



Physik der Kondensierten Materie 1

**Rudolf Gross
WS 2020/2021
Teil 5**

Vorlesungsstunde: 17.11.2020

• reziprokes Gitter:

- Raumgitter: $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$
- reziprokes Gitter (RG): $\mathbf{G} = h \mathbf{b}_1 + k \mathbf{b}_2 + \ell \mathbf{b}_3$
 $h, k, \ell = \text{ganzzahlig}$



$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi n$$

$$e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} = 1$$

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{V_c} \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$$

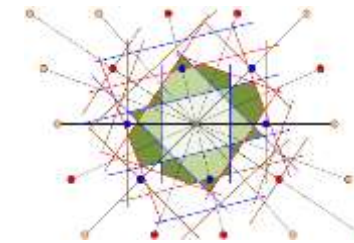
$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{V_c} \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{V_c} \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2$$

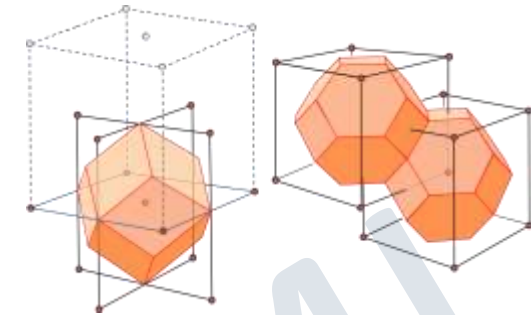
- $|\mathbf{G}_{\min}| = 2\pi/d$ $d = \text{Netzebenenabstand}$
- fcc-Raumgitter: RG = bcc-Gitter, bcc-Raumgitter: RG = fcc-Gitter

• 1. Brillouin-Zone:

- die Wigner-Seitz-Zelle (WSZ) des reziproken Gitter heißt **1. Brillouin-Zone (1.BZ)**
- Brillouin-Zonen höherer Ordnung



- fcc-Raumgitter: RG = bcc-Gitter → 1. BZ = WSZ von bcc-Gitter
- bcc-Raumgitter: RG = fcc-Gitter → 1. BZ = WSZ von fcc-Gitter



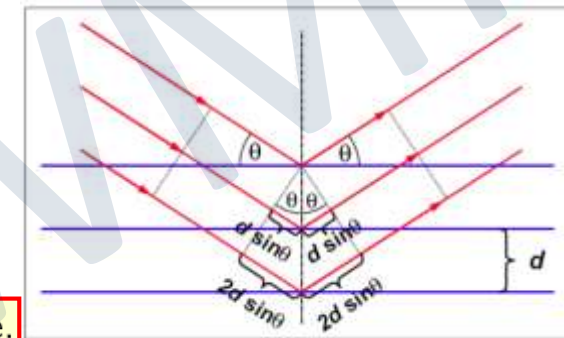
• Beugung von Wellen an periodischen Strukturen:

- Bragg-Bedingung: $2d \sin \theta = n \lambda$ $n = 1, 2, 3, \dots$

- von Laue-Bedingung: $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}$, $\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{G}} = G/2$

↑ Streuvektor $\Delta \mathbf{k}$

Der Satz \mathbf{G} der reziproken Gittervektoren bestimmt die möglichen Beugungsreflexe.



- Bragg-Bedingung kann aus von Laue-Bedingung abgeleitet werden

2.2.4 Allgemeine Beugungstheorie

- Allgemeine Diskussion der Beugung von elektromagnetischen und Materiewellen an einer Kristallstruktur

- Amplitude der einlaufenden Welle am Ort P

$$\Psi_P(\mathbf{r}, t) = \Psi_0 e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{L} + \mathbf{r}) - i\omega_0 t}$$

↘ positionsabhängiger Phasenfaktor bestimmt Phasenlage bei P

- erzwungene Schwingung → Emission von Kugelwelle von P
- beim Beobachter B ankommende Welle

$$\Psi_B(\mathbf{r}, t) = \Psi_P(\mathbf{r}, t) \underbrace{\rho(\mathbf{r}) \frac{e^{i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{L}' - \mathbf{r})}}{|\mathbf{L}' - \mathbf{r}|}}_{\approx L' \text{ für große Abstände von } B}$$

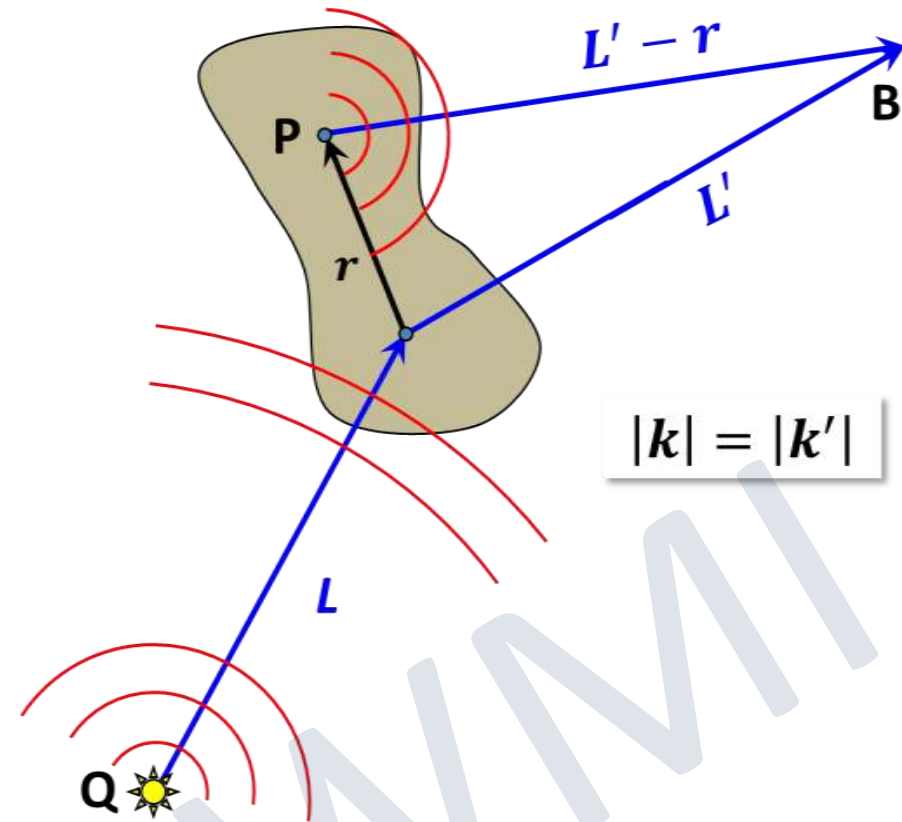
Streudichte ↗

- Einsetzen von $\Psi_P(\mathbf{r}, t)$

$$\Psi_B(\mathbf{r}, t) = \frac{\Psi_0}{L'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{L}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{L}'} e^{-i\omega_0 t} \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}}$$

- für große Abstände von Q und B sind alle \mathbf{k} und alle \mathbf{k}' etwa gleich sind und $\mathbf{k} \parallel \mathbf{L}$ sowie $\mathbf{k}' \parallel \mathbf{L}'$

$$\Psi_B(\mathbf{r}, t) = \frac{\Psi_0}{L'} e^{i(kL + k'L')} e^{-i\omega_0 t} \rho(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}}$$



$$|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$$

2.2.4 Allgemeine Beugungstheorie

- gesamte Streuamplitude ergibt sich durch Aufintegrieren über Probenvolumen

$$\Psi_B(t) \propto e^{-i\omega_0 t} \int_{\text{Probe}} \rho(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} d^3r$$

↑
 nur $\omega_0 \rightarrow$ **elastische Streuung**

- Streuintensität

$$I(\Delta\mathbf{k}) \propto |\Psi_B|^2 \propto \left| \int_{\text{Probe}} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d^3r \right|^2$$

die Streuintensität $I(\Delta\mathbf{k})$ ist proportional zum Absolutquadrat der Fourier-Transformierten der Streudichte $\rho(\mathbf{r})$

Streuvektor $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$

Problem:

- da **Intensität $I(\Delta\mathbf{k})$** gemessen wird, geht **Phaseninformation verloren**
 → keine Rücktransformation von $I(\Delta\mathbf{k})$, um $\rho(\mathbf{r})$ zu erhalten
- **Vorgehensweise:**
 - Wahl von Modellstreuamplitude $\rho(\mathbf{r})$
 - Berechnung von $I(\Delta\mathbf{k})$
 - Vergleich mit Messung
 - Variation von $\rho(\mathbf{r})$ bis Abweichungen minimal

2.2.4 Allgemeine Beugungstheorie

- Ausnutzen einiger Eigenschaften der Fourier-Transformation:

- (i) für reelle Funktion gilt: **Betragsquadrat der FT = FT der Autokorrelationsfunktion (AC)**

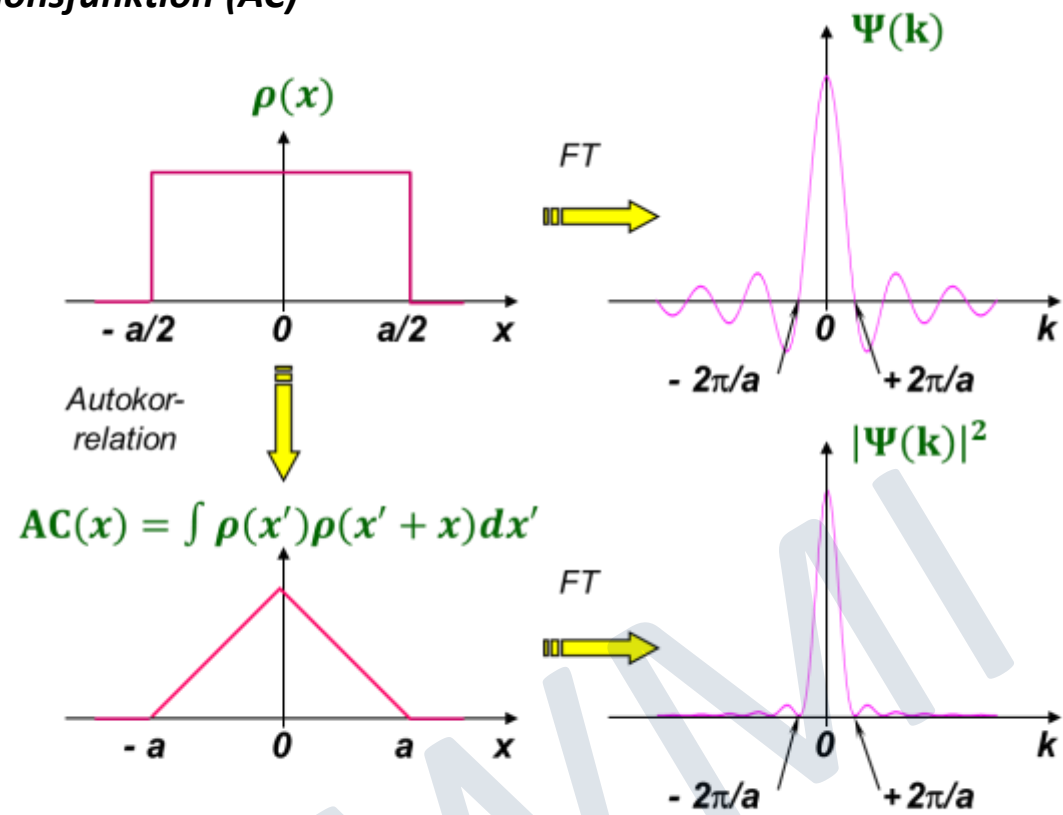
$$I(\Delta\mathbf{k}) \propto \left| \int_{\text{Probe}} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3r \right|^2 = \int \text{AC}(\mathbf{r}) e^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3r$$

- (ii) Autokorrelationsfunktion

$$\text{AC}(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) d^3r'$$

- (iii) Faltungssatz: **FT von Faltung zweier Funktionen = Produkt der FT**

$$h(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}) \otimes g(\mathbf{r}) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{r}') g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d^3r'$$



2.2.4 Allgemeine Beugungstheorie

- Streuamplitude ist proportional zu FT der gesamten Streudichte $\rho(\mathbf{r})$
 - $\rho(\mathbf{r})$ kann als **Faltung** von Gitterfunktion $g(\mathbf{r})$, Basisfunktion $b(\mathbf{r})$ und atomare Streudichte $\rho_A(\mathbf{r})$ dargestellt werden kann

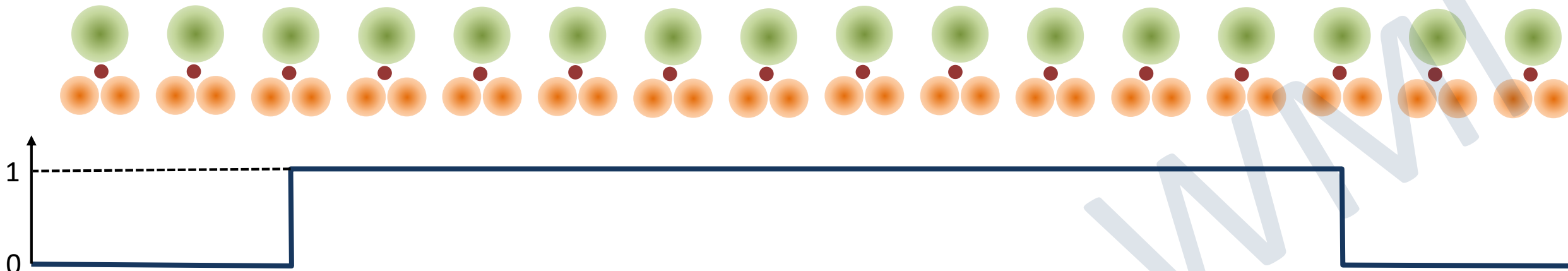
$$\Psi_B \propto \text{FT} [\rho(\mathbf{r})] = \text{FT} [g(\mathbf{r}) \otimes b(\mathbf{r}) \otimes \rho_A(\mathbf{r})] = \text{FT}[g(\mathbf{r})] \cdot \text{FT}[b(\mathbf{r})] \cdot \text{FT}[\rho_A(\mathbf{r})]$$

Gitter

Basis

Streudichte von Atomen in Basis

Beispiel: eindimensionales Gitter



endliche Größe der Probe kann durch Faltung mit Spaltfunktion berücksichtigt werden

2.2.4 Allgemeine Beugungstheorie

- FT von Gitterfunktion $g(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ (Interferenzfunktion):

$$\text{FT } [g(\mathbf{r})] = \int \sum_{\mathbf{R}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}) e^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3r = \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = \begin{cases} N & \text{für } \Delta\mathbf{k} = \mathbf{G} \\ 0 & \text{für } \Delta\mathbf{k} \neq \mathbf{G} \end{cases}$$

Phasenfaktoren alle = 1

Phasenfaktoren mitteln sich weg

→ konstruktive Interferenz nur für $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}$ → *von Laue Bedingung*

→ *Gitter bestimmt die möglichen Streuvektoren (Richtungen, in die konstruktive Interferenz stattfindet) !!*

WMI

2.2.4 Allgemeine Beugungstheorie

- FT von Basisfunktion $b(\mathbf{r}) = \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ ($\mathbf{r}_j =$ Position der Basisatome in Zelle):

$$\text{FT}[b(\mathbf{r})] = \int_{\text{Zelle}} \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} d^3r = \sum_j e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j}$$

- FT von atomarer Streudichte $\rho_A(\tilde{\mathbf{r}}) =$ **Atomformfaktor** ($\tilde{\mathbf{r}} =$ Koordinate der atomaren Elektronenwellenfunktionen)

$$\text{FT}[\rho_A^j(\tilde{\mathbf{r}})] = f_j = \int_{\text{Atom}} \rho_A^j(\tilde{\mathbf{r}}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \tilde{\mathbf{r}}} d^3\tilde{r}$$

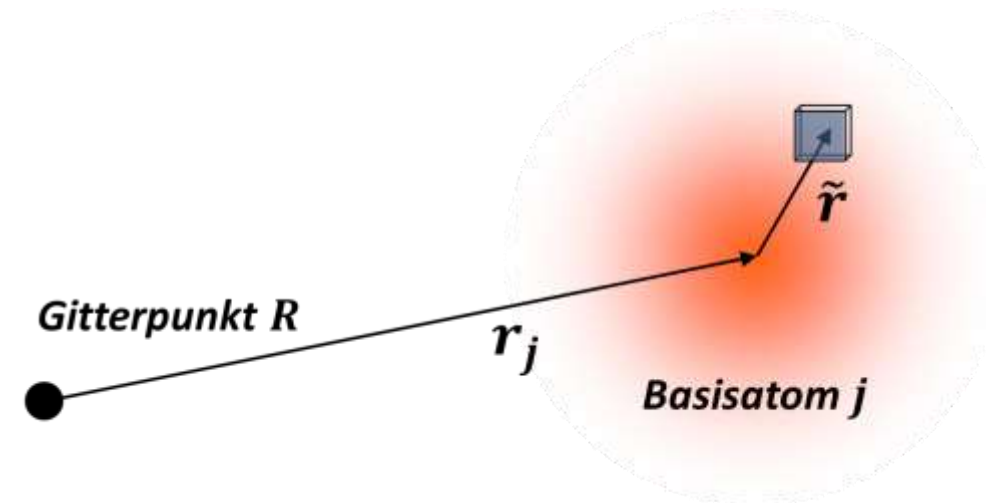
$$\rho_A^j(\tilde{\mathbf{r}}) \approx Ze \delta(\tilde{r}_j) \rightarrow \text{Streuintensität} \propto Z^2$$

- Zusammenfassung von Basisfunktion und atomarer Streudichte \rightarrow Streudichte von Basis: $\rho_B(\mathbf{r}) = \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \otimes \rho_A^j(\mathbf{r})$

$$\text{FT}[\rho_B(\mathbf{r})] = S_{\mathbf{G}} = \text{FT}[b(\mathbf{r})] \cdot \text{FT}[\rho_A^j(\tilde{\mathbf{r}})] = \sum_j e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j} \int_{\text{Atom}} \rho_A^j(\tilde{\mathbf{r}}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \tilde{\mathbf{r}}} d^3\tilde{r} \quad \text{Strukturfaktor}$$

statt Index \mathbf{G} werden oft die Millerschen Indizes hkl verwendet, da $\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + \ell\mathbf{b}_3$

\rightarrow **Strukturfaktor bestimmt Intensität des Beugungspeaks mit Streuvektor $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}$**



2.2.4 Allgemeine Beugungstheorie: Zusammenfassung

$$\text{Streuamplitude } \Psi_B = \text{FT} [\mathbf{g} \otimes \mathbf{b} \otimes \rho_A] = \text{FT}(\mathbf{g}) \cdot \text{FT}(\mathbf{b}) \cdot \text{FT}(\rho_A)$$

Gitter: $g(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R})$

↓ FT

$$\text{FT}[g(\mathbf{r})] = \int \sum_{\mathbf{R}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}) e^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3r$$

$$= \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = \begin{cases} N & \text{für } \Delta\mathbf{k} = \mathbf{G} \\ 0 & \text{für } \Delta\mathbf{k} \neq \mathbf{G} \end{cases}$$

Interferenzfunktion des Gitters

Basis: $b(\mathbf{r}) = \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$

↓ FT

$$\text{FT}[b(\mathbf{r})] = \int \sum_{\text{Zelle } j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} d^3r$$

$$= \sum_j e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_j}$$

Interferenzfunktion der Basis

Streudichte von Atomen in Basis: $\rho_A^j(\tilde{\mathbf{r}})$

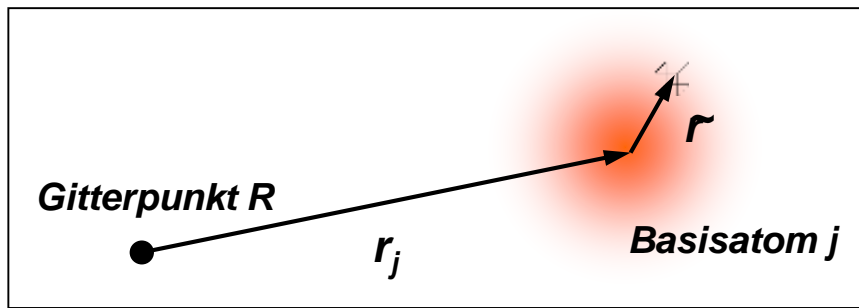
↓ FT

$$\text{FT}[\rho_A^j(\tilde{\mathbf{r}})] =$$

$$f_j = \int_{\text{Atom}} \rho_A^j(\tilde{\mathbf{r}}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\tilde{\mathbf{r}}} d^3\tilde{\mathbf{r}}$$

Atomformfaktor

Gitter wählt mögliche Streuvektoren $\Delta\mathbf{k}$ aus: von Laue Bedingung
 → Peakposition liefert Information über Gitter



$$S_G = \sum_j e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_j} \int_{\text{Atom}} \rho_A^j(\tilde{\mathbf{r}}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\tilde{\mathbf{r}}} d^3\tilde{\mathbf{r}} = \sum_j f_j e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_j}$$

Strukturfaktor

Strukturfaktor bestimmt Intensität der Streupeaks
 → Peakintensität liefert Information über Basis

2.2.5 Beispiele für Strukturfaktoren

- Atompositionen r_j werden in Einheiten der primitiven Gittervektoren angegeben

$$\mathbf{r}_j = u_j \mathbf{a}_1 + v_j \mathbf{a}_2 + w_j \mathbf{a}_3 \quad \text{mit} \quad u_j, v_j, w_j \leq 1 \quad \text{da Atom innerhalb der Gitterzelle liegen muss}$$

- es gilt:

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j = (h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + \ell\mathbf{b}_3) \cdot (u_j \mathbf{a}_1 + v_j \mathbf{a}_2 + w_j \mathbf{a}_3) = 2\pi(hu_j + kv_j + \ell w_j) \quad \text{da} \quad \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

- wir erhalten damit den Strukturfaktor

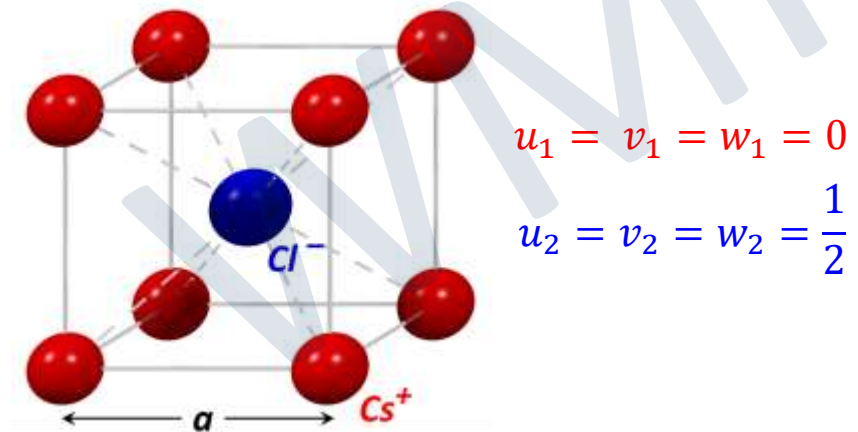
$$S_{\mathbf{G}} = S_{hkl} = \sum_j f_j e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j} = \sum_j f_j e^{-i2\pi(hu_j + kv_j + \ell w_j)}$$

- kubisch primitives Gitter (Beispiel CsCl)

- Atompositionen (000) und $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$:

- Strukturfaktor:

$$S_{hkl} = f_1 + f_2 e^{-i\pi(h+k+\ell)} = \begin{cases} f_1 + f_2 & \text{für } h + k + \ell = \text{gerade} \\ f_1 - f_2 & \text{für } h + k + \ell = \text{ungerade} \end{cases}$$



2.2.5 Beispiele für Strukturfaktoren

- **kubisch raumzentriertes Gitter**

- Atompositionen (000) und $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ mit **identischen Atomen** $\rightarrow f_1 = f_2 = f$:

- Strukturfaktor:

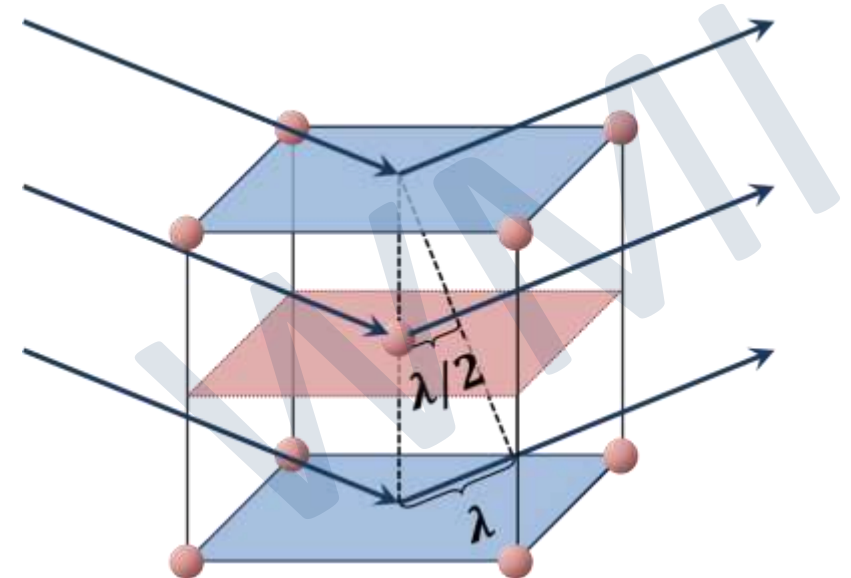
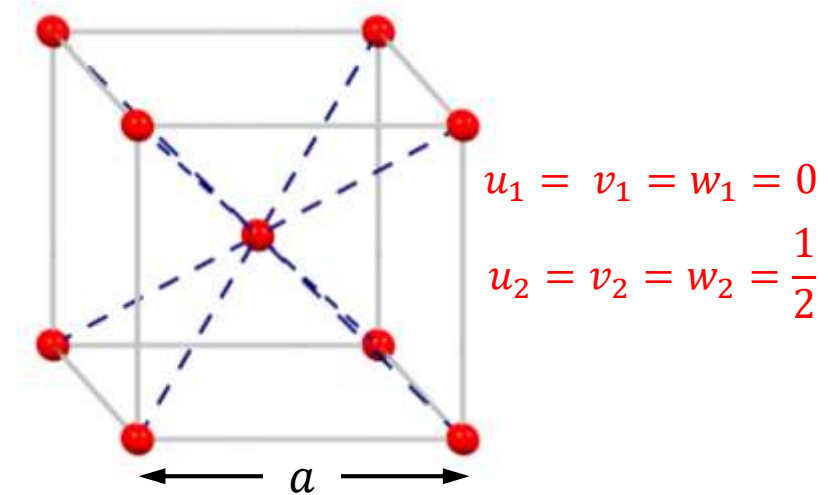
$$S_{hkl} = f + f e^{-i\pi(h+k+l)} = \begin{cases} 2f & \text{für } h + k + l = \text{gerade} \\ 0 & \text{für } h + k + l = \text{ungerade} \end{cases}$$

\rightarrow völlige **Auslöschung** von Beugungspeaks mit $h + k + l = \text{ungerade}$

- geometrische Interpretation:

\rightarrow zusätzliche Streuebenen bestehend aus gleichen Atomen genau in Mitte zwischen den (001) Ebenen

\rightarrow blaue und rote Ebenen: **Gangunterschied** $n \cdot \frac{2\lambda}{2}$
(destruktive Interferenz)



2.2.5 Inelastische Streuung

- Behandlung hier nur rudimentär

- bei Streuung von Röntgenlicht oder Materiewellen werden Festkörperanregungen (z.B. Phononen) mit Frequenz ω_q und Impuls \mathbf{q} erzeugt oder vernichtet

→ modifizierte von Laue Bedingung:

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G} \Rightarrow \Delta \mathbf{k} \pm \mathbf{q} = \mathbf{G} \quad (\text{Impulserhaltung})$$

$$\hbar\omega = \hbar\omega_0 \pm \hbar\omega_q \quad (\text{Energieerhaltung})$$

WMI

2.2.7 Debye-Waller-Faktor

- **bisher:** Atome in Ruhe
 - Streudichte $\rho(\mathbf{r})$ ist zeitunabhängig
 - Streuamplitude enthält nur Frequenz ω_0 (elastische Streuung)

- **Realität:** Atome bewegen sich
 - Gitterschwingungen (Amplitude typischerweise <10% von Gitterabstand)
 - zeitabhängige Streudichte $\rho(\mathbf{r}, t)$
 - Nullpunktschwingung selbst bei $T = 0$
 - Streuamplitude enthält gestreute Wellen mit $\omega \neq \omega_0$ (inelastische Streuung)

- **Frage:** Tritt eine Verbreiterung der Beugungsreflexe durch Bewegung der Atome auf ??
- **Antwort:** *Nein, Beugungsreflexe bleiben bei T -Erhöhung scharf, nur die Intensität wird geringer*
 - Abnahme der Intensität wird durch **Debye-Waller-Faktor** beschrieben

WMI

2.2.7 Debye-Waller-Faktor

- Herleitung des Debye-Waller-Faktors

- zeitabhängige Position der Basisatome

$$\mathbf{r}_j(t) = \mathbf{r}_j + \mathbf{u}(t) \quad \mathbf{u}(t) = \text{momentane Auslenkung aus Gleichgewichtsposition } \mathbf{r}_j$$

- Streumapplitude für $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}$

$$\Psi_B(t) \propto N \cdot S_{\mathbf{G}} = N \sum_j f_j e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j(t)}$$

- zeitlicher Mittelwert $\langle \dots \rangle_t$

$$\langle S_{\mathbf{G}}(t) \rangle_t = \left\langle \sum_j f_j e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j(t)} \right\rangle_t = \sum_j f_j e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j} \langle e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{u}(t)} \rangle_t = S_{\mathbf{G}}^{\text{stat}} \langle e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{u}(t)} \rangle_t$$

- da $\mathbf{G} \cdot \mathbf{u} \ll 1$, können wir Exponentialfunktion entwickeln:

$$\langle S_{\mathbf{G}}(t) \rangle_t = S_{\mathbf{G}}^{\text{stat}} \left\langle 1 - i\mathbf{G} \cdot \mathbf{u}(t) - \frac{1}{2} (\mathbf{G} \cdot \mathbf{u}(t))^2 + \dots \right\rangle_t = S_{\mathbf{G}}^{\text{stat}} \left[1 - \underbrace{\langle i\mathbf{G} \cdot \mathbf{u}(t) \rangle_t}_{=0} - \left\langle \frac{1}{2} (\mathbf{G} \cdot \mathbf{u}(t))^2 \right\rangle_t + \dots \right]$$

= 0 bei zufälliger thermischer Auslenkung

2.2.7 Debye-Waller-Faktor

– mit $\vartheta = \sphericalangle(\mathbf{u}, \mathbf{G})$ folgt

$$\left\langle \frac{1}{2} (\mathbf{G} \cdot \mathbf{u}(t))^2 \right\rangle_t = \frac{1}{2} \langle G^2 u^2(t) \underbrace{\cos^2 \vartheta}_t \rangle_t = \frac{1}{6} G^2 \langle u^2(t) \rangle_t$$

= 1/3 für Mittelung über Kugel

$$\Rightarrow \langle S_{\mathbf{G}}(t) \rangle_t = S_{\mathbf{G}}^{\text{stat}} \left[1 - \left\langle \frac{1}{2} (\mathbf{G} \cdot \mathbf{u}(t))^2 \right\rangle_t + \dots \right] \approx S_{\mathbf{G}}^{\text{stat}} \left[1 - \frac{1}{6} G^2 \langle u^2(t) \rangle_t \right] \approx S_{\mathbf{G}}^{\text{stat}} e^{-\frac{1}{6} G^2 \langle u^2(t) \rangle_t}$$

– Intensität I_{hkl} des Beugungsreflexes (hkl) ist proportional zu $\langle S_{\mathbf{G}}(t) \rangle_t^2$



$$I_{hkl} = I_0 e^{-\frac{1}{3} G^2 \langle u^2(t) \rangle_t}$$

$$I_{hkl}/I_0 = e^{-\frac{1}{3} G^2 \langle u^2(t) \rangle_t}$$

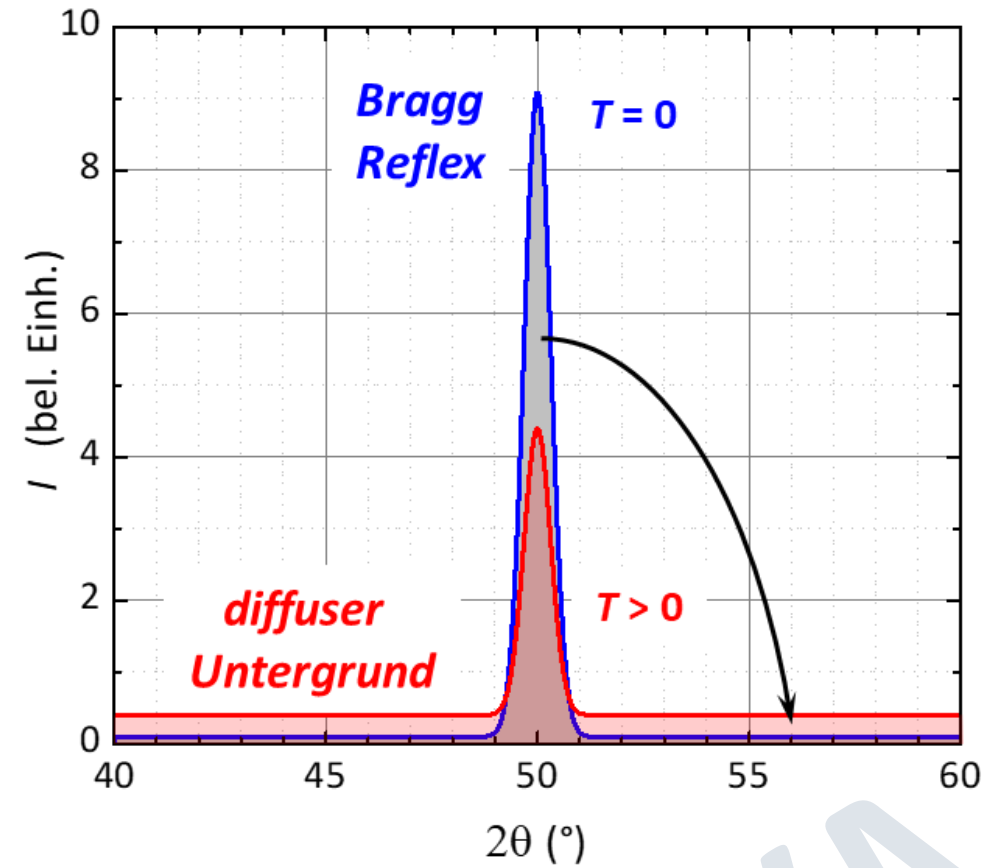
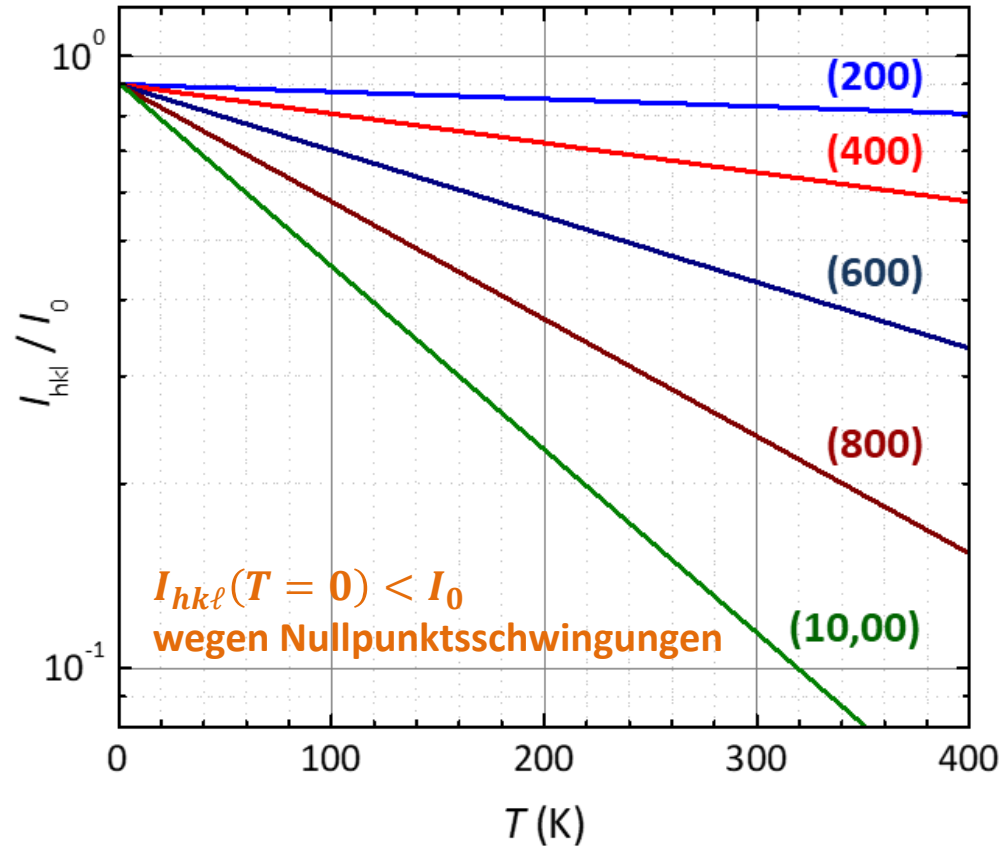
Debye-Waller-Faktor

– mit $\frac{1}{2} k \langle u^2(t) \rangle_t = \frac{1}{2} M \omega^2 \langle u^2(t) \rangle_t = \frac{3}{2} k_B T$ folgt $\langle u^2(t) \rangle_t = 3 k_B T / M \omega^2$ (harmonischer Oszillator, k = Federkonstante)

$$I_{hkl} = I_0 e^{-\frac{k_B T}{M \omega^2} G^2}$$

- I_{hkl} nimmt mit zunehmendem T ab
 - I_{hkl} nimmt mit zunehmendem G , d.h. mit zunehmenden hkl ab
 - gemessenen Beugungsintensität ist nur durch kohärente elastische Streuung bestimmt
- ➔ inelastischer Anteil bildet Untergrund**

2.2.7 Debye-Waller-Faktor



einfache Abschätzung:

- $G = n \frac{2\pi}{d} \simeq 10^{11} \text{ m}^{-1}$ für Netzebenenabstand $d \simeq 1 \text{ \AA}$ und $n \simeq 1$
- typische Schwingungsfrequenz von Gitterschwingungen: $\omega \sim 10^{14} \text{ s}^{-1}$
- typische Atommasse: $M \sim 10^{-25} \text{ kg}$

$$\rightarrow \frac{k_B T}{M \omega^2} G^2 \sim 0.04 \text{ @300 K} \text{ und damit } \frac{I_{hkl}(T)}{I_0} \sim 0.96$$

2.2.7 Debye-Waller-Faktor

- Reduktion der elastischen Streuintensität bei $T = 0$ durch Nullpunktsschwingungen

– 3D harmonischer Oszillator: Nullpunktenergie = $\frac{3}{2} \hbar \omega$ \rightarrow mittlere potentielle Energie = $\frac{3}{4} \hbar \omega$

– $\frac{1}{2} k \langle u^2(t) \rangle_t = \frac{1}{2} M \omega^2 \langle u^2(t) \rangle_t = \frac{3}{4} \hbar \omega$ \rightarrow $\langle u^2(t) \rangle_t = \frac{3}{2} \frac{\hbar}{M \omega}$

$$I_{hkl}(T = 0) = I_0 e^{-\frac{1}{3} G^2 \langle u^2(t) \rangle_t} = I_0 e^{-\frac{\hbar}{2M\omega} G^2}$$

einfache Abschätzung:

- $\triangleright G = n \frac{2\pi}{d} \simeq 10^{11} \text{ m}^{-1}$ für Netzebenenabstand $d \simeq 1 \text{ \AA}$ und $n \simeq 1$
- \triangleright typische Schwingungsfrequenz von Gitterschwingungen: $\omega \sim 10^{14} \text{ s}^{-1}$
- \triangleright typische Atommasse: $M \sim 10^{-25} \text{ kg}$

$$\rightarrow \frac{\hbar}{2M\omega} G^2 \sim 0.05 \quad \text{und damit} \quad \frac{I_{hkl}(T=0)}{I_0} \sim 0.95$$

selbst bei $T = 0$ wird aufgrund von Nullpunktsfluktuationen nur 95% der einfallenden Intensität I_0 elastisch gestreut

2.3 Experimentelle Methoden der Strukturbestimmung

- grundlegende Bedingungen/Anforderungen:

- i. $\lambda \leq 2d$ ($d =$ Netzebenenabstand)
- ii. Abschwächung in Materie sollte klein sein \rightarrow Absorptionsdicke $1/\mu \simeq 1 - 10$ mm (Kristallabmessungen)

μ hängt stark von Energie, Material und Wellentyp ab:

- Elektronen: $1/\mu \sim 1$ nm bis $1 \mu\text{m}$
- Neutronen, Röntgenstrahlung: $1/\mu \sim 1$ mm bis 1 cm

- Wellentypen:

- i. Photonen (Röntgenstrahlung)

$$\lambda = \frac{hc}{E}$$

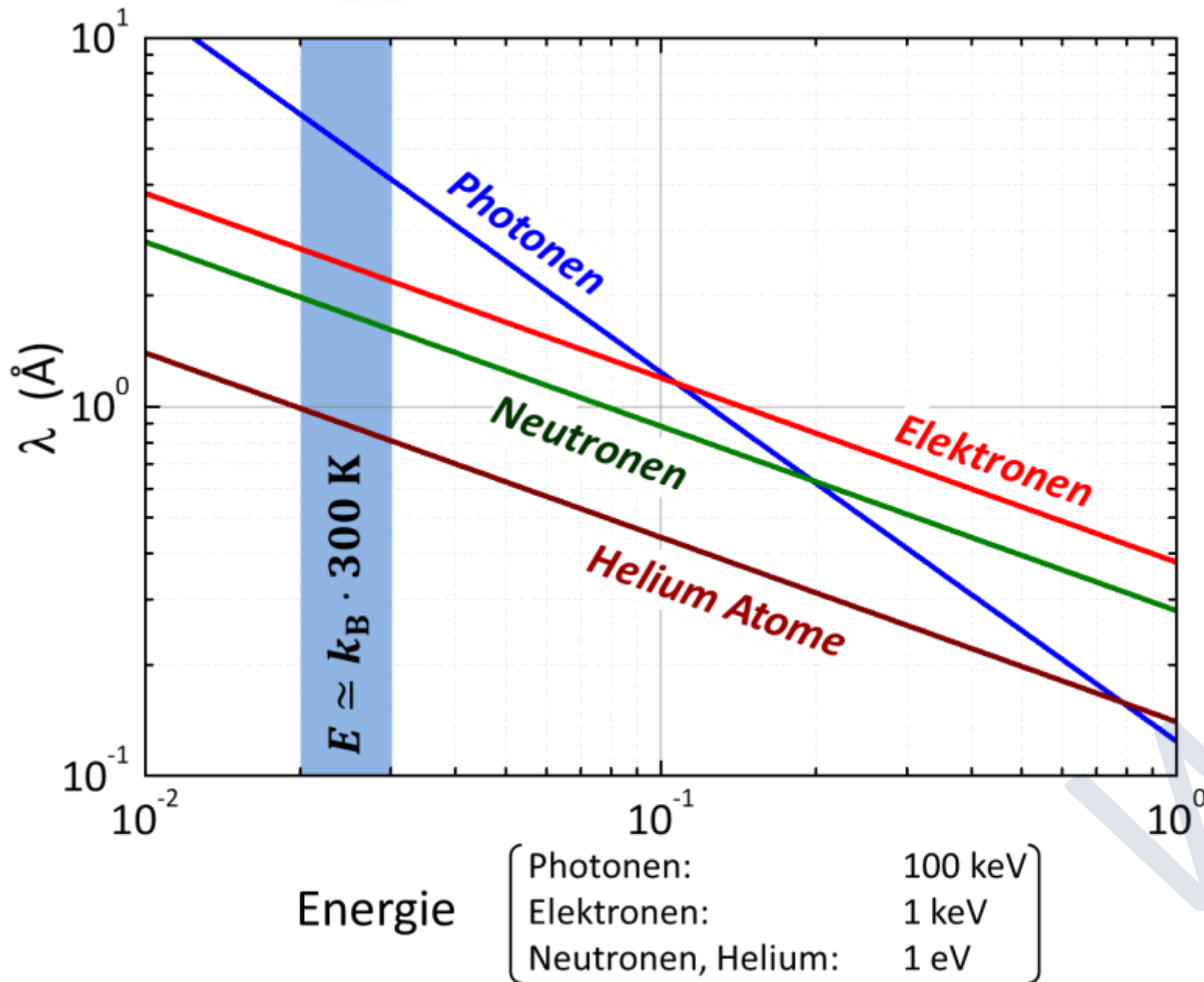
- ii. Materiewellen (Elektronen, Neutronen,)

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad p = \sqrt{2ME} \quad \Rightarrow \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2ME}}$$

(nicht-relativistisch)



2.3.1 Wellentypen



2.3.1 Wellentypen

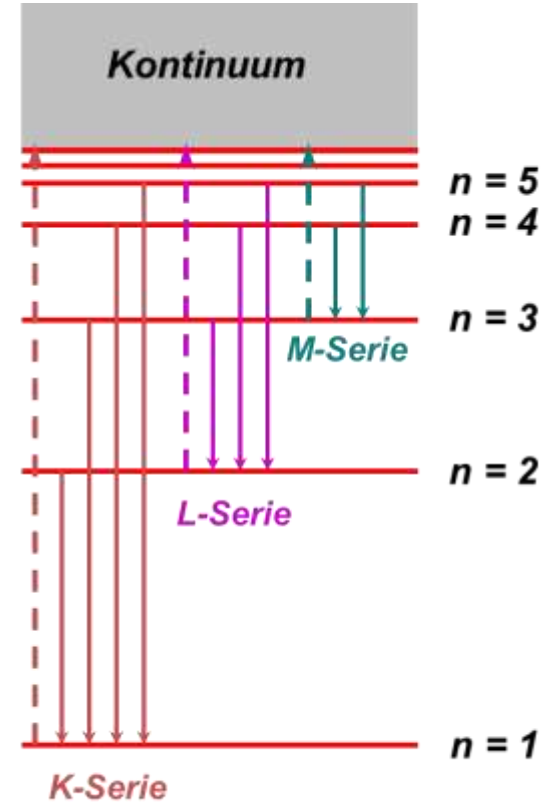
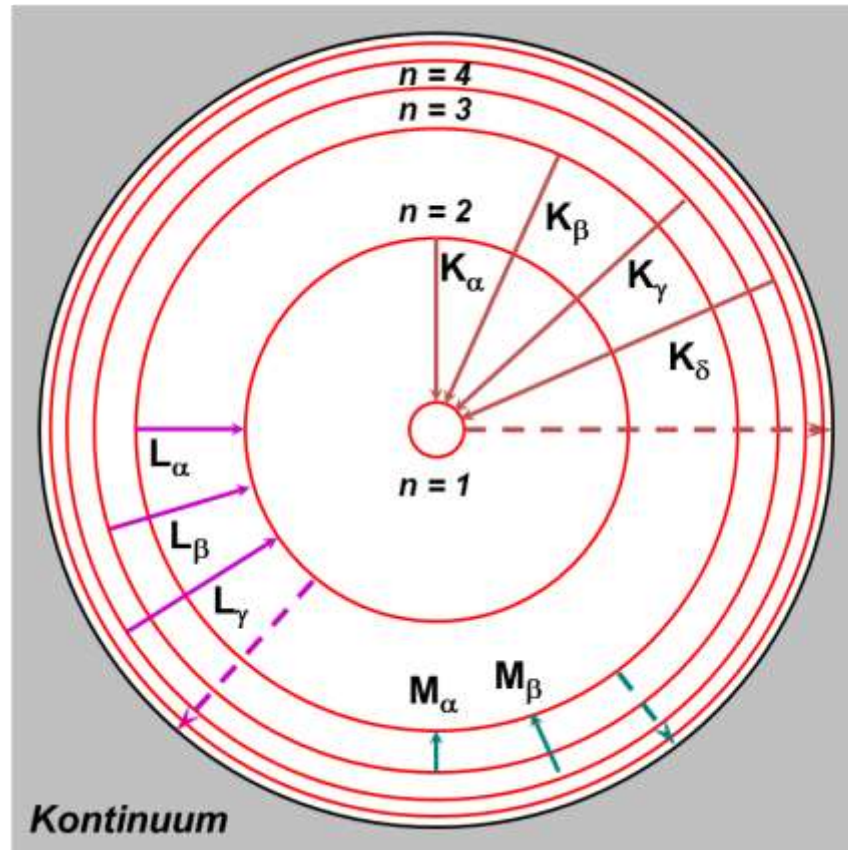
Größe	Photonen	Elektronen	Neutronen
Masse	0	$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$	$M_n = 1.675 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Wellenlänge	$\lambda = \frac{hc}{E}$ $\lambda [\text{Å}] \simeq \frac{12.4}{E[\text{keV}]}$	$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}}$ $\lambda [\text{Å}] \simeq \frac{12}{\sqrt{E[\text{eV}]}}$	$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2M_n E}}$ $\lambda [\text{Å}] \simeq \frac{0.28}{\sqrt{E[\text{eV}]}}$
Flussdichte	Röntgenröhre: $< 10^8 / \text{mm}^2 \text{ s mrad}^2 0.1 \% \text{ BW}$ Synchrotron (3. Gen.): $\sim 10^{20} / \text{mm}^2 \text{ s mrad}^2 0.1 \% \text{ BW}$	$> 10^{24} / \text{cm}^2 \text{ s}$	$\sim 10^{15} / \text{cm}^2 \text{ s}$
Streuquerschnitt	$\propto Z^2$	$\propto Z^2$	stark vom jeweiligen Kern abhängig

leichte Elemente haben kleine Streuquerschnitte für Röntgenstrahlung

2.3.1 Wellentypen

- Röntgenstrahlung:

- Erzeugung durch Beschuss von Metallen mit hochenergetischen Elektronen (**Bremsstrahlung + charakteristische Strahlung**)
- abbremesen/ablenken von hochenergetischen Elektronen in Beschleuniger (**Synchrotronstrahlung**)

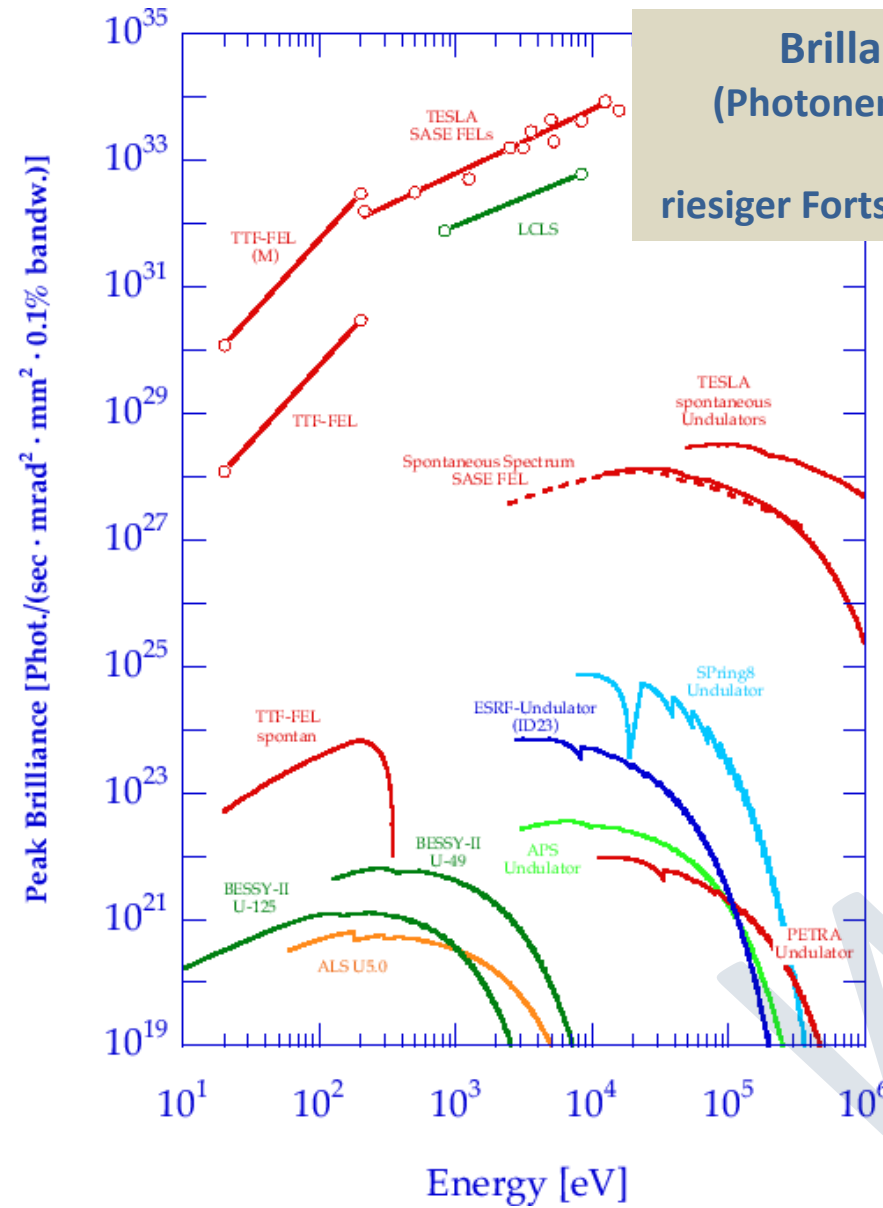
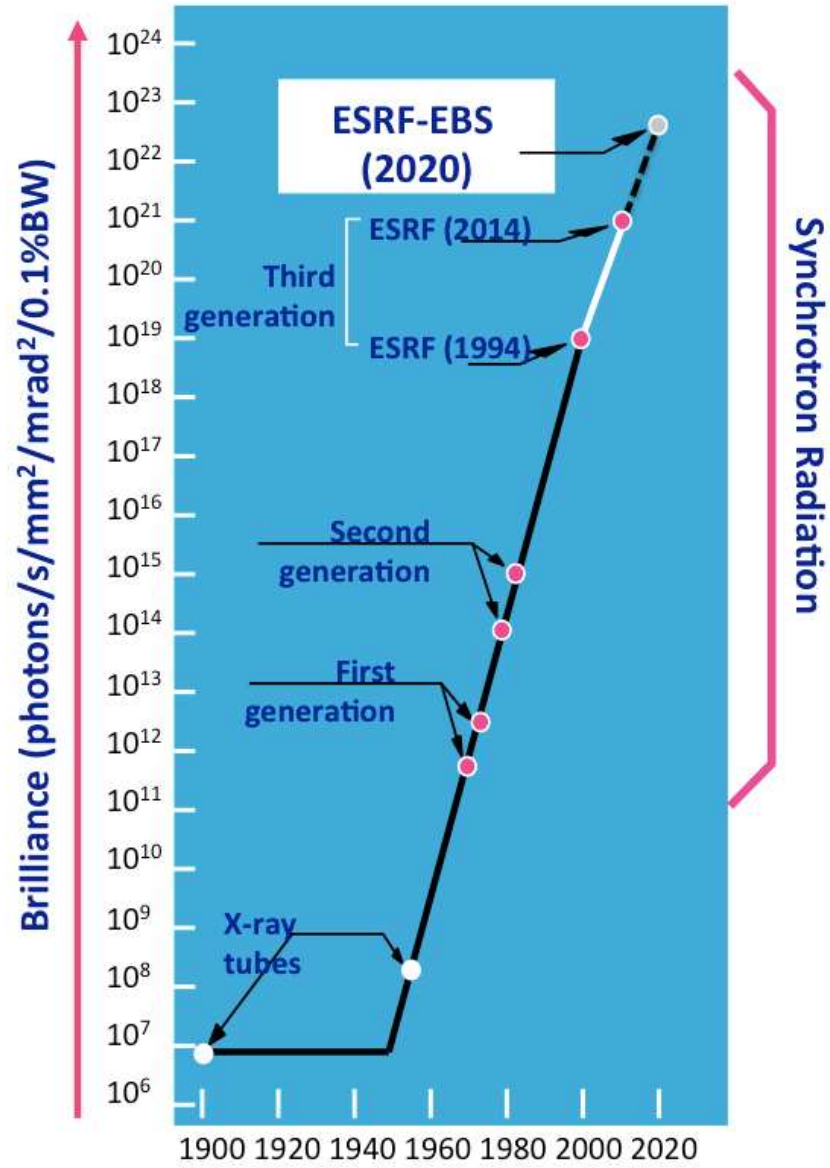


Nomenklatur:

- K_{α} Lochübergang von K nach L
- K_{β} Lochübergang von K nach M
- K_{γ} Lochübergang von K nach N

Cu-Anode:	$K_{\alpha_1} = 1.541 \text{ \AA}$
Mo-Anode:	$K_{\alpha_1} = 0.709 \text{ \AA}$

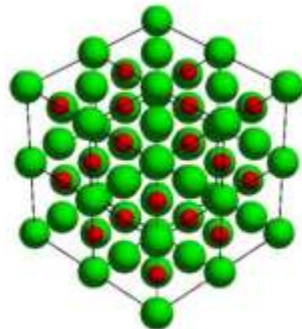
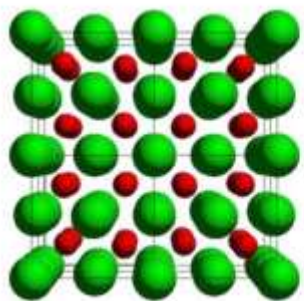
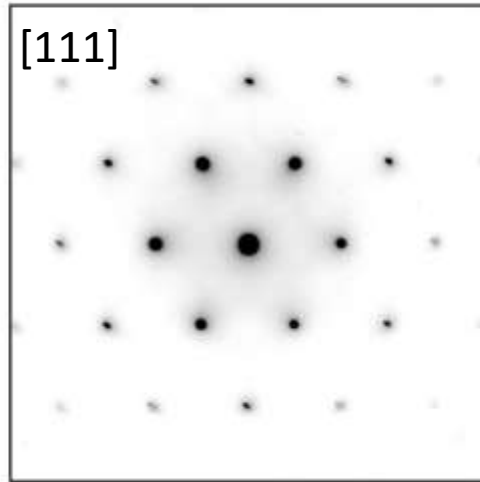
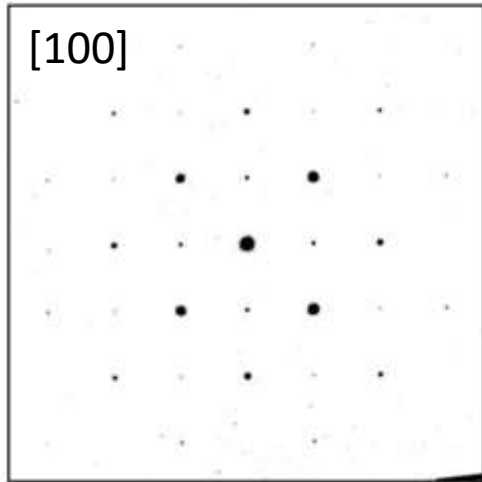
2.3.1 Wellentypen



Brillanz von Röntgenquellen
 (Photonen / sec mm² mrad² 0.1%BW)
 riesiger Fortschritt durch Synchrotronquellen

2.3.1 Wellentypen

- **Elektronenwellen:**
 - $\lambda \approx 1 \text{ \AA}$ wird für $E = 150 \text{ eV}$ erreicht
 - sehr kleine Reichweite: 1 – 5 nm
 - Untersuchung von Kristalloberflächen (LEED, RHEED)
 - in Elektronenmikroskopie wird $E \sim 100 \text{ keV}$ verwendet
 - größere Eindringtiefe: bis $\sim 100 \text{ nm}$
 - $\lambda \ll d$ (pm-Bereich), daher sehr kleine Streuwinkel
 - gute Fokussierung, hohe Ortsauflösung (\AA -Bereich)

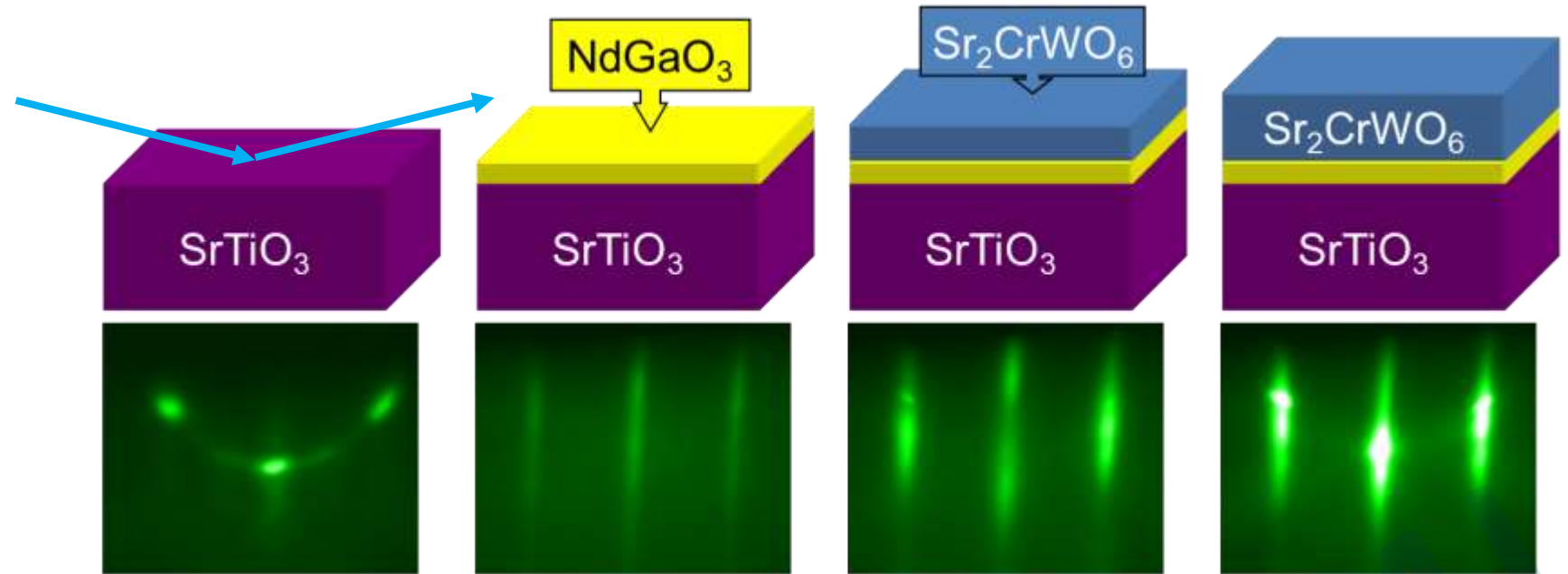


Beispiel:

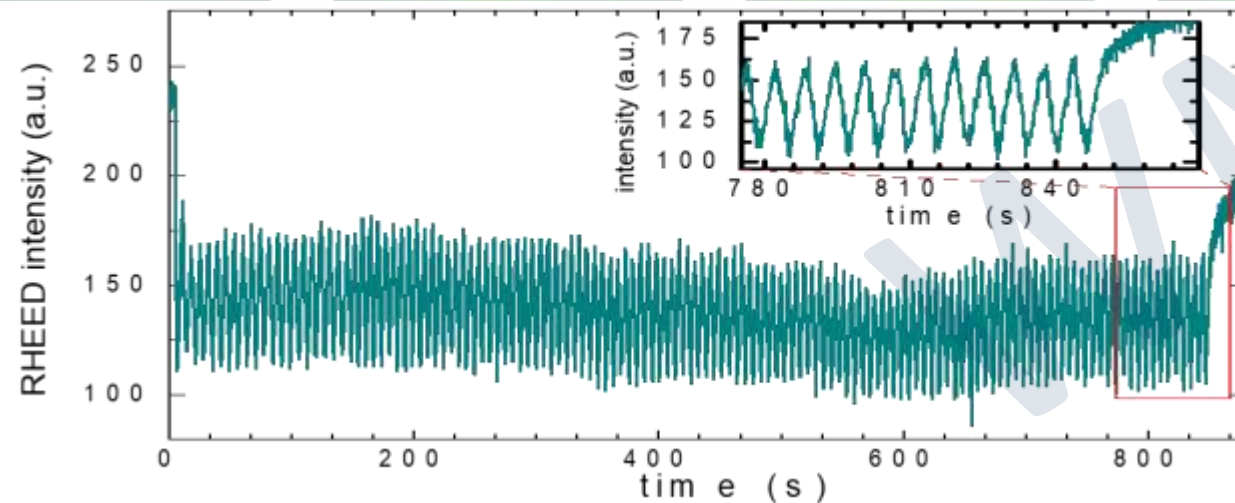
Elektronenbeugung an GaAs für Strahlrichtung in [100] und [111]-Richtung

2.3.1 Wellentypen

Beispiel: **RHEED** (reflection high energy electron diffraction) bei Filmwachstum

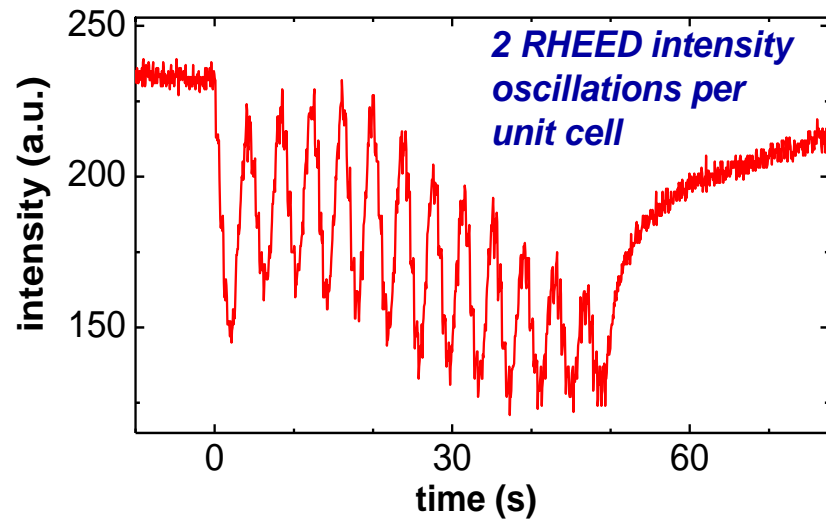
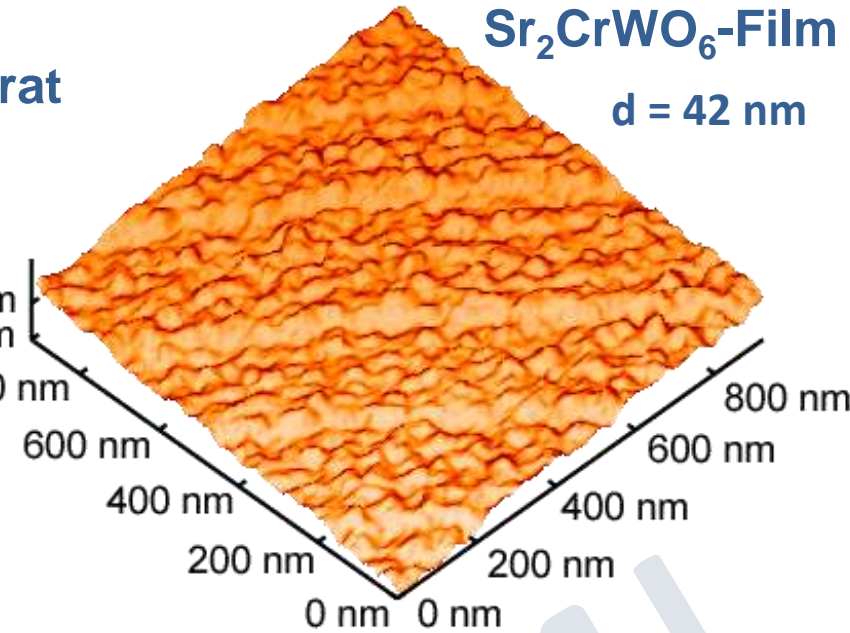
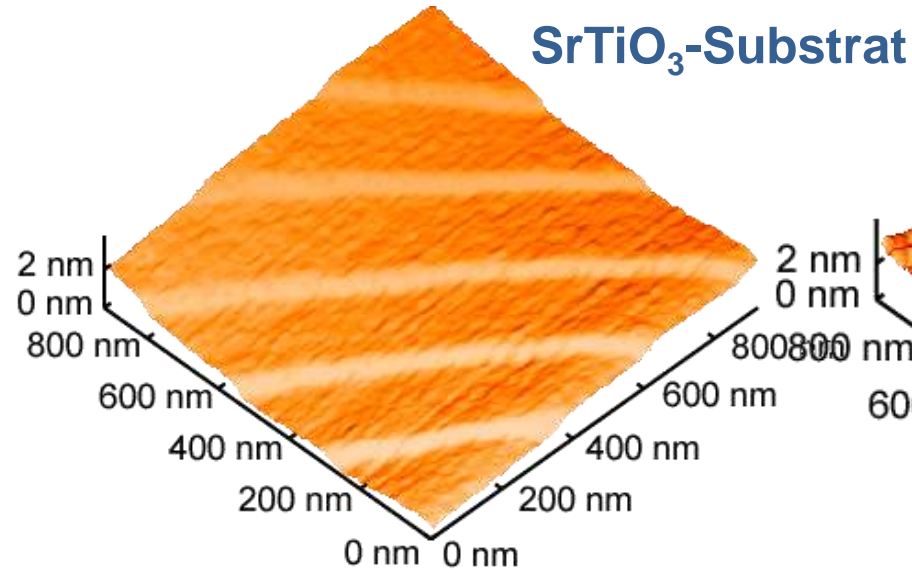
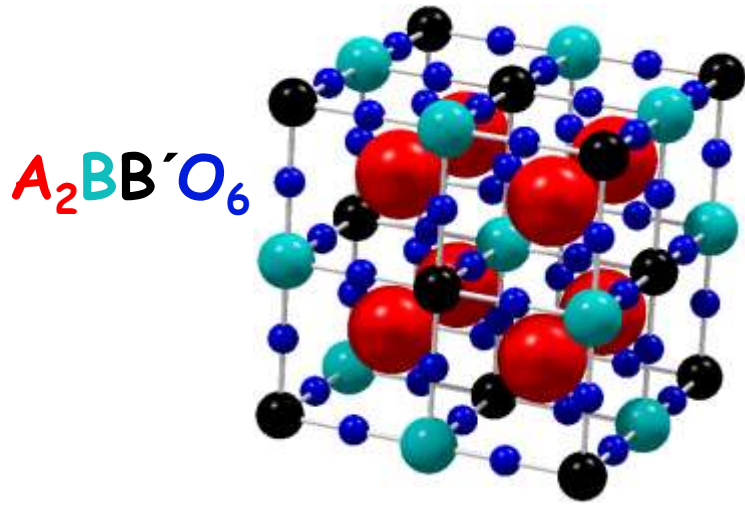


RHEED-Oszillationen

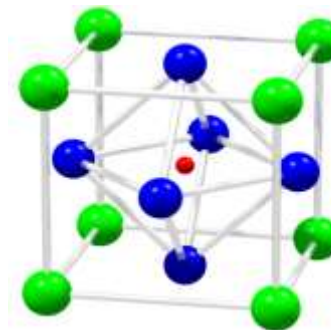


2.3.1 Wellentypen

- Beispiel: epitaktisches Wachstum von Sr_2CrWO_6 auf (100) SrTiO_3 Substrat (WMI)



block-by-block Wachstumsmodus



1 block = AMoO_3

SrCrO_3

SrWO_3

P. Majewski et al., JMMM 290-291, 1154 (2005)

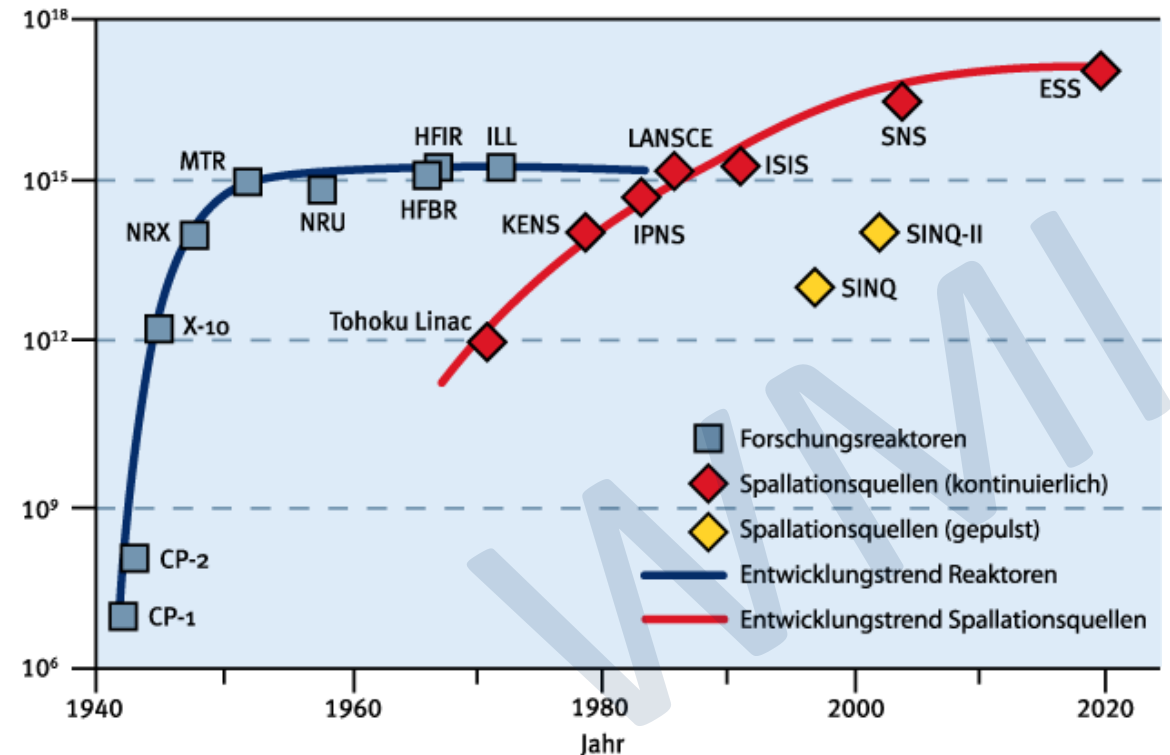
2.3.1 Wellentypen

- **Neutronenwellen:**
 - $\lambda \approx 1 \text{ \AA}$ wird für $E \sim 78 \text{ meV}$ erreicht (entspricht in etwa $k_B T = 25 \text{ meV @ 300 K}$)
→ **thermische Neutronen**
 - für Strukturanalyse wird hoher Fluss an thermischen Neutronen benötigt
→ FRM-II: max. Neutronenfluss $8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
→ Spallationsquellen: $> 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$

Vorteile von Neutronen:

- ungeladen, Coulomb-WW spielt keine Rolle
→ WW mit Kernen
→ Streufaktor kann für benachbarte Elemente, ja sogar Isotope sehr unterschiedlich sein (Beispiel FeCo-Legierung: atomarer Streufaktor differiert um Faktor 2.5)
- leichte Elemente, insbesondere H, haben großes Streuvermögen
→ Analyse von organischen Systemen
- magnetische WW des magnetischen Dipolmoments von Neutron
→ Untersuchung von magnetischen Strukturen

Spitzenfluss verschiedener Neutronenquellen



2.3.2 Methoden der Röntgendiffraktometrie

- **Bragg-Bedingung:** $2d \sin \theta = n \cdot \lambda$ \rightarrow erfüllbar durch Variation von λ oder θ

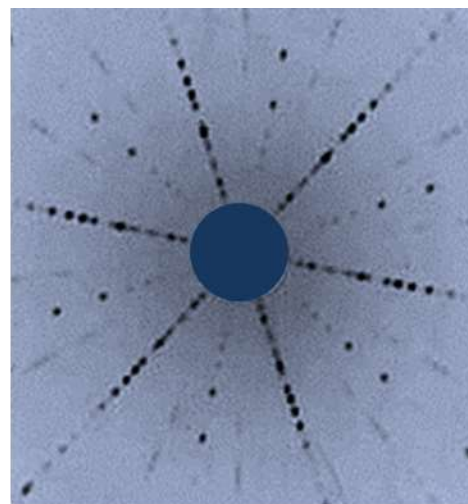
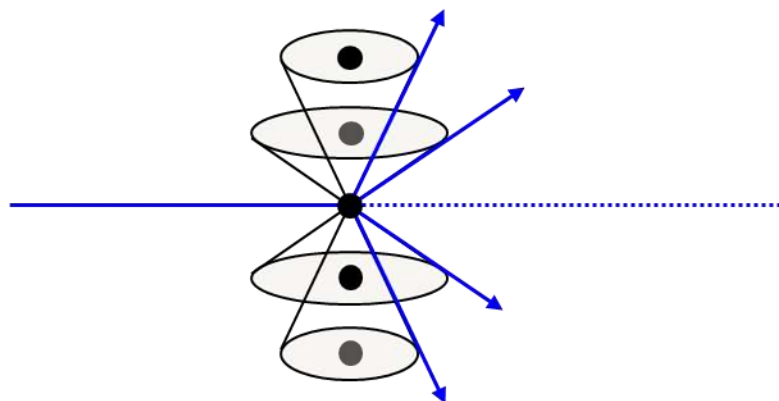
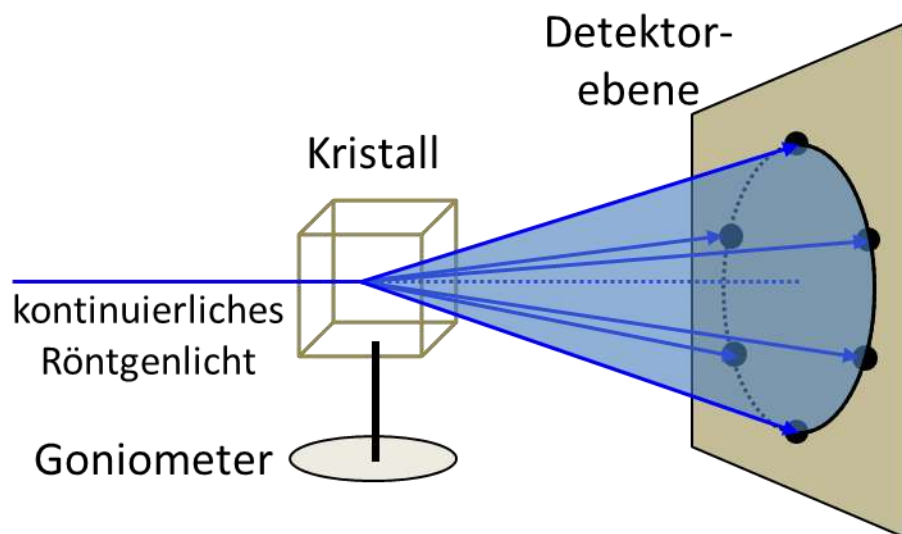
drei Grundverfahren:

- i. **Laue Verfahren:** λ kontinuierlich, θ fest (einkristalline Probe)
- ii. **Drehkristallverfahren:** λ fest, θ variabel (einkristalline Probe)
- iii. **Debye-Scherrer Verfahren:** λ fest, θ kontinuierlich (Pulverprobe)



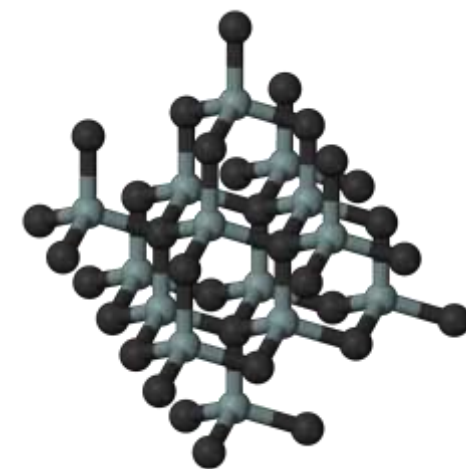
2.3.2 Methoden der Röntgendiffraktometrie

- Laue-Verfahren

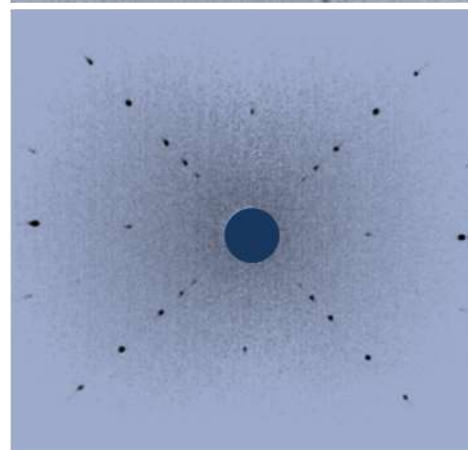


6H-SiC in
(0001)-Orientierung

6-zählige Symmetrie
der hexagonalen
Struktur



Siliziumcarbid

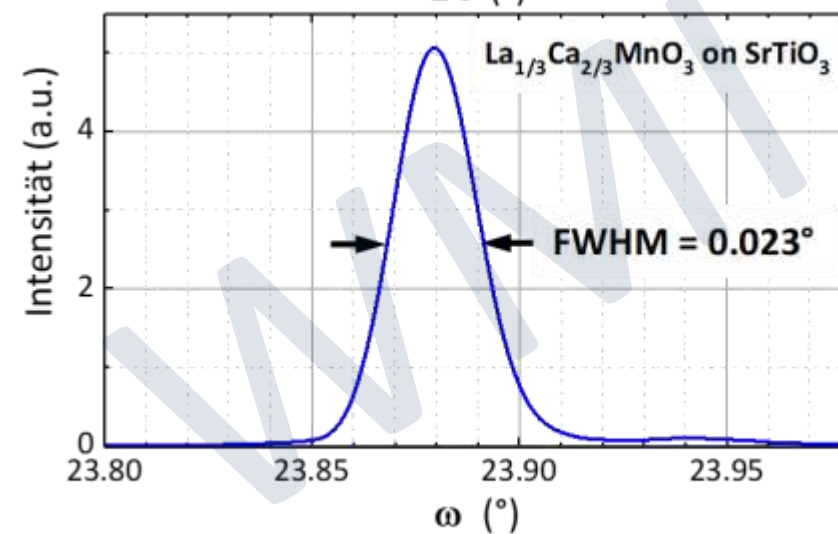
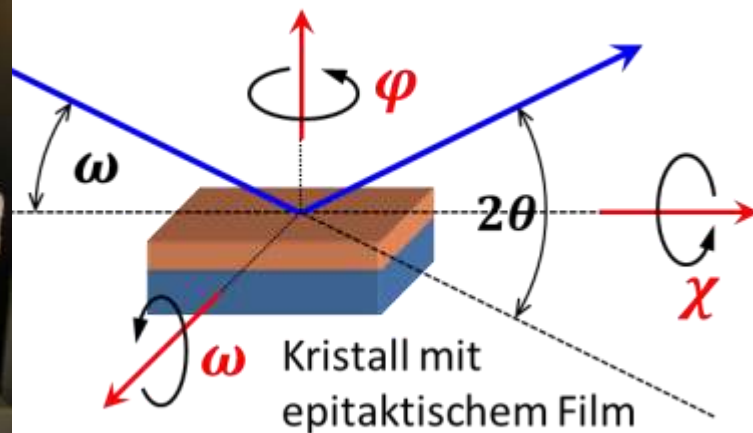
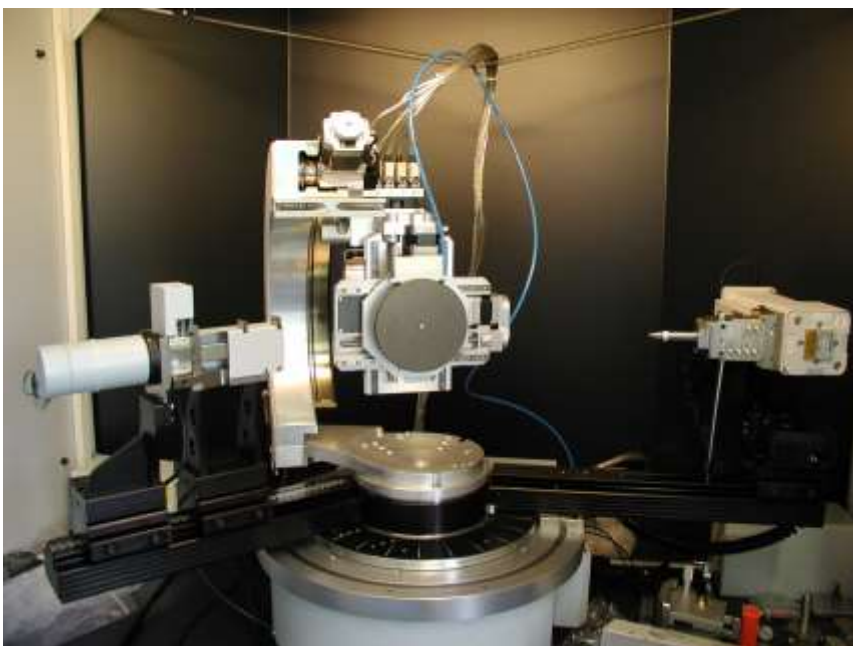
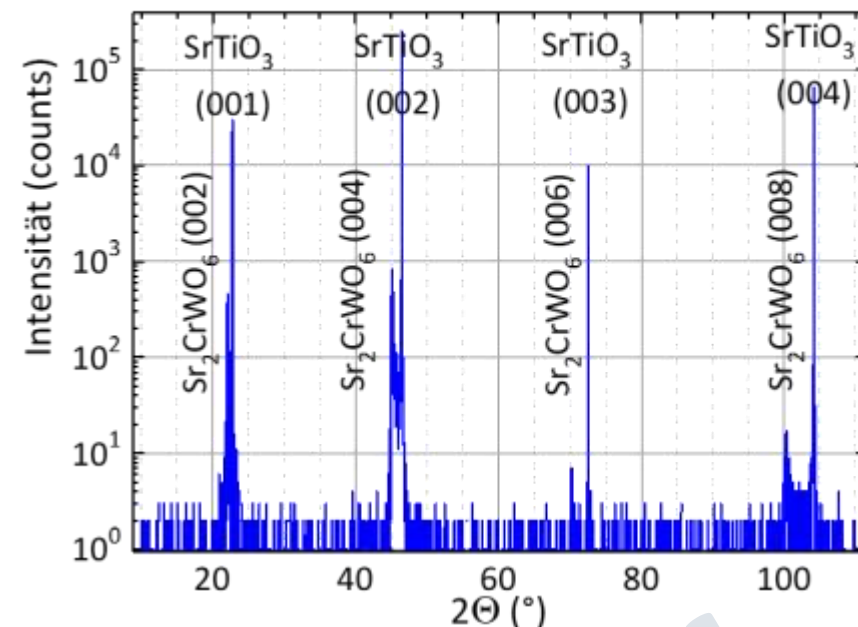
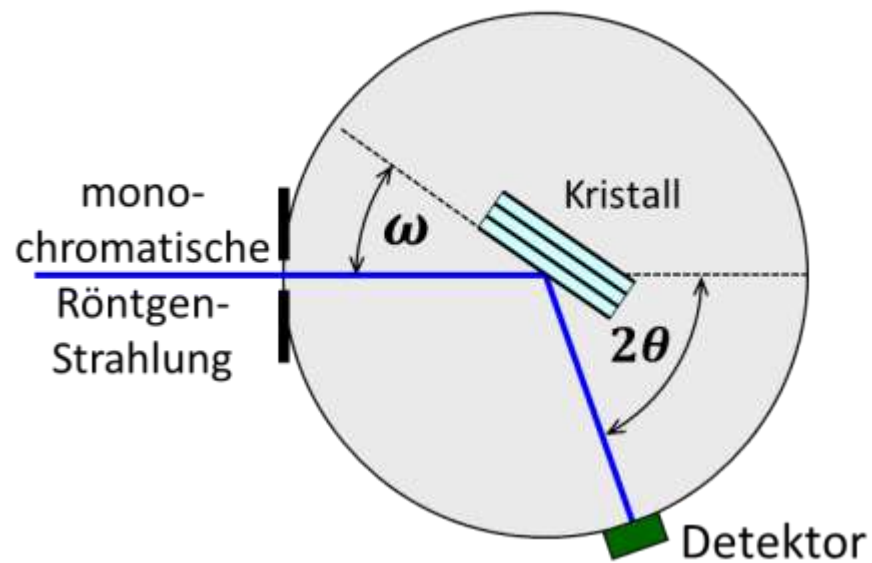


Si

4-zählige Symmetrie
der Diamant-
Struktur

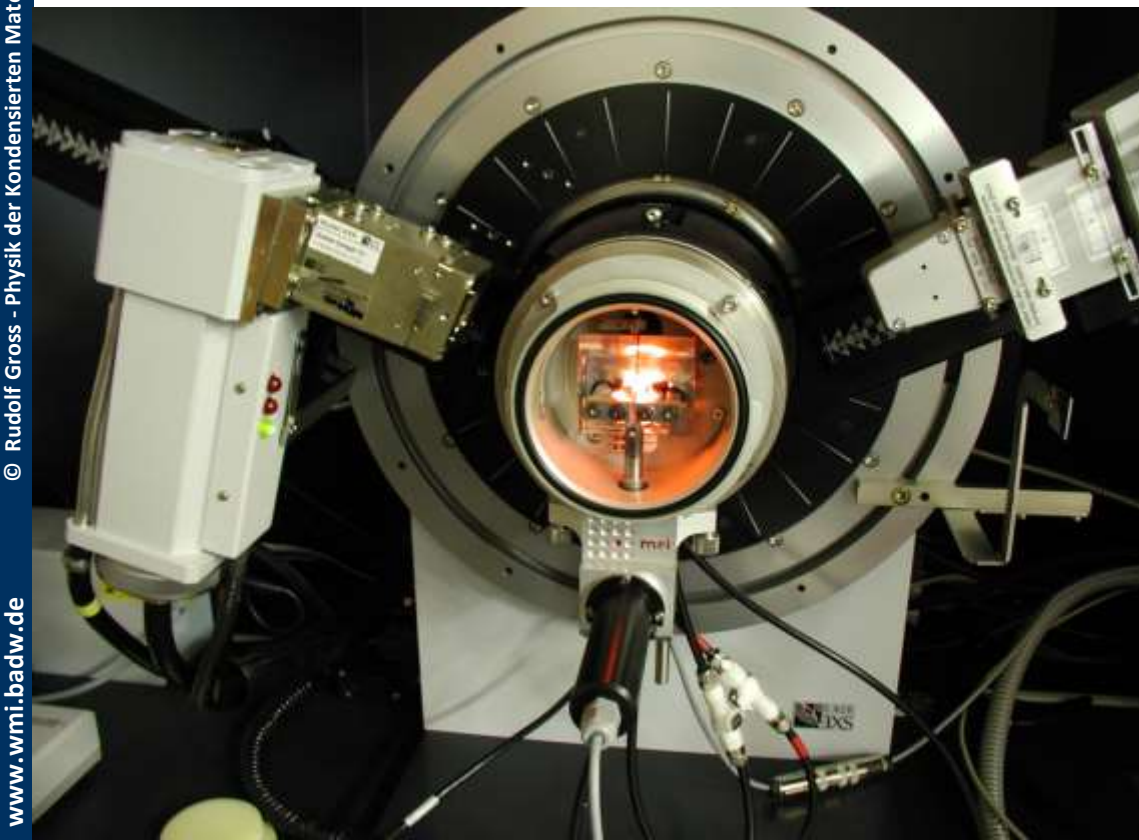
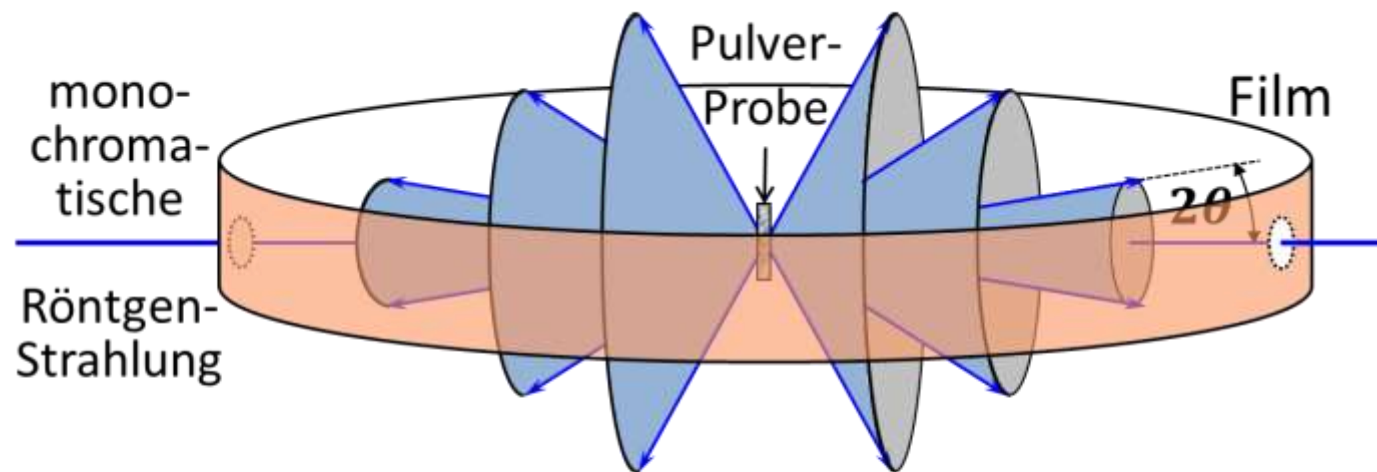
2.3.2 Methoden der Röntgendiffraktometrie

- Drehkristall-Verfahren



2.3.2 Methoden der Röntgendiffraktometrie

- Debye-Scherrer-Verfahren



Zusammenfassung: Teil 5, 17.11.2020/1

- *allgemeine Beugungstheorie: Wie groß ist die Streuamplitude Ψ_B bzw. Streuintensität $|\Psi_B|^2$ am Beobachtungspunkt B?*

$$\text{Streuamplitude } \Psi_B = \text{FT} [\mathbf{g} \otimes \mathbf{b} \otimes \rho_A] = \text{FT}(\mathbf{g}) \cdot \text{FT}(\mathbf{b}) \cdot \text{FT}(\rho_A)$$

Gitter: $g(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R})$

↓ FT

$$\begin{aligned} \text{FT}[g(\mathbf{r})] &= \int \sum_{\mathbf{R}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}) e^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3r \\ &= \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = \begin{cases} N & \text{für } \Delta\mathbf{k} = \mathbf{G} \\ 0 & \text{für } \Delta\mathbf{k} \neq \mathbf{G} \end{cases} \end{aligned}$$

Interferenzfunktion des Gitters

Basis: $b(\mathbf{r}) = \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$

↓ FT

$$\begin{aligned} \text{FT}[b(\mathbf{r})] &= \int \sum_{\text{Zelle } j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} d^3r \\ &= \sum_j e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_j} \end{aligned}$$

Interferenzfunktion der Basis

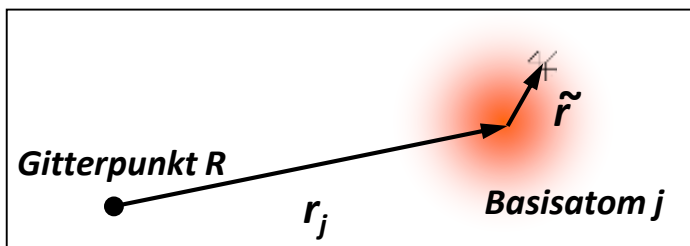
Streudichte von Atomen in Basis: $\rho_A^j(\tilde{\mathbf{r}})$

↓ FT

$$\begin{aligned} \text{FT}[\rho_A^j(\tilde{\mathbf{r}})] &= \\ f_j &= \int_{\text{Atom}} \rho_A^j(\tilde{\mathbf{r}}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\tilde{\mathbf{r}}} d^3\tilde{r} \end{aligned}$$

Atomformfaktor

Gitter wählt mögliche Streuvektoren $\Delta\mathbf{k}$ aus: von Laue Bedingung
 → Peakposition liefert Information über Gitter



$$S_{\mathbf{G}} = \sum_j e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_j} \int_{\text{Atom}} \rho_A^j(\tilde{\mathbf{r}}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\tilde{\mathbf{r}}} d^3\tilde{r} = \sum_j f_j e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_j}$$

Strukturfaktor

Strukturfaktor bestimmt Intensität der Streupeaks
 → Peakintensität liefert Information über Basis

- **Debye-Waller Faktor:** – Abnahme der Streuintensität mit steigendem T durch Zunahme von inelastischen Streuprozessen

$$I_{hkl} = I_0 \exp\left(-\frac{1}{3} G^2 \langle u^2(t) \rangle\right) = I_0 \exp\left(-\frac{k_B T}{M \omega^2} G^2\right)$$

$$\frac{1}{2} k \langle u^2(t) \rangle = \frac{1}{2} M \omega^2 \langle u^2(t) \rangle = \frac{3}{2} k_B T \Rightarrow \langle u^2(t) \rangle = \frac{3 k_B T}{M \omega^2}$$

- Streupeaks bleiben scharf
- diffuser Untergrund durch inelastische Streuung

- **experimentelle Methoden zur Strukturbestimmung:**

- Wellentypen: (i) *Photonen*: $\lambda = hc/E$

$$\lambda \leq 2d \approx \text{\AA}$$

Röntgenstrahlung
 $\approx 15 \text{ keV}$

(ii) *Materiewellen*: $\lambda = h/\sqrt{2ME}$

Elektronen, Neutronen
 $\approx 150 \text{ eV}$ $\approx 80 \text{ meV}$

- **Methoden der Röntgendiffraktometrie:**

- Erfüllen der Bragg-Bedingung

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Variation von θ ←

→ Variation von λ

- *Laue-Verfahren*: θ fest, λ kontinuierlich
- *Drehkristallmethode*: θ variabel, λ fest
- *Debye-Scherrer-Verfahren*: θ kontinuierlich, λ fest