

# Ein Guinierdiffraktometer mit Bildplatte für Transmissions- und Reflexionsgeometrie

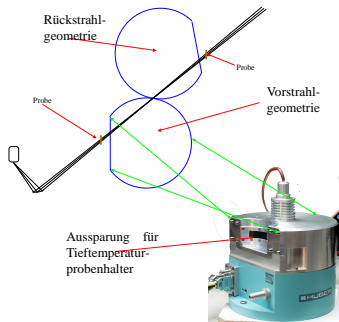
Uwe Amann, Jörg Ihringer

Institut für Kristallographie, Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 10, D-72076 Tübingen, <http://www.uni-tuebingen.de/uni/pki>

## Einleitung

In einer Guinier Kamera mit Bildplatte, Typ Huber 670 G kann von Transmissions- zu Reflexionsgeometrie gewechselt werden, wenn die Probe auf einem schwenkbaren Linearschlitten gelagert wird. Mit dieser Konstruktion wird auch der Abstand der Probe zur Bildplatte justierbar und die Probe zum Probenwechsel ausfahrbar. Die Mechanik ist unabhängig vom Kameraaufbau und seiner Basis. Als einzige Modifikation am Gehäuse ist die Eintrittsöffnung des Primärstrahl (ca. 8x4 mm) - für Messungen in Reflexionsgeometrie - in den Bildplatten-Zylinder gefräst. Die stabile Ausführung der Vorrichtung erlaubt den Austausch der Drehvorrichtung für Flachproben gegen einen Kryostaten<sup>(1)</sup>.

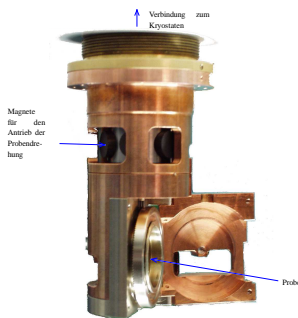
## Bildplatte



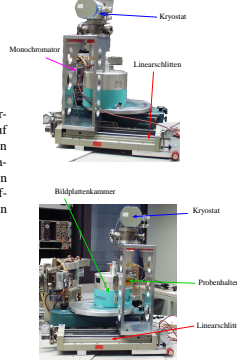
## Features

- Auslesezeit <1min
- Belichtungszeit ca 15min
- Mit dem Kryostaten regelbarer Temperaturbereich 8K<T<290K, (8K<T<650K in Verbindung mit Ofen)
- Durch den schwenkbaren Probenhalterschlitten wird die Probenentnahme erleichtert

## Probenhalter



## Vorstrahl- und Rückstrahlgeometrie



Der Tieftemperaturprobenhalter ist auf einem schwenkbaren Linearschlitten gelagert. Damit kann in kurzer Zeit der Aufbau von Vorstrahl- in Rückstrahlgeometrie umgebaut werden

## Vergleich der Messdaten

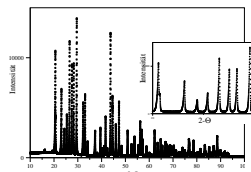


Abb. 5a: PbSO<sub>4</sub> mit Silizium am Guinierdiffraktometer mit Bildplatte

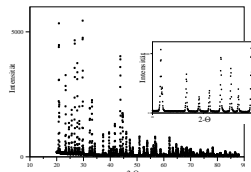


Abb. 5b: PbSO<sub>4</sub> mit Silizium am "Mona Lisa"-Guinierdiffraktometer

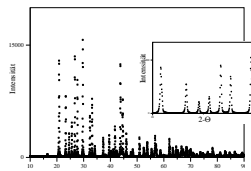


Abb. 5c: PbSO<sub>4</sub> aus Rietveld refinement Round Robin, in Bragg Brentano Geometrie aufgenommen

## Verfeinerungsergebnisse

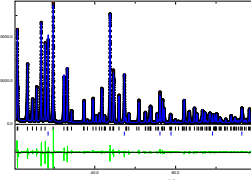


Abb. 6: PbSO<sub>4</sub> mit Silizium am Guinierdiffraktometer mit Bildplatte aufgenommen, und mit  $\text{simref}^{\text{Z}^2}$  verfeinert.

	Bildplatte	Hill <sup>10</sup>
$N_p$	82,3	(n.a.)
$R_p$	6,91	7,3 → 15,6
$R_{wp}$	7,22	8,2 → 20,0
$R_{exp}$	5,63	1,5 → 7,0
$\chi^2$	1,26	1,3 → 7,4
Gof <sup>2</sup>	8,485.44696	8,485.40696

## Halbwertsbreiten der mit dem Diffraktometer aufgenommenen Pulverspektren

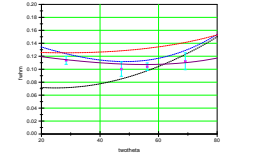


Abb. 7: Halbwertsbreite der Pulverspektren in Abhängigkeit vom Beugungswinkel  $2\cdot\theta$

## Zählstatistik

Die Auswertung von Pulverdaten erfolgt meist mittels Strukturverfeinerung nach Rietveld. Zur Abschätzung ob eine Verfeinerung zu gemessenen Daten passt existieren verschiedene Maßzahlen: Bragg-R-Wert, "R-weighted-pattern", "Goodness-of-Fit", " $N_p$ ". Diese Maßzahlen enthalten einen Gewichtungsfaktor, der die relative Zuverlässigkeit einzelner Messpunkte beschreibt. Zur Bestimmung aussagekräftiger R-Werte ist es somit notwendig ein korrektes Modell für die Gewichtungsfaktoren zu erhalten.

Bei Geräten, die direkt Photonen zählen (z.B. mit Zählrohren) können die erhaltenen "counts" als Mittelwert einer Poisson-Verteilung mit der Standardabweichung " $\sigma = \sqrt{I}$ " angesehen werden, der Gewichtungsfaktor ist dann  $w_{2,\theta} = \frac{1}{\sqrt{I}}$ .

Eine Bildplatte zählt dagegen die Photonen nur mittelbar, vom primären Röntgenquant bis zur digitalen Erfassung der gemessenen Intensität im Steuerrechner sind eine Vielzahl von Prozessen<sup>(2)</sup> die unterschiedlichen statistischen Verteilungsfunktionen unterliegen beteiligt. Es ist somit nicht zu erwarten, daß die Messwerte in ihrem statistischen Verhalten einer Stichprobe aus einer Poissonverteilung entsprechen und damit das angemessene Gewichtungsschema zu den Daten paßt.

Die einzige Möglichkeit ein korrektes Gewichtungsschema zu erhalten ist, für jedes Gerät an dem gemessen wird, eine Standard-Probe unter möglichst konstanten Bedingungen mehrmals zu messen, um dann die gewonnenen Daten direkt als Stichproben einer Zufallsvariablen mit Mittelwert und Standardabweichung zu interpretieren.

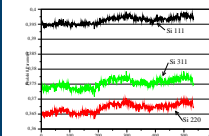


Abb. 8: Stabilität des Diffraktometers - Veranschaulichung des Nullpunkts der 2-Theta-Skala für die einzelnen Peaks

Abb. 9: Aus 435 Messungen von PbSO<sub>4</sub> unter identischen Bedingungen, wurden für jeden 2-Theta-Wert Mittelwert der gemessenen Intensität und Standardabweichung berechnet. Im Diagramm sind für verschiedene Si-Peaks (111, 220, 311) die gemittelte Intensität als x- und die berechnete Standardabweichung  $\sigma$  als y-Koordinate aufgetragen. Die Lage der Punkte wurde versucht, mit einer Funktion anzufitten die von der gemittelten Intensität und der Ableitung der Intensität nach 2-Theta abhängt.

$$\sigma = \sqrt{A \cdot (I - B) + \left( A \cdot \frac{dI}{d(2\theta)} \right)^2} = (A \cdot I^2 \cdot C) + (A \cdot (I - B) \cdot D \cdot \alpha \left( \frac{dI}{d(2\theta)} \right)) \quad (1)$$

## References

- (1) J. Ihringer  
An automated low-temperature guinier X-ray diffractometer and camera; J. Appl. Cryst. 15:1-4, 1982
- (2) International tables for crystallography, Volume C, 1992, Seiten 629-30
- (3) H.Ritter et al.  
<http://www.uni-tuebingen.de/uni/pki/simref/simref.html>
- (4) R.J. Hill, Rietveld Refinement Round Robin  
I. Analysis of Standard X-ray and Neutron Data for PbSO<sub>4</sub>  
J. Appl. Cryst. (1992) 29, 598-610