

Übungsaufgaben zur

Festkörperphysik I, WS 2010/2011**2. Beugungsmethoden und reziprokes Gitter****2.3 Pulverdiffraktometrie**

Sie untersuchen eine Pulverprobe eines kubischen Materials unter Verwendung von Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$. Sie erhalten Röntgen-Reflexe bei den Winkeln $2\theta_1 = 26.59^\circ$, $2\theta_2 = 37.96^\circ$ und $2\theta_3 = 46.95^\circ$.

1. Handelt es sich bei dem untersuchten Material um eine amorphe oder kristalline Substanz?
2. Berechnen Sie den Abstand der Netzebenen, von denen die Beugungsreflexe stammen, unter der Annahme, dass es sich um Beugungsreflexe 1. Ordnung handelt.
3. Welchen Flächen im Elementarwürfel des kubischen Materials entsprechen diese Netzebenen?

2.4 Begrenzungsfilter für Neutronen

Ein kollimierter Strahl von Reaktor-neutronen mit breiter Energieverteilung fällt in einen Tubus, der mit einem Pulver aus kubischen, einatomigen Kristalliten gefüllt ist. Was passiert mit dem Neutronenstrahl und welche Energien werden die Neutronen haben, die aus dem Tubus austreten? Wie kann man das für Beugungsexperimente ausnutzen?

2.5 Ein Debye–Scherrer–Experiment

In einem Debye–Scherrer Pulverdiffraktionsexperiment haben wir mit monochromatischer Röntgen-Strahlung drei Proben *A*, *B* und *C* untersucht. Wir wissen schon, dass die drei untersuchten Materialien eine fcc-, bcc- und Diamantstruktur besitzen, wir wissen aber noch nicht, welche Probe welche Struktur hat. Unsere Debye–Scherrer–Aufnahmen der drei Proben zeigen bei folgenden Winkeln Diffraktionsringe:

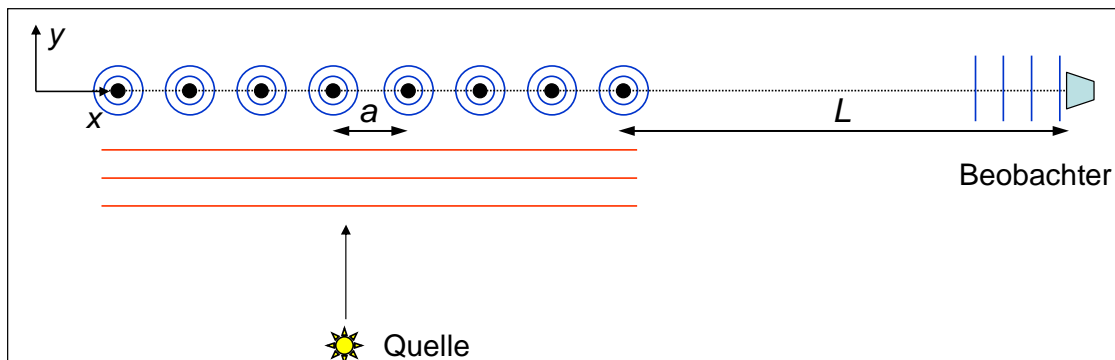
Probe A	Probe B	Probe C
42.2°	28.8°	42.8°
49.2°	41.0°	73.2°
72.0°	50.8°	89.0°
92.1°	59.6°	115.0°

1. Identifizieren Sie die Kristallstrukturen der Proben *A*, *B* und *C*. Nehmen Sie dazu an, dass die beobachteten Röntgenreflexe Beugungsreflexen 1. Ordnung entsprechen.
2. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung sei $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$. Welche Gitterkonstante a hat die konventionelle kubische Zelle?

2.6 Beugung an einem eindimensionalen Gitter

Wir betrachten ein eindimensionales Gitter von $N \gg 1$ Gitterpunkten an den Positionen $x_n = na$. Hierbei ist n eine ganze Zahl und a die Gitterkonstante. Wir nehmen nun an, dass auf den Gitterpunkten Atome sitzen, die kohärent von einer ebenen Welle $\Psi_Q = \Psi_{Q,0} e^{i(k_0 y - \omega t)}$ angeregt werden (die Quelle befindet sich in großer Entfernung senkrecht zum eindimensionalen Gitter, so dass sie beim Gitter als ebene Welle approximiert werden kann, siehe Skizze). Die Atome werden durch die einlaufende Welle angeregt und strahlen nun selbst Kugelwellen ab. Da wir eine kohärente Anregung vorausgesetzt haben, strahlen alle Atome kohärent und ohne Phasenschiebung (alle Atome des Gitters sitzen auf der gleichen Wellenfront der einlaufenden Welle) mit der Frequenz ω ab: $\Psi = (\Psi_0/r) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$. Wir können also die Anordnung als lineares Emissionsgitter betrachten. Wir wollen nun Folgendes wissen:

1. Welche Intensität I wird mit einem Detektor gemessen, der sich weit weg (im Abstand L) vom Gitter im Abstand L auf der x -Achse befindet? Die am Detektor gemessene Intensität I zeigt als Funktion des Wellenvektors k bzw. der Wellenlänge λ charakteristische Maxima. Wie sieht $I(k)$ aus und für welche k treten Hauptmaxima auf?
2. Wie groß ist die detektierte Intensität bei diesen Maxima?
3. Wie groß ist die Halbwertsbreite der Maxima?
4. Wie groß ist der Wert der über k integrierten Intensität für verschiedene N ?



Lösungen der Übungsaufgaben zur

Festkörperphysik I, WS 2010/2011**2 Beugungsmethoden und reziprokes Gitter****2.3 Pulverdiffraktometrie**

1. Da mehrere Beugungsreflexe auftreten, muss es sich um eine kristalline Probe handeln.
2. Aus der Bragg-Bedingung $2d \sin \theta = n\lambda$ folgt mit $n = 1$ (Reflexe 1. Ordnung):

$$\theta_1 = 13.30^\circ \rightarrow \sin \theta_1 = 0.2301$$

$$\theta_2 = 18.98^\circ \rightarrow \sin \theta_2 = 0.3252$$

$$\theta_3 = 23.48^\circ \rightarrow \sin \theta_3 = 0.3984$$

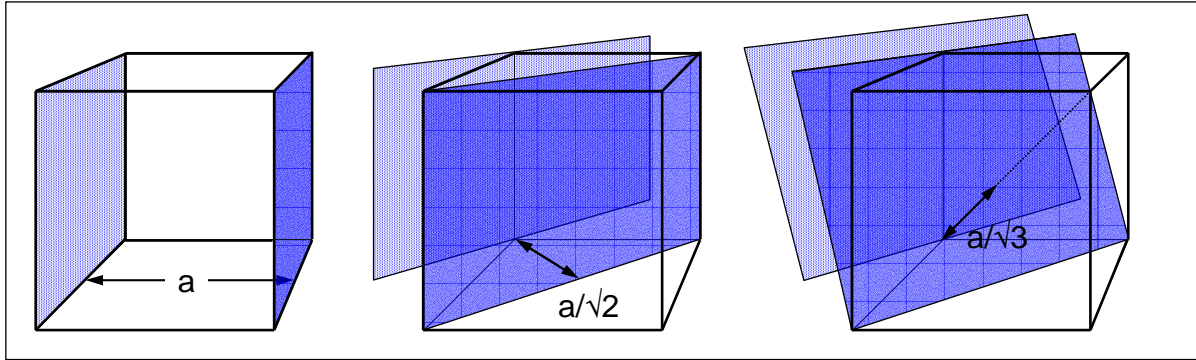
Dies führt auf die Werte $d_\mu = \lambda/2 \sin \theta_\mu$; $\mu = 1, 2, 3$

$$d_1 = 3.350 \text{ \AA}$$

$$d_2 = 2.369 \text{ \AA}$$

$$d_3 = 1.934 \text{ \AA}$$

3. Die Gitterabstände verhalten sich wie $d_1 : d_2 : d_3 = 1 : 1/\sqrt{2} : 1/\sqrt{3}$. Dies ist ein starker Hinweis darauf, dass es sich bei den entsprechenden Gitterebenen um die (100), (010) oder (001) Flächen (entspricht den Seitenflächen eines Würfels), die (110), (011) oder (101) Flächen (entspricht den Flächen parallel zu den Diagonalen durch die Seitenflächen eines Würfels) und die (111) Flächen einer kubischen Struktur handelt (siehe Abbildung). Sie haben gerade α -Polonium mit einer Gitterkonstanten von 3.35 \AA gefunden (Ashcroft & Mermin, *Solid State Physics*). α -Po ist das einzige Element, das in einfach kubischer Struktur kristallisiert (Name zu Ehren der aus Polen stammenden Entdeckerin Marie Curie). Pro Jahr werden etwa $100 \text{ g } ^{210}\text{Po}$ in Kernreaktoren für medizinische Zwecke und als Energie- und Neutronenquelle hergestellt. 2006 wurde der ehemalige Agent Alexander Litwinenko mit ^{210}Po (strahlungsloser α -Zerfall) ermordet.



2.4 Begrenzungsfilter für Neutronen

Nach Bragg gilt die Streubedingung $2d \sin \theta = n\lambda$, wobei $\lambda = 2\pi/|\mathbf{k}|$ die Wellenlänge, θ der Winkel, den der Wellenvektor \mathbf{k} mit einer Netzebenenschar des Kristalls einschließt, n eine ganze Zahl und d der Abstand der Netzebenen in der betreffenden Netzebenenschar ist. Da in einem Pulver Kristallite mit einer statistischen Verteilung der Netzebenenrichtungen vorhanden sind, ist auch der Einfallswinkel θ zufällig verteilt ($0 \leq \theta \leq \pi/2$). Aus diesem Grund werden Neutronen mit Wellenlängen $\lambda \leq 2d$ auch in zufällige Richtungen gestreut. Dagegen werden Neutronen mit größeren Wellenlängen, d. h. für $\lambda \geq 2d$ hindurchgehen. Größere Wellenlängen bedeuten aber nach

$$E = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2M_n} = \frac{h^2}{2M_n \lambda^2}$$

niedrigere Energien (λ =DeBroglie-Wellenlänge). Die Bedingung $\lambda \geq 2d$ läßt sich umschreiben in

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2M_n E}} = \frac{0.286 \dots \text{\AA}}{\sqrt{E[\text{eV}]}}$$

$$\frac{h}{\sqrt{2M_n E}} \geq 2d \rightarrow E \leq \frac{h^2}{2M_n (2d)^2}$$

Also hat man einen Tiefpass für Neutronenenergien, den man dafür einsetzen kann, die Energie der Neutronen hinter dem Tubus einzuschränken. Die maximale Wellenlänge und damit minimale Energie der Neutronen, die noch aus dem Strahl herausgestreut werden, wird durch den maximalen Netzebenenabstand d bestimmt. Für ein kubisches Material ist dieser gerade durch die Gitterkonstante a gegeben

Welche Vorteile bringt ein Tiefpassfilter für Neutronen? Durch das Aussortieren von Neutronen mit höheren Energien vermeidet er Streuprozess höherer Ordnung, bei denen Neutronen mit der doppelten oder dreifachen Energie ungewollt in den Detektor streuen und dadurch das gemessene Signal künstlich erhöhen.

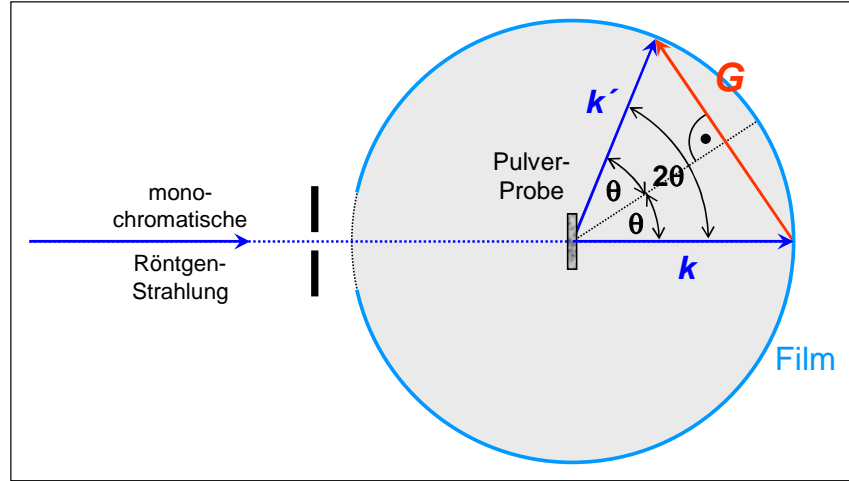
In der Praxis benutzt man Be-Filter. Beryllium hat eine hcp-Struktur mit den Gitterkonstanten $a = b = 2.2858 \text{\AA}$ und $c = 3.5843 \text{\AA}$, für die sich aber ein zur oben diskutierten kubischen Struktur äquivalenter Begrenzungseffekt ergibt. Für Be werden Neutronen mit $\lambda > 2d = 3.96 \text{\AA}$ durchgelassen. Für diesen Fall ergeben sich aus der obigen Formel Neutronenenergien

$$E \leq 8.357 \dots 10^{-15} \text{erg} = 5.216 \dots \text{meV}$$

Zusätzlich kann das Be dann noch auf 77 K gekühlt werden (Siedetemperatur des flüssigen Stickstoffs). Dadurch werden inelastische Streuprozesse an thermische Phononen reduziert.

2.5 Ein Debye–Scherrer–Experiment

1. Die Geometrie eines Debye–Scherrer–Experiments ist in der nachfolgenden Zeichnung skizziert.



Die einfallende monochromatische Röntgenstrahlung mit Wellenvektor \mathbf{k} und Wellenlänge $\lambda = 2\pi/k$ wird an der Pulverprobe gestreut. Wir beobachten Beugungsreflexe unter den Winkeln 2θ . Diese Beugungsreflexe gehören zu den Kristalliten in der pulverförmigen Probe, für die die Beugungsbedingung (von Laue Bedingung)

$$\begin{aligned}
 \mathbf{k}' - \mathbf{k} &= \Delta\mathbf{k} = \mathbf{G} \\
 (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 &= \mathbf{k}'^2 \\
 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} &\stackrel{\|\mathbf{k}\|=\|\mathbf{k}'\|}{=} \|\mathbf{G}\|^2 \\
 2\|\mathbf{k}\|\sin\theta &= \|\mathbf{G}\| = n\|\mathbf{G}_{\min}\| = n\frac{2\pi}{d} \\
 \sin\theta &\stackrel{n=1}{=} \frac{\|\mathbf{G}_{\min}\|}{2\|\mathbf{k}\|} = \frac{1}{2} \frac{\lambda}{d}
 \end{aligned}$$

erfüllt ist. Hierbei ist \mathbf{k}' der Wellenvektor der gestreuten Welle und \mathbf{G} ein reziproker Gittervektor. Die letzte Zeile der obigen Gleichung ist uns als Bragg–Bedingung bekannt. Da die beobachteten Diffraktionsringe Beugungsreflexen 1. Ordnung entsprechen sollen, ist $G = G_{\min} = 2\pi/d$, wobei d der Abstand der Netzebenen ist.

Durch die einfallende monochromatische Röntgenstrahlung ist die Wellenlänge festgelegt. Wir erhalten daher aus dem Experiment alle reziproken Gittervektoren \mathbf{G} , deren Betrag kleiner $2\|\mathbf{k}\|$ ist, da die Sinus–Funktion ja nicht größer als 1 werden kann. Wir können nun eine neue Tabelle anfertigen, in die wir die Werte für $\sin\theta$ (also für den einfachen Winkel θ) eintragen. Wir erhalten

Probe A	Probe B	Probe C
0.3599	0.2487	0.3649
0.4163	0.3502	0.5962
0.5878	0.4289	0.7009
0.7199	0.4970	0.8434

Die Verhältnisse der verschiedenen Werte für $\sin \theta$ geben uns nun gerade die Verhältnisse der Längen der zu den verschiedenen Netzebenenscharen gehörenden minimalen reziproken Gittervektoren an:

$$\frac{\sin \theta_\mu}{\sin \theta_\nu} = \frac{G_{\min,\mu}}{G_{\min,\nu}} = \frac{d_\nu}{d_\mu} ; \mu, \nu = 1, 2, 3, 4$$

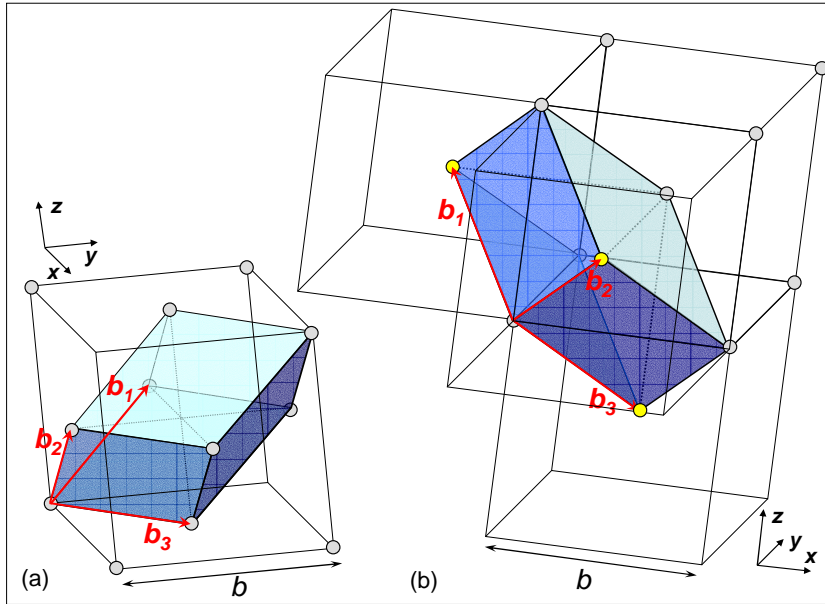
Mit den Zahlenwerten aus der Tabelle können wir schreiben:

$$\text{Probe A: } \sin \theta_1 : \sin \theta_2 : \sin \theta_3 : \sin \theta_4 = 0.865 : 1.000 : 1.412 : 1.729 \approx \frac{\sqrt{3}}{2} : 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$$

$$\text{Probe B: } \sin \theta_1 : \sin \theta_2 : \sin \theta_3 : \sin \theta_4 = 0.710 : 1.000 : 1.225 : 1.419 \approx \frac{1}{\sqrt{2}} : 1 : \sqrt{\frac{3}{2}} : \sqrt{2}$$

$$\text{Probe C: } \sin \theta_1 : \sin \theta_2 : \sin \theta_3 : \sin \theta_4 = 0.612 : 1 : 1.175 : 1.414 \approx \frac{\sqrt{3}}{2} : \sqrt{2} : \sqrt{\frac{11}{4}} : 2$$

Nun wissen wir, dass das reziproke Gitter des fcc-Raumgitters ein bcc-Gitter ist und umgekehrt. Wir betrachten deshalb die Längenverhältnisse der Gittervektoren in diesen Symmetrien. Wir bezeichnen die Gitterkonstante des kubischen Gitters (konventionelle Zelle) im reziproken Raum mit b . Wir müssen allerdings beachten, dass die kürzesten Vektoren, die den Reflexen 1. Ordnung entsprechen, zu den primitiven Gittervektoren gehören (siehe hierzu Abbildung der (a) primitiven fcc- und (b) bcc-Zelle).



(i) In einem fcc-Gitter ergeben sich folgende Längenverhältnisse der ersten 4 Gittervektoren: $\frac{b}{\sqrt{2}}$, b , $\sqrt{\frac{3}{2}}b$ und $\sqrt{2}b$. Diese Verhältnisse liegen gerade für Probe B vor, d. h. diese Probe besitzt ein bcc-Raumgitter.

(ii) Für ein bcc-Gitter erhalten wir folgende Längenverhältnisse: $\frac{\sqrt{3}}{2}b$, b , $\sqrt{2}b$ und $\sqrt{3}b$. Dies liegt gerade für Probe A vor, also hat diese Probe ein fcc-Raumgitter.

(iii) Wir können nun bereits schließen, dass die verbleibende Probe C ein Diamantgitter hat. Aus den beobachteten Verhältnissen können wir dies aber erst sagen, wenn

wir die Strukturfaktoren für das Diamantgitter berücksichtigen. Es kann nämlich zur Auslöschung von Reflexen kommen, so dass einige Reflexe nicht beobachtet werden können. Das reziproke Gitter besteht aus 2 bcc-Gittern, da wir uns die Diamantstruktur ja aus 2 ineinandergeschachtelten fcc-Gittern aufgebaut denken können. Berücksichtigen wir die Strukturfaktoren (diese werden wir in Rahmen des nächsten Übungsblattes berechnen), so ergeben sich folgende Längenverhältnisse der kürzesten reziproken Gittervektoren: $\frac{\sqrt{3}}{2}b$, b (entfällt wegen Auslöschung), $\sqrt{2}b$, $\frac{\sqrt{11}}{2}b$ und $2b$. Diese Verhältnisse passen tatsächlich zu Probe C.

2. Es gilt $k = 2\pi/\lambda$. Setzen wir $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$ ein, so folgt z. B. für Probe B aus dem gemessenen Winkelwert 41.0° der reziproke Gittervektor $G_{\min,2} = b = 2.9338 \text{ \AA}^{-1}$. Die Gitterlänge im dazu reziproken Raumgitter ist gegeben durch $2\pi/b$, es folgt $a = 2\pi/b \approx 2.14 \text{ \AA}$.

2.6 Beugung an einem eindimensionalen Gitter

Es sei vorausgeschickt, dass die Lösung des Problems unabhängig von der verwendeten Strahlungsart (elektromagnetische Wellen, Materiewellen) ist. Die Gesamtamplitude Ψ_g an der Position des Detektors erhalten wir durch Aufsummation der einzelnen, von den Gitteratomen auslaufenden Sekundärwellen. Da sich der Detektor weit weg befindet, können wir die Kugelwellen durch ebene Wellen $\Psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)}$ annähern. Nun definieren wir die Atompositionen durch

$$\begin{aligned} x = x_n &= L + (n-1)a \\ x_1 &= L \\ x_2 &= L + a \\ &\vdots \\ x_N &= L + (N-1)a \end{aligned}$$

Die Gesamtamplitude ist dann eine Überlagerung der ebenen Wellen, die von jedem der N Atome ausgehen:

$$\begin{aligned} \Psi_g(k, t) &= Ae^{-i\omega t} \sum_{n=1}^N e^{ikx_n} \\ &= Ae^{-i\omega t} \sum_{n=1}^N e^{ik[L + (n-1)a]} \\ &= Ae^{ikL - i\omega t} \sum_{n=1}^N e^{ika(n-1)} \end{aligned}$$

Setzen wir $q = e^{ika}$, so lässt sich dies unter Ausnutzung der Eigenschaften von geometrischen Reihen schreiben als

$$\begin{aligned}\Psi_g &= Ae^{ikL-i\omega t} \sum_{n=1}^N q^{n-1} \\ &= Ae^{ikL-i\omega t} \frac{q^N - 1}{q - 1} \\ &= Ae^{ikL-i\omega t} \frac{e^{ikaN} - 1}{e^{ika} - 1}\end{aligned}$$

1. Um die gesamte Intensität am Detektor zu erhalten, mitteln wir über die Zeitabhängigkeit und betrachten die Amplitudenquadrate:

$$I(k) = |\Psi_g|^2 = I_0 \left| \frac{e^{ikaN} - 1}{e^{ika} - 1} \right|^2$$

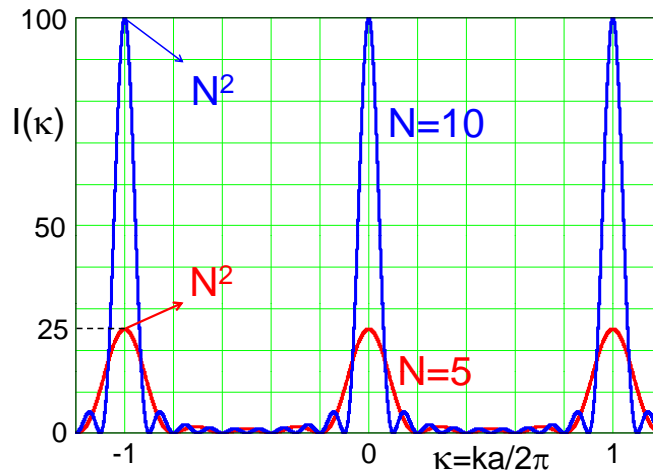
wobei $I_0 = A^2$ gilt. Für die folgenden Rechnungen ist es von Vorteil, die Wellenzahl k auf die reziproke Gitterkonstante $b = 2\pi/a$ zu beziehen und zu der dimensionslosen Variable

$$\kappa = \frac{ka}{2\pi}$$

überzugehen. Dann kann man schreiben

$$\begin{aligned}I(\kappa) &= I_0 \left| \frac{e^{2\pi i N \kappa} - 1}{e^{2\pi i \kappa} - 1} \right|^2 \\ &= I_0 \left| \frac{e^{\pi i N \kappa} e^{\pi i N \kappa} - e^{-\pi i N \kappa}}{e^{\pi i \kappa} e^{\pi i \kappa} - e^{-\pi i \kappa}} \right|^2 \\ &= I_0 \left| e^{\pi i (N-1)\kappa} \frac{\sin \pi N \kappa}{\sin \pi \kappa} \right|^2 \\ &= I_0 \frac{\sin^2 \pi N \kappa}{\sin^2 \pi \kappa} \quad ; \quad \kappa = \frac{k}{b} = \frac{ka}{2\pi}\end{aligned}$$

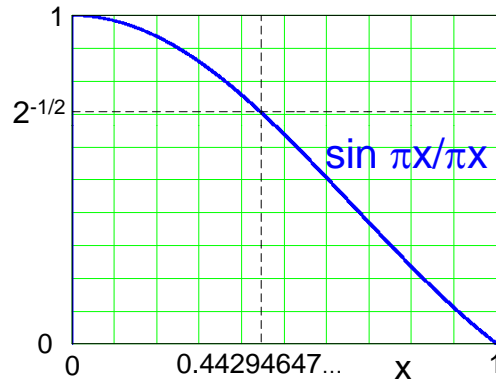
Diese Intensitätsverteilung ist in den nachfolgenden Abbildungen für $N = 5, 10$ geplottet.



Es soll noch darauf hingewiesen werden, dass die betrachtete Situation der Beugung am endlichen Gitter in der Optik entspricht, falls der Einfallswinkel 0° und der Beugungswinkel $\theta = 90^\circ$ entspricht. Der Laufunterschied von zwei Teilwellen benachbarter Atome ist in diesem Fall $\Delta s = a \sin \theta = a$. Falls der Beobachter nicht auf der x -Achse stehen würde, wäre $\theta \neq 90^\circ$ und wir müssten in obigen Ausdrücken a durch $a \sin \theta$ ersetzen, wodurch wir den aus der Optik bekannten Ausdruck für die Beugung am endlichen Gitter erhalten würden. Weiterhin wollen wir anmerken, dass alle Hauptmaxima nur dann die gleiche Höhe haben, falls die einzelnen Atome (Strahler) als Punktquellen betrachtet werden können. Hätten die Strahler eine endliche Ausdehnung (entspricht Spaltbreite b bei der Beugung am Gitter), so würden wir als Einhüllende noch das Beugungsmuster eines Spalts der Breite b erhalten, das durch eine $\sin^2 x/x^2$ Funktion gegeben ist.

2. Eine der wichtigsten Botschaften dieser Abbildung ist, dass die Intensität $I(\kappa)$ scharfe Maxima für $\kappa = p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ aufweist, d. h. wenn $k = pb = p2\pi/a$ ein ganzzahliges Vielfaches p des reziproken Gittervektors ist. Da für $\kappa = p$ sowohl Zähler und Nenner verschwinden, müssen wir eine Grenzfallebetrachtung machen. Dazu ersetzen wir den Sinus in Zähler und Nenner jeweils durch das Argument und erhalten dann $I_{\max} = N^2 I_0$.
3. Die Halbwertsbreite $\Delta\kappa$ von $I(\kappa)$ können wir berechnen indem wir gleichsetzen

$$I(\Delta\kappa) = I_0 \frac{\sin^2 \pi N \Delta\kappa}{\sin^2 \pi \Delta\kappa} = \frac{1}{2} N^2 I_0$$



Für große N und kleine $\Delta\kappa$ können wir die Sinusfunktion im Nenner durch ihr Argument annähern. Wir erhalten

$$\begin{aligned}\sin^2 \pi \Delta\kappa &\approx (\pi \Delta\kappa)^2 \\ \frac{\sin^2 \pi N \Delta\kappa}{(\pi \Delta\kappa)^2} &= \frac{1}{2} N^2 \\ \frac{\sin^2 \pi N \Delta\kappa}{(\pi N \Delta\kappa)^2} &= \frac{1}{2} \\ \frac{\sin \pi N \Delta\kappa}{\pi N \Delta\kappa} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\end{aligned}$$

Diese transzendente Gleichung lässt sich graphisch lösen (vgl. obige Abbildung) und man erhält das Resultat $N\Delta\kappa = 0.4429\dots$. Die gesuchte Halbwertsbreite ist somit

$$\Delta\kappa = \frac{0.4429\dots}{N}$$

4. Die integrierte Intensität ist näherungsweise gegeben durch Halbwertsbreite mal Peakhöhe, also durch $2\Delta\kappa \cdot N^2 I_0 \sim N I_0$