

Über den Einfluß von Kristallstörungen auf die Interferenzen aus Gitterquellen¹

Von O. BRÜMMER und W. SCHÜLKE

Aus dem Institut für experimentelle Physik der Universität Halle/Saale

(Z. Naturforsch. 17 a, 203—207 [1962]; eingegangen am 11. Februar 1961)

Es werden Ergebnisse von Untersuchungen an Gitterquellen-Interferenzen mitgeteilt. Diese Interferenzen können beim Einsatz eines RÖNTGEN-Mikroanalysators auftreten. Sie können einmal die Intensität der austretenden charakteristischen Strahlung beeinflussen. Zum anderen stellen sie die einzige RÖNTGEN-Interferenzerscheinung dar, die gleichzeitig mit der zu analysierenden Strahlung aufgenommen werden kann. Nicht zuletzt besitzen die Gitterquelleninterferenzen theoretisches Interesse wegen der dynamischen Erscheinungen, die sich bis in die kohärent streuenden Bereiche von Realkristallen verfolgen lassen. Es wird theoretisch und experimentell gezeigt, daß die Interferenzen aus Gitterquellen weitgehend vom Realbau der Kristalle, nämlich von der Größe der kohärent streuenden Bereiche und ihrer Verschwenkung abhängig sind. Dabei bewirkt eine Zunahme der Verschwenkung der kohärent streuenden Bereiche eine Vergrößerung des integralen Intensitätsüberschusses nahezu dunkler KOSSEL-Linien, während die Abnahme der Größe der kohärent streuenden Bereiche eine Abnahme des maximalen Intensitätsüberschusses symmetrischer Hell-Dunkel-Linien hervorruft.

Die von KOSSEL² entdeckten RÖNTGEN-Interferenzen aus Gitterquellen sind bisher noch nicht zu Untersuchungen des Realbaues von Kristallen herangezogen worden. Es existieren jedoch Hinweise bei BORRMANN³ und MORITZ⁴, die auf eine Störungsempfindlichkeit dieser Interferenzen hindeuten.

Wegen der geringeren Eindringtiefe der Elektronen gestatten die Interferenzen aus Gitterquellen Aussagen über den Realbau dünner Oberflächenschichten ($\sim 1 \mu$ Dicke) von Einkristallen. Bei geeigneter Wahl der Brennfleckgröße — etwa im Mikroanalysator ($\phi \sim 1 \mu$) — ist es auch möglich, einzelne Kristalle aus einem polykristallinen Haufwerk zu untersuchen. Schon deshalb erschien eine nähere Untersuchung des Einflusses von Kristallstörungen auf Gitterquelleninterferenzen angebracht.

Das Wesen der Interferenzen aus Gitterquellen besteht darin, daß die Quelle der Strahlung in den zu untersuchenden Kristall selbst verlegt wird. Die Atome des Kristalls werden durch ein Elektronen- oder RÖNTGEN-Strahlbündel geringen Durchmessers ($\leq 0,2 \text{ mm}$) zur Strahlung angeregt. Registriert man diese Strahlung auf einem photographischen Film, so zeigen sich auf dem Untergrund helle und dunkle Linien und außerdem Linien mit einer helldunklen Feinstruktur. Die Linien liegen auf „KOSSEL-Kegeln“, die senkrecht auf den reflektierenden

Netzebenen stehen und einen Öffnungswinkel von $(\pi - 2\Theta)$ besitzen (Θ = BRAGGScher Winkel). Um also überhaupt Linien im Diagramm zu erhalten, muß die charakteristische Strahlung der Atome im Kristall die Interferenzbedingung für eine Netzebene des Gitters erfüllen.

1. v. Lauesche Theorie der Gitterquelleninterferenzen

Zur Berechnung des Einflusses von Kristallstörungen (Größe der kohärent streuenden Bereiche) soll nun eine kurze theoretische Darstellung folgen, wie sie v. LAUE⁵ für die Interferenzen aus Gitterquellen angibt. v. LAUE⁵ gelang es, die helldunkle Feinstruktur mit Hilfe der dynamischen Interferenztheorie zu deuten. Er brachte den Reziprozitätssatz der Optik zur Anwendung. Deshalb betrachtet er zunächst den Fall, daß dem Kristall von einer außerhalb liegenden Quelle zugestrahlt wird. Liegt dann die Einfallsrichtung der ebenen RÖNTGEN-Welle im Interferenzbereich einer Netzebene (hkl), so entsteht im Kristall nicht wieder eine einfache ebene Welle, sondern es entstehen Wellenfelder. Die Maxima der elektrischen Erregung dieser Wellenfelder können nun je nach Wahl des Einfallwinkels innerhalb des Interferenzbereiches und je nach Tiefe unter der Kristallober-

¹ Vorgetragen auf der Hauptjahrestagung der Physikalischen Gesellschaft der DDR, April 1960 in Leipzig. — Phys. Verhandl. 2, 22 [1960].

² W. KOSSEL, Erg. exakt. Naturw. 16, 295 [1937].

³ G. BORRMANN, Ann. Phys., Lpz. 27, 669 [1936].

⁴ E. MORITZ, Optik 3, 28 [1948].

⁵ M. v. LAUE, Röntgenstrahlinterferenzen, Akadem. Verlagsges. Leipzig 1948, S. 367 f.



fläche in oder zwischen den Netzebenen (hkl) liegen. Diese Tatsache führt in ihrer Konsequenz auch zum „BORRMANN-Effekt“ anomaler Absorption^{6, 7}. In Anwendung des Reziprozitätssatzes wird nun die Quelle der Strahlung in den Kristall selbst verlegt. Liegt die Quelle dann auf der eben genannten Netzebene (hkl), so wird in die eine Richtung maximale, in die andere minimale Intensität gegenüber der Intensität des Untergrundes ausgestrahlt. Es entsteht eine Linie mit helldunkler Feinstruktur. Die rechnerische Ausführung dieser Theorie ergibt nach v. LAUE⁵ für den relativen Intensitätsüberschuß gegenüber der Intensität des Untergrundes (Bezeichnungen siehe v. LAUE, Anm.⁵)

$$\frac{|\mathfrak{D}|^2 - |\mathfrak{D}_0^{(a)}|^2}{|\mathfrak{D}_0^{(a)}|^2} = - \left(\frac{\gamma_0}{\gamma_h} \right)^{1/2} 2 C \frac{\sin^2(r_1 - r_2)}{\mathfrak{C}0|^2 v} \mathfrak{S}in v, \\ \text{wo } (r_1 - r_2) = \left(-\pi k \frac{C |\chi_h|}{V \gamma_0 \gamma_h} \mathfrak{C}0|^2 v \right) (\frac{1}{3} r); \\ \mathfrak{S}in v = \beta / (2 C |\chi_h| \sqrt{V \gamma_h / \gamma_0}). \quad (1)$$

Gl. (1) ist bereits für den symmetrischen LAUE-Fall am flächenzentriert-kubischen Gitter des Kupfers spezialisiert. Diese Gleichung gilt allerdings zunächst nur für eine isolierte Gitterquelle in ganz bestimmter Tiefe $z = (\frac{1}{3} r)$ unter der Kristalloberfläche. Der Intensitätsüberschuß $|\mathfrak{D}|^2 - |\mathfrak{D}_0^{(a)}|^2$ nimmt nämlich mit zunehmender Tiefe der Quelle zunächst zu, um nach Überschreiten eines Maximums bei $(r_1 - r_2) = \pi/2$ wieder zu Null abzunehmen. Diese Periodizität hat ihre Ursache im Auftreten und der Überlagerung von zwei Wellenfeldern im LAUE-Fall mit einer bestimmten Phasendifferenz und gibt bei

$$\int_0^D |\mathfrak{D}|^2 dz = - \left(\frac{\gamma_0}{\gamma_h} \right)^{1/2} \frac{2 C \mathfrak{S}in v}{\mathfrak{C}0|^2 v} |\mathfrak{D}_0^{(a)}|^2 \\ \cdot \left\{ \int_0^D \sin^2 \left(- \frac{\pi \cdot k C |\chi_h|}{V \gamma_0 \gamma_h} \mathfrak{C}0|^2 v \cdot z \right) dz - \frac{1}{D_R} \int_0^D z \sin^2 \left(- \frac{\pi \cdot k C |\chi_h|}{V \gamma_0 \gamma_h} \mathfrak{C}0|^2 v \cdot z \right) dz \right\} \\ + \int_0^D |\mathfrak{D}_0^{(a)}|^2 dz - \frac{1}{D_R} \int_0^D |\mathfrak{D}_0^{(a)}|^2 z dz, \quad (3)$$

⁶ G. BORRMANN, Z. Phys. **127**, 297 [1950].

⁷ Die anomale Absorption beeinflusst bei größerer Tiefenlage der Quelle auch die Interferenzen aus Gitterquellen. Regt man nämlich in Germanium-Einkristallplatten die Gitterquellen auf der einen Fläche der Platte an, und registriert die Strahlung, die durch die gegenüberliegende Fläche austritt, so kann man die Tiefenlage der Quelle durch Veränderung der Plattendicke variieren. Es konnte von den Verfassern gezeigt werden, daß es beim Übergang zu größeren Kristalldicken zu einem Umschlag der helldunklen Feinstruktur kommt. Daß in diesem Fall im Ge-

Zustrahlung von außen Anlaß zur sogenannten „Pendellösung“.

2. Berechnung des Einflusses von Kristallstörungen (Größe der kohärent streuenden Bereiche) auf die Interferenzen aus Gitterquellen

Durch den Elektronenstrahl wird eine ganze Folge von Quellen in verschiedener Tiefe angeregt. Außerdem nimmt die Zahl der Quellen mit zunehmender Tiefe wegen der Absorption der Elektronen ab. Deshalb ist eine Integration der Gl. (1) über die Tiefe $z = (\frac{1}{3} r)$ notwendig, wobei die Absorption der Elektronen durch einen von z abhängigen Korrekturfaktor $A(z)$ an $|\mathfrak{D}_0^{(a)}|^2$ berücksichtigt wird.

Nach SCHONLAND⁹ nimmt die Ionisationswirkung für mittelschnelle Kathodenstrahlen ($v/c = 0.25$ bis 0.35) annähernd linear mit der durchstrahlten Schichtdicke ab. Trägt man also die Ionisation gegen die Schichtdicke auf, so erhält man eine Kurve, die auf dem größten Teil ihres Verlaufes durch eine Gerade angenähert werden kann und sich erst kurz vor Erreichen der Abszisse krümmt. Extrapoliert man den geraden Teil dieser Kurve, so erhält man als Schnitt mit der Abszisse die sogenannte praktische Reichweite D_R (Cu: $D_R = 1.27 \mu$ für $v/c = 0.3$, s. Anm.⁹). Bei Berücksichtigung der Absorption der Elektronen wurde diese Gerade zugrunde gelegt. Es ist also

$$A(z) = (1 - z/D_R). \quad (2)$$

Dann ist allerdings eine Integration nur mit oberen Grenzen zwischen 0 und D_R möglich. Die Integration ergibt

gensatz zu Aufnahmen bei WOLF⁸ die Kohärenz der Wellenfelder im Kristall erhalten blieb, konnte durch Vergleich der Gitterquelleninterferenzsaufnahmen mit einer unter gleichen Bedingungen (gleiche Wellenlänge der Strahlung, gleiche Kristalldicke) hergestellten Weitwinkelaufnahme erhärtet werden. (Ergebnisse wurden auf der Tagung des Verbandes der Deutschen Physikalischen Gesellschaften, Oktober 1960, in Wiesbaden vorgetragen. Ausführliche Veröffentlichung erscheint demnächst.)

⁸ H. CH. WOLF, Ann. Phys., Lpz. (6) **13**, 381 [1953].

⁹ B. F. J. SCHONLAND, Proc. Roy. Soc., Lond. **108**, 187 [1925].

$$\int_0^D |\mathfrak{D}|^2 dz = - \left(\frac{\gamma_0}{\gamma_h} \right)^{1/2} \frac{2 C \Xi \sin v}{\zeta_0 \gamma^2 v} |\mathfrak{D}_0^{(a)}|^2 \cdot \left\{ \frac{1}{2} D \left(1 - \frac{D}{2 D_R} \right) - \left(\frac{1}{4 a} - \frac{D}{8 a D_R} \right) \sin 2 a D - \frac{1}{8 a^2 D_R} (1 - \cos 2 a D) \right\} - D |\mathfrak{D}_0^{(a)}|^2 \left(1 - \frac{D}{2 D_R} \right). \quad (4)$$

Dabei ist

$$a = - \frac{\pi k C |\chi_h|}{V \gamma_0 \gamma_h} \zeta_0 v,$$

$$I_u = D |\mathfrak{D}_0^{(a)}|^2 \left(1 - \frac{D}{2 D_R} \right) = \text{Untergrundintensität.}$$

Der Wert des Integrals (4) hängt nun noch von β ab, d. h. vom Austrittswinkel innerhalb des Interferenzbereiches. Das Integral (4) erreicht für ein bestimmtes von D abhängiges β einen Maximalwert.

Der aus diesem Maximalwert I_{\max} von $\int_0^D |\mathfrak{D}|^2 dz$ errechnete maximale Intensitätsüberschuß $\frac{I_{\max} - I_u}{I_u}$

einer symmetrischen Helldunkel-Linie ist nach diesen Rechnungen für die (111)-Linie des Kupfers mit (Kurve B der Abb. 1) und ohne Berücksichtigung der Absorption der Elektronen (Kurve A der Abb. 1) in Abhängigkeit von der Dicke D des Kristalls dargestellt.

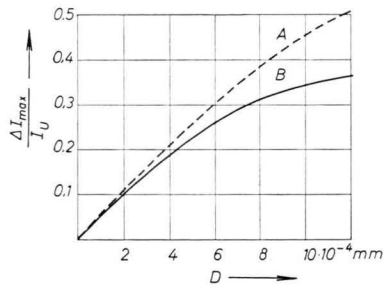


Abb. 1. Abhängigkeit des maximalen Intensitätsüberschusses einer symmetrischen Helldunkel-Linie, Cu(111) mit CuK_α , von der Größe D der kohärent streuenden Bereiche.

Man kann von dieser Grundlage aus auch eine Berechnung der bei einem Realkristall zu erwartenden Intensitäten vornehmen. Der Realkristall sei aus einzelnen kohärent streuenden Bereichen zusammengesetzt, die untereinander noch eine bestimmte Verschwenkung aufweisen können. Verläßt ein RÖNTGEN-Strahl aus Gitterquellen einen kohärent streuenden Bereich in Interferenzrichtung im symmetrischen LAUE-Fall, so ist er mit der oben beschriebenen Feinstruktur (symmetrische Helldunkel-Struktur) ausgestattet. Dynamische Wechselwirkungen, die zu dieser Feinstruktur führen, können nach Verlassen des Be-

reiches nicht mehr erfolgen. Der Strahl durchsetzt den restlichen Kristall wie beim normalen Weitwinkelverfahren^{10, 11} (Abb. 2). Der Strahl erleidet also in der Richtung \vec{QA} Extinktion, während ihm aus dem sogenannten Komplementärkegel, der einer Reflexion an (hkl) entspricht, Energie zureflectiert wird. Der Unterschied zu den normalen Weitwinkelanordnungen^{10, 11} besteht darin, daß Extinktions- und Reflexionslinien hier nicht getrennt erscheinen.

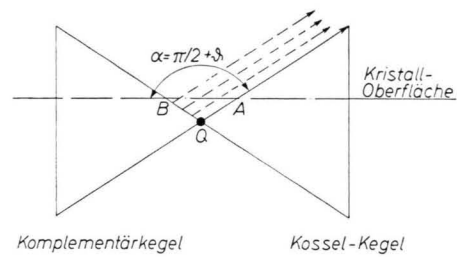


Abb. 2. Strahlengang im KOSSEL-Kegel und seinem zugehörigen Komplementärkegel.

Sie fallen wegen der im Verhältnis zur seitlichen Ausdehnung des Brennflecks (ca. 0,2 mm) geringen Eindringtiefe der Elektronen (1μ) praktisch zusammen.

Sieht man zunächst von der Feinstruktur des den kohärent streuenden Bereich verlassenden RÖNTGEN-Strahles ab, so kann man den integralen Intensitätsüberschuß einer KOSSEL-Linie gegenüber der Intensität des Untergrundes betrachten, wie er sich durch Extinktion und Reflexion im oben genannten Sinne ergibt. Dabei zeigt es sich, daß der integrale Intensitätsüberschuß zunächst vom Verhältnis der beiden Strecken \vec{QA} und \vec{QB} im Kristall abhängt. Er erreicht ein Maximum beim Übergang vom BRAGG-zum LAUE-Fall, d. h. dann, wenn der Strahl \vec{QB} des Komplementärkegels die Oberfläche streifend verläßt. Außerdem muß dieser integrale Intensitätsüberschuß mit abnehmender Sekundärextinktion, d. h. mit zunehmendem Störungsgrad wachsen.

Ist die Strecke $\vec{QA} = \vec{QB}$ (symmetrischer LAUE-Fall), so ist der integrale Intensitätsüberschuß gleich Null. In diesem Fall wird also unverfälscht die Feinstruktur sichtbar, die der Strahl nach Verlassen des

¹⁰ G. BORRMANN, Phys. Z. **42**, 157 [1941].

¹¹ O. BRÜMMER, Z. Naturforsch. **15 a**, 876 [1960].

ersten kohärent streuenden Bereiches besitzt. Der maximale Intensitätsüberschuß in dieser symmetrischen Helldunkel-Struktur ist aber, wie man aus Abb. 1 entnimmt, von der Größe des Kristalls, in diesem Fall also von der Größe der kohärent streuenden Bereiche abhängig. Der maximale Intensitätsüberschuß der symmetrischen Helldunkel-Linie muß also mit der Größe der kohärent streuenden Bereiche, d. h. mit abnehmendem Störungsgrad wachsen.

Außerhalb des symmetrischen LAUE-Falls kann der integrale Intensitätsüberschuß, der durch Reflexion und Extinktion nach Verlassen des ersten kohärent streuenden Bereiches entsteht, so groß werden, daß die Feinstruktur völlig überdeckt wird. Es entsteht dann eine nahezu dunkle Linie, deren integraler Intensitätsüberschuß im Gegensatz zu den symmetrischen Helldunkel-Linien mit wachsendem Störungsgrad zunehmen muß.

3. Experimentelle Ergebnisse

Die zu untersuchende Einkristallprobe befand sich justierbar als Antikathode in einer offenen RÖNTGEN-Röhre. Sie wurde von einem fokussierten Elektronenstrahl (STEIGERWALD-Fokus) von 0,2 mm Durchmesser getroffen. Der Film befand sich außerhalb der Röhre in ca. 30 cm Entfernung von der Probe. Die Spannung für die hier gezeigten Aufnahmen betrug 30 kV. Der die Probe treffende Elektronenstrom war kleiner als 10 μ A (Belichtungszeit \sim 30 min bei Agfa-LAUE-Film).

Zur Intensitätsmessung wurden die KOSSEL-Linien auf einem Zeiss'schen Schnellphotometer ausphotometriert und gegebenenfalls durch Ausplanimetrieren der korrigierten Intensitätskurven der integrale Intensitätsüberschuß gegenüber der Intensität des Untergrundes, also

$$U = \int \frac{I - I_u}{I_u} dz \quad (5)$$

ermittelt. Dabei stellt α den Winkel zwischen dem austretenden Strahl und der Kristalloberfläche dar, gemessen in der Ebene, die von diesem Strahl und dem entsprechenden Strahl im Komplementärkegel aufgespannt wird.

Zunächst sollen zwei KOSSEL-Aufnahmen eines nahezu idealen Kristalles (Ge mit ca. 1000 Versetzungen/cm²) und eines Realkristalls (Cu mit $> 10^6$ Versetzungen/cm²) gegenübergestellt werden (Abb. 3 *). Die Diskontinuität des Untergrundes der hier wiedergegebenen Aufnahmen rührt von den Aufnahmebedingungen (Unregelmäßigkeiten in der Kri-

stalloberfläche und ungleichmäßige Dicke der das Strahlenaustrittsfenster abdeckenden Folie) her. Er erscheint hier aber durch das zur Kontraststeigerung notwendige Umkopieren der Aufnahmen verstärkt. Man sieht deutlich, daß bei dem idealeren Kristall der integrale Intensitätsüberschuß der dunklen Linien (ein Pfeil), die also weitgehend durch die Sekundärestinktion beeinflusst werden können, viel kleiner ist als bei dem realeren Cu.

Dagegen ist der maximale Intensitätsüberschuß in den symmetrischen Helldunkel-Linien (zwei Pfeile) annähernd gleich groß. Das läßt sich an Hand von Gl. (4) und Abb. 1 so deuten, daß die Größe der kohärent streuenden Bereiche auch bei Cu noch nicht die Eindringtiefe der Elektronen, also $\sim 1 \mu$, merklich unterschreiten. Es wird also auch für Cu infolge der geringen Eindringtiefe der Elektronen der größte in Abb. 1, Kurve B, dargestellte Wert des Intensitätsüberschusses der symmetrischen Helldunkel-Linie erreicht. Bei Ge ist das wegen der größeren Idealität sicher der Fall.

Es mußte deshalb interessant sein, das Verhalten der KOSSEL-Interferenzen bei noch stärkeren Störungen zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde ein Cu-Kristall durch Schmirgeln mit Papier mittlerer Körnung gestört und die gestörte Schicht dann Schritt für Schritt durch Ätzen abgetragen. Dabei wurde der Verlauf des integralen Intensitätsüberschusses einer dunklen (200)-Kurve im BRAGG-Fall und einer symmetrischen Helldunkel-Linie (111) im symmetrischen LAUE-Fall in Abhängigkeit von der abgeätzten Schichtdicke verfolgt. (Bei symmetrischen Helldunkel-Linien beträgt der integrale Intensitätsüberschuß an und für sich Null. Um auch hier eine integrale Intensitätsbetrachtung durchführen zu können, wurde der negative Wert von

$$\int \frac{I - I_u}{I_u} d\alpha$$

der hellen Seite dem absoluten Betrage nach zu dem Wert der dunklen Seite hinzugefügt.)

Aus der Abb. 4 (a, b, c) und der Darstellung Abb. 5 ist zu entnehmen, daß der integrale Intensitätsüberschuß der zunächst stark verbreiterten dunklen Linie (200) tatsächlich mit abnehmendem Störungsgrad wegen der steigenden Sekundärestinktion abnimmt. Dagegen nimmt der Intensitätsüberschuß der symmetrischen Helldunkel-Linien (111) mit abnehmendem Störungsgrad zu. Das kann seine Ursache einmal in der Größenzunahme der kohärent streuenden Bereiche haben [Gl. (4)]. Zum anderen

* Abb. 3 a, b und 4 a, b, c auf Tafel S. 206 a.

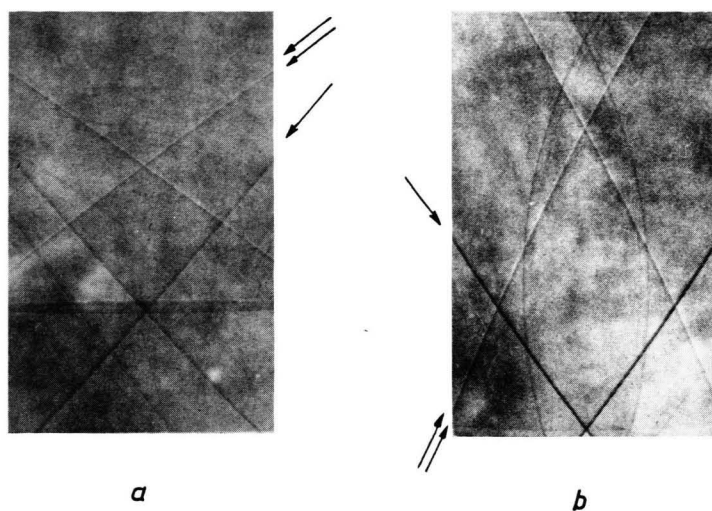


Abb. 3. a) KOSSEL-Aufnahme von Ge mit GeK_α , Umgebung des (110)-Poles, nahezu idealer Kristall; b) KOSSEL-Aufnahme von Cu mit CuK_α , Umgebung des (111)-Poles, Mosaikkristall.

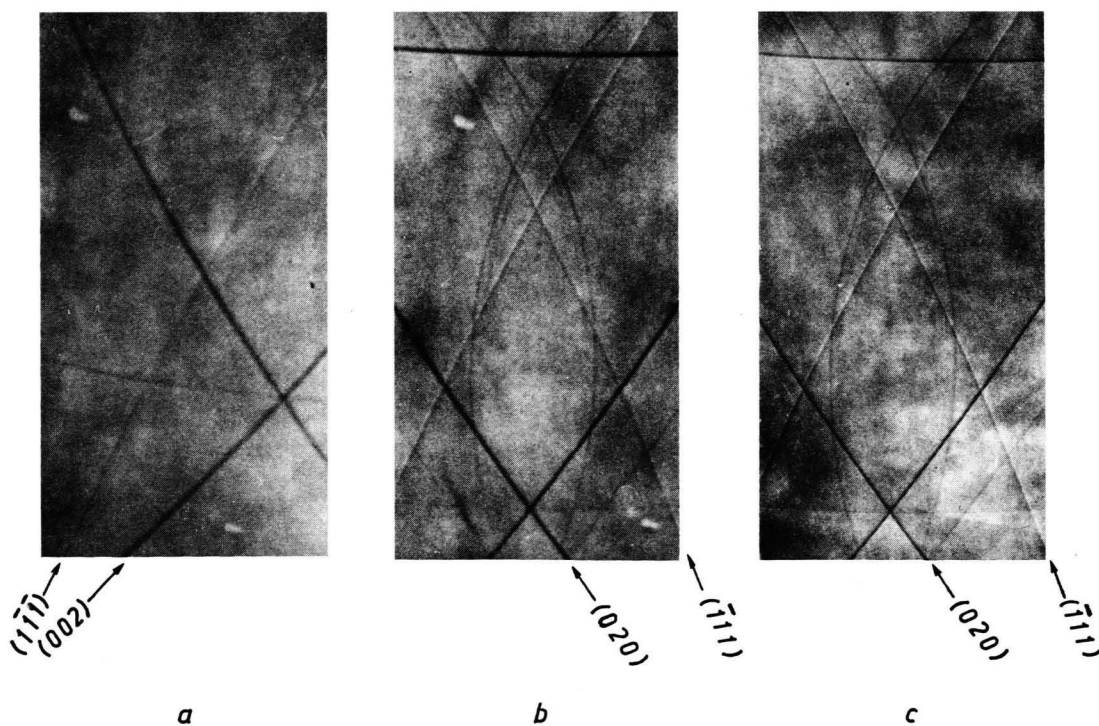
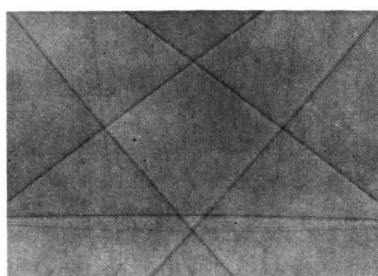
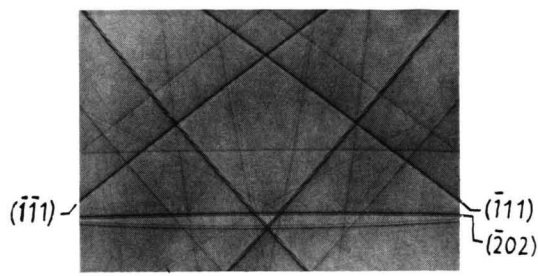


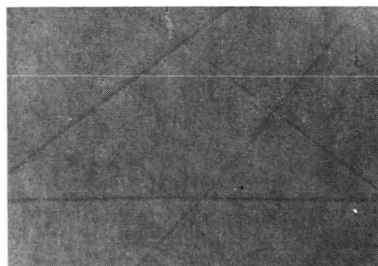
Abb. 4. KOSSEL-Aufnahmen einer gestörten Kristalloberfläche, von a) bis c) abnehmender Störungsgrad, Cu mit CuK_α , Umgebung des (111)-Poles a) $d=0,1$ mm; b) $d=0,3$ mm; c) $d=0,75$ mm; d =abgeätzte Schichtdicke.



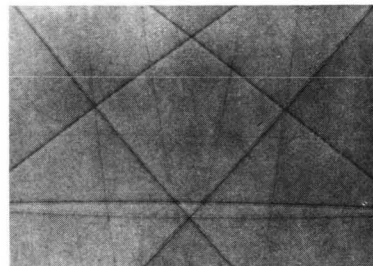
$(220) \sim (3r) = 190 \mu$ $(2\bar{2}0)$



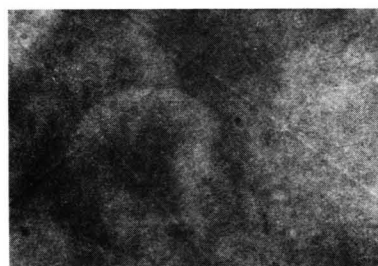
$(220) \sim D = 190 \mu \sim (2\bar{2}0)$



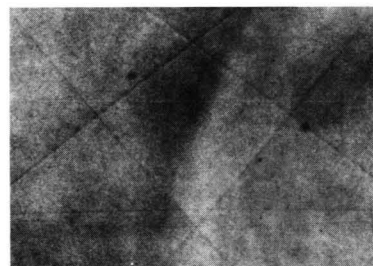
$(220) \sim (3r) = 95 \mu$



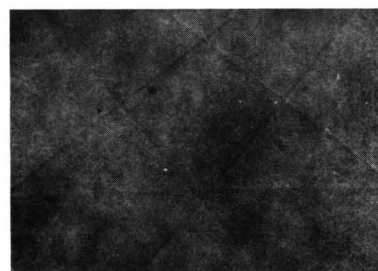
$(220) \sim D = 95 \mu$



$(220) \sim (3r) = 16 \mu$



$(220) \sim D = 16 \mu$



$(220) \sim (3r) \sim 0-1 \mu$

a

b

Abb. 2. Ausschnitte aus den Interferenzaufnahmen Ge mit Ge $K_{\alpha 1,2}$ -Strahlung in der Gegend des Rhombendodekaederpoles (20 kV, 10^{-6} A). Die Strahlaustrittsfläche ist die (100)-Fläche des Kristalls. — Spalte a: Interferenzaufnahmen bei kohärenter Quellenlage und verschiedener Quellentiefe ($3r$). Es ist der Umschlag der helldunklen Feinstruktur mit zunehmender Quellentiefe erkennbar. — Spalte b: Interferenzaufnahmen bei inkohärenter Quellenlage und der der Quellentiefe entsprechenden Kristalldicke. Ein Umschlag der Feinstruktur bleibt aus. Die Aufnahmen sind photographische Negative. Durch mehrfaches Umkopieren zur Steigerung des relativ geringen Linienkontrastes entstehen starke Schwankungen im Untergrund, insbesondere bei Kopien der Interferenzaufnahmen von Kristallen geringerer Dicke.

Im Druck gehen Einzelheiten der Aufnahmen verloren.