

Aus der Tatsache, daß die bei positiver Geschwindigkeit $v = +1,33$ mm/sec liegende Absorptionslinie die 2,2-fache Intensität besitzt, kann eindeutig geschlossen werden, daß das Kernniveau $I_z' = \pm 3/2$ der energetisch höherliegende Term ist. Das Quadrupolmoment und der Feldgradient besitzen also das gleiche Vorzeichen. Nach Gl. (3) erwartet man einen positiven Feldgradienten und damit in Übereinstimmung mit neueren Ergebnissen¹⁷ ein positives Quadrupolmoment des 14,4-keV-Niveaus in Fe⁵⁷. Mit dem Quadrupolmoment von 0,12 barn¹⁸ folgt aus der Größe der beobachteten Aufspaltung ($\Delta E = 1,24$

$\cdot 10^{-7}$ eV) und aus Gl. (3) :

$$\langle r^{-3} \rangle_\delta - \langle r^{-3} \rangle_\sigma \cong 25 \text{ \AA}^{-3}.$$

Nimmt man für $\langle r^{-3} \rangle_\delta$ den Wert für das freie Ion¹⁹

$$\langle r^{-3} \rangle_{3d} = 34 \text{ \AA}^{-3},$$

so ergibt sich qualitativ eine gute Übereinstimmung mit der Erwartung, daß $\langle r^{-3} \rangle$ für die bindenden 3d σ -Bahnen klein ist.

Herrn Prof. H. MAIER-LEIBNITZ und Herrn Prof. E. O. FISCHER danken wir für das Interesse und die wertvolle Förderung der Arbeit. Herr R. KOCH half uns beim Aufbau der Apparatur.

¹⁷ I. GASTEBOIS u. I. QUIDORT, C. R. Acad. Sci., Paris **255**, 1257 [1961].

¹⁸ C. E. JOHNSON, W. MARSHALL u. G. J. PERLOW, private Mitteilung.

¹⁹ R. E. WATSON, Phys. Rev. **119**, 1934 [1960].

Intensitätsmessung mittelschneller Elektronen durch den Leitungseffekt von CdS und Anwendung bei der Elektronenbeugung am amorphen Germanium

Von K. KAMBE

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft *, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforschg. **17 a**, 499—505 [1962]; eingegangen am 29. März 1962)

Es wurde eine Methode zur Messung der Intensitäten mittelschneller Elektronen (40—60 keV) ausgearbeitet, welche den Effekt der Leitfähigkeitserhöhung von CdS-Einkristallen durch die Elektronenbestrahlung benutzt. Die Untersuchung der Eigenschaften der hergestellten Meßzellen zeigte, daß diese für die Registrierung von Streuintensitätskurven bei der Elektronenbeugungsuntersuchung amorpher Substanzen sehr gut brauchbar waren.

Zur Registrierung der Beugungskurve mit einem Schreiber wurde eine Kompensationsmethode entwickelt, die mit Hilfe einer zweiten Meßzelle die Schwankung des Primärstrahls aus der registrierten Kurve eliminiert. Die Genauigkeit der Intensitätsmessung betrug durchschnittlich 1%. Der steil abfallende Untergrund der Beugungskurve wurde bei der Registrierung automatisch abgezogen, so daß eine rotierende Sektorblende nicht angewandt zu werden brauchte.

Das Meßverfahren wurde versuchsweise auf die Strukturuntersuchung des amorphen Germaniums angewendet. Die Reproduzierbarkeit der Intensitätskurve war sehr gut. Die nach der gemessenen Intensitätskurve durch FOURIER-Transformation berechnete Atomverteilungskurve zeigte gute Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen.

Das bisher meist angewandte photographische Verfahren zur Intensitätsmessung bei Elektronenbeugungsversuchen erfordert bekanntlich komplizierte Maßnahmen, falls eine hohe Genauigkeit angestrebt wird; diese kann bestenfalls einige Prozent betragen. Zur Steigerung der Präzision hat man neuerdings elektrische Meßverfahren ausgearbeitet, wobei gleichzeitig hohe Auflösung und die Möglich-

keit einer Registrierung durch ein schreibendes Meßgerät angestrebt wurde. Dieses Ziel läßt sich durch direkte Strommessung mit einem FARADAY-Käfig und auch mit Verwendung von GEIGER-Zählrohren (LENNANDER¹) nicht erreichen. Es ist über folgende Meßverfahren berichtet worden:

(1) Szintillationszähler (Leuchtkristall und Photomultiplier) (MARTON u. Mitarbb.²),

* Abt. Prof. Dr. K. MOLIÈRE.

¹ L. LENNANDER, Ark. Fys. **8**, 551 [1954].

² L. MARTON, J. A. SIMPSON u. T. F. McCRAW, Rev. Sci. Instrum. **26**, 855 [1955].



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.

- (2) p-n-Sperrschichtzellen (PFISTER³),
- (3) Leitungseffekt von CdS-Kristallen (TAKAGI und Mitarbb.^{4, 5}).

Letzteres Verfahren hat gegenüber (2) den Vorteil höherer Stromverstärkung, gegenüber (1) den Vorzug der Einfachheit der elektrischen Schaltung. Als Nachteil erwies sich bisher^{4, 5} eine erhebliche Relaxation der Stromanzeige, gelegentlich eine Hysterese, sowie der Umstand, daß die Messung nach einer Änderung der Atmosphäre des Meßkristalls (Belüftung und Evakuierung der Apparatur) nicht reproduzierbar war.

Es wird hier über eine neue Meßmethodik unter Verwendung von CdS-Kristallen berichtet. Die Kristalle, die im Fritz-Haber-Institut von Frau Dr. BROSER-WARMINSKI gezüchtet wurden, erwiesen sich als hochempfindlich und schnellreagierend. Bei geeigneter Arbeitsweise waren die Messungen vorzüglich reproduzierbar.

Ein Nachteil dieser Methode (wie aller anderen Methoden der direkten Intensitätsmessung) gegenüber der photographischen Messung ist der Umstand, daß die Meßwerte durch die unvermeidlichen Schwankungen der Primärstrahlintensität während der Messung beeinflusst werden. Es wird hier gezeigt, wie man diese Schwankungen durch eine Kompensationsmethode unter Verwendung von zwei CdS-Kristallen eliminieren kann.

Ein Vorteil der elektrischen Meßverfahren besteht in der Möglichkeit, die Meßkurve durch elektrische Schaltmaßnahmen willkürlich zu modifizieren, so daß die schwächeren Interferenzmaxima über einem horizontal verlaufenden Untergrund mit höherer Verstärkung registriert werden können. Die bei der photographischen Methode übliche Anwendung einer rotierenden Sektorblende läßt sich mit Hilfe solcher elektronischen Maßnahmen vermeiden.

Bei dieser Arbeit standen die zuletzt erwähnten Gesichtspunkte im Vordergrund, und es wurde deshalb auf die Erzielung einer extrem hohen Auflösung der Intensitätsverteilung im Beugungsbild noch kein Wert gelegt. Für eine Erprobung des Verfahrens und die Untersuchung der Genauigkeit der Intensitätsmessungen wurden deshalb die diffusen Beugungsringe des amorphen Germaniums ausge-

wählt. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung dieser amorphen Schichten wurden mit denen der RÖNTGEN-Methode verglichen.

§ 1. Präparation des CdS-Meßkristalls

Die benutzten CdS-Kristalle wurden nach der FRIEDRICHSSCHEN Methode unter Dotierung mit Ag oder Cu gezüchtet⁶. Wir verwendeten etwa 0,2 mm dicke Blättchen, deren Länge und Breite ca. 4 mm bzw. 2 mm betrug. Die Kristalle waren hellgelb und an der Oberfläche leicht gewellt.

Auf beiden Seitenflächen der Kristalle wurden Elektroden aufgebracht durch aufeinanderfolgendes Aufdampfen einer Silber- und einer Goldschicht. Der Kristall wurde dann in der Mitte quer zu seiner Längsrichtung gespalten. Das Blättchen wurde auf einem keramischen Sockel in der Weise befestigt, daß die so gewonnene neue Oberfläche an der Stirnseite von dem zu messenden Elektronenstrahl senkrecht getroffen wurde (Abb. 1).

Bei dieser Aufstellung kann man die Dicke des Kristalls als Spaltbreite wirken lassen. Mit einem Abstand von 320 mm zwischen dem Beugungspräparat und dem Meßkristall war die Spaltbreite von 0,2 mm ausreichend klein für die Ausmessung der diffusen Beugungsringe amorpher Stoffe, wäre aber zu breit für kristalline Präparate⁷.

Es ist zu erwarten, daß die beiden Bruchstücke eines Kristallplättchens identische Eigenschaften haben, weil ihre frischen Oberflächen aus dem gleichen Teil des Kristalls stammen. Derartige Kristallpaare waren in der Tat für die Kompensation der Primärstrahlschwankungen geeignet (s. § 3).

Der Meßkristall konnte in der Beugungskammer mit Hilfe einer Spindel und eines Synchronmotors senkrecht zum Elektronenstrahl bewegt werden. Mit einer Geschwindigkeit von 3,2 mm/min konnte man in etwa 22 min den ungefähr 70 mm betragenden Durchmesser eines Beugungsdiagrammes durchfahren.

§ 2. Eigenschaften der CdS-Meßkristalle bei Elektronenbestrahlung

Zur Untersuchung der Eigenschaften der CdS-Kristalle wurde die Stromdichte der Elektronenstrahlen mit Hilfe eines FARADAY-Käfigs gemessen, der dicht neben dem Meßkristall stand und durch ein breites Elektronenbündel gleichzeitig mit dem Meßkristall bestrahlt wurde.

Von den Kristallen, die sehr verschiedene Eigenschaften zeigten, gaben einige für gut befundene Exemplare folgende Meßergebnisse:

³ H. PFISTER, Z. Naturforschg. **12 a**, 217 [1957].

⁴ S. TAKAGI u. T. SUZUKI, Acta Cryst. **8**, 441 [1955].

⁵ S. TAKAGI u. F. FUJIMOTO, J. Phys. Soc., Japan **15**, 1607 [1960].

⁶ Für die Herstellung der CdS-Kristalle sind wir Frau Dr. BROSER-WARMINSKI zu herzlichen. Dank verpflichtet.

⁷ Die Verwendung dünnerer Blättchen zur Erzielung höherer Auflösung erscheint durchaus möglich.

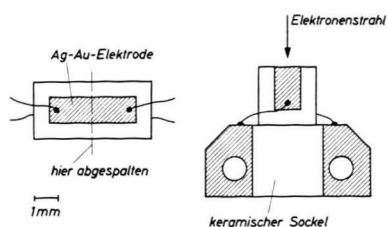


Abb. 1. Aufstellung des Meßkristalls.

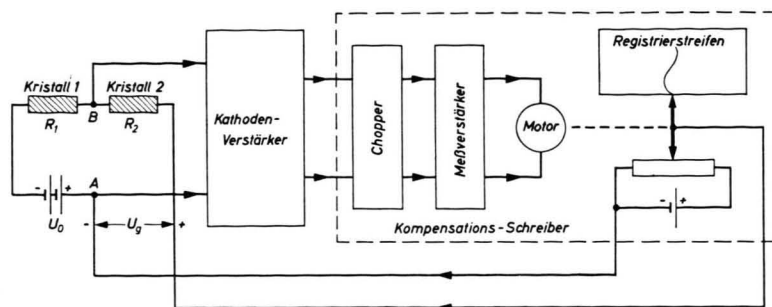


Abb. 2. Schaltungsschema des Meßsystems.

1. Unter konstanter Bestrahlung durch 60 keV-Elektronen mit einer Strahlstromdichte von 10^{-10} A/cm² gilt für die an die Elektroden gelegte Spannung und den durch den Kristall fließenden Strom praktisch das OHMSche Gesetz, falls die Spannung unter ca. 1,5 V liegt (d. h. Feldstärke $\lesssim 100$ V/cm). Oberhalb dieser Grenze steigt der Strom etwas stärker als linear mit der Spannung an.

2. Einer von den empfindlichsten Kristallen (bestrahlte Fläche 0,16 mm \times 1 mm), der *keinen* meßbaren Dunkelstrom hatte, erhielt bei einer Strahlstromdichte $1 \cdot 10^{-10}$ A/cm² eine Leitfähigkeit von $1 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}$. Dies bedeutet bei der Spannung 1 V einen Stromverstärkungsfaktor von $5 \cdot 10^5$.

3. In Übereinstimmung mit anderen Autoren^{5, 8} wurde gefunden, daß die Empfindlichkeit als Funktion der Energie der eingestrahnten Elektronen im Bereich 40–60 keV stärker als linear ansteigt.

4. Im Gegensatz zu anderen Autoren^{5, 8} zeigte es sich, daß die Leitfähigkeit bei Erhöhung der Strahlstromdichte unterhalb von 10^{-9} A/cm² im allgemeinen etwas stärker als linear anstieg. Einige Kristalle verhielten sich bei den schwachen Bestrahlungen, wie sie bei den Aufnahmen der Beugungskurven vorkamen, praktisch linear. Bei Strahlstromdichten über 10^{-9} A pro cm² war das Verhalten der Kristalle unterschiedlich. Eine Neigung zur Sättigung war nicht deutlich zu bemerken.

5. Die Trägheit des Leitungseffektes war im Arbeitsbereich (Strahlstromdichten zwischen 10^{-11} und 10^{-9} A/cm²) vernachlässigbar. Die Zeitkonstante hatte die Größenordnung von 10^{-2} sec.

6. Bei Änderungen der Atmosphäre war der Leitungseffekt nicht reproduzierbar, vermutlich infolge einer Adsorption von Sauerstoff. So hatten nach dem Belüften und Evakuieren des Rezipienten einige Kristalle eine um 10% und mehr verminderte Empfindlichkeit, die bei schwacher Bestrahlung konstant blieb. Bestrahlte man aber diese Kristalle einige Minuten mit einer Stromdichte von etwa 10^{-9} A/cm², so konnte man sie in einen Zustand bringen, der nach jeder Belüftung und Evakuierung gut reproduzierbar war. In diesem

Zustand zeigten die Kristalle weder eine Hysterese noch einen Ermüdungseffekt.

7. Schützt man die Kristalle vor übermäßig starker Bestrahlung, so ergeben sich keine Veränderungen ihrer Eigenschaften, die etwa durch Verschmutzung (z. B. Verkohlungen) oder Gitterstörung an der Oberfläche verursacht sein könnten.

§ 3. Kompensation der Primärstrahlschwankungen

Der Strahlstrom der verwendeten Apparatur zeigte spontane Änderungen, und zwar eine schnelle Schwankung mit der Frequenz 1–10 sec⁻¹ und ein langsames Kriechen. Beide Schwankungen lagen in der Größenordnung von einigen Prozenten.

Um die durch diese Änderungen verursachte Meßwertänderung zu kompensieren, wurde außer dem Meßkristall ein zweiter Kristall (Kompensationskristall) in die Beugungskammer eingesetzt. Dieser wurde nicht dem Primärstrahl ausgesetzt, sondern der Streustrahlung in einer festen Richtung, weil die hohe Stromdichte des Primärstrahls den Kristall zerstören würde.

Der Effekt der Änderung der Primärintensität auf den Meßwert wird automatisch kompensiert, wenn man nicht allein die Intensität I_1 mißt, welche auf den Meßkristall trifft, sondern ihr Verhältnis zu der Intensität I_2 am Orte des Kompensationskristalls. Dies geschieht durch die Messung des Widerstandsverhältnisses

$$R_2/R_1 = I_1/I_2 \quad (1)$$

[der Widerstand ist umgekehrt proportional zur Strahlintensität (§ 2, 4)].

Während der Kompensationskristall den Streustrahl in einer beliebig gewählten Richtung auffängt, wird der Meßkristall senkrecht zum Primärstrahl bewegt, damit die Abhängigkeit der relativen Streuintensität I_1/I_2 vom Streuwinkel registriert wird.

In der Praxis registriert man R_2/R_1 durch eine Schaltung, deren Prinzip in Abb. 2 gezeigt wird. R_1 und R_2 bilden mit einer konstanten Spannung U_0 und einer variablen Spannung U_g eine Brücke. Die Spannung zwischen den Punkten A und B wird über einen Kathodenverstärker in den Chopper-Verstärker eines Kompensationsschreibers geführt. Der Servomotor am

⁸ C. E. BLEIL, D. D. SNYDER u. Y. T. SIHRONEN, Phys. Rev. **111**, 1522 [1958].

Ausgang des Verstärkers treibt den Schleifkontakt des Potentiometers so weit, bis es eine Spannung U_g abgibt, welche die Spannung zwischen A und B zu Null kompensiert. Es gilt dann

$$U_g = U_0 (R_2/R_1) = U_0 (I_1/I_2). \quad (2)$$

U_g wird auf einem Papierstreifen registriert, während der Meßkristall im Streustrahlungsfeld wandert. Man bekommt auf diese Weise eine Streuintensitätskurve.

Diese Methode beseitigte gut den Effekt der langsamen Änderung des Primärstrahls, dagegen nicht die schnellen Schwankungen. Das lag wahrscheinlich daran, daß die beiden Kristalle unterschiedliche Zeitkonstanten hatten. Die schnellen Schwankungen konnten einigermaßen unterdrückt werden, indem das Schreibersystem etwas träge gemacht wurde.

Mit Hilfe dieser Kompensationsmethode konnte eine recht gute Reproduzierbarkeit erzielt werden, wie man weiter unten sieht.

§ 4. Präparation des amorphen Germaniums

Freitragende Schichten von amorphem Germanium wurden durch Aufdampfen im Hochvakuum auf NaCl-Spaltflächen und Ablösen in Wasser hergestellt. Für die Versuche wurden die dünnsten Folien ausgewählt, die sich auf einem feinmaschigen Kupfernetz gerade freitragend hielten. Die Schichten waren halbdurchsichtig und metallisch spiegelnd. Ihre Dicke betrug nach Messung mit dem TOLANSKISCHEN Vielstrahlinterferenzverfahren⁹ ca. 300 Å. Bei wiederholten Bestrahlungen mit Elektronen zeigten die Präparate keine merklichen Änderungen, sofern sie nicht allzu stark bestrahlt wurden.

§ 5. Aufnahme der Intensitätskurve

Mit 60 keV-Elektronen wurden die Beugungsintensitätskurven im Bereich

$$1 < s = [4 \pi \sin(\vartheta/2)]/\lambda < 20$$

in ca. 15 min aufgenommen. Ein Beispiel der registrierten Kurven zeigt die Abb. 3 a. Für die Strukturuntersuchung interessiert nicht die Gesamtintensität I_1 , sondern der oszillierende Anteil I_m , der aus den interatomaren Interferenzen entsteht. Diesem Anteil ist der steil und monoton abklingende Untergrund I_u überlagert.

Da man nachher nur den Teil I_m braucht, ist es zweckmäßig, den Untergrund I_u durch eine elektronisch erzeugte Untergrundkurve anzunähern (Abb. 3 b), und von der Kurve I (Abb. 3 a) abzuziehen. Die erhaltene Kurve (Abb. 3 c) verläuft horizontal und läßt die Oszillationen deutlicher erkennen. Man

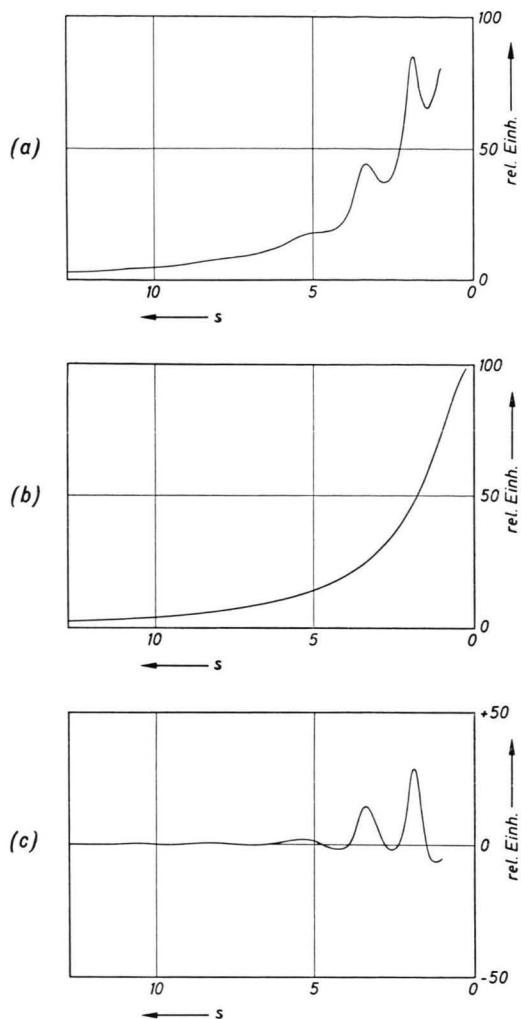


Abb. 3. (a) Beugungskurve des amorphen Germaniums, (b) künstlich hergestellte Untergrundkurve, (c) modifizierte Beugungskurve, (c) = (a) - (b). Die Kurven sind nach den Registrierkurven umgezeichnet. Die Abszisse ist $s = [4 \pi \sin(\vartheta/2)]/\lambda$.

kann die schwache Oszillation im äußeren Teil verstärkt aufnehmen. Abb. 4 zeigt eine solche zweimal unter gleichen Bedingungen registrierte Kurve mit 20-fach vergrößertem Maßstab. Die Reproduzierbarkeit ist recht gut. Die Streuung der Meßwerte ist durch die schnellen Schwankungen des Primärstrahls verursacht. Die Meßgenauigkeit wird dadurch auf etwa 1% beschränkt.

Da der Verlauf von I_u ungefähr exponentiell war (s. Abb. 5), war die ähnlich verlaufende U_g - I_a -Kennlinie einer Regelpentode geeignet, um eine annähernde Kurve zu erzeugen (s. Abb. 3 b). Eine noch bessere Annäherung konnte durch Überlage-

⁹ S. TOLANSKI, Multiple-Beam Interferometry, Oxford Univ. Press, Oxford 1948.

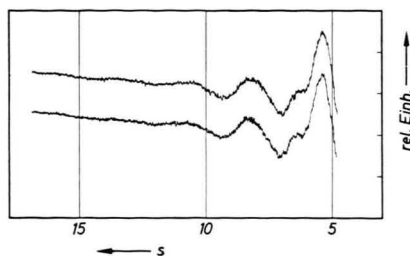


Abb. 4. Äußerer Teil der modifizierten Kurve Abb. 3 c; registriert mit 20-fach vergrößerter Ordinate. Zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit sind zwei unter denselben Bedingungen nacheinander registrierte Kurven wiedergegeben.

nung der linearen Charakteristik einer zweiten Pentode erreicht werden. Eine sich mit der Zeit linear ändernde Spannung für U_g wurde mit Hilfe eines Helipot-Potentiometers und eines Synchronmotors erzeugt. Ein Widerstand im Anodenstromkreis erzeugte dann eine in der gewünschten Weise abfallende Spannung.

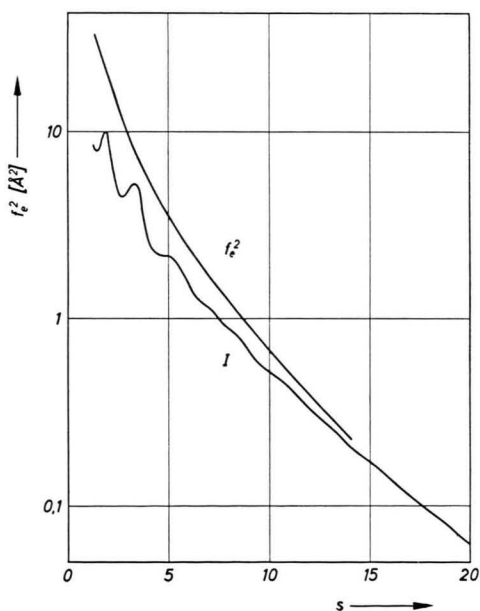


Abb. 5. Vergleich zwischen der gemessenen Intensität I und dem Atomstreufaktor f_e^2 .

§ 6. Ermittlung der Untergrundkurve

Um den interatomaren Teil I_m aus der Gesamtintensität I zu ermitteln, muß man die Untergrundintensität $I_u = I - I_m$ genau kennen. Die oben er-

wähnte Kurve (Abb. 3 b) ist nur eine technische Annäherung und muß weiter korrigiert werden. I_u besteht aus den Anteilen: 1. Unelastische Streuung, 2. Mehrfachstreuung, 3. Apparative Fremdstreuung, 4. Atomare Streuung. Der letzte Anteil ist proportional zu dem Atomstreufaktor von Ge für Elektronen:

$$f_e^2 = \left[\frac{2 m e^2}{\hbar^2} \frac{Z - f_x}{s^2} \right]^2. \quad (3)$$

Abb. 5 zeigt den Verlauf dieser Funktion und der gemessenen Intensitätskurve bei freien Skalenverhältnissen. Dabei wurde f_e^2 aus den HARTREE-FOCK-Daten von FREEMAN¹⁰ berechnet. Die gemessene Intensitätskurve fällt viel langsamer ab als f_e^2 . Dies bedeutet, daß die oben genannten Anteile 1. bis 3. relativ groß sind. Da man diese weder rechnerisch noch experimentell gesondert ermitteln kann (vgl. dazu § 8), wurde die Trennung von I_m und I_u durch eine „trial and error“-Methode durchgeführt. Dabei waren folgende Kriterien nützlich:

1. Nach der Theorie der Elektronenbeugung an amorphen Stoffen hängt die Größe

$$i(s) = I_m / (N f_e^2) = (I - I_u) / (N f_e^2) \quad (4)$$

(N = Anzahl der streuenden Atome)

zusammen mit der Atomabstands-Verteilungsfunktion $\varrho(r)$ durch die Beziehung

$$i(s) = \int_0^\infty 4 \pi r^2 [\varrho(r) - \varrho_0] \frac{\sin r s}{r s} dr, \quad (5)$$

wobei ϱ_0 die makroskopische Dichte bedeutet. $i(s)$ ist daher allein durch die geometrische Verteilung der Atome im Streukörper bestimmt, unabhängig von der Art der gestreuten Strahlung. $i(s)$ muß daher mit der aus den entsprechenden Größen des RÖNTGEN-Verfahrens berechneten Funktion

$$i_x(s) = (I_x - I_{ux}) / (N_x f_x^2) \quad (6)$$

bis auf einen konstanten Faktor übereinstimmen. $i_x(s)$ wurde aus den Meßwerten von RICHTER und Mitarb.^{11, 12} berechnet. Die ersten Versuchswerte von I_u wurden mit einer vernünftig glatt verlaufenden Kurve so konstruiert, daß die daraus berechnete Funktion $i(s)$ mit $i_x(s)$ bis auf einen konstanten Faktor übereinstimmte. Dies gelang tatsächlich für einen Bereich kleiner Streuwinkel ($s < 7$) ziemlich gut.

¹⁰ A. J. FREEMAN, Acta Cryst. **12**, 929 [1959].

¹¹ H. RICHTER u. O. FÜRST, Z. Naturforschg. **6 a**, 38 [1951].

¹² H. RICHTER u. G. BREITLING, Z. Naturforschg. **13 a**, 988 [1958].

2. Für Atomabstände, die wesentlich kleiner sind als der doppelte Atomradius (für Ge 2,44 Å), muß die Verteilungsfunktion $\varrho(r) = 0$ sein (KARLE und KARLE¹³). Die Sinustransformierte von (5)

$$4\pi r[\varrho(r) - \varrho_0] = (2/\pi) \int_0^\infty s i(s) \sin(rs) ds \quad (7)$$

muß also für $r < 2$ Å etwa der Geraden $-4\pi\varrho_0 r$ folgen. Aus diesem Kriterium ergab es sich, daß die Benutzung von HARTREE-FOCK-Werten für f_x richtiger ist als die von THOMAS-FERMI-Werten. Das gilt natürlich auch für die RÖNTGEN-Strahlversuche von RICHTER^{11,12}; bei diesen wurden THOMAS-FERMI-Werte zugrunde gelegt und ein unwahrscheinliches Maximum für den Atomabstand $r = 0,5$ Å gefunden.

Mit Hilfe dieser Kriterien wurden die Kurven I_m , I_u und $\varrho(r)$ nach wiederholten Verbesserungen gleichzeitig ermittelt.

§ 7. Ergebnisse

Abb. 6 zeigt die Funktion

$$s i(s) = s[(I - I_u)/(N f_e^2)] .$$

Im Bereich $s < 1$ waren technisch keine Messungen möglich. In Abb. 6 und 7 sind zwei Versuche zur Extrapolation in diesem Gebiet angedeutet. Es zeigt sich, daß die Art dieser Extrapolation keinen bedeutenden Einfluß auf den Verlauf der Abstandsverteilungsfunktion $\varrho(r)$ hat.

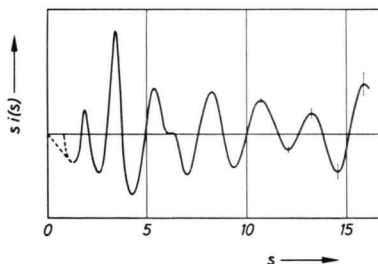


Abb. 6. Die Funktion $s i(s) = s(I - I_u)/(N f_e^2)$. Die senkrechten Striche deuten die mittleren Fehler der Meßwerte an.

Aus Gl. (7) berechnet man die FOURIER-Transformierte von $s i(s)$. Um dabei den Abbruchseffekt zu unterdrücken, wurde $s i(s)$ vor der Transforma-

tion mit einem Faktor e^{-as^2} multipliziert. Abb. 7 zeigt die so modifizierte Kurve:

$$s i'(s) = s[(I - I_u)/(N f_e^2)] \exp\{-as^2\} \quad (8) \\ (a = 0,0127) .$$

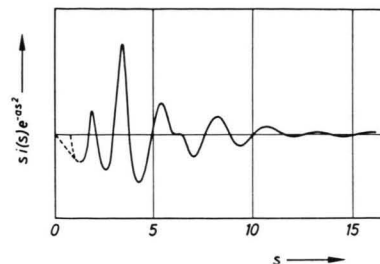


Abb. 7. Die mit Faktor e^{-as^2} multiplizierte Funktion von Abb. 6.

Die Sinustransformierte dieser Funktion ist in Abb. 8 dargestellt. Die Transformation wurde mit dem FOURIER-Synthesator von HOPPE und PANNKE¹⁴ ausgeführt¹⁵, indem das Integral durch eine Summe ersetzt wurde. Dabei waren die Meßpunktabstände

$$\Delta s = 0,126 \text{ Å}^{-1};$$

$$\Delta r = 0,126 \text{ Å} \quad \text{für} \quad r < 6,5 \text{ Å},$$

$$\Delta r = 0,252 \text{ Å} \quad \text{für} \quad 6,5 \text{ Å} < r < 13 \text{ Å}.$$

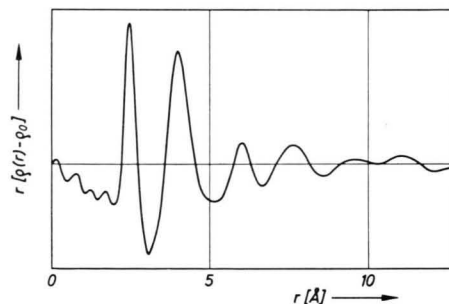


Abb. 8. Die Funktion $r[\varrho(r) - \varrho_0]$; Sinustransformierte von Abb. 7.

Um die Funktion $\varrho(r)$ aus der Kurve

$$4\pi r[\varrho(r) - \varrho_0]$$

in Abb. 8 zu ermitteln, benötigt man die absolute Skala der Kurve und die Werte von ϱ_0 . Wenn die Kurve in Abb. 8 im Bereich $0 < r < 2$ Å deutlich eine Gerade gezeigt hätte, könnte man diese als identisch mit $-4\pi\varrho_0 r$ annehmen und entweder die absolute Skala oder ϱ_0 entbehren. Die Kurve in

¹³ J. KARLE u. I. L. KARLE, J. Chem. Phys. **18**, 957 [1950].

¹⁴ W. HOPPE u. K. PANNKE, Z. Krist. **107**, 451 [1956].

¹⁵ Herrn Prof. Dr. JAHR danke ich für die Benutzung des Apparates im Institut für anorganische Chemie der Freien Universität Berlin.

Abb. 8 ist leider dazu nicht gut genug. Hier wurde deshalb darauf verzichtet, wie in der Literatur üblich, die radiale Verteilungsfunktion

$$D(r) = 4 \pi r^2 \rho(r)$$

zu zeichnen.

In Übereinstimmung mit den Resultaten von RICHTER^{11, 12, 16, 17} zeigt sich in der Verteilungsfunktion ein sehr scharfes Maximum bei $r = 2,5 \text{ \AA}$ und ein etwas breiteres bei 4 \AA . (In Abb. 8 ist die Breite der Maxima durch den Faktor e^{-as^2} vergrößert.) Die beiden Maxima entsprechen, wie von RICHTER angedeutet wurde, einer tetraedralen Koordination der Ge-Atome im amorphen Zustand.

Von einem zusätzlichen Maximum bei $5,0 \text{ \AA}$ (vgl. RICHTER^{11, 12, 16, 17}) zeigt sich bei diesem Präparat keine Andeutung. Weitere Versuche unter abgeänderten Präparationsbedingungen wären hier nötig. Es ist aber bemerkenswert, daß das große Maximum bei $2,5 \text{ \AA}$ bei einer ungenauen Messung der Intensität ein Maximum bei dem doppelten Abstand $5,0 \text{ \AA}$ leicht vortäuschen könnte.

Von den weiteren Maxima dürften die bei $6,0 \text{ \AA}$ und $7,7 \text{ \AA}$ reell sein; die weiter außen liegenden sind wohl nicht mehr sicher.

§ 8. Rekristallisation

Die Präparate des amorphen Germaniums wurden im Vakuum (10^{-4} Torr) ca. 2 Stdn. lang auf 500°C erhitzt. Die Beugungskurve zeigte dann scharfe Maxima, die der polykristallinen Struktur entsprechen, gleichzeitig aber auch schwache diffuse Maxima, die auf einen Rest der amorphen Phase hinweisen (Abb. 9). Die Maxima der amorphen Phase konnten durch weitere Erhitzung auf 500°C und auf 600°C (je 2 Stdn.) nicht beseitigt werden.

Ein Versuch, durch Summierung von Nf_e^2 und der Untergrundintensität der oben gewonnenen kristallinen Struktur eine passende Kurve für I_u für die amorphe Phase zu konstruieren, ist nicht gelungen. Das liegt wahrscheinlich daran, daß bei den

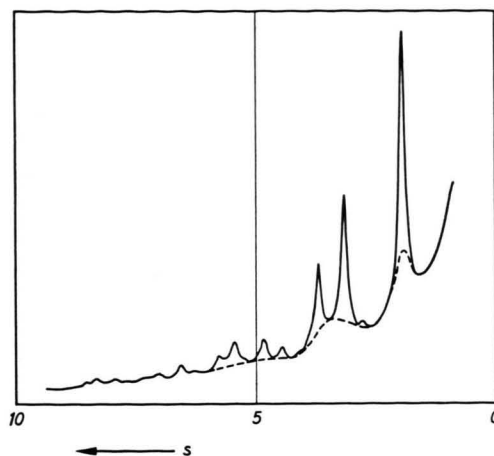


Abb. 9. Beugungskurve eines rekristallisierten Ge-Präparates. Die gestrichelte Kurve deutet die Maxima des zurückgebliebenen amorphen Anteils an.

beiden Strukturen die Mehrfachstreuung unterschiedlich ist.

§ 9. Diskussion

Die Resultate zeigen, daß die Genauigkeit der Intensitätsmessung bei der von uns verwendeten Methode bedeutend besser ist als bei der photographischen Methode. Der Nachteil ist jedoch, daß eine hohe Konstanz der Intensität der einfallenden Strahlung verlangt wird. Die Meßgenauigkeit ist faktisch durch die Schwankung der Primärstrahlintensität bestimmt.

Wegen der Dauer der Messung von ca. 20 min ist unsere Methode nicht geeignet für schnell veränderliche Präparate, wie z. B. leicht verdampfende Substanzen. Die Aufnahmedauer könnte jedoch durch technische Verbesserungen bis zur Größenordnung von 1 min verkürzt werden.

Herrn Prof. Dr. K. MOLIÈRE danke ich herzlich für die Förderung dieser Arbeit. Dem Electrotechnical Laboratory, Tokyo, dem Deutschen Akademischen Austauschdienst, Bonn, und der Max-Planck-Gesellschaft bin ich für die Bereitstellung der Mittel, durch die diese Arbeit ermöglicht wurde, zu Dank verpflichtet.

¹⁶ H. RICHTER, Fortschr. Phys. **8**, 493 [1960].

¹⁷ R. LEONHARDT, H. RICHTER u. W. ROSSTEUSCHER, Z. Phys. **165**, 121 [1961].