


Strukturuntersuchungen an nichtkristallinen und partiellkristallinen Stoffen : Materialien einer Arbeitstagung vom April 1976 in Rostock

Rostock: Wilhelm-Pieck-Universität, 1977

<https://purl.uni-rostock.de/rosdok/ppn1870262638>

Druck Freier  Zugang



OCR-Volltext

Strukturuntersuchungen
an nichtkristallinen
und partiellkristallinen Stoffen



WILHELM-PIECK-
UNIVERSITÄT ROSTOCK
1977

Strukturuntersuchungen an nichtkristallinen und partiellkristallinen Stoffen

Materialien einer Arbeitstagung
vom April 1976 in Rostock

1977

Wilhelm-Pieck-Universität Rostock
Sektion Physik

Redaktion: Abt. Wissenschaftspublizistik
der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock
DDR, 25 Rostock
Vogelsang 13/14

Verantwortl. Redakteur: Dipl.-Ges.-Wiss. Bruno Schrage
Herausgegeben von der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock
Drucktechn. Bearbeitung: IZ-Dok. Schiffbau, 117 Berlin
Druckgenehmigungs-Nr.: BG 057/32/77

Inhaltsverzeichnis

Seite

VORWORT

5

LAUCKNER, J. und J. FINKE:

Einfluß der Substrattemperatur, der thermischen Nachbehandlung
und elektrischer Felder auf Struktur und elektrophotographische
Eigenschaften von Selen-Aufdampfschichten

7

FIEDLER, H. und D. KEMPE:

Dämpfungsmessungen an amorphen Selen-Aufdampfschichten

11

NEUMANN, H.-G.:

Bildung und Struktur kondensierter Schichten

13

ROY, T.:

Zu einigen Problemen bei der Registrierung und der Auswertung
von Elektronenbeugungsdiagrammen amorpher Substanzen am
Beispiel von C- und SiO_2 -Diagrammen

21

WIESNER, H. und J. SCHNEIDER:

Stabilität und Phasenumwandlungen in metastabilen metalli-
schen Phasen

33

WALENTA, E. und M. TEICHGRÄBER:

Ein komplexes Verfahren für die Analyse von isotropen PA-6-
Röntgenstreuendiagrammen

39

KRÖBER, R.:

Erste Erfahrungen bei der on-line Kopplung von RKW-Diffrakto-
metern mit dem KRS 4200

41

HOYER, W. und E. THOMAS:

Erfahrungen bei der Messung der von Schmelzen erhaltenen
Röntgenstreuintensität bei kleinen Winkeln

43

KRANOLD, R. und G. BECHERER:

Röntgen-Kleinwinkeluntersuchungen an Anlauffarbgläsern

51

	Seite
MÜLLER, J. J. und G. DAMASCHUN: Optimierte Filter zur Glättung von Röntgenstreu- kurven	59
VON WEBER, S.: Teilweise Eliminierung des Abbrucheffektes an radialen Verteilungskurven und Berechnung der Koordinationszahlen	61
VANDREY, J. P.; ZICKERT, K. und G. BECHERER: Über Erfahrungen mit Küvetten bei der Röntgenstrukturunter- suchung von Flüssigkeiten	63
GEICK, Ch.; ZICKERT, K.; STEIL, H. und G. HERMS: Zur Ermittlung der Comptonstreuung bei der Ermittlung von Röntgenstreu- kurven nichtkristalliner Substanzen	75
HERMS, G.: Eine reproduzierbare Aufstellung für die Debye-Scherrer- Kamera DSK 114	95
HÜBNER, K.: Elektronische dielektrische Eigenschaften und Struktur amorpher Halbleiter	103
SCHULZE, G.: Über die Möglichkeit der Bestimmung von Strukturparametern mit Hilfe der Korrelationsfunktion	107
GÖTZ, W. und J. HENDRICH: Zur Problematik der Glasstrukturbildung in hochdruckbehandelten Alkalisilikatgläsern	111
MÜLLER, B.: Zur Modellierung amorpher Strukturen von Festkörpern am Beispiel des Siliziumdioxids	113
Autorenverzeichnis	115

Vorwort

Die von der Arbeitsgemeinschaft "Nichtkristalline und partiell-kristalline Strukturen" der Vereinigung für Kristallographie jährlich durchgeführten Veranstaltungen zur Thematik der nicht- und teilkristallinen Stoffe hatten von Mal zu Mal eine größere Beteiligung zu verzeichnen. Ursprünglich als Rundtischgespräche mit etwa 3 Vorträgen durchgeführt, hatten sie in den letzten beiden Jahren den Charakter kleiner Tagungen angenommen. Das ist wohl in erster Linie darauf zurückzuführen, daß das Interesse am nichtkristallinen und teilkristallinen Zustand weltweit zugenommen hat und sich auch in der DDR immer mehr Arbeitsgruppen mit diesem Gegenstand befassen.

Im vorliegenden Berichtsband sind die auf der Tagung am 28./29. März 1976 in Rostock gehaltenen Vorträge in ihrer damaligen Reihenfolge wiedergegeben, 9 in nicht oder kaum veränderter Form und 9 als Kurzfassungen. In stofflicher Hinsicht ist die Thematik weit gespannt. Sie reicht von Selen- und Glasschichten über Hochpolymere (Polyamid und PVC), Gläser (Kieselglas, Anlaufforgläser) und Metallschmelzen bis hin zu metastabilen Fe-Co-Ni-Phasen. Fast die Hälfte der Vorträge beschäftigt sich ausschließlich mit methodischen Fragen der Beugungsuntersuchungen. Darin spiegelt sich unseres Ermessens nach wider, daß sich sowohl die Meßtechnik als auch die Auswerteverfahren - begünstigt durch die Möglichkeiten der EDV - noch in einer echten Entwicklung befinden, und daß es ferner eine optimale Meßanordnung schlechthin nicht gibt, diese vielmehr von der zu untersuchenden Substanz abhängt. Andere Ordnungszahlen der beteiligten Atome, das Auftreten einer Fluoreszenzstrahlung oder die Notwendigkeit, eine Küvette zu verwenden, zwingen häufig, die Meßanordnung zu verändern. In den Vorträgen werden ferner auch schon Ergebnisse von Untersuchungen vorgestellt, die ein Jahr zuvor auf der Tagung in Rostock als Gemeinschaftsarbeiten beschlossen worden waren.

Die Stärkung der materiell-technischen Basis unserer Volkswirtschaft ist auf das engste mit der Beschleunigung des wissenschaftlich-technischen Fortschritts verbunden. Die Tagung sollte die Entwicklung eines speziellen Wissenschaftszweiges fördern, der unmittelbar an der Lösung solcher volkswirtschaftlich wichtigen Aufgaben wie der Entwicklung der Glasindustrie und der Produktion von Kunststoffen und synthetischen Fasern beteiligt ist. Wir hoffen, das Anliegen der Tagung durch die Herausgabe des vorliegenden Berichtsbandes wirksam zu unterstützen.

Prof. Dr. G. Becherer
Leiter der Arbeitsgemeinschaft "Nichtkristall. u. partiellkristall. Strukturen" in der Vereinigung für Kristallographie

Prof. Dr. H. Ulbricht
Direktor der Sektion Physik der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock

Dr. G. Herms
wiss. Oberass.
Sektion Physik der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock

Einfluß der Substrattemperatur, der thermischen Nachbehandlung und elektrischer Felder auf Struktur und elektrophotographische Eigenschaften von Selen-Aufdampfschichten

Struktur und photoelektrische Eigenschaften von Selen-Aufdampfschichten werden maßgeblich von der Substrat- und Verdampfungstemperatur bestimmt (1-4). In den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben traten geschlossene kristalline Zwischenschichten von trigonalem Selen an der Grenze zur Aluminium-Unterlage bereits bei Substrattemperaturen oberhalb $50 \dots 55^\circ\text{C}$ auf. Das Fehlen derartiger kristalliner Zwischenschichten selbst bei Substrattemperaturen von 85°C in Se-Schichten auf Pt- und Pd-Unterlage, deren Austrittsarbeiten größer als die des amorphen Selens sind, führt zu der Annahme, daß das innere elektrische Feld eines Sperrkontaktes, ausgebildet in der Grenzzone zwischen Se und Substrat, die Kristallisation des α -Se fördert (5). Dies wird durch die Beobachtung erhärtet, daß ein während der Kondensation senkrecht zur Substratoberfläche angelegtes äußeres elektrisches Gleichfeld der Feldstärke bis $1,6 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ unabhängig von der Feldorientierung eine deutliche Zunahme der Dicke der kristallinen Zwischenschicht bewirkt (6). Die erhöhte Feldstärke vor kristallinen Spitzen der Zwischenschicht bewirkt außerdem ein bevorzugtes Wachstum einzelner polykristalliner Auswüchse in Richtung zur Schichtoberfläche. Der Bedeckungsgrad der Zwischenschicht mit diesen Auswüchsen steigt mit der Feldstärke. Die Untersuchung dieser Schichtstruktur erfolgte mittels TEM an Ultramikrotom-Dünnschnitten senkrecht zur Schichtoberfläche.

Die Konzentration kristalliner Einschlüsse im amorphen Schichtvolumen war mit maximal 10^{12} cm^{-3} relativ gering. Auch bei Unterlagentemperaturen um 13°C war im Gegensatz zu (1) selbst im oberflächennahen Bereich der Schicht keine nennenswerte Konzentrationserhöhung feststellbar.

Die bei Erwärmung im Elektronenstrahl aus den kristallinen Einschlüssen wachsenden linsenförmigen Kristalle waren hauptsächlich senkrecht zum Substrat orientiert.

Ein Feldeinfluß auf die Bildung kristalliner Keime bzw. Einschlüsse konnte nicht nachgewiesen werden.

Die amorphe Struktur der bei Unterlagentemperaturen über 12°C hergestellten Schichten konnte mittels elektronographischer Untersuchungen als 2. amorphe Form nach (3) identifiziert werden. Die aus der Literatur bekannten ersten 3 Koordinationsradien wurden bestätigt.

Temperung bei Unterlagentemperaturen von 55°C hergestellter Schichten bei 85°C bewirkt insbesondere einen Anstieg des positiven Aufladepotentials der Schichten und des elektrophotographischen Hellabfalls bei positiver Aufladung. Ersteres deutet auf zunehmende Ausbildung der trigonalen Zwischenschicht, letzteres auf fortschreitende Polymerisation des amorphen Schichtvolumens hin. Nach Erreichen eines Maximums nehmen die genannten Größen mit zunehmender Kristallisation wieder ab. Die ersten kristallinen Auswüchse erreichen nach einer Temperzeit von etwa 25 min die Schichtoberfläche. Ein während der Temperung senkrecht zur Schichtoberfläche angelegtes elektrisches Gleichfeld von 10^6 V/m beschleunigt unabhängig von seiner Polarität den Polymerisations- und Kristallisationsprozeß, insbesondere das Wachstum der polykristallinen Auswüchse der Zwischenschicht, sein Einfluß ist jedoch vergleichsweise gering. Der fehlende Einfluß der Feldpolarität schließt eine Deutung der Kristallisationsförderung durch Stromflußmechanismen (7) aus.

Literatur:

- (1) Montrimas, E.; B. Petretis: phys. stat. sol. (a) 15(1973), 361
- (2) Richter, H.: J. Non-Cryst. Solids 8-10 (1972), 388
- (3) Nabitovič, I. D.: Avtoreferat dokt. diss. Gosuniversitet L'vov 1970
- (4) Zacharova, N. B.; Ju. A. Čerkasov: Fiz. tverd. tela 12(1970), 1977-80
- (5) Petretis, B.; H. Rogaß; A. Šatas: phys. stat. sol. (a) 30(1975), K3
- (6) Rogaß, H.; J. Lauckner; J. Finke: phys. stat. sol. (a) (1976), K3
- (7) Belan, C. A.; I. E. Bolotov: Izv. vyss. uceb. zaved., fizika 6(1971), 106

Dämpfungsmessungen an amorphen Selen-Aufdampfschichten

Amorphe Selenaufdampfschichten gehören zu den in der Elektrophotographie und Elektroradiographie meistverwendeten Bildaufzeichnungsträgern. Ihre photoelektrischen und mechanischen Eigenschaften werden maßgeblich beeinflußt durch die Zusammensetzung und Vorbehandlung des Ausgangsmaterials und durch die Fertigungsbedingungen der Schichten, die in der Regel durch Aufdampfung von Selen im Hochvakuum auf eine metallische Unterlage hergestellt werden.

Zur Abhängigkeit der elektrophotographischen Parameter amorpher Selenschichten von deren Struktur und Herstellungsbedingungen liegen umfangreiche Untersuchungen vor. Ihre mechanischen Eigenschaften sind dagegen nur wenig untersucht. Eine Möglichkeit, Aussagen über das viskoelastische Verhalten amorpher Selen-Aufdampfschichten zu erhalten, ergibt sich aus der Untersuchung der inneren Dämpfung in diesen Schichten. Zu diesem Zweck wurden Versuchsproben zu Biegeschwingungen mit konstanter Frequenz angeregt und ihre Temperatur zwischen 20 °C und 100 °C variiert. Es ergeben sich für die Abhängigkeit der inneren Dämpfung von der Temperatur Kurven, die im Glasübergangsgebiet ein Maximum aufweisen. Aus ihnen lassen sich unter Zugrundelegung der Gültigkeit der Arrheniusgleichung und der daraus resultierenden Analogien zwischen Temperatur- und Frequenzdispersion Aussagen über Relaxationsmechanismen in den untersuchten Schichten ableiten.

Die erhaltenen Versuchsergebnisse können mit Hilfe des Mikrokristallitmodells des Selen in einfacher Weise erklärt werden. Im einzelnen wurde mit steigender Unterlagentemperatur während der Aufdampfung der Schichten eine Verschiebung der Lage des Dämpfungsmaximums zu höheren Temperaturen, wie auch eine Verringerung seiner Amplitude infolge

der Zunahme des Anteils kristalliner Bereiche beobachtet. Durch Messung der zeitlichen Abhängigkeit der inneren Dämpfung bei konstanter Temperatur kann der mit der Alterung der Schichten verbundene Rekrystallisationsprozeß verfolgt werden. Es zeigt sich, daß Zusätze von Tellur und Arsen den Alterungsprozeß bedeutend verlangsamen. Im ersten Falle wird die bekannte, kristallisationsfördernde Wirkung von Tellurzusätzen zu Selen-schichten bestätigt, die zu einem erhöhten Anteil kristalliner Bereiche in der Ausgangsschicht führt. Im zweiten Falle wird die stabilisierende Wirkung des Arsens damit erklärt, daß durch den Einbau dreiwertiger Arsenatome in die Selenketten die Bildung stark vernetzter Moleküle gefördert und dadurch die Beweglichkeit der Kettenelemente reduziert wird. Es besteht eine gute Übereinstimmung zwischen der an amorphen Selen-Aufdampfschichten infolge fortschreitender Kristallisation beobachteten Zunahme der Rotempfindlichkeit und den aus Dämpfungsmessungen erhaltenen Ergebnissen.

Bildung und Struktur kondensierter Schichten

Die Aufklärung der Zusammenhänge zwischen den Bildungsprozessen, der Struktur und den physikalischen Eigenschaften im Vakuum kondensierter Schichten ist eine Hauptaufgabe der Physik dünner Schichten.

Kondensierte Schichten sind in vielen Fällen geeignete Objekte für die Untersuchung physikalischer Prozesse, die in massiven Proben nur schwer oder manchmal gar nicht möglich sind.

Eine Vielzahl experimenteller Untersuchungen zeigten, daß in dünnen Schichten eine Änderung der Existenztemperatur der Phasen gegenüber dem massiven Material möglich ist, so z. B. eine Verschiebung der Temperatur der polymorphen Übergänge. In im Vakuum kondensierten Schichten werden oft Stabilisierungen von Phasen beobachtet, die im massiven Material instabil sind.

Bei niedrigen Substrattemperaturen, d. h. bei großen Unterkühlungen und Übersättigungen während des Schichtbildungsprozesses kommt es gewöhnlich zu geringeren Koordinationszahlen, da die geringe Beweglichkeit der kondensierenden Teilchen auf der Substratoberfläche die Einstellung einer ferneren Ordnung erschwert. Es bilden sich amorphe Schichten. Mit abnehmender Schichtdicke gewinnt der Einfluß der Schichtoberfläche an Bedeutung. Dadurch können sich - verglichen mit dem massiven Festkörper - die Bedingungen des thermodynamischen Gleichgewichts ändern, wenn der Oberflächenanteil (ΔF_0) mit dem Volumenanteil (F_V) der freien Energie vergleichbar wird.

Bei thermodynamischer Betrachtung können im allgemeinen Fall außer dem eben angeführten Oberflächeneffekt - auch Size-Effekt genannt - eine Reihe weiterer Faktoren genannt werden, die den Phasenzustand und die Struktur kondensierter Schichten beeinflussen. Bei der Schichtbildung entstehen in Abhängigkeit von den Bedingungen verschiedene

Defekte - Mikrodeformationen. Damit verbunden ist eine Zerstörung des kristallinen Gitters und eine Vergrößerung der freien Energie der Schichten. Deshalb muß in dem Ausdruck für die freie Energie kondensierter Schichten ein Summand vorkommen, der den Einfluß der Defekte (ΔF_D) berücksichtigt und in bedeutendem Maße eine ganze Reihe von Erscheinungen in diesen Schichten bestimmt. Desweiteren muß der Einfluß von Beimischungen (Verunreinigungen) (ΔF_B) in der Schicht und von elektrischen, bzw. magnetischen Inhomogenitäten des Substrats ($\Delta F_{E,M}$) als bevorzugten Zentren der Schichtbildung berücksichtigt werden.

Summarisch ergibt sich dann die freie Energie der Schichten zu

$$F = F_V + \Delta F_o + \Delta F_D + \Delta F_B + \Delta F_{E,M}$$

Eine detaillierte quantitative thermodynamische Analyse des Einflusses der einzelnen Faktoren auf den Phasenzustand kondensierter Schichten ist im allgemeinen Fall wohl nicht möglich, da die angeführten Faktoren miteinander verflochten sind und sich gegenseitig bedingen. Das gilt auch für Prozesse, die in schon fertigen Schichten ablaufen.

Abbildung 1 zeigt ein verallgemeinertes Schema der möglichen Phasen in dünnen Schichten, wie es sich aus einer großen Anzahl von experimentellen Untersuchungen, vorrangig an Metallen und Halbleitern, ergeben hat (1); (2); (3); (4).

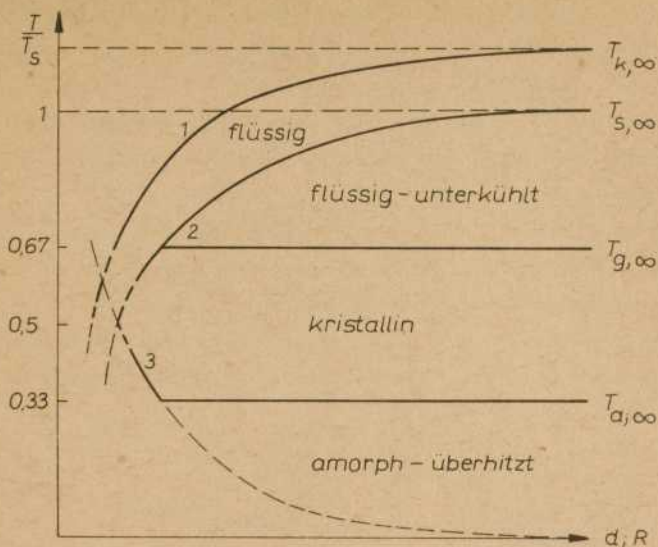


Abb. 1: Phasenschema kondensierter Schichten.

Phasenbildungstemperatur T in Abhängigkeit von der Schichtdicke d bzw. dem Inselradius R ./aus (2)/

Die Kurve 1 zeigt die Abhängigkeit der Bildungstemperatur eines flüssigen Keimes von der Keimgröße R (Radius), bzw. der Schichtdicke d , die sich mit zunehmendem $d;R$ der makroskopischen Siedetemperatur nähert.

Die Kurve 2 zeigt eine ähnliche Abhängigkeit für die heterogene Kristallisation, die sich mit zunehmendem d der makroskopischen Schmelztemperatur nähert.

Die Abnahme der Siede- und Schmelztemperatur mit der Schichtdicke wird durch den zunehmenden Einfluß der Oberfläche und der damit verbundenen Zunahme der spezifischen freien Energie bewirkt.

Der Verlauf der Kurve 2 läßt sich allgemein durch den Ausdruck

$$T_{s,d} = T_{s,\infty} \left(1 - \frac{2}{\lambda_L} \frac{\sigma_S - \sigma_L}{d} \right)$$

beschreiben, in dem λ_L die Schmelzwärme pro Volumeneinheit und σ_L und σ_S die Oberflächenenergien der flüssigen und festen Phase sind und $\sigma_L < \sigma_S$ gelten soll.

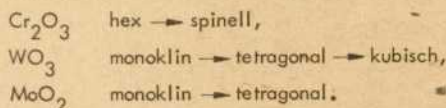
Sind Kristallisationskeime nicht vorhanden, so wird die Flüssigkeit erst bei einer Unter-

kühlung bis auf $2/3$ der Schmelztemperatur kristallisieren, abgesehen von sehr geringen Schichtdicken, wo die flüssige Phase auch noch bis zu tieferen Temperaturen hin prinzipiell beständig ist. In dünnen Schichten wird die homogene Keimbildung immer dann begünstigt, wenn die Oberflächenenergie des Substrats viel kleiner als die der Schicht ist und somit die katalytische Wirkung des Substrats auf die Keimbildung wegen der fehlenden Benetzung nur gering ist.

Im Existenzbereich kristalliner Phasen können sich mit abnehmender Schichtdicke Umwandlungen - polymorphe Phasenumwandlungen - vollziehen, wenn die Oberflächenenergie der neugebildeten Phase kleiner als die der Ausgangsphase ist.

Bei den kfz-Metallen Ag, Cu, Au, Al ist unter diesen Bedingungen nur die Umbildung in die flüssige Phase möglich. Die krz-Metalle Nb, Ta, Mo, W können dagegen kfz-Phasen bilden.

Ähnliche Umwandlungen gibt es bei Oxiden, so bei



Mit weiterer Erniedrigung der Temperatur des Substrats verringert sich die Beweglichkeit der Atome oder Moleküle und es wächst dadurch die Zahl der Defekte, die in die Schicht eingebaut werden. Bis zu einer gewissen Anzahl von Defekten wird die Kristallstruktur noch erhalten bleiben. Bei weiterer Erniedrigung der Temperatur bis auf $T_{a,\infty}$, wenn die Zahl der Defekte ähnlich ansteigt wie beim Schmelzen, bildet sich in der Schicht eine Struktur, in der die Fernordnung verloren geht, d. h. es entsteht eine amorphe Phase. Bei geringen Schichtdicken kann sich auch schon bei höheren Temperaturen eine amorphe Phase bilden, bei denen in dickeren Schichten noch kristalline Phasen vorliegen.

Die Bildungstemperatur der amorphen Phase (Kurve 3) wird durch die Gleichung.

$$T_{a,d} = T_{a,\infty} \left(1 + \frac{2}{\lambda_a} \frac{\sigma_s - \sigma_a}{d} \right)$$

angenähert beschrieben, wobei λ_a die Kristallisationswärme pro Volumeneinheit, σ_s und σ_a die Oberflächenenergie der festen (kristallinen) und amorphen Phase ist. Oberhalb der Temperatur $T_{a,\infty}$ befinden sich die Phasen (wegen der Bewegungsmöglichkeit der Atome) im Gleichgewicht, unterhalb im Nichtgleichgewicht. Mit abnehmender Temperatur $T_{a,\infty}$ nimmt die Schichtdicke zu, bis zu der eine gleichgewichtige amorphe Phase existieren kann, wenn die Oberflächenenergie der amorphen Phase kleiner als die der kristallinen ist. Dies wurde bisher an GeTe nachgewiesen (5). Die Lage der Geraden $T_{a,\infty}$ hängt von den

Kondensationsbedingungen ab. Verunreinigungen (z. B. durch das Restgas) oder der zunehmende Einbau von Fehlstellen bei wachsender Kondensationsgeschwindigkeit stabilisieren im allgemeinen die amorphe Phase.

Für Metalle und Legierungen wurden für $T_{a,\infty}$ -Werte von $0,04-0,33 T_S$ erhalten. Größere Werte von $T_{a,\infty}$ wurden bei Stoffen gefunden, die nicht zu den typischen Metallen zu zählen sind und in Gittern mit niedrigen Koordinationszahlen kristallisieren. Diese Stoffe tendieren insbesondere bei Kondensation auf isotropen Substraten zum amorphen Zustand. So z. B. As, Se, S, Sb, Te, Ge und Si, die auch als Element-Gläser bezeichnet werden und überwiegend kovalente Bindungskräfte haben. Das gleiche trifft für die Chalkogenid- und die Oxidgläser zu.

Die in amorphen Aufdampfschichten in Abhängigkeit von den Kondensationsbedingungen enthaltenen Leerstellen bzw. Leerstellencluster (Poren) können als innere oder als über die ganze Schichtdicke sich erstreckende, schlauchartige Gebilde vorliegen (6).

Der Phasenzustand einer solchen Schicht kann als amorph - überhitzt (s. Abb. 1) bezeichnet werden.

Untersuchungen an photochromen Glasschichten (7) zeigten deutliche Unterschiede in ihren Eigenschaften zum massiven photochromen Glas, die auf die oben erwähnte Porenstruktur zurückzuführen sind.

Bei Temperung unterhalb $T_{a,\infty}$ tritt eine Reorganisation der amorphen Phase durch Verringerung des freien Volumens und der damit verbundenen Erhöhung der Dichte ein. Dies konnte z. B. durch Zunahme der Kompressionsspannungen in amorphen Si und SiO_2 -Schichten nachgewiesen werden (8) (Abb. 2).

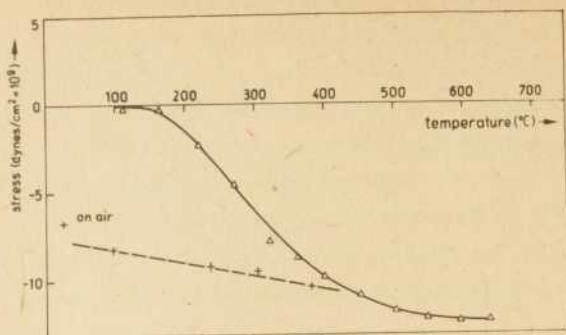


Abb. 2: Kompressionsspannungen in SiO_2 -Schichten.

Abhängigkeit der Kompressionsspannungen von der Temperatur

△ Erwärmung, + Abkühlung

/aus (8)/

Soll also eine amorphe Schicht mit möglichst stabiler Struktur erhalten werden, so ist die Substrattemperatur nahe $T_{a,\infty}$ zu wählen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß verglichen mit den Kenntnissen im oberen gleichgewichtigen Teil des Phasenschemas (Abb. 1) unsere Kenntnisse im unteren nichtgleichgewichtigen Teil noch recht lückenhaft sind, insbesondere die Abhängigkeiten bei geringen Schichtdicken! Weitere Untersuchungen werden durchzuführen sein. Das Schema erlaubt, die Vorgänge in dünnen Schichten im allgemeinen Zusammenhang zu übersehen und neue zielgerichtete Untersuchungen aus ihm abzulesen.

Literatur:

- (1) L. S. Palatnik; M. Ja. Fuks; W. M. Kassewitsch; Bildungsmechanismus und Substruktur kondensierter Schichten
Moskau 1972 (in russ.).
- (2) N. T. Gladkich; Der Phasen - Größen - Effekt in dünnen Schichten
Dissertation Gorki-Univ. Charkow 1974
- (3) K. H. Behrndt; J. Vac. Sci. and Technol. 7 (1970) 385
- (4) K. H. Behrndt; J. Appl. Phys. 37 (1966) 3841
- (5) A. G. Mikolaitschuk u. A. N. Kogut; Kristallografija 15 (1970) 353
- (6) N. G. Nachodkin u. A. I. Schalderwan; Thin Solid Films 10 (1972) 109
- (7) M. Mizuhashi u. S. Furuuchi; Thin Solid Films 30 (1975) 47
- (8) V. Koos u. H.-G. Neumann; phys. stat. sol. (a)28 (1975) K33
phys. stat. sol. (a)36 (1976) K47

Zu einigen Problemen bei der Registrierung und der Auswertung von Elektronenbeugungsdiagrammen amorpher Substanzen am Beispiel von C- und SiO₂-Diagrammen

1. Einführung

Die Elektronenbeugungsdiagramme amorpher Substanzen zeigen allgemein einen oder mehrere verwaschene Beugungsringe, deren große Breite eine Auswertung der Aufnahme nach der Braggschen Gleichung unmöglich machen, sofern dieser Formalismus überhaupt den Informationsgehalt des Beugungsdiagramms ausschöpft.

Mißt man hingegen die winkelabhängige Streuintensität $I(s)$ mit $s = 4\pi \sin \Theta / \lambda$, so lassen sich mit Hilfe der Fouriermethode Aussagen über die in der entsprechenden Substanz vorkommenden inter- und intramolekularen Abstände in Form einer radialen Elektronendichteverteilung (RDF) gewinnen. Die Interpretation der radialen Elektronendichteverteilung $D(r)$ läßt unter Beachtung gewisser Bedingungen die Ermittlung von Strukturparametern und Strukturmodellen zu.

Einen Überblick über den allgemeinen Stand der Elektronenbeugungsanalyse an amorphen Substraten lieferte DOVE (1) 1973.

Von großer Bedeutung für die Güte der Auswertung amorpher Beugungsdiagramme ist das zur Registrierung von $I(s)$ eingesetzte Verfahren. Die Messung der Intensität kann im Elektronenbeugungsfall entweder auf fotografischem Weg oder über den direkten Elektronennachweis (Faraday-Käfig, Fotovervielfacher, HL-Detektoren u. ä.) erfolgen.

Die im folgenden Teil diskutierten Messungen wurden mit Hilfe eines schwenkbaren Faraday-Käfigs vorgenommen, nachdem ADAM (2) an fotografisch registrierten Beugungsdiagrammen gezeigt hatte, daß ein für Röntgenbeugungsuntersuchungen zur Verfügung stehender Auswerteformalismus auf entsprechende Elektronenbeugungsversuche anzuwenden ist.

2. Aufzeichnung von Elektronenbeugungsdiagrammen

Steht man vor der Frage, ob die Aufzeichnung eines Elektronenbeugungsdiagrammes auf direktem Weg oder über eine fotografische Schicht vorgenommen werden soll, muß man sich vergegenwärtigen, daß beide Verfahren ihre Vor- und Nachteile haben.

Im Fall der direkten, d. h. der elektrischen Registrierung des Elektronenstromes wären als Vorteile zu nennen:

- a) die hohe Nachweisempfindlichkeit moderner Elektronendetektoren, die in den Bereich von 10^{-16} - 10^{-18} A reicht
- b) der große Intensitätsumfang des zu erfassenden Bereiches, der um fünf bis sechs Größenordnungen variieren kann
- c) die direkte Registrierung relativer Intensitäten

Nachteilig bemerkbar machen sich allerdings Schwankungen in der Primärintensität, die zu einem hohen Stabilisierungsaufwand, kurzen Meßzeiten bzw. zum Einsatz von Monitoranordnungen zwingen.

Der große Vorteil der fotografischen Platte liegt in der integralen Aufzeichnung des gesamten Beugungsbildes begründet. Erschwerend macht sich der begrenzte Schwärzungsumfang fotografischer Schichten bemerkbar, da S-Werte von 2,5-3,0 nicht überschritten werden. Mit einigem experimentellen Aufwand, dem Einsatz rotierender Sektoren über der Platte, läßt sich aber auch die Fotoplatte bis zu größeren s-Werten hin auswerten. Vergl. hierzu z. B. HARGITTAL et. al. (3).

Hinsichtlich des Arbeitsaufwandes bei der Auswertung kommt im Fall der fotografischen Registrierung hinzu, daß für jede Platte mit Hilfe einer Schwärzungskurve die Umrechnung der fotometrierten Schwärzungswerte in relative Intensitäten zu erfolgen hat.

Die vorliegenden Meßwerte wurden mit Hilfe des bereits genannten schwenkbaren Faraday-Käfigs gewonnen, dessen prinzipieller Aufbau der Abbildung 1 zu entnehmen ist.

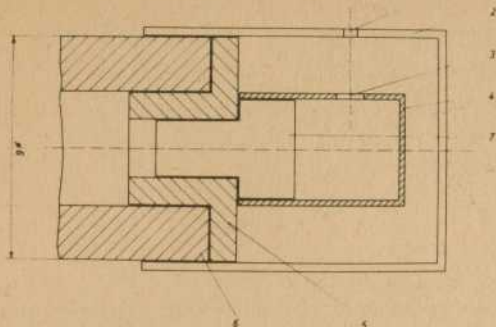


Abb. 1: Faraday-Käfig, Schnitt

1 = Aperturblende, 2 = Blendenhalter, 3 = Kollektoröffnung,
 4 = Kollektor, 5 = Isolierstück, 6 = Detektorhalterung, 7 = Halterung für
 Kollektor

Das Stromsignal des Detektors wird einem Gleichstrommeßverstärker (Chopper-Verstärker) zugeführt und auf einem Kompensationsbandschreiber aufgezeichnet. Der Ausgang des Schreibers dient in Verbindung mit einer stabilisierten Gleichspannungsquelle dazu, die gemessenen Strom-, d. h. Intensitätswerte über einen Analog-Digital-Umsetzer auszu- drucken. Zur Kennzeichnung der Lage der diskret vorliegenden Druckerwerte bezüglich der Schreiberkurve wird über einen Adapter der Markengeber des Schreibers mit dem Druckimpuls des Analog-Digital-Umsetzers angesteuert.

Mit Hilfe der Gleichspannungsquelle ist es möglich, die isoliert angebrachte Detektor- blende mit einer negativen Spannung von einigen zehn Volt zu betreiben, um Verlusten an niederenergetischen Sekundärelektronen vorzubeugen.

Die Abbildung 2 zeigt den Aufbau des beschriebenen Meßplatzes. Die Eichung der ge- samten Anordnung läßt sich einfach durch das Vermessen eines bekannten polykristallinen Präparates durchführen.

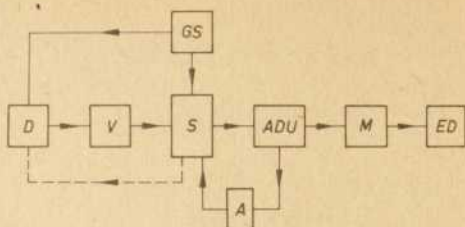


Abb. 2: Meßplatzaufbau, schematisch

D = Detektor, V = Verstärker, S = Schreiber, GS = Gleichspannungsquelle
 ADU = Analog-Digital-Umsetzer, M = Meßwertumsetzer, D = Drucker,
 A = Adapter

Der zu vermessende Bereich des Beugungsbildes wird bei einer derartigen Anordnung durch die Nachweisgrenze des Meßverstärkers festgelegt. Die kleinsten Ströme, bei denen mit dem eingesetzten Chopper-Verstärker noch sinnvoll gemessen werden kann, liegen bei einigen 10^{-12} A. Daraus resultiert eine obere Winkelgrenze bei $s = 7,5 \dots 9,0 \text{ \AA}^{-1}$. Die untere Winkelgrenze wurde willkürlich auf $s = 1,0 \dots 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ festgelegt, da der Einfluß der unter diesen Winkeln gemessenen $I(s)$ -Werte den Verlauf der Verteilungsfunktion wenig beeinflussen.

Meßtechnisch steht hinter dieser willkürlichen Begrenzung des s -Bereiches nach unten bei der beschriebenen Anordnung die Tatsache, daß der Meßverstärker bei hohen Stromwerten relativ lange Einstellzeiten in einem Bereich benötigt, in dem sich die $I(s)$ -Kurve sehr schnell ändert, so daß eine erhebliche Verfälschung der Meßwerte auftritt.

Mit Hilfe der in Abbildung 2 dargestellten Meßanordnung wurden die Elektronenbeugungsdiagramme von dünnen Kohlenstoff- und SiO_2 -Schichten aufgenommen, wie sie die Abbildungen 3 und 4 zeigen. Deutlich erkennbar ist die relativ breite Ringstruktur, die für amorphe Substanzen typisch ist. Beide Diagramme enthalten sowohl den kohärent (elastisch) gestreuten Anteil wie auch die inkohärente Streukomponente.

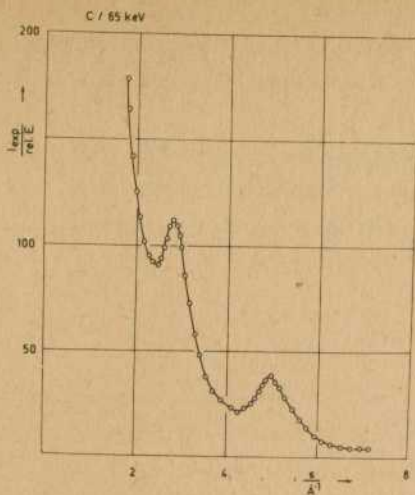


Abb. 3: Elektronenbeugungsdiagramm, Kohlenstoff

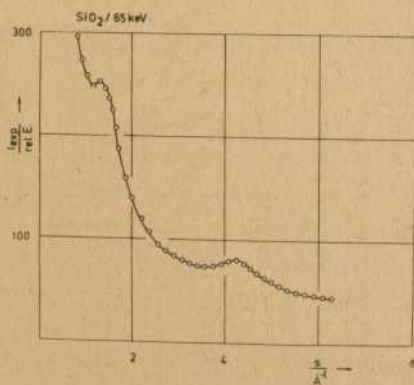


Abb. 4: Elektronenbeugungsdiagramm, SiO₂

Die Eliminierung des inkohärenten Anteiles ist im Rahmen der Elektronenbeugung durch den Einsatz eines elektrostatischen Energiefilters bereits vor der eigentlichen Registrierung möglich.

Der Eigenbau eines solchen Energiefilters wird wegen der hohen elektronenoptischen Anforderungen in jedem Fall problematisch sein; günstiger ist es, auf kommerzielle Geräte zurückzugreifen. Auf dem RGW-Markt steht in dieser Hinsicht nur das sowjetische Elektronenbeugungsgerät EMR-100 zur Verfügung.

3. Auswertung und Ergebnisse

Die Auswertung der $I(\xi)$ -Kurven und damit die Berechnung der Verteilungsfunktion $D(r)$ erfolgt nach einem von ZICKERT (4) entwickelten FORTRAN-Programm, das in seinen Grundzügen auf einen Vorschlag von JOHANSSON (5) zurückgeht.

Ohne auf Einzelheiten einzugehen, sei auf folgende Probleme hingewiesen:

Das Fourierintegral zur Berechnung von $D(r)$ enthält unter anderem die reduzierte Intensitätsfunktion $i(\xi)$, die aus der experimentell gemessenen Intensität $I(\xi)$ nach

$$i(\xi) = I(\xi) \cdot k - \sum (n_m F_m^2(\xi) + n_m I_m^{inc}(\xi))$$

errechnet wird. Neben dem zu ermittelnden Normierungsfaktor k ist die Kenntnis der kohärenten Intensitäten $F_m^2(\xi)$ und der inkohärenten Intensitäten $I_m^{inc}(\xi)$ notwendig. Beide Verläufe sind den International Tables for X-Ray Crystallography (6) zu entnehmen. Hierbei erfolgt für die entsprechenden Elektronenintensitäten der inkohärenten Streuung die Berechnung aus den Röntgenintensitäten nach der Formel von MORSE (7), die den s^{-4} -Verlauf der inkohärenten Elektronenstreuintensitäten berücksichtigt.

Für die Berechnung von $I_m^{inc}(\xi)$ kann jedoch auch eine analytische Näherungsformel nach PALINKAS (8) herangezogen werden.

Für die abgebildeten C-Diagramme konnte auf diesem Wege zufriedenstellend die Funktion $i(\xi)$ und damit die radiale Verteilungsfunktion $D(r)$ berechnet werden.

Vergl. Abbildungen 5 und 6.

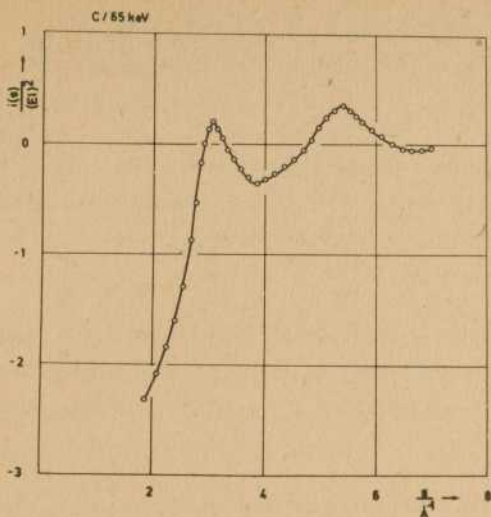


Abb. 5: Reduzierte Intensitätsfunktion $i(s)$, Kohlenstoff

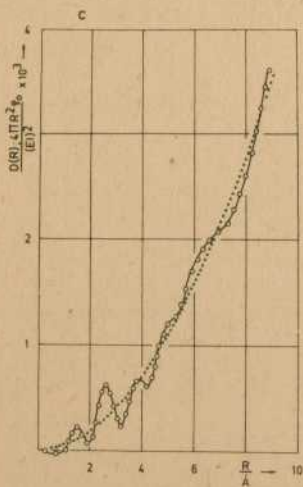


Abb. 6: Radiale Elektronendichteverteilung, Kohlenstoff

Dagegen ergab eine entsprechende Auswertung der SiO_2 -Diagramme einen fehlerhaften Verlauf von $i(\xi)$. Der Grund hierfür dürfte in einem nichtkorrekten, d. h. nicht den experimentellen Gegebenheiten angepaßten Verlauf von $I^{\text{inc}}(\xi)$ zu suchen sein.

Die in einer öldampfbehafeten Restgasatmosphäre bei längeren Untersuchungszeiten (ohne Objektraumkühlung) unvermeidliche Kohlenstoffkontamination der Schicht bewirkt, daß der Verlauf der inkohärenten Streuung durch die tabellierten Werte nicht richtig wiedergegeben wird.

Der beste Ausweg aus dieser Situation besteht in der Eliminierung des inkohärenten Untergrundes mit Hilfe der Energiefilterung. Ist ersteres aus experimentellen Gründen nicht möglich, so läßt sich ein von NABITOWITSCH et al. (9) vorgeschlagenes Verfahren anwenden.

Der Grundgedanke dieses Verfahrens besteht darin, daß die reduzierte Intensität $i(\xi)$ ohne Kenntnis der inkohärenten Intensitäten darstellbar ist als:

$$i(\xi) = \frac{1}{j} (I_{\text{exp}}(\xi)/f^2(\xi) - I_m(\xi)/f^2(\xi))$$

Hierbei ist j ein Normierungsfaktor, $I_m(\xi)$ ist eine monoton verlaufende mittlere Intensität, um die $I_{\text{exp}}(\xi)$ oszilliert.

Die Forderung, daß das Integral über $i(\xi)$ zumindest annähernd verschwindet, führt in diesem Fall zu der zusätzlichen Bedingung:

$$\int_{s_{\min}}^{s_{\max}} I_{\text{exp}}(\xi)/f^2(\xi) ds \approx \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} I_m(\xi)/f^2(\xi) ds$$

Nach dem grafischen Auftragen von $I_{\text{exp}}(\xi)/f^2(\xi)$ kann der günstigste Verlauf der Kurve $I_m(\xi)/f^2(\xi)$ ermittelt werden.

Die Abbildung 7 zeigt eine solche Auftragung.

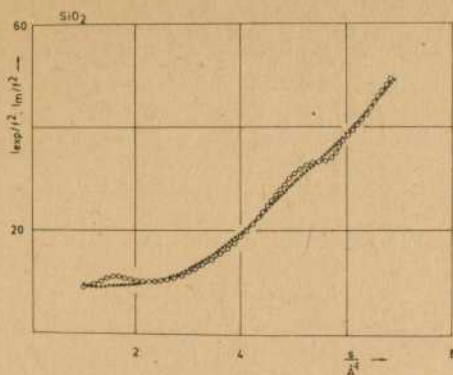


Abb. 7: Ermittlung von $I_m(s)/t^2(s)$ nach
NABITOWITSCH (9/)

Mit Hilfe der Schnittpunkte beider Kurven läßt sich nach dem Newtonschen Interpolationsverfahren ein analytischer Ausdruck in Form eines Polynoms $(n-1)$ ten Grades ($n =$ Anzahl der Schnittpunkte) für $I_m(s)/t^2(s)$ ermitteln.

Nach der Bestimmung des Normierungsfaktors können $i(s)$ und $D(r)$ berechnet werden.

Die Ergebnisse zeigen die Abbildungen 8 und 9.

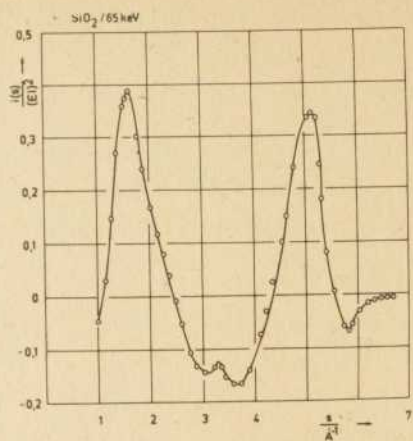


Abb. 8: Reduzierte Intensitätsfunktion $i(s)$ für SiO_2

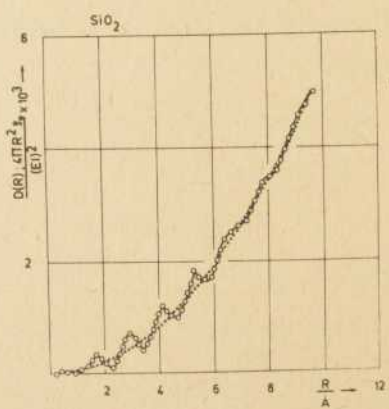


Abb. 9: Radiale Elektronendichteverteilung, SiO_2

Trotz der Möglichkeiten, die die Berechnung von $i(\xi)$ nach NABITOWITSCH bietet, sollte jedoch angestrebt werden, die Untergrundstreuung bereits vor der Aufzeichnung aus dem Beugungsbild zu entfernen.

Die Lage der Maxima in den berechneten RDF-Kurven stimmt mit den aus der Literatur angegebenen Werten überein.

Im Falle der C-Schichten entspricht die Verteilung der Maxima der von DOVE (1) und (10), BOIJKO et al. (11) und HERITAGE et al. (12) vermuteten lokalen Graphitstruktur in amorphen Kohlenstoffschichten.

Die interpretierbaren Maxima der RDF für Kohlenstoff wurden bei folgenden r -Werten gefunden:

$$\begin{array}{ll} r_1 = 1.45 \text{ \AA} & r_2 = 2.60 \text{ \AA} \\ r_3 = 3.85 \text{ \AA} & r_4 = 4.90 \text{ \AA} \end{array}$$

Neben der vermuteten lokalen Graphitstruktur werden von verschiedenen Autoren (vergl. DOVE (1)) lokale Hexagonalstrukturen, bzw. Graphit- und Hexagonalstrukturen nebeneinander für die Strukturierung von dünnen Kohlenstoffschichten bei hohen elektronenmikroskopischen Vergrößerungen verantwortlich gemacht.

Die Auswertung der RDF-Kurven für SiO_2 ergab im Vergleich mit den Literaturwerten folgende Abstände und die entsprechenden Zuordnungen zu den Bindungen im amorphen SiO_2 :

$$\begin{array}{cccccc} \text{Si-O} & \text{O-O} & \text{Si-Si} & \text{Si-II.O} & \text{O-II.O/Si-II.Si} & \\ 1.62 \text{ \AA} & 2.87 \text{ \AA} & & 4.07 \text{ \AA} & 5.22 \text{ \AA} & \end{array}$$

Der aus der Literatur bekannte Abstand O-O, bzw. Si-Si konnte nicht aufgelöst werden, es zeigt sich lediglich ein gemeinsames Maximum zwischen den u. a. von NAGASIMA (13) ermittelten Abständen.

Die Ursache kann in der Auflösung der verwandten Apparatur liegen, jedoch weist NAGASIMA (14) in einer späteren Arbeit auf den Einfluß einer Temperbehandlung der Proben bei ca. $1000^\circ\text{C}/20 \text{ min}$ hin, die auch dort erst die saubere Trennung der O-O und Si-Si Abstände ermöglichten.

Insgesamt zeigt die Auswertung die prinzipielle Verwendbarkeit der Meßanordnung und des Verfahrens nach NABITOWITSCH et al. (9).

Genauere Messungen und die Vergrößerung des auswertbaren s -Bereiches sollten durch den Einsatz besserer Nachweiselektronik zu erreichen sein.

Literatur:

- (1) DOVE, D. B.: Electron Diffraction Analysis of the Local Atomic Order in Amorphous Films, Physics of Thin Films, Vol. 7 (1973), Academic Press Inc., N. Y. & London
- (2) ADAM, J.: Diplomarbeit, Rostock 1974
- (3) HARGITAI, I. et al.: Jenaer Rdsch. 13 (1968) 1
- (4) ZICKERT, K.: Dissertation, Rostock, in Vorber.
- (5) JOHANSSON: IUCr World List of Cryst. Comp. Progr., FORTRAN-Vers. No. 6037 a. 6038, sec. ed. 1966
- (6) International Tables for X-Ray Cryst., Vol. III, The Kynoch Press, Birmingham 1962
- (7) MORSE, P. M.: Rev. Mod. Phys. 4 (1932), 577-581
- (8) PALINKAS, G. u. RADNAI, T.: Acta Cryst, Vol. A32, pt. 4, (1976)
- (9) NABITOWITSCH, I. D. et al.: Kristallografija 12 (1967) 584
- (10) DOVE, D. B.: 26th Annual Meeting of EMSA
- (11) BOLJKO, B. T. et al.: Sov. Phys.-Sol. State 10 (1968), 530
- (12) HERITAGE, M. B. et al.: in Vorber.
- (13) NAGASIMA, N.: Jap. Journ. Appl. Phys., Vol. 9 (1970) 8, 879-888
- (14) NAGASIMA, N.: Journ. Appl. Phys., Vol. 43 (1972) 8

Stabilität und Phasenumwandlungen in metastabilen metallischen Phasen

In den letzten Jahren wurden durch extrem schnelles Abkühlen aus der Schmelze, Vakuum-Aufdampfen, elektrolytische Abscheidung oder Sputtern zahlreiche metastabile Phasen in metallischen Legierungen erhalten. Sie lassen sich wie folgt klassifizieren (1):

- übersättigte Mischkristalle
- kristalline Nichtgleichgewichtsphasen
- amorphe Phasen.

Der Anstoß zur intensiveren Beschäftigung mit diesen eigenartigen Substanzen kam sowohl aus der Verfahrenstechnik als auch aus der Grundlagenforschung. Diese metastabilen Phasen sollten gegenüber den Gleichgewichtslegierungen qualitativ und quantitativ neue Erscheinungen zeigen. Von besonderem Interesse sind dabei die amorphen Festkörper, da sie gestatten, eine Reihe grundsätzlicher Fragen in bezug auf den Zusammenhang von Eigenschaften und Struktur im Falle des Fehlens einer langreichweitigen kristallinen Ordnung zu untersuchen (2 - 6).

Die zuständigen modernen Prozeduren mit Abkühlraten ab 10^4 °C/sec umfassen dabei einen Bereich von immerhin sechs Größenordnungen. Hinsichtlich der Charakteristika der Bildung und Stabilität derartigen amorpher Systeme ist zwischen strukturellen und kinetischen Faktoren zu unterscheiden (1, 5). Der amorphe Festkörper kann als eine unterkühlte Flüssigkeit angesehen werden. Hierin wird infolge einer hohen Schubviskosität unterhalb einer gewissen Temperatur - der Glasübergangstemperatur T_g - eine flüssigkeitsähnliche geometrische Anordnung der Atome aufrecht erhalten. Die Atomanordnung kann als definiert nahegeordnet, aber nicht als ferngeordnet angesehen werden. Die viskose Relaxationszeit solcher Systeme ist hoch, und dies bewirkt ihre mechanische Starre und Stabilität.

Die amorphe Struktur wird experimentell dadurch gekennzeichnet, daß das Röntgen- oder Elektronenbeugungsbild lediglich einen oder zwei sehr breite verwaschene Ringe aufweist. Zudem zeigt das System eine beträchtliche Eigenschaftsänderung in einem sehr schmalen Temperaturbereich, der mit der Rekristallisation verbunden ist. Das zeigt sich u. a. im elektrischen Widerstand, in den magnetischen Größen wie Koerzitivfeldstärke, Remanenz, Anfangspermeabilität und Sättigungsmagnetisierung sowie in der Energietönung (s. Abb. 1) bei der Rekristallisation (2, 4). Diese strukturelle Umwandlung setzt erwartungsgemäß Kristallisationswärme frei.

Mangels abbildender Methoden ist man also darauf angewiesen, durch Messung strukturempfindlicher Größen indirekt Indizien zur Aufklärung der strukturellen Gegebenheiten zu erhalten.

Die Untersuchungen zu den physikalischen Eigenschaften der amorphen metallischen Systeme zeigen nun, daß diese sehr wesentlich durch die lokale geometrische, chemische und magnetische Ordnung (Nahordnung) bestimmt werden (2-4). Generell sind die Fragen nach der Existenz von Gitterbaufehlern im Falle amorpher Festkörper, ihrer Art und Menge sowie ihren Platzwechselvorgängen und Wechselwirkungen von großer Wichtigkeit. Diese bilden u. a. die Grundlage für die Bildung von Ausscheidungen und geordneten Phasen, d. h. von chemischen Inhomogenitäten, in diesen in chemischer Hinsicht äußerst homogenen amorphen Festkörpern, bei termischer Behandlung, sowie für Gitterumwandlungen u. a. (5). Sie sind damit auch für die dabei auftretenden Änderungen in den physikalischen Eigenschaften bei Änderung der Temperatur und mechanischer Belastung verantwortlich. Das Interesse hat daher nicht nur der extrem kurzreichweitigen sondern auch der weitreichenderen mikroskopischen Struktur zu gelten.

Leider sind experimentell nur die volumengemittelten lokalen Eigenschaften zugänglich (Spinechomessungen, Mössbauermessungen u. a.). Ebenso können aus den Intensitätsverteilungskurven bei Röntgen- oder Neutronenbeugung nur die volumengemittelten reduzierten atomaren Verteilungsfunktionen berechnet werden. Daher lassen sich gegenwärtig nur indirekt Aussagen über die räumlich anisotropen Abweichungen in den Paarkorrelationsfunktionen, die die chemische, geometrische und magnetische Anordnung der Atome beschreiben, im abgeschreckten Zustand und bei Änderung der Temperatur machen. Die Fluktuationen der Paarkorrelationsfunktionen sind auf das engste mit räumlichen Fluktuationen der interatomaren Potentiale verbunden. Eine Reihe solcher experimenteller Anhaltspunkte betreffen Ergebnisse zum Einfluß von Anlaßbehandlung oder mechanischen

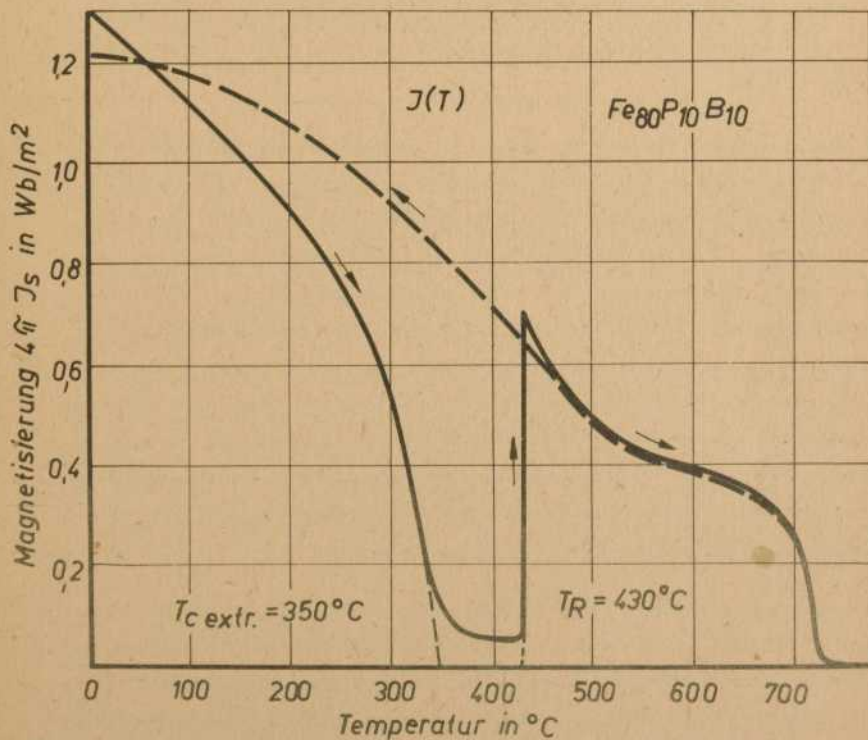
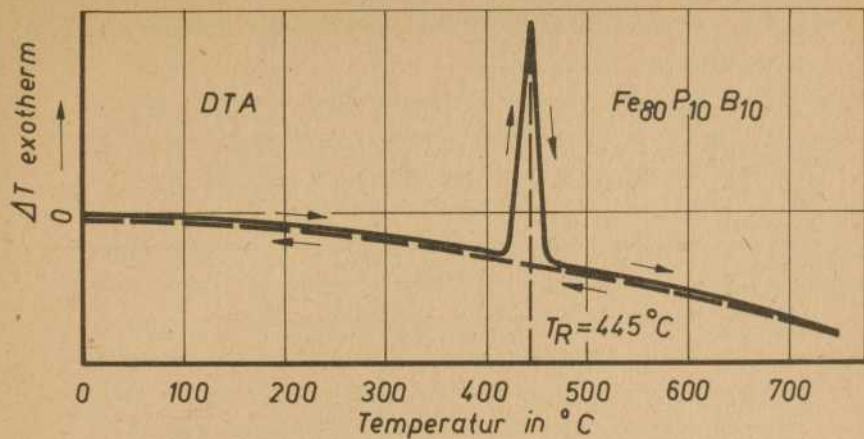


Abb. 1 Temperaturabhängigkeit des thermischen und magnetischen Verhaltens amorpher $Fe_{80}P_{10}B_{10}$ Taylordrähte

Spannungen auf die Struktur allgemein sowie Messungen zu den elektrischen und magnetischen Eigenschaften.

So wurde nachgewiesen, daß die amorphen ferromagnetischen Systeme nicht magnetisch isotrop sind (2 - 4). Vielmehr tritt eine lokal einachsige und räumlich inhomogene magnetische Anisotropie auf. Mitunter wird auch eine schwache makroskopische magnetische Anisotropie beobachtet. Ursachen für die magnetische Anisotropie sind bei den meisten der Systeme die vorhandenen inneren Spannungsfelder mit ihren beträchtlichen Fluktuationen (2 - 4). Es sei hierzu vermerkt, daß bei allen realen amorphen Systemen bedingt durch die Herstellungsverfahren unvermeidbar inhomogene Spannungsfelder auftreten. Weitere Ursachen für die magnetische Anisotropie können ebenso der innere magnetische Formeffekt infolge von räumlichen chemischen Inhomogenitäten, die räumliche Veränderungen in der Magnetisierung hervorrufen, wie auch die Richtungsordnung sein (3). Es wird daher verständlich, daß durch strukturelle Änderungen bei mechanischer, thermischer oder Magnetfeldbehandlung die Eigenschaften sehr wesentlich beeinflußt werden können (3, 5, 6).

In alle thermodynamischen Betrachtungen zu den amorphen metallischen Systemen sind deshalb die auftretenden chemischen und geometrischen strukturellen Veränderungen bei Änderung der Temperatur und der äußeren Belastung einzubeziehen. So ist u. a. näher zu untersuchen, ob die bei Temperaturerhöhung - und den damit verbundenen Änderungen des inneren Spannungszustandes der Proben u. a. - beobachtete Änderung der Sättigungsmagnetisierung (s. Abb. 1) allein durch die thermischen magnetischen Anregungen eines Systems mit einer bestimmten gegebenen Wechselwirkung und der damit gegebenen magnetischen Struktur verstanden werden kann. In den amorphen metallischen Legierungen werden Werte der magnetischen Ordnungstemperatur weit oberhalb der Raumtemperatur, sogar weit oberhalb der Rekristallisationstemperatur dieser Systeme, erhalten. Die Glasumwandlungstemperatur ist stets kleiner als die Rekristallisationstemperatur, die in der Größenordnung von 350°C liegt.

Untersuchungen zum Rekristallisationsverhalten von amorphen metallischen Systemen zeigen, daß der Übergang zur stabilen, zumeist heterogenen Gleichgewichtslegierung über metastabile kristalline Phasen bzw. metastabile komplexe Phasen verläuft, die in einem Temperaturbereich von etwa 250°C bis 350°C auftreten (1, 6). Es ist daher sehr verständlich, daß selbst Anlassen bei Temperaturen beträchtlich unterhalb der Rekristallisations-

temperatur allmähliche Veränderungen in der atomaren Anordnung bewirkt (Anfangsstadium der Rekristallisation (6)).

Neben thermischer Behandlung kann ebenso eine mechanische Belastung bei unterschiedlichen Temperaturen gleiche Erscheinungen hervorrufen. An schnell abgeschreckten Übergangsmetall-Legierungen, hergestellt mit dem Taylor-Verfahren (2), wurde von uns bei Alterung der Proben im abgeschreckten Zustand bei Raumtemperatur ein Übergang von einer metastabil-kristallinen, quasi-einphasigen Struktur in eine amorphe Struktur beobachtet (7). Das steht in Übereinstimmung mit den kürzlich von Matsumoto und Maddin (6) veröffentlichten Untersuchungen zum Einfluß von mechanischer Belastung bei Raumtemperatur auf die Struktur. Mechanische Spannungen bewirken in den schnell abgeschreckten Systemen eine zusätzliche Unordnung in der Struktur durch die Einführung zusätzlicher Defekte. Das Taylor-Verfahren ist gemäß der grundlegenden Gesetzmäßigkeiten beim Drahtziehvorgang als ein extrem schnelles Abkühlverfahren unter Zugspannung zu betrachten. Daher weisen die Proben neben dem inneren räumlich inhomogenen Spannungsfeld eine einachsige makroskopische Spannung auf. Das wurde auch nicht zuletzt durch magnetische Messungen bestätigt (8).

Durch die Besonderheiten in der Struktur der amorphen Systeme und ihre Metastabilität gegenüber chemischen und geometrischen Veränderungen in der atomaren Anordnung bei Änderung der Temperatur und mechanischer Belastung wird eine Reihe bisher ungelöster Probleme der Beschreibung des Zusammenhanges von Struktur und Eigenschaften sowie der Thermodynamik derartiger Systeme für die experimentelle und theoretische Grundlagenforschung aufgeworfen. Die Untersuchungen zu den amorphen Festkörpern dienen aber nicht nur der Aufklärung der Natur und der Besonderheiten der physikalischen Erscheinungen, sondern auch der weiteren Entwicklung von Werkstoffen mit besonderen physikalischen Eigenschaften. Die bemerkenswerten mechanischen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften amorpher Übergangsmetall-Glasbildner-Legierungen sollten diesen Materialien einen großen Anwendungsbereich in der Elektronik und Elektrotechnik sichern.

Literatur:

- (1) H. Jones: Reports on Progress in Physics 36, 1425 (1973)
- (2) H. Wiesner: Dissertation TU Dresden, Mai 1975
- (3) G. S. Cargill III, in: A. I. P. Conf. Proc. 24, 267 (1974)
- (4) J. Schneider und H. Wiesner: Magnetische Eigenschaften schnell abgeschreckter Übergangsmetall-Legierungen, Wiss. Ber. des ZFW, 1976 im Druck
- (5) J. Schneider und D. Schulze: in Vorbereitung
- (6) T. Masumoto und R. Maddin: Mat. Science and Engineering 19, 1 (1975)
- (7) J. Schneider und H. Wiesner: phys. stat. sol. (a) 32, 565 (1975)
- (8) J. Schneider, H. Wiesner und R. Gemperle: phys. stat. sol. (a) 35, K 59 (1976)

Ein komplexes Verfahren für die Analyse von isotropen PA-6-Röntgenstreuendiagrammen *

Polycaprolactam (PA-6) ist eines der wichtigsten faserbildenden Polymere. Deshalb kommt der Untersuchung der übermolekularen Struktur mittels röntgendiffraktometrischer Methoden eine große Bedeutung zu.

Eine Besonderheit des PA-6 ist das Auftreten von mindestens zwei kristallinen Modifikationen, der sogenannten α bzw. δ -Modifikation, deren Streuanteile sich zusammen mit dem des ungeordneten Anteils in der experimentellen Streukurve additiv überlagern. Experimentell werden je nach Herstellungsbedingungen und der Nachbehandlung des PA-6 große Variationen bezüglich der Modifikationsanteile gefunden, die Reflexe können ihre Linienbreite ändern, und die Lage der Reflexe ist innerhalb enger Grenzen variabel.

Es wird ein Verfahren zur quantitativen Analyse von Streukurven isotroper PA-6-Proben angegeben, welches alle experimentellen Befunde berücksichtigt. Es beruht auf der harmonischen Analyse der zu untersuchenden Streukurve und dem Vergleich der Fourierkoeffizienten dieser Kurve mit denen von Bezugskurven von Proben, die jeweils nur eine kristalline Modifikation enthalten. Mittels einer Gradientenmethode werden 9 Parameter bestimmt. Davon beschreiben 3 Parameter den relativen Anteil der einzelnen Modifikationen in der untersuchten Probe bezogen auf denjenigen derselben Modifikation in den Bezugskurven. Drei weitere Parameter charakterisieren die Reflexbreiten, wobei die Reflexe als Lorentzprofile angesetzt wurden. Diese Parameter enthalten summarisch den Einfluß der Teilchengröße und der Gitterstörungen. Die restlichen 3 Parameter geben die Reflexverschiebung gegenüber den Reflexlagen der Bezugskurven an.

* Eine ausführliche Veröffentlichung erscheint in "Faserforschung und Textiltechnik/Zeitschrift für Polymerforschung"

Für den Lösungsweg wurde ein ALGOL-Programm ausgearbeitet. Das Auswerteverfahren wurde zunächst an einer Modellstreukurve erprobt, um die Auswertestrategie zu bestimmen. Die Ergebnisse werden angegeben. Im Anschluß daran werden die Resultate mitgeteilt, die mit Hilfe des Verfahrens an schmelzkristallisierten PA-6-Proben mit unterschiedlichem α - β -Anteil erhalten wurden.

Erste Erfahrungen bei der on-line Kopplung von RKW-Diffraktometern mit dem KRS 4200

Der Einsatz von modernen Kleinrechnersystemen in physikalisch-chemischen Laboratorien schafft Verbesserungen bei der Erfassung und Verarbeitung von Meßdaten. So wurden auch Apparaturen der Röntgen-Kleinwinkelstreuung an einen zentral installierten KRS 4200 (VEB Robotron) gekoppelt (1).

Erste Erfahrungen zeigen, daß der on-line Rechnereinsatz bei notwendigen vorbereitenden Messungen, wie der Primärstrahlprofilvermessung mit Schwerpunktberechnung, Vorteile wie Befreiung von Routinearbeit und höhere Genauigkeit der Ergebnisse bringt. Es zeigt sich aber auch, daß gerade bei Kopplung an einen zentralen Rechner die Frage der Bedienbarkeit über Terminal mit Programmunterbrechung und Vorrangprogrammierung eine wesentliche Voraussetzung zum optimalen Betrieb darstellt. Für die lange andauernden Streukurvenmessungen von biologischen Substanzen erweist sich die Ablochung der Streudaten mit Meßwertlochersystem und späterer off-line Verarbeitung z. Z. noch als die günstigere Lösung bezüglich Zuverlässigkeit und Systemunabhängigkeit.

Die internationale Entwicklung zeigt den Trend zum separaten und dezentralisierten Einsatz von Kleinrechnern für das Röntgen-Kleinwinkellabor (2, 3), wobei der gemischte on/off-line Betrieb gute Rechnerauslastung ermöglicht.

- on-line Kopplung in der Phase der Experimentvorbereitung und für spezielle Experimente, wie die schnelle Messung mit ortsempfindlichen Detektoren (3, 4)
- off-line Arbeit zur Aufbereitung der Primärdaten und Zeichnung der ausgewerteten Meßdaten in verschiedenen Funktionaldarstellungen.

Literatur:

- (1) Pleissner, K.-P., Kröber R.: Experimentelle Technik der Physik XXIV, 79 (1976)
- (2) Leopold, H., Jensen, B. T.: J. Appl. Cryst. 7, 130 (1974)
- (3) Hendricks, R. W.: "A New Small-Angle X-Ray Scattering Spectrometer Utilizing a Rotating Anode, Pin-Hole Collimation and a Two-Dimensional Position - Sensitive Proportional Counter" Vortrag auf dem 10. Internationalen Kongreß für Kristallographie, Amsterdam, 1975
- (4) Fulbright, H. W., Markham, R. G., Lanford, W. A.: Nuclear Instruments and Methods 108, 125 (1973)

Erfahrungen bei der Messung der von Schmelzen erhaltenen Röntgenstreuintensität bei kleinen Winkeln

1. Problem

Die Messung der Streuintensität bei kleinen Winkeln dient zwei Hauptaufgaben. Einmal geht es um den Nachweis von eventuell in Legierungsschmelzen vorhandenen Clustern (Entmischungs- bzw. Verbindungscluster) mit Abmessungen, die Kleinwinkelstreuung liefern. Andererseits müssen die von Element- und Legierungsschmelzen gelieferten Weitwinkel - Streukurven bis zu möglichst kleinen Winkeln hin verfolgt werden. Dies ist wünschenswert für die Berechnung von Atomverteilungs- bzw. Elektronverteilungskurven. Die Vermessung der Weitwinkelstreu Kurve bis nahe an den Primärstrahl heran ist unerlässlich für die Ausführung der Fouriertransformation zur Berechnung der Direktkorrelationsfunktion (dcf). In Abb. 1 ist die Fouriertransformierte $f(k)$ der Direktkorrelationsfunktion von geschmolzenem Se dargestellt. Für k -Werte kleiner 1 \AA^{-1} ist der Kurvenverlauf extrapoliert. (1)

In Abb. 2 ist die daraus berechnete dcf dargestellt. Ihr Verlauf hängt entscheidend von der unteren Integrationsgrenze ab, eine genaue Messung der Streukurve bei kleinen Winkeln ist also unbedingt nötig.

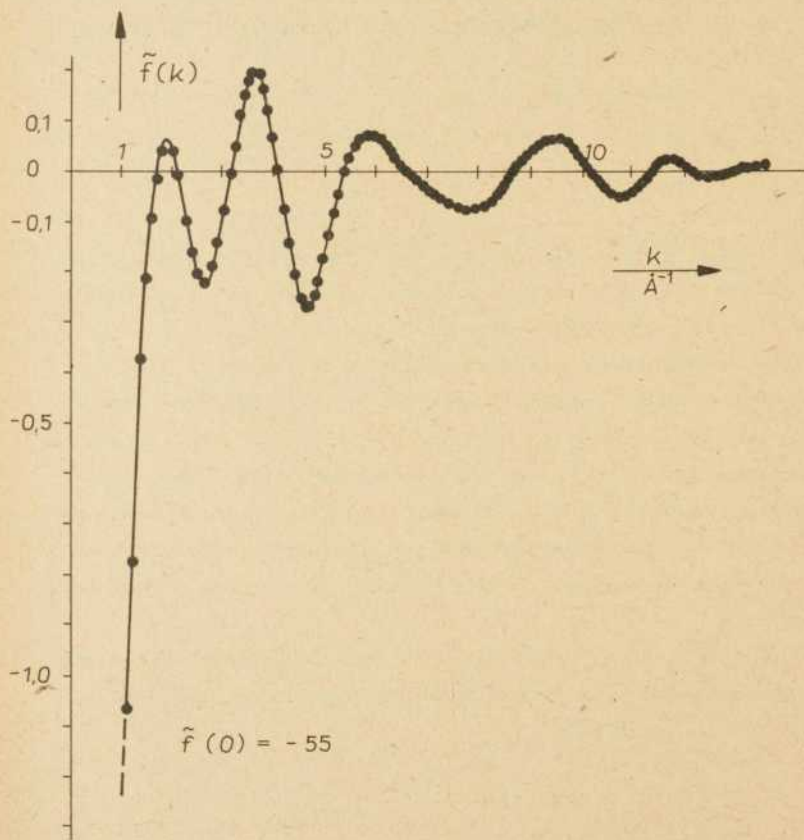


Abb. 1 $f(k)$ von Selen bei 460°C

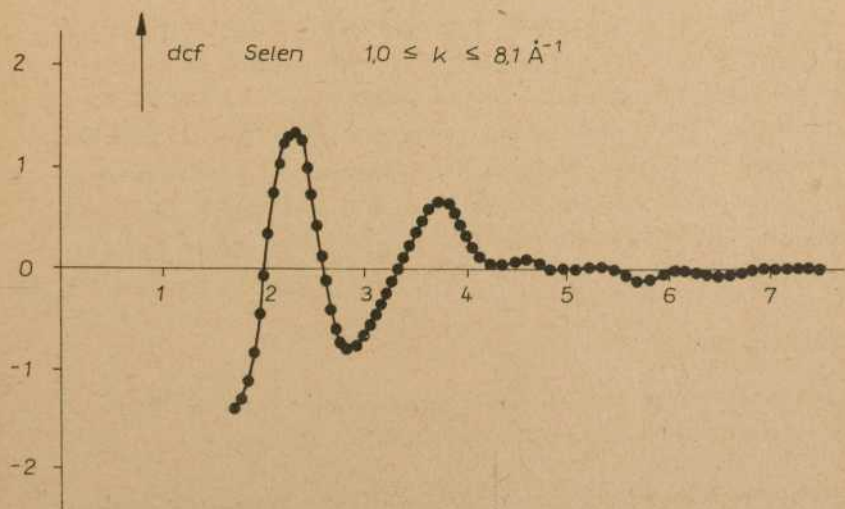
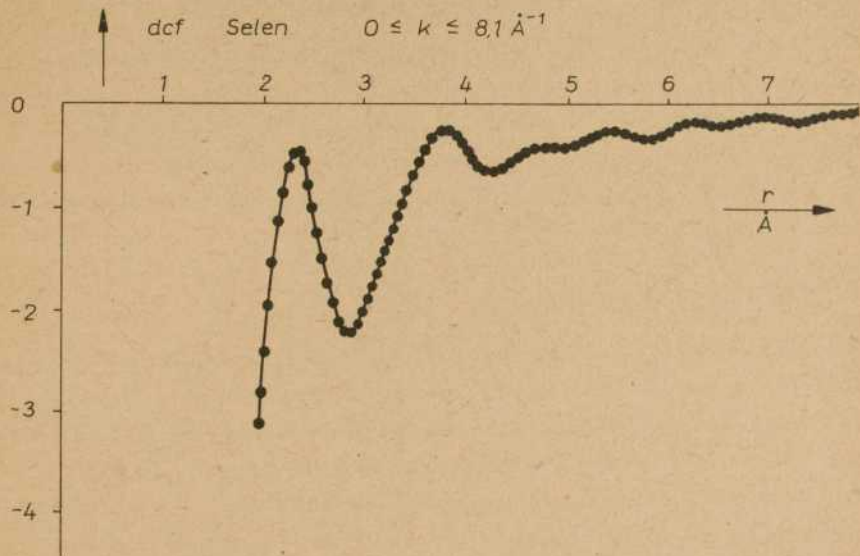


Abb. 2 Direktkorrelationsfunktionen

2. Anforderungen an die Kleinwinkel - Apparatur

Die Abmessungen der fraglichen Cluster sollten bei etwa 10\AA liegen (2). Daraus ergibt sich, daß die Kleinwinkelapparatur keine sehr hohe Auflösung besitzen muß. Für die Vermessung der Weitwinkelstreu Kurve bei kleinen Winkeln ist die Benutzung von monochromatischer Strahlung erforderlich. Darüberhinaus muß die Apparatur natürlich die für die Untersuchung von Schmelzen nötigen Betriebsbedingungen ermöglichen. (Hohe Temperaturen, Vakuum bzw. Schutzgas)

3. Meßprinzip und Aufbau der Apparatur

Auf einer kreisförmigen Grundplatte sind ein wassergekühlter Kratky - Block von 80 mm Länge, der Heizofen mit Probenhalterung sowie der Primärstrahlfänger angeordnet. Die Entfernung Probe-Detektor beträgt 180 mm. Die Grundplatte ist auf einem HZG 1 angebracht. Als Detektor findet die Zählrohrsonde VAH - 288 Verwendung. Es wird Kupfer- bzw. Molybdän K-Strahlung benutzt, die von einem LiF-Kristall nach Johann (3) monochromatisiert wird. Auf die Grundplatte wird eine Al-Haube aufgesetzt, um die Kammer zu evakuieren ($\approx 10^{-2}$ Torr). Der Strahlendurchgang erfolgt durch Schlitze, die mit Mylar-Folie abgedeckt sind. Die Probenhalterung und -Präparation bereitet Schwierigkeiten. Die Küvette besteht aus zwei Be-Bleichen von je 0,1 mm Dicke. Zwischen ihnen liegt ein Glimmerplättchen mit einer rechteckigen Aussparung, die die Probe aufnimmt. Die Proben werden im festen Zustand pulverisiert, eingefüllt und verdichtet. Die Reproduzierbarkeit hinsichtlich Schichtdicke und gleichmäßiger Verteilung der Schmelze ist bei dieser Prozedur nicht befriedigend. Eine Verbesserung scheint für Elementschmelzen das Aufdampfen einer Schicht im Vakuum und anschließendes Aufschmelzen zu versprechen. Bei Legierungsschmelzen treten dabei bisher nicht kontrollierbare Konzentrationsverschiebungen auf.

4. Vorläufige Ergebnisse

Die Funktionsfähigkeit der Kammer wurde in Probemessungen an verschiedenen organischen Substanzen, insbesondere an PTFE überprüft.

Im geschmolzenen Zustand sind an Se-Te - und Al-Sn-Legierungen Messungen ausgeführt worden.

Als Beispiel sind unten einige der an zinnarmen Al-Sn-Schmelzen erhaltenen Resultate angegeben, diese bedürfen weiterer Untermauerung, sie sind nicht als gesichert zu werten.

In Abb. 3 ist als Beispiel die Streukurve von $\text{Al}_{70}\text{Sn}_{30}$ gezeigt.

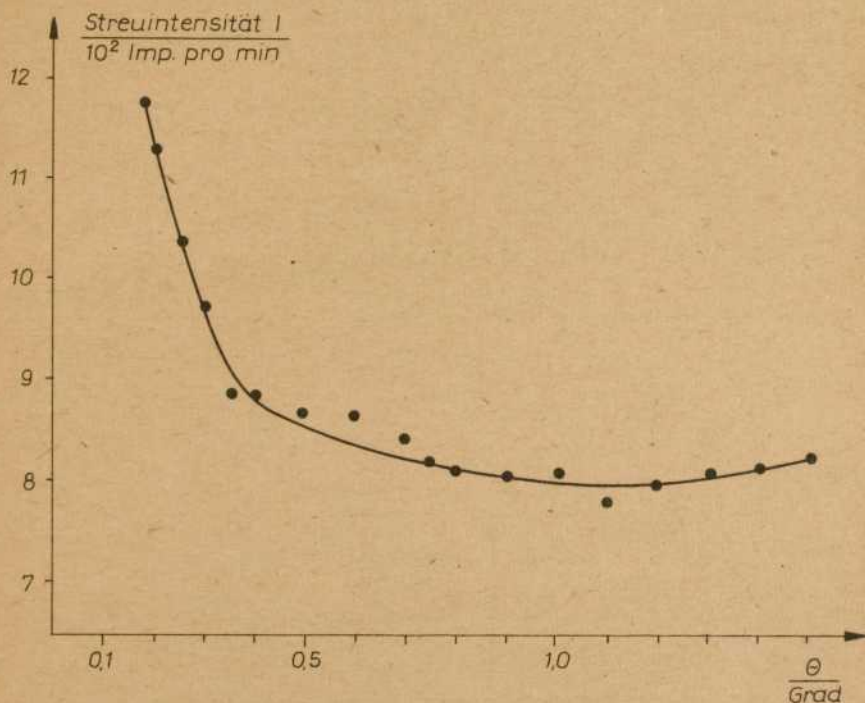


Abb. 3: Streukurve von $\text{Al}_{70}\text{Sn}_{30}$

Die Messpunkte wurden durch einminütige Meßzeit erhalten.

Abb. 4 zeigt die Guinier Auftragung, die für $\text{Al}_{70}\text{Sn}_{30}$ unter Annahme kugelförmiger Teilchen erhalten wurde.

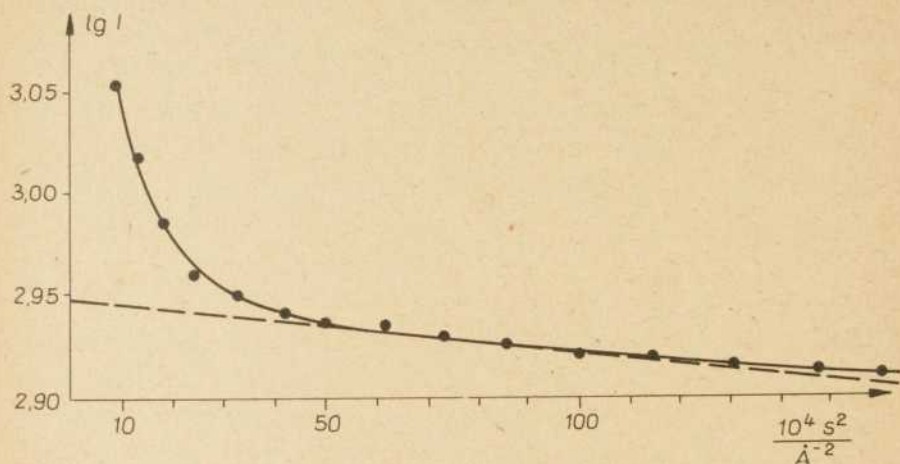


Abb. 4 Guinierauftragung Al₇₀ Sn₃₀

At.-% Sn	nach (2)	gemessen	
	D_k in Å	D_k in Å	$I(o)/\text{Imp. pro min}$
30	10,4	10,2	885
15	9,0	8,8	570
5	4,5	7,8	410

Abb. 5 Teilchendurchmesser kugelförmiger Cluster

In Abb. 5 sind die ermittelten Teilchendurchmesser im Vergleich zu den von Steeb (2) erhaltenen Resultaten angegeben.

Aus der Verknüpfung von Experimenten im Weitwinkel- und Kleinwinkelgebiet konnte Steeb (2) zeigen, daß zinnreiche Teilchen in einer Al-reichen Matrix vorliegen.

Literatur:

- (1) W. Hoyer: Dissertation, Karl-Marx-Stadt 1976
- (2) S. Steeb: Habilitationsschrift, Stuttgart 1969
- (3) H. H. Johann: Z. Phys., 69 (1931) 185

Röntgen-Kleinwinkeluntersuchungen an Anlauf- farbläsern

1. Einführung

Im Unterschied zu den ionengefärbten Farbläsern wird die Farbe der sog. Anlauf-
gläser durch kolloidale Teilchen von Metallen (Au, Ag, Cu, Se) oder von II-VI-Ver-
bindungen wie ZnS, CdS, CdSe und deren Mischkristallen hervorgerufen. Die Färbung
dieser Gläser tritt erst ein, wenn die in der Schmelze gelösten farbgebenden Substanzen
während einer Wiedererwärmung des bereits erstarrten Glases, dem "Anlaufen", in Form
kleiner kristalliner Teilchen ausfallen. Anlaufgläser werden zumeist in Farben auf der
langwelligen Seite des sichtbaren Spektrums von gelb bis dunkelrot hergestellt; dabei
besitzen sie häufig eine besonders steile Absorptionskante nach der kurzwelligen Seite
des Spektrums hin. Die Lage der Absorptionskanten kann durch die Farbstoffe selbst,
ihre Konzentration sowie durch den Anlaufvorgang in weiten Grenzen variiert werden.
Vogel (1) bezeichnet die Produktion von Anlaufgläsern als "Musterfall einer ge-
steuerten Kristallisation im Glas". Bisher besteht jedoch zur Farbbildung selbst keine
einheitliche Theorie, die alle beobachteten Erscheinungen befriedigend erklärt. Die
in der Literatur zu diesem Problem vertretenen Ansichten wurden von Katzschmann und
Rehfeld (2) zusammenfassend diskutiert. Sie kommen zu dem Schluß, daß insbesondere
bei Anlaufgläsern mit Cd-Chalkogeniden, in denen die Farbträger als Verbindung
vorliegen, eine Deutung der beträchtlichen Absorptionskantenverschiebung während des
Anlaufvorganges aussteht, und daß die Farbbildung in weitaus stärkerem Maße als bisher
angenommen wurde durch die Größe der farbgebenden Teilchen beeinflusst wird. Die
Röntgen-Kleinwinkeluntersuchungen an verschiedenen vom VEB Jenaer Glaswerk Schott
und Gen./Jena hergestellten Anlaufgläsern wurden mit der Zielstellung aufgenommen,
präzise Aussagen über die Größe der ausgeschiedenen Farbträger zu erhalten.

Untersuchungen an Anlauffarbgläsern mit Hilfe der Röntgen-Kleinwinkelstreuung (RKWS) wurden in der Literatur selten beschrieben. Klimanek (3) lagen bei seinen Messungen ebenfalls vom VEB Jenaer Glaswerk Schott und Gen./Jena hergestellte Rot- und Gelbgläser vor. Er konnte jedoch lediglich bei den Rotgläsern qualitativ eine Abhängigkeit des Streueffekts von der Anlaufftemperatur nachweisen. Wesentlich aufschlußreicher ist die Arbeit von Williams, Rindone und McKinstry (4). Sie untersuchten Anlauffarbgläser, die aus einem Natrium-Zink-Borasilikat-Grundglas mit verschiedenen Anteilen der farbgebenden Substanzen CdCO_3 , ZnS und Se sowie eines Keimbildners $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ erschmolzen worden waren. In Abhängigkeit von der Anlaufzeit bestimmten sie Teilchengrößen zwischen 0 und 6 nm. Die Analyse ihrer aus der RKWS gewonnenen Daten führt zu dem Schluß, daß während des Anfangsstadiums der Farbentwicklung das Teilchenwachstum durch Ausscheiden der farbgebenden Substanzen aus der Lösung geschieht, während in späteren Stadien das Wachstum der Farbträger ein diffusionsgesteuerter Rekrystallisationsvorgang auf Kosten der kleinen Teilchen ist. Da die von ihnen gemessenen Teilchengrößen im wesentlichen nur von der Wärmebehandlung der verschiedenen Glasproben abhängen, sind sie der Meinung, daß die Farbe ihrer Anlauffarbgläser in erster Linie durch die Zusammensetzung der Teilchen und weniger durch ihre Größe bestimmt wird. Sie weisen allerdings darauf hin, daß bei so kleinen Teilchen Bandlücken-Effekte in Abhängigkeit von der Teilchengröße ebenfalls zu erwarten sind. Ob in einigen ihrer Farbgläser die Farbträger als Verbindung vorliegen, geht aus der zitierten Arbeit nicht hervor.

2. Zur Methode der RKWS (5)

Die Registrierung der RKWS erfolgt in Transmission mit speziellen Diffraktometern und bei Verwendung monochromatischer Strahlung. Die untersuchten Glaspräparate hatten die Form dünner, polierter Plättchen der Dicke $D \approx 1/\mu = 0,07$ mm; μ = Schwächungskoeffizient für die verwendete $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung. Die Messungen wurden an einer Cu-Feinstrukturrontgenröhre (35 kV, 20 mA) mit RKW-Kameras vom Kratky-Typ durchgeführt. Bei Filmregistrierung der RKWS erfolgte die Monochromatisierung des Primärstrahls mit Hilfe eines Totalreflexionsmonochromators und zusätzlicher Ni-Filterung, bei Messungen mit einem Proportionalzählrohr wurde eine Impulshöhenanalyse durchgeführt. Die Breitendivergenz des Primärstrahls betrug etwa $5 \cdot 10^{-4}$ rad, der Abstand Probe-Registrierenebene 200 mm. Der gleichmäßig belegte Teil der Längengewichtsfunktion des Primär-

strahlquerschnitts konnte bei allen Aufnahmen als "unendlich lang" angesehen werden.

Anlauffarbgläser stellen auf Grund der geringen Farbträgerkonzentration verdünnte Partikelsysteme dar. Form und Größe der farbgebenden Teilchen können durch einen Vergleich der experimentellen Streukurve $I(s)$, $s = (4\pi / \lambda) \sin \Theta / 2$, λ = Wellenlänge, Θ = Streuwinkel, mit berechneten Streukurven vorgegebener Modellteilchen bestimmt werden; sie lassen sich aber auch mit Hilfe gewisser, das streuende System charakterisierender Strukturkennzahlen berechnen. Diese Strukturkennzahlen, von denen der sog. Streumassenradius am bekanntesten ist, lassen sich in einfacher Weise aus der experimentell erhaltenen Streukurve gewinnen (6). In dieser Arbeit wurden beide Methoden kombiniert angewandt.

Erschwerend auf die Untersuchungen wirkte sich das äußerst geringe Streuvermögen der Glasproben aus. Bei Filmregistrierung der RKWS lagen die Belichtungszeiten zwischen 100 und 300 Stunden! Bei einigen Glasproben wurde die RKWS der Farbträger von einer nicht zu vernachlässigenden Streuung durch die Glasmatrix überlagert. Da sich dieser Streuanteil experimentell nicht separieren läßt, wurde in solchen Fällen vor der Auswertung der Streukurven ein konstanter Term von der Gesamtstreuung abgezogen.

3. Ergebnisse

Die RKWS der untersuchten Gelb- und Rotgläser zeigt an, daß die farbgebenden Teilchen Kugelgestalt besitzen.

Abb. 1 zeigt die RKW-Streukurve des CdSe-haltigen Steilkantanaufglasses RG 8. Die ausgezogene Linie stellt die für einen unendlich langen Primärstrahl berechnete Streukurve einer homogenen Kugel dar. Die gute Übereinstimmung der experimentellen Werte (Kreise) mit der Kugelstreukurve beweist, daß in dieser Probe kugelförmige Teilchen mit einer sehr schmalen Größenverteilung vorliegen. Der Kugelradius wurde zu $R = (5+0,5)\text{nm}$ bestimmt.

Bei dem Gold-Rubinglas RG 6 war ein Vergleich der aus der RKWS ermittelten Teilchengröße mit den Ergebnissen (7) anderer Untersuchungsmethoden möglich. Für die Radien der in diesem Glas vorliegenden Goldteilchen ergeben sich folgende Werte:

- a) aus Transmissionsmessungen
- b) mit Elmi-Direktdurchstrahlung
- c) mit dem Spaltultramikroskop
- d) aus der RKWS

- $R = (10 - 20) \text{ nm}$
- $R = (13 \pm 2) \text{ nm}$
- $R = (10 - 13) \text{ nm}$
- $R = (12 \pm 1) \text{ nm}$

Die RKWS-Messungen bestätigen und präzisieren also die Ergebnisse der anderen Untersuchungsmethoden, wobei bei der Bestimmung der Teilchengröße aus der RKWS naturgemäß über eine sehr viel größere Teilchenanzahl als bei den mikroskopischen Methoden gemittelt wird.

Bei Proben des Steilkantlaufglases GA 40 wurde bei konstanter Anlaufzeit (90h) die Anlaufzeittemperatur variiert. Die RKW-Streukurven von zwei dieser Proben sind in Abb. 2 dargestellt. Aus der Streukurve (Kreise) der bei der höchsten Temperatur 635 °C getem-

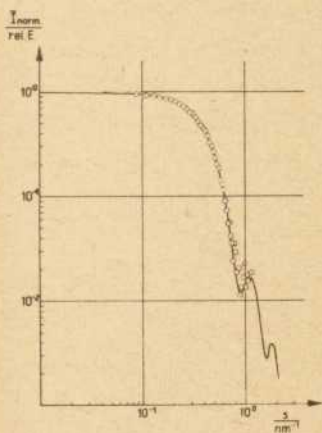


Abb. 1: Streukurve des Anlaufglases RG 8, Probe 10 (Kreise) mit ausgeglichener Kugelstreu-
kurve (ausgezogene Linie)

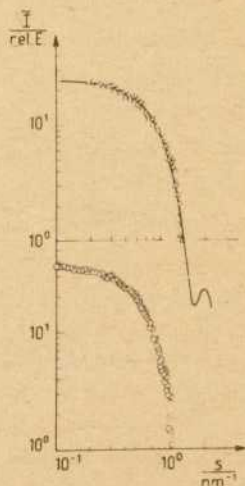


Abb. 2: Streukurven von Proben des Anlaufglases GA 40

pernten Probe wurde ein Teilchenradius von $R = 3,5 \text{ nm}$ bestimmt, die RKWS (Dreiecke) der bei 608 °C getemperten Probe ergab $R = 2,7 \text{ nm}$, bei einer bei 578 °C getemperten Probe war die RKWS nicht mehr quantitativ auswertbar. Eine Erhöhung der Anlaufzeittemperatur hat bei diesen Proben zur Folge, daß sich die Absorptionskante trotz zunehmender Größe der Farbstoffe in Richtung kürzerer Wellenlängen verschiebt. Dies Verhalten ist auf eine Anreicherung der Farbstoffe mit ZnS, dessen Grundgitterabsorption bei 340 nm liegt, und die Ausbildung von CdS-ZnS Mischkristallen zurückzuführen (1).

Bei dem Steilkantanaufglas RG 8 findet dagegen keine Mischkristallbildung statt, die Farbträger liegen als Verbindung (CdSe) vor (2). Abb. 1 und Abb. 3 zeigen die Streu-

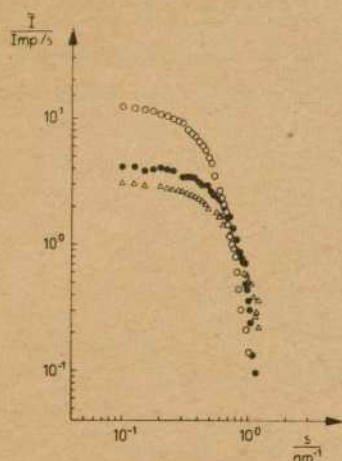


Abb. 3: Streukurven der Proben Nr. 5 (Dreiecke), Nr. 6 (Vollkreise) und Nr. 7 (Kreise) des Anlaufglases RG 8 nach Subtraktion eines konstanten Streuanteils

kurven verschiedener Proben dieses Glases, die einer unterschiedlichen Wärmebehandlung unterworfen worden waren. In Tabelle 1 sind für die untersuchten Proben die Anlaufbe-

Tabelle 1: Daten zu den Proben des Anlaufglases RG 8

Glas	RG 8			
System	$K_2O-ZnO-B_2O_3-SiO_2$			
Farbstoff	CdSe (5 · 10 ⁻¹ Masse-%)			
Probe	Temperatur	Absorptionskante (0-3 mm)	Teilchenradius	
2	575 °C/22h —	490 nm	—	
3	575 °C/22h 602 °C/3h	530 nm	—	
4	575 °C/22h 624 °C/3h	585 nm	—	
5	575 °C/22h 624 °C/17h	630 nm	2,4 nm	
6	575 °C/22h 624 °C/48h	650 nm	2,9 nm	
7	575 °C/22h 678 °C/20h	680 nm	4,1 nm	
10	— 651 °C/90h	690 nm	5,0 nm	

dingungen, die Lage der Absorptionskanten und die aus der RKWS ermittelten Teilchenradien zusammengestellt. Bei den Proben 2 bis 4 konnte nur qualitativ ein Anwachsen der RKWS festgestellt werden.

Wie die Gegenüberstellung der ermittelten Teilchengrößen und der zugehörigen Absorptionskantenlagen zeigt, besteht zwischen beiden Größen eine starke Abhängigkeit. Das bedeutet aber, daß in dem vorliegenden Teilchengrößenbereich ($R < 5 \text{ nm}$) eine Änderung der optischen Konstanten des Farbträgers (CdSe) stattfindet. Tatsächlich gelang es Katzschmann und Rehfeld (2) einen gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen dem Bandabstand ΔE und der Größe der Teilchenoberfläche aufzufinden:

$$\Delta E = \frac{A}{R^2} + B ; A, B = \text{Konstanten.}$$

Die vorgestellten RKW-Streukurven deuten alle darauf hin, daß in Anlauffarbgläsern häufig relativ schmale Teilchengrößenverteilungen vorliegen. Die Existenz eines Teilchengrößeneffekts auf die Farbbildung läßt jedoch vermuten, daß in einem gewissen Größenbereich die Breite der Teilchengrößenverteilung starken Einfluß auf die Steilheit der Absorptionskante hat. Tatsächlich zeigte die RKWS eines Farbglases mit weniger steil ausgeprägter Absorptionskante eindeutig ein polydisperses Teilchensystem an.

Danksagung

Die vorgestellten Untersuchungen wurden auf Anregung und in enger Zusammenarbeit mit den Herren R. Katzschmann und A. Rehfeld vom VEB Jenaer Glaswerk Schott und Gen./Jena durchgeführt, denen wir an dieser Stelle auch für die Anfertigung der Glasproben unseren Dank aussprechen.

Literatur:

- (1) Vogel, W.: Struktur und Kristallisation der Gläser; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1971
- (2) Katschmann, R. und A. Rehfeld: Farbbildung und Kinetik der II-VI-Verbindungen enthaltenden Anlaufgläser; Dissertation, Bergakademie Freiberg, 1975
- (3) Klimanek, P.: Untersuchungen an dispersen Zuständen allgemeiner Art mit Hilfe der Röntgen-Kleinwinkelstreuung; Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1960
- (4) Williams, J. A., Rindone, G. E. und H. A. McKinstry: Small Angle X-Ray Scattering Analysis of Nucleation in Ruby Glasses; Conference on Small Angle X-Ray Scattering in Glass and High Temperature Materials, University of Missouri, Rolla 1969
- (5) Kratky, O. und J. Pilz: Quarterly Reviews of Biophysics 5 (1972) 481
- (6) Damaschun, G., Müller, J. J., Pürschel, H.-V. und G. Sommer: Mh. Chem. 100 (1969) 1701
- (7) Katschmann, R. und A. Rehfeld: persönliche Mitteilung

Optimierte Filter zur Glättung von Röntgenstreu曲ven

In der Röntgen-Kleinwinkeltechnik werden aus Intensitätsgründen Diffraktometer mit Spaltgeometrie zur Aufnahme von Streukurven verwendet. Zur theoretischen Deutung der Streukurven ist eine numerische Korrektur der durch die Aufnahmegeometrie bewirkten Apparateverzerrungen (Entschmierung) notwendig (1). Der zur Entschmierung benötigte Algorithmus enthält explizit oder implizit eine Differentiation. Um diese mit geringen Fehlern durchführen zu können, ist eine Glättung der experimentellen Streukurve notwendig. Zahlreiche Glättungsmethoden - zumeist Least Square Verfahren - werden empirisch auf die Streukurven angewandt; die Wahl von freien Glättungsparametern ist meist subjektiv und erfordert Erfahrung des Experimentators.

Die Anwendung der Theorie digitaler Filter (2) ermöglicht einen modellfreien Vergleich der Glättungsverfahren bezüglich der Größe der erreichten Rauschunterdrückung, der Größe der durch das Filter induzierten systematischen Verzerrungen und der für das Verfahren benötigten Meßpunktabstände in der zu glättenden Kurve.

Durch die Berechnung der Gewichtsfunktion, des Rauschreduktionsfaktors und der Übertragungsfunktion des Glättungsfilters lassen sich darüberhinaus alle in der Kleinwinkelstreuung üblichen Glättungsverfahren informationstheoretisch begründet optimieren. Jedes Glättungsverfahren, nicht nur die Fourier-Methode (2, 3), erfordert dazu die Bestimmung der oberen Grenzfrequenz (3) in der Streukurve. Bei Kenntnis der oberen Grenzfrequenz in der Streukurve kann z. B. die vielfach angewendete Polynomapproximation einer Streukurve (4) bezüglich des Grades des zu wählenden Polynoms und der zur Anpassung benötigten Meßpunktzahl optimiert werden.

Der Vergleich der Güte einer Glättung durch eine Polynomapproximation mit der einer Glättung mittels Frequenzfilterverfahren (3) ergibt eine deutliche Überlegenheit der auf

Fourier-Methoden beruhenden Frequenzfilter. Die bei vorgegebenem Meßpunktabstand und fester oberer Grenzfrequenz in der Streukurve erreichte Rauschunterdrückung ist für Polynome geringer, gleichzeitig sind die in der Kurve induzierten systematischen Fehler größer als beim Frequenzfilterverfahren, so daß im allgemeinen die Fourier-Methoden zur Glättung von Röntgen-Kleinwinkelstreukurven den Polynomapproximationen vorzuziehen sind.

Literatur:

- (1) Kratky, O., Porod, G., Skala, Z., Acta Phys. Austriaca 13 (1960) 63.
- (2) Wait, V., In Active Filters; Lumped, Distributed, Integrated ..., Ed. by Huelsman, Lawrence. New York 1970.
- (3) Damaschun, G., Müller, J. J., Hilde Damaschun, Pürschel, H.-V., Walter, G., Kranold, R., studia biophysica, Berlin 47 (1974) 63.
- (4) Savitzky, A., Golay, M., J. Anal. Chem. 36 (1964) 1627.

Teilweise Eliminierung des Abbrucheffektes an radialen Verteilungskurven und Berechnung der Koordinationszahlen

Der Abbrucheffekt ist eine Folge des endlichen Integrationsintervalls bei der Fourier-Transformation der experimentell ermittelten, korrigierten und normierten Streuintensität. Der Abbrucheffekt erschwert die genaue Bestimmung der Koordinationszahlen aus der radialen Verteilungskurve sowie die Trennung benachbarter Maxima. Zusätzlich können durch falsche Nebenmaxima Fehldeutungen provoziert werden.

Ein einfaches Modell der radialen Verteilung stellt an die Stelle der erwarteten Maxima normierte B-Verteilungen mit den Parametern "Mittelpunkt" und "halbe Fußbreite". Mittels eines Rechnerprogramms in der Sprache FORTRAN wird eine Kurve berechnet, die die Verbesserung der zuerst willkürlich eingesetzten Parameter gestattet. 4 Kurventypen werden betrachtet, die jeweils eine Vergrößerung bzw. eine Verkleinerung der Parameter der B-Verteilungen fordern. Nach wenigen Schritten eines solchen Iterationsprozesses läßt das Modell keine weitere Verbesserung der Parameter zu.

Das Rechnerprogramm liefert bei Eingabe der Intensität an äquidistanten Stützstellen die experimentelle radiale Verteilung, die auf Grund des Modells korrigierte radiale Verteilung mit und ohne Abbrucheffekt, die Koordinationszahlen und Schwerpunkte der im Modell angenommenen Maxima.

Die Simulation einer Verteilungskurve mit Abbrucheffekt zeigt die Genauigkeit der Koordinationszahlberechnung unter der Voraussetzung, daß das Modell adäquat der Wirklichkeit ist. Bei Untersuchungen an flüssigem Thallium konnte trotz des relativ breiten ersten Maximums der Abfall der 1. Koordination mit steigender Temperatur gesichert werden.

Literatur:

Becherer, G. und S. v. Weber, Der Abbrucheffect in der Röntgenstrukturanalyse einatomiger Flüssigkeiten, Ann. Physik, (7) Band 25, Heft 4, 1970, S. 368 - 374.

Über Erfahrungen mit Küvetten bei der Röntgenstrukturuntersuchung von Flüssigkeiten

Bei Röntgenstrukturuntersuchungen an Flüssigkeiten arbeitet man mit freier Flüssigkeitsoberfläche, das heißt mit einem freien Flüssigkeitsstrahl, mit Flüssigkeitstropfen, in Rahmen eingespannten Flüssigkeitslamellen oder ähnlichem, bzw. wie beim sogenannten \mathcal{J} - \mathcal{J} -Goniometer mit einer Flüssigkeitsoberfläche, oder man schließt die Flüssigkeit vollständig in einem Behälter ein.

Bei der Entscheidung für eine der möglichen Anordnungen, die für das Zählrohrgoniometer HZG3 anpaßbar sind, waren bei uns folgende Gesichtspunkte zu berücksichtigen:

1. Die Anordnung soll Untersuchungen von stark hygroskopischen Flüssigkeiten gestatten.
2. Während der Messung dürfen sich die Konzentrationsverhältnisse bei Lösungen nicht ändern.
3. Mit den selben Proben sollen Untersuchungen bei sehr kleinen Winkeln durchgeführt werden.
4. Der Einsatz eines Monitors, bei dem die gestreute Intensität dem Streuvolumen der Probe proportional ist, muß möglich sein.
5. Die Untersuchungen sollen im Temperaturbereich von 15 °C bis 25 °C bei guter Temperaturkonstanz durchgeführt werden können.
6. Die geometrischen Korrekturfaktoren wie Absorptions- und Volumenkorrektur sollen einfach und der Einfluß der Streuung ohne Probe möglichst gering sein.

Um diesen Anforderungen einigermaßen gerecht zu werden, entschieden wir uns für die Untersuchungen von Flüssigkeiten in Behältern. Aus anderen Untersuchungen ergab sich, daß zur Zeit für uns die Anwendung eines Kristallmonochromators zwischen Röntgen-

röhre und Goniometer, also eines vorgeschalteten Monochromators, günstiger ist als andere Monochromatorverfahren (1).

Schließt man die zu untersuchende Flüssigkeit in Behälter ein, so sind eine Reihe von Korrekturen anzubringen, welche die Streuung und die Absorption durch die Behälterwände berücksichtigen. Diese Korrekturen hängen stark von der Form der Probe ab.

Bei der Wahl der Probenform gingen wir zunächst von der Art der erforderlichen Absorptionskorrektur aus. Die Intensität I_p der Probe, d. h. von der Flüssigkeit im Behälter, erhält man durch die Berücksichtigung der Absorption des Primärstrahls und der gestreuten Strahlen in Probe und Behälter aus der Beziehung:

$$I_p(s) = \frac{1}{A_{p,pn}(s)} \cdot I_{pn}(s) + \frac{A_{n,pn}(s)}{A_{nn}(s) \cdot A_{p,pn}(s)} \cdot I_n(s)$$

Dabei bedeuten:

$I_p(s)$ - Streuintensität der Probe

$I_{pn}(s)$ - experimentell ermittelte Streukurve von Probe und Behälter, im folgenden Gesamtstreukurve genannt.

$I_n(s)$ - experimentell ermittelte Streukurve des Behälters, im folgenden Untergrundstreuung genannt.

$A_{nn}(s)$ - Absorptionsfaktor, der die Absorption durch die Behälterwände bei der Registrierung von $I_{pn}(s)$ berücksichtigt.

$A_{n,pn}(s)$ - Absorptionsfaktor, der die Absorption durch die Behälterwände und die im Behälter befindliche Probe zur Korrektur von $I_n(s)$ berücksichtigt.

$A_{p,pn}(s)$ - Absorptionsfaktor, der die Absorption von $I_p(s)$ durch Probe und Behälterwände erfaßt.

Eine weitere wichtige Größe für die Auswertung ist die relative Größe der Untergrundstreuung, die wesentlich von der Art des Fenstermaterials des Behälters abhängig ist.

Einem Vorschlag von Dr. Hajdu (Budapest) folgend, entschieden wir uns zunächst für eine plättchenförmige Probengeometrie mit einkristallinem Fenstermaterial (2). Durch die Verwendung dieser Probengeometrie, d. h. durch die Begrenzung der Flüssigkeit durch zwei planparallele Fenster ergeben sich mathematisch exakt erfaßbare Ausdrücke für die entsprechenden Absorptionsfaktoren. Die entsprechenden Formeln sind von Hajdu (3)

angegeben worden und können leicht in ein Erstausrwertprogramm eingearbeitet werden (4). Die einkristallinen Fenster müssen bei einer solchen Anordnung so orientiert werden können, daß in der Meßebeine keine Kristallreflexe auftreten. Die Abb. 1 zeigt den Aufbau einer temperierbaren Küvette für das HZG 3. Die Fenster sind auf Scheiben (S) auf-

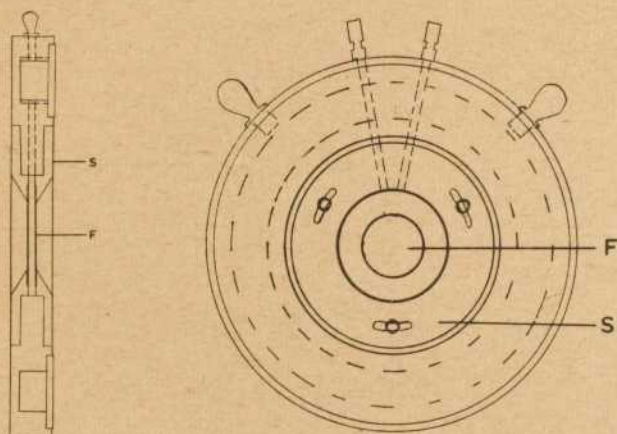


Abb. 1 Temperierbare Küvette für plättchenförmige Probengeometrie //7/

geklebt, die um ca. 30° drehbar sind. Dadurch können die Fenster (F) so eingestellt werden, daß die Untergrundstreuung gering bleibt und möglichst keine Kristallreflexe in die Meßebeine gelangen. Als Fenstermaterial wurden abgeätzte einkristalline Si-Scheiben mit ca. 0,1 mm Wandstärke sowie einkristalline SiO_2 -Scheiben mit ca. 0,07 mm Wandstärke getestet. Der Durchmesser der Scheiben beträgt etwa 30 mm. Bei den Si-Scheiben liegen die (111) Netzebenen in der Oberfläche, während bei den SiO_2 -Scheiben keine niedrig indizierten Netzebenen in der Oberfläche liegen.

In Abb. 2 ist für eine Küvette mit Si-Fenster der Verlauf von $\left(\frac{1}{A_p(s)}, pn\right)$, d. h. der Verlauf des Absorptionsfaktors für $I_{pn}(s)$ und für dieselbe Küvette der Verlauf von $\frac{A_{n',pn}(s)}{A_{nn}(s) \cdot A_{p,pn}(s)}$ dargestellt. Für die reine Probe ist dabei $\mu \cdot d = 0,28$ und für die

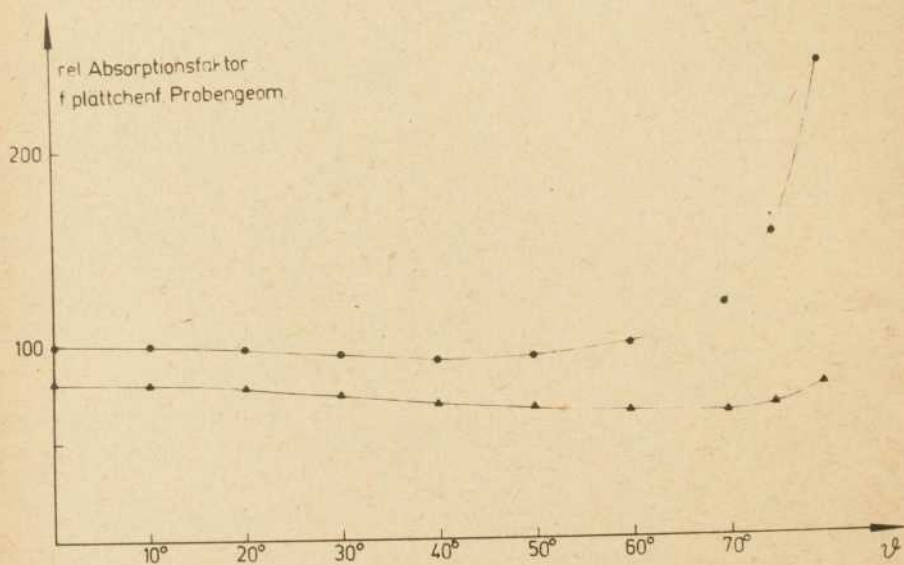


Abb. 2 Verlauf des relativen Absorptionskorrekturfaktors für Proben zwischen planparallelen Fenstern für $I_{pn}(s)$ (●●●) und für I_n (▲▲▲).

Fenster $2 \cdot \mu \cdot d = 0,322$. Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß bei großen Winkeln der Verlauf für beide Größen relativ stark s -abhängig ist.

In Abb. 3 ist die gemessene unkorrigierte Gesamtstreckkurve $I_{pn}(s)$ (Kurve A) und die dazugehörige Untergrundstreckkurve $I_n(s)$ (Kurve B) für 1 molare $CdSO_4$ -Lösung in der Küvette mit den 0,1 mm starken Si-Fenstern dargestellt. Es treten hier in der Untergrundstreckkurve bei einigen Winkeln deutliche Maxima auf, die von den Si-Fenstern herrühren und auch in der Gesamtstreckkurve erkennbar sind. Trotz sorgfältiger Justage der Fenster

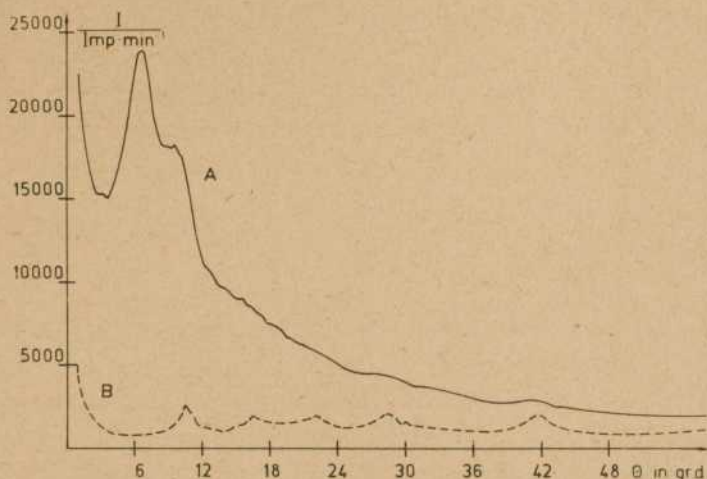


Abb. 3 Experimentell ermittelte Streukurve für 1 molare CdSO_4 -Lösung zwischen planparallelen Si-Fenstern ($2 \cdot \mu \cdot d = 0.32$)

Kurve A: Streukurve für Substanz und Fenster $I_{pn}(\theta)$,

Kurve B: Streukurve für Fenstermaterial $I_n(\theta)$.

lassen sich nicht alle Maxima vollständig eliminieren. Das Intensitäts-Untergrund-Verhältnis beträgt bei dieser Küvette bei großen Winkeln etwa 2 : 1.

Die analogen Kurven sind für dieselbe Probe in der Küvette mit den 0,07 mm starken SiO_2 -Scheiben in Abb. 4 aufgetragen. Das Intensitäts-Untergrund-Verhältnis hat sich hier bei großen Winkeln auf etwa 3 : 1 verbessert. Es treten aber in der Gesamtstreuung A bei einigen Winkeln Maxima auf, die in der relativ glatt verlaufenden Untergrundstreuung B nicht vorhanden sind. Die Winkelwerte für die beim $\alpha\text{-Quarz}$ reflektierenden Netzebenen stimmen gut mit den in der Gesamtstreuung beobachteten überein, d. h. daß diese Maxima durch Wölbung der Fenster unter dem Eigendruck der Flüssigkeit entstehen, obwohl der Druck kleiner als 10 Torr ist. Die Wölbung der Fenster bewirkt, daß die Absorptionskorrektur und die Volumenkorrektur nicht mehr exakterfaßbar sind.

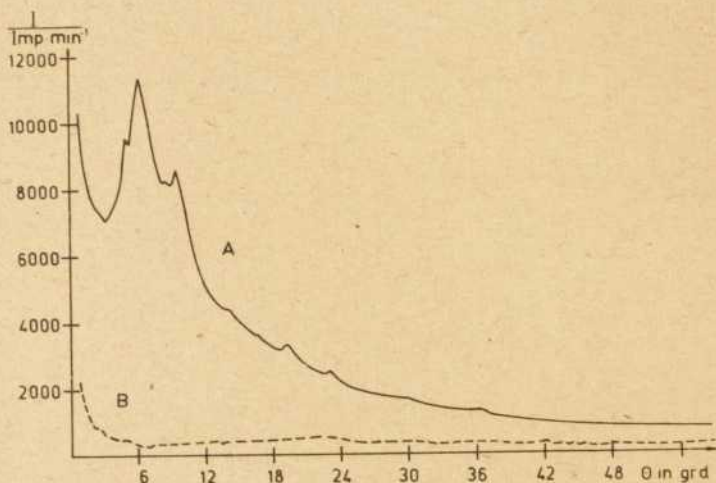


Abb. 4 Experimentell ermittelte Streukurve für 1 molare CdSO_4 -Lösung zwischen planparallelen SiO_2 -Fenstern ($2 \cdot \mu \cdot d = 0,14$).

Kurve A: Streukurve für Substanz und Fenster $I_{pn}(s)$,

Kurve B: Streukurve für Fenstermaterial $I_n(s)$.

Das unbefriedigende Intensitäts-Untergrund-Verhältnis sowie die mechanische Instabilität der Fenster bei dieser Küvette bewogen uns zu einer anderen Probengeometrie, und zwar zu zylindrischen Glasröhren überzugehen. Aufgrund der besseren mechanischen Stabilität dieser Form kann man die Glasröhren sehr dünnwandig herstellen, so daß der Untergrund niedrig gehalten werden kann.

Wir verwenden Glasröhren vom Durchmesser 1,5 mm und der Wandstärke 0,01 mm, die in eine speziell konstruierte Halterung eingespannt wurden.

Abb. 5 zeigt diese Halterung für das HZG 3. Das Glasröhrchen kann mittels Kreuzschlitten in die Drehachse des Goniometers justiert werden. Das Teil 5 ist durchbohrt, so daß die zu untersuchende Flüssigkeit mittels einer kleinen Pumpe den Probenhalter und das

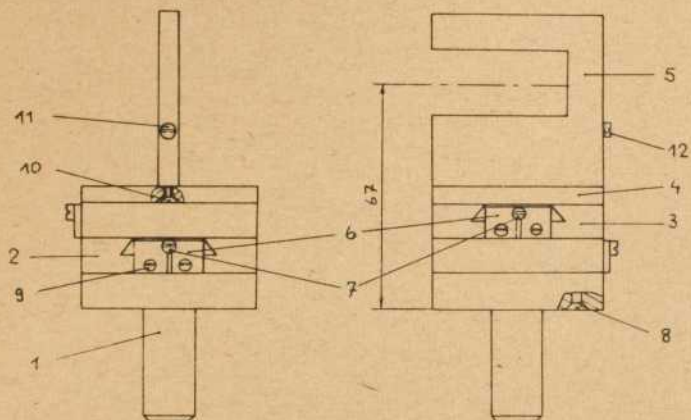


Abb. 5 Probenhalter für zylindrische Probengeometrie/8/

Glasröhrchen durchspülen kann. Da dieses Glasröhrchen gut wärmeisoliert werden kann, ist auch die Möglichkeit der Temperierbarkeit der Probe gegeben. Abb. 6 zeigt die gesamte geometrische Anordnung der Röntgenröhre mit Monochromator sowie des Goniometers mit Probe, Detektor und Monitordetektor.

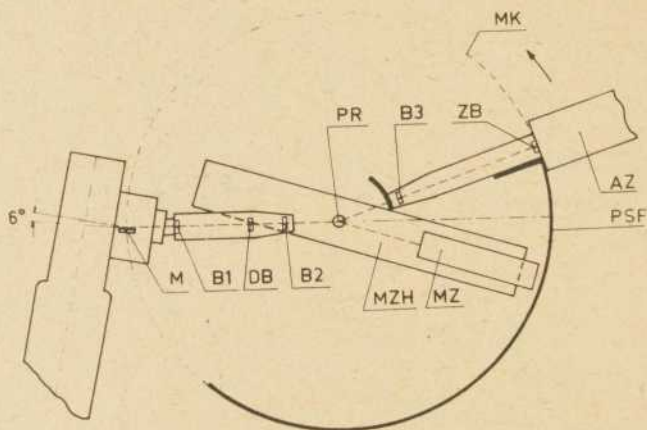


Abb. 6 Prinzip der Meßanordnung

- MZ Monitor - Detektor
- AZ Arbeits - Detektor
- M Monochromator
- PR Probe
- B1, DB, B2, B3, ZB Blenden

Ein großes Problem bei Proben in zylindrischen Behältern ist die Berechnung der Absorptionskorrekturfaktoren.

Paalman und Pings (5) haben einen komplizierten Algorithmus zur Berechnung der Absorptionsverfahren für vom Primärstrahl vollständig umspülte zylindrische Proben angegeben. Nach diesem Verfahren wurde für ein dem obigen analogen Beispiel der Verlauf der Absorptionskoeffizienten für Cu- und Mo-Strahlung berechnet und in Abb. 7 dargestellt. Besonders hervorzuheben ist, daß für kleine Schwächungskoeffizienten die Absorptionsfaktoren unabhängig von s werden können und daß der für die Absorptionskorrektur der Behälterstreuung bestimmende Ausdruck $A_{np}(s)/A_{pn}(s)$ nahezu 1 gewählt werden kann.

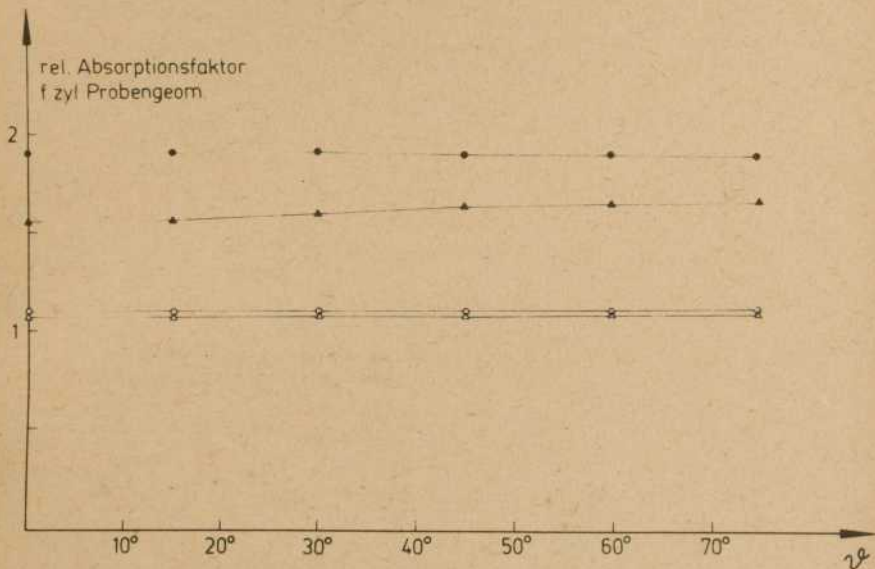


Abb. 7 Verlauf der relativen Absorptionskorrektur für Proben in zylindrischen Behältern.

Bei den Korrekturfaktoren für $I_{pn}(s)$ ist $2 \cdot \mu \cdot R_p = 0.300$ (●●●) bzw.

$2 \cdot \mu \cdot R_p = 0.04$ (○○○) und für $I_n(s)$ ist $\mu \cdot (R_a - R_p) = 0.163$ (▲▲▲) bzw.

$\mu \cdot (R_a - R_p) = 0.018$ (△△△) gewählt worden.

$2 \cdot R_p$ Innendurchmesser, $2 \cdot R_a$ Außendurchmesser des zylindrischen Behälters

In Abb. 8 sind die Gesamt- und die Untergrundstreukurve für 1 molare $CdSO_4$ -Lösung in dieser Küvette aufgetragen. Es ist leicht zu erkennen, daß die Untergrundstreukurve B relativ gleichmäßig und glatt verläuft, mit Ausnahme des Maximums bei $\psi = 6^\circ$. Der Untergrund ist über den gesamten Winkelbereich sehr niedrig und liegt bei großen Win-

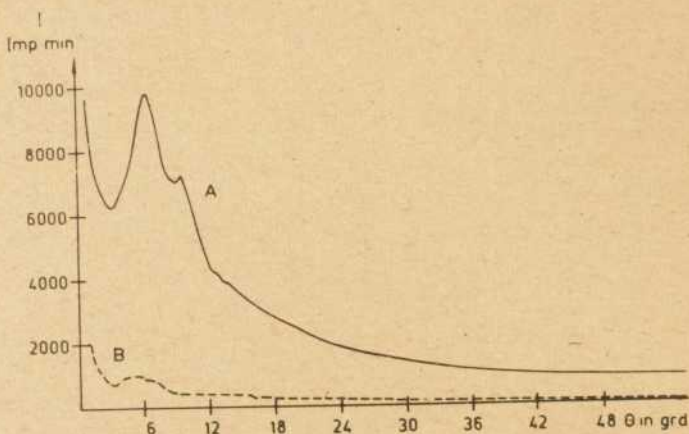


Abb. 8 Experimentell ermittelte Streukurve für 1 molare CdSO_4 -Lösung in zylindrischen Behältern.

Kurve A: Streukurve für Substanz und Fenster $I_{pn}(\theta)$,

Kurve B: Streukurve für Fenstermaterial $I_n(\theta)$

keln im Bereich des Nulleffektes. Das Verhältnis Gesamtintensität zu Untergrund hat sich verbessert und ist kleiner als 10 : 1.

Auch an Hand der radialen Verteilungsfunktion, auf deren Wiedergabe hier verzichtet werden soll, zeigt sich die Überlegenheit der zylindrischen Probengeometrie.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die zylindrische Probengeometrie vorteilhaft ist.

1. Das Intensitäts-Untergrund-Verhältnis ist günstiger als bei den erprobten Plättchenproben und kann durch Vergrößerung des bestrahlten Volumens und Einsatz weniger absorbierender Glassorten noch verbessert werden.
2. Die bei plättchenförmigen Proben schwer erfäßbare Volumenkorrektur entfällt.
3. Die Anordnung ist mechanisch relativ stabil.

4. Der Einsatz eines Monitors, wie wir ihn verwenden (6), ist leicht möglich. Durch den Einsatz des Monitors werden Strom- und Spannungsschwankungen sowie mechanische Instabilitäten eliminiert. Ebenso werden Veränderungen in der Flüssigkeit, wie Blasen oder Sinken des Flüssigkeitsspiegels ausgeglichen.
5. Die Anwendung des Probenhalters bei einer Röntgenkleinwinkelkamera ist leicht möglich.

Literatur:

- (1) Geick, Ch.; Zickert, K.; Steil, H.; Herms, G.; siehe dieses Heft
- (2) Hajdu, F.; Lengyel, S.; Palinkas, G.: J. Appl. Cryst. 9 (1976) 134
- (3) Hajdu, F.; Palinkas, G.; J. Appl. Cryst. 5 (1972)
- (4) Vandrey, J.-P.: Diplomarbeit, Rostock 1976
- (5) Paalman, H. H.; Pings, C. J.; J. Appl. Phys. 33 (1976) 2635
- (6) Vandrey, J.; Zickert, K.; Steil, H.; Herms, G.; in Vorbereitung
- (7) Meyer, M.; Diplomarbeit, Rostock 1975
- (8) Kraska, G.: "Präparathalter für Horizontalzählrohrgeoniometer" Rostock 1975

Zur Ermittlung der Comptonstreuung bei der Ermittlung von Röntgenstreu曲ven nichtkristalliner Substanzen*

Die Information für die radiale Verteilungsfunktion (RDF)

$$D(R) = 4\pi R^2 \bar{S}_0 + \frac{2R}{\pi} \int_0^{S_{\max}} S L(S) \cdot \sin(SR) \cdot \text{sharp}(S) \, dS$$

erhält man bekanntlich allein aus dem kohärenten Anteil der auf Untergrundstreuung, Fluoreszenzstrahlung sowie Absorption, bestrahltes Volumen und Polarisation korrigierten Streukurve $I_{\text{korr}}(s)$ (1). Die Streukurve sollte dabei bis zu möglichst großen Werten von $s_{\max} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \mathcal{J}_{\max}$ bekannt sein. \mathcal{J}_{\max} ist der halbe maximale Streuwinkel und λ die Wellenlänge des auf die Probe fallenden Strahls. In der obigen Formel ist

$$L(S) = k_n \cdot I_{\text{korr}}(S) - \left[A(S) \cdot \text{DEL}(S) \cdot I_{\text{comp}}(S) + \sum n_j (f_j^2(S) + f_j'^2) \right]$$

$$S = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \mathcal{J}$$

k_n ist der Normierungsfaktor, der nach verschiedenen Verfahren berechnet werden kann.

$f_j^2(S)$ ist der Atomformfaktor der Atomsorte j und $\Delta f_j'^2$ die Dispersionskorrektur der jeweiligen $f_j(S)$.

n_j ist der Anteil der Atome der Sorte j an der stöchiometrischen Einheit.

$I_{\text{comp}}(S)$ ist die Comptonstreuung der stöchiometrischen Einheit einschließlich der relativistischen Korrektur.

$$\lambda' = \lambda + \Delta\lambda$$

ist die beim Comptonstreuungsprozess um

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos 2\mathcal{J})$$

gegenüber der Wellenlänge λ des einfallenden Strahls verschobene Wellenlänge und

$$s' = \frac{4\pi}{\lambda'} \sin \mathcal{J}'.$$

* Dieser Artikel ist eine überarbeitete und erweiterte Fassung des gleichnamigen Vortrages.

Der Anteil der Comptonstreuung an der experimentellen Streukurve ist sowohl von s als auch von der Ordnungszahl Z der Atome in der stöchiometrischen Einheit abhängig. Bei Verbindungen, die vorwiegend Elemente mit niedriger Ordnungszahl enthalten, beträgt die Comptonstreuung bei großen s -Werten ein mehrfaches der kohärenten Streuung.

Als Beispiel zeigt Abb. 1 für ein hypothetisches Gasgemisch aus einem Si- und zwei O-Atomen den Verlauf der kohärenten Streuung, der Comptonstreuung und das Verhältnis K der Intensität der Comptonstreuung zur Intensität der kohärenten Streuung (2). Schon für

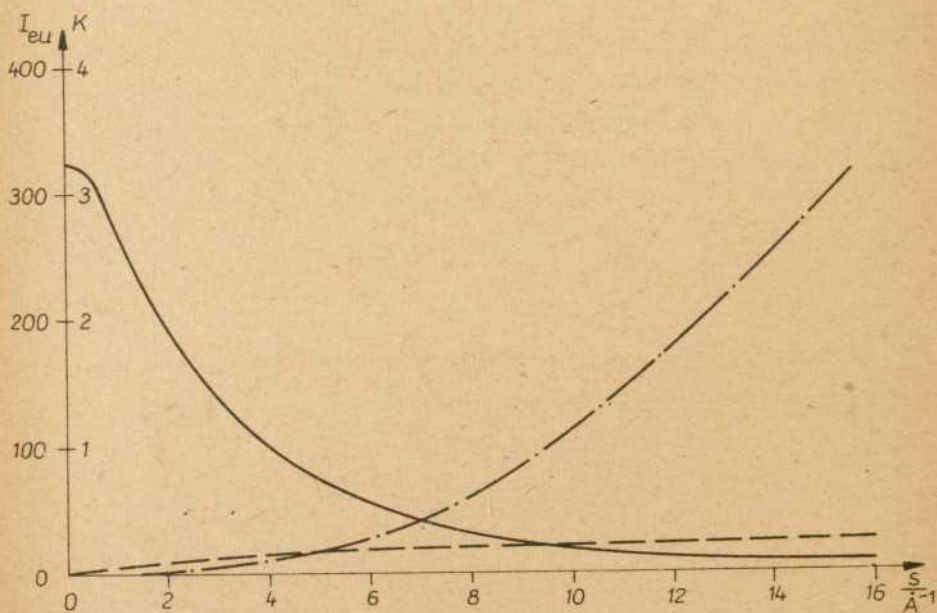


Abb. 1 Verlauf der kohärenten Streuintensität (glatte Kurve), der inkohärenten Streuintensität (gestrichelt) und ihres Verhältnisses (strichpunktiert) für SiO_2

$s = 13 \text{ \AA}^{-1}$ ist hier die Intensität der Comptonstreuung doppelt so groß wie die Intensität der kohärenten Streuung. Bei Elementen mit hohen Ordnungszahlen ist dieses Verhältnis günstiger, für Silber ist z. B. bei $s = 13 \text{ \AA}^{-1}$ der Wert von K zehnmal kleiner als für SiO_2 . Aus den angegebenen Beispielen entnimmt man, daß vor allem bei Röntgenstrukturuntersuchungen an Gläsern, die i. a. vorwiegend Elemente mit niedriger Ordnungszahl enthalten, dem Verlauf der Comptonstreuung erhöhte Aufmerksamkeit gewidmet werden muß. Sowohl bei der Normierung der experimentellen Streukurve als auch bei der Ermittlung der reduzierten Intensität $i(s)$ können erhebliche Fehler auftauchen, falls der registrierte Comptonstreuteil nicht genau bekannt ist. Dabei wollen wir annehmen, daß die tabellierten Werte fehlerfrei anwendbar sind.

Der Einfluß der zusätzlichen Absorptionskorrektur $A(s')$ für die Comptonstreuung wird häufig unterschätzt. Die Ursache für diese Korrektur ist die Wellenlängenverschiebung der Comptonstreustrahlung gegenüber der einfallenden Strahlung und die starke Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Wellenlänge λ , wie sie durch die Victoreen-Formel (3) angegeben ist:

$$\mu \approx s(3C\lambda^2 - 4D\lambda^3)$$

Wir haben in Abb. 2 diesen Einfluß von $A(s')$ für eine SiO_2 -Probe in Durchstrahlungsgeometrie nach Hajdu (4) für $\text{RhK}\alpha$ -Strahlung dargestellt.

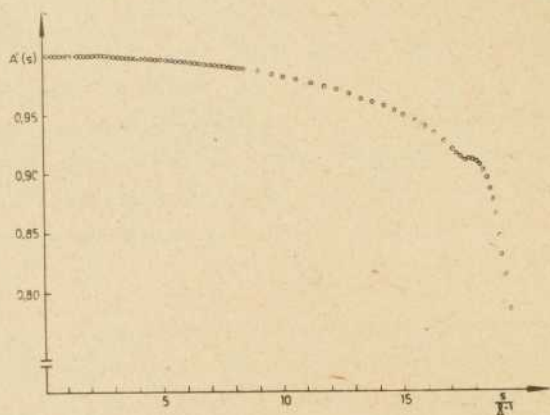


Abb. 2 Verlauf der für die Comptonstreuung zusätzlich zu berücksichtigenden Absorptionskorrektur für Rh-K α -Strahlung und plättchenförmige SiO₂-Probe

In senkrechter Durchstrahlung ist der Wert von $\mu \cdot d = 0,55$. Bei $s = 9 \text{ \AA}^{-1}$ werden 1,5 % der Comptonstreuung und bei $s = 17 \text{ \AA}^{-1}$ werden 17 % der Comptonstreuung zusätzlich absorbiert. Der Einfluß von $A(s')$ ist also besonders bei großen s -Werten wirksam. Es ist einzusehen, daß $A(s')$ vor allem zu berücksichtigen ist, wenn der volle Comptonstreuanteil registriert wird.

Bei der experimentellen Aufnahme von Röntgenstreuendiagrammen unterscheiden wir im Hinblick auf den Comptonstreuanteil zwei grundsätzliche Verfahrensweisen:

1. Der Comptonstreuanteil wird vollständig registriert.
2. Die Comptonstreuung wird teilweise experimentell eliminiert. In der obigen Formel für $i(s)$ kennzeichnet $DEI(s)$ den registrierten Comptonstreuanteil.

Bei beiden Verfahren wird sowohl die Reflexions- als auch die Durchstrahlungsgeometrie verwendet. Wir benutzen ausschließlich die Durchstrahlungsgeometrie, da hierbei Messungen bis zu kleineren Winkeln möglich sind und die Anwendung eines Monitors zur Intensitätskontrolle günstiger ist.

Wird der gesamte Comptonstreuanteil registriert, so verwenden wir die bekannte Goniometeranordnung mit einem ebenen LiF-Kristallmonochromator an der Röntgenröhre vor der Probe. Die elektrische Registriereinrichtung wird so eingestellt, daß der von der Probe herrührende Comptonstreuanteil nicht beeinflußt, aber der $\frac{\lambda}{2}$ -Anteil der kohärenten Streuung und eventuell auftretende Fluoreszenzstrahlung weitgehend unterdrückt werden. (Auf die Meßergebnisse gehen wir weiter unten ein.)

Zur experimentellen Elimination der Comptonstreuung nutzt man die Winkelabhängigkeit der Wellenlängenverschiebung der Comptonstreustrahlung aus. Diese Abhängigkeit ist durch die Beziehung

$$\Delta\lambda \approx 0,024 (1 - \cos 2\theta) \text{ \AA}$$

gegeben. Zur Veranschaulichung der Größenordnung von $\Delta\lambda$ haben wir auf der Abb. 3 für CuK α - und MoK α -Strahlung die relativen Wellenlängenverschiebungen $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ in Abhängigkeit von θ dargestellt.

In der Praxis bieten sich zur Registrierung der gesamten Streuung drei Detektorsysteme an:

1. Festkörpertektoren (5)
2. Kristallmonochromatoren zwischen Probe und Detektor (6)
3. Indirekte Registrierung des von der Probe gestreuten Strahls mittels Fluoreszenzanregung (7).

Die Verwendung der Differenzfiltermethode kommt kaum in Frage, da z. B. die relative Breite des Bandpasses (8) bei CuK α -Strahlung mit $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx 800 \cdot 10^{-4}$ viel zu groß ist. Bei MoK α -Strahlung (bei Verwendung eines Zr-Y-Filterpaares) ist $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx 550 \cdot 10^{-4}$. Wie man aus Abb. 3 entnehmen kann, wird der θ -Bereich, für den die Comptonstreuung reduzierbar ist, für praktische Anwendungen zu klein.

1. Festkörpertektoren (SSD) werden in letzter Zeit immer häufiger für die Registrierung der diffusen Röntgenstrahlstreuung angewandt.

Da handelsübliche SSD eine Energieauflösung ΔE im Bereich $150 \text{ eV} < \Delta E < 300 \text{ eV}$ erreichen (5), sind mit diesen Detektoren sowohl effektive Energie- als auch winkel-dispersive Messungen möglich.

Die relative Wellenlängenauflösung für SSD erhält man näherungsweise aus

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx \frac{8 \cdot 10^{-5}}{eV \cdot \text{\AA}} \cdot \Delta E \cdot \lambda$$

Bei einem mittleren Wert von $\Delta E = 200$ eV erhält man für CuK α -Strahlung Werte von $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx 250 \cdot 10^{-4}$ und für MoK α -Strahlung $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx 100 \cdot 10^{-4}$. Ein Vergleich mit Abb. 3 zeigt, daß sich für größere s-Werte mit diesen Detektoren der Comptonstreuanteil erheblich reduzieren läßt. Es ist bereits abzusehen, daß sich mit diesen Detektoren wesentliche Fortschritte erzielen lassen.

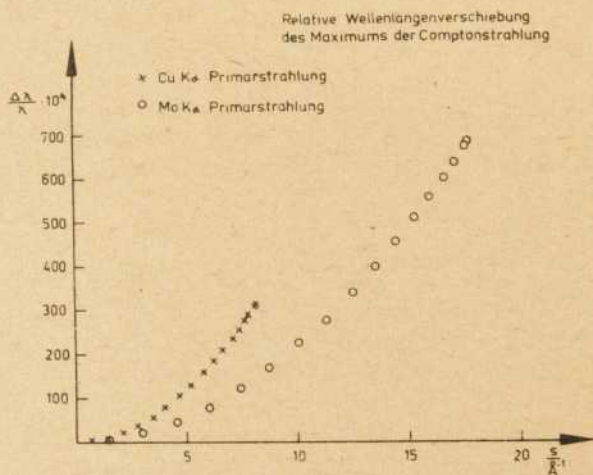


Abb. 3 Abhängigkeit der relativen Wellenlängenänderung von s und der verwendeten Primärstrahlung (xxx, Cu-K α ;ooo, Mo-K α)

2. Am häufigsten werden zur Zeit zur Reduzierung der Comptonstreuung Kristallmonochromatoren im gestreuten Strahl verwendet. Obwohl bei Idealkristallen Werte von $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx 1 \cdot 10^{-4}$ erreichbar sind, kommen solche Kristalle wegen ihrer relativ geringen Integralintensität für die Messung der diffusen Röntgenstreuung kaum in Frage. Außerdem verzichtet man aus Intensitätsgründen im allgemeinen nicht auf den Anteil der jeweiligen K α_2 -Strahlung

und muß deshalb für die Monochromatoren bei $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung einen Wert von $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx 25 \cdot 10^{-4}$ und bei $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung den Wert $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx 60 \cdot 10^{-4}$ einstellen. Für Kristallmonochromatoren erhält man die relative Wellenlängenauflösung aus

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \cot \vartheta_0 \cdot \Delta \vartheta_0,$$

wobei ϑ_0 der Braggwinkel für die reflektierende Netzebene und $\Delta \vartheta_0$ der Winkelbereich ist, in dem die Reflexion einer Wellenlänge erfolgen kann.

Für zwei typische Monochromatoren berechnet man folgende Werte:

Monochromator	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$	
	$\text{CuK}\alpha$	$\text{MoK}\alpha$
ebener Graphit /8/	$200 \cdot 10^{-4}$	$400 \cdot 10^{-4}$
gebogener SiO_2	$> 25 \cdot 10^{-4}$	$> 60 \cdot 10^{-4}$

Der Vergleich mit dem Verlauf von $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ für die Comptonstreuung, s. Abb. 3, zeigt auch hier, daß bei der meist verwendeten Mo-Strahlung mit realen Monochromatoren der Comptonanteil für kleine s -Werte nicht wesentlich reduziert werden kann.

3. Bei dem Verfahren der Registrierung der diffusen Streuung nach der Fluoreszenzmethode von Warren und Mavel registriert man nicht direkt die von der Probe ausgehende Streustrahlung, sondern die von der Streustrahlung an einem Fluoreszenzschirm erzeugte Strahlung. Die experimentelle Anordnung zeigt Abb. 4. Man geht dabei von der Tatsache aus, daß ein Element nur dann zur Fluoreszenzstrahlung angeregt wird, wenn die Energie des einfallenden Quants größer als die Energie der zu erzeugenden Fluoreszenzstrahlung ist. Wählt man als Fluoreszenzschirm eine Substanz, deren K -Absorptionskante um ΔE kleiner ist als die Energie E_x der einfallenden Röntgenstrahlen, dann werden keine Anteile mit Energien $E = E_x - \Delta E$ registriert. Für dieses Verfahren eignen sich leider nur wenige Strahlung-Element-Paare. Geeignet sind $\text{RhK}\alpha$ -Strahlung mit Mo als Fluoreszenzschirm und $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung mit Ruthenium als Fluoreszenzschirm. Unter Berücksichtigung der spektralen Verteilung der Comptonstreuung registriert man bei $\text{RhK}\alpha$ -Primärstrahlung für $s < 3,05 \text{ \AA}^{-1}$ den vollen Comptonanteil, und für $s > 13 \text{ \AA}^{-1}$ ist die Comptonstreuung vollständig reduziert.

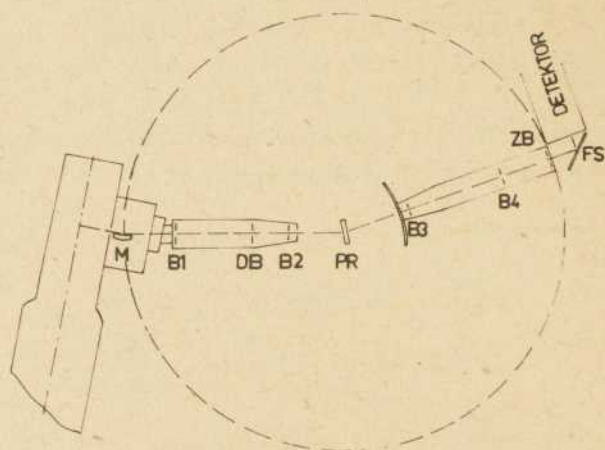


Abb. 4 Benutzte experimentelle Anordnung für das Fluoreszenzanregungsverfahren
 M-Monochromator, B1, B2, B3, B4, DB, ZB-Blenden PR-Probe,
 FS-Fluoreszenzschild

Da bei allen Verfahren die Comptonstreuung niemals im gesamten s -Bereich eliminiert werden kann, muß zur Auswertung der entsprechenden Streukurven jeweils der registrierte Comptonanteil $DEL(s)$ bekannt sein. Rechnerisch läßt sich $DEL(s)$ schwer erfassen, da die spektrale Verteilung der Comptonstreuung für die jeweilige Probe nicht exakt bekannt sein wird und außerdem die Comptonstreuung der Probe durch Primärstrahlanteile mit anderen Wellenlängen beeinflußt wird. Zur experimentellen Ermittlung von $DEL(s)$ sind in der Literatur einige Verfahren angegeben worden, die hier aber nicht weiter betrachtet werden sollen.

Dem Nachteil, daß der Verlauf von $DEL(s)$ bei den Verfahren der experimentellen Reduzierung der Comptonstreuung ermittelt werden muß, stehen folgende Vorteile gegenüber:

1. Bei diesen Verfahren wird gleichzeitig unerwünschte Fluoreszenzstrahlung eliminiert.

- Die Comptonstreuung kann in dem Bereich, in dem sie durch zusätzliche Faktoren beeinflusst ist, stark reduziert werden.
- Fehlerhafte Tabellenwerte wirken sich beim Angleich der experimentellen Streukurve an die unabhängige Streukurve weniger stark aus.

Weitere Schlußfolgerungen ergeben sich aus Intensitätsbetrachtungen.

Erhält man beim jeweiligen s-Wert in der vorgegebenen Zeit t bei der Registrierung des gesamten Comptonanteils N_1 Impulse und bei Messungen mit reduziertem Comptonanteil N_2 Impulse, so ergeben sich für die jeweiligen kohärenten Anteile die relativen statistischen Fehler

$$\sigma_{1K} = \frac{\sqrt{N_1}}{N_k} \quad \text{und} \quad \sigma_{2K} = \frac{\sqrt{N_2}}{N_k}$$

mit $N_1 = N_k + N_i$ und $N_2 = N_k + \text{DEL}(s) \cdot N_i$. N_k und N_i sind die in der Zeit t meßbaren Impulszahlen für den kohärenten bzw. nichtkohärenten Anteil.

Mit $\frac{N_i}{N_k} = K(s)$ erhält man

$$\sigma_{1K} = \frac{1}{\sqrt{N_k}} \sqrt{1 + K(s)}$$

$$\sigma_{2K} = \frac{1}{\sqrt{N_k}} \sqrt{1 + \text{DEL}(s) \cdot K(s)}$$

Um bei beiden Messungen den gleichen relativen statistischen Fehler des kohärenten Anteils bei der Einzelmessung zu erhalten, muß die Meßzeit bei der Registrierung mit vollem Comptonanteil so weit erhöht werden, daß die Impulszahl des kohärenten Anteils um den Faktor

$$(1 + K(s)) / (1 + \text{DEL}(s) \cdot K(s))$$

größer wird. Um diesen Faktor muß auch die erforderliche Meßzeit bei jeder Einzelmessung verlängert werden.

$$t_v = t \frac{1 + K(s)}{1 + \text{DEL}(s) \cdot K(s)}$$

Die relative Meßzeitverlängerung für die Einzelmessung ist

$$\frac{t_v - t}{t} = \frac{K(s)(1 - \text{DEL}(s))}{1 + K(s) \cdot \text{DEL}(s)}$$

Die relative Gesamtmeßzeit-Verlängerung ergibt sich aus

$$v = \frac{\int_{s_{\min}}^{s_{\max}} \frac{t_v - t}{t} ds}{\int_{s_{\min}}^{s_{\max}} ds} = \frac{\int_{s_{\min}}^{s_{\max}} \frac{K(s)(1 - \text{DEL}(s))}{1 + K(s) \cdot \text{DEL}(s)} ds}{\int_{s_{\min}}^{s_{\max}} ds}$$

Nehmen wir an, daß es möglich ist, den Comptonanteil im gesamten s -Bereich zu eliminieren, d. h. $\text{DEL}(s) = 0$ zu machen, dann erhält man eine obere Grenze für v . Unter der Voraussetzung, daß bei beiden Verfahren die relativen statistischen Fehler der kohärenten Anteile gleich sind, erhält man bei dem in Abb. 1 angeführten Beispiel für SiO_2 aus dem Verlauf von $K(s)$ maximale Verlängerungsfaktoren von $v = 33\%$, wenn $s_{\min} = 0$ und $s_{\max} = 18 \text{ \AA}^{-1}$ bzw. von $v = 21\%$ mit $s_{\max} = 16 \text{ \AA}^{-1}$ ist. Das bedeutet zunächst, daß eine experimentelle Anordnung, welche die Comptonstrahlung eliminiert, von der Gesamtmeßzeit betrachtet günstiger sein kann. Abgesehen von den Verhältnissen bei der Verwendung von Halbleiterdetektoren sind die realen Verhältnisse jedoch anders.

Wir können z. B. für die Durchstrahlungsgeometrie durch unsere Messungen zeigen, daß bei realen Intensitätsverhältnissen z. Zt. das Verfahren der Registrierung der Streukurven mit vollem Comptonanteil günstiger ist als Messungen mit reduziertem Comptonanteil. Von ein und demselben SiO_2 -Präparat wurden mit verschiedenen Röntgen-Diffraktometern und unterschiedlichen Monochromatoranordnungen die Streukurven und daraus die radialen Verteilungsfunktionen ermittelt. Benutzt wurden dabei die in Tabelle 1 angegebene Anordnungen.

Tabelle 1

	Goniometer	Strahlung	Monochromator- geometrie	Proben- geometrie
1.	HZG 1	RhK α	LiF, eben, vor der Probe	Durchstrahlung
2.	HZG 1	RhK α	LiF, eben, vor der Probe und Registrierung nach Warren & Mavel	Durchstrahlung

3.	HZG 1	RhK α	β -Filter	Durchstrahlung
4.	HZG 1	RhK α	SiO ₂ nach Johann, hinter der Probe	Durchstrahlung
5.	HZG 3	RhK α	LiF, eben, vor der Probe	Durchstrahlung
6.	HZG 3	MoK α	LiF, eben, vor der Probe	Durchstrahlung
7.	HZG 1	MoK α	LiF-Kristall nach Johansson hinter der Probe	Reflexion
8.	HZG 1	MoK α	SiO ₂ -Kristall nach Johansson hinter der Probe	Reflexion

Die Messungen 1-4 wurden mit ein und demselben Goniometer ausgeführt. Bei den Anordnungen 1-3 wurde die gleiche Blendengeometrie und bei 1-5 die gleiche Einstellung der Röntgenröhrendaten und des Detektorsystems verwendet. Bei 6-8 wurden die in verschiedenen Laboratorien für Routinemessungen aufgebauten Anordnungen und Betriebsdaten verwendet. Die Messungen 3 und 4 sollen im folgenden nicht weiter betrachtet werden.

Abb. 5 zeigt zum Vergleich die Intensitätskurven der Messungen 1 und 2. Bei gleicher Primärstrahlintensität ist die Intensität der registrierten Streustrahlung bei der Fluoreszenzanregungsmethode ca. 200mal geringer als die Intensität bei den Messungen mit vorgeschaltetem Monochromator. Noch schlechter ist das Verhältnis von Nutzintensität zu Untergrund. Während mit vorgeschaltetem Monochromator das Verhältnis normalerweise zwischen 10 : 1 und 100 : 1 liegt, ist es bei der Fluoreszenzanregung etwa 2 : 1. Man wird also einen wesentlich höheren statistischen Fehler zu erwarten haben. Allein auf Grund der langen Meßzeiten ist das Fluoreszenzanregungsverfahren nach Warren und Mavel bei uns als Routineverfahren unbrauchbar.

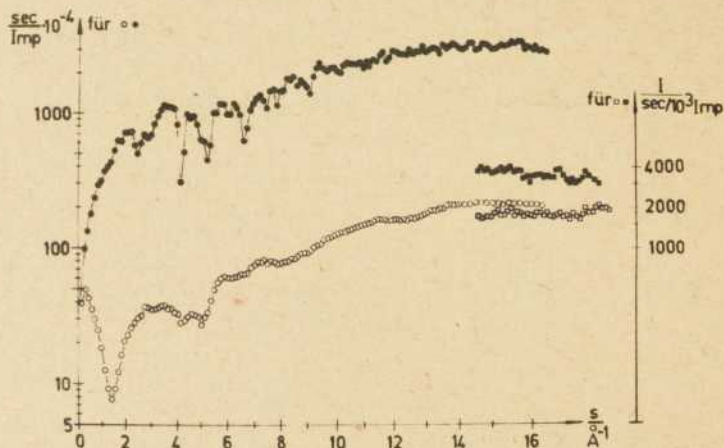


Abb. 5 Mittels vorgeschaltetem Monochromator registrierte Nutzintensität (o o o) und Untergrundstreuung (● ● ●) und mit dem Fluoreszenzanregungsverfahren gewonnene Nutzintensität (□ □ □) und Untergrundstreuung (■ ■ ■)

Abb. 6 zeigt die Streukurven ein und derselben Probe, die mit einem "nachgeschalteten" nach Johansson angeschliffenen LiF-Kristall (Messung 7) bzw. mit einem "nachgeschalteten" ebenen LiF-Kristall (Messung 8) aufgenommen wurden, und eine Intensitätskurve mit vollem Comptonanteil. Diese Kurven sind bereits auf Volumenanteil und Absorption korrigiert.

Die Gesamtmeßzeiten für die Intensitätskurve mit nachgeschaltetem Johansson-Monochromator (Messung 7) und für die mit vorgeschaltetem Monochromator (beides LiF) erhaltenen Meßkurven sind nicht sehr unterschiedlich.

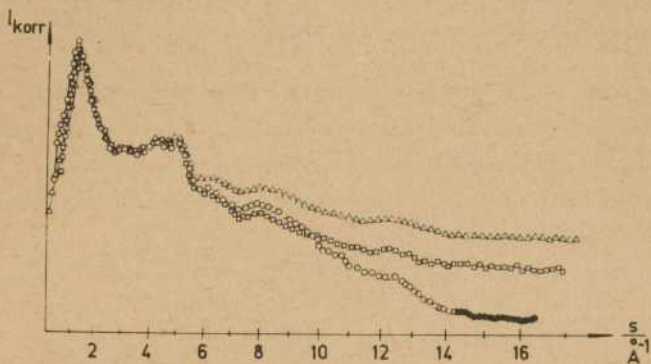


Abb. 6 Vergleich der aneinander angeglichenen korrigierten Streukurven der Messungen 7 (ooo), 8 (□□□), 1 (△△△), 2 (●●●) aus Tabelle 1

Beide Kurven mit nachgeschaltetem Monochromator liegen bei großen s -Werten deutlich unter der mit vorgeschaltetem Monochromator aufgenommen. Das läßt den Schluß zu, daß zumindest ein Teil der Comptonstreuung experimentell eliminiert sein muß.

Das mittels Fluoreszenzanregung gewonnene, und daher comptonfreie, Kurvenstück läßt sich besser an die Kurve aus Messung 7 angleichen. Das bedeutet, daß diese Streukurve zumindest im Gebiet großer s -Werte keinen Comptonstreuanteil enthält. Andererseits läßt sich daraus schlußfolgern, daß bei der vorliegenden Messung mit nachgeschaltetem SiO_2 -Monochromator auf jeden Fall ein Comptonstreuanteil enthalten sein muß. Auf die vielfältigen Ursachen (wie z. B. zu große Zählrohrspaltöffnungen, ungünstige Monochromatoreigenschaften) wollen wir hier nicht eingehen.

Bei einem Vergleich der mittels unterschiedlicher Methoden am gleichen Präparat gewonnenen radialen Verteilungsfunktionen kann als ein Maß für die Güte der RDF das Fehlen von Maxima bei kleinen, physikalisch nicht sinnvollen R -Werten benutzt werden. Die aus einer Messung mit vorgeschaltetem Monochromator erhaltene RDF ist in Abb. 7 zum Vergleich zusammen mit der als sehr gut bekannten RDF aus Messungen an SiO_2 von Mozzi und Warren (9) und der aus einem SiO_2 -Glasmodell von Bell und Dean (10) rechnerisch

erhaltenen RDF dargestellt. Es zeigt sich, daß die aus Messung 5 ermittelte Verteilungsfunktion ohne weiteres dem Vergleich mit der Modellkurve und der experimentellen, mittels Fluoreszenzanregung gewonnenen, Kurve standhalten kann.

Wir wollen besonders betonen, daß bei unseren Messungen auf drei verschiedenen Goniometern bei zwei verschiedenen Strahlungsarten (Messungen 1, 5 und 6) an selben Präparat in symmetrischer Durchstrahlung immer reproduzierbare Ergebnisse ähnlicher Güte erreicht wurden. Mehr Schwierigkeiten hatten wir bei den Verteilungsfunktionen aus den Messungen 7 und 8.

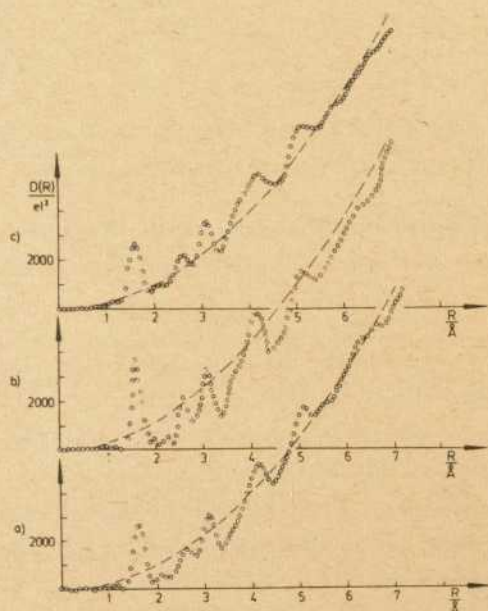


Abb. 7 RDF aus der Streukurve der Messung 5 aus Tabelle 1 (Kurve a), RDF von Warren, Mozzi aus (9) (Kurve b) und die nach einem Modell von Bell und Dean (10) mit der gleichen s -Wertfolge wie bei Messung 5 berechnete RDF (Kurve c)

In Abb. 8 ist die radiale Verteilungsfunktion, die aus Messung 8 gewonnen wurde, dargestellt. Da der tatsächliche Comptonanteil in diesen Streukurven nicht bekannt war, wurden die RDF sowohl unter der Voraussetzung der völligen Mitregistrierung (Kurve A), der

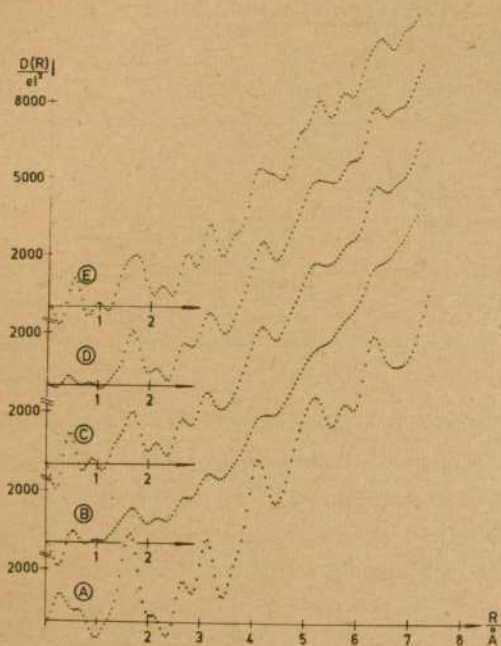


Abb. 8 Radiale Verteilungsfunktionen aus der Streukurve der Messung 8

völligen Elimination (Kurve B) und eines angenommenen Verlaufs (siehe Kurve C in Abb.10) der Comptonstreuung (Kurve C) berechnet. In allen Fällen zeigen die RDF Fehler bei kleinen R-Werten und die "wahren" Maxima sind zu hoch bzw. zu niedrig. Deshalb führten wir weitere Rechnungen durch, bei denen bei kleinen s-Werten an die unabhängige Streukurve angeglichen (Kurve E) und auf Fehler durch falsch erfaßte Comptonanteile korrigiert wurde (Kurve D).

Der Ausgangspunkt bei der Korrektur ist die Tatsache, daß der Verlauf der RDF bei kleinen R-Werten, wo keine interatomaren Abstände auftreten können, nicht wesentlich von Null abweichen darf. Die Maxima und Minima, die in diesem Gebiet auftreten, werden im wesentlichen durch einen sich mit s wenig ändernden fehlerhaften Streustrahlenanteil hervorgerufen.

Nehmen wir als alleinige Ursache für diese Schwankungen einen nicht vollständig erfaßten Comptonanteil an, mußte es möglich sein, durch die Korrektur der RDF bei kleinen R-Werten Hinweise auf den Verlauf der DEL(s)-Kurve zu erhalten.

Die Ermittlung dieser Funktion wurde auf zwei Wegen versucht:

1. Die Fouriertransformierte des fehlerhaften Kurvenstücks, $i_{korre}(s)$, wird von der ursprünglichen $i(s)$ -Kurve subtrahiert. Das wird so oft wiederholt, bis im betrachteten Kurventeil der RDF keine fehlerhaften Maxima mehr auftreten. Aus dem Verlauf der endgültigen $i_{korre}(s)$ kann man Hinweise auf den Verlauf der DEL(s)-Kurve erhalten.
2. Durch sehr häufiges Glätten der ursprünglichen $i(s)$ -Kurve werden alle schnell mit s veränderlichen Anteile ausgesondert und die übrigbleibende, sich langsam mit s ändernde Kurve wird dann von der zuerst bestimmten $i(s)$ -Kurve abgezogen und die RDF berechnet. Die so korrigierte Verteilungsfunktion weist im allgemeinen nur noch geringe Schwankungen bei kleinen R-Werten auf.

Ein Vergleich der Kurve D aus Abb. 8 mit den Kurven aus Abb. 7 ergibt, daß trotz der Korrektur vor allem die Normierungskonstante fehlerhaft bleibt. Das kann daran liegen, daß bei großen s-Werten $DEL(s) \neq 0$ ist, und der absolute Wert allein rechnerisch nicht ermittelt werden kann.

Abb. 9 zeigt die aus Messung 7 erhaltenen Verteilungskurven. Kurve A wurde aus der Streukurve erhalten, die bei kleinen s-Werten angeglichen und bei der $DEL(s) = 0$ gesetzt wurde.

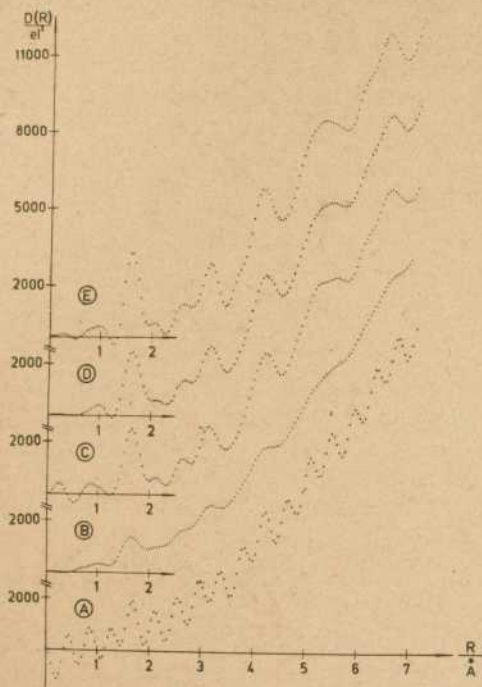


Abb. 9 Radiale Verteilungsfunktionen aus der Streukurve der Messung 7

Kurve B zeigt die unter gleichen Bedingungen gewonnene, aber auf fehlerhafte Maxima korrigierte RDF. Kurve C erhielten wir aus der bei großen s -Werten angelegichten Streukurve ohne Korrektur und mit $\text{DEL}(s)=0$. Die Verbesserung der RDF ist unverkennbar, aber nicht ausreichend. Kurve D zeigt den Verlauf der entsprechend korrigierten RDF. Kurve E zeigt die RDF, wie sie unter Benutzung eines $\text{DEL}(s)$ -Verlaufs, der weiter unten angegeben wird, ohne weitere Korrektur erhalten wurde.

Für die Korrektur der Streukurven wurde eine Kombination beider Korrekturverfahren angewendet (s. Abb. 9). Bis etwa $s=2\text{\AA}^{-1}$ wurde $\text{DEL}(s) \cong 1$ gesetzt. Für größere s -Werte wurde $\text{DEL}(s)$ gleich dem Mittelwert der aus beiden Korrekturverfahren gewonnenen

DEL(s)-Verläufe gesetzt. Die Korrekturkurve für die Streukurve aus Abb. 10 war ab $s \approx 14 \text{ \AA}^{-1}$ vernachlässigbar, d. h. im Bereich $s > 14 \text{ \AA}^{-1}$ wird bei dieser Anordnung keine Comptonstreuung mehr registriert.

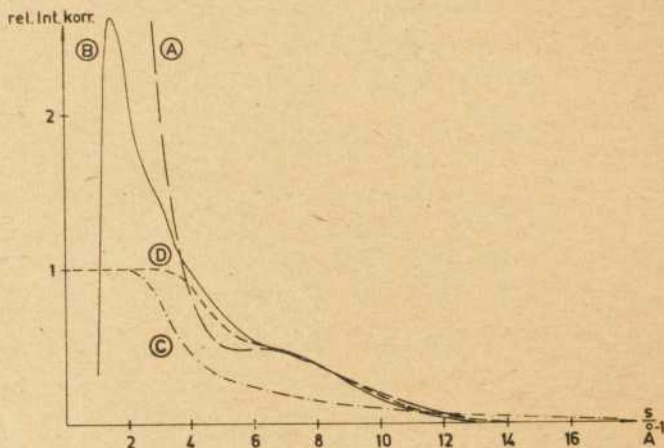


Abb. 10 Verlauf der relativen Intensitätskorrektur DEL(s) bzw.

$$i_{\text{korre}} / I_{\text{comp}}(s)$$

A: ermittelt aus dem Verfahren 2

B: ermittelt aus dem Verfahren 1

C: vermuteter Verlauf

D: aus A, B und C geschlußfolgerter Verlauf

Es ist zu schlußfolgern, daß bei den verschiedenen getesteten Methoden der vorge-schaltete Monochromator am besten abschneidet, weil sich nur in diesem Falle zuverlässige Aussagen über den mitregistrierten Comptonanteil machen lassen.

Alle anderen Methoden führen nur über zusätzliche Messungen bzw. einen größeren Rechenaufwand zu befriedigenden Ergebnissen. Zusammenfassend kann man folgendes feststellen:

Das Verfahren der Fluoreszenzanregung ist zur Elimination der Comptonanteile unter den gegebenen Bedingungen zu uneffektiv. Die Messung mit monochromatischer Primärstrahlung und die Registrierung des gesamten Comptonanteils bringt mit verhältnismäßig geringem experimentellen und rechnerischen Aufwand reproduzierbare Ergebnisse. Die bestimmten RDF stimmen mit den in der Literatur als gut anerkannten Verteilungsfunktionen überein. Um aus Messungen mit reduziertem Comptonanteil gute RDF zu erhalten, sind zusätzliche Messungen oder mehrfache rechnerische Korrekturen notwendig.

Bei den beschriebenen Ansätzen der rechnerischen Ermittlung des Comptonanteils ist zu überprüfen, ob sich aus dem rechnerisch ermittelten Comptonanteil die Übertragungsfunktion der Anordnung mit nachgeschaltetem Monochromator exakt ermitteln läßt.

Literatur:

- (1) B. E. Warren: X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publ. Co.
Reading, Massachusetts 1969 (117-149)
- (2) C. Geick: Diplomarbeit, Sektion Physik der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock,
1976
- (3) International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III
Kynoch Press, Birmingham, 1962
- (4) F. Hajdu, G. Pálinkás: J. Appl. Cryst. (1972) 5
- (5) S. Hosoya, T. Fukamachi: J. Appl. Cryst. (1973) 6, 396
- (6) H. Krebs, H. U. Gruber: Z. Naturforschg. (1967) 22a, 96
- (7) B. E. Warren, G. Mavel: Rev. Sci. Instrum. (1965) 36, 196
- (8) D. M. Chejker: Rentgenowskaja difrakciometrija monokristallov, Leningrad 1973,
S. 47
- (9) B. E. Warren, R. L. Mozzi: J. Appl. Cryst. (1969) 2, 164
- (10) R. J. Bell, P. Dean: Philosophical Magazine (1972) 25, 1381

Eine reproduzierbare Aufstellung für die Debye-Scherrer-Kamera DSK 114

Einleitung

Die technische Entwicklung, die sich in den letzten Jahrzehnten auf dem Gebiet der Röntgenfeinstrukturanalyse vollzogen hat, ist an den fotografischen Aufnahmeverfahren vorübergegangen. Mit Hilfe der modernen elektronisch stabilisierten Anlagen müßte es z. B. möglich sein, Debye-Scherrer-Aufnahmen anzufertigen, die praktisch völlig gleich belichtet sind (für die - genauer gesagt - das Produkt aus der in die Blende eintretenden Intensität I und der Belichtungszeit t bis auf einige Prozent genau übereinstimmt). Wenn das in Wirklichkeit nicht der Fall ist, so liegt das hauptsächlich daran, daß die Kameralhalterungen noch nach den gleichen Prinzipien aufgebaut sind wie im Zeitalter der un-stabilisierten Anlagen und folglich eine reproduzierbare Aufstellung der Kamera nicht zulassen.

Gleichbelichtete Röntgendiagramme sind besonders für die Untersuchung nichtkristalliner und teilkristalliner Substanzen von Interesse. Die Belichtungsgleichheit wurde in der Vergangenheit mit besonders konstruierten Kameras verwirklicht. In der Kamera von Goppel (1), die zur Bestimmung des Kristallinitätsgrades eingesetzt wurde, konnte die Gleichheit indirekt mit Hilfe eines fotografischen Monitors erzielt werden, in der Flach-kamera von Kratky, Schoßberger und Sekora (2) und in der Debye-Scherrer-Kamera von Becherer und Herms (3) durch intermittierende Belichtung der beiden Teilaufnahmen. Aber auch dann, wenn keine besonderen Ziele wie in (1) bis (3) verfolgt werden, ist es stets von Vorteil, Zufälligkeiten auszuschalten und die Belichtung fest in der Hand zu haben.

Zur Konzeption der Kamerahalterung

Die zur Debye-Scherrer-Kamera DSK 114 des VEB Freiburger Präzisionsmechanik gelieferte Kamerahalterung weist folgende Nachteile auf:

1. Das Blendensystem befindet sich weit oberhalb des auf der Tischplatte befestigten Fußes. Da keine Verbindung zum Röhrenkopf besteht, kann es sich durch geringe Verwerfungen der Tischplatte und wegen des unvermeidlichen Spiels in den Gelenken und Führungen sehr leicht relativ zum Röhrenfenster verschieben.
2. Die Halterung der Kamera erfolgt formschlüssig in der Weise, daß ein kurzer zylindrischer Vorsprung der Kamera, der die Eintrittsblende enthält, in eine zylindrische Bohrung geschoben und mit einer Schraube festgeklemmt wird. Die Kamera wird zusätzlich durch einen Bock abgestützt. Die Praxis zeigt, daß eine derartige Anordnung hinsichtlich der Reproduzierbarkeit nicht befriedigen kann.

Die erste Voraussetzung für konstante Belichtungsbedingungen ist die Reproduzierbarkeit der Aufstellung. Sie läßt sich am sichersten durch eine kinematische oder halbkinematische Aufstellung erreichen. Die zweite Voraussetzung ist ein genügend stabiler Aufbau, der jede unerwünschte Relativbewegung zwischen Blendenachse und Röhrenbrennfleck ausschließt. Andererseits muß die Halterung natürlich die für die Justierung erforderlichen Bewegungen zulassen. Dabei sollten nur solche Bewegungsmöglichkeiten verwendet werden, die sich mechanisch ohne großen Aufwand und möglichst spielfrei verwirklichen lassen. Welche Bewegungen sind überhaupt erforderlich? Geht man davon aus, daß die Forderung, die Blende müsse "den Brennfleck unter einem Winkel von δ° sehen", nicht sehr streng ist und von der Halterung bereits mit ausreichender Genauigkeit nach einer Vorjustierung erfüllt wird, dann läuft die Feinjustierung darauf hinaus, das Blendensystem wie ein Geschützrohr auf den Zielpunkt (die Brennfleckmitte) auszurichten. Die Blendenachse muß mit anderen Worten um einen festen Drehpunkt so geschwenkt werden, daß sie durch die Brennfleckmitte geht. Liegt dieser Drehpunkt auf der Blendenachse selbst, so ist unmittelbar einzusehen, daß der Verdrehungswinkel für eine gegebene Ausgangsrichtung um so größer sein muß, je kleiner der Abstand des Drehpunktes vom Zielpunkt ist. Das bedeutet umgekehrt, daß die Justierung gegenüber ungewollten Schwenkungen

recht unempfindlich ist. Liegt der Drehpunkt etwas außerhalb der Blendenachse, so kommt es in erster Näherung auf den Fußpunkt des Lotes an, das vom Drehpunkt aus auf die Blendenachse gefällt wird. Je näher der Fußpunkt an den Zielpunkt heranrückt, desto weniger wirken sich kleine Schwenkungen auf die Justierung aus.

Aus diesen Betrachtungen folgt, daß Parallelverschiebungen durch Schwalbenschwanzführungen oder dergl. nicht notwendig sind. Weiterhin folgt, daß der Drehpunkt möglichst in der Nähe des Brennflecks liegen muß. Um Relativbewegungen zwischen Brennfleck und Drehpunkt auszuschließen, muß der Drehpunkt durch ein Kardangelenke realisiert werden, das mit dem Röhrenkopf starr verbunden ist. Um die von Fall zu Fall etwas unterschiedliche Lage des Brennflecks ausgleichen und somit allzu große Abweichungen von der δ° -Vorschrift vermeiden zu können, ist natürlich eine Vorjustierungsmöglichkeit erforderlich. Die Blendenachse muß sich sowohl in vertikaler als auch in horizontaler Richtung vor dem Röhrenkopf verschieben lassen.

Technische Ausführung

Abb. 1 zeigt die Kamerahalterung in Gebrauchsstellung aus seitlicher Sicht. Die Halterung besteht aus 3 Teilen:

1. aus einem Kardangelenke, dessen T-förmige Trägerplatte (T in Abb. 1 und Abb. 2) an den Röhrenkopf geschraubt wird,
2. aus der Schlittenführung, die auf der einen Seite mit dem Kardangelenke verbunden ist und sich auf der anderen Seite durch zwei Säulen S₁ auf der Tischplatte abstützt,
3. aus dem Schlitten Sch, der die Kamera aufnimmt.

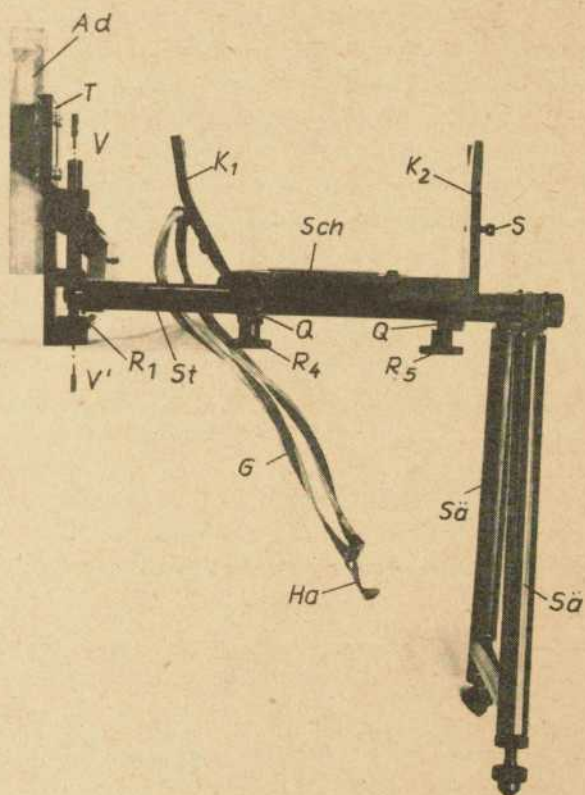


Abb. 1 Seitliche Ansicht der Kamerahalterung

Bei der Konstruktion der Trägerplatte T wurde davon ausgegangen, daß es der Normalfall sein dürfte, daß die fotografischen Methoden an den wohl in den meisten Labors noch vorhandenen M 61-Feinstrukturanlagen betrieben werden, während die M 62-Anlagen mit ihrer besseren Stabilisierung und wegen ihres größeren Komforts für die Impulszahlmethoden vorbehalten bleiben. Die Trägerplatte wurde daher so ausgebildet, daß sie sich mit 3 Schrauben M3 an die linke oder rechte Seitenfläche des Röhrenkopfes der M 61

anschrauben läßt, wenn sich die Röhre in horizontaler Lage befindet. Bei stehender Röhre muß zunächst ein Adapterstück Ad mit 3 Schrauben M3 an den Röhrenkopf und dann die T-förmige Trägerplatte mittels 4 Schrauben, die das runde Strahlendurchtrittsfenster in Querbalken des "T" umgeben, an den Adapter geschraubt werden (vergl. Abb. 2).

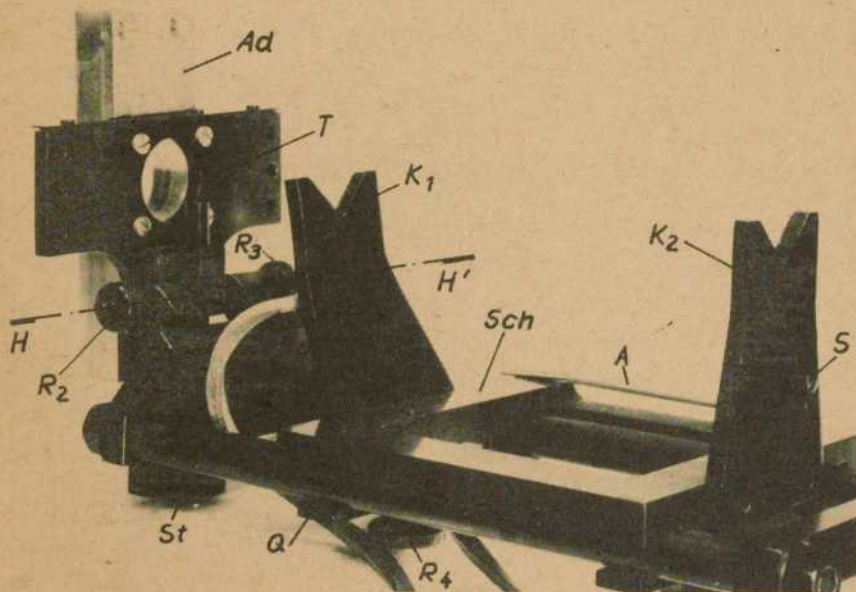


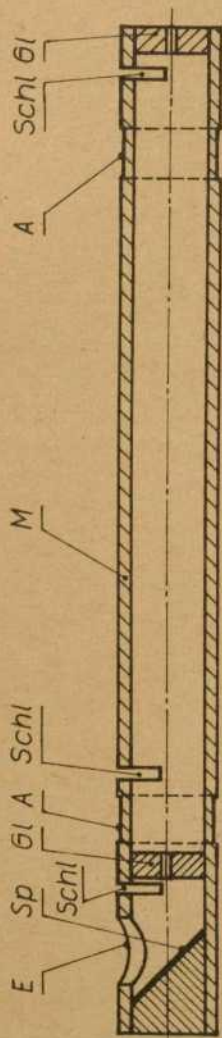
Abb. 2 Blick auf den oberen Teil der Kamerahalterung

Die Schlittenführung kann seitlich um die Vertikalachse VV' (siehe Abb. 1) und senkrecht dazu um die Horizontalachse HH' (siehe Abb. 2) geschwenkt werden. Der Drehpunkt des Kardangelns läßt sich mit der Rändelmutter R_1 heben und senken. Die Schlittenführung ist in gewissen Grenzen mittels der Rändelmutter R_2 und R_3 seitlich verschiebbar und kann danach durch gegenläufiges Anziehen der beiden Muttern arretiert werden. Die beiden Säulen S_1 besitzen am unteren Ende zwei Justierschrauben, die sich in Tellern mit konischer Vertiefung abstützen. Der eine der beiden Teller wird nach Abschluß der Justierung auf der Tischplatte festgeklemmt. Von den Tellern gibt es mehrere Paare unterschiedlicher Höhe.

Auf den zwei zylindrischen Stangen St der Führung gleitet der mit einer V-Nut und einer rechteckigen Nut versehene Kameraschlitten Sch. Er kann mit Hilfe der Rändelmuttern R_4 und R_5 und der Querstäbe Q festgeklammt werden. Die Debye-Scherrer-Kamera wird mit Eintrittsblende und Austrittsblende in die V-förmigen Einkerbungen der Kamerastützen K_1 und K_2 gelagert. Eine Drehung um die Achse des Blendensystems, die für die Justierung unkritisch ist, wird durch den Anschlag A verhindert. Zur Sicherung wird noch der Gummiring G über die obere Hälfte des Umfangs der Kamera gelegt und der Haken Ha an der Schraube S eingehakt.

Justiervorrichtung

Die beschriebene Kamerahalterung gewährleistet nicht nur eine reproduzierbare Aufstellung der Kamera, sondern sie ermöglicht auch die Verwendung einer einfachen Justierhilfe, die in Abb. 3 dargestellt ist. Sie besteht im wesentlichen aus einem zylindrischen Metallrohr M mit zwei eingesetzten zentrisch durchbohrten Bleiglasscheiben. Da die zylindrischen Auflageflächen den gleichen Außendurchmesser aufweisen wie Eintritts- und Austrittsblendensystem der Kamera, kommt die Mittelachse der Justierhilfe genau in dieselbe Lage wie die Blendenachse der Kamera. Zunächst wird die Mitte des Röhrenfensters durch die Bleiglasscheiben hindurch anvisiert. Um die Strahlengefährdung herabzusetzen, wird dabei seitlich über einen eingebauten Spiegel beobachtet. Durch Einschieben eines schmalen Leuchtschirmes in den Schlitz unmittelbar hinter der Strahleneintrittsöffnung wird zunächst kontrolliert, ob der Strahl die Eintrittsöffnung optimal durchsetzt. Danach kann durch Einführen des Leuchtschirmes in die anderen beiden Schlitze überprüft werden, ob der Strahl in der Achse der Justierhilfe verläuft oder nicht. Ist das durch entsprechende Justierung erreicht und wird danach die Justierhilfe gegen die Kamera ausgetauscht, so ist eine Nachjustierung kaum noch erforderlich.



- A — Auflagefläche
- E — Einblicköffnung
- Gl — Bleiglasscheibe mit zentraler Bohrung
- M — Metallrohr
- Schl — Schlitz zum Einschieben des Leuchtschirmes
- Sp — Spiegel

Abb. 3 Justierhilfe

Literatur:

- (1) Goppel, J. M.: Appl. Sci. Res. (A) 1 (1947) 18
- (2) Kratky, O., Schoßberger, F. und A. Sekora: Z. Elektrochem. 48 (1942) 409
- (3) Becherer, G. und G. Herms: J. Scient. Instrum. 2 (1959) 1130

Elektronische dielektrische Eigenschaften und Struktur amorpher Halbleiter

Die statische elektronische Dielektrizitätskonstante $\epsilon = n^2$ (n ist der Brechungsindex im langwelligen Bereich), experimentell bestimmbar an der hochfrequenten Grenze des Gitterschwingungsspektrums (ϵ_∞) bzw. an der niederfrequenten des elektronischen Energiespektrums ($\epsilon_1(\omega)$), enthält eine Reihe von Informationen über die mikroskopische Festkörperstruktur und ist deshalb Grundlage der sogenannten semiempirischen dielektrischen Substanz- und Strukturtheorie (1,2,3).

Es ist bekannt, daß in der amorphen Phase von III-V-Halbleitern die elektronische Dielektrizitätskonstante i. a. größere Werte annimmt als in den entsprechenden Kristallen, d. h. $\epsilon_{\text{am}} > \epsilon_{\text{krist}}$, und bei Elementhalbleitern Si und Ge $\epsilon_{\text{am}} \approx \epsilon_{\text{krist}}$ gilt (4).

Dieser Sachverhalt konnte vom Autor mit Hilfe der gegenüber dem kristallinen Zustand modifizierten Struktur der amorphen Phase quantitativ interpretiert werden (5). Dabei wurden die Änderung des Abstandes nächster Nachbarn und die Änderung der Anzahl der Atome pro Einheitsvolumen infolge von Leerstellen und Leerstellengebilden im Mittel durch die mit dem Übergang vom kristallinen zum amorphen Zustand verbundenen makroskopischen Dichtedänderung $\Delta \rho$ erfaßt. Informationen über "abgerissene" chemische Bindungen wurden aus Elektronenspinresonanz-Experimenten entnommen (Δs).

Da in

$$\epsilon = 1 + \left(\frac{\hbar \omega_p}{E_g} \right)^2 \quad (1)$$

sowohl die Plasmaenergie $\hbar \omega_p$ des Valenzelektronengases als auch das mittlere Gap E_g der elektronischen Energiebandstruktur als Funktion von ρ und s dargestellt werden

können, war mit diesen Informationen die Berechnung von ϵ_{am} in der Form

$$\epsilon_{am} = \epsilon_{am} (\epsilon_{krist}, \Delta S, \Delta s) \quad (2)$$

in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden experimentellen Werten möglich (5).

Es fällt natürlich sofort auf, daß bei den geschilderten Untersuchungen kein expliziter Bezug auf eines der beiden grundlegenden Strukturmodelle des amorphen Zustandes tetraedrisch koordinierter Halbleiter, nämlich das Continuous-Random-Network (CRN)- und das Mikrokristallit (M)-Modell (vgl. (6)) genommen wurde. Das CRN-Modell nimmt tetraedrische Koordination mit Bindungslängen an, die gegenüber dem kristallinen Zustand um einige Prozent geändert sind, eine mittlere Bindungswinkeldistorsion von etwa 10° , statistische Verteilungen des Wertes des Diederwinkels benachbarter Tetraeder um ihre gemeinsame Bindung, und es läßt Atomringe mit ungeradzahlicher Besetzung zu. Das M-Modell nimmt auf der Grundlage von Elektronenbeugungsexperimenten in Si und Ge an, daß der amorphe Zustand von mikrokristalliner Natur ist und die Mikrokristalle (geordnete Domänen eines Durchmessers von 10-20 Å) Wurtzit (W)-Struktur mit dem entsprechenden ekliptischen Wert des Diederwinkels besitzen.

Eine Entscheidung zugunsten eines dieser revalisierenden Modelle ist nicht Anliegen dieser Arbeit. Es soll vielmehr ein Beitrag dazu geliefert werden, kompatible Eigenschaften und gemeinsame Aspekte beider Modelle aufzudecken. Die Annahme ungeradzahlicher Ringe im CRN-Modell schließt die Existenz chemischer Bindungen zwischen gleichartigen Konstituenten ein, was aus energetischen Gründen zumindest in Verbindungshalbleitern unwahrscheinlich erscheint und auch keine experimentelle Bestätigung, z. B. durch Röntgenphotoemission fand (vergl. (6)). Im M-Modell erscheint die Annahme des alleinigen Auftretens der hexagonalen W-Struktur als extrem, da die betrachteten Substanzen in ihrem kristallinen Zustand gestaffelte kubische Strukturen (Zinkblende (ZB) bzw. Diamant (D)) bilden. Aus Gesamtenergieberechnungen würde wahrscheinlich vielmehr folgen, daß die Diederwinkel dazu tendieren, entweder den Wert der ZB- oder den der W-Struktur anzunehmen und in Analogie zum kristallinen Fall nur Ringe mit 6 Konstituenten vorkommen. Das führt auf die folgende strukturelle Wichtung in der Darstellung des mittleren Gaps der elektronischen Energiebandstruktur durch symmetrische und antisymmetrische Pseudopotentialformfaktoren $v_{s/a}(2k_F)$ auf der Fermikugel und relevante Strukturfaktoren $S_{s/a}$ (3):

$$E_{g,am}^2 = v_{s/a}^2 (2k_F)_{am} \cdot \left[(1-x) \cdot S_s^2(ZB) + x \cdot S_s^2(W) \right] + \\ + v_{s/a}^2 (2k_F)_{am} \cdot \left[(1-x) \cdot S_a^2(ZB) + x \cdot S_a^2(W) \right]. \quad (3)$$

Mit bekannten experimentellen Werten für ϵ_{am} , $\hbar\omega_{p,am}$ und $v_{s/a}(2k_F)_{am}$ sowie berechneten Strukturformfaktoren $S_{s/a}$ (3) folgt aus (1) und (3), daß der amorphe Zustand von III-V- und Elementhalbleitern eine gemischte Struktur, bestehend aus etwa $x = 40\%$ kristallinen W- und 60% ZB-Anteilen besitzt. Aussagen darüber, wie die beiden Strukturen geometrisch miteinander verknüpft sind, können im Rahmen des vorliegenden Modells nicht ohne weiteres gemacht werden.

Unser Ergebnis befindet sich in quantitativer Übereinstimmung mit einem analogen von Betteridge (7), der Beugungsaufnahmen vom amorphen Material in Zusammenhang mit den reziproken Gittervektoren brachte, die beim Übergang von der kubischen D- bzw. ZB- zur hexagonalen W-Struktur erhalten bleiben. Interessant wäre die Berechnung der radialen Verteilungsfunktionen unter Zugrundelegung dieser Resultate.

Eine Reihe der verwendeten Voraussetzungen sowie die Interpretation verschiedener physikalischer Eigenschaften auf der Grundlage der dargelegten Ergebnisse sind in (3) diskutiert. In diesem Zusammenhang sei vermerkt, daß im Rahmen der hier vorgestellten Modelle auch die strukturellen und optischen Eigenschaften des technologisch wichtigen Isolators SiO_2 , die im Vergleich zu den hier behandelten Halbleitern z. T. entgegengesetzte Tendenzen in den Veränderungen von Struktur und Eigenschaften beim Übergang von kristallinen zu amorphen Phasen aufweisen, erfolgreich behandelt werden konnten (8).

Literatur:

- (1) J. C. Phillips: Bonds and Bands in Semiconductors, Academic Press (Inc.), New York/London 1973.
- (2) K. Hübner: Dissertation zur Promotion B, Karl-Marx-Universität Leipzig, 1974.
- (3) K. Hübner und V. K. Bashenov: phys.stat.sol. (b) 77, 473 (1976).
- (4) J. Stuke und G. Zimmerer: phys.stat.sol. (b) 49, 513 (1972);
G. Jungk: phys.stat.sol. (b) 62, K83 (1974).
- (5) K. Hübner: phys.stat.sol. (b) 51, K125 (1972).
- (6) G. A. N. Connell: phys.stat.sol. (b) 69, 9 (1975).
- (7) G. P. Betteridge: J. Phys. C 6, L427 (1973).
- (8) K. Hübner: phys. stat. sol. (a) 40, 133 (1977);
40, 487 (1977).

Über die Möglichkeit der Bestimmung von Strukturparametern mit Hilfe der Korrelationsfunktion

Die Interpretation der Streuung von Röntgenstrahlen an Systemen kolloider Teilchen ist - abgesehen von stark verdünnten Systemen - immer noch unbefriedigend. Die von Porod (1) und Hosemann (2) angegebenen Verfahren der Auswertung für die Streuung an dichtgepackten Systemen sollten weiterentwickelt werden, um die in der Streufunktion enthaltenen Informationen optimal auszuschöpfen.

Informationen über die Morphologie des Systems sind oft lediglich aus den Krümmungen der Streufunktion zu gewinnen.

Wenn die Kleinwinkelstreuung über ein hinreichend großes Winkelintervall gemessen wird, dann kann die von Debye (3) und Porod (1) eingeführte Korrelationsfunktion

$$\gamma(r) = \frac{1}{\bar{\rho}^2 V} \int_V \rho(\vec{r}') \rho(\vec{r}' + \vec{r}) dv' \quad (1)$$

berechnet werden.

Dieses Faltungsquadrat der Elektronendichteschwankungen enthält für ein Paar von kolloiden Teilchen prinzipiell zwei Beiträge. Neben dem Beitrag des einzelnen Teilchens, der sich über das Intervall von $0 < r < D$ erstreckt, ist noch ein weiterer Beitrag zu berücksichtigen, der im Intervall $L - D < r < L + D$ liegt. Dabei ist D der maximale Durchmesser und L der Abstand der Schwerpunkte der Teilchen.

Wenn in V Teilchen bzw. Teilchenpaare mit einer relativ großen Häufigkeit vorhanden sind, dann können mittlere Durchmesser bzw. Abstände der Teilchen aus der Korrelationsfunktion entnommen werden.

Da $\chi(r)$ durch Fouriertransformation unkehrbar eindeutig aus der Streufunktion bestimmt werden kann, muß es – auch bei einem dichter gepackten System – möglich sein, auf diesem Wege Aussagen über die Morphologie des Systems zu gewinnen.

Für Systeme gleichgroßer Kugeln läßt sich bei makroskopisch isotroper Verteilung die Korrelationsfunktion in geschlossener Form angeben (4):

$$\chi(x) = \frac{1}{1-c} (\chi_0(x) - c + c \int_{y-1}^{y+1} g(y) K(x,y) y^2 dy) \quad (2)$$

mit $x = \frac{r}{D}$, dem auf den Kugeldurchmesser bezogene Abstand r zwischen hinreichend kleinen Volumenelementen,

$y = \frac{L}{D}$, dem auf D bezogenen Abstand L der Kugeln,

c , der Packungsdichte,

$$\chi_0(x) = 1 - \frac{3}{2}x + \frac{1}{2}x^3 \quad \text{der von Porod}$$

berechneten Korrelationsfunktion der einzelnen Kugel $g(y)$, der Paarverteilung und der Funktion

$$K(x,y) = \frac{6}{5xy} (1 - 5(x-y)^2 + (5 - (x-y)^2) |x-y|^3)$$

Mit verschiedenen Ansätzen für $g(y)$ ist die Korrelationsfunktion Gl. (2), berechnet worden (4).

Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang die zweite Ableitung von $\chi(r)$, die, wie Porod (1) gezeigt hat, bei verdünnten Systemen proportional der Sehnenlängenverteilung der Teilchen ist.

Untersuchungen an PVC-Pulver haben ergeben, daß es möglich ist bei Berücksichtigung der Polydispersität sowie der Abweichungen von der Kugelgestalt Primärkörnchen nachzuweisen, die einen Durchmesser von etwa 50 \AA besitzen.

Literatur:

- (1) Porod, G.: Kolloid-Z. u. Z. Polymere 124 (1951) 83; 125 (1952) 51
- (2) Hosemann, R. und S. N. Bagchi: Direct Analysis of Diffraction by Matter, Amsterdam (1962)
- (3) Debye, P., and A. M. Bueche: J. Appl. Phys. 20 (1949) 518
- (4) Schulze, G.: Dissertation, TH Merseburg (1973)

Zur Problematik der Glasstrukturbildung in hochdruckbehandelten Alkalisilikatgläsern

Der Einfluß hoher statischer Drücke erlaubt auf der Grundlage von Eigenschaftsänderungen - gegenüber dem Grundglas - Aussagen über Strukturbildungsprozesse in Alkalisilikatgläsern.

Zur Durchführung dieser Arbeiten wurden konventionell erschmolzene Gläser im System $\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) mit 33 Mol% und 48 Mol% in der Form eines massiven zylindrischen Stückes in eine modifizierte Belt-Hochdruck-Hochtemperatureinrichtung eingesetzt und Drücken bis max. 30 kbar und max. T_g ausgesetzt.

Die unter Druck abgekühlten Gläser mit 48 Mol% Na_2O zeigen nach Druckentlastung in Abhängigkeit vom angelegten Druck zunächst eine relativ geringe Zunahme der Dichte und des Brechwertes. Bei Erhöhung der Temperatur nahe $\leq T_g$ erfolgt jedoch ein erheblicher Anstieg.

Geht man von der Voraussetzung aus, daß in einem Glas metasilikatischer Zusammensetzung SiO_4 -Tetraederketten die strukturbestimmenden Elemente sind, so kann eine beginnende Verdichtung bereits bei relativ niedrigen Temperaturen einsetzen. Bei Annäherung an T_g erfolgt jedoch eine Verschiebung des Gleichgewichts der Baugruppen, die zur Bildung kürzerer Ketten und Ringstrukturen führen und dadurch die Dichtezunahme bewirken (1). Dabei sollten die kleineren Baugruppen auf Grund ihrer erhöhten Beweglichkeit ein Absinken von T_g ermöglichen, was mit Hilfe thermischer Methoden auch eindeutig nachgewiesen werden kann.

Für ein Glas mit 33 Mol% Na_2O ist das weniger signifikant. Den Dietzel'schen Vorstellungen über die weniger stabilen Disilikatgruppen entsprechend würde das bedeuten, daß sich sofort Quarzglas- und bzw. Metasilikatglasgruppen ausbilden. Insgesamt aber

wird die Beweglichkeit der gebildeten Strukturelemente nicht größer. Wahrscheinlich ist, daß in Gläsern mit disilikatischer Zusammensetzung Baugruppen vorherrschen, die dem kristallinen Disilikat und seinen Schichtstrukturen entsprechen. Diese Strukturen müssen aber gewellt, gefaltet und ineinander übergehend sein, um die Bedingungen der Isotropie von Gläsern zu erfüllen.

Es ist anzunehmen, daß sich bei Druckeinwirkung die nichtplanaren Schichten auch wegen der über 3 Sauerstoffbrücken vernetzten SiO_4 -Tetraeder weniger verdichten lassen und lediglich eine stärkere Faltung, mit einer Erhöhung des E-Modul verbunden, eintritt. Erst bei relativ hohen Drücken oberhalb 30 kbar ist mit einem Zerfall in Quarz- und Metasilikatbaugruppen zu rechnen, die im entglasten Material auch nachzuweisen sind. Die geringere Kristallisationsneigung des Glases disilikatischer gegenüber metasilikatischer Zusammensetzung ist ein weiterer Hinweis für diesen Mechanismus.

Insgesamt läßt sich aus den Ergebnissen hochdruckbehandelter Alkalisilikatgläser schließen, daß in gewissen Zusammensetzungsbereichen dieses Systems silikatische Baugruppen vorliegen, die den kristallinen entsprechen und eigenschaftsbestimmend sind.

Literatur:

(1) Poch, W.: Glastech. Berichte 39, (1966) 45 - 50

Zur Modellierung amorpher Strukturen von Festkörpern am Beispiel des Siliziumdioxids

Die Idealstruktur kristalliner Festkörper ist durch die Elementarzelle, die Raumgruppe sowie durch die Atomlagen in der Elementarzelle vollständig charakterisiert. Diese Angaben lassen sich aus Röntgenbeugungsdiagrammen dieser Kristalle direkt bzw. durch Fourierverfahren ermitteln. Dagegen ergeben sich aus den Röntgenbeugungsdiagrammen amorpher Festkörper wegen der aperiodischen Anordnung der Atome keine Aussagen über die dreidimensionale Struktur. Es lassen sich mittels Fourierverfahren nur die Wahrscheinlichkeiten radialer Abstände zwischen den Atomen ermitteln. Aufgrund der chemischen Bindung, die i. a. im amorphen Zustand sich nicht wesentlich von den Möglichkeiten im kristallinen Festkörper unterscheidet, ist es möglich, anhand von Bindungsabständen Informationen über die dreidimensionale Struktur des amorphen Festkörpers zu erhalten. Neben den Verteilungsfunktionen der Bindungsabstände und -winkel in den ersten Koordinationsphären lassen sich so Baugruppen, Koordinationen, Anzahl der nächsten Nachbarn gewinnen. Für weitergehende Strukturinformationen, wie Verknüpfung der Baugruppen, gegenseitige Anordnung der Baugruppen, Ring-, Ketten- oder Schichtbildung, räumliche Packungsdichte und deren quantitativen statistischen Verteilungsfunktionen, hat sich die Modellbildung als die geeignetste und fruchtbarste Methode erwiesen. Die Übereinstimmung von experimentell ermittelten radialen Elektronendichtediagrammen sowie dem des Modells ist eine notwendige Bedingung für die Richtigkeit des Modells. Hinreichende Bedingungen ergeben sich aus weiteren Eigenschaften wie der Massendichte, der Minimalisierung des Energieinhaltes sowie der Oberflächenenergie.

Aus eigenen Untersuchungen amorpher Kieselsäuren konnte festgestellt werden, daß der Grad der Ordnung in den SiO_4 -Tetradernetzwerken von den aus der Flammenpyrolyse gewonnenen SiO_2 über die gefällte Kieselsäure zum Quarzglas zunimmt. Anhand eines Drahtmodells des amorphen Siliziumdioxids konnten Verteilungen der SiO_4 -Tetraeder in Ringen (Vier- bis Achtringe), Hohlraumverteilungen in den amorphen Netzwerken sowie Oberflächenstrukturen bestimmt werden.

Autorenverzeichnis

Becherer, Gerhard, Prof. Dr.

Sektion Physik, Wilhelm-Pieck-Universität Rostock

Damaschun, Gregor, Dr.

Zentralinstitut für Molekularbiologie der AdW der DDR, Berlin-Buch

Finke, Jürgen, Dipl.-Phys.

Sektion Mathematik und Physik, Technische Hochschule

"Otto von Guericke", Magdeburg

Fiedler, Heinz, Prof. Dr.

Sektion Mathematik und Physik, Technische Hochschule

"Otto von Guericke", Magdeburg

Geick, Christiane, Dipl.-Phys.

Götz, Wolfgang, Dr.

Bereich Glaschemie der Sektion Chemie,

Friedrich-Schiller-Universität Jena

Hendrich, Jürgen, Dr.

Sektion Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena

Herms, Gerhard, Dr.

Sektion Physik, Wilhelm-Pieck-Universität Rostock

Hoyer, Walter, Dr.

Sektion Physik/Technische Elektronik,

Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt

Hübner, Klaus, Dr.

Sektion Physik, Wilhelm-Pieck-Universität Rostock

Kempe, Dietmar, Dipl.-Phys.

Sektion Mathematik/Physik, Technische Hochschule

"Otto von Guericke" Magdeburg

Kranold, Rainer, Dr.

Sektion Physik, Wilhelm-Pieck-Universität Rostock

Kröber, Reinhard, Ing.

Zentralinstitut für Molekularbiologie der AdW der DDR,
Berlin-Buch

Müller, Bernd, Dr.

Sektion Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena

Müller, Jürgen, Joachim, Dr.

Zentralinstitut für Molekularbiologie der AdW der DDR,
Berlin-Buch

Neumann, Hans-Georg, Dr.

Sektion Physik, Wilhelm-Pieck-Universität Rostock

Roy, Thomas, Dipl.-Phys.

Sektion Physik, Wilhelm-Pieck-Universität Rostock

Schneider, Joachim, Dr.

Zentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstoff-
forschung der AdW der DDR, Dresden

Schulze, Günther, Dr.

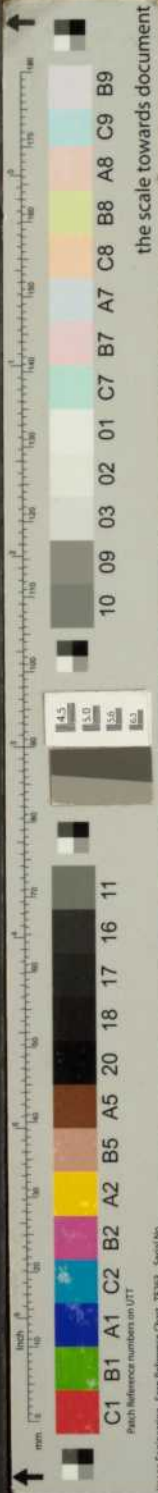
Sektion Physik, Technische Hochschule
"Carl Schorlemmer", Leuna-Merseburg

Steil, Helmut, Forschungsstudent

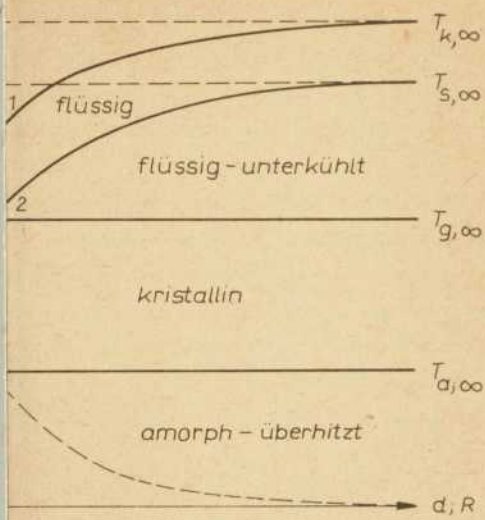
Sektion Physik, Wilhelm-Pieck-Universität Rostock

Teichgräber, Michael, Dr.

Institut für Polymerenchemie der AdW der DDR,
Teltow-Seehof



the scale towards document



ndensierter Schichten.

emperatur T in Abhängigkeit von der Schichtdicke d und Radius R , aus (2)/

ngigkeit der Bildungstemperatur eines flüssigen Keimes von der Schichtdicke d , die sich mit zunehmendem $d; R$ der Temperatur nähert.

iche Abhängigkeit für die heterogene Kristallisation, die sich der homogenen Schmelztemperatur nähert.

nd Schmelztemperatur mit der Schichtdicke wird durch den Einfluss der Oberfläche und der damit verbundenen Zunahme der spezifischen

st sich allgemein durch den Ausdruck

$$T_{S, \infty} \left(1 - \frac{2}{\lambda_L} \frac{\sigma_S - \sigma_L}{d} \right)$$

Schmelzwärme pro Volumeneinheit und σ_L und σ_S die Schmelzwärme pro Volumeneinheit und $\sigma_L < \sigma_S$ gelten soll.

icht vorhanden, so wird die Flüssigkeit erst bei einer Unter-