

## 2 Symmetrie und Struktur

### 2.1 Ordnung in Festkörpern

#### 2.1.1 Atomtheorie

Die griechischen Philosophen der Antike 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.

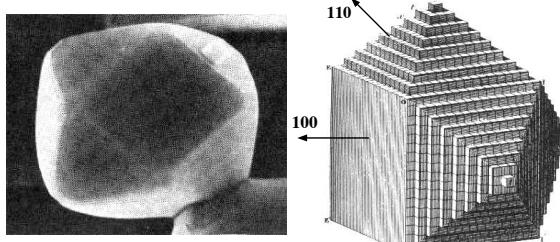


Abbildung 2.1: NiO Kristall mit Wachstumsebenen.

Dieser Befund konnte relativ leicht erklärt werden, wenn man davon ausging, dass diese Kristalle aus einer Vielzahl von identischen Teilchen zusammengesetzt waren [10]. Abb. 2.1 zeigt als Beispiel einen NiO Kristall mit deutlichen Wachstumsebenen, sowie ein Schema, wie man sich die Bildung solcher Wachstumsebenen vorstellen kann.

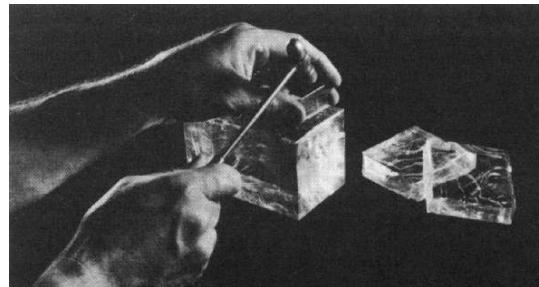


Abbildung 2.2: Spaltebenen.

Nicht nur beim Kristallwachstum erhält man Kristallflächen 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 [6].

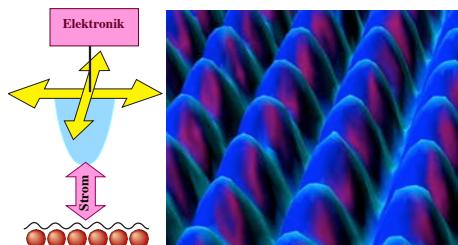


Abbildung 2.3: Prinzip der Raster-Tunnelmikroskopie und damit gemessene Ni-Atome.

Seit einigen Jahren ist es auch möglich, die atomare Struktur von Festkörpern auch direkt zu beobachten, z.B. mit Hilfe der Raster-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 Langreichweiteige 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.

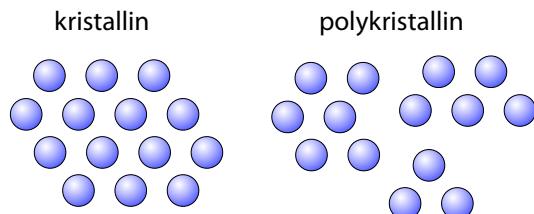


Abbildung 2.4: Kristalline vs. polykristalline Ordnung.

- kristallin: periodische, langreichweiteige 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.

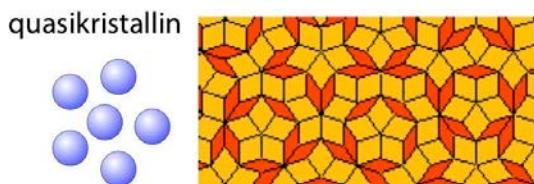


Abbildung 2.5: Lokale 5-zählige Symmetrie.

- quasikristallin: Quasikristalle weisen langreichweiteige Ordnung auf, sind aber nicht periodisch. Sie besitzen lokal 5- oder 10-zählige Symmetrie, aber keine Translationssymmetrie, wie in Abb. 2.5 gezeigt.
- amorph: In amorphen Materialien ist die direkte Umgebung eines Atoms oder Moleküls relativ gut (aber nicht perfekt) definiert. Wie in Abb. 2.6 gezeigt, gibt es jedoch keine langreichweiteige Ordnung und keine Translationssymmetrie.

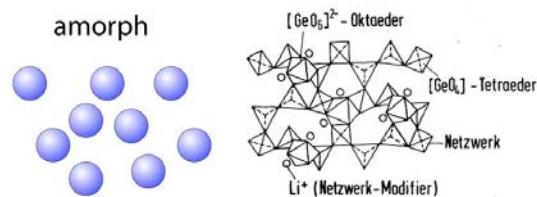


Abbildung 2.6: Amorphe Materialien: Nahordnung, aber keine Fernordnung.

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 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.

### 2.1.3 Flüssigkristalle

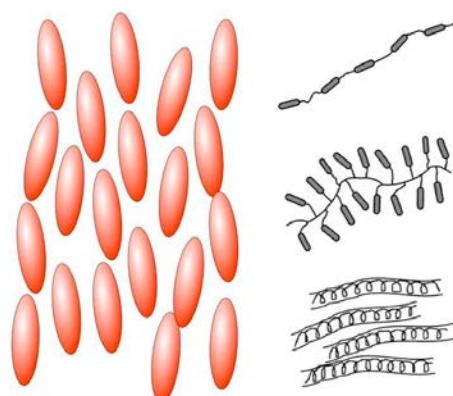


Abbildung 2.7: Flüssigkristalle und Flüssigkristall-Polymer.

- Flüssigkristalline Materialien zeigen (un-

vollständige) langreichweitige Ordnung, wobei z.B. nur die Orientierung der Moleküle diese Ordnung zeigen kann. Abb. 2.7 zeigt unterschiedliche Arten von Flüssigkristallen. Sie sind deshalb meist anisotrop.

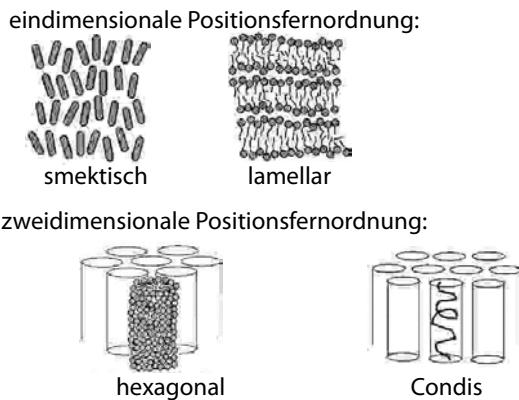


Abbildung 2.8: Partielle Positions-Fernordnung in Flüssigkristallen.

Auch bezüglich Fernordnung sind Flüssigkristalle zwischen Flüssigkeiten und Kristallen angesiedelt. Viele besitzen keine Positions-Fernordnung, andere eine teilweise, also z.B. nur in einer oder zwei Dimensionen, wie in Abb. 2.8 gezeigt. In kubischen Phasen kann auch in 3 Dimensionen eine partielle Fernordnung auftreten. Sie besitzen jedoch im Gegensatz zu Festkörpern keine Formbeständigkeit, d.h. ihr Schermodul verschwindet im statischen Grenzfall. Flüssigkristalle haben inzwischen in verschiedenen Bereichen eine wichtige Rolle erhalten, nicht nur in Anzeigen, sondern auch in polymeren Werkstoffen.

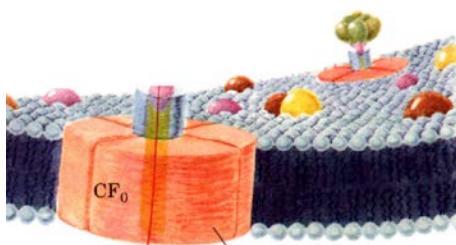


Abbildung 2.9: Flüssigkristalline Ordnung einer biologischen Membran.

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 "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.

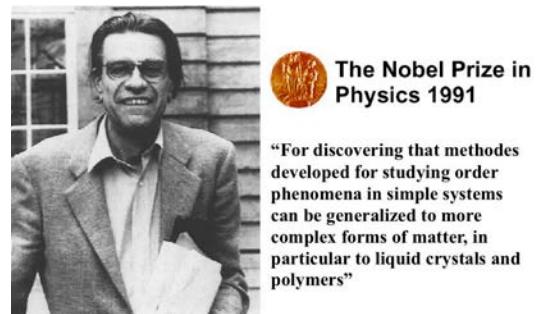


Abbildung 2.10: Pierre Gilles de Gennes.

Ein wichtiger Schritt war hier die Verleihung des Nobelpreises 1991 an Pierre Gilles de Gennes. Die Untersuchung von Materialien ohne langreichweitige 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.

### 2.1.4 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.

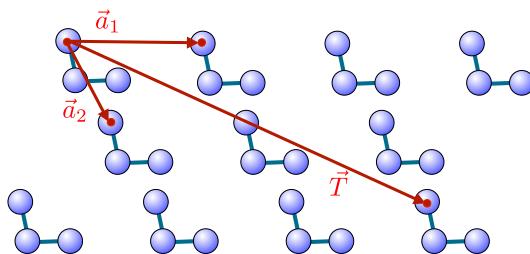


Abbildung 2.11: Kristallgitter in 2D.

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. 2.11 sind zwei solche Möglichkeiten dargestellt: Verschiebungen um  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$ . Es gibt aber eine unendliche Zahl von Translationen  $\vec{T}$ , welche diese Bedingung erfüllen. Es ist allerdings nicht nötig, diese Operationen einzeln aufzuzählen, man kann sie nach einer einfachen Formel zusammenfassen.

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  $\vec{T}$

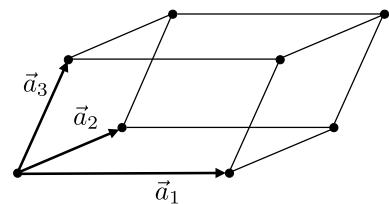


Abbildung 2.12: Basis-Translationsvektoren.

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<sup>1</sup>-Gitter. Ein idealer kristalliner Festkörper ist dadurch definiert, dass diese Translationen Symmetrieeoperationen darstellen, dass sie also die Struktur in sich selber überführen

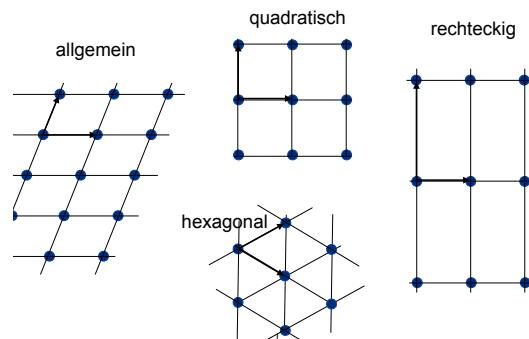


Abbildung 2.13: Translationsgitter in 2D.

Je nach relativer Länge und Orientierung der erzeugenden Translationsvektoren unterscheidet man verschiedene Arten von Translationsgittern. Abb. 2.13 zeigt die wichtigsten Beispiele in zwei Dimensionen: neben dem allgemeinen Fall findet man die Spezialfälle quadratisch (Vektoren senkrecht aufeinander, gleich lang), rechteckig (senkrecht aufeinander, ungleich lang) und hexagonal (gleich lang, Winkel 60 oder 120 Grad).

<sup>1</sup>Auguste Bravais (1811 - 1863)

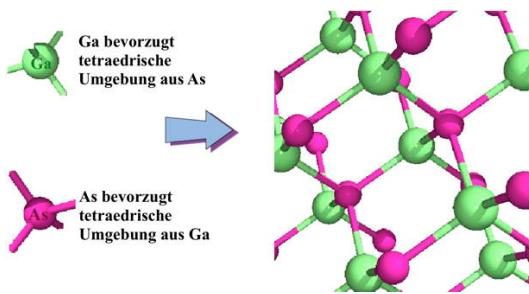


Abbildung 2.14: Struktur von GaAs.

Die Tatsache, dass die meisten Festkörper, welche aus wenigen Bauelementen zusammengesetzt sind, in periodischen Strukturen erstarrn, 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. Details dazu werden im dritten Kapitel behandelt.

### 2.1.5 Einheitszelle und Basis

Um eine Kristallstruktur zu definieren, braucht man, neben der Translationssymmetrie, zusätzliche Information. Das Gitter definiert, auf welche Art die Bausteine aneinander gefügt werden müssen. Man benötigt aber noch die Kenntnis der Bausteine. Diese werden als Einheitszelle bezeichnet, die darin enthaltenen Atome bilden die Basis.

Die Position eines Atoms 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,  $\vec{a}_i$  ein Gittervektor und  $\{x_j, y_j, z_j\}$  die Koordinaten des Atoms in der Einheitszelle. Üblicherweise wählt man diese im Bereich  $[0..1]$ .

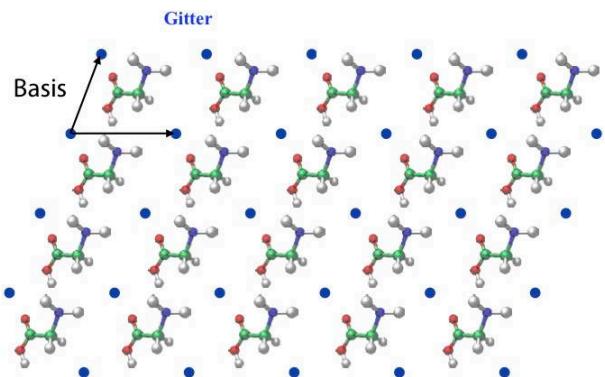


Abbildung 2.15: Gitter und Basis in 2D.

Wird die Basis jeweils um einen Translationsvektor des Gitters verschoben, so erhält man den gesamten Kristall. In Abb. 2.15 ist das für den zweidimensionalen Fall dargestellt. Jeder Translationsvektor des Gitters schiebt alle Moleküle auf andere Moleküle des Kristalls, das Muster bleibt somit das gleiche.

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

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

bestimmt wird. Dies entspricht dem in Abb. 2.12 gezeigten Parallel-Epiped. Das Volumen der Zelle kann mit Hilfe der Vektoralgebra bestimmt werden:

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

### 2.1.6 Die Wigner-Seitz Konstruktion

Eine andere Methode zur Konstruktion einer Einheitszelle ist die von Wigner<sup>2</sup> und Seitz<sup>3</sup>. Dazu zieht man von einem Gitterpunkt Verbindungslien zu allen Nachbarn und fällt darauf die mittelhalbierende Ebene. Abb. 2.16 zeigt das zweidimensionale Analogon; in diesem Fall ist die

<sup>2</sup>Eugene Wigner (1902-1995)

<sup>3</sup>Frederick Seitz (1911-2008)

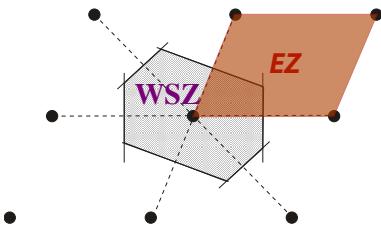


Abbildung 2.16: Wigner-Seitz Konstruktion (WSZ) der Einheitszelle im Vergleich mit der konventionellen Einheitszelle (EZ).

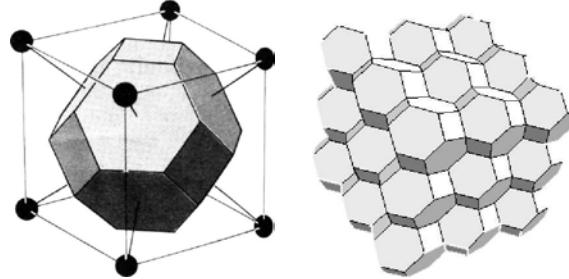


Abbildung 2.18: Links: Wigner-Seitz Einheitszelle in 3D; rechts: raumfüllende Anordnung von WS-Zellen.

Mittelhalbierende eine Gerade. Die Kombination dieser Ebenen (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. Die beiden Einheitszellen haben unterschiedliche Form, aber das gleiche Volumen, resp. die gleiche Fläche.

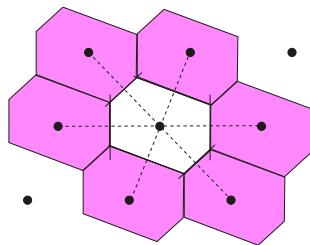


Abbildung 2.17: Flächenfüllung mit der Wigner-Seitz Einheitszelle.

Auch mit der Wigner-Seitz Einheitszelle kann man jedoch den Raum füllen. Abb. 2.17 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. 2.18 wurde die Konstruktion auf ein raumzentriertes 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.

### 2.1.7 Punktsymmetrie-Operationen

Kristallgitter können nicht nur durch Translationen in sich selbst übergeführt werden, sondern auch durch andere Symmetrieelementen, insbesondere Drehungen und Spiegelungen. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Punktsymmetrie-Operationen und Translationen ist, dass bei den Punktsymmetrien mindestens ein Punkt fest bleibt.

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  $S_i$

Abb. 2.19 zeigt als Beispiel eine 4-zählige Rotationsachse, welche die vier L-förmigen Objekte ineinander überführt. Allgemein entspricht eine  $n$ -zählige Rotationsachse einer Symmetriechse, welche Drehungen um ganzzahlige Vielfache

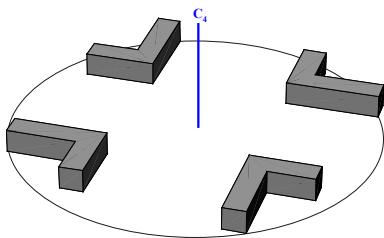


Abbildung 2.19: Transformation eines Objekts durch eine 4-zählige Rotationsachse.

von  $2\pi/n$  bewirkt. In Systemen mit Translationssymmetrie können als mögliche Werte für  $n$  nur  $n = 1, 2, 3, 4$  und  $6$  auftreten.

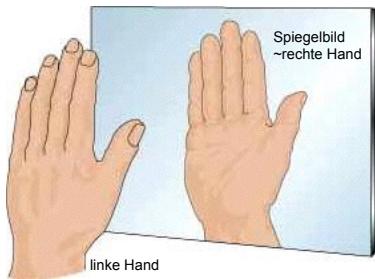


Abbildung 2.20: Änderung der Händigkeit eines Objekts bei Spiegelung.

Inversionszentrum und Spiegelebene ändern die Händigkeit eines Objektes, sie führen z.B. eine linke Hand in eine rechte Hand über, wie in Abb. 2.20 gezeigt. 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.

Meistens treten die genannten Symmetrieelemente nicht einzeln auf, sondern in Kombinationen. Im Beispiel von Abb. 2.19 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 2-zählige Rotationsachsen existieren, welche in der Ebene liegen würden.

Es sind nicht beliebige Kombinationen von Sym-

metrieelementen möglich, da die Symmetrieelemente selber unter den Symmetrieroberungen der übrigen Elemente auch erhalten bleiben müssen. So können einzelne Symmetrieebenen 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 2-zählige Drehachse in ihrer Schnittgeraden.

### 2.1.8 Gruppen

Im mathematischen Sinn bildet die Menge der Symmetrieroberungen, 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. Sie werden als Punktsymmetriegruppen bezeichnet. Die verschiedenen Gruppen werden nach zwei verschiedenen Systemen klassiert. Es existieren einerseits die sog. Schoenflies<sup>4</sup>-Symbole, andererseits die Klassifikation nach Hermann-Mauguin, welche auch als international bezeichnet wird. Für die Bezeichnungen nach Schoenflies verwendet man die folgenden Symbole:

- Drehgruppen:  $C_n$  ( $n=2, 3, 4, 6$ )  $j$ -fache Rotationsachsen. Die Drehgruppe  $C_n$  enthält die Elemente  $C_n = \{e, C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}\}$ .

<sup>4</sup>Arthur Moritz Schoenflies (1853 - 1928), deutscher Mathematiker

- Drehspiegelgruppen:  $S_n$ ; wird durch eine Drehspiegelachse erzeugt. Diese entspricht einer Drehung um den Winkel  $2\pi/n$  um die entsprechende Achse, gefolgt von der Spiegelung an einer Ebene, die senkrecht zur Drehachse steht.
- $D_j$ : 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.

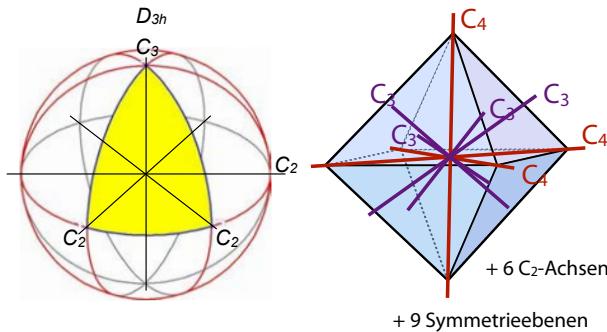


Abbildung 2.21: Punktgruppe  $D_{3h}$  (links) und Oktaeder mit 3- und 4-zähligen Rotationsachsen (rechts). Nicht eingezeichnet sind 6  $C_2$ -Achsen und 9 Spiegelebenen.

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.

Daneben können auch Punktsymmetrien auftreten, also Inversion an einem Punkt. Befindet sich dieser Punkt im Ursprung, dann ist das Resultat der entsprechenden Operation  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ . Inversionszentren und Spiegelebenen invertieren die Händigkeit eines Objekts. Sie können also nur dann auftreten, wenn das Objekt keine Händigkeit aufweist.

### 2.1.9 Hermann-Maugin Notation

- Punkt in allgemeiner (= sog. asymmetrischer) Lage

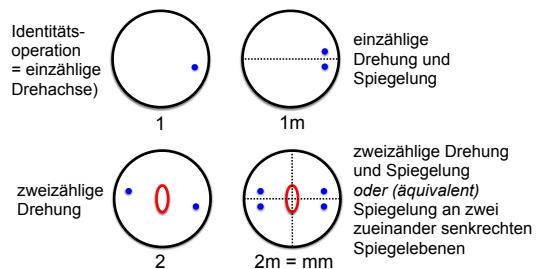


Abbildung 2.22: Beispiele für Punktgruppen in Hermann-Maugin Notation.

Abb. 2.22 zeigt für einige einfache Kombinationen von Symmetrieelementen die entsprechenden Symbole nach Hermann-Maugin. Im letzten Beispiel sind 2 Möglichkeiten gezeigt, wie die Symbole dargestellt werden: Eine 2-zählige Drehachse senkrecht zu einer Spiegelebene erzeugt eine zweite Spiegelebene. Umgekehrt ist die Schnittgerade von 2 senkrecht aufeinander stehenden Spiegelebenen auch eine Drehachse.

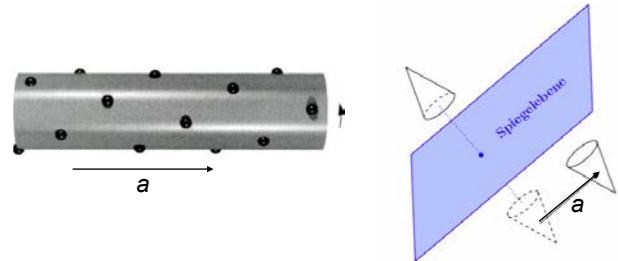


Abbildung 2.23: Schraubenachsen und Gleitspiegelebenen.

Im Hermann-Maugin System verwendet man gerne weitere Symmetrieelemente, welche als Kombination von Translationen mit Punktsymmetrieelementen verstanden werden können. Abb. 2.23 zeigt die Schraubenachsen und die Gleitspiegelebenen. Eine Schraubenachse erzeugt eine Translation um einen Vektor  $\vec{a}$ , der nicht zum Bravaisgitter gehört, gefolgt von einer Drehung um diesen Translationsvektor. Eine Gleitspiegelebene erzeugt ebenfalls eine Translation um einen Vektor  $\vec{a}$ , der nicht zum Bravaisgitter gehört, gefolgt von einer Spiege-

lung an einer Ebene, die den Vektor enthält. Beide müssen somit durch Betrag und Richtung von  $\vec{a}$ , sowie um den Drehwinkel, respektive die Richtung der Ebene definiert werden.

## 2.2 Symmetrie und Gitter

### 2.2.1 Primitive und nichtprimitive Gitter

Die Menge der Translationsvektoren ergibt das Gitter. Da sie die Symmetrieeoperationen 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 Weise in eine Einheitszelle und ein Gitter zerlegt werden.

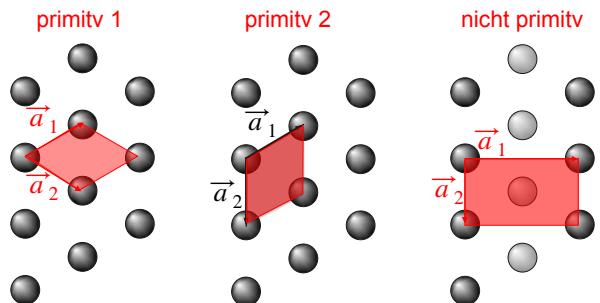


Abbildung 2.24: Unterschiedliche Wahl der Elementarzelle in einem hexagonalen Gitter in 2 Dimensionen.

Abb. 2.24 zeigt eine zweidimensionale Anordnung von Atomen, die in der Natur relativ häufig vorkommt. 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 Einheitszellen sind gleich groß und enthalten die gleiche Anzahl an Atomen. 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. Die dritte Elementarzelle ist auch doppelt so groß wie die beiden ersten. 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  $n = 8$ .

## 2.2.2 Punktsymmetrieklassen

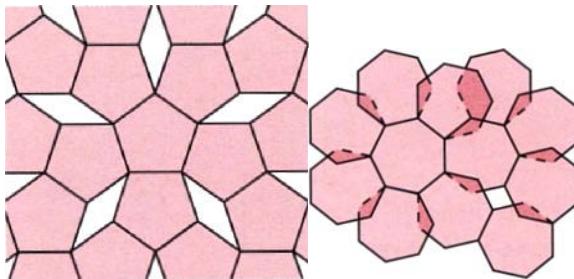


Abbildung 2.25: Versuche, mit 5- oder 7-eckigen Elementen die Ebene abzudecken.

Die Symmetrie eines Kristalls ergibt sich durch die Kombination der Punktsymmetriegruppen, angewendet auf die Einheitszelle, mit der Translationsgruppe des Gitters. Nicht alle möglichen Punktsymmetriegruppen sind aber mit periodischen Gittern verträglich. Insbesondere sind 5-, 7- oder 10-zählige Rotationsachsen nicht verträglich mit Translationssymmetrie. Abb. 2.25 illustriert dies anhand eines Versuchs, die Ebene mit 5- oder 7-eckigen Elementen abzudecken. Ein Beweis dazu wird in Übung 2 behandelt.

Man kann einige Bedingungen definieren, welche Symmetrieelemente in einem Kristallgitter auftreten können:

- Eine Einheitszelle als einfachste sich wiederholende Einheit in einem Kristall.

- Gegenüberliegende Flächen einer Einheitszelle sind parallel.
- Der Rand der Einheitszelle verbindet jeweils äquivalente Stellen.

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.

Die Tabelle in Abb. 2.26 fasst alle 32 Punktsymmetriegruppen zusammen, welche mit Translationsgittern kompatibel sind. Die Bezeichnungen sind nach Schoenflies und nach Hermann-Maugin angegeben. 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.

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

Nr.	Symbol nach SCHOEN- FLIES	Symbol nach HER- MANN- MAUGUIN	Erzeugende Symmetrieele- mente unter Verwendung von Inversionsachsen	Spiegel- ebenen	$\Omega$	Kristall- system (Ziffer 3.3)
1	$C_1$	1	$A_1^z$		1	triklin
2	$C_2$	2	$A_2^z$		2	monoklin
3	$C_3$	3	$A_3^z$		3	trigonal
4	$C_4$	4	$A_4^z$		4	tetragonal
5	$C_6$	6	$A_6^z$		6	hexagonal
6	$S_1 \equiv C_i$	$\bar{1}$	$I_1^z \equiv Z$		2	triklin
7	$S_2 \equiv C_s$	$m$	$I_2^z$	$\sigma_z$	2	monoklin
8	$S_3 \equiv C_{3i}$	$\bar{3}$	$I_3^z \equiv A_3^z + Z$		6	trigonal
9	$S_4$	$\bar{4}$	$I_4^z$		4	tetragonal
10	$S_6 \equiv C_{3h}$	$\bar{6}$	$I_6^z$	$A_3^z + \sigma_z$	6	hexagonal
11	$D_2 \equiv V$	222	$A_1^z + A_2^y$		4	orthorhomb.
12	$D_3$	32	$A_3^z + A_2^y$		6	trigonal
13	$D_4$	42	$A_4^z + A_2^y$		8	tetragonal
14	$D_6$	622	$A_6^z + A_2^y$		12	hexagonal
15	$C_{2v}$	$m\ m\ 2$	$A_2^z + I_2^y$	$A_2^z + \sigma_v$	4	orthorhomb.
16	$C_{3v}$	$3\ m$	$A_3^z + I_2^y$	$A_3^z + \sigma_v$	6	trigonal
17	$C_{4v}$	$4\ m\ m$	$A_4^z + I_2^y$	$A_4^z + \sigma_v$	8	tetragonal
18	$C_{6v}$	$6\ m\ m$	$A_6^z + I_2^y$	$A_6^z + \sigma_v$	12	hexagonal
19	$D_{3d}$	$\bar{3}\ m$	$I_3^z + A_2^y = A_3^z + A_2^y + Z$		12	trigonal
20	$D_{2d} \equiv V_d$	$\bar{4}\ 2\ m$	$I_4^z + A_2^y$		8	tetragonal
21	$D_{3h}$	$\bar{6}\ 2\ m$	$I_6^z + A_2^y$		12	hexagonal
22	$C_{2h}$	$2/m$	$A_2^z + Z$	$A_2^z + \sigma_z$	4	monoklin
23	$C_{4h}$	$4/m$	$A_4^z + Z$	$A_4^z + \sigma_z$	8	tetragonal
24	$C_{6h}$	$6/m$	$A_6^z + Z$	$A_6^z + \sigma_z$	12	hexagonal
25	$D_{2h} \equiv V_h$	$m\ m\ m$	$A_2^z + A_2^y + Z$		8	orthorhomb.
26	$D_{4h}$	$4\ m\ m\ m$	$A_4^z + A_2^y + Z$		16	tetragonal
27	$D_{6h}$	$6/m\ m\ m$	$A_6^z + A_2^y + Z$		24	hexagonal
28	$T$	23	$A_3^{\text{kub}} + A_2^z$		12	kubisch
29	$O$	432	$A_3^{\text{kub}} + A_3^z$		24	kubisch
30	$T_d$	$\bar{4}\ 3\ m$	$A_3^{\text{kub}} + I_4^z$		24	kubisch
31	$T_h$	$m\ 3$	$A_3^{\text{kub}} + A_3^z + Z$		24	kubisch
32	$O_h$	$m\ 3\ m$	$A_3^{\text{kub}} + A_4^z + Z$		48	kubisch

Symbole:  $A_p^z, A_p^x, A_p^y$ :  $p$ -zählige Deckachsen in  $z, x, y$ -Richtung

$I_p^z, I_p^x, I_p^y$ :  $p$ -zählige Inversionsachsen in  $z, x, y$ -Richtung

$A_3^{\text{kub}}$ : 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

$\bar{1}, \bar{2}, \dots \bar{p}$ :  $p$ -zählige Inversionsachse

$m$ : Spiegelebene

$p/m$ :  $p$ -zählige Deckachse und Spiegelebene  $\perp$  dazu

Abbildung 2.26: Die 32 Punktsymmetrieklassen.

### 2.2.3 Kristallsysteme

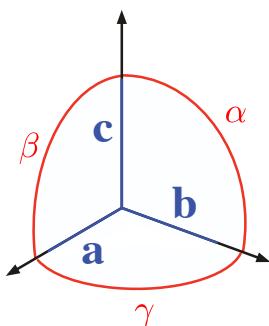


Abbildung 2.27: Definition der Achsen und Winkel.

Die Kombination der Punktsymmetriegruppen mit dem Translationsgitter ergibt insgesamt 230 unterschiedliche Raumgitter oder Raumgruppen. Diese werden in mehreren hierarchischen Ebenen eingeteilt. Zunächst betrachtet man die Achsen  $a, b, c$  der Einheitszelle, sowie die Winkel  $\alpha, \beta, \gamma$  zwischen diesen Achsen. Abb. 2.27 zeigt, zwischen welchen Achsen diese Winkel definiert sind:  $\alpha$  zwischen  $b$  und  $c$ ,  $\beta$  zwischen  $a$  und  $c$  und  $\gamma$  zwischen  $a$  und  $b$ . Aufgrund der möglichen Werte dieser 6 Größen teilt man die Raumgruppen ein in sieben Kristallsysteme.

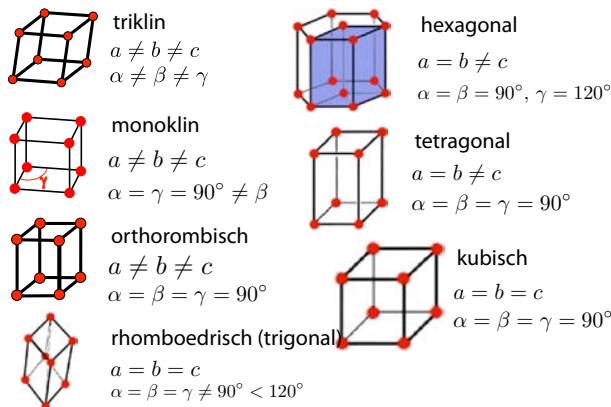


Abbildung 2.28: Übersicht über die 7 Kristallsysteme.

Abb. 2.28 zeigt die 7 Kristallsysteme, zusammen mit den Bedingungen für die Winkel und Achsen. Sie lauten

1. Triklin:  $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$ : keine Sym-

metrie

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

### 2.2.4 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. Hier stellen  $u_i$  ganze Zahlen dar. 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 (→Abb. 2.29). 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.

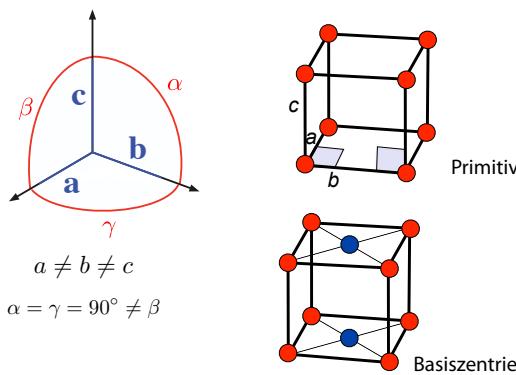


Abbildung 2.29: Monoklines Kristallsystem mit unterschiedlichen Möglichkeiten der Basis.

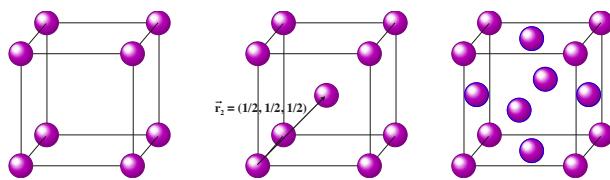


Abbildung 2.30: Kubisch primitives, innenzentriertes und flächenzentrierte Einheitszellen.

Die vielleicht einfachste Kristallstruktur ist das primitiv kubische Gitter (Abb. 2.30 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. 2.30 rechts) sind drei weitere Atome pro Einheitszelle vorhanden, zentriert in den Seitenflächen des Würfels.

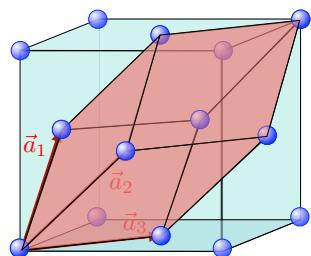


Abbildung 2.31: fcc Gitter mit einer (alternativen) primitiven Einheitszelle.

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. 2.31 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. Eine der Möglichkeiten, eine primitive Einheitszelle zu wählen, ist die Wigner-Seitz Konstruktion. Häufig sind aber die Rechnungen einfacher in einem nichtprimitiven Gitter durchzuführen, z.B. wenn man dann ein orthonormiertes Koordinatensystem verwenden kann.

Insgesamt ergeben sich 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<sub>2</sub>; a) primitiv, b) basiszentriert
3. Orthorombisch:  $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  : 3 C<sub>2</sub> a) primitiv, b) basiszentriert, c) raumzentriert, d) flächenzentriert
4. Hexagonal:  $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$  : 1 C<sub>6</sub> primitiv
5. Rhomboedrisch (trigonale):  $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ < 120^\circ$  : 1 C<sub>3</sub> primitiv
6. Tetragonal:  $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  : 1 C<sub>4</sub> a) primitiv, b) raumzentriert
7. Kubisch:  $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  : 4 C<sub>3</sub> a) primitiv, b) raumzentriert, c) flächenzentriert

## 2.2.5 Raumgruppen

Bisher hatten wir angenommen, dass die Objekte selber sphärische Symmetrie aufweisen. Dies ist im Allgemeinen nicht der Fall.

Werden die unterschiedlichen Symmetrien der Basis mit berücksichtigt, dann ergibt sich eine weitere Unterteilung der Bravais-Gitter in insgesamt 230 Raumgruppen. Abb. 2.32 zeigt zwei

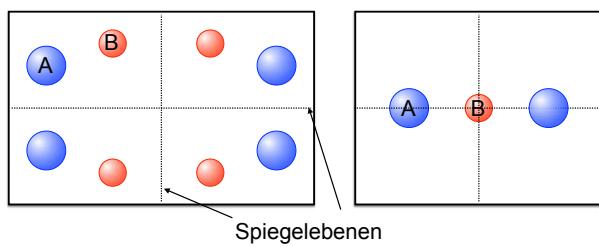


Abbildung 2.32: Links: Einheitszelle mit zwei Atomen in allgemeiner Lage, mit Multiplizität 4. Rechts: 3 Atome in spezieller Lage; A hat Multiplizität 2, B 1.

Beispiele. In der linken Hälfte sitzen die Atome auf allgemeinen Lagen, mit Multiplizität 4 aufgrund der beiden Spiegelebenen. In der rechten Hälfte sitzen sie auf symmetrischen Positionen mit entsprechend niedrigerer Multiplizität von 2 für A und 1 für B.

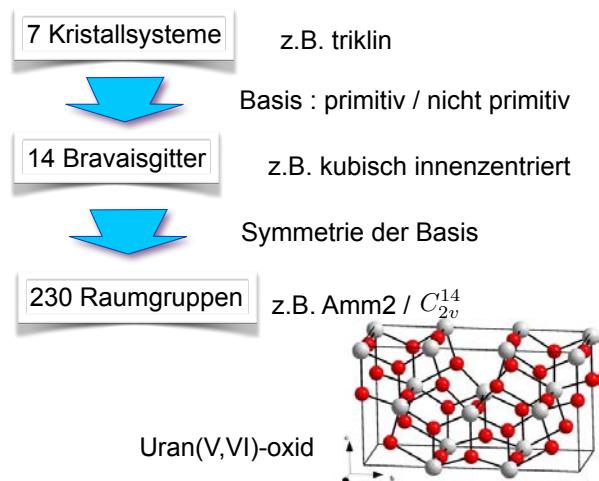


Abbildung 2.33: Kristallsysteme, Bravais-Gitter und Raumgruppen.

Abb. 2.33 fasst diesen Übergang zusammen. Als Beispiel ist die Raumgruppe von Uran(V,VI)-oxid gezeigt. Weitere Beispiele von kubischen Raumgruppen werden in Kapitel 2.3.3 behandelt. Die vollständige Liste der Raumgruppen wurde von Arthur Moritz Schoenflies und Jewgraf Stepanowitsch Fjodorow erstellt.

## 2.3 Strukturen

### 2.3.1 Netzebenen und Miller Indizes

In der Kristallographie spielen die sog. Netzebenen eine große Rolle. Dabei handelt es sich um (gedachte) 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. 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. Außerdem reflektieren diese Ebenen Röntgenstrahlung und spielen deshalb eine entscheidende Rolle bei der Strukturbestimmung (→ Kap. 2.6).

Netzebenen können durch jeweils drei ganze Zahlen eindeutig charakterisiert werden. Diese werden als Miller'sche Indizes<sup>5</sup> bezeichnet und in der Form  $(hkl)$  geschrieben.

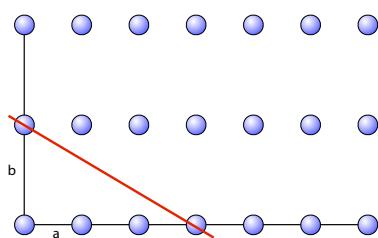


Abbildung 2.34: Zweidimensionale Netzebene mit Achsenabschnitten 3, 1.

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. 2.34 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 ganzzahliges Verhältnis bestimmt (hier: 1, 3).

<sup>5</sup>Nach dem Vorschlag von William Hallowes Miller (1801–1880).

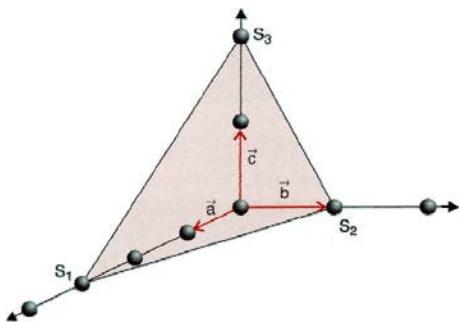


Abbildung 2.35: Netzebene in 3D; Achsenabschnitte 3, 1, 2.

In drei Dimensionen geht man analog vor. Im Beispiel von Abb. 2.35 sind die Achsenabschnitte 3, 1, 2 und die Kehrwerte somit  $1/3, 1, 1/2$ . Ganzzahlige Indizes erhält man durch Erweitern mit 6 : (263). In einem zweiten Beispiel seien die Achsenabschnitte 6, 2, 3. Daraus erhält man die Kehrwerte  $1/6, 1/2 = 3/6, 1/3 = 2/6$  und damit Miller Indizes (132).

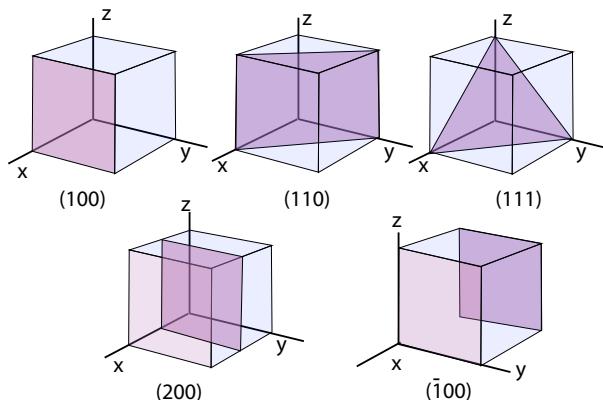


Abbildung 2.36: Beispiele für Netzebenen.

Einige Beispiele von Miller Indizes für häufig verwendete Ebenen sind in Abb. 2.36 zusammengestellt. Liegt die Netzebene parallel zu einer Achse, so beträgt der entsprechende Achsenabschnitt unendlich und der Index 0. Negative Achsenabschnitte werden mit einem Querstrich bezeichnet.

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.  $\{100\}$ .

Für Richtungen im direkten Raum verwendet man eckige Klammern, also z.B.  $[hkl]$ . In einem kubischen Kristall stehen die Richtungen  $[hkl]$  senkrecht auf die Netzebenen  $(hkl)$ .

### 2.3.2 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 Kugeln angenähert werden können, lässt sich die Frage beantworten. Kugelförmige Bestandteile sind eine gute Näherung für viele Ionenkristalle.

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

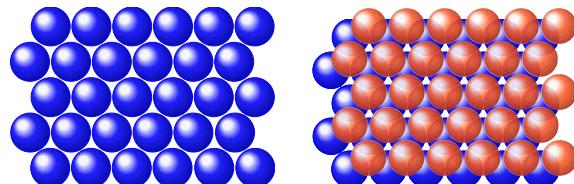


Abbildung 2.37: Links: dichteste Kugelpackung in einer Ebene; rechts: 2 hexagonal dicht gepackte Ebenen gestapelt.

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. 2.37 rechts).

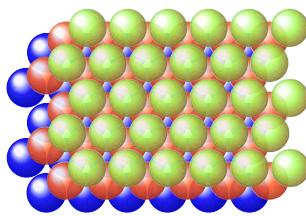


Abbildung 2.38: 3 hexagonal dichtest gepackte Ebenen gestapelt.

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 beiden Fällen berührt jede Kugel 12 nächste Nachbarn. Das Volumen der Kugeln nimmt  $\frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74048$  oder 74 % des Kristallvolumens ein. Dieses 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.

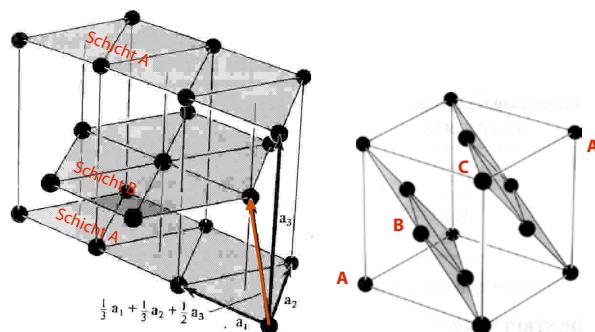


Abbildung 2.39: Anordnung der Schichten in der hexagonal dichtesten Kugelpackung (links) und in der flächenzentrierten dichtensten Kugelpackung (rechts).

Ist die Stapelfolge ABAB, so wählt man nor-

malerweise eine hexagonale Einheitszelle, wie in Abb. 2.39 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.

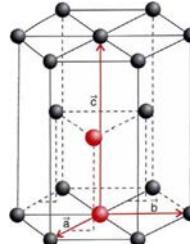


Abbildung 2.40: Strukturparameter der hexagonal dichtesten Kugelpackung.

Abb. 2.40 zeigt eine weitere Darstellung der hcp Struktur. Es gilt, wie immer im hexagonalen Kristallsystem,  $a = b$ ,  $\gamma = 120^\circ$  und  $\alpha = \beta = 90^\circ$ . Somit sind die freien Parameter nur noch die beiden Kantenlängen  $c$  und  $a$ . Die Basis besteht hier aus zwei Atomen mit den Koordinaten  $(0,0,0)$  und  $(2/3, 1/3, 1/2)$ . Jedes Atom hat 12 nächste Nachbarn; man bezeichnet diese Zahl als Koordinationszahl. Für die ideale hcp Struktur gilt außerdem  $c = \sqrt{8/3} a \approx 1,633 a$ . Reale Strukturen besitzen ein Verhältnis  $c/a$ , welches nahe bei diesem Wert ist (siehe Abb. 2.40 rechts).

Für die Beschreibung des Gitters, das durch die Stapelfolge ABCABC erzeugt wird, verwendet man das kubisch flächenzentrierte Gitter, welches in Abb. 2.39 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 %.

### 2.3.3 Kubische Strukturen

Eine relativ wichtige Struktur ist diejenige von Diamant, welche in Abb. 2.41 dargestellt ist. Sie

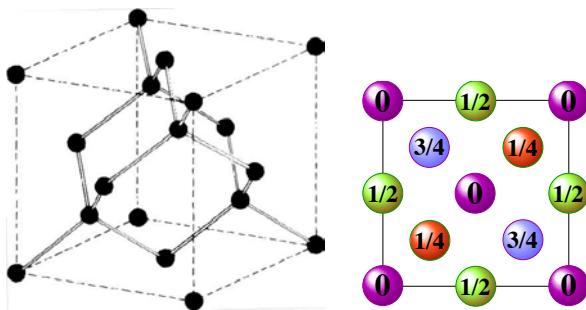


Abbildung 2.41: Struktur von Diamant als 3D-Darstellung und Projektion in die  $xy$ -Ebene mit den  $z$ -Koordinaten der Atome.

kann als kubisch flächenzentrierte Struktur dargestellt werden, welches zusätzlich ein Atom an der Stelle  $(1/4, 1/4, 1/4)$  und den entsprechenden äquivalenten Positionen enthält.

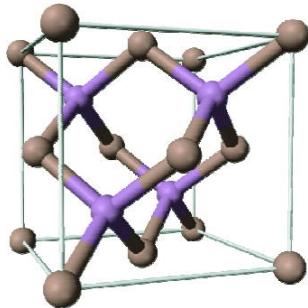


Abbildung 2.42: Struktur von GaAs.

Viele Halbleiter, wie z.B. Si oder GaAs kristallisieren in einer Struktur, welche von der Diamantstruktur abgeleitet werden kann und in Abb. 2.42 dargestellt ist. Bei den binären Halbleitern werden die Gitterplätze abwechselnd mit den beiden unterschiedlichen Atomsorten, wie z.B. Ga und As belegt.

Die Struktur eines Materials, welches in der Zinkblende-Struktur kristallisiert, ist vollständig bestimmt, wenn noch die Kantenlänge  $a$  der Einheitszelle gegeben ist. Tabelle 2.1 zeigt diesen Parameter für 12 unterschiedliche Verbindungen.

Auch SiC ist dadurch charakterisiert, dass ein Si Atom jeweils tetraedrisch durch kovalente Bindungen mit vier Kohlenstoff-Atomen verknüpft

Kristall	$a$	Kristall	$a$
CuF	4,26 Å	ZnSe	5,65 Å
SiC	4,35	GaAs	5,65
CuCl	5,41	AlAs	5,66
ZnS	5,41	CdS	5,82
AlP	5,45	InSb	6,46
GaP	5,45	AgI	6,47

Tabelle 2.1: Größe der Einheitszelle für unterschiedliche Materialien mit Zinkblende-Struktur.

ist, und umgekehrt. Allerdings findet man in diesem Fall unterschiedliche Stapelfolgen und deshalb eine große Zahl von unterschiedlichen Strukturen.

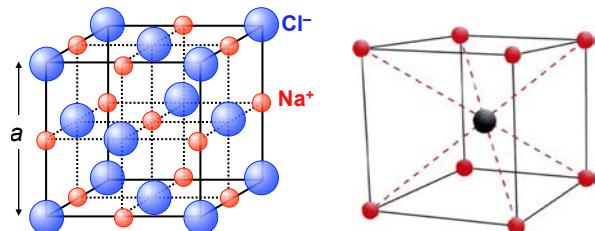


Abbildung 2.43: Struktur von NaCl (links) und CsCl (rechts).

Kristalle, die aus mehr als einer Atomsorte bestehen, enthalten dementsprechend mehrere Atome pro Einheitszelle. Ein relativ einfaches Beispiel ist NaCl (Kochsalz) (siehe Abb. 2.43 links). 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 Cl, resp. Na besetzt sind.

Im CsCl-Kristall (Abb. 2.43 rechts) besetzen die  $\text{Cs}^+$ -Ionen die Gitterpunkte eines einfach kubischen Gitters. Das Raumgitter (Bravais-Gitter) ist damit einfach kubisch (sc) mit einer zweiatomigen Basis aus einem  $\text{Cs}^+$ -Ion bei  $(0,0,0)$  und

einem  $\text{Cl}^-$ -Ion bei  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . Jedes Atom befindet sich im Mittelpunkt eines Würfels der anderen Atomsorte. Die Koordinationszahl ist somit 8.

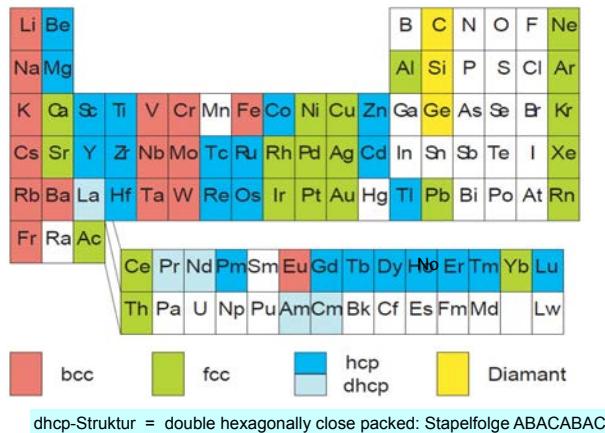


Abbildung 2.44: Übersicht über die Struktur von elementaren Kristallen.

Viele Elemente kristallisieren in kubischen Strukturen, Abb. 2.44 fasst sie zusammen. Die wichtigsten sind bcc, fcc, hcp und dhcp (double hexagonally close packed, mit der Stapelfolge ABACABAC), sowie die Diamantstruktur.

### 2.3.4 Quasikristalle

Wie bereits erwähnt, sind 5-zählige Rotationsachsen in einem System mit Translationssymmetrie nicht möglich. Auch in zwei Dimensionen ist es nicht möglich, die Ebene mit Einheitszellen mit 5-zähliger Symmetrie abzudecken. Man hat deshalb lange Zeit geglaubt, dass solche Kristalle nicht existieren würden. Erst 1984 wurden erstmals in Beugungsexperimenten 10-zählige Symmetriearchsen gefunden, und etwas später konnte man diese Symmetrie auch makroskopisch nachweisen.

Mit Hilfe der Elektronenmikroskopie findet man die 5-zählige 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

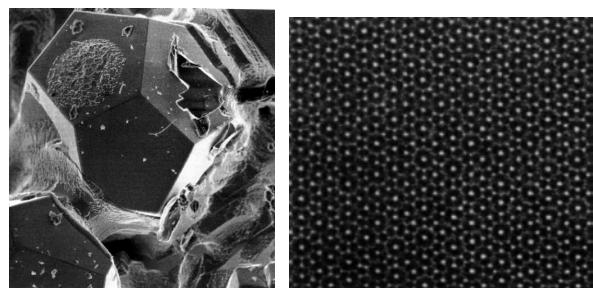


Abbildung 2.45: Morphologie eines Quasikristalls (links) und zugehöriges Beugungsmuster (rechts).

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.

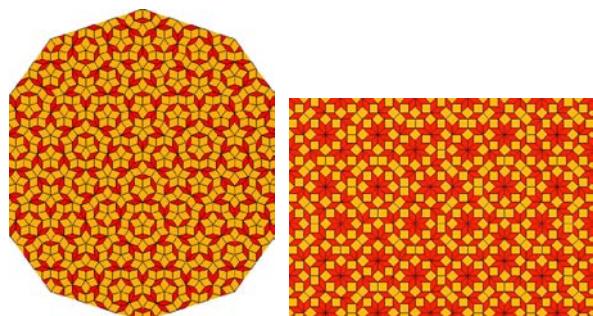


Abbildung 2.46: Zwei Beispiele, wie eine Ebene mit einem nichtperiodischen Muster abgedeckt werden kann.

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<sup>6</sup>

Quasikristalle wurden 1984 in bestimmten intermetallischen Verbindungen entdeckt [14] und charakterisiert. Für einige Jahre waren sie relativ umstritten, aber weitere Arbeiten und auch Messungen im direkten Raum haben ihre Existenz bestätigt. Die meisten Quasikristalle wurden in

<sup>6</sup>Roger Penrose (\* 1931)

künstlich hergestellten Verbindungen gefunden. Seit einigen Jahren gibt es jedoch auch Hinweise darauf, dass Quasikristalle in natürlich vorkommenden Mineralien vertreten sind [3].

### 2.3.5 Defekte

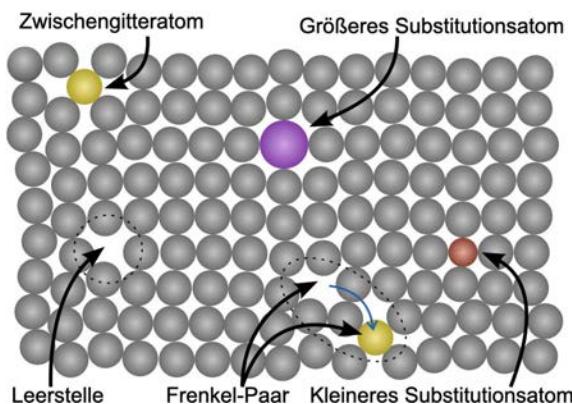


Abbildung 2.47: Unterschiedliche Arten von Defekten.

Ideale Kristalle stellen eine nützliche Fiktion dar. Sie existieren jedoch nicht, sondern alle realen Kristalle enthalten Abweichungen vom idealen Gitter, welche als Defekte bezeichnet werden. Abb. 2.47 zeigt die wichtigsten Defekte. Dazu gehören Leerstellen, Zwischengitteratome, Versetzungen und Substitution durch Fremdatome. Als Fremdatome bezeichnet man Atome einer anderen Sorte, also z.B. Nickel-Atome in einem Gitter aus Eisenatomen. Häufig treten auch unterschiedliche Arten von Defekten in Kombinationen auf. Diese Defekte erhöhen im Allgemeinen die Energie des Systems, aber auch die Entropie. Deshalb sind im thermodynamischen Gleichgewicht immer Defekte vorhanden, und die Zahl der Defekte nimmt mit zunehmender Temperatur zu. Eine Leerstelle in Kupfer besitzt z.B. eine Energie von 1,2 eV, ein Zwischengitteratom 3,4 eV. Abb. 2.47 zeigt außerdem wie die Defekte die Gitterstruktur stören, auch auf Distanzen die deutlich größer sind als eine Einheitszelle.

Eine Kombination von 2 elementaren Defekten tritt z.B. bei der Frenkel-Fehlstelle auf (→ Abb. 2.48): hier wurde ein Atom von seinem eigent-

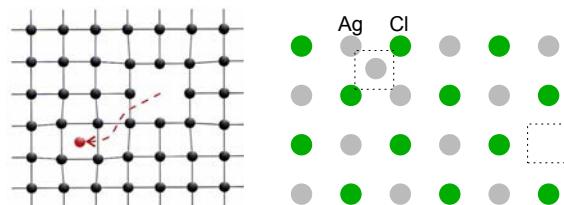


Abbildung 2.48: Frenkel Fehlstelle als Verschiebung eines Atoms auf einen Zwischengitterplatz, respektive als Kombination einer Leerstelle mit einem Zwischengitter-Atom.

lichen Gitterplatz auf einen Zwischengitterplatz verschoben. Wie in Abb. 2.48 rechts gezeigt ist, kann dieser Defekt auch als Kombination einer Leerstelle mit einem Zwischengitteratom gesehen werden.

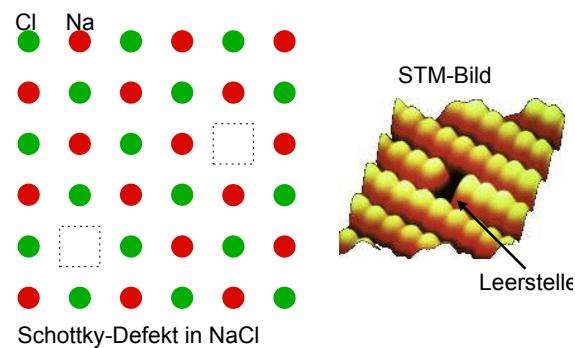


Abbildung 2.49: Schottky Defekt in einem NaCl Kristall (links) und Leerstelle in einem einatomigen Kristall (rechts).

Als Schottky-Defekt bezeichnet man eine Kombination aus zwei Leerstellen von Atomen mit entgegengesetzter Ladung. Dieser Defekt ist damit, wie auch der Frenkel-Defekt, ladungsneutral.

Eine weitere Kombination von elementaren Defekten ist das Stickstoff-Leerstellen Zentrum im Diamant (→ Abb. 2.50). Es wird auch als NV-Zentrum bezeichnet (von Nitrogen-Vacancy). Es ist ein gutes Beispiel dafür, wie solche Defekte die Eigenschaften eines Materials verändern können. Während reiner Diamant praktisch farblos

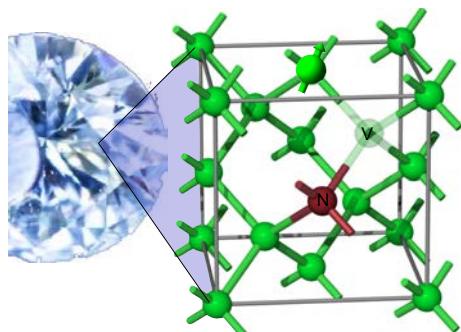


Abbildung 2.50: Stickstoff-Leerstellen Defekt im Diamant.

ist, hat das NV-Zentrum einen erlaubten Übergang im sichtbaren Bereich des Spektrums und führt deshalb zu einer Färbung des Kristalls.

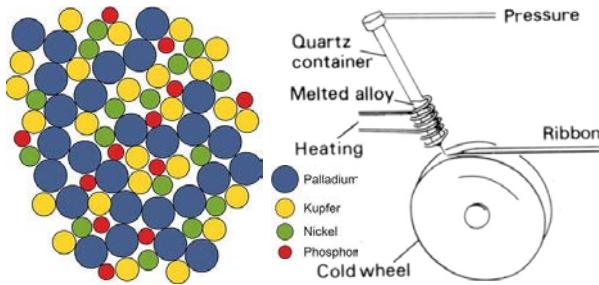


Abbildung 2.51: Struktur eines metallischen Glases (links) und eine Möglichkeit zu ihrer Herstellung durch schnelles Abkühlen (rechts).

Defekte bilden sich nicht nur im thermodynamischen Gleichgewicht, sie können auch z.B. auch bei der Kristallisation entstehen, vor allem wenn die Abkühlung sehr schnell vor sich geht. Dies führt z.B. zu Gläsern oder amorphen Substanzen. Gläser können durchsichtig sein, wenn sie aus dielektrischen Materialien bestehen, aber es existieren auch metallische Gläser, welche interessante Eigenschaften als Werkstoffe aufweisen.

Die genannten Defekte sind Punktdefekte. Daneben gibt es auch eindimensionale Defekte, wie z.B. Schraubenversetzungen oder Stufenversetzungen (siehe Abb. 2.52). Solche Defekte können durch einen Burgersvektor charakterisiert werden ( $\vec{b}$  in Abb. 2.52 rechts). Er wird bestimmt,

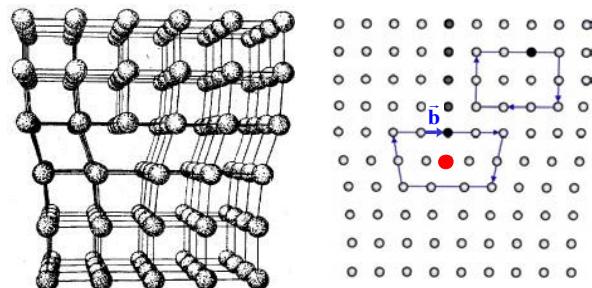


Abbildung 2.52: Stufenversetzung (links) und ihre Charakterisierung durch einen Burgersvektor  $\vec{b}$ .

indem man analoge Wege im perfekten und im defektbehafteten Teil des Kristalls vergleicht.

Zweidimensionale Defekte umfassen Korngrenzen und Stapelfehler. Auch dreidimensionale Defekte können charakterisiert werden.

## 2.4 Strukturbestimmung

Die atomare oder molekulare 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.

Neben der Art des "Werkzeugs" ist ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal, ob die Messung im Ortsraum oder im Impulsraum, dem sogenannten reziproken Raum stattfindet. Hier werden zuerst die direkten Methoden diskutiert, danach die Beugungsmethoden.

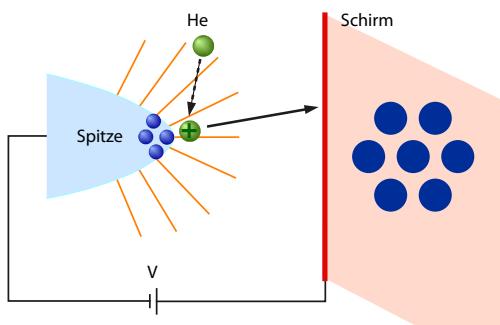


Abbildung 2.53: Prinzip der Feldionenmikroskopie.

#### 2.4.1 Feld-Ionen Mikroskopie

Die erste Methode, welche Atome direkt sichtbar machte, war die Feld-Ionen Mikroskopie<sup>7</sup>. 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 Metallspitz 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.

Diese Art von Mikroskopie ist inzwischen mehr

<sup>7</sup>Erwin Wilhelm Müller (1911 - 1977) hat 1936 das Feld-Ionenmikroskop entwickelt. Er gilt als der erste Mensch, der ein Atom „gesehen“ hat.

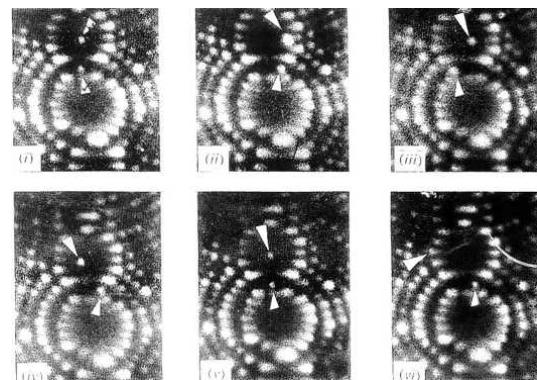


Abbildung 2.54: Feldionenmikroskop-Aufnahmen von Atomen, die sich auf einer Metallspitze bewegen. Das obere ist ein Rhenium-, das untere ein Wolfram-Atom. [16]

als 80 Jahre alt [12], sorgt aber immer noch für spektakuläre Bilder, wie z.B. die Serie von Bildern in Abb. 2.54, 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. 2.54 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.

#### 2.4.2 Elektronenmikroskopie

Um ein weniger verzerrtes Bild einer beliebigen atomaren Struktur zu erhalten, benötigt man eine Abbildungsoptik, 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.

Verwendet man jedoch Elektronen für die Abbildung, so können Linsen mit elektromagnetischen Feldern erzeugt werden, wie in Abb. 2.55 schematisch dargestellt.

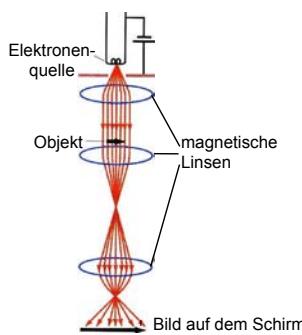


Abbildung 2.55: Funktionsprinzip eines Elektronenmikroskops.

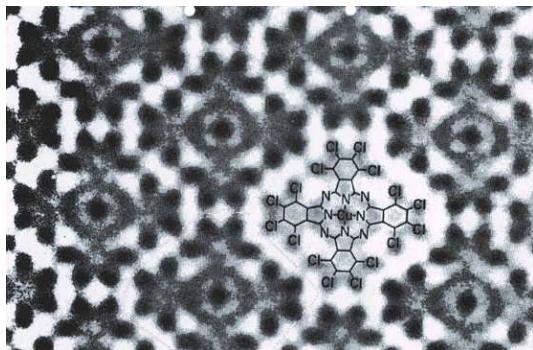


Abbildung 2.56: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Molekülkristalls.

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. Abb. 2.56 zeigt als Beispiel einen Molekülkristall mit atomarer Auflösung. Dies ist allerdings nur möglich, wenn die Orientierung geeignet gewählt ist, so dass Stapel von übereinander liegenden Molekülen aufeinander abgebildet werden.

Die Kryo-Elektronenmikroskopie ist eine Version davon, welche für die Strukturbestimmung an Biomolekülen entwickelt wurde. Dabei werden die Proben auf tiefe Temperaturen gekühlt. Um eine molekulare Struktur zu bestimmen, muss jedoch im Rechner eine große Zahl von Aufnahmen verarbeitet werden. Diese Methode wurde 2017 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.

Im Herbst 2020 ist es erstmals gelungen, mit dieser Methode atomare Auflösung zu erzielen.

### 2.4.3 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.

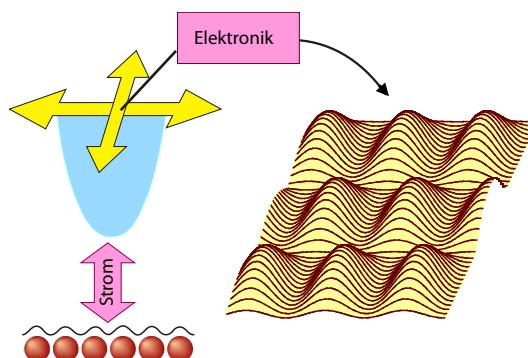


Abbildung 2.57: Funktionsprinzip der Raster-Tunnelmikroskopie.

Diese Methode wurde 1982 von Binnig und Rohrer am IBM Forschungslaboratorium in Rüschlikon entwickelt. Dabei wurde eine feine Spalte über eine Oberfläche geführt, wobei der Abstand zwischen der Spalte und der Oberfläche konstant gehalten wurde. Indem man die Position der Spalte aufzeichnete, konnte man ein Bild der Oberfläche erhalten. Man tastet also die Oberfläche mit einer Spalte 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. 2.58 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 Gerät dafür verwendet, die hergestellten Strukturen abzubilden.

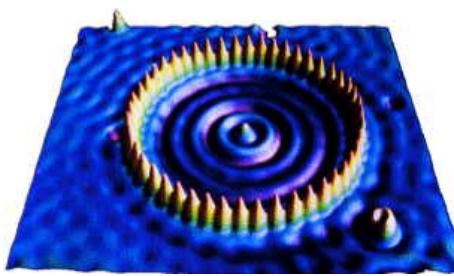


Abbildung 2.58: STM Bild eines Kreises aus 48 Eisenatomen.

Die Raster-Sonden Mikroskope verwendeten die exponentielle Abhängigkeit des sog. Tunnelstroms, also 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 Mikroskopie (SNOM = scanning near field optical microscopy). Alle diese Techniken sind hervorragend für die Untersuchung von bestimmten Oberflächen geeignet. Sie sind aber unempfindlich für Bereiche unterhalb der ersten 1-2 atomaren Lagen und deshalb nicht geeignet für die Untersuchung von Volumenkristallen.

#### 2.4.4 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. Auch heute ist das für Volumenkristalle meist die einzige Möglichkeit, da die direkten Methoden nur für Oberflächen geeignet sind. Voraussetzung für die Verwendung von Beugungsmethoden ist, dass die Wellenlänge der verwendeten Strahlung von der gleichen Größenordnung ist wie die Abstände zwischen den At-

omen, also weniger als 1 nm.

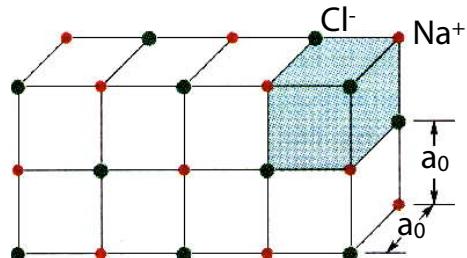


Abbildung 2.59: Struktur von NaCl.

Die Beugung von Wellen an periodischen Strukturen, wie dem NaCl Kristall von Abb. 2.59 wurde u.a. von den Braggs<sup>8</sup> erklärt. Ihre 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.

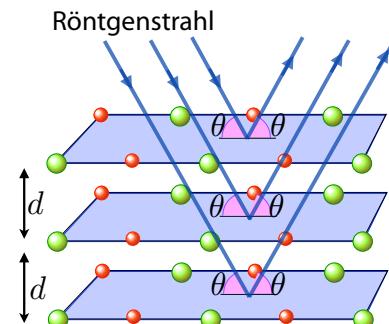


Abbildung 2.60: Interferenz von Teilstrahlen und benachbarten Netzebenen.

Jede dieser Ebenen reflektiert einen Teil der einfallenden 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. Dies wird in Kapitel 2.6 genauer diskutiert.

Für die Herleitung der Bragg-Bedingung bezeichnen wir den Abstand zwischen diesen Ebenen als  $d$ , wie in Abb. 2.60 gezeigt. Falls der Brechungsindex dieser Ebenen von demjenigen des

<sup>8</sup>Sohn William Lawrence Bragg und Vater William Henry Bragg, 1912

übrigen Materials abweicht, wird an diesen Ebenen jeweils ein Teil der Welle reflektiert. Die Modulation des Brechungsexponenten kommt durch die Verteilung der Elektronendichte zustande. Typische Werte für die Reflektivität einer einzelnen Ebene liegen bei  $10^{-5} \dots 10^{-3}$ ; die transmittierte Welle wird somit kaum abgeschwächt. Da es sich um eine Welle handelt, tritt beim Beobachter Interferenz ein, d.h. die gesamte reflektierte Welle ergibt sich durch lineare Superposition der Teilwellen, welche an den einzelnen Ebenen reflektiert werden.

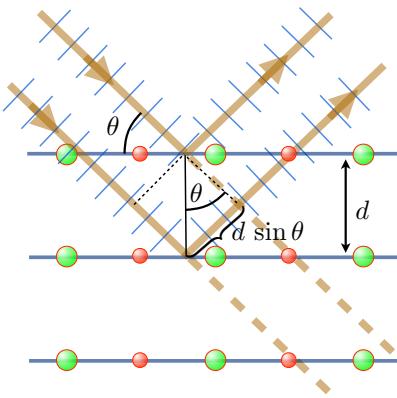


Abbildung 2.61: Berechnung der Bedingung für konstruktive Interferenz.

Damit positive Interferenz entsteht, muss, in direkter Analogie zum Beugungsgitter, der Wegunterschied zwischen den einzelnen Teilwellen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge sein. Für die in Abb. 2.61 gezeigte Geometrie lautet die Bedingung für konstruktive Interferenz

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

Der Bragg-Winkel  $\theta$  ist hier der Winkel zwischen der Einfallrichtung des Röntgenstrahls und der Netzebene (d.h.  $90^\circ$ -Einfallwinkel) und damit die Hälfte des Ablenkwinkels für den Röntgenstrahl, wie in Abb. 2.61 gezeigt,  $n$  ist eine ganze Zahl und  $\lambda$  die Wellenlänge.

Dies ist die sogenannte Bragg-Bedingung: Beugungsreflexe können nur dann auftreten, wenn der Einfallswinkel des Röntgenstrahls auf die Netzebene durch das Verhältnis (2.2) zwischen

Netzebenenabstand und Wellenlänge gegeben ist. Die Bedingung 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.

#### 2.4.5 Beugung von Materiewellen

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

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

oder  $k = p/\hbar$ . Für nichtrelativistische Elektronen der Energie  $\mathcal{E}$  erhält man den Impuls als

$$p = \sqrt{2m\mathcal{E}} = \frac{h}{\lambda}, \quad (2.3)$$

mit  $m$  als Masse des Elektrons. Daraus ergibt sich die Wellenlänge als

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

oder rund 150 eV für eine Wellenlänge von 0.1 nm.

Elektronenstrahlen ergeben ähnliche Beugungsmuster wie Röntgenstrahlen mit der gleichen Wellenlänge. Die Eindringtiefe von Elektronen dieser Energie ist recht klein (15 nm), sodass sich Elektronenbeugung in erster Linie für die Untersuchung von Oberflächen eignet. Man misst deshalb die Beugungsmuster nicht in Transmission,

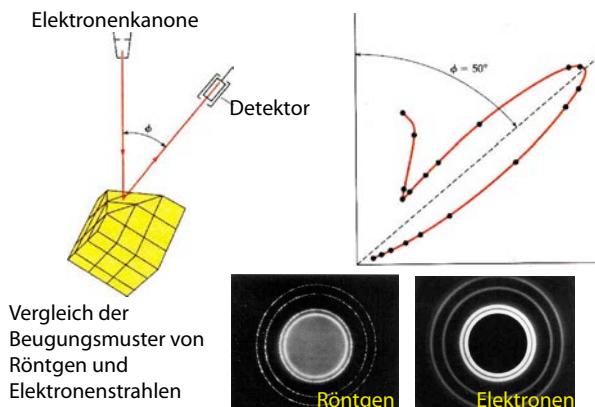


Abbildung 2.62: Elektronenbeugung.

wie bei der Röntgenbeugung, sondern in Reflexion, wie in Abb. 2.62 gezeigt. Sie wird u.a. verwendet, um epitaktisches Wachstum zu überwachen, vor allem in der Halbleiterindustrie.

Ebenfalls recht häufig verwendet werden Neutronen. Da diese rund 1836 mal schwerer sind als Elektronen, haben sie bei gegebener Energie eine sehr viel kürzere Wellenlänge als Elektronen. Dementsprechend benötigt man Neutronen mit einer sehr viel niedrigeren Energie um eine bestimmte Wellenlänge zu erreichen. Als Richtlinie kann verwendet werden: 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. Bei Photonen ist die Wellenlänge invers proportional zur Energie,  $\lambda \propto E^{-1}$ , während für massive Teilchen gemäß Gleichung (2.3) gilt  $\lambda \propto E^{-1/2}$ . Abb. 2.63 zeigt diese Abhängigkeit für Photonen, Elektronen und Neutronen. Für den relevanten Wellenlängenbereich kann man sie schreiben als

$$\begin{aligned}\lambda_R(\text{\AA}) &= \frac{12.4}{E(\text{keV})} \\ \lambda_e(\text{\AA}) &= \frac{12}{\sqrt{E(\text{eV})}} \\ \lambda_N(\text{\AA}) &= \frac{0.28}{\sqrt{E(\text{eV})}}.\end{aligned}\quad (2.4)$$

Für die Untersuchung der Struktur von Oberflä-

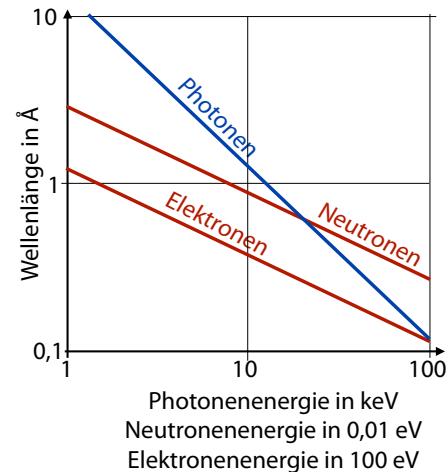


Abbildung 2.63: Wellenlänge als Funktion der Energie für Elektronen, Neutronen und Photonen.

chen kann man auch Helium-Atome verwenden. Deren Wellenlänge ist bei gleicher Energie noch etwas kürzer als diejenige von Neutronen.

#### 2.4.6 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 μm bis zu mehreren Zentimetern.

Neutronen können allerdings nicht im Labormassstab genutzt werden: Man benötigt als Quelle einen Reaktor (wie z.B. am ILL in Grenoble; Abb. 2.64). Dort werden die Neutronen im Reaktor durch Kernspaltung erzeugt und über Strahlrohre aus dem Reaktorkern nach außen geführt. Eine Alternative sind Beschleunigerbasierte Quellen wie die European Spallation

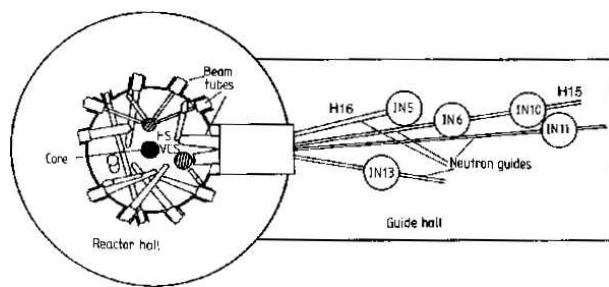


Abbildung 2.64: Erzeugung von Neutronen im Forschungsreaktor (ILL Grenoble).

Source ERIC (ESS), welche seit 2014 im Bau ist und 2023 den Betrieb aufnehmen soll. Hier werden relativistische Protonen auf ein Target geschossen, aus dem dadurch Neutronen austreten.

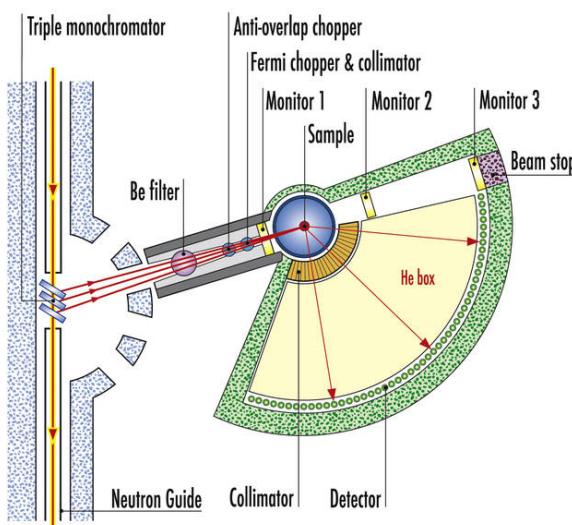


Abbildung 2.65: Neutronen-Flugzeitspektrometer am ILL Grenoble.

Auch die eigentlichen Spektrometer, welche aus Neutronen mit bestimmter Energie auswählen, sind sehr aufwändige Großgeräte, welche nur an wenigen Forschungszentren zur Verfügung stehen, wie z.B. am Institut Laue-Langevin (ILL) in Grenoble. Abb. 2.65 zeigt schematisch ein solches Gerät.

Bezüglich der reinen Strukturaufklärung unter-

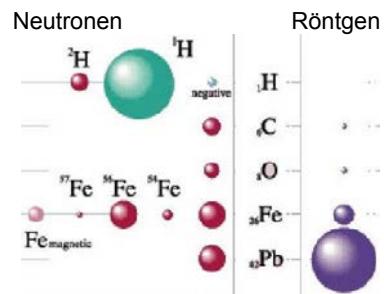


Abbildung 2.66: Vergleich der Streuquerschnitte von unterschiedlichen Atomen für Neutronen und Röntgenstrahlen.

scheiden 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 Wasseroxidatomen, welche wegen ihrer geringen Anzahl Elektronen in Röntgenmessungen schlecht sichtbar sind. Außerdem können sie zur Messung von Kernbewegungen, magnetischer Ordnung und Isotopenverteilung eingesetzt werden. Wie in Abb. 2.66 gezeigt, unterscheiden sich die Streuquerschnitte auch für unterschiedliche Isotope des gleichen Elements.

## 2.5 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 muss deshalb die räumliche Abhängigkeit der Elektronendichte berücksichtigt werden. Hier ist vor allem wichtig, die Periodizität des Gitters zu berücksichtigen.

### 2.5.1 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.

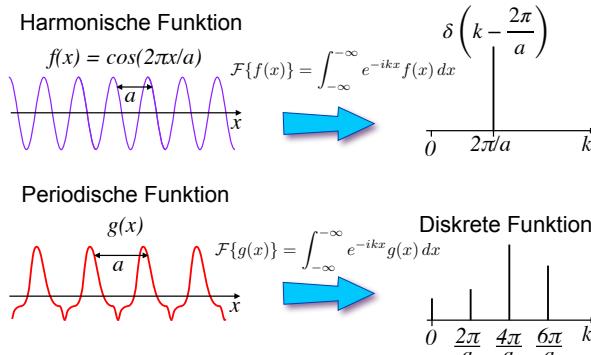


Abbildung 2.67: Fourier-Zerlegung einer eindimensionalen Funktion.

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

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

Hier stellt  $n_0$  den Mittelwert dar und  $p = 1, 2, \dots$  eine natürliche Zahl. Alternativ kann die Reihe komplex geschrieben werden:

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

Damit die Elektronendichte reell wird, muss gelten  $n_{-p}^* = n_p$ . Die Koeffizienten  $C_p$ ,  $S_p$  oder  $n_p$  erhält man durch Fourier-Transformation der Elektronendichte (siehe Abb. 2.67).

Diese eindimensionale Betrachtung muss man für Kristalle auf drei Dimensionen erweitern. Die

dreidimensionale Elektronendichte ist periodisch in den Richtungen der Basisvektoren  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ , und  $\vec{a}_3$  des Gitters. Dies kann geschrieben werden als

$$\begin{aligned} n(\vec{r}) &= \sum_{pqs} n_{pqs} e^{i 2\pi p x / a_1} e^{i 2\pi q y / a_2} e^{i 2\pi s z / a_3} \\ &= \sum_{pqs} n_{pqs} e^{i 2\pi (\frac{px}{a_1} + \frac{qy}{a_2} + \frac{sz}{a_3})}, \end{aligned}$$

wobei  $p$ ,  $q$  und  $s$  über alle (positiven und negativen) ganzen Zahlen laufen.

Der Exponent kann als Skalarprodukt geschrieben werden:

$$2\pi (\frac{px}{a_1} + \frac{qy}{a_2} + \frac{sz}{a_3}) = \vec{G} \cdot \vec{r}.$$

Damit wird die Elektronendichte

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

Der Vektor

$$\vec{G} = 2\pi \left( \frac{p}{a_1}, \frac{q}{a_2}, \frac{s}{a_3} \right)$$

wird definiert durch drei ganze Zahlen  $p, q, s$ . Er stellt also einen Punkt in einem Gitter dar, ähnlich wie die Translationsvektoren  $\vec{T}$ . Dieses Gitter wird durch drei Basisvektoren der Länge  $2\pi/a_1$ ,  $2\pi/a_2$  und  $2\pi/a_3$  aufgespannt. Es befindet sich allerdings nicht im gewöhnlichen dreidimensionalen Raum, sondern hat die Dimension einer inversen Länge. Es wird üblicherweise als reziprokes Gitter bezeichnet.

### 2.5.2 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 kann man das reziproke Gitter konstruktiv definieren, indem seine Basisvektoren  $\vec{b}_i$

aus den Basisvektoren  $\vec{a}_i$  des direkten Gitters bestimmt werden:

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

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

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (2.5)$$

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.

Entsprechend können wir eine Matrix  $B$  für die Basisvektoren des reziproken Gitters definieren. Aus der Orthogonalitätsbeziehung folgt  $A^\dagger B = 2\pi \mathbf{1}$  oder

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

Damit ist es möglich, die Bestimmung des reziproken Gitters auf eine Matrixinversion zurückzuführen. Aus dieser Konstruktion folgt auch, dass das reziproke Gitter fest und das direkte Gitter und den Kristall gekoppelt ist.

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

$$e^{i\vec{T} \cdot \vec{G}} = 1. \quad (2.6)$$

Dies entspricht der ersten Definition des reziproken Gitters.

### 2.5.3 Beispiele

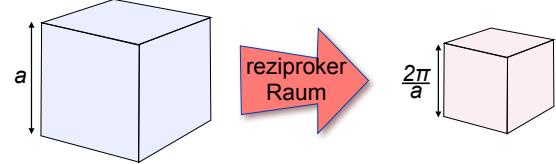


Abbildung 2.68: Einheitszelle des kubisch primitiven Gitters und des zugehörigen reziproken Gitters.

Bei kubischen Strukturen mit Kantenlängen  $a$  der Einheitszelle ist das reziproke Gitter ebenfalls eine kubische Struktur, wie in Abb. 2.68 gezeigt. Die Achsen haben die gleiche Richtung wie in der direkten Struktur, die Kantenlänge beträgt  $2\pi/a$ . Die primitiven Gittervektoren des direkten und des reziproken Gitters sind dann

direktes Gitter	reziprokes Gitter
$\vec{a}_1 = a \vec{e}_x$	$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \vec{e}_x$
$\vec{a}_2 = a \vec{e}_y$	$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \vec{e}_y$
$\vec{a}_3 = a \vec{e}_z$	$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \vec{e}_z$
$V = a^3$	$V = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$

Die Situation wird etwas komplizierter für nicht-kubische Einheitszellen, insbesondere für schiefwinkelige.

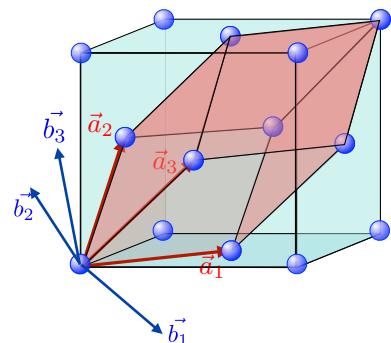


Abbildung 2.69: Primitive EZ im fcc-Gitter mit den Basisvektoren des reziproken Gitters.

Für die primitive Einheitszelle des kubisch flächenzentrierten Gitters (siehe Abb. 2.69), 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. Damit wird die entsprechende Matrix für das reziproke Gitter

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

Dies sind die primitiven Gittervektoren des bcc Gitters (kubisch innenzentriert). Wie in Abb. 2.69 gezeigt, sind die Vektoren  $\vec{b}_i$  in diesem Fall nicht parallel zu  $\vec{a}_i$ , aber sie stehen senkrecht auf den übrigen Vektoren  $\vec{a}_k$  für  $k \neq i$ .

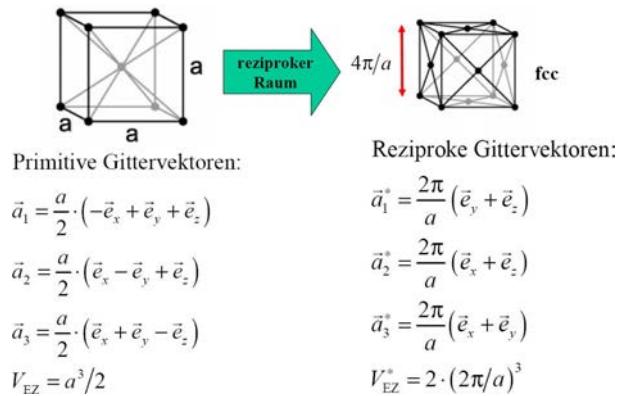


Abbildung 2.70: Berechnung des reziproken Gitters für das bcc Gitter.

Wie in Abb. 2.70 gezeigt, ergeben sich für die Basisvektoren des reziproken Gitters einer bcc-Struktur die primitiven Gittervektoren des fcc-Gitters.

#### 2.5.4 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  $\text{m}^{-1}$ , wie man

leicht aus der Definition der Basisvektoren er sieht. 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 Fourier-Komponenten 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

$$\sin \frac{2\pi rx}{a} \sin \frac{2\pi sy}{b}.$$

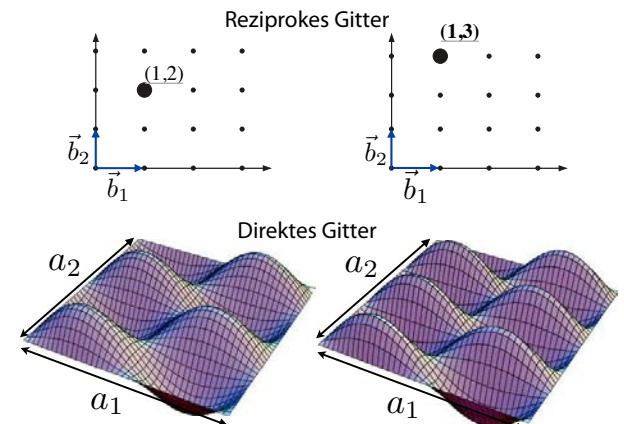


Abbildung 2.71: Punkte im reziproken Gitter und ihre Fouriertransformierten.

Abb. 2.71 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 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.

Zu den wichtigsten Eigenschaften des reziproken Gitters gehören

1. Das reziproke Gitter eines Bravais-Gitters ist selbst ein Bravais-Gitter.
2. Das reziproke Gitter des reziproken Gitters ist das direkte Gitter.
3. Ist  $V_c$  das Volumen der von den primitiven Gittervektoren aufgespannten Einheitszelle im direkten Gitter, so ist  $(2\pi)^3/V_c$  das Volumen der Zelle im reziproken Raum.
4. Die Länge der reziproken Gittervektoren ist proportional zum Kehrwert der Länge der Gittervektoren im direkten Raum.

### 2.5.5 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  $\vec{v}_2$  steht, welche die Ebene  $(hkl)$  aufspannen. Wir wählen

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

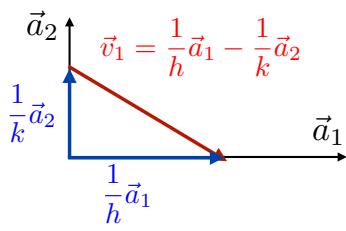


Abbildung 2.72: Definition von  $\vec{v}_1$ .

Wie in Abb. 2.72 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

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

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.

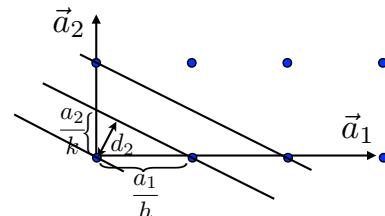


Abbildung 2.73: Abstand der Netzebenen.

Für den Spezialfall eines rechteckigen Gitters in 2 Dimensionen berechnen wir den Abstand  $d_2$  zwischen aufeinander folgenden Netzebenen gemäß Abb. 2.73

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

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.

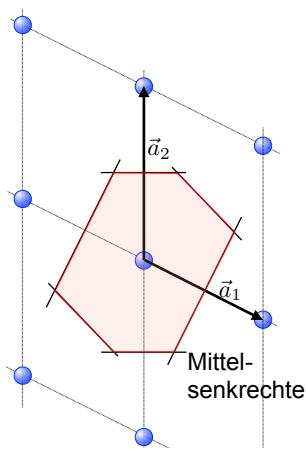


Abbildung 2.74: 1. Brillouin-Zone als Wigner-Seitz Einheitszelle des reziproken Raums.

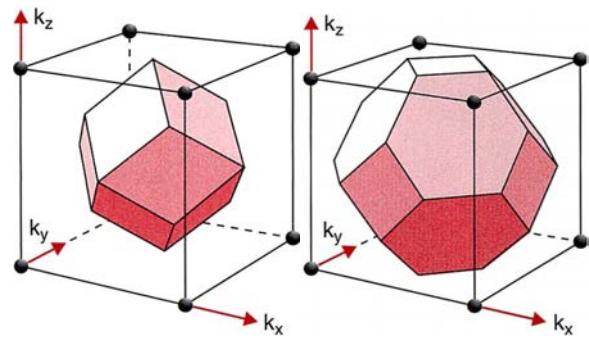


Abbildung 2.75: 1. Brillouin-Zone des bcc (links) und fcc (rechts) Gitters.

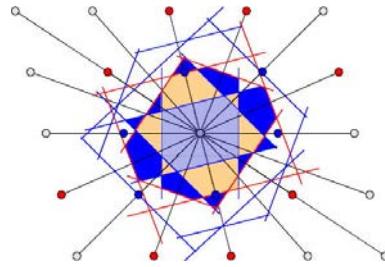


Abbildung 2.76: Weitere Brillouin-Zonen.

Im reziproken Gitter kann man genau so wie im direkten Gitter Einheitszellen definieren. Einige Beispiele wurden in Kapitel 2.5.3 diskutiert. Im reziproken Raum spielt, im Gegensatz zum direkten Raum, die Wigner-Seitz Zelle ( $\rightarrow$  Kapitel 2.1.6) eine besonders wichtige Rolle. Sie wird als die erste Brillouin-Zone bezeichnet.

Der einfachste Fall ist 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  $\vec{a}_z$ , alle mit der Länge  $a$ . 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 Brillouin-Zone 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.

Abb. 2.75 zeigt als Beispiel die 1. BZ für das reziproke bcc und fcc Gitter im dreidimensionalen Raum.

In späteren Kapiteln werden auch die höheren BZ eine Rolle spielen (jedoch nicht so wichtig wie die erste BZ). Abb. 2.76 zeigt die Konstruk-

tion für die ersten drei Zonen. Dafür werden die Mittelsenkrechten auf die Verbindungslinien zu den übernächsten (usw.) Nachbarn gelegt. Hier wird ersichtlich, dass die höheren Zonen komplexe Formen haben und teilweise nicht einfach zusammenhängend sind.

## 2.6 Strukturbestimmung mit Beugungsmethoden

### 2.6.1 Streuung an kontinuierlichen Medien

Die Bragg-Bedingung ( $\rightarrow$  Kapitel 2.4.4) ist eine notwendige 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 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 Elektronendichteverteilung 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.

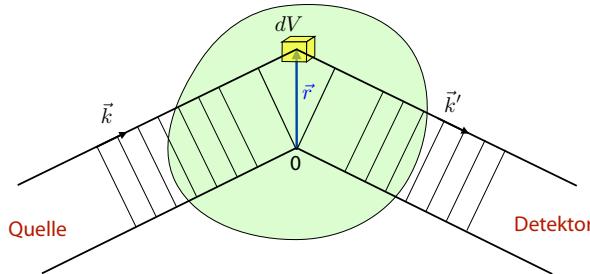


Abbildung 2.77: Beitrag des Volumenelements  $dV$  zur Streuamplitude.

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 Beträge der beiden Vektoren gleich,  $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$ .

## 2.6.2 Bragg-Bedingung

Die gesamte Amplitude  $F$  des Röntgenstrahls am Detektor erhält man durch Integration über das Volumen des Kristalls, wobei die einzelnen Beiträge mit der entsprechenden Elektronendichte gewichtet werden:

$$F = \iiint dV n(\vec{r}) e^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}}. \quad (2.7)$$

Das Integral entspricht einer 3D-Fouriertransformation. Damit ist die Streuamplitude proportional zur Fourier-Amplitude der Elektronendichte  $n(\vec{r})$  bei der räumlichen Frequenz  $\Delta\vec{k}$ . Dies ist die Basis aller Beugungsmethoden für die Strukturbestimmung.

Da die Elektronendichte eines Kristalls periodisch ist, kann sie als Fourier-Reihe dargestellt werden:

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

Damit wird die gestreute Amplitude

$$F = \iiint dV \sum_G n_{\vec{G}} e^{i(\vec{G} - \Delta\vec{k}) \cdot \vec{r}}. \quad (2.8)$$

Das Integral kann nur dann von Null verschiedenen sein, wenn der Integrand nicht oszilliert, d.h. 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 die Festkörperphysik in erster Linie kristalline Materialien diskutiert.

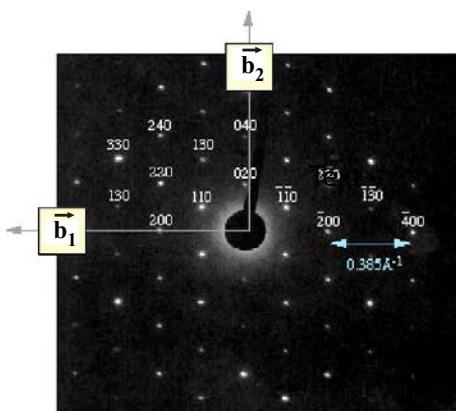


Abbildung 2.78: Beugungsreflexe von Muskovit ( $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$ ).

Abb. 2.78 zeigt als Beispiel die Beugungsreflexe von Muskovit ( $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$ ). Die einzelnen Reflexe sind als Vektoren des reziproken Gitters indiziert. Die Schärfe dieser Bedingung ist begrenzt 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 gebeugten Welle. Aufgrund der Impulserhaltung kann Beugung nur auftreten, wenn der entsprechende Impulsunterschied  $\hbar\Delta\vec{k}$  vom Material, d.h. vom Gitter zur Verfügung gestellt wird. Diese Möglichkeit ist genau dann gegeben, wenn ein entsprechender Vektor  $\vec{G} = \hbar\Delta\vec{k}$  im reziproken Gitter existiert.

### 2.6.3 Röntgenstrahlung

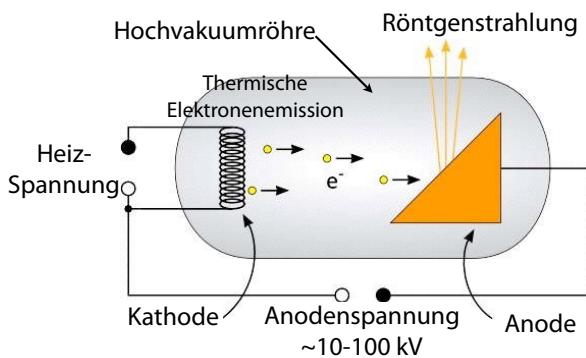


Abbildung 2.79: Erzeugung von Röntgenstrahlung in einer Röntgenröhre.

Die verwendete Röntgenstrahlung wird meist mit einer Röntgenröhre erzeugt. Wie in Abb. 2.79 gezeigt, werden darin Elektronen aus einer Glühkathode ins Vakuum emittiert und zur Anode beschleunigt. Beim Auftreffen auf die Anode erzeugen sie hochenergetische Strahlung, welche 2 Komponenten enthält: breitbandige Bremsstrahlung und schmalbandige charakteristische Strahlung, welche für das Material der Anode charakteristische Übergangsfrequenzen aufweist.

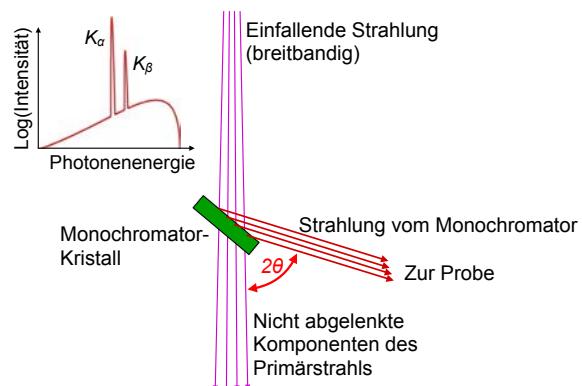


Abbildung 2.80: Filterung der Röntgenstrahlung in einem Monochromator.

Für viele Anwendungen ist es notwendig, monochromatische Strahlung zu verwenden. Diese stellt man her, indem man die unerwünschten Teile unterdrückt. Dies kann durch Bragg-Streuung an einem Monochromator-Kristall erfolgen, wie in Abb. 2.80 gezeigt.

### 2.6.4 Ewald-Konstruktion

Mit der Bedingung  $\vec{G} = \Delta\vec{k}$  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 gebeugten 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.

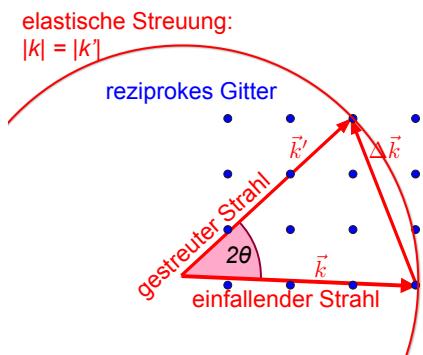


Abbildung 2.81: Ewald-Konstruktion.

Die Bedingung dafür, dass ein Röntgenreflex auftritt, kann mit Hilfe der Ewald-Konstruktion dargestellt werden (siehe Abb. 2.81). Ausgangspunkt sind die Bedingungen

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

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  $|\vec{k}| \geq \frac{1}{2}|\vec{G}|_{\min}$  sein muss, d.h. der Betrag des einfallenden Wellenvektors muss mindestens gleich der Hälfte des Betrags des kleinsten Gittervektors sein.

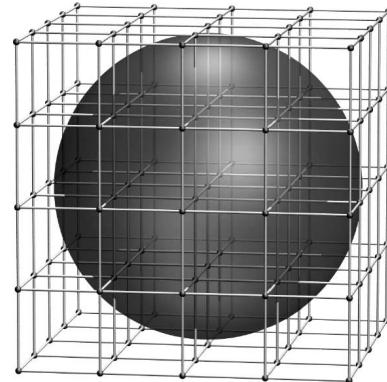


Abbildung 2.82: Die Ewald-Kugel.

Abbildung 2.82 zeigt die Ewald-Konstruktion in drei Dimensionen.

### 2.6.5 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.

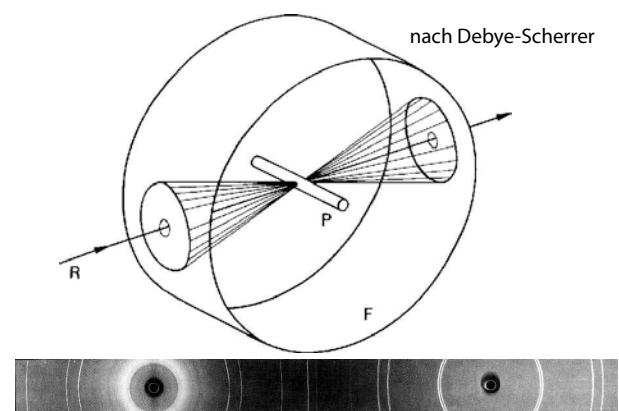


Abbildung 2.83: Beugung an Pulvern (Debye-Scherrer).

Ein Pulver besteht aus vielen Kristallen mit zufälliger Orientierung. Da alle möglichen Orientierungen vorkommen, sind immer einige Kristallite richtig orientiert, so dass Reflexe auftreten. Aus Symmetriegründen ist die gebeugte Röntgenstrahlung in diesem Fall konisch, d.h. die Beugung hängt nur vom Winkel gegenüber der Strahlrichtung ab. Wie in Abb. 2.83 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. Da nicht bekannt ist, wie der Kristallit, welcher den Reflex erzeugt, orientiert ist, eignet sich dieses Verfahren nicht für eine vollständige Strukturbestimmung. Es kann aber verwendet werden, um Gitterkonstanten zu bestimmen.

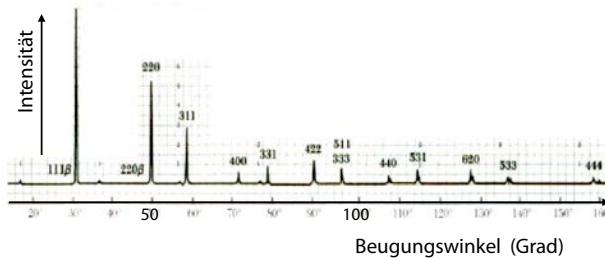


Abbildung 2.84: Beugungsmuster für Si-Pulver.

Abb. 2.84 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 kürzer sind als  $2|k|$ . Während ihre Richtung sich aus dem Pulvermuster nicht bestimmen lässt, erhält man ihre Länge aus der Bedingung

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

### 2.6.6 Einkristall-Verfahren

Ein Verfahren, welches vollständige Strukturanalysen von Einkristallen erlaubt, ist das Bragg- oder Drehkristall-Verfahren. Dabei wird der Kristall gedreht. Da das reziproke Gitter starr an

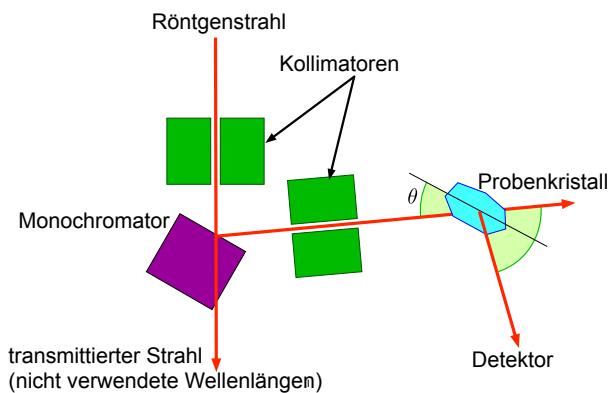


Abbildung 2.85: Drehkristall-Verfahren.

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 (siehe Abb. 2.85).

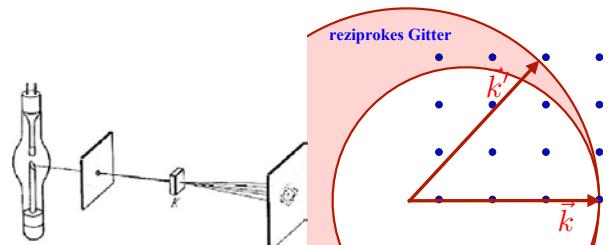


Abbildung 2.86: Prinzip des Laue-Verfahrens (links) und Ewald-Konstruktion für das Laue-Verfahren.

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.

Insgesamt gibt es also 3 unterschiedliche Verfahren, um die Beugungsbedingung  $\Delta\vec{k} = \vec{G}$  zu erfüllen:

1. Der Einfallswinkel  $\theta$  wird konstant gehalten und die Gleichung wird für unterschiedliche Wellenlängen  $\lambda$  erfüllt: Laue-Verfahren.
2. Die Wellenlänge  $\lambda$  wird konstant gehalten und die Bragg-Gleichung wird für unterschiedliche  $\theta$  erfüllt: Drehkristall-Verfahren.
3. Die Wellenlänge  $\lambda$  wird konstant gehalten und die Bragg-Gleichung wird für unterschiedliche  $\theta$  dadurch erfüllt, dass in einer pulverförmigen Probe irgendein Kristallit immer „richtig“ liegt: Debye-Scherrer-Verfahren.

### 2.6.7 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

$$\vec{k} \cdot \frac{1}{2}\vec{G} = \left(\frac{1}{2}G\right)^2. \quad (2.9)$$

Diese Bedingung eignet sich wiederum für eine geometrische Konstruktion, welche in Abb. 2.87 gezeigt ist.

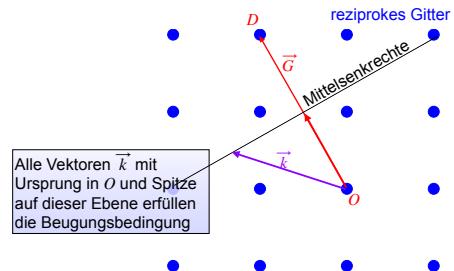


Abbildung 2.87: Laue-Konstruktion der Beugungsbedingung.

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 Mittelsenkrechten auf den Vektor  $\vec{G}$ . Jeder Vektor, dessen Ursprung in  $O$  liegt und auf dieser Mittelsenkrechten endet, erfüllt offenbar die Bedingung (2.9).

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

## 2.7 Berechnung der gestreuten Intensität

Bisher wurden nur Auswahlregeln betrachtet, also ob in die entsprechende Richtung überhaupt etwas gestreut wird. Als nächstes soll die Stärke eines Reflexes berechnet werden.

### 2.7.1 Streuamplitude und Strukturfaktor

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 der Ausdruck (2.8) für die Streuamplitude zu  $F \propto n_{\vec{G}}$ .

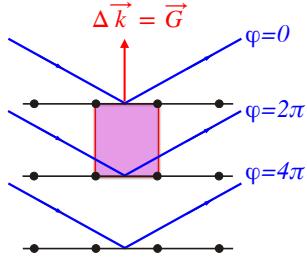


Abbildung 2.88: Reflexion an der 100 Ebene.

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

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

Damit wird die Streuamplitude

$$F = n_{\vec{G}} = \iiint_{EZ} dV n(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}. \quad (2.10)$$

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 (2.6):

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

Damit können wir das Integral in (2.10) auf eine Einheitszelle reduzieren,

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

wobei  $N$  die Anzahl Zellen im Kristall darstellt und

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

als Strukturfaktor bezeichnet wird. Der Strukturfaktor ist also die Fouriertransformierte der Elektronendichte  $n(\vec{r})$  über eine Einheitszelle.

### 2.7.2 Atomare Beiträge

In vielen Fällen ist es nützlich, die Elektronendichte  $n(\vec{r})$  in Beiträge der einzelnen Atome aufzuteilen. 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:

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

Wir bezeichnen mit  $\vec{r}_j$  die Position des  $j$ -ten Atoms. Dann stellt die Funktion  $n_j(\vec{r} - \vec{r}_j)$  den Beitrag dieses Atoms zur Elektronendichte dar, in einem Koordinatensystem, dessen Ursprung sich im Zentrum des Atoms befindet. In diesem Koordinatensystem ist  $\vec{\rho} = \vec{r} - \vec{r}_j$  die Position des Elektrons. Damit wird  $\vec{r} = \vec{r}_j + \vec{\rho}$  und der Strukturfaktor

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

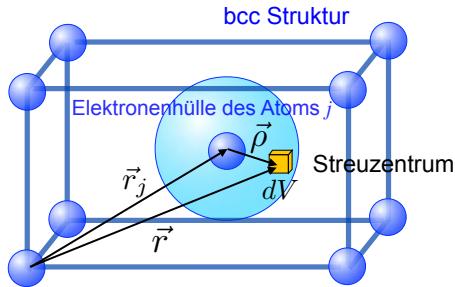


Abbildung 2.89: Relativkoordinaten zur Berechnung der Streuamplitude.

Damit ist

$$f_j = \int dV n_j(\vec{\rho}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{\rho}} \quad (2.11)$$

der Beitrag des  $j$ -ten Atoms. Er wird als Atomformfaktor bezeichnet. Die Integration erstreckt sich 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

$$S_{\vec{G}} = \sum_{j=1}^s f_j e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j}. \quad (2.12)$$

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.

### 2.7.3 Beispielrechnung

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

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

Beim zweiten Schritt wurde die Orthogonalität (2.5) der beiden Gitter verwendet. 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  $1/N$  ab, sodass die integrierte Intensität eines Reflexes nur mit  $N$  ansteigt.

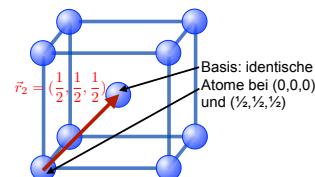


Abbildung 2.90: Einheitszelle des kubisch innenzentrierten Gitters.

Wir berechnen als Beispiel den Strukturfaktor des kubisch innenzentrierten Gitters (bcc). Wie in Abb. 2.90 gezeigt, besteht die Basis dieses Gitters aus zwei identischen Atomen bei  $x_1 = y_1 =$

$z_1 = 0$  und  $x_2 = y_2 = z_2 = 1/2$ , d.h.

$$\begin{aligned}\vec{r}_1 &= (0, 0, 0) \\ \vec{r}_2 &= \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right).\end{aligned}$$

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 und der Exponent somit ein ganzzahliges Vielfaches von  $i\pi$ . 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.

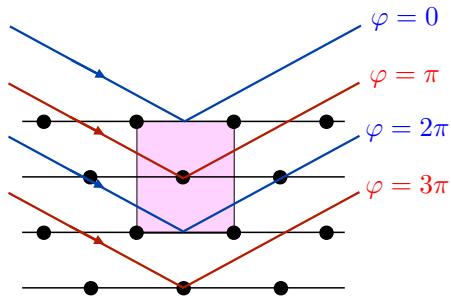


Abbildung 2.91: Destruktive Interferenz im innenzentrierten Gitter.

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 symmetrieäquivalent ist und somit einen Beitrag liefert, welcher den gleichen Betrag hat, aber nicht

die gleiche Phase. 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.

#### 2.7.4 Symmetriegeringte bedingte Auslöschung

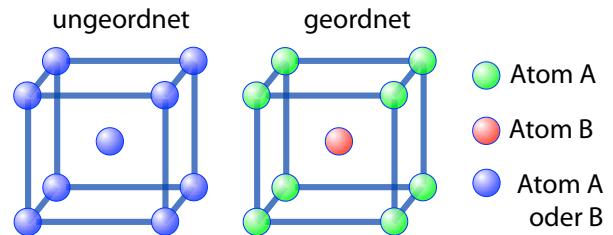


Abbildung 2.92: Struktur von FeCo; links : ungeordnet; rechts : geordnet.

Man kann diesen Effekt z.B. in der Verbindung FeCo direkt beobachten. Die Atome bilden ein bcc Gitter, wobei in der geordneten Phase die beiden Atome der Basis jeweils zu unterschiedlichen Elementen gehören. Die beiden Teilwellen addieren sich deshalb zu einer Gesamtamplitude  $f_A - f_B$ , wobei  $f_{A,B}$  die Atomformfaktoren der beiden Atome auf den Gitterplätzen (000) und  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  darstellen. Die Intensität des 100 Reflexes ist deshalb proportional zu  $(f_A - f_B)^2$ . 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 Fall gilt im Schnitt wiederum

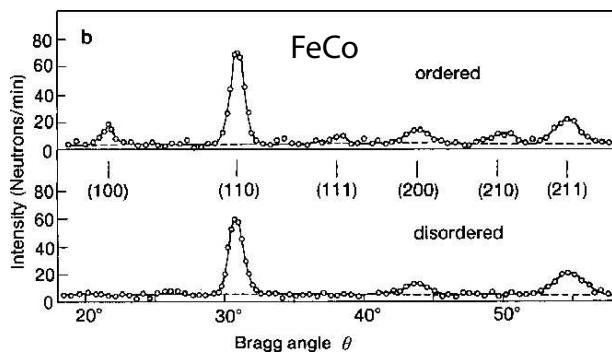


Abbildung 2.93: Beugungsreflexe an FeCo.

$f_A = f_B$  und der Reflex verschwindet wieder, wie im unteren Teil von Abb. 2.93 gezeigt. In diesem Fall wurde die Beugung von Neutronen gemessen. Die Intensität der Reflexe ist deshalb nicht proportional zur Elektronendichte, sondern zur Differenz der Streuquerschnitte der Kerne.

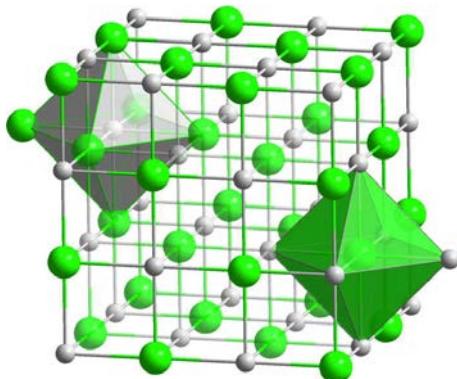


Abbildung 2.94: Struktur von NaCl, KCl und KBr.

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

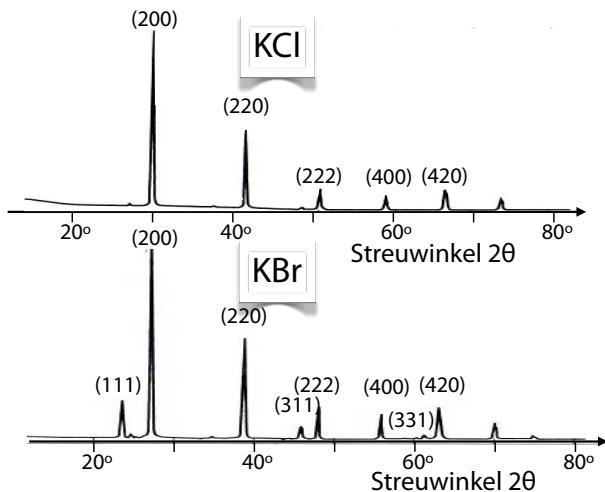


Abbildung 2.95: Vergleich der Beugungsreflexe von KCl und KBr.

praktisch nur Reflexe mit einer geraden Summe der Indizes.

Die Situation ist anders in KBr, welches die gleiche Struktur hat wie KCl. Brom hat eine doppelt so große Zahl von Elektronen ( $Br : 36$ ), so dass hier die beiden Atomarten deutlich unterschiedlich zum gestreuten Signal beitragen. Die (genäherte) Symmetrie entfällt und man beobachtet auch ungeradzahlige Reflexe.

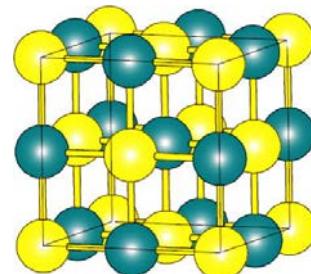


Abbildung 2.96: Einheitszelle von Kochsalz (NaCl).

Ähnliche Auslösungen gibt es auch bei der Struktur von Kochsalz (NaCl). Abb. 2.96 zeigt die Einheitszelle, welche eine fcc-Struktur aufweist und damit 4 Atome von jeder Sorte enthält. Die Positionen sind  $(0, 0, 0)$ ,  $(1/2, 1/2, 0)$ ,  $(1/2, 0, 1/2)$  und  $(0, 1/2, 1/2)$ , die vier Cl-Atome sind jeweils um eine halbe Gitterkonstante ver-

setzt.

Für die Na-Atome ergeben sich somit die Phasen

$$e^0 + e^{-i\pi(v_1+v_2)} + e^{-i\pi(v_1+v_3)} + e^{-i\pi(v_2+v_3)}.$$

Die einzelnen Summanden sind jeweils  $\pm 1$  für gerade / ungerade Summen. Sind alle drei Indizes gerade oder alle 3 ungerade, so sind alle Summanden  $= +1$ , die Summe also  $+4$ . Sind die Indizes gemischt (sowohl gerade wie ungerade), so verschwindet die Summe.

Für die Beiträge der Cl-Atome gilt das gleiche, doch enthalten dort die Summanden wegen der Verschiebung um  $a/2$  einen zusätzlichen Faktor  $e^{i\pi} = -1$ . Die Summe aus den Beiträgen von Na und Cl ist somit

$$\left. \begin{array}{c} 0 \\ 4f_{Na} + 4f_{Cl} \\ 4f_{Na} - 4f_{Cl} \end{array} \right\} \text{für } hkl \left\{ \begin{array}{l} \text{gemischt} \\ \text{alle gerade} \\ \text{alle ungerade} \end{array} \right..$$

## 2.7.5 Atomformfaktor

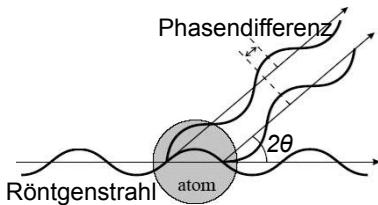


Abbildung 2.97: Phasenverschiebung zwischen den Teilstrahlen.

Da die Wellenlänge der Röntgenstrahlung vergleichbar ist mit der Ausdehnung eines Atoms, erhalten Beiträge zur Streuamplitude aus unterschiedlichen Bereichen der Elektronenhülle unterschiedliche Phasenverschiebungen, wie in Abb. 2.97 gezeigt. Dies überlagern sich im Atomformfaktor.

Die Berechnung des Atomformfaktors für ein Atom mit kugelsymmetrischer Elektronendichtheverteilung kann vereinfacht werden, wenn man Kugelkoordinaten  $\vec{\rho} = (r, \theta, \varphi)$  einführt. Wir wählen  $\vec{G}$  entlang der  $z$ -Achse. Damit wird (2.11)

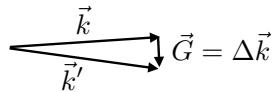
zu

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

Integration über  $\cos \theta$  gibt

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

Vorwärtsstreuung



Rückwärtsstreuung

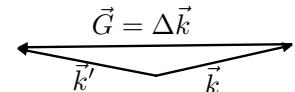


Abbildung 2.98: Streuvektoren bei Vorwärts- und Rückwärtsstreuung.

Für kleine Streuvektoren,  $G \rightarrow 0$ , kann  $\sin(Gr)/(Gr)$  über den Bereich des Atoms ( $r < 10^{-10}\text{m}$ ) näherungsweise durch eins ersetzt werden. Damit reduziert sich das Integral auf die Anzahl der Elektronen. Für endliche Streuvektoren berücksichtigt der Atomformfaktor die destruktive Interferenz zwischen Teilen der Elektronendichtheverteilung, 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 (→ Abb. 2.98). Wird das Produkt  $Gr$  groß gegen eins, so wird der Faktor  $\sin(Gr)/Gr$  kleiner als eins und die Streuamplitude nimmt ab.

Wir erwarten deshalb, dass der Atomformfaktor kleiner wird, wenn wir Reflexe beobachten, welche einem großen Streuwinkel entsprechen. Abb. 2.99 zeigt dies für das Beispiel von Eisen. Die einzelnen Punkte zeigen den Atomformfaktor für unterschiedliche Reflexe, welche unterschiedlichen Streuvektoren  $\vec{G}$  entsprechen. Die

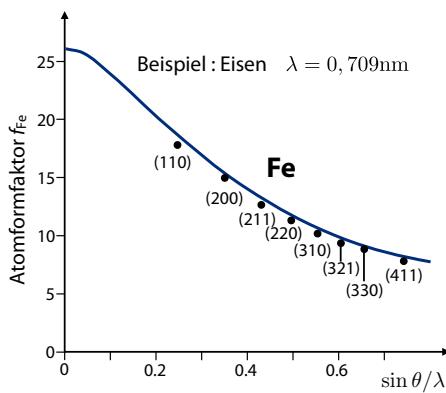


Abbildung 2.99: Atomformfaktor von Eisen.

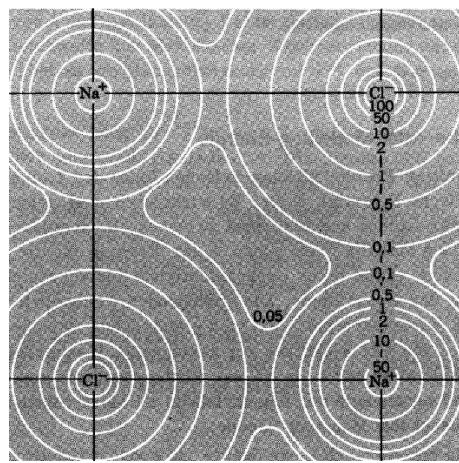


Abbildung 2.101: Elektronendichtheverteilung von NaCl.

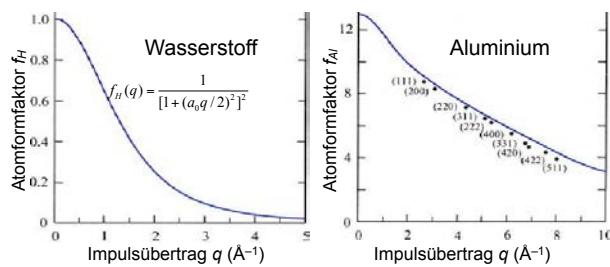


Abbildung 2.100: Atomformfaktoren für Wasserstoff und Aluminium.

Wellenlänge der Röntgenstrahlung beträgt 0,709 nm.

Abb. 2.100 zeigt die Atomformfaktoren für Wasserstoff und Aluminium.

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. Der Atomformfaktor ist deshalb in diesem Fall konstant.

## 2.7.6 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.

Abb. 2.101 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 verfügbaren Detektoren sind nur empfindlich auf die Intensität  $I = |S|^2 = S^* S$ . Bei der Bildung des Absolutquadrats 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: Man überlagert das zu messende Feld  $A$  mit einem Referenzfeld  $B$  und misst die Intensität der Summe

$$|A + B|^2 = |A|^2 + |B|^2 + 2|AB| \cos \Delta\varphi,$$

wobei  $\Delta\varphi$  die Differenz zwischen den Phasen der beiden Felder darstellt. Im Bereich der Röntgenstrahlen sind interferometrische Messungen jedoch sehr schwierig und für die Strukturbestimmung nicht direkt anwendbar. 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. Diese Rechnung ist eindeutig, die Berechnung der Intensität aus der Amplitude ist immer möglich. Aus den Unterschieden zwischen gemessener und beobachtetem Beugungsmuster 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. Wie die Beiträge verschiedener Atome innerhalb der Einheitszelle interferieren, wurde bereits bei der Diskussion des Strukturfaktors gezeigt.

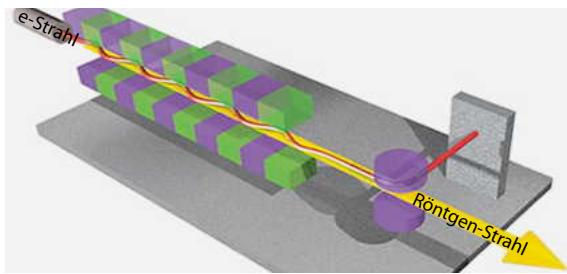


Abbildung 2.102: Bauprinzip eines freien Elektronenlasers.

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.

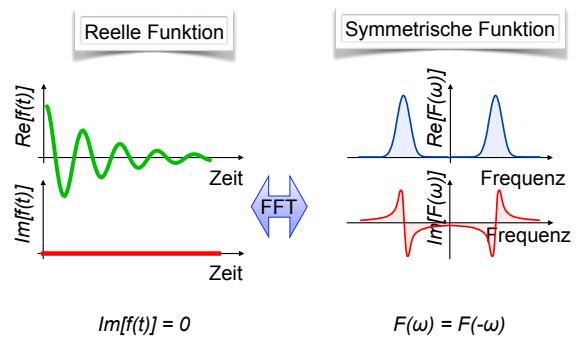


Abbildung 2.103: Symmetrieeigenschaften der Fourier-Transformation.

### 2.7.7 Reelle und Komplexe Streuamplituden

Eine weitere Limitierung der Strukturmessung durch Beugungsexperimente ist durch eine Symmetrie gegeben: Die Streudichte  $n(\vec{r})$  ist eine reelle Größe, sofern Absorption vernachlässigt werden kann. Dadurch wird die Streuamplitude symmetrisch bezüglich Inversion:

$$S_{\vec{G}} = S_{-\vec{G}}. \quad (2.13)$$

Dadurch enthält das Beugungsmuster immer ein Inversionszentrum.

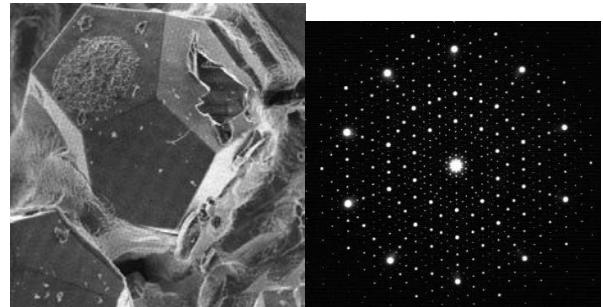


Abbildung 2.104: Quasikristall mit 5-zähliger Symmetrie (links) und das zugehörige Beugungsbild mit 10-zähliger Symmetrie (rechts).

Eine 3-zählige Symmetrieachse erscheint als eine 6-zählige Achse und es ist nicht möglich, aufgrund von Röntgenbeugungsmessungen die Händigkeit einer Struktur ohne Inversionszentrum zu bestimmen. Abb. 2.104 zeigt als Bei-

spiel einen Quasikristall mit 5-zähliger Symmetrie und das zugehörige Beugungsbild, welches 10-zählige Symmetrie aufweist.

Dieses Problem kann gelöst werden, indem man Röntgenstrahlung verwendet, welche in der Nähe einer Absorptionskante liegt. In diesem Fall wird ein Teil der Röntgenstrahlung absorbiert und die Streuamplitude wird dadurch komplex. Damit wird die Symmetrie (2.13) gebrochen und das Vorzeichen kann bestimmt werden. Allerdings wird dadurch die Analyse des Beugungsmusters deutlich aufwändiger.

### 2.7.8 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 Ortsunschärfe. Interessanterweise führt diese Bewegung nicht zu einer Verbreiterung der Reflexe. Sie führt aber zu einer Reduktion der Intensität der Beugungsreflexe, da ein Teil der einfalldenden Strahlung inelastisch gestreut wird. Diese erscheint als diffuser Untergrund zwischen den Reflexen.

Um die Reduktion der Intensität zu berechnen, schreibt man die Position eines 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 (2.12) des Strukturfaktors einsetzen und über die Zufallsbewegung mitteln, erhalten wir

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

Der Erwartungswert kann als Taylor-Reihe geschrieben werden:

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

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  $u = |\vec{u}|$  und  $\beta$  den Winkel zwischen  $\vec{G}$  und  $\vec{u}$  darstellt und somit ebenfalls eine Zufallsgröße ist.  $u$  und  $\beta$  werden ebenfalls als unabhängig betrachtet.

Bei der Mittelung über den Winkelanteil muss berücksichtigt werden, dass nicht alle Werte gleich wahrscheinlich sind, sondern mit  $\sin \beta$  gewichtet werden müssen. Die Mittelung des Winkelanteils über alle möglichen Orientierungen ergibt deshalb

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

Damit erhalten wir

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

für die ersten beiden Terme der Taylor-Reihe. Damit kann man den Strukturfaktor schreiben als

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

mit  $S_0$  als Strukturfaktor für statische Atome. Gemessen wird allerdings die Streuintensität (d.h. das Quadrat der Amplitude)

$$I = I_0 e^{-\frac{G^2 \langle u^2 \rangle}{3}}. \quad (2.14)$$

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

### 2.7.9 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  $M\langle u^2 \rangle / 2 = M\langle u^2 \rangle \omega^2 / 2$  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

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

Dabei ist  $M$  die Masse des Atoms und  $C$  eine Kraftkonstante. Damit wird die Streuintensität (2.14)

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

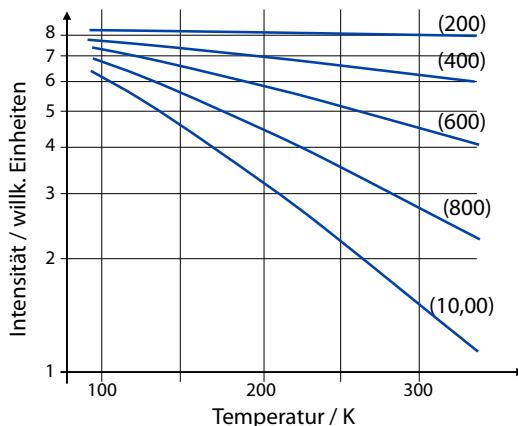


Abbildung 2.105: Temperaturabhängigkeit des Debye-Waller Faktors von Aluminium.

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). Der Effekt nimmt außerdem mit dem Betrag des Streuvektors  $G$  zu, wie in Abb. 2.105 gezeigt.

Bei niedrigen Temperaturen muss auch die Ortsunschärfe aufgrund der Unschärpenrelation berücksichtigt werden. Wir bestimmen sie über die NullpunktsEnergie des harmonischen Oszillators. In drei Dimensionen beträgt diese  $3\hbar\omega/2$ , wobei kinetische und potenzielle Energie zu gleichen Teilen beitragen. Somit ist

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

Damit wird 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.