Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 50 (1977)
Heft: 4

Artikel: Phononen-Dispersion in Na2S
Autor: Bührer, W. / Bill, H.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-114870

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 08.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Phononen-Dispersion in Na_2S

von W. Bührer

Institut für Reaktortechnik ETHZ 5303 Würenlingen

und **H. Bill**

Département de Chimie Physique Université, 1211 Genève 4

(5. V. 77)

Abstract. The phonon dispersion curves of Na_2S (space group 0_h^5) have been determined by inelastic neutron scattering techniques using a triple axis spectrometer. The experimental method, the application of group theory and lattice dynamical models are discussed.

1. Einleitung

Phononen sind für die Festkörperphysik von grundlegender Bedeutung. Das interatomare Potential steht durch seine zweiten Ableitungen, den Kraftkonstanten, in engstem Zusammenhang mit der Dispersion der Phononen, welche ihrerseits wieder durch die elektronische Struktur des Kristalls beeinflusst werden. Phänomene wie elektrischer Widerstand, thermische Leitfähigkeit, spezifische Wärme und Supraleitung sind direkt mit der Zustandsdichte der Phononen verknüpft.

Die entscheidende Grösse für das Verhalten der Phononen ist die potentielle Energie. Aufgabe der Theorie wäre es, diese Grösse zu berechnen. Da dieses Problem weitgehend noch ungelöst ist, beschreitet man den umgekehrten Weg: man sucht ein plausibles Modell für die Gittertheorie des Kristalls und bestimmt die Entwicklungskoeffizienten der potentiellen Energie durch eine Anpassung an die experimentellen Daten. Eine detaillierte Kenntnis des Anregungsspektrums, auch als Funktion äusserer Parameter wie Temperatur oder Druck, ist deshalb notwendig. Unter den verschiedenen Methoden zum Studium der Phononen nimmt die kohärente, unelastische Neutronenstreuung eine Sonderstellung ein, da sie praktisch den ganzen Energie/Wellenvektor Bereich experimentell erschliesst [1].

Im zweiten Abschnitt werden kurz die wichtigsten Resultate der Gitterdynamik und der Neutronenstreuung dargestellt und am Beispiel von Na_2S erläutert. Na_2S ist als neuer Wirtskristall zum Einbau von Seltenen Erd-Ionen von Interesse; ein Gd^{3+}-Zentrum ist mit EPR und ENDOR Technik untersucht worden [2]; um die beobachtete Druckabhängigkeit der Ligandfeld-Aufspaltung zu verstehen, sollten die interatomaren Kräfte im Wirtsgitter Na_2S bekannt sein. Das Experiment und die gemessenen Phononendispersionen werden im dritten Abschnitt präsentiert. Schliesslich werden im vierten Teil die erhaltenen Resultate im Zusammenhang mit möglichen Gittermodellen diskutiert.

2. Gitterdynamik und Neutronenstreuung

2.1 Gitterdynamik

Die Translationsinvarianz des Kristallgitters erlaubt es, die Analyse der Gitterschwingungen von einem Problem, welches alle Atome des Kristalls umfasst, auf ein solches zu reduzieren, in welchem nur die Atome einer Elementarzelle beteiligt sind. Die Theorie der Gitterschwingungen liefert die Eigenwert-Gleichung [3]

$$D(\mathbf{q})\xi(\mathbf{q}) = \omega^2(\mathbf{q})\xi(\mathbf{q}), \tag{1}$$

deren Lösungen die Phononen-Frequenzen $\omega_j^2(\mathbf{q})$ mit den zugehörigen Eigenvektoren $\xi_j(\mathbf{q})$ sind. Die Fourier-transformierte dynamische Matrix $D(\mathbf{q})$ beschreibt die Symmetrie und Art der Wechselwirkung zwischen den Atomen und ist gegeben durch

$$D_{\alpha\beta}^{\kappa\kappa'}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_\kappa}\sqrt{M_{\kappa'}}} \sum_{l'} \phi_{\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa')\, e^{i\mathbf{q}(\mathbf{x}(l)-\mathbf{x}(l'))} \tag{2}$$

Die Koeffizienten $\phi_{\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa')$, die zweiten Ableitungen der potentiellen Energie nach den Auslenkungen der Atome, werden interatomare Kraftkonstanten genannt: $\phi_{\alpha\beta}(l\kappa, l'\kappa')$ ist die negative Kraft in Richtung α auf das Atom $(l\kappa)$, wenn das Atom in $(l'\kappa')$ um eine Einheitsstrecke in Richtung β ausgelenkt wird. $\mathbf{x}(l)$ und $\mathbf{x}(l')$ geben die Zellen der beteiligten Atome mit Massen M_κ und $M_{\kappa'}$. Alle Matrizen in (1) sind Funktionen des Phononenwellenvektors $\mathbf{q}$ und von der Ordnung $3r \times 3r$ (r = Anzahl Atome pro Elementarzelle). Zu jedem Wellenvektor $\mathbf{q}$ existieren $3r$ Eigenwerte ω_j^2. Der Ausdruck

$$\omega = \omega_j(\mathbf{q}) \quad j = 1, 2, \ldots, 3r \tag{3}$$

gibt die Dispersions-Relation der Phononen.

Die Phononen-Zweige $\omega_j(\mathbf{q})$ können nach Symmetrien klassifiziert werden. Ein Phonon mit Wellenvektor $\mathbf{q}$ gehört zu einer irreduziblen Darstellung der Gruppe G^k, einer Untergruppe der Raumgruppe des Kristalls, welche $\mathbf{q}$ invariant lässt. Durch Bilden der Faktorgruppe G^k/T^k, wobei T^k alle Gittertranslationen $\mathbf{t}$ mit $e^{i\mathbf{q}\mathbf{t}} = 1$ enthält, und Reduzieren der Charaktere der zugehörigen Operationen der Raumgruppe entsprechend den irreduziblen Darstellungen von G^k/T^k, können die Symmetrie-Typen gefunden werden [4]. Auftretende mehrdimensionale Darstellungen zeigen die symmetrie-bedingten Entartungen von Phononen-Zweigen in Punkten und Richtungen hoher Symmetrie. Kompatiblitäts-Regeln für das Zusammentreffen von Zweigen an hochsymmetrischen Punkten lassen sich aus den Charakteren der irreduziblen Darstellungen herleiten.

2.2 Neutronenstreuung

Beim kohärenten Ein-Phonon-Streuprozess bleiben Energie und Quasi-Impuls erhalten [1]:

$$E_0 - E_1 = \pm\hbar\omega \tag{4}$$

$$\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1 = \mathbf{Q} = 2\pi\boldsymbol{\tau} + \mathbf{q}, \tag{5}$$

dabei ist E_0 (E_1) die Energie des einfallenden (gestreuten) Neutrons und $\mathbf{k}_0(\mathbf{k}_1)$ der dazugehörige Wellenvektor; $\hbar\mathbf{Q}$ ist der Impulsübertrag, $\pm\hbar\omega$ die Energie des

erzeugten (+) oder vernichteten (−) Phonons, und $2\pi\tau$ ist ein Vektor des reziproken Gitters. Bei einer einkristallinen Probe können die gestreuten Neutronen interferieren, ihre Energieverteilung zeigt Maxima, wenn die Gleichungen (4) und (5) simultan mit (3) erfüllt sind. Da der Wellenvektor des Neutrons die gleiche Grössenordnung hat wie der Phononen-Wellenvektor (im Gegensatz zu optischen Methoden), und da die Energie des Neutrons von ähnlicher Grösse ist wie diejenige der Phononen (im Gegensatz zur Röntgenstreuung), sind die Aenderungen dieser Parameter während des Streuprozesses gross und können einfach beobachtet werden.

Um Phononen-Dispersionen entlang Symmetrierichtungen zu messen, wird allgemein ein Dreiachs-Spektrometer verwendet, da bei einer Messung der Wellenvektor $\mathbf{q}$ oder der Energieübertrag $\hbar\omega$ auf einem vorgegebenen Wert konstant gehalten werden kann [5]. Die Intensität eines Phononen-Maximums ist gegeben durch [6]

$$\sigma_j^{\mathrm{coh}}(\mathbf{k}_0 \to \mathbf{k}_1) = \frac{k_1}{k_0}\frac{\hbar N}{2\omega_j}[n_j(\mathbf{q}) + \tfrac{1}{2} \pm \tfrac{1}{2}]\cdot|\mathbf{Q}\cdot\mathbf{g}_j(\mathbf{Q})|^2 \tag{6}$$

wobei N die Anzahl der Elementarzellen im Kristall ist,

$$n_j(\mathbf{q}) = \frac{1}{\exp[\hbar\omega_j/k_BT] - 1},$$

$$\text{und}\quad \mathbf{g}_j(\mathbf{Q}) = \sum_\kappa b'_\kappa \zeta_{\kappa j}(\mathbf{q}) \exp[i\mathbf{Q}\boldsymbol{\rho}_\kappa] \tag{7}$$

$$\text{ist mit}\quad b'_\kappa = b_\kappa \exp[-2W_\kappa(Q)]/\sqrt{M_\kappa}.$$

b_κ ist die Streulänge des Atoms κ am Ort $\boldsymbol{\rho}_\kappa$ in der Elementarzelle und $e^{-W_\kappa(Q)}$ ist der Debye-Waller Faktor. $\mathbf{g}_j(\mathbf{Q})$ ist periodisch und muss nur in der Strukturzone, definiert durch jene reziproken Gittervektoren $2\pi\tau'$ mit

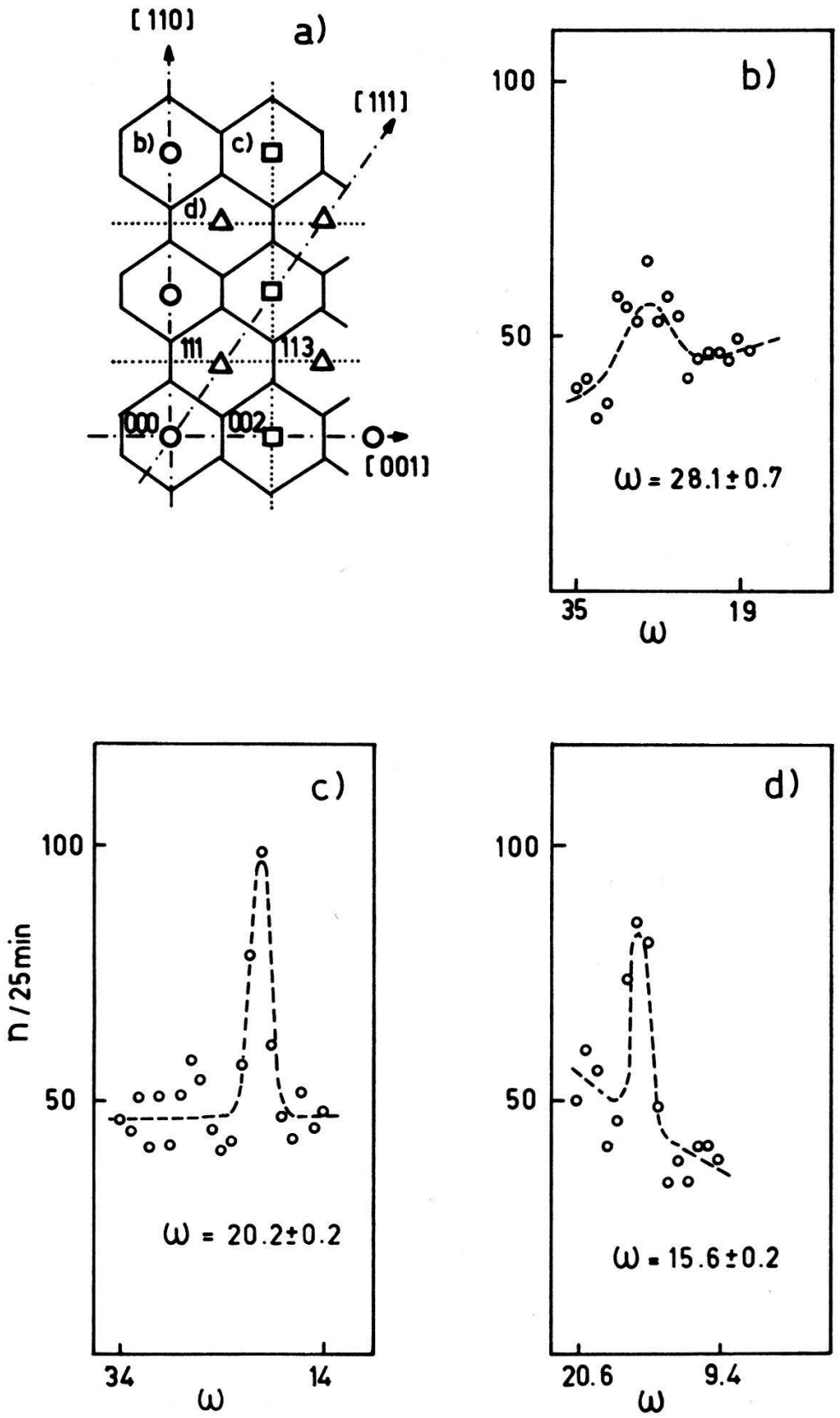
$$\exp[i2\pi\tau'\boldsymbol{\rho}_\kappa] = 1$$

gefunden werden. Der Faktor $|\mathbf{Q}\cdot\mathbf{g}_j(\mathbf{Q})|^2$ ist wesentlich für die Interpretation der beobachteten Intensitäten, erlaubt er doch sowohl zwischen transversal und longitudinal polarisierten Zweigen zu unterscheiden ($\boldsymbol{\xi}_\kappa$ senkrecht bzw. parallel zu $\mathbf{q}$), als auch Aussagen über die Phasen der Atome in einem Modus zu machen (durch die Vorzeichen von $\boldsymbol{\xi}_\kappa$ und $\exp[i\mathbf{Q}\boldsymbol{\rho}_\kappa]$).

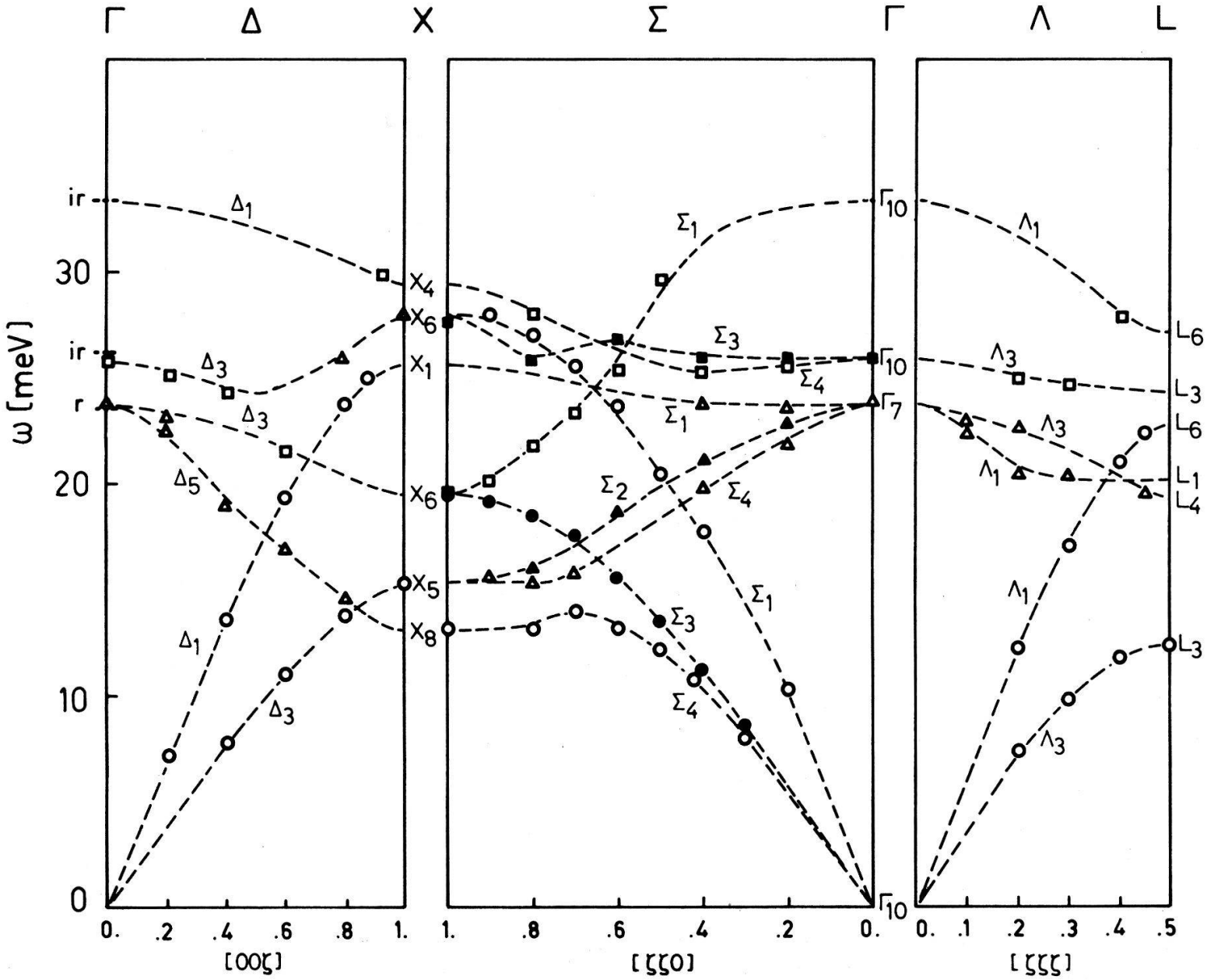
2.3. Anwendung auf Na_2S

Na_2S kristallisiert kubisch in der anti-Fluorit Struktur, die Raumgruppe ist 0_h^5, die Atomlagen sind: Schwefel (000), Natrium 1: $+(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$, und Natrium 2: $-(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$. Die Strukturzone ist viermal so gross wie die Brillouinzone; sie ist in Fig. 1a dargestellt. Die Symbole bedeuten: ○: alle Atome in Phase ($\exp[i2\pi\boldsymbol{\tau}\boldsymbol{\rho}] = 1$ für S, Na^1 und Na^2), □: S in Gegenphase zu Na^1 und Na^2, △: Na^1 in Gegenphase zu Na^2, S phasenverschoben um $\pi/2$. Die drei Atome pro Elementarzelle ergeben neun Phononen-Zweige.

Die gruppentheoretische Analyse ist mit einem Computer-Programm durchgeführt worden [7]; wir verwenden im folgenden die darin angegebenen Bezeichnungen für die irreduziblen Darstellungen (Fig. 2). Wenn eine Darstellung zu einem gegebenen $\mathbf{q}$ nur einmal auftritt, so sind die Polarisationsvektoren, und damit der



Figur 1(a)
Brillouinzone und Strukturzone (punktiert) für Na_2S.
Phasen der Atome: ○ (1, 1, 1), □ (−1, −1, 1), △ (i, −i, 1).
Figur 1 (b) (c) (d)
Experimentelle Ein-Phononen-Maxima mit angepasster Gauss-Verteilung. $\mathbf{q} = 0.9\ \mathbf{q}_{max}$, Richtung Σ. Energie in meV.



Figur 2
Phononen-Dispersion in Na_2S bei 50 K entlang Symmetrie-Richtungen. Die Symbole entsprechen den Phasen der Atome (Fig. 1a). ○, □, △ Kristall-Orientierung [1$\bar{1}$0], ●, ■, ▲ Kristall-Orientierung [001] und [11$\bar{6}$], *ir*, *r*: optische Werte. Die Linien zeigen die Zusammengehörigkeit der Punkte. Bezeichnung der Symmetrien nach Worlton und Warren [7]. ζ in Einheiten von $2\pi/a$.

Strukturfaktor $\mathbf{g}_j(\mathbf{Q})$ (7), durch die Symmetrie allein bestimmt [6], und es bewegt sich in diesem Modus nur eine Atomsorte: zum Beispiel (i) im Zentrum der Brillouinzone die Moden mit Symmetrie Γ_7: nur die Natrium-Atome in Bewegung; oder (ii) am Zonenrand der Modus X_4: nur der Schwefel ist ausgelenkt. Falls eine Darstellung mehrmals auftritt (zum Beispiel Λ_3, Δ_3) so sind die Polarisationsvektoren durch die interatomaren Kraftkonstanten bestimmt, die Symmetrie liefert nur eine Aussage über

$$F(\mathbf{Q}) = \sum_j |\mathbf{Q}\cdot\mathbf{g}_j(\mathbf{Q})|^2, \tag{8}$$

wobei die Summe über alle gleichen Darstellungen geht.

3. Experiment und Resultate

Ein Na_2S-Kristall wurde nach der Bridgeman Methode gezüchtet. Die zylinderförmige, strohgelbe Probe (1 cm ∅, 3 cm lang) erwies sich als von guter Qualität (Mosaik 15′) die Orientierung war $[1\bar{1}0]$ parallel zur Achse.

Die Neutronen-Streuexperimente sind mit einem Dreiachs-Spektrometer am Reaktor Diorit in Würenlingen durchgeführt worden. Als Monochromator diente ein gebogener Graphit-Kristall (Fokussierung der Neutronen), als Analysator ein flacher Kristall, beide mit (002) als reflektierender Ebene. Um die instrumentellen Korrekturen klein zu halten, beobachteten wir nur Phonon-Erzeugungsprozesse ($E_0 > E_1$, grössere Intensität (6)) bei konstanter Analysator-Energie E_1.

Die Kenntnis der Symmetrie der Phononen erwies sich als notwendig beim Durchführen der Messungen, konnten so doch Bereiche im reziproken Gitter gesucht werden, in welchen, unter Berücksichtigung der Fokussierungsbedingungen [8], nur von einem Modus Intensität zu erwarten war. Einige gemessene Maxima sind in Fig. 1(b), (c) und (d) dargestellt. Die gesuchte Phonon-Frequenz $\omega_j(\mathbf{q})$ ergibt sich aus der Lage des Intensitäts-Maximums; dessen Breite ist im wesentlichen durch die instrumentelle Auflösung bestimmt. Die drei Beobachtungen gehören alle zum gleichen Wellenvektor $\mathbf{q}$ (Richtung Σ, $q/q_{max} = 0.9$), stammen aber von verschiedenen reziproken Gittervektoren (Fig. 1a). Durch Anwenden der Gleichungen (6) und (7) können die Frequenzen den longitudinal polarisierten Zweigen mit den Darstellungen Σ_1 (Fig. 1b, Atome in Phase), Σ_1 (Fig. 1c, Na^1/Na^2 gegen S) und Σ_4 (Fig. 1d, Na^1 gegen Na^2) zugeordnet werden. Die Abhängigkeit der Intensität von Polarisierung und reziprokem Gittervektor erleichtert die Charakterisierung sowie die Trennung von energetisch nahe liegenden Zweigen, und in Verbindung mit verschiedenen Proben-Orientierungen ($[1\bar{1}0]$, $[001]$ und $[11\bar{6}]$) hat sich ein beinahe vollständiges Bild der Dispersion erarbeiten lassen. Figur 2 zeigt die Resultate entlang den Symmetrie-Richtungen bei einer Temperatur von 50 K. Die Linien deuten die Zusammengehörigkeit der Punkte eines Zweiges an. Die experimentellen Fehler liegen zwischen 2% für die tiefen und ca. 5% für die höchsten Energien.

Die Frequenzen der optisch aktiven Schwingungen im Zonen-Zentrum stimmen innerhalb der experimentellen Fehler mit den Infrarot- [9] bzw. Raman-Werten [2] überein. Zwischen Raumtemperatur und 160 K zeigen diese Moden eine Verschiebung um ca. 5%, beim Uebergang zu noch tieferen Temperaturen bleiben die Frequenzen konstant.

Die elastischen Konstanten von Na_2S waren nicht bekannt. Wir haben deshalb einige Messungen mit verbesserter instrumenteller Auflösung (engere Kollimation,

kleinere Analysatorenergie) durchgeführt und die Schallgeschwindigkeit für verschiedene Richtungen bestimmt. Die daraus berechneten elastischen Konstanten bei 30 K sind in Tabelle 1 gegeben.

Tabelle 1
Elastische Konstanten von Na_2S bei 30 K
(in Einheiten von 10^{11} dyn/cm^2).

c_{11}	c_{44}	c_{12}
8.1 ± 0.4	2.1 ± 0.2	3.3 ± 0.4

4. Diskussion

Die Phononen-Dispersionskurven in Na_2S sind entlang den Symmetrie-Richtungen Δ, Σ und Λ experimentell bestimmt worden. Die Resultate sind nicht ganz vollständig, zum Beispiel fehlen Daten für den obersten Zweig bei kleinen Wellenvektoren, sowie gegen den Zonenrand L in Richtung Λ. Diese Lücken sind zum Teil experimentell bedingt: Der in den hohen optischen Moden hauptsächlich beteiligte Schwefel hat eine kleine kohärente Streulänge und trägt wenig zur Intensität bei; zusammen mit dem kleinen Neutronenfluss am Diorit ergibt sich kein messbares Signal mehr. Andererseits ist das Fehlen gewisser Daten aber prinzipieller Art: Zweige gleicher Symmetrie liegen energetisch nahe und zeigen eine Wechselwirkung, zum Beispiel die Moden Δ_3 bzw. Λ_3 und Λ_1 gegen den Zonenrand. Es wird nur die Summe über beide Zweige beobachtet (8), und aufgrund des Experiments kann keine Zuordnung gemacht werden. In diesen Bereichen hilft nur eine Modell-Rechnung mit anschliessendem Vergleich von theoretischen und experimentellen Eigenvektoren weiter.

Für einfache Ionenkristalle (NaCl) hat das von Kellermann [10] eingeführte Modell starrer Ionen befriedigende Ergebnisse gebracht. Die interatomaren Kräfte werden dabei in einen elektrostatischen, langreichweitigen und einen kurzreichweitigen repulsiven Beitrag aufgeteilt. Als Parameter treten die Ionenladung z und zwei Kraftkonstanten $\phi_{\alpha\beta}^{\text{rep}}$ für nächste Nachbar-Wechselwirkung auf. Ein im kurzreichweitigen Teil erweitertes Modell starrer Ionen (übernächste Nachbarn) gab für CaF_2 eine befriedigende Uebereinstimmung [11]; im Fall von Na_2S konnten aber damit wesentliche Bereiche der Dispersion nicht gut beschrieben werden.

Der nächste Schritt in Richtung plausiblem Modell war die Einführung polarisierbarer Ionen [12]. Die Anwendung auf Na_2S ergibt aber eine Verschlechterung gegenüber dem Modell starrer Ionen, sind doch die Phasen der Eigenvektoren der Δ_3 Moden jetzt nicht mehr in Uebereinstimmung mit dem Experiment.

Diese vorläufigen Rechnungen zeigen, dass Na_2S kein guter Ionenkristall ist. Die kleine Aufspaltung der infrarotaktiven Schwingungen und der relativ hohe Schmelzpunkt (T_S = 1180°C) sind weitere Anzeichen für kovalente Anteile an der Bindung. Ein auf Valenzkräften basierendes Modell [13] könnte diesem Charakter vielleicht Rechnung tragen. Auf die detaillierten Resultate der Modell-Rechnungen wird in einer späteren Arbeit eingegangen.

Abschliessend möchten wir Herrn Prof. W. Hälg für die Unterstützung und sein Interesse an dieser Arbeit herzlich danken.

[1] W. Marshall und S. W. Lovesey, *Theory of Thermal Neutron Scattering* (Oxford University Press 1971).
[2] J. M. Moret und H. Bill, Phys. Stat. Sol (a), wird veröffentlicht.
[3] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss und I. P. Ipatova, *Solid State Physics Suppl. 3* (Academic Press, New York 1971).
[4] A. A. Maradudin und S. H. Vosko, Rev. Mod. Phys. *40*, 1 (1968).
[5] B. N. Brockhouse, T. Arase, G. Caglioti, K. R. Rao und A. D. B. Woods, Phys. Rev. *128*, 1099 (1962).
[6] R. J. Elliott und M. F. Thorpe, Proc. Phys. Soc. *91*, 903 (1967).
[7] T. G. Worlton und J. L. Warren, Comput. Phys. Commun. *3*, 88 (1972).
J. L. Warren und T. G. Worlton, ANL-Report-8053 (1973).
[8] M. J. Cooper und R. Nathans, Acta Cryst. *23*, 357 (1967).
[9] J. Benoit, Université Sci. Languedoc, Montpellier, private Mitteilung.
[10] E. W. Kellermann, Phil. Trans. R. Soc. *238A*, 513 (1940).
[11] M. M. Elcombe and A. W. Pryor, J. Phys. *C3*, 492 (1970).
[12] R. A. Cowley, W. Cochran, B. N. Brockhouse und A. D. B. Woods, Phys. Rev. *131*, 1030 (1963).
[13] H. L. McMurray, A. W. Solbrig, Jr., J. K. Boyter und C. Noble, J. Phys. Chem. Solids *28*, 2359 (1967).