

Unelastische Kernstreuung zur Untersuchung der Gitterdynamik in Eisen, Eisen-Invar-Systemen und Zinnmonoxid unter hohem Druck

Dem Department Physik der
Fakultät für Naturwissenschaften an der Universität Paderborn
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegte

Dissertation

von

Hubertus J. Giefers

Paderborn, im Januar 2004

Gutachter: Prof. Dr. G. Wortmann
Prof. Dr. W.B. Holzapfel

Tag der Einreichung: 27.01.2004
Tag der mündlichen Prüfung: 23.03.2004

Inhalt

1	Einleitung	7
2	Synchrotronstrahlung	11
2.1	Grundlagen	11
2.2	Strahleinbauten	12
2.3	Eigenschaften der Synchrotronstrahlung	14
3	Resonante Kernstreuung	17
3.1	Die ^{57}Fe - und ^{119}Sn -Isotope	17
3.2	Der Mössbauer-Effekt	18
3.2.1	Grundlagen	18
3.2.2	Der Lamb-Mössbauer-Faktor	19
3.2.2.1	Klassische Theorie	19
3.2.2.2	Quantenmechanische Betrachtung des Mössbauer-Effektes	21
3.3	Die konventionelle Mössbauer-Spektroskopie	23
3.4	Nukleare Vorwärtsstreuung mit Synchrotronstrahlung	24
3.5	Unelastische Kernstreuung	25
3.5.1	Grundlagen	26
3.5.2	Auswertung der NIS-Spektren	29
3.5.2.1	Bestimmung der Phononenzustandsdichte aus den NIS-Spektren	29
3.5.2.2	Auswertung richtungsabhängiger DOS-Spektren und Differenzmethode	32
3.5.3	Aus der Phononenzustandsdichte abgeleitete Größen	34
3.5.3.1	Debye-Temperatur Q_D	34
3.5.3.2	Schallgeschwindigkeit	38
3.5.3.3	Bestimmung von \mathbf{a}	38
3.5.3.4	Grüneisen-Parameter	39
3.5.3.5	Elastische Größen	40
3.5.3.6	Thermodynamische Größen	41
4	Experimentelle Details	43
4.1	Elemente eines Messplatzes	43
4.1.1	Fokussierende Elemente	44
4.1.1.1	Röntgenlinse	44
4.1.1.2	Fokussierender Monochromator	45
4.1.1.3	Kirkpatrick-Baez-Spiegel	45

4.1.2	Hochauflösender Monochromator	46
4.1.3	Schneller Detektor	46
4.2	Messplätze zur kernresonanten Streuung	47
4.2.1	Messplätze an der ESRF	47
4.2.2	Messplatz an der APS	47
4.3	Hochdrucktechnik für NIS	48
5	Phononenzustandsdichte in orientiertem Eisen	51
5.1	Geophysikalisches Interesse an Eisen unter hohem Druck	51
5.2	Eisen unter Hochdruck	53
5.3	Durchführung der Experimente an α-Fe und ϵ-Fe	55
5.4	Gemessene Spektren und Auswertung	56
5.4.1	Phononenzustandsdichte in Fe bis 153 GPa	56
5.4.2	Richtungsabhängige Phononenzustandsdichte in Fe bis 130 GPa	58
5.5	Ergebnisse der Untersuchungen an α- und ϵ-Fe und deren Diskussion	62
5.5.1	Debye-Temperatur und Debye-Grüneisen-Parameter	62
5.5.2	Schallgeschwindigkeit in ϵ -Fe	64
5.5.2.1	Bestimmung der Schallgeschwindigkeiten v_m , v_p und v_s	64
5.5.2.2	Vergleich von v_s und v_p mit Literaturwerten	66
5.5.2.3	Richtungsabhängigkeit der Schallgeschwindigkeiten v_p und v_s	68
5.5.3	Phononenmoden und Moden-Grüneisen-Parameter	72
5.5.4	Elastische und thermodynamische Größen	75
6	Phononenzustandsdichte in Invar-Systemen	77
6.1	Eigenschaften von Invar-Systemen	77
6.2	Phononenzustandsdichte im Invar-System $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$	78
6.2.1	Eigenschaften von $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$	78
6.2.2	NIS-Experimente an $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$	79
6.2.3	Temperaturabhängige Messung der Phononen-DOS von $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$	80
6.2.4	Druckabhängige Messung der Phononen-DOS von $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$	83
6.2.5	Ergebnisse der Untersuchungen an $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$	86
6.2.5.1	Debye-Temperaturen	86
6.2.5.2	Schallgeschwindigkeit	89
6.2.5.3	Elastische und thermodynamische Größen	90
6.2.5.4	Diskussion	93
6.3	Phononenzustandsdichte im Invar-System $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$	94
6.3.1	Eigenschaften von $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$	94
6.3.2	NIS-Experimente an geordnetem $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$	97
6.3.3	Temperaturabhängige Messung der Phononen-DOS von $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$	98

6.3.4	Ergebnisse der Untersuchungen an $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$	100
6.3.4.1	Debye-Temperaturen und Schallgeschwindigkeit	100
6.3.4.2	Elastische und thermodynamische Größen	101
6.3.4.3	Phononenmoden	103
6.3.4.4	Diskussion	104
7	Phononenzustandsdichte in SnO	105
7.1	Eigenschaften von SnO	105
7.1.1	Thermische Eigenschaften von SnO	107
7.1.2	Struktur von SnO unter Hochdruck	109
7.1.3	Disproportionierung von SnO unter Hochdruck	112
7.2	NIS-Experimente an SnO	114
7.3	Phononen-DOS in SnO	115
7.3.1	Phononen-DOS in SnO bei Normaldruck	115
7.3.2	Phononen-DOS in SnO unter Hochdruck	121
7.4	Aus den Phononen-DOS von SnO abgeleitete Größen und Diskussion	124
7.4.1	Phononenmoden	124
7.4.2	Elastische und thermodynamische Größen und Debye-Temperaturen	125
7.4.3	Diskussion	127
8	Zusammenfassung und Ausblick	129

1 Einleitung

Die Kenntnis der Schwingungen in einem Festkörper bildet eine wichtige Voraussetzung für das Verständnis seiner physikalischen Eigenschaften. Seit 1994 ist zu den bekannten Methoden zur Untersuchung von Gitterschwingungen (unelastische Neutronenstreuung, Raman- und Infrarotstreuung, unelastische Röntgenstreuung) die unelastische Kernstreuung (NIS) mit Synchrotronstrahlung (SR) [Set95, Stu95] hinzugekommen. Die NIS-Methode liefert direkt die elementspezifische Phononenzustandsdichte (DOS) für Elemente mit Mössbauer-Isotopen und benötigt im Gegensatz zur Neutronenstreuung kein theoretisches Modell. Aus der DOS können integrierte Gitterschwingungseigenschaften, wie der rückstoßfreie Anteil, die freie und innere Energie sowie die Schallgeschwindigkeit berechnet werden. Durch den steten Fortschritt bei der Erzeugung der SR und der Weiterentwicklung optischer Komponenten im Röntgenbereich werden bei der unelastischen Kernstreuung immer geringere Probenmengen benötigt. Diese Methode eignet sich somit zur Untersuchung von verdünnten Proben, biologischen Systemen, dünnen Schichten sowie Materie unter hohen Drücken.

Die Anfänge der vorgestellten Methode fallen mit der Entdeckung des nach Rudolf L. Mössbauer benannten Effekts im Jahr 1957 zusammen [Mös58]. Auch wenn der erste Nachweis des Mössbauer-Effektes am Isotop ^{191}Ir erfolgte, so wurden jedoch bald viele weitere Mössbauer-Isotope bei anderen Elementen gefunden, wobei ^{57}Fe [Pou59, Sch59] den bekanntesten Vertreter bildet. Der Mössbauer-Effekt ist ein kernphysikalischer Effekt, welcher erlaubt, Energieänderungen mit extrem hoher Präzision zu messen.

Ungefähr fünfzehn Jahre nach der Entdeckung des Mössbauer-Effektes wurde diskutiert, die radioaktiven Quellen in konventionellen Mössbauer-Experimenten durch SR zu ersetzen [Rub74]. Ein Jahrzehnt später konnten die ersten erfolgreichen Experimente mit der resonanten Kernstreuung von SR an einem nuklearen Bragg-Reflex eines YIG-Einkristalls durchgeführt werden [Ger85]. Durch die methodischen Verbesserungen bei der Monochromatisierung der SR vom eV-Bereich in den meV-Bereich konnten im Jahr 1991 die ersten nuklearen Vorwärtsstreuexperimente (NFS) an polykristallinen ^{57}Fe -Proben erfolgen [Has91]. NFS kann somit als Gegenstück zur konventionellen Mössbauer-Spektroskopie im Zeitbereich angesehen werden.

Mit dem Bau von Synchrotronquellen der dritten Generation wurde die bereits kurz nach der Entdeckung des Mössbauer-Effektes vorgeschlagene Untersuchung der Gitterdynamik mit Hilfe der energieabhängigen Kernabsorption von Röntgenstrahlen [Sin60, Vis60] verwirklicht. Wie oben erwähnt, konnten 1994 die ersten NIS-Experimente zur Untersuchung der Gitterdynamik an der ^{57}Fe -Resonanz durchgeführt werden [Set95, Stu95]. Die ersten erfolgreichen NIS-Messungen unter Hochdruck an ^{57}Fe folgten im Jahr 1999 [Lüb00].

Aufbauend auf den zuletzt genannten Hochdruck-NIS-Messungen ist die vorliegende Arbeit entstanden. Die Technik ist um die richtungsabhängige Messung der Phononen-

zustandsdichte texturierter Proben erweitert worden. Hierzu wurde die in [Lüb00] benutzte Hochdruckzange so modifiziert, dass der Synchrotronstrahl die zu untersuchende texturierte Probe senkrecht und parallel zur Texturachse bestrahlen konnte. Die Textur einer Probe konnte somit gezielt genutzt werden, um anisotrope Eigenschaften eines Festkörpers zu untersuchen.

Der innere Kern der Erde besteht aus Eisen oder einer eisenreichen Legierung. Das im festen Erdkern vorhandene Eisen liegt aller Voraussicht nach in der hexagonalen ϵ -Phase vor. Seismologische Messungen [Son97] der Laufzeiten von Erdbebenwellen im inneren Kern liefern größere Schallgeschwindigkeiten entlang der Rotationsachse der Erde als senkrecht dazu. Dieses weist auf eine Anisotropie des Erdkerns hin, welche durch eine Vorzugsorientierung des ϵ -Eisens hervorgerufen werden könnte. Theoretische Berechnungen sagen unterschiedliche Schallgeschwindigkeiten entlang der hexagonalen c -Achse und senkrecht dazu voraus [Ste01]. Dabei zeigt sich, dass die Temperatur einen wesentlichen Einfluss auf das Vorzeichen der Differenz der beiden Geschwindigkeiten in den unterschiedlichen Richtungen hat. In der hier vorliegenden Arbeit wird versucht, unter Nutzung der Textur des ϵ -Eisens in der Hochdruckzange die Schallgeschwindigkeiten in den beiden senkrecht zueinander liegenden Richtungen zu bestimmen. Diese Messungen können aufgrund der zur Zeit experimentell zugänglichen Konditionen nur bei Raumtemperatur erfolgen. Die beobachteten unterschiedlichen Schallgeschwindigkeiten können jedoch mit den theoretischen Berechnungen verglichen werden.

Die NIS-Methode wird in dieser Arbeit auch zur Untersuchung von Eisen-Legierungen, und zwar genauer von Invar-Legierungen, benutzt. Diese Legierungen zeichnen sich durch ein anomales Verhalten unterschiedlicher physikalischer Größen bei Temperatur- und Druckänderungen aus, so z. B. eine sehr kleine thermische Ausdehnung. Temperatur- und druckabhängige NIS-Messungen an $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ und temperaturabhängige NIS-Messungen an $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ zeigen ebenfalls ungewöhnliche Eigenschaften der Phononenspektren. Abgeleitete Größen, wie verschiedene Debye-Temperaturen und daraus abgeleitete Grüneisen-Parameter, legen dieses Verhalten offen und können mit den magnetischen Eigenschaften korreliert werden.

Die Textur wird in dieser Arbeit zudem zur Analyse der anisotropen Eigenschaften des Zinnoxids SnO genutzt. Die druckabhängige NIS-Studie am Mössbauer-Isotop ^{119}Sn in SnO wird im Zusammenhang mit den aus Röntgenbeugungsuntersuchungen erhaltenen anisotropen Eigenschaften diskutiert. Die druckabhängige Verschiebung bestimmter akustischer und optischer Phononenmoden kann aus den gemessenen Phononenzustandsdichten abgeleitet werden.

Die Dissertation ist wie folgt gegliedert: Die Eigenschaften der Synchrotronstrahlung, die entscheidend zur Entwicklung der NIS-Technik beigetragen haben, werden in Kapitel 2 kurz beschrieben. In Kapitel 3 werden die Grundlagen der resonanten Kernstreuung mit Synchrotronstrahlung erläutert, wobei zudem auf den Mössbauer-Effekt, die elastische nukleare Vorwärtsstreuung und die für diese Arbeit grundlegende unelastische Kernstreuung eingegangen wird. Es wird erläutert, wie die gemessenen NIS-Spektren in DOS-Spektren umgewandelt werden und welche physikalischen Größen aus den DOS-Spektren gewonnen werden können. Zudem wird in Kapitel 3 die neu entwickelte Differenzmethode vorgestellt. Kapitel 4 legt die experimentellen Details, die zur Realisierung der NIS-Methode unter Hochdruck beigetragen haben, dar. Die NIS-

Messungen an Eisen unter Hochdruck, die Auswertung und deren Diskussion folgen in Kapitel 5. Es werden die Messungen bis 153 GPa sowie die richtungsabhängigen Experimente bis 130 GPa beschrieben und die abgeleiteten Schallgeschwindigkeiten mit denen aus der Literatur verglichen. Die Experimente an den Invar-Legierungen $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ und $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ folgen in Kapitel 6. Anhand der aus den DOS-Spektren abgeleiteten Debye-Temperaturen werden die anomalen Eigenschaften der Invar-Legierungen diskutiert. In Kapitel 7 wird zusätzlich zu den richtungsabhängigen NIS-Messungen an SnO auch auf die thermische Zersetzung dieses Oxids eingegangen. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit ist in Kapitel 8 zu finden.

2 Synchrotronstrahlung

Nicht nur die Leistungsstärke von Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation, wie die ESRF in Grenoble und die APS in Argonne, ermöglicht Experimente, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, sondern auch die speziellen Eigenschaften des Synchrotronstrahls an sich. In diesem Kapitel wird deshalb kurz die Erzeugung der Synchrotronstrahlung behandelt sowie auf ihre Eigenschaften eingegangen.

2.1 Grundlagen

Synchrotronstrahlung (engl. *synchrotron radiation*, kurz SR) ist eine elektromagnetische Strahlung, die von relativistischen, geladenen Teilchen in Magnetfeldern emittiert wird.

Sie wurde Mitte des letzten Jahrhunderts an Teilchenbeschleunigern der Hochenergiephysik, zuerst einem Synchrotron, nachgewiesen. Beim Synchrotron wurde das Magnetfeld synchron zur Umlauffrequenz der Teilchen erhöht. Diesem Umstand verdankt die Synchrotronstrahlung ihren Namen. Seit jener Zeit entwickelten sich die Elektronenbeschleuniger von Synchrotrons zu Speicherringen für die Hochenergiephysik, an denen dann parasitär Forschung mit Synchrotronstrahlung betrieben werden konnte. Heute dagegen wird diese Strahlung in dafür eigens konzipierten Speicherringen produziert.

Die abgestrahlte Leistung eines Teilchens mit der Ruhemasse m_0 , der Ladung e und der Energie E auf einem Bahnradius R ist nach [Jac82]

$$P_s = \frac{e^2 c}{6\pi\epsilon_0 (m_0 c^2)^4} \cdot \frac{E^4}{R^2} . \quad (2.1)$$

Zur Erzeugung der Synchrotronstrahlung werden wegen des Faktors m_0^4 im Nenner nur leichte Teilchen, wie Elektronen und Positronen, benutzt. Der Bahnradius R im Magnetfeld B ist bestimmt durch

$$R = 3.336 \left[\frac{\text{m} \cdot \text{T}}{\text{GeV}} \right]^2 \cdot \frac{E}{B} . \quad (2.2)$$

Die Abbildung 2.1 zeigt die Abstrahlungscharakteristik eines radial beschleunigten Elektrons für den nichtrelativistischen ($v \ll c$) und für den relativistischen ($v \cong c$) Fall. Der bekannte Dipolcharakter im nichtrelativistischen Fall geht durch eine Lorentztransformation in den relativistischen Fall über. Die Strahlung liegt dort in einer tangential nach vorne gerichteten Keule mit dem Öffnungswinkel Q

$$Q = g^{-1} \equiv \frac{m_0 c^2}{E} . \quad (2.3)$$

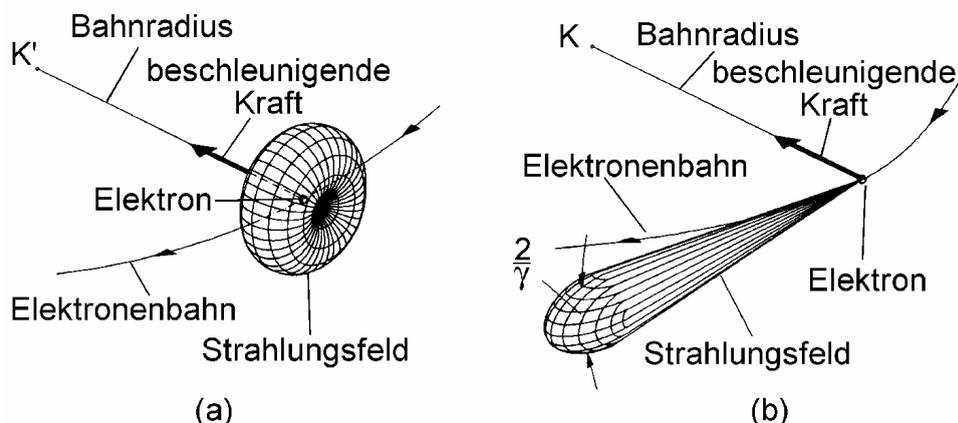


Abbildung 2.1: Strahlungsemission von radial beschleunigten Elektronen mit (a) nicht-relativistischer und (b) relativistischer Geschwindigkeit [Wil96].

Der typische Öffnungswinkel an der ESRF ($E = 6 \text{ GeV}$) liegt bei $85 \mu\text{rad}$. Dieses entspricht einer Strahlhöhe von 2.5 mm in einem Abstand von 30 m vom punktförmig angenommenen Quellort. Das ist der Grund, warum die Synchrotronstrahlung so hochgradig kollimiert ist. Die weiter unten beschriebenen Magnetstrukturen (Undulatoren) führen zu einer drastischen Verkleinerung dieses Öffnungswinkels.

Ein Beobachter sieht vom umlaufenden Elektron nur einen extrem kurzen Strahlungspuls. Dieses kleine Zeitfenster hat eine breite Verteilung des Energiespektrums zur Folge. Die kritische Energie E_c

$$E_c = \frac{3 \cdot \hbar \cdot c \cdot g^3}{2 \cdot R} = 2.22 \left[\frac{\text{keV} \cdot \text{m}}{\text{GeV}^3} \right] \cdot \frac{E^3}{R} \quad (2.4)$$

teilt das Spektrum in zwei Hälften, in denen je gleich viel Strahlungsleistung enthalten ist.

Damit E_c in der Größenordnung von 10 keV liegt, muss E einige GeV betragen, wenn R im Bereich einiger Meter liegt.

Eine für Hochdruckexperimente wichtige Größe, die die Synchrotronstrahlung beschreibt, ist die so genannte spektrale Brillanz [IFF92]. Die spektrale Brillanz gibt die Anzahl von Photonen pro Sekunde an, die pro Raumwinkel und pro Bandbreite normiert auf die Quellgröße des Elektronenstrahls emittiert werden.

$$\text{Brillanz} = \frac{\text{Photonen}}{\text{Sekunde [s]} \cdot \text{Raumwinkel [mrad}^2] \cdot \text{Quellgröße [mm}^2] \cdot 0.1 \% \text{ Bandbreite}} \quad (2.5)$$

2.2 Strahleinbauten

Synchrotronstrahlung hoher Brillanz wird in Strahleinbauten (engl. *insertion devices*) erzeugt, die aus periodisch angeordneten Magnetstrukturen bestehen. Sie werden an geraden Stellen des Speicherrings eingebaut. Die geladenen Partikel durchlaufen eine periodische Sinusbahn, wobei die abgestrahlte Synchrotronstrahlung sich verstärkend überlagert. Eine Größe, die eine solche Magnetstruktur beschreibt, ist der Undulator-

parameter K . Er gibt das Verhältnis von maximalem Auslenkungswinkel \mathbf{a} der Elektronenbahn und Öffnungswinkel \mathbf{Q} der Synchrotronstrahlung an.

$$K = \frac{\mathbf{a}}{T} = \frac{e \cdot \mathbf{I}_0 \cdot B_0}{2 \cdot \mathbf{p} \cdot m_e \cdot c} = 0.934 \left[\frac{1}{\text{cm} \cdot \text{T}} \right] \cdot \mathbf{I}_0 \cdot B_0, \quad (2.6)$$

dabei ist \mathbf{I}_0 die Periodenlänge und B_0 das maximale Magnetfeld. Die Strahleinbauten werden in zwei Kategorien ($K \gg 1$ und $K < 1$) eingeteilt.

Als Wiggler werden Magnetstrukturen mit $K \gg 1$ bezeichnet. Sie zeichnen sich durch hohe Magnetfelder aus und besitzen Eigenschaften wie mehrere hintereinander geschaltete Ablenkmagnete.

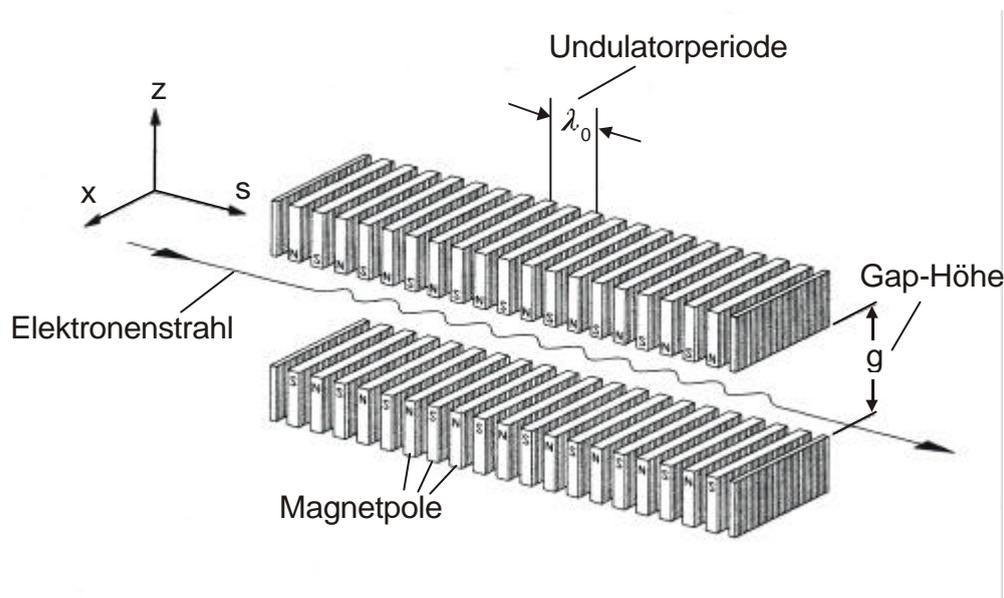


Abbildung 2.2: Schematische Anordnung eines Undulators [Wil96].

Undulatoren haben Werte von K kleiner als 1. In ihnen überlagert sich die Synchrotronstrahlung kohärent, was zu scharfen Maxima im Energiespektrum führt. Diese Stellen befinden sich in der Undulatorachse bei den folgenden Wellenlängen

$$\lambda_n = \frac{\lambda_0}{2ng^2} \cdot \left(1 + \frac{K^2}{2} \right) \quad n = 1, 3, 5, \dots \quad (2.7)$$

Die Intensität ist verstärkt durch den Faktor $(2N)^2$. Ebenso hängt die spektrale Breite der einzelnen Linien von der Anzahl der Magnetstrukturen N und der Ordnung der Harmonischen n ab.

$$\frac{dI}{I} \approx \frac{1}{nN} \quad (2.8)$$

Die Energielage der Harmonischen kann durch Veränderung des vertikalen Abstandes der Magneten variiert werden. Eine Verringerung führt zu höheren Magnetfeldern und größeren K -Werten und verschiebt die Linien zu größeren Wellenlängen.

	ID22	3ID
Quellgröße ($h \times v$) (mm^2)	0.7×0.03	0.359×0.021
Strahlgröße nach 30 m ($h \times v$) (95 % vom Strahl) (μrad^2)	30×20	24×6.9
Undulatorlänge (m)	1.65	4.5
Periodenlänge I_0 (mm)	42	27
Anzahl der Perioden N	38	166
K_{max}	2.27 (16 mm Abst.)	2.18 (8.5 mm Abst.)
max. Magnetfeld B (T)	0.58	
abgestrahlte Gesamtleistung (kW)	2.2	
Strahlungsleistung nach 30 m (W/mm^2)	50	
Brillanz ($\text{s}^{-1}\text{mrad}^{-2}\text{mm}^{-2}$)	$4 \cdot 10^{19}$ bei 8 keV	$2.3 \cdot 10^{19}$ bei 7.9 keV

Tabelle 2.1: Eigenschaften der an den Messplätzen ID22 [WWW1] der ESRF und 3ID [WWW2] der APS befindlichen Undulatoren.

2.3 Eigenschaften der Synchrotronstrahlung

Die Synchrotronstrahlung weist aufgrund der Art der Erzeugung charakteristische Eigenschaften auf, die für Experimente dieser Arbeit von entscheidender Bedeutung sind. Diese werden im Folgenden kurz beschrieben.

i) Spektrum

In Ablenkmagneten wird ein kontinuierliches Spektrum an Synchrotronstrahlung erzeugt, welches vom Infraroten bis in den harten Röntgenbereich reicht. In Undulatoren wird Strahlung erzeugt, die bei diskreten Energien starke Maxima aufweist. Aufgrund der hohen Kollimierung liegt die Brillanz einer Synchrotronstrahlungsquelle um viele Größenordnungen höher als bei herkömmlichen Röntgengeneratoren. Hierdurch werden auch Experimente unter höchsten Drücken möglich, da dabei die zu untersuchenden Proben extrem klein sind. Die Probendurchmesser reichen von 300 μm bei 15 GPa bis hinunter zu 10 μm und kleiner bei Drücken von 100 GPa und mehr.

ii) Zeitstruktur

Besonders wichtig für die kernresonante Streuung ist die Zeitstruktur der Strahlung. Die geladenen Teilchen im Speicherring werden zu Paketen zusammengefasst, damit sie die durch Strahlung verloren gegangene Energie in Beschleunigungsstrecken wieder zurück erhalten. Speicherringe können in unterschiedlichen Modi betrieben werden, so dass nach einem kurzen Synchrotronstrahlungspuls die Intensität für ein beträchtliches Zeitfenster auf null zurückgeht. Das Verhältnis von Pulsdauer und Zeitfenster beträgt an der ESRF im so genannten „16-bunch“ Modus 0.1 ns zu 176 ns.

iii) Polarisation

Da die geladenen Teilchen in den oben beschriebenen Magnetstrukturen nur horizontal beschleunigt werden, emittieren sie in der Bahnebene nur linear polarisierte Strahlung. Diese Eigenschaft wird z. B. in der nuklearen Vorwärtsstreuung ausgenutzt, um bestimmte

Kernzustände anzuregen oder bei der Phononenspektroskopie an orientierten Systemen die Richtungsabhängigkeit zu studieren.

Die Synchrotronstrahlung ist ober- und unterhalb der Umlaufebene teilweise zirkular polarisiert. Dabei hängt der Grad vom betrachteten Winkel ab. In der hier vorgestellten Arbeit wird diese Eigenschaft aber nicht genutzt.

iv) Strahlstabilität

Ein Vorteil der Speicherringe der dritten Generation ist die äußerst gute Strahlstabilität und der kleine Querschnitt des Elektronen- bzw. Positronenstrahls. Dieses ist ebenfalls sehr wichtig bei Hochdruckexperimenten mit kleinen Proben, denn hierdurch wird vermieden, dass schwankende Intensitäten die gemessenen Daten verfälschen. Zum anderen wirken sich Strahllageschwankungen auch auf das Monochromatisieren aus, da eine vertikale Bewegung des Synchrotronstrahls den Bragg-Winkel des Monochromators ändert, was mit einer Energieänderung des monochromatisierten Strahls verbunden wäre.

3 Resonante Kernstreuung

Dieses Kapitel gibt einen kurzen Überblick über die Techniken der kernresonanten Streuung: einerseits die nukleare Vorwärtsstreuung (engl. *nuclear forward scattering*, kurz NFS) analog der konventionellen Mössbauer-Spektroskopie und andererseits die unelastische Kernstreuung (engl. *nuclear inelastic scattering*, kurz NIS) zur Untersuchung der Gitterdynamik des Festkörpers. Zunächst soll jedoch kurz auf die klassische Mössbauer-Spektroskopie eingegangen werden.

3.1 Die ^{57}Fe - und ^{119}Sn -Isotope

Die Sonden für resonante Kernstreuexperimente in dieser Arbeit sind die ^{57}Fe - und ^{119}Sn -Isotope mit ihren charakteristischen Mössbauer-Resonanzen.

i) Das ^{57}Fe -Isotop

Die natürliche Häufigkeit von ^{57}Fe beträgt 2.2 %. Das Kernniveauschema ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Das Kernniveau mit dem Spin $I = 3/2^-$ hat eine Anregungsenergie $E_\gamma = 14.413$ keV mit einer relativ langen Lebenszeit t_0 von 141 ns. Der Übergang zum Grundniveau kann mittels Emission eines Photons mit der Energie E_γ geschehen oder aber durch innere Konversion, in welcher die Anregungsenergie an ein Hüllenelektron, meist eines aus der K-Schale, übergeht. Da E_γ größer als die Bindungsenergie eines Hüllenelektrons ist (7.112 keV für die K-Schale), wird dieses aus der Atomhülle entfernt und löst so die Emission von Röntgenfluoreszenzstrahlung aus, so von K_α mit 6.4 keV und K_β mit 7.1 keV in einem relativen Verhältnis K_α/K_β von 7 [Sco74]. Das Verhältnis von Konversionsprozessen zu direkten γ -Übergängen ist der interne Konversionskoeffizient a_i und beträgt für ^{57}Fe $a_i = 8.2$. Die Linienbreite G_0 des Übergangs ist $G_0 = 4.7$ neV.

ii) Das ^{119}Sn -Isotop

Das Isotop ^{119}Sn kommt in der Natur zu 8.59 % im breiten Isotopengemisch von Zinn vor. Das Kernschema ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Das Grundniveau besitzt den Spin $I_g = 1/2^+$ und das erste angeregte Niveau den Spin $I_a = 3/2^+$ mit der Anregungsenergie $E_0 = 23.880$ keV und einer Lebenszeit t_0 von 25.76 ns. Die natürliche Linienbreite dieses Mössbauer-Niveaus beträgt $G_0 = 25.55$ neV. Der interne Konversionskoeffizient für dieses erste Niveau beim ^{119}Sn -Kern beträgt $a_i = 5.12$ [Hu99] und die Energie des Konversionselektrons ungefähr 19.4 keV. Das Konversionselektron stammt von der L-Schale des Atoms statt von der K-Schale wie beim ^{57}Fe , da die Bindungsenergie für K-Elektronen 29.2 keV beträgt. Da die L-Fluoreszenzausbeute w_L sehr klein ist ($w_L = 0.07$) kommen auf ein Gammaquant aus dem Kern (23.880 keV) nur 0.36 Röntgenquanten (3.4 keV) aus der Hülle. Der nächste angeregte isomere Zustand im ^{119}Sn Kern hat einen Spin von $I = 11/2^-$

mit einer Energie $E = 89.5 \text{ keV}$ und einer Halbwertszeit von $t_{1/2} = 245 \text{ Tage}$. Es gibt nahezu keinen Übergang vom Spin $11/2^-$ zum Grundniveau $1/2^+$. Dieser Zustand zerfällt fast ausschließlich durch innere Konversion ($a = 1860$) zum Mössbauer-Niveau.



Abbildung 3.1: Energieniveaus für ^{57}Fe und ^{119}Sn . Die Kernspins sind links, die Energien rechts angegeben sowie die Lebenszeiten der angeregten Zustände.

3.2 Der Mössbauer-Effekt

3.2.1 Grundlagen

Die Grundlage des Mössbauer-Effekts ist die rückstoßfreie Resonanzabsorption von γ -Strahlung im Festkörper: Ein γ -Quant, das bei der Abregung eines angeregten Kernzustandes in einer „Quelle“ ausgesandt wird, kann durch Absorption einen anderen Kern derselben Art im „Absorber“ anregen.

Resonanzabsorption kann nur dann stattfinden, wenn die Emissionsenergie der Absorptionsenergie entspricht. Die Energieverteilung $N(E)$ der von einem freien Kern emittierten γ -Strahlung entspricht einer Lorentzkurve mit einer Breite von G_0 bei halber Höhe des Maximums (FWHM) und ist bestimmt durch die Heisenberg'sche Unschärferelation:

$$G_0 = \frac{\hbar}{t_0} . \quad (3.1)$$

Dabei ist t_0 die Lebenszeit des angeregten Kernzustandes. Da das ausgesandte γ -Quant einen Impuls trägt muss wegen der Impulserhaltung auch der aussendende Kern einen Impuls in die entgegengesetzte Richtung erfahren. Die daraus resultierende Rückstoßenergie beträgt

$$E_R = \frac{E_0^2}{2 \cdot M \cdot c^2} , \quad (3.2)$$

wobei $E_0 = E_e - E_g$ die Energiedifferenz zwischen dem angeregten Zustand und dem Grundzustand und M die Masse des Kerns ist. Die Energieverteilung der emittierten Strahlung liegt somit bei $E_{em} = E_0 - E_R$.

Aus demselben Grund gilt für die absorbierte Strahlung $E_{ab} = E_0 + E_R$. Aufgrund des Kernrückstoßes sind Emissions- und Absorptionspektrum gegeneinander um

$E_{\text{ab}} - E_{\text{em}} = 2 \cdot E_{\text{R}}$ verschoben, wobei E_{R} typischerweise in der Größenordnung von 10^{-3} bis 10^{-2} eV angesiedelt ist. Da die Lebenszeiten t_0 der Mössbauer-Niveaus im Bereich von Nanosekunden liegen, wird \mathbf{G}_0 sehr schmal ($10^{-9} - 10^{-8}$ eV). Folglich ist $E_{\text{R}} \gg \mathbf{G}_0$ und damit ist die Resonanzbedingung für einen freien Kern verletzt.

Falls der emittierende und absorbierende Kern in einem Festkörper gebunden sind, kann dieses Problem umgangen werden. Da die Bindungsenergie E_{B} von Atomen in der Größenordnung von eV liegt, kann der Kern nicht frei ruckstoßen ($E_{\text{R}} \ll E_{\text{B}}$). Die γ -Quanten können nur Energie mit dem Gitter durch Anregung oder Vernichtung von Gitterschwingungen (Phononen) während des γ -Übergangs austauschen. Obgleich die typischen Energien für Phononenerzeugung in der Größenordnung der Rückstoßenergie des freien Kerns liegen, gibt es eine bestimmte Wahrscheinlichkeit f_{LM} (rückstoßfreier Anteil oder auch Lamb-Mössbauer-Faktor) dafür, dass keine Gitteranregung geschieht und der Phononenzustand des Kristalls während eines γ -Übergangs unverändert bleibt. Dieser Prozess wird auch Null-Phonon- γ -Übergang genannt. Der Impuls des Rückstoßes wird hier durch den gesamten Kristall absorbiert, und da diese Masse wesentlich größer als die eines einzelnen Kerns ist ($\approx 10^{20}$ mal), wird die Rückstoßenergie des emittierenden oder absorbierenden Kerns vernachlässigbar klein, so dass die Emission bzw. Absorption bei der Energie $E_{\text{em}} = E_{\text{ab}} = E_0$ stattfindet. Ein Mössbauer-Kern kann in diesem Fall ein γ -Quant aus einem anderen Mössbauer-Kern resonant absorbieren. Die rückstoßfreie Emission und Absorption von γ -Strahlen wird Mössbauer-Effekt genannt, nach seinem Entdecker Rudolf L. Mößbauer (Nobelpreis 1961).

3.2.2 Der Lamb-Mössbauer-Faktor

3.2.2.1 Klassische Theorie

Nach der klassischen Betrachtungsweise befindet sich ein Kern in einem Kristallgitter bei 0 K im Zustand absoluter Ruhe. Emittiert dieser ein γ -Quant mit einer einzigen konstanten Frequenz \mathbf{w}_0 , so ist das Vektorpotenzial der emittierten elektromagnetischen Welle [Bar80]

$$\vec{A}(t) = \vec{A}_0 \cdot e^{i\mathbf{w}_0 t} \quad (3.3)$$

mit der Normierungsbedingung $|\vec{A}_0|^2 = 1$.

Bei erhöhten Temperaturen führt die thermische Schwingung des Gitters aufgrund der Doppler-Verschiebung zu einer Änderung der abgestrahlten Frequenz. Bewegt sich ein Kern mit einer Geschwindigkeit v , die sehr viel kleiner als die Lichtgeschwindigkeit c ist, dann ergibt die Doppler-Verschiebung eine Frequenz $\mathbf{w}(t') = \mathbf{w}_0 \cdot [1 + v(t')/c]$ und ein Vektorpotenzial

$$\vec{A}(t) = \vec{A}_0 \cdot \exp\left[i \int_0^t \mathbf{w}(t') dt\right] = \vec{A}_0 \cdot e^{i\mathbf{w}_0 t} \cdot e^{ikx(t)}, \quad (3.4)$$

wobei $x(t)$ die Verschiebung des Kerns aus seiner Gleichgewichtslage und k der Wellenvektor der Strahlung ist. Unter der Voraussetzung, dass der Kern harmonische

Schwingungen mit der Amplitude x_0 und der Frequenz W ausführt, wird aus dem Vektorpotenzial:

$$\vec{A}(t) = \vec{A}_0 \cdot e^{i\omega_0 t} \cdot e^{ikx_0 \sin(Wt)}. \quad (3.5)$$

Das Spektrum, das bei $T = 0$ K nur die Grundschiwingung enthält, spaltet sich nun in eine Reihe von Linien mit den Frequenzen ω_0 , $\omega_0 \pm W$, $\omega_0 \pm 2W$, ... auf. Unter Verwendung der Definition der Bessel-Funktion der Ordnung n ist das Vektorpotenzial

$$\vec{A}(t) = \vec{A}_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(kx_0) \cdot e^{i(\omega_0 + nW)t}. \quad (3.6)$$

Die Gleichung (3.6) stellt die elektromagnetische Welle als Überlagerung von Teilwellen mit den Frequenzen ω_0 , $\omega_0 \pm W$, $\omega_0 \pm 2W$, ... dar. Ein solches Spektrum ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

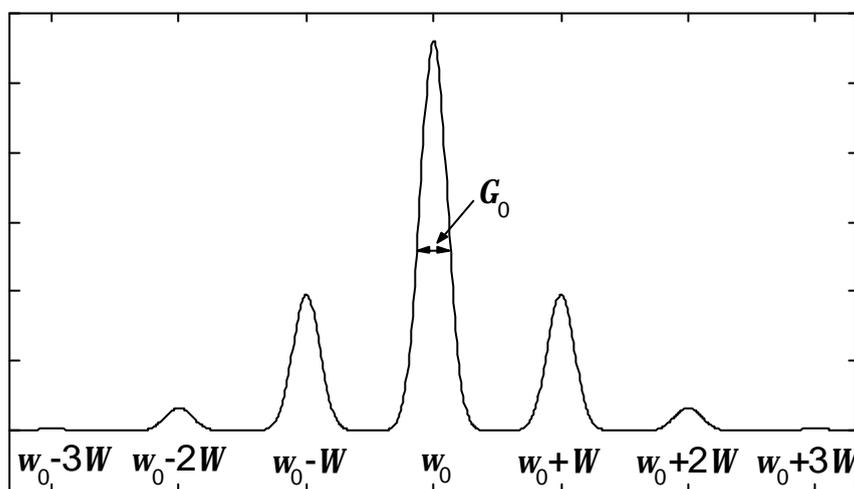


Abbildung 3.2: Spektrum einer klassischen elektromagnetischen Welle nach dem Einstein-Modell (nach [Bar80]), welche von einem Kern im Festkörper emittiert wird. Als Lamb-Mössbauer-Faktor wurde in diesem Fall ein Wert von 0.80 angenommen.

Jede Linie hat die in Gleichung (3.1) angegebene Linienbreite G_0 . Die Amplitude jeder Teilwelle ist gegeben durch die Bessel-Funktion $J_n(kx_0)$. Die unverschobene Linie für $n = 0$ kann als Mössbauer-Linie mit der Amplitude $J_0(kx_0)$ angesehen werden. Der Lamb-Mössbauer-Faktor, der die Intensität der Amplitude bestimmt, ist gegeben durch:

$$f_{\text{LM}} = |A_{n=0}|^2 = J_0^2(kx_0). \quad (3.7)$$

Die Annahme nur einer Schwingungsfrequenz W entspricht dem Einstein-Modell. Etwas realistischer ist es, wenn W und x_0 in Gleichung (3.6) durch eine Summe von Frequenzen W_m und Amplituden x_m ersetzt werden. In diesem Fall ergibt sich für den Lamb-Mössbauer-Faktor:

$$f_{\text{LM}} = \prod_{m=1}^{3N} J_0^2(kx_m). \quad (3.8)$$

Da die maximale Amplitude jeder einzelnen Teilwelle x_m klein ist, liegt jeder Faktor J_0^2 in Gleichung (3.8) nahe bei eins. In der Seriendarstellung dieser Faktoren werden deshalb nur die Glieder bis zum quadratischen Term benötigt:

$$J_0(kx_m) = 1 - \frac{1}{4}(kx_m)^2 + \dots \quad (3.9)$$

Für den Lamb-Mössbauer-Faktor ergibt sich dadurch

$$\ln f_{\text{LM}} \approx -2 \sum \frac{1}{4} (kx_m)^2. \quad (3.10)$$

Mit der Definition des mittleren Auslenkungsquadrates des Kerns $\langle x^2 \rangle = \sum_m (x_m^2/2)$ wird Gleichung (3.10) zu:

$$\ln f_{\text{LM}} \approx -k^2 \cdot \langle x^2 \rangle. \quad (3.11)$$

Die Gleichung (3.11) ist exakt für eine unendlich große Anzahl Oszillatoren und führt zur allgemeinen Form des Lamb-Mössbauer-Faktors:

$$f_{\text{LM}} = e^{-k^2 \langle x^2 \rangle} = e^{-\frac{E_0^2}{\hbar^2 c^2} \langle x^2 \rangle}. \quad (3.12)$$

Aus Gleichung (3.12) folgt, dass ein großer Wert für f_{LM} erreicht wird, wenn das mittlere Auslenkungsquadrat des Kerns kleiner als das Quadrat der Wellenlänge des abgestrahlten γ -Quants ist. Dieses begrenzt die obere Energie der γ -Strahlen auf 100-150 keV, oberhalb derer der Mössbauer-Effekt nicht beobachtet werden kann. Aus demselben Grund gibt es auch eine obere Grenze für $\langle x^2 \rangle$. Der Mössbauer-Effekt kann daher nicht in Gasen oder Flüssigkeiten stattfinden, wo Diffusionsbewegung vorherrscht. Der Festkörper, in dem der Mössbauer-Effekt beobachtet werden kann, muss nicht zwingend kristallin sein; er kann auch amorph sein [Sch97, Bar00].

3.2.2.2 Quantenmechanische Betrachtung des Mössbauer-Effektes

Obwohl ein qualitativer Ausdruck des Lamb-Mössbauer-Faktors aus der klassischen Theorie abgeleitet werden kann, sind zur richtigen Beschreibung der Temperaturabhängigkeit weitere Annahmen bezüglich des Schwingungsspektrums des Gitters nötig. Die klassische Theorie eines harmonischen Oszillators sagt eine direkte Proportionalität zwischen dem mittleren Auslenkungsquadrat und der Temperatur T voraus. In der quantenmechanischen Theorie ist die mittlere Energie eines Oszillators im Zustand S gegeben durch:

$$E_S = \hbar \mathbf{W}_S \cdot \left(n_S + \frac{1}{2} \right). \quad (3.13)$$

Die mittlere Besetzungszahl n_S ist durch die Bose-Einstein-Statistik gegeben:

$$n_S = \frac{1}{e^{\hbar \mathbf{W}_S / k_{\text{B}} T} - 1}. \quad (3.14)$$

Mit den oben genannten Annahmen kann der Lamb-Mössbauer-Faktor wie folgt dargestellt werden:

$$f_{\text{LM}} = \exp \left[-\frac{\hbar \cdot k^2}{3N \cdot M} \sum_s \frac{1}{\mathbf{W}_s} \left(n_s + \frac{1}{2} \right) \right]. \quad (3.15)$$

Mit Gleichung (3.2) und $g(\mathbf{W})$ als Frequenzverteilung der Schwingungszustände des Gitters (Phononenzustandsdichte) wird aus Gleichung (3.15):

$$f_{\text{LM}} = \exp \left\{ -\frac{2E_{\text{R}}}{3N \cdot \hbar} \int_0^{\mathbf{W}_{\text{max}}} \frac{1}{\mathbf{W}_s} \left(n(\mathbf{W}) + \frac{1}{2} \right) g(\mathbf{W}) d\mathbf{W} \right\}. \quad (3.16)$$

Das Emissionsspektrum in Abbildung 3.2 ist nur für einen klassischen Oszillator gültig. Ein Vergleich zwischen dem klassischen und dem quantenmechanischen Fall zeigt Abbildung 3.3. Im klassischen Fall ist der Lamb-Mössbauer-Faktor bei $T = 0$ K gleich 1, da keine Gitterschwingungen vorhanden sind, während bei höheren Temperaturen das Emissionsspektrum symmetrisch zu \mathbf{w}_0 verbreitert ist und der Lamb-Mössbauer-Faktor exponential mit der Temperatur sinkt. Aus quantenmechanischer Sicht ist schon bei $T = 0$ K der Lamb-Mössbauer-Faktor wegen der Nullpunktsschwingung kleiner als eins. Der Schwerpunkt des Emissionsspektrums ist immer zu kleineren Frequenzen als \mathbf{w}_0 verschoben, und zwar um einen Betrag, der der Rückstoßenergie des freien Kerns entspricht [Lip60]. Bei $T = 0$ K gibt es keine Emissionslinien mit Frequenzen größer als \mathbf{w}_0 , da keine Energie von den Phononen erhalten werden kann. Mit dem Anstieg der Temperatur nimmt die Besetzungszahl der Phononenzustände zu und das Emissionsspektrum um \mathbf{w}_0 herum wird zunehmend symmetrischer.

Aus Gleichung (3.16) geht klar hervor, dass zur Berechnung des Lamb-Mössbauer-Faktors die Phononenzustandsdichte $g(\mathbf{W})$ des Festkörpers bekannt sein muss. Im Folgenden wird der Begriff der Phononenzustandsdichte eine zentrale Funktion einnehmen. Obwohl in der Physik der Begriff der Zustandsdichte (engl. *density-of-states*, kurz DOS) auch für andere Objekte, wie z. B. Elektronen, gebraucht wird, wird durchgängig in dieser Arbeit die Abkürzung DOS für die Phononenzustandsdichte gebraucht.

Obwohl das Debye-Modell eine grobe Näherung darstellt, kann es zur Berechnung von $g(\mathbf{W})$ benutzt werden. Dieses Modell nimmt ein kontinuierliches Spektrum an Schwingungsfrequenzen bis zu einer maximalen Frequenz \mathbf{w}_D an. Die Phononenzustandsdichte hat die Form:

$$g(\mathbf{W}) = \begin{cases} \frac{9N}{\mathbf{W}_D^3} \cdot \mathbf{W}^2 & \text{für } \mathbf{W} \leq \mathbf{W}_D \\ 0 & \text{für } \mathbf{W} > \mathbf{W}_D \end{cases}. \quad (3.17)$$

Eine Abbildung des Debye-Modells ist in Kapitel 3.5.3.1 gezeigt.

Das Einsetzen dieser Phononenzustandsdichte in Gleichung (3.16) ergibt den Ausdruck für den Lamb-Mössbauer-Faktor im Debye-Modell:

$$f_{\text{LM}}(T) = \exp \left\{ -\frac{6E_{\text{R}}}{k_{\text{B}} \mathbf{Q}_D} \cdot \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\mathbf{Q}_D} \right)^2 \cdot \int_0^{\mathbf{Q}_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right] \right\}, \quad (3.18)$$

dabei ist $\mathbf{Q}_D = \hbar \cdot \mathbf{W}_D / k_{\text{B}}$ die Debye-Temperatur.

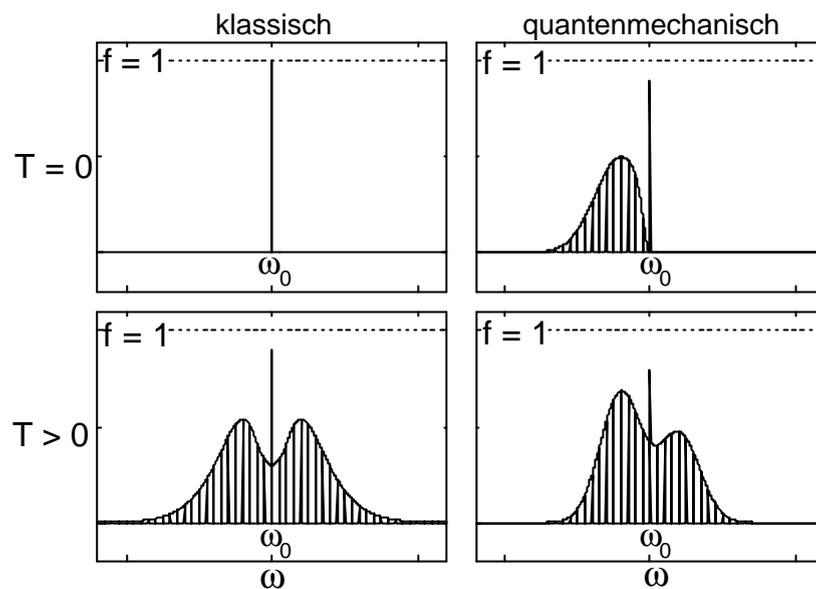


Abbildung 3.3: Vergleich der Emissionsspektren von Kernen im Festkörper bei unterschiedlichen Temperaturen in der klassischen und quantenmechanischen Betrachtungsweise (nach [Sch97]).

Es ist offensichtlich, dass die Bedingung $T < Q_D$ (mit der Ausnahme $E_R \ll k_B Q_D$) erfüllt sein muss, um einen großen rückstoßfreien Anteil zu erhalten. Dies begrenzt den Temperaturbereich, in dem die Mössbauer-Spektroskopie betrieben werden kann [Bar00].

3.3 Die konventionelle Mössbauer-Spektroskopie

In der konventionellen Mössbauer-Spektroskopie (MS) wird als Quelle der γ -Strahlung radioaktives Material des Mössbauer-Isotopes verwendet. Bei Fe ist dies eine ^{57}Co -Quelle, die über den β^+ -Zerfall mit einer Halbwertszeit von 272 Tagen in angeregte Zustände des ^{57}Fe übergeht, die im Folgenden die Mössbauer- γ -Quanten aussenden. Aufgrund der rückstoßfreien Emission von γ -Quanten in Festkörpern ist auch die rückstoßfreie Absorption dieser γ -Quanten möglich, die wie oben gezeigt (Gleichung (3.1)) nur eine sehr schmale Energiebreite besitzen. Wird die Quelle bzw. der Absorber mechanisch bewegt, so wird eine Energieverschiebung der ausgesandten bzw. absorbierten γ -Quanten um den Betrag $E_D = (v/c) \cdot E_\gamma$ aufgrund der Doppler-Verschiebung erreicht. Ist die Geschwindigkeit groß genug, so ist resonante Absorption nicht mehr möglich. Durch Variation der Geschwindigkeit in einem bestimmten Bereich können jedoch die energetischen Zustände des Mössbauer-Kerns studiert werden. Je nach lokaler Umgebung können diese energetischen Zustände sehr unterschiedlich ausfallen. Zur Untersuchung derselben wird in einem konventionellen Mössbauer-Experiment z. B. die Quelle periodisch vor und zurück bewegt und die Transmission hinter der Probe mit einem geeigneten Detektor als Funktion der Geschwindigkeit der Quelle aufgenommen. Zur Messung der energetischen Aufspaltungen in ^{57}Fe von weniger als 500 neV reichen maximale Geschwindigkeiten von 10 mm/s aus.

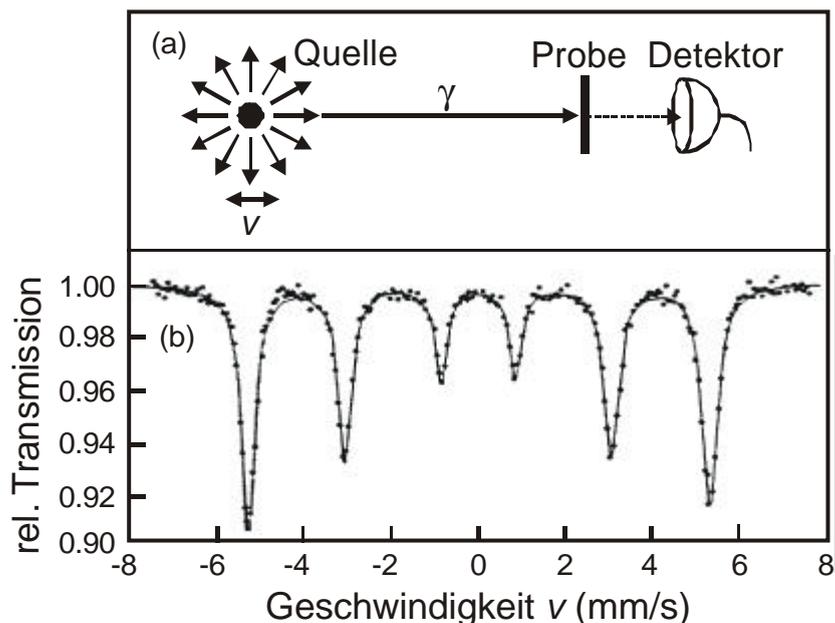


Abbildung 3.4: (a) Prinzipieller Aufbau eines konventionellen Mössbauer-Experiments. (b) ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum von α -Fe unter Normalbedingungen. Die relative Energie zwischen Quelle und Absorber ist in mm/s angegeben ($1 \text{ mm/s} = 48 \text{ neV}$). Die Quelle war ^{57}Co in einer Rhodium-Matrix.

3.4 Nukleare Vorwärtsstreuung mit Synchrotronstrahlung

Soll die radioaktive Quelle, wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, durch eine Röntgenquelle ersetzt werden, so tritt das Problem auf, dass die Energiebreite auch mit den besten Monochromatoren ($< 1 \text{ meV}$) noch weit größer (10^5 - 10^6 mal) ist als die Energiebreite der nuklearen Zustände. Bei der Mössbauer-Spektroskopie mit Synchrotronstrahlung wird eine andere Eigenschaft des Mössbauer-Isotopes genutzt, und zwar der zeitlich um die Lebenszeit des angeregten Niveaus verzögerte Zerfall nach der Anregung mit Synchrotronstrahlung. Da durch geeignete Wahl der Zeitstruktur der Synchrotronstrahlung (siehe Kapitel 2.3) die Anregung nur in einem sehr kurzen Zeitfenster (10^{-10} s) stattfindet und danach ein relativ langes Zeitfenster (10^{-7} s) ohne Anregung besteht, kann der zeitliche Zerfall der Probe studiert werden. Zudem wird der Umstand genutzt, dass der Zerfall angeregter elektronischer Zustände im Bereich von 10^{-14} s liegt und dadurch die kernresonanten Prozesse nicht überlagert, z. B. die Emission von K-Röntgenstrahlung. Somit wird das Zeitspektrum des Zerfalls der angeregten Kernniveaus der Probe aufgenommen. Sind diese Kernniveaus durch Hyperfeinwechselwirkungen aufgespalten, können aus den Interferenzen in der Zerfallskurve Informationen über lokale Bedingungen, z. B. magnetische Hyperfeinfelder, gewonnen werden. Da nur die von der Synchrotronstrahlung in Vorwärtsrichtung emittierten γ -Quanten zu diesem Effekt beitragen, wird diese Methode auch als nukleare Vorwärtsstreuung (engl. *nuclear forward scattering*, kurz NFS) bezeichnet. Nähere Informationen hierzu sind zu finden in [Ger99, Lüb00b] und in den Referenzen darin.

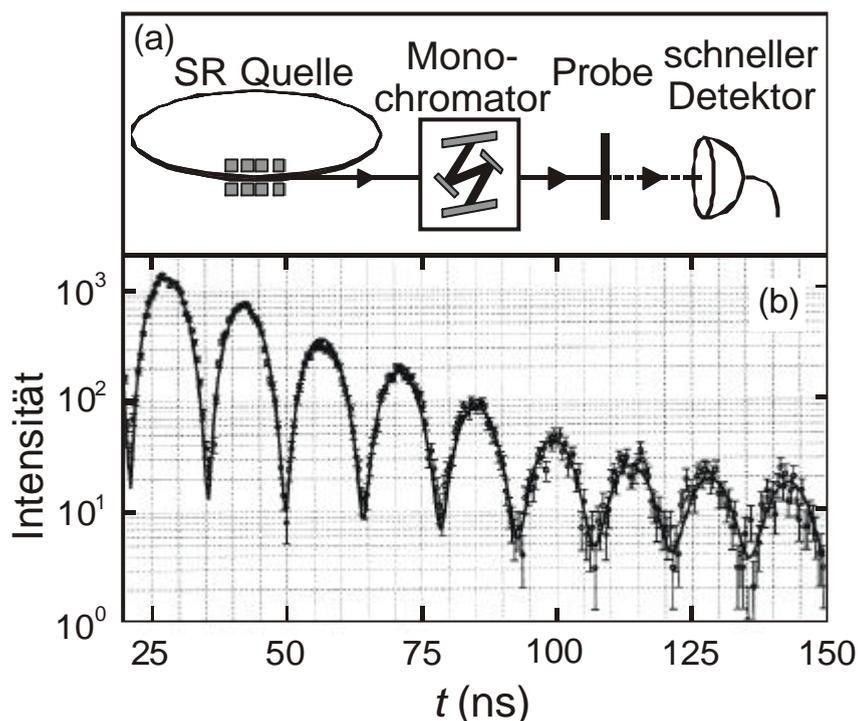


Abbildung 3.5: (a) Prinzipieller Aufbau eines NFS-Experiments. Die Energie des Monochromators wird auf E_0 gesetzt. (b) ^{57}Fe -NFS-Spektrum von α -Fe in einem externen magnetischen Feld.

3.5 Unelastische Kernstreuung

Beim Mössbauer-Effekt wird das Augenmerk auf die resonant elastisch gestreuten Photonen ($E = E_0$) gerichtet, also die Photonen, die rückstoßfrei gestreut werden. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist gegeben durch den Lamb-Mössbauer-Faktor f_{LM} . Gestreute Photonen mit $E \neq E_0$ trugen in den vorhergehenden Betrachtungen nur zum Untergrund bei. Die resonante Kernstreuung ist aber auch für Photonen mit $E \neq E_0$ möglich, wenn der Rückstoß des ^{57}Fe -Kerns mit einbezogen wird, was durch einen Energietransfer vom oder zum Kristallgitter ermöglicht wird, damit die Resonanzbedingung $E = E_0$ erfüllt werden kann. Dieser unelastische Teil der Kernstreuung, welcher den Verlustteil $(1 - f_{\text{LM}})$ in der Mössbauer-Spektroskopie und in der nuklearen Vorwärtsstreuung darstellt, ist Grundlage für eine neuartige Spektroskopiemethode zum Studium der Gitterdynamik, die in dieser Arbeit angewandt wird.

Die Voraussetzung für diese Methode ist die Abstimbarkeit der Synchrotronstrahlung zur energieabhängigen Messung der unelastischen Kernstreuung (engl. *nuclear inelastic scattering*, kurz NIS) in einem Energiebereich von ± 100 meV, in dem die Energien der Gitterschwingungen typischerweise liegen. Im Gegensatz zu anderen Methoden, wie der unelastischen Neutronen-, Röntgen- und Raman-Streuung, werden bei der NIS keine Phononendispersionszweige vermessen, sondern es wird ein direkter Zugang zur Phononenzustandsdichte $g(E)$ eröffnet.

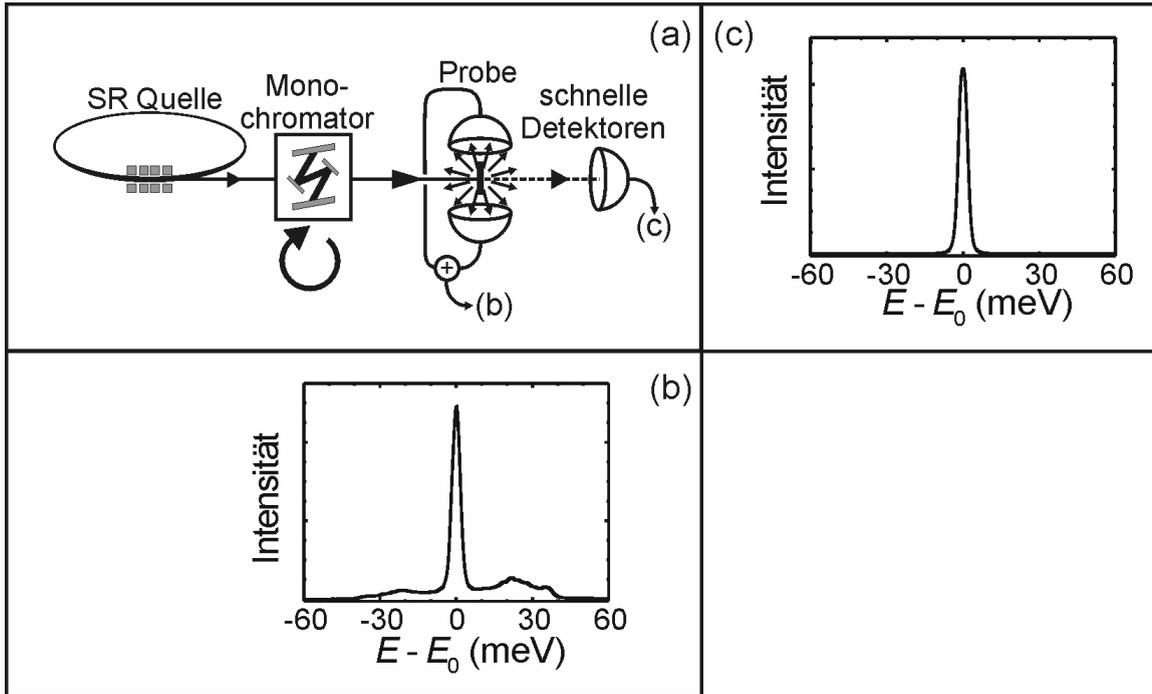


Abbildung 3.6: (a) Prinzipieller Aufbau eines NIS-Experiments. Die Energie des Monochromators wird in einem Bereich um die Resonanzenergie E_0 herum variiert. (b) Das NIS-Signal der Probe. (c) Die Energieauflösungsfunktion des Monochromators.

3.5.1 Grundlagen

Die ersten NIS-Messungen wurden in [Set95, Stu95] beschrieben. Die prinzipielle Methode wird im Folgenden erläutert: Die eingestrahlte Energie E der Synchrotronstrahlung wird mit Hilfe eines Monochromators im Bereich von ± 100 meV um die Resonanzenergie des Mössbauer-Isotopes variiert und die zeitlich verzögert unelastisch gestreuten Photonen werden integral im synchrotronstrahlungsfreien Zeitfenster detektiert. Da der unelastische Streuprozess inkohärent ist, werden die Photonen in alle Raumrichtungen gestreut und können seitlich zur Probe registriert werden, so dass die in Vorwärtsrichtung elastisch gestreuten Photonen das gemessene Spektrum nicht verfälschen. Der erlaubte Impulsübertrag wird nur durch die Richtung der einfallenden SR bestimmt und nicht durch den experimentellen Aufbau und die Position des Detektors zur Einstrahlrichtung spielt, anders als bei der unelastischen Neutronen- oder Röntgenstreuung, keine Rolle. Phononen mit jedem Impuls, der durch die Dispersionsrelation für den bestimmten Energietransfer erlaubt ist, tragen gleichermaßen zur NIS bei. Die NIS-Methode mittelt aus diesem Grund über alle Gitterschwingungen und benötigt deshalb keine Einkristalle, was für die hier vorgestellten Hochdruckuntersuchungen von entscheidender Bedeutung ist.

Die gemessene Intensität hängt von der Wahrscheinlichkeit ab, wie viele Phononen eine Energie von $E - E_0$ besitzen. Die drei Bereiche eines NIS-Spektrums zeigt Abbildung 3.7a. Die elastische Linie bezieht sich auf die Prozesse, bei denen es keinen Energietransfer zum Kristallgitter gibt ($E = E_0$). Photonen mit einer Energie kleiner der Resonanzenergie ($E < E_0$) können den Kern nur durch Vernichtung eines Phonons anregen. Umgekehrt kann

ein Photon mit einer größeren Energie ($E > E_0$) resonant absorbiert werden, wenn ein Phonon erzeugt wird. In Abbildung 3.7b wird schematisch das NFS-Signal gezeigt, das in Vorwärtsrichtung gemessen wird. In diesem Fall geschieht nur eine elastische Streuung, so dass $E = E_0$ ist. Dieses Spektrum zeigt die Instrumentenfunktion des hochauflösenden Monochromators, da die Linienbreite der Kernanregung vernachlässigbar klein ist. Zudem gibt die Lage dieser Linie die Position der Kernresonanz wieder, was im Phononenspektrum dem Energienullpunkt entspricht.

Bei sehr kleinen oder verdünnten Proben reicht normalerweise die Messung eines NIS-Spektrums, welches 30-60 Minuten Aufnahmezeit benötigt, nicht aus. Es werden aus diesem Grund diverse Spektren gemessen und zu einem Spektrum aufsummiert. Zur Summation wird die Resonanzenergie im Spektrum als Referenzpunkt benötigt. Die Messzeit eines solchen NIS-Spektrums, z. B. unter Hochdruck, kann dann Stunden bis Tage dauern.

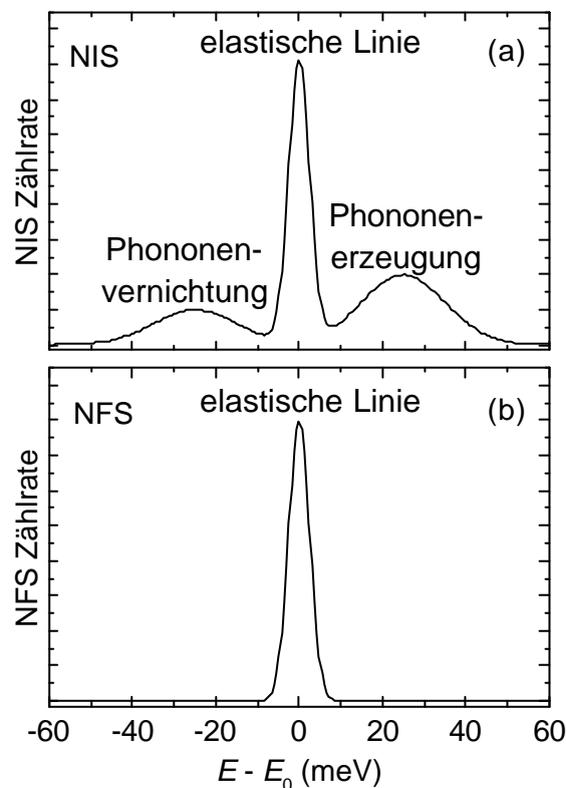


Abbildung 3.7: (a) Dieser Graph zeigt ein schematisches NIS-Spektrum mit der elastischen Linie bei $E = E_0$ und den beiden Seitenbändern mit Phononenerzeugung ($E < E_0$) und Phononenvernichtung ($E > E_0$). (b) Das Spektrum in Vorwärtsrichtung gibt die Monochromatorfunktion wieder, die zum Abzug der elastischen Linie im NIS-Spektrum benötigt wird.

Wie oben beschrieben, werden für NIS-Experimente keine Einkristalle, wie sie bei der Neutronenbeugung benutzt werden, benötigt. Wird in einem NIS-Experiment jedoch ein Einkristall [Chu97, Koh98, Pau01] oder eine anderweitig orientierte Probe benutzt, so hängt die gemessene Phononenzustandsdichte von der Lage des Synchrotronstrahls zur Orientierungsachse der Substanz ab, wie in [Koh98] beschrieben. In diesem Fall wird die

projizierte DOS (PDOS) gemessen. Es können dann in der PDOS Maxima an Stellen mit hohen Dichten im \mathbf{q} Raum entstehen, wo $|\text{grad}_{\mathbf{q}} h\mathbf{w}_j(\mathbf{q})|$ sehr klein für die Phononenzweige j ist. Die normale DOS enthält die Beiträge aller Zweige und alle Bereiche hoher Dichte tragen nur richtungsgemittelt zur DOS bei.

Einige Eigenschaften der unelastischen Kernstreuung sind folgende:

a) NIS eröffnet einen direkten Zugang zur Phononenzustandsdichte. Im Gegensatz zur kohärenten unelastischen Neutronenstreuung wird kein theoretisches Modell benötigt. Die Experimente können mit Pulverproben statt Einkristallen durchgeführt werden, was dann von Vorteil ist, wenn z. B. bei einer Phasenumwandlung der Einkristall zerstört wird.

b) Durch Messung der PDOS von orientierten Proben können abhängig von Temperatur oder Druck die Verschiebungen einzelner Phononenmoden verfolgt werden.

c) NIS profitiert vom großen Wirkungsquerschnitt der resonanten Kernstreuung, der im Fall von ^{57}Fe fünf Größenordnungen über dem des Wirkungsquerschnittes für Neutronen liegt. In Verbindung mit einer kleinen Strahlgröße erlaubt dies Studien an sehr kleinen Proben, ermöglicht damit auch die hier vorgestellten Hochdruckexperimente.

d) NIS besitzt eine interne Energiereferenz. Der Energietransfer der gestreuten Photonen an das Phononensystem wird einfach bestimmt durch die Lage der eingestrahlten Energie zur Resonanzenergie. Eine Energieanalyse der gestreuten Teilchen, wie sie bei der unelastischen Neutronen- bzw. Röntgenstreuung durchgeführt werden muss, ist bei NIS nicht nötig. Es handelt sich bei NIS eigentlich um einen resonanten Absorptionsprozess.

e) Da NIS nur die Gitterschwingungen an den Gitterplätzen des Mössbauer-Isotopes registriert, wird nicht die gesamte Phononenzustandsdichte des Festkörpers bestimmt, sondern nur der mit dem Mössbauer-Isotop verknüpfte Teil davon. Dieses hat Vor- und Nachteile. Zum einen wird der Zugang zu Phononenzustandsdichten auf Substanzen beschränkt, die Mössbauer-Isotope aufweisen. Zum anderen aber kann selektiv an einer bestimmten Stelle im Gitter, z. B. an einem Untergitterplatz oder einem aktiven Zentrum in einem großen Molekül, die lokale Phononenzustandsdichte gemessen werden. Dies ist ein großer Vorteil bei biologischen Substanzen, z. B. Myoglobin [Ach02], in denen Fe eine aktive Rolle spielt. In den Fällen also, wo das Mössbauer-Isotop mit anderen Elementen in einem Festkörper vorliegt, wird mit NIS die partielle DOS bestimmt. Ein Beispiel für die Kombination von partiellen Zustandsdichten, die mit ^{57}Fe -NIS gemessen wurden, mit der gesamten Zustandsdichte, die mit unelastischer Neutronenbeugung (engl. *inelastic nuclear scattering*, kurz. INS) bestimmt wurde, wird in [Bra00] gegeben.

f) Der Streuuntergrund wird durch die spezielle Messtechnik der Detektion der zeitlich verzögert kernresonant gestreuten Photonen minimal gehalten. Bis auf das Rauschen des Zählers von ca. 0.01 Hz stammt jedes gezählte Photon mit typischen Raten von 1 bis 100 Hz von einem Kernstreuprozess. Dieses erweist sich als besonderer Vorteil bei Hochdruckuntersuchungen, da nur die Probe mit den kernresonanten Mössbauer-Kernen zum Streuprozess beiträgt, nicht jedoch das umgebende Material wie Diamantstempel oder das Be-Gasket.

3.5.2 Auswertung der NIS-Spektren

3.5.2.1 Bestimmung der Phononenzustandsdichte aus den NIS-Spektren

Die gemessenen Photonen in einem NIS-Experiment stammen von der vorherigen Absorption des Mössbauer-Isotopes. Nach [Stu95] ist die gemessene Intensität $I(E)$ proportional zur Absorptionswahrscheinlichkeit $S(E)$ und zur effektiven Anzahl r_{eff} an Mössbauer-Kernen in der Probe:

$$I(E) = k \cdot r_{\text{eff}} \cdot S(E) \quad \text{mit} \quad \int_{-\infty}^{\infty} S(E) dE = 1 \quad . \quad (3.19)$$

Hierbei ist E die Energie relativ zu E_0 und k eine Konstante, in der der einfallende Photonenstrom, der kernresonante Streuquerschnitt, die Fluoreszenzausbeute, die internen Konversionskoeffizienten und die Linienbreite des γ -Übergangs enthalten sind.

Unter der Annahme eines quasi-harmonischen Gitters mit gut definierten Phononenzuständen kann $S(E)$ in eine Reihe von n -Phononen-Beiträgen entwickelt werden [Stu95, Sin60]:

$$S(E) = \underbrace{f_{\text{LM}} \mathbf{d}(E)}_{S_{\text{el}}(E)} + f_{\text{LM}} \underbrace{\sum_{n=1}^{\infty} S_n(E)}_{S_{\text{un}}(E)} \quad (3.20)$$

mit dem elastischen Teil $S_{\text{el}}(E)$ und dem unelastischen Teil $S_{\text{un}}(E)$. Die relative Gewichtung des unelastischen Teils ist $1-f_{\text{LM}}$. Die Phononenzustandsdichte $g(E)$ ist proportional zum Ein-Phononen-Term $S_1(E)$. Die Multi-Phononen-Beiträge $S_n(E)$ für $n = 2$ werden berechnet durch Faltung von $S_{n-1}(E)$ mit $S_1(E)$:

$$S_1(E) = \frac{E_{\text{R}} \cdot g(|E|)}{E(1 - e^{-E/k_{\text{B}}T})} \quad , \quad (3.21)$$

$$S_n(E) = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} S_{n-1}(E - \mathbf{e}) \cdot S_1(\mathbf{e}) d\mathbf{e} \quad , \quad n \geq 2 \quad . \quad (3.22)$$

Die Wichtung des Streuprozesses, bei dem n Phononen beteiligt sind, kann mit Hilfe des Lamb-Mössbauer-Faktors abgeschätzt werden. Es gilt [Chu98]:

$$w_n = \frac{(-\ln(f_{\text{LM}}))^n}{n!} \quad (3.23)$$

Das Verhältnis zwischen Multi-Phononen-Beiträgen ($n = 2$) und Ein-Phononen-Beitrag ($\{\sum_{n=2} w_n\}/w_1$) bei α -Fe ($f_{\text{LM}} = 0.8$) beträgt 0.12, im Gegensatz zu SnO ($f_{\text{LM}} = 0.28$) mit einem Verhältnis von 1.01. Bei SnO ist also der Multi-Phononen-Beitrag so groß wie der Ein-Phononen-Beitrag.

Die unterschiedlichen Schritte zur Ermittlung von $g(E)$ aus $I(E)$ sind in Abbildung 3.8 für zwei hypothetische Festkörper mit einer Debye-artigen Phononenzustandsdichte abgebildet. Der Lamb-Mössbauer-Faktor wurde hierbei zu 0.8 für Fe bzw. 0.28 für SnO angenommen. Die Spektrometerfunktion wurde durch Faltung mit einer Gauß-Kurve mit 3 meV bzw. 1 meV FWHM einbezogen.

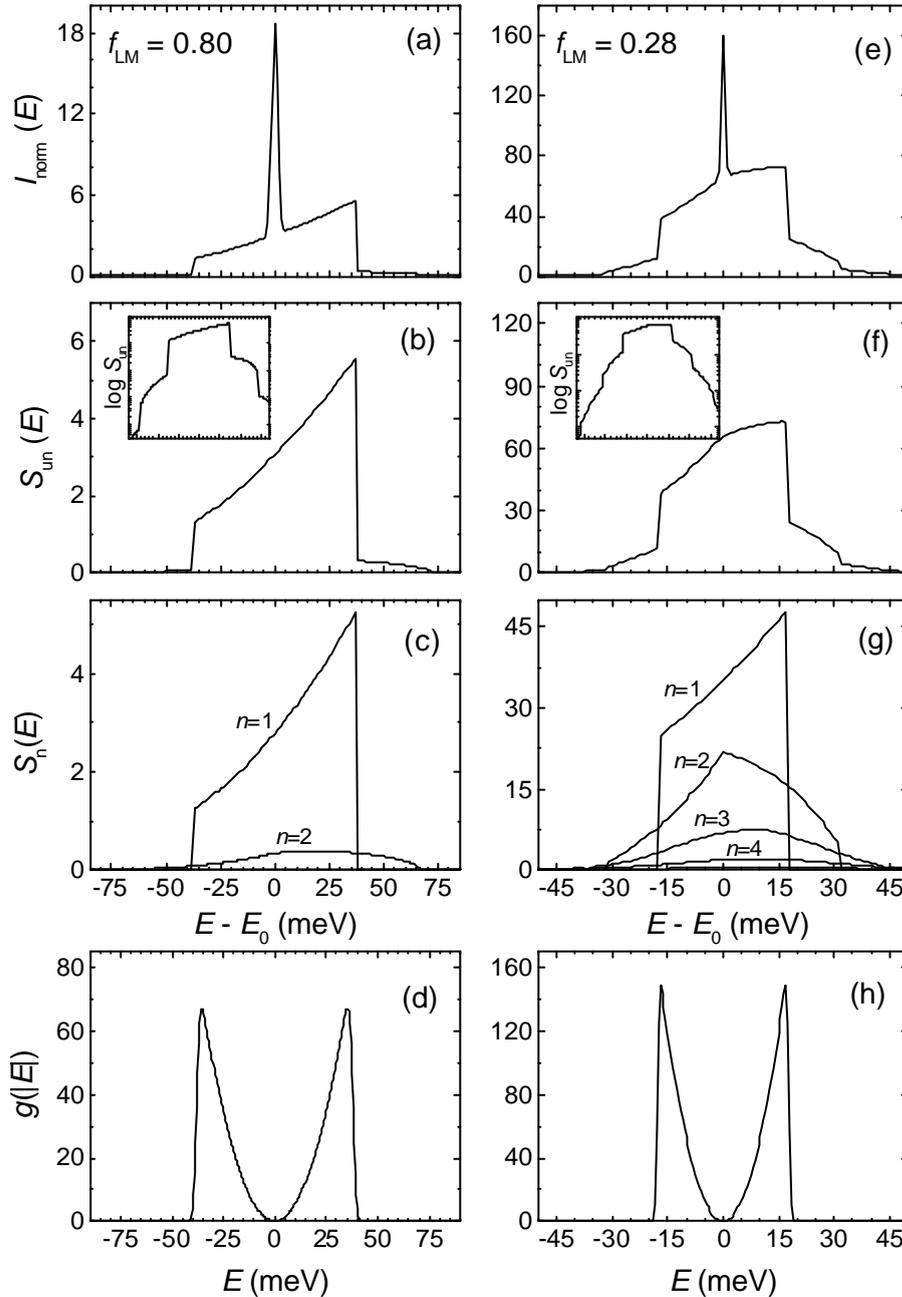


Abbildung 3.8: Simulierte NIS-Spektren für zwei ideale Debye-Festkörper mit einem Wert für f_{LM} vom 0.8 (linke Seite) bzw. 0.28 (rechte Seite). Bei 300 K entspricht dieses Eisen bzw. SnO. Die Monochromatorfunktion mit 3 meV bzw. 1 meV Auflösung wurde bei dieser Simulation berücksichtigt. Die Spektren in (a) und (e) sind mit Gleichung (3.24) normiert. Der Abzug der elastischen Linie (b, f) führt zum verbleibenden unelastischen Anteil $S_{un}(E)$ aus Gleichung (3.20). Im Einsatz ist diese Funktion logarithmisch zur Veranschaulichung der einzelnen Phononenbeiträge aufgetragen. Durch eine rekursive Prozedur mit Gleichung (3.22) können die einzelnen Phononenbeiträge (c, g) extrahiert werden. Aus $S_I(E)$ kann mit Gleichung (3.21) die Phononenzustandsdichte $g(E)$ (d, h) gewonnen werden.

Im Allgemeinen kann $S(E)$ nicht aus $I(E)$ durch Normierung der Gleichung (3.19) gewonnen werden, da die effektive Anzahl resonanter Kerne nicht konstant im gemessenen Energiebereich ist. Der Grund dafür ist der starke Anstieg der Absorption der einfallenden Synchrotronstrahlung bei der Resonanzenergie E_0 . Eine qualitative Abschätzung für den nuklearen Streuquerschnitt bei ^{57}Fe -Metall unter Normalbedingungen in Einheiten des photoelektronischen Streuquerschnitts \mathbf{s}_{pe} ergibt einen Wert bei E_0 von $560 \cdot \mathbf{s}_{\text{pe}}$ und für $E \neq E_0$ einen Wert von $0.0002 \cdot \mathbf{s}_{\text{pe}}$ [Stu03]. Der photoelektronische Streuquerschnitt ist im NIS-Messbereich konstant anzusehen. Deshalb sinkt die Konstante k in Gleichung (3.19) stark bei E_0 und das Verhältnis zwischen der elastischen Linie und dem restlichen Spektrums ist nicht klar definiert. Eine Möglichkeit zur Lösung des Normierungsproblems der NIS-Spektren wird in [Stu95] beschrieben. Diese Methode nutzt die Eigenschaft von $S(E)$, denn das erste Moment $\int S(E) \cdot E \, dE$ ist gleich der Rückstoßenergie E_R des freien Kerns [Lip60, Lip95]. Da angenommen wird, dass die elastische Linie von $I(E)$ symmetrisch um E_0 ist, hat sie keinen Effekt auf das erste Moment und der unelastische Teil von $I(E)$ kann richtig normiert werden.

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} I(E) E \, dE &= \textit{konst.} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{r}_{\text{eff}} S(E) E \, dE \\
&= \textit{konst.} \cdot \left(\underbrace{\mathbf{r}_{\text{eff}}^{\text{el}} \int_{-\infty}^{\infty} S_{\text{el}}(E) E \, dE}_{=0} + \underbrace{\mathbf{r}_{\text{eff}}^{\text{un}} \int_{-\infty}^{\infty} S_{\text{un}}(E) E \, dE}_{=E_R} \right) \\
&= \textit{konst.} \cdot \mathbf{r}_{\text{eff}}^{\text{un}} \cdot E_R \\
\Rightarrow I_{\text{norm}}(E) &= \frac{E_R}{\int_{-\infty}^{\infty} I(E) E \, dE} I(E) \tag{3.24}
\end{aligned}$$

Nach Anpassung und Abzug der elastischen Linie entspricht das so erhaltene Spektrum dem n-Phononenanteil $S_{\text{un}}(E)$ der Absorptionswahrscheinlichkeit. Die Integration ergibt den rückstoßfreien Anteil $1-f_{\text{LM}}$ (Gleichung (3.20)). Dementsprechend kann f_{LM} ohne Kenntnis der Anzahl der ^{57}Fe -Kerne in der Probe bestimmt werden, im Gegensatz zum klassischen Mössbauer-Effekt oder NFS.

$S_{\text{un}}(E)$ wird nun entfaltet und zwar in die unterschiedlichen n-Phononenanteile $S_n(E)$ ($n = 1, 2, 3 \dots$) mit einer iterativen Schleife gemäß Gleichung (3.22) bis zu einem $S_n(E)$, das vernachlässigbar klein ist [Stu95, Lüb00b]. Die Phononenzustandsdichte $g(E)$ kann nun aus $S_1(E)$ mit Gleichung (3.21) bestimmt werden.

Durch den Gebrauch des Bose-Besetzungsfaktors $n_B(E, T) = 1/(\exp(E/k_B T) - 1)$ kann die Gleichung (3.21) für den Ein-Phononen-Term $S_1(E)$ auch geschrieben werden als:

$$E < 0: \quad S_1(E) = \frac{E_R \cdot g(|E|)}{|E|} \cdot n_B(E, T) \quad \text{Phononenvernichtung} \tag{3.25}$$

$$E > 0: \quad S_1(E) = \frac{E_R \cdot g(|E|)}{|E|} \cdot (n_B(E, T) + 1) \quad \text{Phononenerzeugung} \tag{3.26}$$

Deshalb ist der Teil der Phononenvernichtung proportional zur Besetzung der Phononenzustände $n_B(E, T)$ und verschwindet bei tiefen Temperaturen. Der Phononen erzeugende Teil ist proportional zu $n_B(E, T) + 1$ und ist somit auch bei $T = 0$ K größer null, was zu einem $f_{LM}(T = 0 \text{ K}) < 1$ führt. Ein eingestrahktes Photon kann nur Energie gewinnen, wenn diese von einem vorhandenen Phonon genommen wird, wohingegen die Abgabe von Energie auf zwei Arten erfolgen kann: Die Energie eines bereits vorhandenen Phonons wird erhöht oder es wird ein neues erzeugt. Das Intensitätsverhältnis zwischen den beiden Seitenbändern eines NIS-Spektrums lautet:

$$\frac{n_B(E, T) + 1}{n_B(E, T)} = e^{E/k_B T}. \quad (3.27)$$

3.5.2.2 Auswertung richtungsabhängiger DOS-Spektren und Differenzmethode

Bei der richtungsabhängigen Messung der PDOS in einem anisotropen Material, wie Einkristallen oder texturierten Proben, können DOS-Spektren gemessen werden, die sich zum Teil stark voneinander unterscheiden. Die Absorptionswahrscheinlichkeit $S(E)$ ist in diesem Fall abhängig von der Richtung des eingestrahkten Photons s ($s = \mathbf{k}/|\mathbf{k}|$) und wird somit zu $S(E, \mathbf{k})$ [Chu97, Koh98]. Aus den Gleichungen (3.20) bis (3.22) werden die Folgenden:

$$S(E, s) = \underbrace{f_{LM}(s) \mathbf{d}(E)}_{S_{el}(E, \mathbf{k})} + \underbrace{f_{LM}(s) \sum_{n=1}^{\infty} S_n(E, s)}_{S_{un}(E, \mathbf{k})}, \quad (3.28)$$

$$S_1(E, s) = \frac{E_R \cdot g(E, s)}{E(1 - e^{-E/k_B T})}, \quad (3.29)$$

$$S_n(E, s) = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} S_{n-1}(E - \mathbf{e}, s) \cdot S_1(\mathbf{e}, s) d\mathbf{e} \quad , \quad n \geq 2. \quad (3.30)$$

Hierbei ist $f_{LM}(s)$ der anisotrope Lamb-Mössbauer-Faktor und die projizierte DOS

$$g(E, s) = \sum_{j, \mathbf{q}} \mathbf{d}(E - E_j(\mathbf{q})) \cdot |s \cdot \mathbf{e}_j(\mathbf{q})|^2 \quad (3.31)$$

mit der Energie $E_j(\mathbf{q})$ eines Phonons im Zweig j mit dem Wellenvektor \mathbf{q} und der Projektion des Polarisationsvektors \mathbf{e}_j des resonanten Kerns auf den normalisierten Wellenvektor s des Photons. Der Ausdruck $|s \cdot \mathbf{e}_j(\mathbf{q})|^2$ entspricht dem Wert $\cos^2 \mathbf{f}$, wobei \mathbf{f} der Winkel zwischen dem Wellenvektor \mathbf{k} des Photons und dem Polarisationsvektor \mathbf{e}_j des Phonons ist.

Um die Unterschiede in $g(E, s)$ aus Gleichung (3.31) deutlicher hervorzuheben und ausgewählte Bereiche hoher Phononenzustandsdichten extrahieren zu können, wird die im Folgenden für einfache Vorzugsorientierung (d. h. eine Achse der Einheitszelle zeigt eine Vorzugsorientierung auf, die zwei anderen stehen im Fall eines orthogonalen Systems senkrecht darauf aber statistisch in der Ebene verteilt) beschriebene Methode angewandt: In den zwei PDOS-Spektren, bei denen einmal die Vorzugsorientierung parallel zur Ausbreitungsrichtung der Synchrotronstrahlung ($g_p(E)$) und einmal senkrecht ($g_s(E)$) dazu liegt, sind im Fall noch vorhandener statistisch verteilter Probe auch Anteile der mittleren DOS vorhanden. Um diesen Hintergrund von den beiden PDOS-Spektren zu eliminieren,

wird von einer PDOS g_p mit einem Faktor z ($0 = z = 1$) multiplizierte andere PDOS subtrahiert. Der Faktor z richtet sich nach der Stärke der Texturierung der Probe und der Größe des Winkels F zwischen Synchrotronstrahl und Vorzugsorientierung. Bei dieser Subtraktionsmethode muss darauf geachtet werden, dass die so entstehenden neuen PDOS, $g_p'(E)$ und $g_s'(E)$ keine statistisch relevanten negativen Zustandsdichten aufweisen. Dieses kann durch Wahl von z beeinflusst werden. Der Faktor z ist unterschiedlich für beide Richtungen.

$$\begin{aligned} g_p'(E) &= g(E)_p - z_p \cdot g_s(E) \\ g_s'(E) &= g(E)_s - z_s \cdot g_p(E) \end{aligned} \quad (3.32)$$

Die so erzeugten neuen PDOS werden im Folgenden reduzierte PDOS genannt.

Eine Abschätzung von $z_{p,s}$ für ein hexagonales bzw. tetragonales Pulver mit einfacher Vorzugsorientierung der c-Achse soll im Folgenden aufgestellt werden. s ist wie oben der auf eins normierte Vektor der einfallenden Synchrotronstrahlung, s_c der Anteil in c-Richtung und $s_{a,b}$ derjenige in der a,b-Ebene. e ist der Polarisationsvektor des resonanten Kerns. Wird ein nicht-texturiertes Pulver vermessen, so sollte sich das gemessene DOS-Spektrum in erster Näherung aus den PDOS der a,b-Ebene und der c-Achse mit den folgenden Anteilen zusammensetzen:

$$\text{a,b-Ebene: } Q_{a,b} = \frac{1}{16\pi^2} \int_{A_1} \int_{A_2} |s_{a,b}(A_2) \cdot e(A_1)|^2 dA_2 dA_1, \quad (3.33)$$

$$\text{c-Achse: } Q_c = \frac{1}{16\pi^2} \int_{A_1} \int_{A_2} |s_c(A_2) \cdot e(A_1)|^2 dA_2 dA_1. \quad (3.34)$$

Hierbei nehmen s und e alle Richtungen auf der Einheitskugelfläche A ein. Es zeigt sich ein Verhältnis des Anteils der c-Achse zu dem der a,b-Ebene von 1:2. Bei der Messung der Phononenzustandsdichte mit Vorzugsorientierung und dem Winkel F zwischen der Texturachse und der Synchrotronstrahlung zeigen sich die folgenden Anteile:

$$\text{a,b-Ebene: } Z_{a,b}(F) = \frac{1}{4\pi} \int_A |s_{a,b}(F) \cdot e(A)|^2 dA, \quad (3.35)$$

$$\text{c-Achse: } Z_c(F) = \frac{1}{4\pi} \int_A |s_c(F) \cdot e(A)|^2 dA. \quad (3.36)$$

Bei der Messung in der 0° -Geometrie, also entlang der c-Achse, entfällt der a,b-Ebenen-Anteil. Bei einer Messung nahe einer 90° -Geometrie kommt zum größeren a,b-Ebenen-Anteil auch ein kleiner c-Achsen-Anteil hinzu.

Bei der Messung einer texturierten Pulverprobe in einem Winkel F zur Texturachse sind somit die Anteile des reinen Pulvers als auch die der orientierten Probe enthalten. Die Vorzugsorientierung habe den Wert w , der zwischen 0 und 1 liegen kann. Bei der Messung der Phononenzustandsdichte in der 0° -Geometrie hat somit der c-Achsen-Anteil den Wert:

$$y_{c,0}(w) = w \cdot Z_c(0) + (1-w) \cdot Q_c, \quad (3.37)$$

und der a,b-Ebenen-Anteil den Wert:

$$y_{a,b,0}(w) = (1-w) \cdot Q_{a,b}. \quad (3.38)$$

Bei der Messung in einem Winkel \mathbf{F} zur Texturachse ergeben sich die folgenden Anteile:

$$y_{c,\mathbf{F}}(w,\mathbf{F}) = w \cdot Z_c(\mathbf{F}) + (1-w) \cdot Q_c \quad (3.39)$$

bzw.

$$y_{a,b,\mathbf{F}}(w,\mathbf{F}) = w \cdot Z_{a,b}(\mathbf{F}) + (1-w) \cdot Q_{a,b} \quad (3.40)$$

Um nun aus dem in der 0° -Geometrie gemessenen Spektrum sämtlichen a,b-Anteil zu eliminieren, muss ein bestimmter Anteil der in der nahezu 90° -Geometrie gemessenen Phononenzustandsdichte subtrahiert werden. Dieser Faktor ist der oben beschriebene Wert von \mathbf{z}_p und beträgt:

$$\mathbf{z}_p(w,\mathbf{F}) = \frac{y_{a,b,0}}{(y_{a,b,0} + y_{c,0})} \cdot \frac{(y_{a,b,\mathbf{F}} + y_{c,\mathbf{F}})}{y_{a,b,\mathbf{F}}} \quad (3.41)$$

Der Wert von \mathbf{z}_s ist:

$$\mathbf{z}_s(w,\mathbf{F}) = \frac{y_{c,\mathbf{F}}}{(y_{a,b,0} + y_{c,\mathbf{F}})} \cdot \frac{(y_{a,b,0} + y_{c,0})}{y_{c,0}} \quad (3.42)$$

Die Werte von $\mathbf{z}_{p,s}$ sind also abhängig vom Grad der Vorzugsorientierung w und dem Winkel zwischen dem Synchrotronstrahl und der Vorzugsorientierung. Wäre \mathbf{F} im Idealfall 90° , so wäre $\mathbf{z}_{p,s}$ nur von w abhängig. Aus technischen Gründen ist diese Messgeometrie leider meistens nicht möglich.

3.5.3 Aus der Phononenzustandsdichte abgeleitete Größen

Aus den abgeleiteten Phononenzustandsdichten können eine Vielzahl von physikalischen Größen errechnet werden, die nun im Einzelnen vorgestellt werden.

3.5.3.1 Debye-Temperatur Q_D

Im Debye-Modell ist die Phononenzustandsdichte $g_D(E)$ bis zu einer maximalen Energie E_D proportional zu E^2 . Oberhalb von E_D ist die Zustandsdichte gleich null.

$$g_D(E) = \begin{cases} \mathbf{a} \cdot E^2, & E \leq E_D \\ 0, & E > E_D \end{cases} \quad (3.43)$$

Die Proportionalitätskonstante \mathbf{a} wird so gewählt, dass $\int g_D(E) dE$ gleich eins ist. Somit ergibt sich für \mathbf{a} :

$$\mathbf{a} = \frac{3}{E_D^3} \quad (3.44)$$

Die maximale Energie E_D kann mit Hilfe von k_B in einen Temperaturwert Q_D , der so genannten Debye-Temperatur, umgerechnet werden.

$$Q_D = \frac{E_D}{k_B} \quad (3.45)$$

Ein Grundmerkmal des Debye-Modells ist, dass die Phononenzustandsdichte $g_D(E)$ durch einen einzigen Parameter Q_D beschrieben werden kann. Dies erlaubt eine einfache Beschreibung der Volumenabhängigkeit der Phononenzustandsdichte. Da aber echte

Phononenzustandsdichten $g(E)$ eines realen Festkörpers im Allgemeinen kein wahres Debye-Verhalten zeigen, kann der wirkliche Festkörper nicht durch einen einzigen Parameter beschrieben werden.

Beim Fehlen experimenteller Daten von $g(E)$ wird versucht, die bei temperaturabhängigen Messungen gewonnenen thermodynamischen Größen dem Debye-Modell anzupassen, um einen einzigen Parameter Q_D zu erhalten. Ein oft benutztes Beispiel sind die aus der Messung der spezifischen Wärme $c_V(T)$ in verschiedenen Temperaturbereichen gewonnenen Debye-Temperaturen: der Tieftemperaturbereich (engl. *low temperature*, kurz LT) von $c_V(T)$ ist beherrscht von niederenergetischen Schwingungen im Gegensatz zum Hochtemperaturbereich (engl. *high temperature*, kurz HT), der die Information des gesamten Phononenspektrums beinhaltet. Die so gewonnenen zwei Debye-Temperaturen werden deshalb als $Q_{D,LT}$ und $Q_{D,HT}$ bezeichnet.

Im Fall einer gemessenen Phononenzustandsdichte kann eine Debye-Temperatur direkt aus $g(E)$ bestimmt werden. Die Anpassung von $g_D(E)$ an die gemessene DOS $g(E)$ kann auf verschiedene Weise erfolgen:

1. Der gemessenen DOS wird im niederenergetischen Bereich der Proportionalitätsfaktor a angepasst. Mit dem so gewonnenen a kann eine Debye-DOS aufgestellt werden, die im Anfangsbereich der Energieskala dieselbe Steigung wie die gemessene DOS besitzt. Der Wert von a kann mit den Gleichungen (3.44) und (3.45) in eine Debye-Temperatur umgerechnet werden, die Tieftemperatur-Debye-Temperatur $Q_{D,LT}$ genannt wird:

$$Q_{D,LT} = \sqrt[3]{\frac{3}{a}} \cdot \frac{1}{k_B} . \quad (3.46)$$

Da der niederenergetische Bereich mit der Schallgeschwindigkeit korreliert ist, kann aus dem angepassten a auch die mittlere Schallgeschwindigkeit, wie in Kapitel 3.5.3.2 näher dargelegt, bestimmt werden.

2. Aus der gemessenen DOS wird die mittlere Phononenenergie $E^{(1)}$ mit Hilfe des ersten Moments von $g(E)$ bestimmt:

$$E^{(1)} = \int_0^{\infty} g(E) \cdot E \, dE . \quad (3.47)$$

Im Debye-Modell entspricht $E^{(1)}$ gleich $\frac{3}{4} \cdot E_D$. Somit kann eine Debye-Temperatur bestimmt werden, die Informationen der gesamten DOS enthält. Sie wird als Hochtemperatur-Debye-Temperatur $Q_{D,HT}$ bezeichnet:

$$Q_{D,HT} = \frac{4}{3} \cdot \frac{E^{(1)}}{k_B} . \quad (3.48)$$

3. Die Debye-Temperatur kann aus dem mittleren Auslenkungsquadrat $\langle \Delta x^2 \rangle$ abgeleitet werden [Sin60, Dub00], welches, wie in Kapitel 3.5.3.5 gezeigt, auch aus dem Lamb-Mössbauer-Faktor f_{LM} zu errechnen ist. Diese Debye-Temperatur kann auch mittels Röntgenbeugung bestimmt werden. Zur Unterscheidung der anderen Debye-Temperaturen wird diese im Folgenden $Q_{D,x}$ genannt. Der Wert von $Q_{D,x}$ liegt meistens zwischen $Q_{D,HT}$ und $Q_{D,LT}$, da zur Bestimmung von f_{LM} aus $g(E)$ zwar die gesamte DOS beiträgt, wobei

aber der niederenergetische Anteil durch die E^1 -Wichtung im Integral (Gleichung (3.59)) stärker gewichtet wird. Es gilt:

$$\langle D_x^2 \rangle = \frac{3 \cdot \hbar^2 \cdot T}{M \cdot k_B \cdot Q_{D,x}^2} \cdot \left[f\left(\frac{Q_{D,x}}{T}\right) + \frac{1}{4} \cdot \frac{Q_{D,x}}{T} \right]. \quad (3.49)$$

Dabei ist $f(Q_{D,x}/T)$ die Debye-Integral-Formel $f(z) = \frac{1}{z} \cdot \int_0^z \frac{y}{\exp(y) - 1} dy$.

4. Die gemessene DOS besitzt im Allgemeinen eine maximale Energie E_{\max} , oberhalb derer der Wert von $g(E)$ gegen null geht. Aufgrund der Monochromatorfunktion bei NIS-Experimenten und der jeweiligen Form der hochenergetischen Phononenzweige ist diese obere Energie verbreitert und deshalb die Bestimmung derselben zum Teil willkürlich. Sie ist stärker mit Fehlern behaftet und wird nur in diesem Unterkapitel der Vollständigkeit halber aufgeführt. Mit der Energie E_{\max} , die gleich E_D gesetzt wird, kann direkt eine Debye-Temperatur, die hier $Q_{D,\max}$ genannt wird, bestimmt werden:

$$Q_{D,\max} = \frac{E_{\max}}{k_B}. \quad (3.50)$$

Ein Vergleich der oben aufgeführten vier Debye-Temperaturen, die wiederum vier Debye-DOS $g_D(E)$ repräsentieren, ist in Abbildung 3.9 im Vergleich zur an der APS mit 2 meV Auflösung gemessenen DOS von Eisen gezeigt. Im niederenergetischen Bereich (Einsatz in Abbildung 3.9) entsprechen sich die gemessene DOS und die aus der Tieftemperatur-Debye-Temperatur abgeleitete Debye-DOS $g_{D,LT}(E)$. Zur Bestimmung von $Q_{D,HT}$ wurde das erste Moment der gemessenen DOS bis 65 meV bestimmt. Die maximale Energie der gemessenen DOS wurde als halbe Höhe des hochenergetischen Abfalls bei $E_{\max} = 37.5$ meV gewählt. Die Berechnung von $Q_{D,x}$ erfolgte mit einem mittleren Auslenkungsquadrat $\langle \Delta x^2 \rangle$ von $4.21 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$ ($f_{LM} = 0.799$).

Die sich ergebenden Debye-Temperaturen sind: $Q_{D,LT} = 459$ K, $Q_{D,HT} = 427$ K, $Q_{D,x} = 436$ K und $Q_{D,\max} = 435$ K. Der Wert von $Q_{D,LT}$ weicht am stärksten von den übrigen drei Debye-Temperaturen ab, da sich die Anpassung nur auf den niederenergetischen Bereich bezieht. Die kleinste Debye-Temperatur ist $Q_{D,HT}$. Die aus dem f_{LM} Faktor bestimmte Debye-Temperatur $Q_{D,x}$ liegt wie erwartet zwischen $Q_{D,HT}$ und $Q_{D,LT}$. Der Wert von $Q_{D,\max}$ ist ausschließlich durch die maximale Phononenenergie E_{\max} bestimmt und je nach Definition relativ frei wählbar.

Die Abfolge der Debye-Temperaturen, wie sie beim α -Fe auftritt, ist der Normalfall bei Metallen. Ein Beispiel dafür, dass die Reihenfolge auch anders sein kann, ist bei der Invar-Legierung $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ gegeben. Die gemessene DOS von $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ bei Raumtemperatur und einer spektralen Auflösung von 3 meV ist den vier Debye-DOS $g_D(E)$ in Abbildung 3.10 gegenübergestellt. Zur Berechnung von $Q_{D,HT}$ wurde das erste Moment bis 45 meV bestimmt. Die Tieftemperatur-Debye-Temperatur wurde aus $g(E)$ zwischen 0 und 11 meV gewonnen. Der Wert von $Q_{D,x}$ wurde aus $\langle \Delta x^2 \rangle$ mit $6.09 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$ ($f_{LM} = 0.723$) berechnet. Die maximale Phononenenergie E_{\max} betrug 35.3 meV. Aus diesen Werten ergeben sich die folgenden Debye-Temperaturen: $Q_{D,LT} = 357$ K, $Q_{D,HT} = 371$ K, $Q_{D,x} = 359$ K und $Q_{D,\max} = 410$ K. Wieder liegt $Q_{D,x}$ zwischen $Q_{D,HT}$ und $Q_{D,LT}$, aber $Q_{D,LT}$ liegt nun tiefer als $Q_{D,HT}$. Hierauf wird ausführlicher in Kapitel 6 eingegangen.

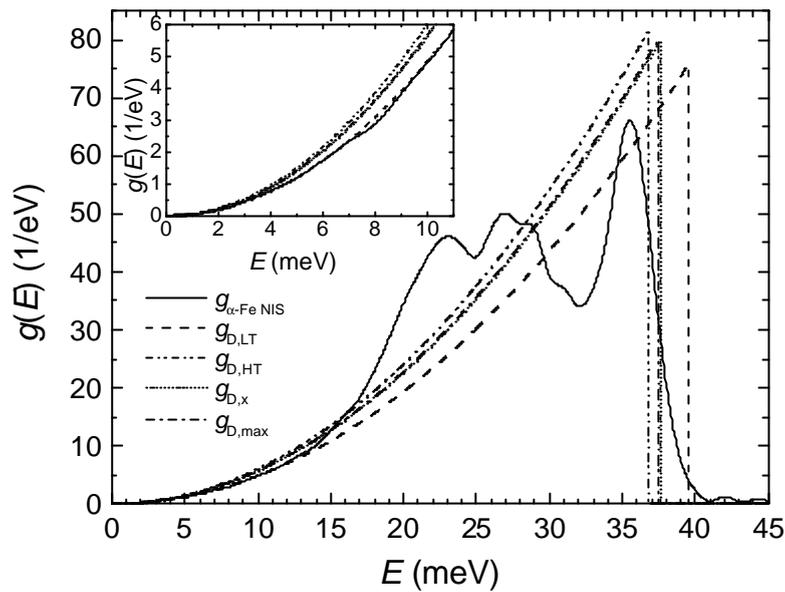


Abbildung 3.9: Vergleich der aus den verschiedenen Debye-Temperaturen abgeleiteten Debye-DOS $g_D(E)$ mit der an der APS mit einer Energieauflösung von 2 meV gemessenen DOS von α -Fe bei Raumtemperatur. Der Einsatz zeigt die Anpassung von $g_{D,LT}$ an die gemessene DOS.

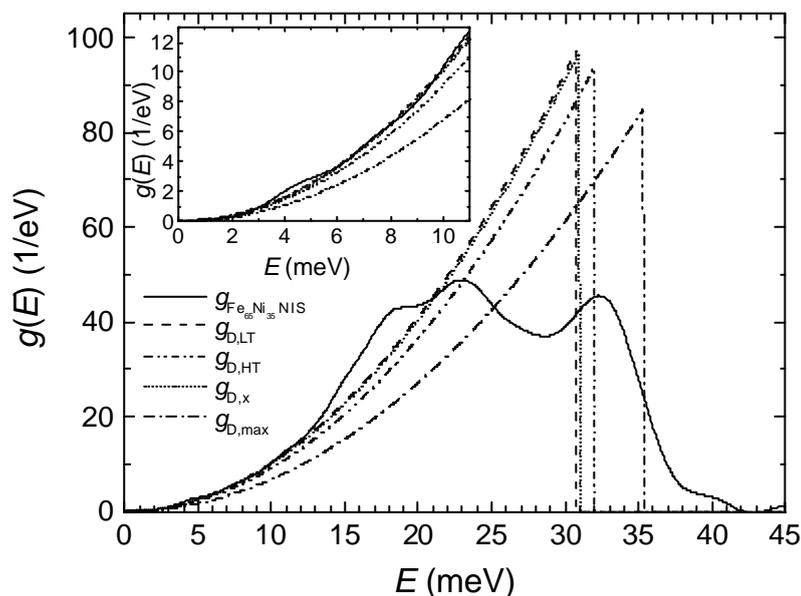


Abbildung 3.10: Die gemessene DOS von $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ bei Normalbedingungen und einer Energieauflösung von 3 meV im Vergleich zu den vier daraus abgeleiteten Debye-DOS $g_D(E)$. Im Einsatz ist, wie in Abbildung 3.9, die Anpassung von $g_{D,LT}(E)$ an die gemessene DOS $g(E)$ im niederenergetischen Bereich gezeigt.

3.5.3.2 Schallgeschwindigkeit

In der Debye-Näherung der Phononenzustandsdichte $g_D(E)$ werden alle drei akustischen Zweige mit nur einer mittleren Schallgeschwindigkeit v_m angenähert. Der in Kapitel 3.5.3.1 eingeführte Proportionalitätsfaktor \mathbf{a} ist mit v_m über folgende Beziehung verknüpft [Rüf00]:

$$\mathbf{a} = \frac{V}{2\mathbf{p}^2 \hbar^3 v_m^3}, \quad (3.51)$$

dabei ist V das Volumen pro Atom.

Die drei akustischen Zweige setzen sich aus einem longitudinalen und zwei transversalen Zweigen zusammen, die im regulären Festkörper unterschiedliche Schallgeschwindigkeiten aufweisen. Aus der Seismologie haben sich die Indizes p für die longitudinale und s für die transversalen Wellen eingebürgert. Sie stehen für „*primary*“ und „*secondary*“, da bei Erdbeben die longitudinalen Wellen schneller als die transversalen durch die Erde laufen und daher an Messstationen zuerst („*primary*“) die longitudinalen registriert werden ($v_p > v_s$). Die mittlere Schallgeschwindigkeit v_m setzt sich aus den beiden anderen Schallgeschwindigkeiten wie folgt zusammen:

$$\frac{3}{v_m^3} = \frac{1}{v_p^3} + \frac{2}{v_s^3}. \quad (3.52)$$

Die longitudinale Schallgeschwindigkeit (v_p) und die zwei transversalen Schallgeschwindigkeiten (v_{s1} und v_{s2}), die zu der einen Größe v_s zusammengefasst sind, können aus dem Kompressionsmodul K , dem Schermodul G und der Dichte \mathbf{r} bestimmt werden:

$$v_p^2 = \left(K + \frac{4}{3}G \right) / \mathbf{r}, \quad (3.53)$$

$$v_s^2 = G / \mathbf{r}. \quad (3.54)$$

3.5.3.3 Bestimmung von \mathbf{a}

Die Größe \mathbf{a} , die für die Berechnung der Schallgeschwindigkeit v_m und der Debye-Temperatur $Q_{D,LT}$ benötigt wird, kann aus gemessenen DOS-Spektren auf zweierlei Weise erhalten werden:

Zum einen wird $g(E)$ über E^2 aufgetragen und im linearen Bereich die Steigung bestimmt. Ein Vorteil hierbei ist, dass der Ursprung als zusätzlicher Punkt in die Berechnung von \mathbf{a} mit einfließen kann. Dieses ist dann gegeben, wenn der lineare Teil sehr kurz (bis ca. 10 meV) ist. Die Datenpunkte bis ungefähr zum Energiewert der Halbwertsbreite (FWHM) der elastischen Linie sind aufgrund des Abzugs der elastischen Linie mit einem großen Fehler behaftet. Da dieser Fehler bei der Auftragung über E^2 nicht sehr stark ins Gewicht fällt, wirken sie sich nur gering auf die Bestimmung von \mathbf{a} aus.

Der Fehler, der beim Abzug der elastischen Linie auftritt, kann bei der zweiten Methode zur Bestimmung von \mathbf{a} deutlich hervortreten. Hierbei wird $g(E)$ durch E^2 dividiert und über E aufgetragen. Die Mittelung über die Punkte des linearen Bereichs ergibt den Parameter \mathbf{a} . Dabei gibt es keinen Wert bei $E = 0$. Diese Methode hebt deutlich die mit einem starken Fehler behafteten Punkte hervor, so dass diese bei der Berechnung ausgenommen werden können. Beide Methoden sind in Abbildung 3.11 dargestellt.

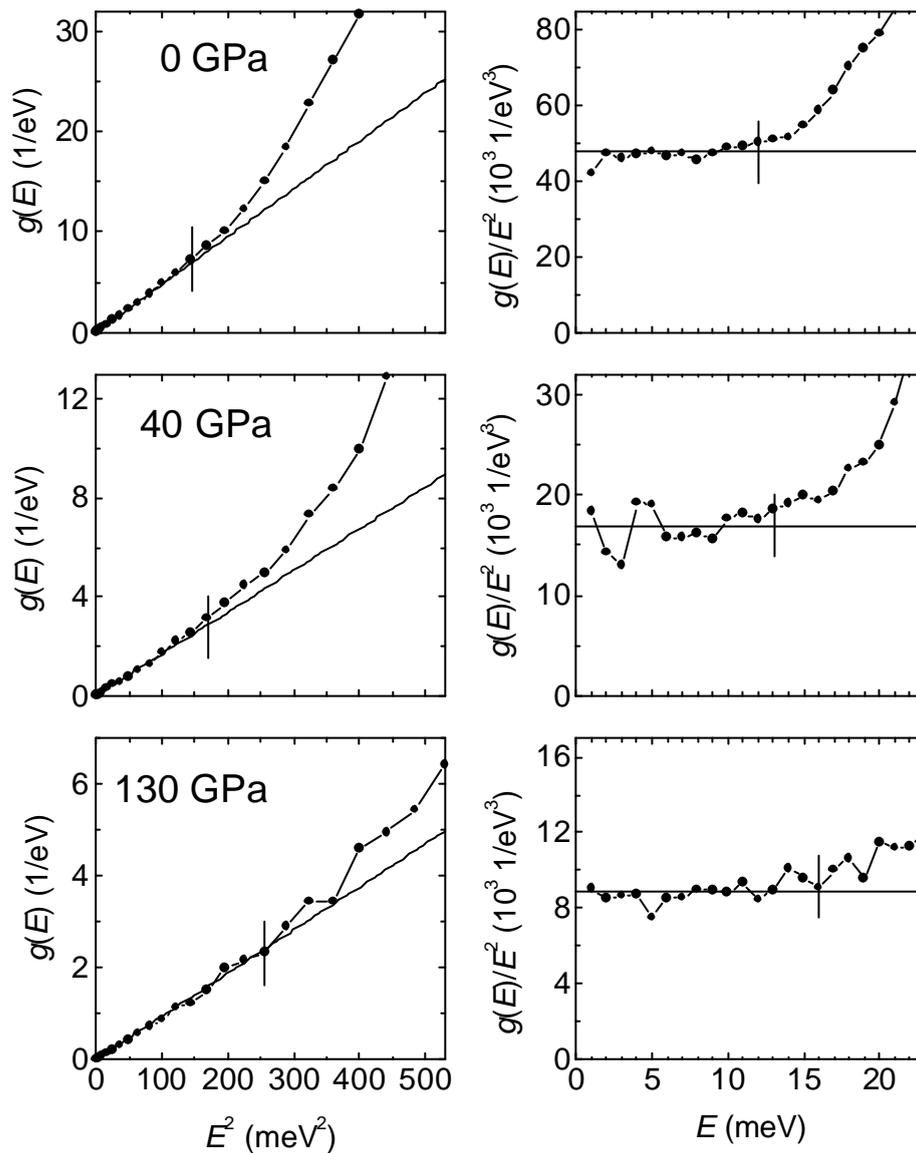


Abbildung 3.11: Methoden zur Bestimmung des Parameters a am Beispiel der DOS-Spektren von Fe in der 0° Geometrie. In der linken Spalte wurde $g(E)$ über E^2 aufgetragen und die Steigung bis zur senkrechten Markierung bestimmt. In der rechten Spalte wurde $g(E)/E^2$ über E aufgetragen und die Mittelwerte bis zur senkrechten Markierung berechnet. Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung der Ordinate.

3.5.3.4 Grüneisen-Parameter

Das einfache Modell, das harmonische Gitterschwingungen annimmt, versagt bei der Beschreibung wichtiger physikalischer Phänomene, wie der thermischen Ausdehnung und der Volumenabhängigkeit der elastischen Koeffizienten. Es ist offensichtlich, dass diese anharmonischen Effekte in den Wechselwirkungsenergien einen entscheidenden Einfluss

auf die Zustandsgleichungen von Festkörpern besonders bei hohen Temperaturen und hohem Druck haben.

Gewöhnlich wird die harmonische Näherung auf ein quasi-harmonisches Gitter erweitert, wobei die Anharmonizität nur durch die Moden-Grüneisen-Parameter \mathbf{g}_i

$$\mathbf{g}_i = -\frac{d \ln \mathbf{w}_i}{d \ln V} \quad (3.55)$$

für die Volumenabhängigkeit der Gitterschwingungsmoden \mathbf{w}_i berücksichtigt wird. In vielen Fällen wird die Mie-Grüneisen-Näherung benutzt, in der alle Moden-Grüneisen-Parameter \mathbf{g}_i durch einen mittleren Wert \mathbf{g} ersetzt werden, der nur volumenabhängig ist [Hol96]. Aus dem Debye-Modell, in dem alle Modenfrequenzen linear mit der höchsten Phononenergie E_{\max} skalieren, geht der Debye-Grüneisen-Parameter \mathbf{g}_D hervor:

$$\mathbf{g}_D = -\frac{d \ln Q_D}{d \ln V} \quad (3.56)$$

Dieser wird auch als mikroskopischer Grüneisen-Parameter bezeichnet [Hol01].

In der Mie-Grüneisen-Näherung sind \mathbf{g}_D und der makroskopische bzw. thermische Grüneisen-Parameter \mathbf{g}_{th} identisch. Mit dem Volumenausdehnungskoeffizienten \mathbf{a} , dem Volumen V , dem isothermen Kompressionsmodul K_T und der Wärmekapazität C_V , wobei V und C_V beide die absoluten oder spezifischen Werte in Bezug auf die Teilchenanzahl N , die Anzahl der Mole $n = N/N_A$ oder die gesamte Masse M darstellen, ist \mathbf{g}_{th} [Hol01b]:

$$\mathbf{g}_{th} = \frac{\mathbf{a} \cdot V \cdot K_T}{C_V} \quad (3.57)$$

Obwohl \mathbf{g}_{th} aus mehreren einzeln messbaren physikalischen Größen besteht, die mit der Temperatur stark variieren, ist ihr Verhältnis zueinander (Gleichung (3.57)) nahezu temperaturunabhängig. Normalerweise liegt der Wert von \mathbf{g}_{th} zwischen 1.5 und 2.5 und nimmt mit zunehmendem Druck ab.

Eine oft gebrauchte Form, um die Volumenabhängigkeit des Grüneisen-Parameters auszudrücken, ist [And67]:

$$\mathbf{g}(V) = \mathbf{g}_0 \cdot \left(\frac{V}{V_0} \right)^q \quad (3.58)$$

3.5.3.5 Elastische Größen

Der Lamb-Mössbauer-Faktor f_{LM} , der den rückstoßfreien Anteil angibt, kann aus $g(E)$ mit einigen Annahmen [Sin60] wie folgt ermittelt werden:

$$f_{LM} = \exp \left[-E_R \int_0^\infty \frac{g(E)}{E} \cdot \coth \left(\frac{E}{2 \cdot k_B \cdot T} \right) dE \right] \quad (3.59)$$

Mit f_{LM} kann wiederum der Debye-Waller-Faktor $2W$ bzw. das mittlere Auslenkungsquadrat $\langle \Delta x^2 \rangle$ berechnet werden:

$$-\ln f_{LM} = 2W = k_0^2 \langle \mathbf{D}x^2 \rangle \quad (3.60)$$

Ein anderer Parameter, der die Bindungshärte des Kristalls beschreibt, ist die mittlere Kraftkonstante D . Nach [Rüf00, Koh98] kann $D(\mathbf{k})$ in Richtung der einfallenden Synchrotronstrahlung \mathbf{k} mit der Masse des schwingenden Atoms M und dem 2. Moment von $g(E)$ durch

$$D(\mathbf{k}) = \frac{M}{\hbar^2} \int_0^{\infty} g(E) \cdot E^2 dE \quad (3.61)$$

bestimmt werden.

3.5.3.6 Thermodynamische Größen

Der Phononenanteil verschiedener thermodynamischer Größen kann in der quasi-harmonischen Näherung mit Hilfe von $g(E)$ nach [Jon73] mit der Abkürzung $x = E/(2k_B T)$ berechnet werden:

$$\text{freie Energie: } F_{\text{pho}} = 3 \cdot k_B \cdot T \cdot \int_0^{\infty} g(E) \cdot \ln [2 \cdot \sinh(x)] dE \quad (3.62)$$

$$\text{Entropie: } S_{\text{pho}} = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = 3 \cdot k_B \cdot \int_0^{\infty} g(E) \cdot \{ x \cdot \coth(x) - \ln [2 \cdot \sinh(x)] \} dE \quad (3.63)$$

$$\text{innere Energie: } U_{\text{pho}} = F - T \cdot \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} \cdot \int_0^{\infty} g(E) \cdot E \cdot \coth(x) dE \quad (3.64)$$

$$\text{spezifische Wärme: } c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3 \cdot k_B \cdot \int_0^{\infty} g(E) \cdot x^2 \cdot \sinh^{-2}(x) dE \quad (3.65)$$

Mit dem Bose-Einstein-Besetzungsfaktor

$$n_{\text{BE}}(E, T) = \frac{1}{e^{E/k_B T} - 1} \quad (3.66)$$

wird aus Gleichung (3.64)

$$U_{\text{pho}} = 3 \cdot \int_0^{\infty} g(E) \cdot E \cdot \left(\frac{1}{2} + n_{\text{BE}}(E, T) \right) dE . \quad (3.67)$$

Die Gleichung erklärt die Definition von $g(E)dE$ als Anzahl der Phononenzustände im Energieintervall $[E, E + dE]$, welches mit der Energie $E \cdot (n_{\text{BE}}(E, T) + 1/2)$ der dazugehörigen Oszillatoren multipliziert werden muss, um die innere Energie U_{pho} zu erhalten.

In der harmonischen Näherung kann die Phononenzustandsdichte $g(E)$ als temperaturunabhängig betrachtet werden. Daraus folgt, dass wenn $g(E)$ bei Raumtemperatur bestimmt wurde, die komplette Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Zustandsgrößen ($f_{\text{LM}}(T)$, $F_{\text{pho}}(T)$, $S_{\text{pho}}(T)$, $U_{\text{pho}}(T)$ und $c_V(T)$) berechnet werden kann.

4 Experimentelle Details

Dieses Kapitel behandelt die experimentellen Einzelheiten, die bei der unelastischen Kernstreuung mit Synchrotronstrahlung unter Hochdruck zu beachten sind.

4.1 Elemente eines Messplatzes

Der prinzipielle Aufbau eines Messplatzes ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Je nach Experiment (druck- oder temperaturabhängig) oder Messplatz (ID18, ID22 oder 3ID) kann der Aufbau leicht verändert sein.

Ein oder mehrere in geraden Abschnitten eines Speicherrings eingebaute Undulatoren liefern die Synchrotronstrahlung. Dabei wird eine der Harmonischen der Undulatoren so gewählt, dass sie der Mössbauer-Resonanz des jeweils ausgesuchten Mössbauer-Isotopes entspricht. Nun kann eine fokussierende Optik folgen, um die Strahldivergenz zu verringern und so die Akzeptanz für die anschließenden Monochromatoren zu erhöhen. Der Vormonochromator reduziert die Energiebreite des Synchrotronstrahls auf wenige eV. Dieses ist erforderlich, damit der daran anschließende hochauflösende Monochromator (HM) weniger Strahlung erfährt, die ihn ansonsten zu stark aufheizen würde. Der HM befindet sich in einem Bereich, der zudem temperaturstabilisiert ist, denn die Temperatursausdehnung der Siliziumkristalle des Monochromators würde sich ungünstig auf das Monochromatisierungsverhalten auswirken. Die Energiebreite der Strahlung liegt hinter dem HM im meV Bereich. Da die zu untersuchenden Proben in den Hochdruckzellen sehr klein sind, wird der Synchrotronstrahl ein weiteres Mal vertikal und horizontal auf die Größe der Probe (ca. $10 \times 10 \mu\text{m}^2$) fokussiert.

Die Detektoren zur Messung der resonant gestreuten Strahlung sind sehr schnelle Lawinendiioden (engl. *avalanche photo diode*, kurz APD). Die APD in direkter Linie hinter der Hochdruckzelle dient der Messung von NFS-Spektren und der Energieauflösungsfunktion des HM.

Für die NIS-Experimente wird der HM in einem Bereich von ca. ± 100 meV um die Kernresonanzenergie herum abgefahren. Der Zerfall der unelastisch resonant gestreuten Strahlung bzw. die Fluoreszenzstrahlung jener Ereignisse wird durch seitlich zur Probe angeordnete APDs registriert. Diese Detektoren müssen so nah wie möglich an die Probe herangebracht werden, damit sie einen möglichst großen Raumwinkel um die Probe herum abdecken.

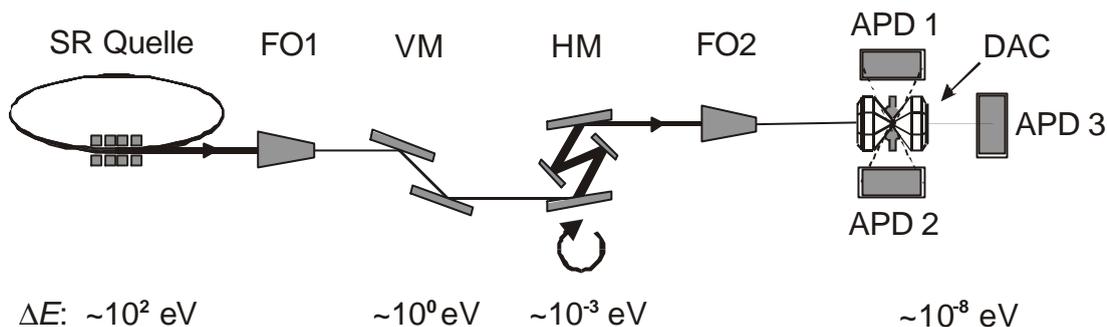


Abbildung 4.1: Aufbau eines NIS-Messplatzes mit fokussierender Optik (FO), Vormonochromator (VM), hochauflösender Monochromator (HM), Photodiode (APD), Hochdruckzange (DAC).

4.1.1 Fokussierende Elemente

Verschiedene fokussierende Elemente wurden bei unterschiedlichen Experimenten in dieser Arbeit benutzt. Diese werden in den folgenden Unterkapiteln kurz vorgestellt.

4.1.1.1 Röntgenlinse

Linsen für elektromagnetische Strahlung im Röntgenbereich sind nur sehr schwer zu realisieren, da der Brechungsindex $n = 1 - d$ für diese Energien nicht sehr von eins abweicht. Aus diesem Grund ist die Brennweite f für eine einzelne Linse sehr lang. Eine Möglichkeit dieses zu umgehen, ist die Hintereinanderschaltung vieler solcher Linsen zu einer so genannten Röntgenlinse (engl. *compound refractive lens*, kurz CRL) [Sni96], die nun eine Brennweite im Bereich von 1 bis 10 m besitzt. Da n kleiner eins ist, werden bikonkave Formen als Linse zur Fokussierung benutzt. Für eine einzelne Linse ist die Brennweite gegeben durch

$$f_1 = \frac{R}{2 \cdot d}, \quad (4.1)$$

wobei R den Radius der Krümmung angibt. Werden N dieser Linsen hintereinander geschaltet, so verringert sich die Brennweite f_N auf f_1/N . Da die Strahlung in einer Röntgenlinse einige mm Material passiert und die Absorption unterhalb 20 keV eine wichtige Rolle spielt, wird Material mit kleinem Z benutzt, wie es bei Beryllium mit $Z = 4$ gegeben ist. Zudem eignet sich Beryllium auch mechanisch zur Herstellung von Röntgenlinsen. Die Abbildungsfehler einer Linse mit kreisförmiger konkaver Aushöhlung können vermieden werden, wenn stattdessen parabolische Formen benutzt werden [Ric98]. Die hier vorgestellte Röntgenlinse kann nur in eine Richtung fokussieren. Soll horizontal und vertikal fokussiert werden, so werden zwei Röntgenlinsen in gekreuzter Geometrie hintereinander aufgestellt. Da die Akzeptanz einer Röntgenlinse im Submillimeterbereich liegt, die horizontale Größe des Synchrotronstrahls jedoch im Millimeterbereich, wird die Röntgenlinse in den vorliegenden Experimenten nur zur vertikalen Fokussierung eingesetzt. Zur horizontalen Fokussierung gibt es zwei weitere Möglichkeiten, die im Folgenden gezeigt werden.

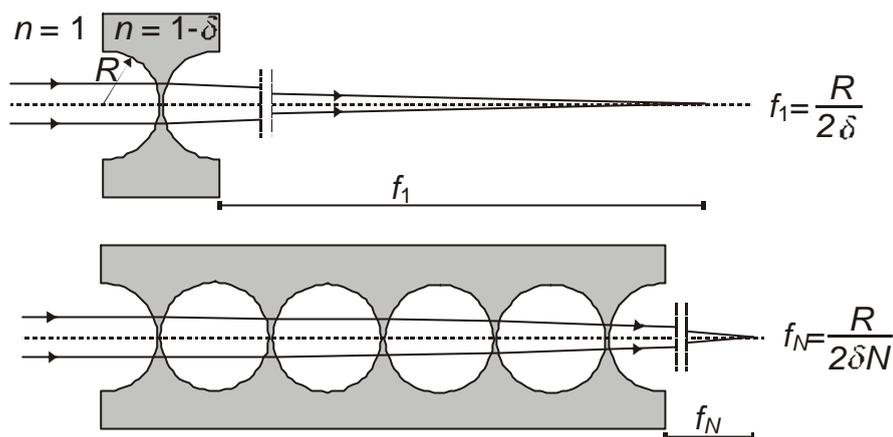


Abbildung 4.2: Schematische Funktionsweise einer Röntgenlinse. Der obere Teil zeigt das Prinzip einer einzelnen zylinderförmigen Linse, mit dem Radius R der Krümmung, dem Brechungsindex $1 - \delta$ und der Brennweite f_1 . Der untere Teil zeigt N hintereinander gesetzte Linsen mit der Brennweite f_N .

4.1.1.2 Fokussierender Monochromator

Im Allgemeinen besteht ein fokussierender Monochromator aus einem Si(111)-Kristall und einem gekrümmten Si(111)-Kristall in der Anordnung eines Doppelkristallmonochromators. Der erste Kristall dient zur Beibehaltung der geradeaus führenden Strahlrichtung. Die fokussierende Eigenschaft kommt dem zweiten Kristall zu. Dieser ist sehr dünn geschnitten, so dass er in seiner Längsrichtung gebogen werden kann, was die fokussierende Eigenschaft verursacht. Es sei darauf hingewiesen, dass dieses Bauteil in den vorliegenden Experimenten ausschließlich der Fokussierung diene und nicht zur Monochromatisierung. Eine Abbildung von diesem Bauteil ist in [Lüb00b] zu finden.

4.1.1.3 Kirkpatrick-Baez-Spiegel

Die Grundlagen für die Fokussierung von Röntgenstrahlen wurden von Kirkpatrick und Baez 1948 gelegt [Kir48]. Die nach ihnen benannten Kirkpatrick-Baez-Spiegel beruhen auf der Reflexion von Röntgenstrahlen an einer gebogenen Oberfläche, die mit einer dünnen Schicht eines bestimmten Materials überzogen ist. Diese Schicht besitzt eine sehr geringe Oberflächenrauigkeit ($\approx 1 - 10 \text{ \AA RMS}$). Da der Reflexionswinkel ca. $2 - 8 \text{ mrad}$ beträgt, wird der ursprüngliche Strahlengang leicht verändert. Je größer dieser Winkel ist, desto größer ist die Akzeptanz des gebeugten Spiegels. Je nach Beschichtungsmaterial des Spiegels gibt es eine Obergrenze der Energie der zu reflektierenden Strahlung. In diese Obergrenze geht ebenfalls der Reflexionswinkel ein. So wird durch Wahl eines größeren Winkels die Akzeptanz des einfallenden Strahls erhöht, gleichzeitig aber die Obergrenze der Energie herabgesetzt. Die Brennweite wird durch die Wahl der Krümmung des Spiegels festgelegt und liegt im Bereich von 10 bis 50 cm. Werden zwei Kirkpatrick-Baez-Spiegel in gekreuzter Geometrie hintereinander geschaltet, so kann der Synchrotronstrahl horizontal und vertikal fokussiert werden [Eng95, Eng98]. Die Fokusgröße liegt dann im Bereich von μm^2 statt zuvor mm^2 . Die Intensität kann somit um einen Faktor 10^5 gesteigert werden.

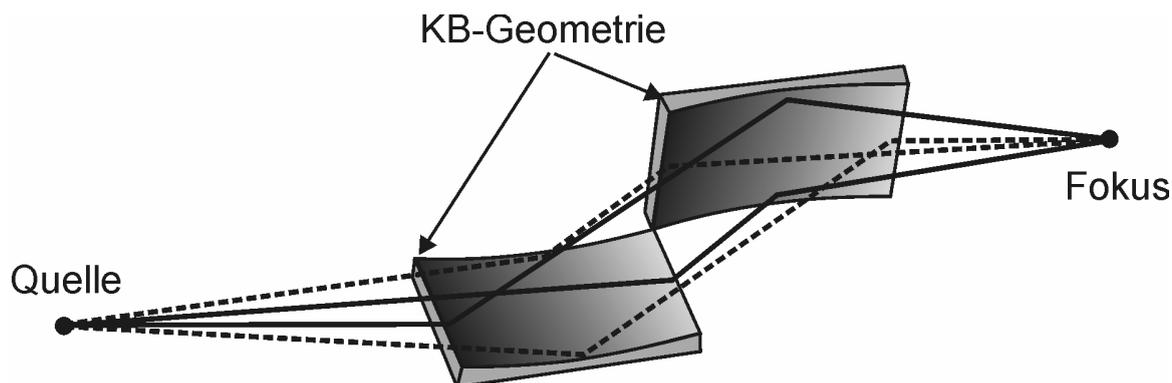


Abbildung 4.3: Schematische Funktionsweise eines Kirkpatrick-Baez-Spiegelsystems.

4.1.2 Hochauflösender Monochromator

Die Aufgabe des hochauflösenden Monochromators (HM) ist die Reduzierung der Energiebandbreite der einfallenden Synchrotronstrahlung in den meV Bereich um die Resonanzenergie E_0 des gewünschten Mössbauer-Isotopes herum. Mit entsprechender Wahl eines Bragg-Winkels Q_B und eines Kristallreflexes (hkl) kann dieses erreicht werden. Nach der Bragg-Gleichung

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin T_B = n \cdot \lambda \quad (4.2)$$

ergibt eine Veränderung ΔQ um einen großen Wert von Q_B nur eine kleine Variation ΔE in der Energie. Mit Silizium als Kristallmaterial ($a = 5.43 \text{ \AA}$) und ^{57}Fe ($\lambda = 0.086 \text{ \AA}$) als Mössbauer-Isotop ergibt sich für den Si(975)-Reflex der größte Winkel Q_B mit 80.4° . Die hoch indizierten Reflexe haben im Allgemeinen eine kleine Winkelakzeptanz. Dieses Problem kann dadurch gelöst werden, dass die Divergenz des einfallenden Strahls durch eine vorgeschaltete asymmetrische Reflexion an einem anderen Kristall verkleinert wird. Hierdurch wird der Strahl breiter, was durch einen zweiten asymmetrisch geschnittenen Kristall hinter dem HM wieder behoben wird. Dieser verschachtelte (engl. *nested*) Aufbau wurde zuerst von Ishikawa et al. vorgeschlagen [Ish92].

4.1.3 Schneller Detektor

Das Detektorsystem bei Kernstreuexperimenten muss vielen Anforderungen genügen. Sogar mit einem HM werden bei einem Hochdruckexperiment Zählraten im Bereich von MHz erreicht, wohingegen die verzögerte Zählrate im Bereich von Hz liegt. Die Detektoren müssen eine hohe zeitliche Auflösung in der Größe von Nanosekunden aufweisen, besonders bei NFS-Experimenten. Ebenso sollte die Quantenausbeute groß und das Rauschen klein sein. Diese Anforderungen erfüllen die Lawinenphotodioden (APDs) mit einem Rauschen von nur 0.01 Hz. Die zeitliche Auflösung liegt im Bereich von weniger als einer Nanosekunde [Bar95]. Die Quantenausbeute ist energieabhängig und liegt bei 14.4 keV bei 12 % und bei 6.4 keV bei 90 %. Nähere Informationen zu den APDs sind zu finden in [Bar95].

4.2 Messplätze zur kernresonanten Streuung

In diesem Kapitel werden die drei Messplätze zur Untersuchung der kernresonanten Streuung, die für die Experimente dieser Arbeit benutzt wurden, mit ihren spezifischen Gegebenheiten kurz erläutert.

4.2.1 Messplätze an der ESRF

An der ESRF in Grenoble wurden die in dieser Arbeit vorgestellten ^{57}Fe -Experimente an den Messplätzen ID18 und ID22N durchgeführt. Bewegliche Komponenten wie hochauflösende Monochromatoren, Vormonochromatoren und fokussierende Elemente konnten an beiden Messplätzen benutzt werden. Da die Messungen zeitlich zum Teil Jahre auseinander lagen, wurden die Messplätze im Laufe der Zeit mit neuen, verbesserten Komponenten ausgestattet. Anfänglich wurde zur Fokussierung auf die Probe in der Hochdruckzelle eine Kombination aus Röntgenlinse und fokussierendem Monochromator verwendet. Die Röntgenlinse fokussierte dabei in vertikaler und der fokussierende Monochromator in horizontaler Richtung. Mit der Entwicklung eines Kirkpatrick-Baez-Spiegelsystems konnten die genannten Komponenten durch ein solches ersetzt werden. Dies ermöglichte Strahlquerschnitte von $10 \times 15 \mu\text{m}^2$. Der Vormonochromator war ein Si(111)-Doppelkristallmonochromator mit einer Energieauflösung von 2.8 eV. Der bei diesen Experimenten eingesetzte HM verfügte über einen verschachtelten Aufbau mit Si(975)/Si(422)-Reflexen.

Die Quellen der Synchrotronstrahlung am Messplatz ID22N bilden derzeit zwei Undulatoren (U42 und U23). Der Undulator U42 hat eine Periodenlänge von 42 mm, eine Periodenzahl von 38, einen minimalen Abstand von 16 mm und dabei ein Magnetfeld von 0.58 T. Der zweite Undulator wurde zusätzlich in das Vakuumsystem des Speicherringes eingebaut und erreicht somit einen minimalen Abstand von nur 6 mm [WWW1].

Der Messplatz ID18 erhält gegenwärtig die Synchrotronstrahlung von drei Undulatoren (U32u, U32m und U32d), jeweils mit einer Periodenlänge von 32 mm. Die Undulatoren werden zur Erzeugung der 14.4 keV Strahlung bei der dritten Harmonischen betrieben. Da die Messplätze ID18 und ID22N einer steten Weiterentwicklung folgen, sei hier auf die aktuellen Daten verwiesen [WWW1].

4.2.2 Messplatz an der APS

Die Grundfunktion des Messplatzes 3ID an der Advanced Photon Source (APS) bei Chicago sind hochauflösende Röntgenstreuexperimente, wie die unelastische Röntgenstreuung (IXS) und die resonante Kernstreuung (NRS). Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente an diesem Messplatz konzentrierten sich auf Eisen und SnO unter Hochdruck. Die Untersuchungen an SnO wurden an der APS durchgeführt, da dieser Speicherring mit einer Energie von 7 GeV im Gegensatz zur ESRF mit 6 GeV eine sehr viel größere Quantenausbeute bei der ^{119}Sn -Resonanz (23.88 keV) besitzt.

Die Synchrotronstrahlung entsteht beim Messplatz 3ID in einem Undulator mit einer Periodenlänge von 27 mm und einer Periodenzahl von 166. Als Vormonochromator dient ein wassergekühlter Diamant(111)-Doppelkristallmonochromator. Für die SnO-

Messungen im Jahr 1999 wurde ein HM mit 1.2 meV Auflösung benutzt, im Jahr 2002 ein HM mit 0.8 meV. Für die Fe-Messungen im Jahr 1999 stand ein HM mit 2 meV Auflösung zur Verfügung.

Fokussiert wurde bei den ^{119}Sn -Messungen im Jahr 1999 noch nicht, jedoch mit einem asymmetrisch geschnittenen Kristall der Strahlquerschnitt verkleinert. Bei den Eisen-Messungen kam jedoch ein Kirkpatrick-Baez-Spiegelsystem zur Bündelung des Strahls auf eine Fläche von ca. $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ zum Einsatz. Bei den Hochdruckexperimenten am SnO im Jahr 2002 wurde ebenfalls ein Kirkpatrick-Baez-Spiegelsystem verwendet.

Da auch am Messplatz 3ID ständig Erneuerungen stattfinden, sei auch hier auf die aktuellen Details verwiesen, die in [WWW2] einsehbar sind.

4.3 Hochdrucktechnik für NIS

Die Hochdrucktechnik für die durchgeführten NIS-Experimente hat sich seit der Arbeit von R. Lübberts [Lüb00b] nur leicht verändert. Die Diamantstempelzelle (engl. *diamond anvil cell*, kurz DAC) wird deshalb lediglich kurz vorgestellt. Für Details sei auf [Lüb00b] verwiesen.

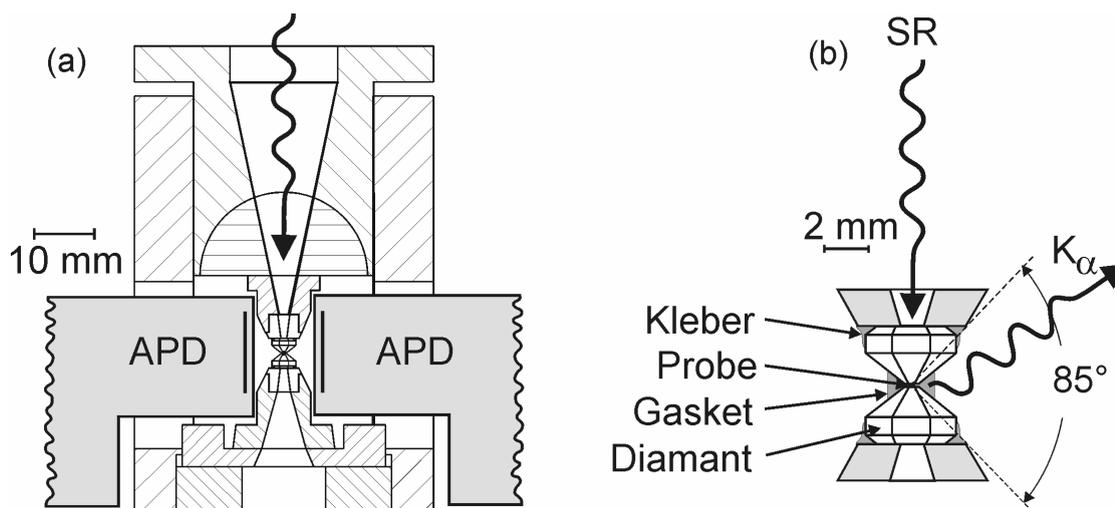


Abbildung 4.4: (a) Skizze der bei den NIS-Messungen benutzten DAC mit den eingefügten APD-Detektoren. (b) Bereich der Diamanten: die Diamanten sind zur Vergrößerung des Öffnungswinkels auf der Unterlage nur aufgeklebt. Das Be-Gasket besitzt zur eigenen Stabilisierung eine konische Form, die der Form der Diamanten angepasst ist (nach [Lüb00b]).

Da sich die unelastisch gestreuten Photonen in alle Raumrichtungen ausbreiten, besteht die Aufgabe bei einem NIS-Experiment darin, einen möglichst großen Raumwinkel zu detektieren. Ebenso geht es bei Hochdruckexperimenten darum, die APDs möglichst nahe an die Probe zu bringen. Dieses wird durch die von R. Lübberts entwickelte Zange erreicht. Sie besitzt zwei gegenüberliegende große Öffnungen zur Platzierung der APDs. Als weiteres werden die zur Erzeugung des Druckes benutzten Diamanten nicht wie üblich in Metallringe eingepresst, sondern direkt auf die Halterung geklebt. Da die unelastisch gestreuten Photonen durch das Gasket entweichen müssen, kann hier kein Material mit

großer Absorption eingesetzt werden, wie es bei normalen Hochdruckexperimenten der Fall ist. Bei den NIS-Experimenten wird dazu Beryllium mit relativ kleiner Absorption benutzt. Aufgrund des hohen Konversionskoeffizienten α_i bei ^{57}Fe und der daraus resultierenden großen Anzahl von 6.4 keV Photonen ist die Verwendung von Beryllium äußerst wichtig. Da Beryllium sehr spröde ist, werden Gaskets mit einer vorgefertigten konischen Form benutzt, um das Brechen unter Hochdruck zu vermeiden. Somit wird ein Öffnungswinkel von 85° für die unelastisch gestreuten Photonen erreicht.

Die eigentliche Probe befindet sich in einem in das Gasket gebohrten Loch. Zur Probe kann ein Drucküberträger (Methanol-Ethanol-Wasser (16:4:1), Mineralöl oder ähnliches) und ein Druckmarker (Rubin) mit in dieses Gasketloch gefüllt werden. Die Probe im Gasketloch befindet sich zwischen den abgeflachten Diamantspitzen, auch Flats genannt, deren Größe den maximal zu erreichenden Druck limitieren.

Bei den konventionellen NIS- oder auch NFS-Messungen durchläuft der Synchrotronstrahl die Hochdruckzelle in der Zangenachse, also durch die Diamanten. Zur Messung der Richtungsabhängigkeit der Phononenzustandsdichte ist es nun erforderlich, zur normalen Geometrie auch den Synchrotronstrahl nahezu senkrecht zur Zangenachse durch die DAC zu führen, d. h. der Synchrotronstrahl trifft durch das Be-Gasket auf die Probe. Aus diesem Grund wurde die in [Lüb00b] beschriebene DAC#2 mit seitlichen Schlitzfenstern versehen, durch die die Synchrotronstrahlung ein- und austreten kann. Der Winkel der Zangenachse zum Synchrotronstrahl beträgt in dieser Geometrie ca. 75° bis 80° . Die richtungsabhängigen Phononenzustandsmessungen werden daher als 0° - bzw. 75° - (oder 80° -) Messungen bezeichnet und die PDOS $g_p(E)$ bzw. $g_s(E)$ gemessen.

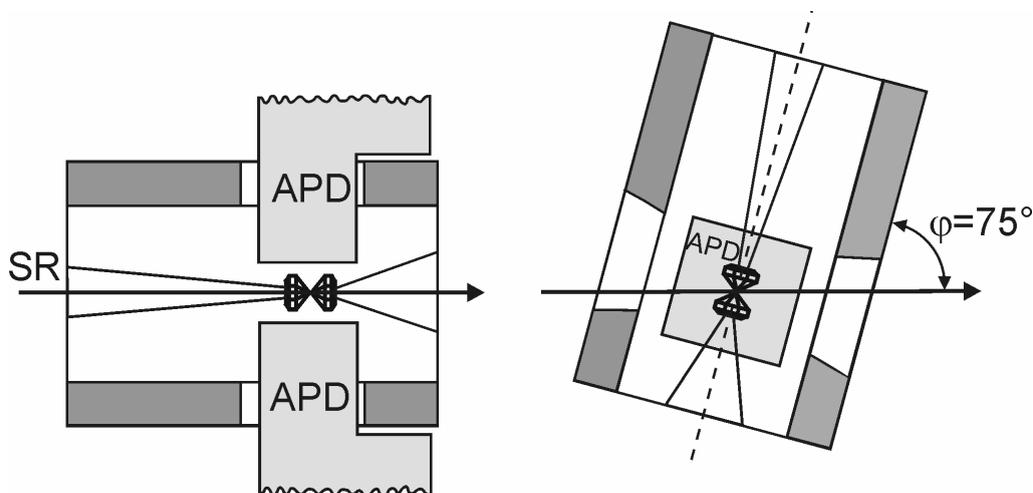


Abbildung 4.5: Skizze der zwei unterschiedlichen Geometrien zur Messung der Richtungsabhängigkeit der Phononenzustandsdichte.

Der Druck im Probenraum wird über die Rubinfluoreszenzmethode bestimmt. Die druckabhängige Verschiebung der $R_{1/2}$ -Fluoreszenzlinien des Rubins ($\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$) kann mit der von Mao und Bell [Mao78] aufgestellten Beziehung (Gleichung (4.3)) errechnet werden. Dabei ist $I_0 = 694.20$ nm die Nulldruckwellenlänge des Rubins.

$$p = 380.8[\text{GPa}] \cdot \left[\left(\frac{I}{I_0} \right)^5 - 1 \right] \quad (4.3)$$

Die Formel (4.3) kann auch allgemein geschrieben werden als:

$$p = \frac{A}{B} \cdot \left[\left(\frac{I}{I_0} \right)^B - 1 \right]. \quad (4.4)$$

Für die Gleichung (4.3) ergibt sich somit ein Wert für A von 1904 GPa und B von 5. Neuere Kalibrierungen [Mao86] zeigen dagegen einen Wert B von 7.667.

Eine erweiterte Hochdruck-Rubinscala [Hol02] benutzt drei Parameter (A , B und C) um die druckabhängige Verschiebung der R_1 -Linie zu beschreiben.

$$p = \frac{A}{B+C} \cdot \left(\exp \left[\frac{B+C}{C} \cdot \left(1 - \left(\frac{I}{I_0} \right)^{-C} \right) \right] - 1 \right) \quad (4.5)$$

Die Werte für die drei Parameter sind: $A = 1820$ GPa, $B = 14$ und $C = 7.3$. Diese Hochdruck-Rubinscala wird als HP02 bezeichnet.

Bei höheren Drücken weichen die drei vorgestellten Hochdruck-Rubinskalen zum Teil erheblich voneinander ab, wie in Abbildung 4.6 dargestellt ist.

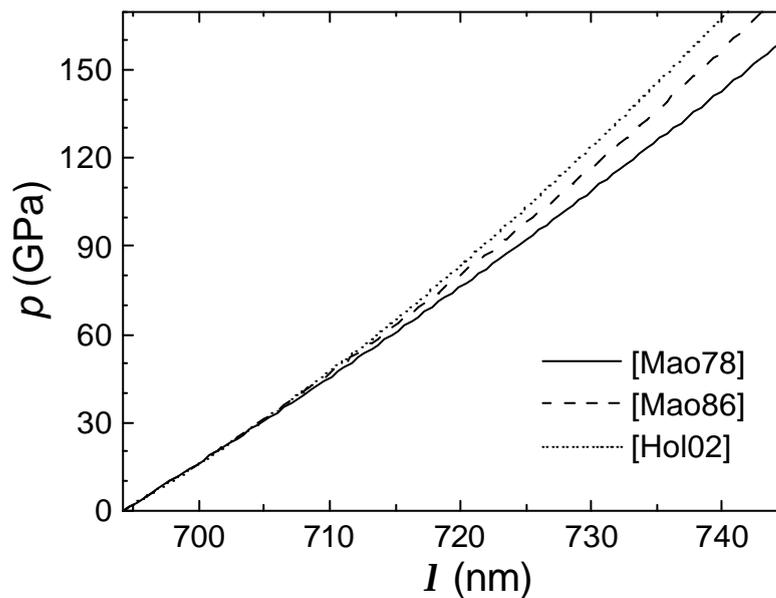


Abbildung 4.6: Vergleich verschiedener Hochdruck-Rubinskalen.

5 Phononenzustandsdichte in orientiertem Eisen

5.1 Geophysikalisches Interesse an Eisen unter hohem Druck

Aus der Kernphysik ist bekannt, dass Kerne bis ^{56}Fe , dem stabilsten Vertreter, in Sternen durch Kernfusion erzeugt werden (Weizsäcker-Massenformel, [Wei35]). Noch schwerere Kerne entstehen bei Explosionen sehr massiver Sterne, den so genannten Supernovae. In der Häufigkeitsverteilung der Elemente in unserem Sonnensystem nimmt daher Fe eine ebenso wichtige Rolle ein wie leichtere Elemente, z. B. Si.

Bei der Entstehung des Sonnensystems aus den Resten einer Supernova und interstellarem Gas und im Besonderen bei der Zusammenballung zur frühen Erde war Fe eines der wichtigen Elemente. In der Anfangszeit wurde die Erde aufgrund von kosmischen Einschlägen in großem Maße oder sogar völlig aufgeschmolzen [Buf00]. Aufgrund der größeren Masse von Eisen trennte es sich von den ebenfalls vorhandenen Silikaten und Oxiden und formte mit einem kleinen Anteil weiterer Elemente den Erdkern. Eine kompakte Darstellung der unterschiedlichen Hypothesen zur Entstehung der Erde und ihres Kerns findet sich in [And02]. Die Silikate bildeten den festen Mantel um den Erdkern herum. Das Absinken des flüssigen Metalls zum Zentrum gab genug Gravitationsenergie frei, um den Planeten auf mehrere tausend Grad aufzuheizen.

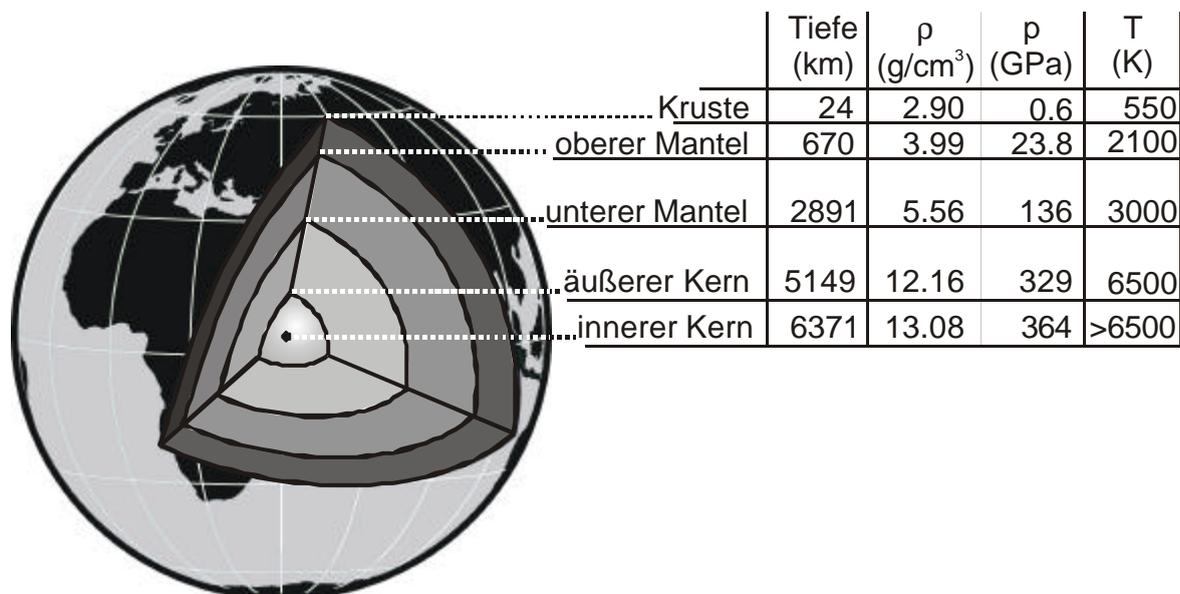


Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau der Erde mit Schichten unterschiedlicher Eigenschaften. Der Mantel besteht hauptsächlich aus Silikaten, der flüssige äußere Kern und der feste innere Kern größtenteils aus Eisen. Die Zahlenangaben zur Tiefe, Dichte und zum Druck sind [Dzi81] und zur Temperatur [Buk99] entnommen, Graphik nach [And02].

Im Jahr 1936 [Leh36] wurde aufgrund von seismologischen Messungen erschlossen, dass der Erdkern aus einem festen inneren und einem flüssigen äußeren Teil besteht, die als innerer und äußerer Kern bezeichnet werden. Bei der Verfestigung von Fe an der Grenze zwischen innerem und äußerem Kern wird Kristallisationswärme frei. Bei der Kristallisation bleiben leicht legierbare Elemente im flüssigen Kern zurück. Beide Effekte stellen Ursachen der Konvektion des flüssigen Materials im äußeren Kern dar. Die Konvektion wiederum ist verantwortlich für die Ausbildung des Erdmagnetfeldes [And02, Buf00], welches uns vor der hochenergetischen kosmischen Strahlung und dem Sonnenwind schützt. Obwohl unsere Nachbarplaneten Venus und Mars eine ähnliche Zusammensetzung wie die Erde aufweisen, besitzen diese zum gegenwärtigen Zeitpunkt kein Magnetfeld. Die Magnetfelder der Gasplaneten Jupiter und Saturn werden vermutlich durch metallischen Wasserstoff [Wei96] hervorgerufen.

Wie bereits erwähnt eröffnen seismologische Untersuchungen den Blick ins Innere der Erde. Laufzeitmessungen von Erdbebenwellen durch die Erde liefern Informationen über Dichteprofil und Abmaße und bilden die Grundlagen zum vorläufigen Referenzerdmodell (engl. *preliminary reference Earth model*, kurz PREM) [Dzi81].

Seismologische Messungen ergaben, dass Erdbebenwellen 6 s schneller von Pol zu Pol laufen als durch den Äquator. Dieser Unterschied ist nicht das Ergebnis unterschiedlicher polarer und äquatorialer Radien des Erdkerns [Son97]. Dieser 6 s Zeitunterschied ist begründet in unterschiedlichen Geschwindigkeiten der longitudinalen seismischen Wellen in Bezug auf die Orientierung des Erdkerns. Demnach ist im Mittel die Wellengeschwindigkeit in Nord-Süd Richtung 3 % größer als in Ost-West Richtung [Son97]. Der Grund für diese Anisotropie des Erdkerns wird in der Vorzugsorientierung des hexagonalen Fe vermutet [Son97]. Theoretische Modelle unterstützen diese Vermutungen. In [Ste01] wird erläutert, dass bei den Temperaturen des Erdkerns (ca. 6000 K) die Schallgeschwindigkeit in der a,b-Ebene des hexagonalen Fe schneller ist als entlang der c-Achse. Die Ausrichtung des Fe im Erdkern könnte durch das Erdmagnetfeld hervorgerufen werden, wie es in [Buf01] berechnet wurde.

Eine Kopplung zwischen Erdmagnetfeld und innerem Kern wird auch durch die Beobachtung gestützt, dass sich der innere Kern schneller ostwärts bewegt als die Kruste und der Mantel. Berechnete Werte reichen von 0.2° bis 0.3° bei [Cre97], über 1° bei [Son96] bis 3° bei [Su96] pro Jahr. Diese Beobachtung wird zudem durch theoretische Berechnungen untermauert, die eine Kopplung zwischen dem elektrisch leitfähigen Kern und dem im äußeren Kern erzeugten Magnetfeld prognostizieren [Gla96].

Vor diesem Hintergrund besteht großes Interesse an den Eigenschaften von Fe unter hohem Druck und hohen Temperaturen, ähnlich den Bedingungen, wie sie im Erdinneren auftreten. In den vergangenen Jahren wurden eine Vielzahl von Untersuchungen an Fe unter hohen Drücken durchgeführt, um z. B. das Phasendiagramm, die Schmelzkurve und die Schallgeschwindigkeiten zu bestimmen. Die vorliegende Untersuchung soll einen weiteren Beitrag dazu liefern.

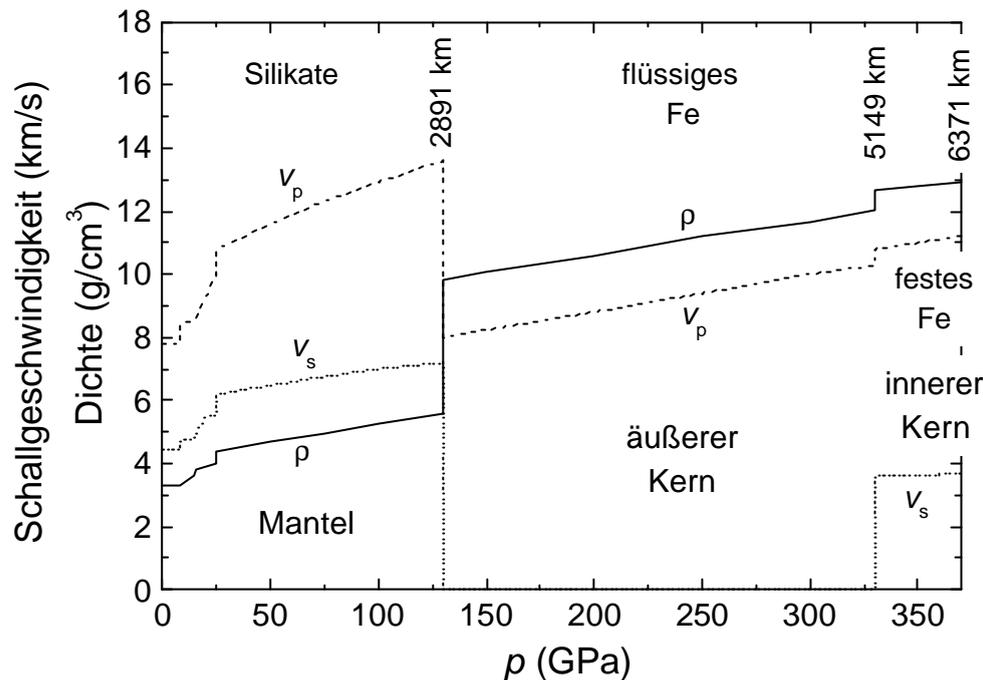


Abbildung 5.2: Die Dichte ρ , die longitudinale Wellengeschwindigkeit v_p und die transversale Wellengeschwindigkeit v_s . Profile für das Innere der Erde unter der Annahme isotroper Eigenschaften der Erde (nach [Dzi81]). Die sprunghaft wechselnden Eigenschaften bei 130 GPa werden durch den Wechsel zwischen festen Silikaten und flüssigem Eisen hervorgerufen. Da in fluiden Materialien der Schermodul $G=0$ ist, beträgt die transversale Schallgeschwindigkeit $v_s = 0$ im äußeren Kern.

5.2 Eisen unter Hochdruck

Wie oben bereits erwähnt, wurde das Phasendiagramm von Fe ausgiebig vermessen (Abbildung 5.3). Bei Normalbedingungen ist Fe ferromagnetisch und kristallisiert in der kubisch raumzentrierten Struktur (bcc), dem so genannten α -Fe. Bei Temperaturerhöhung tritt eine Umwandlung zum kubisch flächenzentrierten (fcc) γ -Fe und weiter zum δ -Fe (ebenfalls bcc aber unmagnetisch) auf, bevor Fe schmilzt. Die Phasenumwandlung bei Raumtemperatur zur hexagonal dichten Packung (hcp) tritt bei ca. 13 GPa auf. Die nichtmagnetische hcp-Phase wird ϵ -Fe genannt. Der α - ϵ Phasenübergang besitzt eine vom Drucküberträger abhängige Breite, in der beide Phasen gemeinsam auftreten. Sie liegt im Fall von He bei 0.2 GPa, bei einer Ethanol-Methanol Mischung im Verhältnis 1:4 bei 3 GPa und bei NaCl als Druckmedium bei 5.5 GPa [Bar90]. Das entstehende ϵ -Fe liegt bei uniaxialem Druck nach der Umwandlung texturiert vor [Wen00]. Die c-Achse der hexagonalen Phase ist entlang der Druckachse orientiert. ϵ -Fe ist in einem weiten Druck- und Temperaturbereich stabil. Die Existenz weiterer Hochdruckphasen, die β -Phase mit orthorhombischer Struktur oder ϵ' -Phase mit doppelter hcp-Struktur (dhcp), wird kontrovers diskutiert [And97, Dub98, Boe03]. Ein *in situ*-Röntgenbeugungsexperiment mit

großem Probenvolumen und interner Heizung zeigt jedoch keinen Hinweis auf eine β -Phase [Fun96]. Ebenso ist unklar, ob die theoretisch vorhergesagte α' -Phase [Ros90, Bel03] mit bcc-Struktur bei sehr hohen Drücken und Temperaturen, wie sie im Erdinneren herrschen, existiert [Söd96].

Die Schmelzkurve von Fe wurde intensiv mit Laserheizung in DAC untersucht [Boe02]. Der Tripelpunkt ε - γ -flüssig liegt bei 60(5) GPa und 2800(200) K [She98]. Die Schmelzkurve kann Aufschluss über die Temperatur an der Grenze zwischen äußerem und innerem Kern bei einem Druck von 330 GPa geben. Frühere Experimente zeigten bei einem Druck von 330 GPa eine Schmelztemperatur von 4850(200) K [Boe93] bis 7600(500) K [Wil87]. Die Theorie versucht über verschiedene Ansätze den Schmelzpunkt bei 330 GPa zu bestimmen. Mit Hilfe experimentell zugänglicher Daten bei Raumtemperatur bis 300 GPa [Mao90] wurde der Schmelzpunkt bei 330 GPa theoretisch von Anderson et al. [And00] zu 5800(200) K bestimmt. Alfè et al. [Alf99] benutzten *ab initio*-Methoden, um die Schmelztemperatur an der Grenze zwischen innerem und äußerem Kern auf 6700(600) K abzuschätzen.

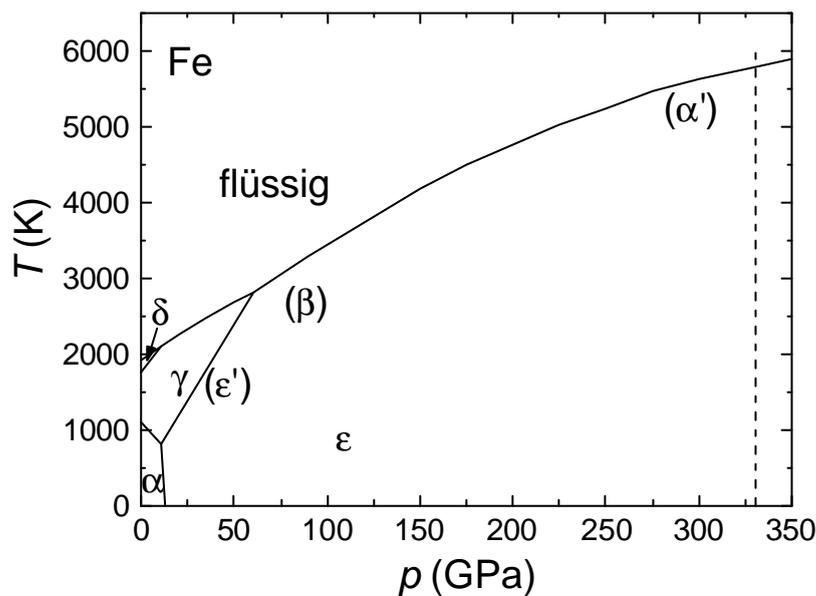


Abbildung 5.3: Phasendiagramm von Eisen nach [Hem01] mit der bcc \mathbf{a} -Phase, fcc \mathbf{g} -Phase, bcc \mathbf{d} -Phase, hcp \mathbf{e} -Phase und den vermuteten dcp bzw. orthorhombischen (\mathbf{e}' , \mathbf{b}) und bcc \mathbf{a}' -Phasen. Die senkrecht gestrichelte Linie bei 330 GPa markiert die Grenze zwischen äußerem und innerem Erdkern.

Die Zustandsgleichung für Fe wurde von verschiedenen Gruppen gemessen, wie z. B. [Mao67, Jep86, Mao90]. Mit Hilfe dieser kann die Dichte aus dem Erdmodell [Dzi81] mit der von reinem Fe bei 330 GPa verglichen werden. Das PREM sagt einen Wert von 12.76 g/cm^3 voraus, im Gegensatz zum theoretischen Modell von Fe bei 330 GPa und 5800 K mit einem Wert von 13.30 g/cm^3 [And00]. Allgemein wird davon ausgegangen, dass der Erdkern eine 4-5 % geringere Dichte als Fe besitzt, was auf leichtere Elemente im Erdkern hinweist.

Das c/a -Verhältnis der hcp-Phase ist nur geringfügig druckabhängig, wie in [Mao90] gezeigt wurde; danach ist bei Raumtemperatur $c/a = 1.602(2) - 4.9(1.4) \cdot 10^{-5} \cdot p[\text{GPa}]$ und im experimentell zugänglichen p, T -Bereich kaum temperaturabhängig [Hem01].

5.3 Durchführung der Experimente an α -Fe und ϵ -Fe

Die prinzipielle Durchführung eines NIS-Experiments wurde in Kapitel 3 bereits erläutert. Im Folgenden soll noch einmal näher auf die ^{57}Fe -NIS-Experimente an α -Fe und ϵ -Fe eingegangen werden.

Nach den ersten Hochdruck-NIS-Messungen im April 1999 an Fe an der ESRF [Lüb00] wurde in Kooperation mit mehreren Gruppen im Juni/Juli 1999 an der APS am Messplatz 3ID die Phononenzustandsdichte von Fe bis 153 GPa in der 0° Geometrie gemessen. Die Energieauflösung des Monochromators betrug 2 meV. Zur Fokussierung des Strahls wurden zwei Kirkpatrick-Baez-Spiegel verwendet. Die Hochdruckzange mit drei Öffnungen für die APDs stammte vom Geophysical Laboratory der Carnegie Institution of Washington. Es wurde kein Druckmedium benutzt. Die NIS-Daten wurden bei 0, 3, 25, 36, 50, 70, 112, 133 und 153 GPa aufgenommen. Ergebnisse aus diesen Messungen sind in [Mao01] publiziert. In der vorliegenden Arbeit werden diese Daten jedoch noch einmal ausgewertet, um besonders bei den hohen Drücken das Rauschen bei Energien oberhalb von E_{max} nicht in die Berechnungen einfließen zu lassen.

Im Juli 2000 wurden an der ESRF die ersten richtungsabhängigen NIS-Spektren unter Druck an Fe aufgenommen. Die Messungen dazu wurden am neu aufgebauten Messplatz ID22N durchgeführt. Zur Fokussierung des auf 3.9 meV monochromatisierten Strahls wurde eine Kombination aus fokussierendem Monochromator und Röntgenlinse benutzt. Der Synchrotronstrahl konnte so auf eine Fläche von $90 \times 60 \mu\text{m}^2$ (horizontal \times vertikal) gebündelt werden. Die Druckpunkte waren 0, 6.9, 28 und 40 GPa. Als Drucküberträger wurde hier eine Methanol-Ethanol-Wasser-Mischung (16:4:1) benutzt. Die Messzeit für zwei Orientierungen bei einem eingestellten Druck betrug ungefähr zwei Tage. Aus dieser Messung ging die Veröffentlichung [Gie02] hervor.

Im Juli 2002 wurden an der ESRF die richtungsabhängigen NIS-Messungen an ϵ -Fe unter höheren Drücken durchgeführt. Der Messplatz war in diesem Fall die ID18 mit einer Energieauflösung von 3.0 meV. Zur Fokussierung wurden zwei Kirkpatrick-Baez-Spiegel benutzt, die den Strahl auf eine Fläche von $15 \times 10 \mu\text{m}^2$ bündelten. Die Druckpunkte waren 38, 52 und 61 GPa bei einem Flats von 300 μm . Das Probenvolumen betrug im Durchmesser 80 μm und in der Höhe 10 μm . Der Drucküberträger war Mineralöl. Die Messzeit pro Druckpunkt betrug diesmal ungefähr einen Tag.

Die letzten Messungen an ϵ -Fe wurden im August 2003 an der ESRF durchgeführt. Der Aufbau des Messplatzes entsprach dem vom Juli 2002. Um höhere Drücke als im Juli 2002 zu erzeugen, wurden bei dieser Messzeit gebevelte Flats von 200 μm Durchmesser benutzt. Die Druckpunkte waren 43, 62, 81, 110 und 130 GPa. Es wurde kein Drucküberträger verwendet, so dass die experimentellen Bedingungen denen an der APS im Juli 1999 entsprachen. Die Probe hatte einen Durchmesser von ca. 50 μm und eine Dicke von ca. 10 μm . Die Messzeit pro Druckpunkt war vergleichbar mit der im Juli 2002.

Der Druck wurde mit der Rubin-Kalibrierung von [Mao78] bestimmt.

5.4 Gemessene Spektren und Auswertung

Es folgen die gemessenen NIS-Spektren und die daraus abgeleiteten PDOS- und reduzierten PDOS-Spektren.

5.4.1 Phononenzustandsdichte in Fe bis 153 GPa

Eine Auswahl der mit Gleichung (3.24) normierten NIS-Spektren, die an der APS gemessen wurden, ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Aus diesen werden mit der in Kapitel 3.5.2 beschriebenen Prozedur die Phononenzustandsdichten bestimmt, die in Abbildung 5.5 aufgeführt sind. Die Spektren bei 0 und 3 GPa zeigen das Fe in der α -Phase, wohingegen die restlichen Spektren das Fe in der ϵ -Phase darstellen. Mit zunehmendem Druck verschiebt sich die maximale Phononenenergie zu höheren Energiewerten. Wie oben bereits erwähnt, wurden die DOS-Spektren für diese Arbeit erneut ausgewertet, um zu vermeiden, dass das Rauschen oberhalb der höchsten Phononenenergie die abgeleiteten elastischen und thermodynamischen Größen übermäßig stark beeinflusst. Dieses war bei der Bestimmung dieser Größen in [Mao01] nicht beachtet worden.

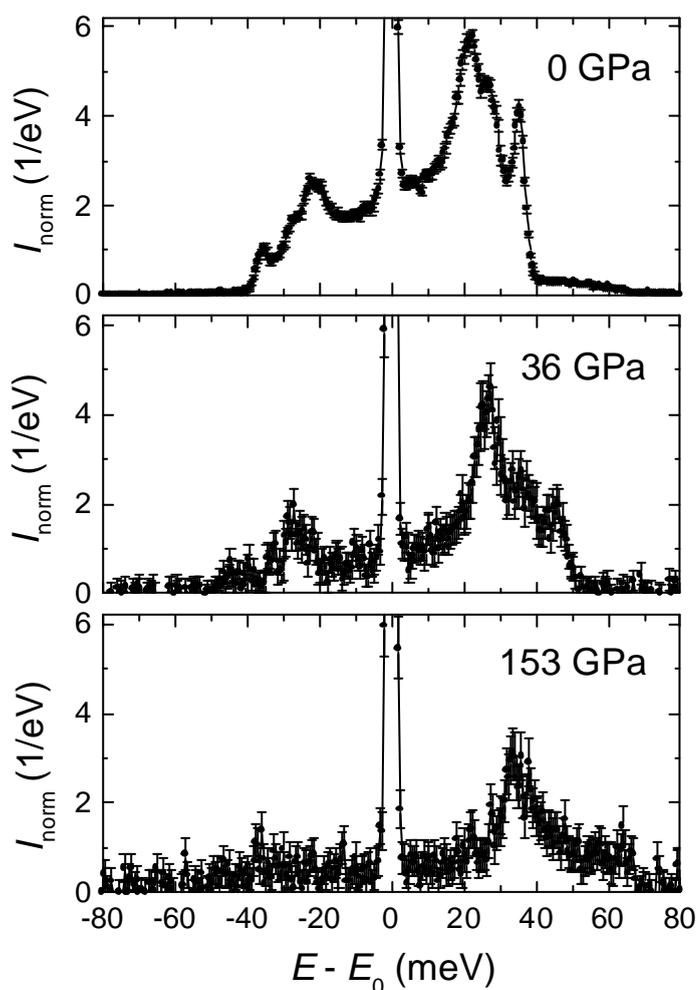


Abbildung 5.4: Eine Auswahl der an der APS gemessenen normierten NIS-Spektren von Fe.

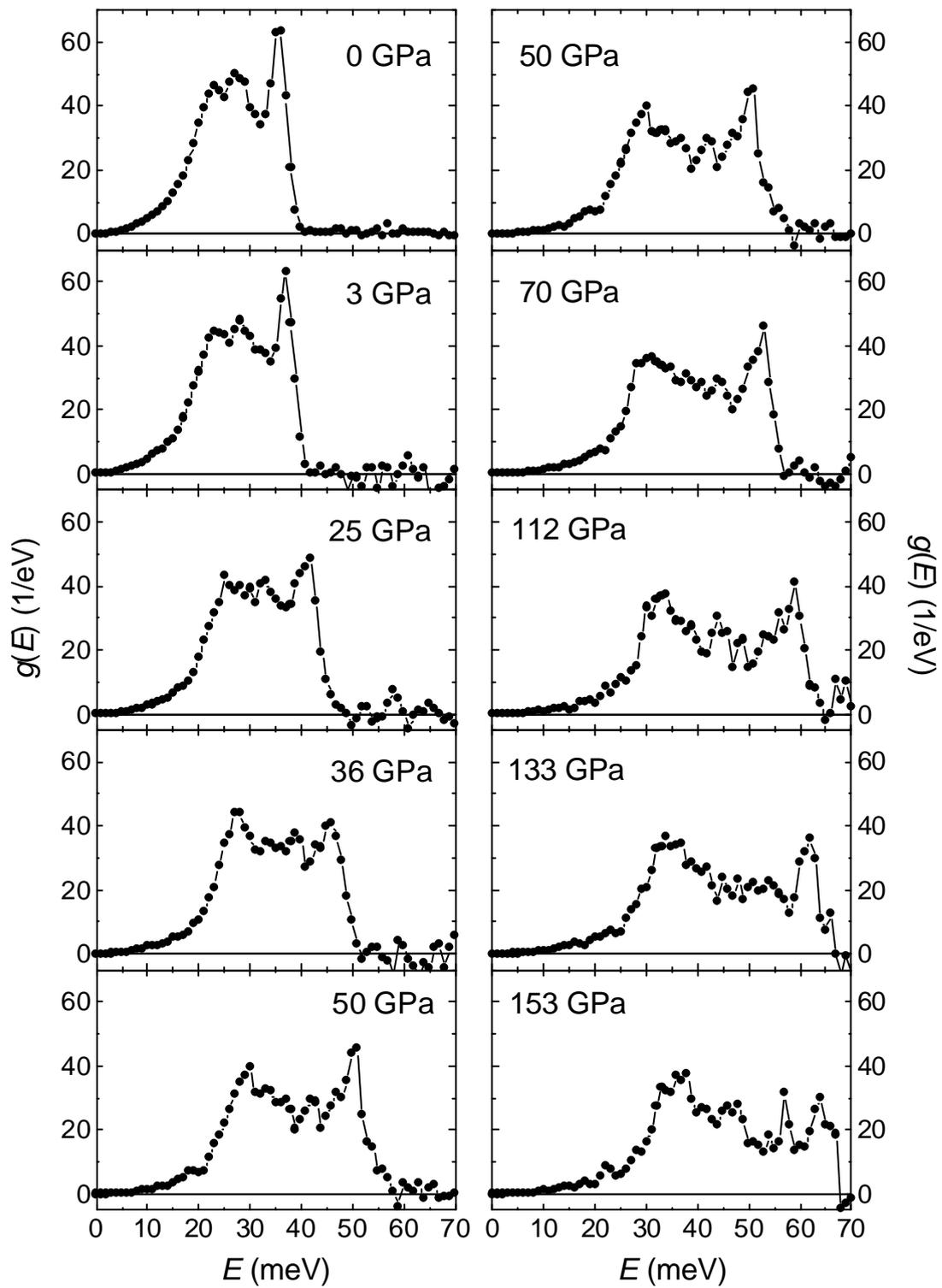


Abbildung 5.5: Phononenzustandsdichte $g(E)$ von Fe gemessen an der APS.

5.4.2 Richtungsabhängige Phononenzustandsdichte in Fe bis 130 GPa

Einige der an der ESRF gemessenen NIS-Spektren sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Im Vergleich zu den APS-Daten in Abbildung 5.4 ist die spektrale Auflösung etwas geringer, dafür jedoch die Statistik entscheidend besser. Die daraus hergeleiteten DOS-Spektren (siehe Kapitel 3.5.2) sind in Abbildung 3.7 dargestellt. Die Spektren bis 6.9 GPa zeigen das Fe in der α -Phase, die restlichen in der ϵ -Phase.

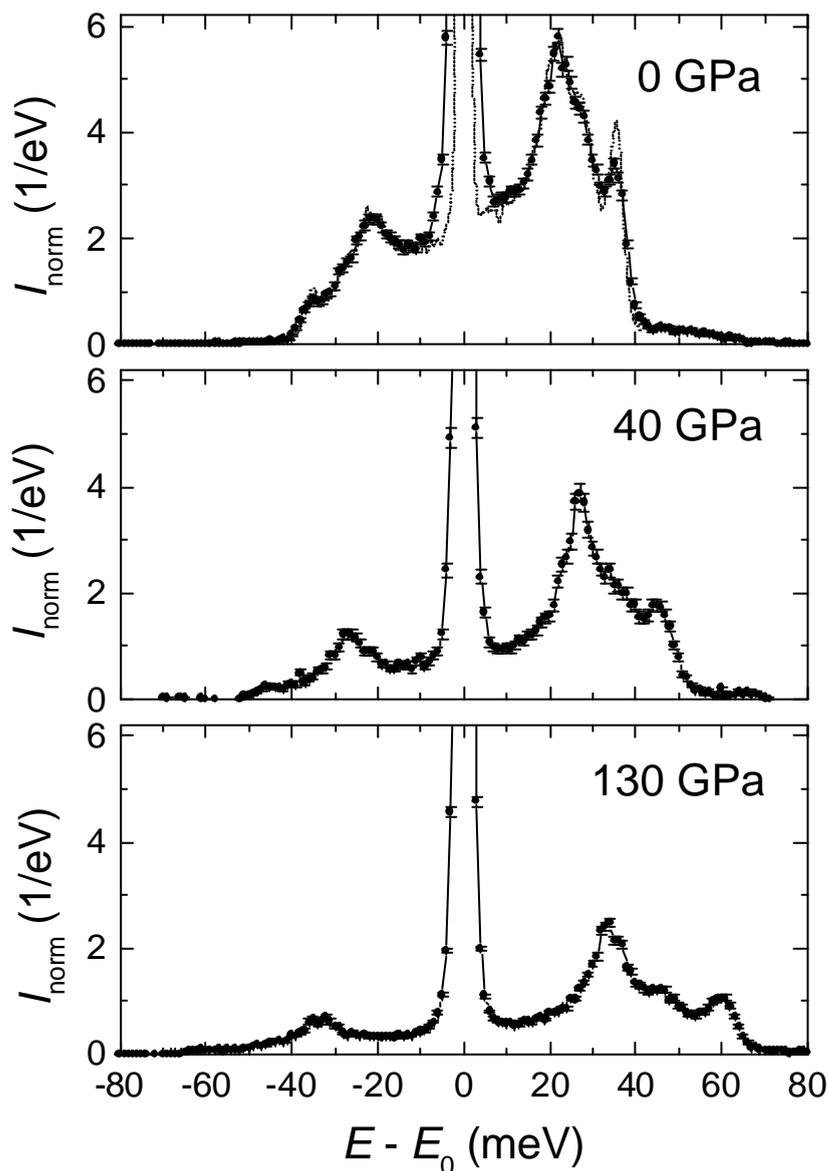


Abbildung 5.6: Eine Auswahl der an der ESRF gemessenen normierten NIS-Spektren von Fe in der 0° -Geometrie. Bei 0 GPa wurde zum Vergleich (gepunktet) das an der APS mit 2 meV Auflösung gemessene Spektrum hinzugefügt.

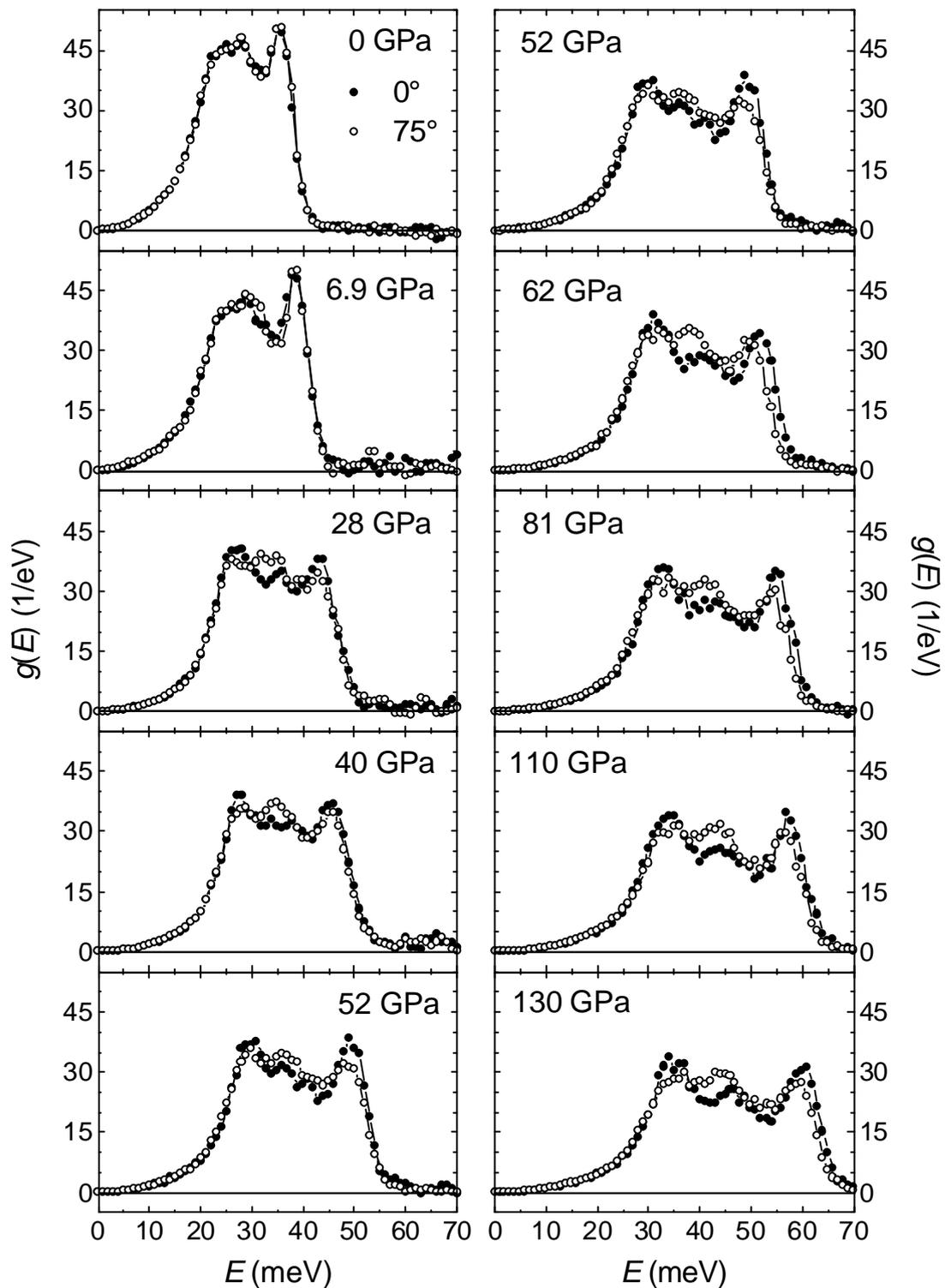


Abbildung 5.7: Richtungsabhängige Phononenzustandsdichte $g(E)$ von Fe gemessen an der ESRF für die beiden Richtungen der Hochdruckzelle, 0° und 75° zum Synchrotronstrahl.

Die Spektren der beiden Richtungen in der α -Phase (Abbildung 5.7) unterscheiden sich kaum voneinander. Im Fall der kubischen Symmetrie, die bei der bcc-Struktur des α -Fe vorliegt, können mit der NIS-Methode aufgrund der Projektion ($|\delta \cdot e_j|^2$) der PhononendOS keine Textureffekte beobachtet werden. Unterschiede in den DOS-Spektren des kubischen Fe, die hier jedoch nicht festgestellt werden konnten, hätten darauf hindeuten können, dass eine magnetische Koppelung zwischen Magnonen und Phononen zu einer Erniedrigung der kubischen Symmetrie geführt hätte bzw. dass Zug- und Staucheffekte in nicht-hydrostatischer Umgebung vorgelegen hätten.

Dagegen werden deutliche Unterschiede zwischen den beiden Richtungen aufgrund der Textur der ε -Phase festgestellt. Phononenkomponenten entlang der c-Achse im ε -Fe werden in der hier vorliegenden Versuchsdurchführung verstärkt in der 0° -Geometrie detektiert, Komponenten in der a,b-Ebene in der 75° -Geometrie, da die c-Achse des hcp-Fe in der Hochdruckzangenachse liegt. Um diese Unterschiede deutlich sichtbar zu machen, wird die in Kapitel 3.5.2.2 beschriebene Differenzmethode angewandt. Für einen Wert von z_p von ungefähr 0.8 gibt es kaum nennenswerte negative Anteile in den reduzierten PDOS-Spektren der 0° -Richtung. Der Wert von z_p schwankt dabei um 0.05 aufgrund der leicht unterschiedlichen Textur bei den verschiedenen Präparationen der Hochdruckzange. Der Wert von z_p wird aber für die komplette Druckserie zur Vereinheitlichung konstant gehalten. Mit diesem Wert von z_p und den Gleichungen in Kapitel 3.5.2.2 ergibt sich eine Vorzugsorientierung von $w = 0.1$ und damit ein $z_s = 0.65$. Die so erhaltenen reduzierten PDOS sind in Abbildung 5.8 dargestellt.

Deutlich sind zwei Maxima in der Zustandsdichte bei den 0° reduzierten PDOS-Spektren zu erkennen, die mit zunehmendem Druck zu größeren Energiewerten schieben. Die Schwerpunkte der Linien wurden bestimmt und in Abbildung 5.8 durch senkrechte Markierungen hervorgehoben. Aufgrund theoretischer Rechnungen (siehe Kapitel 5.5.3) zur Bestimmung der Dispersionsrelation von ε -Fe ist bekannt, dass zwei Maxima im Bereich von ca. 30 meV auftreten. Das niederenergetische Maximum gehört dem akustischen Zweig Γ -K bzw. Γ -M in der a,b-Ebene an, das höherenergetische dem optischen Zweig Γ -A, also entlang der c-Achse, was dem E_{2g} -Phonon entspricht. Aus diesem Grund wurde bei der Bestimmung des Schwerpunktes das Integrationsintervall auf die höherenergetische Seite gesetzt.

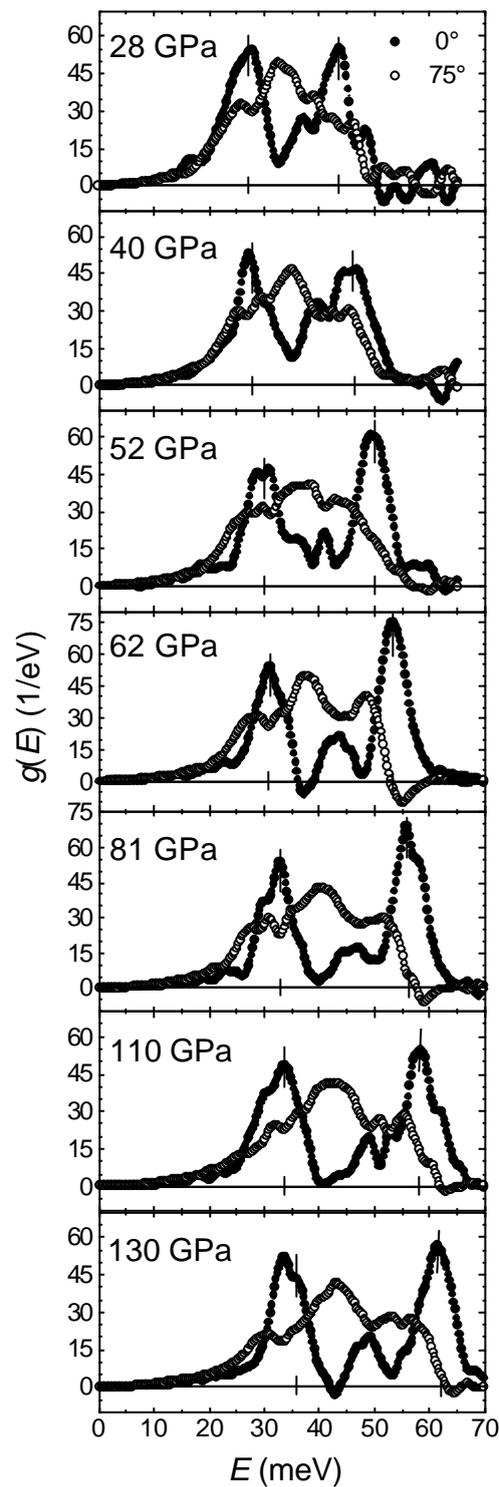


Abbildung 5.8: Differenzdarstellung der orientierten Phononenzustandsdichten. Gefüllte Symbole entsprechen den 0° reduzierten PDOS mit einem Wert z_p von 0.8; offene Symbole den 75° reduzierten PDOS mit einem Wert z_s von 0.65. Der Wert der Vorzugsorientierung w ist 0.1. Die senkrechten Striche auf der Abszisse markieren die Phononenmoden E_{2g} und B_{1g} in den 0° reduzierten PDOS-Spektren.

5.5 Ergebnisse der Untersuchungen an α - und ϵ -Fe und deren Diskussion

In diesem Unterkapitel werden zunächst zwei Debye-Temperaturen aus den DOS-Spektren abgeleitet und mit diesen die jeweiligen Debye-Grüneisen-Parameter bestimmt. Im Anschluss folgen die Berechnung der Schallgeschwindigkeiten in Fe sowie der Vergleich mit Literaturwerten. Die aus den reduzierten PDOS-Spektren extrahierten optischen Phononenmoden werden danach diskutiert. Die berechneten druckabhängigen Verläufe der elastischen und thermodynamischen Größen folgen am Ende dieses Unterkapitels.

5.5.1 Debye-Temperatur und Debye-Grüneisen-Parameter

Wie in Kapitel 3.5.3.1 erläutert, können mit Hilfe der DOS-Spektren vier Debye-Temperaturen bestimmt werden, von denen aufgrund ihrer Aussagekraft für die anschließende Diskussion und zur Berechnung von Debye-Grüneisen-Parametern im Folgenden zwei beschrieben werden.

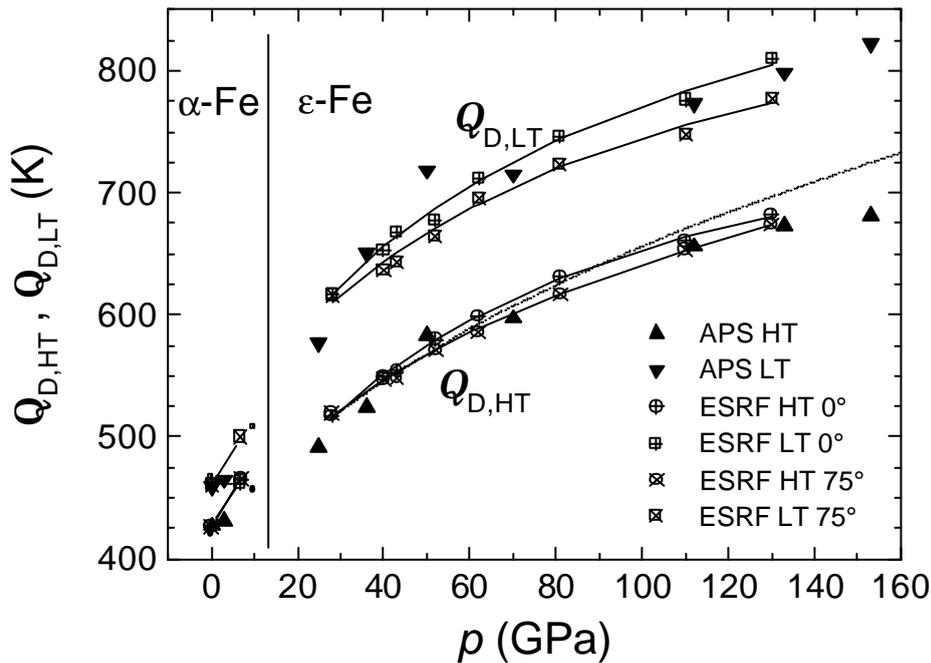


Abbildung 5.9: Debye-Temperaturen $Q_{D,HT}$ und $Q_{D,LT}$ von Fe. Die Werte von $Q_{D,LT}$ liegen dabei stets über den Werten von $Q_{D,HT}$. Die eingezeichneten Kurven entsprechen einer Anpassung an die ESRF-Datenpunkte unter Berücksichtigung von Gleichung (3.56). Die dünn gepunktete Linie stammt aus [And01] und zeigt das Ergebnis einer XRD-Studie, bei der $Q_{D,x}$ über das mittlere Auslenkungsquadrat $\langle u^2 \rangle$, welches wiederum über die Linienintensitäten bestimmt wurde, errechnet wurde. Für α -Fe sind zusätzlich die Daten aus [Klo00] als kleine gefüllte Kreise bzw. Quadrate dargestellt.

Für die Hochtemperatur-Debye-Temperatur $Q_{D,HT}$ wird das erste Moment der DOS bestimmt und direkt in eine Debye-Temperatur umgerechnet. Zur Bestimmung des Wertes von a , der für die Tieftemperatur-Debye-Temperatur $Q_{D,LT}$ und die mittlere Schallgeschwindigkeit v_m benötigt wird, wurde $g(E)/E^2$ über E aufgetragen und der Mittelwert im linearen Bereich bestimmt (siehe Kapitel 3.5.3.3). Der Parameter a wird, wie in Kapitel 5.1.3.2 gezeigt, direkt zu $Q_{D,LT}$ umgewandelt.

Abbildung 5.9 zeigt die Auftragung der beiden Debye-Temperaturen unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Richtungen (0° und 75°). Dabei wird deutlich, dass der Unterschied zwischen beiden Richtungen bei $Q_{D,LT}$ größer ist als bei $Q_{D,HT}$, wobei $Q_{D,LT}$ die elastischen Eigenschaften beschreibt, deren Richtungsabhängigkeit demnach größer ist als die thermodynamischen Größen, die durch die gesamte DOS, also auch $Q_{D,HT}$, repräsentiert werden.

Mit den beiden Debye-Temperaturen $Q_{D,HT}$ und $Q_{D,LT}$ und Gleichung (3.56) können nun die Debye-Grüneisen-Parameter $g_{D,HT}$ und $g_{D,LT}$ berechnet werden. Dazu werden die Daten $\ln(Q_D)$ über $\ln(V)$ mit einer quadratischen Funktion angepasst und von dieser die erste Ableitung gebildet. Mit Gleichung (3.58) ($g(V) = g_0 \cdot (V/V_0)^q$) kann im Folgenden die Volumenabhängigkeit von $g_{D,HT}$ und $g_{D,LT}$ abgeleitet werden. Die Qualität der Daten lässt jedoch nur eine Anpassung mit fest vorgegebenen Werten von q zu. Die Ergebnisse sind für die q -Werte von 0, 1 und 1.5 in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Der Wert von $q = 0$ bedeutet keine Volumenabhängigkeit. Diese Werte werden verglichen mit jenen aus der Literatur. In [Mer00] werden explizit die aufgeführten Werte angegeben, wohingegen die Werte für [And01] mit Gleichung (3.58) hergeleitet wurden. Die Angaben aus der vorliegenden Studie stimmen, bis auf den Fall ESRF 75° LT, sehr gut mit den Literaturdaten überein.

Studie	Druckbereich (GPa)	g_0 ($q = 0$)	g_0 ($q = 1$)	g_0 ($q = 1.5$)
ESRF 0° HT	28-130	1.44(12)	1.80(11)	2.00(10)
ESRF 0° LT	28-130	1.37(10)	1.71(9)	1.90(8)
ESRF 75° HT	28-130	1.34(9)	1.67(9)	1.85(8)
ESRF 75° LT	28-130	1.23(9)	1.53(8)	1.70(7)
APS HT	25-153	1.37(19)	1.77(18)	2.00(17)
APS LT	25-153	1.34(21)	1.74(21)	1.96(20)
[Mer00]	15-150	1.44(3)	1.81(3)	2.02(4)
[And01]	30-156	1.48(4)	1.87(3)	2.10(5)
[And01]	30-360	1.40(4)	1.90(3)	2.17(6)

Tabelle 5.1: Grüneisen-Parameter g_0 von e -Fe und die vorgegebene Volumenabhängigkeit q gemäß Gleichung (3.58). V_0 ist in diesem Fall das extrapolierte Nulldruckvolumen von e -Fe bei Raumtemperatur ($V_0 = 6.73 \text{ cm}^3/\text{mol}$).

Der Debye-Grüneisen-Parameter g_D kann zur Bestimmung des Schmelzpunktes T_m von Eisen herangezogen werden. Nach dem Lindemann-Modell gilt [Hem01]:

$$\frac{dT_m}{dp} = \frac{2 \cdot T_m}{K_T} \cdot \left(g_D - \frac{1}{3} \right). \quad (5.1)$$

Unter Einbeziehung der Gleichung (3.58) und Integration von Gleichung (5.1) ergibt sich

$$\frac{T_m}{T_{m0}} = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \exp \left(\frac{2 \cdot g_0}{q} \right) \cdot \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^q \right] \quad (5.2)$$

mit T_{m0} als Schmelztemperatur beim Referenzvolumen V_0 .

5.5.2 Schallgeschwindigkeit in e-Fe

5.5.2.1 Bestimmung der Schallgeschwindigkeiten v_m , v_p und v_s

Der Parameter a (siehe Kapitel 5.5.1) wird zur Bestimmung der mittleren Schallgeschwindigkeit v_m benutzt (siehe Kapitel 3.5.3.2) und ist in Abbildung 5.10 dargestellt.

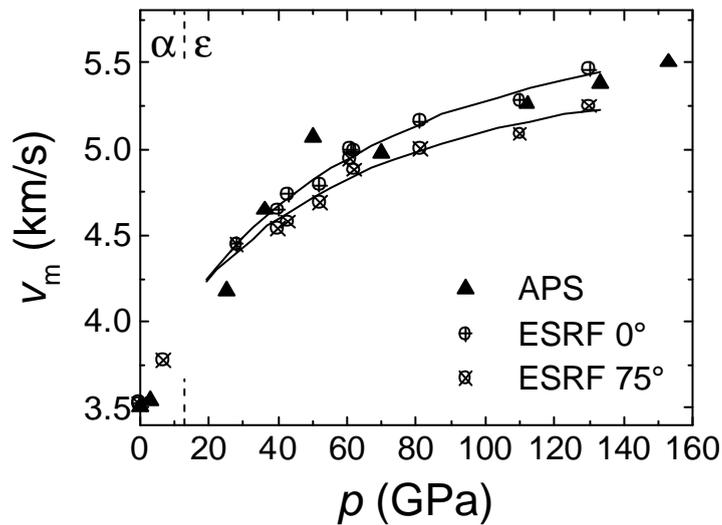


Abbildung 5.10: Mittlere Schallgeschwindigkeit v_m abgeleitet vom Parameter a der direkt gemessenen DOS-Spektren und vom Volumen V [Mao67, Mao90] für Fe. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen an die ESRF-Datenpunkte für e-Fe.

Unter Verwendung des Kompressionsmoduls K und der Dichte r , die den Daten in [Mao67, Mao90] für α - und ϵ -Fe entnommen werden können, wird mit v_m und den Gleichungen (3.52)-(3.54) die longitudinale und transversale Schallgeschwindigkeit (v_p und v_s) berechnet. Diese sind für die APS-Daten und die richtungsabhängigen ESRF-Daten in Abbildung 5.11 für α - und ϵ -Fe gezeigt. Die Werte für v_p der beiden Richtungen (0° und 75°) unterscheiden sich kaum voneinander, wohingegen die Werte für v_s etwas stärker differieren. Bei einem Druck von 130 GPa weichen die Werte für v_p um 1.3 % und für v_s um 4.1 % ab. Die Schallgeschwindigkeiten entlang der c -Achse des hcp-Fe sind damit größer als in der a,b -Ebene, was mit dem c/a -Verhältnis von 1.603 erklärt werden kann, das geringfügig kleiner ist als das ideale Verhältnis von 1.633.

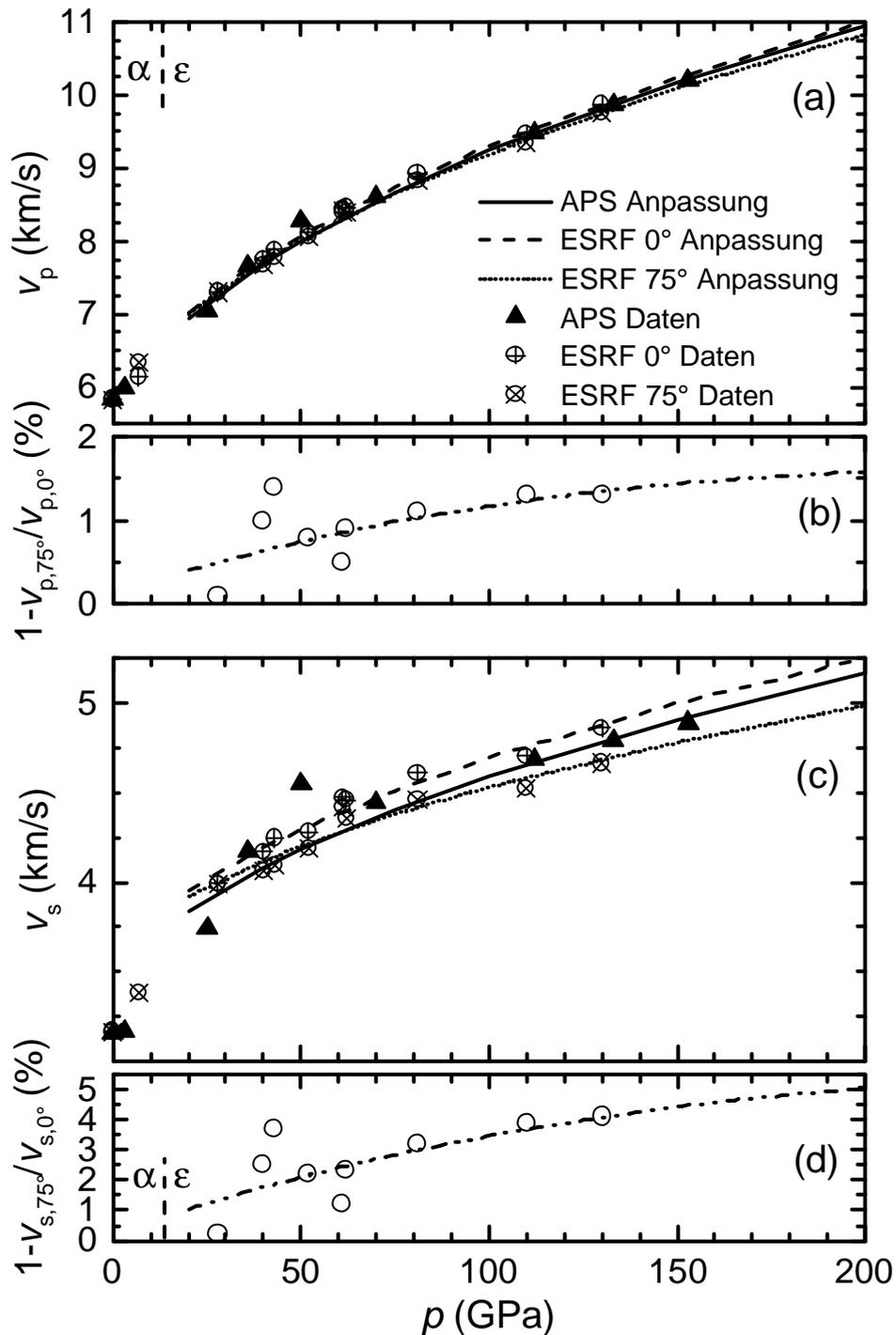


Abbildung 5.11: (a, c) Longitudinale bzw. transversale Schallgeschwindigkeit v_p bzw. v_s . (b, d) Differenz zwischen den beiden Richtungen (0° und 75°) von v_p bzw. v_s . Die Kurven in (a) und (c) entsprechen linearen Anpassungen der Geschwindigkeit an die Dichte, was auch als Birch-Gesetz bekannt ist. Die Kurven in (b) und (d) sind die Quotienten der Kurven der ESRF-Verläufe in (a) und (c).

5.5.2.2 Vergleich von v_s und v_p mit Literaturwerten

In den vergangenen Jahren gab es zahlreiche Versuche die longitudinale und transversale Schallgeschwindigkeit (v_p , v_s) von Fe mit unterschiedlichen Methoden zu bestimmen. Diese Experimente werden im Folgenden kurz beschrieben und die in dieser Arbeit bestimmten Schallgeschwindigkeiten mit denen aus der Literatur verglichen. Der Vergleich ist in Abbildung 5.15 dargestellt.

Mit der unelastischen Röntgenstreuung (IXS) wurde das longitudinal akustische Phonon von Eisen im Bereich von 19 bis 110 GPa untersucht und darüber die longitudinale Schallgeschwindigkeit bestimmt [Fiq01]. In der Geometrie des IXS-Experiments werden bevorzugt akustische Phononen in der a,b-Ebene des ϵ -Fe gemessen, weil der Impulsübertrag senkrecht zum einfallenden Synchrotronstrahl und zur c-Achse liegt. Damit würde die bei der IXS-Studie gemessene Schallgeschwindigkeit derjenigen entsprechen, die im Rahmen der hier vorgestellten NIS-Experimente in der 75° -Richtung gemessen wurde. Die Daten der IXS-Studie stimmen deshalb auch gut mit denen aus der 75° -Richtung bis 55 GPa überein. Die Werte bei 64 und 110 GPa weichen jedoch erheblich von den hier vorliegenden ab. Somit ist der Datenpunkt bei 110 GPa um 6 % kleiner als der aus dem 75° -Spektrum.

In [Mao98] werden mit der radialen Röntgenbeugung (RXRD) von Eisen in nicht-hydrostatischer Umgebung die Komponenten des Elastizitätstensors sowie der Kompressionsmodul K und der Schermodul G aus den unterschiedlichen Gitterabständen parallel bzw. senkrecht zur Druckrichtung bestimmt. Hiermit können die beiden Schallgeschwindigkeiten (v_p und v_s) bis 211 GPa berechnet und mit der Annahme eines konstanten Verhältnisses von $K/G = 2.7$ bis zu inneren Erdkerndrücken extrapoliert werden. Die Daten aus dem RXRD-Experiment stimmen für v_p bei hohen Drücken sehr gut mit denen aus dieser Arbeit überein, bei Drücken unterhalb von 50 GPa gibt es Abweichungen zu kleineren Geschwindigkeiten. Der Verlauf der transversalen Schallgeschwindigkeit v_s weicht von dem Verlauf aus dieser Arbeit sehr stark ab. Bei ca. 110 GPa schneiden sich die jeweiligen Anpassungen.

In [Dub01] werden die beiden Schallgeschwindigkeiten v_p und v_s bis 300 GPa unter Zuhilfenahme von Hochdruck- und Hochtemperatur-Röntgenbeugungsdaten berechnet. Dabei wurden die Intensitätsänderungen verschiedener Beugungsreflexe bei einer Temperaturänderung in den Debye-Waller-Temperaturfaktor umgerechnet. Hierüber konnte wiederum v_p bestimmt werden und mit zusätzlichen Daten auch v_s . Aufgrund hoher Temperaturen verschwanden die Spannungen in der Probe, die bei uniaxialem Druck auftreten. Die so bestimmte longitudinale Schallgeschwindigkeit v_p stimmt relativ gut mit den NIS-Daten dieser Arbeit überein, liegt aber stets unterhalb von den Werten dieser Arbeit. Ein Grund dafür könnten die unterschiedlichen Druckskalen sein, denn bei [Dub01] wurde der Druck über die Gitterparameter von Fe [Dub00b] bestimmt und in dieser Arbeit über die Rubinfluoreszenz [Mao78]. Anders sieht es bei der transversalen Schallgeschwindigkeit aus. Dort verlaufen die beiden Anpassungen parallel aber weichen um 0.4 km/h voneinander ab. Der Grund dafür ist, dass v_s wegen der vielen Annahmen bei der Ableitung mit größeren Fehlern behaftet ist als v_p . Weiterhin wurde in [Dub01] versucht, auch die Temperatur des Erdkerns in die Berechnungen einfließen zu lassen, um einen Vergleich mit den PREM-Daten herstellen zu können. Die Temperaturabhängigkeit von v_p und v_s wurde mit Hilfe von Hugoniot-Daten [Bro86] berechnet, um die Schallge-

schwindigkeiten bei inneren Erdkernverhältnissen zu errechnen. Danach ist die errechnete Geschwindigkeit konsistent mit der aus dem PREM [Dzi81].

Die in der Einleitung des Kapitels 5.1 angesprochene Anisotropie der Schallgeschwindigkeiten im festen Erdkern wird durch theoretische Berechnungen [Ste01] unterstützt, nach denen das c/a -Verhältnis des hexagonalen Fe bei den inneren Erdkernverhältnissen (hoher Druck und hohe Temperaturen) von 1.6 auf über 1.7 ansteigt (isotroper Fall bei einem c/a -Verhältnis von 1.633) und damit einhergehend ein Wechsel der Kompressibilitätsverhältnisse zwischen der a,b-Ebene und der c-Achse des hexagonalen Gitters auftritt. Dies wiederum spiegelt sich in der Richtungsabhängigkeit der Schallgeschwindigkeiten wider, wie in Abbildung 5.12 zu sehen ist. In [Ste99] werden die elastischen Koeffizienten und darüber die beiden Schallgeschwindigkeiten v_p und v_s theoretisch bestimmt. Diese weichen jedoch stark von allen experimentellen Resultaten ab, da hier zum Teil unsichere Annahmen eingehen.

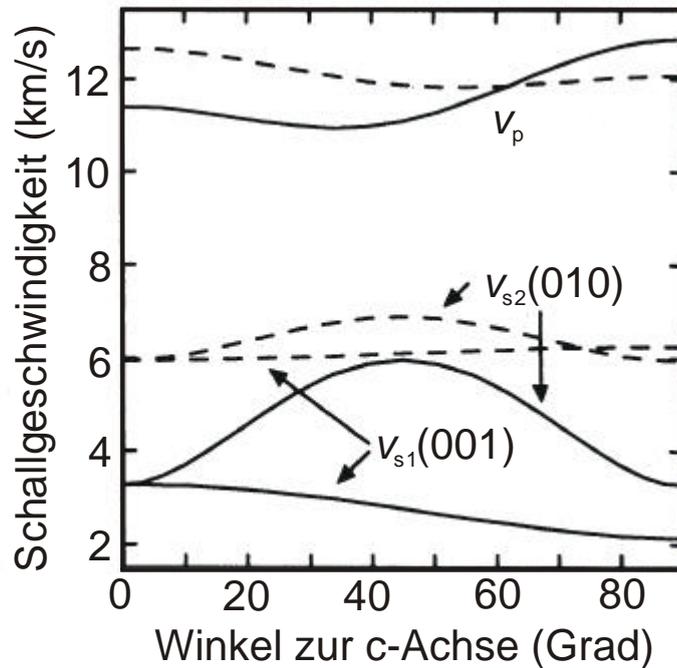


Abbildung 5.12: Anisotropie der Schallgeschwindigkeiten eines hcp-Fe-Einkristalls bei $T = 0\text{ K}$ (gestrichelt) und bei 6000 K (durchgezogen). Die Wellengeschwindigkeiten für longitudinale Wellen (v_p) und die zwei Polarisierungen der transversalen Wellen (v_s , Polarisierungen in Klammern) sind aufgetragen als Funktion des Winkels zur c-Achse (nach [Ste01]). Die Dichte beträgt 13.04 g/cm^3 , was bei Raumtemperatur einem Druck von 260 GPa entspricht.

Die PREM-Daten [Dzi81] geben den damaligen Stand der Informationen über die inneren Erdkernverhältnisse an, also sowohl hohe Temperaturen (ca. 6000 K) als auch eine geringfügige Verunreinigung des Eisens mit leichteren Elementen wie O und S oder auch mit Nickel. Als zusätzliche Komplikation kommt hinzu, dass der innere Erdkern nahe am Schmelzpunkt von Fe liegt und deshalb Fe andere Eigenschaften annehmen kann, die die Schallgeschwindigkeit herabsetzen können. Wegen der genannten Gründe liegen v_p und v_s weit unterhalb der für Raumtemperatur angepassten experimentellen Daten.

Insgesamt gesehen stimmt die in dieser Arbeit hergeleitete longitudinale Schallgeschwindigkeit v_p mit den in der Literatur zu findenden Werten sehr gut überein. Die experimentelle Genauigkeit der vorgestellten Daten ist mit denen aus den XRD- [Mao98] und IXS-Messungen [Fig01] vergleichbar, eventuell besser, da kaum Annahmen in die Auswertung eingehen. Abweichungen treten dagegen bei der transversalen Schallgeschwindigkeit v_s auf. Dieser Umstand lässt sich allerdings nicht zuletzt darauf zurückführen, dass die in der Literatur vertretenen Daten ebenfalls stark voneinander abweichen.

5.5.2.3 Richtungsabhängigkeit der Schallgeschwindigkeiten v_p und v_s

Die aus den NIS-Daten gewonnenen Schallgeschwindigkeiten v_p und v_s können nun aber auch aus den reduzierten PDOS-Spektren hergeleitet werden. Der Parameter \mathbf{a} wird dem quadratisch verlaufenden Teil der reduzierten PDOS-Spektren angepasst und über die Gleichungen (3.51)-(3.54) v_p und v_s bestimmt. Der Kompressionsmodul und die Dichte \mathbf{r} stammen wiederum aus [Mao90]. Die beiden Schallgeschwindigkeiten v_p und v_s der reduzierten PDOS für die beiden gemessenen Richtungen 0° und 75° sind in Abbildung 5.14 gezeigt. Die Richtungsabhängigkeit der Schallgeschwindigkeiten ist hierbei deutlich zu sehen. So beträgt der Unterschied bei 130 GPa für v_p 10 % und für v_s 27 %.

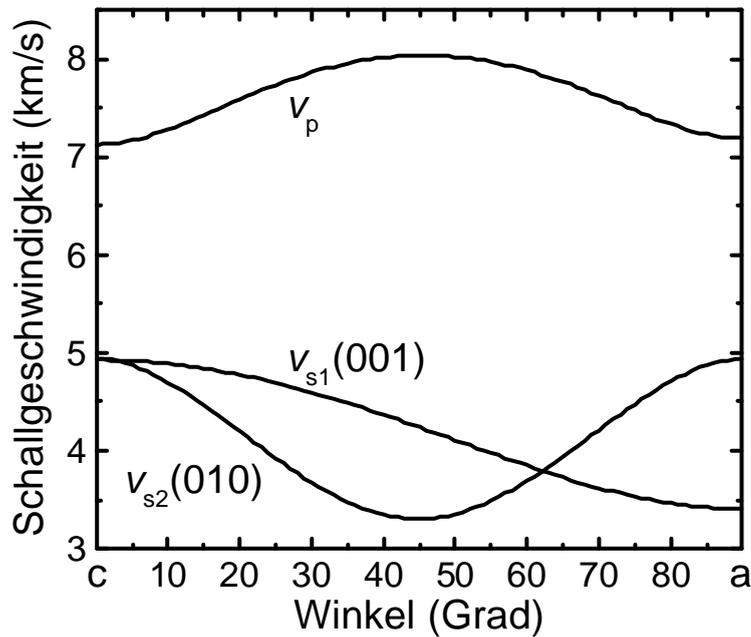


Abbildung 5.13: Richtungsabhängige Schallgeschwindigkeiten für e-Fe bei 39 GPa nach einer RXRD-Studie [Mao98] bei 300 K mit den korrigierten Werten für c_{11} , c_{12} , c_{13} , c_{33} und c_{44} berechnet mit den Gleichungen aus [Zha93]. Die Geschwindigkeiten v_p , v_{s1} und v_{s2} eines Einkristalls von e-Fe hängen von der Wellenausbreitungsrichtung relativ zur c-Achse ab.

Eine Richtungsabhängigkeit der Schallgeschwindigkeiten wird, wie oben schon angesprochen, theoretisch vorhergesagt [Ste01] (Abbildung 5.12). Dabei ist v_p bei tiefen

Temperaturen (also auch bei Raumtemperatur) entlang der c -Achse schneller als senkrecht zur ihr. Aus experimentellen Daten [Mao98] (Abbildung 5.13) geht jedoch hervor, dass in einem Winkel von 45° zur c -Achse die größte Schallgeschwindigkeit v_p und in c - und a,b -Richtung dieselbe Geschwindigkeit vorherrscht. Diese Art der Richtungsabhängigkeit liegt an den Werten für c_{11} und c_{33} des elastischen Tensors, die in [Mao98] nahezu identisch sind. Somit widersprechen sich die theoretisch berechneten [Ste01] und aus experimentellen Daten [Mao98] bestimmten Verläufe der Richtungsabhängigkeit der Schallgeschwindigkeiten deutlich.

Die grau schattierten Bereiche in Abbildung 5.15 werden durch die in Abbildung 5.14 bestimmten Anpassungen für die beiden Richtungen und die beiden Schallgeschwindigkeiten begrenzt. Sie stellen die minimalen und maximalen Geschwindigkeiten der richtungsabhängigen Größen dar. In diesen Bereichen liegen nahezu alle experimentellen Werte sowie die theoretischen bei hohen Drücken. Unter dem Gesichtspunkt der Richtungsabhängigkeit ist zu verstehen, warum in der Literatur unterschiedliche Werte für die Schallgeschwindigkeiten zu finden sind. Ein Grund dafür ist die Geometrie der Messung, wie man an der IXS-Messung [Fiq01] erkennen kann. Die Vorzugsorientierung des hexagonalen Fe in der DAC lässt sich kaum vermeiden, so dass bei den experimentellen Messungen stets darauf geachtet werden muss, in welcher Richtung die Geschwindigkeit bevorzugt gemessen wird. Zudem wird sich bei jeder neuen Präparation einer DAC ein anderer Grad an Vorzugsorientierung einstellen. Bei den theoretischen Rechnungen werden zahlreiche Annahmen getroffen, so dass sich sehr große Unsicherheiten einstellen. Dieses ist schon dadurch zu erkennen, dass theoretisch berechnete v_p -Werte unter Druck nicht mit experimentell bestimmten Werten übereinstimmen.

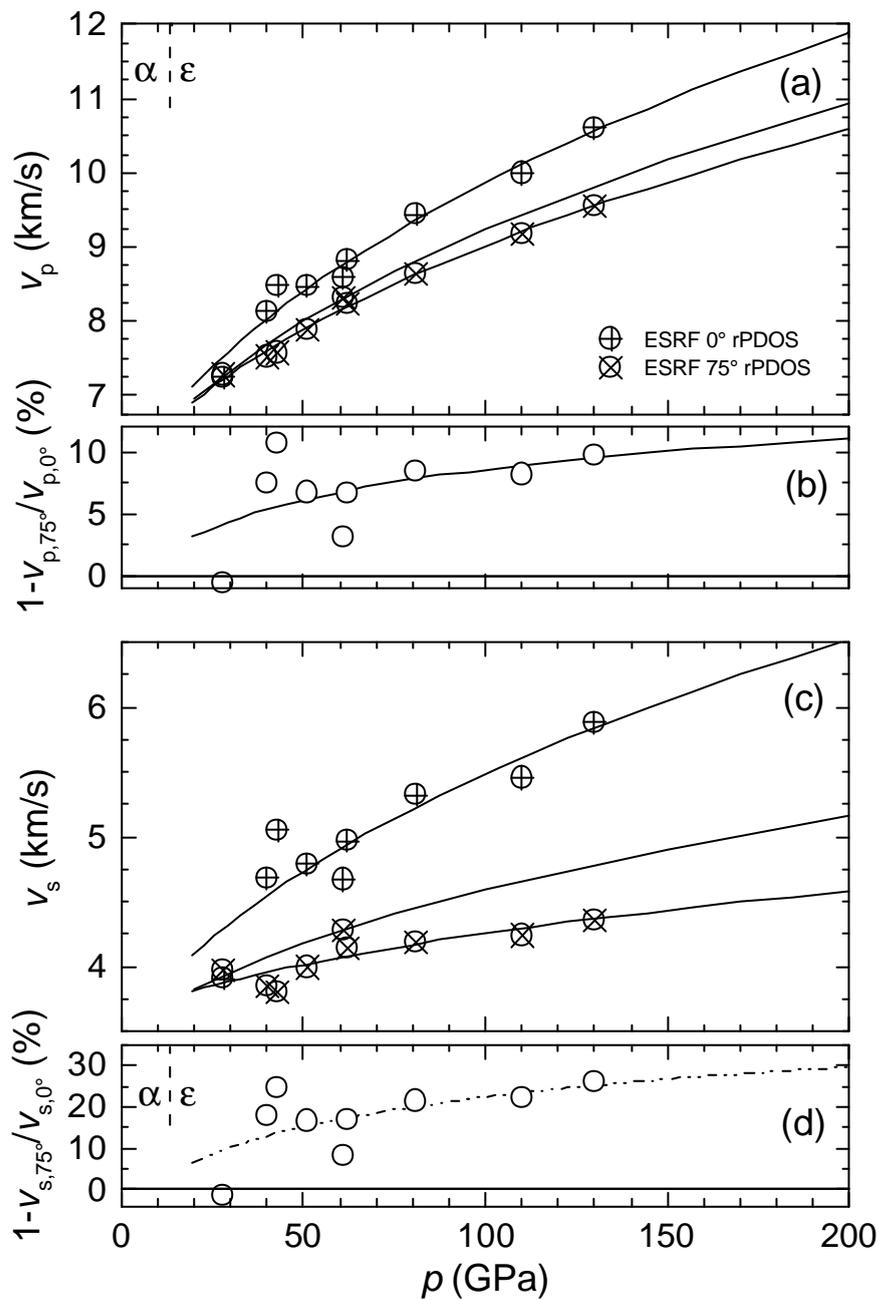


Abbildung 5.14: (a, c) Aus den reduzierten PDOS-Spektren abgeleitete longitudinale und transversale Schallgeschwindigkeit für die zwei gemessenen Richtungen. Die dünnen Linien entsprechen den Geschwindigkeiten der APS-Daten aus Abbildung 5.11. (b, d) Unterschied zwischen den Schallgeschwindigkeiten der einzelnen Richtungen.

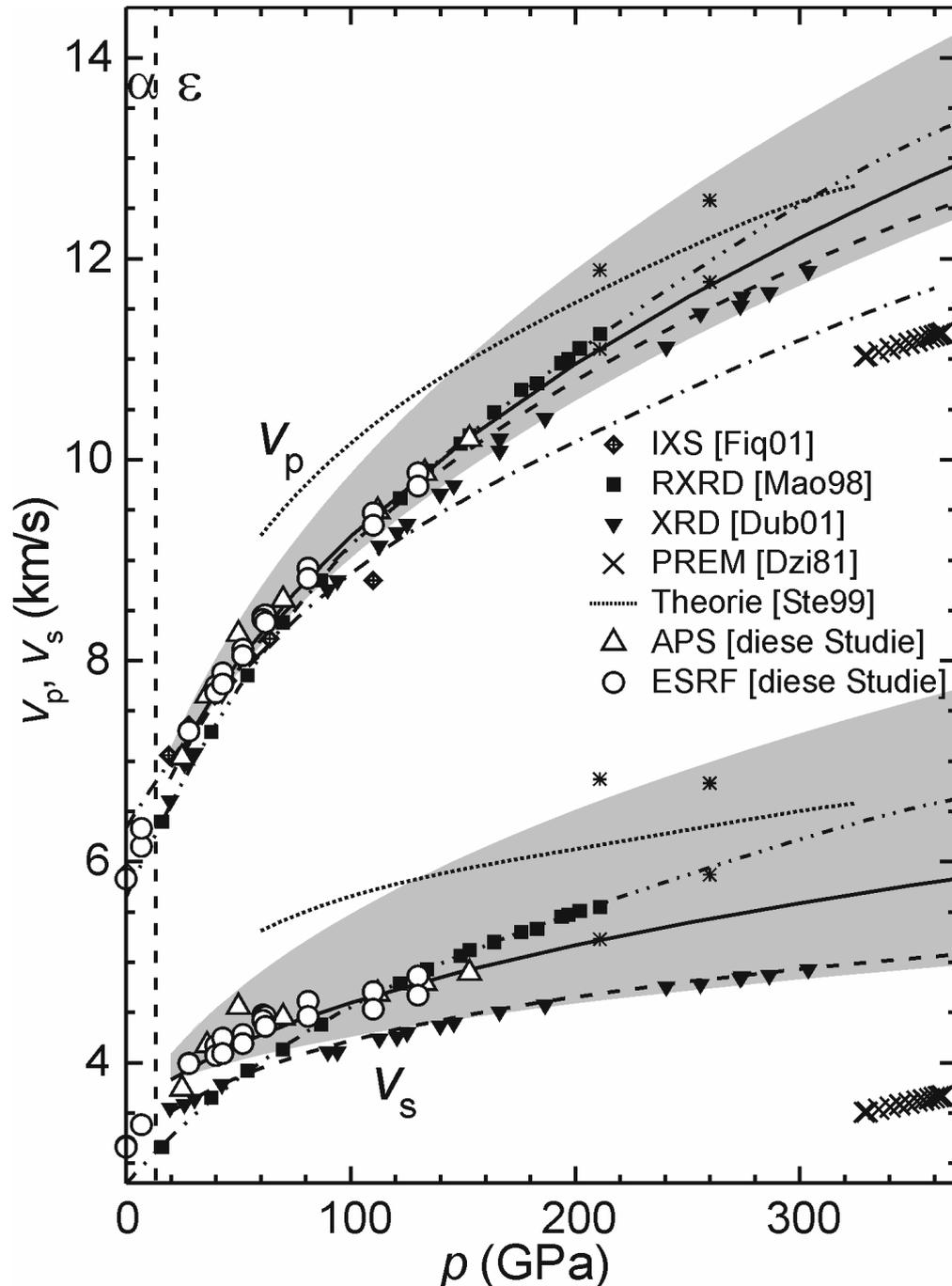


Abbildung 5.15: Vergleich der Datensätze unterschiedlicher Messmethoden zur Bestimmung von v_p und v_s von Fe. Die Strich-Punkt-Kurve ist die Birch-Anpassung an die Daten der IXS-Studie [Fiq01], die Strich-Punkt-Punkt-Kurven stellen die Anpassungen an die Daten der RXRD-Studie [Mao98] dar. Die gestrichelten Kurven geben die Anpassungen an die XRD-Daten [Dub01] wieder, die sich über den größten Druckbereich erstrecken. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Birch-Anpassungen an die an der APS gemessenen NIS-Daten. Die grauen Bereiche werden durch die Anpassungen an die Schallgeschwindigkeiten begrenzt, die aus den reduzierten PDOS-Spektren abgeleitet wurden (siehe Abbildung 5.14). Die Sterne deuten die maximalen und minimalen Geschwindigkeiten bei den richtungsabhängigen Studien bei 211 GPa für die experimentelle Arbeit [Mao98] und bei 260 GPa für die theoretische Berechnung [Ste01] in den jeweiligen Richtungen an.

5.5.3 Phononenmoden und Moden-Grüneisen-Parameter

Um die Richtungsabhängigkeit der beobachteten DOS aufgrund der Orientierung der Textur erklären zu können, wurden von D. Alfè theoretische Berechnungen zur Phononendispersion und der daraus abgeleiteten DOS mit einer *ab initio*-Methode, wie in [Mao01, Alf99] beschrieben, für ϵ -Fe durchgeführt. Die Dispersionsrelation für verschiedene Richtungen innerhalb der Brillouin-Zone des hcp-Gitters wurde für die Gitterparameter von ϵ -Fe bei 40 GPa berechnet.

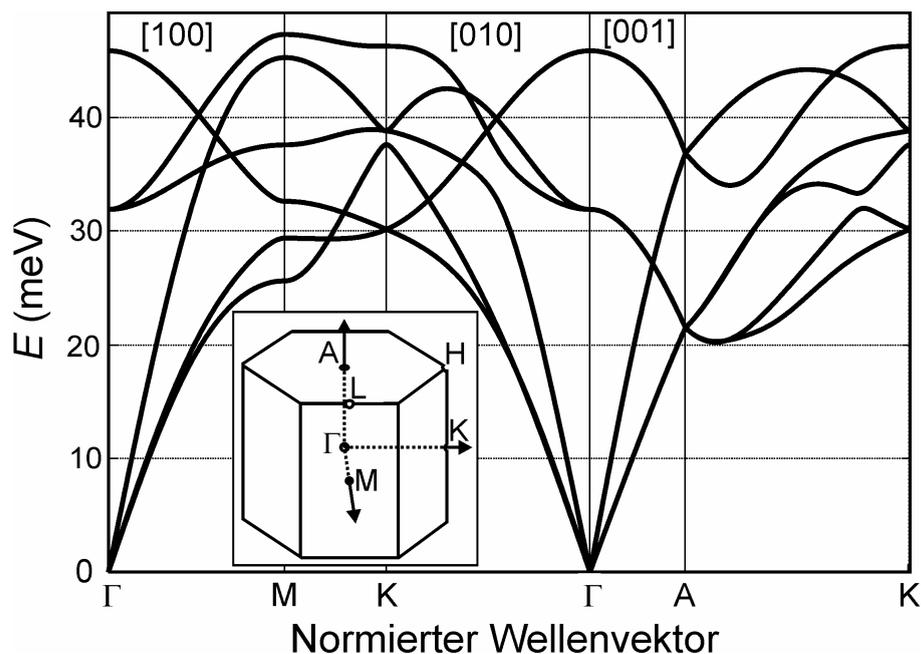


Abbildung 5.16: Mit einer *ab initio*-Methode berechnete Dispersionsrelation für ϵ -Fe bei 40 GPa [Gie02]. Im Einsatz ist das Basissegment der reziproken Zelle im hcp-Gitter abgebildet (nach [Ste76]).

Die Dispersionsrelation wurde zur Berechnung der integralen DOS benutzt sowie zur Bestimmung der projizierten DOS in der c -Achse und in der a,b -Ebene (Abbildung 5.17a-c). Die Projektion der DOS entlang der c -Achse weist bezüglich der zwei optischen Phononenzweige am Γ -Punkt der Brillouin-Zone zwei scharfe Strukturen auf. Die projizierte DOS der a,b -Ebene zeigt eine Vielfachstruktur mit einem dominierenden Anteil bei ca. 38 meV.

Die Wahrscheinlichkeit der unelastischen Kernabsorption ändert sich mit $\cos^2 \mathbf{f}$, wobei \mathbf{f} der Winkel zwischen dem k -Vektor der einfallenden Synchrotronstrahlung und dem Polarisationsvektor des erzeugten bzw. abgeregten Phonons [Str95, Chu97] ist, wie durch NIS-Experimente an einkristallinen Proben nachgewiesen wurde [Chu97, Pau01]. In der Annahme einer bevorzugten Orientierung der c -Achse des ϵ -Fe entlang der Hochdruckzungenachse sollte die in Abbildung 5.17b gezeigte theoretische PDOS verstärkt und diejenige senkrecht zur c -Achse (Abbildung 5.17c) abgeschwächt sein, wenn das NIS-Spektrum entlang der Hochdruckzellenachse gemessen wird (0° -Spektrum). Bei den 75° -Messungen sollte das Gegenteilige auftreten. Die Abbildung 5.17d-f zeigt im

Vergleichen die experimentell abgeleiteten Spektren. Unter Berücksichtigung der spektralen Auflösung von 3.9 meV stimmen die theoretischen und die experimentell bestimmten DOS in ihren charakteristischen Strukturen sehr wohl überein.

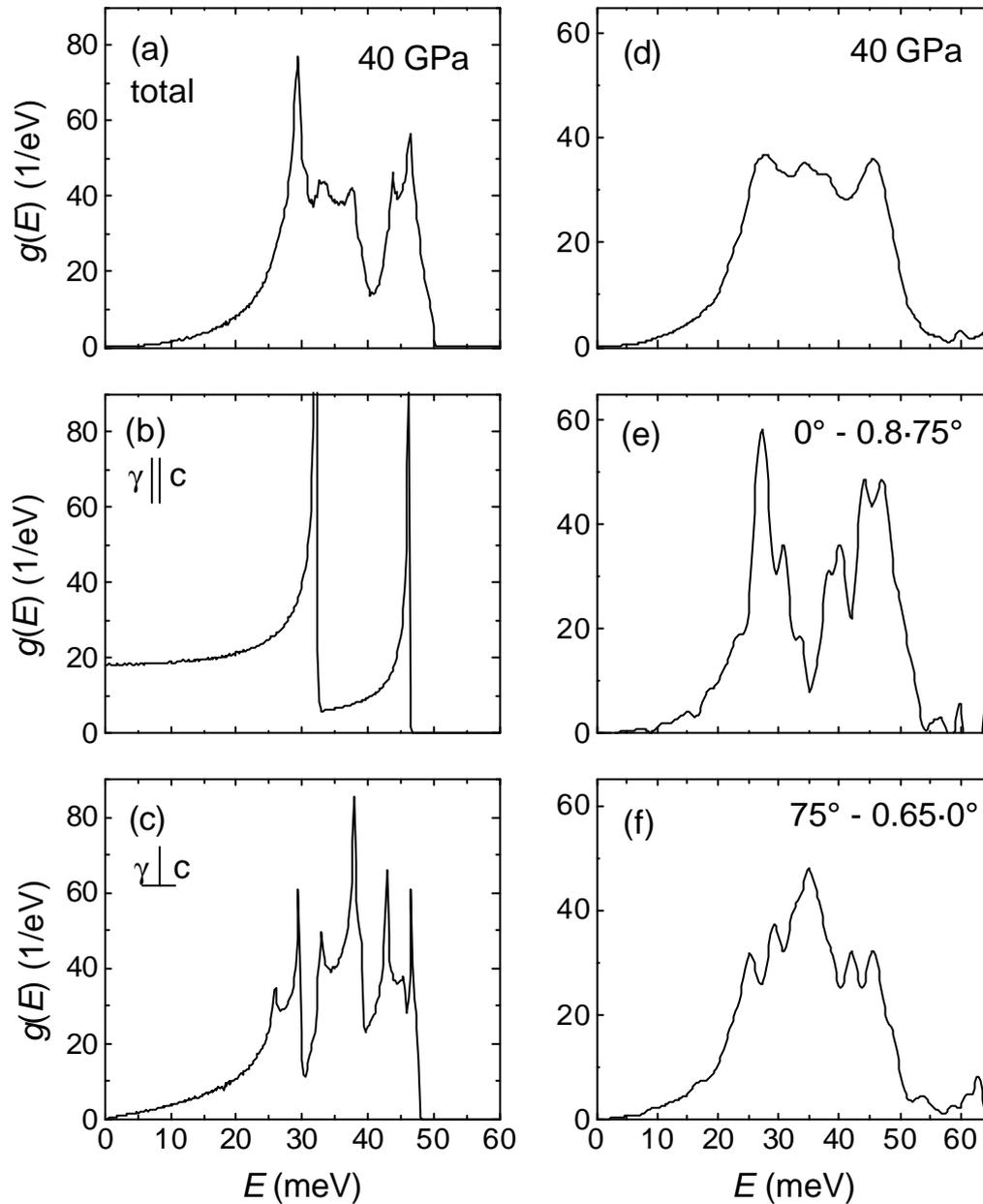


Abbildung 5.17: (linke Spalte) Theoretische DOS von ϵ -Fe bei 40 GPa. (a) Gesamte DOS für eine polykristalline Probe; (b) Projektion der DOS entlang der c -Achse bzw. (c) senkrecht zur c -Achse (a,b -Ebene). (rechte Spalte) Experimentell bestimmte DOS von ϵ -Fe. (d) Addition der zwei unter den Winkeln 0° und 75° gemessenen DOS im Verhältnis 1:2; (e) DOS des 0° -Spektrums nach Abzug von 80 % des 75° -Spektrums; (f) DOS des 75° -Spektrums nach Abzug von 65 % des 0° -Spektrums.

Mit diesen Informationen können die beiden hohen Phononenzustandsdichten der reduzierten PDOS der 0° -Messung erklärt werden. Sie entsprechen also den optischen

Moden entlang der c -Achse. Dieses wird durch Raman-Experimente an ϵ -Fe [Mer00, Gon02] bekräftigt, bei denen die Verschiebung der Raman-aktiven E_{2g} -Mode (transversal optisch) bis zu einem Druck von 152 GPa untersucht wurde. Die Mode im 0° reduzierten PDOS-Spektrum bei 28 meV (siehe Abbildung 5.17e) entspricht demnach der E_{2g} -Mode, wohingegen die hohe Phononenzustandsdichte bei 47 meV der B_{1g} -Mode (longitudinal optisch) zugeordnet werden kann.

In Abbildung 5.8 sind die Lagen dieser beiden Moden markiert. Da die Erzeugung der reduzierten PDOS über Differenzbildung geschieht, besteht ein relativ großer Fehler in der Bestimmung der energetischen Lage der E_{2g} - sowie der B_{1g} -Mode. Sie kann daher nur auf ± 0.5 meV bestimmt werden. In Abbildung 5.18 ist die Druckabhängigkeit der beiden Moden aufgetragen. Zum Vergleich sind auch die Werte aus der Raman-Messung [Mer00] für die E_{2g} -Mode in das Diagramm eingetragen.

Der Moden-Grüneisen-Parameter, der in Kapitel 3.5.3.4 eingeführt wurde, kann nun bestimmt werden. Aufgrund des angesprochenen relativ großen Fehlers wurde nur eine lineare Anpassung von $\ln(w_i)$ über $\ln(V)$ vorgenommen, um daraus g abzuleiten. Demnach ist $g_{E_{2g}} = 1.43(9)$ und $g_{B_{1g}} = 1.68(9)$ im Bereich von 28 bis 130 GPa. Ein Vergleich mit den Werten aus [Mer00] und der vorliegenden Arbeit kann für $q = 0$ erfolgen. Demzufolge ist nach [Mer00] $g_0(E_{2g}) = 1.44(3)$ bzw. dieser Arbeit $g_0(Q_{D,HT0^\circ}) = 1.44(12)$, was sehr nahe an dem Wert von $g_{E_{2g}}$ liegt.

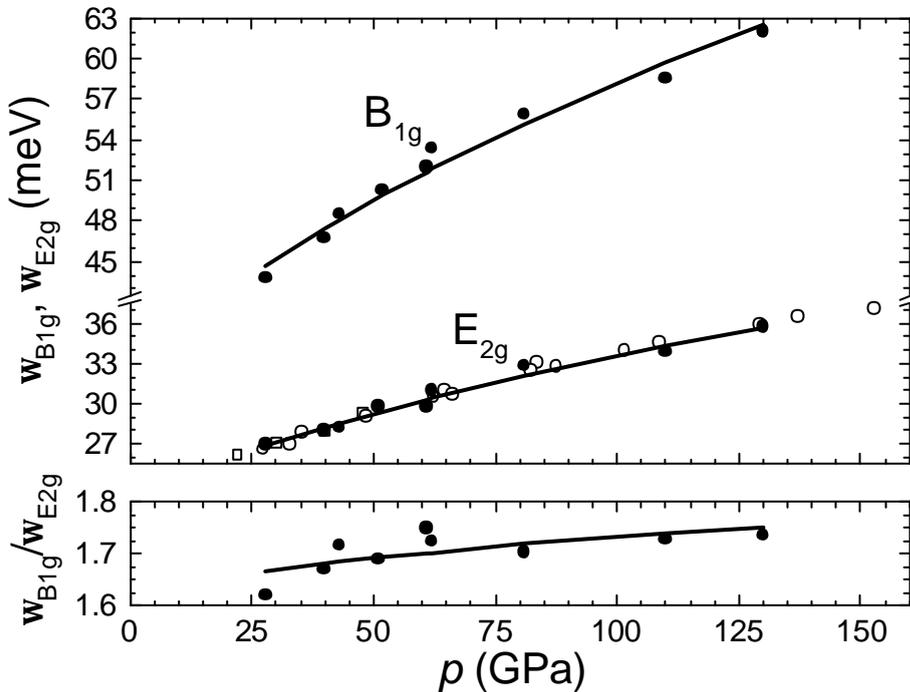


Abbildung 5.18: (oben) Die gefüllten Symbole entsprechen den Lagen der E_{2g} - bzw. B_{1g} -Mode aus Abbildung 5.8. Die offenen Symbole stammen aus einer druckabhängigen Raman-Messung [Mer00]. Die durchgezogenen Linien entsprechen linearen Anpassungen von $\ln(w_i)$ über $\ln(V)$. (unten) Das Verhältnis der Linienlagen der B_{1g} - und E_{2g} -Moden.

5.5.4 Elastische und thermodynamische Größen

Mit Hilfe von $g(E)$ und den Gleichungen (3.59)-(3.65) können diverse elastische und thermodynamische Größen berechnet werden. Diese druckabhängigen Werte sind in Abbildung 5.19 graphisch dargestellt. Es sind nur geringe Differenzen zwischen den zwei gemessenen Richtungen bei der Auswertung der PDOS-Spektren feststellbar.

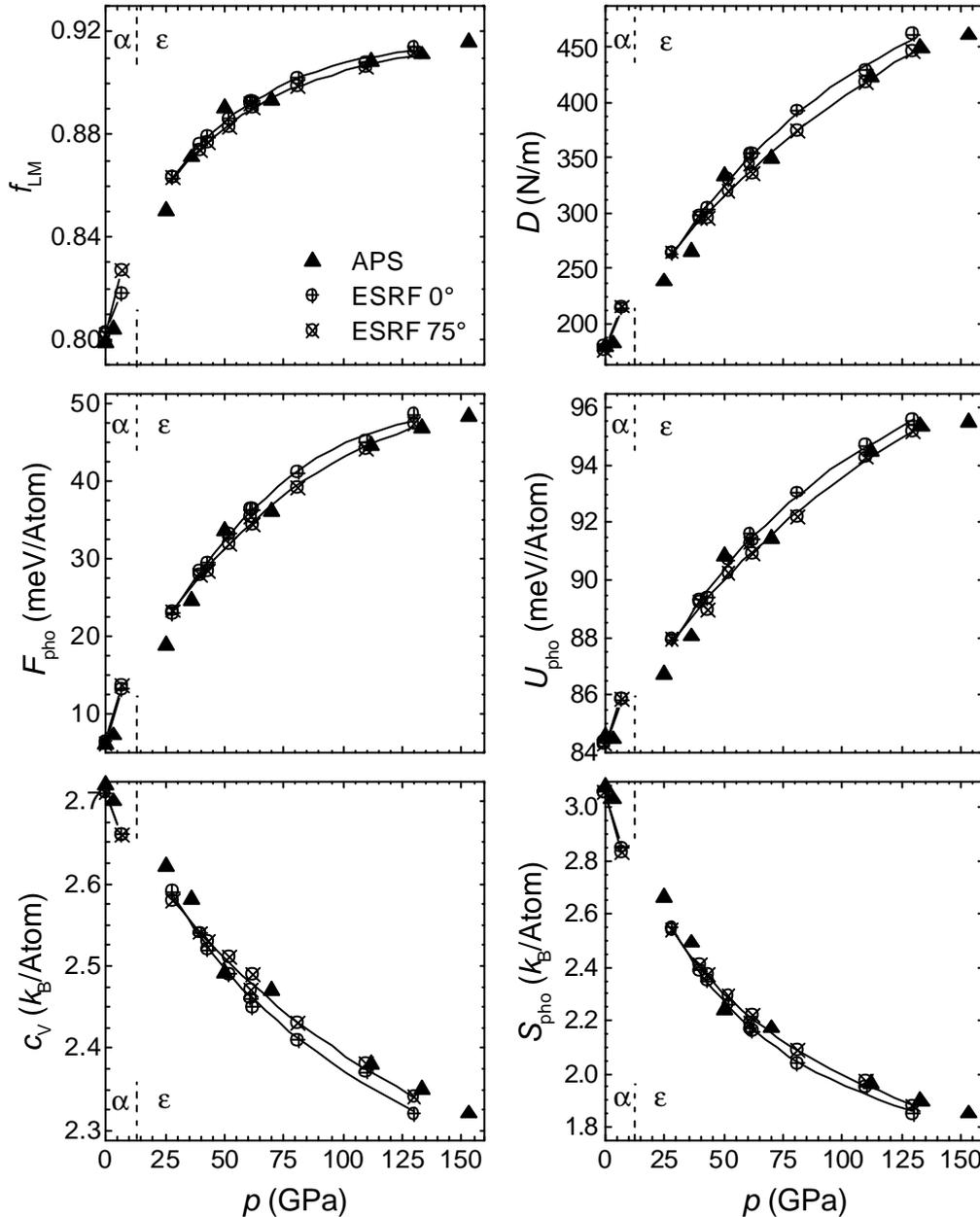


Abbildung 5.19: Der Lamb-Mössbauer-Faktor f_{LM} und die mittlere Kraftkonstante D sowie die Phononenanteile der freien Energie F_{pho} , der inneren Energie U_{pho} , der spezifischen Wärme c_V und der Entropie S_{pho} bei 296 K für Fe. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen an die Werte für die 0°- bzw. 75°-Serien. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Fehlerbalken nicht eingezeichnet.

Wie schon in Kapitel 3.5.3.6 erläutert, kann bei der harmonischen Näherung die Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Größen unter Verwendung der gemessenen Phononenzustandsdichte bei einem Temperaturwert (hier Raumtemperatur) berechnet werden. Diese Temperaturabhängigkeit ist in Abbildung 5.20 im Temperaturintervall 0 bis 1000 K dargestellt.

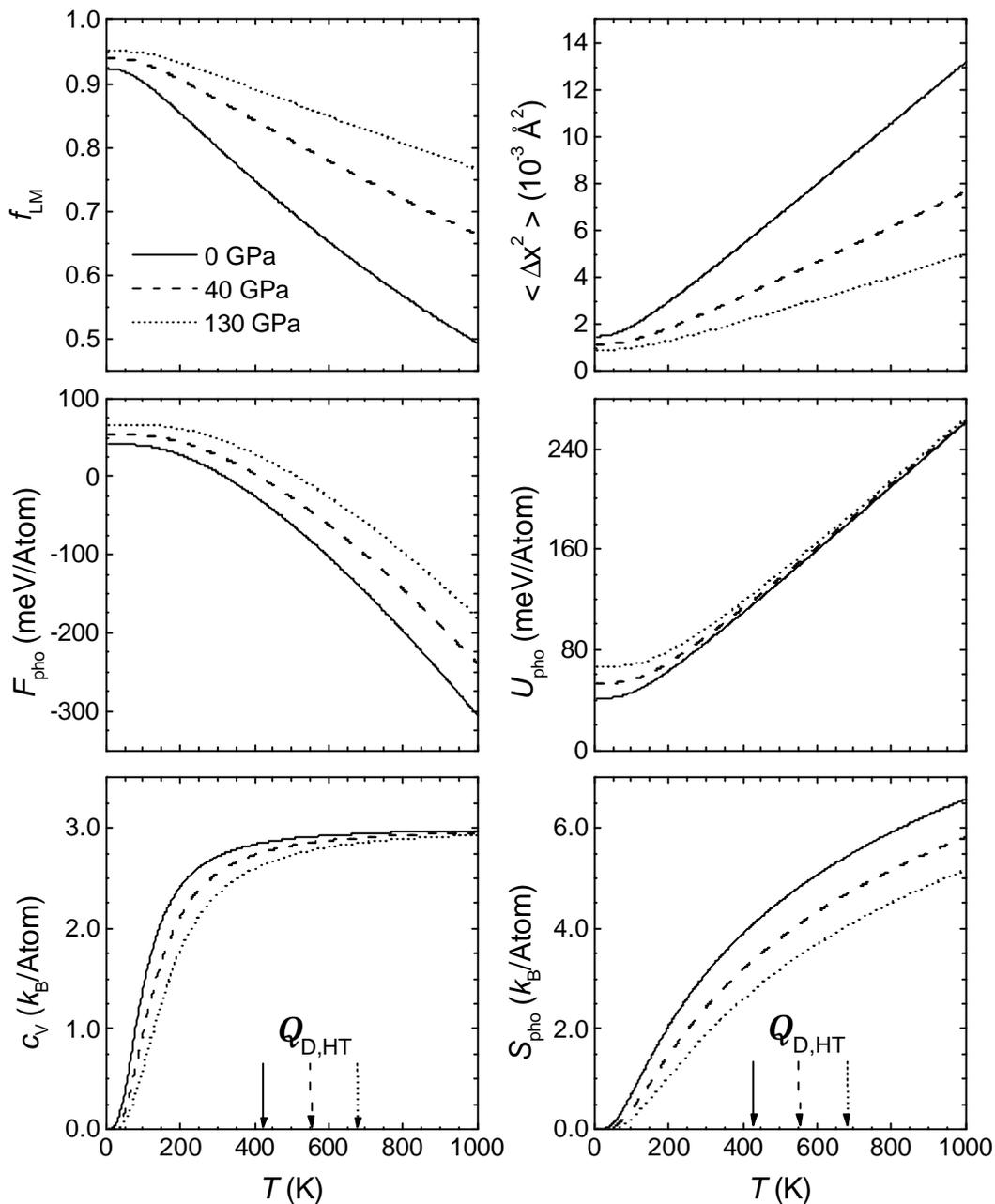


Abbildung 5.20: Berechnete Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Größen von Fe. Die Verläufe wurden auf der Grundlage der bei 296 K aufgenommenen Spektren berechnet. Die dazugehörigen Hochtemperatur-Debye-Temperaturen $Q_{D,HT}$ sind auf der unteren Abszisse markiert. Für $T > Q_D$ nähert sich U_{pho} dem klassischen Verhalten $U_{pho} = 3 \cdot k_B \cdot T$ und c_v dem klassischen Dulong-Petit Wert von $3 \cdot k_B/\text{Atom}$ an.

6 Phononenzustandsdichte in Invar-Systemen

6.1 Eigenschaften von Invar-Systemen

Der Invar-Effekt wurde von Ch. E. Guillaume bereits im Jahr 1897 entdeckt. Ferromagnetische kubisch-flächenzentrierte (fcc) FeNi-Legierungen weisen bei einer Stöchiometrie von ungefähr $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ eine beinahe konstante, invariante thermische Expansion als Funktion der Temperatur in einem großen Bereich auf [Gui97]. Nach seinen Ergebnissen betrug der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha_1 = (1/l)/(dl/dT)$ von $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ -Invar bei 300 K ungefähr $1.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, also eine Größenordnung kleiner als für die reinen Komponenten Fe und Ni. Für diese und weitere Entdeckungen auf dem Gebiet temperaturunabhängiger Eigenschaften von Legierungen erhielt Guillaume 1920 den Nobel-Preis für Physik.

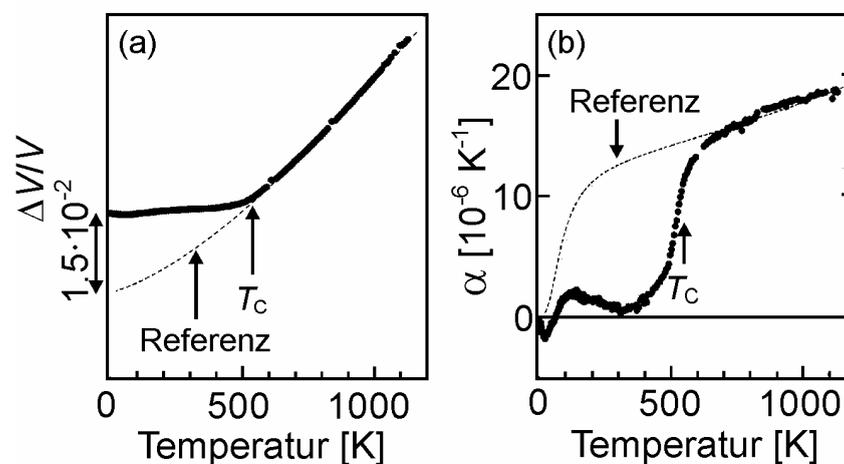


Abbildung 6.1: (a) Relative Volumenänderung $\Delta V/V$ als Funktion der Temperatur für $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ -Invar (Messpunkte) und für eine nichtmagnetische Referenz, die einer Grüneisen-Kurve folgt. (b) Durch Differenzieren der Kurven in (a) entstehen die Kurven der thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha(T)$ (nach [Was00]).

Schon früh wurde ein Zusammenhang zwischen den magnetischen Eigenschaften und dem Invar-Verhalten einer Legierung festgestellt, da oberhalb der Curie-Temperatur T_C die Invar-Eigenschaften verschwinden (Abbildung 6.1). Das Invar-Verhalten beschränkt sich nicht nur auf die Eigenschaft thermische Ausdehnung, vielmehr zeigen Invar-Legierungen eine Reihe von Anomalien im Temperatur- und Druckverhalten, wie z. B. bei den Gitterparametern, der Wärmekapazität, der Magnetisierung und den elastischen Koeffizienten. Invar-Eigenschaften werden nicht nur in ferromagnetischen, sondern auch in antiferromagnetischen Systemen beobachtet. Der Gittertyp hat ebenfalls keinen Einfluss

darauf, ob eine Legierung Invar-Eigenschaften zeigt oder nicht, denn Invar-Systeme können fcc-, bcc-, hexagonale oder andere Strukturen besitzen bzw. amorph sein. Die grundlegende Eigenschaft bei allen Invar-Systemen ist, dass sie mindestens eine Komponente eines magnetischen 3d-Übergangsmetalls in größerer Menge enthalten.

Ein Erklärungsversuch des Invar-Effektes geht auf Weiss [Wei63] zurück, der das so genannte 2γ -Zustands-Modell einführte. Demnach gibt es zwei mögliche Zustände des Eisens in der fcc-Struktur (γ -Fe): den ferromagnetischen großvolumigen Zustand und den antiferromagnetischen Zustand mit reduziertem Volumen. Thermische Anregungen zwischen diesen beiden Zuständen sollen für die Kompensation der Gitterausdehnung aufgrund anharmonischer Effekte der Gitterschwingungen verantwortlich sein.

Ein anderer Erklärungsversuch, der das Interesse an Invar-Systemen in letzter Zeit wieder neu geweckt hat, wird in [Sch99] beschrieben. Nach dieser theoretischen Berechnung beruht der Invar-Effekt auf dem Übergang vom ferromagnetischen Zustand bei großem Volumen zu einem ungeordneten nicht-kollinearen Zustand bei kleinerem reduziertem Volumen.

Einen Übersichtsartikel zu den Invar-Systemen, ihren Eigenschaften, theoretischen Modellierungen und Erklärungsversuchen bietet [Was90]. Ein kurzer aktueller Bericht ist zu finden in [Was00].

6.2 Phononenzustandsdichte im Invar-System $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$

Im Folgenden werden Experimente zur temperatur- und druckabhängigen Messung der lokalen Fe-Phononenzustandsdichte in $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ und deren Analyse vorgestellt.

6.2.1 Eigenschaften von $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$

Wie in der Einleitung beschrieben, wurden an der Eisen-Nickel-Legierung $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ zuerst die Invar-Eigenschaften entdeckt. Dieses Verhalten verschwindet oberhalb der Curie-Temperatur T_C , welche bei $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ ca. 520 K beträgt [Was90]. In Abbildung 6.1 ist diese anomale Eigenschaft von $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ dem Verhalten einer nicht-magnetischen Referenz gegenübergestellt.

Die Invar-Eigenschaften treten unter Normalbedingungen in einem eng begrenzten Konzentrationsbereich von x der Legierung $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ auf. Dies wird in Abbildung 6.2 verdeutlicht. Es ist zu erkennen, dass beim Erreichen des γ - α -Übergangs das magnetische Moment einbricht und begleitend die Curie-Temperatur T_C absinkt. Unter Druck ändern sich diese Verhältnisse und es können Legierungen mit größerem Anteil an Ni, z. B. $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$, Invar-Verhalten zeigen, wie durch temperaturabhängige XRD-Messungen nachgewiesen wurde [Dub01b].

In [Rue01] wird an der Invar-Legierung $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ das druckabhängige Verhalten des lokalen magnetischen Moments m_{Fe} am Fe mit Hilfe der hochauflösenden Röntgenemissionsspektroskopie (engl: *high-resolution X-ray emission spectroscopy*, kurz HRXES) untersucht. Die Invar-Legierung besitzt demnach bei Normaldruck ein großes magnetisches Moment und befindet sich im so genannten High-Spin-Zustand (HS). Mit zunehmendem Druck werden das Volumen sowie das magnetische Moment kleiner. Oberhalb von 15 GPa wird nach [Rue01] kein magnetisches Moment mehr beobachtet.

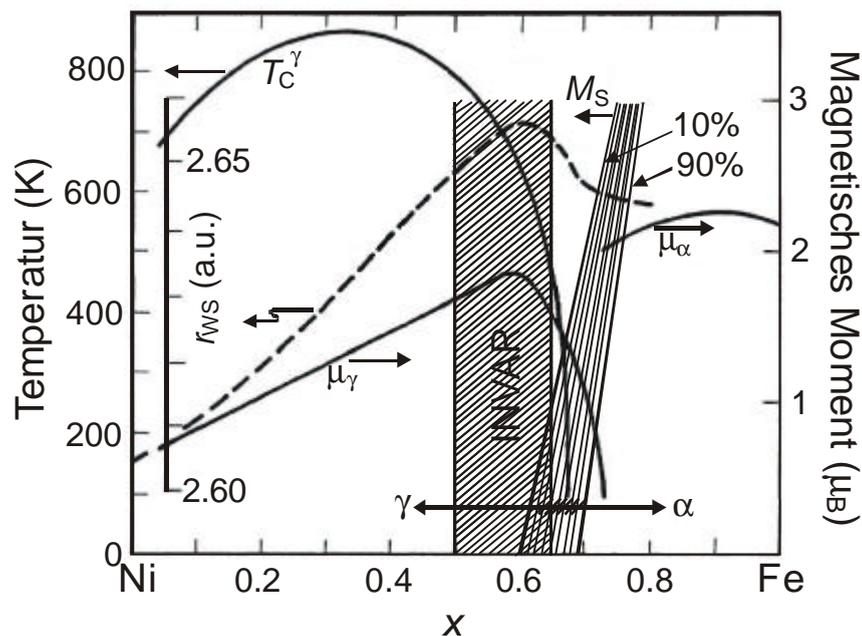


Abbildung 6.2: Magnetisches und strukturelles Phasendiagramm von $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$. Die **g**-Phase entspricht der fcc-Struktur, die **a**-Phase der bcc-Struktur. Die Curie-Temperatur in der **g**-Phase und das magnetische Moment in der **a**- und **g**-Phase sind in Abhängigkeit von der Fe-Konzentration gezeigt. Zusätzlich ist die strukturelle bcc/fcc-Umwandlungstemperatur zwischen 10 und 90 % martensitischer Umwandlung abgebildet. Ebenfalls ist der Wigner-Seitz-Radius bei 290 K wiedergegeben (gestrichelt). Er zeigt ein Maximum in dem Invar-Bereich, wo auch die Magnetisierung ein Maximum aufweist (nach [Ent93]).

6.2.2 NIS-Experimente an $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$

Die bei den NIS-Experimenten benutzten $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ -Folien wurden bereits mit ME, NFS und NIS untersucht [Bür90, Shv98, Ber00, Bre02, Rup03]. Temperaturabhängige NIS-Experimente an diesen Folien wurden von Bremers et al. [Bre02] am Messplatz ID18 an der ESRF zwischen 300 und 540 K durchgeführt. Spektren mit einer Auflösung von 0.7 meV zeigten keine Feinstrukturen aufgrund der ungeordneten $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ -Legierung und der schlechten Statistik.

Die ersten NIS-Experimente an $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ für die vorliegende Arbeit wurden im Juli 2001 am Messplatz ID22N durchgeführt. Die Energieauflösung des Monochromators betrug 3.5 meV. Die Fokussierung wurde mittels eines fokussierenden Monochromators und einer Röntgenlinse durchgeführt. Für die Druckserie betrug die Strahlgröße $130 \times 130 \mu\text{m}$. NIS-Spektren wurden bei den Drücken 0, 1.5, 2.3, 3.1, 5.3, 7.1 und 10.4 GPa aufgenommen. Die Probe war zu 95 % an ^{57}Fe angereichert. Die Probengröße betrug $300 \times 200 \times 15 \mu\text{m}^3$ in einem Be-Gasketloch von 500 μm Durchmesser. Als Drucküberträger diente Mineralöl. Der Druck wurde mit der Rubinfluoreszenzmethode bestimmt.

Bei der in dieser Messzeit aufgenommenen Temperaturserie wurden die fokussierenden Elemente im Strahlengang des Synchrotronstrahls entfernt, um die doppelte Intensität zu erhalten. NIS-Spektren wurden bei 5, 50, 100, 150, 200 und 295 K aufgenommen. Für die

Tieftemperaturmessung wurde ein He-Flusskryostat benutzt. Dabei wurde die in diesem Fall 6 μm dicke $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ -Folie für einen besseren thermischen Kontakt zwischen zwei Be-Scheiben eingespannt und in Bezug auf den Synchrotronstrahl gekippt, um einen günstigeren Wirkungsgrad für die NIS-Experimente zu erhalten.

Im Dezember 2001 wurden die NIS-Hochdruckexperimente mit demselben Aufbau und derselben Probe erweitert. NIS-Spektren wurden bei 12.9 und 17.3 GPa aufgenommen. Ein Hochdruck-Spektrum benötigte ca. einen Tag Messzeit.

Im Juli 2002 folgte am Messplatz ID18 eine Hochtemperaturserie zwischen 300 und 660 K. Die Temperaturpunkte waren 309, 350, 400, 450, 480, 500, 520, 540, 570, 600, 630 und 660 K. Im Fall der Temperaturserien lag die Messzeit für ein Spektrum bei ca. drei Stunden.

Der magnetische Zustand der Probe wurde durch gleichzeitige Messung des NFS-Spektrums aufgezeichnet.

6.2.3 Temperaturabhängige Messung der Phononen-DOS von $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$

Zu den NIS-Spektren wurden zusätzlich NFS-Spektren aufgenommen, die den magnetischen Zustand der Probe zeigen. In Abbildung 6.3 werden die NFS-Spektren von $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt. Die Probe, eine 6 μm dicke Folie unter einem Winkel von ca. 20° zum Synchrotronstrahl, verliert die magnetische Ordnung zwischen 500 und 520 K. Dieses ist durch den Übergang von der Schwebungsstruktur bei 500 K zum exponentiellen Abfall bei 520 K zu erkennen. Die Curie-Temperatur $T_C = 520$ K dieser Probe, gemessen mit dem konventionellen ME [Rup03], entspricht dem Wert in der Literatur [Was90].

Eine Auswahl an gemessenen und normierten temperaturabhängigen NIS-Spektren von $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ ist in Abbildung 6.4 zu sehen. Die Zunahme der Gitterschwingungen mit steigender Temperatur ist am Phononenvernichtungszweig deutlich zu erkennen. Eine Auswahl der von den NIS-Spektren abgeleiteten DOS-Spektren ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Bei der Analyse aller Spektren ist zu erkennen, dass sich bis ca. 350 K die Spektren weder in der Form ändern, noch zu niedrigeren Energiewerten verschieben, wie es bei einfachen Metallen der Fall ist. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 6.5 die DOS von Fe bei 24 K und Raumtemperatur gezeigt, die sich in diesem Temperaturbereich sichtbar verschieben. Der Grund für das Verhalten von $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ ist der anomal kleine thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha_V \cong 3.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ in diesem Temperaturbereich im Gegensatz zu α -Fe mit $\alpha_V \cong 3.6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

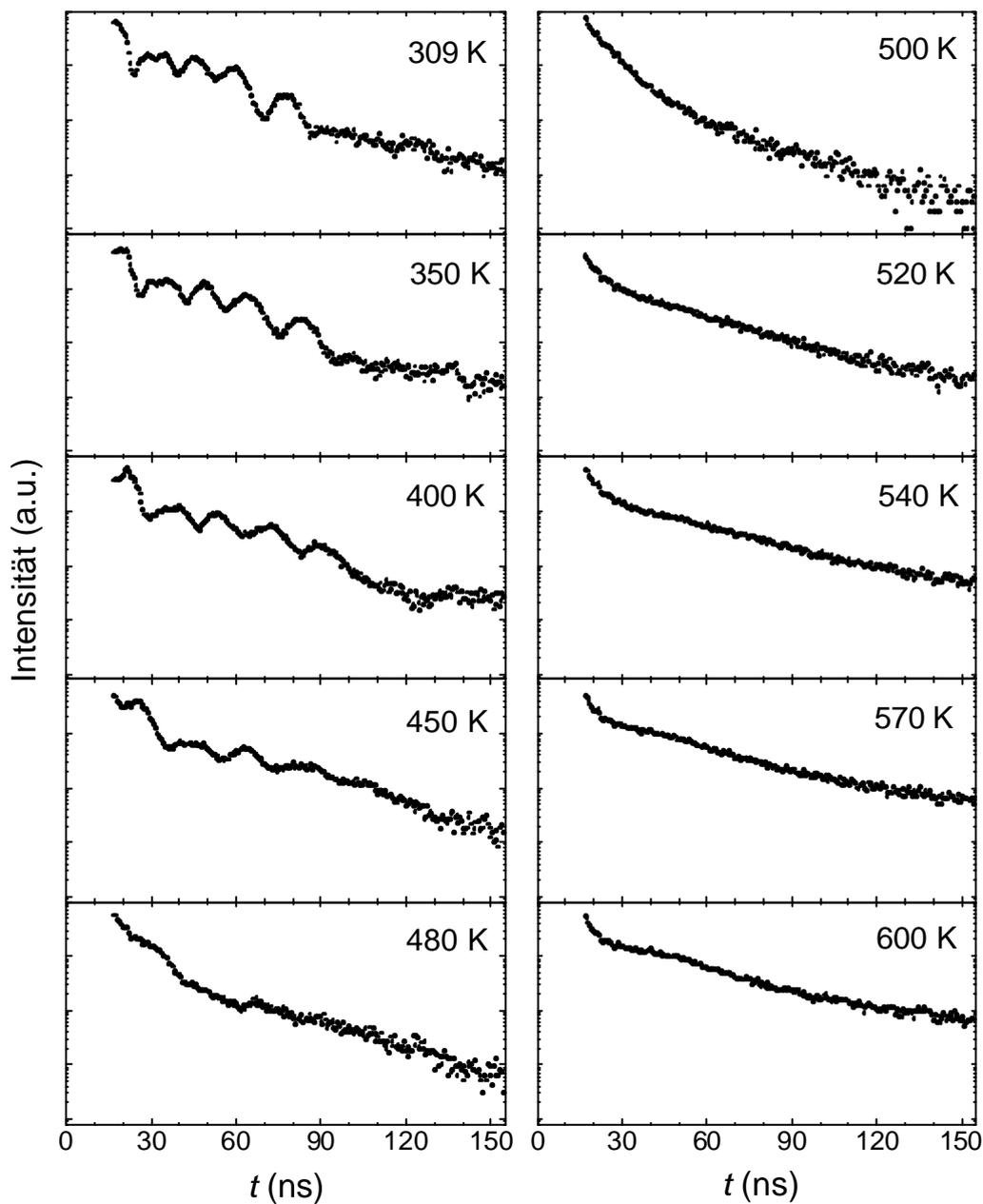


Abbildung 6.3: Temperaturabhängigkeit der NFS-Spektren von $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$. Die magnetische Ordnung verschwindet zwischen 500 und 520 K. Nähere Erläuterungen hierzu sind zu finden in [Rup04].

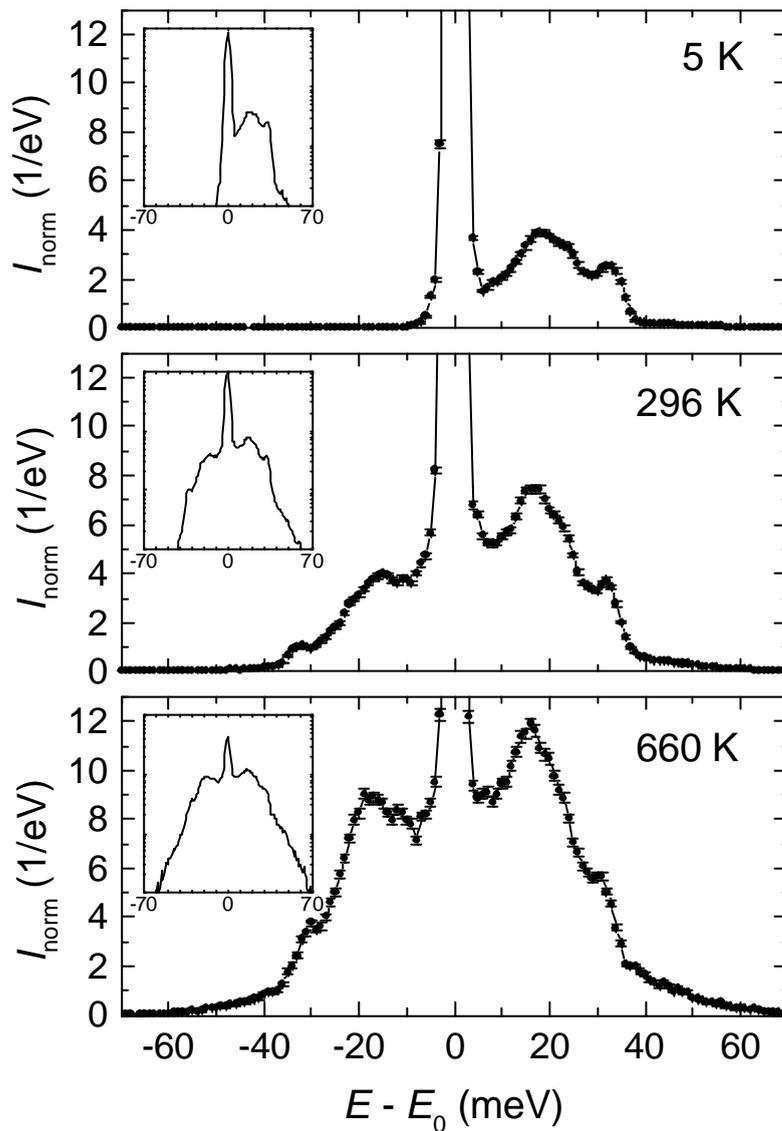


Abbildung 6.4: In Abhängigkeit von der Temperatur gemessene normierte NIS-Spektren von $Fe_{65}Ni_{35}$. Bei 5 K ist der Phononenvernichtungszeitweig aufgrund der tiefen Temperaturen nicht mehr vorhanden. Der Anteil der Multi-Phononen-Beiträge wächst mit zunehmender Temperatur stärker als der Ein-Phononen-Beitrag. Dies wird anhand der Einsätze verdeutlicht, bei denen I_{norm} logarithmisch aufgetragen wurde.

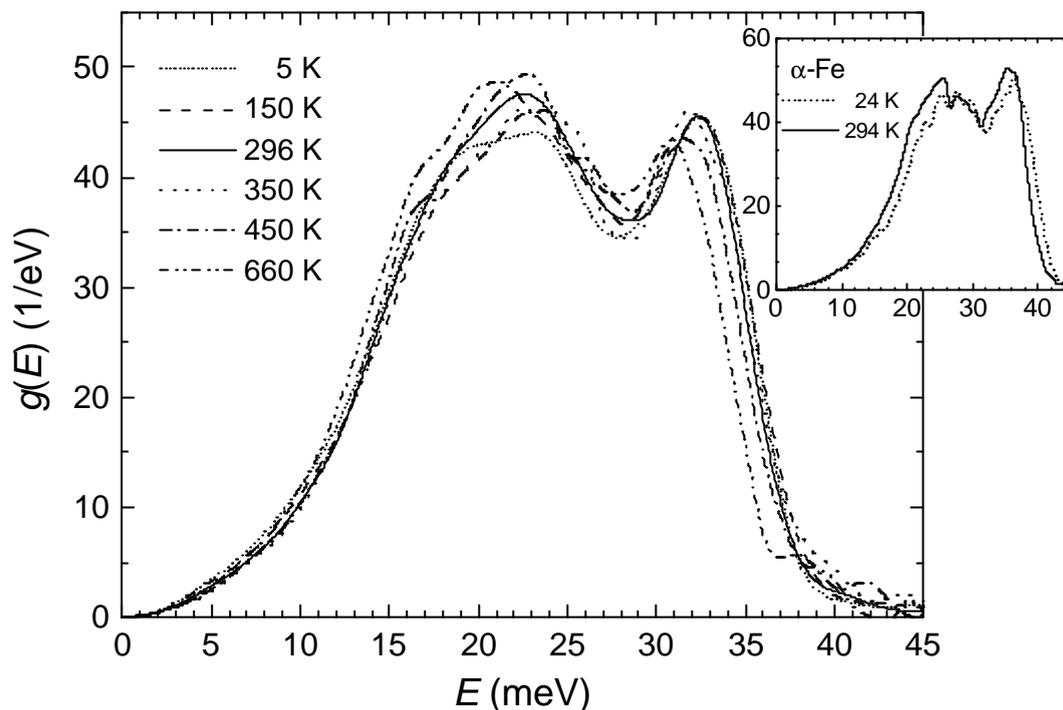


Abbildung 6.5: Eine Auswahl an temperaturabhängigen DOS-Spektren von $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$. Das anomale Verhalten der Invar-Legierung zeigt sich darin, dass zwischen 5 und 350 K die maximale Phononenenergie E_{max} nahezu konstant bleibt, im Gegensatz zu $\alpha\text{-Fe}$, das im Einsatz gezeigt wird [Chu96]. Dort ist eine klare Verschiebung des Spektrums mit zunehmender Temperatur zu kleineren Energiewerten erkennbar.

6.2.4 Druckabhängige Messung der Phononen-DOS von $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$

Bevor in diesem Kapitel die druckabhängigen NIS-Spektren vorgestellt werden, sollen zunächst die NFS-Spektren gezeigt werden, die den magnetischen Zustand der Probe wiedergeben (Abbildung 6.6). Zwischen 0 und 3.1 GPa ist ein komplexes magnetisches Schwebungsmuster zu erkennen, welches oberhalb von 5.3 GPa in eine scharf begrenzte Schwebungsstruktur übergeht, die durch die Probendicke bedingt ist. Hieraus kann gefolgert werden, dass T_C von 520 K bei Normaldruck auf knapp oberhalb von 300 K bei 5.3 GPa fällt, in Übereinstimmung mit konventionellen Mössbauer-Messungen [Abd88, Rup03].

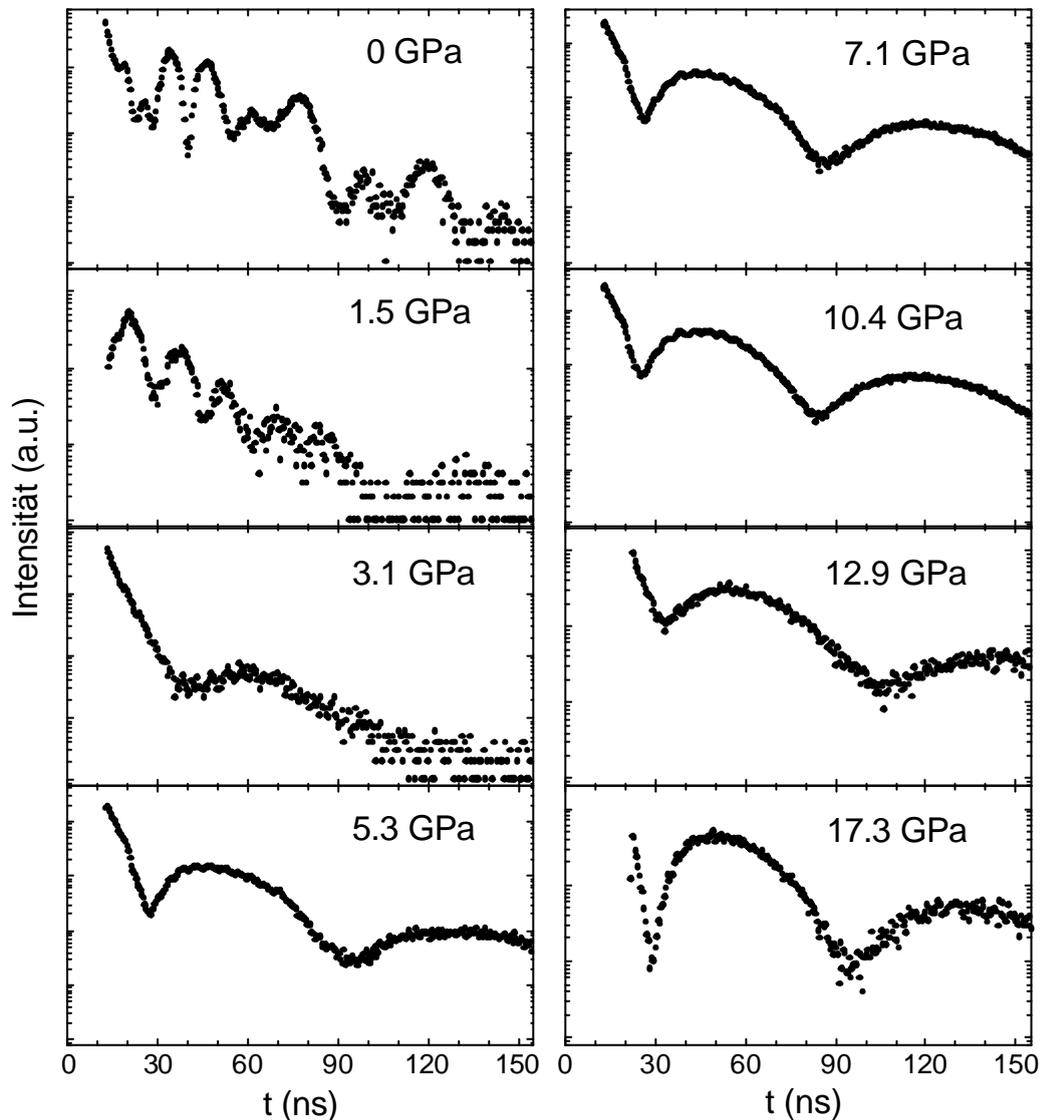


Abbildung 6.6: Druckabhängige NFS-Spektren von $Fe_{65}Ni_{35}$ bei 296 K. Die komplexe magnetische Schwebungsstruktur geht bei 5.3 GPa in eine scharf begrenzte Schwebungsstruktur über. Dies bedeutet, dass die magnetische Ordnungstemperatur von 520 K bei Normaldruck auf 300 K knapp oberhalb von 5.3 GPa absinkt [Kir03]. Die Schwebungsstruktur oberhalb von 5.3 GPa ist ein Effekt der Probendicke, die hier wesentlich größer als bei der temperaturabhängigen Messung (Abbildung 6.3) war.

Die druckabhängigen NIS-Spektren von $Fe_{65}Ni_{35}$ sind in Abbildung 6.7 dargestellt, die daraus gewonnenen DOS-Spektren in Abbildung 6.8. Im Gegensatz zu den temperaturabhängigen DOS-Spektren ändern sich die druckabhängigen sehr stark. Bis 7.1 GPa ist eine stärkere Änderung der niederenergetischen als der höherenergetischen Flanke beobachtbar. Zwischen 7.1 und 10.4 GPa ist diese Änderung ungefähr gleich groß. Oberhalb von 10.4 GPa schieben die Flanken proportional zu ihrer Energie. Oberhalb von 10.4 GPa zeigt sich das Verhalten eines „normalen“ Festkörpers in der Mie-Grüneisen-

Näherung, bei der sich alle Moden des Spektrums mit dem Volumen in gleicher Weise ändern (siehe Gleichung (3.55)). Die Änderung der DOS von $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ bis 10.4 GPa unterscheidet sich deutlich von $\alpha\text{-Fe}$, bei dem eine proportionale druckinduzierte Verschiebung aller spektralen Merkmale zu beobachten ist, wie es im Einsatz von Abbildung 6.8 angedeutet wurde.

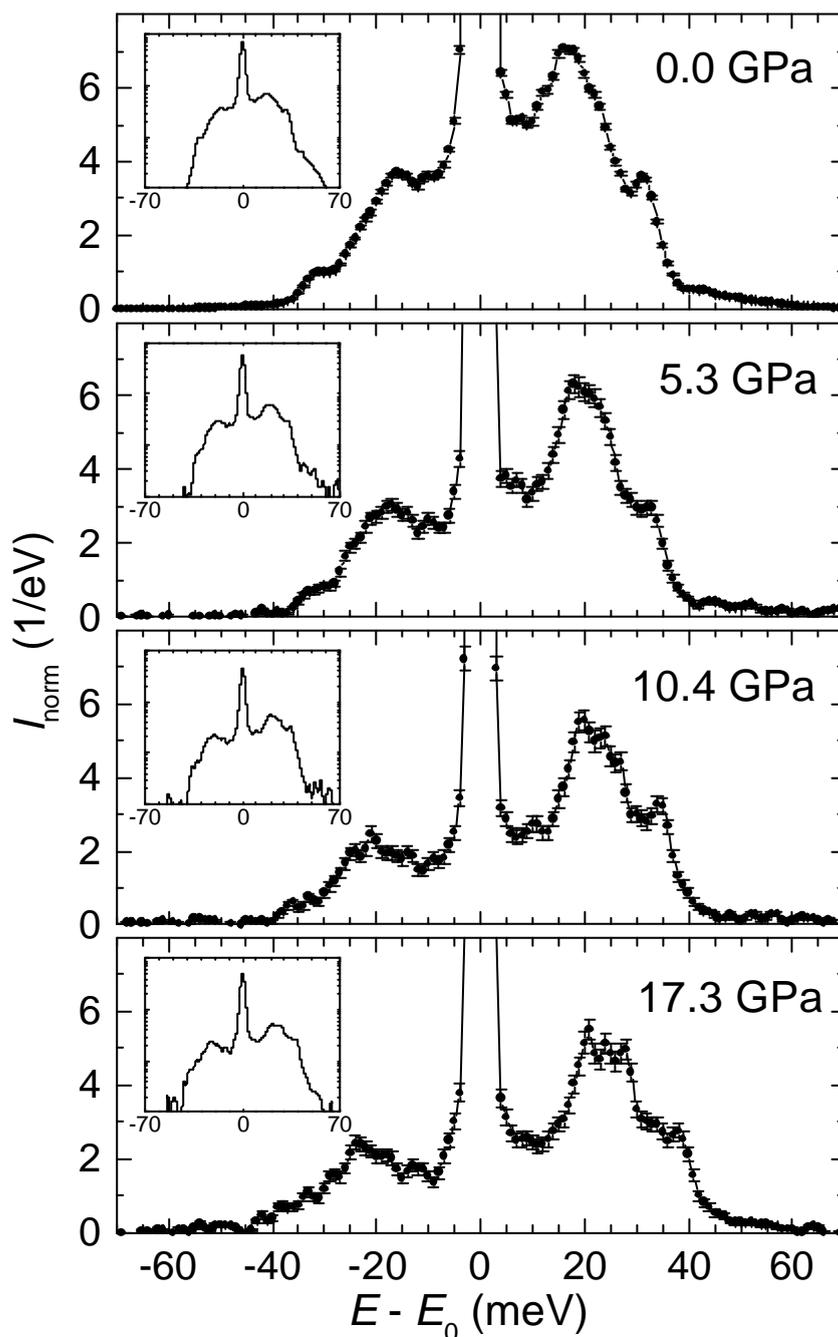


Abbildung 6.7: In Abhängigkeit vom Druck gemessene normierte NIS-Spektren von $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$. In den Einsätzen sind die NIS-Spektren logarithmisch aufgetragen.

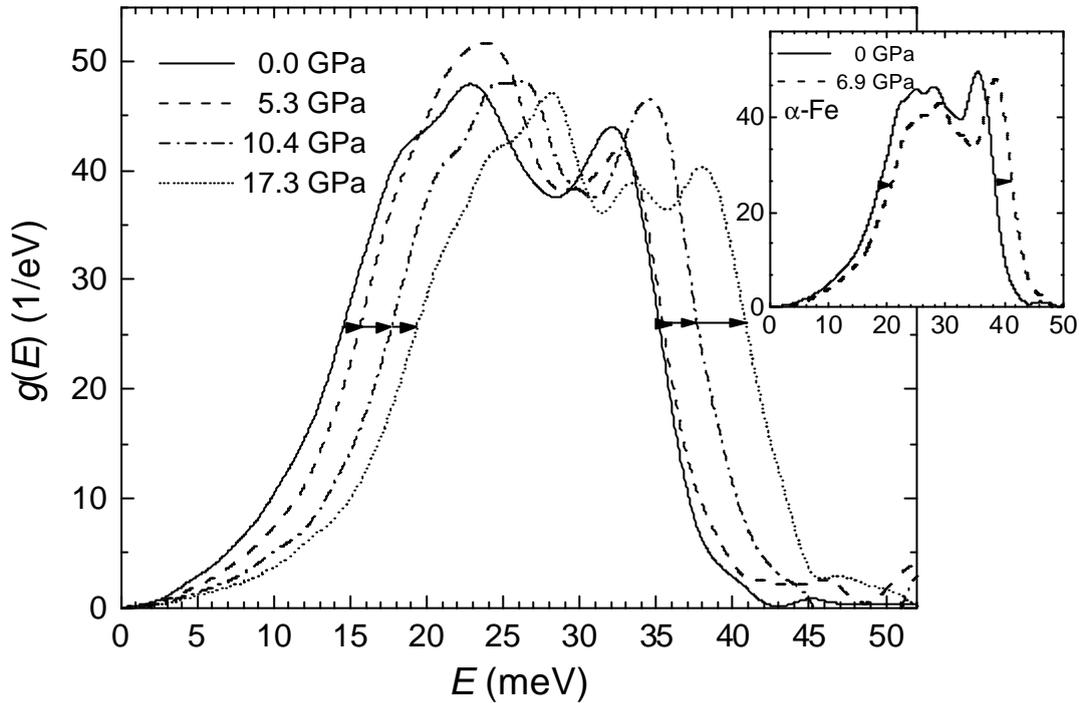


Abbildung 6.8: Eine Auswahl an druckabhängigen DOS-Spektren für $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$. Das anomale Verhalten der Invar-Legierung zeigt sich darin, dass die Lage der maximalen Phononenenergie E_{max} eine andere Druckabhängigkeit zeigt als die niederenergetische Flanke bei ca. 15 meV. Dies wird durch die Pfeile angedeutet. Im Einsatz ist zum Vergleich das druckabhängige Verhalten von α -Fe gezeigt, bei dem sich die niederenergetische Flanke proportional zu E_{max} verschiebt.

6.2.5 Ergebnisse der Untersuchungen an $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$

6.2.5.1 Debye-Temperaturen

Wie in Kapitel 3.5.3.3 erläutert, wurde der Parameter \mathbf{a} aus den DOS-Spektren gewonnen. Da der lineare Teil nur bis maximal $E = 12$ meV reichte, wurde \mathbf{a} durch Bestimmung der Steigung von $g(E)$ über E^2 erhalten und nicht wie bei den Fe-Messungen durch Mittelung von $g(E)/E^2$ über E . Somit steht bei der Berechnung von \mathbf{a} der Ursprung als zusätzlicher Punkt zur Verfügung. Zudem fällt der Fehler, der durch den Abzug der elastischen Linie auftritt, bei der Bestimmung der Steigung \mathbf{a} nicht so stark ins Gewicht. Mit Hilfe von \mathbf{a} kann aus Gleichung (3.46) die Tieftemperatur-Debye-Temperatur $Q_{\text{D,LT}}$ errechnet werden. Die Hochtemperatur-Debye-Temperatur $Q_{\text{D,HT}}$ wird mit Hilfe der gesamten Zustandsdichte über die Gleichungen (3.47) und (3.48) bestimmt.

Die druckabhängigen Debye-Temperaturen $Q_{\text{D,HT}}$ und $Q_{\text{D,LT}}$ sind in Abbildung 6.9a gezeigt. Auffällig ist zum einen, dass bei Normaldruck die Debye-Temperatur $Q_{\text{D,HT}}$ von $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ niedriger ist als die der beiden reinen Komponenten ($Q_{\text{D}}(\text{Fe}) = 420$ K,

$Q_D(\text{Ni}) = 375 \text{ K}$ [Ash76]). Zum anderen ist ungewöhnlich, dass der Wert von $Q_{D,LT} = 357 \text{ K}$ ca. 4 % kleiner ist als der von $Q_{D,HT} = 371 \text{ K}$. Bei 17.3 GPa ist hingegen $Q_{D,LT}$ ca. 10 % größer als $Q_{D,HT}$. Das letztere Verhältnis ähnelt eher dem eines „normalen“ Festkörpers wie $\alpha\text{-Fe}$, bei dem $Q_{D,LT}$ ca. 8 % größer ist als $Q_{D,HT}$ (siehe Abbildung 5.9).

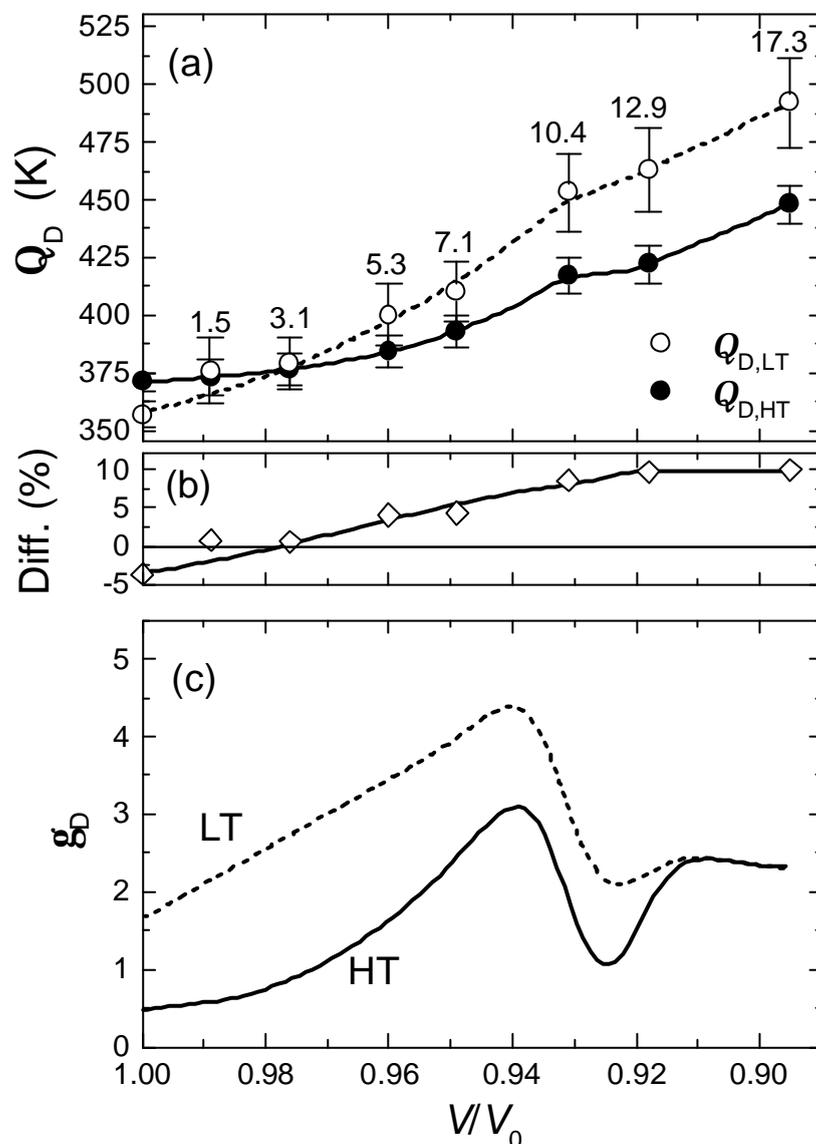


Abbildung 6.9: (a) Volumenabhängigkeit der beiden Debye-Temperaturen $Q_{D,HT}$ und $Q_{D,LT}$ in $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$. Die Daten aus [Dub01b] wurden zur Umrechnung der Drücke in die entsprechenden Werte für V/V_0 benutzt. Bis 9GPa wurde $Q_{D,HT}$ bzw. $Q_{D,LT}$ mit einem Polynom dritten bzw. zweiten Grades darüber hinaus mit kubischen Interpolationssplines angepasst. Diese Polynome und Interpolationssplines wurden zur Bestimmung der Volumenabhängigkeit der entsprechenden Grüneisen-Parameter $g_{D,HT}$ und $g_{D,LT}$ verwendet, die in (c) dargestellt werden. Der Fehler in $g_{D,HT}$ bzw. $g_{D,LT}$ wird mit 10 bzw. 15 % der angegebenen Werte abgeschätzt. In (b) ist der Unterschied von $Q_{D,LT}$ zu $Q_{D,HT}$ in Prozentwerten angegeben.

Die Änderung von Q_D wird durch g_D beschrieben und kann mit Gleichung (3.56) bestimmt werden. Die V/p -Abhängigkeit wurde der Publikation [Dub01b] entnommen, wobei angenommen wurde, dass sich das in jener Studie sehr genau untersuchte $Fe_{64}Ni_{36}$ ähnlich verhält wie das in der vorliegenden Studie benutzte $Fe_{65}Ni_{35}$. Der Grüneisen-Parameter $g_{D,HT}$ startet bei einem sehr kleinen Wert von 0.5 bei 0 GPa und wächst auf 3.0 um 10.4 GPa, bis dieser schließlich einen Wert von 2.3 zwischen 12.9 und 17.3 GPa annimmt (Abbildung 6.9c). Für 3d-Metalle liegen die Werte für $g_{D,HT}$ typischerweise zwischen 1.5 und 2.5. Für α -Fe liegt der Wert für $g_{D,HT}^0$ bei 2.2. Die Werte für $Q_{D,LT}$ und $g_{D,LT}$ zeigen, verglichen mit $Q_{D,HT}$ und $g_{D,HT}$, eine viel stärkere Variation. Diese ist im Fall von $Q_{D,LT}$ bei niedrigen Drücken mit einer starken Änderung der anomalen Eigenschaften der weichen niederenergetischen transversal akustischen TA[110]-Mode verknüpft, wie laut Literatur mit Ultraschall und Neutronen-Streuung beobachtet wurde [End77, Man92, Sch96]. Die beobachteten Änderungen von $g_{D,LT}$ im vorliegenden Invar-System stimmen qualitativ mit *ab initio*-Berechnungen der Festkörpereigenschaften von $Fe_{66}Ni_{34}$ überein [Sch99]. Der Knick im Verlauf von Q_D zwischen 10.4 und 12.9 GPa ist nahezu identisch mit dem HS-LS-Übergang („*high spin* – *low spin*“), wie mit dem ^{57}Fe -Mössbauer-Effekt [Kir03] an derselben Probe beobachtet wurde. Zudem wurde in dem angesprochenen Druckbereich das Verschwinden des Fe-Moments in $Fe_{64}Ni_{36}$ mit HRXES [Rue01] festgestellt.

Die Werte für die beiden temperaturabhängigen Debye-Temperaturen $Q_{D,LT}$ und $Q_{D,HT}$ sind in Abbildung 6.10 wiedergegeben. Dabei ändert sich $Q_{D,HT}$ bis ca. 350 K kaum. Dieses ist darauf zurückzuführen, dass sich die gesamte Phononenzustandsdichte, wie in Kapitel 6.2.3 erwähnt, bis zu dieser Temperatur kaum ändert. Oberhalb von 350 K nimmt $Q_{D,HT}$ aufgrund des langsamen Verschwindens des Invar-Effektes ab. Oberhalb von T_C sinkt $Q_{D,HT}$ stärker ab, augenscheinlich verknüpft mit der jetzt einsetzenden thermischen Volumenzunahme, wie in Abbildung 6.10 gezeigt.

Das Verhalten der Phononenzustandsdichte im niederenergetischen Bereich wird durch den Verlauf von $Q_{D,LT}$ in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben und ist in Abbildung 6.10 besser zu erkennen als in Abbildung 6.5. Der Verlauf von $Q_{D,LT}$ ist insofern andersartig, als dass $Q_{D,LT}$ anfangs mit steigender Temperatur wächst und erst oberhalb von 350 K abnimmt. Obwohl die anomalen Invar-Eigenschaften oberhalb von 520 K verschwinden, besteht das ungewöhnliche Verhältnis der beiden Debye-Temperaturen zueinander fort. Sogar bei 660 K ist $Q_{D,LT}$ nahezu 3 % kleiner als $Q_{D,HT}$. Dies ist eine wichtige Information und geht in die Erklärung des druckabhängigen Verhaltens von $Q_{D,LT}$ und $Q_{D,HT}$ ein. Offensichtlich ist das Verhalten der Debye-Temperaturen und damit auch der elastischen Eigenschaften mit dem Vorliegen des HS-Zustandes des Fe-Moments verknüpft, unabhängig ob es im geordneten Zustand oder, oberhalb der jeweiligen Ordnungstemperatur, im ungeordneten Zustand vorliegt.

Ein Vergleich bei Normalbedingungen mit Literaturwerten zeigt gute Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit ermittelten Daten. Aus Messungen der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen [Cau74] kann eine Debye-Temperatur von 348 K abgeleitet werden, welche sehr gut mit dem Wert von $Q_{D,LT} = 343(10)$ K bei 5 K übereinstimmt. Aus Mössbauer-Messungen [Kon00] kann anhand der Abnahme der Isomerie-Verschiebung mit zunehmender Temperatur ein Q_D von 385 K errechnet werden, in Übereinstimmung mit $Q_{D,HT} = 371$ K bei Raumtemperatur.

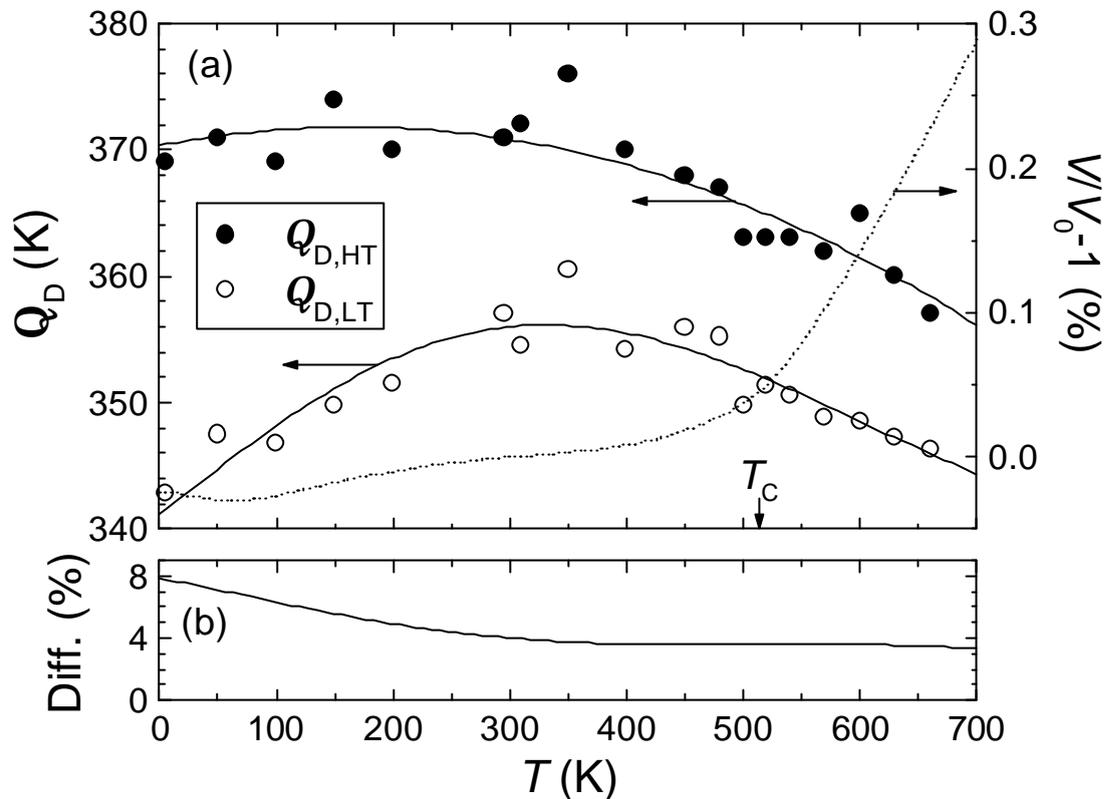


Abbildung 6.10: (a) $Q_{D,HT}$ und $Q_{D,LT}$ von $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Die durchgezogenen Kurven sind polynomische Anpassungen an die Datenpunkte. Die gepunktete Linie zeigt die relative thermische Ausdehnung [Was00]. (b) Aus den angepassten Kurven abgeleitete Differenz der beiden in (a) gezeigten Debye-Temperaturen ($1 - Q_{D,LT}/Q_{D,HT}$).

6.2.5.2 Schallgeschwindigkeit

Aus dem Parameter a , der schon für die Berechnung von $Q_{D,LT}$ benutzt wurde, kann die mittlere Schallgeschwindigkeit v_m berechnet werden. Dazu wird das Volumen pro Fe-Atom benötigt, das aus der Publikation [Dub01b] entnommen wurde. Der Verlauf von v_m ähnelt dem von $Q_{D,LT}$, da v_m mit veränderten Wichtungsfaktoren ebenfalls aus a hervorgeht. Die Werte für v_m sind in Abbildung 6.11 aufgetragen. Im Vergleich zu α -Fe wächst v_m bei $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ viel stärker an. Dies zeigt wieder das anomale Verhalten der niederenergetischen Moden in $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$. Oberhalb von 12 GPa ist der Anstieg von v_m ähnlich dem von α -Fe.

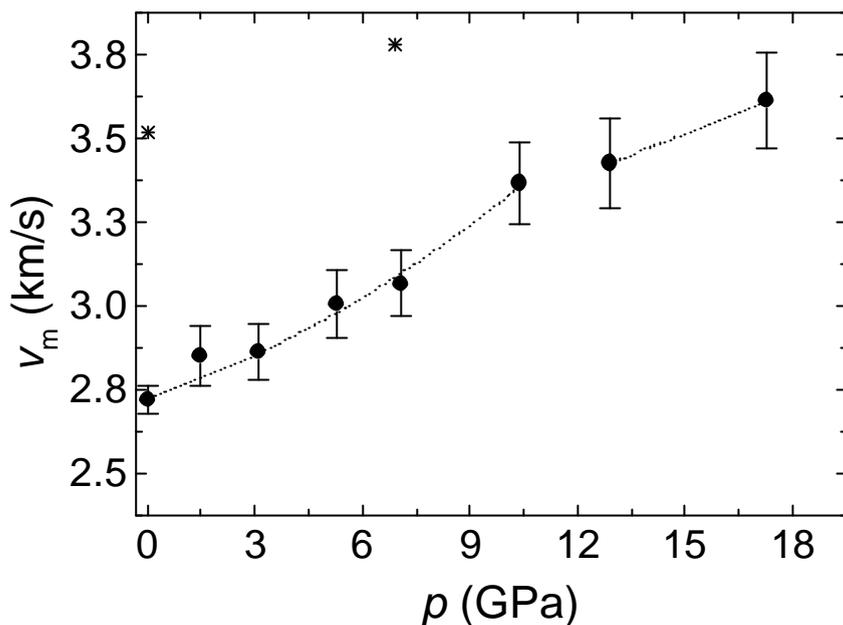


Abbildung 6.11: Mittlere Schallgeschwindigkeit v_m in Abhängigkeit vom Druck p von $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$. Die gepunkteten Kurven dienen der Veranschaulichung der Verläufe in den zwei unterschiedlichen Bereichen. Die markierten Sternchen entsprechen den Werten aus der α -Fe-Studie.

6.2.5.3 Elastische und thermodynamische Größen

Die elastischen und thermodynamischen Zustandsgrößen können aus den temperatur- und druckabhängigen DOS-Spektren, wie in den Kapiteln 3.5.3.5 und 3.5.3.6 beschrieben, errechnet werden. Die Zustandsgrößen in Abhängigkeit vom Druck sind in Abbildung 6.12 gezeigt. Ein Knick in den Verläufen ist eindeutig, wie bei Q_D , zwischen 10.4 und 12.9 GPa erkennbar.

Die Zustandsgrößen in Abhängigkeit von der Temperatur werden in Abbildung 6.13 aufgeführt. Bei den thermodynamischen Größen F_{pho} , U_{pho} , c_V , S_{pho} sowie beim Lamb-Mössbauer-Faktor f_{LM} sind die in der harmonischen Näherung berechneten temperaturabhängigen Größen mit eingezeichnet, die aus dem bei 295 K gemessenen DOS-Spektrum mit den Gleichungen (3.62) bis (3.65) und (3.59) gewonnen wurden. Am Parameter f_{LM} ist die gute Übereinstimmung zwischen den Messwerten und der Berechnung bis ca. 400 K zu erkennen. Darüber hinaus ist eine größer werdende Abweichung zu kleineren f_{LM} Werten festzustellen. Dieses weist auf das stärker werdende anharmonische Verhalten hin. Es kann also gesagt werden, dass $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ unterhalb von 400 K anormal ‚harmonisches‘ Verhalten zeigt, was in ‚normalen‘ metallischen Festkörpern nicht auftritt. Der Lamb-Mössbauer-Faktor f_{LM} und die mittlere Kraftkonstante D zeigen, dass $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ erst ab ca. 400 K weicher wird.

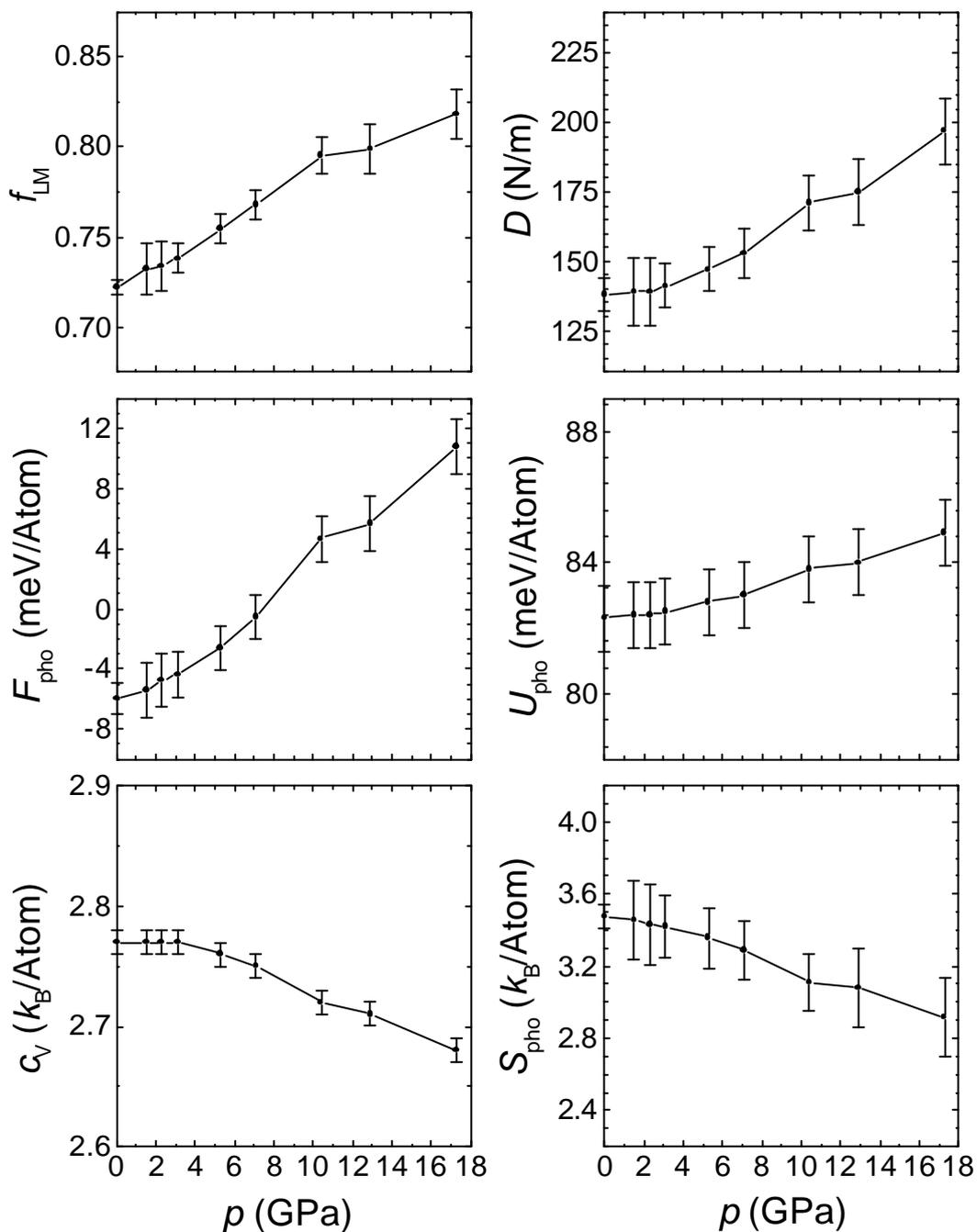


Abbildung 6.12: Der Lamb-Mössbauer-Faktor f_{LM} und die mittlere Kraftkonstante D sowie die Phononenanteile der freien Energie F_{pho} , der inneren Energie U_{pho} , der spezifischen Wärme c_V und der Entropie S_{pho} für $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ in Abhängigkeit vom Druck.

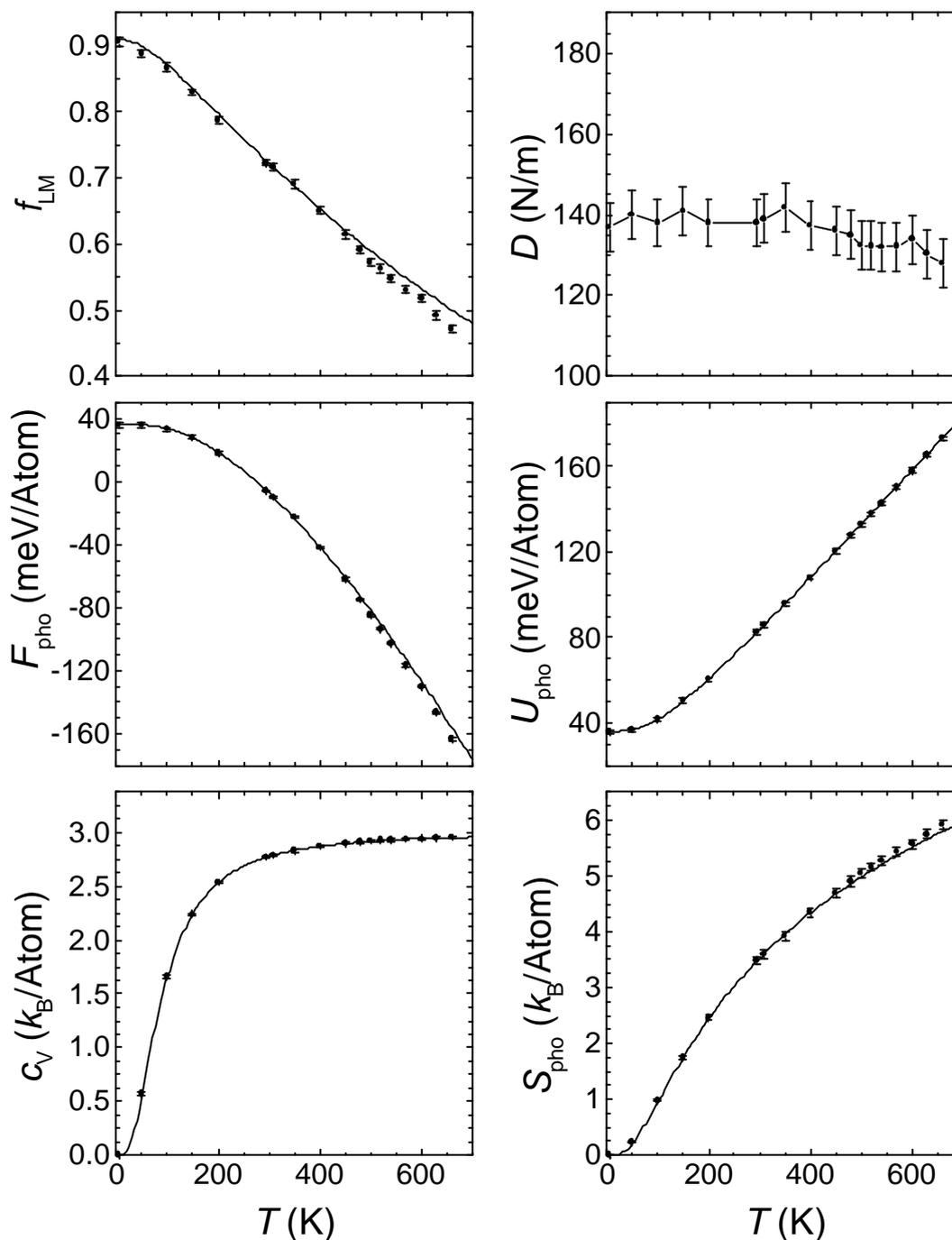


Abbildung 6.13: Der Lamb-Mössbauer-Faktor f_{LM} und die mittlere Kraftkonstante D sowie die Phononenanteile der freien Energie F_{pho} , der inneren Energie U_{pho} , der spezifischen Wärme c_V und der Entropie S_{pho} für $Fe_{65}Ni_{35}$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Die durchgezogenen Linien sind in der harmonischen Näherung berechnete Verläufe der gezeigten Größen mit der bei 295 K aufgenommenen Phononenzustandsdichte $g(E)$ als Ausgangsspektrum. Die Gleichungen dazu sind in Kapitel 3.5.3.5 und 3.5.3.6 zu finden.

6.2.5.4 Diskussion

An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass an $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ die lokalen Eigenschaften des Fe untersucht wurden. Untersuchungen am FeCuAl-Quasi-Kristall mit ^{57}Fe -NIS und unelastischer Neutronenstreuung [Bra00] zeigten starke Unterschiede zwischen der Phononenzustandsdichte des gesamten Festkörpers und den einzelnen Komponenten. In der vorliegenden Untersuchung wird über alle Fe-Plätze mit statistischer Verteilung der Nachbarn gemittelt, so dass die abgeleiteten elastischen und thermodynamischen Eigenschaften nicht mit denen des Festkörpers übereinstimmen müssen. Die Ni-Atome können aufgrund des kleineren magnetischen Momentes und der unterschiedlichen magnetischen Wechselwirkung [Was90, Sch99] sowie geringfügig unterschiedlicher Größe und Masse [Rob99] andere lokale Eigenschaften besitzen als die Fe-Atome.

Die Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Größen zeigt, dass $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ bis ca. 350-400 K durch die harmonische Näherung beschrieben werden kann. Dies ist schon durch die Temperaturunabhängigkeit der Phononenzustandsdichte bis 350 K ersichtlich.

Die in dieser Arbeit beobachteten anomalen Invar-Eigenschaften können auf das dominante Vorliegen der Fe-Momente im HS-Zustand bzw. auf die magnetische Wechselwirkung/Ordnung (thermische Ausdehnung) zurückgeführt werden. Diese Sicht wird durch parallel an derselben Probe durchgeführte Mössbauer-Experimente [Kir03] unterstützt, in denen die Größe des Fe-Moments und die magnetische Ordnungstemperaturen im selben Temperatur- bzw. Druckbereich untersucht wurden. Auch die Ergebnisse einer HRXES-Messung [Rue01] bestätigen diese Sicht.

Die vorliegende Studie liefert mit der neuen NIS-Methode in Abhängigkeit von Druck und Temperatur eine komplette elastische und thermodynamische Beschreibung der Fe-Plätze im klassischen Invar-System $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$. Insbesondere die Änderung der DOS unter Druck bis 10 GPa ist untypisch für einen normalen Festkörper in der Debye-Grüneisen-Näherung, was durch das unterschiedliche Verhalten der Phononen-Moden bei tiefen und hohen Energien zum Ausdruck kommt. Oberhalb von 12 GPa werden die Invar-Eigenschaften in $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ unterdrückt.

6.3 Phononenzustandsdichte im Invar-System $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$

6.3.1 Eigenschaften von $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$

Die Abbildung 6.14 zeigt das magnetische Phasendiagramm von $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ für $0.55 \leq x \leq 0.95$ im Gebiet der Konzentration der Fe_3Pt -Phase mit Cu_3Au -Struktur. Die γ -Phase (fcc) der geordneten Legierung liegt im Bereich $0.5 \leq x \leq 0.78$, die der ungeordneten im Bereich $0.5 \leq x \leq 0.75$. In den Legierungen herrscht in jenen Fällen ferromagnetische Ordnung [Was90]. Die Curie-Temperatur T_C der geordneten Phase von $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ beträgt 510 K, die der ungeordneten 380 K [Odi99]. Die Werte für T_C sinken bei Drücken von über 4 GPa bzw. über 2 GPa für die geordnete bzw. ungeordnete Phase [Abd89] unter die Raumtemperatur.

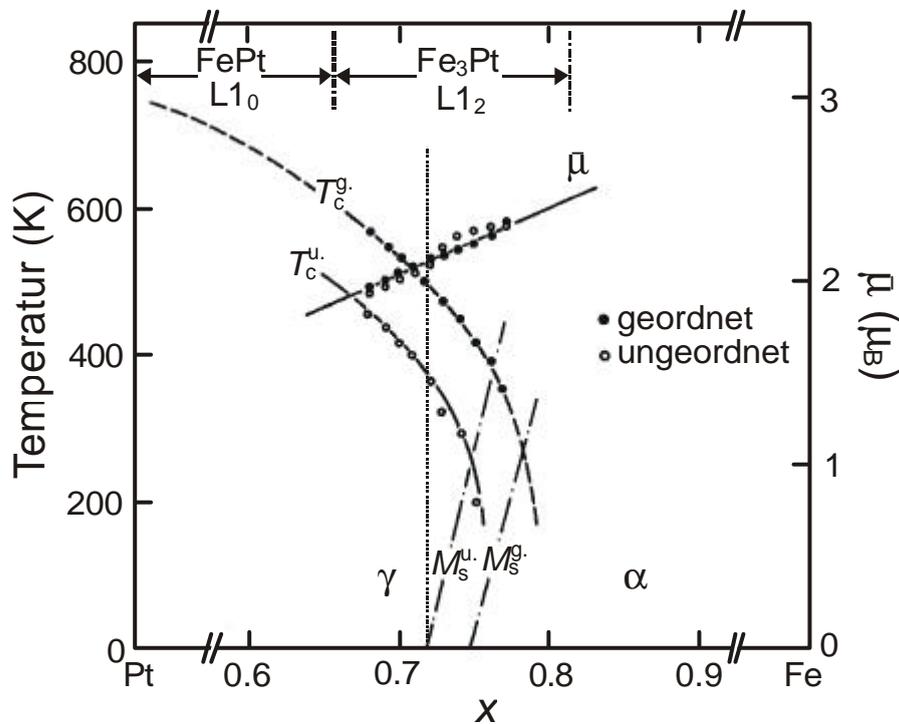


Abbildung 6.14: Magnetisches Phasendiagramm von $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ für die geordnete und ungeordnete Legierung im Bereich des g - a -Übergangs (nach [Was90]). Die Curie-Temperaturen T_C sinken beim Erreichen des g - a -Überganges. M_S ist die martensitische Umwandlungstemperatur zwischen der a - und der g -Phase. Die gepunktete senkrechte Linie markiert die Legierung $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$.

Die $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Legierungen zeigen Invar-Eigenschaften in der ungeordneten sowie in der geordneten Phase und können dabei diejenigen von $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ übertreffen. Es zeigt sich, dass die geordnete wie die ungeordnete Legierung $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ in bestimmten Temperaturbereichen sogar negative thermische Ausdehnungskoeffizienten besitzt [Sum79] (Abbildung 6.15). Dies steht in engem Zusammenhang mit dem untypischen Verhalten der niederenergetischen transversal akustischen Mode in $[110]$ -Richtung ($\text{TA}_1[110]$ -Mode). Neutronenstreuexperimente [Nod88] zeigten bei Fe_3Pt eine Abnahme der Frequenzen bei

Abkühlung unter T_C dieser $\text{TA}_1[110]$ -Mode mit der Polarisation $[1-10]$ (Abbildung 6.16). Es sei darauf hingewiesen, dass an der Zonengrenze ($q = 0.5$) dieser Mode nur Fe-Atome schwingen. Die Änderung dieser $\text{TA}_1[110]$ -Mode wurde unter Druck an $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ bis 7 GPa ebenfalls mit Neutronenstreuung untersucht [Sch96]. Dabei zeigten sich ungewöhnlich große Frequenzzunahmen von ca. 50 % in diesem Druckbereich. Der zugehörige Moden-Grüneisen-Parameter blieb auch oberhalb 3 GPa, d. h. nach dem Absenken der Ordnungstemperatur unterhalb 300 K, sehr groß (≈ 8).

Eine weitere ungewöhnliche Eigenschaft aufgrund der magnetoelastischen Wechselwirkung in ungeordnetem $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ ist, dass unter steigendem Druck das Material einfacher zu komprimieren ist [Man92], ähnlich dem Verhalten von $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_{45}$ und $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ unter Hochdruck [Dub01b]. Verbunden mit dieser Eigenschaft sind negative longitudinal akustische Moden-Grüneisen-Parameter in der ferromagnetischen Phase [Man91, Man92].

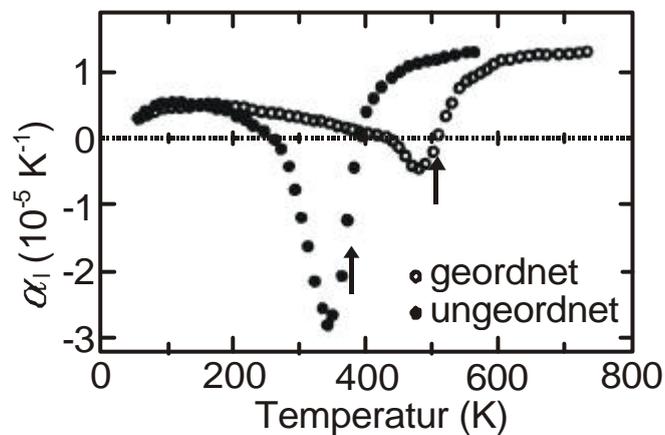


Abbildung 6.15: Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient α_1 von $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$. Die Pfeile markieren die entsprechenden Curie-Temperaturen T_C (nach [Sum79]).

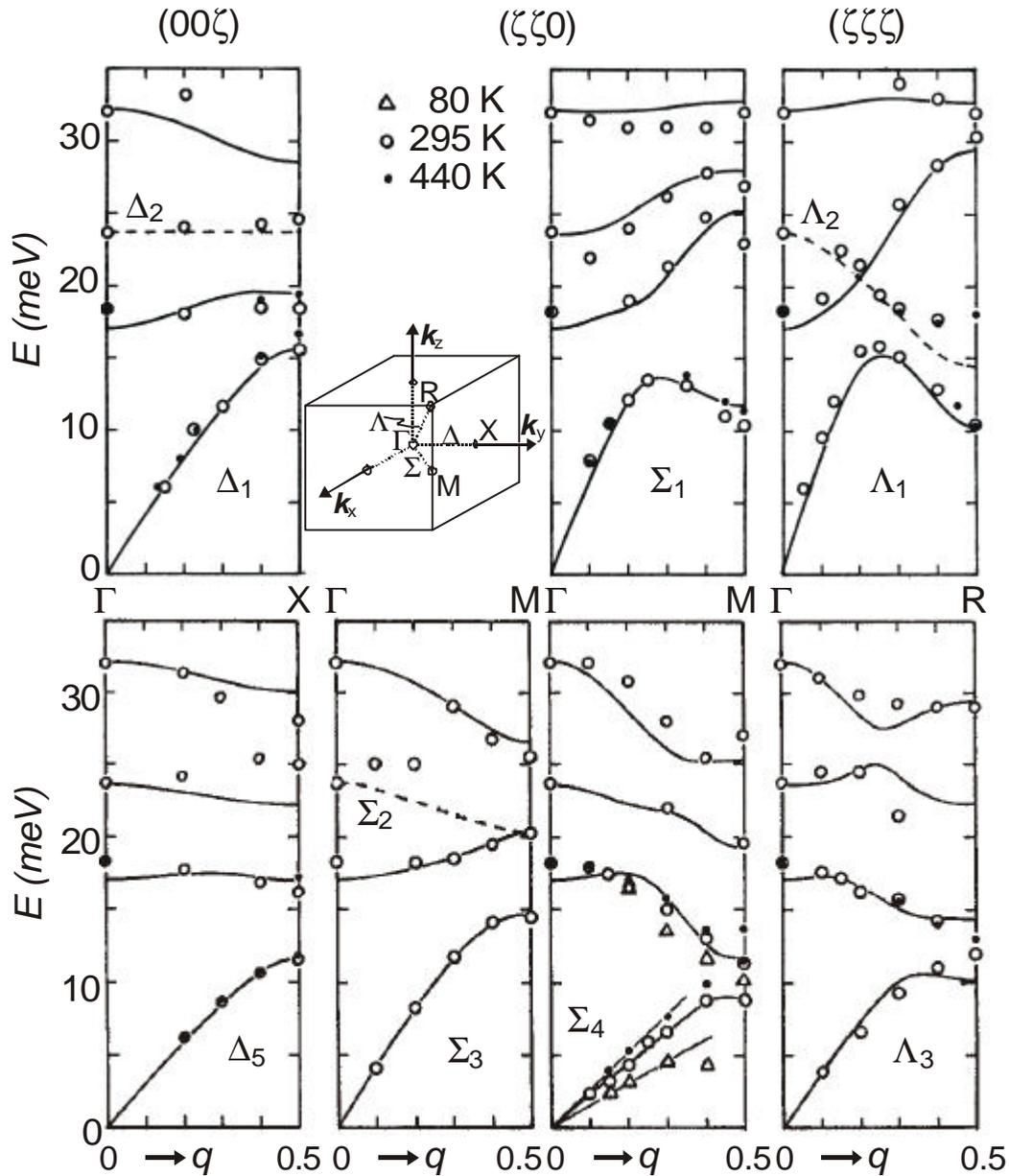


Abbildung 6.16: Phononen-Dispersionsrelation von geordnetem Fe_3Pt bei verschiedenen Temperaturen. Die Linien wurden mit Hilfe des Born-von Kármán-Modells berechnet. Der $\text{TA}_1[110]$ -Zweig, hier mit S_4 bezeichnet, wurde bei 80, 295 und 440 K gemessen. Die Zweige der D_1 -, S_1 - und L_1 -Mode (longitudinale Moden) und die der D_5 -, S_3 -, S_4 - und L_3 -Mode (transversale Moden) sind separat im oberen bzw. unteren Bereich für die Hauptrichtungen gezeigt. Die Zweige der D_2 -, S_2 - und D_2 -Mode sind ebenfalls gestrichelt dargestellt (nach [Nod88]). Die erste Brillouin-Zone von geordnetem Fe_3Pt ist mit den Symmetrierichtungen und -punkten ebenfalls gezeigt (nach [Wie01]).

6.3.2 NIS-Experimente an geordnetem $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$

Die temperaturabhängige NIS-Studie an $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ mit einer 20%igen Anreicherung von ^{57}Fe wurde im Juli 2002 am Messplatz ID18 der ESRF durchgeführt. Die Probenherstellung der vermessenen $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ -Folie wird in [Abd89] beschrieben. Die Energieauflösung des Monochromators betrug 3.0 meV. Die NIS-Spektren wurden bei 11, 74, 201, 298, 400, 500 und 540 K aufgenommen. Die Messzeit pro Spektrum nahm zwischen 1 Stunde bei der höchsten Temperatur bis 3 Stunden bei tiefen Temperaturen in Anspruch. Die gesamte Messzeit mit Aufnahme der NFS-Spektren von $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ betrug 22 Stunden.

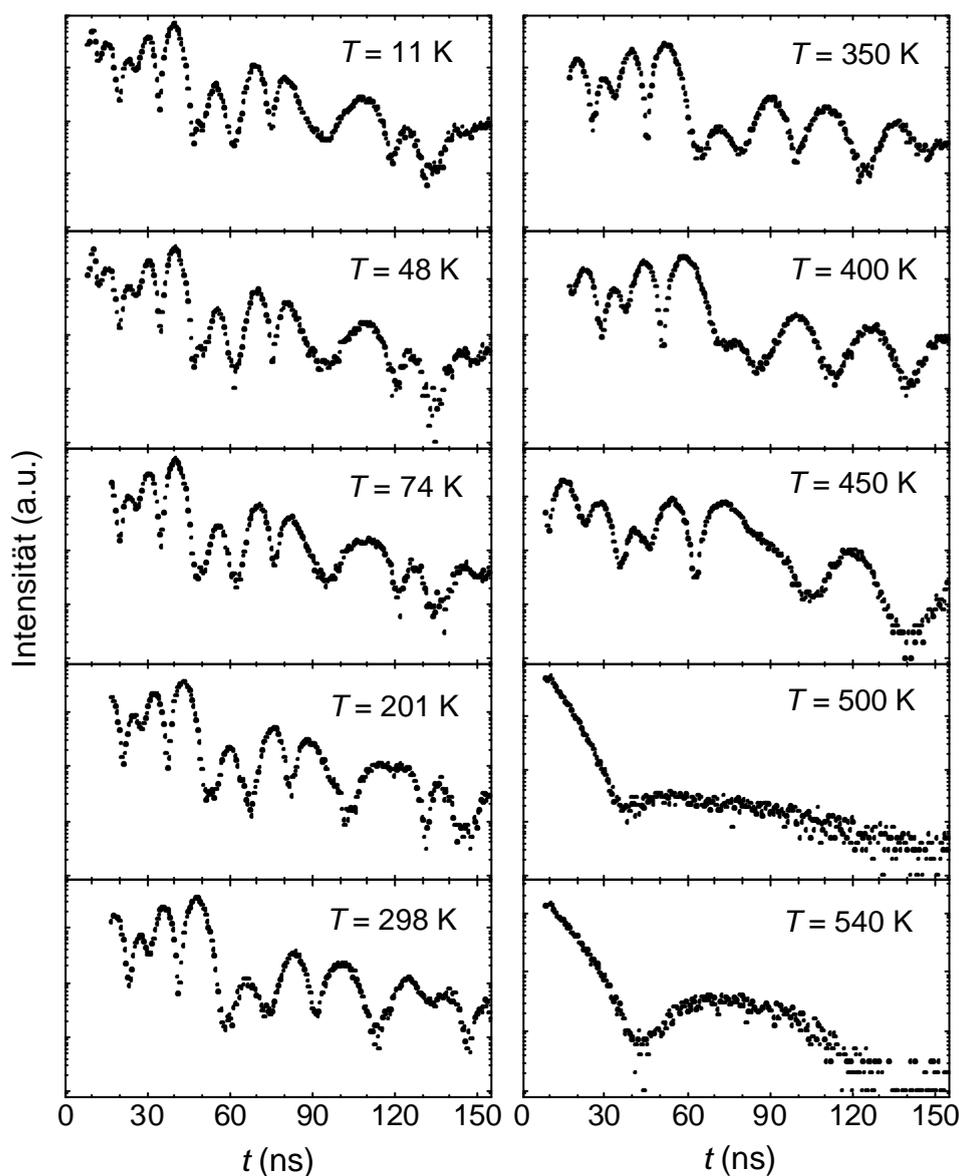


Abbildung 6.17: Temperaturabhängigkeit der NFS-Spektren von geordnetem $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$. Die magnetische Ordnung verschwindet oberhalb von 500 K.

6.3.3 Temperaturabhängige Messung der Phononen-DOS von $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$

Bevor im Folgenden auf die NIS- und DOS-Spektren eingegangen werden soll, zeigen zunächst wieder die NFS-Spektren den magnetischen Zustand der $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ -Probe. In Abbildung 6.17 ist das Verschwinden der magnetischen Schwebungsstruktur oberhalb von 500 K eindeutig zu erkennen. Bei 500 K selbst ist noch Restmagnetismus vorhanden. Das gemessene Verhalten ist also konsistent mit der aus der Literatur bekannten Curie-Temperatur von geordnetem $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ mit $T_C = 510$ K.

Abbildung 6.18 zeigt drei NIS-Spektren von $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$. Aufgrund der kürzeren Messdauer ist der Fehler bei den höheren Temperaturen größer. Der unelastische Anteil des Spektrums nimmt aufgrund der höheren Temperatur stark zu und der elastische Anteil ab. Die NIS-Spektren werden mit der in Kapitel 3.5.2 beschriebenen Prozedur in die in Abbildung 6.19 gezeigten DOS-Spektren umgewandelt.

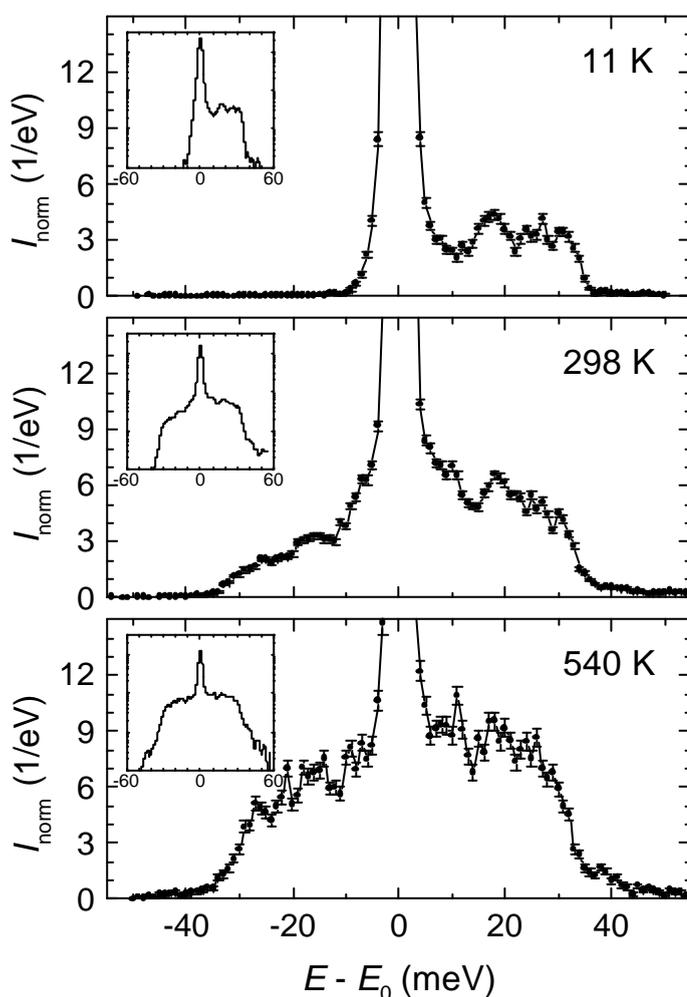


Abbildung 6.18: : In Abhängigkeit von der Temperatur gemessene normierte NIS-Spektren von geordnetem $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$. Die Messzeit betrug 3, 2 bzw. 1 Stunde für das 11 K-, 298 K- bzw. 540 K-Spektrum. Die in den Einsätzen gezeigte logarithmische Darstellung lässt die relativen Änderungen von elastischer Linie bzw. Ein- und Multi-Phononen-Anteilen gut erkennen (siehe auch Abbildung 6.4).

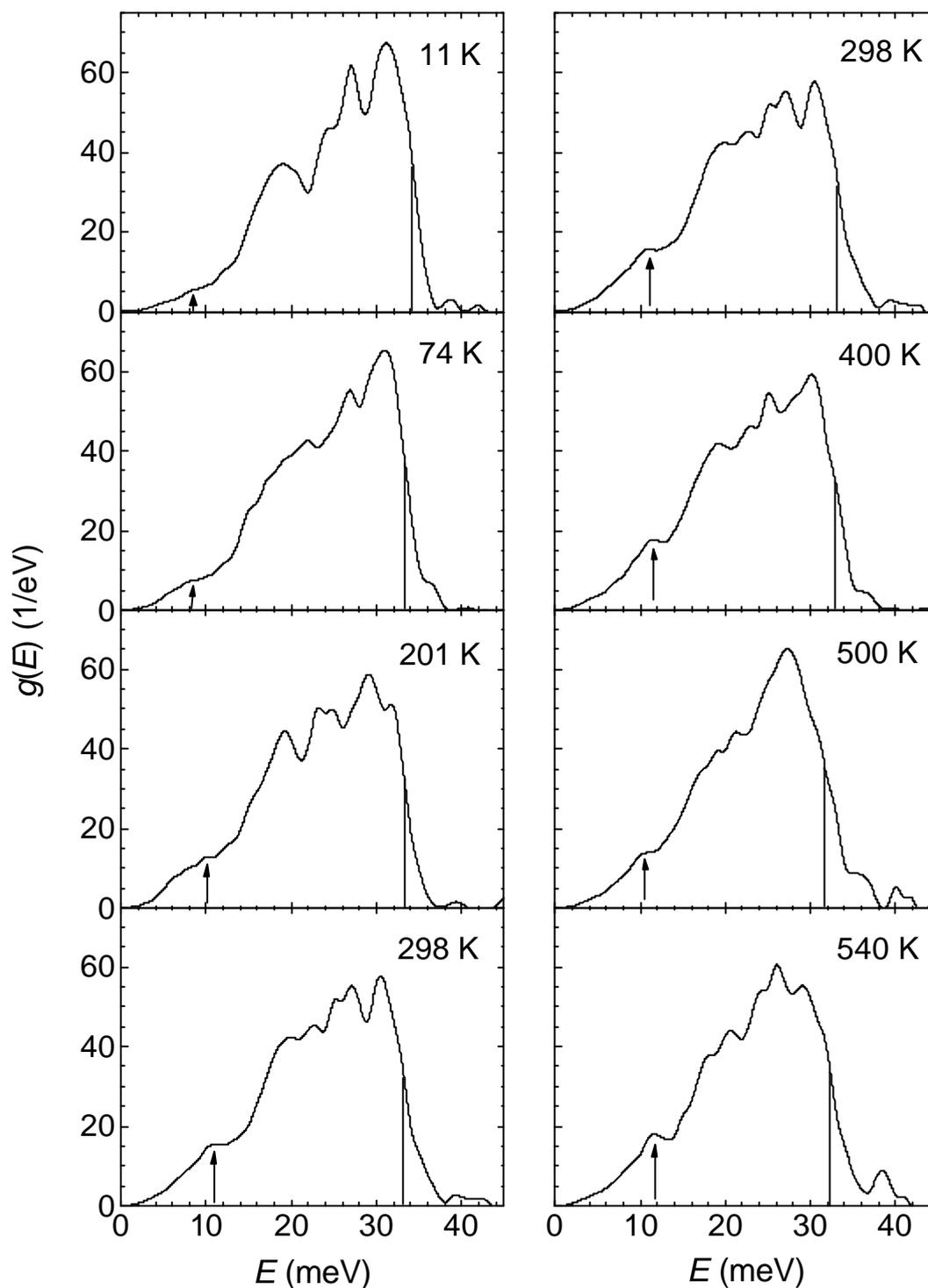


Abbildung 6.19: Temperaturabhängigkeit der DOS-Spektren von geordnetem $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$. Die Pfeile bei 10 meV markieren die Lage der niederenergetischen $\text{TA}_1[110]$ -Mode und die senkrechten Markierungen bei 32 meV die der maximalen Phononenenergie E_{max} .

6.3.4 Ergebnisse der Untersuchungen an $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$

6.3.4.1 Debye-Temperaturen und Schallgeschwindigkeit

Aufgrund der stark ausgeprägten niederenergetischen $\text{TA}_1[110]$ -Mode wird der Parameter a von dieser Mode stark beeinflusst. Dies wirkt sich auf die abgeleiteten Größen $Q_{D,LT}$ und v_m aus. Bei tiefen Temperaturen ist der Fehler aufgrund des Abzugs der elastischen Linie größer als bei höheren Temperaturen, obwohl die Zählrate bei den tiefen Temperaturen größer ist.

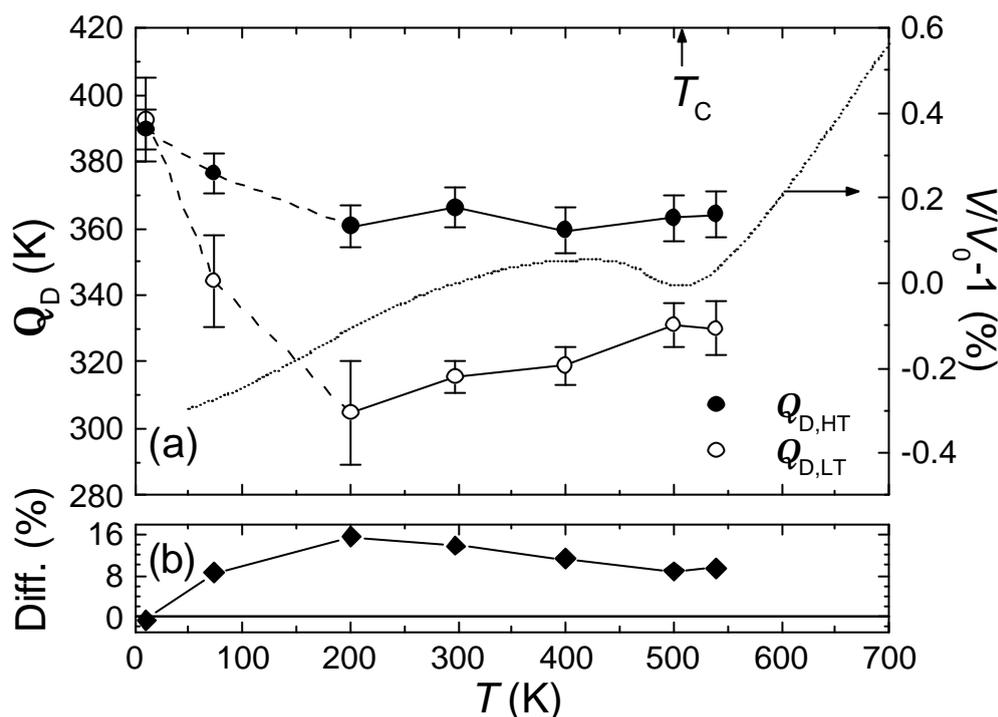


Abbildung 6.20: (a) $Q_{D,HT}$ und $Q_{D,LT}$ von geordnetem $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ in Abhängigkeit von der Temperatur. (b) Differenz der beiden Debye-Temperaturen $1 - Q_{D,LT}/Q_{D,HT}$. Das relative Volumen ist gestrichelt dargestellt. Es wurde mit dem linearen Ausdehnungskoeffizienten a_1 aus [Sum79] berechnet. Dabei ist $V_0 = 7.939 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [Sum79].

Die Temperaturabhängigkeit der Debye-Temperaturen $Q_{D,HT}$ und $Q_{D,LT}$ ist in Abbildung 6.20 gezeigt. Bei 11 K liegen die beiden Werte in ihren gemeinsamen Fehlerbereichen. Eine für normale Metalle oder Legierungen erwartete Differenz von ca. 10 % ist hier somit nicht gegeben. Mit zunehmender Temperatur sinken beide Debye-Temperaturen zunächst ab, bis sie ab 200 K relativ konstant bleiben. $Q_{D,LT}$ nimmt im Bereich von T_C und oberhalb davon leicht zu. Wie bei $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ liegt $Q_{D,LT}$ unterhalb von $Q_{D,HT}$ auch oberhalb von T_C . Der Grund für dieses anomale Verhalten auch oberhalb von T_C kann auf das Vorhandensein der niederenergetischen $\text{TA}_1[110]$ -Mode zurückzuführen sein, die auch oberhalb von T_C hohe Zustandsdichten bei niedrigen Energien aufweist. Mit dieser Erkenntnis wiederum kann auch das Verhalten von $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ oberhalb von T_C erklärt werden, denn auch bei $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ ist weit oberhalb von T_C der Wert von $Q_{D,HT}$ größer als

$Q_{D,LT}$. Die Existenz dieser niederenergetischen Mode, die bei $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ nicht explizit im DOS-Spektrum erkennbar ist, kann somit für das anomale Verhalten oberhalb von T_C verantwortlich sein.

Da die mittlere Schallgeschwindigkeit v_m ebenfalls aus dem Parameter \mathbf{a} bestimmt wird und die Volumenausdehnung von $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ sehr gering ist, folgt der Verlauf von v_m dem von $Q_{D,LT}$ und ist in Abbildung 6.21 gezeigt. Das benötigte Volumen von $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ wurde [Sum79] entnommen, wobei der Verlauf von $3 \cdot \mathbf{a}_1(T)$ integriert wurde. Die leichte Zunahme der Schallgeschwindigkeit mit zunehmender Temperatur oberhalb von 200 K zeigt wiederum das anomale Verhalten dieser Invar-Legierung. Ein Vergleich mit Literaturdaten kann nur für die ungeordnete Legierung erfolgen. Mit den Gleichungen (3.52)-(3.54) können die elastischen Koeffizienten aus [Man92] und [Hau74] in die mittlere Schallgeschwindigkeit umgerechnet werden. Es ergeben sich bei Raumtemperatur für [Man94] bzw. [Hau74] Werte für v_m von 2.41 km/s bzw. 2.45 km/s, die sehr nahe an dem Wert von 2.51(4) km/s aus der vorliegenden Studie liegen.

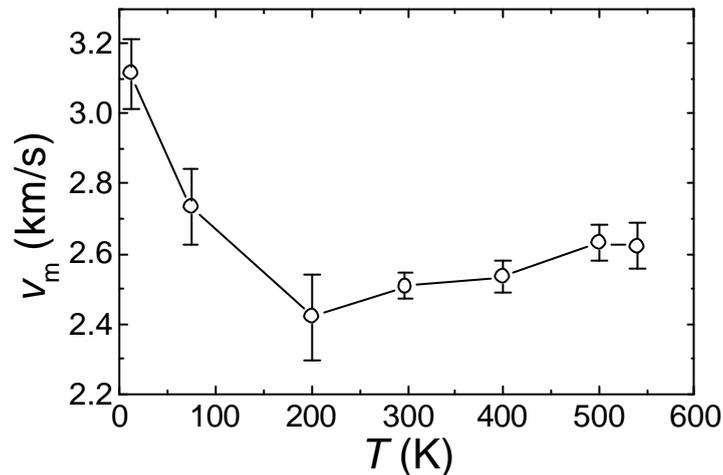


Abbildung 6.21: Mittlere Schallgeschwindigkeit v_m von geordnetem $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ abgeleitet aus der Steigung der DOS-Spektren zwischen 4 und 10 meV und der Volumenabhängigkeit aus [Sum79].

6.3.4.2 Elastische und thermodynamische Größen

Aus den in Abbildung 6.19 gezeigten DOS-Spektren von $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ können im Folgenden die in Kapitel 3.5.3.5 und 3.5.3.6 erläuterten elastischen und thermodynamischen Größen berechnet werden, die in Abbildung 6.22 graphisch dargestellt sind. Bei den thermodynamischen Größen und f_{LM} sind zusätzlich in der harmonischen Näherung berechnete Verläufe ausgehend vom 298 K-Spektrum eingezeichnet. Die aus den DOS-Spektren gewonnenen Werte stimmen im Bereich des Fehlers gut mit diesen Interpolationen überein. Der Grund dafür ist wie bei $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ der ungewöhnlich kleine Ausdehnungskoeffizient von $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$. Die Werte von f_{LM} bei 500 und 540 K weichen zu größeren Werten gegenüber der Interpolation ab. Dieses liegt am Verlauf des Ausdehnungskoeffizienten \mathbf{a}_v , der im Bereich um 500 K negative Werte aufweist. Bei Messungen weit über 500 K sollten sich kleinere Werte gegenüber der Interpolation

einstellen, wie es bei der Studie an $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ abgeleitet werden konnte. Ein untypisches Verhalten zeigt die mittlere Kraftkonstante D , die ab 200 K aufwärts kaum eine Änderung zeigt. Bei normalen metallischen Festkörpern sollte sich eine Abnahme von D mit zunehmender Temperatur zeigen.

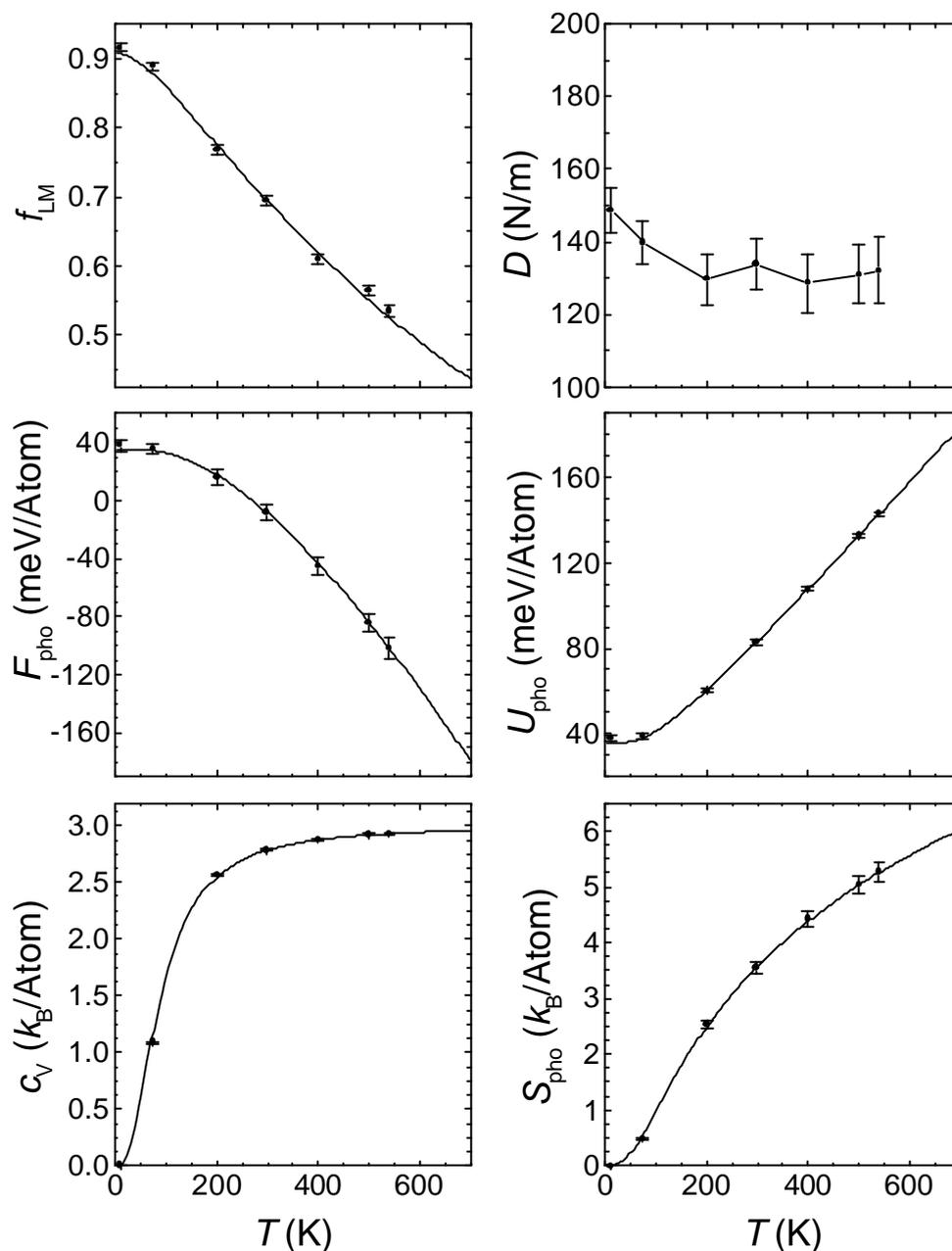


Abbildung 6.22: Der Lamb-Mössbauer-Faktor f_{LM} und die mittlere Kraftkonstante D sowie die Phononenanteile der freien Energie F_{pho} , der inneren Energie U_{pho} , der spezifischen Wärme c_V und der Entropie S_{pho} für geordnetes $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Die durchgezogenen Linien sind in der harmonischen Näherung berechnete Verläufe der gezeigten Größen mit der bei 298 K aufgenommenen Phononenzustandsdichte $g(E)$ als Ausgangsspektrum. Die Gleichungen dazu sind in Kapitel 3.5.3.5 und 3.5.3.6 zu finden.

6.3.4.3 Phononenmoden

Wie bezüglich der Eigenschaften von $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ in Kapitel 6.3.1 beschrieben, zeigt die niederenergetische $\text{TA}_1[110]$ -Mode ein untypisches Verhalten im Bereich unterhalb der Curie-Temperatur. Die $\text{TA}_1[110]$ -Mode ist in den DOS-Spektren um 10 meV deutlich zu erkennen. Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich die Energielage dieser Mode zu größeren Energien, was eigentlich in einem „normalen“ Festkörper nicht beobachtet werden kann, aber eben für Invar-Systeme typisch ist. Zudem wird die Zustandsdichte dieser Mode größer, im Gegensatz zu früheren NIS-Messungen an $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ zwischen 75 und 295 K [Wie99, Wie01]. In jener Studie trat die $\text{TA}_1[110]$ -Mode beim Abkühlen deutlich zum Vorschein. Abbildung 6.23 gibt den Verlauf der $\text{TA}_1[110]$ -Mode aus der vorliegenden Arbeit wieder. Dieser ist im gesamten Bereich untypisch, sogar oberhalb von $T_C = 510$ K, da eigentlich mit zunehmendem bzw. abnehmendem Volumen die Frequenz zu kleineren bzw. größeren Energiewerten schieben sollte.

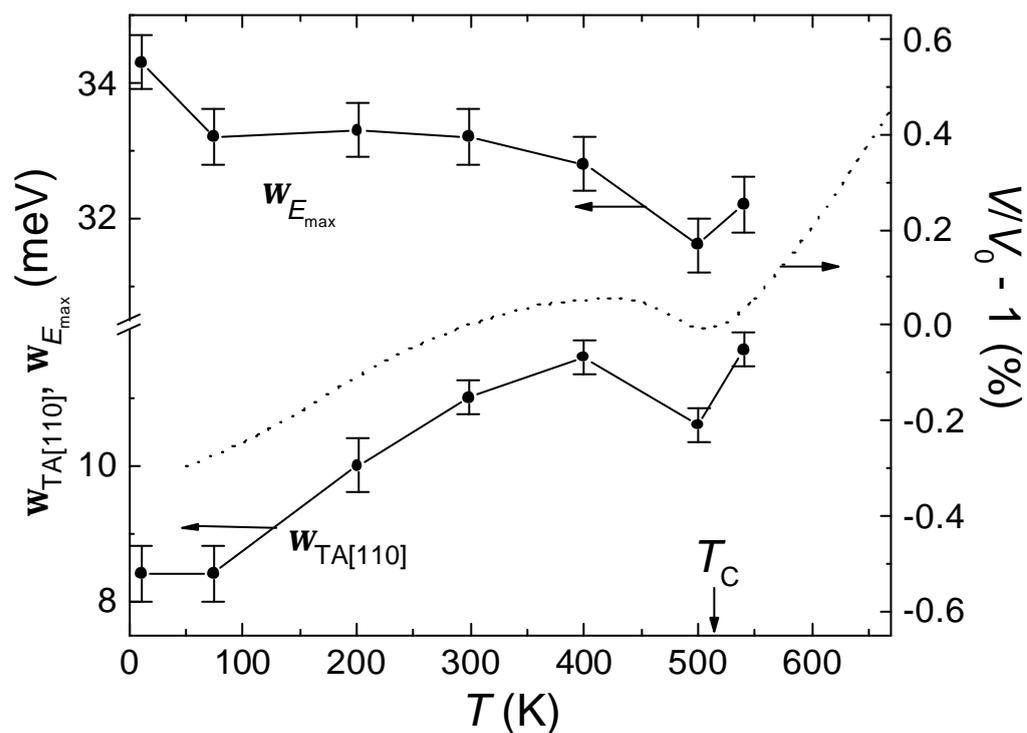


Abbildung 6.23: Temperaturabhängigkeit der Energielagen der $\text{TA}_1[110]$ -Mode und der maximalen Energie E_{max} der DOS-Spektren von geordnetem $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$. Zusätzlich ist das relative Volumen (siehe Abbildung 6.20) gezeigt.

Abbildung 6.23 gibt ebenfalls die Veränderung der Lage der maximalen Phononenenergie E_{max} wieder. Der Verlauf ist bis ca. 400 K normal, da mit zunehmendem Volumen die Frequenz sinkt. Im Bereich der Curie-Temperatur hingegen verhält sich E_{max} untypisch, wie die Energie der $\text{TA}_1[110]$ -Mode.

Das Verhalten der $TA_1[110]$ -Mode wird in der Literatur [Nod88, Sch96] oft in Beziehung zum Invar-Verhalten gesetzt. Auch in der vorliegenden Studie bestätigt sich der untypische Verlauf jener Mode. NIS-Experimente zu höheren Temperaturen könnten die Frage klären, ob das untypische Verhalten auch oberhalb der magnetischen Phasengrenze bestehen bleibt. Somit könnte ein Zusammenhang zwischen dem magnetoelastischen Effekt und dem Verhalten der $TA_1[110]$ -Mode aufgedeckt werden.

6.3.4.4 Diskussion

Die vorliegende Studie zum Temperaturverhalten der Invar-Legierung $Fe_{72}Pt_{28}$ legt das anomale Verhalten im Vergleich zu „normalen“ Metallen oder Legierungen dar. Ein Vergleich der beiden Debye-Temperaturen zeigt, dass $Q_{D,HT}$ im Temperaturbereich bis 540 K bis auf sehr tiefe Temperaturen stets größer als $Q_{D,LT}$ ist. Auch oberhalb von T_C besteht dieses anomale Verhalten fort, was auf die niederenergetische $TA_1[110]$ -Mode zurückzuführen ist, die auch oberhalb von T_C das Verhalten von $Q_{D,LT}$ beeinflusst.

Aufgrund des ungewöhnlich kleinen Volumenausdehnungskoeffizienten α_V können die thermodynamischen Größen für den Fe-Platz in einem weiten Temperaturbereich aus dem bei Raumtemperatur gemessenen DOS-Spektrum abgeleitet werden. Dieses deutet auf ein anomal „harmonisches“ Verhalten der Gitterschwingungen bei $Fe_{72}Pt_{28}$ hin. Dieses zeigt sich ebenfalls in der mittleren Kraftkonstante D , die zwischen 200 und 540 K einen konstanten Wert annimmt.

Die Grüneisen-Näherung, d. h. der Umstand dass sich alle Schwingungsfrequenzen mit dem Volumen in gleicher Weise ändern, ist im Fall von $Fe_{72}Pt_{28}$ keinesfalls gegeben. Dieser Sachverhalt ist deutlich im Vergleich der niederenergetischen $TA_1[110]$ -Mode mit den höchsten optischen Moden zu erkennen. Die $TA_1[110]$ -Mode schiebt mit zunehmender Temperatur zu höheren Energien, die hochenergetischen optischen Moden hingegen schieben leicht zu niedrigeren Energien.

Die vorliegenden Daten für geordnetes $Fe_{72}Pt_{28}$ haben noch exploratorischen Charakter. Mit einer besseren Energieauflösung, d. h. 1-2 meV anstelle der hier verwendeten 3 meV, sollte der Verlauf der $TA_1[110]$ -Mode wesentlich genauer bestimmt werden, auch die gemittelte Schallgeschwindigkeit ohne diese „soft-mode“. Für solch zukünftige Messungen als Funktion von Temperatur und Druck wurde bei ESRF ein entsprechender Messzeit-antrag gestellt.

7 Phononenzustandsdichte in SnO

In den vergangenen Jahren konnten zunehmend mehr Mössbauer-Isotope mit der neu entwickelten Kernstreuung untersucht werden. Im Jahre 1993 konnten die ersten zeitaufgelösten NFS-Spektren an einer Zinn-Verbindung aufgenommen werden [Alp93]. Im Folgenden wurden nach den erfolgreichen NIS-Messungen an Eisen auch Monochromatoren für die Sn-Resonanz bei 23.880 keV konstruiert und erfolgreiche Experimente an Zinn-Systemen durchgeführt [Hu99, Bar00]. Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente bauen auf diesen technischen Innovationen auf.

Des Weiteren wird kurz auf die Disproportionierung von SnO bei erhöhten Temperaturen eingegangen, die im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal auch unter Hochdruck untersucht wurde.

7.1 Eigenschaften von SnO

Aufgrund der technischen Anwendungen gewinnt Zinnmonoxid (SnO) zunehmend an Bedeutung. SnO-Pulver kann als Anodenmaterial in wiederaufladbaren Lithiumbatterien benutzt werden sowie als Überzugsmaterial oder als effektiver Katalysator für verschiedene Säuren [Han01]. Der Disproportionierungsprozess und die anschließende Oxidation von dünnen SnO-Schichten ermöglicht die Herstellung von dünnen Zinndioxid-Schichten, die als transparente Elektroden in Solarzellen oder als chemische Sensoren [Cho97] Anwendung finden.

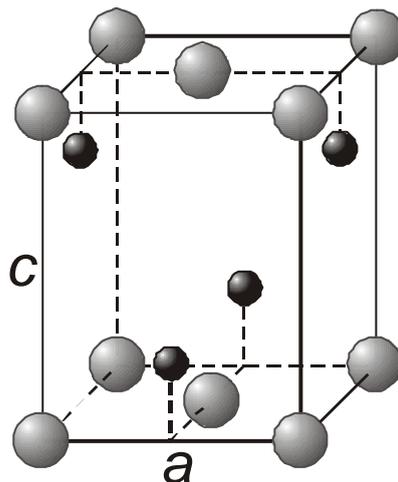


Abbildung 7.1: Einheitszelle von SnO. Die großen grauen Kugeln symbolisieren die O-Atome, die kleinen schwarzen die Sn-Atome. SnO besteht aus Schichten parallel zur a,b-Ebene, mit der Schichtfolge Sn- O- Sn - Sn- O- Sn. Zwischen den Schichten bestehen nur schwache Van-der-Waals-Kräfte.

Die Literatur beschreibt drei Modifikationen von SnO. Die allgemein bekannte Form ist das in der tetragonalen PbO-Form kristallisierende schwarz-blaue SnO (SnO-I, α -PbO, tP4, P4/nmm, Nr. 129, $Z = 2$). Zudem existiert unter Normalbedingungen bis 270 °C eine metastabile rote Modifikation mit orthorhombischer Struktur (Pbcn, Nr. 60, $Z = 8$, $a = 5.00(1) \text{ \AA}$, $b = 5.72(1) \text{ \AA}$ und $c = 11.12(2) \text{ \AA}$), die sich durch mechanischen Druck oder Kontakt mit SnO-I zu SnO-I umwandelt [Don61]. Eine weitere rote Modifikation mit unbekannter Struktur wird beschrieben in [Kwe67]. Im Weiteren wird lediglich SnO-I betrachtet, das im Folgenden kurz SnO genannt wird.

Die Einheitszelle von SnO enthält zwei Zinnatome auf den Plätzen $(\frac{1}{2}, 0, z)$ und $(0, \frac{1}{2}, -z)$ und zwei Sauerstoffatome auf den Positionen $(0, 0, 0)$ und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. SnO besitzt eine Schichtstruktur mit der Folge Sn-O-Sn - Sn-O-Sn. Die einzelnen Schichten sind nur leicht über die Van-der-Waals-Bindung miteinander verbunden, wobei die einsamen Elektronenpaare (engl. *lone pairs*) der Sn-Atome in Richtung der benachbarten Sn-Schichten zeigen.

Die Zellparameter von SnO variieren in der Literatur (Tabelle 7.1). Die pyknometrisch bestimmte Dichte von SnO bei Zimmertemperatur schwankt in der Literatur zwischen 5.9 und 6.6 g/cm³ [Str33], die der röntgenographisch bestimmten Dichte zwischen 6.39 und 6.45 g/cm³ [Moo41, Pan80].

Referenz	a (Å)	c (Å)	z	Methode
[Moo41]	3.796(6)	4.816(8)	0.2356(19)	XRD
[Swa53]	3.802	4.836		XRD
[Pan80]	3.8029(5)	4.8382(8)	0.2383(8)	Neutronenstr.
[Izu81]	3.7985(1)	4.8411(2)	0.2369	XRD
[Ada92]	3.799(2)	4.827(4)		XRD
[Pel93]	3.797	4.651	0.2404	Theory
[Cho97]	3.726	4.710		XRD (SnO-Film)
[Cho99]	3.7984(2)	4.8348(3)	0.2332(7)	XRD

Tabelle 7.1: Einheitszellen-Parameter von SnO.

Die unterschiedlichen Farben (Schwarz-Blau, Braun-Blau und Braun) von SnO entstehen durch die unterschiedlichen Formen und Oberflächen der SnO-Kristalle [Str33].

Aus der anisotropen Struktur resultiert eine graphitähnliche Plättchenstruktur des SnO-Pulvers und damit stellt sich nahezu unvermeidbar eine Vorzugsorientierung bei der Herstellung eines flächigen Absorbers ein. Dies wurde schon bei Mössbauer-Untersuchungen [Pan69] festgestellt. Bei EDXRD-Messungen am HASYLAB-Messplatz F3 zeigte SnO-Pulver, welches auf einen Klebestreifen aufgetragen wurde, starke Textureffekte (Abbildung 7.2). Bei diesen Messungen stand die Senkrechte des Klebefilms einmal parallel und einmal nahezu senkrecht zum einfallenden Synchrotronstrahl. Die Auswertung der EDXRD-Spektren zeigt, dass die c -Achse von SnO bevorzugt senkrecht zur Klebefilmebene orientiert ist. Dieses Erkenntnis ist wichtig bei den richtungsabhängigen NIS-Messungen. Diese so genannte (001)-Textur tritt auch bei der Aufdampfung von SnO auf Glassubstrat auf [Geu84], welches zur Erzeugung von sehr dünnen SnO₂-Schichten benötigt wird.

In gleicher Weise wurde SnO₂-Pulver mit EDXRD vermessen. Hier zeigte sich jedoch keine Textur. Auch dieses Ergebnis ist wichtig bei den unten beschriebenen NIS-Experimenten und der anschließenden Differenzmethode.

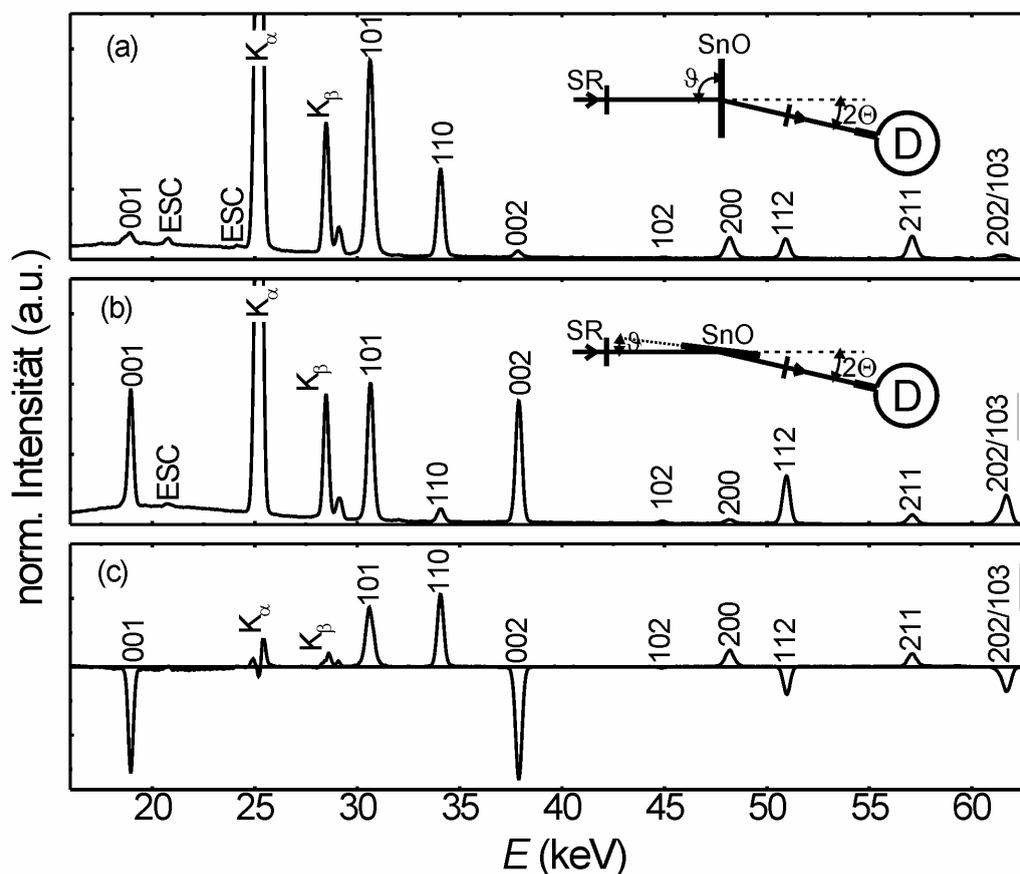


Abbildung 7.2: (a,b) EDXRD-Messungen an SnO-Pulver präpariert auf einer dünnen Folie. Die Beugungsgeometrie ist in den Einsätzen gezeigt. In (a) steht die Folie senkrecht zum Synchrotronstrahl, in (b) nahezu parallel. Dabei beträgt J in (a) 90° und in (b) 3° bei einem Beugungswinkel Q_B von 3.885° . Die Beugungslinien sind mit den (hkl)-Werten markiert; ESC steht für die so genannten Escape-Linien. In (c) ist die Differenz zwischen den Spektren in (a) und (b) dargestellt. Es zeigt sich, dass die c-Achse von SnO aufgrund der starken Textur senkrecht auf der Folienebene steht.

7.1.1 Thermische Eigenschaften von SnO

Aufgrund der Bindungsenergien und anderer thermodynamischer Größen von β -Sn, SnO und SnO₂ ist SnO bei Raumtemperatur und darüber metastabil und zerfällt bei höheren Temperaturen mit einer merklichen Rate gemäß folgender Gleichung



In der Literatur werden unterschiedliche Temperaturen angegeben, bei denen diese Disproportionierung von SnO abläuft (siehe Tabelle 7.2), bei der sich die formale Valenz von Sn(II) zu Sn(IV) und Sn(0) ändert.

T (°C)	175	200	275	300	>300	370	385	400	510
Literatur	Ber64	Kry61	Gau85	Pla56	Mur73 Mor92	Cre36 Pan80	Fin28	Str33 Spa49 Dec65 Dec66	Fra22

Tabelle 7.2: Temperaturen, bei denen die Zersetzung von SnO beobachtet wurde.

In verschiedenen Veröffentlichungen wird bei dieser Disproportionierung auch eine intermediäre Phase SnO_x mit unterschiedlichen Sn(II) und Sn(IV) Anteilen diskutiert. In der Literatur sind für x hauptsächlich die zwei Werte $4/3$ [Law67] bzw. $3/2$ [Mur73] zu finden. Oxidationsversuche ähnlich denen in [Mur73] ergaben in der vorliegenden Arbeit ebenfalls $x = 3/2$, so dass im Folgenden für SnO_x nun Sn_2O_3 steht.

Für das System Zinn – Sauerstoff wurde gezeigt [Pla56], dass in Temperaturintervall von 300 bis 1000 °C die thermodynamisch stabilen Phasen nur flüssiges Zinn, Zindioxid und gasförmiges SnO sind. Oberhalb von 1040 °C bis 1600 °C kann SnO dagegen auch in seiner flüssigen Phase existieren, wie bei [Spa49, Spa53] gezeigt, so dass 1040 °C als Schmelzpunkt von SnO angesehen werden kann. Eine Mischung mit dem Molverhältnis 1:1 von Sn und SnO_2 ergibt eine homogene Schmelze oberhalb von 1040 °C. Bei 1040 °C findet zusammen mit der Erstarrung auch die Zersetzung statt, so dass auch diese Temperatur als Entmischungstemperatur aufzufassen ist [Spa49].

Aufgrund der zum Teil sehr widersprüchlichen Temperaturangaben, bei denen die Zersetzung von SnO beobachtet wurde, wurden im Rahmen dieser Arbeit ausführliche Experimente hierzu durchgeführt, die im Folgenden kurz beschrieben werden.

Es wurden SnO-Proben von zwei verschiedenen Herstellern für diese Untersuchungen verwendet. Zum einen eine SnO-Probe von Chempur mit blau-schwarzer Farbe, die als CU bezeichnet wird, zum anderen eine von Aldrich mit schwarzer Farbe, die im Folgenden AU genannt wird. Die unter Stickstoff-Atmosphäre gemörserten Proben tragen die Bezeichnungen CG bzw. AG. Gemörserte und ungemörserte Proben wurden für die Experimente in evakuierte (10^{-5} mbar) Quarzröhrchen eingeschlossen und bei Temperaturen zwischen 275 °C und 650 °C von 0.5 h bis 210 h der Disproportionierung ausgesetzt. Die so erzeugten Proben wurden mit energiedispersiver Röntgenbeugung (engl. *energy dispersive X-ray diffraction*, kurz EDXRD) untersucht und aus den auf die Sn K_β -Röntgenfluoreszenz normierten Beugungsintensitäten die Gehalte an SnO, SnO_2 und Sn_2O_3 ermittelt. Der Gehalt an metallischem Sn, der aufgrund des flüssigen Zustandes bei den Reaktionsbedingungen und der daraus resultierenden Tröpfchenbildung nach dem Abkühlen quantitativ nicht erfassbar ist, ergibt sich aus der Stöchiometrie. Die Normierung auf die Sn K_β -Fluoreszenz stellt dabei einen wesentlichen Vorteil der energiedispersiven gegenüber der winkeldispersiven Röntgenbeugung dar. Bei den so hergestellten Proben zeigt sich, dass gemörsertes SnO-Pulver langsamer disproportioniert als ungemörsertes. Weiter zeigt sich, dass die Proben der beiden Hersteller unterschiedlich disproportionieren,

denn beim Zerfall der Probe CG entsteht wesentlich mehr Sn_2O_3 als bei der Probe AG. Eingehende zeitabhängige Untersuchungen wurden an der Probe CG durchgeführt. Eine Zersetzung wird bereits bei 275 °C und 64 h beobachtet. Bei 450 °C ist die Reaktionsgeschwindigkeit so groß, dass nach 0.5 h sämtliches SnO zerfallen ist.

Bei der Reaktion auftretendes Sn_2O_3 zerfällt ebenfalls zu SnO_2 und Sn. Oberhalb 600 °C zersetzt sich Sn_2O_3 innerhalb einer halben Stunde vollständig. Im Gegensatz zu SnO disproportioniert gemörsertes Sn_2O_3 schneller als ungemörsertes. Elektronenmikroskop-Aufnahmen zeigen eine stäbchenförmige Gestalt der Sn_2O_3 -Kristalle, die für die extreme Texturierung der Probe verantwortlich ist.

Die hier erwähnten *ex situ*-Proben dienen der groben Übersicht bezüglich des zeitlichen Verhaltens bei unterschiedlichen Temperaturen von SnO. Zur genaueren Untersuchung wurde die Disproportionierung auch *in situ* studiert. Einzelheiten hierzu und zu den *ex situ*-Experimenten sind zu finden in [Gie04]. Bei den *in situ*-Experimenten wurde eine DAC aus einer Titan-Legierung ($\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$) als Autoklave benutzt, um die Ergebnisse bei Normaldruck mit den später erfolgten Hochdruck-Untersuchungen vergleichen zu können. Bei Normaldruck zeigt sich eine durch die weiße Synchrotronstrahlung verursachte Disproportionierung von SnO zu SnO_2 und Sn schon bei Raumtemperatur. Ein ähnliches Phänomen wurde bei der Bestrahlung von SnO mit γ -Strahlung festgestellt [Bek70]. Aufgrund der geringen Mobilität des SnO_2 tritt dieses bei der strahlungsinduzierten Zersetzung nanokristallin auf. Einzig Beugungsreflexe vom entstehenden Sn können bei Raumtemperatur beobachtet werden. Mit zunehmender Temperatur ($> 130\text{ °C}$) sind auch sehr breite Reflexlinien von SnO_2 zu erkennen, die auf die nanokristalline Struktur der entstehenden Kristalle hinweisen. Die Korngröße wird über die Reflexbreiten zu 4 nm bei 130 °C abgeschätzt. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der strahlungsinduzierten Disproportionierung nimmt leicht mit ansteigender Temperatur zu. Oberhalb von 360 °C ist die thermische Zersetzung schneller als die durch die Synchrotronstrahlung verursachte. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind dann ähnlich denen der *ex situ*-Proben. Die Auswertung der zeitlichen Reaktionsverläufe zeigt, dass die strahlungsinduzierte Disproportionierung diffusionskontrolliert und die thermische Zersetzung keimbildungs- und wachstumskontrolliert ist. Die Aktivierungsenergie der thermischen Zersetzung beträgt 166 kJ/mol .

7.1.2 Struktur von SnO unter Hochdruck

SnO unter hohen Drücken wurde mit XRD [Ver66, Ser70, Ada92, Zha04] und ME [Kap79] untersucht. Die Autoren in [Ser70, Ada92, Zha04] berichten eine Phasenumwandlung von der tetragonalen zur orthorhombischen Struktur im Bereich von 1.5 bis 7 GPa. In [Kap79] wird keine Phasenumwandlung bis 4.1 GPa beobachtet. Dies wird dadurch erklärt, dass in jener Studie hydrostatisch gearbeitet wurde und wahrscheinlich SnO empfindlich auf Scherspannungen reagiert, wie sie bei nicht-hydrostatischen Druckmedien, wie LiF in [Ser70], auftreten. Diese Aussage wird durch die vorliegende Arbeit bestätigt. Eine Verbreiterung der Beugungslinien (hkl) mit $h \neq k$, was auf eine orthorhombische Verzerrung hinweist, wird bei unterschiedlichen Drücken für verschiedene Drucküberträger festgestellt. Mit IN_2 als Drucküberträger werden breitere

Linien erst oberhalb von 5 GPa festgestellt, mit NaCl dagegen schon bei weniger als 0.5 GPa.

EDXRD-Spektren von SnO mit IN_2 als Drucküberträger wurden bis 51 GPa am HASYLAB-Messplatz F3 aufgenommen. NaCl [Bir86] und Gold [And89] dienen hierbei als Druckmarker. Die Anpassung der Beugungsspektren von SnO erfolgte mit tetragonaler Struktur bis 51 GPa. Der Parameter $a = (a' + b')/2$ setzt sich dabei aus denen der orthorhombischen Struktur (a' , b') zusammen.

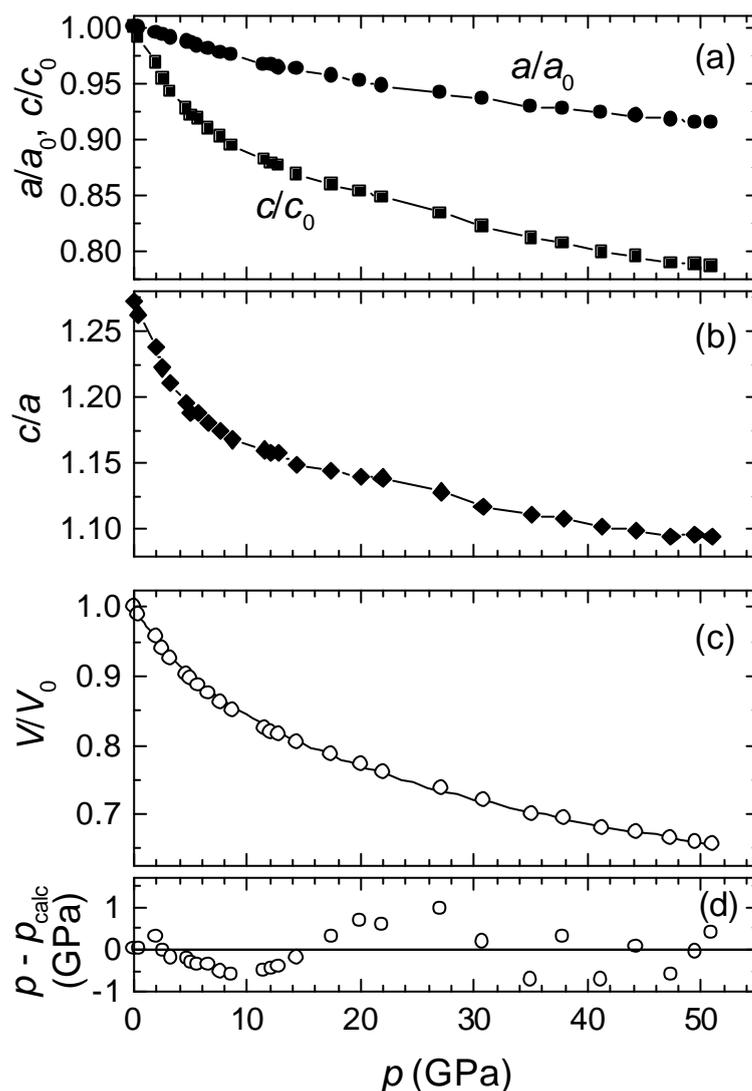


Abbildung 7.3: (a) Die relativen Gitterparameter a/a_0 und c/c_0 von SnO mit $a_0 = 3.800 \text{ \AA}$ und $c_0 = 4.836 \text{ \AA}$; (b) das Verhältnis der Gitterparameter a und c mit starker Anisotropie zwischen 0 und 10 GPa; (c) relatives Volumen V/V_0 von SnO mit der Anpassung einer Birch-Zustandsgleichung mit $K_0 = 35(1) \text{ GPa}$ und $K_0' = 6.1(2)$; (d) Abweichung zwischen den gemessenen Werten und der Birch-Anpassung.

Aufgrund der Schichtstruktur zeigt SnO eine starke elastische Anisotropie. Das c/a -Verhältnis nimmt von 1.272 bei Normaldruck auf 1.160 bei 11.5 GPa und 1.094 bei 51 GPa ab (Abbildung 7.3b). Die Abnahme ist bis 10 GPa besonders groß, weil zwischen den Sn-O-Sn-Ebenen nur Van-der-Waals-Bindungen vorherrschen. Treffen nun die Ebenen aufeinander, nehmen die abstoßenden Kräfte stark zu und das c/a -Verhältnis nimmt nun wesentlich geringer ab. Die Volumenabhängigkeit des Drucks wurde mit einer Birch-Zustandsgleichung [Hol01] der Form

$$p = \frac{3}{2} K_0 x^{-7} \cdot (1 - x^2) \cdot \left(1 + \frac{3}{4} \cdot (K_0' - 4) \cdot \left(\frac{1 - x^2}{x^2} \right) \right) \quad (7.2)$$

angepasst. Darin ist $x = (V/V_0)^{1/3}$. Die Anpassung ergab einen Werte des Kompressionsmoduls von $K_0 = 35(1)$ GPa und seiner Ableitung von $K_0' = 6.1(2)$.

Die Bestimmung des Positionsparameters $z(\text{Sn})$ der Sn-Atome gelang durch eine Kombination der Ergebnisse aus den oben beschriebenen EDXRD-Messungen und einer EXAFS-Studie bis 10 GPa [Gie03]. Die EXAFS-Messungen wurden am Messplatz X1 am HASYLAB an der Sn K-Kante durchgeführt. In dieser EXAFS-Studie wurde der Sn-O-Abstand bestimmt und mit den Gitterparametern a und c zu $z(\text{Sn})$ umgerechnet, dessen Druckabhängigkeit in Abbildung 7.4 gezeigt wird. Aufgrund der starken kovalenten Wechselwirkung zwischen Sn und O beträgt die Abnahme des Sn-O-Abstandes zwischen 0 und 10 GPa nur 1.9 %, was in engem Zusammenhang mit der nur geringen Abnahme des Gitterparameters a steht, der in diesem Intervall um 2.9 % abnimmt. Im Gegensatz dazu nimmt der Parameters c bis 10 GPa um 11.2 % ab. Aufgrund der geringen Abnahme von a und des Abstandes zwischen Sn und O verhält sich $z(\text{Sn})$ ungefähr antiproportional zu c . Bei ungefähr 3 GPa hat $z(\text{Sn})$ den Wert 0.25 und das Sn-Untergitter nimmt die innenzentrierte tetragonale Struktur an.

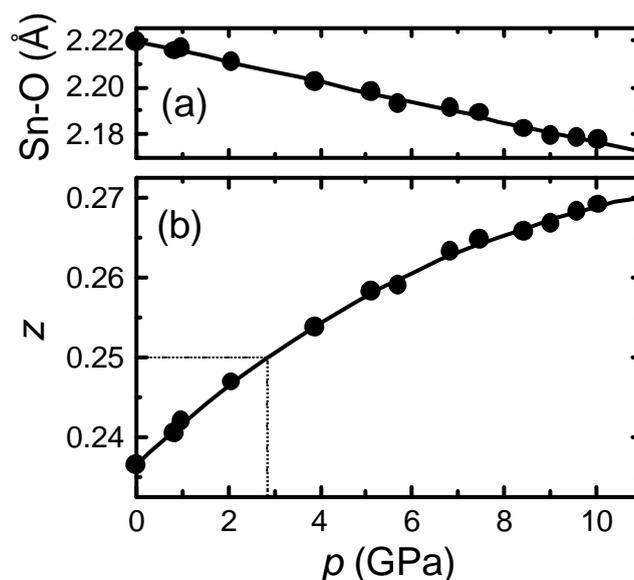


Abbildung 7.4: (a) Mit EXAFS an der Sn K-Kante ermittelter Abstand zwischen Sn und O in SnO. (b) Der Positionsparameter $z(\text{Sn})$ von SnO. Für $z = 0.25$ nimmt das Sn-Untergitter die innenzentrierte tetragonale Struktur an.

7.1.3 Disproportionierung von SnO unter Hochdruck

Die in der vorliegenden Arbeit neu entwickelte Methode zur Untersuchung von Reaktionskinetiken unter Hochdruck ermöglicht zum ersten Mal die Aufnahme von Reaktionsverläufen zur Disproportionierung von SnO, bei denen die Produkte Sn und SnO₂ in anderer Form vorliegen als bei Normaldruck. So liegt das entstehende metallische Sn aufgrund der großen Steigung von dT_m/dp als festes β -Sn oder in der tetragonalen Hochdruckmodifikation vor. Das entstehende SnO₂ nimmt oberhalb von ca. 12 GPa die modifizierte Fluorid-Struktur [Hai96, Hai97] an.

Bei der Reaktionskinetik unter Hochdruck wird zur Probe noch NaCl oder MgO als Druckmarker sowie IN₂ als Drucküberträger zugefügt. Metalle wie Gold oder Silber eignen sich nicht als Druckmarker, da sie sich mit dem entstehenden metallischen Sn legieren. Bei der Kinetik unter Hochdruck wurde keine strahlungsinduzierte Disproportionierung festgestellt, woraus geschlossen werden kann, dass hoher Druck das SnO gegenüber dieser Form der Zersetzung stabilisiert. Ein weiterer Unterschied zum Verhalten bei Normaldruck ist das Fehlen der Produktion von Sn₂O₃, obwohl Sn₂O₃ auch unter Hochdruck existieren kann. Hochdruck-EDXRD-Messungen an nahezu reinem Sn₂O₃ zeigten sogar eine Phasenumwandlung 1. Ordnung von der triklinen Struktur zu einer noch nicht bestimmten Struktur oberhalb von 8 GPa [Gie03b].

Die zeitlichen Verläufe des entstandenen SnO₂ bei zwanzig unterschiedlichen Druck-/Temperaturbedingungen wurden zur Bestimmung des Reaktionsfortschrittes \mathbf{a} herangezogen. Der Wert von \mathbf{a} liegt zwischen 0 und 1. Dabei markiert 0 den Start der Reaktion und 1 das Ende. Die klassische Methode zur Analyse von Reaktionskinetiken auf der Grundlage von Keimbildung und Kornwachstum in Festkörpern bietet eine annähernd universelle Gleichung, welche die Basis für eine Methode zum Vergleich von Kinetikdaten bildet. In der einfachsten Form kann die nach Avrami [Avr39] und Erofeyev [Ero46] benannte Gleichung geschrieben werden als:

$$\mathbf{a} = 1 - \exp\left(- (k \cdot t)^m\right) \quad (7.3)$$

oder in der linearisierten Form der Sharp-Hancock-Darstellung [Han72]

$$\ln(-\ln(1 - \mathbf{a})) = m \cdot \ln(k) + m \cdot \ln(t) \quad (7.4)$$

mit k als Reaktionsgeschwindigkeit und m als Reaktionsexponent, der Aussagen über den Mechanismus der Reaktion ermöglicht. Die Sharp-Hancock-Darstellung der zwanzig gemessenen Verläufe lieferte somit die beiden Größen k und m . Der Bereich von \mathbf{a} bei der Auswertung lag zwischen 0.2 und 0.63.

Der druckabhängige Verlauf von m (Abbildung 7.5) zeigt das unterschiedliche Verhalten gegenüber Normaldruck. Die in Kapitel 7.1.1 erwähnte keimbildungs- und wachstumskontrollierte Reaktion bei Normaldruck wechselt unter Hochdruck zur diffusionskontrollierten und zurück zur keimbildungs- und wachstumskontrollierten Reaktion bei Drücken von ca. 15 GPa. Eine Temperaturabhängigkeit des Reaktionsexponenten m ist nicht zu erkennen. Somit hängt m und damit verbunden der Mechanismus der Reaktion allein vom Druck ab, was darauf hindeutet, dass der Mechanismus nicht von den beiden auftretenden Komponenten SnO₂ und Sn beeinflusst wird.

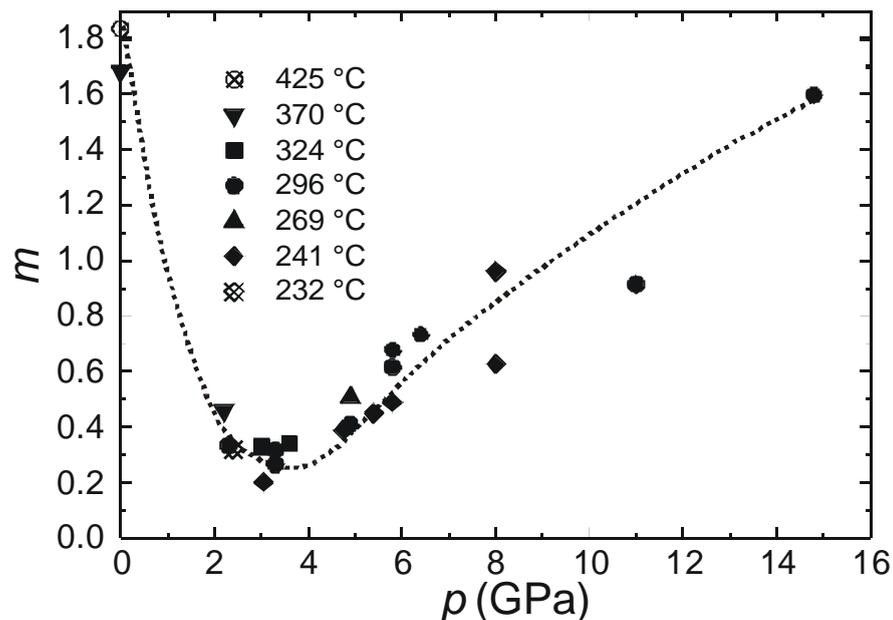


Abbildung 7.5: Der Reaktionsexponent m der druckabhängigen Disproportionierung von SnO. Der Wert von m gibt Aufschluss über den Mechanismus der Reaktion.

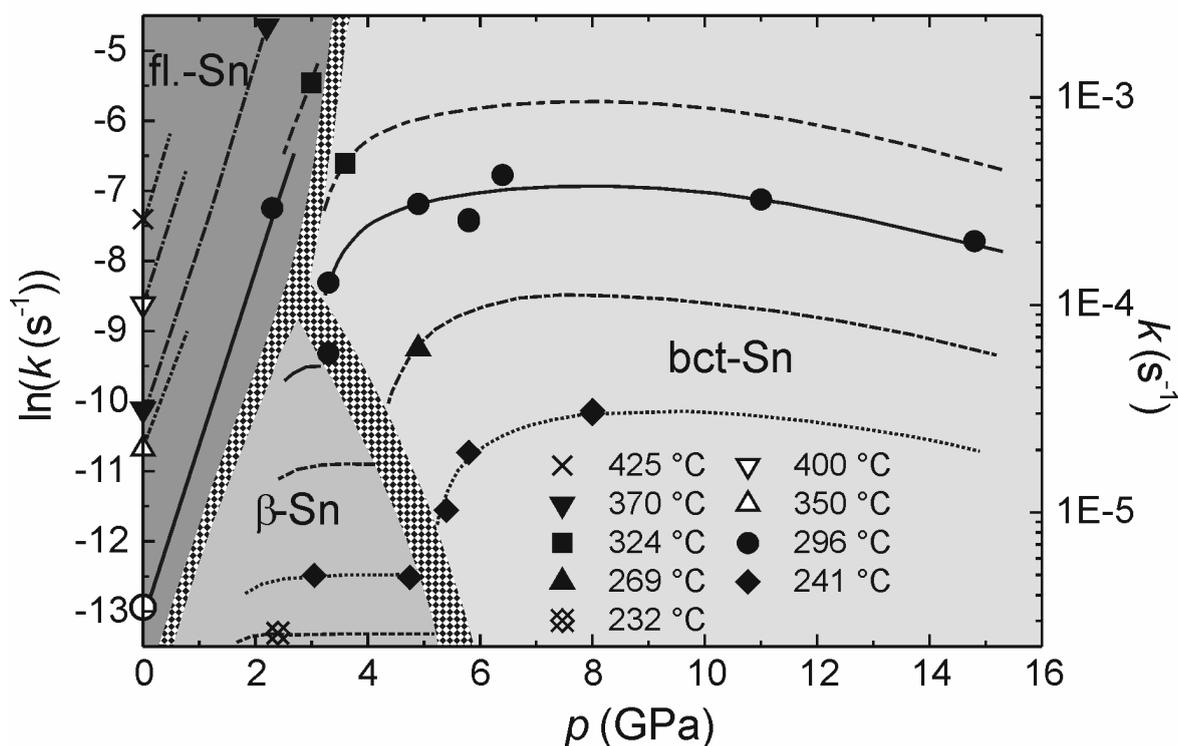


Abbildung 7.6: Reaktionsgeschwindigkeit k der Disproportionierung von SnO in Abhängigkeit vom Druck und vom physikalischen Zustand des bei der Reaktion auftretenden Sn. Die eingezeichneten Linien dienen der Verdeutlichung der Verläufe für unterschiedliche Temperaturen in den drei Modifikationsbereichen des Sn. Zwischen den Bereichen können Sprünge auftreten, was durch die schraffierte Fläche angedeutet werden soll. Die offenen Symbole entsprechen den ex situ-Messungen.

Im Gegensatz dazu wird die Reaktionsgeschwindigkeit k sehr wohl von den Produkten der Reaktion beeinflusst. Dieses ist sehr deutlich bei der Auftragung von k über dem Druck p zu erkennen (Abbildung 7.6). Die zu den k/p -Werten gehörenden Modifikationen des entstehenden Sn sind in der Abbildung 7.6 in unterschiedlichen Grautönen wiedergegeben. Die Modifikationen sind den Beugungsspektren entnommen. Es ist zu erkennen, dass im Bereich des flüssigen Sn die Reaktionsgeschwindigkeit k mit zunehmendem Druck stark anwächst, im Gegensatz zu den Bereichen, in denen das auftretende Sn fest vorliegt. Hier ist k bei einer fest vorgegebenen Temperatur nahezu druckunabhängig; nur an den Zonenrändern wird k druckabhängig. Die Abhängigkeit von k bezüglich der Modifikation des auftretenden Sn liegt auch in der Mobilität des Sn begründet, das aus den SnO-Kristalliten heraustreten muss, damit die Reaktion fortschreiten kann. Die Fluorid-Struktur des SnO₂ wurde am Messpunkt 14.8 GPa festgestellt. Einen wesentlichen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion hatte diese SnO₂-Hochdruckphase jedoch nicht.

Das Ziel dieser Kinetikuntersuchungen an SnO unter Hochdruck war, den Einfluss der veränderten Gitterparameter auf die Disproportionierung zu studieren. Veränderte Gitterparameter treten auch bei dünnen SnO-Filmen auf, die sich auf Substraten wie Glas [Cho97] niederschlagen, wie in Tabelle 7.1 zu ersehen ist. Die anschließende Disproportionierung und Oxidation dieser dünnen Schichten zu SnO₂ stellt andererseits eine wichtige technische Anwendung zur Herstellung optischer Leiterelemente dar. Bei den Hochdruckexperimenten können somit auf einfache Weise die Gitterparameter geändert werden, um die Auswirkungen auf die Disproportionierung zu ermitteln. Es wurde bei den hier vorgestellten Untersuchungen ein Zusammenhang zwischen dem Reaktionsmechanismus und dem Druck gefunden. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt allerdings vom Zustand des entstehenden Sn ab.

Die strahlungsinduzierte Disproportionierung von SnO könnte zur Herstellung von Röntgenfilmen genutzt werden, die einer sehr hohen Strahlung ausgesetzt werden. Über die Temperatur des Filmmaterials kann die Belichtungsempfindlichkeit variiert werden.

7.2 NIS-Experimente an SnO

Das SnO-Pulver für die folgenden beschriebenen NIS-Experimente war mit 90 % ¹¹⁹Sn angereichert. Im konventionellen ¹¹⁹Sn-Mössbauer-Spektrum [Alp93] und bei EDXRD-Messungen (Abbildung 7.7) ist in der Probe ebenfalls vorhandenes SnO₂ messbar. Der Anteil an SnO₂ wird auf weniger als 5 % geschätzt.

Die ersten NIS-Hochdruckmessungen wurden im Juni 1999 am Messplatz 3ID an der APS durchgeführt. Hierzu wurde ein hochauflösender Zweikristallmonochromator mit den Reflexen Si(444) und Si(12 12 12) benutzt einschließlich eines zusätzlichen Kristalls zur Reduktion der vertikalen Strahlbreite. Die Energieauflösung des Monochromators betrug 1.2 meV. Horizontal wurde in diesem Experiment nicht fokussiert, so dass bei einer Strahlgröße von 3 × 0.2 mm und einer Probengröße von 0.2 mm Durchmesser nur 1/15 des Strahls genutzt wurde. Die Energie des Monochromators wurde in einem Bereich von ± 80 meV mit einer Schrittweite von 0.3 meV um die Resonanzenergie E_0 abgetastet. Es wurden NIS-Spektren bei 0, 3.5 und 7.0 GPa gemessen. Als Drucküberträger wurde eine Methanol-Ethanol-Wasser-Mischung benutzt.

Die weiterführenden NIS-Untersuchungen wurden im August 2002 durchgeführt. In diesem Fall konnte ein 4-Kristallmonochromator mit einer Energieauflösung von 0.83 meV benutzt werden. Ein Kirkpatrick-Baez-Spiegelsystem zur horizontalen und vertikalen Fokussierung ergab einen Strahl am Probenort von $10 \times 20 \mu\text{m}^2$ ($v \times h$). Die Energieabstimmung des Monochromators erfolgte in einem Bereich von ± 70 meV mit einer Schrittweite von 0.2 meV. Messungen bei Normaldruck erfolgten nicht in der Hochdruckzelle, sondern in Wachs eingepresstes SnO wurde unter zwei Winkeln in Bezug auf den Synchrotronstrahl vermessen, ähnlich den EDXRD-Experimenten zur Textur von SnO aus Kapitel 7.1. Richtungsabhängige NIS-Spektren unter Druck wurden mit den Winkeln 0° und 80° zur Zangenachse aufgenommen. In dieser Messzeit wurden richtungsabhängige NIS-Spektren bei 0, 1.3 und 6.1 GPa aufgenommen sowie zusätzlich ein Spektrum unter dem Winkel 80° bei 8 GPa. Als Drucküberträger diente In_2 , um möglichst hydrostatische Bedingungen zu gewährleisten.

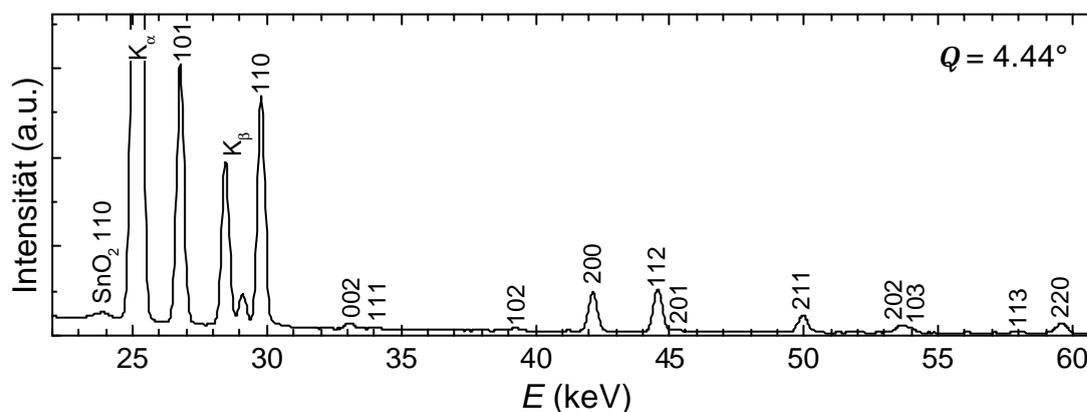


Abbildung 7.7: EDXRD-Spektrum der mit 90 % an ^{119}Sn angereicherten Probe SnO. Die Probe ist stark texturiert, wie an dem sehr unterschiedlichen Verhältnis der Linienintensitäten der (110)- und (002)-Linie erkennbar ist (siehe Abbildung 7.2a,b). Nachweisbar ist auch ein geringer Anteil an SnO_2 , der unter 5 % liegt.

7.3 Phononen-DOS in SnO

7.3.1 Phononen-DOS in SnO bei Normaldruck

Aus den Messungen der Textur von SnO-Pulver ist bekannt, dass sich die Kristalle bevorzugt mit der c -Achse der Einheitszelle senkrecht zur Präparationsebene anordnen. Diese Vorzugsorientierung wurde für eine richtungsabhängige NIS-Messung ausgenutzt. Pulverförmiges SnO wurde in Paraffin als Trägermaterial eingerührt und zu einer dünnen Folie gepresst. Es stellte sich eine (001)-Textur senkrecht zur SnO/Paraffin-Ebene ein. Bei den Messungen an SnO wurde der Synchrotronstrahl einmal parallel (0° -Geometrie) und einmal nahezu senkrecht (80° -Geometrie) zur Texturachse eingestrahlt. Somit ergeben sich Spektren, die bevorzugt die Phononen entlang der Texturachse (0° -Geometrie) bzw. in der a,b -Ebene (80° -Geometrie) wiedergeben.

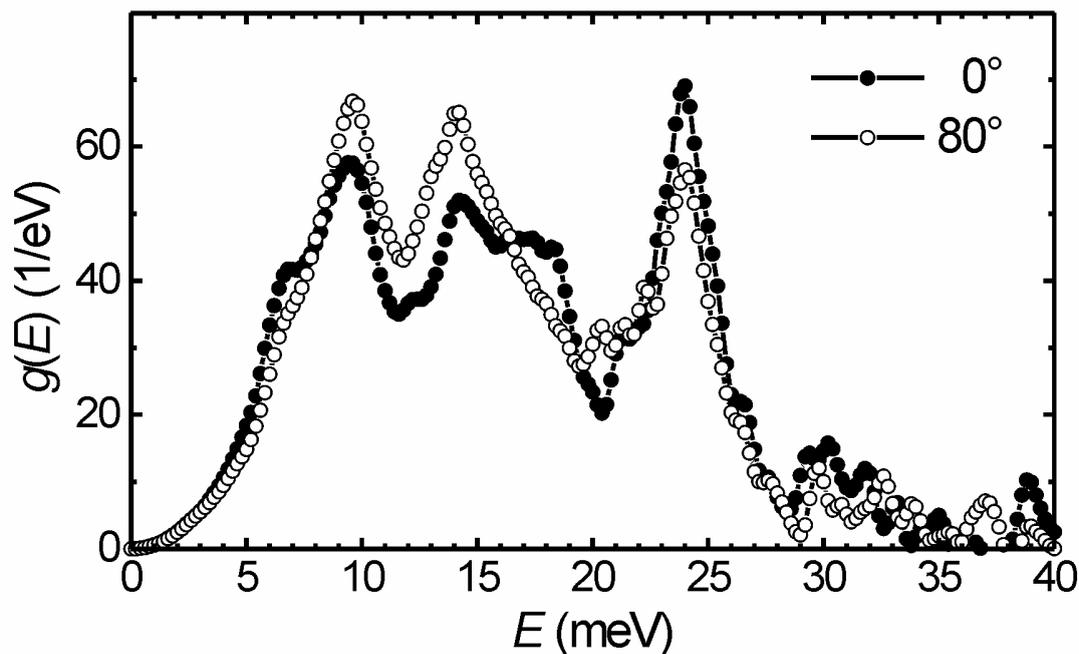


Abbildung 7.9: Partielle Phononenzustandsdichte von SnO bei Normaldruck. Das in Wachs gepresste SnO zeigt für die unterschiedlichen Richtungen in Bezug auf den Synchrotronstrahl aufgrund der Textur starke Unterschiede.

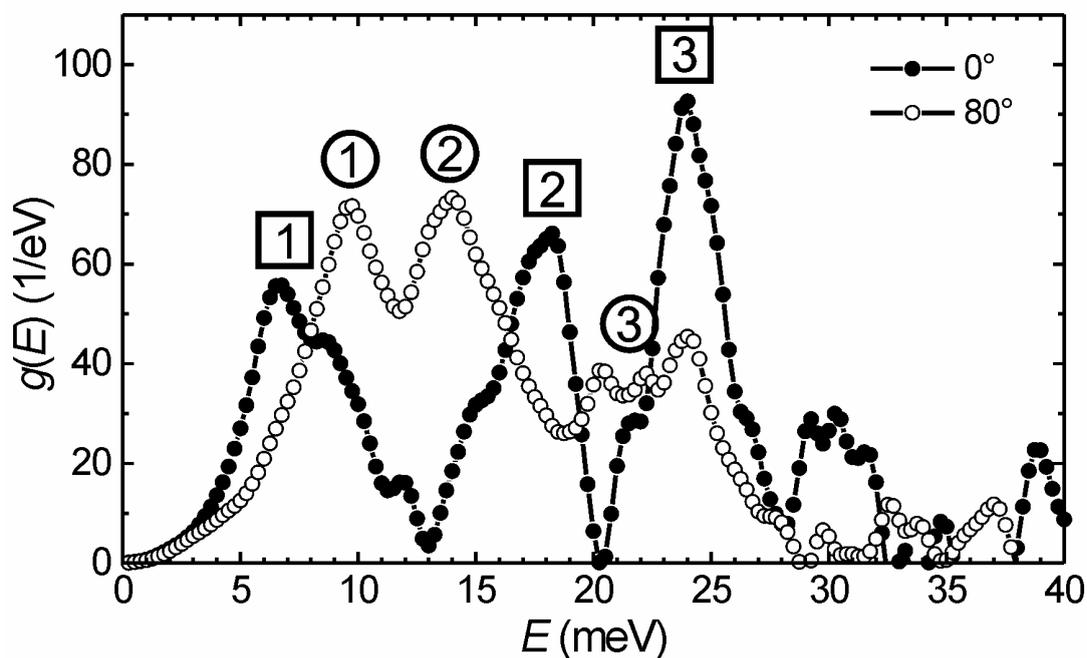


Abbildung 7.10: Differenzdarstellung der orientierten Phononenzustandsdichten von SnO. Gefüllte Symbole entsprechen dem 0° reduzierten PDOS-Spektrum mit einem Wert z_p von 0.7; offene Symbole dem 80° reduzierten PDOS-Spektrum mit einem Wert z_s von 0.43. Somit entspricht der Graph mit den gefüllten Symbolen der projizierten DOS entlang der c -Achse und der mit den offenen Symbolen der projizierten DOS in der a,b -Ebene. Die markierten Zahlen werden den Phononenzweigen aus Abbildung 7.11 zugeordnet.

Mit Hilfe der Differenzmethode sollen die partiellen reduzierten PDOS gewonnen werden. Dabei reduzieren sich die Anteile des ebenfalls in der Probe vorhandenen SnO₂ stärker, da das SnO₂, wie oben erwähnt, keine Textur aufweist. Bis zu einem Wert z_p von 0.7 liegt die gewonnene reduzierte PDOS der 0°-Geometrie im positiven Bereich. Mit den Formeln (3.32) bis (3.42) ergibt sich daraus bei einem F von 80° ein minimaler Wert für die Vorzugsorientierung von 0.17. Hieraus ergibt sich wiederum ein Wert z_s von 0.43. Die so erzeugten reduzierten PDOS sind in Abbildung 7.10 dargestellt.

Diese Spektren können nun mit den theoretisch berechneten Dispersionskurven (Abbildung 7.11) von SnO [Kov96] verglichen werden. Bei den theoretischen Rechnungen zeigt sich, dass die gesamte Phononenzustandsdichte von SnO in zwei Bereiche geteilt werden kann. Bis ca. 28 meV sind die Schwingungen der Sn-Atome für die Phononenzustandsdichte verantwortlich und zwischen 28 und 63 meV die O-Atome. Somit kann die gesamte DOS in zwei wohl getrennte partielle DOS aufgespalten werden. Da die NIS-Messungen am ¹¹⁹Sn durchgeführt wurden, beschränkt sich der Vergleich zwischen Theorie und Experiment auf den Bereich bis 28 meV.

Bei der reduzierten PDOS entlang der c-Achse (0°-Geometrie) ist ein Maximum bei 7.6 meV zu erkennen, welches zwei Schultern bei 6.6 und 8.5 meV aufweist. Die Vermutung liegt nahe, dass die Schultern den TA-Moden und der TO-Mode zugeordnet werden können. Entlang der [0,0,*k*]-Richtung sind in der Phononendispersionsrelation niederenergetische Moden (TA, TO) allerdings erst bei ca. 10 meV zu erkennen und liegen weniger als 0.5 meV auseinander. Die optischen Moden bei ca. 17 und 24.5 meV sind in der reduzierten PDOS bei 17.0 und 24.1 meV zu finden. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist also im Fall der optischen Moden besser wiedergegeben als bei den akustischen. Die bei Raman-Messungen gefundene A_{1g}-Mode am Γ -Punkt bei 211 cm⁻¹ [Geu84, Zha04], also 26.2 meV, entspricht der höherenergetischen Abschneide-Energie der hohen Phononenzustandsdichte bei 24.1 meV.

Die Phononenmoden in der a,b-Ebene können ebenfalls den theoretisch berechneten Phononenzweigen aus Abbildung 7.11 zugeordnet werden. Die hohe Phononenzustandsdichte bei 9.7 meV entspricht dem niederenergetischen Phononenzweig in [*k*,*k*,0]-Richtung. Die energetischen Lagen stimmen jedoch weniger gut überein. Das nächste Maximum in der Phononenzustandsdichte in der a,b-Ebene bei 14 meV fällt mit den Endpunkten der TA- und LA-Moden in [*k*,0,0]-Richtung zusammen. Zudem wurde bei 113 cm⁻¹, also 14.0 meV, bei Raman-Messungen [Geu84, Zha04] am Γ -Punkt die E_g⁽¹⁾-Mode gemessen. In der reduzierten PDOS wird also die E_g⁽¹⁾-Mode in dem Maximum bei 14 meV enthalten sein. Das breite Band zwischen 19 und 26 meV entspricht den optischen Moden in [*k*,0,0]- und [*k*,*k*,0]-Richtung.

Der Vergleich zwischen den reduzierten PDOS-Spektren und den theoretisch berechneten Dispersionsrelationen zeigt zum Teil eine sehr gute Übereinstimmung, aber auch in einigen Bereichen starke Unterschiede. Die reduzierten PDOS-Spektren können somit bei zukünftigen theoretischen Modellen helfen, verbesserte Ergebnisse bei der Berechnung der Dispersionsrelationen zu erreichen.

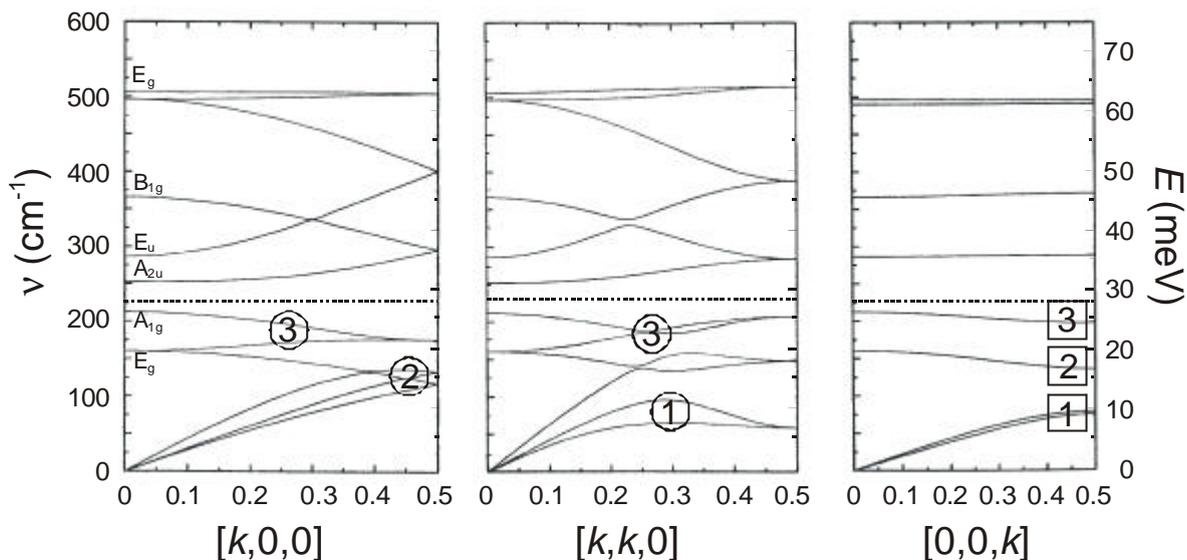


Abbildung 7.11: Phononendispersionskurven der Hauptsymmetrieachsen $[k,0,0]$, $[k,k,0]$ und $[0,0,k]$ von SnO in der Brillouin-Zone (nach [Kov96]). Unterhalb der gestrichelten Geraden sind hauptsächlich die Sn-Atome für die Schwingungen verantwortlich, darüber die O-Atome. Die Bereiche der markierten Zahlen werden den hohen Phononenzustandsdichten aus Abbildung 7.10 zugeordnet. Die Bezeichnungen der optischen \mathbf{G} -Punkt-Moden sind an der linken Ordinate zu finden. Raman-aktive Moden sind die A_{1g} -, B_{1g} - und E_g -Mode, IR-aktiv die A_{2u} - und E_u -Mode.

Der Vergleich zwischen der aus den theoretisch berechneten Dispersionsrelationen abgeleiteten partiellen DOS und der gemessenen partiellen DOS der Pulverprobe von SnO zeigt direkt die Diskrepanzen zwischen der Theorie und dem Experiment (Abbildung 7.12). Die niederenergetischste Mode wird in der Theorie nicht richtig beschrieben, ebenso der mittlere Bereich zwischen 12 und 20 meV. Die Mode bei 10 meV und die hochenergetische Mode dagegen zeigen gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

In neueren theoretischen Berechnungen [Kov99] werden die Energien Raman-aktiver optischer Moden bestimmt, die eine bessere Übereinstimmung mit Raman-Messungen [Geu84, Zha04] zeigen. Ein Vergleich zwischen diesen Berechnungen und der gemessenen Pulver-Probe (Abbildung 7.12 Einsatz) zeigt bezüglich der partiellen DOS von Sn in SnO jedoch immer noch starke Unterschiede.

Wie in Kapitel 3.5.2 gezeigt, setzt sich das Pulverspektrum im tetragonalen Fall in erster Näherung im Verhältnis von 1:2 aus den PDOS-Spektren entlang der c -Achse und derjenigen der a,b -Ebene zusammen. Die in Abbildung 7.10 aufgeführten PDOS-Spektren werden in diesem Verhältnis addiert und auf eins normiert und mit dem Pulverspektrum von SnO in Abbildung 7.13 verglichen. Eine sehr gute Übereinstimmung ist bis 8 meV zu erkennen, darüber hinaus gibt es Abweichungen in positiver wie negativer Richtung. Der Verlauf wird jedoch gut beschrieben.

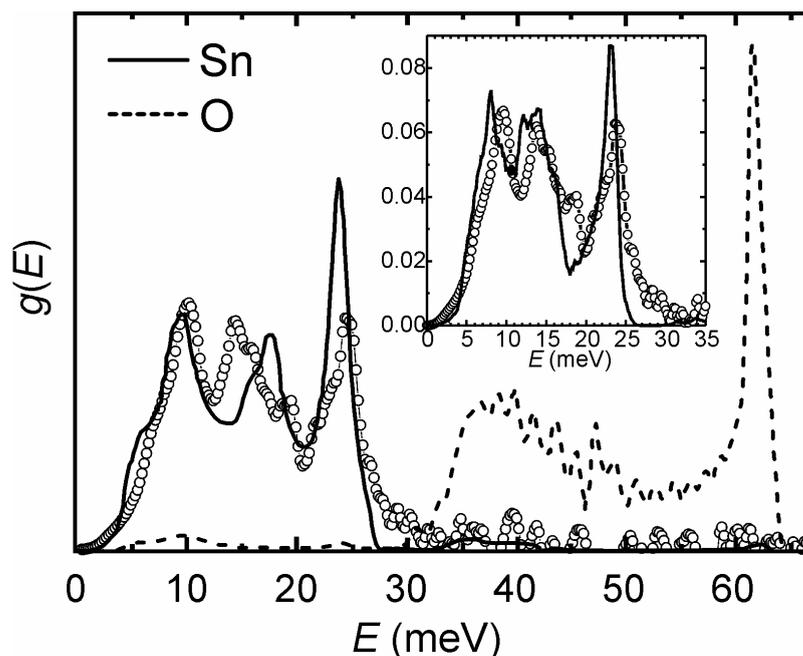


Abbildung 7.12: Vergleich zwischen der theoretisch berechneten [Kov96] und der gemessenen partiellen DOS von Sn in SnO. Die Kurve mit den offenen Symbolen ist die gemessene partielle DOS der SnO-Pulverprobe. Die durchgehende Linie entspricht der theoretisch berechneten partiellen DOS der Sn-Atome, die gestrichelte der berechneten partiellen DOS der O-Atome. Im Einsatz ist ein Vergleich der partiellen DOS der SnO-Pulverprobe mit neueren theoretischen Berechnungen [Kov99, Hu99] dargestellt.

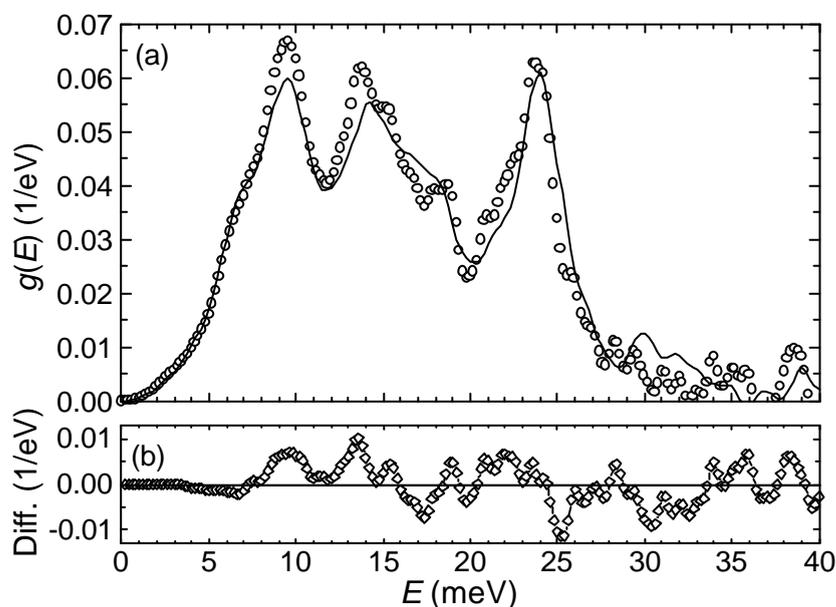


Abbildung 7.13: (a) Partielle DOS von SnO-Pulver. Offene Symbole entsprechen der direkten Messung des SnO-Pulvers; die durchgehende Linie ist aus der Addition der reduzierten PDOS-Spektren aus Abbildung 7.10 im Verhältnis 1:2 (0° : 80°) entstanden. (b) Die Differenz zwischen den beiden Verläufen in (a).

7.3.2 Phononen-DOS in SnO unter Hochdruck

Aufgrund der starken Änderung der Gitterparameter beim Anlegen weniger Gigapascal Druck sollten sich ebenfalls starke Änderungen in den Phononenzustandsdichten zeigen. Eine Auswahl an gemessenen NIS-Spektren unter Hochdruck in der 80° -Geometrie ist in Abbildung 7.14 gezeigt. Da unter schrägem Einfallswinkel der Synchrotronstrahl wesentlich mehr Probenvolumen bestrahlt, ist die Zählrate bei der 80° -Geometrie größer als in der 0° -Geometrie. Aus diesem Grund konnte bei 8 GPa nur das in der 80° -Geometrie gemessene Spektrum ausgewertet werden. In der 0° -Geometrie gemessene Spektren benötigten für eine vergleichbare Statistik eine zwei- bis dreifache Messdauer.

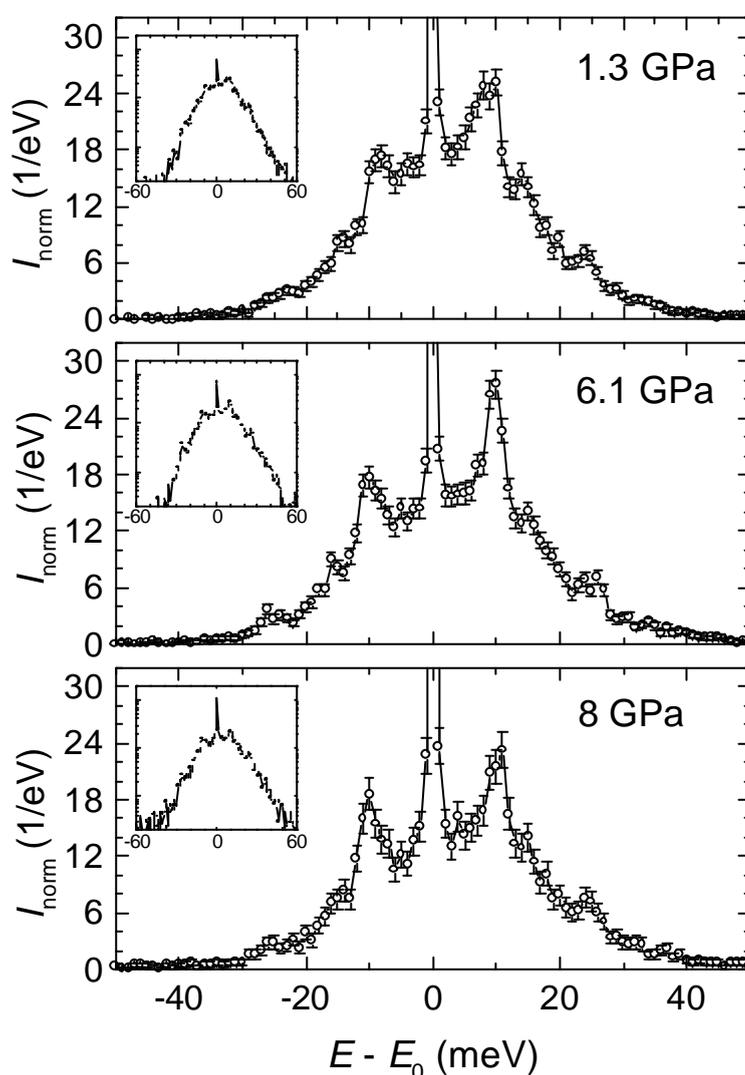


Abbildung 7.14: Gemessene normierte ^{119}Sn -NIS-Spektren von SnO unter Hochdruck in der 80° -Geometrie. Die Messzeit betrug 6 Stunden für das Spektrum bei 1.3 bzw. 6.1 GPa und 7 Stunden beim 8 GPa-Spektrum. In den Einsätzen sind die Spektren logarithmisch aufgetragen.

Die aus den NIS-Spektren abgeleiteten DOS-Spektren sind in Abbildung 7.15 gezeigt. Die zunächst bei 1.3 GPa für die verschiedenen Messgeometrien unterschiedlichen Spektren gleichen sich bei 6.1 GPa sehr stark an. Dieses heißt wiederum, dass sich bei höheren Drücken, bei denen sich die einzelnen Sn-O-Sn-Schichten stark annähern, die zunächst sehr unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften bezüglich der Gitterschwingungen entlang der c -Achse und senkrecht dazu angleichen. Ein mögliches Verschwinden der Textur kann hingegen ausgeschlossen werden.

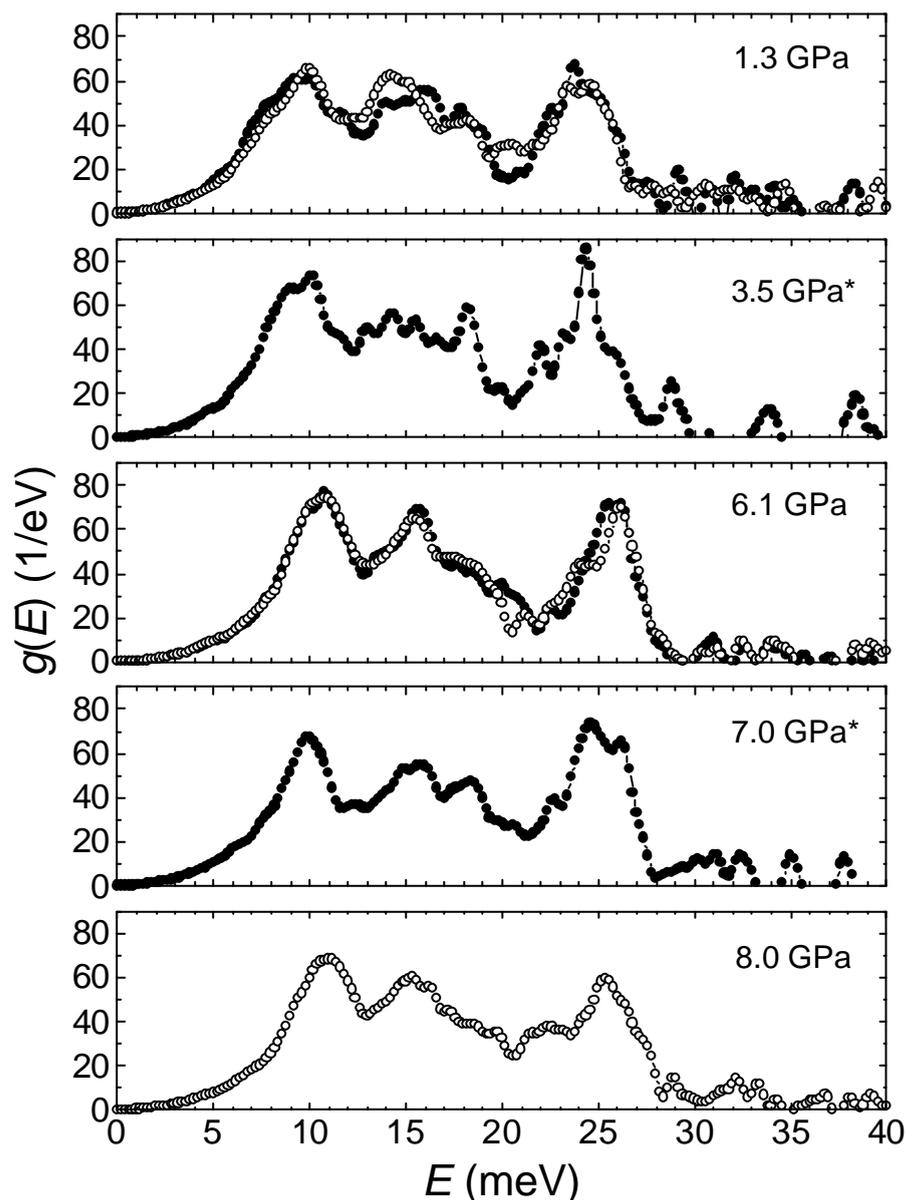


Abbildung 7.15: Partielle Phononenzustandsdichte der Sn-Atome in SnO unter Hochdruck. Die gefüllten Symbole repräsentieren die Messungen in der 0° -Geometrie, die offenen die in der 80° -Geometrie. Die mit einem * gekennzeichneten Spektren wurden 1999 mit einer Energieauflösung von 1.2 meV und einer Ethanol-Methanol-Wasser-Mischung als Drucküberträger gemessen, die restlichen Spektren mit einer Auflösung von 0.83 meV und ln_2 als Druckmedium.

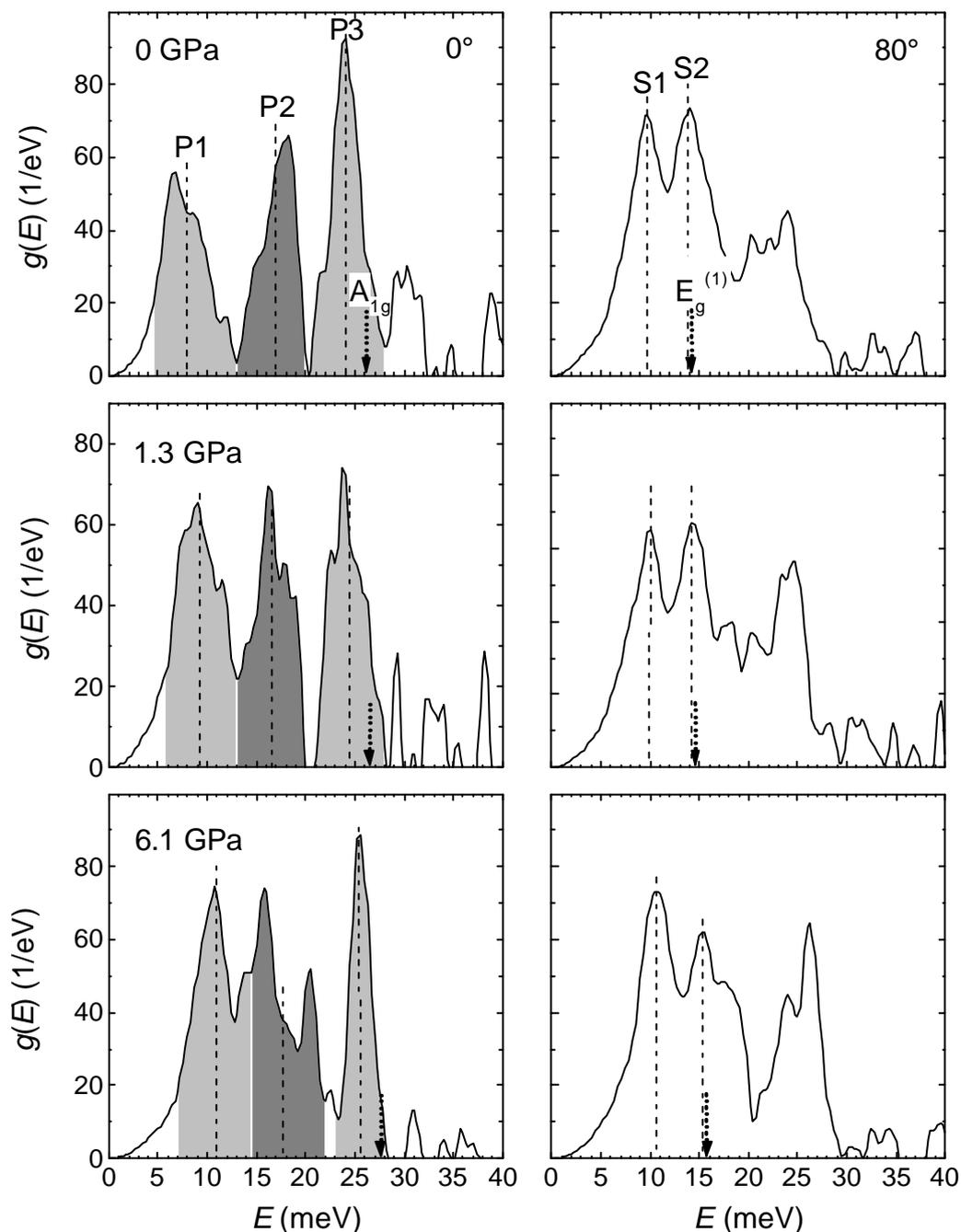


Abbildung 7.16: Druckabhängigkeit der partiellen reduzierten PDOS von ^{119}Sn in SnO . Die linke Spalte zeigt die projizierte DOS in Richtung der c -Achse, die rechte Spalte die projizierte DOS in der a,b -Ebene. Die aus Raman-Messungen [Zha04] bestimmten Lagen der A_{1g} -Mode und $E_g^{(1)}$ -Mode am \mathbf{G} -Punkt sind mit Pfeilen markiert. Die senkrechten Linien kennzeichnen charakteristische Positionen und Merkmale der jeweiligen Spektren. Die grauen Bereiche dienen zur Ermittlung der Schwerpunkte als Merkmale in der 0° -Geometrie, die ersten zwei Maxima geben die Positionen charakteristischen Merkmale in der 80° -Geometrie wieder. Die charakteristischen Merkmale sind als P1,2,3 und S1,2 zur weiteren Diskussion gekennzeichnet.

Die Subtraktionsmethode kann bei den Drücken 1.3 und 6.1 GPa angewendet werden, da nur bei diesen Drücken Spektren in den zwei unterschiedlichen Richtungen vorliegen. Bei 1.3 GPa und einem Wert z_p von 0.6 entsteht eine partielle reduzierte PDOS, bei der die Phononenzustandsdichte kaum signifikante negative Beiträge enthält. Dieser Wert entspricht einer Vorzugsorientierung w von 0.24 und liegt etwas höher als bei Normaldruck, da die Präparation in der Hochdruckzange vorgenommen wurde. Die Ausrichtung der Pulverkristalle kann daher größer als bei der Normaldruck-Probe sein. Aus den Werten von $w = 0.24$ und $F = 80^\circ$ ergibt sich mit den Gleichungen (3.32) bis (3.42) ein Wert von $z_s = 0.32$. Diese Werte werden ebenfalls bei den 6.1 GPa-Spektren zur Bestimmung der partiellen reduzierten PDOS verwendet. Die so erhaltenen Spektren sind zusammen mit denen bei Normaldruck in Abbildung 7.16 dargestellt.

7.4 Aus den Phononen-DOS von SnO abgeleitete Größen und Diskussion

Die Normaldruck- und Hochdruckspektren von SnO, insbesondere die reduzierten PDOS-Spektren, werden in den folgenden Kapiteln näher analysiert und in Verbindung mit dem Druckverhalten der Gitterparameter gebracht.

7.4.1 Phononenmoden

Eine druckabhängige Verschiebung von charakteristischen Strukturen in den beiden reduzierten PDOS von SnO ist zum Teil sehr deutlich in Abbildung 7.16 erkennbar. Diese Merkmale entsprechen hohen Phononenzustandsdichten von Phononenzweigen in den jeweiligen Richtungen. Die mit P1, P3, S1 und S2 in Abbildung 7.16 gekennzeichneten Strukturen verschieben sich mit zunehmendem Druck zu größeren Energien. Nur die mit P2 gekennzeichnete Struktur zeigt keine eindeutige Verschiebung. Die druck- und volumenabhängige Verschiebung dieser Strukturen ist in Abbildung 7.17 gezeigt.

Die Struktur P1 besteht aus den drei akustischen Zweigen in $[0,0,k]$ -Richtung. Sie weisen eine große Verschiebung ihrer Lagen auf, besonders im Niederdruckbereich. Dieses lässt sich durch die anfänglich starke Komprimierung der c -Achse erklären. Die schwache Wechselwirkung zwischen den Sn-O-Sn-Schichten wird mit zunehmendem Druck stärker, so dass die anfänglich weichen akustischen Moden härter werden. Die optische Mode P3 ist von diesem Effekt nicht betroffen, wie an der nur leichten Verschiebung mit zunehmendem Druck erkennbar ist. Dies liegt an der starken Bindung der Sn-Atome an die mit O-Atomen aufgespannte Ebene. Der Abstand zwischen der Sn-Ebene und der O-Ebene innerhalb einer Sn-O-Sn-Schicht ändert sich mit zunehmendem Druck nur sehr geringfügig und zwar um ca. 0.5 % zwischen 0 und 8 GPa.

Die akustischen Moden in $[k,k,0]$ -Richtung (S1) und in $[k,0,0]$ -Richtung (S2) zeigen nur eine geringe Druckabhängigkeit und zudem ist ihre Verschiebung sehr ähnlich (Abbildung 7.17b). Die nur sehr geringe Druckabhängigkeit der akustischen Moden in der a,b -Ebene im Gegensatz zur c -Achse ist durch die geringe Kompressibilität entlang der a -Achse begründet. Der lineare Verlauf von S1 und S2 kann durch die lineare Kompression der a -Achse (Abbildung 7.3a) erklärt werden.

Die Moden-Grüneisen-Parameter g für die akustischen Moden S1 bzw. S2 haben im Druckbereich bis 6.1 GPa den Wert 0.8(1), die der optischen Mode P3 den Wert 0.5(1). Die in P1 zusammengefassten drei akustischen Moden ($1 \times$ LA, $2 \times$ TA) zeigen bis 1.3 GPa ein g von 4.4(2) und zwischen 1.3 und 6.1 einen Wert von 1.9(2). Der anomal große Wert sinkt also bei Annäherung der Sn-O-Sn-Schichten auf einen normalen Wert ab. Die sehr kleinen Werte der Strukturen S1, S2 und P3 sind in der starken kovalenten Bindung zwischen Sn und O begründet sowie in der starken Volumenabnahme aufgrund der großen Kompression der c-Achse.

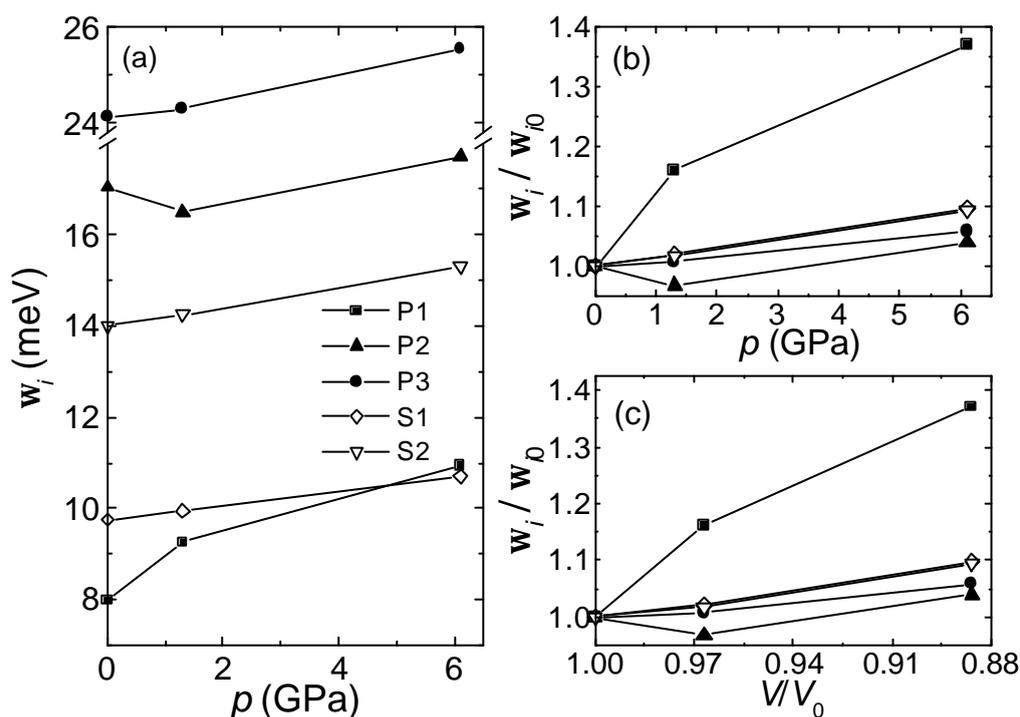


Abbildung 7.17: Druckabhängigkeit bzw. Volumenabhängigkeit der charakteristischen Merkmale der partiellen reduzierten PDOS aus Abbildung 7.16.

7.4.2 Elastische und thermodynamische Größen und Debye-Temperaturen

Die thermodynamischen und elastischen Größen, die aus den DOS-Spektren (Abbildung 7.9 und Abbildung 7.15) gewonnen wurden, sind in Abbildung 7.18 dargestellt. Diese Größen zeigen das Verhalten des Sn-Untergitters in SnO, da an den ^{119}Sn -Atomen gemessen wurde. Die Werte für den gesamten Festkörper können aufgrund der erheblich geringeren Masse der O-Atome andere Werte annehmen (siehe auch Abbildung 7.12).

Der Lamb-Mössbauer-Faktor f_{LM} nimmt von 0.28(1) bei Normaldruck auf 0.40(2) bei 8 GPa zu. Die hierfür in [Hu99] angegebenen Werte bei hohem Druck sind aufgrund unkorrekter Berechnungen falsch. Größere Unterschiede von f_{LM} entlang der c-Achse und in der a,b-Ebene sind nicht festzustellen, da Sn-Atome starke Bindungen zu den O-Atomen

eingehen und Auslenkungen der Sn-Atome entlang der c-Achse und den a-Achsen aufgrund des Bindungswinkels zu den O-Nachbarn fast isotrop sind.

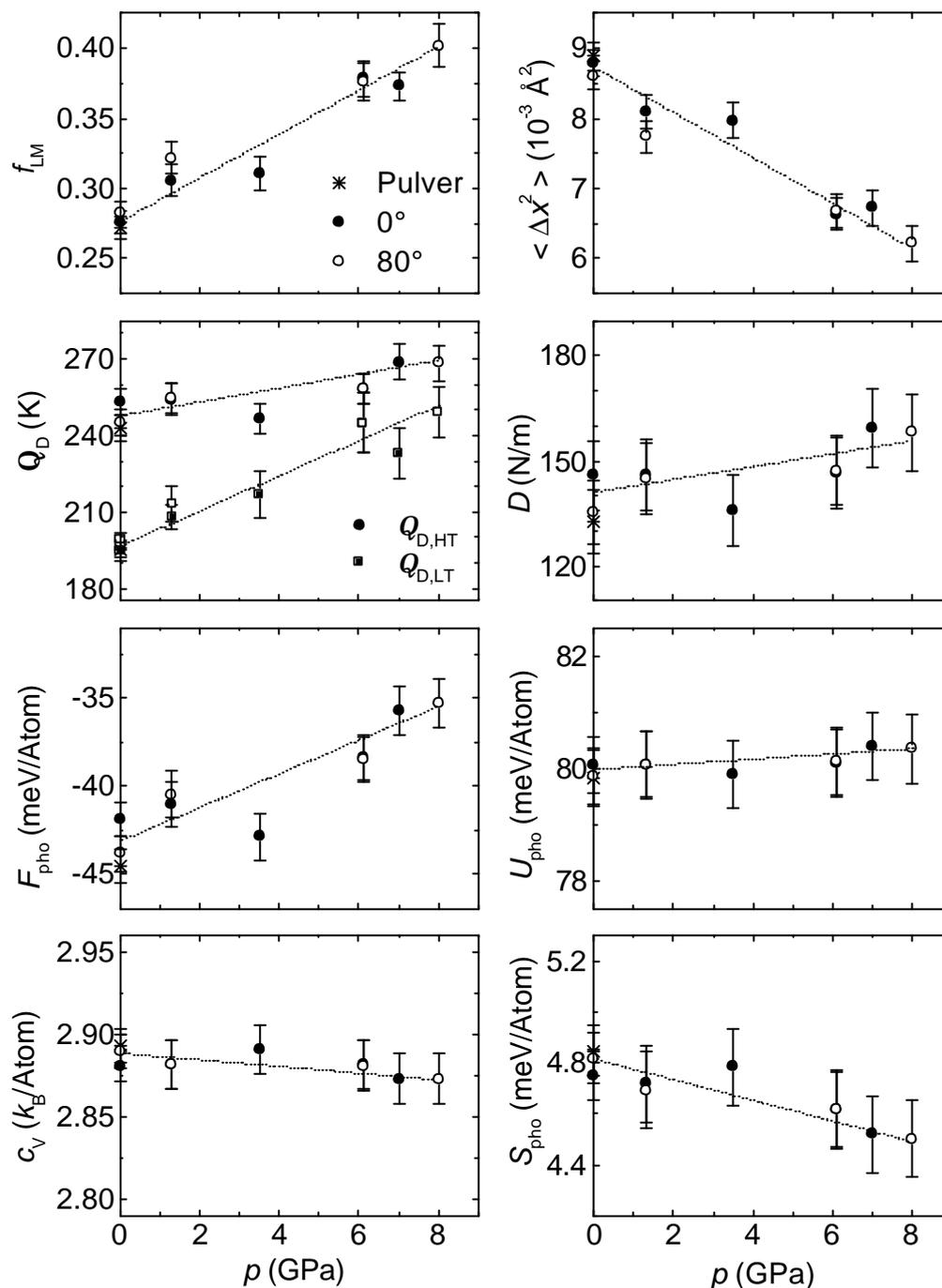


Abbildung 7.18: Der Lamb-Mössbauer-Faktor f_{LM} und das mittlere Auslenkungsquadrat $\langle \Delta x^2 \rangle$, die Hoch- und Tieftemperatur-Debye-Temperatur ($Q_{D,HT}$, $Q_{D,LT}$), die mittlere Kraftkonstante D sowie die Phononenanteile der freien Energie F_{pho} , der inneren Energie U_{pho} , der spezifischen Wärme c_v und der Entropie S_{pho} des Sn-Untergitters in SnO in Abhängigkeit vom Druck. Die gestrichelten Linien dienen der Veranschaulichung der Verläufe der einzelnen Größen.

Der zur Bestimmung der Tieftemperatur-Debye-Temperatur $Q_{D,LT}$ benötigte Parameter a wurde durch Auftragung von $g(E)/E^2$ über E im Bereich zwischen 0.5 und 4 meV bestimmt. $Q_{D,LT}$ liegt im untersuchten Druckbereich bis 8 GPa unter dem Wert von $Q_{D,HT}$, nähert sich diesem jedoch mit zunehmendem Druck an. Werden die Daten extrapoliert, so zeigt sich, dass oberhalb des Übergangs zum metallischen Zustand bei 14 GPa [Zha04] der Wert von $Q_{D,LT}$ über dem von $Q_{D,HT}$ liegt.

Die Kraftkonstante zeigt nur eine geringe Druckabhängigkeit. Unterschiede in Bezug auf die beiden Richtungen entlang der c -Achse und senkrecht dazu liegen, wie für f_{LM} , im Bereich der Fehlerbalken. Dies kann wiederum mit der starken Bindung zur O -Ebene begründet werden.

Bei den thermodynamischen Größen fällt das Verhalten der inneren Energie U_{pho} auf, welche ein druckunabhängiges Verhalten bis 8 GPa aufweist. Dieses zeigt, dass die Gitterschwingungen des Sn-Untergitters mit zunehmendem Druck kaum einen Energiegewinn verbuchen können, was mit der relativ geringen Variation des Sn-O-Abstandes (siehe Kapitel 7.1.2) um ca. 1.5 % in diesem Druckbereich übereinstimmt, im Gegensatz zur starken Variation der c - bzw. a -Achse um ca. 10 % bzw. 2.3 %.

7.4.3 Diskussion

Die Textur von SnO-Pulver wird zur richtungsabhängigen Analyse der Schwingungseigenschaften der Sn-Atome genutzt. Die elastische Anisotropie des SnO-Festkörpers, die mit Röntgenbeugung untersucht wurde, zeigt sich ebenfalls in den unterschiedlichen relativen Verschiebungen der akustischen Moden parallel zur c -Achse und senkrecht dazu. Die starke Kompressibilität der c -Achse spiegelt sich in der großen Verschiebung dieser zunächst sehr weichen akustischen Moden wider. Die geringe Kompressibilität in der a,b -Ebene sowie die starke Bindung zwischen den Sn- und O-Atomen zeigt sich in den geringen Lageänderungen der akustischen Moden in der a,b -Ebene sowie sämtlicher optischen Moden des Festkörpers.

Die aus den partiellen Phononenzustandsdichten berechneten Zustandsgrößen geben die Eigenschaften des Sn-Untergitters wieder. Aufgrund der Lage der partiellen Zustandsdichte der O-Atome oberhalb derer der Sn-Atome können einige Zustandsgrößen des gesamten Festkörpers, wie D und $Q_{D,HT}$, stark abweichende Werte annehmen. Die Zustandsgrößen, die sich aus dem niederenergetischen Bereich der Phononenzustandsdichte ableiten lassen, können hingegen auch anhand der partiellen DOS von Sn in SnO für den gesamten Festkörper bestimmt werden. Dies trifft besonders auf $Q_{D,LT}$ zu. Eine Richtungsabhängigkeit der thermodynamischen und elastischen Größen ist nicht eindeutig festzustellen. Diese sollte, wenn vorhanden, am stärksten bei Normaldruck zu erkennen sein. Diese Abweichungen sind bei Normaldruck am größten, liegen jedoch noch im Fehlerbereich der Daten. Mit zunehmendem Druck wird die elastische Anisotropie kleiner und die Unterschiede der Zustandsgrößen der verschiedenen Richtungen verschwinden nahezu.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Dissertation wurde die neue Methode der nuklearen unelastischen Kernstreuung mit Synchrotronstrahlen zur Messung der Phononenzustandsdichte auf Eisen und Eisen-Invar-Systeme sowie auf eine Zinn-Verbindung unter Hochdruck angewandt. Die Nutzung der Textur einer Probe bei den vorgestellten Messungen ermöglichte es, die projizierte Zustandsdichte in bestimmte Richtungen abzuleiten. Diese Technik erlaubte zudem, die Änderung einzelner Phononenmoden in Abhängigkeit vom Druck ohne Zuhilfenahme von Einkristallen zu untersuchen. Dies stellt einen wesentlichen Vorteil dar, weil bei Phasenumwandlungen unter Hochdruck Einkristalle zerstört werden (α - ϵ -Übergang bei Fe) oder keine Einkristalle in entsprechender Größe (SnO) herzustellen sind.

Die NIS-Experimente an Eisen bis 130 GPa und bis 153 GPa zeigen, wie weit die Hochdruckanwendungen dieser Methode in den letzten Jahren fortgeschritten sind. Zu verdanken sind diese Erfolge der Weiterentwicklung der Strahlungsquellen sowie der Fokussiertechnik der Synchrotronstrahlung. Insbesondere die Fokussierung der Strahlung auf wenige Mikrometer Durchmesser ermöglicht erst Experimente oberhalb 1 Mbar. Diese Drücke werden aber benötigt, um Informationen über Eisen unter den Bedingungen des Erdinneren mit theoretischen Modellen vergleichen zu können. Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente bei Raumtemperatur bilden einen ersten Schritt zur Simulation der Verhältnisse im Erdinneren. Eine Anisotropie der Schallgeschwindigkeiten, wie sie bei seismologischen Messungen am festen Erdkern festgestellt wurde, konnte bei den hier dargelegten Experimenten ebenfalls beobachtet werden. Da aber der innere Erdkern eine etwa 6000 K höhere Temperatur besitzt, kann die bei den NIS-Experimenten aufgetretene Textur nicht direkt auf das Erdmodell übertragen werden, wie aus theoretischen Berechnungen hervorgeht [Ste01]. Um die theoretischen Modelle experimentell überprüfen zu können, sind NIS-Experimente in Vorbereitung, die mit Laserheizung versuchen, die Eisen-Probe unter Druck aufzuheizen. Diese Art der Heizmethode hat gegenüber der sogenannten Außenheizung, bei der die ganze Hochdruckzelle aufgeheizt wird, den Vorteil, dass eine höhere Temperatur gewählt werden kann und dass die sehr nahe an der Probe aufgestellten und sehr temperaturempfindlichen APDs selbst kaum einen Anstieg der Temperatur erfahren. NIS-Experimente an Eisen bis 60 GPa und 1700 K und NFS-Messungen bis 30 GPa und 3000 K wurden bereits an der APS durchgeführt [Stu04]. Die Kombination von DAC und Laserheizung eröffnet somit für die Zukunft die Möglichkeit, Verhältnisse im Erdkern zu simulieren und mit der neuen NIS-Methode zu untersuchen.

Nach den erfolgreichen NIS-Messungen an Eisen war die Untersuchung von Eisen-Legierungen unter Druck der nächste Schritt. Die sehr interessante Gruppe der Invar-Legierungen zeigte ungewöhnliches Verhalten beim Anlegen von Druck oder bei der Veränderung der Temperatur. Die Studien an der klassischen Invar-Legierung $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ bis 17 GPa bzw. Temperaturen bis 660 K wiesen auch bei den NIS-Untersuchungen und den daraus gewonnenen elastischen und thermodynamischen Größen ein atypisches Verhalten

auf. Bei den druckabhängigen Untersuchungen bei 300 K wirkte sich nicht der Übergang vom magnetisch geordneten zum ungeordneten Zustand bei ca. 5 GPa auf die abgeleiteten Größen aus, sondern erst der HS-LS-Übergang des Fe zwischen 10 und 12 GPa. Dieses Verhalten kann besonders gut aus dem Verlauf der Debye-Temperaturen $Q_{D,HT}$ und $Q_{D,LT}$ sowie den daraus abgeleiteten Grüneisen-Parametern geschlossen werden. Die temperaturabhängige NIS-Studie an $Fe_{65}Ni_{35}$ zeigt schon vor Erreichen der Curie-Temperatur ein Abweichen der aus den DOS-Spektren berechneten Größen vom harmonischen Verlauf, wie es ohne Temperatúrausdehnung zu erwarten wäre. Dieses deutet auf ein Abnehmen des Invar-Effektes schon vor der Curie-Temperatur hin.

Die temperaturabhängige NIS-Studie bis 540 K an geordnetem $Fe_{72}Pt_{28}$ zeigte ähnliche atypische Invar-Eigenschaften. Dieses Invar-System ist besonders interessant, da hier negative Ausdehnungskoeffizienten auftreten. Bei zukünftigen Messungen wäre zudem ungeordnetes $Fe_{72}Pt_{28}$ besonders lohnend, da bei dieser Legierung der Ausdehnungskoeffizient noch stärker negativ ist. Weitere NIS-Experimente, auch unter Hochdruck, an geordneten und ungeordneten $Fe_{72}Pt_{28}$ -Proben sind in Vorbereitung.

Die elastischen Eigenschaften von SnO wurden mit Röntgenbeugung, Röntgenabsorption (EXAFS) und ^{119}Sn -NIS untersucht. Aufgrund seiner tetragonalen Schichtstruktur und der flächigen Form der Pulverkristalle lässt es sich schon bei Normaldruck bezüglich der c -Achse orientieren. Dies erlaubt eine richtungsabhängige Untersuchung der lokalen Phononenzustandsdichte am Sn, ähnlich wie bei ϵ -Fe, jedoch schon bei Normaldruck. Dabei zeigen die richtungsabhängigen DOS-Spektren parallel bzw. senkrecht zur c -Achse drastische Unterschiede in den akustischen und optischen Moden, wobei der Vergleich mit theoretisch berechneten DOS eine modenspezifische Zuordnung erlaubt. NIS-Spektren wurden zusätzlich bei Drücken bis 6.1 GPa richtungsabhängig gemessen. Dabei zeigen sich ein starkes Anwachsen einer „*soft-mode*“ und eine Abnahme der stark anisotropen Eigenschaften, die mit der Schichtstruktur von SnO verknüpft sind. Diese Ergebnisse werden durch Röntgenbeugungs- und EXAFS-Untersuchungen von SnO unter hohem Druck ergänzt.

Auch die NIS-Untersuchungen an SnO zeigen die Möglichkeiten, mit der neu vorgestellten Differenzmethode die Textur einer Probe gezielt zu nutzen, um Ergebnisse zu erzielen, die auf andere Art, bzw. ohne Einkristalle, nur schwer zugänglich wären. Dazu gehören die Richtungsabhängigkeit der Schallgeschwindigkeiten oder die druckabhängige Verschiebung einzelner Phononenmoden.

Der in dieser Arbeit beschriebenen Entwicklung der *in situ*-Untersuchung von Reaktionskinetik unter Hochdruck mit EDXRD gingen zahlreiche Experimente voraus. Ermöglicht wurden diese Untersuchungen durch die Herstellung einer kleinen aus einer Titan-Legierung bestehenden Diamantstempelzelle, deren Aufheizzeit sehr gering ist, sowie die Entwicklung der automatischen Auswertung der Spektren einer Temperaturserie. Für die *in situ*-Untersuchungen von SnO wurden ca. dreitausend Spektren mit einer automatischen Auswertungsroutine analysiert. Die Studien zeigten, dass die Umwandlung von SnO zu SnO_2 und Sn von sehr vielen Faktoren beeinflusst wird. Dazu zählen die Herstellungsweise der SnO-Probe, die Bearbeitung derselben, wie z. B. durch Mörsern, die Umwandlungstemperatur und nicht zuletzt der Druck. Letzterer beeinflusst die Umwandlung aufgrund der starken Kompression bis 10 GPa und wegen der unterschiedlichen Modifikationen des entstehenden metallischen Zinns.

Anhang

A.1 Literaturverzeichnis

- [Abd88] M.M. Abd-Elmeguid, B. Schleede, H. Micklitz, „*Pressure-induced antiferromagnetism in fcc Fe-Ni invar alloys*”, J. Magn. Magn. Mat. **72**, 253 (1988).
- [Abd89] M.M. Abd-Elmeguid, H. Micklitz, „*Observation of a pressure-induced collapse of the Fe magnetic moment in the strong itinerant ferromagnet Fe₇₂Pt₂₈*”, Phys. Rev. B **40**, 7395 (1989).
- [Ach02] K. Achterhold, W. Sturhahn, E.E. Alp, F.G. Parak, „*Phonon-Assisted Mössbauer Effect: The Vibrational Density of States of Myoglobin*”, Hyp. Int. **141/142**, 3 (2002).
- [Ada92] D.M. Adams, A.G. Christy, J. Haines, S.M. Clark, „*Second-order phase transition in PbO and SnO at high pressure: Implications for the litharge-massicot phase transformation*”, Phys. Rev. B **46**, 11358 (1992).
- [Alf99] D. Alfè, M.J. Gillan, G.D. Price, „*The melting curve of iron at the pressures of the Earth’s core from ab initio calculations*”, Nature **401**, 462 (1999).
- [Alp93] E.E. Alp, T.M. Mooney, T. Toellner, W. Sturhahn, E. Witthoff, R. Röhlberger, E. Gerdau, H. Homma, M. Kentjana, „*Time Resolved Nuclear Resonant Scattering from ¹¹⁹Sn Nuclei Using Synchrotron Radiation*”, Phys. Rev. Lett. **70**, 3351 (1993).
- [And67] O.L. Anderson, „*Equation for thermal expansivity in planetary interiors*”, J. Geophys. Res. **72**, 3661 (1967).
- [And89] O.L. Anderson, D.G. Isaak, S. Yamamoto, „*Anharmonicity and the equation of state for gold*”, J. Appl. Phys. **65**, 1534 (1989).
- [And97] D. Andrault, G. Fiquet, M. Kunz, F. Visocekas, D. Häusermann, „*The Orthorhombic Structure of Iron: An in Situ Study at High-Temperature and High-Pressure*”, Science **278**, 831 (1997).
- [And97a] O.L. Anderson, „*Iron: Beta Phase Frays*”, Science **278**, 821 (1997).
- [And00] O.L. Anderson, D.G. Isaak, „*Calculated melting curves for phases of iron*”, Am. Mineral. **85**, 376 (2000).
- [And01] O.L. Anderson, L. Dubrovinsky, S.K. Saxena, T. LeBihan, „*Experimental vibrational Grüneisen ratio values for e-Fe up to 330 GPa at 300 K*”, Geophys. Res. Lett. **28**, 399 (2001).
- [And02] D.L. Anderson, „*The inner inner core of Earth*”, Proc. Nat. Acad. Sci USA **99**, 13966 (2002).

- [Ash76] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, in „*Solid State Physics*“, Holt, Rinehart and Winston, New York, (1976).
- [Avr39] M. Avrami, „*Kinetics of Phase Change. I-III*“, J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1939); *ibid.* **8**, 212 (1940); *ibid.* **9**, 177 (1941).
- [Bar80] D. Barb, „*Grundlagen und Anwendungen der Mössbauerspektroskopie*“, Akademie-Verlag, Berlin, S. 11 (1980).
- [Bar90] N. von Bargen, R. Boehler, „*Effect of non-hydrostaticity on the a-e transition of iron*“, High Press. Res. **6**, 133 (1990).
- [Bar95] A.Q.R. Baron, „*Report on the X-ray Efficiency and Time Response of a 1 cm² Reach Through Avalanche Diode*“, Nucl. Instr. Meth. A **352**, 665 (1995).
- [Bar00] A. Barla, „*Development of ¹¹⁹Sn Nuclear Resonance Scattering of Synchrotron Radiation and First Applications*“, Dissertation, Universität zu Köln (2000).
- [Bek70] A.A. Bekker, P.B. Fabrichnyi, V.V. Pozdeev, A.M. Babeshkin, A.N. Nesmeyanov, „*g-Radiolysis of tin oxides*“, High Energy Chem. (USSR) **4**, 284 (1970).
- [Bel03] A.B. Belonoshko, R. Ahuja, B. Johansson, „*Stability of the body-centred-cubic phase of iron in the Earth's inner core*“, Nature **424**, 1032 (2003).
- [Ber00] A. Bernhard, R. Röhlberger, E. Burkel, „*Temperature Dependence of Magnetic Hyperfine Field Distributions in Fe-Ni-Invar*“, HASYLAB Jahresbericht, 967 (2000).
- [Ber64] L.G. Berezkina, N.I. Ermakova, D.M. Chizhikov, „*The behaviour of tin monoxide when heated*“, Russ. J. Inorg. Chem. **9**, 953 (1964).
- [Bir86] F. Birch, „*Equation of State and Thermodynamic Parameters of NaCl to 300 kbar in the High-Temperature Domain*“, J. Geophys. Res. **91** (B5), 4949 (1986).
- [Boe93] R. Boehler, „*Temperatures in the Earth's core from melting-point measurements of iron at high static pressures*“, Nature **363**, 534 (1993).
- [Boe00] R. Boehler, „*High-pressure experiments and the phase diagram of lower mantle and core materials*“, Reviews of Geophysics **38**, 221 (2000).
- [Boe02] R. Boehler, D. Errandonea, M. Ross, „*Melting curve of iron: The never-ending story?*“, High Press. Res. **22**, 479 (2002).
- [Boe03] R. Boehler, „*Simplifying the phase diagram of iron*“, Beitrag zur 19th AIRAPT in Bordeaux, Frankreich (2003).
- [Bra00] R.A. Brand, A.J. Dianoux, Y. Calvayrac, „*Vibrational density of states in the archetypical icosahedral quasicrystal \dot{i} Al₆₂Cu_{25.5}Fe_{12.5}: Neutron time-of-flight results*“, Phys. Rev. B **62**, 8849 (2000).
- [Bre02] H. Bremers, R. Rüffer, O. Leupold, A.I. Chumakov, „*Phonon Density of States of Fe₆₅Ni₃₅-Invar Determined by Nuclear Inelastic Scattering*“, Hyp. Int. C, Vol. 5, 115 (2002).
- [Bro86] J.M. Brown, R.G. McQueen, „*Phase Transitions, Grüneisen Parameter, and Elasticity for Shocked Iron Between 77 GPa and 400 GPa*“, J. Geophys. Res. **91**, 7485 (1986).
- [Buf00] B.A. Buffett, „*Earth's Core and the Geodynamo*“, Science **288**, 2007 (2000).

- [Buf01] B.A. Buffett, H.-R. Wenk, „*Texturing of the Earth's inner core by Maxwell stresses*”, *Nature* **413**, 60 (2001).
- [Buk99] M.S.T. Bukowinski, „*Taking the core temperature*”, *Nature* **401**, 432 (1999).
- [Bür90] U. van Bürck, R.L. Mössbauer, E. Gerdau, W. Sturhahn, H.D. Rüter, R. Ruffer, A.I. Chumakov, M.V. Zelepukhin, G.V. Smirnov, „*Shaping of Nuclear Bragg Reflected SR-Pulses by Broad Resonance Absorbers*”, *Europhys. Lett.* **13**, 371 (1990).
- [Cau74] R. Caudron, J.-J. Meunier, P. Costa, „*Low temperature specific heat of Ni-Co and Ni-Fe alloys*”, *Solid State Commun.* **14**, 975 (1974).
- [Cho97] W.K. Choi, H. Sung, K.H. Kim, J.S. Cho, S.C. Choi, H.-J. Jung, S.K. Koh, C.M. Lee, K. Jeong, „*Oxidation process from SnO to SnO₂*”, *J. Mat. Sci. Lett.* **16**, 1551 (1997) und Literatur darin.
- [Cho99] J. Chouvin, C. Branci, J. Sarradin, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, B. Simon, Ph. Biensan, „*Lithium intercalation in tin oxide*”, *J. Power Sources* **81-82**, 277 (1999).
- [Chu96] A.I. Chumakov, R. Ruffer, A.Q.R. Baron, H. Grünsteudel, H.F. Grünsteudel, „*Temperature dependence of nuclear inelastic absorption of synchrotron radiation in α -Fe*”, *Phys. Rev. B* **54**, R9596 (1996).
- [Chu97] A.I. Chumakov, R. Ruffer, A.Q.R. Baron, H. Grünsteudel, H.F. Grünsteudel, V.G. Kohn, „*Anisotropic inelastic nuclear absorption*”, *Phys. Rev. B* **56**, 10758 (1997).
- [Chu98] A.I. Chumakov, R. Ruffer, „*Nuclear Inelastic Scattering*”, *Hyp. Int.* **113**, 59 (1998).
- [Cre36] E. Crepaz, „*Sulla stabilità dell' ossido stannoso*”, *Atti R. Ist. Veneto Sci. Lettere Arti* **95**, II, 445 (1936).
- [Cre97] K.C. Creager, „*Inner Core Rotation Rate from Small-Scale Heterogeneity and Time-Varying Travel Times*”, *Science* **278**, 1284 (1997).
- [Dec65] C. Decroly, M. Ghodsi, „*Sur l'existence d'un oxyde d'étain de formule Sn₅O₆*”, *Compt. Rend.* **261**, 2659 (1965).
- [Dec66] C. Decroly, M. Ghodsi, „*Étude du comportement de l'oxyde stannique vis-à-vis du fer et de ses oxydes sous pression réduite*”, *Mem. Sci. Rev. Met.* **63**, 2, 109 (1966).
- [Don61] J.D. Donaldson, W. Moser, W.B. Simpson, „*Red Tin(II) Oxide*”, *J. Chem. Soc.*, 839 (1961).
- [Dub98] L. Dubrovinsky, S.K. Saxena, P. Lazor, „*Structure of b-iron at High Temperature and Pressure*”, *Science* **281**, 11 (1998).
- [Dub00] L. Dubrovinsky, S.K. Saxena, N.A. Dubrovinskaia, S. Rekhi, T. LeBihan, „*Grüneisen parameter of e-iron up to 300 GPa from in-situ X-ray study*”, *Am. Mineral.* **85**, 386 (2000).
- [Dub00b] L. Dubrovinsky, S.K. Saxena, F. Tutti, S. Rekhi, „*In Situ X-Ray Study of Thermal Expansion and Phase Transition of Iron at Multimegabar Pressure*”, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1720 (2000).

- [Dub01] L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, T. LeBihan, „Aggregate sound velocities and acoustic Grüneisen parameter of iron up to 300 GPa and 1,200 K”, Proc. Nat. Acad. Sci USA **98**, 9484 (2001).
- [Dub01b] L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, I.A. Abrikosov, M. Vennström, F. Westman, S. Carlson, M. van Schilfhaarde, B. Johansson, „Pressure-Induced Invar Effect in Fe-Ni Alloys”, Phys. Rev. Lett. **86**, 4851 (2001).
- [Dzi81] A.M. Dziewonski, D.L. Anderson, „Preliminary reference Earth Model”, Phys. Earth Planet. Inter. **25**, 297 (1981).
- [End77] Y. Endoh, Y. Noda, Y. Ishikawa, „Influence of magnetoelastic effects on lattice vibrations in the ferromagnetic invar alloy $Fe_{65}Ni_{35}$ ”, Solid State Commun. **23**, 951 (1977).
- [Eng95] P.J. Eng, M.L. Rivers, B.X. Yang, W. Schildkamp, „Micro-focusing 4 keV to 65 keV x-rays with bent Kirkpatrick-Baez mirrors”, X-ray microbeam technology and applications, Proc. SPIE **2516**, 41-51 (1995).
- [Eng98] P.J. Eng, M. Newville, M.L. Rivers, S.R. Sutton, „Dynamically Figured Kirkpatrick Baez X-Ray Micro-Focusing Optics”, X-Ray Microfocusing: Applications and Techniques, I.McNulty Eds., Proc. SPIE **3449**, 145 (1998).
- [Ent93] P. Entel, E. Hoffmann, P. Mohn, K. Schwarz, V.L. Moruzzi, „First-principles calculations of the instability leading to the Invar effect”, Phys. Rev. B **47**, 8706 (1993).
- [Ero46] B.V. Erofeyev, „A generalized equation of chemical kinetics and its application in reactions involving solids”, C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS **52**, 511 (1946).
- [Fin28] C.G. Fink, C.L. Mantell, „Some physico-chemical properties of stannous oxide”, J. Phys. Chem. **32**, 103 (1928).
- [Fiqu01] G. Fiquet, J. Badro, F. Guyot, H. Requardt, M. Krisch, „Sound Velocities in Iron to 110 Gigapascals”, Science **291**, 468 (2001).
- [Fra22] W. Fraenkel, K. Snipischski, „Zur Kenntnis des Gleichgewichts bei der Reduktion von Zinndioxyd durch Kohlenmonoxyd“, Z. Anorg. Allg. Chem. **125**, 235 (1922).
- [Fun96] N. Funamori, T. Yagi, T. Uchida, „High-pressure and high-temperature in situ x-ray diffraction of iron to above 30 GPa using MA8-type apparatus”, Geophys. Res. Lett. **23**, 953 (1996).
- [Gau85] F. Gauzzi, B. Verdini, A. Maddalena, G. Principi, „X-ray Diffraction and Mössbauer Analyses of SnO Disproportionation Products”, Inorg. Chim. Acta **104**, 1 (1985).
- [Ger85] E. Gerdau, R. Rüffer, H. Winkler, W. Tolksdorf, C.P. Klages, J.P. Hannon, „Nuclear Bragg Diffraction of Synchrotron Radiation in Yttrium Iron Garnet”, Phys. Rev. Lett. **54**, 835 (1985).
- [Ger99] E. Gerdau, H. DeWaard, „Nuclear Resonant Scattering of Synchrotron Radiation, Part A”, Hyp. Int. **123/124**, Editor E. Gerdau und H. DeWaard, (1999).

- [Geu84] J. Geurts, S. Rau, W. Richter, F.J. Schmitte, „*SnO films and their oxidation to SnO₂: Raman scattering, IR reflectivity and x-ray diffraction studies*”, *Thin Solid Films* **121**, 217 (1984).
- [Gie02] H. Giefers, R. Lübbers, K. Rupprecht, G. Wortmann, D. Alfè, A.I. Chumakov, „*Phonon spectroscopy of oriented hcp iron*”, *High Press. Res.* **22**, 501 (2002).
- [Gie03] H. Giefers, F. Porsch, G. Wortmann, „*High-pressure EXAFS and XRD investigation of unit cell parameters of SnO*“, *Physica Scripta*, im Druck (2004).
- [Gie03b] H. Giefers, F. Porsch, unveröffentlichte Ergebnisse (2003).
- [Gie04] H. Giefers, F. Porsch, G. Wortmann, „*Kinetics of the Disproportionation of SnO*“, in Vorbereitung (2004).
- [Gla96] G.A. Glatzmaier, P.H. Roberts, „*Rotation and magnetism of Earth's inner-core*”, *Science* **274**, 1887 (1996).
- [Gon02] A.F. Goncharov, E. Gregoryanz, V.V. Struzhkin, R.J. Hemley, H.K. Mao, N. Boctor, E. Huang, „*Raman Scattering of Metals to Very High Pressures*”, in *High Pressure Phenomena*, Editor R.J. Hemley et al., IOS Press/Società Italiana di Fisica, Amsterdam, S. 297 ff. (2002).
- [Gui97] Ch.-E. Guillaume, „*Recherches sur les aciers au nickel. Dilatations aux températures élevées; résistance électrique*”, *C.R. Acad. Sci.* **125**, 235 (1897).
- [Hai96] J. Haines, J.M. Léger, O. Schulte, „*Pa3 Modified Fluorite-Type Structures in Metal Dioxides at High Pressure*”, *Science* **271**, 629 (1996).
- [Hai97] J. Haines, J.M. Léger, „*X-ray diffraction study of the phase transitions and structural evolution of tin dioxide at high pressure: Relationships between structure types and implications for other rutile-type dioxides*”, *Phys. Rev. B* **55**, 11144 (1997).
- [Han72] J.D. Hancock, J.H. Sharp, „*Method of Comparing Solid-State Kinetic Data and Its Application to the Decomposition of Kaolinite, Brucite, and BaCO₃*”, *J. Am. Ceram. Soc.* **55**, 74 (1972).
- [Han01] Z. Han, N.Guo, F. Li, W. Zhang, H. Zhao, Y. Qian, „*Solvothermal preparation and morphological evolution of stannous oxide powders*”, *Materials Lett.* **48**, 99 (2001) und Literatur darin.
- [Has91] J.B. Hastings, D.P. Siddons, U. van Bürck, R. Hollatz, U. Bergmann, „*Mössbauer Spectroscopy Using Synchrotron Radiation*”, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 770 (1991).
- [Hau74] G. Hausch, „*Elastic Constants of Fe-Pt Alloys. I. Single Crystalline Elastic Constants of Fe₇₂Pt₂₈*”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **37**, 819 (1974).
- [Hem01] R.J. Hemley, H.K. Mao, „*In Situ Studies of Iron under Pressure: New Windows on the Earth's Core*”, *Int. Geology Rev.* **43**, 1 (2001).
- [Hol96] W.B. Holzapfel, „*Equations of Solids Under Strong Compression*”, *Rep. Prog. Phys.* **59**, 29 (1996).
- [Hol01] W.B. Holzapfel, „*Equation of state for solids under strong compression*”, *Z. Kristallogr.* **216**, 473 (2001).

- [Hol01b] W.B. Holzapfel, M. Hartwig, W. Sievers, „*Equations of State for Cu, Ag, and Au for wide Ranges in Temperature and Pressure up to 500 GPa and Above*”, J. Phys. Chem. Ref. Data **30**, 515 (2001).
- [Hol02] W.B. Holzapfel, „*Refinement of the Ruby Luminescence Pressure Scale*”, J. Phys. Condens. Matter, eingereicht (2002).
- [Hu99] M.Y. Hu, „*Inelastic Nuclear Resonant Scattering and Its Application to Tin Materials*”, Dissertation, Northwestern University (1999).
- [IFF92] IFF, „*Synchrotronstrahlung zur Erforschung kondensierter Materie*”, 23. IFF Ferienkurs, Kernforschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Festkörperforschung (1992).
- [Ish92] T. Ishikawa, Y. Yoda, K. Izumi, C.K. Suzuki, X.W. Zhan, M. Ando, S. Kikuta, „*Construction of a Precision Diffractometer for Nuclear Bragg Scattering at the Photon Factory*”, Rev. Sci. Instr. **63**, 1015 (1992).
- [Izu81] F. Izumi, „*Pattern-Fitting Structure Refinement of Tin(II) Oxide*”, J. Solid State Chem. **38**, 381 (1981).
- [Jac82] J.D. Jackson, „*Klassische Elektrodynamik*”, deGruyter, Berlin (1982).
- [Jep86] A.P. Jephcoat, H.K. Mao, P.M. Bell, „*Static Compression of Iron to 78 GPa With Rare Gas Solids as Pressure-Transmitting Media*”, J. Geophys. Res. B **91**, 4677 (1986).
- [Jon73] W. Jones, N.H. March, „*Theoretical solid state physics*”, Volume 1, Wiley-Interscience, London, S. 237 (1973).
- [Kap79] E.V. Kapitanov, E.N. Yakovlev, „*Mössbauer Investigation of SnO under Hydrostatic Pressure up to 41 kbar*”, Phys. Stat. Sol. A **51**, 641 (1979).
- [Kir48] P. Kirkpatrick, A.V. Baez, „*Formation of Optical Images by X-Rays*”, J. Opt. Soc. Am. **38**, 766 (1948).
- [Klo00] S. Klotz, M. Braden, „*Phonon Dispersion of bcc Iron to 10 GPa*”, Phys. Rev. Lett. **85**, 3209 (2000).
- [Koh98] V.G. Kohn, A.I. Chumakov, R. Rüffer, „*Nuclear resonant inelastic absorption of synchrotron radiation in an anisotropic single crystal*”, Phys. Rev. B **58**, 8437 (1998).
- [Kon00] Y. Kong, F.S. Li, M. Kaack, J. Pelzl, P. Stauche, H. Bach, „*Mössbauer study of local electronic and magnetic properties of Pt-substituted Fe-Ni Invar*”, J. Phys. Condens. Matter **12**, 2079 (2000).
- [Kov96] S. Koval, M.G. Stachiotti, R.L. Migoni, M.S. Moreno, R.C. Mercader, E.L. Peltzer y Blancá, „*Shell-model lattice dynamics and Mössbauer recoilless fraction of SnO*”, Phys. Rev. B **54**, 7151 (1996).
- [Kov99] S. Koval, R. Burriel, M.G. Stachiotti, M. Castro, R.L. Migoni, M.S. Moreno, A. Varela, C.O. Rodriguez, „*Linear augmented-plane-wave frozen-phonon calculation, shell-model lattice dynamics, and specific-heat measurement of SnO*”, Phys. Rev. B **60**, 14496 (1999).
- [Kry61] B.P. Kryzhanovskii, A.Ya. Kuznetsov, „*The non-stoichiometry and electrical conductivity of stannous oxide*”, Russ. J. Phys. Chem. **35**, 38 (1961).

- [Kwe67] W. Kwestroo and P.H.G.M. Vromans, „*Preparation of three modifications of pure tin(II) oxide*”, J. Inorg. Nucl. Chem. **29**, 2187 (1967).
- [Law67] F. Lawson, „*Tin Oxide-Sn₃O₄*”, Nature **215**, 955 (1967).
- [Leh36] I. Lehmann, „*P*“, Bur. Cent. Seismol. Int. A **14**, 87 (1936).
- [Lip60] H.J. Lipkin, „*Some Simple Features of the Mössbauer Effect*“, Annals of Physics **9**, 332 (1960).
- [Lip95] H.J. Lipkin, „*Mössbauer sum rules for use with synchrotron sources*”, Phys. Rev. B **52**, 10073 (1995).
- [Lüb00] R. Lübbers, H.F. Grünsteudel, H.F. Chumakov, G. Wortmann, „*Density of phonon states in iron at high pressure*”, Science **287**, 1250 (2000).
- [Lüb00b] R. Lübbers, „*Magnetism and Lattice Dynamics under High Pressure Studied by Nuclear Resonant Scattering of Synchrotron Radiation*”, Dissertation, Universität Paderborn (2000).
- [Man91] Ll. Mañosa, G.A. Saunders, H. Rahdi, U. Kawald, J. Pelzl, H. Bach, „*Longitudinal acoustic mode softening and Invar behaviour in Fe₇₂Pt₂₈*”, J. Phys. Condens. Matter **3**, 2273 (1991).
- [Man92] Ll. Mañosa, G.A. Saunders, H. Rahdi, U. Kawald, J. Pelzl, H. Bach, „*Acoustic-mode vibrational anharmonicity related to the anomalous thermal expansion of Invar iron alloys*”, Phys. Rev. B **45**, 2224 (1992).
- [Mao67] H.K. Mao, W.A. Bassett, T. Takahashi, „*Effect of Pressure on Crystal Structure and Lattice Parameters of Iron up to 300 kbar*”, J. Appl. Phys. **38**, 272 (1967).
- [Mao78] H.K. Mao, P.M. Bell, J.W. Shaner, D.J. Steinberg, „*Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R₁ fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar*”, J. Appl. Phys. **49**, 3276 (1978).
- [Mao86] H.K. Mao, J. Xu, P.M. Bell, „*Calibration of the Ruby Pressure Gauge to 800 kbar Under Quasi-Hydrostatic Conditions*”, J. Geophys. Res. **91**, 4673 (1986),
- [Mao90] H.K. Mao, Y. Wu, L.C. Chen, J.F. Shu, A.P. Jephcoat, „*Static Compression of Iron to 300 GPa and Fe_{0.8}Ni_{0.2} Alloy to 260 GPa: Implications for Composition of the Core*”, J. Geophys. Res. B **95**, 21737 (1990).
- [Mao98] H.K. Mao, J. Shu, G. Shen, R.J. Hemley, B. Li, A.K. Singh, „*Elasticity and rheology of iron above 220 GPa and the nature of the Earth's inner core*”, Nature **396**, 741 (1998); Nature **399**, 280 (1999).
- [Mao01] H.K. Mao, J. Xu, V.V. Struzhkin, J. Shu, R.J. Hemley, W. Sturhahn, M.Y. Hu, E.E. Alp, L. Vocadlo, D. Alfè, G.D. Price, M.J. Gillan, M. Schwoerer-Böhning, D. Häusermann, P. Eng, G. Shen, H. Giefers, R. Lübbers, G. Wortmann, „*Phonon Density of States of Iron up to 153 Gigapascals*”, Science **292**, 914 (2001).
- [Mer00] S. Merkel, A.F. Goncharov, H.-K. Mao, P. Gillet, R.J. Hemley, „*Raman Spectroscopy of Iron to 152 Gigapascals: Implications for Earth's Inner Core*”, Science **288**, 1626 (2000).
- [Moo41] W.J. Moore, L. Pauling, „*The Crystal Structures of the Tetragonal Monoxides of Lead, Tin, Palladium, and Platinum*”, J. Am. Chem. Soc. **63**, 1392 (1941).

- [Mor92] M.S. Moreno, R.C. Mercader, A.G. Bibiloni, „*Study of intermediate oxides in SnO thermal decomposition*”, J. Phys.: Condens. Matter **4**, 351 (1992).
- [Mös58] R.L. Mössbauer, „*Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in Ir-191*”, Z. Phys. **151**, 124 (1958); Naturwissenschaften **45**, 538 (1958).
- [Mur73] G. Murken, M. Trömel, „*Über das bei der Disproportionierung von SnO entstehende Zinnoxid, Sn₂O₃*”, Z. Anorg. Allg. Chem. **397**, 117 (1973).
- [Nod88] Y. Noda, Y. Endoh, „*Lattice Dynamics in Ferromagnetic Invar Alloys, Fe₃Pt and Fe₆₅Ni₃₅*”, J. Phys. Soc. Jpn. **57**, 4225 (1988).
- [Odi99] S. Odin, F. Baudelet, Ch. Giorgetti, E. Dartyge, J.P. Itié, A. Polian, J.C. Chervin, S. Pizzini, A. Fontaine, J.P. Kappler, „*Magnetic phase transition in Fe₇₂Pt₂₈ Invar compound studied by high-pressure X-ray magnetic circular dichroism and X-ray diffraction*”, Europhys. Lett. **47**, 378 (1999).
- [Oom81] G. Oomi, N. Mori, „*Bulk Modulus Anomalies of Fe-Ni and Fe-Pt Invar Alloys*”, J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 2917 (1981).
- [Pan69] V.N. Panyushkin, L.V. Rumyantseva, „*Shape of the Mössbauer line for tin oxide*”, Soviet Physics – Crystallography **13**, 603 (1969).
- [Pan80] J. Pannetier, G. Dennes, „*Tin(II) Oxide: Structure Refinement and Thermal Expansion*”, Acta. Cryst. B **36**, 2763 (1980).
- [Pau01] H. Paulsen, R. Benda, C. Herta, V. Schünemann, A.I. Chumakov, L. Duelund, H. Winkler, H. Toftlund, A.X. Trautwein, „*Anisotropic Nuclear Inelastic Scattering of an Iron(II) Molecular Crystal*”, Phys. Rev. Lett. **86**, 1351 (2001).
- [Pel93] E.L. Peltzer y Blancá, A. Svane, N.E. Christensen, C.O. Rodríguez, O.M. Cappannini, M.S. Moreno, „*Calculated static and dynamic properties of b-Sn and Sn-O compounds*”, Phys. Rev. B **48**, 15712 (1993).
- [Pla56] J.C. Platteuw and G. Meyer, „*The system tin + oxygen*”, Trans. Faraday Soc. **52**, 1066 (1956).
- [Pou59] R.V. Pound, G.A. Rebka, „*Resonant absorption of the 14.4-keV γ -ray from 0.10- μ sec Fe⁵⁷*”, Phys. Rev. Lett. **3**, 554 (1959).
- [Ric98] M. Richwin, „*Fokussierung von Röntgenstrahlen auf der Basis von refraktiven Kunststoff-Röntgenlinsen*”, Diplomarbeit, RWTH Aachen (1998).
- [Rob99] J.L. Robertson, G.E. Ice, C.J. Sparks, X. Jiang, P. Zschack, F. Bley, S. Lefebvre, M. Bessiere, „*Local Atomic Arrangements in Fe_{63.2}Ni_{36.8} Invar from Diffuse X-Ray Scattering Measurements*”, Phys. Rev. Lett. **82**, 2911 (1999).
- [Ros90] M. Ross, D. Young, R. Grover, „*Theory of the Iron Phase Diagram at Earth Core Conditions*”, J. Geophys. Res. B **95**, 21713 (1990).
- [Rub74] S.L. Ruby, „*Mössbauer Experiments without Conventional Sources*”, J. Phys. C **6**, 209 (1974).
- [Rue01] J.P. Rueff, A. Shukla, A. Kaprolat, M. Krisch, M. Lorenzen, F. Sette, R. Verbeni, „*Magnetism of Invar alloys under pressure examined by inelastic x-ray scattering*”, Phys. Rev. B **63**, 132409 (2001).
- [Rüf00] R. Ruffer, A.I. Chumakov, „*Nuclear inelastic scattering*”, Hyp. Int. **128**, 255 (2000).

- [Rup03] K. Rupprecht et al., private Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse, Universität Paderborn (2003).
- [Rup04] K. Rupprecht, Dissertation, Universität Paderborn (2004).
- [Sch59] J.P. Schiffer, W. Marshall, „*Recoilless resonance absorption of gamma rays in Fe⁵⁷*“, Phys. Rev. Lett. **3**, 556 (1959).
- [Sch96] M. Schwoerer-Böhning, S. Klotz, J.M. Besson, E. Burkel, M. Braden, L. Pintschovius, „*The pressure dependence of the TA₁[100] phonon frequencies in the ordered Invar alloy Fe₃Pt at pressures up to 7 GPa*“, Europhys. Lett. **33**, 679 (1996).
- [Sch97] G. Schatz, A. Weidinger, „*Nukleare Festkörperphysik*“, Teubner, Stuttgart, S. 44 ff. (1997).
- [Sch99] M. van Schilfgaarde, A.I. Abrikosov, B. Johansson, „*Origin of the Invar effect in iron-nickel alloys*“, Nature **400**, 46 (1999).
- [Sco74] J.H. Scofield, „*Exchange Corrections of K X-Ray Emission Rates*“, Phys. Rev. A **9**, 1041 (1974).
- [Ser70] N.R. Serebryanaya, S.S. Kabalkina, L.F. Vereshchagin, „*Crystal structure of tin oxide at high pressure*“, Soviet Physics – Doklady **14**, 672 (1970).
- [Set95] M. Seto, Y. Yoda, S. Kikuta, X. Zhang, M. Ando, „*Observation of Nuclear Resonant Scattering Accompanied by Phonon Excitation Using Synchrotron Radiation*“, Phys. Rev. Lett. **74**, 3828 (1995).
- [She98] G. Shen, H.K. Mao, R.J. Hemley, T.S. Duffy, M.L. Rivers, „*Melting and crystal structure of iron at high pressures and temperatures*“, Geophys. Res. Lett. **25**, 373 (1998).
- [Shv98] Yu. V. Shvyd'ko, U. van Bürck, W. Potzel, P. Schindermann, E. Gerdau, O. Leupold, J. Metge, H.D. Rüter, G.V. Smirnov, „*Hybrid beat in nuclear forward scattering of synchrotron radiation*“, Phys. Rev. B **57**, 3552 (1998).
- [Sin60] K.S. Singwi, A. Sjölander, „*Resonance Absorption of Nuclear Gamma Rays and Dynamics of Atomic Motions*“, Phys. Rev. **120**, 1093 (1960).
- [Sni96] A. Snigirev, V. Kohn, I. Snigireva, B. Lengeler, „*A compound refractive lens for focusing high-energy X-rays*“, Nature **384**, 49 (1996).
- [Söd96] P. Söderlind, J.M. Moriaty, J.M. Wills, „*First-principles theory of iron up to earth-core: Structural, vibrational, and elastic properties*“, Phys. Rev. B **53**, 14063 (1996).
- [Son96] X.D. Song, P.G. Richards, „*Seismological evidence for differential rotation of the Earth's inner core*“, Nature **382**, 221 (1996).
- [Son97] X.D. Song, „*Anisotropy of the earth's inner core*“, Rev. Geophys. **35**, 297 (1997).
- [Spa49] H. Spandau, E.J. Kohlmeyer, „*Das System Zinn-Sauerstoff*“, Z. Metallkunde **40**, 374 (1949).
- [Spa53] H. Spandau, T. Ullrich, „*Über Zinnmonoxyd und sein Verhalten bei hohen Temperaturen. II*“, Z. Anorg. Chemie **274**, 271 (1953).

- [Ste01] G. Steinle-Neumann, L. Stixrude, R.E. Cohen, O. Gülseren, „*Elasticity of iron at the temperature of the Earth's inner core*”, *Nature* **413**, 57 (2001).
- [Ste76] R. Stedman, Z. Amilius, R. Pauli, O. Sundin, „*Phonon spectrum of beryllium at 80 K*”, *J. Phys. F: Metal Phys.* **6**, 157 (1976).
- [Ste99] G. Steinle-Neumann, L. Stixrude, R.E. Cohen, „*First-principles elastic constants for the hcp transition metals Fe, Co, and Re at high pressure*”, *Phys. Rev. B* **60**, 791 (1999).
- [Sti95] L. Stixrude, R.E. Cohen, „*High-Pressure Elasticity of Iron and Anisotropy of Earth's Inner Core*”, *Science* **267**, 1972 (1995).
- [Sti98] L. Stixrude, J.M. Brown, „*The Earth's Core*”, in *Reviews in Mineralogy*, Vol. 37, *Ultrahigh-Pressure Mineralogy*, Editor: R.J. Hemley, Washington, S. 261 (1998).
- [Str33] M. Straumanis, C. Strenk, „*Über das Zinn(2)-Oxyd*”, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **213**, 301 (1933).
- [Stu95] W. Sturhahn, T.S. Toellner, E.E. Alp, X. Zhang, M. Ando, Y. Yoda, S. Kikuta, M. Seto, C.W. Kimball, B. Dabrowski, „*Phonon Density of States Measured by Inelastic Nuclear Resonant Scattering*”, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3832 (1995).
- [Stu03] W. Sturhahn, „*Nuclear resonant spectroscopy*”, *J. Phys. Condens. Matter*, im Druck (2003).
- [Stu04] W. Sturhahn, private Mitteilung (2004).
- [Su96] W.J. Su, A.M. Dziewonski, R. Jeanloz, „*Planet Within a Planet: Rotation of the Inner Core of Earth*”, *Science* **274**, 1883 (1996).
- [Sum76] K. Sumiyama, M. Shiga, Y. Nakamura, „*Magnetization, Thermal Expansion and Low Temperature Specific Heat of Fe₇₂Pt₂₈ Invar Alloy*”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **40**, 996 (1976).
- [Sum79] K. Sumiyama, M. Shiga, M. Morioka, Y. Nakamura, „*Characteristic magnetovolume effects in Invar type Fe-Pt alloys*”, *J. Phys. F: Metal Phys.* **9**, 1665 (1979).
- [Swa53] H.E. Swanson, R.K. Fuyat, G.M. Ugrinic, „*Tin (II) Oxide, SnO (tetragonal)*”, *Natl. Bur. Stand. US Circular* **539**, Vol. IV, 28 (1953).
- [Ver66] L.F. Vereshchagin, S.S. Kabalkina, L.M. Lityagina, „*Effect of high pressure on the structure of tin oxide*”, *Soviet Physics - Doklady* **10**, 622 (1966).
- [Vis60] W.M. Visscher, „*Study of Lattice Vibrations by Resonance Absorption of Nuclear Gamma Rays*”, *Annals of Physics* **9**, 194 (1960).
- [Was90] E.F. Wassermann, „*Invar*“ in „*Ferromagnetic Materials*”, Edition von P. Wohlfahrt und K.H.J. Buschow, North-Holland, Amsterdam, Vol. **5**, 238 (1990).
- [Was00] E.F. Wassermann, P. Entel, M. Acet, „*Vom Urmeter zur Schattenmaske: 100 Jahre Grundlagenforschung an Eisenlegierungen*”, *Phys. Blätter* **56**, Nr. 5, 25 (2000).
- [Wei35] C.F. von Weizsäcker, „*Zur Theorie der Kernmassen*“, *Z. Phys.* **96**, 431 (1935).
- [Wei63] R.J. Weiss, „*The Origin of the 'Invar' Effect*”, *Proc. Phys. Soc.* **82**, 281 (1963).

-
- [Wei96] S.T. Weir, A.C. Mitchell, W.J. Nellis, „*Metallization of Fluid Molecular Hydrogen at 140 GPa (1.4 Mbar)*”, Phys. Rev. Lett. **76**, 1860 (1996).
- [Wen00] H.-R. Wenk, S. Matthies, R.J. Hemley, H.-K. Mao, J. Shu, „*The plastic deformation of iron at pressures of the Earth’s inner core*”, Nature **405**, 1044 (2000).
- [Wie99] N. Wiele, H. Franz, W. Petry, „*Temperature dependent phonon density of states of invar alloy Fe₇₂Pt₂₈*”, Physica B **263-264**, 716 (1999).
- [Wie01] N. Wiele, „*Phononenzustandsdichten von Fe_xPt_{1-x} gemessen mit nuklearer inelastischer Absorption von Synchrotronstrahlung*”, Dissertation, Technische Universität München (2001).
- [Wil87] Q. Williams, R. Jeanloz, J. Bass, B. Svendsen, T.J. Ahrens, „*The melting curve of iron to 250 gigapascals: A constraint on the temperature at Earth’s center*”, Science **236**, 181 (1987).
- [Wil96] K. Wille, „*Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen*”, Teubner, Stuttgart (1996).
- [WWW1] http://www.esrf.fr/exp_facilities/ID18/
- [WWW2] <http://www.aps.anl.gov>
- [Zha04] F.X. Zhang, L. Farina, K. Syassen, „*Structural Investigations and Semiconductor-Metal Transition of SnO at High Pressures*”, in Vorbereitung (2004).
- [Zha93] C.S. Zha, T.S. Duffy, H.K. Mao, R.J. Hemley, „*Elasticity of hydrogen to 24 GPa from single-crystal Brillouin scattering and synchrotron x-ray diffraction*”, Phys. Rev. B **48**, 9246 (1993).

A.2 Konstanten, Variablen, Parameter

E :	Energie
E_0 :	Anregungsenergie des Mössbauer-Niveaus
E_{\max} :	maximale Energie der Phononen im DOS-Spektrum
E_R :	Rückstoßenergie = $h^2 \cdot k_0^2 / (2 \cdot M) = E_0^2 / (2 \cdot M \cdot c)$
f_{LM} :	Lamb-Mössbauer-Faktor
$g(E)$:	Phononenzustandsdichte
G :	Schermodul
h	= $6.626 \cdot 10^{-34}$ J·s = $4.146 \cdot 10^{-15}$ eV·s
h	= $h/(2\pi) = 1.055 \cdot 10^{-34}$ J·s = $6.582 \cdot 10^{-16}$ eV·s
I_{norm} :	normierte unelastische Absorptionswahrscheinlichkeit
K :	Kompressionsmodul
k :	Wellenvektor = $E/(h \cdot c)$
k_0 :	Wellenvektor der Mössbauer-Strahlung = $E_0/(h \cdot c)$
k_B	= $1.381 \cdot 10^{-23}$ J/K = $8.617 \cdot 10^{-5}$ eV/K
K_T :	isothermer Kompressionsmodul
M :	Masse des Mössbauer-Kerns
q :	Exponent aus Gleichung (3.58)
T :	absolute Temperatur in Kelvin
T_C :	Curie-Temperatur
T_m :	Schmelzpunkt
V :	Volumen
v_m :	mittlere Schallgeschwindigkeit
v_p :	longitudinale Schallgeschwindigkeit (Kompressionswellengeschwindigkeit)
v_s :	transversale Schallgeschwindigkeit (Scherwellengeschwindigkeit)
w :	Grad der Vorzugsorientierung
Q_D :	Debye-Temperatur
$Q_{D,HT}$:	Hochtemperatur-Debye-Temperatur
$Q_{D,LT}$:	Tiefemperatur-Debye-Temperatur
$Q_{D,x}$:	Debye-Temperatur berechnet aus mittlerem Auslenkungsquadrat
\mathbf{a} :	Proportionalitätsfaktor zwischen $g_D(E)$ und E^2 im Debye-Modell
\mathbf{a} :	Reaktionsfortschritt bei Kinetikuntersuchungen ($\mathbf{a} = 0..1$)
\mathbf{a}_i :	interner Konversionskoeffizient
\mathbf{a}_l :	linearer Ausdehnungskoeffizient $(1/l)(dl/dT)$
\mathbf{a}_V :	Volumenausdehnungskoeffizient $(1/V)(dV/dT)$
$\mathbf{d}(x)$:	Deltafunktion
\mathbf{g} :	Grüneisen-Parameter
\mathbf{g}_D :	Debye-Grüneisen-Parameter
\mathbf{g} :	Moden-Grüneisen-Parameter
\mathbf{g}_h :	thermischer Grüneisen-Parameter
\mathbf{r} :	Dichte
\mathbf{t}_0 :	Lebenszeit des angeregten Kerns
\mathbf{w}_i :	Phononenmoden-Energie

A.3 Abkürzungen

APS:	Advanced Photon Source (7 GeV-Speicherring bei Chicago)
bcc:	body centered cubic (kubisch raumzentriert)
bct:	body centered tetragonal (tetragonal raumzentriert)
DAC:	diamond anvil cell (Diamantstempel-Zelle)
DOS:	density-of-states (hier: Phononenzustandsdichte)
EDXRD:	energy dispersive X-ray diffraction (energie-dispersive Röntgenbeugung)
ESRF:	European Synchrotron Radiation Facility (6 GeV-Speicherring in Grenoble)
EXAFS:	extended X-ray absorption fine structure (Röntgenabsorptionsspektroskopie)
fcc:	face centered cubic (kubisch flächenzentriert)
FWHM:	full width at half maximum (Breite bei halber Höhe des Maximums)
HASYLAB:	Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (4.45 GeV-Speicherring)
hcp:	hexagonal closed packed (dichteste hexagonale Packung)
HRXES:	high-resolution X-ray emission spectroscopy (hochauflösende Röntgenemissionsspektroskopie)
HS:	high-spin (großes magnetisches Moment)
HT:	high temperature
INS:	inelastic neutron scattering (unelastische Neutronenstreuung)
IXS:	inelastic X-ray scattering (unelastische Röntgenstreuung)
LA:	longitudinal akustisch
LN ₂ :	liquid nitrogen (flüssiger Stickstoff)
LS:	low-spin (kleines magnetisches Moment)
LT:	low temperature
ME:	Mössbauer-Effekt
NFS:	nuclear forward scattering (nukleare Vorwärtsstreuung)
NIS:	nuclear inelastic scattering (unelastische Kernstreuung)
NRS:	nuclear resonant scattering (resonante Kernstreuung)
PDOS:	projizierte Phononenzustandsdichte
PREM:	preliminary-reference Earth model (vorläufiges Erdmodell)
rPDOS:	reduzierte projizierte Phononenzustandsdichte
RXRD:	radial X-ray diffraction (radiale Röntgenbeugung)
TA:	transversal akustisch
XRD:	X-ray diffraction (Röntgenbeugung)

A.4 Tabellen

Spektrum	p (GPa)	V/V_0	$\Theta_{D,HT}$ (K)	$\mathfrak{g}_{D,HT}$	$\Theta_{D,LT}$ (K)	$\mathfrak{g}_{D,LT}$	$\Theta_{D,x}$ (K)
APS	0	1.000	427(10)	0.48(3)	459(13)	0.74(3)	436(4)
APS	3	0.982	431(12)	0.48(3)	465(15)	0.74(3)	443(7)
APS	25	0.846	492(12)	2.05(3)	577(15)	2.09(3)	519(11)
APS	36	0.818	524(12)	1.86(3)	650(15)	1.88(3)	566(14)
APS	50	0.788	583(12)	1.66(3)	718(15)	1.65(3)	621(18)
APS	70	0.754	597(12)	1.41(3)	715(15)	1.39(3)	634(19)
APS	112	0.703	656(14)	1.03(3)	773(17)	0.95(3)	691(29)
APS	133	0.683	673(14)	0.87(3)	798(17)	0.78(3)	707(31)
APS	153	0.667	681(14)	0.74(3)	822(17)	0.63(3)	731(33)
ESRF 0°	0	1.000	427(10)	2.20(3)	462(12)	---	442(4)
ESRF 0°	6.9	0.963	465(11)	2.20(3)	462(35)	---	462(6)
ESRF 0°	28	0.838	517(11)	1.93(3)	617(14)	1.79(3)	546(10)
ESRF 0°	40	0.809	550(11)	1.74(3)	653(14)	1.62(3)	579(12)
ESRF 0°	43	0.802	555(11)	1.69(3)	667(14)	1.58(3)	589(13)
ESRF 0°	52	0.784	580(11)	1.57(3)	678(14)	1.49(3)	609(14)
ESRF 0°	61	0.768	600(11)	1.46(3)	713(14)	1.39(3)	634(16)
ESRF 0°	62	0.767	599(11)	1.45(3)	712(14)	1.38(3)	634(16)
ESRF 0°	81	0.739	631(12)	1.25(3)	746(15)	1.21(3)	666(22)
ESRF 0°	110	0.705	660(12)	0.99(3)	776(15)	1.00(3)	691(25)
ESRF 0°	130	0.686	682(12)	0.84(3)	809(15)	0.87(3)	721(28)
ESRF 75°	0	1.000	426(10)	2.40(3)	460(12)	2.15(3)	441(4)
ESRF 75°	6.9	0.963	466(11)	2.40(3)	500(14)	2.15(3)	477(7)
ESRF 75°	28	0.838	519(11)	1.57(3)	616(14)	1.60(3)	548(11)
ESRF 75°	40	0.809	547(11)	1.48(3)	637(14)	1.45(3)	574(12)
ESRF 75°	43	0.802	548(11)	1.46(3)	643(14)	1.42(3)	581(13)
ESRF 75°	52	0.784	571(11)	1.40(3)	664(14)	1.33(3)	601(14)
ESRF 75°	61	0.768	594(11)	1.35(3)	705(14)	1.25(3)	629(16)
ESRF 75°	62	0.767	586(11)	1.35(3)	696(14)	1.23(3)	622(15)
ESRF 75°	81	0.739	617(12)	1.25(3)	723(15)	1.08(3)	653(21)
ESRF 75°	110	0.705	653(12)	1.14(3)	747(15)	0.89(3)	682(24)
ESRF 75°	130	0.686	674(12)	1.07(3)	777(15)	0.78(3)	707(26)

Tabelle A.1: Debye-Temperaturen und abgeleitete Grüneisen-Parameter für e-Fe mit $V_0(\mathbf{a}\text{-Fe}) = 7.09 \text{ cm}^3/\text{mol}$ und $V_0(\mathbf{e}\text{-Fe}) = 6.73 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Spektrum	p (GPa)	V (10^{-30} m^3)	V/V_0	$E(E_{2g})$ (meV)	$E(B_{1g})$ (meV)
ESRF 0° rPDOS	28	9.87	0.838	27.0(5)	43.8(5)
ESRF 0° rPDOS	40	9.52	0.809	28.0(5)	46.8(5)
ESRF 0° rPDOS	43	9.45	0.802	28.3(5)	48.5(5)
ESRF 0° rPDOS	52	9.24	0.784	29.8(5)	50.3(5)
ESRF 0° rPDOS	61	9.05	0.768	29.8(5)	52.0(5)
ESRF 0° rPDOS	62	9.03	0.767	31.0(5)	53.4(5)
ESRF 0° rPDOS	81	8.70	0.739	32.9(5)	55.9(5)
ESRF 0° rPDOS	110	8.30	0.705	33.9(5)	58.5(5)
ESRF 0° rPDOS	130	8.08	0.686	35.8(5)	62.0(5)

Tabelle A.2: Energiewerte der E_{2g} - und B_{1g} -Moden entnommen aus den 0° reduzierten PDOS.

Spektrum	p (GPa)	f_{LM}	$\langle \Delta x^2 \rangle$ (10^{-3} \AA^2)	D (N/m)	F_{pho} (meV/at.)	U_{pho} (meV/at.)	c_V (k_B /at.)	S_{pho} (k_B /at.)
APS	0	0.799(4)	4.21(8)	180(12)	6.1(10)	84.6(10)	2.72(1)	3.08(3)
APS	3	0.804(6)	4.09(12)	182(16)	7.2(12)	84.5(10)	2.70(1)	3.03(4)
APS	25	0.850(6)	3.04(12)	238(16)	18.8(12)	86.7(10)	2.62(1)	2.66(4)
APS	36	0.871(6)	2.59(12)	266(16)	24.6(12)	88.0(10)	2.58(1)	2.49(4)
APS	50	0.890(6)	2.19(12)	334(16)	33.6(12)	90.9(10)	2.49(1)	2.24(4)
APS	70	0.893(6)	2.11(12)	349(16)	36.0(12)	91.4(10)	2.47(1)	2.17(4)
APS	112	0.908(7)	1.81(14)	424(18)	44.5(13)	94.5(10)	2.38(1)	1.96(5)
APS	133	0.911(7)	1.74(14)	449(18)	46.8(13)	95.4(10)	2.35(1)	1.9(5)
APS	153	0.916(7)	1.64(14)	461(18)	48.3(13)	95.5(10)	2.32(1)	1.85(5)
ESRF 0°	0	0.803(4)	4.11(8)	180(12)	6.4(10)	84.4(10)	2.71(1)	3.06(3)
ESRF 0°	6.9	0.818(5)	3.77(10)	214(14)	13.2(11)	85.8(10)	2.66(1)	2.85(4)
ESRF 0°	28	0.863(5)	2.77(10)	264(14)	23.0(11)	87.9(10)	2.59(1)	2.55(4)
ESRF 0°	40	0.876(5)	2.48(10)	298(14)	28.4(11)	89.3(10)	2.54(1)	2.39(4)
ESRF 0°	43	0.879(5)	2.41(10)	304(14)	29.4(11)	89.4(10)	2.52(1)	2.35(4)
ESRF 0°	52	0.886(5)	2.27(10)	331(14)	33.1(11)	90.7(10)	2.49(1)	2.26(4)
ESRF 0°	61	0.893(5)	2.11(10)	354(14)	36.3(11)	91.6(10)	2.46(1)	2.17(4)
ESRF 0°	62	0.893(5)	2.11(10)	354(14)	36.3(11)	91.4(10)	2.45(1)	2.16(4)
ESRF 0°	81	0.902(6)	1.93(12)	393(16)	41.1(12)	93.0(10)	2.41(1)	2.04(5)
ESRF 0°	110	0.908(6)	1.81(12)	429(16)	45.0(12)	94.7(10)	2.37(1)	1.95(5)
ESRF 0°	130	0.914(6)	1.68(12)	462(16)	48.5(12)	95.6(10)	2.32(1)	1.85(5)
ESRF 75°	0	0.802(4)	4.12(8)	177(12)	6.2(10)	84.3(10)	2.71(1)	3.06(3)
ESRF 75°	6.9	0.827(5)	3.56(10)	216(14)	13.7(11)	85.9(10)	2.66(1)	2.83(4)
ESRF 75°	28	0.863(5)	2.75(10)	265(14)	23.2(11)	88.0(10)	2.58(1)	2.54(4)
ESRF 75°	40	0.874(5)	2.52(10)	295(14)	27.9(11)	89.2(10)	2.54(1)	2.41(4)
ESRF 75°	43	0.877(5)	2.47(10)	296(14)	28.4(11)	88.9(10)	2.53(1)	2.37(4)
ESRF 75°	52	0.883(5)	2.32(10)	320(14)	31.9(11)	90.3(10)	2.51(1)	2.29(4)
ESRF 75°	61	0.892(5)	2.14(10)	345(14)	35.4(11)	91.3(10)	2.47(1)	2.19(4)
ESRF 75°	62	0.890(5)	2.18(10)	336(14)	34.4(11)	90.9(10)	2.49(1)	2.22(4)
ESRF 75°	81	0.899(6)	2.00(12)	374(16)	39.1(12)	92.2(10)	2.43(1)	2.09(5)
ESRF 75°	110	0.906(6)	1.85(12)	418(16)	44.1(12)	94.3(10)	2.38(1)	1.97(5)
ESRF 75°	130	0.912(6)	1.74(12)	447(16)	47.3(12)	95.2(10)	2.34(1)	1.88(5)

Tabelle A.3: Der Lamb-Mössbauer-Faktor f_{LM} , das mittlere Auslenkungsquadrat $\langle \Delta x^2 \rangle$ und die mittlere Kraftkonstante D sowie die Phononenanteile der freien Energie F_{pho} , der inneren Energie U_{pho} , der spezifischen Wärme c_V und der Entropie S_{pho} bei 296 K für Fe abgeleitet aus den Phononenzustandsdichten.

Spektrum	ρ (GPa)	\mathbf{a} (10^{-5}) (meV^3)	K (GPa)	G (GPa)	\mathbf{r} (g/cm^3)	v_m (km/s)	v_p (km/s)	v_s (km/s)
APS	0	4.84	163	78(5)	7.87	3.51(6)	5.82(4)	3.15(6)
APS	3	4.65	180	80(16)	8.01	3.54(14)	5.99(10)	3.17(14)
APS	25	2.44	287	130(16)	9.30	4.18(14)	7.03(10)	3.74(14)
APS	36	1.71	340	167(16)	9.63	4.65(14)	7.65(10)	4.17(14)
APS	50	1.27	406	207(16)	9.99	5.07(14)	8.26(10)	4.55(14)
APS	70	1.28	498	207(16)	10.44	4.98(14)	8.61(10)	4.45(14)
APS	112	1.02	681	246(20)	11.20	5.26(18)	9.49(14)	4.68(18)
APS	133	0.92	769	264(20)	11.52	5.38(18)	9.87(14)	4.79(18)
APS	153	0.84	853	282(20)	11.81	5.50(18)	10.20(14)	4.89(18)
ESRF 0°	0	4.77	163	79(5)	7.87	3.53(6)	5.83(4)	3.17(6)
ESRF 0°	6.9	4.77	204	79(30)	8.18	3.49(50)	6.15(32)	3.11(50)
ESRF 0°	28	1.99	301	150(15)	9.40	4.45(13)	7.30(10)	3.99(13)
ESRF 0°	40	1.69	359	169(15)	9.74	4.65(13)	7.75(10)	4.17(13)
ESRF 0°	43	1.58	374	177(15)	9.82	4.74(13)	7.88(10)	4.25(13)
ESRF 0°	52	1.50	416	184(15)	10.04	4.79(13)	8.11(10)	4.28(13)
ESRF 0°	61	1.29	457	205(15)	10.25	5.00(13)	8.44(10)	4.47(13)
ESRF 0°	62	1.30	462	204(15)	10.27	4.99(13)	8.46(10)	4.46(13)
ESRF 0°	81	1.13	547	227(18)	10.66	5.16(16)	8.92(14)	4.61(16)
ESRF 0°	110	1.01	672	247(18)	11.17	5.28(16)	9.47(14)	4.71(16)
ESRF 0°	130	0.89	757	271(18)	11.48	5.46(16)	9.87(14)	4.86(16)
ESRF 75°	0	4.80	163	79(5)	7.87	3.52(10)	5.83(4)	3.16(10)
ESRF 75°	6.9	3.76	204	93(15)	8.18	3.78(13)	6.33(10)	3.38(13)
ESRF 75°	28	2.00	301	149(15)	9.40	4.45(13)	7.30(10)	3.99(13)
ESRF 75°	40	1.81	359	161(15)	9.74	4.54(13)	7.68(10)	4.07(13)
ESRF 75°	43	1.76	374	164(15)	9.82	4.58(13)	7.77(10)	4.09(13)
ESRF 75°	52	1.60	416	176(15)	10.04	4.69(13)	8.05(10)	4.19(13)
ESRF 75°	61	1.34	457	200(15)	10.25	4.94(13)	8.41(10)	4.42(13)
ESRF 75°	62	1.39	462	195(15)	10.27	4.88(13)	8.38(10)	4.36(13)
ESRF 75°	81	1.24	547	212(18)	10.66	5.00(16)	8.82(14)	4.46(16)
ESRF 75°	110	1.13	672	229(18)	11.17	5.09(16)	9.35(14)	4.53(16)
ESRF 75°	130	1.00	757	250(18)	11.48	5.25(16)	9.74(14)	4.67(16)
ESRF 0° rPDOS	28	2.12	301	144(25)	9.40	4.36(20)	7.24(15)	3.91(20)
ESRF 0° rPDOS	40	1.21	359	214(25)	9.74	5.20(20)	8.13(15)	4.68(20)
ESRF 0° rPDOS	43	0.97	374	250(25)	9.82	5.59(20)	8.49(15)	5.05(20)
ESRF 0° rPDOS	52	1.09	411	230(25)	10.02	5.33(20)	8.47(15)	4.79(20)
ESRF 0° rPDOS	61	1.14	457	223(25)	10.25	5.21(20)	8.58(15)	4.67(20)
ESRF 0° rPDOS	62	0.95	462	254(25)	10.27	5.53(20)	8.83(15)	4.97(20)
ESRF 0° rPDOS	81	0.75	547	302(30)	10.66	5.92(24)	9.44(19)	5.32(24)
ESRF 0° rPDOS	110	0.66	672	333(30)	11.17	6.09(24)	9.99(19)	5.46(24)
ESRF 0° rPDOS	130	0.51	757	397(30)	11.48	6.55(24)	10.58(19)	5.88(24)
ESRF 75° rPDOS	28	2.03	301	148(25)	9.40	4.43(20)	7.28(15)	3.97(20)
ESRF 75° rPDOS	40	2.12	359	144(25)	9.74	4.31(20)	7.53(15)	3.85(20)
ESRF 75° rPDOS	43	2.17	374	142(25)	9.82	4.27(20)	7.57(15)	3.81(20)
ESRF 75° rPDOS	52	1.84	411	160(25)	10.02	4.48(20)	7.89(15)	3.99(20)
ESRF 75° rPDOS	61	1.46	457	188(25)	10.25	4.80(20)	8.31(15)	4.28(20)
ESRF 75° rPDOS	62	1.61	462	176(25)	10.27	4.64(20)	8.24(15)	4.14(20)
ESRF 75° rPDOS	81	1.49	547	187(30)	10.66	4.71(24)	8.64(19)	4.19(24)
ESRF 75° rPDOS	110	1.36	672	201(30)	11.17	4.78(24)	9.18(19)	4.24(24)
ESRF 75° rPDOS	130	1.22	757	218(30)	11.48	4.91(24)	9.55(19)	4.36(24)

Tabelle A.4: Mittlere Schallgeschwindigkeit v_m , longitudinale Schallgeschwindigkeit v_p , transversale Schallgeschwindigkeit v_s und Schermodul G berechnet aus \mathbf{a} , dem Kompressionsmodul K [Mao67, Mao90] und der Dichte \mathbf{r} [Mao67, Mao90].

T (K)	$Q_{D,HT}$ (K)	a (10^{-4}) (meV ³)	$Q_{D,LT}$ (K)
5	369(5)	1.16(10)	343(10)
50	371(5)	1.12(9)	348(10)
100	369(5)	1.13(8)	347(10)
150	374(5)	1.10(8)	350(9)
200	370(5)	1.08(7)	351(8)
295	371(4)	1.03(6)	357(6)
309	372(5)	1.05(7)	355(8)
350	376(5)	1.00(7)	361(8)
400	370(5)	1.06(7)	354(8)
450	368(5)	1.04(7)	356(8)
480	367(5)	1.05(7)	355(8)
500	363(5)	1.10(8)	350(8)
520	363(5)	1.08(8)	351(8)
540	363(5)	1.09(8)	351(8)
570	362(5)	1.10(8)	349(8)
600	365(5)	1.11(8)	349(8)
630	360(5)	1.12(8)	347(8)
660	357(5)	1.13(8)	346(8)

Tabelle A.5: Temperaturabhängige Hoch- und Tieftemperatur-Debye-Temperatur von $Fe_{65}Ni_{35}$.

T (K)	f_{LM}	$\langle \Delta x^2 \rangle$ (10^{-3} \AA^2)	D (N/m)	F_{pho} (meV/at.)	U_{pho} (meV/at.)	c_V (k_B /at.)	S_{pho} (k_B /at.)
5	0.907(7)	1.82(15)	137(6)	35.7(14)	35.7(10)	6.27(10)E-4	2.02(4)E-4
50	0.889(6)	2.20(13)	140(6)	35.7(14)	36.7(10)	0.57(1)	0.231(4)
100	0.867(7)	2.68(16)	138(6)	33.0(13)	41.5(10)	1.66(1)	0.98(2)
150	0.830(5)	3.49(12)	141(6)	27.7(11)	50.3(10)	2.24(1)	1.75(3)
200	0.788(6)	4.47(15)	138(6)	18.0(7)	60.4(10)	2.54(1)	2.46(4)
295	0.723(4)	6.09(12)	138(6)	-6.1(2)	82.3(10)	2.77(1)	3.48(6)
309	0.716(6)	6.25(15)	139(6)	-10.2(7)	85.7(10)	2.79(1)	3.60(7)
350	0.690(6)	6.93(15)	142(6)	-22.6(7)	95.8(10)	2.83(1)	3.92(7)
400	0.651(6)	8.04(15)	137(6)	-42.0(7)	108(1)	2.87(1)	4.35(8)
450	0.615(6)	9.09(15)	136(6)	-61.9(7)	120(1)	2.90(1)	4.70(8)
480	0.592(6)	9.82(15)	135(6)	-74.9(7)	128(1)	2.91(1)	4.90(8)
500	0.572(6)	10.5(2)	133(6)	-84.9(7)	133(1)	2.92(1)	5.05(8)
520	0.562(6)	10.8(2)	132(6)	-93.5(7)	138(1)	2.93(1)	5.16(8)
540	0.548(6)	11.3(2)	132(6)	-103(1)	143(1)	2.93(1)	5.28(8)
570	0.531(6)	11.9(2)	132(6)	-117(1)	150(1)	2.94(1)	5.44(8)
600	0.517(6)	12.3(2)	134(6)	-130(1)	158(1)	2.94(1)	5.57(8)
630	0.492(6)	13.3(2)	130(6)	-146(1)	166(1)	2.95(1)	5.75(8)
660	0.471(6)	14.1(2)	128(6)	-163(1)	173(1)	2.96(1)	5.92(8)

Tabelle A.6: Temperaturabhängigkeit des Lamb-Mössbauer-Faktors f_{LM} , des mittleren Auslenungsquadrates $\langle \Delta x^2 \rangle$ und der mittleren Kraftkonstante D sowie der Phononenanteile der freien Energie F_{pho} , der inneren Energie U_{pho} , der spezifischen Wärme c_V und der Entropie S_{pho} für $Fe_{65}Ni_{35}$.

p (GPa)	V/V_0	V (10^{-29} m^3)	a (10^{-5}) (meV^3)	v_m (km/s)	$Q_{D,LT}$ (K)	$Q_{D,HT}$ (K)
0	1.000	4.65	10.3(5)	2.72(4)	357(6)	371(4)
1.5	0.989	4.60	8.8(9)	2.85(9)	376(14)	373(8)
3.1	0.976	4.54	8.6(8)	2.86(8)	379(11)	377(7)
5.3	0.960	4.46	7.3(8)	3.01(10)	400(14)	384(7)
7.1	0.949	4.41	6.8(7)	3.07(10)	410(13)	393(7)
10.4	0.931	4.33	5.1(6)	3.37(12)	453(16)	417(8)
12.9	0.918	4.27	4.7(6)	3.43(13)	463(18)	422(8)
17.3	0.895	4.16	3.9(5)	3.62(14)	492(19)	448(8)

Tabelle A.7: Druckabhängige Hoch- und Tieftemperatur-Debye-Temperatur von $Fe_{65}Ni_{35}$.

p (GPa)	f_{LM}	$\langle \Delta x^2 \rangle$ (10^{-3} \AA^2)	D (N/m)	F_{pho} (meV/at.)	U_{pho} (meV/at.)	c_V (k_B /at.)	S_{pho} (k_B /at.)
0	0.722(4)	6.09(10)	138(6)	-6.0(10)	82.3(10)	2.77(1)	3.48(6)
1.5	0.733(14)	5.83(35)	139(12)	-5.4(18)	82.4(10)	2.77(1)	3.45(22)
2.3	0.734(14)	5.79(35)	139(12)	-4.7(18)	82.4(10)	2.77(1)	3.43(22)
3.1	0.738(8)	5.68(20)	141(8)	-4.4(15)	82.5(10)	2.77(1)	3.42(17)
5.3	0.755(8)	5.27(20)	147(8)	-2.6(15)	82.8(10)	2.76(1)	3.36(17)
7.1	0.768(8)	4.94(19)	153(9)	-0.6(15)	83.0(10)	2.75(1)	3.29(16)
10.4	0.795(10)	4.29(23)	171(10)	4.7(15)	83.8(10)	2.72(1)	3.11(16)
12.9	0.799(14)	4.20(35)	175(12)	5.7(18)	84.0(10)	2.71(1)	3.08(22)
17.3	0.818(14)	3.76(35)	197(12)	10.8(18)	84.9(10)	2.68(1)	2.92(22)

Tabelle A.8: Druckabhängigkeit des Lamb-Mössbauer-Faktors f_{LM} , des mittleren Auslenkungsquadrates $\langle \mathbf{D}x^2 \rangle$ und der mittleren Kraftkonstante D sowie der Phononenanteile der freien Energie F_{pho} , der inneren Energie U_{pho} , der spezifischen Wärme c_V und der Entropie S_{pho} für $Fe_{65}Ni_{35}$.

T (K)	r (kg/m ³)	$Q_{D,HT}$ (K)	a (10 ⁻⁵) (meV ³)	$Q_{D,LT}$ (K)	v_m (km/s)
11	11978	390(6)	7.8(8)	392(13)	3.11(10)
74	11972	376(6)	11.5(15)	344(14)	2.73(11)
201	11952	361(6)	16.6(28)	305(15)	2.42(12)
298	11939	366(6)	14.9(7)	315(5)	2.51(4)
400	11933	359(7)	14.5(8)	319(6)	2.53(5)
500	11940	363(7)	12.9(8)	331(7)	2.63(5)
540	11935	364(7)	13.1(10)	330(8)	2.62(6)

Tabelle A.9: Hoch- und Tieftemperatur-Debye-Temperatur sowie die Schallgeschwindigkeit von $Fe_{72}Pt_{28}$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Dichte wurde mit Daten aus [Sum79] berechnet.

T (K)	f_{LM}	$\langle \Delta x^2 \rangle$ (10 ⁻³ Å ²)	D (N/m)	F_{pho} (meV/at.)	U_{pho} (meV/at.)	c_v (k _B /at.)	S_{pho} (k _B /at.)
11	0.916(6)	1.65(4)	149(6)	37.8(40)	37.8(10)	5.4(2)E-3	1.7(1)E-3
74	0.889(6)	2.19(4)	140(6)	35.6(40)	38.8(10)	1.09(1)	0.50(2)
201	0.769(7)	4.92(5)	130(7)	16.3(50)	60.2(10)	2.56(1)	2.53(8)
298	0.695(7)	6.80(5)	134(7)	-8.2(50)	82.9(10)	2.78(1)	3.55(11)
400	0.610(8)	9.24(6)	129(8)	-45.1(60)	108(1)	2.88(1)	4.43(13)
500	0.565(8)	10.7(6)	131(8)	-84.3(60)	133(1)	2.92(1)	5.04(15)
540	0.535(9)	11.7(7)	132(9)	-102(7)	143(1)	2.93(1)	5.26(17)

Tabelle A.10: Der Lamb-Mössbauer-Faktor f_{LM} , das mittlere Auslenkungsquadrat $\langle \Delta x^2 \rangle$ und die mittlere Kraftkonstante D sowie die Phononenanteile der freien Energie F_{pho} , der inneren Energie U_{pho} , der spezifischen Wärme c_v und der Entropie S_{pho} für $Fe_{72}Pt_{28}$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

T (K)	$w_{TA_1(110)}$ (meV)	$w_{E_{max}}$ (meV)
11	8.4(4)	34.3(4)
74	8.4(4)	33.2(4)
201	10(4)	33.3(4)
298	11(3)	33.2(4)
400	11.6(3)	32.8(4)
500	10.6(3)	31.6(4)
540	11.7(3)	32.2(4)

Tabelle A.11: Temperaturabhängigkeit der Lagen der $TA_1(110)$ -Mode und der maximalen Phononenenergie von $Fe_{72}Pt_{28}$.

p (GPa)	V/V_0	Orien- tierung	$\Theta_{D,HT}$ (K)	\mathbf{a} (10^{-4}) (meV ³)	$\Theta_{D,LT}$ (K)
0	1.000	Pulver	243(5)	6.37(40)	195(4)
0	1.000	0°	253(5)	6.31(30)	195(3)
0	1.000	80°	245(5)	5.99(30)	199(3)
1.3	0.967	0°	254(6)	5.18(40)	208(5)
1.3	0.967	80°	255(6)	4.86(50)	213(7)
3.5	0.924	0°	247(6)	4.58(60)	217(9)
6.1	0.886	0°	258(6)	3.18(50)	245(12)
6.1	0.886	80°	258(6)	3.18(50)	245(12)
7	0.875	0°	269(7)	3.73(50)	233(10)
8	0.864	80°	268(7)	3.03(40)	249(10)

Tabelle A.12: Hoch- und Tieftemperatur-Debye-Temperatur für das Sn-Untergitter in SnO in Abhängigkeit vom Druck.

p (GPa)	Orien- tierung	f_{LM}	$\langle \Delta x^2 \rangle$ (10^{-3} \AA^2)	D (N/m)	F_{pho} (meV/at.)	U_{pho} (meV/at.)	c_V (k_B /at.)	S (k_B /at.)
0	Pulver	0.272(8)	8.89(20)	133(9)	-44.6(10)	79.8(5)	2.89(1)	4.85(10)
0	0°	0.276(8)	8.79(20)	146(10)	-41.9(10)	80.1(5)	2.88(1)	4.75(10)
0	80°	0.283(8)	8.62(20)	135(9)	-43.9(10)	79.8(5)	2.89(1)	4.82(10)
1.3	0°	0.306(11)	8.09(24)	146(10)	-41.1(13)	80.1(6)	2.88(1)	4.72(15)
1.3	80°	0.322(11)	7.74(23)	145(10)	-40.5(13)	80.1(6)	2.88(1)	4.69(15)
3.5	0°	0.311(12)	7.97(26)	136(10)	-42.9(13)	79.9(6)	2.89(1)	4.78(15)
6.1	0°	0.378(13)	6.64(23)	146(10)	-38.4(13)	80.1(6)	2.88(1)	4.62(15)
6.1	80°	0.376(13)	6.68(23)	147(10)	-38.5(13)	80.1(6)	2.88(1)	4.62(15)
7	0°	0.373(14)	6.73(25)	159(11)	-35.7(14)	80.4(6)	2.87(1)	4.52(15)
8	80°	0.402(15)	6.22(25)	158(11)	-35.3(14)	80.3(6)	2.87(1)	4.50(15)

Tabelle A.13: Der Lamb-Mössbauer-Faktor f_{LM} , das mittlere Auslenkungsquadrat $\langle \mathbf{D}x^2 \rangle$ und die mittlere Kraftkonstante D sowie die Phononenanteile der freien Energie F_{pho} , der inneren Energie U_{pho} , der spezifischen Wärme c_V und der Entropie S_{pho} für das Sn-Untergitter in SnO in Abhängigkeit vom Druck.

p (GPa)	V/V_0	P1 (meV)	P2 (meV)	P3 (meV)	S1 (meV)	S2 (meV)
0	1.000	8.0(3)	17.0(3)	24.1(2)	9.8(2)	14.0(2)
1.3	0.967	9.3(3)	16.5(3)	24.3(2)	10.0(2)	14.3(2)
6.1	0.886	10.9(3)	17.7(3)	25.6(2)	10.7(2)	15.3(2)

Tabelle A.14: Positionen der Merkmal P1,2,3 und S1,2 in den partiellen reduzierten PDOS-Spektren aus Abbildung 7.16 von SnO.

A.5 Publikationen

H. Giefers, F. Porsch, G. Wortmann, „*Kinetics of the Disproportionation of SnO*“, in Vorbereitung.

H. Giefers, F. Porsch, G. Wortmann, „*High-pressure EXAFS and XRD investigation of unit cell parameters of SnO*“, Physica Scripta, im Druck.

G. Wortmann, K. Rupprecht, H. Giefers, „*High-Pressure Studies of Magnetism and Lattice Dynamics by Nuclear Resonant Scattering of Synchrotron Radiation*“, Hyperfine Interactions **144/145**, 103-117 (2002).

R. Niewa, Z. Hu, C. Grazioli, U. Rößler, M.S. Golden, M. Knupfer, J. Fink, H. Giefers, G. Wortmann, F.M.F. de Groot, F.J. DiSalvo, „*XAS spectra of Ce₂[MnN₃] at the Ce-M_{4,5}, Ce-L₃, Mn-L_{2,3} and N-K thresholds*“, Journal of Alloys and Compounds **346**, 129-133 (2002).

H. Giefers, R. Lübbers, K. Rupprecht, G. Wortmann, D. Alfè, A.I. Chumakov, „*Phonon spectroscopy of oriented hcp iron*“, High Pressure Research **22**, 501-506 (2002).

K. Rupprecht, T. Friedmann, H. Giefers, G. Wortmann, B. Doyle, J. Zukrowski, „*High-pressure/high-temperature NFS study of magnetism in LuFe₂ and ScFe₂*“, High Pressure Research **22**, 189-194 (2002).

H.K. Mao, J. Xu, V.V. Struzhkin, J. Shu, R.J. Hemley, W. Sturhahn, M.Y. Hu, E.E. Alp, L. Vocadlo, D. Alfè, G.D. Price, M.J. Gillan, M. Schwoerer-Böhning, D. Häusermann, P. Eng, G. Shen, H. Giefers, R. Lübbers, G. Wortmann, „*Phonon Density of States of Iron up to 153 Gigapascals*“, Science **292**, 914-916 (2001).

C. Grazioli, Z. Hu, M. Knupfer, G. Graw, G. Behr, M.S. Golden, J. Fink, H. Giefers, G. Wortmann, K. Attenkofer, „*Characteristic temperature dependence of the 4f occupancy in the Kondo system CeSi₂*“, Physical Review B **63**, 115107-1-5 (2001).

R. Lübbers, H. Giefers, K. Rupprecht, G. Wortmann, A.I. Chumakov, „*High-Pressure Phonon Spectroscopy of Oriented hcp Iron*“, ESRF Highlights 2000, 48-49 (2000).

Yu.S. Grushko, E.G. Alekseev, V.S. Kozlov, L.I. Molkanov, G. Wortmann, H. Giefers, K. Rupprecht, M.A. Khodorkovskii, „*¹⁶¹Dy Mössbauer study of the endohedral metallofullerens Dy@C_n (n = 80, 82, 84)*“, Hyperfine Interactions **126**, 121-126 (2000).

H. Giefers, F. Nessel, S.I. Györy, M. Strecker, G. Wortmann, Yu.S. Grushko, E.G. Alekseev, V.S. Kozlov, „*Gd-L_{III} EXAFS study of structural and dynamic properties of Gd@C₈₂ between 10 and 300 K*“, Carbon **37**, 721-725 (1999).

Sowie die Beiträge in den HASYLAB-Berichten in den Jahren 1998-2003:

H. Giefers, F. Porsch, G. Wortmann, „*Preferential orientation of tin oxides powders: Texture analysis of SnO, Sn₂O₃ and SnO₂*“, 671 (2003).

H. Giefers, F. Porsch, G. Wortmann, „*High-pressure EXAFS and EDXRD investigation of the lattice parameters of SnO*“, 617 (2003).

H. Giefers, F. Porsch, G. Wortmann, „*High pressure in situ XRD study of the disproportionation of SnO*“, 609 (2003).

- F. Porsch, M. Knapp, Th. Röder, H. Giefers, G. Wortmann, „*On the structure of Sn₂O₃*”, 659 (2003).
- H. Giefers, F. Porsch, „*Ex situ XRD study of the disproportionation of SnO*“, 259 (2002).
- H. Giefers, F. Porsch, „*In situ XRD study of the disproportionation of SnO*“, 299 (2002).
- H. Giefers, F. Porsch, G. Wortmann, „*XAFS Investigation of the disproportionation of SnO*“, 455 (2002).
- U. Ponkratz, F. Porsch, A. Schiwiek, H. Giefers, Ch. Lathe, G. Wortmann, „*Angle dispersive X-ray diffraction studies in a diamond anvil cell*“, 481 (2002).
- U. Ponkratz, F. Porsch, H. Giefers, G. Wortmann, „*A new set-up for strain measurements under high pressure at beamline F3*“, 977 (2002).
- H. Giefers, T. Friedmann, K. Rupprecht, G. Wortmann, H. Winkler, H. Paulsen, V. Schünemann, R. Benda, P. Wegner, A.X. Trautwein, H. Franz, H. Toftlund, „*Pressure induced spin-crossover in an iron(II) molecular crystal studied by nuclear resonant forward scattering*“, 225 (2001).
- H. Giefers, G. Wortmann, „*EXAFS study of SnO and SnO₂ between 22 K and 623 K*“, 779 (2000).
- H. Giefers, G. Wortmann, „*High-resolution EXAFS study of the pressure-induced tetragonal to orthorhombic phase transition in SnO*“, 785 (2000).
- T. Friedmann, H. Giefers, K. Attenkofer, G. Wortmann, „*High-resolution XMCD study of the Lu-L_{2,3} edges in LuFe₂*“, 787 (2000).
- C. Grazioli, Z. Hu, H. Giefers, K. Attenkofer, G. Graw, G. Behr, M.S. Golden, G. Wortmann, J. Fink, „*A Ce-L₃ XAS study of the temperature dependence of the 4f occupancy in the Kondo system CeSi₂*“, 229 (1999).
- H. Giefers, G. Wortmann, O.I. Barkolov, E.G. Ponyatovskii, „*EXAFS Study of Amorphous Al₃₂Ge₆₈*“, 791 (1999).
- H. Giefers, G. Wortmann, „*High-Pressure EXAFS Study of the Tetragonal to Orthorhombic Phase Transition in SnO*“, 799 (1999).
- H. Giefers, G. Wortmann, „*Local Structure of Er³⁺ in LiNbO₃ from Polarisation-Dependent EXAFS in Fluorescence Mode*“, 827 (1999).
- M. Strecker, H. Giefers, S.I. Györy, K. Attenkofer, G. Wortmann, „*A versatile high-pressure cell for XAS and XMCD studies in the energy range 6-10 keV*“, 839 (1998).
- S.I. Györy, H. Giefers, G.A. Stewart, A.V.J. Edge, G. Wortmann, „*High-resolution XANES studies of CMR manganites Gd_{0.66}A_{0.33}MnO₃ (A= Ca, Sr, Ba)*“, 845 (1998).
- H. Giefers, S.I. Györy, G. Wortmann, Yu.S. Grushko, V.L. Aksenov, „*Rb-EXAFS study of orthorhombic RbC₆₀: Off-center position of Rb on the octahedral site*“, 847 (1998).
- H. Giefers, S.I. Györy, G. Wortmann, Yu.S. Grushko, „*(Gd,Dy)-L_{III} EXAFS studies of the structural and dynamic properties of Gd@C₈₂ and Dy@C₈₂*“, 849 (1998).

Sowie die ESRF-Experiment-Berichte:

H. Giefers, U. Ponkratz, K. Rupprecht, G. Wortmann, A.I. Chumakov, „*Phonon spectroscopy on oriented hcp iron at pressures up to 150 GPa*“, Exp. Nr. HS2083, http://ftp.esrf.fr/pub/UserReports/25337_A.pdf, (2003).

H. Giefers, K. Rupprecht, U. Ponkratz, G. Wortmann, A.I. Chumakov, O. Leupold, „*Phonon spectroscopy at oriented hcp iron at pressures up to 150 GPa*“, Exp. Nr. HS1765, http://ftp.esrf.fr/pub/UserReports/22749_A.pdf, (2002).

H. Giefers, K. Rupprecht, G. Wortmann, „*High-pressure phonon spectroscopy of Fe-Ni alloys*“, Exp. Nr. HS1614, http://ftp.esrf.fr/pub/UserReports/21400_A.pdf, (2002).

F. Averseng, H. Paulsen, A.X. Trautwein, P. Wegner, H. Winkler, H. Giefers, K. Rupprecht, G. Wortmann, H. Toftlund, „*Pressure-induced changes of the vibrational entropy of spin-crossover complexes studied by nuclear resonant scattering of synchrotron radiation*“, Exp. Nr. CH1049, http://ftp.esrf.fr/pub/UserReports/19931_A.pdf, (2002).

H. Giefers, K. Rupprecht, G. Wortmann, O. Leupold, „*High-pressure spectroscopy of Fe-Ni alloys*“, Exp. Nr. HS1488, http://ftp.esrf.fr/pub/UserReports/19843_A.pdf, (2001).

K. Rupprecht, H. Giefers, T. Friedmann, G. Wortmann, J. Zukrowski, A. Schiwiek, F. Porsch, „*High-pressure study of combined 3d-4f magnetism in RFe₂ Laves phases*“, Exp. Nr. HS1325, http://ftp.esrf.fr/pub/UserReports/18647_A.pdf, (2001).

R. Lübbers, H. Giefers, K. Rupprecht, G. Wortmann, A.I. Chumakov, „*Phonon spectroscopy with nuclear scattering at high pressure: Lattice dynamics of a- and e-iron*“, Exp. Nr. HS1175, http://ftp.esrf.fr/pub/UserReports/16904_A.pdf, (2000).

H. Giefers, M. Strecker, G. Wortmann, K. Attenkofer, G. Schütz, F. Baudelet, A. Fontaine, J. Przewoznik, „*XMCD of Gd garnets and Laves phases under high pressure*“, Exp. Nr. HE371, http://ftp.esrf.fr/pub/UserReports/10513_A.pdf, (1998).

Danksagung

Am Ende dieser Arbeit möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich auf dem Weg dorthin unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Gerhard Wortmann für die Möglichkeit zur Promotion in seiner Arbeitsgruppe sowie für die Vergabe dieses sehr aktuellen Themas. Die zahlreichen Diskussionen haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Die vielen Messreisen, Konferenzen und Workshops ermöglichten mir die Welt zu sehen und manchen interessanten Einblick in ihr Inneres zu gewinnen.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei den verbliebenen Gruppenmitgliedern Ulrich Ponkratz, Kirsten Rupprecht und Stefan Roitsch für das angenehme Arbeitsklima der vergangenen Jahre sowie für die Unterstützung bei den Messungen in Grenoble und Hamburg.

Die zahlreichen Messungen zur Reaktionskinetik am SnO wären ohne die Hilfe von Felix Porsch nicht denkbar gewesen. Bei den gemeinsamen Messungen, Auswertungen und Mittagessen in Hamburg gab er einen Teil seiner Erfahrungen an mich weiter.

Die vorgestellte Dissertation baut auf der Pionierarbeit von Rainer Lübbbers auf. Seine Vorarbeiten zu dieser Arbeit und seine Starthilfen in die NIS-Welt haben sehr zum Erfolg beigetragen. Bedanken möchte ich mich hierfür und für die Einweisung in der neuen Welt in Chicago.

Den ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Holzapfel danke ich für die langjährige gute Zusammenarbeit. Herrn Prof. Dr. W.B. Holzapfel danke ich für die freundliche Zusage, als zweiter Gutachter zur Verfügung zu stehen. Andreas Schiwiek konnte mir nicht nur zu vielen Fragen in der Hochdruckphysik eine Antwort geben, sondern er half mir auch bei so manchen Fragen des alltäglichen Lebens. Wilfried Bröckling und Werner Sievers waren immer die richtigen Ansprechpartner bei Computerfragen und technischen Problemen. Falls einmal der Rubinmessplatz verstellt war, konnte Wilfried den Fehler meist schnell beseitigen.

Ohne die gut funktionierende mechanische Werkstatt wäre diese experimentelle Arbeit kaum denkbar gewesen. Stellvertretend für die Mitarbeiter in unserer mechanischen Werkstatt möchte ich mich bei Herrn Bernhard Lange und Herrn Franz Risse bedanken.

Herr Heinz-Dietrich Niggemeier half mir bei der Herstellung der großen Anzahl von *ex situ*-Proben der Disproportionierung von SnO. Die sich dabei ergebenden Gespräche auch jenseits der Physik waren eine willkommene Abwechslung.

Da die Experimente dieser Arbeit nicht in Paderborn stattfinden konnten, und ich verschiedene Orte dieser Welt dafür bereisen durfte, möchte ich nun auch den hilfsbereiten Menschen danken, die mich außerhalb von Paderborn bei den Messungen unterstützt haben. Zunächst gilt mein Dank dem Team an der ESRF in Grenoble, vor allem Sasha Chumakov, Olaf Leupold, Alessandro Barla, Bryan Doyle und Rudolf Ruffer. Die ruhige

Art von Sasha ließ die selten vorkommenden Probleme nicht so schlimm wirken. Mit Olaf konnte ich das französische Leben nicht nur in Grenoble sondern auch in Bordeaux genießen. Die Ausflüge in die Stadt, in die Berge oder ans Meer ließen die vielen anstrengenden Nachtschichten am Messplatz, bei denen er oft bis spät in die Nacht anwesend war, vergessen. Die vielen ausgeliehen Musik-CDs von Alessandro ließen die Nächte am Messplatz nicht so lang erscheinen.

Die NIS-SnO-Experimente und die von Eisen bis 153 GPa fanden an der APS bei Chicago statt. Dort möchte ich allen voran Wolfgang Sturhahn, Michael Y. Hu und Ercan Alp für die ausgesprochen gute Betreuung danken. Wolfgang blieb auch bei einem nächtlichen Anrufen um vier Uhr morgens ganz ruhig bei der Klärung des Problems. Für die Betreuung der Druckmessung und denen sich dabei ergebenden interessanten Gesprächen möchte ich mich bei Michael bedanken. Ercan danke ich nicht nur für seine fürsorgliche Betreuung, sondern auch für das schöne Essen beim Kubaner in Naperville.

Viele EXAFS-Experimente, auch wenn diese keine Berücksichtigung in dieser Arbeit finden, führte ich am HASYLAB in Hamburg durch. Stellvertretend für die vielen Betreuer, die ich kennen lernen durfte, sei Edmund Welter gedankt.

An dieser Stelle danke ich noch einmal allen ungenannt gebliebenen Personen an den Messplätzen der ESRF, der APS und des HASYLABs und sonst wo auf der Welt, ohne deren Hilfe diese Arbeit nie entstanden wäre.

Zum Schluss gilt mein Dank all denen, die mich privat unterstützt haben, vor allem meinen Eltern, die meinen Weg stets fürsorglich begleitet haben, meinem Bruder Martin für seine Hilfe in allen Lebensbereichen und für die Durchsicht dieser Arbeit. Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Verlobten Claudia Weskamp für die Durchsicht der Arbeit und für die Erkenntnis, dass es auch ein Leben jenseits der Physik gibt. Danke!

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen dazu verwendet habe und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Paderborn, 27.01.2004

(Hubertus J. Giefers)