

nality). It is not obvious which of the two classes plays the major part in determining the properties of the electronic ground state.

For a quantitative description of the density of states of the diamond-structure semiconductors, starting from an sp^3 hybrid based tight-binding model, interatomic interactions between at least first and second nearest-neighbours have to be taken into account (Shevchik, Tejada & Cardona, 1974).

Nonorthogonality effects yield further improvements of the resulting energy spectrum (Tejada & Shevchik, 1976). For the charge density, it seems that the properties of the Hamiltonian are most important. Inclusion of d orbitals, *i.e.* deviations from the sp^3 hybrid model, yields only small quantitative corrections (Kane & Kane, 1978).

For the total momentum density, orthogonalization effects seem to dominate, as has been shown in a recent model calculation (MacKinnon & Kramer, 1979). Starting from the usual sp^3 hybrid model with a Hamiltonian containing only intraatomic and first-neighbour interactions, the Fourier-transformed total momentum density has been shown to be quite insensitive to changes of the interaction parameters in the Hamiltonian. On the other hand, it turned out to be crucial for a quantitative description to take into account correctly the orthogonalization between the hybrids centred at different atoms.

The results of the present fitting procedure may be interpreted as pointing in the same direction. This is suggested from the relatively small values of γ (≈ 0.7) indicating the importance of orthogonalization terms and the rather large values of α_2 (≈ 4.0), showing the importance of higher neighbours.

Interesting discussions with P. Krusius and A. MacKinnon are gratefully acknowledged. This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft.

References

- AIKALA, O. (1975a). *Philos. Mag.* **31**, 935–942.
 AIKALA, O. (1975b). *Philos. Mag.* **32**, 333–341.
 BONSE, U., SCHRÖDER, W. & SCHÜLKE, W. (1979). *J. Appl. Cryst.* **12**, 432–435.
 CLEMENTI, E. & RAIMONDI, D. L. (1963). *J. Chem. Phys.* **38**, 2686–2689.
 DAWSON, B. (1967). *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **298**, 255–263.
 FUJIMOTO, J. (1974). *Phys. Rev. B*, **9**, 591–599.
 HARRISON, W. A. (1973). *Phys. Rev. B*, **8**, 4487–4498.
 HARRISON, W. A. & CIRACI, S. (1974). *Phys. Rev. B*, **10**, 1516–1527.
 JENNINGS, L. D. (1969). *J. Appl. Phys.* **40**, 5038–5044.
 KANE, E. D. & KANE, A. B. (1978). *Phys. Rev. B*, **17**, 2691–2704.
 MCFEELY, F. R., KOWALCZYK, S. P., LEY, L., CAVELL, R. G., POLLAK, R. A. & SHIRLEY, D. A. (1974). *Phys. Rev. B*, **9**, 5268–5278.
 MACKINNON, A. & KRAMER, B. (1979). *Solid State Commun.* **29**, 71–74.
 PHILLIPS, J. C. (1970). *Rev. Mod. Phys.* **42**, 317–356.
 REED, W. A. & EISENBERGER, P. (1972). *Phys. Rev. B*, **6**, 4596–4604.
 RENNINGER, M. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 606–610.
 SHEVCHIK, N. J., TEJEDA, J. & CARDONA, M. (1974). *Phys. Rev. B*, **9**, 2627–2648.
 TEJEDA, J. & SHEVCHIK, N. J. (1976). *Phys. Rev. B*, **13**, 2548–2552.
 WEISS, R. J. & PHILLIPS, W. C. (1968). *Phys. Rev.* **176**, 900–904.

Acta Cryst. (1979). A35, 957–961

Ein einfacher Weg, Strukturinformation aus den diffusen Reflexen von Kristallen mit eindimensionaler Lagenfehlordnung zu erhalten

VON ULRICH MÜLLER

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Lahnberge, D 3550 Marburg, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 23. März 1979; angenommen am 26. Juni 1979)

Abstract

One-dimensionally disordered crystals consisting of layers that are equal with one another but stacked with displacement faults show sharp reflexions and diffuse streaks on their diffraction patterns. From the sharp reflexions alone an averaged structure (with fractional

site-occupation factors) can be deduced. To obtain the real layer structure, the diffuse streaks have to be considered. A simple experimental and mathematical procedure is described which enables their use without the need of measuring integrated streak intensities or analysing the diffuse intensity profiles. Essentially, one has to measure the intensities of equal portions $\Delta\zeta$ at

equal positions ζ on different diffuse streaks; the values can be used directly, as they are proportional to the squared value of the layer structure factor. Additionally, a procedure is described for the measurement of the diffuse streak intensity profile on a four-circle diffractometer.

Einleitung

Bei Kristallen mit eindimensionaler Fehlordnung sind in sich geordnete Schichten ohne periodische Ordnung gestapelt. Dabei kommt besonders häufig der Fall vor, dass äquidistant gestapelte Schichten gegenseitig versetzt sind, dabei aber nur eine begrenzte Zahl von diskreten Lagen einnehmen. In diesem Fall zeigen die Beugungsdiagramme sowohl scharfe Reflexe als auch diffuse Linien (Jagodzinski, 1949, 1964). Die scharfen Reflexe für sich können auf eine gemittelte Struktur zurückgeführt werden, weshalb bei der Strukturanalyse mit ihnen nicht die wahre Struktur, sondern ein statistisches Modell mit partiell besetzten Atomlagen erhalten wird. Im allgemeinen ist es zwar möglich, alle Atomkoordinaten zu bestimmen, es kann aber nicht angegeben werden, welche die tatsächliche Verteilung der Atome innerhalb einer Schicht ist. Fig. 1 zeigt ein entsprechendes Beispiel.

Will man die tatsächliche Struktur ermitteln, so müssen die diffusen Linien mit berücksichtigt werden. Normalerweise ist dazu eine Analyse des Intensitätsverlaufs auf den diffusen Linien erforderlich. Meist ist das mit einigem mathematischen Aufwand verbunden; es ist aber eine grundsätzlich lösbare Aufgabe, die mathematisch nach verschiedenen Methoden behandelt werden kann, von denen insbesondere die von Jagodzinski (1949, 1954) und von Kakinoki & Komura (1965) erwähnt seien. In vielen Fällen wird man sich weniger für die Stapelfolge und die Details der Fehlordnung als für die Schichtstruktur selbst interessieren. Wie nachfolgend beschrieben, kann diese auch ohne Analyse des Intensitätsprofils der diffusen Linien erhalten werden, wenn man es mit einer eindimensionalen Lagenfehlordnung zu tun hat, das heisst wenn nur eine Schichtart vorkommt. Ob letzteres der Fall ist, kann meist aufgrund der gemittelten Struktur entschieden werden.

Rechnerische Durchführung

Es sei vorausgesetzt, dass die gemittelte Struktur mit Hilfe der scharfen Reflexe bereits bestimmt worden sei. Die Stapelrichtung der Schichten sei c , die Schichten können zu einer Bezugsschicht um bestimmte Beträge x_r und y_r versetzt sein. Im reziproken Gitter erhalten wir dann auf bestimmten Gitterstäben h, k die scharfen Reflexe, dazwischen treten bei anderen h, k -Werten die diffusen Linien parallel zu c^* auf. Parallel zu den

Schichten ist die wahre zweidimensionale Einheitszelle grösser als die der gemittelten Struktur. Dies sei am Beispiel von Fig. 1 erläutert. Zur gemittelten Struktur nach Fig. 1(a) gehören die Gittervektoren \mathbf{a}_0 und \mathbf{b}_0 , auf die sich die Indices h_0 und k_0 beziehen. Treten die diffusen Linien bei $h_0 = \frac{1}{2}(2n + 1)$ auf (bzw. bei $h = 2n + 1$ mit $h = 2h_0$; $n = \text{ganze Zahl}$), so ist in der wahren Struktur $\mathbf{a} = 2\mathbf{a}_0$; die Schichtstruktur kann die von Fig. 1(c) oder 1(d) sein. Bei Schichten gemäss Fig. 1(e) oder 1(f) ist $\mathbf{a} = 2\mathbf{a}_0$ und $\mathbf{b} = 2\mathbf{b}_0$; die diffusen Linien treten auf, wenn $h (= 2h_0)$ und $k (= 2k_0)$ beide ungerade sind (bei $h = 2n + 1$ und $k = 2n$ sind die Linien wegen der Zentrierung der Schichten ausgelöscht). Das Beispiel zeigt, dass Richtung und Betrag, um den die wahre Zelle gegenüber der Zelle der gemittelten Struktur vergrössert ist, die in Frage kommenden Schichtstrukturen auf wenige Möglichkeiten einschränkt.

Für den Fall der Lagenfehlordnung gilt allgemein die Gleichung (32) von Kakinoki & Komura (1965):

$$I(hk\zeta) = F_0(hk\zeta) F_0^*(hk\zeta) [N D(\zeta) + H(\zeta)],$$

dabei ist $I(hk\zeta)$ die Intensität der diffusen Linie h, k an

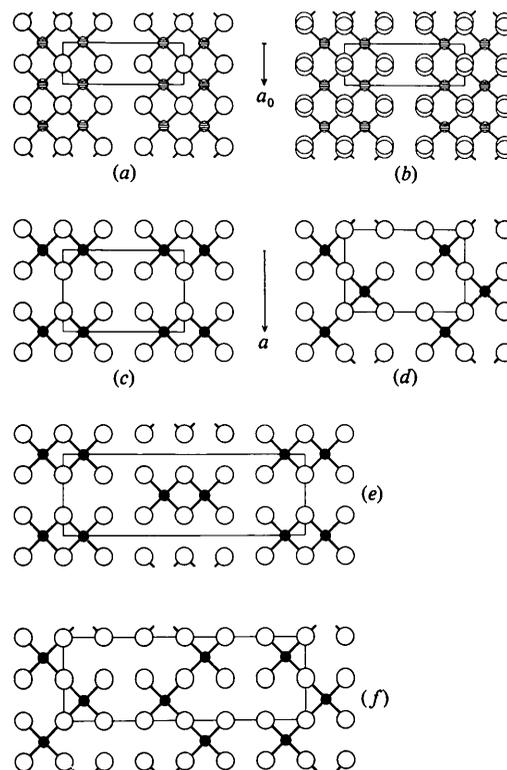


Fig. 1. (a) Gemittelte Struktur, wenn Schichten vom Typ (c)–(f) fehlgeordnet gestapelt werden mit dem Versetzungsvektor \mathbf{a}_0 ; die schraffiert gezeichneten Positionen sind im Mittel mit einem halben Atom besetzt. (b) Die gleiche gemittelte Struktur, jedoch für Schichten wie (c) und (e), bei denen die x -Koordinate der als offene Kreise gezeichneten Atome geringfügig von $x = 0,25$ bzw. $0,75$ abweicht; alle Atompositionen in (b) sind im Mittel mit einem halben Atom besetzt.

der Stelle ζ , $F_0(hk\zeta)$ ist der Strukturfaktor der Bezugsschicht und N ist die Zahl der Schichten. Wenn, wie gewöhnlich erfüllt, N gross ist, kann die Funktion $H(\zeta)$ vernachlässigt werden. Bei gegebenen Schichtfolgewahrscheinlichkeiten [welche in oft komplizierter Form in $D(\zeta)$ eingehen] ist $D(\zeta)$ nur eine Funktion von ζ , welches der kontinuierlich variable Index in Richtung \mathbf{c}^* ist, wobei der Betrag von \mathbf{c}^* auf die Dicke einer Schicht bezogen wird. Betrachten wir die Intensität von verschiedenen diffusen Linien alle bei gleichem Wert ζ , so stimmt für alle das Glied in der eckigen Klammer der obigen Gleichung überein. Das bedeutet, dass die relative Intensität der verschiedenen diffusen Linien an der Stelle ζ nur von $F_0(hk\zeta)$ je nach den Werten von h und k abhängt. Da der Strukturfaktor $F_0(hk\zeta)$ für die wenigen in Betracht zu ziehenden Schichtmodelle leicht zu berechnen ist, kann durch Vergleich mit $I(hk\zeta)$ schnell ermittelt werden, welches Schichtmodell zutrifft. Es empfiehlt sich dazu, den Ausdruck für $F_0(hk\zeta)$ für jedes der Schichtmodelle gemäss Tabelle 4.7 der *International Tables for X-ray Crystallography* (1968) explizit zu formulieren, wobei die Formel für die Raumgruppe benutzt werden kann, welche der Schichtsymmetrie entspricht. In der Praxis kann die Entscheidung für ein bestimmtes Schichtmodell oft schon durch visuelle Betrachtung der diffusen Linien auf einem Röntgenfilm getroffen werden. Beispiel: es sei zu entscheiden zwischen den Schichten nach Fig. 1(c) oder 1(d). Die (geordneten) als offene Kreise gezeichneten Atome liefern keinen Beitrag zum Strukturfaktor der diffusen Linien ($h = 2n + 1$), es genügt die schwarz gezeichneten Atome zu berücksichtigen. Die Schichtstrukturaktoren sind bei $h = 2n + 1$:

Fig. 1(c): Schichtsymmetrie $P2_1/m2_1/m(2/m)$. Strukturfaktor entsprechend Raumgruppe $Pmmm$ $F_0(hk\zeta) = 2 \cos 2\pi ky$. Maximale Intensität für die diffusen Linien mit $k = 0$ und $ky \simeq n$.

Fig. 1(d): Schichtsymmetrie $P2_1/m2_1/a(2/m)$. Strukturfaktor entsprechend Raumgruppe $Pmam$ $F_0(hk\zeta) = \pm 2 \sin 2\pi ky$. Diffuse Linie mit $k = 0$ ausgelöscht, minimale Intensität wenn $ky \simeq n$.

[Bezüglich der Symbole zur Schichtsymmetrie siehe bei Dornberger-Schiff (1956) und Bohm & Dornberger-Schiff (1967); das Symbol $Pmam$ an Stelle des konventionellen Symbols $Pmma$ wurde gewählt, um bei Fig. 1(d) die Bezeichnung der Achsen nicht vertauschen zu müssen.]

In manchen Fällen können bestimmte Atomkoordinaten nicht exakt mit den scharfen Reflexen ermittelt werden. Bei Schichten mit Molekülen wie in Fig. 1(c) kann zum Beispiel die x -Koordinate der als offene Kreise gezeichneten Atome etwas von 0,25 abweichen; in der gemittelten Struktur entspricht das dem Bild von Fig. 1(b), mit Atomen, die mit je halber Besetzungsdichte paarweise dicht beieinander liegen. In so einem Fall erhält man für die gemittelte Struktur den

Mittelwert der x -Werte, die geringfügige Abweichung davon kann nicht vernünftig verfeinert werden (sehr hohe Parameterkorrelationen bei der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme). Die Verfeinerung ist aber mit Hilfe von Daten aus den diffusen Linien möglich. Dazu misst man auf einer Reihe von diffusen Linien je bei gleichem Wert ζ die Intensität eines jeweils gleich grossen Abschnitts $\Delta\zeta$. Man bekommt so einen Satz von Intensitätsdaten, deren Betrag gemäss der obigen Gleichung proportional zu $F_0(hk\zeta) F_0^*(hk\zeta)$ ist. Weitere Sätze von Intensitätsdaten misst man bei weiteren Werten von ζ . Weil ζ und damit $D(\zeta)$ für jeden Satz einen eigenen Wert hat, ist der Proportionalitätsfaktor von Satz zu Satz verschieden. Bei der Verfeinerung versieht man deshalb jeden Satz mit einem eigenen Skalierungsfaktor, den man mitverfeinert.

Durchführung der Messung

Wenn man, wie vorstehend beschrieben, mit Intensitätswerten rechnen will, die auf verschiedenen diffusen Linien je an der Stelle ζ gemessen wurden, so muss sichergestellt sein, dass auf jeder Linie ein gleich grosser Abschnitt $\Delta\zeta$ erfasst wurde. Dies ist gewährleistet, wenn man die Intensitäten auf Präzessionsfilmen misst, die so aufgenommen wurden, dass die diffusen Linien senkrecht zum Film stehen. Nach der Theorie der Präzessionsmethode (Buerger, 1964) gilt für die Aufnahme einer bestimmten Ebene des reziproken Gitters die Blendeneinstellung

$$r = s \tan \arccos(\cos \mu - \zeta).$$

Eine Verschiebung um $\Delta\zeta$ erfordert eine Radiusänderung Δr der Kreisblende, wenn der Abstand Kristall-Blende s und der Präzessionswinkel μ gleich bleiben:

$$\Delta r + r = s \tan \arccos(\cos \mu - \Delta\zeta - \zeta).$$

Bei einer Aufnahme mit einer Kreisblende der Öffnung Δr wird demnach für alle Reflexe der Aufnahme der gleiche Bereich $\Delta\zeta$ erfasst.

Am Vierkreisdiffraktometer kann man entlang der diffusen Linie messen, wenn der Kristall so positioniert ist, dass die diffuse Linie in der Beugungsebene liegt. Das ist dann der Fall, wenn die Zonenachse $[kh0]$ parallel zur ω -Achse liegt, und das ist gleichbedeutend damit, dass \mathbf{c}^* senkrecht zur ω -Achse liegt. Um das zu erreichen, muss der Kristall in der Reflexposition $hk\zeta$ auf einen bestimmten Azimuth-Winkel ψ gebracht werden. Unter Verwendung der bekannten Formeln zur Positionierung eines Diffraktometers mit Eulerscher Geometrie (Busing & Levy, 1967) ergibt sich der richtige Azimuth-Winkel aus der Beziehung

$$\tan \psi = r_z/r_x,$$

mit

$$\begin{pmatrix} r_x \\ r_y \\ r_z \end{pmatrix} = \mathbf{X}_B \Phi_B \mathbf{R} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

\mathbf{X}_B, Φ_B = Drehmatrizen für die Winkel χ_B und φ_B , $\mathbf{R} = (\mathbf{a}^* \mathbf{b}^* \mathbf{c}^*)$ = Orientierungsmatrix des reziproken Gitters wenn alle Goniometerachsen auf Null stehen, alles bezogen auf das Koordinatensystem des Goniometers (x gegen den Primärstrahl, y nach der Seite positiver θ -Werte, z in der ω -Achse). χ_B und φ_B sind die Positionswinkel für die Reflexposition von $hk\zeta$ in der *bisecting position* ($\omega = \theta$), deren zugehöriger Azimuth-Winkel mit $\psi = 0$ definiert wird; positive ψ -Werte entsprechen einer Rotation im Uhrzeigersinn wenn man in Richtung des Vektors $kh\zeta$ blickt. Ausrechnung der Gleichung ergibt:

$$\tan \psi = \frac{c_x^* \sin \chi_B \sin \varphi_B - c_y^* \sin \chi_B \cos \varphi_B + c_z^* \cos \chi_B}{c_x^* \cos \varphi_B + c_y^* \sin \varphi_B}. \quad (1)$$

(Die Aufstellung der Achsen und Matrizen entspricht derjenigen, die am Diffraktometer CAD-4 der Firma Enraf-Nonius in Gebrauch ist, so dass bei Messung mit diesem Gerät die Zahlenwerte ohne weitere Transformation übernommen werden können.)

Die Messung könnte als ω -scan um einen Winkelbereich $\Delta\omega$ ausgeführt werden, wobei $\Delta\omega$ aus $\Delta\zeta$ zu berechnen ist. In Fig. 2 ist die Orientierung des Kristalles skizziert, wenn die Ebene ($hk\zeta$) in der reflektierenden Position ist. Will man einen scan bis zur

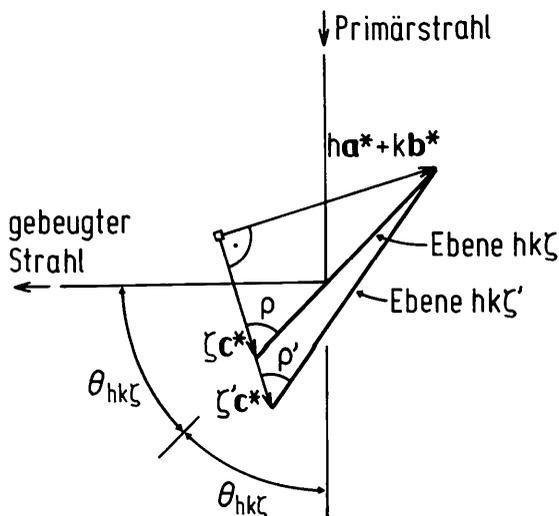


Fig. 2. Geometrische Situation, wenn die Zonenachse $[\bar{k}h0]$ in der ω -Achse (= Blickrichtung) liegt. Die senkrecht zur Zeichenebene stehende Ebene ($hk\zeta$), deren Lage von den Vektoren $ha^* + kb^*$ und ζc^* festgelegt wird, befindet sich in der reflektierenden Position.

Reflektion von $hk\zeta'$ ausführen, so muss der Kristall um den Winkel $\Delta\rho = \rho' - \rho$ gedreht werden; dazu kommt noch der Betrag $\Delta\theta = \theta_{hk\zeta'}$, um den der Beugungswinkel $\theta_{hk\zeta'}$ grösser ist als $\theta_{hk\zeta}$. Soll der scan den Bereich $\zeta - \Delta\zeta/2$ bis $\zeta + \Delta\zeta/2 = \zeta'$ erfassen, so ergibt sich

$$\Delta\omega = 2(\Delta\rho + \Delta\theta). \quad (2)$$

Aus Fig. 2 kann man ersehen, wie $\Delta\rho$ zu berechnen ist:

$$\tan \rho = \frac{\zeta c^*}{|ha^* + kb^*|}; \quad \tan \rho' = \frac{\zeta' c^*}{|ha^* + kb^*|}; \quad (3)$$

$$\Delta\rho = \arctan \rho' - \arctan \rho. \quad (4)$$

In der Praxis liefert der scan um den Winkel $\Delta\omega$ keine befriedigenden Messwerte; dies gilt vor allem, wenn man in der Nähe eines Intensitätsmaximums misst, bei dem die Intensität eine steile Funktion von ζ sein kann. Sehr viel bessere Werte erhält man, wenn man bei stehenden Achsen für ein definiertes Zeitintervall misst. Jeder Messwert muss dann aber noch mit einem Korrekturfaktor $\Delta\omega$ multipliziert werden. Das ist deshalb notwendig, weil auch bei stehendem Kristall ein endlicher Bereich $\Delta\zeta$ erfasst wird, bedingt durch die Mosaikstruktur des Kristalls. Die Messung an einem stehenden Mosaikkristall wirkt sich so aus, wie ein scan um einen festen Winkel bei einem perfekten Kristall, das heisst so, als würde man unabhängig von ζ den Kristall immer um einen gleichen Betrag δ drehen. Weil der Winkel $\Delta\omega$, um den der perfekte Kristall gedreht werden müsste, jedoch gemäss Gleichung (2)–(4) eine Funktion von ζ ist, erfasst man bei stehendem Mosaikkristall einen $\Delta\zeta$ -Bereich, der proportional zu $\delta/\Delta\omega$ ist. Durch Multiplikation mit $\Delta\omega$ korrigiert man die Daten auf einheitliche $\Delta\zeta$ -Werte. Zur numerischen Berechnung des Korrekturfactors $\Delta\omega$ nach Gleichung (2)–(4) setzt man für $\Delta\zeta$ willkürlich einen kleinen Wert fest ($\Delta\zeta \ll 1$); der gewählte Wert geht (genauso wie das gewählte Zeitintervall für die Messung) nur in den Skalierungsfaktor des Datensatzes ein. Die Spaltöffnung (senkrecht zur ω -Achse) vor dem Zählrohr muss wenigstens $4\Delta\theta + B$ betragen (B = Breite eines scharfen Reflexes). Die beschriebene Korrektur mit dem Faktor $\Delta\omega$ setzt eine weitgehend isotrope Mosaikstruktur des Kristalls voraus; bei stark anisotroper Mosaikstruktur kann der erhaltene Datensatz schlecht sein.

Eine alternative Methode, bei der eine eventuelle Anisotropie der Mosaikstruktur weniger stören sollte, ist die Messung quer zur diffusen Linie. Die Messung kann als ω -scan oder als gekoppelter ω - q - θ -scan in der üblichen Weise ausgeführt werden ($0 \leq q \leq 2$). Um die diffuse Linie in eine Lage quer zur scan-Richtung zu bringen, muss der Kristall auf eine Azimuth-Position gebracht werden, deren ψ -Wert sich um 90° unterscheidet von dem nach formel (1) berechneten. Der

