

# Resonante Ultraschallspektroskopie zur Bestimmung der elastischen Konstanten von unterschiedlichen Nanokompositen in einem Temperaturbereich von 5 bis 800 K

Bachelorarbeit in Physik  
von Aliaksandra Shymanskaya,

angefertigt im Forschungszentrum Jülich GmbH,  
Jülich Center for Neutron Science JCNS  
und Peter-Grünberg Institute PGI

vorgelegt der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Bonn

Juli 2014

# Resonante Ultraschallspektroskopie zur Bestimmung der elastischen Konstanten von unterschiedlichen Nanokompositen in einem Temperaturbereich von 5 bis 800 K

Bachelorarbeit in Physik  
von Aliaksandra Shymanskaya

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. T. Brückel  
2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. U. Thoma

## Danksagung

Als Erstes möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. U. Thoma und Herrn Prof. Dr. T. Brückel für die freundliche Übernahme der Korrektur bedanken.

Ein besonderen Dank für die interessante Arbeit sowie seine Geduld und vielseitige freundliche Unterstützung gilt Herrn Dr. Benedikt Klobes.

Des Weiteren danke ich Herrn Dr. R. Hermann, Prof., für die Möglichkeit, die Arbeit in seiner Nachwuchsgruppe durchzuführen.

Für die Probenherstellung bedanke ich mich bei Dr. A. Zevalkink und Dr. Vicente Pacheco.

Bei meinen Eltern und Freunden möchte ich mich für die Unterstützung herzlich bedanken.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Thermoelektrische Materialien</b>	<b>6</b>
2.1	Physikalische Eigenschaften . . . . .	6
2.2	Elastizität . . . . .	7
2.3	Elastische Wellen . . . . .	8
2.3.1	Longitudinale Welle . . . . .	9
2.3.2	Transversale Welle . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Resonante Ultraschallspektroskopie (RUS)</b>	<b>10</b>
3.1	Messaufbau . . . . .	10
3.2	Bestimmung der Eigenfrequenzen . . . . .	10
3.3	Die Auswertung . . . . .	11
<b>4</b>	<b>Auswertung</b>	<b>12</b>
4.1	Probe Si <sub>#198</sub> . . . . .	12
4.1.1	Messung . . . . .	12
4.1.2	Auswertung . . . . .	13
4.2	Probe Si <sub>#195</sub> . . . . .	15
4.2.1	Vergleich Si <sub>#195</sub> und Si <sub>#198</sub> Proben . . . . .	16
4.3	Probe (Bi <sub>0,26</sub> Sb <sub>0,74</sub> ) <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> . . . . .	16
4.4	Mössbauer Effekt . . . . .	17
4.5	Probe Ca <sub>5</sub> In <sub>2</sub> Sb <sub>6</sub> . . . . .	18
4.5.1	Mössbauer-Spektroskopie . . . . .	19
4.5.2	RUS-Messung . . . . .	19
4.5.3	Auswertung . . . . .	20
4.6	MnSi <sub>1,85</sub> . . . . .	21
4.6.1	RUS-Messung . . . . .	21
4.6.2	Auswertung . . . . .	22
4.6.3	Vibrating Sample Magnetometer (VSM) . . . . .	22
4.6.4	VSM Auswertung . . . . .	22
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>23</b>
<b>6</b>	<b>Anhang</b>	<b>25</b>
6.1	Probe Si <sub>#198</sub> : RUS . . . . .	25
6.2	Probe Si <sub>#195</sub> : RUS . . . . .	31
6.3	Probe (Bi <sub>0,26</sub> Sb <sub>0,74</sub> ) <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> : RUS . . . . .	31
6.4	Probe Ca <sub>5</sub> In <sub>2</sub> Sb <sub>6</sub> : RUS und Mössbauer-Spektroskopie . . . . .	36
6.5	Probe MnSi <sub>1,85</sub> : RUS und VSM . . . . .	40

# 1 Einleitung

Die Benutzung von thermoelektrischen Elementen ist eine elegante Methode, einen Wärmegradienten in Strom und umgekehrt umzuwandeln. Da Thermoelektrika durch die Rückgewinnung von Verlustwärme einen großen Beitrag zur Nachhaltigkeit der Energieerzeugung liefern können [1], werden sie intensiv verbessert und erforscht. Aus diesem Grund wurden in dieser Bachelorarbeit verschiedene thermoelektrischen Verbindungen untersucht. Neben der Energierückgewinnung werden thermoelektrische Materialien auch für die Abkühlung von Oberflächen benutzt [1]. Da der Temperaturgradient proportional zur messbaren thermoelektrischen Spannung ist, wird der thermoelektrische Effekt auch zur Temperaturbestimmung verwendet.

Es gibt diverse Methoden, den Wirkungsgrad von Thermoelektrika zu vergrößern. Der Wirkungsgrad hängt von der dimensionslosen Größe  $ZT$  (figure of merit) ab, vgl. Gl. 1.  $ZT$  ist von der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit des Materials, dem Seebeck Koeffizienten und der Einsatztemperatur abhängig. Es wird allgemein versucht, das Maximum von  $ZT$  und des Wirkungsgrades zu erreichen. Dabei weisen halbleitende Materialien allgemein einen höheren thermoelektrischen Umsetzungsgrad als Metalle auf. Einer der günstigsten Halbleiter ist Si. Aus diesem Grund wurden großenteils Si-Zusammensetzungen bei unterschiedlichen Temperaturen in dieser Arbeit untersucht. Eine der Möglichkeiten, den Wirkungsgrad zu erhöhen, ist die Wärmeleitfähigkeit der Probe zu verringern [2]. Dafür wird die Streuung der Phononen künstlich erhöht, indem z.B. die Anzahl der Streugrenzen erhöht wird. Polykristalle besitzen eine große Anzahl von Streuzentren, wenn die Korngröße im nm-Bereich liegt.

Es wurden mehrere Halbleiter in einem breiten Temperaturbereich betrachtet. Der Einfluss der Korngröße bei den Nanokompositen wird in dieser Arbeit an drei Proben untersucht:  $(\text{Bi}_{0,26}\text{Sb}_{0,74})_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Si}_{\#195}$  und  $\text{Si}_{\#198}$  (vgl Tabelle 1). Weiter wird eine Probe ( $\text{MnSi}_{1,85}$ ) gewählt, deren Komponenten einen großen Massenkontrast haben ( $M_{\text{Mn}} = 54,94 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ,  $M_{\text{Si}} = 28,09 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ).  $\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$  besitzt eine interessante und komplexe Struktur [3], deren Einfluss auf die thermische und elektrische Eigenschaften des Materials näher untersucht werden soll. All diese Aspekte entsprechen aktuellen Forschungsrichtungen der Thermoelektrik [2].

Probe	Korngröße in nm	Bestimmungsmethode und Referenzen
$\text{Si}_{\#198}$	33(1)	Sample C, TEM, [4]
$\text{Si}_{\#195}$	40(2)	Sample A, XRD, [4]
$(\text{Bi}_{0,26}\text{Sb}_{0,74})_2\text{Te}_3$	50(1)	[5]
$\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$	$\geq 1 \cdot 10^3$	Elektronenmikroskopie [3]
$\text{MnSi}_{1,85}$	$\geq 5 \cdot 10^3$	[6]

Tabelle 1: Die untersuchten Zusammensetzungen und ihre Korngröße

Eine Möglichkeit, indirekt Informationen über den Beitrag des Gitters zu den thermische Transporteigenschaften zu erlangen, besteht darin, die Ausbreitung von Phononen und mechanischen Wellen in der Materie zu beobachten. Der Gitterbeitrag der Wärmeleitfähigkeit hängt mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit akustischer Phononen zusammen, die von den elastischen Konstanten im Festkörper abhängt. In dieser Arbeit wird Resonante Ultraschallspektroskopie (RUS) benutzt, um elastische Wellen anzuregen und deren Ausbreitung in der Materie zu untersuchen. Wie die Wellenausbreitung von den Gittereigenschaften abhängt, wird in der Kapitel 2.2 erklärt.

Es existiert kein einheitliches Modell, das die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten in Thermoelektrika beschreibt. Funktionen, die den Temperaturverlauf beschreiben, wurden für Metalle entwickelt und liefern gute Anpassungen [7]. In dieser Arbeit wurden drei Anpassungsfunktionen untersucht ([7]) und eine vierte Funktion wurde basierend auf dem Debye-Modell hergeleitet. Diese Funktionen sind von besonderem Interesse, da sie die Extrapolation von Messdaten in unzugänglichen Temperaturbereichen erlaubt.

## 2 Thermoelektrische Materialien

### 2.1 Physikalische Eigenschaften

Thermoelektrizität ist die Fähigkeit von Festkörpern, einen thermischen Gradienten in eine Spannung und umgekehrt umzuwandeln. Diese Prozesse wurden von Seebeck und Peltier entdeckt und tragen ihre Namen. Der Seebeck Effekt tritt auf, wenn ein Temperaturgradient auf zwei sich berührenden Materialien angelegt wird [8]. Damit der Effekt messbar und somit energietechnisch nutzbar wird, sollten die Halbleitermaterialien dotiert sein. Diese Stücke können aus unterschiedlichen Materialien sein, aber es ist aufwendig, das gleiche Material unterschiedlich zu dotieren. Deswegen werden oft unterschiedliche Materialien benutzt, wobei ein Teil p-dotiert, und das andere dementsprechend n-dotiert ist. Bei unterschiedlicher Dotierung ist der Effekt am stärksten ausgeprägt.

Der Thomson Effekt beschreibt die Änderung des Wärmetransports in einem Halbleiter, die in einem stromdurchflossenen Leiter auftritt, wenn der Temperaturgradient angelegt wird.

Die thermoelektrischen Effekte können mit einem Thermoelement nutzbar gemacht werden. Das Element in Abb.1 wurde zum ersten Mal in 1821 von Seebeck gebaut.

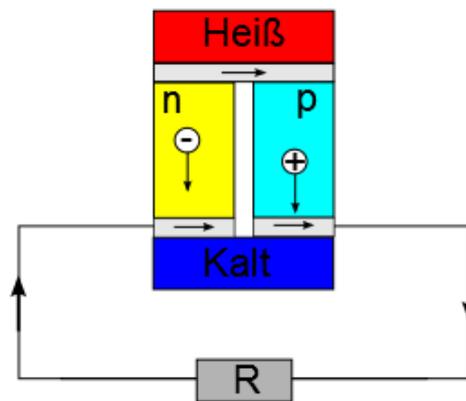


Abbildung 1: Ein Thermoelement konvertiert Wärme in Strom. Die Ladungsträger in zwei Zweigen sind Elektronen (n) oder Löcher(p). Der Strom wird über ein Widerstand abgegriffen und die Richtung ist im technologischen Sinn eingezeichnet.

Die Thermoelektrizität entsteht durch die Diffusion der Ladungsträger in der Materie. Die hochenergetischen Ladungsträger am „heißen“ Ende des Materials diffundieren zu dem „kalten“ Ende. Somit bildet sich ein Ladungsträgerüberschuss an einem Ende und Ladungsträgermangel an dem anderen. Ein elektrisches Feld entsteht, wobei dessen Richtung in n- bzw p-dotiertem Material entgegengesetzt ist. Die Löcher werden von dem elektronenreichen Bereich angezogen und Elektronen von dem löcherreichen Bereich. Dabei fließt im äußeren Kreis Strom und Spannung kann an einem Widerstand abgegriffen werden.

Der interne Stromfluss in den Zweigen und damit auch der Wirkungsgrad  $ZT$  wird durch unterschiedlichen Faktoren begrenzt. Der sogenannte „figure of merit“ kann wie folgt bestimmt werden, wobei  $T$  die Einsatztemperatur ist:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\Lambda} \quad (1)$$

Im Folgenden werden die auftretenden Variablen benannt.

$S, \left[\frac{\text{V}}{\text{K}}\right]$  ist der Seebeck Koeffizient. Der Seebeck Koeffizient ist definiert als:  $S = \frac{\partial U_{th}}{\partial T}$  und entspricht der differentiellen Änderung der Thermospannung mit der Temperatur.  $S$  hängt von der Beweglich-

keit der Ladungsträger ab, die von der Art der Streuung im Festkörpern abhängt. Die möglichen Streuprozesse sind Streuung an Gitterdefekten, Streuung an Phononen oder Ladungsträgern [2].

$\sigma$ ,  $[\frac{1}{\Omega\text{m}}]$  ist die elektrische Leitfähigkeit. In Metallen wird die elektrische Leitfähigkeit durch die Bewegung von Elektronen bestimmt. In Metallen dominiert die Leitung durch quasifreie Elektronen und die Leitfähigkeit fällt mit steigender Temperatur ab. Dieser Verlauf kann damit erklärt werden, dass die thermische Energie der Phononen ansteigt und Elektronen stärker an Phononen gestreut werden. Bei Halbleitern muss zwischen intrinsischen und dotierten Halbleitern unterscheiden werden. Bei reinen Halbleitern steigt die elektrische Leitfähigkeit mit der ansteigenden Temperatur an. Der Anstieg kann damit erklärt werden, dass die Leitung durch die Eigenleitung bestimmt wird. Mit der steigenden Temperatur werden mehr Elektronen in das Leitungsband angeregt. In dotierten Halbleitern ist die Leitung durch die Dotierungselektronen stärker, als die Eigenleitung [9].

$\Lambda$ ,  $[\frac{\text{W}}{\text{Km}}]$  ist die thermische Leitfähigkeit. Die thermische Leitfähigkeit setzt sich aus der thermischen Leitfähigkeit durch Elektronen  $\Lambda_{elektron}$  und Phononen (Gitter)  $\Lambda_{Ph}$  zusammen. In Halbleitern wird die Wärmeleitung durch diffundierende Phononen bestimmt, die als „freies“ Gas betrachtet werden können. Somit gilt für die thermische Leitfähigkeit [9]:

$$\Lambda_{Ph} = \frac{1}{3}cvl \quad (2)$$

$c$  ist die spezifische Wärmekapazität,  $v$  die Ausbreitungsgeschwindigkeit des wärmetragenden Teilchens und  $l$  ist dessen mittlere freie Weglänge. Der dominierende Streuprozess ist Phonon-Phonon Streuung. Bei Temperaturen höher als die Debye-Temperatur  $\Theta_D$  ist die thermische Leitfähigkeit  $\Lambda \sim T^{-1}$ . Dieser Zusammenhang kommt von der Temperaturabhängigkeit der freien Weglänge  $l$ , da die spezifische Wärme konstant ist. Die thermische Leitfähigkeit wird durch die Streuung von Phononen begrenzt. Bei tiefen Temperaturen dominiert die Streuung an Defekten; der Zusammenhang lautet  $\Lambda \sim T^3$ . Bei Temperaturen nahe der Debye-Temperatur  $\Theta$  ist der Verlauf exponentiell  $\Lambda \sim e^{\frac{\Theta}{2T}}$ . Die Zusammenhänge sind [9] entnommen.

Es gibt unterschiedliche Methoden, den Wirkungsgrad zu erhöhen. Eine davon ist die thermische Leitfähigkeit zu reduzieren. Sie kann reduziert werden, indem die Streuung der Phononen verstärkt wird. Die Polykristalle weisen in ihrer inneren Struktur viele Streuzentren auf, an denen die Streuung von Phononen stattfinden kann.

Die Suche nach dem Maximum von  $ZT$  ist dadurch erschwert, dass es einen Zusammenhang zwischen  $\sigma$  und  $\Lambda$  in Form des Wiedemann-Franz-Gesetzes gibt [9] ( $L$  ist die Lorenz-Zahl). Die Veränderung einer der Variablen führt zu der Veränderung der anderen. Um das Maximum von dem Wirkungsgrad zu erreichen, muss die Abhängigkeit zwischen der thermischen und der elektrischen Leitfähigkeit untersucht werden:

$$\Lambda = \sigma \cdot L \cdot T \quad (3)$$

Die Erklärungen wurde hier nur für Elektronen erbracht, funktioniert aber analog für Löcher. In thermoelektrischen Materialien tragen Elektronen und Löcher zur Wärme- bzw. Stromleitung bei. Die Ausbreitung von Phononen in Festkörpern bestimmt viele physikalische Eigenschaften der thermoelektrischen Materialien. Um die Ausbreitung von Wellen in Festkörpern zu berechnen, müssen zuerst einige Begriffe eingeführt werden, die die Wechselwirkung zwischen Atomen in Festkörpern beschreiben. Annähernd kann die Kraft zwischen zwei Atomen durch das Produkt zwischen der elastischen Konstante und der relativen Verschiebung des Massenschwerpunktes des System ausgedrückt werden. Die Herleitung wird im folgenden Kapitel dargestellt.

## 2.2 Elastizität

Elastische Konstanten werden durch die Kräfte zwischen Atomen bestimmt, die entstehen, wenn ein Festkörper verformt wird. Die Beschreibung dieser Wechselwirkungen gelingt, wenn ein nicht

harmonisches Potenzial  $U(R)$  angenommen wird, in dem sich ein Atom befindet. Im Weiteren wird das nicht harmonische Potential um sein Minimum harmonisch angenähert. Vereinfacht sieht das Potential  $U(R)$  wie in der Abb. 2 dargestellt aus.

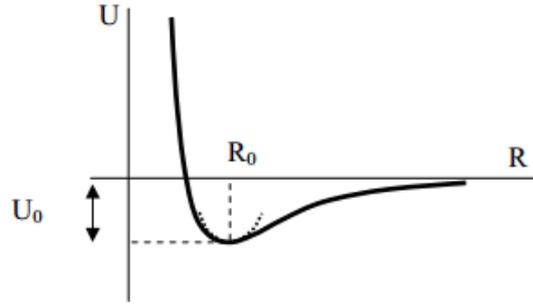


Abbildung 2: Der Verlauf des effektiven Atompotenzials [10]. Das Minimum wird in  $R_0$  erreicht.

Das Potential kann um das Minimum nach Taylor entwickelt werden. Die Entwicklung kann in [10] eingesehen werden. Die Terme dritter Ordnung und höher werden vernachlässigt, da ihr Einfluss unerheblich ist:

$$U(R) = U_0 + \left. \frac{\partial U}{\partial R} \right|_{R_0} (R - R_0) + \left. \frac{\partial^2 U}{\partial R^2} \right|_{R_0} (R - R_0)^2 + \Theta^3 \quad (4)$$

Für das Minimum gilt:  $\left. \frac{\partial U}{\partial R} \right|_{R_0} = 0$ , und somit gilt es für das Potential:  $U(R) = U_0 + \frac{1}{2}Dr^2$ .

Die Größe  $r$  bezeichnet die Verschiebung des Atoms aus der Gleichgewichtslage, und  $D$  stellt die elastische Konstante dar. Die Kraft, die gegen die Verschiebung des Atoms wirkt, ist:  $F(R) = -D \cdot r$ . Im dreidimensionalen Fall existiert der gleiche Zusammenhang zwischen den Matrizen, die die Spannung  $\sigma$  bzw. Längenänderungen  $\varepsilon$  und elastischen Modulen  $C$  in allen Raumrichtungen darstellen. Zuerst muss die Spannung  $\sigma$  definiert werden. Es wird zwischen Normalspannung  $\sigma_{xx} = \frac{F_x}{A_x}$  und Zugspannung  $\sigma_{xy} = \frac{F_y}{A_x}$  unterschieden. Der Index der Kraft bezeichnet die Richtung, in welche die Kraft wirkt; der Index von der Fläche  $A$  bezeichnet die Flächennormale.

Die Längenänderung  $\varepsilon_{ij} = \frac{du_i}{dx_j}$  ist definiert durch die Richtung der Verschiebung  $i$  und die Richtung  $x_j$ , in welche die Verschiebung wirken kann. Damit lautet die vollständige Matrixdarstellung:  $\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl}$ .

Die für uns besonders interessanten Module sind der Elastizitätsmodul  $E = C_{11} = C_{xxxx}$  und der Schubmodul  $G = C_{44} = C_{xyxy}$  und die dazugehörigen Längenveränderungen:

$$\sigma_{xx} = C_{11} \varepsilon_{xx} \quad (5) \quad \varepsilon_{xx} = \frac{du_x}{dx} \quad (6)$$

$$\sigma_{xy} = C_{44} \varepsilon_{xy} \quad (7) \quad \varepsilon_{yx} = \frac{du_y}{dx} \quad (8)$$

Mit diesen Gleichungen sind die Kräfte und Verformungen durch die elastischen Konstanten verbunden.

## 2.3 Elastische Wellen

Die Ausbreitung von Gitterschwingungen in Festkörpern kann mit elastischen Wellengleichungen beschrieben werden. Gitterschwingungen entstehen, wenn Atome angeregt sind (besitzen thermische Energie oder werden extern angeregt) und um ihre Gleichgewichtslage oszillieren. Elastische Wellen

breiten sich mit einer bestimmten Gruppengeschwindigkeit im Gitter aus. Diese Ausbreitungsgeschwindigkeit hängt von den Bindungen zwischen den Atomen ab und somit von den elastischen Konstanten. Die folgende kurze Herleitung wird für zwei Typen von Wellen (longitudinal und transversal) gemacht und wurde [10] entnommen.

### 2.3.1 Longitudinale Welle

Die Ausbreitung einer longitudinalen Welle wird hier an einem Abschnitt eines rechtwinkligen Balkens mit der Dichte  $\rho$ , dem Querschnitt  $A$  und der Breite  $dx$  erklärt. Es wird angenommen, dass sich die Querschnittsfläche  $A$  bei der Verformung nicht ändert. Longitudinale Wellen kommen bei der Kompression oder Stauchung des Körpers zustande.

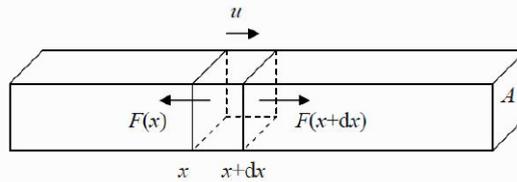


Abbildung 3: Auf den Abschnitt wirkt eine Kraft  $F(x)$  und eine Gegenkraft  $F(x + dx)$ , dabei ist  $u$  die momentane Verschiebung des Abschnitts. Die Abbildung ist [10] entnommen.

Nach dem zweiten Newtonschen Gesetz gilt  $m \frac{d^2 u}{dt^2} = F_{gesamt} = F(x + dx) - F(x) = dF$ . Die Masse  $m$  des Abschnittes berechnet sich nach  $m = \rho A dx$ . Mit der Definition der Normalspannung und der Definition aus Gl. 5 wird diese Bewegungsgleichung zu:

$$\rho \frac{d^2 u}{dt^2} = \frac{\sigma_{xx}}{dx} = \frac{C_{11} \varepsilon_{xx}}{dx} = C_{11} \frac{d^2 u}{dx^2} \quad (9)$$

Die Lösung dieser Wellengleichung liefert folgende Gleichung, welche eine laufende longitudinale Welle darstellt:  $\vec{u}(x, t) = A \cdot e^{\vec{q}\vec{x} - \omega t} \hat{x}$ . Dabei ist  $A$  die Amplitude,  $\vec{q}$  der Wellenvektor,  $\omega = \vec{v}_L \cdot \vec{q}$  die Frequenz und  $\hat{x}$  ist der Einheitsvektor in die Richtung der Wellenausbreitung.  $v_L$  ist die Gruppengeschwindigkeit der Schallwelle und ist wie folgt definiert:

$$v_L = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \quad (10)$$

### 2.3.2 Transversale Welle

Die Ausbreitung einer transversalen Welle wird analog zu der Ausbreitung einer longitudinalen Welle an einem Abschnitt des rechtwinkligen Balkens erklärt. Die transversalen Wellen entstehen bei der nicht gleichzeitigen Verschiebung der Abschnitte des Körpers.

Die Herleitung der Wellengleichung erfolgt ganz analog zum Vorgehen in Abschnitt 2.3.1, hier jedoch ergibt sich die Wellengleichung  $\frac{d^2 u}{dt^2} = \frac{C_{44}}{\rho} \frac{d^2 u}{dx^2}$ .

Die Transversale Geschwindigkeit  $v_T$  ergibt sich somit zu:

$$v_T = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \quad (11)$$

Somit stellen die Gl. 10 und 11 den Zusammenhang zwischen Ausbreitungsgeschwindigkeiten und elastischen Konstanten dar. Mit dem Wert der Schallgeschwindigkeit lässt sich nach der Gl. 2 die Gitterleitfähigkeit bestimmen. Ist der Temperaturverlauf der Schallgeschwindigkeit bekannt, so kann

der phononische Anteil der Wärmeleitfähigkeit untersucht werden. Bei einer systematischen Untersuchung der Halbleiter mit unterschiedlichen Korngrößen kann außerdem die Auswirkung der mittleren Korngröße abgeschätzt werden.

Um die Schallgeschwindigkeit in einem Festkörper zu bestimmen, müssen somit zuerst die elastischen Konstanten gemessen werden. Eine der schnellsten experimentellen Methoden ist die resonante Ultraschallspektroskopie.

### 3 Resonante Ultraschallspektroskopie (RUS)

#### 3.1 Messaufbau

RUS ist eine Methode, die es erlaubt, elastische Eigenschaften von Festkörpern zu untersuchen, ohne die Proben plastisch zu verformen. Es wird eine harmonische Welle generiert und ihr Einfluss auf die Probe wird untersucht. Die Antwortfrequenzen der Probe bei denen Resonanzen auftreten werden aufgenommen. Aus dem gewonnenen Spektrum können die elastischen Module  $C_{11}$  und  $C_{44}$  einer Probe bestimmt werden.

Der Messaufbau, der in dieser Arbeit benutzt wurde, ist schematisch in der Abb. 4 dargestellt.

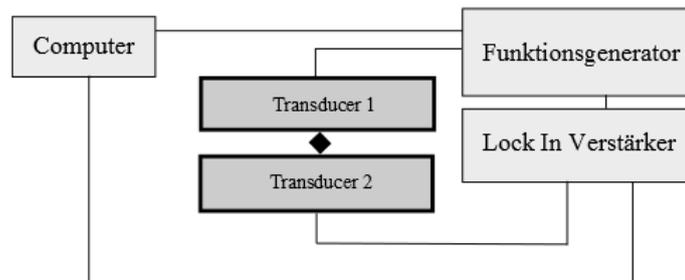


Abbildung 4: Der benutzte Aufbau: zwei Transducer, jeder davon ist ein Piezoelement; das Eingangssignal wird mit dem Funktionsgenerator eingestellt; das Ausgangssignal wird an den Lock-In Verstärker geleitet. Beide Signale werden auf dem PC abgelesen. Zwischen beiden Transducer befindet sich eine Probe.

Die Probe wird zwischen zwei Piezoelementen, z.B.  $\text{LiNbO}_3$  oder Blei-Zirkonat-Titanat, platziert. Auf das obere Piezoelement wird vom Funktionsgenerator eine Reihe von sinusförmigen Eingangssignalen mit eingestellter Amplitude und Frequenz geleitet. Unter der Eingangsspannung verformt sich das Piezoelement und somit auch die Probe. Die mechanische Verformung der Probe verursacht die Verformung des zweiten Piezoelementes, so dass an dieser eine Spannung abgegriffen werden kann. Das Ausgangssignal wird in einem Lock-In Verstärker vielfach verstärkt und kann auf dem PC analysiert werden.

Die Probe wird durch eine harmonische Welle einer bestimmten Frequenz verformt. Die Antwort der Probe und somit das Ausgangssignal stellt eine Resonanz bei einer bestimmten Frequenz dar. Aus den einzelnen Resonanzen können die Young's Modul  $C_{11}$  und Schermodul  $C_{44}$  bestimmt werden. Der Zusammenhang zwischen der Wellenausbreitung in Materie und den Eigenresonanzen wird im folgenden Unterkapitel erklärt.

#### 3.2 Bestimmung der Eigenfrequenzen

Die Entstehung von Resonanzen in Festkörpern kann mit einem vereinfachten Modell dargestellt werden. Es wird ein gedämpfter Oszillator betrachtet, welcher von einer periodischen Kraft angetrieben wird. Diese Kraft wird durch die periodische Schwingung von dem Piezoelement hervorgerufen.

Dabei lautet die Bewegungsgleichung bekanntermaßen [11]:

$$-m \frac{d^2 x}{dt^2} - 2b \frac{dx}{dt} - 2Dx = F e^{-i(\omega t - \frac{\pi}{2})} \quad (12)$$

Das Ergebnis lautet  $x(\omega, t) = x_0(\omega) e^{-i\omega t}$  mit  $x_0(\omega) = \frac{iFm^{-1}}{\omega^2 - \omega_0^2 + i2\omega \frac{b}{m}}$ . Die Amplitude wird als Betrag der  $x(\omega, t)$  berechnet mit:  $A(\omega) = \frac{Fm^{-1}}{\sqrt{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (2\omega \frac{b}{m})^2}}$ . Das Maximum wird für  $\omega = \sqrt{\omega_0^2 - 2\frac{b^2}{m^2}}$  angenommen. Bei dieser Frequenz tritt eine Resonanz auf.

Das ist eine grobe Vereinfachung, aber dadurch wird ersichtlich, wie Resonanzfrequenzen und elastische Konstanten zusammenhängen. Die Herleitung von Zusammenhängen für die Wellenausbreitung in einer realen Probe in drei Dimensionen wird kompliziert. Diese Herleitung wird von A. Migliori in [11] ausführlich diskutiert.

### 3.3 Die Auswertung

Es gibt mehrere Möglichkeiten, aus dem Frequenzspektrum elastischen Konstanten zu bestimmen. Die direkte Berechnung benötigt einen großen Rechenaufwand, deswegen wird die inverse Methode benutzt, die von A. Migliori programmiert wurde [12]. Die Proben werden als perfekte rechtwinklige Parallelepipede angenommen und die Rechnungen werden für die Proben dieser Form durchgeführt. Das Programm rechnet die Resonanzfrequenzen zuerst für eine gegebene Probe aus, dabei müssen die Startwerte der elastischen Konstanten abgeschätzt werden. Weiter werden die tatsächlichen Resonanzen an die berechneten angepasst und die elastischen Module werden bestimmt.

Die theoretische Herleitung zur Berechnung von elastischen Modulen wurde [13] entnommen und durchläuft die folgenden Schritte.

Zuerst wird die Lagrange Funktion  $\mathcal{L} = \int_V (\rho_T - \rho_P) dV$  bestimmt. Die Probe wird abgemessen, somit ist das Volumen  $V$  vorgegeben. Dabei ist  $\rho_T = \frac{1}{2} \sum_i \rho \omega^2 u_i^2$  die Dichte der kinetischen Energie und  $\rho_P = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} C_{ijkl} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \frac{\partial u_k}{\partial x_l}$  die Dichte der potentiellen Energie. Die Indizes  $i, j, k, l$  bezeichnen die möglichen Wirkungsrichtungen;  $u_i$  ist die Verschiebung in die  $i$ -Richtung;  $C_{ijkl}$  bezeichnet den Beitrag des Elastizitätstensors.  $\rho$  ist die Materialdichte und wird als Startparameter der Anpassung angegeben.

Weiter wird das Minimum der Lagrange-Funktion  $\mathcal{L}$  per Variationsprinzip gesucht.  $S$  bezeichnet die Probenoberfläche und  $N_j$  die Anzahl der Wellengleichungen:

$$\delta \mathcal{L} = \int_V \left\{ \sum_i (\rho \omega^2 u_i - \sum_{j,k,l} C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l}) \delta u_i \right\} dV - \int_S \left\{ \sum_i \sum_{j,k,l} N_j C_{ijkl} \frac{\partial u_k}{\partial x_l} \delta u_i \right\} dS \quad (13)$$

Aus dem Unabhängigkeitsprinzip folgt, dass beide Klammern gleich null sind. Die erste Klammer liefert folgende Gleichung:

$$(\rho \omega^2 u_i - \sum_{j,k,l} C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l}) = 0 \quad (14)$$

Für die weitere Rechnung werden die  $u_i$ -Vektoren in einer Menge von Basisfunktionen entwickelt und in der Gl. 14 eingesetzt, was zu der Eigenwertgleichung  $\omega_2 E \vec{a} = \Gamma \vec{a}$  führt. Die Matrizen  $E$  und  $\Gamma$  stellen die Beiträge der kinetischen bzw. potentiellen Energie dar, und  $\vec{a}$  bezeichnet die Entwicklung des Verschiebungsvektors in den Basisfunktionen.

Mit Hilfe der numerischen Berechnungen und Approximationen werden die zwei elastischen Module  $C_{11}$  und  $C_{44}$  bestimmt. Bei der Anpassung wird versucht, das quadratische Mittel (engl.: root mean

square-error (RMS)) zu reduzieren. Eine der möglichen Fehlerquellen ist eine nicht-perfekte Probenoberfläche. Die Reflexionen an der Oberfläche führen dazu, dass die Wellen sich überlagern, was zu der Verschiebung der Resonanzen oder zur Auslöschung der Wellen führen kann. Weiter werden einige Frequenzen nicht registriert, wenn die Schwingungsmoden der Wellen an der Oberfläche liegen und somit nicht detektiert werden können, obwohl sich eine Welle im inneren der Probe ausbreitet. Trotz diesen Fehlern, liefern die RUS-Messungen gut brauchbare Ergebnisse mit relativ kleinen Fehlern. Wie in der Kap. 2.3 diskutiert, kann mithilfe der elastischen Konstanten die Schallgeschwindigkeit in Festkörpern mit großer Präzision bestimmt werden.

## 4 Auswertung

Die Auswertung von aufgenommenen Resonanzspektren wird nach dem folgenden Schema durchgeführt.

- Zuerst werden die elastischen Konstanten und Probenabmessungen bei der Raumtemperatur bestimmt.
- Weiter werden die Messungen der elastischen Konstanten, der mittleren Schallgeschwindigkeit und Debye-Temperatur bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt.
- Es wird versucht, eine Funktion zu finden, die den Temperaturverlauf der elastischen Konstanten am besten beschreibt. Dafür werden vier verschiedene Funktionen an die Messdaten angepasst.

Die Anpassungsergebnisse sowie die Anpassungsbilder sind im Anhang, Kap. 6 zu finden.

### 4.1 Probe Si<sub>#198</sub>

#### 4.1.1 Messung

Die erste Probe, die untersucht wurde, ist ein Si-Nanokomposit mit einer mittleren Korngröße 33(1)nm. Die Herstellungstechnik und Probenherkunft wird ausführlich in [4], Kap. 3: Nanocrystalline Silicon, Probe „Sample C“ beschrieben. Die erste Messung wurde bei der Raumtemperatur mit dem Festaufbau durchgeführt. Die Apparatur ist in der Abb. 6 dargestellt, Anhang, Kap. 6.1. Abb. 7 zeigt das aufgenommene Spektrum. Die Resonanzen sind stark ausgeprägt und besitzen eine große Güte. Für Si<sub>#198</sub> beträgt die Güte im Mittel 3000 a.u. Somit können die Eigenfrequenzen sehr genau bestimmt werden.

Aus diesem Spektrum werden die Resonanzfrequenzen mit dem Programm „RUS Data Reducer“ bestimmt. Weiterhin wurden die Abmessungen und die Dichte von der Probe bestimmt. Die Anfangswerte der elastischen Konstanten wurden [4], Kap. 3.3.1, S. 67 entnommen.

Diese Startwerte, die in Tabelle 2 dargestellt sind, wurden mit dem Programm von A.Migliori [11] verfeinert. Die angepassten Werte sind in Tabelle 3 zu finden.

$d_1$ in cm	$d_2$ in cm	$d_3$ in cm	$C_{11}$ in $10^{11}$ Pa	$C_{44}$ in $10^{11}$ Pa	Dichte $\rho$ in $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	$m$ in g
0,21(2)	0,18(2)	0,23(2)	1,72(3)	0,58(3)	2,3(4)	0,00187

Tabelle 2: Die gemessenen Startwerte. Der Vollständigkeit halber sind dazugehörige Fehler angegeben, die allerdings nicht mit in die Anpassung mit dem Programm [11] eingehen.

Für diese Probe wird hier die Ausgabe des Programms in Abb. 8, Anhang, Kap. 6.1, beispielhaft dargestellt. Die Startdaten sind die drei Dimensionen der Probe, ihre Dichte und die Resonanzfrequenzen. Die Ergebnisse der Anpassung sind die Resonanzfrequenzen (`f_theor`), die elastischen

$d_1$ in cm	$d_2$ in cm	$d_3$ in cm	$C_{11}$ in $10^{11}$ Pa	$C_{44}$ in $10^{11}$ Pa	rms	Dichte $\rho$ in $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
0,21	0,18	0,23	1,7384	0,5871	0,17790	2,23(4)

Tabelle 3: Die angepassten Werte. Die Genauigkeit der Anpassung ist durch rms (root mean square) gegeben.

Konstanten und die Abmessungen.

Somit sind die richtigen Startwerte für die elastischen Konstanten und Dimensionen der Probe gefunden. Die Probe wird in den Hochtemperaturaufbau in einen Ofen montiert und eine Messung bei Zimmertemperatur wird durchgeführt. Das Messergebnis bei Raumtemperatur ist in Tabelle 14 dargestellt.

Die Temperatur im Ofen wird mit einem Programm auf Basis der grafischen Umgebung **National Instruments LabVIEW** geregelt. Das Programm stellt die Temperatur ein, nimmt die Temperatur von einem Thermoelement auf, das in der Probenumgebung platziert ist, und vergleicht sie mit dem vorgegebenen Wert. Bleibt die Temperatur für 5 Minuten in einem Temperaturbereich von  $\pm 0,1$ K konstant, so wird das Resonanzspektrum aufgenommen und gespeichert. Die Regeleinstellungen und Funktionsweise des Programms ist in [14] beschrieben. Um sowohl die Probe als auch die Piezoelemente vor der Zerstörung und Oxidation zu schützen, wird im Ofen Hochvakuum erzeugt. Der Hochtemperaturaufbau ist in der Abb. 9, Anhang, Kap. 6.1 dargestellt.

Zuerst wird die Temperatur auf 400K eingestellt. Weiter wird die Temperatur in 50K Schritten verändert, bis 700K erreicht ist. Danach wird der Ofen ausgeschaltet und die Messungen werden in 50 K Schritte durchgeführt. Bei der Temperaturänderung verschieben sich die Resonanzfrequenzen zu kleineren Frequenzen.

Nach der bekannten Beziehung für einen freien Oszillator gilt:  $2\pi\nu = \sqrt{\frac{D}{m}}$  [15], S. 342, wobei  $\nu$  die Frequenz ist und  $D$  die elastische Konstante. Werden die elastische Konstanten kleiner, so auch die Resonanzfrequenzen.

Weiter wurde die Probe in den Tieftempaturaufbau (Abb. 10 im Anhang, Kap. 6.1) eingebaut. Die Abkühlung wurde in einem PPMS (Physical Property Measurement System von der Firma Quantum Design) durchgeführt. Die Probe wurde zuerst auf 20K abgekühlt, danach in 10K - Schritten bis 60K geheizt. Weiter wurden die Spektren bei 100K, 200K und 300K gemessen. Dabei verschieben sich die Resonanzen zu kleineren Frequenzen. Die Messergebnisse sind in Tabelle 14, in Anhang, Kap. 6.1 dargestellt. Die rms Werte liegen unter 0,30 und die Anpassungen besitzen somit eine hohe Genauigkeit. Eine Raumtemperaturmessung (300(5))(i) wurde mit dem Tieftempaturaufbau vorgenommen. Dieser Messpunkt weicht sehr stark von den anderen Daten ab. Dies ist darauf zurückzuführen, dass ein unbekannter Messfehler aufgetreten ist. Die Anpassung wurde nach dem Schema durchgeführt, das bei der Auswertung bei Raumtemperatur benutzt wurde.

Somit wurde der Zusammenhang zwischen der Temperatur und elastischen Konstanten vermessen. Aus diesen Messwerten können weitere Probeneigenschaften berechnet werden. Die Fehler der elastischen Konstanten wurden anhand der Streuung der Messwerte abgeschätzt. Wie erwartet, werden die elastischen Konstanten mit der ansteigender Temperatur kleiner.

#### 4.1.2 Auswertung

In diesem Abschnitt werden die Schallgeschwindigkeit und Debye Temperatur der Probe in Abhängigkeit der Temperatur ausgerechnet. Weiter wird nach der Funktion gesucht, die den Temperaturverlauf der elastischen Konstanten am besten beschreibt.

Als erstes wurden die longitudinalen und transversalen Schallgeschwindigkeiten berechnet und die dazugehörigen Fehler wurden mit dem gaußschen Fortpflanzungsgesetz bestimmt. Dafür werden die Formeln 10 und 11 benutzt.

Die mittlere Schallgeschwindigkeit  $v_m$  kann aus der Gl.  $\frac{3}{v_m^3} = \frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3}$  berechnet werden:

$v_m = \sqrt[3]{\frac{3v_L^3v_T^3}{2v_L^3+v_T^3}}$ . Bei RUS dominieren üblicherweise systematischen Fehler (z.B. keine exakte Parallelität der Probenflächen). Aus diesem Grund wird der Fehler auf Schallgeschwindigkeiten in dieser Arbeit mit konstant 0,5% abgeschätzt [11].

Als letztes wird die Debye-Temperatur mit der Gl. 15 berechnet. Die folgende Formel zur Bestimmung der Debye-Temperatur wurde [16] entnommen.

$$\Theta = \frac{h}{k} \cdot \left( \frac{3q N \rho}{4\pi M} \right)^{\frac{1}{3}} v_m \quad (15)$$

In der Formel treten folgende Größen auf:  $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$  ist das Plancksche Wirkungsquantum,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$  ist die Boltzmann-Konstante,  $q = 1$  für die Probe  $\text{Si}_{\#198}$  bezeichnet die Anzahl von unterschiedlichen Atomen,  $N = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$  ist die Avogadro-Konstante,  $\rho = 2,3(4) \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  ist die Dichte,  $M = 28,09 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$  ist die Molmasse.

Die berechneten Werte sind in Tabelle 15, im Anhang, Kap. 6.1, dargestellt.  $V$  ist das Volumen der Probe, das sich mit der Temperatur ändert. Es wurde beachtet, dass die Abmessungen der Probe sich mit der Temperatur ändern, und somit auch die Dichte. Die Schallgeschwindigkeit wurde auf die momentane Dichte bezogen.

Die hier berechnete Debye-Temperatur wurde aus der Debye-Näherung bestimmt, welcher für die Tieftemperaturmessungen gilt und die den akustischen Phononenzweig beschreibt. Der Literaturwert von der Debye-Temperatur, die kalorimetrisch bestimmt wurde und die die obere Temperaturgrenze bezeichnet, bis alle der möglichen Zustände in Si besetzt sind, beträgt 640K. Dieser Wert wird für die Funktionsanpassungen benutzt.

**Funktionsanpassungen** Die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten ist auffällig und soll hier näher untersucht werden. Die elastischen Konstanten hängen vom interatomaren Potential ab. Dieser Zusammenhang kann auf unterschiedliche Weise beschrieben werden.

Die erste Anpassungsfunktion, die hier untersucht wurde, ist dem Papier von Varshni [7] entnommen und lautet:

$$C_{ij} = a - b \frac{T^2}{T + c} \quad (16)$$

$C_{ij}$  ist die elastische Konstante,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  sind Anpassungskonstanten und  $T$  ist die Temperatur. Im folgendem wird diese Funktion als „Varshni 1“ bezeichnet. Das ist eine empirische Funktion, deren Ursprung in [7] beschrieben ist.

Die zweite Anpassungsfunktion, weiter als „Varshni 2“ bezeichnet, wird aus der Annahme hergeleitet, dass Gitterschwingungen in einem Festkörper in einem Einstein-Modell beschrieben werden können. Das Einstein-Modell betrachtet hauptsächlich optische Phononen. Die mittlere Energie  $\bar{\epsilon}_e$  der Phononen wird mit der Gleichung 17 bestimmt.

$$\bar{\epsilon}_e = \frac{1}{2} h\nu + \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (17)$$

Die Gl. 17 und der Zusammenhang 18 zwischen der mittleren Energie und den elastischen Konstanten wurden von Leibfried und Ludwig in [17] hergeleitet.  $C_0$  und  $D$  sind die Konstanten.

$$C_{ij} = C_0(1 - D\bar{\epsilon}_e) \quad (18)$$

Somit lautet die Anpassungsfunktion „Varshni 2“, wobei  $s$  und  $t$  die Anpassungskonstanten sind:

$$C_{ij} = C_{ij}^0 - \frac{s}{e^{\frac{T}{T_0}} - 1} \quad (19)$$

Die dritte Anpassungsfunktion, weiter als „Wachtman“ bezeichnet, wurde Wachtman et al., [18] entnommen. In [18] wurde der Zusammenhang nur für die Young Konstante  $C_{11}$  untersucht, in dieser Arbeit wird die Funktion auch an die  $C_{44}$  Konstanten angepasst.

$$C_{11} = C_{11}^0 - BT e^{-\frac{T_0}{T}} \quad (20)$$

Die letzte Anpassungsfunktion wurde gewonnen, indem die Abhängigkeit der mittleren Energie und den elastischen Konstanten im Debye-Modell berechnet wird, wie in Gl. 18, nur statt  $\bar{\epsilon}_e$  wird die mittlere Energie  $\bar{\epsilon}_d$  eingesetzt, die aus dem Debye-Modell bestimmt wurde. Das Debye-Modell unterscheidet sich vom Einstein-Modell dadurch, dass es weniger die optischen Phononen als akustische Zweige betrachtet.

Die mittlere Energie wurde [9], Kap. 6.4, S.210 entnommen und lautet:

$$\bar{\epsilon}_d = \frac{\hbar V 3}{2\pi^2 v_D^3} \int_0^{\Omega} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \quad (21)$$

Dabei ist  $v_D = \frac{\Omega \cdot \sqrt[3]{V_{zelle}}}{(6\pi^2)^{\frac{1}{3}}}$  die mittlere Schallgeschwindigkeit, die aus einer geometrischen Überlegung berechnet wurde.  $\Omega = \frac{k\Theta_D}{\hbar}$  ist die Debye-Frequenz,  $V_{zelle}$  ist das Volumen der Gitterzelle. Si besitzt eine Diamantenstruktur, somit ist  $V_{zelle} = a^3$ ,  $a$  ist die Gitterkonstante mit  $a = 5,43 \cdot 10^{-10}\text{m}$  [4], S.5.  $V$  ist das Volumen von der Probe.

Das Integral wurde numerisch berechnet. Somit hängt die mittlere Energie  $\bar{\epsilon}_d$  von der Debye-Temperatur  $\Theta_D$  und der Temperatur  $T$  ab. Diese Funktion wurde in Gl. 18 eingesetzt, welcher danach angepasst wurde. Die Debye-Temperatur wurde für Si gleich 640K angenommen ([9], S. 211).

Die Ergebnisse der Anpassung von vier Funktionen können auf den Abb. 11(a) - 14(b) im Anhang, Kap. 6.1 gesehen werden. Es fällt auf, dass die Anpassungen „Wachtman“ die kleinsten rms-Werte ergeben, d.h. „Wachtman“ ist die beste Anpassungsfunktion. Auch grafisch ist gut sichtbar, dass die „Wachtman“ Anpassung am besten den Temperaturverlauf beschreibt.

## 4.2 Probe Si<sub>#195</sub>

Die Si<sub>#195</sub>-Probe ist ebenso wie Si<sub>#198</sub> ein Si-Nanokomposit, aber mit der Korngröße 40(2)nm. Die Herstellungstechnik und Probenherkunft steht ausführlich beschrieben in [4], Kap. 3 : Nanocrystalline Silicon, Probe „Sample A“. Die Messungen wurde analog zu diesen für Si<sub>#198</sub>-Probe durchgeführt. Zuerst wurde die Probe bei Raumtemperatur mit dem Festaufbau vermessen. Die Startwerte sind in Tabelle 4 dargestellt. Diese Startwerte wurden mit dem Programm von A.Migliori [11] verbessert. Die angepassten Werte sind in Tabelle 5 dargestellt.

$d_1$ in cm	$d_2$ in cm	$d_3$ in cm	$C_{11}$ in $10^{11}\text{Pa}$	$C_{44}$ in $10^{11}\text{Pa}$	Dichte $\rho$ in $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	$m$ in g
0,23(2)	0,17(2)	0,22(2)	1,73(3)	0,59(8)	2,3(4)	0,0188

Tabelle 4: Die Startwerte der Abmessungen und elastischen Konstanten der Si<sub>#195</sub>-Probe

Weiter wurde die Si<sub>#195</sub>-Probe bei tiefen Temperaturen vermessen: 10K, 60K, 100K und 150K. Die Raumtemperaturmessung wurde mit dem Tieftemperaturaufbau gemessen. Die Messergebnisse sind in Tabelle 16, im Anhang, Kap. 6.2 dargestellt.

$d_1$ in cm	$d_2$ in cm	$d_3$ in cm	$C_{11}$ in $10^{11}$ Pa	$C_{44}$ in $10^{11}$ Pa	rms	Dichte $\rho$ in $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
0,23	0,17	0,23	1,7423	0,5869	0,17506	2,3(4)

Tabelle 5: Die angepassten Werte. Die Genauigkeit der Anpassung ist durch rms (root mean square) gegeben.

Weiter wurden die longitudinale ( $v_L$ ), transversale ( $v_T$ ) und mittlere ( $v_m$ ) Schallgeschwindigkeit berechnet, sowie die Debye-Temperatur  $\Theta_D$  (Gl. 15 mit  $q = 1$ ). Die Molmasse von Si, die zur Bestimmung der Debye-Temperatur benötigt wird, beträgt  $28 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ . Die Messdaten sind in Tabelle 17 dargestellt und können im Anhang, Kap. 6.2 gefunden werden. Die rms Werte der Anpassung liegen unter 0,19, was bedeutet, dass die Anpassung ausreichend genau ist. Die Debye-Temperatur ist weitgehend temperaturabhängig. Der Mittelwert beträgt 622K. Die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten wurde mit den Anpassungsfunktionen „Varshni 1“, „Varshni 2“, „Wachtmann“ und „Debye“ untersucht. Es wurden nur die Daten angepasst, die mit der Tieftemperaturaufbau gemessen wurden. Die Ergebnisse der Anpassung von vier Funktionen sind auf den Abb. 15(a) - 18(b) im Anhang, Kap. 6.2 dargestellt. Die „Varshni 2“ Anpassung ergibt die kleinsten rms-Werte bei der Anpassung an die  $C_{44}$ -Daten, während die „Wachtmann“ Anpassung die  $C_{11}$ -Daten besser beschreibt.

#### 4.2.1 Vergleich $\text{Si}_{\#195}$ und $\text{Si}_{\#198}$ Proben

Es wurde erwartet, dass die mittlere Korngröße in den beiden Si-Proben die elastischen Konstanten und somit die mittlere Schallgeschwindigkeit beeinflusst. In der folgenden Tabelle werden die Messwerte bei der Raumtemperatur miteinander verglichen. Die Daten für bulk Si wurden [4] entnommen. Aus den Messwerten wird ersichtlich, dass die mittlere Schallgeschwindigkeit annähernd konstant bleibt. Somit spielt die Korngröße keine entscheidende Rolle in der Begrenzung der Wärmeleitfähigkeit.

Probe	$C_{11}$ in $10^{11}$ Pa	$C_{44}$ in $10^{11}$ Pa	$v_m$ in $\frac{\text{m}}{\text{s}}$
$\text{Si}_{\#198}$	1,730(1)	0,595(8)	5714(25)
$\text{Si}_{\#195}$	1,746(1)	0,595(1)	5783(25)
Bulk Si	1,60	0,80	5940

Tabelle 6: Der Vergleich der mittleren Schallgeschwindigkeit von  $\text{Si}_{\#195}$  und  $\text{Si}_{\#198}$  bei Raumtemperatur. Die Werte bei den anderen Temperaturen sind in Abb. 19 im Anhang, Kap. 6.2 dargestellt.

#### 4.3 Probe $(\text{Bi}_{0,26}\text{Sb}_{0,74})_2\text{Te}_3$

Die  $(\text{Bi}_{0,26}\text{Sb}_{0,74})_2\text{Te}_3$ -Probe wurde bei tiefen Temperaturen mit RUS untersucht. Die Probenbeschreibung steht ausführlich in [5]. Die Messungen erfolgen analog zu diesen für  $\text{Si}_{\#198}$ -Probe. Die Startwerte für die Raumtemperaturmessung für die Muttersubstanz  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sind in Tabelle 7 dargestellt und wurden [19] entnommen. Die Startwerte wurden mit dem Programm [11] angepasst. Das Anpassungsergebnis ist in Tabelle 8 dargestellt.

Die Probe  $(\text{Bi}_{0,26}\text{Sb}_{0,74})_2\text{Te}_3$  wurde bei tiefen Temperaturen vermessen: 10K, 35K, 60K, 85K, 100K, 150K, 200K und 300K, wobei die Messung bei Raumtemperatur mit dem Tieftemperaturaufbau gemacht wurde. Die Messergebnisse sind in Tabelle 18, im Anhang, Kap. 6.3 dargestellt. Die rms Werte liegen unter 0,30 und die Anpassungen besitzen somit hohe Genauigkeit.

$d_1$ in cm	$d_2$ in cm	$d_3$ in cm	$C_{11}$ in $10^{11}$ Pa	$C_{44}$ in $10^{11}$ Pa	Dichte $\rho$ in $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	$m$ in g
0,25(2)	0,29(2)	0,39(2)	0,74	0,30	7,4(5)	0,213

Tabelle 7: Die Startwerte der Abmessungen und elastischen Konstanten der  $(\text{Bi}_{0,26}\text{Sb}_{0,74})_2\text{Te}_3$ -Probe

$d_1$ in cm	$d_2$ in cm	$d_3$ in cm	$C_{11}$ in $10^{11}$ Pa	$C_{44}$ in $10^{11}$ Pa	rms	Dichte $\rho$ in $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
0,25	0,29	0,39	0,8323	0,1888	7,4(5)	0,213

Tabelle 8: Die angepassten Werte. Die Genauigkeit der Anpassung ist durch rms (root mean square) gegeben.

Von besonderem Interesse ist die Tatsache, dass die mittlere Schallgeschwindigkeit viel höher ist, als die bei den Binärmuttersubstanzen  $v_{m,\text{Sb}_2\text{Te}_3} = 1900 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  und  $v_{m,\text{Bi}_2\text{Te}_3} = 1500 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  [20]. Diese Werte können somit nicht mit der Stöchiometrie erklärt werden. Der Effekt ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass die Probe ein Nanokomposit ist. Die berechneten Temperaturabhängigkeiten der Schallgeschwindigkeiten und der Debye-Temperatur  $\Theta_D$  (Gl. 15 mit  $q = 3$ ) sind in Tabelle 19 dargestellt und können im Anhang, Kap. 6.3 gefunden werden. Die Debye-Temperatur ist weitgehend temperaturabhängig, der Mittelwert beträgt 182(9)K. Die Molmasse der Zusammensetzung beträgt  $672 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ . Die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten wurde an die Funktionen „Varshni 1“, „Varshni 2“, „Wachtmann“ und „Debye“ angepasst. Allerdings wurden nicht alle Messwerte betrachtet. Die letzten drei Messpunkte bei den Temperaturen 10K, 35K und 60K weichen stark von den anderen Messwerten ab und entsprechen dem erwarteten Verlauf nicht. Die Zusammensetzung ist nicht magnetisch, was der Grund der Abweichung sein könnte (vgl.  $\text{MnSi}_{1,85}$ -Probe). Möglicherweise war der Kontakt zwischen den Transducern und der Probe nicht optimal, so dass die Messungen bei den tiefen Temperaturen fehlerhaft sind. Die Ergebnisse der Anpassung von vier Funktionen sind auf den Abb. 20(a) - 23(b) im Anhang, Kap. 6.3 dargestellt. Die Debye-Temperatur, die für die „Debye“ benötigt wurde, wurde [21] entnommen und beträgt 205K. Die „Varshni 2“ Anpassung ergibt die kleinsten rms-Werte bei der Anpassung an die  $C_{44}$ -Daten und beschreibt somit den Temperaturverlauf den elastischen Konstanten am besten.

#### 4.4 Mössbauer Effekt

Die Mössbauer Spektroskopie beruht auf dem Mössbauer Effekt und erlaubt es unter anderem, eine Phasenanalyse von einem Mössbauer-Isotop haltigen Festkörper durchzuführen. Der Mössbauer Effekt wird beobachtet, wenn ein  $\gamma$ -Quant eines Kernübergangs von einem anderen Kern resonant absorbiert wird. Der in der Probe  $\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$  vorhandene Mössbauer-Isotop  $^{121}\text{Sb}$  bewirkt den Übergang  $S = \frac{7}{2}^+ \rightarrow S = \frac{5}{2}^+$  mit der Energie 37,133(8)keV. Angeregtes  $^{121}\text{Sb}$  entsteht als Produkt des radioaktiven  $^{121}\text{Sn}$ -Kernzerfalls. Die resonante Absorption ist nur dann möglich, wenn die Rückstoßenergie vernachlässigbar klein ist, so dass die Emissions- und Absorptionslinien sich überlappen. Die rückstossfreie Absorption wird mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit beobachtet, wenn der Atomkern in einem Kristallgitter eingebettet ist, so dass der gesamte Kristall den Rückstoßimpuls übernimmt, und die Rückstoßenergie gegen Null strebt. Die hohe Genauigkeit der Methode erlaubt es, hyperfeine Aufspaltungen des Kernniveaus zu betrachten. Damit können die elektrischen und magnetischen Wechselwirkungen der Atomkerns mit der Umgebung gemessen werden.

Die Wahrscheinlichkeit einer rückstossfreien Absorption hängt in Debye-Modell mit dem Lamb-Mössbauer Faktor ( $f$ ) zusammen.  $f$  hängt von der Debye - Temperatur  $\Theta_D$ , der Temperatur  $T$  der Umgebung und der Energie des  $\gamma$ -Quants ab. Der Lamb-Mössbauer Faktor wird mit der folgenden Formel bestimmt [22], Kap. 4, S.50. Dabei ist  $E_{recoil} = 6,122(1)\text{meV}$  die Rückstoßenergie von  $^{121}\text{Sb}$ ,

$M = 202,2 \cdot 10^{-27} \text{kg}$  ist die Masse des  $^{121}\text{Sb}$  Atoms:

$$f_D(T) = \exp \left[ -\frac{3E_{recoil}^2}{k_B \Theta_D 2Mc^2} \cdot \left( \frac{1}{4} + \frac{T^2}{\Theta_D^2} \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x}{e^x - 1} dx \right) \right] \quad (22)$$

In unserem Experiment wurde die Absorption der primären  $\gamma$ -Quanten gemessen. Die emittierende Quelle wird mit einer konstanten Beschleunigung bewegt. Somit wird die Energie der  $\gamma$ -Quanten durch den Doppler-Effekt variiert. In einem Mössbauer-Spektrum ist die Anzahl der transmittierten  $\gamma$ -Quanten gegen die Geschwindigkeit der Quelle und somit die Energie der  $\gamma$ -Quanten aufgetragen. Die Minima der Zahl der  $\gamma$ -Quanten werden gemessen, wenn  $\gamma$ -Quanten die Energien haben, welche den Übergangsenergien von Kernniveaus entsprechen. Die Kalibrierung der Geschwindigkeitsachse wurde mit  $\alpha$ -Eisen und einer  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ -Quelle durchgeführt.

Die Absorptionslinien im Spektrum entsprechen Energieeigenwerten, die von der Wechselwirkung des Kerns mit der Elektronenhülle und damit von der kernphysikalischen Umgebung abhängen. Diese Energien entsprechen somit den Übergangsenergien zwischen den aufgespaltenen Kernspin-Niveaus. Die Quadrupolaufspaltung kommt aufgrund eines inhomogenen elektrischen Feldes zustande, welches durch die Nachbaratome des absorbierenden Atomkerns hervorgerufen wird und auf den elektrischen Quadrupol des Isotopkerns wirkt. Aus den Energieeigenwerten kann auf die Nachbarschaft geschlossen werden. Die hyperfeine magnetische Aufspaltung entsteht durch die magnetische Wechselwirkung der Umgebung mit dem magnetischen Moment des absorbierenden Atomkerns. Als Isomeriewerschiebung wird eine Energieverschiebung bezeichnet, die dadurch entsteht, dass die K-Schalelektronen sich mit einer von Null verschiedener Wahrscheinlichkeit im Kern aufhalten. Somit wird die Ladungsverteilung im Kern verändert und auch sein elektrisches Potential. Da unterschiedliche Verbindungen meist unterschiedliche Isomeriewerschiebungen und Quadrupolaufspaltungen besitzen, ist die Mössbauerspektroskopie eine elegante Methode, die Phasenzusammensetzung einer Probe zu bestimmen. Wir wollen feststellen, welche  $^{121}\text{Sb}$ -Zusammensetzung in der  $\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$ -Probe existieren und die Temperaturabhängigkeit des Lamb-Mössbauer-Faktors bestimmen.

## 4.5 Probe $\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$

$\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$ -Proben wurden mit den Methoden hergestellt, die ausführlich in [3] beschrieben sind. Die Struktur von der Zusammensetzung ist in Abb. 25 im Anhang, Kap. 6.4, dargestellt. Die Abb. 25 und die kristallographischen Daten wurden [23] entnommen.  $\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$  besitzt einen großen, positiven Seebeck-Koeffizient, der bei Raumtemperatur  $\sim 500 \frac{\mu\text{V}}{\text{K}}$  beträgt und mit fallender Temperatur sinkt [3]. Die Phasenreinheit von  $\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$  wurde mit der Mössbauer-Spektroskopie untersucht. In der In und Sb-haltigen Proben bildet sich oft die InSb-Zusammensetzung als Verunreinigung. Weiterhin wurden RUS-Messungen mit einer rechtwinkligen Probe bei hohen Temperaturen durchgeführt. Da die Probe bei der Messung zerstört wurde, wurden keine Messungen bei tiefen Temperaturen gemacht. Das bedeutet,  $\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$  kann nicht als Thermoelektrik bei hohen Temperaturen benutzt werden. Die Auswertung wurde nach dem üblichen Schema durchgeführt, es werden die Temperaturabhängigkeiten der mittleren Schallgeschwindigkeit bestimmt. Weiter wurden die vier Funktionsanpassungen an den Temperaturverlauf der elastischen Konstanten gemacht.

Da die Probe das Mössbauer-Isotop  $^{121}\text{Sb}$  enthält, wurden Mössbauer-Spektren bei vier unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen. Aus den Mössbauer-Spektren wurden die Temperaturabhängigkeiten des Lamb-Mössbauer-Faktors, der Isomeriewerschiebung und der Quadrupolaufspaltung bestimmt. Aus der Temperaturabhängigkeit des Lamb-Mössbauer-Faktors wurde auch die Debye-Temperatur abgeschätzt. Wie die Mössbauer Methode funktioniert, wurde im Kapitel 4.4 erklärt.

### 4.5.1 Mössbauer-Spektroskopie

Mössbauer-Spektren wurden bei vier Temperaturen aufgenommen: 10K, 30K, 50K, 90K und sind in Abb. 24 dargestellt, im Anhang, Kap. 6.4. Das Spektrum bei 30K weist eine Absorptionsfläche auf, die viel kleiner ist, als erwartet. Es kann an einem Messfehler liegen, der bei dieser Temperatur aufgetreten ist, weil die Messungen bei den anderen Temperaturen dem erwarteten Verlauf entsprechen. Deswegen wurde dieses Spektrum bei der weiteren Betrachtung ausgenommen.

An jedes Spektrum wird eine Linearkombination von acht Lorentzkurven angepasst. Jede Lorentzkurve ist von der Form, die in der Gl. 23 dargestellt ist, wobei  $x_0$  die Lage des Minimums bestimmt und  $g$  ist die Amplitude:

$$f(x, x_0, g) = \frac{g^2}{(4 \cdot (x - x_0)^2 + g^2)} \quad (23)$$

Die Anzahl der Lorentzkurven hängt von der Anzahl der möglichen Übergängen ab.  $^{121}\text{Sb}$  hat im Falle einer reinen Quadrupolaufspaltung mit verschwindendem Asymmetrieterm acht mögliche Übergänge mit Energieeigenwerten, die von einem elektrischen Feldgradienten abhängen, und eine Isomeriewerschiebung. Die angepassten Werte für alle vier Spektren sind in Tabelle 9 dargestellt. Weiter wurden die Flächen unter den Kurven analytisch berechnet.

$T$ in K	Isomeriewerschiebung in $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$	Quadrupolaufspaltung in $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$	Fläche $\% \cdot \frac{\text{mm}}{\text{s}}$
10(2)	-8,8(1)	-15(1)	103(5)
50(2)	-8,5(1)	-13(1)	61(2)
90(2)	-8,5(1)	-10(3)	41(4)

Tabelle 9: Die angepassten Isomeriewerschiebung-, Quadrupolaufspaltung- und Flächenwerte. Aus den Werten für die Fläche kann der Temperaturverlauf des Lamb-Mössbauer-Faktors bestimmt werden.

Die Anpassung der Mössbauerspektren hat gezeigt, dass unsere Probe phasenrein ist und somit kann die Verunreinigung mit InSb ausgeschlossen werden.

**Bestimmung der Debye-Temperatur und des Lamb-Mössbauer-Faktors** Die Absorptionsfläche hängt mit dem Lamb-Mössbauer-Faktor durch die Beziehung  $A(T, \Theta_D) = a \cdot f(T, \Theta_D)$  zusammen, wobei  $a$  eine Konstante ist, die von Form und Material der Probe abhängt.

Der Verlauf des Lamb-Mössbauer-Faktors  $f(T, \Theta_D)$  mit der Temperatur kann aus der Gl. 22 bestimmt werden. Das Integral wurde numerisch berechnet. Dabei bleibt  $\Theta_D$  als Parameter unbekannt. Da der Temperaturverlauf der Fläche bekannt ist, und es die Beziehung zwischen der Fläche und dem Lamb-Mössbauer-Faktor gibt, wird die Funktion  $a \cdot f(T, \Theta_D)$  an die Messdaten angepasst. Aus der Anpassung ergeben sich folgende Parameterwerte:  $a = 210(30)$  und  $\Theta_D = 154(12)\text{K}$ . Weiter wurden aus der Anpassung die  $f(T, \Theta_D)$  Werte berechnet und gegen die Temperatur aufgetragen. Der Verlauf ist in Abb. 26 dargestellt, im Anhang, Kap. 6.4.

### 4.5.2 RUS-Messung

Die Probe wurde in den Hochtemperaturaufbau eingesetzt und eine Messung bei Zimmertemperatur durchgeführt. Die Abmessungen und die Dichte der Probe, sowie die Startwerte der elastischen Konstanten können in Tabelle 10 eingesehen werden. Mit diesen Startwerten und Resonanzfrequenzen rechnet das Programm aus [11] die richtigen elastischen Konstanten aus. Die Anfangswerte

der elastischen Konstanten  $C_{11}$  und  $C_{44}$  in Tabelle 10 wurden [3] entnommen. Dafür wurden folgende Umrechnungen vorgenommen ( $G$  ist dabei der Schubmodul,  $K$  ist der Kompressionsmodul):  $G = C_{44}$ ,  $K + \frac{4}{3} \cdot G = C_{11}$ . Die angepassten Werte sind in Tabelle 11 zu finden. Somit sind die richtigen Startwerte für die elastischen Konstanten und Dimensionen der Probe gefunden.

$d_1$ in cm	$d_2$ in cm	$d_3$ in cm	$C_{11}$ in $10^{11}$ Pa	$C_{44}$ in $10^{11}$ Pa	Dichte $\rho$ in $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	$m$ in g
0,46(2)	0,50(2)	0,44(2)	0,67(1)	0,22(1)	4,8(4)	0,483

Tabelle 10: Die Startwerte von der  $\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$  Probe

$d_1$ in cm	$d_2$ in cm	$d_3$ in cm	$C_{11}$ in $10^{11}$ Pa	$C_{44}$ in $10^{11}$ Pa	rms	Dichte $\rho$ in $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
0,46	0,49	0,44	0,6404	0,2163	0,29545	4,8(4)

Tabelle 11: Die angepassten Probenabmessungen und die elastischen Konstanten. Die Genauigkeit der Anpassung ließ sich nicht minimieren. Der Grund dafür ist die Oberfläche, die viele Unebenheiten aufwies.

Zuerst wird die Temperatur auf 400K eingestellt. Weiter wird die Temperatur in 50K Schritten verändert, bis 550K erreicht ist. Danach wird der Ofen ausgeschaltet und noch vier Messungen wurden durchgeführt. Die Probe wurde nicht zu höheren Temperaturen gebracht, weil schon bei der Probenvorbereitung aufgefallen war, dass die Probe extrem brüchig ist und bei hohen Temperaturen zerstört werden kann. Das war auch der Fall. Aus diesem Grunde konnten keine Tieftemperaturmessungen vorgenommen werden. Die Messdaten der Hochtemperaturmessung sind in Tabelle 20 dargestellt, die im Anhang, Kap. 6.4 gefunden werden können. Die rms Werte liegen unter 0,35 und die Anpassungen sind somit genau genug, um zur Untersuchung der Schallgeschwindigkeiten benutzt werden zu können.

### 4.5.3 Auswertung

Die mittlere Schallgeschwindigkeit wurde bei unterschiedlichen Temperaturen berechnet. Die Temperaturabhängigkeit der Debye-Temperatur wurde ebenfalls untersucht. Die Debye-Temperatur wurde mit der Gl. 15 berechnet. Für die  $\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$  ist die Anzahl von unterschiedlichen Atomen  $q = 3$ , die Molmasse beträgt  $M = 11600 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ . Die berechneten Werte sind in Tabelle 21 dargestellt, im Anhang, Kap. 6.4. Es fällt auf, dass die Debye-Temperatur temperaturabhängig ist. Weiter wird nach der Funktion gesucht, die den Temperaturverlauf der elastischen Konstanten am besten beschreibt.

**Funktionsanpassungen** Die Messpunkte werden in Abb. 5(a) und Abb. 5(b) dargestellt. Es fällt auf, dass die  $C_{44}$ -Werte annähernd konstant sind. Da es unbekannt ist, bei welcher Temperatur die Probe zerstört wurde ist, wurden für die Funktionenanpassungen nur die Messwerte benutzt, die bei dem Heizvorgang gemessen wurden („Messung 1“). Die Messdaten aus „Messung 2“ wurden bei Abkühlung der Probe gemessen.

Als Anpassungsfunktionen wurden hier die vier im Abschnitt „Probe  $\text{Si}_{\#198}$ “ definierten Funktionen angepasst. In die Funktion, die aus dem Debye-Modell hergeleitet wurde, geht das Zellenvolumen  $V_{\text{zelle}}$  und die Debye-Temperatur ein. Die Einheitszelle ist in Abb. 25 dargestellt.  $\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$  hat orthorhombische Struktur, somit ist  $V_{\text{zelle}} = a \cdot b \cdot c$  mit  $a = 14,25 \cdot 10^{-10}\text{m}$ ,  $b = 12,13 \cdot 10^{-10}\text{m}$ ,  $c = 4,46 \cdot 10^{-10}\text{m}$  [23]. Die Debye - Temperatur  $\Theta_D = 137(7)\text{K}$  wurde als Mittelwert den Werten in Tabelle 21 bestimmt. Die Ergebnisse der Anpassung der vier Funktionen sind in Abb. 27(a) - 30(b) dargestellt. Es fällt auf, dass die Anpassungen „Varshni 2“ die kleinsten rms-Werte ergeben.

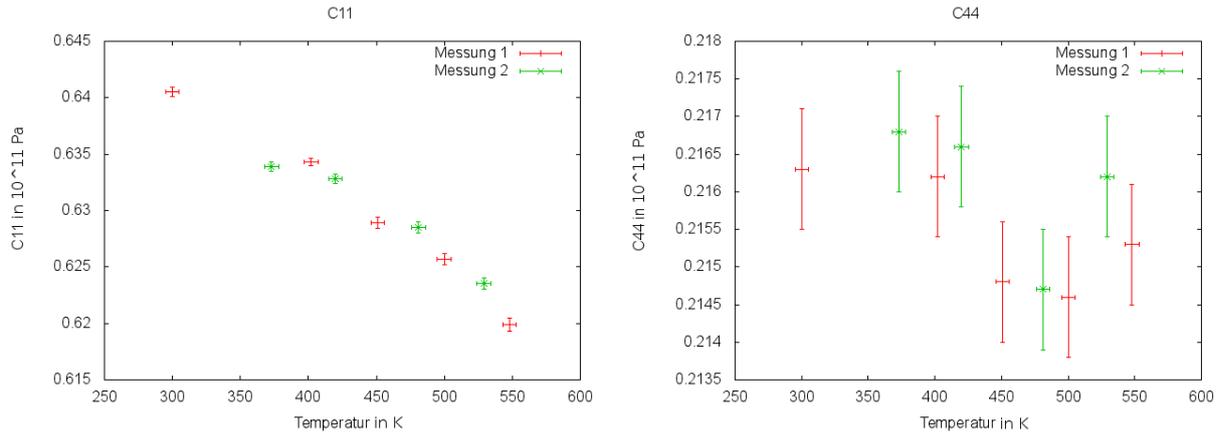


Abbildung 5: „Messung 1“ - Messwerte wurden bei der ansteigender Temperatur aufgenommen, die „Messung 2“ - Messwerte bei der absteigenden.

Auch grafisch ist gut sichtbar, dass die „Varshni 2“ Anpassung am besten den Verlauf beschreibt. Allerdings ist es schwer, eindeutig zu sagen, welche Anpassung den Verlauf am besten beschreibt, da es zu wenig Daten gibt.

## 4.6 MnSi<sub>1,85</sub>

### 4.6.1 RUS-Messung

Weiter wurde die Probe MnSi<sub>1,85</sub> untersucht. MnSi<sub>1,85</sub> besitzt die Korngröße im Bereich von einigen Mikrometern. Zuerst wurden die RUS-Messungen mit einer rechtwinkligen Probe bei Raumtemperatur durchgeführt, danach bei tiefen Temperaturen. Aus technischen Gründen hat es nicht funktioniert, die Probe bei hohen Temperaturen zu vermessen. Allerdings wurde die gleiche Probe in [14] bei hohen Temperaturen vermessen. Diese Daten wurden zusätzlich für die Auswertung benutzt. Die Auswertung wurde nach dem Schema durchgeführt, das auch bei anderen Proben benutzt wurde. Die Temperaturabhängigkeiten der mittleren Schallgeschwindigkeit wurde bestimmt und vier Funktionsanpassungen wurden gemacht.

Zuerst wird die Probe bei Raumtemperatur vermessen. Die Anfangswerte der elastischen Konstanten wurden [14] entnommen. Diese Startwerte, die in Tabelle 12 dargestellt sind, wurden mit dem Programm von A.Migliori [11] verbessert. Die angepassten Werte sind in Tabelle 13 zu finden.

$d_1$ in cm	$d_2$ in cm	$d_3$ in cm	$C_{11}$ in $10^{11}$ Pa	$C_{44}$ in $10^{11}$ Pa	Dichte $\rho$ in $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	$m$ in g
0,30(2)	0,30(2)	0,31(2)	2,8(1)	1,1(1)	4,8(4)	0,127

Tabelle 12: Die Startwerte mit den dazugehörigen Fehler

$d_1$ in cm	$d_2$ in cm	$d_3$ in cm	$C_{11}$ in $10^{11}$ Pa	$C_{44}$ in $10^{11}$ Pa	rms	Dichte $\rho$ in $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
0,31	0,30	0,31	2,9321	1,0959	0,13599	4,8(4)

Tabelle 13: Die angepassten Werte. Die Genauigkeit der Anpassung ist durch rms (root mean square) gegeben.

Somit sind die richtigen Startwerte für die elastischen Konstanten und Dimensionen der Probe gefunden. Die Probe wurde in das PPMS (Physical Property Measurement System) eingebaut. Die

Messungen wurden bei 30K, 45K, 60K, 75K, 149K und 300K durchgeführt. Die Messergebnisse sind in Tabelle 22, im Anhang, Kap. 6.5 dargestellt.

Somit wurde der Zusammenhang zwischen der Temperatur und elastischen Konstanten vermessen. Aus diesen Messwerten können weitere Probeneigenschaften berechnet werden.

#### 4.6.2 Auswertung

Für die Berechnung der longitudinalen und transversalen Schallgeschwindigkeiten wurden die Formeln 10 und 11 benutzt. Die mittlere Schallgeschwindigkeit  $v_m$  wurde mit diesen Daten berechnet. Die Debye-Temperatur wurde mit der Gl. 15 bestimmt, dabei ist  $q = 2$ . Die berechneten Werte sind in Tabelle 23, im Anhang, Kap. 6.5 dargestellt.

**Funktionsanpassungen** Die Anpassungsfunktionen werden benutzt, so wie sie in der Kap. 4.1.2 definiert sind. Die Debye-Temperatur  $\Theta_D$  wurde für  $\text{MnSi}_{1,85}$  gleich 660K angenommen. ([24]) Es wurde nicht der Mittelwert aus Tab. 23 benutzt, da die Werte in Tabelle sehr starke Streuung bei hohen Temperaturen aufweisen, während sie im Tieftemperaturbereich konstant sind. Die Ergebnisse der Anpassung von vier Funktionen können auf den Abb. 31(a) - 34(b), Anhang, Kap. 6.5, gesehen werden. Die „Debye“-Funktion wurde an die Messwerte aus [14] angepasst.

Es fällt auf, dass die Anpassungen „Varshni 2“ die kleinsten rms-Werte ergeben, d.h. „Varshni 2“ ist die beste Anpassungsfunktion.

#### 4.6.3 Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

Das magnetische Moment einer Probe kann mit VSM gemessen werden, welche für die Messung das Induktionsprinzip benutzt. Im folgenden wird das Messprinzip erklärt, das von S. Foner entwickelt wurde und ausführlich in [25] erklärt ist.

Die Probe wird im homogenen magnetischen Feld mit der Feldstärke  $B$  platziert. Die Probe wird magnetisiert und der Probenhalter wird sinusförmig innerhalb der Spule bewegt. Der magnetische Fluss durch die Spule, der von der Probe erzeugt wird, ändert sich periodisch mit der Zeit und erzeugt eine Induktionsspannung in der Spule, die abgegriffen werden kann. Da die Probe sinusförmig bewegt wird, ist die Induktionsspannung eine Wechselfeldspannung, deren Amplitude proportional zur Magnetisierung ist. Da die Frequenz und die Amplitude der Schwingung eingestellt werden und somit bekannt sind, kann die Magnetisierung der Probe  $M$  bestimmt werden. Aus der Magnetisierung kann das magnetische Moment berechnet werden:  $m = V \cdot M$ , wobei  $V$  das Volumen der Probe ist. So kann das magnetische Moment pro Atom bestimmt werden. Unsere Probe  $\text{MnSi}_{1,85}$  wurde untersucht und das magnetische Moment von Mn wurde bestimmt.

#### 4.6.4 VSM Auswertung

Der Sprung in den elastischen Konstanten bei tiefen Temperaturen wurde auch in [24] beobachtet. Allerdings wurden in [24] Einkristalle von MnSi untersucht, während unsere Probe ein Polykristall der Zusammensetzung  $\text{MnSi}_{1,85}$  ist. Jedoch weisen sowohl MnSi als auch die sogenannte „higher manganese silicides“ eine magnetische Ordnung bei tiefen Temperaturen auf ([24], [26]). Bei letzteren findet man eine spirale Spinstruktur unterhalb ungefähr 40K [26]. Aus diesem Grund wurde unsere Probe mit VSM untersucht. Dafür wurde ein Magnetfeld  $B$  auf 0,10(1)T eingestellt. Das Messprinzip wurde oben erklärt. Das Ziel der Messung ist, die tatsächliche Neel-Temperatur  $T_N$  unserer Probe und das magnetische Moment  $\mu$  von Mn zu bestimmen.

Dafür wurden die Daten im Bereich von 30K bis 300K an die Curie-Weiß-Kurve angepasst, die mit der Gl. 24 beschrieben wird. Dabei ist  $C$  die Curie-Konstante, die materialspezifisch ist,  $A$  ist die

Konstante, die den Offset der Kurve bestimmt. Die Funktion ist [9], S. 514 entnommen:

$$\chi_v(T) = \frac{C}{T - T_N} + A \quad (24)$$

Allerdings wurde nicht direkt die Suszeptibilität der Probe gemessen, sondern das magnetische Moment der gesamten Probe  $\bar{m}$ .  $\bar{m}$  wird in die magnetische molare Suszeptibilität  $\chi_{mol}$  mit Gl. 25 umgerechnet werden. Dabei ist  $\mu_0$  die magnetische Feldkonstante,  $M$  ist die Magnetisierung,  $m = 126,6\text{mg}$  ist die Masse und  $M_{\text{Mn}} = 54,94 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$  die Molmasse der Probe:

$$\chi_{mol} = \frac{\mu_0 \bar{m} M_{\text{Mn}}}{mB} \quad (25)$$

Da jetzt die molare Suszeptibilität  $\chi_{mol}$  bekannt ist, muss die Volumensuszeptibilität  $\chi_v$  berechnet werden:  $\chi_v = \frac{\chi_{mol} \rho}{M_{\text{Mn}}}$  und in Gl. 24 eingesetzt werden. Somit lautet die komplette Anpassungsfunktion:

$$\chi_{mol}(T) = \frac{M_{\text{Mn}}}{\rho} \cdot \left[ \frac{C}{T - T_c} + A \right] \quad (26)$$

Die Messdaten und die Anpassungen werden in Abb. 35, im Anhang, Kap. 6.5 dargestellt. Aus der Anpassung sind folgende Werte bekannt:  $C_{mol} = 6,0(1) \cdot 10^{-7}$ ,  $T_N = 25,6(1)\text{K}$ ,  $A = 2(1) \cdot 10^{-8}$ . Aus der Curie-Konstante wird das magnetische Moment des Mn-Atoms wie folgt bestimmt [9], S.505:

$$C_{mol} = \mu_0 N \frac{\mu^2}{3k_B} \quad (27)$$

$N$  ist die Avogadro-Konstante.  $\mu$  ergibt sich zu  $5,7(9) \cdot 10^{-24}\text{Am}^2 = 0,6(1)\mu_B$ , wobei  $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24}\text{Am}^2$  das Bohrsche Magneton ist. Das magnetische Moment von  $0,6(1)\mu_B$  pro Mn im paramagnetischen Bereich stimmt gut mit den Messungen [27] überein.

## 5 Zusammenfassung

Es wurden fünf polykristalline Proben untersucht, welche unterschiedliche Aspekte der aktuellen thermoelektrischen Forschung widerspiegeln: Nanostrukturierung( $\text{Si}_{\#198}$ ,  $\text{Si}_{\#195}$  und  $(\text{Bi}_{0,26}\text{Sb}_{0,74})_2\text{Te}_3$ ), komplexe Einheitszellen( $\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$ ) sowie ökonomische Aspekte( $\text{MnSi}_{1,85}$ ).

Es wurde festgestellt, dass sich die elastischen Konstanten und somit auch die mittlere Schallgeschwindigkeit in Si Nanokompositen mit der mittleren Korngröße von  $33(1)\text{nm}$  in  $\text{Si}_{\#198}$ -Probe und  $40(2)\text{nm}$  in  $\text{Si}_{\#195}$ -Probe nicht signifikant unterscheidet. Wenn die in dieser Arbeit berechneten Werte für die Si-Nanokomposite mit den Werten aus [4] für Einkristall-Si verglichen werden, dann fällt jedoch auf, dass die mittlere Schallgeschwindigkeit in Si um  $\sim 200 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  größer ist, als in unseren Proben. Somit hat die Granulation insgesamt einen positiven Effekt auf die Reduktion der thermischen Leitfähigkeit.

Eine weitere Probe, die untersucht wurde, ist ein  $(\text{Bi}_{0,26}\text{Sb}_{0,74})_2\text{Te}_3$ -Nanokomposit. Die mittlere Schallgeschwindigkeit in unserer Probe bei Raumtemperatur beträgt  $2226(21) \frac{\text{m}}{\text{s}}$  und unterscheidet sich somit erheblich von den Schallgeschwindigkeiten in den Muttersubstanzen:  $v_{m,\text{Sb}_2\text{Te}_3} = 1900 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  und  $v_{m,\text{Bi}_2\text{Te}_3} = 1500 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  [20]. Hier ist somit ein besonders drastischer Effekt der Nanostrukturierung nachweisbar.

Für  $\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$  wurde die Phasenreinheit mit der Mössbauer-Spektroskopie untersucht. Es wurde nachgewiesen, dass die Probe phasenrein ist und insbesondere die Phase  $\text{InSb}$  in der Probe nicht vorhanden ist. Aus den Mössbauer Spektren wurde die Temperaturabhängigkeit des Lamb-Mössbauer-Faktors bestimmt. Aus der Anpassung wurde die Debye-Temperatur abgeschätzt zu

$\Theta_D = 154(12)\text{K}$ . Die Probe wurde mit der RUS Methode bei hohen Temperaturen untersucht und die mittlere Schallgeschwindigkeit sowie die Debye-Temperatur ( $\Theta_D = 137(7)\text{K}$ ) wurden bestimmt. Die beiden bestimmten Debye-Temperaturen stimmen gut überein. Allerdings ist zu beachten, dass die Debye-Temperatur, die mit der Mössbauer-Methode bestimmt wurde, die Dynamik des Sb-Untergitters beschreibt. Die Gleichheit der Temperaturen bedeutet, dass die Gitterdynamik von  $\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$ -Probe ähnlich zu der des Sb-Untergitters ist. Aufgrund großer interner Spannungen wurde die Probe durch thermischer Zyklisierung durch Aufheizen und Abkühlen zerstört und kann somit als Thermoelektrikum nicht benutzt werden.

Die letzte untersuchte Probe ist  $\text{MnSi}_{1,85}$ . Die Messdaten aus [14] wurden erfolgreich zu tiefen Temperaturen fortgesetzt. Der Sprung in den elastischen Konstanten bei tiefen Temperaturen wurde damit erklärt, dass die Probe einen magnetischen Übergang von paramagnetisch in einen geordneten (spinspiralen) Zustand besitzt. Deswegen wurde die Probe mit VMS untersucht. An die Daten wurde eine Curie-Weiß-Kurve angepasst. Aus dieser Anpassung wurde die Neel-Temperatur zu  $25,6(1)\text{K}$  bestimmt. Weiter wurde aus der angepassten Curie-Konstante das magnetische Moment des Mn-Atoms zu  $\mu = 0,6(1)\mu_B$  bestimmt.

Da es kein einheitliches Modell zur Beschreibung des Temperaturverlaufs der elastischen Konstanten gibt, wurde versucht, eine Anpassungsfunktion zu finden, die den kleinsten Anpassungsfehler erweist. Der Anpassungsfehler wurde durch die rms-Werte bestimmt. Das Einstein Modell erwies sich dabei als die beste Anpassungsfunktion für die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten und kann zur Extrapolation der elastischen Konstanten von Thermoelektrika in nicht messbaren Temperaturbereichen benutzt werden.

## 6 Anhang

### 6.1 Probe $Si_{\#198}$ : RUS

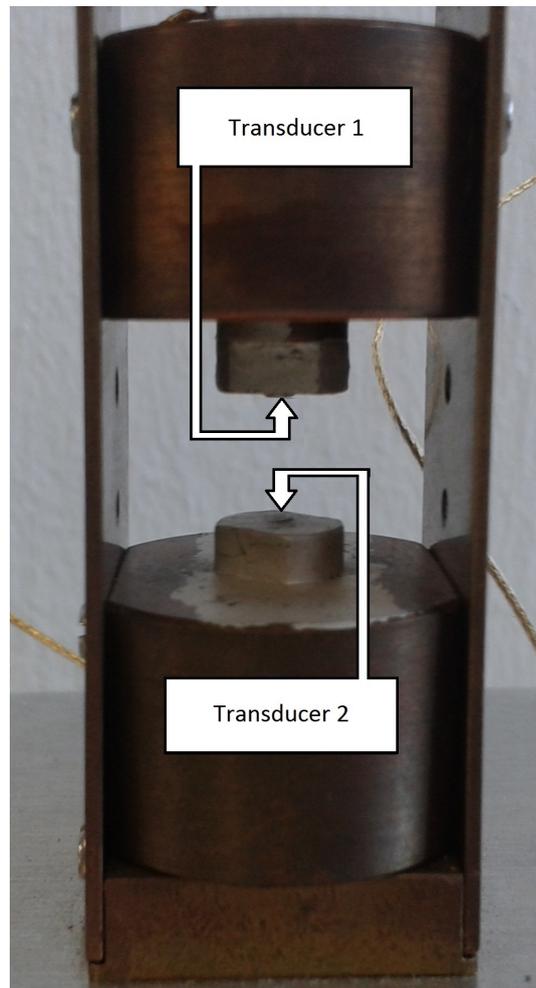


Abbildung 6: RUS Messaufbau benutzt zur Messung bei Raumtemperatur

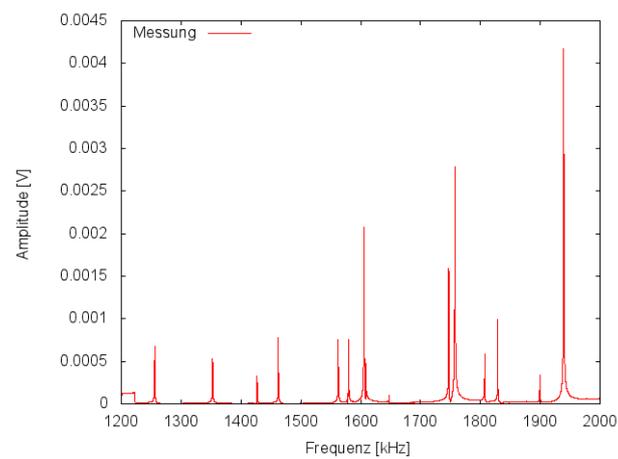


Abbildung 7: Das Resonanzspektrum von  $Si_{\#198}$  aufgenommen bei Raumtemperatur mit dem Raumtemperaturaufbau

```

Si_198
Free moduli are c11, c44
#      fexp      ftheor      %err      wt      df/dc11 df/dc44
1  0.000000  1.001969  0.000    --      0.00    0.00
2  1.255934  1.258471 -0.202    INC     0.00    1.00
3  1.352629  1.353127 -0.037    INC     0.10    0.90
4  1.426988  1.427800 -0.057    INC     0.16    0.84
5  1.462378  1.460458  0.131    INC     0.02    0.98
6  1.562586  1.560683  0.122    INC     0.02    0.98
7  1.579823  1.572900  0.440    INC     0.12    0.88
8  1.605699  1.606902 -0.075    INC     0.45    0.55
9  1.608467  1.610537 -0.129    INC     0.01    0.99
10 0.000000  1.646607  0.000    --      0.00    0.00
11 1.747043  1.746681  0.021    INC     0.05    0.95
12 1.757295  1.753919  0.193    INC     0.21    0.79
13 1.807129  1.812139 -0.276    INC     0.21    0.79
14 1.828994  1.832018 -0.165    INC     0.05    0.95
15 1.899314  1.897477  0.097    INC     0.35    0.65
16 1.939082  1.939717 -0.033    INC     0.39    0.61
Avg error of included peaks= 0.141

      c11      c44      (%GPa)
1.7384 0.5871

      d1 (cm)  d2 (cm)  d3 (cm)
0.20937 0.18389 0.22526

% RMS Error= 0.17790
% Change= 0.00000

```

Abbildung 8: Die Anpassung, welche die elastischen Modulen  $c_{11}$  und  $c_{44}$  aus den vorgegebenen Frequenzen ( $f_{\text{exp}}$ ) berechnet. Die Ergebnisse der Anpassung sind die Resonanzfrequenzen ( $f_{\text{theor}}$ ).  $df/dc_{11}$  und  $df/dc_{44}$  geben die Änderung der jeweiligen Resonanzfrequenz bei der Änderung von  $c_{11}$  und  $c_{44}$  an.

$T$ in K	$C_{11}$ in $10^{11}\text{Pa}$	$C_{44}$ in $10^{11}\text{Pa}$
20(5)	1,7552(10)	0,5912(40)
30(5)	1,7555(10)	0,5911(40)
40(5)	1,7553(10)	0,5910(40)
50(5)	1,7561(10)	0,5916(40)
60(5)	1,7564(30)	0,5916(40)
100(5)	1,7512(40)	0,5901(40)
200(5)	1,7416(50)	0,5874(40)
300(5)(i)	1,7538(300)	0,5934(90)
300(5)	1,7296(20)	0,5949(80)
403(5)	1,7130(10)	0,5871(40)
452(5)	1,7028(10)	0,5875(40)
476(5)	1,7010(10)	0,5869(40)
500(5)	1,6975(10)	0,5858(40)
524(5)	1,6945(10)	0,5848(40)
549(5)	1,6912(10)	0,5837(40)
573(5)	1,6887(16)	0,5829(40)
597(5)	1,6869(10)	0,5823(40)
622(5)	1,6818(20)	0,5805(40)
646(5)	1,6790(60)	0,5796(40)
671(5)	1,6739(10)	0,5798(40)
695(5)	1,6706(20)	0,5763(40)

Tabelle 14: Messergebnisse  $\text{Si}_{\#198}$

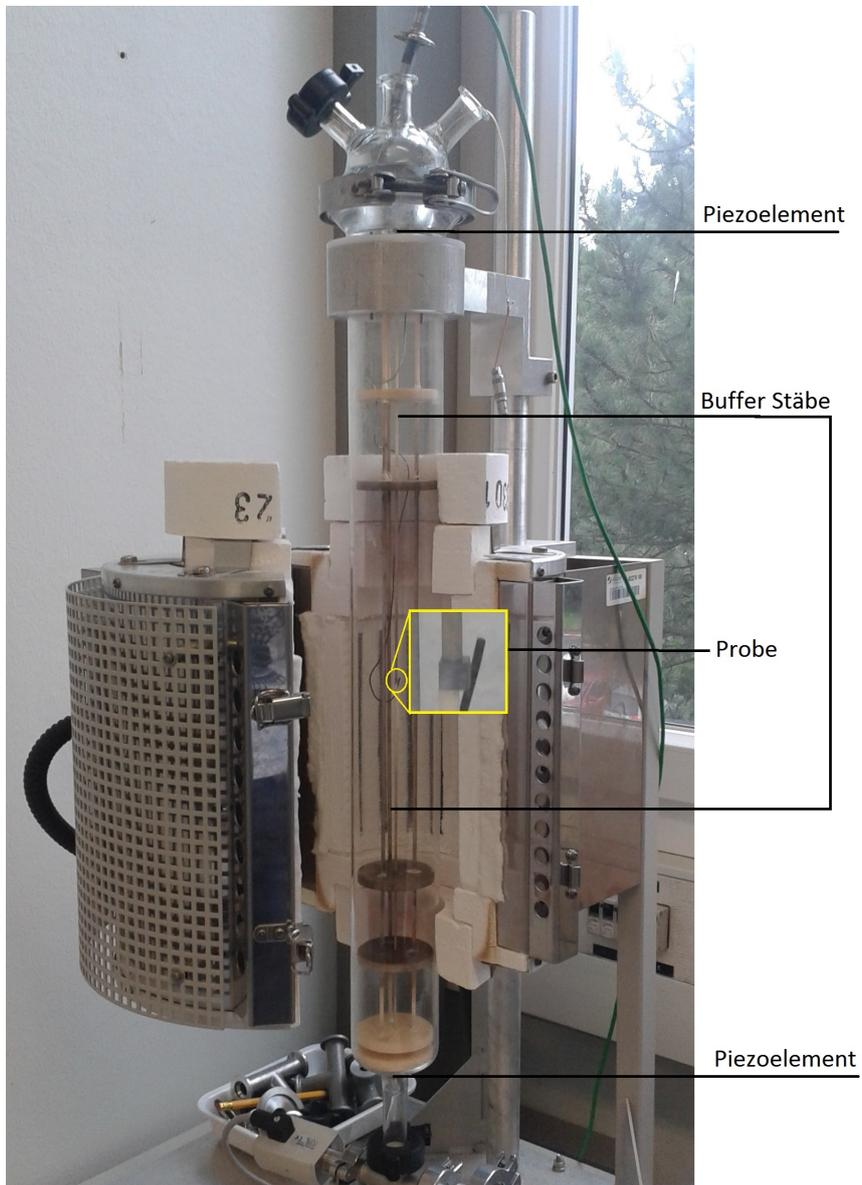
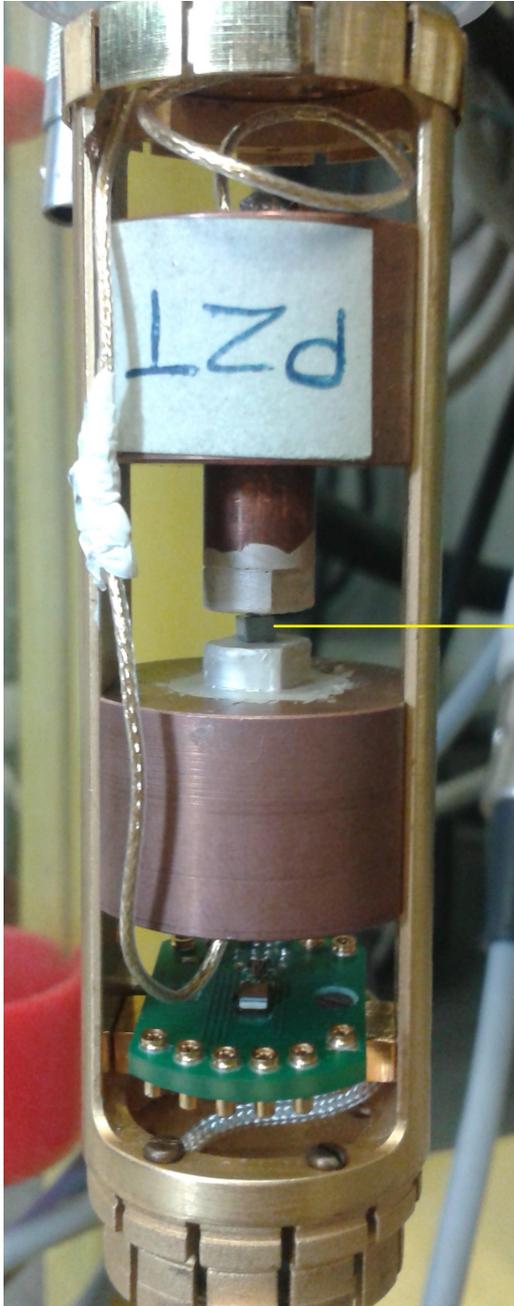


Abbildung 9: Der Hochtemperaturaufbau mit der eingebauten Probe und der Ofen



Probe

Abbildung 10: Der Tieftemperaturaufbau mit der eingebauten Probe

$T$ in K	$\rho$ in $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$V$ in $\text{cm}^3$	$v_L$ in $\frac{\text{m}}{\text{s}}$	$v_T$ in $\frac{\text{m}}{\text{s}}$	$v_m$ in $\frac{\text{m}}{\text{s}}$	$\Theta_D$ in K
20(5)	2258	0,00868(1)	8817(44)	5117(26)	5678(28)	617(30)
30(5)	2259	0,00868(1)	8816(44)	5115(26)	5677(28)	617(31)
40(5)	2260	0,00867(1)	8813(44)	5114(26)	5675 (28)	617(31)
50(5)	2257	0,00869(1)	8821(44)	5120(26)	5682(28)	617(31)
60(5)	2256	0,00869(1)	8824(44)	5121(26)	5683(28)	617(31)
100(5)	2263	0,00866(1)	8797(44)	5107(26)	5667(28)	616(31)
200(5)	2274	0,00862(1)	8751(44)	5082(26)	5639(28)	614(31)
300(5)	2237	0,00876(1)	8854(44)	5150(26)	5714(30)	619(31)
300(5)	2240	0,00875(1)	8788(44)	5154(26)	5714(30)	619(31)
403(5)	2262	0,00866(1)	8702(44)	5095(26)	5649(28)	614(31)
452(5)	2255	0,00869(1)	8689(43)	5104(26)	5657(28)	615(31)
476(5)	2252	0,00870(1)	8691(43)	5105(26)	5659(28)	614(31)
500(5)	2253	0,00870(1)	8681(43)	5099(26)	5652(28)	614(31)
524(5)	2251	0,00871(1)	8676(43)	5097(26)	5650(28)	613(31)
549(5)	2251	0,00871(1)	8668(43)	5092(26)	5645(28)	613(31)
573(5)	2248	0,00872(1)	8668(43)	5093(26)	5645(28)	612(31)
597(5)	2244	0,00873(1)	8670(43)	5094(26)	5646(28)	612(31)
622(5)	2247	0,00872(1)	8652(43)	5083(26)	5635(28)	611(31)
646(5)	2245	0,00873(1)	8648(43)	5081(26)	5632(28)	611(31)
671(5)	2239	0,00876(1)	8647(43)	5089(26)	5640(28)	611(31)
695(5)	2251	0,00871(1)	8614(43)	5060(26)	5608(28)	609(31)

Tabelle 15: Der berechnete Temperaturverlauf von Schallgeschwindigkeiten und Debye-Temperatur in der Probe Si<sub>#198</sub>

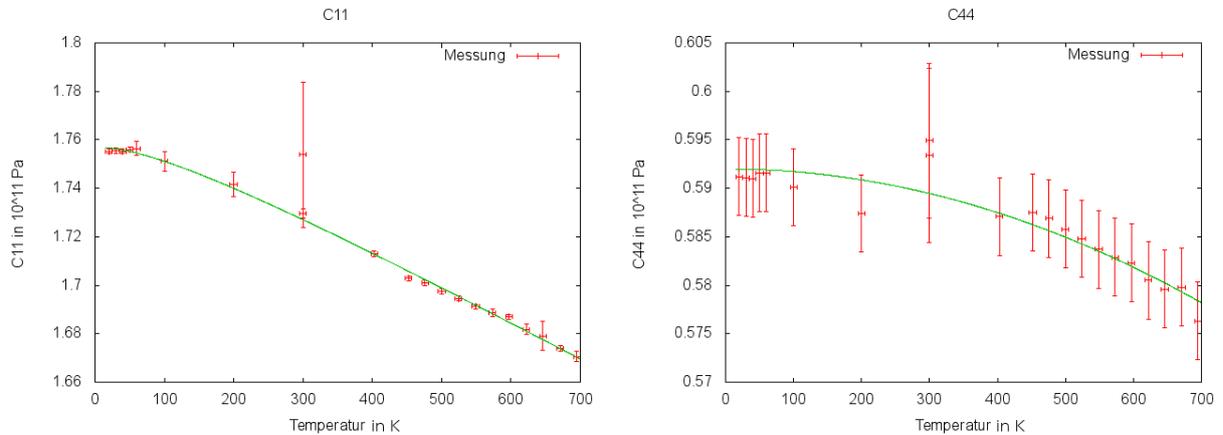


Abbildung 11: Si<sub>#198</sub>-Probe: „Varshni 1“ Anpassung:  $\text{rms}_{C_{11}} = 0,00149$ ,  $\text{rms}_{C_{44}} = 0,00200$

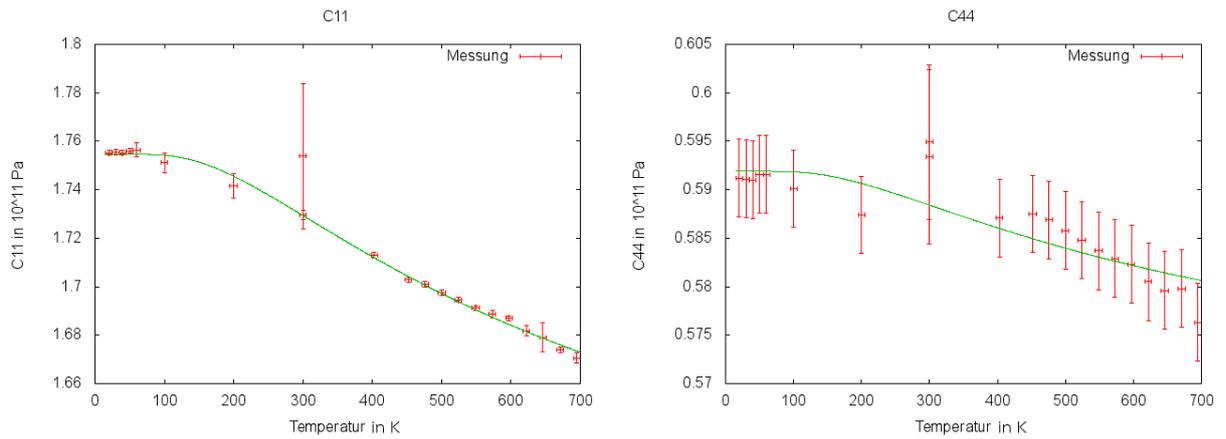


Abbildung 12: Si<sub>#198</sub>-Probe: „Varshni 2“ Anpassung:  $\text{rms}_{C_{11}} = 0,00182$ ,  $\text{rms}_{C_{44}} = 0,00246$

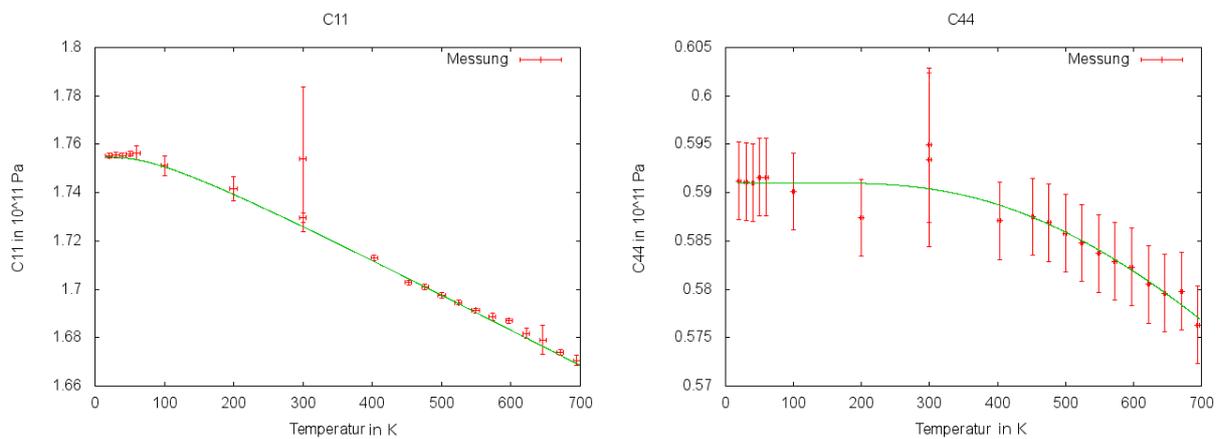


Abbildung 13: Si<sub>#198</sub>-Probe: „Wachtman“ Anpassung:  $\text{rms}_{C_{11}} = 0,00134$ ,  $\text{rms}_{C_{44}} = 0,00154$

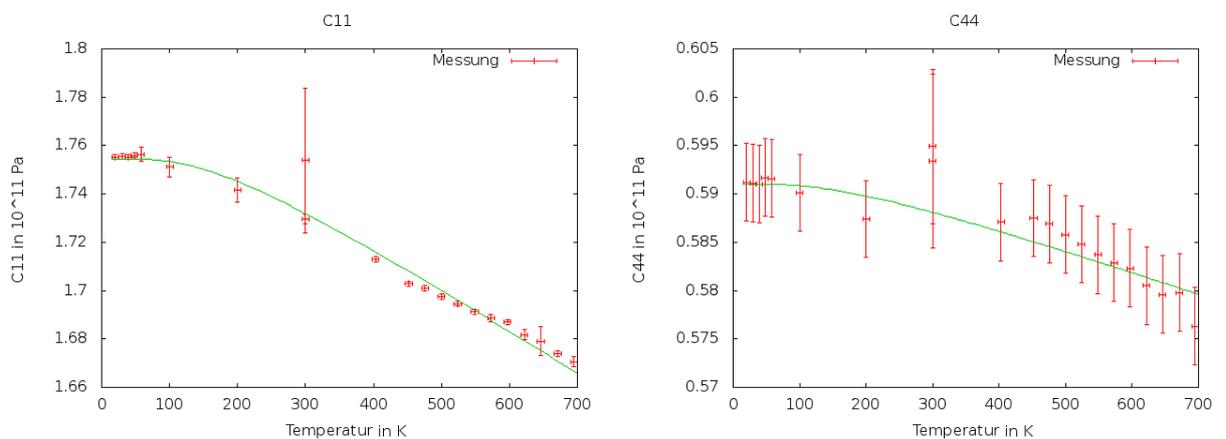


Abbildung 14: Si<sub>#198</sub>-Probe: „Debye-Modell“ Anpassung:  $\text{rms}_{C_{11}} = 0,00283$ ,  $\text{rms}_{C_{44}} = 0,00190$

## 6.2 Probe Si<sub>#195</sub>: RUS

$T$ in K	$C_{11}$ in $10^{11}$ Pa	$C_{44}$ in $10^{11}$ Pa
10(5)	1,7569(10)	0,5958(10)
60(5)	1,7564(10)	0,5957(10)
100(5)	1,7552(10)	0,5955(10)
150(5)	1,7527(10)	0,5954(10)
300(5)	1,7458(10)	0,5941(10)

Tabelle 16: Messergebnisse Si<sub>#195</sub>

$T$ in K	$\rho$ in $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$V$ in $\text{cm}^3$	$v_L$ in $\frac{\text{m}}{\text{s}}$	$v_T$ in $\frac{\text{m}}{\text{s}}$	$v_m$ in $\frac{\text{m}}{\text{s}}$	$\Theta_D$ in K
10(5)	2192	0,00879(1)	8940(45)	5215(26)	5785(29)	622(31)
60(5)	2191	0,00878(1)	8951(45)	5217(26)	5787(29)	622(31)
100(5)	2190	0,00877(1)	8952(45)	5214(26)	5784(29)	622(31)
150(5)	2188	0,00876(1)	8953(45)	5214(26)	5784(29)	622(31)
300(5)	2184	0,00876(1)	8952(45)	5213(26)	5783(29)	622(31)

Tabelle 17: Der berechnete Temperaturverlauf von Schallgeschwindigkeiten und Debye-Temperatur in der Probe Si<sub>#195</sub>

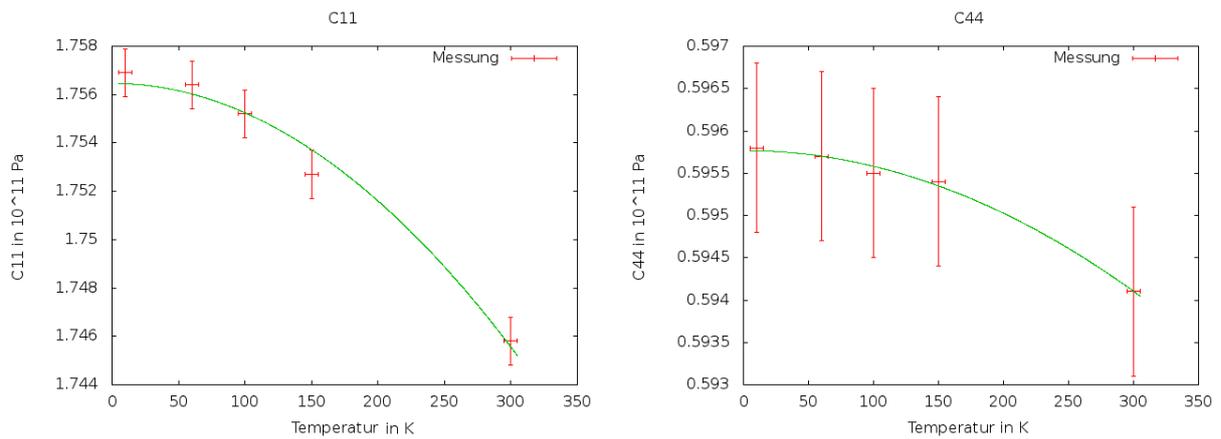


Abbildung 15: Si<sub>#195</sub>-Probe: „Varshni 1“ Anpassung:  $\text{rms}_{C_{11}} = 0,00085$ ,  $\text{rms}_{C_{44}} = 0,00007$

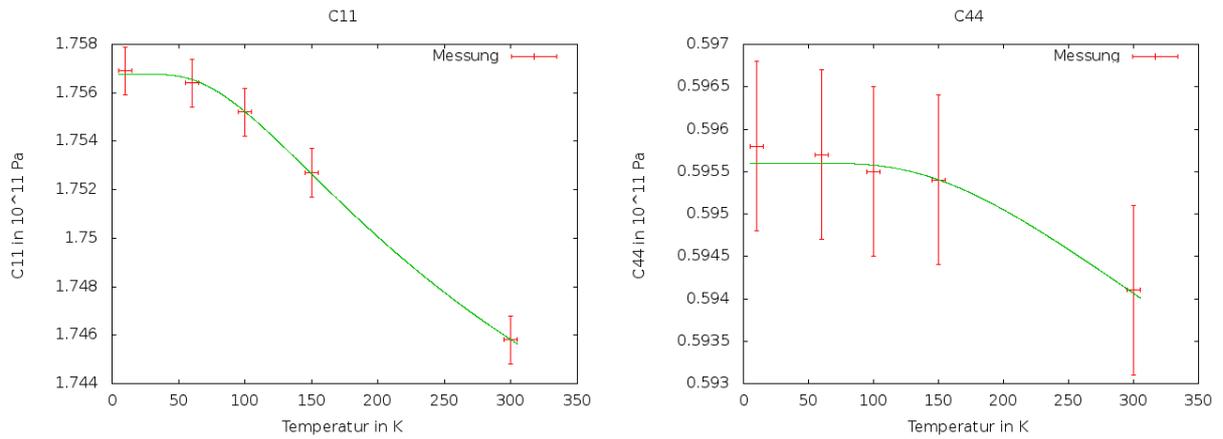


Abbildung 16: Si<sub>#195</sub>-Probe: „Varshni 2“ Anpassung:  $\text{rms}_{C_{11}} = 0,00015$ ,  $\text{rms}_{C_{44}} = 0,00015$

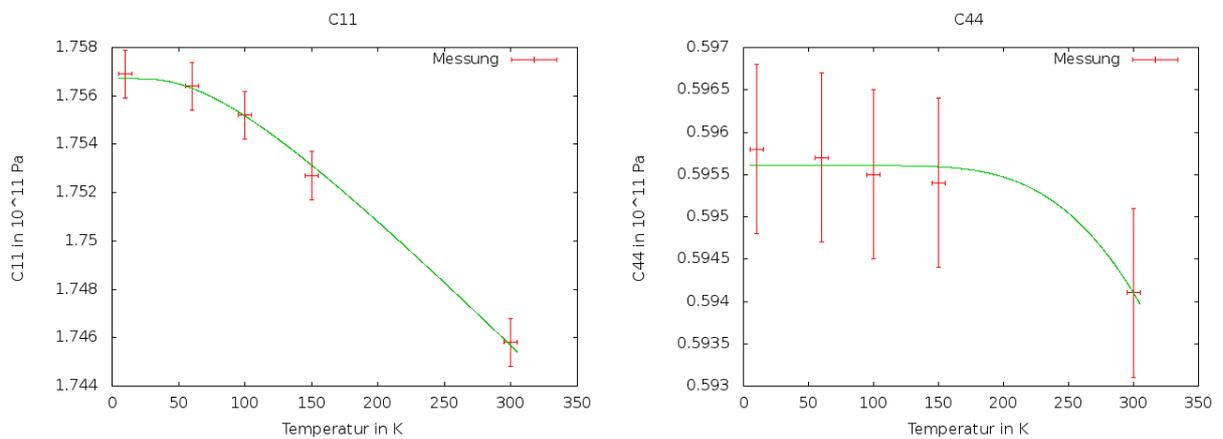


Abbildung 17: Si<sub>#195</sub>-Probe: „Wachtmann“ Anpassung:  $\text{rms}_{C_{11}} = 0,00036$ ,  $\text{rms}_{C_{44}} = 0,00022$

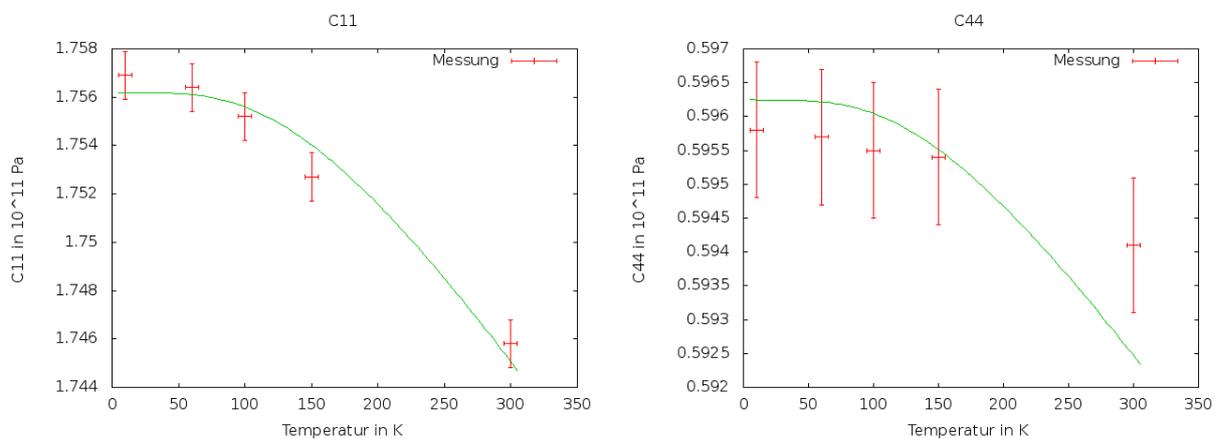


Abbildung 18: Si<sub>#195</sub>-Probe: „Debye-Modell“ Anpassung:  $\text{rms}_{C_{11}} = 0,00101$ ,  $\text{rms}_{C_{44}} = 0,00107$

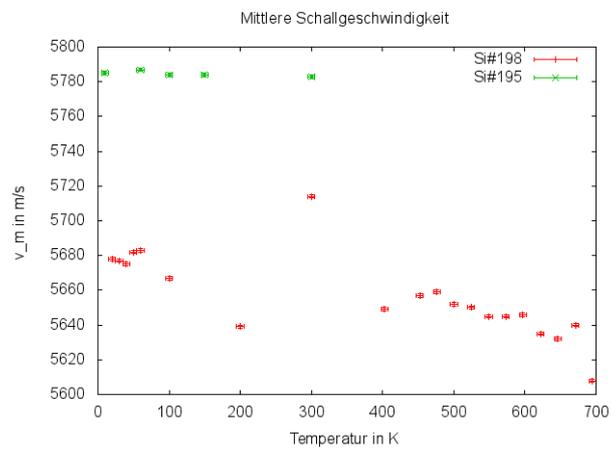


Abbildung 19: Der Vergleich der mittleren Schallgeschwindigkeit in Proben Si<sub>#195</sub> und Si<sub>#198</sub> bei unterschiedlichen Temperaturen

### 6.3 Probe $(\text{Bi}_{0,26}\text{Sb}_{0,74})_2\text{Te}_3$ : RUS

$T$ in K	$C_{11}$ in $10^{11}\text{Pa}$	$C_{44}$ in $10^{11}\text{Pa}$
10(5)	1,1913(30)	0,3112(30)
35(5)	1,1944(30)	0,3128(30)
60(5)	1,2812(30)	0,3103(30)
85(5)	1,3691(10)	0,3087(10)
100(5)	1,3542(20)	0,3071(20)
150(5)	1,2812(10)	0,3021(10)
200(5)	1,1570(10)	0,2992(10)
300(5)	0,8553(20)	0,2917(20)

Tabelle 18: Messergebnisse  $(\text{Bi}_{0,26}\text{Sb}_{0,74})_2\text{Te}_3$

$T$ in K	$\rho$ in $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$V$ in $\text{cm}^3$	$v_L$ in $\frac{\text{m}}{\text{s}}$	$v_T$ in $\frac{\text{m}}{\text{s}}$	$v_m$ in $\frac{\text{m}}{\text{s}}$	$\Theta_D$ in K
10(5)	8275	0,02574(3)	3794(19)	1939(10)	2173(11)	182(9)
35(5)	8160	0,02610(3)	3826(20)	1958(10)	2193(11)	183(9)
60(5)	8017	0,02657(3)	3998(20)	1967(10)	2209(12)	183(9)
85(5)	7968	0,02673(3)	4145(21)	1968(10)	2214(12)	183(9)
100(5)	7877	0,02704(3)	4146(21)	1975(10)	2221(12)	183(9)
150(5)	7525	0,02830(3)	4126(21)	2004(10)	2251(12)	183(9)
200(5)	7384	0,02885(3)	3958(20)	2013(10)	2256(12)	182(9)
300(5)	7242	0,02941(3)	3437(17)	2007(10)	2226(12)	178(9)

Tabelle 19: Der berechnete Temperaturverlauf von Schallgeschwindigkeiten und Debye-Temperatur in der Probe  $(\text{Bi}_{0,26}\text{Sb}_{0,74})_2\text{Te}_3$

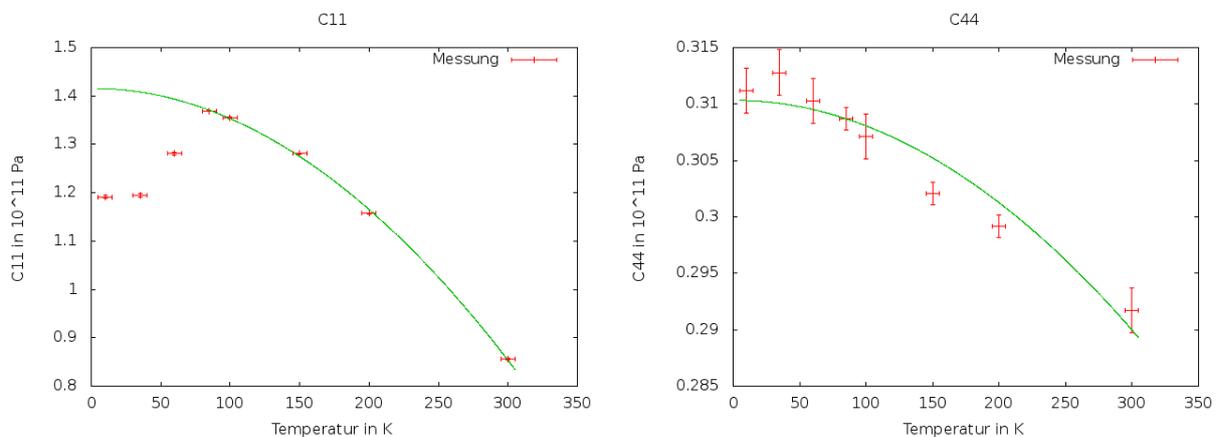


Abbildung 20:  $(\text{Bi}_{0,26}\text{Sb}_{0,74})_2\text{Te}_3$ -Probe: „Varshni 1“ Anpassung:  $\text{rms}_{C_{11}} = 0,00764$ ,  $\text{rms}_{C_{44}} = 0,00219$

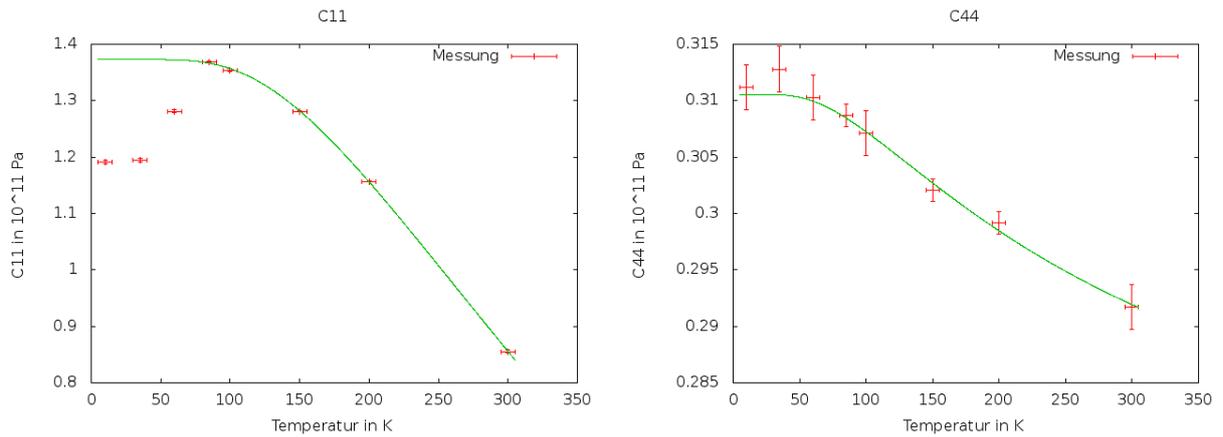


Abbildung 21:  $(\text{Bi}_{0,26}\text{Sb}_{0,74})_2\text{Te}_3$ -Probe: „Varshni 2“ Anpassung:  $\text{rms}_{C_{11}} = 0,00279$ ,  $\text{rms}_{C_{44}} = 0,00072$

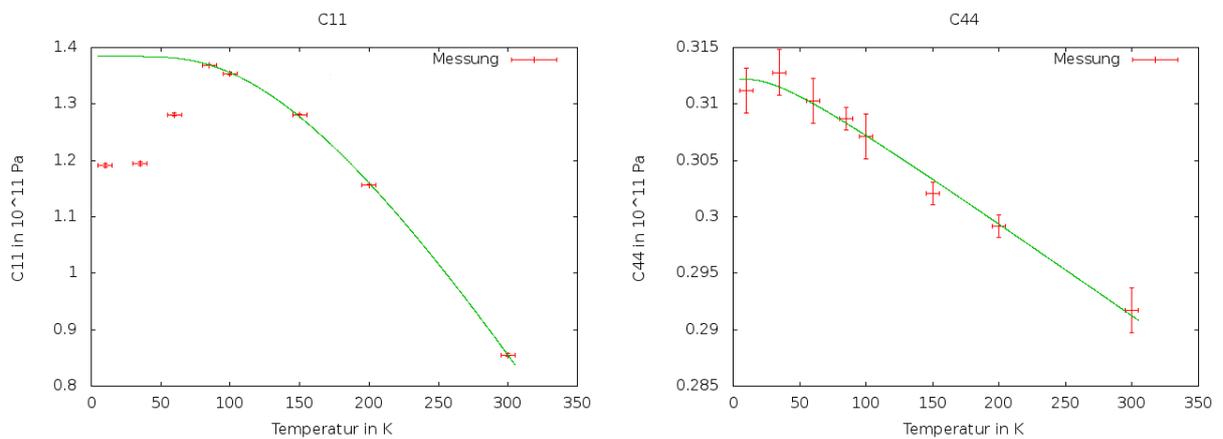


Abbildung 22:  $(\text{Bi}_{0,26}\text{Sb}_{0,74})_2\text{Te}_3$ -Probe: „Wachtman“ Anpassung:  $\text{rms}_{C_{11}} = 0,00356$ ,  $\text{rms}_{C_{44}} = 0,00096$

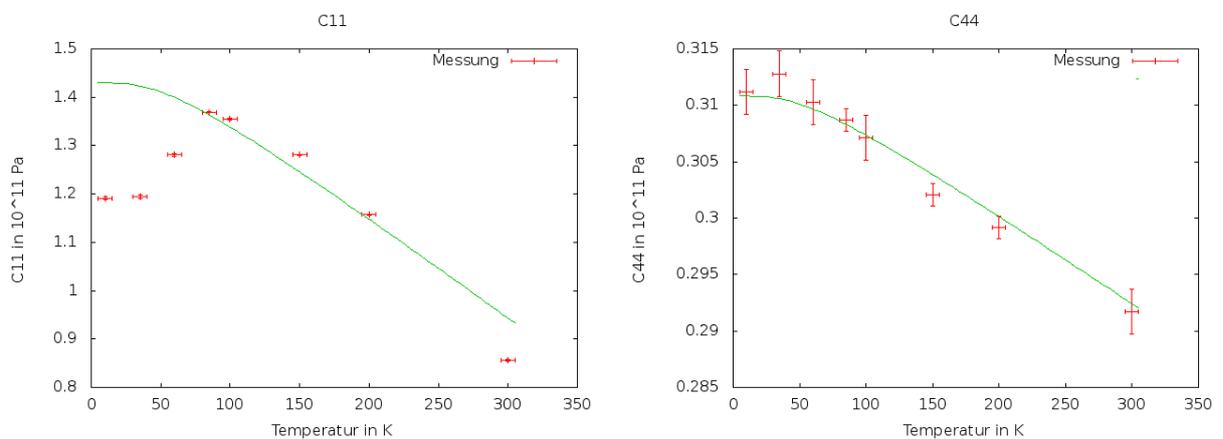


Abbildung 23:  $(\text{Bi}_{0,26}\text{Sb}_{0,74})_2\text{Te}_3$ -Probe: „Debye-Modell“ Anpassung:  $\text{rms}_{C_{11}} = 0,05578$ ,  $\text{rms}_{C_{44}} = 0,00130$

## 6.4 Probe $\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$ : RUS und Mössbauer-Spektroskopie

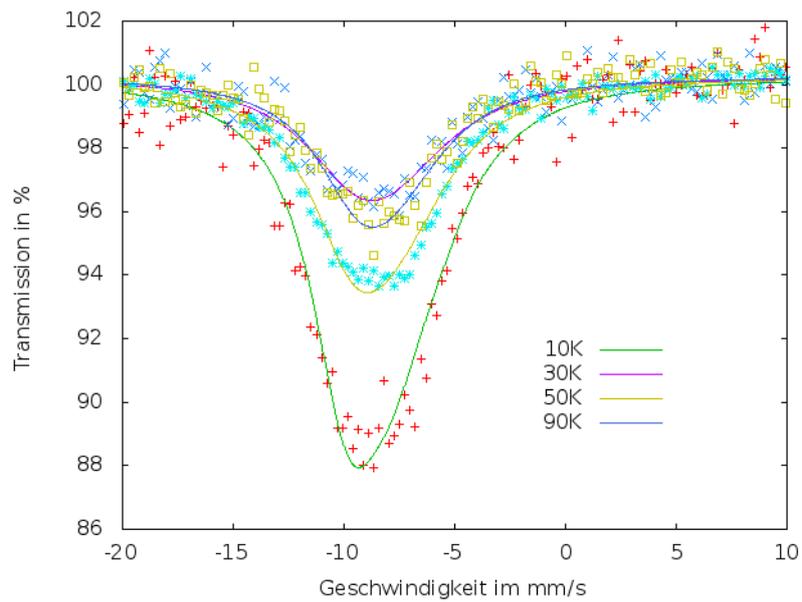


Abbildung 24: Mössbauer-Spektren für verschiedene Temperaturen und die Funktionanpassung für eine Phase

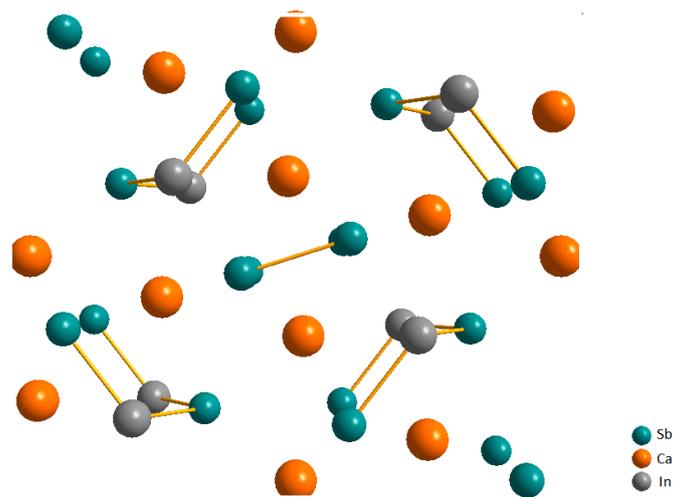


Abbildung 25: Die  $\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$ -Einheitszelle mit Volumen  $770,9 \cdot 10^{-30} \text{m}^3$ . Die kristallographischen Daten wurden [23] entnommen.

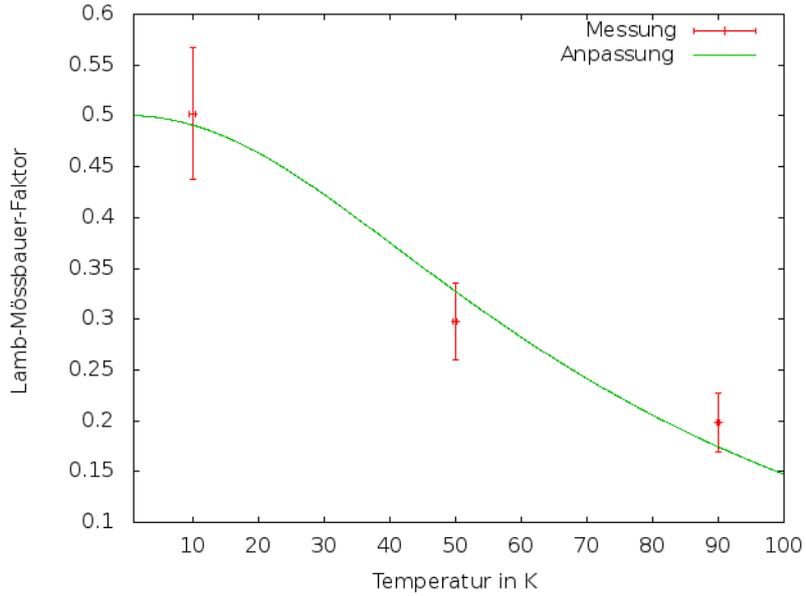


Abbildung 26: Der Temperaturverlauf des Lamb-Mössbauer-Faktors

$T$ in K	$C_{11}$ in $10^{11}$ Pa	$C_{44}$ in $10^{11}$ Pa
300(5)	0,6405(4)	0,2163(8)
373(5)	0,6339(4)	0,2168(8)
402(5)	0,6343(3)	0,2162(8)
420(5)	0,6328(4)	0,2166(8)
451(5)	0,6289(5)	0,2148(8)
481(5)	0,6285(5)	0,2147(8)
500(5)	0,6257(5)	0,2146(8)
529(5)	0,6235(5)	0,2162(8)
548(5)	0,6199(6)	0,2153(8)

Tabelle 20: Die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten der Probe  $\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$

$T$ in K	$\rho$ in $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$V$ in $\text{cm}^3$	$v_L$ in $\frac{\text{m}}{\text{s}}$	$v_T$ in $\frac{\text{m}}{\text{s}}$	$v_m$ in $\frac{\text{m}}{\text{s}}$	$\Theta_D$ in K
300(5)	4773	0,10098(1)	3663(18)	2129(11)	2362(12)	137(7)
374(5)	4768	0,10109(1)	3644(18)	2132(11)	2364(12)	137(7)
402(5)	4755	0,10136(1)	3645(18)	2132(11)	2364(12)	137(7)
420(5)	4752	0,10142(1)	3641(18)	2135(11)	2367(12)	137(7)
451(5)	4786	0,10070(1)	3630(18)	2118(11)	2350(12)	136(7)
481(5)	4783	0,10077(1)	3629(18)	2119(11)	2350(12)	136(7)
500(5)	4759	0,10129(1)	3621(18)	2124(11)	2354(12)	136(7)
529(5)	4730	0,10190(1)	3614(18)	2138(11)	2368(12)	137(7)
548(5)	4759	0,10129(1)	3604(18)	2127(11)	2357(12)	136(7)

Tabelle 21: Der berechnete Temperaturverlauf von Schallgeschwindigkeit und Debye-Temperatur der Probe  $\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$

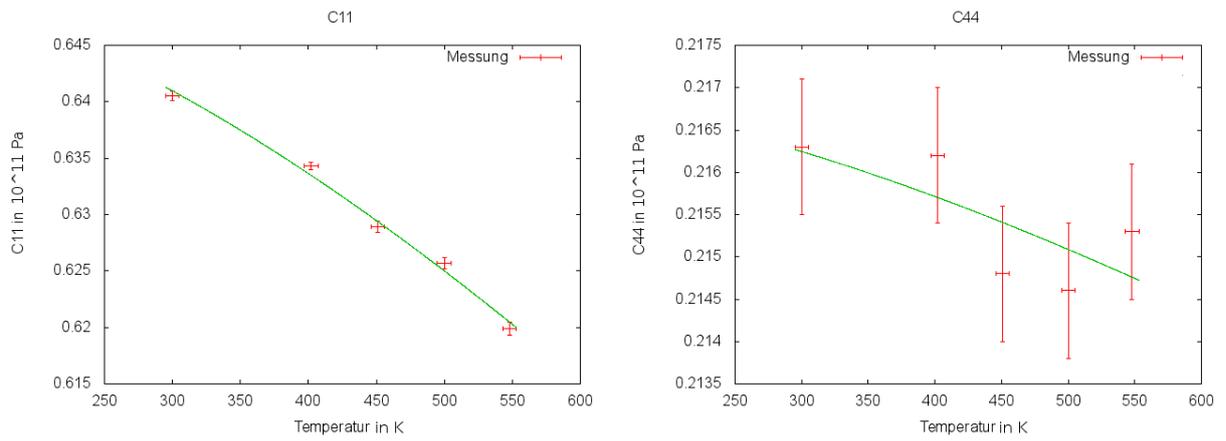


Abbildung 27:  $\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$ -Probe: „Varshni 1“ Anpassung:  $\text{rms}_{C_{11}} = 0,00098$ ,  $\text{rms}_{C_{44}} = 0,00076$

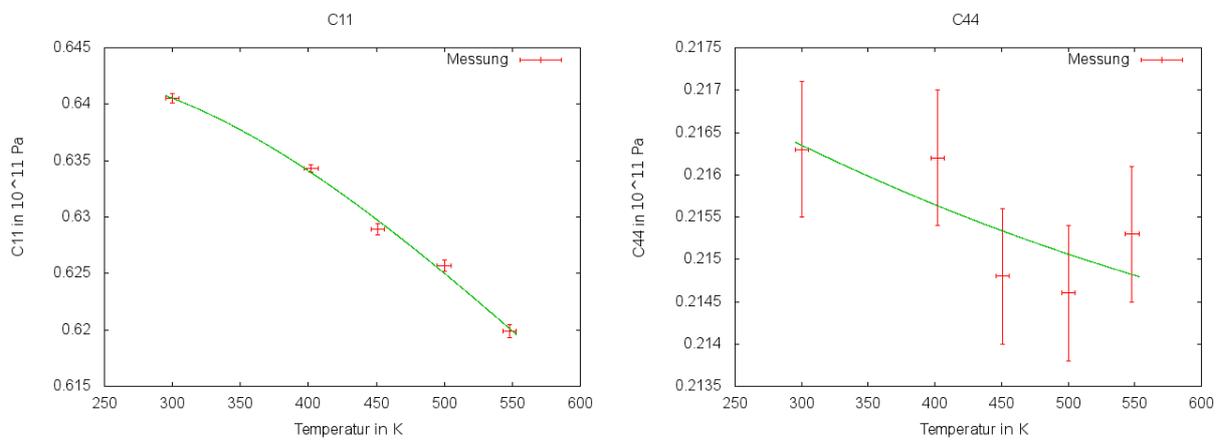


Abbildung 28:  $\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$ -Probe: „Varshni 2“ Anpassung:  $\text{rms}_{C_{11}} = 0,00066$ ,  $\text{rms}_{C_{44}} = 0,00059$

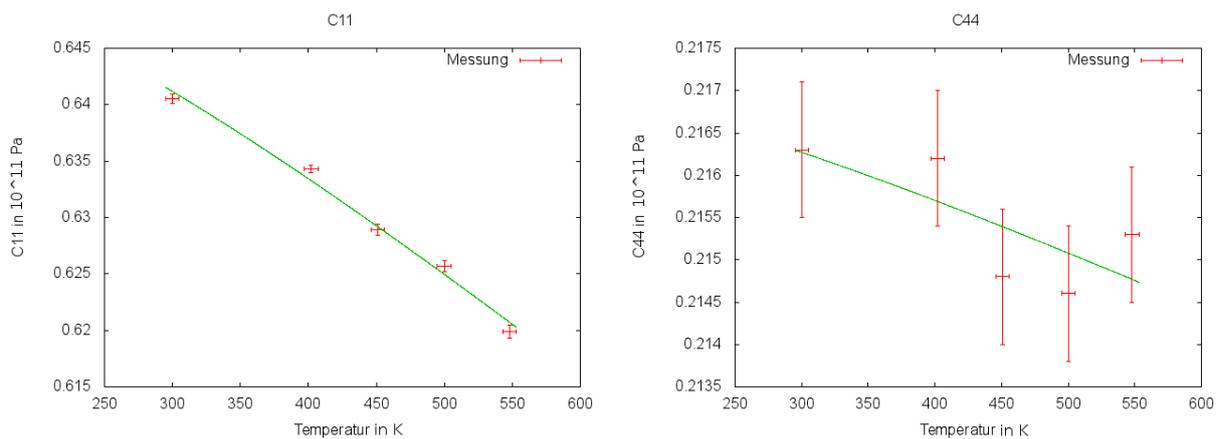


Abbildung 29:  $\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$ -Probe: „Wachtman“ Anpassung:  $\text{rms}_{C_{11}} = 0,00096$ ,  $\text{rms}_{C_{44}} = 0,00061$

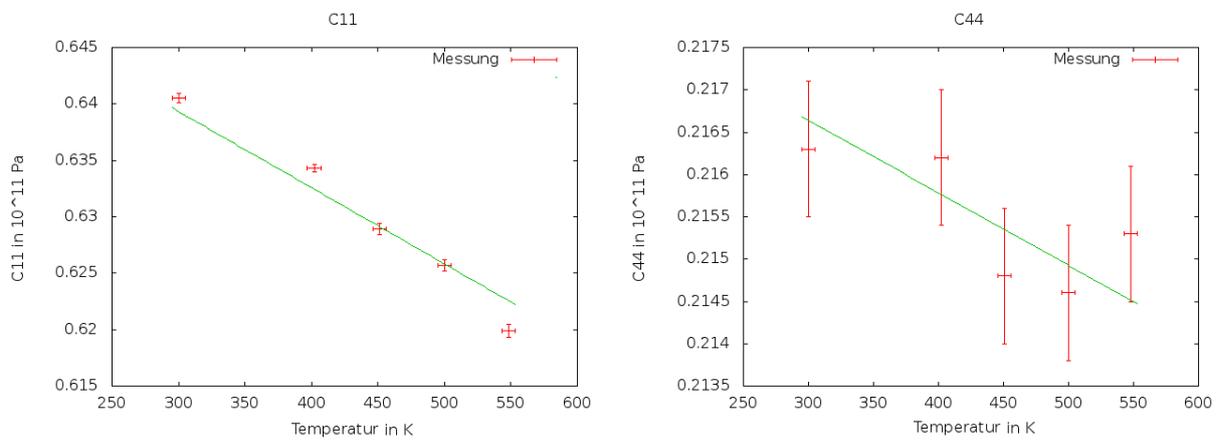


Abbildung 30:  $\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$ -Probe: „Debye-Modell“ Anpassung:  $\text{rms}_{C_{11}} = 0,00200$ ,  $\text{rms}_{C_{44}} = 0,00066$

## 6.5 Probe MnSi<sub>1,85</sub>: RUS und VSM

$T$ in K	$C_{11}$ in $10^{11}$ Pa	$C_{44}$ in $10^{11}$ Pa
30(5)	2,9219(10)	1,0932(10)
45(5)	2,9359(10)	1,1036(10)
60(5)	2,9380(10)	1,1035(10)
75(5)	2,9385(10)	1,1031(10)
149(5)	2,9382(10)	1,0996(10)
300(5)	2,9321(10)	1,0959(10)
299(5)	2,9412(10)	1,0977(10)
392(5)	2,9292(10)	1,0855(10)
417(5)	2,9246(10)	1,0821(10)
442(5)	2,9132(10)	1,0792(10)
467(5)	2,9043(10)	1,0757(10)
491(5)	2,8966(10)	1,0724(10)
515(5)	2,8874(10)	1,0689(10)
540(5)	2,8802(10)	1,0653(10)
565(5)	2,8718(10)	1,0613(10)
589(5)	2,8561(10)	1,0580(10)
613(5)	2,8514(10)	1,0530(10)
638(5)	2,8474(10)	1,0492(10)
662(5)	2,8369(10)	1,0451(10)
686(5)	2,8279(10)	1,0410(10)
710(5)	2,8192(10)	1,0368(10)
735(5)	2,8117(10)	1,0321(10)
760(5)	2,8017(10)	1,0278(10)
785(5)	2,7898(10)	1,0227(10)
810(5)	2,7874(10)	1,0174(10)
834(5)	2,7795(10)	1,0136(10)

Tabelle 22: Messergebnisse MnSi<sub>1,85</sub>-Probe

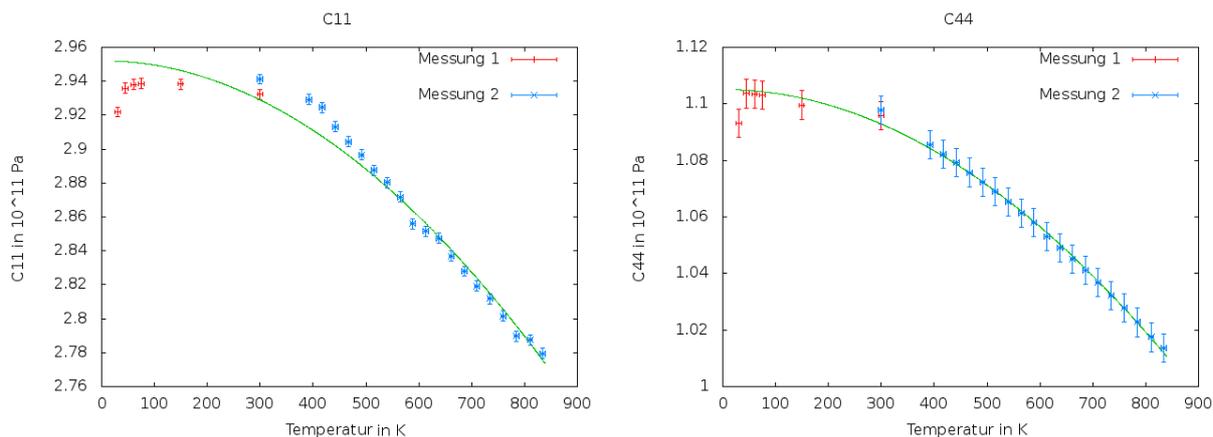


Abbildung 31: MnSi<sub>1,85</sub>-Probe: „Varshni 1“ Anpassung:  $\text{rms}_{C_{11}} = 0,00906$ ,  $\text{rms}_{C_{44}} = 0,00155$

$T$ in K	$\rho$ in $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$V$ in $\text{cm}^3$	$v_L$ in $\frac{\text{m}}{\text{s}}$	$v_T$ in $\frac{\text{m}}{\text{s}}$	$v_m$ in $\frac{\text{m}}{\text{s}}$	$\Theta_D$ in K
30 (5)	4595	0,02755(1)	7974(40)	4878(24)	5385(27)	651(33)
45 (5)	4525	0,02798(1)	8055(40)	4938(24)	5451(27)	655(33)
60 (5)	4526	0,02797(1)	8057(40)	4938(24)	5450(27)	655(33)
75 (5)	4521	0,02800(1)	8062(40)	4939(24)	5453(27)	655(33)
149 (5)	4498	0,02815(1)	8083(40)	4945(24)	5459(27)	655(33)
300 (5)	4430	0,02858(1)	8136(40)	4974(24)	5492(27)	656(33)
299 (5)	4595	0,02755(1)	8001(40)	4888(24)	5397(27)	652(33)
392 (5)	4430	0,02858(1)	8132(40)	4950(24)	5468(27)	653(33)
417 (5)	4498	0,02815(1)	8064(40)	4905(24)	5419(27)	650(32)
442 (5)	4521	0,02800(1)	8027(40)	4886(24)	5397(27)	649(32)
467 (5)	4526	0,02797(1)	8010(40)	4875(24)	5385(27)	647(32)
491 (5)	4525	0,02798(1)	8000(40)	4868(24)	5378(27)	646(32)
515 (5)	4595	0,02755(1)	7927(40)	4823(24)	5328(27)	644(32)
540 (5)	4430	0,02858(1)	8064(40)	4904(24)	5418(27)	647(32)
565 (5)	4498	0,02815(1)	7991(40)	4858(24)	5367(27)	644(32)
589 (5)	4521	0,02800(1)	7948(40)	4837(24)	5344(27)	642(32)
613 (5)	4526	0,02797(1)	7937(40)	4823(24)	5329(27)	641(32)
638 (5)	4525	0,02798(1)	7932(40)	4815(24)	5320(27)	640(32)
662 (5)	4595	0,02755(1)	7857(40)	4769(24)	5270(27)	637(32)
686 (5)	4430	0,02858(1)	7990(40)	4848(24)	5357(27)	639(32)
710 (5)	4498	0,02815(1)	7917(40)	4801(24)	5306(27)	637(32)
735 (5)	4521	0,02800(1)	7886(40)	4778(24)	5280(26)	635(32)
760 (5)	4526	0,02797(1)	7867(40)	4765(24)	5267(26)	633(32)
785 (5)	4525	0,02798(1)	7852(40)	4754(24)	5254(26)	632(32)
810 (5)	4595	0,02755(1)	7789(40)	4706(24)	5202(26)	629(32)
834 (5)	4430	0,02858(1)	7921(40)	4783(24)	5288(26)	631(32)

Tabelle 23: Der berechnete Temperaturverlauf von Schallgeschwindigkeiten und Debye-Temperatur

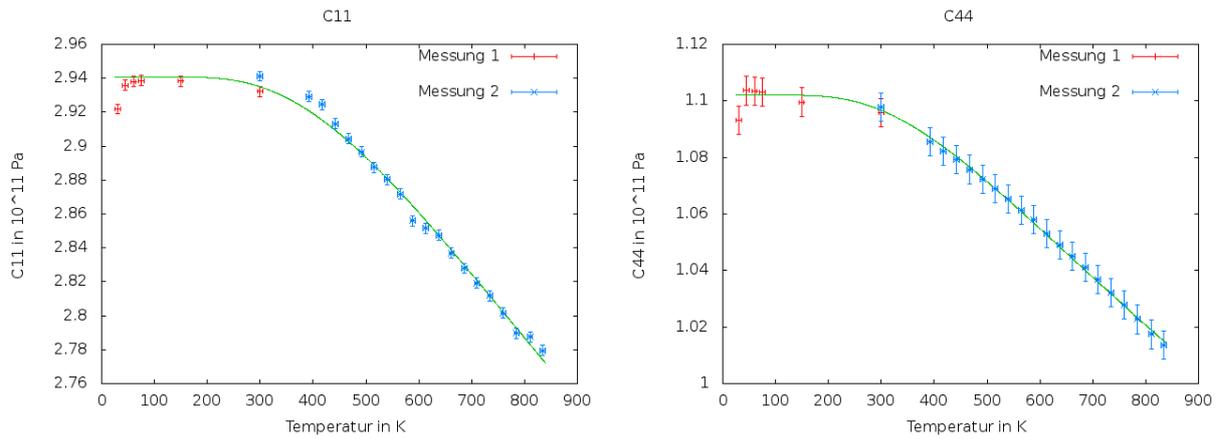


Abbildung 32: MnSi<sub>1,85</sub>-Probe: „Varshni 2“ Anpassung:  $\text{rms}_{C_{11}} = 0,00438$ ,  $\text{rms}_{C_{44}} = 0,00122$

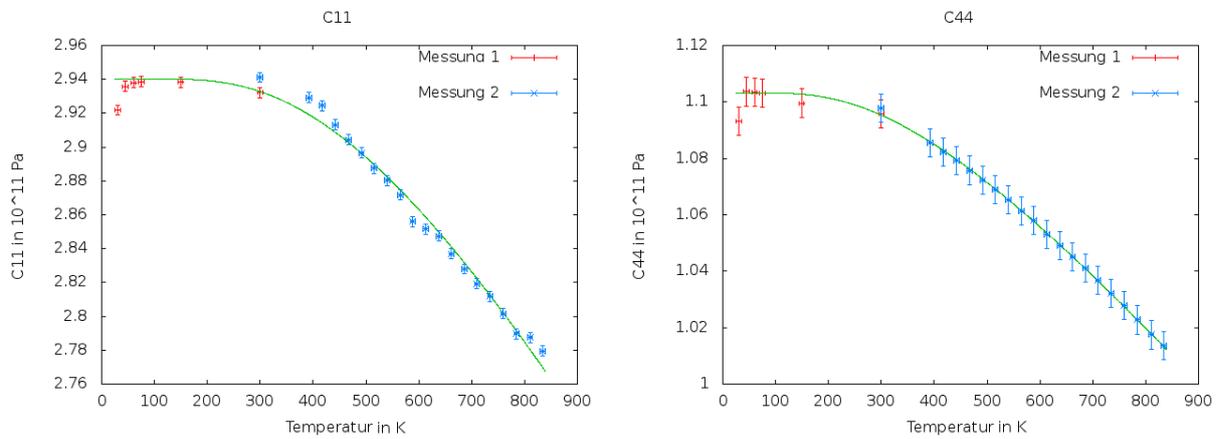


Abbildung 33: MnSi<sub>1,85</sub>-Probe: „Wachtman“ Anpassung:  $\text{rms}_{C_{11}} = 0,00564$ ,  $\text{rms}_{C_{44}} = 0,00068$

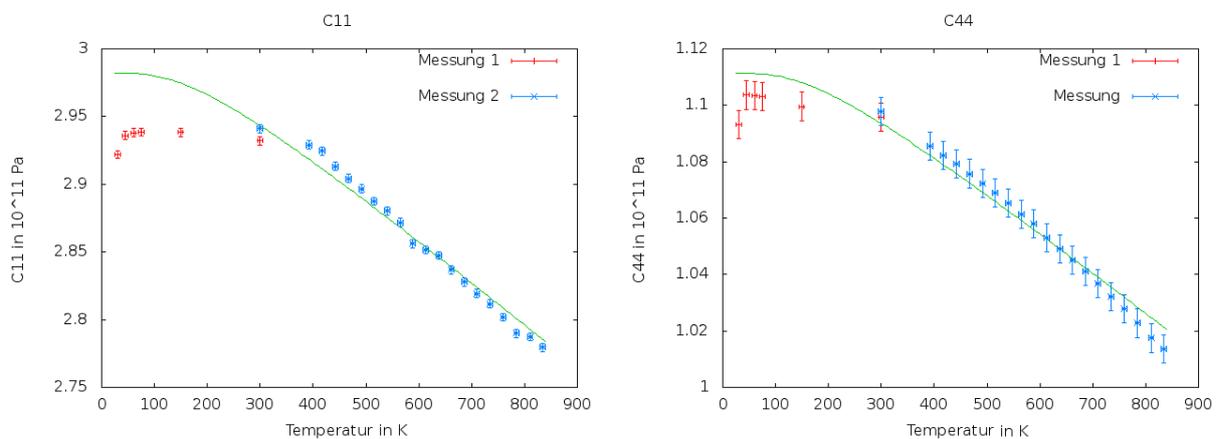


Abbildung 34: MnSi<sub>1,85</sub>-Probe: „Debye-Modell“ Anpassung:  $\text{rms}_{C_{11}} = 0,00696$ ,  $\text{rms}_{C_{44}} = 0,00391$

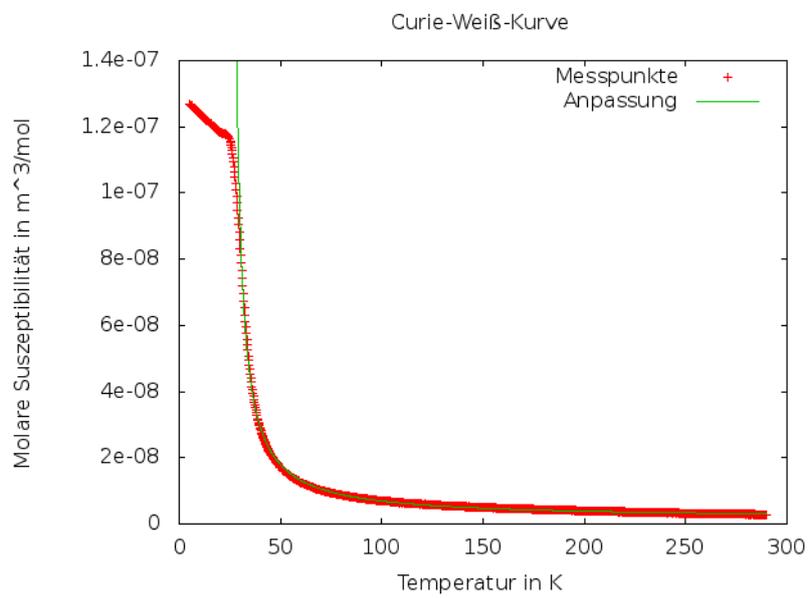


Abbildung 35: Aus der Curie-Weiß-Kurve kann die Curie-Konstante zu  $C_{mol} = 6,0(1) \cdot 10^{-7}$  und Neel-Temperatur zu  $T_N = 25,6(1)$ K bestimmt werden.

## Literatur

- [1] D.M. Rowe. *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*. Taylor & Francis, 2005. ISBN: 9781420038903.
- [2] Eric S. Toberer, Alex Zevalkink und G. Jeffrey Snyder. „Phonon engineering through crystal chemistry“. In: *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011), S. 15843.
- [3] Alex Zevalkink, Jessica Swallow und G. Jeffrey Snyder. „Thermoelectric properties of Zn-doped Ca<sub>5</sub>In<sub>2</sub>Sb<sub>6</sub>“. In: *Dalton Trans.* 42 (26 2013), S. 9713–9719. DOI: 10.1039/C3DT50428J. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C3DT50428J>.
- [4] T. Claudio Weber. *Doctoral thesis: Lattice Dynamics of Nanostructured Thermoelectric Materials*. 2013, S. 66. URL: <http://hdl.handle.net/2268/159130>.
- [5] Z. Aabdin u. a. „Nanostructure, Excitations, and Thermoelectric Properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Based Nanomaterials“. In: *Journal of Electronic Materials* 41.6 (2012), S. 1792–1798. DOI: 10.1007/s11664-012-1997-6. URL: <http://link.springer.com/10.1007/s11664-012-1997-6>.
- [6] Dr. Vicente Pacheco. Private Mitteilung.
- [7] Y. P. Varshni. „Temperature Dependence of the Elastic Constants“. In: *Phys. Rev. B* 2 (10 1970), S. 3952–3958. DOI: 10.1103/PhysRevB.2.3952. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.2.3952>.
- [8] Harald Ibach und Hans Lüth. *Festkörperphysik Einführung In Die Grundlagen*. Springer-Lehrbuch. Springer, 2009. ISBN: 9783540857952.
- [9] S. Hunklinger. *Festkörperphysik*. Oldenbourg, 2007, Kapitel 7.3, 9.2. ISBN: 9783486575620.
- [10] E. Y. Tsymbal. *Physics-927, Introduction to Solid State Physics University of Nebraska-Lincoln*, Section 4. URL: [http://physics.unl.edu/tsymbal/teaching/SSP-927/Section%2004\\_Elastic\\_Properties.pdf](http://physics.unl.edu/tsymbal/teaching/SSP-927/Section%2004_Elastic_Properties.pdf).
- [11] A. Migliori und J.L. Sarrao. *Resonant ultrasound spectroscopy: applications to physics, materials measurements, and nondestructive evaluation*. Wiley, 1997, S. 1–9.
- [12] A. Migliori, J.L. Sarrao und W.M. Visscher. „EPAPS Document No. E-RSINAK-76-232512“. In: *Physica B1* (1993).
- [13] A. Migliori und J. D. Maynard. „Implementation of a modern resonant ultrasound spectroscopy system for the measurement of the elastic moduli of small solid specimens“. In: *REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS* 76, 1 (2005). DOI: 10.1063/1.2140494. URL: [http://www.magnet.fsu.edu/inhousereseach/rus/documents%5Crus\\_rsi.pdf](http://www.magnet.fsu.edu/inhousereseach/rus/documents%5Crus_rsi.pdf).
- [14] Tao Chen. *Bachelor thesis: Temperatur Dependent Elastic Constants of Silicides investigated using Resonant Ultrasound Spectroscopy*. 2013.
- [15] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 1*. Experimentalphysik / Wolfgang Demtröder. Springer, 2003. ISBN: 354043559-X.
- [16] Orson L. Anderson. „A simplified method for calculating the debye temperature from elastic constants“. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 24.7 (1963), S. 909 –917. ISSN: 0022-3697. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(63\)90067-2](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(63)90067-2). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369763900672>.
- [17] G. Leibfried und W. Ludwig. „Theory of Anharmonic Effects in Crystals“. In: Hrsg. von Frederick Seitz und David Turnbull. Bd. 12. *Solid State Physics*. Academic Press, 1961, S. 275 –444. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60656-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60656-6). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0081194708606566>.

- [18] J. B. Wachtman u. a. „Exponential Temperature Dependence of Young’s Modulus for Several Oxides“. In: *Phys. Rev.* 122 (6 1961), S. 1754–1759. DOI: 10.1103/PhysRev.122.1754. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.122.1754>.
- [19] H. Koc, A.M. Mamedov und E. Ozbay. „Structural, elastic, and electronic properties of topological insulators: Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>“. In: *Applications of Ferroelectric and Workshop on the Piezoresponse Force Microscopy (ISAF/PFM), 2013 IEEE International Symposium on the.* 2013, S. 41–44. DOI: 10.1109/ISAF.2013.6748739.
- [20] D. Bessas u. a. „Lattice dynamics in Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>: Te and Sb density of phonon states“. In: *Phys. Rev. B* 86 (22 2012), S. 224301. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.224301. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.224301>.
- [21] K. P. Thakur. „Properties of 2:2 chalcogenide crystals with sodium chloride structure“. In: *Australian Journal of Physics* 30 (Juni 1977), S. 325.
- [22] G. Schatz, A. Weidinger und M. Deicher. *Nukleare Festkörperphysik: Kernphysikalische Messmethoden und ihre Anwendungen*. Teubner Studienbücher Physik. Vieweg+Teubner Verlag, 2010. ISBN: 9783835102286.
- [23] G. Cordier, H. Schafer und M. Stelter. „Perantimonidogallate und-indate: Zur Kenntnis von Ca<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>Sb<sub>6</sub>, Ca<sub>5</sub>In<sub>2</sub>Sb<sub>6</sub> und Sr<sub>5</sub>In<sub>2</sub>Sb<sub>6</sub>“. In: *Zeitschrift für Naturforschung. Teil b, Anorganische Chemie, organische Chemie* 40.1 (1985), S. 5–8.
- [24] Alla E. Petrova u. a. „Elastic, thermodynamic, and electronic properties of MnSi, FeSi, and CoSi“. In: *Phys. Rev. B* 82 (15 2010), S. 155124. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.155124. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.155124>.
- [25] Simon Foner. „Versatile and Sensitive Vibrating Sample Magnetometer“. In: *Review of Scientific Instruments* 30.7 (1959), S. 548–557. ISSN: 0034-6748. DOI: 10.1063/1.1716679.
- [26] T. Nakajima und J. Schelten. „Peculiarities of the band magnetism in the higher manganese silicide“. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 21.2 (1980), S. 157 –166. ISSN: 0304-8853. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853\(80\)90503-X](http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853(80)90503-X). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/030488538090503X>.
- [27] André Sulpice u. a. „Magnetic and electronic properties of Mn<sub>4</sub>Si<sub>7</sub>“. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272–276, Part 1.0 (2004). Proceedings of the International Conference on Magnetism (ICM 2003), S. 519 –520. ISSN: 0304-8853. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.12.364>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885303020286>.
- [28] V. A. Brukhanov u. a. „Isomer Chemical Shifts of the Mössbauer Gamma Line in Isoelectronic Antimony Compounds“. In: *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics* 26 (Mai 1968), S. 912.

Ich versichere, dass ich dieser Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die Zitate kenntlich gemacht habe.

Bonn, den

Unterschrift