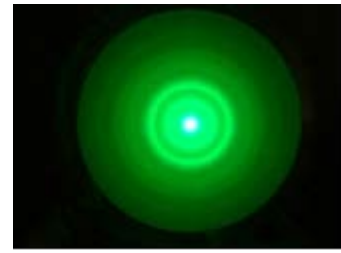




Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg
Institut für Physik

Fortgeschrittenen- Praktikum

Stand: 03/2020



Versuch B03: Elektronenbeugung

1. Aufgaben

Der durch ein elektronenoptisches Linsensystem fokussierte Elektronenstrahl wird durch eine polykristalline, 5 nm dicke Graphitschicht, die von einem Kupfernetz getragen wird, gebeugt.

1. Bestimmen Sie in nichtrelativistischer Näherung die de-Broglie-Wellenlänge als Funktion der Anodenspannung U_A im Wertebereich von $3 \text{ kV} < U_A < 11 \text{ kV}$ und geben Sie eine Zahlenwertgleichung an, in der alle Konstanten eingesetzt sind und in die man die Spannung in kV einsetzt und die Wellenlänge in pm erhält.
2. Bestimmen sie für den gleichen Wertebereich wie in 1. den relativen Unterschied zwischen klassischer, nichtrelativistischer und relativistischer Näherung für die de-Broglie-Wellenlänge. Stellen sie den Zusammenhang graphisch dar.
3. Bestimmen sie die Durchmesser der 3 Beugungsringe in Abständen von $\Delta U_A = 1 \text{ kV}$ im U_A -Intervall von 1. Berechnen sie aus den Durchmessern die Beugungswinkel θ_i (siehe Abb. 2; Durchmesser der Elektronenröhre $D: 127 \pm 3 \text{ mm}$).
4. Nehmen Sie mit einer Kamera die Beugungsringe für mindestens einen Spannungswert auf. Bestimmen sie die Skalierung des Bilds mit der Aufnahme eines Blatts Millimeterpapier. Bestimmen sie durch eine numerische Anpassung mittels einer geeigneten Software (z. B. Origin) aus einem horizontalen und einem vertikalen Grauwertprofil des Bilds die Parameter des zentralen Peaks und der 6 Peaks der Beugungsringe (Details dazu in Kapitel 5).
5. Stellen sie mit Hilfe der Bragg-Gleichung und der Geometrie in Abb. 2 den Radius r der Interferenzringe als lineare Funktion der Wellenlänge λ dar (beachten Sie, für kleine Winkel gilt: $\cos \alpha \approx 1$). Aus dem Anstieg sind die Netzebenen-Abstände der reflektierenden Netzebenen zu bestimmen. Bestimmen Sie deren prozentuale Fehler.
6. Berechnen sie aus den Gitterkonstanten von Graphit ($a_0 = 246,17 \pm 0,02 \text{ pm}$; $c_0 = 671,06 \pm 0,04 \text{ pm}$ [1]) für alle Reflexe mit $d_{hkl} > 100 \text{ pm}$ mit Hilfe der Millerschen Indizes (hkl) die Strukturformeln und die Netzebenen-Abstände d_{hkl} der zugehörigen Netzebenen. Ordnen Sie die Reflexe aus 5. zu! Beachten sie bei der Zuordnung nicht nur die Strukturformeln, sondern auch die tatsächlichen Intensitäten von Reflexen der Röntgenbeugung von den PDF-Karten 41-1487 und 76-1621.
7. Bestimmen sie in der (0001) Ebene die Koordinationszahl der C-Atome (Graphitmodell am Versuch). Die Bindungslänge einer C-C Einfachbindung, $BO = 1$ beträgt 154 pm .

(Beispiele: Ethan und Diamant). Die Bindungslänge einer Doppelbindung, $BO = 2$, beträgt 133 pm (Beispiel: Ethen). Bestimmen Sie aus den Gitterkonstanten die Bindungslänge in Graphit und daraus unter der Annahme eines linearen Zusammenhangs die Bindungsordnung und vergleichen sie diese mit Einfach-, Doppel- und aromatischen Doppelbindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen.

2. Kontrollfragen

- Nennen Sie Gemeinsamkeiten und Unterschiede von Röntgen- und Elektronenbeugung!
- Erklären Sie, wo in diesem Versuch der Wellen- bzw. Teilchencharakter der Elektronen zum Tragen kommen!
- Warum muss Elektronenbeugung im Vakuum stattfinden?
- Wie ändert sich das reziproke Gitter, wenn man eine 2-dimensional periodische Struktur (Oberfläche, dünne Schicht) an Stelle einer 3-dimensionalen betrachtet?
- Gleichung (5) ist die allgemeine Formel für die kinetische Energie. Leiten Sie die klassische Formel für die kinetische Energie ab!
- Beschäftigen sie sich mit den Strukturen von Diamant und Graphit. Welche Einheitszellen haben die beiden Strukturen und wie sind die Atome in den Einheitszellen angeordnet? Welche Koordination haben die Atome in den Strukturen und wie hoch ist ihre Koordinationszahl? Welche Symmetrieelemente liegen in den beiden Strukturen vor.
- Berechnen Sie für beide Modifikationen des Kohlenstoffs (Graphit und Diamant) jeweils den Strukturfaktor und geben Sie den Netzebenenabstand als Funktion der Millerschen Indizes an!
- Berechnen Sie die Anzahl der Atome in einer Elementarzelle des Graphits! (Dichte $\rho = 2.23 \text{ g/cm}^3$, $a_0 = 246,17 \pm 0,02 \text{ pm}$; $c_0 = 671,06 \pm 0,04 \text{ pm}$ [1]).
- Warum unterscheiden sich physikalische Eigenschaften, wie Härte oder Leitfähigkeit, von Diamant und Graphit?
- Welche Modifikationen von Kohlenstoff gibt es noch, abgesehen von Diamant und Graphit?
- Welche Möglichkeiten gibt es, Elektronenstrahlen nachzuweisen, sichtbar zu machen?
- Was versteht man unter dem Welle-Teilchen-Dualismus und wie lässt er sich auflösen?
- Wie groß ist die Wellenlänge eines Körpers mit der Masse von 1 kg und einer Geschwindigkeit von 1 m/s?

3. Grundlagen

Bei der Untersuchung von Festkörpern spielen Streuexperimente eine herausragende Rolle. Neben Röntgenstrahlen sind vor allem auch Elektronen als Sonde im konventionellen Labor in Form von Elektronenmikroskopen weit verbreitet (siehe auch Versuch 17 Rasterelektronenmikroskop). Während Röntgenstrahlen aufgrund ihrer Wechselwirkung mit der Elektronenhülle ein sehr hohes Durchdringungsvermögen haben, ist die Reichweite der Elektronen wegen ihrer Ladung relativ gering. Die Information über die Struktur der Probe ist in der Streuintensität in Abhängigkeit von der Streurichtung enthalten.

3.1. Wechselwirkung der Elektronen mit Materie

Bei fast allen Elektronenmikroskopen treten Elektronen (PE, primäre Elektronen) in eine Probe ein. Elastisch oder inelastisch gestreute Elektronen und Sekundärelektronen verlassen die Probe. Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein einzelnes Elektron gestreut wird, wird mit dem Wirkungsquerschnitt σ bzw. mit der mittleren freien Weglänge λ beschrieben.

Auf das Target mit einer Teilchendichte von $n_2 = \frac{N_A[\#/mol]}{A[g/mol]} \cdot \rho[g/cm^3][\#/mol]$ fallen pro Zeiteinheit $\frac{dn_1}{dt}$, wobei N_A die Avogadro-Konstante und A die molare Masse sind. Die Zahl der Elektronen pro Zeit ergibt sich zu $\frac{dN}{dt} = \frac{dn_1}{dt} \cdot n_2 \cdot dx \cdot \sigma$.

Dabei hat σ die Dimension einer Fläche. Geometrisch kann man sich $n_2 \cdot dx \cdot \sigma$ als den Anteil der in dx projizierten Querschnittsfläche aller Targetteilchen an der Gesamtfläche vorstellen. Man kann diesen Prozess auch mit der mittleren freien Weglänge im Volumensegment $\sigma \cdot dx$ beschreiben.

$$\lambda = \frac{1}{N \cdot \sigma} \quad (1)$$

Bei dünnen Proben kann das Elektron einmal oder gar nicht gestreut werden. Bei dickeren Proben kann es mehrfach gestreut werden. Unter elastischer Streuung versteht man einen Vorgang, bei dem sich die Energie der Elektronen trotz einer Richtungsänderung nicht ändert, zumindest nicht messbar. Entsprechend ist die inelastische Streuung ein sehr allgemeiner Begriff, der jeden Vorgang bezeichnet, bei dem die Primärelektronen einen Energieverlust erleiden (Näheres zur inelastischen Streuung siehe Versuch 17, REM).

Die elastische Streuung beruht auf der Coulomb-Wechselwirkung der Primärelektronen mit dem Atomkern und allen ihn umgebenden Elektronen. Die Rutherford-Streuung führt zu einer stark nach vorn gerichteten Verteilung der gestreuten Elektronen. Bei einer Primärelektronen-Energie von E_0 ist die Wahrscheinlichkeit $p(\theta)$ einer Streuung um den Winkel θ :

$$p(\theta) \propto \frac{Z^2}{E_0^2 \cdot \sin^4 \theta} \quad (2)$$

(Z : Ordnungszahl). Die Streuwahrscheinlichkeit nimmt also mit dem Streuwinkel und der Elektronenenergie stark ab. Außerdem hängt die mittlere freie Weglänge λ von der Ordnungszahl Z ab. Bei einer Elektronenenergie von 100 keV beträgt die mittlere freie Weglänge λ bei Kohlenstoff ($Z = 6$) 150 nm, bei Gold ($Z = 79$) 50 nm,.

Wie bei der Röntgenbeugung kann man auch die gebeugte Elektronenwelle als eine Summe von Partialwellen auffassen, entsprechend dem Huygensschen Prinzip. Die Streuung bzw. Beugung erfolgt am Coulomb-Potential der positiv geladenen Atomrümpfe. Für eine quantentheoretische Beschreibung der Beugung der Elektronen ist der Ausgangspunkt für die einfallenden Elektronen eine ebene Schrödinger-Welle $\psi_0 = \exp(i(k_0 \cdot r -$

$\omega \cdot t$). Als Lösung der entsprechenden Schrödinger-Gleichung kann gemäß dem Huygensschen Prinzip für das gestreute Elektron eine sphärische Welle annehmen: $\psi_0 = \exp(i(k_s \cdot r - \omega \cdot t)/r)$, wobei die Amplitude gemäß der Energieerhaltung mit $1/r$ abnehmen muss. Integriert man über alle Streuprozesse innerhalb des Atoms, so erhält man den **Atomformfaktor** (siehe Versuch 16, Röntgenbeugung).

Die nächst größere Einheit in einem Kristall ist die Elementarzelle. Die Summe über alle Atome der Elementarzelle liefert den **Strukturfaktor**. Weiterhin müssen bei der Betrachtung der Intensität noch der Flächenhäufigkeitsfaktor und der Lorentzfaktor berücksichtigt werden.

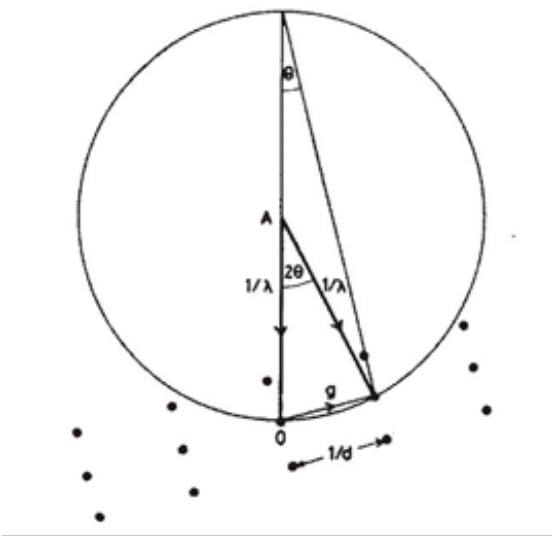


Abb. 1 Ewald-Konstruktion

Für die Berechnung der Lage der Reflexe, also der Winkelabhängigkeit, und des Strukturfaktors genügt die kinematische Theorie. Sie berücksichtigt keine Mehrfachstreuung, keine Brechung, keine Wechselwirkung zwischen gebeugtem und Primärstrahl und geht davon aus, dass jeder Ort im Kristall mit der gleichen Primärintensität getroffen wird. Dies trifft im Fall der Elektronenbeugung im Allgemeinen aber nicht zu. Für die Berechnung der Streuintensität der einzelnen Reflexe ist die dynamische Theorie erforderlich. Der wesentliche Unterschied ist, dass bei der kinematischen Theorie die Intensität proportional zum Absolutquadrat des Strukturfaktors ist, bei der dynamischen dagegen proportional zum Betrag des Strukturfaktors.

3.2. Welle-Teilchen-Dualismus

Verschiedene Experimente zeigen, dass man an Licht und an Elektronen sowohl Teilchen- als auch Welleneigenschaften beobachten kann. Welleneigenschaften treten bei Beugungs- und Interferenzversuchen zutage, Teilcheneigenschaften dagegen beim Photo- bzw. Compton-Effekt. Da beide Eigenschaften an einem physikalischen Objekt beobachtet werden können, müssen auch die Beschreibungsformen identisch bzw. ineinander überführbar sein.

$$E = \frac{p^2}{2m} \text{ mit } E = \hbar \cdot \omega \text{ und } p = \hbar \cdot k \text{ erhält man: } \hbar \cdot \omega = \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2m} \quad (3)$$

$$\text{mit } \omega \rightarrow \frac{-1\partial}{i\partial t} \text{ und } k \rightarrow \frac{1\partial}{i\partial r} \text{ erhält man } -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \psi = \frac{1}{2m} \cdot \left(\frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 \psi \quad (4)$$

In der obigen Zeile wird mit Hilfe der Einstein- und de-Broglie-Beziehung von der Bewegungsgleichung auf die Wellengleichung für freie Teilchen geschlossen. Die Erweiterung auf die Bewegung von Teilchen in einem Kraftfeld wird durch einen geeigneten Hamiltonoperator erreicht, was letztendlich die Grundgleichung der Quantenmechanik, die Schrödingergleichung, liefert:

$$\frac{-\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = H(\vec{p}, \vec{r}) \cdot \psi(\vec{r}, t) \text{ mit } H(\vec{p}, \vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \quad (5)$$

Bemerkenswert ist, dass die Hamiltonfunktion durch einen Operator ersetzt wird und die Wellenfunktion $\psi(r,t)$ als Lösung der Schrödingergleichung komplex ist. Messbare Größen müssen aber reell sein. Der einfachste reelle Ausdruck, der sich von einer komplexen Größe bilden lässt und der die Verteilung eines Ensembles von Elektronen charakterisiert, ist $|\psi|^2$.

$|\psi|^2$ besitzt also eine statistische Bedeutung und gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit man ein Elektron in einem bestimmten Raumbereich antreffen kann. Wie sieht es mit der Beobachtbarkeit von Welleneigenschaften von Teilchen mit einer von Null verschiedenen Ruhemasse aus?

Es bleibt noch, die Auswirkungen der Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation $\Delta\vec{p} \cdot \Delta\vec{r} \geq \hbar/2$ zu betrachten. Auch hier ergibt sich, dass ein Körper mit einer Masse von 1 kg und einer Geschwindigkeit von 1 m/s nicht in die Größenordnung des Planckschen Wirkungsquantums kommt. Anders sieht es bei der Bewegung eines Elektrons im Wasserstoffatom aus, hier liegt eben ein quantenmechanisches Problem vor. Die gleichzeitige Angabe von Ort und Impuls ist sinnlos, man muss nach einer anderen Beschreibungsweise suchen, die man mit der Schrödingergleichung gefunden hat.

3.3. Reziprokes Gitter und Ewald-Konstruktion

Unentbehrliche Hilfsmittel bei Beugungsphänomenen sind das reziproke Gitter und die Ewald-Konstruktion. Schaut man sich das Beugungsbild eines Einkristalls an, so erkennt man, dass die Beugung an Netzebenen erfolgt, die nahezu parallel zum einfallenden Elektronenstrahl verlaufen und dass das Beugungsbild aus Punkten besteht, die bei einem Abstand proportional zu $1/d$ (d Netzebenenabstand) senkrecht zu den jeweiligen Netzebenenscharen liegen. Die Konstruktion des reziproken Gitters erfolgt nun in genau so, dass jede Netzebenenschar im realen Raum durch einen Punkt im reziproken Gitter mit dem Abstand $1/d$ vom Ursprung dargestellt wird (vgl. Abb. 1). Die Gleichwertigkeit beider Darstellungsweisen ergibt sich daraus, dass es möglich ist, eine Darstellung aus der anderen abzuleiten. Beim Vergleich von Beugungsbild und reziprokem Gitter erkennt man, dass das Beugungsbild in erster Näherung einen Schnitt durch das reziproke Gitter senkrecht zur Richtung des einfallenden Strahls ergibt. Die Beziehung zwischen beiden lässt sich mit Hilfe der Ewald-Konstruktion erläutern (siehe Abb.1).

- Kristall wird durch sein reziprokes Gitter dargestellt.
- Elektronenstrahl, dargestellt durch einen Vektor der Länge $1/\lambda$, verläuft parallel zum einfallenden Strahl und endet im Ursprung des reziproken Gitters.
- Um den Punkt A wird ein Kreis mit Radius $1/\lambda$ geschlagen.

Für jeden Punkt, der auf dem Umfang dieses Kreises liegt (im 3-Dimensionalen die Fläche der Ewald-Kugel), gilt die Bragg-Gleichung.

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (6)$$

mit λ der Wellenlänge, d dem Netzebenenabstand, θ dem Bragg-Winkel und n der Beugungsordnung.

3.4. Andere Beugungsmethoden

Die wichtigsten Einsatzgebiete der Elektronenbeugung sind TEM (Transmission Electron Microscopy), RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) und LEED (Low-Energy Electron Diffraction). Beim TEM erhält man je nach Einstellung der Linsen ein Beugungsbild oder ein stark vergrößertes Abbild des Realraums. RHEED und LEED haben durch streifenden Einfall bzw. niedrige Elektronenenergie die geringste Eindringtiefe der Elektronen und werden deshalb in der Oberflächenphysik für Untersuchungen der obersten Atomlagen eingesetzt.

3.5. Koordination und Bindungsordnung.

Für die qualitative Diskussion der energetischen Stabilität und damit der Reaktivität von Festkörpern und Molekülen sind Koordination von Atomen und Ordnung von Bindungen äußerst hilfreiche Konzepte. Unter Koordination eines Atoms versteht man die Anzahl an Nachbaratomen und die lokale Anordnung der Bindungen zu den Nachbaratomen. Als Kriterium, ob eine Bindung zwischen zwei Atomen vorliegt, genügt es für einfache Verbindungen mit Elementen der zweiten Periode (Be .. F) von einer Obergrenze für die Bindung von 2 Å auszugehen. Bei Elementen der höheren Perioden liegt die Grenze im Bereich von 2.5 Å bis 3 Å. Die Koordinationszahl ergibt sich dann einfach als die Zahl der Nachbaratome, die innerhalb dieses Radius liegen.

Die klassische Definition der Bindungsordnung BO erfolgt über die jeweilige Anzahl von Elektronen in bindenden (N_{bind}) und antibindenden Zuständen ($N_{anti-bind}$):

$$BO = \frac{N_{bind} - N_{anti-bind}}{2} \quad (11)$$

Bei einfachen Bindungsverhältnissen mit Einfach-, Doppel-, und Dreifachbindungen sind die Bindungsordnungen ganzzahlig (1, 2 oder 3), bei konjugierten Bindungen wie Benzol halbzahlig ($BO = 1,5$). Dieser Ansatz lässt aber außen vor, dass die Bindungsordnung vom Abstand abhängen sollte, denn mit größer werdendem Abstand der Atome sollte die Bindungsordnung gegen 0 gehen. Eine korrekte Berechnung der elektronischen Zustände und der Energie eines Festkörpers oder Moleküls kann mit ab-initio Methoden erfolgen. Diese sind aber für komplexe Fragestellungen, z. B. die Strukturermittlung durch Energieoptimierung von großen Einheitszellen mit vielen Atomen oder Monte-Carlo-Simulationen einer Reaktion, auch für den heutigen Stand der Rechentechnik immer noch zu aufwendig. Die Lösung dafür sind schnelle Rechnungen auf der Basis empirischer Potentiale zwischen den Atomen, bei denen auch die Bindungsordnung eingeht. Dabei nimmt die Bindungsordnung reelle, positive Werte an. Eine aktuelle Definition genügt diesen Anforderungen und stimmt auch für einfache Systeme mit dem Ergebnis der klassischen Definition aus Gleichung (11) überein [2]. Die Details dieser Definition sprengen allerdings den Rahmen dieser Darstellung. Für Benzol erhält man ja nach Berechnung eine Bindungsordnung der aromatischen Doppelbindung von 1,53 oder 1,67 [3], ein wenig größer als der Wert nach der klassischen Definition.

Bei Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen wurde zwar empirisch, aber mit entsprechend vielen Fällen gefunden, dass eine lineare Abhängigkeit den Zusammenhang zwischen Bindungsordnung und Bindungslänge gut beschreibt.

4. Hinweise zum Versuch

4.1. Elektronenbeugungsröhre

In der Elektronenbeugungsröhre wird durch Glühemission an einer Wolframkatode ein Elektronenstrahl mit einem Anodenstrom kleiner 1 mA erzeugt und mit Hilfe des Wehneltzylinders (G1) kollimiert. Die Probe ist 35 mm von der Katode entfernt und D beträgt (127 ± 3) mm. Wenn man die Wehneltspannung reduziert, wird der Elektronenstrahl aufgeweitet, und die Struktur des Cu-Netzes, das die Probe trägt, ist zu sehen.

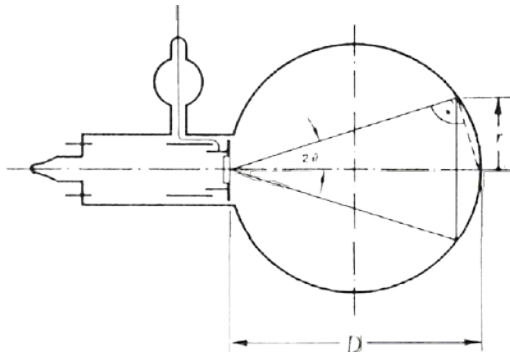


Abb. 2 Aufbau der Elektronenröhre

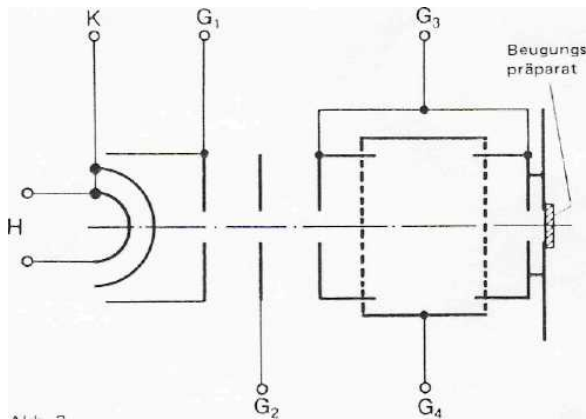


Abb. 3 Schema der Elektronenbeugungsröhre

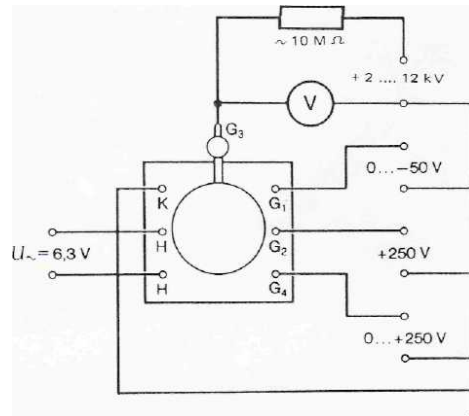


Abb. 4 Beschaltung der Elektronenbeugungsröhre

In einem Kristall ist die de-Broglie-Wellenlänge eines Elektronenstrahls vom Brechungsindex abhängig. Der Brechungsindex n für Elektronen variiert näherungsweise mit dem Verhältnis von potentieller und kinetischer Energie des Elektrons im Kristallgitter.

$$\lambda = n \cdot \lambda_{\text{vak}} = \sqrt{1 - \frac{E_{\text{pot}}}{E_{\text{kin}}}} \cdot \lambda_{\text{vak}} \quad (7)$$

Zur Abschätzung des Einflusses wird für das Kristallpotential $E_{\text{pot}} = -10 \text{ eV}$ angenommen. Bei 50 eV Elektronen weicht der Brechungsindex um 10% vom Vakuumwert ab, bei 10 keV Elektronen ist der Einfluss zu vernachlässigen.

Die de-Broglie-Wellenlänge für Materiewellen ist über die Beziehung $\lambda = h/p$ gegeben, mit h als dem Planckschen Wirkungsquantum. Gemäß der speziellen Relativitätstheorie ist mit jeder Masse m eine Energie verbunden $E = m \cdot c^2$. Für die kinetische Energie ergibt sich als Differenz von Gesamtenergie und Ruheenergie

$$E_{\text{kin}} = E - m_0 \cdot c^2 = m_0 \cdot c^2 \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} - 1 \right) \quad (8)$$

(m_0 – Ruhemasse, c – Lichtgeschwindigkeit, v – Geschwindigkeit). Der Impuls berücksichtigt die relativistische Massenveränderung

$$p = \frac{m_0 \cdot v}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \quad (9)$$

Aus diesen beiden Beziehungen erhält man den relativistischen Energiesatz (relativistischer Pythagoras)

$$E^2 = m_0^2 \cdot c^4 + c^2 \cdot p^2 \quad (10)$$

mit dem sich der systematische Fehler für die de-Broglie-Wellenlänge in dem betrachteten Energiebereich gemäß Aufgabe 2 berechnen lässt.

4.2. Probenmaterial

Als Probe dient ein Graphitplättchen, das in die Elektronenstrahlröhre eingebaut ist. Unter normalen Bedingungen ist Graphit die stabile Modifikation des Kohlenstoffs. Graphit hat eine Schichtstruktur, wobei in der Schicht jedes C-Atom starke, kovalente σ -Bindungen mit jeweils 3 Nachbaratomen eingeht. Aus dem Bindungswinkel von 120° ergibt sich die hexagonale Struktur in den Schichten. Das vierte Valenzelektron verbleibt in einem p-Orbital, das senkrecht zur Schicht ausgerichtet ist. Die p-Orbitale überlappen und bilden ein π -Elektronensystem. Ausgehend von diesem lokalen Bild der Bindung erhält man durch den Übergang zu einem unendlich ausgedehnten Kristall Bänder. Die Bänder aus den 2s- und den 2p_x- und 2p_y-Orbitalen liegen weit unter dem Fermienergielevel und sind voll besetzt. Die Zustände aus den 2p_z-Orbitalen bilden Bänder, die um das Fermienergielevel liegen und damit zu metallischer Leitfähigkeit führen, im Gegensatz zu Bornitrid BN, bei dem die Bänder der 2p_z-Orbitale eine Bandlücke aufweisen. Von besonderem Interesse ist dabei, dass die $E(k)$ -Auftragung der Bänder Doppelkegel mit einem Schnittpunkt am P-Punkt der Brillouin-Zone in der Nähe der Fermienergie ergibt [4-8]. Aus der geringen Krümmung der Bänder resultiert die bemerkenswert große Beweglichkeit der Ladungsträger in den Schichten. Der Zusammenhalt zwischen den Schichten resultiert auch nicht nur auf van-der-Waals-Kräfte, sondern auf sehr schwachen kovalenten Bindungen. Diese sind die Erklärung für die leichte Verschiebbarkeit der Schichten und der Eignung von Graphit als nicht-flüssiges Gleit- und Schmiermittel.

Interessant für Beugungsexperimente ist, dass bei einem Einfall der Strahlung parallel zur c -Achse nur Reflexe mit $l = 0$ auftreten. Im Umkehrschluss kann aus dem Vorhandensein dieser Reflexe auf die Orientierung der Mikrokristallite geschlossen werden [9].

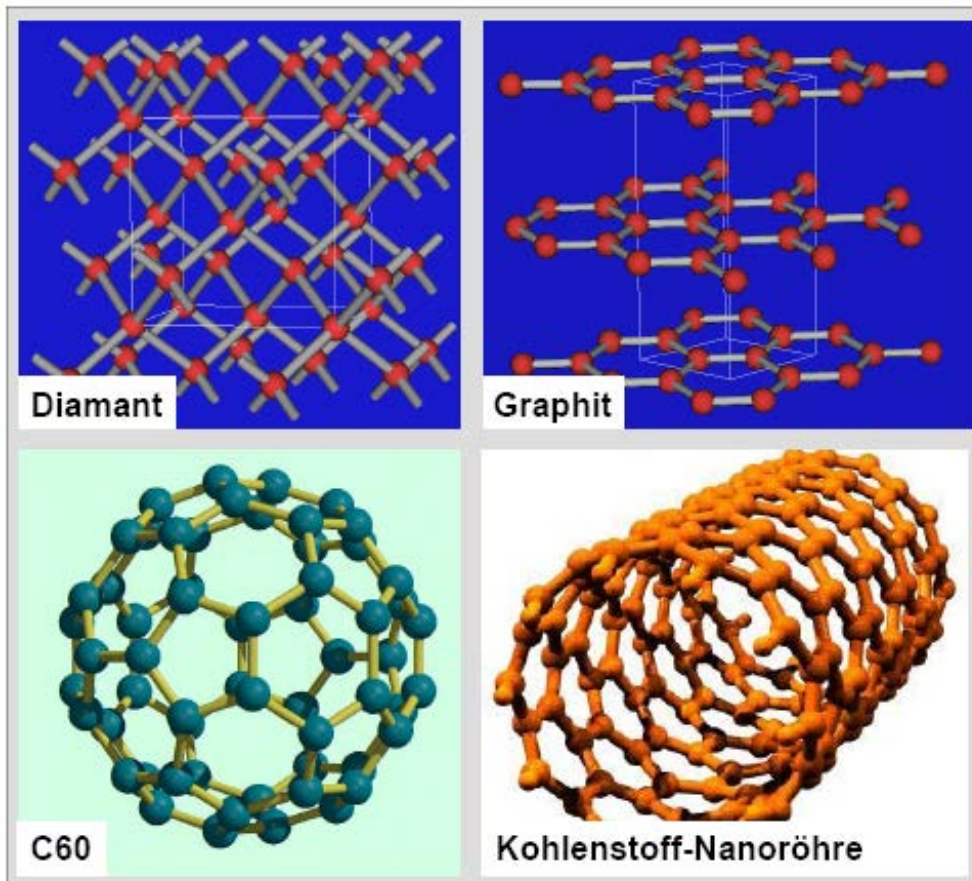


Abb. 5 Modifikationen des elementaren Kohlenstoffes

Weitere Informationen über Graphit erhält man aus einer Datenbank mit dem Programm PCPDFWIN, das leider nicht mehr verfügbar ist. Ein aktueller Ersatz ist für das Praktikum viel zu teuer. In dieser Datenbank werden Strukturdaten und Beugungsdiagramme von Kristallstrukturen aller Art weltweit zusammengetragen und können für die Identifizierung von Phasen mittels Röntgenbeugung, als Fingerprint, genutzt werden.

Abbildung 6 zeigt die Strukturdaten für Graphit-2H (PDF-Nummer 41-1487). Die Qualität der Daten wird über ein Symbol ausgedrückt. Es bedeuten: * = Hohe Qualität; **C** = Computed von Strukturdaten; **I** = Gute Qualität (Indexed); **Q** = Nicht so gut (Questionable); **N** = Nicht spezifiziert; **D** = Gelöscht (Deleted). Die CAS-Number wird jeder chemischen Verbindung vergeben (Chemical Abstracts Service, ein Index für chemie-relevante Literatur).

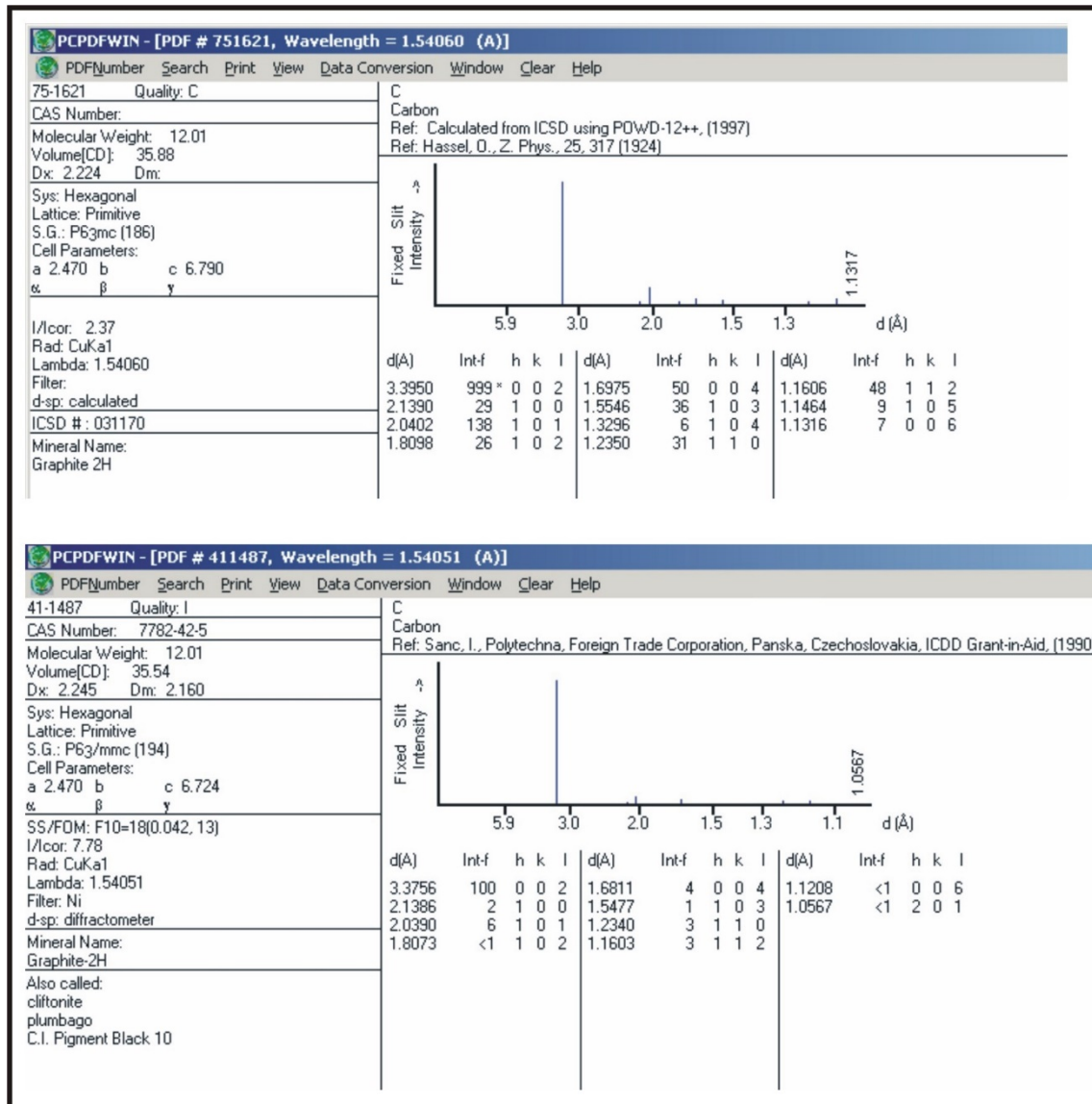


Abb. 6 PDF-Datei von Graphit-2H

Bezüglich der Kristallstruktur sind das Kristallsystem Hexagonal, der Gittertyp Primitiv, die Raumgruppe (Space Group) P 6₃/mmc (194) und die Gitterparameter a , b , c und die Winkel angegeben. D_x und D_m sind berechnete und experimentelle Dichte. Außerdem sind die experimentellen Bedingungen angegeben, unter denen das Diffraktogramm gemessen wurde.

Die Bedeutung der Symbole für die Raumgruppe ist im Buch *“The International Tables of Crystallography”* Vol. A beschrieben. Am Beispiel der Raumgruppen 194 und 186 werden die wichtigsten Informationen dieser Tabellen erläutert.

$P 6_3/m m c$

D_{6h}^4

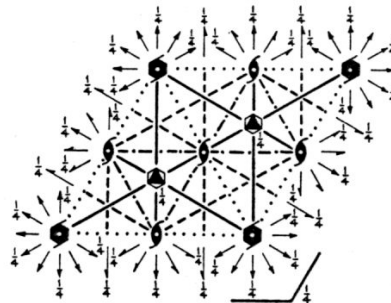
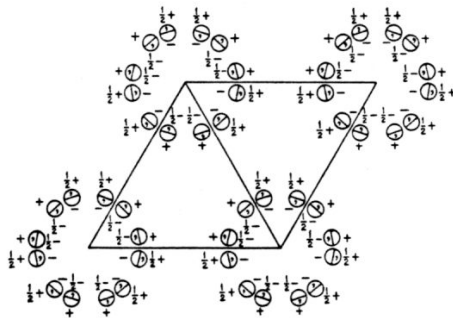
$6/m m m$

Hexagonal

No. 194

$P 6_3/m 2/m 2/c$

Patterson symmetry $P 6/m m m$



Origin at centre ($\bar{3}m 1$) at $\bar{3}2/mc$

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}$; $0 \leq y \leq \frac{1}{2}$; $0 \leq z \leq \frac{1}{2}$; $x \leq 2y$; $y \leq \min(1-x, 2x)$

Vertices $0,0,0$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$
 $0,0,\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$

Symmetry operations

- | | | |
|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| (1) 1 | (2) 3^+ $0,0,z$ | (3) 3^- $0,0,z$ |
| (4) $2(0,0,\frac{1}{2})$ $0,0,z$ | (5) $6^-(0,0,\frac{1}{2})$ $0,0,z$ | (6) $6^+(0,0,\frac{1}{2})$ $0,0,z$ |
| (7) 2 $x,x,0$ | (8) 2 $x,0,0$ | (9) 2 $0,y,0$ |
| (10) 2 $x,\bar{x},\frac{1}{2}$ | (11) 2 $x,2x,\frac{1}{2}$ | (12) 2 $2x,x,\frac{1}{2}$ |
| (13) $\bar{1}$ $0,0,0$ | (14) $\bar{3}^+$ $0,0,z; 0,0,0$ | (15) $\bar{3}^-$ $0,0,z; 0,0,0$ |
| (16) m $x,y,\frac{1}{2}$ | (17) 6^- $0,0,z; 0,0,\frac{1}{2}$ | (18) 6^+ $0,0,z; 0,0,\frac{1}{2}$ |
| (19) m x,\bar{x},z | (20) m $x,2x,z$ | (21) m $2x,x,z$ |
| (22) c x,x,z | (23) c $x,0,z$ | (24) c $0,y,z$ |

Abb. 7 Ausschnitt aus International Tables of Crystallography.

P 6₃/mmc: Hermann-Mauguin-Raumgruppensymbol (gekürzt).

P 6₃/m 2/m 2/c: Hermann-Mauguin-Raumgruppensymbol (vollständig).

Der erste Buchstabe gibt die Zentrierung des Gitters an (vgl. Bravaistyp), hier P: primitiv.

Die nächsten 3 Symbole geben Symmetrieelemente in bestimmten Raumrichtungen an, die für jedes Kristallsystem festgelegt sind. Hexagonales Kristallsystem:

[001]-Richtung für die sechszählige Schraubendrehachse mit einer Translation von $\frac{3}{6}c$ entlang der c-Achse und mit Symmetriezentrum. Symbol $6_3/m$ (/m bedeutet Spiegelebene m steht senkrecht zur Achse)

[100] bzw. [010] Richtung für die zweizählige Drehachse mit einer Spiegelebene senkrecht dazu Symbol $2/m$

[110]-Richtung für die zweizählige Drehachse mit einer axialen Gleitspiegelebene senkrecht dazu, Symbol $2/c$. Die Translation entlang der c-Achse beträgt $c/2$.

D_{6h}⁴: Alternative Bezeichnung für die Raumgruppe nach Schönflies

6/mmm: Punktgruppe - Das ist die Gruppe, die alle Punktsymmetrieelemente enthält, d.h. es bleibt mindestens ein Punkt ortsfest. Die 32 Punktgruppen, werden auch Kristallklassen genannt.

Hexagonal: Kristallsystem - Die 7 Kristallsysteme sind die geeigneten Koordinatensysteme zur Beschreibung der entsprechenden Kristallstrukturen.

No. 194: Raumgruppennummer

Symmetry operations: Symmetrieelemente der Raumgruppe

Positions		Coordinates				Reflection conditions		
Multiplicity,	Wyckoff letter,					General:		
Site symmetry						Special: as above, plus		
24	<i>l</i> 1	(1) x, y, z (4) $\bar{x}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$ (7) y, x, \bar{z} (10) $\bar{y}, \bar{x}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ (13) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ (16) $x, y, \bar{z} + \frac{1}{2}$ (19) \bar{y}, \bar{x}, z (22) $y, x, z + \frac{1}{2}$	(2) $\bar{y}, x - y, z$ (5) $y, \bar{x} + y, z + \frac{1}{2}$ (8) $x - y, \bar{y}, \bar{z}$ (11) $\bar{x} + y, \bar{y}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ (14) $y, \bar{x} + y, \bar{z}$ (17) $\bar{y}, x - y, \bar{z} + \frac{1}{2}$ (20) $\bar{x} + y, y, z$ (23) $x - y, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$	(3) $\bar{x} + y, \bar{x}, z$ (6) $x - y, x, z + \frac{1}{2}$ (9) $\bar{x}, \bar{x} + y, \bar{z}$ (12) $x, x - y, \bar{z} + \frac{1}{2}$ (15) $x - y, x, \bar{z}$ (18) $\bar{x} + y, \bar{x}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ (21) $x, x - y, z$ (24) $\bar{x}, \bar{x} + y, z + \frac{1}{2}$			General: $hh2\bar{h}l : l = 2n$ $000l : l = 2n$	
12	<i>k</i> <i>m</i>	$x, 2x, z$ $2x, x, z + \frac{1}{2}$ \bar{x}, x, \bar{z}	$2\bar{x}, \bar{x}, z$ $\bar{x}, x, z + \frac{1}{2}$ $2\bar{x}, \bar{x}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	x, \bar{x}, z $2x, x, \bar{z}$ $x, 2x, \bar{z} + \frac{1}{2}$	$\bar{x}, 2\bar{x}, z + \frac{1}{2}$ $\bar{x}, 2\bar{x}, \bar{z}$ $x, \bar{x}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	no extra conditions		
12	<i>j</i> <i>m</i>	$x, y, \frac{1}{2}$ $y, x, \frac{1}{2}$	$\bar{y}, x - y, \frac{1}{2}$ $x - y, \bar{y}, \frac{1}{2}$	$\bar{x} + y, \bar{x}, \frac{1}{2}$ $\bar{x}, \bar{x} + y, \frac{1}{2}$	$\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}$ $\bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2}$ $\bar{x} + y, y, \frac{1}{2}$ $\bar{x} + y, y, \frac{1}{2}$	$x - y, x, \frac{1}{2}$ $x, x - y, \frac{1}{2}$	no extra conditions	
12	<i>i</i> <i>2</i>	$x, 0, 0$ $\bar{x}, 0, 0$	$0, x, 0$ $0, \bar{x}, 0$	$\bar{x}, \bar{x}, 0$ $x, x, 0$	$\bar{x}, 0, \frac{1}{2}$ $x, 0, \frac{1}{2}$ $0, \bar{x}, \frac{1}{2}$ $x, x, \frac{1}{2}$	$hkil : l = 2n$		
6	<i>h</i> <i>mm</i> 2	$x, 2x, \frac{1}{2}$	$2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2}$	$x, \bar{x}, \frac{1}{2}$	$\bar{x}, 2\bar{x}, \frac{1}{2}$	$2x, x, \frac{1}{2}$	$\bar{x}, x, \frac{1}{2}$	no extra conditions
6	<i>g</i> <i>2/m</i>	$\frac{1}{2}, 0, 0$	$0, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$hkil : l = 2n$
4	<i>f</i> <i>3m</i>	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$			$hkil : l = 2n$ or $h - k = 3n + 1$ or $h - k = 3n + 2$
4	<i>e</i> <i>3m</i>	$0, 0, z$	$0, 0, z + \frac{1}{2}$	$0, 0, \bar{z}$	$0, 0, \bar{z} + \frac{1}{2}$			$hkil : l = 2n$
2	<i>d</i> $\bar{6}m$ 2	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	}				$hkil : l = 2n$ or $h - k = 3n + 1$ or $h - k = 3n + 2$
2	<i>c</i> $\bar{6}m$ 2	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$					
2	<i>b</i> $\bar{6}m$ 2	$0, 0, \frac{1}{2}$	$0, 0, \frac{1}{2}$					$hkil : l = 2n$
2	<i>a</i> $\bar{3}m$	$0, 0, 0$	$0, 0, \frac{1}{2}$					$hkil : l = 2n$

Abb. 8 Ausschnitt aus International Tables of Crystallography

Positions: Allgemeine und spezielle Punktlagen:
Graphit hat die Punktlagen 2b und 2c.

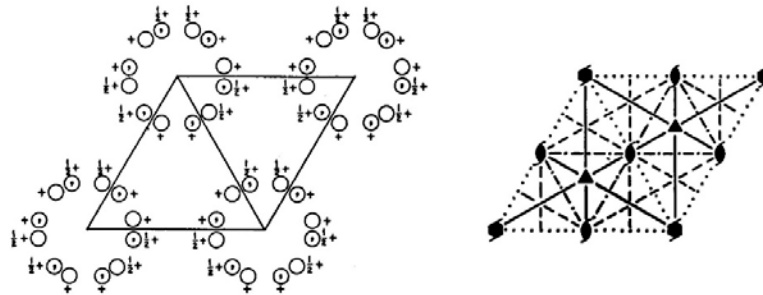
- 1.Spalte Zähligkeit der Punktlagen: hier jeweils 2.
- 2.Spalte Wyckoff-Bezeichnung: kleine Buchstaben für die einzelnen Punktlagen. Es müssen nicht alle Punktlagen, die möglich sind, auch in der Kristallstruktur besetzt sein.
- 3.Spalte Symmetrien der Punktlage in den Blickrichtungen.
- 4.Spalte Koordinaten äquivalenter Punkte der einzelnen Punktlagen.
- 5.Spalte Reflexionsbedingungen.

$P 6_3 m c$

No. 186

 C_{6v}^4 $P 6_3 m c$ $6 m m$

Hexagonal

Patterson symmetry $P 6/m m m$ Origin on $3 m 1$ on $6_3 m c$ Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq 1; x \leq (1+y)/2; y \leq x/2$

Vertices $0,0,0 \quad \frac{1}{2},0,0 \quad \frac{1}{2},\frac{1}{2},0$
 $0,0,1 \quad \frac{1}{2},0,1 \quad \frac{1}{2},\frac{1}{2},1$

Symmetry operations

- | | | |
|----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| (1) 1 | (2) 3^+ $0,0,z$ | (3) 3^- $0,0,z$ |
| (4) $2(0,0,\frac{1}{2})$ $0,0,z$ | (5) $6^-(0,0,\frac{1}{2})$ $0,0,z$ | (6) $6^+(0,0,\frac{1}{2})$ $0,0,z$ |
| (7) m x,\bar{x},z | (8) m $x,2x,z$ | (9) m $2x,x,z$ |
| (10) c x,x,z | (11) c $x,0,z$ | (12) c $0,y,z$ |

Abb. 9 Ausschnitt aus International Tables of Crystallography.

An dieser Stelle wird noch die Struktur für die Raumgruppe 186 gezeigt. In Datenbanken und in der Literatur wird die Modifikation Graphit-2H durch beide Raumgruppen beschrieben. Der Unterschied besteht darin, dass bei der Raumgruppe 186 die C-Atome in den hexagonalen Ebenen um einen Betrag von $1/20$ der Gitterkonstanten c abwechselnd verschoben sind. Dadurch entsteht eine leichte Welligkeit, so dass die Spiegelebene parallel zu den hexagonalen Ebenen weg fällt. Erkennbar ist dieser Unterschied an den Wyckoff-Positionen. Graphit hat 4 Atome in der Elementarzelle. Bei der Raumgruppe 186 werden die Atompositionen durch die Positionen 2a und 2b, dagegen bei der Raumgruppe 194 durch die Positionen 2b und 2c bestimmt. Da diese Abweichung (z) gering ist, kann man im Allgemeinen für Graphit-2H die Raumgruppe 194 verwenden.

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (4); (7)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

12	<i>d</i>	1	(1) x, y, z	(2) $\bar{y}, x-y, z$	(3) $\bar{x}+y, \bar{x}, z$
			(4) $\bar{x}, \bar{y}, z+\frac{1}{2}$	(5) $y, \bar{x}+y, z+\frac{1}{2}$	(6) $x-y, x, z+\frac{1}{2}$
			(7) \bar{y}, \bar{x}, z	(8) $\bar{x}+y, y, z$	(9) $x, x-y, z$
			(10) $y, x, z+\frac{1}{2}$	(11) $x-y, \bar{y}, z+\frac{1}{2}$	(12) $\bar{x}, \bar{x}+y, z+\frac{1}{2}$

General:

$$hh2\bar{h}l: l=2n$$

$$000l: l=2n$$

Special: as above, plus

6 *c* .*m*. x, \bar{x}, z $x, 2x, z$ $2\bar{x}, \bar{x}, z$ $\bar{x}, x, z+\frac{1}{2}$ $\bar{x}, 2\bar{x}, z+\frac{1}{2}$ $2x, x, z+\frac{1}{2}$

no extra conditions

2 *b* 3*m*. $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$

$$hkil: l=2n$$

$$\text{or } h-k=3n+1$$

$$\text{or } h-k=3n+2$$

2 *a* 3*m*. $0, 0, z$ $0, 0, z+\frac{1}{2}$

$$hkil: l=2n$$

Symmetry of special projections

Along [001] $p6mm$

$$a'=a \quad b'=b$$

Origin at $0, 0, z$ Along [100] $p1g1$

$$a'=\frac{1}{2}(a+2b) \quad b'=c$$

Origin at $x, 0, 0$ Along [210] $p1m1$

$$a'=\frac{1}{2}b \quad b'=\frac{1}{2}c$$

Origin at $x, \frac{1}{2}x, 0$

Maximal non-isomorphic subgroups

I	[2] $P6_311(P6_3)$	1; 2; 3; 4; 5; 6
	[2] $P3m1$	1; 2; 3; 7; 8; 9
	[2] $P31c$	1; 2; 3; 10; 11; 12
	[3] $P2_1mc(Cmc2_1)$	1; 4; 7; 10
	[3] $P2_1mc(Cmc2_1)$	1; 4; 8; 11
	[3] $P2_1mc(Cmc2_1)$	1; 4; 9; 12

IIa none**IIb** [3] $H6_3mc(a'=3a, b'=3b)(P6_3cm)$

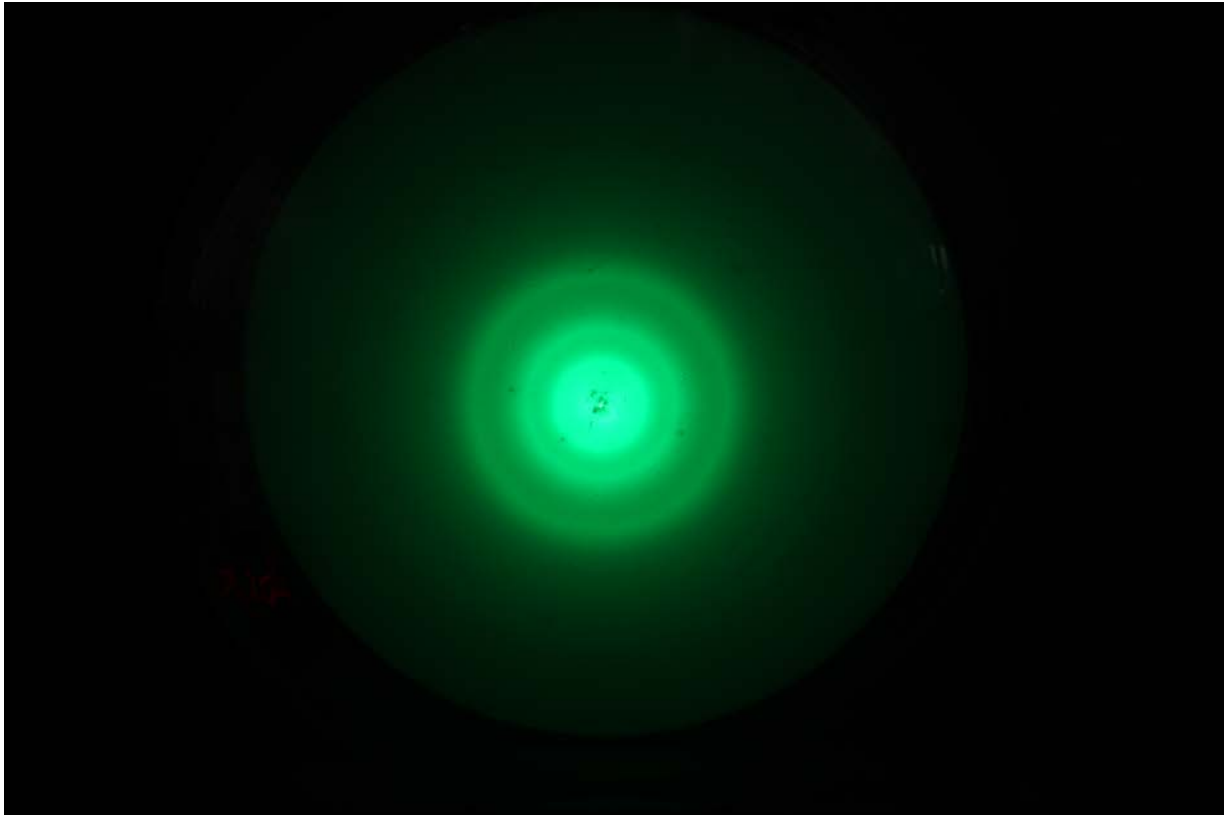
Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [3] $P6_3mc(c'=3c)$; [4] $P6_3mc(a'=2a, b'=2b)$

Abb. 10 Ausschnitt aus International Tables of Crystallography.

5. Numerische Datenanalyse

In diesem Kapitel wird beschrieben, wie die Lage der Beugungsringe durch einen Fit an das Bild oder an einen Querschnitt durch das Bild bestimmt werden kann und was es dabei zu berücksichtigen gibt. Vieles ist prototypisch für die numerische Analyse von Daten und



wird an Hand der Abbildungen 11 und 12 erläutert.

Abb. 11 Aufnahme der Beugungsringe

Vor der eigentlichen numerischen Analyse werden folgende Bearbeitungen vorgenommen:

- Anzahl der Daten reduzieren
 - o Bild beschneiden.
 - o Auflösung reduzieren (je nach Bedarf späterer Schritte).
- Farbwerte vom RGB-Raum in Grauwerte umrechnen
 - o Kanäle Rot und Blau löschen (einfachste Methode).
 - o Helligkeit als Luminanz [10] berechnen.

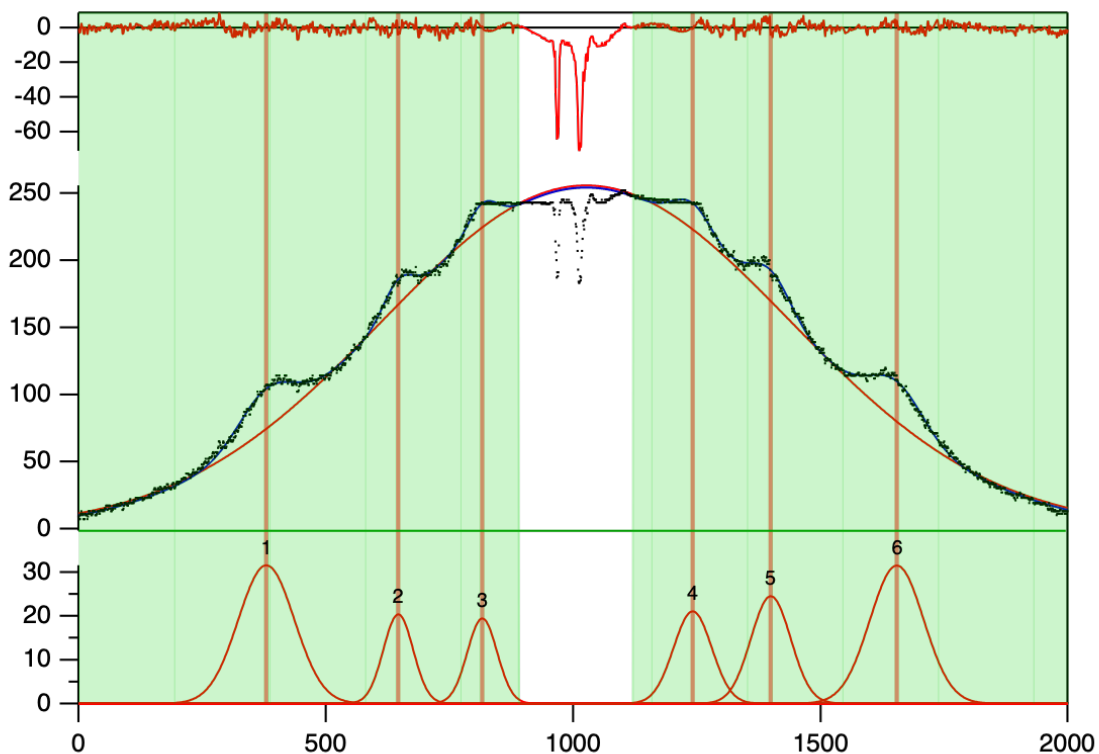
Die numerische Analyse erfolgt unter Beachtung von:

- fehlerbehaftete Bereiche und offensichtliche Ausreißer maskieren
 - o Maske für das Zentrum, an dem die Helligkeit vermutlich wegen Überbelichtung im Bereich von Sättigung liegt.
- geeignete Fitfunktionen für Untergrund und Peaks/Linien auswählen oder eine eigene definieren

- z. B. Polynome, Gauss-, Lorentz-, Voigt-Funktionen, Exponential- und Logarithmusfunktionen
(hier: ein großer Gausspeak für den Untergrund und 6 kleine für die Ringe)

- Schrittweise Optimierung der Fitparameter

- Start mit Anpassung der Parameter, die gut definiert sind. Parameter oder komplette Features, die schlecht definiert oder stark mit anderen korreliert sind, in dieser Phase festhalten oder vernachlässigen.
- Schrittweise Freigabe weiterer Parameter und Feature mit Startwerten, von denen der Fit zu sinnvollen Werten konvergiert.
- Visuelle Kontrolle der Entwicklung der Fitfunktion, der Differenz und der



Komponenten der Fitfunktion.

Abb. 12 Horizontales Grauwertprofil aus Abb. 11 mit einem Fit aus einem zentralen Gausspeak für den Untergrund und 6 für die Beugungsringe.

Abbildung 12 zeigt das horizontale Querschnittsprofil der Grauwerte aus einem Ausschnitt des Bildes in Abb. 11. Der Fit erfolgte mit einer Gausskurve für den zentralen Hintergrund und 6 Gausskurven für die Beugungsringe. Der weiße Bereich in der Mitte ist maskiert, so dass der Bereich mit Sättigung und die „blinden“ Flecken des Bildschirms beim Fit nicht berücksichtigt werden. Die obere rote Kurve ist die Differenz zwischen Experiment und Fit, die unteren 6 roten Kurven geben die Gausskurven der Beugungsringe wieder.

Ein Vergleich der Positionen der Gausskurven mit den Positionen der entsprechenden Maxima (entlang der dünnen senkrechten Linien) zeigt, wie die Maxima im Bildprofil durch den schiefen Untergrund von den Positionen der Peaks 1, 2, 5 und 6 nach innen verschoben sind.

Das Ausnutzen aller im Bild vorhandenen Informationen für die Bestimmungen der Radien kann man durch eine Modellierung des gesamten Bilds mit einem zentralen Gausspeak und 3 Ringen mit Gaussprofilen erreichen. Dies ist allerdings mit großem Aufwand (Rechnerleistung und Erstellung der Fitfunktion) verbunden und sprengt deshalb den Rahmen des Praktikums. Bei einem entsprechendem Testlauf wurde aber festgestellt, dass die Werte der Parameter aus Fits eines horizontalen und eines vertikalen Profils bessere Startwerte für den Fit des kompletten Bilds sind als manuell aus dem Bild abgelesene Werte.

6. Literatur

- [1] J. Y. Howe, et al., Powder Diffraction **18** (2003) 150-154.
- [2] T. A. Manz, RSC Adv. **7** (2017) 45552-45581.
- [3] A. Zunger, Phys. Rev. B **17** (1978) 626-641.
- [4] D. D. L. Chung, J. Mater. Sci. **37** (2002) 1475-1489.
- [5] B. Partoens, F. M. Peeters, Phys. Rev. B **74** (2006) 075404.
- [6] A. H. Castro Neto, et al., Rev. Mod. Phys. **81** (2009) 109-162.
- [7] J. C. Slonczewski, P. R. Weiss, Phys. Rev. **109** (1958) 272-279.
- [8] J. W. McClure, Phys. Rev. **108** (1957) 612-618.
- [9] G. I. Finch, et al., Proc. R. Soc. Lond. A **155** (1936) 345-365.
- [10] <https://de.wikipedia.org/wiki/Luminanz> (vom 11.3.2020).

Allgemein:

- Bergmann/Schaefer: Experimentalphysik VI (Kapitel 2, Kristallstrukturen)
- Ashcroft/Mermin: Festkörperphysik
- Goodhew: Elektronenmikroskopie: Grundlagen und Anwendung
- Picht/Heydenreich: Einführung in die Elektronenmikroskopie (Abschnitt 2.6)
- Brümmer: Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen (Kapitel 7)
- Borchardt-Ott: Kristallographie