

Physikalisches Fortgeschrittenenpraktikum

Strukturbestimmung

– *Vorbereitung* –

Armin Burgmeier Robert Schittny

Wir wollen uns in diesem Versuch mit der Bestimmung der Kristallstruktur einer Pulverprobe aus deren Pulverdiagramm beschäftigen. Mit Hilfe des *Debye-Scherrer-Verfahrens* werden wir ein durch Beugung von Röntgenstrahlung am Kristall entstehendes Pulverdiagramm herstellen, aus dem wir dann Rückschlüsse über die Struktur des verwendeten Kristalls ziehen können.

1 Kristallstrukturen

Wir wollen zunächst einige Grundlagen der Kristallographie zusammenfassen, mit denen wir Kristallstrukturen beschreiben können. Wir sprechen in der Festkörperphysik von einem *Kristall*, wenn sich die Bestandteile des Festkörpers dreidimensional periodisch wiederholen, sodass eine Gitterstruktur entsteht.

Ein idealer Kristall entsteht durch die unendliche Wiederholung identischer Atomgruppen, welche *Basis* genannt werden. Der mathematische Satz von Raumpunkten, an denen jeweils eine Basis zu liegen kommt, bezeichnen wir als *Gitter*

1.1 Gittertranslationsvektoren

Das dreidimensionale Gitter kann durch drei Translationsvektoren \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 und \mathbf{a}_3 beschrieben werden, sodass an einem Punkt \mathbf{r} die Anordnung der Atome in jeder Hinsicht identisch erscheint wie an einem Punkt \mathbf{r}' , der gegenüber \mathbf{r} um eine Linearkombination der Translationsvektoren \mathbf{a}_i verschoben ist. Jede dieser Linearkombinationen stellt damit einen *Gittervektor* \mathbf{T} dar, der das Gitter in sich selbst überführt:

$$\mathbf{T} = u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3 \quad (u_i \text{ ganzzahlig}) \quad (1)$$

1 Kristallstrukturen

Die Translationsvektoren \mathbf{a}_i heißen *primitiv*, wenn sich mit geeigneter Wahl der u_i jeder Gitterpunkt erreichen lässt.

1.2 Elementarzelle, Einheitszelle, primitive Einheitszelle

Die oben beschriebenen Translationsvektoren \mathbf{a}_i spannen ein *Parallelepiped* auf, welches durch periodische Wiederholung den gesamten Raum ausfüllen kann und *Elementarzelle* genannt wird.

Beinhaltet eine Elementarzelle dabei genau einen Gitterpunkt (wobei Gitterpunkte, die von mehreren Zellen berührt werden, auf die beteiligten Zellen „aufgeteilt“ werden), so heißt sie *Einheitszelle*.

Eine Elementarzelle, die von den *primitiven Translationsvektoren* \mathbf{a}_i aufgespannt wird, heißt *primitive Einheitszelle*.

1.2.1 Wigner-Seitz-Zelle

Eine andere Möglichkeit, eine Einheitszelle zu konstruieren, ist die Methode nach *Wigner-Seitz*. Dabei werden von einem gewählten Gitterpunkt \mathbf{P} zunächst Verbindungslinien zu allen Nachbarn gezogen. Zu diesen Linien werden nun die Mittelsenkrechten bzw. entsprechende dazu senkrechte Ebenen konstruiert. Diese Linien / Ebenen bilden die Grenze der Wigner-Seitz-Zelle.

Die Wigner-Seitz-Zelle um einen Gitterpunkt Punkt \mathbf{P} enthält damit alle Raumpunkte, die \mathbf{P} näher sind als irgendeinem anderen Gitterpunkt.

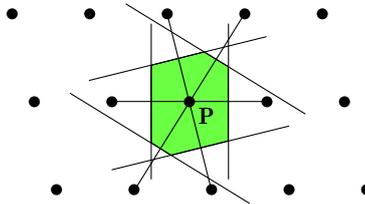


Abbildung 1: Konstruktion einer Wigner-Seitz-Zelle

1.3 Gittersymmetrien

Kristalle können durch die Symmetrieeigenschaften ihrer Gitter klassifiziert werden. Wir unterscheiden dabei zwischen folgenden *Symmetrieeoperationen*:

1. Translation um beliebigen Gittervektor \mathbf{T}
2. Rotation um eine beliebige Achse.
Hier gibt die *Zähligkeit* der Achse an, wie oft das Gitter bei einer Rotation um 2π wieder in sich überführt wird.
3. Spiegelung m an einer Ebene

4. Inversion $\bar{1}$ (Rotation um π und Spiegelung an einer Ebene senkrecht zur Drehachse): $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$
5. Drehinversion \bar{n} : Drehung mit Zähligkeit n , verknüpft mit Inversion

1.4 Reziprokes Gitter

Die Menge aller Vektoren \mathbf{G} , die ebene Wellen mit der Periodizität eines gegebenen Gitters bilden, heißt *reziprokes Gitter* zu diesem Gitter, es gilt also

$$e^{i\mathbf{G}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2)$$

und damit

$$e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1 \quad (3)$$

für einen beliebigen Gittervektor \mathbf{R} .

Die fundamentalen Gittervektoren \mathbf{g}_i des reziproken Gitters lassen sich aus den fundamentalen Gittervektoren \mathbf{a}_i des Ortsgitters berechnen:

$$\mathbf{g}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad \mathbf{g}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad \mathbf{g}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (4)$$

Es gilt insbesondere

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{g}_j = 2\pi\delta_{ij} . \quad (5)$$

Die \mathbf{g}_i sind also linear unabhängige Vektoren, die nur von den \mathbf{a}_i des Ortsgitters abhängen. Jeder Vektor $\mathbf{G} = h\mathbf{g}_1 + k\mathbf{g}_2 + l\mathbf{g}_3$ ist ein reziproker Gittervektor.

1.5 Indizierung von Kristallebenen und -richtungen, Millersche Indizes

Kristallebenen Kristallebenen werden durch die Durchstoßpunkte der Gitterachsen in Einheiten der fundamentalen Gittervektoren \mathbf{a}_i definiert. Sie werden durch sog. *Millersche Indizes* gekennzeichnet. Diese erhält man, indem man die Kehrwerte der Achsenabschnitte bildet und die kleinsten ganzen Zahlen mit gleichem Verhältnis sucht:

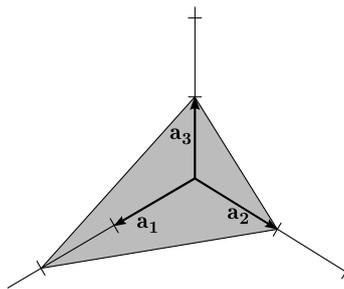


Abbildung 2: Zur Bestimmung der Millerschen Indizes

1 Kristallstrukturen

Die Achsenabschnitte in Einheiten der Gittervektoren sind hier 211, deren Kehrwerte also $\frac{1}{2}11$. Die kleinsten ganzen Zahlen mit gleichem Verhältnis bilden die Millerschen Indizes (hkl):

$$(hkl) = (122) \tag{6}$$

Ist eine Ebene parallel zu einem fundamentalen Gittervektor, so ist der entsprechende Index 0. Bei negativen Abschnitten schreibt man $(\bar{1}00)$ statt (-100) .

Kristallrichtungen Die Richtung des Gittervektors $\mathbf{G} = h\mathbf{a}_1 + k\mathbf{a}_2 + l\mathbf{a}_3$ im Kristall wird mit

$$[hkl] \tag{7}$$

gekennzeichnet, wobei h , k und l ganzzahlig und teilerfremd gewählt werden. Für kubische Gitter steht dabei die $[hkl]$ -Richtung senkrecht auf die (hkl) -Ebene.

1.6 Fundamentale Gittertypen, Bravais-Gitter

Aufgrund ihrer Klassifizierung nach Symmetrien kann es nur eine bestimmte Anzahl an fundamentalen Gittertypen geben, die zunächst nach den Beträgen der Basisvektoren a , b , c und deren Winkeln α , β und γ in Kristallsysteme eingeteilt werden, die ihrerseits wiederum mehrere Bravaisgitter enthalten können:

Basisvektoren	Winkel	Kristallsystem	Bravaisgitter
$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	triklin	1
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \beta \neq 90^\circ$	monoklin	2
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta \neq \gamma = 90^\circ$	orthorhombisch	4
$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	tetragonal	2
$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$	hexagonal	1
$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	rhomboedrisch	1
$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	kubisch	3

Tabelle 1: Kristallsysteme

Es gibt also 14 verschiedene Bravaisgitter, von denen wir hier nur die 3 kubischen näher beschreiben wollen, da wir laut Aufgabenstellung eine kubische Pulverprobe untersuchen werden.

Kubische Bravaisgitter Es gibt drei verschiedene kubische Bravaisgitter, das *primitive*, welches nur aus den Eckpunkten eines Würfels besteht, das *raumzentrierte*, welches zusätzlich zu den Würfecken einen Gitterpunkt in der Raummitte des Würfels besitzt, sowie das *flächenzentrierte*, welches 6 weitere Gitterpunkte auf den Flächenmitten des Würfels besitzt.

Das kubisch raumzentrierte Gitter wird auch mit *bcc* (*body centering cubic*), das kubisch flächenzentrierte auch mit *fcc* (*face centering cubic*) bezeichnet.

1 Kristallstrukturen

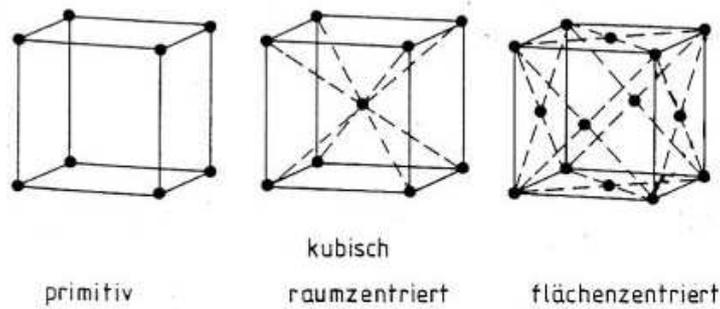


Abbildung 3: Die drei kubischen Bravaisgitter

Im folgenden noch einige spezifische Eigenschaften des bcc- und des fcc-Gitters:

	bcc	fcc
Atome pro Einheitszelle	2	4
Abstand n.N.	$a/\sqrt{2}$	$\sqrt{3}/2a$
Koordinationszahl Z	8	12

Tabelle 2: bcc- und fcc-Gittereigenschaften

1.7 Dichteste Kugelpackungen

In der Kristallographie werden Atome und Ionen näherungsweise als harte Kugeln betrachtet, die sich in Kugelpackungen so gegeneinander ausrichten, dass sie möglichst dicht und symmetrisch liegen und mit möglichst vielen anderen Kugeln in Wechselwirkung treten können. Die dichteste mögliche Kugelpackung weist dabei eine Raumerfüllung von 74% auf. Diese kann auf verschiedene Weisen realisiert werden, wir wollen hier die zwei wichtigsten ansprechen.

Bei beiden im weiteren besprochenen Packungen lagern sich die Kugeln in Schichten, bei denen jede Kugel von sechs weiteren Kugeln berührt wird (*hexagonale* Schicht). Die Art der Stapelfolgen dieser Schichten bestimmt die Art der Kugelpackung.

Hexagonal dichteste Kugelpackung Eine zweite hexagonale Schicht B wird so in der ersten Schicht A einrasten, dass sie vorhandene Lücken in A teilweise ausfüllt und jede Kugel in B von drei Kugeln in A berührt wird. Eine dritte Schicht hat nun zwei Möglichkeiten, in B einzurasten: Entweder sie kommt direkt über A zu liegen, oder ist wiederum verschoben.

Die Stapelfolge $ABABA\dots$ nennt man *hexagonal dichteste Kugelpackung*, sie hat eine Periodenlänge von zwei Schichten und hexagonale Symmetrie, wobei die hexagonale c -Achse senkrecht zu den Schichten steht. Da es doppelt so viele Löcher pro Schicht gibt wie Kugeln, sind entlang der c -Achse durchgehende Löcher im Kristall.

2 Röntgenstrahlung

Die hexagonal dichteste Kugelpackung wird oft mit der Buchstabenfolge hcp gekennzeichnet (*hexagonal close packing*).

Kubisch dichteste Kugelpackung Die Stapelfolge $ABCABC\dots$ ergibt die *kubisch dichteste Kugelpackung* mit einer Periodenlänge von drei Schichten. Die Kugeln besetzen dabei die Positionen einer kubisch flächenzentrierten Anordnung, sodass die kubisch dichteste Kugelpackung auch mit fcc oder ccp gekennzeichnet wird.

2 Röntgenstrahlung

2.1 Einordnung

Röntgenstrahlung ist elektromagnetische Strahlung die im elektromagnetischen Spektrum zwischen dem Ultravioletten und der Gammastrahlung liegt. Die Wellenlänge liegt im Bereich zwischen 5 pm und 1 nm und ist damit in der gleichen Größenordnung wie die Abstände zwischen den Atomen in einem Festkörper.

2.2 Erzeugung

Röntgenstrahlung entsteht, wenn man geladene Teilchen in einem elektrischen Feld beschleunigt und mit der Anode kollidieren lässt. Dadurch entsteht auf zwei Arten Röntgenstrahlung:

1. Die Teilchen werden bei der Kollision so stark abgebremst, dass ihre Energie in die Erzeugung eines Gammaquants mit einer Frequenz im Bereich der Röntgenstrahlung übergeht. Das Spektrum dieser so genannten Bremsstrahlung ist kontinuierlich, da verschieden schnelle Teilchen an der Anode auftreffen.
2. Es werden Elektronen aus der Hülle von Anodenatomen herausgeschlagen. Durch den Übergang von anderen Elektronen des Festkörpers in die so entstandene Lücke entsteht die charakteristische Strahlung. Diese ist monochromatisch und abhängig vom Anodenmaterial. Es kann allerdings mehrere Übergänge geben.

Da wir für den Versuch mit monochromatischer Strahlung arbeiten, setzen wir einen Filter ein, der die Bremsstrahlung und ungewünschte Linien der charakteristischen Strahlung herausfiltert.

2.3 Röntgenbeugung

Röntgenstrahlung wird gebeugt wenn sie auf Atome trifft, die in einer Kristallstruktur angeordnet sind.

Konstruktive Interferenz tritt genau dann auf, wenn die Differenz der Wellenvektoren von einlaufendem und reflektiertem Strahl einem reziproken Gittervektor entspricht. Dies sieht man wie folgt:

2 Röntgenstrahlung

Sei \mathbf{k}_0 der Wellenvektor der einfallenden und \mathbf{k} der der gestreuten Welle. Weiter bezeichne \mathbf{R} einen Gittervektor, der die beiden Gitterpunkte verbindet an denen die Streuung betrachtet wird. Der Gangunterschied ergibt sich dann aus der Projektion des Gittervektors auf die Richtung von einlaufendem und gestreutem Strahl:

$$\Delta x = \mathbf{R} \cdot \frac{\mathbf{k}_0}{|\mathbf{k}_0|} - \mathbf{R} \cdot \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} \quad (8)$$

Um konstruktive Interferenz zu erhalten, muss der Gangunterschied einem ganzzahligen Vielfachen n von 2π entsprechen. Da wir weiter von elastischer Streuung ausgehen ändert sich der Betrag der Wellenzahl nicht, es gilt also $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}|$. Daraus ergibt sich die Bedingung

$$\mathbf{R} \cdot (\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}) = 2n\pi \quad (9)$$

welche äquivalent zu

$$e^{i\mathbf{R} \cdot (\mathbf{k}_0 - \mathbf{k})} = 1 \quad (10)$$

ist. Vergleicht man dies mit der Definition eines reziproken Gittervektors \mathbf{G}

$$e^{i\mathbf{R} \cdot \mathbf{G}} = 1 \quad (11)$$

so ergibt sich die behauptete Bedingung für konstruktive Interferenz.

Mit den Millerschen Indizes h , k und l , die die Lage der Netzebenen an der die beiden interferierenden Strahlen gebeugt werden relativ zueinander beschreiben, kann dieser Sachverhalt als die so genannte Laue-Bedingung formuliert werden:

$$(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{a}_1 = 2\pi h \quad (12)$$

$$(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{a}_2 = 2\pi k \quad (13)$$

$$(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{a}_3 = 2\pi l \quad (14)$$

Dabei bezeichnen \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 und \mathbf{a}_3 die Basisvektoren des direkten Gitters.

In skalarer Form ergibt sich davon ausgehend die Bragg-Bedingung, welche zu der Laue-Bedingung äquivalent ist. Der Winkel ϑ bezeichnet den halben Winkel zwischen einfallendem und reflektiertem Strahl. d steht für den Netzebenenabstand der durch die Indizes h , k , l festgelegt ist.

$$n\lambda = 2d \sin(\vartheta) \quad (15)$$

Wie bei der Beugung an einem optischen Gitter mit vielen Strichen ergeben sich auch hier scharfe Maxima wenn es zu konstruktiver Interferenz kommt, und in allen anderen Fällen ist die beobachtete Intensität nahe 0.

3 Durchführung des Versuchs

2.3.1 Ewaldkugel

Veranschaulichen kann man die Bedingung für konstruktive Interferenz mit Hilfe der Ewaldkugel. Dazu zeichnet man sich das reziproke Gitter auf und indiziert einen beliebigen Gitterpunkt mit den Indizes $(0, 0, 0)$.

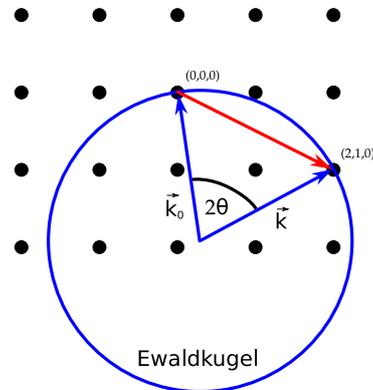


Abbildung 4: Ewaldkugel mit einem Streuwinkel unter dem konstruktive Interferenz auftritt

Auf diesen Punkt treffe ein Wellenvektor \mathbf{k}_0 . Legt man um den Ausgangspunkt dieses Vektors nun eine Kugel mit dem Radius der Länge des \mathbf{k}_0 -Vektors, so ergeben gerade die Schnittpunkte der Kugel mit Gitterpunkten mögliche Reflexionswinkel bei denen es zu konstruktiver Interferenz kommt. Denn genau in diesem Fall ist der Vektor zwischen dem Gitterpunkt $(0, 0, 0)$ und dem geschnittenen Gitterpunkt, welcher gerade $(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$ ist, ein reziproker Gittervektor.

3 Durchführung des Versuchs

Im Versuch wollen wir die Struktur eines Kristalls bestimmen. Dazu streuen wir Röntgenstrahlung an diesem und können vom Beugungsmuster Rückschlüsse auf die Kristallstruktur ziehen.

3.1 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau sieht so aus, dass um einen Stab des zu untersuchenden Kristalls in einigem Abstand ein Filmstreifen gelegt wird, der die gestreute Röntgenstrahlung aufnimmt. Dabei gehen wir nach dem Straumanis-Verfahren vor, sodass eine Seite des Streifens den Vorstrahlbereich und die andere den Rückstrahlbereich abdeckt.

Die gestreuten Röntgenstrahlen sind dann als Beugungslinien auf dem Film zu erkennen und ihnen kann ein Streuwinkel zugeordnet werden unter dem die Beugung auftrat.

3.2 Vorbereitung des Kristallpulvers

Um Streuung unter verschiedenen Winkeln zu erreichen ohne die Röntgenanlage selbst drehen zu müssen, verarbeiten wir die Kristalle durch Mörsern zu einem feinen Pulver. Somit ist sichergestellt, dass jede mögliche Ausrichtung des Kristalls auftritt und wir daher alle möglichen Streuwinkel abdecken. Zusätzlich ist es möglich, den Pulverstab während der Aufnahme zu drehen.

3.3 Strukturbestimmung

Mit dem Vorwissen, dass es sich um eine kubische Kristallstruktur handelt kann die Braggbedingung zu

$$\sin^2(\vartheta) = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (16)$$

umformuliert werden. Jedem Winkel ϑ unter dem auf dem Photostreifen eine Linie zu sehen ist ordnen wir ganzzahlige Indizes (h, k, l) so zu, dass diese Gleichung erfüllt sein kann. Daraus können wir den Gitterparameter a bestimmen.

Mögliche Strukturen werden nun durch die Zahl der Formeleinheiten, welche berechnet werden kann wenn das Volumen $V = a^3$ einer Elementarzeile bekannt ist, und durch Auslöschungsregeln bereits stark eingeschränkt.

Zur endgültigen Strukturbestimmung rechnen wir für noch nicht verworfene Möglichkeiten den Strukturfaktor

$$F(h, k, l) = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (17)$$

aus. Dieser hängt über

$$I(h, k, l) = kAMP |F(h, k, l)|^2 \quad (18)$$

mit der Intensität zusammen. Die Multiplizität M erhalten wir aus dem (h, k, l) -Tupel. Sie gibt an, wieviele (h, k, l) -Kombinationen den gleichen Braggwinkel ϑ haben. Der Lorentz- und Polarisationsfaktor LP hängt für unpolarisierte Strahlung, wie wir sie im Versuch verwenden, nur vom Winkel ϑ ab. Es gilt

$$LP = \frac{1 + \cos^2(2\vartheta)}{2} \cdot \frac{1}{\sin^2(\vartheta) \cos(\vartheta)} \quad (19)$$

Die anderen Größen (Skalenfaktor k und Absorptions- und Geometriefaktor A) nehmen wir als konstant an. Durch Vergleich des errechneten (relativen) Werts für die Intensität mit unserer Aufnahme können wir den Strukturvorschlag auf diese Weise verwerfen oder verifizieren.