

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

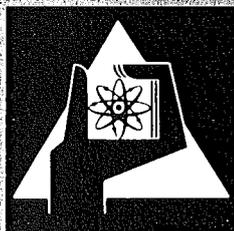
Januar 1977

KFK 2398

Institut für Angewandte Kernphysik

**Einfluß hoher Massendefektkonzentrationen auf die  
Gitterdynamik von  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen**

B. Hofmann



**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 2398

Institut für Angewandte Kernphysik

Einfluß hoher Massendefektkonzentrationen auf die  
Gitterdynamik von  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen<sup>+</sup>)

B. Hofmann

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

<sup>+</sup>) von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe  
genehmigte Dissertation.



## Zusammenfassung

Es wird die Präparation und Analyse großer  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Einkristalle beschrieben. Die auf Dreiachsenspektrometern am FR2/Karlsruhe und am HFR/Grenoble gemessenen Streugesetze für  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$  und  $\text{Bi}_{0.83}\text{Sb}_{0.17}$  sowie die mit Hilfe einer Multidetektoranordnung bestimmte Phononenzustandsdichte für  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$  werden mit den entsprechenden Ergebnissen für reines Bi verglichen.

Die durch die hohen Massendefektkonzentrationen bestimmten Effekte, insbesondere Lage und Linienform der lokalisierten Moden, werden mit Berechnungen auf der Basis der Coherent Potential Approximation (CPA) und der Average T-Matrix Approximation (ATA) verglichen.

Unter Verwendung der experimentell bestimmten Zustandsdichte von Bi beschreibt das ATA-Modell in der kubischen Näherung die gemessenen Daten besser als entsprechende CPA-Berechnungen. Als physikalisches Ergebnis der Untersuchungen erhält man die Aussage, daß selbst bei einer Antimon-Konzentration von 17 at.% die Schwingungen der Antimon-Atome nur eine geringe Kopplung an das Wismut-Gitter zeigen und damit stark lokalisiert sind.

## The Influence of High Mass-Defect Concentrations on the Lattice Dynamics of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ Alloys

### Abstract

The preparation and analysis of large  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  single crystals are described. Using triple-axis-spectrometers at FR2/Karlsruhe and HFR/Grenoble the scattering laws of the alloys  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$  and  $\text{Bi}_{0.83}\text{Sb}_{0.17}$  are measured by inelastic neutron scattering. The phonon density of states of  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$  is determined on a multidetector arrangement at FR2 using a powder sample. The results are compared with corresponding data obtained for pure Bi. The dynamical effects caused by the high mass-defect concentrations - in particular positions and lineshapes of the localised modes - are compared with calculations on the basis of the Coherent Potential Approximation (CPA) and the Average T-Matrix Approximation (ATA). The ATA-model describes the experimental data better than the CPA-model. The investigations lead to the result that even for an Sb-concentration of 17 at. % there is only a small coupling between the Bi-modes and the oscillations of the Sb-atoms, which are strongly localized.

Inhaltsverzeichnis:	Seite
Einleitung	1
1. Massendefekte	
1.1 Dynamische Effekte in massengestörten Gittern	3
1.2 Dynamische Besonderheiten im Legierungssystem $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$	7
2. Präparation und Analyse von BiSb-Einkristallen	10
3. Streugesetz-Messungen mit Dreiachsen-Spektrometern	16
4. Messung der Phononenzustandsdichten von Bi und $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ mit Hilfe eines Flugzeitspektrometers	35
5. Theorie	
5.1 Analytische Modelle zur Beschreibung der Dynamik massengestörter Gitter	41
5.2 Berechnete Phononenzustandsdichten und Streugesetze nach dem ATA- bzw. CPA-Formalismus	49
6. Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und CPA- bzw. ATA-Berechnungen;	56
Schlußfolgerungen	
Literaturverzeichnis	63
Anhang	65

## Einleitung:

Mit Hilfe der unelastischen Neutronenstreuung wurden bisher vor allem die gitterdynamischen Eigenschaften von reinen Metallen und einfachen Verbindungen untersucht, welche sich in Festkörpern zu perfekten periodischen Systemen ordnen.

Inzwischen wendet sich das wissenschaftliche Interesse vermehrt kristallinen Legierungssystemen zu, bei denen die Gitterplätze in statistischer Folge von den Legierungskomponenten besetzt sind /1/2/3/. Die daraus folgende Störung der Translationsinvarianz bedingt je nach dem Verhältnis der atomaren Massen und ihrer Konzentration zwei neue Schwingungstypen, welche als Resonanz-Moden und lokalisierte Moden bezeichnet werden. Beim erstgenannten Fall handelt es sich um kollektive Schwingungen, welche dem Kristallgitter eines leichten Elements durch Eigenschwingungen substituierter Atome mit hoher Massenzahl aufgeprägt werden. Unter lokalisierten Moden versteht man räumlich begrenzte Oszillationen von Defekten mit kleiner Masse im Gitter eines schweren Elements. Die Schwingungsamplitude nimmt dabei exponentiell mit der Entfernung vom Defekt ab (Abschnitt 1). Beide Effekte wurden bereits an mehreren Mischkristallssystemen wie CuAl, NiPd und GeSi durch Neutronenstreuexperimente oder Raman-Messungen untersucht /4/5/6/.

Zur theoretischen Beschreibung von massengestörten Systemen mit hohen Defektkonzentrationen existieren zwei analytische Modelle, welche als "Näherung mit kohärenten Potentialen" (CPA) /8/ und als "Näherung mit gemittelter Streumatrix" (ATA) /11/ bekannt geworden sind. Beide Modelle und numerische Verfahren für ihre praktische Anwendung werden in Abschnitt 5 beschrieben. In ihren Aussagen unterscheiden sich CPA- und ATA-Berechnungen vor allem für hohe Konzentrationen ( $x \gtrsim 0.1$ ) von leichten Massendefekten, wobei CPA ein breites Energieband und ATA scharfe,  $\delta$ -förmige Beiträge der lokalisierten Moden vorhersagt /12/ (Abb. 2). Da die bisherigen experimentellen Ergebnisse für einen Vergleich mit den Modellrechnungen nicht ausreichen, ist es Aufgabe der vorliegenden Untersuchungen, durch Messung von Streugesetzen und

Phononenzustandsdichten an BiSb mit Hilfe der unelastischen Neutronenstreuung Daten bereitzustellen, die es ermöglichen, die Leistungsfähigkeit der genannten Modelle zu beurteilen. Die dabei benutzten experimentellen Verfahren werden in den Abschnitten 3 und 4 beschrieben.

Das Legierungssystem  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ , welches bereits mit Raman-Streuung /13/14/ und Ultra-Schall-Messungen untersucht wurde /15/16/, eignet sich zur Bestimmung von Massendefekteinflüssen deshalb besonders gut, weil das gitterdynamische Verhalten der halbmetallischen Komponenten Bi und Sb im wesentlichen durch den Massenunterschied ( $M_{\text{Bi}} = 209 \text{ ME}$ ;  $M_{\text{Sb}} = 122 \text{ ME}$ ) bei fast gleichen Bindungsverhältnissen bestimmt wird /17/ (Abb. 3).  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen lassen sich deshalb in guter Näherung als rein massengestörte Systeme behandeln (Abschnitt 1). Es werden zwei einkristalline Proben und eine Pulverprobe mit Sb-Gehalten von 12 at% und 17 at% untersucht. Die Modellrechnungen ergeben für diese Konzentration bei der kleinen relativen Massendifferenz  $(M_{\text{Bi}} - M_{\text{Sb}}) / M_{\text{Bi}} \approx 0.42$  deutlich unterscheidbare Strukturen im Bereich der lokalisierten Moden; dadurch wird die Lösung der gestellten Aufgabe erleichtert. Die gute Mischbarkeit der Legierungspartner infolge fast gleicher Atomradien ermöglicht es, große Einkristalle mit guter Homogenität und kleiner Mosaik-Verteilung herzustellen. Das dazu geeignete Verfahren wird in Abschnitt 2 zusammen mit einer Methode zur Konzentrationsbestimmung einkristalliner Legierungsproben beschrieben. Eine Gegenüberstellung von experimentellen Daten und berechneten Kurven mit einer abschließenden Wertung der beiden Modellbeschreibungen erfolgt in Abschnitt 6.

## 1. Massendefekte

### 1.1 Dynamische Effekte in massengestörten Gittern.

Die Gitterdynamik einer einkristallinen reinen Substanz (z.B. Bi) wird durch die Punkt- und Translationssymmetrie der das Gitter aufbauenden Massen und der zwischen ihnen wirksamen Bindungskräfte bestimmt. Die kollektiven Bewegungen der Gitterbausteine lassen sich durch Superposition von sogenannten Normalmoden darstellen, denen jeweils eine diskrete Frequenz ( $\omega$ ), ein definierter Wellenvektor ( $\vec{q}$ ) sowie eine Polarisierung ( $\vec{\sigma}$ ) zugeordnet ist.

In einem einkristallinen Legierungssystem mit den Komponenten A und B sind die Punktlagen des Kristalls statistisch mit A- bzw. B-Atomen besetzt.

Normalschwingungen, die sich in Form von ebenen Wellen über den gesamten Kristall ausbreiten, sind deshalb nicht mehr existenzfähig. Sie werden an den Massendefekten und deren durch unterschiedliche Bindungskräfte beeinflussten Umgebung gestreut und zerfallen in andere Zustände. Damit ist der Wellenvektor keine Erhaltungsgröße mehr, und eine äußere Anregung mit einem definierten Impulsübertrag ( $\hbar\vec{Q}$ ) erzeugt ein ganzes Spektrum von Anregungen, vor allem in Frequenzbereichen mit hoher Zustandsdichte (Zustandsdichte-Effekt).

Derartige Anregungsspektren lassen sich experimentell, z.B. durch unelastische Neutronenstreuung, bestimmen /18/, durch Computersimulationen für begrenzte Systeme berechnen /19/ sowie durch analytische Theorien mit Hilfe von Antwortfunktionen approximieren /8/ 11/.

Im Falle reiner Massenunordnung, auf den wir uns beschränken, hängt das Frequenzspektrum der Legierung von der relativen Massendifferenz ( $\theta$ ) der Komponenten, deren Konzentration ( $c = x$ ) sowie der Phononenzustandsdichte  $\nu(\hbar\omega)$  des Wirtsgitters ab. Ersetzt man z.B. in einem perfekten System statistisch einzelne ( $c \leq 0.01$ ) Gitterbausteine durch Atome mit geringerer Masse (leichte Verunreinigungen), so erwartet man, daß die kollektiven Anregungen dieses massengestörten Systems, welche aus den Normalmoden des perfekten Gitters hervorgehen, infolge der

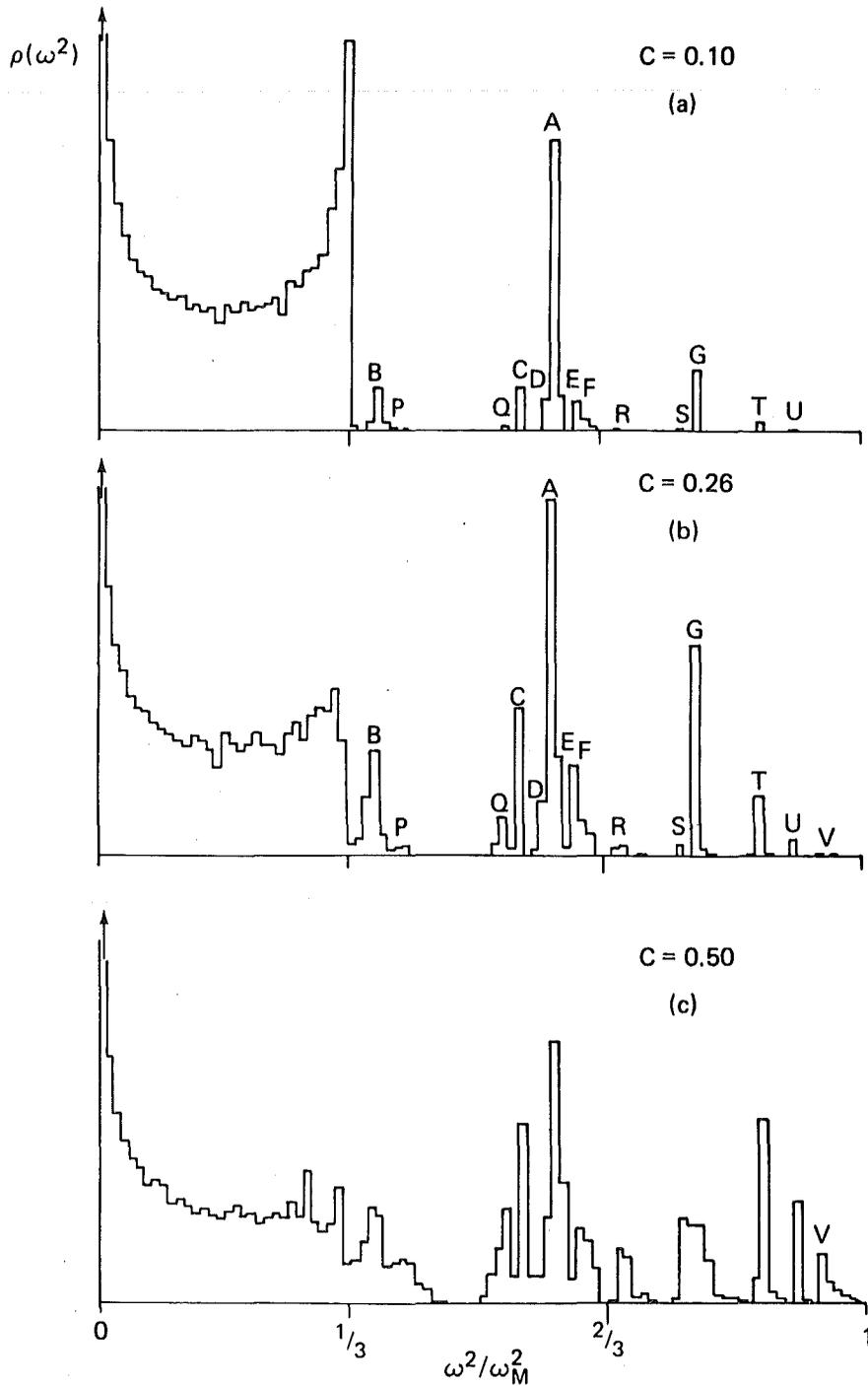


Abb. 1 Phononenzustandsdichten von massenungeordneten linearen Ketten  $A_{1-c}B_c$  für verschiedene Konzentrationen  $c$ . Das Massenverhältnis  $M_A/M_B$  beträgt 3. Die Buchstaben kennzeichnen spezielle Eigenschwingungen von Ansammlungen (cluster) der B-Atome (nach Dean, 1961).

reduzierten mittleren Massen zu höheren Frequenzen verschoben werden. Bei diesen sogenannten in-band Moden vollführen die "leichten" Atome erzwungene Schwingungen, die ihnen von den Atomen des Wirtsgitters aufgeprägt werden. Daneben sind auch Eigenschwingungen der Verunreinigungen möglich, welche wegen der geringeren Massen oberhalb des Spektrums der in-band Moden liegen. Die schweren Nachbaratome können an diese hochfrequenten Moden nicht ankoppeln, so daß die Amplitude exponentiell mit dem Abstand vom Defekt abklingt. Dieser Schwingungstyp ist also auf die nächste Umgebung der Verunreinigung beschränkt; man bezeichnet ihn deshalb als lokalisierte Mode (LM).

Bei einem höheren Anteil ( $c \geq 0.1$ ) von leichten Defekten nimmt die Wahrscheinlichkeit für deren Wechselwirkung untereinander zu, und man erwartet anstelle einer LM ein ganzes Verunreinigungsband, wie es die Computersimulationen von Dean /19/ (Abb. 1)

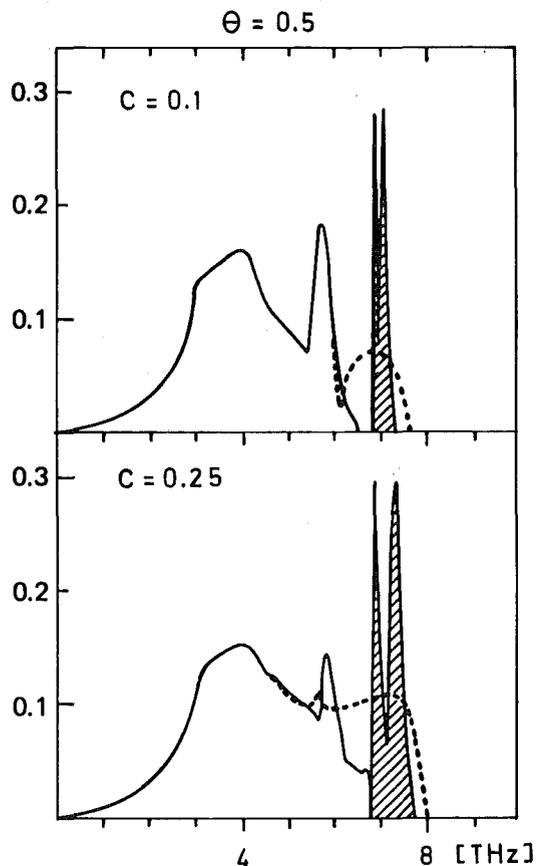


Abb. 2

Berechnete Phononenzustandsdichten für kubisch-flächenzentrierte Legierungen  $A_{1-c}B_c$  mit einem Massenverhältnis  $M_A/M_B = 2$  nach Kamitakahara and Taylor (1974).  
(---) CPA-, (—) ATA-Ergebnisse;  $\square$   $\delta$ -förmige Beiträge.

eindrucksvoll demonstrieren: lokale Schwingungen von Verunreinigungsaggregaten (cluster effects) und phononenartige Anregungen zwischen Defektatomen leisten zusätzliche Beiträge. Auch die Rückwirkungen auf die in-band Moden werden mit zunehmender Defektkonzentration komplizierter: So findet z.B. eine Absenkung der oberen Bandkante statt, welche man als erste Andeutung eines Resonanzverhaltens der schwereren Atome in einer leichten Matrix auffassen kann ( $c \geq 0.5$ ) /5/, wobei dann die Verunreinigungen die Funktion des Wirtsgitters übernehmen.

Zur analytischen Beschreibung der gitterdynamischen Eigenschaften von Systemen mit hohen Defektkonzentrationen stehen zwei analytische Modelle zur Verfügung, welche als Coherent Potential Approximation (CPA) und als Average T-Matrix Approximation (ATA) bezeichnet werden. Beide Näherungen benutzen Korrelationsfunktionen (Green's functions), mit deren Hilfe sich Phononenstreuengesetze und Phononenzustandsdichten berechnen lassen. Die wesentlichen Unterschiede bestehen darin, daß CPA ein selbstkonsistentes Verfahren zur Berücksichtigung der Streuvorgänge enthält, während ATA Defekteinflüsse in einem massengemittelten Kristall (virtual crystal) beschreibt, wobei sowohl die Defekt- als auch die Wirtsgitteratome als Störungen behandelt werden.

Entsprechend diesen Ansätzen liefert das CPA-Modell breite Verteilungen im Bereich der LM, während das ATA-Modell scharfe,  $\delta$ -förmige Beiträge vorhersagt. Die Diskrepanzen sind besonders ausgeprägt für Defektkonzentrationen  $c \geq 0.1$  und kleine relative Massendifferenzen  $\theta \leq 0.5$  /12/ (Abb. 2).

## 1.2 Dynamische Besonderheiten im Legierungssystem $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$

Das Legierungssystem  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ , welches Gegenstand der nachfolgenden experimentellen und theoretischen Untersuchungen ist, unterscheidet sich mit seiner A7 Struktur (Abb. 4) von den bisher untersuchten Systemen, z.B. NiPd /5/ und YTb /20/.

In ihren dynamischen Eigenschaften sind die Halbmetalle Bi und Sb, welche zur V.-Hauptgruppe gehören, einander sehr ähnlich. Die mit Neutronen- bzw. Raman-Streuung gemessenen Phononendispersionen /17/21/ und Phononenzustandsdichten /22/23/ werden im wesentlichen durch die Massenwichtung  $(M)^{-\frac{1}{2}}$  infolge unterschiedlicher Atommassen bestimmt (Abb. 3). Da die Bindungskräfte in beiden Systemen ebenso wie die Atomradien nur geringfügig voneinander abweichen, sind  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  Legierungen Repräsentanten nahezu reiner Massenunordnung. Sie eignen sich deshalb besonders gut zur Beobachtung der unter 1.1. beschriebenen Effekte.

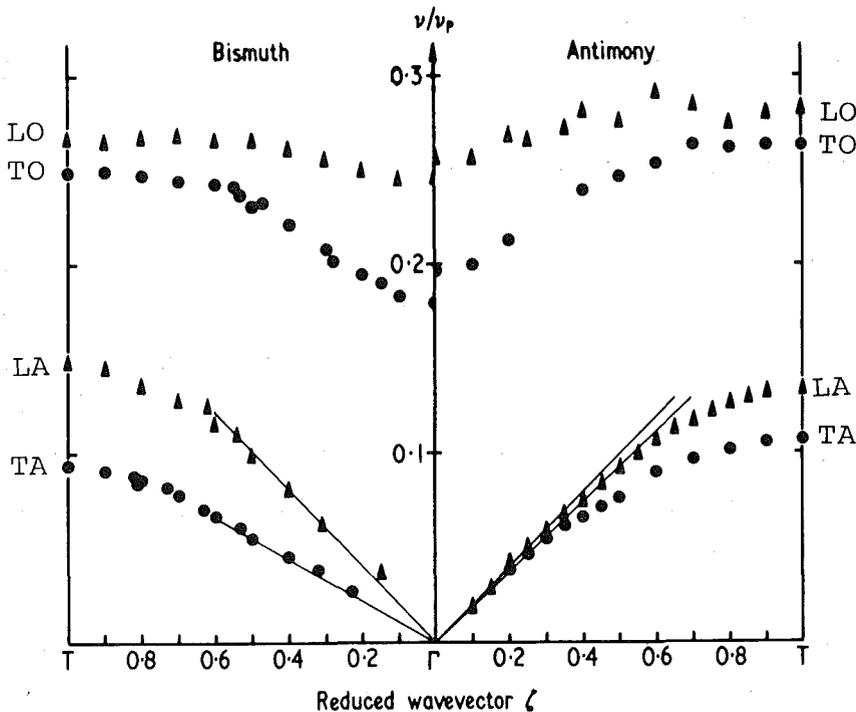


Abb. 3 Vergleich der Bi- und Sb-Phononendispersion in  $\Gamma T$ -Richtung nach Sharp und Warming (1971). Die Phononenenergien sind in Einheiten der jeweiligen Ionenplasmafrequenz aufgetragen;  $v_{\text{Bi}}^{\text{P}} = 12.23$  THz,  $v_{\text{Sb}}^{\text{P}} = 17.32$  THz.

Das Atommassenverhältnis der Legierungspartner beträgt 209 : 122 ( $M_{\text{Bi}} : M_{\text{Sb}}$ ) und ist kleiner als bei den bisher untersuchten Legierungen. Die Frequenzen der lokalisierten Moden liegen folglich nur knapp über denen der höchsten in-band Moden, so daß sie auf diese auch zurückwirken können. Im Bereich der oberen Bandkante unterscheiden sich die Aussagen der analytischen Theorien (Abschnitt 5) unter den gegebenen Massen- und Konzentrationsverhältnissen sehr deutlich (Abb. 2). Damit ergibt sich hier die Möglichkeit - geeignete experimentelle Auflösung vorausgesetzt - die Leistungsfähigkeit beider Modelle durch gemessene Daten zu überprüfen.

Die speziellen dynamischen Eigenschaften der Bi-Matrix bedingen außerdem folgende Besonderheiten im Legierungssystem BiSb:

- (i) Da zwei Atome pro Einheitszelle vorhanden sind (Abb. 4) besteht die Bi-Dispersion aus 3 akustischen und 3 optischen Zweigen. Wegen der nahezu horizontalen Dispersion der LO-Moden in  $\Gamma$ T-Richtung (Abb. 3) ist es möglich, unabhängig von der Energie der in-band Moden den Einfluß des Impulsübertrages ( $\hbar\vec{Q}$ ) auf die Linienform der LM zu untersuchen.
- (ii) Infolge der Anisotropie der A7 Struktur hängt die Energie der LM von der Richtung der Anregung, der Polarisierung, ab. Die Größe dieses Effektes läßt sich durch Streugesetz-Messungen bestimmen, wobei die speziellen Möglichkeiten eines Dreiachsenspektrometers zur gerichteten Anregung von Gitterschwingungen ausgenutzt werden (Abschnitt 3).
- (iii) Die Struktur der Phononenzustandsdichte von Bi (Abb. 24) mit einer Energielücke zwischen akustischem und optischem Maximum bedingt einen zusätzlichen Verunreinigungseffekt an der oberen Flanke des akustischen Bereichs, über den bisher noch nicht berichtet wurde (Abschnitt 4).

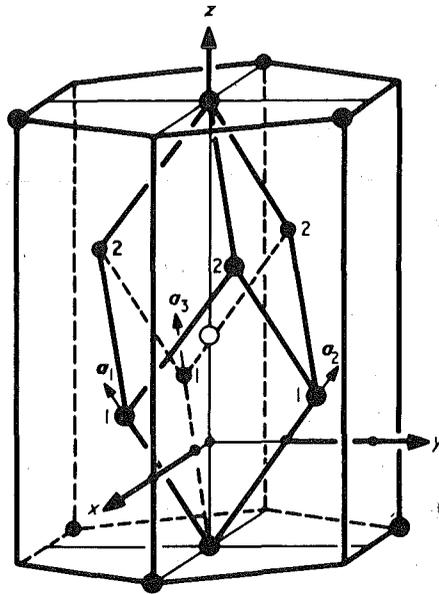


Abb. 4 A-7 Struktur: Primitive Zelle mit den Translationsvektoren  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $\vec{a}_3$  und den orthogonalen Achsen  $x, y, z$ . Die schwarzen Punkte sind Atome des 1. Untergitters. Der offene Kreis, der sich etwas unterhalb der Mitte befindet, repräsentiert ein Atom des 2. Untergitters. Die Ziffern kennzeichnen die erst- und zweitnächsten Nachbarn dieses Atoms.

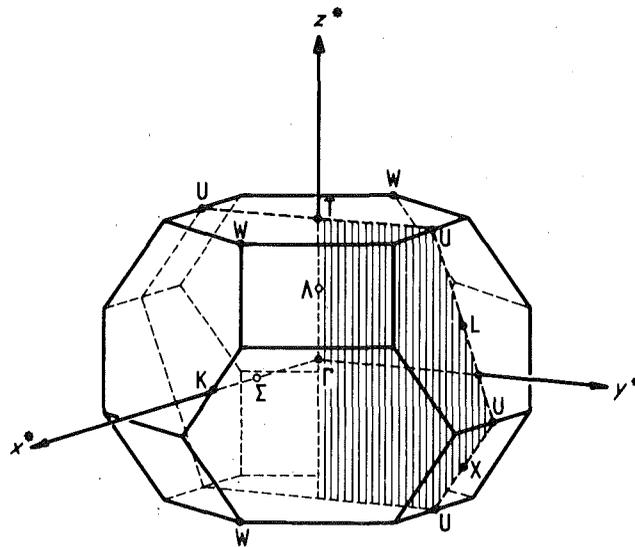


Abb. 5 Brillouin Zone von Bi(Sb) mit den orthogonalen Achsen  $x^*$ ,  $y^*$ ,  $z^*$  des reziproken Gitters. Die Spiegelebene, in der sämtliche Streugesetzmessungen durchgeführt wurden, ist schraffiert eingezeichnet; sie enthält die Symmetrierichtung  $\Gamma T$ .

## 2. Präparation und Analyse von BiSb-Einkristallen

Die Wachstumsbedingungen von Einkristallen reiner Substanzen (Elemente, Verbindungen) werden durch die Forderung bestimmt, beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand eine kristallographisch perfekte Anordnung der Gitterbausteine zu erreichen. Bei der Präparation von Legierungs-Einkristallen ist ein zusätzlicher Gesichtspunkt zu berücksichtigen: Die Legierungskomponenten - im vorliegenden Fall Bi und Sb - müssen sich in statistischer Folge abscheiden und somit ein System aufbauen, das zwar eine perfekte weitreichende geometrische Ordnung besitzt, jedoch in der Besetzung der einzelnen Gitterpositionen mit den Legierungskomponenten vollständig ungeordnet ist. Um beide Bedingungen, kristallographische Perfektion und statistische Verteilung der Elemente, gleichzeitig einzuhalten, muß bereits vor dem eigentlichen Wachstumsprozess das Ausgangsmaterial als homogene Mischung der Legierungskomponenten vorliegen.

Bei der Präparation von BiSb-Einkristallen wurde diese wichtige Voraussetzung dadurch gewährleistet, daß abgewogene Mengen der Elemente Bi (99.9995 %) und Sb (99.999 %) im HF Feld einer Zylinderspule aufgeschmolzen wurden. Der Schmelzling befindet sich dabei in einem 15 cm langen, halbrunden Quarzboot von 34 mm Durchmesser, welches seinerseits von einem vakuumdichten Quarzrohr umgeben ist. Die Leistungsaufnahme des bei ca. 100 MHz freischwingenden Senders hängt vom Schmelzpunkt der Legierung (Anhang I) ab und beträgt je nach Sb-Gehalt zwischen 200 W (Bi) und 600 W (25 at. % Sb).

Um zu verhindern, daß das leicht flüchtige Sb aus der Schmelze verdampft, sich auf der Rohrrinnenseite niederschlägt und dadurch das elektrische Feld abschirmt, findet das induktive Aufschmelzen unter Argon-Wasserstoff (20 %) als Schutzgas statt. Die Gasdrücke betragen zwischen 200 Torr und 500 Torr, so daß bei 4 kV Anodenspannung eine Gasentladung einsetzen kann, welche für die Reinigung und Homogenisierung der Schmelze von entscheidender Bedeutung ist.

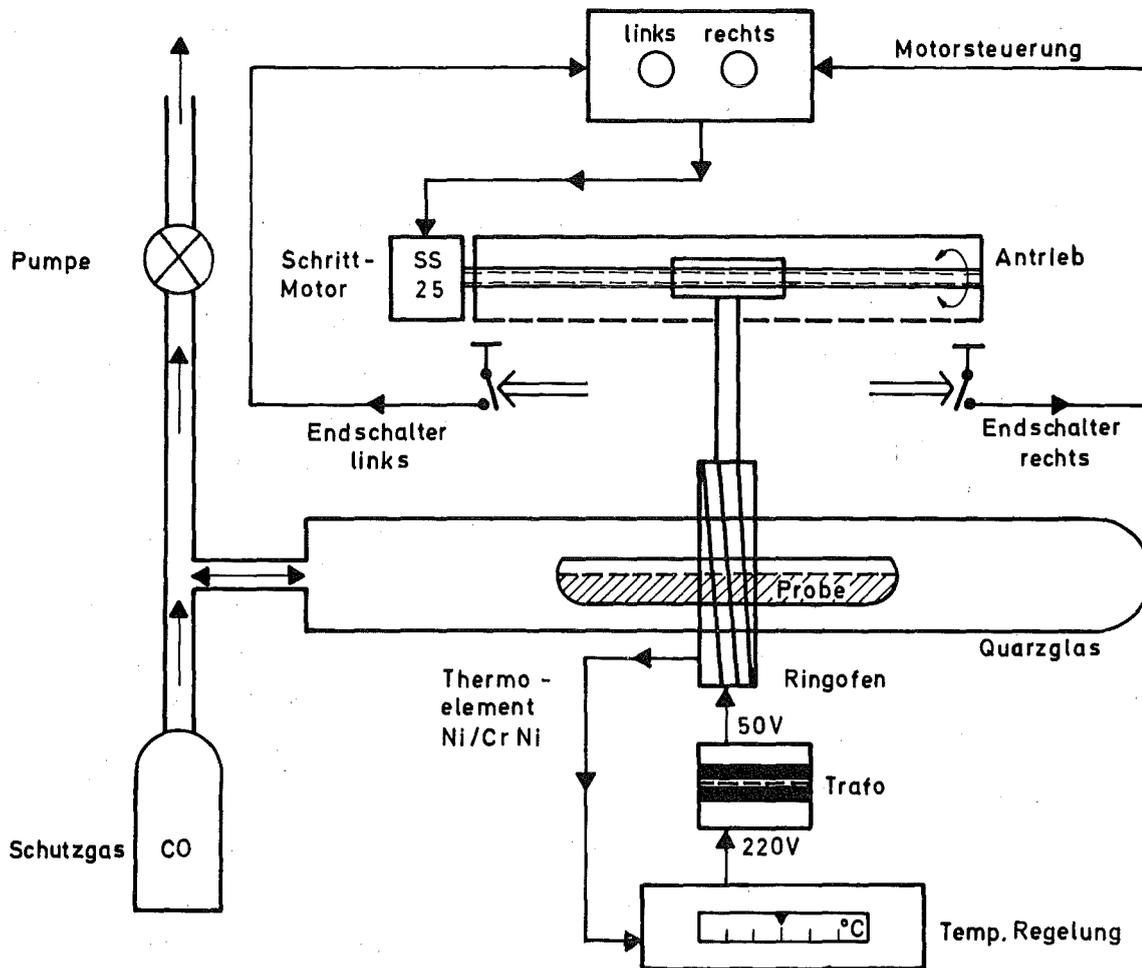
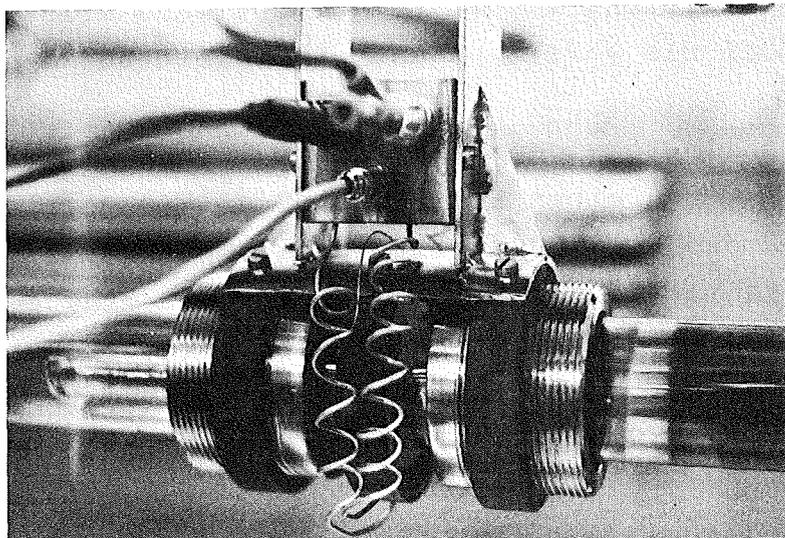


Abb. 6 Prinzip-Schaltbild der für die  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  - Präparation entwickelten horizontalen Zonenschmelzanlage mit Widerstandsheizung. Das Foto zeigt einen Ausschnitt der Apparatur mit dem beweglichen Ofenteil, welches das Schutzrohr und die darin befindliche Probe umschließt. Das ringförmige Heizelement befindet sich hinter den spiraligen Zuleitungen. Die verstellbaren Gewindeteile dienen der Wärmeableitung.



Die induzierten Wirbelströme, vor allem aber die Thermokonvektion, welche durch die starke Aufheizung der Oberfläche infolge von Gas- bzw. Metaldampfentladung hervorgerufen wird, bewirken eine gründliche Durchmischung der Legierungskomponenten. Das hochreaktive Wasserstoffplasma reduziert dabei die an der Oberfläche aufschwimmenden Oxide und Hydroxide.

Der Rohling bleibt 1 bis 2 h unter den beschriebenen Bedingungen aufgeschmolzen, bis die Oberfläche rein metallisch glänzend erscheint, d.h. alle oxidischen Bestandteile reduziert sind. In der Schmelze gelöster Wasserstoff wird nach Abschaltung des HF-Feldes bei  $10^{-4}$  Torr abgepumpt.

Das Quarzboot mit dem erkalteten, polykristallinen BiSb-Barren wird danach in das Quarzrohr einer horizontalen Zonenschmelzanlage (Abb. 6) eingebracht, welche speziell für die Präparation großer BiSb-Einkristalle entwickelt wurde. Durch wiederholtes Zonenschmelzen wird die Homogenität des Ausgangsmaterials weiter verbessert. 20 bis 25 Durchgänge in beiden Richtungen unterstützen durch gerichtetes Aufschmelzen und Erstarren den Diffusionsprozess längs der Ziehachse und erzeugen so eine homogene Zusammensetzung über die gesamte Länge des Schiffchens /24/25/26/. Während dieses Vorgangs beträgt der Vortrieb 1 bis 2 cm/h. Die Ofentemperatur wird je nach Sb-Gehalt zwischen  $600^{\circ}$  und  $700^{\circ}$  C so eingeregelt, daß eine etwa 2 cm lange Schmelzzone entsteht. Als Schutzgas dient Kohlenmonoxid unter Atmosphärendruck, um eine erneute Oxidation und ein Abdampfen des Sb zu verhindern.

Nach der Homogenisierung findet der eigentliche Kristallziehvorgang statt, wobei die Vortriebsgeschwindigkeit auf 1 mm/h verringert wird.

Der Antrieb des ringförmigen Ofens erfolgt über eine Spindel mit M8 Gewinde, die durch einen Schrittmotor HS25 angetrieben wird. Da dieser pro Umdrehung 200 Stellimpulse benötigt, entspricht die genannte Ziehrate einer Taktfrequenz von 3/Min; der Ofen wird entsprechend um ca. 5  $\mu$ m pro Schritt vorgeschoben. Jedem Stellvorgang, der unvermeidlich mit Erschütterung verbunden ist, folgt eine Ruhepause von 20 sec, in dem das gesamte System

stationär ist. Die konstant geregelte Ofentemperatur wird in einem Probelauf so gewählt, daß die Länge der Schmelzzone in der Mitte des Schiffchens, also im Bereich der besten Wärmeableitung, etwa 1 cm beträgt. Unter diesen Bedingungen wurde an der Wachstumsfläche ein Temperaturgradient von 30 Grad/cm gemessen.

Zur Bestimmung der Homogenität und der Mosaik-Verteilung der BiSb-Einkristalle eignet sich besonders die elastische Neutronenstreuung. Sie hat gegenüber anderen Verfahren den Vorteil, daß große Strahlquerschnitte, welche die gesamte Probe erfassen, zur Verfügung stehen. In Rückwärtsstreuung ( $2\theta \geq 140^\circ$ ) können zudem Auflösungen ( $\Delta\lambda/\lambda$ ) bis zu 1.5 ‰ erreicht werden. Mit dem Zweiachsen-Spektrometer am Strahlrohr R1 im Forschungsreaktor FR2 wurden Intensitätsreliefs (Abb.8) von hochindizierten Reflexen (0015) aufgenommen, aus denen sich die gewünschten strukturellen Informationen entnehmen lassen:

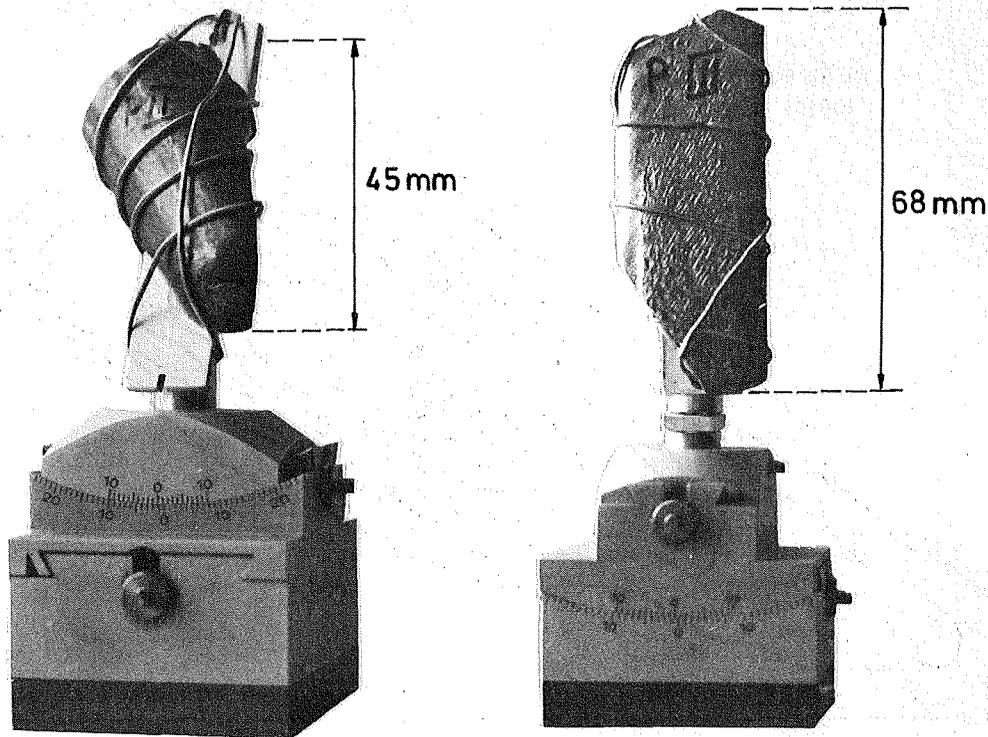


Abb. 7 Form und Halterung der für die Streugesetzmessungen benutzten Einkristalle. Links: Probe II ( $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ ). Rechts: Probe III ( $\text{Bi}_{0.83}\text{Sb}_{0.17}$ ). Sämtliches Befestigungsmaterial besteht aus reinem Al. Die Proben werden im Kryostaten hängend montiert.

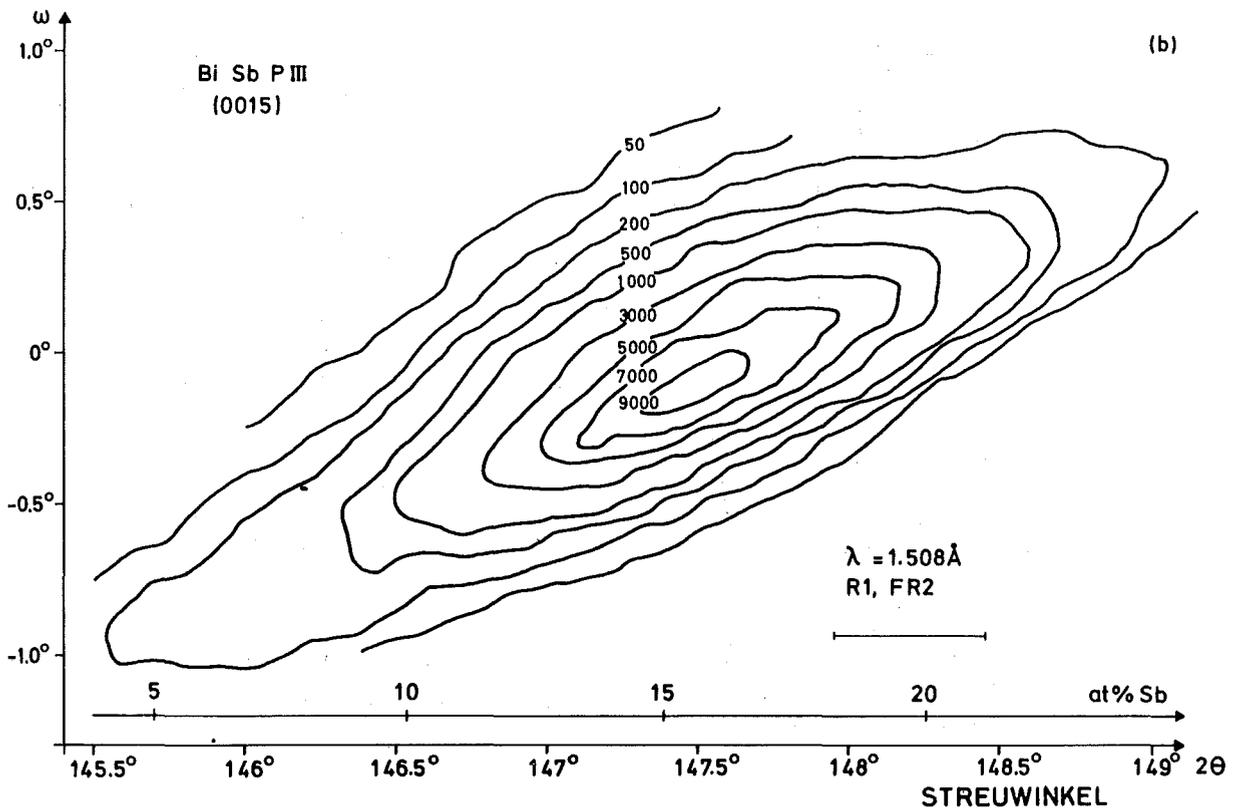
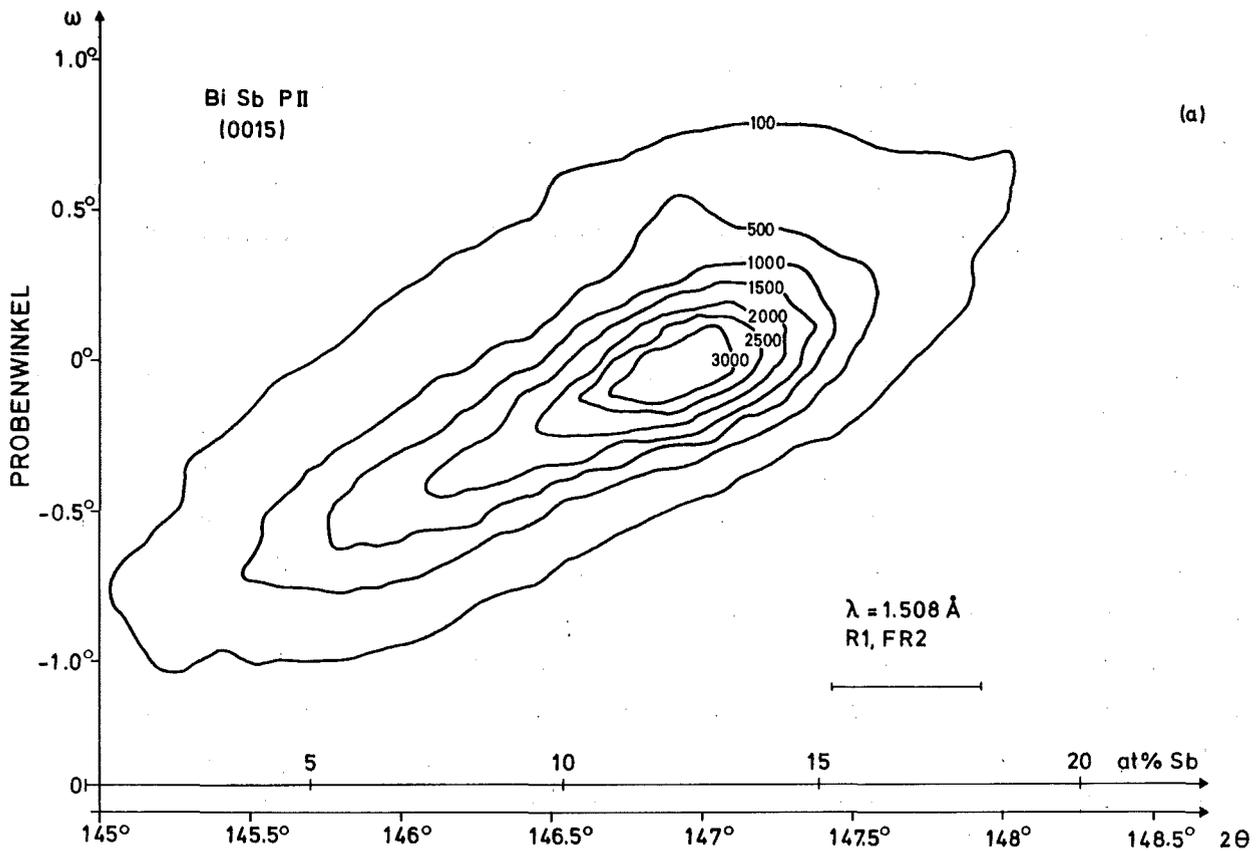


Abb. 8 Intensitätsreliefs der (0015) Reflexe: (a) Probe II, (b) Probe III. Die Ziffern an den Kurven entsprechen den gemessenen Neutronenzählraten.

- (a) Aus der Verteilung der Neutronenintensität über die Streuwinkel ( $2\theta$ ) ergibt sich die Variation der Gitterparameter im gesamten Probenvolumen /27/. Die chemische Zusammensetzung der Proben läßt sich dann aus dem linearen Zusammenhang zwischen der Sb-Konzentration und den Gitterkonstanten berechnen (Anhang II) /28/. Mit Hilfe der zweiten Skala in Abb. 8 kann man die Konzentrationsanteile direkt ablesen.
- (b) Die Abhängigkeit der Streuintensität vom Probenwinkel ( $\omega$ ) ist unter Berücksichtigung der Spektrometerauflösung ein Maß für die Mosaik-Verteilung der Probe.

Die so gewonnenen Daten für die untersuchten Proben sind in Tab.1 zusammengefaßt; sie stellen jeweils Mittelungen über das gesamte Probenvolumen dar und sind damit repräsentative Parameter für die gitterdynamischen Messungen, bei denen ebenfalls über den Probenquerschnitt gemittelt wird.

Die Qualität der Proben entspricht den Ziehergebnissen anderer Autoren /25/29/.

Zur Überprüfung der in Punkt (a) beschriebenen Strukturmethode wurden am Institut für Materialforschung (IMF) chemische Analysen mit Hilfe von Röntgen-Fluoreszenz /30/ angefertigt, welche gute Übereinstimmung mit den Neutronendaten ergaben.

Probe	Formel	Sb-Gehalt [at%]	Masse [g]	Mosaik
I	Bi	-	40	0.15°
II	Bi <sub>0.88</sub> Sb <sub>0.12</sub>	12 ± 1.5	87	0.4°
III	Bi <sub>0.83</sub> Sb <sub>0.17</sub>	17 ± 2	165	0.2°
IV	Bi <sub>0.88</sub> Sb <sub>0.12</sub>	12 ± 1.5	138	(Pulver)

Tab. 1 Daten der mit Neutronenstreuung (Abschnitte 2, 3, 4) untersuchten Bi- und Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>- Proben. Die Proben II und IV sind aus demselben einkristallinen Bereich präpariert.

### 3. Streugesetz-Messungen mit Dreiachsen-Spektrometern

Zur Messung von Normalmoden (Phononen) in perfekten Gittern werden heute allgemein Dreiachsenspektrometer (Abb. 9) benutzt. Sie ermöglichen es, z.B. für einen vorgegebenen Impulsübertrag ( $\hbar Q$ ) der Neutronen, den unelastischen, d.h. energieabhängigen Streuquerschnitt einer einkristallinen Probe zu untersuchen (constant Q-mode).

Dazu wird ein Strahl monochromatischer Neutronen mit der Energie  $E_0$ , welche einem Impuls  $\hbar \vec{k}_0$  entspricht, auf eine geeignet orientierte einkristalline Probe (Abb. 7) gerichtet. Diejenigen Neutronen, welche in Richtung Kollimator gestreut werden und einen bestimmten Impuls  $\hbar \vec{k}$  besitzen, gelangen nach Bragg-Reflexion am Analysator-Kristall in den Detektor, wo sie mit Hilfe einer elektronischen Zähleinheit registriert werden. Durch  $\vec{k}_0$  und  $\vec{k}$  ist ein Streudreieck bestimmt, das als dritte Seite die Impulsänderung  $\hbar Q$  der detektierten Neutronen enthält. Wie aus Abb. 10 hervorgeht, läßt sich  $\vec{Q}$  in einen reziproken Gittervektor  $\vec{k}$  und einen Wellenvektor  $\vec{q}$  in der ersten Brillouin Zone zerlegen. Einer Konfiguration des Dreiachsenspektrometers entspricht ein Punkt im dreidimensionalen Impuls-Energie-Raum ( $Q_x, Q_y, \hbar\omega$ ). Durch geeignete Steuerung der Spektrometerpositionen mit einem Kleinrechner ist es möglich, z.B. die Impulskoordinaten konstant zu halten, während das Energiefenster für die gestreuten Neutronen schrittweise verschoben wird. Auf diese Weise läßt sich das Anregungsspektrum  $S(\vec{Q}, \hbar\omega)$  der Probe an einem definierten Punkt des reziproken Gitters bestimmen.

Bei einer typischen Phononen-Messung besteht dieses in einem  $\delta$ -förmigen Beitrag bei der Energie  $\hbar\omega_0(\vec{q})$ , der infolge endlicher Auflösung der Apparatur zu einer Gauss-Verteilung verbreitert ist (Abb. 11).

$$S(Q, \omega) \propto \delta(Q - \vec{k} - \vec{q}) \cdot \delta(\omega - \omega_0) \quad (3.1)$$

Durch  $\vec{q}$  und  $\omega_0$  ist eine Eigenschwingung des (perfekten) Gitters, ein Phonon, bestimmt. Ihre Gesamtheit  $\{\vec{q}, \omega(\vec{q})\}$  für betraglich unter-

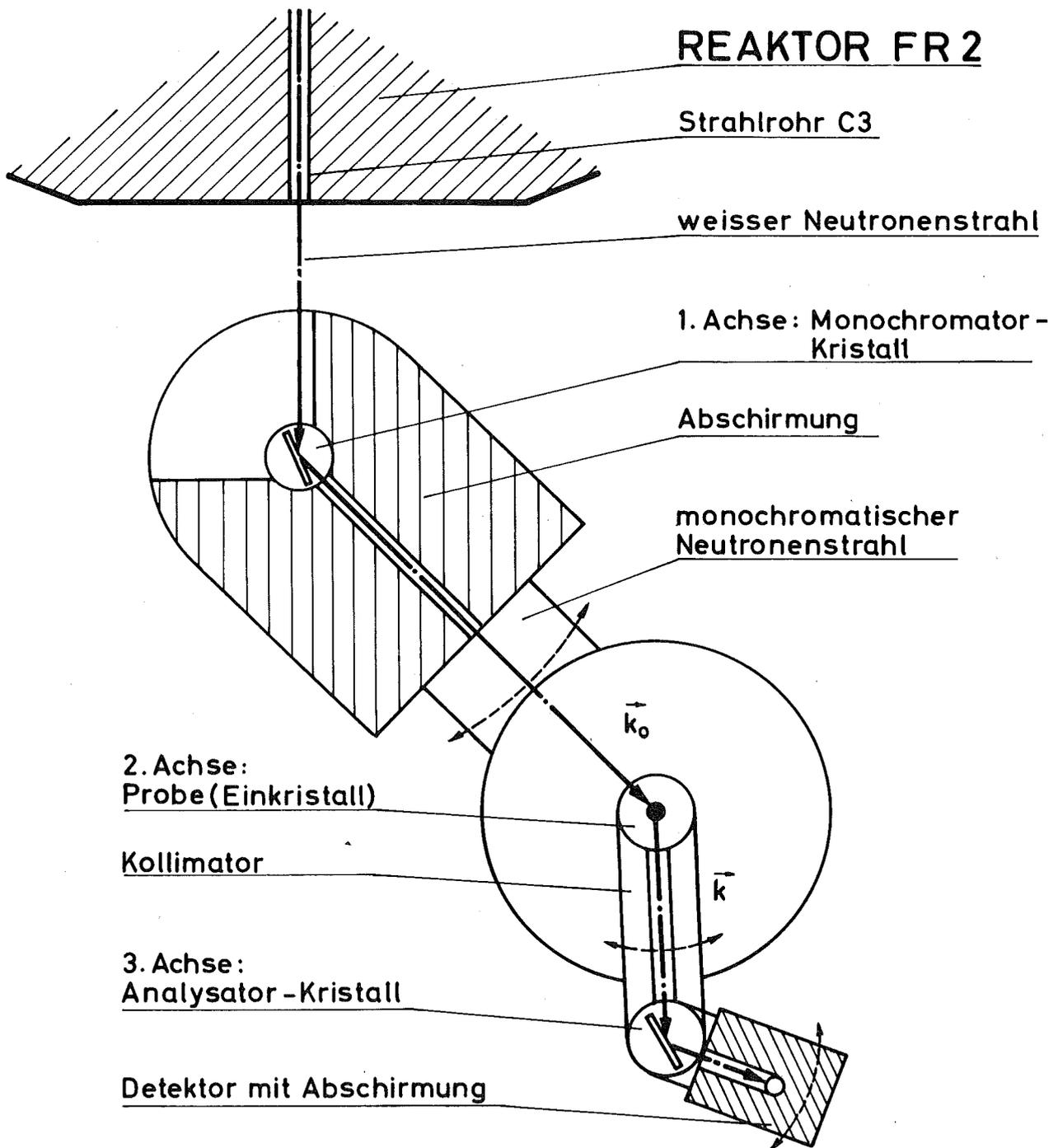


Abb. 9 Schematischer Aufbau des Dreiachsenspektrometers am C3 Strahlrohr im Forschungsreaktor FR2.  $\vec{k}_0$  und  $\vec{k}$  sind die Wellenvektoren der einfallenden bzw. gestreuten Neutronen (s. Abb. 10).

schiedliche, jedoch gleichgerichtete  $\vec{q}$  legt die Dispersionskurven für eine bestimmte Richtung, z.B.  $\Gamma T$ , fest (Abb. 19).

Für einen Legierungs-Einkristall, in dem die Periodizität des Gitters durch einen erheblichen Anteil von Massendefekten gestört ist, gilt die eindeutige Beziehung zwischen Wellenvektor  $\vec{q}$  und Schwingungsenergie ( $\hbar\omega$ ) nicht mehr (s. Abschnitt 2): Bei einem festen Impulsübertrag erhält man ein Spektrum von Anregungen, welches bewirkt, daß ursprünglich phononenartige Anregungen verbreitert erscheinen und zusätzliche Streuintensitäten, z.B. durch lokalisierte Moden, in einem Energiebereich oberhalb des Schwingungsspektrums des reinen Wirtsgitters ( $Bi$ ) zu beobachten sind. Diese Anregungsspektren  $S(\hbar\omega)$  werden im folgenden als Streugesetze bezeichnet.

Die Massendefekt-Einflüsse auf die Gitterdynamik lassen sich am deutlichsten durch Vergleiche von Phononenmessungen am reinen Wirtsgitter ( $Bi$ ) und Streugesetzmessungen an Legierungskristallen ( $Bi_{1-x}Sb_x$ ) ermitteln. Dadurch gelingt es, apparative Einflüsse, vor allem Auflösungseffekte, weitgehend auszuschalten. Weiterhin ist es sinnvoll, die Messungen auf solche Symmetrierichtungen zu beschränken, in denen Phononen, welche zu verschiedenen Zweigen gehören, orthogonal polarisiert sind, so daß es möglich ist, longitudinale und transversale Moden getrennt anzuregen. In der trigonal-rhomboedrischen A7-Struktur, zu der das Legierungssystem  $Bi_{1-x}Sb_x$  in allen Konzentrationsbereichen gehört, ist diese Bedingung nur für Wellenvektoren in der Hauptsymmetrierichtung  $\Gamma T$ , d.h. parallel zur trigonalen Achse, erfüllt (Abb. 5). Die im folgenden diskutierten Meßergebnisse wurden ausschließlich für diese Symmetrierichtung ermittelt, wobei die Kristalle so orientiert waren, daß die Spiegelebene ( $\sigma$ ), welche durch die y- und z-Achse aufgespannt wird, parallel zur Streuebene verlief (Abb. 10).

Diese Konfiguration ist vorteilhaft, da sie eine leichte Justierung der Proben mit Hilfe der orthogonalen Reflexe (009) bzw. (060) ermöglicht und daneben reziproke Gitterpunkte enthält, die hohe unelastische Strukturformfaktoren für die Messung von akustischen und optischen Phononen besitzen. Entsprechende Be-

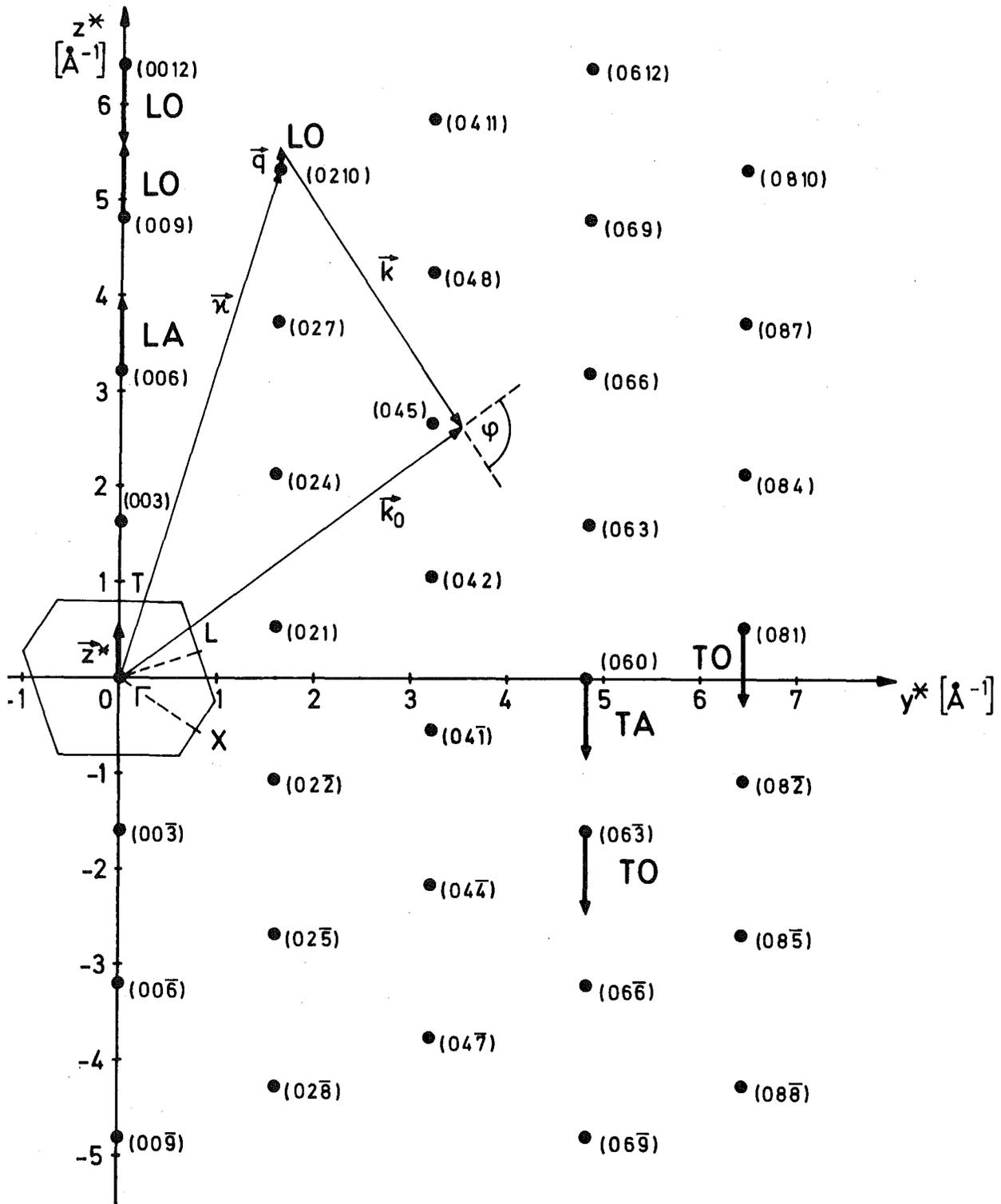


Abb. 10 Reziprokes Gitter in der Spiegelebene  $\sigma$  eines BiSb-Kristalls. Die Miller Indizes  $(hkl)$  beziehen sich auf das orthogonale Koordinatensystem  $(x, y, z)$  (Abb. 4). Das eingezeichnete Streudreieck entspricht einer Spektrometerposition zur Messung eines Streugesetzes für  $\vec{Q} = \vec{k} + \vec{q}$ . Die stark ausgezogenen Pfeile geben die Richtungen ( $\vec{q}$ ) an, für welche die daneben bezeichneten in-band Moden gemessen wurden.

rechnungen wurden mit einem Born-von-Kármán-Modell für Bi durchgeführt, wobei Kopplungsparameter bis zur 6. Nachbarschaftsschale verwendet wurden /21/. Ein Vergleich von gemessenen Neutronen-Streuintensitäten mit berechneten Strukturformfaktoren  $|SF|^2$  /31/34/ ergibt für reines Bi gute Übereinstimmung (Abb. 12). Die Normierung ist dabei so gewählt, daß der maximale Strukturformfaktor, entsprechend den beiden Atomen pro Einheitszelle, zwei ergibt. Durch Fokussierungseffekte /32/ infolge geeignet gewählter Strahlgeometrie nimmt im Bereich ansteigender Dispersionszweige (Abb. 19) die gemessene Intensität stärker zu als berechnet. Gleichzeitig sinkt die Halbwertsbreite unter den apparativ bedingten Wert (Inst. Res.).

Da der Untergitterparameter  $u = 0.234$  (Anhang II) beim Legieren mit Sb ( $x \leq 0.3$ ) unverändert bleibt, lassen sich die berechneten Strukturformfaktoren auch zur Bestimmung der günstigsten experimentellen Bedingungen für die Legierungsproben anwenden.

Abb. 10 zeigt die reziproken Gitterpunkte in der Spiegelebene ( $\sigma$ ) sowie den Schnitt der Brillouin-Zone mit dieser Ebene. Punkte mit gleicher  $z^*$ -Koordinate besitzen denselben elastischen Strukturformfaktor. Die ausgezogenen Balken geben die Richtungen der  $q$ -Vektoren an, für welche die daneben bezeichneten Phononenzweige gemessen wurden.

Neben der Forderung nach einem günstigen unelastischen Strukturformfaktor, der entsprechend den Berechnungen den reziproken Gitterpunkt festlegt, sind eine hohe Auflösung bei gleichzeitig niedrigem und möglichst konstantem Untergrund weitere Gesichtspunkte, die den experimentellen Aufbau bestimmen. Dazu wurden in Bereichen mit ansteigenden Dispersionskurven die Fokussierungsbedingungen (s.o.) ausgenutzt und sowohl die Monochromatoren als auch die Energien ( $E_0$ ) der einfallenden Neutronen dem erwarteten Energieübertrag angepaßt. Für die Streuung an akustischen Phononen lag die Einfallenergie bei 20 meV, und es wurden die Netzebenen (002) von pyrolytischem Graphit, PG(002), als Monochromator benutzt. Für die optischen Phononen erwiesen sich Energien ( $E_0$ ) zwischen 33 meV und 41 meV als geeignet, wobei

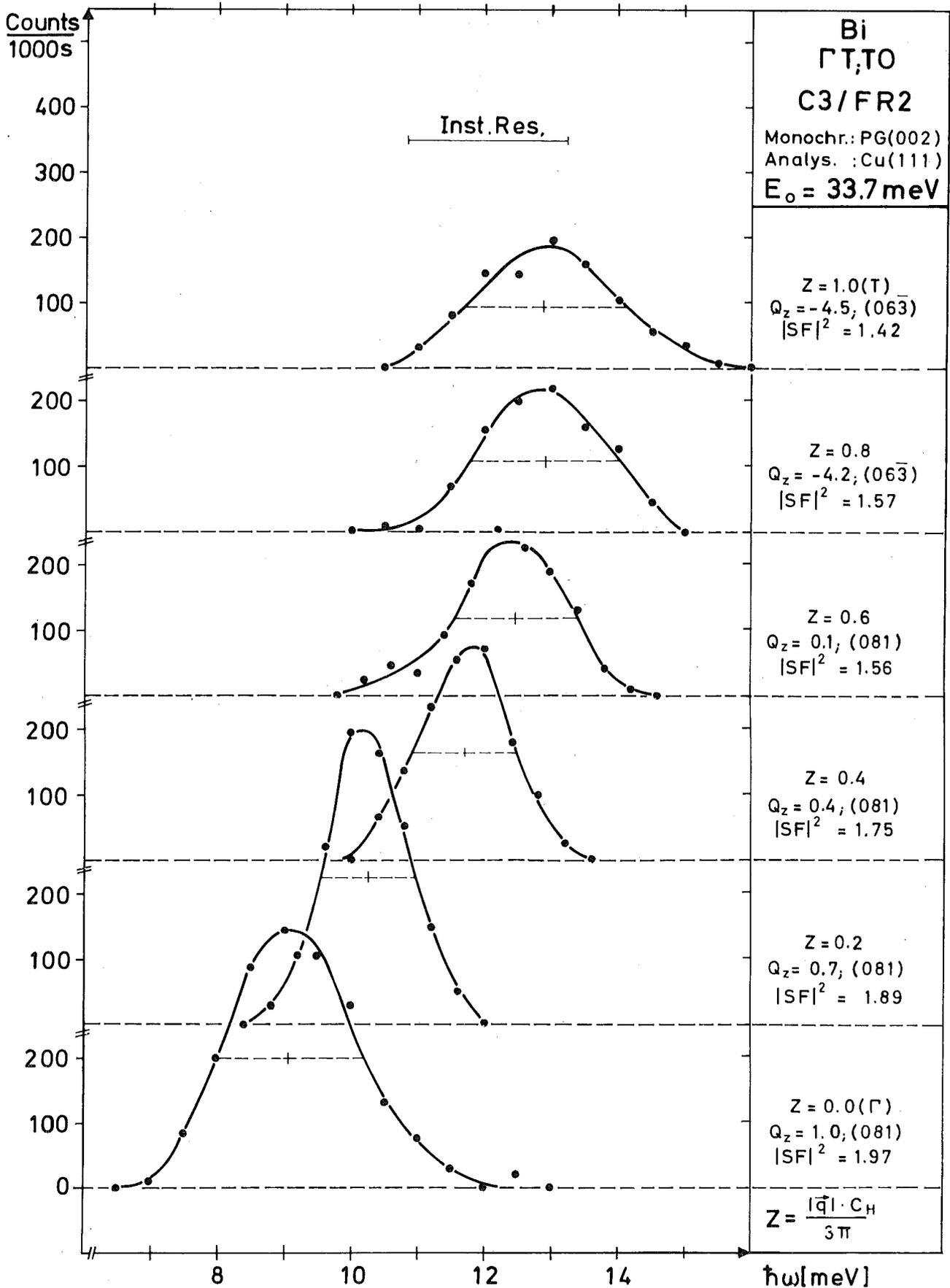


Abb. 11 Probe I (Bi): Transversal optische (TO) Phononen-Anregungen für verschiedene relative Wellenvektoren (Z) in  $\Gamma T$ -Richtung. Die durchgezogenen Kurven sind graphische Mittelungen der energieabhängig gemessenen Neutronenzählraten.

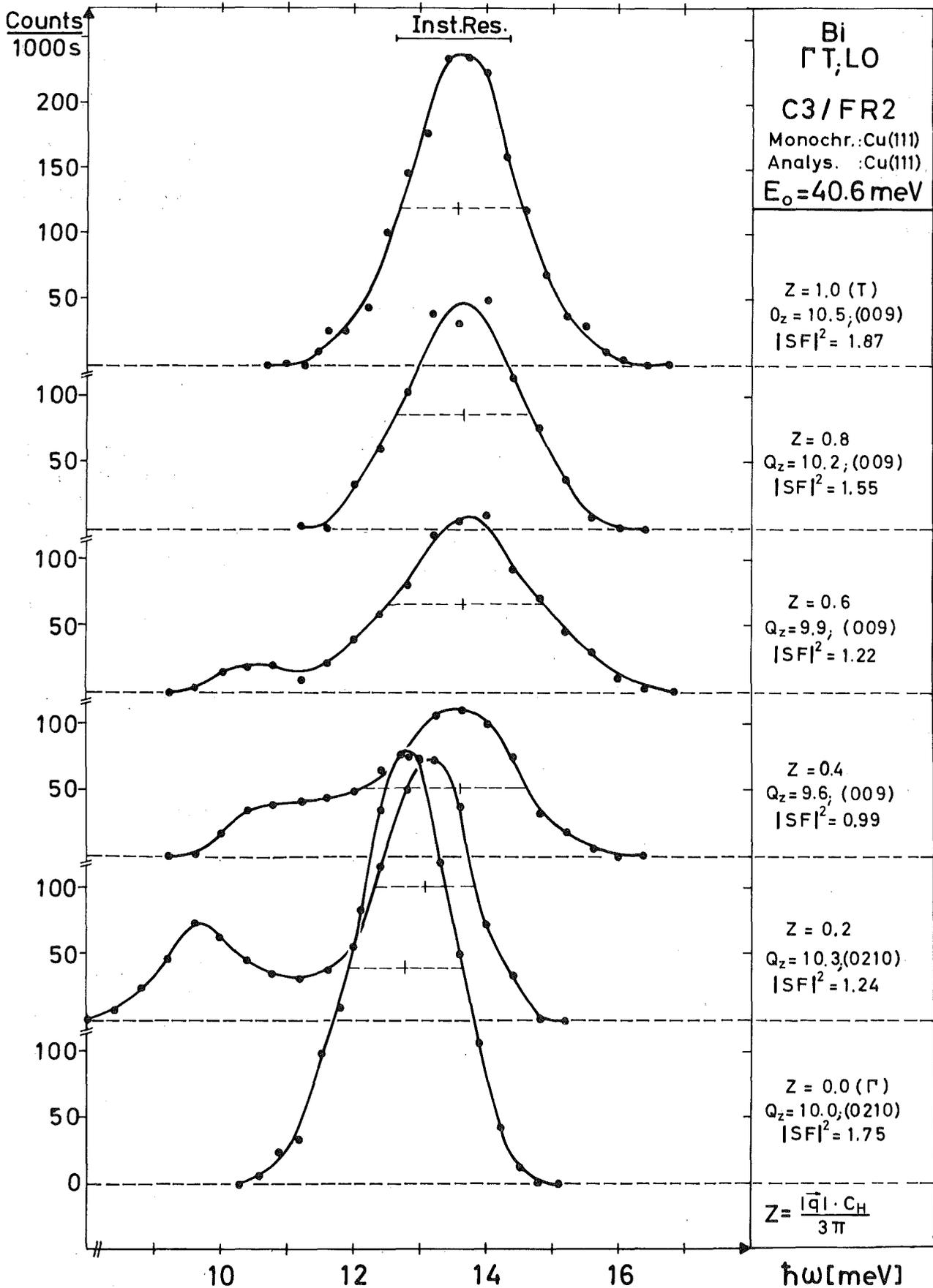


Abb. 12 Probe I (Bi): Longitudinale optische (LO) Phononen-Anregungen in  $\Gamma$ T-Richtung (Hauptmaxima). Die Nebenmaxima für Z = 0.2, 0.4, 0.6 sind auflösungsbedingte Anregungen anderer Phononen.

Cu (111) als Monochromator verwendet wurde. Die relativ hohen Einfallenergien im letzteren Fall sind notwendig, um Messungen an hoch indizierten reziproken Gitterpunkten (z.B. (0012)) mit guten unelastischen Struktur Faktoren durchführen zu können. Eine Verbesserung der instrumentellen Auflösung um 40 % gegenüber dem Dreiachsenspektrometer am C3-Strahlrohr im FR2 konnte unter vergleichbaren Bedingungen mit dem Spektrometer IN2 am Hochfluß-Reaktor (HFR) in Grenoble erzielt werden. An diesem Gerät wurden die Streugesetze von Probe III gemessen, wobei der Doppelmonochromator mit zwei Cu (111) Kristallen bestückt war. Als Analysator diente PG(004) mit einem zusätzlichen Kollimator vor dem Detektor. Am C3-Spektrometer wurde dagegen für alle Messungen Cu (111) mit kleiner Mosaik-Breite ohne nachfolgende Kollimation verwendet.

Sämtliche Streugesetze wurden bei der Temperatur des siedenden Stickstoffs gemessen. Dadurch konnte der Verlauf des Untergrundes wegen eines kleineren Debye-Waller-Faktors günstig beeinflusst und Lebensdauer-Effekte durch Mehrphononen-Prozesse deutlich reduziert werden.

Abb. 7 zeigt die Montage der Proben auf Goniometerköpfen, welche ihrerseits über ein Zentralgewinde hängend im Kryostat befestigt wurden. Sämtliches Befestigungsmaterial für die Einkristalle besteht aus Aluminium.

Die an einem reinen Bi-Einkristall von hoher kristallographischer Güte (Probe I) im Bereich der optischen Zweige gemessenen Phononen-Anregungen sind in Abb. 11 und Abb. 12 dargestellt. Man erkennt, daß im TO-Zweig für kleine Wellenvektoren ( $\vec{q}$ ) die Linienform sowie die maximale Streuintensität durch Fokussierungseffekte bestimmt wird. Ab Mitte der Brillouin-Zone ist dagegen allein die instrumentelle Auflösung von Bedeutung; sie bestimmt dort die Halbwertsbreite der gemessenen Neutronenzählraten. Für den LO-Zweig (Abb. 12) ist auffallend, daß bei mittleren relativen Wellenzahlen ( $0.2 \leq Z \leq 0.6$ ) auf der niederenergetischen Seite der Hauptmaxima zusätzliche Streuintensität beobachtet wird. Diese Tatsache wird auch von anderen Autoren berichtet /33/ und ist als Auflösungseffekt nachweisbar /35/. So werden z.B.

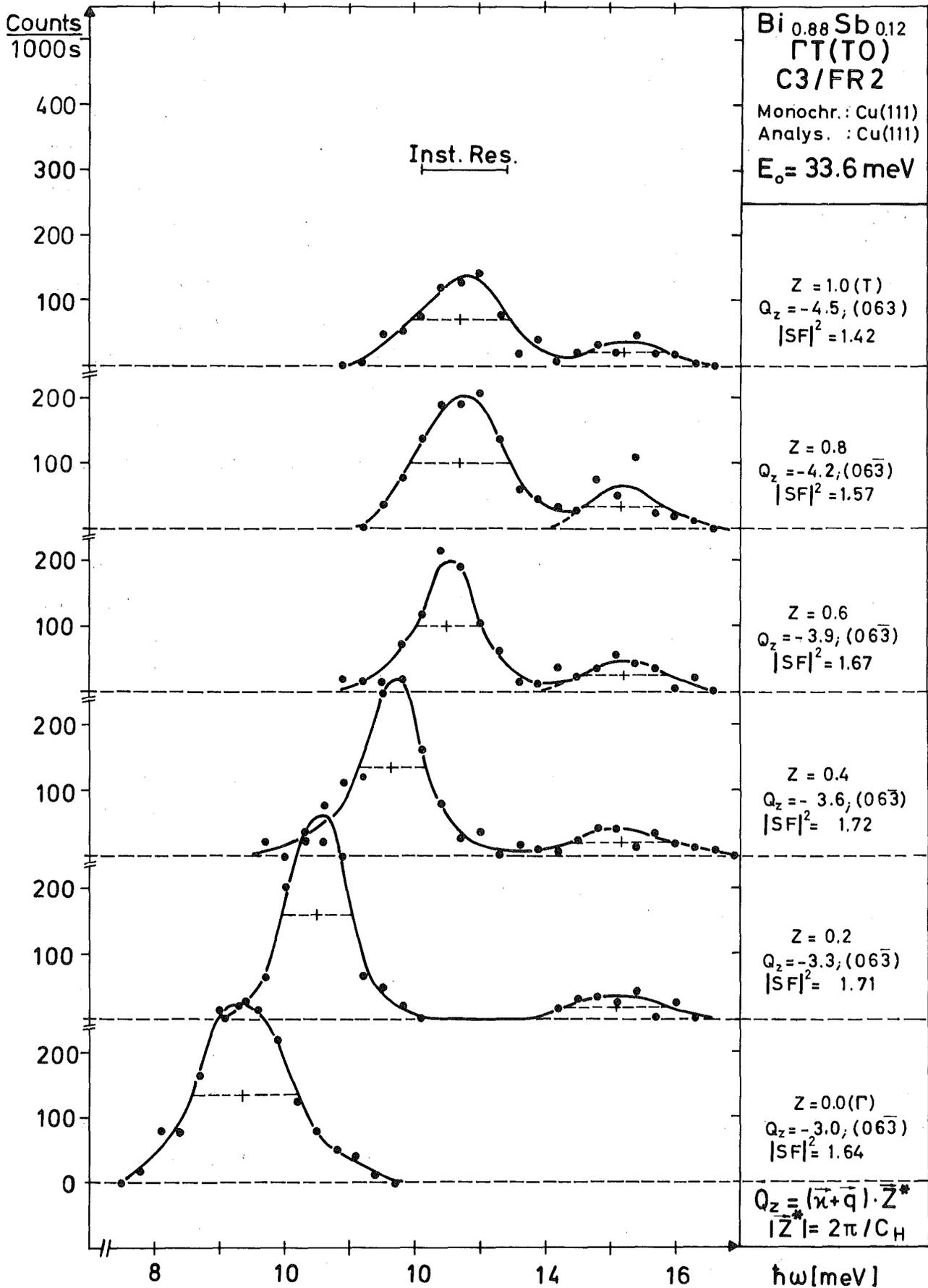


Abb. 13 Probe II ( $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ ): Streugesetze in  $\Gamma\text{T}$ -Richtung für Anregungen senkrecht zur trig. Achse. Die zusätzlichen Streuintensitäten bei 15 meV sind Beiträge der lokalisierten Moden ( $\text{LM}_1$ ).

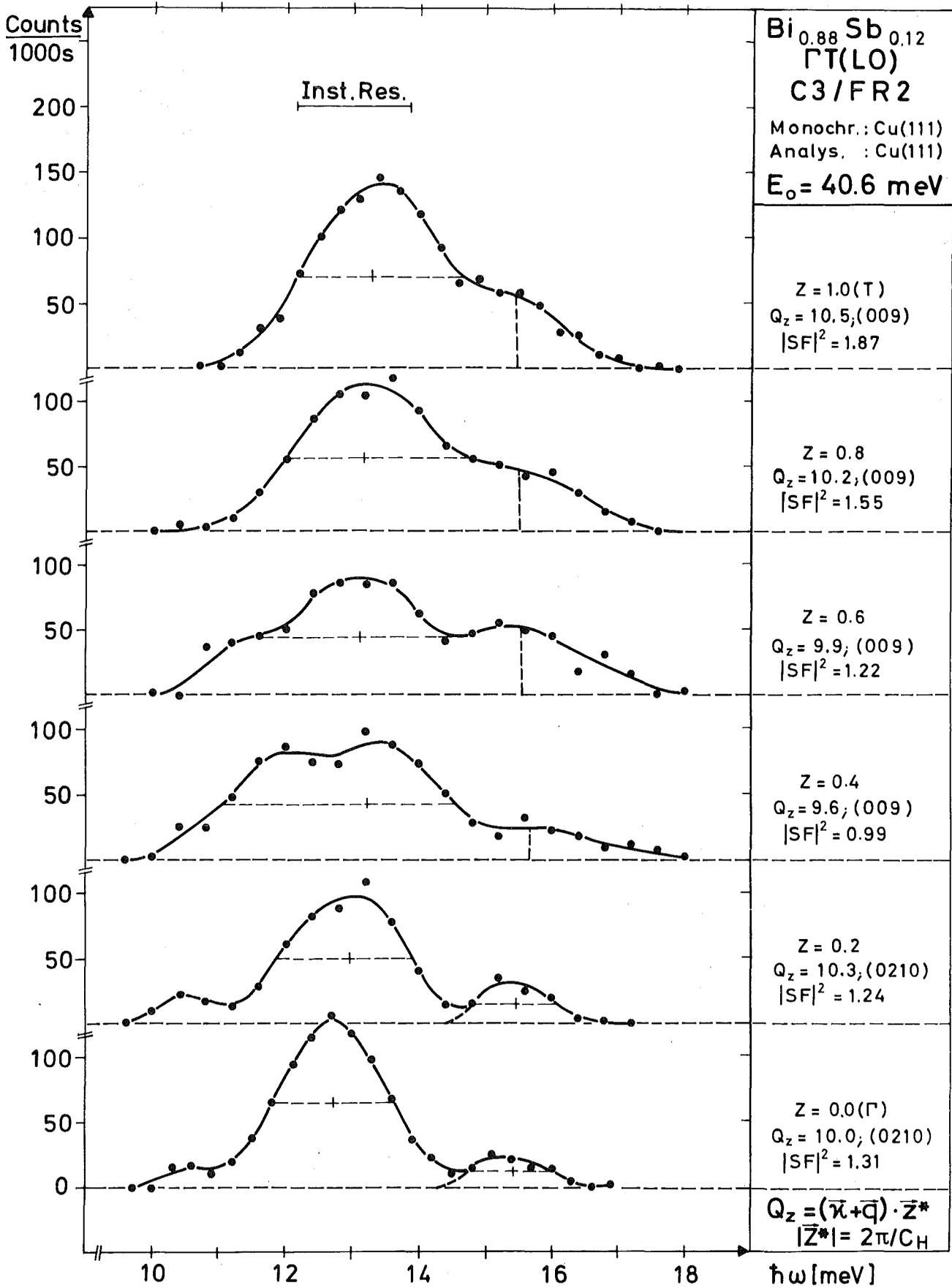


Abb. 14 Probe II (Bi<sub>0.88</sub>Sb<sub>0.12</sub>): Streugesetze in ΓT-Richtung mit Polarisation parallel zur trig. Achse. Die Hauptmaxima entsprechen den in-band Moden; die Nebenmaxima an den linken Flanken sind Überlagerungen von Auflösungs- und Zustandsdichte-Effekten. Die rechten Maxima sind Beiträge der LM<sub>||</sub>.

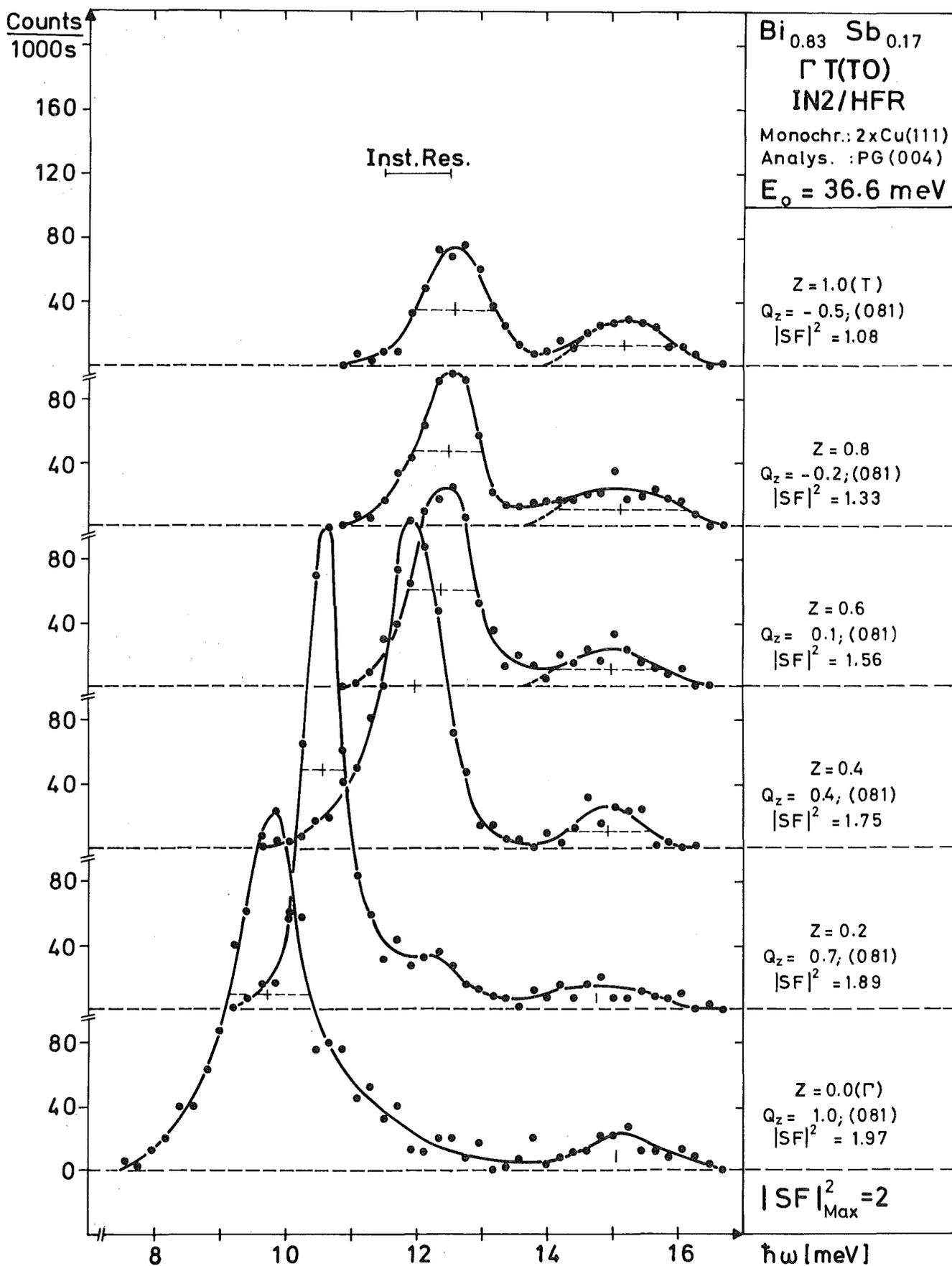


Abb. 15 Probe III (Bi<sub>0.83</sub>Sb<sub>0.17</sub>): Streugesetze für transversale Anregung in  $\Gamma T$ -Richtung. Das Intensitätsverhältnis von  $LM_1$ -Maximum zum Hauptmaximum nimmt zu, je enger die entsprechenden Schwerpunktlagen benachbart sind.

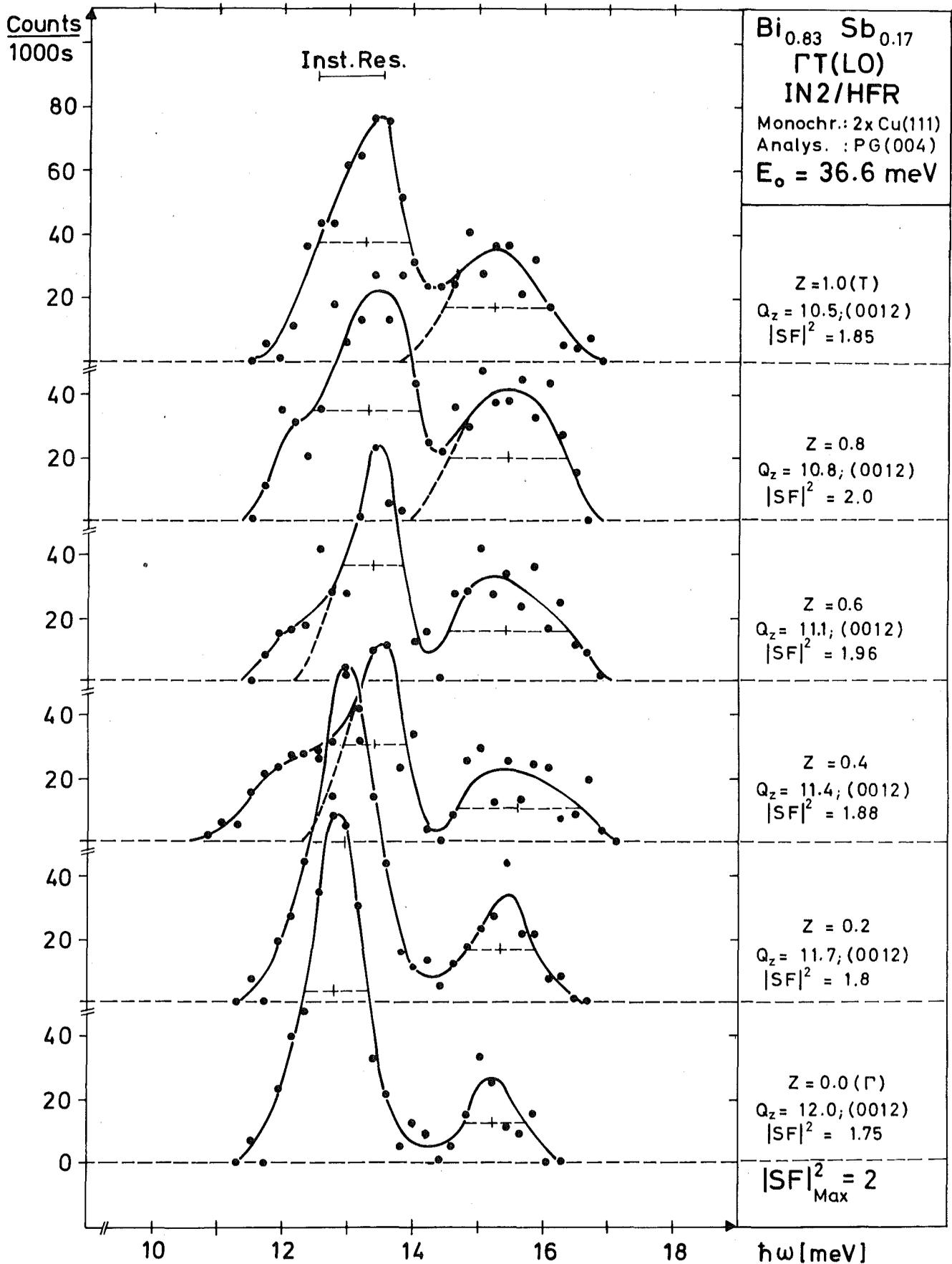


Abb. 16 Probe III ( $\text{Bi}_{0.83}\text{Sb}_{0.17}$ ): Streugesetze für longitudinale Anregungen in  $\Gamma\text{T}$ -Richtung. Die Halbwertsbreite der  $\text{LM}_{||}$ -Beiträge ist für  $Z \geq 0.4$  etwa doppelt so groß wie die instrumentelle Auflösung. An den linken Flanken der Hauptmaxima sind Auflösungs- und Zustandsdichte-Effekte zu beobachten.

am Gitterpunkt (009) infolge der endlichen Strahldivergenz nicht nur rein longitudinale Schwingungstypen (Hauptmaxima) angeregt, sondern, wie Berechnungen zeigen, auch andere Moden, deren Wellenvektor nicht in IT Richtung verläuft, die jedoch einen hohen Strukturfaktor besitzen. Eine experimentelle Überprüfung dieses Tatbestandes konnte für Probe I nicht durchgeführt werden. Mit Probe III jedoch wurden sowohl Messungen am C3-Spektrometer bei einer Auflösung ( $\Delta E$ ) von 1.7 meV als auch am IN2 ( $\Delta E = 1.0$  meV) durchgeführt; entsprechende Streugesetze werden in Abb. 17 miteinander verglichen. Korrigiert man die IN2 Messung bezüglich der Auflösung durch Faltung mit einer Gauss-Kurve von 1.4 meV Halbwertsbreite und vergleicht das Ergebnis mit entsprechenden Daten, die am C3-Spektrometer gemessen wurden, so ergibt sich ein Intensitätsdefizit im Bereich der unteren Flanke des Hauptmaximums bei den IN2 Messungen. Dieser Tatbestand ist ein Hinweis darauf, daß infolge schlechterer Auflösung am C3 zusätzliche Moden angeregt werden.

Gegenüber den Bi-Messungen ergeben sich aus den für die Leistungsproben II und III bestimmten Streugesetzen (Abbn. 13 - 16) folgende für hohe Massendefektkonzentrationen spezifische Veränderungen:

- (1) Die Hauptmaxima der Streugesetze, welche Anregungen der in-band Moden sind, also Bi-artige Schwingungstypen repräsentieren, sind in Abhängigkeit von ihrer Schwerpunktenenergie gegenüber entsprechenden Bi-Moden verschoben. Wie aus Abb. 18 hervorgeht, erfolgt diese Verschiebung unterhalb von 12 meV in Richtung höherer Energie, während oberhalb dieses Wertes eine starke Absenkung zu beobachten ist. Dieser Effekt ist unabhängig vom Wellenvektor und der Zweigzugehörigkeit der betreffenden Anregung.
- (2) In den LO-Spektren (Anregungen mit vornehmlich longitudinaler Polarisationskomponente) von Probe II treten die beim reinen Bi beobachteten Nebenmaxima für kleine und mittlere Wellenvektoren verstärkt hervor und erreichen für  $Z = 0.4$  die Intensität der Hauptmode (LO), so daß eine Separation kaum noch möglich ist. In den mit ver-

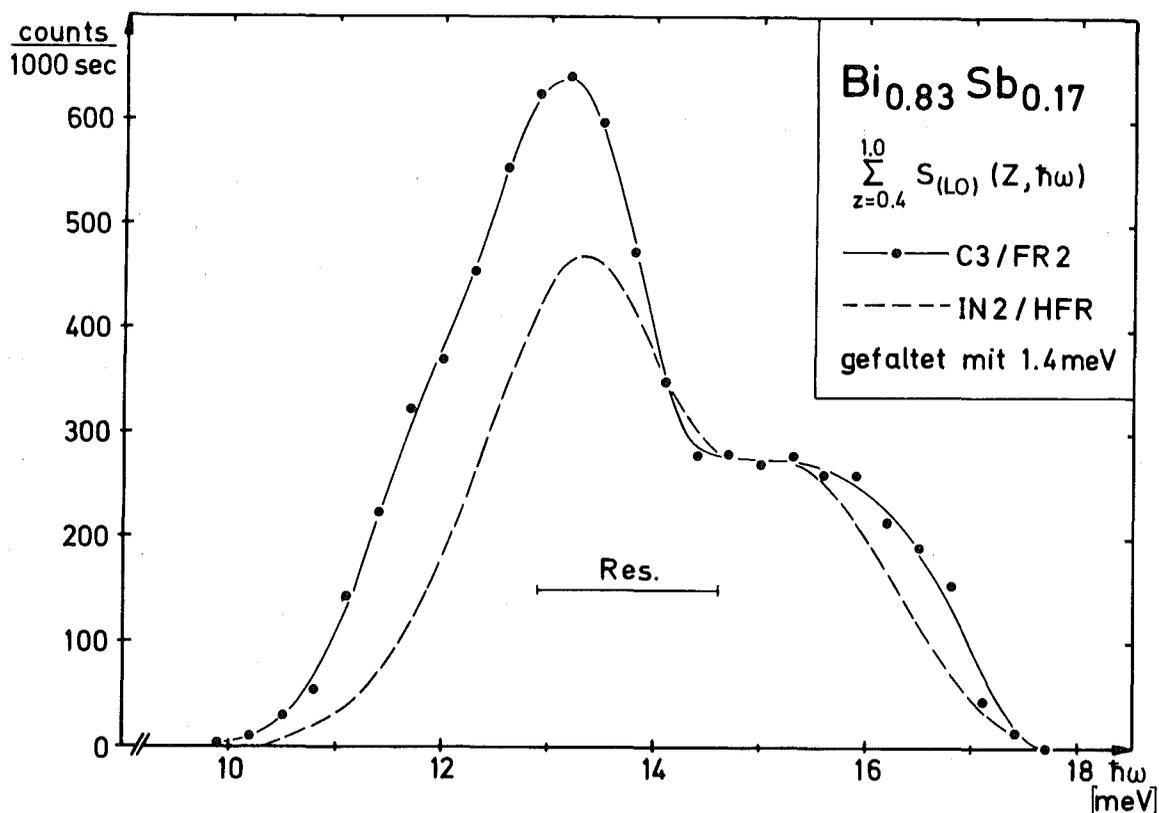


Abb. 17 Probe III: Einfluß der Auflösung auf die LO/LM $\parallel$ -Streugesetze. Die C3-Messung zeigt in der linken Flanke des Hauptmaximums gegenüber der auf gleiche Auflösung gefalteten IN2-Messung einen Intensitätsüberschuß, der durch die Anregung zusätzlicher Moden bedingt ist. (Auflösungs-Effekt)

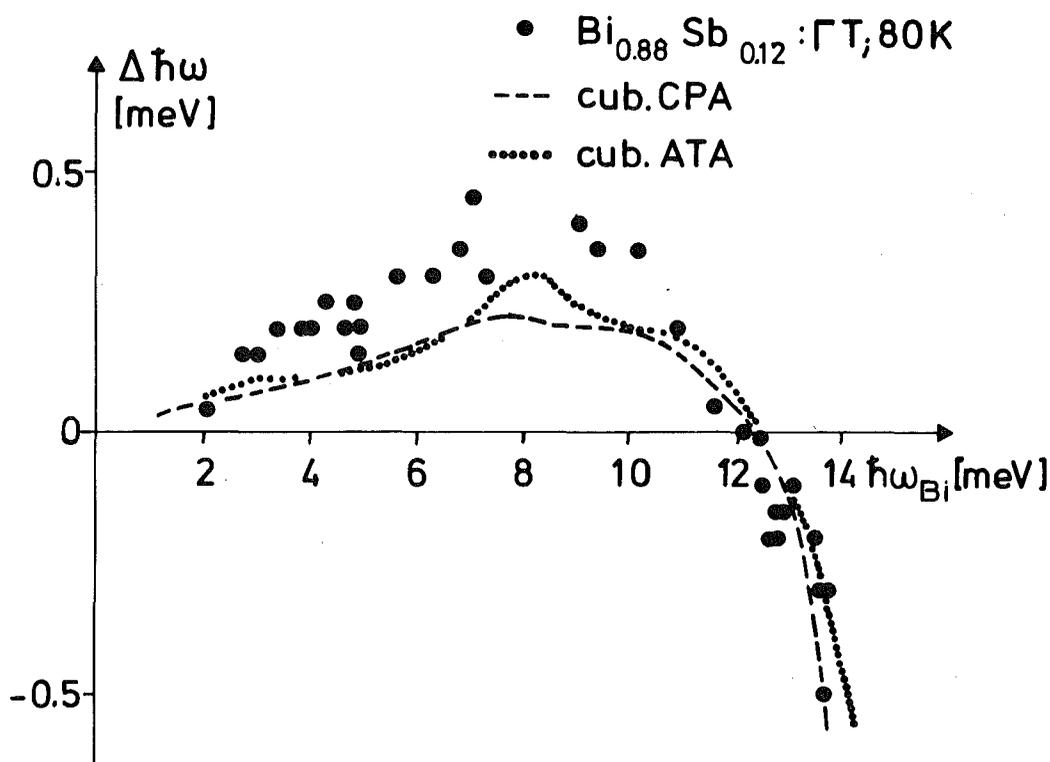


Abb. 18 Probe II: Energieabhängige Verschiebung der in-band Moden gegenüber entsprechenden Bi-Resonanzen. Die Punkte sind die experimentell in  $\Gamma T$ -Richtung bestimmten Abweichungen (s. Abb. 19).

besserer Auflösung für Probe III gemessenen longitudinalen Anregungsspektren (Abb. 16) erkennt man ebenfalls diese Nebenmaxima, jedoch mit deutlich verringerter Intensität. Daneben weisen die in-band Moden (Hauptmaxima) auch für große Wellenzahlen eine deutliche Asymmetrie in der Intensitätsverteilung auf, welche möglicherweise als Zustandsdichte-Effekt (s. Abschnitt 2) infolge der gestörten Gitterperiodizität zu interpretieren ist. Die hohe Phononenzustandsdichte (Abb. 24) im Energiebereich um 12 meV (optisches Maximum!), wo die asymmetrischen Beiträge vornehmlich liegen, spricht für diese Annahme. Die experimentelle Schwierigkeit besteht darin, daß dieser Zustandsdichte-Effekt von dem bereits oben beschriebenen Auflösungseffekt überlagert wird; dadurch ist eine klare Trennung beider Einflüsse nicht möglich.

- (3) Im Energiebereich oberhalb der Hauptmaxima wird zusätzliche Streuintensität beobachtet, welche je nach experimenteller Auflösung in Form eines weiteren Maximums oder nur als Schulter auftaucht. Es handelt sich hierbei um die Streubeiträge räumlich lokalisierter Schwingungen von Sb-Atomen im massengestörten BiSb-Gitter. Im einzelnen erhält man folgende experimentelle Information im Bereich dieser lokalisierten Moden (LM):

- (a) Die Schwerpunkt-Energien der LM-Maxima sind im Rahmen des experimentellen Fehlers unabhängig von der Dispersion der in-band Moden (Abbn. 19, 20). Die mit Polarisierung senkrecht zur trigonalen Achse angeregten  $LM_{\perp}$  liegen im Mittel 0.3 meV niedriger als entsprechende longitudinale Anregungen ( $LM_{\parallel}$ ). Die unterschiedlichen Sb-Konzentrationen von Probe II (12 at %) und Probe III (17 at %) beeinflussen die Energien der unter vergleichbaren Bedingungen gemessenen LM um ca. 0.2 meV; zur niedrigen Sb-Konzentration gehört dabei die kleinere LM-Energie (x in Abb. 20). Systematische Fehler durch Benutzung verschiedener Spektrometer konnten durch Testmessungen mit Probe II am IN2 ausgeschlossen werden.

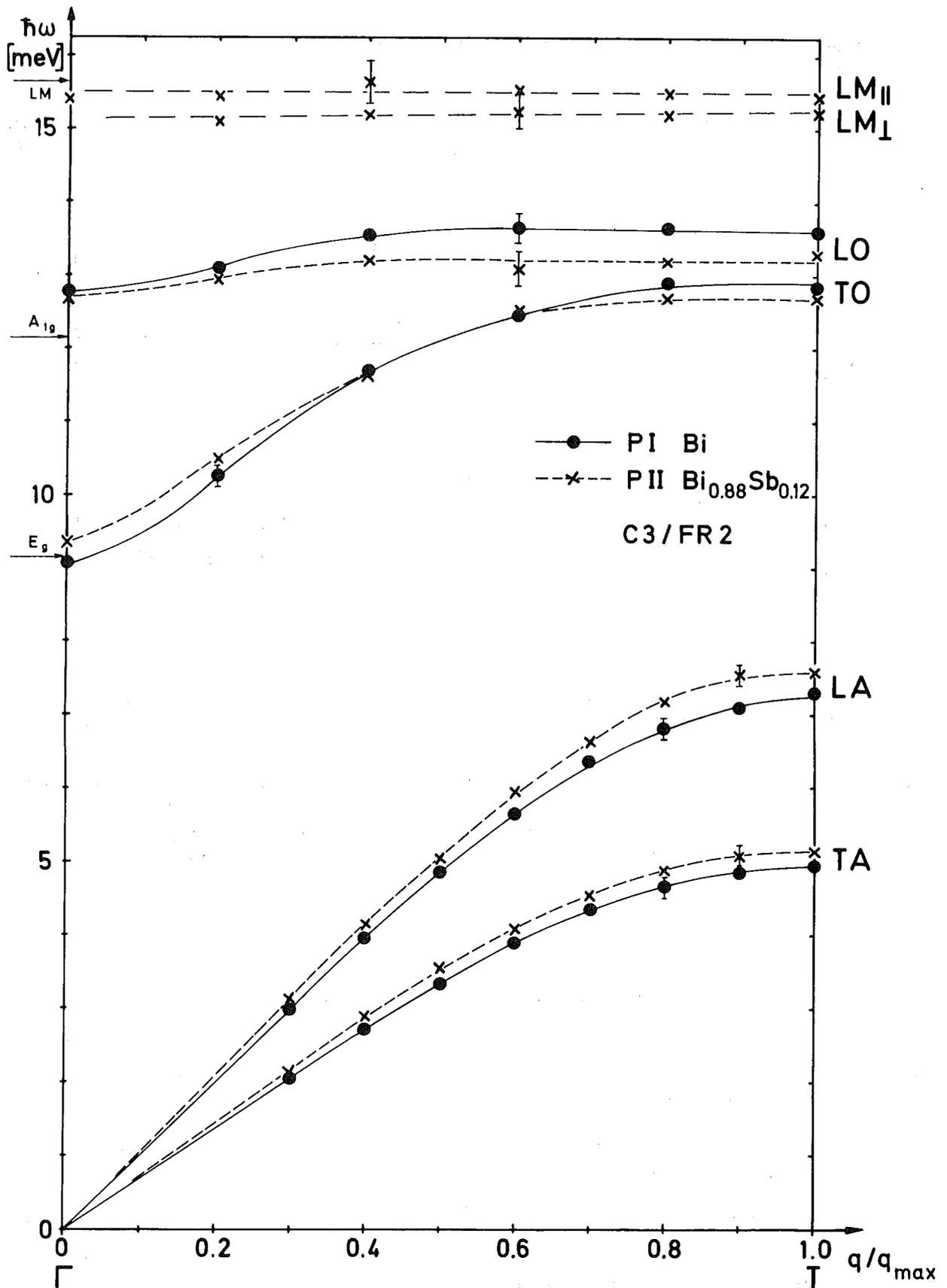


Abb. 19 Probe I und Probe II: Phononendispersion in  $\Gamma T$ -Richtung für  $T = 80$  K. Die Linien sind graphische Interpolationen der Meßwerte. Die Pfeile an der Energieskala geben die Lage der von Zitter und Watson (1974) gemessenen Raman-Moden an (Anhang III).

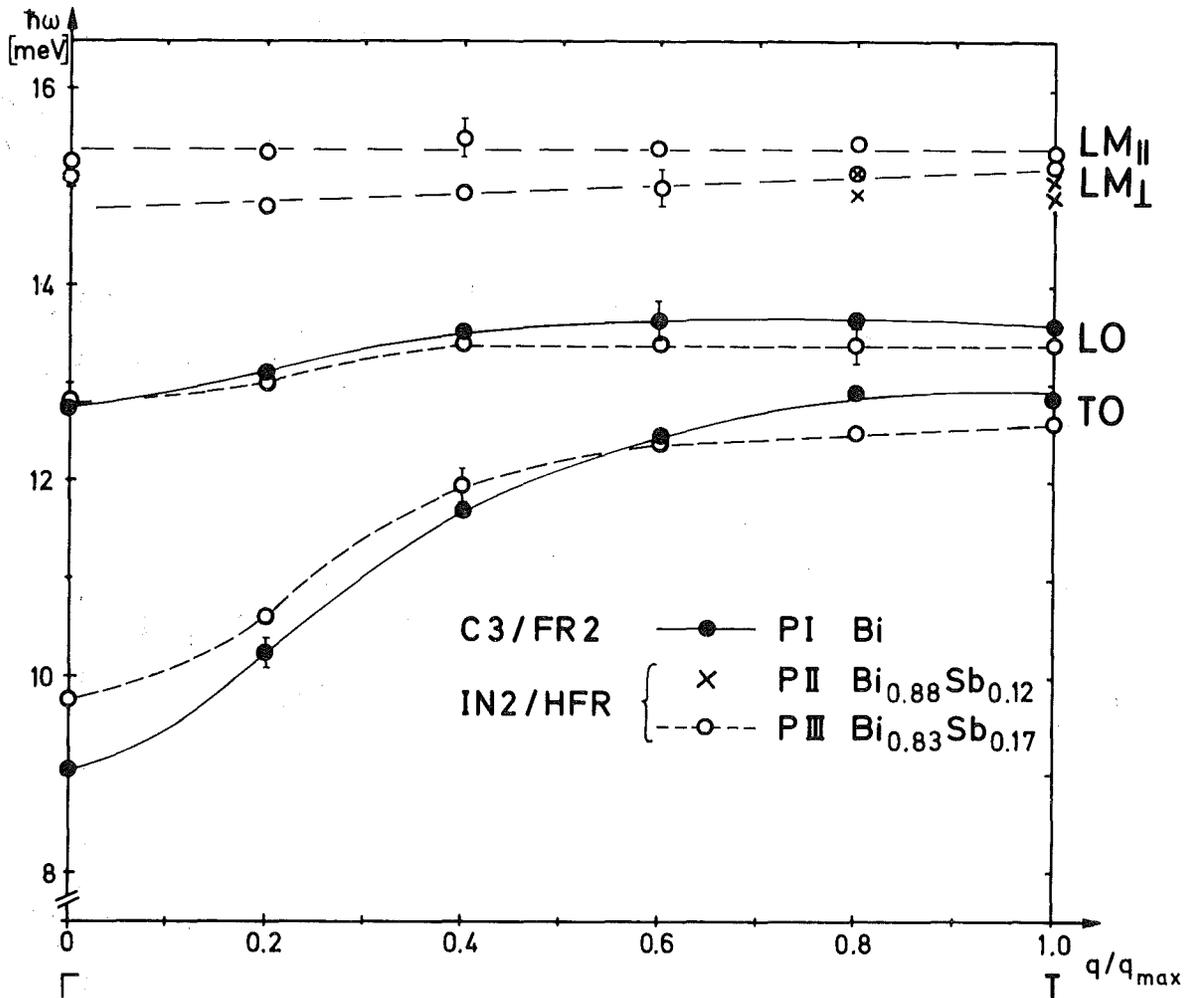


Abb. 20 Probe I und Probe III: Optische Zweige der Phononen-  
dispersion in  $\Gamma T$ -Richtung für  $T = 80^\circ K$ . Die Linien  
sind graphische Interpolationen der Meßwerte.  
(x) Testmessungen mit Probe II am IN2/HFR zur Be-  
stimmung der Sb-Konzentrationsabhängigkeit der LM-  
Energien.

(b) Die benachbarten Flanken der in-band Moden und der LM zeigen einen steilen Abfall und sind allein auflösungsbedingt. Es findet damit keine Überlappung beider Schwingungstypen statt, was für den Vergleich mit den theoretischen Modellen von besonderer Bedeutung ist (s. Abschnitt 6).

Die Halbwertsbreiten der LM-Maxima (Abb. 16) von Probe III betragen bis zu 2 meV und sind damit deutlich größer als die experimentelle Auflösung (1.0 meV). Sie entsprechen natürlichen Linienbreiten von mehr als 1.5 meV. Für Probe II ist eine Abtrennung der LM Linienform wegen der geringeren Auflösung des C3-Spektrometers nicht möglich.

Die Beiträge der LM sind nicht die reiner Einstein-Oszillatoren, wie man es bei starker Verdünnung erwarten würde. Sie repräsentieren vielmehr ein Spektrum von Sb-Anregungen, welches wegen der hohen Sb-Konzentration auch interne Schwingungen von Sb-Aggregaten enthält.

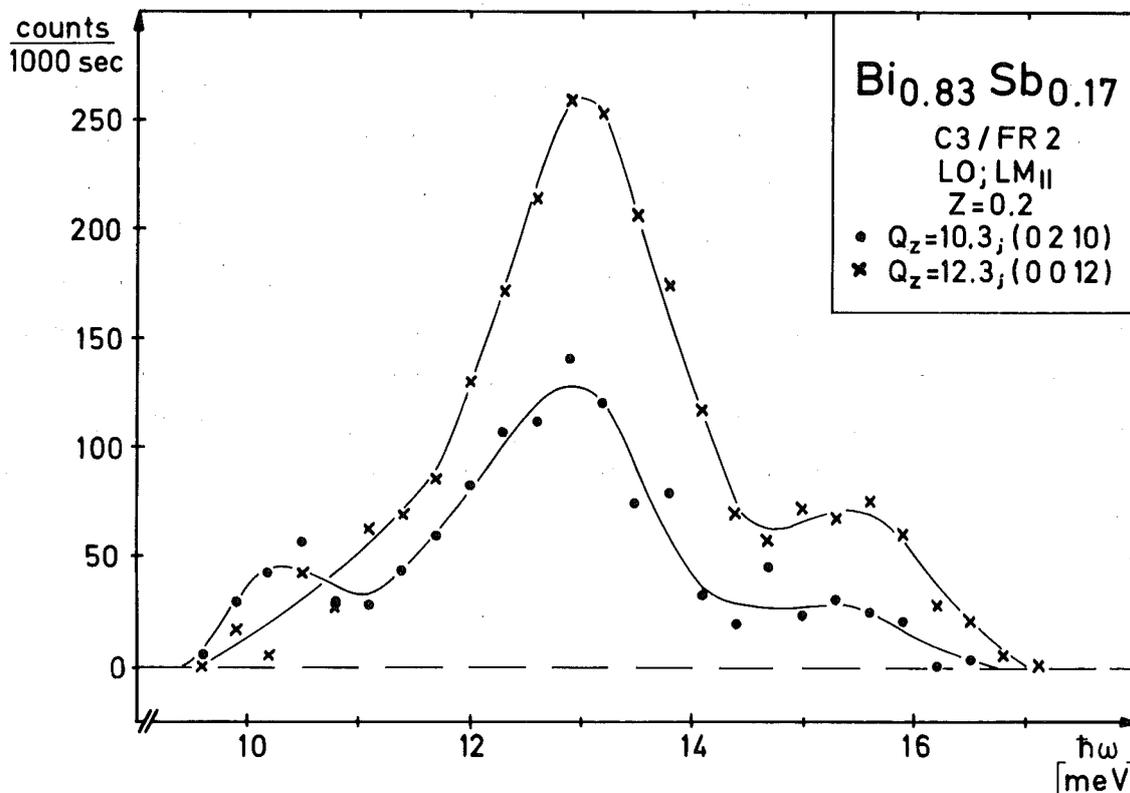


Abb. 21 Probe III: Lineare Abhängigkeit der Streuintensität der lokalisierten Mode (LM<sub>||</sub>) vom Strukturfaktor der in-band Mode (Hauptmaximum)

(c) Die Streuintensität der LM hängt sowohl vom Strukturfaktor der zugeordneten Bi-artigen Anregung als auch von deren Energie ab. Vergleicht man Streugesetze, welche unter sonst gleichen Bedingungen an verschiedenen reziproken Gitterpunkten, z.B. (0012) und (0210), mit unterschiedlichen unelastischen Struktur Faktoren gemessen wurden, so ergibt sich, daß die Höhe des LM-Maximums mit der des Hauptmaximums zunimmt (Abb. 21). Offenbar prägen benachbarte Bi-Atome den Sb-Schwingungen eine

definierte Phasenbeziehung auf, je nach Zugehörigkeit zu den beiden Untergittern der A7-Struktur. Die Kopplung zwischen den verschiedenen Oszillatoren führt auch dazu, daß die LM-Maxima umso stärker auftreten, je dichter benachbart die Bi-artige Anregung ist; gleichzeitig tritt eine Linienverbreiterung ein. Dieses Phänomen beobachtet man besonders deutlich in den optischen Zweigen beider Proben am T-Punkt der Brillouin Zone.

Beim Vergleich von Streugesetzmessungen und Raman-Untersuchungen /13/14/ ergibt sich eine gute Übereinstimmung für die LM-Energien (Abb. 19 und Anhang III). Im Bereich der in-band Moden liegt die LO ( $\vec{q} = 0$ ) - Mode der Raman-Messungen deutlich niedriger als entsprechende Neutronen Daten. Die Energien der TO ( $\vec{q} = 0$ ) - Moden, welche in /14/ als weitgehend konzentrationsunabhängig gemessen wurden, zeigen in den Dispersionen von Probe II und Probe III eine Abhängigkeit vom Sb-Gehalt. Sie sind gegenüber Bi um 0.3 bzw. 0.7 meV angehoben - in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Modellen (Abb. 18).

4. Messung der Phononenzustandsdichten von Bi und  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$  mit Hilfe eines Flugzeitspektrometers.

Die Streugesetzmessungen in  $\Gamma\text{T}$ -Richtung zeigen, daß die Verunreinigungseffekte in den dynamischen Eigenschaften von  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  Legierungen, insbesondere die Schwerpunktennergien der LM, weitgehend unabhängig vom Betrag des Wellenvektors ( $\vec{q}$ ) sind. Sie werden im wesentlichen durch die Polarisierung der in-band Moden und in geringem Maße auch von deren Energie beeinflusst (Abb. 20).

Die theoretischen Modelle CPA und ATA (Abschnitt 5), welche auf rein massengestörte Gitter anwendbar sind, benutzen als Information über die Dynamik des Wirtsgitters allein das Frequenzspektrum, die Phononenzustandsdichte  $\nu(\hbar\omega)$ . Streugesetze, die man mit ihrer Hilfe für Legierungen berechnen kann, enthalten als Parameter die Energie der ursprünglich reinen Bi-Resonanz, nicht jedoch deren Wellenvektor ( $\vec{q}$ ). Es erscheint deshalb sinnvoll, das totale Schwingungsspektrum für eine Legierungsprobe zu ermitteln und mit dem des perfekten Wirtsgitters zu vergleichen. Auf diese Weise läßt sich in einer integralen Form auch feststellen, welchen Einfluß andere Ausbreitungsrichtungen auf die LM besitzen.

Für die Bestimmung von Phononenzustandsdichten stehen zwei Methoden zur Verfügung:

- (a) Bei Kenntnis eines dynamischen Modells, in dem die Kopplungsparameter zwischen den Atomen durch Anpassungsrechnungen aus experimentell bestimmten Dispersionen  $\{\vec{q}, \omega(\vec{q})\}$  gewonnen wurden, läßt sich nach der sogenannten root-sampling Methode das Frequenzspektrum des Wirtsgitters synthetisieren/22/:

Dazu wird in einem irreduziblen Teil der Brillouin Zone ein engmaschiges Gitter äquidistanter Aufpunkte aufgespannt, für welche jeweils die Eigenwerte der dynamischen Matrix bestimmt und entsprechend ihrer Energie sortiert werden. Auf diese Weise erhält man ein Histogramm der Phononenzustandsdichte, wie es z.B. von Czachor et al.

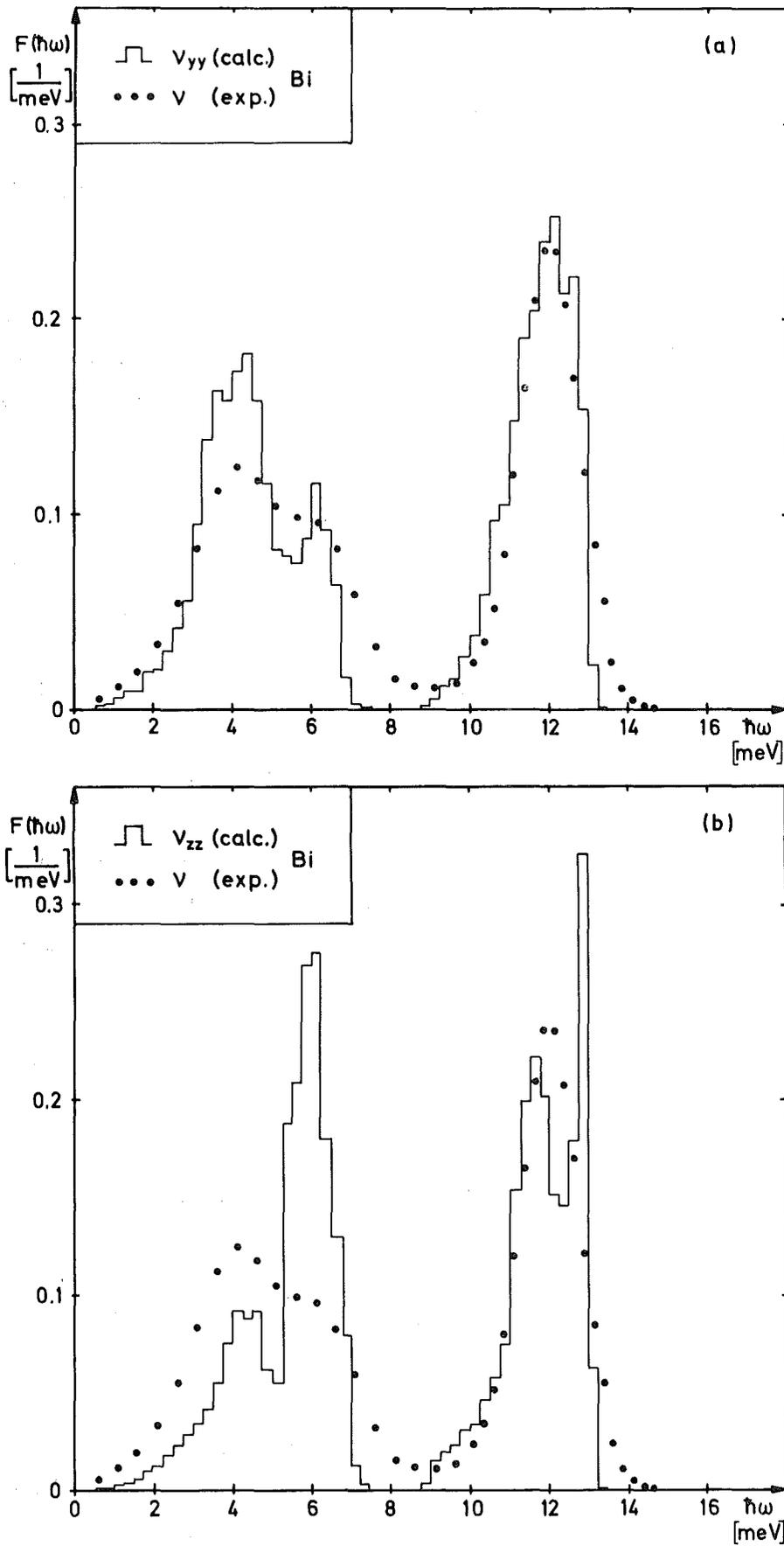


Abb. 22 Projizierte Zustandsdichten  $v_{yy}$  (Bild a) und  $v_{zz}$  (Bild b) von Bi, berechnet mit dem gitterdynamischen Modell von Czachor (1973) gemäß (5.30). Die Punkte sind Meßwerte der experimentell bestimmten Phononenzustandsdichte bei  $T = 80^\circ \text{K}$ .

(1972) /21/ für Bi berechnet worden ist. Projizierte Zustandsdichten, welche für die Erweiterung der CPA und ATA Theorien auf nicht kubische Systeme /20/ benötigt werden, lassen sich allein nach diesem Verfahren gewinnen. Die Zustände in einem Energieintervall werden dann mit dem Betragsquadrat der Polarisationskomponente  $\sigma_{\alpha}$  ( $\alpha = x, y, z$ ), je nach Projektionsrichtung, gewichtet und leisten entsprechend unterschiedliche Beiträge zur Phononenzustandsdichte (Glg. 5.30; Abb. 22).

- (b) Die andere Methode besteht in einer direkten Messung der Phononenzustandsdichte durch eine experimentelle Mittelung von Phononen-Streubeiträgen über viele Brillouin Zonen, so daß sämtliche Polarisierungen und Wellenvektoren äquivalent berücksichtigt werden. Bei diesem Verfahren, das für die Halbmetalle Bi und Sb von Salgado (1974) /22/ in zahlreichen Experimenten erprobt und durch Simulationsrechnungen getestet worden ist, fällt ein gepulster, monochromatischer Neutronenstrahl auf eine pulverisierte Probe des zu untersuchenden Materials. Die in einen bestimmten Raumwinkel gestreuten Neutronen werden in einer segmentförmigen Multidetektoranordnung nachgewiesen. Die Energieanalyse erfolgt mit einer nachgeschalteten elektronischen Einheit, in der die Flugzeit der Neutronen zwischen Probe und Detektor gemessen wird. Der schematische Aufbau des Flugzeitspektrometers TOF1 am Strahlrohr R7/FR2, mit dem die im folgenden beschriebenen Messungen durchgeführt wurden, ist in Abb. 23 wiedergegeben.

Für Vergleichszwecke wurden die Phononenzustandsdichten von reinem Bi und einer  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$  Legierungsprobe (IV) unter gleichen apparativen Bedingungen ermittelt. Um den Einfluß von Mehr-Phononen-Prozessen klein zu halten, befanden sich die Streuproben in einem Kryostaten bei einer Temperatur von 80 K. Als Monochromator diente ein zylindrischer Al-Einkristall, an dessen (220)Netzebenen der monochromatische Strahl mit einer Einfallenergie von 37.15 meV reflektiert wurde.

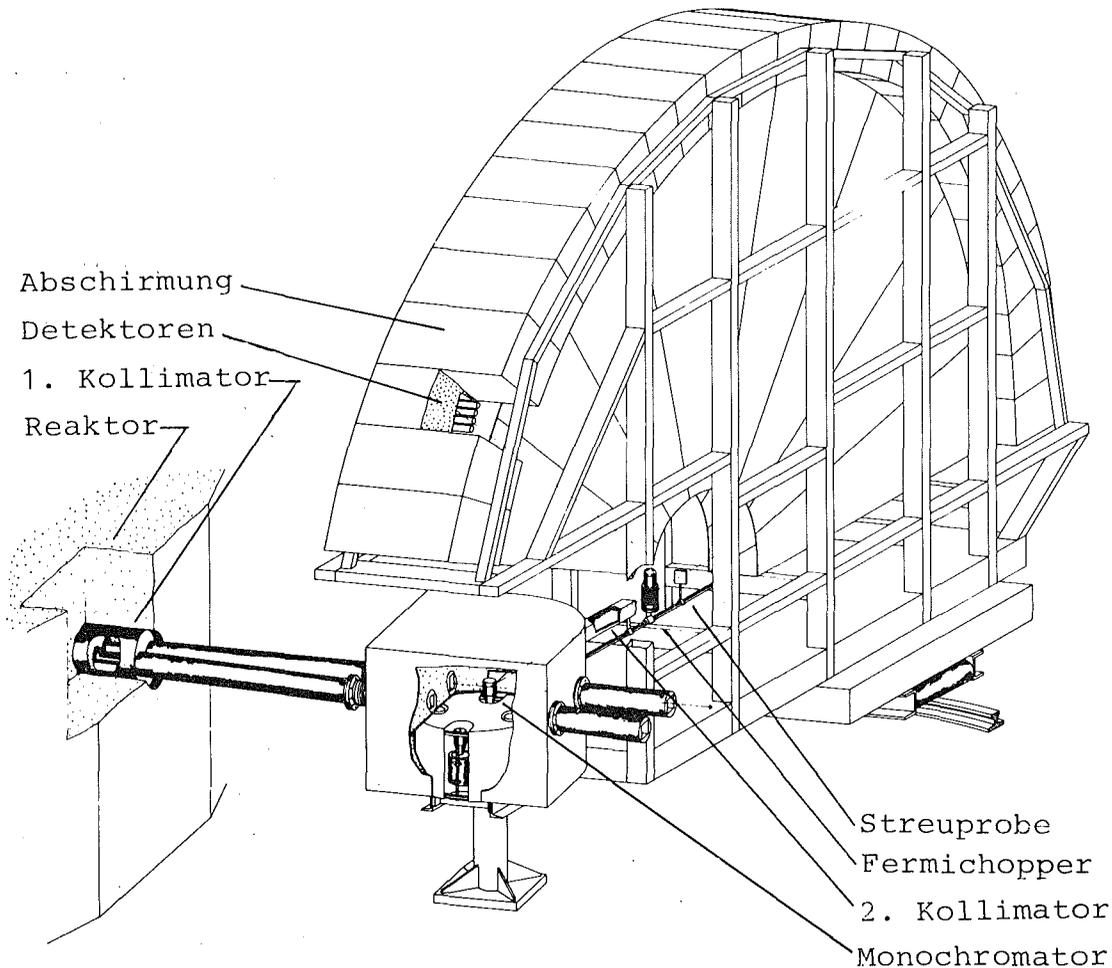


Abb. 23 Flugzeitspektrometer TOF1 am Strahlrohr R7 im Forschungsreaktor FR2/Karlsruhe

Die Halbwertsbreite lag bei 1.5 meV, was einer Energieauflösung von 4 % entspricht. Die Detektorbänke erfassen einen Streuwinkel zwischen  $90^\circ$  und  $150^\circ$ , der Flugweg der Anordnung beträgt konstant 3 m.

Die in Phononenerzeugung gemessenen Flugzeitspektren wurden mit Hilfe der Rechenprogramme SORTRES und TIFLIS / 37/ ausgewertet und in die entsprechenden Phononenzustandsdichten umgesetzt. Die experimentellen Ergebnisse für Bi und Probe IV sind in Abb. 24 dargestellt.

Charakteristisch für das Bi-Spektrum ist die Existenz einer breiten akustischen Frequenz-Verteilung mit zwei eng benachbarten Maxima und eines scharfen optischen Maximums in der Form einer Gauss-Verteilung. Zwischen beiden Bereichen befindet sich ein etwa 2 meV breiter Abschnitt mit geringer Zustands-

dichte, so daß sich insgesamt eine sogenannte Doppelpeak-Struktur mit einer Energielücke ergibt. Diese speziellen dynamischen Eigenschaften von Bi zusammen mit dem hohen Sb-Anteil ergeben im Legierungsspektrum folgende Veränderungen:

- (i) Der akustische Bereich wird geringfügig (2.5 %) in Richtung höherer Energien gestreckt, was durch die verminderte mittlere Atommasse  $\langle M \rangle \approx 198 \text{ ME}$  bedingt ist. Über diesen Effekt hinaus wird die obere Flanke des zweiten akustischen Maximums angehoben. Wie Modellrechnungen zeigen (Abschnitt 5; Abb.27), ist diese Erscheinung charakteristisch für eine Doppelpeak-Struktur in der Zustandsdichte des Wirtsgitters und möglicherweise auf akustische Schwingungen in Aggregaten leichter Verunreinigungen (Sb) zurückzuführen; in diesem Punkt besteht jedoch noch keine endgültige Klarheit.

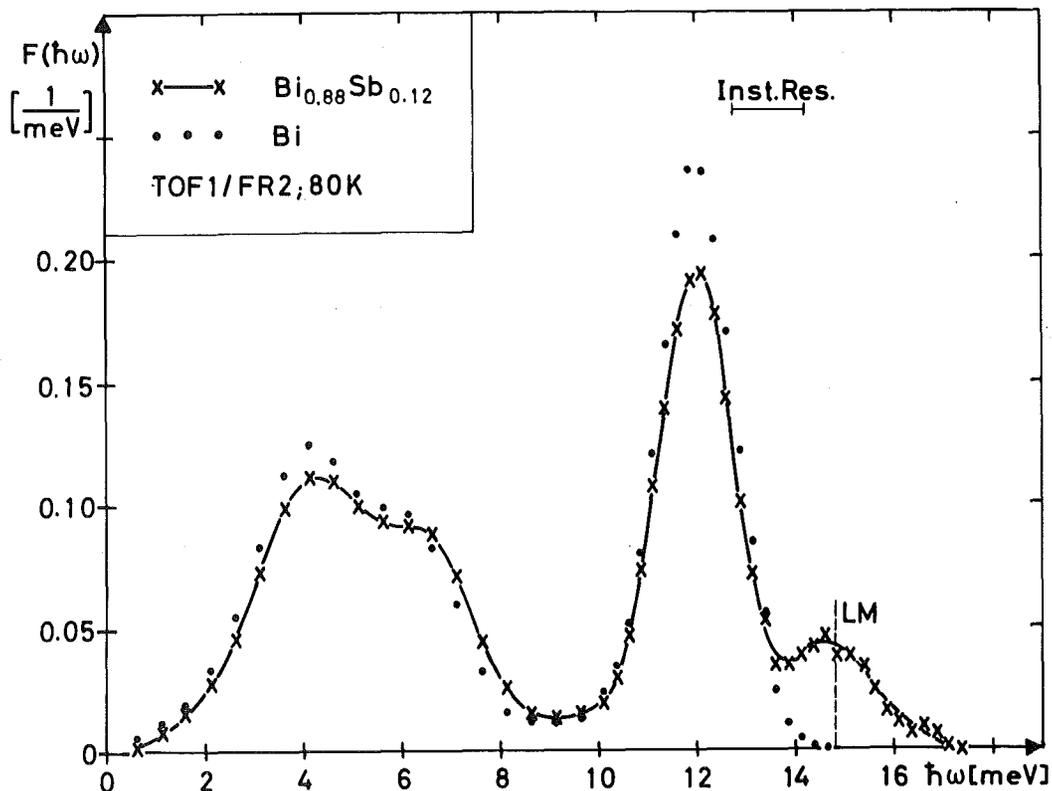


Abb. 24 Experimentell bestimmte Phononenzustandsdichten von Bi und Probe IV ( $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ ) bei  $T = 80 \text{ K}$ . Die Beiträge der lokalisierten Moden (LM) liegen oberhalb des Bi-Spektrums.

- (ii) Das optische Maximum unterscheidet sich nur in der Höhe von dem des reinen Bi, nicht jedoch in Lage und Linienform. In den Ausläufern der oberen Flanke taucht bei 14.8 meV der Beitrag der lokalisierten Moden als zusätzliches Maximum auf. Berücksichtigt man die apparative Auflösung, so ergibt sich eine deutliche Separation des lokalisierten Spektrums von dem der in-band Moden (Abb. 25). Die genaue Bestimmung der Linienform des LM-Maximums wird durch geringe Zählraten infolge des vergleichsweise kleinen Streuquerschnitts der Sb-Atome und spezieller Probleme der Flugzeittechnik erschwert; die Halbwertsbreite liegt geringfügig über der experimentellen Auflösung.

Im Vergleich zu den Streugesetzmessungen in  $\Gamma T$ -Richtung an Probe II (gleicher Sb-Gehalt) ist die LM-Schwerpunktlage in der Phononenzustandsdichte (14.8 meV) um ca. 0.3 meV in Richtung kleinerer Energien verschoben. Offensichtlich liefern andere Polarisations- und Ausbreitungsrichtungen, für welche die LM-Energien niedriger liegen als die in Abschnitt 3 beschriebenen, den Hauptbeitrag zum Frequenzspektrum. Diese Annahme erscheint plausibel, da auch die in-band Moden der  $\Gamma T$ -Richtung, als Bi-artige Anregungen mit der höchsten Energie, nur einen geringen Beitrag zur Phononenzustandsdichte liefern.

Das Meßergebnis ist in befriedigender Übereinstimmung mit einer Abschätzung für sehr kleine Sb-Konzentrationen, welche auf Elliott und Maradudin (1965) zurückgeht /38/. Sie liefert eine LM-Resonanz bei 14.4 meV.

## 5. Theorie

### 5.1 Analytische Modelle zur Beschreibung der Dynamik massengestörter Gitter

Auf die allgemeinen Probleme, die sich bei der Beschreibung der Gitterdynamik eines massenungeordneten Kristalls durch Wegfall der Translationsinvarianz ergeben, wurde bereits in Abschnitt 1 kurz eingegangen.

Die dort erwähnten analytischen Modelle zur Berechnung von Phononenzustandsdichten und Streugesetzen massengestörter Gitter wurden Ende der sechziger Jahre etwa gleichzeitig von Elliott und Taylor (CPA) /7/8/ sowie von Leath und Goodman (ATA)/9/10/11/ entwickelt. Mostoller /20/ erweiterte den CPA-Formalismus durch Einführung von projizierten Zustandsdichten auf nicht-kubische Systeme. Dieser Ansatz wird ebenso wie die kubische Näherung im folgenden untersucht.

Die formale Beschreibung der Dynamik ungeordneter Systeme - wobei es sich auch um magnetische oder elektronische Unordnung handeln kann - erfolgt durch Anwendung von Green's Funktionen. Ihre Form und ihre Beziehung zu experimentell beobachtbaren Größen läßt sich am besten am Beispiel eines monoatomaren, perfekten kubischen Gitters mit harmonischer Kopplung beschreiben. In einem solchen Gitter stellen die Bewegungen der Atome Überlagerungen von ebenen Wellen dar, wobei der Schwingungszustand durch eine ortsabhängige Größe, den Wellenzahlvektor  $\vec{q}$ , einen Polarisationsvektor  $\vec{\sigma}_j(\vec{q})$  und eine Frequenz  $\omega_j(\vec{q})$  bestimmt wird. Das Paar  $(\vec{q}, \omega_j(\vec{q}))$  charakterisiert einen Quantenzustand des Gitters, ein Phonon, das zum j-ten Phononenzweig gehört und durch folgende Green's Funktion beschrieben wird.

$$P_j(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{M} \frac{1}{[\omega_j(\vec{q})]^2 - \omega^2} \quad (5.1)$$

M ist hierbei die Masse der Gitterbausteine.

Betrachtet man  $\vec{q}$  und den Zweigindex j als Parameter, so besitzt (5.1) als Funktion von  $\omega$  Pole bei  $\pm \omega_j(\vec{q})$ . Die Linien-

form der in Streuexperimenten in Abhängigkeit von  $\omega$  zu beobachtenden Intensitäten - ohne Berücksichtigung von Auflösungs- erhält man als Imaginärteil von  $P_j(\vec{q}, z)$  mit der komplexen Frequenz  $z = \omega + i\delta$ . Für das zu beobachtende Streugesetz gilt also:

$$S_j(\vec{q}, \omega) \propto \lim_{\delta \rightarrow +0} \text{Im } P_j(\vec{q}, \omega + i\delta) \\ = \frac{\pi}{2\omega M} \left[ \delta(\omega - \omega_j(\vec{q})) + \delta(\omega + \omega_j(\vec{q})) \right], \quad (5.2)$$

wobei der erste Beitrag die Erzeugung und der zweite die Vernichtung eines Phonons beschreibt.

Die Green's Funktion, welche die Gesamtheit aller Phononen-Zustände beschreibt, erhält man durch Summation von (5.1) über sämtliche Zweige  $j$  und Wellenzahlvektoren  $\vec{q}$ :

$$P(\omega) = \frac{1}{3NM} \sum_j \sum_{\vec{q}} \frac{1}{[\omega_j(\vec{q})]^2 - \omega^2} \quad (5.3)$$

$N$  ist die Gesamtzahl der Gitteratome.

Die Summationen lassen sich durch Einführung einer Phononenzustandsdichte  $\nu(\omega)$  in eine Integration verwandeln, so daß (5.3) zu folgender Darstellung äquivalent ist:

$$P(\omega) = \frac{1}{M} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\nu(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (5.4)$$

Es läßt sich zeigen /3/, daß  $P(\omega)$  das Diagonalelement einer Matrix  $\bar{P}(\omega)$  ist, für die gilt:

$$\bar{P}(\omega) = \left[ M \omega^2 \bar{E} - \bar{\phi} \right]^{-1} \quad (5.5)$$

Hierbei ist  $\bar{E}$  die Einheitsmatrix und  $\bar{\phi}$  die Kraftkonstanten-Matrix ( $N \times N$ ).

In einem Legierungssystem sind die Massen der Gitteratome ( $M_O$  : Wirtsatom ;  $M_d$  : Defektatom) ortsabhängig, und auch die

Kraftkonstanten-Matrix ist i.a. nicht mehr translationsinvariant und muß durch einen Korrekturterm ergänzt werden. Für die Green's Funktion des gestörten Systems gilt dann

$$\bar{G}(\omega) = \left[ M_0 \omega^2 \bar{E} - \bar{\phi}_0 - \bar{C} \right]^{-1} \quad (5.6)$$

wobei  $\bar{\phi}_0$  die Kraftkonstanten-Matrix des Wirtsgitters (Hauptlegierungsanteil) und  $\bar{C}$  die Störungsmatrix ist:

$$\bar{C} = M_0 \omega^2 \bar{E} - \bar{M} \omega^2 + \Delta \bar{\phi} \quad (5.7a)$$

$\Delta \bar{\phi}$  enthält die Kraftkonstanten-Veränderungen und die diagonale Massen-Matrix  $\bar{M}$  (on-diagonal disorder) je nach Positionsindex  $\ell$  die Massen der Wirts- bzw. Defektatome.

Für reine Massendefekte lauten die Elemente der Störungsmatrix  $\bar{C}$  :

$$C(\ell, \ell') = \left[ M_0 \omega^2 \theta(\ell) \right] \delta(\ell, \ell') \quad (5.7b)$$

mit  $\theta(\ell)$  als relativer Massendifferenz, für welche gilt:

$$\theta(\ell) = \begin{cases} (M_0 - M_d)/M_0 & : \text{Defekt in } \ell \\ 0 & : \text{Wirt in } \ell \end{cases} \quad (5.7c)$$

Substituiert man (5.5) in (5.6), so erhält man die aus der Störungsrechnung bekannte Dyson Gleichung:

$$\bar{G}(\omega) = \bar{P}(\omega) + \bar{P}(\omega) \bar{C} \bar{G}(\omega) \quad (5.8)$$

Für Mischkristalle mit mehr als  $10^{20}$  Defekten ist das durch (5.8) definierte Gleichungssystem nur mit Näherungsmethoden der statistischen Mechanik lösbar.

Die wichtigste Annahme, auf der beide im folgenden behandelte Modelle beruhen, ist die, daß Streuvorgänge auch in einem Medium mit hoher Defektkonzentration nur an einzelnen, isolierten Defekten erfolgen. Die Einflüsse von Defektansammlungen, welche durchaus wahrscheinlich sind, werden also im Ansatz vernachlässigt und die Streupotentiale additiv behandelt. Diese Näherung wird als "single site approximation" bezeichnet /7/.

Sämtliche Streuprozesse, die an einem Einzeldefekt erfolgen können, d.h. Einzel- und Mehrfachstreuungen, werden in einer Streumatrix  $\langle \bar{t} \rangle$  zusammengefaßt. Die Mittelung bringt dabei zum Ausdruck, daß die Vorgeschichte des zu streuenden Zustandes von allen möglichen Konfigurationen der übrigen Streuzentren (Defekte) beeinflußt wird. Diese Mittelung nennt man Konfigurationsmittelung.

Für einen reinen Massendefekt ist  $\langle \bar{t} \rangle$  diagonal und lautet:

$$\langle \bar{t} \rangle = \frac{c(\theta M_0 \omega^2)}{1 - (\theta M_0 \omega^2) P_0(\omega)} \bar{E} \quad (5.9)$$

Dabei ist  $P_0(\omega)$  das Diagonalelement des Green's Funktion des perfekten Wirtsgitters nach (5.5) und  $c$  die Konzentration der Defekte.

Zur sogenannten Selbstenergie  $\bar{\Sigma}$ , welche durch

$$\langle \bar{G} \rangle = \bar{P} + \bar{P} \bar{\Sigma} \langle \bar{G} \rangle \quad (5.10)$$

definiert ist und eine effektive Masse beschreibt /3/, steht  $\langle \bar{t} \rangle$  in der Beziehung

$$\langle \bar{t} \rangle = \bar{\Sigma} \bar{P} \left[ 1 - \bar{\Sigma} \bar{P} \right]^{-1} \quad (5.11)$$

Die gemittelte T-Matrix stellt damit die Summe der Mehrfachstreuungen dar, welche nach Faktorisierung der einzelnen Streubeiträge eine geometrische Reihe ergibt. Löst man nach  $\bar{\Sigma}$  auf, welche dann ebenso wie  $\langle \bar{t} \rangle$  und  $\bar{P}$  diagonal ist, so erhält man unter Benutzung von (5.9) für das Diagonalelement der Selbstenergie

$$\Sigma(\omega) = \frac{c(\theta M_0 \omega^2)}{1 - (1 - c)(\theta M_0 \omega^2) P_0(\omega)} \quad (5.12)$$

Da  $P_0(\omega)$  durch die Zustandsdichte des Wirtsgitters gemäß (5.4) bekannt ist, läßt sich mit den Gleichungen (5.12) und (5.10) die Green's Funktion des gestörten Gitters in der Einzeldefekt-Näherung berechnen. Das Ergebnis (5.12), welches von Elliott und Taylor (1967) hergeleitet wurde, stellt nur für kleine Defektkonzentrationen ( $c \leq 0.03$ ) eine gute Näherung dar, da nur in diesem Fall eine Zerlegung der Streuvorgänge in unabhängige

Prozesse sinnvoll ist.

Für größere  $c$  erhält man eine bessere Beschreibung des gemischten Systems, wenn in (5.12)  $P_O(\omega)$  durch das Diagonalelement  $G_V^O$  der Green's Funktion eines massengemittelten Kristalls (virtual crystal) ersetzt wird.

$$\bar{G}_V(\omega) = \left[ \langle M \rangle \omega^2 \bar{E} - \bar{\phi}_O \right]^{-1} \quad (5.13)$$

Für die mittlere Masse  $\langle M \rangle$  gilt:

$$\langle M \rangle = (1 - \theta c) M_O \quad (5.14)$$

Dieser Ansatz geht auf Leath und Goodman (1969) zurück und wird im engeren Sinne als Näherung mit gemittelter T-Matrix (ATA) bezeichnet.

Bezogen auf den virtuellen Kristall stellen sowohl die Wirtsgitteratome als auch die zulegierten Defektatome Störungen mit den Konzentrationen  $(1 - c)$  bzw.  $c$  dar, so daß (5.12) eine symmetrische Form in den Legierungskomponenten annimmt. Es gilt dann

$$\Sigma(\omega) = \langle M \rangle \omega^2 \frac{(1 - c) \theta_A + c \theta_B + \theta_A \theta_B \langle M \rangle \cdot G_V^O}{1 - \left[ c \theta_A + (1 - c) \theta_B \right] \langle M \rangle \omega^2 G_V^O} \quad (5.15)$$

mit den relativen Massendifferenzen

$$\theta_A = \frac{\langle M \rangle - M_O}{\langle M \rangle} \quad \text{und} \quad \theta_B = \frac{\langle M \rangle - M_d}{\langle M \rangle} .$$

Durch Einsetzen von (5.14) vereinfacht sich (5.15) zu

$$\Sigma(\omega) = M_O (1 - \theta c) \Pi(\omega)$$

mit

$$\Pi(\omega) = \frac{1}{(1 - \theta c)} \cdot \frac{\theta^2 c (1 - c) M_O \omega^2 G_V^O(\omega)}{1 - (1 - 2c) \theta M_O \omega^2 G_V^O(\omega)} \quad (5.16)$$

Mit der so definierten Selbstenergie läßt sich die ATA-Green's Funktion des gestörten Systems berechnen:

$$\langle G(\omega) \rangle = \frac{1}{\langle M \rangle} \int_0^{\omega_V} \frac{\rho_V(\omega')}{\omega^2 [1 - \Pi(\omega)] - \omega'^2} d\omega' \quad (5.17)$$

Hierbei ist  $\rho_V(\omega)$  die Phononenzustandsdichte des virtuellen Kristalls, welche man durch eine Skalentransformation aus der Zustandsdichte  $\nu(\omega)$  des Wirtsgitters erhält:

$$\rho_V(\omega) = \nu\left(\left[1 - c\theta\right]^{\frac{1}{2}} \omega\right) \quad (5.18)$$

Numerische Ergebnisse nach dem ATA-Formalismus erhält man dadurch, daß man zuerst das Diagonalelement der Green's Funktion  $G_V^O$  des virtuellen Kristalls in Abhängigkeit von  $z = \omega + i\delta$  bestimmt, wobei  $\delta$  eine infinitesimale Größe ist, welche für  $0.1 \leq \hbar\omega \leq 18$  meV mit  $10^{-5}$  eingesetzt wurde. Für die Berechnung wird in (5.4) die Masse des Wirtsgitters  $M_O$  durch die mittlere Legierungsmasse  $\langle M \rangle$  (5.14) ersetzt und außerdem  $\nu(\omega)$  durch  $\rho_V(\omega)$  gemäß (5.18) substituiert. Die Integration in der komplexen Ebene erfolgt analytisch jeweils in Abschnitten zwischen zwei Meßpunkten  $\nu(\omega_1)$  und  $\nu(\omega_2)$ , wo die Zustandsdichte linear interpoliert wird. Die entsprechende Integrationsformel lautet dann:

$$\int_{z_1}^{z_2} \frac{az + b}{z^2 - c^2} dz = \frac{a}{2} \log(z^2 - c^2) + \frac{b}{2c} \log\left(\frac{z - c}{z + c}\right) \Bigg|_{z_1}^{z_2} \quad (5.19)$$

Bei Kenntnis von  $G_V^O$  läßt sich dann die Selbstenergie  $\Pi(\omega)$  aus (5.16) algebraisch bestimmen. Als abschließender Schritt wird dann die ATA-Green's Funktion  $\langle G(\omega) \rangle$  nach (5.17) berechnet, wobei wieder das gleiche Integrationsverfahren wie bei der Bestimmung von  $G_V^O$  anwendbar ist.

Die Ergebnisse solcher Berechnungen für  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$  sind in Abb. 25 zusammengefaßt. Die Darstellung zeigt, daß  $\Pi(\omega)$  im Bereich zwischen 14 meV und 15 meV ein ausgeprägtes Resonanzverhalten zeigt. Die lokalisierten Moden sind dementsprechend auf ein schmales Frequenzband beschränkt, was charakteristisch für das ATA-Modell ist/12/. Auf die physikalischen Aussagen, die man aus diesem Ergebnis gewinnen kann, wird im folgenden noch ausführlicher eingegangen.

Die Näherung der kohärenten Potentiale (CPA) geht ebenfalls von der Beziehung (5.12) aus, wobei die Green's Funktion  $P_O(\omega)$  des perfekten Wirtsgitters durch eine Green's Funktion  $G_O(\omega)$

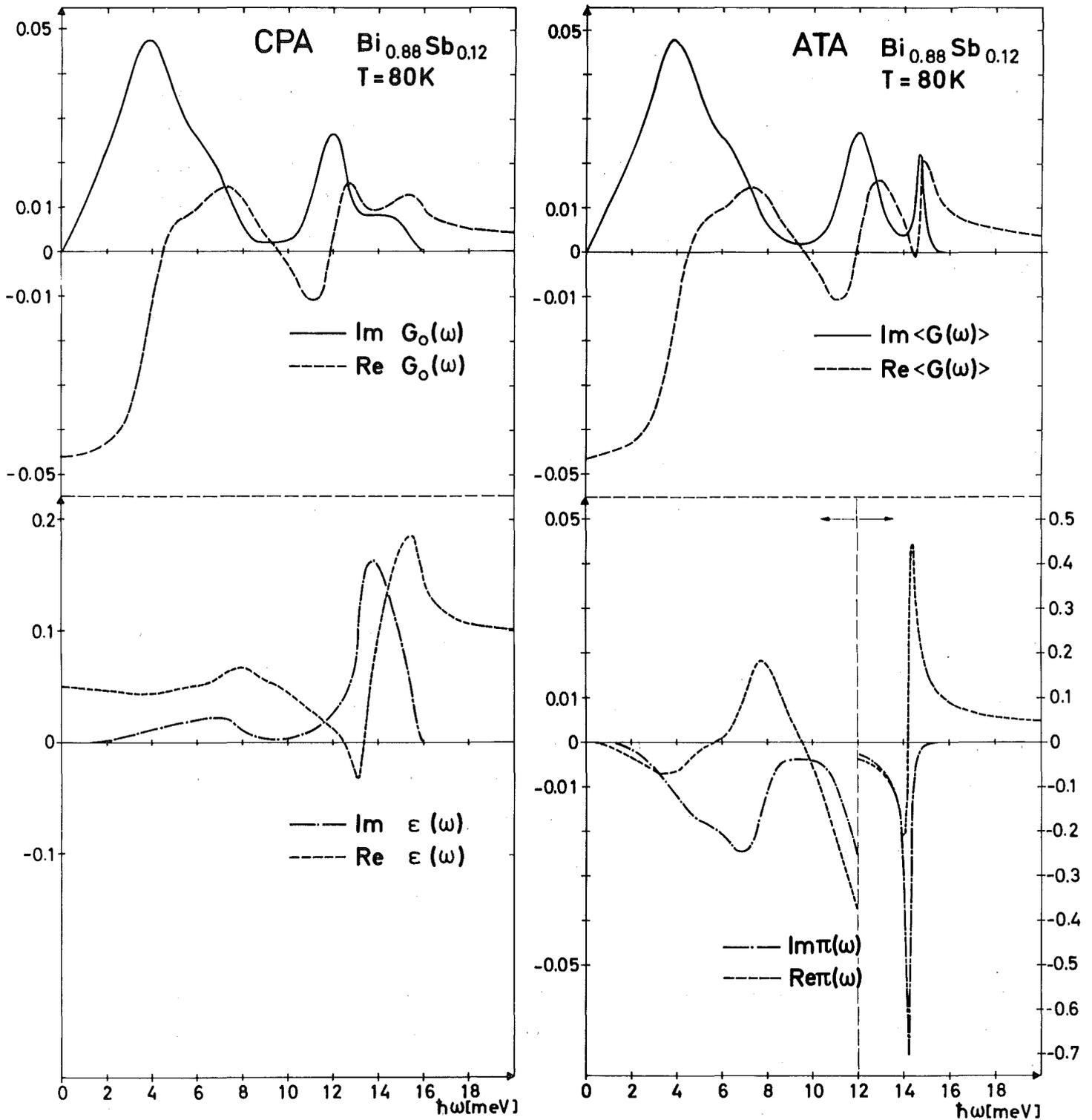


Abb. 25 CPA- und ATA-Berechnungen unter Verwendung der experimentell bestimmten Phononenzustandsdichte von Bi (kubische Näherung). Die obere Bildhälfte enthält die Green's-Funktionen für eine relative Massendifferenz  $(M_{\text{Bi}} - M_{\text{Sb}})/M_{\text{Bi}} = 0.416$  und eine Konzentration  $c = 0.12$ . Darunter sind die zugehörigen Selbstenergien aufgetragen.

ersetzt wird, welche ein effektives Medium analog zum virtuellen Kristall beschreibt, in dem jedoch keine Streuprozesse stattfinden. Ein solches Medium läßt sich dadurch beschreiben, daß sämtliche im gestörten Gitter stattfindende Streuprozesse durch frequenzabhängige komplexe Massen in Form einer Selbstenergie  $\Sigma(\omega)$  (s.o.) berücksichtigt werden. Die Gitterpotentiale werden dann wieder als streng periodisch angenommen, so daß die daran gestreuten Zustände voll interferenzfähig, also kohärent sind. Bezogen auf dieses effektive Medium lautet die Green's Funktion des massengestörten Kristalls:

$$\bar{G}(\omega) = \bar{G}_0(\omega) + \bar{G}_0(\omega) \bar{V} \bar{G}(\omega) \quad (5.20)$$

mit den Elementen der Störmatrix

$$V(\ell, \ell'; \omega) = \begin{cases} -\varepsilon(\omega) M_0 \omega^2 \delta(\ell, \ell') & : \text{Wirt in } \ell \\ \left[ -\varepsilon(\omega) M_0 \omega^2 + M_0 \theta \omega^2 \right] \delta(\ell, \ell') & \\ & : \text{Defekt in } \ell \end{cases} \quad (5.21)$$

Hierbei ist  $\varepsilon(\omega)$  das Diagonalelement der Selbstenergie nach Taylor /8/,  $\theta$  die relative Massendifferenz zwischen Wirtsgitter und Defektatomen (5.7c) und  $\delta$  das Kronecker Symbol.

Entsprechend (5.9) erhält man damit eine gemittelte t-Matrix, welche sowohl Streuprozesse an Wirtsatomen ( $M_0$ ) als auch an Defekten ( $M_d$ ) in äquivalenter Weise berücksichtigt; das Diagonalelement lautet:

$$\langle t \rangle = \frac{(1 - c) (-\varepsilon(\omega)) M_0 \omega^2}{1 + \varepsilon(\omega) M_0 \omega^2 G_0} + \frac{c [\theta - \varepsilon(\omega)] M_0 \omega^2}{1 - [\theta - \varepsilon(\omega)] M_0 \omega^2 G_0} \quad (5.22)$$

$G_0(\omega)$  beschreibt genau dann das streufreie effektive Medium, wenn  $\langle t \rangle$  für alle Frequenzen verschwindet. Aus (5.22) wird die Bestimmungsgleichung

$$I \quad \varepsilon(\omega) - c\theta + \varepsilon(\omega) \omega^2 G_0(\omega) [\varepsilon(\omega) - \theta] \stackrel{!}{=} 0 \quad (5.23)$$

Analog zu (5.17) ist  $G_0(\omega)$  mit Hilfe der Zustandsdichte  $\nu(\omega)$  des Wirtsgitters und der Selbstenergie  $\varepsilon(\omega)$  bestimmbar.

$$\text{II} \quad G_{\text{O}}(\omega) = \frac{1}{M_{\text{O}}} \int_0^{\omega_{\text{max}}} \frac{v(\omega')}{\omega^2 [1 - \varepsilon(\omega)] - \omega'^2} d\omega' \quad (5.24)$$

Da in beiden Gleichungen die Größen  $\varepsilon(\omega)$  und  $G_{\text{O}}(\omega)$  implizit vorhanden sind, bilden sie ein selbstkonsistentes Gleichungssystem, das nur durch iterative numerische Methoden zu lösen ist. Die komplexen Nullstellen  $\varepsilon(\omega)$  von I werden durch ein erweitertes Newton-Verfahren für komplexe Funktionen bestimmt. Dazu startet man bei kleinen Energien ( $\hbar\omega_1 = 0.1$  meV) mit einem positiven, reellen  $\varepsilon(\omega_1)$  und iteriert unter Benutzung von II bis I verschwindet. Bei Verwendung der gemessenen Zustandsdichte von Bi und numerischen partiellen Ableitungen von I konvergiert dieses Verfahren in der Regel schon nach 2 bis 3 Schritten. Der so gewonnene Wert für die Selbstenergie dient als Startwert für die nächsthöhere Phononenenergie  $\hbar\omega_2 = \hbar(\omega_1 + \Delta\omega)$ , für welche dann erneut iteriert wird.

Das Ergebnis einer solchen Berechnung für  $c = 0.12$  und  $\theta = 0.416$  ist in Abb. 25 dargestellt. Man erkennt, daß die Selbstenergie im gesamten Frequenzband ( $0 < \hbar\omega \leq 18$  meV) keinen Pol besitzt und somit sukzessive in kleinen Energieschritten ( $\Delta\hbar\omega = 0.1$  meV) berechnet werden kann.

## 5.2 Berechnete Phononenzustandsdichten und Streugesetze nach dem ATA-bzw. CPA-Formalismus

Experimentell in Neutronen-Streuexperimenten bestimmbar Phononenzustandsdichten von Legierungen lassen sich aus den Imaginärteilen der Green's Funktionen  $G_{\text{O}}(\omega)$  bzw.  $\langle G(\omega) \rangle$  berechnen.

$$\rho(\omega) = - \frac{2\omega M_{\text{O}}}{\pi} \lim_{\delta \rightarrow +0} \text{Im } G(\omega + i\delta) \quad (5.25)$$

In Abb. 26 sind die für  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$  (Probe IV) aus den ATA- bzw. CPA-Green's Funktionen berechneten Zustandsdichten dargestellt. Es fällt auf, daß das ATA-Frequenzspektrum eine deutlich aus-

geprägte Spitze im Bereich der LM aufweist, welche vom optischen Maximum der in-band Moden absepariert ist.

Das LM-Maximum enthält nur Sb-Schwingungszustände, die wegen der Massenwichtung  $(M_d)^{-\frac{1}{2}}$  einen besonders hohen Beitrag zur Phononenzustandsdichte leisten.

Im Gegensatz zur ATA-Berechnung besitzt das CPA-Ergebnis keine abgetrennte Spitze im Bereich der LM sondern lediglich eine breite Schulter, welche an die obere Flanke des optischen Maximums angeheftet ist.

Die nach beiden Modellen für die Legierung  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$  berechneten Zustandsdichten stimmen qualitativ gut mit den Abschätzungen von Kamitakahara und Taylor (1974) /12/ überein, welche auf ähnlichen Massenverhältnissen und Defektkonzentrationen beruhen (Abb. 2).

Zusätzlich zum charakteristischen Beitrag der leichten Komponente (Sb) zum Schwingungsspektrum oberhalb der in-band Moden ergibt sich im ATA-Modell ein weiterer Beitrag an der oberen Flanke des akustischen Maximums, der offensichtlich mit der für Bi typischen Zwei-Maxima-Struktur der Phononenzustandsdichte in Zusammenhang steht.

Um den Einfluß einer Energielücke im Frequenzspektrum des Wirtsgitters auf das Ergebnis der ATA-Modellrechnung zu untersuchen, wurde die Phononenzustandsdichte eines hypothetischen Legierungssystems  $\text{A}_{0.9}\text{B}_{0.1}$  mit  $\theta = 2/3$  berechnet. Eine Zustandsdichte  $\nu(\omega)$  bestehend aus zwei Gauss-Kurven wurde angenommen, deren Schwerpunkte bei 6 meV und 12 meV liegen und deren Halbwertsbreite 1 meV beträgt ("Gauss 1.0 meV"). Das Ergebnis sowie  $\nu(\omega)$  sind in Abb. 27 dargestellt. Neben den LM-Spitzen jenseits der oberen Gauss-Kurve erhält man zusätzlich ein scharfes Maximum zwischen den Gauss-Verteilungen. Vermutlich handelt es sich bei diesem Beitrag um akustische Schwingungen in Aggregaten von leichten Atomen, welche energetisch über denen des Wirtsgitters liegen. Bei dem geringeren Massenunterschied zwischen Bi und Sb Atomen ( $\theta = 0.416$ ) wandern diese Moden zu niedrigeren Energien und verschwinden dadurch in der oberen Flanke des akustischen Maximums.

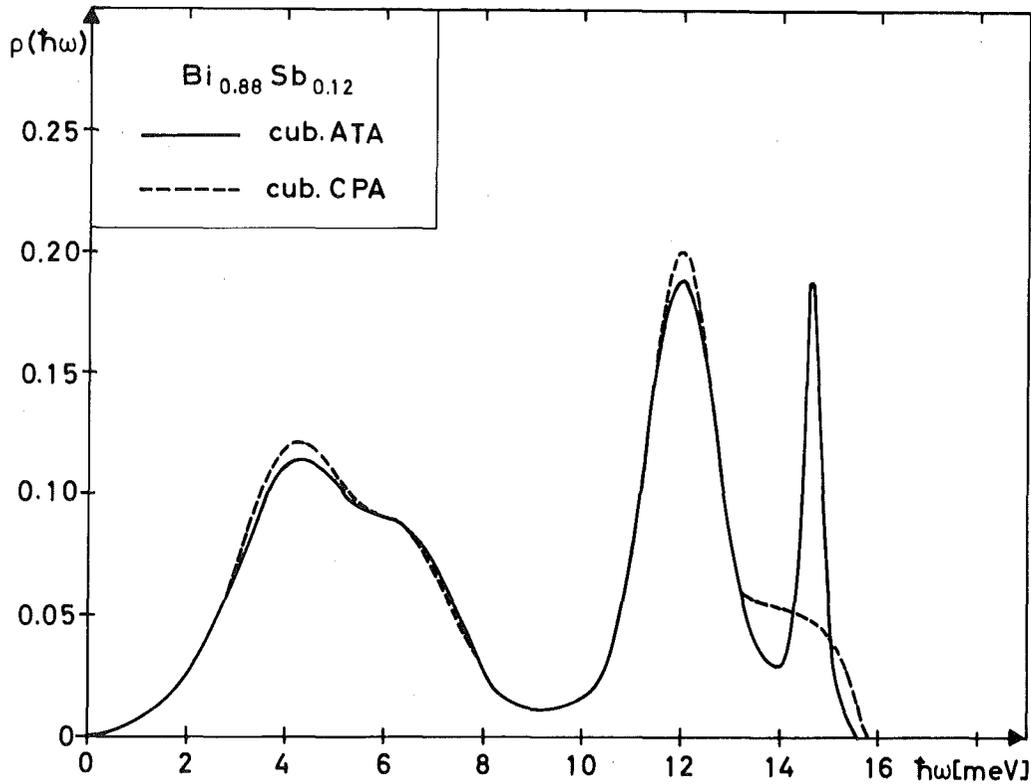


Abb. 26 CPA/ATA: In der kubischen Näherung berechnete Phononenzustandsdichte für Probe IV ohne Streulängen- und Auflösungskorrekturen.

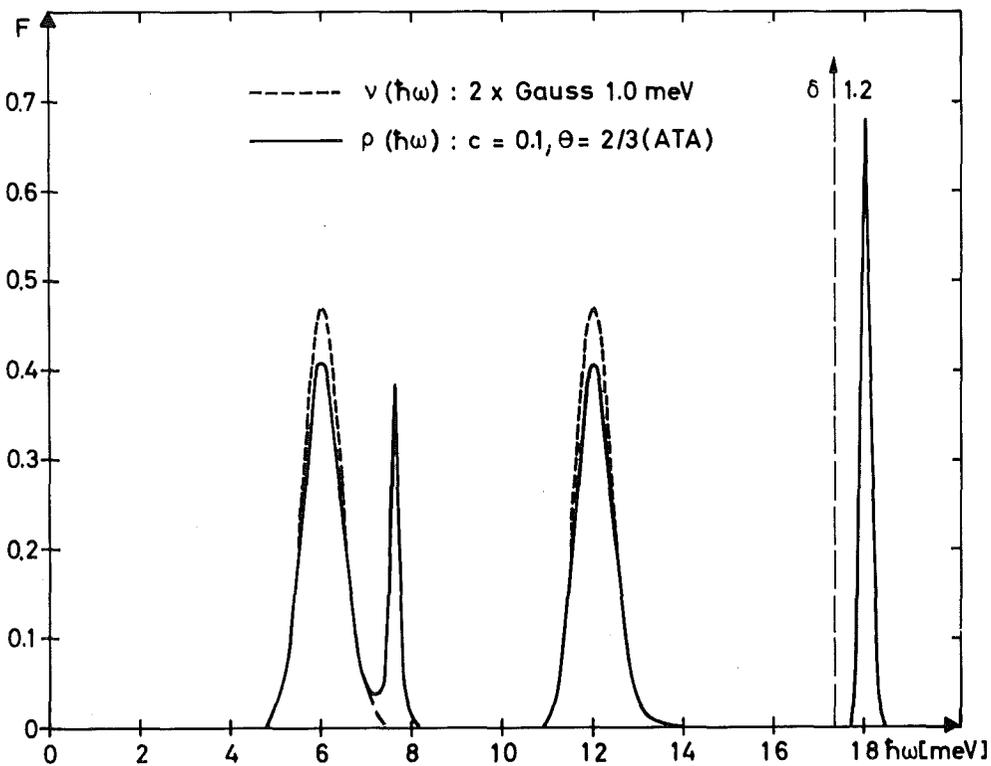


Abb. 27 ATA: Einfluß einer Doppelpeak-Struktur in der Phononenzustandsdichte  $\nu(\hbar\omega)$  des Wirtsgitters auf das Frequenzspektrum  $\rho(\hbar\omega)$  einer Legierung AB mit  $\theta = \frac{2}{3}$  und  $c = 0.1$ . Neben den LM-Maxima bei 18 meV ergibt sich eine zusätzliche Spitze bei 7.5 meV.

Außer Phononenzustandsdichten lassen sich bei Kenntnis der frequenzabhängigen Selbstenergien  $\varepsilon(\omega)$  und  $\Pi(\omega)$  auch Auslenkungskorrelationen berechnen, welche man in Neutronen-Streuxperimenten in Form von Streugesetzen (s. Abschnitt 3) messen kann. Es gilt dabei nach Taylor /8 / die Beziehung:

$$S_j(\vec{q}, \omega) = |\vec{\sigma}_j \cdot \vec{Q}|^2 \operatorname{Im} \left[ \langle A(\omega)^2 \rangle G_j(\vec{q}, \omega) \right] \quad (5.26)$$

wobei  $\langle A(\omega)^2 \rangle$  ein frequenzabhängiger Streuquerschnitt ist, welcher wie folgt definiert ist:

$$\langle A^2 \rangle = \left[ 1 - \frac{\varepsilon(\omega)}{\theta} \right] \langle A_h^2 \rangle + \frac{\varepsilon(\omega)}{\theta} \langle A_d^2 \rangle \quad (5.27)$$

Hierbei ist  $A_h$  die Neutronenstreulänge der Wirtsgitteratome und  $A_d$  die der Defektatome. Die  $\langle \rangle$  - Klammern kennzeichnen, daß in diesen Streulängen der Debye-Waller-Faktor bereits enthalten ist. Statt

$$G_j^O(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{M_O} \frac{1}{\omega^2 [1 - \varepsilon(\omega)] - [\omega_j(\vec{q})]^2} \quad (\text{CPA}) \quad (5.28)$$

kann auch

$$\langle G_j(\vec{q}, \omega) \rangle = \frac{1}{\langle M \rangle} \frac{1}{\omega^2 [1 - \Pi(\omega)] - [\omega_j(\vec{q})]^2} \quad (\text{ATA}) \quad (5.29)$$

in (5.26) eingesetzt werden.

Beide Green's Funktionen beschreiben die Antwort des massengestörten Gitters auf eine phononenartige Anregung mit dem Wellenvektor  $\vec{q}$  und der Energie  $\hbar\omega_j$ , entsprechend dem j-ten Zweig in der Dispersion des ungestörten Wirtsgitters (Bi). Experimentell bedeutet dieses, daß bei gleichem Impulsübertrag ( $\hbar\vec{q}$ ) im ungestörten Kristall ein Phonon mit der Frequenz  $\omega_j(\vec{q})$  angeregt wird, im Legierungssystem jedoch als Response ein Spektrum beobachtet wird, in dem u.a. die lokalisierten Moden enthalten sind.

Für den Vergleich mit experimentellen Streugesetzen (Abschnitt 6) ist es bei der Berechnung von  $S_j(\vec{q}, \omega)$  gemäß (5.26) nicht erforderlich, frequenzunabhängige Einflüsse wie Polarisation ( $\vec{\sigma}$ ) und Gesamtimpulsübertrag ( $\vec{Q}$ ) zu berücksichtigen, da in jedem Fall die berechneten Kurven auf die gleichen Flächen wie die gemessenen Verteilungen normiert werden. Auch die Streulängenkorrektur (5.27), welche nur im CPA-Modell gilt ( $\epsilon(\omega)$ !), kann für eine erste Betrachtung außer Acht gelassen werden.

Die reinen Imaginärteile der Green's Funktionen gemäß (5.28) und (5.29) sind in den Abbn. 28 und 30 in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern dargestellt. Man erkennt deutlich, daß das ATA-Modell scharfe,  $\delta$ -artige Maxima für die lokalisierten Moden erzeugt, während das CPA-Modell ein breites Band von Anregungen zwischen dem in-band Maximum und einem zweiten Maximum im Bereich der LM beschreibt. CPA ergibt damit eine starke Kopplung zwischen den Schwingungen der Bi-Atome und denen der substituierten Sb-Atome.

Beide Modelle unterscheiden sich deutlich in der Lage der berechneten Maxima: Die LM-Energien liegen nach CPA bis zu einem halben meV über denen entsprechender ATA-Beiträge. Bei den in-band Resonanzen verhält es sich umgekehrt; sie sind in den CPA-Ergebnissen gegenüber reinem Bi stärker abgesenkt als im ATA-Modell (Abb. 30a, b).

Die Anisotropie der A7-Struktur bedingt, daß sich die Selbstenergie nicht wie im kubischen Fall als skalare Funktion behandeln läßt. Sie hat die Form einer Diagonalmatrix, deren Diagonalelemente sich nach Mostoller /20/ mit Hilfe von projizierten Zustandsdichten

$$v_{\alpha\alpha}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}, j} \left| \sigma_{\alpha}(\vec{q}, j) \right|^2 \delta(\omega - \omega_j(\vec{q})) \quad (5.30)$$

( $\alpha = x, y, z$ )

berechnen lassen. Ein formal korrekter Vergleich mit gemessenen Streugesetzen für BiSb-Legierungen kann deshalb nur dann durch-

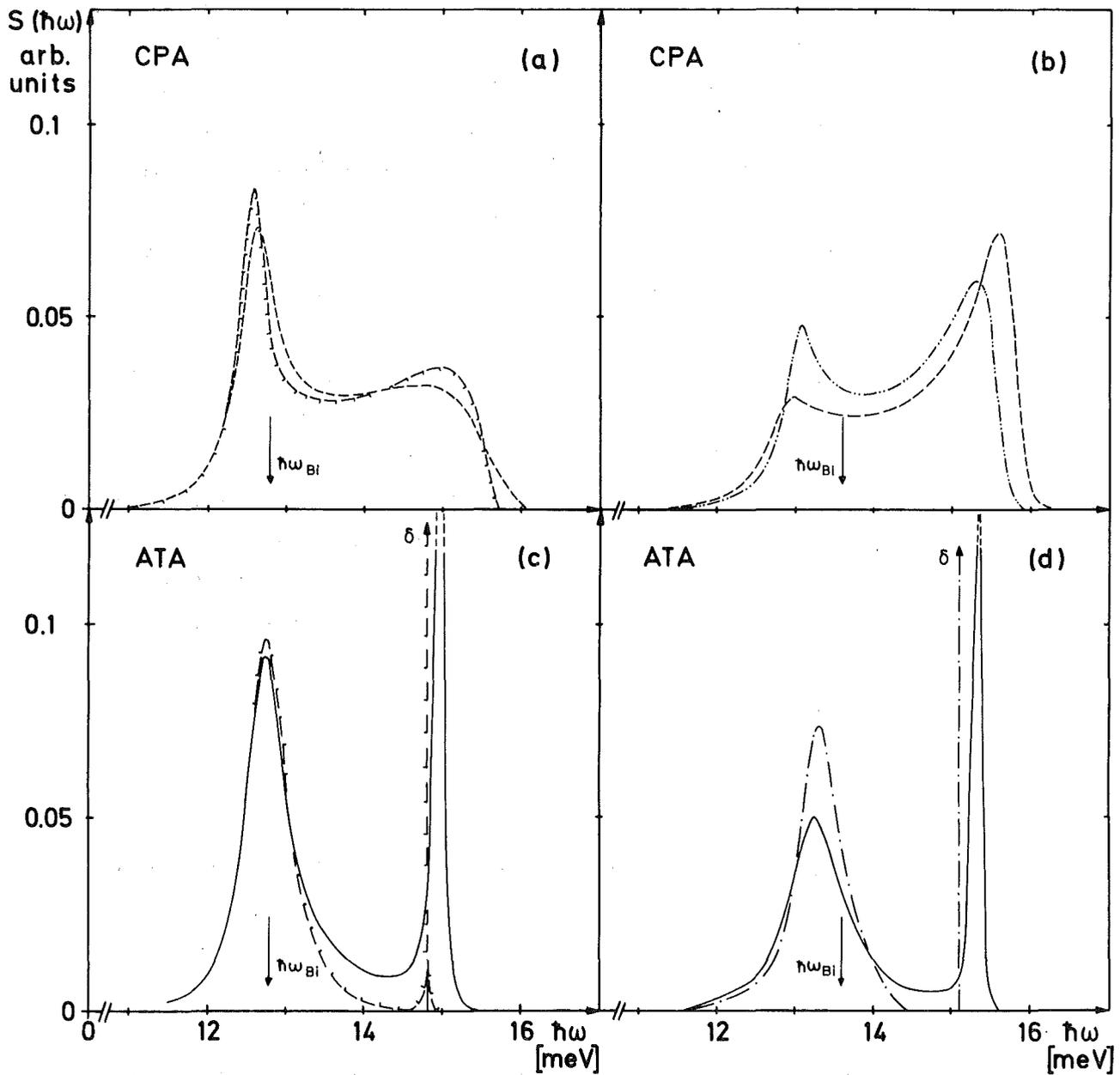


Abb. 28 CPA/ATA: Einfluß von Phononenzustandsdichte  $\nu(\hbar\omega)$ , Bi-Resonanz  $\hbar\omega_{Bi}$  und Konzentration  $c$  auf berechnete Streugesetze:

- (a)  $\text{---}$   $\nu_{Bi}(\hbar\omega)$  ;  $\hbar\omega_{Bi} = 12.8 \text{ meV}$ ;  $c = 0.17$  (CPA)  
 $\text{- - - -}$   $\nu_{YY}(\hbar\omega)$
- (b)  $\text{-} \cdot \text{-}$   $c = 0.12$  ;  $\hbar\omega_{Bi} = 13.6 \text{ meV}$ ;  $\nu_{Bi}(\hbar\omega)$  (CPA)  
 $\text{---}$   $c = 0.17$
- (c)  $\text{---}$   $\nu_{Bi}(\hbar\omega)$  ;  $\hbar\omega_{Bi} = 12.8 \text{ meV}$ ;  $c = 0.17$  (ATA)  
 $\text{LLLL}$   $\nu_{YY}(\hbar\omega)$
- (d)  $\text{-} \cdot \text{-}$   $c = 0.12$  ;  $\hbar\omega_{Bi} = 13.6 \text{ meV}$ ;  $\nu_{Bi}(\hbar\omega)$  (ATA)  
 $\text{---}$   $c = 0.17$

geführt werden, wenn entsprechend der Polarisation der Anregung eine projizierte Zustandsdichte gemäß (5.30) für die Berechnung der Selbstenergie benutzt wird. Ein grundsätzliches Problem besteht darin, daß projizierte Zustandsdichten nicht zu messen, sondern nur aus Modellrechnungen zu bestimmen sind.

Welchen Einfluß  $v_{yy}(\omega)$  und  $v_{zz}(\omega)$  (Abb. 22) gegenüber der kubischen Näherung haben, bei welcher die experimentell bestimmte Bi-Phononenzustandsdichte benutzt wird, ist aus Abb. 28 zu entnehmen. Man erkennt, daß das Ergebnis nur unwesentlich von den verschiedenen Datensätzen abhängt. Da die gemessene Bi-Zustandsdichte  $v(\omega)$  mehr physikalische Realität besitzt als die aus dynamischen Modellrechnungen mit angepaßten Parametern gewonnene, wird für den Vergleich mit den experimentellen Daten im folgenden nur die kubische Näherung benutzt.

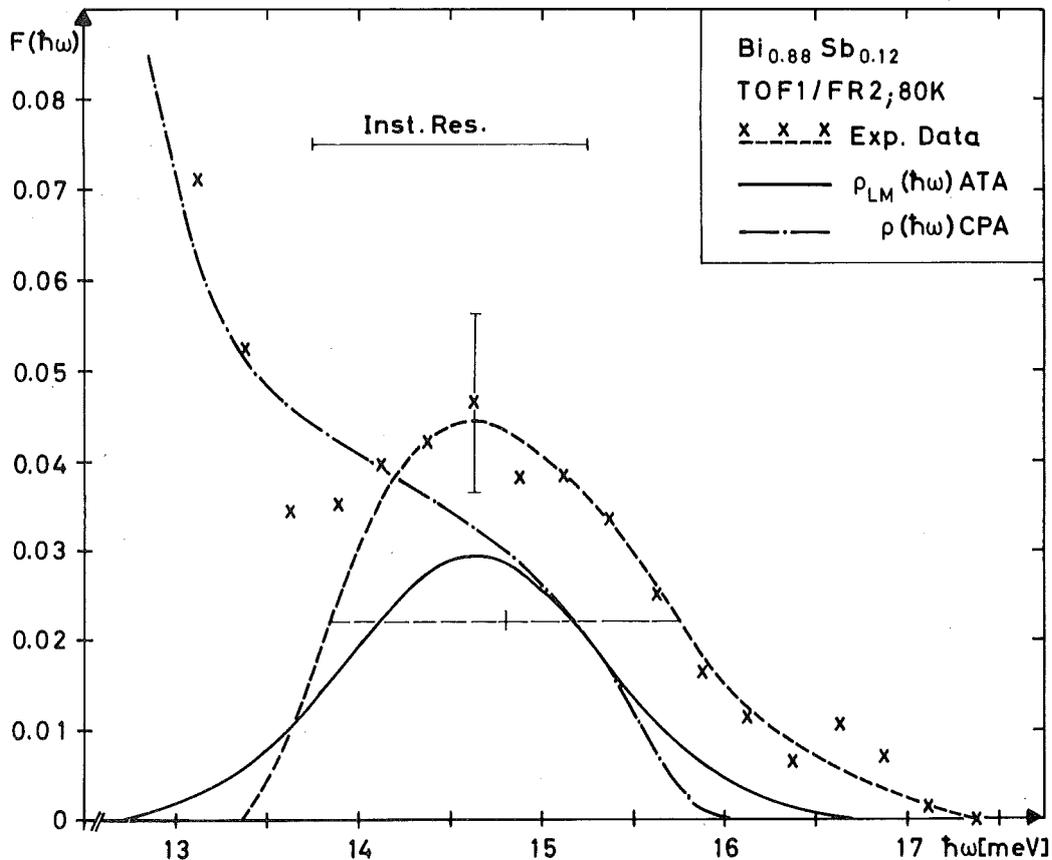


Abb. 29 Probe IV: Frequenzspektren im Bereich der lokalisierten Moden.  
(----) Graphische Mittelung der gemessenen Daten und geschätzter Verlauf an der unteren Flanke.  
Das ATA-Ergebnis (—) ist streulängenkorrigiert und mit der experimentellen Auflösung gefaltet. Die CPA-Kurve (-·-) enthält nur die Streulängenkorrektur.

6. Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und CPA- bzw. ATA-Berechnungen; Schlußfolgerungen

Der Wert eines theoretisch-physikalischen Modells muß unabhängig von seiner inneren Folgerichtigkeit und Widerspruchsfreiheit daran gemessen werden, welchen Grad an Übereinstimmung es mit der beobachteten Realität herzustellen vermag. Ein entsprechender Vergleich ist i. a. schwierig durchzuführen, da Modelle stets nur wenige spezielle physikalische Gesichtspunkte in mathematischer Form berücksichtigen. Im vorliegenden Fall ist es z. B. der Einfluß einer hohen Massendefektkonzentration auf Streugesetze und Phononenzustandsdichten.

Experimente werden dagegen durch eine Vielzahl von Parametern bestimmt, deren quantitativer Einfluß auf das Meßergebnis meist nicht bekannt ist. Diese Feststellung gilt in besonderem Maße für Neutronenstreuexperimente, bei denen reaktortechnische, kernphysikalische und elektronische Gegebenheiten eine Rolle spielen. Die mechanische Präzision und die geometrischen Abmessungen der Spektrometer, die Zusammensetzung der Proben, ihre äußere Form, Aufhängung und Umgebung (Kryostat!) beeinflussen die experimentellen Daten in einer komplexen Weise.

Um unter diesen Voraussetzungen eine gemeinsame Basis für einen Vergleich zwischen Theorie und Experiment zu schaffen, ist es notwendig, von beiden Seiten her, soweit spezielle Einflüsse bekannt sind, die Ergebnisse zu korrigieren.

Um z. B. aus gemessenen Neutronenzählraten ein Streugesetz zu erhalten, ist es erforderlich, den Verlauf des Untergrundes festzulegen und von der integralen Streuinformation abziehen. Danach kann ein mittlerer Kurvenverlauf gezeichnet werden, mit dessen Hilfe Schwerpunktlagen und Linienbreiten bestimmbar sind. Da es für diese Korrekturschritte wegen der statistischen Schwankung der Meßwerte keine exakten Richtlinien gibt, ist die Erfahrung des Experimentators ausschlaggebend. Die Objektivität des Ergebnisses wird durch Vergleich mit anderen Messungen, Wiederholung oder Variation der experimentellen Bedingungen weitgehend gewährleistet. Eine

verbleibende Unsicherheit wird als Meß-Fehler angegeben. Apparative Einflüsse auf die Zustandsdichte-Messungen werden durch sogenannte Leermessungen eliminiert und notwendige physikalische Korrekturen, z.B. für Mehrphononenprozesse, in Form von mathematischen Näherungen durchgeführt. Auch hier ist das Resultat, durch die Wahl der geeigneten Korrekturparameter, nicht völlig unabhängig vom Experimentator.

Bei den Modellrechnungen sind notwendige Korrekturen zur Anpassung an die experimentellen Gegebenheiten nur mit mathematischen Methoden durchführbar. Wichtige Größen, die bei den analytischen Berechnungen (Abschnitt 5) nicht berücksichtigt wurden, sind die Energieauflösung der Meßinstrumente und die unterschiedlichen Neutronen-Streulängen der Legierungskomponenten.

Im CPA-Modell lassen sich gemäß (5.26) die Streulängen mit Hilfe des in (5.27) definierten, komplexen effektiven Streuquerschnitts  $\langle A^2 \rangle$  berücksichtigen.

Eine entsprechende Vorschrift für das ATA-Modell ist bisher nicht bekannt geworden. Die spezielle Struktur der mit (5.29) berechneten Streugesetze ermöglicht es dennoch, eine Streulängenkorrektur durchzuführen. Dazu wird das LM-Maximum, welches reine Sb-Schwingungen repräsentiert, von den in-band Moden abgetrennt und im Verhältnis der Streulängen  $\langle A_d \rangle / \langle A \rangle$  verkleinert, wobei  $\langle A \rangle$  die mittlere Streulänge der Legierung ist. Die Schnittstelle liegt im Minimum der Streugesetze bei ca. 14.5 meV, also deutlich oberhalb der Bandkante des reinen Bi.

Nach diesem Schritt werden die streulängenkorrigierten Kurven mit der experimentellen Auflösung gefaltet.

Welchen Einfluß die genannten Korrekturen auf die berechneten Streugesetze haben, läßt sich aus Abb.30 entnehmen. In der oberen Bildhälfte (a,b) sind die reinen Imaginärteile der CPA- bzw. ATA-Green's Funktionen nach (5.28) bzw. (5.29) für zwei verschiedene Bi-Resonanzen dargestellt, die optischen Anregungen am T-Punkt der Brillouin-Zone entsprechen. Die untere Bildhälfte (c,d) enthält die korrigierten Streugesetze und die für Probe III am gleichen Symmetriepunkt gemessenen Streu-

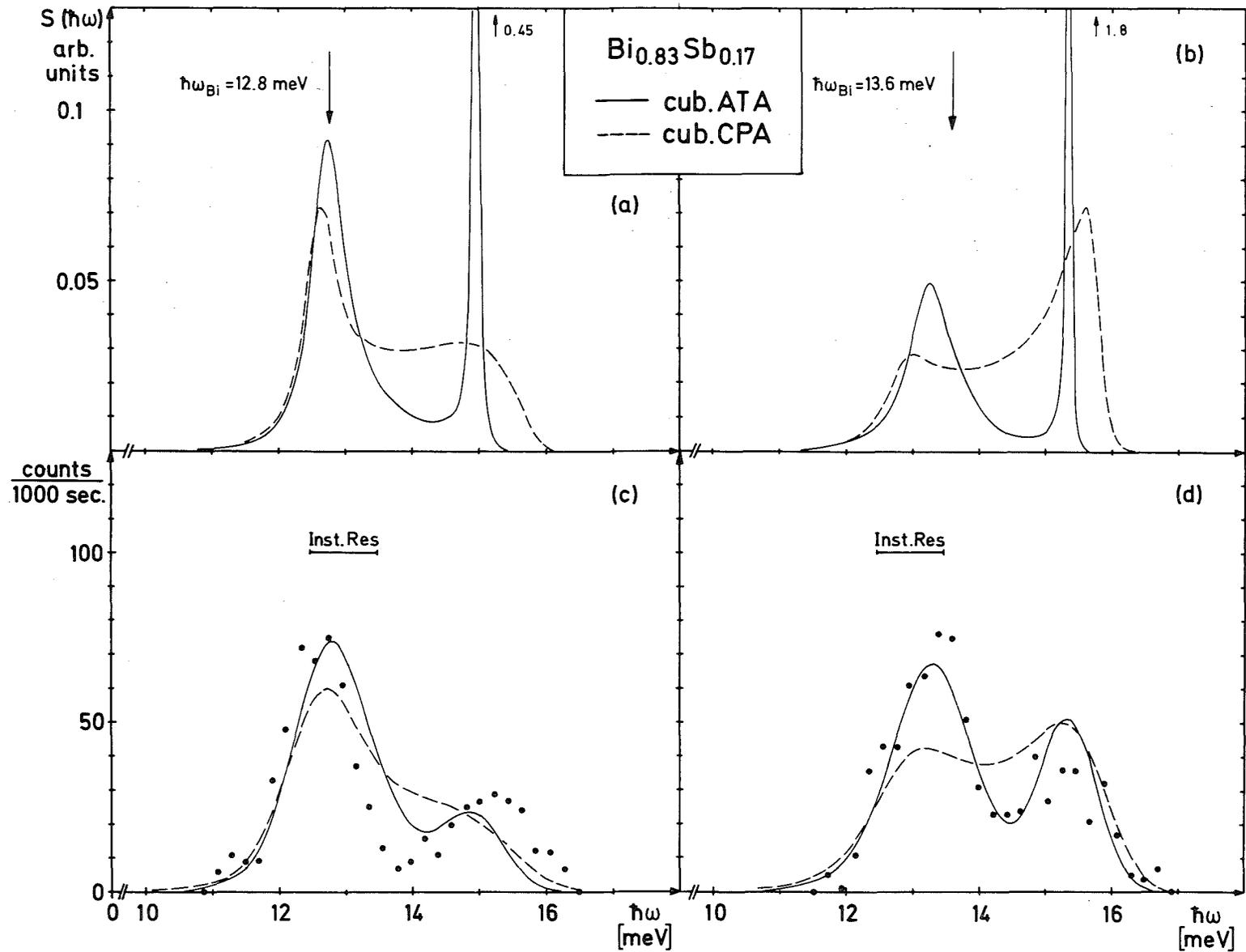


Abb. 30 Probe III ( $Bi_{0.83}Sb_{0.17}$ ): In (a) und (b) sind ATA- bzw. CPA-Streugesetze für zwei Bi-Resonanzen ( $\hbar\omega_{Bi}$ ) aufgetragen, die optischen Phononen an T-Punkt der BZ entsprechen. Die Abb. (c) und (d) enthalten die zugehörigen streulängen- und auflösungskorrigierten Kurven und die am gleichen Symmetriepunkt gemessenen Streugesetze TO/LM $\perp$  bzw. LO/LM $\parallel$ .

intensitäten. Die Flächen unter den berechneten Kurven sind gleich denen unter den experimentellen Verteilungen. Entsprechendes gilt für die Darstellungen in Abb.31 für Probe II, wo ebenfalls Messungen mit korrigierten Streugesetzen nach CPA und ATA verglichen werden.

Für beide Sb-Konzentrationen beschreiben die ATA-Ergebnisse Form und Lage der gemessenen in-band Moden und LM besser als entsprechende CPA-Kurven. Bei den LO/LM<sub>||</sub>-Anregungen besteht eine besonders augenfällige Übereinstimmung zwischen ATA-Theorie und Experiment.

Die CPA-Kurven stellen Einhüllende der gemessenen Strukturen dar, ohne Details der experimentellen Streugesetze genau wiederzugeben. Die Diskrepanzen sind im Bereich der Streuminima zwischen 13.8 meV und 14.5 meV besonders ausgeprägt. Für  $c = 0.17$  (Probe III) und der Bi-Resonanz bei 13.6 meV (Abb. 30) ist zudem der CPA-Beitrag von LM<sub>||</sub> stärker als der Anteil der zugehörigen (LO) in-band Mode. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu den experimentellen Daten.

Beiden Modellen ist gemeinsam, daß sie die Verschiebungen der Schwerpunktlagen der in-band Moden gegenüber den Bi-Resonanzen qualitativ befriedigend wiedergeben (Abb.18). Im Bereich der akustischen Phononen ( $\hbar\omega_{Bi} \leq 7.5$  meV) betragen die experimentell bestimmten Verschiebungen jedoch das doppelte der berechneten. In den gemessenen TO/LM<sub>⊥</sub>-Streugesetzen (Abbn.30 c, 31a), liegen die Schwerpunkte der LM<sub>⊥</sub>-Intensitäten etwa 0.5 meV oberhalb der berechneten LM-Maxima (ATA) bzw.-Schultern (CPA). Diese Abweichungen können darauf beruhen, daß die verwendete kubische Näherung mit der experimentellen Bi-Zustandsdichte die dynamischen Verhältnisse bei Polarisation senkrecht zur trigonalen Achse nicht richtig beschreibt. Es ist aber auch möglich, daß legierungsbedingte Veränderungen von Kopplungsparametern eine Rolle spielen.

Auf die nach (5.25) berechneten Zustandsdichten sind die gleichen Korrekturen wie für die Streugesetze anwendbar.

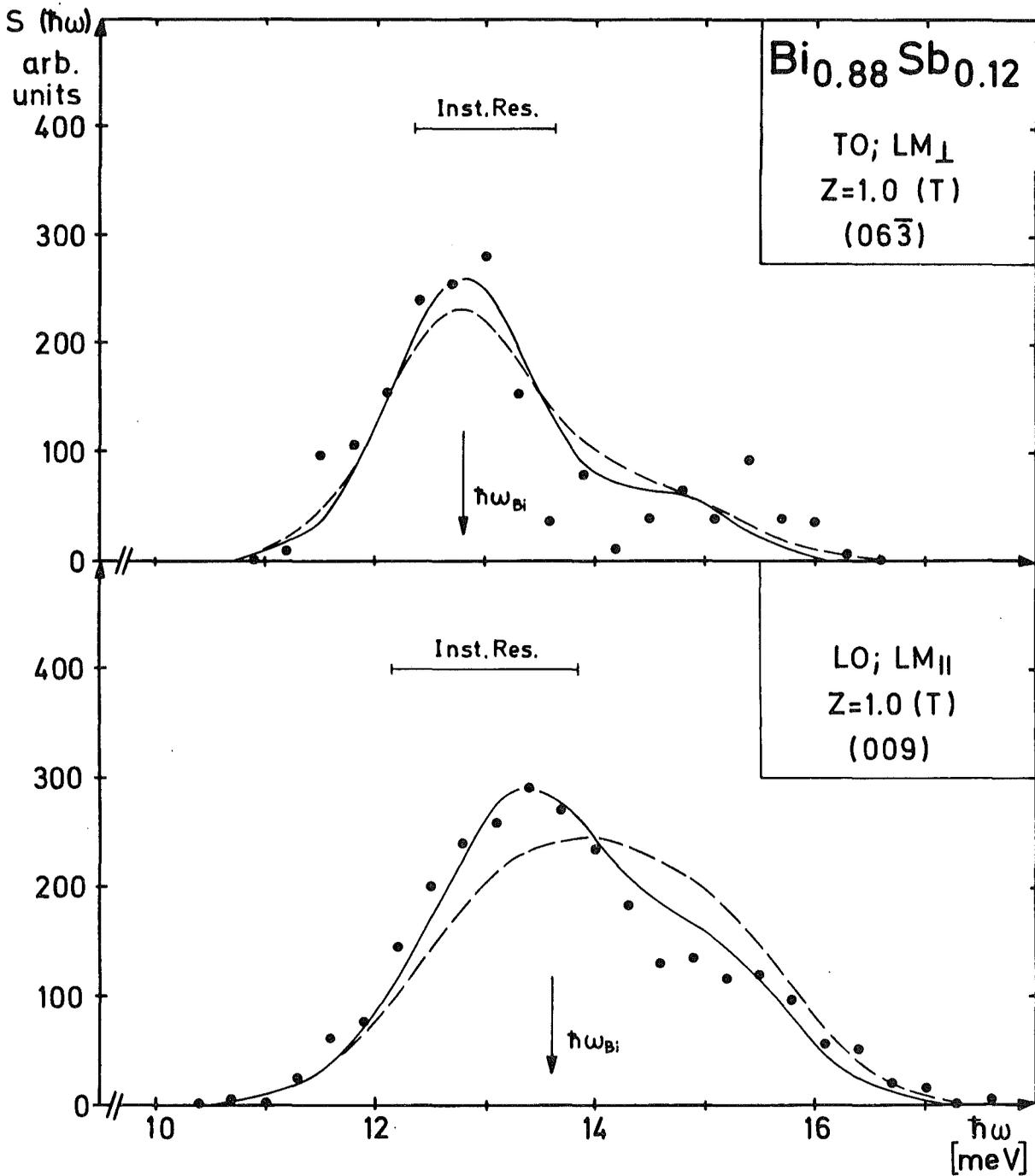


Abb. 31 Probe II: Vergleich von gemessenen und berechneten TO- bzw. LO- Streugesetzen, welche bzgl. der unterschiedlichen Streulängen von Bi und Sb korrigiert und mit der experimentellen Auflösung gefaltet sind.

Bei der CPA-Kurve (Abb.26) bewirkt die Streulängenkorrektur eine Absenkung der LM-Schulter etwa um den Faktor 2; die Faltung hat dann auf den ohnehin schon glatten Kurvenverlauf nur noch geringen Einfluß. In der ATA-Zustandsdichte müssen die Sb-Beiträge vor einer Streulängenkorrektur erst abgetrennt werden. Der dazu notwendige Schnitt wird ins Minimum der Frequenzverteilung bei 14 meV gelegt. Das LM-Maximum wird dann im Verhältnis  $\langle A_d \rangle / \langle A \rangle$  (s.o.) korrigiert und anschließend gefaltet.

In Abb.29 werden die LM-Beiträge der korrigierten Modell-Zustandsdichten mit den experimentellen LM-Verteilung verglichen. Für die ATA-Berechnung ergibt sich in Form und Lage wieder eine gute Übereinstimmung mit der Messung. Abweichungen in den Intensitäten sind von der Größenordnung des experimentellen Fehlers.

Die Vergleiche zwischen theoretischen Berechnungen und experimentellen Daten legen den Schluß nahe, daß die analytische Beschreibung der Gitterdynamik von  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  Legierungen ( $x < 0.2$ ) durch das ATA-Modell die physikalische Realität besser wiedergibt als entsprechende CPA-Ansätze.

Die von Kamitakahara und Taylor (1974) im genannten Konzentrationsbereich und für ähnliche Massenverhältnisse (Abb.2 ) nach dem ATA-Modell vorhergesagten Zustandsdichte-Effekte (peak structure,  $\delta$ -function contribution) werden durch die Messungen an  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  bestätigt.

Dieses Ergebnis ist in doppelter Hinsicht von Bedeutung:

- (i) Das ATA-Modell ist mathematisch relativ leicht zu bewältigen und damit programmiertechnisch gut zu handhaben. Es gibt keine Konvergenzprobleme wie beim CPA-Modell, wodurch sich Rechenzeiten einsparen und auch komplizierte Zustandsdichten (Abb.27) bearbeiten lassen.
- (ii) Als physikalische Aussage ergibt sich, daß die Sb-Oszillationen von den kollektiven Moden durch eine Energielücke getrennt sind, und ihre Hauptbeiträge in einem Frequenzband von 0.5 meV Breite liegen. Das

bedeutet, trotz ihrer hohen Konzentration, eine geringe Kopplung der Sb-Atome untereinander und eine starke Dämpfung ihrer Eigenschwingungen mit dem Abstand von der Gitterposition. Die Bezeichnung "Lokalisierte Mode" ist deshalb auch im strengen Sinne gerechtfertigt.

- - -

Die vorliegenden Untersuchungen wurden am Institut für Angewandte Kernphysik (IAK) des Kernforschungszentrums Karlsruhe angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H. Rietschel danke ich für die Betreuung der Arbeit und die vielen anregenden Diskussionen bei der Bewältigung der theoretischen Probleme.

Herrn Dr. W. Reichardt danke ich für seine Unterstützung bei den Messungen im Forschungsreaktor FR2 und seine Beratung in allen Fragen der Gitterdynamik.

Frau Kuhn möchte ich für ihre verständnisvolle Hilfe bei der numerischen Behandlung der theoretischen Modelle sowie für die Erstellung der Rechenprogramme danken.

Für die sorgfältige Ausführung der Schreivarbeiten und der zahlreichen zeichnerischen Vorlagen danke ich Frau Steigleder, Frau Rößler, Frl. Weick und ganz besonders Herrn John.

Literatur

- /1/ R.J. Elliott, J.A. Krumhansl, P.L. Leath;  
Rev. Mod. Phys. 46, 465 (1974); Editor D. Pines
- /2/ D.W. Taylor; Dynamical Properties of Solids, Vol. 2, 295,  
(1975) North Holland (New York) edited by G.K. Horton and  
A.A. Maradudin
- /3/ R.J. Elliott, P.L. Leath; Dynamical Properties of Solids  
Vol. 2, 385 (1975) edited by G.K. Horton and A.A. Maradudin
- /4/ R.M. Nicklow et al.; IAEA Symp. Copenhagen, 20 - 25 May 1968,  
47 (1968)
- /5/ W.A. Kamitakahara, B.N. Brockhouse; IAEA Symp. Grenoble,  
6 - 10 March 1972, 73 (1972)
- /6/ W.J. Brya; Solid St. Commun. 12, 253 (1973)
- /7/ R.J. Elliott, D.W. Taylor; Proc. Roy. Soc. (London), A296,  
161 (1967)
- /8/ D.W. Taylor; Phys. Rev. 156, 1017 (1967)
- /9/ P.L. Leath, B. Goodman; Phys. Rev. 148, 968 (1966)
- /10/ P.L. Leath, B. Goodman; Phys. Rev. 175, 963 (1968)
- /11/ P.L. Leath, B. Goodman; Phys. Rev. 181, 1062 (1969)
- /12/ W.A. Kamitakahara, D.W. Taylor; Phys. Rev. B10, 1190 (1974)
- /13/ J.S. Lannin; Int. Conf. of Semimetals, 10 - 14 Sept. 1973,  
Cardiff (1973)
- /14/ R.N. Zitter, P.C. Watson; Phys. Rev. B10, 607 (1974)
- /15/ K.K. Gopinathan, A.R.K.L. Padmini; J. Phys. D7, 32 (1974)
- /16/ A.J. Lichnowski, G.A. Saunders; J. Phys. C9, 927 (1976)
- /17/ R.I. Sharp, E. Warming; J. Phys. F: Metal. Phys. 1, 570  
(1971)
- /18/ B. Hofmann, H. Rietschel und R. Kuhn; in Progress Report  
of the Teilinstitut Nukleare Festkörperphysik, KFK 2357, 34  
(1976)
- /19/ P. Dean; Proc. R. Soc. London A260, 263 (1961)
- /20/ M. Mostoller, T. Kaplan, N. Wakabayashi, R.M. Nicklow;  
Phys. Rev. B10, 3144 (1974)
- /21/ A. Czachor, A. Rajca, J. Sosnowski, A. Pindor;  
Acta Phys. Pol. 1, 37 (1973)
- /22/ J. Salgado; KFK 1954, Dissertation (1974)

- /23/ J.S. Lannin, J.M. Calleja, M. Cardona; Phys. Rev. B 12, 585 (1975)
- /24/ V.P. Bhatt, G.R. Pandya, R.D. Rao; J. Cryst. Growth 16, 283 (1972)
- /25/ M.A. Short, J.J. Schott; J. Appl. Phys. 36, 659 (1965)
- /26/ D.M. Brown, F.K. Heumann; J. Appl. Phys. 35, 1947 (1964)
- /27/ S.C. Ng, B.N. Brockhouse, E.D. Hallman; Mat. Res. Bull. 69, (1967)
- /28/ P. Cucka, C.S. Barrett; Acta Cryst. (Copenhagen) 15, 865 (1962)
- /29/ J.P. Dismukes, W.M. Yim; J. Cryst. Growth 22, 287 (1974)
- /30/ H. Schneider, Ch. Gosgnach; KFK 2227 (1975)
- /31/ D.B. Smith; Thesis, LA 3773 (1967)
- /32/ M.J. Cooper, R. Nathans; Acta Cryst. 23, 357 (1967)
- /33/ J.L. Yarnell, I.L. Warren, R.G. Wenzel, S.H. Koenig; IBM J. Res. 8, 234 (1964)
- /34/ I. Waller, P.O. Fröman; Arkiv för Fysik, Band 4, Nr. 5, 183 (1950)
- /35/ J.R.D. Copley; Solid St. Commun. 9, 531 (1971)
- /36/ L.E. Sharp, et al.; Rev. Sci. Instrum. 45, 378 (1974)
- /37/ W. Abel, J.-B. Suck; KFK 2187 (1976)
- /38/ R.J. Elliott, A.A. Maradudin; Inelastic Scattering of Neutrons (Proc. Symp. Bombay, 1964) 1 IAEA, Vienna, 231 (1965)
- /39/ M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, 332, (1958)

Anhang

I

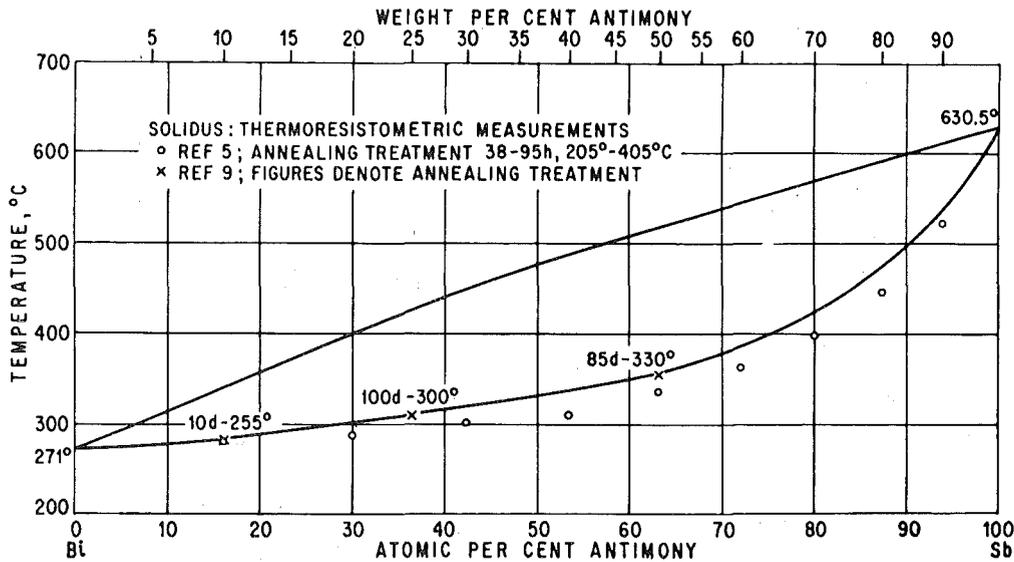


Abb. 32 Zustandsdiagramm des Legierungssystems BiSb nach M. Hansen (1958)

II

Abhängigkeit der hexagonalen Gitterkonstanten  $a_H$ ,  $c_H$  von der Sb-Konzentration  $x$  in  $Bi_{1-x}Sb_x$  Legierungen nach Cucka und Barrett (1962)

$$300 \text{ K} \quad \left\{ \begin{array}{l} a_H = 4.546 - 0.0024 x \\ c_H = 11.863 - 0.0052 x \end{array} \right.$$

$$78 \text{ K} \quad \left\{ \begin{array}{l} a_H = 4.534 - 0.0022 x \\ c_H = 11.814 - 0.0049 x \end{array} \right.$$

Für die Achsenabschnitte des orthogonalen Koordinatensystems gilt:

$$|\hat{x}| = a_H; \quad |\hat{y}| = \sqrt{3} a_H; \quad |\hat{c}| = c_H$$

Der Untergitterabstand beträgt:

$$d = 2u c_H \quad ; \quad u = 0.234$$

III Raman-Ergebnisse /14/:

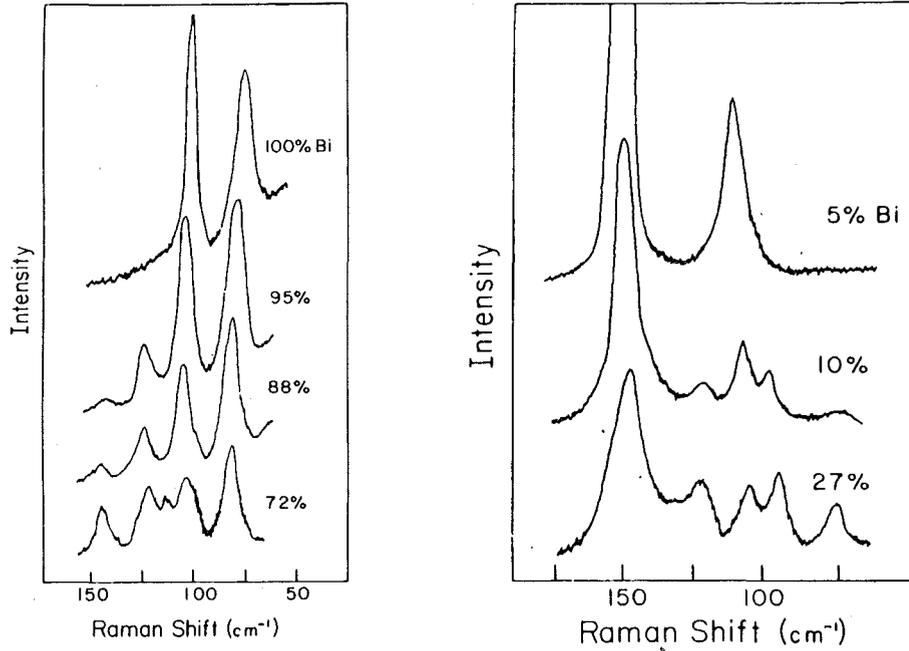


Abb. 33 Raman-Spektren von reinem Bi und verschiedenen BiSb-Legierungen. Die instrumentelle Auflösung beträgt  $3.3 \text{ cm}^{-1}$ . Die Maxima in den Spektren repräsentieren folgende Anregungen:  
 $\text{LO}_{\text{Sb}}$ ,  $\text{LM}$ ,  $\text{TO}_{\text{Sb}}$ ,  $\text{LO}_{\text{Bi}}$ ,  $\text{TO}_{\text{Bi}}$ .

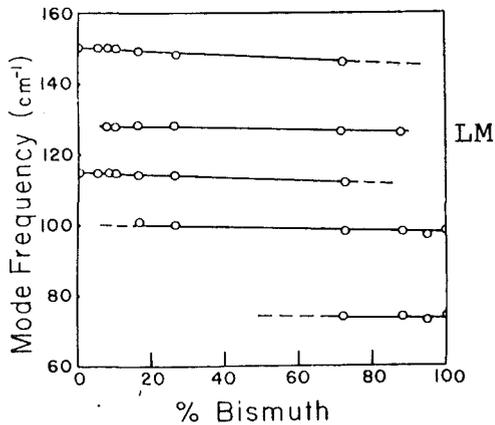


Abb. 34 Konzentrationsabhängigkeit der Sb- und Bi- ( $\vec{q} = 0$ ) Phononen sowie der lokalisierten Moden nach Zitter und Watson (1974). Die Energie der  $\text{TO}_{\text{Bi}}$ -Mode (unterste Linie) ist nahezu unabhängig vom Sb-Gehalt.

IV

Daten der mit TOF1 gemessenen Phononenzustandsdichte von Bi bei T = 80 K.

$\hbar\omega_{\text{Bi}}$ [meV]	F [ $\frac{1}{\text{meV}}$ ]	$\hbar\omega_{\text{Bi}}$ [meV]	F [ $\frac{1}{\text{meV}}$ ]	$\hbar\omega_{\text{Bi}}$ [meV]	F [ $\frac{1}{\text{meV}}$ ]
0.125	0.0001	5.125	0.1051	10.125	0.0214
0.375	0.0010	5.375	0.0996	10.375	0.0328
0.625	0.0028	5.625	0.0985	10.625	0.0514
0.875	0.0054	5.875	0.0971	10.875	0.0796
1.125	0.0089	6.125	0.0961	11.125	0.1203
1.375	0.0133	6.375	0.0904	11.375	0.1653
1.625	0.0186	6.625	0.0819	11.625	0.2092
1.875	0.0252	6.875	0.0721	11.875	0.2357
2.125	0.0337	7.125	0.0596	12.125	0.2346
2.375	0.0435	7.375	0.0449	12.375	0.2076
2.625	0.0548	7.625	0.0325	12.625	0.1697
2.875	0.0680	7.875	0.0228	12.875	0.1210
3.125	0.0834	8.125	0.0157	13.125	0.0841
3.375	0.0978	8.375	0.0127	13.375	0.0537
3.625	0.1125	8.625	0.0115	13.625	0.0247
3.875	0.1198	8.875	0.0117	13.875	0.0109
4.125	0.1245	9.125	0.0128	14.125	0.0048
4.375	0.1226	9.375	0.0123	14.375	0.0018
4.625	0.1179	9.625	0.0134	14.625	0.0008
4.875	0.1105	9.875	0.0167	14.875	0.0003