

3 Strukturuntersuchungen

3.1 Beugung elektromagnetischer Wellen an Kristallen

Wenn die Wellenlänge einer auf einen Kristall fallenden Welle die gleiche Größenordnung wie die Gitterkonstante hat, so kann die Welle am Kristallgitter gebeugt werden. Bei typischen Gitterkonstanten im Bereich einiger Angström trifft dies neben Materiewellen (z.B. Elektronen) auf die elektromagnetische Röntgenstrahlung zu. Die elektromagnetische Welle regt die Elektronen des Kristalls zu erzwungenen Schwingungen an, die dann wiederum Sekundärwellen emittieren. Falls diese anschließend konstruktiv miteinander interferieren, treten Beugungsmaxima in der Intensität auf.

Diese Beugungserscheinungen sollen in drei Schritten behandelt werden. Zunächst wird die Beugung an einer periodischen dreidimensionalen Anordnung von punktförmigen Streuzentren betrachtet. Anschließend wird zusätzlich berücksichtigt, dass an jedem Gitterpunkt eine unter Umständen mehratomige Basis mit einer ausgedehnten, also nicht punktförmigen Elektronenverteilung zur Streuung beiträgt. In einem letzten Schritt wird dann der Einfluss der von Null verschiedenen Kristalltemperatur und die damit vorhandenen Schwingungen der Gitterbausteine um ihre Gleichgewichtslage behandelt.

Wir betrachten im Folgenden die Beugung von monochromatischer Röntgenstrahlung der Wellenlänge λ an einem periodischen Gitter mit den primitiven Translationen \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 . Weiterhin sei angenommen, dass die Entfernungen von Röntgenquelle und Detektor vom beugenden Kristall so groß seien, dass man es mit parallelen Strahlenbündeln zu tun hat. Wenn \vec{s}_0 und \vec{s} die Einheitsvektoren von einfallender und gestreuter Welle sind, so erfolgt konstruktive Interferenz zweier durch \vec{a}_1 verbundener Gitterpunkte genau dann, wenn gilt

$$\vec{a}_1 \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = h_1 \lambda$$

h_1 : ganze Zahl

In einer Ebene, die die drei Vektoren \vec{a}_1 , \vec{s} und \vec{s}_0 enthält, lässt sich diese Beziehung leicht graphisch darstellen:

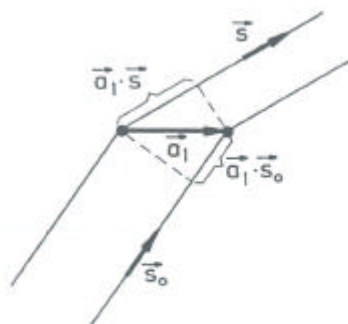


Fig. 1.17 Zur Herleitung der Laueschen Gleichungen

Aus der Abbildung wird auch sofort klar, dass die obige Gleichung für jede Richtung \vec{s} gilt, die man durch Rotation von \vec{s} um die Richtung von \vec{a}_1 erhält; die Gleichung beschreibt also einen Kegelmantel um \vec{a}_1 .

In analoger Weise erhält man ebenfalls konstruktive Interferenz bei Gitterpunkten, die durch Translationen \vec{a}_2 und \vec{a}_3 verbunden sind:

$$\vec{a}_2 \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = h_2 \mathbf{I}$$

$$\vec{a}_3 \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = h_3 \mathbf{I}$$

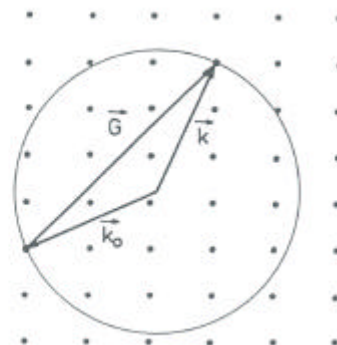
Diese drei Laueschen Gleichungen bilden eine hinreichende Bedingung für das Auftreten von Beugungsmaxima. Sie müssen jedoch stets zugleich erfüllt sein, d.h. die drei zugehörigen Kegelmäntel müssen sich in einer einzigen Schnittgeraden schneiden. Die Laueschen Gleichungen sind daher nur für ganz bestimmte Einfallrichtungen \vec{s}_0 erfüllt.

Ist $\vec{G} = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3$ ein beliebiger Translationsvektor des reziproken Gitters, so lassen sich die Laueschen Gleichungen schreiben als

$$\vec{s} - \vec{s}_0 = \frac{\mathbf{I}}{2\mathbf{p}} \vec{G}$$

Diese Beziehung beschreibt die Impulserhaltung bei der Beugung am Kristallgitter, bei der sich der Betrag $|\hbar \vec{k}| = 2\mathbf{p} \hbar / \mathbf{I} = h / \mathbf{I}$ der elastisch gestreuten Photonen nicht ändert. Diese Gleichung lässt sich graphisch in Form einer sogenannten Ewald-Kugel darstellen.

Fig. 1.18
 Darstellung der elastischen Photonenstreuung im Raum eines zweidimensionalen reziproken Gitters nach Gl.(1.21) mit Hilfe der Ewald-Kugel. \vec{k}_0 bzw. \vec{k} sind die Wellenzahlvektoren von einfallendem bzw. gestreutem Photon. \vec{G} ist ein Vektor des reziproken Gitters.



Alternativ zu den Laueschen Gleichungen lässt sich die Beugung an einem Kristall auch durch die Braggsche Reflexionsbedingung beschreiben. Hierbei fällt die einfallende Welle unter einem Winkel \mathbf{u} auf eine Netzebenenschar mit dem Abstand

$$d_{hkl} = \frac{2\mathbf{p}}{\left| h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \right|}$$

Die Netzebene besitzt die Millerschen Indizes (hkl) .

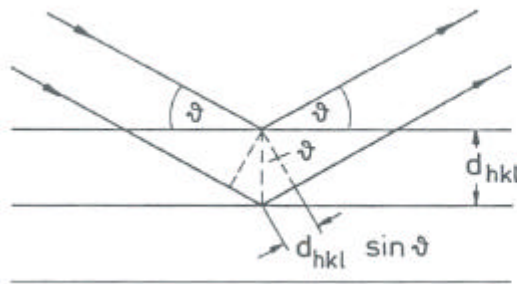


Fig. 1.20
 Bragg'sche Reflexion an einer Netzebene (s. Text)

Die Bragg'sche Reflexionsbedingung lautet dann

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

n : ganz Zahl (Beugungsordnung)

Hier ist n die Beugungsordnung. Die Gleichung lässt sich auch direkt aus den Laueschen Gleichungen herleiten.

Bisher wurden nur die Richtungen bestimmt, in die Röntgenstrahlen durch das periodische Gitter gebeugt werden können. Die Stärke der einzelnen Beugungsmaxima hängt jedoch entscheidend vom Aufbau der Basis und dem Streuvermögen der einzelnen Basisatome ab.

Im Folgenden sollen die an den in einer Elementarzelle enthaltenen Elektronen gestreuten Wellen aufsummiert werden. Hieraus erhält man einen sogenannten Strukturfaktor, der die Stärke der Beugung an einer bestimmten Netzebene (hkl) beschreibt.

Das Volumenelement der Elementarzelle sei dV und der Ortsvektor von einem Bezugspunkt zum Volumenelement sei \vec{r} . Dann ist die Phasendifferenz einer im Volumenelement dV gestreuten Welle, relativ zum Bezugspunkt, gegeben durch

$$j(\vec{r}) = k_0 \Delta s = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{r} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0)$$



Fig. 1.21
 Zur Ermittlung des Strukturfaktors

Die Amplitude der gestreuten Welle ist proportional zur Summe über alle Elektronen in der Elementarzelle multipliziert mit ihrem jeweiligen Phasenwert, oder in integraler Schreibweise

$$F_{hkl} = \int_{V_{EZ}} n(\vec{r}) \exp(i\vec{j} \cdot \vec{r}) dV$$

$n(\vec{r})$: Elektronenzahldichte

F_{hkl} : Strukturfaktor

Mit der zuvor hergeleiteten Beziehung $\vec{s} - \vec{s}_0 = \mathbf{l} / 2\mathbf{p} \vec{G}$ können wir nun schreiben

$$F_{hkl} = \int_{V_{EZ}} n(\vec{r}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) dV$$

Der Ortsvektor \vec{r} wird weiter in der Form $\vec{r} = \vec{r}_i + \vec{R}$ aufgeteilt, wobei \vec{r}_i der Ortsvektor vom Bezugspunkt (z.B. ein bestimmtes Basisatom) zu den weiteren i Basisatomen ist und \vec{R} der Ortsvektor zur Elektronenhülle des jeweiligen Basisatoms:

$$F_{hkl} = \sum_i \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}_i) \int n_i(\vec{R}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{R}) dV$$

Die Integration erfolgt nun also über die Elektronenhülle der Basisatome und die Summe erfolgt über alle Atome der Basis.

Mit der Einführung des atomaren Streufaktors f_i des i -ten Atoms,

$$f_i = \int n_i(\vec{R}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{R}) dV$$

erhalten wir dann

$$F_{hkl} = \sum_i f_i \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}_i)$$

Anschaulich beschreibt der atomare Streufaktor das Amplitudenverhältnis einer an einer ausgedehnten, realen Elektronenverteilung gestreuten Welle zu der an einer punktförmigen Quelle gestreuten Welle.

Legt man weiter eine kugelsymmetrische Elektronenverteilung zugrunde (Kugelkoordinaten), so lassen sich bei der Integration über dV die Teilintegrationen über $d\mathbf{j}$ und $d\mathbf{u}$ ausführen. Man erhält so eine Darstellung für f_i , welche nur noch von der radialen Elektronendichte $n_i(R)$ abhängt:

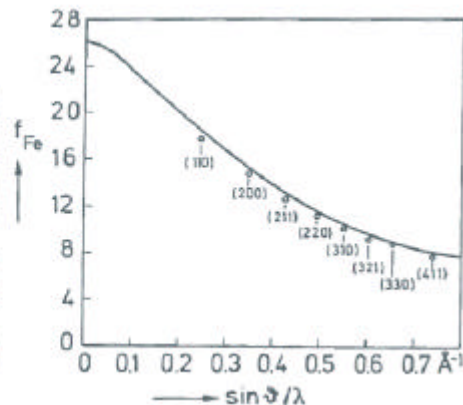
$$f_i = 4\mathbf{p} \int_0^\infty n_i(R) R^2 \frac{\sin(4\mathbf{p} R \sin \mathbf{u} / \mathbf{l})}{4\mathbf{p} R \sin \mathbf{u} / \mathbf{l}} dR$$

\mathbf{u} : Glanzwinkel (siehe Bragg-Bedingung)

Für die radiale Elektronendichte $n_i(R)$ benutzt man meist die Dichte freier Atome, wie man sie z.B. nach dem Hartree-Fock-Verfahren berechnen kann.

Fig. 1.22

Experimentelle atomare Streufaktoren von metallischem Eisen für die Bragg'sche Reflexion von Röntgenstrahlen einer Wellenlänge von $0,709 \text{ \AA}$ ($\text{MoK}\alpha$) an verschiedenen durch ihre Miller'schen Indizes gekennzeichneten Netzebenen. Der eingezeichneten theoretischen Kurve liegt eine nach dem Hartree-Fock-Verfahren berechnete Elektronenverteilung zugrunde (nach Batterman, B.W.; Chipman, D.R.; De Marco, J.J.: Phys.Rev. **122**(1961)68)



Nimmt man an, dass alle Z Elektronen des Atoms mit der Ordnungszahl Z am Ort $R = 0$ sitzen, d.h. $n_i(R) = \lim_{R \rightarrow 0} Z / (4/3 \pi R^3)$, so folgt unmittelbar als Ergebnis des obigen Integrals $f_i = Z$.

Es soll nun der Strukturfaktor für ein primitives Gitter berechnet werden. Es seien \mathbf{r}_i , \mathbf{s}_i und \mathbf{t}_i die Koordinaten der Basisatome relativ zum Bezugspunkt, so dass gilt

$$\vec{r}_i = \mathbf{r}_i \vec{a}_1 + \mathbf{s}_i \vec{a}_2 + \mathbf{t}_i \vec{a}_3$$

mit den primitiven Translationen $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ des Gitters. Der Gittervektor \vec{G} des reziproken Gitters lässt sich darstellen in der Form (ohne Herleitung)

$$\vec{G} = n \left(h \vec{b}_1 + k \vec{b}_2 + l \vec{b}_3 \right)$$

wobei n eine ganze Zahl ist und die bei der Bragg'schen Reflexionsbedingung eingeführte Beugungsordnung angibt. Damit folgt

$$F_{hkl} = \sum_i f_i \exp(2\pi n i (h \mathbf{r}_i + k \mathbf{s}_i + l \mathbf{t}_i))$$

und für die Intensität des Beugungsreflexes gilt

$$I \sim |F_{hkl}|^2$$

Beispiel CsCl-Struktur: Die Koordinaten der Basisatome sind $\mathbf{r}_1 = \mathbf{s}_1 = \mathbf{t}_1 = 0$ und $\mathbf{r}_2 = \mathbf{s}_2 = \mathbf{t}_2 = 0.5$. Einsetzen liefert den Strukturfaktor

$$F_{hkl} = f_1 + f_2 \exp(\pi n i (h + k + l))$$

Betrachtet man die erste Beugungsordnung $n = 1$, so ist für gerade Summen der Millerschen Indizes $F_{hkl} = f_1 + f_2$, d.h. man erhält hohe Beugungsintensitäten, und für ungerade Summen ($h + k + l$) gilt $F_{hkl} = f_1 - f_2$, d.h. man erhält niedrige Beugungsintensitäten. Falls beide Basisatome darüber hinaus gleiche atomare Streufaktoren besitzen ($f_1 = f_2$), wie dies bei einem bcc-Gitter der Fall ist, so erfolgt völlige Auslöschung der Beugungsreflexe. In der folgenden Abbildung sind dann die Strahlen 1 und 2 bzw. 2 und 3 gerade um \mathbf{p} phasenverschoben.

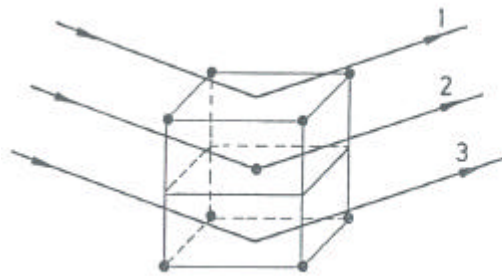


Fig. 1.23
 Zum Strukturfaktor eines bcc Gitters

Zum Schluss soll noch die Kristalltemperatur berücksichtigt werden, die zu einer momentanen Auslenkung $\vec{u}(t)$ der Basisatome aus ihrer Gleichgewichtslage \vec{r}_i führt. Man betrachtet daher den zeitlichen Mittelwert des Strukturfaktors

$$\overline{F_{hkl}} = \sum_i \overline{f_i \exp(i \vec{G} \cdot (\vec{r}_i + \vec{u}))} = \overline{\exp(i \vec{G} \cdot \vec{u})} \sum_i f_i \exp(i \vec{G} \cdot \vec{r}_i)$$

Im zeitlichen Mittel ist der Strukturfaktor also um den Faktor $\overline{\exp(i \vec{G} \cdot \vec{u})}$ erniedrigt. Nach etwas Rechnen erhält man als Näherung

$$\overline{\exp(i \vec{G} \cdot \vec{u})} = \exp(-1/6 |\vec{G}|^2 \overline{u^2})$$

und damit eine Abnahme der Intensität des Röntgenreflexes von der Intensität I_0 bei der Temperatur $T = 0$ (starres Gitter) auf

$$I = I_0 \cdot \underbrace{\exp(-1/3 |\vec{G}|^2 \overline{u^2})}_{D_{hkl}(T)}$$

Den hier auftretenden Faktor $D_{hkl}(T)$ bezeichnet man als Debye-Waller-Faktor.

3.2 Röntgenstrukturanalyse

Sämtliche Verfahren zur Strukturanalyse sind durch die Braggsche Reflexionsbedingung vorgegeben. Bei den experimentellen Techniken ist aber zu beachten, dass für spezielle Werte von Wellenlänge λ und Netzebenenabstand d_{hkl} die Reflexionsbedingung im Allgemeinen nicht zu erfüllen ist. Bei feststehendem Kristall und monochromatischer Strahlung wird man daher keine Beugungsbilder beobachten. Es ist vielmehr notwendig, den Kristall entweder mit einem kontinuierlichen Wellenlängenspektrum zu bestrahlen, oder bei Verwendung von monochromatischer Strahlung den Einfallswinkel zu variieren. Aus diesen beiden Möglichkeiten leiten sich die verschiedenen praktizierten Verfahren der Röntgenstrukturanalyse wie das Laue-Verfahren, das Drehkristallverfahren und das Debye-Scherrer-Verfahren ab.

Neben der Verwendung von Röntgenstrahlung passender Wellenlänge ist auch die Verwendung von Elektronen zur Strukturanalyse gebräuchlich. Dabei führt der Zusammenhang $\lambda = h / p$ zwischen der de-Broglie-Wellenlänge λ und dem Impuls p der Elektronen auf eine Beziehung zwischen der kinetischen Energie E und der Wellenlänge:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}}$$

Hier ist m_e die Elektronenmasse und h das Plancksche Wirkungsquantum. Um Wellenlängen in der Größenordnung von einem Angström zu bekommen, sind allerdings Beschleunigungsspannungen von nur etwa 150 V notwendig. Die Eindringtiefe solcher langsamer Elektronen in Materie ist sehr gering. Aus diesem Grunde ist die Elektronenbeugung eine weit verbreitete Methode vorwiegend zur Untersuchung von Festkörperoberflächen. Im Unterschied zur Röntgenbeugung erfolgt die Wechselwirkung mit Materie dabei durch Coulomb-Kräfte sowohl mit den Hüllenelektronen als auch mit dem Kern.

Eine weitere Alternative stellt die Beugung von Neutronen dar. Aufgrund der deutlich höheren Masse des Neutrons gegenüber Elektronen sind hier nur Energien von etwa 0.1 eV erforderlich, wie sie etwa durch einen Kernreaktor in großer Intensität verfügbar sind. Die Streuung von Neutronen erfolgt durch die starke Wechselwirkung mit den Kernen der Gitteratome sowie bei magnetischen Materialien auch über die magnetischen Momente der Stoßpartner.

Laue-Verfahren

Das Laue-Verfahren ist die klassische Methode zur Bestimmung der Orientierung von Kristallen. Hierbei fällt ein kollimierter polychromatischer Röntgenstrahl auf eine fest stehende einkristalline Probe. Die abgebeugten Röntgenreflexe werden auf einer photographischen Platte hinter (oder bei Reflexionsgeometrie auch vor) dem Kristall detektiert. Aus dem kontinuierlichen Spektrum der einfallenden Welle ‚sucht‘ sich das Kristallgitter diejenige Wellenlänge heraus, bei der die Braggsche Reflexionsbedingung bei vorgegebenem Einfallswinkel und dem durch den Kristall festgelegten Netzebenenabstand erfüllt ist.

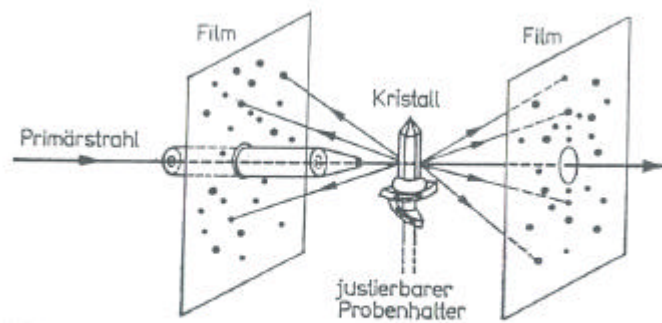


Abb. 3.16
Geometrie des Laue-Verfahrens

Die Röntgenreflexe erscheinen auf dem Film als Punkte. Strahlt man z.B. entlang einer der Hauptachsen des Kristalls ein, so lässt sich mit dem Laue-Verfahren auf einfache Art die Symmetrie des Kristalls bestimmen. In der Abbildung sieht man eine Aufnahme des tetragonalen Bariumtitanats BaTiO_3 . Dieser Kristall mit der Symmetrie $4mm$ hat neben zwei Spiegelebenen eine vierzählige Symmetrieachse, die sich in dem Beugungsbild wieder spiegelt. Zum Ausmessen der Gitterparameter des Kristalls ist das Laue-Verfahren dagegen weniger geeignet, da sich die beobachteten Reflexe nur schwer den in der Strahlung enthaltenen Wellenlängen zuordnen lassen.

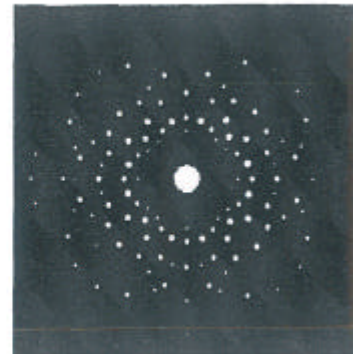


Fig. 1.50
Laue-Diagramm eines Bariumtitanatkristalls
bei einem Strahlungseinfall in einer $[100]$ -
Richtung

Drehkristallverfahren

Beim Drehkristallverfahren verwendet man monochromatische Röntgenstrahlung, erlaubt aber nun eine Drehung des Einkristalls um eine feste Drehachse. Der Einfallswinkel u kann so variiert werden. Als Detektor wird entweder ein einzelnes Zählrohr bzw. ein Szintillationsdetektor verwendet, die sich jeweils in der Drehebene befinden und simultan um den Winkel $2u$ mitgedreht wird, oder aber es wird eine zylindrische Kammer verwendet, bei der von innen ein Röntgenfilm auf der Zylinderoberfläche anliegt. Das zweite Messverfahren bietet den Vorteil, dass Netzebenenabstände nicht nur in einer Ebene, die die Drehachse enthält, sondern im gesamten dreidimensionalen Raum bestimmt werden können.

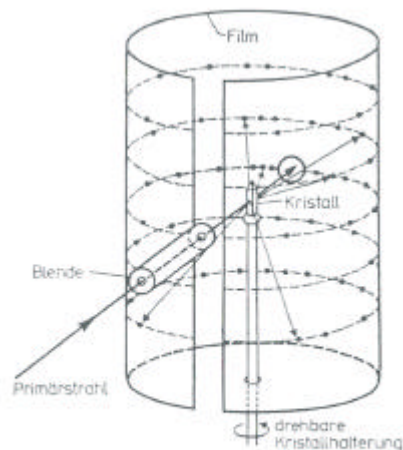


Abb. 3.21
Geometrie des Drehkristallverfahrens

Durch Ausmessen der Winkel zwischen einfallendem Strahl und den Schichtlinien bzw. den darauf liegenden einzelnen Reflexen lassen sich für einfache Kristallsysteme relativ leicht die zugehörigen Gitterparameter bestimmen. Weiterhin ist auch (aber mit teilweise sehr großem Aufwand) die Bestimmung der Positionen der einzelnen Basisatome möglich.

Debye-Scherrer-Verfahren

In vielen Fällen liegen die zu untersuchenden Proben nicht als große Einkristalle vor, sondern als polykristallines Material oder als Pulver. Ein solches feinpulvriges Ausgangsmaterial mit statistisch verteilter Orientierung der Netzebenen weist stets auch solche Richtungen auf, für die die Braggsche Reflexionsbedingung für eine bestimmte Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung erfüllt ist. Man füllt daher etwas Pulver der zu untersuchenden Probe in ein dünnes Glasröhrchen und bestrahlt dieses unter festem Winkel mit monochromatischer Röntgenstrahlung. Um das Röhrchen wird, meist in vollem Umfang von 360 Grad, ein Röntgenfilm platziert. Die einfallende Strahlung wird an passend orientierten Mikrokristallen unter dem Winkel 2θ abgebeugt, so dass auf dem Film Kreisringe bzw. Ausschnitte hiervon registriert werden, aus deren Öffnungswinkeln sich die Netzebenenabstände direkt bestimmen lassen.

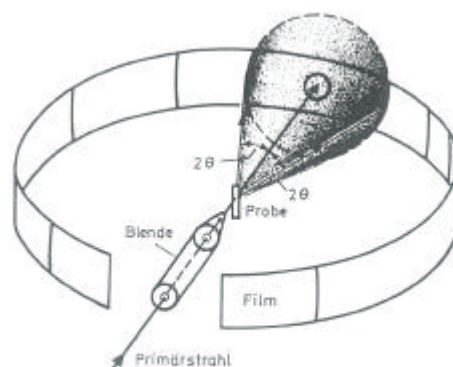


Abb. 3.22
Geometrie des Debye-Scherrer-Verfahrens