

Untersuchungen zum Übergang vom dynamischen zum kinematischen Reflexionsvermögen

J. Kies, R. Köhler, W. Möhling und H. Peibst

Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Elektronenphysik

Herrn Professor G. Borrmann zum 65. Geburtstag gewidmet

(Z. Naturforsch. **28a**, 610–614 [1973]; eingegangen am 21. Februar 1973)

Investigations on the Transition from Dynamical to Kinematical Reflection Power

The diffraction behaviour of vibrating Cd S crystals was studied by theory and experiment. Vibrations were generated by the piezoelectric effect. Their amplitudes reached up to 0.15 nm and their wave vectors were of the order of $5 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$. Theoretical analysis of experimental results shows that a single reflection of an ideal crystal transforms into a series of satellite reflections. The intensity of the n th satellite is given by the usual equations¹ replacing χ_h by $\chi_h J_n(-\mathbf{h}\mathbf{u})$ (J_n is the Bessel function of n th order, \mathbf{h} a lattice vector, \mathbf{u} the vibration amplitude, and χ_h the coefficient of the susceptibility expansion). With increasing vibration amplitude the number of satellites increases and the overall intensity approaches asymptotically the kinematical value.

Einleitung

Durch die Borrmannschen Experimente an fast idealen Kristallen konnte die durch Darwin (1914) und Ewald (1917) entwickelte und durch von Laue (1931) neuformulierte dynamische Interferenztheorie der Röntgen-Strahlen glänzend bestätigt werden. In einer Vielzahl von Arbeiten, die diesen Experimenten folgten, untersuchte man das Beugungsverhalten idealer und schwach gestörter Kristalle. Für sehr stark gestörte Kristalle liefern kinematische und dynamische Theorie die gleichen Intensitäten, wie unter anderem durch von Laue am Modell des Mosaikkristalles gezeigt wurde¹. Auf der Basis dieses Modells entwickelte Zachariasen eine Theorie², die den Übergang vom dynamisch idealen zum kinematischen Grenzfall quantitativ erfaßt.

Durch das Modell des Mosaikkristalls werden die Verhältnisse in einem Realkristall zweifellos stark idealisiert. Zur experimentellen Untersuchung des Überganges vom dynamischen zum kinematischen Beugungsverhalten erscheinen darüber hinaus kontinuierlich variierbare und reversible Störungen – wie sie etwa Gitterschwingungen darstellen – besser geeignet als dem Mosaikkristall entsprechende Störungen.

Mit dem von Hutson, McFee und White³ erstmals nachgewiesenen piezoelektrischen Effekt lassen sich akustische Gitterschwingungen mit Amplituden erzeugen, die den Kristall bis an die Grenze seiner Bruchfestigkeit zu beladen gestatten. Diese Tatsache veranlaßte uns, diesen Effekt für die vorgenannten Untersuchungen auszunutzen.

Der piezoelektrische Effekt tritt in piezoelektrischen Halbleitern auf, wenn elektrische Ladungsträger über die Schallgeschwindigkeit des betreffenden Materials beschleunigt werden. Unter diesen Bedingungen geben die Ladungsträger Energie an geeignete Moden des thermischen Untergrundes ab und führen zu deren selektiver Verstärkung in Stromrichtung. Die Wellenvektoren $|\mathbf{q}| = 2\pi/\lambda$ der so angeregten Schwingungen liegen bei $5 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$ und erweisen sich als besonders geeignet, da sie

ausreichend groß sind, um die verschiedenen Ordnungen der inelastischen Wechselwirkung zwischen Röntgen- und Schwingungsquanten noch nachzuweisen und ausreichend klein sind, um genügend große Amplituden zuzulassen.

Theoretische Überlegungen

Die Periodizität der durch Gitterschwingungen hervorgerufenen Kristallstörung erlaubt ein Vorgehen analog zum von Laueschen Formalismus. Unter Beschränkung auf den Fall rein monochromatischer Gitterschwingungen sollen hier nur Grundzüge skizziert werden.

Die Suszeptibilität $\chi(\mathbf{r})$ wird durch eine monochromatische Gitterschwingung

$$\mathbf{U}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{u} \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_q t + \varphi) \quad (1)$$

näherungsweise modifiziert zu

$$\chi_{\text{korr}}(\mathbf{r}, t) = \chi(\mathbf{r} - \mathbf{U}(\mathbf{r}, t)). \quad (2)$$



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 digitized 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.

Dabei bezeichnet $\mathbf{U}(\mathbf{r}, t)$ die Verschiebung des Gitters, \mathbf{u} die Amplitude, ω_q die Winkelfrequenz und φ die Phase der Schwingungen. Dieser Ausdruck und die dielektrische Verschiebung, $\mathbf{D}(\mathbf{r}, t)$, werden nach ebenen Wellen entwickelt und in die Wellengleichung eingesetzt. Liegt im schwingungsfreien Zustand der Zweistrahlfall vor, so lautet der Impulsatz für die gebeugte Welle

$$\mathbf{K}_{hl} = \mathbf{K}_0 + \mathbf{h} + l \mathbf{q} \quad (3)$$

Hier bezeichnen \mathbf{K}_0 bzw. \mathbf{K}_h die Wellenvektoren der durchgehenden bzw. der gebeugten Röntgen-Welle, \mathbf{h} einen Gittervektor und l die Ordnung der Wechselwirkung von Röntgen- und Schwingungsquanten. Die zugehörigen Grundgleichungen sind

$$(K_{nl}^2 - k^2) / K_{nl}^2 \cdot \mathbf{D}_{nl} = \sum_{m,p} J_{(l-p)} (\mathbf{g}_{(m-n)} \mathbf{u}) \cdot \chi_{n-m} \mathbf{D}_{mp[nl]} \quad (4)$$

$$m = 0, h; n = 0, h; \mathbf{g}_h = \mathbf{h}.$$

χ_h sind die Fourier-Koeffizienten der Suszeptibilität des ungestörten Kristalles, \mathbf{D}_{nl} die Koeffizienten der Entwicklung von \mathbf{D} nach ebenen Wellen mit den Wellenvektoren \mathbf{K}_{nl} , $\mathbf{D}_{mp[nl]}$ die zu \mathbf{K}_{nl} senkrechte Komponente von \mathbf{D}_{mp} . Durch Gitterschwingungen geht somit der Zweistrahlfall des ungestörten Kristalles in einen Vielstrahlfall über. Es lässt sich jedoch zeigen⁴, dass dieser Vielstrahlfall in eine Serie von Zweistrahlfällen entkoppelt wird, wenn

$$(\mathbf{q}, \mathbf{K}_0) \gg k^2 |\chi_h|; \quad (\mathbf{q}, \mathbf{K}_h) \gg k^2 |\chi_h|. \quad (5)$$

Diese Forderung ist in den im folgenden beschriebenen Experimenten näherungsweise erfüllt. Setzen wir Gl. (5) voraus, so entsprechen die erwähnten Zweistrahlfälle einem System äquidistanter Satellitenreflexe zu beiden Seiten eines Reflexes, dem Nullreflex, der an der Stelle des Reflexes des ungestörten Kristalles auftritt. Die Intensität des n -ten Satellitenreflexes lässt sich nach den Gleichungen des ungestörten Zweistrahlfalles berechnen, wenn ersetzt wird

$$\chi_h \rightarrow \chi_h \cdot J_n(-\mathbf{h} \mathbf{u}); \quad (6)$$

J_n ist die Bessel-Funktion n -ter Ordnung.

Summiert man über alle Satelliten einschließlich des Nullreflexes, so gewinnt man die in Abb. 1 dargestellte Abhängigkeit des integralen Reflexionsvermögens des Reflexsystems vom Produkt aus Gittervektor und Schwingungsamplitude. In der Rechnung wurde die Absorption nicht berücksichtigt, da die Messungen bei Dicken mit $\mu d < 1$ erfolgen.

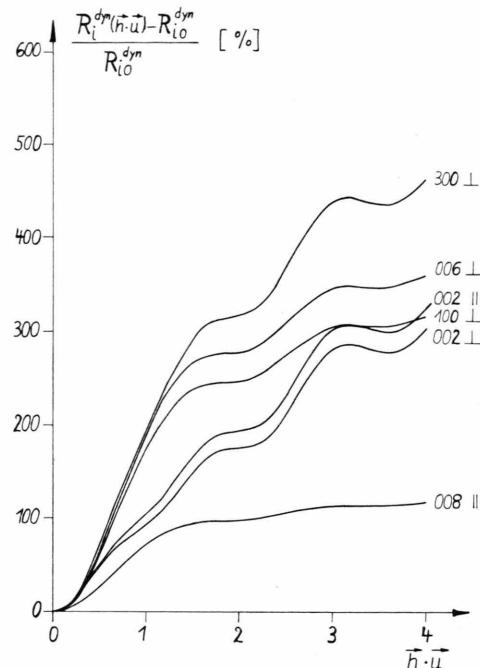


Abb. 1. Berechnetes integrales Reflexionsvermögen in Abhängigkeit von (\mathbf{h}, \mathbf{u}) , bezogen auf den ungestörten Fall, für eine Kristalldicke von $20 \mu\text{m}$ (\mathbf{h} : reziproker Gittervektor, \mathbf{u} : Schwingungsamplitude, \parallel , \perp : Polarisation relativ zur Einfallsebene).

Experimentelle Anordnungen

Über Einzelheiten des experimentellen Aufbaus wurde bereits in⁵ und⁶ berichtet. Hier seien nur die Meßprinzipien erläutert. Untersucht wurden Durchstrahlfälle an versetzungsfreien Kadmiumsulfidkristallen, die nach Kontaktierung und Befestigung weitestgehend frei von elastischen Deformationen waren. Ungefährre Dimension und Orientierung der Meßproben sind in Abb. 2 wiedergegeben. Ihre Dicke betrug einige $10 \mu\text{m}$, der Spalt zwischen den Ohmschen Kontakten etwa 1 mm .

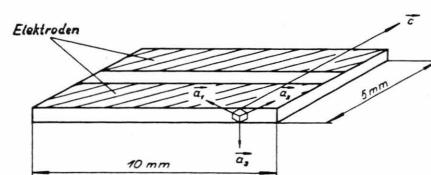


Abb. 2. Probengeometrie der CdS-Plättchen mit aufgedampften Elektroden (Spaltbreite ca. 1 mm), Kristalldicke 20 bis $60 \mu\text{m}$.

Elektrische Ladungsträger wurden durch Einstrahlung im Bereich der Grundgitterabsorption erzeugt. Da die Anregung der akustoelektrischen Git-

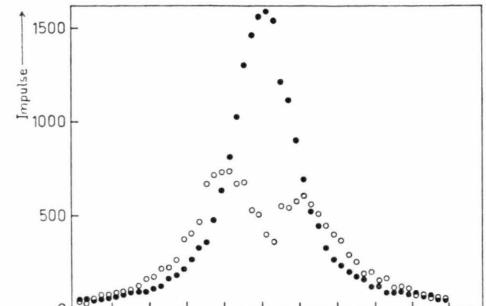
terschwingungen mit einer erheblichen thermischen Belastung des Kristalls verbunden ist, mußte im Impulsbetrieb gearbeitet werden. Impulsbreiten von einigen $10\ \mu\text{s}$ mit einer Folgefrequenz von 25 Hz wurden verwendet. Entsprechend war die Registrier-einrichtung für die Beugungsintensität getriggert. Ein weiterer Zähler registrierte mit gleichen Tor-breiten und gleicher Folgefrequenz wie der erste die Beugungsintensitäten während des gitterschwin-gungsfreien Zustandes des Kristalles. Durch dieses Meßprinzip wurden systematische Fehler klein gehalten und gleichzeitig die Kristalljustage ständig kontrolliert. Wegen der geringen effektiven Beugungsintensitäten wurden die Messungen mit einem Einkristallspektrometer durchgeführt. Die Kollimatorspalte begrenzten die Halbwertsbreite der Divergenz auf etwa 10 Winkelsekunden. Mit dieser Anordnung wurde sowohl das integrale als auch das winkelabhängige Reflexionsvermögen mit MoKa₁-Strahlung gemessen.

Zur Ergänzung wurden Untersuchungen mit dem Weitwinkelverfahren durchgeführt. Dabei lassen sich gleichzeitig mehrere Reflexe erfassen. Diese Reflexe – insbesondere $+h$ und $-h$ – röhren jeweils von unterschiedlichen Kristallstellen her und gestatten somit auch Aussagen über die räumliche Verteilung der Schwingungen. Aus Intensitätsgründen kann allerdings nicht im oben beschriebenen Impulsbetrieb gearbeitet werden. Für diese Untersuchungen wurden daher einige höherohmige, statisch belastbare Kristalle ausgewählt, die allerdings von etwas minderer Perfektion waren als die für die spek-tralen Messungen benutzten.

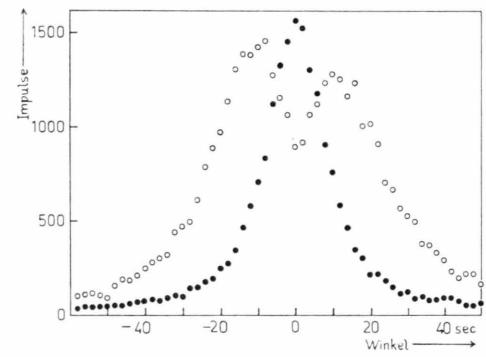
Ergebnisse und Auswertung

Abbildung 3 zeigt zwei Messungen des winkel-abhängigen Reflexionsvermögens in Schritten von $2''$. Die Punkte entsprechen den Meßwerten für die Reflexionskurve des Kristalles ohne Gitterschwin-gungen, die Kreise entsprechen den Differenzen der Beugungsintensitäten von schwingendem und unge-störtem Kristall.

Die Streuung der Meßwerte röhrt einerseits von der Zählstatistik und andererseits von zeitweiligen Instabilitäten des akustoelektrischen Effektes her, die Registrierung eines Kurvenpaars erforderte 10–12 Stunden. Die Asymmetrie dieser Differenzenkurven ist auf eine Verschwenkung des Kristalls – ca. $0,5 - 1''$ – durch den Spannungsimpuls so-wie auf einen echten physikalischen Effekt (s. u.) zurückzuführen.



3 a



3 b

Abb. 3. Messung des winkelabhängigen Reflexionsvermögens bei unterschiedlichen Schwingungsamplituden [a] ca. 0,09 nm; b) ca. 0,14 nm]. Reflexionskurve des ungestörten Kri-stalls (●) und Intensitätszunahme im schwingenden Zu-stand (○).

Aus dem jeweiligen integralen Reflexionsvermö-gen läßt sich (\mathbf{h}, \mathbf{u}) berechnen (siehe Abbildung 1). Eine Ermittlung der Amplitude setzt außerdem die Kenntnis der Polarisation der Schwingungen vor-aus. Diese ist aus den Weitwinkelauflnahmen zu ge-winnen, denn je nach dem Winkel zwischen dem Gittervektor \mathbf{h} und der Amplitude \mathbf{u} werden die Integralintensitäten verschiedener Reflexe un-ter-schiedlich beeinflußt^{7,8}.

Ist (\mathbf{h}, \mathbf{u}) bekannt, so kann man die relativen Satellitenintensitäten berechnen. Es zeigt sich, daß die Peaks der experimentellen Kurven eine Über-lagerung mehrerer Satellitenordnungen darstellen. Setzt man voraus, daß die Satelliten die Form der ungestörten Kurve haben, dann läßt sich ihr Ab-stand durch „fit“ ermitteln. Die durch „fit“ ange-paßte Kurve zu Abb. 3 a stimmt mit der Meßkurve gut überein. Das zugehörige Satellitensystem ist in Abb. 4 schematisch wiedergegeben.

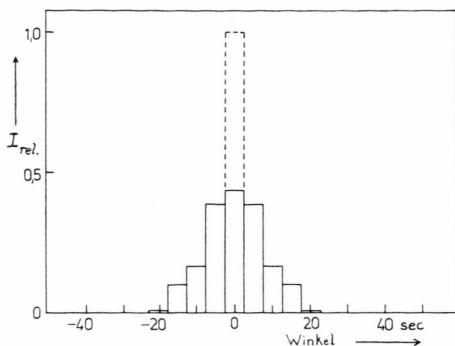
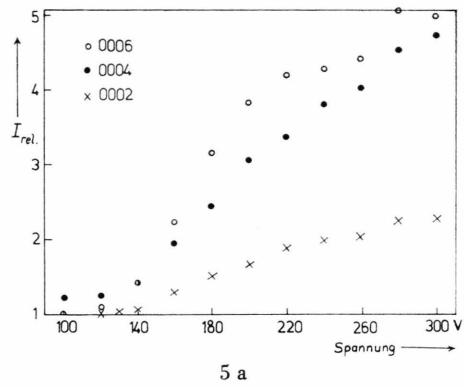
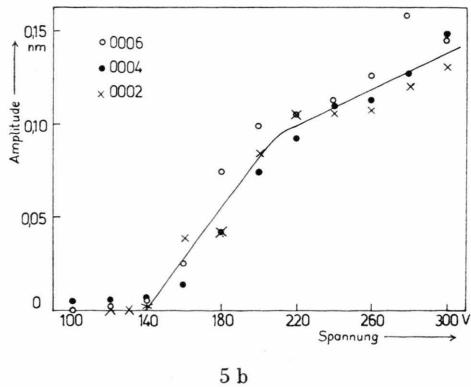


Abb. 4. Schematische Darstellung des Satellitensystems zu Abbildung 3 a. Satellitenabstand 5,4'', die Strichlinie gibt die Intensität des ungestörten Reflexes an.

Für höhere Anregung — wie etwa in Abb. 3 b — liefert die entsprechende Prozedur keine befriedigende Übereinstimmung zwischen „fit“ und Meßkurve. Einen Hinweis auf die Ursachen hierfür gewinnt man aus integralen Messungen über einen größeren Anregungsbereich.



5 a



5 b

Abb. 5. Integralintensitäten und zugehörige Amplituden, a) experimentell ermittelte Integralintensitäten für drei Ordnungen des Basisflächenreflexes in Abhängigkeit von der Spannung, b) die aus a ermittelten Amplituden.

In Abb. 5 a sind Messungen der Intensitätszunahme relativ zum schwingungsfreien Zustand für drei Ordnungen des Basisflächenreflexes in Abhängigkeit von der Spannung dargestellt. — Nach der Theorie der akustoelektrischen Verstärkung⁹ ändert sich mit der Spannung im wesentlichen nur die Schwingungsamplitude. — Berechnet man daraus die zugehörigen Schwingungsamplituden⁵, so zeigen diese den in Abb. 5 b wiedergegebenen Verlauf. Für Amplituden oberhalb von etwa 0,1 nm vermindert sich der Anstieg deutlich. Das spricht dafür, daß Nichtlinearitäten der Schwingungen, d. h. höhere Harmonische, auftreten.

Vergleicht man mit den zu Abb. 3 gehörenden Amplituden, so zeigt sich, daß in dem Abb. 3 a entsprechenden Fall die Amplituden — etwa 0,09 mm — knapp unterhalb des Knickes und in dem Abb. 3 b entsprechenden Fall — etwa 0,14 mm — wesentlich oberhalb des Knickes liegen. Auswertungen unter Berücksichtigung der höheren Harmonischen sind noch nicht abgeschlossen. Erste Ergebnisse zeigen jedoch befriedigende Resultate.

Diskussion

Das hier bzw. in^{4,5} skizzierte Vorgehen weist Parallelen zur quantenfeldtheoretischen Behandlung des Problems durch Kuriyama^{10,11} auf. Kuriyama's Ergebnisse^{10,11} gestatten jedoch keinen unmittelbaren Vergleich mit dem Experiment.

Die recht gute Übereinstimmung der aus integralen Messungen ermittelten Amplituden (siehe Abb. 5 sowie⁵) bestätigen unsere Aussagen für einen weiten Amplitudenzbereich. In den bisher durchgeführten Untersuchungen wurde der kinematische Grenzfall nicht erreicht. Ein Vergleich von Abb. 1 mit Abb. 5 zeigt, daß bei den erzielbaren Amplituden schwache Reflexe, wie 0008, diesem Grenzfall nahekommen. Doch ließen sich bisher solche Messungen aus Intensitätsgründen nicht durchführen.

Nach den vorliegenden Ergebnissen stellt sich der Übergang zum kinematischen Grenzfall (für Störung durch Gitterschwingungen) folgendermaßen dar: Gemäß Gl. (6) wird die Intensität eines Satelliten in Abhängigkeit von (\mathbf{h}, \mathbf{u}) durch die Eigenschaften der Bessel-Funktionen beschrieben. Diese Intensität steigt zunächst bis zu einem absoluten Maximum an und sinkt dann oszillierend asymptotisch gegen Null. Die einzelnen Satelliten erreichen ihre absoluten Maxima in der Reihenfolge ihrer

Ordnung, der Nullreflex bei $(\mathbf{h}, \mathbf{u}) = 0$. Wächst die Schwingungsamplitude, so nimmt die Zahl der Satelliten zu. Da gleichzeitig die mittlere Intensität der einzelnen Satelliten abnimmt, strebt die Gesamtintensität einem Grenzwert, dem kinematischen Grenzfall, zu.

In anschaulicher Weise läßt sich dieser Übergang auch am Beispiel der Pendellösungslänge diskutieren. Der Idealkristall zeigt kinematisches Verhalten für Dicken, die klein im Vergleich zur Pendel-

lösungslänge sind. Bekanntlich ist diese Größe proportional zu $|\chi_h|^{-1}$, für Satellitenreflexe also wegen Gl. (6) proportional zu $|\chi_h J_n(-\mathbf{h} \mathbf{u})|^{-1}$. Die Beziehung

$$|J_n(\mathbf{h} \mathbf{u})| \leq \sqrt{2/\pi(\mathbf{h} \mathbf{u})}$$

zeigt, daß für hinreichend große Amplituden \mathbf{u} die Pendellösungslängen aller Satelliten die Kristalldicke überschreiten. Demzufolge strebt jeder einzelne Satellit und somit auch das gesamte System dem kinematischen Grenzfall zu.

- ¹ M. v. Laue, Röntgenstrahlinterferenzen, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt (Main) 1960.
- ² W. Zachariasen, Acta Cryst. **23**, 558 [1967].
- ³ A. R. Hutson, J. H. McFee u. D. L. White, Phys. Rev. Letters **7**, 273 [1961].
- ⁴ R. Köhler, Dissertation, Humboldt-Universität Berlin (1973).
- ⁵ R. Köhler, W. Möhling u. H. Peibst, Phys. Stat. Sol. **41**, 75 [1970].

- ⁶ W. Möhling, G. O. Müller, H. Peibst u. E. Schnürer, Phys. Stat. Sol. (a) **2**, 725 [1970].
- ⁷ J. Kies, Dissertation, DAW zu Berlin (1971).
- ⁸ J. Kies u. H. Peibst, Z. Naturforsch., in Vorbereitung.
- ⁹ D. L. White, J. Appl. Phys. **33**, 2547 [1962].
- ¹⁰ M. Kuriyama, Acta Cryst. A **26**, 56 [1970].
- ¹¹ M. Kuriyama, Acta Cryst. A **28**, 588 [1972].

Röntgen-Topographische Untersuchungen am Lithiumformiat-Monohydrat

H. Klapper *

Institut für Kristallographie der Universität Köln

(Z. Naturforsch. **28a**, 614–622 [1973]; eingegangen am 22. Januar 1973)

Herrn Prof. Dr. G. Borrmann zum 65. Geburtstag gewidmet

The defect structures of large single crystals of lithium formate monohydrate, $\text{HCOOLi} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (space group $\text{Pbn}2_1$), have been examined by X-ray topography. Two types of planar defects occur: a) Twin boundaries and twin lamellae parallel to (100) . The twinning is produced by a rotation of 180° around the axis $[100]$. b) Defect planes parallel to (010) , which could not fully be characterized.

The crystals contain grown-in dislocation lines with Burgers vectors parallel to $[100]$, $[010]$, $[001]$, $\langle 110 \rangle$, and probably also parallel to $\langle 011 \rangle$ and $\langle 012 \rangle$. Many of these lines have moved after crystal growth. Bundles of essentially straight dislocation lines with distinct but not always sharply defined preferred directions occur. These directions are in reasonable agreement with directions calculated by minimizing the elastic dislocation energy per unit growth length. Furthermore, dislocation half loops with a Burgers vector $[001]$ produced by plastic deformation have been observed. Some relations between the relative growth velocities of two neighbouring growth faces and the geometry of the corresponding growth-sector boundary are discussed.

1. Einleitung

Lithiumformiat-Hydrat, $\text{HCOOLi} \cdot \text{H}_2\text{O}$, kristallisiert in der rhombischen Raumgruppe $\text{Pbn}2_1$ **. Die Struktur wurde von Mohana Rao und Vismamitra¹ sowie Enders-Beumer und Harkema^{1a} bestimmt. Die Gitterkonstanten sind^{1a}:

$$a = 6,483 \text{ \AA}, \quad b = 9,973 \text{ \AA}, \quad c = 4,847 \text{ \AA}.$$

Wegen ihres polaren Charakters besitzen die Kristalle physikalische Eigenschaften, die auch für tech-

nische Anwendungen interessant sind. So zeigt das Li-Formiat-Monohydrat (LFMH) einen piezoelektrischen Effekt, der denjenigen des Quarzes um ungefähr das 4-fache übertrifft². Besonders hervorzuheben ist das nichtlineare optische Verhalten dieser Substanz: Sie besitzt einen großen Wirkungsgrad für die Erzeugung der zweiten harmonischen Oberwelle³.

Wegen des besonderen Interesses, das das LFMH auf Grund seiner polaren Eigenschaften gefunden hat, schien eine Untersuchung der Perfektion seiner

* Neue Anschrift: Dr. H. Klapper, Institut für Kristallographie der Technischen Hochschule Aachen, D-5100 Aachen.

** P. Groth (Chem. Kristallographie III, S. 12; Engelmann: Leipzig 1910) gibt fälschlicherweise die Klasse mmm an.