

3.5 Experimentelle Methoden zur Kristallstrukturanalyse

3.5.1 Beugungsverfahren

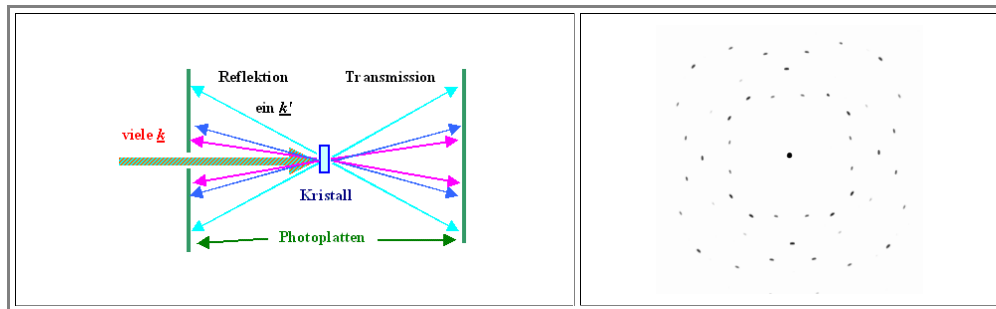
Allgemeine Bemerkungen

- Die verschiedenen Meßmethoden zur **Kristallstrukturanalyse** unterscheiden sich zunächst durch die verwendeten Sondenteilchen. Üblicherweise benutzt werden:
 - Photonen (inkl. Röntgenstrahlung)
 - Elektronen
 - Neutronen.
- Weiterhin kann man die Verfahren noch danach einteilen, ob sie **bildgebend** sind, oder nur eine **Beugungsstruktur** liefern.
 - **Bildgebend** heißt, daß man im übliche Wortsinn ein Bild der Struktur im "Ortsraum" bekommt - sei es als **Bild der Atomreihen des Kristalls**, oder auch z.B als Bild von **Defekten im Kristall**. Dabei ist aber immer die Beugung von Wellen am Gitter des Kristalls der zugrundeliegende **"Kontrastmechanismus"**, d.h. der Mechanismus, der die Dinge sichtbar macht.
 - Bildgebende Verfahren sind in erster Linie die **Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)** und die Röntgentopographie. Lichtmikroskopie zählt **nicht** dazu, da hier zwar die Beugung von Licht an **Gefüge**strukturen ausgenützt wird, aber keine Beugung an Gitterstrukturen stattfindet.
 - Verfahren, die eine **Beugungsstruktur** oder Beugungsbild produzieren, liefern Informationen darüber, welche Ebenen eine Welle wie stark reflektieren. Wenn man so will, liefern sie ein (Teil)bild des reziproken Gitters (mit Auslöschungsregeln und Intensitätsmerkmalen).
 - Beugungs"bilder" oder - Diagramme sind ziemlich unempfindlich auf Kristallgitterdefekte; sie liefern direkte Aussagen über den Kristalltyp (welches Bravaisgitter liegt vor?), quantitative Werte für die Gitterkonstanten, und indirekte Werte für die Basis.
- Ansonsten ist die **experimentelle** Arbeit (im Gegensatz zur Theorie), natürlich stark unterschiedlich für unterschiedliche **Wellensorten**. Wir haben im wesentlichen
 - **Röntgenstrahlung:**
 - Hat eine relative große Eindringtiefe in das Material und ist verhältnismäßig billig. Die Strukturuntersuchung mit Röntgenstrahlung ist die Standardmethode in vielen Labors.
 - Will man sehr intensive **und** monochromatische Röntgenstrahlung, ist eine normale "Röntgenröhre" überfordert. Abhilfe liefert die **Synchrotronstrahlung**, ein "Abfallprodukt" der Elementarteilchenforschung. Es handelt sich dabei einfach um die Strahlung, die extrem hochenergetische Elektronen, die in großen Synchrotronbeschleunigern auf eine Kreisbahn gezwungen (und dadurch beschleunigt) werden, automatisch emittieren. Billig ist das allerdings nicht mehr.
 - **Neutronenstrahlen:**
 - Damit ist man in der Lage, große Probenvolumina zu untersuchen (dies folgt einerseits aus der ebenfalls großen Eindringtiefe von Neutronen in Materie, andererseits aber auch aus dem großen Querschnitt des Neutronenstrahls).
 - Neben der Strukturuntersuchung kann man mit Neutronen auch Defekte (Ausscheidungen) und Texturen von Materialien untersuchen, und insbesondere auch magnetische Eigenschaften von Festkörpern.
 - Da man einen kompletten Kernreaktor braucht (oder eine auch nicht unter einigen 100 Mio € zu habende "Spallationsquelle"), ist das Verfahren nicht besonders populär, wird aber in einigen Großforschungszentren intensiv betrieben.
 - **Elektronenstrahlen**
 - Die Wechselwirkung der durchstrahlten Materie mit den Elektronen ist sehr stark. Es lassen sich daher nur dünne Schichten oder Oberflächen mit Elektronen untersuchen. Dies geschieht meist in einem Transmissionselektronenmikroskop (**TEM**), dem das nächste Unterkapitel gewidmet ist.
 - Ein **TEM** kann beides: Beugungsbilder **und** -Strukturbilder liefern
- Im folgenden werden einige Standardmethoden mit Röntgenstrahlung kurz gestreift. Man kann dabei noch unterscheiden ob die Methode für Poly- oder Einkristalle geeignet ist, und ob monochromatische oder "farbige" Strahlung zum Einsatz kommt.

Standardverfahren mit Röntgenstrahlung

Am einfachsten ist das **Laue-Verfahren**.

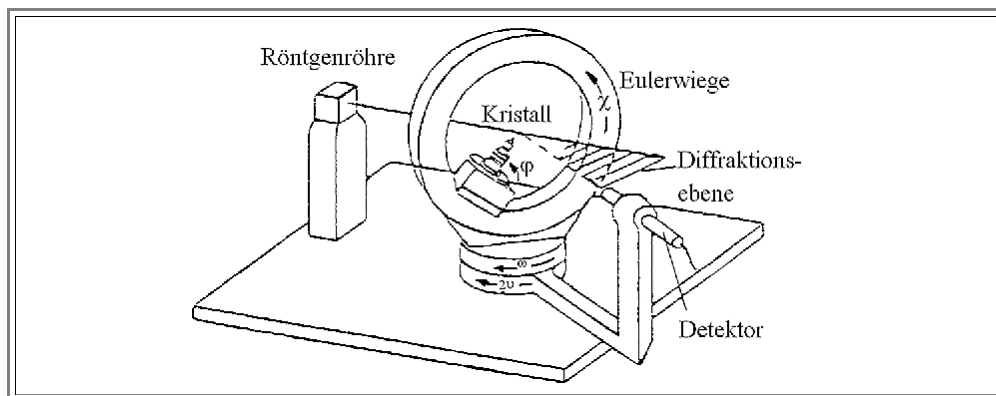
- Der einfallende Röntgenstrahl ist **polychromatisch** (breites Wellenlängenspektrum; billig herzustellen), die Probe liegt als **Einkristall** vor.
- Der Strahl fällt auf die Probe; vor (und bei dünnen Proben evtl. auch hinter) der Probe sind (für Röntgenstrahlen empfindliche) Photoplatten (oder on-line Detektoren), die einen Teil der gebeugten Strahlen detektieren.
- Aus dem breiten Röntgenspektrum gibt es für die verschiedenen Netzebenen immer einen Wellenevektor, der die Bragg-Bedingung erfüllt; **jede** Kristallebene reflektiert damit einen Teil des einfallenden Strahls. Die Strahlung in den Reflexen ist jetzt **monochromatisch**, aber das ist einer Photoplatte egal. Das Ganze sieht dann so aus (links der Aufbau; rechts ein typische Beugungsdiagramm (von Si))



- Das Laue-Verfahren ist einfach, aber nicht sehr präzise. Man benutzt es daher meist nur zur Orientierung von Einkristallen.

Präziser und vielseitiger ist das **Diffraktometer** in einer seiner vielen Ausprägungen; die einfachste Variante ist unten schematisch dargestellt.

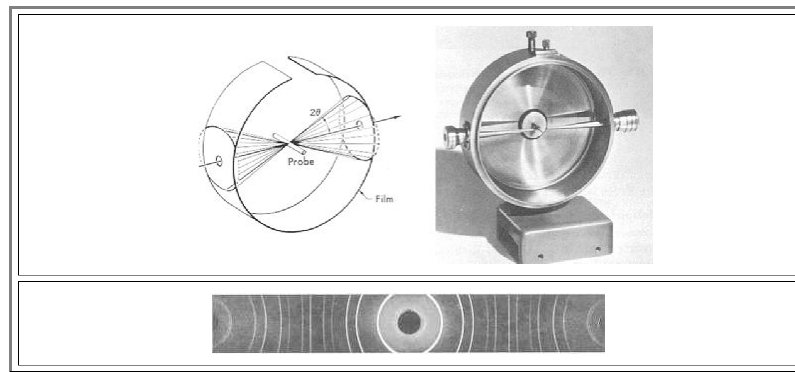
- Der **monochromatische** Röntgenstrahl wird auf die (einkristalline) Probe gelenkt, die durch Schrittmotoren mit Computersteuerung um mehrere Achsen drehbar ist. Ein Detektor steht unter einem (wählbaren) Winkel in einer günstigen Position im Raum.
- Durch den einfallenden Wellenvektor k , die Richtung des Detektors und den Kristall ist die **Diffractionssebene** (siehe Zeichnung) festgelegt. Durch systematische Variation der Winkel φ , ω und χ wird immer wieder ein reziproker Gittervektor in der Streuebene zu liegen kommen, der die Bragg-Bedingung erfüllt. Der Detektor registriert dann eine gewisse Intensität an Strahlung. Da die Winkel sehr genau einstellbar sind, erhält man sehr genaue Ergebnisse.



- Die Intensität als Funktion der drei Winkel enthält alle Information über den Kristall, die man überhaupt durch Beugung ermitteln kann. Die Durchführung und Auswertung des Experiments war in der Matwiss-Antike (bis 1980) ziemlich mühselig; heute geht es vollautomatisch per Computer.

Hat man eine **polykristalline** Substanz zu analysieren (das ist der Normalfall), wählt man das **Debye-Scherrer-Verfahren**.

- Die Probe ist pulverförmig oder ein (relativ dünner) Polykristall. Auf die von einem für Röntgenstrahlen empfindlichen Film vollständig umgebene Probe wird ein **monochromatischer** Röntgenstrahl gelenkt.
- Von den vielen Kristalliten der Probe sind immer einige bezüglich des Primärstrahls so orientiert, daß das Bragg-Gesetz für eine bestimmte Netzeben $\{hkl\}$ erfüllt werden kann. Die an diesen Netzebenen reflektierten Röntgenstrahlen liegen für jeden Reflex auf einem Kegelmantel, der den Film schneidet. An der Schnittpunktlinie wird der Film geschwärzt - je nach Intensität mehr oder weniger.
- Der Streukegel hat den Öffnungswinkel 2θ , wobei θ der Bragg-Winkel ist. Eine Rückrechnung von den Linien auf dem Film auf Ebenenabstände ist also leicht möglich. Das folgende Bild zeigt die Anordnung schematisch und in der Realität sowie einen belichteten Film (mit Reflexen von Si).



- Es gibt noch viele Varianten und Spezialitäten. Die Röntgen- und Neutronenstrukturanalyseverfahren sind eine ganze Wissenschaft für sich, deren praktische Bedeutung kaum überschätzt werden kann.
- Nahezu alles was wir über die **Struktur** der Materie wissen, stammt von Beugungsverfahren. Sie sind nach wie vor das Rückgrat jeder Strukturanalytik.
- Alle Verfahren (und noch einige mehr) gibt es in modifizierter Form auch für Neutronenbeugung. Die Durchführung der Experimente ist jedoch aufwendig und deshalb auf Fragen begrenzt, die mit Röntgenstrahlung nicht zu beantworten sind.
- Das nachfolgende Bild gibt einen kleinen Eindruck des Aufwands; wir blicken in die Experimentierhalle einer Neutronenbeugungseinrichtung.



Freundlicherweise überlassen von GKSS Geesthacht