

# Struktur des amorphen Germaniums und Siliciums

Von H. RICHTER und G. BREITLING

Aus dem Röntgen-Institut der Technischen Hochschule Stuttgart und dem  
Institut für Metall-Physik am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart  
(Z. Naturforsch. **13 a**, 988—996 [1958]; eingegangen am 16. Juni 1958)

Amorphe Ge- und Si-Aufdampfschichten wurden mit  $\text{CuK}\alpha$ -,  $\text{MoK}\alpha$ - und gefilterter Ag-Strahlung untersucht. Die störende K-Eigenstrahlung von Ge wurde durch starke Filterung mit einer Ag- bzw. Pd-Folie von 100 bzw. 150  $\mu$  Dicke ausgeschaltet. Die FOURIER-Analyse der Intensitätskurven ergab unabhängig von der Strahlung praktisch dieselben Atomverteilungskurven. Danach liegt im amorphen Ge und Si eine Schichtpaket-Bildung aus (111)-Ebenen der Größe von etwa 15 Å vor. Die Schichtbildung ist dabei, selbst in der Einzelschicht, stark gestört; sie scheint ganz allgemein ein wesentliches Merkmal des amorphen, nichtkristallinen Zustandes zu sein. Wegen der Forderung nach steter Raumerfüllung sind die Schichtpakete durch Übergangsgebiete mit weitgehend ungeordneter Atomverteilung miteinander verbunden. Beim Tempern der amorphen Ge-Aufdampfschichten wird die Ordnung zunächst geringer, um bei Temperaturen von 300 °C und höher wieder anzusteigen. Im Gegensatz zu As, Sb, Se u. a. ist beim Tempern von amorphem Ge keine Kristallbildung in kleinsten Bereichen zu beobachten. Der Übergang: amorph  $\rightarrow$  kristallin erfolgt vielmehr plötzlich, d. h. ohne vorherige Bildung kleinster Kristallite. Aus den beobachteten Atomzahlen sowie aus den Abstandswerten für die I. Koordination ist zu schließen, daß bei Ge und Si die Dichte  $\sigma_{\text{amorph}}$  etwa 10% kleiner als  $\sigma_{\text{krist.}}$  ist.

## A. Germanium

Untersuchungen zur Bestimmung der Atomanordnung in amorphem Ge wurden von FÜRST, GLOCKER und RICHTER<sup>1</sup> mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Um eine größere Differenzierung der Atomverteilungskurve zu erreichen, wurden neuerdings auch Aufnahmen mit  $\text{MoK}\alpha$ - und gefilterter Ag-Strahlung gemacht. Zum Studium des Temperatureinflusses wurde eine amorphe Ge-Aufdampfschicht etwa 2 Stunden im Hochvakuum bei verschiedenen Temperaturen getempert und jeweils anschließend bei Zimmertemperatur aufgenommen.

### I. Technische Einzelheiten

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden amorphe Ge-Aufdampfschichten von hinreichender Schichtdicke ( $D \approx 10^{-3}$  cm) nach dem von RICHTER und FÜRST<sup>1</sup> angegebenen Verfahren hergestellt. Diese Schichten wurden in einer DEBYE-Kammer gleichzeitig in Durchstrahlung und Reflexion untersucht. Die Monochromatisierung der Cu- und Mo-Strahlung erfolgte durch BRAGGSche Kristallreflexion an der (200)-Ebene eines Pentaerythritkristalls. Wie bei As und Se macht sich auch bei Ge die K-Eigenstrahlung sehr störend bemerkbar. Zur Homogenisierung der Ag-Strahlung sowie zur gleichzeitigen Ausschaltung der K-Eigenstrahlung von Ge diente eine 150  $\mu$  Pd-Folie, die unmittelbar dem Film vorgelagert war. Bei den Mo-Aufnahmen lag zur Elimination der K-Eigenstrahlung eine 100  $\mu$  Ag-Folie

vor dem Film, bei den Cu-Aufnahmen genügte dagegen eine 50  $\mu$  Al-Folie zur Ausschaltung der L-Eigenstrahlung. Meistens wurden die Streukurven jeweils aus einer Cu- und einer Mo- bzw. Ag-Aufnahme zusammengesetzt. In solchem Falle kann man eine eventuell noch vorhandene, restliche K-Eigenstrahlung auch durch Korrektur eliminieren. Hinsichtlich weiterer technischer Einzelheiten vgl. RICHTER und FÜRST<sup>1</sup> sowie RICHTER und BREITLING<sup>2</sup>.

### II. Streubilder und Streukurven

In Abb. 1\* sind einige Aufnahmen von festem amorphem Ge wiedergegeben. Wie diese Aufnahmen und die korrigierte Streukurve in Abb. 2 zeigen, folgen auf zwei praktisch gleich starke Maxima eine ganze Reihe weiterer z. Tl. recht schwacher Maxima. Die Höhe des zweiten Maximums ist dabei überraschend. Die in Abb. 2 eingezeichneten Pfeile  $\downarrow$ ,  $\downarrow$  geben die für  $r_1 = 2,43$  Å ( $N_1 = 4$ ) und  $r_2 = 3,97$  Å ( $N_2 = 12$ ) nach  $r \cdot \sin \vartheta / \lambda = \text{const}$  berechneten Interferenzlagen an (vgl. RICHTER und Mitarb.<sup>3</sup>, Tab. 5 c, sowie RICHTER<sup>4</sup>). Bei eng benachbarten Pfeilen  $\downarrow$ ,  $\downarrow$  sind die tatsächlichen Lagen der Maxima unter Berücksichtigung der jeweiligen Atomzahlen an den mit dem Pfeil  $\downarrow$  markierten Stellen zu erwarten. Man sieht, daß die berechneten Lagen mit den beobachteten recht gut übereinstimmen, d. h. die Lage der Maxima in der Streukurve von amorphem Ge

<sup>1</sup> O. FÜRST, R. GLOCKER u. H. RICHTER, Z. Naturforsch. **4 a**, 540 [1949]. — H. RICHTER u. O. FÜRST, Z. Naturforsch. **6 a**, 38 [1951].

<sup>2</sup> H. RICHTER u. G. BREITLING, Z. Naturforsch. **6 a**, 721 [1951].

\* Abb. 1, 7, 8, 11 und 12 a, b auf Tafel S. 986 b.

<sup>3</sup> H. RICHTER, G. BREITLING u. F. HERRE, Z. Naturforsch. **12 a**, 896 [1957].

<sup>4</sup> H. RICHTER, Z. Naturforsch. **13 a**, 32 [1958].



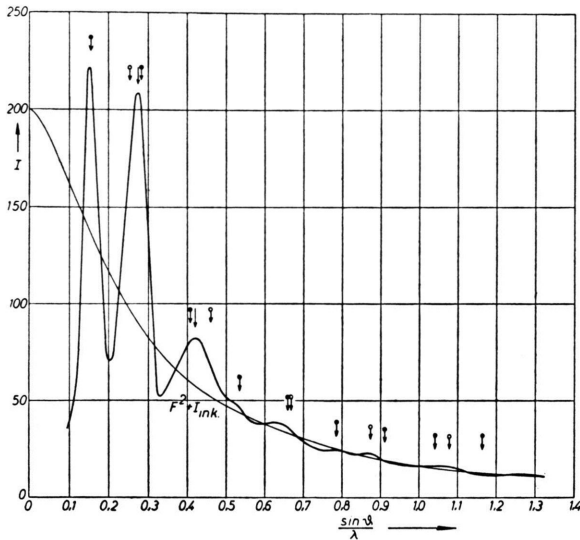


Abb. 2. Korrigierte Intensitätskurve von amorphem Germanium mit angeglichenen Atomformfaktorkurve und inkohärenter Streuung (MoK $\alpha$ -Aufnahme, Präparat VI, frisch hergestellt, Pfeile = berechnete Interferenzlagen).

wird im wesentlichen von den Abmessungen  $r_1$  und  $r_2$  des Grundbausteines, eines innenzentrierten regulären Tetraeders, festgelegt. Für große  $\sin \vartheta/\lambda$ -Werte ist trotz der kleineren Atomzahl  $N_1$  der Einfluß des ersten Interferenzgliedes  $\sin ksr_1/ksr_1$  dominierend.

In Abb. 3 ist die Streukurve (CuK $\alpha$ -Aufnahme) des bei 250 °C etwa 2 Stunden getemperten amorphen Ge-Präparates III wiedergegeben. Bei einem Vergleich mit Abb. 2 ist auffallend, daß jetzt das

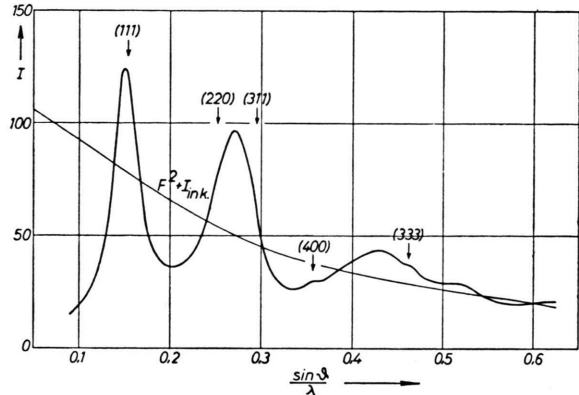


Abb. 3. Korrigierte Intensitätskurve von amorphem Germanium mit angeglichenen Atomformfaktorkurve und inkohärenter Streuung (CuK $\alpha$ -Aufnahme, Präparat III, getempert bei 250 °C).

erste Maximum an Intensität das zweite erheblich überragt. Dieses Intensitätsverhältnis  $V$  ist in Tab. 1 für die untersuchten Präparate angegeben. Danach ist das Zurückbleiben des zweiten Maximums vorwiegend bei den getemperten Proben zu beobachten. In Abb. 3 sind die Lagen einiger Gitter-Interferenzen von Ge eingezeichnet. Man sieht, daß sich die (400)- und (333)-Interferenzen durch eine leichte Erhebung im Verlaufe der Intensitätskurve abzeichnen. In Abb. 3 sind also erste Anzeichen einer Kristallisation zu beobachten.

Die an amorphem Ge erhaltenen Periodenwerte sind in Tab. 1 zusammengestellt, und zwar sowohl

Präparat-Herstellung	Präp.Nr	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$V$	Strahlenart
Gemittelte Streukurve nach RICHTER u. FÜRST <sup>1)</sup>	I	3,30	1,83	1,18	1,14	CuK $\alpha$ -Strahlung
Lange gelagertes Präparat	II	3,31	1,82	1,16	1,03	
Bei Zimmertemperatur frisch hergestellt	III	3,25	1,83	1,18	1,00	
Nach Temperung b. 120°C	IIIa	3,35	1,88	1,19	1,23	
„ „ bei 200°C	IIIb	3,36	1,85	1,18	1,12	
„ „ bei 250°C	IIIc	3,32	1,84	1,16	1,29	
„ „ bei 300°C	IIId	3,39	1,84	1,18	1,10	MoK $\alpha$ - Strahlung
Bei Zimmertemperatur frisch hergestellt	IV	3,32	1,83	1,19	1,06	
„	V	3,31	1,83	1,18	1,00	
„	VI	3,32	1,83	1,20	1,06	
RICHTER <sup>1</sup>		3,33	1,84	1,18	Elektronen- Strahlen	
KÖNIG <sup>5</sup>		3,10	1,79	1,20		

Tab. 1. Periodenwerte von amorphem Germanium.

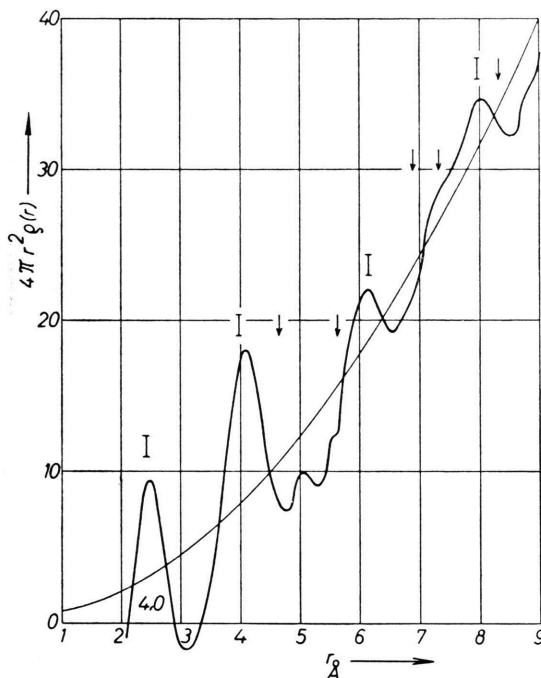


Abb. 4. Atomverteilungskurve des gelagerten amorphen Ge-Präparates II ( $s_{\max} = 8,0$ ).

die  $d$ - und  $V$ -Werte aus den früheren Messungen von FÜRST, GLOCKER und RICHTER<sup>1</sup> als auch die aus den neueren Messungen mit  $\text{CuK}\alpha$ - und  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung. Der Vollständigkeit halber sind auch die aus den Elektronenbeugungs-Versuchen an amorphen Ge-Schichten von RICHTER<sup>1</sup> und KÖNIG<sup>5</sup> beobachteten Periodenwerte aufgeführt.

Amorphe Stoffe gehen beim Tempern schlagartig oder allmählich in den zugehörigen kristallinen Zustand über. Das amorphe Ge besitzt keinen definierten Umwandlungspunkt wie beispielsweise das amorphe As ( $T_U = 285^\circ\text{C}$ ); es ähnelt diesbezüglich dem amorphen Sb, S, Se u. a. Es gab amorphe Ge-Aufdampfschichten, die bei Temperung bereits bei  $250^\circ\text{C}$  kristallin (Diamantstruktur) wurden, wohingegen andere noch bei  $400^\circ\text{C}$  das bekannte amorphe Streubild von Ge lieferten.

### III. Atomverteilungskurven

Abb. 4 zeigt die Atomverteilungskurve [ $4\pi r^2 \rho(r)$ -Kurve] einer  $\text{CuK}\alpha$ -Aufnahme von dem über Monate gelagerten und nicht getemperten amorphen Ge-Präparat II. Diese Kurve besitzt Maxima mit tiefen Einschnitten bis zu großen  $r$ -Werten, d. h. es herrscht

<sup>5</sup> H. KÖNIG, *Optik* 3, 201 [1948].

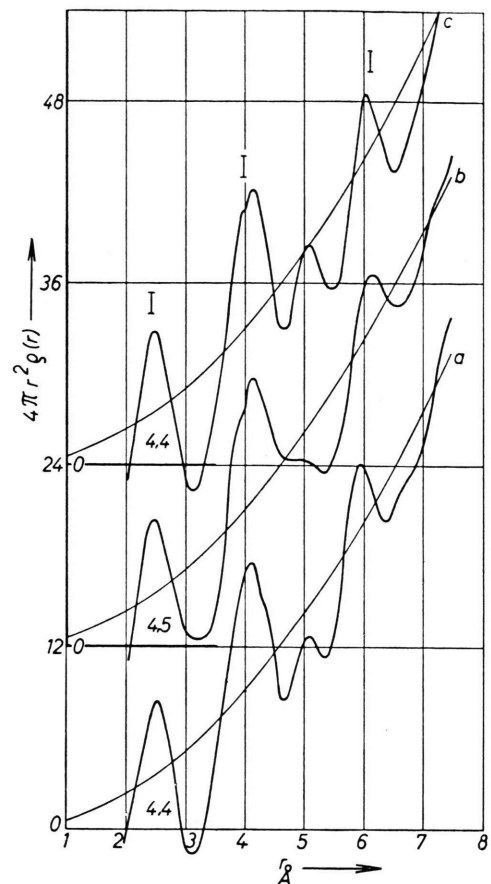


Abb. 5. Atomverteilungskurven des amorphen Ge-Präparates III ( $s_{\max} \approx 7,5$ ). a) Unmittelbar nach der Herstellung, b) nach Temperung bei  $120^\circ\text{C}$ , c) nach Temperung bei  $300^\circ\text{C}$ .

eine hohe Ordnung vor; ähnlich liegen die Verhältnisse bei frisch hergestellten amorphen Ge-Aufdampfschichten. Als Beispiel hierfür sind in den Abb. 5 a und b die radialen Verteilungskurven des frisch hergestellten und des bei  $120^\circ\text{C}$  etwa 2 Stunden getemperten Ge-Präparates III einander gegenübergestellt. Man sieht, daß nach Temperung, auch bei  $200^\circ$  und  $250^\circ\text{C}$ , die Einschnitte zwischen den einzelnen Maxima weniger tief sind, d. h. mit der Temperung vermindert sich der Ordnungsgrad, die Ausdehnung der geordneten Bereiche ist dabei kleiner geworden. Die FOURIER-Analyse der Intensitätskurve des bei  $300^\circ\text{C}$  getemperten Präparates III liefert die Atomverteilungskurve c der Abb. 5 mit wiederum sehr scharfen Maxima. Danach stellt sich bei Temperaturen von etwa  $300^\circ\text{C}$  und höher wieder ein etwas größerer Ordnungszustand ein. Durch langes Lagern der amorphen Ge-Aufdampfschichten bzw. durch ein

mehrständiges Tempern bei etwa 300 °C und höher läßt sich also die Ordnung innerhalb der Ge-Schichten erhöhen. In allen diesen Fällen waren die untersuchten Schichten amorph, lediglich der Ordnungsgrad war größer geworden.

Zeitlich um Jahre später wurden die Aufnahmen von amorphen Ge-Aufdampfschichten mit MoK $\alpha$ - und Ag-Strahlung gemacht. Die FOURIER-Analyse der Streukurve von Abb. 2 ergab die Atomverteilungskurve der Abb. 6. Diese Kurve zeigt praktisch die gleichen Maxima wie die der Abb. 4 und 5, doch ist jetzt bei Verwendung von MoK $\alpha$ -Strahlung die Differenzierung des Kurvenverlaufes etwas größer. Überraschend ist in Abb. 6 die Aufteilung des ersten und zweiten Maximums in jeweils zwei Atomgrup-

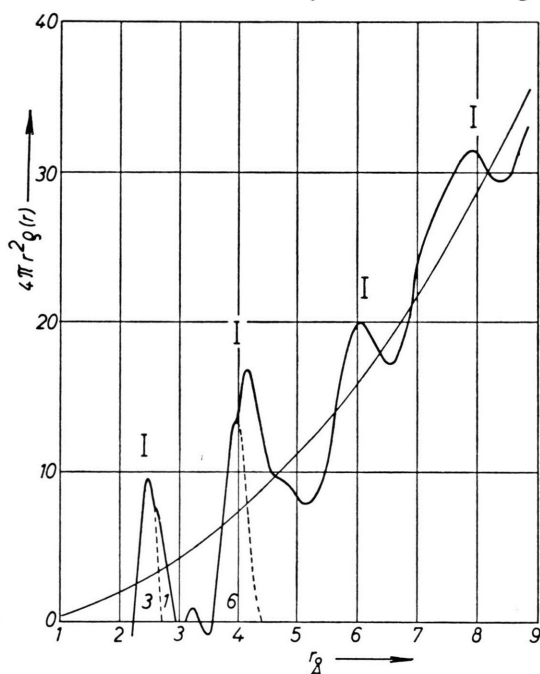


Abb. 6. Atomverteilungskurve des amorphen Ge-Präparates VI (vgl. Abb. 2; verkürzte Integrationslänge).

pen. Bei den Atomverteilungskurven der Abb. 4, 5 und 6 ergibt sich die Breite des ersten Maximums in Übereinstimmung mit Berechnungen von HERRE und RICHTER<sup>6</sup> zu  $\Delta = 2\pi/s_{\max}$  mit  $s_{\max} = 4\pi \sin \vartheta_{\max}/\lambda$  = maximaler Integrationslänge. Die Breite des ersten Maximums wird also lediglich durch den Abbrucheffekt bestimmt, d. h. eine Lagestreuung der

Atome zeichnet sich in den  $4\pi r^2 \rho(r)$ -Kurven von amorphem Ge selbst bei Verwendung von Mo- und Ag-Strahlung nicht ab (vgl. VOIGTLAENDER-TETZNER<sup>7</sup>).

In Tab. 2 sind die berechneten Atomabstände und Atomzahlen für das kristalline Ge sowie für die Doppelschicht aus (111)-Ebenen und die Tetraederkette im Ge-Gitter zusammengestellt. Weiter sind die entsprechenden Werte aufgeführt, wie man sie den Atomverteilungskurven entnimmt. Bei der FOURIER-Analyse der Streukurven bereitet die Unkenntnis der Dichte des amorphen Ge einige Schwierigkeiten. Wie Tab. 2 zeigt, wurde in vielen Fällen mit der Dichte:  $\sigma_{\text{krist.}} = 5,35 \text{ g/cm}^3$  gerechnet. In solchem Falle wird im Mittel  $N_1 = 4,4$  erhalten. Nimmt man an, daß auch im amorphen Ge jedes Atom 4 nächste Nachbarn hat ( $N_1 = 4$ ), so folgt in erster Näherung als Dichte für das amorphe Ge:  $\sigma_{\text{amorph}} = 4,80 \text{ g/cm}^3$ , d. h. die Dichte:  $\sigma_{\text{amorph}}$  ist um 10% geringer als  $\sigma_{\text{krist.}}$ .

#### IV. Ergebnisse

Die Struktur des amorphen Ge ist nicht als verwackeltes Gitter aufzufassen. In solchem Falle müßten sich entgegen dem experimentellen Befund (vgl. Abb. 4) sämtliche berechneten Atomabstände für das Ge-Gitter (vgl. Tab. 2) in der Atomverteilungskurve abheben, insbesondere die Abstände  $r = 4,65 \text{ \AA}$  und  $6,87 \text{ \AA}$  mit 12 bzw. 24 Atomen. Bei alledem ist der Aufbau des amorphen Ge wie bei amorphem As in enger Anlehnung an die zugehörige Gitter-Struktur zu diskutieren (vgl. RICHTER und BREITLING<sup>2</sup> sowie RICHTER und GOMMEL<sup>8</sup>).

Als Grundbaustein tritt im Ge-Gitter des reguläre Tetraeder auf. Durch Verknüpfung der Elementartetraeder wie im Gitter entsteht die Tetraederkette der Abb. 7. Vergleicht man die berechneten Atomabstände in der Ge-Kette nach Tab. 2 mit den Lagen der Maxima in Abb. 4, so stellt man auch hier<sup>9</sup> wie bei amorphem As fest, daß sich vorwiegend die Abstände der „Innenatome“, markiert durch Striche mit Querbalken I, d. h. die Atome<sup>10</sup> der schwarzen Zickzacklinie von Abb. 7, in der Verteilungskurve abzeichnen, und zwar bis zu großen  $r$ -Werten. Die Abstände der „Außen“- bzw. „Randatome“ zu den Innenatomen der Einzelkette, hervorgehoben durch die Pfeile  $\downarrow$ ,

<sup>6</sup> F. HERRE u. H. RICHTER, Z. Phys. **150**, 149 [1958].

<sup>7</sup> G. VOIGTLAENDER-TETZNER, Z. Phys. **150**, 215 [1958].

<sup>8</sup> H. RICHTER u. G. GOMMEL, Z. Naturforsch. **12 a**, 996 [1957].

<sup>9</sup> Vgl. Abb. 4 mit Lit. <sup>8</sup>, Abb. 4.

<sup>10</sup> Die Innenatome sind durch gerade Zahlen und die Außen- bzw. Randatome durch ungerade Zahlen gekennzeichnet (vgl. Abb. 7).



Berechnete Atomabstände und Atomzahlen													
im Ge-Gitter	2,43 (4)	3,97 (12)	4,65 (12)	5,62 (6)	6,12 (12)	6,87 (24)	7,31 (16)	7,94 (12)	8,30 (24)	8,89 (24)	9,21 (12)	9,73 (8)	10,02 (24)
in der Doppelschicht	2,43 (3)	3,97 (6)	4,65 (3)	—	6,12 (6)	6,87 (6)	—	7,94 (6)	8,30 (6)	—	9,21 (3)	—	10,02 (6)
in der Tetraederkette:													
von Innen- zu Innenatom	2,43	3,97			6,12			7,94	8,30				10,02
von Innen- zu Randatom	2,43	3,97	4,65			6,87	7,31	7,94	8,30	8,89			
von Rand- zu Randatom		3,97		5,62	6,12								
Beobachtete Atomabstände und Atomzahlen													
Präp. I	(4,0)	2,41	4,02		6,06		≈ 7,30	≈ 8,02		≈ 8,90			0,8 $\sigma_{\text{krist}}$
Präp. II	(4,0)	2,49	4,08	≈ 5,60	6,11			7,97					0,9 $\sigma_{\text{krist}}$
Präp. III	(4,4)	2,54	4,14	≈ 4,25	5,95	≈ 6,80		7,98			9,20	9,82	$\sigma_{\text{krist}}$
IIIa	(4,5)	2,49	4,14		6,16		≈ 7,30	7,95	8,40				„
IIIb	(4,7)	2,46	4,08	≈ 4,30	6,08		≈ 7,30	7,95					„
IIIc	(4,2)	2,44	4,03		6,06			7,90		≈ 8,90			„
IIId	(4,4)	2,48	4,14		6,03			7,96			≈ 9,25		„
Präp. IV	(3,5)	2,46	4,12		6,05			7,90					0,8 $\sigma_{\text{krist}}$
Präp. V	(4,0)	2,48	4,06	≈ 4,30	6,06		≈ 7,20	≈ 8,00					0,9 $\sigma_{\text{krist}}$
Präp. VI	(3,9)	2,46	4,12		6,04		≈ 7,20	7,93					0,8 $\sigma_{\text{krist}}$

Tab. 2. Atomabstände und Atomzahlen bei Germanium.

heben sich im allgemeinen nicht ab<sup>11</sup>. Nach Abb. 4 stimmen die berechneten Abstandswerte für die Innenatome mit den Maxima-Lagen bis auf die  $r_1$ - und  $r_2$ -Werte, also bis auf die Abmessungen des Elementartetraeders, recht gut überein. Die ersten beiden Maxima sind nämlich gegenüber den Atomabständen  $r_1$  und  $r_2$  nach größeren  $r$ -Werten verschoben. Wie hat man sich zunächst das Fehlen der Randatomabstände in Abb. 4 zu erklären?

Nimmt man in Abb. 7 eine begrenzte Drehung der Tetraeder um die 2,4-Richtung als Achse vor, so zeigt sich, daß die Innenatome der Kette mit 0 als Ausgangsatom, also die Atome 6, 8, 10 usw. kaum eine merkliche Abstandsänderung erfahren, ganz im Gegensatz zu den Randatomen 5, 7, 9, 11 usw. Die hierbei auftretenden Abstandsänderungen wurden von GLOCKER für eine maximale Drehbewegung von  $\pm 30^\circ$  berechnet und sind in Tab. 3 zusammengestellt. Danach sind die Abstandsänderungen für die Innenatome sehr klein. Eine Drehung hat für sie

<sup>11</sup> Mitunter tritt in den  $4\pi r^2 \varrho(r)$ -Kurven, besonders in der des lange gelagerten amorphen Ge-Präparates II (vgl. Abb. 4) der eine oder andere Abstand von Randatom zu Randatom innerhalb der Ge-Kette bei  $r=5,62$ ; 7,31; 8,30; 8,89 Å usw. durch ein breites Maximum in Erscheinung. Das Auftreten der Innen- und Randatomabstände bis zu großen  $r$ -Werten wäre nicht möglich, wenn im amorphen Ge ein räumliches Netzwerk im Sinne von ZACHARIASEN<sup>12</sup> und WARREN<sup>13</sup> vorläge.

<sup>12</sup> W. H. ZACHARIASEN, J. Amer. Ceram. Soc. **54**, 3841 [1932]; J. Chem. Physics **3**, 158 [1935].

<sup>13</sup> B. E. WARREN, H. KRUTTER u. O. MORNINGSTAR, J. Amer. Soc. **19**, 202 [1936]. — B. E. WARREN, Z. Kristallogr. **86**, 349 [1933]; J. Amer. Ceram. Soc. **24**, 256 [1941].

Atom-Nr.	Atomabst. ohne Drehung	Atomabst. mit Drehung	Ausgangs- atom
2	2,43	2,43	0
4	3,97	3,97	
1 und 3	3,97	3,97	
5 und 7	4,65	4,2 → 5,2	
6	6,12	6,00 → 6,12	
9 und 11	6,87	6,4 → 7,0	
8	7,94	7,85 → 7,94	
13 und 15	8,30	—	
10	10,02	—	1
11	5,62	4,9 → 6,4	
13	7,31	6,6 → 7,8	
15	8,30	—	

Tab. 3. Änderung der Atomabstände vom Innenatom 0 bzw. vom Randatom 1 bei Drehung der Ge-Tetraeder-Kette um die 2,4-Richtung um  $\pm 30^\circ$  (vgl. Abb. 7).

nur eine geringfügige Abstandsverkürzung zur Folge; diese Atome zeichnen sich somit in der  $4\pi r^2 \rho(r)$ -Kurve diskret ab. Die Abstandswerte der Randatome, und zwar sowohl die zu den Innen- als auch die zu den Randatomen, durchlaufen dagegen ein ausgedehntes Intervall, das in der Verteilungskurve lediglich einen diffusen Untergrund liefert.

Der Drehmechanismus, der an Hand von Abb. 7 hinsichtlich der Abstandsänderung verfolgt wurde, muß offenbar beim Aufbau der Ge-Schichten eine entscheidende Rolle spielen. Beim Kondensationsvorgang aus der Dampfphase schließen sich die Ge-Tetraeder durch sukzessive Verknüpfung aneinander. Dabei bilden sich wie im Ge-Gitter Doppelschichten aus (111)-Ebenen heraus. Durch jeden Gitterpunkt der Doppelschicht in Abb. 8 laufen drei Ketten, die sich unter einem Winkel von  $120^\circ$  schneiden. Die Schichtbildung bleibt infolge des Einbaues von Fremdatomen auf kleinste Bereiche von etwa 15 Å Größe beschränkt; sie erklärt das Auftreten diskreter Atomabstände. Das Fehlen der Randatomabstände ist durch eine nicht exakte Verkettung der Ge-Tetraeder bedingt; hierdurch kommen einzelne Atome außerhalb der Schichtebene zu liegen, sie sind gleichsam um die zugehörigen Innenatome als Drehpunkte aus ihrer Ebene herausgedreht. Die Schichtbildung ist also gestört. Durch diese Störungen werden nach den Ausführungen zu Abb. 7 die Atomabstände innerhalb der (linearen) Ge-Ketten kaum verändert,

dagegen die Abstandswerte um so mehr, wenn das betrachtete Atom Randatom einer Kette ist. Die Ursache für die Störungen im Schichtaufbau hat man in der Einlagerung von Fremdatomen zu suchen, welche die Atome bzw. Tetraeder hindern, sich allseitig wie im Ge-Gitter zu verketteten bzw. sich in die durch die Symmetriegesetze des Gitters vorgeschriebenen Lagen einzuordnen.

Es bleibt nun noch die Frage zu untersuchen, weshalb bei den Atomverteilungskurven der  $\text{CuK}\alpha$ - bzw.  $\text{MoK}\alpha$ -Aufnahmen (vgl. die Abb. 4, 5 und 6 bzw. Tab. 2) die ersten beiden Maxima nach größeren  $r$ -Werten verschoben sind, bzw. weshalb bei den  $4\pi r^2 \rho(r)$ -Kurven der  $\text{MoK}\alpha$ -Aufnahmen (vgl. Abb. 6) das erste und zweite Maximum in je zwei Atomgruppen aufzuteilen<sup>14</sup> sind. Bei einer solchen Aufteilung des ersten Maximums erhält man:  $r_1 = 2,43$  Å mit  $N_1 = 3$  und im Mittel  $\bar{r}_1' = 2,62$  Å mit  $N_1' = 1$ . Dieser Befund bedeutet, daß 3 Eckatome des Ge-Tetraeders mit dem normalen Abstand  $r_1 = 2,43$  Å in der Ausgangsschicht (Doppelschicht) liegen, und daß das 4. Eckatom bei dem vergrößerten Abstand  $\bar{r}_1' = 2,62$  Å in der benachbarten Doppelschicht anzutreffen ist. Diese Vergrößerung des Schichtabstandes ist offenbar eine unmittelbare Folge der Drehbewegung der Ge-Atome aus ihrer Ebene. Eine solche Deutung verlangt auch eine z. Tl. vergrößerte Tetraederkante und damit die beobachtete Verschiebung des zweiten Maximums in den Atomverteilungskurven der Abb. 4 bis 6. Die weiteren Schichtabstände (Abstände der Atome von Schicht zu Schicht) besitzen eine mit dem Abstände  $r$  zunehmende Streuung der Atomlagen, so daß sich für größere  $r$ -Werte lediglich die Atomabstände innerhalb der Doppelschicht, wie in den Abb. 4 bis 6 beobachtet, abzeichnen. Danach liegen im amorphen Ge Schichtpakete mit der (111)-Ebene, der dichtest belegten Ebene, als Schichtebene vor. Nach Untersuchungen von GRAF, LACOUR und SEILER<sup>15</sup> an plastisch verformtem Ge wird die (111)-Ebene als Gleitebene nahegelegt.

Obwohl das amorphe Ge mitunter schon bei  $250^\circ\text{C}$  kristallin wird, zeigen abweichend hierzu und im Gegensatz zu amorphem As<sup>2</sup>, Sb<sup>16</sup>, Se<sup>17</sup> u. a. die Atomverteilungskurven des getemperten Ge-Prä-

<sup>14</sup> Selbst bei einigen  $4\pi r^2 \rho(r)$ -Kurven der  $\text{CuK}\alpha$ -Aufnahmen wird eine Aufteilung des zweiten Maximums in  $r_2 = 3,97$  Å [ $N_2 = 6$ ] und  $\bar{r}_2' = 4,24$  Å [ $N_2' = 6$ ] nahegelegt.

<sup>15</sup> L. GRAF, H. R. LACOUR u. K. SEILER, Z. Metallkde. **44**, 113 [1953].

<sup>16</sup> H. RICHTER, H. BERCKHEMER u. G. BREITLING, Z. Naturforschg. **9a**, 236 [1954].

<sup>17</sup> H. RICHTER, W. KULCKE u. H. SPECHT, Z. Naturforschg. **7a**, 511 [1952]. — H. RICHTER u. F. HERRE, Z. Naturforschg. **13a**, 874 [1958].

parates III bis 400 °C keinerlei Anzeichen einer beginnenden Kristallisation. Selbst das Auftreten des Atomabstandes  $r = a_{\text{kub.}} = 5,62 \text{ \AA}$  (vgl. Anm. <sup>11</sup> a. S. 992 bzw. Tab. 2) in der Atomverteilungskurve des lange gelagerten Ge-Präparates II (vgl. Abb. 4) ist nicht im Sinne einer Raumgitterbildung zu deuten, denn nach Tab. 2 hätten sich in solchem Falle vor allem die Abstände  $r = 4,65 \text{ \AA}$  und  $6,87 \text{ \AA}$  mit 12 bzw. 24 Atomen abheben müssen. Der Atomabstand  $r = 5,62 \text{ \AA}$  ist vielmehr als Abstand von Randatom zu Randatom bei gleichsinnig und etwa gleich stark aus den zugehörigen (111)-Ebenen gedrehten Ge-Tetraederketten-Teilen zu deuten.

Für die Schichtpakete im amorphen Ge errechnet man aus  $r_1$  und  $\bar{r}_1'$  eine Dichteverringern von  $\sigma_{\text{krist.}} = 5,35 \text{ g/cm}^3$  um etwa 7%; in den ungeordneten Übergangsgebieten ist diese Änderung noch größer, so daß insgesamt wie oben aus den Atomzahlen eine Dichteverminderung von etwa 10% folgt.

Bei den Intensitätskurven der frisch hergestellten Ge-Aufdampfschichten ist die Höhe des zweiten Maximums überraschend. Nach Abb. 3 tritt dieses Maximum bei Raumgitterbildung stark zurück. Das Raumgitter kann somit nicht das konstruktive Element der amorphen Ge-Aufdampfschichten sein; dagegen widerspricht die Vorstellung einer Schichtpaket-Struktur aus (111)-Ebenen im amorphen Ge, wie sie oben aus den Ergebnissen der FOURIER-Analyse gefolgert wurde, den Befunden aus den Intensitätskurven keineswegs. Nimmt man in Anlehnung an das Ge-Gitter an, daß sich die Schichtpakete aus Doppelschichten aufbauen, so hat jedes Atom 3 nächste Nachbarn innerhalb der Doppelschicht, in der es sich selbst befindet; sein 4. Nachbar liegt in der angrenzenden Doppelschicht. Berechnet man nach DEBYE <sup>18</sup> bzw. BOERSCH <sup>19</sup> die Streukurve für einen Teilbereich einer solchen Doppelschicht, so zeigt sich, daß das zweite Maximum das erste beträchtlich an Intensität übertrifft (vgl. Abb. 9). Kommen die mittleren Schichtabstände  $\bar{r}_1'$  und  $\bar{r}_2'$  mit ins Spiel, so wird, wie die Rechnung zeigt, das erste Maximum angehoben <sup>20</sup> und geringfügig verlagert. Je nachdem, wie stark die Schichtabstände am Zustandekommen der Intensitätskurve beteiligt sind, d. h. inwieweit die Lagerung der Schichten innerhalb der Pakete geordnet ist, wird das zweite Maximum mehr oder

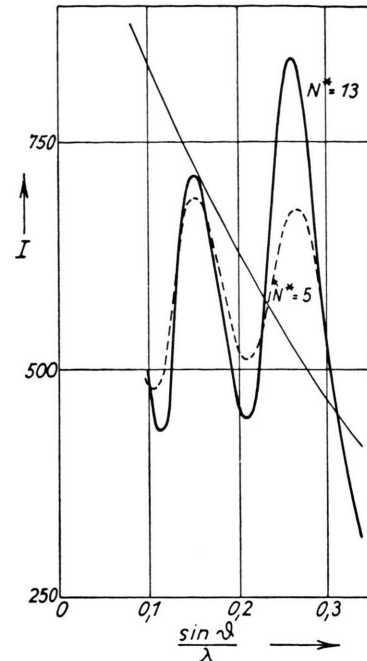


Abb. 9. Berechnete Intensitätskurven für ein Ge-Einzeltetraeder ( $N^* = 5$ ) und für einen Teilbereich der Ge-Doppelschicht ( $N^* = 13$ ; drei gewellte Sechseringe).

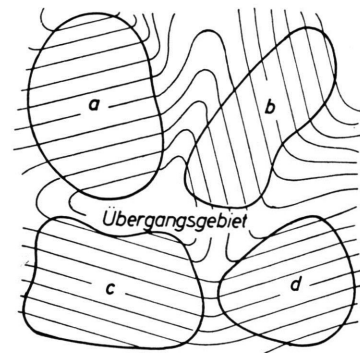


Abb. 10. Strukturmodell des festen amorphen Körpers. (Umrandete Bereiche: a, b, c, d = geordnete Bezirke).

weniger stark gegenüber dem ersten zurücktreten. Im Rahmen der Schichtpaket-Vorstellung läßt sich also die beträchtliche und variable Höhe des zweiten Maximums zwanglos erklären.

Die Diskussion der Intensitäts- und Atomverteilungskurven führt also auch hier zu dem bekannten Bild vom Aufbau des festen amorphen Körpers (vgl. Abb. 10). Danach bestehen die geordneten Bereiche im amorphen Ge aus Schichtpaketen, die durch Übergangsgebiete mit weitgehend ungeordneter Atomverteilung miteinander verbunden sind.

<sup>18</sup> P. DEBYE, Ann. Phys., Lpz. 46, 809 [1915].

<sup>19</sup> H. BOERSCH, Z. Phys. 119, 154 [1942].

<sup>20</sup> In gleicher Weise wirkt sich auch die BRAGGSche Reflexion an den (111)-Ebenen aus.

## B. Silicium

### I. Streubilder, Intensitäts- und Atomverteilungskurven

Si besitzt die gleiche Gitterstruktur wie Ge (Diamanttypus); bezüglich der Struktur seiner amorphen Phase ist daher der gleiche Aufbau wie bei amorphem Ge zu erwarten. Nichtkristalline Si-Schichten

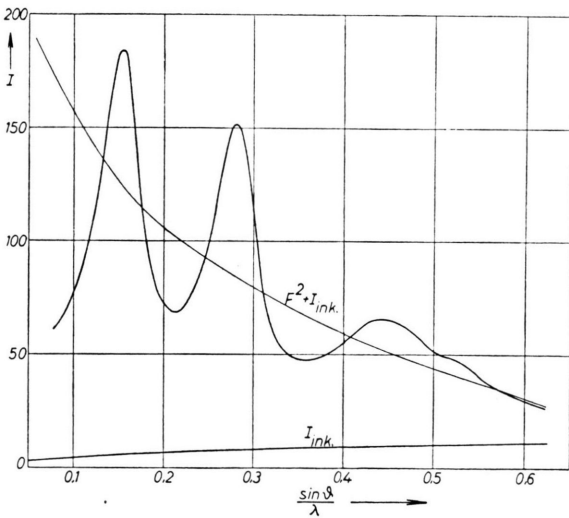


Abb. 13. Korrigierte Intensitätskurve von amorphem Silicium mit angeglichenen Atomformfaktorkurve und inkohärenter Streuung ( $\text{CuK}_\alpha$ -Aufnahme, Präparat II).

Präparat-Nr.	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$V$
I	3,29	1,79	1,14	1,43
II	3,26	1,78	1,13	1,22
III	3,25	1,78	1,13	1,22
Elektronen- Beugung	3,22	1,78	1,18	—

Tab. 4. Periodenwerte von amorphem Silicium.

wurden wie früher (vgl. RICHTER<sup>21</sup>) durch Aufdampfen aus einem Wo-Schiffchen erhalten (vgl. auch KÖNIG<sup>22</sup>). In den Abb. 11 und 12 a sind zwei Aufnahmen mit RÖNTGEN- und Elektronenstrahlen von einer Si-Aufdampfschicht wiedergegeben; sie lassen wenige verbreiterte Interferenzringe erkennen, wie sie für nichtkristalline Stoffe charakteristisch sind. Abb. 13 zeigt die korrigierte Intensitätskurve einer  $\text{CuK}_\alpha$ -Aufnahme vom amorphem Si-Präparat II mit angeglichenen Atomformfaktorkurve und inkohärenter Streuung (vgl. Abb. 2 bzw. 3). Die Periodenwerte aus den RÖNTGEN- und Elektronenstrahl-Aufnahmen sind in Tab. 4 zusammengestellt. Das elektronenmikroskopische Bild einer Si-Aufdampfschicht in

Abb. 12 b läßt wie bei Ge (vgl. RICHTER und FÜRST<sup>1</sup>) auf eine zusammenhängende, strukturlose Schicht schließen. Bei den eingelagerten Kristalliten handelt es sich offenbar um kristallines Si. Das amorphe Si wird beim Tempern im Hochvakuum bei etwa 1000 °C kristallin.

Eine aus den RÖNTGEN-Aufnahmen ( $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung) erhaltene Atomverteilungskurve ist in Abb. 14 dargestellt; sie zeigt einen ähnlichen Kurvenverlauf wie die von amorphem Ge in Abb. 4. Der Auswer-

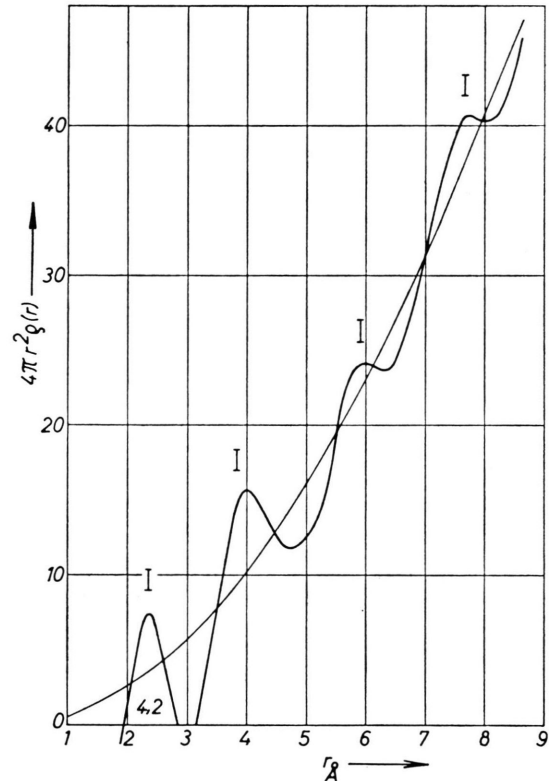


Abb. 14. Atomverteilungskurve des amorphen Si-Präparates II ( $s_{\text{max}} = 7,2$ ).

tung wurde die Dichte  $\sigma_{\text{krist.}} = 2,34 \text{ g/cm}^3$  zugrunde gelegt. Die berechneten Atomabstände und Atomzahlen für das Si-Gitter sind in Tab. 5 zusammengestellt, weiter sind hier die entsprechenden Werte aus den Atomverteilungskurven aufgeführt.

## II. Ergebnisse

In Abb. 14 sind die Abstände zwischen den Innenatomen der Si-Tetraederkette wie oben durch Striche

<sup>21</sup> H. RICHTER, Phys. Z. 44, 406 [1943].

<sup>22</sup> H. KÖNIG, Optik 3, 419 [1948].



Si-Gitter	<u>2,35</u> (4)	<u>3,83</u> (12)	4,48 (12)	5,42 (6)	<u>5,91</u> (12)	6,63 (24)	7,05 (16)	<u>7,66</u> (12)	8,02 (24)	8,58 (24)	8,89 (12)	9,39 (8)	<u>9,67</u> (24)
Präp. I	2,39 (4,0)	3,94			5,90			≈7,80					—
Präp. II	2,37 (4,2)	3,99			5,93			7,72					—
Präp. III	2,41 (4,3)	3,96			5,89			7,70					—

Tab. 5. Atomabstände und Atomzahlen bei Silicium (Unterstrichene Zahlen = Abstände von Innenatom zu Innenatom).

mit Querbalken I markiert. Man sieht, daß sich wie bei Ge lediglich die Innenatome abzeichnen, und daß die berechneten Abstandswerte mit den Maximalagen bis auf die  $r_1$ - und  $r_2$ -Werte recht gut übereinstimmen. Die ersten beiden Maxima sind auch hier nach größeren  $r$ -Werten verschoben. Legt man zur Berechnung der  $\bar{r}_1'$ - und  $\bar{r}_2'$ -Werte die Abmessungen  $r_1$  und  $r_2$  des Si-Tetraeders (Gitterwerte) zugrunde, so erhält man aus den beobachteten Lagen für das erste und zweite Maximum (vgl. Tab. 5) und unter Berücksichtigung der zu  $r_1$ ,  $\bar{r}_1'$ , bzw.  $r_2$ ,  $\bar{r}_2'$  gehörigen Atomzahlen die neuen Abstandswerte  $\bar{r}_1' = 2,51 \text{ \AA}$  und  $\bar{r}_2' = 4,09 \text{ \AA}$ . Damit sind die Verhältnisse im amorphen Si völlig analog denen im nichtkristallinen Ge. Die weiteren Betrachtungen zeigen, daß im amorphen Si wie bei Ge eine gestörte Schichtpaket-Struktur aus (111)-Ebenen vorliegt. Aus den Werten für  $r_1$  und  $\bar{r}_1'$  errechnet man für die Schichtpakete eine Dichteverminderung von etwa

7%; d. h. die tatsächliche Dichte des amorphen Si dürfte um etwa 10% kleiner als  $\sigma_{\text{krist.}} = 2,34 \text{ g/cm}^3$  sein.

Bei Si und Ge ist das reguläre Tetraeder das konstruktive Element. Trotz der allseitig räumlichen Verknüpfung der Tetraeder im Si- und Ge-Gitter ist in den zugehörigen amorphen Phasen eine deutliche Schichtpaket-Struktur aus (111)-Ebenen zu beobachten. Die Schichtpaketbildung scheint ganz allgemein ein wesentliches Merkmal der amorphen Phase zu sein. Aus den vorliegenden Untersuchungen darf man vielleicht den Schluß ziehen, daß, wenn bei den einatomigen Metallen eine nichtkristalline Phase überhaupt möglich ist, sie sich ebenfalls aus Schichtpaketen mit der dichtest belegten Ebene als Schichtebene aufbaut.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für mannigfache Unterstützung dieser Untersuchungen bestens gedankt.