

# 2 Symmetrie und Struktur

## 2.1 Ordnung in Festkörpern

### 2.1.1 Atomtheorie

Die griechischen Philosophen stellten als erste die Frage, ob es möglich sei, einen bestimmten Körper beliebig oft zu teilen. Demokrit von Abdera beantwortete diese Frage als erster negativ, in dem er forderte, dass alle Materie aus identischen Teilchen aufgebaut sein sollte, den Atomen. Diese Ansicht wurde dann von Aristoteles widersprochen, und erst im 18 Jh. fanden die aufblühenden Naturwissenschaften wieder Hinweise darauf, dass es doch solche Teilchen geben sollte. Dafür sprachen insbesondere auch Beobachtungen der Kristallographen. Sie stellten fest, dass Kristalle, wenn sie wachsen oder wenn sie gespalten werden, beinahe perfekte Oberflächen bilden, und dass zwischen verschiedenen solchen Oberflächen nur ganz bestimmte Winkel auftreten.

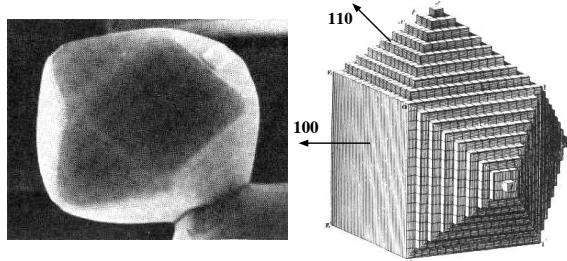


Abbildung 2.1: NiO Kristall mit Wachstumsebenen.

Dieser Befund konnte relativ leicht erklärt werden, wenn man davon ausging, dass diese Kristalle aus einer Vielzahl von identischen Teilchen zusammengesetzt waren (R.J. Haüy, *traite de crystallographie*, Paris 1801). Abb. 2.1 zeigt als Beispiel einen NiO Kristall mit deutlichen Wachstumsebenen, sowie ein Schema, wie man sich die Bildungs solcher Wachstumsebenen vorstellen kann.

Nicht nur beim Kristallwachstum erhält man Kri-

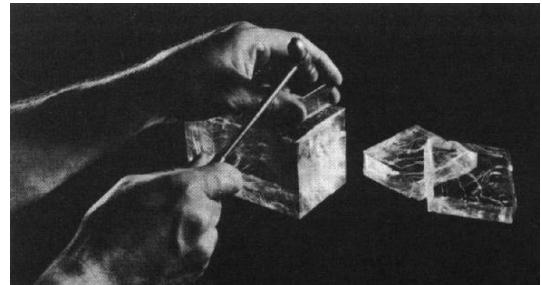


Abbildung 2.2: Spaltebenen.

stallflächen mit gleichen Winkeln, man findet auch, dass bestimmte Flächen beim Spalten von Kristallen bevorzugt auftreten. Die Idee, dass Kristalle aus atomaren Einheiten bestehen, wurde später durch unterschiedliche Methoden betätigt, v.a. natürlich durch Beugungsexperimente (Friedrich, Knipping und Laue, 1912).

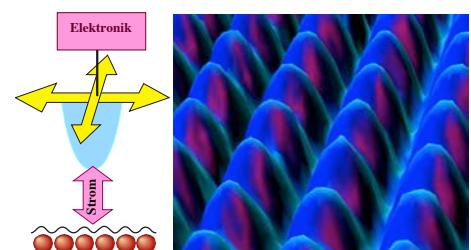


Abbildung 2.3: Prinzip der Raster-Tunnelmikroskopie und damit gemessene Ni-Atome.

Seit einigen Jahren ist es auch möglich, die atomare Struktur von Festkörpern auch direkt zu beobachten, z.B. mit Hilfe der Tunnelmikroskopie (STM). Abb. 2.3 zeigt das Funktionsprinzip, sowie das Bild einer Nickeloberfläche, die mit STM gemessen wurde. Heute gehen wir deshalb selbstverständlich davon aus, dass Festkörper aus Atomen oder Molekülen aufgebaut sind.

## 2.1.2 Langreichweite Ordnung

Die Atome oder Moleküle können auf unterschiedliche Weise im Festkörper angeordnet sein. Man kann sie insbesondere auf Grund des Grades an Ordnung auf unterschiedlichen Längenskalen klassifizieren.

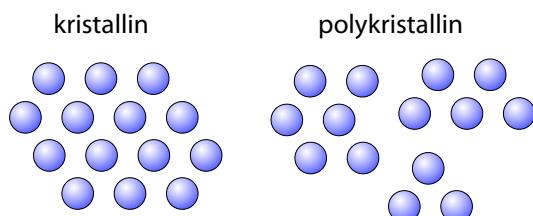


Abbildung 2.4: Kristalline vs. polykristalline Ordnung.

- kristallin: periodische, langreichweitige Ordnung. Dieses Idealbild ist Ausgangspunkt der meisten Theorien im Bereich der Festkörperphysik.
- polykristallin: Auf kurzen Längenskalen sind diese Systeme kristallin. Der makroskopische Körper umfasst jedoch viele einzelne Kristalle.

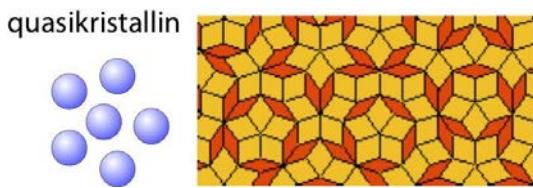


Abbildung 2.5: Quasikristalle.

- quasikristallin: Quasikristalle weisen langreichweitige Ordnung auf, sind aber nicht periodisch. Sie besitzen 5- oder 10-zählige Symmetrie.
- amorph: In amorphen Materialien ist die direkte Umgebung eines Atoms oder Moleküls relativ gut (aber nicht perfekt) definiert.

Auf einer Skala von typischerweise einigen Nanometern nimmt der Grad der Ordnung ab und auf einer Skala von mehr als 10 Nanometern sind amorphe Materialien homogen und isotrop. Zu den amorphen

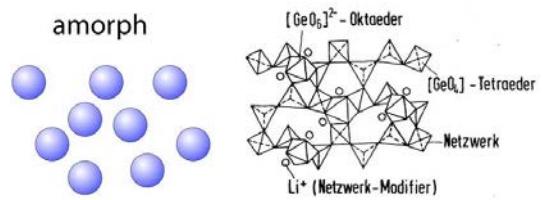


Abbildung 2.6: Amorphe Materialien: Nahordnung, aber keine Fernordnung.

Materialien gehören v.a. Gläser und Polymere, darunter auch viele biologische Materialien. Viele Eigenschaften von amorphen Materialien hängen stark von ihrer Herstellung ab. So kann man Gläser als "unterkühlte Flüssigkeiten, welche zu kalt sind zum einfrieren" betrachten: ihre Viskosität ist zu hoch als dass sie in den energetisch tiefer liegenden kristallinen Zustand übergehen könnten. Diese Abhängigkeit von der Herstellung ist ein wichtiger Grund dafür, dass z.B. die Herstellung von Gläsern lange Zeit mehr eine Kunst als eine Wissenschaft war.

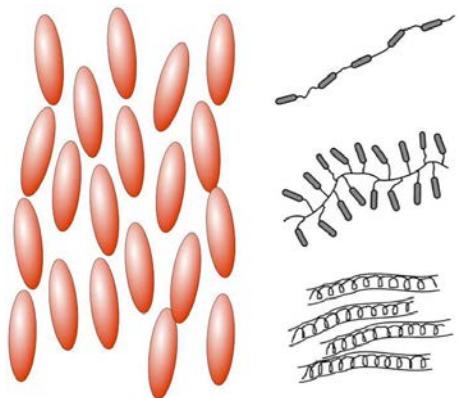


Abbildung 2.7: Flüssigkristalle und Flüssigkristall-Polymer.

- flüssigkristallin: Flüssigkristalline Materialien zeigen langreichweitige Ordnung, wobei z.B. nur die Orientierung der Moleküle diese Ordnung zeigen kann, oder die Position in einer Dimension. Sie besitzen jedoch im Gegensatz zu Festkörpern keine Formbeständigkeit, d.h. ihr Schermodul verschwindet. Ihre Position besitzt auch keine Fernordnung (ausser in maximal einer Dimension). Flüssigkristalle haben inzwischen in verschiedenen Bereichen eine wichtige

Rolle erhalten, nicht nur in Anzeigen, sondern auch in Polymeren.

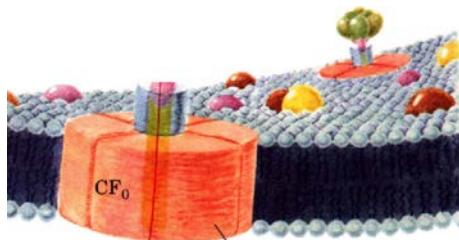


Abbildung 2.8: Flüssigkristalline Ordnung einer biologischen Membran.

Flüssigkristalle spielen auch in der Biologie eine wichtige Rolle: Membranen von Zellen sind flüssigkristallin, d.h. die Moleküle sind im Mittel alle gleich ausgerichtet und befinden sich in einer Ebene. Diese Ebene ist jedoch leicht verformbar, da die Moleküle in der Ebene frei beweglich sind. Diese Membranen werden primär aus fettsäureähnlichen Molekülen gebildet, ähnlich wie Seifenschaum. Darin eingelagert "schwimmen" eingelagert Proteine.

Die Physik hat sich vor allem mit der Untersuchung perfekter Kristalle beschäftigt, wobei Defekte und Verunreinigungen als Störungen betrachtet wurden. Dieses Vorgehen hat enorme Erfolge gebracht und z.B. die Grundlagen für die Halbleiterindustrie gelegt. In den 80er und 90er Jahren des 20. Jahrhunderts haben dann einige Physiker auch entdeckt, dass die Physik auch zur Untersuchung von amorphen Systemen einiges beitragen kann.

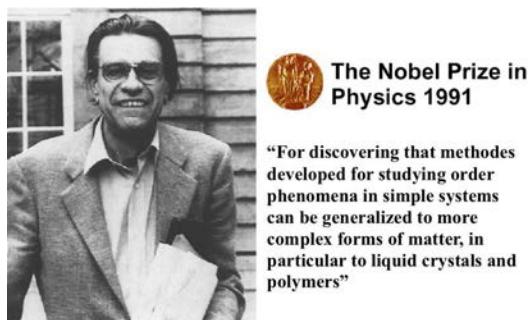


Abbildung 2.9: Pierre Gilles de Gennes.

Ein wichtiger Schritt war hier die Verleihung des Nobelpreises 1991 an Pierre Gilles de Gennes. Die

Untersuchung von Materialien ohne langreichweiteige Ordnung dürfte in Zukunft eine zunehmend wichtige Rolle spielen, da Polymere und Gläser (z.B. metallische Gläser, amorphes Silizium) auch industriell zunehmend wichtiger werden. In dieser Vorlesung werden wir aber auf die detaillierte Diskussion solcher Systeme verzichten und uns auf Systeme mit Translationssymmetrie beschränken. Der Grund dafür ist einerseits unser Curriculum, andererseits auch die Tatsache, dass die Beschreibung von amorphen Systemen noch nicht so weit ist, dass sie sich für einen Einführungskurs gut eignet.

### 2.1.3 Translationssymmetrie

Wie bereits erwähnt, betrachtet man in der Festkörperphysik zunächst ideale Kristalle. Darunter stellt man sich einen unendlich ausgedehnten Körper mit periodisch wiederholten Einheiten vor. Es soll hier aber klar gemacht werden, dass solche Körper in der Natur nicht existieren, und zwar aus 2 Gründen:

- Bei endlicher Temperatur ist ein System ohne Fehler, welches damit perfekt geordnet wäre und Entropie null hätte, thermodynamisch instabil.
- Ein idealer Kristall ist immer unendlich ausgedehnt, da eine Oberfläche einen Bruch der Symmetrie bewirkt.

Diese Grundannahme bedeutet auch, dass Oberflächeneffekte (in dieser Näherung) nicht berücksichtigt werden.

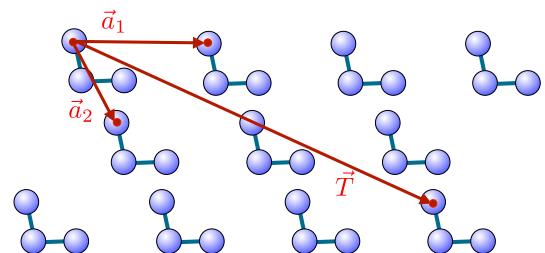


Abbildung 2.10: Kristallgitter.

Die Wiederholung der Grundeinheit erfolgt so, dass die resultierende Anordnung Translationssymmetrie zeigt. Das bedeutet, dass es möglich ist, diese Anordnung um einen bestimmten Betrag zu verschieben,

und dadurch das System in ein ununterscheidbares System überzuführen. In Abb. 2.10 sind zwei solche Möglichkeiten dargestellt: Verschiebungen um  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$ . Es gibt aber eine unendliche Zahl von Translationen, welche diese Bedingung erfüllen. Es ist allerdings nicht nötig, diese Operationen einzeln aufzuzählen, man kann sie nach einer einfachen Formel zusammenfassen.

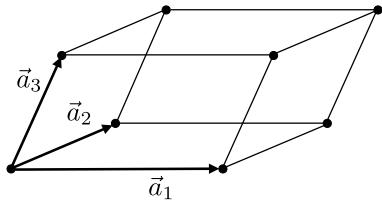


Abbildung 2.11: Basis-Translationsvektoren.

Man benötigt für jede Dimension einen Basis-Translationsvektor, welche wir als  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  und  $\vec{a}_3$  bezeichnen. Eine allgemeine Translation  $\vec{T}$  in drei Dimensionen wird dann definiert als die Operation

$$\vec{r}' = \vec{r} + u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3 = \vec{r} + \vec{T},$$

wobei die Indizes  $u_i$  beliebige ganze Zahlen darstellen. Diese Beziehung gilt für jeden Punkt des Kristalls, nicht nur für die Position der Atome. Die Gesamtheit der Translationen  $\vec{T}$  definiert das Raumgitter oder Bravais-Gitter.

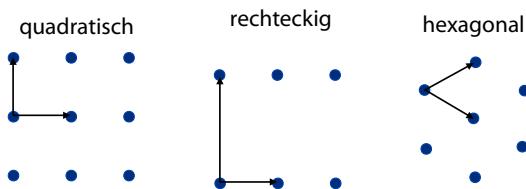


Abbildung 2.12: Translationsgitter.

Je nach relativer Länge und Orientierung der erzeugenden Translationsvektoren unterscheidet man verschiedene Arten von Translationsgittern. In zwei Dimensionen kann man quadratisch (Vektoren senkrecht aufeinander, gleich lang), hexagonal (gleich lang, Winkel 60, resp, 120 Grad), und rechteckig (senkrecht aufeinander unterscheiden).

Die Tatsache, dass die meisten Festkörper, welche aus wenigen Bauelementen zusammengesetzt sind,

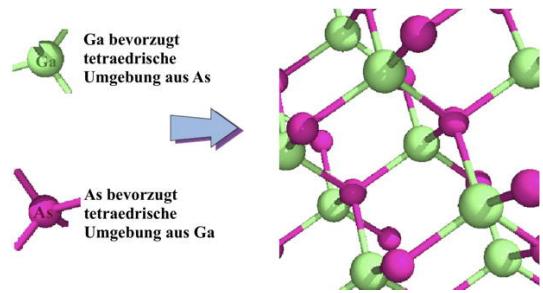


Abbildung 2.13: Struktur von GaAs.

in periodischen Strukturen erstarrt, lässt sich leicht als eine Konsequenz der Energieminimierung verstehen: Wenn ein Atom, Ion oder Molekül in einer bestimmten Umgebung die geringste Energie besitzt, so muss dies auch für alle anderen Atome, Ionen oder Moleküle der gleichen Art gelten. Die Nachbarschaft aller gleichartigen Atome sollte also die gleiche sein. Dies ist aber identisch mit der Aussage, dass man die Nachbarschaft eines Atoms auf die Umgebung eines anderen abbilden kann.

## 2.1.4 Einheitszelle und Basis

Um eine Kristallstruktur zu definieren, braucht man offensichtlich zusätzliche Information. Das Gitter sagt, auf welche Art die Bausteine aneinander gefügt werden müssen. Wir brauchen aber noch die Kenntnis der Bausteine. Diese werden als Einheitszelle bezeichnet, die darin enthaltenen Atome bilden die Basis. Ihre Position kann geschrieben werden als

$$\vec{r}_j = x_j \vec{a}_1 + y_j \vec{a}_2 + z_j \vec{a}_3,$$

mit  $j$  als Index des entsprechenden Atoms.

Wird die Basis jeweils um einen Translationsvektor des Gitters verschoben, so erhält man den gesamten Kristall. In Abb. 2.14 ist das für den zweidimensionalen Fall dargestellt. Die Einheitszellen können auf beliebige Weise definiert werden, so lange sie unter den Translationen des Gitters den Kristall vollständig füllen. Eine nahe liegende Möglichkeit zur Definition der Einheitszelle ist deshalb die Menge aller Punkte, welche durch

$$\vec{r} = x_1 \vec{a}_1 + x_2 \vec{a}_2 + x_3 \vec{a}_3 \quad 0 \leq x_i \leq 1$$

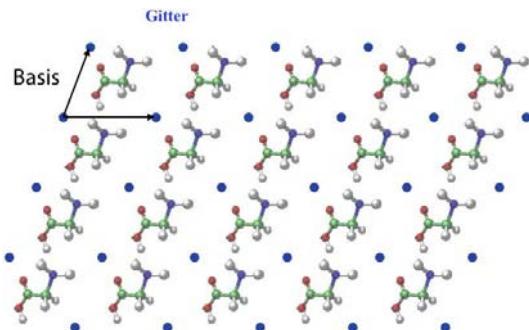


Abbildung 2.14: Gitter und Basis.

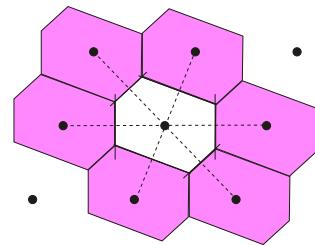


Abbildung 2.16: Flächenfüllung mit der Wigner-Seitz Einheitszelle.

bestimmt wird. Dies entspricht dem in Abb. 2.11 gezeigten Parallel-Epiped. Das Volumen der Zelle kann mit Hilfe der Vektoralgebra bestimmt werden:

$$V = |\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3|.$$

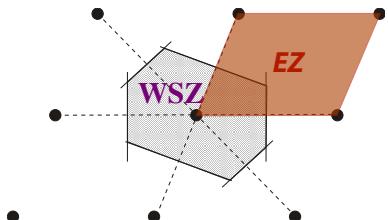


Abbildung 2.15: Wigner-Seitz Konstruktion (WSZ) der Einheitszelle.

Eine andere Methode zur Konstruktion einer Einheitszelle ist die von Wigner und Seitz. Dazu zieht man von einem Gitterpunkt Verbindungslinien zu allen Nachbarn und fällt darauf die mittelhalbierende Ebene. Die Kombination dieser Linien begrenzt die Wigner-Seitz Zelle. Bei der Wigner-Seitz Zelle befindet sich der Gitterpunkt im Zentrum der Einheitszelle, im Gegensatz zur konventionellen Wahl, wo die Punkte sich auf den Ecken befinden und die Form eine andere ist.

Auch mit der Wigner-Seitz Einheitszelle kann man jedoch den Raum füllen. Abb. 2.16 zeigt ein Beispiel in zwei Dimensionen.

Ähnlich kann man das Wigner-Seitz Verfahren in 3 Dimensionen anwenden. Man fällt hier jeweils die mittelhalbierende Ebene. In der linken Hälfte von Abb. 2.17 wurde die Konstruktion auf ein raumzen-

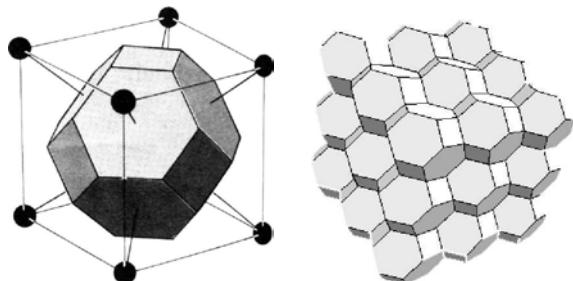


Abbildung 2.17: Links: Wigner-Seitz Einheitszelle in 3D; rechts: raumfüllende Anordnung von WS-Zellen.

triertes Gitter angewendet. Das Zentrum der Einheitszelle ist im Zentrum eines Würfels, die nächsten Nachbarn sitzen an den Ecken des Würfels. Auch diese Einheitszelle füllt den gesamten Raum wenn sie durch die Gitteroperationen verschoben wird. Die Einheitszelle enthält im allgemeinen mehrere Atome, auch bei primitiven Gittern. Einatomige Einheitszellen kommen nur bei Kristallen vor, welche aus einer einzigen Atomsorte bestehen, und auch dann nur wenn sämtliche Atome durch Translationen ineinander übergeführt werden können.

## 2.1.5 Rotationssymmetrie

Kristallgitter können nicht nur durch Translationen in sich selbst übergeführt werden, sondern auch durch andere Symmetrieelementen, insbesondere Drehungen und Spiegelungen.

Wir betrachten zunächst den Effekt solcher Operationen auf einzelne Elemente. Man unterscheidet die folgenden Symmetrieelemente:

- Drehachsen  $C_i$  oder  $A_i$ .

- Inversion  $I$  oder  $i$  führt  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$  über.
- Spiegelebene  $\sigma$ : Invertiert die Komponente senkrecht zur Ebene, z.B.  $(x, y, z) \rightarrow (x, y, -z)$
- Drehinversionsachsen  $S_i$

Inversionszentrum und Spiegelebene ändern die Händigkeit eines Objektes, sie führen also eine linke Hand in eine rechte Hand über. Kristalle mit intrinsischer Händigkeit können somit keines dieser Symmetrieelemente enthalten. Ein Kristall, welcher Moleküle mit entgegengesetzter Händigkeit enthält kann hingegen Spiegelebenen enthalten, welche die eine Form in die andere überführen.

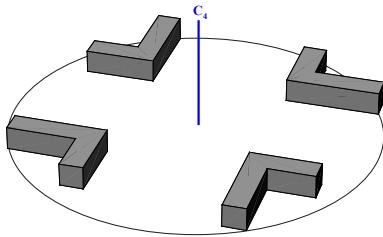


Abbildung 2.18: Transformation eines Objekts durch eine 4-zählige Rotationsachse.

Abb. 2.18 zeigt als Beispiel eine vierzählige Rotationsachse, welche die vier L-förmigen Objekte ineinander überführt. Allgemein entspricht eine n-zählige Rotationsachse einer Symmetriearchse, welche Drehungen um ganzzahlige Vielfache von  $2\pi/n$  bewirkt. Wie in den Übungen gezeigt wird, können als mögliche Werte für  $n$  nur  $n = 1, 2, 3, 4$  und  $6$  auftreten.

Meistens treten diese Elemente nicht einzeln auf, sondern in Kombinationen. In diesem Beispiel existiert auch eine Spiegelebene, welche senkrecht zur Rotationsachse liegt und durch die vier Elemente läuft. Wären die beiden Schenkel dieser Elemente gleich lang, so würden ausserdem vier zweizählige Rotationsachsen existieren, welche in der Ebene liegen würden.

Es sind nicht beliebige Kombinationen von Symmetrieelementen möglich, da die Symmetrieelemente selber unter den Symmetrioperationen der übrigen Elemente auch erhalten bleiben müssen. So können einzelne Symmetriearchsen nur senkrecht zueinander oder in einer Ebene liegen. Zwei Symmetrieebenen

können nur senkrecht zueinander stehen, aber drei Ebenen können einen Winkel von jeweils  $60^\circ$  untereinander einschliessen. Ausserdem erzeugt die Kombination von zwei Elementen häufig ein drittes Element. So erzeugen zwei Symmetrieebenen, die senkrecht aufeinander stehen, eine zweizählige Drehachse in ihrer Schnittgeraden. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Punktsymmetri-Operationen und Translationen ist, dass bei den Punktsymmetrien mindestens ein Punkt fix bleibt.

## 2.1.6 Gruppen

Im mathematischen Sinn bildet die Menge der Symmetrioperationen, welche ein Objekt invariant lässt, eine Gruppe. Allgemein ist in der Mathematik eine Gruppe  $G$  definiert als eine nicht leere Menge  $G = \{A_i\}$  von Objekten  $A_i$  und einer binären Operation  $\cdot$  zwischen den Objekten, welche folgende Eigenschaften erfüllt:

- Das Resultat einer Operation  $A_i \cdot A_j = A_k$  ist selber ein Mitglied der Gruppe.
- Es existiert eine Einheit  $e$  mit der Eigenschaft  $e \cdot A_i = A_i \cdot e = A_i$  für alle  $A_i$ .
- Es existiert zu jedem Element ein inverses Element  $A_i^{-1}$  mit  $A_i \cdot A_i^{-1} = A_i^{-1} \cdot A_i = e$ .

Die verschiedenen Kombinationen von Symmetrieelementen erfüllen diese Anforderungen. Die verschiedenen Gruppen werden nach zwei verschiedenen Systemen klassiert. Es existieren einerseits die sog. Schönflies-Symbole, andererseits die Klassifikation nach Hermann-Mauguin, welche auch als international bezeichnet wird. Für die Bezeichnungen nach Schönflies<sup>1</sup> verwendet man die folgenden Symbole:

- Drehgruppen:  $C_n$  ( $n=2, 3, 4, 6$ ) j-fache Rotationsachse. Die Drehgruppe  $C_n$  enthält die Elemente  $C_n = \{e, C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}\}$ .
- Drehspiegelgruppen:  $S_n$ ; wird durch eine Drehspiegelachse erzeugt.

<sup>1</sup>Arthur Moritz Schönflies (1853 - 1928), deutscher Mathematiker

- $D_j$ : Diedergruppen. Werden durch eine Rotationsachse  $C_n$  sowie  $n$  dazu senkrechte  $C_2$ -Achsen erzeugt.
- $T$ : Tetraedergruppen: vier 3-fache und drei 2-fache Rotationsachsen in einem Tetraeder.
- $O$ : Ikosaedergruppen: 4 3-fache und 3 4-fache Rotationsachsen in einem Oktaeder.

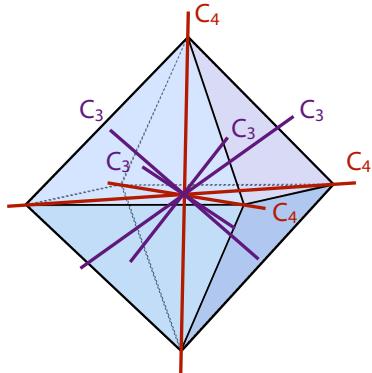


Abbildung 2.19: Oktaeder mit 3- und 4-zähligen Rotationsachsen. Nicht eingezeichnet sind 6  $C_2$ -Achsen und 9 Spiegelebenen.

Die Gruppen können neben den Rotationsachsen auch Spiegelebenen enthalten. Diese werden durch die tiefgestellten Symbole  $h$  (für horizontal, d.h. senkrecht zu  $C_n$ ),  $v$  (für vertikal, d.h.  $C_n$  liegt in der Ebene) oder  $d$  (ebenfalls senkrecht, aber zwischen den horizontalen  $C_2$ -Achsen) bezeichnet.

## 2.2 Ideale Kristalle

### 2.2.1 Primitive und nichtprimitive Gitter

Die Menge der Translationsvektoren ergibt das Gitter. Da sie die Symmetrioperationen zusammenfassen, sind Kristallgitter ein wichtiges Hilfsmittel zur Charakterisierung von Kristallen. Das bedeutet aber nicht, dass ein gegebener Kristall eindeutig zu einem bestimmten Gitter zugeordnet werden kann. Häufig gibt es verschiedene Möglichkeiten, ein Gitter zu spezifizieren. Eine gegebene Anordnung von Atomen oder Molekülen kann auf unterschiedliche We-

se in eine Einheitszelle und ein Gitter zerlegt werden.

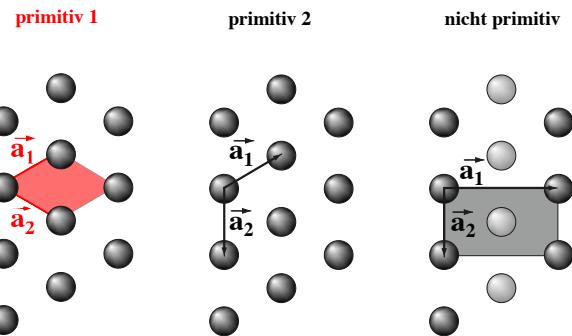


Abbildung 2.20: Unterschiedliche Wahl der Elementarzelle in einem hexagonalen Gitter in 2 Dimensionen.

Abb. 2.20 zeigt eine zweidimensionale Anordnung von Atomen, die in der Natur relativ häufig kommt. Offensichtlich gibt es mehrere verschiedene Möglichkeiten, die Gittervektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  zu definieren. Die ersten beiden Möglichkeiten sind hierbei gleichwertig. Die dritte hingegen unterscheidet sich dadurch, dass es mit den hierdurch definierten Translationen nicht möglich ist, die dunklen Atome auf die Positionen der hellen zu bringen. Dementsprechend enthält die dritte Elementarzelle zwei Atome, während bei den ersten beiden Varianten die Elementarzelle jeweils nur ein Atom enthält. Man bezeichnet die ersten beiden Gitter als primitiv, das dritte als nicht primitiv.

Bei der Ermittlung der Anzahl Atome pro Elementarzelle muss berücksichtigt werden, dass die Atome am Rand der Zelle zu mehreren Zellen beitragen, aber nur einmal gerechnet werden dürfen. Man hat die Wahl, entweder die Elementarzelle leicht zu verschieben, so dass alle Atome nur in einer Zelle liegen, oder man zählt bei einem Atom, welches zu  $n$  Zellen beiträgt, jeweils nur  $1/n$ . Offenbar entspricht bei einem Atom in der Seitenfläche  $n = 2$ , auf einer Kante  $n = 3$  oder  $4$ , und auf der Ecke eines Würfels  $n = 8$ .

Die Symmetrie eines Kristalls ergibt sich nun durch die Kombination der Punktsymmetriegruppen, angewendet auf die Einheitszelle, mit der Translationsgruppe des Gitters. Nicht alle möglichen Punktsym-

metriegruppen sind aber mit periodischen Gittern verträglich. Insgesamt gibt es 32 Punktsymmetrieklassen, die auch in periodischen Systemen vorkommen können. Diese enthalten Spiegelebenen, sowie Rotationsachsen mit 2, 3, 4 und 6 zähliger Symmetrie. Fünf oder zehnzählige Achsen sind nur möglich, wenn das Gitter nicht räumlich periodisch ist.

Bei allen Symmetrieeoperationen bleibt eine Menge von Gitterpunkten fest, nämlich die Punkte, welche auf das Symmetrieelement fallen.

Tabelle 3.1. Die 32 Punktsymmetrieklassen, geordnet nach den erzeugenden Symmetrieelementen

Nr.	Symbol nach Schönflies	Symbol nach Hermann-Mauguin	Erzeugende Symmetrieelemente unter Verwendung von Inversionsachsen	$\Omega$	Kristallsystem (Ziffer 3.3)
1	$C_1$	1	$A_1^z$	1	triklin
2	$C_2$	2	$A_1^z$	2	monoklin
3	$C_3$	3	$A_1^z$	3	trigonal
4	$C_4$	4	$A_1^z$	4	tetragonal
5	$C_6$	6	$A_1^z$	6	hexagonal
6	$S_1 \equiv C_2$	1̄	$I_1^z = Z$	2	triklin
7	$S_2 \equiv C_{2h}$	m	$I_1^z$	2	monoklin
8	$S_3 \equiv C_{3h}$	3̄	$I_1^z \cup A_1^z + Z$	6	trigonal
9	$S_4$	4̄	$I_1^z$	4	tetragonal
10	$S_6 \equiv C_{3h}$	6̄	$I_1^z$	6	hexagonal
11	$D_2 \equiv V$	222	$A_1^z + A_2^z$	4	orthoromb.
12	$D_3$	32	$A_1^z + A_2^z$	6	trigonal
13	$D_4$	42	$A_1^z + A_2^z$	8	tetragonal
14	$D_6$	622	$A_1^z + A_2^z$	12	hexagonal
15	$C_{2v}$	$m\ m\ 2$	$A_1^z + I_1^z$	4	orthoromb.
16	$C_{3v}$	3m	$A_1^z + I_1^z$	6	trigonal
17	$C_{4v}$	4mm	$A_1^z + I_1^z$	8	tetragonal
18	$C_{6v}$	6mm	$A_1^z + I_1^z$	12	hexagonal
19	$D_{3d}$	3m	$I_1^z + A_1^z = A_1^z + A_2^z + Z$	12	trigonal
20	$D_{2d} \equiv V_d$	42m	$I_1^z + A_1^z$	8	tetragonal
21	$D_{3h}$	62m	$I_1^z + A_1^z = I_1^z + I_1^z$	12	hexagonal
22	$C_{2h}$	2/m	$A_1^z + Z$	4	monoklin
23	$C_{4h}$	4/m	$A_1^z + Z$	8	tetragonal
24	$C_{6h}$	6/m	$A_1^z + Z$	12	hexagonal
25	$D_{2h} \equiv V_h$	$m\ m\ m$	$A_1^z + A_2^z + Z$	8	orthoromb.
26	$D_{4h}$	4m m m	$A_1^z + A_2^z + Z$	16	tetragonal
27	$D_{6h}$	6/m m m	$A_1^z + A_2^z + Z$	24	hexagonal
28	$T$	23	$A_1^{kub} + A_2^z$	12	kubisch
29	$O$	432	$A_1^{kub} + A_2^z$	24	kubisch
30	$T_d$	43m	$A_1^{kub} + I_1^z$	24	kubisch
31	$T_h$	m3	$A_1^{kub} + A_2^z + Z$	24	kubisch
32	$O_h$	m3m	$A_1^{kub} + A_2^z + Z$	48	kubisch

Symbolen:  $A_1^z, A_2^z, A_1^z$ : p-zählige Deckachsen in z, x, y-Richtung  
 $I_1^z, I_2^z, I_1^z$ : p-zählige Inversionsachsen in z, x, y-Richtung  
 $A_1^{kub}$ : dreizählige Deckachse in Richtung der Raumdiagonalen  
 $Z = i$ : Inversionszentrum  
 $\sigma_z$ : Spiegelebene  $\perp z$   
 $\sigma_v$ : (vertikale) Spiegelebene durch z  
 $1, 2, 3, \dots, p$ : p-zählige Deckachse  
 $\Gamma, \bar{\Gamma}, \dots, p$ : p-zählige Inversionsachsen  
 $m$ : Spiegelebene  
 $p/m$ : p-zählige Deckachse und Spiegelebene  $\perp$  dazu

Jede dieser Punktsymmetriegruppen kann durch eines oder mehrere Symmetrieelemente erzeugt werden, wobei teilweise unterschiedliche Möglichkeiten bestehen, diese Elemente zu wählen. Die Zahl  $\Omega$  bezeichnet die Anzahl äquivalenter Positionen in allgemeiner Lage.

## 2.2.2 Kristallsysteme

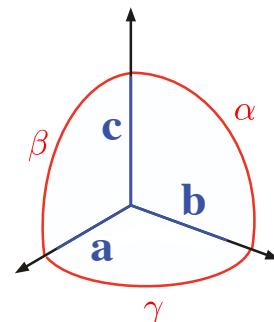


Abbildung 2.22: Definition der Achsen und Winkel.

Die Kombination der Punktsymmetriegruppen mit dem Translationsgitter ergibt insgesamt 230 unterschiedliche Raumgitter oder Raumgruppen. Diese werden eingeteilt in sieben Kristallsysteme, welche unterschieden werden aufgrund von Bedingungen an die Achsen  $a, b, c$  der Einheitszelle, sowie die Winkel  $\alpha, \beta, \gamma$ .

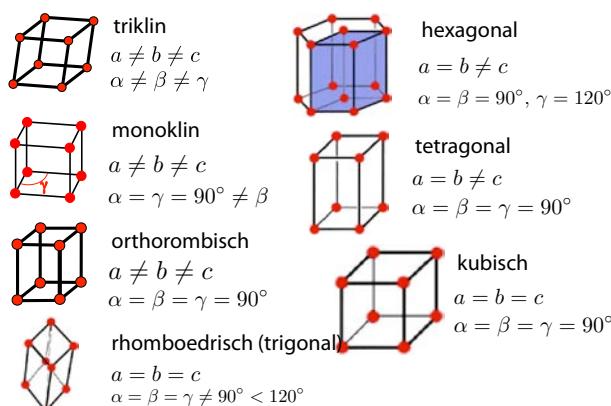


Abbildung 2.23: Übersicht über die Kristallsysteme.

Die Tabelle in Abb. 2.21 fasst alle 32 Punktsymmetriegruppen zusammen, welche mit Translationsgittern kompatibel sind. Die Bezeichnungen sind nach Schönflies und nach Hermann-Mauguin angegeben.

### 2.2.3 Bravais-Gitter

Diese sieben Kristallsysteme werden weiter differenziert in 14 Bravais-Gitter. Ein primitives Bravais-Gitter ist definiert als die Menge aller Translationsvektoren

$$\vec{T} = u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3, \quad (2.1)$$

welche die entsprechende, unendlich ausgedehnte Kristallstruktur invariant lassen. In einem nicht-primitiven Gitter werden zusätzliche Punkte eingefügt, so dass jede Elementarzelle mehr als einen Punkt enthält, welche nicht durch die in (2.1) definierten Gittervektoren erreicht werden. Trotzdem ist die Umgebung dieser Punkte identisch zur Umgebung aller anderen Gitterpunkte.

Zu jedem Kristallsystem gibt es ein primitives Gitter. Beim monoklinen gibt es außerdem ein basiszentriertes, d.h. die Einheitszelle besitzt nicht nur Gitterpunkte an den Ecken, sondern auch im Zentrum der durch  $a$  und  $b$  aufgespannten Fläche. Dieses Gitter ist also nicht primitiv. Beim orthorombischen gibt es ebenfalls ein basiszentriertes Gitter, sowie zusätzlich ein raumzentriertes (oder innenzentriertes) und ein flächenzentriertes. Beim tetragonalen Gitter gibt es ein raumzentriertes und beim kubischen ein raumzentriertes und ein flächenzentriertes.

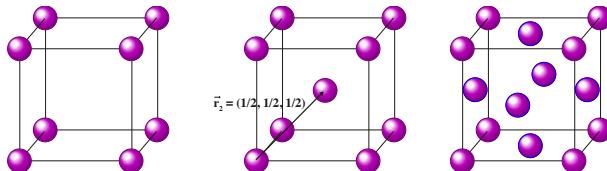


Abbildung 2.24: Kubisch primitives, innenzentriertes und flächenzentrierte Einheitszellen.

Die vielleicht einfachste Kristallstruktur ist das primitives kubische Gitter (Abb. 2.24 links). Die Atome sind in diesem Fall auf den Ecken eines Würfels angeordnet, so dass jede Einheitszelle ein Atom enthält. In einem flächenzentrierten kubischen Gitter (Abb. 2.24 rechts) sind drei weitere Atome pro Einheitszelle vorhanden, zentriert in den Seitenflächen des Würfels.

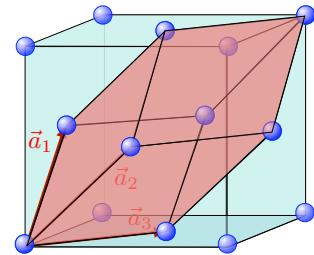


Abbildung 2.25: fcc Gitter mit einer (alternativen) primitiven Einheitszelle.

Ein basiszentriertes oder raumzentriertes Gitter besitzen zwei Gitterpunkte pro Einheitszelle, ein flächenzentriertes Gitter vier. Natürlich wäre es bei allen nichtprimitiven Gittern ebenfalls möglich, eine andere Einheitszelle zu wählen, sodass das Gitter primitiv würde. Abb. zeigt als Beispiel ein fcc Gitter mit einer alternativen Einheitszelle. Diese entspricht einem rhomboedrischen Gitter. Diese Einheitszelle enthält nur einen Gitterpunkt und ist damit vier mal kleiner. Häufig sind aber die Rechnungen einfacher in einem nichtprimitiven Gitter durchzuführen, z.B. wenn man dann ein orthonormiertes Koordinaten- system verwenden kann. Insgesamt erhalten wir die folgenden 7 Kristallsysteme und 14 Bravais-Gitter:

1. Triklin:  $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$ : keine Symmetrie
2. Monoklin:  $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ : 1  $C_2$ ; a) primitiv, b) basiszentriert
3. Orthorombisch:  $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ : 3  $C_2$  a) primitiv, b) basiszentriert, c) raumzentriert, d) flächenzentriert
4. Hexagonal:  $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ : 1  $C_6$  primitiv
5. Rhomboedrisch (trigonal):  $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ < 120^\circ$ : 1  $C_3$  primitiv
6. Tetragonal:  $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , : 1  $C_4$  a) primitiv, b) raumzentriert
7. Kubisch:  $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ : 4  $C_3$  a) primitiv, b) raumzentriert, c) flächenzentriert

### 2.2.4 Miller Indizes

In der Kristallographie spielen die sog. Netzebenen eine große Rolle. Dabei handelt es sich um (gedach-

te) Ebenen, die mit Atomen oder Gitterpunkten besetzt sind. Wie man sich leicht überzeugen kann, sind die Atome in einer solchen Ebene ebenfalls periodisch angeordnet, wobei die Periodizität größer sein kann als die Periodizität des Kristalls. Diese Netzebenen können durch jeweils drei ganze Zahlen eindeutig charakterisiert werden.

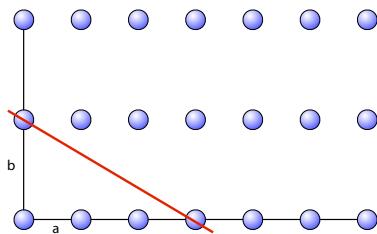


Abbildung 2.26: Netzebene mit Achsenabschnitten 3, 1.

Dafür bestimmt man die Abschnitte, an denen die Ebene die Achsen schneidet. Die Achsenabschnitte werden in Vielfachen der Einheitszelle (also nicht der primitiven Elementarzelle) bestimmt. Im Beispiel von Abb. 2.26 sind dies die Zahlen 3 und 1. Die Miller Indizes erhält man, indem man den Kehrwert der Achsenabschnitte bildet (hier:  $1/3, 1/1$ ) und das kleinste ganzzahlige Verhältnis bestimmt (hier: 1, 3). Für Achsenabschnitte 6, 2, 3 erhält man somit die Kehrwerte  $1/6, 1/2 = 3/6, 1/3 = 2/6$  und damit Miller Indizes (132). Liegt die Netzebene parallel zu einer Achse, so beträgt der entsprechende Achsenabschnitt unendlich und der Index 0. Negative Achsenabschnitte werden mit einem Querstrich bezeichnet.

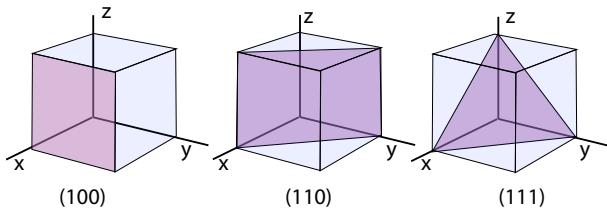


Abbildung 2.27: Beispiele für Netzebenen.

Einige Beispiele von Miller Indizes für häufig verwendete Ebenen sind in Abb. 2.27 zusammengestellt. Jede Netzebene entspricht einer Netzebenenschar, d.h. einer unendlichen Schar von äquivalenten Ebenen, welche parallel zueinander in einem festen

Abstand liegen. Diese Netzebenen entsprechen auch möglichen Spaltflächen oder Wachstumsebenen von Kristallen.

Meist sind aufgrund der Symmetrie des Gitters mehrere Netzebenen äquivalent zueinander. Ein einfaches Beispiel sind die Ebenen (100), (010), und (001) des einfach kubischen Gitters. Solche Gruppen von äquivalenten Netzebenen fasst man zusammen, indem man die Indizes in geschweifte Klammern setzt, also z.B.  $\{100\}$ .

## 2.2.5 Dichteste Kugelpackung

Festkörper bilden sich, weil die darin enthaltenen Bausteine sich gegenseitig anziehen. Die Energie eines Kristalls kann deshalb meist optimiert werden, wenn die Bestandteile möglichst dicht gepackt sind. Es stellt sich somit die Frage, welche Anordnung den Raum optimal füllt. Für die meisten Bestandteile ist die Antwort nicht analytisch, aber für den wichtigen Fall, dass die Bestandteile durch kugelförmige Bestandteile sind eine gute Näherung für viele Ionenkristalle.

In einer Dimension wird die dichteste Kugelpackung durch eine Reihe direkt aneinander gelegter Kugeln realisiert.

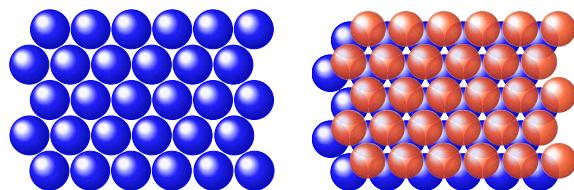


Abbildung 2.28: Links: dichteste Kugelpackung in einer Ebene; rechts: 2 hexagonal dichtest gepackte Ebenen gestapelt.

In zwei Dimensionen kann man Reihen von Kugeln jeweils um eine halbe Gitterkonstante verschoben aneinander fügen und erhält eine dichteste Kugelpackung, welche einem hexagonalen Gitter entspricht. Fügt man zwei solcher Schichten aufeinander, so wird der Schichtabstand minimal, wenn sich die Kugeln der oberen Lage über einer Lücke der unteren Lage befinden (siehe Abb. 2.28 rechts).

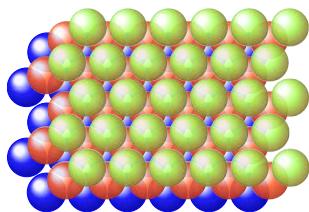


Abbildung 2.29: 3 hexagonal dichtest gepackte Ebenen gestapelt.

Fügt man eine dritte Schicht auf diese beiden, so kann dies auf zwei Arten optimiert werden: Man legt die dritte Schicht vertikal über die erste oder man verschiebt sie nochmals in die gleiche Richtung wie beim ersten Schritt, so dass die dritte über die gemeinsame Lücke der blauen und roten Schicht zu liegen kommt. Die erste Folge wird als ABAB charakterisiert, die zweite als ABCABC. Beide Varianten kommen in der Natur vor, und es sind auch gemischte Fälle möglich, d.h. die Stapelfolge kann variieren. In allen Fällen gilt für identische Kugeln, dass das Volumen der Kugeln 74 % des Kristallvolumens ausmacht. Das Verhältnis der Kugelvolumina zum gesamten Volumen wird als Raumfüllung bezeichnet. Da diese beiden Packungen die maximal mögliche Raumfüllung aufweisen, werden sie als ‘dichteste Kugelpackung’ bezeichnet.

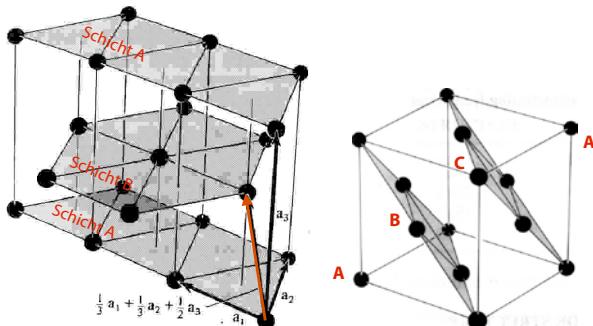


Abbildung 2.30: Anordnung der Schichten in der hexagonal dichtesten Kugelpackung (links) und in der flächenzentrierten dichtesten Kugelpackung (rechts).

Ist die Stapelfolge ABAB, so wählt man normalerweise eine hexagonale Einheitszelle, wie in Abb. 2.30 links dargestellt. Diese Struktur wird als hexagonal dichteste Kugelpackung bezeichnet oder kurz

als hcp (=hexagonal close packed). Die Stapelrichtung entspricht der *c*-Achse des hexagonalen Kristallsystems.

Für die Beschreibung des Gitters, das durch die Stapelfolge ABCABC erzeugt wird, verwendet man das kubisch flächenzentrierte Gitter, welches in Abb. 2.30 rechts dargestellt ist. Die Stapelrichtung entspricht der Raumdiagonale des Würfels. Dieser Fall wird kurz als fcc (=face centered cubic) bezeichnet. Die Raumfüllung beträgt in beiden Fällen (hcp und fcc) 74%. In einem kubisch innenzentrierten Gitter (bcc = (body centered cubic)) ist die Raumfüllung 68%, in einem einfachen kubischen Gitter 52%, und in einem Diamantgitter 34%.

## 2.2.6 Diamant-Gitter

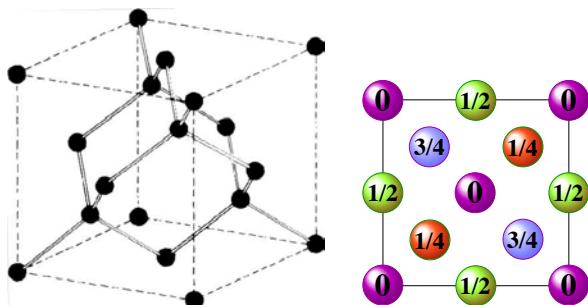


Abbildung 2.31: Struktur von Diamant als 3D Darstellung und Projektion in die *xy*-Ebene mit den *z*-Koordinaten der Atome.

Eine relativ wichtige Struktur ist diejenige von Diamant. Zusätzlich zu einem flächenzentrierten kubischen Gitter enthält Diamant jeweils ein Atom an der Stelle (1/4, 1/4, 1/4) und den entsprechenden äquivalenten Positionen.

Viele Halbleiter, wie z.B. Si oder GaAs kristallisieren in der Diamantstruktur. Bei den binären Halbleitern werden die Gitterplätze abwechselnd mit Ga oder As belegt.

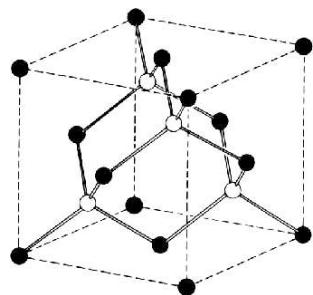


Abbildung 2.32: Struktur von GaAs.

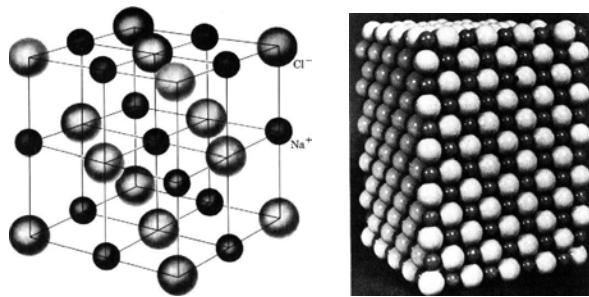


Abbildung 2.33: Struktur von NaCl (links) und CsCl (rechts).

Kristalle, die aus mehr als einer Atomsorte bestehen, enthalten dementsprechend mehrere Atome pro Einheitszelle. Ein relativ einfaches Beispiel ist NaCl (Kochsalz). Da die  $\text{Na}^+$ -Ionen kleiner sind als die  $\text{Cl}^-$ -Ionen ist in diesem Fall ein kubisch flächenzentriertes Gitter energetisch am günstigsten. Dies bedeutet, dass in einem Untergitter, welches nur die  $\text{Cl}^-$ , resp.  $\text{Na}$ -Ionen enthält, jeweils Ecken und Flächenmittelpunkte eines Kubus besetzt sind. Man kann das Gitter aber auch als primitiv kubisches Gitter (mit der halben Gitterkonstante, d.h. 1/8 Volumen der Einheitszelle) beschreiben, bei dem die Gitterplätze alternierend mit  $\text{Cl}$ , resp.  $\text{Na}$  besetzt sind.

## 2.2.7 Quasikristalle

Wie bereits erwähnt, sind fünfzählige Rotationsachsen in einem System mit Translationssymmetrie nicht möglich. Auch in zwei Dimensionen ist es nicht möglich, die Ebene mit Einheitszellen mit fünfzähliger Symmetrieabzudecken. Man hat deshalb lange Zeit geglaubt, dass solche Kristalle nicht

existieren würden. Erst 1984 wurden erstmals in Beugungsexperimenten 10-zählige Symmetriearchen gefunden, und etwas später konnte man diese Symmetrie auch makroskopisch nachweisen.

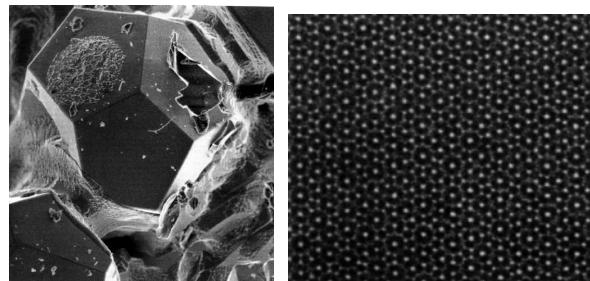


Abbildung 2.34: Morphologie eines Quasikristalls (links) und zugehöriges Beugungsmuster (rechts).

Mit Hilfe der Elektronenmikroskopie findet man die fünfzählige Symmetrie sowohl in der Morphologie der Kristalle wie auch in der atomaren Struktur. Die gleiche Symmetrie findet man auch in hochauflösenden Mikroskopie Bildern, welche direkt die atomare Struktur darstellen. Da diese Materialien zwar einen hohen Ordnungsgrad, aber keine Translationssymmetrie aufweisen, werden sie als Quasikristalle bezeichnet. Die Details dieser Strukturen sind noch nicht in allen Fällen vollständig verstanden. Sie basieren jedoch auf räumlich nichtperiodischen Strukturen.

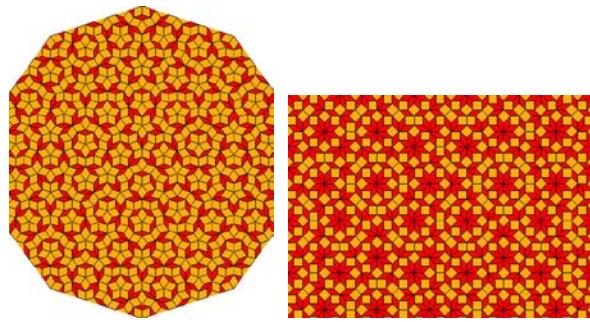


Abbildung 2.35: Zwei Beispiele, wie eine Ebene mit einem nichtperiodischen Muster abgedeckt werden kann.

In zwei Dimensionen können Kombinationen von 2 Elementen den Raum vollständig abdecken, ohne dass sie Translationssymmetrie aufweisen. Bekannt

dafür sind vor allem die Elemente von Penrose.

## 2.3 Strukturbestimmung

Die atomare Struktur eines Körpers kann viele seiner Eigenschaften erklären und ist deshalb immer von großem Interesse. Um diese Struktur zu bestimmen benötigt man ein Werkzeug, welches in atomaren Größen arbeiten kann. In erster Linie benutzt man dafür elektromagnetische Wellen mit kurzer Wellenlänge, d.h. Röntgenstrahlen. Auch Materiewellen sind mit Erfolg eingesetzt worden, in erster Linie Elektronen oder Neutronenstrahlen, aber neuerdings auch Atomstrahlen.

### 2.3.1 Feld-Ionen Mikroskopie

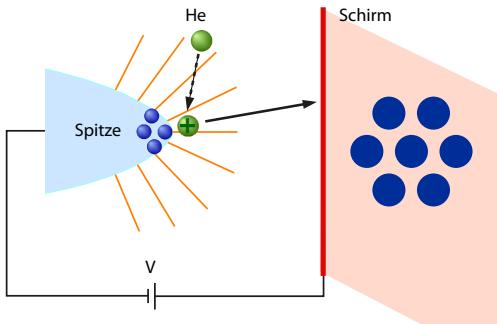


Abbildung 2.36: Prinzip der Feldionenmikroskopie.

Die erste Methode, welche Atome direkt sichtbar machte, war die Feld-Ionen Mikroskopie. Es handelt sich dabei um ein relativ einfaches Gerät: im Wesentlichen benötigt man eine sehr scharfe Spitz, an die man eine positive elektrische Spannung anlegt. Dadurch erhält man an der Spitz ein sehr hohes elektrisches Feld. Ausserhalb der Spitz befindet sich mit niedrigem Druck ein Gas, typischerweise Helium. Wenn ein Heliumatom in die Nähe der Spitz gelangt, wird es durch dieses enorme elektrische Feld ionisiert, das heisst diese Metallspitze zieht eines der Elektronen des Heliumatoms weg. Dadurch wird das Heliumatom zu einem positiv geladenen Heliumion und wird nun durch das starke elektrische Feld sehr rasch von der Spitz weg beschleunigt. Nach einer Distanz von etwa 10 cm trifft

es auf einen Schirm, wo es sichtbar gemacht wird. Da sich die Atome auf dem direktesten Weg von der Spitz entfernen, entsteht dadurch auf dem Schirm ein Bild der Spitz. Die Vergrößerung kommt durch das Verhältnis des Radius der Spitz zur Distanz vom Schirm zustande und benötigt keine weiteren abbildenden Elemente. Man erhält also auf diese Weise auf dem Schirm ein Bild dieser Spitz mit sehr hoher Auflösung. Allerdings ist das Bild ziemlich stark verzerrt.

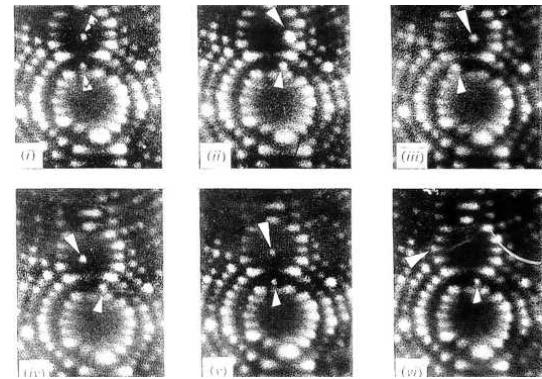


Abbildung 2.37: Atome, die sich auf einer Metallspitze bewegen. Das obere ist ein Rhenium-, das untere ein Wolfram-Atom.

Diese Art von Mikroskopie ist inzwischen mehr als 40 Jahre alt, sorgt aber immer noch für spektakuläre Bilder, wie z.B. die Serie von Bildern in Abb. 2.37, welche zeigen, dass man damit nicht nur atomare Auflösung erhält, also einzelne Atome sehen kann, sondern auch deren Bewegung über die Oberfläche beobachten kann. In Abb. 2.37 ist die Oberfläche einer Wolframspitze dargestellt, auf der sich zwei einzelne Atome bewegen, welche durch die dreieckigen Pfeile markiert sind. Beim unteren handelt es sich um ein Wolfram-Atom, beim oberen um ein Rhenium-Atom. (Aus T.T. Tsong, Atomprobe field ion microscopy, Cambridge University Press, Cambridge (1990).)

### 2.3.2 Elektronenmikroskopie

Um ein weniger verzerrtes Bild einer beliebigen atomaren Struktur zu erhalten, benötigt man eine Ab-

bildungsoptik, die unabhängig vom abzubildenden Objekt ist. Die Wellenlänge des abbildenden Feldes muss dazu kleiner sein als die abzubildenden Strukturen. Verwendet man elektromagnetische Wellen (d.h. Röntgenstrahlen), sind abbildende Linsen praktisch nicht herstellbar.

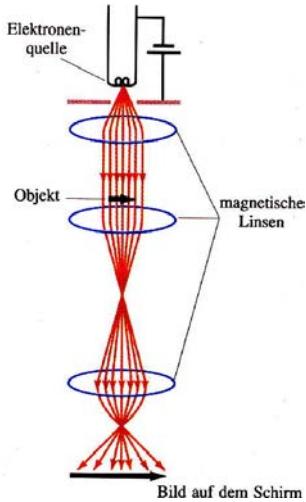


Abbildung 2.38: Funktionsprinzip eines Elektronenmikroskops.

Verwendet man jedoch Elektronen für die Abbildung, so können Linsen mit elektromagnetischen Feldern erzeugt werden.

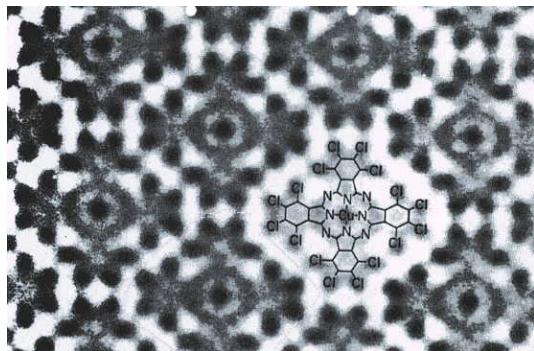


Abbildung 2.39: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Molekülkristalls.

Hochgezüchtete Systeme sind in der Lage, Atome direkt abzubilden. Dafür muss allerdings eine Vergrößerung um mindestens 7 Größenordnungen erreicht werden. Aufgrund der damit verbundenen technischen Schwierigkeiten ist dies erst seit wenigen Jahren möglich und stellt immer noch kein Routineverfahren dar.

### 2.3.3 Rastersonden Mikroskopie

Die Methode, mit der man die strukturelle Information erhält, hängt stark davon ab, welches dieser Werkzeuge man verwendet. Im Falle der Rastersonden Mikroskopie ist die Methode sehr direkt: man tastet den Gegenstand mit der Probe ab und zeichnet die Position der Probe auf, um so direkt ein Bild der Oberfläche zu erhalten.

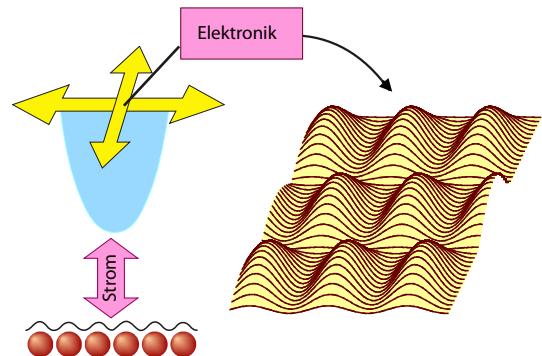


Abbildung 2.40: Funktionsprinzip der Raster-Tunnelmikroskopie.

Diese Methode wurde 1982 von Binnig und Rohrer am IBM Forschungslaboratorium in Rüschlikon entwickelt. Dabei wurde eine feine Spitzt über eine Oberfläche geführt, wobei der Abstand zwischen der Spitzt und der Oberfläche konstant gehalten wurde. Indem man die Position der Spitzt aufzeichnete, konnte man ein Bild der Oberfläche erhalten. Man tastet also die Oberfläche mit einer Spitzt ab, benutzt also eine Art verfeinerten Tastsinn, um die Oberfläche sichtbar zu machen.

Insbesondere hat man auch gelernt, mit dem Mikroskop Atome zu verschieben, nicht nur zu beobachten. Abb. 2.41 zeigt als Beispiel einen Ring aus 48 Eisenatomen, welche mit einer Rastertunnelspitze auf der Oberfläche eingesammelt und an einen Ort gebracht wurden. Anschliessend wurde das gleiche Mikroskop dafür verwendet, sie abzubilden.

Die Raster-Sonden Mikroskope verwendeten die exponentielle Abhängigkeit des sog. Tunnelstroms, al-

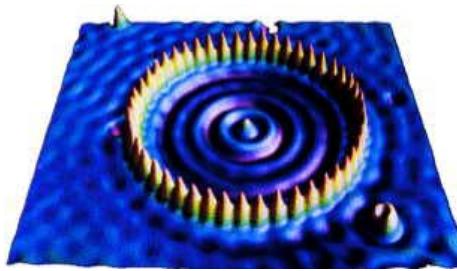


Abbildung 2.41: STM Bild eines Kreises aus 48 Eisenatomen.

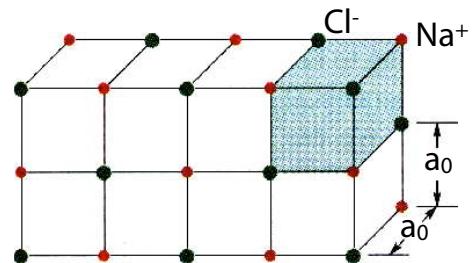


Abbildung 2.42: Struktur von NaCl.

so eines elektrischen Stroms durch ein nichtleitendes Medium wie das Vakuum, um ein Bild zu erhalten. Diese Technik wird deshalb als Tunnelmikroskopie (STM = scanning tunneling microscopy) bezeichnet. Die Notwendigkeit für einen elektrischen Strom beschränkt diese Technik auf leitende Oberflächen. Später kamen andere Arten von Sonden dazu, wie die Raster-Kraftmikroskopie (AFM = atomic force microscopy) die magnetische Wechselwirkung (MFM = magnetic force microscopy) oder die optische Nahfeld Mirkroskopie (SNOM = scanning near field optical microscopy). Alle diese Techniken sind hervorragend für die Untersuchung von bestimmten Oberflächen geeignet, jedoch nicht für die Untersuchung von Volumenkristallen.

### 2.3.4 Röntgenbeugung

Vor der Entwicklung der direkten Methoden war die einzige Möglichkeit, mit atomarer Auflösung Informationen über Kristallstrukturen zu erhalten, die Verwendung von Beugungsmethoden, also die Streuung einer Welle an einer periodischen Struktur. Voraussetzung dafür ist, dass die Wellenlänge der verwendeten Strahlung von der gleichen Größenordnung ist wie die Abstände zwischen den Atomen, also weniger als 1 nm.

Die Beugung von Wellen an periodischen Strukturen wurde u.a. von Bragg erklärt. Seine Erklärung ist sehr anschaulich und liefert das richtige Resultat. Man betrachtet dabei eine Reihe von parallelen Ebenen. Im Kristall sind dies natürlich keine wirklichen Ebenen, sondern Netzebenen, also zweidimensionale Anordnungen von Atomen.

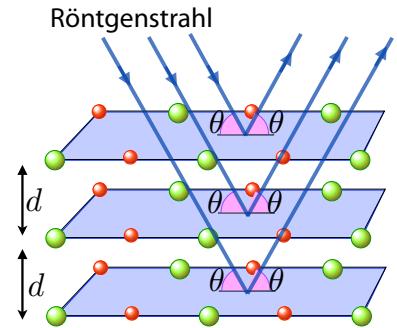


Abbildung 2.43: Interferenz von Teilstrahlen und benachbarten Netzebenen.

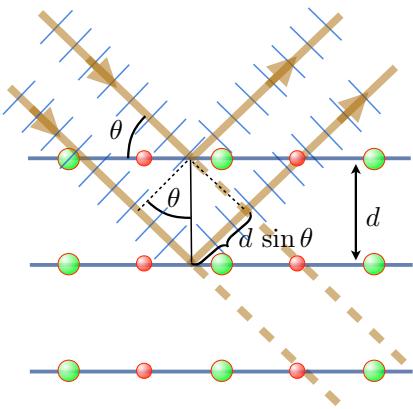
Jede dieser Ebenen reflektiert einen Teil der einfallsenden Welle. Wie groß dieser Anteil ist, hängt von der Welle selber ab, sowie von der Netzebene: wie dicht sind die Atome gepackt, was für eine Art von Atomen sind es etc. Typische Werte für die Reflektivität einer einzelnen Ebene liegen bei  $10^{-5} \dots 10^{-3}$ .

Für die Herleitung der Bragg-Bedingung bezeichnen wir den Abstand zwischen diesen Ebenen als  $d$ . Falls der Brechungsindex dieser Ebenen von demjenigen des übrigen Materials abweicht, wird an diesen Ebenen jeweils ein Teil der Welle reflektiert. Da es sich um eine Welle handelt, tritt beim Beobachter Interferenz ein, d.h. die gesamte reflektierte Welle ergibt sich durch lineare Superposition der einzelnen Wellen.

Damit positive Interferenz entsteht, muss der Laufzeitunterschied zwischen den einzelnen Teilwellen ein Vielfaches der Wellenlänge sein, d.h.

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (2.2)$$

Der Winkel  $\theta$  ist hier der Winkel zwischen der Einfallrichtung des Röntgenstrahls und der Netzebe-



Für nichtrelativistische Elektronen der Energie  $\mathcal{E}$  erhält man den Impuls als

$$p = \sqrt{2m\mathcal{E}}$$

und daraus die Wellenlänge als

$$\lambda = \frac{1.2}{\sqrt{\mathcal{E}}} (\text{eV nm})$$

oder rund 150 eV für eine Wellenlänge von 0.1 nm.

Abbildung 2.44: Berechnung der Bedingung für konstruktive Interferenz.

ne und damit die Hälfte des Ablenkwinkels für den Röntgenstrahl.

Dies ist die sogenannte Bragg-Bedingung: Beugungsreflexe können nur dann auftreten, wenn der Einfallswinkel des Röntgenstrahls auf die Netzebene durch das obige Verhältnis zwischen Netzebenenabstand und Wellenlänge gegeben ist. Die Bedingungen kann offenbar nur dann erfüllt werden, wenn die Wellenlänge  $\lambda$  kleiner ist als der doppelte Abstand,  $\lambda \leq 2d$ . Um gut aufgelöste Beugungsbilder zu erhalten, benötigt man Wellen, deren Wellenlänge vergleichbar ist mit dem Abstand der untersuchten Netzebenen, also im Bereich von  $\approx 1 \text{ \AA} \dots 1 \text{ nm}$ .

Wie diese Herleitung zeigt, erzeugt jede Schar von Netzebenen einen Beugungsreflex. Ein Beugungsmuster enthält deshalb viele Reflexe, welche jeweils einer Netzebene zugeordnet werden können. Die Bragg-Bedingung bestimmt jedoch nur die möglichen Reflexionsrichtungen, sie sagt nichts über die Intensität des Beugungsmaximums.

### 2.3.5 Beugung von Materiewellen

Anstelle von Röntgenstrahlen kann man auch Materiewellen für Beugungsuntersuchungen verwenden. Gemäß de Broglie beträgt die Wellenlänge eines Teilchens mit Impuls  $p$

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{oder} \quad k = \frac{p}{\hbar}.$$

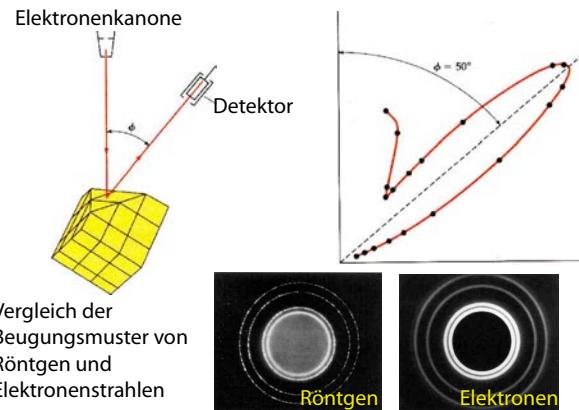


Abbildung 2.45: Elektronenbeugung.

Elektronenstrahlen ergeben deshalb sehr ähnliche Beugungsmuster wie Röntgenstrahlen. Die Eindringtiefe von Elektronen dieser Energie ist recht klein (15 nm), sodass sich Elektronenbeugung in erster Linie für die Untersuchung von Oberflächen eignet.

Ebenfalls recht häufig verwendet werden Neutronen. Da diese rund 1836 mal schwerer sind als Elektronen haben sie eine sehr viel kürzere Wellenlänge, resp. eine sehr viel niedrigere Energie bei der gleichen Wellenlänge: 0.1 nm wird erreicht bei einer Energie von 80 meV.

Sowohl Neutronen wie auch Elektronen zeigen eine andere Abhängigkeit zwischen Energie und Wellenlänge als Photonen. Wie in Abb. 2.46 gezeigt ist die Wellenlänge bei massiven Teilchen  $\propto \mathcal{E}^{-1/2}$ , bei Photonen  $\propto \mathcal{E}^{-1}$ . Für den relevanten Wellenlängen-

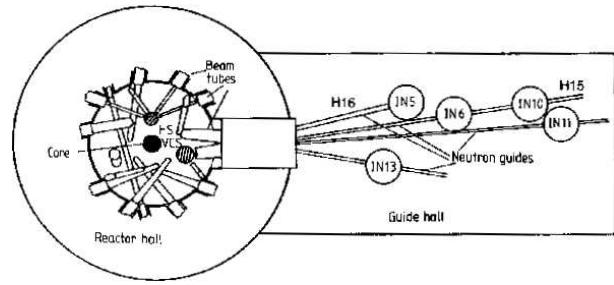
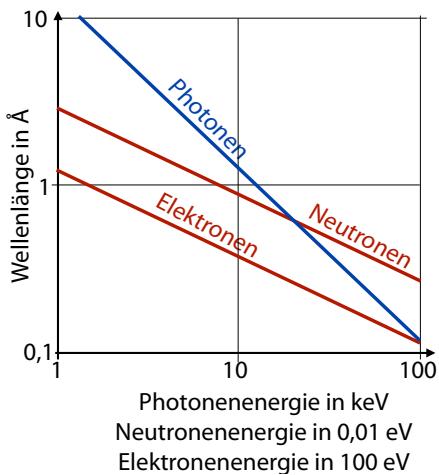


Abbildung 2.47: Erzeugung von Neutronen im Forschungsreaktor (ILL Grenoble).

einen Beschleuniger (wie in der geplanten Neutronenquelle ESS).

Abbildung 2.46: Wellenlänge als Funktion der Energie für Elektronen, Neutronen und Photonen.

bereich kann man sie ausdrücken als

$$\begin{aligned}\lambda_R(\text{\AA}) &= \frac{12.4}{E(\text{keV})} \\ \lambda_e(\text{\AA}) &= \frac{12}{\sqrt{E(\text{eV})}} \\ \lambda_N(\text{\AA}) &= \frac{0.28}{\sqrt{E(\text{eV})}}.\end{aligned}\quad (2.3)$$

### 2.3.6 Neutronenbeugung

Der wesentliche Unterschied zwischen Elektronen (oder Röntgenstrahlen) und Neutronen liegt in der Art ihrer Wechselwirkung: Neutronen wechselwirken in erster Linie mit den Atomkernen, nicht mit den Elektronen, und die Stärke der Wechselwirkung hängt nicht von der Ladung ab. Sie kann deshalb für Kerne mit ähnlicher Ordnungszahl oder für Isotope des gleichen Elementes stark variieren. Neutronen sind attraktive Sonden für die Messung an leichten Kernen, welche mit Röntgenstrahlen fast unsichtbar sind. Die Eindringtiefe kann sehr stark variieren, von wenigen um bis zu mehreren Zentimetern.

Neutronen können allerdings nicht im Labormassstab genutzt werden: Man benötigt als Quelle einen Reaktor (wie hier am ILL in Grenoble) oder

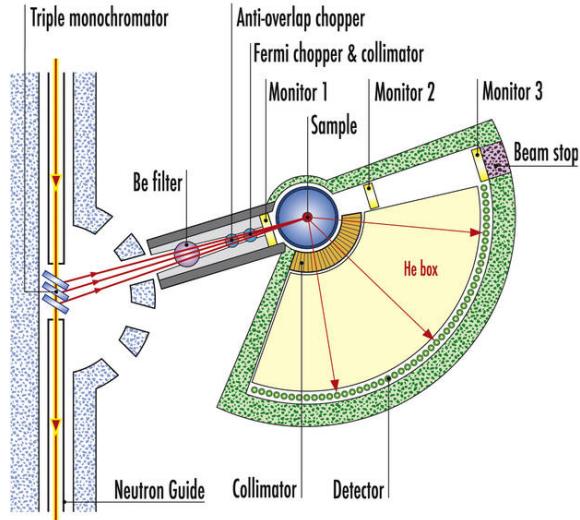


Abbildung 2.48: Neutronen-Flugzeitspektrometer IN6 am ILL Grenoble.

Auch die eigentlichen Spektrometer sind sehr aufwändige Großgeräte, welche nur an wenigen Forschungszentren zur Verfügung stehen, wie z.B. am Institut Laue-Langevin (ILL) in Grenoble. Neben den Reaktoren gibt es als Neutronenquellen Spallationsquellen: Hier werden relativistische Protonen auf ein Target geschossen, aus dem dadurch Neutronen austreten.

Bezüglich der reinen Strukturaufklärung unterscheiden sich Neutronen von Röntgenstrahlung vor allem durch den Streuquerschnitt: sie bilden nicht die Elektronendichte ab, sondern die Position der Kerne.

Deshalb sind sie z.B. nützlich für die Messung der Position von Wasserstoffatomen, welche wegen ihrer geringen Anzahl Elektronen in Röntgenmessungen schlecht sichtbar sind. Außerdem können sie zur Messung von Kernbewegungen, magnetischer Ordnung und Isotopenverteilung eingesetzt werden.

## 2.4 Das reziproke Gitter

Die Bragg-Bedingung (2.2) liefert zwar eine Bedingung für das Auftreten von Röntgenreflexen, aber es ist zum einen keine hinreichende Bedingung, zum zweiten liefert sie keine Intensitäten. Wie groß die Intensität der gestreuten Welle ist, hängt davon ab, wie stark die einzelnen Ebenen reflektieren. Im Falle der Röntgenstrahlung ist die Beugungseffizienz im Wesentlichen proportional zur Elektronendichte. Für die Berechnung der Streuintensität müssen wir deshalb die räumliche Abhängigkeit der Elektronendichte betrachten.

### 2.4.1 Periodizität der Elektronendichte

Aufgrund der Periodizität des Kristalls muss die Elektronendichte  $n(\vec{r})$  ebenfalls periodisch sein,

$$n(\vec{r} + \vec{T}) = n(\vec{r}),$$

wobei  $\vec{T}$  einen Translationsvektor

$$\vec{T} = u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3$$

darstellt.

Daraus folgt, dass man die Elektronendichte als Fourier-Reihe schreiben kann. In einer Dimension wird sie dann

$$n(x) = n_0 + \sum_{p>0} C_p \cos \frac{2\pi p x}{a} + S_p \sin \frac{2\pi p x}{a}$$

oder in komplexer Schreibweise

$$n(x) = \sum_{p=-\infty}^{\infty} n_p e^{i 2\pi p x / a}.$$

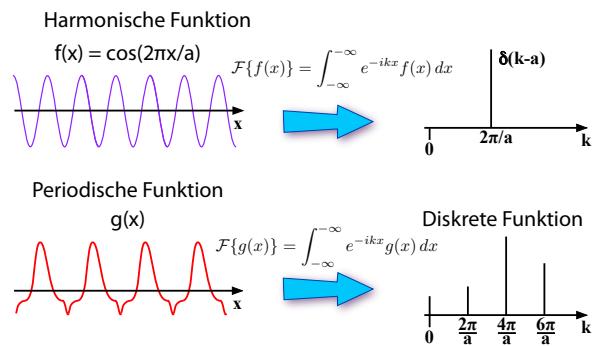


Abbildung 2.49: Fourier-Zerlegung einer eindimensionalen Funktion.

Damit die Elektronendichte reell wird, muss gelten  $n_{-p}^* = n_p$ . Geht man nun zu drei Dimensionen, so erhält man

$$n(\vec{r}) = \sum_{pqs} n_{pqs} e^{i 2\pi p x / a} e^{i 2\pi q y / b} e^{i 2\pi s z / c},$$

wobei  $p, q$  und  $s$  über alle (positiven und negativen) ganzen Zahlen laufen. Dies kann auch in Vektorschreibweise geschrieben werden

$$n(\vec{r}) = \sum_G n_{\vec{G}} e^{i \vec{G} \cdot \vec{r}},$$

Der Vektor

$$\vec{G} = \left( \frac{2\pi p}{a}, \frac{2\pi q}{b}, \frac{2\pi s}{c} \right)$$

wird definiert durch drei diskrete Zahlen  $p, q, s$ . Er stellt also einen Punkt in einem Gitter dar, ähnlich wie die Translationsvektoren  $\vec{T}$ . Dieses Gitter befindet sich allerdings nicht im gewöhnlichen dreidimensionalen Raum, sondern hat offenbar die Dimension einer inversen Länge. Es wird üblicherweise als reziprokes Gitter bezeichnet.

### 2.4.2 Definition des reziproken Gitters

Eine mögliche Definition des reziproken Gitters ist die folgende:

Das reziproke Gitter besteht aus denjenigen Wellenvektoren  $\vec{k}$ , die eine Funktion  $e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}}$  definieren, welche im direkten Raum die Periodizität des direkten Gitters aufweist.

Alternativ können wir das reziproke Gitter konstruktiv definieren, indem wir zunächst seine Basisvektoren definieren:

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{V} \\ \vec{b}_2 &= 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{V} \\ \vec{b}_3 &= 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{V}.\end{aligned}$$

Aufgrund dieser Konstruktion steht  $\vec{b}_1$  senkrecht auf  $\vec{a}_2$  und  $\vec{a}_3$  und entsprechendes gilt für die anderen Vektoren. Skalarprodukte zwischen Basisvektoren des direkten und reziproken Gitters werden somit

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}.$$

Diese Konstruktion kann auch in Matrixform geschrieben werden. Wir definieren die Matrix

$$A = (\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3) = \begin{pmatrix} a_{1x} & a_{2x} & a_{3x} \\ a_{1y} & a_{2y} & a_{3y} \\ a_{1z} & a_{2z} & a_{3z} \end{pmatrix}$$

der primitiven Gittervektoren.

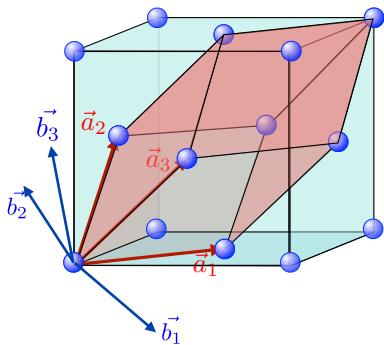


Abbildung 2.50: Primitive EZ im fcc-Gitter mit den Basisvektoren des reziproken Gitters.

Für die primitive Einheitszelle des kubisch flächenzentrierten Gitters (siehe Abb. 2.50), z.B., erhalten wir

$$A = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix},$$

wobei  $a$  wie üblich die Kantenlänge des Würfels darstellt. Entsprechend können wir eine Matrix  $B$  für die Basisvektoren des reziproken Gitters definieren. Aus der Orthogonalitätsbeziehung folgt  $A^\dagger B = 2\pi$  oder

$$B = 2\pi (A^\dagger)^{-1}.$$

Damit ist es möglich, die Bestimmung des reziproken Gitters auf eine Matrixinversion zurückzuführen. Im obigen Fall erhalten wir

$$B = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \end{pmatrix}.$$

### 2.4.3 Gitterelemente

Das gesamte Gitter erhält man wiederum durch Linearkombination der Basisvektoren

$$\vec{G} = v_1 \vec{b}_1 + v_2 \vec{b}_2 + v_3 \vec{b}_3$$

mit ganzzahligen  $v_i$ .  $\vec{G}$  wird als Punkt oder Vektor des reziproken Gitters bezeichnet. Die Dimension dieser Vektoren beträgt  $m^{-1}$ , wie man leicht aus der Definition der Basisvektoren ersieht. Falls die Vektoren  $\vec{a}_i$  die Basisvektoren des primitiven Gitters sind, so sind auch die Vektoren  $\vec{b}_i$  die Basisvektoren des primitiven reziproken Gitters.

Die Punkte des reziproken Gitters sind Fourierkomponenten des Kristalls und damit in erster Linie mathematische Hilfsmittel. Um sie doch etwas zu veranschaulichen, kann man sich aber vorstellen, dass sie ein Objekt des direkten Raumes beschreiben, welches eine bestimmte Periodizität besitzt. Ein Gitterpunkt, der im zweidimensionalen reziproken Raum die Koordinaten  $(r, s)$  besitzt, entspricht der Komponente

$$\sin \frac{2\pi r x}{a} \sin \frac{2\pi s y}{b}.$$

Abb. 2.51 zeigt zwei Beispiele. Ein Vektor des reziproken Gitters entspricht damit immer einer entsprechenden Periodizität im direkten Raum. Damit enthält die Wellenfunktion des Kristalls eine Komponente  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ . Aufgrund der Beziehung von de Broglie

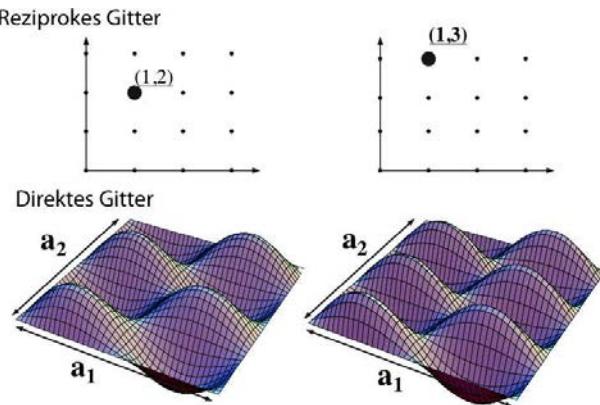


Abbildung 2.51: Punkte im reziproken Gitter und ihre Fouriertransformierten.

kann dies auch so interpretiert werden, dass ein Impuls in Richtung  $\vec{k}$  vorhanden ist. Mit anderen Worten: das reziproke Gitter ist eine Zerlegung des Festkörperimpulses.

Aus der Konstruktion der Basisvektoren, resp. der Orthogonalitätsbeziehung  $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$  folgt für beliebige Vektoren  $\vec{T}$  des direkten Gitters und  $\vec{G}$  des reziproken Gitters

$$\begin{aligned}\vec{T} \cdot \vec{G} &= (u_1 v_1 + u_2 v_2 + u_3 v_3) 2\pi \\ &= (\text{ganze Zahl}) 2\pi\end{aligned}$$

oder

$$e^{i\vec{T} \cdot \vec{G}} = 1. \quad (2.4)$$

Dies entspricht der ersten Definition des reziproken Gitters in 2.4.2.

#### 2.4.4 Reziproke Gittervektoren und Ebenenscharen

Eine wichtige Beziehung besteht auch zu den Netzebenen des direkten Gitters: Ist eine Ebene durch die Miller Indizes  $hkl$  gegeben, so steht der Vektor

$$\vec{G} = \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3;$$

des reziproken Gitters senkrecht auf dieser Ebene. Beweis: wir zeigen, dass dieser Vektor senkrecht auf

zwei linear unabhängigen Vektoren  $\vec{v}_1$  und  $\vec{v}_2$  des direkten Gitters steht, welche die Ebene  $(hkl)$  aufspannen. Wir wählen

$$\vec{v}_1 = \frac{1}{h}\vec{a}_1 - \frac{1}{k}\vec{a}_2, \quad \vec{v}_2 = \frac{1}{k}\vec{a}_2 - \frac{1}{l}\vec{a}_3.$$

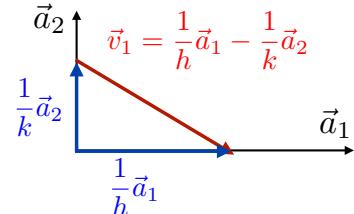


Abbildung 2.52: Definition von  $\vec{v}_1$ .

Wie in Abb. 2.52 gezeigt, liegt der Vektor  $\vec{v}_1$  in der Schnittgeraden von  $(hkl)$  und der Ebene, die von  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  aufgespannt wird. Entsprechend liegt  $\vec{v}_2$  in der Schnittgeraden von  $(hkl)$  und  $(\vec{a}_2, \vec{a}_3)$ , und gemeinsam spannen die beiden Vektoren die Netzebene auf. Das Skalarprodukt mit dem reziproken Gittervektor  $\vec{G}$  ist

$$\vec{G} \cdot \vec{v}_1 = (h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3) \cdot \left( \frac{1}{h}\vec{a}_1 - \frac{1}{k}\vec{a}_2 \right).$$

Die Orthogonalitätsrelation zwischen den Basisvektoren des direkten und reziproken Raums ergibt

$$\vec{G} \cdot \vec{v}_1 = \vec{G} \cdot \vec{v}_2 = 2\pi(1 - 1) = 0.$$

Der kürzeste Vektor  $\vec{G}$  des reziproken Gitters, der senkrecht auf den Netzebenen steht, hat die Länge

$$|\vec{G}| = \frac{2\pi}{d},$$

wobei  $d$  den Abstand zwischen benachbarten Netzebenen darstellt. Diese Beziehung folgt aus der Tatsache, dass die Funktion  $e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$  im direkten Raum eine Periode von  $2\pi/|\vec{G}|$  hat, welche dem Abstand zwischen Netzebenen entsprechen muss.

Für den Spezialfall eines rechteckigen Gitters in 2 Dimensionen berechnen wir den Abstand  $d_2$  zwischen aufeinander folgenden Netzebenen gemäß Abb. 2.53

$$\frac{d_2}{\frac{a_1}{h}} = \frac{\frac{a_2}{k}}{\sqrt{\frac{a_1^2}{h^2} + \frac{a_2^2}{k^2}}}.$$

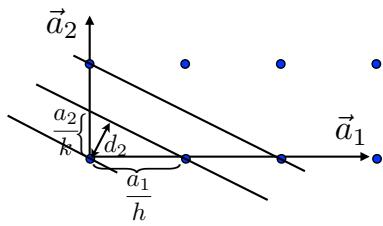


Abbildung 2.53: Abstand der Netzebenen.

Daraus erhalten wir den Abstand

$$d_2 = \frac{a_1 a_2}{\sqrt{a_1^2 k^2 + a_2^2 h^2}} = \frac{1}{\sqrt{\frac{k^2}{a_2^2} + \frac{h^2}{a_1^2}}} = \frac{2\pi}{|G|}$$

in zwei Dimensionen.

## 2.4.5 Brillouin-Zonen

Im reziproken Gitter kann man genau so wie im direkten Gitter Einheitszellen definieren. Eine besonders wichtige Rolle spielt die Wigner-Seitz Zelle des reziproken Raums. Sie wird als die erste Brillouin-Zone bezeichnet.

Wir berechnen als Beispiel das reziproke Gitter des primitiv kubischen Gitters. Die Basisvektoren des direkten Gitters sind in diesem Fall die Vektoren  $\vec{a}_x$ ,  $\vec{a}_y$  und  $\vec{a}_z$ . Die Basisvektoren des reziproken Gitters sind im Fall des kubischen Gitters in die gleiche Richtung orientiert und ihre Länge beträgt  $2\pi/a$ . Das Volumen der ersten BrillouinZone beträgt damit  $(2\pi/a)^3$ . Da bei der üblichen Wigner-Seitz Konstruktion der ersten Brillouin-Zone der Gitterpunkt im Zentrum liegt, reicht die Zone von  $-b/2$  bis  $+b/2$ , d.h. von  $-\pi/a$  bis  $+\pi/a$ . Die Form ist, wie beim direkten Raum, die eines Würfels.

nicht an den Netzebenen, sondern an den Elektronen des Materials, d.h. an einer kontinuierlichen Verteilung. Außerdem liefert die Bragg-Bedingung für die Netzebenen keine Amplituden für die Beugungsreflexe.

Den physikalischen Prozess der Röntgenstreuung an den Elektronen kann man sich am besten so vorstellen, dass die einfallende Welle in der Elektronendichtheverteilung eine erzwungene Schwingung erzeugt, welche ihrerseits eine Welle abstrahlt. Die Phase dieser gestreuten Welle ist starr an die der einlaufenden Welle gekoppelt. Wir nehmen im Folgenden an, dass die gestreute Welle selber nicht mehr gestreut wird. Dies wird als erste Born'sche Näherung bezeichnet und ist für die Streuung von Röntgenlicht in Kristallen fast immer eine gute Näherung. Mehrfachstreuung kann nur in wenigen Fällen überhaupt beobachtet werden. Der Grund dafür ist der geringe Streuquerschnitt für die Streuung von Photonen an Elektronen: er ist von der Größenordnung  $r_e^2 \approx 10^{-29} \text{ m}^2$ , wobei

$$r_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{m_e c^2} \approx 2,818 \cdot 10^{-15} \text{ m}$$

den klassischen Elektronenradius darstellt.

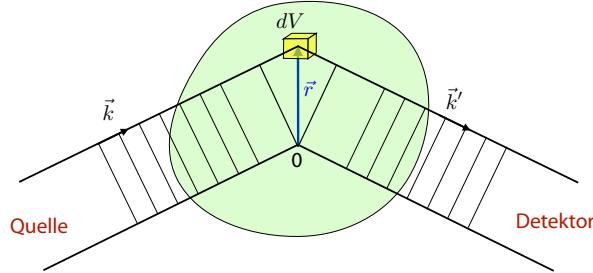


Abbildung 2.54: Streuungsbeitrag des Volumenelements  $dV$ .

## 2.5 Beugung

### 2.5.1 Streuung an kontinuierliche Medien

Wir hatten im Kapitel 2.3.4 die Bragg-Bedingung für das Auftreten eines Beugungsreflexes durch Reflexion an Netzebenen diskutiert. Diese Netzebenen sind nützliche mathematische Hilfsmittel, aber in Wirklichkeit erfolgt die Streuung der Röntgenstrahlung

Wir gehen aus von einem einfallenden Röntgenstrahl, der durch den Wellenvektor  $\vec{k}$  beschrieben wird, und bestimmen die Intensität eines Strahls, der in Richtung  $\vec{k}'$  gestreut wird. Dazu berechnen wir den Beitrag jedes Volumenelementes des Kristalls. Ein Element  $dV$  an der Stelle  $\vec{r}$  erzeugt einen Beitrag, der proportional ist zur Elektronendichte  $n(\vec{r})$  an diesem Ort. Wir gehen davon aus, dass die einlaufende Welle als ebene Welle beschrieben werden

kann und dass der Detektor so weit vom Kristall entfernt ist, dass die gestreute Welle (welche einer Kugelwelle um  $dV$  entspricht) in guter Näherung beim Detektor ebenfalls als ebene Welle beschrieben werden kann.

Gegenüber einer Referenz-Phasenfläche durch den Ursprung  $O$  des Koordinatensystems erhält die einfallende Welle bis zum Volumenelement  $dV$  eine Phasenverzögerung um  $\vec{k} \cdot \vec{r}$ . Die gestreute Welle erhält auf dem Weg zum Detektor ebenfalls eine Phasenverzögerung, um  $-\vec{k}' \cdot \vec{r}$ . Somit ergibt sich insgesamt für den Beitrag des Volumenelements bei  $\vec{r}$  eine Phasenverschiebung um den Betrag

$$\varphi(\vec{r}) = \vec{k} \cdot \vec{r} - \vec{k}' \cdot \vec{r} = (\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r} = \Delta\vec{k} \cdot \vec{r},$$

mit  $\Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}'$  als Änderung des Impulses beim Streuprozess. Bei elastischer Streuung sind die Beiträge der beiden Vektoren gleich,  $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$ .

## 2.5.2 Bragg-Bedingung

Die gesamte Amplitude am Detektor erhalten wir durch Integration über das Volumen des Kristalls, wobei die einzelnen Beiträge mit der entsprechenden Elektronendichte gewichtet werden:

$$F = \int dV n(\vec{r}) e^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}}. \quad (2.5)$$

Das Integral entspricht einer Fouriertransformation. Damit ist die Streuamplitude proportional zur Fourier-Amplitude der Elektronendichte  $n(\vec{r})$  bei der räumlichen Frequenz  $\Delta\vec{k}$ . Da die Elektronendichte periodisch ist, können wir sie als Fourier-Reihe schreiben:

$$n(\vec{r}) = \sum_G n_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}.$$

Damit erhalten wir für die gestreute Amplitude

$$F = \int dV \sum_G n_{\vec{G}} e^{i(\vec{G} - \Delta\vec{k}) \cdot \vec{r}}. \quad (2.6)$$

Das Integral kann nur dann von Null verschieden sein, wenn

$$\vec{G} = \Delta\vec{k},$$

d.h. wenn  $\Delta\vec{k}$  ein Vektor des reziproken Gitters ist. Somit findet man nur dann einen Beugungsreflex, wenn der Streuvektor einem Vektor des reziproken Gitters entspricht. Dies ist einer der wesentlichsten Gründe dafür, dass wir in erster Linie kristalline Materialien untersuchen.

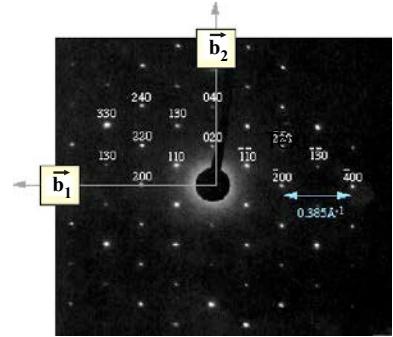


Abbildung 2.55: Beugungsreflexe von Muskovit ( $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$ ).

Die Schärfe dieser Bedingung ist gegeben durch die Größe des Kristalls; die Unschärfe nimmt ab mit der Anzahl der Elementarzellen, welche zur Streuung beitragen.

Diese Bedingung kann quantenmechanisch auch als Impulserhaltung verstanden werden:  $\hbar\vec{k}$  ist der Impuls der einfallenden Welle,  $\hbar\vec{k}'$  der Impuls der gebogenen Welle. Aufgrund der Impulserhaltung kann Beugung nur auftreten, wenn der entsprechende Impulsunterschied vom Material, d.h. vom Gitter zur Verfügung gestellt wird. Diese Möglichkeit ist genau dann gegeben, wenn ein entsprechender Vektor im reziproken Gitter existiert.

## 2.5.3 Ewald-Konstruktion

Mit dieser Bedingung allein könnte für jeden einfallenden Röntgenstrahl eine unendliche Zahl von Beugungsmaxima auftreten. Für die Strukturaufklärung ist jedoch vor allem ein Spezialfall wichtig, nämlich der Fall der elastischen Streuung, d.h. dass die Wellenlänge der gebogenen Welle gleich derjenigen der einfallenden Welle ist,  $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$ . Mit dieser zusätzlichen Bedingung ist die Bedingung für das Auftreten von Beugung nicht mehr automatisch erfüllt.

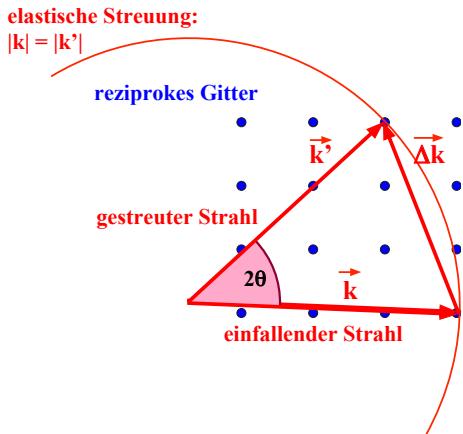


Abbildung 2.56: Ewald-Konstruktion.

Die Bedingung dafür, dass ein Röntgenreflex auftritt, kann mit Hilfe der Ewald-Konstruktion dargestellt werden (siehe Abb. 2.56). Ausgangspunkt sind die Bedingungen

$$|\vec{k}| = |\vec{k}'| , \quad \vec{k} - \vec{k}' = \vec{G}$$

für das Auftreten eines Reflexes. Man stellt dabei den einfallenden Röntgenstrahl durch einen Vektor  $\vec{k}$  dar, wobei seine Spitze auf einem Gitterpunkt des reziproken Raumes liegt. Der reflektierte Strahl wird durch einen Vektor  $\vec{k}'$  dargestellt, dessen Spitze wiederum auf einem Gitterpunkt liegen muss und dessen Ursprung mit demjenigen des einfallenden Strahls zusammenfällt. Der Streuvektor  $\Delta\vec{k} = \vec{G}$  ist dann ein Vektor des reziproken Gitters. Der Winkel  $2\theta$  zwischen den beiden Vektoren entspricht der Bragg-Bedingung.

Die Ewald-Konstruktion zeigt, dass das Auftreten von Beugung nur für wenige spezielle Wellenvektoren auftritt. Man findet diese Vektoren, wenn man einen Kreis mit Radius  $k$  verschiebt, bis er durch zwei Gitterpunkte läuft. Die Konstruktion zeigt auch, dass  $|\vec{k}| \geq |\vec{G}|_{\min}$  sein muss, d.h. der Betrag des einfallenden Wellenvektors muss mindestens gleich der Hälfte des Betrags des kleinsten Gittervektors sein.

## 2.5.4 Beugung an Pulvern

Da ein einfallender Röntgenstrahl i.A. keinen Reflex erzeugt, sind verschiedene Methoden entwickelt

worden, um Röntgenbeugung zu beobachten. Die einfachste Methode ist die Pulver- oder Debye-Scherrer Methode: man bestrahlt ein Pulver.

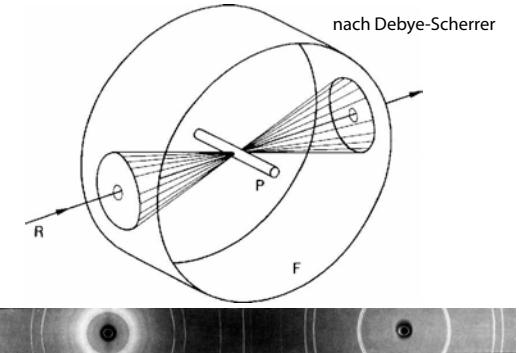


Abbildung 2.57: Beugung an Pulvern (Debye-Scherrer).

Da darin all möglichen Orientierungen vorkommen, sind immer einige Kristallite richtig orientiert, so dass Reflexe auftreten. Aus Symmetriegründen ist die gebeugte Röntgenstrahlung in diesem Fall konsisch, d.h. die Beugung hängt nur vom Winkel gegenüber der Strahlrichtung ab. Wie in Abb. 2.57 gezeigt wird die Probe in das Zentrum eines Zylinders gelegt, und die Innenseite des Zylinders mit einem Film belegt. Auf dem Detektor findet man deshalb konzentrische Ringe. Offensichtlich eignet sich dieses Verfahren nicht für eine vollständige Strukturbestimmung. Es kann aber verwendet werden, um Gitterkonstanten zu bestimmen.

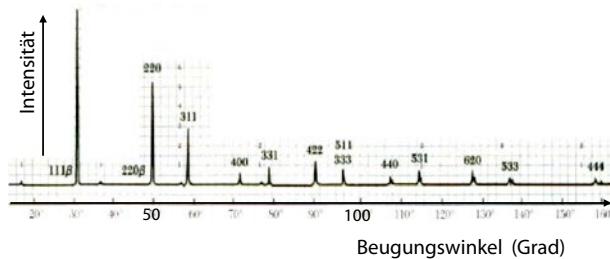


Abbildung 2.58: Beugungsmuster für Si-Pulver.

Abb. 2.58 zeigt das Beugungsmuster, welches von Silizium-Pulver gemessen wurde. Die einzelnen Beugungsmaxima sind mit den zugehörigen Miller-Indizes bezeichnet. Im Bereich  $0^\circ < 2\theta < 180^\circ$  findet man Reflexe zu allen Gittervektoren, welche kür-

zer sind als  $2|k|$ . Während ihre Richtung sich aus dem Pulvermuster nicht bestimmen lässt, erhält man ihre Länge aus der Bedingung

$$|G| = 2k \sin \theta.$$

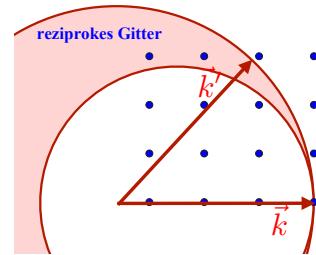


Abbildung 2.60: Ewald-Konstruktion für das Laue-Verfahren.

## 2.5.5 Einkristall-Verfahren

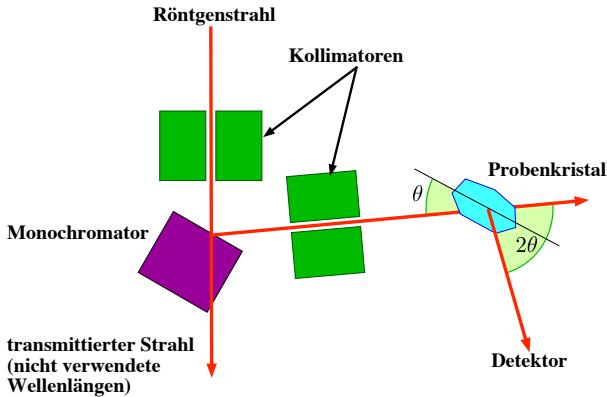


Abbildung 2.59: Drehkristall-Verfahren.

Ein Verfahren, welches vollständige Strukturanalysen von Einkristallen erlaubt, ist das Bragg- oder Drehkristallverfahren. Dabei wird der Kristall gedreht. Da das reziproke Gitter starr an das direkte Gitter gekoppelt ist, wird es dabei mit gedreht. In einem Koordinatensystem, welches an das reziproke Gitter gekoppelt ist, wird damit die Ewald-Kugel gedreht und es treten bei bestimmten Orientierungen Reflexe auf. Dabei werden alle Reflexe gemessen, welche im Lauf der Drehung auftreten.

Für diese Art von Messungen benötigt man monochromatische Röntgenstrahlung. Ist die verwendete Quelle breitbandig, so wird deshalb ein Monochromator benötigt, um die gewünschte Wellenlänge herauszufiltern. Dafür verwendet man normalerweise ebenfalls Bragg-Beugung an einem Kristall.

Eine weitere Möglichkeit für Messungen an Einkristallen ist das sogenannte Laue-Verfahren. Dabei benutzt man kontinuierliche Röntgenstrahlung aus dem Bremsstrahlungsbereich. Wenn ein breiter Bereich von  $k$ -Vektoren (und damit Radien der Ewald-Kugel) vorkommen, gibt es immer die Möglichkeit, die Bragg-Bedingung zu erfüllen. Dieses Verfahren

eignet sich wiederum nicht für die Strukturbestimmung, da man nicht weiß, welche Wellenlänge welchen Reflex erzeugt hat. Man kann das Verfahren aber benutzen, um Änderungen von Zellkonstanten (z.B. mit der Temperatur) zu beobachten, oder um Kristalle mit bekannter Struktur zu orientieren.

## 2.5.6 Laue-Bedingung

Unterschiedliche Formen der Bedingung für das Auftreten eines Röntgenreflexes können bei der Analyse von bestimmten Situationen nützlich sein. Allgemein gilt die Impulserhaltung, resp. die Bedingung, dass der einfallende und der gestreute Strahl sich um einen Vektor des reziproken Gitters unterscheiden müssen,

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}.$$

Für elastische Streuung können wir daraus eine Bedingung für die Längen ableiten:

$$|\vec{k} + \vec{G}|^2 = k^2 \quad \text{oder} \quad 2\vec{k} \cdot \vec{G} + G^2 = 0$$

oder, da dies auch für  $-\vec{G}$  gelten muss, welcher ebenfalls ein Gittervektor ist,

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2.$$

Wenn wir beide Seiten dieser Gleichung durch 4 dividieren, erhalten wir

$$\vec{k} \cdot \frac{1}{2}\vec{G} = \left(\frac{1}{2}G\right)^2. \quad (2.7)$$

Diese Bedingung eignet sich wiederum für eine geometrische Konstruktion.

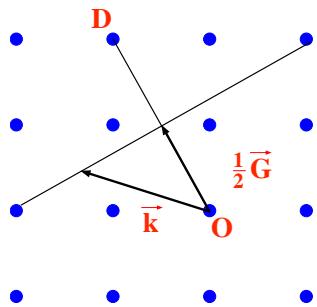


Abbildung 2.61: Laue-Konstruktion der Beugungsbedingung.

Ausgangspunkt ist diesmal der Streuvektor  $\Delta\vec{k} = \vec{G}$ , welcher die Punkte  $O$  und  $D$  im reziproken Gitter verbinden soll. Um diejenigen einfallenden Wellenvektoren  $\vec{k}$  zu finden, welche die Beugungsbedingung erfüllen, fällen wir die Mittelsenkrechte auf den Vektor  $\vec{G}$ . Jeder Vektor, dessen Ursprung in  $O$  liegt und auf dieser Mittelsenkrechten endet, erfüllt offenbar die Bedingung (2.7).

Diese Konstruktion entspricht offenbar gerade der Wigner-Seitz Konstruktion für die Einheitszelle, d.h. der ersten Brillouin-Zone. Streuung findet somit immer dann statt, wenn der Wellenvektor des einfallenden Strahls auf der Grenze der Brillouin-Zone liegt.

## 2.5.7 Streuamplitude und Strukturfaktor

Wir möchten als nächstes die Stärke eines Reflexes berechnen, also die Streuamplitude in die entsprechende Richtung. Wenn ein Reflex auftritt, d.h. wenn der Streuvektor  $\Delta\vec{k}$  ein Vektor des reziproken Gitters ist, wird  $\exp(i(\vec{G} - \Delta\vec{k}) \cdot \vec{r}) = 1$ . Damit vereinfacht sich die Bragg-Bedingung (2.6) zu  $F \propto n_{\vec{G}}$ .

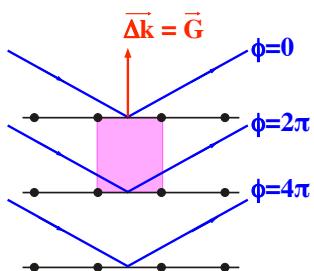


Abbildung 2.62: Reflexion an der 100 Ebene.

Offenbar ist die räumliche Abhängigkeit im Integranden verschwunden. Dies bedeutet, dass alle Einheitszellen identische Beiträge zur Streuamplitude liefern, wobei die Amplitude durch die entsprechende Amplitude der Elektronendichte im reziproken Gitter gegeben ist. Diese ist definiert als

$$n_{\vec{G}} = \int dV n(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}}.$$

Damit wird die Streuamplitude

$$F = n_{\vec{G}} = \int dV n(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}}. \quad (2.8)$$

Aufgrund der Periodizität der Elektronendichte kann das Integral über den Kristall auf ein Integral über eine Einheitszelle und eine Multiplikation mit der Zahl der Einheitszellen reduziert werden: Für  $\vec{G}$  einen Vektor des reziproken Gitters und  $\vec{T}$  einen beliebigen Vektor des direkten Gitters gilt gemäß (2.4):

$$e^{-i\vec{G} \cdot (\vec{r} + \vec{T})} = e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}}.$$

Damit können wir das Integral in (2.8) auf eine Einheitszelle reduzieren,

$$F = N \int_{EZ} dV n(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} = N S_{\vec{G}},$$

wobei  $N$  die Anzahl Zellen im Kristall darstellt und

$$S_{\vec{G}} = \int_{EZ} dV n(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}}$$

als Strukturfaktor bezeichnet wird. Der Strukturfaktor ist also die Fouriertransformierte der Elektronendichte über eine Einheitszelle.

## 2.5.8 Atomare Beiträge

Als nächstes teilen wir die Elektronendichte in Beiträge der einzelnen Atome auf. Die Zuordnung einzelner Elektronen zu bestimmten Atomen ist natürlich eine Näherung. Für Elektronen in der K-Schale ist diese Näherung sehr gut, für Valenzelektronen in kovalent gebundenen Atomen oder Metallen eher schlecht. Die Mehrheit der Elektronen ist jedoch relativ gut lokalisiert, und die Näherung hilft sehr gut beim Verständnis für die Berechnung der Beugungsintensitäten.

Wir bezeichnen mit  $\vec{r}_j$  die Position eines Atoms. Dann stellt die Funktion  $n_j(\vec{r} - \vec{r}_j)$  den Beitrag dieses Atoms zur Elektronendichte dar. Die gesamte Elektronendichte am Ort  $\vec{r}$  ist gegeben durch die Summe über die  $s$  Atome der Basis:

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^s n_j(\vec{r} - \vec{r}_j).$$

Dies erlaubt uns, auch den Strukturfaktor in Beiträge der einzelnen Atome aufzuteilen:

$$S_{\vec{G}} = \int_{EZ} dV \sum_{j=1}^s n_j(\vec{r} - \vec{r}_j) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

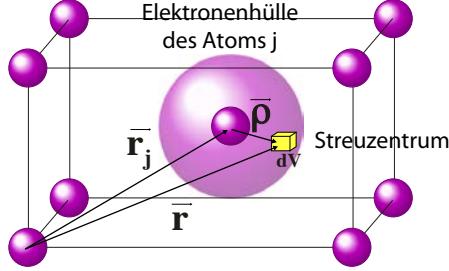


Abbildung 2.63: Relativkoordinaten zur Berechnung der Streuamplitude.

Wir definieren die Koordinate  $\rho = \vec{r} - \vec{r}_j$  des Elektrons bezogen auf die Position  $\vec{r}_j$  des Kerns  $j$ . Damit wird  $\vec{r} = \vec{r}_j + \vec{\rho}$  und der Strukturfaktor

$$S_{\vec{G}} = \int_{Zelle} dV \sum_{j=1}^s n_j(\vec{\rho}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{\rho}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}_j}.$$

Damit ist

$$f_j = \int dV n_j(\vec{\rho}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{\rho}} \quad (2.9)$$

der Beitrag des  $j$ -ten Atoms. Er wird als Atomformfaktor bezeichnet. Die Integration erstreckt sich hier über den gesamten Raum. Der Atomformfaktor entspricht also im Wesentlichen der Fouriertransformierten der Elektronendichte eines Atoms und kann in erster Näherung als eine atomare Eigenschaft betrachtet werden. Diese Näherung impliziert, dass die Elektronendichte des Kristalls als Summe der atomaren Elektronendichten geschrieben werden kann.

Mit dieser Definition können wir den Strukturfaktor schreiben als

$$S_{\vec{G}} = \sum_{j=1}^s f_j e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}_j}. \quad (2.10)$$

d.h. der Strukturfaktor setzt sich additiv aus den Beiträgen der einzelnen Atome zusammen, wobei jeder Beitrag mit einem Phasenfaktor multipliziert wird, der seine Position codiert. Die Phase entspricht derjenigen, welche eine Welle mit Wellenvektor  $\vec{G}$  auf dem Weg vom Ursprung des Koordinatensystems zur Position  $\vec{r}_j$  des Atoms akkumulieren würde.

## 2.5.9 Beispiele rechnung

Wir berechnen zunächst den Phasenfaktor  $e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}_j}$  eines Atoms an der Stelle  $\vec{r}_j$ . Dafür schreiben wir für die Position des Atoms innerhalb der Elementarzelle

$$\vec{r}_j = x_j \vec{a}_1 + y_j \vec{a}_2 + z_j \vec{a}_3.$$

Damit erhalten wir für den Reflex, welcher dem Gittervektor

$$\vec{G} = (v_1 \vec{b}_1 + v_2 \vec{b}_2 + v_3 \vec{b}_3)$$

entspricht, das Skalarprodukt

$$\begin{aligned} \vec{G} \cdot \vec{r}_j &= (v_1 \vec{b}_1 + v_2 \vec{b}_2 + v_3 \vec{b}_3) \\ &\quad \cdot (x_j \vec{a}_1 + y_j \vec{a}_2 + z_j \vec{a}_3) \\ &= 2\pi (v_1 x_j + v_2 y_j + v_3 z_j). \end{aligned}$$

Damit wird der Strukturfaktor

$$S_{\vec{G}} = \sum_{j=1}^s f_j e^{-i2\pi(v_1 x_j + v_2 y_j + v_3 z_j)}.$$

Der Strukturfaktor ist im Allgemeinen komplex. Gemessen wird allerdings nicht direkt die gestreute Amplitude, sondern die Intensität, welche gegeben ist durch  $|S|^2 = S^* S$ , und somit immer reell ist.

Wie oben gezeigt, ist die Streuamplitude proportional zur Anzahl  $N$  der Elementarzellen des Kristalls. Die Intensität wird damit proportional zu  $N^2$ . Gleichzeitig nimmt aber die Breite eines Reflexes mit  $1/N$

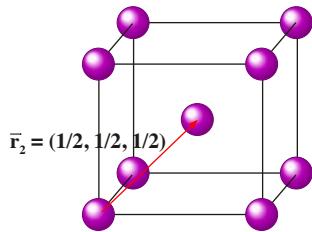


Abbildung 2.64: Einheitszelle des kubisch innen-zentrierten Gitters.

ab, sodass die integrierte Intensität eines Reflexes nur mit  $N$  ansteigt.

Wir berechnen als Beispiel den Strukturfaktor des innenzentrierten kubischen Gitters. Die Basis dieses Gitters besteht aus zwei identischen Atomen bei  $x_1 = y_1 = z_1 = 0$  und  $x_2 = y_2 = z_2 = 1/2$ . Damit wird der Strukturfaktor

$$S_{\vec{G}} = f \left( 1 + e^{-i\pi(v_1+v_2+v_3)} \right).$$

Wir berücksichtigen, dass  $v_i$  ganze Zahlen sein müssen. Der Beitrag des zweiten Atoms kann somit  $-1$  oder  $+1$  betragen und der Strukturfaktor kann zwei mögliche Werte annehmen:

$$\begin{aligned} S &= 0 \quad \text{wenn} \quad v_1 + v_2 + v_3 = \text{ungerade} \\ S &= 2f \quad \text{wenn} \quad v_1 + v_2 + v_3 = \text{gerade}. \end{aligned}$$

Offenbar verschwindet die Streuamplitude, wenn die Summe der drei Indizes ungerade ist. Das Fehlen des Beugungsreflexes für eine ungerade Summe ist eine direkte Konsequenz davon, dass das bcc Gitter nicht primitiv ist.

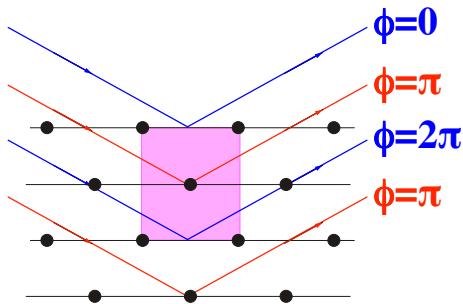


Abbildung 2.65: Destruktive Interferenz im innen-zentrierten Gitter.

Betrachten wir z.B. die Beugung an den Netzebenen 100. Für das primitiv kubische Gitter erhalten wir einen Reflex der Stärke  $f$ , welcher gerade dem ersten Summanden entspricht. Zwischen jeweils 2 Ebenen, welche die Würffelflächen enthalten, liegt aber auch eine Ebene, welche durch das Zentrum der Einheitszelle läuft, und symmetrieequivalent ist. Während der Phasenunterschied zwischen zwei Teilwellen, welche an der (100) Ebene reflektiert werden,  $2\pi$  beträgt, ist der Weglängenunterschied für die dazwischen liegenden Ebenen gerade halb so groß. Die Phase beträgt hier somit gerade  $\pi$ . Damit entsteht destruktive Interferenz und der Reflex verschwindet.

## 2.5.10 Symmetriebdingte Auslöschung

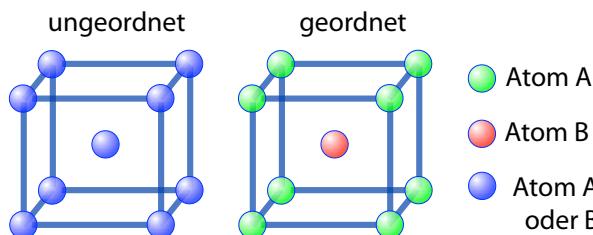


Abbildung 2.66: Struktur von FeCo; links : ungeordnet; rechts : geordnet.

Man kann diesen Effekt z.B. in der Verbindung FeCo direkt beobachten: Die Intensität des 100 Reflexes ist proportional zu  $(f_A - f_B)^2$ , wobei  $f_A$  und  $f_B$  die Atomformfaktoren der Atome auf den Gitterplätzen (000) und  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  beschrieben. Im reinen Eisen oder Kobalt verschwindet er deshalb ( $A = B$ ). In der Verbindung FeCo sind die Ecken der Einheitszelle durch Fe, das Zentrum durch Co besetzt (resp. umgekehrt, je nach Wahl der Einheitszelle). Dann sind die beiden Formfaktoren leicht unterschiedlich und der Reflex tritt auf. Die Zahl der Elektronen ist allerdings relativ ähnlich für die beiden Atome ( $Z(Fe) = 26$ ,  $Z(Co) = 27$ ), so dass diese Reflexe relativ schwach sind.

Die Verbindung tritt jedoch auch in einer ungeordneten Struktur auf, in der jeder Gitterplatz im Schnitt gleich häufig von Fe und Co besetzt ist. In diesem

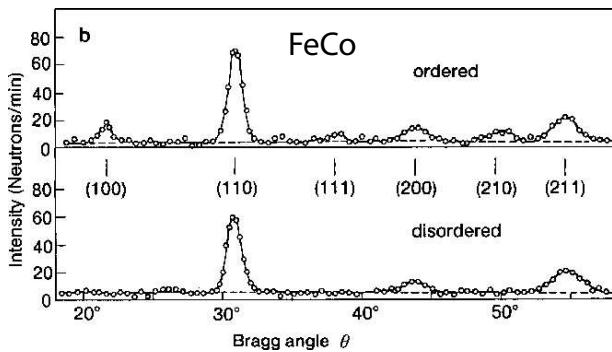


Abbildung 2.67: Beugungsreflexe an FeCo.

Fall gilt im Schnitt wiederum  $f_A = f_B$  und der Reflex verschwindet wieder, wie im unteren Teil von Abb. 2.67 gezeigt.

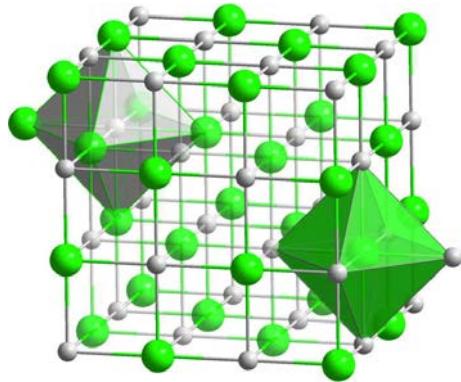


Abbildung 2.68: Struktur von NaCl, KCl und KBr.

Man kann den Effekt auch an den beiden Substanzen KBr und KCl beobachten. In beiden Substanzen bilden die Kationen und die Anionen jeweils ein kubisch flächenzentriertes Gitter, welche gegeneinander um eine halbe Kantenlänge verschoben sind. Unterscheidet man nicht zwischen den Atomen erhält man somit ein kubisch primitives Gitter mit der halben Kantenlänge.

Im Fall von KCl besitzen  $K^+$  und  $Cl^-$  jeweils 18 Elektronen. Dadurch sind die Elektronendichten der beiden Ionen fast gleich, so dass auch die Atomformfaktoren praktisch gleich sind und Auslöschung stattfindet. Man findet deshalb praktisch nur Reflexe mit einer geraden Summe der Indizes. Brom hat eine doppelt so große Zahl von Elektronen ( $Br : 36$ ), so dass hier die beiden Atomarten deutlich unterschied-

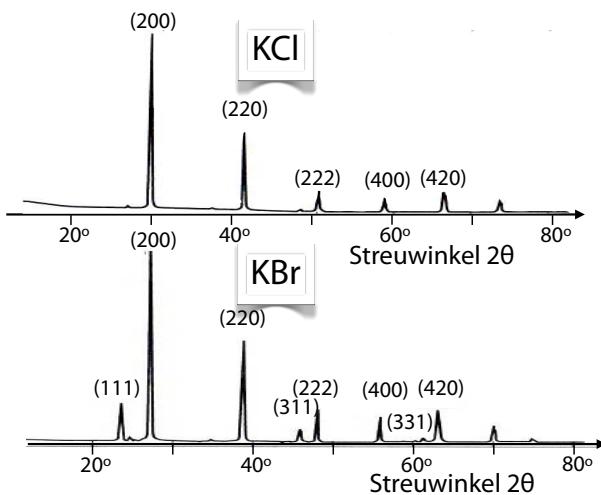


Abbildung 2.69: Vergleich der Beugungsreflexe von KCl und KBr.

lich zum gestreuten Signal beitragen. Die (genähernde) Symmetrie entfällt und man beobachtet auch ungeradzahlige Reflexe.

## 2.5.11 Atomformfaktor

Der Atomformfaktor für ein Atom mit kugelsymmetrischer Elektronendichteverteilung kann vereinfacht werden, wenn wir Kugelkoordinaten  $\vec{r} = (r, \theta, \varphi)$  einführen. Wir wählen  $\vec{G}$  entlang der  $z$ -Achse. Damit wird (2.9) zu

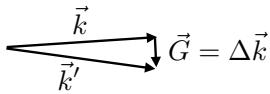
$$\begin{aligned} f_j &= \int dr r^2 \sin \theta d\theta d\varphi n_j(r) e^{-iGr \cos \theta} \\ &= 2\pi \int dr r^2 d(\cos \theta) n_j(r) e^{-iGr \cos \theta}. \end{aligned}$$

Integration über  $\cos \theta$  gibt

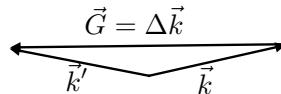
$$\begin{aligned} f_j &= 2\pi \int dr r^2 n_j(r) \frac{e^{iGr} - e^{-iGr}}{iGr} \\ &= 4\pi \int dr n_j(r) r^2 \frac{\sin(Gr)}{Gr}. \end{aligned}$$

Für kleine Streuvektoren,  $G \rightarrow 0$ , kann  $\sin(Gr)/(Gr)$  über den Bereich des Atoms ( $r < 10^{-10} m$ ) näherungsweise durch eins ersetzt werden. Damit reduziert sich das Integral auf die Anzahl der Elektronen.

Vorwärtsstreuung



Rückwärtsstreuung



damit eine ausgedehnte, d.h. isotrope Funktion.

Abbildung 2.70: Streuvektoren bei Vorwärts- und Rückwärtsstreuung.

Für endliche Streuvektoren berücksichtigt der Atomformfaktor die destruktive Interferenz zwischen Teilen der Elektronendichteverteilung, die weit auseinander liegen. Bei gegebener Wellenlänge entspricht ein kleiner Streuvektor einem kleinen Streuwinkel, d.h. der Vorwärtsstreuung, ein großer Streuvektor einem großen Streuwinkel, also Rückwärtsstreuung. Wird das Produkt  $G\lambda$  groß gegen eins, so wird der Faktor  $\sin(x)/x$  kleiner als eins und damit die Streuamplitude kleiner.

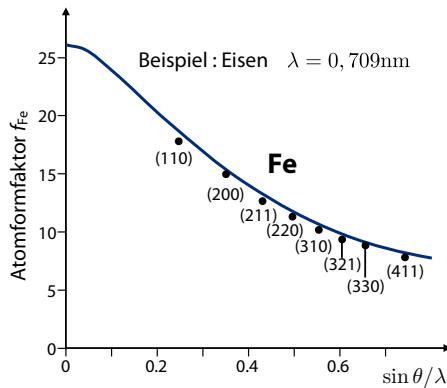


Abbildung 2.71: Atomformfaktor von Eisen.

Wir erwarten deshalb, dass der Atomformfaktor kleiner wird, wenn wir Reflexe beobachten, welche einem großen Streuwinkel entsprechen. Abb. 2.71 zeigt dies für das Beispiel von Eisen. Die einzelnen Punkte zeigen den Atomformfaktor für unterschiedliche Reflexe, welche unterschiedlichen Streuvektoren  $\vec{G}$  entsprechen. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung beträgt 0,709 nm.

Die Situation ist anders, wenn anstelle von Röntgenstrahlen Neutronen gestreut werden: In diesem Fall findet die Wechselwirkung mit den Atomkernen statt, welche für alle praktischen Belange punktförmige Teilchen sind. Ihre Fourier-Transformierte ist

## 2.5.12 Das Phasenproblem

Die Streuamplitude

$$S = \int dV n(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}}$$

ist nichts anderes als die Fouriertransformierte der Elektronendichte, welche man eigentlich messen möchte.

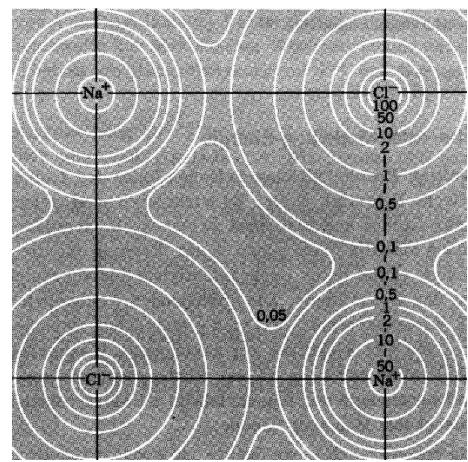


Abbildung 2.72: Elektronendichteverteilung von NaCl.

Abb. 2.72 zeigt als typisches Beispiel die Elektronendichte in Kochsalz. Die Fouriertransformation kann relativ einfach und effizient invertiert werden. Leider wird aber in einem Röntgenbeugungsexperiment nicht die Streuamplitude  $S$  gemessen, sondern die Intensität  $I = |S|^2 = S^* S$ . Bei der Bildung des Absolutquadrates geht die Phaseninformation verloren und damit ist die Fouriertransformation nicht mehr umkehrbar. Dieses Problem ist als das Phasenproblem bekannt. In der Optik ist es möglich, die Phase der gestreuten Welle in einem interferometrischen Experiment zu bestimmen. Im Bereich der Röntgenstrahlen sind die experimentellen Voraussetzungen dafür aber bisher noch nicht erfüllt. Man muss deshalb wesentlich aufwendigere Verfahren benutzen, um die Kristallstruktur aus der gemessenen Intensitätsverteilung zu bestimmen.

Die ‘normale’ Methode besteht darin, aufgrund einer vermuteten Struktur das entsprechende Beugungsmuster zu rechnen. Aus den Unterschieden zwischen gemessener und beobachteter Struktur bestimmt man anschliessend eine neue Näherung und iteriert dieses Vorgehen bis es konvergiert.

Dieses rechnerische Vorgehen kann unterstützt werden durch experimentelle ‘Tricks’. So kann man schwere Atome in eine Struktur einbauen. Diese haben so viele Elektronen, dass das Beugungsmuster durch sie dominiert wird. Man hat dadurch ein wesentlich einfacheres Beugungsmuster und bestimmt zunächst nur die Anordnung der schweren Atome. Die Bestimmung der übrigen Atome in diesem Gitter wird danach wesentlich einfacher, da die bekannten Beiträge der schweren Atome gewissermassen als Phasenreferenz dienen können.

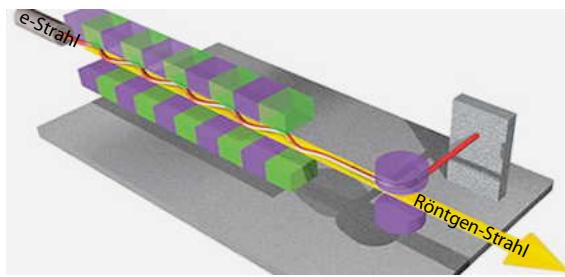


Abbildung 2.73: Bauprinzip eines freien Elektronenlasers.

Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass diese aufwendigen Prozeduren in der Zukunft überflüssig werden. So sind seit einigen Jahren relativ kohärente Röntgenquellen verfügbar, wie z.B. freie Elektronenlaser oder Röntgenlaser. Deren Kohärenzeigenschaften sind allerdings bisher noch ungenügend, um die Phase der gestreuten Welle interferometrisch zu messen.

Eine weitere Limitierung der Strukturmessung durch Beugungsexperimente ist durch eine Symmetrie gegeben: Die Streudichte ist eine reelle Größe, sofern Absorption vernachlässigt werden kann. Dadurch wird die Streuamplitude symmetrisch bezüglich Inversion:

$$S_{\vec{G}} = S_{-\vec{G}}.$$

Dadurch enthält das Beugungsmuster immer ein In-

versionszentrum. Eine dreizählig Symmetriearchse erscheint als eine sechszählige Achse und es ist nicht möglich, aufgrund von Röntgenbeugungsmessungen die Händigkeit einer Struktur ohne Inversionszentrum zu bestimmen. Dieses Problem kann gelöst werden, indem man Röntgenstrahlung verwendet, welche in der Nähe einer Absorptionskante liegt. Allerdings wird dadurch die Analyse des Beugungsmusters deutlich aufwändiger.

### 2.5.13 Thermische Bewegung

Bisher sind wir davon ausgegangen, dass die Atome perfekt auf bestimmten Gitterplätzen liegen. In Wirklichkeit führen sie aber thermische Bewegungen um diese Gitterplätze aus, und sogar am absoluten Nullpunkt besteht eine gewisse Ortsunscharfe. Interessanterweise führt diese Bewegung nicht zu einer Verbreiterung der Reflexe. Sie führt aber zu einer Reduktion der Intensität der Beugungsreflexe, da ein Teil der einfallenden Strahlung inelastisch gestreut wird. Dies erscheint als diffuser Untergrund zwischen den Reflexen.

Um die Reduktion der Intensität zu berechnen, beschreiben wir die Position des Atoms als

$$\vec{r}(t) = \vec{r}_j + \vec{u}(t),$$

wobei  $\vec{r}_j$  die Ruhelage darstellt und  $\vec{u}(t)$  eine Zufallsbewegung um die Ruhelage (d.h.  $\langle \vec{u}(t) \rangle = 0$ ). Wenn wir dies in die Definition (2.10) des Strukturfaktors einsetzen und über die Zufallsbewegung mitteln, erhalten wir

$$S_{\vec{G}} = \sum_j f_j e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j} \langle e^{-i\vec{G} \cdot \vec{u}(t)} \rangle.$$

Wir entwickeln die Exponentialfunktion in eine Taylor-Reihe und erhalten

$$\begin{aligned} \langle e^{-i\vec{G} \cdot \vec{u}(t)} \rangle &= 1 - i\langle \vec{G} \cdot \vec{u}(t) \rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \langle (\vec{G} \cdot \vec{u}(t))^2 \rangle + \dots \end{aligned}$$

Da  $\vec{G}$  und  $\vec{u}$  statistisch nicht korreliert sind, können wir die Mittelwerte einzeln ausrechnen. Damit folgt

für den linearen Term  $\langle \vec{G} \cdot \vec{u}(t) \rangle = \vec{G} \langle \vec{u}(t) \rangle$ . Die Auslenkung  $\vec{u}$  ist so definiert, dass ihr Mittelwert verschwindet,  $\langle \vec{u}(t) \rangle = 0$ . Der lineare Term in der Taylorreihe verschwindet deshalb.

Für die Mittelung des quadratischen Terms setzen wir

$$\langle (\vec{G} \cdot \vec{u}(t))^2 \rangle = G^2 \langle u^2 \cos^2 \beta \rangle = G^2 \langle u^2 \rangle \langle \cos^2 \beta \rangle,$$

wobei  $\beta$  den Winkel zwischen  $\vec{G}$  und  $\vec{u}$  darstellt und somit ebenfalls eine Zufallsgröße ist. Die Mittelung des Winkelanteils über alle möglichen Orientierungen ergibt

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \beta \rangle &= \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi d\beta \cos^2 \beta \sin \beta \\ &= \frac{1}{4\pi} 2\pi \left( -\frac{1}{3} \right) \cos^3 \beta|_0^\pi = \frac{1}{3}. \end{aligned}$$

Damit erhalten wir

$$\langle e^{-i\vec{G} \cdot \vec{u}(t)} \rangle = 1 - \frac{1}{6} G^2 \langle u^2 \rangle.$$

Wir betrachten dies als die ersten beiden Terme einer Taylor-Reihe, so dass wir den Strukturfaktor schreiben können als

$$S = S_0 e^{-\frac{G^2 \langle u^2 \rangle}{6}}.$$

Hier stellt  $S_0$  den Strukturfaktor für statische Atome dar. Gemessen wird allerdings die Streuintensität (d.h. das Quadrat der Amplitude)

$$I = I_0 e^{-\frac{G^2 \langle u^2 \rangle}{3}}.$$

$\langle u^2 \rangle$  stellt hier die mittlere quadratische Verschiebung des Atoms dar. Dies kann in erster Linie durch thermische Anregung zustande kommen, aber auch durch die quantenmechanische Unschärfe im Schwingungs-Grundzustand.

## 2.5.14 Debye-Waller Faktor

Wir betrachten zunächst den Fall der thermischen Anregung. Dafür beschreiben wir die Bewegung des Atoms als harmonischen Oszillatoren mit der Frequenz

$\omega$ . Dafür können wir die mittlere quadratische Verschiebung aus der mittleren Energie berechnen, welche in drei Dimensionen  $3k_B T$  beträgt. Die mittlere kinetische Energie  $M \langle v^2 \rangle / 2 = M \langle u^2 \rangle \omega^2 / 2$  und die mittlere potenzielle Energie  $C \langle u^2 \rangle / 2$  betragen im Mittel jeweils die Hälfte der thermischen Energie,

$$\frac{1}{2} C \langle u^2 \rangle = \frac{1}{2} M \omega^2 \langle u^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

oder

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3k_B T}{M \omega^2}.$$

Dabei ist  $M$  die Masse des Atoms und  $C$  eine Kraftkonstante. Damit wird die Streuintensität

$$I = I_0 e^{-\frac{G^2 k_B T}{M \omega^2}}.$$

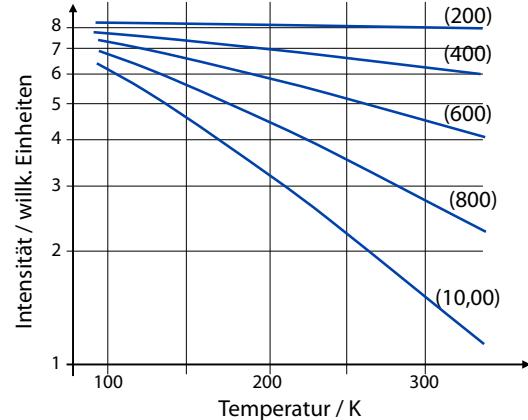


Abbildung 2.74: Temperaturabhängigkeit des Debye-Waller Faktors von Aluminium.

Diese Reduktion der Intensität mit steigender Temperatur und Streuvektor wird als Debye-Waller Faktor bezeichnet. Es handelt sich hier um eine klassische Näherung, welche bei hohen Temperaturen recht gut ist. Offenbar ist die Abnahme dann am kleinsten, wenn die Masse der Atome groß ist (d.h. für schwere Kerne) und wenn die Frequenz hoch ist (d.h. das Gitter starr ist).

Bei niedrigen Temperaturen muss auch die Ortsunschärfe aufgrund der Unschärfenrelation berücksichtigt werden. Wir bestimmen sie über die Nullpunkts-

energie des harmonischen Oszillators. In drei Dimensionen beträgt diese  $3\hbar\omega/2$ . Wir teilen sie wieder zwischen kinetischer und potenzieller Energie auf, so dass

$$\frac{1}{2}M\omega^2\langle u^2 \rangle = \frac{3}{4}\hbar\omega \rightarrow \langle u^2 \rangle = \frac{3\hbar}{2M\omega}$$

und damit für die Intensität

$$I = I_0 e^{-\hbar G^2 / 2M\omega}.$$

Typische Zahlenwerte sind  $G = 10^{11} \text{ m}^{-1}$ ,  $M = 10^{-25} \text{ kg}$  (entspricht etwa Nickel),  $\omega = 10^{14} \text{ s}^{-1}$ . Unter diesen Bedingungen werden am absoluten Nullpunkt rund 90% der maximalen Streuintensität erreicht.