TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Institut für Festkörperphysik E13

Phononenzustandsdichten von Fe_xPt_{1-x} gemessen mit nuklearer inelastischer Absorption von Synchrotronstrahlung

Nils Wiele

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:		Univ Prof.	Dr.	M. Kle	eber
Prüfer der Dissertation:	1.	Univ Prof.	Dr.	W. Pet	try
	2.	Univ Prof.	Dr.	F. E.	Wagner

Die Dissertation wurde am 20.8.2001 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 24.8.2001 angenommen.

We shall have mercifully little to say about the 230 space groups, except to point out that the number is larger then one might have guessed.

[AM76]

iv

Inhaltsverzeichnis

Einleitung

1	The	eoretis	che Grundlagen	1
	1.1	Synch	rotronstrahlung	1
		1.1.1	Wiggler und Undulator	3
		1.1.2	Wechselwirkung von Photonen mit Materie	5
		1.1.3	Röntgenbeugung	9
	1.2	Nukle	are Streuung von Synchrotronstrahlung	11
		1.2.1	Der Mößbauer–Effekt	11
		1.2.2	Nukleare Streuung und Absorption von Synchrotronstrahlung	17
	1.3	Neutr	onenstreuung	25
	1.4	Gitter	dynamik	27
		1.4.1	Die harmonische Näherung	28
		1.4.2	Die dynamische Matrix	30
		1.4.3	Das Born-von Kármán-Modell	32
	1.5	Phone	${ m onenzustands dichte}$	32
2	Exp	oerime	nteller Aufbau und Probenherstellung	37
2.1 Aufbau			u	37
		2.1.1	Der Aufbau an BW4 für nukleare Vorwärtsstreuung	38
		2.1.2	Der Aufbau an ID18 für nukleare inelastische Absorption .	39
		2.1.3	Die hochauflösenden Monochromatoren	40

ix

		2.1.4	Das Dreiachsenspektrometer	44
		2.1.5	Das Flugzeitspektrometer	45
	2.2 Probenpräparation und Charakterisierung			47
		2.2.1	Probenpräparation	47
		2.2.2	Charakterisierung	49
3	\mathbf{Erg}	ebniss	e	57
	3.1	Nukle	are Vorwärtsstreuung, Messung von f_{LM}	57
	3.2	Nukle	are inelastische Absorption von $Fe_{72}Pt_{28}$	62
		3.2.1	Partielle Fe-Phononenzustandsdichten	63
		3.2.2	Berechnung von $f_{ m LM}$ aus der Phononenzustandsdichte $$.	69
	3.3	3.3 Vergleich mit Neutronenstreuung am Dreiachsenspektrometer		
		3.3.1	Phononen in $\operatorname{Fe}_{x}\operatorname{Pt}_{1-x}$	72
		3.3.2	Anpassung eines Born-von Kármán-Modells und Berech-	
			nung der DOS	74
4	Dis	kussio	n der Ergebnisse	77
	4.1	Vergle	eich der partiellen Phononenzustandsdichten aus Neutronen	
		und N	IIA-Messungen	77
	4.2	Beweg	gungsrichtung der Atome	83
5	Zus	amme	nfassung und Ausblick	87
	5.1	Zusan	nmenfassung	87
	5.2	Ausbl	ick	89
Α	Bel	egung	der Kraftkonstantenmatrizen	91
в	UN	ISOFI	Γ und PARTDOS	97
	B.1	Progra	ammablauf	98
		B.1.1	UNIFIT	98
		B.1.2	UNISOFT	102

		B.1.3 PARTDOS	104
	B.2	Modifikationen für andere Gitter oder mehr als 3 Schalen $\ .$ $\ .$	106
С	Ord	lnungsgrad	109
D	Pho	ononenzustandsdichte aus einem Flugzeitexperiment	111
A	bbild	lungsverzeichnis	115
Τa	ıbelle	enverzeichnis	119
Li	terat	turverzeichnis	121
Sy	mbo	olverzeichnis	129
Da	anksa	agung	139
Ei	\mathbf{gene}	e Veröffentlichungen	143
$\mathbf{L}\mathbf{\epsilon}$	\mathbf{bens}	slauf	145

Einleitung

Im Jahre 1974 schlug Ruby [Rub74] die Nutzung von Synchrotronstrahlung für nukleare Anregungen vor. Die fortschreitende Entwicklung leistungsstarker Synchrotronstrahlungsquellen ermöglichte es Gerdau et al. 1985 resonante nukleare Anregung mit Synchrotronstrahlung nachzuweisen [GRW⁺85]. Mit dem Ausbau dieser Technik zum Messen sogenannter Zeitspektren [HSvB⁺91] etablierte sich die Mößbauerspektroskopie zunehmend am Synchrotron. Im Zuge dieser Entwicklung bestimmten Seto et al. [SYK⁺95] und Sturhahn et al. [STA⁺95] 1995 erstmals partielle Phononenzustandsdichten mit Hilfe des Mößbauereffektes. Mit dieser Technik, der nuklearen inelastischen Absorption (NIA) war die Frage verbunden, was diese Technik mit anderen Techniken – insbesondere Neutronenstreuung – verbindet und in welchen Aspekten sie sich unterscheiden. Diese Arbeit behandelt einen solchen Vergleich anhand des Modellsystems Fe_xPt_{1-x} . Binäre Legierungen wurden in diesem Zusammenhang auch von Brand et al. [BCCC99] und Fultz et al. [FSS⁺98] untersucht.

Das System \operatorname{Fe}_{x}\operatorname{Pt}_{1-x} ist eine Invarlegierung. Dies bedeutet, daß der thermische Ausdehnungskoeffizient sehr klein und knapp unterhalb der Curie-Temperatur (Pfeile in Abbildung 1) negativ ist.

Um das System zu verstehen, ist es hilfreich das Phasendiagramm im Bereich des Invareffektes zu betrachten (Abbildung 2). Insgesamt finden im abgebildeten Bereich vier Phasenübergänge erster, bzw. zweiter Ordnung statt. Es handelt sich um einen magnetischen und drei strukturelle Phasenübergänge.

Bei Raumtemperatur hat $\operatorname{Fe}_x \operatorname{Pt}_{1-x}$ mit geringem Pt-Anteil eine kubisch raumzentrierte Struktur (krz). Wird die Pt-Konzentration erhöht oder steigt die Temperatur, so kommt es zu einem martensitischen Phasenübergang (siehe z.B. [Cla95] und [Pet95]) in eine kubisch flächenzentrierte Struktur (kfz). Dieser Phasenüber-



Abbildung 1: Thermischer Ausdehnungskoeffizient von geordnetem und ungeordnetem $Fe_{72}Pt_{28}$; die Pfeile zeigen die Curie-Temperatur an; aus [RKSW95].

gang ist im Phasendiagramm mit M_S bezeichnet. In der ungeordneten Phase (siehe nächster Absatz) findet der martensitische Phasenübergang bei höherer Temperatur und größerer Pt-Konzentration statt (bezeichnet mit M_S^{dis}). Ein mit diesem Phasenübergang assoziierter Ordnungsparameter konnte bisher nicht eindeutig identifiziert werden [Cla95].

Jenseits von M_S kann die Legierung in geordneter und in ungeordneter Struktur vorliegen. In der ungeordneten Struktur, einem kfz-Gitter, sind die Gitterplätze rein statistisch mit Fe und Pt belegt. Je größer der Ordnungsgrad wird, umso häufiger befinden sich die Pt-Atome auf den Eck- und die Fe-Atome auf den Flächenplätzen (siehe auch Abbildung A.1). Das so entstehende Gitter hat Cu_3Au -Struktur und wird auch mit L1₂ bezeichnet. ¹ Der Ordnungsparameter dieses Phasenüberganges ist der langreichweitige Ordnungsparameter (siehe auch Abschnitt 2.2.2 und Anhang C). Dieser Phasenübergang ist kontinuierlich. Es handelt sich um einen Phasenübergang zweiter Ordnung.

Der nächste Phasenübergang ist eine tetragonale Verzerrung des Gitters. Dieser displazive Phasenübergang, der mit einem Phononenerweichen einhergeht

¹Die Raumgruppenbezeichnungen sind Pm3m, O_h⁴ oder cP4 ([ASM73], [HL52] und [EK71])



Abbildung 2: Phasendiagramm von geordnetem $\operatorname{Fe}_{x}\operatorname{Pt}_{1-x}$ (nach [KNW⁺99]); Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten und untersuchten Proben (Tabelle 2.1) und mit nuklearer inelastischer Absorption gemessenen Punkte sind als • und ° dargestellt. M_S ist der martensitische Phasenübergang von geordnetem, M^{dis}_S derjenige von ungeordnetem $\operatorname{Fe}_{x}\operatorname{Pt}_{1-x}$. T_C steht für die Curie-Temperatur von geordnetem $\operatorname{Fe}_{x}\operatorname{Pt}_{1-x}$. krz, krt (tetragonal verzerrtes krz), L1₂ steht für die Cu₃Au Struktur und tetr. bezeichnen tetragonal verzerrtes Cu₃Au. Es stehen Sumiyama für [SESN93], Maruyama für [Mar86], Kirschbaum für [Kir96] und Kästner für [KNW⁺99]. Diese Arbeit steht für die Meßpunkte aus dieser Arbeit.

([KPS⁺99] und [KNW⁺99]) findet im geordneten Gitter, nahe der Stöchiometrie Fe₇₂Pt₂₈ statt. Er ist ähnlich zum Phasenübergang in SrTiO₃ ([KNW⁺99], für SrTiO₃ siehe z.B. [GK80]). Der Ordnungsparameter ist hier die Auslenkung der Fe-Atome des TA₁[110]-Phonons [Ded96]. Von allen vorkommenden Phasenübergängen wird in dieser Arbeit in erster Linie dieser untersucht. Synchrotronstrahlungsexperimente und Ergebnisse aus Neutronenstreuung werden anhand der sich hier ändernden Phononenzustandsdichten verglichen. Hierfür wird das von Käst-



Abbildung 3: Erweichen des TA₁[$\xi\xi$ 0]-Phononenzweiges von geordnetem Fe₇₂Pt₂₈ mit der Temperatur (unten). In der ungeordneten Phase zeigt dieser Zweig kaum Temperaturabhängigkeit (Mitte). Oben links ist symbolisch angedeutet, wie die Phononenzweige im reziproken Raum mit einem Dreiachsenspektrometer ausgemessen wurden. M und K bezeichnen hier Hochsymmetriepunkte in der Brillouin-Zone (siehe auch Abbildung 3.16); aus [KPS⁺99].

ner et al. [KNW⁺99] mit inelastischer Neutronenstreuung gemessene Phononenerweichen des TA₁[$\xi\xi$ 0]-Phononenzweiges (Abbildung 3) von geordnetem Fe₇₂Pt₂₈ verwendet. Dieser TA₁[$\xi\xi$ 0]-Phononenzweig wird mit einem vollständigen Satz von Phononendispersionen von $Fe_{72}Pt_{28}$, die Noda und Endoh [NE88] gemessen haben, kombiniert. Aus diesen Daten werden temperaturabhängige, partielle Phononenzustandsdichten berechnet. Daraufhin werden diese mit der gemessenen partiellen Phononenzustandsdichte aus einem Experiment mit Synchrotronstrahlung (NIA, Abschnitt 1.2.2) verglichen.

Der letzte hier auftretende Phasenübergang ist der Übergang von der ferromagnetischen in die paramagnetische Phase. Ordnungsparameter ist hier das magnetische Moment [Cla95]. Unterhalb der Curie-Temperatur $T_{\rm C}$ ist das Material ferromagnetisch. Hierbei liegt die Curie-Temperatur der geordneten Phase höher als bei der ungeordneten Phase. In Abschnitt 3.2.1 wird beschrieben, wie die Curie-Temperatur die Phononenzustandsdichte (DOS) beeinflußt.

Die Zielsetzung der Arbeit ist eine Studie über NIA am Beispiel des System $Fe_x Pt_{1-x}$. Welche Informationen liefert NIA, die andere Techniken, z.B. inelastische Neutronenstreuung, nicht liefern können? Welche Informationen sind durch die Kombination dieser Techniken zugänglich?

NIA ist gegenüber Neutronenstreuung im Vorteil, wenn

- die Probe Materialien mit Isotopen enthält, die Neutronen stark absorbieren oder streuen (V, B).
- keine großen Einkristalle der Probe verfügbar sind (z.B. FeNi), wie sie für Experimente mit einem Dreiachsenspektrometer benötigen werden.

Eine Kombination von NIA mit inelastischer Neutronenstreuung ermöglicht

- eine Kontrastvariation, denn NIA ist nur sensitiv für Mößbauerisotope. Bei einem Experiment mit einem Dreiachsenspektrometer oder einem Flugzeitinstrument ist das Streusignal mit den Wirkungsquerschnitten aller Isotope der Probe gewichtet.
- die Verifikation von Born-von Kármán-Modelle, denn es ist ein direkter Vergleich von partiellen Phononenzustandsdichten möglich.

Weitere Vorteile von NIA sind:

- Es werden nur wenige Milligramm an Probenmaterial benötigt.
- Die Proben können, müssen aber nicht, polykristallin sein.
- Es ist nur ein geringes Vorwissen über die Probe nötig, um eine partielle Phononenzustandsdichte zu gewinnen. Sie muß ein Mößbauerisotop enthalten und ein kubisches Gitter haben, denn so ist die NIA isotrop.
- Bei kubischen Gittern ist eine Textur des Probenmaterials unbedeutend.
- Im Vergleich mit einem Flugzeitspektrometer ist die Auflösung energieunabhängig.
- Im Gegensatz zur Neutronenstreung muß der Beitrag fremder Isotope zur Streuung nicht berücksichtigt werden.

Generell ist ein kubisches Gitter für NIA und Neutronenstreuung von Vorteil, den hier ist der Lamb-Mößbauer-, bzw. der Debye-Waller-Faktor isotrop.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: Im ersten Teil der Arbeit werden die verwendeten Meßtechniken vorgestellt. Hierfür wird zunächst dargelegt, wie Synchrotronstrahlung generiert wird und mit Materie wechselwirkt. Der für diese Arbeit relevante Anteil der Wechselwirkung ist die resonante Absorption der Synchrotronstrahlung durch Atomkerne. Der hiermit verbundene Mößbauereffekt wird erklärt und dargestellt, wie dieser mit Synchrotronstrahlung meßbar ist. Der Abschnitt schließt mit inelastischen Messungen mit Synchrotronstrahlung, der NIA ab. Diese Technik ermöglicht es, partielle Phononenzustandsdichten zu messen. Eine weitere Technik um inelastische Phänomene, hier Phononen, zu messen ist die Neutronenstreuung. Sie wird erklärt, bevor das Theoriekapitel durch einen Abschnitt über Phononen abgeschlossen wird.

Das Kapitel über den experimentellen Aufbau beschreibt einen Meßstand am Synchrotron und erklärt dessen Komponenten. Eine der wichtigsten Komponenten sind die hochauflösenden Monochromatoren. Die Fortschritte in deren Entwicklung ermöglichten erst Vorwärtsstreu- und inelastische Experimente. Auch Neutronen können inelastisch gestreut werden. Die hierfür wichtigsten Instrumente, das Dreiachsenspektrometer und das Flugzeitspektrometer werden anschließend beschrieben. Hiermit sind nun die theoretischen und experimentellen Grundlagen aufgeführt. Voraussetzung ist aber auch eine hinreichend charakterisierte Probe. Deren Herstellung und Charakterisierung wird erläutert.

Die Ergebnisse aus temperaturabhängigen Messungen mit nuklearer Vorwärtsstreuung (NFS) und NIA werden vorgestellt. Bereits elastische Messungen mit NFS erlauben über den Lamb-Mößbauer-Faktor Rückschlüsse auf die Phononenzustandsdichte. Vergleicht man diese mit NIA-Messungen, so stimmen diese weitgehend überein. Werden die Temperatur, der Ordnungsgrad und die Stöchiometrie variiert, so kann man alle in Abbildung 2 dargestellten Phasenübergänge abtasten und deren Einfluß auf die Phononenzustandsdichte untersuchen. Abschließend wird ein Born-von Kármán-Modell an Neutronenstreudaten angepaßt und hiermit eine partielle Phononenzustandsdichte berechnet.

In der Diskussion werden NIA und Neutronenstreuung miteinander verglichen. Aus letzterer kann auf die Bewegungsrichtung und die Auslenkung der Atome bei den Phononen geschlossen werden.

Kapitel 1

Theoretische Grundlagen

1.1 Synchrotronstrahlung

Werden Ladungen z.B. in einem Synchrotron beschleunigt, emittieren diese elektromagnetische Strahlung. Für ein Teilchen mit relativistischer Geschwindigkeit läßt sich die relativistisch invariante Larmor-Formel [Jac82], [Wil96] wie folgt schreiben:

$$P_{\rm S} = \frac{e^2 c}{6\pi\varepsilon_0} \frac{1}{(m_0 c^2)^2} \left[\left(\frac{\mathrm{d}p_{\rm Sy}}{\mathrm{d}\tau_{\rm Sy}} \right)^2 - \frac{1}{c^2} \left(\frac{\mathrm{d}E_{\rm Sy}}{\mathrm{d}\tau_{\rm Sy}} \right)^2 \right]$$
(1.1)

Hierbei emittiert es die mit P_S bezeichnete Strahlungsleistung. Dabei ist e die Elementarladung, c die Lichtgeschwindigkeit, m_0 die Ruhemasse des Teilchens, $\vec{p}_{\rm Sy}$ der Impuls, $E_{\rm Sy}$ die Energie, $d\tau_{\rm Sy} = 1/\gamma dt$, ($\gamma = \sqrt{1 - v_{\rm Sy}^2/c^2}$ und $v_{\rm Sy}$) die Geschwindigkeit des Teilchens.

Werden die Teilchen in einem Ablenkmagneten, kreisförmig mit dem Ablenkradius R_{Sy} beschleunigt, so ergibt sich

$$P_{S} = \frac{e^{2}c}{6\pi\varepsilon_{0}} \frac{1}{(m_{0}c^{2})^{4}} \frac{E_{Sy}^{4}}{R_{Sy}^{2}}.$$
(1.2)

Bedeutsam ist die Abhängigkeit der abgestrahlten Leistung von der 4. Potenz der Masse m_0 . Die Strahlungsleistung von Protonen ist bei gleicher Energie rund 13 Dekaden kleiner als für Elektronen. Von praktischer Bedeutung ist aus diesem Grund nur die Abstrahlung von beschleunigten Elektronen/Positronen.



 $\mathbf{2}$

Abbildung 1.1: Strahlungsverteilung im Schwerpunktsystem K' (links) und im Laborsystem K (rechts); aus [Wil96]

Wird ein geladenes Teilchen senkrecht zu seiner Bahn beschleunigt, so ist die Charakteristik der ausgesandten Strahlung pro Raumwinkelelement gleich der eines Hertzschen Dipols (Abb. 1.1, links). Bei einem Synchrotron werden Elektronen jedoch mit relativistischen Geschwindigkeiten auf einer Kreisbahn beschleunigt. Durch Lorentztransformation vom mitbewegten System K' in das Laborsystem K verändert sich dieses Charakteristik drastisch. Sie nimmt die Form einer langen Keule an, welche tangential zur Bahn in Bewegungsrichtung des Elektrons emittiert wird (Abb. 1.1, rechts). Der gesamte Öffnungswinkel ist näherungsweise $2 * \Theta_{Sy} = 2/\gamma = 2 * (1 - v_{Sy}^2/c^2)^{1/2}$. Ein solcher Strahlungskegel ist für einen Beobachter, der sich in der Bahnebene der Elektronen befindet, nur für die kurze Zeit von ca. 10^{-19} s sichtbar.

Das Frequenzspektrum ist in Abb. 1.2 dargestellt. Ein Charakteristikum der Strahlung ist die kritische Energie $E_{\rm c} = \hbar \omega_{\rm c}$ (siehe Marke bei 10⁴eV in Abb. 1.2). Sie teilt das Spektrum in zwei Bereiche gleicher Strahlungsleistung ein. Eine weitere Eigenschaft ist die Winkelverteilung in Abhängigkeit von der Frequenz. Je höher die Frequenz, desto stärker ist die Strahlung gerichtet (für Details sei hier auf [Jac82] verwiesen). Diese Eigenschaft der Synchrotronstrahlung ist wichtig für die später vorgestellte Technik der nuklearen resonanten Streuung von Synchrotronstrahlung (Kapitel 1.2.2), da hier nur der hochenergetische Anteil genutzt wird.



Abbildung 1.2: Spektrale Photonendichte der Synchrotronstrahlung als Funktion der Photonenenergie. Diese Beispiel bezieht sich auf den Speicherring DORIS II in Hamburg mit $E_{Elektron}=5$ GeV und einem Ablenkradius der Ablenkmagneten von 12.2 m (nach [Wil96])

1.1.1 Wiggler und Undulator

Im vorigen Abschnitt wurde erläutert, wie mit Hilfe von Ablenkmagneten und relativistischen Elektronen Synchrotronstrahlung erzeugt wird. Die Intensität und die Strahldivergenz, die durch diese Technik ereichbar ist, sind jedoch für viele Anwendungen unzureichend. Aus diesem Grunde wurden Wiggler und Undulatoren entwickelt. Beiden Geräten ist gemeinsam, daß hier Elektronen auf geraden Bahnabschnitten im Strahlrohr des Synchrotrons ein räumlich periodisches, senkrecht zur Elektronenbahn orientiertes Magnetfeld passieren müssen. Sie oszillieren daher horizontal. Der Maximalwert des Magnetfeldes beträgt $\tilde{B} = \frac{B_0}{\cosh(g/\lambda_U)}$ mit g als Abstand zwischen den gegenüberliegenden Wigglerpolen (siehe auch Abb. 1.3).

Wiggler (W) und Undulatoren (U) werden durch den Wiggler- bzw. Undulator-



Abbildung 1.3: Geometrie eines Wigglers (Ausschnitt). S beschreibt die Elektronenbahn, g den Abstand der Wigglerpole und λ_U die Periodenlänge. (aus [Wil96] entnommen)

parameter

$$K_{\rm W/U} = \frac{\lambda_{\rm U} e\tilde{B}}{2\pi m_e c} = \Theta_{\rm w} \gamma \tag{1.3}$$

charakterisiert. Wobei es sich um einen Undulator handelt, wenn $K_{W/U} \leq 1$ (d.h. $\Theta_w \leq 1/\gamma$) und entsprechend um einen Wiggler, wenn $K_{W/U} > 1$ (d.h. $\Theta_w > 1/\gamma$).

 Θ_{w} ist der maximale Auslenkungswinkel der Elektronen aus dem Orbit im Synchrotron durch den Einfluß von Undulator bzw. Wiggler.

Hinreichend starke Magnetfelder mit kleiner Periodenlänge sind nur mit Permanentmagneten zu erzeugen [Wil96]. Eine Abstimmung von $K_{W/U}$ und damit von E_c erfolgt aus diesem Grund durch Änderung des Abstandes g der gegenüberliegenden Wigglerpole senkrecht zur Elektronenbahn. Mit $K_{W/U}=1$ entspricht der maximale Auslenkungswinkel dem halben Öffnungswinkel des Emissionskegels Θ_{Sy} der Synchrotronstrahlung.

Wiggler emittieren Synchrotronstrahlung in einem breiten Fächer. Der Offnungswinkel von Undulatoren ist klein und die horizontale Divergenz ist somit ebenfalls klein. Das Frequenzspektrum von Wigglern entspricht qualitativ dem von Ablenkmagneten, nur ist hier die kritische Energie E_c zu größeren Werten hin verschoben. Bei Undulatoren treten zusätzlich zum breitbandigen Synchrotronstrahlungsspektrum noch monochromatische Linien auf. Die Photonendichte kann hier ein Vielfaches des Maximums der Photonendichte der normalen Synchrotronstrahlung ohne Undulator erreichen. Aus diesem Grunde sind sie für Strahlungsquellen mit fester Energie sehr attraktiv. Ursache für die genannte monochromatische Strahlung von Undulatoren ist die transversale Oszillation der Elektronen mit der Frequenz

$$\Omega_w = \frac{2\pi v_{\rm Sy}}{\lambda_{\rm U}}.\tag{1.4}$$

Für $K_{W/U} \ll 1$ kann die Modulation der longitudinalen Teilchengeschwindigkeit vernachlässigt werden. Die Elektronen vollführen eine nahezu horizontale Oszillation und strahlen dabei monochromatische kohärente Strahlung ab. Die Wellenlänge ist

$$\lambda_w = \frac{\lambda_{\rm U}}{2\gamma^2} \left(1 + \frac{K_{\rm W/U}^2}{2} + \underbrace{\gamma^2 \Theta_{0\rm Un}^2}_{\approx 0 \text{ in Vorwärtsrichtung}}\right)$$
(1.5)

Hierbei ist $\Theta_{0\text{Un}}$ der Abstrahlwinkel. Die Dauer des aus dem Undulator austretenden Wellenzuges ist $T_{\text{U}} = N_{\text{U}}\lambda_w/c$; N_{U} ist die Anzahl der Perioden des Undulators. Diese zeitlich begrenzte Welle hat keine scharfe Frequenz, sondern ein Frequenzspektrum endlicher Breite. Da die Elektronenbahnen nicht exakt sinusförmig sind, entstehen auch höhere Harmonische, deren Intensität mit steigender Ordnung abnimmt. Im Laborsystem wird die monochromatische Strahlung durch den relativistischen Dopplereffekt verzerrt. Insgesamt ergibt sich theoretisch für die kohärent von einem Undulator emittierte Strahlung das in Abbildung 1.4 abgebildete Spektrum. Es entspricht bereits nahezu dem tatsächlichen Emissionsspektrum eines Undulators. Die überlagerte Synchrotronstrahlung, die dort nicht berücksichtigt wird, ist typischerweise um Größenordnungen schwächer.

1.1.2 Wechselwirkung von Photonen mit Materie

Photonen wechselwirken sowohl mit den Elektronen als auch mit den Atomkernen. In Abhängigkeit von der beteiligten Materie und der Energie der Photonen überwiegen verschiedene Arten der Wechselwirkungen. Bei kleinen Energien und kleinen Kernladungszahlen dominiert der Photoeffekt. Wird die Energie größer, tritt verstärkt der Comptoneffekt auf. Bei sehr großer Energie



Abbildung 1.4: Simuliertes Spektrum der Strahlung des Undulators von ID18/ESRF (aus [Grü98])

 $(\hbar\omega > 2m_{\rm e}c^2 \approx 1 \text{ MeV})$ bildet die Paarerzeugung den Hauptbeitrag zur Wechselwirkung. Bei geeigneter Energie der Photonen kann der Atomkern anregt werden. Die Resonanzenergie von ⁵⁷Fe (14,4 keV) sowie die Energie der in dieser Arbeit verwendeten Röntgenanlage (Cu K- α mit 8 keV und Mo K- α mit 17,4 keV) liegen weit unter der Energie für Paarerzeugung, deshalb soll hier auf die Paarerzeugung nicht weiter eingegangen werden. Die Comptonstreuung kann bei den verwendeten Atomsorten Fe und Pt vernachläßigt werden. Die Anregung eines nuklearen Übergangs, insbesondere der Mößbauer-Resonanz von ⁵⁷Fe, bildet einen Schwerpunkt dieser Arbeit. Aus diesem Grund ist diesem Thema ein eigener Abschnitt (1.2.1) gewidmet. Einen weiteren Beitrag liefert resonante Streuung an den Elektronen und deren hochenergetischer Grenzfall, die Thomson-Streuung.

Photoeffekt

Beim Photoeffekt absorbiert ein gebundenes Elektron ein Photon. Der Impuls des Photons wird hierbei durch das gesamte Atom aufgenommen. Die Energie des Photons $E_{\gamma} = \hbar \omega$ wird dabei auf ein Elektron (am wahrscheinlichsten ein

Elektron aus der K-Schale) übertragen, das nun mit der kinetischen Energie E_{kin}

$$E_{\rm kin} = \hbar\omega - E_{\rm B}; \quad E_{\rm B} : {\rm Bindung senergie \ des \ Elektrons}$$
(1.6)

emittiert wird. Die Richtung des Elektrons ist abhängig von der Ausbreitungsrichtung des einfallenden Photons. Bei niedrigen Energien wird das Elektron überwiegend in Richtung des Vektors des elektrischen Feldes des Photons emittiert [Eva55], d.h. senkrecht zur Ausbreitungsrichtung. Mit zunehmender Photonenenergie wird die mittlere Emissionsrichtung der Elektronen zur Ausbreitungsrichtung der Photonen hin verschoben.¹

Für den Wirkungsquerschnitt beim Photoeffekt erhält man mit Hilfe der Bornschen-Näherung [Dav65]:

$$\sigma_{\rm Ph}(E) \propto \frac{Z_{\rm K}^5}{(E)^{7/2}},$$
(1.7)

wobei $Z_{\rm K}$ die Kernladungszahl des Absorberatoms darstellt. Der Photoeffekt wird also mit abnehmender Photonenenergie größer.

Liegen die Photonenenergien im Bereich der Bindungsenergien der Hüllenelektronen, dann wird der Wirkungsquerschnitt durch Gleichung (1.7) nicht mehr ausreichend beschrieben. In Abbildung 1.5 ist dieses Phänomen für Blei dargestellt. Der Absorptionsquerschnitt steigt mit abnehmender Energie nicht kontinuierlich, sondern es treten sogenannte Absorptionskanten auf. Die Ursache sind Hüllenelektronen, die Photonen mit Energien von $E_{\gamma} \geq E_{\rm B}$ absorbieren. Sinkt E_{γ} und nähert sich der Bindungsenergie $E_{\rm B}$, so steigt der Wirkungsquerschnitt für diese Photonen stark an, und die Absorptionswahrscheinlichkeit nimmt zu. Wird die Photonenenergie kleiner als die Bindungsenergie, sinkt die Absorptionswahrscheinlichkeit typischerweise um eine Größenordnung. Die Photonen werden bei diesen Energien nur noch von Hüllenelektronen mit kleinerer Bindungsenergie absorbiert. Ein aktuelles Tabellenwerk für Absorptionskoeffizienten niederenergetischer Photonen ist z.B. [Sas90].

Thomson-Streuung

Abgesehen von der bereits genannten Wechselwirkung von Photonen mit Materie gibt es noch die elastische Streuung. Diese läßt sich in resonante und Thomson-

¹Detailliertere Angaben enthält der Artikel *Photoelectron Spectroscopy* von Siegbahn und Karlsson in [Flü82].



Abbildung 1.5: Massenabsorptionskoeffizient μ/ρ von Blei (siehe Gleichung (1.10)) in Abhängigkeit von der Energie. Es sind die Beiträge der einzelnen Effekte und deren Summe eingezeichnet. Bei Energien in der Nähe der Bindungsenergie von Hüllenelektronen (K- und L-Schale) treten Absorptionskanten auf. Den Absorptionskoeffizienten μ erhält man mit Hilfe der Dichte $\rho_{\text{Blei}}=11,35 \text{ gcm}^{-3}$ (aus [Kle92]).



Abbildung 1.6: Thomson-Streuung aus [Fli97]

Streuung aufteilen (siehe z.B. [Fli97] und Abbildung 1.6). Die resonante Streuung spielt im hier betrachteten Energiebereich keine große Rolle. Der hochenergetische Grenzfall resonanter Streuung, die Thomson-Streuung trägt aber dennoch zum Wirkungsquerschnitt bei. Jedes Elektron liefert hierzu folgenden Beitrag:

$$\sigma_{\rm Th} = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{e^2}{m_{\rm e}c^2}\right)^2 = 0,665 \times 10^{-24} \ {\rm cm}^2 \tag{1.8}$$

Totaler Wirkungsquerschnitt

Die Absorption von Photonen in Materie läßt sich durch das Lambert–Beersche– Absorptionsgesetz

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x}$$
(1.9)

beschreiben. Hierbei ist I_0 die einfallende Intensität, I(x) die Intensität nach Durchdringen eines Absorbers der Dicke x und μ der Absorptionskoeffizient. μ ist proportional zum Absorptionsquerschnitt σ . Es gilt:

$$\mu = \sigma N = \sigma \cdot \frac{N_{\rm L} \ \rho}{A},\tag{1.10}$$

mit der Atomdichte N, der Loschmidtschen Zahl $N_{\rm L}$, der Dichte ρ und dem Molekulargewicht A. Wird Gleichung (1.10) in Gleichung (1.9) eingesetzt, so erkennt man, daß mit zunehmender Dichte und mit größeren Wirkungsquerschnitten mehr Photonen in Materie absorbiert werden.

Der gesamte Wirkungsquerschnitt σ ist die Summe der einzelnen Wirkungsquerschnitte,

$$\sigma = \sigma_{\rm Ph}(E) + \sigma_{\rm K}(E) + \sigma_{\rm Th}, \qquad (1.11)$$

mit $\sigma_{\rm K}(E)$ dem Wirkungsquerschnitt der Kernresonanz (siehe Formel (1.18)).

1.1.3 Röntgenbeugung

Röntgenstrahlen wechselwirken im Material hauptsächlich mit der Elektronenhülle. Die Elektronenverteilung hängt von Gittertyp, Gitterparameter, Ordnungsgrad und chemischer Zusammensetzung ab. Durch Interferenz wird der Röntgenstrahl an diesen räumlich periodisch angeordneten Elektronen gebeugt. Die Analyse der Richtungen und der Intensität der gebeugten Strahlen erlaubt Rückschlüsse auf Gittertyp (erlaubte und verbotene Reflexe), Gitterparameter (Beugungswinkel der Reflexe) und Ordnungsgrad (Fundamental- und Überstrukturreflexe). Die quantitativen Zusammenhänge werden nun dargelegt.

Strukturfaktor

Die Amplitude von einem Strahl, der an einem Kristall gebeugt wird, ist proportional zum Strukturfaktor [Kop93]

$$F_{hkl} = \sum_{i} f_i e^{i\vec{\tau}\vec{r_i}} , \qquad (1.12)$$

mit dem atomaren Streufaktor $f_i = \int n_i(\tilde{R}) e^{i\vec{\tau}\vec{R}} dV$. $n_i(\tilde{R})$ ist die Elektronendichte des *i*-ten Basisatoms, $\vec{r_i}$ der Ortsvektor dorthin und \vec{R} der Vektor vom Zentrum des Atoms in die Elektronenhülle. $\vec{\tau}$ beschreibt den reziproken Gittervektor. Der atomare Streufaktor f_i ist von der Anzahl der Elektronen des betreffenden Atomes verschieden, da sich die Elektronen in einer Verteilung um den Ort $\vec{R} = 0$ befinden. Nur bei Streuung unter einem Winkel von $2\varphi = 0$ ist f_i gleich der Anzahl der Elektronen im Atom. Für größere Winkel nimmt er ab. Eine genaue Berechnung atomarer Strukturfaktoren ist quantenmechachanisch möglich, darauf wird hier jedoch nicht weiter eingegangen.

Die Atome befinden sich in einem Gitter, darum vereinfacht sich der Strukturfaktor zu

$$F_{hkl} = \sum_{i} f_i e^{2\pi i n(hx_i + ky_i + lz_i)}; n \in \mathbb{Z}$$

$$(1.13)$$

mit dem Ortsvektor des Atomes i:

$$\vec{r_i} = x_i \vec{a_1} + y_i \vec{a_2} + z_i \vec{a_3} \tag{1.14}$$

 x_i , y_i und z_i sind die Koordinaten der Basisatome in einem Bezugssystem, welches durch die primitiven Translationen $\vec{a_1}$, $\vec{a_2}$ und $\vec{a_3}$ bestimmt ist. Unter bestimmten Bedingungen kann die Exponentialfunktion in Formel (1.13) den Wert –1 annehmen. Dies entspricht einer negativen Amplitude des gebeugten Strahles. Die von diesem Atom ausgehende Welle interferiert destruktiv mit der Welle von einem anderen Atom mit positiver Amplitude. Sind die atomaren Streufunktionen der beteiligten Atome gleich, so verschwindet die Summe der Amplituden der interferierenden Welle und der entsprechende Reflex ist nicht erlaubt (verbotene Reflexe): $F_{hkl} = 0$.

1.2 Nukleare Streuung von Synchrotronstrahlung

Dieser Abschnitt gliedert sich in zwei Teile. Zunächst werden die Grundlagen des Mößbauer-Effekts und im Anschluß die nukleare Streuung und Absorption von Synchrotronstrahlung beschrieben.

1.2.1 Der Mößbauer–Effekt

Ohne Berücksichtigung des Rückstoßes könnte ein γ -Quant, das bei der Abregung eines atomaren Überganges eines Kernes emittiert wird, von einem Isotop gleicher Sorte absorbiert werden. Der Impuls des Photons $\vec{P} = \hbar \vec{k}_{Photon}$ ist jedoch so groß, daß er bei der Absorption durch den Kern nicht vernachlässigt werden darf. Er verursacht eine Verschiebung der Resonanzenergie E_0 um die Rückstoßenergie $E_{\rm R} = E_{\rm R^{57}Fe} = \frac{\vec{P}^2}{2M_{\rm A}}$. Der Vergleich der Rückstoßenergie $E_{\rm R^{57}Fe} = 2 \cdot 10^{-3}$ eV eines freien ⁵⁷Fe-Atoms mit der natürlichen Linienbreite $\Gamma_{0^{57}Fe}=4,9$ neV zeigt, daß $\Gamma_{0^{57}Fe}$ um sechs Größenordnungen kleiner ist. Die Emission und Absorption eines Photons mit einer der Resonanzenergie von ⁵⁷Fe entsprechenden Energie E_0 durch ein freies ⁵⁷Fe-Atom ist deshalb sehr unwahrscheinlich.

Ist das Atom in das Kristallgitter eines Festkörpers eingebaut, dann verändern sich die Verhältnisse radikal. Die Bindungsenergie des Atoms im Kristallgitter liegt in der Größenordnung von 20 eV (siehe z.B. [SW92]). Die Rückstoßenergie ist zu klein, um das Atom aus dem Gitter zu lösen. Sie kann das Atom jedoch zu Schwingungen anregen, d.h. Phononen erzeugen oder vernichten. In beiden Fällen nimmt der Kristall den Photonenimpuls auf. Bedingt durch die große Kristallmasse $M_{\rm Kristall}$ reduziert sich die Rückstoßenergie erheblich, da nun gilt: $E_{\rm R} = \frac{\vec{P}^2}{2M_{\rm Kristall}}$. Sie kann daher im Vergleich mit E_0 vernachlässigt werden, bzw. fließt in das Verhältnis von rückstoßfreier zur Gesamtzahl der Emissionen ein. Letzteres entspricht der Definition des Lamb-Mößbauer-Faktors. Diese Möglichkeit, den Rückstoßterm zu reduzieren und so resonante Messungen an Atom-kernen durchzuführen, wurde 1957 von Rudolph Mößbauer [Mös58] entdeckt.

Die Mößbauerspektroskopie ermöglicht es, Kernniveaus in den verwendeten Proben zu untersuchen. Aus der Aufspaltung der Kernniveaus können beispielsweise Rückschlüsse auf den Ordnungsgrad und auf die chemische Umgebung der Probe gezogen werden.

Der prinzipielle Aufbau einer Mößbauer-Apparatur ist in Abbildung 1.7 dargestellt. Links befindet sich die Quelle, ein in eine Festkörpermatrix eingebautes



Abbildung 1.7: Prinzip der Mößbauerspektroskopie; aus [SW92]

radioaktives Isotop, die bewegt werden kann. Der Dopplereffekt führt bei Bewegung der Quelle zu einer Verschiebung der Emissionsenergie. In der Mitte ist der Absorber angeordnet. In ihm befinden sich ein Isotop, das durch die von der Quelle emittierte Strahlung angeregt werden kann. Je nach hierbei angeregtem Isotop können nun γ -Quanten, Konversionselektronen oder Fluoreszenzphotonen ausgesendet werden. Diese drei Teilchen haben ein unterschiedliches Durchdringungsvermögen im Absorber. Die Effekte, die zu einer Absorption von Photonen führen, wurden bereits im Abschnitt 1.1.2 dargelegt. Elektronen verlieren recht schnell ihre kinetische Energie und können nur rund 100 nm [SW92] im Absorber zurücklegen ². Somit ergibt sich die Möglichkeit, je nach Aufstellungsort des Detektors und Detektortyp (rechts und unten in Abbildung 1.7) Informationen über verschiedene Tiefen der Probe zu gewinnen. Die Messung der Absorption von γ -Quanten der Energie 14,4 keV hinter dem Absorber (Transmissionsgeometrie; Detektor rechts in Abbildung 1.7) erlaubt es, Informationen über das gesamte Volumen der Probe zu gewinnen. Nachteilig wirkt sich hier eine eventuelle Li-

²Für den Energieverlust von niederenergetischen Elektronen beim Durchgang durch Materie muß die Bethe-Formel (siehe z.B. [Jac82, Kno89] korrigiert werden. Eine genau Beschreibung ist hier nur durch Monte-Carlo-Simulationen oder Näherungsformeln möglich [SP84, RW74, SMMP85].

nienverbreiterung (Abschnitt 1.2.1) aus, denn diese erschwert die Auswertung. Soll die Oberfläche untersucht werden, so kann der Detektor auf der Quellenseite, nahe der Oberfläche der Probe positioniert werden (Streugeometrie, Detektor unten in Abbildung 1.7). Hier detektiert man Konversionselektronen oder Fluoreszenzstrahlung sowie γ -Quanten mit einer Energie von 14,4 keV. Je nach detektiertem Teilchen wird die Technik Konversionselektronen- (engl.: conversion electron mößbauer spectroscopy (CEMS)) oder Rückstreumößbauerspektroskopie genannt. Dieser Aufbau kann auch angewendet werden, wenn die Probe zu dick für die Transmissionsgeometrie ist.

Zur Aufnahme eines Spektrums wird die Quelle in Dreieck-, Sägezahn- oder Sinusschwingungen versetzt. Ein Vielkanalanalysator addiert im Detektor registrierte Teilchen als Funktion der Geschwindigkeit der Quelle auf. Ein Beispiel ist in Abbildung 1.8 zu sehen.



Abbildung 1.8: Mößbauer-Spektrum von 57 Fe in Fe gemessen mit 57 Co(Rh), einer Einlinienquelle.

Isomerieverschiebung und elektrische Quadrupolwechselwirkung

Die Lage der Kernniveaus wird durch die Wechselwirkung des Kerns mit den Hüllenelektronen beeinflußt [Kop94]. Der Kern hat eine endliche Ausdehnung und überlappt daher mit den Elektronenorbitalen. In Quelle und Absorber können diese verschieden sein. Die Form des Kerns im Grund- und im angeregten Zustand ändert sich ebenfalls. Dies führt zur Isomerieverschiebung der Kernniveaus von Quelle und Absorber.

Bei der elektrischen Quadrupolwechselwirkung findet eine Aufhebung der Entartung der Kernniveaus bezüglich der $M_{\rm K}$ -Unterzustände statt, denn der deformierte Kern wechselwirkt mit einem Feldgradienten. Für den Beitrag zum Kernniveau durch elektrische Quadrupolwechselwirkung ergibt sich:

$$E_{\rm Q} = [3M_{\rm K}^2 - I_{\rm K}(I_{\rm K} + 1)]\hbar\omega_{\rm Q}$$
(1.15)

wobei M die Drehimpulsquantenzahl des Niveaus, $\omega_{\mathbf{Q}}$ die Quadrupolfrequenz und I der Kernspin ist.

Zeemann-Aufspaltung

In dieser Arbeit spielt die magnetische Dipolwechselwirkung eine große Rolle. Sie führt zur Zeemann-Aufspaltung (magnetische Hyperfeinwechselwirkung) der Niveaus:

$$E_{\rm mag}(M_{\rm K}+1) - E_{\rm mag}(M_{\rm K}) = -g_{gyro}\mu_{\rm N}B_Z = -\frac{\mu_{\rm K}B}{I_{\rm K}}$$
(1.16)

mit g_{gyro} dem gyromagnetischen Verhältnis, μ_N dem Kernmagneton, μ dem Kerndipolmoment und *B* der magnetischen Flußdichte am Kernort. Für ⁵⁷Fe ergibt sich bei einer Einlinienquelle die in Abbildung 1.9 dargestellte Aufspaltung. Man beobachtet experimentell (Abb.1.8) nur die M1-Strahlungsübergänge mit $m = 0, \pm 1$. Die Übergangsenergien bei einer Einlinienquelle sind:

$$\hbar\omega(M_a \to M_g) = \left(E_a - \frac{\mu_a}{I_a}M_aB\right) - \left(E_g - \frac{\mu_g}{I_g}M_gB\right)
= \hbar\omega_0 - \left(\frac{\mu_a}{I_a}M_a - \frac{\mu_g}{I_g}M_g\right)B.$$
(1.17)

Der Index a steht für den angeregten und der Index g für den Grundzustand.

Linienverbreiterung

Die Breite und Form³ eines nuklearen Überganges wird durch zahlreiche Faktoren bestimmt. Die intrinsisch Breite beruht auf der Lebensdauer des angeregten

³Eine Übersicht hierzu kann in [Wer64] gefunden werden



Abbildung 1.9: Hyperfeinfeldaufspaltung der Energieniveaus von ⁵⁷Fe (aus [SW92])

Zustandes. Die Lebensdauer des Grundzustandes (bis zur nächsten Anregung) ist wesentlich länger als die des angeregten Zustandes und wird aus diesem Grunde vernachlässigt. Die aus der endlichen Lebensdauer des angeregten Zustandes resultierende Energieunschärfe führt zu einer Lorentz-Verteilung des Streuquerschnittes um die Resonanzenergie E_0 . Er hat demnach die folgende Form [Kop94]:

$$\sigma_{\rm K}(E) = \sigma_0 \frac{(\Gamma_0/2)^2}{(E - E_0)^2 + (\Gamma_0/2)^2},$$
(1.18)

der maximale Streuquerschnitt σ_0 ist

$$\sigma_0 = \frac{\lambda}{2\pi} \frac{1}{1+\alpha} \frac{2I_a + 1}{2I_q + 1}$$
(1.19)

mit den nuklearen Spins I_g und I_a des Grund- bzw. des angeregten Zustandes und dem internen Konversionskoeffizient α . Letzterer gibt das Verhältnis der emittierten Konversionselektronen zu den emittierten γ -Quanten an. Für ⁵⁷Fe gilt $\sigma_0 = 2,56 \times 10^{-18}$ cm² und $\alpha = 8,19$. λ ist die Wellenlänge des Photons mit $E=E_0$.

Durch Relaxationseffekte, z.B. den Gitterplatzwechsel eines Mößbauerisotops während der Emission eines γ -Quants, kann die Lebensdauer weiter verringert werden. Somit kann durch ein Experiment mit konventioneller Mößbauerspektroskopie [SV93] oder durch Messung der Linienbreite mit nuklearer Vorwärtsstreuung (siehe Abschnitt 1.2.2) [Mey97] auf die Verweildauer eines Mößbauer-Isotopes an seinem Gitterplatz geschlossen werden. Beide hier genannten Effekte führen zu einer homogenen Verbreiterung der Linie.

Im Gegensatz dazu gibt es Effekte, die zu einer inhomogenen Linienverbreiterung führen. Sie beruhen auf einer inhomogenen Umgebung der Mößbauer-Isotope. Beispiele dafür sind unterschiedliche Isomerieverschiebungen, elektrische Quadrupolwechselwirkungen und die magnetische Hyperfeinwechselwirkung an den verschiedenen Gitterplätzen.

Ein relativ dicker Absorber kann ebenfalls eine inhomogene Verbreiterung bedingen. Wenn ein energetisch endlich breiter Strahl von γ -Quanten durch ein resonant absorbierendes Medium hindurchtritt, werden mit hoher Wahrscheinlichkeit γ -Quanten aus der Mitte der energetischen Verteilung absorbiert. Je weiter ein solcher Strahl von der Materialoberfläche entfernt ist, umso mehr wird der zentrale Bereich der Verteilung der γ -Quanten ausgedünnt. Somit kommt es zu einer relativen Verbreiterung des Strahles (Abbildung 1.11 (links) im Vergleich mit Abbildung 1.10 (links)). Quantitativ wird dieses Phänomen durch die effektive Dicke T_{eff} (siehe Formel (1.26)) beschrieben.

Lamb-Mößbauer-Faktor

Der Lamb-Mößbauer-Faktor $(f_{\rm LM})$ gibt den elastisch gestreuten Anteil beim Mößbauer-Effekt an. ⁴ Ein Lamb-Mößbauer-Faktor von 1 entspricht 100% elastischer Streuung. Eine klassische Herleitung findet sich in [SW92], eine quantenmechanische in [Weg66]. In dieser Arbeit werden nur kubische Kristalle verwendet. Der Lamb-Mößbauer-Faktor ist demnach isotrop [Squ78]. Hier folgt eine Herleitung für diesen Fall.

Es ergibt sich für einen dreidimensionalen harmonischen Oszillator:

$$f_{\rm LM} = e^{-\frac{1}{3}|\vec{k}_{\rm Photon}|^2 < u^2 >} \tag{1.20}$$

⁴Hier ist eine kurze Begriffsklärung nötig. Der Lamb-Mößbauer-Faktor bezieht sich auf den Mößbauereffekt. Werden andere Sonden gestreut (Neutonen, Röntgenstrahlung etc.) so wird das Verhältnis von elastisch gestreuter Strahlung zur Primärstrahlung mit Debye-Waller-Faktor bezeichnet. Die Literatur ist zudem nicht eindeutig ob $f_{\rm DW}$ [SW92, Weg66] oder nur der Exponent von $f_{\rm DW}$ als Debye-Waller-Faktor bezeichnet wird [Squ78]. In dieser Arbeit ist mit Debye-Waller-Faktor immer $f_{\rm DW}$ gemeint. Die gleiche Konvention gilt hier für den Lamb-Mößbauer-Faktor.

Hierbei ist \vec{k}_{Photon} der Wellenvektor der γ -Quanten und $\langle u^2 \rangle$ das mittlere Auslenkungsquadrat. Der Lamb-Mößbauer-Faktor läßt sich auch als Summe über alle Schwingungsmoden s_{Ph} der N Atome im Kristall schreiben:

$$f_{\rm LM} = \exp\left(-\frac{\hbar}{2M_{\rm A}N} \frac{|\vec{k}|_{\rm Photon}^2}{3} \sum_{s_{\rm Ph}} \frac{\hbar}{E_{s_{\rm Ph}}} \left[1 + \frac{2}{e^{\frac{E_{s_{\rm Ph}}}{k_BT}} - 1}\right]\right)$$
(1.21)

Es ist $k_{\rm B}$ die Boltzmannkonstanten und T die Temperatur. Führt man die Phononenzustandsdichte g(E) (siehe auch Abschnitt 1.5) ein, so gilt:

$$\sum_{s_{\rm Ph}} \frac{\hbar}{E_{s_{\rm Ph}}} \left(1 + \frac{2}{e^{\frac{E_{s_{\rm Ph}}}{k_B T}} - 1} \right) = 3N \int_{0}^{\infty} \frac{g(E)\hbar}{E} \left(1 + \frac{2}{e^{\frac{E}{k_B T}} - 1} \right) dE$$
(1.22)

und es ergibt sich der Lamb-Mößbauer-Faktor

$$f_{\rm LM}(T) = \exp\left[-\frac{\hbar|\vec{k}^2|}{2M_{\rm A}}\int_{0}^{\infty} \frac{g(E)\hbar}{E} \left(1 + \frac{2}{e^{\frac{E}{k_BT}} - 1}\right) dE\right].$$
 (1.23)

Der Debye-Waller-Faktor $f_{\rm DW}(T)$ ist dem Lamb-Mößbauer-Faktor sehr ähnlich. Lediglich $|\vec{k}^2|$ muß durch $|\vec{Q}^2|$ ersetzt werden (Definition Q siehe Abbildung 2.7).

1.2.2 Nukleare Streuung und Absorption von Synchrotronstrahlung

Nukleare Vorwärtsstreuung

Synchrotronstrahlung unterscheidet sich von der Strahlung einer konventionellen Mößbauer-Quelle durch die wesentlich höhere Brillanz (eine hohe Anzahl von Photonen wird in einen kleinen Energie- und Raumwinkelbereich emittiert). In der durch die Elektronenbahn aufgespannten Ebene ist sie zu 100% linear polarisiert.

Befindet sich ein Ensemble resonant streuender Kerne im Weg des Synchrotronstrahles, so ist es im elastischen Streukanal nicht möglich zu unterscheiden, an welchem Kern der Strahl gestreut wurde. Aus diesem Grund müssen bei der Untersuchung der Streukanäle alle möglichen Streuungen an allen Kernen berücksichtigt werden. Die unter diesen Umständen zustande kommende Anregung durch den Synchrotronstrahl ist nicht lokalisiert und kollektiv. Es gibt zwei mögliche Wege eines resonanten Photons durch das Ensemble. Entweder wird es nicht gestreut (E_i) oder es kommt zu der oben beschriebenen nuklearen Vorwärtsstreuung ⁵ (E_{fs}) . Das transmittierte Wellenfeld (E_{tr}) ist demnach eine Superposition von E_i und E_{fs} :

$$E_{\rm tr} = E_{\rm i} + E_{\rm fs} \tag{1.24}$$

Im Vergleich zur Lebensdauer der angeregten Kerne ist E_i sehr kurz, so daß hier nach kurzer Zeit nurnoch E_{fs} berücksichtigt werden muß.

Wie sieht $E_{\rm tr}$ im Falle einer Probe der Dicke *d* aus? Das hochauflösende Monochromatorsystem (Abschnitt 2.1.3) liefert einen Strahl mit einer energetischen Breite von einigen meV, verglichen mit der Breite der Resonanzenergie Γ_0 von einigen neV ist die einfallende Strahlung demnach weiß. Die Amplitude bei der Resonanzfrequenz sei ϵ_0 . Man kann den Synchrotronstrahlungspuls somit in Wellen gleicher Amplitude $\epsilon_{\omega 0} = \epsilon_0$ zerlegen [Smi96]. Vor der Transmission haben alle Wellen die gleiche Phase. Nach Transmission ergibt sich für diese die folgende Frequenzabhängigkeit von Amplitude und Phase:

$$E_{tr}(\omega) = \epsilon_{\omega 0} e^{i\omega t} \exp\left(\frac{iT_{\rm eff}\Gamma_0/4\hbar}{\omega - \omega_0 - i\Gamma_0/2\hbar}\right),\tag{1.25}$$

wobei

$$T_{\rm eff} = \sigma_0 f_{\rm LM} \chi n_{\rm k} d \tag{1.26}$$

die effektive Dicke der Probe, σ_0 der maximale resonante Querschnitt, χ die Isotopenanreicherung und n_k die Dichte der Kerne ist.

Für eine dünne Probe ist die Frequenzverteilung nahezu Lorentz-förmig (Abbildung 1.10, Mitte). Bei einer dicken Probe verändert sich die Energieverteilung deutlich. Sie wird breiter, und ober- und unterhalb von der Resonanz bilden sich Nebenmaxima aus (Abbildung 1.11, Mitte).

Mit Formel (1.25) ist die Frequenzverteilung der Synchrotronstrahlung in Abhängigkeit von der Probendicke bekannt. Wie sieht nun aber die zeitliche Antwort der Probe auf den Synchrotronstrahlungspuls aus? Führt man sich den großen Unterschied zwischen der Lebensdauer t_0 der angeregten Kerne (für ⁵⁷Fe $t_0=141$ ns) und des prompten Synchrotronstrahlungspulses von 100 ps vor Augen (Abbildung 1.12) so ist offensichtlich, daß bereits nach kurzer Zeit nur noch der Zerfall der angeregten Kernzustände zu betrachten ist.

⁵engl.: nuclear forward scattering (NFS)



Abbildung 1.10: Absorption und Reemission bei einer dünnen Probe; links: Transmission, Mitte: vorwärtsgestreute Strahlung und rechts zeitliches Verhalten, aus [Smi99a]



Abbildung 1.11: Absorption und Reemission bei einer dicken Probe; links: Transmission, Mitte: vorwärtsgestreute Strahlung und rechts zeitliches Verhalten, aus [Smi99a]

Integriert man alle Wellen (Formel (1.25)) über die Frequenz, so erhält man die zeitliche Antwort der Probe auf den Synchrotronstrahlungspuls.

$$E_{tr}(t) = \epsilon_0 \frac{\Gamma_0}{\hbar} \exp\left(-\frac{\sigma_{\rm Ph}(E)n_{\rm K}d}{2}\right) \left[\delta(\tau) - e^{i\omega_0 t - \tau/2} \frac{T_{\rm eff}}{2} \times \frac{J_1(\sqrt{T_{\rm eff}\tau})}{\sqrt{T_{\rm eff}\tau}}\right] ; \ \tau = t/t_0$$
(1.27)

Hierbei ist $\sigma_{\rm Ph}(E)$ der Streuquerschnitt durch den Photoeffekt (Gleichung (1.7)), $\delta(\tau)$ ist der prompte Puls und $J_1(\sqrt{T_{\rm eff}\tau})$ die Bessel-Funktion erster Ordnung. Die Modulation durch $J_1(\sqrt{T_{\rm eff}\tau})$ ist eine Folge resonanter Mehrfachstreuung; für sie hat sich der Begriff dynamische Schwebung (engl.: dynamical beating) eingebürgert. $E_{tr}(t)$ ist somit die kohärente Überlagerung der Spektralkomponenten eines



verzögertes Signal nach resonanter Kernabsorption

Abbildung 1.12: Zeitstruktur der Synchrotronstrahlung (schematisch)

breitbandigen Synchrotronstrahles, der am Ensemble aller resonanten Kerne des Mediums gestreut wird.

Die Intensität eines vorwärts gestreuten Strahles ist dann

$$I_{\rm fs}(T_{\rm eff},\tau) \propto \frac{\Gamma_0}{\Delta E} \frac{1}{4t_0} e^{-\tau} \frac{{\rm J_1}^2(\sqrt{T_{\rm eff}\tau})}{T_{\rm eff}\tau}.$$
 (1.28)

 ΔE ist hierbei die Bandbreite des Monochromatorsystems. In der Abbildung 1.11 ist ein Beispiel gezeigt. Die nukleare Vorwärtsstreuung wurde von Hastings et al. [HSvB⁺91] erstmals demonstriert.

Eine Verbreiterung der Resonanzlinie, z.B. durch eine Hyperfeinfeldverteilung (siehe Abschnitt 1.2.1), hat auch Einfluß auf das Vorwärtsstreuspektrum. Im Falle einer Lorentz-förmigen Verteilung kommt es zu einem schnelleren Zerfall des angeregten Zustandes [Smi96]. Dies muß jedoch für jeden Einzelfall gerechnet werden. Hierfür gibt es inzwischen mehrere Programme zur Simulation und Anpassung von Vorwärtsstreuspektren [Stu99, Shv99].

Im Falle von hyperfein aufgespaltenen Kernniveaus treten Quantenschwebungen auf. Die vorwärtsgestreute Amplitude setzt sich nun aus der Summe der Amplituden der einzelnen Übergänge zusammen. Der Einfachheit halber wird hierfür nun eine dünne Probe betrachtet. Diese habe durch Hyperfeinaufspaltung zwei Niveaus, die deutlich weiter als die natürliche Linienbreite voneinander separiert sind $\frac{2}{\hbar}|E_1 - E_2| \gg \Gamma_1/\hbar$. Für die vorwärtsgestreute Intensität ergibt sich:

$$I_{\rm fs}(t) \propto e^{-\tau} \left[1 + \cos(E_1/\hbar - E_2/\hbar)t\right]$$
 (1.29)
In Abbildung 1.13 ist ein Beispiel gezeigt. Für dicke Proben hat man eine Überlagerung von Quanten- und dynamischen Schwebungen. Das Zeitspektrum ist erheblich komplexer (Abbildung 1.14); eine Berechnung ist mit den in [Shv99] und [Stu99] beschriebenen Programmen möglich.



Abbildung 1.13: Absorption und Reemission bei einer dünnen Probe mit 2 Linien; im Zeitspektrum ist deutlich die Quantenschwebung der zwei Linien zu sehen; links: Transmission, Mitte vorwärtsgestreute Strahlung, rechts zeitliches Verhalten, aus [Smi99a]



Abbildung 1.14: Absorption und Reemission bei einer dicken Probe mit 2 Linien; links: Transmission, Mitte vorwärtsgestreute Strahlung, rechts zeitliches Verhalten, aus [Smi99a]

Nukleare inelastische Absorption

Die nukleare inelastische Absorption (NIA) ist im Gegensatz zur nuklearen Vorwärtsstreuung ein rein inkohärenter Prozeß. ⁶ Bei der NFS wird das einfallende Photon durch kohärente Effekte, mithin durch das Zusammenwirken vieler resonanter Kerne gestreut. Bei der NIA trifft ebenfalls ein Photon auf ein Ensemble von resonant anregbaren Kernen. Die Energie des Photons ist jedoch nicht exakt gleich der Resonanzenergie der Kerne. Die Differenz zur resonanten Anregung kommt hier durch die Erzeugung oder Vernichtung eines oder mehrerer Phononen hinzu (siehe Abbildung 1.15, unten). Auf diesem Weg wird ein Atom angeregt, das nun ein Konversionselektron und Fluoreszenzstrahlung emittiert (im Falle von ⁵⁷Fe mit einer Energie von 6,4 keV).

Von Singwi und Sjölander [SS60] wurden bereits 1960 die theoretische Grundlage für NIA gelegt. Zur Analyse des Phononenspektrums wurde die NIA dann erstmals von Seto et al. [SYK⁺95] angewendet. Hierfür wird die Energie eines hochauflösenden Monochromators (siehe auch Abschnitt 2.1.3) in einem Bereich von ± 100 meV um die Resonanzenergie variiert und die verzögerte Fluoreszenzstrahlung detektiert. Ein mit NIA aufgenommenes Spektrum setzt sich aus einer elastischen Linie, einem Ein- und einem Multiphononenanteil zusammen. Im Folgenden wird erklärt, wie man die partielle Phononenzustandsdichte hieraus gewinnt. Von Sturhahn et al. [STA⁺95] wurde unter der Voraussetzung eines harmonischen Gitters beschrieben, wie aus der energieabhängigen Absorptionswahrscheinlichkeit S(E) auf die partielle Phononenzustandsdichte g(E) geschlossen werden kann. Wie oben schon erwähnt, setzt sich S(E) aus der elastischen Linie $\delta(E)$ und der Summe aus Einzel- und Multiphononentermen zusammen:

$$S(E) = f_{\rm LM} \left(\delta(0) + \sum_{n=1}^{\infty} S_n(E) \right) .$$
 (1.30)

Hierbei hängt der Einphononenterm gemäß

$$S_1(E) = \frac{E_{\rm R}g(|E|)}{E(1 - e^{-\frac{E}{k_{\rm B}T}})}$$
(1.31)

⁶Dies gilt für die hier verwendete Technik, bei der Fluoreszenzphotonen detektiert werden.



Abbildung 1.15: oben: Rohspektrum einer NIA-Messung, die an der Advanced Photon Source/Chicago (APS) gemessen wurde. Das Maximum der elastischen Linie liegt bei 20000 Ereignissen. **unten:** Bei resonanter Anregung (Mitte) entspricht die Energie des Photons genau der Resonanzenergie des Kernüberganges. Sofern die Photonenenergie von der Resonanzenergie abweicht, kann dennoch eine resonante Anregung vom Grund- (E_g) in den angeregten Zustand (E_a) erfolgen, wenn ein Phonon vernichtet (links) oder erzeugt wird (rechts).

mit der Rückstoßenergie $E_{\rm R}$, die bereits in Abschnitt 1.2.1 eingeführt wurde, zusammen.

Die Multiphononenterme ergeben sich aus der Faltung von $S_{n-1}(E)$ mit $S_1(E)$:

$$S_n(E) = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{+\infty} S_1(E') S_{n-1}(E - E') dE', \qquad (1.32)$$

Ein Rohspektrum ist in Abbildung 1.15 gezeigt.

Durch rekursives Einsetzen der Formeln (1.30), (1.31) und (1.32) erhält man die partielle Phononenzustandsdichte g(E) der resonanten Kerne (siehe Formel (1.34)).

Bedingt durch deutlich verschiedene Eindringtiefen von resonanter und nichtresonanter Strahlung in die Probe [STA⁺95] tritt beim Abziehen der elastischen Linie des Spektrums ein Problem auf. So ist im Falle von ⁵⁷Fe die Eindringtiefe bei der Resonanzenergie um den Faktor 200 kleiner als im inelastischen Teil des Spektrums (resonante und elektronische Absorption). Die Auswirkung ist eine unterschiedliche Gewichtung von elastischem und inelastischem Anteil des Spektrums, denn die elastische Linie wird deutlich stärker absorbiert als der inelastische Anteil des Spektrums. Im Letztgenannten ist die Absorptionswahrscheinlichkeit konstant und dieser Teil des Spektrums kann analysiert werden. Hierfür zieht man die elastische Linie ab und überprüft, ob das so gewonnene inelastische Spektrum richtig gewichtet wurde. Nach [CR98] muß gelten:

$$\int_{-\infty}^{-0} S(E)dE + \int_{+0}^{+\infty} S(E)dE = 1 - f_{\rm LM}$$
(1.33)

Hierfür wird die aus dem oben angegebenen rekursiven Prozeß gewonnene Lamb-Mößbauer-Faktor und die Phononenzustandsdichte verwendet, um mit Formel (1.23) den Lamb-Mößbauer-Faktor zu überprüfen. Erst wenn die Werte von Lamb-Mößbauer-Faktor aus dem rekursiven Prozeß und der Rechnung gut übereinstimmen, ist der inelastische Teil des Spektrums richtig bestimmt und die gewonnene Phononenzustandsdichte g(E) korrekt.

Als resonante Technik ist die NIA empfindlich für die Bewegung der resonant angeregten Kerne, im Rahmen dieser Arbeit für Fe. Demnach ist die mit NIA gemessenen Phononenzustandsdichte nicht die totale, sondern die partielle Phononenzustandsdichte g(E) von Fe. Diese ist nach Fultz et al. [FSS⁺98]⁷ die

⁷Von Fultz et al. wird die Phononenzustandsdichte unnormiert angegeben

Summe über die Gitterplätze $d_{\rm G}$, die Phononenzweige $s_{\rm Ph}$ ($s_{\rm Ph}$ = longitudinal, transversal) und alle \vec{q} -Werte in der ersten Brillouin-Zone.

$$g(E)_{\rm Fe} = \sum_{d_{\rm G}} \sum_{s_{\rm Ph}} \sum_{\vec{q}} \left| \vec{\epsilon}_{d_{\rm G}}^{\,s_{\rm Ph}}(\vec{q}) \right|^2 \delta(E - E_{s_{\rm Ph}}(\vec{q}\,)) \tag{1.34}$$

Es ist $\vec{\epsilon}_{d_{\rm G}}^{s_{\rm Ph}}(\vec{q})$ der Polarisationsvektor (siehe Abschnitt 1.4) eines Fe-Atoms an dessen Gitterplatz $d_{\rm G}$. $\vec{\epsilon}_{d_{\rm G}}^{s_{\rm Ph}}(\vec{q})$ wäre ein Einheitsvektor, wenn auch das Pt von der NIA gemessen würde. Somit ist die partielle Phononenzustandsdichte nicht auf eins, sondern auf den Fe-Anteil im Material, bei Fe₃Pt somit auf 3/4, normiert.

1.3 Neutronenstreuung

Neutronen sind Teilchen, die über ihr magnetisches Moment und über Kernkräfte mit Materie wechselwirken. Aus diesem Grund können sie tief in Materie eindringen. Dies zeichnet sie gegenüber anderen Sonden, z.B. Photonen und Elektronen aus. Die de Broglie-Wellenlänge thermischer Neutronen ist von der Größenordnung der atomaren Abstände, so daß sie sich für Streuexperimente gut eignen. Im Gegensatz zu Röntgenstrahlen (vgl. Formel (1.7)) hat der Streuquerschnitt (siehe Formeln (1.38) und (1.39) weiter unten) für Neutronen keine starke Abhängigkeit von der Massenzahl der Atome. Neutronen haben auch bei Atomen mit niedrigen Ordnungszahlen einen großen Streuquerschnitt und können zur Untersuchung von Substanzen, die leichte Atomen enthalten, verwendet werden.

Betrachtet man ein Neutron als eine einfallende ebene Welle, die mit dem Atomkern wechselwirkt, so gilt für die Gesamtwellenfunktion ([SW92]):

$$\Psi_n(r_n,\Theta_n,\Phi_n) = A_n \left[\exp(\mathrm{i}\,k_n z) + f_{\mathrm{str}}(\Theta_n,\Phi_n) \frac{\exp(\mathrm{i}\,k_n r_n)}{r_n} \right].$$
(1.35)

Dies ist eine einlaufende Welle mit der Normierungskonstante A_n und eine auslaufende Kugelwelle, deren Amplitude Streuamplitude $f_{\text{str}}(\Theta_n, \Phi_n)$ heißt. Bei Neutronen ist diese in der Näherung von S-Wellenstreuung proportional zur Streulänge b_n , die spezifisch für jedes Isotop ist:

$$f_{\rm str}(\Theta_n, \Phi_n) = -b_n. \tag{1.36}$$

Der differentielle Streuquerschnitt ist das Verhältnis der in den Raumwinkel d Ω

gestreuten Teilchen zur Stromdichte der einfallenden Teilchen. Man erhält

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_{\rm str}(\Theta_n, \Phi_n)|^2 = |b_n|^2.$$
(1.37)

Streut man Neutronen an Materie, so ist diese selten nur aus einem Isotop aufgebaut. Bei Isotopengemischen geht ein Teil der Kohärenz der Streuamplitude verloren. Die fluktuierende Streulänge führt zu einer isotropen Streuung, der inkohärenten Neutronenstreuung. Im Falle elastischer Streuung ist der differentielle inkohärente Streuquerschnitt proportional zur Varianz der Streulänge:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\rm inc} \propto (\bar{b^2} - \bar{b}^2) \text{ und } \sigma_{\rm inc} = 4\pi (\bar{b^2} - \bar{b}^2).$$
(1.38)

Für kohärente Streuung ist das mittlere Potential entscheidend. Bei Beugung an einem Reflex mit dem reziproken Gittervektor $\vec{\tau}$ gilt:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\rm coh} \propto \bar{b}^2 \delta(\vec{Q} - \vec{\tau}) \text{ und } \sigma_{\rm coh} = 4\pi \bar{b}^2$$
 (1.39)

 mit

$$\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right) = \left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_{\mathrm{coh}} + \left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_{\mathrm{inc}}.$$
 (1.40)

Die Streufunktion $S(\vec{Q}, \omega)$ ist der sondenunabhängige Anteil des partiellen differentiellen Streuquerschnittes

$$\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_{\mathrm{coh}} \propto \frac{k_{\mathrm{F}}}{k_{\mathrm{I}}} \sigma_{\mathrm{coh}} S(\vec{Q},\omega), \, \mathrm{bzw.} \quad \left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_{\mathrm{inc}} \propto \frac{k_{\mathrm{F}}}{k_{\mathrm{I}}} \sigma_{\mathrm{inc}} S_{\mathrm{inc}}(\vec{Q},\omega) \tag{1.41}$$

Kohärente und inkohärente Effekte spielen auch bei inelastischer Streuung eine Rolle. Hier muß zudem noch die Energieabhängigkeit des differentiellen Streuquerschnittes berücksichtigt werden. Man erhält den doppelt differentiellen Streuquerschnitt $\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}\right)$.

Wird in der Probe ein Phonon erzeugt oder vernichtet, so spricht man von einem 1-Phononenprozeß, bei Erzeugung oder Vernichtung zweier Phononen von einem 2-Phononenprozeß etc.

Das in dieser Arbeit behandelte geordnete $Fe_{72}Pt_{28}$ ist nach der Definition aus [AM76] kein Bravais-Gitter, denn das Kristallgitter hat mehr als ein Atom in der

Einheitszelle. Es ergibt sich nach [Squ78] im Falle eines 1-Phononenprozesses mit Phononenerzeugung für ein solches Gitter:

$$\begin{pmatrix} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \end{pmatrix}_{\text{coh}+1} = \frac{k_F}{k_I} \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_{s_{\text{Ph}}} \sum_{\vec{\tau}} \frac{1}{\omega_{s_{\text{Ph}}}} \\ \times \left| \sum_{d_G} \frac{b_{d_G}}{\sqrt{M_{d_G}}} f_{\text{DW}_{d_G}} \exp(i\vec{Q}\vec{d}_G)(\vec{Q}\vec{\epsilon}_{d_Gs_{\text{Ph}}}) \right|^2$$

$$\times < n_{\text{s}} + 1 > \delta(E - E_{\text{sph}})\delta(\vec{Q} - \vec{q} - \vec{\tau})$$

$$(1.42)$$

Der erste Term beschreibt das Verhältnis der Wellenvektoren des einfallenden zum gestreuten Neutron (siehe auch Abbildung 2.7). Mit $\frac{(2\pi)^3}{v_0}$ wird das Volumen der Einheitszelle im reziproken Raum beschrieben. Es folgt eine Summe über alle Phononenzweige $s_{\rm Ph}$, die reziproken Gittervektoren $\vec{\tau}$ und die Gitterplätze $d_{\rm G}$. Die gitterplatzspezifischen Terme sind das Verhältnis der mittleren Streulänge \bar{b}_d zur Quadratwurzel der Masse des Atoms auf diesem Gitterplatz $M_{d_{\rm G}}$ und des dortigen Debye-Waller-Faktors $f_{\rm DW_{d_{\rm G}}}$. Ebenfalls gitterplatzspezifisch ist die Exponentialfunktion mit \vec{Q} , dem Streuvektor, und d_{G} , dem Ortsvektor zum Gitterplatz in der Einheitszelle, sowie das Skalarprodukt des Polarisationsvektors des angeregten Phonons $\vec{\epsilon}_{d_{\rm G}s_{\rm Ph}}$ mir \vec{Q} . Der nächste Faktor $< n_{s_{\rm Ph}} + 1 >$ beschreibt den Erwartungswert für die Erzeugung eines Phonons. Die Deltafuntionen sorgen dafür, daß Energie- und Impulserhaltung korrekt berücksichtigt werden. Hierbei ist \vec{q} der Wellenvektor der angeregten Phononenmode.

Im Falle inkohärenter Streuung an einem einkomponentigen Systems ist der doppelt differentielle Streuquerschnitt einfacher und enthält die Phononenzustandsdichte g(E):

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}\right)_{\rm in coh\pm 1} = \frac{\sigma_{\rm inc}}{4\pi} \frac{k_{\rm F}}{k_{\rm I}} \frac{N}{4M} |\vec{Q}|^2 f_{\rm DW} \frac{g(E)\hbar}{E} \left\{ \coth(\frac{1}{2}\frac{E}{k_{\rm B}T}) \pm 1 \right\}$$
(1.43)

Im inkohärenten Streuquerschnitt steckt die Phononenzustandsdichte g(E) und man kann diese leicht mit einem Experiment mit einem rein inkohärenten Streuer gewinnen.

1.4 Gitterdynamik

Die vorangegangenen Kapitel beschreiben die theoretischen Grundlagen für die experimentellen Techniken um Phononenanregungen zu messen. Hier wird nun beschrieben, wie Phononendispersionen aus der Wechselwirkung der Atome im Kristallgitter berechnet werden können. Die Anwendung dieses Wissens und die Berechnung von Phononenzustandsdichten wird in Abschnitt 3.3 beschrieben.

1.4.1 Die harmonische Näherung

Der Hamiltonoperator eines Kristalls ist gegeben durch

$$H = \sum_{\vec{R}} \frac{\vec{P}_{\rm A}(\vec{R})^2}{2M_{\rm A}} + U_{\rm pot}$$
(1.44)

 \vec{R} ist der Vektor zur Gleichgewichtslage eines Atoms. Es hat die Masse $M_{\rm A}$ und den Impuls $\vec{P}_{\rm A}$. $U_{\rm pot}$ sei die potentielle Energie.

Jedes Atompaar, das durch $\vec{R} - \vec{R'}$ voneinander getrennt ist, trägt einen Beitrag von $\Phi(\vec{R} - \vec{R'})$ zu U_{pot} bei. Für U_{pot} gilt dann:

$$U_{\rm pot} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} \Phi(\vec{R} - \vec{R'}).$$
(1.45)

Werden die Atome um $\vec{u}(\vec{R})$ ausgelenkt, so ändert sich U_{pot} zu:

$$U_{\text{pot}} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}\vec{R'}} \Phi(\vec{R} - \vec{R'} + \vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R'})).$$
(1.46)

In harmonischer Näherung sei die Auslenkung der Atome $\vec{u}(\vec{R})$ klein. Aus diesem Grund kann die potentielle Energie U_{pot} in eine Taylorreihe entwickelt werden [AM76]:

$$U_{\text{pot}} = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}\vec{R'}} \left(\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R'}) \nabla \Phi(\vec{R} - \vec{R'}) \right) + \frac{1}{4} \sum_{\vec{R}\vec{R'}} \left[\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R'}) \nabla \right]^2 \Phi(\vec{R} - \vec{R'}) + \dots$$
(1.47)

Der lineare Term der Entwicklung enthält den Gradienten von Φ :

$$\sum_{\vec{R'}} \nabla \Phi(\vec{R} - \vec{R'}). \tag{1.48}$$

Dies ist die Summe der Kräfte von allen anderen Atomen auf das Atom an der Position \vec{R} . Der Kristall befindet sich per Definition im Gleichgewicht, demnach verschwindet dieser Term in der Taylorreihe.

In harmonischer Näherung wird nur der erste nicht verschwindende Term, somit der quadratische, berücksichtigt. Die potentielle Energie ist demnach

$$U_{\rm pot} = U_0 + U_{\rm harm},$$
 (1.49)

wobei U_0 konstant ist.

$$U_{\text{harm}} = \frac{1}{4} \sum_{\vec{R}\vec{R'}} \left[u_{\mu}(\vec{R}) - u_{\mu}(\vec{R'}) \right] \Phi_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R'}) \left[u_{\nu}(\vec{R}) - u_{\nu}(\vec{R'}) \right]$$

$$\nu, \mu = x, y, z$$

 mit

$$\Phi_{\mu\nu}(\vec{r}) = \frac{\partial \Phi^2(\vec{r})}{\partial r_\mu \partial r_\nu}; \ \vec{r} = \vec{R} - \vec{R'}, \tag{1.51}$$

 $\Phi_{\mu\nu}$ und $u_{\mu}(\vec{R})$ sind die Komponentenschreibweisen von Φ ohne Selbsterme (siehe Formel (1.54)) und $\vec{u}(\vec{R})$.

 $U_{\rm harm}$ kann durch Matrix
schreibweise weiter vereinfacht werden [AM76] zu

$$U_{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} u_{\mu}(\vec{R}) D_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R}') u_{\nu}(\vec{R}')$$
(1.52)
$$\mu, \nu$$

oder

$$U_{\rm harm} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}\vec{R'}} \vec{u}(\vec{R}) \mathsf{D}(\vec{R} - \vec{R'}) \vec{u}(\vec{R'})$$
(1.53)

mit den Vektoren $\vec{u}(\vec{R})$ und der Kraftkonstantenmatrix

$$D_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R'}) = \delta_{\vec{R}\vec{R'}} \sum_{\vec{R''}} \Phi_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R''}) - \Phi_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R'})$$
(1.54)

Der erste Term mit der Summe stellt die sogenannten Selbstterme dar. Da $D_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R'})$ die 2. Ableitung von U_{pot} ist,

$$D_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R'}) = \left. \frac{\partial U_{\text{pot}}}{\partial u_{\mu}(\vec{R}) \partial u_{\nu}(\vec{R'})} \right|_{\vec{u} \equiv 0}, \qquad (1.55)$$

(1.50)

und unabhängig von der Reihenfolge der Differentiation ist, gilt:

$$D_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R'}) = D_{\nu\mu}(\vec{R'} - \vec{R}).$$
(1.56)

Das kubische Gitter hat Inversionssymmetrie. Demnach darf sich die Energie des Gitters nicht ändern, wenn ein Atom am Gitterplatz \vec{R} um \vec{u} oder am Gitterplatz $-\vec{R}$ um $-\vec{u}$ ausgelenkt wird $(\vec{u}(\vec{R}) \rightarrow -\vec{u}(-\vec{R}))$. Darum gilt:

$$D_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R'}) = D_{\mu\nu}(\vec{R'} - \vec{R}) \quad , \tag{1.57}$$

Wird der ganze Kristall um $\vec{d_0}$ bewegt, so wirken keine Kräfte und es gilt: $\sum_{\vec{R}} \mathbf{D}(\vec{R}) \vec{d_0} = 0$. Dies ist nur zu erfüllen, wenn

$$\sum_{\vec{R}} D_{\mu\nu}(\vec{R}) = 0 \text{ bzw. } \sum_{\vec{R}} \mathbf{D}(\vec{R}) = 0$$
(1.58)

gilt.

1.4.2 Die dynamische Matrix

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die harmonische Näherung dargelegt. Hier folgt nun die Berechnung der Schwingungen im Kristall mit ihrer Hilfe.

Es sei N die Anzahl der Atome im Kristall. Wie löst man die 3N Bewegungsgleichungen

$$M_{\rm A}\ddot{u}_{\mu}(\vec{R}) = \sum_{\vec{R'}\nu} D_{\vec{R}\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R'})u_{\nu}(\vec{R'})$$
(1.59)

auf, die die Kraft auf ein Atom mit der Masse M_A am Gitterplatz \vec{R} als Summe der Kräfte durch die Auslenkung aller Atome beschreibt? Hierfür werden als Ansatz ebene Wellen angenommen.

$$\vec{u}(\vec{R},t) = \vec{\epsilon} e^{i(\vec{k}\vec{R}-\omega t)} \tag{1.60}$$

 $\vec{\epsilon}$ ist der Einheitsvektor, er beschreibt die Bewegungsrichtungen der Atome. Er wird auch als Polarisationsvektor bezeichnet.

Unter der Annahme periodischer Randbedingungen folgt für die Auslenkung:

$$\vec{u}(\vec{R} + N_i \vec{a}_i) = \vec{u}(\vec{R}), N_i \in \mathbb{Z}$$

$$(1.61)$$

wobei die \vec{a}_i die primitiven Gittervektoren sind. Für N_1, N_2 und N_3 muß gelten: $N = N_1 N_2 N_3$. Die möglichen reziproken Gittervektoren werden hierdurch beschränkt.

$$\vec{k} = \frac{n_1}{N_1}\vec{b}_1 + \frac{n_2}{N_2}\vec{b}_2 + \frac{n_3}{N_3}\vec{b}_3; n_i \in \mathbb{Z}$$
(1.62)

mit den \vec{b}_i als die reziproken Gittervektoren, wobei gilt: $\vec{b}_i \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$. Aus Formel (1.60) ist ersichtlich, daß sich die Auslenkung nicht ändert, wenn man einen reziproken Gittervektor $\vec{\tau}$ zu \vec{k} addiert. Es ist somit ausreichend, nur die Schwingungen in der ersten Brillouin-Zone zu betrachten. Die Bewegungsgleichung 1.59 vereinfacht sich zu einem dreidimensionalen Eigenwertproblem:

$$M_{\rm A}\omega^2 \vec{\epsilon} = \mathbf{D}_{\rm dyn}(\vec{k})\vec{\epsilon} \tag{1.63}$$

Hier ist $\mathbf{D}_{dyn}(\vec{k})$ die dynamische Matrix⁸

$$\mathbf{D}_{\rm dyn}(\vec{k}) = \sum_{R} \mathbf{D}(\vec{R}) e^{-i\vec{k}\vec{R}}.$$
(1.64)

Dies ist eine Fourierreihe der Matrix $\mathbf{D}(\vec{R})$. Die Matrix $\mathbf{D}_{dyn}(\vec{k})$ ist eine gerade Funktion von \vec{k} und ist reell. Im Falle eines kubischen Gitters ist sie symmetrisch, im allgemeinen jedoch hermitesch. Die Lösung von Formel (1.63) ergibt 3N reelle Normalmoden. Ferner gilt für die 3 Normalmoden von $\mathbf{D}_{dyn}(\vec{k})$:

$$\mathbf{D}_{\rm dyn}(\vec{k})\vec{\epsilon}_s(\vec{k}) = \lambda_s(\vec{k})\vec{\epsilon}_s(\vec{k}) \text{ und } \epsilon_s(\vec{k})\vec{\epsilon}_{s'}(\vec{k}) = \delta_{ss'}; s, s' = 1, 2, 3$$
(1.65)

Die Frequenzen sind:

$$\omega_s(\vec{k}) = \sqrt{\frac{\lambda_s(\vec{k})}{M_{\rm A}}} \tag{1.66}$$

Die dynamische Matrix läßt sich aus der Kraftkonstantenmatrizen $D(\vec{R} - \vec{R'})$ (siehe Anhang A) herleiten.

⁸Dies ist die dynamische Matrix nach der Definition aus [AM76] ohne die Masse der Atome $M_{\rm A}$. Von anderen Autoren ([Eck92] und [Brü82]) wird die Masse der Atome in die dynamische Matrix einbezogen.

1.4.3 Das Born-von Kármán-Modell

Das Born-von Kármán-Modell ist ein gitterdynamisches Modell, bei dem die Kräfte zwischen den Atomen als Federkräfte angesehen werden. Es ist nur für kurzreichweitige Wechselwirkungen einsetzbar, ansonsten wird die Anzahl der Parameter zu groß [Eck92].

Die 3×3 Kraftkonstantenmatrix für zwei wechselwirkende Atome ist symmetrisch und setzt sich aus 6 unabhängigen Parametern zusammen:

$$\mathbf{V}(\vec{r}) = \begin{pmatrix} a_{\mathbf{V}} & b_{\mathbf{V}} & c_{\mathbf{V}} \\ b_{\mathbf{V}} & d_{\mathbf{V}} & e_{\mathbf{V}} \\ c_{\mathbf{V}} & e_{\mathbf{V}} & f_{\mathbf{V}} \end{pmatrix}$$
(1.67)

Im Anhang A wird diese Methode verwendet um die dynamische Matrix von Fe_3Pt herzuleiten.

1.5 Phononenzustandsdichte

Die Phononenzustandsdichte $g(\omega)$ ist die Dichte der Phononenzustandes in Abhängigkeit von der Frequenz bzw. Energie im Frequenzintervall $[\omega, \omega + d\omega]$ [Kop93]. ⁹ Sie läßt sich als das Integral über die Flächenelemente $d\sigma_{\rm F}$ von Phononen gleicher Frequenz im reziproken Raum schreiben:

$$g(\omega) = \frac{V_{\text{Kristall}}}{8\pi^3} \int_{\omega=const.} \frac{\mathrm{d}\sigma_{\text{F}}}{|grad_{\vec{q}} \;\omega(\vec{q})|}; V_{\text{Kristall}}: \text{Volumen des Kristalls}$$
(1.68)

Wichtig ist hier der Nenner $|grad_{\vec{q}}\omega(\vec{q})|$, denn er stellt die Gruppengeschwindigkeit $v_{\text{Gruppe}} = \partial \omega / \partial q$ dar. An Stellen mit sehr kleiner Gruppengeschwindigkeit $(v_{\text{Gruppe}} \to 0, \text{ stehende Welle})$ divergiert $g(\omega)$ und es zeigen sich Höcker in der Phononenzustandsdichte. Dies sind die sogenannten van Hove-Singularitäten. Die Phononenzustandsdichte ist normiert und es gilt $\int_0^{\omega_{\text{max}}} g(\omega) d\omega = 1$, wobei ω_{max} die maximal auftretende Frequenz ist.

Die wesentlichen Eigenschaften einer Phononenzustandsdichte werden in Abbildung 1.16 anhand eines Kristalls mit zwei Atomen in der primitiven Einheits-

⁹Im späteren Teil der Arbeit wird die Phononenzustandsdichte nicht mehr frequenz-, sondern energieabhängig als g(E) dargestellt. Um die Abhängigkeit von der Gruppengeschwindigkeit in diesem Abschnitt besser illustrieren zu können, wird hier $g(\omega)$ verwendet.



Abbildung 1.16: Schematische Phononendispersionen und Phononenzustandsdichten eines Gitters mit zwei Atomen in der Basis (z.B. TiN); linke Spalte: Phononendispersionen; rechte Spalte: Phononenzustandsdichte; aus [Brü82]

zelle gezeigt. Im unteren Teil der Abbildung sind Näherungen für die Phononenzustandsdichte dargestellt, die aus vereinfachten Modellen für die Phononendispersionen hervorgehen. Die Phononenzustandsdichte steigt zunächst quadratisch an. Es folgen ein oder mehrere van Hove-Singularitäten (Pfeile). Zwischen den akustischen und den optischen Phononen liegt im dargestellten Beispiel ein Frequenzintervall, in dem keine Phononen anzutreffen sind. Dies manifestiert sich in der Phononenzustandsdichte als Lücke. Diese Lücke tritt in vielen Kristallen nicht auf, denn die optischen und akustischen Phononenzweige überlagern sich in der Phononenzustandsdichte. Im Frequenzbereich der optischen Phononen sind ebenfalls van Hove-Singularitäten zu erkennen.

Ein reales System kann durch vereinfachte Phononendispersionen genähert werden. Das einfachste Modell, das Einsteinmodell, läßt nur eine Phononenfrequenz zu (siehe Abbildung 1.16, zweite Zeile). Die Phononendispersion ist eine horizontale Linie und die Phononenzustandsdichte eine scharfer Pik bei der Frequenz ω_E .

Ein verbesserter Ansatz ist das Debye-Modell (dritte Zeile in Abbildung 1.16). Das Debye-Modell geht vom Kristall als isotropes Kontinuum aus. Die Gruppengeschwindigkeit ist demnach nicht richtungsabhängig; die Frequenz ω steht in einem linear Zusammenhang mit q ($\omega = qv_{\text{Gruppe}}$) und Formel (1.68) wird zu einem Integral über Kreisoberflächen. Integriert man z.B. über einen longitudinalen Phononenzweig, so gilt:

$$g_{\text{long.}}(\omega) = \frac{V_{\text{Kristall}}}{8\pi^3} \int_{\omega=const.} \frac{\mathrm{d}\sigma}{v_{\text{Gruppe,long.}}} = \frac{V_{\text{Kristall}}}{8\pi^3} 4\pi q^2 = \frac{V_{\text{Kristall}}}{2\pi^2} \frac{1}{v_{\text{Gruppe,long.}}^3} \omega^2$$
(1.69)

Die gesamte Phononenzustandsdichte ist (siehe z.B. [Kop93]):

$$g(\omega) = \frac{V_{\text{Kristall}}}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_{\text{Gruppe,long.}}^3} + \frac{2}{v_{\text{Gruppe,trans.}}^3} \right) \omega^2$$
(1.70)

Demnach hängt $g(\omega)$ quadratisch von der Frequenz ab. Das Debye-Modell gibt insbesondere den niederenergetischen Anteil der Phononenzustandsdichte mit seinem quadratischen Verlauf gut wieder.

Eine Kombination der Modelle wird in der letzten Zeile gezeigt. Der Unterschied zu realen Phononenzustandsdichte ist deutlich sichtbar. Dennoch sind diese Modelle ausreichend um die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme eines Festkörpers gut zu beschreiben. Um exakte Informationen zu erhalten muß demnach die Phononenzustandsdichte numerisch berechnet werden, indem man die dynamische Matrix diagonalisiert. Diese Rechnung erfolgt für eine großen Anzahl gleichmäßig über die erste Brillouin-Zone verteilter Punkte. Die aus dieser Rechnung hervorgehenden Frequenzen werden mit Hilfe der auf alle Gitterplätze verallgemeinerten Formel (1.34) in ein Histogramm eingetragen, das abschließend noch normiert wird. Durch Berechnung einer große Anzahl von Punkten verringert sich der statistische Fehler im Histogramm. In Abschnitt 3.3.2 werden solche Rechnungen vorgestellt.

Kapitel 2

Experimenteller Aufbau und Probenherstellung

Ein entscheidendes Kriterium für die NIA- und NFS-Messungen ist der Photonenfluß. Die elastischen Messungen führte ich am HASYLAB/Hamburg durch. Die Intensität stellte sich dort als zu gering für Messungen mit nuklearer inelastischer Absorption heraus. Aus diesem Grund führte ich den Hauptteil der Experimente während eines einjährigen Aufenthalts am europäischen Synchrotronstrahlungslabor (ESRF) in Grenoble/Frankreich durch. Hier war der Photonenfluß hinreichend groß, überdies stand ein Monochromator mit der benötigten kleinen Energieauflösung zur Verfügung um, partielle Phononenzustandsdichten zu messen. Einige Messungen habe ich auch an der Advanced Photon Source (APS) in Argonne nahe Chicago/USA durchgeführt. Hier war die Intensität noch etwas höher, so daß ein regelrechtes Abrastern des Eisen/Platin-Phasendiagramms bei unterschiedlichen Stöchiometrien und Ordnungsgraden möglich war.

2.1 Aufbau

Alle am Synchrotron durchgeführten Experimente haben ein gemeinsames Schema. Mit Hilfe eines Undulators (3ID und ID18, Abbildung 2.2), bzw. eines Wigglers (BW4 Abbildung 2.1) wird Synchrotronstrahlung erzeugt und deren Bandbreite in einem Monochromatorsystem auf eine Bandbreite von 1 meV bis 5 meV eingeschränkt (quantitativ sind diese Schritte in Abschnitt 2.1.3 beschrieben). Dieser Strahl trifft nun auf die Probe und die Probenumgebung, z.B. einen Kryostaten. Die Strahlung aus der nuklearen Vorwärtsstreuung wird in einer Avalanche Photo Diode (APD) nachgewiesen (Abbildungen 2.1 und 2.2). Hier sei exemplarisch die Referenz zu den an der ESRF verwendeten APDs gegeben: [BRM97]. Die durch nukleare inelastische Absorption emittierten Photonen werden durch eine unter der Probe positionierte APD detektiert.

2.1.1 Der Aufbau an BW4 für nukleare Vorwärtsstreuung



Abbildung 2.1: Experimenteller Aufbau an BW4/HASYLAB für nukleare Vorwärtsstreuung

Ein nukleares Vorwärtstreuexperiment zielt darauf, aus dem zeitlichen Verlauf der vorwärtsgestreuten Strahlung auf das Hyperfeinfeld und die effektive Dicke einer Probe zu schließen. Falls sich das absorbierende Atom während der mittleren Lebensdauer der Kernanregung bewegt, enthält der zeitliche Abfall der Strahlung ebenfalls Informationen über die Diffusion. Für den zeitlichen Verlauf dieses Signals hat sich der Begriff Zeitspektrum etabliert. Bei einem solchen Spektrum ist es wichtig, neben dem Synchrotronpuls keinerlei Fehlfüllungen, sogenannte Nebenbunche, im Speicherring zu haben, die zu unerwünschten Signalen innerhalb der Zeitspektren führen. Außerdem ist ein möglichst hohen Fluß resonanter Photonen auf der Probe zu gewährleisten. Entsprechend muß bei einem solchen Experiment nach Aufbau des hochauflösenden Monochromators dafür gesorgt werden, daß die Resonanzenergie im energetischen Transmissionsmaximum sowohl des Vormonochromators, als auch des hochauflösenden Monochromators bleibt. Störend wirken sich dabei Änderungen des Elektronenorbits oder Vibrationen aus. Weiterhin reagiert der Vormonochromator auf thermische Belastungen sehr empfindlich und muß nach Neufüllung des Speicherringes zunächst wieder ins thermische Gleichgewicht kommen. Es muß demnach regelmäßig die Zählrate resonanter Photonen kontrolliert und gegebenenfalls der Vormonochromator und/oder der hochauflösende Monochromator nachgeregelt werden.

2.1.2 Der Aufbau an ID18 für nukleare inelastische Absorption



Abbildung 2.2: Experimenteller Aufbau an ID18 für nukleare inelastische Absorption

Ein Experiment mit nuklearer inelastischer Absorption erfordert die Bereitstellung eines durchstimmbaren Synchrotonstrahles mit ca. 1 meV Bandbreite und ein Detektorsystem, das sowohl 6,4 keV Fluoreszenzphotonen als auch die vorwärtsgestreuten 14,4 keV Photonen detektieren kann. Die Abstrahlcharakteristik diktiert hierbei die Positionierung der Detektoren. Der vorwärtsgestreute Strahl ist gerichtet und folgt dem Verlauf des Primärstrahles aus Richtung des hochauflösenden Monochromators (siehe Abbildung 2.2). Der entsprechende Detektor befindet sich demnach hinter der Probe. Im Gegensatz zur kohärenten Vorwärtsstreuung sind die 6,4 keV Fluoreszenzphotonen und die 14,4 keV γ -Quanten der nuklearen inelastischen Absorption das Produkt eines inkohärenten Prozesses. Diese Photonen werden in einen Raumwinkel von 4π emittiert. Im Falle eines kubischen Gitters geschieht dies isotrop. Um eine möglichst hohe Ausbeute an Photonen zu erreichen befindet sich der Detektor möglichst nahe an der Probe. Typischerweise sind dies 1 bis 2 mm. Begrenzend bei der Nähe ist ein kleiner Spalt zwischen Probe und Detektor, der zur Justage nötig ist und das Fenster des für Tieftemperaturmessungen verwendeten Krvostaten. Als experimentell problematisch stellte sich das Vermeiden von Kondenswasser am Austrittsfenster des Kryostaten heraus. Erstens absorbiert es Photonen und zweitens gefährdet es

den mit Hochspannung betriebenen Detektor. Von mir wurde der Prototyp einer gekapselten Verbindung zwischen Kryostat und Detektor entwickelt. Der zur Zeit technisch schwierigste Teil des Aufbaues ist der hochauflösende Monochromator (siehe auch Abschnitt 2.1.3). Bedingt durch die geringe Winkelakzeptanz des hochindizierten (9 7 5)-Reflexes von Silizium und der geringen Divergenz des Strahles vom Vormonochromator ist mechanische und thermische Stabilität von großer Wichtigkeit. Es zeigte sich durch Erfahrung, daß die Temperaturänderung der Monochromatorkristalle die Größenordnung von 10 mK pro Stunde nicht überschreiten darf. Aus diesem Grund befindet sich der gesamte hochauflösende Monochromator unter einem Zelt und ist somit thermisch vom Rest der Meßhütte (OH2 in Abbildung 2.3) abgekoppelt. Zum Zeitpunkt der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente betrug der Zeitbedarf zum Aufbau des Monochromators 2 bis 3 Tage. In Abbildung 2.5 wird die geringfügige Abweichung der vertikalen Breite des monochromatisierten Strahls vom Vormonochromatisierten Strahl gezeigt. Um die Probe, die rund 7m hinter dem hochauflösenden Monochromator in einer anderen Meßhütte (EH1) steht, bei Energiescans jederzeit zu treffen, muß diese zusammen mit dem Kryostaten und den Detektoren synchron mit der Verkippung der Monochromatorkristalle bewegt werden.

Der Vormonochromator bestand bei den ersten Experimenten aus wassergekühlten Si(111)-Kristallen, die inzwischen zusammen mit dem gesamten Vormonochromator durch gasgekühlte Si(111)-Kristalle in einem kommerziellen Monochromator der Firma Khozu ersetzt wurden. Bei den Temperaturen der Monochromatorkristalle ist der thermische Ausdehnungskoeffizient von Si sehr klein und eine thermische Last führt nicht mehr zu einem inhomogenen Ausdehnen der Kristalle und somit nicht zu einer Erhöhung der Divergenz des transmittierten Strahles wie beim Vorgängermodell. Der Synchrotronstrahl selbst wird in einem Undulator von 1.6 m Länge erzeugt [Mas97].

2.1.3 Die hochauflösenden Monochromatoren

Wie bereits aus Abbildung 1.4 ersichtlich ist, hat selbst die monochromatische Undulatorstrahlung eine recht große energetische Breite. Um den nuklearen 14,4 keV Übergang in ⁵⁷Fe anzuregen, würde bereits eine der Breite des nuklearen Überganges (4,9 neV) entsprechende Bandbreite genügen. Die Undulatorstrahlung hat jedoch eine Breite von 380 eV (ID18/ESRF [RC96]). Dies bedeutet, nur jedes



Abbildung 2.3: Aufbau der Beamline ID18 an der ESRF (aus [Mas97]). Sie teilt sich in die Undulatoren (U34 und U23), die optischen Meßhütten (OH1 und OH2), die Experimentierhütten (EH1 bis EH3) und die Kontrollkabinen (CC1 bis CC3) auf. Der Vormonochromator (PM) befindet sich zusammen mit Schlitzen (S1 und S2), Intensitäts- und Timingmonitoren (M1 bis M3), sowie einem Abschwächer (A1) in der ersten optischen Hütte. Hier ist der gesamte Strahlengang im Vakuum um Abschwächung und Streustrahlung zu verhindern. Der Strahl passiert nun den ersten Beamshutter (B1). Am Eingang von OH2 ist der verwendete hochauflösende Monochromator (HRM). Der monochromatisierte Strahl trifft nun auf das Eingangsfenster des zweiten Abschwächers (A2), passiert einen weiteren Strahlmonitor und durchläuft ein Vakuumrohr (hier nicht gezeichnet) zur ersten Experimentierhütte (EH1). Zwischen dem Vierkreisdiffraktometer (DF) und dem zweiten Beamshutter (B2) befindet sich ein in der Höhe verstellbarer Tisch mit dem Kryostaten, der Probe und den Detektoren. Der in der zweiten Experimentierhütte eingezeichnete Kryostat (CR) wurde nicht verwendet. Im unteren Teil des Bildes ist zur Verdeutlichung der Größenverhältnisse die Entfernung der einzelnen Komponenten zum Undulator, der Strahlquelle, angegeben.

10¹¹-te auf den Kern treffende Photon kann diesen anregen. Die anderen Photonen führen zu einer erheblichen thermischen Belastung¹ und außerdem würden sie die Detektoren und Elektronik überlasten. Abgesehen davon ist es für nukleare inelastische Absorption notwendig einen abstimmbaren Strahl mit einer Bandbreite von ca. 1 meV oder weniger zu haben. Aus diesem Grunde werden Monochromatoren verwendet, die aus der Undulatorstrahlung ein schmalbandi-

¹50 W bei $1 \times 1\mu$ rad² und 100mA Strahlstrom an ID18/ESRF, bzw. 0.45 × 2 mm² im 16-Bunch-Mode 30 m vom Undulator entfernt (am Ort des Vormonochromators) [RC96]

ges, abstimmbares Frequenzband heraus filtern. Je nach Anwendung werden hier verschiedene Konzepte verfolgt. Gemeinsam ist ihnen jedoch der Aufbau aus Vorund hochauflösendem Monochromator. Der Vormonochromator dient dazu die Bandbreite auf einige eV einzuschränken und die thermische Last aufzunehmen. Hierfür werden mit Wasser oder Stickstoff gekühlte Si-Kristalle verwendet.

Neben den für diese Arbeit verwendeten hochauflösenden Monochromatoren auf der Basis von Bragg-Reflexen (eine ausführliche Darstellung findet sich in [Toe99]) werden auch andere hochauflösende Monochromatoren verwendet oder zeichnen sich als zukünftige Techniken ab ([Röh99] und [Smi99b]). Auf diese Typen wird hier nicht weiter eingegangen.

Zu Erhöhung der Auflösung der hier verwendeten Monochromatoren werden sogenannte Channelcut-Kristalle im Nested-Design verwendet. In Abbildung 2.4 ist ein solcher Monochromator dargestellt.



Abbildung 2.4: Nested Monochromator mit Si(975)- und Si(422)-Reflexen für nukleare Vorwärtsstreuung mit einer Bandbreite von 4,4 meV. Der Si(422)-Reflex hat eingangsseitig einen Asymmetriefaktor (siehe Text) von $b_{1ein} = 0,097$ und ausgangsseitig von $b_{1aus}10,3$. Der innere Si(975)-Kristall ist symmetrisch angeschnitten $(b_2 = 1)$. Eine Abstimmung der Energie erfolgt durch Drehen des Si(975)-Kristalls (aus [CRB⁺97]).

Für Doppelkristallmonochromatoren (Abbildungen 2.4 und 2.5) ergeben sich folgende Energieauflösungen ($[CRL^+00]$ und $[CMB^+96]$):

$$\Delta E = E \frac{\Delta \Theta_1 \sqrt{b_1} + \Delta \Theta_2 / \sqrt{b_2}}{\tan \Theta_{B_1} + \tan \Theta_{B_2}}$$
(2.1)

Hierbei stellen $\Delta\Theta_1$ und $\Delta\Theta_2$ die Darwinbreite der Reflexe dar. Θ_{B_1} sowie Θ_{B_2} sind die Bragg-Winkel und b_1 bzw. b_2 sind die entsprechenden Asymmetriefaktoren ($b = \sin \Theta_{in} / \sin \Theta_{out}$). Θ_{in} und Θ_{out} sind die Winkel zwischen der Kristalloberfläche und dem einfallenden bzw. reflektierten Strahl. Die geringste Darwinbreite erreicht man bei den größtmöglichen Reflexen (für Si sind dies bei 14,4keV der (9 7 5)- und der (11 5 3)-Reflex mit $\Theta = 80,40^{\circ}$). Die Kristalle sollten asymmetrisch, d.h. Oberfläche sollte nicht parallel zu den Gitterebenen geschnitten sein ($b_1 < 1; b_2 > 1$). Der hier abgebildete Monochromator hat eine Akzeptanz von 18 μ rad. Dies stimmt sehr gut mit der Divergenz des Undulatorstrahles von 12 μ rad überein.

Für Messungen mit nuklearer inelastischer Absorption benötigt man eine Bandbreite von $\approx 1 \text{ meV}$. Hierfür kann z.B. der in Abbildung 2.5 dargestellte Monochromator verwendet werden. Seine Energieauflösung liegt theoretisch bei



Abbildung 2.5: Hochauflösender Monochromator für Experimente mit nuklearer inelastischer Absorption mit einer Bandbreite von 1,1 meV. Der Ge-Kristall dient dazu, für einen nahezu horizontalen Strahl (Abweichung $0,3^{\circ}$) zu sorgen. Eine Abstimmung findet durch das synchrone Drehen der beiden auf einem Goniometer befindlichen Si-Kristalle statt (aus [CRB⁺97]).

0,76 meV und die Winkelakzeptanz ist nur 8,9 μ rad. Dies bedeutet der Strahl vom Undulator ist zu divergent (12 μ rad) und wird deshalb teilweise ausgeblendet. Es ist möglich die Divergenz des Undulatorstrahles einzuschränken, in dem man eine fokussierende Röntgenoptik [SKSL96] und [CRL+00] verwendet. Zum Zeitpunkt der durchgeführten Messungen an der ID18 waren diese Experimente jedoch noch in der Testphase.

2.1.4 Das Dreiachsenspektrometer

Das Dreiachsenspektrometer ist das meist verwendete Instrument zur Messung von Phononendispersionen. Es wurde von Noda und Endoh [NE88] sowie Kästner et al. [KPS⁺99] zu Messung der hier verwendeten Phononendispersionen angewendet. Um Phononen zu messen ist es notwendig, sowohl deren Frequenz als auch deren Wellenvektor zu bestimmen. Hierfür bietet sich die kohärente inelastische Neutronenstreuung an.



Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau eines Dreiachsenspektrometer am Beispiel des IN3 des ILL/Grenoble (Stand 1982, aus [Dor82]).

In Abbildung 2.6 ist das Schema eines Dreiachsenspektrometers gezeigt: Der Monochromator beugt einen auf diese Weise monochromatisierten Neutronenstrahl aus dem Neutronenleiter auf die Probe. In der Probe, die mit dem Winkel ψ zum Strahl orientiert ist, kommt es zur Streuung an einem Phonon, das so den Impuls und die Energie des einfallenden Neutrons ändert.

Die vom Monochromator gebeugten Neutronen müssen der Braggbedingung $2d_{Beugung} \sin \Theta_M = n\lambda$ gehorchen. $d_{Beugung}$ ist hier der Beugungsebenenabstand im Monochromator, Θ_M der Beugungswinkel und λ die Wellenlänge des Neutrons.



Abbildung 2.7: Der Impulsübertrag auf ein Neutron bei Streuung an einem Phonon. \vec{q} ist bis auf einen reziproken Gittervektor $\vec{\tau}$ festgelegt. Der Wellenvektor des Neutrons ändert sich von $\vec{k_I}$ nach $\vec{k_F}$ (aus [Dor82]).

Letztere ist über die Beziehung

$$|\vec{p}| = \hbar |\vec{k}| = \hbar \frac{2\pi}{\lambda} \tag{2.2}$$

mit dem Impuls der Neutronen verknüpft.

Der Impulsübertrag in der Probe

$$\hbar \vec{Q} = \hbar (\vec{k_I} - \vec{k_F}) \tag{2.3}$$

ist bis auf einen reziproken Gitterverktor $\vec{\tau}$ mit dem Wellenvektor \vec{q} des Phonons verknüpft ($\vec{Q} = \vec{q} - \vec{\tau}$, Abbildung 2.7). Die Richtung des Neutrons verschiebt sich um den Streuwinkel φ .

Die Energie des Neutrons ändert sich wie folgt:

$$\Delta E_{\text{Neutron}} = \hbar \omega = E_I - E_F = \frac{\hbar^2}{2m_{Neutron}} (k_I^2 - k_F^2). \qquad (2.4)$$

Durch Beugung am Analysatorkristall wird eine Analyse der Neutronenenergien möglich. Hierfür werden die Neutronen in einem Detektor, der im Winkel $2\Theta_A$ zum an der Probe gestreuten Neutronenstrahl orientiert ist, nachgewiesen. Mit diesem Aufbau kann die Brillouin-Zone systematisch abgerastert und die Phononendispersion gemessen werden.

2.1.5 Das Flugzeitspektrometer

Werden Neutronen inelastisch gestreut, so ändern sie ihre Energie und ihren Impuls. Um den Energieübertrag zu messen wird in einem Dreiachsenspektrometer die Änderung der Energie und somit der Wellenlänge während des Streuprozesses ausgenutzt. Ein ganz anderes Konzept zur Energiemessung wird bei einem Flugzeitspektrometer verfolgt. Mit der Änderung der Energie eines Neutrons ändern sich dessen Flugrichtung und Geschwindigkeit. Einem kontinuierlichem Neutronenstrahl wird durch ein Choppersystem eine zeitliche Struktur aufgeprägt. Somit ist bekannt, zu welchem Zeitpunkt ein Neutron mit einer Probe wechselwirkt und welche Geschwindigkeit es beim Auftreffen auf diese hat. Durch Messung von Geschwindigkeit und Richtung des Neutrons nach der Wechselwirkung können Energie- und Impulsübertrag bestimmt werden.

Das hierfür verwendete Instrument ist ein sogenanntes Flugzeitspektrometer. Der Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten IN4 am Institut Laue-Langevin (ILL) in Grenoble ist in Abbildung 2.8 zu sehen.



Abbildung 2.8: Aufbau des IN4 (aus [IN4])

Vom Reaktor kommen sowohl Neutronen mit einer breiten Geschwindigkeitsverteilung als auch hochenergetische γ -Quanten. Im ersten Schritt werden sehr schnelle Neutronen und γ -Quanten durch die beiden Chopper (Chopper 1 und 2 in der Abbildung) unterdrückt. Dieser vormonochromatisierte und "gereinigte" Neutronenstrahl trifft auf einen Monochromator aus insgesamt 55 Cu-Einkristallen, die so angeordnet sind, daß der Strahl auf die Probe fokussiert wird. Um nun kurze Neutronenpulse zu erzeugen $(10 \dots 50 \mu s)$ muß der gepulste Strahl einen schnell rotierenden Fermichopper passieren. Von dort fliegen die Neutronen weiter zur Probe.

Die Energie eines Neutrons kann aus seiner Geschwindigkeit bestimmt werden. Es gilt:

$$E_{\text{Neutron}} = \frac{1}{2} m_{\text{Neutron}} v_{\text{Neutron}}^2 = \frac{1}{2} m_{\text{Neutron}} \left(\frac{L_{\text{PD}}}{t}\right)^2 . \tag{2.5}$$

 $L_{\rm PD}$ ist hier die Wegstrecke zwischen Probe und Detektoren und t
 die Flugzeit. Der Energieübertrag auf das Neutron ist

$$\Delta E_{\rm Neutron} = E_{\rm F} - E_{\rm I}, \qquad (2.6)$$

wobei $E_{\rm I}$ durch die Beugung an den Cu-Einkristallen festgelegt und $E_{\rm F}$ mit Formel (2.5) aus der Flugzeit bestimmt wird. Die Neutronen werden anschließend in ³He-Detektoren nachgewiesen, die tangential auf einer Kugeloberfläche längs Debye-Scherrer-Ringen hinter der Probe angeordnet sind.

Mit einem Flugzeitspektrometer kann somit die Streufunktion $S(\Theta_{\text{TOF}},t)$ bestimmt werden. Aus dieser kann durch Umrechnung und Interpolation die Streufunktion $S(\vec{Q},\omega)$ berechnet werden.

2.2 Probenpräparation und Charakterisierung

Dieses Kapitel beschreibt die von mir durchgeführte Probenpräparation und -charakterisierung. Für die Analyse mit EDX und Mößbauer-Spektroskopie standen am Lehrstuhl keine Apparaturen zur Verfügung. Sie wurde am Walther-Meissner-Institut und am Lehrstuhl E15 durchgeführt.

2.2.1 Probenpräparation

Die Präparation der Proben erfordert mehrere Schritte. Zunächst die Herstellung der Legierung, anschließend das Walzen zu Folien und abschließend die Umwandlung in ein Kristallgitter mit definiertem Ordnungsgrad.

Als Probengeometrie sowohl für die Charakterisierung als auch für die Messungen mit Mößbauerspektroskopie sind Folien mit einer Stärke von ca. 9 μ m gut geeig-

net. Solche Folien ermöglichen Messungen sowohl in Reflexion als auch in Transmission. Bei nuklearer Vorwärtsstreuung ermöglicht die effektive Dicke (Formel (1.25)) eine Messung des ersten und des zweiten dynamischen Schwebungsminimums im zur Verfügung stehenden Zeitfenster des HASYLABs von 192 ns (siehe auch Abbildung 1.12). Bei nuklearer inelastischer Absorption ist die Probendicke immer noch hinreichend um den Primärstrahl nahezu vollständig zu absorbieren und somit die Strahlintensität optimal zu nutzen. Es ist möglich Fe₃Pt-Folien dieser Stärke mit Cu_{Ka}-, oder auch mit Mo_{Ka}-Röntgenlicht zu durchdringen, sowie auch in Reflexion zu messen. Abgesehen davon erwiesen sich Folien von 9 μ m als mechanisch stabil, so daß diese Stärke bei allen Präparationen eingehalten wurde.

Der Lichtbogenofen Zum Aufschmelzen der Rohmaterialien wurde ein Lichtbogenofen verwendet. Hauptbestandteile sind eine wassergekühlte Wolframanode und eine ebenfalls wassergekühlte Kupferkathode. In dieser befinden sich Vertiefungen, in die das Rohmaterial eingefüllt wird.

Als Herstellungsmethode wurde das Aufschmelzen von Folien aus chemisch reinen Elementen (Pt: 99,998% und Fe 99,899 % mit 95,40 % Anreicherungsgrad von ⁵⁷Fe) in einem Lichtbogen gewählt. Vorteil dieser Methode ist die kleine Probenmenge die hiermit herstellbar ist. Zur Homogenisierung wurde die Probe dreimal aufgeschmolzen und jeweils dazwischen gewendet. Die so entstandenen Schmelzperlen wurden im Anschluß durch abwechselndes Walzen und Zwischentempern auf die nötige Dicke gebracht. Dies war nötig um die beim Walzen massiv gestörte Kristallstruktur des Materials wieder auszuheilen. Ohne Zwischentempern wird das Material sehr hart. Ferner besteht die Gefahr des Reißens während der Walzungen.

Um hinreichend gutes Probenmaterial zu erhalten, ist es nicht ausreichend, nur auf sauberes Ausgangsmaterial zu achten, denn je nach Behandlungsschritt kann es sowohl zu Änderungen der Stöchiometrie als auch zu Verunreinigungen kommen. Ein Arbeiten unter Argon, wie beim Lichtbogenschmelzen, oder in einem Vakuum von unter 10^{-7} mbar, beim Auslagern, ist daher unumgänglich.

Problematisch beim Legieren von Fe mit Pt im Lichtbogen ist ein Abdampfen des Ausgangsmaterials und eine nicht homogene Durchmischung von Fe und Pt. Fe hat bei hohen Temperaturen einen relativ hohen Dampfdruck, so daß selbst ein nur Sekunden dauernder Aufschmelzvorgang bei Probenmengen von rund 90 mg zu Verlusten der Gesamtmasse führt. Solche Verluste machen sich deutlich als Niederschlag auf der Anode im Lichtbogenofen bemerkbar. Testaufschmelzungen von einer der Gesamtprobenmasse entsprechenden Menge von Pt bzw. Fe ergaben nennenswerte Verluste für Pt und Fe. Für den Pt-Anteil waren es $(0,12\pm0,04)$ % und für den Fe-Anteil ergaben sich Verluste von $(0,19\pm0,07)$ %. Berücksichtigt werden muß bei der Einwaage, neben dem Verlust von Material, die unterschiedliche Masse von natürlichem Fe zu ⁵⁷Fe.

Die Präparation der strukturellen Ordnung Um Proben mit geordnetem Kristallgitter zu erhalten wurde die gewalzte Folie nach der Vorschrift aus [ARJ⁺92] behandelt. Die ungeordnete Probe wurde unter Vakuum in ein Quarzglas eingeschmolzen und auf 900 °C aufgeheizt um sie zu Homogenisieren sowie Gitterverzerrungen auszuheilen und abschließend in Eiswasser abgeschreckt.

Um eine gut geordnete Probe zu erhalten muß diese lange bei hohen Temperaturen ausgelagert werden. Fe und Pt nehmen so durch Diffusion die für sie energetisch günstigsten Gitterplätze ein. Die Proben wurden hierzu in einem Rohrofen in einem Vakuum von 10^{-7} mbar ausgelagert. Im Detail ist die Rezeptur wie folgt: 100 Stunden wurden die Proben bei 600 ° C ausgelagert. Daraufhin wurde die Temperatur in 20 Stunden kontinuierlich auf 450 ° C gesenkt und abschließend die Probe mit 10 K pro Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt.

2.2.2 Charakterisierung

Eine der wichtigsten Aufgaben bei der Durchführung von Messungen ist eine gründliche Charakterisierung der verwendeten Proben. Je nach durchzuführendem Experiment sind verschiedene Parameter zu bestimmen. Als wesentliche Parameter sind hier Zusammensetzung, Ordnungsgrad und Probengeometrie zu nennen.

Zunächst werden die Röntgenmessungen vorgestellt. Sie dienten der Bestimmung der Struktur und des Ordnungsgrades der Proben. Die konventionelle Mößbauerspektroskopie bildet ein weiteres wichtiges Standbein der Charakterisierung. Die Stöchiometrie der Probe wurde mit energiedispersiver Röntgenbeugung und nach Einwaage bestimmt. **Charakterisierung des Ordnungsgrades:** Mit zunehmender struktureller Ordnung sind die Plätze eines Kristallgitters nicht mehr statistisch besetzt, sondern an den verschiedenen Gitterplätzen befindet sich nun bevorzugt die dem Gitterplatz entsprechende Atomsorte. Hiermit ändert sich aber auch die Elektronenverteilung an den Gitterplätzen. Da sich der atomare Formfaktor auf den Gitterplätzen unterscheidet, ist auch der Strukturfaktor (siehe auch Abschnitt 1.1.3) von ansonsten verbotenen Reflexen von Null verschieden und diese sind sichtbar. Diese, neben den grundsätzlich erlaubten Fundamentalreflexen auftretenden Reflexe, werden Überstrukturreflexe genannt. Mithin kann aus der Intensitätsverteilung der Fundamental- und Überstrukturreflexe auf die Elementverteilung im Gitter geschlossen werden. In Abbildung 2.9 ist ein Beispiel für Fe₇₄Pt₂₆ abgebildet. Die [100]- und [110]-Reflexe sind im ungeordneten Gitter verboten und treten erst mit zunehmender struktureller Ordnung in Erscheinung.



Abbildung 2.9: Fundamental- und Überstrukturreflexe von $\operatorname{Fe}_{x}\operatorname{Pt}_{1-x}$ am Beispiel von $\operatorname{Fe}_{74}\operatorname{Pt}_{26}$ gemessen mit einer Cu-Anode. Die Millerschen Indizes der Reflexe sind in eckigen Klammern angegeben. Zur Auswertung des Ordnungsgrades wurden nur die ersten zwei Überstrukturreflexe [100] und [110] verwendet, da die Reflexe höherer Ordnung ([210] und [211]) nur noch recht schwach sind. Hierfür wurde die Fläche der Reflexe mit theoretischen Berechnungen verglichen. Die berechneten Intensitäten der geordneten Probe sind mit Fünfecken dargestellt.

Zur Auswertung wurde auf das Paket LAZY PULVERIX² zurückgegriffen, das aus einem gegebenen Gitter mit beliebig wählbarer Besetzung der Gitterplätze die Intensitäten der Beugungsreflexe berechnet. So konnten die Intensitäten für einen frei wählbaren Ordnungsgrad simuliert und mit den gemessenen verglichen werden. Um von der Intensität der Beugungsreflexe zum Ordnungsparameter zu gelangen müssen weitere Faktoren berücksichtigt werden. So haben die Reflexe, je nach Probengeometrie, eine unterschiedliche Absorption. Auch ist der unterschiedliche Debye-Waller-Faktor der Gitterplätze zu berücksichtigen.

Zum Messen der Intensität wurden die Proben mit einem 0.5×0.5 mm² großen Strahl abgerastert. Es wurde insgesamt eine Fläche von 6×12 mm² überstrichen. Dieses Mitteln über viele Punkte war nötig, da sich gerade bei den geordneten Proben wegen der Grobkörnigkeit der Probe Intensitätsschwankungen bei benachbarten Meßpunkten ergaben. Durch den Vergleich der gemessenen mit den berechneten Intensitäten wurden die in Tabelle 2.1 gezeigten Ordnungsgrade *S* (siehe auch Anhang C) bestimmt.

Selbst bei stöchiometrisch exaktem Fe_3Pt ist ein Ordnungsgrad von S=1 nicht in der Literatur publiziert worden. In [Men89] wird hierfür als Erklärung Konzentrationsfluktuation von Fe und Pt angenommen. Dies bedeutet, Fe und Pt sind nicht homogen verteilt. Die hier gemessenen Ordnungsgrade liegen im Falle der geordneten Proben im unteren Bereich der typischerweise gemessenen Ordnungsgrade von 0.81 < S < 0.95 ([ISM74], [KPS⁺99], [Mar86], [RKSW95], [SESN93] und [SSTN76]). Zum Ordnungsgrad der ungeordneten Proben findet sich in der Literatur zumeist keine Angabe, es wird lediglich vermerkt, daß keine Überstrukturreflexe beobachtet wurden ([RKSW95] und [Mar86]). In [KK80] wird sogar S = 0.00 gesetzt. Diese Angabe zum Unordnungsgrad erscheint mir jedoch unglaubwürdig, da die Intensität des [111]-Reflexes beispielsweise bei $S \approx 0.1$ einhundertmal größer als die Intensität des stärksten Überstrukturreflexes ([100]) ist. Ein so schwaches Signal ist nur durch langes Messen vom Rauschen zu unterscheiden. Letztendlich fehlt aber in jedem Fall in den Veröffentlichungen die Angabe einer oberen Grenze für den Ordnungsgrad der ungeordneten Probe. Der einzig glaubhafte Wert mit $S \leq 0.2$ findet sich in [KPS⁺99] und entspricht den eigenen Ergebnissen.

²LAZY PULVERIX ist ein weit verbreitetes Programm zur Berechnung der Beugungsintensitäten von Kristallen. Die ursprüngliche Version wurde von K. Yvon, W. Jeitschko und E. Parthe von der Universität Genf geschrieben.

Probenname	tatsächliche	Ordnungsgrad
(Wie er in der	Stöchiometrie	
Arbeit verwendet wird)		S
$Fe_{72}Pt_{28}$, geordnet	$Fe_{71,9\pm0,3}Pt_{28,1\pm0,3}$	$0,75\pm0,05$
$\mathrm{Fe}_{72}\mathrm{Pt}_{28},\mathrm{ungeordnet}$	${ m Fe}_{72,0\pm0,3}{ m Pt}_{28,0\pm0,3}$	< 0,22
$Fe_{74}Pt_{26}$, geordnet	$Fe_{74,3\pm0,3}Pt_{25,7\pm0,3}$	$0,\!85\pm0,\!04$
$\mathrm{Fe}_{74}\mathrm{Pt}_{26},\mathrm{ungeordnet}$	$Fe_{74,3\pm0,3}Pt_{25,7\pm0,3}$	< 0,18
$\mathrm{Fe}_{75}\mathrm{Pt}_{25}, \mathrm{geordnet}$	$Fe_{74,6\pm0,3}Pt_{25,4\pm0,3}$	$0,\!80\pm0,\!03$
$\mathrm{Fe}_{75}\mathrm{Pt}_{25},\mathrm{ungeordnet}$	$Fe_{74,6\pm0,3}Pt_{25,4\pm0,3}$	< 0,18
$Fe_{76}Pt_{24}$, geordnet	$Fe_{76,2\pm0,3}Pt_{23,8\pm0,3}$	$0,\!79\pm0,\!03$
$\mathrm{Fe}_{76}\mathrm{Pt}_{24},\mathrm{ungeordnet}$	$Fe_{76,2\pm0,3}Pt_{23,8\pm0,3}$	< 0,18

Tabelle 2.1:	Stöchiometrien	und Ordnur	ngsgrade der	verwendeten	Proben
--------------	----------------	------------	--------------	-------------	--------

Die Messung der Stöchiometrie und von Verunreinigungen mit EDX

Energiedispersive Röntgenanalyse (energy dispersive X-ray analysis, EDX) ist eine weitere Möglichkeit, die Proben zu charakterisieren [KNW⁺99], [SSSP93]. Hierbei wird das Probenmaterial mit einem dünnen Elektronenstrahl beschossen. Die Elektronen wechselwirken mit den Atomen der Probe. Sie emittieren Bremsstrahlung und die Atome der Probe charakteristische Röntgenstrahlung. Deren Spektrum ist für jedes Element spezifisch. Aus einer Analyse des Gesamtspektrums kann auf die enthaltenen Elemente und deren Anteil in der Probe geschlossen werden.

Ein Vorteil der EDX-Methode ist es, kleine Bereiche der Probe zerstörungfrei untersuchen zu können. So wurde bei allen Proben eine Messung in der Mitte und an den Enden der Folie durchgeführt. Mit Ausnahme der geordneten Fe₇₂Pt₂₈-Probe war die Abweichung $\pm 0,2\%$ und somit so groß wie der Meßfehler der Methode. Lediglich die geordneten Fe₇₂Pt₂₈-Probe hatte Abweichungen vom Mittelwert von $\pm 0,5\%$ und ist größer als der Meßfehler von $\pm 0,45\%$. Im Vergleich zu den in der Literatur publizierten Fehlern von $\pm 0,2\%$ ([SESN93], durch chemische Analyse) und $\pm 1\%$ ([KPS⁺99], [SSSP93], durch EDX) ist die Abweichung akzeptabel und die Stöchiometrie kann als hinreichend homogen angesehen werden.

Die größte Gefahr der Verunreinigung besteht beim Legieren der Proben im Lichtbogenofen. Nach dem Legierungsvorgang sind die Proben auf lange Zeit stabil (siehe nachfolgender Abschnitt über Mößbauerspektroskopie). Der Licht-

Тур	nachgewiesenes Teilchen/	mittlere freie Weglänge $(W)/$
	Sonde	Reichweite (R) in μm
Transmission	14,41 keV γ -Quant	W: 6,75
Rückstreuung	6,4 keV Röntgenstrahlung	W: 3,86
Konversions-	7,3 keV Konversionselektron	$R: \approx 0.1$
elektronen	aus K-Schale	

 Tabelle 2.2: Absorptionskoeffizienten und Reichweiten der bei der Mößbauerspektroskopie verwendeten Sonde

bogenofen kann die Proben mit Anodenmaterial (Kupfer) oder Kathodenmaterial (Wolfram) verunreinigen. Diese Elemente waren bei den EDX-Messungen jedoch nicht nachweisbar.

Die in Tabelle 2.1 gezeigten Stöchiometrien wurden aus der Einwaage bestimmt und konnten mit EDX bestätigt werden.

Mößbauerspektren

Wie bereits im Abschnitt 1.2.1 dargelegt, ermöglicht das Messen von Mößbauerspektren die Bestimmung des ein Mößbauerisotop umgebenden elektrischen und magnetischen Feldes. Diese Felder können zu einer Hyperfeinaufspaltung und/oder Verschiebung der Energieniveaus im Vergleich zu einer Referenz (z.B. chemisch reines Element in bekanntem Kristallgitter) führen. Ein Nebenprodukt der Hyperfeinfeldbestimmung ist es, festzustellen ob das Mößbauerisotop in verschiedenen chemischen Bindungen vorliegt, da jede Verbindung ein typisches Hyperfeinfeld auf das besagte Isotop wirken läßt. Die unterschiedliche Reichweite der Sonden von Transmissions-, Rückstreu- und Konversionselektronenmössbauerspektroskopie ermöglichen es, festzustellen in welcher Tiefe einer Probe ein Mößbauerisotop welches Hyperfeinfeld spürt (siehe Tabelle 2.2). Hieraus kann ermittelt werden, in welcher chemischer Bindung ein Isotop in einer bestimmten Tiefe vorliegt. Somit kann auf Verunreinigungen geschlossen werden.

Die durchgeführten Messungen hatten das Ziel, herauszufinden ob die Proben verunreinigt oder korrodiert waren. Hierfür wurde zunächst eine offensichtlich schon bei der Präparation korrodierte (schwarz angelaufene) Probe sowohl mit Rückstreuung als auch mit CEMS (Abschnitt 1.2.1) untersucht. Das CEMS-Spektrum (Abb.2.10) zeigt nicht nur die für $Fe_{72}Pt_{28}$ typische Hyperfeinaufspal-



tung, sondern auch noch ein zweites und drittes Sextett von Linien.

Abbildung 2.10: CEMS-Spektrum von geordnetem $Fe_{72}Pt_{28}$, überlagert mit den 12 Linien von Magnetit (Pfeile).

Die letztgenannten Sextette entsprechen einer Hyperfeinaufspaltung wie sie von Magnetit (Fe₂O₃) hervorgerufen wird. Der Anteil des Magnetits ist hier 23%. Bei Rückstreumößbauerspektroskopie ist bei dieser Probe nur noch ein Magnetitanteil von 0,4% nachweisbar. Das Magnetit befindet sich somit hauptsächlich an der Oberfläche. In den für Messungen mit nuklearer inelastischer Absorption verwendeten Proben ist mit CEMS kein Magnetit nachweisbar (Abb. 2.11). CEMS ist für die Bestimmung von Verunreinigungen an der Oberfläche die Methode der Wahl. Durch die geringe Reichweite der Konversionselektronen kommt es zu keiner nennenswerten Verbreiterung der Linien und eine Korrosion der Probe würde zunächst an der Oberfläche beginnen. Läßt sich mit CEMS keine Verunreinigung feststellen, so ist sehr wahrscheinlich auch der Rest der Probe sauber. Messungen mit Transmissions- und Rückstreumößbauerspektroskopie zeigten keine Spuren von Magnetit im Volumen der anderen Proben. Dies bedeutet, daß auch eine jahrelange Lagerung der Proben an Luft und Reinigen mit Alkohol und Aceton das Probenmaterial nicht beeinflußt.

In der Abbildung 2.11 sind CEMS-Mößbauer-Spektren aller verwendeten Proben bei Raumtemperatur abgebildet. Links sind die Spektren von ungeordnetem $\operatorname{Fe}_{x}\operatorname{Pt}_{1-x}$, rechts die Spektren von geordnetem $\operatorname{Fe}_{x}\operatorname{Pt}_{1-x}$ abgebildet. Der Pt-Anteil sinkt von 28% in (Abbildung 2.11, oben) auf 24% in (Abbildung 2.11, unten).



Abbildung 2.11: Konversionselektronenmössbauerspektren von $\operatorname{Fe}_{x}\operatorname{Pt}_{1-x}$ bei Raumtemperatur: linke Spalte ungeordnet, rechte Spalte geordnet; $\operatorname{Fe}_{72}\operatorname{Pt}_{28}$, $\operatorname{Fe}_{74}\operatorname{Pt}_{26}$, $\operatorname{Fe}_{75}\operatorname{Pt}_{25}$ und $\operatorname{Fe}_{76}\operatorname{Pt}_{24}$ (von oben nach unten)

Bedingt durch die geringe Eindringtiefe von Konversionselektronen hat man ein, durch Dickeneffekte, nahezu unverbreitertes Linienspektrum bei den geordneten Proben (Abbildung 2.11, rechts). Umso deutlicher tritt somit die Linienverbreiterung durch die Hyperfeinfeldverteilung an den verschiedenen Gitterplätzen bei der ungeordneten Probe zutage (Abbildung 2.11, links). Die Curie-Temperatur ist für die beiden strukturellen Phasen unterschiedlich (siehe auch Abbildung 2). Nähert man sich dieser von der ferromagnetischen Seite her, so bricht nach und nach das Hyperfeinfeld zusammen. Bei der geordneten Phase geschieht dies sehr allmählich, bis bei $Fe_{76}Pt_{24}$ kein einfaches 6-Linienspektrum mehr erkennbar ist. Ungeordnetes Fe_xPt_{1-x} erreicht die Curie-Temperatur schneller, und so ist bei $Fe_{76}Pt_{24}$ bereits das typische Spektrum eines paramagnetischen Materials ohne Hyperfeinfeld zu erkennen.
Kapitel 3

Ergebnisse

Dieses Kapitel stellt die mit nuklearer Vorwärtsstreuung gewonnenen temperaturabhängigen Lamb-Mößbauer-Faktoren vor und vergleicht sie mit denen aus nuklearer inelastischer Absorption. Es schließt sich eine Abschnitt an, in dem die partiellen Phononenzustandsdichten in unterschiedlichen strukturellen und magnetischen Phasen miteinander verglichen werden. Den Abschluß bildet eine Berechnung der Phononenzustandsdichte mit Hilfe von Dreiachsenspektrometer-Daten, an die ein Born-von Kármán-Modell angepaßt wurde.

3.1 Nukleare Vorwärtsstreuung, Messung von $f_{\rm LM}$

In Kapitel 1.2.2 wurden die theoretischen Grundlagen gelegt um nukleare Vorwärtsstreuspektren zu berechnen. Ist die effektive Dicke und die temperaturabhängige Hyperfeinfeldverteilung bekannt, so bietet die nukleare Vorwärtsstreuung die Möglichkeit den Lamb-Mößbauer-Faktor zu bestimmen. Ein nichtharmonisches Verhalten, d.h. eine Änderung der Phononenzustandsdichte mit der Temperatur, führt zu einer Abweichung des temperaturabhängigen Verlaufes des Lamb-Mößbauer-Faktors vom in Formel (1.23) beschriebenen Verhalten. So kann bereits aus dem Lamb-Mößbauer-Faktor auf eine Veränderung in der Phononenzustandsdichte geschlossen werden. Dies wird hier untersucht.

In ungeordnetem Fe₇₂Pt₂₈ ist die Hyperfeinfeldaufspaltung verbreitert. Um Zeitspektren auszuwerten, muß deshalb zunächst diese Verteilung der Hyperfeinfelder bestimmt werden, was von Gonser et al. [GNK79] getan wurde. Ursache für die Hyperfeinaufspaltung ist das von den umgebenden Fe-Atomen erzeugte Hyperfeinfeld. Es ist somit zur Anzahl n der einen Gitterplatz umgebenden Fe-Atome proportional (Abbildung 3.1). Im Gegensatz zu geordnetem Fe₇₂Pt₂₈



Abbildung 3.1: Resultierendes Hyperfeinfeld in Abhängigkeit von den einen Gitterplatz umgebenden Fe-Atomen. Es ist von der Temperatur (siehe auch Bild 3.3) und externen Magnetfeldern abhängig (siehe Text); aus [GNK79]

hat in ungeordneten $\operatorname{Fe}_{72}\operatorname{Pt}_{28}$ nicht jeder Gitterplatz eine identische Anzahl n von benachbarten Fe-Atomen. Es kann jedoch eine Wahrscheinlichkeit $P(H_i)$ für das von diesen Fe-Atomen hervorgerufene Hyperfeinfeld angegeben werden. Berechnet man für jedes mögliche Hyperfeinfeld ein Mößbauer-Spektrum und addiert diese Spektren mit $P(H_i)$ gewichtet auf, so können die Mößbauer-Spektren angepaßt werden (Abbildung 3.2).

Auch bei geordnetem $Fe_{72}Pt_{28}$ kommt es wegen des Überschusses von 3% Fe gegenüber stöchiometrisch exaktem Fe_3Pt zu einer Verbreiterung des Hyperfeinfeldes auf das Zweifache der natürlichen Lininenbreite. Mit Erreichen der Curie-Temperatur T_C bricht für beide Ordnungsgrade das Hyperfeinfeld zusammen (Abbildung 3.3).

Mit diesem Wissen lassen sich nun temperatur- und ordnungsgradabhängige Mößbauer-Spektren charakterisieren und es können Informationen über das Hyperfeinfeld und dessen Verteilung gewonnen werden (Abbildung 3.4).



Abbildung 3.2: Mößbauer-Spektren von ungeordnetem $Fe_{72}Pt_{28}$ bei Raumtemperatur (oben), 13 K (Mitte) sowie bei 13 K mit externem Magnetfeld. Die gestrichelten Linien entsprechen den Mößbauer-Spektren bei verschiedenem Hyperfeinfeld (aus [GNK79]).



Abbildung 3.3: Sich abschwächendes Hyperfeinfeld für geordnetes (x) und ungeordnetes (o) Fe₇₂Pt₂₈; aus [GNK79]

In der Abbildung 3.5 sind die im Rahmen dieser Arbeit mittels nuklearer Vorwärtsstreuung gemessenen temperaturabhängigen Zeitspektren von ungeordnetem $Fe_{72}Pt_{28}$ dargestellt. Die Zeitspektren wurden mit dem Programm MOTIF



Abbildung 3.4: Das resultierendes Hyperfeinfeld H_i von ungeordnetem Fe₇₂Pt₂₈. Die unterschiedliche Anzahl umgebender Fe-Atome führt zu einer Verbreiterung der Mößbauer-Absorptionslinie. Die Hyperfeinfeldverteilung ist ferner temperaturabhängig. (aus [GNK79])

[Shv99], durch Anpassen von letztlich nur einem Parameter, simuliert. Dem Programm wurde hierzu eine Gauß-förmige Hyperfeinfeldverteilung (Abbildung 3.2) vorgegeben. Der Schwerpunkt der Verteilung ändert sich wie in Abbildung 3.3 angegeben. Als einzige nicht bekannte Größe in der Formel für die nukleare Vorwärtsstreuung (Formel (1.28) bleibt darum lediglich der Lamb-Mößbauer-Faktor als Faktor von der effektiven Dicke $T_{\rm eff}$ übrig. Bei konventioneller Mößbauer-Spektroskopie mit einer radioaktiven Quelle führt eine Erniedrigung des Lamb-Mößbauer-Faktors zu einer Verbreiterung der Absorptionslinien. Diese von der Verbreiterung durch eine Hyperfeinfeldverteilung zu separieren ist bei konventioneller Mößbauer-Spektroskopie schwierig. Bei nuklearer Vorwärtsstreuung verursachen beide Verbreiterungen unterschiedlichen Beiträgen zu einem Zeitspektrum. Im Falle von Fe₇₂Pt₂₈ (Abbildung 3.5) führt die Hyperfeinfeldverteilung zu relativ schnellen Quantenschwebungen. Das vom Lamb-Mößbauer-Faktor abhängige dynamische Schweben (Abschnitt 1.2.2) führt zu einer Einhüllenden dieser



Nukleare Vorwärtsstreuung an ungeordnetem Fe₇₂Pt₂₈

Abbildung 3.5: Zeitspektren von ungeordnetem $Fe_{72}Pt_{28}$ bei verschiedenen Temperaturen; die Proben befanden sich in einem externen Magnetfeld, von 0.47 T, so daß nur zwei Linien zur nuklearen Vorwärtsstreuung beitragen. Anpassen der Meßdaten mit MOTIF (gemessen an BW4/HASYLAB)

Quantenschwebungen mit Minima bei 45 ns und 120 ns (für 300 K). Der aus Anpassungen der Zeitspektren gewonnene Lamb-Mößbauer-Faktor ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

Man kann bereits aus dieser Grafik eine Änderung der partiellen Phononenzustandsdichte g(E) (in Formel (1.23) und Abschnitt 3.2.2) mit der Temperatur erkennen. Hierfür verwendet man eine mit nuklearer inelastischer Absorption bestimmte partielle Phononenzustandsdichte (hier die von 20 K; gestrichelte Linie) und ändert in der Rechnung mit Formel (1.23) die Temperatur. Es kommt bei höheren Temperaturen zu deutlichen Abweichungen des so erhaltenen Lamb-Mößbauer-Faktors von den mit nuklearer Vorwärtsstreuung bestimmten.



Abbildung 3.6: Lamb-Mößbauer-Faktor von geordnetem und ungeordnetem Fe₇₂Pt₂₈ berechnet aus nuklearer Vorwärtsstreuung (• und •) und nuklearer inelastischer Absorption (\blacktriangle und \triangle); die Linien sind eine Berechnung des $f_{\rm LM}$ mit einer gemessenen Phononenzustandsdichte von geordnetem Fe₇₂Pt₂₈, wobei die Temperatur verändert wurde; Vorwärtsstreudaten gemessen an BW4/HASYLAB; NIA-Daten gemessen an ID18/ESRF in Grenoble/Frankreich.

3.2 Nukleare inelastische Absorption von $Fe_{72}Pt_{28}$

Beim Vergleich der aus inelastischer Neutronenstreuung gewonnenen Phononenzustandsdichte (vergleiche für Details mit Abschnitt 3.3.2) [DSS81] von reinem Fe mit einer durch nukleare inelastische Absorption gewonnenen [CRB⁺96] stellte sich heraus, daß die Spektren sehr gut übereinstimmen. Dieses wirft die Frage auf, inwieweit dies auch für partielle Phononenzustandsdichten, z.b: von $Fe_{72}Pt_{28}$, gilt. Ein erster Schritt zur Beantwortung ist der Vergleich des Lamb-Mößbauer-Faktors aus nuklearer inelastischer Absorption mit dem Lamb-Mößbauer-Faktor, der aus der partiellen Phononenzustandsdichte berechnet wird (Abschnitt 3.2.2). Hierdurch kann die Konsistenz von nuklearer inelastischer Absorption und nuklearer Vorwärtsstreuung gezeigt werden. Nach dieser ersten experimentellen Absicherung der nuklearen inelastischen Absorption erfolgt ein Vergleich mit Neutronenstreuung (Abschnitt 4.1). Zunächst möchte ich hier aber auf die gemessenen partiellen Phononenzustandsdichten, und zwar deren Abhängigkeit von der Temperatur, dem Ordnungsgrad und der Stöchiometrie eingehen. Einen Überblick über die temperaturabhängige, partielle Phononenzustandsdichte gibt Abbildung 3.7 für zwei verschiedene Stöchiometrien.

3.2.1 Partielle Fe-Phononenzustandsdichten

Phononenzustandsdichte in Abhängigkeit von der Temperatur

Mit der Senkung der Temperatur kommt es zum Erweichen des $TA_1[\xi\xi 0]$ -Phononenzweiges. Das Phononenerweichen von $Fe_{72}Pt_{28}$ ist deutlich im Bereich unterhalb von 10 meV zu erkennen (Abbildung 3.7). Je niedriger die Temperatur, umso größer ist der Anteil an niederenergetischen Phononen (rechte Seite von Abbildung 3.7). Ebenso wie bei $Fe_{72}Pt_{28}$ ist bei $Fe_{75}Pt_{25}$ das Erweichen der Phononenzustandsdichte deutlich zu erkennen. Der deutliche Sprung der Phononenzustandsdichte bei 5 meV zwischen 75 K und 150 K ist auch mit Neutronenstreuung beobachtet worden (Abbildung 3.8 aus [KNW+99]).

Wie von Debye gezeigt wurde, hat die Phononenzustandsdichte prinzipiell aufgrund der langreichweitigen akustischen Phononen bei kleinen Energien einen quadratischen Verlauf. Wird die Phononenzustandsdichte durch das Quadrat der Energie geteilt, so treten Abweichungen von diesem Verlauf deutlich hervor. Eine solche Auftragung für geordnetes Fe₃Pt findet sich in Abbildung 3.9. Bei Raumtemperatur wird im Bereich von 0 bis 10 meV eine Gerade gefunden, also Debye-Verhalten. Je niedriger die Temperatur, umso kleiner wird der noch quadratische Debye-Bereich der Phononenzustandsdichte. Da der Zahlenwert des Ordinatenabschnittes proportional zu $(1/v_{Gruppe,long.}^3 + 2/v_{Gruppe,trans.}^3)$ ist (Formel (1.70)), ergibt sich eine Abnahme der Schallgeschwindigkeit mit sinkender Temperatur (Phononenerweichen). Das ist ungewöhnlich, da dieses Verhalten normalerweise umgekehrt ist. Eine quantitative Analyse des Phononenerweichens findet in Abschnitt 4.1 im Vergleich zu Neutronenstreuung statt.

Wie schon aus Abbildung 3.7 ersichtlich ist, kann man das Erweichen des TA₁[$\xi\xi$ 0]-Phononenzweiges als zunehmenden niederenergetischer Beitrag zu Phononenzustandsdichte gut erkennen.



Abbildung 3.7: Phononenzustandsdichte von geordnetem $Fe_{72}Pt_{28}$ und $Fe_{75}Pt_{25}$ bei verschieden Temperaturen. Oben: $Fe_{72}Pt_{28}$. Zum Vergleich ist die DOS von ungeordnetem $Fe_{72}Pt_{28}$ bei 300 K mit abgebildet (u); ein Ausschnitt ist rechts zu finden. Unten $Fe_{75}Pt_{25}$. Die Fehlerbalken wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die typische Größe entspricht den Fehlerbalken in Abbildung 3.10. Gemessen an ID18/ESRF($Fe_{72}Pt_{28}$) und 3-ID/APS ($Fe_{75}Pt_{25}$).

Zwischen 300 K und 150 K liegt bei ungeordnetem $Fe_{75}Pt_{25}$ der martensitische Phasenübergang vom kfz- zum krz-Gitter (siehe auch Abbildung 2). Hierdurch verändern sich die Abstände und damit die Kräfte zwischen den Atomen. Deutliche Änderungen in der Phononenzustandsdichte sind somit nicht überaschend



Abbildung 3.8: Neutronenstreuquerschnitt für $Fe_{75}Pt_{25}$ am Brillouin-Zone-Rand. bei verschiedenen Temperaturen. (aus [KPS⁺99])

(Abbildung 3.10). Die höherenergetische Abschneidefrequenz bei 150 K und der etwas größere Anteil niederfrequenter Moden bei dieser Temperatur ist eine Folge davon.

Phononenzustandsdichte in Abhängigkeit vom Ordnungsgrad

Der Ordnungsgrad des Gitters hat einen starken Einfluß auf die Phononen. Im Falle eines ungeordneten Gitters sind die Gitterplätze nicht mehr eindeutig besetzt. Vielmehr sind die verschiedenen Atome zufällig auf die Gitterplätze verteilt. Im Sinne eines periodischen Gitters sind fehlbesetzte Gitterplätze Störungen. Phononen können aus diesem Grunde an diesen Gitterplätzen gestreut werden. Die Phononenlebensdauer verkürzt sich und die energetische Breite der Phononen wird größer. Quantitativ kann dieses Phänomen mit der Coherent Potential Approximation (CPA) beschrieben werden ([EKL74] und [SDG98]). Der Ansatz bei derartigen Rechnungen ist eine Gaußsche Verteilung der Kraftkonstanten eines gitterdynamischen Modells. Dies führt zu einer Glättung der Phononenzustandsdichte. Eine theoretische Beispielrechnung für das System Cu ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Messungen zum Unterschied der DOS im geordnetem und un-



Abbildung 3.9: Phononenzustandsdichte von $Fe_{75}Pt_{25}$ geteilt durch das Quadrat der Energie. Hierdurch treten Abweichungen vom Debye-Verhalten deutlich hervor. Die Fehlerbalken wurden nur bei einer Temperatur eingetragen um die Grafik übersichtlich zu halten. Die Größe des Fehlers ist jedoch typisch für alle Temperaturen. Gemessen an 3-ID/APS in Chicago/USA.

geordnetem System an $Fe_{72}Pt_{28}$ und $Fe_{75}Pt_{25}$ sind in Abbildung 3.12 gezeigt. Zumindest für $Fe_{75}Pt_{25}$ läßt sich eine Glättung der DOS im ungeordneten System erkennen.

Mit dem verwendeten Kryostaten war es nicht möglich, die partielle Phononenzustandsdichte von $Fe_{72}Pt_{28}$ bei 470 K und somit ohne erweichten $TA_1[\xi\xi 0]$ -Phononenzweig zu messen. Eine Vergleichsmöglichkeit bietet die partielle Phononenzustandsdichte von ungeordnetem $Fe_{72}Pt_{28}$, denn von Kästner et al. [KPS⁺99] wird gezeigt, wie wenig der $TA_1[\xi\xi 0]$ -Phononenzweig von ungeordnetem $Fe_{72}Pt_{28}$ mit der Temperatur erweicht. Die DOS von ungeordnetem $Fe_{72}Pt_{28}$ kann somit als Beispiel dienen, um die niederenergetischen Phononen von geordnetem $Fe_{72}Pt_{28}$ bei Raumtemperatur ohne Phononenrweichen abzuschätzen (Abbildung 3.7, oben rechts).



Abbildung 3.10: Phononenzustandsdichte von ungeordnetem $Fe_{75}Pt_{25}$ bei T=150 K und T=300 K. Gemessen an 3-ID/APS in Chicago/USA.

Phononenzustandsdichte in Abhängigkeit von der Stöchiometrie

Aus der Literatur [KPS⁺99] ist ein Erweichen des $TA_1[110]$ -Zonenrandphonons als Precursor der tetragonalen Verzerrung des Gitters bekannt. Bewegt man sich im Phasendiagramm (Abbildung 2) zu größeren Fe-Konzentrationen, so erreicht man einen strukturellen Phasenübergang erster Ordnung von Cu₃Au zum krz-Gitter und einen magnetischen Phasenübergang von einer ferromagnetischen in eine paramagnetische Phase. Gibt es hier eventuell weitere Precursorphänomene? Die Technik der nuklearen inelastischen Absorption kann hier, zumindest was den Einfluß auf die Phononen anbetrifft, eine Antwort geben.

In Abbildung 3.13 ist die DOS von geordnetem Fe_xPt_{1-x} bei x = 72,75 oder 76 dargestellt. Es fällt auf, wie wenig sich die Phononenzustandsdichten von $Fe_{72}Pt_{28}$ und $Fe_{75}Pt_{25}$ unterscheiden. Bei $Fe_{76}Pt_{24}$ ändert sich die DOS deutlich, obwohl sich die Stöchiometrien nur um 1% unterscheiden. Zwischen 5 meV und 10 meV



Abbildung 3.11: Phononenzustandsdichte von Cu berechnet mit CPA. Die Gaußsche Verteilung der Kraftkonstanten ist in einem Fall mit $\sigma_{\rm G} = 0.01$ sehr klein (geordnetes Cu) und im zweiten Fall mit $\sigma_{\rm G} = 0.8$ deutlich größer (ungeordnetes System). Im ungeordneten System sind die Phononen breitbandig und die Phononenzustandsdichte fluktuiert deutlich weniger als die von geordnetem Cu. (aus [Häb01])

nimmt die DOS ab, um bei 21 meV und 26 meV zuzunehmen. Die Abschneidefrequenz bleibt unberührt.

An diesem Punkt ist man noch weit vom strukturellen Phasenübergang entfernt, jedoch ist man in der Nähe der Curie-Temperatur. In Abbildung 2.11 ist unten rechts ein deutlicher Zusammenbruch des Hyperfeinfeldes im Vergleich zu $Fe_{75}Pt_{25}$ zu beobachten. Es stellt sich die Frage, inwieweit hier die Phononen mit dem Magnetfeld bzw. den Elektronen koppeln. Im Röntgenbild (Abbildung 2.9) zeigen sich keine zusätzlichen Reflexe, die Struktur des Gitters ist somit ausschließlich die von Cu₃Au. Auf strukturelle Aspekte kann der Effekt somit nicht zurückgeführt werden.

Ungeordnetes $\operatorname{Fe}_{x}\operatorname{Pt}_{1-x}$ verhält sich analog. Auch hier werden niederenergetische Moden zugunsten von Moden um 22 meV verringert (Abbildung 3.14), sobald das Hyperfeinfeld zusammenbricht (siehe Abbildung 2.11, links). Ferner zeigen die



Abbildung 3.12: Phononenzustandsdichte von $Fe_{72}Pt_{28}$ und $Fe_{75}Pt_{25}$ bei verschieden Ordnungsgraden. Gemessen an 3-ID/APS (ungeordnetes $Fe_{72}Pt_{28}$ an ID18/ESRF).

Röntgendiffraktionsbilder für alle ungeordneten Proben eine reine kfz-Struktur an. Der in Abbildung 2 gezeigte martensitische Phasenübergang von ungeordnetem $\operatorname{Fe}_x \operatorname{Pt}_{1-x}$ befindet sich demnach möglicherweise weiter in Richtung hohen Fe-Anteils.

Die Ursache für die Verschiebung der Phononen bei Annäherung an den martensitischen Phasenübergang und nahe der Curie-Temperatur in geordneter und ungeordneter Phase ist unklar und wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

3.2.2 Berechnung von $f_{\rm LM}$ aus der Phononenzustandsdichte

Die Anwendung von Formel (1.23) mit den gemessenen Phononenzustandsdichten führt auf die in Abbildung 3.6 dargestellten "gemessenen" Lamb-Mößbauer-Faktoren (\blacktriangle und \triangle). Der Einfluß einer Änderung der Phononenzustandsdichte auf den Lamb-Mößbauer-Faktor kann durch folgende Rechnung verdeutlicht werden: Nimmt man die Phononenzustandsdichte gemessen bei 300 K und berechnet den Lamb-Mößbauer-Faktor für eine Temperatur von T=20 K (durchgezogene Linie),



Abbildung 3.13: Phononenzustandsdichte von geordnetem $\operatorname{Fe}_{x}\operatorname{Pt}_{1-x}$ bei Raumtemperatur. Gemessen an 3-ID/APS in Chicago/USA.

so ist dieser berechnete Lamb-Mößbauer-Faktor größer als der mit der Phononenzustandsdichte von 20 K "gemessene". Ursache ist der, im Vergleich zur 20 K-Phononenzustandsdichte, geringere Anteil an niederenergetischen Phononen, also die Anharmonizitäten. Der g(E)/E-Anteil und der Bosefaktor von Formel (1.23) bewirken nämlich ein starkes Gewicht der niederenergetischen Phononen in der Phononenzustandsdichte. Bei der 20 K-Phononenzustandsdichte für 300 K gerechnet tritt das Gegenteil ein (gestrichelte Linie). Der berechnete Lamb-Mößbauer-Faktor ist zu niedrig.

Beide, sowohl nukleare Vorwärtsstreuung als auch nukleare inelastische Absorption, messen vibratorische Beiträge zum Lamb-Mößbauer-Faktor. Sehr niederenergetische Beiträge von quasielastischer Streuung sind mit nuklearer Vorwärtsstreuung, nicht jedoch nuklearer inelastischer Absorption meßbar, denn diese Beiträge zum inelastischen Anteil des Spektrums werden von der elastischen Linie überdeckt. Diese Beiträge sind bei tiefen Temperaturen vernachlässigbar, da die Lamb-Mößbauer-Faktoren dort übereinstimmen. Lediglich bei Raumtemperatur gibt es Abweichungen des Lamb-Mößbauer-Faktors. Entweder ist die Abweichung auf die



Abbildung 3.14: Phononenzustandsdichte von ungeordnetem $\operatorname{Fe}_{x}\operatorname{Pt}_{1-x}$ bei Raumtemperatur. Gemessen an ID18/ESRF und 3-ID/APS.

Asymmetrie der elastischen Linie (Abbildung 1.15) zurückzuführen, denn diese erschwert eine saubere Trennung der Beträge zum Spektrum, oder es kommt bei Raumtemperatur zu quasielastischer Streuung.

Die ansonsten gute Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Lamb-Mößbauer-Faktoren zeigt, wie gut die nukleare inelastische Absorption beherrscht wird. Mit dieser quantitativ experimentell abgesicherten Technik kann nun weiter gearbeitet werden und ein Vergleich mit Neutronenstreudaten erfolgen.

3.3 Vergleich mit Neutronenstreuung am Dreiachsenspektrometer

Neutronenstreuung eröffnet die Möglichkeit nicht nur energieabhängig, sondern auch impulsabhängig zu messen und somit Phononendispersionen auszumessen (Abbildung 3.15). Das hierfür häufig verwendete Instrument ist ein Dreiachsenspektrometer (Abschnitt 2.1.4). Um eine Phononenzustandsdichte zu erhalten genügt es, die Phononen entlang der Hochsymmetrierichtungen der Brillouin-Zone zu messen, ein Born-von Kármán-Modell anzupassen und mit diesem die Phononenzustandsdichte zu berechnen. Eine kurze Einführung in das Dreiachsenspektrometer ist in Kapitel 2.1.4 zu finden.



3.3.1 Phononen in Fe_xPt_{1-x}

Abbildung 3.15: Phononendispersionen von geordnetem Fe₃Pt bei 470 K; (links: Δ entspricht der $[0 0 \xi]$ -Richtung, Mitte links und Mitte rechts: Σ entspricht der $[0\xi\xi]$ -Richtung und rechts: Λ entspricht der $[\xi\xi\xi]$ -Richtung, Bezeichnungen entsprechend Abb. 3.16. Die Meßdaten stammen aus [NE88], die des TA₁[$\xi\xi$ 0]-Phononenzweiges aus [KPS⁺99] (siehe auch Abbildung 3. Sie wurden mit UNIFIT angepaßt und Dispersionen mit UNISOFT berechnet).



Abbildung 3.16: Erste Brillouin-Zone von ungeordnetem Fe_3Pt (links) und geordnetem Fe_3Pt (rechts). Die Kanten und Eckpunkte sind Symmetrierichtungen und -punkte der irreduziblen Zone und werden mit verschiedenen griechischen bzw. lateinischen Buchstaben bezeichnet. Γ steht bei allen Gittern für den Koordinatenursprung. Die weiteren Benennungen sind Konvention und können z.B. in [DSS81] nachgeschlagen werden, aus dem auch diese Grafik stammt.

Noda und Endoh haben die Phononendispersionen von geordnetem Fe_3Pt an einem Dreiachsenspektrometer vermessen [NE88]. Abbildung 3.15 stellt diese Phononendispersionen von Fe₃Pt entlang der drei Hochsymmetrierichtungen (Δ, Σ, Λ , vergleiche auch Abbildung 3.16) dar. Die dort dargestellten Phononendispersionen wurden in dieser Arbeit mit dem Programm UNIFIT angepaßt (siehe auch Anhang B und Abschnitt 3.3.2). Die obere Zeile von Abbildung 3.15 zeigt die longitudinalen, die untere Zeile die transversalen Phononendispersionen an. Von unten nach oben sind in jedem Diagramm der akustische und drei optische Zweige erkennbar. Bedingt durch die 4 Atome in der Einheitszelle mit ihren je 3 Freiheitsgraden sind bis zu 12 Phononenzweige möglich. In $[\xi\xi 0]$ -Richtung liegt keine Entartung vor. Die transversalen Phononen in [$\xi 00$]- und [$\xi \xi \xi$]-Richtung sind dagegen zweifach entartet. Der in dieser Arbeit genauer untersuchte $TA_1[\xi\xi 0]$ -Phononenzweig (siehe Abschnitte 3.2.1, 4.2 und 4.1) ist der unten links von der Mitte (Σ_4) abgebildete akustische Phononenzweig. Von Noda und Endoh wurden nur wenige Punkte des TA₁[$\xi\xi 0$]-Phononenzweiges bei insgesamt 3 Temperaturen aufgenommen. Eine gründliche Untersuchung des Phononenerweichens dieses Zweiges wurde von Kästner et al. ([KPS⁺99] und [KNW⁺99]) mit Neutronenstreuung durchgeführt (Abbildung 3).

3.3.2 Anpassung eines Born-von Kármán-Modells und Berechnung der DOS



Abbildung 3.17: Berechnete totale Phononenzustandsdichte von geordnetem Fe_3Pt aus der Literatur (Noda) [NE88] und alternativ gerechnet mit UNISOFT sowie mit PARTDOS mit den in [NE88] publizierten Kraftkonstanten. Die Rechnungen mit UNISOFT und PARTDOS führen nahezu zum gleichen Ergebnis, wohingegen die bisher in [NE88] publizierten Daten abweichen. Für das Histogramm wurden von UNISOFT 2.5×10^5 und von PARTDOS 1.2×10^7 Eigenwerte berücksichtigt. Von Noda und Endoh wurden hierzu keine Angaben gemacht.

Will man eine Phononenzustandsdichte mit einem Dreiachsenspektrometer bestimmen, so steht man vor dem Problem 10^5 bis 10^6 Phononenanregungen messen zu müssen um ein Histogramm mit hinreichend kleiner Standardabweichung zu erhalten ¹. Mit einem Dreiachsenspektrometer ist eine derartige Messung prinzi-

 $^{^1{\}rm F}$ ür ein Histogramm mit 100 Stützpunkten müssen für einen Fehler von 1% im Mittel 10000 Phononen pro Stützpunkt gezählt werden.

piell möglich, jedoch ist der Zeitaufwand sehr groß.

Ein Ausweg ist es, nur Phononen auf Hochsymmetrierichtungen der Brillouin-Zone zu vermessen. An die Phononenfrequenzen wird nun ein Born-von Kármán-Modell angepaßt. Dies bedeutet, die Werte der Kraftkonstanten für eine endliche Zahl von Nachbar-Nachbar-Wechselwirkungen zwischen den Kristallatomen werden bestimmt. Dieses Modell ermöglicht es nun, Phononenfrequenzen an beliebigen Punkten der Brillouin-Zone zu interpolieren. Einen ähnlichen Ansatz hat z.B. auch Scheipers [Sch99] zur Bestimmung von Phononenzustandsdichten verwendet. Die von ihm angepaßten Phononendispersionen gingen jedoch aus Simulationen hervor. Es muß noch ein Algorithmus gefunden werden, diese interpolierten Punkte gleichmäßig über die Brillouin-Zone zu verteilen, dort die Phononenfrequenzen zu berechnen und im Histogramm aufzusummieren. Dazu wurde die Monte-Carlo-Methode verwendet. Die aufzusummierenden Gitterpunkte werden hier durch Zufallszahlen bestimmt.

Als Testsystem für diese Rechenmethode wurde Aluminium verwendet. Es hat wie ungeordnetes $Fe_{72}Pt_{28}$ ein kfz-Gitter und die Struktur der dynamischen Matrix von Al ist somit der von $Fe_{72}Pt_{28}$ ähnlich. Außerdem sind in [DSS81] sowohl die Phononendispersionen, die Kraftkonstanten als auch die Phononenzustandsdichte veröffentlicht. So konnten alle für die Berechnung der $Fe_{72}Pt_{28}$ -Phononenzustandsdichte nötigen Schritte (Anpassen eines Born-von Kármán-Modells und Berechnung der Phononenzustandsdichte) an einem bekannten System getestet werden.

Das Anpassen der Phononendispersionen (Abbildung 3.15) und die Berechnung der Phononenzustandsdichte waren sehr zufriedenstellend. Die hierfür geschriebenen oder modifizierten Programme (PARTDOS, UNISOFT und UNIFIT, siehe Anhang B und [Eck92]) waren somit überprüft und konnten im Anschluß für das System Fe₃Pt verwendet werden.

Als nächster Schritt war zu prüfen, ob die mit PARTDOS und UNIFIT für Fe_3Pt berechneten Phononenzustandsdichten identisch sind. UNISOFT mußte dazu nur geringfügig modifiziert werden. Es ist jedoch erheblich langsamer als das neu programmierte PARTDOS, das im Gegensatz zu UNISOFT eine fest programmierte dynamische Matrix hat. Für diesen Test wurden die in [NE88] publizierten Kraftkonstanten als Parameter an beide Programme übergeben und eine Phononenzustandsdichte berechnet (Abbildung 3.17). Die Ergebnisse stimmen sehr gut überein. Lediglich zu der in [NE88] publizierten Phononenzustandsdichte gibt es Abweichungen bei 10 meV und 32 meV. Die in PARTDOS und UNISOFT verwendete dynamische Matrix wurde von A. Zirkel und mir unabhängig voneinander aufgestellt und das von A. Zirkel und mir geschriebene Programm PARTDOS von mir mit der berechneten dynamischen Matrix abgeglichen. Es konnte kein Fehler in den Programmen aufgedeckt werden. Berechnet man die Phononendispersionen mit den Kraftkonstanten aus [NE88], so kommt es bei einigen Dispersionen zu kleinen und beim TA₁[$\xi\xi$ 0]-Phononenzweig zu größeren Abweichungen. Aufgrund der zweifachen jeweils unabhängigen Berechnung unsererseits gehen wir davon aus, daß die in [NE88] veröffentlichten Kraftkonstenten fehlerbehaftet sind. Entscheidend für die Verwendung der eigenen Programme ist eine gute Übereinstimmung der selbst angepaßten Phononendispersionen mit den Meßdaten (Abbildung 3.15). Die selbst geschriebenen Programme sind konsistent.

Flugzeitspektrometrie war neben NIA und der Verwendung von Daten aus der Dreiachsenspektrometrie die dritte Meßmethode zur Bestimmung einer Phononenzustandsdichte. Das Experiment scheiterte jedoch wegen technischer Mängel des Flugzeitinstruments. Die Ergebnisse und eine Diskussion über die Aussagekraft von inelastischen Neutronenstreuexperimenten mit einem Flugzeitspektrometer finden sich in Anhang D.

Die im Folgenden verwendeten Programme sind somit getestet und können für den nächsten Schritt, den Vergleich von aus Neutronen gewonnen Daten und physikalische Schlußfolgerungen aus den Ergebnissen, verwendet werden.

Kapitel 4

Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die aus nuklearer inelastischer Absorption gewonnen partiellen Phononenzustandsdichten mit den angepaßten Born-von Kármán-Modellen verglichen. Abschließend wird auf die Bewegungsrichtungen der Atome beim $TA_1[110]$ -Phonon eingegangen.

4.1 Vergleich der partiellen Phononenzustandsdichten aus Neutronen und NIA-Messungen

Ein Vergleich zwischen den partiellen Phononenzustandsdichten aus nuklearer inelastischer Absorption und den mit einem Born-von Kármán-Modell aus Neutronenstreuung gewonnen Phononenzustandsdichten geschieht, indem man bei der Brillouin-Zonen-Summation nur die den Fe-Gitterplätzen entsprechenden Anteile der Eigenvektoren der dynamischen Matrix aufsummiert (Formel (1.34)). Ebenso kann auch die partiellen Pt-Phononenzustandsdichte berechnet werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.1 zu sehen. Bedingt durch die nahezu vierfache Masse von Pt im Vergleich zu Fe befindet sich der Schwerpunkt der partielle Pt-Phononenzustandsdichte im niederfrequenten Teil der totalen Phononenzustandsdichte. Die Fe-Phononenmoden sind demgegenüber stärker bei höheren Energien vertreten. Berechnet man die partiellen Phononenzustandsdichten der Fe₁-, Fe₂- und Fe₃-Gitterplätze, so kommt man auf identische Ergebnisse. Dies ist ein wichtiger Hinweis auf die korrekte Programmierung der dynamischen Matrix!



Abbildung 4.1: Totale und partielle Fe- bzw. Pt-Phononenzustandsdichte. Die Kraftkonstanten sind identisch mit den in Abbildung 4.2 verwendeten.

In der Abbildung 4.2 ist eine mit nuklearer inelastischer Absorption gemessene partielle Phononenzustandsdichte von geordnetem $Fe_{72}Pt_{28}$ gezeigt. In der selben Abbildung ist einer aus der Anpassung von Neutronenstreudaten gewonnenen partiellen Fe-Phononenzustandsdichte von Fe_3Pt dargestellt. Obwohl die Stöchiometrien nicht identisch sind, ändert sich die Phononenzustandsdichte in diesem Bereich des Phasendiagramms nicht nennenswert (vergleiche Abbildung 3.13). Bei 18 meV und 30 meV kommt es zu Abweichungen. Wahrscheinlich ist das verwendete Drei-Schalen-Born-von Kármán-Modell unzureichend, um die Neutronenstreudaten hinreichend genau anzupassen. Wenn man eine typische Anpassung der Dreiachsenspektrometerdaten (Abbildung 3.15) betrachtet, so fällt auf, daß ab 15 meV die Anpassungen weniger gut passen als darunter. Ein Problem bei der Anpassung besteht in der unvollständigen Messung der Phononenzweige bei großen Energien.

Hervorzuheben ist, abgesehen von den oben genannten Abweichungen, die sehr gute Übereinstimmung der partiellen Phononenzustandsdichten. Dies ist wichtig, da es sich um zwei gänzlich verschiedene Proben (für Neutronen ein Fe₃Pt-Einkristall, für nukleare inelastische Absorption eine polykristalline Folie aus



4.1 Vergleich der partiellen Phononenzustandsdichten aus Neutronen und NIA-Messungen 79

Abbildung 4.2: Mit PARTDOS berechnete partielle Fe-Phononenzustandsdichte von geordnetem $Fe_{72}Pt_{28}$ (Meßdaten für die Anpassung aus [NE88]) im Vergleich mit Daten aus nuklearer inelastischer Absorption bei 300 K. (gemessen an 3-ID/APS in Chicago)

Fe₇₂Pt₂₈) handelt, die mit unterschiedlichen Meßmethoden untersucht wurden. Die beobachteten Abweichungen zeigen aber den Nutzen, bzw. die Notwendigkeit, die partielle Phononenzustandsdichte direkt zu messen, da die aus den Neutronendaten erschlossene partielle Phononenzustandsdichte offensichtlich nicht alle Details korrekt erfaßt.

Von Fultz et al. $[FSS^+98]$ wurde ebenfalls ein Vergleich der berechneten partiellen Phononenzustandsdichte mit der aus nuklearer inelastischer Absorption bestimmten durchgeführt. Untersucht werden dort geordnetes und ungeordnetes Fe₃Al bei Raumtemperatur. Lediglich die Ergebnisse der geordneten Phase stimmen gut überein. Der Vergleich von Brand et al. [BCCC99] anhand des Systems Al₆₂Cu_{25.5} ⁵⁷Fe _{12.5}zeigt deutliche Unterschiede in den Phononenzustandsdichten. Insgesamt läßt sich jedoch feststellen, daß der quantitative Vergleich von partiellen Phononenzustandsdichten aus Neutronenstreudaten mit aus nuklearer inelastischer Absorption gewonnenen partiellen Phononenzustandsdichten für binäre Legierungen gut möglich ist.



Abbildung 4.3: Mit PARTDOS berechnete partielle Fe- Phononenzustandsdichte von geordnetem $Fe_{72}Pt_{28}$ (Meßdaten für die Anpassung aus [NE88], die Meßdaten des $TA_1[\xi\xi 0]$ -Phononenzweiges stammen hierbei jedoch aus [KPS⁺99]) im Vergleich mit Daten aus nuklearer inelastischer Absorption (gemessen an der ID18/ESRF) bei 200 K (oben) bzw. 150 K (unten).



4.1 Vergleich der partiellen Phononenzustandsdichten aus Neutronen und NIA-Messungen 81

Abbildung 4.4: Mit PARTDOS berechnete partielle Fe-Phononenzustandsdichte von geordnetem $Fe_{72}Pt_{28}$ (Meßdaten für die Anpassung aus [NE88], die Meßdaten des $TA_1[\xi\xi 0]$ -Phononenzweiges stammen hierbei jedoch aus [KPS⁺99]) bei 75 K und 12 K im Vergleich mit Daten aus nuklearer inelastischer Absorption (gemessen an der ID18/ESRF) bei 75 K (oben) bzw. 20 K (unten).



Abbildung 4.5: Übersicht der in Abbildungen 4.2 bis 4.4 gezeigten, mit PARTDOS berechneten partiellen Fe-Phononenzustandsdichte von geordnetem $Fe_{72}Pt_{28}$ zwischen 20 K und 470 K. (Meßdaten für die Anpassung aus [NE88], die Meßdaten des TA₁[$\xi\xi 0$]-Phononenzweiges stammen aus [KPS⁺99], mit Ausnahme der 295 K-Daten aus [NE88]). Bei den 20 K und 75 K Daten gibt es einen deutlichen Sprung, der auf Probleme beim Anpassen des Born-von Kármán-Modell zurückzuführen ist.

In der Abbildung 4.3 ist der Vergleich für 150 K und 200 K gezeigt. Die Daten stimmen ebenfalls gut überein. Lediglich die Statistik für die Daten aus nuklearer inelastischer Absorption ist schlechter als für 300 K, da diese Daten an der ESRF mit weniger Photonenfluß gemessen wurden, wohingegen die 300 K-Daten aus Messungen am APS stammen. Hierzu ist anzumerken, daß die Messungen an der ESRF mit einem Monochromator mit 1,3 meV Energieauflösung gemessen wurden. Nachdem sich das Phononenerweichen mit dieser Auflösung hinreichend gut messen ließ, wurde für weitere Messungen an der APS ein Monochromator mit 2,2 meV Energieauflösung gewählt. Dieser Monochromator hatte dafür einen höheren Photonenfluß.

Bei 12K und 75K (Abbildung 4.4) ist deutlich die starke Abweichung der berechneten Phononenzustandsdichten voneinander bei Energien unterhalb von 4 meV zu erkennen. Insbesondere ist das Debye-artige Verhalten im Vergleich zu höheren Temperaturen deutlich zu kleinen Energien hin verschoben. Eine Übersicht der aus Born-von Kármán-Modellen gewonnenen Phononenzustandsdichten ist in Abbildung 4.5 zu finden.

Die Kraftkonstanten verändern sich relativ wenig mit der Temperatur. Nur zwischen 75K und 150K verändert sich rund die Hälfte der Kraftkonstanten. Die korreliert mit einem deutlich reduzierte Debye-Verhalten der mit diesen Kraftkonstanten berechneten Phononenzustandsdichten. Hierzu ist zu bemerken, daß an der entsprechenden Temperatur die NIA-Daten kontinuierlich verlaufen, so daß diese Veränderung möglicherweise ein Artefakt der Anpassungsprozedur ist.

Selbst wenn ein sehr gutes Born-von Kármán-Modell zur Verfügung steht, das die Phononendispersionen richtig beschreibt, so bleibt die Schwierigkeit, wie man ein verbreitertes Phonon bei der Brillouin-Zonen-Summation berücksichtigt, denn die Brillouin-Zonen-Summation ermöglicht es nur ein Histogramm der Phononenfrequenzen zu erstellen. Es ist demnach die Frage, wie man eine Phononenzustandsdichte definiert. Entweder aus vereinfachender Sicht, wie bei der Brillouin-Zonen-Summation mit einem Born-von Kármán-Modell, bei der die Information über die Breite der Phononen verloren geht (Hier sind Phononenzustandsdichten numerisch einfacher zu handhaben). Oder die Phononenzustandsdichte wird wie bei der nuklearen inelastischen Absorption eher aus Sicht der Sonde betrachtet. Diese Methode mißt den inelastischen Streuquerschnitt (Formel (1.30)) und berücksichtigt somit verbreiterte Phononen bzw. Anharmonizitäten automatisch.

Gut illustriert werden kann die Fähigkeit der nuklearen inelastischen Absorption breite Phononen zu messen mit dem folgendem Beispiel. In [KPS⁺99] sind die recht breiten und gedämpften Phononen des TA₁[110]-Phonons von Fe₇₅Pt₂₅ bei verschiedenen Temperaturen am Brillouin-Zone-Rand abgebildet (Abbildung3.8). Unterhalb von 65 K verschmelzen diese zudem mehr und mehr mit der elastischen Linie. Die mit nuklearer inelastischer Absorption gemessenen partiellen Phononenzustandsdichten (Abbildung 3.7) zeigen qualitativ einen ähnlichen Verlauf wie die Neutronenstreudaten aus Abbildung 3.8.

4.2 Bewegungsrichtung der Atome

Die Symmetrieeigenschaften des Kristallgitters ermöglichen es, Rückschlüsse auf die Bewegungsrichtungen der Atome zu ziehen, wenn ein Phonon das Gitter an-



Abbildung 4.6: Links: Bewegungsrichtungen (Pfeile) der Fe-Atome auf den hier mit Fe₂ und Fe₃ bezeichneten Gitterplätzen. Das Fe-Atome auf dem Gitterplatz Fe₁ und das Pt-Atom ruhen im Vergleich zu den erstgenannten Fe-Atomen nahezu. Bei 12 K verkleinert sich die Auslenkung wieder. Die Rotationsschwingung des Tetraeders (gestrichelte Linie) ist gut zu erkennen. Rechts: Draufsicht auf die XY-Ebene mit dem tetragonal verzerrten Gitter. Hierbei bezeichne 1,2 und 3 die jeweiligen Fe-Gitterplätze.

regt. Diese Bewegungsrichtungen sind aus den Eigenvektoren gemäß der Lösung der dynamischen Matrix zu erkennen und werden vom Programm UNISOFT [Eck92] bestimmt.

Für das $TA_1[110]$ -Phonon ergibt sich das links in Abbildung 4.6 gezeigte Bewegungsmuster. Das Fe-Atom auf den Gitterplatz Fe₁ und das Pt-Atom ruhen, wohingegen sich die Fe-Atome auf den Gitterplätzen Fe₂ und Fe₃ in der xy-Ebene in Richtung des Pt-Gitterplatzes bzw. in Gegenrichtung schwingen. In der Draufsicht (Abbildung 4.6, rechts) ist die Rotation der Tetraeder zu sehen. Insgesamt führt diese zur tetragonalen Verzerrung des Gitters.

Die Messung der Phononenfrequenzen mit Hilfe eines Dreiachsenspektrometers ermöglicht es nun auf die Auslenkung der Atome zu schließen. In Einoszillatornäherung ergibt sich für die Auslenkung der Atome [Pet95]:

$$u_0 = \left(\frac{2k_BT}{M_A}\right)^{1/2} \frac{1}{\omega_0} \tag{4.1}$$

Wenn man für ω_0 die Frequenz $\omega_{TA_1}(T)$ einer charakteristischen Schwingung, also z.B. die des TA₁[110]-Zonenrandphonons einträgt, kann man näherungsweise die

Temperaturabhängigkeit der Auslenkung $u_{\text{TA}_1}(T)$ dieser Schwingungsanregung bestimmen. Das Ergebnis einer solchen Rechnung mit den Phononenfrequenzen aus [KPS⁺99] ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Man sieht, daß bis 50 K die Auslenkung größer wird, obwohl die Temperatur absinkt, d.h. das Absinken von $\omega_{\text{TA}_1}(T)$ (Phononenerweichen) überkompensiert die \sqrt{T} -Abhängigkeit von $u_{\text{TA}_1}(T)$. Dies bedeutet, daß die Auslenkung mit sinkender Temperatur und sinkender Phononenfrequenz größer wird.



Abbildung 4.7: Mit sinkender Temperatur zunehmende maximale Auslenkung der Fe-Atome auf den Fe₂- und Fe₃-Plätzen.

Was ist die Ursache für die Überkompensation? Die große Amplitude ist die Folge eines sich abflachenden Potentials, in dem die Atome schwingen. Demnach nehmen auch die Rückstellkräfte ab. Bei sinkender Phononenfrequenz haben die Atome somit eine zunehmend weitere Auslenkung und halten sich dort auch im zeitlichen Mittel bevorzugt auf (Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens in einem harmonischen Oszillator). Dies führt zu einer zunehmenden tetragonalen Verzerrung, wie beim SrTiO₃-Gitter (siehe z.B. [GK80]). Durch diese Bewegung wird ein displaziver Phasenübergang eingeleitet, d.h. er ist mit der Verschiebung der Atome des Gitters gegeneinander verbunden. Die Atome werden hierbei in Richtung der Normalschwingung der Atome eines Phonons verschoben [GNS87](siehe auch Abbildung 4.6), was die Symmetrie des Gitters herabgesetzt. Dieser Phasenübergang entspricht dem von Kästner et al. [KPS⁺99] beschriebenen Phasenübergang von der L1₂Struktur in eine premartensitische antiferrodistortive Phase bei tiefen Temperaturen. Aus der Abbildung 4.7 ist ersichtlich, daß die Amplitude bei sehr tiefen Temperaturen (ca. 50 K) bereits mehr als 10% des Gitterparameters (a = 3,765 Å) ausmacht. Die Näherung, das Gitter als harmonischen Oszillator mit kleinen Auslenkungen zu beschreiben, wird demnach zunehmend ungenauer. Zusätzlich entsteht durch die tetragonale Verzerrung ein neues Gitter. Diese Effekte erklären die Probleme beim Anpassen der Phononendispersionen bei tiefen Temperaturen.

Schlußbemerkung Diese Kapitel diskutierte den Zusammenhang zwischen der berechneten totalen und den experimentell bestimmten partiellen Phononenzustandsdichten. Für die Rechnung erfolgte eine Anpassung eines Born-von Kármán-Modells an Daten aus einem Dreiachsenspektrometer-Experiment. Ein Vergleich zwischen so erhaltenen temperaturabhängigen partielle Phononenzustandsdichten und solchen aus nuklearer inelastischen Absorption ergibt gute Übereinstimmung. Mit Hilfe des Born-von Kármán-Modells werden abschließend die Bewegungsrichtungen der Atome beim Phononenerweichen gewonnen und in Zusammenhang mit dem displaziven Phasenübergang gestellt.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

Mit der neuen Technik der nuklearen inelastischen Absorption (NIA) ist es möglich partielle Phononenzustandsdichten zu bestimmen. Ziel dieser Arbeit ist es, einen Teil des Potentials dieser Technik auszuloten. Hierfür wurde sie mit den etablierten Techniken der inelastischen Neutronenstreuung, Dreiachsen- und Flugzeitspektroskopie, verglichen. Die mit der NIA verwandte Technik der nuklearen Vorwärtsstreuung liefert ebenfalls, indirekt über den Lamb-Mößbauer-Faktor, Informationen über Änderungen der partiellen Phononenzustandsdichte. Aus diesem Grund erfolgt ebenfalls ein Vergleich mit dieser Technik.

Als Modellsystem bot sich $\operatorname{Fe}_{x}\operatorname{Pt}_{1-x}$ nahe der Stöchiometrie $\operatorname{Fe}_{75}\operatorname{Pt}_{25}$ an. Das Phasendiagramm des Systems zeigt im gewählten Stöchiometriebereich vier Phasenübergänge unterschiedlicher Natur. Diese haben Einfluß auf die partielle Phononenzustandsdichte. Die strukturellen Phasenübergänge finden zwischen geordneter und ungeordneter Phase, krz- und kfz-Gitter (bzw. in geordneter Phase zwischen Cu₃Au- und krz-Gitter), sowie einem Cu₃Au- und einem tetragonal verzerrten Cu₃Au-Gitter statt. Die magnetische Phase ist entweder ferro- oder paramagnetisch. Der temperaturabhängige Phasenübergang zwischen Cu₃Au- und einem tetragonal verzerrten Cu₃Au-Gitter ist mit einem erweichenden Phononenzweig – dem TA₁[$\xi\xi$ 0]-Phononenzweig – verbunden. Hier bewegen sich im wesentlichen die Fe-Atome, für deren Bewegung NIA empfindlich ist. Der Einfluß des temperaturabhängigen TA₁[$\xi\xi$ 0]-Phononenzweiges auf die partielle Phononenzustandsdichte ließ sich experimentell klar nachweisen.

Die partiellen Phononenzustandsdichten aus NIA wurden ausführlich mit aus Dreiachsenspektroskopie bestimmten Phononendispersionen verglichen. Hierfür wurden die Programme UNISOFT und UNIFIT erweitert, um so die Kraftkonstanten eines Born-von Kármán-Modells an die Phononendispersionen anpassen zu können. Die so gewonnenen Parameter wurden an ein hierfür geschriebenes Programm (PARTDOS) übergeben. Es diagonalisiert die für dieses Problem aufgestellte dynamische Matrix und generiert aus den so gewonnenen Eigenwerten und Eigenvektoren die totale und die partielle Phononenzustandsdichte. Die partiellen Phononenzustandsdichten stimmen gut mit den aus NIA erhaltenen überein. Dies ist der erste quantitative Vergleich einer partiellen Phononenzustandsdichte einer Legierung aus nuklearer inelastischer Absorption mit Neutronenstreudaten aus einem Experiment mit einem Dreiachsenspektrometer bei verschiedenen Temperaturen. Die noch vorhandenen Abweichungen lassen sich erklären mit dem auf drei Nachbarschalen beschränkten Born-von Kármán-Modell und der bei hoher Energie geringen Meßpunktdichte der Phononendispersionen aus der Literatur.

Die Phononenzustandsdichte kann auch mit einem Flugzeitinstrument bestimmt werden. Hierfür ist jedoch die Auswertung wesentlich komplexer als für NIA. Insbesondere werden Näherungen gemacht, die nicht für jedes untersuchte System korrekt sind. Die Auswertung der gemessenen Daten wurde zusätzlich dadurch erschwert, daß das verwendete Flugzeitinstrument zum Zeitpunkt des Experiments nur bedingt einsetzbar war. Dieser Umstand stellte sich erst während der Messungen heraus. Zudem ist die Energieauflösung von NIA mit rund 1 meV besser als die 2–5 meV eines Flugzeitinstruments. Aus diesem Grund ist die NIA einem Flugzeitinstrument bei der Messung der Phononenzustandsdichte überlegen.

Die nukleare Vorwärtsstreuung ist eine weitere Methode, um indirekt Informationen über die partiellen Phononenzustandsdichte zu erhalten. Sie mißt den Lamb-Mößbauer-Faktor, der wiederum von der partielle Phononenzustandsdichte abhängt. Der Lamb-Mößbauer-Faktor ist auch mit den partiellen Phononenzustandsdichten der NIA generierbar. Ein Vergleich der Methoden anhand des erweichenden TA₁[$\xi\xi 0$]-Phononenzweiges ergibt bei niedrigen Temperaturen Übereinstimmung. Bei hohen Temperaturen zeigen sich jedoch Abweichungen. Die Ursache hierfür kann im Folgenden begründet liegen. Entweder ist die Abweichung auf relaxatorische Effekte zurückzuführen, die von der NIA nicht nachgewiesen werden können oder die bei dieser Meßreihe auftretende Asymmetrie der elastische Linie verfälscht das Ergebnis.

Schließlich wurde mit gruppentheoretischen Überlegungen auf die Bewegungsrichtungen der Atome des TA₁[110]-Zonenrandphonons geschlossen. Hiermit läßt sich eindeutig schließen, daß die tetragonale Verzerrung des Gitters mit dem Phononenerweichen verknüpft ist.

5.2 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Born-von Kármán-Modell mit 3 Nachbarschalen verwendet. Die bisher publizierten Phononendispersionen in Fe₃Pt waren ebenfalls mit 3 Nachbarschalen angepaßt worden [NE88]. Es zeigte sich jedoch, daß das Modell nicht ausreichend ist, um hochenergetischen Phononen und den TA₁[$\xi\xi 0$]-Phononenzweig bei niedrigen Temperaturen anzupassen. Entsprechend sind auch die mit diesem Modell generierten Phononenzustandsdichten nicht so genau, wie sie bei einem besseren Born-von Kármán-Modell mit mehr Nachbarschalen sein könnten. Somit ist es sinnvoll das Modell auf mehr als 3 Nachbarschalen zu erweitern, denn selbst bei einem einfachen System wie elementarem Al bei Raumtemperatur werden in [DSS81] 8 Nachbarschalen mit insgesamt 26 Parametern berücksichtigt um die Phononendispersionen exakt anzupassen. Für Fe₃Pt benötigt man bei 3 Schalen bereits 18 Parameter. Eine prinzipielle Anleitung für eine Erweiterung auf mehr Nachbarschalen ist im Anhang B zu finden.

In geordneter und in ungeordneter Phase zeigt die partielle Phononenzustandsdichte eine Abhängigkeit von der magnetischen Phase. In der paramagnetischen Phase verringert sich der niederenergetische Anteil der partiellen Phononenzustandsdichte im Vergleich zur ferromagnetischen. Zu diesem Phänomen gibt es bisher keine Erklärung. Es liegt nahe, eine Elektron-Phonon-Wechselwirkung zu postulieren. In jedem Falle sollte hier weiter geforscht werden. Zum Einen gilt es die theoretischen Ursachen hierfür aufzudecken. Zum Anderen sollte zunächst überprüft werden, ob Fe_xPt_{1-x} nicht nur bei Stöchiometrieänderung, sondern auch bei Temperaturerhöhung eine so geartete Änderung der partiellen DOS zeigt. Hierfür kann eine Messung mit NIA bei hohen Temperaturen erfolgen. Alternativ können mit einem Dreiachsenspektrometer temperaturabhängige Phononendispersionen gemessen werden.

Eine Idee ist es nukleare inelastische Absorption zu verwenden um Molekulardynamiksimulationen von $\operatorname{Fe}_x \operatorname{Ni}_{1-x}$ [ME98] zu überprüfen. Das Problem bei dieser Legierung ist es Phononendispersionen mit Neutronenstreuung zu messen. Es ist somit experimentell schwierig Einkristalle hinreichender Größe zu erhalten. Kurz oberhalb des simulierten Gebietes im Phasendiagramm befindet sich ein struktureller Phasenübergang. Hier liegt eine der Stärken der nuklearen inelastischen Absorption. Diese benötigt lediglich Pulverproben. Man behandelt die berechneten Phononendispersionen analog zu Phononendispersionen aus einem Neutronenexperiment (siehe Abbildung 3.15). Durch das Anpassen eines Born-von Kármán-Modells an die aus Molekulardynamiksimulationen gewonnenen Dispersionen wird mit den so gewonnenen Parametern eine totale und eine partielle Phononenzustandsdichte berechnet. Der Vergleich der berechneten mit einer durch nukleare inelastische Absorption gewonnenen Phononenzustandsdichte kann das Modell, mit dem die Phononendispersionen gerechnet wurden, verifizieren. Somit steht ein Werkzeug zur Verfügung molekulardynamische Simulationen von $\operatorname{Fe}_{x}\operatorname{Ni}_{1-x}$ mit dem Experiment zu überprüfen.

Diese Methode ist nicht auf das System $Fe_x Ni_{1-x}$ beschränkt. Es ist notwendig ein Mößbauerisotop in der Substanz zu haben, für das ein Monochromator für Messungen mit nuklearer inelastischer Absorption zur Verfügung steht. So ist es auch denkbar die partielle Ni-Phononenzustandsdichte mit einem auf die Resonanzenergie von Ni eingestellten Monochromator zu bestimmen und diese mit den Simulationen zu vergleichen. Hier ist jedoch der Fluß an Photonen, bedingt durch die hohe Energie von 67,4 keV, geringer als für ⁵⁷Fe.

Das durchgeführte Flugzeitexperiment sollte in jedem Falle wiederholt werden. Für eine korrekte Auswertung der Daten ist aber in jedem Falle vorher eine Erweiterung des Born-von Kármán-Modells notwendig, um zunächst gemessene und berechnete partielle Phononenzustandsdichte von $Fe_{72}Pt_{28}$ in Übereinstimmung zu bringen. Das so gewonnenen Born-von Kármán-Modell kann dann zur Auswertung des Flugzeitexperiments angewendet werden. Alternativ ist langfristig auch daran zu denken ein Flugzeitexperiment mit FeNi-Legierungen durchzuführen.

Anhang A

Belegung der Kraftkonstantenmatrizen

Zu Berechnung der Kraftkonstantenmatrix ist es nötig, sich über die Anzahl der zur Wechselwirkung beitragenden Atome klar zu werden. Mathematisch korrekt wäre die Berücksichtigung aller Atome des Gitters. Mit zunehmender Entfernung der Atome wird die Stärke der Wechselwirkung miteinander jedoch geringer. Somit wird bei der Berechnung ab einer bestimmten Entfernung der Atome zueinander deren Beitrag zur Wechselwirkung nicht mehr berücksichtigt.

Für den Abstand eines Atoms zum bewegten Atom ergibt sich für ein kubisches Gitter

(z.B. $\operatorname{Fe}_{x}\operatorname{Pt}_{1-x}$) folgende Relation:

$$r = \frac{1}{2}a\sqrt{h^2 + k^2 + l^2};$$
 a: Gitterparameter

Für Pt und Fe sind die Abstände und Besetzungen der Nachbarschalen in Tabelle A.1 aufgeführt¹. In Abbildung A.1 sind die 5 nächsten Nachbarschalen dargestellt. Um die Grafik übersichtlich zu halten, ist jeweils nur eine Verbindungslinie zu einem Atom aus dieser Nachbarschale gezeichnet.

Die Kraftkonstantenmatrizen für 3 Nachbarschalen Die Kraftkonstantenmatrix (FePt1) für die Wechselwirkung der nächstbenachbarten Fe- und Pt-

 $^{^{1}}$ In [Flü55] kann eine analoge Tabelle für ein einfach kubisches, kfz- und krz-Gitter sowie eine Tabelle der Kraftkonstantenmatrizen für ein einfach kubisches Gitter gefunden werden.

Nächste Nachbarn			
Nachbar-	Entfernung	Nachbarn	Nachbarn
schale	Entfernung	von Pt	von Fe
1	$\frac{1}{2}a\sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2} = \frac{1}{2}a\sqrt{2}$	12 Fe	8 Fe
			4 Pt
2	$\frac{1}{2}a\sqrt{2^2 + 0^2 + 0^2} = a$	6 Pt	6 Fe
3	$\frac{1}{2}a\sqrt{2^2 + 1^2 + 1^2} = \frac{1}{2}a\sqrt{6}$	24 Fe	8 Pt
			16 Fe
4	$\frac{1}{2}a\sqrt{2^2 + 2^2 + 0^2} = \frac{1}{2}a\sqrt{8}$	12 Pt	12 Fe
5	$\frac{1}{2}a\sqrt{3^2 + 1^2 + 0^2} = \frac{1}{2}a\sqrt{10}$	24 Fe	8 Pt
			16 Fe

Tabelle A.1: Tabelle der 5 nächsten Nachbarschalen von Pt und Fe



Abbildung A.1: Die 5 nächsten Nachbarschalen von Pt • (linke Seite) und Fe • (rechte Seite). Die Ziffern bezeichnen die Nummer der Nachbarschale nach Tabelle A.1.


Abbildung A.2: Kraftkonstanten $(K_a, K_b \text{ und } K_c)$ bei Auslenkung der Fe-Atome, wenn das Pt am Koordinatenursprung bewegt wird. Bei Auslenkung des Pt-Atoms senkrecht zur Ebene auf der sich das Fe befindet kommt es auch zu kleinen Auslenkungen in dieser Ebene. Diese kann jedoch vernachlässigt werden.

Atome läßt sich mit der Abbildung A.2 herleiten. Für ein Fe-Atom an der Position $\left(\frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2}\right)$, das mit dem Pt-Atom am Koordinatenursprung wechselwirkt gilt:

Wird das Pt-Atom in x-Richtung bewegt, so drückt es das Fe-Atom in x- und in z-Richtung. In y-Richtung treten keine Kräfte auf. Die Kräfte, die hier auftreten werden im Modell durch Federn mit den Federkonstanten (Kraftkonstanten) K_a und K_b beschrieben. Bei einer Auslenkung des Pt-Atoms in y-Richtung ist die entsprechende Kraftkonstante K_c . Die Kraftkonstantenmatrix setzt sich wie folgt zusammen:

$$\left(\begin{array}{ccc} K_a & 0 & K_b \\ 0 & K_c & 0 \\ K_b & 0 & K_a \end{array}\right)$$

Es ist offensichtlich, daß für jedes der Atome der Nachbarschale eine individuelle Kraftkonstantenmatrix für alle zwölf nächsten Nachbarn von Pt $\mathbf{FePt1}_{j;j=1...12}$ hergeleitet werden muß. Dies gilt auch für alle anderen Kraftkonstantenmatrizen, wobei der Index j wegen der besseren Übersicht ab jetzt fortgelassen wird.

Die Kraftkonstantenmatrizen für die weiteren Nachbarschalen lassen sich nach dem vorher vorgestellten Schema herleiten. Für die Wechselwirkung eines Fe-Atoms mit einem Fe-Atom in der ersten Nachbarschale mit einem relativen Verbindungsvektor von $(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0)$ ergibt sich diese Kraftkonstantenmatrix (**FeFe1**):

$$\left(\begin{array}{ccc} K_s & K_t & 0 \\ K_t & K_s & 0 \\ 0 & 0 & K_u \end{array}\right)$$

Für die zweite Nachbarschale sind die Kraftkonstantenmatrizen sehr einfach. Die Wechselwirkung benachbarter Pt-Atome mit einem Verbindungsvektor von (a,0,0) läßt sich mit der hier abgebildeten Kraftkonstantenmatrix (**PtPt2**) beschreiben.

$$\left(\begin{array}{ccc} K_g & 0 & 0 \\ 0 & K_h & 0 \\ 0 & 0 & K_h \end{array}\right)$$

Bei gleichem relativem Verbindungsvektor ergibt sich für die Wechselwirkung eines Fe-Atomes mit einem zweiten Fe-Atom folgende Kraftkonstantenmatrix (**FeFe2**):

$$\left(\begin{array}{ccc} K_{d} & 0 & 0 \\ 0 & K_{e} & 0 \\ 0 & 0 & K_{e} \end{array}\right)$$

Die Kraftkonstantenmatrizen (**FePt3**) für die dritte Nachbarschale sind für die Wechselwirkung eines Fe-Atomes mit einem Pt-Atom bei einem relativen Verbindungsvektor von $\left(a, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right)$

$$\left(\begin{array}{ccc} K_k & K_l & K_l \\ K_l & K_m & K_n \\ K_l & K_n & K_m \end{array}\right)$$

bzw. für die Wechselwirkung eines Fe-Atomes mit einem Fe-Atom (FeFe3):

$$\left(\begin{array}{cccc} K_o & K_p & K_p \\ K_p & K_q & K_r \\ K_p & K_r & K_q \end{array}\right)$$

Eine Übersicht der Kraftkonstantenmatrizen zeigt Tabelle A.2.

Wechsel-	1. Schale	2. Schale	3. Schale
wirkung			
Fe mit Fe	FeFe1	FeFe2	FeFe3
Fe mit Pt	FePt1	keine Ww.	FePt3
Pt mit Pt	keine Ww.	PtPt2	keine Ww.

Tabelle A.2: Kraftkonstantenmatrizen der ersten drei Schalen

Pt mit Pt	Pt mit Fe_1	Pt mit Fe_2	Pt mit Fe_3
$A_V + ST1$	Bv	Bv	Bv
Pt mit Fe_1	$Fe_1 mit Fe_1$	$\mathrm{Fe}_1 \mathrm{\ mit} \mathrm{\ Fe}_2$	${ m Fe}_1 { m mit} { m Fe}_3$
Bv	$\overline{C_V + ST2}$	Dv	Dv
Pt mit Fe_2	$Fe_2 mit Fe_1$	$\mathrm{Fe}_2~\mathrm{mit}~\mathrm{Fe}_2$	$Fe_2 mit Fe_3$
Bv	Bv	$C_V + ST3$	Dv
Pt mit Fe_3	$Fe_3 mit Fe_1$	$\mathrm{Fe}_3~\mathrm{mit}~\mathrm{Fe}_2$	$Fe_3 mit Fe_3$
Bv	D_{v}	D_{V}	$C_V + ST4$

Tabelle A.3: Schematische Verteilung der (3×3) Kraftkonstantenmatrizen und der Selbstterme **ST1** ... **ST4** auf die dynamische Matrix. In den Kästchen ist angegeben, welche Atome miteinander wechselwirken

Die dynamische Matrix Eine schematische Darstellung der bei der dynamischen Matrix von Fe_3Pt für 3 Nachbarschalen zu berücksichtigenden Terme ist ist in Tabelle A.3 zu finden. Die Buchstaben stehen für die folgenden zu berücksichtigenden Kraftkonstantenmatrizen:

 $\begin{array}{l} A_V: \mbox{ PtPt2} \\ B_V: \mbox{ FePt1} + \mbox{ FePt3} \\ C_V: \mbox{ FeFe2} \\ D_V: \mbox{ FeFe1} + \mbox{ FeFe3} \end{array}$

Der Abdruck der kompletten zwölfdimensionalen dynamischen Matrix mit ihren 144 Matrixelementen würde den Rahmen dieses Anhanges sprengen. Exemplarisch sein hier die Matrixelemente

$$\left(\begin{array}{cccc}
(1,1) & (1,2) & (1,3) \\
(2,1) & (2,2) & (2,3) \\
(3,1) & (3,2) & (3,3)
\end{array}\right),$$
(A.1)

entsprechend der Position Pt mit Pt in Tabelle A.3 hergeleitet. Sie setzen sich wie folgt zusammen:

$$\mathbf{A}_{\mathbf{V}} + \mathbf{ST1} = \sum_{j=1}^{6} \mathbf{PtPt2}_{j} \exp\left(-i\vec{k}\vec{r}_{\mathrm{Pt}_{j}}\right) + \mathbf{ST1}$$
(A.2)

Die $\vec{r}_{\mathrm{Pt}_j} = \vec{R}_{\mathrm{Pt}_{\mathrm{Bezugsatom}}} - \vec{R}_{\mathrm{Pt}_j}$ bezeichnen die Verbindungsvektoren zu den Pt-Atomen der Nachbarschale. Der Selbstterm **ST1** ist nach Formel(1.54) die Summe über alle Kraftkonstantenmatrizen, an denen Pt beteiligt ist. Dies sind die Kraftkonstantenmatrizen von A_V und B_V:

$$ST1 = -\sum_{j=1}^{6} PtPt2_j - \sum_{j=1}^{12} FePt1_j - \sum_{j=1}^{24} FePt3_j$$
 (A.3)

Das sind:

$$\sum_{j=1}^{6} \mathbf{PtPt2}_{j} = \begin{pmatrix} 2K_{g} + 4K_{h} & 0 & 0\\ 0 & 2K_{g} + 4K_{h} & 0\\ 0 & 0 & 2K_{g} + 4K_{h} \end{pmatrix}, \quad (A.4)$$

$$\sum_{j=1}^{12} \mathbf{FePt1}_{j} = \begin{pmatrix} 4K_{c} + 8K_{a} & 0 & 0\\ 0 & 4K_{c} + 8K_{a} & 0\\ 0 & 0 & 4K_{c} + 8K_{a} \end{pmatrix}$$
(A.5)

und

$$\sum_{j=1}^{24} \mathbf{3FePt}_{j} = \begin{pmatrix} 8K_{k} + 8K_{m} + 8K_{m} & 0 & 0\\ 0 & 8K_{k} + 8K_{m} + 8K_{m} & 0\\ 0 & 0 & 8K_{k} + 8K_{m} + 8K_{m} \end{pmatrix}.$$
(A.6)

Anhang B

UNISOFT und PARTDOS

Zum Anpassen von Phononendispersionen und der Berechnung von Phononenzustandsdichten wurden von mir mehrere Programme verwendet. Bis auf das Programm PARTDOS beruhen alle Programme auf UNISOFT von G. Eckold [Eck92]. UNISOFT ist für alle Gittertypen anwendbar und kann Phononendispersionen mit verschiedenen gitterdynamischen Modellen berechnen. Eine Anpassung von Phononendispersionen ist mit UNISOFT jedoch nicht möglich. Aus diesem Grunde wurde das Programm UNIFIT von Markus Zolliker (PSI/Schweiz) verwendet. Wie UNISOFT kann auch UNIFIT nur Modelle mit radialen Kraftkonstanten berechnen. Von mir wurde eine Erweiterung beider Programme auf tensorielle Kraftkonstanten durchgeführt, um das von Noda und Endoh publizierte Kraftkonstantenmodell [NE88] zu überprüfen und eigene Modelle an die temperaturabhängigen Phononendispersionen anzupassen.

Um Phononenzustandsdichten hinreichend schnell berechnen zu können wurde das Programm PARTDOS zusammen mit Achim Zirkel geschrieben. Dieser Anhang ist als Anleitung zu verstehen. Es werden die in [Eck92] nicht beschriebenen Eingabedateien, die Skripte zum bequemen Arbeiten mit UNIFIT und UNISOFT, sowie die Eingabedateien von PARTDOS dokumentiert. Ferner wird dargelegt, wie die Programme für andere Gittertypen und Modelle zu modifizieren sind.

UNISOFT	UNIFIT
groupinfe3pt.dat	GROUP_INP
modelfe3pt.dat	MODEL_INP zusammen mit FITPAR
nnfe3pt.dat	NN_INP

 Tabelle B.1: Dateinamen von UNISOFT und UNIFIT

B.1 Programmablauf

Der Ablauf der Berechnung einer Phononenzustandsdichte aus Neutronenstreudaten sieht schematisch wie in Abbildung B.1 aus.

B.1.1 UNIFIT

Das Programm UNIFIT von Markus Zolliker kann die in UNISOFT (siehe Abschnitt B.1.2) eingebauten Modelle (Born-von Kármán, Coulomb Potential etc.) verwenden um die Parameter eines solchen Modells an gemessene Phononendispersionen anzupassen.

Alle anderen Dateien sind kompatibel zu UNISOFT. Lediglich die Namen sind verschieden. In Tabelle B.1 befindet sich ein Vergleich der Dateinamen. Im Gegensatz zu UNISOFT ist bei UNIFIT die Datei modelfe3pt.dat in zwei Teile aufgespalten. Der erste Teil MODEL_INP beschreibt das Modell der Wechselwirkung und umfaßt alle Zeile von modelfe3pt.dat (für Details siehe Abschnitt B.1.2) mit Ausnahme der Parameterzeilen am Ende. Die Parameter selber werden in FITPAR übergeben.

Die Datei FITPAR:

15.441, 14.796, 4.257, 12.337, 24.484, 4.567, -1.600, -2.108, 16.160, 7.743, -1.108, 1.251, 0.200, 1.265, 1.753, -1.708, -0.996, 0.543, 0.000, 0.000, 0.300, 0.300, 0.300, 0.300, 0.300, 0.300 0.300, 0.300, 0.300, 0.300, 0.300, 0.300, 0.300 0.300, 0.300

Die Datei ist in zwei Hälften aufgeteilt. Die erste Hälfte beschreibt die Startparameter, wohingegen die zweite Hälfte die Startschrittweite für die Anpassung





Abbildung B.1: Schematischer Ablauf des Anpassens von Kraftkonstanten an Neutronenmessungen und die Berechnung einer Phononenzustandsdichte aus dem so gewonnenen Modell mit Hilfe der Programme UNIFIT, UNISOFT und PARTDOS (für Details siehe Text)

angibt. Wird 0.000 angegeben, so wird dieser Parameter nicht angepaßt.

Nach Durchlauf des Programms UNIFIT wird das Ergebnis in die Datei fitpar

geschrieben. Sie ist analog zu FITPAR aufgebaut, jedoch ist ganz am Ende noch das χ^2 der Anpassung angegeben. Die Fehler der Anpassung befinden sich hier im zweiten Teil der Datei.

Die Datei fitpar:

15.441, 14.796, 4.343, 11.914, 24.353, 4.678, -1.655, -2.064, 16.657, 7.468, -1.052, 1.301, 0.160, 1.234, 1.865, -1.624, -0.882, 0.486, 0.000, 0.000, 0.155, 0.431, 0.672, 0.285, 0.194, 0.145, 1.659, 1.355, 0.163, 0.111, 0.187, 0.390, 0.284, 0.231, 0.244, 0.282, 1.18

In PARNAM Stehen die Namen der Parameter. Wichtig ist hier, daß die letzte Zeile nicht mit Newline abschließt.

1FF f 1FF h 1FF g 1FP f 1FP h 1FP g 2FF L 2FF T 2PP L 2PP T 3FF a 3FF b 3FF c 3FF d 3FP a 3FP b 3FP c 3FP d

Die gemessenen Neutronenstreudaten stehen in der Datei MEASURE:

```
1.0
,000,
1,2,3,4,5,6,7,12
0.020
2,4.41489,0.200,Delta_1^2
3,7.75387,0.200,Delta_1^3
5,4.34760,0.200,Delta_5^2
6,5.73870,0.200,Delta_5^3
7,7.73855,0.200,Delta_5^4
12,5.7012,0.200,Delta_2
0.300
1,1.46518,0.200,Delta_1^1
'QQO'
1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12
0.020
2,4.430,0.200,Sigma_1^2
```

. . .

Zeile 1	Umrechnungsfaktor für Phononenenergie, hier THz
Zeile 2	Richtung der Phononenzweige, hier die $[\xi 00]$ -Richtung
Zeile 3	Nummern der Phononzweige
Zeile 4	Q-Wert der in Zeile 3 beschriebenen Phononen in
	${\rm Einheiten \ von \ Q \ / \ Q_{\it Brillouinzonenrand}}$
Zeile 5 bis 10	Phononenzweige im Format I10, 2F10.0
	I10 enthält die Nummer des Phononenzweige
	entsprechend der 3. Zeile
	erste F10.0 Phononenengie in THZ
	zweite F10.0 Fehler der Messung des Phononenzweiges
	der Rest der Zeile kann für Kommentare verwendet werden
Zeile 11	nur Newline

Zeile 12	nächster Q-Wert
Zeile 13	wie Zeile 5 bis 10
Zeile 14	nur Newline
Zeile 15 bis Ende	wie Zeilen 2 bis 14, nur für neue Richtung

tUnifit-fe3pt

Der Umgang mit UNIFIT kann durch die Verwendung des Shellskripts tUnifit-fe3pt (DEC-ALPHA) erleichtert werden. Die Startparameter werden editiert und in eine Datei mit dem Namen FITPAR.tens.fe3pt abgespeichert.

Es empfiehlt sich, vor der Anpassung zu überprüfen, ob die Startparameter sinnvoll sind. Hierfür müssen die Dateien MODEL_INP.tens.fe3pt und FITPAR.tens.fe3pt miteinander verknüpft und in das Verzeichnis von Endwerte.sh geschrieben werden. Dies ist zum Beispiel folgendermaßen möglich:

```
cat MODEL\ _INP.tens.fe3pt FITPAR.tens.fe3pt > ../tensor/modelfe3pt.dat
```

Mit dem Shellskript Endwerte.sh (siehe nächster Abschnitt) kann das angesetzte Modell betrachtet werden.

Alle Dateien für dieses Shellskript haben die Endung .tens.fe3pt. Aus MEASURE wird demnach MEASURE.tens.fe3pt. Wird UNIFIT nun gestartet, so müssen zwei Befehle interaktiv eingegeben werden. Zum Anpassen f <cr> und danach zum Verlassen des Programms e <cr>. Das Ergebnis wird automatisch in das Verzeichnis von Endwerte.sh geschrieben, so daß dieses nach Starten dieses Skripts überprüft werden kann.

B.1.2 UNISOFT

Das Programm UNISOFT (Linux) wurde um ein Modell zur Berechnung von tensoriellen Kraftkonstanten erweitert (für Details siehe Abschnitt B.2). Entsprechend sind 6 Parameter für die Kraftkonstantenmatrix zu übergeben. Die Anordnung für die Parameter ist wie folgt:

P(1)	P(2)	P(3)
P(2)	P(4)	P(5)
P(3)	P(5)	P(6)

Tabelle B.2: Anordnung der Parameter für tensorielle Kraftkonstanten

Ein Beispiel für die Datei modelfe3pt.dat sieht wie folgt aus:

```
0,0,0,0,0,1,0,0,1,1
195.09,55.847,55.847,55.847
8
 1,1,2
9,0,0,10,0,0
 0
 25.642, 15.757, 14.538, 12.337, 24.484, 4.567, 24.820, 35.288,
 16.160, 7.743, -1.108, 1.251, 0.200, 1.265, 1.753, -1.708,
 -0.996,
         0.543,
 Zeile 1 und 2 Siehe Dokumentation in [Eck92]
 Zeile 3
               Modelltyp; hier tensorielle Kraftkonstanten
 Zeile 4
               Atomtyp 1 (Pt) wechselwirkt mit Atomtyp 1 (Pt) über zwei Schalen
                (UNISOFT erkennt, daß in der ersten Schale keine
                Wechselwirkung zwischen Pt stattfindet)
 Zeile 5
               Parameternummer entsprechend der oben angegebenen Belegung
               es wird erkannt, daß Parameter 6 mit Parameter 4 identisch ist
               die Kraftkonstantenmatrix sieht demnach wie folgt aus:
                  16.160 \quad 0
                                 0
                           7.743 0
                  0
                  0
                          0
                                 7.743
               0; siehe auch [Eck92]
 Zeile 6
 Zeile 7
               Leerzeile; siehe auch [Eck92]
 Zeile 8
               Parameter für Modell; siehe auch [Eck92]
```

Endwerte.sh :

UNISOFT wird, wie aus der Abbildung B.1 ersichtlich ist, zur Berechnung der Phononenenergien aus einem gefitteten Kraftkonstantenmodell verwendet. Hierfür werden die Module GROUP, IND, NN und MODEL von UNISOFT ausgeführt. Die so erhaltenen Phononenzweige durch das Programm mod2phon aus modeloutfe3pt.dat gefiltert und in die Dateien SigmaX.dat, DeltaX.dat und LambdaX.dat (X=1...3) geschrieben. Zum Abschluß werden diese Phononenzweige geplottet (siehe Abbildung B.1 Mitte) und in der Datei endwerte.eps abgespeichert.

B.1.3 PARTDOS

Das Programm PARTDOS (DEC-ALPHA) wurde zur schnellen Berechnung von Phononenzustandsdichten von $Fe_{72}Pt_{28}$ geschrieben. Im Gegensatz zu UNISOFT und UNIFIT, bei denen die dynamische Matrix erst nach gruppentheoretischer Analyse des Gitters belegt wird, ist hier die dynamische Matrix aus Anhang A fest programmiert.

Es ist möglich sowohl die totale als auch partielle Phononenzustandsdichten zu berechnen. Für jeden zu berücksichtigenden Gitterplatz ist in den ersten vier Zeilen von partdos.ein.dat eine 1 an Stelle einer 0 einzusetzen. Normalerweise wird die Phononenzustandsdichte in der irreduziblen Brillouin-Zone berechnet. Um die Phononenzustandsdichten eines einzelnen Phononenzweiges berechnen zu können ist in der 5. Zeile von partdos.ein.dat eine 1 vermerken. In diesem Falle werden die Q-Werte aus einer Datei mit dem Namen groupinfe3pt.dat gelesen. Das Format der Datei entspricht dem Format von UNISOFT. Die so erhaltene Zustandsdichte kann anschließend noch mit einer Auflösungsfunktion (aufloesung2.dat) gefaltet werden, um einen Vergleich mit NIA Messungen zu erleichtern. Hierfür muß in der 6. Zeile eine 1 stehen. Analog muß in der 7. Zeile eine 1 stehen, wenn die Phononenzustandsdichten nicht gefaltet werden soll. In den Zeilen 8 bis 25 sind die tensoriellen Kraftkonstanten angegeben. Die Benennung entspricht der Konvention aus [NE88] bzw. der aus Anhang A und ist in der rechten Spalte der Beispieldatei abzulesen. Die Gitterkonstante ist in Zeile 26 angegeben. Somit ist es auch möglich andere Gitter zu berücksichtigen. Die Masse des Atoms auf dem Platin-Gitterplatz steht in Zeile 27 und die der Atome auf den Fe-Gitterplätzen in Zeile 28. Die Maximalfrequenz des Histogramms, hier 10 THz, ist in der folgenden Zeile vermerkt. Der Parameter in der nächste Zeile (30) wird nicht mehr verwendet. Die vorletzte Zeile (31) enthält die Anzahl der zu berechnenden Q-Werte geteilt durch 1000. Bedingt durch die 12 Phononen pro Q-Wert wird somit im Histogramm die 12-fache Anzahl von Eigenwerten aufgetragen. In diesem Beispiel dementsprechend 120000 Eigenwerte. Der letzte Parameter ist auf -1 zu setzen um das Ende der Eingabedatei anzuzeigen.

partdos.ein.dat:

1	add Pt to DOS type 1 else O
1	add Fe1 to DOS type 1 else O
1	add Fe2 to DOS type 1 else O
1	add Fe3 to DOS type 1 else 0
0	0:random numbers; 1: q-values from groupinfe3pt.dat
0	plot data folded with resolution
1	plot data unfolded
15.17	fefe1xx bzw. K_s
15.86	fefelxy bzw. K_t
4.05	fefelzz bzw. K_u
9.8	ptfe1xx bzw. K_a
24.78	ptfe1xy bzw. K_b
11.38	ptfe1zz bzw. K_c
-1.03	fefe2xx bzw. K_d
-2.24	fefe2yy bzw. K_e
27.49	ptpt2xx bzw. K_g
7.59	ptpt2yy bzw. K_h
-0.69	fefe3xx bzw. K_o
0.29	fefe3yy bzw. K_q
1.31	fefe3xz bzw. K_p
0.59	fefe3yz bzw. K_r
-0.71	ptfe3xx bzw. K_k
-0.95	ptfe3yy bzw. K_m
-0.24	ptfe3xz bzw. K_l
-1.69	ptfe3yz bzw. K_n
3.765	lattice constant
3.240e-25	mass Pt in kg
9.276e-26	mass Fe in kg
10	maximum frequency for histogram in THz
24	no longer used
10	number of q-values divided by 1000
-1	set -1

calcdos.sh :

Das Programm PARTDOS kann mit dem Shellskript calcdos.sh vereinfacht bedient werden. Es ließt automatisch das Anpassungsergebnis von UNIFIT und tauscht die so gewonnenen Kraftkonstanten in der Datei partdos.ein.dat aus. Hierfür wird das Programm fitpar2partdos ausgeführt. Anschließend wird PARTDOS aufgerufen. Das Ergebnis von PARTDOS, die Phononenzustandsdichte partdos.out.dat wird abschließend zusammen mit der Phononenzustandsdichte aus NIA-Messungen grafisch aufgearbeitet und in die PostScript-Datei calcdos.tmp.eps geschrieben. Ein Beispiel hierfür ist in der Abbildung B.1 unten rechts zu finden.

B.2 Modifikationen für andere Gitter oder mehr als 3 Schalen

Zur Berechnung anderer Gitter müssen die Eingabedateien von UNISOFT und UNIFIT entsprechend verändert werden. Gegebenenfalls müssen auch die Unterprogramme NPM.F, MODELX.F, PRINT1.F und GFCM.F geändert werden. Dies gilt auch wenn mehr als 3 Schalen zu berechnen sind. Die Änderungen sind hier am Beispiel der Änderung auf das tensorielle 3-Schalenmodell gezeigt. Die hier modifizierte Version von UNISOFT ist die Fortran-Version vom 3.Januar 1997 ohne IMSL-Routinen.

Es waren folgende Änderungen nötig: In NPM.F ab Zeile 28 das Folgende hinzufügen:

NPAr(1,8) = 0NPAr(2,8) = 6

In MODELX.F ist ab Zeile 64 Folgendes zu ergänzen: ELSEIF (M.EQ.8) THEN c tensor force constant model CALL GFCM(P,Q,Dd,Pp,Ns) Im Unterprogramm PRINT1.F sieht die geänderte Zeile 31 nun so aus:

& ') ', 'shel', 'l-mo', 'del ', ' ', & 'BvK ', 'tens', 'or ', ' ', 36*' '/ und Zeile 45 so: & 4*' ', 'n/m ', 'n/m ', 'n/m ', 'n/m ', 'n/m ', & 'n/m ', 114* ' '/

GFCM, das tensorielle Kraftkonstantenmodell, wurde neu geschrieben.

Das Skript zum Plotten von Phononendispersionen enthält zwei gitterspezifische Elemente, die bei anderen Gittern verändert werden müssen. Zur Extraktion der Phononendispersionen aus der Datei modeloutfe3pt.dat von model.exe (UNISOFT) und das Schreiben in die Dateien SigmaX.dat, DeltaX.dat sowie LambdaX.dat wird das Programm MOD2PHON (mod2phon03.cc) verwendet. Zur grafischen Darstellung das Skript Endwerte.sh. Sie mußten entsprechend geändert werden.

Das Programm PARTDOS ist ausschließlich zur Berechnung der Phononen im Cu_3Au -Gitter oder im kfz-Gitter geeignet. Ein Modifikation bedeutet das Berechnen der dynamischen Matrix des neuen Gittertypes von Hand und die Programmierung dieses Programmteiles sowie einen Algorithmus um zufällige Q-Werte in der irreduziblen Brillouin-Zone des Gitters zu generieren. Das Programm ist in FORTRAN90 geschrieben. Lediglich die Routine zur Diagonalisierung der dynamischen Matrix entstammt einer Bibliothek der Numerical Algorithms Group (NAG). Die Schnittstelle hierzu ist im Quellcode des Programms ausführlich dokumentiert.

Anhang C

Ordnungsgrad

Die Ordnung eines Gitters wird mit dem langreichweitigen Ordnungsparameter S [War69] quantifiziert. In einem perfekt geordnetem Cu₃Au-Gitter aus Fe₃Pt sind alle Fe-Plätze mit Eisen und alle Pt-Plätze mit Platin belegt. Die Zusammensetzung ist gegeben durch den Fe-Anteil $x_{\rm Fe}$ und den Pt-Anteil $x_{\rm Pt}$ mit $x_{\rm Fe} + x_{\rm Pt} = 1$. Die Anzahl der Atome sein $N_{\rm ges}$ mit $N_{\rm Fe} = x_{\rm Fe}N_{\rm ges}$ (bzw $N_{\rm Pt} = x_{\rm Pt}N_{\rm ges}$). Der Anteil der Fe-Gitterplätze ist $y_{\rm Fe} = 3/4$ und der der Pt-Gitterplätze ist $y_{\rm Pt} = 1/4$, wobei gelten muß $y_{\rm Fe} + y_{\rm Pt} = 1$. Man führt nun Parameter ein, die die Besetzung der Gitterplätze mit den Atomen definieren. Hierbei ist $r_{\rm Fe}$ der Anteil der Fe-Gitterplätze, der mit Eisen belegt (right Fe) und $w_{\rm Fe}$ der Anteil der Fe-Gitterplätze, der mit Platin belegt ist (wrong Fe). Es muß gelten $r_{\rm Fe} + w_{\rm Fe} = 1$. Analog werden die Parameter $r_{\rm Pt}$ und $w_{\rm Pt}$ für Platin, mit der Bedingung $r_{\rm Pt} + w_{\rm Pt} = 1$ eingeführt. Ferner muß gelten, daß die Anzahl der mit Fe-Atomen besetzten Gitterplätze der Anzahl der Fe-Atome entspricht. Analog gilt dies auch für Platin.

$$\underbrace{y_{\text{Fe}}r_{\text{Fe}}}_{\text{Fe-Platz mit Fe-Atom belegt}} + \underbrace{y_{\text{Fe}}w_{\text{Pt}}}_{\text{Pt-Platz mit Fe-Atom belegt}} = x_{\text{Fe}} \quad (C.1)$$

$$\underbrace{y_{\text{Pt}}r_{\text{Pt}}}_{\text{Pt-Platz mit Pt-Atom belegt}} + \underbrace{y_{\text{Pt}}w_{\text{Fe}}}_{\text{Fe-Platz mit Pt-Atom belegt}} = x_{\text{Pt}} \quad (C.2)$$

Dies bedeutet, r_{Fe} , w_{Fe} , r_{Pt} und w_{Pt} hängen voneinander ab und lassen sich durch eine unabhängige Variable darstellen! Der Ordnungsparameter S wird wie folgt definiert: S=0 für eine völlig zufällige Verteilung der Atome auf den Gitterplätzen und S=1, wenn alle Atome auf den zu ihnen gehörenden Gitterplätzen sitzen.

$$S = r_{\rm Fe} - w_{\rm Pt} = r_{\rm Pt} - w_{\rm Fe} = \frac{r_{\rm Fe} - x_{\rm Fe}}{y_{\rm Pt}} = \frac{r_{\rm Pt} - x_{\rm Pt}}{y_{\rm Fe}}$$
(C.3)

S kann nur bei passender Stöchiometrie den Wert von S=1 erreichen. Für Fe₇₂Pt₂₈ gilt für S im Maximalfall S=0.96.

Beispiel S = 1 (100% geordnetes Gitter):

$$S = r_{\rm Fe} - w_{\rm Pt} = 1 - 0 = 1$$

= $r_{\rm Pt} - w_{\rm Fe} = 1 - 0 = 1$
= $\frac{r_{\rm Fe} - x_{\rm Fe}}{y_{\rm Pt}} = \frac{1 - 0.75}{0.25} = 1$
= $\frac{r_{\rm Pt} - x_{\rm Pt}}{y_{\rm Fe}} = \frac{1 - 0.25}{0.75} = 1$ (C.4)

Beispiel S = 0.96 (Fe₇₂Pt₂₈):

$$S = r_{\rm Fe} - w_{\rm Pt} = \left(1 - \frac{0.03}{0.75}\right) - 0 = 0.96$$

$$= r_{\rm Pt} - w_{\rm Fe} = 1 - \left(\frac{0.03}{0.75}\right) = 0.96$$

$$= \frac{r_{\rm Fe} - x_{\rm Fe}}{y_{\rm Pt}} = \frac{0.96 - 0.72}{0.25} = 0.96$$

$$= \frac{r_{\rm Pt} - x_{\rm Pt}}{y_{\rm Fe}} = \frac{1 - 0.28}{0.75} = 0.96$$
 (C.5)

Anhang D

Phononenzustandsdichte aus einem Flugzeitexperiment

Eine weitere Möglichkeit, die Phononenzustandsdichte zu bestimmen, ist die Messung der Streufunktion (Formel (1.41) mit einem Flugzeitspektrometer. Man mißt bei einem solchen Experiment, wie es im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde, kohärente und inkohärente Streuung von Neutronen. Wünschenswert ist es, einen rein inkohärenten Streuer zu haben, denn so kann mit Formel (1.43) direkt auf die Phononenzustandsdichte geschlossen werden.

Im Falle eines Bravais-Gitters ist es nach Bredov et al. möglich auch bei rein kohärenter Streuung auf die Phononenzustandsdichte zu schließen [BKO⁺67]. Voraussetzung ist eine dichte und gleichmäßige Summation über die erste Brillouin-Zone. Hat man eine Pulverprobe, so wird automatisch über alle Richtungen von \vec{q} gemittelt.

Der Impulsübertrag auf ein Neutron $\hbar \vec{Q} = \hbar(\vec{\tau} + \vec{q})$ muß nicht innerhalb der ersten Brillouin-Zone ausgemessen werden. Sofern man den reziproken Gittervektor $\vec{\tau}$ berücksichtigt, kann der gleiche Punkt \vec{q} der Brillouin-Zone auch in benachbarten Brillouin-Zonen ausgemessen werden (Abbildung 2.7). Durch Messung eines großen Bereiches von \vec{Q} -Überträgen kann eine Mittelung über viele Brillouin-Zonen erfolgen, die dann eine Bestimmung der Phononenzustandsdichte nach Bredov ermöglicht, durch diese Mittelung über mehrere Brillouin-Zonen gilt dies dann auch für Nicht-Bravais-Gitter.

Von mir wurde ein solches Experiment mit geordnetem $Fe_{72}Pt_{28}$ am IN4/ILL

durchgeführt. Hierbei wurde bei 1,1 Å und 2,2 Å gemessen um einen großen Bereich von \vec{Q} aufzusummieren. Dieser Bereich befand sich zwischen dem [111]und dem [442]- Reflex von Fe₇₂Pt₂₈. Das IN4 war vorher 2 Jahre im Umbau und dieses Experiment war das erste nach dieser Zeit. Leider zeigte sich während des Experiments, daß ein großer Anteil der Detektoren nicht mehr funktionstüchtig war. Insofern war die Messung über den \vec{Q} -Bereich lückenhaft. Ferner hatte der vom ILL-bereitgestellte Probenbehälter ein starke strukturelle Textur, die ein sauberes Abziehen der hierdurch erzeugten 11 Bragg-Reflexe im gemessenen \vec{Q} -Bereich erschwerte. Ferner stellte sich heraus, das der neue Radialkollimator unzureichend mit Cd, einem Neutronenabsorber, beschichtet war und daher zusätzliche Braggreflexe erzeugte.

Die Auswertung der Daten offenbarte die Probleme deutlich. Als erster Ansatz wurden die Daten nach dem Verfahren von Bredov et al. ausgewertet. Es gilt für den partiellen differentiellen Streuquerschnitt:

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E}\right) \propto \frac{\sigma_{\mathrm{coh}}}{M_{\mathrm{A}}} \exp{-2W_{\mathrm{DW}}\frac{k_{\mathrm{F}}}{k_{\mathrm{I}}}\left(k_{\mathrm{F}}^2 + k_{\mathrm{I}}^2\right)\frac{g(E)}{e^{\frac{E}{k_{\mathrm{B}}T}} - 1}} \tag{D.1}$$

Die daraus erhaltene Phononenzustandsdichte ist in Abbildung D.1 für drei verschiedene \vec{Q} -Überträge zusammen mit Daten aus nuklearer inelastischer Absorption und der Phononenzustandsdichte aus [NE88] dargestellt.

Es zeigt sich, wie wenig die Daten, selbst die Daten aus dem Flugzeitexperiment untereinander, übereinstimmen. Daher wurde auf eine weitere Auswertung der Daten verzichtet.

Dennoch sind hier ein paar grundsätzliche Überlegungen für eine derartige Auswertung angebracht. In Formel (1.42) ist der inelastische partielle differentielle Streuquerschnitt angegeben. Er enthält mehrere isotopen- und gitterplatzspezifische Faktoren. Der erste Faktor $\frac{\bar{b}_{d_G}}{\sqrt{M_{d_G}}}$ ist die sogenannte Streukraft. Im Falle von natürlichem Fe und Pt ist \bar{b}_{d_G} nahezu identisch [Sea92] und der inkohärente Streuquerschnitt vernachlässigbar. Die Massen der Isotope unterscheiden sich jedoch um den Faktor 4. Somit tragen die Fe-Atome um den Faktor 2 stärker zu $\frac{\bar{b}_{d_G}}{\sqrt{M_{d_G}}}$ bei als die Pt-Atome. Der Debye-Waller-Faktor (Formel (1.23)) ist, bedingt durch die unterschiedlichen Massen aber auch durch die deutlich verschiedenen partiellen Phononenzustandsdichten (Abbildung 4.1) sehr verschieden. Der Faktor exp(i $\vec{Q}\vec{d}_G$) ist bezogen auf die unterschiedlichen Massen und Streulängen wenig sensibel. Durch eine Pulverprobe sollte hier eine hinreichende Mittelung herbei-



Abbildung D.1: g(E) aus Flugzeitexperiment für drei verschiedene \vec{Q} -Überträge zusammen mit Daten aus nuklearer inelastischer Absorption und der Phononenzustandsdichte aus [NE88]

zuführen sein. Starkes Gewicht hat dagegen der Faktor $Q \tilde{\epsilon}_{d_G s_{Ph}}$. Dieser ist das Skalarprodukt des Streuvektors mit dem Polarisationsvektor. Gerade im letzten Abschnitt zeigte sich, daß es Moden gibt, bei denen einige Atome ruhen, während andere Atome sich weit bewegen und somit einen relativ großen Polarisationsvektor haben. Dies führt zu einer weiteren Ungleichgewichtung der Gitterplätze. In Eis [Sch] finden ähnliche Phänomene statt. Hier sind die Verhältnisse bedingt durch den großen Massen- und Streuquerschnittunterschiede von H zu O sogar noch extremer.

Von Taraskin und Elliot [TE97] wird eine ähnliche Problematik anhand des Beispiels Silikatglas behandelt. Diese führen als Lösungsansatz zusätzlich zur wahren Phononenzustandsdichte eine effektive Phononenzustandsdichte ein. Die effektive Phononenzustandsdichte ist proportional zum dynamischen Strukturfaktor. Um von dieser auf die wahre Phononenzustandsdichte zu schließen muß ein Korrekturfaktor eingeführt werden. In den meisten Fällen ist dieser nahezu eins, jedoch ist dies nicht für jedes System der Fall.

Trotz dieser Bedenken können aus einem Experiment mit einem Flugzeitinstru-

ment weitere Information gewonnen werden. Letztendlich enthält $\left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E}\right)_{\mathrm{coh}+1}$ inelastische Streubeiträge von Pt. Diese sind mit nuklearer inelastischer Absorption nicht zugänglich. Um diese aus Flugzeitdaten zu extrahieren, muß vorher jedoch ein gitterdynamisches Modell vorliegen, das die Eigenvektoren der Atome beschreibt. Hieraus lassen sich nun die partielle Phononenzustandsdichte und der Debye-Waller-Faktor gewinnen. Setzt man alle diese Daten in Formel (1.42) ein, so kann ein Vergleich zwischen Meßdaten und dem gitterdynamischen Modell erfolgen. Zu beachten ist jedoch die relativ schlechte Energieauflösung eines Flugzeitexperiments von einigen Prozent der Gesamtenergie (IN4). Nukleare inelastische Absorption ist hier im Vorteil, denn sie hat eine energieunabhängige Auflösung und ist so einem Flugzeitexperiment überlegen. Ferner ist die nukleare inelastische Absorption, sofern man nur die 6,4 keV Fluoreszenzphotonen detektiert, rein inkohärent und ergibt für ein Mößbauerisotop eine partielle Phononenzustandsdichte. Auch der Umfang der rein inkohärent neutronenstreuenden Isotope, die eine Auswertung ohne Näherung ermöglichen, ist begrenzt. Sind weitere, stark streuende Isotope in der Probe, so stören diese bei Messungen mit Neutronen. Bei nuklearer inelastischer Absorption tragen fremde Isotope nur zur Absorption durch den Photoeffekt bei. Störungen für die Auswertung ergeben sich somit nicht.

Abbildungsverzeichnis

1	Thermischer Ausdehnungskoeffizient von geordnetem und ungeordnete	em
	$\mathrm{Fe}_{72}\mathrm{Pt}_{28} \ \ldots \ $	х
2	Phasendiagramm des Systems $Fe_x Pt_{1-x} \dots \dots \dots \dots \dots$	xi
3	Erweichen des $TA_1[\xi\xi 0]$ -Phononenzweiges von geordnetem $Fe_{72}Pt_{28}$	
	mit der Temperatur (unten)	xii
1.1	Strahlungsverteilung im Schwerpunktsystem K' und im Laborsy-	
	stem K	2
1.2	Spektrale Photonendichte der Synchrotronstrahlung als Funktion	
	der Photonenenergie	3
1.3	Geometrie eines Wigglers	4
1.4	Simuliertes Spektrum der Strahlung des Undulator von ID18/ESRF	6
1.5	Massenabsorptionskoeffizient	8
1.6	Thomson-Streuung	8
1.7	Prinzip der Mößbauerspektroskopie	12
1.8	Mößbauer-Spektrum von 57 Fe in Fe gemessen mit 57 Co(Rh), einer	
	Einlinienquelle.	13
1.9	Hyperfeinfeldaufspaltung der Energieniveaus von ${ m ^{57}Fe}$	15
1.10	Absorption und Reemission bei einer dünnen Probe	19
1.11	Absorption und Reemission bei einer dicken Probe	19
1.12	Zeitstruktur der Synchrotronstrahlung	20
1.13	Absorption und Reemission bei einer dünnen Probe mit 2 Linien.	21
1.14	Absorption und Reemission bei einer dicken Probe mit 2 Linien .	21
1.15	Rohspektrum einer NIA-Messung	23
1.16	Schematische Phononendispersionen und Phononenzustandsdichten	33
2.1	Experimenteller Aufbau an BW4/HASYLAB für nukleare Vor-	
	wärtsstreuung	38
2.2	Experimenteller Aufbau an ID18 für nukleare inelastische Absorption	39
2.3	Aufbau der Beamline ID18 an der ESRF	41
2.4	Nested-Monochromator	42

2.5	Hochauflösender Monochromator für Experimente mit nuklearer	
	inelastischer Absorption	43
2.6	Schematischer Aufbau eines Dreiachsenspektrometer	44
2.7	Der Impulsübertrag auf ein Neutron bei Streuung an einem Phonon	45
2.8	Aufbau des IN4	46
2.9	Fundamental- und Überstrukturreflexe von $\operatorname{Fe}_{x}\operatorname{Pt}_{1-x}$ am Beispiel	
	von $\operatorname{Fe}_{76}\operatorname{Pt}_{24}$	50
2.10	CEMS-Spektrum von geordnetem Fe ₇₂ Pt ₂₈ , überlagert mit den 12	54
0.11	Konversionselektronen mögsbeuerspektron von Eo. Dt. bei Baum	94
2.11	Konversionselektronenmossbauerspektren von $\operatorname{Fe}_x\operatorname{Ft}_{1-x}$ bei Kaum-	55
		00
3.1	Resultierendes Hyperfeinfeld bei verschiedenen Temperaturen	58
3.2	Mößbauer-Spektren von ungeordnetem Fe ₇₂ Pt ₂₈ bei Raumtempe-	
	ratur, 13 K sowie bei 13 K mit externem Magnetfeld	59
3.3	Sich abschwächendes Hyperfeinfeld für geordnetes und ungeordne-	
	tes $\operatorname{Fe}_{72}\operatorname{Pt}_{28}$	59
3.4	Das resultierendes Hyperfeinfeld H_i von ungeordnetem Fe ₇₂ Pt ₂₈ .	60
3.5	Zeitspektren von ungeordnetem $Fe_{72}Pt_{28}$ bei verschiedenen Tem-	
	peraturen	61
3.6	Lamb-Mößbauer-Faktor von geordnetem und ungeordnetem $Fe_{72}Pt_{28}$ berechnet aus nuklearer Vorwärtsstreuung und nuklearer inelasti-	
	scher Absorption	62
3.7	Phononenzustands dichte von $\mathrm{Fe}_{72}\mathrm{Pt}_{28}$ und $\mathrm{Fe}_{75}\mathrm{Pt}_{25}$ bei verschie-	
	den Temperaturen und Ordnungsgraden	64
3.8	Neutronenstreuquerschnitt für $Fe_{75}Pt_{25}$ am Brillouin-Zone-Rand.	
	bei verschiedenen Temperaturen. (aus $[KPS^+99]$)	65
3.9	Phonon enzustandsdichte von $\mathrm{Fe}_{75}\mathrm{Pt}_{25}$ geteilt durch das Quadrat	
	der Energie	66
3.10	Phononenzustandsdichte von ungeordnetem $Fe_{75}Pt_{25}$ bei T=150 K und T=300 K	67
3.11	Phononenzustandsdichte von Cu berechnet mit CPA	68
3.12	Phononenzustandsdichte von $Fe_{72}Pt_{28}$ und $Fe_{75}Pt_{25}$ bei verschie-	
	dene Ordnungsgraden	69
3.13	Phononenzustandsdichte von geordnetem $Fe_x Pt_{1-x}$ bei Raumtem-	
	peratur	70
3.14	Phononenzustands dichte von ungeordnetem $\operatorname{Fe}_{x}\operatorname{Pt}_{1-x}$ bei Raum-	
	temperatur	71
3.15	Phononendispersionen von geordnetem Fe_3Pt	72
3.16	Erste Brillouin-Zone von geordnetem Fe ₃ Pt	73

3.17	Berechnete totale Phononenzustandsdichte von geordnetem Fe ₃ Pt	
	aus der Literatur und gerechnet mit UNISOFT sowie mit PARTDOS	74
4.1	Totale und partielle Fe- bzw. Pt-Phononenzustandsdichte	78
4.2	Mit PARTDOS berechnete partielle Fe-Phononenzustandsdichte	
	inelastischer Absorption bei 300 K	79
4.3	Mit PARTDOS berechnete partielle Fe- Phononenzustandsdichte	
	von geordnetem $Fe_{72}Pt_{28}$ im Vergleich mit Daten aus nuklearer inelastischer Absorption bei 200 K und 150 K	80
4.4	Mit PARTDOS berechnete partielle Fe- Phononenzustandsdichte	
	inelastischer Absorption bei 75 K und 12 K	81
4.5	Übersicht der in Abbildungen 4.2 bis 4.4 gezeigten, mit PARTDOS	
	tem $Fe_{72}Pt_{28}$ zwischen 20 K und 470 K	82
4.6	Bewegungsrichtungen der Fe-Atome auf den hier mit Fe_2 und Fe_3	<u> </u>
47	bezeichneten Gitterplatzen	84
1	Fe-Atome auf den Fe ₂ - und Fe ₃ -Plätzen.	85
A.1	Die 5 nächsten Nachbarschalen von Pt \bullet (linke Seite) und Fe \circ	
	(rechte Seite). Die Ziffern bezeichnen die Nummer der Nachbar-	
٨٩	schale nach Tabelle A.1	92
A.Z	Koordinatenursprung bewegt wird	93
B.1	Schematischer Ablauf des Anpassens von Kraftkonstanten an Neu- tronenmessungen	99
_		
D.1	g(E) aus Flugzeitexperiment	113

Tabellenverzeichnis

2.1	Stöchiometrien und Ordnungsgrade der verwendeten Proben	52
2.2	Absorptionskoeffizienten und Reichweiten der bei der Mößbauer-	
	spektroskopie verwendeten Sonde $\ \ldots \ \ldots$	53
A.1	Tabelle der 5 nächsten Nachbarschalen von Pt und Fe	92
A.2	Kraftkonstantenmatrizen der ersten drei Schalen	95
A.3	Schematische Verteilung der (3×3) Kraftkonstantenmatrizen	95
B.1	Dateinamen von UNISOFT und UNIFIT	98
B.2	Anordnung der Parameter für tensorielle Kraftkonstanten	103

Literaturverzeichnis

- [AM76] N. W. Ashcroft und N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 1976. S. 125.
- [ARJ⁺92] E.E. Alp, M. Ramanathan, S. Salem-Sugui Jr., F. Oliver, V. Stojanoff und D.P. Siddons. X-Ray dichroism and Faraday effect studies in ordered and disordered Fe₃Pt. *Rev. Sci. Instrum.*, 63:1221, 1992.
- [ASM73] ASM Handbook Committee, Hrsg. *Metals Handbook*, Jgg. 8. American Society for Metals, 8. Auflage, 1973.
- [BCCC99] R. A. Brand, G. Coddens, A. I. Chumakov und Y. Calvayrac. Partial phonon density of states iod Fe in an icosahedral quasicrystal Al₆₂Cu_{25.5} ⁵⁷Fe _{12.5} by inelastic nuclear-resonant absorption of 14,41keV synchrotron radiation. *Phys. Rev. B*, 59:14145, 1999.
- [BKO⁺67] M. M. Bredov, B. A. Kotov, N. M. Okuneva, V. S Oskotskii und A. L. Shakh-Budagov. Possibility of Measuring the Thermal Vibration Spectrum g(ω) Using Coherent Inelastic Neutron Scattering from a Polycrystalline Sample. Soviet Physics - Solid State, 9:214, 1967.
- [Brü82] P. Brüesch. *Phonons: Theory and Experiment I.* Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982.
- [BRM97] A.Q.R. Baron, R. Rüffer und J. Metge. A fast convenient X-ray detector. *Nucl. Instruments and Methods*, A400:123, 1997.
- [Cla95] P. C. Clapp. How would we Recognize a Martensitic Phase Transition if it Bumped into us on a Dark & Austy Night? Journal de Physique IV, C8:C8-11, 1995.
- [CMB⁺96] A.I. Chumakov, J. Metge, A.Q.R. Baron, H. Grünsteudel, H.F. Grünsteudel, R. Rüffer und T. Ishikawa. An X-ray-monochromator with 1.65 meV energy resolution. Nuclear Instruments and Methods in Physical Research, A 383:642, 1996.

- [CR98] A.I. Chumakov und R. Rüffer. Nuklear Inelastic Scattering. *Hyperfine* Interactions, 113:59, 1998.
- [CRB⁺96] A.I. Chumakov, R. Rüffer, A.Q.R. Baron, H. Grünsteudel und H.F. Grünsteudel. Temperature dependence of nuclear inelastic absorption of synchrotron radiation in α -⁵⁷Fe. *Phys. Rev. B*, 54:9596, 1996.
- [CRB⁺97] A.I. Chumakov, R. Rüffer, A. Q. R. Baron, J. Metge, H. Grünsteudel und H.F. Grünsteudel. X-ray optics for nuclear inelastic scattering. *Proc. SPIE*, 3151:262, 1997.
- [CRL⁺00] A.I. Chumakov, R. Rüffer, O. Leupold, A. Barla, H. Thies, T. Asthalter, B. P. Doyle, A. Snigirev und A. Q. R. Baron. High-energyresolution x-ray optics with refractive collimators. *Applied Physics Letters*, 77:31, 2000.
- [Dav65] C. M. Davisson. Interaction of γ-Radiation with Matter. In K. Siegbahn, Hrsg., Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1965.
- [Ded96] P.H. Dederich. Phononen in Kristallen. In Streumethoden zur Untersuchung kondensierter Materie. Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, 1996.
- [Dor82] B. Dorner. Coherent Inelastic Neutron Scattering in Lattice Dynamics. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982.
- [DSS81] P. H. Dedrichs, H. Schober und D. J. Sellmyer. Band 13,Metals: Phononstates, Electron States and Fermi Surface; Teilband a, Phononstates, Electron States and Fermi Surface of Alloys. In K. H. Hellwege, Hrsg., Landold-Börnstein, New Series Group III: Crystal and Solid State Physics. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981.
- [Eck92] G. Eckold. UNISOFT A Program Package for Lattice-Dynamical Calculations:User Manual, 1992.
- [EK71] P. Eckerlin und H. Kandler. Band 6: Strukturdaten der Elemente und intermetallischen Phasen. In K. H. Hellwege, Hrsg., Landold-Börnstein, New Series Group III: Kristall- und Festkörperphysik. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1971.
- [EKL74] R. J. Elliot, J. A. Krumhansl und P. L. Leath. The theory and properties os randomly disordered crystals and related physical systems. *Rev. Mod. Phys.*, 46:465, 1974.

- [Eva55] R.D. Evans. The Atomic Nucleus. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London, 1955.
- [Flü55] S. Flügge, Hrsg. Handbuch der Physik: Kristallphysik, Bd. VII Teil
 1. Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1955.
- [Flü82] S. Flügge, Hrsg. Handbuch der Physik: Korpuskeln und Strahlung in Materie I, Bd.XXXI. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982.
- [Fli97] T. Fließbach. Lehrbuch zur theoretischen Physik Bd. 2 Elektrodynamik. B. I. Wissenschaftsverlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, 1997.
- [FSS⁺98] B. Fultz, T. A. Stephens, W. Sturhahn, T. S. Toellner und E. E. Alp. Local Chemical Environments and the Phonon Partial Densities of States of ⁵⁷Fe in ⁵⁷Fe₃Al. *Physical Review Letters*, 80:3304, 1998.
- [GK80] W. Gebhardt und U. Krey. Phasenübergänge und kritische Phänomene. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig/Wiesbaden, 1980.
- [GNK79] U. Gonser, S. Nasu und W. Kappes. Mössbauer Spectroscopy of Fe-Ni and Fe-Pt Alloys. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 10:244, 1979.
- [GNS87] W. Greiner, L. Neise und H. Stöcker. Theoretische Physik, Bd. 9, Thermodynamik und statistische Physik. Verlag Harry Deutsch, Thun, Frankfurt am Main, 1987.
- [Grü98] H. Grünsteudel. Nuclear Resonant Scattering of Synchrotron Radiation on Iron Containing Biomimetic Compounds. Promotion, Medizinische Universität zu Lübeck, 1998.
- [GRW⁺85] E. Gerdau, R. Rüffer, H. Winkler, W. Tolksdorf, C.P. Klages und J.P. Hannon. Nuclear Bragg Diffraction of Synchrotron Radiation in Yttrium Iron Garnet. *Phys. Rev. Lett.*, 54(8):835, 1985.
- [Häb01] U. Häberle. Vektor-CPA für Schwingungsanregungen in ungeordneten Festkörpern. Diplomarbeit, TU-München, 2001.
- [HL52] N. F. M. Henry und K. Lonsdale, Hrsg. International Tables of X-Ray Crystallography, Jgg. I. The International Union of Crystallography, 1952.
- [HSvB⁺91] J. B. Hastings, D. P. Siddons, U. van Bürck, R. Hollatz und U. Bergmann. Mössbauer Spectroscopy Using Synchrotron Radiation. *Phys. Rev. Lett.*, 66:770, 1991.

[IN4]	IN4: thermal neutron time-of-flight spectrometer in commissioning. http://www.ill.fr/YellowBook/IN4/.
[ISM74]	Y. Ito, T. Sasaki und T. Mizuguchi. Magnetic form factor of ordered Fe ₃ Pt Alloy. <i>Solid State Communications</i> , 15:807, 1974.
[Jac82]	J.D. Jackson. <i>Klassische Elektrodynamik</i> . Walter de Gruyter, New York, 1982.
[Kir96]	U. Kirschbaum. Magnetische Anregung und strukturelle Phasenüber- gänge in Invar-Legierungen. Promotion, Universität-Duisburg, 1996.
[KK80]	M. Kanashiro und N. Kunitomi. Non-Linear Local Environment Effect in Fe ₃ Pt Observed by Mössbauer Effect of 57 Fe and 195 Pt. Journal of the Physical Society of Japan, 48:102, 1980.
[Kle92]	K. Kleinknecht. Detektoren für Teilchenstrahlung. G.B.Teubner, Stuttgart, 1992.
[Kno89]	G.F. Knoll. Radiation Detection and Measurement. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1989.
[KNW ⁺ 99]	J. Kästner, J. Neuhaus, E. F. Wassermann, W. Petry, B. Hennion und H. Bach. $TA_1[110]$ phonon dispersion and martensitic phase transition in ordered alloys Fe ₃ Pt. <i>Eur. Phys. J. B</i> , 11:75, 1999.
[Kop93]	K. Kopitzki. <i>Einführung in die Festkörperphysik</i> . Teubner Studienbücher, Stuttgard, 1993.
[Kop94]	M. Kopcewicz. Mössbauer-Effect. In G. L. Trigg, Hrsg., <i>Encyclopedia</i> of <i>Physics Vol.</i> 11. VCH Publisher Inc., New York, 1994.
[KPS ⁺ 99]	J. Kästner, W. Petry, S. M. Shapiro, A. Zheludev, J. Neuhaus, Th. Roessel, E. F. Wassermann und H. Bach. Influence of Atomic Order on TA $_1[110]$ Phonon Softening and Displacive Phase Transition in Fe ₇₂ Pt $_{28}$ Invar Alloys. <i>Eur. Phys. J. B</i> , 10:641, 1999.
[Mar86]	H. Maruyama. Magnetic Anomalies Suggesting Premartensitic Trans- formation in Ordered and Disordered Fe-Pt Invar-alloy. <i>Journal of</i> <i>the Physical Society of Japan</i> , 55:2834, 1986.
[Mas97]	R. Mason, Hrsg. ESRF Beamline Handbook. ESRF User Office, ES-RF, Grenoble/Frankreich, 4. Auflage, 1997.

- [ME98] R. Meyer und P. Entel. Martensit-austenite transition and phonon dispersion curves of $Fe_{1-x}Ni_x$ studied by molecular dynamic simulations. *Phys. Rev. B*, 57:5140, 1998.
- [Men89] A. Z. Menshikov. On the Invor Problem. *Physika B*, B 161:1–8, 1989.
- [Mey97] A. Meyer. Resonante Kernstreuung von Synchrotronstrahlung zur Untersuchung der Dynamik kondensierter Materie im ns- bis μs-Bereich. Promotion, TU-München, 1997.
- [Mös58] R.L. Mössbauer. Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in Ir¹⁹¹. Z. Phys., 151:124, 1958.
- [NE88] Y. Noda und Y. Endoh. Lattice Dynamics in Ferromagnetic Invar Alloys, Fe₃Pt and Fe₆₅Ni₃₅. Journal of the Physical Society of Japan, 57:4225, 1988.
- [Pet95] W. Petry. Dynamical Precursors of Martensitic Transitions. Journal de Physique IV, C2:C2–15, 1995.
- [RC96] R. Rüffer und A.I. Chumakov. Nuclear Resonance Beam Line at ESRF. *Hyperfine Interactions*, 97/98,:589, 1996.
- [Röh99] R. Röhlsberger. Techniques for inelastic X-ray scattering with μ eV-resolution. *Hyperfine Interactions*, 125:69, 1999.
- [RKSW95] B. Rellinghaus, J. Kästner, T. Schneider und E. F. Wassermann. Thermodynamic analysis of Fe₇₂Pt Invar. Phys. Rev. B, 51:2983, 1995.
- [Rub74] S.L. Ruby. Mössbauer experiments without conventional sources. Journal de Physique, 35:C6-209, 1974.
- [RW74] T.S. Rao-Sahib und D.B. Wittry. X-ray Continuum from Thick Elemental Targets for 10-50 keV Electrons. J. of Appl. Phys., 45:5060, 1974.
- [Sas90] S. Sasaki. X-Ray Absorption Coefficients of the Elements (Li to Bi, U). KEK Report 90-16, National Laboratory for High Energy Physics, Oho 1-1, Tsukuba 305, Japan, 1990.
- [Sch] H. Schober. to be published.
- [Sch99] J. G. Scheipers. Selbstkonsistente Phononentheorie für die Hochtemperatur-Gitterdynamik. Promotion, TU-München, 1999.

[SDG98]	W. Schirmacher, G. Diezemann und C. Ganter. Harmonic Vibrational Excitationa in Disordered Solids and the "Boson Peak". <i>Phys. Rev. Lett.</i> , 81:136, 1998.
[Sea92]	V. F. Sears. Neutron scattering length and cross sections. <i>Neutron News</i> , 3:26, 1992.
[SESN93]	K. Sumiyama, Y Emoto, M. Shiga und Y. Nakamura. Magnetic and Magnetovolume Properties of the Cu ₃ Au Type Ordered Fe-Pt Alloy around the $\gamma - \alpha$ Phase Boundary. <i>Phys. Rev. B</i> , 48:15801, 1993.
[Shv99]	Yu. V. Shvyd'ko. MOTIF: Evaluation of time spectra for nuclear forward scattering. <i>Hyperfine Interactions</i> , 125:173, 1999.
[SKSL96]	A. Snigirev, V. Kohn, I. Snigireva und B. Lengeler. A compound refractive lens for focusing high-energy X-rays. <i>Nature</i> , 384:49, 1996.
[Smi96]	G. V. Smirnov. Nuclear Resonant Scattering of Synchrotron Radiation. <i>Hyperfine Interactions</i> , 97/98:551, 1996.
[Smi99a]	G. V. Smirnov. General properties of nuclear resonant scattering. Hyperfine Interactions, $123/124:31$, 1999.
[Smi99b]	G. V. Smirnov. Synchrotron Mössbauer source of $^{57}\mathrm{Fe}$ radiation. Hyperfine Interactions, 125:91, 1999.
[SMMP85]	F. Salvat, R. Mayol, J.D. Martinez und J. Parellada. A Weight Functions for Integral Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy (ICEMS). <i>Nucl. Instr. and Meth.</i> , B6:547, 1985.
[SP84]	F. Salvat und J. Parellada. A Simple Monte Carlo Calculation of Kilovolt Electron Transport. J. of Phys., D17:185, 1984.
[Squ78]	G. L. Squires. Introduction to the theory of thermal neutron scatte- ring. Dover Publications, Inc., Mineola, New York, 1978.
[SS60]	K. S. Singwi und A. Sjölander. Resonance Absorption of Neclear Gamma Rays and the Dynamics of Atomic Motions. <i>Phys. Rev.</i> , 120:1093, 1960.
[SSSP93]	G. A. Saunders, H. B. Senim, H. A. A. Sidek und J. Pelzl. Third-order elastic constants, vibrational anharmonicity, and the Invar behaviour of the Fe ₇₂ Pt alloy. <i>Phys. Rev. B</i> , 48:15801, 1993.

- [SSTN76] K. Sumiyama, M. Shiga, K. Tachi und Y. Nakamura. Mössbauer Effect and NMR Studies of Fe₇₂Pt Invar Alloy. Journal of the Physical Society of Japan, 40:1002, 1976.
- [STA⁺95] W. Sturhahn, T.S. Toellner, E.E. Alp, X. Zhang, M. Ando Y. Yoda, S. Kikuta, M. Seto, C.W.Kimball und B. Dabrowski. Phonon Density of States Measured by Inelastic Nuclear Resonant Scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 74:3832, 1995.
- [Stu99] W. Sturhahn. CONUSS and PHOENIX: Evaluation of nuclear resonant scattering data. *Hyperfine Interactions*, 125:149, 1999.
- [SV93] B. Sepiol und G. Vogl. Atomistic Determination of Diffusion Mechanism on an Ordered Lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 71:731, 1993.
- [SW92] G. Schatz und A. Weidinger. *Nukleare Festkörperphysik.* G.B. Teubner, Stuttgart, 1992.
- [SYK⁺95] M. Seto, Y. Yoda, S. Kikuta, X.W. Zhang und M. Ando. Oberservation of Nuclear Resonant Scattering Accompanied by Phonon Excitation Using Synchrotron Radiation. *Phys. Rev. Lett.*, 74:3828, 1995.
- [TE97] S. N. Taraskin und S. R. Elliot. Connection between the true vibrational density of states and that derived from inelastic neutron scattering. *Phys. Rev. B*, 55:117, 1997.
- [Toe99] T. S. Toellner. Monochromatization of synchrotron radiation for nuclear resonant scattering experiments. *Hyperfine Interactions*, 125:3, 1999.
- [War69] B. E. Warren. X-ray diffraction. Addison-Wesley series in metallurgy, Reading, Mass., 1969.
- [Weg66] H. Wegener. Der Mößbauereffekt und seine Anwendungen in Physik und Chemie. BI Hochschultaschenbücher, Mannheim, 1966.
- [Wer64] G. K. Wertheim. *Mössbauer Effect: Principles and Applications*. Academic Press, New York and London, 1964.
- [Wil96] K. Wille. Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen. G.B. Teubner, Stuttgart, 1996.
Symbolverzeichnis

A	:	Molekulargewicht
a	:	Gitterkonstante
$\vec{a}_{i;i=13}$:	primitive Gittervektoren
$A_{ m n}$:	Normierungskonstante der Wellenfunktion eines Neutrons
Av	:	Kraftkonstantenmatrix 2PtPt in dyn. Matrix
$a_{\mathbf{V}}$:	Parameter für Born-von Kármán-Modell
\tilde{B}	:	Maximalwert des Magnetfeldes im Undulator/Wiggler
B	:	magnetische Flußdichte am Kernort
b	:	Asymmetriefaktor (allgemein)
B_0	:	max. Wert des Magnetfeldes am Polschuh im Undulator/Wiggler
b_1	:	Asymmetriefaktor erster Reflex
b_2	:	Asymmetriefaktor zweiter Reflex
b_d	:	Streulänge auf Gitterplatz D
b_n	:	Streulange
Bv	:	Kraftkonstantenmatrix 1 FePt + 3 FePt in dyn. Matrix
$b_{\mathbf{V}}$:	Parameter für Born-von Kármán-Modell
c	:	Lichtgeschwindigkeit
cP4	:	Raumgruppe
$c_{\mathbf{V}}$:	Parameter für Born-von Kármán-Modell
Cv	:	Kraftkonstantenmatrix ${\bf 2FeFe}$ in dyn. Matrix
$D(\vec{R}-\vec{R'})$	•	Matrix der Kraftkonstanten (mit Verbindungsvektor)
d	:	Dicke einer Probe
$d_{Beugung}$:	Beugungsebenenabstand
$\mathbf{D}_{dyn}(\vec{k})$:	dynamische Matrix
$ec{d_{ m G}}$:	Ortsvektor für Gitterplatz

$\vec{d_o}$: Verschiebung des Kristalls oder Atoms	
Dv	: Kraftkonstantenmatrix $1FeFe + 3FeFe$ in dyn. Matrix	
$d_{\mathbf{V}}$: Parameter für Born-von Kármán-Modell	
$D_{\mu\nu}(\vec{R}-\vec{R'})$: Komponentenschreibweise von $D(\vec{R}-\vec{R'})$	
e	: Elementarladung des Elektrons	
E	: Energie, allgemein	
ΔE	: Bandbreite des Monochromators	
E_0	: Resonanzenergie	
$E_{\rm B}$: Bindungsenergie eines Elektrons	
E_c	: kritische Energie	
$E_{\rm F}$: Energie des auslaufenden Neutrons	
$E_{\rm fs}$: vorwärtsgestreutes Wellenfeld bei Mößbauerspektroskopie mi	t
	Synchrotronstrahlung	
$\Delta E_{\rm HF}$: Aufspaltung des Hyperfeinfeldes	
E_i	: einfallendes Wellenfeld bei Mößbauerspektroskopie mit	
	Synchrotronstrahlung	
E_{I}	: Energie des einfallenden Neutrons	
$E_{i:i=1:2}$: Energieniveau nach Hyperfeinaufspaltung	
$E_{\rm kin}$: kinetische Energie eines Elektrons	
$E_{\rm mag}$: Kernniveau durch Hyperfeinwechselwirkung	
$\Delta E_{ m Neutron}$: Energieübertrag bei Neutronenstreuung	
$E_{ m Neutron}$: Energie des Neutrons	
E_{R}	: Rückstoßenergie	
$E_{\rm Q}$: Energieaufspaltung durch Quadrupolwechselwirkung	
$E_{\mathrm{R}^{57}\mathrm{Fe}}$: Rückstoßenergie von ⁵⁷ Fe	
$E_{s_{\rm Ph}}(\vec{q})$: Dispersion eines Phonons	
$E_{\rm Sy}$: Energie eines Teilchens im Synchrotron	
E_{tr}	: transmittiertes Wellenfeld bei Mößbauerspektroskopie mit	
	Synchrotronstrahlung	
$e_{\mathbf{V}}$: Parameter für Born-von Kármán-Modell	
E_{γ}	: Energie eines Photons	
FeFe1	: Kraftkonstantenmatrix 1. Schale Fe wechselwirkend mit Fe	
FePt1	: Kraftkonstantenmatrix 1. Schale Fe wechselwirkend mit Pt	
FeFe2	: Kraftkonstantenmatrix 2. Schale Fe wechselwirkend mit Fe	
FeFe3	: Kraftkonstantenmatrix 3. Schale Fe wechselwirkend mit Fe	
FePt3	: Kraftkonstantenmatrix 3. Schale Fe wechselwirkend mit Pt	

F_{hkl}	:	Strukturfaktor
$f_{\rm DW}$:	Debye-Waller-Faktor
$f_{ m i}$:	atomarer Streufaktor
$f_{ m LM}$:	Lamb-Mößbauer-Faktor
$f_{ m str}$:	Streuamplitude
$f_{\mathbf{V}}$:	Parameter für Born-von Kármán-Modell
g	:	Abstand gegenüberliegender Wigglerpole
$g(\hbar\omega) = g(E)$:	Phononenzustandsdichte
$g_{\rm Fe}(E)$:	partielle Fe-Phononenzustandsdichte
g_{gyro}	:	gyromagnetisches Verhältnis
$g_{ m long}(E)$:	Phononenzustandsdichte der Longitudinalmoden bei Debye-
		Modell
$g_{ m trans}(E)$:	Phononenzustandsdichte der Transversalmoden bei Debye- Modell
Η	:	Hamiltonoperator
h	:	Millerscher Index
Ι	:	Kernspin
I(x)	:	Intensität eines Strahles in der Tiefe x
I_0	:	Primärintensität eines Strahles
$I_{fs}(T_{eff},\tau)$:	Vorwärtsgestreute Intensität
J_1	:	Besselfunktion 1. Ordnung
k	:	Millerscher Index
Κ	:	Hochsymmetriepunkt in der ersten Brillouin-Zone
$ec{k}$:	Wellenvektor eines Neutrons oder Photons
K_a	:	Kraftkonstante 1. Schale Fe-Pt
K_b	:	Kraftkonstante 1. Schale Fe-Pt
$k_{\rm B}$:	Boltzmannkonstante
K_c	:	Kraftkonstante 1. Schale Fe-Pt
K_d	:	Kraftkonstante 2. Schale Fe-Fe
K_e	:	Kraftkonstante 2. Schale Fe-Fe
$k_{ m F}$:	Wellenzahlvektor d. auslaufenden Neutrons
K_g	:	Kraftkonstante 2. Schale Pt-Pt
K_h	:	Kraftkonstante 2. Schale Pt-Pt
k_{I}	:	Wellenzahlvektor d. einfallenden Neutrons
K_k	:	Kraftkonstante 3. Schale Fe-Pt
K_l	:	Kraftkonstante 3. Schale Fe-Pt

K_m	:	Kraftkonstante 3. Schale Fe-Pt
K_n	:	Kraftkonstante 3. Schale Fe-Pt
K_o	:	Kraftkonstante 3. Schale Fe-Fe
K_p	:	Kraftkonstante 3. Schale Fe-Fe
$ec{k}_{ ext{Photon}}$:	Wellenvektor des Photons
K_q	:	Kraftkonstante 3. Schale Fe-Fe
K_r	:	Kraftkonstante 3. Schale Fe-Fe
K_s	:	Kraftkonstante 1. Schale Fe-Fe
K_t	:	Kraftkonstante 1. Schale Fe-Fe
K_u	:	Kraftkonstante 1. Schale Fe-Fe
$K_{\rm W/U}$:	Wiggler/Undulator-Parameter
l	:	Millerscher Index
m	:	Änderung der Kerndrehimpulsquantenzahl
М	:	Hochsymmetrierichtung in der ersten Brillouin-Zone
m_0	:	Ruhemasse des nach Larmorformel emittierenden Teilchens
M_a	:	Drehimpulsquantenzahl eines angeregten Kerns
$M_{\rm A}$:	Masse eines Atoms
$m_{ m e}$:	Ruhemasse eines Elektrons
M_g	:	Drehimpulsquantenzahl eines Kerns im Grundzustand
$m_{ m k}$:	Masse von Atom k
$M_{\rm K}$:	Drehimpulsquantenzahl eines Kernzustandes
M_{Kristall}	:	Masse eines Kristalls
$m_{ m Neutron}$:	Masse eines Neutrons
$m_{ m p}$:	Ruhemasse eines Protons
n	:	ganzzahliger Faktor im Strukturfaktor
N	:	Atomdichte, bzw. Anzahl der Atome in einem Kristall
$N_{\rm EHZ}$:	Anzahl der Atome in der primitiven Einheitszelle
$N_{\rm Fe}$:	Anzahl der Fe-Atome im Gitter
N_{ges}	:	Anzahl der Atome im Gitter
n_i	:	$n_i \in \mathbb{N}$
N_i	:	$N_i \in \mathbb{N}$
$n_i(\tilde{R})$:	Elektronendichte im Kristall
n_K	:	Dichte der Kerne
$N_{\rm L}$:	Lohschmidtsche Zahl
$N_{\rm Pt}$:	Anzahl der Pt-Atome im Gitter
$n_{\rm s_{Ph}}$:	Besetzungszahl des Phononenzustandes s_{Ph}

$N_{ m s}$:	Anzahl der Atome im Streuer
$N_{ m U}$:	Anzahl der Perioden eines Undulators
$O_{ m h}^4$:	Raumgruppe
$ ec{p} $:	Impuls eines Neutrons
\vec{P}	:	Impuls eines Photons
$P(H_i)$:	Wahrscheinlichkeit für ein Hyperfeinfeld H_i
$ec{P}_{ m A}(ec{R})$:	Impuls eines Atoms im Gitter
Pm3m	:	Raumgruppe
P_S	:	abgestrahlte Strahlungsleistung, Larmor-Formel
$ec{p}_{ m Sv}$:	Impuls eines Teilchens im Synchrotron
PtPt2	:	Kraftkonstantenmatrix 2. Schale Pt wechselwirkend mit Pt
$ec{q}$:	Wellenvektor eines Phonons
$ec{Q}$:	Streuvektor
\vec{r}	:	Verbindungsvektor zwischen Atom auf Platz $ec{R}$ und $ec{R'}$
$ec{ ilde{R}}$:	Ortsvektor von Atomzentrum zu Hüllenelektron
$ec{R}$:	Vektor zur Gleichgewichtslage eines Atoms
$r_{\rm Fe}$, (bzw. $r_{\rm Pt}$)	:	Anteil der mit Fe (bzw. Pt) belegten Fe (bzw. Pt)- Gitterplätze
r_i	:	Ortsvektor des Atomes i der Basis
r_n	:	Radius bei Streuung eines Neutrons
$R_{ m Sy}$:	Ablenkradius bei Larmorformel
S	:	Ordnungsparameter
S(E)	:	energieabhängige Absorptionswahrscheinlichkeit bei NIA
$S(\vec{Q},\omega)$:	Streufunktion bei Neutronenstreuuung
$S(\Theta_{\mathrm{TOF}},t)$:	Streufunktion eines Flugzeitinstruments
$S_1(E)$:	Einphononenterm der Absorptionswahrscheinlichkeit
$S_n(E)$:	Multiphononenterm der Absorptionswahrscheinlichkeit
s_{Ph}	:	Index für Phononenzweig
ST1	:	1. bis 3. Selbstterme der dyn. Matrix
ST2	:	4. bis 6. Selbstterme der dyn. Matrix
ST3	:	7. bis 9. Selbstterme der dyn. Matrix
ST4	:	10. bis 12. Selbstterme der dyn. Matrix
t	:	Zeit
T	:	Temperatur

t_0	Lebensdauer
$TA_1[\xi\xi 0]$	akustischer Phononenzweig
$T_{ m C}$	Curie-Temperatur
$T_{\rm eff}$	effektive Dicke
$T_{ m U}$	Dauer des Wellenzuges aus Undulator
$< u^2 >$	mittleres Auslenkungsquadrat (dreidimensional)
$ec{u}(ec{R})$	Auslenkung der Atome aus der Gleichgewichtslage
	(Herleitung dyn. Matrix)
u_0	Auslenkung eines Atoms
U_0	potentiellen Energie ohne Anteil der harm. Schwingungen
Uharm	harmonischer Anteil der potentiellen Energie
$u_i(\vec{R})$	Komponentenschreibweise von $\vec{u}(\vec{R})$
$U_{\rm pot}$	potentielle Energie
v	Geschwindigkeit des nach Larmorformel emittierenden
	Teilchens
V	Kraftkonstantenmatrix ohne Selbstterme
v_0	Volumen der Einheitszelle
$v_{ m Gruppe}$	Gruppengeschwindigkeit
$v_{ m Sy}$	Energie eines Teilchens im Synchrotron
$V_{\mu u}(ec{r})$	Komponentenschreibweise von ${\sf V}$
$w_{ m Fe},({ m bzw.}~w_{ m Pt})$	Anteil der mit Pt (bzw. Fe) belegten Fe (bzw. Pt)- Gitterplätze
x	Konzentration
$< x^2 >$	mittleres Auslenkungsquadrat in einer Dimension
$x_{ m A_i}$	i-te Komponente des mittleren Auslenkungsquadrates
$< x^2 >_{\mathrm{Einstein}}$	mittleres Auslenkungsquadrat im Einsteinmodell
x_i	Koordinaten der Basisatome \boldsymbol{i}
$y_{ m Fe}~({ m bzw.}~y_{ m Pt})$	Anteil der Fe(Pt)-Gitterplätze
y_i	Koordinaten des Basisatoms i
z_i	Koordinaten des Basisatoms i
$Z_{ m K}$	Kernladungszahl
α	interner Konversionskoeffizient

γ	:	$\gamma = (1 - v_{ m Sv}^2 / c^2)^{-1/2}$
Γ_0	:	Breite einer Resonanzlinie
$\Gamma_{0^{57}\mathrm{Fe}}$:	natürliche Linienbreite von ⁵⁷ Fe
Γ_a	:	Linienbreite des angeregten Zustandes
Γ_{a}	:	Linienbreite des Grundzustandes
9		
$\delta(\tau), \delta(E)$:	Deltafunktion
$\delta_{SS'}$:	Kroneckersymbol
$\vec{\epsilon}$:	Polarisationsvektor (allg.)
ε_0	:	Dielektrizitätskonstante
ϵ_0	:	Amplitude der Resonanzfrequenz
$\epsilon^{s_{\mathrm{Ph}}}_{d}(\vec{q})$:	Polarisationsvektor für Streuung mit Photonen
$\epsilon_{d_Gs_{\mathrm{Ph}}}$:	Polarisationsvektor für Streuung mit Neutronen
$\epsilon_{\omega 0}$:	Amplitude des Wellenfeldes bei der Frequenz ω
κ	:	$\hbar\kappa$ ist der Impulsübertrag bei Flugzeitexperiment
λ	:	Wellenlänge der Mößbauerstrahlung oder des Neutrons
λ_c	:	kritische Wellenlänge
$\lambda_s(ec{k})$:	Eigenwerte der dyn. Matrix
$\lambda_{ m U}$:	Wellenlänge des Undulators
λ_w	:	Wellenlänge der monochromatischen Strahlung aus Undulator
μ	:	Absorptionskoeffizient
$\mu_{ m K}$:	Kerndiplomoment
$\mu_{ m N}$:	Kernmagneton
ξ	:	k-Vektor als Parameter
ρ	:	Dichte eines Materials
$ ho_i$:	Index für die Berechnung des Ortsvektors
$\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)$:	differentieller Streuquerschnitt
$\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_{\mathrm{ach}}$:	differentieller kohärenter Streuquerschnitt
$\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\right)_{\mathrm{inc}}$:	differentieller inkohärenter Streuquerschnitt
σ	:	gesamter Wirkungsquerschnitt
σ_0	:	maximaler Wirkungsquerschnitt

$\sigma_{ m coh.}$:	inelast. kohärenter Streuquerschnitt für Neutronen von Fe
$\sigma_{ m coh~Pt}$:	inelast. kohärenter Streuquerschnitt für Neutronen von Pt
$\sigma_{ m coh~Fe}$:	inelast. kohärenter Streuquerschnitt für Neutronen von Fe
${ m d}\sigma_{ m F}$:	Flächenelement
$\sigma_{ m G}$:	Breite der Gaußförmigen Kraftkonstantenverteilung
σ_i	:	Index für die Berechnung des Ortsvektors
$\sigma_{ m inc.}$:	inelast. inkohärenter Streuquerschnitt für Neutronen von Fe
$\sigma_{ m inc~Fe}$:	inelast. inkohärenter Streuquerschnitt für Neutronen von Fe
$\sigma_{ m inc~Pt}$:	inelast. inkohärenter Streuquerschnitt für Neutronen von Pt
$\sigma_{ m Ph}(E)$:	Wirkungsquerschnitt für Photoeffekt
$\sigma_{ m Th}$:	Wirkungsquerschnitt durch Thomsonstreuung
$\sigma_K(\omega)$:	Wirkungsquerschnitt durch Kernresonanz
$ec{ au}$:	reziproker Gittervektor
au	:	$ au = t/t_0$
$ au_i$:	Index für die Berechnung des Ortsvektors
$ au_{ m sy}$:	$ au_{ m sy} = 1/\gamma dt$
Θ_{Sy}	:	halber Öffnungswinkel des Strahlungskegels im Synchrotron
$\Theta_{0\mathrm{Un}}$:	Abstrahlwinkel eines Undulators
$\Delta \Theta_1$:	Darwinbreite des ersten Reflexes
$\Delta \Theta_2$:	Darwinbreite des zweiten Reflexes
Θ_{A}	:	Beugungswinkel im Analysator für Neutronen
Θ_{B_1}	:	Braggwinkel erster Reflex
Θ_{B_2}	:	Braggwinkel zweiter Reflex
Θ_{M}	:	Beugungswinkel im Monochromator für Neutronen
Θ_n	:	Winkel in Gesamtwellenfunktion
Θ_w	:	max. Auslenkungswinkel eines Teilchens aus Undulatororbit
Θ_{W}	:	max. Auslenkungswinkel im Wiggler/Undulator
φ	:	$\operatorname{Streuwinkel}$
$\Phi(\vec{R}-\vec{R}')$:	Paarpotential, in dem sich die Atome im Gitter befinden
Φ_n	:	Winkel in Gesamtwellenfunktion
χ	:	${ m Isotopenanreicherung}$
Ψ	:	Orientierungswinkel der Probe zum Neutronenstrahl
$\Psi_n(r_n,\Theta_n,\Phi_n)$:	Gesamtwellenfunktion eines streuenden Neutrons

ω	:	Frequenz
$\mathrm{d}\Omega$:	Raumwinkelelement
ω_0	:	Resonanzfrequenz
ω_c	:	zur kritischen Energie gehörende kritische Frequenz
$\omega_{ m Q}$:	Quadrupolfrequenz
$\omega_{s_{\mathrm{Ph}}}(ec{k})$:	Frequenzen der Phononen
Ω_{ω}	:	transversale Oszillationsfrequenz der Elektronen im Undulator

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen Unterstützerinnen und Unterstützern dieser Arbeit bedanken.

TU-München und Forschungseinrichtungen in Garching:

- Insbesondere danke ich Herrn Prof. Dr. W. Petry für die Unterstützung und Förderung dieser Arbeit.
- Herrn Prof. Dr. Helmut Schober danke ich für die tatkräftige Hilfe im letzten Jahr.
- Dr. Hermann Franz betreute mich im ersten Teil der Arbeit und führte mich in Röntgenbeugung sowie nukleare inelastische Absorption ein.
- Dr. Achim Zirkel sei für die Betreuung am Ende der Arbeit und den gemeinsamen erfolgreichen Kampf mit der dynamischen Matrix gedankt.
- Priv. Doz. Dr. Walter Schirmacher gelang es immer wieder die trockenen und theoretischen Aspekte der Physik in saftige, leichter verdauliche Häppchen zu verwandeln. Hierfür und für kontinuierliche Unterstützung danke ich ihm.
- I would like to thank Prof. Dr. Gena Smirnov for fruitful discussions and motivation.
- Dr. Tanja Asthalter gab mir immer wieder Tipps und Denkanstöße.
- Dr. Jürgen Neuhaus eröffnete mir das weite Feld der Neutronenstreuung.
- Von Dipl.-Ing. Helga Harlandt wurde ich in so manche Apparatur eingeführt.

- Die bürokratischen Hürden erleichterten mir Edith Lubitz, Hanne Weinmann und Conny Simon.
- Prof. Dr. Otto Schärpf möchte ich für die Hilfe bei der Maximum Entropie Methode und die überspringende Begeisterung für Physik danken.
- Dr. Andreas Meyer sei für die Möglichkeit gedankt, an einem erfolgreiche Experiment im Bereich der Glasdynamik mitzuarbeiten.
- Das Klima am Lehrstuhl ermöglichte ein gutes Arbeiten. Ich danke allen Mitarbeitern.
- Ich war und bin immer wieder von den Wunderwerken aus der Mechanikwerkstatt begeistert. Ich möchte ihren Mitarbeitern, stellvertretend Herrn Ebner und Herrn Deschermeier danken.
- Für Mößbauerspektroskopie danke ich den ehemaligen Doktoranden des Lehrstuhls E15 Dr. Peter Schindelmann und Dr. Andreas Kyek.
- Herrn W. Assmann, Sektion Physik der Ludwig Maximilian Universität München und Herrn J. Roth des Instituts für Plasmaphysik des MPI/Garching charakterisierten meine Proben mit Rutherford Rückstreuung. Danke.
- Frau P. Görblich vom Walter Schottky Institut untersuchte die Proben mit EDX. Auch ihr möchte ich danken.
- Den Mitarbeitern des Kristalllabors danke ich für Walzen, Schmelzen, Tempern und Röntgen der Proben. Stellvertretend für alle Mitarbeiter seien hier Herr Schneider, Herr Claus und Michi Stanger genannt.
- Elektronenmikroskopie führte ich zusammen mit Dr. Andreas Heinrich (E10) durch.

$\mathbf{ESRF}/\mathbf{Grenoble}$

- Thanks a lot to Dr. Sacha Chumakov for long and fruitful discussions.
- Dr. Alessandro Barla helped me to get along in Grenoble.
- John Ejton danke ich für die Einführung bei den Technikern der ESRF.

- Dr. Rudolf Rüffer ermöglichte mir die Mitarbeit in seiner Arbeitsgruppe.
- Dr. Joachim Metge, denn die Welt ist klein und man trifft und hilft sich immer wieder. Bis zum nächsten Mal!
- Dr. Hermann und Dr. Hanne Grünsteudel danke ich für viele Tipps und Unterstützung
- Dr. Olaf Leupold war sehr aufmerksam und hilfsbereit bei der Einführung in nukleare Streutechniken.

${\bf HASYLAB}/{\bf Hamburg}$

• Ich danke Prof. Dr. E. Gerdau und seiner Gruppe, insbesondere Dr. O.Leupold für die Möglichkeit an BW4 in Vorwärtsreuung zu messen.

$\mathbf{APS}/\mathbf{Chicago}$

• Ich danke Dr. E. E. Alp und Dr. W. Sturhahn für die Gelegenheit eine sehr erfolgreiche Meßzeit an deren Beamline durchzuführen.

Familie und Freunde überall in Europa: Ich möchte mich auch bei meiner Familie für die langjährige Unterstützung bedanken. Hier sei meine Mutter Lissa, mein Vater Uli und meine Schwester Vanessa hervorgehoben.

Meine Freunde sind immer wieder Hilfe und treibende Kraft gewesen. Ich möchte Euch allen Danken, insbesondere Marko P., Sonia L., Stephan R., Matthias G., Gerald M., Undine S., Anja L., Walter S., Tanja A., Roland P., Anita K., Peter M. B., Johannes W., Andreas K., Charlie N., Rüdiger L., Sabine W., Peter S., Andreas H.. Stephan und Elisabetta H., Georg W. und Claudia S.

Eigene Veröffentlichungen

A. Meyer, H. Franz, J. Wuttke, W. Petry, N. Wiele, R. Rüffer und C. Hübsch,
Z. Phys. B 103 (1997),479-484, Nuclear resonant scattering of synchrotrion radiation for the study of dynamics around the glass transition

N. Wiele, H. Franz und W. Petry, Physica B 263-264 (1999),716-718, Temperature dependent phonon density of states of the invar alloy $Fe_{72}Pt_{28}$

Lebenslauf

geb. in Hamburg als Sohn von Elisabet (geb. Wulf) und Ulrich Wiele
Volksschule Christian-Förster-Str. in Hamburg
Volks- und Realschule Turmweg in Hamburg
Peter Petersen Gesamtschule in Hamburg Abitur: Mai 1987
Universität Hamburg: Studium der Physik
Nebenfächer: Bodenkunde, Biophysik
Schwerpunkte: Laserphysik, physikalische Meß- methoden und Biophysik
Thema der Diplomarbeit: Entwicklung eines Parallel-
platten- Lawinenzählers zur Messung
von Konversionselektronen
Diplom in Physik
Beschäftigung in der Datenverarbeitungsabteilung der Phoenix AG Hamburg
Beginn der Dissertation an der TU-München
Angestellter an der European Synchrotron Radiation Facility in Grenoble/Frankreich als Doktorand Arbeitsschwerpunkte: Phononenmessungen an Fe ₃ Pt- Legierungen Entwicklung und Design eines neuen Monochromators