

Punktgitter: in 3d können Punkte \vec{R}_{mno} durch einen Satz von 3 Gittervektoren

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ definiert werden:

$$\vec{R} = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2 + o\vec{a}_3 \quad \text{"Bravais-Gitter"}$$

(primitive) Elementarzelle: Volumen das, wenn es mit den 3 Gittervektoren verschoben wird, den Raum ohne Überlapp und Lücken füllt (EZ) wenn es nur einen Gitterpunkt enthält \rightarrow "primativ" (PEZ)

Wigner-Seitz-Zelle: die PEZ in der alle Punkte näher an einem Gitterpunkt sind als an allen anderen \leftrightarrow Volumen das man in einem realen Kristallgitter jedem Punkt zuordnen kann.

Basis: was an den Gitterpunkten sitzt, also die Bausteine des realen Kristalls ein oder mehrere Atome oder sogar komplexe Moleküle (Proteine lassen sich kristallisieren!)

Bravaisgitter + Basis = Kristall

2.2. Bestimmung der Kristallstruktur

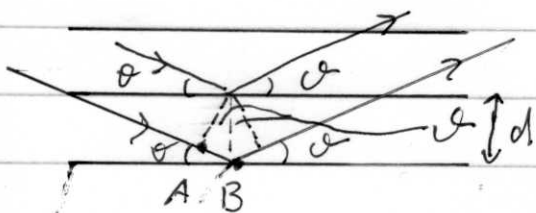
Wieder Streuexperimente; bei weitem am wichtigsten Röntgenbeugung (X-ray diffraction) wichtig nicht nur in Festkörperphysik, sondern ebenso Strukturbiologie. Für alles, was sich kristallisieren

lässt kaum Strukturen durch Streuung aufgeklärt werden. Wichtigste Methode: Röntgenbeugung

Röntgenbeugung wurde 1912 durch Max von Laue entdeckt und formal beschrieben (Nobelpreis 1914); wollte Interferenz von Röntgenstrahlen zeigen, Idee: Kristall als Beugungsgitter. Mitarbeiter liess ein kollimiertes Strahl in Bleibox auf präzise orientierten Kristall treffen, dahinter und seitlich photographische Film \rightarrow Intensitätsmaxima \rightarrow Beweis, daß Röntgenstrahlen Lichtwellen sehr kurzer Wellenlänge

Eine sehr einfache alternative Beschreibung, 1913 durch Bragg Vater und Sohn, führte schneller zu Erfolg in Strukturauflösung (z.B. NaCl und CsCl) (Nobelpreis 1915)

Idee (Lawrence Bragg (Sohn)): Beugungsmaxima können mathematisch durch Reflexion an sukzessiven parallelen Ebenen (Gitterebenen) beschrieben werden. lege Ebenen so, daß sie durch Gitterpunkte gehen



Gangunterschied:

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

"Braggbedingung"

konstruktive Interferenz, wenn Gangunterschied ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge
kann nur erfüllt werden, wenn $\lambda < 2d$, kurz!

Messung bei einer Wellenlänge, bei richtigem Winkel scharfe Maxima. Vater Henry Bragg baute das für Untersuchungen nötige Spektrometer

Bragg Theorie \leadsto Abstände zwischen Gitterebenen; wenn alle Ebenen gefunden \leadsto Typ des Bravais-Gitters

Generelle Beschreibung von Röntgenbeugung (von Laue): ein Feld der Röntgenstrahlen versetzt Atome des Gitters in Oscillation \leadsto Emission neuer Röntgenstrahlung in Form von Kugelwellen von jedem Gitterpunkt \leadsto interferieren

Röntgenquelle weit von Strahlzentrum (Kristall) Behandlung als ebene Welle, ein Feld vom Typ $\vec{E}(\vec{r}, t) = E_0 \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)$ Wellenvektor \vec{k} in Propagationsrichtung der Röntgenquanten mit $k = 2\pi/\lambda$ ($k = |\vec{k}|$) E-Feld \perp zu komplexem Feld \vec{E} , Realteil Intensität $I(\vec{r}, t) = |\vec{E}(\vec{r}, t)|^2 = E_0^2 = \text{konst.}$

betrachte Strahlung einer einfallenden ebenen Welle an Strahlzentrum in Position \vec{r} wenn Quelle in \vec{R}

einfallendes Feld $\vec{E}(\vec{r}, t) = E_0 \exp(i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{R}) - i\omega t)$
 $\vec{E}(\vec{r}, t) \propto \exp(i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{R})) \exp(-i\omega t)$

\Rightarrow Fig. 2-1

kleines Volumenelement dV , charakterisiert durch lokale Elektrizitätsladungsdichte $g(\vec{r})$ emittiert Kugelwelle

$$\exp(ik|\vec{R}' - \vec{r}|) / |\vec{R}' - \vec{r}|$$

da Detektor ebenfalls weit entfernt, ersetze im Nenner $|\vec{R}' - \vec{r}|$ durch $|\vec{R}'| \equiv R'$

Wenn $g(\vec{r})$ zeitunabhängig \approx elastische Strahlung gestreute Welle am Ort des Detektors ebene Welle mit Wellenvektor \vec{k}' in Richtung $\vec{R}' - \vec{r} \approx \vec{R}'$

$$\text{d.h. } \omega = \omega' \quad k = k'$$

gestreute Welle $\exp(i\vec{k}' \cdot (\vec{R}' - \vec{r})) / R'$

ein Feld am Ort des Detektors

$$\vec{E}(\vec{R}', t) \propto \exp i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{R}) \exp(-i\omega t) g(\vec{r}) \exp(i\vec{k}' \cdot (\vec{R}' - \vec{r})) / R'$$

$$\propto \underbrace{\frac{\exp(ikR) \exp(i\vec{k}' \cdot \vec{R}')}{R'}}_{\text{konstant}} \exp(-i\omega t) g(\vec{r}) \exp(i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r})$$

Wenn Strahlung schwach \approx alle Streuzentren sehen gleiche Amplitude (äquivalent der Born'schen Näherung)

ein Feld am Ort des Detektors \vec{r}, t Überlagerung aus gestreuten Wellen von allen Streuzentren im Kristall mit Volumen V

$$\vec{E}(\vec{R}', t) \propto \exp(-i\omega t) \int_V g(\vec{r}) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) dV$$

mit Streuvektor $\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$ (äquivalent zu Impulsübertrag q)

Wellenlänge der gestreuten Quanten \approx Abstand der Atome \leadsto man kann unter diesen Umständen keine Amplitude messen, nur Intensität

$$I(\vec{k}) \propto \left| \int_V \rho(\vec{r}) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) dV \right|^2$$

setzt Intensität der gestreuten Welle in Beziehung zur Fouriertransformierten von $\rho(\vec{r})$ bezüglich Strahlvektor \vec{k} ; \rightarrow je kleiner die Strukturen desto grösser muß \vec{k} sein.

betrachte Kristall als periodisches Gitter und führe "reziprokes Gitter" ein

Definiere für Bravais Gitter $\vec{R} = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2 + o\vec{a}_3$ ein reziprokes Gitter \vec{G} als Satz von Vektoren \vec{G} mit $\vec{R} \cdot \vec{G} = 2\pi l$ (l ganzzahlig)

d.h. $\exp(i\vec{G} \cdot \vec{R}) = 1$

muß für jeden Gittervektor \vec{R} gelten und für jedes \vec{G}

schreibe $\vec{G} = m'\vec{b}_1 + n'\vec{b}_2 + o'\vec{b}_3$ mit m', n', o' ganzzahlig

dieses reziproke Gitter \vec{G} ist ebenfalls ein Bravais-Gitter. Die Gittervektoren $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ spannen das reziproke Gitter auf; können aus den Gittervektoren \vec{a}_i konstruiert werden

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}$$

daraus folgt $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$
 (damit folgt $\vec{R} \cdot \vec{G} = 2\pi l$)

damit kann man $\exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) = \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{R})$
 $= \exp(i\vec{G} \cdot (\vec{r} + \vec{R}))$ schreiben

d.h. Vektoren des reziproken Gitters sind Wellenvektoren, die ebene Wellen mit der Periodizität des Bravais-Gitters ergeben.

Physikalische Bedeutung des reziproken Gitters

erlaubt einfache Beschreibung periodischer Eigenschaften eines Gitters

einfachster Fall: 1-dim Gitter, d.h. eine Kette von Punkten mit Abstand a ; periodische Funktion des Gitters ist (adimensionale) Dichte entlang der Kette, also $g(x) = g(x+a)$ kann allgemein als Fourierreihe geschrieben werden

$$g(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} g_n \exp(ixn2\pi/a)$$

mit n ganzzahlig und

mit komplexen Koeff. g_n . Damit $g(x)$ reelle Funktion, muß gelten $g_{-n}^* = g_n$

zum 1-d Gitter mit Punkten im Abstand a

ist $g = n2\pi/a$ der reziproke Gittervektor

$$g(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} g_n \exp(ixg), \text{ d.h. } g(x) \text{ ist Summe}$$

von Funktionen mit der Periodizität des reziproken Gitters, gewichtet mit Koeff. g_n

zu Fluktuation \Rightarrow Fig 2-2

offensichtlich einfacher, statt $g(x)$ an jedem Punkt x anzugeben, es durch 2 bzw 3 Fourierkoeffizienten auszudrücken

analog in 3 Dim: $g(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} g_{\vec{G}} \exp(i \vec{G} \cdot \vec{r})$
 \vec{G} eindeutig durch Koordinaten h, k, l bezüglich der Basis vektoren
 also erst Punkt: • einfache Beschreibung von gitterperiodischen Funktionen.

noch wichtiger: • Behandlung von Wellen im Kristall, wie z.B. Röntgenwellen, Phononen, el. Wellenfunktionen

Röntgenstrahlung und reziprokes Gitter

siehe $g(\vec{r})$ in Streuintensität (oben) ein

$$I(\vec{k}) \propto \left| \sum_{\vec{G}} g_{\vec{G}} \int_V \underbrace{\exp(i(\vec{G} - \vec{k}) \cdot \vec{r})}_{\text{ebene Welle mit Wellenvektor } \vec{G} - \vec{k}} dV \right|^2$$

Kristall groß, d.h. Integration wird über alle Höhen und Tiefen der Funktion im Mittel 0 oder sehr kleinen Wert ergeben mit 1 Ausnahme: wenn $\vec{k} = \vec{G} \Rightarrow \exp(\dots) = 1$ "von-Laue-Bedingung" für konstruktive Interferenz
 kann für jedes \vec{G} nur von einem Streuvektor \vec{k} erfüllt werden; in 3d \approx 3 separate Bedingungen für jede der 3 Komponenten

\vec{G} definiert durch die 3 Indizes hkl bezüglich der reziproken Gittervektoren \vec{b}_i

diese Indizes charakterisieren den gebeugten Strahl $I(\vec{k} = \vec{G}) = I_{hkl} \propto |S_{hkl}|^2$

Notation für negative hkl : $I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$


wegen $S_n = S_{-n}^* \leadsto I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ "Friedel'sche Regel"

führt dazu, daß es im Röntgenbeugungsbild immer ein Inversionszentrum gibt, auch wenn Kristallstruktur keines aufweist

Volumenabhängigkeit der Intensität der Beugungsmaxima: $I \propto |S_{hkl}|^2$ ergibt zunächst $I \propto V^2$ erstaunlich

aber: Beugungspeaks werden immer schärfer, je größer Volumen, Breite $\propto V^{-1} \leadsto$ integrierte Intensität $\propto V$

wie Bragg Problem gelöst, aber: da nicht Amplitude sondern Intensität gemessen wird, ist Phaseninformation verloren und Messung von $I(\vec{k})$ ergibt nicht direkt \vec{G} Umkehrweg (wie im Fall von Kernen und Molekülen): wähle Modell, berechne Beugungsbild, Vgl. mit Daten, iteriere ... bis zufrieden.

Ewald Konstruktion: 1913 von P. Ewald
 - "gefundene \vec{G} im \vec{k} -Raum" geom. Konstruktion
 der "von-Laue-Bedingung"  [Fig 2-3]

Schnitt durch reziprokes Gitter mit reziproken Gitterpunkten G_m

- zeichne Wellenvektor \vec{k} der einfallenden Röntgenwelle, so daß er im Ursprung endet
- Kreis um Startpunkt von \vec{k}
- sobald Kreis durch einen reziproken Gitterpunkt geht ist von-Laue Bedingung erfüllt und in Richtung \vec{k}' wird konstr. Interferenz gefunden. Für 3d Kugel statt Kreis.

Man kann zeigen, daß Bragg-Theorie ein Spezialfall der von-Laue Theorie ist.

Streubedingung $\vec{k} = \vec{G}$ existiert
 Positionen der Streupunkte ab auch
 nicht Zirkularität;

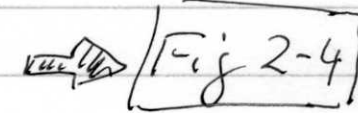
benötigen dann die Fourierkoeffizienten

$$\rho_{\vec{G}} = \rho_{\text{unkl}} = \frac{1}{V_{\text{EZ}}} \int_{\text{EZ}} \rho(\vec{r}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}) dV$$

Umkehrung der Fourierreihe für $\rho(\vec{r})$ (oben)

$\rho(\vec{r})$ ist Elektronendichte; auch bei den
 leichtesten Elementen stark konzentriert um Atom-
 kern. Integral wird daher sinnvollweise
 aufgeteilt in Integrale über einzelne Atome.
 Diese werden dann mit entsprechenden Phasen
 addiert.

neue Definition von $\vec{r} = \vec{r}_n + \vec{r}_\alpha + \vec{r}'$

\vec{r}_n Ursprung der n-ten Gitterzelle  Fig 2-4

\vec{r}_α Position eines Atoms in der "

\vec{r}' Position innerhalb des Atoms

$$\rho_{\text{unkl}} = \frac{1}{V_{\text{EZ}}} \sum_{\text{Atome}} \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_\alpha) \int_{\text{Atom}} \rho_\alpha(\vec{r}') \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}') d\vec{r}'$$

↑
 über Volumen eines Atoms
 "atomare Streufaktor" f_α

in guter Näherung ist Elektronenverteilung
 innerhalb des Atoms sphärisch

$$f_\alpha = 4\pi \int \rho_\alpha(r') r'^2 \frac{\sin G r'}{G r'} dr' \quad (\text{siehe Streuung am Atom Kern Modul 1})$$

brauche jetzt $\rho_\alpha(r')$ um weit zu machen

Winkel zwischen \vec{k}' und \vec{k} ist $\theta = 2\vartheta$ (siehe Bragg-Bild)

und $G = 2k_0 \sin \frac{\theta}{2}$ (siehe oben Modul 1 $\frac{q}{z} = \rho \sin \frac{\vartheta}{2}$)

d.h. also nur Struktur ist vorwärts
gerichtet

$$f_i \quad \vartheta=0 \quad f_a = 4\pi \int f(r') r'^2 dr'$$

$f_a \propto Z^2 f_i$ Röntgenbeugung

Summation über alle Atome $a \leadsto$ Struktur-
faktor $S_{\text{hkl}} = \sum_{\text{Atome}} f_a \exp(-i \vec{G}_{\text{hkl}} \cdot \vec{r}_a)$

für primitive Gitter (1 Atom pro EZ)
ist $S_{\text{hkl}} = f$

- generell hängt Beugungsbild von der Art des Gitters und der Basis (welche Atome, ob identisch - z.B. $\text{CsCl} \leftrightarrow \text{Cs} \uparrow - \text{ab}$)
- Form und Dimensionen der EZ aus Bragg-Reflexionen
- Inhalt der Zelle aus Intensitäten

2.3. Methoden der Strukturanalyse

Streuung von Röntgenstrahlen, Elektronen, Neutronen, Atomen und -bedingt- auch Mikroskopie

Wellenlänge der Strahl muß jeweils die Bragg-Bedingung erfüllen \Rightarrow Fig 2-5

Elektronen 0.1 - 1 keV

Neutronen 0.1 - 1 eV

2.3.1. Röntgenbeugung

Quelle : - Röntgenröhre, Beschluß eines Materials mit Elektronen \rightarrow Emission charakteristischer Röntgenlinien + kontinuierliches Bremsstrahlungsspektrum
 - Synchrotronstrahlung, hohe Flussdichte und Kollimation, 100% polarisiert
 z.B. DORIS & PETRA bei DESY, BESSY in Berlin, ESRF Grenoble, USA: NSLS Brookhaven, ALS Berkeley

Prinzip Synchrotronstrahlung: jeder Strahl auf Kreisbahn (Beschul. Ladung) verliert Energie durch Bremsstrahlung

Teilchen in Orbital mit Radius R und Geschwindigkeit $v = \beta c$
 abgestrahlte Leistung $P = \frac{2e^2c}{3R^2} \frac{\beta^4}{(1-\beta^2)^2} \xrightarrow{\beta \rightarrow 1} \frac{2e^2c\gamma^4}{3R^2}$

$$T_{\text{Umlauf}} = \frac{2\pi R}{v} \quad \Delta E_{\text{Umlauf}} = \frac{4\pi e^2 \gamma^4}{3R}$$

in einer "lightsource" wird R möglichst klein gewählt, Teilchen sind immer Elektronen (kleine Masse \rightarrow großes γ)

3 Verfahren:

a) Drehkristall-Verfahren
 monochromatische Strahlung, Probe (Einkristall)

typische fotogr. Film
 wird gedreht, Detektor fest, zylindrisch um Rot.achse,
 sobald ein Satz von Ebenen die Bragg-Bedingung
 erfüllt \leadsto Beugungsbild (Punkt) \Rightarrow Fig 2-6

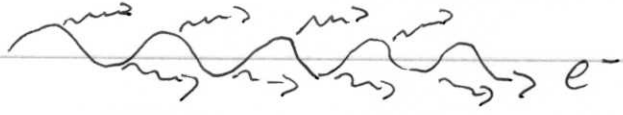
b) Pulver oder Debye-Scherrer Verfahren
 ebenfalls monochromatische Strahlung, Probe
 mikrokristallin (Pulver). Orientierung der ein-
 zelnen Körner zufällig, für jeden Satz von
 Gitterebenen werden einige Körner die richtige
 Orientierung haben, um Bragg-Bedingung zu
 erfüllen. Vorteil: messe alle Gitterebenen
 auf einmal, Strahlung um jeden Ebenensatz \rightarrow
 Körner unter Winkel 2θ in verschiedenen Körnern \Rightarrow Fig 2-
 Satz von Winkeln + Intensitäten \rightarrow Struktur
 besonders \rightarrow gute Auflösung für niedriggestreute
 Quanten ($\theta \approx 90^\circ$) \approx sehr genau d (z.B.
 für Untersuchung thermischer Expansion)

\Rightarrow Fig 2-7

c) von-Laue-Verfahren
 kontinuierliche Röntgenstrahlung, Probe
 Einkristall ortsfest, ebenso Detektor
 Symmetrie des Kristalls gut sichtbar, kann
 zur Orientierung von Einkristallen verwen-
 det werden; typischerweise \Rightarrow Fig 2-8
 1 Film vorwärts (Dauerschalllauf-)
 uahme) + 1 Film rückwärts (Rückschalllauf-)

jeder Satz von Gitterebenen erfüllt Bragg-Bed.
 für ein best. Wellenlänge oder mehrere

neue Röntgenquellen: intensive Synchrotronquellen
 Undulatoren - Strahl wird in Wellenbewegung
 versetzt, in jedem
 Kurvenumkehrpunkt



Bremsstrahlung
 Kohärent, Verstärkung

X-FEL, DESY, SASE Prinzip

Strukturaufklärung z.B. eines Proteins in 1 Schuss
 danach zerstört

Was kann Röntgenbeugung nicht? Spurensensitivität
 $\propto Z^2$, d.h. Wasserstoff in der Nähe schwerer
 Kerne sehr schwierig

2.3.2 Neutronenstrahlung

Wirkungsquerschnitt gleiche Größenordnung für alle
 Elemente; speziell gut für organische Materialien und
 Polymeren z.T. auch sehr gute Trennung benachbarter
 Elemente wie z.B. Fe, Co, Ni \Rightarrow Fig. 2-9

Neutronen ungeladen, WW über starke Kraft, nur
 bei geringem Abstand (10^{-15} m) \sim charakterisiert
 durch sogenannte Streulänge b ; $\sigma = \pi b^2$
 Intensität der Beugungsmaxima $\propto \sigma$
 da Streuung des Neutrons an einem einzelnem
 Kern, kein Abfall um I mit V

Neutron hat mag. Moment ($\mu_n = -1.9 \mu_N$)
 kann zur Aufklärung mag. Ordnung in
 Festkörper eingesetzt werden

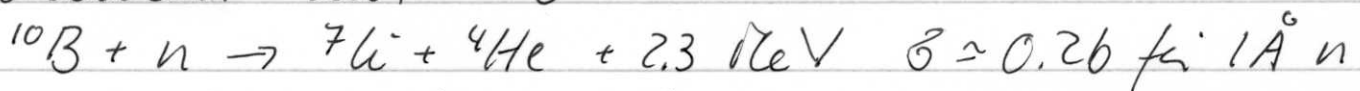
Schwierigkeit: • intensive Neutronenquellen
 erste Neutronenstrahlenexp bereits in 1930ern
 aber erst richtig seit 1945 - Reaktoren

Erinnerung: pro Spaltung liefert Reaktor etwa
 1 Neutron, ca 1 MeV kin. Energie, durch Moderator
 werden thermische Neutronen produziert \rightarrow rich-
 tige Wellenlänge für Gitterstruktur

typische Reaktoren für Strukturauflösung:
 HF-Reaktor LL Grenoble intensivste Neutronen-
 quelle $1.5 \cdot 10^{15}$ n/cm²·s alle 46 Brennstäbe werden
 Brennelement ausgetauscht; auch FRM II/TU07
 in jüngster Zeit durch Spallationsneutronen-
 quellen (SMQ) (z.B. erste SNS Oak Ridge Matlab)
 250-1000 MeV Protonen auf schweres Target (Ta, W)
 schlagen Neutronen heraus \approx gepulster Neutronen-
 strahl, typisch Puls 10 μ s, MeV Neutronen
 Moderierung mit Paraffin oder
 Polyäthylen.

zur Fokussierung keine elektrischen Felder wie
 in Beschleunigern sondern nur Blenden (Cd, B...)

• Neutronenachweis: für viele energetische Neu-
 tronen Proportionalzähler gefüllt mit BF₃-Gas
 ausgerichtet mit ¹⁰B



Li und He ionisieren Gas

Alternativ: Flugzeitmethode 2 Å Neutron hat
 $v = 2000$ m/s. Mit gepulstem Neutronenstrahl

und Neutronendetektor in einigen m Abstand gut zu messen

für kontinuierlichen Strahl: "Chopper", d.h. für Neutronen optische Scheibe mit Schlitzen, rotierend, zerhackt Neutronenstrahl in Stücke

mit de Broglie Beziehung \rightarrow Flugzeit $\propto \lambda$

$$t.c = \frac{\lambda m_n c^2 L}{hc} \quad \text{und mit Bragg-Bedingung}$$

$$t.c = \frac{m_n c^2 L}{hc} \frac{2d}{n} \sin \theta$$

Beobachte mit festem Winkel 2θ rel. zu Geifallrichtung, $I(\theta) = I(\lambda)$ \Rightarrow Fig. 2-10

Alternative: Kristallmonochromator, der auch als Analyser verwendet wird (beide Stile Anwendung Bragg Bed), dazwischen Probe wichtigste Anwendung: H & mag. Strukturen
weitere Beispiel: Phasenübergänge geordnet \leftrightarrow ungeordnet

z.B. Fe Co Legierung, kristallisiert bcc bei schnellem Abkühlen von hoher Temp.

nehmen Fe und Co zufällige Gitterplätze ein, bei langsamem Abkühlen CsCl Struktur zufällige Anordnung durch syst. Auslöschung best. Interferenzlinien (Summe $h+k+l$ ungerade). Sichtbar für geordnetes Gitter, da Strahlänge für Neutronen an Fe und Co Faktor 2.5 verschieden \Rightarrow Fig 2-11

für Röntgenstrahlen unmöglich

2.4 Unordnung im Kristallgitter

mechanische und elektrische Eigenschaften in Festkörpern weitgehend durch Defekte in der Kristallstruktur dominiert. (Demo)

3 Klassen:

a) Punktdefekte

→ Fig. 2-12

geometrisch - Leerstelle

- Eigenatom auf Zwischengitterplatz

chemisch (Verunreinigung o. Dotierung)

- Fremdatom auf Gitterplatz

- " " Zwischengitterplatz

Eigenatom auf Zwischengitterplatz \equiv Frenkeldefekt

" + Leerstelle \equiv Frenkelpaar

kostet Energie ΔE , aber existiert bei endlicher Temperatur, da es Entropie erhöht (viele mögl. Konfigurationen)

n_L Leerstellen auf N Gitterplätzen

$N! / n_L! (N - n_L)!$ Kombinationen

ebenso für n_{int} Atome auf N' Zwischengitterplätzen

$N'! / n_{int}! (N' - n_{int})!$ Komb.

für Frenkelpaar $n_L = n_{int} = n$ Entropie S

$$S = k \ln \frac{N!}{n! (N-n)!} + k \ln \frac{N'!}{n! (N'-n)!}$$

freie Energie $F = n \Delta E - TS$

Gleichgewichts Konzentration durch Minimierung von F

$dF/dn = 0$

für $\langle n \rangle \ll N, N'$

$$\langle n \rangle \approx \sqrt{N N'} \exp(-\Delta E / 2kT)$$

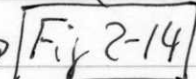
exp. Anstieg w. T

b) Liniendefekte - Stufenversetzung
- Schrauben "

Fig. 2-13

typischerweise große Ausdehnung im Kristall für mechanische Eigenschaften besonders wichtig.

so überschreiten z. B. reine Metalle, die durch Temperatur im Kristall sind, Elastizitätslimit bei den Größenordnungen kleiner Verformungen als abgedeckt aus Stärke der Bauspannung und Hook'schem Geset. (bei reinem Al ^{Faktor 6·10⁴!})

energetisch günstiger, einen Liniendefekt mitzuführen als Arbeit gegen alle Bauspannungen im Kristall zu leisten. Start an der Oberfläche, Defekt wandert relativ leicht Reihe um Reihe bis Defekt durch ganzen Kristall geht "easy glide Regime"  Fig. 2-14
allmählich bilden sich bei weiterer Verformung und insbesondere sukzessiven Vorbögen mehr Stufenversetzungen, die sich in ihrer Bewegung behindern → Verformung schwieriger; durch "Vorstressen" wird Stärke größer

wenn Material polykristallin, verhindern Korngrenzen Wanderung der Stufenversetzung → viel resistenter als Einkristall (in Al Faktor 60 besser)

kleine Verunreinigungen mit Fremdatomen machen Material noch viel stärker! sogenanntes "pinning", Liniendefekt kann nicht jenseits

Fremdatome wandern (z. B. Härtung von Eisen durch Zusatz von etwas Kohlenstoff (Carbonstahl) (siehe 2-14)

- c) Flächendefekte - Stapelfehler
 - Kongruenzen
 - Grenzfläche / Oberfläche

2.5. Mikroskopie

Wurde nur Rastertunnel- bzw. Rasterkraftmikroskopie (STM) Binnig / Rohrer (IBM) 1981 (Nobelpreis Physik 1986)

Verleiht Struktur der Oberfläche mit atomarer Auflösung

→ Fig. 2-15

Prinzip: scharfe metallische Spitze (am vordersten Sondenende 1 Atom!) wird zur untersuchenden elektrisch leitenden Oberfläche bis auf einige Å angezogen. Bei Anlegen einer el. Spannung tunneln Elektronen zwischen Spitze und Probe

Strom hängt exponentiell vom Abstand (Dicke der Tunnelbarriere) ab - typischerweise Faktor 10 pro Å.

Zustand durch sehr feine Bewegung (piezoelektr. Stützelemente, Länge ändert sich als Funktion einer angelegten Spannung) über Abtasten der Oberfläche, um kurze Tunnelstrome zu erreichen. - Bewegung exp. genau für Gitterabstände, - STM wesentlich empfindlicher für Störstellen Fig