, K. & Mücklich, A. (1981)
Magnetic Texture (Magnetic Pole Figures)
in: Proceedings of The Sixth Intenational Conference on Textures of Materials (ICOTOM 6) (publ. The Iron and Steel Institute of Japan), Tokyo, Vol.II, 967-974

Hirsch, J.; Burmeister, G.; Hönen, L. & Lücke, K. (1986)
Autex III - A High Speed Textur Goniometer and Data Processing System
in: Experimental Techniques of Texture Analysis (ed. H.J. Bunge) S. 63-71
Oberursel; DGM Informationsgesellschaft

Hoffmann, J.; Maurer, G.; Neff, H.; Scholtes, B. & Macherauch, E. (1986)
A PSD-Diffractometer for the Determination of Texture and Lattice Deformation Pole Figures
in: Experimental Techniques of Texture Analysis (ed. H.J. Bunge) S.409-418
Oberursel; DGM Informationsgesellschaft

Höfler, S. (1989)
Texturanalyse an Metallen und Mineralien und Bestimmung von Meteorit-Mikrostrukturen mit Neutronenbeugung
Dissertation, Univ. Bonn
KFA-Report Jül-2274

Howard, S.A. & Snyder, R.L. (1989)
The Use of Direct Convolution Products in Profile and Pattern Fitting Algorithms
J. Appl. Cryst. 22, 238-243

Jansen, Ek.; Schäfer, W. & Will, G. (1986)
Application of Profile Analysis Methods in Texture Measurements Using Position-Sensitive Detectors
in: Experimental Techniques of Texture Analysis (ed. H.J. Bunge) S.229-240
Oberursel; DGM Informationsgesellschaft

Jansen, Ek.; 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

Jansen, Ek.; Schäfer, W. & Will, G. (1989)
Background and Reliability of Pattern Profile Refinement in Powder Diffractometry
in : International Workshop on the Rietveld Method, Petten
Netherlands Energy Research Foundation ECN

Jansen, El.; Merz, P.; Siemes, H. & Will, G. (1990)
Interpretation of Preferred Orientation in Naturally and Experimentally Deformed Chalcopyrite Ores by Neutron Diffraction Texture Analysis
ICOTOM 9, im Druck

Juul Jensen, D.J. & Kjems, J.K. (1983)
Apparatus for Dynamical Texture Measurements by Neutron Diffraction Using a Position Sensitive Detector
Textures and Microstructures 5, 239-251

Juul Jensen, D.J. (1986)
Fast Texture Measurement by Neutron Diffraction Using a Linear Position Sensitive Detector
in: Experimental Techniques of Texture Analysis (ed. H.J. Bunge) S.217-228
Oberursel; DGM Informationsgesellschaft

de Keijser, Th.H.; Mittemeijer, E.J. & Rozendal, H.C.F. (1983)
The Determination of Crystallite-Size and Lattice-Strain Parameters in Conjunction with Profile-Refinement Method for the Determination of Crystal Structures
J. Appl. Cryst. 16, 309-316

Kurz, R.; Naday, I. & Schelten, J. (1985)
One- and Two-Dimensional Position-Sensitive Scintillation Detectors for Thermal Neutrons
IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-32 453-456

Lang, H. (1968)
Stauchversuche mit polykristallinen Kupferkiesen und deren Ergebnisse unter besonderer Berücksichtigung der Gefügeregelung
Dissertation, RWTH Aachen

Langford, J.I. (1987)
Some Applications of Pattern Fitting to Powder Diffraction Data
Prog. Crystal Growth and Charact. 14, 185-211

Matthies, S.; Wenk, H.R. & Vinel, G.W. (1988)
Some Basic Concepts of Texture Analysis and Comparison of Three Methods to Calculate Orientation Distributions from Pole Figres
J. App. Cryst 21, 285-304

Merz, P.; Höfler, S.; Schäfer, W. & Will, G. (1988)
Ortsauflösende Meßtechnik für Texturanalyse mit Neutronen am Bonner Diffraktometer
Fortschr. Miner. 66, Beiheft 1, 105

Merz, P.; Will, G. & Schäfer, W. (1989)
Texture investigation of rocks and ores with neutron diffraction using a position sensitive detector
KTB Report 89-3, 410-411

Merz, P.; Jansen, Ek.; Schäfer, W. & Will, G. (1990)
PROFAN-PC: A PC-Program for Powder Peak Profile Analysis
J. Appl. Cryst. 23, 444-445

Merz, P.; Schäfer, W.; Jansen, Ek. & Will, G. (1990)
Neutron Diffraction Texture Analysis of Multiphase and Low Symmetry Materials Using the Position Sensitive Detector JULIOS and Peak Deconvolution Methods
ICOTOM 9, im Druck

Paakari, T.; Blomberg, M.; Serimaa, R. & Järvinen, M. (1988)
A Texture Correction for Quantitative X-Ray Powder Diffraction Analysis of Cellulose
J. Appl. Cryst. 21, 393-397

Parrish, W. & Huang (1980)
Accuracy of the Profile Fitting Method for X-Ray Polycristalline Diffractometry
NBS Special Publication 567, 95-111

Press, W.H.; Flannery, B.P.; Teukolsky, S.A. & Vettering, W.T. (1987)
Numerical Recipes The Art of Scientific Computing
Cambridge University Press

Puch, K.H.; Klein, H. & Bunge, H.J. (1984)
A New Computer Operated Texture Goniometer
Z. Metallkunde 75, 133-139

Rietveld, H.M. (1969)
A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures
J. Appl. Cryst. 2, 65-71

Rollett, J.S. (1965)
Computing Methods in Crystallography
Pergamon Press

Rollett, J.S. (1970)
Lest-Squares Procedures in Crystal Structure Analysis
in : Crystallographic Computing (ed. Ahmed, A.R.), 167-181
Copenhagen : Munksgaard

Rollett, J.S. (1982)
Basic Process Involved in Least-Squares and Foerier Refinement
in : Computational Crystallography (ed. Sayre), 338-353

Sands, D. (1982)
Vectors and Tensors in Crystallography
Addison-Wesley Publishing Company, Inc.

Savitzky, A. & Golay, M.J.E. (1964)
Smoothing and Differentiating of Data by Simplified Least Squares Procedures
Analytical Chemistry, Vol. 36, Nr. 8

Schäfer, W.; Jansen, Ek.; Elf, F. & Will, G. (1984)
A New Linear Position-Sensitive Scintillation Detector for Neutron Powder Diffractometry
J. Appl. Cryst. 17, 159-166

Schäfer, W.; Jansen, Ek. & Will, G. (1986)
The Jülich Linear Position-Sensitive Scintillation Detector Some Characteristics and Results
Physica, 136B, 110-113

Schelten, J.; Kurz, R., Naday, I. & Schäfer, W. (1983)
Development of a Linear Position-Sensitive Detector
Nucl. Instr. and Methods, 205, 310-330

Schulz, L.G. (1949)
A Direct Method for Determining Preferred Orientation of a Flat Reflection Sample Using a Geiger Counter X-Ray Spectrometer
J. Appl. Phys. 20, 1030-1033

Siemes, H. & Hennig-Michaeli, Ch. (1985)
Ore Minerals
in : Preferred Orientation in Deformed Metals and Rocks. An Introduction to Modern Texture Analysis (ed. H. R. Wenk), 335-360
Academic Press

Sonneveld, E.J. & Visser, J.W. (1975)
Automatic Collection of Powder Data from Photographs
J. Appl. Cryst. 8, 1

Steenstrup, S.; (1981)
A Simple Procedure for Fitting a Background to a Certain Class of Measured Spectra
J. App. Cryst. 14, 226-229

Strauss, M.G; Brenner, R; Lynch, F.J. & Morgan, C.B. (1981)
IEEE Trans. Nucl. Sci. 28, 800-806

Szpunar, J. (1976)
Texture and Neutron Diffraction
Atomic Energy Review 14 Bd.2, 199-258

Taupin, D. (1973)
Automatic Peak Determination in X-ray Powder Patterns
J. Appl. Cryst. 6, 266-273

Tobisch,J. & Bunge, H.J. (1972)
The Spherical Sample Method in Neutron Diffraction Texture Determination
Texture 1, 125-127

Tompson,C.W.; Mildner, D.F.R.; Mehregany, M.; Sudol, J.; Berliner, R. & Yelon, W.B. (1984)
A Position-Sensitive Detector for Neutron Powder Diffraction
J. Appl. Cryst. 17, 385-394

Welch, P.I. (1986)
Neutron Diffraction Texture Analysis
in : Experimental Techniques of Texture Analysis (ed. H.J. Bunge), 183-207
Oberursel; DGM Informationsgesellschaft

Welch, P.I. & Graf, H.A. (1986)
The Polefigure Window in Neutron Diffraction Texture Measurement
in : Experimental Techniques of Texture Analysis (ed. H.J. Bunge), 275-283
Oberursel; DGM Informationsgesellschaft

Wenk, H.R.; Kern, H.; Schäfer, W. & Will, G. (1984)
Comparison of Neutron and X-Ray Diffraction in Texture Analysis of Deformed Carbonate Rocks
J. Struct. Geology 6, 687-692

Wenk, H.R. (1985)
Measurement of Pole Figures
in : Preferred Orientation in Deformed Metals and Rocks : An Introduction to Modern Texture Analysis (ed. H.R. Wenk), 11-47
Orlando-London; Academic Press

Wenk, H.R.; Bunge, H.J.; Jansen, Ek. & Pannetier, J. (1986)
Preferred Orientation of Plagioclase - Neutron Diffraction and U-Stage data
Tectonophysics 126, 271-284

Wenk (1989)
private Mitteilung

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

Will, G.; Frazer, B. & Cox, D.E. (1965)
The Crystal Structure of $MnSO_4$
Acta Ctryst. 19, 854-857

Will, G. (1979)
POWLS: A Powder Least-Squares Program
J. Appl. Cryst. 12, 483-485

Will, G.; Jansen, Ek. & Schäfer, W. (1982)
Crystal Structure Analysis and Refinement from Powder Diffraction Data by Profile Analysis and POWLS
AIP Conference Proceedings No. 89, Neutron Scattering-1981

Will, G.; Jansen, Ek. & Schäfer, W. (1983)
POWLS-80: Program for Calculation and Refinement of Powder Diffraction Data
KFA-Report, Jül-1867

Will, G.; Parrish, W. & Huang, T.C. (1983)
Crystal Structure Refinement by Profile Fitting and Least Squares Analysis of Powder Diffraction Data
J. Appl. Cryst. 16, 611-622

Will, G.; Masciocchi, N.; Parrish, W. & Hart, M. (1987)
Refinement of Simple Crystal Structures from Synchrotron Radiation Powder Diffraction Data
J. Appl. Cryst. 20, 394-401

Will, G.; Bellotto, M.; Parrish, W. & Hart, M. (1988)
Crystal Structures of Quartz and Magnesium Germanate by Profile Analysis of Synchrotron-Radiation High-Resolution Powder Data
J. Appl. Cryst. 21, 182-191

Will, G. (1989)
Crystal Structure Analysis from Powder Diffraction Data
Z. Krist. 188, 169-186

Will, G.; Merz, P.; Schäfer, W. & Dahms, M. (1989)
Application of Position Sensitive Detectors for Neutron Diffraction Texture Analysis of Hematite Ore
Advances of X-Ray Analysis 33, 277-283

Will, G.; Schäfer, W. & Merz, P. (1989)
Texture Analysis by Neutron Diffraction Using a Linear Position Sensitive Detector
Textures and Microstructures 10, 375-387

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Außenstelle des Mineralogischen Instituts der Universität Bonn im Forschungszentrum KFA Jülich GmbH.

Meinem Doktorvater, dem Institutsdirektor, Herrn Prof. Dr. G. Will, möchte ich ganz besonders herzlich für die Anregung zu diesem interessanten Thema und die verständnisvolle Förderung danken.

Herrn Prof. Dr. K.-F. Seifert danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Mein besonderer Dank gilt dem Leiter der Außenstelle in Jülich, Herrn Dr. W. Schäfer, für seine zahlreichen Ratschläge und sein reges Interesse an dieser Arbeit. Ganz besonders bin ich Herrn E. Jansen zu Dank verplichtet, dessen tatkräftige Unterstützung und Zusammenarbeit bei Software-Problemen wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Durch die kollegiale Unterstützung und Zusammenarbeit mit den Herren Dr. F. Elf, W. Kokkelmann und R. Skowronek wurde die Grundlage zu einem motivierenden und sehr erfreulichen Arbeitsaufenthalt in Jülich geschaffen, was sich u.a. auch sehr positiv auf meine Arbeit auswirkte.

Schließlich möchte ich mich bei allen namentlich nicht erwähnten Mitarbeiter bedanken.

Dem Bundesminister für Forschung und Technologie (BMFT) danke ich für die Bereitstellung der finanziellen Mittel für das unter der Nummen 03-WI1BON geförderte Projekt.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

JÜL-2443
Februar 1991
ISSN 0366-0885