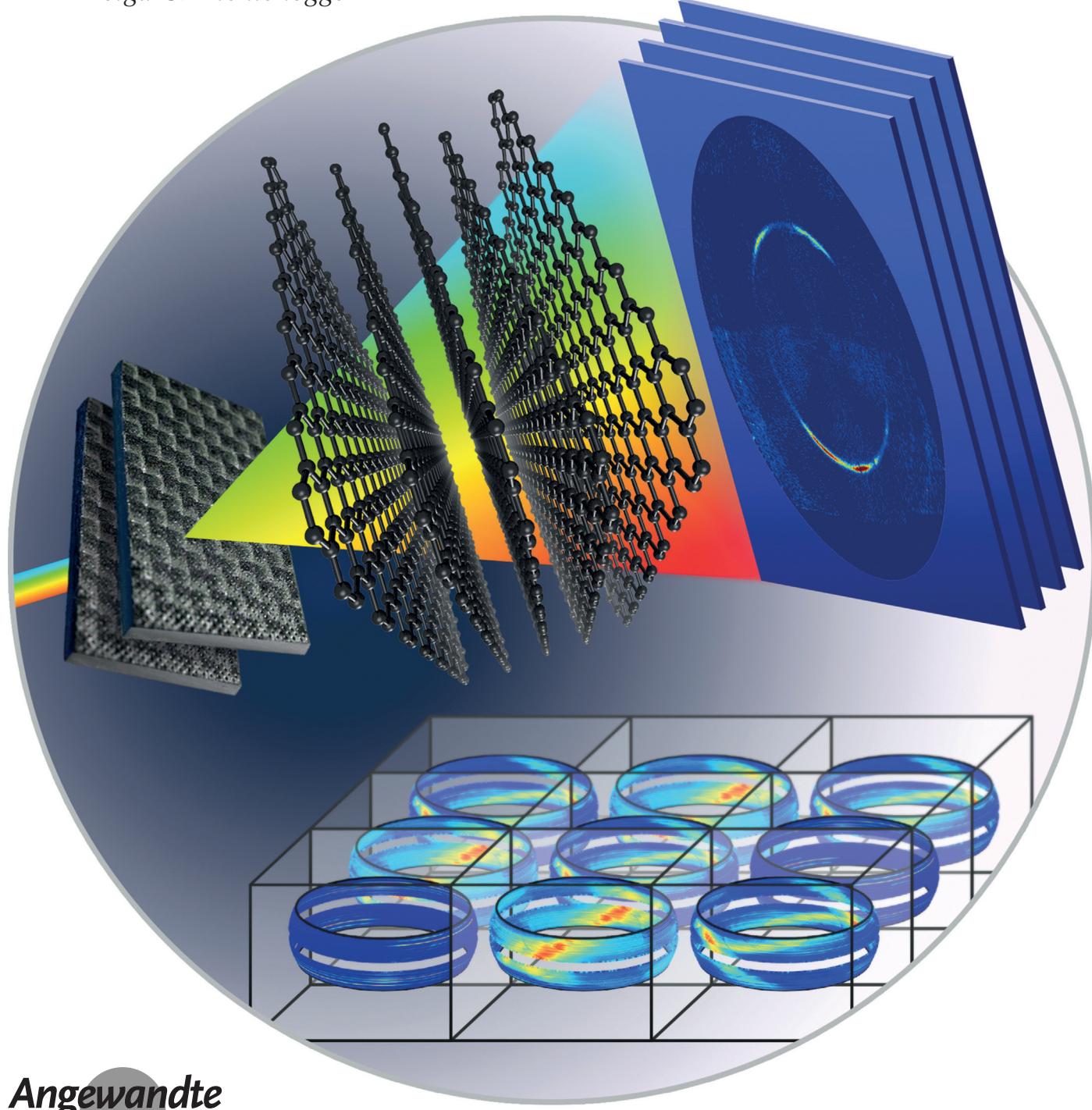


Photonenenergie als dritte Dimension bei der Analyse der kristallographischen Textur

Tilman A. Grünwald, Harald Rennhofer, Pieter Tack, Jan Garrevoet, Didier Wermeille, Paul Thompson, Wim Bras, Laszlo Vincze und Helga C. Lichtenegger*



Abstract: Die herkömmliche Bestimmung der Kristallvorzugsorientierung (kristallographische Textur) beruht auf Röntgenbeugung mit Flächendetektoren und 2D-Daten. Echte, ortsaufgelöste 3D-Informationen erfordern eine Probendrehung im Strahl. Dabei wird das beleuchtete Volumen ständig verändert und das Streusignal verschmiert, was die Bestimmung komplexer Strukturen verhindert. Diese Einschränkung lässt sich mit energieauflösender Laue-Beugung umgehen. Es wurde eine Methode entwickelt, um einen großen Teil des reziproken Raums abzudecken und aus der Energie der Röntgenphotonen die dritte Raumdimension zu errechnen. Das Verfahren wurde auf Kohlenstofffasern und Hummerpanzer, als Beispiel für biomineralisiertes Gewebe, angewendet. Das besondere Potenzial dieser Methode liegt darin, dass sie nur eine einzige Messung erfordert, sowie am direkten Erfassen von 3D-Informationen ohne Vorwissen über die Probe. Das Verfahren ermöglicht daher das Abrastern großer Proben mit komplexer Struktur und eröffnet die konzeptuelle Möglichkeit, Texturänderungen *in situ* zu verfolgen, z. B. während Kristallisationsvorgängen.

Röntgenbeugung (XRD) ist eine wertvolle Methode zur Bestimmung der Vorzugsausrichtung von Kristalliten (kristallographische Textur). Sie beruht auf dem selektiven Auftreten von Reflexen in Abhängigkeit von der Ausrichtung der Netzebenen im Kristall. Diese Ausrichtung hat einen starken Einfluss auf die Materialeigenschaften^[1] und gewährt durch ihre Verbindung zum Kristallisationsprozess tiefe Einblicke in die Vorgänge des Kristallwachstums.^[2] Die Herstellung von großen Röntgenflächendetektoren ermöglichte die Entwicklung effizienter Messverfahren, bei denen gleichzeitig verschiedene Streuwinkel gemessen werden und dadurch zweidimensionale (2D)-Informationen erhalten werden können. Hier fehlen jedoch Informationen über die dritte Dimension (3D). Diese wird bei kleinen und homogenen Proben üblicherweise durch eine Drehung im Strahl gewonnen. Bei Proben, die größer als der Strahl sind, verändert sich jedoch das beleuchtete Volumen bei einer Drehung, und verschiedene Teile der Proben tragen zum Streusignal bei und „verschmieren“ damit das Ergebnis. Unter bestimmten Umständen kann Röntgenbeugung als tomographische Methode zur Bestimmung der Kristallorientierung verwendet werden, wie am Beispiel von Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) an Knochen^[3] oder XRD an Zähnen^[4] gezeigt wurde. Diese Methoden erfordern jedoch eine Rotation der Probe sowie einen beträchtlichen Rechenaufwand bei der Rekonstruktion und erreichen bei strukturell komplexen Proben schnell ihre Grenzen.

Da die Erfüllung der Beugungsbedingung sowohl von der Orientierung des Kristalls als auch von der Energie des einfallenden Röntgenstrahls abhängig ist, können mit einem weißen Röntgenstrahl verschiedene Netzebenen gleichzeitig im bestrahlten Volumen untersucht werden. Diese Methode ist als Laue-Beugung bekannt, gehört zu den ältesten Methoden der Einkristalldiffraktometrie^[5] und hat durch das Aufkommen brillanter weißer, fokussierter Synchrotronstrahlungsquellen erneut an Gewicht gewonnen.^[6] Solange die Strahlgröße kleiner als das betrachtete Korn ist, kann sie auch bei polykristallinen Materialien eingesetzt werden, da der Strahl nur Beugung an einigen wenigen Kristalliten anregt und die Beugungsreflexe eindeutig identifiziert werden können.^[7] Auch tiefenaufgelöste Messungen sind mit 3DXRD-Ansätzen wie Differential-Aperture X-ray Microscopy^[1b] möglich, jedoch muss hierbei zeitintensiv eine Blende durch den Strahl gerastert werden. Sinkt die Kristallitgröße, wie im Fall von nanokristallinen Materialien, deutlich unter die Strahlgröße, überlappen Reflexe von verschiedenen Kristallorientierungen und verschmieren das Streubild – es sei denn, man kann diese Beiträge anhand ihrer Energie trennen. Einige Ansätze wurden durch die Verwendung von energieauflösenden Punkt detektoren bereits realisiert.^[8] Ein großer Fortschritt in dieser Hinsicht war die Entwicklung eines energieauflösenden Flächendetektors (Röntgenfarbkamera, pnCCD),^[8,9] der im Prinzip energieauflösende Laue-Beugung (EDLD) ermöglicht. Trotz seiner sehr geringen Größe wurde er erfolgreich zur Bestimmung von Zwillingsbildung in Lysozymkristallen^[10], der Gitterverzerrung in Kupfer-Einkristallen^[11] oder der Indizierung von GaAs-Einkristallen mit harten Röntgenstrahlen verwendet,^[12] wobei die Experimente nur einen kleinen Winkelausschnitt des reziproken Raums erforderten.

Hier präsentieren wir die erste EDLD-Texturmessung mit der energieauflösenden pnCCD-Kamera (SLCam) und nutzen hierzu einen großen Streuwinkelbereich (d. h. Ausschnitt aus dem reziproken Raum) sowie einen einfachen Rekonstruktionsalgorithmus für die direkte Darstellung in 3D, die ohne A-priori-Wissen über die Probe auskommt. Die herkömmlichen 2D-Informationen, die man von Flächendetektoren erhält, werden um ein Energiespektrum in jedem Pixel erweitert und ermöglichen damit – über die Energie – den Zugang zur fehlenden dritten Dimension. 3D-Informationen können in einer einzigen Messung, ohne Probenrotation, erhalten werden, und zwar mit einer Ortsauflösung, die nur von der Strahlgröße und Probendicke begrenzt wird. Die

[*] Dr. T. A. Grünwald, Dr. H. Rennhofer, Prof. H. C. Lichtenegger
Institut für Physik und Materialwissenschaft
Universität für Bodenkultur Wien (BOKU)
Peter Jordan Straße 82, 1190 Wien (Österreich)
E-Mail: helga.lichtenegger@boku.ac.at

P. Tack, Prof. L. Vincze
Department of Analytical Chemistry
Ghent University (Belgien)

Dr. J. Garrevoet
Deutsches Elektronen-Synchrotron
Hamburg (Deutschland)

Dr. D. Wermeille, P. Thompson
XMaS – The UK CRG, ESRF – The European Synchrotron
Grenoble, Cedex9 (Frankreich)

Dr. D. Wermeille, P. Thompson
Department of Physics
University of Liverpool (Großbritannien)

Dr. W. Bras
DUBBLE@ESRF, Netherlands Organisation for Scientific Research
(NWO)
Grenoble Cedex 9 (Frankreich)

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID)
einer Autorin sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201603784> zu finden.

verfügbarer 3D-Informationen werden jedoch durch den verwendbaren Energiebereich sowie die gemessenen Streuwinkel begrenzt. Daher eignet sich diese Methode besonders für Experimente, bei denen eine Probendrehung ungeeignet ist – sei es wegen der Komplexität der Probe, für ein schnelles 2D-Abrastern der Textur in der Probe und zur Verfolgung von schnellen Reaktionen *in situ* oder durch Messaufbauten, die keine Drehung ermöglichen. Eine Darstellung des Mess-Schemas ist in Abbildung 1 gezeigt.

Für die Demonstration der Methode verwendeten wir Kohlenstofffasern, da sich aus ihnen Proben mit kontrollierten Orientierungen herstellen lassen und sie eine wohlbekannte Fasertextur aufweisen. Einzelne Kohlenstofffasern bestehen aus Graphenlagen, die regelmäßig aufgestapelt Graphit bilden (Abbildung 2a) und hauptsächlich entlang der Faserachse orientiert sind, jedoch senkrecht dazu eine zufällige Anordnung aufweisen.^[13] Im reziproken Raum erzeugt jede Schar von Graphenlagen einen Bragg-Reflex – den (002)-Reflex von Graphit –, der durch einen Beugungspunkt repräsentiert ist. Durch die Fasertextur werden die einzelnen Punkte zu einem Ring senkrecht zur Faserachse verschmiert. Bei mehreren Fasern mit unterschiedlicher Orientierung ergeben sich folglich auch unterschiedlich orientierte Ringe

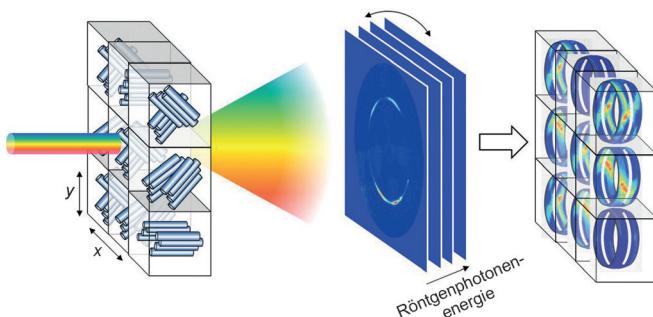


Abbildung 1. Energieauflösende Laue-Beugung für die Texturmessung. Eine kristalline Probe mit lokal variierender Kristallitorientierung (hier: kristalline Fasern) wird mit einem feinen, weißen Röntgenstrahl abgerastert (durch verschiedene Röntgen-„Farben“ dargestellt). Beugungsbilder werden mit einem energieauflösenden Flächendetektor gemessen; die 3D-Orientierung an jedem Messpunkt ist direkt aus dem energiedispersiven Bildstapel ableitbar. Um einen großen Streuwinkelbereich abzudecken, wurde der Detektor verkippt. Die x- und y-Achse sind die Koordinaten der Probe. Die dritte Dimension in der Orientierungskarte (rechts) ergibt sich aus der Röntgenphotonenenergie.

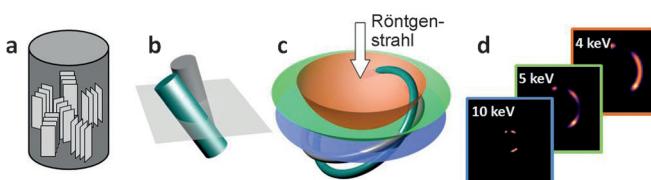


Abbildung 2. Beugung an Kohlenstofffasern. a) Modell einer Fasertextur aufgrund zufälliger Kristallitorientierung um eine Achse. b) Zwei verkippte Fasern im Realraum ragen aus der Probenebene heraus. c) Der (002)-Reflex von Graphit als Ring im reziproken Raum und der Schnitt mit der Ewald-Kugel bei verschiedenen Energien: 10 (blau), 5 (grün) und 4 keV (rot). d) Simulierte Streubilder von zwei verkippten Fasern, wie in (b) gezeigt, bei verschiedenen Energien.

(Abbildung 2b), die entsprechend der Faserachse verkippt sein können (Abbildung 2c). Ein Beugungsexperiment kann als der Schnitt dieser Ringe mit einer Kugel des Radius $k = 2\pi/\lambda$ (Ewald-Kugel) aufgefasst werden, bei der k die Wellenzahl und λ die Wellenlänge des Röntgenstrahls ist. Unterschiedliche Photonenenergien entsprechen unterschiedlichen Wellenlängen ($E = hc/\lambda$; h ist das Planck'sche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit) und erzeugen damit auch Kugeln unterschiedlicher Radien (Abbildung 2c). Bei niedrigen Energien verringert sich der Radius k ; dadurch verstärkt sich die Krümmung, der Schnittpunkt mit dem Reflex verschiebt sich entlang des Rings, und somit ergeben sich 3D-Informationen (Abbildung 2d).

Bei monochromatischen Experimenten kann die Krümmung der Ewald-Kugel genutzt werden, um begrenzte 3D-Informationen zu gewinnen.^[14] Volle 3D-Informationen einer unbekannten Textur benötigen jedoch einen weiten Energiebereich, wobei hier die niedrigen Energien wegen ihrer stark gekrümmten Ewald-Kugel besonders wichtig sind und laut der Bragg-Gleichung, $\lambda = 2d \sin \Theta$, bei gegebenem Netzebenenabstand d mit großen Streuwinkeln 2Θ einhergehen.

Daher muss ein erfolgreiches Experiment einen großen Streuwinkelbereich abdecken. Durch die Verwendung eines Aufbaus mit sehr geringem Abstand von Probe und Detektor und durch die Verkipfung des Detektors konnten 2Θ -Winkel von 40° erreicht werden, die sich als hinreichend für die Texturbestimmung erwiesen. Die Messungen an Kohlenstofffasern wurden unter Verwendung eines weißen $40\text{-}\mu\text{m}^2$ -Röntgenstrahls eines Dipolmagnets (ESRF, XMaS) und der energieauflösenden SLcam durchgeführt, wobei hier jedes Pixel ein volles Energiespektrum misst (Abbildung 3a). Mithilfe eines in Python geschriebenen Programms wurden Streubilder bei verschiedenen Energien extrahiert (Abbildung 3b). Unter Berücksichtigung der Intensitätsverteilung entlang des Azimutals χ und des energieabhängigen Streuwinkels 2Θ kann dieser Streubildstapel in eine 3D-Abbildung transformiert (Abbildung 3c) und zu einer Polfigur projiziert werden (Abbildung 3d).

Das 3D-Beugungsbild (Abbildung 3c) und die Polfigur (Abbildung 3d) zeigen deutlich zwei verkippte Ringe mit einer Zone höherer Intensität im Schnittpunkt (Abbildung 3e). Nachdem der Zusammenhang zwischen dem (002)-Reflex und der Faserstruktur klar geworden ist, kann die Orientierung im Realraum (Abbildung 3f) sofort abgeleitet werden. Dies wäre bei einem monochromatischen Versuch und einem einzelnen Streubild aus Abbildung 3b nicht möglich. Zur Illustration sind Messungen mit weiteren Verkippungen in den Hintergrundinformationen zu finden.

Es ist hervorzuheben, dass durch das weiße Röntgenspektrum auch Fluoreszenz in der Probe angeregt wird. Dies ist einerseits vorteilhaft, da es sofort Aufschluss über die Elementzusammensetzung an jedem Punkt gibt. Andererseits kann dieses Fluoreszenzsignal auch deutlich stärker als das Beugungssignal sein und somit das Beugungssignal für bestimmte Energien im Spektrum unbrauchbar machen. Da das Fluoreszenzsignal eine sehr schmale Bandbreite hat und der Detektor eine gute Energieauflösung (150 eV) aufweist, trat dieser Effekt in unserem Experiment nur sehr begrenzt auf. Dies kann bei anderen Proben mit stärkeren und mehr

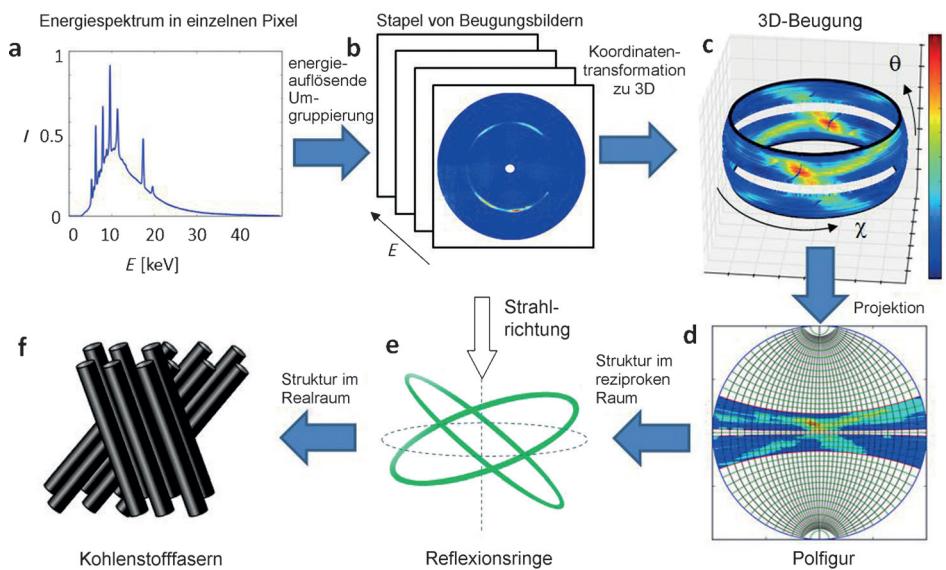


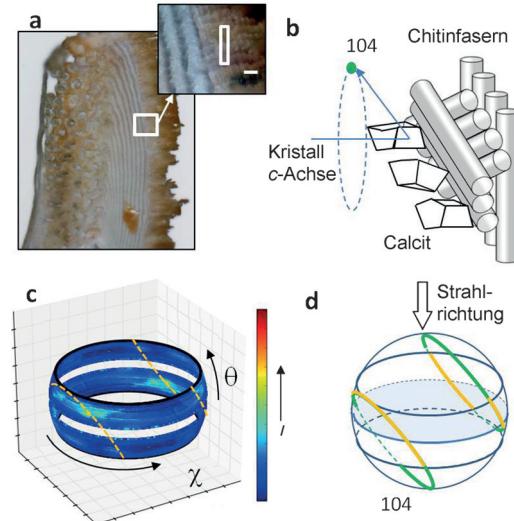
Abbildung 3. Datenverarbeitung. a) Energiespektrum eines einzelnen Slcam-Pixels. b) Streubild als Bildstapel der Energien von 1 bis 40 keV. Der weiße Punkt in der Mitte ist der Strahlfänger. c) 3D-Beugungsbild. Der Längengrad ergibt sich aus dem Azimuth χ , der Breitengrad aus dem Streuwinkel θ . Der weiße Streifen in der Bildmitte sind Streuwinkel, die durch den Strahlfänger blockiert wurden. Die maximale Länge ergibt sich aus dem größten Streuwinkel. d) Projektion der 3D-Darstellung in eine Polfigur. e) 3D-Textur im reziproken Raum: verkippte Ringe des (002)-Reflexes. f) Ausrichtung der Kohlenstofffasern im Realraum.

Fluoreszenzbeiträgen innerhalb des verwendeten Energiefensters problematischer werden.

Die wichtigste Einschränkung des Experiments ergibt sich aus dem verfügbaren Energiebereich (hier 4.5–40 keV) und den daraus resultierenden unterschiedlichen Streuwinkeln je nach Kristallstruktur der Probe. Der Graphit-(002)-Reflex (Netzebenenabstand $d_{002} = 0.335$ nm) tritt beispielsweise in diesem Energiebereich bei Streuwinkeln 2θ von 5° bis 47° auf. Der Messaufbau war mit einem Bereich zwischen 5° und 40° gut an das Probensystem angepasst. Dieser Winkelbereich entspricht in der Polfigur einem Breitengradbereich von 2.5° bis 20° . Es muss angemerkt werden, dass jedes Signal, das ausschließlich außerhalb dieses Bereichs auftritt, nicht gemessen werden kann. So lassen sich beispielsweise Kohlenstofffasern mit einer Ausrichtung parallel zum Strahl in dieser Geometrie nicht messen, da der Reflex ausschließlich im weißen Gürtel um den Äquator der Polfigur zu finden wäre. Bei Texturmessungen mit voller Probendrehung können blinde Flecken großteils vermieden werden, treten aber zumindest um die Rotationsachse auf. Drehung um eine zweite Achse würde dies abdecken. Diese Vorgehensweise setzt hinreichende Homogenität der Probe und einen entsprechenden Messaufbau voraus, zwei Kriterien, die oft nicht erfüllt sind.

Unser Ansatz misst direkte 3D-Informationen auch ohne Rotation. Daher ist er besonders geeignet für das Abrastern von komplexen, hierarchisch strukturierten Materialien und kann zudem auch genutzt werden um, im Rahmen der oben angeführten Einschränkungen, auch unbekannte Texturen aufzuklären. Biomineralisiertes Gewebe wie Knochen, Zähne oder Krustentierpanzer sind für ihre komplexen Strukturen und Kristallorientierungen bekannt.^[4,15] Der Panzer des

amerikanischen Hummers (*Homarus americanus*) besteht aus helikoidal angeordneten Chitin-Faserlagen (Abbildung 4 a), die hauptsächlich mit amorphem Calciumcarbonat mineralisiert sind. Kristalliner Calcit wurde in der äußeren Cuticula gefunden und wird mit einer Orientierung der *c*-Achse in etwa senkrecht zu den Chitinfaserlagen beschrieben.^[16] Da der Calcit-(104)-Reflex unter einem Winkel von ca. 45° zur *c*-Achse des Kristalls auftritt, würde eine Fasertextur einen Ring im reziproken Raum erzeugen (Abbildung 4 b). EDLD-Texturmessen wurden an 10 μm dicken Schnitten aus dem Schwanzbereich durchgeführt. Die 3D-Darstellung (Abbildung 4 c) zeigt Teile eines Rings, dessen Orientierung zu einer leicht verkippten *c*-Achse des Kristalls gegenüber der Achse senkrecht zu den Lagen passt. Das fleckenartige Signal weist eher auf relativ große Kristallite mit einer Vorzugsorientierung als kleine Kristallite mit Fasertextur hin (Abbildung 4 d).



Messungen an zusätzlichen Punkten in der inneren Cuticula ergaben Ca-Fluoreszenz, aber keinen kristallinen Calcit. Dies ist in Übereinstimmung mit der Literatur, wo über amorphes Calciumcarbonat in der inneren Cuticula berichtet wurde.^[16]

Wir konnten hier zeigen, dass EDLD-Texturmessungen ein einzigartiges 3D-Analysewerkzeug zum Erhalt von Polfiguren in nur einer einzigen Messung sind, mit einer Ortsauflösung, die nur durch die Strahlgröße bestimmt wird (bei gegebener Probendicke). Die relativ lange Belichtungszeit von mehreren Minuten in unserem Experiment kann mit einer Fokussierung des Strahls und einer erhöhten Detektorausleserate deutlich gesenkt werden. Das Aufkommen intensiver Laborquellen macht ein solches Experiment auch im Labor möglich. Ein größerer Streuwinkelbereich gibt dabei Einblick in einen größeren Teil des reziproken Raums. Dies kann mithilfe eines größeren, zur Minimierung der Parallaxe bevorzugt gebogenen Detektors ermöglicht werden. Der energieauflösende/Multi-Wellenlängen-Ansatz erzeugt gleichzeitig ein Beugungs- und ein Fluoreszenzsignal in der SLcam (siehe Fluoreszenzlinien in Abbildung 2a) und liefert damit gleichzeitig strukturelle und chemische Informationen. Der größte Vorteil dieser neuen Methode besteht in den 3D-Informationen, die im gemessenen Energiebereich intrinsisch vorhanden sind, bei zugleich guter Zeit- und Ortsauflösung. Das Verfahren ermöglicht ein schnelles Abtasten der Probe und macht so die Erforschung miteinander korrelierter Effekte vorstellbar, z.B. Kristallisation und Gitterverzerrung. Dadurch hat diese Methode das Potenzial, einen beträchtlichen Teil von traditioneller Laue-Beugung sowie monochromatischer Röntgenbeugung zu ersetzen und ein wichtiges Hilfsmittel für die angewandte Chemie und Materialforschung zu werden.

Experimentelles

Die Experimente wurden an der UK CRG Beamlne XMAs, BM28 am Synchrotron Großforschungszentrum ESRF (The European Synchrotron), Grenoble (Frankreich), durchgeführt. Weiße Röntgenstrahlung eines Dipolmagnets wurde mit einer Schlitzkollimation zu einer Strahlgröße von $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ geformt. Die Streustrahlung wurde in einem Durchstrahlungsaufbau mit einem energieauflösenden Flächendetektor (SLcam) auf einem Huber-4-Kreis-Diffraktometer gemessen. Um einen größeren Streuwinkelbereich zu messen, wurde der Detektor in einem 4×4 -Netz um die Probe verkippt. Die Daten wurden mit einem selbstgeschriebenen Python-Programm verarbeitet. Die Untergrundkorrektur wurde mithilfe des in jedem Pixel verfügbaren Energiespektrums durchgeführt. Dabei wurde das Probensignal in einem q -Bereich ohne Bragg-Reflexe auf das Hintergrundsignal normiert. Trotz dieses phänomenologischen Ansatzes wurden sehr gute Ergebnisse erzielt. Voraussetzungen dafür sind ein geringer amorpher Hintergrund sowie eine hinreichend hohe Transmission der Probe. Die Transmission lag bei der niedrigsten Energie (4.5 keV) bei 0.69 für Hummerpanzer und 0.95 für Kohlenstofffasern. Weitere Details finden sich in den Hintergrundinformationen.

Danksagung

Wir danken Andrea Scheberl (Department für Nanobiotechnologie, BOKU Wien, Österreich) und Hilram Castillo (ESRF, ID21, Grenoble, Frankreich) für die Herstellung von

Dünn schnitten. Kohlenstofffasern und Beratung wurden von Herwig Peterlik (Institut für Materialphysik, Universität Wien, Österreich) bereitgestellt. Wir danken Daniel Irrasch, Tobias Steurer und Reinhard Schuller (Department für Materialwissenschaften und Prozessentwicklung, BOKU Wien) für die mechanischen Arbeiten. Finanzielle Unterstützung wurde durch die Berndorf Privatstiftung (Wien) bereitgestellt. P. Tack wurde durch ein Promotionsstipendium der Agency for Innovation by Science and Technology (IWT) gefördert. XMAs ist eine UK mid-range facility und wird vom EPSRC unterstützt. Wir danken dem ESRF für die Bereitstellung von Strahlzeit und dem Personal von XMAs und DUBBLE für die Unterstützung. Wir danken J. Kieffer für Unterstützung mit der PyFAI-Software. Wir danken D. Ponthi (ESRF) für die Initiierung und Unterstützung der wissenschaftlichen Zusammenarbeit, die zu dieser Arbeit führte. Wir bedanken uns bei der Partnership for Soft Condensed Matter (PSCM), etabliert durch ESRF und ILL am European Photon and Neutron (EPN) Science Campus in Grenoble, für das gute wissenschaftliche Umfeld. Das Titelbild enthält die Graphik „isolated graphite“ © Owen Thomas | Dreams-time.com.

Stichwörter:

Biomineralisation · Energieauflösende Laue-Beugung · Kristallographische Textur · Röntgenbeugung

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12190–12194
Angew. Chem. **2016**, *128*, 12376–12381

- [1] a) P. Bleuet, E. Welcomme, E. Dooryhee, J. Susini, J. L. Hodeau, P. Walter, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 468–472; b) B. C. Larson, W. Yang, G. E. Ice, J. D. Budai, J. Z. Tischler, *Nature* **2002**, *415*, 887–890; c) J. Huber, E. Griesshaber, F. Nindiyasari, W. W. Schmahl, A. Ziegler, *J. Struct. Biol.* **2015**, *190*, 173–191.
- [2] I. C. Olson, R. Kozdon, J. W. Valley, P. U. P. A. Gilbert, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7351–7358.
- [3] a) F. Schaff, M. Bech, P. Zaslansky, C. Jud, M. Liebi, M. Guizar-Sicairos, F. Pfeiffer, *Nature* **2015**, *527*, 353–356; b) M. Liebi, M. Georgiadis, A. Menzel, P. Schneider, J. Kohlbrecher, O. Bunk, M. Guizar-Sicairos, *Nature* **2015**, *527*, 349–352.
- [4] C. K. Egan, S. D. Jacques, M. Di Michiel, B. Cai, M. W. Zandbergen, P. D. Lee, A. M. Beale, R. J. Cernik, *Acta Biomater.* **2013**, *9*, 8337–8345.
- [5] a) C. Detavernier, A. S. Ozcan, J. Jordan-Sweet, E. A. Stach, J. Tersoff, F. M. Ross, C. Lavoie, *Nature* **2003**, *426*, 641–645; b) N. Tamura, P. U. P. A. Gilbert in *Research Methods in Biominer-alization Science*, Bd. 532 (Hrsg.: J. J. D. Yoreo), **2013**, S. 501–531; c) B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, 2. Aufl., Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, **1978**.
- [6] D. F. Sanchez, J. Villanova, J. Laurencin, J.-S. Micha, A. Montani, P. Gergaud, P. Bleuet, *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 357–364.
- [7] a) I. C. Olson, R. A. Metzler, N. Tamura, M. Kunz, C. E. Killian, P. U. Gilbert, *J. Struct. Biol.* **2013**, *183*, 180–190; b) J. D. Budai, W. G. Yang, N. Tamura, J. S. Chung, J. Z. Tischler, B. C. Larson, G. E. Ice, C. Park, D. P. Norton, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 487–492.
- [8] a) C. Genzel, I. A. Denks, R. Coelho, D. Thomas, R. Mainz, D. Apel, M. Klaus, *J. Strain Anal. Eng. Des.* **2011**, *46*, 615–625; b) M. Wehrhahn, R. A. Schwarzer, *Z. Metallkd.* **1994**, *85*, 581–584.
- [9] a) I. Ordavo et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **2011**, *654*, 250–257; b) O. Scharf et al., *Anal. Chem.* **2011**, *83*,

- 2532–2538; c) S. Send et al., *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 1139–1146; d) W. Leitenberger, R. Hartmann, U. Pietsch, R. Andritschke, I. Starke, L. Struder, *J. Synchrotron Radiat.* **2008**, *15*, 449–457.
- [10] S. Send, A. Abboud, W. Leitenberger, M. S. Weiss, R. Hartmann, L. Strüder, U. Pietsch, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 517–522.
- [11] A. Abboud, C. Kirchlechner, S. Send, J. S. Micha, O. Ulrich, N. Pashniak, L. Strueder, J. Keckes, U. Pietsch, *Rev. Sci. Instrum.* **2014**, *85*, 113901.
- [12] S. Send et al., *J. Appl. Crystallogr.* **2016**, *49*, 222–233.
- [13] O. Paris, D. Loidl, H. Peterlik, *Carbon* **2002**, *40*, 551–555.
- [14] a) H. Lichtenegger, M. Müller, O. Paris, C. Riekel, P. Fratzl, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 1127–1133; b) O. Paris, M. Müller, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **2003**, *200*, 390–396; c) M. Ogurreck, H. C. Lichtenegger, M. Müller, *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, *43*, 256–263; d) M. Erko et al., *J. R. Soc. Interface* **2015**, *12*, 20141111.
- [15] a) W. Wagermaier, H. S. Gupta, A. Gourrier, O. Paris, P. Roschger, M. Burghammer, C. Riekel, P. Fratzl, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 115–120; b) S. Schröf, P. Varga, L. Galvis, K. Raum, A. Masic, *J. Struct. Biol.* **2014**, *187*, 266–275; c) H. C. Lichtenegger, T. Schöberl, M. H. Bartl, J. H. Waite, G. D. Stucky, *Science* **2002**, *298*, 389–392; d) T. A. Grünwald, H. Rennhofer, B. Hesse, M. Burghammer, S. Stanzl-Tschech, M. Cotte, J. F. Löffler, A. M. Weinberg, H. C. Lichtenegger, *Biomaterials* **2016**, *76*, 250–260.
- [16] A. Al-Sawalmih, C. Li, S. Siegel, H. Fabritius, S. Yi, D. Raabe, P. Fratzl, O. Paris, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3307–3314.

Eingegangen am 19. April 2016,
veränderte Fassung am 31. Mai 2016
Online veröffentlicht am 2. August 2016