

# Bachelorarbeit: Gitterschwingungen in Nano-Formgedächtnismaterialien

Christoph Hertle

Universität Konstanz  
Fachbereich Physik  
Lehrstuhl Prof. Dr. Peter Nielaba  
3. August 2010



Hiermit versichere ich, dass ich diese Bachelorarbeit selbständig verfasst habe und keine anderen Hilfsmittel als die Angegebenen benutzt habe. Die Stellen, die anderen Werken dem Wortlaut oder dem Sinne nach entnommen sind, habe ich in jedem einzelnen Falle durch Angaben der Quelle, auch der benutzten Sekundärliteratur, als Entlehnung kenntlich gemacht.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>11</b>
2.1	Gitterdynamik . . . . .	11
2.1.1	Hamilton-Operator für einen Kristall . . . . .	11
2.1.2	Das adiabatische Potential . . . . .	11
2.1.3	Aufstellen der Bewegungsgleichungen der Auslenkungen der Ionen	13
2.1.3.1	Harmonische Näherung . . . . .	14
2.1.3.2	Newtonsche Bewegungsgleichungen in harmonischer Näherung . . . . .	15
2.1.3.3	Dynamische Matrix . . . . .	16
2.1.4	Phononendispersionsrelation . . . . .	17
2.2	Die verwendeten Potentiale . . . . .	19
2.2.1	Das Tight-Binding-Potential in Second-Moment-Näherung . . . . .	19
2.2.2	Das verwendete EAM-Potential . . . . .	23
<b>3</b>	<b>Methodik</b>	<b>25</b>
3.1	Ausdruck für die dynamische Matrix für Potential der Form (2.42) . . . . .	25
<b>4</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>29</b>
4.1	Phononendispersionsrelation für kubisch-raumzentriertes Eisen bei $T = 0 K$	29
4.2	Phononendispersionsrelation für reines Nickel für $T = 0 K$ . . . . .	29
4.2.1	Phononendispersionsrelation für kubisch-flächenzentriertes Nickel bei $T = 0 K$ . . . . .	29
4.2.2	Phononendispersionsrelation für kubisch raumzentriertes Nickel bei $T = 0 K$ . . . . .	32
4.2.2.1	Soft-Modes . . . . .	34
4.3	Phononendispersionsrelation für NiTi in B2-Struktur bei $T = 0 K$ . . . . .	35
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>43</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>45</b>

## *Inhaltsverzeichnis*

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Hysteresekurve eines martensitischen Phasenübergangs [1]. . . . .	8
2.1	Zur Bezeichnung der Vektoren für die Gitterschwingungen . . . . .	13
2.2	Phononendispersionsrelation für Yb in fcc-Struktur, die gefüllten und leeren Kreise sind die gemessenen Daten, die durchgezogenen Linien stellen Berechnungen dar, denen ein Born-von-Karman-Modell zu Grunde liegt [2]. Zur anschaulichen Bezeichnung der Symmetriepunkte sei auf Abb. 2.3 verwiesen. . . . .	18
2.3	Brillouin-Zone für kfz (a) bzw. krz (b) Gitter mit den Standardbezeichnungen für die Symmetriepunkte [3] . . . . .	18
4.1	Phononendispersionsrelation für krz Eisen bei $T = 0 K$ [4]. Die durchgezogenen Linien stellen die Berechnungen mit dem EAM-Potential dar, die Symbole sind experimentelle Daten für $T = 296 K$ aus [5, 6] . . . . .	30
4.2	Phononendispersionsrelationen für kfz Nickel bei $T = 0 K$ . . . . .	31
4.3	Phononendispersionsrelationen für krz Nickel bei $T = 0 K$ . . . . .	33
4.4	Phononendispersionsrelationen für NiTi in der B2-Phase bei $T = 0 K$ . . .	36
4.5	Innere Energie pro Atom des NiTi-Kristalls entlang eines linearen Transformationspfades aus der B19'- Struktur in die B2-Struktur. Für $\epsilon = 0$ befindet sich der Kristall in der B19'-Struktur, für $\epsilon = 1$ ist der Kristall in der B2-Struktur [7]. . . . .	40

## *Abbildungsverzeichnis*

# Tabellenverzeichnis

2.1	Werte der Parameter für das Potential (2.66) [8]. $A$ und $\xi$ in eV, $d$ in $\text{\AA}$ , $p$ und $q$ dimensionslos. . . . .	23
4.1	Vergleich von den in dieser Arbeit berechneten Werten für das Tight-Binding-Potential aus [8], den aus dem EAM-Potential berechneten Werten aus [4] und den experimentellen Daten aus [9] für die Phononenenergien der Gitterschwingungen von kfz Nickel Bei $T = 0\text{ K}$ . . . . .	30
4.2	Vergleich der Phononenenergien für einige Punkte der Brillouin-Zone für die Gitterschwingungen von krz Nickel. Die Werte für das Tight-Binding-Potential stammen aus den Berechnungen dieser Arbeit, die Werte für das EAM-Potential wurden Abb. 4.3b entnommen. Es ist $i = \sqrt{-1}$ die imaginäre Einheit. . . . .	32
4.3	Vergleich der Größe der Frequenzen der Gitterschwingungen für B2-NiTi aus den Berechnungen dieser Arbeit für das Tight-Binding-Potential aus [8] und der Größe der Frequenzen aus der <i>ab initio</i> Berechnung aus [10] für einige Punkte der ersten Brillouin-Zone. Die Werte der <i>ab initio</i> Berechnung wurden dabei direkt aus Abb. 4.4b abgelesen, mit Ausnahme der maximalen Frequenz am Punkt $\frac{2\pi}{a_0} [\frac{1}{2}, 0, 0]$ welche in [10] angegeben ist. Es ist $i = \sqrt{-1}$ die imaginäre Einheit. . . . .	37

## *Tabellenverzeichnis*

# 1 Einleitung

Seit der Entdeckung des faszinierenden Formgedächtniseffekts haben es Formgedächtnismaterialien zu einer Vielzahl von Anwendungen geschafft. So wurden Antennen für Raumfahrzeuge entwickelt, die sich durch die wärmende Sonnenstrahlung im Weltall selbständig auf Grund des Formgedächtniseffekts entfalten [11]. Desweiteren werden Formgedächtnismaterialien in der Auto- und Luftfahrtindustrie unter anderem für Aktoren verwendet. Ein weiteres Anwendungsgebiet sind medizinische Geräte [10].

Der Formgedächtniseffekt basiert auf martensitischen Phasenübergängen. Dies sind diffusionslose strukturelle Umwandlungen der Kristallstruktur, bei denen sich die Atompositionen durch koordinierte, meist scherungsähnliche Bewegungen verschieben [4, 12]. Die Bewegungen der Atome sind dabei deutlich kleiner als die Gitterkonstante. Thermisch induzierte martensitische Phasenübergänge weisen Hysterese auf und sind durch vier Temperaturen gekennzeichnet (siehe Abb. 1.1). Bei der Martensit-Start-Temperatur  $M_s$  beginnt die martensitische Phasenumwandlung und es bilden sich in der Matrix des Austenitgitters Martensitkeime<sup>1</sup>. Mit der Martensit-End-Temperatur  $M_f$  ist die martensitische Umwandlung abgeschlossen und der Martensitanteil des Kristalls beträgt fast hundert Prozent. Die Umwandlung der Martensitphase in die Austenitphase beginnt mit der Austenit-Start-Temperatur  $A_s$ . Der Austenitanteil im Kristall beträgt schließlich wieder fast hundert Prozent, wenn die Austenit-End-Temperatur  $A_f$  erreicht ist. Martensitische Umwandlungen gehen meist mit einer makroskopischen Formänderung der Probe einher. Bei den Formgedächtnislegierungen hat der martensitische Phasenübergang einen besonderen Einfluss auf die Formänderung der Probe. Diese besondere Formänderung wollen wir kurz an zwei Erscheinungsformen des Formgedächtniseffekts beschreiben:

- Einwegeffekt:  
Beim Einwegeffekt kann man eine Probe, die aus einem Formgedächtnismaterial besteht unterhalb der Martensit-Endtemperatur in einem bestimmten Maße verformen. Die Verformung kann rückgängig gemacht werden, indem man die Probe über die Austenit-End-Temperatur bringt. Die Probe hat dann wieder dieselbe Form wie vor der Verformung.
- Zweiwegeffekt:  
Beim Zweiwegeffekt können sowohl Verformungen, die unterhalb der Martensit-Endtemperatur vorgenommen wurden als auch Verformungen, die oberhalb der Austenit-Endtemperatur vorgenommen wurden durch Erhöhen der Temperatur

---

<sup>1</sup>Die Hochtemperaturphase von Materialien, die martensitische Phasenübergänge aufweisen nennt man Austenit, die Tieftemperaturphase Martensit.

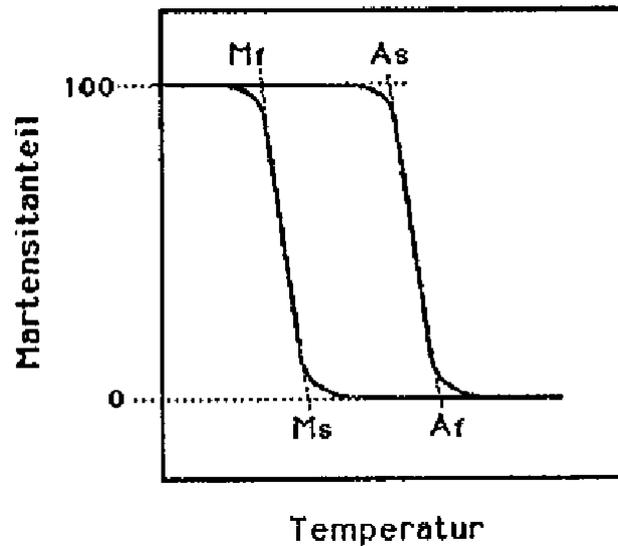


Abbildung 1.1: Hysteresekurve eines martensitischen Phasenübergangs [1].

über die Austenit-Endtemperatur bzw. Senken der Temperatur unter die Martensit-Endtemperatur rückgängig gemacht werden. Beispielsweise kann eine Feder oberhalb der Austenit-End-Temperatur lang sein und unterhalb der Martensit-End-Temperatur kurz sein. Für die Formänderung ist keine zusätzliche externe Rückstellkraft nötig. Sie erfolgt jeweils durch das Erwärmen bzw. Abkühlen und durch eine innere Spannung, die durch eine Versetzungsstruktur verursacht wird. Diese erzeugt man mit einer speziellen mechanischen Behandlung der Probe.

Zur Untersuchung dieser martensitischen Phasenübergänge bietet es sich an Molekulardynamiksimulationen durchzuführen. Für diese Simulationen ist die Kenntnis der einzelnen Kräfte auf die Atome in dem Kristall erforderlich, um die Trajektorien der einzelnen Atome zu berechnen. Diese Kräfte erhält man aus dem Potential für den Kristall, welches der gesamten Kohäsionsenergie des Kristalls entspricht. Die Simulation steht und fällt also mit der Güte des Potentials.

Eine Möglichkeit, ein solches Potential zu erhalten, ist es, einen Ansatz für das Potential aufzustellen und dessen Parameter durch Vergleich von aus diesem Potentialansatz berechneten Größen mit experimentellen Daten anzupassen. Berechnung und Vergleich der Größen, sowie Anpassung der Parameter, erfolgen solange, bis die berechneten Größen bestmöglich mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Man kann also aus dem Potential nicht nur die Kräfte auf die einzelnen Atome berechnen, sondern auch andere Größen, wie zum Beispiel die elastischen Konstanten und die Phononendispersionsrelation im Grundzustand [4]. Natürlich kann man neben den Größen, die man für die Anpassung des Potentials verwendet auch noch andere Größen berechnen. Der Vergleich von diesen Größen mit experimentellen Daten oder mit aus anderen Potentials berechneten

Größen liefert Aufschluss über die Güte und Transferierbarkeit des Potentials. Dies erfolgt im Rahmen dieser Bachelorarbeit anhand der Berechnung der Phononendispersionsrelation für eine äquiatomare Nickel-Titan-Legierung in B2-Phase<sup>2</sup> bei  $T = 0\text{ K}$ . Zu Grunde liegt ein Tight-Binding-Potential (siehe Abschnitt 2.2.1), das nicht an die Phononendispersionsrelation angepasst wurde. Desweiteren wird die Phononendispersionsrelation für reines, kubisch flächenzentriertes (kfz) Nickel und für reines, kubisch raumzentriertes (krz) Nickel in diesem Potential jeweils bei  $T = 0\text{ K}$  berechnet. Der Vergleich erfolgt dann mit experimentellen Daten, Berechnungen aus einem EAM-Potential<sup>3</sup> und mit *ab initio* Berechnungen. Außerdem wird die Phonendispersionsrelation für reines, krz Eisen für das EAM-Potential aus [4] überprüft.

Die Berechnung von Phononendispersionsrelationen ist nicht nur interessant, um die Güte und Transferierbarkeit eines Potentials zu überprüfen. Insbesondere liefert die Phononendispersionsrelationen eines Materials Aufschluss über Stabilitäten bzw. Instabilitäten verschiedener Phasen eines Materials. Dies ist nun im Falle von Formgedächtnismaterialien von besonderem Interesse, da deren Formgedächtniseffekt durch martensitische Phasenübergänge induziert wird, also mit Instabilitäten bzw. Stabilitäten bestimmter Phasen in bestimmten Temperaturbereichen zusammenhängt und diese Instabilitäten können anhand sogenannter Soft-Modes in Phononendispersionsrelationen erkannt werden.

---

<sup>2</sup>Die B2-Phase entspricht der CsCl-Struktur.

<sup>3</sup>EAM=Embedded Atom Methode

## *1 Einleitung*

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Gitterdynamik

In diesem Abschnitt werden die wesentlichen Elemente der Dynamik der Atomrümpfe bzw. Ionen erklärt werden. Dazu wird zunächst der Hamilton-Operator eines Kristalls in Erinnerung gerufen. Die quantenmechanische Betrachtung ist nötig, um zu zeigen, dass die Bewegung der Ionen durch das sogenannte adiabatische Potential bestimmt wird. Das adiabatische Potential ist von existentieller Bedeutung für die phänomenologische Theorie der Gitterdynamik [13]. Auf Grund der Existenz des adiabatischen Potentials können dann die Bewegungsgleichungen in harmonischer Näherung für die Atomrümpfe aufgestellt werden und aus diesen kann die Phononendispersionsrelation erhalten werden.

#### 2.1.1 Hamilton-Operator für einen Kristall

Für das Aufstellen der grundlegenden Gestalt des Hamilton-Operators des Kristalls ist es wichtig zu überlegen, wie dieser aufgebaut ist. Der Kristall wird hier aufgebaut aus Valenzelektronen und Atomrümpfen bzw. Ionen betrachtet werden. Die Unterscheidung zwischen inneren Schalelektronen, die stark an die Kerne gebunden sind und Valenzelektronen ist aufgrund der großen Energieaufspaltung zwischen diesen in den meisten Fällen gerechtfertigt [14]. Man kann den Hamilton-Operator für einen Kristall daher als

$$H = H_{ion} + H_{el} + H_{el-ion} \quad (2.1)$$

schreiben, mit<sup>1</sup>:

$$H_{ion} = T_{ion} + V_{ion} \quad (2.2)$$

$$H_{el} = T_{el} + V_{el} \quad (2.3)$$

$$H_{el-ion} = V_{el-ion} \quad (2.4)$$

#### 2.1.2 Das adiabatische Potential<sup>2</sup>

Wir starten mit der zeitabhängigen Schrödingergleichung:

$$H\Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar\dot{\Psi}(\mathbf{r}, t) \quad (2.5)$$

---

<sup>1</sup> $T_{ion/el}$  ist die kinetische Energie der Ionen bzw. Elektronen.

$V_{ion/el}$  ist die Wechselwirkungsenergie der Ionen bzw. Elektronen untereinander.

$V_{el-ion}$  beschreibt schließlich die Wechselwirkung zwischen Ionen und Elektronen.

<sup>2</sup>Dieser Abschnitt orientiert sich an [13].

## 2 Theoretische Grundlagen

Sofern der Hamilton-Operator  $H$  zeitunabhängig ist<sup>3</sup> - klassisch bedeutet dies, dass die Gesamtenergie erhalten ist - kann man die zeitabhängige Schrödingergleichung mittels des Separationsansatzes

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = f(t) \cdot \Psi(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

auf die zeitunabhängige Schrödingergleichung reduzieren. Dies bedeutet, dass man anstatt Gl. (2.5) die stationäre Schrödingergleichung

$$H\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

zu lösen hat. Die Lösung von Gl. (2.5) ist dann durch

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = f(t) \cdot \Psi(\mathbf{r}) = A \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \cdot \Psi(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

gegeben, wobei  $\Psi(\mathbf{r})$  eine Lösung von Gl. (2.7) ist [15].

Im Fall des Kristalls ist  $\Psi = \Psi(\{\mathbf{r}_l(t)\}, \{\mathbf{R}_n(t)\})$ <sup>4</sup>, wobei  $\Psi$  die Lösung von

$$H\Psi(\{\mathbf{r}_l(t)\}, \{\mathbf{R}_n(t)\}) = i\hbar\dot{\Psi}(\{\mathbf{r}_l(t)\}, \{\mathbf{R}_n(t)\}) \quad (2.9)$$

ist. Desweiteren ist  $H$  ein Hamilton-Operator der Gestalt aus Gl. (2.1). Die stationäre Schrödingergleichung für dieses Problem lautet:

$$H\Psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_n\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_n\}) \quad (2.10)$$

Nach der adiabatischen Näherung sind die Lösungen von Gl. (2.10) durch

$$\Psi_{\alpha v}(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_n\}) = \chi_{\alpha v}(\{\mathbf{R}_n\}) \cdot \psi_{\alpha}(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_n\}) \quad (2.11)$$

gegeben [13]. Hierbei ist  $\psi_{\alpha}(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_n\})$  die Lösung zum Energieeigenwert  $E_{el,\alpha}$  der Elektronenschrödingergleichung:

$$(H_{el} + H_{el-ion})\psi_{\alpha}(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_n\}) = E_{el,\alpha}\psi_{\alpha}(\{\mathbf{r}_l\}, \{\mathbf{R}_n\}) \quad (2.12)$$

Gl. (2.11) bedeutet, dass die Bewegung der Elektronen und Ionen separiert ist. Setzt man Gl. (2.11) in Gl. (2.10) ein und verwendet Gl. (2.12), so erhält man

$$(H_{ion} + E_{el,\alpha})\chi_{\alpha v} = E_{\alpha v}\chi_{\alpha v} \quad (2.13)$$

$$\Leftrightarrow (T_{ion} + U(\{\mathbf{R}_n\}))\chi_{\alpha v} = E_{\alpha v}\chi_{\alpha v} \quad (2.14)$$

Mit  $H_{ion} = T_{ion} + V_{ion}$  und

$$U_{\alpha}(\{\mathbf{R}_n\}) = V_{ion} + E_{el,\alpha} \quad (2.15)$$

dem adiabatischen Potential, welches von zentraler Bedeutung für die phänomenologische Theorie der Gitterdynamik ist [13]. D.h. die Bewegung der Ionen wird durch das adiabatische Potential  $U(\{\mathbf{R}_n\})$  bestimmt und durch die Wellenfunktion  $\chi_{\alpha v}(\{\mathbf{R}_n\})$  beschrieben. Dabei kann  $v$  als Vibrationsquantenzahl interpretiert werden [13].

<sup>3</sup>Dies ist für einen Festkörper, der sich im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung befindet eine vernünftige Annahme.

<sup>4</sup> $\{\mathbf{r}_l(t)\}$  ist die Elektronenkonfiguration,  $\{\mathbf{R}_n(t)\}$  die Ionenkonfiguration.

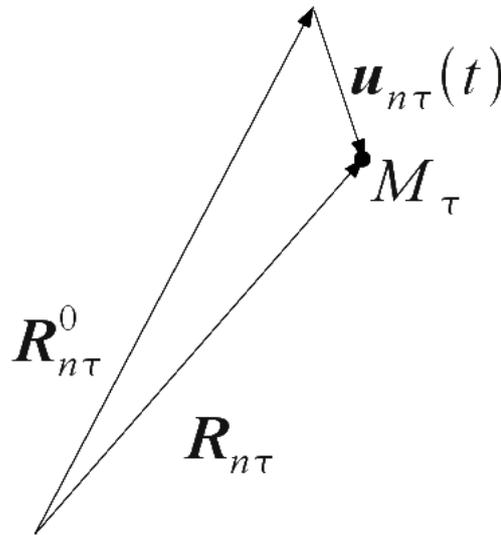


Abbildung 2.1: Zur Bezeichnung der Vektoren für die Gitterschwingungen

### 2.1.3 Aufstellen der Bewegungsgleichungen der Auslenkungen der Ionen

In diesem Abschnitt werden die Bewegungsgleichungen der Auslenkungen der Ionen aufgestellt. Wobei die Bewegung der Ionen durch die stationäre Schrödingergleichung Gl. (2.13) bestimmt wird. Daraus erkennt man, dass die Bewegung der Ionen nicht nur durch deren Wechselwirkungsenergie  $V_{ion}$  untereinander bestimmt ist sondern auch durch die Energie der Elektronen  $E_{el,\alpha}(\{\mathbf{R}_n\})$  in der Ionenkonfiguration  $\{\mathbf{R}_n\}$ . Zur Vereinfachung der Aufstellung der Bewegungsgleichungen bietet es sich an anzunehmen, dass sich die Elektronen im Grundzustand befinden, d.h.  $T = 0 K$ . Die Grundzustandsenergie der Elektronen wollen wir mit  $E_{el}(\{\mathbf{R}_n\})$  bezeichnen, sodass man beim adiabatischen Potential ebenfalls den Index  $\alpha$  fallen lassen kann, wenn sich die Elektronen im Grundzustand befinden:

$$U(\{\mathbf{R}_n\}) = V_{ion} + E_{el} \quad (2.16)$$

Wir verwenden daher den Hamilton-Operator

$$H_{ion} = \sum_{n,\tau} \frac{\mathbf{P}_{n\tau}^2}{2M_\tau} + U(\{\mathbf{R}_{n\tau}\}) \quad (2.17)$$

zur Aufstellung der Bewegungsgleichungen.

Zur Beschreibung der Atome in der Kristallstruktur wird ein Bravais-Gitter mit Basis zu Grunde gelegt. Dabei ist

$$\mathbf{R}_{n\tau}(t) = \mathbf{R}_{n\tau}^0 + \mathbf{u}_{n\tau}(t) \quad (2.18)$$

die momentane Position des Atoms  $\tau$  in der Gitterzelle  $n$ , siehe dazu auch Abb. 2.1.  $\mathbf{R}_{n\tau}^0$

## 2 Theoretische Grundlagen

beschreibt die Position des Atoms  $(n, \tau)$  in Gleichgewichtslage und  $\mathbf{u}_{n\tau}$  die Auslenkung aus dieser.

### 2.1.3.1 Harmonische Näherung

Wir führen nun die harmonische Näherung ein, um darauf aufbauend die Newtonschen Bewegungsgleichungen aufzustellen. Dabei wird der Hamilton-Operator Gl. (2.17) verwendet werden. Es muss daher

$$u_{n\tau} \ll a_{NN} \quad (2.19)$$

gelten<sup>5</sup>, da der Hamilton-Operator Gl. (2.17) die adiabatische Näherung beinhaltet und diese gerade Gl. (2.19) voraussetzt [14]. Wir wechseln nun zu einer klassischen Betrachtung und der Hamilton-Operator wird dadurch gemäß dem Korrespondenzprinzip, das wir hier rückwärts anwenden, zur Hamilton-Funktion. Um einen einfachen Ausdruck für die Newtonschen Bewegungsgleichungen zu erhalten entwickeln wir das adiabatische Potential Gl. (2.16) in eine Taylor-Reihe um die Gleichgewichtslage und brechen diese nach dem quadratischen Term ab:

$$\begin{aligned} U(\{\mathbf{R}_{n\tau}\}) &\approx U(\{\mathbf{R}_{n\tau}^0\}) + \sum_{n,\tau,i} \Phi \begin{pmatrix} n \\ \tau \\ i \end{pmatrix} u \begin{pmatrix} n \\ \tau \\ i \end{pmatrix} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{n,\tau,i,m,\tau',j} \Phi \begin{pmatrix} n & m \\ \tau & \tau' \\ i & j \end{pmatrix} u \begin{pmatrix} n \\ \tau \\ i \end{pmatrix} u \begin{pmatrix} m \\ \tau' \\ j \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.20)$$

Der Abbruch nach dem quadratischen Term ist wegen Gl. (2.19) gerechtfertigt. Hierbei wurden die folgenden Notationen verwendet<sup>6</sup>:

$$\Phi \begin{pmatrix} n \\ \tau \\ i \end{pmatrix} = \left. \frac{\partial U}{\partial u_{n\tau i}} \right|_{u_{n\tau i}=0 \forall (n\tau i)} \quad (2.21)$$

$$\Phi \begin{pmatrix} n & m \\ \tau & \tau' \\ i & j \end{pmatrix} = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial u_{n\tau i} \partial u_{m\tau' j}} \right|_{u_{n\tau i}=0 \forall (n\tau i)} \quad (2.22)$$

$$u_{n\tau i} = u \begin{pmatrix} n \\ \tau \\ i \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

Dabei verschwindet die erste Summe auf der rechten Seite von Gl. (2.20), da um die Gleichgewichtslage entwickelt wird und diese gerade durch die minimale potentielle

<sup>5</sup> $a_{NN}$  ist der Abstand nächster Nachbarn.

<sup>6</sup> $i$  bzw.  $j$  ist die Vektorkomponente.

Energie gekennzeichnet ist und daher

$$\Phi \begin{pmatrix} n \\ \tau \\ i \end{pmatrix} = \frac{\partial U}{\partial u_{n\tau i}} \Big|_{u_{n\tau i}=0 \forall (n\tau i)} = 0 \forall (n\tau i) \quad (2.24)$$

erfüllt sein muss. Damit lautet das adiabatische Potential in harmonischer Näherung:

$$U(\{\mathbf{R}_{n\tau}\}) \approx U(\{\mathbf{R}_{n\tau}^0\}) + \frac{1}{2} \sum_{n,\tau,i,m,\tau',j} \Phi \begin{pmatrix} n & m \\ \tau & \tau' \\ i & j \end{pmatrix} u \begin{pmatrix} n \\ \tau \\ i \end{pmatrix} u \begin{pmatrix} m \\ \tau' \\ j \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

Für die vorliegende Problemstellungen kann der Energienullpunkt beliebig gewählt werden, da es sich um ein dynamisches Problem handelt. Daher kommt in der Hamilton-Funktion in harmonischer Näherung

$$H = \sum_{n,\tau} \frac{\mathbf{P}_{n\tau}^2}{2M_\tau} + \frac{1}{2} \sum_{n,\tau,i,m,\tau',j} \Phi \begin{pmatrix} n & m \\ \tau & \tau' \\ i & j \end{pmatrix} u \begin{pmatrix} n \\ \tau \\ i \end{pmatrix} u \begin{pmatrix} m \\ \tau' \\ j \end{pmatrix} \quad (2.26)$$

die potentielle adiabatische Energie in Gleichgewichtslage  $U(\{\mathbf{R}_{n\tau}^0\})$  nicht mehr vor. Hierbei ist  $P_{n\tau i}$  der konjugierte Impuls zu  $u_{n\tau i}$ .

### 2.1.3.2 Newtonsche Bewegungsgleichungen in harmonischer Näherung

Aus der Hamilton-Funktion erhält man die kanonischen Bewegungsgleichungen:

$$\dot{P}_{n\tau i} = -\frac{\partial H}{\partial u_{n\tau i}} = -\sum_{m,\tau',j} \Phi \begin{pmatrix} n & m \\ \tau & \tau' \\ i & j \end{pmatrix} u \begin{pmatrix} m \\ \tau' \\ j \end{pmatrix} \quad (2.27)$$

$$\dot{u}_{n\tau i} = \frac{\partial H}{\partial P_{n\tau i}} = \frac{P_{n\tau i}}{M_\tau} \quad (2.28)$$

Damit ist:

$$M_\tau \ddot{u} \begin{pmatrix} n \\ \tau \\ i \end{pmatrix} = \dot{P}_{n\tau i} \quad (2.29)$$

$$\Leftrightarrow M_\tau \ddot{u} \begin{pmatrix} n \\ \tau \\ i \end{pmatrix} = -\sum_{m,\tau',j} \Phi \begin{pmatrix} n & m \\ \tau & \tau' \\ i & j \end{pmatrix} u \begin{pmatrix} m \\ \tau' \\ j \end{pmatrix} \quad (2.30)$$

Dies sind die Newtonschen Bewegungsgleichungen für die Auslenkungen der Ionen mit den Kraftkonstanten  $\Phi \begin{pmatrix} n & m \\ \tau & \tau' \\ i & j \end{pmatrix}$ <sup>7</sup>.

<sup>7</sup>Wenn wir in Gl. (2.30) davon ausgehen, dass die Auslenkungen aller Atome 0 sind, außer die des Atoms  $n\tau$ , dann erkennt man, dass  $\Phi \begin{pmatrix} n & n \\ \tau & \tau \\ i & j \end{pmatrix}$  nach Gl. (2.22) als Kraftkonstante nicht sinnvoll

### 2.1.3.3 Dynamische Matrix

Für die Lösung des Differentialgleichungssystems Gl. (2.30) machen wir den Ansatz:

$$u_{n\tau i}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_\tau}} \bar{u} \begin{pmatrix} n \\ \tau \\ i \end{pmatrix} e^{-i\omega t} \quad (2.34)$$

Dabei ist  $\bar{u}$  zeitunabhängig. Setzt man Gl. (2.34) in Gl. (2.30) ein so erhält man das folgende Differentialgleichungssystem:

$$\omega^2 \bar{u} \begin{pmatrix} n \\ \tau \\ i \end{pmatrix} = \sum_{m, \tau', j} \frac{1}{\sqrt{M_\tau M_{\tau'}}} \Phi \begin{pmatrix} n & m \\ \tau & \tau' \\ i & j \end{pmatrix} \bar{u} \begin{pmatrix} m \\ \tau' \\ j \end{pmatrix} \quad (2.35)$$

Nach dem Blochschen Theorem unterscheiden sich die Auslenkungen an verschiedenen Gitterplätzen nur durch einen Phasenfaktor:

$$\frac{\bar{u}_{n\tau i}}{\bar{u}_{m\tau i}} = e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_n^0 - \mathbf{R}_m^0)} \quad (2.36)$$

Mit der speziellen Wahl  $m = 0$  haben wir:

$$\bar{u}_{n\tau i} = \bar{u}_{0\tau i} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_n^0} =: \bar{u}_{\tau i} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_n^0} \quad (2.37)$$

---

definiert ist, da diese Definition dazu führen würde, dass das Atom  $n\tau$  sich selbst beschleunigen würde, also eine Kraft auf sich selber ausüben würde und dies widerspricht dem Newtonschen Axiom

*actio = reactio!* Einen sinnvollen Ausdruck für  $\Phi \begin{pmatrix} n & n \\ \tau & \tau \\ i & j \end{pmatrix}$  erhalten wir durch folgende Überlegung:

Die Auslenkung jedes Atoms sei gleich, also  $u_{n\tau i} = u_i \forall (n\tau)$ , mit beliebigem  $u_i$ . Wenn jedes Atom die gleiche Auslenkung aus der Gleichgewichtslage erfährt, dann ist klar, dass sich die Atome wieder

in Gleichgewichtslage befinden und sich lediglich der ganze Kristall um  $\mathbf{u} = \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix}$  verschoben

hat. Daher muss für die Kraft auf das Atome  $n\tau$  in Richtung  $i$  (diese ist durch Gl. (2.27) gegeben) in diesem Fall

$$F_{n\tau i} = \dot{P}_{n\tau i} = \sum_i u_i \sum_{\tau' j} \Phi \begin{pmatrix} n & m \\ \tau & \tau' \\ i & j \end{pmatrix} = 0 \quad (2.31)$$

$$\Rightarrow \sum_{\tau' j} \Phi \begin{pmatrix} n & m \\ \tau & \tau' \\ i & j \end{pmatrix} = 0 \quad (2.32)$$

gelten. Aus Gl. (2.32) folgt schließlich der Ausdruck für  $\Phi \begin{pmatrix} n & n \\ \tau & \tau \\ i & j \end{pmatrix}$ :

$$\Phi \begin{pmatrix} n & n \\ \tau & \tau \\ i & j \end{pmatrix} = - \sum_{(m\tau') \neq (n\tau)} \Phi \begin{pmatrix} n & m \\ \tau & \tau' \\ i & j \end{pmatrix} \quad (2.33)$$

Dies heißt nun, dass das Atom  $n\tau$  von allen anderen Atomen beschleunigt wird, wenn nur dieses Atom ausgelenkt ist und dies ist ein physikalisch sinnvolles Resultat.

Einsetzen von Gl. (2.37) in das Differentialgleichungssystem Gl. (2.35) führt auf

$$\omega^2 \bar{u}_{\tau i} = \sum_{m, \tau', j} \frac{1}{\sqrt{M_\tau M_{\tau'}}} \Phi \begin{pmatrix} n & m \\ \tau & \tau' \\ i & j \end{pmatrix} \bar{u}_{\tau' j} \cdot e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_m^0 - \mathbf{R}_n^0)} \quad (2.38)$$

Das heißt, dass die Anwendung des Bloch-Theorems das Differentialgleichungssystem Gl. (2.35) von  $3rN$  gekoppelten Differentialgleichungen auf ein Differentialgleichungssystem von  $3r$  gekoppelten Differentialgleichungen reduziert. Nun definieren wir noch die dynamische Matrix<sup>8</sup>:

$$D_{\tau i, \tau' j}(\mathbf{q}) = \sum_m \frac{1}{\sqrt{M_\tau M_{\tau'}}} \Phi \begin{pmatrix} 0 & m \\ \tau & \tau' \\ i & j \end{pmatrix} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_m^0 - \mathbf{R}_0^0)} = \sum_m \frac{1}{\sqrt{M_\tau M_{\tau'}}} \Phi \begin{pmatrix} 0 & m \\ \tau & \tau' \\ i & j \end{pmatrix} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_m^0} \quad (2.39)$$

Wodurch Gl. (2.38) zu

$$\omega^2 \bar{u}_{\tau i} = \sum_{\tau', j} D_{\tau i, \tau' j} \bar{u}_{\tau' j} \quad (2.40)$$

wird. (2.40) hat  $3rN$  nicht-triviale Lösungen<sup>9</sup> falls:

$$\det(\underline{D}(\mathbf{q}) - \omega^2(\mathbf{q})\underline{I}) = 0 \quad (2.41)$$

### 2.1.4 Phonondispersionsrelation

Da  $\underline{D}(\mathbf{q})$  eine  $3r \times 3r$ -Matrix ist, liefert Gl. (2.41)  $3r$  Eigenwerte  $\omega_i^2(\mathbf{q})$  und somit genauso viele Eigenfrequenzen  $\omega_i(\mathbf{q})$ . Dabei unterscheidet man bekannterweise zwischen den drei akustischen Schwingungen (zwei transversale und eine longitudinale) und den  $3r - 3$  optischen Schwingungen ( $2r - 2$  transversale und  $r - 1$  longitudinale). Löst man das Eigenwertproblem Gl. (2.41) für alle erlaubten Wellenvektoren entlang von Symmetrierichtungen des Kristalls und trägt diese  $\omega_i(\mathbf{q})$  über  $\mathbf{q}$  ebenfalls entlang der Symmetrierichtungen des Kristalls auf, so erhält man die Phonondispersionsrelation für die Gitterschwingungen des Kristalls. Dabei ist es üblich den Wellenvektor in Einheiten von  $\frac{2\pi}{a_0}$  ( $a_0$  Gitterkonstante) anzugeben. Die Phonondispersionsrelation gibt für jeden Zweig  $\omega_i(\mathbf{q})$  die Abhängigkeit der Frequenz der Gitterschwingung von deren Wellenvektor an. In Abb. 2.2 ist ein Beispiel für eine Phonondispersionsrelation zu sehen. Welche Aussagen der Verlauf von Phonondispersionsrelationen hat wird in Kapitel 3 an Hand der in dieser Arbeit berechneten Phonondispersionsrelationen besprochen werden.

<sup>8</sup>Hier wurde zum einen noch die Translationsinvarianz verwendet. Auf Grund dieser bleiben die den Kristall beschreibenden Gleichungen unter der Transformation  $\mathbf{R}_k^0 \rightarrow \mathbf{R}_k^0 + \mathbf{R}_l^0$  invariant. Und man erhält:  $\Phi \begin{pmatrix} n & m \\ \tau & \tau' \\ i & j \end{pmatrix} = \Phi \begin{pmatrix} n+l & m+l \\ \tau & \tau' \\ i & j \end{pmatrix} = \Phi \begin{pmatrix} 0 & m-n \\ \tau & \tau' \\ i & j \end{pmatrix}$  Da  $l$  beliebig ist kann im letzten Schritt  $l = -n$  gewählt werden.

Zum anderen wurde der Summationsindex verschoben:  $m \rightarrow m - n$ , wodurch man erkennt, dass die Summe von  $n$  unabhängig ist.

<sup>9</sup>Der Faktor  $N$  kommt daher, dass es auf Grund der periodischen Randbedingung  $N$  erlaubte Wellenvektoren gibt. Der Faktor  $r$  ergibt sich aus der Anzahl der Basisatome. Und der Faktor  $3$  kommt von den drei Raumrichtungen.

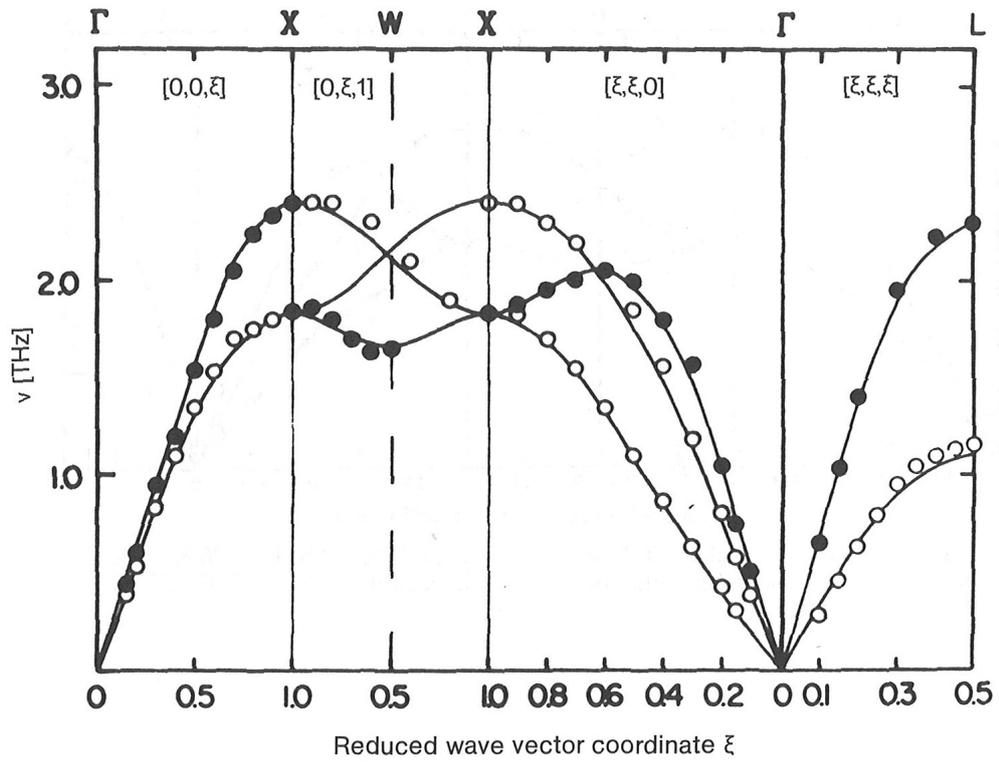


Abbildung 2.2: Phononendispersionsrelation für Yb in fcc-Struktur, die gefüllten und leeren Kreise sind die gemessenen Daten, die durchgezogenen Linien stellen Berechnungen dar, denen ein Born-von-Karman-Modell zu Grunde liegt [2]. Zur anschaulichen Bezeichnung der Symmetriepunkte sei auf Abb. 2.3 verwiesen.

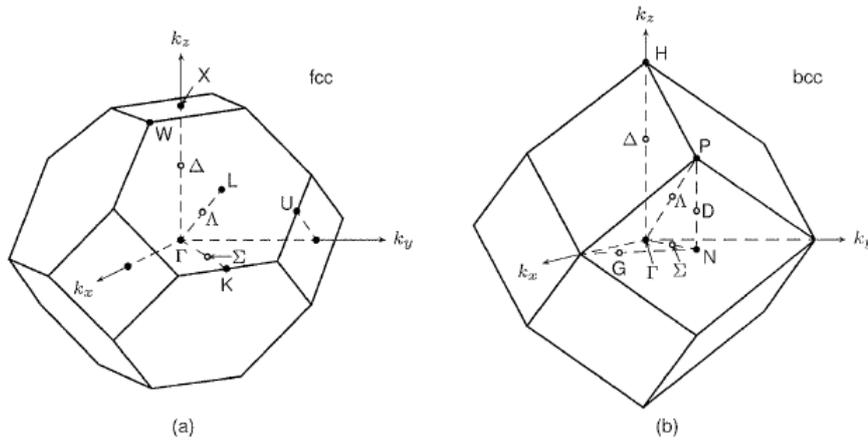


Abbildung 2.3: Brillouin-Zone für kfz (a) bzw. krz (b) Gitter mit den Standardbezeichnungen für die Symmetriepunkte [3]

## 2.2 Die verwendeten Potentiale

In diesem Abschnitt werden die in dieser Arbeit verwendeten Potentiale vorgestellt. Zum einen wurde ein Potential verwendet, dem die Embedded-Atom Method (EAM) zu Grunde liegt, zum anderen wurde ein Tight-Binding-Potential in Second-Moment-Näherung verwendet. Das EAM-Potential wurde allerdings nur verwendet, um die Phonendispersionsrelation von Eisen für  $T = 0 K$  in [4] zu überprüfen und somit die Methodik der hier angewendeten Berechnung zu überprüfen. Daher wird das EAM-Potential nur kurz erläutert und es sei stattdessen für Details auf [4] verwiesen. Das in dieser Arbeit verwendete Second-Moment-Tight-Binding-Potential ist in [8] zu finden. Beide Potentiale lassen sich in der Form

$$E = \sum_i \left\{ F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(R_{ij}) \right\} \quad (2.42)$$

schreiben. Dabei ist

$$R_{ij} = |\mathbf{R}_i^0 + \mathbf{u}_i - \mathbf{R}_j^0 - \mathbf{u}_j| \quad (2.43)$$

der Abstand zwischen Atom  $i$  und  $j$  und die Summen laufen jeweils über alle Atome (außer über das  $i$ -te Atom für die Summe über  $j$ ). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf eine Notation mit Basis verzichtet. Die Indizes beinhalten also schon die Information über die Basis. Desweiteren ist

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} f_{ij}(R_{ij}) \quad (2.44)$$

mit einer zunächst beliebigen Funktion  $f_{ij}$ . Bei den  $\phi_{ij}$  handelt es sich um Paarpotentiale. Die Funktionen  $F_i$  berücksichtigen die Bindungsenergie und sind zunächst beliebig.

### 2.2.1 Das Tight-Binding-Potential in Second-Moment-Näherung<sup>10</sup>

Bei Tight-Binding-Potentialen in Second-Moment-Näherung greift man auf die sogenannten Momente der elektronischen Zustandsdichte zurück. Wobei für die Second-Moment-Approximation der Begriff der sogenannten lokalen Zustandsdichte wichtig ist. Das  $p$ -te Moment der lokalen Zustandsdichte ist definiert als:

$$\mu_p^i = \int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon^p D_i(\epsilon) d\epsilon \quad (2.45)$$

Dabei ist  $D_i(\epsilon)$  die lokale Zustandsdichte am Platz  $i$  des Gitters. Die lokale Zustandsdichte am Ort  $\mathbf{r}$  ist gegeben durch<sup>11</sup>

$$D_r(\mathbf{r}, \epsilon) = \sum_n |\langle \mathbf{r} | n \rangle| \delta(\epsilon - \epsilon_n) \quad (2.46)$$

<sup>10</sup>Dieser Abschnitt orientiert sich an [16].

<sup>11</sup> $\mathbf{r}$  kann natürlich mit einem beliebigen Gitterplatz  $i$  zusammenfallen.

## 2 Theoretische Grundlagen

und erfüllt:

$$\int D_r(\mathbf{r}, \epsilon) d^3r = D(\epsilon) \quad (2.47)$$

Dabei ist  $D(\epsilon)$  die über

$$D(\epsilon) = \sum_n \delta(\epsilon - \epsilon_n) \quad (2.48)$$

definierte Zustandsdichte des gesamten Systems.

Für die Second-Moment-Näherung benötigt man die ersten drei Momente der lokalen Zustandsdichte  $D_i(\epsilon)$  am Gitterplatz  $i$ . Das nullte Moment ist die Normierung der lokalen Zustandsdichte:

$$\mu_0^i = n_i^{orb} = \int_{-\infty}^{+\infty} D_i(\epsilon) d\epsilon \quad (2.49)$$

Dabei ist  $n_i^{orb}$  die Anzahl der Orbitale am Gitterplatz  $i$ . Das erste Moment ist weiterhin durch

$$\mu_1^i = \int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon D_i(\epsilon) d\epsilon \quad (2.50)$$

gegeben und gibt den Schwerpunkt der lokalen Zustandsdichte an. Und es muss deshalb

$$0 = \int_{-\infty}^{+\infty} (\epsilon - \mu_1^i) D_i(\epsilon) d\epsilon \quad (2.51)$$

erfüllt sein. Falls der Schwerpunkt der lokalen Zustandsdichte 0 ist, dann gibt das zweite Moment die Breite der Zustandsdichte an:

$$\mu_2^i = \int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon^2 D_i(\epsilon) d\epsilon \quad (2.52)$$

Dem die Breite der Zustandsdichte ist gegeben durch:

$$\sigma_i = \int_{-\infty}^{+\infty} (\epsilon - \mu_1^i)^2 D_i(\epsilon) d\epsilon \quad (2.53)$$

Wir kommen nun zu einem wichtigen Punkt. Wir werden nämlich nun sehen, dass man die Bindungsenergie eines Kristalls in der Second-Moment-Näherung durch die zweiten Momente ausdrücken kann. Unter der Annahme, dass die lokalen Zustandsdichten die Form einer Gauß-Glocke

$$D_i^{Gauß}(\epsilon) = \frac{n_i^{orb}}{\sqrt{2\pi}\sigma_i} \exp\left(-\frac{(\epsilon - \mu_1^i)^2}{2\sigma_i}\right) \quad (2.54)$$

haben, kann man die Bindungsenergie im sogenannten Tight-Binding-Bond-Modell in Second-Moment-Näherung schreiben als<sup>12</sup>:

$$E_B^{Gauß} = -2 \sum_i n_i^{orb} \sqrt{\frac{\mu_2^i}{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\epsilon_F - \mu_1^i)^2}{2\mu_2^i}\right) \quad (2.56)$$

<sup>12</sup>In Second-Moment-Näherung ist die Bindungsenergie für beliebige lokale Zustandsdichten gegeben durch [16]:

$$E_B = \sum_i 2 \int_{-\infty}^{\epsilon_F - \mu_1^i} \epsilon D_i(\epsilon + \mu_1^i) d\epsilon \quad (2.55)$$

Desweiteren ist die Anzahl der Elektronen an einem Gitterplatz gegeben durch:

$$\begin{aligned} n_i &= 2 \int_{-\infty}^{\epsilon_F} D_i(\epsilon) d\epsilon = 2 \int_{-\infty}^{\epsilon_F - \mu_1^i} D_i(\epsilon' + \mu_1^i) d\epsilon' \\ &= \frac{2n_i^{orb}}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{(\epsilon_F - \mu_1^i)/\sqrt{2\mu_2^i}} \exp(-x^2) dx \end{aligned} \quad (2.57)$$

Dabei kommt der Faktor 2 durch das Pauli-Prinzip zu Stande. Nach diesem kann ein Orbital maximal durch zwei Elektronen, welche ja Fermionen sind, besetzt werden. Im letzten Schritt wurde darüberhinaus die Gaußsche Zustandsdichte Gl. (2.54) eingesetzt und die Substitution  $x = \epsilon'/\sqrt{2\mu_2^i}$  vorgenommen. Da wir an den Gitterplätzen lokale Ladungsneutralität fordern, muss die obere Grenze des Integrals im letzten Schritt von Gl. (2.57) konstant sein. Dies bedeutet aber auch, dass die Exponentialfunktion in Gl. (2.56) ein konstanter Faktor ist. Und vorallem bedeutet dies, dass

$$E_B^{Gauß} \propto - \sum_i \sqrt{\mu_2^i} \quad (2.58)$$

gilt. D.h., dass die die Bindungsenergie durch die zweiten Momente ausgedrückt werden kann. Wie man leicht sieht, funktioniert dies auch für eine lokale Zustandsdichte, die lediglich

$$D_i(\epsilon) = \frac{n_i^{orb}}{\sqrt{\mu_2^i}} F\left(\frac{(\epsilon - \mu_1^i)}{\sqrt{\mu_2^i}}\right) \quad (2.59)$$

erfüllt. Wobei die Funktion F

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F(x) dx = 1 \quad (2.60)$$

erfüllen muss. Bisher haben wir erst die Bindungsenergie besprochen. Allerdings ist für eine realistische Beschreibung des Kristalls auch ein repulsiver Anteil für das Potential von Nöten. Hierfür verwendet man ein Paarpotential:

$$E_{rep}^i = \sum_{j \neq i} V_{\alpha\beta}^{BM}(R_{ij}) \quad (2.61)$$

mit

$$V_{\alpha\beta}^{BM} = A_{\alpha\beta} \exp\left[-p_{\alpha\beta} \left(\frac{R_{ij}}{d_{\alpha\beta}} - 1\right)\right] \quad (2.62)$$

einer Born-Mayer Ion-Ion-Abstoßung. Wobei  $\alpha$  und  $\beta$  die wechselwirkenden Atomsorten an den Orten  $\mathbf{R}_i$  und  $\mathbf{R}_j$  angeben und  $d_{\alpha\beta}$  der Abstand nächster Nachbarn im  $\alpha$ - $\beta$ -Gitter ist.  $p_{\alpha\beta}$  ist ein Parameter, der angibt, wie die Wechselwirkung vom relativen Abstand der Ionen abhängt. Damit können wir das Potential des Kristalls unter Verwendung von Gl. (2.58), Gl. (2.61) und Gl. (2.62) schreiben als:

$$E = \sum_i E_i = \sum_i \left\{ -\sqrt{B_i \mu_2^i} + \sum_{j \neq i} V_{\alpha\beta}(R_{ij}) \right\} \quad (2.63)$$

## 2 Theoretische Grundlagen

Hierbei sind die  $B_i$  Proportionalitätskonstanten. Schließlich kann man  $\mu_2^i$  noch durch die sogenannten Hopping-Integrale  $dd\sigma$ ,  $dd\pi$  und  $dd\delta$  ausdrücken:

$$\mu_2^i = \sum_j b_{\alpha\beta}(R_{ij}) \quad (2.64)$$

Dabei ist  $b_{\alpha\beta} = dd\sigma^2(R) + dd\pi^2(R) + dd\delta^2(R)$ . Mit den Hopping-Integralen lässt sich die Bindungsenergie dann schreiben als [17]:

$$E_B = \sum_i \left\{ - \sqrt{\sum_{j \neq i} \xi_{\alpha\beta}^2 \exp \left[ -2q_{\alpha\beta} \left( \frac{R_{ij}}{d_{\alpha\beta}} - 1 \right) \right]} \right\} \quad (2.65)$$

Dabei ist  $\xi$  ein sogenanntes effektives Hopping-Integral.  $q_{\alpha\beta}$  ist wiederum ein Parameter, der angibt, wie die Bindungsenergie vom relativen Abstand der Ionen abhängt. Wir sind nun soweit, das Kristallpotential so anzugeben, wie es in dieser Arbeit verwendet wurde:

$$E = \sum_i \left\{ \sum_{j \neq i} A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta} \left( \frac{R_{ij}}{d_{\alpha\beta}} - 1 \right)} - \sqrt{\sum_{j \neq i} \xi_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta} \left( \frac{R_{ij}}{d_{\alpha\beta}} - 1 \right)}} \right\} \quad (2.66)$$

Durch Vergleich von Gl. (2.66) mit Gl. (2.42) erkennt man, dass  $F_i$  der negativen Quadratwurzel entspricht,  $\rho_i$  entspricht dem Term  $\sum_{j \neq i} \xi_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta} (R_{ij}/d_{\alpha\beta} - 1)}$  und  $\phi_{ij}(R_{ij})$  entspricht dem Term  $2 \cdot A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta} \left( \frac{R_{ij}}{d_{\alpha\beta}} - 1 \right)}$ .

In [8] sind die Parameter  $A_{\alpha\beta}$ ,  $p_{\alpha\beta}$ ,  $q_{\alpha\beta}$ ,  $\xi_{\alpha\beta}$  für eine äquiatomare Nickel-Titan-Legierung angegeben (siehe Tabelle 2.1). Die Anpassung der Parameter erfolgte dabei wie folgt:

- Für die Wechselwirkung der Elemente Nickel bzw. Titan untereinander, d.h. für  $\alpha = \beta$  wurden die Parameter so angepasst, dass sich die bestmöglichen Werte für Kohäsionsenergie, elastische Konstanten, Gitterparameter und Leerstellenbildungsenergie aus dem Potential Gl. (2.66) ergeben. Dabei erfolgt die Anpassung an die jeweiligen Eigenschaften der Phase der reinen Elemente Nickel und Titan bei  $T = 0 K$ . Als Referenzwerte wurden dabei experimentelle Werte verwendet. Für die  $d_{\alpha\alpha}$  verwendet man die Abstände nächster Nachbarn der reinen Elemente.
- Für  $\alpha \neq \beta$ , also für die Wechselwirkung zwischen Nickel- und Titan-Atomen wurden die Parameter so angepasst, dass sich die bestmöglichen Werte für Kohäsionsenergie und elastische Konstanten aus dem Potential Gl. (2.66) für die B2-Phase bei  $T = 0 K$  ergeben. Als Referenzwerte wurden Werte aus *ab initio* Berechnungen für elastische Konstanten und Kohäsionsenergie aus [18, 19] verwendet. Für  $d_{\alpha\beta}$  wird der Abstand nächster Nachbarn in B2-NiTi verwendet.
- Darüberhinaus wird als weiterer justierbarer Parameter ein Cut-Off-Radius  $r_c$  verwendet, ab dem die Summanden in Formel Gl. (2.66) Null gesetzt werden. Das heißt, dass der Cut-Off-Radius die maximale Wechselwirkungsreichweite zwischen den Atomen angibt. Es wird  $r_c = 4,2 \text{ \AA}$  verwendet.

	Wechselwirkung		
	Ni-Ni	Ti-Ti	Ni-Ti
d	2,49	2,95	2,607
A	0,104	0,153	0,3
p	11,198	9,253	7,9
$\xi$	1,591	1,879	2,48
q	2,413	2,513	3,002

Tabelle 2.1: Werte der Parameter für das Potential (2.66) [8]. A und  $\xi$  in eV, d in Å, p und q dimensionslos.

### 2.2.2 Das verwendete EAM-Potential

Bei der EAM wird jedes Atom eines Festkörpers als Störstelle im System aller anderen Atome aufgefasst. Unter dieser Annahme lässt sich die Bindungsenergie eines Festkörpers durch Summation der Einbettungsenergien der Atome in das System aller anderen Atome berechnen. Wie Stott und Zaremba zeigten kann man die Einbettungsenergie eines Atoms in das System aller anderen Atome als Funktional der Elektronendichte schreiben [20]. Allerdings ist die explizite Form dieses Funktionals bei der EAM im Gegensatz zur Tight-Binding-Methode unbekannt. Um zu einem Ansatz der Bindungsenergie des Festkörpers zu kommen bietet es sich daher an anzunehmen, dass die Einbettungsenergie nur von der Elektronendichte am Ort der Störstelle abhängt. Die Bindungsenergie des Festkörpers kann dann als

$$E_B = \sum_i F_i(\rho_i) \quad (2.67)$$

geschrieben werden. Dabei gibt  $\rho_i$  die Elektronendichte des Systems der Atome ohne Atom  $i$  an der Stelle  $\mathbf{R}_i$  des Atoms  $i$  an.  $F_i(\rho_i)$  gibt die Einbettungsenergie für die Atomsorte des Atoms  $i$  an, um dieses Atom in ein homogenes Elektronengas der Dichte  $\rho_i$  einzubringen. Um eine realistische Beschreibung der Festkörpereigenschaften zu gewährleisten muss noch eine Paarwechselwirkung  $\phi_{ij}(R_{ij})$  in der Formel für die gesamte Kohäsionsenergie des Kristalls berücksichtigt werden, sodass man für diese

$$E = \sum_i \left\{ F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(R_{ij}) \right\} \quad (2.68)$$

erhält [4, 20]. Desweiteren wird von Meyer in [4] verwendet, dass die Elektronendichten  $\rho_i$  sich aus den Beiträgen der einzelnen Atome zusammensetzen:

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \rho_{at,j}(R_{ij}) \quad (2.69)$$

Zur Berechnung von  $\rho_{at}$  verwendet er dabei die Valenzelektronenwellenfunktionen der freien Atome und berücksichtigt die Abweichung der Valenzelektronenorbitale durch einen empirischen Faktor. In [4] werden kubische Splines verwendet, um die Funktionen

## 2 Theoretische Grundlagen

$F_i$  und  $\phi_{ij}$  darzustellen. Die Ermittlung der Stützstellen und Randbedingungen erfolgt durch Anpassung an Festkörpereigenschaften [4].

## 3 Methodik

Es wird nun auf die Methodik der Berechnung der Phononendispersionsrelation eingegangen. Die Berechnung der Phononendispersionsrelation erfolgt in harmonischer Näherung Gl. (2.25) mittels der dynamischen Matrix Gl. (2.39). Aus der dynamischen Matrix  $\underline{D}(\mathbf{q})$  werden die Eigenwerte  $\omega_i^2(\mathbf{q})$  und daraus die Eigenfrequenzen  $\omega_i(\mathbf{q})$  berechnet. Dies wird für viele Wellenvektoren  $\mathbf{q}$  entlang von Symmetrierichtungen durchgeführt, sodass sich maximal<sup>1</sup> 3r Kurven<sup>2</sup> pro Symmetrierichtung ergeben, wenn man die  $\omega_i(\mathbf{q})$  über  $\mathbf{q}$  aufträgt. Dann fügt man die Symmetrierichtungen zusammen und erhält die Phononendispersionsrelation des Kristalls. Die Berechnung der dynamischen Matrix beschränkt sich im Wesentlichen auf die Berechnung der Kraftkonstanten  $\Phi \begin{pmatrix} 0 & m \\ \tau & \tau' \\ i & j \end{pmatrix}$ . Für die Form

der in dieser Arbeit verwendeten Potentiale Gl. (2.42) sind diese durch Gl. (3.1) gegeben. Die Auswertung der Ausdrücke Gl. (3.1) und Gl. (2.39), sowie die Berechnung der Eigenwerte erfolgt dabei numerisch und man kann sich auf Grund des Cut-Off-Radius  $r_c$  auf die Wechselwirkung nächster und übernächster Nachbarn beschränken.

Als adiabatische Potentiale werden dabei für die Berechnung der Phononendispersionsrelation für Eisen das EAM-Potential aus [4] verwendet. Für die Berechnung dieser Arbeit der Phononendispersionsrelationen für krz Nickel und kfz Nickel, sowie für das B2-NiTi wird das Tight-Binding-Potential aus [8] verwendet. Beides sind phänomenologische Modelle.

### 3.1 Ausdruck für die dynamische Matrix für Potential der Form (2.42)

In diesem Abschnitt wird der Ausdruck für die dynamische Matrix im Spezialfall eines Potentials der Form (2.42) hergeleitet. Die Herleitung weist keine prinzipiellen Schwierigkeiten auf und beschränkt sich auf das Berechnen von  $\Phi \begin{pmatrix} n & m \\ \tau & \tau' \\ i & j \end{pmatrix}$ , d.h. es müssen die Ableitungen nach Gl. (2.22) gebildet werden. Die Differentiation für Potentiale der Form

---

<sup>1</sup>Die Eigenwerte können auch entartet sein.

<sup>2</sup>r ist die Anzahl der Basisatome.

### 3 Methodik

(2.42) wurde von Li et al. durchgeführt und man erhält für die Kraftkonstanten[21]<sup>3,4,5,6</sup>:

$$\begin{aligned}
\Phi \begin{pmatrix} n & m \\ \tau & \tau' \\ i & j \end{pmatrix} &= \frac{\partial^2 E}{\partial R_{n\tau i} \partial R_{m\tau' j}} \Big|_{u_{n\tau i}=0 \forall (n\tau i)} = \frac{\partial^2 E}{\partial u_{n\tau i} \partial u_{m\tau' j}} \Big|_{u_{n\tau i}=0 \forall (n\tau i)} \quad (3.1) \\
&= - \left[ \phi''_{n\tau, m\tau'} - \frac{\phi'_{n\tau, m\tau'}}{R_{n\tau, m\tau'}^0} \right] \frac{R_{n\tau, m\tau'}^{0i} R_{n\tau, m\tau'}^{0j}}{R_{n\tau, m\tau'}^0{}^2} - \frac{\phi'_{n\tau, m\tau'}}{R_{n\tau, m\tau'}^0} \delta_{ij} \\
&\quad - \left[ F'_{n\tau}(\rho_{n\tau}) + F'_{m\tau'}(\rho_{m\tau'}) \right] \\
&\quad \cdot \left\{ \left[ f''_{n\tau, m\tau'} - \frac{f'_{n\tau, m\tau'}}{R_{n\tau, m\tau'}^0} \right] \frac{R_{n\tau, m\tau'}^{0i} R_{n\tau, m\tau'}^{0j}}{R_{n\tau, m\tau'}^0{}^2} + \frac{f'_{n\tau, m\tau'}}{R_{n\tau, m\tau'}^0} \delta_{ij} \right\} \\
&\quad - F''_{n\tau}(\rho_{n\tau}) f'_{n\tau, m\tau'} \frac{R_{n\tau, m\tau'}^{0j}}{R_{n\tau, m\tau'}^0} \sum_{m, \tau'} f'_{n\tau, m\tau'} \frac{R_{n\tau, m\tau'}^{0i}}{R_{n\tau, m\tau'}^0} (1 - \delta_{n\tau, m\tau'}) \\
&\quad - F''_{m\tau'}(\rho_{m\tau'}) f'_{n\tau, m\tau'} \frac{R_{n\tau, m\tau'}^{0i}}{R_{n\tau, m\tau'}^0} \sum_{n, \tau} f'_{n\tau, m\tau'} \frac{R_{n\tau, m\tau'}^{0j}}{R_{n\tau, m\tau'}^0} (1 - \delta_{n\tau, m\tau'}) \\
&\quad + \sum_{l, \tau''} F''_{l\tau''}(\rho_{l\tau''}) f'_{n\tau, l\tau''} f'_{l\tau'', m\tau'} \frac{R_{n\tau, l\tau''}^{0i} R_{l\tau'', m\tau'}^{0j}}{R_{n\tau, l\tau''}^0 R_{l\tau'', m\tau'}^0} (1 - \delta_{n\tau, l\tau''}) (1 - \delta_{m\tau', l\tau''}) \\
&= - \left[ \phi''_{n\tau, m\tau'} - \frac{\phi'_{n\tau, m\tau'}}{R_{n\tau, m\tau'}^0} \right] \frac{R_{n\tau, m\tau'}^{0i} R_{n\tau, m\tau'}^{0j}}{R_{n\tau, m\tau'}^0{}^2} - \frac{\phi'_{n\tau, m\tau'}}{R_{n\tau, m\tau'}^0} \delta_{ij} \\
&\quad - \left[ F'_{n\tau}(\rho_{n\tau}) + F'_{m\tau'}(\rho_{m\tau'}) \right]
\end{aligned}$$

<sup>3</sup>In [21] wird  $\phi \begin{pmatrix} n & m \\ \tau & \tau' \\ i & j \end{pmatrix}$  nicht durch Ableitung nach den Komponenten der Auslenkungen  $u_{n\tau i}$

bestimmt sondern durch Ableitung nach den Komponenten der momentanen Positionen der Atome  $R_{n\tau i}$ . Dies ist jedoch egal, da für eine beliebige Funktion  $f = f(\{\mathbf{R}_{n\tau}\})$  mit  $\mathbf{R}_{n\tau} = \mathbf{R}_{n\tau}^0 + \mathbf{u}_{n\tau}$  die Beziehung  $\frac{\partial f}{\partial u_{n\tau i}} = \frac{\partial \mathbf{R}_{n\tau}}{\partial u_{n\tau i}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{R}_{n\tau}} = \mathbf{e}_i \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{R}_{n\tau}} = \frac{\partial f}{\partial R_{n\tau i}}$  gilt.

<sup>4</sup> $R_{n\tau, m\tau'}^0 = |\mathbf{R}_{n\tau}^0 - \mathbf{R}_{m\tau'}^0|$   
 $R_{n\tau, m\tau'}^{0i}$  ist die  $i$ -te Komponente des Differenzvektors.

<sup>5</sup>Die Funktionen  $\phi'_{n\tau, m\tau'}$ ,  $\phi''_{n\tau, m\tau'}$ ,  $f'_{n\tau, m\tau'}$  und  $f''_{n\tau, m\tau'}$  sind jeweils bei  $R = R_{n\tau, m\tau'}^0$  auszuwerten.

<sup>6</sup>Auf Grund der Inversionssymmetrie des Kristalls gilt:

$$\begin{aligned}
\sum_{n, \tau} f'_{n\tau, m\tau'} \frac{R_{n\tau, m\tau'}^{0j}}{R_{n\tau, m\tau'}^0} &= \sum_{n, \tau} \frac{1}{2} \left( f'_{n\tau, m\tau'} \frac{R_{n\tau, m\tau'}^{0j}}{R_{n\tau, m\tau'}^0} + f'_{n\tau, m\tau'} \frac{R_{n\tau, m\tau'}^{0j}}{R_{n\tau, m\tau'}^0} \right) \\
&= \sum_{n, \tau} \frac{1}{2} \left( f'_{n\tau, m\tau'} \frac{R_{n\tau, m\tau'}^{0j}}{R_{n\tau, m\tau'}^0} + f'_{n\tau, m\tau'} \frac{-R_{n\tau, m\tau'}^{0j}}{R_{n\tau, m\tau'}^0} \right) \\
&= 0
\end{aligned}$$

Und somit sind die Terme in der 3. und 4. Zeile nach dem dritten Gleichheitszeichen in Gl. (3.1) Null.

3.1 Ausdruck für die dynamische Matrix für Potential der Form (2.42)

$$\begin{aligned}
 & \cdot \left\{ \left[ f''_{n\tau, m\tau'} - \frac{f'_{n\tau, m\tau'}}{R^0_{n\tau, m\tau'}} \right] \frac{R^{0i}_{n\tau, m\tau'} R^{0j}_{n\tau, m\tau'}}{R^0_{n\tau, m\tau'}{}^2} + \frac{f'_{n\tau, m\tau'}}{R^0_{n\tau, m\tau'}} \delta_{ij} \right\} \\
 & + \sum_{l, \tau''} F''_{l\tau''} f'_{n\tau, l\tau''} f'_{l\tau'', m\tau'} \frac{R^{0i}_{n\tau, l\tau''} R^{0j}_{m\tau', l\tau''}}{R^0_{n\tau, l\tau''} R^0_{l\tau'', m\tau'}} (1 - \delta_{n\tau, l\tau''}) (1 - \delta_{m\tau', l\tau''})
 \end{aligned}$$

### *3 Methodik*

## 4 Diskussion der Ergebnisse

Es werden nun die Ergebnisse der Berechnungen präsentiert und interpretiert.

### 4.1 Phononendispersionsrelation für kubisch-raumzentriertes Eisen bei $T = 0 K$

Zunächst wurde in dieser Arbeit die Phononendispersionsrelation für krz Eisen für das EAM-Potential aus [4] berechnet, um die grundsätzliche Methodik zu überprüfen, die bei der numerischen Berechnung der Dynamischen Matrix und deren Eigenwerten mittels eines Computerprogramms angewandt wurde. Es konnte Übereinstimmung für die in dieser Arbeit berechnete Phononendispersionsrelation für krz Eisen bei  $T = 0 K$  mit der in [4] berechneten Phononendispersionsrelation festgestellt werden, welche in Abb. 4.1 zu sehen ist. Die in [4] berechnete Kurve weist den für krz Kristalle typischen Verlauf auf. Desweiteren ist auch die Entartung der transversalen Zweige in  $[\zeta, \zeta, \zeta]$ - und  $[0, 0, \zeta]$ -Richtung zu erkennen. Diese Entartung muss auftreten, da die Drehachsen in diese Richtungen drei- und vierzählige Rotationssymmetrie aufweisen [14]. Darüberhinaus wird auch die zu erwartende Spiegelsymmetrie in  $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \zeta]$ -Richtung wiedergegeben. Auch die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ist gut.

### 4.2 Phononendispersionsrelation für reines Nickel für $T = 0 K$

In diesem Abschnitt werden die Phononendispersionsrelationen für reines Nickel bei  $T = 0 K$  in der stabilen kfz Struktur und in der instabilen krz Struktur besprochen.

#### 4.2.1 Phononendispersionsrelation für kubisch-flächenzentriertes Nickel bei $T = 0 K$

Wir diskutieren nun die Phononendispersionsrelation für das stabile kfz Nickel bei  $T = 0 K$ , welche mit dem Potential aus [8] im Rahmen dieser Arbeit berechnet wurde. Wie man Abb. 4.2 entnehmen kann ist eine gute Übereinstimmung zwischen der in dieser Arbeit berechneten Phononendispersionsrelation für das Tight-Binding-Potential aus [8] und der Phononendispersionsrelation aus [4], welche mit dem dort präsentierten EAM-Potential berechnet wurde, sowohl in Hinsicht auf Verlauf der Phononendispersionsrelation als auch in Bezug auf die Größenordnung der Frequenzen festzustellen. Somit ist auch die Übereinstimmung der in dieser Arbeit berechneten Phononendispersionsrelation mit den experimentellen Daten aus [9] gut. Zum besseren quantitativen Vergleich sind in Tabelle

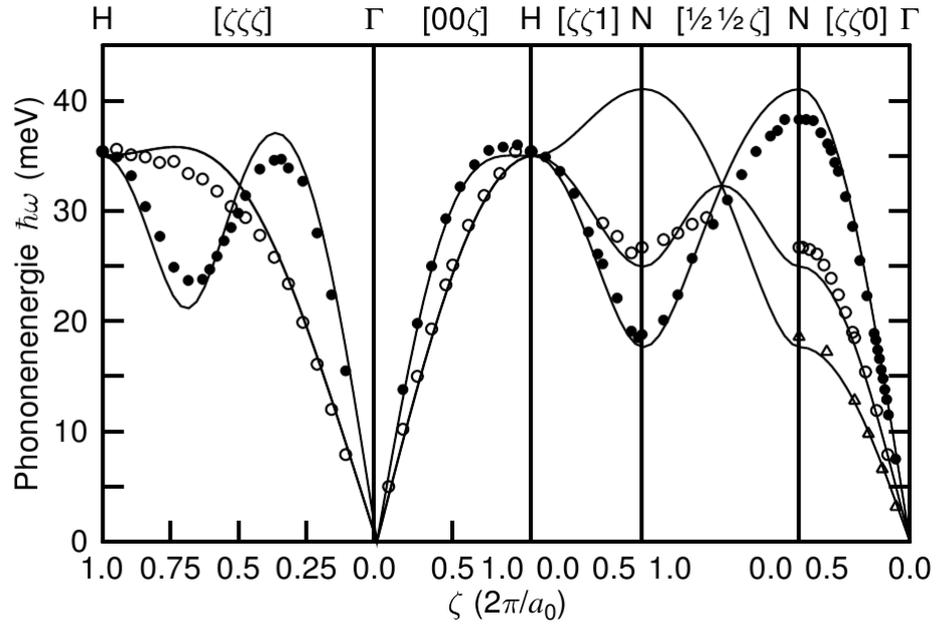


Abbildung 4.1: Phononendispersionsrelation für kfz Eisen bei  $T = 0 K$  [4]. Die durchgezogenen Linien stellen die Berechnungen mit dem EAM-Potential dar, die Symbole sind experimentelle Daten für  $T = 296 K$  aus [5, 6]

Wellenvektor $\left[ \frac{2\pi}{a_0} \right]$	Phononenenergie [meV]		
	Tight-Binding (diese Arbeit)	EAM [4]	Exp. [9]
$\left[ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right]$	16,7	16,8	17,5
	37,8	37,4	36,7
$\left[ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right]$	16,7	16,8	18,0
	26,6	26,6	25,4
	32,5	32,3	31,6
$[1, 0, 0]$	25,8	26,0	25,9
	38,1	37,8	35,4

Tabelle 4.1: Vergleich von den in dieser Arbeit berechneten Werten für das Tight-Binding-Potential aus [8], den aus dem EAM-Potential berechneten Werten aus [4] und den experimentellen Daten aus [9] für die Phononenenergien der Gitterschwingungen von kfz Nickel Bei  $T = 0 K$ .

4.2 Phononendispersionsrelation für reines Nickel für  $T = 0 K$

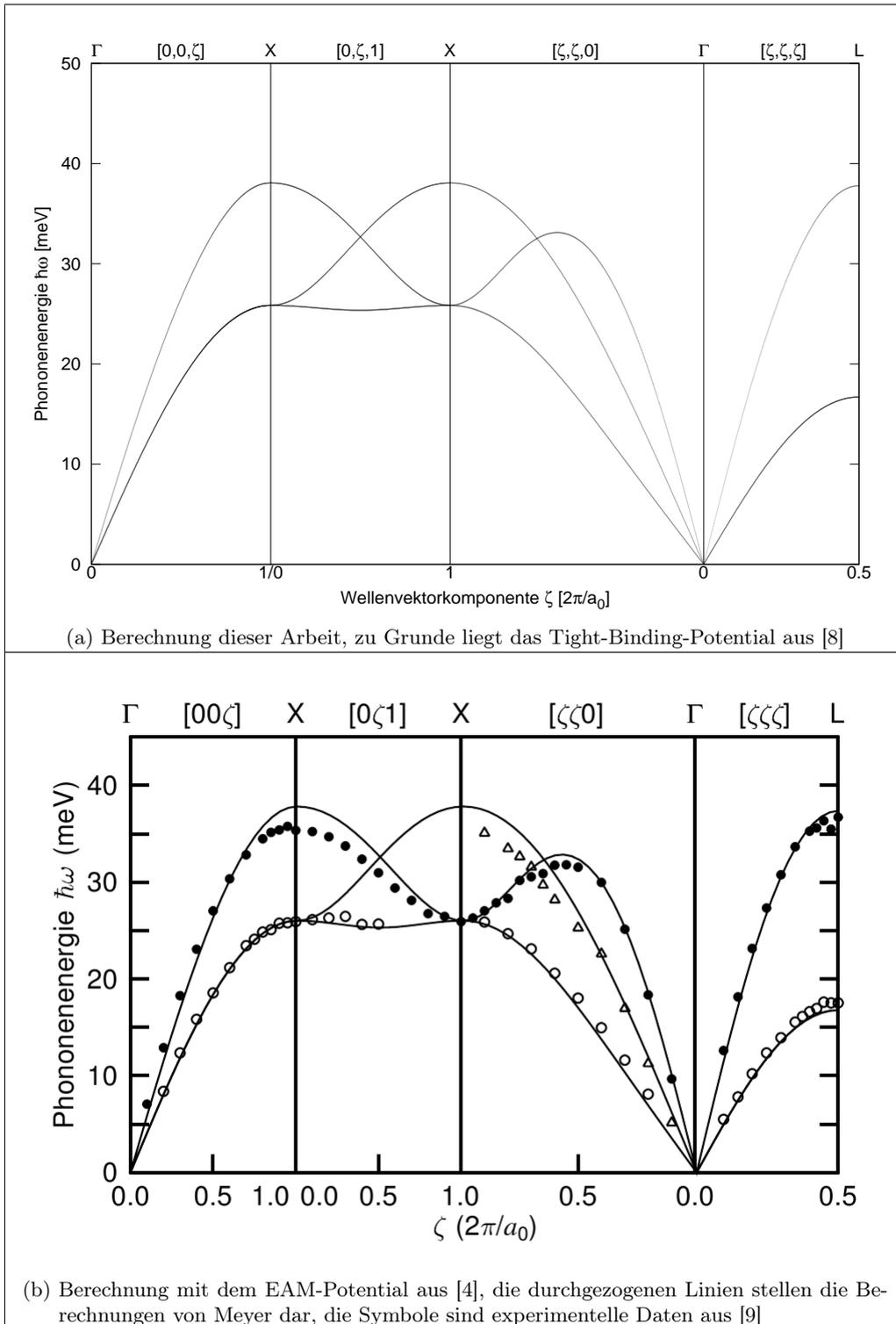


Abbildung 4.2: Phononendispersionsrelationen für kfz Nickel bei  $T = 0 K$

#### 4 Diskussion der Ergebnisse

Wellenvektor $\left[\frac{2\pi}{a_0}\right]$	Phononenenergie [meV]	
	Tight-Binding (diese Arbeit)	EAM
$[1, 1, 1]$	30,7	26.6
$[0, 0, 1]$	30,7	26.6
$\left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1\right]$	6.1i	7.5i
	22.0	20.5
	30.9	25.7
$\left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right]$	22.3	17.7

Tabelle 4.2: Vergleich der Phononenenergien für einige Punkte der Brillouin-Zone für die Gitterschwingungen von krz Nickel. Die Werte für das Tight-Binding-Potential stammen aus den Berechnungen dieser Arbeit, die Werte für das EAM-Potential wurden Abb. 4.3b entnommen. Es ist  $i = \sqrt{-1}$  die imaginäre Einheit.

4.1 für einige Wellenvektoren die Frequenzen, die sich aus dem Tight-Binding-Potential, dem EAM-Potential und aus dem Experiment ergeben, angegeben. Dort wird die gute Übereinstimmung der Daten noch einmal verdeutlicht. Der typische Verlauf für die Zweige der Phonondispersionsrelation eines kfz Gitters ist im Übrigen auch gegeben, so wird z.B. die auf Grund der Symmetrie des kfz Gitters zu erwartende Entartung in  $[0, 0, \zeta]$ -Richtung und  $[\zeta, \zeta, \zeta]$ -Richtung wiedergegeben und auch die zu erwartende Spiegelsymmetrie in  $[0, \zeta, 1]$ -Richtung ist zu sehen. Auch die Stabilität der kfz Struktur von Nickel wird durch die Phonondispersionsrelation wiedergegeben, da keine Soft-Modes, d.h. imaginären Frequenzen vorkommen. Die sogenannten Soft-Modes werden in Abschnitt 4.2.2 näher erläutert.

#### 4.2.2 Phonondispersionsrelation für kubisch raumzentriertes Nickel bei $T = 0 K$

Nun kommen wir zur Diskussion der in dieser Arbeit berechneten Phonondispersionsrelation für das instabile krz Nickel bei  $T = 0 K$  mit dem Tight-Binding-Potential aus [8]. Der Vergleich erfolgt mit der Phonondispersionsrelation aus [4]. Die beiden Phonondispersionsrelationen sind in Abb. 4.3 zu sehen<sup>1</sup>. Wie man Tabelle 4.2 entnimmt weichen die Werte der Phonondispersionsrelationen des Tight-Binding-Potentials und des EAM-Potentials durchaus um einige meV voneinander ab. Wobei das Tight-Binding-Potential zu höheren Phononenenergien bzw. Frequenzen tendiert. Dies lässt darauf schließen, dass das Tight-Binding-Potential aus [8] für das krz Nickel stärkere Bindungskräfte zwischen den Nickelatomen liefert als das EAM-Potential aus [4]. Der Verlauf beider Kurven stimmt jedoch gut überein. Lediglich in der  $[0, 0, \zeta]$ -Richtung sind Unterschiede zu erkennen: Während das EAM-Potential aus [4] einen Schnittpunkt des entarteten transversalen und des longitudinalen Astes ungefähr an der Stelle  $\frac{2\pi}{a_0} [0, 0, \frac{1}{2}]$

<sup>1</sup>Imaginäre Frequenzen werden als negativ aufgetragen.

4.2 Phononendispersionsrelation für reines Nickel für  $T = 0 K$

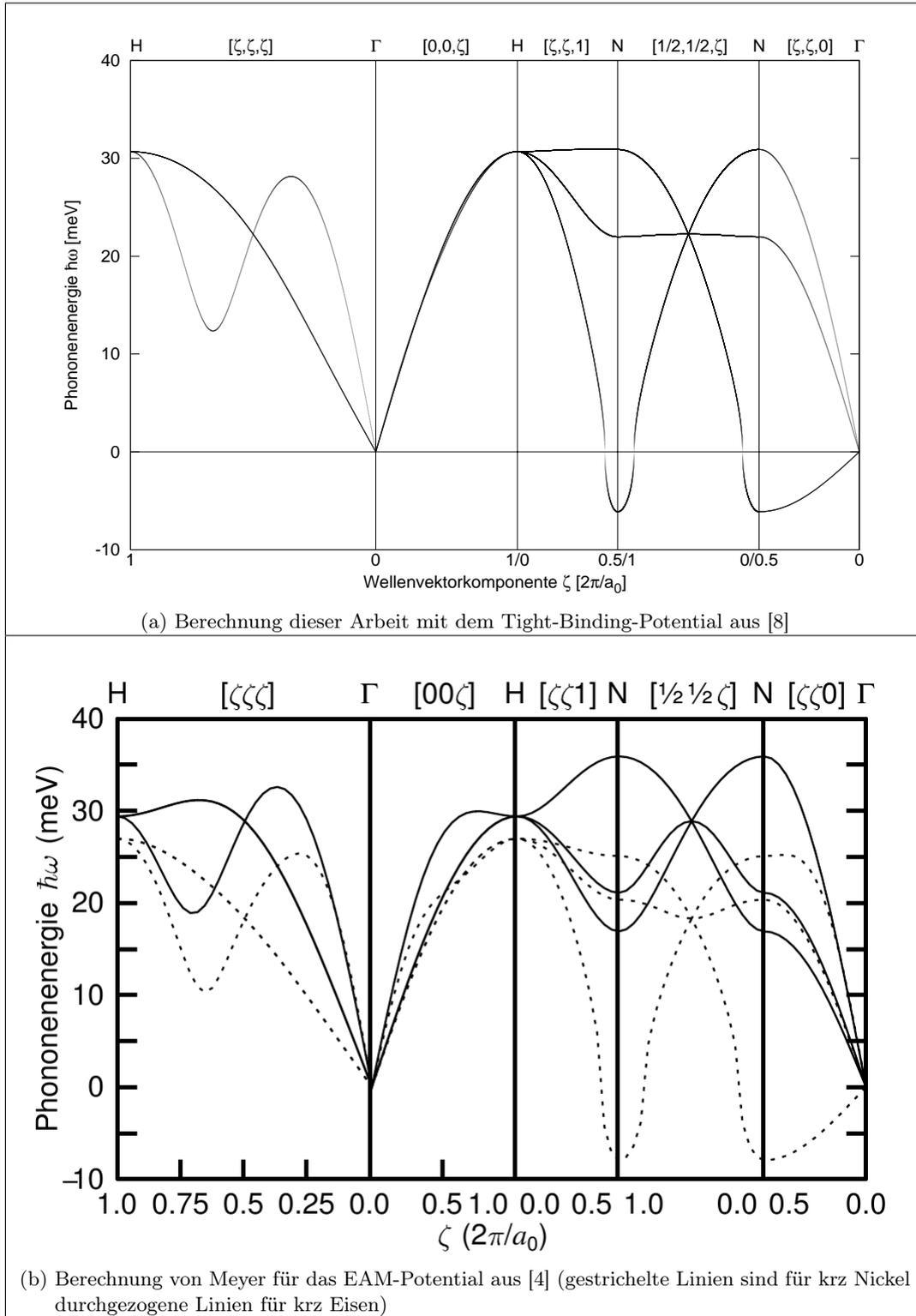


Abbildung 4.3: Phononendispersionsrelationen für krz Nickel bei  $T = 0 K$

liefert, ist für die Phononendispersionsrelation des Tight-Binding-Potentials aus [8] kein Schnittpunkt vorhanden<sup>2</sup>. Allerdings ist auch kein Schnittpunkt auf Grund von Symmetrien des krz Gitters zu erwarten, sodass dieser Schnittpunkt eher als Folge der Parameterwahl des EAM-Potentials aufzufassen ist, als als physikalisches Ergebnis. Die wichtigste Eigenschaft haben allerdings die Phononendispersionsrelationen beider Berechnungen gemeinsam: Beide zeigen um den Symmetriepunkt N der Brillouin-Zone imaginäre Phononenfrequenzen. Dies sind die sogenannten Soft-Modes und weisen auf eine Instabilität der Gitterstruktur hin. Das Auftreten der Soft-Modes ist auch zu erwarten, da Nickel in der kfz Phase stabil vorliegt und in der krz Struktur instabil.

#### 4.2.2.1 Soft-Modes

Dass die Soft-Modes<sup>3</sup> auf eine Instabilität der Gitterstruktur hinweisen lässt sich leicht verstehen:

Dazu wollen wir zunächst an den Lösungsansatz für die Newtonschen Bewegungsgleichungen Gl. (2.30) erinnern: Mit Gl. (2.34) wurden ebene Wellen als Lösungen für die Newtonschen Bewegungsgleichungen angesetzt:

$$u_{n\tau i}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_\tau}} \bar{u} \begin{pmatrix} n \\ \tau \\ i \end{pmatrix} e^{-i\omega t} \quad (4.1)$$

Wenn nun ein Eigenwert  $\omega^2(\mathbf{q})$  der dynamischen Matrix negativ ist, dann ist die dazugehörige Frequenz imaginär:  $\omega(\mathbf{q}) = i \cdot \omega'$ ,  $\omega' > 0$ . Der Exponent der Exponentialfunktion in Gl. (4.1) ist dann:

$$-i\omega t = \omega' t, \omega' > 0 \quad (4.2)$$

Und somit ist der Exponent der Exponentialfunktion in Gl. (4.1) nicht mehr imaginär sondern reell. Dies hat zur Folge, dass für Wellenvektoren, für welche imaginäre Frequenzen existieren die Auslenkungen exponentiell mit der Zeit wachsen [22]. Dies geht dann schließlich damit einher, dass die Atome so stark ausgelenkt werden, dass sie in eine stabilere Struktur übergehen können, in welcher es dann keine Phononendispersionsrelationen mit Soft-Modes mehr gibt.

Abschließend kann dem Tight-Binding-Potential aus [8] eine gute Wiedergabe der Phonendispersionsrelation sowohl für die krz Struktur als auch für die kfz Struktur von Nickel bescheinigt werden. Im Falle der kfz Struktur kann dieses Urteil gefällt werden, da die Phononendispersionsrelation für das Tight-Binding-Potential in diesem Fall gut mit den experimentellen Daten sowie mit der aus dem EAM-Potential berechneten Phononendispersionsrelation übereinstimmt. Außerdem werden die Entartungen der transversalen Zweige wiedergegeben, die man aus Symmetrieüberlegungen erwarten würde. Desweiteren ist der typische Verlauf einer Phononendispersionsrelation für einen kfz Kristall

<sup>2</sup>Achtung! Die Zweige in  $\Gamma$ -H-Richtung in Abb. 4.3a sind nicht entartet. Sie liegen nur sehr dicht beieinander.

<sup>3</sup>Das Auftreten von Soft-Modes wird oft auch als Phonon-Softening bezeichnet.

### 4.3 Phononendispersionsrelation für NiTi in B2-Struktur bei $T = 0 K$

ebenfalls gegeben. Für die krz Struktur ist die Übereinstimmung der Kurven aus dem EAM-Potential und dem Tight-Binding-Potential nicht ganz so gut, da es zu Abweichungen in der Größe der Frequenzen gibt und auch der Schnittpunkt bei ungefähr  $\frac{2\pi}{a_0} [0, 0, \frac{1}{2}]$  nur bei der Phononendispersionsrelation, die aus dem EAM-Potential berechnet wurde, zu sehen ist. Allerdings lässt dieser Schnittpunkt auf eine schlechtere Qualität der Phononendispersionsrelation des EAM-Potentials für die krz Struktur schließen im Vergleich zu der des Tight-Binding-Potentials, da man diesen Schnittpunkt aus Symmetrieüberlegungen nicht erwarten würde und das Tight-Binding-Potential die aus Symmetrieüberlegungen zu erwartenden Entartungen richtig wiedergibt. Und schließlich gibt die Phononendispersionsrelation für das Tight-Binding-Potential aus [8] auch die zu erwartenden Soft-Modes wieder. Und dies ist wohl der wichtigste Punkt für die Phononendispersionsrelation von krz Nickel, da er die Instabilität von krz Nickel widerspiegelt. Die wesentlichen Elemente der Phononendispersionsrelation von krz Nickel bei  $T = 0 K$  werden also durch das Tight-Binding-Potential geliefert.

### 4.3 Phononendispersionsrelation für NiTi in B2-Struktur bei $T = 0 K$

In diesem Abschnitt wird die Phononendispersionsrelation für NiTi in B2-Struktur bei  $T = 0 K$ , die mit dem Tight-Binding-Potential aus [8] im Rahmen dieser Arbeit berechnet wurde, besprochen und mit der Phononendispersionsrelation aus [10] verglichen<sup>4</sup>. Dazu vergleichen wir zunächst die Größe der Frequenzen an Symmetriepunkten der ersten Brillouin-Zone. Wie man Tabelle 4.3 entnimmt, stimmen die Größen der meisten Frequenzen an den Symmetriepunkten gut überein. Lediglich für vier der angegebenen Werte gibt es größere Abweichungen zwischen den Werten für das Tight-Binding-Potential und den Werten der *ab initio* Berechnung. Diese liegen im Bereich von einigen THz. Sonst beschränkt sich die Abweichung auf wenige Zehntel THz. Offenbar hängen die größeren Abweichungen damit zusammen, dass das Tight-Binding-Potential im Gegensatz zu den *ab initio* Berechnungen keine Soft-Modes zur Folge hat, da alle Zweige der *ab initio* Berechnung, die zu den Punkten mit größerer Abweichung führen ein Phonon-Softening aufweisen, bis auf den Punkt mit der zweitniedrigsten Frequenz für den Wellenvektor  $\frac{2\pi}{a_0} [\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$ . Die *ab initio* Berechnungen aus [23, 24] liefern für die maximale Frequenz der Phononendispersionsrelation 8,78 THz bzw. 8,12 THz. Dies belegt weiterhin, dass die Größenordnungen der Phononenfrequenzen durch das Tight-Binding-Potential aus [8] gut wiedergegeben werden.

Die *ab initio* Berechnungen aus [10, 23, 24] liefern alle den prinzipiell gleichen Verlauf der Phononendispersionsrelation. Vor allem zeigen sie alle die Soft-Modes im Volumen der Brillouin-Zone um den reziproken Gitterpunkt M. Diese Soft-Modes zeigen an, dass die B2-Phase von NiTi bei  $T = 0 K$  nicht stabil ist, stabil ist für  $T = 0 K$  die B19'-Phase<sup>5</sup>. Daneben ist noch eine Soft-Mode um den Punkt  $\frac{2\pi}{a_0} [\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}]$  vorhanden, die auch zu dem

<sup>4</sup>Im Gegensatz zu den bisher berechneten Phononendispersionsrelationen treten neben den akustischen Zweigen auch drei optische Zweige auf, da wir nun einen Kristall mit zweiatomiger Basis betrachten.

<sup>5</sup>Die B19'-Phase ist durch die Raumgruppe  $P2_1/m$  gekennzeichnet.

#### 4 Diskussion der Ergebnisse

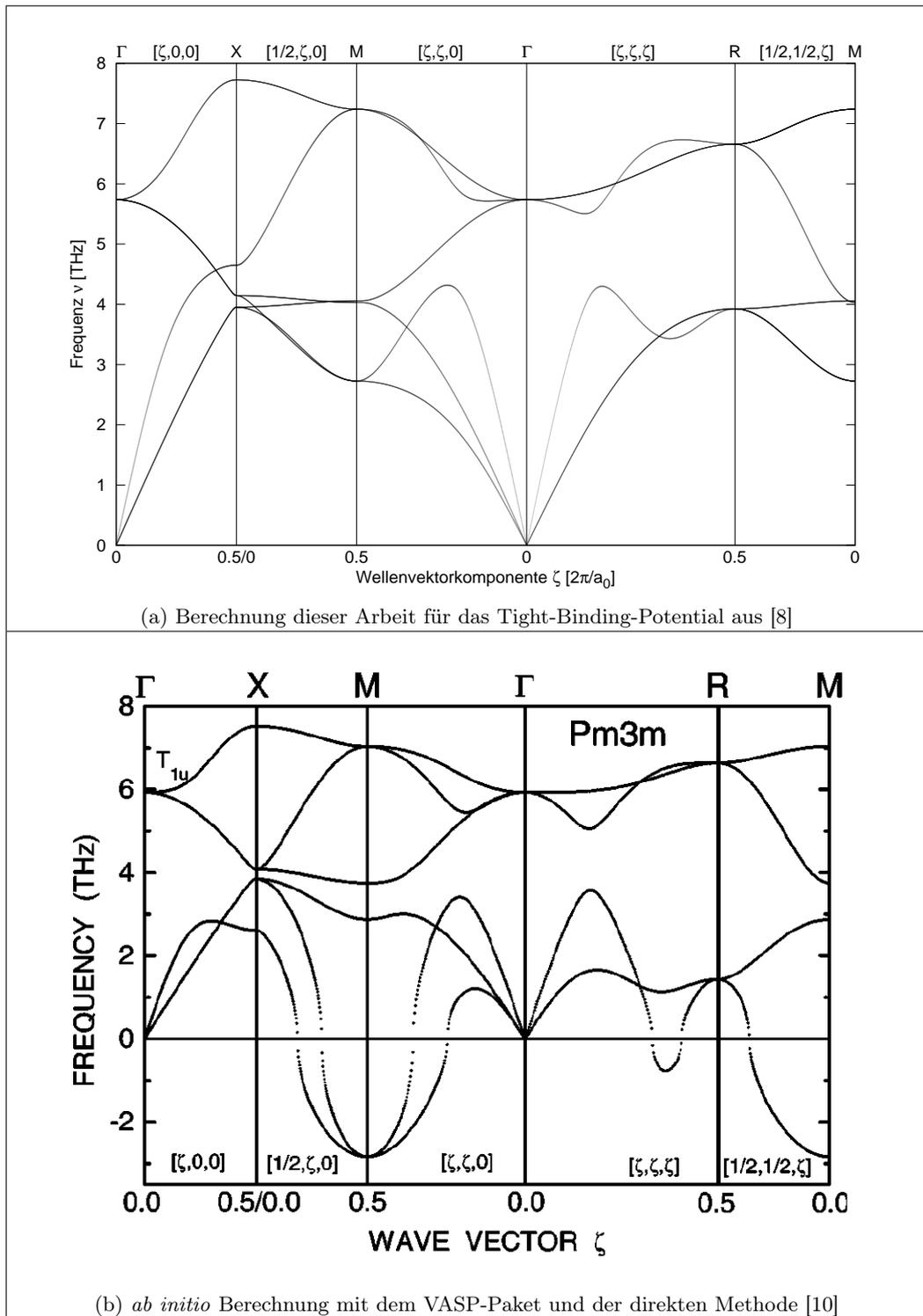


Abbildung 4.4: Phononendispersionsrelationen für NiTi in der B2-Phase bei  $T = 0\text{ K}$

### 4.3 Phononendispersionsrelation für NiTi in B2-Struktur bei $T = 0\text{ K}$

Wellenvektor $\left[\frac{2\pi}{a_0}\right]$	Frequenz [THz]	
	Tight-Binding (diese Arbeit)	<i>ab initio</i> [10]
$[0, 0, 0]$	0	0
	5,7	5,9
$\left[\frac{1}{2}, 0, 0\right]$	4,0	2,6
	4,1	3,8
	4,6	4,1
	7,7	7,4
$\left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right]$	2,7	2,8i
	4,0	2,8
	4,1	3,8
	7,2	7,1
$\left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right]$	3,9	1,4
	6,7	6,6

Tabelle 4.3: Vergleich der Größe der Frequenzen der Gitterschwingungen für B2-NiTi aus den Berechnungen dieser Arbeit für das Tight-Binding-Potential aus [8] und der Größe der Frequenzen aus der *ab initio* Berechnung aus [10] für einige Punkte der ersten Brillouin-Zone. Die Werte der *ab initio* Berechnung wurden dabei direkt aus Abb. 4.4b abgelesen, mit Ausnahme der maximalen Frequenz am Punkt  $\frac{2\pi}{a_0} \left[\frac{1}{2}, 0, 0\right]$  welche in [10] angegeben ist. Es ist  $i = \sqrt{-1}$  die imaginäre Einheit.

Soft-Mode-Bereich um den Symmetriepunkt M gehört [10]. Die drei optischen und drei akustischen Zweige sind durch eine Lücke getrennt und verhalten sich normal, d.h., dass die akustischen Zweige sich für  $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}$  linear verhalten und gegen Null gehen. Das normale Verhalten der optischen Zweige spiegelt sich dadurch wieder, dass sie für  $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}$  gegen einen Wert größer Null gehen und die Steigung dieser Zweige gegen Null geht, d.h. zu den optischen Zweigen gehören für  $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}$  stehende Wellen. Desweiteren tritt die, auf Grund der Symmetrie der Brillouin-Zone zu erwartende Entartung der transversalen Zweige in  $[\zeta, 0, 0]$ -Richtung,  $[\zeta, \zeta, \zeta]$ -Richtung sowie  $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \zeta]$ -Richtung auf.

Wie man den Abb. 4.4a und 4.4b entnehmen kann, weisen die durch *ab initio* Berechnungen erhaltene Phonendispersionsrelation aus [10] und die in dieser Arbeit berechnete Phonendispersionsrelation durchaus Ähnlichkeiten in Bezug auf den Verlauf auf, jedoch auch signifikante Unterschiede<sup>6</sup>: In  $\Gamma$ -X-Richtung ist der Verlauf der Zweige 3 und 4 in den Abb. 4.4a und 4.4b sehr ähnlich. Die Zweige 1 und 2 weisen jedoch in Abb. 4.4a keinen Schnittpunkt im Gegensatz zu denen der *ab initio* Berechnung auf. Desweiteren schneiden sich Zweig 2 und 3 der  $\Gamma$ -X-Richtung der Phonendispersionsrelation des Tight-Binding-Potentials. Dies tritt bei der Phonendispersionsrelation der *ab initio* Berechnung nicht auf. Das bedeutet, dass es keine Lücke zwischen optischen und akustischen Phononen beim Tight-Binding-Potential gibt. Wir gehen nun weiter zur X-M-Richtung. Dort stellt man fest, dass die transversalen Zweige 1 bzw. 3 der  $\Gamma$ -X-Richtung in die Zweige 1 und 2 bzw. 3 und 4 der X-M-Richtung aufspalten. Die Zweige 5 und 6 beider Phonendispersionsrelationen der X-M-Richtung stimmen gut überein. Auf das Vermischen von akustischen und optischen Zweigen wird später eingegangen. Dieses Vermischen geht auch damit einher, dass die Zweige aus der  $\Gamma$ -X-Richtung in der X-M-Richtung für das Tight-Binding-Potential zum Teil ganz anders weiterlaufen als für die *ab initio* Berechnung. So wird Zweig 2 der  $\Gamma$ -X-Richtung zu Zweig 5 der X-M-Richtung - für die *ab initio* Rechnung läuft dieser Zweig in der X-M-Richtung als Zweig 1 weiter und weist ein Phonon-Softening auf. Die ersten zwei Zweige der X-M-Richtung der Phonendispersionsrelation des Tight-Binding-Potentials weisen einen signifikant anderen Verlauf auf, als die ersten zwei Zweige der Phonendispersionsrelation der *ab initio* Berechnung. Während die ersten zwei Zweige bei der Phonendispersionsrelation der *ab initio* Berechnung ein Phonon-Softening aufweisen, also imaginär werden, ist dieser Effekt bei der Phonendispersionsrelation des Tight-Binding-Potentials nicht zu sehen. In der M- $\Gamma$ -Richtung ist der Verlauf der Phonendispersionsrelation der *ab initio* Berechnung und der Phonendispersionsrelation des Tight-Binding-Potentials ziemlich ähnlich, wenn man über die fehlenden Soft-Modes für das Tight-Binding-Potential hinwegsieht. Lediglich die Zweige 5 und 6 schneiden sich nur für die Phonendispersionsrelation des Tight-Binding-Potentials. Jedoch ergibt das Tight-Binding-Potential zwischen optischen und akustischen Zweigen auch nur eine sehr kleine Lücke. Und das

---

<sup>6</sup>Wir wollen die Zweige in einer bestimmten Symmetrierichtung nach folgendem Schema durchnummerieren: Wir gehen an den „linken“ Rand einer jeden Symmetrierichtung in Abb. 4.4. Zweig Nr. 1 soll jener Zweig sein auf den man als erstes stößt, wenn man von unten beginnend die Zweige abarbeitet. Zweig Nr. 2 ist jener Zweig auf den man als zweites stößt usw.. Ist ein Zweig am linken Rand entartet, so geht man ein kleines bisschen weiter nach rechts, wo sich die Zweige aufspalten und führt dort die Nummerierung durch.

Tight-Binding-Potential führt auch nicht zu Soft-Modes in der M- $\Gamma$ -Richtung und dies ist ein signifikanter Unterschied im Verlauf der beiden Phononendispersionsrelationen und nur, wenn man dies ausblendet, ist der Verlauf in M- $\Gamma$ -Richtung für beide Berechnungen sehr ähnlich. Auch die Verläufe in  $\Gamma$ -R-Richtung sind für beide Berechnungen wieder sehr ähnlich. Allerdings wieder nur unter Ausblendung des signifikanten Unterschieds, dass die Phononendispersionsrelation des Tight-Binding-Potentials keine Soft Mode für Zweig 2 ergibt. In R-M-Richtung ergibt sich ein sehr ähnliches Bild. Wieder ist die Form des Verlaufs der Phononendispersionsrelationen beider Berechnungen ähnlich. Allerdings ist auch hier wieder die Soft-Mode von Zweig 1 durch das Tight-Binding-Potential nicht wiedergegeben. Desweiteren schneiden sich Zweig 2 und 3 für die Phononendispersionsrelation des Tight-Binding-Potentials, während die *ab initio* Rechnung eine saubere Trennung zwischen optischen und akustischen Zweigen liefert.

Die Phononendispersionsrelation für B2-NiTi, die in dieser Arbeit aus dem Tight-Binding-Potential [8] erhalten wurde, stimmt also in einigen Belangen gut mit der *ab initio* Berechnung aus [10] überein<sup>7</sup>. So wird der Verlauf in den Richtungen M- $\Gamma$ ,  $\Gamma$ -R und R-M gut wiedergegeben, wenn man das Fehlen der Soft-Modes ausblendet. Andererseits ist das Fehlen der Soft-Modes in der Phononendispersionsrelation des Tight-Binding-Potentials ein erhebliches Manko, da die Phononendispersionsrelation des Tight-Binding-Potentials somit nicht anzeigt, dass NiTi in B2-Struktur bei  $T = 0 K$  instabil ist. Desweiteren würde man nicht erwarten, dass optische zu akustischen Phononen werden und umgekehrt. Dies erkennt man, wenn man Zweig 2 der  $\Gamma$ -X-Richtung über die Symmetriepunkte X und M zurück zum Symmetriepunkt  $\Gamma$  verfolgt. Nach der üblichen Konvention ist Zweig 2 in  $\Gamma$ -X-Richtung ein akustischer Zweig, da er für  $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}$  linear verläuft und die Frequenz Null wird. Verfolgt man nun aber Zweig 2 über die Symmetriepunkte X und M zurück zum Symmetriepunkt  $\Gamma$ , so stellt man fest dass Zweig 2 aus der Symmetrierichtung  $\Gamma$ -X in Symmetrierichtung M- $\Gamma$  zu den optischen Zweigen 5 bzw. 6 wird, da diese Zweige am Symmetriepunkt gegen endliche Werte gehen und die Steigung Null wird. Wenn wir Zweig 3 der  $\Gamma$ -X-Richtung über die Symmetriepunkte X und M zurück zum Symmetriepunkt  $\Gamma$  verfolgen, dann stellen wir fest, dass der optische Zweig 3 aus der  $\Gamma$ -X-Richtung zum akustischen Zweig 1 bzw. 2 in M- $\Gamma$ -Richtung wird. Dieses Verhalten ist außergewöhnlich und man erwartet es nicht. Vorallem steht es im Widerspruch zur Beobachtung aus der *ab initio* Rechnung. Dort sind optische und akustische Zweige streng getrennt. Allerdings ist das Vermischen von optischen und akustischen Zweigen auch für die orthorombische Phase von NiTi bei  $T = 0 K$  zu beobachten (siehe FIG. 5 in [10]). Auch bei der Phononendispersionsrelation (*ab initio* Berechnung) für LiFeAs bei  $T = 0 K$  tritt dieses Phänomen auf [25]. Das Übergehen von akustischen Zweigen in optische Zweige scheint also kein grundsätzlicher physikalischer Widerspruch zu sein. Dies ist auch theoretisch klar, da die strikte Unterscheidung zwischen optischen und akustischen Zweigen nur für den Grenzfall großer Wellenlängen ( $qa_o \ll 1$ ,  $a_0$  Gitterkonstante) Sinn macht, da nur dann Zweige auftreten, bei denen die Atome genau in Phase und mit der

---

<sup>7</sup>Die *ab initio* Berechnungen können als Referenz herangezogen werden, da für die Phononendispersionsrelation aus [23] eine gute Übereinstimmung der stabilen akustischen Zweige mit experimentellen Daten ermittelt wurde [23] und die Phononendispersionsrelationen aus den *ab initio* Berechnungen aus [10, 23, 24] allesamt gut übereinstimmen.

#### 4 Diskussion der Ergebnisse

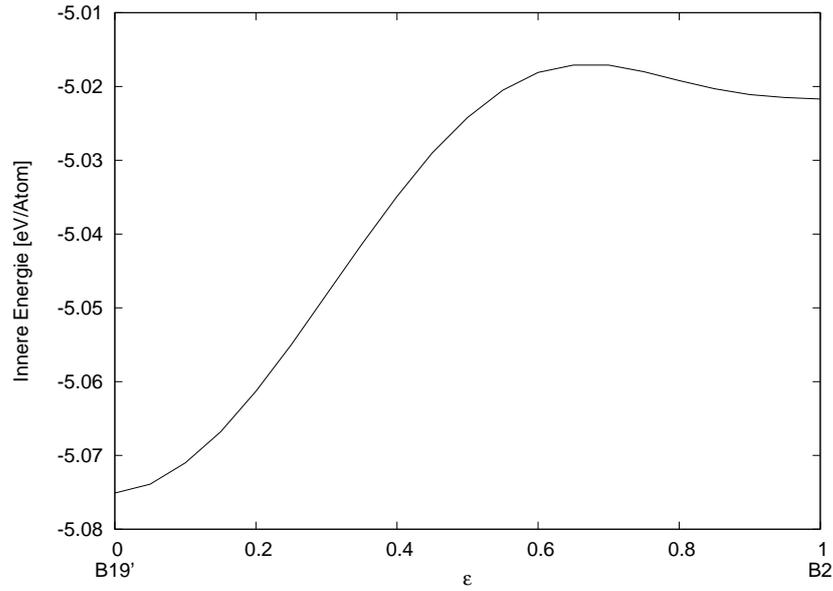


Abbildung 4.5: Innere Energie pro Atom des NiTi-Kristalls entlang eines linearen Transformationspfades aus der B19'- Struktur in die B2-Struktur. Für  $\epsilon = 0$  befindet sich der Kristall in der B19'-Struktur, für  $\epsilon = 1$  ist der Kristall in der B2-Struktur [7].

gleichen Amplitude schwingen (akustische Phononen) und Zweige auftreten, bei denen die Atome gegenphasig und mit unterschiedlicher Amplitude schwingen (optische Phononen). Außerhalb des Grenzfalles großer Wellenlängen ist eine einfache Unterscheidung zwischen optischen und akustischen Phononen nicht möglich [22].

Dass die Phononendispersionsrelation für das Tight-Binding-Potential aus [8] keine Soft-Modes aufweist lässt sich verstehen, wenn man die innere Energie pro Atom des Kristalls entlang eines linearen Transformationspfades zwischen der Tieftemperaturphase B19' und der B2-Phase (siehe Abb. 4.5) mit dem Tight-Binding-Potential aus [8] berechnet. Wie man Abb. 4.5 entnimmt, ist die innere Energie pro Atom für die B19'-Phase zwar wesentlich niedriger als für die B2-Phase, allerdings weist die innere Energie pro Atom für die B2-Phase ein lokales Minimum auf, sodass dies dazu führt, dass eine Potentialbarriere überwunden werden muss, wenn der Kristall von der B2-Struktur in die B19'-Struktur übergeht und dies führt wahrscheinlich dazu, dass das Tight-Binding-Potential aus [8] eine Phononendispersionsrelation für die B2-Phase liefert, die keine Soft-Modes aufweist und somit keine Instabilität dieser Struktur für  $T = 0 K$  anzeigt.

Die Phonondispersionsrelation für B2-NiTi wurde auch noch unter Einbezug einer Glättungsfunktion berechnet, sodass das Potential aus [8] beim Cut-Off-Radius nicht sprunghaft, sondern stetig auf Null abfällt. Dies wurde durchgeführt, da die Glättungsfunktion einen erheblichen Einfluss auf die mit dem Tight-Binding-Potential aus [8] durchgeführten Molekulardynamik-Simulationen hat [7]. Es wurde die von Baskes vorge-

### 4.3 Phononendispersionsrelation für NiTi in B2-Struktur bei $T = 0 K$

schlagene Glättungsfunktion mit  $\delta = 0, 2 \text{ \AA}$  verwendet [7, 26]. Die Verwendung der Glättungsfunktion hatte allerdings keine Auswirkung auf die Phononendispersionsrelation, da in der B2-Phase in Gleichgewichtslage keine Atome im Bereich der Glättungsfunktion liegen. Und nur die Gleichgewichtspositionen gehen in die Berechnung der Phononendispersionsrelation ein, wie man aus Gl. (2.39) erkennt.

Die in dieser Arbeit berechnete Phononendispersionsrelation für die B2-Phase von NiTi bei  $T = 0 K$  kann die Instabilität der B2-Phase von NiTi bei  $T = 0 K$  nicht wiedergeben, da sie keine Soft-Modes aufweist. Auch das Vermischen von optischen und akustischen Zweigen ist nach den *ab initio* Berechnungen [10, 23, 24] nicht zu erwarten. Das Tight-Binding-Potential aus [8] liefert also - auch wenn die Phononendispersionsrelationen der *ab initio* Berechnung und die Phononendispersionsrelation für das Tight-Binding-Potential einige Gemeinsamkeiten im Verlauf aufweisen und gleiche Größenordnungen für die Frequenzen liefern - nur eine dürftige Phononendispersionsrelation, die die Instabilität der B2-Phase von NiTi nicht korrekt wiedergibt. Dies gibt Anlass dazu die Anpassung der Parameter für die Wechselwirkung zwischen Nickel- und Titanatomen kritisch zu überdenken. Die gute Wiedergabe der Phononendispersionsrelationen für reine Nickelkristalle (siehe Abschnitt 4.2) durch das Tight-Binding-Potential aus [8] lässt darauf schließen, dass die Parameter für die Wechselwirkung von Nickelatomen untereinander gut angepasst sind. Die schlechte Wiedergabe der Phononendispersionsrelation für B2-NiTi bei  $T = 0 K$ , insbesondere das Fehlen der Soft-Modes könnte demnach an einer mangelhaften Anpassung der Parameter für die Ni-Ti-Wechselwirkung oder Ti-Ti-Wechselwirkung liegen. Für die Ni-Ti-Wechselwirkung wurden lediglich zwei Referenzgrößen (ohne Cut-Off-Radius<sup>8</sup>) aus *ab initio* Berechnungen für die Anpassung der Parameter verwendet (siehe Abschnitt 2.2.1). Im Gegensatz dazu wurden für die Parameteranpassung der Ni-Ni-Wechselwirkung bzw. Ti-Ti-Wechselwirkung vier Referenzgrößen (ohne Cut-Off-Radius) verwendet, deren Werte aus Experimenten entstammen. Es erscheint daher sinnvoll weitere Referenzgrößen zur Anpassung der Parameter für die Ni-Ti-Wechselwirkung zu verwenden. Auf experimentelle Daten zur Anpassung der NiTi-Parameter kann leider nicht zurückgegriffen, da die Anpassung bei  $T = 0 K$  in der B2-Phase von NiTi erfolgt und diese bei  $T = 0 K$  instabil ist. Vor allem erscheint es aber sinnvoll in die Parameteranpassung die Phononendispersionsrelation für die B2-Phase von NiTi bei  $T = 0 K$  einzubeziehen, da diese fest mit der Instabilität der B2-Phase von NiTi bei  $T = 0 K$  verbunden ist und das Potential vornehmlich zur Untersuchung von Instabilitäten bzw. Stabilitäten von NiTi verwendet wird [8]. Die Anpassung hätte sinnvollerweise so zu erfolgen, dass zumindest die Soft-Modes durch das Tight-Binding-Potential korrekt wiedergegeben werden. Als Referenz könnten die *ab initio* Berechnungen aus [10, 23, 24] dienen (siehe Fußnote 7).

---

<sup>8</sup>Der Cut-Off-Radius wird nicht in den Vergleich der Anzahl der zur Anpassung verwendeten Größen einbezogen werden, da dieser für beide Wechselwirkungen - Ni-Ni und Ni-Ti - simultan verwendet wird.

#### *4 Diskussion der Ergebnisse*

## 5 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es die Phononendispersionsrelationen für kfz Nickel, krz Nickel und B2-NiTi bei  $T = 0 K$  zu berechnen, um die Güte des Tight-Binding-Potentials (2.66), das als adiabatisches Potential in Gl. (2.39) verwendet wurde, im Allgemeinen und hinsichtlich der Wiedergabe dieser Phononendispersionsrelationen zu überprüfen. Zum Vergleich wurden im Falle der Phononendispersionsrelationen für reines Nickel, die von Meyer mit dem EAM-Potential aus [4] berechneten Phononendispersionsrelationen herangezogen. Für die Phononendispersionsrelation des kfz Nickels wurden zusätzlich experimentelle Daten zum Vergleich verwendet. Die Phononendispersionsrelationen für NiTi in B2-Phase wurde mit den *ab initio* Berechnungen aus [10, 23, 24] verglichen.

Für kfz konnte eine gute Übereinstimmung der in dieser Arbeit berechneten Phononendispersionrelation sowohl mit den experimentellen Daten als auch mit den Berechnungen mittels des EAM-Potentials festgestellt werden. Für krz Nickel war die Übereinstimmung der Berechnungen für das EAM-Potential und das Tight-Binding-Potential hinsichtlich des Verlaufs gut. Bei der Größe der Frequenzen gab es zwischen beiden Berechnungen durchaus Unterschiede. Allerdings zeigten beide Berechnungen eine Soft-Mode um den Symmetriepunkt N, d.h. die wesentliche Eigenschaft der Phononendispersionsrelation für krz Nickel, nämlich dass diese anzeigt, dass kubisch raumzentriertes Nickel instabil ist, konnte durch das Tight-Binding-Potential wiedergegeben werden. Somit kann dem Tight-Binding-Potential eine gute Wiedergabe der Phononendispersionsrelationen für die reinen Nickelkristalle bescheinigt werden. Dies bedeutet, dass das Tight-Binding-Potential, die Wechselwirkung der Nickelatome untereinander gut wiedergibt und spricht für eine hohe Güte des Tight-Binding-Potentials für die reine Ni-Ni-Wechselwirkung.

Die Phononendispersionsrelation für B2-NiTi für das Tight-Binding-Potential weist leider eine schlechte Güte auf. Sie kann zum einen die zu erwartenden Soft-Modes nicht wiedergeben, die die Instabilität der B2-Phase von NiTi bei  $T = 0 K$  anzeigen müssten. Zum anderen tritt das Zusammenlaufen von optischen und akustischen Zweigen auf, was zwar kein grundsätzlicher physikalischer Widerspruch ist, aber dennoch auf eine mangelnde Güte des Tight-Binding-Potentials hinweist, da dies bei keiner der *ab initio* Rechnungen aus [10, 23, 24] auftritt. Vor allem die fehlenden Soft-Modes in der Phononendispersionsrelation für B2-NiTi für das Tight-Binding-Potential geben Anlass das Tight-Binding-Potential aus [8] zu überdenken. So ist es fragwürdig, ob lediglich zwei Größen zur Anpassung der Parameter für die Ni-Ti-Wechselwirkung ausreichen. In Anbetracht der schlechten Wiedergabe der Phononendispersionsrelation für B2-NiTi bei  $T = 0 K$  durch das Tight-Binding-Potential sollte die Phononendispersionsrelation von B2-NiTi bei  $T = 0 K$  zur Anpassung der Parameter der Ni-Ti-Wechselwirkung verwendet werden, sodass wenigstens die Soft-Modes wiedergegeben werden, da diese die Instabilität der B2-Phase bei  $T = 0 K$  anzeigen und das Tight-Binding-Potential vornehmlich

## 5 Zusammenfassung

zur Untersuchung von Stabilitäten bzw. Instabilitäten von NiTi verwendet wird.

# Literaturverzeichnis

- [1] Erhard Hornbogen. *Legierungen mit Formgedächtnis*. Vorträge / Rheinisch-Westfälische Akademie der Wissenschaften : N ; 388. Westdt. Verl., 1991.
- [2] Winfried Alfons Kress. *Phonon dispersion curves, one-phonon densities of states and impurity vibrations of metallic systems*. Physik-Daten ; 26,1. Fachinformationszentrum Karlsruhe, 1987.
- [3] Charles Kittel and Siegfried Hunklinger. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg, München [u.a.], 2006.
- [4] R. J. Meyer. *Computersimulationen martensitischer Phasenübergänge in Eisen-Nickel- und Nickel-Aluminium-Legierungen*. PhD thesis, Gerhard-Mercator-Universität - Gesamthochschule Duisburg, 1998.
- [5] V. J. Minkiewicz, G. Shirane, and R. Nathans. Phonon Dispersion Relation for Iron. *Physical Review*, 162:528–531, October 1967.
- [6] B. Brockhouse. Lattice vibrations in iron at 296K. *Solid State Communications*, 5:211–216, April 1967.
- [7] D. Mutter. PhD thesis, Universität Konstanz, in Arbeit.
- [8] W. S. Lai and B. X. Liu. LETTER TO THE EDITOR: Lattice stability of some Ni-Ti alloy phases versus their chemical composition and disordering. *Journal of Physics Condensed Matter*, 12:L53–L60, February 2000.
- [9] R. J. Birgeneau, J. Cordes, G. Dolling, and A. D. B. Woods. Normal modes of vibration in nickel. *Phys. Rev.*, 136(5A):A1359–A1365, Nov 1964.
- [10] K. Parlinski and M. Parlinska-Wojtan. Lattice dynamics of NiTi austenite, martensite, and R phase. *Physical Review B*, 66(6):064307, August 2002.
- [11] Kostorz, Gernot [Hrsg.]. *Phase transformations in materials*. Wiley-VCH, Weinheim [u.a.], 2001.
- [12] Kazuhiro [Hrsg.] Otsuka, editor. *Shape memory materials*. Cambridge University Press, Cambridge [u.a.], 1. publ. edition, 1998.
- [13] Harald Böttger. *Principles of the theory of lattice dynamics*. Verl. Physik, Weinheim, 1983.

- [14] Ulrich Rössler. *Solid State Theory*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004.
- [15] *Quantenmechanik*, volume 1. de Gruyter, Berlin [u.a.], 2., durchges. und verb. auf edition, 1999.
- [16] Mike Finnis. *Interatomic forces in condensed matter*. Oxford series on materials modelling ; 1. Oxford Univ. Press, Oxford [u.a.], 1. publ., repr. edition, 2005.
- [17] F. Cleri and V. Rosato. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Physical Review B*, 48:22–33, July 1993.
- [18] A. Pasturel, C. Colinet, D. Nguyen Manh, A. T. Paxton, and M. van Schilfgaarde. Electronic structure and phase stability study in the Ni-Ti system. *Phys. Rev. B*, 52(21):15176–15190, Dec 1995.
- [19] G. Bihlmayer, R. Eibler, and A. Neckel. Elastic properties of B2-NiTi and B2-PdTi. *Phys. Rev. B*, 50(18):13113–13117, Nov 1994.
- [20] M. J. Stott and E. Zaremba. Quasiatoms: An approach to atoms in nonuniform electronic systems. *Physical Review B*, 22:1564–1583, August 1980.
- [21] J. H. Li, X. D. Dai, S. H. Liang, K. P. Tai, Y. Kong, and B. X. Liu. Interatomic potentials of the binary transition metal systems and some applications in materials physics. *Physics Reports*, 455:1–134, January 2008.
- [22] Gyaneshwar P. Srivastava. *The physics of phonons*. Hilger, Bristol [u.a.], 1990.
- [23] Xiangyang Huang, Claudia Bungaro, Vitaliy Godlevsky, and Karin M. Rabe. Lattice instabilities of cubic NiTi from first principles. *Phys. Rev. B*, 65(1):014108, Dec 2001.
- [24] Zhao-Yi Zeng, Cui-E Hu, Ling-Cang Cai, Xiang-Rong Chen, and Fu-Qian Jing. Lattice dynamics and phase transition of NiTi alloy. *Solid State Communications*, 149(47-48):2164 – 2168, 2009.
- [25] G. Q. Huang, Z. W. Xing, and D. Y. Xing. Spin-phonon coupling and effect of pressure in the superconductor LiFeAs: Lattice dynamics from first-principles calculations. *Physical Review B*, 82(1):014511, July 2010.
- [26] M. I. Baskes, J. S. Nelson, and A. F. Wright. Semiempirical modified embedded-atom potentials for silicon and germanium. *Phys. Rev. B*, 40:6085, 1989.
- [27] Sebastian Doniach and Ernst H. Sondheimer. *Green's functions for solid state physicists*. Frontiers in physics ; 44. Benjamin, 1974.
- [28] Harald Ibach and Hans Lüth. *Festkörperphysik*. Springer, Berlin [u.a.], 2009.

# Danksagung

Ich bedanke mich bei all jenen Menschen, die mich bei dieser Arbeit persönlich oder fachlich unterstützt haben. Vor allem möchte ich meinen Eltern danken, die mir auf meinem Weg immer zur Seite standen.

Desweiteren gebührt der gesamten Arbeitsgruppe Nielaba mein Dank, in der immer eine sehr gute Arbeitsatmosphäre herrschte. Insbesondere Dipl. Phys. Daniel Mutter stand mir stets als kompetenter Ansprechpartner zur Seite. Bei Prof. Dr. Peter Nielaba möchte ich mich für die Ermöglichung und die gute Betreuung dieser Arbeit bedanken.