

**Ein systematisches Verfahren zur Indizierung
röntgenographischer Pulveraufnahmen
von Überstrukturphasen**

Von

Ortwin Greis

Lehrstuhl für Anorganische Chemie I,
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Freiburg i. Br., Bundesrepublik Deutschland

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Juni 1976)

*A Systematic Procedure for Indexing X-Ray Powder Patterns
of Superstructure Phases*

The described procedure is based on the choice of a basic unit cell. The parameters of this unit cell are variably combined in all three dimensions and X-ray powder patterns of the resulting superstructures are determined. The correct superstructure unit cell is found by comparison of calculated and observed reflections.

Einleitung

In vielen Fällen ist die Indizierung röntgenographischer Pulveraufnahmen von Überstrukturphasen besonders schwierig und zeitraubend. Wenn sich der metrische Zusammenhang zwischen Grund- und Überstruktur mit Hilfe kleiner, ganzer Zahlen beschreiben läßt, führen noch häufig Probiermethoden zum Ziel, bei denen man die Lösungen mehr oder weniger durch Zufall findet. Sind die Parameter von Grund- und Überstruktur jedoch über irrationale Faktoren verknüpft, wird man zumeist nur mittels eines systematischen Verfahrens zur Lösung kommen. Im folgenden wird eine Methode beschrieben, die bei der Indizierung anionenreicher Fluoritüberstrukturen von Zwischenphasen der Systeme LnF_2 — LnF_3 ($Ln = Sm, Eu, Tm$ und Yb) mit großem Erfolg angewandt wurde. Hierbei konnten 13 neue Selten-Erd-Fluoride mit gemischter Valenz (II und III) gefunden und charakterisiert werden (entsprechende Publikationen sind in Vorbereitung).

Lösungsverfahren für Überstrukturprobleme

Zahlreiche Verbindungen, bei denen sich die Molverhältnisse der konstituierenden Elemente durch kleine, ganze Zahlen ausdrücken lassen, kristallisieren in sehr einfachen Strukturen, die man als Grund- oder Mutterstrukturen bezeichnen kann (Cu, Mg, W—NaCl, CsCl, ZnS, NiAs—CaF₂, TiO₂ usw.). Baut man in solche Mutterstrukturen Gitterdefekte ein (Substitution, Leerstellen, Zwischengitterionen usw.), können bei günstiger Defektkonzentration und optimaler Temperatur der Proben wohlausgebildete Überstrukturen erhalten werden. Hierbei lassen sich häufig charakteristische Veränderungen der Reflexmuster auf Röntgenaufnahmen beobachten: Aufspaltung der Mutterstrukturreflexe auf Grund von Gitterverzerrungen (Symmetrierniedrigung) und zusätzlich oft recht zahlreich auftretende schwache sog. Überstrukturreflexe. Letztere lassen sich nur unter Zugrundelegung einer neuen und, verglichen zur Mutterstruktur, größeren Elementarzelle indizieren.

Besonders einfach liegen die Verhältnisse, wenn die Reflexe der Mutterstruktur nicht aufgespalten sind und die Gitterkonstante der Überstrukturelementarzelle ein ganzzahliges Vielfaches der Kantenlänge der Mutterstruktur-Elementarzelle ist (z. B. Ln_2O_3 —C mit $a_U = 2 \cdot a_M$ und U_4O_9 mit $a_U = 4 \cdot a_M$). Symmetrierniedrigungen führen bei solchen Fällen zwar nicht zu einem niedrigeren Kristallsystem, wohl aber zu einer Reduktion des *Bravais*-gitters (z. B. F \rightarrow J). Erheblich schwieriger ist der Sachverhalt, wenn eine Symmetrierniedrigung bezüglich des Kristallsystems vorliegt, oder wenn der Zusammenhang zwischen den Gitterparametern von Mutter- und Überstruktur durch irrationale Zahlen zu beschreiben ist, oder wenn beides zusammentrifft.

Um nun ein allgemeingültiges Verfahren zur Lösung von Überstrukturproblemen ausarbeiten zu können, war es zunächst notwendig, einige grundlegende Hypothesen aufzustellen, die im folgenden kurz erläutert werden. Vereinfachend soll angenommen werden, Ideal- und Realzusammensetzung einer Phase seien identisch. Phasenbreiten sowie thermodynamische und permanente Lagenfehlbesetzungen sind deshalb nicht zu berücksichtigen. Hieraus folgt, daß die Elementarzellen der Überstrukturphasen nur ganze Atome bzw. Ionen enthalten. Demnach müssen diese Zellen mindestens so groß gewählt werden, daß das Verhältnis der konstituierenden Atome bzw. Ionen in der Elementarzelle genau den molaren Verhältnissen und der Formel der jeweiligen Verbindung entspricht. Es folgt hieraus aber auch noch ein weiterer, äußerst wichtiger Aspekt. Das Volumen der Überstrukturzelle muß ein ganzzahliges Vielfaches des Formelvolumens der Mutterstruktur sein. Es hat sich ferner als notwendig erwiesen, in allen Fällen mit Symmetrierniedrigung bezüglich des Kristallsystems von der Elementarzelle der Mutter-

struktur abzugehen. An ihrer Stelle legt man unter Berücksichtigung des Kristallsystems und *Bravaisgitters* eine neue, meist kleinere Elementarzelle zugrunde, mit deren Hilfe alle starken Reflexe in einem geschlossenen Satz indiziert werden können. Von dieser — und nur von dieser — Zelle ausgehend lassen sich alle Überstrukturmöglichkeiten systematisch erfassen, weshalb diese als Basiszelle bezeichnet werden soll (analoge Begriffe: Basisstruktur, Basisstrukturreflexe usw.). Der Zusammenhang zwischen Mutter- und Basisstrukturzelle soll am Beispiel der kubisch-dichtesten Kugelpackung erklärt werden. Die Mutterstruktur hat eine kubische Elementarzelle mit vier Formeleinheiten (*F*-Typ, $Z = 4$). Bei einer tetragonalen Verzerrung könnte man die starken Röntgenreflexe sicherlich auch mittels einer *F*-Zelle (!) mit $Z = 4$ und $a_{,,B''} \approx c''_{B,,} \approx a_M$ indizieren. Die kleinstmögliche und daher richtige Basiszelle ist aber eine *I*-Zelle mit $Z = 2$, $a_B \approx \sqrt{2} \cdot a_M/2$ und $c_B \approx c_M$. Bei einer rhomboedrischen Verzerrung könnten ebenfalls zwei Zellen zugrundegelegt werden: eine mit $Z = 4$ ($a_{,,B''} \approx a_M$ und $\alpha \approx 90^\circ$) und eine mit $Z = 1$ ($a_B \approx \sqrt{2} \cdot a_M/2$ und $\alpha \approx 60^\circ$). Basiszelle ist aber nur letztere als kleinstmögliche Elementarzelle!

Jede Basiselementarzelle hat entsprechend dem jeweiligen Achsensystem drei Translationsrichtungen. Demnach können Überstrukturen theoretisch ein-, zwei- und dreidimensional ausgebildet werden. Bei einer kubischen Basiselementarzelle mit einem Volumen von $a_B \cdot a_B \cdot a_B$ würde eine dreidimensionale Kantenverdopplung zu einer Überstrukturzelle mit dem Volumen $2 a_B \cdot 2 a_B \cdot 2 a_B$ führen, die aber wieder kubische Symmetrie besitzt. Wird hingegen die Verdopplung nur zweidimensional durchgeführt, erhält man eine tetragonale Überstrukturzelle mit dem Volumen $2 a_B \cdot 2 a_B \cdot a_B$. Im eindimensionalen Fall bekommt man ebenfalls eine tetragonale Überstrukturzelle, allerdings mit dem kleineren Volumen $a_B \cdot a_B \cdot 2 a_B$. Natürlich sind auch andere ganzzahlige Kantenvervielfachungen möglich ($f = 2, 3, 4, 5, 6$ usw.).

Neben dieser ganzzahligen Kantenvervielfachung längs der Translationsrichtungen lassen sich noch zahlreiche weitere Überstrukturmöglichkeiten aufstellen. Sie ergeben sich, wenn man als Gitterparameter für die Überstrukturzellen auch Nullpunktabstände von Gitterpunkten berücksichtigt, die nicht auf den Achsen, sondern auf den dazwischen aufgespannten Ebenen liegen. In Abb. 1 sind für ein orthogonales Achsensystem die geometrischen Verhältnisse in der *xy*-Ebene dargestellt. Die Basisgitterkonstante a_B entspricht dem Abstand 0—1. Die Abstände 0—3, 0—6, 0—9, 0—13 usw. längs der *y*-Achse repräsentieren die ganzzahligen Vervielfachungen des Basisparameters mit $f = 2, 3, 4, 5$ usw. in $a_{\bar{y}} = f \cdot a_B$. Die Abstände 0—2, 0—4, 0—5, 0—7 usw. sind in den meisten Fällen mit der Basisgitterkonstanten über irrationale Fak-

toren verknüpft. Man erhält diese Faktoren f über die Anwendung des pythagoreischen Lehrsatzes auf die entsprechenden rechtwinkligen Dreiecke und nach Normierung auf den Basisparameter a_B . In Tab. 1

Tabelle 1. *Ein- und zweidimensionale Überstrukturmöglichkeiten bei orthogonalen Kristallsystemen*

Nr.	Parameter a_U	f in $a_U = f \cdot a_B$	Z
1	a_B	1,00000	1
2	$\sqrt{2} \cdot a_B$	1,41421	2
3	$2 \cdot a_B$	2,00000	4
4	$\sqrt{5} \cdot a_B$	2,23607	5
5	$2 \cdot \sqrt{2} \cdot a_B$	2,82843	8
6	$3 \cdot a_B$	3,00000	9
7	$\sqrt{10} \cdot a_B$	3,16228	10
8	$\sqrt{13} \cdot a_B$	3,60555	13
9	$4 \cdot a_B$	4,00000	16
10	$\sqrt{17} \cdot a_B$	4,12311	17
11	$3 \cdot \sqrt{2} \cdot a_B$	4,24264	18
12	$2 \cdot \sqrt{5} \cdot a_B$	4,47214	20
13	$5 \cdot a_B$	5,00000	25

sind die entsprechenden ein- und zweidimensionalen Überstrukturmöglichkeiten bei orthogonalen Kristallsystemen zusammengestellt. Die Zahl Z in der letzten Spalte dieser wie auch der folgenden Tab. 2 gibt die

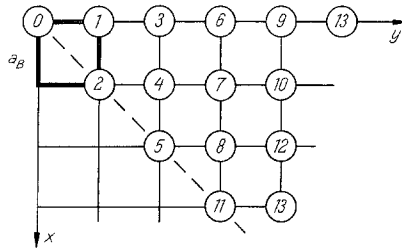


Abb. 1. Ein- und zweidimensionale Überstrukturmöglichkeiten bei orthogonalen Kristallsystemen

Zahl der Formeleinheiten pro Überstrukturelementarzelle an, wobei als Bezugzelle eine Basiszelle mit $Z = 1$ gewählt wurde. Sind allerdings in der Basiszelle bereits mehrere Formeleinheiten bzw. -volumina enthalten, müssen diese Zahlen natürlich entsprechend modifiziert werden.

Mit Hilfe der dargelegten Prinzipien lassen sich die Überstrukturmöglichkeiten systematisch berechnen, wobei man zweckmäßig von kleinen zu größeren Zellen übergeht, ohne dabei eine Möglichkeit auszulassen. Selbstverständlich läßt sich das Verfahren auch auf den Raum

ausdehnen, wenn man Nullpunktabstände von Gitterpunkten xyz mit $x \neq 0$, $y \neq 0$ und $z \neq 0$ berücksichtigt. Vorher sollte man aber auf jeden Fall prüfen, ob man die Basiszelle richtig gefunden hat (lückenlose

Tabelle 2. *Ein- und zweidimensionale Überstrukturmöglichkeiten für das hexagonale und rhomboedrische Kristallsystem*

Nr.	Parameter a_U	f in $a_U = f \cdot a_B$	Z
1	a_B	1,00000	1
2	$\sqrt{3} \cdot a_B$	1,73205	3
3	$2 \cdot a_B$	2,00000	4
4	$\sqrt{7} \cdot a_B$	2,64575	7
5	$3 \cdot a_B$	3,00000	9
6	$2 \cdot \sqrt{3} \cdot a_B$	3,46410	12
7	$\sqrt{13} \cdot a_B$	3,60555	13
8	$4 \cdot a_B$	4,00000	16
9	$\sqrt{19} \cdot a_B$	4,35890	19
10	$\sqrt{21} \cdot a_B$	4,58258	21
11	$5 \cdot a_B$	5,00000	25

Indizierung und Zuordnung der starken Reflexe unter Berücksichtigung möglicher Auslöschungen). Es soll aber damit nicht ausgeschlossen werden, daß es derartige Fälle geben kann (z. B. $\sqrt{3} \cdot a_B$ für den

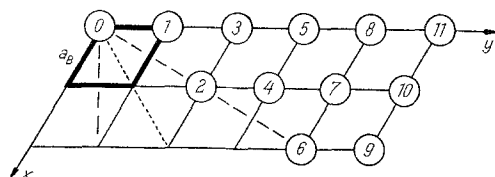


Abb. 2. Ein- und zweidimensionale Überstrukturmöglichkeiten für das hexagonale und rhomboedrische Kristallsystem

Punkt 11). In der Regel wird man jedoch diese Möglichkeiten nicht zu berücksichtigen brauchen, zumal wenn eine andere Aufstellung der Basiszelle vorgenommen werden kann. Die Überstrukturmöglichkeiten lassen sich auch für nichtorthogonale Systeme bzw. deren zweidimensionale Projektionen berechnen. Wählt man als charakteristischen Winkel 120° (Abb. 2 und Tab. 2), können alle Fälle für das hexagonale und rhomboedrische Achsensystem erfaßt werden. Hierbei sind die R-Gitter hexagonal aufzustellen ($Z_{\text{hex}} = 3 \cdot Z_{\text{rh}}$). Gibt man den charakteristischen Winkel ganz frei, lassen sich auch monokline und triklone Systeme bearbeiten, wengleich gerade im letzteren Fall der Rechenaufwand erheblich sein dürfte.

Im monoklinen Fall können die orthogonalen Überstrukturmöglichkeiten analog Abb. 1 und Tab. 1 berechnet werden, wobei zu berücksichtigen ist, daß im allgemeinen $b \neq a$ und $b \neq c$ sein dürfte (2nd setting). Bei derartigen Fällen empfiehlt es sich jedoch, die Schemata entsprechend Abb. 1 und Tab. 1 erst bei Kenntnis der speziellen Geometrie der jeweiligen Basiszelle zu erstellen. Aus diesen Gründen wurde hier auf entsprechende Berechnungen allgemeiner Ausdrücke für die Überstrukturparameter verzichtet. Dies gilt auch für die schiefwinkligen Überstrukturmöglichkeiten, die sich mit Hilfe des Kosinussatzes aus a_B , c_B und β_B berechnen lassen. Man erhält dann Schemata, die analog Abb. 2 und Tab. 2 angeordnet sind.

Praktische Anwendung des Verfahrens

Im folgenden seien einige Hinweise gegeben, die bei der praktischen Anwendung des systematischen Lösungsverfahrens für Überstrukturprobleme von Bedeutung sind. Der erste Schritt bei der Interpretation der Pulveraufnahmen ist die Indizierung der Basisstrukturreflexe. Hierbei geht man am besten von der zumeist hochsymmetrischen Mutterstruktur (Fluorit, Perowskit usw.) aus und ermittelt aus der Aufspaltung der entsprechenden Reflexe das Kristallsystem. In vielen Fällen muß die so erhaltene Zelle noch zur Basisstrukturzelle reduziert werden. Ziel muß es hierbei sein, unter Berücksichtigung von gegebenenfalls vorhandenen, systematischen Auslöschungen eine kleinstmögliche Zelle zu finden, mit der sich alle starken Reflexe in einem geschlossenen Satz indizieren lassen. Vorsicht ist geboten bei sog. zufälligen Auslöschungen. Einige, insbesondere bei hohen Θ -Werten, sind noch akzeptabel. Ansonsten aber weisen sie auf eine Fehlindizierung hin.

Zur Lösung der Überstruktur verfährt man am besten so, daß man ausgehend von der Basisstrukturzelle zunächst zehn ein- und zweidimensionale Überstrukturmöglichkeiten berechnet. Unter Zugrundelegung der auf 5—6 Stellen genau berechneten Überstrukturparameter ermittelt man mit Hilfe geeigneter Rechenprogramme die theoretische Röntgenreflexabfolge. Anschließend sucht man an Hand der experimentell ermittelten Reflexabfolge (Basis- und Überstrukturreflexe) nach Übereinstimmung. Falls neben den Basisstrukturreflexen auch alle Überstrukturreflexe zugeordnet werden können, liegt bereits die richtige Lösung vor. Können aber nicht alle Überstrukturreflexe zugeordnet werden, oder wenn dies auch teilweise für die Basisstrukturreflexe gilt, müssen weitere Überstrukturmöglichkeiten herangezogen werden. Bevor man aber höhere ein- und zweidimensionale Fälle berechnet, empfiehlt es sich, die bereits berechneten Lösungsansätze zu dreidimensionalen Überstrukturmöglichkeiten zu kombinieren (z. B. bei einem tetra-

gonalen Gitter $5 a_B \cdot 5 a_B \cdot n c_B$ mit $n = 2, 3, 4, 5$ usw.). Auf diese Weise werden systematisch alle möglichen Fälle erfaßt.

Abschließend sollen noch einige Bemerkungen zur Symmetrierelation zwischen Basis- und Überstrukturzellen angefügt werden. Auf Grund eigener Erfahrungen empfiehlt sich bei der Berechnung der Überstrukturmöglichkeiten immer die Zugrundelegung eines primitiven Gitters, wenn auch bei den Basiszellen bereits F -, I - oder R -Gitter vorliegen. Bei der Lösung der Überstruktur können dann immer noch die entsprechenden Auslöschungsgesetze eingearbeitet werden, falls sich dies als notwendig und möglich erweisen sollte. Auf diese Weise werden aber gegebenenfalls vorhandene Symmetrierniedrigungen (z. B. $F \rightarrow A$) nicht bereits im voraus ausgeschlossen.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. O. Greis

Chemisches Laboratorium

Universität Freiburg

Albertstraße 21

D-7800 Freiburg i. Br.

Bundesrepublik Deutschland