

1 Theorie

1.1 Kristallgitter

Um das Material (MgCoNiCuZn)O, sowie die Messtechnik XRD verstehen zu können, ist ein grundlegendes Verständnis über die Struktur von kristallinen Festkörpern unerlässlich. Die nachfolgenden Seiten dienen also als Zusammenfassung für die relevanten Konzepte der Festkörperphysik.

1.1.1 Bravaisgitter, Elementarzelle und Basis

Als Idealisierung vieler Festkörper wird als Modell des idealen Kristalls herangezogen. Ein idealer Kristall ist eine dreidimensionale, unendlich ausgedehnte Anordnung, die sich aus identischen, periodischen wiederkehrenden Baueinheiten zusammensetzt. Diese Baueinheiten werden als Basis bezeichnet. Sie können einzelne Atome, aber auch komplexe Atomstrukturen repräsentieren. Reduziert man jede Baueinheit auf einen einzigen Punkt, so entsteht ein einfach zu beschreibendes Punktgitter.¹ Dieses unterliegt verschiedenen Symmetrien, sodass das Gitter in unterschiedliche Kristallsysteme eingeteilt werden kann. Eine einfache Einteilung kann mithilfe von Drehachsen erfolgen. Hierbei betrachtet man diejenigen Rotationsoperatoren $R_{\hat{e}}(2\pi/n)$ für eine beliebige Achse \hat{e} um einen Winkel $2\pi/n$, die das Punktgitter auf sich selbst abbilden. Der Parameter n wird als Zähligkeit bezeichnet und teilt die Punktgitter in sieben verschiedene Kristallklassen ein.² Eine

Kristallsystem	Gitterkonstanten	Winkel	Zähligkeit
triklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	1
monoklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	2
orthorhombisch	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	2 (zwei)
tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4
hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	6
trigonal (rhomboedrisch)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	3
kubisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3 (vier)

Tabelle 1: Klassifikation der verschiedenen Kristallsysteme.

Aus: Hunklinger, *Festkörperphysik*, S. 65

weitere wichtige Symmetrie ist die Translationssymmetrie. Betrachtet man diejenigen Translationsoperatoren $T(\mathbf{R})$, die das Gitter auf sich selbst abbilden, dann erkennt man aufgrund der Periodizität des Gitters den Zusammenhang $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, wobei $\mathbf{a}_i \in \mathbb{R}^3, n_i \in \mathbb{Z}$.³ Die Vektoren \mathbf{a}_i definieren ein schiefwinkliges Koordinatensystem und werden als primitive Gittervektoren bezeichnet. Sie spannen ein dreidimensionales Bravaisgitter auf. Die Abstände zwischen zwei benachbarten Gitterpunkten, also die Größen $|\mathbf{a}_i|$, werden Gitterkonstanten genannt.⁴ Mithilfe der Definition einer Basis und eines Bravaisgitters lässt sich jeder ideale Kristall beschreiben. Eine Kristallstruktur wird also durch identische Kopien der Basis an jedem Punkt des Bravaisgitters aufgebaut.⁵

¹Hunklinger, *Festkörperphysik*, S. 49.

²Hunklinger, *Festkörperphysik*, S. 53.

³Hunklinger, *Festkörperphysik*, S. 50.

⁴Ashcroft und Mermin, *Solid state physics*, S. 82.

⁵Ashcroft und Mermin, *Solid state physics*, S. 94–95.

Man kann Teilmengen des Ortsraumes geschickt wählen, die durch Aneinanderreihung den gesamten Raum lückenlos und überlappungsfrei überdecken. Solche Mengen nennt man Elementarzellen. Wählt man die Elementarzelle so, dass sie nur einen Gitterpunkt enthält, tritt der Spezialfall einer primitiven Elementarzelle ein. Mit einer primitiven Elementarzelle lässt sich der Raum lückenlos und überlappungsfrei überdecken, indem man die Zelle entlang der primitiven Gittervektoren verschiebt. Eine einfache Konstruktion liefert ein Parallelepiped, welches von den drei Basisvektoren aufgespannt wird.⁶ Da man die Symmetriebeziehungen voll ausschöpfen möchte, benutzt man meist keine primitiven Elementarzellen, sondern wählt geschickt nicht-primitive Elementarzellen, die möglichst viele Punktsymmetrieelemente beinhalten. Das führt zu einer Einteilung in 14 Bravaisgitter.⁷

1.1.2 Relevante Gittertypen

1.1.3 Reziprokes Gitter

Das reziproke Gitter spielt für die weitere Betrachtung von periodischen Strukturen eine fundamentale Rolle. Ziel ist es, eine Funktion zu konstruieren, die gitterperiodisch im Bravaisgitter \mathbf{a}_i ist. Für diese Funktion soll gelten $f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ falls $\mathbf{R} = \sum_{i=1}^3 \alpha_i \mathbf{a}_i$. Mithilfe einer Reihenentwicklung erhalten wir die folgende, allgemeine Form:

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{G}} \cdot \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})$$

$$f(\mathbf{R} + \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{G}} \cdot \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \cdot \underbrace{\exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R})}_{\stackrel{!}{=1}} \stackrel{!}{=} f(\mathbf{r})$$

Erkennbar ist die notwendige Bedingung $\exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}) = 1$. Dies ist äquivalent zur Aussage $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi n$ mit $n \in \mathbb{N}_0$. Mithilfe dieser Überlegung lässt sich nun das reziproke Gitter durch die Menge $\{\mathbf{G} \mid \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}) \stackrel{!}{=} 1 \quad \forall \mathbf{R} \in \text{span}(\mathbf{a}_i)\}$ definieren.⁸ Analog zum Ortsraum lassen sich auch hier primitiven Vektoren bilden mit der Vorschrift:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \cdot \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{V_{EZ}} \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \cdot \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{V_{EZ}} \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \cdot \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{V_{EZ}}$$

Jeder Punkt im reziproken Gitter kann also durch $\sum_{i=1}^3 \beta_i \mathbf{b}_i$ mit $\beta_i \in \mathbb{Z}$ beschrieben werden. Es gelten die Relation $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$.⁹

Indizierung von Gitterebenen und Gitterrichtungen Die erste wichtige Anwendung des reziproken Gitters ist die Charakterisierung von Gitterebenen. Eine Gitterebene ist eine beliebige, im Bravaisgitter liegende Ebene, die mindestens drei nicht kollineare Gitterpunkte enthält. Aufgrund der Kristallsymmetrie liegen damit unendlich viele weitere Gitterpunkte innerhalb der Ebene. Mithilfe der Translationssymmetrie findet man parallele Gitterebenen im Abstand d . Diese fasst man als Gitterebenenfamilien zusammen. Nun kann man diese Gitterebenenfamilien mithilfe des reziproken Gitters charakterisieren, denn für jede Gitterebenenfamilie im Abstand existieren Vektoren des reziproken Gitters,

⁶Ashcroft und Mermin, *Solid state physics*, S. 90–91.

⁷Hunklinger, *Festkörperphysik*, S. 51.

⁸Ashcroft und Mermin, *Solid state physics*, S. 108.

⁹Ashcroft und Mermin, *Solid state physics*, S. 109.

welche senkrecht auf den Ebenen stehen. Für die eindeutige Beschreibung wählt man den kleinsten dieser Vektoren, welche die Länge $2\pi/d$ besitzt. Auch die Umkehrung gilt: Für jeden Vektor \mathbf{K} existiert eine Schar von senkrechten Gitterebenen. Der Abstand d dieser Ebenen ist an den Betrag den kleinsten parallelen Vektor \mathbf{k} durch $|\mathbf{k}| = 2\pi/d$ gekoppelt. Es existiert also eine einfache Möglichkeit, Gitterebenen mithilfe von reziproken Gittervektoren eindeutig zu identifizieren.¹⁰

Nun können wir die sogenannten Millerschen Indizes verwenden, um Gitterebenen eindeutig zu bestimmen. Sei dazu \mathbf{k} der kürzeste reziproke Gittervektor, welcher senkrecht auf der zu charakterisierenden Ebene steht. Dieser lässt sich darstellen durch $\mathbf{K} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$. Das Tupel $(h \ k \ l)$ sind die Millerschen Indizes, welche per Definition aus ganzen Zahlen bestehen müssen. Für die Millerschen Indizes existiert eine geometrische Interpretation, die es erlaubt, die Indizes im Ortsraum zu visualisieren. Für jede Gitterebene findet man ein entsprechendes A , sodass die Ebenengleichung $\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} = A$ erfüllt ist. Nun definieren wir die Durchstoßpunkte zwischen den durch die primitiven Vektoren \mathbf{a}_i aufgespannten Koordinatenachsen und der Ebene durch die Zahlen $x_1\mathbf{a}_1, x_2\mathbf{a}_2, x_3\mathbf{a}_3$. Da die Durchstoßpunkte in der Ebene liegen, ist die Ebenengleichung $\mathbf{K} \cdot (x_i\mathbf{a}_i) = A$ erfüllt und man findet mit $\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_1 = 2\pi h, \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_2 = 2\pi k, \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_3 = 2\pi l$ folgenden Zusammenhang:

$$x_1 = \frac{A}{2\pi h}, \quad x_2 = \frac{A}{2\pi k}, \quad x_3 = \frac{A}{2\pi l}$$

Kennt man die Achsendurchstoßpunkte, kann man die Millerschen Indizes finden, indem man den Parameter A kleinstmöglich wählt, sodass h, k und l ganzzahlig sind.¹¹

Nicht nur Gitterebenen, sondern auch Gitterrichtungen lassen sich in ähnlicher Weise indizieren. Das Tupel $[h \ k \ l]$ beschreibt diejenige Richtung, die durch den Vektor $\mathbf{R} = h\mathbf{a}_1 + k\mathbf{a}_2 + l\mathbf{a}_3$

¹⁰Ashcroft und Mermin, *Solid state physics*, S. 113.

¹¹Ashcroft und Mermin, *Solid state physics*, S. 115.