

# Normale und anomale Absorption von Röntgen-Strahlen in Germanium und Silicium

G. Hildebrandt, J. D. Stephenson und H. Wagenfeld

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

*Herrn Professor Dr. G. Borrmann zum 65. Geburtstag gewidmet*

(Z. Naturforsch. **28 a**, 588—600 [1973]; eingegangen am 23. Februar 1973)

*Normal and anomalous absorption of X-rays in Germanium and Silicon*

A brief discussion of G. Molière's generalized dynamical theory is given with respect to the interpretation of the experimental data  $|\chi_{ie}/\chi_{eo}|$  obtained by means of the Borrmann effect.

In order to compare theory and experiment photoelectric absorption cross sections for Silicon and Germanium have been calculated over the X-ray energy range from 5 to 25 keV. Linear absorption coefficients measured by us and other authors agree with theory within a few per cent.

Taking the Debye-Waller factor into account, the same theoretical data have been used to calculate  $|\chi_{ie}/\chi_{eo}|$  for Ge and Si. The agreement with extensive measurements of the Borrmann effect in Ge is very good in most cases. The experiments presented in this paper confirm the existence of the electric quadrupole transitions within the photoelectric effect.

## 1. Vorbemerkung

Messungen des Borrmann-Effektes<sup>1</sup> in perfekten Kristallen erlauben eine Bestimmung der Winkelabhängigkeit der Absorption von Röntgen-Strahlen. Diese im Vergleich mit der wohlbekannten Winkelabhängigkeit der Streuung nur geringe Veränderlichkeit kommt auch in der Theorie vor (Hönl). Sie könnte für die Strukturanalyse der Kristalle von Interesse sein; dort braucht man die auf Absorption beruhende Korrektur  $\Delta f''$  am atomaren Streuvermögen, somit auch deren Abhängigkeit vom Streuwinkel.

Da die Absorption mittlereenergetischer Röntgen-Strahlen überwiegend durch den photoelektrischen Effekt hervorgerufen wird, lag es nahe, zunächst dessen Winkelabhängigkeit im Rahmen der von Molière<sup>2</sup> erweiterten dynamischen Theorie zu studieren. Dabei erwiesen sich Hönl's<sup>3</sup> Untersuchungen über die Theorie des verallgemeinerten Röntgen-Strahlformfaktors als sehr nützlich. Ein erster Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen Untersuchungen der normalen und insbesondere der anomalen Absorption<sup>4</sup> fiel gut aus und gab den Anlaß, die theoretische Auswertungsmethode zur Berechnung von photoelektrischen Absorptionskoeffizienten zu erweitern<sup>5,6</sup>. Bei der numerischen Berechnung der Matrixelemente für die elektrischen

Quadrupolübergänge in<sup>6</sup> ergaben sich jedoch Fehler; wir haben daher die Rechnungen unter Verwendung der neuesten röntgenspektroskopischen Daten zur Bestimmung der Slaterschen Abschirmkonstanten wiederholt. In der vorliegenden Arbeit sollen die Resultate für Silicium und Germanium mitgeteilt und mit Messungen der normalen und anomalen Absorption dieser Substanzen verglichen werden.

## 2. Theoretischer Teil

### 2.1. Kohlers Modell

In v. Laues Fassung<sup>7</sup> der von Ewald<sup>8</sup> entwickelten dynamischen Theorie der Röntgen-Strahlerferenzen wird die Streuung der Röntgen-Strahlen an einem freien, aber räumlich periodisch verteilten Elektronenplasma behandelt. Diese Ladungsverteilung  $-e\rho(\mathbf{r})$  besitzt die Periodizität des Kristallgitters. Ist  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$  der Vektor der elektrischen Polarisation und  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  der Vektor der elektrischen Feldstärke, so sind diese beiden Größen durch die Gleichung

$$4\pi\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \chi(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad (1)$$

miteinander verknüpft.  $\chi(\mathbf{r})/4\pi$  ist in Gaußschen Einheiten die elektrische Suszeptibilität des Kristalls. Für ein freies Elektronengas erhält Kohler für  $\chi(\mathbf{r})$  (vgl. <sup>9</sup>):

$$\chi(\mathbf{r}) = -r_0\lambda^2\rho(\mathbf{r})/\pi. \quad (2)$$

Dabei ist  $r_0 = 2,818 \cdot 10^{-13}$  cm der klassische Elek-

Sonderdruckanforderungen an Dr. G. Hildebrandt, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, D-1000 Berlin 33, Faradayweg 4—6.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

tronenradius und  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgen-Strahlung.

Um auch die Absorption in die dynamische Theorie einzubeziehen (Prins<sup>10</sup> führte die Absorption in Darwins Theorie<sup>11</sup> ein; auch hier wird der Brechungsindex komplex angesetzt), hat Kohler in einer weiteren Untersuchung<sup>12</sup> mit Hilfe eines empirischen Ansatzes die Größe  $\chi(\mathbf{r})$  komplex angenommen, also

$$\chi(\mathbf{r}) = \chi_r(\mathbf{r}) + i \chi_i(\mathbf{r}) \quad (3)$$

gesetzt. Er setzt voraus, daß auch diese nunmehr komplexe Funktion die Periodizität des Kristallgitters besitzt und daher in eine Fourier-Reihe entwickelt werden kann. Ihre Fourier-Koeffizienten werden nach v. Laue<sup>13</sup> mit  $\chi_{rg}$  und  $\chi_{ig}$  bezeichnet. Zachariasen<sup>14</sup> gibt ein Modell zur Berechnung der Fourier-Koeffizienten  $\chi_{ig}$  an. Nach diesem Modell berechneten Borrmann und Wagenfeld<sup>15</sup> und ebenso Batterman<sup>16</sup> unabhängig voneinander einige Fourier-Koeffizienten  $\chi_{ig}$  für Germanium. Eine genaue quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment ergab sich jedoch nicht.

Auf der anderen Seite beschreibt der Kohlersche Ansatz für  $\chi(\mathbf{r})$  den von Borrmann gefundenen Effekt der minimalen Absorption quantitativ richtig (vgl. Anm. 17, 18), wenn man in dem aus der Theorie folgenden Ausdruck für den Absorptionskoeffizienten des Wellenfeldes minimaler Absorption

$$\mu_{\min} = \mu_0 (1 - |\chi_{ig}/\chi_{i0}|) / \cos \Theta \quad (4)$$

für  $|\chi_{ig}/\chi_{i0}|$  die quantenmechanisch berechneten Werte einsetzt, wie später gezeigt werden wird. Die Größe

$\chi_{i0}$  in Gl. (4) ist durch die Gleichung

$$\chi_{i0} = -\lambda \mu_0 / 2 \pi \quad (5)$$

mit dem linearen Absorptionskoeffizienten  $\mu_0$  verknüpft;  $\Theta$  ist der Bragg-Winkel. Die Koeffizienten  $\chi_{ig}$  sind proportional zu den Fourier-Koeffizienten  $\mu_g$  eines räumlich periodischen Absorptionsvermögens innerhalb des Kristalls:

$$\chi_{ig} = -\lambda \mu_g / 2 \pi. \quad (6)$$

## 2.2. Molières Theorie

Der Kohlersche Ansatz Gl. (3) ist nicht in Übereinstimmung mit der Quantenmechanik. Dies wurde von Molière<sup>2</sup> gezeigt, der insbesondere die Resonanzwechselwirkung der Röntgen-Strahlen mit den im Kristall gebundenen Elektronen in die dynamische Theorie der Röntgen-Strahlinterferenzen einbezieht. Die Phonon-Photon-Wechselwirkung und der Compton-Effekt bleiben unberücksichtigt, es wird also lediglich der auf dem photoelektrischen Effekt beruhende Anteil der Absorption der Röntgen-Strahlen berücksichtigt.

Nach Molières Theorie erhält man für den Vektor der elektrischen Polarisation den folgenden Ausdruck:

$$4 \pi \mathbf{P}(\mathbf{r}) = \chi(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) + \int A(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{E}(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'. \quad (7)$$

$\chi(\mathbf{r})$  ist die bereits in Gl. (2) definierte Streufunktion. Der zweite Term enthält die von Molière behandelte Resonanzwechselwirkung. Der in Gl. (7) auftretende Integralkern  $A(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  ist ein Tensor zweiten Ranges; er kann in der folgenden Weise dargestellt werden:

$$A(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{\pi r^2} \sum_n \left[ \frac{\mathbf{j}_{0n}(\mathbf{r}) ; \mathbf{j}_{0n}^*(\mathbf{r}')}{E_n - E_0 - E} + \frac{\mathbf{j}_{0n}^*(\mathbf{r}) ; \mathbf{j}_{0n}(\mathbf{r}')}{E_n - E_0 - E} \right]. \quad (8)$$

Die Summation in Gl. (8) erstreckt sich über alle Elektronen des Kristalls. Die Vektoren

$$\mathbf{j}_{0n}(\mathbf{r}) = \mathbf{j}_{n0}^*(\mathbf{r}') = \frac{e \hbar}{2 i m} \sum_{k=1}^N \left[ \int_G (\varphi_0(\mathbf{r}') \nabla_k \varphi_n^*(\mathbf{r}') - \varphi_n^*(\mathbf{r}') \nabla_k \varphi_0(\mathbf{r}')) d^3 \mathbf{r}'_k \right]_{r_k=r} \quad (9)$$

repräsentieren Matrixelemente der Stromdichtematrix.

$\varphi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_k, \dots, \mathbf{r}_N)$  ist die Wellenfunktion der Kristallelektronen für den Grundzustand und  $\varphi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_k, \dots, \mathbf{r}_N)$  die entsprechende Eigenfunktion für den  $n$ -ten angeregten Zustand.  $E_0$  und  $E_n$  sind die entsprechenden Energieeigenwerte;  $E$  ist die Energie der Röntgen-Strahlung. Die Integration erfolgt in Gl. (9) über ein geeignet ge-

wähltes Grundgebiet innerhalb des Kristalls und erstreckt sich über alle Elektronen mit Ausnahme des  $k$ -ten.

Der Integralkern  $A(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  besitzt die Periodizität des Kristallgitters; deswegen kann auch in der von Molière erweiterten dynamischen Theorie der Vektor der elektrischen Polarisation Gl. (7) in eine Fourier-Reihe entwickelt werden. Die Fourier-Koeffizienten dieser Entwicklung sollen in der folgenden

Weise dargestellt werden:

$$4 \pi \mathbf{P}_g = \sum_h (\chi_{g-h} + A_{gh}) \mathbf{E}_h. \quad (10)$$

Hier ist der Fourier-Koeffizient  $\chi_{g-h}$  durch die Gleichung

$$\chi_{g-h} = \frac{1}{V_Z} \int \chi(\mathbf{r}) \exp\{-2 \pi i (\mathbf{g} - \mathbf{h}) \cdot \mathbf{r}\} d^3 \mathbf{r} \quad (11)$$

gegeben.  $V_Z$  ist das Volumen der Einheitszelle des Kristalls. Der Koeffizient  $A_{gh}$  berechnet sich aus der Gleichung:

$$A_{gh} = \frac{1}{G} \iint_G A(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \exp\{-2 \pi i (\mathbf{K}_g \mathbf{r} - \mathbf{K}_h \mathbf{r}')\} d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{r}'. \quad (12)$$

$\chi_{g-h}$  ist eine skalare Größe,  $A_{gh}$  jedoch ein Tensor zweiten Ranges, der aus einem Real- und einem Imaginärteil besteht:

$$A_{gh} = \text{Re}(A_{gh}) + i \text{Im}(A_{gh}). \quad (13)$$

Die photoelektrische Absorption folgt aus dem Imaginärteil  $\text{Im}(A_{gh})$ ; Komponenten dieses Tensors können mit Hilfe des Borrmann-Effektes direkt experimentell ermittelt werden.

### 2.3. Auswertung der Koeffizienten $A_{gh}$

Zur Diskussion der Gl. (13) führen wir diese in die Grundgleichungen der dynamischen Theorie ein und beschränken uns der Einfachheit halber auf den Zweistrahlfall. In skalarer Form lauten die Grundgleichungen dann<sup>16</sup>:

$$\begin{aligned} (k^2 - K_0^2 + (\hat{\mathbf{E}}_0 A_{00} \hat{\mathbf{E}}_0)) E_0 + k^2 (\hat{\mathbf{E}}_0 A_{0g} \hat{\mathbf{E}}_g) E_g &= 0, \\ k^2 (\hat{\mathbf{E}}_g A_{g0} \hat{\mathbf{E}}_0) E_0 + (k^2 - K_g^2 + (\hat{\mathbf{E}}_g A_{gg} \hat{\mathbf{E}}_g)) E_g &= 0. \end{aligned} \quad (14)$$

$\hat{\mathbf{E}}_0$  und  $\hat{\mathbf{E}}_g$  sind Einheitsvektoren in Richtung der elektrischen Feldvektoren  $\mathbf{E}_0$  und  $\mathbf{E}_g$ . Beim Zweistrahlfall gilt für das innere Produkt  $(\hat{\mathbf{E}}_0, \hat{\mathbf{E}}_g)$ :

$$(\hat{\mathbf{E}}_0, \hat{\mathbf{E}}_g) \begin{cases} = 1 & \text{für } \sigma\text{-Polarisation,} \\ = \cos 2 \Theta & \text{für } \pi\text{-Polarisation.} \end{cases} \quad (15)$$

Der Imaginärteil von  $(\hat{\mathbf{E}}_0 A_{0g} \hat{\mathbf{E}}_g)$  bzw.  $(\hat{\mathbf{E}}_g A_{g0} \hat{\mathbf{E}}_0)$

entspricht der Größe  $\chi_{ig}$  und der von  $(\hat{\mathbf{E}}_0 A_{00} \hat{\mathbf{E}}_0)$  bzw.  $(\hat{\mathbf{E}}_g A_{gg} \hat{\mathbf{E}}_g)$  der Größe  $\chi_{i0}$ . Die entsprechenden Realteile sind Dispersionskorrekturen, die zu  $\chi_g$  bzw.  $\chi_0$  hinzuzufügen sind.

Eine Berechnung der Komponenten  $(\hat{\mathbf{E}}_0 A_{0g} \hat{\mathbf{E}}_g)$  bzw.  $(\hat{\mathbf{E}}_g A_{g0} \hat{\mathbf{E}}_0)$  wird vereinfacht, wenn man die Kristalleigenfunktionen  $\varphi_0$  und  $\varphi_n$  durch Atomwellenfunktionen ersetzt. Die Integration über das Grundgebiet  $G$  (welches dann mit dem Volumen einer Kristallzelle identisch ist) zerfällt nun in eine Summation über alle Atome der Einheitszelle und eine Integration über jedes einzelne Atom. Man erhält somit<sup>17</sup>:

$$\text{Im}(\hat{\mathbf{E}}_0 A_{0g} \hat{\mathbf{E}}_g) = - \frac{\lambda}{2 \pi} N D_g \sum_n \sigma_n \exp\{+2 \pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}\} \quad (16)$$

und

$$\text{Im}(\hat{\mathbf{E}}_0 A_{00} \hat{\mathbf{E}}_0) = - \frac{\lambda}{2 \pi} N \sum_n \sigma_n. \quad (17)$$

Hier ist  $N$  die Anzahl der Einheitszellen pro  $\text{cm}^3$  und

$$N \sum_n \sigma_n = \tau$$

der lineare photoelektrische Absorptionskoeffizient des betreffenden Kristalls.  $\sum \sigma_n$  ist hier als Absorptionsquerschnitt pro Einheitszelle definiert.  $\mathbf{r}_n$  ist ein Ortsvektor innerhalb der Einheitszelle, der das  $n$ -te Atom mit dem Ursprung der Zelle verbindet.  $\sigma_n$  ist der photoelektrische Absorptionsquerschnitt des  $n$ -ten Atoms. In Gl. (16) hängt dieser vom Bragg-Winkel  $\Theta$  ab, während er in Gl. (17) für den Bragg-Winkel Null zu nehmen ist. Die Summation „ $n$ “ erstreckt sich über alle Atome innerhalb der Einheitszelle.

In Gl. (16) wurde noch zusätzlich der Debye-Waller-Faktor  $D_g$  eingeführt, um die thermische Bewegung der Atome zu berücksichtigen. Letztere ist, wie bereits anfangs betont, nicht in der Molièreschen Theorie enthalten. Der obige Ansatz zur Behandlung der thermischen Streuung wurde durch Ohtsuki<sup>19</sup>, Kambe<sup>20</sup>, Dederichs<sup>21</sup> und Moon<sup>22</sup> bestätigt.

Der photoelektrische Absorptionsquerschnitt aus Gl. (16) ist durch die folgende Gleichung definiert:

$$\sigma_n(\Theta) = \frac{\lambda h^2 r_0}{2 \pi m} \left| \sum_{i=1}^Z \int \psi_W \nabla_i \hat{\mathbf{E}}_0 \exp\{-2 \pi i \mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r}_i\} \psi_G^* d^3 \mathbf{r}_i \int \psi_W^* \nabla_i \mathbf{E}_g \exp\{2 \pi i \mathbf{K}_g \cdot \mathbf{r}_i\} \psi_G d^3 \mathbf{r}_i \right|. \quad (18)$$

Hier erstreckt sich die Summation über alle Elektronen des  $n$ -ten Atoms.  $\psi_G$  ist die Atomeigenfunktion für den Grundzustand und  $\psi_W$  die entsprechende Funktion für den angeregten Zustand. Eine analytische Auswertung der Gln. (16) und (17) ist dann möglich, wenn man die Atomeigenfunktion durch wasserstoffähnliche Eigenfunktionen ersetzt. Eine weitere Vereinfachung ergibt sich dadurch, daß man die Retardierungsfaktoren in den Integralen in eine Potenzreihe entwickelt. Dies ist besonders dann günstig, wenn man die Winkelabhängigkeit der photoelektrischen Absorption untersuchen will<sup>3</sup>. Eine solche Reihenentwicklung entspricht einer Entwicklung nach elektromagnetischen Multipolübergängen. Bei diesem speziellen Problem sind allerdings die magnetischen Übergänge Null. Zusätzlich konvergiert die Entwicklung so stark, daß man neben dem elektrischen Dipolübergang nur den Quadrupolübergang und einen gemischten Dipol-Oktopol-Übergang zu berücksichtigen braucht. Dieses Resultat gilt natür-

lich nur im Rahmen einer nichtrelativistischen Näherung. Die Berechnung der Matrixelemente für die verschiedenen Elektronenschalen und Unterschalen erfolgte durch mehrere Autoren. Die entsprechenden Resultate und Zitate sind in<sup>5</sup> zusammengestellt.

Der photoelektrische Absorptionsquerschnitt aus Gl. (18) läßt sich jetzt in der folgenden Form darstellen:

$$\sigma_n(\Theta, \lambda) = (\sigma_n^D + \sigma_n^{D,0}) f_1(\Theta) + \sigma_n^Q f_2(\Theta). \quad (19)$$

Hier sind  $f_1(\Theta)$  und  $f_2(\Theta)$  Funktionen des Bragg-Winkels  $\Theta$ , die im Zweistrahlfall folgende Werte besitzen:

$$\begin{aligned} \sigma\text{-Polarisation: } f_1 &= 1; & f_2 &= \cos 2 \Theta; \\ \pi\text{-Polarisation: } f_1 &= \cos 2 \Theta; & f_2 &= \cos 4 \Theta. \end{aligned} \quad (20)$$

Für den Fall von Silicium und Germanium erhält man somit für die Fourier-Koeffizienten  $\text{Im}(\hat{\mathbf{E}}_0 A_{0g} \hat{\mathbf{E}}_g) = \text{Im}(\hat{\mathbf{E}}_g A_{g0} \hat{\mathbf{E}}_0)$ :

$$\begin{aligned} \text{Im}(\hat{\mathbf{E}}_0 A_{0g} \hat{\mathbf{E}}_g)_{\sigma\text{-Pol.}} &= \chi_{ig}^\sigma = -\frac{\lambda}{2\pi} N_0 D_g a_g [(\sigma^D + \sigma^{D,0}) + \sigma^Q \cos 2 \Theta] \\ \text{Im}(\hat{\mathbf{E}}_0 A_{0g} \hat{\mathbf{E}}_g)_{\pi\text{-Pol.}} &= \chi_{ig}^\pi = -\frac{\lambda}{2\pi} N_0 D_g a_g [(\sigma^D + \sigma^{D,0}) \cos 2 \Theta + \sigma^Q \cos 4 \Theta]. \end{aligned} \quad (21)$$

Hier bedeuten:  $N_0$  Zahl der Atome pro  $\text{cm}^3$ ;  $a_g = 1$ , wenn  $(h+k+l)/4$  geradzahlig;  $a_g = 1/\sqrt{2}$ , wenn  $h, k, l$  ungerade; sonst  $a_g = 0$ .

Die Bezeichnungen  $\chi_{ig}^\sigma$  und  $\chi_{ig}^\pi$  wurden hier wieder eingeführt, weil sie sich in der Literatur eingebürgert haben. In Gl. (21) ist unter  $\sigma^D$  die Summe der Dipolabsorptionsbeiträge aller im Atom besetzten Elektronenschalen zu verstehen. Entsprechendes

gilt für  $\sigma^Q$  und  $\sigma^{D,0}$ . Zur Auswertung von Gl. (21) müssen zunächst die Absorptionsbeiträge für die einzelnen Schalen getrennt berechnet werden. Die entsprechenden Formeln sind in<sup>5</sup> zusammengestellt; zur Veranschaulichung sollen hier nur die Gleichungen für ein Elektron der  $K$ -Schale wiederholt werden. Es gilt für den Dipolterm:

$$\sigma_{1s}^D = \frac{2^7}{3} \pi r_0 \lambda \left( \frac{\lambda}{\lambda_{1s}} \right)^3 \frac{\exp\{-4 \sqrt{\lambda/(\lambda_{1s}-\lambda)} \arctan \sqrt{(\lambda_{1s}-\lambda)/\lambda}\}}{1 - \exp\{2 \pi \sqrt{\lambda/(\lambda_{1s}-\lambda)}\}}. \quad (22)$$

Die Gleichungen für den Quadrupolterm  $\sigma^Q$ , den Dipol-Oktopolterm  $\sigma^{D,0}$  und schließlich für den Oktopolterm  $\sigma^O$  können mit Hilfe von Gl. (22) in der folgenden Form geschrieben werden:

$$\sigma_{1s}^Q = \frac{2}{5} \sigma_{1s}^D (\lambda_c/\lambda) (4 - 3 \lambda/\lambda_{1s}), \quad (23)$$

$$\sigma_{1s}^{D,0} = \frac{2}{5} \sigma_{1s}^D (\lambda_c/\lambda) (1 - 2 \lambda/\lambda_{1s}), \quad (24)$$

$$\sigma_{1s}^O = \frac{1}{350} \sigma_{1s}^D (\lambda_c/\lambda)^2 (59 - 366 \lambda/\lambda_{1s} + 296 (\lambda/\lambda_{1s})^2). \quad (25)$$

Hier ist  $\lambda_{1s}$  die Wellenlänge, die zum wasserstoffähnlichen Eigenwert  $E_{1s}$  gehört:

$$\lambda_{1s} = 1/(Z - s_1)^2 R_\infty \quad (26)$$

$R_\infty = 2 \pi^2 m e^4 / h^3 c = 109737,3$  Rydberg-Konstante,  $r_0 = e^2 / m c^2 = 2,8179 \cdot 10^{-13}$  cm klassischer Elektronenradius,

$\lambda_c = 24,263 \cdot 10^{-11}$  cm Compton-Wellenlänge,  $s_1 = 0,30$  Slaters Abschirmkonstante für die  $K$ -Schale,



$Z$  Ordnungszahl des betreffenden Atoms,  
 $\lambda$  Röntgen-Wellenlänge.

Entsprechend aufgebaute Formeln gelten für die Absorptionsbeiträge der Elektronen der  $L$ - und  $M$ -Schale.

In der vorliegenden Arbeit sollen nur die Ergebnisse numerischer Berechnungen des linearen photoelektrischen Absorptionskoeffizienten  $\tau$  für Silicium und Germanium mitgeteilt werden, der sich aus

$$\tau = N_0 (\sigma^D + \sigma^Q + \sigma^{D,Q}) \quad (27)$$

ergibt ( $N_0$  Anzahl der Atome je  $\text{cm}^3$ ). Die Abschirmkonstanten für die  $L$ - und  $M$ -Schale wurden nach

Tab. 1. Abschirmkonstanten zur Berechnung der Absorptionsterme von Si und Ge. Absorptionkonstanten dieser Elemente ( $E_K$ : experimenteller Wert;  $E_{1s}$ : Wert bei Berechnung mit wasserstoffähnlichen Eigenfunktionen).

	Abschirmkonstanten				Absorptionskonstanten [keV]	
	1s	2s, 2p	3s	3p, 3d	$E_K$	$E_{1s}$
Si	0,30	3,25	8,20	—	1,839	2,554
Ge	0,30	3,41	8,62	12,86	11,10	13,67

Tab. 2. Dipol ( $\tau^D$ )-, Quadrupol ( $\tau^Q$ )- und Dipol-Oktupol ( $\tau^{DO}$ )-Anteile der Absorptionsbeiträge (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der einzelnen Elektronenschalen für 12 charakteristische Röntgenwellenlängen in Silicium.

CrK $\alpha$ 5.415	CrK $\beta$ 5.947	FeK $\alpha$ 6.404	CoK $\alpha$ 6.930	FeK $\beta$ 7.058	CoK $\beta$ 7.649	CuK $\alpha$ 8.048	CuK $\beta$ 8.905	MoK $\alpha$ 17.475	MoK $\beta$ 19.608	AgK $\alpha$ 22.163	AgK $\beta$ 24.942	[keV]
419.5	320.6	258.8	205.7	195.1	154.1	132.8	98.50	12.83	8.996	6.149	4.253	1s
18.2	13.9	11.2	8.9	8.4	6.7	5.7	4.25	.55	.382	.260	.179	2s
3.9	2.7	2.0	1.5	1.4	1.0	.8	.56	.04	.023	.014	.008	2p
.5	.3	.3	.2	.2	.2	.1	.09	.01	.007	.005	.003	3s
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3p
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3d
4.597	4.047	3.638	3.231	3.141	2.768	2.550	2.155	.625	.498	.390	.307	1s
.265	.226	.189	.172	.166	.144	.131	.108	.029	.023	.017	.014	2s
.118	.019	.073	.058	.055	.044	.038	.028	.004	.003	.002	.001	2p
.008	.006	.005	.005	.004	.004	.003	.003	.001	.001	0	0	3s
.1	.2	.3	.3	.3	.3	.3	.29	.12	.102	.082	.066	1s
.1	.1	0	0	0	0	0	.03	.01	.006	.004	.003	2s
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2p
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3s
442.3	337.8	272.6	216.6	205.4	162.3	139.7	103.7	13.56	9.516	6.514	4.512	$\tau^D + \tau^{DO}$
4.988	4.370	3.914	3.466	3.366	2.960	2.722	2.294	0.659	.525	.409	.322	$\tau^Q$
447.3	342.2	276.5	220.1	208.8	165.3	142.4	106.0	14.22	10.04	6.923	4.834	$\tau$
.0112	.0128	.0142	.0157	.0161	.0179	.0191	.0216	.0463	.0522	0.0591	.0665	$\tau^Q/\tau$

\* Vgl. Abbildung 1.

Sommerfeld<sup>23</sup> aus spektroskopischen Daten von Bearden<sup>24</sup> berechnet; Zahlenwerte für die  $K$ -,  $L$ - und  $M$ -Schale sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die  $\tau$ -Werte wurden für 12 charakteristische Röntgen-Wellenlängen im Bereich zwischen CrK $\alpha_1$  (5,415 keV) und AgK $\beta_1$  (24,942 keV) berechnet. Hierbei entstand eine Schwierigkeit für Germanium, dessen  $K$ -Absorptionskante innerhalb dieses Bereiches liegt, nämlich bei  $\lambda_K = 1,1166 \text{ \AA}$  ( $E_K = 11,103 \text{ keV}$ ): da sich nach Gl. (26) für den entsprechenden theoretischen Eigenwert  $\lambda_{1s} = 0,9068 \text{ \AA}$  ( $E_{1s} = 13,672 \text{ keV}$ ) ergibt, entsteht zwischen  $\lambda_K$  und  $\lambda_{1s}$  zunächst eine Lücke\*, da die Ausdrücke in den Wurzeln von Gl. (22) negativ werden. Man zeigt jedoch leicht, daß sich in diesem Zwischengebiet die Exponentialfunktion im Zähler in

$$\exp\{-4V[\lambda/(\lambda_{1s}-\lambda)]|\operatorname{arctanh} V[(\lambda_{1s}-\lambda)/\lambda]|\}$$

verwandelt, so daß sich auch hier theoretische Werte angeben lassen (die Exponentialfunktion des Nenners dürfen wir vernachlässigen). Die auf diese Weise berechneten Zahlenwerte für die linearen Absorptionskoeffizienten von Si und Ge sind in den Tab. 2 und 3 zusammengestellt.

Tab. 3. Absorptionsbeiträge in Germanium.

CrK $\alpha$ 5.415	CrK $\beta$ 5.947	FeK $\alpha$ 6.404	CoK $\alpha$ 6.930	FeK $\beta$ 7.058	CoK $\beta$ 7.649	CuK $\alpha$ 8.048	CuK $\beta$ 8.905	MoK $\alpha$ 17.475	MoK $\beta$ 19.608	AgK $\alpha$ 22.163	AgK $\beta$ 24.942	[keV]
0	0	0	0	0	0	0	0	285.6	208.2	148.1	106.3	1s
369.4	279.2	249.7	206.9	198.1	163.2	144.3	112.6	20.0	14.7	10.5	7.6	2s
530.6	389.7	304.8	233.9	220.0	167.7	141.1	99.8	9.2	6.0	3.8	2.5	2p $\tau^D$
61.2	48.5	40.4	33.1	31.6	25.8	22.7	17.5	2.9	2.1	1.5	1.1	3s
58.9	43.4	33.9	26.1	24.5	18.7	15.7	11.1	1.0	.7	.4	.3	3p
10.3	6.9	5.0	3.6	3.3	2.3	1.8	1.2	.1	0	0	0	3d
0	0	0	0	0	0	0	0	6.459	6.097	5.523	4.886	1s
1.48	1.57	1.603	1.610	1.608	1.584	1.558	1.485	.772	.663	.558	.468	2s
12.73	10.60	9.123	7.740	7.449	6.265	5.606	4.475	.872	.647	.469	.342	2p $\tau^Q$
.82	.73	.664	.599	.585	.524	.489	.424	.147	.121	.098	.079	3s
0	0	0	0	0	0	0	0	-2.2	-1.3	-.6	-.2	1s
0	.1	.2	.2	.2	.3	.3	.3	.2	.2	.1	.1	2s
0	.1	.2	.3	.3	.3	.3	.3	.1	.1	0	0	2p $\tau^{DO}$
.5	.4	.4	.3	.3	.3	.3	.2	.1	.1	.1	0	3s
1030.8	786.5	634.3	504.4	478.3	378.6	326.5	243.0	317.0	230.8	163.9	117.7	$\tau^D + \tau^{DO}$
15.03	12.90	11.39	9.949	9.642	8.373	7.653	6.384	8.250	7.528	6.648	5.775	$\tau^Q$
1045.8	799.4	645.8	514.3	487.9	387.0	334.2	249.4	325.3	238.3	170.5	123.5	$\tau$
.0144	.0161	.0176	.0193	.0198	.0216	.0229	.0256	.0254	.0316	.0390	.0468	$\tau^Q/\tau$

### 3. Messungen der normalen Absorption von Germanium und Silicium

#### 3.1. Meßanordnung und Meßprinzip

Die Anordnung zur Messung normaler Absorptionskoeffizienten bestand aus Strahlenquelle, Monochromator, Soller-Schlitzblende und Strahlungsempfänger. Der Punktfokus (wirksamer Querschnitt etwa  $0,8 \times 0,8 \text{ mm}^2$ ) von Röntgen-Röhren mit Ag-, Mo-, Cu-, Co-, Fe- oder Cr-Anode diente als Strahlenquelle; Strom und Spannung waren getrennt auf besser als  $10^{-3}$  stabilisiert. Als Monochromator wurde entweder ein Ge-Kristall (Reflexionen 220, 440, 660) oder ein aus einem Si-Block hergestellter Doppelkristall [Reflexionen (220; -220) usw.] benutzt, der vom Fokus so weit entfernt war, daß sich K $\alpha_1$  von K $\alpha_2$  trennen ließ. Vor dem Strahlungsempfänger, einem Szintillationszähler, war eine Soller-Schlitzblende zum Schutz gegen Streustrahlung angebracht.

Die Auswertung erfolgte mit Einkanaldiskriminator und Impulzzähler. Die Kanalbreite des Diskriminators wurde doppelt so groß gewählt wie die relative Halbwertbreite der Impulshöhenverteilung, so daß, bei hoher Quantenausbeute, geringe Schwankungen von Kanallage und -breite ohne Einfluß blieben. Kontrollmessungen bewiesen, daß Quanten der doppelten Energie (bei Reflexion von  $\lambda/2$  in doppelter Ordnung) nicht nachweisbar waren.

Bei der Messung niedriger Absorptionskoeffizienten (z. B. Si bei kurzen Wellenlängen) konnten geschwächte und ungeschwächte Strahlung unmittelbar miteinander verglichen werden. Hohe Absorptionskoeffizienten (z. B. Ge bei großen Wellenlängen) ließen sich auf dem Umweg über zuvor geeichte Absorber aus Al-Folien bestimmen, deren Dicken so gewählt waren, daß sie die Strahlung der verschiedenen Wellenlängen jeweils etwa um den Faktor 20 schwächten. Die Al-Filter wurden bei niedrigem Strom, z. B. 1 mA, geeicht. Die anschließende Absorptionsmessung erfolgte bei gleicher Anodenspannung, aber maximal zulässigem Strom (z. B. 20 mA) in der Weise, daß zunächst die Primärintensität unter Zwischenschaltung des Al-Filters indirekt bestimmt und anschließend der Al-Filter gegen eine Ge- oder Si-Scheibe ausgetauscht wurde.

Da die Totzeit der Meßanordnung einige  $10^{-6} \text{ s}$  betrug, konnte in günstigen Fällen mit Zählraten von  $10^5 \text{ Imp/min}$  gearbeitet werden (entsprechend  $2 \cdot 10^6 \text{ Imp/min}$  ohne Al-Absorber). Setzt man für erträgliche Meßzeiten als untere Grenze eine Zählrate von  $5 \cdot 10^2 \text{ Imp/min}$  an, so ergibt sich als Intensitätsumfang  $5 \cdot 10^2 : 2 \cdot 10^6$  oder  $1 : 4000$ . Unter diesen Bedingungen folgt für die Absorption, daß  $\mu d = \ln 4000 = 8,3$  noch brauchbar zu messen ist; immerhin bedeutet dies z. B. im Fall von CrK $\alpha$  in Ge ( $\mu \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$ ), daß die Ge-Scheibe nur  $8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$  dick sein darf.

Bei den Messungen befanden sich Kristallscheibe bzw. Al-Filter zwischen Monochromator und Soller-Schlitzeblende. Zuvor war geprüft worden, daß Aufstellung der Scheibe *vor* dem Monochromator zu den gleichen Ergebnissen führt.

Als Meßobjekte standen Si-Scheiben verschiedenster Dicke sowie je 3 Ge-Scheiben mit Dicken von etwa 150  $\mu\text{m}$  und 90  $\mu\text{m}$  aus hochreinem, versetzungsarmen Material zur Verfügung, wie es auch zur Messung der anomalen Absorption verwendet wurde. Die Dicken der Scheiben wurden nach Abschluß der Messungen mechanisch mit einer Genauigkeit von etwa  $\pm 0,5 \mu\text{m}$  bestimmt. Die Absorptionsmessungen erfolgten an mindestens drei Stellen einer jeden Kristallscheibe; jeder Absorptionskoeffizient ist ein Mittelwert aus mindestens 9 Einzelmessungen.

### 3.2. Meßergebnisse

Die nach der angegebenen Methode für Ge und Si mit einer Reihe von Wellenlängen gemessenen linearen Absorptionskoeffizienten findet man in Tab. 4 zusammen mit den Meßwerten anderer Autoren. Soweit mehrere Werte für eine Wellenlänge vorliegen, ist die Übereinstimmung meist recht gut (dies gilt besonders für den Vergleich unserer Ergebnisse mit denen von Efimov und Persson). Die theoretischen  $\tau$ -Werte der Tab. 2 und 3 wurden in den  $\log E$ - $\log \mu$ -Diagrammen Abb. 1 und 2 den experimentellen Daten gegenübergestellt. Zum Vergleich wurden auch die  $\mu$ -Werte der „International Tables for X-Ray Crystallography“<sup>36</sup> eingetragen, die mit  $\rho_{\text{Si}} = 2,328 \text{ g cm}^{-3}$  bzw.  $\rho_{\text{Ge}} = 5,323 \text{ g cm}^{-3}$  von  $\mu/\rho$  in  $\mu$  umgerechnet wurden. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ist besonders bei Si, aber auch bei Ge erstaunlich gut. Sie würde sich bei Si

noch verbessern, wenn man außer dem photoelektrischen Absorptionskoeffizienten die bei hohen Energien relativ starken Absorptionsbeiträge infolge Compton-Effekt und thermisch diffuser Streuung berücksichtigen würde. Da zuverlässige Werte nicht vorliegen, wurde von entsprechenden Korrekturen abgesehen. Die Werte der „International Tables for X-Ray Crystallography“ passen nur bei Si gut zu Messung und Theorie, während sich bei Ge erhebliche Abweichungen ergeben.

Da die theoretischen Werte für die normalen Absorptionskoeffizienten im wesentlichen durch die Beiträge der Dipolübergänge bestimmt sind (vgl. Tab. 2 und 3), ist die Brauchbarkeit der oben skizzierten Theorie zur Berechnung dieser Übergänge, zumindest im Falle von Si und Ge, hiermit bewiesen. Für die wesentlich kleineren Beiträge der Quadrupolübergänge gilt dies nicht ohne weiteres. Zu ihrem Nachweis dienen die im folgenden beschriebenen Messungen der minimalen Absorptionskoeffizienten des Borrmann-Effektes.

## 4. Messungen der anomalen Absorption von Germanium

### 4.1. Vorbemerkung

Der im Falle des Borrmann-Effektes im idealen Kristallgitter gültige minimale Absorptionskoeffizient ist nach Gl. (4) durch

$$\mu_{\min} = \mu_0 (1 - |\chi_{ig}/\chi_{i0}|) / \cos \Theta$$

definiert ( $\mu_0$  linearer Absorptionskoeffizient,  $\Theta$  Bragg-scher Winkel). Wir sehen von den kleinen Beiträgen der thermisch-diffusen und Compton-Streuung zur

Tab. 4. Experimentelle Werte verschiedener Autoren (Hil = eigene Messungen) für den linearen Absorptionskoeffizienten  $\mu_0$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ) in Germanium und Silicium für eine Reihe von Röntgen-Wellenlängen im Bereich  $0,496 \leq \lambda \leq 2,285 \text{ \AA}$ .

$\lambda$ [ $\text{\AA}$ ]	Hil	$\mu_{\text{Ge}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] E+P <sup>25</sup> andere Autoren	Hil	$\mu_{\text{Si}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] andere Autoren
AgK $\beta$	0,496	122	121	5,23
AgK $\alpha$	0,558	169	167	7,32
MoK $\beta$	0,631	236	232	10,4
MoK $\alpha$	0,708	320	318	14,6
CuK $\beta$	1,389	267	262	107
CuK $\alpha$	1,538	354	352	144
CoK $\beta$	1,617	407		150 <sup>33</sup>
FeK $\beta$	1,753	512	516	208
CoK $\alpha$	1,785	539		275
FeK $\alpha$	1,932	681	672	
CrK $\beta$	2,081	812	844	
CrK $\alpha$	2,285	1050	1090	

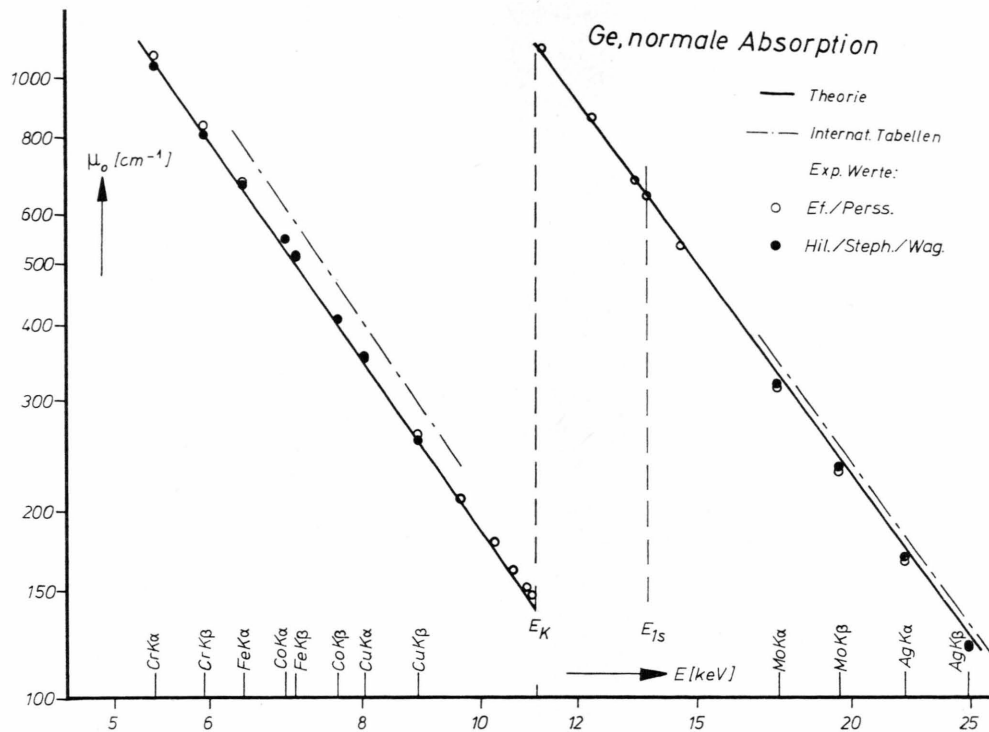


Abb. 1. Log  $\mu$ -log  $E$ -Diagramm des linearen Absorptionskoeffizienten von Germanium. Vergleich zwischen berechneten Werten (—), International Tables ... (---) <sup>36</sup>, eigenen Messungen (●) und Meßwerten von Persson und Efimov (○) <sup>25</sup>.

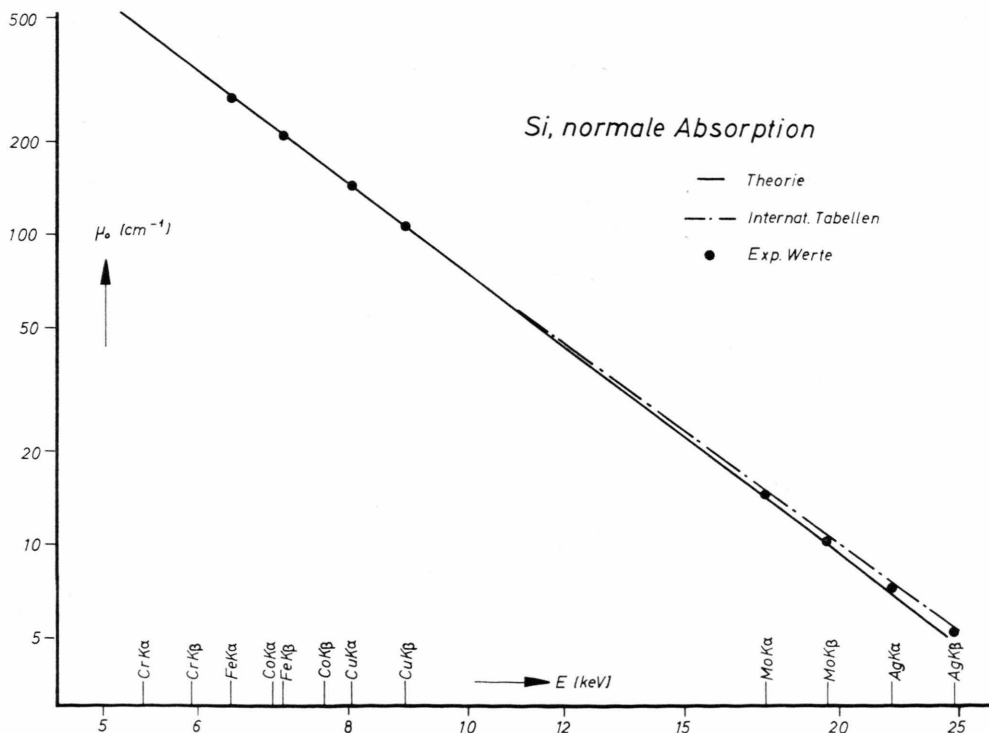


Abb. 2. Log  $\mu$ -log  $E$ -Diagramm des linearen Absorptionskoeffizienten von Silicium. Vergleich zwischen berechneten Werten (—), International Tables (---) <sup>36</sup> und eigenen Messungen (●).



Absorption zunächst ab (hierauf kommen wir zum Schluß kurz zurück), übernehmen häufig gebrauchte Abkürzungen und schreiben [vgl. Gl. (5), (21), (27)]:

$$|\chi_{ig}/\chi_{i0}| = \varepsilon = D_g \varepsilon_0. \quad (28)$$

$D_g$  ist der Debye-Waller-Faktor; für  $\varepsilon_0$  haben wir bei senkrechter Polarisation  $\varepsilon_0^\perp = 1 - 2 \sin^2 \Theta \tau^Q/\tau$  zu setzen [dies folgt aus Gleichung (21), wenn man  $\tau = N \sigma$  in  $(\sigma^D + \sigma^Q \cdot \cos 2 \Theta)/(\sigma^D + \sigma^Q)$  einsetzt und die Gleichung entsprechend umformt]. Die Zahlenwerte für  $D_g$  und besonders für  $\varepsilon_0$  liegen meist knapp unter 1. So gilt beispielsweise für Ge,  $\text{CuK}\alpha$ , 220 bei Raumtemperatur:

$$1 - D_g \approx 4 \cdot 10^{-2}; \quad 1 - \varepsilon_0 \approx 7 \cdot 10^{-3}.$$

Der Debye-Waller-Faktor  $D_g$  hängt von  $\sin \Theta/\lambda$  ab, nach der Braggschen Gleichung also vom gewählten Reflex  $g = h_1 h_2 h_3 = n(hkl)$ ,  $\varepsilon_0$  dagegen von  $g$  und von der Wellenlänge (denn  $\tau^Q$  und  $\tau$  hängen von  $\lambda$ ,  $\sin \Theta$  von  $g$  und  $\lambda$  ab). Die Winkelabhängigkeit der minimalen Absorption in bezug auf den photoelektrischen Effekt rührt daher von dem im Vergleich zu  $1 - D_g$  kleinen Term  $1 - \varepsilon_0$  her, ist aber, wie gezeigt werden wird, schon bei Raumtemperatur experimentell nachweisbar.

Bei tiefen Temperaturen nähert sich  $D_g$  mehr dem Wert 1, d. h.  $1 - D_g$  wird kleiner und damit das Verhältnis von  $1 - \varepsilon_0$  zu  $1 - D_g$  günstiger. Da zugleich  $\mu_{\min}$  abnimmt, verbessern sich die Möglichkeiten,  $\varepsilon_0$  genau zu messen (vgl. <sup>37, 38</sup>).

Im folgenden wird jedoch nur über Messungen bei Raumtemperatur berichtet, deren Ziel es ist, Zahlenwerte für  $|\chi_{ig}^\perp/\chi_{i0}|$  in möglichst vielen Reflexionen bei verschiedenen Wellenlängen zu gewinnen und mit der Theorie zu vergleichen. Es ist dann möglich,  $\varepsilon_0^\perp$  und seine Winkelabhängigkeit getrennt nachzuweisen und den Wert der in  $D_g$  enthaltenen Debye-Temperatur  $\Theta_M$  zu bestimmen.

#### 4.2. Meßanordnung und Meßprinzip

Die experimentelle Methode bestand (nach einem Vorschlag G. Borrmanns) darin, bei Raumtemperatur bei einer bestimmten Interferenz die Intensität der  $R_H$ -Reflexe verschieden dicker Kristalle miteinander zu vergleichen. Da hierzu keine monochromatische Strahlung erforderlich ist, konnte die Versuchsanordnung sehr einfach gehalten werden.

Die vom Punktfokus der Röntgen-Röhre ausgehende Strahlung wurde so ausgeblendet, daß eine  $0,7 \times 2 \text{ mm}^2$  große Fläche des Kristalls getroffen

wurde. Die Kristallplatten waren um ihre Mittelachse drehbar; das Azimut wurde so eingestellt, daß die Spur der reflektierenden Netzebenen in der Kristalloberfläche parallel zur Längsausdehnung des Primärbündels lag (die genauen Azimuteinstellungen für die verschiedenen Netzebenen wurden zuvor mit dem Strichfokus und eng ausgeblendeter Strahlung ermittelt). Der Strahlungsnachweis erfolgte bei Fe- und Cu-Strahlung mit dem Proportionalzählrohr, bei Mo- und Ag-Strahlung mit dem Szintillationszähler. Die Kanalbreite des nachgeschalteten Einkanaldiskriminators wurde auf doppelte relative Halbwertbreite eingestellt. Eine Blende vor dem Zähler setzte den Streuuntergrund herab; sie wurde so weit geöffnet, daß sie stets den gesamten Reflex durchließ (der infolge der Ausbildung des Borrmann-Fächers etwas breiter ist als das Primärbündel).

Da bei unserem Verfahren zeitlich aufeinanderfolgende Messungen miteinander zu vergleichen waren, wurde durch Stabilisierung der Primärspannung der Röntgen-Anlage und zusätzliche Stabilisierung des Emissionsstroms für hohe Konstanz der Primärintensität gesorgt. Die Kristallscheiben entstammten zwei hochreinen versetzungsfreien Ge-Kristallen mit der Zugrichtung [110] (Hersteller: Philips bzw. IBM)\*. Aus den Kristallen wurden Scheiben verschiedener Dicken zwischen 0,15 und 3 mm hergestellt, deren Oberflächen auf etwa  $0,1^\circ$  genau parallel zur Netzebene (110) feingeschliffen und anschließend in der üblichen Weise geätzt wurden, um die gestörte Oberfläche zu entfernen. Mit diesen Scheiben konnten die Reflexe 220, 400, 422, 440, 444, 800, 660 und 844 im symmetrischen Laue-Fall untersucht werden, da die zugehörigen Netzebenen auf der Plattenoberfläche (110) senkrecht stehen.

#### 4.3. Auswertungsmethode

Zur Auswertung der Messungen wurden die Gleichungen von Kato<sup>39</sup> für das integrale Reflexionsvermögen benutzt, die im symmetrischen Laue-Fall bei planparallelen Kristallplatten für den „reflektierten“ Strahl auf die einfache Beziehung

$$R_H = \frac{C |\chi_{rg}| \exp\{h - \mu t/\gamma_0\}}{\sin 2 \Theta \sqrt{8 h/\pi}} \cdot \left\{ 1 + \frac{1}{8 h} + \frac{9}{2(8 h)^2} + \dots \right\} \quad (29)$$

führen. Es bedeuten:  $C$  Polarisationsfaktor ( $= 1$  für  $\varepsilon^\perp$ ,  $= \cos 2 \Theta$  für  $\varepsilon^\parallel$ );  $\chi_{rg}$  Realteil von  $\chi$  für die

\* Den Herren Dr. B. Okkerse (Philips, Eindhoven) und Dr. G. E. Brock (IBM, Poughkeepsie) sind wir für die Überlassung der Kristalle zu Dank verpflichtet.



Der für  $\Theta_M$  gewählte Wert ergab sich, wenn man die  $\varepsilon_0^\perp$ -Werte der Theorie als richtig annahm und aus jedem einzelnen der 24 gemessenen  $|\chi_{ig}^\perp/\chi_{i0}|$ -Werte  $\Theta_M$  berechnet. Versah man die 10 Meßwerte für Cu- und Mo-K $\alpha$  im *hkl*-Bereich zwischen 220 und 444, wegen ihrer wesentlich höheren Meßgenauigkeit, mit doppeltem Gewicht, so resultierte als Mittelwert  $\Theta_M = (289,9 \pm 0,9)$  K in guter Übereinstimmung mit den Werten anderer Autoren:  $(290 \pm 5)$  K (Batterman und Chipman<sup>43</sup>);  $(294 \pm 5)$  K (Okkerse<sup>31</sup>); 293 K (DeMarco u. Weiss<sup>29</sup>);  $(283 \pm 3)$  K (Ghezzi, Merlini und Pace<sup>44</sup>);  $(290 \pm 1)$  K (Ludewig<sup>37</sup>).

Experimentelle Werte für Silicium fehlen fast völlig. Die folgende Tab. 6 bringt daher nur die wichtigsten theoretischen Daten, zu deren Berechnung  $\Theta_M = 543$  K verwendet wurde; dieser Wert wurde von Batterman und Chipman gemessen<sup>43</sup>. Wie genau er ist, muß offenbleiben. Kyutt und Efimov z. B. finden bei ihren Messungen einen etwas niedrigeren Wert, nämlich  $\Theta_M = (530 \pm 7)$  K<sup>45</sup>; von den gleichen Autoren stammt auch einer der wenigen für Si bekannten  $|\chi_{ig}^\perp/\chi_{i0}|$ -Werte, nämlich 0,964 für CuK $\alpha$  und 220 in guter Übereinstimmung mit Tabelle 6. Unter gleichen Bedingungen fand K. Lehmann (Diss. TU Berlin 1970) den Wert 0,961\*.

Tab. 6. Theoretische  $|\chi_{ig}^\perp/\chi_{i0}|$ -Werte für zwei Wellenlängen und verschiedene Reflexe in Silicium. Als Debye-Temperatur wurde  $\Theta_M = 543$  K angenommen.

<i>g</i>	<i>D<sub>g</sub></i>	CuK $\alpha_1$	MoK $\alpha_1$
111	.9888	.6976	.6983
220	.9703	.9644	.9673
400	.9416	.9300	.9356
422	.9122	.8954	.9036
333	.9018	.6244	.6309
440	.8865	.8648	.8753
444	.8321	.8015	.8164
$\tau_Q/\tau$		.0191	.0463

Wir haben beim Vergleich mit der Theorie nur die Photoabsorption berücksichtigt. Neuere Untersuchungen<sup>21, 46, 47</sup> enthalten unelastische Prozesse und Gitterschwingungen schon in den Ansätzen der Theorie, berücksichtigen also auch thermisch-diffuse (TDS) und Compton-Streuung (CS). Bei Berechnung der Koeffizienten sowohl der normalen als auch der minimalen Absorption treten dann Zusatzterme auf; formal gilt

\* M. D. Giardina und A. Merlini finden sogar nur  $\Theta_M = (521 \pm 5)$  K (Veröffentlichung vorgesehen für Z. Naturforsch. **28 a**, [1973]).

$$\mu_0 = \tau_0 + \mu_0(\text{CS}) + \mu_0(\text{TDS});$$

$$\mu_{\min} = \tau_{\min} + \mu_{\min}(\text{CS}) + \mu_{\min}(\text{TDS}).$$

In unserer Auswertung haben wir  $\mu_{\min}$  also durch  $\tau_{\min} = \tau_0(1 - D_g \varepsilon_0^\perp)$  angenähert. Wie Tab. 7 zeigt, tragen die Zusatzterme zwar zu  $\mu_0$  in Ge mit MoK $\alpha$  weniger als 1% bei, zu  $\mu_{\min}(220)$  jedoch immerhin etwa 3%, sind also ähnlich groß wie der von  $\varepsilon_0^\perp$  herrührende Beitrag  $\tau_0(1 - \varepsilon_0^\perp)$  und sollten eigentlich berücksichtigt werden [wegen  $1 - D_g \ll 1$ ;  $1 - \varepsilon_0^\perp \ll 1$  kann man für Abschätzungen  $\tau_0(1 - D_g \varepsilon_0^\perp) \approx \tau_0(1 - D_g) + \tau_0(1 - \varepsilon_0^\perp)$  setzen].

Aus der Literatur sind Beispiele für Auswertungen unter Einbeziehung von Korrekturen für TDS und CS bekannt. Efimov findet<sup>50</sup>, daß die von ihm in einem weiten Temperaturbereich gemessenen  $\mu_{\min}$ -Werte für Ge (CuK $\alpha$ , 220) gut zur Theorie passen,

Tab. 7. Einige Korrekturdaten bezüglich Compton- (CS) und thermisch-diffuser (TDS) Streuung für  $\mu_0$  und  $\mu_{\min}$  in Germanium bei MoK $\alpha$ -Strahlung, in  $\text{cm}^{-1}$ . (a) Daten dieser Arbeit; (b) Sano et al.<sup>48</sup>; (c) Dederichs<sup>49</sup>.

Ge $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$	Exp.	$\tau$	Theorie		
			$\mu(\text{CS})$	$\mu(\text{TDS})$	$\tau_0(1 - \varepsilon_0^\perp)$
$\mu_0$	320 (a)	325 (a)	0,6 (b)	1,3 (b); 2,2 (c)	
$\mu_{\min}(220)$	12 (a)	11,9 (a)	0,2 (b)	0,1 (b); 0,5 (a)	0,2 (c)

wenn er  $\Theta_M$  nicht konstant ansetzt, sondern die von der Theorie geforderte Temperaturabhängigkeit ( $\Theta_M = 296$  K bei Raumtemperatur;  $\Theta_{M\text{max}} = 313$  K bei etwa 20 K<sup>43</sup>) zusammen mit den TDS-Korrekturen von Afanasev und Kagan<sup>48</sup> berücksichtigt. Nahezu gleich gute Übereinstimmung mit Efimovs experimentellen Daten läßt sich allerdings auch erhalten, wenn man mit  $\Theta_M = 290$  K = const rechnet und die TDS-Korrekturen fortläßt. Bei Raumtemperatur ergibt sich hier also, daß  $\Theta_M$  unter dem Einfluß der verwendeten Zusatzterme um 6 Grad von 290 K auf 296 K wächst. Einen etwas geringeren Zuwachs, nämlich im Mittel um 3 Grad, finden Ghezzi, Merlini und Pace bei ihrem Versuch, aus der Literatur bekannte  $\Theta_M$ -Werte im Hinblick auf TDS zu korrigieren<sup>51</sup>. Wir schließen hieraus, daß der korrigierte  $\Theta_M$ -Wert unserer eigenen Messungen zwischen 293 K und 296 K liegen dürfte. Da die verschiedenen Autoren jedoch unterschiedliche Korrekturdaten anbieten [vgl. Spalte  $\mu(\text{TDS})$  in Tab. 7!], haben wir auf eine genaue Rechnung verzichtet. In diesem Zusammenhang sei auf neue Untersuchungen von Ludewig<sup>38</sup> verwiesen.

#### 4.5. Zum direkten Nachweis der Winkelabhängigkeit der anomalen Absorption

Wir wollen abschließend versuchen, die  $\varepsilon_0^\perp$ -Werte der Theorie möglichst quantitativ zu prüfen. Hierfür ist die genaue Kenntnis des Wertes von  $\Theta_M$  nicht erforderlich. Ein qualitativer Beweis für die Winkelabhängigkeit von  $\mu_{\min}$  (d. h. für den Einfluß von  $\varepsilon_0^\perp$ ) ergibt sich bereits aus Tab. 5 bzw. aus Abb. 3 in <sup>52</sup>. Er ist darin zu sehen, daß  $|\chi_{ig}/\chi_{i0}|$  bei gleichem Reflex mit wachsender Wellenlänge mehr und mehr von  $D_g$  abweicht.  $D_g$  selbst hängt, wie schon erwähnt, nicht von  $\lambda$ , sondern von  $\lambda/\sin \Theta$  ab, also vom gewählten Reflex. Vergleicht man  $|\chi_{ig}/\chi_{i0}|$ -Werte, die bei den Wellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  beim gleichen Reflex  $g$  gemessen wurden, so läßt sich der Quotient

$$q = \frac{|\chi_{ig}/\chi_{i0}|_{\lambda_1}}{|\chi_{ig}/\chi_{i0}|_{\lambda_2}} = \frac{D_g \varepsilon_{0\lambda_1}^\perp}{D_g \varepsilon_{0\lambda_2}^\perp} = \frac{\varepsilon_{0\lambda_1}^\perp}{\varepsilon_{0\lambda_2}^\perp} = \frac{1 - 2(\tau^Q/\tau)_{\lambda_1} \sin^2 \Theta_{g\lambda_1}}{1 - 2(\tau^Q/\tau)_{\lambda_2} \sin^2 \Theta_{g\lambda_2}}$$

bilden, in dem die Debye-Waller-Faktoren herausfallen. Die Rechnung zeigt, daß derartige Quotienten  $q$ , wegen der schwachen Winkelabhängigkeit von

Tab. 8. Aus Tab. 5 berechnete theoretische und experimentelle Quotienten  $q = |\chi_{ig}/\chi_{i0}|_{\lambda_1} / |\chi_{ig}/\chi_{i0}|_{\lambda_2}$  beim Vergleich von  $\lambda_1 = \text{MoK}\alpha$  mit  $\lambda_2 = \text{CuK}\alpha$  sowie  $\lambda_1 = \text{AgK}\alpha$  mit  $\lambda_2 = \text{FeK}\alpha$ . Die Fehlergrenzen ergeben sich aus Tabelle 5; die tatsächliche Übereinstimmung mit den theoretischen Werten läßt jedoch auf niedrigere Meßfehler schließen.

$g$	$q(\text{Mo/Cu})$		$q(\text{Ag/Fe})$	
	Th.	Exp.	Th.	Exp.
220	1.0052	$1.004 \pm .002$	1.0068	$1.008 \pm .006$
400	1.0106	$1.010 \pm .005$	1.0138	$1.011 \pm .010$
422	1.0159	$1.012 \pm .008$	1.0208	$1.022 \pm .016$
440	1.0214	$1.019 \pm .013$		
444	1.0325	$1.048 \pm .020$		

$\varepsilon_0^\perp$ , nur um wenige Promille bis zu einigen Prozenten von 1 abweichen. Entsprechend hohe Genauigkeit wird vom Experiment erwartet; die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment in Tab. 8, die die Quotienten  $q$  aus Messungen mit  $\text{AgK}\alpha$ - und  $\text{FeK}\alpha$ - bzw.  $\text{MoK}\alpha$ - und  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung im Vergleich zur Theorie zeigt, darf unter diesen Umständen als recht gut bezeichnet werden. Es wurde geprüft, daß die Berücksichtigung von TDS- und CS-Korrekturen, soweit erhältlich, hieran nichts wesentliches ändert. Die Winkelabhängigkeit von  $\varepsilon_0^\perp$  erscheint damit als experimentell gesichert und die oben beschriebene Ermittlung eines unkorrigierten Wertes für  $\Theta_M$  als nachträglich gerechtfertigt. Mit der Übereinstimmung von  $q_{\text{Exp}}$  und  $q_{\text{Th}}$  ist der elektrische Quadrupol-Übergang bei der Absorption von Röntgen-Strahlen in Atomen zum ersten Mal indirekt nachgewiesen.

Letztes Ziel der Experimente sollte es eigentlich sein, auch für die Zusatzterme numerische Daten zu liefern. Allerdings müßten dann aus Messungen von  $\mu_0$  und  $\mu_{\min}$  eine große Zahl von Unbekannten bestimmt werden:  $\tau_0$ ,  $\mu_0(\text{CS})$ ,  $\mu_0(\text{TDS})$ ,  $\Theta_M$ ,  $\tau^Q$ ,  $\mu_{\min}(\text{CS})$ ,  $\mu_{\min}(\text{TDS})$ . Hierzu wären weit präzisere Messungen bei verschiedenen Wellenlängen, Reflexen und Temperaturen erforderlich, und zwar möglichst nicht nur an Germanium, sondern auch an Silicium, für das bisher ausführliche Messungen überhaupt nicht vorliegen; denn wegen des bei kürzeren Röntgen-Wellenlängen deutlicher hervortretenden Compton-Effekts in Si böte sich hier eine gute Möglichkeit, die CS-Korrekturen der Theorie genauer zu prüfen.

Für die Anregung zu diesen Untersuchungen sowie für zahlreiche Diskussionen möchten wir Herrn Professor Dr. G. Borrmann herzlich danken.

- <sup>1</sup> G. Borrmann, Physik. Z. **42**, 157 [1941]; Z. Physik **127**, 297 [1950].
- <sup>2</sup> G. Molière, Ann. Phys. **35**, 297 [1939].
- <sup>3</sup> H. Hönl, Ann. Phys. **18**, 625 [1933]; Z. Physik **85**, 1 [1933].
- <sup>4</sup> G. Hildebrandt u. H. Wagenfeld, Acta Cryst. **16**, A 160 [1964].
- <sup>5</sup> H. Wagenfeld, Phys. Rev. **144**, 216 [1966].
- <sup>6</sup> A. Guttman u. H. Wagenfeld, Acta Cryst. **22**, 334 [1967].
- <sup>7</sup> M. v. Laue, Ergebn. exakt. Naturwiss. **10**, 133 [1931].
- <sup>8</sup> P. P. Ewald, Ann. Phys. **54**, 519 [1917].
- <sup>9</sup> M. Kohler, Sitzungs-Ber. Preuss. Akad. Wissensch., Math. Physik. Kl., 334 [1935].
- <sup>10</sup> J. A. Prins, Z. Physik **63**, 477 [1930].
- <sup>11</sup> C. G. Darwin, Phil. Mag. **27**, 315 u. 675 [1914].
- <sup>12</sup> M. Kohler, Ann. Phys. **18**, 265 [1933].

- <sup>13</sup> M. v. Laue, Röntgenstrahlinterferenzen. Akad. Verl. Ges., Frankfurt (Main) 1960.
- <sup>14</sup> W. H. Zachariasen, Theory of X-ray Diffraction in Crystals. John Wiley, New York 1945.
- <sup>15</sup> G. Borrmann u. H. Wagenfeld, Fortschr. Mineralogie **38**, 63 [1960].
- <sup>16</sup> B. W. Batterman, J. Appl. Phys. **32**, 998 [1961].
- <sup>17</sup> H. Wagenfeld, J. Appl. Phys. **33**, 2907 [1962].
- <sup>18</sup> H. Wagenfeld, Veröffentlichungen der Herbstschule über Grundlagen und Anwendungen der dynamischen Interferenztheorie, Stolberg (DDR), 1972.
- <sup>19</sup> Y. M. Ohtsuki, J. Phys. Soc. Japan **19**, 2285 [1964].
- <sup>20</sup> K. Kambe, Z. Naturforsch. **20a**, 1730 [1965].
- <sup>21</sup> P. H. Dederichs, Phys. kond. Materie **5**, 347 [1966].
- <sup>22</sup> A. R. Moon, M. Sc. Thesis, Melbourne University (1966).



- <sup>23</sup> A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien*, Verlag Vieweg, Braunschweig 1939, Band 1.  
Hierbei zeigte sich, daß Gl. (15) auf S. 303 in <sup>23</sup>, die zur Berechnung der Abschirmkonstante  $3s,p$  dient, einen falschen Zahlenfaktor enthält. Die Gleichung muß richtig lauten:
- $$(Z-s)^2 = \left( \frac{3}{\alpha} \sqrt{\frac{6}{R}} - \frac{279}{16} \frac{\Delta\nu}{R} \right) \left( 1 + \frac{2807}{1024} \alpha^2 \frac{\Delta\nu}{R} \right).$$
- <sup>24</sup> J. A. Bearden, *Rev. Mod. Phys.* **39**, 78 [1967].  
<sup>25</sup> E. Persson u. O. E. Efimov, *Phys. Stat. Sol. (a)* **2**, 757 [1970].  
<sup>26</sup> D. Ling u. H. Wagenfeld, *Phys. Lett.* **15**, 8 [1965].  
<sup>27</sup> B. W. Batterman, *Phys. Rev.* **133**, A 759 [1964].  
<sup>28</sup> B. W. Batterman, *Phys. Rev.* **126**, 1461 [1962].  
<sup>29</sup> J. J. McMarco u. R. J. Weiss, *Phys. Rev.* **137**, A 1869 [1965].  
<sup>30</sup> U. Bonse, *Z. Physik* **161**, 310 [1961].  
<sup>31</sup> B. Okkerse, *Phil. Res. Rep.* **17**, 464 [1962].  
<sup>32</sup> E. W. Pike, *J. Appl. Phys.* **12**, 206 [1941].  
<sup>33</sup> M. Lefeld-Sosnowska, *Phys. Stat. Sol.* **7**, 449 [1964].  
<sup>34</sup> R. B. Roof, *Phys. Rev.* **113**, 826 [1959].  
<sup>35</sup> A. Authier, *Acta Cryst.* **14**, 287 [1961].  
<sup>36</sup> *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. III, Birmingham 1962.  
<sup>37</sup> J. Ludewig, *Acta Cryst.* **A 25**, 116 [1969].  
<sup>38</sup> J. Ludewig, *Z. Naturforsch.* **28 a** [1973], Heft 7.  
<sup>39</sup> N. Kato, *J. Phys. Soc. Japan* **10**, 46 [1955].  
<sup>40</sup> L. P. Hunter, *J. Appl. Phys.* **30**, 874 [1959].  
<sup>41</sup> S. Maruyama u. G. Honjo, *J. Phys. Soc. Japan* **17**, 1803 [1962].  
<sup>42</sup> O. N. Efimov u. E. K. Kovev, *Phys. Stat. Sol.* **17**, 397 [1966].  
<sup>43</sup> B. W. Batterman u. D. R. Chipman, *Phys. Rev.* **127**, 690 [1962].  
<sup>44</sup> C. Ghezzi, A. Merlini u. S. Pace, *Nuovo Cim.* **49**, 58 [1967].  
<sup>45</sup> R. N. Kyutt u. O. N. Efimov, *Sov. Phys. - Sol. State* **11**, 228 [1969].  
<sup>46</sup> Y. H. Ohtsuki u. S. Yanagawa, *J. Phys. Soc. Japan* **21**, 502 [1966].  
<sup>47</sup> A. M. Afanasev u. Yu. Kagan, *Acta Cryst.* **A 24**, 163 [1968]; A. M. Afanasev, Yu. Kagan u. F. N. Chukhovskii, *Phys. Stat. Sol.* **28**, 287 [1968].  
<sup>48</sup> H. Sano, K. Ohtaka u. Y.-H. Ohtsuki, *J. Phys. Soc. Japan* **27**, 1254 [1969].  
<sup>49</sup> P. H. Dederichs, mündliche Mitteilung.  
<sup>50</sup> O. N. Efimov, *Phys. Stat. Sol.* **22**, 297 [1967].  
<sup>51</sup> C. Ghezzi, A. Merlini u. S. Pace, *Phys. Rev.* **B 4**, 1833 [1971].  
<sup>52</sup> G. Hildebrandt, *Veröffentlichungen der Herbstschule über Grundlagen und Anwendungen der dynamischen Interferenztheorie*, Stolberg (DDR), 1972.

## 6-Beam Borrmann Diffraction †

T. C. Huang \*, M. H. Tillinger, and Ben Post

Physics Department, Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn, N.Y.

(*Z. Naturforsch.* **28 a**, 600–603 [1973]; received 1 February 1973)

*Dedicated to Professor Dr. G. Borrmann on his 65th birthday*

Linear absorption coefficients and transmitted intensities have been calculated for all twelve modes of propagation in one case of 6-beam diffraction of x-rays through germanium. At the 6-beam point the absorption coefficients of four of the modes are less than  $1 \text{ cm}^{-1}$ , using  $\text{CuK}\alpha_1$  radiation, compared with the "normal" value of  $352 \text{ cm}^{-1}$ ; one third of the energy incident on the crystal at the exact 6-beam angle is allocated to these low absorption modes.

### Introduction

The observation by Borrmann and Hartwig<sup>1</sup> that the intensity of the (111) reflection, anomalously transmitted through germanium crystals, is enhanced further when (11 $\bar{1}$ ) is also in diffraction position, has renewed interest in simultaneous diffraction effects in perfect crystals. Several theoretical investigations of these effects have since been reported<sup>2</sup>; the work of Joko and Fukuhara<sup>2</sup> is especially noteworthy. They investigated several cases of 3-beam, 4-beam and 6-beam multiple diffraction and

calculated numerical values of the lowest absorption coefficients for the exact  $n$ -beam point in each case.

Their 6-beam results are of particular interest. The geometry of this case of simultaneous diffraction is illustrated in Figure 1. The six reciprocal lattice points lie in a plane perpendicular to [111] at the vertices of a regular hexagon. All six will diffract simultaneously if the crystal is rotated about  $[211]$  until (0 $\bar{4}$ 4) is brought to diffracting position. Joko and Fukuhara's calculations indicated that the absorption coefficient of one of the twelve modes of propagation vanishes when 6-beam diffraction oc-

† Supported in part by the Office of Naval Research under Contract No. N00014-67-A-0438-005.

\* Present address: IBM, Systems Product Division, Essex Junction, Vt. 05452.

Reprint requests to Professor B. Post, Physics Department, Polytechnic Institute of Brooklyn, 333 Jay Street, Brooklyn, N. Y. 11201, U.S.A.