

- <sup>5</sup> B. W. Batterman and I. R. Patel, *J. Appl. Physics* **34**, 2716 [1963]. — G. H. Schwutte and J. K. Howard, *Appl. Physics* **39**, 1581 [1968].  
<sup>6</sup> N. Kato, *J. Phys. Soc. Japan* **18**, 1785 [1963]; **19**, 67, 971 [1964].  
<sup>7</sup> P. Penning and D. Polder, *Philips Res. Repts.* **16**, 419 [1961].  
<sup>8</sup> C. Malgrange, *These de doctorat d'état es sciences Physique*, Paris. — H. Hashizume and K. Kohra, *J. Phys. Soc. Japan* **29**, 805 [1970].  
<sup>9</sup> Z. Trousil, *Czech. J. Phys. B* **12**, 227 [1962].  
<sup>10</sup> R. Bubáková, *Czech. J. Phys. B* **12**, 695 [1962].  
<sup>11</sup> M. v. Laue, *Röntgen-Strahl-Interferenzen*, Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt (Main) 1960, S. 415.  
<sup>12</sup> A. J. Guttmann and H. Wagenfeld, *Acta Cryst.* **22**, P3, 334 [1967].  
<sup>13</sup> The widths at half maximum of all rocking-curves were found to be uniform to within  $\pm 6\%$  so that the influence of instrumental distortion of the ratios  $R/R_0$  was neglected.  
<sup>14</sup> R. C. Newman and J. Wakefield, *J. Phys. Chem. Sol.* **19**, 230 [1961].

## Bestimmung der Röntgen-Debye-Temperatur aus dem Borrmann-Effekt in Germanium

J. Ludewig

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

(Z. Naturforsch. **28a**, 1204—1213 [1973]; eingegangen am 21. April 1973)

Herrn Professor Dr. G. Borrmann zu seinem 65. Geburtstag gewidmet

*Determination of the X-ray Debye Temperature in Germanium by Means of the Borrmann Effect*

The anomalous transmission of CuK radiation through “thick” perfect crystal slices of Germanium is strongly temperature dependent. This temperature dependence was measured between 293 and 6 K in the (220) symmetric Laue case and used to evaluate the Debye temperature  $\Theta_M$ . The well-known uncorrected value  $\Theta'_M = 290$  K was obtained near room temperature. Taking into account TDS and Compton scattering in addition to the photoelectric absorption the corrected value  $\Theta_M = 294$  or 296 K was found, depending on the source of data. With decreasing temperature the corrected  $\Theta_M$  increases slightly up to a maximum at very low temperatures, as predicted by Batterman and Chipman and by Salter.

### 1. Einführung

Der Borrmann-Effekt (die reduzierte Absorption interferierender Röntgen-Strahlung in nahezu perfekten Kristallen) erlaubt bekanntlich die Messung des minimalen Absorptionskoeffizienten  $\mu_{\min}$ , für den in einfachen Fällen, z. B. im Diamantgitter,

$$\mu_{\min}^\perp = \mu_0 (1 - |\chi_{ih}^\perp / \chi_{i0}^\perp|) / \cos \Theta_B \quad (1)$$

gilt ( $\mu_0$  normaler, linearer Schwächungskoeffizient;  $\Theta_B$  Bragg-Winkel).  $\mu_{\min}$  hängt danach, außer von  $\mu_0$ , im wesentlichen von der Größe  $|\chi_{ih}^\perp / \chi_{i0}^\perp|$  ab. Diese besteht aus dem Imaginärteil verschiedener Fourier-Koeffizienten der dielektrischen Suszeptibilität und berücksichtigt verschiedene Arten der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Kristallgitter. Beschränken wir uns auf Reflexe mit geradzahligen Laue-Indizes  $h = \{h_1, h_2, h_3\}$  des Diamantgitters, so gilt in erster Näherung

$$|\chi_{ih}^\perp / \chi_{i0}^\perp| \approx D_h' \varepsilon_0^\perp. \quad (2)$$

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

Der Debye-Waller Faktor  $D_h$  trägt dem Einfluß der Gitterschwingungen auf die Absorption der Wellenfelder Rechnung,  $\varepsilon_0^\perp$  der Photo-Absorption mit ihrer von  $D_h$  abweichenden Winkelabhängigkeit. Obwohl  $\chi_{ih}$  und  $\chi_{i0}$  auch von der thermisch-diffusen Streuung (TDS), der Compton-Streuung (CS) und der Plasmon-Streuung (PS) beeinflußt werden, blieben sie früher unberücksichtigt. Aus diesem Grund haben wir in Gl. (2)  $D_h'$  geschrieben; berücksichtigt man die Zusatzeffekte, so ist  $D_h'$  in  $D_h$  abzuändern.

Als Beispiele, bei denen die genannten Streueffekte nicht beachtet wurden, nennen wir die zumeist vor 1968 publizierten Arbeiten von Okkerse<sup>1</sup>; Batterman<sup>2,3</sup>; Ling et al.<sup>4</sup>; Ludewig<sup>5,6</sup>; Ghezzi et al.<sup>7</sup>. Sie befaßten sich mit der Temperaturabhängigkeit der anomalen Absorption von Röntgen-Strahlung in Germanium und hatten die Berechnung des Debye-Faktors und damit die Bestimmung der Debye-Temperatur zum Ziel. Die Größe  $\varepsilon_0^\perp$  wurde theoretischen Rechnungen bezüglich des Photo-Effektes entnommen<sup>8,9</sup>. Die genannten Autoren verglichen nach der Formel von Kato<sup>10</sup> berechnete Reflexintensitäten mit gemessenen Inten-



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.

sitätswerten. Die Debye-Temperatur  $\Theta_M$  spielte die Rolle eines Parameters, mit dem die Rechnung an das Experiment angepaßt wurde;  $\Theta_M$  lag in allen Fällen in der Nähe von 290 K und schien von der Temperatur nicht abzuhängen. Hingegen ist die Debye-Temperatur, welche Batterman et al.<sup>11</sup> nach einem Verfahren von Blackman<sup>12</sup> aus dem von Phillips<sup>13</sup> publizierten Schwingungsspektrum des Germaniums ableiteten, schwach von der Kristalltemperatur abhängig (siehe Abb. 3). Einen ähnlichen Verlauf  $\Theta_M(T)$  liefert auch die quasiharmonische Gittertheorie unter Verwendung thermodynamischer Daten (Salter<sup>14</sup>). Diese Diskrepanz – konstantes  $\Theta_M$  im Experiment, Temperaturabhängigkeit  $\Theta_M(T)$  nach der Theorie – war ein wesentlicher Grund für die Durchführung der vorliegenden Arbeit, zumal Kyutt et al.<sup>15</sup> an Silicium ein  $\Theta_M(T)$ -Verhalten in guter Übereinstimmung mit der Rechnung von Salter<sup>14</sup> beobachteten.

In Germanium liefert der Photo-Effekt bei Cu-Strahlung zwar den bei weitem größten Beitrag zum anomalen (und auch zum normalen) Schwächungskoeffizienten, doch wird der Wert der Debye-Temperatur  $\Theta_M$  von den zusätzlichen Effekten TDS und CS merklich beeinflußt. Nachdem es in den letzten

Tab. 1 a. Normale und anomale TDS- und CS-Koeffizienten in  $\text{cm}^{-1}$ ; theoretische Werte; Germanium, CuK, zwei Kristalltemperaturen.

		$\mu_0$	$\mu_{\min}$	für 220	Zitat
		0 K	300 K	0 K	300 K
TDS	K $\alpha$	0,61	1,45	0,05	0,25
TDS	K $\beta$	0,63	1,43	0,04	0,21
TDS	K $\alpha$	0,37	1,75	0,05	0,55
TDS	K $\beta$	—	—	—	E <sup>22</sup>
CS	K $\alpha$	0,42 = const		0,26	0,27
CS	K $\beta$	0,46 = const		0,27	0,28
					SOO

Tab. 1 b. Normale und anomale totale Schwächungskoeffizienten in  $\text{cm}^{-1}$ ; gemessene bzw. auf  $T=0$  K extrapolierte Werte; Germanium, CuK, zwei Kristalltemperaturen; Fehler bei  $\mu_0$  bzw.  $\mu_{\min}^{\perp}$ : 2  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 0,5  $\text{cm}^{-1}$ .

	$\mu_0$		$\mu_{\min}^{\perp}$	für 220
	0 K	300 K	0 K	300 K
K $\alpha$	0 K	300 K	0 K	300 K
K $\alpha$	353	354	5,7	16,0
K $\beta$	265	266	4,3	11,9
Zitat	*	27	**	**

\*  $\mu_0$  für  $T=0$  K nach Gl. (7) aus  $\tau_0$  und den theoretischen Korrekturen (TDS und CS) berechnet [ $\tau_0=\text{const}$  nach Gl. (7) aus Meßwerten  $\mu_0$ <sup>27</sup> und Korrekturwerten bei  $T=300$  K abgeleitet].

\*\* Bisher unveröffentlichte Ergebnisse des Verfassers.

Jahren gelungen ist, TDS und CS in die dynamische Interferenztheorie einzubauen (Dederichs<sup>16</sup>; Afanasev et al.<sup>17,18</sup>; Ohtsuki<sup>19,20</sup>) und entsprechende Korrekturdaten zu berechnen (Dederichs<sup>21</sup>; Efimow<sup>22</sup>; Sano et al.<sup>23</sup>), ist nun der Weg frei, den Debye-Faktor und damit die Debye-Temperatur genauer zu bestimmen und auf den Photo-Effekt zu beziehen. TDS- und CS-Koeffizienten sind in Tab. 1 a zusammengestellt, totale Schwächungskoeffizienten sind zum Vergleich in Tab. 1 b aufgeführt.

## 2. Schwächungskoeffizienten und Verstärkungsfaktor

Die experimentelle Methode besteht darin, die im Falle des Borrmann-Effektes auftretenden Intensitäten bei verschiedenen Kristalltemperaturen zu messen. Diese Intensitäten sind im wesentlichen durch den minimalen Schwächungskoeffizienten  $\mu_{\min}^{\perp}$  bestimmt, für den wir aus Gln. (1) und (2)

$$\mu_{\min}^{\perp} \approx \mu_0 (1 - D_h' \varepsilon_0^{\perp}) / \cos \Theta_B \quad (3)$$

erhalten. Bei Abkühlung des Kristalls wird  $D_h'$  größer, also verringert sich  $\mu_{\min}^{\perp}$ : es werden höhere Intensitäten gemessen. Wir definieren daher einen „Verstärkungsfaktor“  $V$  als das Verhältnis  $I(T)/I(T_0)$  der Reflexintensitäten für zwei Temperaturen  $T$  und  $T_0$  (Bezugstemperatur  $T_0$  z. B. 293 K), wobei in unseren Messungen  $T \leqq T_0$  ist.

Gemessene Verstärkungsfaktoren  $V_{\exp}$  vergleichen wir dann mit berechneten Werten  $V_{\text{th}}$ , die wir mit Hilfe der Katoschen Gleichungen für das integrale Reflexionsvermögen dicker Kristalle<sup>10</sup> unter verschiedenen Voraussetzungen aus der Theorie erhalten. Diese Voraussetzungen, die unterschiedliche Auswertungsmethoden einleiten, sind der Reihe nach:

1. Debye-Temperatur  $\Theta_M$  als konstant angenommen, nur  $D_h'$  und  $\varepsilon_0^{\perp}$  berücksichtigt („konstantes Röntgen-Theta, unkorrigierte Rechnung“);
2.  $\Theta_M$  als konstant angenommen, außer  $D_h$  und  $\varepsilon_0^{\perp}$  werden Korrekturen  $\mu_{\min}^{\perp}(\text{TDS})$  und  $\mu_{\min}^{\perp}(\text{CS})$  verschiedener Autoren berücksichtigt („konstantes Röntgen-Theta, korrigierte Rechnung“);
3.  $\Theta_M = \Theta_M(T)$  angenommen, nur  $D_h'$  und  $\varepsilon_0^{\perp}$  berücksichtigt („variables Röntgen-Theta, unkorrigierte Rechnung“);
4.  $\Theta_M = \Theta_M(T)$  angenommen, außer  $D_h$  und  $\varepsilon_0^{\perp}$  werden  $\mu_{\min}^{\perp}(\text{TDS})$  und  $\mu_{\min}^{\perp}(\text{CS})$  verschiedener Autoren berücksichtigt („variables Röntgen-Theta, korrigierte Rechnung“).

Für den Verstärkungsfaktor folgt zunächst aus den Gleichungen Katos, wobei wir den symmetrischen Laue-Fall und einen „dicken“ Kristall voraussetzen (im Experiment war  $\mu_0 t > 50^*$ ):

$$V_{\text{th}} = D_h(T, \Theta_T) / D_h(T_0, \Theta_{T_0}) \quad (4)$$

$$\times \exp\{\mu_{\min}^\perp(T_0, \Theta_{T_0}) t(T_0) - \mu_{\min}^\perp(T, \Theta_T) t(T)\}.$$

$t(T)$  und  $t(T_0)$  bzw.  $\Theta_T = \Theta_M(T)$  und  $\Theta_{T_0} = \Theta_M(T_0)$  bezeichnen die Kristalldicke bzw. die Debye-Temperatur bei den Kristalltemperaturen  $T$  und  $T_0$ . Im kubischen Gitter lautet der Debye-Faktor

$$D_h = \exp\{-M_h\}; M_h = C_h / \Theta_T \cdot \{\Phi(x)/x + 1/4\}; \quad (5)$$

$$C_h = 6 h^2 / (m_A k) \cdot (\sin \Theta_B / \lambda)^2.$$

Es bedeuten:

$$x = \Theta_T/T; \Phi(x) = (1/x) \cdot \int_0^x \frac{\xi d\xi}{\exp(\xi) - 1}$$

Debye-Funktion (Tabellen: Benson et al.<sup>24</sup>);  $h$ ,  $k$  Planck- bzw. Boltzmann-Konstante;  $m_A$  Masse des einzelnen Atoms;  $\Theta_B$  Bragg-Winkel;  $\lambda$  Röntgenwellenlänge im Vakuum.

Wie Gl. (4) zeigt, wurde bei den Rechnungen der Einfluß der Gitterkontraktion berücksichtigt. Bei Abkühlung von  $T = 293$  K auf  $T \approx 0$  K nimmt die Gitterkonstante von Germanium um 0,1% ab (berechnet nach den von Fine<sup>25</sup> gemessenen Werten des linearen Ausdehnungskoeffizienten). Dieser Effekt bewirkt, daß sich  $\mu_0$  um 0,3% und  $\mu_{\min}^\perp$  um 0,5% vergrößern. Vernachlässigt man dies, so treten bei Berechnung der Verstärkungsfaktoren Fehler  $\lesssim 1\%$  auf.

Setzt man in Gl. (4)  $\Theta_M = \text{const}$  und

$$\mu_{\min}^\perp = \mu_0 \cdot (1 - D_h' \varepsilon_0^\perp) / \cos \Theta_B,$$

so erfolgt die Auswertung mit den unter 1. genannten Annahmen.

Die korrigierte Rechnung ersetzt Gl. (3) durch

$$\mu_{\min}^\perp = \tau_0 (1 - D_h \varepsilon_0^\perp) / \cos \Theta_B + \mu_{\min}^\perp(\text{TDS}) + \mu_{\min}^\perp(\text{CS})$$

$$= \tau_{\min}^\perp + \mu_{\min}^\perp(\text{TDS}) + \mu_{\min}^\perp(\text{CS}). \quad (6)$$

Hierin ist  $\tau_0$  der photoelektrische Anteil am totalen Schwächungskoeffizienten  $\mu_0$ . Beide Größen sind durch

$$\mu_0 = \tau_0 + \mu_0(\text{TDS}) + \mu_0(\text{CS}) \quad (7)$$

miteinander verknüpft. Die Zusatzterme sind, im Gegensatz zu  $\tau_0$ , schwach temperaturabhängig, also auch  $\mu_0$ , wovon wir im folgenden jedoch absehen. Bei Raumtemperatur gemessene Werte für  $\mu_0$  sind

in<sup>26, 27</sup> zusammengestellt. Wir haben Zahlenwerte für  $\tau_0$  nach Gl. (7) aus den totalen Schwächungskoeffizienten<sup>27</sup> abgeleitet. Die in Gl. (7) und (6) von uns verwendeten TDS- und CS-Koeffizienten entstammen den Publikationen<sup>22, 23</sup> (siehe auch Tab. 1 a, b).

Für  $\varepsilon_0^\perp$  setzen wir die Werte der Theorie ein, nämlich 0,9932 für CuK $\alpha$  bzw. 0,9938 für CuK $\beta$  (nach<sup>27</sup>). Der genaue Wert ist wenig kritisch; setzt man seine Unsicherheit zu  $\Delta \varepsilon_0 / \varepsilon_0 = 0,1\%$  an, so ist der Fehler des Verstärkungsfaktors  $\Delta V/V = \ln V \cdot \Delta \varepsilon_0 / \varepsilon_0$  etwa 0,3% bei  $V \approx 16$ , also vernachlässigbar klein. Daß die genannten theoretischen Zahlenwerte  $\varepsilon_0^\perp$  für die Berechnung der Debye-Temperatur brauchbar sind, wurde außerdem durch die Verwendung experimenteller  $\varepsilon_0$ -Werte bestätigt (vgl. Abschnitt 5.3).

Die „korrigierte Rechnung“ gemäß Gl. (6) führt auf Werte für  $D_h$  (bzw.  $\Theta_M$ ), die sich allein auf den Photo-Effekt beziehen, während die „unkorrigierte Rechnung“ gemäß Gl. (3) verfälschte Werte  $D_h'$  (bzw.  $\Theta_M'$ ) liefert.

### 3. Berechnung der Debye-Temperatur durch Anpassung von Theorie und Experiment

Grundlage der Auswertung sind die rechnerisch ausgeglichenen experimentellen Verstärkungsfaktoren  $V_{\text{exp}}$ . Sie werden mit theoretischen Faktoren  $V_{\text{th}}$  verglichen, die mit Hilfe des Computers gemäß Gl. (4) für verschiedene Debye-Temperaturen  $\Theta_M$  berechnet werden. Unter Anwendung der Gaußschen Methode der kleinsten Quadrate wird dasjenige Theta ermittelt, das in einem vorgegebenen Kristalltemperaturintervall am besten zum Experiment paßt.

#### 3.1. Anpassung mit konstantem Röntgen-Theta

Im ersten Verfahren wird  $\Theta_M = \bar{\Theta}$  als konstant angenommen. Die im Temperaturbereich  $5 < T \leq 300$  K gefundene (ausgeglichene) Intensitätsverstärkungskurve  $V_{\text{exp}}(T, T_0)$  ( $T_0 = 293$  K) wird durch eine mit einem einzigen Wert  $\bar{\Theta}$  berechnete theoretische Funktion angenähert; es wird also

$$V_{\text{exp}}(T, T_0) \approx V_{\text{th}}(T, T_0; \bar{\Theta}) \quad (8)$$

gesetzt. Zu diesem Zweck wird die Fehlerfunktion

$$\varphi(\bar{\Theta}, T_0) = \Sigma_T \{V_{\text{th}}(T, T_0; \bar{\Theta}) - V_{\text{exp}}(T, T_0)\}^2$$

für verschiedene  $\bar{\Theta}$  berechnet und ihr Minimum  $\varphi(\bar{\Theta}, T_0)$  bestimmt.  $\bar{\Theta}$  ist die gesuchte Debye-Tem-

peratur. Auch im Minimum verschwindet  $\varphi$  nicht. Die experimentelle Kurve  $V_{\text{exp}}$  stimmt nur bei wenigen Temperaturen  $T$  mit der optimal angepaßten theoretischen Funktion in (8) überein. Das Experiment kann also in dem erwähnten Temperaturbereich nur näherungsweise durch  $\bar{\Theta} = \text{const}$  wiedergegeben werden.

### 3.2. Anpassung mit variablem Röntgen-Theta

Das zweite Verfahren bringt im Gegensatz zur vorigen Methode Experiment und Theorie dadurch völlig zur Deckung, daß jeder Kristalltemperatur  $T$  eine geeignete Debye-Temperatur  $\Theta_T$  zugeordnet wird. Im Ausdruck für den zwischen  $T_0$  und  $T$  gültigen Verstärkungsfaktor

$$V_{\text{exp}} = V_{\text{th}}(T, T_0; \Theta_T, \Theta_{T_0}) \quad (9)$$

sind daher die Debye-Temperaturen  $\Theta_{T_0}$  und  $\Theta_T$  im allgemeinen voneinander verschieden. Um  $\Theta_T = \Theta(T)$  ausrechnen zu können, muß  $\Theta_{T_0}$  bekannt sein; somit hängt  $\Theta_T$  auch von  $\Theta_{T_0}$  ab \*\*.  $\Theta_{T_0}$  ergibt sich mit Hilfe der ersten Methode, wenn man sie auf die in der näheren Umgebung der Bezugstemperatur  $T_0 = 293$  K gemessenen Verstärkungsfaktoren anwendet. Die rechte Seite von Gl. (9) ist mit Gl. (4) identisch. Die Auflösung von Gl. (9) und (4) nach  $\Theta_T$  ist schwierig, da dort Größen bei den Temperaturen  $T$  und  $T_0$  vorkommen. Über diese Schwierigkeit hilft der Produktansatz

$$V_{\text{th}}(T, T_0; \Theta_T, \Theta_{T_0}) = V_{\text{th}}(T, T_0; \Theta_{T_0}) \cdot f(T; \Theta_T, \Theta_{T_0}) \quad (10)$$

hinweg. Beide Größen  $V_{\text{th}}$  und wegen Gl. (10) auch der Zahlenwert von  $f$  sind bekannt. Die Funktion  $f$  hat wegen Gln. (3), (4), (6), (10) die Gestalt

$$f = \overline{V D_h}(T, \Theta_T) / \overline{D_h}(T, \Theta_{T_0}) \cdot \exp\{E\}; \quad (11)$$

$$E = \begin{cases} \tau_0 t \varepsilon_0^\perp \{D_h(T, \Theta_T) - D_h(T, \Theta_{T_0})\} / \cos \Theta_B & \text{korrigierte Rechnung,} \\ \mu_0 t \varepsilon_0^\perp \{D'_h(T, \Theta_T) - D'_h(T, \Theta_{T_0})\} / \cos \Theta_B & \text{unkorrekte Rechnung.} \end{cases}$$

und läßt sich leicht auswerten. Für  $\mu_0$ ,  $\tau_0$ ,  $t$ ,  $\cos \Theta_B$  sind bei strenger Rechnung die Werte bei der Temperatur  $T$  einzusetzen. Die Auflösung nach dem unbekannten Debye-Faktor lautet beispielsweise im ersten Fall

$$D_h(T, \Theta_T) = D_h(T, \Theta_{T_0}) + \ln f / (\tau_0 t \varepsilon_0^\perp / \cos \Theta_B + 1/2). \quad (12)$$

Mit  $D_h(T, \Theta_T)$  ist auch  $M_h = |\ln D_h|$  bekannt. Das zugehörige  $\Theta_T$  wird nach einem Iterationsverfahren

gewonnen: Führt man in Gl. (5) die Variable  $z = 1/x = T/\Theta_T$  ein und definiert eine neue Debye-Funktion  $\text{Deb}(z) = z \cdot \Phi(1/z) + 0,25$ , so entsteht aus Gl. (5)

$$z = |\ln D_h| T / (C_h \text{ Deb}(z)) = F(z) \quad (13)$$

und wegen  $z = T/\Theta_T$

$$\Theta_T = C_h \text{ Deb}(T/\Theta_T) / |\ln D_h|. \quad (14)$$

Das Iterationsverfahren nach Gl. (13) und (14) konvergiert, da die Bedingung  $|\text{d}F(z)/\text{d}z| < 1$  erfüllt ist.

## 4. Experimente

Zwei Germaniumscheiben mit den Oberflächen {110} wurden im symmetrischen Lauefall an (220) mit CuK $\alpha$ - und CuK $\beta$ -Röntgen-Licht durchstrahlt und die Intensitäten des  $I_h$ -Reflexes im Temperaturbereich 6 – 300 K wiederholt gemessen. Das Schema der Versuchsanordnung und der Strahlengang sind in Abb. 1 dargestellt; Einzelheiten sind dort beschrieben.

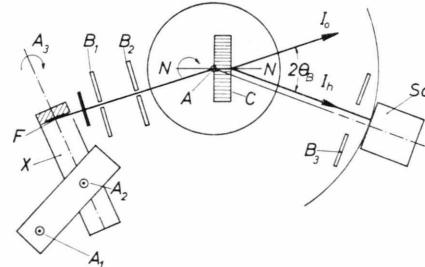


Abb. 1. Schema der Versuchsanordnung und Strahlengang im symmetrischen Laue-Fall; X: Röntgen-Röhre mit Cu-Anode; F: Fokus  $10 \times 1 \text{ mm}^2$ , Längsachse in der Zeichenebene; C: Ge-Einkristall im Verdampferkryostaten; Sc: Szintillationszähler;  $I_h$ ,  $I_0$ : Reflexe; A: vertikale Goniometerachse zum Einstellen des Bragg-Winkels  $\Theta_B$ ; N–N symbolisiert 1. eine Netzebenenschar in Interferenzstellung und 2. die Oberflächennormale [110]; der Kristall ist um diese Achse drehbar;  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ : Achsen zur Justierung der an einem horizontalen Arm befestigten Röhre;  $B_1$ ,  $B_2$ : vertikale verstellbare Spaltblenden, die mit der Röhre verbunden sind;  $B_1$  läßt ein Strahlbündel passieren, das im Mittel  $6^\circ$  gegen die Anode geneigt ist; effektiver Fokus daher  $1 \times 1 \text{ mm}^2$ ;  $B_2$  begrenzt den horizontalen Öffnungswinkel des Bündels auf  $70'$ ; zwischen  $B_1$  und  $B_2$  befindet sich ein horizontaler Spalt (nicht gezeichnet), er begrenzt den vertikalen Öffnungswinkel des Bündels auf  $1,5^\circ$ ;  $B_3$  symbolisiert ein mit dem Zählrohr verbundenes System vertikaler Blenden (zwei  $8 \text{ mm}$  breite Spalte mit einer dazwischen angeordneten drehbaren Schlitzblende); Strahlen  $I_0$  und  $I_h$  sind gegenüber der  $2\Theta_B$ - bzw. Nullposition des Zählrohrs geringfügig um  $t \times \sin \Theta_B$  versetzt ( $t$ : Kristalldicke); konstante Entfernung  $\overline{FA} = 150 \text{ mm}$  und  $\overline{ASc} = 123 \text{ mm}$ .

Die Ge-Scheiben entstammen einem versetzungs-freien Einkristall \*\*\*. Sie wurden geschliffen und in CP4A-Lösung geätzt (Wang<sup>28</sup>). Ihre Dicken wurden nach Abschluß der Messungen auf mechanischem Wege zu 1,980 mm und 2,748 mm ( $\pm 0,1\%$ ) bestimmt.

Die Röntgen-Röhre wurde mit 15 kV betrieben, so daß der 440-Reflex mit  $\lambda/2$  nicht angeregt wurde. Die Betriebswerte konnten mehrere Wochen lang reproduzierbar eingestellt werden, wie zahlreiche Intensitätsmessungen zeigten. Der Strahlungsnachweis erfolgte mit Szintillationszähler und nachgeschaltetem Einkanaldiskriminator. Die Energiebreite des Diskriminatorenfensters wurde so groß gewählt, daß den Kanal sowohl CuK $\alpha$ - als auch CuK $\beta$ -Quanten bis auf unwesentliche Ausläufer ihrer Verteilungskurven passieren konnten. Das Strahlungsmeßgerät wurde verschiedenen Tests unterworfen: Seine zeitliche Konstanz wurde mit einer Fe<sup>55</sup>-Strahlerquelle überprüft, seine Linearität mit der Multifiltermethode getestet und nach dem gleichen Verfahren die Totzeit gemessen ( $6 \mu s$  ohne Impulsuntersetzung). Die Totzeitkorrektur überstieg nur bei Impulsraten  $> 5 \cdot 10^4 \text{ min}^{-1}$  die 0,5%-Grenze.

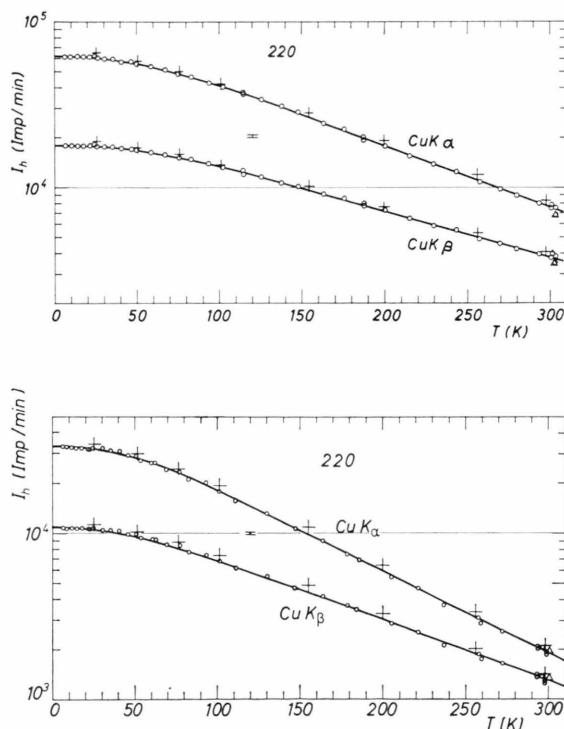


Abb. 2 a, b. Gemessene Abkühlungskurven von Germanium; Reflex 220; CuK; 15 kV, 5 mA, ungefiltert; a) dünner, b) dicker Kristall; experimentelle Punkte eingetragen und Ausgleichskurven (Polynome 4. Grades) durchgezogen; besondere Punkte:  $\triangle$ :  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ -Reflex; +: Wiederholungsmessung  $hkl$ .

Das verwendete Tieftemperatur-Einkristallgoniometer wurde von Höhne et al.<sup>29</sup> bereits beschrieben: Der Kristall befand sich in der Verdampferkammer eines Verdampferkryostaten; die Kälte wurde durch kontinuierliche Verdampfung eines Heliumstromes erzeugt und die Temperatur durch geeignete Dosierung dieses Stromes konstant gehalten.

Die Reflexintensität der Kristalle wurde jeweils bei etwa 40 verschiedenen Temperaturen gemessen; die Resultate sind in Abb. 2 a, b dargestellt. Die Untersuchungen begannen bei Raumtemperatur und wurden bis herab zu 6 K schrittweise fortgeführt. Die Intensitätsmessungen mit CuK $\alpha$ - und CuK $\beta$ -Strahlung erfolgten bei ein und derselben Proben-temperatur je 4- bis 9mal; die Ergebnisse wurden zu einem  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Meßpunkt (o) zusammengefaßt. Die Experimente wurden an aufeinanderfolgenden Tagen bei Zwischentemperaturen fortgesetzt, nachdem der Kristall zu Beginn der neuen Arbeitsperiode wieder Zimmertemperatur angenommen hatte. Diese Anschlußmessungen erfolgten bei unveränderter Justierung des Kristalls. Bis zu 10 Arbeitsperioden waren je Kristall erforderlich, um das  $\alpha$ - $\beta$ -Paar von Abkühlungskurven punktweise zuverlässig aufzunehmen. Die gemessenen Punkte  $\lg I_h(T)$  konnten durch Ausgleichspolynome 4. Grades ausgezeichnet approximiert werden (ausgezogene Kurven).

Bei beiden Kristallen wurde einmal der Spiegel-reflex  $I_{\bar{h}}$  gemessen ( $\triangle$ ) und  $I_{\bar{h}} = I_h$  im Rahmen der Meßfehler von 1-2% bestätigt. Die vier Abkühlungskurven  $I_h(T)$  wurden nach einigen Monaten erneut aufgenommen (+). Es zeigte sich, daß die neuen  $\alpha$ - $\beta$ -Kurvenpaare um 5% und 7% (Abb. 2 a bzw. 2 b) nach höheren Intensitäten hin verschoben waren, was auf eine systematische Veränderung der Primärintensität (Langzeiteffekt) und/oder auf Justierfehler zurückzuführen ist. Der Verstärkungsfaktor wurde durch diesen Effekt nicht beeinflußt.

Bei dem dicken Kristall wurde zu Kontrollzwecken auch der  $I_0$ -Reflex mit CuK $\alpha$ -Strahlung gemessen. Das beobachtete Verhältnis  $I_h/I_0$  betrug  $0,95 \pm 3\%$  in befriedigender Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert 0,981 und erwies sich als temperaturunabhängig. Der letzte Befund ließ die Aussage zu, daß der Kristall frei von mechanischen Spannungen und Temperaturgradienten war.

Die Gestalt der Intensität-Temperatur-Kurve ist lediglich ein im Ordinatenmaßstab verändertes Bild des Debye-Waller-Faktors. Die starke Temperatur-abhängigkeit kann näherungsweise durch

$$I_h \approx \text{const} [D_h(T)]^{n_0 t \varepsilon / \cos \Theta_B}$$
 beschrieben werden, wie sich aus der Katoschen Formel herleiten läßt.

## 5. Ergebnisse

### 5.1. Das Röntgen-Theta bei Messungen nahe Raumtemperatur

Beschränkt man die Auswertung der vier Intensitätskurven  $I_h = I_h(T)$  (Abb. 2 a, b) anhand der ersten Methode (Abschn. 3.1.) zunächst auf den Temperaturbereich  $275 \leq T \leq 300$  K, so sollte nach Aussage der Theorie noch keine merkliche Temperaturabhängigkeit von  $\Theta_M$  auftreten. Das Ergebnis der Auswertung werden wir daher als die bei  $T_0 = 293$  K gültige Debye-Temperatur ansehen und als Bezugswert verwenden. Mittelt man über die aus den vier Kurven jeweils erhaltenen Werte, so findet man die in Tab. 2 wiedergegebenen Zahlen. Ohne

Ohne Berücksichtigung der Korrekturen erhält man  $\bar{\Theta}' \approx 287$  K, also einen Wert, der unterhalb von  $\Theta_{T_0}'$  liegt (vgl. Tab. 2). Führt man die im vorigen Abschnitt genannten Korrekturen in die Rechnung ein, so werden höhere  $\bar{\Theta}$ -Werte gefunden; die Zunahme beträgt ungefähr 2 bis 7 Grad.

Tab. 3. Temperaturunabhängiges Röntgen-Theta in Kelvin, näherungsweise gültig im Kristalltemperaturbereich  $0 < T \leq 300$  K, abgeleitet aus den experimentellen Verstärkungsfaktoren  $V_{220}(T, 293)$ ; Mittel aus den Resultaten beider Kristalldicken und Wellenlängen (CuK $\alpha$  und CuK $\beta$ ); Größtfehler sind angegeben.

Korrektur	$286,8 \pm 1,8$	$289,0 \pm 1,8$	$293,5 \pm 2,4$
—	$286,8 \pm 1,8$	$289,0 \pm 1,8$	$293,5 \pm 2,4$
SOO (TDS+CS)			$SOO^{23}$
E (TDS) & SOO (CS)			$E^{22}$

Tab. 2. Debye-Temperatur  $\Theta_{T_0}$  in Kelvin, gültig für Kristalltemperaturen um 293 K, abgeleitet aus den experimentellen Verstärkungsfaktoren  $V_{220}(T, 293)$  im Bereich  $275 \leq T \leq 300$  K; Mittel aus den Resultaten beider Kristalldicken und Wellenlängen (CuK $\alpha$  und CuK $\beta$ ); Größtfehler sind angegeben.

Korrektur	$290,5 \pm 2,2$	$293,6 \pm 2,4$	$296,1 \pm 2,6$	$SOO^{23}$	$E^{22}$
—	$290,5 \pm 2,2$	$293,6 \pm 2,4$	$296,1 \pm 2,6$		
SOO (TDS+CS)					
E (TDS) & SOO (CS)					

Korrekturen ergibt sich  $\Theta_{T_0}' = 290,5$  K in sehr guter Übereinstimmung mit bisher aus der Literatur bekannten Daten. Die TDS-Korrekturen wurden den Arbeiten von Sano et al.<sup>23</sup> bzw. Efimov<sup>22</sup> entnommen; wir bezeichnen diese Publikationen mit SOO bzw. E. Die CS-Korrekturen wurden aus<sup>23</sup> übernommen (einen Überblick über die Korrekturen zeigt Tab. 1 a). Berücksichtigt man diese Korrekturen, so fallen die  $\Theta_{T_0}$ -Werte (die nun nur noch auf den Photo-Effekt bezogen sind) um etwa 3 bis 6 Grad höher aus, in Übereinstimmung mit den Erwartungen der Theorie.

Für die Berechnung der Bezugs-Debye-Temperatur  $\Theta_{T_0}'$  bzw.  $\Theta_{T_0}$  wurden auch die Bereiche 250 – 300 K und 200 – 300 K benutzt und dabei nur unwesentliche Wertveränderungen gegenüber Tab. 1 gefunden: die neuen Resultate lagen deutlich innerhalb der Fehlergrenzen aus dieser Tabelle.

### 5.2. Konstantes Röntgen-Theta

Die Auswertung der vier Kurven  $I_h = I_h(T)$  über den gesamten Temperaturbereich nach dem ersten Verfahren, d. h. bei Annahme  $\bar{\Theta} = \text{const.}$ , führt auf die in Tab. 3 wiedergegebenen Resultate.

Die mit den Theta-Werten aus Tab. 3 berechneten Verstärkungsfaktoren wichen von den experimentellen Verstärkungsfaktoren im Mittel etwa 2% ab.

### 5.3. Variables Röntgen-Theta

Mit Hilfe der Bezugswerte aus Tab. 2 und des zweiten Verfahrens, das  $\Theta = \Theta(T)$  voraussetzt, wurden die Funktionen  $\Theta(T)$  berechnet. Sie sind in Abb. 3 als Kurven 1, 2, 3 dargestellt. Auch diese

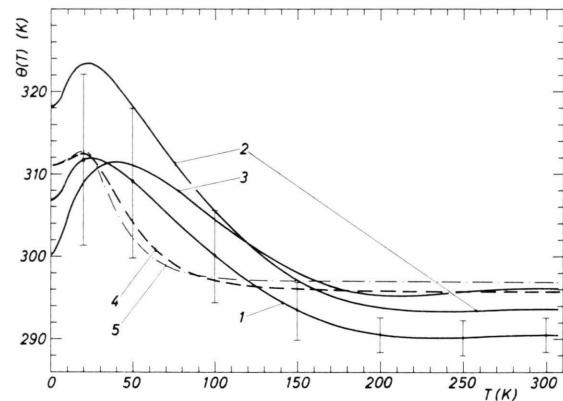


Abb. 3. Temperaturabhängiges Röntgen-Theta für Germanium; Experiment (220; CuK), ausgezogene Kurven: 1: unkorrigiert; 2: SOO (TDS und CS); 3: E (TDS) und SOO (CS);  $SOO^{23}, E^{22}$ ; Theorie (Schwingungsspektrum), unterbrochene Kurven: 4: Batterman et al.<sup>11</sup>; 5: Salter<sup>14</sup>.

Kurven entstanden als Mittelung von Resultaten, die bei der Auswertung der vier Kurven  $I_h = I_h(T)$  der Abb. 2 a, b erhalten wurden. Kurve 1 ist das Ergebnis der unkorrigierten Rechnung; die Kurven 2 und 3 entstehen bei Berücksichtigung der Korrekturen nach SOO bzw. E&SOO. In erster Näherung verlaufen

alle Kurven ähnlich: jede durchläuft ein Maximum unterhalb 50 K und nähert sich oberhalb 200 K asymptotisch dem entsprechenden Grenzwert aus Tabelle 2. Die Kurven 4 und 5 sind theoretische, nach Batterman et al.<sup>11</sup> bzw. Salter<sup>14</sup> berechnete Funktionen; in der zuletzt genannten Arbeit wird der theoretische Kurvenverlauf ausführlich diskutiert.

Die Größe der TDS- und CS-Korrekturen hat merklichen Einfluß auf die Kurvengestalt. Oberhalb 200 K sind die Kurven 2 und 3 gegenüber Kurve 1 hauptsächlich nur parallel nach oben verschoben; bei tiefen Temperaturen sind zusätzlich alle drei gegeneinander verzerrt, was in der Höhen- und Abszissenlage der Maxima besonders zum Ausdruck kommt. Die Korrektur nach SOO läßt Kurve 2 bis auf 323 K ansteigen, während die unkorrigierte Rechnung maximal nur 312 K liefert. Beide Kurven nehmen ihr Maximum bei annähernd der gleichen Kristalltemperatur an (23 K). Die nach E&SOO korrigierte Kurve 3 geht bei 40 K durch ihr Maximum, das mit dem von Kurve 1 in der Höhe annähernd übereinstimmt. Bei den Kurven 1–3 beträgt die größte relative Änderung der Debye-Temperatur der Reihe nach 8, 10, 5%, während die Theorie 6% erwarten läßt.

Die eingeziehenen Schwankungsbreiten  $\pm \Delta\theta$  der Kurve 1 (annähernd gleiche Werte gelten für die Funktionen 2 und 3) geben den mittleren Fehler des arithmetischen Mittels aus den vier Einzelkurven wieder. In diesem Fehler kommen Unsicherheit der Intensitätskurven und Qualitätsunterschiede der beiden Kristalle indirekt zum Ausdruck.  $\Delta\theta$  vergrößert sich mit abnehmender Kristalltemperatur. Die Theorie erklärt dieses Verhalten: Berechnet man  $d\theta(T)/d\ln I_h(T)$  mit Hilfe der Katoschen Formel, so findet man, daß der Differentialquotient mit fallender Temperatur steigt. Da der Nenner gleich der relativen Unsicherheit  $dI_h/I_h$  der Intensitätskurve ist, welche als temperaturunabhängig anzusehen ist, erhält man für  $d\theta(T) \approx \Delta\theta$  den erwähnten Verlauf.

Zwischen den drei Kurven besteht im wesentlichen eine starre Kopplung: Eine Verformung der Kurve 1 innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen  $\pm \Delta\theta$  teilt sich den übrigen Kurven nahezu unverändert mit, wie Kontrollrechnungen mit verändertem  $\theta_{T_0}$  ergeben haben.

Die geschilderten Methoden und Ergebnisse sind Teil einer Untersuchung, welche sich zusätzlich mit der experimentellen Bestimmung des anomalen Absorptionskoeffizienten und des Faktors  $\epsilon_0$  befaßt.

Über diese Größen liegen bereits (noch nicht veröffentlichte) Resultate des Verfassers vor. Mit jenen experimentellen  $\epsilon_0$ -Werten wurde zur Kontrolle die Berechnung der Debye-Temperaturen  $\bar{\theta}$  und  $\theta_{T_0}$  wiederholt; die neuen Resultate wichen nur um 0,1 bis 0,6 Grad von den alten Ergebnissen ab, lagen also deutlich innerhalb der in Tab. 2 und 3 aufgeführten Fehlergrenzen.

## 6. Diskussion

Die Auswertung der gemessenen Intensität-Temperatur-Kurven hat zunächst ergeben, daß bei Beschränkung auf einen kleinen Temperaturbereich nahe Raumtemperatur und Verzicht auf Korrekturen  $\theta_{T_0} \approx 290$  K erhalten und damit der Anschluß an die Literatur hergestellt wird (Tabelle 2). Bei Berücksichtigung von Korrekturen ergeben sich höhere Werte  $\theta_{T_0}$ . Dies ist zu erwarten; da nämlich die in Gl. (6) und (7) verwendeten Korrekturen die Ungleichung  $(\mu_{\min}^\perp - \tau_{\min}^\perp)/\mu_{\min}^\perp > (\mu_0 - \tau_0)/\mu_0$  erfüllen, liefert ein Vergleich der Beziehungen (3) und (6), daß  $D_h > D_h'$  gelten muß, und hieraus folgt  $\theta_{T_0} > \theta_{T_0}'$ . Die unterschiedlichen Korrekturwerte verschiedener Autoren führen zu voneinander abweichenden  $\theta_{T_0}$ -Werten.

Wendet man das erste Verfahren ( $\bar{\theta} = \text{const}$ ) auf den gesamten untersuchten Temperaturbereich an, so liefern sowohl die unkorrigierte als auch die korrigierte Rechnung niedrigere Werte ( $\bar{\theta} < \theta_{T_0}$ ), vgl. Tabelle 3. Dies ist auf den ersten Blick erstaunlich, da ja die Debye-Temperatur nach der Theorie zu niedrigeren Kristalltemperaturen hin ansteigt (Kurven 4 und 5 in Abbildung 3). Doch ist auch dieses Verhalten erklärliech (siehe Abb. 4): Die Anpassung von Theorie und Experiment nach der Methode der kleinsten Quadrate hat ergeben, daß die mit  $\theta = \bar{\theta}$  nach Gl. (4) berechnete Funktion  $\ln V_{th}(T, T_0; \theta)$  bei hohen Temperaturen  $T$  stärker gegen die  $T$ -Achse geneigt ist als die experimentelle Kurve, während die mit  $\theta = \theta_{T_0}$  berechnete Funktion dort mit der experimentellen Kurve übereinstimmt. (Folglich ist  $\theta_{T_0}$  und nicht  $\bar{\theta}$  die bei  $T \approx 293$  K gültige Debye-Temperatur. Diese Feststellung verleiht der mit  $\theta_{T_0}$  berechneten Funktion in der Nähe der Raumtemperatur das größere Gewicht.) Auf Grund von Gl. (4) in Verbindung mit Gl. (5); (6) oder (3) gehört zu der (durch  $\bar{\theta}$  gekennzeichneten) theoretischen Kurve mit stärkerem Abfall gegen die  $T$ -Achse die kleinere Debye-Temperatur, also  $\bar{\theta} < \theta_{T_0}$ . Die Kurven  $\ln V$

in Abb. 4 [und ebenso  $\log I_h(T)$  in Abb. 2 a, b] verlaufen bei höheren Kristalltemperaturen linear. Daß die Debye-Temperatur einen niedrigeren Wert annimmt, wenn man zu ihrer Berechnung die gesamte Intensitätskurve  $\log I_h(T)$  an Stelle ihres geradlinigen Teils benutzt, konnten auch Ghezzi et al.<sup>7</sup> in Germanium am gleichen Reflex mit CuKa- und MoKa-Strahlung nachweisen.

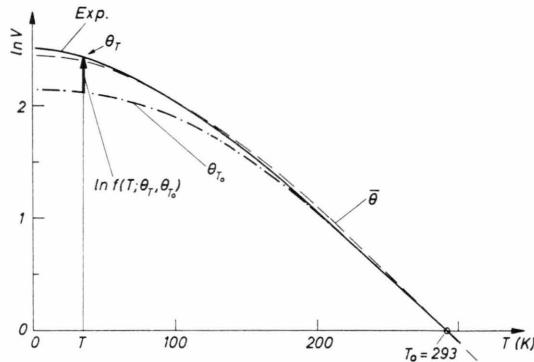


Abb. 4. Experimentelle Intensitätsverstärkungskurve  $\ln V_{\text{exp}}$  ( $T, 293$ ) (ausgezogen) und zwei nach Gl. (4) mit konstantem Röntgen-Theta berechnete Kurven  $\ln V_{\text{th}}(T, 293; \Theta)$  ( $\Theta = \bar{\Theta}$ : gestrichelt;  $\Theta = \Theta_{T_0}$ : strichpunktiert);  $f(T; \Theta_T, \Theta_{T_0})$  siehe Gleichung (11).

Der bei tiefen Temperaturen ausgeprägte Unterschied zwischen der mit  $\Theta = \Theta_{T_0}$  berechneten und der experimentellen Kurve  $\ln V$  (Abb. 4) weist auf eine Temperaturabhängigkeit der Debye-Temperatur hin. Da im Fall  $T \leq 293$  K die berechnete unterhalb der experimentellen Kurve liegt, bedeutet dies, daß in Gl. (10)  $f(T; \Theta_T, \Theta_{T_0}) > 1$  gelten und wegen Gl. (12) und (14)  $\Theta_T > \Theta_{T_0}$  ausfallen muß.

Läßt man nun  $\Theta = \Theta(T)$  zu, so werden die Kurven 1–3 in Abb. 3 erhalten, die zumindest qualitativ mit den theoretischen Kurven 4 bzw. 5 übereinstimmen. Die Kurven zeigen zugleich, wie stark der Einfluß der Korrekturgrößen ist. Am besten paßt Kurve 3 zur Theorie: Zwischen 300 K und 150 K besteht fast völlige Übereinstimmung; das Maximum wird in der erwarteten Höhe, wenn auch nicht genau bei der erwarteten Temperatur, erhalten. Die größten Abweichungen ergeben sich bei 80 K und 0 K. Inwieweit hierbei Kristallfehler und Meßfehler eine Rolle spielen, muß zunächst offen bleiben.

Die wichtigsten Ergebnisse fassen wir abschließend in zwei Punkten wie folgt zusammen:

1 a) In grober Näherung kann der beobachtete Intensität-Temperatur-Verlauf durch eine mit einem

temperaturunabhängigen Röntgen-Theta berechnete Kurve beschrieben werden (Anpassung mit konstantem Theta).

1 b) Eine verbesserte Rechnung (Anpassung mit variablem Theta) bringt unter Annahme einer temperaturabhängigen Debye-Temperatur den theoretischen Intensität-Temperatur-Verlauf mit dem experimentellen Verlauf völlig zur Deckung. Die gefundene Debye-Temperatur  $\Theta = \Theta(T)$  stimmt qualitativ mit theoretischen  $\Theta(T)$ -Kurven überein.

2) Die Debye-Temperatur erhöht sich, wenn man den Debye-Faktor auf den Photo-Effekt bezieht. Das Ergebnis der korrigierten Rechnung hängt von der Größe der TDS- und CS-Koeffizienten ab, welche für die Korrektur von  $\mu_0$  und  $\mu_{\min}$  benutzt werden. Für diese Koeffizienten existieren unterschiedliche Ergebnisse verschiedener Schulen.

Ein Vergleich der gefundenen Debye-Temperaturen mit Literaturwerten, welche ebenfalls aus der gemessenen Temperaturabhängigkeit des Borrmann-Effektes abgeleitet wurden (siehe Tab. 4), bereitet gewisse Schwierigkeiten: Erstens ist bisher keine weitere Publikation bekannt, in der für Germanium  $\Theta = \Theta(T)$  direkt experimentell\* nachgewiesen wurde. Eine zweite Schwierigkeit betrifft die Größe der Theta-Korrektur. Bisher wurde in der Literatur nur die thermisch-diffuse Streuung, nicht aber auch die Compton-Streuung rechnerisch berücksichtigt, wenn man einmal von dem hier unbedeutenden Einfluß unharmonischer Gitterschwingungen auf die Debye-Temperatur absieht. Die von Ghezzi et al.<sup>30</sup> publizierten korrigierten Röntgen-Theta-Werte sind nach einer groben Schätzung noch um 1–2 Grad zu klein, wenn man den TDS-Werten nach Ghezzi et al. noch die CS-Werte nach Sano et al.<sup>23</sup> hinzufügt; denn bei Raumtemperatur sind die anomalen TDS- und CS-Koeffizienten ungefähr von gleicher Größe, bei hohen Temperaturen dominieren die TDS-Größen, bei tiefen Temperaturen die CS-Koeffizienten.

Die in Tab. 4 zusammengestellten Theta-Werte ergänzen die von Ghezzi et al.<sup>30</sup> publizierte Liste. Das Mittel aus den unkorrigierten bzw. korrigierten Resultaten beträgt  $290 \pm 2$  K bzw.  $293 \pm 3$  K; das letzte Ergebnis kommt dem theoretischen Wert 296 K<sup>11</sup> bei Raumtemperatur nahe. Die unkorrigierten Werte  $\bar{\Theta}' = \text{const}$  aus 5 früheren Arbeiten sind mit dem eingeklammerten Resultat dieser Untersuchung ( $287 \pm 2$  K) zu vergleichen. Daß die Werte etwas voneinander abweichen, überrascht kaum, denn es wur-

\* Siehe aber auch Anmerkung c) zu Tabelle 4.

Tab. 4. Debye-Temperatur des Germaniums, von verschiedenen Autoren aus Messungen des Borrman-Effektes abgeleitet.

Reflex	Strahlung	Temperatur in K	Röntgen-Theta in K		Zitat
			unkorrigiert	korrigiert	
220 <sup>1</sup> 400 <sup>2</sup> 422 <sup>3</sup>	CuK $\alpha$	300–375	294 ± 5	298 ± 5 a)	1
220 <sup>1</sup> 400 <sup>1</sup>	CuK $\alpha$	300–700	291	294 a)	3
220 <sup>1</sup>	CuK $\alpha$ , MoK $\alpha$	80–500	{283 ± 3 291 ± 3 b)	286 ± 3 a) —	7
220 <sup>1</sup> 440 <sup>1</sup>	MoK $\alpha$ , AgK $\alpha$	77; 292	290	—	4
220 <sup>1</sup>	CuK $\alpha$	85–650	—	[ $\Theta_4(T)$ : 296 bei $T=300$ ] c)	22
220 <sup>1</sup>	0,497–2,29 Å	296	—	295 ± 8 d)	31
220 <sup>1</sup> 400 <sup>1</sup> 440 <sup>1</sup>	MoK $\alpha$	5–293	290 ± 1	292 ± 1 a)	6
220 <sup>1</sup>	CuK $\alpha$ , CuK $\beta$	{6–300 293 6–300 293 6–300}	{ $\Theta_1(T)$ 290 ± 3 $\Theta_3(T)$ 296 ± 3 [287 ± 2]}	{ $\Theta_2(T)$ SOO 294 ± 3 SOO E&SOO 296 ± 3 E&SOO [289 ± 3] SOO [294 ± 3] E&SOO}	diese Arbeit

Erläuterungen: Die Funktionen  $\Theta_1(T)$  bis  $\Theta_4(T)$  bedeuten die Kurven 1 bis 4 in Abb. 3; Näherungswerte  $\Theta$  aus dieser Arbeit sind in eckige Klammern gesetzt; SOO<sup>23</sup>, E<sup>22</sup>; a) Korrektur von Ghezzi et al.<sup>30</sup> mit eigenen TDS-Werten ausgeführt; b) mit Näherungsformel für das integrale Reflexionsvermögen und einer für hohe Kristalltemperaturen gültigen Debye-Funktion; c) kein direktes experimentelles Ergebnis:  $\Theta_4(T)$ , der theoretische Verlauf der Debye-Temperatur nach Batterman et al.<sup>11</sup>, wurde als richtig vorausgesetzt; dann stimmten nach Gl. (6) berechnete anomale Schwächungskoeffizienten  $\mu_{\min}^{\perp}$  mit gemessenen Werten annähernd überein, allerdings wurde nur TDS, dagegen nicht CS berücksichtigt; d) nur TDS nach<sup>22, 17</sup> berücksichtigt.

den unterschiedliche Parameter (Reflex, Wellenlänge, Temperaturbereich) benutzt. Insbesondere ist zu verstehen, warum der mit CuK-Strahlung erzielte Wert (287 K) das mit MoK $\alpha$  in einer früheren Arbeit des Verfassers<sup>6</sup> erzielte Ergebnis (290 K) unterschreitet; denn im Germanium spielen TDS und CS zusammengenommen bei Cu-Strahlung eine stärkere Rolle als bei Mo-Strahlung. Die entsprechenden korrigierten Debye-Temperaturen sollten – sofern sich die zugehörigen Debye-Faktoren auf den Photo-Effekt beziehen – gleich groß sein; tatsächlich aber hängen diese von der Wahl der Korrekturen ab.

Der Einfluß der Anharmonizität der Gitterschwingungen auf die Debye-Temperatur ist in Germanium bei 300 K und darunter zu vernachlässigen. Das beobachtete Röntgen-Theta wäre höchstens um 4% zu vergrößern, und dieser Wert liegt innerhalb der Fehlgrenzen des Experiments. Für diese Abschätzung wurde die Formel

$$\Theta_M(T, V_0) = \Theta_M(T, V_T) \cdot (V_T/V_0)^{\gamma}$$

aus der quasiharmonischen Gittertheorie (Barron et al.<sup>32</sup>; Paskin<sup>33</sup>) benutzt ( $V_0$ ,  $V_T$ : Kristallvolumen bei 0 K bzw.  $T$  K;  $\gamma$ : Grüneisen-Konstante; Zahlenwert 0,76 für Ge nach Steigmeier et al.<sup>34</sup>).

Die vorliegenden Ergebnisse bedürfen noch der Ergänzung durch entsprechende Untersuchungen mit anderen Wellenlängen und Reflexen; doch es steht bereits fest, daß die unelastischen Streuprozesse (TDS und CS) die Debye-Temperatur beeinflussen. Zur Zeit können die TDS- und CS-Koeffizienten nur der Theorie entnommen werden. Es besteht jedoch einige Aussicht, die Summe der anomalen Streukoeffizienten als Differenz aus dem gemessenen totalen anomalen Schwächungskoeffizienten  $\mu_{\min}^{\perp}$  und dem gemessenen photoelektrischen anomalen Absorptionskoeffizienten  $\tau_{\min}^{\perp}$  abzuleiten.  $\mu_{\min}^{\perp}$  geht aus den Intensitäten von Laue-Reflexen bei Kristallen verschiedener Dicke hervor, und  $\tau_{\min}^{\perp}$  läßt sich aus Messungen von Reflexen bei verschiedenen Röntgen-Wellenlängen K $\alpha$  und K $\beta$  desselben Elements gewinnen.

### Danksagung

Der Verfasser möchte Herrn Professor Dr. G. Borrmann für sein großes Interesse an dieser Arbeit und für viele anregende Diskussionen herzlich dan-

ken. Herrn Privatdozent Dr.-Ing. G. Hildebrandt gebührt Dank für die kritische Durchsicht des Manuskriptes. Der Max-Planck-Gesellschaft und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die gewährte finanzielle Unterstützung gedankt.

- \* Unter dieser Bedingung leisten diejenigen Röntgen-Wellen, deren Vektoren der elektrischen Feldstärke innerhalb der Strahlenebene schwingen ( $\parallel$  Polarisation), keinen merklichen Beitrag zum integralen Reflexionsvermögen. Am Aufbau der Reflexe ist dann lediglich Strahlung mit senkrechter Polarisation der elektrischen Feldstärke beteiligt.
- \*\* Dieses Verhalten liegt in der Relativmethode begründet: der Verstärkungsfaktor hängt nach Gln. (3), (4), (6) stets mit zwei Debye-Faktoren zusammen.
- \*\*\* Der Verfasser dankt Herrn Dr. B. Okkerse (Philips, Eindhoven) für die Überlassung eines Germaniumbarrens.
- <sup>1</sup> B. Okkerse, Philips Res. Repts. **17**, 464 [1962].
- <sup>2</sup> B. W. Batterman, Phys. Rev. **126**, 1461 [1962].
- <sup>3</sup> B. W. Batterman, Phys. Rev. **134 A**, 1354 [1964].
- <sup>4</sup> D. Ling u. H. Wagenfeld, Physics Letters **15**, 8 [1965].
- <sup>5</sup> J. Ludewig, Diplomarbeit, TU Berlin 1966.
- <sup>6</sup> J. Ludewig, Acta Cryst. **A 25**, 116 [1969].
- <sup>7</sup> C. Ghezzi, A. Merlini u. S. Pace, Nuovo Cim. **49 B**, 58 [1967].
- <sup>8</sup> H. Wagenfeld, J. Appl. Phys. **33**, 2907 [1962].
- <sup>9</sup> H. Wagenfeld, Phys. Rev. **144**, 216 [1966].
- <sup>10</sup> N. Kato, J. Phys. Soc. Japan **10**, 46 [1955].
- <sup>11</sup> B. W. Batterman u. D. R. Chipman, Phys. Rev. **127**, 690 [1962].
- <sup>12</sup> M. Blackman, Flügges Handbuch der Physik **7/1**, Springer-Verlag, Berlin 1955.
- <sup>13</sup> J. C. Phillips, Phys. Rev. **113**, 147 [1959].
- <sup>14</sup> L. S. Salter, Adv. Phys. **14**, 1 [1965].
- <sup>15</sup> R. N. Kytt u. O. N. Efimov, Sov. Phys. Sol. State **11**, Nr. 2 [1969].
- <sup>16</sup> P. H. Dederichs, Phys. kondens. Materie **5**, 347 [1966].
- <sup>17</sup> A. M. Afanasev u. Y. Kagan, Acta Cryst. **A 24**, 163 [1967].
- <sup>18</sup> A. M. Afanasev, Y. Kagan u. F. N. Chukhovski, Phys. Stat. Sol. **28**, 287 [1968].
- <sup>19</sup> Y. Ohtsuki, J. Phys. Soc. Japan **20**, 374 [1965].
- <sup>20</sup> Y. Ohtsuki, J. Phys. Soc. Japan **21**, 2300 [1966].
- <sup>21</sup> P. H. Dederichs, private Mitteilung 1967.
- <sup>22</sup> O. N. Efimov, Phys. Stat. Sol. **22**, 297 [1967].
- <sup>23</sup> H. Sano, K. Ohtaka u. Y. Ohtsuki, J. Phys. Soc. Japan **27**, 1254 [1969].
- <sup>24</sup> G. C. Benson u. E. K. Gill, Tables of Integral Functions Related to the Debye-Waller-Factor, Ottawa: Nat. Res. Council, Canada 1966.
- <sup>25</sup> M. E. Fine, J. Appl. Phys. **24**, 338 [1953].
- <sup>26</sup> G. Grimvall u. E. Persson, Acta Cryst. **A 25**, 417 [1969].
- <sup>27</sup> G. Hildebrandt, J. D. Stephenson u. H. Wagenfeld, Z. Naturforsch. **28 a**, 588 [1973].
- <sup>28</sup> P. Wang, Sylvania Technologist **9**, 50 [1958].
- <sup>29</sup> G. Höhne, G. Klipping, J. Ludewig, A. Tippe u. H. Walter, Z. Angew. Phys. **25**, 250 [1968].
- <sup>30</sup> C. Ghezzi, A. Merlini u. S. Pace, Phys. Rev. **B 4**, 1833 [1971].
- <sup>31</sup> E. Persson u. O. N. Efimov, Phys. Stat. Sol. (a) **2**, 757 [1970].
- <sup>32</sup> T. H. Barron, A. J. Leadbetter, J. A. Morrison u. L. S. Salter, Acta Cryst. **20**, 125 [1966].
- <sup>33</sup> A. Paskin, Acta Cryst. **10**, 667 [1957].
- <sup>34</sup> E. F. Steigmeier u. I. Kudman, Phys. Rev. **141**, 767 [1966].