

Monochromatisierung einer Röntgen-Spektrallinie

Von HEINZ BARTH *

Aus dem I. Physikalischen Institut der Technischen Universität Berlin
(Z. Naturforsch. 13 a, 680–698 [1958]; eingegangen am 2. Mai 1958)

An der Netzebene 2354 eines besonders guten Quarz-Einkristalles können mittels geeignet aufgestellter Blenden Teilbereiche mit einer spektralen Breite von 0,02 XE des RÖNTGEN-Spektrums ausgesiebt werden. Es gelingt somit die weitere Monochromatisierung der Cu K α_1 -Linie auf 1/30 ihrer „natürlichen“ Linien-Halbwertbreite **.

In einem zweiten Teil der Untersuchung werden verschiedene neuartige experimentelle Anordnungen zur stigmatischen Abbildung von realen und idealen Einkristall-Oberflächen mit RÖNTGEN-Strahlen beschrieben. Diese den ganzen Kristall erfassenden BRAGG-Reflexe bieten die Möglichkeit, die Realstruktur von Kristallen quantitativ zu untersuchen.

Läßt man RÖNTGEN-Strahlen auf einen Einkristall auffallen, so beobachtet man bekanntlich nach der Entdeckung von v. LAUE, FRIEDRICH und KNIPPING¹ Interferenzeffekte, aus deren quantitativem Studium man bei Kenntnis der Kristallstruktur die spektrale Verteilung der RÖNTGEN-Strahlung berechnen kann oder umgekehrt bei bekannter Strahlung Einblicke in die atomistische Struktur des Einkristalles erhält.

Die Spektralanalyse ist in den letzten Jahrzehnten vor allem mit Hilfe der Doppelkristall-Methode weit entwickelt worden. EHRENBURG, MARK und SUSICH^{2–4} haben mit einem Doppelkristall-Spektrometer die Linienbreite einiger RÖNTGEN-Spektrallinien untersucht und dabei gefunden, daß die Halbwertbreite

$$d\lambda \sim (5 \text{ bis } 10) \cdot 10^{-4} \lambda \text{ ist.} \quad (1)$$

Die relative Linienbreite $d\lambda/\lambda$ ist etwa 100-mal größer als bei optischen Linien. Untersuchungen von WILLIAMS und ALLISON⁵, VALASEK⁶ und BEARDEN⁷ haben eine Feinstruktur der RÖNTGEN-Spektrallinien nicht erkennen lassen. Dieser Doppelkristall-Methode haften jedoch manche Mängel an. Vor allem setzt sie das Vorhandensein zweier gleich gut ausgebildeter Flächen eines „sehr guten“ Einkristalles voraus. Es ist deshalb interessant zu erfahren, ob man nicht schon mit einem einzigen Einkristall vieles erreichen kann. Im ersten Teil dieser Untersuchung werden zunächst die Beugungerscheinungen an einem Einkristall besprochen und wesentliche Zusammenhänge zwischen Struktureigenschaften und spektralem Auf-

lösungsvermögen zusammengestellt. Sodann werden die Ergebnisse an der 2354-Netzebene eines nach langem Suchen mehr oder weniger durch Glück gefundenen außerordentlich guten Quarz-Einkristalles beschrieben, die in der Tat beweisen, daß auch der BRAGG-Reflex an einem einzelnen Kristall mit relativ geringem experimentellem Aufwand Resultate liefert, wie sie bisher nicht erwartet wurden. v. LAUE⁸ erwähnte schon, daß man die spektrale Verteilung einer RÖNTGEN-Linie selbstverständlich noch in Teilbereiche zerlegen kann, aber bisher noch kein Gebrauch davon gemacht worden ist. Tatsächlich gelingt es, eine Spektrallinie in viele Teilbereiche zu zerlegen. Schon dieses beweist, daß die natürliche Linienbreite bei RÖNTGEN-Strahlen nicht von der Strahlungsdämpfung abhängen kann, sondern daß hier eine echte Energieverteilung innerhalb eines Atomschalenlevels vorliegt. Darüber hinaus eröffnet die Möglichkeit, mit hochmonochromatisierter RÖNTGEN-Strahlung zu arbeiten, neue Wege in der Strukturanalyse, wie sie von HOSEmann und BAGCHI^{9,10} in einer Reihe von Arbeiten angedeutet wurden. Mit einer Anordnung derartig hohen spektralen Auflösungsvermögens kann man schließlich die RÖNTGEN-Spektren mit einer bisher nicht erreichten Präzision ausmessen.

Bei der Untersuchung der BRAGG-Reflexe von 2354-Netzebenen verschiedener Quarzexemplare fiel sodann auf, daß man sehr kleine Gefügestörungen

* Jetzt im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem.

** Vorgetragen auf dem Deutschen Physikertag 1956 in München. Phys. Verh. 7, 176 [1956].

¹ M. v. LAUE, W. FRIEDRICH u. P. KNIPPING, Ann. Phys., Lpz. 41, 971 [1913].

² W. EHRENBURG, H. MARK u. G. v. SUSICH, Z. Phys. 42, 807, 823 [1927].

³ H. MARK u. G. v. SUSICH, Z. Phys. 65, 253 [1930].

⁴ H. MARK u. G. v. SUSICH, Phys. Z. 30, 526 [1929].

⁵ I. H. WILLIAMS u. S. K. ALLISON, Phys. Rev. 35, 1476 [1930].

⁶ I. VALASEK, Phys. Rev. 35, 291 [1930].

⁷ S. A. BEARDEN, Phys. Rev. 35, 1427 [1930].

⁸ M. v. LAUE, Röntgenstrahl-Interferenzen, Geest & Portig KG, Leipzig 1948.

⁹ R. HOSEmann u. S. N. BAGCHI, Acta Cryst. 6, 318, 404 [1953].

¹⁰ R. HOSEmann, F. MOTZKUS u. G. SCHOKNECHT, Fortschr. Phys. 2, 2 [1954].



nachweisen und untersuchen konnte. Da solch hochindizierte Netzebenen nicht immer zur Verfügung stehen, wurde die Forderung erhoben, entsprechende Prüfverfahren zur Untersuchung der Realstruktur von Einkristallen auch an niedrig indizierten Netzebenen zu ersinnen. Hiermit beschäftigt sich der zweite Teil der Untersuchung.

I. Das spektrale Auflösungsvermögen eines Kristallgitters

Bei der Untersuchung einer spektralen Verteilung von RÖNTGEN-Strahlen hängt die Meßgenauigkeit hauptsächlich von den Eigenschaften des Analysatorkristalles ab. Im folgenden werden daher Kristalleigenschaften untersucht, die das spektrale Auflösungsvermögen beeinflussen.

b sei der Ortsvektor im reziproken Gitter. Er ist mittels der Konstruktion von EWALD mit der Wellenlänge λ der RÖNTGEN-Strahlung und den Einheitsvektoren s_0, s in Richtung der primären und gebeugten Strahlung verbunden durch

$$b = \frac{s - s_0}{\lambda}. \quad (2)$$

An einem Kristall entsteht immer dann ein Interferenzmaximum, wenn ein um $b=0$ gedrehter reziproker Gitterpunkt B des Kristallgitters die Ausbreitungskugel schneidet. Der Zentriwinkel 2ϑ zwischen den Vektoren s_0/λ und s/λ gibt die Richtung des Beugungsmaximums gegenüber dem Primärstrahl an. Daraus folgt

$$|b| = \frac{2 \sin \vartheta}{\lambda}, \quad (3)$$

wobei mit ϑ der BRAGGSche Reflexionswinkel gemeint ist. Für einen Reflex bestimmter Indizierung in 1. Ordnung ist $|b|=1/d$ gleich dem reziproken Netzebenenabstand, also

$$\frac{1}{d} = \frac{2 \sin \vartheta}{\lambda}. \quad (4)$$

Da die verwendeten RÖNTGEN-Spektrallinien nicht monochromatisch sind, haben die Reflexe, abgesehen von Kristalleinflüssen, eine bestimmte Winkelbreite $d\vartheta$. Eine spektrale Verteilung wird in der EWALDSchen Konstruktion durch Ausbreitungskugeln mit verschiedenen Radien $1/\lambda$ berücksichtigt, wie es Abb. 1 zeigt. Dreht man den reziproken Gitterpunkt B um $b=0$, so schneidet er eine Verteilung von Ausbreitungskugeln, wobei jeder Schnittpunkt die Richtung 2ϑ eines gleichindizierten Reflexes für

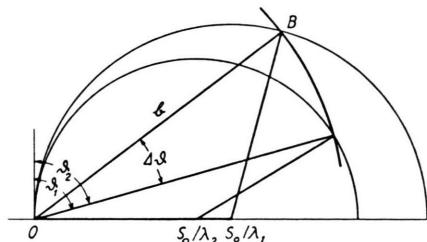


Abb. 1. EWALDSche Konstruktion für eine spektrale Verteilung.

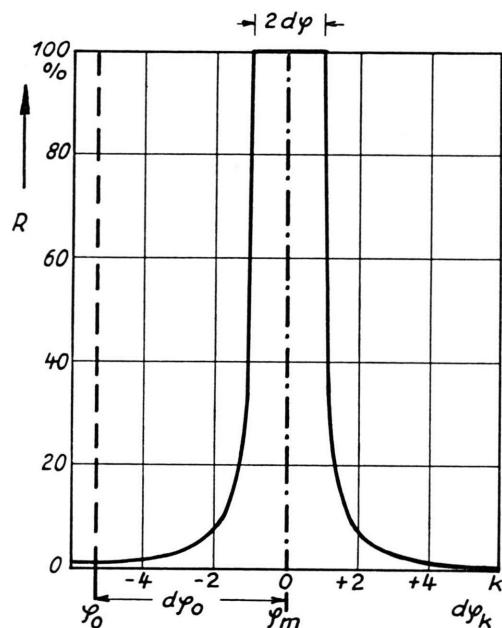


Abb. 2. Reflexionskurve für einen idealen Kristall ohne Berücksichtigung der Absorption.

jede Wellenlänge der spektralen Verteilung angibt. Ist $|b|$ bekannt, so kann in dieser Weise eine spektrale Verteilung $I(\lambda)$ durch Winkelmessung $\vartheta(\lambda)$ analysiert werden.

1. Die Winkeldispersion

Die Winkeldispersion D ist die Änderung des Reflexionswinkels mit der Wellenlänge.

$$D = \frac{d\vartheta}{d\lambda} = \frac{|b|}{2 \cos \vartheta} = \frac{\operatorname{tg} \vartheta}{\lambda}. \quad (5)$$

Die Winkeldispersion nimmt, wie aus Abb. 1 ersichtlich, mit dem Betrag des reziproken Vektors bzw. mit dem Reflexionswinkel zu. Bei konstanter Wellenlänge wird die Dispersion um so größer, je kleiner der Netzebenenabstand d ist. Die spektrale Auflösung

ist durch eine stigmatische, also in jedem Punkte der Oberfläche des Analysators entstehende monochromatische Winkelstreuung $I(\varepsilon)$ begrenzt. Zwei Wellenlängen sind gerade noch aufgelöst, wenn ihr Winkelabstand $d\vartheta$ gleich der mittleren Winkelstreuung $d\varepsilon$ ist.

2. Das spektrale Auflösungsvermögen

Das spektrale Auflösungsvermögen A ist das Verhältnis einer Wellenlänge zur auflösbaren Wellenlängendifferenz

$$A = \frac{\lambda}{d\lambda} = \lambda \frac{D}{d\varepsilon} = \frac{\lambda}{d\varepsilon} \quad (6)$$

und hängt von der Winkeldispersion D und der mittleren monochromatischen Winkelstreuung $d\varepsilon$ ab. A wird bei konstanter Wellenlänge um so größer, je kleiner der Netzebenenabstand d und die Winkelstreuung $d\varepsilon$ ist, was unmittelbar aus Abb. 1 entnommen werden kann. Bezieht sich $d\vartheta$ in dieser Figur auf die Halbwertbreite der spektralen Verteilung einer RÖNTGEN-Linie und ist $d\varepsilon$ eine konstante monochromatische Winkelstreuung, so nimmt die spektrale Auflösung mit dem Reflexionswinkel ϑ zu.

3. Ursachen der monochromatischen Winkelstreuung $d\varepsilon$

Die Winkelstreuung $d\varepsilon$ einer monochromatischen und kohärenten Strahlung innerhalb eines Reflexes kann durch Einflüsse je nach Art des Kristallgefüges entsprechend der dynamischen oder kinematischen Theorie entstanden sein. Die Wellenlängenänderung durch DOPPLER-Effekt ist dagegen, wie im folgenden beschrieben, geringfügig.

a) Die Dispersion der RÖNTGEN-Strahlen

Bei Reflexion an einem idealen Kristall wird monochromatische RÖNTGEN-Strahlung nach der dynamischen Theorie in einen kleinen Winkelbereich gestreut.

Während DARWIN und EWALD¹¹ die klassische Elektronentheorie von LORENTZ der dynamischen Theorie der Kristallinterferenzen zugrunde legte, setzte v. LAUE⁸ voraus, daß die Dielektrizitätskon-

stante der wellenmechanischen Ladungsdichte in jedem Punkte der Gitterzelle proportional sei. Beide Ansätze führen zu den gleichen Ergebnissen. Ist die Frequenz ν einer Strahlung wesentlich größer als die der Absorptionskante des bestrahlten Materials, so ist die Abweichung des Brechungsindex n für RÖNTGEN-Strahlen von eins

$$\delta = 1 - n = \frac{e^2}{2 \pi m_e \nu^2} \frac{F_0}{v_r}, \quad (7)$$

wobei

e die elektrische Elementarladung,

m_e die Masse eines Elektrons,

ν die Frequenz der Strahlung,

F_0 die Zahl der Elektronen in der Elementarzelle und v_r das Volumen der Elementarzelle ist.

Das Reflexionsvermögen R eines idealen, nicht absorbierenden Kristalles ist für monochromatische und senkrecht polarisierte Strahlung bei symmetrischer Reflexion zur Oberfläche

$$R(k) = \frac{1}{k + \sqrt{k^2 - 1}} \quad \text{für } -1 < k < +1, \quad (8)$$

$$\text{wobei } k = \frac{F_0}{F_h} \left(\frac{(\sin 2 \varphi_0) d\varphi_k}{2 \delta} - 1 \right) \text{ ist.} \quad (9)$$

Abb. 2 zeigt die Reflexionskurve $R(k)$ unter den angeführten Voraussetzungen. Der Winkel φ_0 ist die Richtung des Reflexes nach der geometrischen Theorie $\varphi_0 = \vartheta$, entspricht also dem BRAGGSchen Reflexionswinkel.

Die Winkelabweichung eines Punktes der Reflexionskurve von ϑ ist

$$d\varphi_k = \left(1 + k \frac{|F_h|}{F_0} \right) \frac{2 \delta}{\sin 2 \vartheta}, \quad (10)$$

$$d\varphi_0 = \frac{2 \delta}{\sin 2 \vartheta} \quad (k=0). \quad (11)$$

In der k -Skala liegt $\varphi_0 = \vartheta$ für $d\varphi_k = 0$ bei $k = -F_0/F_h$. Die Mitte der Reflexionskurve φ_m ist gegenüber ϑ nach größeren Winkeln verschoben:

$$\varphi_m = \vartheta + d\varphi_0.$$

Von dem gemessenen Winkel φ_m des Maximums einer Verteilung muß der Brechungswinkel $d\varphi_0$ subtrahiert werden, um z. B. die Wellenlänge des Maximums einer spektralen Verteilung nach der BRAGG-Schen Gleichung berechnen zu können. Abb. 3 zeigt die Abhängigkeit des Brechungswinkels $d\varphi_0$ vom Reflexionswinkel ϑ bei symmetrischer Reflexion. Bei kleinen und großen Reflexionswinkeln ϑ hat $d\varphi_0$ eine merkliche Größe, die bei Präzisionsmessungen von Wellenlängen oder Gitterkonstanten korrigiert werden muß.

¹¹ C. G. DARWIN, Philos. Mag. **27**, 67, 315 [1914]. — P. P. EWALD, Ann. Phys., Lpz. **54**, 519 [1917].

Nach Gl. (8) wird eine monochromatische Strahlung in einen Winkelbereich $2 d\varphi_k$ gestreut:

$$d\varphi_{+k} - d\varphi_{-k} = |k| \frac{4 \delta}{\sin 2 \vartheta} \frac{|F_h|}{F_0} = 2 d\varphi_k, \quad (12)$$

$$k=1, R=100\%: \quad 2 d\varphi = \frac{4 \delta}{\sin 2 \vartheta} \frac{|F_h|}{F_0}. \quad (13)$$

Für $|k|=1$ wird monochromatische Strahlung in einen Winkelbereich $2 d\varphi$ total gestreut. Diese Totalreflexionswinkelbreite $2 d\varphi$ entspricht etwa der Halbwinkelbreite der Reflexionskurve.

Bei Berücksichtigung der Absorption eines idealen Kristalles nach PRINS¹² wird die Reflexionskurve unsymmetrisch. Die Strahlung im Maximum der Reflexionskurve wird nicht mehr total reflektiert und kommt dichter an ϑ heran, jedoch bleibt die Halbwinkelbreite erfahrungsgemäß fast so groß wie die Totalreflexionswinkelbreite $2 d\varphi$. Das spektrale Auflösungsvermögen eines idealen Kristalles ist also durch die Totalreflexionswinkelbreite $d\vartheta = 2 d\varphi$ begrenzt. Zwei Wellenlängen sind aufgelöst, wenn ihr Winkelabstand $d\vartheta \geqq 2 d\varphi$ ist.

$$\text{Da} \quad d\varphi = d\varphi_0 \frac{|F_h|}{F_0}, \quad (14)$$

nimmt $2 d\varphi$, wie aus Abb. 3 zu ersehen, infolge der kleiner werdenden Strukturamplitude F_h mit dem Reflexionswinkel ϑ ab, während die Dispersion mit ϑ zunimmt.

$$A_h = \frac{\operatorname{tg} \vartheta}{2 d\varphi} = \left(\frac{\pi m_e c^2}{4 e^2} \right) |\mathbf{b}_h|^2 \frac{v_r}{|F_h|} \quad (15)$$

$$= a |\mathbf{b}_h|^2 \frac{v_r}{|F_h|}.$$

Das spektrale Auflösungsvermögen A_h der Netzebene eines idealen Kristalles hängt, ohne Berücksichtigung instationärer oder elastischer Schwingungen, nur von den Gittereigenschaften, also von dem reziproken Vektor \mathbf{b}_h , vom Volumen der Elementarzelle v_r und der Strukturamplitude F_h ab. Das Auflösungsvermögen ist vor allem unabhängig von der Wellenlänge und gilt in gleichem Maße für RÖNTGEN- und auch für γ -Strahlung.

Das integrale Reflexionsvermögen R_i eines idealen Kristalles ist

$$R_i = \frac{16 \delta}{3 \sin 2 \vartheta} \frac{|F_h|}{F_0}.$$

Daraus ergibt sich

$$R_i \cdot A = \frac{4}{3} \operatorname{tg} \vartheta. \quad (16)$$

Für $A = \text{const}$, also für eine Netzebene, nimmt das integrale Reflexionsvermögen $R_i \sim \operatorname{tg} \vartheta(\lambda)$ mit der

Wellenlänge bzw. mit dem Reflexionswinkel ϑ der Wellenlänge ab.

Für $\lambda = \text{const}$ verändern sich R_i , A und ϑ je nach Art der verwendeten Netzebene eines Kristalles. A nimmt mit dem Reflexionswinkel ϑ wesentlich stärker zu als R_i abnimmt. Bei einer hochindizierten Netzebene eines idealen Kristalles ist der Gewinn an Auflösung gegenüber einer niedrigindizierten Netzebene wesentlich höher als der Reflexionsverlust.

b) Kristallitgröße und Kristallitverschwenkung

Kristallgefüge (sogenannte vollkommene Mosaikkristalle), auf die die kinematische Theorie anzuwenden ist, bestehen aus kleinen, verschwenkten Kristalliten. RÖNTGEN-Strahlung wird je nach Größe \bar{dl} der Kristallite in einen Winkelbereich $d\zeta$ um den Reflexionswinkel ϑ monochromatisch gestreut. Nach SCHERRER ist die mittlere Kristallitgrößenstreuung

$$d\zeta = \frac{\lambda}{\bar{dl} \cdot \cos \vartheta}.$$

Das Auflösungsvermögen eines Kristallgefüges, bzw. eines Mosaikkristalles oder auch Kristallpulvers hängt ab von der Kristallitgrößenstreuung

$$A = \frac{\operatorname{tg} \vartheta}{d\zeta} = |\mathbf{b}| \bar{dl} \cdot \frac{1}{4}, \quad (17)$$

bzw. nur vom reziproken Vektor $|\mathbf{b}|$ und der mittleren Kristallitgröße \bar{dl} . Tritt nur eine mittlere Winkelverschwenkung $d\gamma$ der Kristallite auf, so ist die spektrale Auflösung

$$A = \frac{\operatorname{tg} \vartheta}{2 d\gamma}. \quad (18)$$

Im allgemeinen Fall wirken beide Effekte zusammen:

$$A = \frac{\operatorname{tg} \vartheta}{\sqrt{(d\zeta)^2 + 4(d\gamma)^2}}.$$

c) DOPPLER-Effekt

Legt man nach DEBYE die Grenzfrequenz

$$\omega_{\max} \sim \frac{K \Theta}{h}$$

des Schwingungsspektrums für die Berechnung des DOPPLER-Effektes zugrunde, wobei

K die BOLTZMANN-Konstante,
 Θ die charakteristische Temperatur
und h das PLANCKSche Wirkungsquantum ist,

¹² J. A. PRINS, Z. Phys. 63, 477 [1930].

so beträgt die Frequenzänderung der Strahlung

$$|\mathrm{d}\nu|_D \sim \omega_{\max} = \left| \frac{c}{\lambda^2} \right| \mathrm{d}\lambda$$

und die Wellenlängenänderung

$$|\mathrm{d}\lambda|_D \sim \frac{\omega_{\max}}{v_s} \cdot \lambda. \quad (19)$$

Bei den meisten Festkörpern sind die Eigenschwingungen schon bei Zimmertemperatur angeregt. Die Frequenzen betragen daher etwa 10^{12} bis 10^{13} sec^{-1} . Da die Frequenz der RÖNTGEN-Strahlung wesentlich höher ist, z. B. für $\text{Cu K}\alpha \sim 2 \cdot 10^{18} \text{ sec}^{-1}$, muß man in jeder Richtung ϑ mit einer spektralen Unschärfe durch DOPPLER-Effekt von

$$|\mathrm{d}\lambda|_D \sim (5 \cdot 10^{-7} \text{ bis } 5 \cdot 10^{-6}) \lambda_{\text{CuK}\alpha} \text{ rechnen.}$$

Diese Unschärfe ist jedoch 2 bis 3 Größenordnungen kleiner als die natürliche spektrale Halbwertbreite der RÖNTGEN-Linien und kann dagegen vernachlässigt werden. Die Verschiebung durch den COMPTON-Effekt ist wohl erheblich, jedoch sind die Intensitäten der COMPTON-Streuung um 3 bis 4 Größenordnungen geringer als die Intensitäten der direkt reflektierten Strahlung.

4. Genauigkeitsgrenze des Absolutwertes von Wellenlängen und Gitterkonstanten

Bekanntlich ist durch die BRAGGSche Gleichung der Zusammenhang zwischen einer Wellenlänge, einem Netzebenenabstand d und einem Reflexionswinkel ϑ bestimmt. Zur Berechnung der Wellenlänge wählt man entweder das Maximum ϑ_{\max} oder den Schwerpunkt $\bar{\vartheta}_\lambda$ einer spektralen Verteilung. Diese spektrale Verteilung ist jedoch auch bei Reflexion an einem idealen Kristall durch die monochromatische Reflexionsverteilung $R(\varphi)$ überlagert ***

$$I(\vartheta_g) = \widehat{I(\vartheta_\lambda) R(\varphi)}.$$

Können die Schwerpunktlagen

$$\bar{\vartheta}_g = \frac{\int \vartheta_g I(\vartheta_g) \mathrm{d}\vartheta}{\int I(\vartheta_g) \mathrm{d}\vartheta} \quad (20)$$

bestimmt und $\bar{\varphi}$ nach der dynamischen Theorie berechnet werden, so ergibt sich der spektrale Schwer-

*** Der Bogen bedeutet das Faltungsprodukt der beiden Funktionen I und R . Allgemein ist das Faltungsprodukt zweier Funktionen $g_1(x)$ und $g_2(y)$ gegeben durch

$$\widehat{g_1 g_2}(\vartheta) = \int g_1(y) g_2(\vartheta - y) \mathrm{d}y.$$

¹³ G. FROHNMEYER u. R. GLOCKER, Acta Cryst. 6, 19 [1953].

punktwinkel zu

$$\bar{\vartheta}_\lambda = \bar{\vartheta}_g - \bar{\varphi}.$$

Definiert man die mittlere Schwankungsbreite nach HOSEmann

$$\overline{\Delta \vartheta_g^2} = \int (\vartheta - \bar{\vartheta}_g)^2 I(\vartheta_g) \mathrm{d}\vartheta, \quad (21)$$

so ergibt sich für beliebige Arten der Verteilungskurve die mittlere spektrale Schwankungsbreite aus

$$\overline{\Delta \vartheta_\lambda^2} = \overline{\Delta \vartheta_g^2} - \overline{\Delta \varphi^2}. \quad (22)$$

Da die gemessenen Verteilungskurven größtenteils symmetrisch zum Maximum sind, fällt die Maximumslage mit der Schwerpunktlage der Verteilung zusammen. Auch zur Berechnung des Netzebenenabstandes oder der Gitterkonstanten wählt man die Winkelstellung des Maximums oder des Schwerpunktes der gemessenen Verteilung und ist sich bewußt, daß diese „Konstanten“ bei der Vielzahl der gleichzeitig untersuchten Elementarzellen nur Mittelwerte d_m sind.

Der Fehler des Absolutwertes der Lage einer RÖNTGEN-Spektrallinie oder des mittleren Abstandes der Netzebene eines idealen Kristalles hängt von der Genauigkeit der gemessenen Verteilung ab. Bei konstantem apparativem Meßfehler $\pm \Delta \vartheta$ hängt der Fehler der Wellenlänge $\pm \Delta \lambda$ und des Netzebenenabstandes $\pm \Delta d$ auch vom Reflexionswinkel ϑ bzw. der verwendeten Netzebene ab:

$$\pm \Delta \lambda = \pm \frac{\Delta \vartheta}{\lambda} \operatorname{tg} \vartheta_\lambda = \pm \frac{\Delta d}{d_m} \operatorname{tg} \vartheta_\lambda. \quad (23)$$

Der spektrale Fehler ist also am kleinsten bei großen Reflexionswinkeln. Erfahrungsgemäß treten jedoch auch bei Verwendung idealer Kristalle unkontrollierbare Fehler durch thermische Wechselfelder, mechanische Spannungen usw. auf, die die spektrale Meßgenauigkeit soweit herabsetzen, daß, in XE gemessen, mitunter schon die erste Stelle hinter dem Komma ungewiß ist.

FROHNMEYER und GLOCKER¹³ finden bei Rückstrahl-aufnahmen an polykristallinen, metallischen Festkörpern, daß z. B. schon die Unsicherheit der Brechungskorrektion größer als der apparative Meßfehler sein kann. Die spektrale Genauigkeit der Gitterkonstanten von reinstem Kupfer ist nach ihrer Fehlerabschätzung bestenfalls etwa 0,1 XE.

5. Monochromatisierung durch Begrenzung der Braggschen Reflexionswinkelbreite

Fällt von einem linienförmigen Fokus ein divergentes RÖNTGEN-Strahlbündel auf einen feststehenden

zeichnet, wobei die y -Achse in oder parallel zur Goniometerachse liegt. Die z -Achse ist eine Drehachse in der Registrierebene. Wählt man als allgemeinen Fall einen Kristall, bei dem die Netzebenennormale n_N und die Oberflächennormale n_O nicht zusammenfallen, so haben die Kristallnormalen bei der Kristalleinspannung gegenüber dem Goniometerachsenkreuz eine beliebige Lage (Abb. 6 a). Hat der Kristall eine große Oberfläche, so

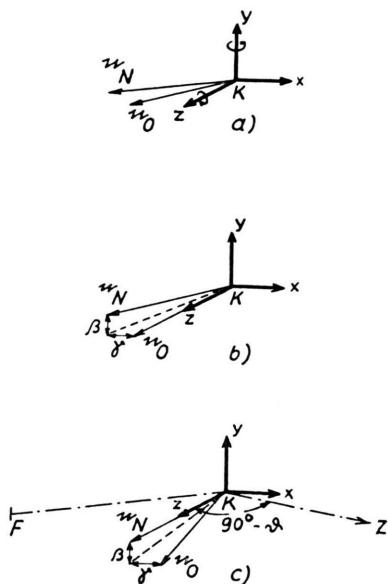


Abb. 6. Lage der Netzebenen- und Oberflächennormalen zum Goniometerachsenkreuz.

kann die Oberflächennormale mechanisch in die Drehachse z justiert werden (Abb. 6 b). Ist die Lage der Netzebenennormale mit Hilfe einer einfachen RÖNTGEN-Strahl-Methode bestimmt, so genügt es, die Netzebenennormale um den Winkel β in die Registrierebene zu justieren. Eine andere Justierung ist in Abb. 6 c ange deutet. Da der Röhrenfokus F sowie der Kristalldrehpunkt K und der Indikator Z (Zählrohrspalt) in der Registrierebene x, y liegen, kann die Netzebenennormale durch Kontrolle des reflektierten RÖNTGEN-Strahles in Z in die Drehachse z justiert werden. Dazu ist ein Doppelgoniometer für die Winkel β und γ erforderlich, das außerdem um die z -Achse drehbar ist. Ein kleines Kreuzgoniometer erfüllte diese Bedingungen.

Um eine möglichst hohe Monochromasie mit Hilfe eines Kristalles zu erreichen, müssen an die Eigen schaften dieses Kristalles hohe Anforderungen gestellt werden. Die reflektierenden Netzebenen müssen einen kleinen Abstand d haben, um eine hohe Winkeldisper sion zu erreichen, und das Kristallgefüge muß außer dem über eine große Fläche ideal im Sinne der dyn amischen Theorie sein.

Nach jahrelangen Untersuchungen an verschiedenen Kristallen, Kristalexemplaren und Netzebenen konnte ein Quarzkristall gefunden werden, dessen

2354-Netzebene über einen Bereich von $7,5 \text{ cm}^2$ eben ist und weder Kristallitgrößenstreuung noch Kristallitverschwenkung aufweist.

Quarz (SiO_2) ist ein hexagonaler Kristall und gehört zur Raumgruppe D_3^4 . Seine kristallographischen Daten sind gut bekannt¹⁷. Die allgemeinen Punktlagen für Si und O sowie die Strukturfaktoren sind aus den Internationalen Tabellen zu entnehmen. Die Dichte von Quarz ist $\varrho = 2,6485 \text{ g/cm}^3$. Die Abweichung des Brechungsindex von 1 beträgt für $\text{Cu K}\alpha_1$ -Strahlung $\delta \sim 8,6 \cdot 10^{-6}$. Die für die Untersuchungen ausgewählten Netzebenen 2354, 2354, 2534, 2534, 5324, 5324 haben gleiche quadratische Form. Mit den Kantenlängen der Elementarzelle $a = b = 4,90 \text{ \AA}$, $a/c = 0,91$ ergibt sich aus der quadratischen Form der Abstand dieser Netzebenen zu

$$d_{2354} = 789,1 \text{ XE}.$$

Der BRAGGSche Reflexionswinkel in erster Ordnung für das Maximum der spektralen Verteilung von $\text{Cu K}\alpha_1$ ist mit der Wellenlängenangabe von SIEGBAHN¹⁸

$$\text{Cu K}\alpha_1 = 1537,39 \text{ XE}, \quad \vartheta \sim 76^\circ 56'.$$

Die Winkeldispersion ist

$$D = \frac{d\vartheta}{d\lambda} = \frac{540''}{\text{XE}}.$$

Die Halbwinkelbreite der spektralen Halbwertbreite von $\text{Cu K}\alpha_1$ (0,6 XE nach COMPTON, ALLISON) beträgt

$$d\vartheta_{1/2} \sim 350''.$$

Dagegen ist die für symmetrische Reflexion ohne Berücksichtigung der Absorption berechnete Totalreflexionswinkelbreite

$$2 d\varphi \sim 2''.$$

Das Reflexionsvermögen der Netzebene 2354 ist so hoch, daß auch bei großen Abständen die reflektierten Cu K α -Linien auf einem Leuchtschirm gut sichtbar werden. Später durchgeführte Messungen mit der Doppelkristall-Methode an zwei gleich guten Quarzexemplaren mit der Netzebene 2354 in der Oberfläche ergaben eine Halbwertbreite der Reflexionskurve von 5'' und eine prozentuale Reflexion von 55%, also fast totale Reflexion.

Stellt man in den primären Strahlengang kurz vor einen feststehenden Quarzkristall, dessen Netzebenen

¹⁷ R. BRILL, C. HERMAN u. C. PETERS, Ann. Phys., Lpz. **41**, 233 [1942].

¹⁸ M. SIEGBAHN, Die Spektroskopie der Röntgenstrahlen, Springer-Verlag, Berlin 1931, S. 119.

2354 parallel der Oberfläche liegen (Abb. 7), eine Strichgitterblende aus feinem Draht, so werden noch Teilbereiche aus der spektralen Verteilung von $\text{Cu K}\alpha_1$ ausgeblendet. Die Abstände in Abb. 5 und 8⁺⁺ sind $\text{FK} = r_1 = 1000 \text{ mm}$ und $\text{KZ} = r_2 = 275 \text{ mm}$. Die Fokusbreite bei einem Austrittswinkel von 3° ist etwa 35μ .

Abb. 9 zeigt eine Ausblendungsaufnahme an der Netzebene 2354 des besten Quarzkristalles⁺⁺⁺. Die

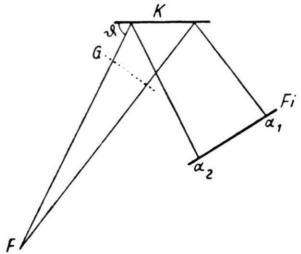


Abb. 7. Monochromatisierung durch Ausblendung. F Strichfokus, G Strichgitterblende, K idealer Kristall, Fi photographische Platte.

ausgeblendeten Teilbereiche haben eine spektrale Breite von 0,067 XE.

Um die erreichbare Monochromatisierung quantitativ zu prüfen, wurde statt des Strichgitters ein Doppelspalt nach Abb. 4 in den primären Strahlengang gestellt und die vom Kristall reflektierte spektrale Verteilung mit einem Zählrohrgerät registriert. Da mit dem Zählrohr nur einzelne Reflexe untersucht werden sollen, wird das Zählrohr nicht wie bei den bekannten Zählrohr-Goniometern^{19, 20, 21, 22} über den gesamten Winkelbereich geführt, sondern nur in kleinen Bereichen senkrecht zum Goniometer-Schenkel KZ verändert. Ein Zählrohrgerät, das auf den Schenkel KZ aufgeschoben wird, dient zur Halterung und Führung des Zählrohrs. Vor dem Zählrohr ist eine kontinuierlich veränderliche Spaltblende mit ebenfalls veränderlicher Begrenzung der Spalthöhe angebracht. Der Spalt steht senkrecht zur Spektrometerebene und ist etwa 3 mm gegen die Zählrohrachse versetzt. Zählrohr und Spalt sind auf einem Schlitten befestigt, der von einem Synchronmotor mit verschiedenen Geschwindigkeiten senkrecht zum Schenkel KZ bewegt werden kann. Da auch der Stromschreiber des Strahlungsmeßgerätes synchron angetrieben wird, erscheint das Meßergebnis, also die Intensität als Funktion des Ortes, auf dem Registrierpapier des Stromschreibers. In den primären Strahlengang wurde dicht hinter den ersten Spalt Spi ein Fächerspalt gestellt, der den Strahlengang vertikal so begrenzt, daß mit einer Meßgenauigkeit von 0,02 XE registriert werden kann. Die

Abstände wurden relativ groß gewählt: $r_1 = 1000 \text{ mm}$; $r_2 = 380 \text{ mm}$; $l_1 = 56 \text{ mm}$; $l_2 = 900 \text{ mm}$.

Abb. 10 zeigt die Registrierkurve der spektralen Verteilung von $\text{Cu K}\alpha_1$ und dort hineinregistriert eine Ausblendung im Maximum der $\text{Cu K}\alpha_1$ -Verteilung. Die Übersetzung gegenüber den Registrierlängen

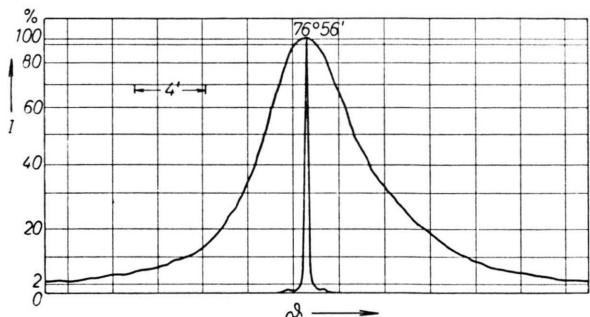


Abb. 10. Originalregistrierung der spektralen Verteilung von $\text{Cu K}\alpha_1$ an der Quarznetzebene 2354 und dort hineinregistriert eine Ausblendung im Maximum der Verteilung.

gen am Zählrohrspalt ist 20. Die Intensität wird von dem Mittelwertmesser des Strahlungsmeßgerätes nicht linear angezeigt. Die Registrierung zeigt jedoch, daß an beliebiger Stelle der spektralen Verteilung einer RÖNTGEN-Linie noch Bereiche ausgeblendet werden können, und die Strahlung in dieser Art monochromatisiert wird. Aus Intensitätsgründen wurden jedoch die Ausblendungsmessungen $d\vartheta = f(dz)$ im Maximum der spektralen Verteilung von $\text{Cu K}\alpha_1$ vorgenommen.

Im ersten Beispiel einer Ausblendungsmessung ist als reflektierende Netzebene Quarz 2354 und als Oberfläche die angeschliffene Quarz-1011-Netzebene gewählt worden. Bei einem Einfallsinkel von $\tau \sim 58^\circ$ ist die Reflexion unsymmetrisch zur Oberfläche.

Die Abb. 11 zeigt die Ausblendungsmessung $d\vartheta = f(dz)$. Als erstes wird für $dz \sim 0$ die Streuwinkelbreite $d\vartheta'$ bzw. $d\vartheta$ bestimmt. Die daraus berechnete Kurve stimmt recht gut mit den Meßpunkten überein. Wie aus der Kurve zu ersehen, ist die erreichbare Monochromasie in diesem Falle durch Gefügefehler, also durch Kristallitgröße und Kristal-

⁺⁺ Abb. 8, 9, 16 bis 19, 22 bis 27 auf Tafel S. 688 a, b.

⁺⁺⁺ Für die sorgfältige Herstellung verschiedener Quarzplatten habe ich der Firma B. Halle Nachf. Berlin-Steglitz zu danken.

¹⁹ R. BERTHOLD u. A. TROST, Schweizer Archiv für angewandte Wissenschaft und Technik 9, 1 [1952].

²⁰ J. BLEEKSN, G. KLOSS u. H. J. DI GIOVANNI, Philips technische Rundschau 9, 1 [1948].

²¹ W. PARRISH, E. A. HAMACHER u. K. LOWITZSCH, Philips technische Rundschau 16, 228 [1955].

²² H. NEFF, Siemens-Zeitschrift 5/6, 185 [1955].



Abb. 8. Experimentelle Anordnung für die Monochromatisierung durch Ausblendung mit einem feinen Strichgitter.

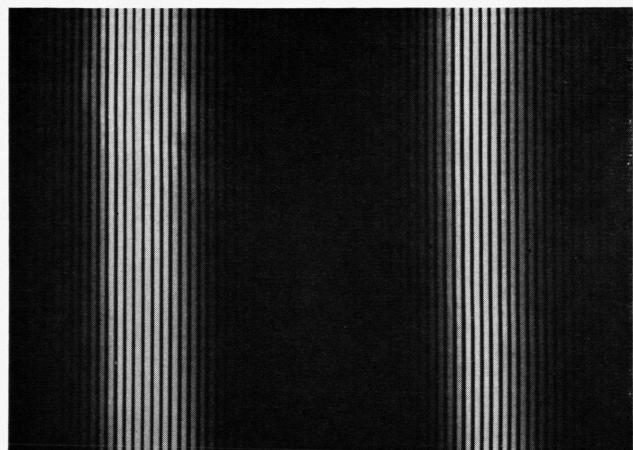


Abb. 9. Monochromatisierung der $\text{Cu K}\alpha_{12}$ -Linien. Die ausgebленdeten Teilbereiche haben eine spektrale Breite von etwa 0,067 XE.

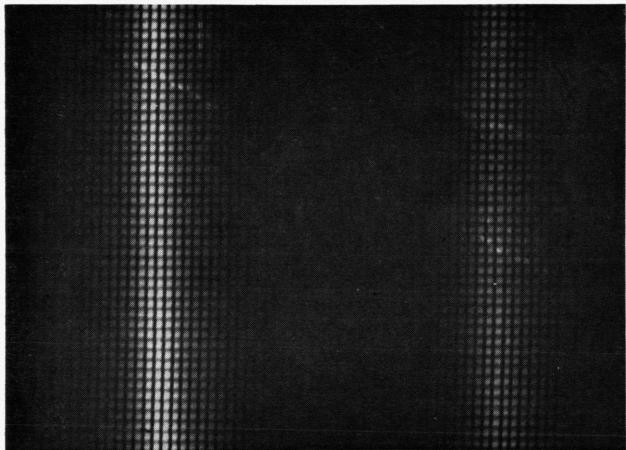


Abb. 16. Ausblendung durch ein Kreuzgitter an der Netzebene 2354 eines idealen Quarzkristalles.

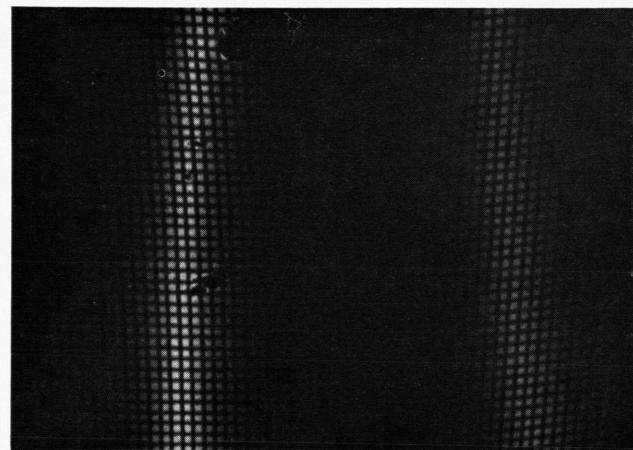


Abb. 17. Ausblendung durch ein Kreuzgitter an der Netzfächenschaar 2354 eines Quarzkristalles mit Gefügestörungen in der Oberfläche.

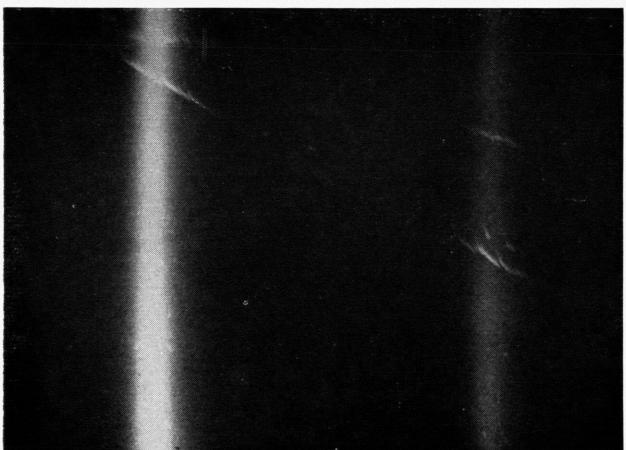


Abb. 18. Divergenzstrahlauflnahme an der Netzebene 2354 einer idealen Quarzoberfläche.

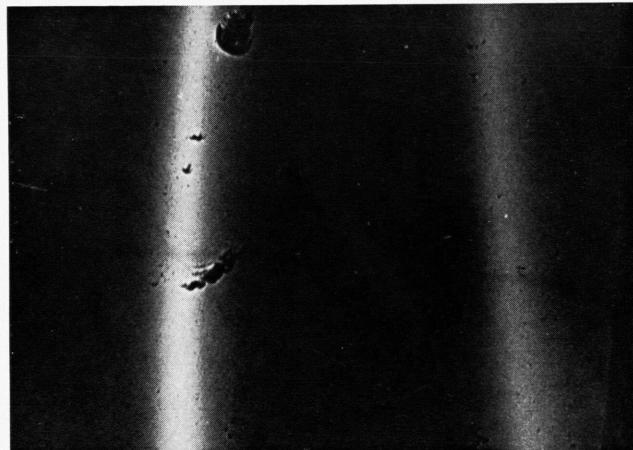


Abb. 19. Divergenzstrahlauflnahme an der Netzfächenschaar 2354 einer Quarzoberfläche mit starken Gefügestörungen.

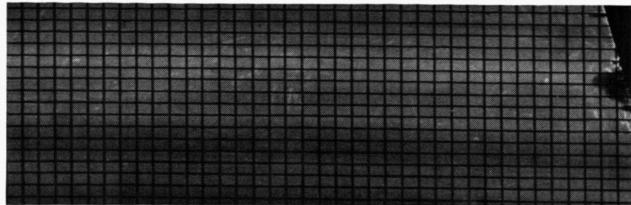


Abb. 22. Parallelstrahlauflnahme an der Netzebene 1011 einer geschliffenen Quarzoberfläche mit einem Kreuzgitter im reflektierten Strahl.

Abb. 23. Parallelstrahlauflnahme an einer optisch guten Spaltfläche eines Steinsalzkristalles mit einem Kreuzgitter im reflektierten Strahl.

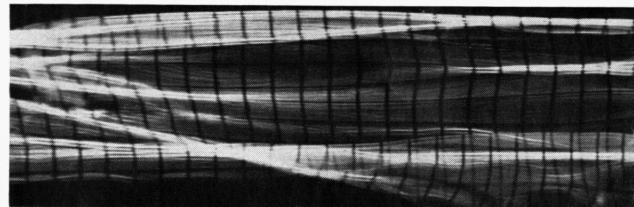


Abb. 24. Parallelstrahlauflnahme an der Spaltfläche eines Glimmerkristalles.

Abb. 25. Parallelstrahlauflnahme an der Netzebene 220 eines in der 111-Achse gewachsenen Ge-Kristalles mit einem Kreuzgitter im reflektierten Strahl.

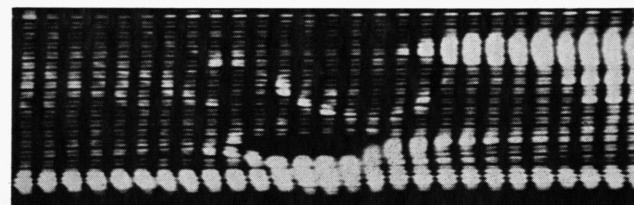
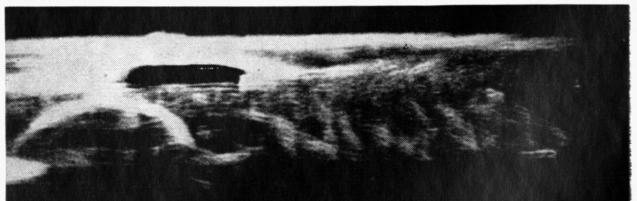


Abb. 26. Parallelstrahlauflnahme an der Wachstumsfläche eines Zuckereinkristalles mit einem Kreuzgitter im reflektierten Strahl.

Abb. 27. Parallelstrahlauflnahme an einer anderen Wachstumsoberfläche des gleichen Zuckereinkristalles.



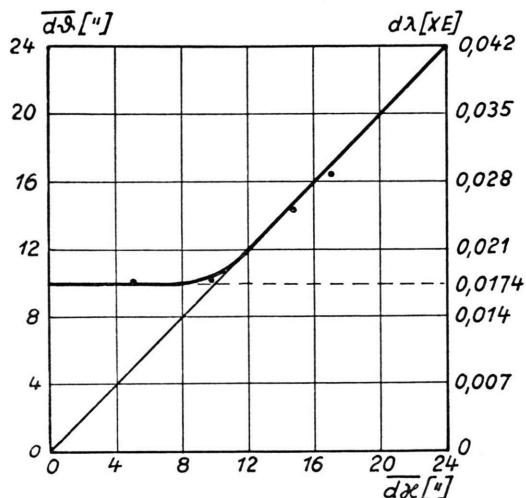


Abb. 11. Monochromatisierung durch Ausblendung an einer Schleifoberfläche von Quarz 2354.

litverschwenkung begrenzt und beträgt

$$d\vartheta \sim 90'', \quad d\lambda_A \sim 0,156 \text{ XE}.$$

Die Monochromasie ist bei den meisten an dieser Netzebene untersuchten Quarzkristallen durch Störungen des Kristallitgefüges begrenzt.

Im zweiten Beispiel ist die Netzebene 2354 ausgeschnitten, geschliffen und poliert worden. Die $\text{Cu K}\alpha_1$ -Strahlung wird also symmetrisch zur Oberfläche reflektiert. Abb. 12 zeigt die an dem nach langem Suchen gefundenen idealen Quarzkristall gemessene Ausblendungskurve[†]. Während bis zu etwa $10''$ $d\vartheta = d\lambda$ ist, bleibt $d\vartheta$ bei weiterer Verkleinerung von $d\lambda$ konstant. Die erreichte Monochromasie ist also

$$d\lambda_A = 0,0176 \text{ XE}.$$

Ein Einfluß durch Gefügestörungen ist, nach dem Kurvenverlauf für $d\lambda > 10''$ zu urteilen, recht unwahrscheinlich. Dagegen ist anzunehmen, daß die Monochromasie durch folgende Störungen begrenzt ist:

Die berechnete Totalreflexionsbreite $2 d\vartheta$

$$d\vartheta = 2'', \quad d\lambda_A \sim 0,0035 \text{ XE};$$

die spektrale Unschärfe durch DOPPLER-Effekt

$$d\vartheta \sim 3'', \quad d\lambda_D \sim 0,005 \text{ XE};$$

[†] Doppelkristall-Messungen haben bestätigt, daß man aus der gemessenen Intensitätsverteilung eines ausgeblendeten Teilbereiches von $\text{K}\alpha_1$ unmittelbar die spektrale Breite berechnen kann. Diese Ergebnisse werden demnächst veröffentlicht.

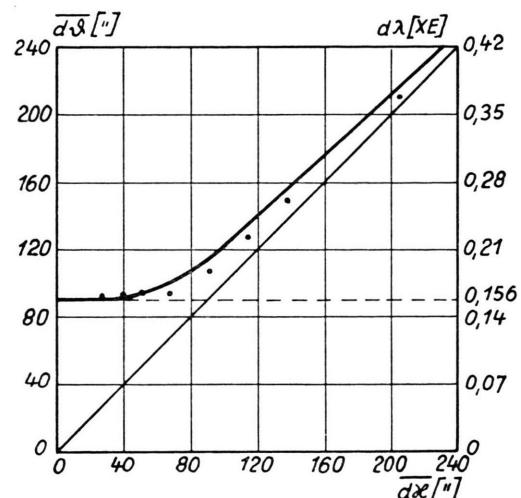


Abb. 12. Monochromatisierung durch Ausblendung an der 2354-Oberfläche eines idealen Quarzkristalles.

die Beugung am Spalt

$$d\vartheta \sim 5'', \quad d\lambda_B \sim 0,01 \text{ XE}.$$

Die Grenze kann auch durch thermische und elastische Schwingungen des Gitters bedingt sein. Bei Berücksichtigung der verschiedenen Unschärfen ist die optimale Monochromasie etwa

$$d\lambda_A \sim 0,02 \text{ XE}.$$

Aus Intensitätsgründen ist es zweckmäßig, nur bis auf $d\lambda = d\vartheta$, also im ersten Beispiel bis auf $d\lambda \sim 90''$ und im zweiten Beispiel bis auf $d\lambda \sim 10''$ auszublenden. Bei Anwendung monochromatisierter Strahlung wird eine spektrale Verteilung mit einer Halbwertbreite von 0,1 XE sicher ausreichen.

Die Prüfung der erreichbaren Monochromasie durch Ausblendung ist zugleich auch eine Prüfung des spektralen Auflösungsvermögens dieser Netzebene.

Quarz 2354	$d\lambda_A$ (XE)	A
Kristallgefüge	$0,156 \pm 0,01$	10000
Idealkristall	$0,02 \pm 0,01$	77000

Im ersten Beispiel sind Monochromasie und Auflösungsvermögen durch Störungen des Kristallitgefüges begrenzt.

Für niedriger indizierte Netzebenen oder kürzere Wellenlängen werden Monochromasie und Auflösung geringer. Die im zweiten Beispiel gewonnenen Ergebnisse stellen nach den bisherigen Erfahrungen

die Grenze der Monochromasie und des Auflösungsvermögens dar. Die spektrale Verteilung des Cu K α -Duplets kann an der Netzebene 2354 eines idealen Quarzkristalles auf $\pm 0,01$ XE gemessen werden.

Durch eine röntgenographische Messung ist der Ausdehnungskoeffizient der Quarznetzebene 2354 zu

$$k = 18 \cdot 10^{-6} \text{ für } T = 10^\circ \text{ bis } 50^\circ \text{ C}$$

bestimmt worden. Um spektrale Messungen auf $\pm 0,01$ XE genau machen zu können, muß die Kristalltemperatur auf

$$dT = \frac{1}{Ak} = 0,72^\circ \text{ C}$$

konstant sein; eine Bedingung, die sich leicht erfüllen läßt. Nimmt man an, daß die kleinste ausgeblendete Verteilung auf kleine Änderungen des Netzebenenabstandes, z. B. durch thermische Wechselfelder oder andere atomare Einflüsse zurückzuführen ist, so kann die Schwankungsbreite des mittleren Netzebenenabstandes abgeschätzt werden. Sie beträgt etwa

$$10^{-2} \text{ XE} = 10^{-13} \text{ cm}.$$

Die Abstandsschwankung der Schwingungsschwerpunkte der Atome eines Kristallgitters ist hier höchstens in Größenordnung der Kerndurchmesser. Der Schwerpunkt der Atome eines Quarzkristalles liegt also im Mittel bis auf den 10^{-5} -ten Teil des Atomdurchmessers fest.

7. Messung der natürlichen spektralen Intensitätsverteilung von Cu K α_{12}

Mit dem besten auf Grund der Ausblendungsuntersuchungen gefundenen Quarzkristall mit der Netzebene 2354 in der Oberfläche wurde die spektrale Intensitätsverteilung von Cu K α_{12} gemessen. Da das experimentelle Auflösungsvermögen dieser Netzebene $7,7 \cdot 10^4$ beträgt, konnte mit Spektrometer und Zählrohr-Registriergerät die spektrale Verteilung von Cu K α_{12} auf 0,01 XE genau gemessen werden. Die Verteilungskurven der Linien sind nach größeren Wellenlängen etwas unsymmetrisch zur Maximalintensität. Wie Abb. 13 zeigt, hat Cu K α_{12} eine weitläufige spektrale Verteilung. Der spektrale Abstand $d\lambda_{12}$ der Maximalintensitäten stimmt mit früheren Messungen überein.

$$\text{Cu K}\alpha_{12}: \quad d\lambda_{12} = 3,85 \pm 0,01 \text{ XE},$$

$$\text{Cu K}\alpha_1: \quad d\lambda_{1/2} = 0,55 \pm 0,01 \text{ XE},$$

$$\text{Cu K}\alpha_2: \quad d\lambda_{1/2} = 0,80 \pm 0,01 \text{ XE}.$$

Die spektrale Halbwertbreite $d\lambda_{1/2}$ von Cu K α_1 ist etwas kleiner als sie PARRATT (0,565 XE) gemessen hat. Auffallend ist die gegenüber K α_1 wesentlich größere Halbwertbreite von Cu K α_2 . Die spektrale Breite der Linien bis zu 2% der Maximalintensität von K α_1 beträgt etwa 4 XE. Der Bremsstrahlanteil, in Abb. 13 gestrichelt eingezeichnet, beträgt nur 0,5%.

$$\begin{aligned} I_B &\sim 0,5\% && \text{von } I_{\alpha_1 \max}, \\ I_{\alpha_2 \max} &\sim 50 \% && \text{von } I_{\alpha_1 \max}, \\ I_{\alpha_2} &\sim 66 \% && \text{von } I_{\alpha_1}. \end{aligned}$$

Das Verhältnis der Maximalintensitäten I_{\max} stimmt mit früheren Überlegungen und Messungen überein.

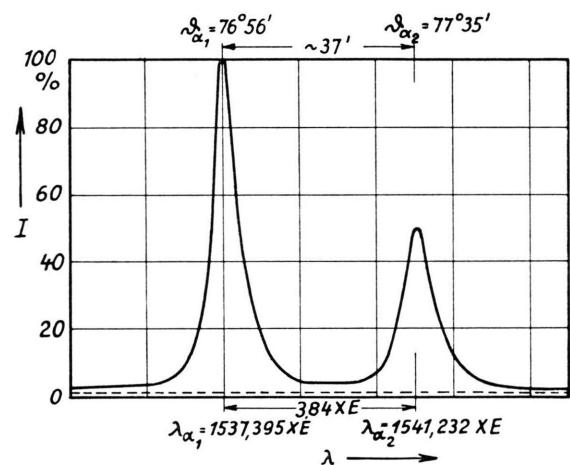


Abb. 13. Natürliche spektrale Intensitätsverteilung von Cu K α_{12} , gemessen an der Quarznetzebene 2354.
— — — Bremsstrahlanteil.

Auffallend ist das Verhältnis der Integralintensitäten \bar{I} von K α_1 und K α_2 . BECKMAN²³ hat ähnliche Ergebnisse bei schweren Elementen erhalten.

Bei Messungen mit verschiedenen Röhrenströmen und verschiedener Röhrenspannung zwischen 10 und 45 kV konnte eine Änderung der spektralen Intensitätsverteilung von Cu K α_{12} nicht nachgewiesen werden.

Auch Messungen bei verschiedenen Kristalltemperaturen haben ergeben, daß wohl die Integralintensität und die Schwerpunktstlage der Verteilung verändert wird, jedoch – wie zu erwarten – nicht die spektrale Intensitätsverteilung des Cu K α -Duplets.

²³ O. BECKMAN, Ark. Fys. 9, 495 [1955].

8. Schlußfolgerung aus den experimentellen Ergebnissen

Die Eigenschaften der Netzebene 2354 eines idealen Quarzkristalles ermöglichen durch Begrenzung des BRAGGSchen Reflexionswinkels eine Monochromasie, die etwa 27-mal kleiner als die Halbwertbreite und etwa 65-mal kleiner als die 1/30-Wertbreite der natürlichen spektralen Intensitätsverteilung von Cu K α_1 , bei einem Intensitätsverlust von nur 50% ist. Die Monochromasie dieses Monochromators ist daher wesentlich besser als die der gebräuchlichen Monochromatoren (Quarz 1011). Mit dieser hohen Monochromasie können Atomstrukturen und besondere Einflüsse auf Atomgitter mit höherer Meßgenauigkeit als bisher untersucht werden.

Andererseits ist diese Netzebene auch als hochauflösender Analysator für kurzwellige RÖNTGEN- und γ -Strahlung sehr gut geeignet. Eine Tabelle zeigt die Vorteile der Quarznetzebene 2354 gegenüber den von DU MOND²⁴ (3140) und BECKMAN²⁵ (2243) verwendeten Quarznetzebenen.

hkl	d (XE)	$A \cdot 10^{-5}$	Cu ₂₉ K α_1	U ₉₂ K α_1	Au ₇₉ ¹⁹⁸ γ
3140	1177,6	1,16	81,1°	6,1°	88'
2243	1012,75	1,71	98,6°	7,2°	102'
2354	789,1	6,70	153,8°	9,2°	132'
λ (XE)		1537,39	126,4	30,1	

Der Netzebenenabstand d von 2354 ist wesentlich kleiner und das berechnete Auflösungsvermögen A entsprechend höher als bei den anderen Netzebenen. Da die Netzebenen bei Untersuchung kurzwelliger Strahlung in Transmission nach CAUCHOIS²⁵ aufgestellt werden, ist der Winkel zwischen primärem und reflektiertem Strahl 2ϑ für die Beurteilung des Meßbereiches maßgebend. An der Netzebene 2354 beginnt der Meßbereich für die K-Strahlung von Uran bei $2\vartheta = 9,2^\circ$. Winkeldispersion und Meßgenauigkeit von 2354 sind für die Untersuchung der K-Strahlung der schwersten Elemente besser als die zu diesem von BECKMAN benutzte Netzebene 2243. Auch für die γ -Strahl-Spektroskopie ist bei Verwendung von 2354 ein kleiner Vorteil gegenüber der von

DU MOND benutzten Netzebene zu erwarten, wie es das Beispiel für

$$\text{Au}_{79}^{198}: \lambda_\gamma = 30,1 \text{ XE} \sim 0,4 \text{ MeV} \text{ zeigt.}$$

Die kurzwellige Grenze des Meßbereiches für Kern- γ -Strahlung wird sich mit dem Spektrometer nach DU MOND bei Verwendung der Netzebene 2354 von 8 XE auf etwa 5 XE $\sim 2,5$ MeV herabsetzen lassen.

Das erreichte außerordentlich hohe Auflösungsvermögen A , durch das nach Abb. 9 und 10 eine einzelne RÖNTGEN-Spektrallinie in eine Anzahl von Teil-Spektralbereichen zerlegt werden konnte, läßt außerdem einen interessanten Schluß auf den Atomaufbau zu.

Man kann sich entweder auf den Standpunkt stellen, die „natürliche“ Linienbreite $d\lambda_{1/2}$ hänge mit der Lebensdauer τ eines Quantenzustandes oder mit der Abklingzeit τ des bei einem Quantensprung emittierten RÖNTGEN-Wellenfeldes durch folgende Relation zusammen:

$$\tau = \frac{\lambda^2}{d\lambda_{1/2}} \frac{1}{c}$$

(10^{-13} bis 10^{-14} sec bei RÖNTGEN-Strahlen).

Dann muß man aber zur Erklärung des in Abb. 9 und 10 gegebenen Befundes annehmen, daß die Wellenfelder mit der relativ kleinen Kohärenzlänge

$$L = \tau \cdot c$$

beim Auftreffen auf den Quarz-Einkristall monochromatisiert werden, d. h. mindest eine um den Faktor 30 höhere Kohärenzlänge bekommen. Ein derartiger Vorgang ist sehr unwahrscheinlich. Wesentlich einfacher ist die Erklärung, daß jedes RÖNTGEN-Quant über eine mindest um den Faktor 30 größere Kohärenzlänge verfügt, wobei jedes einzelne Quant eine andere Energie und einen anderen Impuls besitzt. Überlagert man die Mannigfaltigkeit aller dieser individuell verschiedenen Quanten, so erhält man einerseits die in Abb. 13 gemessene spektrale Verteilung als echte statistische Häufigkeitsverteilung diskreter Einzelenergien und andererseits die oben angegebene Abklingzeit und Kohärenzlänge. Alle diese Größen sind nur das Resultat der statistischen Überlagerung der Einzelquanten. Wir haben es daher in den Atomschalen nicht mit diskreten Energie-Eigenwerten, sondern mit verschmierten Energieniveaus zu tun, wobei die Lebensdauer des angeregten Zustandes größer und die Kohärenzlänge der einzelnen RÖNTGEN-Welle auch größer ist.

²⁴ J. DU MOND, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* **28**, 232 [1955].

²⁵ Y. CAUCHOIS, *J. Phys. Radium* **3**, 320 [1932].

Durch den Befund in Abb. 9 und 10 ist das außerordentlich hohe Auflösungsvermögen bewiesen, durch das man in praktischen Fällen die Energieverteilung einer einzelnen RÖNTGEN-Spektrallinie analysieren kann. Wenn z. B. die durch BREIT behauptete Multiplettstruktur durch Kernmomente wirklich bestehen sollte, so müßten die Schwerpunkte der Multiplettlinien einen geringeren Abstand voneinander als 0,02 XE aufweisen. Sie sind dann mit dem in der Anordnung benutzten Kristall nicht mehr zu analysieren. Weist man aber darauf hin, daß innerhalb der 1/30-Wertbreite von Cu K α_1 mindestens 200 solcher Linien liegen müßten, so ist es bei dem heutigen Stande der experimentellen Erfahrung zunächst sinnvoller, von einer kontinuierlichen Energieverteilung innerhalb einer RÖNTGEN-Linie zu sprechen.

Eine andere Frage ist schließlich diejenige nach den Ursachen der von der heutigen Quantenmechanik noch nicht erfaßten Verschmierung der innersten Elektronen-Energieniveaus. Nach v. LAUE können die langsam veränderlichen Phasen der Materiewellen eine Ursache der Energieverteilung der K- und L-Elektronen sein. Daß der Aggregatzustand des Anodenmaterials keinen und die chemische Bindung nur einen geringen Einfluß auf die spektrale Verteilung haben, konnten WILHELMY²⁶ und SHAW und BEARDEN²⁷ mit relativ kleiner Meßgenauigkeit nachweisen. Eine eindeutige Erklärung der relativ großen Energieverteilung der K- und L-Niveaus ist bisher noch nicht gefunden worden.

II. Neue Methoden der Gefügeanalyse mit Röntgen-Eigenstrahlung

Die Erfahrungen mit Kristallen haben gezeigt, daß ihre physikalischen Eigenschaften nicht nur von der Atomstruktur, sondern auch von Größe und Lage übergeordneter Einheiten abhängen. Da die extreme Monochromatisierung wesentlich von dem Gefüge des verwendeten Kristalles beeinflußt wird, war es notwendig, neue Methoden zu entwickeln und zu erproben, mit denen Kristallgefüge untersucht werden können. Die Atome der Elementarzellen kristallisieren bekanntlich zu nahezu idealen Kristalliten. Kristallite verschiedener Größe und Verschwenkung bilden das Gefüge eines Festkörpers. Je nach Ordnungsgrad des Kristallitgefüges kann der Festkörper ein

idealer Kristall, ein Mosaikkristall oder ein Haufwerk mit allen Zwischenstufen sein.

Man unterscheidet das Kristallgefüge bisher nach zwei Extremen, einmal den „idealen Kristall“ und zum anderen den „vollkommen Mosaikkristall“. Der ideale Kristall ist durch die dynamische Theorie definiert. Stimmen Reflexionskurve und integrales Reflexionsvermögen $R_i \sim |F|$ mit den Meßwerten überein, so ist der Kristall zumindest an der untersuchten Stelle „ideal“. Eine weitere Beurteilung bietet die DARWINSche Abschätzung. Danach muß ein idealer Kristallit unter Berücksichtigung der primären Extinktion eine Mindestgröße haben, um dynamisch zu reflektieren.

$$M \cdot q \geq 10^{-1}. \quad (29)$$

Das Produkt aus der Zahl der Netzebenen M und dem Amplitudenverhältnis q des reflektierten zum einfallenden Wellenfeld darf eine gewisse Größe nicht unterschreiten. Da q stark von den Eigenschaften der verwendeten Netzebene abhängt, muß ein Kristall z. B. für

$$q \sim 10^{-6}, \quad d_{hkl} \sim 1 \text{ Å}, \\ dl \geq d/q \cdot 10^{-1} \geq 10 \mu$$

eine Mindestgröße von 10μ haben, damit er auch bei den hochindizierten Netzebenen dynamisch reflektiert. Besteht ein Kristallgefüge aus Kristalliten, die kleiner als diese Abschätzung sind, so kann weder die dynamische noch die kinematische Theorie zur Auswertung verwendet werden.

Die kinematische Theorie hat für die Beurteilung der Kristallgefüge nur einen Intensitätsmaßstab. Haben die Kristallite eines Kristallgefüges eine bisher nicht näher definierte Kristallitgröße \bar{dl} und Kristallitverschwenkung \bar{dy} , so daß das gemessene integrale Reflexionsvermögen mit dem theoretischen Wert $R_i \sim |F|^2$ übereinstimmt, so wird dieser Kristall als „vollkommener Mosaikkristall“ bezeichnet. Für alle Einkristalle, die zwischen diesen Extremen liegen, kann bisher keine Strukturanalyse, insbesondere keine Analyse der Elektronendichteverteilung durchgeführt werden.

Nach der Entdeckung der RÖNTGEN-Strahlbeugung an Kristallgittern durch v. LAUE, FRIEDRICH und KNIPPING¹ war die Atomstruktur- und RÖNTGEN-Spektralanalyse im Vordergrund des Interesses. Bei der Prüfung der dynamischen Theorie haben viele Forscher, u. a. DAVIS und STEMPLE²⁸, PARRAT²⁹,

²⁶ E. WILHELMY, Z. Phys. 97, 312 [1935].

²⁷ C. H. SHAW u. I. A. BEARDEN, Phys. Rev. 48, 18 [1935].

²⁸ BERGEN DAVIS u. W. M. STEMPLE, Phys. Rev. 17, 526 [1921].

²⁹ L. G. PARRAT, Phys. Rev. 41, 561 [1932].

RENNINGER³⁰ und BORRMANN³¹, nach idealen Kristallen oder nur nach winzigen idealen Bereichen in einem Kristall gesucht und unter nicht genannten Mühen auch gefunden. Auch SIEGBAHN³² konnte für Präzisionsmessungen von RÖNTGEN-Wellenlängen nur möglichst ideale Kristalle verwenden. Erst durch die wachsende Bedeutung der Festkörperphysik und vor allem der Halbleiterphysik ist das Interesse an systematischen Untersuchungen der Kristallgefüge geweckt worden. Da verschwenkte Kristallite verschiedene Netzebenenlagen haben, lag der Gedanke nahe, durch BRAGG-Reflexion von RÖNTGEN-Strahlung Aussagen über das Gefüge von Kristalloberflächen zu machen. Es sind in den letzten Jahren verschiedene RÖNTGEN-Methoden bekannt geworden, mit denen Kristalloberflächen untersucht werden können.

GUNIER und TENNEVIN³³ blendeten einen feinen RÖNTGEN-Strahl aus, brachten den zu untersuchenden Kristall in Reflexionsstellung zu einer $K\alpha$ -Linie und zogen den Kristall sowie einen parallel zur Kristalloberfläche gestellten Film an dem RÖNTGEN-Strahl vorbei. In dieser Weise wird die Kristalloberfläche von dem RÖNTGEN-Strahl abgetastet und abgebildet. BARRATT³⁴ koppelt ebenfalls den Film mit dem Kristall und dreht den Kristall in einem divergenten RÖNTGEN-Strahlbündel, so daß durch die RÖNTGEN-Eigenstrahlung wieder eine große Kristalloberfläche abgebildet wird. Da die Kristallfehler mitunter sehr klein sind, erfordern beide Methoden eine sehr hohe mechanische Präzision.

WEISSMANN³⁵ prüft kleine Metolloberflächen mit der Doppelkristall-Methode in antiparalleler Aufstellung und macht von dem Gefüge des zweiten Kristalles Aufnahmen in verschiedenen Abständen. — JAGODZINSKI untersucht die Oberfläche eines Kristalles mit der Bremsstrahlverteilung und wählt die Betriebsspannung der RÖNTGEN-Röhre so hoch, daß die Bremsstrahlverteilung 3. Ordnung zwischen $K\beta$ und $K\alpha$ in 1. Ordnung liegt. Bei den großen Abständen die hierzu notwendig sind, erfordert diese Methode sehr lange Belichtungszeiten ***.

Die Notwendigkeit, möglichst große und ideale Kristalle als Monochromator und Analysator für RÖNTGEN-Strahlung zu verwenden, war ein Anlaß, nach neuen Methoden zur Prüfung des Gefüges großer Kristalloberflächen zu suchen.

³⁰ M. RENNINGER, Z. Krist. **89**, 344 [1934].

³¹ G. BORRMANN, Phys. Z. **42**, 157 [1941].

³² Siehe Anm. ¹⁸.

³³ A. GUNIER u. J. TENNEVIN, Acta Cryst. **2**, 133 [1949].

1. Die Divergenzmethode

Wie bereits in Teil I ausgeführt, haben die $Cu K\alpha$ -Linien eine große spektrale Verteilung, die bis zu 2% der Maximalintensität von $Cu K\alpha_1$ etwa 12 XE beträgt. Bei Reflexion an der hochindizierten Netzebene eines starr aufgestellten Kristalls wird die spektrale Verteilung von $Cu K\alpha_{12}$ an einer relativ großen Oberfläche reflektiert. Liegt, wie in Abb. 14,

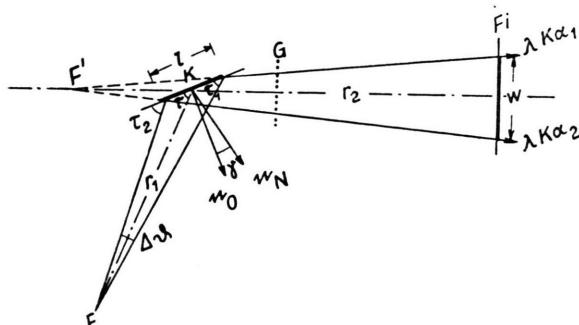


Abb. 14. Strahlengang der Divergenzmethode bei unsymmetrischer Reflexion.

die reflektierende Netzebene unter dem Winkel γ gegenüber der Oberfläche, so ist der Einfallswinkel zur Oberfläche $\tau = \vartheta \pm \gamma$ und die horizontale Länge l der reflektierten spektralen Verteilung

$$l \sim \frac{r_1 \cdot \Delta \lambda_{K\alpha_{12}} \cdot D}{\sin \tau}. \quad (30)$$

Da die Reflexion eines monochromatischen RÖNTGEN-Strahles an einem idealen Kristall auf einer Kegelkalotte verläuft, wird die spektrale Verteilung von $Cu K\alpha_{12}$ an einer großen Kristalloberfläche reflektiert, wie es Abb. 15 zeigt.

Stellt man in den reflektierten Strahl eine sehr genaue Kreuzgitterblende G aus feinem Draht, so kann man an Hand des Ausblendungsbildes Fi Rückschlüsse auf die Form der Netzebene machen. Abb. 16 zeigt eine Ausblendungsaufnahme an der Netzebene 2354 des besten Quarzkristalles. Diese Netzebene ist ausgeschnitten und liegt parallel zur Oberfläche ($\gamma = 0$). Die Oberfläche ist geschliffen und poliert worden. Die Abstände betragen $r_1 = 1000$ mm; $r_2 = 275$ mm. Die reflektierende Oberfläche ist etwa $7,5 \text{ cm}^2$. Die Belichtungszeiten betragen 2 bis 5 Stunden. Diese Angaben gelten auch für die folgenden Aufnahmen. Aus der Parallelität und

³⁴ C. S. BARRETT, Trans. Amer. Inst. Min. Met. **161**, 15 [1945].

³⁵ S. WEISSMANN, J. Appl. Phys. **27**, 389 [1956].

*** Nach einer mündlichen Mitteilung von Herrn Prof. Dr. H. JAGODZINSKI.

Schärfe der Ausblendung kann auf eine ebene Netzfläche und eine ideale Kristalloberfläche geschlossen werden.

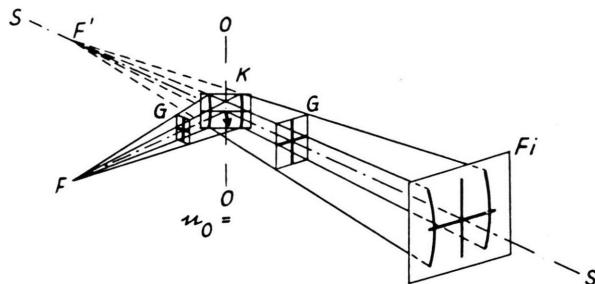


Abb. 15. Perspektivischer Strahlengang der Divergenzmethode mit Ausblendung.

Abb. 17 ist eine ähnliche Aufnahme an der Netzebene 2354. Die Oberfläche ist jedoch eine geätzte 1011-Kristallfläche gegen die die 2354-Netzebene um einen Winkel von $\gamma \sim 23^\circ$ geneigt ist. Aus der kissenförmigen Verzeichnung der Ausblendung kann man auf eine konvexe Verkrümmung der Netzebene 2354 bis zu einigen Winkelminuten schließen. Quarzkristalle mit verbogenen Netzebenen wurden recht häufig gefunden. Eine Monochromatisierung durch Ausblendung ist an verkrümmten Netzebenen natürlich nicht möglich, da innerhalb einer schmalen Ausblendung die gesamte spektrale Verteilung einer RÖNTGEN-Linie liegen kann. Diese Ausblendungsaufnahmen beweisen jedoch, daß in dieser Art eine nahezu stigmatische Abbildung relativ großer Kristalloberflächen erreicht werden kann. Es können also kleine Fehler im Gefüge der Kristalloberfläche nahezu stigmatisch abgebildet werden.

Abb. 18 zeigt eine Aufnahme an der gleichen Oberfläche wie Abb. 16. Bis auf eine intensive, quer über den Kristall verlaufende Linie sind keine Störungen zu erkennen. Die querlaufende Linie läßt auf eine feine Schleifspur unter der Kristalloberfläche schließen. Durch diese Gefügestörung ist die Integralintensität an dieser Stelle etwas höher als an der idealeren Umgebung. Aus der Breite dieser Querlinie lassen sich die Kristallitgröße zu $\bar{dl} \sim 1,5$ bis 3μ und die Kristallitverschwenkung zu $\bar{dy} \sim 13''$ bis $23''$ abschätzen. Da mit dieser Methode Kristallitgrößen $dl \geq 10 \mu$ und Verschwenkungen $dy \geq 2,5''$ auflösbar sind, kann auf ein ideales Gefüge in der Kristalloberfläche geschlossen werden.

Abb. 19 ist die analoge Aufnahme zu Abb. 17 mit der Wachstumsfläche 1011 in der Oberfläche. Die Oberfläche ist durch die Ätzung zwar rauh, jedoch sind mikroskopisch keine Löcher oder verschwenkte Kristallite zu erkennen. Die RÖNTGEN-Aufnahme zeigt dagegen eine Fülle von Kristalliten verschiedener Größe, darunter mehrere verschwenkte Kristallite bis zu einem Durchmesser von $\Delta l = 1,22 \text{ mm}$. An den Rändern der großen Kristallite sind Intensitäts erhöhungen gegenüber der Umgebung zu bemerken, die bisher nicht zu erklären sind. Soll nur die Form der Netzebene durch Gitterausblendung geprüft werden, so genügt statt des bisher verwendeten Punkt fokus auch ein Strichfokus, der senkrecht zur Spektrometerebene steht.

Diese Methode erlaubt nur eine Prüfung des Gefüges von nahezu idealen Kristalloberflächen (Quarz, Kalkspat, Germanium, Silicium) an hochindizierten Netzebenen. Der größte Teil aller Kristalle hat erfahrungsgemäß ein so fehlerhaftes Gefüge, daß sich die Divergenzmethode nicht darauf anwenden läßt.

2. Die Parallelstrahlmethode³⁶

Fällt von einem in der Zeichenebene liegenden Strichfokus F monochromatische RÖNTGEN-Strahlung auf die Netzebene eines idealen Kristalles K, so wird sie unter einem Winkel als paralleles Bündel reflektiert und von einem Film Fi registriert. In Abb. 20 liegt die Netzebene unter einem Winkel γ gegen die Oberfläche, so daß die Strahlung unter einem Winkel $\tau = \vartheta - \gamma$ auf den Kristall fällt.

Da monochromatische Strahlung in diesem Falle auf einer Schar paralleler Kegelkalotten reflektiert wird, ist der Strahlengang in der Vertikalebene divergent, wie es aus Abb. 21 zu ersehen ist. Die Parallelität der Kegelkalotten ist jedoch das Kennzeichen dieser Methode. Die reflektierende Oberfläche ist um so größer, je länger der Strichfokus f und je kleiner der Reflexionswinkel ϑ bzw. der Einfallswinkel τ ist:

$$l = f / \sin \tau . \quad (31)$$

Die horizontale Bildlänge w ist

$$w = f \frac{\sin(\vartheta \pm \gamma)}{\sin(\vartheta \mp \gamma)} . \quad (32)$$

³⁶ Vorgetragen auf dem Deutschen Physikertag 1957 in Heidelberg. Phys. Verh. 8, 202 [1957]. — Eine nach dieser Methode arbeitende „Gefügekammer“ ist von H. BARTH entwickelt worden.

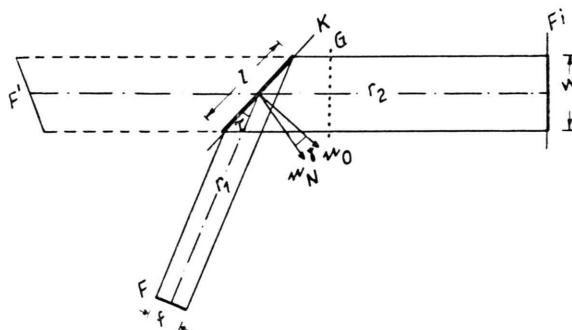


Abb. 20. Horizontaler Strahlengang der Parallelstrahlmethode bei unsymmetrischer Reflexion.

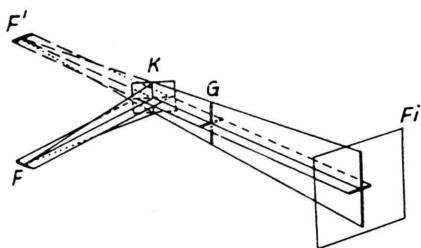


Abb. 21. Perspektivischer Strahlengang der Parallelstrahlmethode mit Ausblendung im reflektierten Strahl.

Je nach Art der Gefügeprüfung kann der Film senkrecht zum reflektierten Strahl und parallel zur untersuchten Oberfläche oder Netzebene eingestellt werden.

Die Winkeldispersion von $\text{Cu K}\alpha_{12}$ ist bei kleinen Reflexionswinkel so gering, daß die $\text{Cu K}\alpha_{12}$ -Strahlung als nahezu monochromatische Strahlung für diese Untersuchungen verwendet werden kann. Stellt man nach Abb. 21 eine feine Drahtgitterblende G in den reflektierten Strahlengang, so können, genau so wie bei der Divergenzmethode, an Hand des Ausblendungsbildes Aussagen über die Form der Netzfläche gemacht werden. Diese Aussagen sind dann unabhängig von der Oberflächenform. Abb. 22 zeigt eine Aufnahme an der Quarznetzfläche 1011 ($\vartheta \sim 13^\circ 21'$; $\tau \sim 6^\circ$; $\gamma \sim 7,4^\circ$; $r_1 = 140 \text{ mm}$; $r_2 = 275 \text{ mm}$; Kristallfläche 10 cm^2 ; Film senkrecht zum reflektierten Strahl).

Aus der Parallelität und Schärfe der Ausblendung kann man auf Parallelität der Netzebenen 1011 und auf eine störungsfreie Oberfläche schließen. Man kann also auch in dieser Art eine nahezu stigmatische Abbildung der Kristalloberfläche erreichen. Hat der Film einen großen Abstand von der Drahtgitterblende, so sind die Ausblendungen durch das

$\text{K}\alpha_1$ - und $\text{K}\alpha_2$ -Wellenfeld getrennt zu erkennen. Ist die Netzfläche etwas verbogen, so wird die $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung in eine andere Richtung reflektiert. Aus der relativen Lageänderung der Ausblendung kann man auf die Größe der Verkrümmung schließen. Die Winkelauflösung ist bei dieser Methode etwa $1'$. Zur Prüfung von Gefügestörungen in der Kristalloberfläche wird der Film parallel zur reflektierenden Netzebene gestellt und möglichst dicht an den Kristall herangebracht.

Man kann in grober Näherung zwei Arten von Kristallstörungen unterscheiden. Ist die Netzebene eines Kristalliten gegenüber der Netzebene eines großen idealen Kristalles etwas verschwenkt, so reflektiert sie in eine andere Richtung als die Umgebung. Die Fläche des verschwenkten Kristalliten ist durch ein Intensitätsminimum gegenüber der Umgebung zu erkennen. Die auflösbare Kristallitgröße ist bei dieser Methode etwa $0,1 \text{ mm}$. Befindet sich ein Haufwerk mit verschiedener Kristallitgröße d_l und Kristallitverschwenkung $d\gamma$ in der Oberfläche eines idealen Kristalles, so ist an dieser Stelle die Streuung $d\varepsilon = f(d\zeta; d\gamma)$ größer und die Integralintensität höher als an der Umgebung. Bei Ausblendungsaufnahmen sind diese Störungen auf Grund der Intensitätserhöhung und der Ausblendungsunschärfe leicht zu erkennen. Erfahrungsgemäß treten an einer Kristalloberfläche von einigen cm^2 Störungen aller Art zugleich auf. Bei Verwendung einer präzisen Kreuzgitterblende hat man gleich einen Maßstab auf dem Film und kann Lage und Größe von Kristallstörungen unmittelbar aus der Aufnahme ablesen. Da die prozentuale Reflexion an niedrig indizierten Netzebenen, die bei dieser Methode ausschließlich verwendet werden, fast total ist, kann die Reflexionsstellung und richtige Ausleuchtung der Kristalloberfläche visuell mit Hilfe eines Leuchtschirmes eingestellt werden. Die Belichtungszeiten betragen daher auch nur einige Minuten.

Einige Aufnahmen sollen nur einen kleinen Eindruck von der Vielseitigkeit dieser Methode geben³⁷. Bei allen folgenden Aufnahmen sind die Abstände $r_1 = 140 \text{ mm}$; $r_2 = 275 \text{ mm}$, die Strahlung $\text{Cu K}\alpha_{12}$ bei 25 kV; 10 mA, die Belichtungszeiten zwischen 2 und 10 min und der Film senkrecht zum reflektierten Strahl.

Abb. 23 zeigt die Ausblendungsaufnahme an einer guten NaCl-Spaltfläche. Die dunklen Stellen sind auf stark verschwenkte Kristalle zurückzuführen. Die

³⁷ Eine ausführliche Veröffentlichung erfolgt demnächst.

Ausblendungsabweichungen lassen auf kleinere Verschwenkungen schließen. Es sind auch einige Stellen mit höherer Integralintensität und entsprechend größerer Ausblendungunschärfe vorhanden, die auf Kristallithaufwerke schließen lassen. Nach bisherigen Erfahrungen ist dieses Gefüge der Normalfall eines „Einkristalles“.

Der Glimmerkristall in Abb. 24 gehört schon zu den selteneren, nahezu idealen Kristallen. Dieser Kristall hat zwar keine Gefügestörungen, dafür aber starke Verkrümmungen der Netzfläche, was auf Grund der Ausblendungen gut zu erkennen ist. – Abb. 25 ist an der 220-Netzebene eines etwa fingerstarken, in der 111-Achse gezogenen und nach dem Zonenschmelzverfahren behandelten Ge-Einkristalles gemacht worden. Die Parallelität der Ausblendung läßt auf einen über den gesamten reflektierenden Bereich nahezu idealen Kristall schließen. – Die Prüfung der Oberfläche eines ungewöhnlich gut gewachsenen Zuckereinkristalles zeigt die Abb. 26.

Die Ausblendungsaufnahme läßt in bestimmten Bereichen auf eine ebene und störungsfreie Netzfläche schließen. Ein Teil der Oberfläche hat jedoch eine andere Netzebenenlage und weist große Gefügestörungen auf. Eine Aufnahme ohne Gitterblende an einer anderen Oberfläche des gleichen Zuckerkristalles, nach Abb. 27, läßt auf starke Wachstumsstörungen schließen.

Aus diesen Beispielen ist zu erkennen, daß diese Methode hauptsächlich einen qualitativen Eindruck von der Güte des Gefüges von Kristalloberflächen vermitteln soll. Einerseits sind bei der bisher verwendeten experimentellen Einrichtung nicht alle Möglichkeiten, die diese Methode bietet, voll ausgenutzt worden, andererseits fehlen einstweilen auch die theoretischen Grundlagen über das Verhalten von RÖNTGEN-Wellenfeldern an Gefügefektern im Kristallinneren und an Kristalloberflächen, um eindeutige Angaben über die Ursachen vieler beobachteter Erscheinungen machen zu können.

3. Zählrohrmethoden

Um quantitative Aussagen über Verteilungen von Kristalliten verschiedener Größe und Verschwenkung in Kristalloberflächen zu machen, verwendet man den in Teil I beschriebenen Spektrometertisch und die Zählrohreinrichtung in besonderen Aufstellungen. Bei diesen Messungen wird vorausgesetzt, daß die Kristallite nicht mehr dynamisch reflektieren,

d. h. die Kristallitgröße dl kleiner als nach der DARWINSchen Abschätzung und die Kristallitverschwenkung größer als die Breite der Reflexionskurve ist. Während normalerweise eine stigmatische Streuung $d\zeta$ als Kristallitgrößenstreuung $d\zeta$ und Kristallitverschwenkung $d\gamma$ gleichzeitig auftritt, kann unter besonderen experimentellen Bedingungen $d\zeta$ bzw. dl und $d\gamma$ getrennt voneinander bestimmt werden.

a) Bestimmung der mittleren Kristallitgröße dl

Fällt, wie aus Abb. 28 zu ersehen, ein fein ausgebundeter, monochromatischer Strahl unter einem Reflexionswinkel auf einen Kristall K, so wird er nur durch die Kristallitgröße dl monochromatisch gestreut. Aus der Streuwinkelbreite $d\zeta$ kann unmittelbar die mittlere Kristallitgröße nach einer Formel von v. LAUE und von SCHERRER bestimmt werden:

$$dl = \frac{\lambda}{d\zeta \cdot \cos \vartheta} . \quad (33)$$

Da die benutzten RÖNTGEN-Linien eine spektrale Verteilung und die Kristallite eine Größenverteilung haben, überlagert sich der spektralen Verteilung $I(2\vartheta)$ eine Streuwinkelverteilung $H(\zeta)$. Für $r_1 = r_2$ ist die gemessene Verteilung

$$I(\zeta) = I(2\vartheta) \overline{H(\zeta)} . \quad (34)$$

Ist $d\zeta$ wesentlich größer als die spektrale Winkelbreite $d\vartheta_{1/2}$ und können beide Verteilungen durch GAUSSche Fehlerfunktionen angenähert werden (was erfahrungsgemäß möglich ist), so ist die mittlere Kristallitgrößenstreuung

$$d\zeta = \sqrt{d\vartheta^2 - (2 d\vartheta)^2} . \quad (35)$$

Um $d\vartheta$ klein zu halten, verwendet man Linien mit kleiner Halbwertbreite $d\lambda$ und arbeitet im Bereich kleiner Reflexionswinkel ϑ . Die Reflexionsbreite durch verschwenkte Kristallite ist hierbei vernachlässigbar klein.

b) Bestimmung der mittleren Kristallitverschwenkung $d\gamma$

Fällt, wie in Abb. 29, von einem linienförmigen Fokus F, der senkrecht zur Spektrometerebene steht und mit einem Spalt Sp auf einer Kreisperipherie liegt, ein divergentes, monochromatisches Strahlenbündel auf einen Kristall mit ebener Oberfläche, so können auch um γ verschwenkte Kristallite die

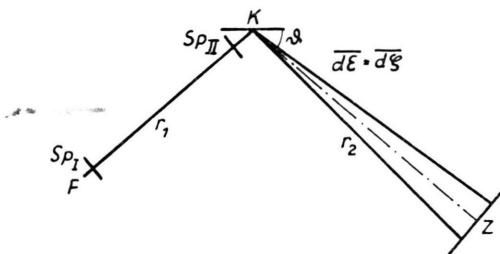


Abb. 28. Anordnung zur Bestimmung der mittleren Kristallitgröße.

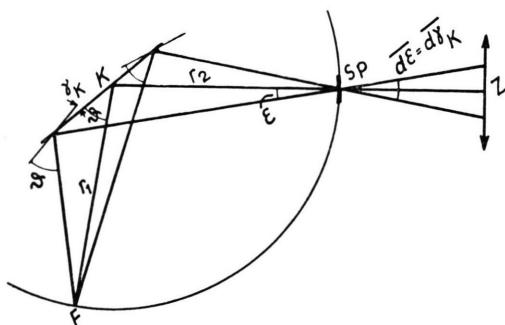


Abb. 29. Anordnung zur Bestimmung der mittleren Kristallitverschwenkung.

monochromatischen Strahlen in den Spalt reflektieren. Nachdem der Spalt in das Maximum der Verteilung justiert ist, kann mit einem Zählrohr Z im Abstande $r_2 = 2r_1$ die Verteilung $I(\varepsilon) = H(\gamma)$ registriert werden. Auch bei Berücksichtigung der spektralen Verteilung der verwendeten RÖNTGEN-Linie ist $\varepsilon \sim \gamma$ und entsprechend $I(\varepsilon) \sim H(\gamma)$. Diese Methode wird ebenfalls an niedrigindizierten Netzebenen und mit Linien kleiner Halbwertsbreite angewendet.

Für beide Methoden ist es zweckmäßig, eine $K\beta$ -Linie zu benutzen. Die Intensität ist zwar z. B. bei Cu etwa 4-mal kleiner als die von $K\alpha_1$, jedoch ist die spektrale Verteilung wesentlich geringer als die des $K\alpha_{12}$ -Duplicats. Einige Registrierungen an Kristallen mit verschiedenem Gefüge zeigen, wie unterschiedlich die mittlere Kristallitgröße $\bar{d}l$ und die mittlere Kristallitverschwenkung $\bar{d}\gamma$ sein können. Die Meßgenauigkeit der Streuwinkel ist etwa $\pm 2''$.

Die mittlere Verschwenkung ist in der Regel viel größer als die Reflexionswinkelbreite $2d\varphi$. Daraus folgt, daß der Kristall nicht ideal ist und die dynamische Theorie nicht anwendbar ist. Nur Glimmer ist in kleinen Bereichen als ideal zu bezeichnen. Es fällt auf, daß die Kristallitverschwenkung teilweise wesentlich größer als die Kristallitgrößenstreuung ist.

Bei einer Registrierung an einer NaCl-Spaltfläche konnten zufällig die Verteilungen von zwei größeren gegeneinander verschwenkten Kristalliten aufgenommen werden. Diese großen Kristallite waren um einen Winkel von $\Delta\gamma \sim 11,5'$ gegeneinander verschwenkt. Jeder dieser großen Kristallite bestand wieder aus kleineren Kristalliten mit einer Winkelverschwenkung von $\bar{d}\gamma \sim 180''$ und der zweite von $\bar{d}\gamma \sim 143''$. Zum Teil treten auch unsymmetrische Verteilungen auf, die auf Kristallit-Texturen in der Kristalloberfläche schließen lassen.

c) Messung der stigmatischen Winkelstreuung $d\varepsilon$ an hochindizierten Netzebenen

Wie schon im Teil I ausgeführt, kann man durch scharfe Ausblendung im primären Strahl eine spektrale Verteilung extrem monochromatisieren und in dieser Weise auch die Winkelstreuung $d\varepsilon$ messen.

Nach Abb. 4 ergibt sich

$$d\varepsilon = \frac{f_2}{r_2} \sqrt{d\vartheta^2 - dz^2}. \quad (36)$$

Eine Trennung in $d\xi$ und $d\gamma$ ist bei Reflexion an der hochindizierten Netzebene eines Kristalles nicht mehr möglich. Registrierungen mit einem Bruchteil der spektralen Verteilung von $Cu K\alpha_1$ an der Quarz-Netzebene 2354 haben folgende Werte für $d\varepsilon$ ergeben:

- mit 1011-Schleifoberfläche $d\varepsilon \sim 170''$,
- mit 1011-Wachstumsoberfläche $d\varepsilon \sim 65''$,
- und mit polierter 2354-Oberfläche $d\varepsilon \sim 10''$.

Die letzte Kristalloberfläche ist als ideal zu bezeichnen, während die beiden anderen Oberflächen weder „ideale Kristalle“ noch „vollkommene Mosaik-Kristalle“ sind.

Wenn es auch für dieses Zwischengebiet, dem leider die meisten Kristalle angehören, noch keine Theorie der RÖNTGEN-Intensitäten gibt, so hat man doch zumindest 3 Meßgrößen, nämlich die Integralintensität I , die Kristallitgröße $\bar{d}l$ und die Kristallitverschwenkung $\bar{d}\gamma$, mit denen Kristallgefüge quantitativ unterschieden werden können. Ob diese Para-

	$\bar{d}l$	$d\xi$	$d\gamma$
Quarz, Wachstumsfläche	$0,30 \mu$	$106''$	$60''$
Quarz, Schleiffläche	$0,24 \mu$	$134''$	$300''$
NaCl, Spaltfläche	$0,36 \mu$	$91''$	$200''$
NaCl, Schleiffläche	$0,23 \mu$	$144''$	$380''$
Glimmer, Spaltfläche	$0,95 \mu$	$34''$	$16''$

meter zur Erklärung der RÖNTGEN-Intensitäten am Kristallgefüge ausreichen, ist fraglich, weil man das Verhalten von RÖNTGEN-Wellenfeldern an Versetzungen, Vernetzungslinien, Korngrenzen usw., also an kleineren Kristallfehlern, die hierbei nicht behandelt worden sind, die aber doch zweifellos in jedem Kristall vorhanden sind, noch nicht kennt. Aus diesen Gründen ist auch eine exakte Analyse der Kristallgefüge mit RÖNTGEN-Strahlen noch nicht möglich.

Diese Arbeiten sind mit dankenswerter Unterstützung des Berliner Senates (ERP-Mittel) und der Werkstätten des Berliner Senates im I. Physikalischen Institut der Technischen Universität Berlin durchgeführt worden. Herrn Prof. Dr. R. HOSEMAN möchte ich für viele Anregungen und freundliche Hilfe herzlich danken. Herrn Prof. Dr. C. RAMSAUER und Herrn Prof. Dr. H. BOERSCH habe ich für Raum und Geräte, die mir jahrelang im I. Phys. Inst. zur Verfügung gestellt wurden, und für manche anregende Diskussion zu danken.

NOTIZEN

Kontaktfreie elektrische Anregung von Elektronen in CdS-Einkristallen

Von K. W. BÖER und U. KÜMMEL

Laboratorium für die Physik des elektrischen Durchschlags der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
(Z. Naturforsch. 13 a, 698–699 [1958]; eingegangen am 21. Juni 1958)

Von ROSE und SMITH^{1, 2} wurde der Vorschlag gemacht, auch das von uns beschriebene Verhalten des Stromes im Bereich des Felddurchschlages^{3, 4} durch eine Injektion von Stromträgern aus den Elektroden zu erklären.

Eine solche Injektion hat einen direkten Kontakt zwischen Halbleiter und Elektrode zur Voraussetzung. Zur Prüfung der von uns verwandten Vorstellung einer elektrischen Anregung von Elektronen sollten daher in den vorangegangenen Arbeiten angeführte Experimente mit Versuchsanordnungen wiederholt werden, die einen direkten Kontakt zwischen den Metallelektroden und dem CdS-Kristall vermeiden.

Zu diesem Zweck wurden zwischen den feldführenden Kontakten und dem CdS-Einkristall dünne Glimmerplättchen angebracht. Um ein Unwirksamwerden des Feldes bereits kurz nach dem Einschalten durch Polarisationserscheinungen infolge der unterschiedlichen Leitfähigkeit von CdS und Glimmer zu vermeiden, wurden Wechselfelder verwandt. Zur Vermeidung von Störungen der Meßergebnisse durch statistisch streuende Restpolarisationen im Augenblick des Abschaltens des Wechselfeldes wurde dieses nicht unstetig abgeschaltet, sondern langsam auf den Wert Null zurückgeregelt.

Zum Nachweis der durch Wirkung des Feldes zu erwartenden elektrischen Anregung schien es am zweckmäßigsten, die Methode der Leitfähigkeits-Glow-Kurven heranzuziehen. Mit Hilfe dieser Methode kann nämlich eine Anregung von Elektronen aus Haftterminen in das Leitungsband direkt gezeigt werden.

Zu diesem Zweck mußten zwei Elektroden direkt auf dem Kristall angebracht werden. Dies wurde durch im

Vakuum aufgedampfte Indiumkontakte in der aus Abb. 1 ersichtlichen Weise durchgeführt (K_3 und K_4).

Der Kristall wurde dann in einem Rezipienten auf einer kühl- und heizbaren Unterlage angebracht. Diese Unterlage diente als eine Elektrode (K_1) der Hochspannungszuführung. Die zweite Elektrode (K_2) wurde in der Mitte des Kristalls durch eine Kontaktfeder aufgedrückt. Sie bestand aus einem einseitig auf der dem Kristall abgewandten Seite im Zentrum (ca. $1 \times 2 \text{ mm}^2$) verspiegelten Glimmerplättchen. Der Kristall war durch

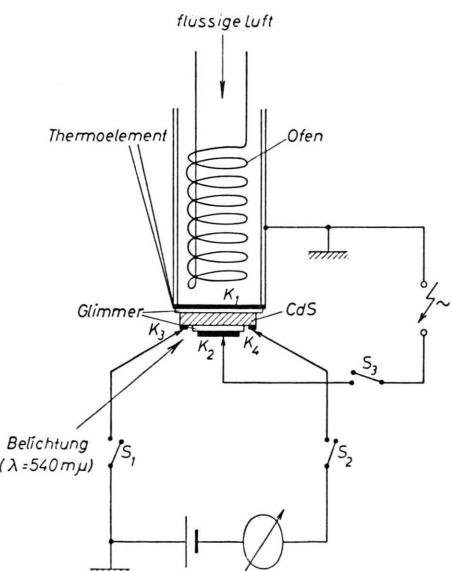


Abb. 1.

ein Fenster im Rezipienten im Ausläufer ($\lambda = 540 \text{ m}\mu$, Schott-Filter, Metallfadenlampe) zu belichten.

Zur Aufnahme einer Glow-Kurve wurde der Kristall zunächst bei -180°C im Ausläufer belichtet, bis sich sein stationärer Photostrom eingestellt hatte. Dann wurde die Belichtung abgeschaltet und der Kristall nach einer Dunkelpause von 6 min etwa zeitlinear erwärmt. Die Erwärmungsgeschwindigkeit betrug etwa $1^\circ/\text{sec}$. Die über die Elektroden K_3 und K_4 gemessene Leit-

¹ R. W. SMITH u. A. ROSE, Phys. Rev. 97, 1531 [1955].

² A. ROSE, Phys. Rev. 97, 1538 [1955].

³ K. W. BÖER u. U. KÜMMEL, Ann. Phys., Lpz. 14, 341 [1954].

⁴ K. W. BÖER u. U. KÜMMEL, Ann. Phys., Lpz. 16, 181 [1955].