VORLESUNG MATERIALWISSENSCHAFTEN

138.016

Ernst Bauer Christoph Eisenmenger-Sittner Josef Fidler

Institut für Festkörperphysik, TU Wien

24. Okt. 2007

WS07

Vorlesungsinhalt

1) Kristallstrukturen

Translationsgitter, Punktsymmetrien, Kristallklassen Symmetrie, Einfache Kristallstrukturen, Bindungen, Defekte, Gefüge, Reziprokes Gitter

2) Beugung und Strukturbestimmung

Braggsche Beugung, Elastische Streuung, Streuung am einzelnen Atom, Beugung an periodischen Strukturen, Grundlagen der Strukturanalyse, Experimentelle Grundbegriffe, Röntgenbeugung, Elektronen- und Neutronenstreuung

- 3) Mehrstoffsysteme
- 4) Makroskopische Eigenschaften von Festkörpern, und Grenzflächen und ihre Bestimmung

Struktur fester Körper

Einkristalle

periodisches Raumgitter, Translationssymmetrie, Nah- und Fernordnung



 Polykristalline Festkörper viele Einkristalle



Struktur fester Körper

Quasikristalle

Nahordnung, keine Translationssymmetrie Drehsymmetrie



 Flüssigkristalle eindimenseional Periodizität





Netzebenen in einem kubischen Gitter





(111)

b





WS07

Reziprokes Gitter

- Reziproke Gittervektoren <u>G</u>_{hkl} werden formal definiert als Translationsvektoren im *reziproken Gitter*. Das reziproke Gitter ist in eineindeutiger Weise aus einem beliebigen Raumgitter mit den Basisvektoren <u>a</u>_i konstruierbar; seine Basisvektoren <u>g</u>_i sind (im dreidimensionalen) gegeben durch:
- Das reziproke Gitter ist die *Fouriertransformierte* des Ortsgitters.

Es hat wichtige Eigenschaften:

- steht senkrecht auf der Ebene des Raumgitters mit dem Miller Indizes **(**hkl)

- die Länge von <u> G_{hkl} </u> ist proportional zum *reziproken* Abstand der Netzebenen d_{hkl} .

- das Skalarprodukt zwischen einem beliebigen Translationsvektor <u>*T*</u> des Raumgitters und einem beliebigen Translationsvektor des zugehörigen reziproken Gitters ist immer (mit n = 0, 1, 2, 3, ...).

$$\mathbf{g}_{1} = 2\pi \frac{\mathbf{a}_{2} \times \mathbf{a}_{3}}{\mathbf{a}_{1} (\mathbf{a}_{2} \times \mathbf{a}_{3})} = 2\pi \frac{\mathbf{a}_{2} \times \mathbf{a}_{3}}{V}$$
$$\mathbf{g}_{2} = 2\pi \frac{\mathbf{a}_{3} \times \mathbf{a}_{1}}{\mathbf{a}_{1} (\mathbf{a}_{2} \times \mathbf{a}_{3})} = 2\pi \frac{\mathbf{a}_{3} \times \mathbf{a}_{1}}{V}$$
$$\mathbf{g}_{3} = 2\pi \frac{\mathbf{a}_{1} \times \mathbf{a}_{2}}{\mathbf{a}_{1} (\mathbf{a}_{2} \times \mathbf{a}_{3})} = 2\pi \frac{\mathbf{a}_{1} \times \mathbf{a}_{2}}{V}$$

$$\underline{\boldsymbol{G}}_{hkl} = h \cdot \underline{\boldsymbol{g}}_1 + k \cdot \underline{\boldsymbol{g}}_2 + l \cdot \underline{\boldsymbol{g}}_3$$

$$|\underline{\boldsymbol{G}}_{hkl}| = 2\pi/d_{hkl}$$

$$\mathbf{G} \times \mathbf{T} = 2\pi n$$

$$\mathbf{a}_i \times \mathbf{g}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

Reziprokes Gitter / geometrische Konstruktion



WS07

Reziprokes Gitter, Erste Brillouin Zone



(a) Ebenes Raumgitter; (b) dazugehöriges reziprokes Gitter; (c) Konstruktion der ersten Brillouinzone

1. Brillouin Zone = Elementarzelle des reziproken Gitters



Erste Brillouin-Zone (a) für ein kubisch raumzentriertes Gitter, (b) für ein kubisch flächenzentriertes Gitter

Wigner-Seitz-Zelle = "1. Brillouin Zone" im realen Gitter

Interferenz und Beugung

- Interferenz heißt schlicht, dass bei der direkten Überlagerung von Wellen sich die Amplituden nicht einfach addieren, sondern je nach Phasenbeziehung verstärken oder schwächen können.
- konstruktive oder destruktive Interferenz





klassisches Youngsche Experiment mit Lichtwellen am Doppelspalt

Beugung am Festkörper





Beugung von Elektronen an einer (**Si**, **NiSi**, und **Ni₂Si**) Probe

2. Beugung und Strukturbestimmung

 Die Streuung von Röntgenstrahlen, von Elektronen und von Neutronen ist eine hervorragende Methode, die Struktur und Dynamik im Bereich atomarer Abstände zu erforschen.



 Die grundlegende Phänomen der Wechselwirkung von Kristallen mit Wellen sind Absorption und *Interferenz*.

Streuung am Festkörper

 Die von vielen Atomen erzeugten Kugelwellen interferieren miteinander; das Ergebnis der Interferenz produziert *neue Wellen* die neben der einfallenden Welle jetzt zusätzlich beobachtet werden können.





Elektronenbeugung

Elastische Bragg-Beugung

- Die Interferenz einer Welle mit dem periodischen Gitter des Kristalls wird zunächst durch das Bragg-Gesetz beschrieben
- Konstruktive Interferenz tritt auf beim Einfall unter dem Bragg Winkel Θ_{B}



Braggsches Gesetz





$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G}_{hkl}$$

$$k^{2} + k'^{2} - 2 \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{k}' = d_{hkl}^{2}$$

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}' = 4\pi^{2} \frac{\cos 2\theta}{\lambda^{2}}$$

$$\cos 2\theta = 1 - 2 \cdot \sin^{2} \theta$$

$$\frac{4 \cdot \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{1}{d_{hkl}^2}$$

 $2 \cdot d_{hkl} \sin \theta = \lambda$

Ewaldkugel Konstruktion

- alle Ebenen, deren reziproke Gitterpunkte von der Ewaldkugel geschnitten werden, erfüllen die Bragg -Bedingung. Jeder Punkt im reziproken Gitter steht für eine Ebenenschar des Raumgitters!
- Die ganze Konstruktion ergibt die möglichen <u>k</u> Werte.





WS07

Beugung an atomaren Streuzentren



- Mittlere atomare Abstände und Durchmesser in der Größenordnung von etwa 3 x 10⁻¹⁰ m (0.3 nm)
- Unterschiedliche Energien von Neutronen, Elektronen und Röntgenstrahlen für Wellenlängen für mittlere atomare Abstände!!!
 - Differenz der Wellenzahl Vektoren **k** und **k**´ der einfallenden und der gebeugten Welle ergibt den Beugungsvektor **Q**:

 $\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$

Streuamplitude f(Ω) diff. Streuwirkungsquerschnitt d σ /d Ω

- Für die Streuung definiert man den differentiellen Streuquerschnitt dσ/dΩ. Dies ist der Bruchteil der einfallenden Teilchen die in das Raumwinkelelement [Ω,dΩ] gestreut wird.
 - $d\sigma$ ____ Strom der gestreuten Teilchen in [Ω ,d Ω]
 - $d\Omega$ Stromdichte der einfallenden Teilchen * $d\Omega$
- Bei elastischen Streuung

 $\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| f\left(\Omega\right) \right|^2$

Totalen Streuquerschnitt

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega$$



 Der differentielle Streuquerschnitt des einzelnen Atoms ist im wesentlichen eine Funktion von Q und nicht explizit von k oder k'. Die Größe der Ablenkung hängt vom Wechselwirkungspotential V(r), der Entfernung r, den Massen und der Relativgeschwindigkeit zwischen Teilchen und Streuteilchen ab.

Beispiel:

Die Streuung von Neutronen am einzelnen Atom führt zu einem Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega$, der aufgefasst wird als Quadrat einer Streulänge *a*, die ihrerseits von **Q** abhängen kann:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = a^2$$



$d\sigma/d\Omega$ bei Streuung an N Atomen

 die Streuung an einem Ensemble von N Atomen ist die kohärente Überlagerung der Streuwellen der einzelnen Atome. Dies führt für das Ensemble zu dem Wirkungsquerschnitt.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \sum_{n=1}^{N} b_n e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}_n} \right|$$

- dσ/d Ω ein Indikator f
 ür die Struktur des Festk
 örpers. Bei periodischer Anordnung der Atome ist dσ/d Ω sehr groß, wenn Q die Braggbedingung erf
 üllt, d.h. Q senkrecht auf einer Netzebenenschar steht und sein Betrag 2π geteilt durch den Netzebenenabstand oder sein Vielfaches ist.
- Diese Q-Werte bilden im Q-Raum ein Gitter, das so genannte reziproke Gitter. Bei streng periodischen Kristallen ist f
 ür alle anderen Q-Werte dσ/d Ω praktisch Null.
- Bislang haben wir die Atome so behandelt, als ob sie ortsfest wären. Dies trifft aber für einen Festkörper wegen der so genannten Nullpunktsschwingungen nicht einmal am absoluten Nullpunkt und noch viel weniger bei endlichen Temperaturen zu. Die Bewegung der Atome verändert die Energie bzw. die Wellenlänge der Streustrahlung.

Streufunktion

 Im Falle der Gitterdynamik wird der Begriff der Streufunktion eingeführt

$S(\mathbf{Q},\omega)$	mit	$\hbar \mathbf{Q} = \hbar \mathbf{k} - \hbar \mathbf{k'}$
	und	$\hbar\omega = E - E'$



wobei E und E´ die Energien der Strahlung vor und nach der Streuung sind.

- Die charakteristischen Frequenzen ω, mit denen sich Atome im Festkörper bewegen, liegen im Bereich 10⁹ bis 10¹⁴ sec⁻¹. Dies entspricht h ω-Werten von 4 µeV bis 500 meV.
- Die Energien der CuKa -Strahlung ist 9 keV, die von einem 0,18 nm-Neutron hingegen nur 25 meV. Es ist ganz klar, dass mit Neutronen die charakteristischen Bewegungszustände in Festkörpern wegen der relativ großen Energieänderungen leicht messbar sein sollten. Mit Röntgenstrahlen ist dies ungleich viel schwieriger und kommt auch deshalb in der Praxis nicht vor.

- Mit Röntgenstrahlen messen wir nur die Struktur, mit Neutronen hingegen die Struktur und die Dynamik von Festkörpern. So ist auch die Technik der Neutronenstreuung - im Gegensatz zu der von Röntgenstrahlen - in vielen Fällen noch zusätzlich auf die Energieanalyse nach der Streuung ausgerichtet
- Wegen ihrer magnetischen Wechselwirkung sehen die Neutronen neben der Bewegung der Atomkerne auch die Bewegung der magnetischen Momente. Hier ist zu unterscheiden zwischen der Änderung der Ortslage des magnetischen Moments und der zeitlichen Änderung seiner Richtung. Die letztgenannte Dynamik der magnetischen Momente führt zu dem Beispiel der Streuung an magnetischen Spinwellen.



Spinwellen als gekoppelte Präzessionsbewegungen der atomare Gesamtspins um die fest vorgegebene Richtung der mittleren Magnetisierung **M**.

2.2 Streuung am einzelnen Atom

- Die Röntgenstrahlung zwingt die Ladungswolke der Atomelektronen zu erzwungenen Schwingungen.
- Die Elektronen werden am elektrischen Potential des Atoms gestreut.
- Die Neutronen werden zum einen am Atomkern gestreut, zum anderen an lokalen Magnetfeldern der "Elektronenhülle" wie sie in magnetischen Substanzen vorkommen.
 Die Wechselwirkung von Neutronen mit Atomen wird durch die Kernkräfte (Nukleon-Nukleon) und die Wechselwirkung des magnetischen Moments vom Neutron mit dem magnetischen Moment der Elektronenhülle bzw. deren Magnetfeld beschrieben.

Streuung und Bornsche Näherung

- Die Streuung kann auch als Übergang vom Zustand k in den Zustand k beschrieben werden. Das Matrix-Element der potentiellen Energie sei Ukk
- Übergangswahrscheinlichkeit von k nach k' in Bornscher Näherung:

$$W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| U_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} \right|^2 \delta \left(E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}} \right)$$

 Die Streuwahrscheinlichkeit vom Zustand k in den Zustand k ergibt Zusammenhang zwischen Streuamplitude und Matrix-Element

$$f(\Omega) = \frac{k}{2\pi\hbar v_{gr}} U_{\mathbf{k'k}} V, \quad \text{mit } v_{gr} = \frac{dE}{d(\hbar k)}$$

Für Korpuskularwellen gilt:

$$=\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \qquad \frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \left|V U_{\mathbf{k}\mathbf{k}}\right|^2$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k^2}{4\pi^2} \left(\frac{dE}{dk}\right)^{-2} \left| V \ U_{\mathbf{k'k}} \right|^2$$

$$\int \mathbf{U} \left[\mathbf{k'k'} \right]^2 \mathbf{U} \left[\mathbf{k'k'} \right]^2$$

$$\int \mathbf{U} \left[\mathbf{k'k'} \right]^2 \mathbf{U} \left[\mathbf{k'k'} \right]^2$$

$$\int \mathbf{U} \left[\mathbf{k'k'} \right]^2$$

Röntgenstreuung am Atom (Elektronen)

• Das elektrische Feld $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{kr} - \omega t)}$ der Röntgenwelle regt ein Elektron zu erzwungenen Oszillationen an, wobei **s** die Amplitude des Elektrons beschreibt. Das schwingende Elektron ist nun seinerseits ein Hertzscher Dipol. Dieser Dipol emittiert ein elektromagnetisches Feld. Das Verhalten von Streuamplitude \mathbf{E}_{S0} zu Einfallsamplitude \mathbf{E}_0 führt zum differentiellen Streuquerschnitt.



 $\frac{d\sigma}{d\Omega} = r^{2} \left(\frac{E_{s}}{E_{0}}\right)^{2} = \frac{1}{c^{4}} \frac{e^{4}}{m_{e}^{2}} \left(\frac{1+\cos^{2}\theta}{2}\right)$ Winkel zwischen k und k' ist 9 $f\left(\Omega\right) = \frac{e^{2}}{m_{e}c^{2}} F_{x}\left(\mathbf{Q}\right) C_{\varphi}\left(\theta\right) = r_{el}F_{x}\left(\mathbf{Q}\right) C_{\varphi}\left(\theta\right)$ mit $F_{x}\left(\mathbf{Q}\right) = \int \rho\left(\mathbf{r}\right)e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}}d^{3}\mathbf{R}$ und $C_{\varphi}\left(\theta\right) = \left[\mathbf{E}_{0} - \left(\mathbf{E}_{0}\cdot\mathbf{r}\right)\mathbf{r}\right]$ $\rho(\mathbf{R}.)$ die Elektronendichte

Elektronen-Beugung

• Für Elektronen besitzt ein Atom ein Potential u(**R**). Für große Abstände sei $u(R \rightarrow \infty) = 0$, In diesem Potential hat die einfallende Elektronenwelle eine veränderte Wellenlänge.

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m_e \left[E - u\left(\mathbf{R}\right)\right]}}$$

 Das Potential u(R) setzt sich zum einen aus dem positiven Coulomb-Anteil des Kerns zusammen. Zum anderen enthält es die Coulomb-Abstoßung der übrigen Elektronen sowie die Austauschwechselwirkung mit diesen.

$$f(\Omega) = \frac{m_e e^2}{2\pi\hbar^2} \frac{1}{Q^2} (Z - F_x) = \frac{1}{2\pi a_H Q^2} (Z - F_x)$$

 Verhältnis der Streuamplituden von Elektronen zu Röntgenstreuung den Faktor 10³ - 10⁴

Neutronenstreuung - Kernstreuung

Bei der Streuung niederenergetischer Neutronen am Kern findet man experimentell eine räumliche isotrope Streuung $f(\Omega)$ = const. Eine solche reine s-Streuung wird durch ein δ -förmiges Potential geliefert.

 $u(\mathbf{R}) = V_0 \overline{u} \delta(\mathbf{r})$ Fermi-Pseudopotential

In naiver Bornscher Näherung erhält man für das Matrix-Element der Streuung von k nach k

$$u_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} = \frac{1}{V} \int V_0 \overline{u} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}} \delta(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} = \frac{V_0}{V} \overline{u}$$

$$\frac{1}{r}f(\Omega)e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \frac{1}{r}\frac{m_n}{2\pi\hbar^2}V_0\overline{u}e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \frac{a}{r}e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$

Die Streuung ist isotrop (s-Streuung). Die Konstante a Die Konstante nennt man Streulänge

$$a = \frac{m}{2\pi\hbar^2} V_0 \overline{u}$$

$$f(\Omega) = a$$



Neutronenstreuung - Kernstreuung

In der Praxis bestimmt man die Streulänge experimentell.



Neutronenstreuung - Magnetische Streuung

- Da das Neutron ein magnetisches Dipolmoment hat, besitzt es eine Wechselwirkung mit inneren Magnetfeldern eines Atoms, die durch die Hüllelektronen hervorgerufen werden. Solche Felder tauchen z.B. auf, wenn das Atom ein magnetisches Moment, also ungepaarte Elektronen, besitzt.
- Das Magnetfeld der Elektronen setzt sich aus einem Spinanteil und einem Bahnanteil zusammen
 $u_{mag} = -\mu_n B_e$

$$f(\mathbf{\Omega}) = p(\mathbf{Q})\sigma = g_n r_e \mathbf{S}_e^{\perp} F_{mag}(\mathbf{Q})\vec{\sigma}$$

 S_e^{\perp} die Komponente des Gesamtelektronenspins senkrecht auf die Richtung des Impulsübertrages $\hbar Q$ bedeuten

Trennung von nuklearen und magnetischen Streubeiträgen I

- die magnetische Streuung total unterdrückt werden kann, wenn der Elektonenspin in Richtung des Streuvektors Q orientiert wird (Parallelstellung von Magnetisierung der Probe und Streuvektor).
- Maximale Streuwirkung ergibt sich dagegen, wenn der Elektronenspin senkrecht zu Q ausgerichtet ist. Dies bedeutet, dass man aus zwei aufeinander folgenden Messungen mit verschiedener relativer Orientierung von S_e und Q



Trennung von nuklearen und magnetischen Streubeiträgen II

• Verwendet man polarisierte Neutronen $\langle \langle \vec{\sigma} \rangle | = 1 \rangle$, so lässt sich die Trennung von nuklearen und magnetischen Intensitätsanteilen aufgrund des Vorzeichenwechsels der magnetischen Streuamplitude aus zwei aufeinander folgenden Messungen mit entgegen gesetzter Polarisation durchführen. Die Separation erfolgt dabei generell genauer als im Fall unpolarisierter Neutronen

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \left(a + p(\mathbf{Q}) \left\langle \vec{\sigma} \right\rangle\right)^2 = a^2 + p^2(\mathbf{Q}) \qquad \text{unpolarisiert}$$
$$= a^2 + p^2(\mathbf{Q}) \pm 2ap(\mathbf{Q}) \qquad \text{polarisiert}$$

Materialwissenschaften / fidler

WS07

Vergleich der Streulängen

<u>Röntgenstrahlen</u>

Ein charakteristisches Maß für die Stärke der Streuung ist Z $x r_{el} = Z x 2,8 \ 10^{-13} \text{ cm} \approx 10^{-11} \text{ cm}.$

<u>Elektronenbeugung</u>

Ein charakteristisches Maß für die Stärke der Streuung ist $Z/(2\pi a_H G^2)$, wobei G ein reziproker Gittervektor ist. Die Streuamplitude ist um den Faktor 10^3 - 10^4 größer als bei x-Strahlen und etwa 10^{-8} - 10^{-7} cm. Da gilt Q² = $4k^2$ sin²9/2, ist der totale Streuquerschnitt umgekehrt proportional zur kinetischen Energie der Elektronen. Aus diesem Grunde benutzt man im allgemeinen Elektronstrahlen 5 von 10 eV und mehr zur Strukturuntersuchung, um tief genug in die Materie einzudringen. Dann liegen allerdings die interessanten Reflexe unter kleinen Winkeln. Niedrige Elektronenenergien eignen sich vor allem, um Oberflächen zu untersuchen.

Neutronenstreuung

Für die meisten Elemente liegt die Streulänge bei der Kernstreuung in der Größenordnung ± 5 10⁻¹³ cm. Bei reiner Spin-Streuung im Falle der magnetische Streuung liegt die charakteristische Länge bei 5 10⁻¹³ cm, wenn $\mathbf{Q} \perp \mathbf{s}$ ist, . Sie ist also mit der Kernstreuung vergleichbar.

Beispiel: Röntgenbeugungs- und Neutronenbeugungsaufnahmen von Magnetit



1.000

Materialwissenschaften / fidler

WS07

2.3 Beugung an periodischen Strukturen - (Elastische Streuung an vielen Atomen)

 Wir betrachten eine einlaufende Welle e^{ikr}. Die Dämpfung dieser Welle in der Atomanordnung möge so gering sein, dass jedes Atom die einlaufende Welle mit der Amplitude 1 spürt. Jedes Atom streut nun mit seiner Amplitude f(Ω). Die Streuwelle möge so klein in der Amplitude sein, dass eine weitere Streuung der gestreuten Welle verschwindenden Beitrag liefert.

Das heißt, Mehrfachstreuung wird vernachlässigt.

 Wir können nun die Amplitude der gestreuten Welle berechnen, indem wir die Streuamplituden der einzelnen Atome (1/r)f(Ω)e^{ikr} mit den entsprechenden Phasendifferenzen überlagern oder indem wir das Matrix-Element bezüglich des Gesamtpotentials aller Atome bilden.

WS07

Matrixelement f
ür den
Übergang von k nach k':

$$U_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} = \frac{1}{V} \int \sum_{i} u \left(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i} \right) e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}}$$

WS07

 Verglichen mit der Streuamplitude des einzelnen Atoms bei der Streuung von k nach k´ ist die Streuamplitude des Atomkomplexes lediglich mit dem Phasenfaktor verglichen Mit des Atomkomplexes lediglich mit dem

Die gesamte Information über die Anordnung der Atome liegt in diesem Phasenfaktor (Strukturfaktor für den periodischen Kristall):

$$F(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N} \left| \sum_{i} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{i}} \right|^{2} = \frac{1}{N} \sum_{i,j} e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{j})\mathbf{r}_{i}} = N \sum_{\mathbf{G}_{n}} \delta_{\mathbf{Q},\mathbf{G}_{n}}$$

- Bei der Analyse müssen wir nun versuchen, aus F(Q) wieder rückwärts die Anordnung der Atome zu entschlüsseln.
- Diese Beziehung enthält die bekannte Bragg-Bedingung. Wenn d_{hkl} der Netzebenenabstand ist und θ der Winkel zwischen k und k´ dann ist die Phasendifferenz zwischen den an zwei benachbarten Netzebenen gestreuten Wellen ein Vielfaches von 2π, wenn

$$2d_{hkl}\sin\frac{\vartheta}{2} = n\cdot\lambda$$
 oder **k-k'=G**

Beugung an periodischen Strukturen -Röntgenstrahlen

 Für die Streuung von Röntgenstrahlen sind die Elektronen in einem Festkörper, deren Dichte durch eine Funktion ρ(r) beschrieben werden, verantwortlich. Man findet die Amplitude der Streuwelle in Bornscher Näherung, indem man die Streuwellen, die von den einzelnen Punkten des Streukörpers ausgehen, unter Berücksichtigung ihrer Phasenunterschiede aufsummiert.

$$F(\mathbf{Q}) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k})\mathbf{r}} dV = \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} dV$$

 Die gestreute Intensität ist gleich dem Betragsquadrat der Fouriertransformierten der Dichtefunktion

 $I \sim \left| F\left(\mathbf{Q} \right) \right|^2$

2.4 Grundlagen der Strukturanalyse

- Es ist nicht möglich, aus dem Beugungsbild eines Kristalls ohne zusätzliches Wissen die Kristallstruktur zu berechnen. Es fehlen die Phasenbeziehungen zwischen den verschiedenen abgebeugten Strahlen (Phasenproblem der Strukturbestimmung).
- Trotzdem ist es möglich, aus Beugungsuntersuchungen eindeutig die Kristallstruktur zu bestimmen. In manchen Fällen ist so etwas wie eine experimentelle Phasenbestimmung möglich, indem man weitere Atome in den Kristall einlagert und die Veränderung der Beugungs-Intensitäten beobachtet.
- In vielen Fällen reicht die Information, die im Beugungsbild steckt, zusammen mit der Kenntnis der Zahl und Art der Atome, die den Kristall aufbauen, für eine Strukturbestimmung aus. Aus den Beugungswinkeln lassen sich die Abmessungen der Elementarzelle entnehmen, die Lage der Atome in der Zelle, die die Elektronendichte bestimmt, äußert sich nur in der Intensität der verschiedenen Bragg-Reflexe. Dies zeigt, dass man bei einer Strukturbestimmung in 2 Schritten vorzugehen hat:

1) Bestimmung der Gitterkonstanten

Die Bestimmung der Gitterkonstanten beruht stets auf Winkelmessungen. Bei monochromatischer Strahlung (λ = konstant) erfolgt aus der Bragg-Gleichung die Bestimmung der Gitterperiode d_{hkl}. Mögliche Reflexe liegen auf Kegeln um die Kristallachse. Aus den Abständen der Beugungsreflexe lässt sich die Gitterkonstante berechnen.

2) Bestimmung der Atomlagen

Im Fall der Erfüllung der Bragg Bedingung ($\mathbf{Q} = \mathbf{G}_n$) ist die Elektronendichte in einem Kristall gegeben durch $\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{G}} F(\mathbf{G}_n) e^{-2\pi i \mathbf{G}_n \mathbf{r}}$

Für die Intensität eines bestimmten Bragg- Reflexes

Nimmt man punktförmige Atome an

$$I_{\mathbf{G}} \sim \left| \sum_{i(Atome/EZ)} f_i \cdot e^{2\pi i \mathbf{Gr}} \right|^2 = \left| F_{\mathbf{G}} \right|^2$$

Die f_i sind die Atomstreufaktoren der verschiedenen Atome, die r_i ihre Lagevektoren innerhalb der Elementarzelle. Zu summieren ist nur über die Atome einer Elementarzelle, denn die Streuwellen der Atome verschiedener Zellen sind in Phase wenn die Bragg-Gleichung erfüllt ist und liefern alle den gleichen Beitrag zur Streuamplitude. F(G) ist der Strukturfaktor.

 $I_{\rm G} \sim \left| \int \rho(r) e^{2\pi i {\rm Gr}} dV \right|$

Strukturfaktor

- Kubisch raumzentriertes Gitter (bcc) 2 Atome gleicher Art (0,0,0) und (1/2,1/2,1/2) $F_G = 0$ für h+k+l=2n+1 $F_G = 2 f_A$ für h+k+l=2n
- Kubisch flächenzentriertes Gitter (fcc) 4 Atome gleicher Art (0,0,0), (1/2,01/2), (0,1/2,1/2) und (1/2,1/2,0) $F_G = 0$ für h,k,l gemischt, d.h. gerade und ungerade Zahlen $F_G = 4 f_A$ für h,k,l ungemischt, d.h. entweder gerade oder ungerade
- Hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp) 2 Atome gleicher Art (0,0,0) und (1/3,2/3,1/2) $F_G = 0$ für I ungerade und h+2k=3n $F_G = f_A \sqrt{3}$ für I ungerade und h+2k=3n+1 $F_G = 2 f_A$ für I gerade und h+2k=3n $F_G = f_A$ für I gerade und h+2k=3n+1



2.5 Experimentelle Grundbegriffe

 Die wesentlichen Elemente eines Streuexperiments sind Quelle, Probe und ein Nachweissystem f
ür die Streustrahlung



Materialwissenschaften / fidler

WS07

- Im Streuexperiment kann der Streuwirkungsquerschnitt gemessen werden, d. h. die Wahrscheinlichkeit, mit der beispielsweise Röntgenstrahlen, Neutronen oder Elektronen einer bestimmten Wellenlänge λ unter einem Streuwinke 9 gestreut werden; gegebenenfalls mit geänderten Wellenlängen λ bei inelastischer Streuung.
- Röntgen- und Neutronenquellen emittieren ein ganzes Wellenlängenspektrum. Normalerweise wird daher ein zwischen Quelle und Probe angeordneter Monochromator verwendet, mit dessen Hilfe eine bestimmte Wellenlänge aussortiert werden kann.
- Im allgemeinen unterscheidet man zwei Fragenstellungen:

1) Die Statik des Festkörpers, d. h. seine atomare Struktur (amorph, gestörter oder perfekter Gitteraufbau). Diese Information erhalten wir aus der elastischen Streuung.

2) Die Dynamik des Festkörpers, d. h. Energien und gegebenenfalls Dispersionsrelationen möglicher atomarer Bewegungszustände (lokalisierte Schwingungen einzelner Atome oder Atomgruppen, kollektive Schwingungen der Gitteratome). Diese Information erhalten wir aus der inelastischen Streuung.

Statik

 Die an den als unbeweglich vorausgesetzten Atomen des Festkörpers elastisch gestreuten Wellen überlagern sich zu strukturspezifischen Interferenzmustern. Die Amplitude F(Q) der von einem Atom-Ensemble mit N Atomen gestreuten Welle erhält man durch phasenrichtige Aufsummation aller Einzelamplituden f_n(Q) der von den Atomen am Ort r_n elastisch gestreuten Wellen.

$$I(\mathbf{Q}) \sim \left| F(\mathbf{Q}) \right|^2 = \left| \sum_{n=1}^{N} f_n(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_n} \right|^2 \qquad \mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}' = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{9}{2} \qquad \frac{\mathbf{k}'}{\mathbf{k}} = \frac{1}{\lambda} \sum_{n=1}^{N} \frac{1}{\lambda}$$

 Durch Wahl von Wellenlänge λ, d. h. Monochromatoreinstellung und Streuwinkel θ, d. h. Detektorstellung können mit allen drei "Sonden" die interessierenden Q-Vektoren eingestellt und die Streuintensität für diese Vektoren gemessen werden.

Beispiel: Röntgenstrahlen

- Mit Röntgenstrahlen kann der (111)-Reflex von KCI wegen f_K ≈ f_{CI} nicht gemessen werden
- Der 111)-Reflex kann im Spektrum f
 ür KBr (gleicher Gitteraufbau) wegen f_K ≈ 0,5 f_{CI} gut aufgelöst werden konnte.
- Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die Neutronen - Streulängen auch von K und CI stark (um einen Faktor 5), so dass mit der "Neutronensonde" auch der mit Röntgenstreuung schlecht messbare KCI (111) - Reflex gut detektierbar ist.



Materialwissenschaften / fidler

Dynamik

- Bei der inelastischen Streuung tauschen die gestreuten Röntgenstrahlen, Neutronen oder Elektronen Impuls und Energie mit möglichen Bewegungszuständen des Festkörpers aus (Energiegewinn- oder Energieverluststreuung!). Bei einem durch die Detektorstellung festgelegten Streuwinkel können nur solche Bewegungszustände angeregt oder "vernichtet" werden, für die sowohl Energie - als auch Impulserhaltungssatz erfüllt ist.
- Impulsübertrag. $\hbar \mathbf{\Omega} - \hbar \mathbf{k} - \hbar \mathbf{k'}$

Energieübertrag:

$$|\mathbf{k}| = k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c}$$
 elektromagnetische Welle

$$|\mathbf{k}| = k = \frac{mv}{\hbar} = \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}}$$
 Teilchen

$$\hbar\omega = E - E' = \hbar c (\mathbf{k} - \mathbf{k}')$$
 el.m. Welle

$$= \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k}^2 - \mathbf{k}'^2)$$
 Teilchen

$$\frac{h\omega}{h} = \frac{h^2}{2m} (\mathbf{k}^2 - \mathbf{k}'^2)$$
 Teilchen

$$\frac{h\omega}{h} = \frac{h^2}{2m} (\mathbf{k}^2 - \mathbf{k}'^2)$$
 Teilchen

Wellenlängen und Energien für Röntgenstrahlen, Elektronen und Neutronen

- Energieüberträge sind gut messbar für Neutronen (großes ∆E/E !!).
- Hoffnungslos ist die Situation bei Röntgenstrahlen, wo für meV-Auflösung ein ∆E/E = 10⁻⁷ gemessen werden müsste, was jedenfalls zur Zeit noch nicht möglich ist (Auflösung derzeit ∆E/E = 10⁻⁴-10⁻⁵).
- Die Untersuchung von dynamischen Festkörperphänomenen ist eine Domäne der Neutronenstreuung!



WS07

Röntgenbeugung / Röntgenstrahlquellen

 Energieverlust der beschleunigten Elektronen (typische Spannungen bei einigen 10 kV) im Anodenmaterial führt u.a. zu:
 (a) Bremsstrahlung (kontinuierliches Spektrum)
 (b) charakteristischer Strahlung (Linienspektrum)







 Eine zweite Art der Erzeugung von Röntgenstrahlung erfolgt durch Synchrotronstrahlung. Dies ist eine "magnetische" Bremsstrahlung, die Beschleunigung der Elektronen erfolgt hier durch das Magnetfeld, das sie auf eine Kursbahn zwingt und nicht, wie bei der Röntgenröhre, durch Streuung an Atomen, weil v_{elektronen} ≈ c Abstrahlung praktisch tangential zur Kreisbahn (typischer Radius R einige 10 m, Elektronenenergien E im GeV Bereich).



Röntgenbeugung / Streuapparaturen k-k'= G_{hkl} wobei $|\mathbf{k}|$ =

- Um die Beugungsbedingung zu erfüllen, ist es bei Experimenten erforderlich, eine der drei Größen Θ, λ oder G kontinuierlich verändern zu können.
- Daraus ergeben sich die drei Hauptmethoden:

Diffraktometeranordnung (Bragg): Änderung von Θ bei festem λ und **G**

Laue Methode:

durch Verwendung "weißer" Röntgenstrahlung wird dem Kristall ein ganzer Wellenlängenbereich angeboten

Pulvermethode (Debye-Scherrer):

der monochromatische Röntgenstrahl trifft auf eine große Zahl kleiner Kristallite, von denen einige so orientiert sein werden, dass sie die Beugungsbedingung erfüllen.



und $|\mathbf{G}_{hkl}|$

Röntgendiffraktometer (Bragg 1913)



Der "O-2O scan" stellt dabei sicher,

Abb. 11.24. An einem CaF₂-Kristall reflektierte Intensität von Neutronen der Wellenlänge $\lambda = 1, 16$ Å als Funktion des Winkels ϑ gegen die angegebenen Netzebenen

dass der Detektor immer im gleichen Winkel zur Probe steht wie der einfallende Strahl

Laue Methode

R

 Polychromatisch Einkristall

Incident beam

(white radiation)

Collimator



Pulvermethode (Debye-Scherrer 1916)

 Monochromatisch Polykristall

> Die Wellenlängen wird so gewählt, dass möglichst viele Reflexe auf dem Filmstreifen verteilt sind (wenn λ zu klein: alle Reflexe bei Θ =0, wenn λ zu groß: nur sehr wenige Reflexe)



Präzisionsgitterparametermessungen wird man immer bei großen Θ (nahe $\pi/2$) vornehmen, da dort der Fehler in d bei vorgegebener Unsicherheit $\Delta\Theta$ in der Winkelauflösung sehr klein wird. $\Delta d/d = 10-4$ leicht erreichbar, mit einigem Aufwand 10⁻⁵, mit sehr großem Aufwand bis 10⁻⁶.

Transmissionselektronenmikroskop



WS07



200 m

Elektronenbeugung, EDX- and EELS-Spektren



Materialwissenschaften / fidler

WS07

Elektronenbeugung



- Die extrem kleinen Wellenlängen λ = 0,0037 nm (100 keV) der Elektronenstrahlen führen zu kleinen Braggwinkel von Θ ≈ 0,5 bis 1° bei Netzebenenabständen von 0,1 nm. Die Streuung erfolgt am Atomkern. Die Intensität der Beugungsreflexe ist ca. 10⁶ -mal stärker als im Fall von Röntgenstrahlen. Die Eindringtiefe von 100 keV Elektronen ist < 1 µm. Das erfasste Proben-Volumen ist in der Größenordnung von 10⁻⁹ mm³ (ca. 1 mm³ bei Röntgen und einige cm³ bei Neutronenstreuung).
- Im Falle kleiner Beugungswinkel gilt:

 $\lambda \cdot L = R_H \cdot d_H$

L ist die Kameralänge des Mikroskops. λ .L wird als Beugungslänge bezeichnet



Ewald Im wesentlichen gibt es sphere 2 Typen von Beugungsdiagrammen : Einkristall-Diagramme 20 Ko **2**0 Polykristall-Diagramme Single 2h, , 2k, , 21, crystal $R_3 = R_1 + R_2$ h, k, 224 343 462 2θ 000 $K_0 \uparrow 20$ 112 231 350 R₂ . h₂ k₂ l₂ ħ,k,ī, Textured 000 121 242 grains Random orientation

Neutronenbeugung

- Die Durchführung der Experimente ist jedoch aufwendig und deshalb auf Fragen begrenzt, die mit Röntgenstrahlung nicht zu beantworten sind.
- Thermische Neutronen haben gleichzeitig Wellenlängen und Energien, die vergleichbar sind zu den interatomaren Abständen und zu den kollektiven Anregungen.
- Somit können Neutronen direkte Informationen über die Streufunktion S(Q,w) einer Probe liefern.



Neutronen-Zweiachsenspektrometer



Neutronen- Dreiachsenspektrometer

- Bei Messproblemen, die sich nicht auf die punktförmige Streufunktion der elastischen, kohärenten Streuung beziehen, muss man auf der Kurve ω(Q,k_i,Θ_s) ein bestimmtes Gebiet auswählen, indem man die gestreuten Neutronen noch nach |k´| analysiert
- Es gibt eine unendliche Vielfalt von k, k'-Paaren, um einen Punkt im Q,ω-Raum festzulegen. Deshalb wird den vier Freiheitsgraden Θ_M, Θ_A, Θ_s, ψ. eine Nebenbedingung auferlegt (Θ_M= konstant oder Θ_A= konstant).
- Ein Dreiachsenspektrometer kann im Prinzip jeden "scan" fahren. Häufige "scans" sind der "constant-Q-scan" (parallel zur ω-Achse) und der "const-Escan" (i.a. parallel zu einem G_{hkl})



Die Probenorientierung relativ zum Vektor k wird durch den Winkel ψ festgelegt

Neutronen-Flugzeitspektrometer

- Während das Dreiachsenspektrometer k´über einen Analysatorkristall bestimmt, geschieht dies beim Flugzeitspektrometer über die Messung der Flugzeit des Neutrons. Um die Flugzeit bestimmen zu können, muss ein "Startschuss" gegeben werden; d.h. der Neutronenstrahl muss unterbrochen werden. Dies geschieht mittels eines "choppers"
- Neben den genannten Neutronenspektrometern gibt es auch noch Spektrometer mit hoher Energieauflösung, wie das Rückstreuspektrometer und das Spin-Echo Spektrometer.

