

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

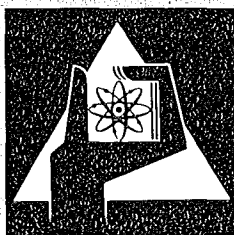
August 1974

KFK 1954

Institut für Angewandte Kernphysik

**Untersuchungen über Meßmethoden zur direkten Bestimmung
der Phononenzustandsdichte mit Anwendung auf Elemente
der 5. Hauptgruppe des Periodischen Systems**

J. Salgado



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KFK 1954

Institut für Angewandte Kernphysik

Untersuchungen über Meßmethoden zur direkten Bestimmung
der Phononenzustandsdichte mit Anwendung auf Elemente
der 5. Hauptgruppe des Periodischen Systems ^{*})

von

José Salgado

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe
^{*}) von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (T.H.)
genehmigte Dissertation

Abstract

Investigations on methods to determine the phonon density of states
with application to the elements of the fifth group
of the periodic Table

Using a new method based on the inelastic coherent scattering of neutrons in polycrystalline materials the phonon densities of states of arsenic, antimony and bismuth were measured. The results confirm the expected similarity of the chemical binding of these elements with A7-structure. We also compare the density of states of the crystalline with the amorphous modification of arsenic and bismuth and the differences are discussed.

The phonon densities of states of antimony and bismuth computed from the experimental dispersion curves show large deviations from those directly measured by us.

The lattice contribution to the specific heat was calculated using the measured densities of states.

Zusammenfassung

Mit Hilfe einer neuartigen Methode der kohärent inelastischen Neutronenstreuung an polykristallinen Proben wurden die Phononenzustandsdichten $g(\epsilon)$ von Arsen, Antimon und Wismut bestimmt. Ein Vergleich der Ergebnisse bestätigt die erwartete Ähnlichkeit der chemischen Bindung in diesen Elementen mit A7-Struktur. Es werden auch die Zustandsdichten von kristallinem Arsen bzw. Wismut mit ihren amorphen Modifikationen verglichen. Die auftretenden Unterschiede werden diskutiert.

Die über Modelle aus den experimentellen Phononendispersionskurven berechneten Frequenzspektren für Antimon und Wismut weichen stark von den direkt gemessenen $g(\epsilon)$ ab.

Aus den gemessenen Phononenzustandsdichten werden u.a. die Gitteranteile der spezifischen Wärme bestimmt.

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
Einleitung	1
1. Bestimmung der Phononenzustandsdichten $g(\epsilon)$	4
1.1 Inkohärente Streuer	4
1.2 Kohärente Streuer	5
1.2.1 Bestimmung der Phononenzustandsdichte aus den Dispersionskurven	6
1.2.2 Direkte Bestimmung von $g(\epsilon)$ nach der Methode der inelastischen kohärenten Streuung an polykristallinen Proben	7
2. Modellrechnung der Phononenzustandsdichte von As, Sb und Bi	17
2.1 Berechnung von $g(\epsilon)$ mit Hilfe der "root-sampling" Methode	18
2.2 Berechnung von $g(\epsilon)$ durch Simulierung des Streuexperimentes auf der Rechenmaschine	22
3. Experimentelle Methoden	25
3.1 "Äußere Mittelung"	25
3.2 "Innere Mittelung"	26
4. Auswertung der Flugzeitspektren	30
4.1.1 "Innere Mittelung"	30
4.1.2 "Äußere Mittelung"	30
4.2 Korrekturen an den Flugzeitspektren	34
4.2.1 "Innere Mittelung"	35
4.2.2 "Äußere Mittelung"	38
4.3 Berechnung der Phononenzustandsdichten	38
5. Meßergebnisse und Diskussion	39
5.1 Experimentelle Ergebnisse für die Phononenzustandsdichten	39
5.2 Vergleich der gemessenen Phononenzustandsdichten mit Modellrechnungen	40
5.3 Thermodynamische Eigenschaften	50
5.3.1 Temperaturabhängigkeit der Debye-Temperatur	50
5.3.2 Temperaturabhängigkeit des Debye-Waller Koeffizienten	52
5.4 Vergleich der Phononenzustandsdichten von As, Sb und Bi	54
5.5 Vergleich der Phononenzustandsdichten der amorphen mit der kristallinen Modifikation von As bzw. Bi	57
Zusammenfassung	58
Anhang A - Kristallstruktur von As, Sb und Bi	60
Anhang B - Gitterdynamik	63
Literaturverzeichnis	76

Einleitung

Die thermischen und subthermischen Neutronen sind geeignete "Sonden", um die Struktur und Dynamik der atomaren Vielteilchensysteme zu erforschen (Gurevich /1/, Turchin /2/, Buras /3/), da die Energie bzw. Wellenlänge dieser Neutronen von gleicher Größenordnung sind wie die kinetische Energie bzw. die Abstände der Streuzentren in diesen Systemen. Aus dem doppelt differentiellen Wirkungsquerschnitt, der aus der Energie- und Winkelverteilung der gestreuten Neutronen gewonnen wird, lassen sich die Dispersionsbeziehungen, $\omega(\bar{q})$, d.h. die Frequenzabhängigkeit der thermischen Schwingungen der Atome eines Kristalls von dem Wellenzahlvektor und die Phononenzustandsdichte $g(\epsilon)$, d.h. die Anzahl der Zustände pro Energieeinheit, bestimmen.

Die Kenntnis der Phononenzustandsdichte, deren experimentelle Bestimmung in der vorliegenden Arbeit von zentraler Bedeutung ist, erlaubt eine Reihe physikalischer Aussagen, wie z.B. über die Temperaturabhängigkeit der Debye-Temperatur, der spezifischen Wärme und des Debye-Waller Koeffizienten.

Es ist interessant einen relativen Vergleich der Phononenzustandsdichten von Elementen zu machen, die zur selben Gruppe des periodischen Systems gehören (z.B. As, Sb, Bi) oder von Substanzen, die sich bis auf einige spezifische physikalische Eigenschaften, sehr ähnlich sind (z.B. die Hartstoffe wie NbC, ZrC, NbN, von denen nur einige Hochtemperatursupraleiter sind).

Weiterhin läßt sich durch Vergleich der Phononenzustandsdichte $g(\epsilon)$ von Supraleitern mit der aus Tunnelmessungen an denselben Materialien gewonnenen Funktion $\alpha^2(\epsilon) g(\epsilon)$, die Elektron-Phonon-Kopplungsfunktion, $\alpha^2(\epsilon)$, bestimmen.

Die Phononenzustandsdichte wird gewöhnlich aus den Dispersionskurven, die meistens in den Hauptsymmetrierichtungen eines Einkristalls gemessen werden, berechnet. Die Dispersionskurven werden mit Hilfe eines Kraftkonstantenmodells analysiert. Mit den so gewonnenen Kraftkonstanten können die Eigenwerte der dynamischen Matrix für jeden Punkt des irreduziblen Teiles der Brillouinzone berechnet werden und daraus das Frequenzspektrum des Festkörpers bestimmt werden /4, 5, 6, 7/.

In vielen Fällen stehen aber keine geeigneten Einkristalle zur Verfügung

(z.B. Ca, As) oder es bereitet Schwierigkeiten verlässliche Modelle zu bestimmen (z.B. Pb, Nb, Bi, Sb). Außerdem sind für die Auswertung mit Hilfe von Modellen oft aufwendige Berechnungen notwendig. Daher ist es wünschenswert die Phononenzustandsdichte $g(\epsilon)$ direkt zu messen. Durch Vergleich des experimentell bestimmten $g(\epsilon)$ mit dem aus Modellen berechneten kann man dann die Güte des Modells prüfen.

Solche Messungen sind für inkohärente Streuer möglich, da in diesem Falle der Einphononenquerschnitt proportional zu $g(\epsilon)$ ist.

Für die meisten Materialien dominiert jedoch die kohärente Streuung wobei diese Proportionalität nicht mehr gilt. Es ist jedoch möglich auch für kohärent streuende Substanzen $g(\epsilon)$ aus dem Einphononenquerschnitt zu bestimmen, falls die Experimentierbedingungen so gewählt werden, daß die sogenannte inkohärente Näherung /8/ gilt, was bei großen Impulsüberträgen der Fall ist. Großer Impulsübertrag bedeutet aber auch einen größer werdenden Wirkungsquerschnitt für Vielphononenprozesse relativ zum Einphononenquerschnitt, was diese Methode stark begrenzt.

Bredov et al. /9, 10, 11/ haben als erste darauf hingewiesen, daß die Phononenzustandsdichte kohärenter Streuer schon bei relativ kleinen Impulsüberträgen bestimmt werden kann, falls durch die experimentellen Bedingungen sichergestellt ist, daß über einen großen Bereich von äquidistant verteilten Streuwinkeln gemittelt wird. Unter diesen Bedingungen ist der über alle Winkel gemittelte Einphononenquerschnitt im wesentlichen identisch mit dem inkohärenten Einphononenquerschnitt. Das bedeutet, daß der Mittelungsprozeß, der bei Verwendung von Modellen rechnerisch gemacht wird, in diesem Fall experimentell erfolgt.

Diese experimentelle Sampling-Methode wurde in Karlsruhe eingehend untersucht (Gompf et al. /12, 13/) und auf verschiedene Materialien angewandt (Gompf et al. /14/, Salgado et al. /15/).

In der vorliegenden Arbeit wird über Untersuchungen berichtet, deren Ziel es war, mit Hilfe dieser Methode die Phononenzustandsdichte $g(\epsilon)$ von Arsen, Antimon und Wismut zu bestimmen. Diese Elemente gehören der 5. Hauptgruppe an und haben alle die gleiche Gitterstruktur: die rhomboedrische Struktur mit 2 Atomen in der Elementarzelle - die sogenannte A7-Struktur.

Nach einer allgemeinen Beschreibung der rechnerischen und experimentellen Methode zur Bestimmung von $g(\epsilon)$ im 1. Kapitel folgen im 2. Kapitel Modellrechnungen für die betrachteten Elemente. Im 3. Kapitel wird das Neutronenstreuexperiment beschrieben. Über die Auswertung der Meßergebnisse wird im 4. Kapitel berichtet. Im 5. Kapitel werden die Ergebnisse diskutiert. Hier wird über den Vergleich von gemessenen Phononenzustandsdichten mit den aus Modellrechnungen berechneten berichtet. Weiterhin vergleichen wir auch die Phononenzustandsdichten von amorphem und kristallinem Arsen und diskutieren im Zusammenhang damit die Phononenzustandsdichte von Wismut im Vergleich zu Tunnelmessungen an seiner amorphen Modifikation. Außerdem werden die gemessenen Phononenzustandsdichten zur Berechnung thermodynamischer Eigenschaften - Debye-Temperatur und Debye-Waller Koeffizient - von Arsen, Antimon und Wismut herangezogen.

Im Anhang werden Struktur, Gitterdynamik und Modelle der Elemente As, Sb, Bi kurz besprochen.

1. Bestimmung der Phononenzustandsdichte $g(\epsilon)$

Vor der Beschreibung der experimentellen Methode, die dieser Arbeit zugrunde liegt, sollen zunächst die anderen existierenden Neutronenstreuungsmethoden /1, 2, 16, 17/ zur Bestimmung der Phononenzustandsdichte kurz erläutert werden. Diese können wir in zwei Gruppen einteilen, je nachdem sie sich auf die inkohärente oder kohärente Streuung der Neutronen an kristallinen Proben begründen. Sie werden in den Abschnitten 1.1 bzw. 1.2 beschrieben.

1.1 Inkohärente Streuer

Placzek und van Hove /18/ zeigten, daß der doppelt differentielle inkohärente Einphononenquerschnitt von kubischen Bravais-Gittern der Phononenfrequenzverteilung proportional ist:

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\epsilon} \right)_{inc}^{\pm} = \frac{k}{k_0} \cdot \frac{\hbar}{\epsilon} \cdot b_{inc}^2 \cdot \frac{\chi^2}{2M} \cdot e^{-2W} \left(\frac{\exp \epsilon/k_B T}{1} \right) \cdot \frac{g(\epsilon)}{e^{\epsilon/k_B T} - 1}, \quad (1.1)$$

wobei die hochgesetzte Schreibweise für Phononenerzeugung und die untere für Phononenvernichtung gelten soll. In diesem Ausdruck bedeuten:

\vec{k}_0	= Wellenzahlvektor des Neutrons vor der Streuung
\vec{k}	= Wellenzahlvektor des Neutrons nach der Streuung
\hbar	= Plancksche - Konstante
b_{inc}	= inkohärente Streuamplitude
$\epsilon = E - E_0 = \hbar\omega$	= Energieänderung des Neutrons bei dem Streuprozess
E bzw. E_0	= Energie des gestreuten bzw. einfallenden Neutrons
$\chi = \vec{\chi} = \vec{k} - \vec{k}_0 $	= Impulsänderung des Neutrons
e^{-2W}	= Debye-Waller Faktor
k_B	= Boltzmann-Konstante
T	= Temperatur der Probe

Die Gleichung (1.1) gilt sowohl für einen Einkristall als auch für eine polykristalline Probe. Aus einer Messung des Einphononenquerschnitts (1.1) eines Bravais-Gitters kann die Phononenzustandsdichte $g(\epsilon)$ direkt bestimmt werden.

Für kompliziertere Strukturen (entweder nicht-kubische Strukturen oder Gitter mit mehreren Atomen pro Elementarzelle) ist der Zusammenhang zwischen $g(\epsilon)$ und dem Einphononenquerschnitt nicht mehr so einfach. Tarasov /19/ hat Gleichung (1.1) für Bravais-Gitter mit beliebiger Symmetrie erweitert. Danach kann man $g(\epsilon)$ im Prinzip durch eine lineare Kombination von drei Einphononenquerschnitten, die in drei verschiedenen Richtungen des Einkristalls gemessen werden, bestimmen. Nach Tarasov ist der Einphononenquerschnitt für eine polykristalline Probe noch zu $g(\epsilon)$ proportional, wenn man die \bar{X} -Abhängigkeit des Debye-Waller Faktors vernachlässigt. Dies gilt auch noch für Systeme mit mehreren gleichartigen Atomen in der Elementarzelle.

Das Problem der Bestimmung der Phononenzustandsdichte eines Kristalls mit beliebiger Symmetrie und mit verschiedenen Atomen in der Einheitszelle aus der inelastischen Neutronenstreuung wurde von Kagan /20, 21/ diskutiert. Für die Bestimmung von $g(\epsilon)$ sind hierbei mehrere Messungen an Kristallen mit verschiedenen Isotopenzusammensetzungen notwendig. Die Anzahl der Messungen darf nicht kleiner sein als die Anzahl der verschiedenen Atome in der Elementarzelle.

Da für die meisten Materialien die kohärente Streuung dominiert, finden die Methoden der inelastischen, inkohärenten Neutronenstreuung nur beschränkte Anwendung.

1.2 Kohärente Streuer

Für den doppelt differentiellen kohärenten Einphononenquerschnitt pro Kern eines Einkristalls gilt folgender Ausdruck (Gurevich /1/):

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\epsilon d\Omega}\right)_{\text{coh}}^{\pm} = \frac{\hbar}{2} \cdot \frac{k}{k_0} \cdot \frac{1}{s} \cdot \sum_i \sum_{i'} \sum_{\bar{v}} \frac{b_i \cdot b_{i'}}{\sqrt{M_i \cdot M_{i'}}} \cdot e^{-i(W_i + W_{i'})} \cdot e^{-i\bar{X} \cdot (\bar{\rho}_i - \bar{\rho}_{i'})} \cdot \sum_j \int d\bar{q} \cdot (\bar{X} \cdot \bar{\xi}(i | \bar{q}_j)) \cdot (\bar{X} \cdot \bar{\xi}(i' | \bar{q}_j))^* \cdot \frac{1}{\omega_j(\bar{q}) \cdot n_{j\bar{q}}} \cdot \delta(\bar{X} \pm \bar{q} - 2\pi\bar{r}) \cdot \delta(\epsilon \pm \hbar\omega_j(\bar{q})). \quad (1.2)$$

Hierbei bedeuten:

s = Anzahl der Atome in der Elementarzelle

$\bar{\rho}_i$ = Positionsvektor des i -ten Atoms in der Elementarzelle ($i=1, \dots, s$)

- M_i = Masse des i -ten Atoms
 b_i = kohärente Streuamplitude des i -ten Atoms
 e^{-2W_i} = Debye-Waller Faktor des i -ten Atoms
 $\bar{\xi}(i|\bar{q}_j)$ = Polarisationsvektor des i -ten Atoms für den Zweig j ($j=1, \dots, 3s$)
und den Wellenzahlvektor \bar{q} .
 $n_{s\bar{q}}$ = Bose Faktor
 $2\pi\bar{\tau}$ = Reziproker Gittervektor

Das Auftreten der δ -Funktionen in (1.2) zeigt, daß bei der Streuung von Neutronen an Phononen die Erhaltungssätze für Impuls und Energie gelten:

$$\begin{aligned} \epsilon &= E - E_0 = \pm \hbar\omega_j(\bar{q}) \\ \bar{\chi} &= \bar{k} - \bar{k}_0 = 2\pi\bar{\tau} \pm \bar{q} . \end{aligned} \quad (1.3)$$

Infolge der Energie- und Impulserhaltungssätze treten im experimentell gemessenen doppelt differentiellen Streuquerschnitt charakteristische Spitzen auf. Jede Spitze entspricht einem Paar von $\bar{\chi}$ und ω -Werten, das mit Hilfe der Beziehung (1.3) bestimmt wird. Bei bekannter Orientierung des Kristalls kann der Wellenzahlvektor \bar{q} des Phonons berechnet werden. Daher erlaubt die Messung des doppelt differentiellen kohärenten Einphononenquerschnitts die Bestimmung der Dispersionsflächen, aber noch nicht direkt die Phononenzustandsdichte.

Egelstaff /8/ hat gezeigt, daß der kohärente Streuquerschnitt einer polykristallinen Probe für große Impulsüberträge $\bar{\chi}$ (groß gegenüber der Dimension der Brillouin-Zone) in den inkohärenten Streuquerschnitt übergeht. Man bezeichnet dies als die inkohärente Näherung. Unter dieser Bedingung ist es möglich, aus dem Einphononenquerschnitt die Phononenzustandsdichte zu bestimmen. Es ist jedoch zu beachten, daß mit wachsendem Impulsübertrag die Vielphononenkorrekturen stark ansteigen.

1.2.1 Bestimmung der Phononenzustandsdichte aus den Dispersionskurven

Die Phononendispersionskurven $\omega_j(\bar{q})$ eines Festkörpers werden meistens nur in den Hauptsymmetrierichtungen des Einkristalls ermittelt. Mit Hilfe eines an die gemessenen Dispersionskurven angepaßten Modells können die Kraftkonstanten des Modells berechnet werden. Zur Bestimmung der Zustandsdichte diagonalisiert man die dynamische Matrix des Modells für eine möglichst große Zahl von \bar{q} -Werten im irreduziblen Bereich der Brillouinzone /4, 5, 6, 7/.

Die Zahl der Frequenzen, die in das Intervall ΔE um die Energie ϵ fallen, werden zu $g(\epsilon)$ zusammengefaßt. Dabei wird vorausgesetzt, daß das Kraftkonstantenmodell die Dispersionskurven auch außerhalb der Symmetrierichtungen mit hinreichender Genauigkeit wiedergibt.

Es gibt verschiedene Gründe, weshalb dieses Verfahren in vielen Fällen nicht zum Ziel führt:

a) Präparative Probleme, die bei der Herstellung von Einkristallen geeigneter Größe und Güte auftreten. Damit verbunden sind experimentelle Schwierigkeiten bei der Durchführung komplizierter und zeitraubender Messungen von Phononendispersionskurven.

b) Oft lassen sich keine passenden Modelle finden, welche die Dynamik komplizierter Systeme befriedigend beschreiben.

c) Doch selbst wenn gemessene Dispersionskurven und geeignete Rechenmodelle zur Verfügung stehen, bleiben einige prinzipielle Schwierigkeiten bestehen: Die Berechnungen sind aufwendig und lassen sich nur mit Großrechenanlagen durchführen. Außerdem bedeutet eine Anpassung an die Dispersionskurven der Hauptsymmetrierichtungen noch nicht, daß sich sämtliche Dispersionskurven auch in Nicht-Symmetrierichtungen gut reproduzieren lassen.

Gorbachev et al. /22/ haben die Gültigkeit der beschriebenen Interpolationsmethode näher untersucht und gezeigt, daß Unsicherheiten in der Anpassung von Modellen an die Dispersionskurven in den Symmetrierichtungen zu beträchtlichen Fehlern in den Phononenzustandsdichten führen können. So führen Abweichungen von einigen Prozent in den Dispersionskurven zu Fehlern in $g(\epsilon)$, die 4 bis 5 mal so groß sind.

1.2.2 Direkte Bestimmung von $g(\epsilon)$ nach der Methode der inelastischen kohärenten Streuung an polykristallinen Proben

Aus den angeführten Gründen ist es wünschenswert, die Phononenzustandsdichte direkt ohne Hilfe eines Modells zu bestimmen.

Bredov et al. /9, 10, 11/ schlugen eine Technik vor, die es im Prinzip erlaubt, die Phononenzustandsdichte direkt durch Messung der inelastischen kohärenten Neutronenstreuung an polykristallinem Material zu erhalten. Es wurde gezeigt, daß bei Erfüllung bestimmter Versuchsbedingungen die

Phononenzustandsdichte unmittelbar aus einem gemittelten differentiellen Wirkungsquerschnitt der kohärenten Einphononenstreuung an einer polykristallinen Probe bestimmt werden kann. Diese Bedingungen sind:

An den Streuprozessen nehmen Phononen mit beliebigen Wellenzahlvektoren \bar{q} , sowie beliebiger Polarisierung teil, und dies für jeden Energieübertrag innerhalb des zu untersuchenden Phononenspektrums. Es muß also sichergestellt sein, daß die gemessene Streuwahrscheinlichkeit der Neutronen nur vom Energieübertrag jedoch nicht von den Wellenzahlvektoren oder von der Polarisierung abhängt. Dazu müssen die Vektoren $\bar{\chi} = \bar{k} - \bar{k}_0$ die Brillouinzone gleichmäßig und vollständig ausfüllen.

In den Abb. 1.1 und 1.2 soll gezeigt werden, wie es möglich ist, diese Versuchsbedingungen experimentell zu verwirklichen. In ihnen ist eine Ebene des reziproken Gitters eines Einkristalls dargestellt. Die Kreise um die reziproken Gitterpunkte stellen Flächen konstanter Phononenenergie, $\epsilon_j(\bar{q}) = \hbar\omega_j(\bar{q})$ dar.

In unseren Darstellungen wird die Mittelung über gleichverteilte Orientierungen des Einkristalls, d.h. der Übergang zum Polykristall, durch Rotation des Koordinatensystems erreicht oder, was hiermit äquivalent ist, durch Rotation des Vektors $\bar{\chi}$ um seinen Ursprung. Beiträge zur Streuintensität sind an den Schnittpunkten der Kugelflächen von Radius χ mit den Flächen konstanter Phononenenergie möglich. Diese Punkte sind als offene Kreise gezeichnet.

Man erkennt, daß die Streuung an einer polykristallinen Probe einer Mittelung des Einphononenquerschnitts gleich kommt, da für die Streuprozesse mit bestimmtem Energieübertrag Phononen aus verschiedenen Brillouinonen mit verschiedenen \bar{q} beitragen. Die Zahl dieser Phononen ist jedoch nicht ausreichend um die reduzierte Brillouinzone vollständig und gleichmäßig zu überdecken. Dies wird aber möglich, wenn derselbe Energieübertrag mit verschiedenen Impulsüberträgen erreicht wird. In diesem Fall liegen die Vektoren $\bar{\chi}$ in einer Ringzone zwischen $\bar{\chi}_1$ und $\bar{\chi}_2$. Die Mittelung ist um so besser, je größer das Volumen der Ringzone im Vergleich zum Volumen der Brillouinzone ist.

Eine Mittelung über einen großen Bereich von Impulsüberträgen zwischen $\bar{\chi}_1$ und $\bar{\chi}_2$ kann auf zwei verschiedene Arten erreicht werden:

1. Die Neutronen fallen unter verschiedenen Winkeln auf die Probe und die gestreuten Neutronen werden unter einem festen Winkel registriert (Abb. 1.1);
2. Die Einfallsrichtung der Neutronen ist fest vorgegeben und die gestreuten Neutronen werden unter verschiedenen Streuwinkeln nachgewiesen. (Abb. 1.2).

Aus später ersichtlichen Gründen wollen wir die beiden Fälle als "Innere" bzw. "Äußere" Mittelung bezeichnen.

In beiden Abbildungen hat man für gleich großen Energieübertrag ($k_1 = k_2 = k$) sehr verschiedene Impulsüberträge. Zwischen dem minimalen Impulsübertrag $\bar{\chi}_1$, und dem maximalen Impulsübertrag $\bar{\chi}_2$ sind alle Impulsüberträge möglich.

Experimentell kann man den ersten Fall dadurch realisieren, daß man nur Doppelstreuprozesse untersucht, bei denen ein elastischer Bragg-Prozeß und ein inelastischer Prozeß stattfinden. D.h., zum Mittelungsprozeß tragen dann vor allem diejenigen Neutronen bei, die zuerst entsprechend der Bragg-Bedingung auf einen Kegelmantel elastisch und anschließend inelastisch gestreut werden. (Abb. 1.4).

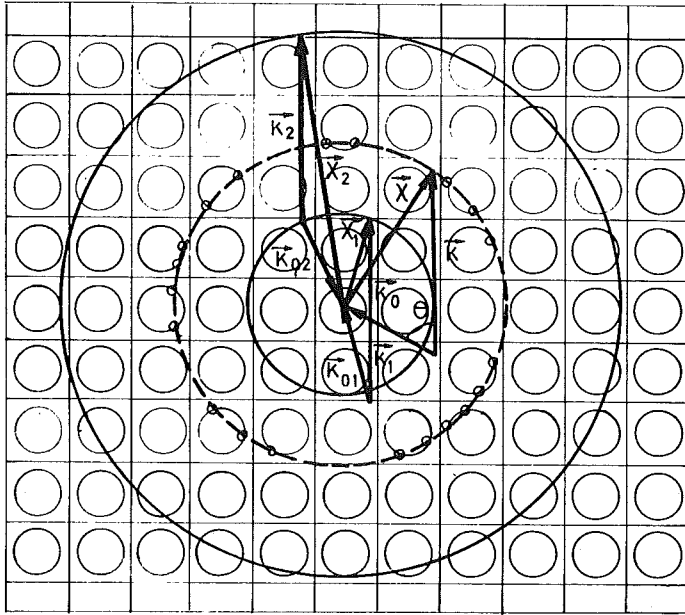
Wir behandeln zunächst den Fall des Bravais-Gitter ($s=1$) in Phononenverrichtung. Es gilt:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = \frac{\hbar k}{2k_0} \cdot \frac{b^2}{M} \cdot \sum_{j=1}^3 \int d\bar{q} \frac{\delta(\varepsilon - \hbar\omega_j(\bar{q}))}{\omega_j(\bar{q})n_{j\bar{q}}} \cdot \sum_{\tau} e^{-2W(\bar{\chi})} \cdot \delta(\bar{\chi} - 2\pi\tau - \bar{q}) \cdot \left| \bar{\chi} \cdot \bar{\xi}_j(\bar{q} + 2\pi\tau) \right|^2, \quad (1.4)$$

wobei, $b_i = b$, $M_i = M$, $\bar{\xi}_j(1|\bar{q} + 2\pi\tau) = \bar{\xi}_j(\bar{q} + 2\pi\tau)$ ist.

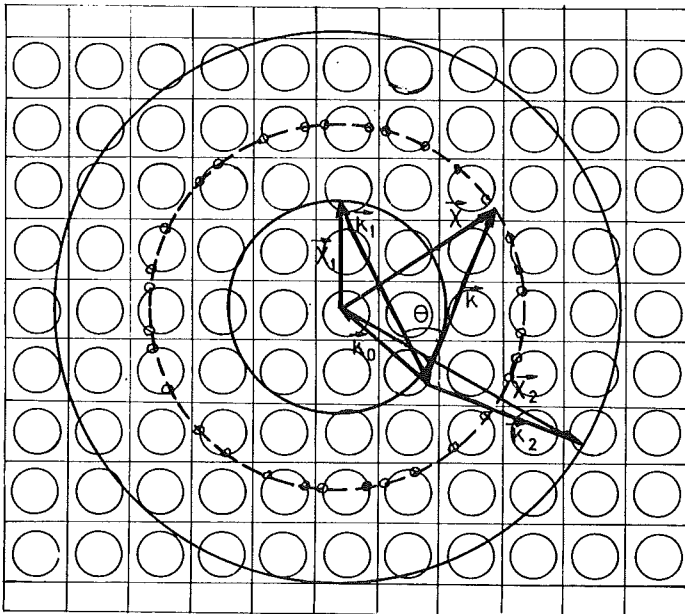
Bei einer polykristallinen Probe haben wir die Gleichung (1.4) über alle möglichen Orientierungen von $\bar{\chi}$ zu mitteln. Derjenige Anteil in der Gleichung (1.4) für einen festen $\bar{\chi}$ -Wert, der von der Orientierung des Kristalls abhängig ist, wird in der Summe

$$\sum_{\tau} e^{-2W(\bar{\chi})} \cdot \delta(\bar{\chi} - 2\pi\tau - \bar{q}) \cdot \left| \bar{\chi} \cdot \bar{\xi}_j(2\pi\tau + \bar{q}) \right|^2 \quad (1.5)$$



$$|\vec{k}_{01}| = |\vec{k}_{02}|, |\vec{k}_1| = |\vec{k}_2| = |\vec{k}|$$

Abb. 1.1 Darstellung der "inneren Mittelung" im reziproken Raum.



$$|\vec{k}_1| = |\vec{k}_2| = |\vec{k}|$$

Abb. 1.2 Darstellung der "äußeren Mittelung" im reziproken Raum.

zusammengefaßt. Für kubische Kristalle ist der Debye-Waller Faktor isotrop und für nicht kubische Kristalle kann man in erster Näherung die Anisotropie vernachlässigen.

Legt man die Polarachse (z-Achse) in die Richtung von $\bar{Q} = \bar{q} + 2\pi\bar{r}$. Dann folgt für den Mittelwert:

$$\begin{aligned} \langle \delta(\bar{X} - \bar{Q}) \cdot \bar{X} \cdot \bar{\xi}_j(\bar{Q}) \rangle^2 &= \frac{1}{4\pi} \int \delta(\bar{X} - \bar{Q}) \cdot (\bar{X} \cdot \bar{\xi}_j(\bar{Q}))^2 \cdot \sin\theta d\theta d\varphi = \\ &= \frac{1}{4\pi} \int \delta(\chi_x) \cdot \delta(\chi_y) \cdot \delta(\chi_z - Q) \cdot (\chi_x \xi_{jx}(\bar{Q}) + \chi_y \xi_{jy}(\bar{Q}) + \chi_z \xi_{jz}(\bar{Q}))^2 \cdot \\ &\cdot \sin\theta \begin{vmatrix} \frac{\delta\chi_x}{\delta\theta} & \frac{\delta\chi_y}{\delta\theta} \\ \frac{\delta\chi_x}{\delta\varphi} & \frac{\delta\chi_y}{\delta\varphi} \end{vmatrix}^{-1} \cdot d\chi_x d\chi_y \end{aligned} \quad (1.6)$$

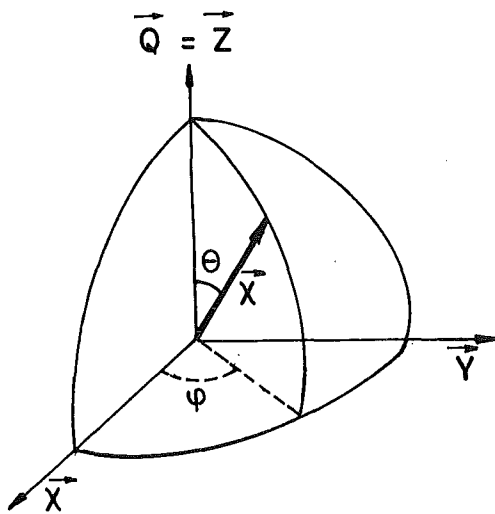


Abb. 1.3

Aus Abb. 1.3 folgt

$$\begin{aligned} \chi_x &= X \cdot \sin\theta \cdot \cos\varphi \\ \chi_y &= X \cdot \sin\theta \cdot \sin\varphi \end{aligned} \quad (1.7)$$

Dann ist:

$$\langle \delta(\bar{X} - \bar{Q}) \cdot \bar{X} \cdot \bar{\xi}_j(\bar{Q}) \rangle^2 = \frac{1}{4\pi} \delta(\bar{X} - \bar{Q}) \cdot \xi_{j\bar{Q}}^2(\bar{Q}), \quad (1.8)$$

wobei $\xi_{j\bar{Q}}(\bar{Q})$ die Komponente des Vektors $\bar{\xi}_j(\bar{Q})$ in Richtung von \bar{Q} ist.

Der Einphononenquerschnitt läßt sich dann für eine polykristalline Probe in der folgenden Form schreiben:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = \frac{\hbar}{8\pi} \cdot \frac{k}{k_0} \cdot \frac{b^2}{M} \cdot \sum_{j=1}^3 \int d\bar{q} \cdot e^{-2W(\bar{X})} \cdot \frac{\delta(\varepsilon - \hbar\omega_j(\bar{q}))}{\omega_j(\bar{q}) \cdot n_{j\bar{q}}} \cdot \sum_{\bar{t}} \left| \xi_{j\bar{q}}(\bar{Q}) \right|^2 \cdot \delta(\chi - Q). \quad (1.9)$$

Wenn das Experiment so durchgeführt wird, daß der Hauptbeitrag zum inelastischen Spektrum:

entweder a) aus der Braggstreuung auf einen Kegelmantel sowie einem nachfolgenden Einphononenprozeß (Abb. 1.4) besteht,

oder b) aus der Summe der Spektren verschiedener Streurichtung (Abb. 1.5) gebildet wird,

muß der Ausdruck (1.9) über alle möglichen Werte von χ gemittelt werden.

Im Fall a) erfolgt die Mittelung innerhalb der Probe ("Innere Mittelung") und im Fall b) außerhalb ("Äußere Mittelung").

Um diese Mittelung durchzuführen müssen wir (1.9) mit $p(\chi)d\chi$, der Wahrscheinlichkeit für einen Impulsübertrag zwischen χ und $\chi+d\chi$, multiplizieren und von χ_1 bis χ_2 integrieren.

Es folgt:

$$\langle \sigma(\varepsilon) \rangle = \frac{\hbar}{8\pi} \cdot \frac{k}{k_0} \cdot \frac{b^2}{M} \cdot \int_{\chi_1}^{\chi_2} d\chi \cdot \sum_{j=1}^3 \int d\bar{q} \cdot e^{-2W(\chi)} \cdot \frac{\delta(\varepsilon - \hbar\omega_j(\bar{q}))}{\omega_j(\bar{q}) \cdot n_{j\bar{q}}} \cdot \sum_{\bar{t}} p(\chi) \cdot \delta(\chi - Q) \cdot \left| \xi_{j\bar{q}}(\bar{Q}) \right|^2. \quad (1.10)$$

In dieser Form stellt $\langle \sigma(\varepsilon) \rangle$ den Mittelwert über χ , zwischen χ_1 und χ_2 des Einphononenwirkungsquerschnitts für die Fälle a und b dar. Wenn man die χ -Abhängigkeit des Debye-Waller Faktors vernachlässigt, kann man die Integration über χ ausführen:

$$\int_{\chi_1}^{\chi_2} d\chi \cdot p(\chi) \cdot \delta(\chi - Q) \cdot \left| \xi_{j\bar{q}}(\bar{Q}) \right|^2 = \begin{cases} \sum_{\bar{t}} \left| \xi_{j\bar{q}}(\bar{Q}) \right|^2 \cdot p(Q) & \chi_1 < Q < \chi_2 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (1.11)$$

Die Summe über \bar{t} erstreckt sich über alle Punkte $\bar{q}+2\pi\bar{t}$ innerhalb der Ringzone zwischen χ_1 und χ_2 . Sie entspricht dem Mittelwert der Glieder multipliziert mit der Anzahl der innerhalb der Ringzone existierenden

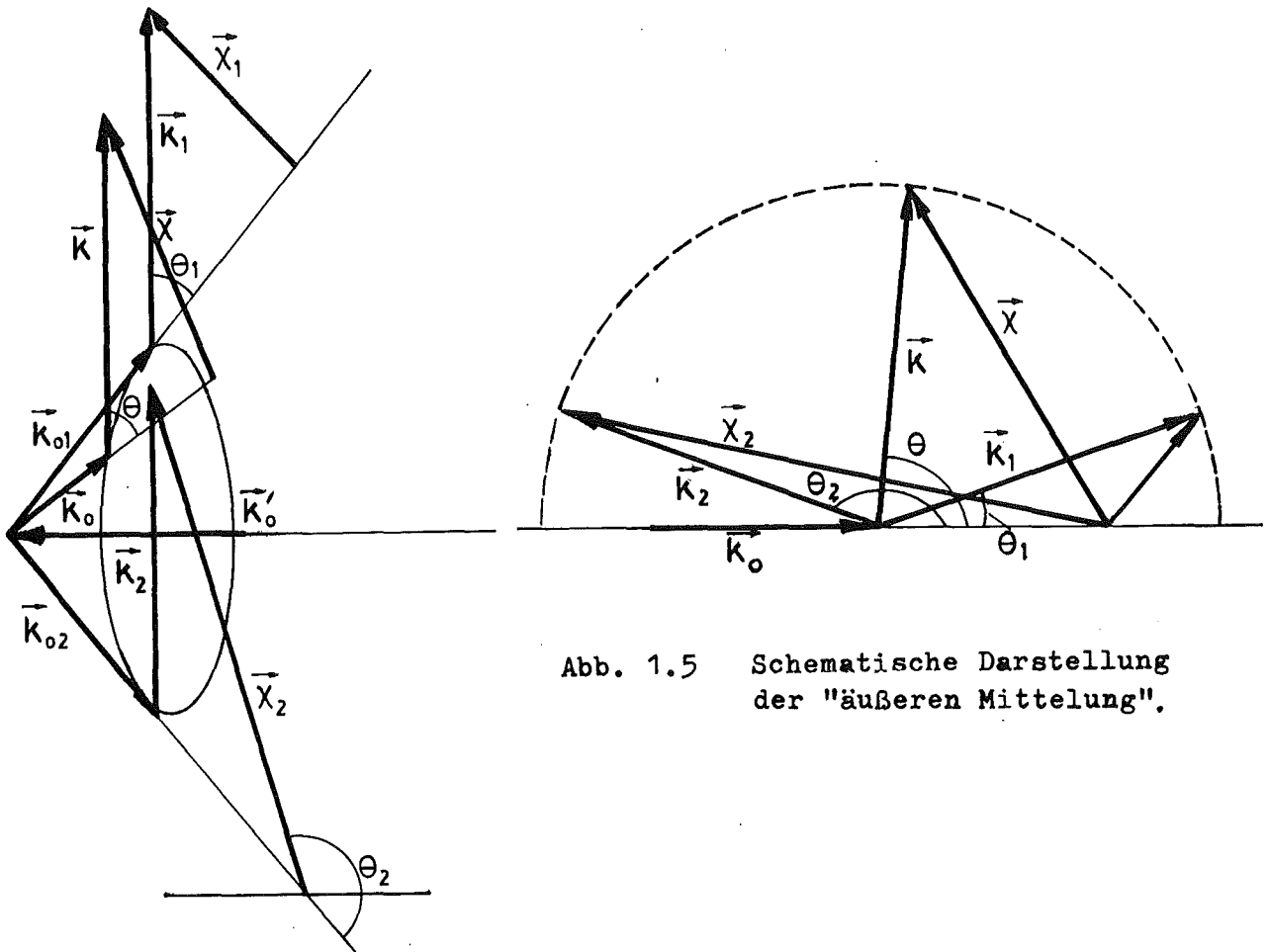


Abb. 1.5 Schematische Darstellung der "äußeren Mittelung".

Abb. 1.4 Schematische Darstellung der "inneren Mittelung".

Punkte, d.h. mit $n = \frac{V}{V_B}$, wobei V bzw. V_B das Volumen der Ringzone bzw. der Brillouinzone ist. Da der erste Faktor allein eine Funktion der Richtung ist und der zweite nur von dem Betrag von \bar{Q} abhängig ist, läßt sich der Mittelwert des Produkts durch das Produkt der Mittelwerte der einzelnen Faktoren ausdrücken. Der Mittelwert von $|\xi_{j\bar{Q}}(\bar{Q})|^2$ ist der Mittelwert des Quadrates der Projektion eines Einheitsvektors beliebiger Richtung auf eine bestimmte Richtung, d.h. er hat den Wert $1/3$. Es folgt:

$$\overline{\sum_j |\xi_{j\bar{Q}}(\bar{Q})|^2} \cdot p(\bar{Q}) = \frac{1}{3} \cdot \frac{V}{V_B} \cdot \overline{p(X)}, \quad (1.12)$$

wobei

$$\overline{p(X)} = \frac{4\pi}{V} \cdot \int_{X_1}^{X_2} X^2 \cdot p(X) dX. \quad (1.13)$$

Mit

$$p(X) \cdot dX = p(\theta) \cdot d\theta = \frac{1}{2} \cdot \sin\theta \cdot d\theta \quad (1.14)$$

und unter Berücksichtigung von

$$X^2 = k^2 + k_0^2 - 2k \cdot k_0 \cdot \cos\theta \quad (1.15)$$

folgt:

$$p(X) = \frac{X}{2k \cdot k_0} \quad (1.16)$$

Aus den Gleichungen (1.10) bis (1.16) ergibt sich somit:

$$\langle \sigma(\epsilon) \rangle = \frac{\hbar}{16} \cdot \frac{k}{k_0} \cdot \frac{b^2}{M} \cdot \frac{1}{3V_B} \cdot \sum_j \int d\bar{q} \cdot e^{-2W(X)} \cdot \frac{(\epsilon - \hbar\omega_j(\bar{q}))}{\omega_j(\bar{q}) \cdot n_{j\bar{q}}} \cdot \frac{X_2^4 - X_1^4}{k \cdot k_0} \quad (1.17)$$

Da

$$\sum_{j=1}^3 \int d\bar{q} \cdot f_j(\bar{q}) = 3V_B \cdot \int f(\epsilon) \cdot g(\epsilon) \cdot d\epsilon \quad (1.18)$$

ist, erhält man

$$\langle \sigma(\epsilon) \rangle = \frac{\hbar^2}{16} \cdot \frac{b^2}{M} \cdot e^{-2W} \cdot \frac{X_2^4 - X_1^4}{k_0^2} \cdot \frac{g(\epsilon)}{\epsilon (e^{\epsilon/K_B T} - 1)} \quad (1.19)$$

Wenn der Bereich der Streuwinkel symmetrisch zu 90° ist, d.h. $\theta_1 = 90 - \theta_0$ und $\theta_2 = 90 + \theta_0$ vereinfacht sich die Beziehung (1.19) zu

$$\langle \sigma(\epsilon) \rangle = \frac{\hbar^2}{2} \cdot \frac{b^2}{M} \cdot e^{-2W} \cdot \frac{k}{k_0} \cdot (k_0^2 + k^2) \cdot \frac{g(\epsilon)}{\epsilon (e^{\epsilon/K_B T} - 1)} \quad (1.20)$$

Die Ausdrücke (1.19) und (1.20), die dem inkohärenten Einphononenquerschnitt sehr ähnlich sehen, verknüpfen den Einphononenquerschnitt mit der Phononenzustandsdichte und erlauben die Bestimmung der Phononenzustandsdichte ohne Zuhilfenahme eines Modells.

Die Anwendbarkeit der experimentellen Sampling Methode wurde von einigen Autoren diskutiert. Leibfried /23/ und Breuer /24/ schätzten den Fehler ab, der bei der Berechnung der integralen Eigenschaften (z.B. des zweiten Moments $M\omega^2$ und des vierten Moments $M\omega^4$) sowie bei den spezifischen Eigenschaften (z.B. den Singularitäten in $g'(\epsilon)$ an kritischen Punkten) für Kristalle mit kubischer Symmetrie auftritt. Dabei wurde ein Kraft-

konstanten-Modell mit Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn verwendet. Für das Moment ω^{2n} berechneten sie mit dem Modell den exakten Wert $\langle \omega^{2n} \rangle$ und mit dem Formalismus der Sampling Methode den Wert $\overline{\omega^{2n}}$.

Die relative Abweichung des Moments vom exakten Wert wird durch die folgende Relation beschrieben:

$$\Delta^{(2n)} = \frac{\langle \omega^{2n} \rangle - \overline{\omega^{2n}}}{\langle \omega^{2n} \rangle} \quad (1.21)$$

$\Delta^{(2n)}$ hängt von der Einfallenergie des Neutrons ab und nimmt mit wachsendem E_0 ab. Für $\Delta^{(2)}$ sind die Abweichungen von der Größenordnung von 10% und für $\Delta^{(4)}$ 20%.

Auf gleiche Weise untersuchen sie den Fehler der Sampling Methode im Bereich der kritischen Punkte der Phononenzustandsdichte und stellen fest, daß bei sehr kleinen Frequenzen (elastischer Bereich) ein Fehler von 10-40% auftreten kann. Mit größer werdenden Phononenfrequenzen nimmt dieser Fehler stark ab. Diese Fehler sind wieder um so kleiner je größer die Neutroneneinfallenergie ist. Dies ist leicht verständlich, da mit zunehmender Einfallenergie die Zahl der zum Samplingprozeß beitragenden Brillouinzone zunimmt.

Gorbachev et al. /25/ untersuchten für α -Eisen den Einfluß der experimentellen Bedingungen auf die Güte der Näherung. Sie haben gezeigt, daß die Phononenzustandsdichte aus einer Mittelung über einen Streuwinkelbereich von 36° mit einer Genauigkeit von der Größenordnung 10%-15% ermittelt werden kann.

Um die Genauigkeit der Methode zu prüfen, wurden von uns zunächst systematische Untersuchungen einfacher Systeme durchgeführt, nämlich kubischer Kristalle mit einem Atom pro Elementarzelle.

Die über die Dispersionskurven mit Hilfe von Modellen berechneten Phononenzustandsdichten (gefaltet mit der Auflösung unseres Spektrometers) von Al /26/ und Nb /27/ werden in Abb. 1.6 und 1.7 mit den Meßergebnissen verglichen. Wegen seiner großen Brillouinzone ist Aluminium eine relativ kritische Testsubstanz, da nur wenige reziproke Gitterpunkte zur Mittelung des niederfrequenten Teiles von $g(\epsilon)$ beitragen.

Bei Blei genügt die Information der Dispersionskurven entlang der Symmetrierichtungen nicht, um ein befriedigendes Modell zu bestimmen. Aufgrund der ausführlicheren Messungen von Stedman /28/ hat man dennoch

eine gute Kenntnis der Phononenzustandsdichte bei 80°K. Seine Meßergebnisse gefaltet mit der Auflösung unseres Spektrometers, sind in der Abb. 1.8 als durchgezogene Linie dargestellt und mit der von uns gemessenen Frequenzverteilung verglichen.

Für einen Kristall mit 2 gleichen Atomen in der Elementarzelle enthält Gleichung (1.4) statt des Ausdrucks $|\bar{\chi} \cdot \bar{\xi}_j(\bar{q} + 2\pi\bar{\tau})|^2$ den inelastischen Strukturfaktor, $F(\bar{\chi})$:

$$F(\bar{\chi}) = \frac{1}{2} \left| \sum_{i=1}^2 e^{i\bar{\chi} \cdot \bar{\rho}_i} \cdot \bar{\chi} \cdot \bar{\xi}(i|\bar{q}_j) \right|^2 . \quad (1.22)$$

Bei Mittelung über alle Richtungen bekommt man:

$$\langle F(\chi) \rangle = \frac{1}{n} \cdot \sum_{\bar{\tau}} \left\langle \left| \bar{\chi}_0 \cdot \bar{\xi}(1|\bar{q}_j) \right|^2 + \text{Re} \left[e^{-i(2\pi\bar{\tau} + \bar{q}) \cdot \bar{\rho}} \cdot (\bar{\chi}_0 \cdot \bar{\xi}(1|\bar{q}_j))^2 \right] \right\rangle , \quad (1.23)$$

wobei $\bar{\rho} = \bar{\rho}_1 - \bar{\rho}_2$, $n = \frac{V}{V_B}$, $\bar{\chi}_0 = \frac{\bar{\chi}}{|\bar{\chi}|}$ ist. Wir haben die folgenden Eigenschaften der Polarisationsvektoren, die aus (2.5) resultieren, benutzt:

$$\bar{\xi}^*(2|\bar{q}_j) = \bar{\xi}(1|\bar{q}_j) \quad (1.24)$$

Für die Brillouinonen, die weit vom Ursprung entfernt sind (siehe Abb. 1.1 und 1.2) gilt $\bar{q} \ll 2\pi\bar{\tau}$. Die Beiträge zu der Summe $\sum e^{i2\pi\bar{\tau}\bar{\rho}}$ haben mit gleicher Wahrscheinlichkeit positive und negative Vorzeichen. Berücksichtigt man eine große Anzahl von Brillouinonen in der Ringzone, dann kompensieren sich die Beiträge weitgehend. In diesem Fall reduziert sich Gleichung (1.23) auf den entsprechenden Ausdruck für ein Bravais-Gitter.

Diese Methode wurde von verschiedenen Autoren /11, 29, 30, 31, 32/ für Substanzen mit mehreren Atomen in der Elementarzelle diskutiert und angewandt.

Zudem wird in Kapitel 2 auf numerischen Wege gezeigt, daß (1.20) für Arsen, Antimon und Wismut verwendet werden kann. Diese Elemente kristallisieren im rhomboedrischen System mit zwei gleichen Atomen in der Elementarzelle, in der sogenannte A7-Struktur (siehe Anhang A).

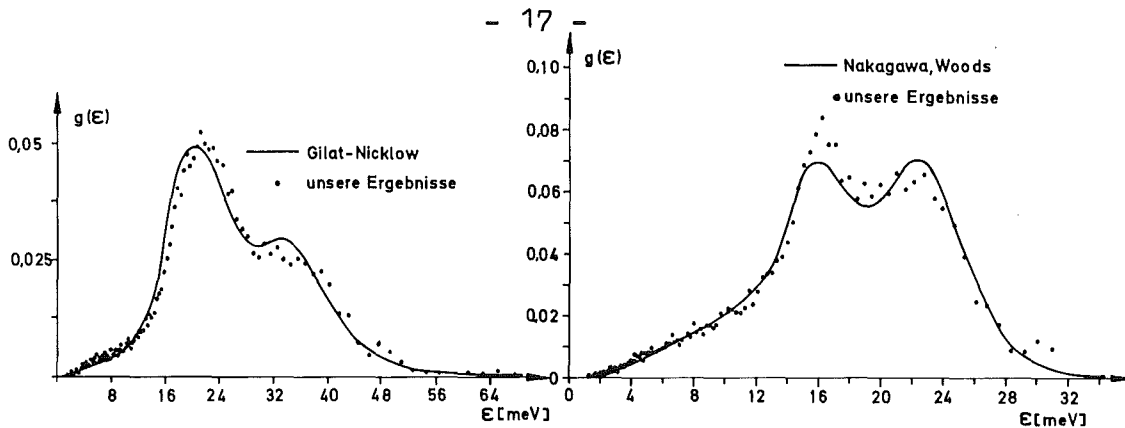


Abb. 1.6

Abb. 1.7

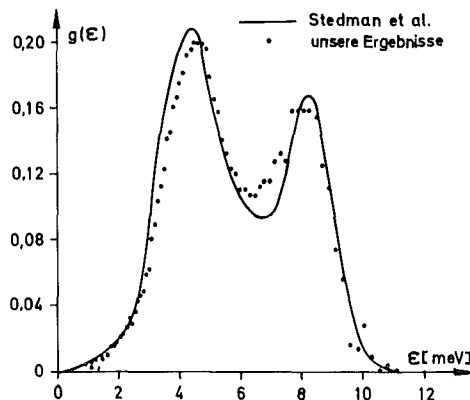


Abb. 1.8

Abb. 1.6 Phononenzustandsdichte von Aluminium bei 296°K .

Abb. 1.7 Phononenzustandsdichte von Niob bei 296°K .

Abb. 1.8 Phononenzustandsdichte von Blei bei 80°K .

2. Modellrechnung der Phononenzustandsdichte von As, Sb, Bi

Obwohl die bisher veröffentlichten Modelle für die uns interessierenden Elemente der 5. Hauptgruppe nur qualitativ den Verlauf der Dispersionskurven in den Hauptsymmetrierichtungen wiedergeben, ist es interessant, die mit Hilfe solcher Modelle berechneten Phononenzustandsdichten mit den von uns experimentell bestimmten zu vergleichen. In Kapitel 5.2 werden diese Modelle kurz beschrieben.

Zur Berechnung der Phononenzustandsdichte $g(\epsilon)$ wurde die "root sampling" Methode verwendet. Außerdem wurden die Modelle dazu benutzt, um auf einer Rechenanlage die inelastische kohärente Streuung von langsamen Neutronen an polykristallinen Proben unter Bedingungen zu simulieren, die den Experimenten sehr nahe kommen. Aus diesen Ergebnissen wurde dann mit Hilfe des Ausdrucks (1.20) die Phononenzustandsdichte $g_{\text{P}}(\epsilon)$ berechnet. Der Vergleich von $g(\epsilon)$ und $g_{\text{P}}(\epsilon)$ erlaubt uns, die Gültigkeit der experimentellen Sampling Methode für Kristalle mit A7-Struktur zu überprüfen.

2.1 Berechnung von $g(\epsilon)$ mit Hilfe der "root sampling" Methode

Die "root sampling" Methode /4/ verlangt, daß das Volumen des irreduziblen Teiles der Brillouinzone mit einer möglichst großen Zahl von gleichförmig verteilten Punkten überdeckt wird. Das Endergebnis ist ein Histogramm, das der Phononenzustandsdichte um so ähnlicher wird, je größer die Anzahl der Punkte ist.

Die Brillouinzone der A7-Struktur ist rhomboedrisch. Man kann sie sich aus der ersten Brillouinzone des kubisch flächenzentrierten Gitters durch eine leichte Stauchung entlang einer dreizähligen Achse entstanden denken. Der irreduzible Teil macht $1/12$ des Gesamtvolumens aus. Wie Abb. A.4 zeigt, hat der irreduzible Teil eine komplizierte Geometrie. Es ist schwierig, eine günstige Unterteilung des Volumens in Zellen gleicher Geometrie zu erreichen. Die A7-Struktur kann man auch als hexagonales Gitter betrachten, jedoch enthält dann die hexagonale Elementarzelle 6 Atome, ist also dreimal so groß wie die rhomboedrische. Die Einteilung des hexagonalen irreduziblen Teiles ist einfacher durchzuführen. Abb. 2.1 zeigt das hexagonale Gitter und den entsprechenden irreduziblen Teil. Die Koordinaten der Punkte sind im Orthogonalsystem angegeben.

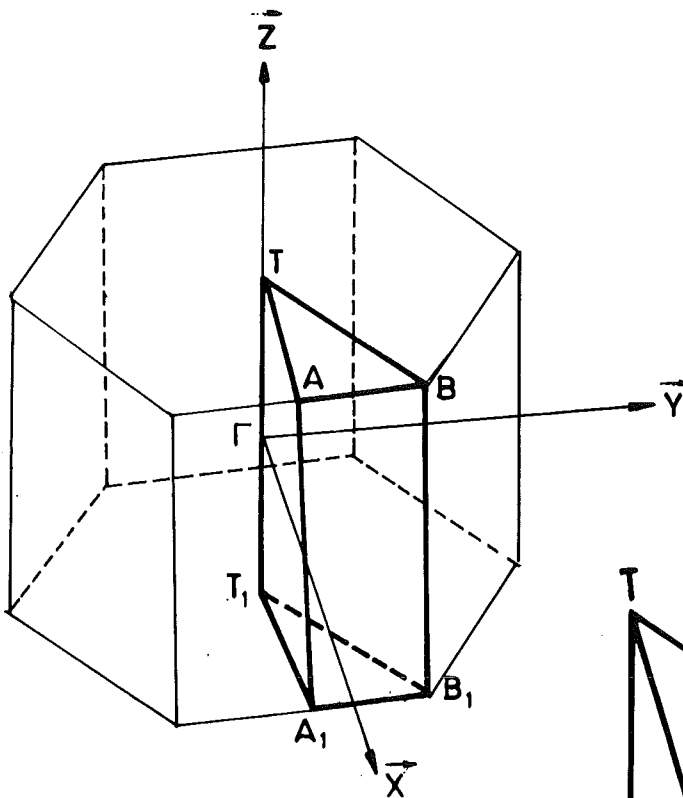
Das Volumen des irreduziblen Teiles der Zone wurde in rechteckige und dreieckige Prismen (s. Abb. 2.2) eingeteilt. Für die Zentren q_c der Prismen wurden die Eigenwerte der Energie bestimmt. Die Punkte, die auf der Oberfläche $T B B_1 T_1$ liegen, gehören zu 2 irreduziblen Zonen. Die entsprechenden Energieeigenwerte wurden mit einem Gewichtsfaktor $1/2$ gewertet, während alle anderen Eigenwerte mit einem Gewicht 1 versehen wurden.

Für die untersuchten Elemente sind die dynamische Matrix und die Polarisationsvektoren komplexe Größen, die in der Rechnung zu reellen Größen umgeformt wurden. Diese Transformation wurde durch die folgende unitäre Matrix /33/ möglich:

$$T = \begin{vmatrix} E & I \\ I & E \end{vmatrix} \quad (2.1)$$

mit

$$E = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}, \quad I = \begin{vmatrix} i & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 \\ 0 & 0 & i \end{vmatrix} \quad (2.2)$$



- $T (0 , 0 , \pi/c_H)$
- $A (2\pi/a_H , 0 , \pi/c_H)$
- $B (2\pi/a_H , 2\pi/\sqrt{3}a_H , \pi/c_H)$
- $T_1 (0 , 0 , -\pi/c_H)$
- $A_1 (2\pi/a_H , 0 , -\pi/c_H)$
- $B_1 (2\pi/a_H , 2\pi/\sqrt{3}a_H , -\pi/c_H)$

Abb. 2.1 Hexagonale Struktur für A7 Verbindungen.

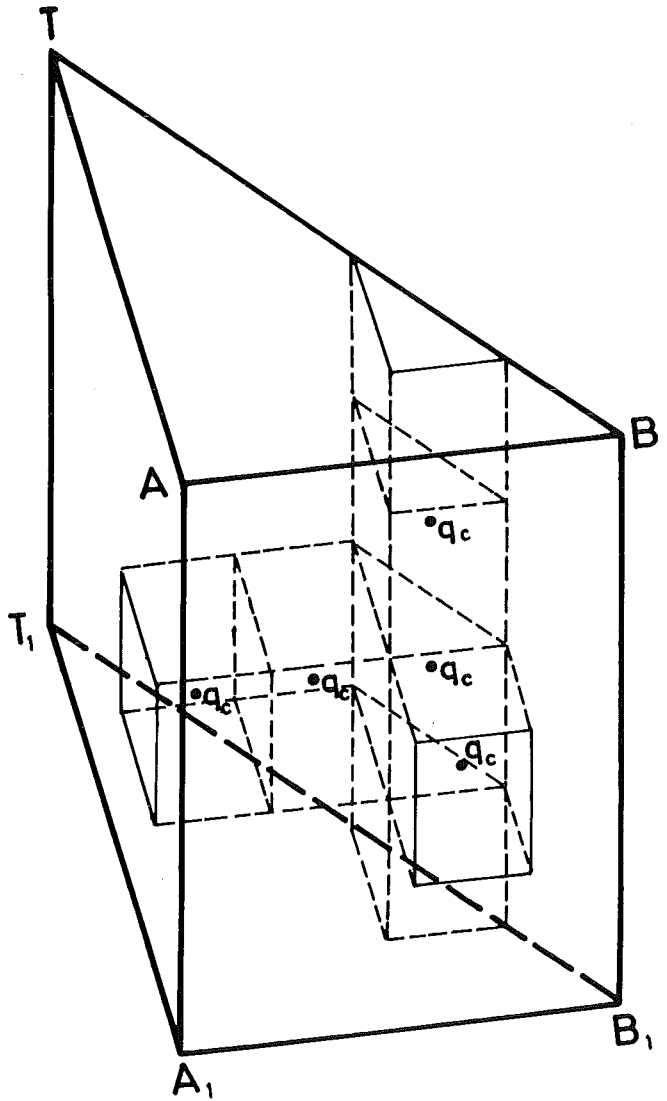


Abb. 2.2 Unterteilung des irreduziblen Teiles der Brillouinzone.

Unter Berücksichtigung von (B.19) folgt:

$$DR = T D T^{-1}, \bar{e} = T \bar{\xi} \quad (2.3)$$

Es läßt sich zeigen, daß $DR(\bar{q})$ folgende Form hat:

$$DR(\bar{q}) = \begin{vmatrix} \text{Re } D(11) + \text{Im } D(12) & \text{Re } D(12) + \text{Im } D(11) \\ \text{Re } D(12) - \text{Im } D(11) & \text{Re } D(11) - \text{Im } D(12) \end{vmatrix} \quad (2.4)$$

wobei Re und Im für den Real- bzw. Imaginärteil einer komplexen Zahl stehen. $DR(\bar{q})$ ist eine reelle Matrix deren Eigenwertvektoren $\bar{e}(\bar{q})$ reell sind.

Der Zusammenhang der Vektoren $\bar{e}(\bar{q})$ und $\bar{\xi}(\bar{q})$ sieht folgendermaßen aus:

$$\begin{aligned} \bar{\xi}^1(\bar{q}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\bar{e}^1(\bar{q}) - i \bar{e}^2(\bar{q}) \right] \\ \bar{\xi}^2(\bar{q}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[-i \bar{e}^1(\bar{q}) + \bar{e}^2(\bar{q}) \right] \end{aligned} \quad (2.5)$$

wobei $\bar{\xi}^1(\bar{q})$ und $\bar{\xi}^2(\bar{q})$ die Polarisationsvektoren für die Atome 1 bzw. 2 sind.

Um den Einfluß der jeweiligen Einteilung des irreduziblen Teiles der Brillouinzone auf die Phononenzustandsdichte nachzuprüfen, wurden Rechnungen mit $N_T = 4200, 13950$ und 63750 Punkten durchgeführt. Die Übereinstimmung der Ergebnisse für diese drei Fälle ist recht gut (siehe Abb. 2.3). In der Abb. 2.4 ist die Phononenzustandsdichte von Bi, die aus verschiedenen Modellen (Brovman /33/, Smith /34/, Czachor /35/) folgt, dargestellt. Wie ein Vergleich mit der direkt gemessenen Zustandsdichte an Bi später zeigen wird, verschiebt das Modell von Brovman die Frequenzverteilung zu zu hohen Energien.

In der Abb. 2.5 ist die entsprechende Phononenzustandsdichte von Sb (Sosnowski /36/, Sharp /37/) wiedergegeben.

Bei allen Modellen ist der akustische Bereich des Spektrums von dem optischen deutlich getrennt. Jedoch ist die Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Modellen nicht befriedigend.

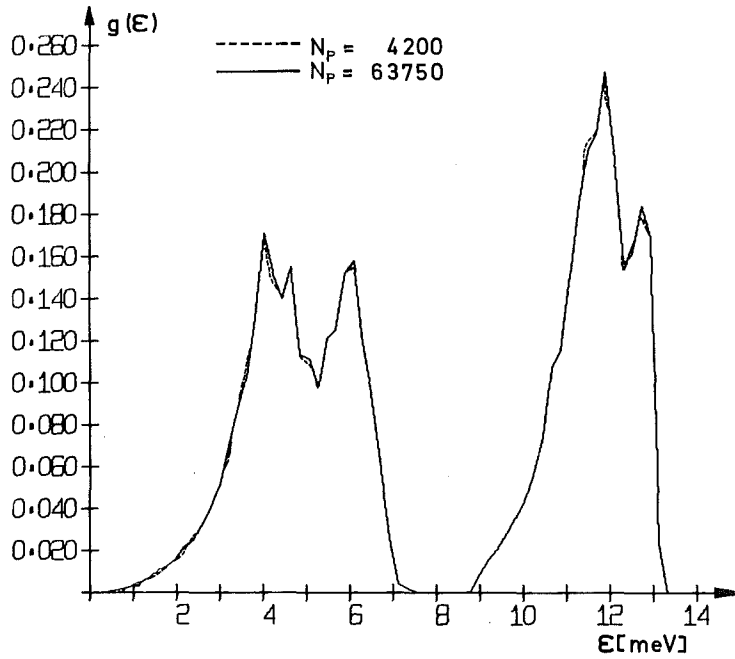


Abb. 2.3 Phononenzustandsdichte von Wismut berechnet mit Hilfe eines Modells von Czachor /35/.

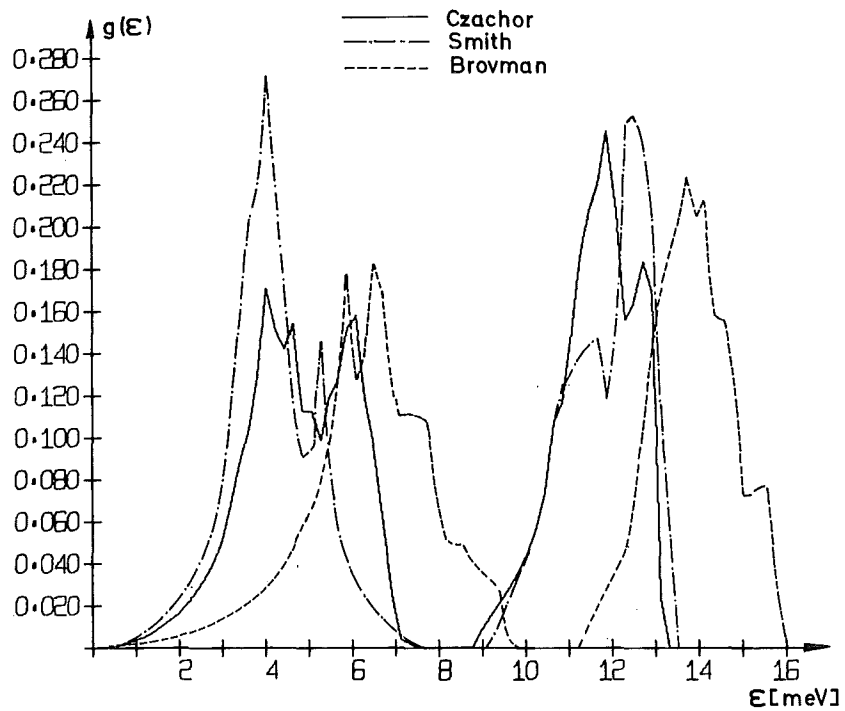


Abb. 2.4 Vergleich der berechneten Phononenzustandsdichten von Wismut.

2.2 Bestimmung von $g_B(\epsilon)$ durch Simulierung des Streuexperimentes auf der Rechenmaschine

Um die Gültigkeit der Sampling-Methode für die Bestimmung der Phononenzustandsdichte der Elemente mit A7-Struktur zu überprüfen, wurde auf einer Rechenmaschine ein Streuexperiment simuliert. Ausgehend von einem Kraftkonstantenmodell und dem bekannten inelastischen kohärenten Einphononenquerschnitt wurde die Verteilung der an der polykristallinen Probe zwischen $1,5^\circ$ und $178,5^\circ$ gestreuten Neutronen berechnet. Aus dieser Verteilung läßt sich mit (1.20) $g_B(\epsilon)$ berechnen.

Für Strukturen mit zwei gleichen Atomen pro Elementarzelle vereinfacht sich der Einphononenquerschnitt für einen Einkristall (Ausdruck 1.2)) zu:

$$\frac{d^2\sigma}{dn d\epsilon} = \frac{\hbar \cdot k}{4k_0} \cdot \frac{b^2}{M} \cdot e^{-2W} \cdot \sum_{i=1}^2 \sum_{i'=1}^2 e^{i\bar{X} \cdot (\bar{\rho}_i - \bar{\rho}_{i'})} \cdot \sum_{j=1}^6 \delta(\epsilon - \hbar\omega_j(\bar{X})) \cdot \frac{[\bar{X} \cdot \bar{\xi}(i|\bar{X}_j)] \cdot [\bar{X} \cdot \bar{\xi}(i'|\bar{X}_j)]^*}{\omega_j(\bar{X}) \cdot [e^{\hbar\omega_j(\bar{X})/K_B T} - 1]} \quad (2.9)$$

Um diese Form zu erreichen, haben wir die Periodizität von $\omega_j(\bar{q})$ und $\bar{\xi}(i|\bar{q}_j)$ benutzt und den Ausdruck (1.2) über \bar{q} integriert.

In dem Fall der A7-Struktur wird mit

$$\bar{\rho}_1 = -\bar{\rho}_2 = -u \cdot c_H \cdot \bar{z}_0, \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{dn d\epsilon} &= \frac{\hbar^2 \cdot b^2}{4M} \cdot e^{-2W} \cdot \frac{k}{k_0} \cdot \frac{1}{\epsilon(e^{\epsilon/K_B T} - 1)} \cdot \sum_{i=1}^2 \sum_{i'=1}^2 e^{i\bar{X} \cdot (\bar{\rho}_i - \bar{\rho}_{i'})} \cdot \\ &\cdot \sum_{j=1}^6 [\bar{X} \cdot \bar{\xi}(i|\bar{X}_j)] \cdot [\bar{X} \cdot \bar{\xi}(i'|\bar{X}_j)]^* \cdot \delta(\epsilon - \hbar\omega_j(\bar{X})) = \\ &= \frac{\hbar^2 b^2}{4M} \cdot e^{-2W} \cdot \frac{k}{k_0} \cdot \frac{1}{\epsilon(e^{\epsilon/K_B T} - 1)} \cdot F(\bar{X}, \epsilon). \end{aligned} \quad (2.11)$$

Die Funktion $F(\bar{X}, \epsilon)$ hängt nur von der Dynamik des Vielteilchensystemes ab.

Für eine polykristalline Probe muß dieser Ausdruck über alle möglichen Orientierungen des Vektors \bar{X} relativ zur Kristallachse gemittelt werden.

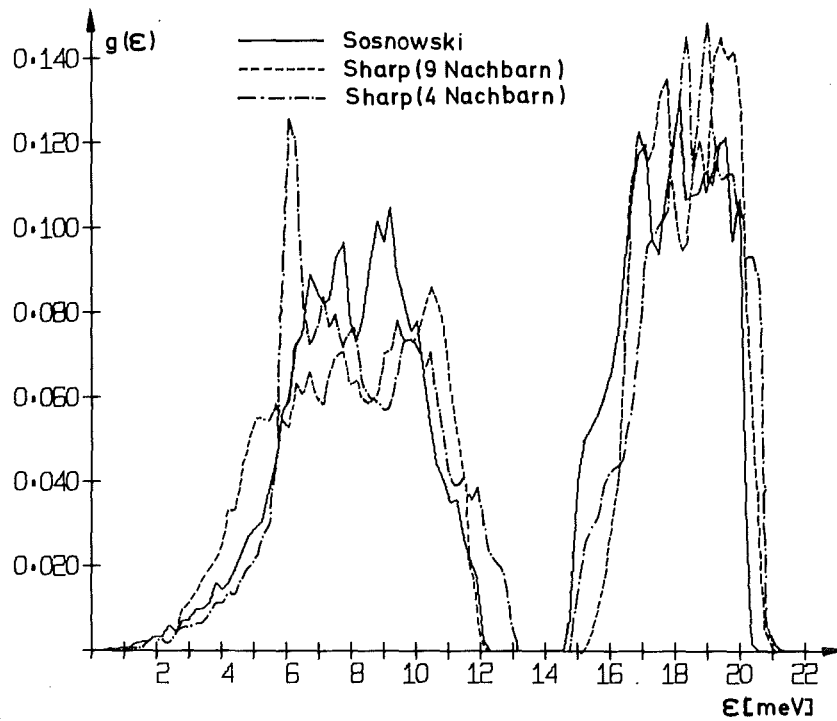


Abb. 2.5 Vergleich der berechneten Phononenzustandsdichten von Antimon.

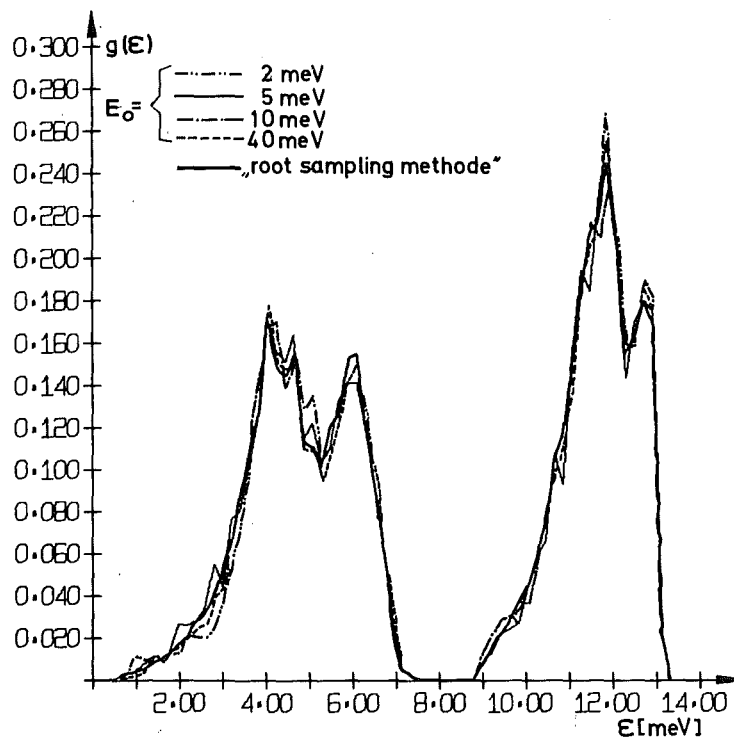


Abb. 2.6 Vergleich der Phononenzustandsdichte von Wismut für verschiedene Einfallenergien E_0 .

Im folgenden vernachlässigen wir die Abhängigkeit des Debye-Waller Faktors von der Orientierung von $\bar{\chi}$.

Für einen beliebigen Wert von $|\bar{\chi}|$ erhält man den Einphononenquerschnitt für den Polykristall durch Rotation von $\bar{\chi}$ um seinen Ursprung und durch Bestimmung der Energieeigenwerte und der Polarisationsvektoren in jeder Position des Vektors, die durch die Winkel Θ und Φ definiert ist.

In dem Fortranprogramm, das wir entwickelt haben, werden die Bereiche von χ , Θ , Φ und ϵ in N_χ , N_Θ , N_Φ und N_ϵ gleiche Intervalle aufgeteilt. Für jeden Punkt ($\chi = \chi_i$, $\Theta = \Theta_j$, $\Phi = \Phi_k$) bestimmt man die Eigenwerte und die entsprechenden Polarisationsvektoren durch Diagonalisierung der dynamischen Matrix. $F(|\bar{\chi}|, \epsilon)$ stellt die Summe der Beiträge dar, die von den Punkten Θ_j , Φ_k ($j=1 \dots N_\Theta$, $k=1 \dots N_\Phi$) stammen und deren Energieeigenwerte in das Intervall $\epsilon, \epsilon + \Delta\epsilon$ fallen.

Der gewählte Bereich von χ ($\chi_1 \leq \chi \leq \chi_2$) ist von den experimentellen Bedingungen abhängig. Im allgemeinen ist

$$0 \leq \Theta_j \leq 180^\circ \quad \text{und} \quad 0 \leq \Phi_k \leq 360^\circ \quad (2.12)$$

Die Symmetrie der Kristallstruktur erlaubt es jedoch diesen Bereich zu reduzieren. Im rhomboedrischen Fall gilt:

$$0 \leq \Theta_j \leq 90^\circ \quad \text{und} \quad 0 \leq \Phi_k \leq 60^\circ \quad (2.13)$$

Dies ist ersichtlich aus der Form der irreduziblen Zone (siehe Abb. A.4) Für jedes vorgeschlagene Modell wurden mehrere Werte von N_χ , N_Θ und N_Φ ausgewählt.

Aus der bekannten Funktion $F(|\bar{\chi}|, \epsilon)$ wurde für eine beliebige Einfallenergie der Neutronen der Einphononenquerschnitt für vierzig gleichmäßig verteilte Streuwinkel in einem Bereich von $1,5^\circ$ bis $178,5^\circ$ berechnet. Durch Addition dieser vierzig Wirkungsquerschnitte konnte mit Hilfe von (1.20) $g_B(\epsilon)$ bestimmt werden.

Dieses "Experiment" haben wir für mehrere Werte der Einfallenergie wiederholt. In Abb. 2.6 werden die mit dem Modell von Czachor für verschiedene Einfallenergien gewonnenen Phononenzustandsdichten mit der verglichen, die direkt aus der "root sampling" Methode folgt. Die Übereinstimmung ist um so besser, je größer die Einfallenergie ist, da bei zunehmender Einfallenergie eine größere Anzahl von Brillouin-

zonen erfaßt wird.

Ein zweckmäßiger Parameter zur Prüfung der Güte der Sampling Methode ist die Fläche unter dem akustischen Anteil der Phononenzustandsdichte. Da dieser vom optischen Teil des Spektrums gut getrennt ist, sollte er 50% der Gesamtfläche ausmachen. In Tabelle 2.1 sind die Flächen F_{AK} des akustischen Anteils der Phononenzustandsdichte $g(\epsilon)$ von Bi für verschiedene Werte der Einfallenergie eingetragen.

Tabelle 2.1: F_{AK} für verschiedene Einfallenergien (Modell von Czachor)

E [meV]	2	5	10	40
F_{AK} [%]	50,3	50,8	49,9	50,0

Die in diesem Abschnitt erzielten Ergebnisse zeigen, daß die Sampling-Methode geeignet ist, um die Phononenzustandsdichte der Elemente mit A7-Struktur zu bestimmen.

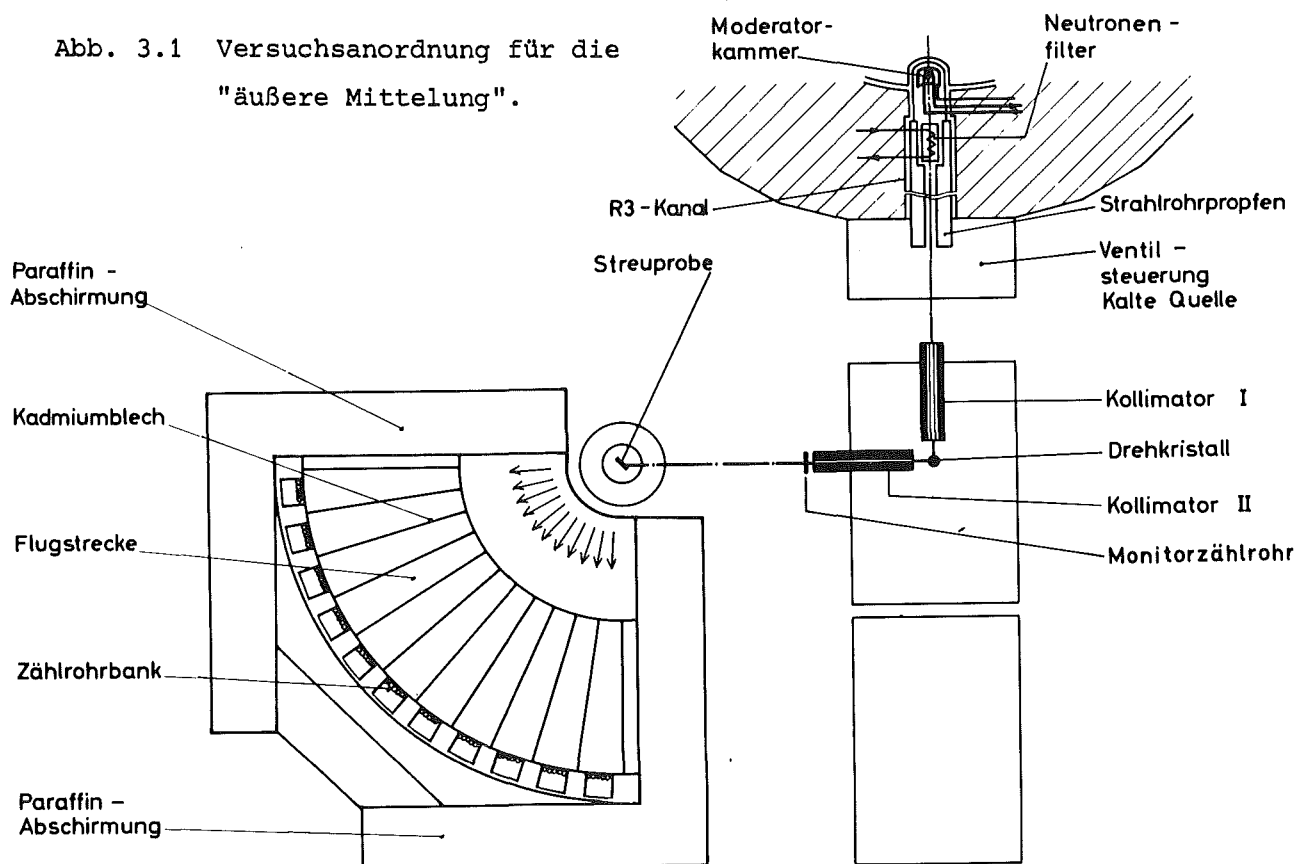
3. Experimentelle Methoden

Der Mittelungsprozeß zur Bestimmung der Zustandsdichte, der üblicherweise durch Berechnung unter Verwendung von Modellen erfolgt, kann auch durch das Experiment selber geschehen. Dabei muß man für die gleichen Energieüberträge über einen großen Bereich von Impulsüberträgen mitteln, so daß die Interferenzeffekte eliminiert werden. Bei der Durchführung eines Streuexperiments muß daher sichergestellt sein, daß über einen großen Bereich von gleichmäßig verteilten Streuwinkeln gemittelt wird.

3.1 Äußere Mittelung

In dieser Methode treffen die gepulsten monochromatischen Neutronen auf eine Probe, um die eine große Anzahl von Detektoren unter verschiedenen Winkeln zwischen 10° und 170° aufgestellt sind. Dieses Verfahren wird "äußere Mittelung" genannt, da der Mittelungsprozeß außerhalb der Probe durch Addition der in den verschiedenen Detektoren registrierten Neutronenspektren erreicht wird. Die experimentelle Anordnung zur Durchführung dieser Messungen ist schematisch in Abb. 3.1 dargestellt.

Abb. 3.1 Versuchsanordnung für die "äußere Mittelung".



Zwischen Kristall und Streuprobe befindet sich ein BF_3 -Zählrohr als Monitor. Auf einem Kreisbogen mit einem Radius von 201 cm, in dessen Zentrum sich die Streuprobe befindet, sind in einem Bereich von 90° zwanzig Neutronendetektorbänke angeordnet. Als Neutronendetektoren werden He^3 -Zählrohre eingesetzt (He^3 Druck 4 at, Durchmesser 2,5 cm, aktive Länge 20 cm), die in Gruppen von 3 mechanisch und elektrisch zu jeweils einer Detektorbank zusammengefaßt sind.

Für jede Probe werden 2 Messungen durchgeführt, eine im Streuwinkelbereich von 0° bis 90° und eine weitere mit Streuwinkeln zwischen 90° und 180° . Dazu werden auch 2 entsprechende Untergrundmessungen durchgeführt.

3.2 "Innere Mittelung"

Die Beibehaltung der Streurichtung und die Änderung des Einschubwinkels der Neutronen auf die Probe erlaubt ebenfalls eine Mittelung des Streuquerschnitts. Experimentell kann das durch eine von Kotov /11/ vorge-

schlagene Versuchsanordnung realisiert werden (Abb. 3.2). Der monochromatische, gepulste Neutronenstrahl fällt auf einen polykristallinen Streuer aus Berylliumoxid. Die Neutronen werden dort auf einen Debye Scherrer Kegel gestreut und gelangen so auf die zu untersuchende ringförmige polykristalline Probe. Es wird nur die Flugzeitverteilung der unter 90° gestreuten Neutronen erfaßt. Diese Methode hat einige Nachteile:

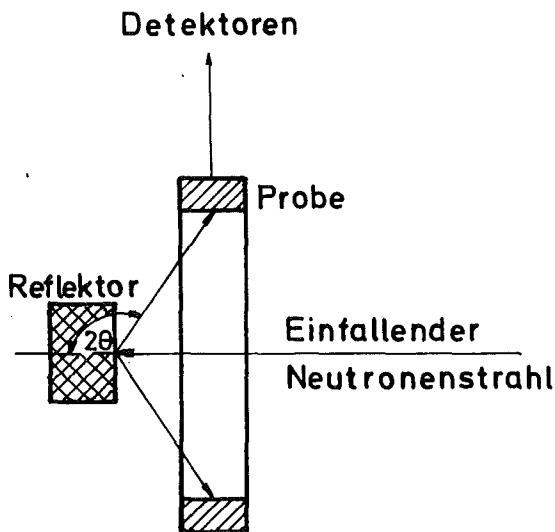


Abb. 3.2 Versuchsanordnung von Kotov

1. Das Flugzeitspektrum ist durch den Beitrag der im BeO inelastisch gestreuten Neutronen kontaminiert.

2. Die Probe muß relativ groß sein. Das hat eine schlechtere Auflösung des Spektrometers zur Folge.

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, haben wir eine andere Anordnung entwickelt /12/. Eine große Probe dient gleichzeitig als Reflektor und Streuer (Abb. 3.3).

Zum gewünschten Mittelungsprozeß tragen dann vor allem diejenigen Neutronen bei, die zuerst entsprechend der Bragg-Bedingung auf Debye Scherrer Kegeln elastisch gestreut werden und anschließend einen inelastischen Streuprozeß machen. Diese zweifachen Streuprozesse sind sehr wahrscheinlich, wenn die Probe groß gegenüber der mittleren freien Weglänge für Streuung ist. Typische Probenabmessungen sind $6 \times 6 \times 6 \text{ cm}^3$.

Neutronen, die an der Probe nur einen Stoß erleiden und inelastisch gestreut werden zeigen stark kohärente Effekte. Durch eine geeignete Anordnung von Kadmiumblenden kann verhindert werden, daß diese Neutronen den Detektor erreichen. Hierbei sind zwei Kadmiumgitter (6 mm breite Kadmiumstreifen, 4 mm breite Schlitze) zueinander senkrecht und versetzt angebracht (Abb. 3.3).

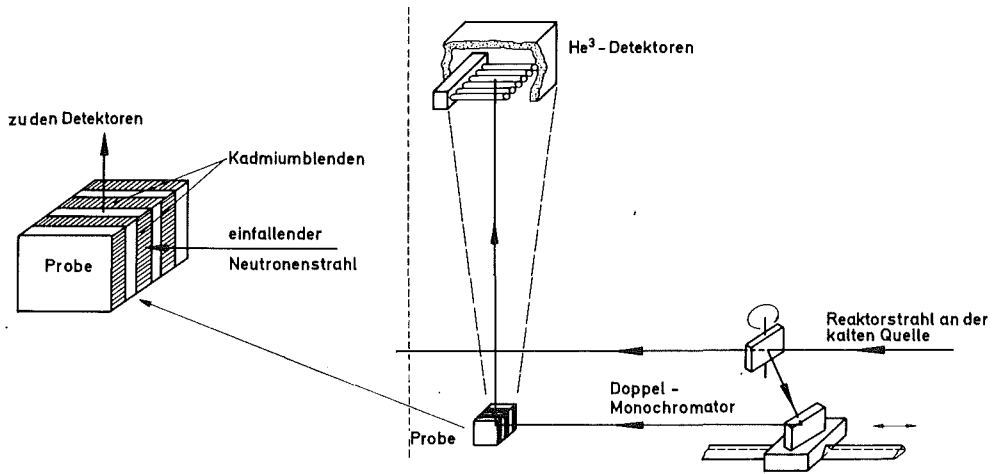


Abb. 3.3 Versuchsanordnung für die "innere Mittelung".

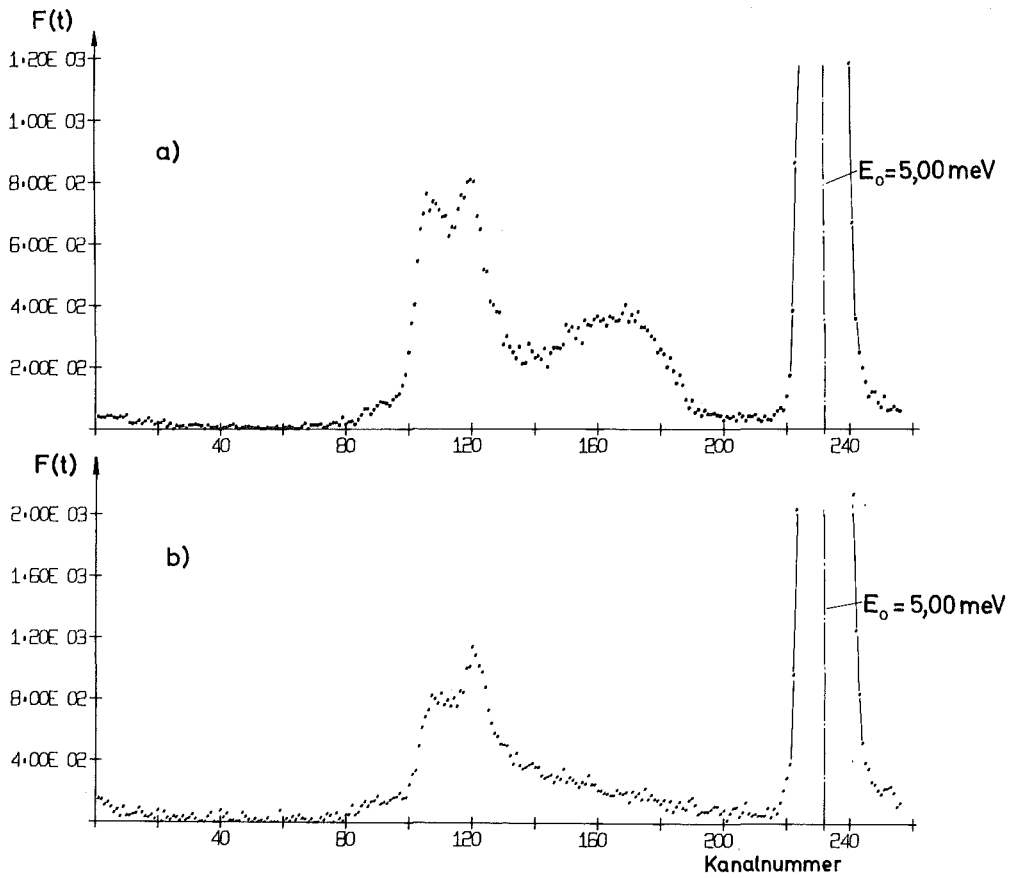


Abb. 3.4 Flugzeitspektren von Niob a) ohne Kadmiumblenden b) mit Kadmiumblenden.

Die Neutronen werden in einer Detektorbank (6 He^3 -Zählrohre, Druck 4 at, Durchmesser 2,5 cm, aktive Länge 20 cm) nachgewiesen und in einem Vielkanalanalysator registriert. Das Flugzeitspektrum besteht aus 256 Kanälen mit einer Kanalbreite von 16 μs .

Da die Streurichtung einen Winkel von 90° mit der Einfallsrichtung des Neutronenstrahls bildet, liegen alle Streuwinkel zwischen $\theta_1 = 90^\circ - 2\theta_K$ und $\theta_2 = 90^\circ + 2\theta_K$ ($2\theta_K$ Öffnung des Debye-Scherrer-Kegels). Man erreicht eine umso bessere Mittelung je größer θ_K ist.

Der Hauptvorteil der Methode der "inneren Mittelung" liegt in der einfachen experimentellen Anordnung. Es wird in diesem Fall nur eine Detektorbank und ein Vielkanalanalysator benötigt, während die Versuchsanordnung der "äußeren Mittelung" einen komplizierten mechanischen Aufbau und eine umfangreiche Datenverarbeitung verlangt. Da das Flugzeitspektrum der "inneren Mittelung" bereits eine Mittelung des Streuquerschnitts darstellt, ist die entsprechende Auswertung der Daten einfacher. Dennoch hat die Methode der "äußeren Mittelung" einige Vorteile, da sie

- a) die Messung der Phononenzustandsdichte von Substanzen mit einem relativ großen Absorptionsquerschnitt möglich macht,
 - b) die Korrekturen des Debye-Waller Faktors für jeden Streuwinkel erlaubt,
- und
- c) eine hohe Intensität des Summenspektrums und damit eine bessere Statistik ergibt.

Die Absorptionsquerschnitte für Neutronen von 5 meV in Falle von Arsen (10 barn) und Antimon (12 barn) sind bereits sehr hoch im Vergleich mit deren Streuquerschnitten. Ein Versuch, aus der Methode der "inneren Mittelung" die Phononenzustandsdichte von Antimon zu bestimmen, ist nicht gelungen.

Um zu zeigen, wie wichtig es im Fall der "inneren Mittelung" ist, die direkt inelastisch gestreuten Neutronen zu unterdrücken, werden in Abb. 3.4 die Flugzeitspektren von Niob einmal mit und einmal ohne Kadmiumblenden dargestellt. Der Einfluß der kohärenten Effekte ist bei Niob besonders deutlich zu sehen.

4. Auswertung der Flugzeitspektren

4.1.1 "Innere Mittelung"

Nach der Methode der "inneren Mittelung" konnte nur Wismuth gemessen werden. Diese Messungen wurden mit der in Abschnitt (3.2) erläuterten Anordnung durchgeführt. In Abb. 4.1 sind die Flugzeitverteilungen für verschiedene experimentelle Bedingungen dargestellt. Die Zahlen in Klammern bezeichnen die jeweiligen Meßzeiten.

Die elastische Linie bei E_0 ist durch zweifach elastische Streuung entstanden. Das inelastische Flugzeitspektrum wird durch eine Kombination elastischer- und inelastischer Streuprozesse gebildet. Da die Neutronen vom Gitter Energie aufgenommen haben, erscheinen sie im Flugzeitspektrum links von der elastischen Linie, was einer kürzeren Flugzeit entspricht. Der akustische Anteil des Spektrums ist deutlich vom optischen Anteil getrennt. Die gestrichelten Linien geben die Untergrundkorrekturen und die durchgezogenen die Korrekturen für Mehrphononenprozesse an.

4.1.2 "Äußere Mittelung"

Bei dieser Methode werden insgesamt vierzig Flugzeitspektren unter verschiedenen Winkeln ($10^\circ < \theta < 170^\circ$) getrennt aufgenommen. In Abb. 4.2 sind einige Flugzeitverteilungen dargestellt. Durch Vergleich mehrerer Spektren erkennt man deutlich, daß kohärente Effekte vorhanden sind. Vor allem für kleine Energieüberträge hängt die Streuintensität stark von dem Streuwinkel ab.

Nach Durchführung der in 4.2 angegebenen Korrekturen, werden die vierzig Flugzeitspektren aufaddiert. Dieses Summenspektrum repräsentiert die Energieverteilung der gestreuten Neutronen unabhängig von ihrem Impulsübertrag. Abb. 4.3 stellt diese Spektren für die drei untersuchten Elemente dar. In Klammer stehen die Meßzeiten. Die durchgezogenen Linien geben die Korrekturen für Vielphononenprozesse an.

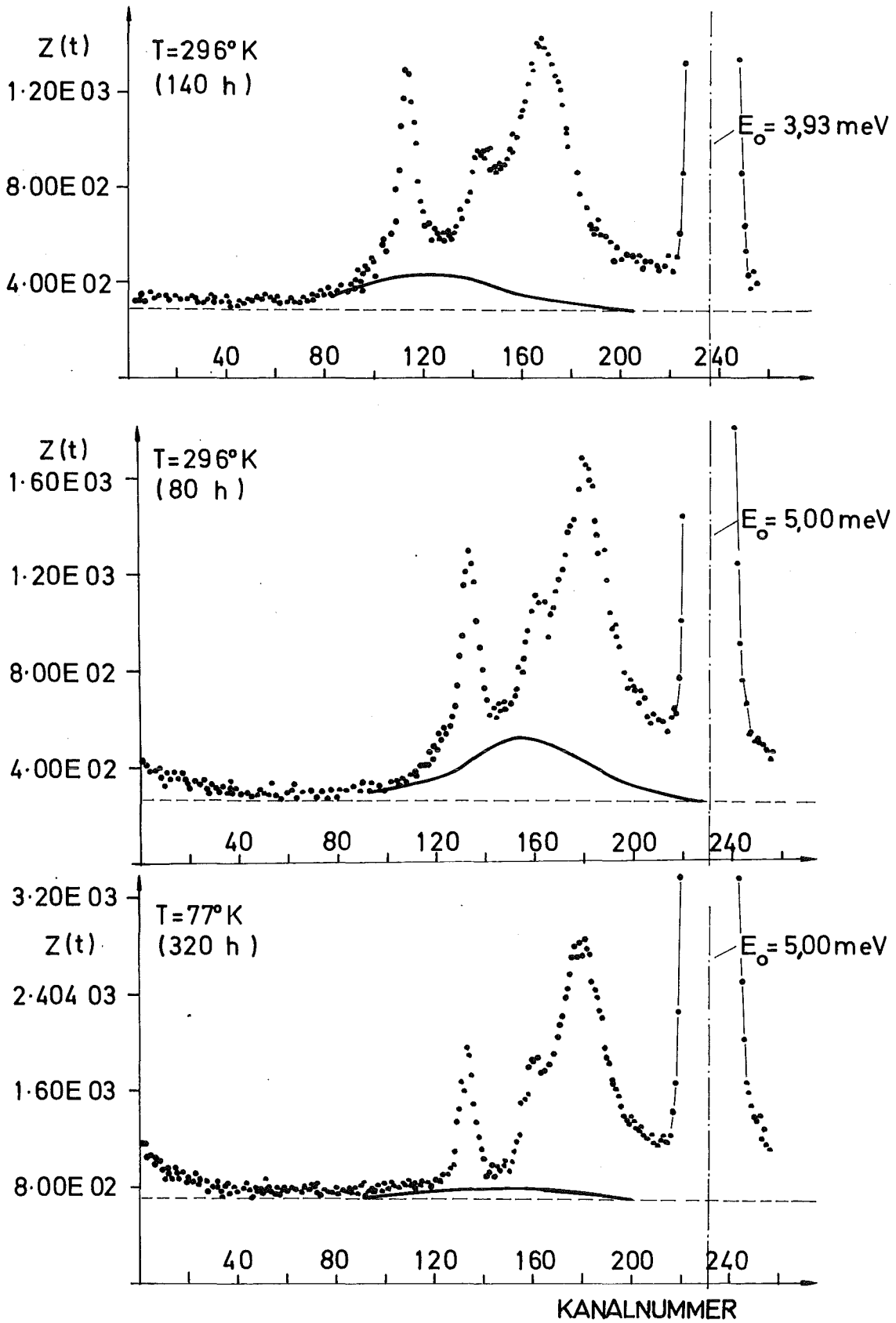
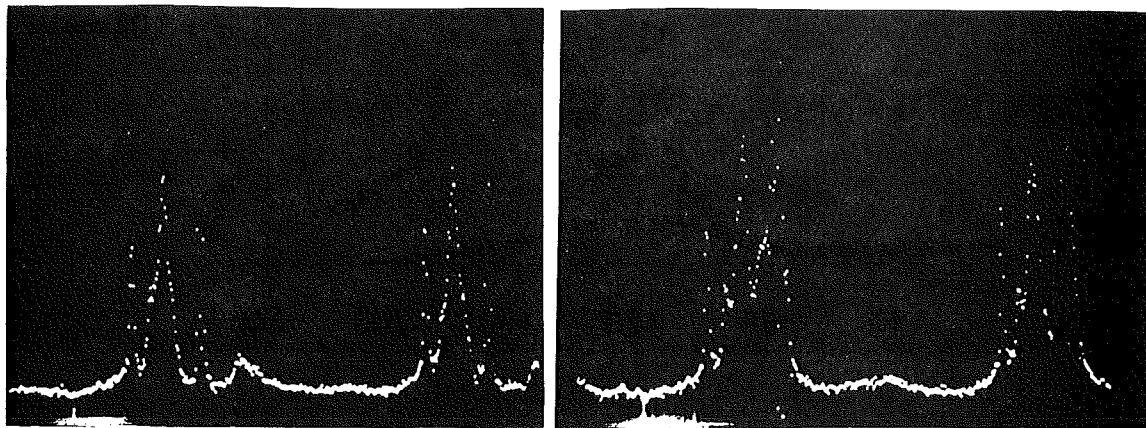
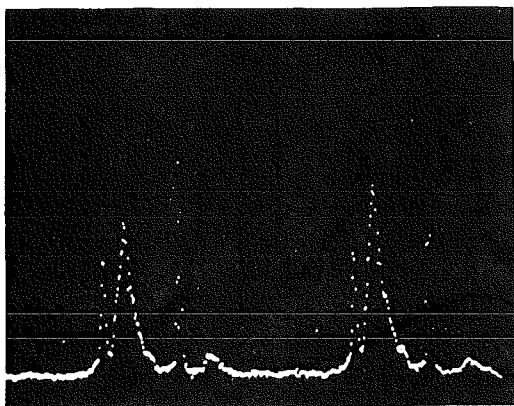


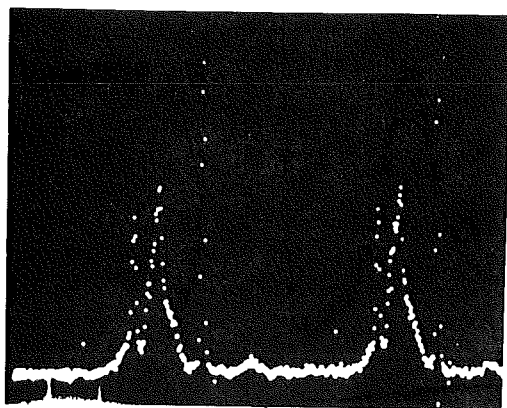
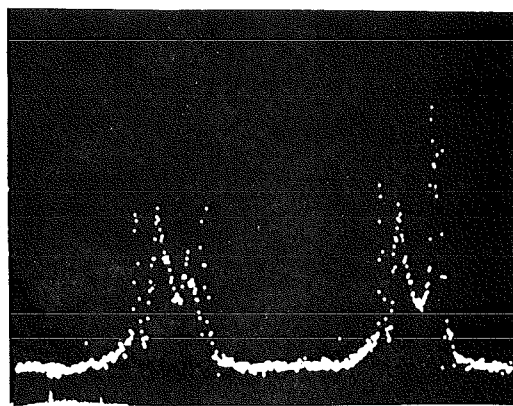
Abb. 4.1 Flugzeitspektren von Wismut ("innere Mittelung").



a)



b)



c)

Abb. 4.2 Einige Flugzeitspektren aus der "äußeren Mittelung"

a) Wismut

b) Antimon

c) Arsen

Jedes Bild zeigt zwei Flugzeitspektren.

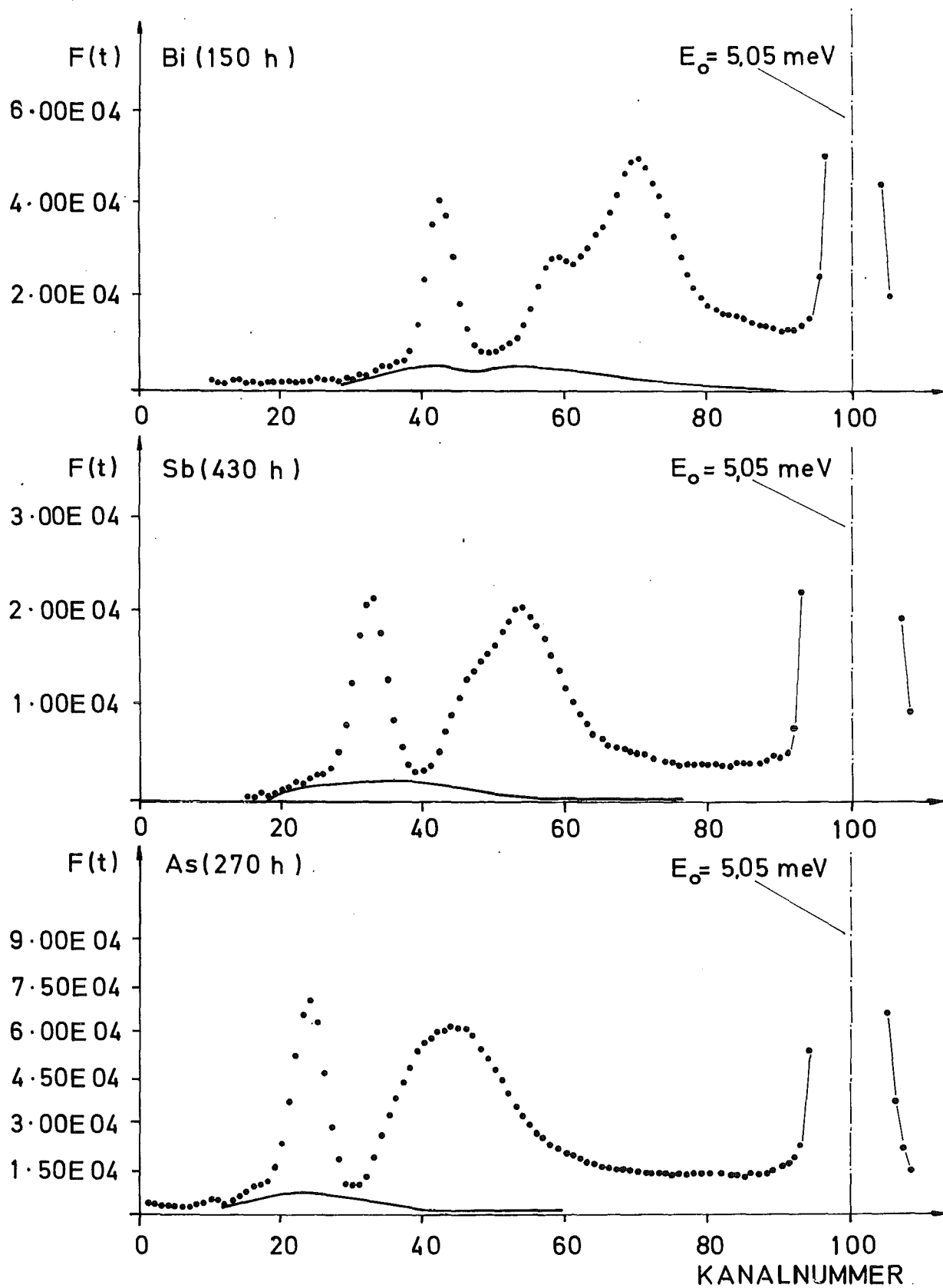


Abb. 4.3 Flugzeitspektren von Bi, Sb und As ("äußere Mittelung").

4.2 Korrekturen an den Flugzeitspektren

Für jede Probenmessung wurde eine Untergrundmessung durchgeführt. Eine ausführliche Beschreibung der Korrekturen ist in den Referenzen /39, 40/ zu finden.

Der korrigierte Inhalt N_{ij} des i -ten Kanals der j -ten Detektorbank ist durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$N_{ij} = \frac{(Z_{ij} - W_j) - T \cdot (U_{ij} - W_{oj})}{A_{ij} \cdot \epsilon_{ij}} \quad (4.1)$$

i = Kanalnummer (1 bis 256);

j = Detektornummer (1 für die "innere Mittelung" und $j = 1$ bis 40 für die "äußere Mittelung");

Z_{ij} = Kanalinhalt bei der Probenmessung;

U_{ij} = Kanalinhalt bei der Leermessung;

W_j = Untergrundsniveau der Probenmessung;

W_{oj} = Untergrundsniveau der Leermessung;

T = Monitorumrechnungsfaktor (Verhältnis Monitorzählrate in Proben- und Leermessung);

A_{ij} = Neutronenabsorption der Energie E_i von der Probe zum Detektor j ;

ϵ_{ij} = Detektorempfindlichkeit der j -ten Detektorbank für Neutronen der Energie E_i .

Um das Untergrundsniveau zu bestimmen, wird über einen Teil des Spektrums, der weit von der elastischen Linie entfernt ist, der Mittelwert der Kanalinhalt gebildet.

Die Detektorempfindlichkeit wird mit dem folgenden Ausdruck /41/ berechnet:

$$\epsilon_i = \epsilon(E_i) = \frac{1}{R} \cdot \int_0^R (1 - e^{-\Sigma_i \sqrt{R^2 - x^2}}) dx = 1 - \frac{\pi}{2} (L_{-1}(s) - I_1(s)), \quad (4.2)$$

wobei $s = 2RE_i$ und Σ_i der makroskopische Absorptionsquerschnitt der Zählrohrfüllung für Neutronen der Energie E_i ist. R ist der Radius des Zählrohrs; $I_1(s)$ die modifizierte Besselfunktion 1. Ordnung /42/ und $L_{-1}(s)$ eine modifizierte Struvefunktion /43/.

Um mögliche Unterschiede in der Ansprechwahrscheinlichkeit der einzelnen Detektoren bei der "äußeren Mittelung" korrigieren zu können, wurde eine Vanadiummessung durchgeführt. Aus dem inkohärenten Wirkungsquerschnitt

von Vanadium läßt sich die Empfindlichkeit der j-ten Detektorbank für die Energie E_0 , $\epsilon_j(E_0)$ experimentell bestimmen. Nach Carvalho /40/ kann (4.2) folgendermaßen angenähert werden:

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_j(E_i) = C_{1j} (1 - e^{-C_{2j}/\sqrt{E_i}}) . \quad (4.3)$$

Die Konstante C_{2j} ist von dem Druck des Füllgases im Detektor abhängig. C_{1j} wurde aus den gemessenen Werten $\epsilon_j(E_0)$ berechnet.

4.2.1 "Innere Mittelung"

Nach den obigen Korrekturen ist die Flugzeitverteilung hauptsächlich durch solche Neutronen bestimmt, die mindestens zwei Streuprozesse in der Probe erlitten haben.

Zur Energieverteilungsfunktion $J(E)$, die sich aus der Transformation von der Flugzeit- auf die Energieskala ergibt, tragen neben Einphononen- auch Vielphononenprozesse bei. Da aber die Vielphononenprozesse nicht proportional zur Phononenzustandsdichte sind, ist es erforderlich, den Einphononenbeitrag abzuseparieren. Wir haben angenommen, daß folgende Prozesse zu $J(E)$ beitragen.

$$J(E) = J_{01}(E) + J_{10}(E) + J_{11}(E) + J_{20}(E) + J_{02}(E) + J_{12}(E) + J_{21}(E) + J_{22}(E) + J_{03}(E) + J_{30}(E) + J_{13}(E) + J_{31}(E) + J_{23}(E) + J_{32}(E) + J_{33}(E) + J_{04}(E) + J_{40}(E), \quad (4.4)$$

wobei $J_{ij}(E)$ den Beitrag eines i-ten Phononenprozesses, der von einem j-ten Phononenprozeß gefolgt wird, beschreibt ($i, j=0 \hat{=} \text{elastische Streuung}$). Prozesse mit höherer als vierter Ordnung sind dabei nicht berücksichtigt, da sie keinen nennenswerten Beitrag leisten, wie die Rechnungen zeigten.

Der Wirkungsquerschnitt $\sigma_n(E_1 \rightarrow E_2)$, $n \geq 1$ für den n-ten Phononenprozeß wird in der inkohärenten Näherung ermittelt. Nach Turchin /2/ ist:

$$\sigma_n(E_0 \rightarrow E) = \sigma_0 \left(1 + \frac{1}{\mu}\right)^2 \cdot \sqrt{\frac{E}{E_0}} \cdot \frac{f_n(E)}{n!} \cdot F_n(E_0, E), \quad (4.5)$$

σ_0 = freier Streuquerschnitt;

$\mu = M/m_n$, M Atommasse, m_n Neutronenmasse;

n = Ordnung des Vielphononenprozesses;

$$\begin{aligned}
 f_n(\epsilon) &= \int_{-\infty}^{\infty} f(\epsilon_1) d\epsilon_1 \int_{-\infty}^{\infty} f(\epsilon_2) d\epsilon_2 \dots \int_{-\infty}^{\infty} f(\epsilon_n) \cdot \delta(\epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_n - \epsilon) d\epsilon_n = \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} f_{n-1}(\epsilon') f(\epsilon - \epsilon') d\epsilon' \quad (4.6)
 \end{aligned}$$

mit

$$f_0(\epsilon) = \delta(\epsilon) \quad (4.7)$$

$$f_1(\epsilon) = f(\epsilon) = \frac{g(\epsilon)}{\epsilon \left(e^{\frac{\epsilon}{K_B T}} - 1 \right)} \quad (4.8)$$

und

$$\begin{aligned}
 F_n(E_0, E) &= \frac{1}{4\pi} \int e^{-\gamma \chi^2} \cdot \left(\frac{\hbar^2 \chi^2}{2M} \right)^n \cdot d\Omega = \frac{\mu \zeta}{4\sqrt{E_0 E}} \cdot \exp \left[-(E_0 + E)/\mu \zeta \right] \cdot \\
 &\cdot \sum_{j=0}^n \frac{n!}{j! \mu^j} \zeta^{n-j} \cdot \left[\exp(2\sqrt{E_0 E}/\mu \zeta) \cdot (\sqrt{E_0} - \sqrt{E})^{2j} - \right. \\
 &\left. - \exp(-2\sqrt{E_0 E}/\mu \zeta) \cdot (\sqrt{E_0} + \sqrt{E})^{2j} \right] \quad (4.9)
 \end{aligned}$$

wobei

$$\gamma = \frac{1}{2} \int \frac{\hbar}{M\omega} \cdot \coth \frac{\hbar \omega}{2K_B T} \cdot g(\omega) d\omega \quad (4.10)$$

$$\zeta = \frac{\hbar^2}{2M\gamma} \quad (4.11)$$

ist. In der Debye-Näherung gilt:

$$\zeta = \frac{\theta_D}{12} \cdot \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^2 \cdot \left[\int_0^{\frac{\theta_D}{2T}} x \cdot \coth x \cdot dx \right]^{-1} \quad (4.12)$$

Diese Funktion ist tabelliert /2/.

Die Funktion $F_n(E_0, E)$ kann man über folgende Rekursionsformel berechnen:

$$\begin{aligned}
 F_n(E_0, E) &= n \zeta F_{n-1}(E_0, E) + \frac{\zeta}{4\mu^{n-1} \sqrt{E_0 E}} \cdot \exp \left[-(E_0 + E)/\mu \zeta \right] \cdot \\
 &\cdot \left[\exp(2\sqrt{E_0 E}/\mu \zeta) \cdot (\sqrt{E_0} - \sqrt{E})^{2n} - \exp(-2\sqrt{E_0 E}/\mu \zeta) \cdot (\sqrt{E_0} + \sqrt{E})^{2n} \right] \quad (4.13)
 \end{aligned}$$

Die Berechnung von Doppelstreuprozessen ist schwierig. Wir haben für

$J_{ij}(E)$ den folgenden Ausdruck benutzt (siehe Abb. 4.4):

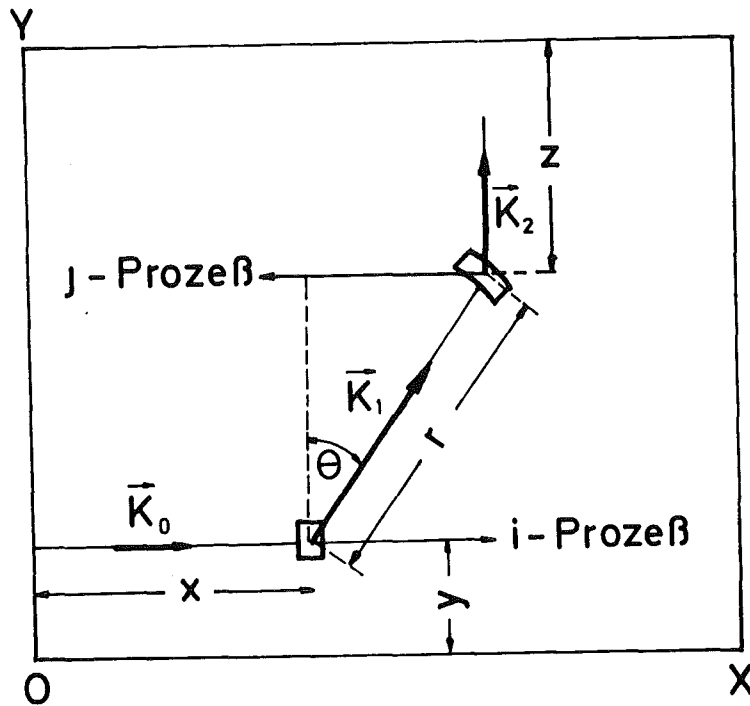


Abb. 4.4

$$\begin{aligned}
 J_{ij}(E) = & \int_0^{\infty} dE' \cdot \int_0^X \int_0^Y dx \cdot dy \cdot \phi \cdot t \cdot (1 - e^{-\Sigma_T(E_0)x}) \cdot N\sigma_i(E_0 \rightarrow E') \cdot \\
 & \cdot \int_0^{\pi/2} \int_0^R r \cdot d\theta \cdot dr \cdot (1 - e^{-\Sigma_T(E') \cdot r}) \cdot N\sigma_j(E' \rightarrow E) \cdot (1 - e^{-\Sigma_T(E)(Y - r \cos \theta)}).
 \end{aligned}
 \tag{4.14}$$

wobei

ϕ = den einfallenden Neutronenfluß;

t = die Meßdauer;

Σ_T = den totalen makroskopischen Wirkungsquerschnitt;

N = die Anzahl der Atome pro Volumeneinheit;

darstellt.

Unter der Annahme, daß Σ_T energieunabhängig ist, kann man über x , y , θ und r integrieren. Diese Annahme ist zwar nicht streng erfüllt, stellt jedoch eine ausreichende Näherung dar, da hiermit nur Korrekturen berechnet werden. Es folgt:

$$J_{ij}(E) = G \cdot \int_0^{\infty} \sigma_i(E_0 \rightarrow E') \cdot \sigma_j(E' \rightarrow E) \cdot dE' \tag{4.15}$$

und

$$J(E) = G \sum_{ij} \int_0^{\infty} \sigma_i(E_0 \rightarrow E') \cdot \sigma_j(E' \rightarrow E) \cdot dE' \tag{4.16}$$

wobei i und j die angegebenen Werte in (4.4) sind.

4.2.2 "Äußere Mittelung"

Da die Impulsänderung χ_{ij} bekannt ist, können der Debye-Waller Faktor berechnet und die Kanalinhalt N_{ij} entsprechend korrigiert werden:

$$N'_{ij} = \frac{N_{ij}}{e^{-\lambda \chi_{ij}^2}} \quad (4.17)$$

Hierzu ist es ausreichend den Debye-Waller Faktor in der Debye-Näherung zu berechnen.

Das Summenspektrum wird aus den Inhalten der verschiedenen Detektoren gebildet:

$$Z_i = \sum_j N'_{ij} \quad (4.18)$$

Die entsprechende Energieverteilung $J(E)$ setzt sich aus den folgenden Prozessen zusammen:

$$J(E) = J_1(E) + J_2(E) + J_3(E) + J_4(E), \quad (4.19)$$

wobei $J_i(E)$ der Beitrag eines i -ten Phononenprozesses ist. Beiträge höherer Ordnung können vernachlässigt werden.

Die Auswertung der Daten bis zur Aufsummierung der vierzig Spektren wurde mit Hilfe der Programme SORTES /44/ und TIFLIS /45/ durchgeführt.

4.3 Berechnung der Phononenzustandsdichten

Die Gleichungen (4.16) und (4.19) werden durch Iteration gelöst, um den Beitrag der Einphononenprozesse zu bestimmen, der nach Gleichung (1.20) proportional zu $g(\epsilon)$ ist. Eine erste Näherung von $g(\epsilon)$ wird direkt aus dem korrigierten Flugzeitspektrum (siehe §4.2) berechnet. Dann wird dieses $g(\epsilon)$ verwendet, um die Wirkungsquerschnitte für Vielphononenprozesse (Gleichung (4.5)) zu bestimmen. Die Beiträge der Vielphononenprozesse werden von $J(E)$ abgezogen, und daraus wird eine neue Phononenzustandsdichte ermittelt.

5. Meßergebnisse und Diskussion

5.1 Experimentelle Ergebnisse für die Phononenzustandsdichten

Alle im folgenden gezeigten Phononenzustandsdichten sind auf eins normiert.

Für Bi wurden Messungen bei 296° K und 77° K mit beiden Spektrometern durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Abb. 5.1, 5.2 und 5.3 dargestellt. Die Dreiecke geben die experimentelle Auflösung an.

Abb. 5.1 zeigt die unter verschiedenen experimentellen Bedingungen gewonnene Phononenzustandsdichte von Bi für 296° K. Die Kurven, die den Neutroneneinflussenergien von 5,00 meV bzw. 3,93 meV entsprechen, wurden mit der Methode der "inneren Mittelung" erhalten; die Kurve für $E_0 = 5,05$ meV mit der Methode der "äußeren Mittelung". Die gute Übereinstimmung zeigt, daß die Ergebnisse nicht von der Einfallenergie der Neutronen oder der Mittelungsmethode abhängen. Offenbar sind die durch die Meßmethode bedingten systematischen Fehler klein.

Im Spektrum kann man zwei getrennte Bereiche unterscheiden: für kleine Energien den Beitrag der transversalen und longitudinalen akustischen Phononen, für größere Energien den der optischen Phononen. Die Flächeninhalte des akustischen und optischen Anteils unterscheiden sich um nur ca. 2%. Die verbleibenden Beiträge sowohl zwischen dem akustischen und optischen Anteil des Spektrums wie auch bei hohen Energien sind im wesentlichen auf die Auflösung des Spektrometers zurückzuführen.

In Abb. 5.2 vergleichen wir die Phononenzustandsdichten bei 77° K, die aus der "inneren" bzw. "äußeren" Mittelung erhalten wurden. Die Unterschiede sind überall kleiner als 10%.

In Abb. 5.3 werden die Ergebnisse der Messungen bei 77° K und 296° K verglichen. Das Spektrum bei 77° K ist etwas härter als bei Raumtemperatur. Der Effekt beträgt ca. 2 bis 3% ($\Delta E/E$) und ist von der gleichen Größenordnung, wie er von Yarnell /46/ für die Dispersionskurven in der trigonalen Richtung gefunden wurde.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Phononenenergien kann man die Grüneisenkonstante γ abschätzen /52a/:

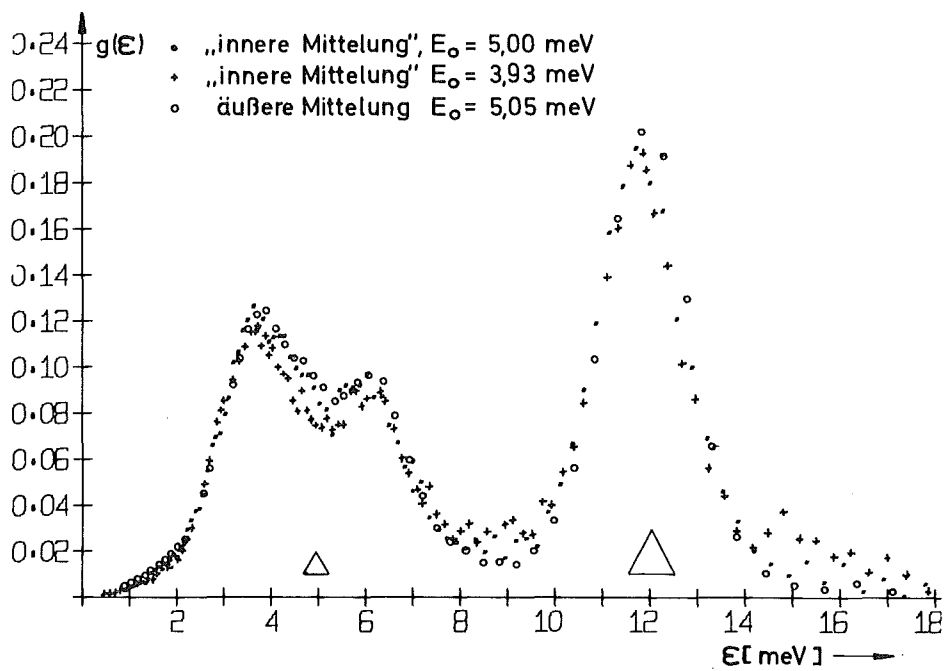


Abb. 5.1 Phononenzustandsdichte von Bi bei 296°K .

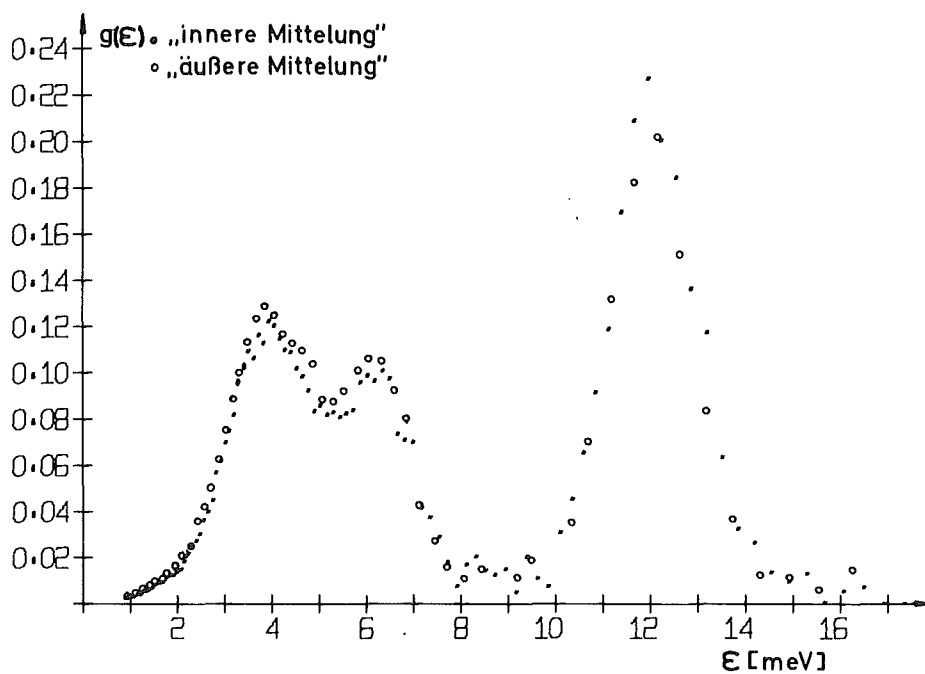


Abb. 5.2 Phononenzustandsdichte von Bi bei 77°K .

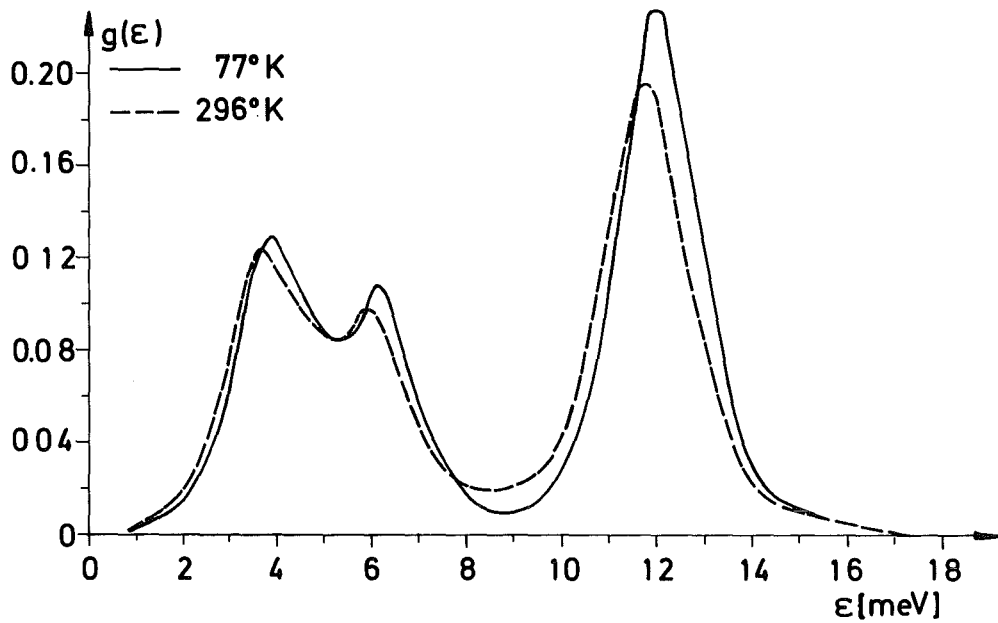


Abb. 5.3 Vergleich der Phononenzustandsdichte von Bi bei 77°K und 296°K.

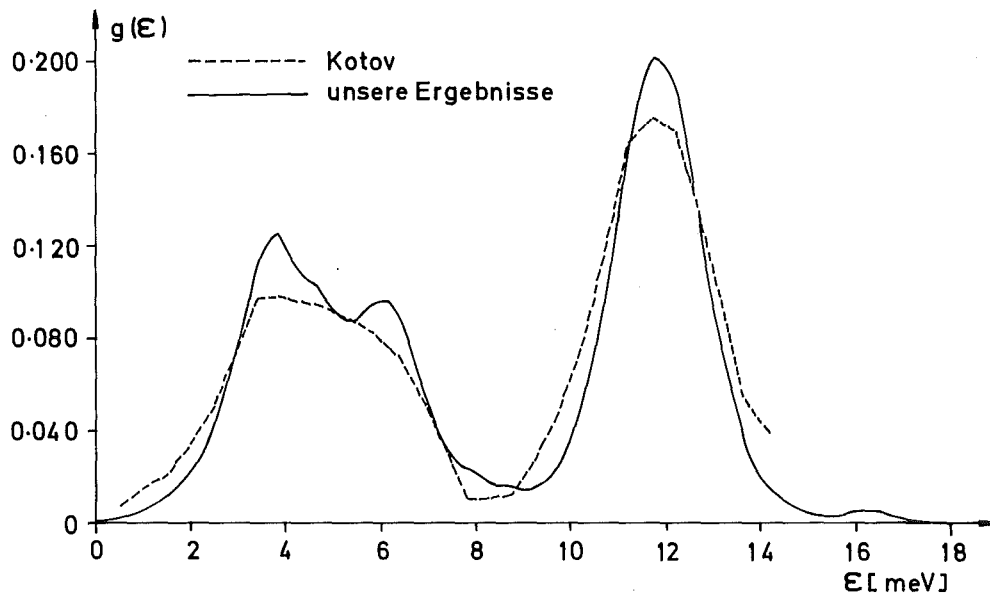


Abb. 5.4 Vergleiche der gemessenen Phononenzustandsdichte von Bi.

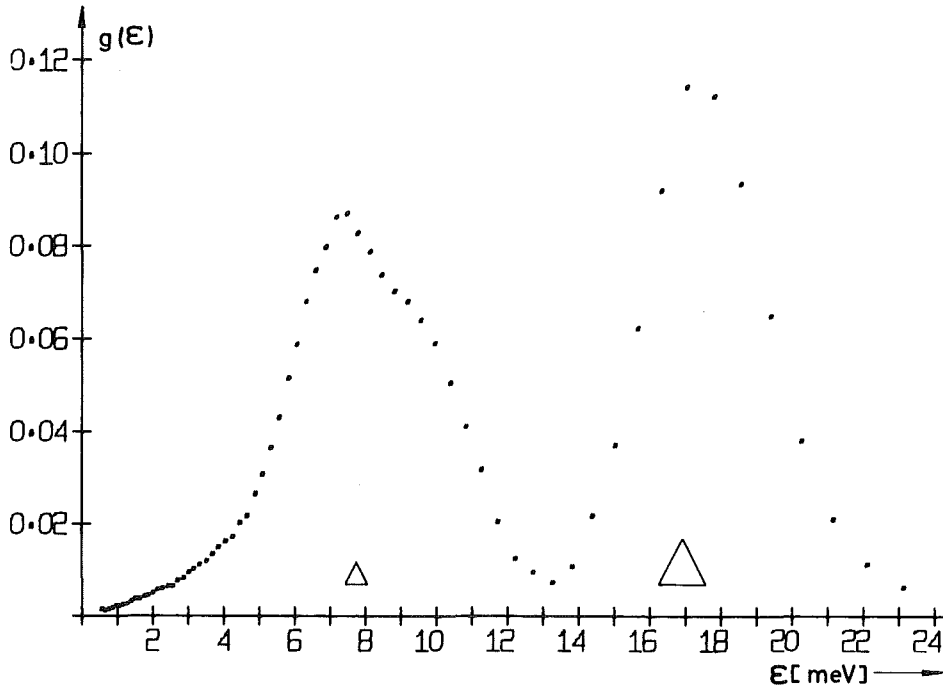


Abb. 5.5 Phonoenzustandsdichte von Sb bei 296°K.

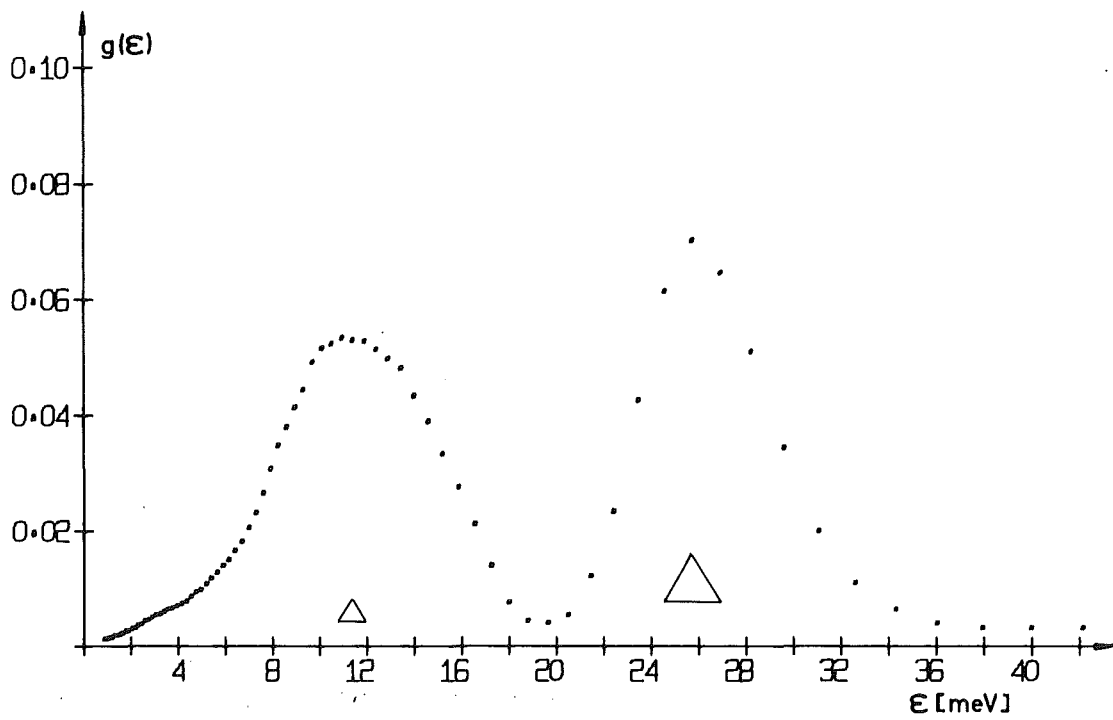


Abb. 5.6 Phononenzustandsdichte von As bei 296°K.

$$\gamma = - \frac{d \ln \epsilon}{d \ln V} = - \frac{1 + \alpha T}{\epsilon \alpha} \cdot \frac{d \epsilon}{dT}, \quad (5.1)$$

wobei α der kubische Ausdehnungskoeffizient ist. Für die meisten Materialien ist $\gamma \sim 1,8$ /64/. Die Grüneisenkonstante für die Energien der optischen (O), longitudinal (LA) und transversal akustischen (TA) Spitzen des Spektrums, ist in Tabelle 5.1 eingetragen. Diese Werte stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen mit dem aus Kompressibilitätsmessungen berechneten (1,96) /64/ überein.

Tabelle 5.1 Grüneisenkonstante für Wismut

	ϵ [meV]	ϵ [meV]	$\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon}$ [%]	$\gamma \pm \Delta \gamma$
TA	3,84	0,08	2,1	$2,63 \pm 1,15$
LA	6,15	0,10	1,6	$2,05 \pm 0,72$
O	12,0	0,20	1,7	$2,10 \pm 0,37$

In Abb. 5.4 wird die in dieser Arbeit bestimmte Phononenzustandsdichte von Wismut mit einer Messung von Kotov et al. /29/ verglichen. Die qualitative Übereinstimmung ist recht gut. Man erkennt jedoch, daß unsere Messungen mehr Details des Spektrums zeigen. Das ist vor allem eine Folge einer besseren Spektrometerauflösung. Die Abweichung bei höheren Energien (das Spektrum von Kotov bricht bei 14 meV ab) ist darauf zurückzuführen, daß Kotov keine Vielphononenkorrekturen gemacht hat.

Die Meßergebnisse für Antimon bzw. Arsen bei 296⁰ K, die mit der "äußeren" Mittelung erhalten wurden, sind in Abb. 5.5 bzw. 5.6 dargestellt. Die Verteilungen zeigen einen dem Bi ähnlichen Verlauf. Die akustischen und optischen Anteile sind ebenfalls gut getrennt, und ihre Flächen sind bis auf ca. 2% gleich groß.

5.2 Vergleich der gemessenen Phononenzustandsdichten mit Modellrechnungen

Im 2. Kapitel haben wir schon mit Hilfe der Computersimulation sehen können, daß die experimentelle Sampling Methode geeignet ist, die Phononenzustandsdichte eines kohärenten Streuers direkt zu ermitteln.

In diesem Abschnitt sollen die aus den Modellen berechneten Zustandsdichten mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden.

Bisher wurden zur Beschreibung der Gitterdynamik von Wismut und Antimon nur Born von Kármán Modelle vorgeschlagen. Diese unterscheiden sich im

einzelnen durch die in der Tabelle 5.2 angegebenen Charakteristika.

Tabelle 5.2

Modell von	Anzahl der berücksichtigten Nachbaratome	Anzahl der freien Parameter	Anpassung der Kraftkonstanten	Material
Brovman /33/	4	12	im wesentlichen an die elastischen Konstanten	Bi
Smith /34/	4	12	Dispersionskurven	Bi
Czachor /35/ und Sosnowski /36/	5	15	Dispersionskurven	Bi, Sb
Sharp /37/	4	16	Dispersionskurven	Bi
Sharp /37/	9	32	Dispersionskurven	Bi

Im Anhang B werden die gemessenen Dispersionskurven zusammen mit den mittels dieser Modelle berechneten dargestellt.

Da für Arsen zur Zeit keine Einkristalle existieren, konnte auch noch keine Phononenzustandsdichte mit Hilfe der "root sampling" Methode ermittelt werden. Die Kenntnis der elastischen Konstanten ist ungenügend, da mit ihnen nur die Wechselwirkungen nächster und zweitnächster Nachbarn berücksichtigt werden können, was sicherlich nicht ausreichend ist.

a) Wismut

In Abb. 5.7 werden die von MacFarlane /47/ in den Richtungen Γ X, Γ K-X und Γ L, gemessenen Dispersionskurven von Bi der in der vorliegenden Arbeit gemessenen Phononenzustandsdichte gegenübergestellt. In der Abbildung wurden die Phononen-Meßpunkte zu besserer Übersicht durch Linien miteinander verbunden. Das erste Maximum der Zustandsdichte im Bereich kleiner Energien entspricht im wesentlichen dem Verlauf der akustischen Zweige (horizontale Tangenten) an der Grenze der Brillouinzone. Das zweite Maximum kommt von q-Werten, die ungefähr in der Mitte der Brillouinzone liegen. Der optische Anteil ist schmaler als der akustische in Übereinstimmung mit dem Verlauf der Dispersionskurven. Die maximalen Werte in den Dispersionskurven reichen bis 13,5 meV, während die gemessene Zustandsdichte erst oberhalb 16 meV verschwindet. Dies ist im wesentlichen eine Folge der Spektrometerauflösung.

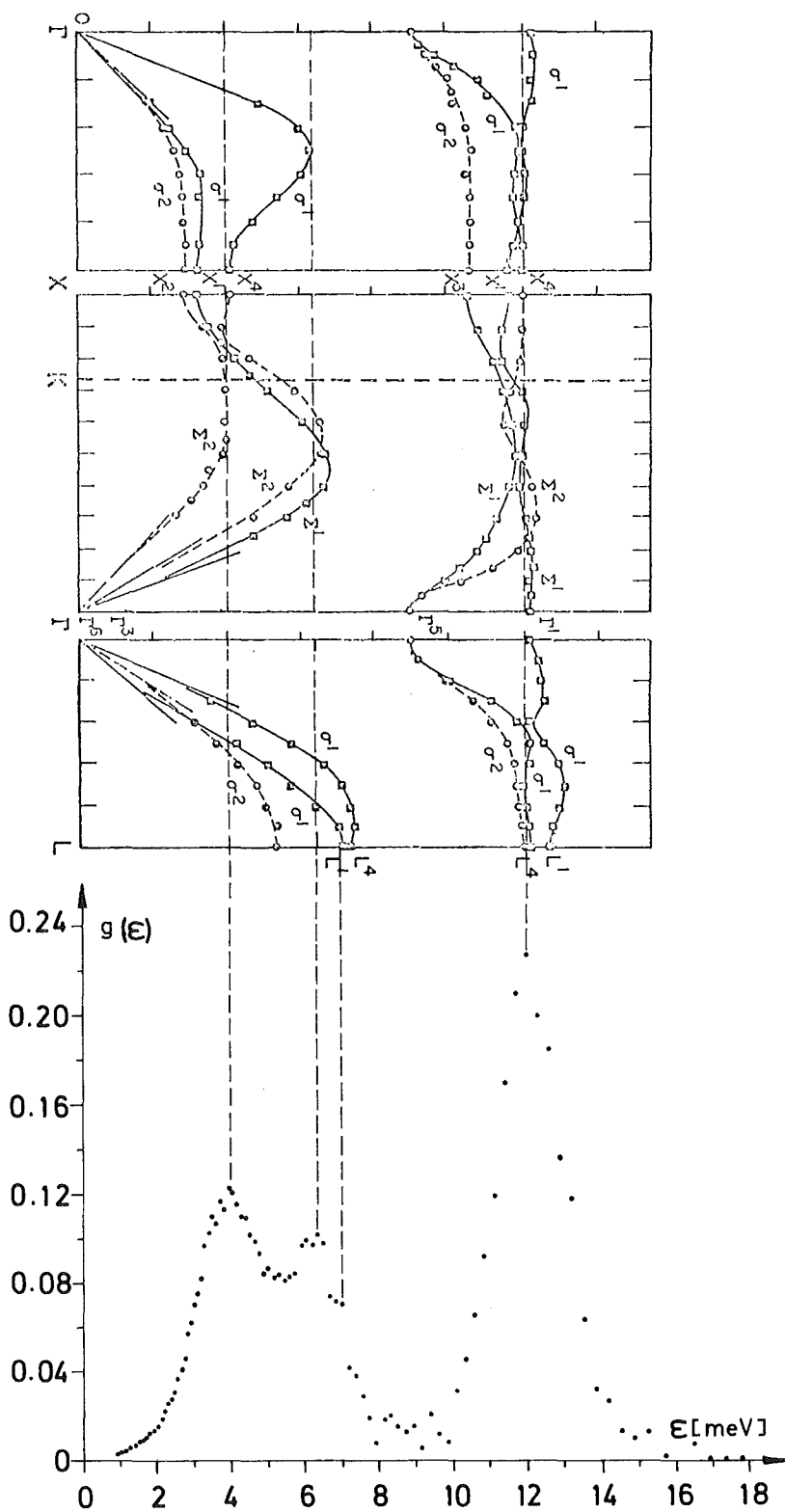


Abb. 5.7 Vergleich der Phononenzustandsdichte von Bi mit den Dispersionskurven.

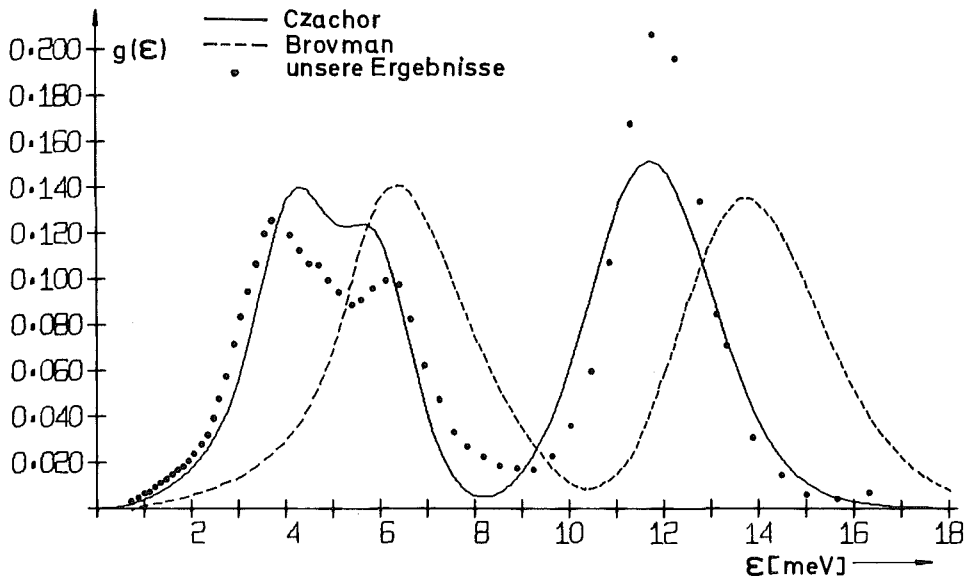


Abb. 5.8 Vergleich der gemessenen und theoretischen Phononenzustandsdichte von Bi bei 296^oK.

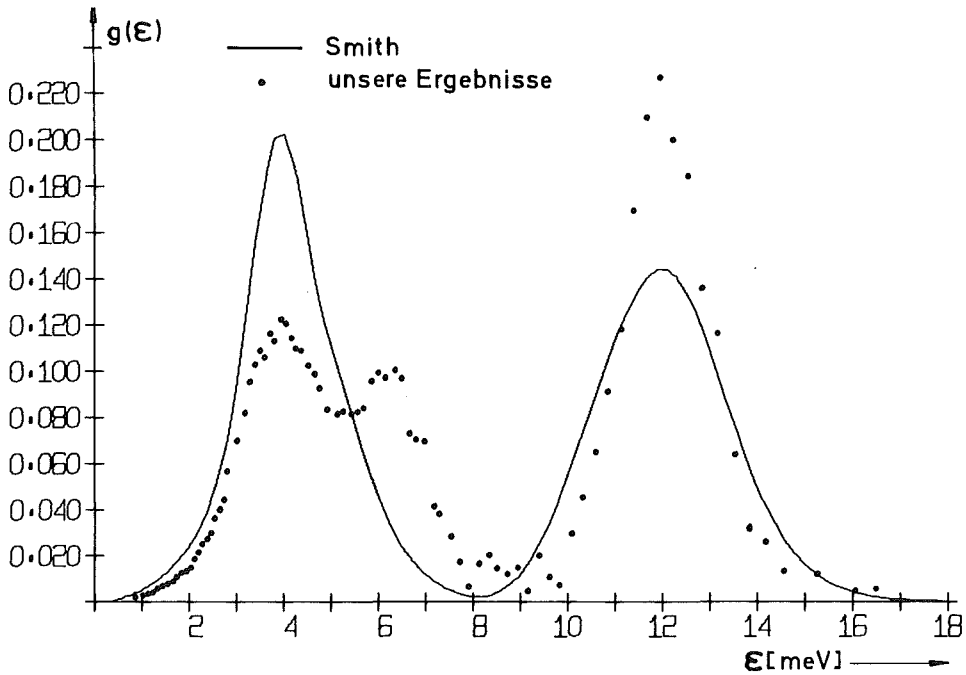


Abb. 5.9 Vergleich der gemessenen und theoretischen Phononenzustandsdichte von Bi bei 77^oK.

Faltet man die aus den Dispersionskurven berechnete Zustandsdichte mit der Spektrometerauflösung, so verbreitet sie sich bis 16 meV (Abb. 5.8). Aus dem Verlauf von $g(\epsilon)$ erkennt man, daß die Lücke zwischen den akustischen und optischen Zweigen der in den Hauptsymmetrierichtungen gemessenen Dispersionskurven auch außerhalb der Symmetrierichtungen bestehen bleibt.

Die aus den Kraftkonstanten-Modellen für Bi berechneten Frequenzverteilungen, gefaltet mit der Auflösung unseres Spektrometers, werden in den Abb. 5.8 ($T = 296^\circ \text{K}$) und Abb. 5.9 ($T = 77^\circ \text{K}$) mit den gemessenen Phononenzustandsdichten verglichen. Das erste und einfachste Modell (Brovman) führt zu einer Phononenzustandsdichte, die stark von der gemessenen abweicht. Die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment besteht mit dem Modell von Czachor. Aber auch hier zeigen sich deutliche Abweichungen. Sie lassen sich wohl dadurch erklären, daß zwischen den gemessenen und den Modell-Dispersionskurven bereits in den Symmetrierichtungen erhebliche Diskrepanzen bestehen (siehe Abb. B.2 - Anhang B).

Der akustische Anteil der Zustandsdichte des Modell von Smith ist im Vergleich zu der experimentellen Zustandsdichte zu kleineren Energien hin verschoben. Das können wir anhand von Abb. B.1 leicht verstehen. Die theoretischen Dispersionskurven in der Richtung ΓX und $\Gamma K-X$ liegen niedriger als die experimentellen. Am Rand der Brillouinzone führen sie zu einem Energiewert von etwa 4 meV, der der Spitze im akustischen Bereich der theoretischen Phononenzustandsdichte entspricht. Die experimentellen Dispersionskurven zeigen ungefähr in der Mitte der Brillouinzone einen maximalen Wert der akustischen Phononenenergie von ca. 6 meV, der dem zweiten Maximum der gemessenen Zustandsdichte entspricht. In diesem Bereich werden jedoch die experimentellen Werte durch das Modell nicht gut beschrieben.

b) Antimon

In Abb. 5.10 werden die Dispersionskurven /37/ und die Phononenzustandsdichte für Antimon gegenübergestellt.

In Abb. 5.11 vergleichen wir die theoretischen Phononenzustandsdichten von Antimon mit den experimentellen Ergebnissen. Die beste Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Werten findet man überraschenderweise mit dem Modell von Sosnowski, welches einfacher ist als das von Sharp (9 Nachbarn) und das die gemessenen Dispersionskurven nicht sehr gut wiedergibt (siehe Anhang B, Abb. B.3 und B.4).

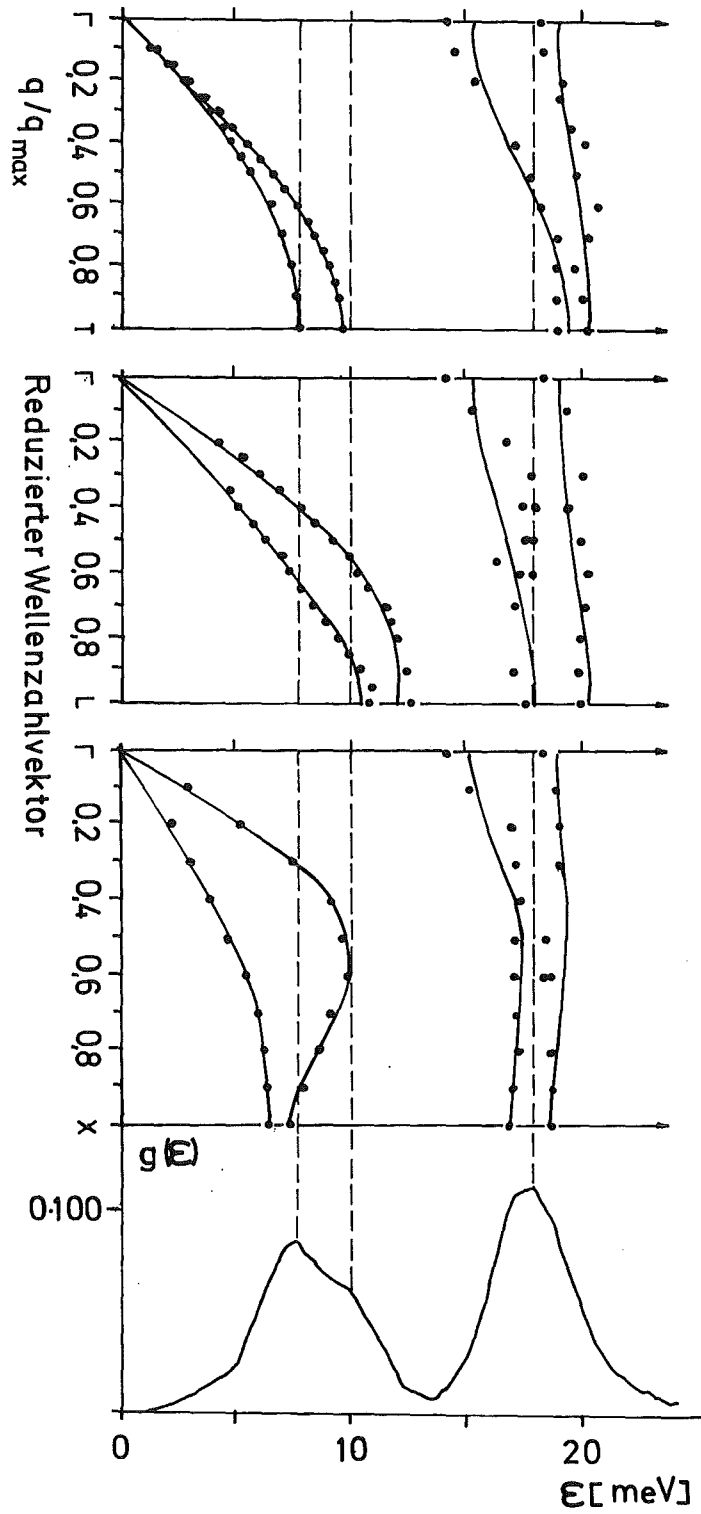


Abb. 5.10 Vergleich der Phononenzustandsdichte von Sb mit den Dispersionskurven.

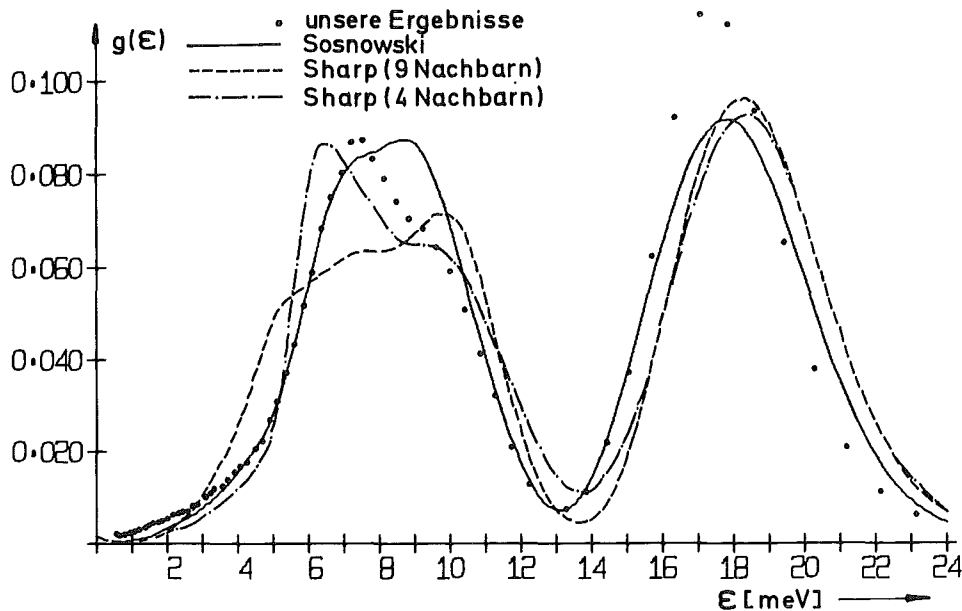


Abb. 5.11 Vergleich der gemessenen und theoretischen Phononenzustandsdichte von Sb.

Eine ähnliche Situation im Fall von Blei wurde von Dynes /48/ berichtet. Mit Hilfe eines Born von Kármán Modells unter Berücksichtigung von acht nächsten Nachbarn konnte er die gemessenen Dispersionskurven zufriedenstellend wiedergeben. Die daraus abgeleitete Phononenzustandsdichte $g(\epsilon)$ weicht stärker von dem über den Tunneleffekt gemessenen $g(\epsilon)$ ab als eine Zustandsdichte die er mit einem Modell mit nur fünf Nachbarn berechnet hat. In diesem Fall muß man vermuten, daß das Modell die Dispersionsbeziehungen außerhalb der Symmetrierichtungen nicht richtig beschreiben kann.

Aufgrund der durchgeführten Vergleiche kann man folgern, daß die vorgeschlagenen Modelle zur Berechnung der Gitterdynamik der untersuchten Elemente noch nicht befriedigend sind. Das Modell von Sharp wird durch 32 freie Parameter beschrieben. MacFarlane /47/ zeigte aber, daß für eine befriedigende Beschreibung der Dispersionskurven mindestens 50 Parameter notwendig wären. In solchen Fällen verlieren die Born von Kármán Modelle ihre physikalische Bedeutung. Man kann den Einfluß von langreichweitigen Kräften verstehen, wenn man bedenkt, daß die neunte Nachbarnschale der A7-Struktur der vierten Nachbarnschale im kubischen Gitter entspricht. Für

kubische Metalle müssen häufig Kräfte mit noch größerer Reichweite berücksichtigt werden, um die experimentellen Dispersionskurven befriedigend beschreiben zu können.

Langreichweitige Kräfte können durch die Abschirmungseffekte der nahezu freien Elektronen und durch zusätzliche Polarisierbarkeit der Valenzelektronen beschrieben werden. Die Polarisierbarkeit kann in Form eines Schalenmodells /49/ berücksichtigt werden.

Auf einen Vorschlag von MacFarlane /47/ hat Chen /50/ ein Schalenmodell mit langreichweitiger Coulombwechselwirkung und kurzreichweitigen Kräften zwischen den ersten und zweiten Nachbarn entwickelt. Trotz einer guten Beschreibung der Dispersionskurven in der trigonalen Richtung, treten erhebliche Diskrepanzen in anderen Symmetrierichtungen auf. Das Modell führt sogar in einigen Punkten zu negativen Werten von ω^2 .

Diese Schwierigkeiten lassen sich möglicherweise durch ein sogenanntes Doppelschalenmodell beheben (Weber /51/). Das bedeutet, daß statt eines Modells mit einer elastisch gebundenen Elektronenschale am Atomrumpf, eine zweite elastisch gebundene Elektronenschale hinzukommt, die weiterhin mit der ersten Schale in Wechselwirkung stehen soll.

5.3 Thermodynamische Eigenschaften

Da der Vergleich der gemessenen mit der berechneten Phononenzustandsdichte keine gute Aussage über die Genauigkeit der experimentellen Phononenzustandsdichten ermöglicht, versuchten wir die Temperaturabhängigkeit der Debye-Temperatur, in die allerdings $g(\epsilon)$ nur integral eingeht, mit experimentellen Daten zu vergleichen.

Es wird auch die Temperaturabhängigkeit des Debye-Waller Koeffizienten berechnet. Diese Größe ist deshalb interessant, weil in ihr die Zustandsdichte anders gewichtet wird als in der spezifischen Wärme. Leider haben wir für einen Vergleich in der Literatur keine experimentellen Daten finden können.

5.3.1 Temperaturabhängigkeit der Debye-Temperatur

Der Beitrag $C_V^1(T)$ der Gitterschwingungen zur spezifischen Wärme bei konstantem Volumen ist durch folgenden Ausdruck gegeben /52/:

$$C_V^1(T) = 3 R \int_0^{\infty} d\epsilon \cdot g(\epsilon) \cdot (R\epsilon)^2 \cdot e^{R\epsilon} \cdot \frac{1}{(e^{R\epsilon} - 1)^2} \quad (5.2)$$

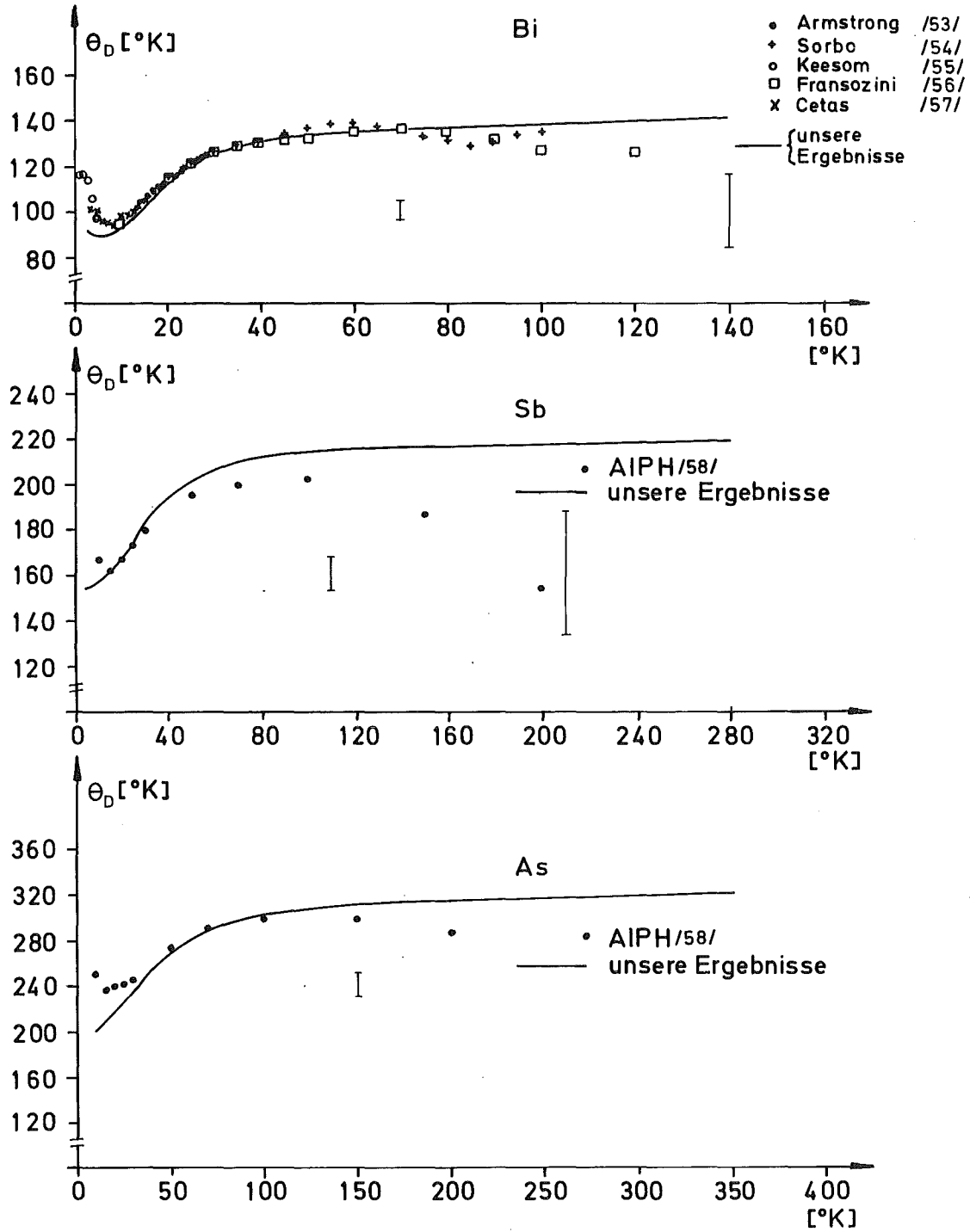


Abb. 5.12 Temperaturabhängigkeit der Debye-Temperatur von Bi, Sb und As.

mit $\beta = \frac{1}{k_B T}$ und $R =$ Gaskonstante.

Aus der so berechneten spezifischen Wärme wird die Temperaturabhängigkeit der Debye-Temperatur Θ_D ermittelt, die in Abb. 5.12 zusammen mit den experimentellen Daten gezeigt wird. Es sei bemerkt, daß die Werte von Θ_D sehr empfindlich gegenüber den Fehlern in C_V sind. Ein Fehler von der Größenordnung von 1% in C_V führt zu einem Fehler von ca. 3% in Θ_D für $T \sim \Theta_D/2$ und von ca. 12% für $T \sim \Theta_D$; in Abb. 5.12 sind diese Fehler angedeutet.

Bei höheren Temperaturen ($T \sim \Theta_D$) sind die experimentellen Werte der Debye-Temperatur sehr ungenau - die gemessene spezifische Wärme folgt nicht der Dulong-Petit Regel.

Bei tiefen Temperaturen ($T < \Theta_D/10$) sind die aus den Phononenzustandsdichten berechneten Werte von Θ_D unsicher, da die Zustandsdichte bei kleinen Energien mit dem größten Fehler behaftet ist. Dies ist dadurch verursacht, daß einerseits die durch die Meßmethode bedingten systematischen Fehler für kleine Energien am größten sind, andererseits wegen der Kleinheit der Zustandsdichte in diesem Bereich ungenügende Korrekturen für Mehrphononen- und Vielfachstreuungprozesse beträchtliche Fehler verursachen können.

5.3.2 Temperaturabhängigkeit des Debye-Waller Koeffizienten

Der Debye-Waller Faktor für kubische Gitter wird durch folgenden Ausdruck beschrieben:

$$e^{-2W_D} = e^{-\beta \frac{\hbar^2 \chi^2}{2M} \lambda(T)}, \quad (5.3)$$

wobei $\lambda(T)$ der Debye-Waller Koeffizient ist.

$\lambda(T)$ läßt sich auf folgende Weise durch die Phononenzustandsdichte ausdrücken:

$$\lambda(T) = \int_0^\infty d\varepsilon \cdot \frac{g(\varepsilon)}{\beta \varepsilon} \cdot \text{cth}(0,5 \cdot \beta \varepsilon), \quad (5.4)$$

In der Abb. 5.13 ist die Temperaturabhängigkeit des Debye-Waller Koeffizienten für Bi, Sb und As dargestellt, die mit Hilfe von Ausdruck (5.3) berechnet wurde,

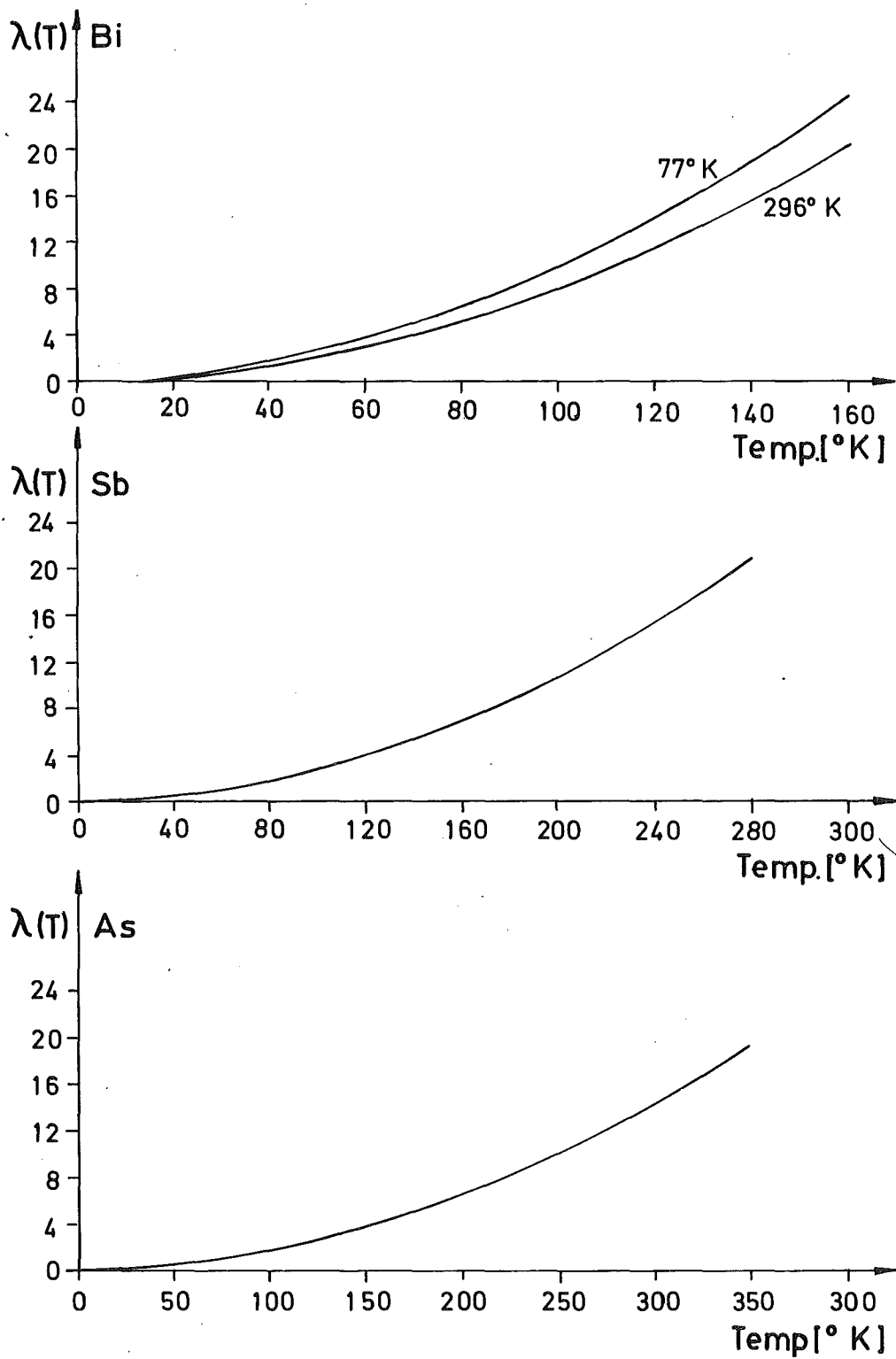


Abb. 5.13 Temperaturabhängigkeit der Debye-Waller Koeffizienten von Bi, Sb, und As.

5.4 Vergleich der Phononenzustandsdichte von As, Sb und Bi

Da die untersuchten Elemente As, Sb und Bi neben der gleichen Kristallstruktur auch eine ähnliche elektronische Struktur (Tabelle 5.3) aufweisen, liegt es nahe, ihre Phononenzustandsdichten miteinander zu vergleichen (Abb. 5.14).

Wegen den stark voneinander abweichenden Ionenmassen und den Ionenvolumina zeigen sich trotz der obengenannten Gemeinsamkeiten deutliche Unterschiede in $g(\epsilon)$. Um aber auch den Einfluß der spezifischen elektronischen Struktur besser zu verdeutlichen, werden im Falle der Phononenzustandsdichten von Sb und As die Energieskala mit dem Faktor

$$\sqrt{\frac{M_{EL} \cdot \Omega_{EL}}{M_{Bi} \cdot \Omega_{Bi}}} \quad (M_{EL}, \text{ Ionenmasse der Elemente,} \\ \Omega_{EL}, \text{ Ionenvolumen der Elemente)}$$

auf die Masse bzw. das Volumen von Bi umgerechnet, womit die Effekte der Ionenmassen bzw. Ionenvolumina eliminiert werden.

Die drei Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf. Insbesondere stimmen die optischen Bänder und die Lücken zwischen den akustischen und den optischen Bereichen ziemlich gut überein. In erster Näherung kann man sagen, daß die Übereinstimmung zwischen den Phononenzustandsdichten von As und Sb besser ist als die zwischen diesen Elementen und Bi. Das Spektrum von Bi ist im akustischen Bereich am stärksten zu kleinen Energien verschoben. Weiterhin bemerkt man noch eine Aufspaltung des akustischen Bereichs in einen hauptsächlich transversalen bzw. longitudinalen Anteil.

Die A7-Struktur besteht aus Doppelschichten /60/, die senkrecht zur trigonalen Achse angeordnet sind. Der Abstand zwischen zwei benachbarten Atomen innerhalb der Doppelschichten (I) ist kleiner als der Abstand der Doppelschichten (D) (Tabelle 5.3). Das Verhältnis D/I nimmt von As zum Bi hin ab. Das bedeutet, daß Bi isotroper ist als As und Sb und damit der Anteil der kovalenten Bindung kleiner wird, d.h., daß der metallische Charakter der Elemente in der Richtung von As zum Bi hin zunimmt. Dies könnte erklären warum die Phononenzustandsdichte von Bi zu kleineren Energien verschoben ist, kann aber nicht die Reihenfolge der Phononenzustandsdichten von As zu Sb begründen.

Diese Unterschiede können auch die vorgeschlagenen Gitterdynamikmodelle nicht erklären. Es ist deshalb wünschenswert ein realistisches Modell zu

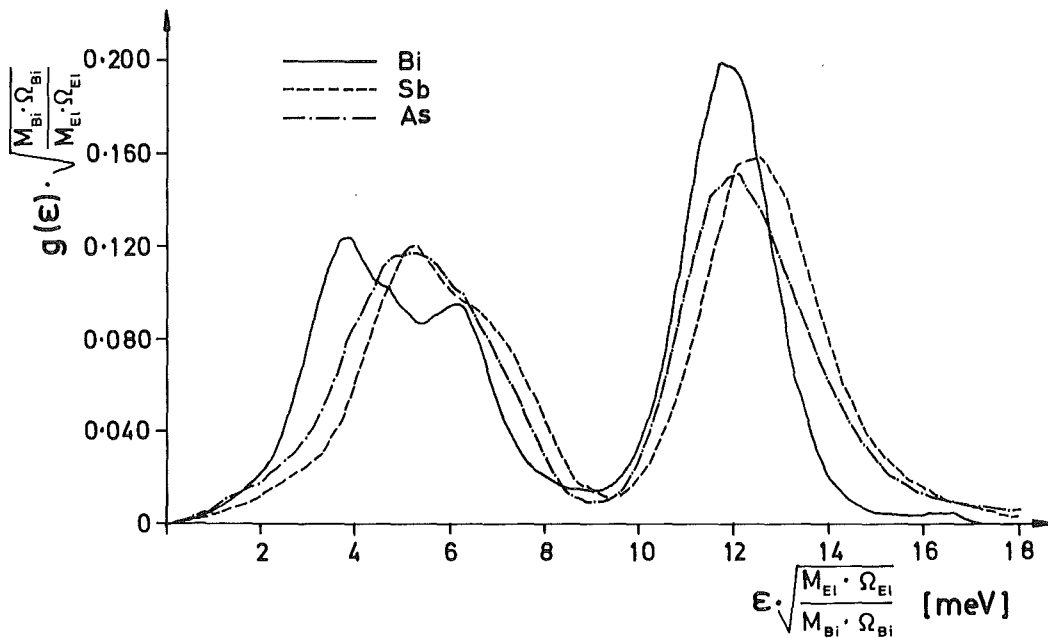


Abb. 5.14 Vergleich der normalisierten Phononenzustandsdichten von As, Sb und Bi.

entwickeln, das die kovalenten Bindungen zwischen den Ionen und die Abschirmungseffekte der Elektronen mitberücksichtigt.

Die aufgezeigten Unterschiede sollten sich in den elektrischen Eigenschaften der Elemente widerspiegeln. Wie Tabelle 5.3 zeigt, unterscheiden sich die Ladungsträgerkonzentrationen und der spezifische elektrische Widerstand ρ von Bi wesentlich von den entsprechenden Größen für As bzw. Sb. Die Elektronenbeweglichkeit von Bi ist mindestens 100 mal größer als die der beiden anderen Elemente.

Tabelle 5.3

	Elektronenstruktur /52/	$\rho \cdot 10^{-6}$ [ohm·cm] /58/	n_1 [cm ⁻³] /58/	D^D [A°] /60/	D^I [A°] /60/	D/I
As	3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	35	2,12·10 ²⁰	3,15	2,51	1,25
Sb	4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	39	5,54·10 ¹⁹	3,37	2,90	1,16
Bi	5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	119	2,88·10 ¹⁷	3,47	3,10	1,12

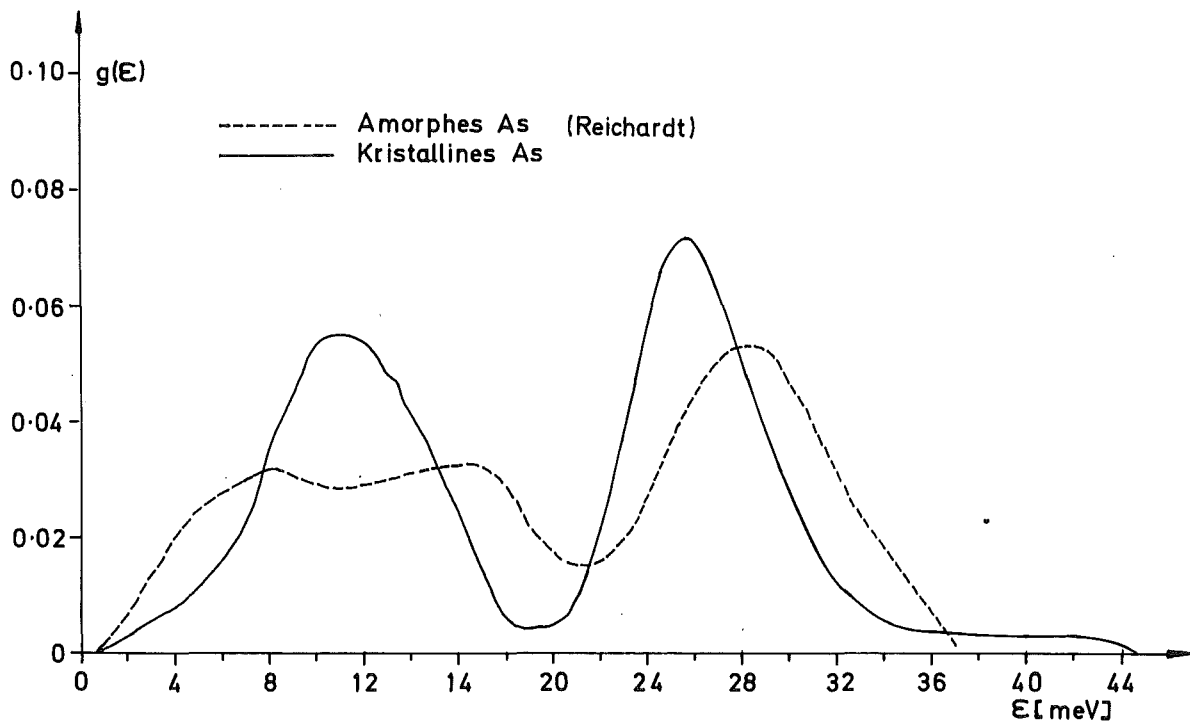


Abb. 5.15 Vergleich der Phononenzustandsdichten von amorphem und kristallinem Arsen.

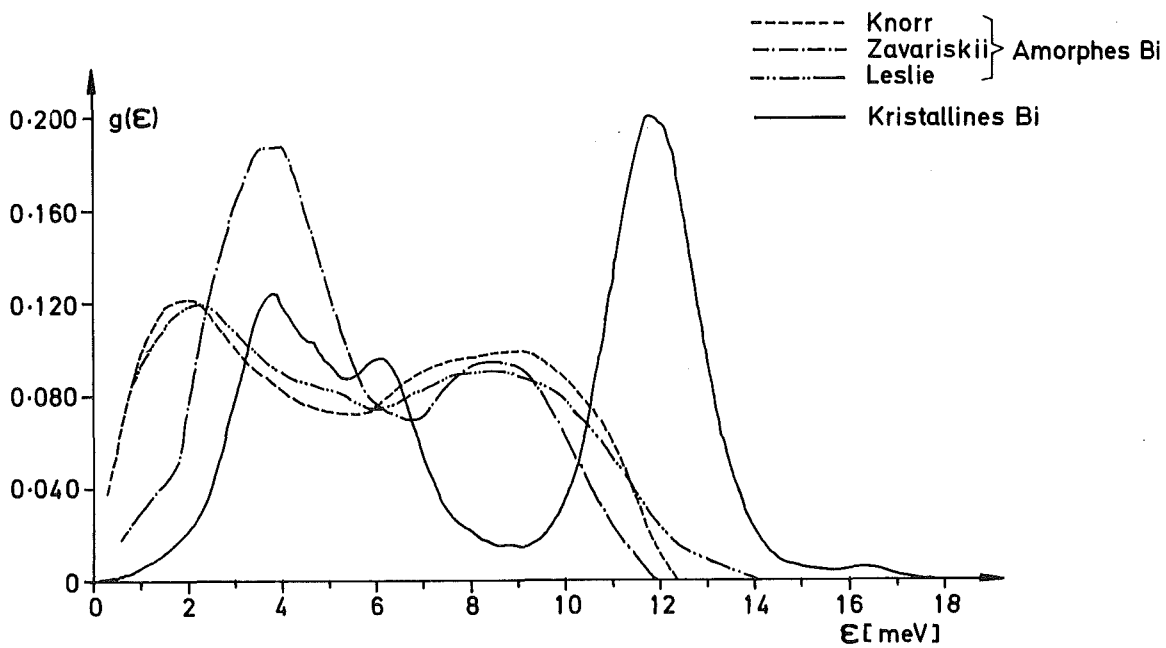


Abb. 5.16 Vergleich der Phononenzustandsdichten von amorphem und kristallinem Wismut.

5.5 Vergleich der Phononenzustandsdichten der amorphen mit der kristallinen Modifikation von As bzw. Bi

Die Phononenzustandsdichten der kristallinen und amorphen Modifikationen von Arsen und Wismut sind in den Abb. 5.15 bzw. 5.16 miteinander verglichen. Die Zustandsdichte von amorphem Arsen wurde von Reichardt /59/ mit der experimentellen Sampling Methode gemessen.

Da von amorphem Bi bisher keine Phononenzustandsdichte $g(\epsilon)$ bestimmt werden konnte, sind in der Abb. 5.16 die Ergebnisse für die Funktion $\alpha^2(\epsilon)g(\epsilon)$, die aus Tunnelmessungen /61, 62, 63/ gewonnen wurden, dargestellt. Hierbei wurde jeweils die Fläche unter dieser Funktion auf eins normiert.

Trotz einer großen Ähnlichkeit der normierten Phononenzustandsdichten von kristallinem Arsen und Wismut - siehe Abb. 5.14 - scheinen die Zustandsdichten der amorphen Modifikationen dieser Elemente sehr unterschiedlich zu sein. Es ist nicht zu erwarten, daß der große Unterschied der Phononenzustandsdichte von amorphen Arsen gegenüber dem amorphen Wismut allein durch die Größe $\alpha^2(\epsilon)$ verursacht wird.

Die Ähnlichkeit der Zustandsdichten von amorphem und kristallinem Arsen legt die Deutung nahe, daß es sich beim β -Arsen um eine defekte Struktur der kristallinen α -Modifikation handelt (kristallin-amorph). Die Nahordnung würde in diesem Fall im wesentlichen erhalten bleiben und die optischen und longitudinal akustischen Zweige (im Bereich großer Wellenzahlvektoren) würden nur wenig beeinflußt werden. Dagegen wird das Gitter weich gegenüber Scherkräften, was ein Absenken der transversal akustischen Phononenzweige und damit eine beträchtliche Zunahme der Zustandsdichte bei niederen Energien zur Folge hat.

Bei Wismut unterscheidet sich die Zustandsdichte der amorphen Modifikation wesentlich von der kristallinen rhomboedrischen Struktur sowohl hinsichtlich der Form als auch Lage der Verteilung. Hieraus muß man schließen, daß die Nahordnung der A7-Struktur im amorphen Wismut nicht existiert. Es ist jedoch nicht möglich, aus diesem Vergleich zu folgern, daß eine echt "flüssigkeits-amorphe" Modifikation vorliegt, da für Wismut einige Hochdruckphasen (z.B. Bi II und Bi III) existieren, von denen sich das amorphe Wismut ableiten könnte. Eine derartige Deutung kristallin-amorpher Struktur wird dadurch unterstützt, daß Bi II und Bi III fast die gleiche Sprungtemperatur wie das amorphe Wismut haben. Leider liegen zur Zeit noch keine Phononenzustandsdichten für die Hochdruckphasen vor, um eine klarere Aussage zu machen.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird eine neue Methode beschrieben, die es erlaubt, direkt die Phononenzustandsdichte $g(\epsilon)$ durch Messungen der inelastischen, kohärenten Neutronenstreuung an polykristallinen Substanzen zu bestimmen. Bei kohärenten Streuern ist der über eine polykristalline Probe gemittelte Einphononenstreuquerschnitt nur näherungsweise proportional zu $g(\epsilon)$. Mit Hilfe einiger vereinfachender Annahmen kann man zeigen, daß der zusätzlich über den Raumwinkel gemittelte Streuquerschnitt für Einphononenprozesse in der polykristallinen Probe im wesentlichen identisch ist mit dem inkohärenten Einphononenstreuquerschnitt, der zu $g(\epsilon)$ direkt proportional ist.

Zur Abschätzung der Fehler der Näherung wurde rechnerisch ein Streuexperiment simuliert. Unter Verwendung eines Born von Kármán-Modells und des Ausdrucks für den kohärenten Einphononenstreuquerschnitt wurde numerisch die Energieverteilung der an einer polykristallinen Wismutprobe inelastisch gestreuten Neutronen berechnet. Aus dieser Verteilung wurde mit dem Formalismus der experimentellen Sampling-Methode die "experimentelle" Phononenzustandsdichte ermittelt. Dieses "Experiment" wurde für verschiedene Neutroneneinfallsenergien wiederholt. Der Vergleich der "experimentellen" mit der berechneten Phononenzustandsdichte, die aus der "root sampling" Methode gewonnen wurde, erlaubt es die Anwendbarkeit der experimentellen Sampling-Methode für Elemente mit der Kristallstruktur von Wismut (A7-Struktur) zu überprüfen. Wenn man die Abweichungen statistischer Art vernachlässigt, beschreiben die "experimentellen" Kurven insgesamt den Verlauf der Frequenzverteilung befriedigend; insbesondere werden die Singularitäten gut wiedergegeben. Dennoch gibt es in Bereichen größeren Anstiegs der Phononenzustandsdichte Abweichungen von ca. 20%. Diese Abweichungen sind um so kleiner, je größer die Einfallsenergie ist, da bei zunehmender Einfallsenergie eine größere Anzahl von Brillouin-zonen zum Mittelungsprozeß erfaßt wird. Die integrierten Zustandsdichten des akustischen und optischen Anteils unterscheiden sich um weniger als 1%.

An der kalten Quelle des FR2 wurden für die Elemente Arsen, Antimon und Wismut die Phononenzustandsdichten experimentell bestimmt. Wismut wurde auch unter verschiedenen Versuchsbedingungen untersucht. Die gemessenen Phononenzustandsdichten sind im Rahmen der Meßgenauigkeit von den Versuchsbedingungen unabhängig.

In den gemessenen Phononenzustandsdichten sind die optischen und akustischen Anteile deutlich getrennt. Ihre Flächen unterscheiden sich um weniger als 2%. Dieses Ergebnis läßt auf die Existenz einer Lücke zwischen den akustischen und optischen Zweigen für beliebige Kristallrichtungen schließen. Im Falle von Wismut wurde auch die Temperaturabhängigkeit der Phononenzustandsdichte untersucht und damit die Grüneisenkonstante abgeschätzt.

Die drei untersuchten Elemente kristallisieren im gleichen Kristallsystem (rhomboedrisch) und haben außerdem eine ähnliche elektronische Struktur. Zur Normalisierung der Phononenzustandsdichten wurde die Ionenmasse und das Ionenvolumen der Elemente benutzt. Die normalisierten Frequenzverteilungen stimmen gut überein. Jedoch ist im akustischen Bereich das Spektrum von Bi am stärksten zu kleinen Energien verschoben. Das deutet darauf hin, daß im Wismut der metallische Charakter stärker ausgeprägt ist.

Die gemessenen Phononenzustandsdichten von Wismut und Antimon wurden mit den aus Modellen berechneten Zustandsdichten verglichen. Da die Modelle den Verlauf der Dispersionskurven nur qualitativ beschreiben, kann eine gute Übereinstimmung zwischen der theoretischen und gemessenen Phononenzustandsdichte nicht erwartet werden.

Weiter wurden die Phononenzustandsdichten der amorphen und der kristallinen Modifikationen von Arsen und Wismut verglichen. Während die Phononenzustandsdichten der beiden Kristallmodifikationen sehr ähnlich sind, ergeben sich große Unterschiede in $g(\epsilon)$ von amorphem Bi und As. Vermutlich ist im amorphen Arsen die Nahordnung der A7-Struktur nicht zerstört (kristall-amorph), während im amorphen Wismut angenommen werden muß, daß diese nicht mehr vorliegt.

Aus den gemessenen Phononenzustandsdichten wurde die Temperaturabhängigkeit der Debye-Temperatur und des Debye-Waller Koeffizienten berechnet. Diese Ergebnisse wurden, soweit möglich, mit experimentellen Werten verglichen.

Anhang A

Kristallstruktur von Arsen, Antimon und Wismut

Arsen, Antimon und Wismut sind Halbmetalle, die zur fünften Gruppe des periodischen Systems der Elemente gehören. Sie kristallisieren im rhomboedrischen System (A7-Struktur), mit zwei gleichen Atomen in jeder Elementarzelle.

Diese komplizierte Kristallstruktur kann auch als leicht verzerrte kubische Struktur vom NaCl-Typ, in der die zwei Untergitter gleiche Atome haben, angesehen werden. Eine kleine Verzerrung entlang der Diagonalen reduziert den Winkel α zwischen den primitiven Gittervektoren zu einem Wert kleiner als 60° (dem entsprechenden kubischen Wert). Die andere Verzerrung bewirkt eine Verlegung eines Untergitters längs der Trigonalachse. In den Abb. (A.1) und (A.2) sind die NaCl- bzw. A7-Strukturen dargestellt.

In der A7-Struktur liegt das Symmetriezentrum auf der Trigonalachse im halben Abstand zwischen den beiden Atomen (Abb. A.3). Dieses Symmetriezentrum wählen wir als Ursprung des Koordinatensystems. Die zwei Atome in der Elementarzelle liegen an den Punkten $\pm (ua, ua, ua)$ in rhomboedrischen Koordinaten, wobei a die Länge des primitiven Gittervektors ist und der Parameter u die Verschiebung der Untergitter zueinander angibt (für kubische Gitter ist $u = 1/4$).

Man kann dieses Gitter auch als eine hexagonale Struktur mit sechs Atomen in jeder Einheitszelle beschreiben. Ihre c -Achse ist die Trigonalachse. Die Parameter des hexagonalen Gitters, a_H und c_H sind mit den Parametern a und α des rhomboedrischen Gitters über folgende Beziehungen verknüpft:

$$a_H = a \cdot \sqrt{2(1-\cos\alpha)} \quad c_H = a \cdot \sqrt{3(1+2\cos\alpha)} \quad \gamma = \frac{c_H}{a_H} \quad (\text{A.1})$$

In Tabelle A.1 sind die Werte a , α , u , a_H , c_H und γ eingetragen.

Tabelle A.1 /65/

	As	Sb	Bi
a [Å]	4,131	4,50661	4,7459
α	$54^\circ 10'$	$57^\circ 6,5'$	$57^\circ 14,2'$
u	0,226	0,233	0,237
a_H [Å]	3,760	4,3083	4,5490
c_H [Å]	10,548	11,2743	11,86225
γ	2,805	2,6168	2,6094

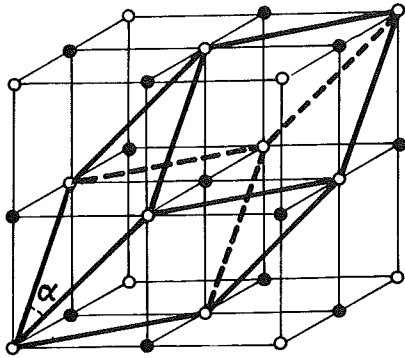


Abb. A.1 NaCl-Struktur

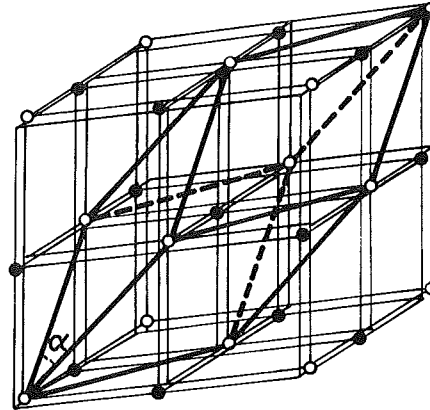


Abb. A.2 A7-Struktur.

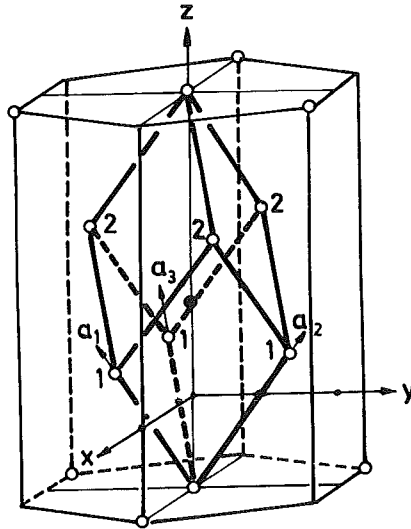
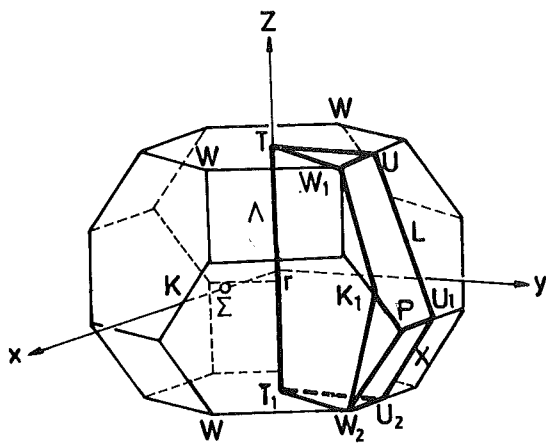


Abb. A.3 Rhomboetrische Darstellung.



$$\begin{aligned}
 T & (0, 0, 3\pi/\gamma a_H) \\
 T_1 & (0, 0, -3\pi/\gamma a_H) \\
 W_1 & (\pi\alpha/a_H, \sqrt{3}\pi\alpha/a_H, 3\pi/\gamma a_H) \\
 K_1 & (\pi B/a_H, \sqrt{3}\pi B/a_H, 0) \\
 W_2 & (\pi\alpha/a_H, \sqrt{3}\pi\alpha/a_H, -3\pi/\gamma a_H) \\
 P & (\pi B/a_H, \sqrt{3}\pi\lambda/a_H, -\pi/\gamma a_H) \\
 U & (0, \sqrt{3}\pi\alpha/a_H, 3\pi/\gamma a_H) \\
 U_1 & (0, \sqrt{3}\pi\lambda/a_H, -\pi/\gamma a_H) \\
 U_2 & (0, \sqrt{3}\pi\alpha/a_H, -3\pi/\gamma a_H)
 \end{aligned}$$

$$\alpha = \frac{2}{3} - \frac{1}{\gamma^2}; \quad B = \frac{4}{6} + \frac{1}{2\gamma^2}; \quad \lambda = \frac{2}{3} + \frac{1}{\gamma^2}$$

Abb. A.4 Brillouinzone der A7-Struktur

Eine dritte Alternative, die A7-Struktur zu beschreiben, besteht aus einem Orthogonalen System mit 12 Atomen in der Einheitszelle. z-Achse ist hierbei die Trigonalachse. Die x-Achse ist eine zweizählige Achse und die y-Achse ist so gewählt, daß man ein direktes Orthogonalsystem erhält. Wie in Referenz /66/ gezeigt wird, gibt es drei verschiedene Arten um ein solches System zu wählen. Wir haben die sogenannte O_2 -Darstellung /66/ genommen (Abb. A.3).

Die Einheitsvektoren \bar{x}_0 , \bar{y}_0 , \bar{z}_0 in Richtung der x-, y- und z-Achse sind durch die folgenden Gleichungen

$$\begin{aligned}\bar{x}_0 &= \frac{1}{a\eta} \cdot (\bar{a}_1 - \bar{a}_3) \\ \bar{y}_0 &= \frac{1}{\sqrt{3}a\eta} \cdot (-\bar{a}_1 + 2\bar{a}_2 - \bar{a}_3) \\ \bar{z}_0 &= \frac{1}{a\zeta} \cdot (\bar{a}_1 + \bar{a}_2 + \bar{a}_3) \quad ,\end{aligned}\tag{A.2}$$

gegeben, wobei:

$$\eta = \sqrt{2(1-\cos\alpha)} \quad \zeta = \sqrt{3(1+2\cos\alpha)} \quad ,\tag{A.3}$$

und \bar{a}_i die rhomboedrischen Gittervektoren sind.

Die Lage der beiden Atome in einer Elementarzelle im Orthogonalsystem werden durch die Gleichungen:

$$\bar{p}(\lambda) = (2\lambda-3) uc_H \bar{z}_0\tag{A.4}$$

bestimmt, wobei $\lambda = 1, 2$ ist.

Die Position des Atoms λ in der Zelle 1 des Kristalls wird durch den folgenden Ausdruck beschrieben:

$$\bar{r}\left(\frac{1}{\lambda}\right) = \left(\frac{1}{\lambda}\right) = \bar{p}(\lambda) + m\bar{a}_1 + n\bar{a}_2 + p\bar{a}_3\tag{A.5}$$

wobei m, n und p ganze Zahlen sind. Dann ist:

$$\begin{aligned}\bar{r}\left(\frac{1}{\lambda}\right) &= a_H \left\{ \frac{1}{2} (m-p) \cdot \bar{x}_0 + \frac{\sqrt{3}}{6} (-m+2n-p) \cdot \bar{y}_0 + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{3} \gamma [m+n+p-3(3-2\lambda)u] \cdot \bar{z}_0 \right\}\end{aligned}\tag{A.6}$$

Aus der ersten Brillouinzone des kubisch flächenzentrierten Gitters bekommt man durch eine leichte Stauchung entlang einer dreizähligen Achse die Brillouinzone der A7-Struktur. Nur die Sechsecke, die senkrecht auf der Trigonalachse stehen, sind regulär. Die Brillouinzone ist in Abb. A.4 dargestellt. Der reduzierte Teil der Brillouinzone, der $1/12$ des gesamten Volumens entspricht, ist mit dicken Linien hervorgehoben.

Anhang B

Gitterdynamik

Die Theorie der Gitterdynamik ist ausführlich in der Literatur behandelt worden (z.B. Maradudin /4/, Born und Huang /67/, Leibfried /68/. Sie soll deshalb an dieser Stelle nur kurz erwähnt werden.

Wir benutzen im folgenden die Nomenklatur von Smith /34/.

Wir betrachten einen Kristall als eine reguläre Anordnung von Atomen, die um ihre Ruhelage schwingen. Die dynamische Gittertheorie stützt sich auf die folgenden drei Näherungen:

- 1.) Adiabatische Näherung;
- 2.) Harmonische Näherung;
- 3.) Periodische Randbedingungen.

Die adiabatische Näherung wurde von Born und Oppenheimer /69/ eingeführt. Hierbei ist die Gesamtenergie des Festkörpers, nur von den Koordinaten der Atomkerne abhängig. Diese Näherung beruht auf der Tatsache, daß die Elektronenmasse sehr viel kleiner ist als die Atomkernmasse und so die Frequenz der Bewegungen der Elektronen viel größer ist als die der atomaren Schwingungen. Die Elektroneneigenfunktionen werden durch die Kernbewegungen nicht beeinflußt und die potentielle Energie des Kristalls kann als Funktion der Kernkoordinaten allein geschrieben werden.

Die Ortskoordinate $\bar{R}(\frac{1}{\lambda})$ des Atomkernes λ in der Zelle 1 des Kristalls hat den folgenden Ausdruck:

$$\bar{R}(\frac{1}{\lambda}) = (\frac{1}{\lambda}) = \bar{r}(\frac{1}{\lambda}) + \bar{u}(\frac{1}{\lambda}) \quad (\text{B.1})$$

wobei $\bar{u}(\frac{1}{\lambda})$ die zeitabhängige Auslenkung des Atoms $(\frac{1}{\lambda})$ aus seiner Ruhelage $\bar{r}(\frac{1}{\lambda})$ ist.

Für Temperaturen die kleiner sind im Vergleich zum Schmelzpunkt des Kristalls ist $|\bar{u}|$ klein gegenüber den interatomaren Abständen. Man kann daher die potentielle Energie $\phi(\bar{R}(\frac{1}{\lambda}))$ in eine Taylorreihe nach den Auslenkungen $\bar{u}(\frac{1}{\lambda})$ entwickeln. In der harmonischen Näherung werden Terme bis zur zweiten Ordnung in $\bar{u}(\frac{1}{\lambda})$ berücksichtigt. Man bekommt dann:

$$\begin{aligned} \phi(\dots, \bar{r}(\frac{1}{\lambda}) + \bar{u}(\frac{1}{\lambda}), \dots) &= \phi_0(\dots, \bar{r}(\frac{1}{\lambda}), \dots) + \sum_{1, \lambda, \alpha} K_{\alpha}(\frac{1}{\lambda}) u_{\alpha}(\frac{1}{\lambda}) \\ &- \frac{1}{2} \sum_{\substack{1, \lambda, \alpha \\ 1, \lambda, \beta}} K_{\alpha\beta}(\frac{1}{\lambda}, \frac{1}{\lambda'}) u_{\alpha}(\frac{1}{\lambda}) u_{\beta}(\frac{1}{\lambda'}) \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

wobei ϕ_0 die potentielle Energie des Kristalls ist, wenn sich die Atomkerne in ihrer Ruhelage befinden. Außerdem ist

$$K_{\alpha} \left(\frac{1}{\lambda} \right) = \left[\frac{\delta \phi}{\delta x_{\alpha} \left(\frac{1}{\lambda} \right)} \right]_0 \quad (\text{B.3})$$

und

$$K_{\alpha\beta} \left(\frac{11'}{\lambda\lambda'} \right) = \left[\frac{\delta^2 \phi}{\delta x_{\alpha} \left(\frac{1}{\lambda} \right) \delta x_{\beta} \left(\frac{1'}{\lambda'} \right)} \right]_0 \quad (\text{B.4})$$

Hierbei sind die Ableitungen des Potentials nach den Auslenkungen an den Gleichgewichtslagen $\bar{r} \left(\frac{1}{\lambda} \right)$ zu bilden; $x_{\alpha} \left(\frac{1}{\lambda} \right)$ bzw. $u_{\alpha} \left(\frac{1}{\lambda} \right)$ sind die α -Komponenten von $\bar{r} \left(\frac{1}{\lambda} \right)$ bzw. $\bar{u} \left(\frac{1}{\lambda} \right)$.

Da die potentielle Energie in der Ruhelage ein Minimum hat, ist

$$K_{\alpha} \left(\frac{1}{\lambda} \right) = 0 \quad (\text{B.5})$$

Die Größen $K_{\alpha\beta} \left(\frac{11'}{\lambda\lambda'} \right)$ werden Kraftkonstanten genannt, da sie - wie aus Gleichung (B.4) hervorgeht - die α -Komponenten der Kraft auf das Atom $\left(\frac{1}{\lambda} \right)$ darstellen, wenn das Atom $\left(\frac{1'}{\lambda'} \right)$ in Richtung β um eine Einheitsstrecke ausgelenkt wird.

Die Kraftkonstanten müssen aufgrund der Translationsvarianz der Kristallgitter die folgenden Bedingungen erfüllen:

$$K_{\alpha\beta} \left(\frac{11'}{\lambda\lambda'} \right) = K_{\alpha\beta} \left(\frac{1'-1}{\lambda\lambda'} \right) \quad (\text{B.6})$$

$$\sum_{1',\lambda'} K_{\alpha\beta} \left(\frac{11'}{\lambda\lambda'} \right) = 0 \quad (\text{B.7})$$

Außerdem folgt aus (B.4)

$$K_{\beta\alpha} \left(\frac{1-1'}{\lambda'\lambda} \right) = K_{\alpha\beta} \left(\frac{1'-1}{\lambda\lambda'} \right) \quad (\text{B.8})$$

Für die Auslenkung des Atoms $\left(\frac{1}{\lambda} \right)$ der Masse m_{λ} in Richtung α ergibt sich die Bewegungsgleichung:

$$m_{\lambda} \ddot{u}_{\alpha} \left(\frac{1}{\lambda} \right) - \sum_{1',\lambda',\beta} K_{\alpha\beta} \left(\frac{1'-1}{\lambda\lambda'} \right) u_{\beta} \left(\frac{1'}{\lambda'} \right) = 0 \quad (\text{B.9})$$

So hat man ein Gleichungssystem von $3sN$ Gleichungen (N ist die Anzahl der Elementarzellen und s ist die Anzahl der Atome in der Zelle. Die Lösungen von (B.9) sind ebene Wellen mit Wellenzahlvektor \bar{q} und Frequenz ω .

$$\bar{u} \left(\frac{1}{\lambda} \right) = \frac{1}{\sqrt{m_{\lambda}}} \cdot \bar{U}(\bar{q}) \cdot e^{i(\bar{q} \cdot \bar{r}(1) - \omega t)} \quad (\text{B.10})$$

wobei $\bar{r}(1)$ die Lage der Zelle 1 ist.

Setzt man (B.10) in (B.9) ein, so ergibt sich

$$\omega^2 u_{\alpha}(\bar{q}) - \sum_{\lambda', \beta} D_{\alpha\beta}(\bar{q}_{\lambda\lambda'}) u_{\beta}(\bar{q}_{\lambda'}) = 0 \quad (\text{B.11})$$

mit

$$D_{\alpha\beta}(\bar{q}_{\lambda\lambda'}) = - \sum_{l'} \frac{1}{\sqrt{m_{\lambda} m_{\lambda'}}} K_{\alpha\beta}(\overset{l'}{\lambda\lambda'}) \cdot e^{i\bar{q}(\bar{r}(l') - \bar{r}(l))} \quad (\text{B.12})$$

Die Matrix $D(\bar{q})$ der Ordnung $3s \times 3s$ mit den Elementen $D_{\alpha\beta}(\bar{q}_{\lambda\lambda'})$ wird als dynamische Matrix des Systems bezeichnet.

Die Gleichungen (B.11) sind ein homogenes lineares Gleichungssystem, welches eine nicht triviale Lösung besitzt, wenn die Koeffizientendeterminante verschwindet. Das führt auf die sogenannte Säkulargleichung:

$$\left| D_{\alpha\beta}(\bar{q}_{\lambda\lambda'}) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{\lambda\lambda'} \right| = 0 \quad (\text{B.13})$$

Das ist eine Gleichung $3s$ -ten Grades in ω^2 . Die Lösungen der Eigenwertgleichung (B.13) liefern die Phononendispersionsbeziehungen $\omega_j(\bar{q})$:

$$\omega = \omega_j(\bar{q}) \quad (\text{B.14})$$

wobei $j = 1, 2, \dots, 3s$ der Index für die Polarisationszweige ist. Wenn der Kristall s Atome in der Elementarzelle hat, gibt es $3s$ Dispersionszweige.

Aus (B.4) folgt die Hermitizität der dynamischen Matrix $D(\bar{q})$:

$$D_{\alpha\beta}^*(\bar{q}_{\lambda\lambda'}) = D_{\beta\alpha}(\bar{q}_{\lambda\lambda'}) \quad , \quad (\text{B.15})$$

Jedem Wert $\omega_j(\bar{q})$ entspricht ein Vektor $\bar{e}(\lambda | \bar{q}_j)$ dessen Komponenten die Lösungen von (B.11) sind. Diese Vektoren erfüllen die folgenden Orthonormierungsrelationen.

$$\sum_{\lambda, \alpha} e_{\alpha}^*(\lambda | \bar{q}_j) \cdot e_{\alpha}(\lambda | \bar{q}_j) = \delta_{jj} \quad (\text{B.16})$$

$$\sum_j e_{\beta}^*(\lambda' | \bar{q}_j) \cdot e_{\alpha}(\lambda | \bar{q}_j) = \delta_{\alpha\beta} \delta_{\lambda\lambda'} \quad (\text{B.17})$$

Die Polarisationsvektoren $\bar{\xi}_j(\bar{q})$ - als Eigenvektoren der dynamischen Matrix - sind durch die folgenden Gleichungen definiert:

$$\bar{\xi}_j(\bar{q}) = \begin{bmatrix} \bar{e}(1 | \bar{q}_j) \\ \bar{e}(2 | \bar{q}_j) \\ \vdots \\ \bar{e}(s | \bar{q}_j) \end{bmatrix} \quad (\text{B.18})$$

Dies sind Vektoren mit $3s$ Komponenten.

Die Gleichung (B.11) kann auch in Matrixform geschrieben werden.

$$\omega^2 \bar{\xi} = D \bar{\xi} \quad (\text{B.19})$$

Wegen der Periodizität des reziproken Gitters gilt:

$$\bar{\xi}_j(\bar{q}+2\pi\bar{\tau}) = \bar{\xi}_j(\bar{q}) \quad \omega_j(\bar{q}+2\pi\bar{\tau}) = \omega_j(\bar{q}) \quad (\text{B.20})$$

wobei $2\pi\bar{\tau}$ ein beliebiger Vektor des reziproken Gitters ist.

Mit Hilfe der Gruppentheorie und der Hermitizität der dynamischen Matrix kann man zeigen (Smith /34/), daß nicht alle 36 Elemente voneinander unabhängig sind. Es bestehen folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} D_{\beta\alpha}(\bar{q}_{12}) &= D_{\alpha\beta}(\bar{q}_{12}) = D_{\beta\alpha}^*(\bar{q}_{21}) \\ D_{\alpha\beta}(\bar{q}_{22}) &= D_{\alpha\beta}^*(\bar{q}_{11}) \end{aligned} \quad (\text{B.21})$$

Die Anzahl der unabhängigen Elemente der dynamischen Matrix ist damit auf 12 reduziert. Es folgt:

$$D(\bar{q}) = \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} & D_{14} & D_{15} & D_{16} \\ D_{12}^* & D_{22} & D_{23} & D_{15} & D_{25} & D_{26} \\ D_{13}^* & D_{23}^* & D_{33} & D_{16} & D_{26} & D_{36} \\ D_{14}^* & D_{15}^* & D_{16}^* & D_{11} & D_{12}^* & D_{13}^* \\ D_{15}^* & D_{25}^* & D_{26}^* & D_{12} & D_{22} & D_{23}^* \\ D_{16}^* & D_{26}^* & D_{36}^* & D_{13} & D_{23} & D_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{B.22})$$

wobei

$$D_{\alpha,\beta+3} = D_{\alpha,\beta+3}(\bar{q}) = D_{\alpha\beta}(\bar{q}_{12}) \quad (\text{B.23})$$

Man kann die dynamische Matrix auch in einer abgekürzten Form schreiben:

$$D(\bar{q}) = \begin{bmatrix} D(11) & D(12) \\ D^*(12) & D^*(11) \end{bmatrix} \quad (\text{B.24})$$

mit

$$D(11) = \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ D_{12}^* & D_{22} & D_{23} \\ D_{13}^* & D_{23}^* & D_{33} \end{bmatrix} \quad D(12) = \begin{bmatrix} D_{14} & D_{15} & D_{16} \\ D_{15} & D_{25} & D_{26} \\ D_{16} & D_{26} & D_{36} \end{bmatrix} \quad (\text{B.25})$$

Wäre es möglich, mit einer mikroskopischen Theorie die Kraftkonstanten zu berechnen, so könnte man durch Diagonalisierung der Matrix (B.23) die Dispersionskurven für beliebige Richtungen von \bar{q} und damit die Phononenzustandsdichte berechnen. Im gegenwärtigen Zustand der Entwicklung der

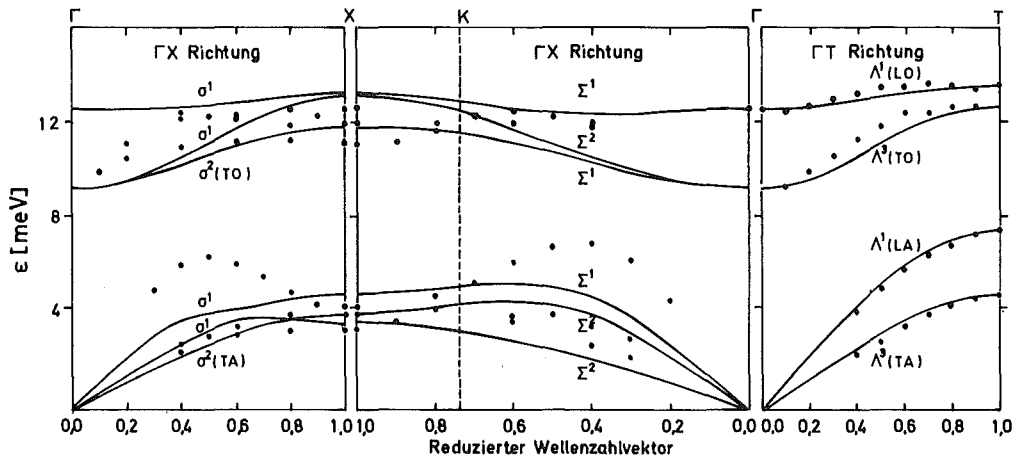


Abb. B.1 Dispersionskurven von Wismut (Smith /34/).

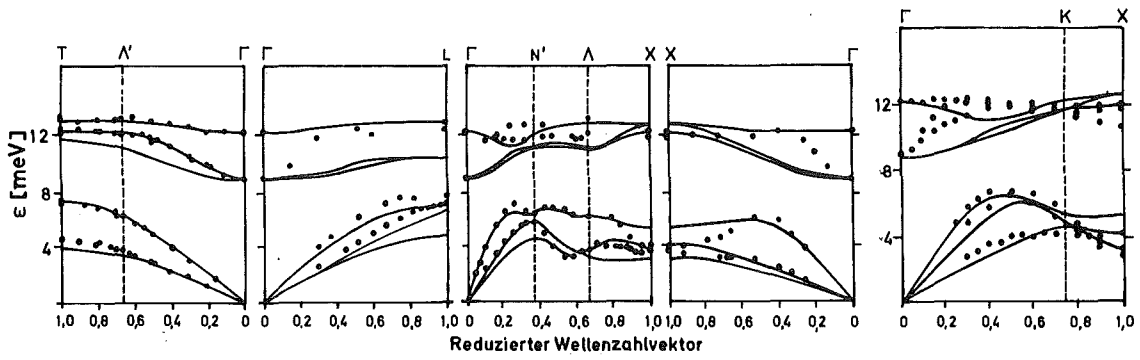


Abb. B.2 Dispersionskurven von Wismut (Czachor /35/).

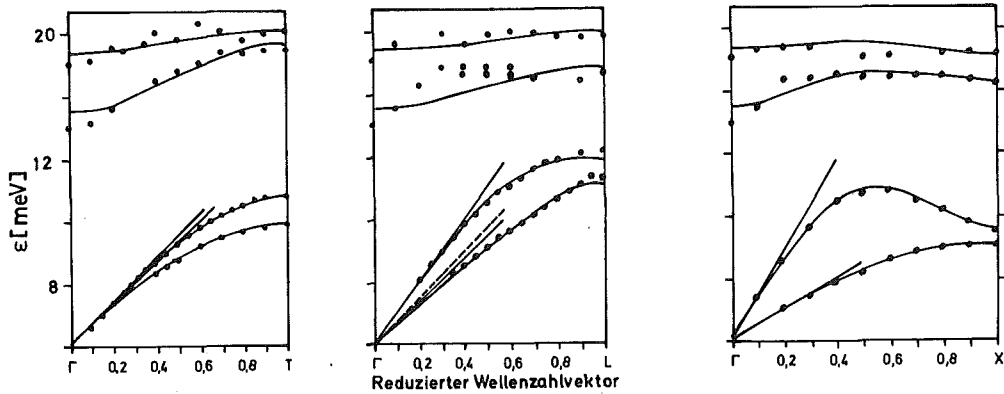


Abb. B.3 Dispersionskurven von Antimon (Sharp /37/).

Festkörperphysik ist das undurchführbar. Man bedient sich deshalb verschiedener Modelle, die auf parametrische Weise die dynamische Matrix anzunähern versuchen. In dem Modell von Born und von Kármán setzt man die Kraftkonstanten als freie Parameter an und bestimmt ihre Werte durch Anpassen der dynamischen Matrix D an die gemessenen Werte von ω in den Hauptsymmetrierichtungen.

Da die atomare Wechselwirkung schnell mit dem Abstand abnimmt, muß in Gl. (B.12) nur eine begrenzte Anzahl von Nachbaratomen berücksichtigt werden.

Die interatomare Wechselwirkung zwischen den Atomen $(\overset{0}{1})$ und $(\overset{1}{\lambda})$ ist durch die 3×3 -Matrix $K(\overset{01}{1\lambda})$ gegeben. Wegen der Hermitizität der Matrix und der Symmetrie des Gitters sind die 9 Kraftkonstanten für die Nachbarnschale nicht voneinander unabhängig.

In Tabelle B.1 sind die Kraftkonstantenmatrizen bis 9 Nachbarn eingetragen.

In Tabelle 5.2 sind die Werte der Kraftkonstanten der verschiedenen Modelle für Bi und Sb, die wir für die Berechnung der Phononenzustandsdichten benutzt haben, angegeben.

In Abb. B.1 bis B.4 sind die experimentellen und die aus den existierenden Modellen berechneten Dispersionskurven dargestellt. Ganz allgemein kann man sagen, daß die Modelle dem Verlauf der Dispersionskurven nur qualitativ folgen.

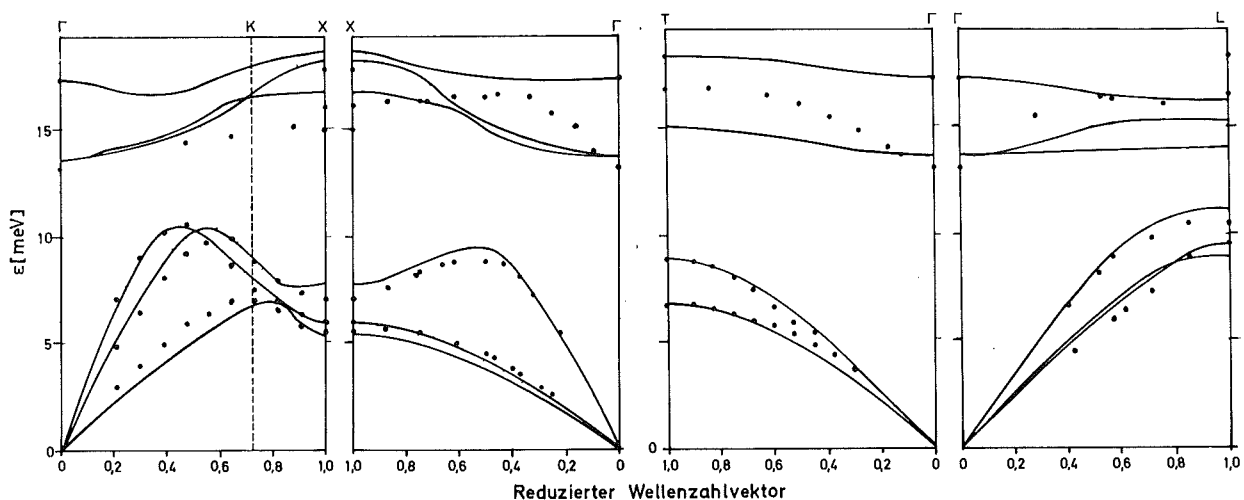


Abb. B.4 Dispersionskurven von Antimon (Sosnowski /36/).

Tabelle B1 Kraftkonstantenmatrix bis zur 9. Nachbarnschale

Nachbarnschale	Atomnummer	Rhomboedrische Indizes			Untergitter χ	Orthogonale Koordinaten			Kraftkonstantenmatrix $K \begin{pmatrix} 0 & n \\ 1 & \chi \end{pmatrix}$
		h	k	l		$a_H \bar{x}_0$	$a_H \bar{y}_0$	$c_H \bar{z}_0$	
0	0	0	0	0	1	0	0	-u	
1	1	-1	0	0	2	-1/2	$\sqrt{3}/6$	u-1/3	$K \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} = c_{3Z}^{-1} K \begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} c_{3Z}$
	2	0	-1	0	2	0	$-\sqrt{3}/3$	u-1/3	$K \begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} 1K_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 1K_{22} & 1K_{23} \\ 0 & 1K_{23} & 1K_{33} \end{vmatrix}$
	3	0	0	-1	2	1/2	$\sqrt{3}/6$	u-1/3	$K \begin{pmatrix} 0 & 3 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} = c_{3Z} K \begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} c_{3Z}^{-1}$
2	4	-1	-1	0	2	-1/2	$-\sqrt{3}/6$	u-2/3	$K \begin{pmatrix} 0 & 4 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} = c_{3Z} K \begin{pmatrix} 0 & 6 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} c_{3Z}^{-1}$
	5	0	-1	-1	2	1/2	$-\sqrt{3}/6$	u-2/3	$K \begin{pmatrix} 0 & 5 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} = c_{3Z}^{-1} K \begin{pmatrix} 0 & 6 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} c_{3Z}$
	6	-1	0	-1	2	0	$\sqrt{3}/3$	u-2/3	$K \begin{pmatrix} 0 & 6 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} 2K_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 2K_{22} & 2K_{23} \\ 0 & 2K_{23} & 2K_{33} \end{vmatrix}$

Tabelle B1 Kraftkonstantenmatrix bis zur 9. Nachbarschale

Nachbar-schale	Atom-num-mer	Rhombodrische Indizes			Unter-gitter χ	Orthogonale Koordinaten			Kraftkonstantenmatrix $K \begin{pmatrix} 0 & n \\ 1 & \chi \end{pmatrix}$
		h	k	l		$a_{H\bar{x}0}$	$a_{H\bar{y}0}$	$c_{H\bar{z}0}$	
3	7	1	-1	0	1	1/2	$-\sqrt{3}/2$	-u	$K \begin{pmatrix} 0 & 7 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = \sigma_b K \begin{pmatrix} 0 & 8 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \sigma_b^{-1}$
	8	1	0	-1	1	1	0	-u	$K \begin{pmatrix} 0 & 8 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} 3K_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 3K_{22} & 3K_{23} \\ 0 & 3K_{23} & 3K_{33} \end{vmatrix}$
	9	0	1	-1	1	1/2	$\sqrt{3}/2$	-u	$K \begin{pmatrix} 0 & 9 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = \sigma_a K \begin{pmatrix} 0 & 8 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \sigma_a^{-1}$
	10	-1	1	0	1	-1/2	$\sqrt{3}/2$	-u	$K \begin{pmatrix} 0 & 10 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = c_{3Z} K \begin{pmatrix} 0 & 8 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} c_{3Z}^{-1}$
	11	-1	0	1	-1	-1	0	-u	$K \begin{pmatrix} 0 & 4 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \sigma_x K \begin{pmatrix} 0 & 8 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \sigma_x^{-1}$
	12	0	1	1	1	-1/2	$-\sqrt{3}/2$	-u	$K \begin{pmatrix} 0 & 12 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = c_{3Z}^{-1} K \begin{pmatrix} 0 & 8 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} c_{3Z}$
4	13	1	0	0	1	1/2	$-\sqrt{3}/6$	$-u+1/3$	$K \begin{pmatrix} 0 & 13 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = c_{3Z}^{-1} K \begin{pmatrix} 0 & 14 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} c_{3Z}$
	14	0	1	0	1	0	$\sqrt{3}/3$	$-u+1/3$	$K \begin{pmatrix} 0 & 14 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} 4K_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 4K_{22} & 4K_{23} \\ 0 & 4K_{23} & 4K_{33} \end{vmatrix}$

Tabelle B1 Kraftkonstantenmatrix bis zur 9. Nachbarschale

Nachbar-schale	Atom-num-mer	Rhombodrische Indizes			Unter-gitter χ	Orthogonale Koordinaten			Kraftkonstanten $K \begin{pmatrix} 0 & n \\ 1 & \chi \end{pmatrix}$
		h	k	l		$a_{H\bar{x}0}$	$a_{H\bar{y}0}$	$c_{H\bar{z}0}$	
4	15	0	0	1	1	-1/2	$-\sqrt{3}/6$	$-u + 1/3$	$K \begin{pmatrix} 0 & 15 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = c_{3Z}^{-1} K \begin{pmatrix} 0 & 14 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} c_{3Z}^{-1}$
	16	-1	0	0	1	-1/2	$\sqrt{3}/6$	$-u + 1/3$	$K \begin{pmatrix} 0 & 16 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = K \begin{pmatrix} 1 & 13 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$
	17	0	-1	0	1	0	$-\sqrt{3}/3$	$-u - 1/3$	$K \begin{pmatrix} 0 & 17 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = K \begin{pmatrix} 0 & 14 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$
	18	0	0	-1	1	1/2	$\sqrt{3}/6$	$-u - 1/3$	$K \begin{pmatrix} 0 & 18 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = K \begin{pmatrix} 0 & 15 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$
5	19	1	-1	-1	2	1	$-\sqrt{3}/3$	$u - 1/3$	$K \begin{pmatrix} 0 & 19 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} = c_{3Z}^{-1} K \begin{pmatrix} 0 & 20 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} c_{3Z}^{-1}$
	20	-1	1	-1	2	0	$2\sqrt{3}/3$	$u - 1/3$	$K \begin{pmatrix} 0 & 20 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} 5K_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 5K_{22} & 5K_{23} \\ 0 & 5K_{23} & 5K_{33} \end{vmatrix}$
	21	-1	-1	1	2	-1	$-\sqrt{3}/3$	$u - 1/3$	$K \begin{pmatrix} 0 & 21 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} = c_{3Z}^{-1} K \begin{pmatrix} 0 & 20 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} c_{3Z}^{-1}$
6	22	0	0	0	2	0	0	u	$K \begin{pmatrix} 0 & 22 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} 6K_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 6K & 0 \\ 0 & 0^{11} & 6K_{33} \end{vmatrix}$

Tabelle B1 Kraftkonstantenmatrix bis zur 9. Nachbarschale

Nachbar-schale	Atom-num-mer	Rhomböedrische Indizes			Unter-gitter χ	Orthogonale Koordinaten			Kraftkonstanten $K \begin{pmatrix} 0 & n \\ 1 & X \end{pmatrix}$
		h	k	l		$a_H^x 0$	$a_H^y 0$	$c_H^z 0$	
7	23	-2	0	0	2	-1	$\sqrt{3}/3$	$u - 2/3$	$K \begin{pmatrix} 0 & 23 \\ 0 & 2 \end{pmatrix} = c_{3Z}^{-1} K \begin{pmatrix} 0 & 24 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} c_{3Z}^{-1}$
	24	0	-2	0	2	0	$2\sqrt{3}/3$	$u - 2/3$	$K \begin{pmatrix} 0 & 24 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} 7K_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 7K_{22} & 7K_{23} \\ 0 & 7K_{23} & 7K_{33} \end{vmatrix}$
	25	0	0	-2	2	1	$\sqrt{3}/3$	$u - 2/3$	$K \begin{pmatrix} 0 & 25 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} = c_{3Z} K \begin{pmatrix} 0 & 24 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} c_{3Z}^{-1}$
8	26	-1	-1	-1	2	0	0	$u - 1$	$K \begin{pmatrix} 0 & 26 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} 8K_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 8K_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 8K_{33} \end{vmatrix}$
9	27	1	-1	-1	1	1	$-\sqrt{3}/3$	$-u - 1/3$	$K \begin{pmatrix} 0 & 27 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = c_{3Z} K \begin{pmatrix} 0 & 28 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} c_{3Z}^{-1}$
	28	-1	1	-1	1	0	$2\sqrt{3}/3$	$-u - 1/3$	$K \begin{pmatrix} 0 & 28 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} 9K_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 9K_{22} & 9K_{23} \\ 0 & 9K_{23} & 9K_{33} \end{vmatrix}$
	29	-1	-1	1	1	-1	$-\sqrt{3}/3$	$-u - 1/3$	$K \begin{pmatrix} 0 & 29 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = c_{3Z}^{-1} K \begin{pmatrix} 0 & 28 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} c_{3Z}$
	30	-1	1	1	1	-1	$\sqrt{3}/3$	$-u + 1/3$	$K \begin{pmatrix} 0 & 30 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = K \begin{pmatrix} 0 & 27 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$
	31	1	-1	1	1	1	$-2\sqrt{3}/3$	$-u + 1/3$	$K \begin{pmatrix} 0 & 31 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = K \begin{pmatrix} 0 & 28 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$
	32	1	1	-1	1	1	$\sqrt{3}/3$	$-u + 1/3$	$K \begin{pmatrix} 0 & 32 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = K \begin{pmatrix} 0 & 29 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$

Die Kraftkonstantenmatrix und die Transformationsmatrix sind in dem Orthogonalsystem angegeben:

$$C_{3Z} = \begin{vmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$\sigma_a = \begin{vmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$\sigma_b = \begin{vmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$\sigma_x = \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

Tabelle B2 Interatomare Kraftkonstanten für Wismut und Antimon
(Einheiten: 10^4 dyn/cm)

Nachbarnschale	Kraftkonstanten	Wismut			Antimon		
		Brovman	Smith	Czachor	Sosnowski	Sharp 9 Nachb.	Sharp 4 Nachb.
1	1K ₁₁	0,574	-0,046	-0,230	0,002	0,598	-0,278
	1K ₂₂	3,510	2,981	2,94	3,37	4,037	4,289
	1K ₂₃	3,020	2,360	1,93	2,73	2,769	2,091
	1K ₃₃	1,878	1,878	1,81	2,59	2,249	2,624
2	2K ₁₁	-1,042	-0,689	-0,52	-0,83	-0,852	-1,155
	2K ₂₂	0,374	0,022	0,20	0,94	0,098	1,153
	2K ₂₃	0,680	0,422	0,64	0,91	0,160	0,753
	2K ₃₃	0,210	0,210	0,41	0,35	-0,086	0,130
3	3K ₁₁	0,802	0,112	0,50	0,80	-0,109	-0,175
	3K ₂₂	0,162	-0,002	0,030	0,01	0,346	0,461
	3K ₂₃	0,000	0,000	0,000	0,000	-0,050	-0,377
	3K ₃₃	0,162	-0,002	-0,160	-0,09	0,210	0,321
4	4K ₁₁	0,340	0,337	0,260	0,19	0,286	0,078
	4K ₂₂	0,284	0,305	0,260	0,23	-0,210	0,435
	4K ₂₃	-0,084	-0,048	-0,001	-0,06	-0,177	-0,345
	4K ₃₃	0,213	0,264	0,250	0,28	0,010	0,282
5	5K ₁₁					-0,084	
	5K ₂₂					-0,508	
	5K ₂₃					0,321	
	5K ₃₃					0,359	
6	6K ₁₁			-0,45	-0,10	0,851	
	6K ₂₂			-0,45	-0,10	0,851	
	6K ₂₃			0,000	0,000	0,000	
	6K ₃₃			-0,52	-0,52	1,248	

Tabelle B2 Interatomare Kraftkonstanten für Wismut und Antimon
(Einheiten: 10^4 dyn/cm)

Nach- barn- schale	Kraftkon- stanten	Wismut			Antimon		
		Brovman	Smith	Czachor	Sosnowski	Sharp 9 Nachb.	Sharp 4 Nachb.
7	7K ₁₁					-0,221	
	7K ₂₂					-0,256	
	7K ₂₃					-0,197	
	7K ₃₃					-0,173	
8	8K ₁₁					0,303	
	8K ₂₂					0,303	
	8K ₂₃					0,000	
	8K ₃₃					0,055	
9	9K ₁₁					0,199	
	9K ₂₂					0,539	
	9K ₂₃					0,262	
	9K ₃₃					0,270	

Literaturverzeichnis

- /1/ Gurevich, I.I. und Tarazov, L.V., Low-Energy Neutron Physics North-Holland Publishing Company, (1968)
- /2/ Turchin, V.F., Slow Neutrons, Sivan Press, (1963)
- /3/ Buras, B., Methods of Neutron Spectroscopy in Theory of Condensed Matter IAEA, 443, (1968)
- /4/ Maradudin, A.A., Montroll, E.W. und Weiss, G.H., Solid State Physics, Supplement 3, (1963)
- /5/ Gilat, G. und Dolling, G., Phys. Letters 8, 304, (1964)
- /6/ Gilat, G. und Raubenheimer, L.J., Phys. Rev. 144, 390, (1966)
- /7/ Raubenheimer, L.J. und Gilat, G., Phys. Rev. 157, 586, (1967)
- /8/ Egelstaff, P.A., Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids, IAEA, Vienna, 25, (1961)
- /9/ Bredov, M.M., Kotov, B.A., Okuneva, N.M., Oskotskii, V.S. und Shakh-Budagov, Soviet Phys. Solid State 9, 214, (1967)
- /10/ Oskotskii, V.S., Soviet Physics Solid State 9, 420, (1967)
- /11/ Kotov, B.A., Okuneva, N.M. und Shakh-Budagov, Soviet Physics Solid State 9, 2011, (1968)
- /12/ Gompf, F., Lau, H., Reichardt, W. und Salgado, J., Neutron Inelastic Scattering, IAEA-SM-155/A-13, (1972)
- /13/ Gompf, F., Lau, H., Reichardt, W. und Salgado, J., Doc. Lfen. 147 αβ, (1973)
- /14/ Gompf, F., Salgado, J., Reichardt, W. und Gläser, W., Vortrag Deutsche Physikalische Gesellschaft Münster, (1973)
- /15/ Salgado, J., Gompf, F. und Reichardt, W., Vortrag Deutsche Physikalische Gesellschaft Münster, (1973)
- /16/ Egelstaff, P.A., Thermal Neutron Scattering Academic Press, (1965)
- /17/ Marshal, W. und Lovesey, S.M., Theory of Thermal Neutron Scattering Oxford, (1971)
- /18/ Placzek, G. und van Hove, L., Phys. Rev. 93, 1207, (1954)
- /19/ Tarazov, L.V., Sov. Phys. Solid State 3, 1039, (1961)
- /20/ Kagan, Yu, Sov. Phys. JETP. 13, 211, (1961)
- /21/ Kagan, Yu, Sov. Phys. JETP. 5, 954, (1962)
- /22/ Gorbachev, B.I., Ivanitski, P.G. und Krotenko, V.T., Ukrainskii Fizicheskii Zhurnal 17, 789, (1972)
- /23/ Leibfried, G., unveröffentlicht, (1972)
- /24/ Breuer, unveröffentlicht, (1973)
- /25/ Gorbachev, B.I., Ivanitskii, P.G. und Krotenko, V.T., Ukrainskii Fizicheskii Zhurnal 17, 45, (1972)
- /26/ Gilat, G. und Nicklow, R.M., Phys. Rev. 143, 487, (1968)
- /27/ Nakagawa, Y. und Woods, A.D.B., Phys. Rev. Letters 11, 271, (1963)

- /28/ Stedman, R., Almqvist, L. und Nilsson, G., Phys. Rev. 162, 549, (1967)
- /29/ Kotov, B.A., Okuneva, N.M. und Plachenova, E.L., Sov. Phys. Solid State 11, 1615, (1970)
- /30/ Ereemeev, I.P., Sadikov, I.P. und Chernyshov, A.A., Fizika tverdago tela 15, 1953, (1973)
- /31/ Ereemeev, I.P., IAE-2221 Moskau, (1972)
- /32/ Ereemeev, I.P., Sadikov, J.P. und Chernyshov, A.A., IAE-2228 Moskau, (1972)
- /33/ Brovman, E.G., LA. TR. 68-33, (1967)
- /34/ Smith, D.B., LA - 3373, (1967), Thesis
- /35/ Czachor, A., Rajca, A., Sosnowski, J. und Pindor, A., Acta Physica Polonica 1, 37, (1973)
- /36/ Sosnowski, J., Czachor, A. und Malizewski, E., IAEA/SM-155/A5, (1972)
- /37/ Sharp, R.F. und Warming, E., J. Phys. F. 1, 570, (1971)
- /38/ Kapulla, H., Dissertation, Karlsruhe, (1971)
- /39/ Gläser, W., KFK 261, (1964)
- /40/ Carvalho, F., Dissertation, Karlsruhe, (1967)
- /41/ Beckurts, K.-H., Habilitationsschrift, Karlsruhe, (1960)
- /42/ Jahnke-Emke-Lösch, Tafeln Höherer Funktionen, B.G. Teubner, Verlagsgesellschaft-Stuttgart, (1966)
- /43/ Nat. Bureau of Standards (Mathematical Tables Project) J. of Mathem. and Physics. 25, 3, (1946)
- /44/ Abramowski, H.J., Sortes, unveröffentlicht
- /45/ Abel, W. und Suck, J.-B., IAK-Arbeitsbericht Nr. 102/72
- /46/ Yarnell, J.L., Warren, J.L., Wenzel, R.G. und Koenig, S.H., IBM J. Res. Rev. 8, 234, (1964)
- /47/ MacFarlane, R.E., Preprint of the Los Alamos Scientific Lab.
- /48/ Dynes, R.C., Carbotte, J.P. und Woll, E.I., Solid State Communications 6, 101, (1968)
- /49/ Dick, B.G. und Overhauser, A.W., Phys. Rev. 112, 90, (1958)
- /50/ Chen, V.W.Y., New York University Thesis, (1970)
- /51/ Weber, W., Thesis, München, (1972)
- /52/ Kittel, C., Introduction to Solid State Physics, John Willey Sons, Fourth Edition, (1971)
- /53/ Armstrong, L.D. und Craypson-Smith, H., Canadian Journal of Research 27A, 9, (1949)
- /54/ DeSorbo, W., Journal of Phys. Chem. 62, 965, (1958)
- /55/ Keesom, P.H. und Pearlman, N., Phys. Rev. 96, 897, (1954)
- /56/ Franzosini, P. und Clusius, K., Z. Naturforschung 19a, 1430, (1964)
- /57/ Cetas, T.C., Holste, J.C. und Swenson, C.A., Phys. Rev. 182, 679, (1969)

- /58/ American Institute of Physics Handbook, McGraw-Hill Third Edition, (1972)
- /59/ Reichardt, W., Private Mitteilung, (1972)
- /60/ Holleman-Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 71-80 Auflage, (1970)
- /61/ Zavaritskii, N.V., JETP Letters 5, 352, (1967)
- /62/ Leslie, J.D., Chen, J.T. und Chen, T.T., Canadian Journal of Phys. 48, 2783, (1970)
- /63/ Knorr, K. und Barth, N., Journal of Low Temperature Physics 4, 469, (1971)
- /64/ Gschneidner, Jr. K.A., Solid State Physics 16, 275, (1964)
- /65/ Wyckoff, R.W.G., Crystal Structures, John Willey Sons, (1965)
- /66/ Henry, N.F.M. und Lonsdale, K., International Tables for x-Ray Crystallography Kynock Press, Birmingham, 1, (1952)
- /67/ Born, M. und von Kármán, T., Physik. Zeit. 13, 297, (1912) und 14, 15, (1913)
- /68/ Leibfried, G., Lattice Dynamics in Theory of Condensed Matter IAEA, 175, (1968)
- /69/ Born, M. und Oppenheimer, J.R., Ann. Physik 84, 457, (1927)