

Struktur und Gitterdynamik in azentrischen Boraten

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Wolf-Dieter R. Stein

aus Rathenow

Köln 2007

Berichterstatter: Prof. Dr. M. Braden
Prof. Dr. L. Bohatý

Tag der mündlichen Prüfung: 23. April 2007

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Grundlagen	3
1.1 Beugungsmethoden	3
1.1.1 Anharmonische Beiträge	4
1.1.2 Elektronendichteverteilung	6
1.1.3 Die Phasenunbestimmtheit	7
1.2 Das Einkristalldiffraktometer X8-Apex	7
1.3 Gitterdynamik	10
1.3.1 Phänomenologische Modelle	11
1.4 Dreiachsenspektrometer	14
2 Strukturelle Untersuchungen an Bismuttriborat BiB_3O_6	17
2.1 Die einzelnen Messungen	18
2.1.1 Pulverdiffraktion	18
2.1.2 Einkristalldiffraktion am X8-Apex	18
2.1.3 Einkristalldiffraktion am 5C2 Neutronen-Vierkreisdiffraktometer	20
2.1.4 Einkristalldiffraktion am BW5	20
2.2 Diskussion der Ergebnisse der harmonischen Verfeinerung	23
2.2.1 Pulverdiffraktion	23
2.2.2 Einkristalldiffraktion	26
2.3 Elektronendichteverteilung	33
2.3.1 Analyse im Kappa-Modell	33
2.4 Anharmonische Beiträge	34
2.4.1 Anharmonische Beiträge in den Röntgenmessungen	35
2.4.2 Anharmonische Beiträge der Neutronendaten	36
2.4.3 Diskussion der anharmonischen Beiträge	36
3 Gitterdynamische Untersuchungen für Bismuttriborat BiB_3O_6	41
3.1 Symmetrieeigenschaften der Brillouin-Zone	42
3.2 Bekannte Daten zur Phononendispersion	44
3.2.1 Elastische Konstanten, Brillouin-Streuung	44
3.2.2 Infrarotspektroskopie	46
3.2.3 Ramanstreuung	49
3.2.4 Zusammenfassung	49
3.3 Die einzelnen Messungen	52
3.3.1 Thermisches Dreiachsenspektrometer 1T	54
3.3.2 Kaltes Dreiachsenspektrometer 4F1	57
3.3.3 Thermisches Dreiachsenspektrometer Puma	57
3.3.4 Zusammenfassung der experimentellen Untersuchungen	63

Inhaltsverzeichnis

3.4	Modellbeschreibung	63
3.4.1	Model I - Kraftkonstantenmodell	63
3.4.2	Model II - Rigid-Ion-Modell	67
3.4.3	Model III - Schalenmodell	70
3.4.4	Model IV - Schalenmodell mit Kraftkonstanten	72
3.4.5	Diskussion	75
4	Struktur der Tetraborate MB_4O_7 (M = Pb, Sr, Ba)	79
4.1	Messergebnisse	81
4.1.1	Pulverdiffraktion	81
4.1.2	Einkristalldiffraktion	81
4.2	Diskussion	87
	Zusammenfassung	91

Einleitung

Seit der Entwicklung der ersten Laser und der kurz darauf beobachteten Frequenzverdopplung von Laserlicht in Quarzkristallen [1] ist die nichtlineare Optik (NLO) ein sehr intensiv bearbeitetes Gebiet und besitzt heute in vielen Bereichen, wie z.B. der Medizin, der Telekommunikation, der Signalverarbeitung und zunehmend in der integrierten Optik eine große Bedeutung. Das erste 'high-tech' Boratmaterial β -BaB₂O₄ kam vor ca. 20 Jahren auf und seitdem wurden weitere Borate mit nichtlinear optischen Eigenschaften entdeckt. Diese zeichnen sich vor allem durch ihre hohe UV-Transparenz und hohen Schädigungsgrenzwert bei Laserbestrahlung aus [2].

Seit der Bestimmung der außergewöhnlich hohen nichtlinear optischen Koeffizienten zur Erzeugung der zweiten Harmonischen in Bismuttriborat (BiB₃O₆) [3, 4] zeigt sich zunehmendes Interesse an Kristallen dieser Verbindung. Zahlreiche Untersuchungen der nichtlinear optischen Eigenschaften sind in den letzten Jahren durchgeführt worden. Effizienzen von 68% bei der Erzeugung der zweiten Harmonischen konnten für 2.4 mm lange Kristalle beobachtet werden [5]. Weitere Anwendungen, wie optisch parametrische Oszillation [6] und stimulierte Ramanstreuung sowie weitere nichtlineare $\chi^{(2)}$ - und $\chi^{(3)}$ -Prozesse [7] konnten realisiert werden. Ein Vergleich von Bismuttriborat mit weitverbreiteten Materialien zur Frequenzverdopplung von 1064 nm Lasern zeigt, dass BiB₃O₆ höhere Konversionseffizienzen als zum Beispiel LiB₃O₅ (LBO) oder β -BaB₂O₄ (β -BBO) besitzt [8]. Aufgrund seiner nichtlinear optischen Eigenschaften, seiner Phasenanpassbarkeit, seinem hohen Schädigungsgrenzwert, seinen geringen Transmissionsverlusten und der hohen Ultravioletttransparenz gilt BiB₃O₆ als ein neuer NLO-Kristall mit hohem Potential [9]. Vor kurzem konnte gezeigt werden, dass BiB₃O₆ fünfmal so hohe Ausgangsenergien wie das hauptsächlich verwendete β -BBO bei der optisch parametrischen Verstärkung (OPA) besitzt [10].

Berechnungen der nichtlinear optischen Suszeptibilitäten im Rahmen des Bindungsmodell zeigen für Bismuttriborat deutliche Beiträge der [BO₃]-Gruppen [11, 12]. Es ergeben sich jedoch Abweichungen zwischen den berechneten und den experimentell gemessenen Werten und die Rolle des Bismutatoms wird hier als deren Ursache diskutiert. Die Valenz des Bismutatoms ist dreiwertig und ermöglicht das Vorhandensein eines einsamen Elektronenpaares. Der Einfluss des einsamen Elektronenpaares konnte im Rahmen des Bindungsmodell nicht berücksichtigt werden. Berechnungen der elektronischen Bandstruktur [13] konnten die experimentellen Werte der nichtlinearen Suszeptibilität ebenfalls nur unzureichend wiedergeben. Der Hauptbeitrag der nichtlinearen Suszeptibilität wird hier in den elektronischen Effekten in der Bismut-Sauerstoff-Umgebung, die das einsame Elektronenpaar am Bismutatomeinhalten, gefunden.

Der Einfluss des einsamen Elektronenpaares auf die nichtlinear optischen Eigenschaften scheint in Bismuttriborat beachtlich zu sein. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Strukturuntersuchungen sowohl an Röntgen- als auch Neutronenquellen durchgeführt, um die Bedeutung des einsamen Elektronenpaares für die strukturellen Eigenschaften analysieren zu können. Des Weiteren ist die Bedeutung des einsamen Elektronenpaares für die Beschreibung der Gitterdynamik von Interesse. Dazu wurden Experimente zur inelastischen Neutronenstreuung

durchgeführt, da die Effekte des einsamen Elektronenpaares in der Phononendispersion in Analogie zum Einfluss von Bindungsladungen auf die Phononendispersion am durch optische Methoden nicht zugänglichen Rand der Brillouin-Zone vermutet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden außerdem strukturelle Untersuchungen an den Tetraboraten MB_4O_7 ($M = \text{Pb}, \text{Sr}, \text{Ba}$) durchgeführt. In der Arbeitsgruppe von Prof. L. Bohatý wurden von Herrn Bayarjargal die Tensorkomponenten des SHG-Tensors mittels Maker-Interferenzen in PbB_4O_7 gemessen [14] und es konnten beachtliche Werte von $d_{22} = 4.0(4) \text{ pm/V}$ gefunden werden. Das Bleiatom besitzt ebenfalls ein einsames Elektronenpaar. Die zu Bleitetraborat isostrukturelle Verbindung Strontiumtetraborat ermöglicht einen unmittelbaren Vergleich dieser Strukturen und damit die Möglichkeit, den Einfluss des einsamen Elektronenpaares auf die Kristallstruktur von Bleitetraborat direkt bestimmen zu können.

Corker und Glazer [15] haben die Erzeugung der zweiten Harmonischen an Pulvern von PbB_4O_7 unterschiedlicher Körnung untersucht. Die Ergebnisse deuten übereinstimmend mit Brechwertbestimmungen [16] darauf hin, dass in PbB_4O_7 keine Phasenanpassung möglich ist. Im untersuchten Mischkristallsystem, $\text{Pb}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{B}_4\text{O}_7$, konnte jedoch eine solche Phasenanpassung beobachtet werden. Aus diesem Grunde wurde auch die Struktur von Bariumtetraborat eingehender studiert.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert: In Kapitel 1 werden die theoretischen und experimentellen Methoden besprochen. Kapitel 2 behandelt die temperaturabhängige Strukturuntersuchung von Bismuttriborat mittels Röntgen- und Neutronenbeugung. Die experimentelle Untersuchung der Phononendispersion wird in Kapitel 3 zusammen mit gitterdynamischen Modellen diskutiert. Die Strukturuntersuchungen an den Tetraboraten werden in Kapitel 4 behandelt.

1 Grundlagen

In dieser Arbeit wurden unterschiedliche Substanzen mit Methoden der Pulver- und Einkristalldiffraktion untersucht. Dabei wurden sowohl Röntgen- als auch Neutronenquellen verwendet. Des Weiteren wurden inelastische Neutronenstreuexperimente zur Untersuchung der Gitterdynamik von BiB_3O_6 durchgeführt. Hier sollen die weitergehenden Beugungsmethoden zur Strukturuntersuchung und die verwendeten Ansätze zur Untersuchung der Gitterdynamik wiedergegeben werden.

1.1 Beugungsmethoden

Die grundlegenden Methoden der Einkristallstrukturanalyse sind in zahlreichen Lehrbüchern, wie zum Beispiel [17, 18, 19, 20, 21], detailliert beschrieben, so dass an dieser Stelle auf die in dieser Arbeit verwendeten Erweiterungen der Standardstrukturbestimmung im Rahmen des “Independent Atom Model (IAM)” im harmonischen Potential eingegangen werden soll. Diese Erweiterungen betreffen sowohl die abweichende Beschreibung der Elektronendichte als auch die anharmonische Beschreibung des Potentials, in dem das Atom thermische Schwingungen ausführt. Zur Beschreibung der anharmonischen Terme und der Elektronendichtebestimmung sei unter anderem auf die Zitate [22] und [23] verwiesen.

Aufgrund von Nullpunkts- und thermischen Schwingungen befinden sich die Atome nicht exakt an einer Position, sondern mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit an einem Punkt in der Nähe der Gleichgewichtsposition. Da der Streuprozess sehr schnell stattfindet (für Röntgenstrahlen auf einer Zeitskala von ca. 10^{-18} s) und im Gegensatz dazu Gitterschwingungen eher langsam sind (auf einer Zeitskala von ca. 10^{-13} s) kann von einem punktförmigen Streuzentrum ausgegangen werden, welches jedoch im zeitlichen Mittel (Zeitskala des Experimentes) durch eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit beschrieben wird. Der Strukturfaktor $F(\mathbf{h})$ ergibt sich daher aus der Fouriertransformation des zeitlichen Mittels der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ innerhalb der Elementarzelle V :

$$F(\mathbf{h}) = \int_V \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle_t \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) dV. \quad (1.1)$$

Da in realen Kristallen die Elektronendichte durch die Elektronendichten der einzelnen an der Struktur beteiligten Atome aufgebaut ist, kann das Integral in die Summe über die einzelnen Atome überführt werden. In der Born-Oppenheimer-Näherung kann die zeitlich gemittelte Elektronendichte der einzelnen Atome über die Faltung der Elektronendichte der statischen Atome mit deren Aufenthaltswahrscheinlichkeit $P(\mathbf{u})$ ausgedrückt werden. Letztere beschreibt die Verteilung der Atome für eine Auslenkung \mathbf{u} aus der Gleichgewichtslage.

$$\langle \rho_{atom}(\mathbf{r}) \rangle = \rho_{atom,static}(\mathbf{r}) * P(\mathbf{u}). \quad (1.2)$$

Die anharmonischen Beiträge manifestieren sich in der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $P(\mathbf{u})$, wohingegen in der Elektronendichtebestimmung die Elektronendichten über $\rho_{atom,static}(\mathbf{r})$ variiert werden.

In der üblichen Einkristallstrukturbestimmung werden kugelsymmetrische Elektronendichteverteilungen und Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten, die einem anisotropen harmonischen Oszillator im dreidimensionalen Raum entsprechen, verwendet. Die Normalverteilung dazu lautet

$$P(\mathbf{u}) = \frac{|\sigma^{-1}|^{1/2}}{(2\pi)^{3/2}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sigma_{jk}^{-1} (u^j u^k) \right\}, \quad (1.3)$$

wobei σ^{jk} den thermischen Parametern entspricht. Der zugehörige Temperaturfaktor für den Reflex \mathbf{h} ergibt sich daraus zu

$$T(\mathbf{h}) = \exp \{ -2\pi^2 \sigma^{jk} h_j h_k \}. \quad (1.4)$$

1.1.1 Anharmonische Beiträge

Besonders bei höheren Temperaturen treten jedoch deutliche Abweichungen von der harmonischen Beschreibung des Potentials, in dem sich das Atom bewegt, auf. Je größer die thermischen Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage werden, desto größer werden die Differenzen zu der harmonischen Näherung. Zur Beschreibung dieser Abweichungen werden anharmonische Beiträge eingeführt. Eine Übersicht über die Behandlung anharmonischer Beiträge in der Kristallstrukturbestimmung findet sich bei Kuhs [24]. Die anharmonischen Beiträge werden jedoch nicht nur durch thermischen Schwingungen verursacht, sondern auch durch statische Unordnung [25]. Im folgenden sollen kurz drei Ansätze zur Beschreibung der anharmonischen Beiträge erläutert werden.

Die Gram-Charlier Entwicklung

Bei der Gram-Charlier-Entwicklung handelt es sich um einen statistischen Zugang. Es werden höhere Ableitungen der Normalverteilung in die Entwicklung mit einbezogen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit lässt sich daraus berechnen und lautet für die Terme bis zur vierten Ordnung:

$$P(\mathbf{u}) = \left[1 + \frac{1}{3!} c^{jkl} H_{jkl}(\mathbf{u}) + \frac{1}{4!} c^{jklm} H_{jklm}(\mathbf{u}) + \dots \right] P_0(\mathbf{u}). \quad (1.5)$$

Darin bedeuten die H_{jkl}, H_{jklm}, \dots Tchebycheff-Hermite-Polynome [26, 27] und $P_0(\mathbf{u})$ die Normalverteilung entsprechend (1.3). Der zu dieser Entwicklung gehörige Temperaturfaktor ergibt sich zu:

$$T(\mathbf{h}) = \left[1 - \frac{4}{3} \pi^3 i c^{jkl} h_j h_k h_l + \frac{2}{3} \pi^4 c^{jklm} h_j h_k h_l h_m + \dots \right] T_0(\mathbf{h}), \quad (1.6)$$

wobei $T_0(\mathbf{h})$ den harmonischen Temperaturfaktor bezeichnet. Zu bemerken ist hier, dass die Terme erster Ordnung in dieser Entwicklung aufgrund der Gleichgewichtsbedingung verschwinden, wohingegen die Terme zweiter Ordnung zu einer Veränderung der harmonischen Temperaturfaktoren führen, und somit nicht explizit in die Reihenentwicklung einbezogen werden müssen.

Kumulantenentwicklung

Bei der Kumulantenentwicklung handelt es sich um einen zweiten statistischen Zugang, welcher auf Edgeworth zurückgeht (auch Edgeworth-Entwicklung genannt). Die Aufenthalts-

wahrscheinlichkeitsdichte wird unter Verwendung des Differentialoperators $D_j = \frac{\partial}{\partial x^j}$ beschrieben:

$$P(\mathbf{u}) = \left[\exp \left(\kappa^j D_j + \frac{1}{2!} \kappa^{jk} D_j D_k - \frac{1}{3!} \kappa^{jkl} D_j D_k D_l + \frac{1}{4!} \kappa^{jklm} D_j D_k D_l D_m - \dots \right) \right] P_0(\mathbf{u}). \quad (1.7)$$

Die darin auftretenden Terme κ werden als Kumulanten bezeichnet. Der zugehörige Temperaturfaktor lautet

$$T(\mathbf{h}) = \exp \left[-\frac{4}{3} \pi^3 i \kappa^{jkl} h_j h_k h_l + \frac{2}{3} \pi^4 \kappa^{jklm} h_j h_k h_l h_m + \dots \right] T_0(\mathbf{h}). \quad (1.8)$$

Entwickelt man die Exponentialfunktion in eine Taylorreihe, so lassen sich die beiden bisher beschriebenen Ansätze vergleichen. Der Zusammenhang zwischen den Kumulanten κ und den Quasimomenten c ergibt sich zu:

$$c^{jkl} = \kappa^{jkl}, \quad c^{jklm} = \kappa^{jklm} \quad (1.9)$$

$$c^{jklmn} = \kappa^{jklmn}, \quad c^{jklmnp} = \kappa^{jklmnp} + 10 \kappa^{jkl} \kappa^{mnp}. \quad (1.10)$$

Die Gram-Charlier-Entwicklung und die Kumulantenentwicklung unterscheiden sich also in den Termen sechster und höherer Ordnung. Da die Kumulanten dritter Ordnung nicht nur zu den Quasimomenten dritter Ordnung im Temperaturfaktor beitragen (bei den Termen höherer Ordnung verhält es sich analog), führen Abschneideeffekte der Temperaturfaktoren dazu, dass die zugehörige Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilung nicht mehr durch eine endliche Anzahl an Kumulanten dargestellt werden kann. Zudem führt die Kumulantenentwicklung immer zu physikalisch nicht sinnvollen negativen Bereichen in der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte [28, 29]. Im Allgemeinen wird die Gram-Charlier-Entwicklung bevorzugt, da hier die Abschneideeffekte im realen und im reziproken Raum äquivalent sind.

Das "Ein-Teilchen-Potential Modell" (OPP)

Das Ein-Teilchen-Potential Modell (engl.: One-Particle Potential (OPP)) besitzt einen eindeutigen physikalischen Ursprung. Es wird angenommen, dass sich das Atom in einer Potentialwanne $V(\mathbf{u})$ befindet, die durch die Wechselwirkung mit anderen Atomen ohne Berücksichtigung von Korrelationen zwischen Schwingungen benachbarter Atome erzeugt wird.

Im klassischen Hoch-Temperatur-Limit $k_B T \gg h\nu$, wobei k_B die Boltzmann Konstante und $h\nu$ die Abstände der Energieniveaus des quantenmechanischen harmonischen Oszillators sind, werden die Zustände nach der Boltzmann-Statistik besetzt. Die zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte lautet

$$P(\mathbf{u}) = N \exp \{-V(\mathbf{u})/k_B T\}, \quad (1.11)$$

wobei N eine Normierungskonstante darstellt, so dass das Integral über die Wahrscheinlichkeitsdichte eins wird.

Entwickelt man das Potential nach den einzelnen Ordnungen in den Auslenkungen \mathbf{u}

$$V(\mathbf{u}) = V_0 + \alpha_j u^j + \beta_{jk} u^j u^k + \gamma_{jkl} u^j u^k u^l + \delta_{jklm} u^j u^k u^l u^m + \dots, \quad (1.12)$$

so lässt sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte unter Berücksichtigung des Verschwindens der α_j aufgrund der Gleichgewichtsbedingung wie folgt ausdrücken:

$$P(\mathbf{u}) = N \exp \{-\beta'_{jk} u^j u^k\} \left[1 - \gamma'_{jkl} u^j u^k u^l - \delta'_{jklm} u^j u^k u^l u^m - \dots \right]. \quad (1.13)$$

1 Grundlagen

Darin gilt $\beta'_{jk} = \beta_{jk}/(k_B T)$, usw. Für den Temperaturfaktor ergibt sich

$$T(\mathbf{h}) = T_0(\mathbf{h}) \left[1 - \frac{3}{4} \pi^3 i \gamma'_{jkl} G^{jkl}(\mathbf{h}) + \frac{2}{3} \pi^4 \delta'_{jklm} G^{jklm}(\mathbf{h}) + \dots \right]. \quad (1.14)$$

$T_0(\mathbf{h})$ bezeichnet darin den harmonischen Temperaturfaktor und G die Tchebycheff-Hermite Polynome im reziproken Raum. Der harmonische Temperaturfaktor lautet

$$T_0(\mathbf{h}) = \exp \{ -\pi^2 k_B T (\beta^{-1})^{ij} h_i h_j \}, \quad (1.15)$$

woraus sich direkt die lineare Abhängigkeit des harmonischen Beitrags von der Temperatur ablesen lässt. Die anharmonischen Terme höherer Ordnung besitzen eine stärkere Temperaturabhängigkeit als die lineare.

1.1.2 Elektronendichteverteilung

Eine weitere Möglichkeit der Verallgemeinerung des IAM besteht darin, einen vom IAM abweichenden Atomformfaktor zur Beschreibung der Elektronendichte eines Pseudoatoms zu wählen. Das IAM beschreibt die Elektronendichte eines Atoms kugelsymmetrisch und unabhängig von der chemischen Umgebung dieses Atoms. Die Verallgemeinerung kann zum einen im Kappa-Formalismus dadurch geschehen, dass die Valenzladung als von seiner chemischen Umgebung abhängig angenommen und frei verfeinert wird. Allgemeiner wird jedoch der Atomformfaktor zusätzlich asphärisch behandelt [22, 23]. Des Weiteren besteht die Möglichkeit der Beschreibung von Elektronendichten im Rahmen eines Bindungsladungsmodells, in welchem Bindungsladungen aber auch einsame Elektronenpaare als Gaussche Streuer (an der Position der Bindungsladung wird ein Streuer mit gaussförmigen Atomformfaktor eingefügt) behandelt werden [23]. Im Falle von GaAs wurde dieses Modell erfolgreich zur Beschreibung der statischen und dynamischen Eigenschaften verwendet [30, 31].

Der Kappa-Formalismus sphärischer Atome

Die einfachste Erweiterung des Modells unabhängiger Atome (IAM), auch als κ -Formalismus bezeichnet, erlaubt es, Ladungstransfer zwischen den Atomen zu beschreiben. Zur Beschreibung des Ladungstransfers wird die Streudichte in unabhängige Kern-Anteile und eine Valenzladungsdichte aufgespaltet. Die Valenzladungsdichte kann durch die Valenzladungspopulation P_v und den Parameter κ , welcher die Expansion oder die Kontraktion der Valenzschale beschreibt, ausgedrückt werden

$$\rho_{atom} = \rho_{core} + \rho'_{valence}(\kappa r) = \rho_{core} + P_v \kappa^3 \rho_{valence}(\kappa r). \quad (1.16)$$

Es wird angenommen, dass die inneren Kern-Elektronen ungestört bleiben. Der Strukturfaktor im κ -Formalismus lautet

$$F(\mathbf{h}) = \sum_{\mu} [\{ P_{\mu,c} f_{\mu,core}(h) + P_{\mu,v} f_{\mu,valence}(h/\kappa) \} \exp \{ 2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{\mu} \} T_{\mu}(\mathbf{h})], \quad (1.17)$$

wobei beide Formfaktoren $f_{\mu,core}(h)$ und $f_{\mu,valence}(h)$ auf ein Elektron normalisiert sind und $P_{\mu,c}$ bzw. $P_{\mu,v}$ die Besetzungszahlen angeben. In einer Verfeinerung werden die Valenzladungspopulation P_v und der Expansions-Koeffizient κ als weitere Parameter berücksichtigt.

1.1.3 Die Phasenunbestimmtheit

In azentrischen Strukturen tritt bei der Verfeinerung der anharmonischen Terme ungerader Ordnung [24] und ebenfalls in der Verfeinerung der Elektronendichte im Rahmen des Multipolmodells [32] das Problem der Phasenunbestimmtheit auf. Dem Beugungsexperiment sind nur die Beträge des Strukturformfaktors zugänglich, jedoch nicht deren Phasen. Es lässt sich zeigen, dass aufgrund der Unkenntnis der Phase eines Reflexes einzelne Parameter nicht eindeutig durch die gemessenen Intensitäten bestimmt sind. In der Diskussion über die Bestimmung der Asymmetrie in der Wahrscheinlichkeitsdichte [33, 34, 35] zeigt Hansen, dass die Multiplikation aller Strukturformfaktoren mit dem Phasenfaktor

$$\Phi(\mathbf{h}) = \exp(-ih_r h_s h_t d^{rst}), \quad (1.18)$$

wobei d^{rst} einen beliebigen Tensor darstellt, zwar zu einer Veränderung der anharmonischen Beiträge dritter Ordnung führt

$$(c^{rst})' = c^{rst} + d^{rst}, \quad (1.19)$$

jedoch nicht zu einer Veränderung der dem Experiment zugänglichen Beträge der Strukturformfaktoren. Nelmes und Tun [34] argumentieren dagegen, dass dieses Argument zwar auf den Edgeworth-Formalismus anzuwenden ist, jedoch nicht auf die abgeschnittene Gram-Charlier-Reihe. Ein Vergleich der beiden Zugänge zeigt, dass im Rahmen des Gram-Charlier-Formalismus die Terme höherer Ordnung, welche zu Null gesetzt werden, als zusätzliche Randbedingungen wirken. Des Weiteren ist die Abweichung zwischen den beiden Ansätzen im Falle geringer Anharmonizität sehr gering (vergleichbar mit der Differenz von $\exp(-x)$ und $1-x$). Im Falle von Elektronendichteverfeinerungen wurde am Beispiel von GaAs [32] gezeigt, dass durch die Einführung von zusätzlichen Bedingungen (z.B. die Bedingung, dass die Summe zweier ungerader Terme identisch verschwindet) zwar zu schlechteren R-Werten jedoch zu realistischen Elektronendichten führt, im Gegensatz zur freien Verfeinerung.

1.2 Das Einkristalldiffraktometer X8-Apex

Ein Teil der Einkristallstrukturbestimmungen in dieser Arbeit wurde am Einkristalldiffraktometer X8-Apex der Firma Bruker-AXS, das hier näher erläutert werden soll, durchgeführt. Der Aufbau des X8-Apex ist in Abbildung 1.1 gegeben [36]. Die Röntgenquelle besteht aus einer abgeschirmten Röntgenröhre, einem Sicherheitsverschluss und einem Graphit-Monochromator. In der versiegelten Röntgenröhre mit einer Molybdän-Anode wird die Röntgenstrahlung erzeugt. Zur Spannungsversorgung wird ein K780 Röntgenerators verwendet, der für Spannungen bis 60 kV und Ströme bis 50 mA ausgelegt ist. Typischerweise wurden Spannungen von 50 kV und Ströme von 30 mA verwendet, die einer Leistung von 1.5 kW entsprechen. Der Sicherheitsverschluss öffnet zu Beginn einer Messung und wird nach Beendigung verschlossen. Ein einstellbarer Graphit-Monochromator wählt die charakteristische Mo-K $_{\alpha}$ -Linie ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) aus, die von der Röntgenquelle emittiert wird. Der monochromatisierte Röntgenstrahl passiert den Zeitverschluss und gelangt in den Primärstrahlkollimator. Der Primärstrahl wird an dem auf dem Kappa-Goniometer montierten Kristall gebeugt und die Beugungsbilder werden mit dem X8-Apex CCD-Detektor gemessen. Der CCD-Detektor ist auf einem motorisierten 2θ -Arm angebracht und besitzt typischerweise einen Abstand von 40 mm zu der Probe. Der Abstand kann bei Bedarf verkürzt oder bis auf 160 mm erhöht werden. Ein Strahl-Stopper wird dazu verwendet, den Primärstrahl

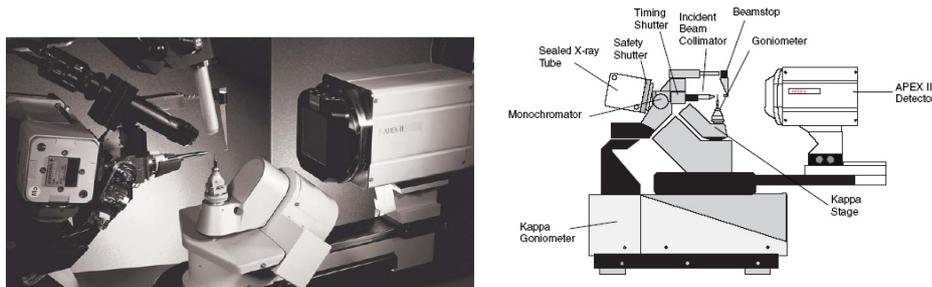


Abbildung 1.1: Links ist das Einkristalldiffraktometer X8-Apex abgebildet. Auf der rechten Seite befindet sich eine schematische Darstellung des Apex2-Diffraktometers, welches die Nachfolgerversion des hier verwendeten Gerätes darstellt. In der Feinfokusröhre wird die Molybdän K_{α} -Strahlung erzeugt. Der kollimierte Röntgenstrahl trifft auf den auf einem Kappa-Goniometer montierten Kristall und die gebeugte Strahlung wird durch einen X8-Apex CCD-Detektor gemessen (Bruker-AXS [36]).

auszublenden, damit dieser nicht in den Detektor gelangt, da dessen Intensität den Detektor zerstören könnte. Zur unterschiedlichen Orientierung der Probe wird ein Goniometer in Kappa-Geometrie verwendet. Das Kappa-Goniometer besitzt drei Winkelkreise: ω -Kreis, κ -Kreis und ϕ -Kreis. Die Kappa-Geometrie besitzt gegenüber der auch verwendeten Euler-Geometrie den Vorteil, dass weniger Reflexe durch den Aufbau des Goniometers abgeschattet werden. Der κ -Winkel kann so eingestellt werden, dass der χ -Winkel in Eulergeometrie von -92° bis $+92^{\circ}$ reicht und somit der Bereich oberhalb der Probe frei zugänglich bleibt. Oberhalb der Probe befinden sich eine Videokamera und ein stickstoffbasierter Kühler (Kryo-Flex). Die Videokamera wird dazu verwendet, den Kristall in das Zentrum der Winkelkreise zu bringen. Dazu kann der Kristall mit den am Goniometerkopf angebrachten Verstellerschrauben in alle drei Raumrichtungen translatiert werden. Der ebenfalls oberhalb der Probe montierte Kryo-Flex kann über einen Stickstoffstrom die Probe kühlen. Flüssiges Stickstoff wird verdampft und kann an einem Heizer auf eine bestimmte Temperatur erhitzt werden. Somit lassen sich Temperaturen zwischen 90 K und Raumtemperatur einstellen. Am stabilsten arbeitet der Kryo-Flex jedoch bei einer Temperatur von 100 K.

Zur Kristallstrukturbestimmung wurden Kristalle verwendet, die in einer Kugelmühle zu einer annähernd kugelförmigen Form gemahlen wurden. Die Kristalle besaßen typischerweise Durchmesser zwischen $50 \mu\text{m}$ und $150 \mu\text{m}$. Diese wurden an einer Glaskapillare befestigt und mit Hilfe eines Metallstiftes auf einem standardisierten Goniometerkopf befestigt, der auf dem Goniometer angebracht werden kann. Der Kristall wurde mit Hilfe der Videokamera in das Zentrum der Winkelkreise bewegt. Die eigentliche Messung der Reflexintensitäten kann daraufhin beginnen. Für eine optimale Reflexsammelstrategie wird zunächst die Orientierungsmatrix benötigt. Diese kann über eine implementierte Strategie ermittelt werden, die aus Scans im reziproken Raum in drei zueinander orthogonalen Richtungen besteht. Eine Indizierungsroutine ermittelt die Symmetrie der Einheitszelle des Kristalls und die Orientierungsmatrix. Anhand der Orientierungsmatrix wurde eine optimale Reflexsammelstrategie entworfen. Die Strategie hängt von der gewünschten Redundanz des Datensatzes (diese sollte immer größer als 4 sein und bei stark absorbierenden Kristallen noch höher liegen), der zur Verfügung stehenden Zeit und der Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe, die bestimmt werden sollen, ab. Die Dauer einer solchen Messung kann für einfache Strukturbestimmungen an schwachabsorbierenden Kristallen wenige Stunden betragen. Da hier überwiegend

starkabsorbierende Kristalle bis zu hohen Beugungswinkeln untersucht wurden, waren Messzeiten von bis zu einer Woche üblich. Die gemessenen Reflexintensitäten wurden über das in der Diffraktometersoftware enthaltene Programm SaintChart integriert. Mit dem Programm SADABS [37] wurden die einzelnen Messserien aufeinander skaliert und zudem einige Korrekturen durchgeführt. Diese Korrekturen betreffen die Absorptions- und $\lambda/2$ -Korrektur. Die Absorptionskorrektur wurde numerisch durchgeführt, indem die Abweichungen der Kugeloberfläche durch sphärische Harmonische berücksichtigt werden [38]. Der benötigte Radius der Kristallkugel konnte mit Hilfe der Videokamera und der Absorptionskoeffizient mit Hilfe des Programmwerkzeugs XPREP bestimmt werden. Die $\lambda/2$ -Korrektur wurde für einen Anteil von 0.15% an der Primärstrahlung, der typisch für das verwendete Diffraktometer ist, durchgeführt [39].

Die Verfeinerung der Reflexintensitäten wurde mit dem Programm Jana2000 [40] durchgeführt. Zunächst wurden die Reflexe gemittelt. Über die Qualität des Datensatzes gibt der interne R-Wert R_{int} Aufschluss. Dieser gibt die gemittelte mittlere Abweichung der Reflexintensitäten innerhalb der Gruppen symmetrieäquivalenter Reflexe an:

$$R_{int} = \frac{\sum_i \sum_j |I_j - \bar{I}_i|}{\sum_i \sum_j \bar{I}_i}, \quad (1.20)$$

wobei die Summation i über alle symmetrieunabhängigen Reflexe erfolgt und die Summation über j sich über alle dazu symmetrieäquivalenten Reflexe erstreckt. \bar{I} bezeichnet die gemittelte Intensität des Reflexes. Die Standardabweichungen der gemittelten Reflexe wurden nach der Poisson-Methode berechnet:

$$\sigma(\bar{I}_i) = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_j \sigma^2(I_j)}, \quad (1.21)$$

worin n die Anzahl der Reflexe in der symmetrieäquivalenten Gruppe ist. Die Verfeinerung der Strukturmodelle wurde in einem Kleinste-Quadrate-Verfahren durchgeführt. Ein Anzeichen für die Qualität des Strukturmodells geben der gewogene Zuverlässigkeits-Faktor:

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum F_o^2}}, \quad (1.22)$$

und der konventionelle Zuverlässigkeitsfaktor:

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}. \quad (1.23)$$

Die Gewichte w sind für eine Verfeinerung gegen F^2 über die statistischen Fehler (1.21) durch

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2(\bar{I}_i)}, \quad (1.24)$$

gegeben. F_o bezeichnet die beobachteten Strukturfaktoren und F_c die berechneten Strukturfaktoren. Zur Abschätzung der Qualität des Strukturmodells wird ebenfalls der 'Goodness of Fit' angegeben:

$$S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}, \quad (1.25)$$

wobei m die Anzahl der Reflexe und n die Anzahl der Parameter des Strukturmodells sind. S setzt die Fehler des Modells zu den Fehlern der Messung ins Verhältnis. Ein Wert nahe bei 1 deutet auf eine adäquate Beschreibung der Struktur hin. Höhere Werte bedeuten jedoch nicht unbedingt einen schlechten Datensatz, sondern können auf nicht berücksichtigte Bindungsladungen und einsame Elektronenpaare sowie bei Hochwinkeldatensätzen auf das Vorhandensein von unberücksichtigten anharmonischen Beiträgen hindeuten.

1.3 Gitterdynamik

Die Grundlagen zur Beschreibung der dynamischen Eigenschaften von Festkörpern sind in zahlreichen Lehrbüchern wiedergegeben, siehe z.B. die Referenzen [41, 42, 43]. An dieser Stelle soll eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Aspekte der gitterdynamischen Beschreibung von Festkörpern gegeben werden.

Das quantenmechanische System Festkörper kann durch einen Vielteilchen-Hamiltonoperator beschrieben werden. Der Hamilton-Operator kann darin in den Hamiltonoperator der Atomkerne, den Hamiltonoperator der Elektronen und den Beitrag eingeteilt werden, der die Wechselwirkung der Atomkerne mit den Elektronen beschreibt. Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung, auch adiabatische Näherung genannt, können diese Subsysteme zum Teil getrennt voneinander behandelt werden. Aufgrund der großen Masse der Atomkerne gegenüber den Elektronen werden im Rahmen dieser Näherung die Atomkerne als quasi-statisch angesehen und die Dynamik der Elektronen im Potential der Atomkerne untersucht. Wird die Dynamik der Atomkerne einbezogen, so kann aufgrund der geringen Masse der Elektronen davon ausgegangen werden, dass sich diese schnell an die veränderte Atomkernkonfiguration anpassen. Die Atomkerne bewegen sich also in dem durch die Kerne und dem durch die sich adiabatisch anpassende Elektronenkonfiguration hervorgerufenen Potential. Damit ist die Gitterdynamik eines Festkörpers durch die adäquate Beschreibung der interatomaren Potentiale, in denen sich die Atomkerne bewegen, gegeben.

Die Gleichgewichtsposition des κ -ten Atoms in der Einheitszelle l sei

$$\vec{r}(\kappa)^l = \vec{r}(l) + \vec{r}(\kappa). \quad (1.26)$$

Es sei $u_\alpha(\kappa)^l$ die Auslenkung des Atoms $(\kappa)^l$ aus der Gleichgewichtsposition in Richtung des α -ten Basisvektors (hier x, y und z). Die kinetische Energie des nichtstatischen Kristalls ist

$$T = \frac{1}{2} \sum_{l,\kappa,\alpha} m_\kappa \dot{u}_\alpha^2(\kappa)^l. \quad (1.27)$$

Die Hamilton-Funktion in der harmonischen Näherung setzt sich aus der kinetischen und der potentiellen Energie des harmonischen Potentials mit den Kraftkonstanten $\Phi_{\alpha\beta}(\kappa\kappa')^{ll'}$ zusammen.

$$H = \frac{1}{2} \sum_{l,\kappa,\alpha} m_\kappa \dot{u}_\alpha^2(\kappa)^l + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l,\kappa,\alpha \\ l',\kappa',\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(\kappa\kappa')^{ll'} u_\alpha(\kappa)^l u_\beta(\kappa')^{l'} \quad (1.28)$$

Daraus lassen sich die Bewegungsgleichungen ableiten:

$$m_\kappa \ddot{u}_\alpha(\kappa)^l = - \sum_{l',\kappa',\beta} \Phi_{\alpha\beta}(\kappa\kappa')^{ll'} u_\beta(\kappa')^{l'} \quad (1.29)$$

Die Bewegungsgleichungen lassen sich für den Ansatz ebener Wellen lösen. Für Wellen mit dem Wellenvektor \vec{q} ergeben sich die Lösungen zu

$$\omega^2(\vec{q})e_\alpha(\kappa|\vec{q}) = \sum_{\kappa',\beta} D_{\alpha\beta}(\vec{q}_{\kappa\kappa'})e_\beta(\kappa'|\vec{q}) \quad (1.30)$$

mit der dynamischen Matrix

$$D_{\alpha\beta}(\vec{q}_{\kappa\kappa'}) = \frac{1}{\sqrt{m_\kappa m_{\kappa'}}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(\kappa\kappa')^{ll'} \exp(i\vec{q}[\vec{r}(\kappa')^{l'} - \vec{r}(\kappa)^l]). \quad (1.31)$$

Das ursprünglich ca. 10^{23} -dimensionale Problem kann somit auf die Diagonalisierung einer $(N \times N)$ -Matrix (N ist die Anzahl der Atome in der primitiven Zelle) zurückgeführt werden. Diese Ausführungen gelten zunächst sehr allgemein. Zur Beschreibung der Gitterdynamik müssen jedoch einige Annahmen über die interatomaren Kräfte gemacht werden, welche im Rahmen der einzelnen verwendeten Modelle beschrieben werden.

1.3.1 Phänomenologische Modelle

Born-von Kármán-Modell

Als Born-von Kármán-Modell (BvK) bezeichnet man ein Modell, in dem man die Kraftkonstanten $\Phi_{\alpha\beta}$ direkt an die gemessenen Daten anpasst. In die Berechnung der dynamischen Matrix (1.31) werden alle Bindungen bis zu einem Abstand d einbezogen. Im Falle hochsymmetrischer Kristalle kann man zwischen nächster Nachbarnwechselwirkung, übernächster Nachbarnwechselwirkung, usw. unterscheiden, diese Einteilung ist jedoch für niedrigsymmetrische Kristalle nicht unbedingt eindeutig.

Im Falle des Auftretens von ausschließlich Zentralkräften (die Kraft hängt nur von Betrag des Abstandes ab) kann man hier axialsymmetrische BvK-Kraftkonstanten einführen, welche nur aus einem longitudinalen (F) und einem transversalen (G) Anteil bestehen und sich aus dem interatomaren Potential berechnen lassen. Bezeichnet der Index i das Atom (${}^l_\kappa$) und der Index k das Atom (${}^{l'}_{\kappa'}$) und α die Vektorkomponenten, so lassen sich die Kraftkonstanten ausdrücken als:

$$\Phi_{\alpha\beta}(ik) = -F(r_{ik})r_{ik\alpha}r_{ik\beta} - \delta_{\alpha\beta}G(r_{ik}), \quad (1.32)$$

wobei

$$F(r_{ik}) = \frac{1}{r_{ik}^2} [\varphi''(r_{ik}) - r_{ik}^{-1} \varphi'(r_{ik})], \quad (1.33)$$

$$G(r_{ik}) = r_{ik}^{-1} \varphi'(r_{ik}). \quad (1.34)$$

Darin bezeichnen $\varphi'(r_{ik})$ und $\varphi''(r_{ik})$ die Ableitungen des Potentials $\varphi(r_{ik})$ nach dem Betrag r des Abstandsvektors:

$$\varphi' = \frac{\partial \varphi}{\partial r} \quad \text{und} \quad \varphi'' = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2}. \quad (1.35)$$

Im Rahmen dieses Modells werden für jeden Abstandsvektor zwischen zwei wechselwirkenden Atomen zwei Kraftkonstanten eingeführt. Für die beteiligten Wechselwirkungen wird ein oberes Limit für die einzubeziehenden Abstände zwischen den Wechselwirkungspartnern verwendet.

Rigid-Ion-Modell

Im Rahmen des Modells der starren Ionen werden die Ionen als Punktladungen angesehen, die weder deformierbar noch polarisierbar und damit starr sind. Die Ionen tragen die Ladung $z_\kappa e$ und treten über die Coulomb-Kraft miteinander in Wechselwirkung. Damit lassen sich die Kraftkonstanten in einen langreichweitigen Coulomb-Anteil (C) und einen kurzreichweitigen repulsiven Anteil (R) aufspalten

$$\Phi_{\alpha\beta}^{(l'l')}(\kappa\kappa') = \Phi_{\alpha\beta}^{(C)}(l'l')(\kappa\kappa') + \Phi_{\alpha\beta}^{(R)}(l'l')(\kappa\kappa'). \quad (1.36)$$

Sei $R(\vec{q})$ die Matrix der repulsiven Kräfte

$$R_{\alpha\beta}(\vec{q})_{\kappa\kappa'} = \sum_{l'l'} \Phi_{\alpha\beta}^{(C)}(l'l')(\kappa\kappa') \exp(i\vec{q}[\vec{r}^{(l')}(\kappa') - \vec{r}^{(l)}(\kappa)]) \quad (1.37)$$

und $C(\vec{q})$ die Coulomb-Matrix

$$z_\kappa z_{\kappa'} C_{\alpha\beta}(\vec{q})_{\kappa\kappa'} = \sum_{l'l'} \Phi_{\alpha\beta}^{(C)}(l'l')(\kappa\kappa') \exp(i\vec{q}[\vec{r}^{(l')}(\kappa') - \vec{r}^{(l)}(\kappa)]), \quad (1.38)$$

so lassen sich die Bewegungsgleichungen in Matrixform zusammenfassen

$$\omega^2 m u = R u + Z C Z u, \quad (1.39)$$

wobei Z die Matrix mit den Ionenladungen z_κ auf der Hauptdiagonalen darstellt. Der repulsive Anteil kann durch Born-von Kármán Kraftkonstanten, aber auch über ein abstoßendes Potential, wie z.B. das Born-Mayer-Potential beschrieben werden:

$$\phi^{(BM)} = b_{ik} e^{-r_{ik}/\rho}. \quad (1.40)$$

Darin bedeutet b_{ik} die Stärke des Potentials und ρ gibt die Stärke des exponentiellen Abfalls an. Da das Born-Mayer nur vom Betrag des Abstandes r_{ik} abhängt, treten die durch dieses Potential beschriebenen Wechselwirkungen als Zentralkräfte auf. Ebenfalls Zentralkräfte verursachend wirkt das van der Waals-Potential:

$$\phi^{(vdW)} = -\frac{c}{r_{ik}^6}. \quad (1.41)$$

Eine große Bedeutung kommt diesem Potential zu, wenn es sich um die Beschreibung der Gitterdynamik in Edgaskristallen handelt. Im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen wurden von der Waals-Anteile zur Beschreibung der Sauerstoff-Sauerstoff-Wechselwirkung verwendet.

Die bisher genannten Potentiale haben gemeinsam, dass diese hinreichend schnell abfallen und somit die Summation der resultierenden Kraftkonstanten über eine beschränkte Anzahl von Paaren von Atomen zur Beschreibung der internen Kräfte ausreicht.

Ewald-Methode Die Berechnung der zum Coulomb-Potential gehörenden Kraftkonstanten ist aufgrund der Langreichweitigkeit dieses $\frac{1}{r}$ -Potentials nicht direkt durchführbar. Für den Fall langwelliger Phononen ist zudem die Richtung des Ausbreitungsvektors \vec{q} zu berücksichtigen, was zur Aufspaltung der longitudinalen und transversalen Moden führt. Die

Ewald-Methode bietet jedoch eine einfache Möglichkeit der Berechnung der Kraftkonstanten, die den Coulomb-Beitrag als die Summe zweier schnell konvergierender Reihen darstellt. Die eine stellt die Summe über eine begrenzte Region im direkten Raum und die andere die Summe über eine begrenzte Region im reziproken Raum dar.

Zur Aufspaltung in die beiden Anteile wird eine Punktladung $z_{\kappa}e$ betrachtet, die sich in einer dreidimensionalen Ladungswolke mit einer Gaussverteilung befindet:

$$\rho_{\kappa'}^{(G)} = z_{\kappa'}e \left(\frac{\eta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\eta R^2}, \quad (1.42)$$

die die Gesamtladung $z_{\kappa'}e$ besitzt. Sei die potentielle Energie der Punktladung $z_{\kappa}e$ in dieser Ladungsverteilung $\varphi^{(G)}(\vec{R}_{\kappa\kappa'})$, dann kann das Coulomb-Potential in zwei Anteile zerlegt werden:

$$\varphi^{(C)} = \varphi^{(G)} + \varphi^{(H)}, \quad (1.43)$$

wobei sich $\varphi^{(H)}$ aus der elementaren Elektrodynamik berechnen lässt:

$$\varphi^{(H)}(\vec{R}_{\kappa\kappa'}) = 2z_{\kappa}z_{\kappa'} \frac{e^2}{R} \sqrt{\frac{\eta}{\pi}} \int_R^{\infty} e^{-\eta R'^2} dR'. \quad (1.44)$$

Zur Berechnung der zum Coulomb-Potential gehörenden Kraftkonstanten wird der Anteil von $\varphi^{(G)}$ über Summation im reziproken Raum bis zu einem maximalen Abstand im reziproken Raum und der Anteil von $\varphi^{(H)}$ über eine Summation im realen Raum bis zu einem maximalen Abstand durchgeführt. Da die zu diesen Kraftkonstanten gehörenden Reihendarstellungen hinreichend schnell konvergieren, ist die Wahl eines maximalen Abstandes gerechtfertigt. Somit können über die Ewald-Methode die zum Coulomb-Potential gehörenden Kraftkonstanten über eine begrenzte Anzahl von Summationen berechnet werden.

Im Rahmen des Rigid-Ion-Modells kann zwar die LO-TO-Aufspaltung beschrieben werden, jedoch erhält man für die Dielektrizitätskonstante den trivialen Wert $\epsilon_{\infty} = 1$. Bei optischen Frequenzen oberhalb aller Phononenmoden trägt nur die elektronische Polarisierbarkeit zur Dielektrizitätskonstanten bei. Zur Berücksichtigung der elektronischen Polarisierbarkeit kann das Schalenmodell verwendet werden.

Schalenmodell

Ein populäres Modell, welches die ionische und elektronische Polarisierbarkeit berücksichtigt, stellt das Schalenmodell dar. Es wird angenommen, dass das Ion aus einer sphärischen Elektronenschale und einem starren Kern besteht, zwischen denen eine isotrope Kopplung über eine Feder stattfindet. Bezeichnet k die Federkonstante und ye die Schalenladung, dann lässt sich die freie Polarisierbarkeit α des Ions berechnen:

$$\alpha = \frac{(ye)^2}{k}. \quad (1.45)$$

Die Wechselwirkung der Ionen untereinander findet über die Elektronenschalen statt. In Abbildung 1.2 ist schematisch das Schalenmodell erläutert. In dieser Abbildung bezeichnen x_1 und x_2 die Kernladungen (in Einheiten der Elementarladung) der beiden beteiligten Ionen, y_1 und y_2 die Schalenladungen, k_1 und k_2 die Federkonstanten für die Wechselwirkung zwischen Kern und Elektronenschale und S die Kraftkonstante für die Wechselwirkung der Elektronenschalen untereinander. Da im Rahmen dieses Modells die elektronische Polarisierbarkeit

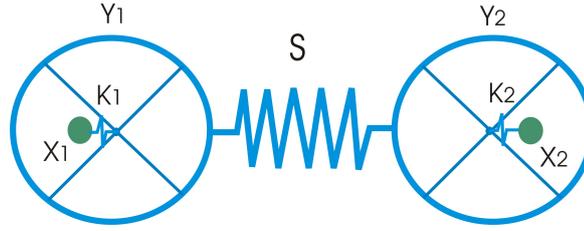


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung des Schalenmodells. Um den Kern mit der Ladung xe befindet sich eine Elektronenschale mit der Ladung ye , die über eine Federkraft mit dem Kern verbunden ist. Die Wechselwirkung der Ionen untereinander findet über die Elektronenschalen über die Kraft S statt.

berücksichtigt wird, ergibt sich für die frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{S_j}{\omega_j^2(TO) - \omega^2}, \quad (1.46)$$

wobei sich die Summe über die Zonen-Zentrenmoden j erstreckt. S_j ist die Oszillatorstärke und $\omega_j(TO)$ die Frequenz der transversal optischen Moden. ϵ_∞ berücksichtigt die elektronische Polarisierbarkeit α^* : $\epsilon_\infty - 1$ ist proportional zu α^* . Die dynamische Matrix für ein einfaches Schalenmodell lautet:

$$M = ZCZ - (ZCY)(S + YCY)^{-1}(Y CZ), \quad (1.47)$$

wobei ZCY die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Kern und Schale und YCY die Coulomb-Wechselwirkung der Schalen untereinander beschreibt. S wird über ein kurzreichweitiges abstoßendes Potential beschrieben. Die dynamische Matrix ergibt sich aus den Bewegungsgleichungen für das Gesamtsystem der Atomkerne und Elektronenschalen, wobei für die Elektronenschalen aufgrund ihrer niedrigeren Masse die adiabatische Näherung verwendet wird. Dadurch lassen sich die Freiheitsgrade der Elektronenschalen eliminieren.

Zur Berücksichtigung der kovalenten Bindungen können Winkelkräfte berücksichtigt werden. In dieser Arbeit wurden die Winkelkräfte $d^2V/d\alpha^2$ verwendet. Darin ist V das Potential und α der Bindungswinkel. Die Winkelkräfte beschreiben eine Rückstellkraft zum Bindungswinkel der Struktur im Gleichgewicht.

1.4 Dreiachsenspektrometer

Zur Bestimmung der experimentellen Phononendispersion wurden unterschiedliche Dreiachsenspektrometer verwendet. Die Experimente wurden an den thermischen Dreiachsenspektrometern 1T am Laboratoire Léon Brillouin in Saclay und Puma am FRM-II in Garching sowie am kalten Dreiachsenspektrometer 4F1 am Laboratoire Léon Brillouin in Saclay durchgeführt.

In Abbildung 1.3 ist der Aufbau des thermischen Dreiachsenspektrometers Puma dargestellt. Der weiße Neutronenstrahl trifft in der stark abgeschirmten Burg auf einen Monochromator-Kristall. Dieser kann z.B. ein pyrolithischer Graphitkristall in Beugungsstellung des 002-Reflexes (PG002) oder ein auf den Reflex 220 orientierter Kupferkristall sein (Cu220). Der gebeugte Strahl ist entsprechend der gewählten Einfallsenergie monochromatisch und wird an der Probe gestreut. Am Analysatorkristall kann über die Bragg-Bedingung

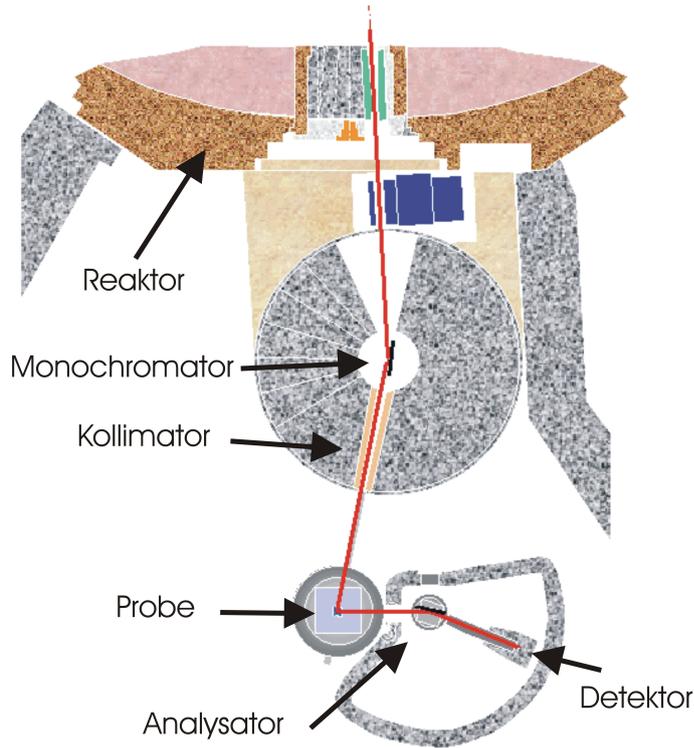


Abbildung 1.3: Aufbau des Puma am FRM II [44].

die Endenergie eingestellt werden, so dass sich das Dreiachsenspektrometer besonders für die Untersuchung inelastischer Prozesse eignet. Zur Unterdrückung der höheren Ordnungen kann zwischen dem Analysator und der Probe ein Graphit-Filter eingebracht werden, der für eine Endenergie von 3.555 THz eine hohe Transparenz besitzt, jedoch nicht für die vom Monochromator ebenfalls gebeugten höheren Ordnungen. Die Probe befindet sich auf einem luftkissengelagerten Probenstisch, der geringfügig in zwei Richtungen verkippt werden kann. Dies bedeutet, dass die Probe gut vororientiert auf dem Probenstisch montiert werden muss, da nur kleinere Änderungen der Streuebene möglich sind. Die zugänglichen Q -Werte sind im wesentlichen auf diese Streuebene beschränkt.

Während bei elastischen Experimenten die Wellenvektoren des einfallenden (\mathbf{k}_i) und des gebeugten (\mathbf{k}_f) Strahls vom Betrag her gleich sind, ändert sich die Situation für inelastische Streuprozesse [45]. Der Impulsübertrag $\hbar\mathbf{k}_f - \hbar\mathbf{k}_i = \hbar\mathbf{Q}$ ist hier mit einem Energieübertrag $\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m_n}(k_i^2 - k_f^2)$ (Energieabgabe an den Kristall) verbunden. Der Impulsübertrag wird auf den nächsten reziproken Gittervektor bezogen

$$\mathbf{Q} = \mathbf{G} + \mathbf{q}, \quad (1.48)$$

wobei \mathbf{G} der reziproke Gittervektor und \mathbf{q} ein Vektor in der zugehörigen Brillouin-Zone ist. In den hier durchgeführten Experimenten wurde \mathbf{k}_f konstant gehalten und durch Variation von \mathbf{k}_i verbunden mit der entsprechenden Orientierung der Probe ein Energie- und Impulsübertrag eingestellt. Scans werden typischerweise bei konstantem Impulsübertrag durch Veränderung der Energie (konstant- Q) oder bei konstantem Energieübertrag durch Veränderung des Impulsübertrages (konstant- E) durchgeführt.

1 Grundlagen

Aufgrund der geringen Streuquerschnitte für Neutronen und der begrenzten Intensität der zur Verfügung stehenden Neutronenquellen werden die Experimente typischerweise mit endlichen Strahl-Divergenzen und Monochromator- sowie Analysatorkristallen mit hohen Mosaik-Distributionen durchgeführt. Dies führt zu einer Verteilung der gemessenen Energie- und Impulsüberträge um einen mittleren Wert (\mathbf{Q}_0, ω_0) herum. Das gemessene Signal ermittelt sich somit durch eine Faltung der Auflösungsfunktion $R(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_0, \omega - \omega_0)$ und der Streufunktion $S(\mathbf{Q}, \omega)$. Die Auflösungsfunktion besitzt ihr Maximum bei (\mathbf{Q}_0, ω_0) und fällt für Abweichungen von diesem Wert ab. Im Rahmen der Gausschen Näherung lässt sich die Auflösungsfunktion als vierdimensionale Gaussverteilung um den Mittelwert (\mathbf{Q}_0, ω_0) beschreiben. Über das Gleichsetzen der Auflösungsfunktion mit einer Konstanten lässt sich das vierdimensionale Auflösungsellipsoid definieren.

Aus der Streufunktion, die entlang der Dispersionsfläche zu beobachten ist, lässt sich der Einphononen-Streuquerschnitt bestimmen: Die integrierte Intensität (abgesehen von Auflösungseffekten) eines Standard-Dreiaachsen-Experimentes für einen Scan bei konstantem \mathbf{Q} ergibt sich zu (Energie-Verlust-Streuung):

$$\mathcal{I} = A \frac{1}{\omega_{\mathbf{q}_s}} |\mathcal{F}(\mathbf{Q})|^2 * (n_{\mathbf{q}_s} + 1), \quad (1.49)$$

wobei

$$n_{\mathbf{q}_s} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_{\mathbf{q}_s}/k_B T} - 1} \quad (1.50)$$

der Bose-Faktor, A eine Konstante und $\mathcal{F}(\mathbf{Q})$ der dynamische Strukturfaktor

$$\mathcal{F}(\mathbf{Q}) = \sum_j \frac{\bar{b}}{\sqrt{m_j}} (\mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\xi}_{js}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} e^{-W_j} \quad (1.51)$$

ist. Darin findet die Summation j über die Atome in der Elementarzelle statt. \bar{b}_j bezeichnet die Streulänge des j -ten Atoms, m_j dessen Masse und \mathbf{r}_j dessen Position in der Elementarzelle. W_j bezeichnet den Debye-Waller-Faktor. Für niedrige Temperaturen ($\hbar\omega \gg k_B T$) reduziert sich der Bosefaktor auf $n_{\mathbf{q}_s} + 1 = 1$ und für hohe Temperaturen ($\hbar\omega \ll k_B T$) auf $n_{\mathbf{q}_s} + 1 = k_B T / \hbar\omega$. Für hohe Temperaturen bei Energieverluststreuung nimmt die integrierte Intensität mit dem Quadrat des Energieübertrags ab.

$$\mathcal{I} = A \frac{1}{\hbar\omega_{\mathbf{q}_s}^2} |\mathcal{F}(\mathbf{Q})|^2. \quad (1.52)$$

Für höherenergetische Phononen sind somit geringere Intensitäten zu erwarten.

2 Strukturelle Untersuchungen an Bismuttriborat BiB_3O_6

Die bemerkenswerten nichtlinear optischen Eigenschaften von Bismuttriborat haben die Frage nach dem Ursprung dieser Nichtlinearitäten aufgeworfen. Im Rahmen des Bindungsmodell wurde gezeigt, dass die Boratgruppen, wie in anderen Boraten üblich, zwar einen signifikanten Einfluss besitzen, dennoch die nichtlinearen Suszeptibilitäten nur unzureichend beschreiben können [11, 12, 46]. Bandstrukturrechnungen zeigen, dass das Bismut-Sauerstoff-Koordinationspolyeder für die enormen SHG-Koeffizienten in BiB_3O_6 verantwortlich ist, ohne jedoch den Ursprung genauer charakterisieren zu können [13]. Als mögliche Ursache werden hier die Einflüsse der Bindungsladungen und des einsamen Elektronenpaares des Bismutatoms diskutiert. Grundlage dieser Diskussion sind die bisher bekannten Strukturdaten.

Bismuttriborat kristallisiert in der nichtzentrosymmetrischen monoklinen Raumgruppe C2 mit der Metrik $a = 7.116(2) \text{ \AA}$, $b = 4.993(2) \text{ \AA}$, $c = 6.508(3) \text{ \AA}$, $\beta = 105.62(3)^\circ$ [47]. Die bereits während der ersten Erwähnung der Verbindung Bismuttriborat gemessenen Pulverdiffraktogramme deuteten auf die niedrige Symmetrie der Kristallstruktur hin [48]. Buerger-Präzessions-Aufnahmen in Verbindung mit dem starken beobachteten longitudinalen piezoelektrischen Effekt ließen auf die Kristallisation in der Raumgruppe C2 schließen [49].

Temperaturabhängige Änderungen wurden bisher in Form der thermischen Ausdehnung beobachtet, welche eine starke Anisotropie mit einem hohem positiven und einem negativen Extremalwert [50, 51] zeigt. Die strukturelle Ursache dieser anisotropen thermischen Ausdehnung kann aufgrund der bisher bekannten Struktureigenschaften nur vermutet werden. Ein Verkippen der Borat-Polyeder wäre eine Erklärungsmöglichkeit [50]. Weitere Ursachen könnten hier in Analogie zum Zirkonium-Wolframat [52, 53, 54] phononischen Ursprungs oder in Analogie zum Kupfer-Germanat [55] anharmonische Effekte sein.

Im Rahmen der Dissertation von Herrn Jun Yang wurden Berechnungen der Elektronendichteverteilung in Bismuttriborat durchgeführt [56]. Diese zeigen deutlich die asymmetrische Verteilung der Elektronendichte um das Bismutatom herum, welche durch die stereochemische Aktivität des einsamen Elektronenpaares hervorgerufen wird.

In dieser Arbeit werden weitergehende strukturelle Untersuchungen der Kristallstruktur bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt, um einige der oben beschriebenen Fragen beantworten zu können. Zunächst stellt sich die Frage nach der Elektronendichteverteilung die als Grundlage für die Diskussion der nichtlinearen Suszeptibilität dienen kann. Zudem können Anharmonizitäten in der Kristallstruktur Ursache für die nichtlinear optischen Eigenschaften sein. Hier wurden temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme gemessen sowie temperaturabhängige Einkristallstrukturuntersuchungen sowohl mit Röntgen- als auch Neutronenbeugung durchgeführt, die im ersten Abschnitt näher erläutert werden. Aus der temperaturabhängigen Kristallstrukturstudie lässt sich bereits im Rahmen der harmonischen Verfeinerungen die thermische Ausdehnung diskutieren, wie dies im zweiten Abschnitt besprochen wird. Die Elektronendichteverteilung konnte im Rahmen der hier durchgeführten

Tabelle 2.1: Details zu den Experimenten am Einkristalldiffraktometer X8-Apex.

T (K)	100	140	160	180	240	295
a (Å)	7.1570(5)	7.1476(1)	7.1441(1)	7.1406(1)	7.1371(15)	7.1181(1)
b (Å)	4.9493(3)	4.9579(1)	4.9624(1)	4.9671(1)	4.9845(9)	4.9947(1)
c (Å)	6.5060(4)	6.5040(1)	6.5066(1)	6.5054(1)	6.5132(14)	6.5069(1)
β (°)	105.371(2)	105.3967(9)	105.4485(8)	105.4509(10)	105.496(11)	105.5960(7)
Volumen (Å ³)	222.21(4)	222.212(9)	222.340(8)	222.395(12)	223.28(9)	222.825(7)
μ (mm ⁻¹)	39.71	39.65	39.63	39.61	39.52	39.46
Durchmesser (μm)	145	75	75	75	75	145
Limitierende Indizes						
h	$-16 \leq h \leq 17$	$-13 \leq h \leq 13$	$-12 \leq h \leq 13$	$-9 \leq h \leq 11$	$-12 \leq h \leq 11$	$-17 \leq h \leq 17$
k	$-11 \leq k \leq 12$	$-9 \leq k \leq 9$	$-9 \leq k \leq 9$	$-7 \leq k \leq 7$	$-8 \leq k \leq 8$	$-12 \leq k \leq 12$
l	$-14 \leq l \leq 16$	$-12 \leq l \leq 12$	$-12 \leq l \leq 11$	$-10 \leq l \leq 9$	$-11 \leq l \leq 10$	$-13 \leq l \leq 15$
unabh. /alle Reflexe	3374/28754	1567/8215	1531/16100	819/5191	1113/10968	3385/45087
R_{int}	2.58	2.25	2.48	2.29	2.40	2.87
Completeness bis ϑ	95.6% at 63°	96.8% at 43.5	97% at 43°	95% at 34°	95% at 38°	95% at 62°
Goof	3.28	1.58	2.06	1.67	2.49	3.33
R, wR (on F^2)	1.79, 3.96	1.13, 2.20	1.15, 2.08	0.90, 2.04	1.24, 2.58	1.79, 3.76

Experimente nicht eindeutig ermittelt werden. Einige Eigenschaften der Elektronendichteverteilung werden jedoch in Abschnitt 2.3 diskutiert. Die Analyse der anharmonischen Beiträge in der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte werden in Abschnitt 2.4 durchgeführt.

2.1 Die einzelnen Messungen

2.1.1 Pulverdiffraktion

Es wurden Pulverdiffraktogramme im Temperaturbereich von 20 K bis zum Schmelzpunkt bei 999 K am Pulverdiffraktometer D5000 mit dem Hochtemperaturaufsatz HTK-10 für Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur und mit einem Helium-Kryostaten [57] für Temperaturen bis hinunter zu 20 K aufgenommen. Es wurde Cu-K α -Strahlung, die bei einer Spannung von 35 kV und einem Strom von 40 mA erzeugt wurde, verwendet. Das Diffraktometer arbeitet in der Bragg-Bretano Geometrie. Die einzelnen Diffraktogramme wurden mit *profile-matching* unter Verwendung von Pseudo-Voigt-Profilen mit dem Programm Fullprof [58] analysiert. Der Temperaturverlauf der Gitterkonstanten ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

2.1.2 Einkristalldiffraktion am X8-Apex

Die Struktur von Bismuttriborat wurde am Einkristalldiffraktometer X8-Apex der Firma Bruker-AXS untersucht. Als Röntgenquelle diente eine Molybdän-Anode. Zusätzlich wurde ein Graphit-Monochromator verwendet. Da der Streuquerschnitt der Elektronen bei Röntgenstrahlung gegenüber den Streuquerschnitten der Kerne dominiert, wird hier die Elektronendichteverteilung untersucht.

Die Kristallstruktur wurde bei sechs verschiedenen Temperaturen im Bereich von 100 K bis Raumtemperatur bestimmt. Dazu wurde ein annähernd sphärischer Einkristall, der durch Drehen in einer Kugelmühle erhalten wurde, verwendet. Die Daten wurden Lorentz- und polarisationskorrigiert und empirisch mit dem Programm SADABS [37, 38] absorptions- und $\lambda/2$ -korrigiert. Die Verfeinerung wurde mit der Software Jana2000 [40] durchgeführt. Weitere Details der Verfeinerung und der Datensammlung sind in der Tabelle 2.1 zusammengefasst. Zur Verfeinerung wurden die analytischen Streudichten aus den Internationalen Tabellen für Kristallographie, Band C [59], für B, O⁻ und Bi³⁺ verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.2 aufgelistet.

Tabelle 2.2: Atompositionen und thermische Parameter(10^5 \AA^2) der Röntgeneinkristallstrukturexperimente.

Atom	Site	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
100K										
Bi	2a	0	0	0	357(2)	399(2)	393(2)	0	134(1)	0
B1	2b	0.5	0.2029(5)	0.5	470(60)	590(70)	550(70)	0	210(60)	0
B2	4c	0.2524(3)	0.0516(4)	0.6952(3)	540(50)	670(50)	530(50)	-70(30)	200(40)	-40(40)
O11	4c	0.3546(2)	0.0321(2)	0.5499(2)	620(30)	620(50)	700(40)	-140(20)	380(30)	-90(20)
O12	4c	0.4075(2)	0.3828(3)	0.3159(2)	540(30)	740(30)	520(30)	200(30)	220(30)	120(30)
O2	4c	0.2936(2)	0.2021(3)	0.8783(2)	820(40)	1060(40)	630(40)	-410(30)	330(30)	-290(30)
140K										
Bi	2a	0	0	0	374(3)	454(4)	480(3)	0	189(2)	0
B1	2b	0.5	0.2038(6)	0.5	380(100)	620(110)	570(100)	0	240(90)	0
B2	4c	0.2521(3)	0.0528(4)	0.6948(3)	680(80)	630(100)	590(70)	-90(50)	290(60)	-20(50)
O11	4c	0.3546(2)	0.0338(4)	0.5494(2)	630(50)	700(110)	850(50)	-110(50)	430(40)	-150(50)
O12	4c	0.4074(2)	0.3836(3)	0.3158(2)	600(60)	840(60)	680(50)	270(50)	330(50)	140(40)
O2	4c	0.2930(3)	0.2029(4)	0.8779(3)	910(60)	1290(70)	790(60)	-530(50)	430(50)	-390(50)
160K										
Bi	2a	0	0	0	445(3)	512(4)	533(3)	0	207(2)	0
B1	2b	0.5	0.2038(6)	0.5	550(110)	680(110)	690(110)	0	290(90)	0
B2	4c	0.2522(3)	0.0530(4)	0.6951(3)	630(80)	850(110)	570(70)	-100(60)	180(60)	0(50)
O11	4c	0.3546(2)	0.0346(4)	0.5497(2)	700(50)	800(110)	860(50)	-150(50)	500(40)	-130(50)
O12	4c	0.4073(2)	0.3840(3)	0.3159(2)	660(60)	990(60)	630(50)	290(50)	340(40)	190(40)
O2	4c	0.2934(3)	0.2032(3)	0.8781(2)	1030(70)	1460(70)	800(60)	-590(50)	460(50)	-400(50)
180K										
Bi	2a	0	0	0	461(6)	524(6)	577(6)	0	251(4)	0
B1	2b	0.5	0.2046(10)	0.5	620(190)	820(200)	740(190)	0	50(160)	0
B2	4c	0.2526(5)	0.0530(6)	0.6952(5)	720(120)	670(200)	820(120)	-20(90)	260(100)	130(90)
O11	4c	0.3543(3)	0.0350(7)	0.5494(3)	750(80)	830(200)	1060(80)	-130(80)	610(70)	-160(80)
O12	4c	0.4073(3)	0.3846(4)	0.3157(3)	600(90)	1060(90)	630(90)	170(70)	330(80)	160(70)
O2	4c	0.2932(4)	0.2035(5)	0.8781(4)	1090(100)	1580(110)	910(100)	-600(80)	490(90)	-460(80)
240K										
Bi	2a	0	0	0	615(6)	724(6)	713(6)	0	299(3)	0
B1	2b	0.5	0.2064(9)	0.5	740(170)	800(170)	670(170)	0	250(140)	0
B2	4c	0.2524(5)	0.0541(6)	0.6949(5)	860(120)	950(180)	800(110)	-90(90)	340(90)	50(90)
O11	4c	0.3542(3)	0.0376(6)	0.5495(3)	1030(80)	650(170)	1180(70)	-280(70)	770(60)	-190(70)
O12	4c	0.4068(3)	0.3845(5)	0.3159(4)	790(90)	1170(100)	810(90)	330(70)	500(70)	230(70)
O2	4c	0.2931(4)	0.2042(5)	0.8779(4)	1310(100)	1890(120)	1130(100)	-850(90)	670(80)	-570(80)
295K										
Bi	2a	0	0	0	778(2)	901(2)	871(3)	0	325(2)	0
B1	2b	0.5	0.2083(5)	0.5	780(60)	1080(70)	900(100)	0	350(60)	0
B2	4c	0.2525(3)	0.0555(4)	0.6950(4)	840(50)	1270(60)	850(70)	-180(40)	340(40)	-40(40)
O11	4c	0.3542(2)	0.0393(2)	0.5497(3)	1160(30)	1230(50)	1350(50)	-370(30)	820(30)	-240(30)
O12	4c	0.4067(2)	0.3863(3)	0.3158(3)	970(30)	1510(40)	890(50)	450(30)	470(30)	220(30)
O2	4c	0.2928(3)	0.2051(4)	0.8777(3)	1650(50)	2420(70)	1140(60)	-1060(50)	780(40)	-740(50)

2.1.3 Einkristalldiffraktion am 5C2 Neutronen-Vierkreisdiffraktometer

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen standen Einkristalle, die nach dem Top-Seeded-Solution-Growth-Verfahren gezogen wurden [60], zur Verfügung. Als Ausgangssubstanz wurde nichtabsorbierendes isotoopenreines Bor ^{11}B verwendet. BiB_3O_6 -Kristalle können in hervorragender optischer Qualität gezüchtet werden, zeigen jedoch vor allem im Falle eines Neutronenexperimentes eine sehr hohe Extinktion, wodurch eine Strukturverfeinerung sehr erschwert wird. Aus diesem Grunde wurden für die Neutronenbeugungsexperimente, nach einem Versuch mit einem stark extinktionsbehafteten Kristall, Proben aus einem Kristall mit optisch sichtbaren Defekten herauspräpariert. Der verwendete Einkristall hatte ein Volumen von 24.8 mm^3 .

Die Neutronenbeugungsexperimente wurden am Vierkreisdiffraktometer 5C2 am Orphée-Reaktor (LLB) bei Raumtemperatur und bei 100 K durchgeführt. Der monochromatische Neutronenstrahl wurde durch den 220-Reflex des Kupfer-Monochromators erzeugt. Die Wellenlänge betrug 0.8236 \AA . Im Falle der Raumtemperaturmessung wurden 1835 Reflexe bis zu $\sin \theta/\lambda = 0.95$ und bei 100 K wurden 1790 Reflexe bis $\sin \theta/\lambda = 0.92$ gesammelt. Bei der Tieftemperaturmessung wurden im Winkelbereich von $2^\circ < 2\theta < 80^\circ$ ω -Scans bei einer Kollimation am Monochromator von $58'$ und im Winkelbereich $75^\circ < 2\theta < 100^\circ$ ω -Scans bei einer Kollimation von $14'$ durchgeführt. Während des Raumtemperaturexperiments wurden reine ω -Scans im Winkelbereich $2^\circ < 2\theta < 80^\circ$ und $\omega - 2\theta$ -Scans im Winkelbereich $75^\circ < 2\theta < 105^\circ$ durchgeführt. Für beide Schalen wurde eine Kollimation von $58'$ verwendet. Die Absorptionskorrektur wurde numerisch für ein $10 \times 10 \times 10$ Raster mit Hilfe der indizierten Flächen durchgeführt. Der Absorptionskoeffizient wurde durch Transmissionsmessungen direkt an der Probe gemessen und ergab $\mu = 0.56 \text{ cm}^{-1}$. Daraus berechnen sich Transmissionsfaktoren für die Bragg-Reflexe von 0.82 bis 0.92.

Die Einkristallstrukturanalyse wurde mit dem Software-Paket Prometheus [61] durchgeführt. Um die monokline Struktur zu verfeinern, wurden 45 Parameter für die Positionsfreiheitsgrade und die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter verwendet. Die Extinktion wurde anisotrop korrigiert. Dazu wurde das Extinktionsmodell der sekundären Extinktion verwendet, wobei ein Typ I Beitrag anisotrop und ein Typ II Beitrag isotrop im Becker-Coppens-Formalismus [62] verwendet wurde. Die Neutronenstretulängen wurden aus [63] entnommen. Nach dem Ausschluss von 29 von 1790 Reflexen bei der Tieftemperaturmessung und von 31 von 1835 Reflexen im Falle der Raumtemperaturmessung, welche entweder stark extinktionsbehaftet waren (mehr als 30%) oder keinen symmetrischen Hintergrund zeigten, konnte die Strukturverfeinerung mit den R-Werten von $R_w = 3.56$ und $R_{uw} = 2.29$ für die Messung bei 100 K und $R_w = 3.57$ und von $R_{uw} = 2.43$ für die Raumtemperaturmessung durchgeführt werden (siehe Tabelle 2.3).

2.1.4 Einkristalldiffraktion am BW5

Zur Bestimmung der Elektronendichte wurde ein Experiment am Strahlrohr BW5 am HASYLAB durchgeführt. Die kürzere Wellenlänge der verwendeten harten Röntgenstrahlung führt zu einer reduzierten Absorption (siehe Tabelle 2.1) und zu einer reduzierten Extinktion, da diese im Limit $\lambda \rightarrow 0$ verschwinden. Zur Verringerung der durch die Schwingungen der Atome verursachten Debye-Waller-Faktoren wurde eine Temperatur von 10 K gewählt.

Die K-Absorptionskante von Bismut liegt bei 91 keV [64, 65, 66], aus diesem Grunde wurde für dieses Experiment eine Energie der Röntgenphotonen von 86.189 keV bei einer Wellenlän-

Tabelle 2.3: Atompositionen und thermische Parameter (10^5 \AA^2) der Neutronenexperimente.

Atom	Site	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
100K										
Bi	2a	0	0	0	270(11)	231(13)	257(10)	0	117(8)	0
B1	2b	0.5	0.20302(13)	0.5	360(14)	380(16)	368(14)	0	173(10)	0
B2	4c	0.25235(4)	0.05162(9)	0.69514(5)	385(11)	498(12)	339(10)	-90(9)	161(7)	-52(9)
O11	4c	0.35464(5)	0.03198(10)	0.54987(5)	526(12)	489(14)	546(11)	-153(11)	344(9)	-104(10)
O12	4c	0.40732(5)	0.38316(11)	0.31600(6)	449(13)	598(14)	394(12)	189(11)	211(8)	109(10)
O2	4c	0.29355(6)	0.20212(11)	0.87811(6)	694(13)	891(15)	485(12)	-402(13)	304(9)	-267(13)
295K										
Bi	2a	0	0	0	625(12)	610(12)	655(11)	0	293(10)	0
B1	2b	0.5	0.20833(12)	0.5	567(15)	685(15)	623(14)	0	358(12)	0
B2	4c	0.25259(5)	0.05559(9)	0.69519(5)	639(11)	922(11)	581(9)	-188(10)	316(8)	-66(9)
O11	4c	0.35396(6)	0.03935(10)	0.54973(6)	1015(14)	944(14)	1099(12)	-373(13)	772(11)	-278(12)
O12	4c	0.40657(6)	0.38670(11)	0.31607(6)	815(14)	1193(14)	689(12)	428(12)	457(10)	240(11)
O2	4c	0.29295(7)	0.20498(12)	0.87753(6)	1473(17)	2020(19)	959(14)	-1015(17)	757(13)	-713(15)

Tabelle 2.4: Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter des Experimentes am BW5 bei 10 K.

Atom	Lage	x	y	z	U_{iso}
Bi	2a	0	0	0	-0.0013(3)
B1	2b	0.5	0.199(11)	0.5	0.025(10)
B2	4c	0.251(4)	0.052(4)	0.692(4)	0.008(4)
O11	4c	0.354(3)	0.024(7)	0.550(3)	0.016(4)
O12	4c	0.404(3)	0.384(3)	0.316(3)	0.010(3)
O2	4c	0.297(2)	0.195(3)	0.877(2)	0.001(3)

ge von 0.14385 \AA verwendet. Die Eichung der Energie wurde an einem SRM660a (Lanthanhexaborid) Standardreferenzmaterial vorgenommen. Dazu wurde ein Pulverdiffraktogramm dieser Substanz mit wohlbekannten Gitterkonstanten aufgezeichnet und die Wellenlänge (und damit auch die Energie) der verwendeten Röntgenstrahlung als freier Fit-Parameter verwendet.

Die Scans wurden durchgeführt, indem zunächst ein Vorscan als reiner ω -Scan zum Zentrieren des Reflexes stattfand. Dieser bestand aus 19 Schritten mit einem $\Delta\omega = 0.04^\circ$ und einer Zählzeit von 0.3 s. Nach der Zentrierung wurde der Hauptscan als reiner ω -Scan durchgeführt. Es wurden 61 Schritte mit einem $\Delta\omega = 0.012^\circ$ genutzt. Ein typischer Scan ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

Die Absorptionskorrektur wurde für eine sphärische Kugel mit dem Radius $r = 0.07 \text{ mm}$ und dem Absorptionskoeffizienten $\mu = 0.66 \text{ mm}^{-1}$ durchgeführt. Die beobachteten Transmissionen betragen 0.93. In der anschließenden Verfeinerung wurden für die anomale Dispersion die der verwendeten Energie entsprechenden Werte von $f' = -2.6803$ und $f'' = 0.7368$ verwendet [64]. Die Verfeinerung anhand der 470 unabhängigen Reflexe konnte nicht zufriedenstellend durchgeführt werden. Aufgrund der geringen Reflexanzahl wurden alle Atome bis auf das Bismut isotrop verfeinert. Die Verfeinerung ergab relativ schlechte R-Werte von $R = 3.83$ und $wR = 8.87$ bei einem Goodness of Fit von 29.81. In Tabelle 2.4 sind die Ergebnisse dieser Verfeinerung zusammengefasst. Die Extinktion wurde nach Becker-Coppens, Typ I mit Lorentz-Profilen zu $g_{iso} = 0.074(9)$ verfeinert. Die am stärksten von der Extinktion betroffenen Reflexe wurden mit einem Korrekturfaktor von $\alpha = 0.595$ korrigiert. Damit lässt sich schließen, dass trotz der hohen Energie der verwendeten Röntgenstrahlen enorme Extinktionseffekte auftreten. Die aus der Verfeinerung erhaltenen negativen thermischen Parameter deuten darauf hin, dass die Extinktion nicht in ihrer vollen Höhe korrigiert werden

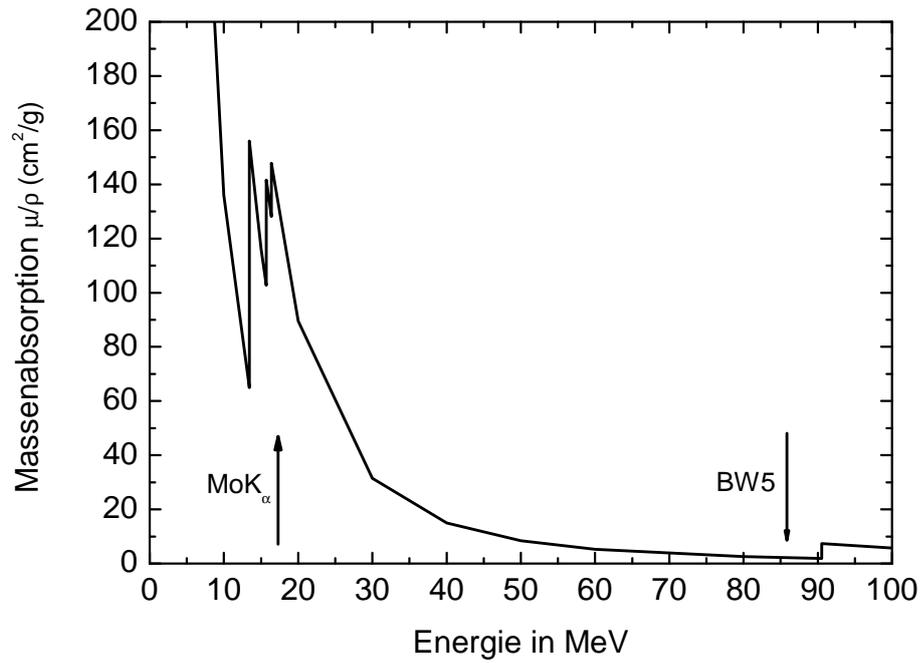


Abbildung 2.1: Massenabsorptionskoeffizient für Bismut im Energiebereich von 10 keV bis 100 keV [64]. Eingezeichnet sind die Energien, bei denen ein Experiment mit Molybdän K_α -Strahlung und bei der das Experiment am BW5 durchgeführt wurde.

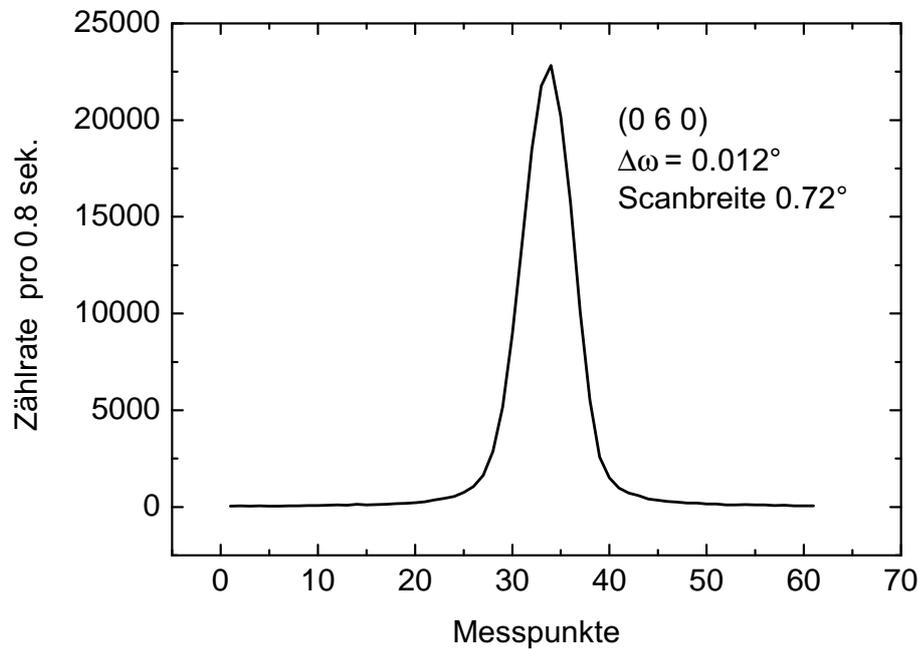


Abbildung 2.2: Rocking-Scan des Reflexes 060, wie er am BW5 gemessen wurde.

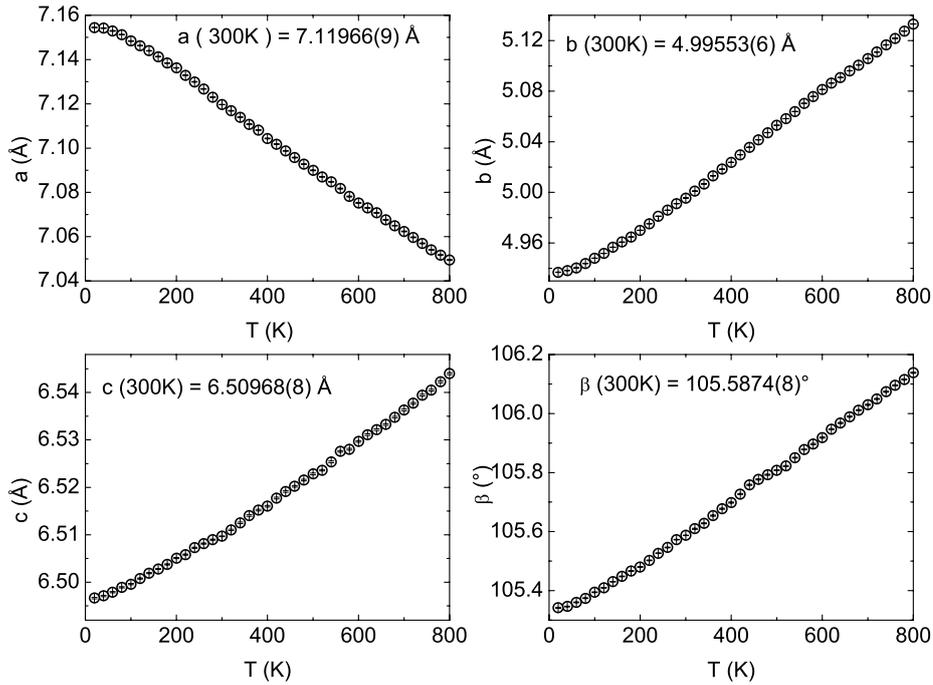


Abbildung 2.3: Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten des monoklinen Bismuttriborats im Temperaturbereich von 20 K bis 800 K.

konnte. Die Extinktion lässt sich zum Beispiel beherrschen, indem die Kristallstrukturanalyse bei mehreren sehr kurzen Wellenlänge untersucht wird, um hier aus der Energieabhängigkeit der Extinktion auf deren Einfluss bei der Kristallstrukturanalyse schließen zu können. Eine ausführliche Diskussion findet sich für Cuprit in Referenz [67].

2.2 Diskussion der Ergebnisse der harmonischen Verfeinerung

2.2.1 Pulverdiffraktion

Die Gitterkonstanten zeigen im Temperaturbereich von 100 K bis 800 K eine nahezu perfekt lineare Abhängigkeit von der Temperatur (siehe Abbildung 2.3). Die thermische Ausdehnung ist damit bereits ab 100 K temperaturunabhängig. Die a Gitterkonstante verringert sich um $0.1050(4)$ Å (1.5%) über den gesamten Temperaturbereich von 800 K. Die b Gitterkonstante, die parallel zur zweizähligen Achse verläuft, zeigt die höchste positive thermische Ausdehnung von $0.1962(4)$ Å (3.9%) und die c Gitterkonstante zeigt eine eher geringe Temperaturabhängigkeit von $0.0473(4)$ Å (0.7%). Der monokline Winkel β steigt um $0.796(4)^\circ$ innerhalb des betrachteten Temperaturbereichs.

Die Gitterkonstanten a , b und c zeigen eine höhere relative thermische Ausdehnung als die des nächsten Nachbarn Bi-Bi Abstandes ℓ . Diese sind vergleichend in Abbildung 2.5 a) dargestellt. Die Gitterkonstanten a und b sind in Abbildung 2.4 zusammen mit dem nächsten Nachbarn Abstand ℓ , die dem Abstand Bi-Bi oder dem Abstand B1-B1 entspricht, dargestellt. Da die Einheitszelle C-zentriert ist, kann ℓ mit der Gitterkonstanten der primitiven Zelle gleichgesetzt werden. Der Abstand ℓ zeigt nur eine sehr schwache Temperaturabhän-

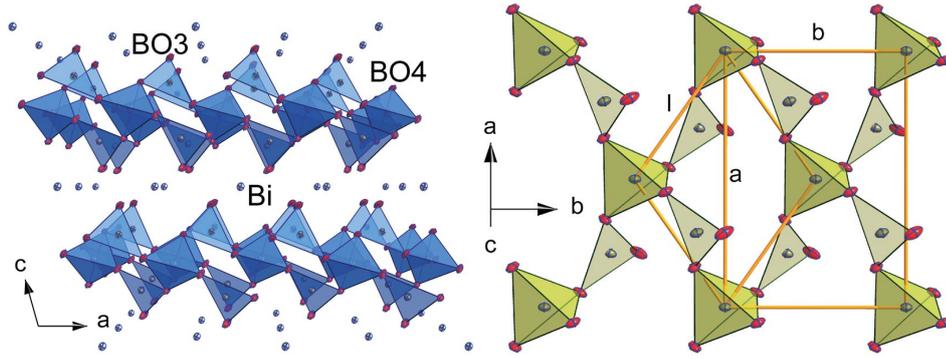


Abbildung 2.4: Links ist die Struktur von BiB_3O_6 mit Blickrichtung entlang der zweizähligen Achse dargestellt. Deutlich ist der schichtartige Aufbau der Struktur aus abwechselnden Borat-Schichten und Bismut-Lagen zu erkennen. Rechts ist die Boratschicht in der a - b -Ebene dargestellt. Neben der C -zentrierten Einheitszelle ist ebenfalls die primitive Einheitszelle mit der Gitterkonstanten ℓ dargestellt.

gigkeit; die starke Anisotropie der thermischen Ausdehnung in der a - b -Ebene kann somit auf den Effekt der ‘Nürnberger Schere’ zurückgeführt werden. Wie in Abbildung 2.4 dargestellt, kann die Struktur von BiB_3O_6 als eine Stapelfolge von Borat-Schichten und Bismut-Schichten aufgefasst werden. In Abbildung 2.4 ist ebenfalls die Borat-Schicht aus der Blickrichtung der c^* -Achse dargestellt. Die Schicht besteht aus Borat-Tetraedern und Borat-Dreiecken, die, wie weiter unten diskutiert wird, eher harte Einheiten darstellen und eine eher geringe Temperaturabhängigkeit aufweisen. Aus diesem Grunde kann man sich die Boratschicht als ein Netzwerk aus Tetraedern und Dreiecken vorstellen; die Maschen bestehend aus vier Tetraedern und vier Dreiecken bilden. Für eine Temperaturerhöhung ändert sich also die Form der Maschen, wohingegen die Baugruppen als konstant angesehen werden können. Beim Heizen elongieren diese Maschen entlang der b -Richtung und werden entlang der a -Richtung gestaucht.

Die relative thermische Ausdehnung der c -Gitterkonstanten ist ungefähr doppelt so hoch, wie die thermische Ausdehnung des orthogonalen Abstandes der Bismut-Schichten, die annähernd identisch mit der thermischen Ausdehnung des nächste Nachbarn Abstandes ℓ ist, siehe Abbildung 2.5 b). Daraus läßt sich schließen, dass die thermische Ausdehnung der c -Gitterkonstanten aus einer Kombination der Vergrößerung des orthogonalen Abstandes der Bismut-Bismut-Schichten mit einer Verschiebung dieser Schichten gegeneinander entlang der a -Richtung resultiert. Die Verschiebung der Bismut-Schichten gegeneinander kann durch den Anstieg des monoklinen Winkels β beschrieben werden.

Aus einer linearen Anpassung der Gitterkonstanten im Temperaturbereich von 160 K bis 800 K lassen sich die Koeffizienten des Tensors der thermischen Ausdehnung berechnen. Dazu wurden die in [68] angegebenen Gleichungen für die Tensorkomponenten eines Tensors zweiter Stufe für den hier relevanten Fall umgeschrieben:

$$\alpha_{11} = \Delta\beta \cos \beta_0 + \frac{\Delta a}{a_0}, \quad (2.1)$$

$$\alpha_{22} = \frac{\Delta b}{b_0}, \quad \alpha_{33} = \frac{\Delta c}{c_0}, \quad (2.2)$$

$$\alpha_{13} = \frac{1}{2} \left(-\Delta\beta + \left(\frac{\Delta a}{a_0} - \frac{\Delta c}{c_0} \right) \cot \beta_0 \right). \quad (2.3)$$

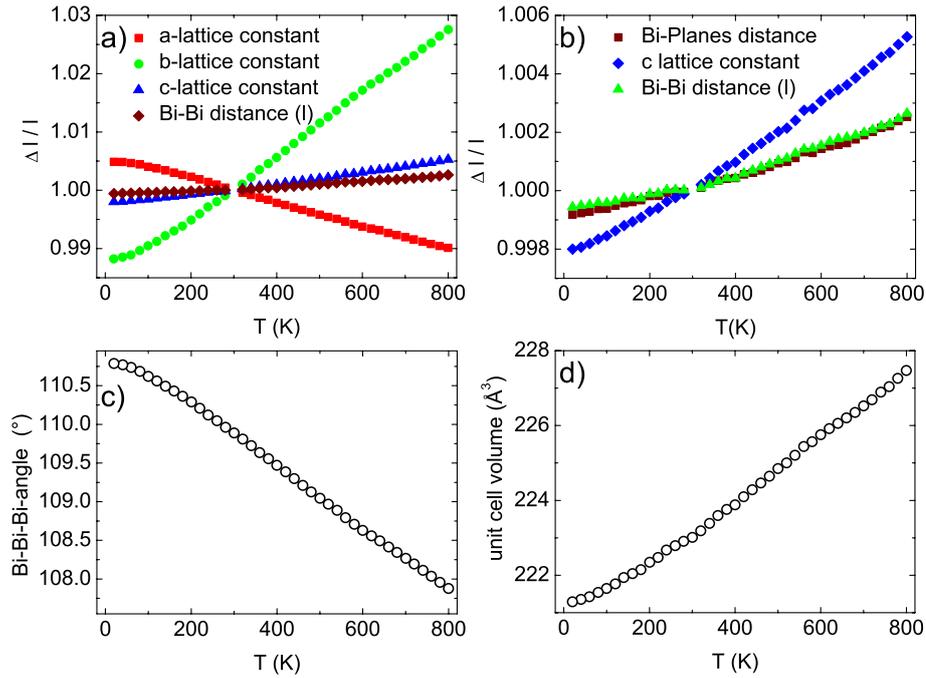


Abbildung 2.5: a) Die relative thermische Ausdehnung der Gitterkonstanten zusammen mit der thermischen Ausdehnung der nächste Nachbarn Bismut-Bismut Abstandes ℓ . b) Die relative thermische Ausdehnung der c -Gitterkonstanten zusammen mit der thermischen Ausdehnung des nächste Nachbarn Abstandes ℓ und dem orthogonalen Abstand der Bismut-Schichten untereinander. c) Der Winkel zwischen den Verbindungslinien der nächsten Nachbarn in der a - b Ebene. d) Die Temperaturabhängigkeit des Volumens der Einheitszelle.

Tabelle 2.5: Thermische Ausdehnung von BiB_3O_6 resultierend aus der Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten im Vergleich mit den in der Literatur angegebenen Werten.

	hier	Becker [50]	Teng [51]
a_{11}	-25.5(1)	-28.1(5)	-25.6
a_{22}	54.7(2)	+53.7(5)	50.4
a_{33}	9.9(1)	+8.5(5)	7.7
a_{13}	-5.31(5)	-5.5(5)	-5.33

Darin bedeuten Δb den Anstieg der Gitterkonstanten b und b_0 die b -Gitterkonstante der Referenztemperatur (in diesem Fall 300 K). Für die Gitterkonstanten a , c und den monoklinen Winkel β gilt die gleiche Notation. Die Tensorkomponenten der linearen thermischen Ausdehnung sind in Tabelle 2.5 im Vergleich zu den in der Literatur [50, 51] angegebenen Werten dargestellt. Es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den dilatometrisch bestimmten Werten.

Es wurden Pulverdiffraktogramme bis zum Schmelzpunkt bei 1000 K aufgezeichnet, im Rahmen derer keine Anzeichen eines strukturellen Phasenüberganges im gesamten Temperaturbereich von 20 K bis zum Schmelzpunkt beobachtet werden konnte. Des Weiteren wurden inelastischen Neutronenstreuexperimente an einem Kristall der Größe von ca. 1cm^3 durchgeführt, bei denen der Kristall bis auf 3.5 K abgekühlt wurde, ohne dass Anzeichen einer strukturellen Instabilität beobachtet werden konnten. Diese Beobachtungen unterstützen nicht die Interpretation, dass die neu beobachteten Polymorphe von BiB_3O_6 [69] Tieftemperaturphasen der hier untersuchten nicht-zentrosymmetrischen Phase darstellen.

2.2.2 Einkristalldiffraktion

Die temperaturbedingten strukturellen Änderungen fallen sehr gering aus, sind aber dennoch signifikant. In der folgenden Diskussion werden die drei Baugruppen (Borat-Tetraeder, Borat-Dreiecke und Bismut-Sauerstoff-Polyeder) separat behandelt. Die Änderungen in der Struktur werden für eine Temperaturdifferenz von 200 K diskutiert.

Tetraeder Das Borat-Tetraeder hat zweizählige Symmetrie; es wird aus dem Bor B1 auf der zweizähligen Achse und den Sauerstoffen O11 und O12 zusammen mit den symmetrieäquivalenten Sauerstoffen O11' und O12' gebildet. Die Position von B1 besitzt, symmetriebedingt, nur einen Freiheitsgrad, wohingegen die beiden Sauerstoffe in allgemeinen Positionen jeweils drei Positionsfreiheitsgrade besitzen. Da das Tetraeder als ganzes eine zweizählige Symmetrie aufweist, besitzt es zwei äußere Freiheitsgrade: einen translatorischen Freiheitsgrad entlang der zweizähligen Achse und einen Rotationsfreiheitsgrad um die zweizählige Achse. Von den insgesamt sieben Positionsfreiheitsgraden beschreiben also nur fünf die internen Freiheitsgrade. Diese bestehen aus den beiden Bor-Sauerstoff Bindungslängen, aus den Bindungswinkeln des Bors mit den symmetrieäquivalenten Sauerstoffen und einem Torsionswinkel zwischen der O11-O11' und der O12-O12' Verbindungslinie. Der Abstand der beiden Sauerstoffe O11 und O12 kann ebenfalls den fünften internen Freiheitsgrad beschreiben.

Die Einkristallmessungen deuten darauf hin, dass die Geometrie des Tetraeders im beobachteten Temperaturbereich von 100 K bis Raumtemperatur nahezu konstant bleibt. Die Bor-Sauerstoff Abstände sind nahezu konstant (siehe Abbildung 2.6). Die aus den Neutronen-

2.2 Diskussion der Ergebnisse der harmonischen Verfeinerung

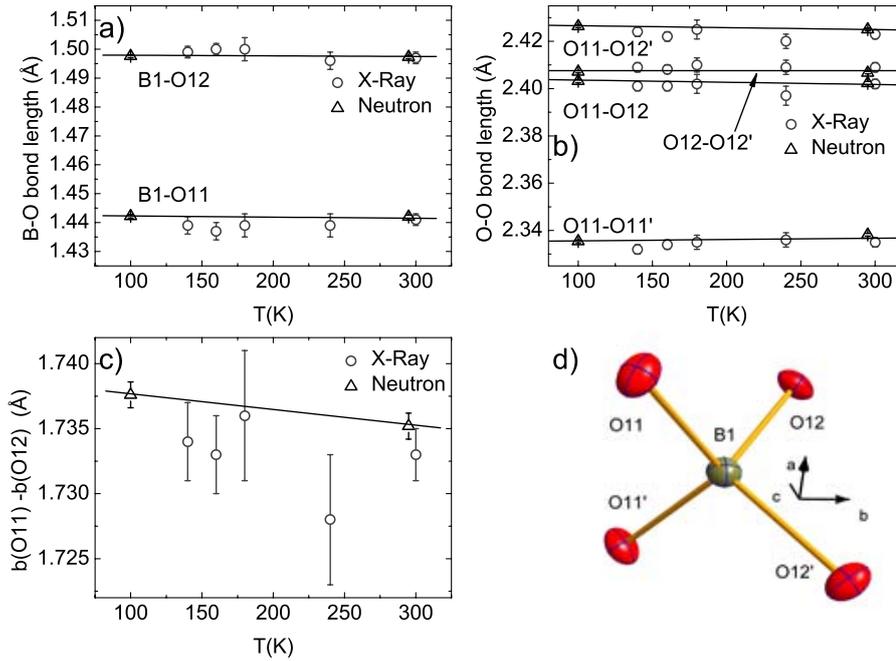


Abbildung 2.6: Das BO₄-Tetraeder mit zweizähliger Symmetrie. a) Die beiden unterschiedlichen Bor-Sauerstoff Bindungslängen sind nahezu temperaturunabhängig. b) Die O-O Abstände sind ebenfalls nahezu temperaturunabhängig. c) Die Ausdehnung des Tetraeders entlang der *b*-Richtung. d) Das BO₄-Tetraeder mit der Symmetrieachse entlang der *b*-Richtung.

Tabelle 2.6: Die internen Abstände des BO₄-Tetraeders. Die Abstände sind in Å und die Winkel in ° gegeben. (O11-O12)_{proj.} bezeichnet die Projektion des O11-O12 Abstandes auf die *b*-Achse. O12 - B1-B1(b)-O11' bezeichnet den Torsionswinkel von O11' gegenüber O12 in Bezug auf die *b*-Achse (Die Verbindungslinie zwischen B1 und dem gegenüber dem ersten B1 um den Gittervektor *b* verschobenen B1).

	Fröhlich [47]	295K	100K
B1 - O11	1.44(1)	1.4420(6)	1.4422(6)
B1 - O12	1.49(1)	1.4973(6)	1.4976(5)
O11 - B1 - O11'	108(1)	108.34(5)	108.13(5)
O11 - B1 - O12	109.5(4)	109.61(2)	109.65(2)
O11 - B1 - O12'	110.9(4)	111.17(2)	111.23(2)
O12 - B1 - O12'	108(1)	106.96(4)	106.95(5)
O11 - O11'	–	2.3382(6)	2.3354(6)
O11 - O12	–	2.4023(7)	2.4032(7)
O11 - O12'	–	2.4250(6)	2.4264(6)
O12 - O12'	–	2.4067(5)	2.4071(5)
O12-B1-B1(b)-O11'	–	88.88(3)	88.86(2)
(O11-O12) _{proj.}	–	1.7352(10)	1.7376(10)

messungen bestimmten Abstände sind in Tabelle 2.6 zusammengefasst. Die Temperaturabhängigkeit des Torsionswinkels zwischen den Verbindungslinien der symmetrieäquivalenten Sauerstoffe und der a -Achse zeigen eine sehr kleine Rotation des Tetraeders um die b -Achse von $0.05(3)^\circ$ für eine Temperaturdifferenz von 200 K gegenüber der a -Achse. Die Rotation besitzt den gleichen Drehsinn wie die Rotation der c -Achse gegenüber der a -Achse, die durch die Änderung des monoklinen Winkels β von $0.193(2)^\circ$ verursacht wird. Die Ausdehnung des Tetraeders entlang der b -Richtung ändert sich nahezu nicht, wie aus den Projektionen der Abstände der Sauerstoffe O11 und O12 auf die b -Achse geschlossen werden kann.

Dreiecke Die Borat-Dreiecke werden aus Atomen in allgemeinen Positionen gebildet und verbinden die Borat-Tetraeder miteinander, so dass ein zweidimensionales Netzwerk aus Borat-Einheiten in der a - b -Ebene gebildet wird (siehe Abbildung 2.4). Das Boratom befindet sich nicht in der durch die Sauerstoffe gebildeten Ebene. Die vier das Dreieck bildenden Atome besitzen zusammen zwölf Positionsfreiheitsgrade, wovon sechs die äußeren Freiheitsgrade bilden: drei translatorische und drei Rotationsfreiheitsgrade. Die verbleibenden sechs internen Freiheitsgrade können als die drei Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände und die drei Bor-Sauerstoff-Abstände gewählt werden. Diese Abstände erlauben es jedoch nicht, eine eindeutige Aussage über die Verschiebung des Boratoms aus der Sauerstoffebene zu treffen. Da das Boratom jedoch im betrachteten Temperaturbereich auf dieselbe Seite herausgerückt ist, können die Bor-Sauerstoff-Abstände als eindeutige Parameter betrachtet werden. Da die Dreiecke mit den Tetraedern eckenverknüpft sind, ist ein Teil der externen Parameter durch diese Verbindungen festgelegt. Das Sauerstoffatom O11 ist Teil des Bor-Sauerstoff Tetraeders und legt damit die translatorischen Freiheitsgrade fest. O12 ist ebenfalls Teil eines Tetraeders und somit bleibt ein Rotationsfreiheitsgrad: die freie Rotation des Dreiecks oder äquivalent dazu die Rotation des O2 Sauerstoffatoms um die Verbindungslinie O11-O12 in Bezug auf eine bestimmte Richtung, z.B. die b -Achse.

Die internen Abstände des Dreiecks zeigen, dass die BO_3 -Dreiecke ebenfalls sehr starr im beobachteten Temperaturbereich sind. Es konnte nur ein sehr kleiner Anstieg der internen Abstände für das Abkühlen auf 100 K beobachtet werden (siehe Abbildung 2.7 und Tabelle 2.7). Der Abstand des Boratoms von der Sauerstoffebene steigt um ca. 10% beim Abkühlen auf 100 K. Obwohl dieser Effekt sehr gering ist, kann er jedoch einen starken Einfluss auf die elektronische Struktur bedeuten.

Zusätzlich wird eine Verkippung des Dreiecks gegenüber der b -Achse beobachtet. Der Torsionswinkel von O2 um die O11-O12-Achse in Bezug auf die b -Achse erhöht sich um $0.26(3)^\circ$ beim Kühlen. Der b -projizierte Abstand von O11 und O12 in den Dreiecken zeigt eine deutliche Verkleinerung um $0.026(2) \text{ \AA}$ beim Kühlen. Da zwei dieser Dreiecke pro Einheitszelle zur thermischen Ausdehnung der b -Achse beitragen, bedeutet das zusammen eine Verringerung von $0.052(4) \text{ \AA}$. Verglichen mit der thermischen Ausdehnung der b -Gitterkonstanten in diesem Temperaturbereich von $0.0475(2) \text{ \AA}$, zeigt sich, dass diese Verkippung die hohe thermische Ausdehnung entlang der zweizähligen Achse verursacht. Es muss noch bemerkt werden, dass die Borat-Tetraeder eine geringe Verkürzung entlang der zweizähligen Achse zeigen.

Der Winkel zwischen der Verbindungslinie O11-O12 und der a -Achse steigt von 100 K bis Raumtemperatur mehr als ein halbes Grad, siehe Tabelle 2.7. Diese Änderung ruft die Gitterverzerrung hervor, da die Tetraeder gegeneinander verschoben werden und damit die Verkippung der Verbindungslinie O11-O12 induzieren. Da sich die a -Gitterkonstante zwi-

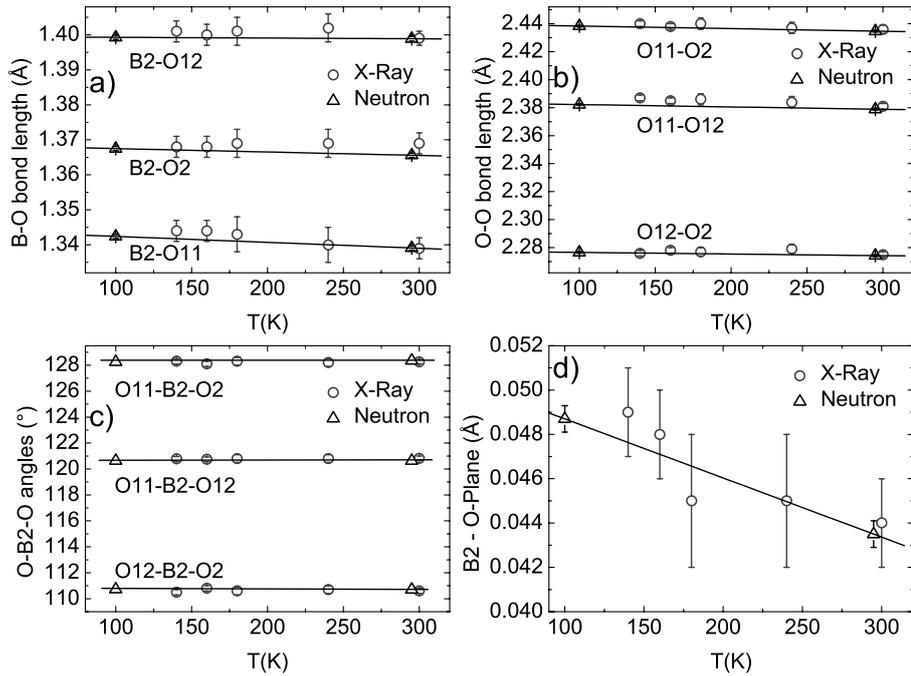


Abbildung 2.7: Interne Abstände des BO_3 -Dreiecks. a) Die B-O-Abstände sind nahezu temperaturunabhängig. b) Die O-O-Abstände bleiben ebenfalls nahezu konstant, ebenso die Bindungswinkel. c) Der Abstand des Boratoms von der Sauerstoffebene sinkt für steigende Temperatur.

Tabelle 2.7: Interne Abstände der BO_3 -Dreiecke. Abstände sind in Å und Winkel in ° gegeben.

	Fröhlich [47]	N295K	N100K
B2 - O11	1.34(1)	1.3384(6)	1.3424(5)
B2 - O12	1.41(1)	1.3988(6)	1.3996(6)
B2 - O2	1.37(1)	1.3657(6)	1.3673(6)
O11-O12	–	2.3782(6)	2.3823(6)
O11-O2	–	2.4341(6)	2.4383(6)
O12-O2	–	2.2742(7)	2.2765(6)
O11 - B2 - O12	121.2(9)	120.64(4)	120.63(4)
O11 - B2 - O2	128.2(9)	128.35(4)	128.27(4)
O12 - B2 - O2	110.3(9)	110.70(4)	110.72(3)
B2 - O-Ebene	–	0.044(1)	0.049(1)
$(\text{O11-O12})_{proj.}$	–	0.7626(11)	0.7364(10)
O11 - O12 -a	–	28.521(13)	27.974(12)
O2-O11-O12-b	–	49.011(17)	49.268(16)

schen 100 K und Raumtemperatur um $0.0287(2)$ Å verkürzt, sollte diese Verkürzung hauptsächlich mit dem Tilt der Dreiecke verbunden sein. Da zwei Dreiecke zur Verkürzung der a -Achse beitragen, reduziert die Verkippung die a -Achse um $0.029(3)$ Å im beobachteten Temperaturbereich.

Ein negativer Koeffizient der thermischen Ausdehnung kann mit einer thermisch aktivierten tieferenergetischen Phononenmode mit dem Charakter einer Baugruppen-Verkippung assoziiert werden. Dieses Bild ist die etablierte Erklärung für die negative thermische Ausdehnung in zum Beispiel ZrW_2O_8 , welches über einen großen Temperaturbereich einen negativen Volumenausdehnungskoeffizient besitzt [52]. In Bismuttriborat spielt dieser Mechanismus vermutlich eine untergeordnete Rolle, da nur entlang einer Richtung negative thermische Ausdehnung beobachtet wird.

Bismut-Sauerstoff-Polyeder Die Symmetrie der Bismut-Sauerstoff-Koordination ist durch die zweizählige Achse bestimmt. Das Bismut-Sauerstoff-Polyeder besteht aus dem auf der zweizähligen Achse sitzenden Bismut und sechs Sauerstoffen, von welchen jedoch nur zwei symmetrieunabhängig sind. Die zwei O12-Sauerstoffatome sind durch die zweizählige Symmetrie miteinander verbunden, wohingegen die vier O2-Sauerstoffatome durch die C-Zentrierung und die zweizählige Symmetrie miteinander verbunden sind. Die Bismut-Sauerstoff-Umgebung ist Gegenstand der Diskussion einiger Gruppen, welche das Bismutatome als vierfach koordiniert betrachten [13]. Hier wird das Bismut jedoch sechsfach koordiniert betrachtet, was durch die Bindungswertsummen des Bismut-Sauerstoff-Polyeders unterstützt wird. Bei Verwendung der Bindungswertsummen von Brown und Altermatt [70] ergibt die Bindungswertsumme der BiO_4 -Gruppe nahezu die nominale Valenz des Bismutatoms, dennoch trägt das verbleibende Sauerstoff O2' signifikant zur Bindungswertsumme bei. Bei Verwendung der Valenzkoeffizienten der Methode der weichen Valenzen [71] ändern sich die Bindungswertsummen beträchtlich. Vergleicht man die Bindungswertsummen der BiO_4 und der BiO_6 -Gruppe, so findet man, dass die BiO_6 -Gruppe näher an der nominalen Valenz $3+$ des Bismutatoms liegt. Die Koeffizienten wurden dem Programm softBV (Version 0.96) [72] entnommen, da die tabellierten Werte noch nicht publiziert wurden.

Die Bi-O-Bindungslängen zeigen deutliche Unterschiede. Sie reichen von 2.1 Å für Bi-O2 bis 2.6 Å für Bi-O2', wobei die mittlere Bindungslänge bei 2.4 Å für Bi-O12 liegt. Die Bindungslängen im BiO_6 -polyeder zeigen eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit. Die beiden kürzeren Bindungen verkürzen sich leicht beim Kühlen, wohingegen die anderen vier Bindungen einen leichten Anstieg zeigen (siehe Abbildung 2.8). Im Gegensatz zu den Bindungslängen zeigen die Bindungswinkel eine stärkere Temperaturabhängigkeit. Der Winkel zwischen den beiden kurzen Bindungen bleibt nahezu konstant, der Winkel zwischen den langen Bindungen reduziert sich um mehr als ein Grad, und der Winkel zwischen den mittleren Bindungen steigt um ca. ein halbes Grad.

Die Verbindungslinien der symmetrieäquivalenten Sauerstoffpositionen zeigen eine Rotation um die b -Achse in Bezug auf die c -Achse. Der monokline Winkel β steigt um $0.193(2)^\circ$ innerhalb von 200 K und der O2-Sauerstoff mit der größeren Bindungslänge rotiert um die b -Achse in die gleiche Richtung um $0.350(15)^\circ$. Das O2-Sauerstoffatom mit der kürzeren Bindungslänge rotiert in die entgegengesetzte Richtung um $0.05(2)^\circ$ in Bezug auf die c -Achse. Die Rotation der O12-Sauerstoffatome gegenüber der c -Achse verschwindet. Die Rotationswinkel der letzteren Sauerstoffatome sind wesentlich kleiner und lassen auf eine stabilere BiO_4 -Koordination schließen, welche entlang der c -Richtung orientiert bleibt. Im Gegensatz

2.2 Diskussion der Ergebnisse der harmonischen Verfeinerung

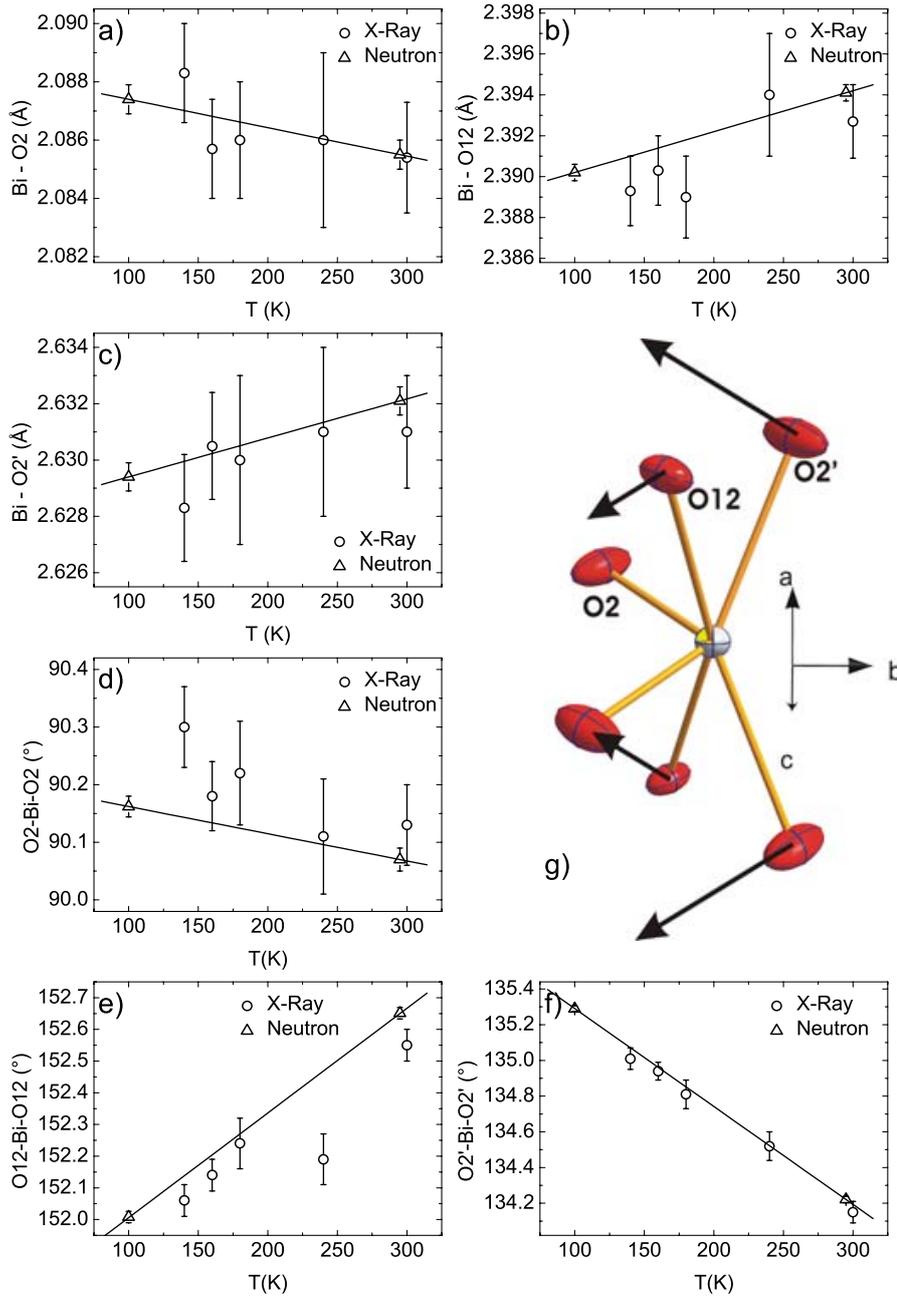


Abbildung 2.8: Das BiO₆-Polyeder mit zweizähliger Symmetrie. a)-c) Die Bindungslängen zeigen nur eine sehr geringen Temperaturabhängigkeit. Wohingegen die kürzere Bindungslänge eine kleine Stauchung verzeichnet, zeigen die anderen Bindungslängen einen kleinen Anstieg. d) Der Bindungswinkel zwischen den symmetrieäquivalenten kürzesten Bindungen zeigt nahezu keine Temperaturabhängigkeit. e) Der Bindungswinkel zwischen den mittleren Bindungen steigt und f) der Bindungswinkel zwischen den längeren Bindungen verringert sich. g) Die Veränderung der Sauerstoffumgebung um das Bismut beim Kühlen. Die Pfeile bezeichnen die Verschiebungen der Sauerstoffe aus der Blickrichtung c^* .

Tabelle 2.8: Interne Abstände des BiO_6 -Polyeders. Abstände sind in Å und Winkel in ° angegeben.

	Fröhlich [47]	295K	100K
Bi - O2	2.087(8)	2.0855(5)	2.0874(5)
Bi - O12	2.389(7)	2.3941(4)	2.3904(4)
Bi - O2'	2.629(9)	2.6321(5)	2.6294(5)
O2 - Bi - O2	90.6(5)	90.07(2)	90.162(18)
O12 - Bi - O12	152.3(4)	152.651(18)	152.008(18)
O2' - Bi - O2'	133.9(4)	134.221(18)	135.290(16)
(O2-Bi) b	–	1.4738(6)	1.4739(5)
(O12-Bi) b	–	0.5660(6)	0.5781(5)
(O2'-Bi) b	–	1.0240(6)	1.0001(5)
O2 - O2 - c	–	74.225(13)	74.278(11)
O12 - O12 - c	–	15.988(6)	15.985(5)
O2' - O2' - c	–	55.949(8)	56.299(7)
O2 - O2	–	2.9510(6)	2.9562(5)
O12 - O12	–	4.6525(6)	4.6389(6)
O2' - O2'	–	4.8495(7)	4.8636(6)

dazu sind die O2'-Sauerstoffatome stärker mit der a -Richtung verbunden, da sie sich in die gleiche Richtung bewegen, aber annähernd doppelt so viel, wie die a -Achse gegenüber der c -Achse rotiert. Die Projektion der Bismut-Sauerstoff-Abstände auf die b -Achse zeigt, dass die kürzesten Abstände nahezu konstant bleiben. Die Sauerstoffatome mit den mittleren Bindungslängen verschieben sich in Richtung des Bismutatoms um 0.012(1) Å und die Sauerstoffatome mit den großen Bindungslängen verschieben sich um 0.024(1) Å innerhalb des Temperaturintervalls von 200 K in Richtung des Bismutatoms. Die O12-O12 und die O2'-O2' Abstände lassen auf eine Temperaturänderung des Polyeders, wie in Abbildung 2.8 g) dargestellt, schließen. Die Verschiebung der Sauerstoffe gegenüber dem Bismut korrespondiert zu einer Verschiebung des Bismutatoms gegenüber dem Schwerpunkt der Sauerstoffatome von 0.012(1) Å.

Die Bismut-Sauerstoff-Umgebung kann ähnlich beschrieben werden, wie die Blei-Sauerstoff-Umgebung in divalenten Bleiverbindungen, wie sie in [73] dargestellt wurde. Dort spielt das inerte Elektronenpaar eine bedeutende Rolle. Die Koordinationsumgebung von divalentem Blei, in der die Bindungen bevorzugt in eine Richtung weisen, werden hier hemigerichtet genannt. Diese Eigenschaft der Koordinationsumgebung wurde vor allem für geringe Koordinationszahlen beobachtet. Die hemigerichtete Geometrie beschreibt den Einfluss eines einsamen Elektronenpaares auf die Sauerstoff-Liganden. Die Sauerstoffatome auf der gegenüberliegenden Seite des einsamen Elektronenpaares sind eher durch kürzere Bindungen an das Bleiatom gebunden. In Richtung des inertesten Elektronenpaares wird eine langreichweitige *lone-pair*-Ligandenbindung diskutiert. Dazwischen finden sich Bindungen mit mittleren Abständen.

Dieses Bild kann zur Beschreibung des Bismut-Sauerstoff-Polyeders verwendet werden. Die zwei kürzeren Bindungen befinden sich auf der gegenüberliegenden Seite des einsamen Elektronenpaares. In der senkrechten Richtung sind mittlere Bindungslängen zu finden und in der Richtung des einsamen Elektronenpaares finden sich große Bindungslängen von ungefähr

2.6 Å.

Die Geometrie des Bismut-Sauerstoff-Polyeders ist stark mit der Gittergeometrie korreliert. Da die O2 Sauerstoffatome mit den O2' Sauerstoffatomen über die C-Zentrierung verbunden sind, betreffen diese auch die Gitterverzerrung in der *a-b*-Ebene. Der Winkel zwischen den Zentrierungsvektoren, welche durch die nächste Nachbarn Bismut-Bismut-Abstände beschrieben werden, verringert sich bei steigender Temperatur. Die beiden O2 Sauerstoffatome formen zusammen mit dem Bismutatome eine starre Einheit. Die O2' Sauerstoffatome, welche über den Zentrierungsvektor mit den O2 Sauerstoffatomen verbunden sind, folgen also der Gitterverzerrung. Auf der anderen Seite kann die Verzerrung der *a-b* Ebene auf eine Abstoßung der Bismut-Sauerstoff-Bindungen zurückgeführt werden. Die O12 und die O2' Sauerstoffatome bewegen sich für sinkende Temperatur in die entgegengesetzte Richtung des einsamen Elektronenpaares. Dieser Effekt kann dem einsamen Elektronenpaar zugeordnet werden, welches sich auf der zweizähligen Achse in Richtung der O2' Sauerstoffatome befindet. In dem oben dargestellten Bild steigt der Einfluss des einsamen Elektronenpaares in der hemigerichteten Umgebung bei sinkenden Temperaturen.

2.3 Elektronendichteverteilung

Zur Beschreibung der Elektronendichteverteilung des Bismutatoms im Rahmen eines Multipol-Modells sind mehrere Slater-artige Funktionen verfügbar: zum einen analytische Hartree-Fock Wellenfunktionen [74] und zum anderen reoptimierte McLean-McLean-Wellenfunktionen und verbesserte Roothaan-Hartree-Fock-Wellenfunktionen [75, 76] (siehe auch Referenz [77]). In dieser Arbeit wurden die analytische Hartree-Fock Wellenfunktionen [74] zur Beschreibung der Kern- und Valenzelektronendichten verwendet, da bei Verwendung dieser Wellenfunktionen die geringsten Energieabweichungen gegenüber numerischen Hartree-Fock Rechnungen auftreten.

Die Elektronendichtebestimmung von Bismuttriborat stellt ein äußerst schwieriges Problem dar. Die Eignung zur Elektronendichtebestimmung lässt sich durch den *Suitability*-Faktor S [78] beschreiben. Da die Elektronendichtebestimmung von der Annahme eines eingefrorenen Kerns und einer variablen Valenz-Elektronendichteverteilung ausgeht, beschreiben die Kernelektronen eine Art störende Elektronendichte bei der Valenz-Elektronendichtebestimmung. Der *Suitability*-Faktor ist definiert über das Inverse des Verhältnisses des Quadrates der Anzahl der Kernelektronen zum Volumen V der Einheitszelle

$$S = \frac{V}{(\sum n_{core}^2)}. \quad (2.4)$$

Für organische Verbindungen mit Atomen aus der ersten Reihe des Periodensystems liegen die Werte bei 3-5 und bei Metallen und Metalllegierungen typischerweise bei 0.1-0.3. Für Bismuttriborat lässt sich ein Wert von $S \approx 0.016$ berechnen, der darauf hindeutet, dass für eine Elektronendichteanalyse ungewöhnlich hohe Genauigkeiten der Strukturaktoren erzielt werden müssen.

In dieser Arbeit wurde der Ladungstransfer im Rahmen des Kappa-Modells untersucht.

2.3.1 Analyse im Kappa-Modell

Zur Verfeinerung wurden nur die Strukturaktoren mit einer statistischen Genauigkeit von $I/\sigma(I) > 100$ herangezogen. Wie von Pietsch [79] am Beispiel von GaAs diskutiert, ergeben

Tabelle 2.9: Verfeinerte Parameter im Kappa-Modell für den Raumtemperaturröntgengdatensatz. Thermische Parameter in (10^5 \AA^2). Die Besetzungszahlen Pc und Pv sind in Anzahl Elektronen angegeben.

Atom	Bi	B1	B2	O11	O12	O2
x	0	0.5	0.2525(4)	0.3542(3)	0.4066(3)	0.2928(4)
y	0	0.2079(9)	0.0554(6)	0.0394(4)	0.3863(5)	0.2051(6)
z	0	0.5	0.6951(8)	0.5500(6)	0.3158(5)	0.8780(6)
U_{11}	0.0079(3)	0.0077(12)	0.0086(10)	0.0111(7)	0.0092(8)	0.0161(10)
U_{22}	0.0094(3)	0.0111(15)	0.0124(13)	0.0102(14)	0.0149(10)	0.0236(12)
U_{33}	0.0089(3)	0.0106(27)	0.0097(21)	0.0128(15)	0.0078(14)	0.0115(18)
U_{12}	-	-	-0.0014(6)	-0.0034(5)	0.0047(6)	-0.0111(8)
U_{13}	0.00318(9)	0.0031(13)	0.0031(10)	0.0078(7)	0.0043(7)	0.0073(9)
U_{23}	-	-	0.0001(8)	-0.0021(6)	0.0021(7)	-0.0073(10)
U_{iso}	0.0085(2)	0.0097(12)	0.0101(10)	0.0105(8)	0.0102(7)	0.0164(8)
Pc	80	2	2	2	2	2
Pv	1.1(7)	1.3(23)	1.3(7)	7.6(5)	7.1(4)	6.8(6)
κ	2.8(13)	1.2(4)	1.1(2)	0.88(3)	0.91(3)	0.93(4)

sich nur für diese Einschränkung verlässliche Elektronendichten. Wird das κ -Modell unter Zuhilfenahme aller Reflexe verfeinert, ergeben sich physikalisch nicht sinnvolle Valenzladungen.

Die Verfeinerung im Rahmen des Kappa-Modells unter Verwendung von Reflexen mit $I/\sigma(I) > 100$ ergibt eine geringe Verbesserung der R-Werte von $R = 1.35$, $R_w = 3.19$, $Goof = 4.45$ auf $R = 1.34$, $R_w = 3.15$, $Goof = 4.43$. Die Verbesserung des gewichteten R-Wertes beträgt demnach 1%. Die Fehler der verfeinerten Werte sind jedoch sehr hoch, so dass die physikalische Relevanz fraglich ist.

Obwohl die Verfeinerung nicht sehr stabil läuft, sind die verfeinerten Werte für die Anzahl der Valenzelektronen und für die Werte von κ in einer sinnvollen Größenordnung. Es zeigt sich, dass das Sauerstoffatom O11 die höchste Anzahl an Valenzelektronen von fast 8 besitzt und damit den stärksten ionischen Charakter trägt. Die Sauerstoffatome O12 und O2 besitzen jeweils nahezu 7 Valenzelektronen und somit die formale Ladung -1 . Die Kationen B1, B2 und Bi besitzen näherungsweise ein Valenzelektron und damit eine formale Ladung von $+2$.

Das Sauerstoffatom O11 besitzt ein Boratom B1 und ein Boratom B2 als nächste Nachbarn. Im Vergleich dazu besitzt O12 einen B1-, einen B2 und einen Bi-Nachbarn, das Sauerstoffatom O2 einen B2- und zwei Bi-Nachbarn. Der Vergleich zeigt, dass je mehr Bismut-Nachbarn das Anion besitzt, desto geringer ist deren Anzahl an Valenzelektronen. Dies deutet auf eine stärkere kovalente Bindung zwischen den Sauerstoffatomen und dem Bismutatome im Vergleich zur B-O Bindung hin. Der kovalente Charakter des Bismutatoms deckt sich mit den Rechnungen [13], wonach das Bismut-Sauerstoff-Koordinationspolyeder für den größten Teil der nichtlinearen Suszeptibilitäten zweiter Ordnung verantwortlich ist.

2.4 Anharmonische Beiträge

Tabelle 2.10: R-Werte der Verfeinerungen der anharmonischen Beiträge für unterschiedliche Winkelbereiche der Reflexe im Vergleich zu den R-Werten der harmonische Verfeinerung bei Raumtemperatur.

	$\frac{\sin \theta}{\lambda} > 0$	$\frac{\sin \theta}{\lambda} > 0.5$	$\frac{\sin \theta}{\lambda} > 1$
Reflexe	3385	3160	1520
harmonisch:			
wR	3.76	3.80	4.22
R	1.79	1.83	2.00
Goof	3.33	3.16	1.67
anharmonisch:			
wR	3.32	3.43	4.06
R	1.57	1.65	1.93
Goof	2.94	2.86	1.61

2.4.1 Anharmonische Beiträge in den Röntgenmessungen

Ausgehend von den Ergebnissen der harmonischen Verfeinerung des Raumtemperaturdatensatzes und des 100 K Datensatzes wurden die anharmonischen Beiträge des Bismutatoms untersucht. Da zum einen die Streubeiträge der Bor- und Sauerstoffatome eher gering im Vergleich zum Bismutatome sind, und diese zum anderen bei höheren Beugungswinkeln schneller abfallen, wurden nur die anharmonischen Beiträge des Bismutatoms im Röntgenbeugungsexperiment berücksichtigt. Die anharmonischen Beiträge manifestieren sich bei höheren Beugungswinkeln, wohingegen die Abweichungen der Elektronendichte vom *Independent Atom Model* eher bei kleinen Beugungswinkeln zu beobachten sind. Aus diesem Grunde wurden die anharmonischen Beiträge des Raumtemperaturdatensatzes für drei Winkelbereiche der Beugungswinkel untersucht. Zunächst wurde die Verfeinerung unter Einbeziehung der anharmonischen Beiträge bis zur vierten Ordnung für das Bismutatome mit allen Reflexen durchgeführt. Der hier erhaltene Wert für die Extinktion wurde fixiert und die Verfeinerung der anharmonischen Beiträge für die Reflexbedingungen $\sin \theta / \lambda > 0.5$ und $\sin \theta / \lambda > 1$ durchgeführt. Die resultierenden R-Werte sind in Tabelle 2.10 und die Ergebnisse der Koeffizienten der anharmonischen Beiträge in Tabelle 2.11 zusammengefasst. Die deutlichste Verbesserung der R-Werte ist für die Verfeinerung gegen alle Reflexe zu beobachten.

Die Verfeinerung der anharmonischen Beiträge bis zur sechsten Ordnung wurde für alle Reflexe und die Reflexbedingung $\frac{\sin \theta}{\lambda} > 1$ durchgeführt. Es wurde keine signifikante Verbesserung der R-Werte festgestellt. Die R-Werte für die Verfeinerung gegen alle Reflexe verbesserten sich von $R = 1.57$, $wR = 3.32$, $Goof = 2.94$ auf $R = 1.55$, $wR = 3.26$, $Goof = 2.90$. Die hohe Korrelation der Parameter untereinander erreichte Werte von 0.95. Für die Verfeinerung gegen die Reflexe mit $\frac{\sin \theta}{\lambda} > 1$ resultierte die anharmonische Beschreibung in der Verbesserung von $R = 1.93$, $wR = 4.06$, $Goof = 1.61$ auf $R = 1.86$, $wR = 3.94$, $Goof = 1.58$. Die Korrelationen erreichten hier Werte von 0.98, obwohl die y -Koordinate des B1 auf den Wert der harmonischen Verfeinerung fixiert wurde. In Abbildung 2.10 sind die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten (PDF) dargestellt, die sich aus der Verfeinerung bis zur sechsten Ordnung für alle Reflexe ergeben. Die Extrema der PDF liegen hier bei -4.0 und 84.3.

Für die Verfeinerung der anharmonischen Terme des Raumtemperaturdatensatzes und des 100 K Datensatzes unter ausschließlicher Verwendung der Terme vierter Ordnung (ein Ver-

Tabelle 2.11: Anharmonische Beiträge dritter und vierter Ordnung für Bismut bei Raumtemperatur $c * 10^5$ und $d * 10^6$ für unterschiedliche Reflexbedingungen.

	c_{112}	c_{123}	c_{222}	c_{233}	
$\frac{\sin \theta}{\lambda} > 0.0$	0.008(21)	0.005(17)	-0.062(110)	-0.013(32)	
$\frac{\sin \theta}{\lambda} > 0.5$	0.007(21)	0.003(17)	-0.053(120)	-0.013(32)	
$\frac{\sin \theta}{\lambda} > 1$	0.039(33)	0.012(15)	0.210(180)	0.026(44)	
	d_{1111}	d_{1113}	d_{1122}	d_{1133}	d_{1223}
$\frac{\sin \theta}{\lambda} > 0.0$	0.021(2)	0.000(1)	0.031(2)	0.007(1)	0.003(1)
$\frac{\sin \theta}{\lambda} > 0.5$	0.016(2)	-0.002(1)	0.028(2)	0.005(1)	0.002(1)
$\frac{\sin \theta}{\lambda} > 1$	-0.027(7)	-0.0010(2)	-0.0014(5)	-0.014(3)	-0.009(2)
	d_{1333}	d_{2222}	d_{2233}	d_{3333}	
$\frac{\sin \theta}{\lambda} > 0.0$	0.002(2)	0.233(10)	0.019(2)	0.037(5)	
$\frac{\sin \theta}{\lambda} > 0.5$	0.001(2)	0.223(11)	0.017(2)	0.032(5)	
$\frac{\sin \theta}{\lambda} > 1$	-0.012(3)	-0.075(40)	-0.024(6)	-0.033(13)	

gleich der R-Werte zeigt, dass sich diese bei Vernachlässigung der Terme dritter Ordnung nicht ändern) sind die Werte im Vergleich zu den Neutronendaten in Tabelle 2.12 zusammengefasst.

Die Restelektronendichte bei einer harmonischen Verfeinerung des Raumtemperaturdatensatzes besitzt Werte zwischen -3.22 und $+4.52 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Bei der anharmonischen Verfeinerung des Bismutatoms bis zur vierten Ordnung nach Gram-Charlier reduzieren sich die Werte der Restelektronendichte auf -1.92 bis $1.05 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Die Werte dieser Restelektronendichte deuten jedoch darauf hin, dass nicht alle Details der Kristallstruktur berücksichtigt werden konnten.

2.4.2 Anharmonische Beiträge der Neutronendaten

Zum Vergleich mit den Röntgendaten wurden die Neutronendatensätze ebenfalls für das Bismut anharmonisch in der vierten Ordnung verfeinert. Die Ergebnisse dieser Verfeinerung sind in Tabelle 2.12 zusammengefasst. Die Verbesserung der R-Werte fällt hier wesentlich geringer aus, als für die Röntgendaten. Dies ist ein Indiz dafür, dass die anharmonischen Beiträge in den Neutronendaten nicht wesentlich die Strukturfaktoren beeinflussen. Die Werte, die sich für die anharmonischen Terme ergeben, sind zudem sehr gering (man beachte den Faktor 10^6 , der zur besseren Darstellung der Werte verwendet wurde).

Die PDF für das Bismutatome bei Raumtemperatur besitzt zwar einen negativen Extremalwert, jedoch ist die Größenordnung dieses Extremalwertes gering, so dass die PDF als realistisch angesehen werden kann. Die PDF für die anharmonischen Beiträge bei 100 K zeigen jedoch, dass positive und negative Extrema ähnlich groß sind, weshalb die PDF hier als nicht realistisch angesehen werden muss. Bei beiden Temperaturen zeigt sich, dass der größte anharmonische Beitrag mit $D_{2222} \approx 0.00000025$ ähnlich hoch ist, jedoch der Fehler im Besonderen des Tieftemperaturwertes hier keine eindeutige Aussage zulässt.

2.4.3 Diskussion der anharmonischen Beiträge

Die Verfeinerung der Strukturfaktoren aus den Röntgenexperimenten im Gram-Charlier-Formalismus mit Termen vierter Ordnung für das Bismut Atom ergibt eine Verbesserung

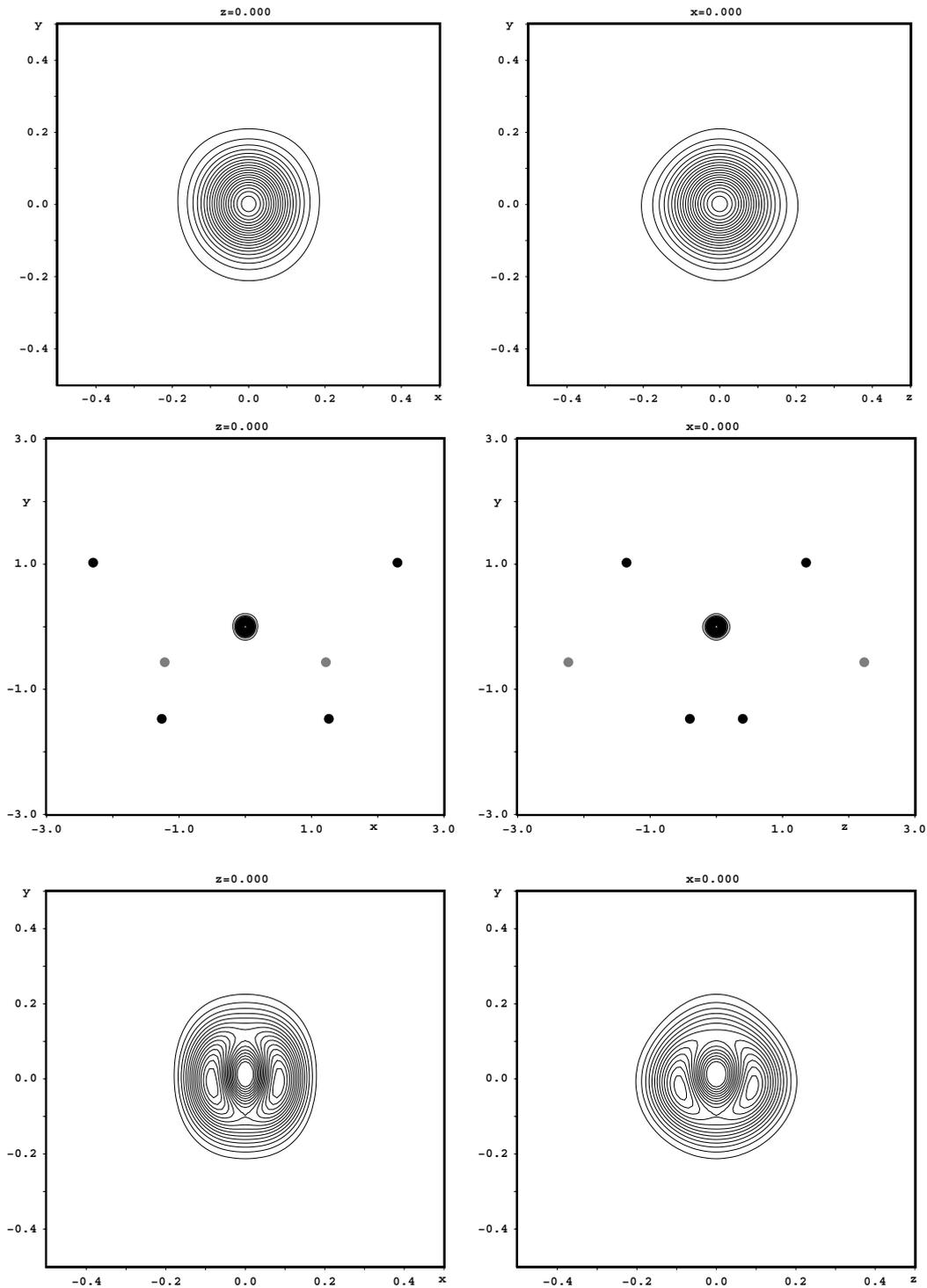


Abbildung 2.9: Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des Bismutatoms. Links sind die x - y -Schnitte und rechts die z - y -Schnitte dargestellt. Oben ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte für eine Verfeinerung gegen alle Reflexe wiedergegeben. In der Mitte befindet sich eine umskalierte Darstellung der oberen. Die Punkte markieren die Lage der Sauerstoffe in der jeweiligen Projektion. In den unteren Dichtekarten ist die PDF für die Verfeinerung gegen die Reflexe mit $\sin \theta / \lambda \geq 1$ dargestellt. Die Isolinien sind im Abstand von $5/\text{\AA}^3$ eingezeichnet.

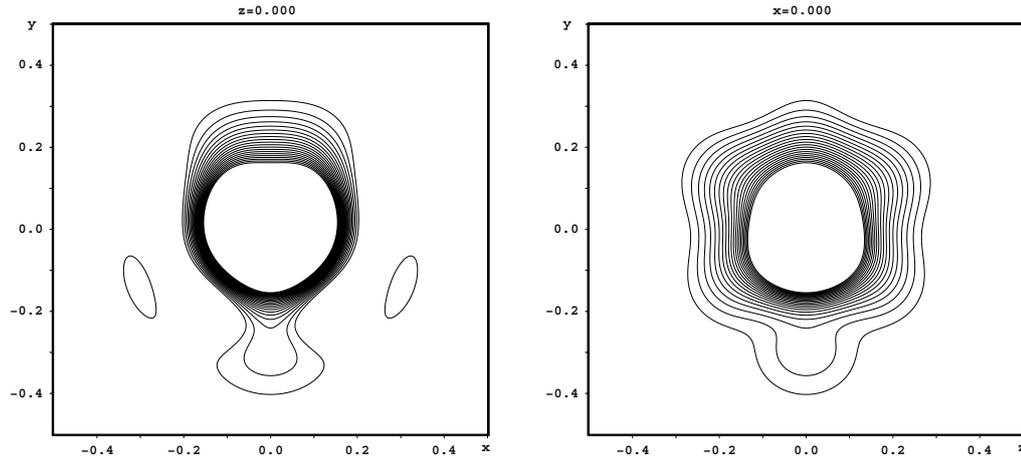


Abbildung 2.10: Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des Bismutatoms bei Verfeinerung der Cram-Charlier-Koeffizienten bis zur sechsten Ordnung. Die Isolinien sind im Abstand von $1/\text{\AA}^3$ bis zum Cutoff von $20/\text{\AA}^3$ eingezeichnet.

Tabelle 2.12: R-Werte und verfeinerte Parameter für die Verfeinerung der anharmonischen Terme vierter Ordnung (multipliziert mit 10^6 für die Röntgen- (X) und Neutronendaten (N)).

T(K)	295 (X)	295 (N)	100 (X)	100 (N)
harmonisch:				
GooF	3.33		3.28	
R_w	3.76	3.57	3.96	3.56
R_{uw}	1.79	2.43	1.79	2.29
anharmonisch:				
GooF	2.94	11.38	2.99	17.97
R_w	3.32	3.52	3.60	3.51
R_{uw}	1.57	2.35	1.60	2.27
pdf(min)(\AA^{-3})	0	-20.7	-15.8	-3765
pdf(max)(\AA^{-3})	103.4	191.1	419.9	4325.4
U_{11}	0.00892(8)	0.0070(4)	0.00466(9)	0.0033(4)
U_{22}	0.01107(8)	0.0073(4)	0.00553(10)	0.0031(5)
U_{33}	0.00971(9)	0.0063(3)	0.00437(9)	0.0022(4)
U_{13}	0.00330(4)	0.0034(3)	0.00107(4)	0.0018(3)
D_{1111}	0.021(2)	0.06(2)	0.020(2)	0.05(2)
D_{1113}	0.000(1)	0.037(13)	-0.005(1)	0.030(12)
D_{1122}	0.031(2)	0.023(15)	0.021(12)	0.002(16)
D_{1133}	0.007(1)	0.006(11)	0.003(1)	-0.007(10)
D_{1223}	0.003(1)	-0.011(12)	-0.001(1)	-0.016(11)
D_{1333}	0.002(2)	0.012(14)	-0.008(1)	0.013(14)
D_{2222}	0.233(10)	0.25(7)	0.155(10)	0.22(11)
D_{2233}	0.020(2)	0.013(15)	0.005(2)	-0.021(17)
D_{3333}	0.037(5)	-0.01(3)	0.002(3)	-0.008(3)

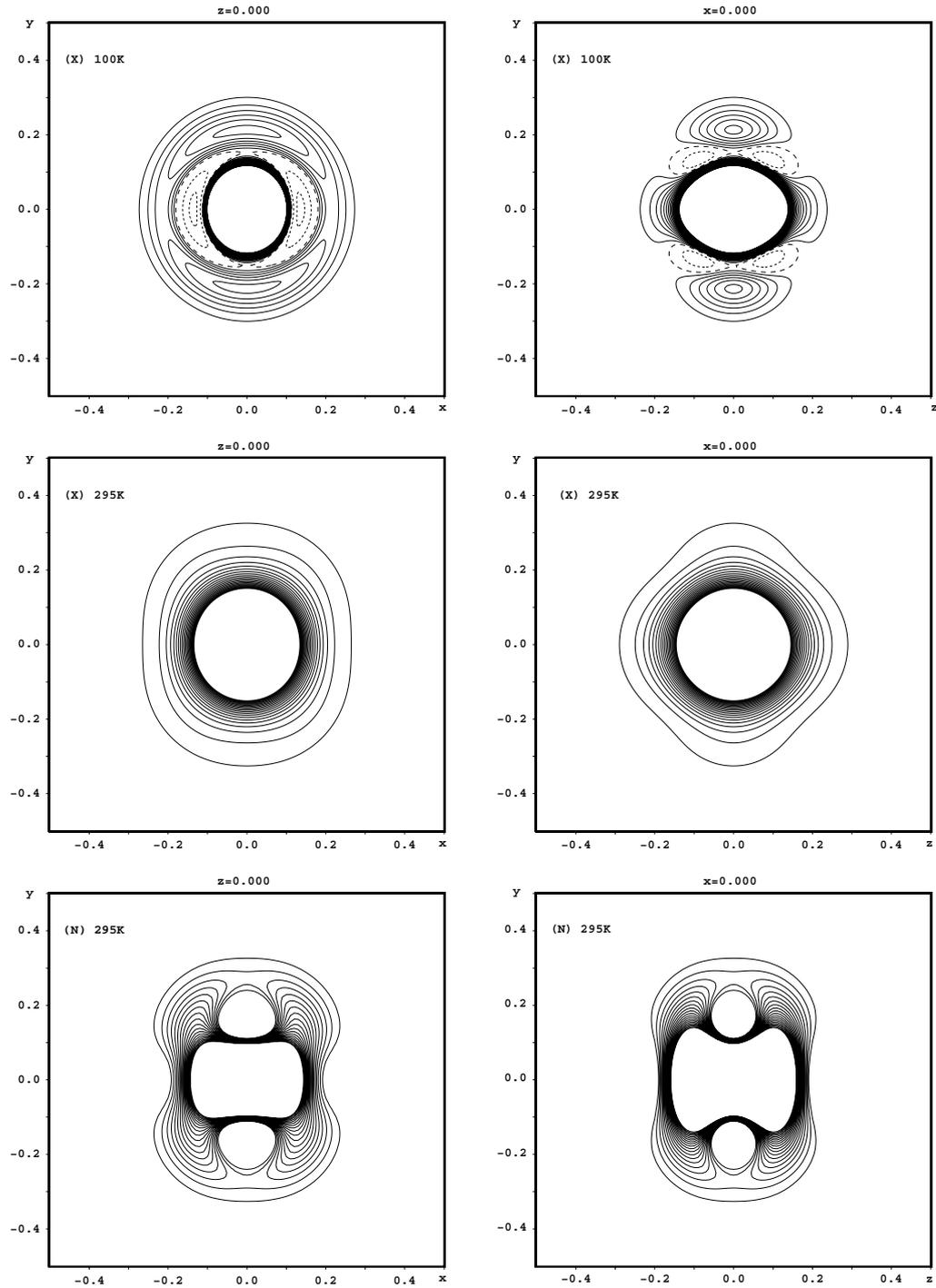


Abbildung 2.11: Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des Bismutatoms für die Röntgendaten bei 100 K (oben) und Raumtemperatur (Mitte) sowie der Neutronendaten bei Raumtemperatur (unten). Auf der rechten Seiten sind die y - z Schnitte und auf der linken Seite die y - x Schnitte zu sehen. Die Isolinien sind im Abstand von $1/\text{Å}^3$ bis zum Cutoff von $20/\text{Å}^3$ eingezeichnet.

der R-Werte um ca. 10%. Im Raumtemperaturexperiment erhält man eine realistische Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte (PDF), die nur positive Werte annimmt. Der größte Beitrag (D_{2222}) beschreibt eine Anharmonizität in Richtung der zweizähligen Achse. Die in Abbildung 2.9 dargestellten Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten in den (100)/(010) und (001)/(010) Schnitten zeigen, dass die Abweichungen von einer Normalverteilung in einem harmonischen Potential eher gering ausfallen. Ebenfalls in Abbildung 2.9 ist eine umskalierte Darstellung zu sehen, die die Lage der benachbarten Sauerstoffe kennzeichnet. Da die Terme dritter Ordnung unberücksichtigt bleiben, kann der antisymmetrische Anteil nicht diskutiert werden. Die Terme vierter Ordnung deuten jedoch an, dass in Richtung der Sauerstoffatome eine niedrigere Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte zu beobachten ist.

Für die PDF aus der Verfeinerung mit der Reflexbedingung $\sin \theta / \lambda > 1$ ergibt sich eine Verteilung, die ihre Maxima außerhalb der zweizähligen Achse besitzt. Diese Tendenz wird auch bei den Neutronendaten beobachtet. Die Genauigkeit der Ergebnisse lässt hier jedoch Spielraum für Abweichungen von der folgenden Diskussion.

Die Hochwinkeldaten der Röntgenexperimente beschreiben die Kernelektronen, da die Anteile der Valenzelektronen aufgrund ihrer größeren räumlichen Ausdehnung schnell bei steigendem Beugungswinkel abfallen. Somit entsprechen die Hochwinkeldaten eher den Neutronendaten, welche die Atomkerne beschreiben. Die erhöhte PDF außerhalb der zweizähligen Achse deutet auf eine Unordnung der Kernpositionen hin. In Verbindung mit der Lage des einsamen Elektronenpaares am Bismutatome ließe sich erklären, warum dieser Effekt nicht bei einem "normalen Röntgenexperiment" zu beobachten ist. Die Verfeinerung des Bismutatoms im IAM beachtet nicht die durch das einsame Elektronenpaar hervorgerufene Asymmetrie in der Elektronendichte, sondern "sieht" nur deren Schwerpunkt. Blendet man jedoch die Valenzelektronendichte aus, wie dies zum Beispiel bei alleiniger Verwendung von Hochwinkeldaten oder der Verwendung von Struktur Faktoren aus einem Neutronenexperiment geschieht, sind nur die Kernpositionen für die Verteilung ausschlaggebend. Es ist bemerkenswert, dass die größten anharmonischen Effekte entlang der b -Richtung beobachtet werden, entsprechend der Lage des einsamen Elektronenpaares.

3 Gitterdynamische Untersuchungen für Bismuttriborat BiB_3O_6

Bismuttriborat gehört zu den komplexesten Systemen in denen die Gitterdynamik experimentell mittels inelastischer Neutronenstreuung bisher untersucht wurde. In der primitiven Zelle befinden sich zehn Atome, und die Symmetriegruppe beinhaltet nur eine zweizählige Achse. Die Bor-Sauerstoffbindungen lassen einen starken kovalenten Charakter vermuten, für den keine einheitlich akzeptierten Modelle existieren. Die interatomaren Kräfte in Edelgaskristallen lassen sich durch die van der Waals-Wechselwirkung beschreiben, die unter Verwendung des Lenard-Jones Potentials modelliert wird. In ionischen Kristallen treten starke Coulomb-Kräfte und kurzreichweitige abstoßende Kräfte auf. Diese können im Rahmen eines Rigid-Ion-Modells beschrieben werden. Dieses Modell berücksichtigt jedoch nicht die Polarisierbarkeit der Ionen. Das populärste Modell in ionischen Kristallen, das die Polarisierbarkeit erlaubt, ist das Schalenmodell. In der Modellierung gitterdynamischer Probleme in kovalenten Kristallen kann meist ein ionisches Modell mit zusätzlichen Dreikörper-Wechselwirkungen mit guten Ergebnissen verwendet werden [42]. So konnte in dem ähnlich komplexen System CuGeO_3 die Phononendispersion gut bestimmt und durch ein modifiziertes Schalenmodell sehr gut wiedergegeben werden [80]. Erfolgreich wurde ebenfalls das Bindungsladungsmodell zur Beschreibung der Phononendispersion in kovalent gebundenen Kristallen mit Diamant- oder Wurtzitstruktur verwendet [81, 82].

Das Bismutatatom in Bismuttriborat besitzt ein stereochemisch aktives einsames Elektronenpaar, dessen Einfluss auf die Gitterdynamik bisher noch nicht systematisch untersucht wurde. Es ist zu vermuten, dass sich in Analogie zu der Bindungsladung in Ge oder Si [81, 82] der Einfluss des einsamen Elektronenpaares am Zonenrand der Brillouin-Zone bemerkbar macht. Aus diesem Grunde wird im Rahmen dieser Arbeit die Phononendispersion von Bismuttriborat mit inelastischer Neutronenstreuung untersucht.

Der Einfluss des am Bismutatatom befindlichen einsamen Elektronenpaares auf die Gitterdynamik stellt in Bismuttriborat ein besonderes Interesse dar. In der einfachsten Annahme bestände die Möglichkeit, die Auswirkung des einsamen Elektronenpaares in einem Schalenmodell zu untersuchen, in dem das einsame Elektronenpaar durch eine zusätzliche Kraftkonstante oder eine delokalisierte Elektronenschale beschrieben wird. Ebenfalls wäre eine Beschreibung im Rahmen eines Bindungsladungsmodells denkbar, in dem das einsame Elektronenpaar analog zu den Bindungsladungen beschrieben werden würde. Diese Modelle konnten im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht analysiert werden und bedürfen weiterer Untersuchungen.

Verschiedene Arbeiten zu den optischen und elastischen Eigenschaften mit Bezug zur Gitterdynamik sind bereits durchgeführt worden. Die Zonenzentrums-Moden wurden mehrfach mittels Raman- und Infrarotspektroskopie beobachtet [83, 7, 84, 85, 86, 87]. Die Dispersion der akustischen Phononen in der Nähe des Zonenzentrums ist über die elastischen Konstanten bestimmt, welche mittels Resonanter Ultraschallspektroskopie [88] und über Brillouinstreuung [85] untersucht wurden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Dispersion der Pho-

Tabelle 3.1: Symmetriepunkte und -linien der Brillouin-Zone für die Raumgruppe C2 [90]

Γ	Λ	Y	A	U	M
$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ \xi \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ \xi \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix}$

nonen mittels inelastischer Neutronenstreuung in optisch nicht zugänglichen Bereichen der Brillouin-Zone bestimmt. Des Weiteren wurden gitterdynamische Modelle zur Beschreibung der Phononendispersion und verwandten Eigenschaften entworfen.

3.1 Symmetrieeigenschaften der Brillouin-Zone

Zunächst sollen die Symmetrieeigenschaften des gitterdynamischen Problems untersucht werden. Bismuttriborat kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2. Im Zonenzentrum der Brillouin-Zone kann nach der Lagen-Symmetrie-Analyse [89] die Zerlegung in irreduzible Darstellungen bestimmt werden, die aus A und B-Moden besteht. A-Moden transformieren sich nach Anwendung des Symmetrieelementes 2_y mit dem Charakter 1, wohingegen die B-Moden mit dem Charakter -1 transformieren. Bismut besetzt eine Wyckhoff-Position a, welcher eine A-Mode und zwei B-Moden entsprechen. Das Boratom auf der Wyckhoff-Lage b erzeugt ebenfalls eine A und zwei B-Moden. Das Boratom und die drei Sauerstoffatome auf den Wyckhoff c-Positionen ergeben jeweils drei A und drei B-Moden, so dass sich in der Summe 14 A und 16 B-Moden ergeben

$$\Gamma = 14A + 16B. \quad (3.1)$$

Davon sind eine A-Mode und zwei B-Moden akustisch, womit 13 A und 14 B-Moden als optische Moden verbleiben.

Die Symmetrie der Brillouin-Zone wird ebenfalls durch die Raumgruppe C2 beschrieben. Die Wyckhoff-Positionen entsprechen hier den Symmetrie-Positionen, auch Wintgen-Positionen genannt. Der a-Lage entsprechen hier die Ausbreitungsvektoren $(0, q, 0)$ und der b-Lage die Ausbreitungsvektoren $(0, q, \frac{1}{2})$, wohingegen der c-Lage hier die allgemeinen Lagen entsprechen. Die Behandlung der Symmetrie-Punkte kann in den Referenzen [90, 91, 92] gefunden werden. Die speziellen Punkte sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. In der Referenz [90] ist eine Abbildung der Brillouin-Zone für monokline C-zentrierte Raumgruppen zu finden. Diese ist in Abbildung 3.1 wiedergegeben. Zu beachten ist hier, dass die Symmetriepunkte V und L nicht in der Raumgruppe C2 auftreten. Zur besseren Ansicht ist die a^*-b^* -Ebene der Brillouin-Zone ebenfalls in Abbildung 3.1 gezeigt. Entlang der b^* -Richtung wird der Zonenrand bei einer reduzierten Gitterkonstante von $q_r < 1$ erreicht, wie in Abbildung 3.1 zu erkennen ist, so dass ein Teil der Brillouin-Zone entlang der b^* -Richtung bereits auf dem Zonenrand liegt. Die Bedingung für das Erreichen des Zonenrandes lautet in reduzierten Gitterkonstanten

$$q_r = \frac{(b^*)^2 + (a^*)^2}{2(b^*)^2}, \quad (3.2)$$

woraus folgt, dass der Zonenrandwert q_r aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten ebenfalls temperaturabhängig ist. Es ergeben sich die in Tabelle 3.2 zusammen-

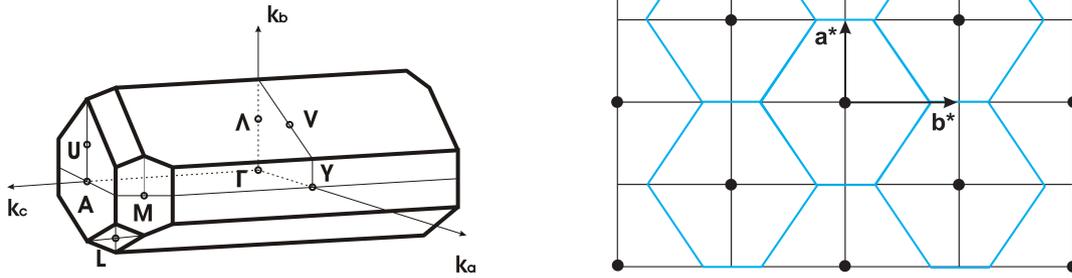


Abbildung 3.1: Links: Brillouin-Zone für C-zentrierte monokline Raumgruppen [90]. Die Symmetrie-Punkte V und L treten in der Raumgruppe $C2$ nicht auf. Rechts: a^* - b^* -Ebene der Brillouin-Zone für die Raumgruppe $C2$. Die Bragg-Reflexe sind als dunkle Punkte (\bullet) dargestellt.

Tabelle 3.2: Zonenrand entlang der b^* -Richtung in reduzierten Gitterkonstanten.

T (K)	300	100
q_r	0.7653	0.7577

gefassten Werte für die reduzierten Gitterkonstanten, bei denen der Zonenrand erreicht wird. Der temperaturabhängige Unterschied ist jedoch nicht sehr groß. Im Rahmen der Punktsymmetriegruppe 2_y ergeben sich entlang der Symmetrierichtung zwei irreduzible Darstellungen für die Polarisationsmuster. Diese sind in Tabelle 3.4 zusammen mit den Γ -Punkt Moden zusammengefasst. Die A-Moden im Zonenzentrum entsprechen den Λ_1 -Moden in der irreduziblen Darstellung der Λ -Moden ($0 \ q \ 0$). Die B-Moden entsprechen den Λ_2 -Moden. Entlang der anderen Richtungen existiert nur die triviale irreduzible Darstellung. Die Kompatibilitätsrelationen sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Aufgrund der niedrigen Symmetrie in der Struktur von Bismuttriborat ergeben sich nur wenige Vereinfachungen des gitterdynamischen Problems. Es existiert nur eine Symmetrierichtung, entlang derer eine Aufspaltung der Phononenmoden beobachtet werden kann. In allen anderen Richtungen sind grundsätzlich keine Moden symmetrieeingespaltet. Es treten keine symmetriebedingten degenerierten Phononenmoden auf, so dass alle 30 Moden im Allgemeinen mit unterschiedlichen Frequenzen zu beobachten sind. Die Symmetrie des Kristalls bestimmt ebenfalls die Auswahlregeln in der inelastischen Neutronenstreuung. Aufgrund der niedrigen Symmetrie gibt es nur eine Auswahlregel: an den Bragg-Reflexen ($0 \ k \ 0$) werden nur die Λ_1 -Moden entlang der b^* -Richtung beobachtet. An allen anderen Reflexen sind grundsätzlich alle Moden erlaubt. Die niedrige Symmetrie bedeutet eine erhebliche Komplikation bei den Messungen mittels inelastischer Neutronenstreuung.

Tabelle 3.3: Kompatibilitätsrelationen in der Raumgruppe $C2$.

14 Λ_1 :	14 A	16 Λ_2 :	16 B
30 $[\xi 0 0]$:	14A + 16B	30 $[0 0 \xi]$:	14A + 16B

Tabelle 3.4: Polarisationsmuster aufgrund der Kristallstruktur von Bismuttriborat am Γ -Punkt und entlang der Symmetrierichtung $[0\xi 0]$ (Λ). Gezeigt sind die Verrückungen aus der Gleichgewichtslage in einem kartesischen Koordinatensystem. Das negative Vorzeichen zeigt einen Phasensprung an.

	Bi (0,0,0)	B1 (0.5,0.21,0.5)	B2 (0.25,0.06,0.70)	B2' (0.75,0.06,0.30)	O11 (0.35,0.04,0.25)	O11' (0.65,0.04,0.75)
A, Λ_1	0 A 0	0 B 0	C D E	-C D -E	F G H	-F G -H
B, Λ_2	A 0 B	C 0 D	E F G	E -F G	H J I	H -J I
	O12 (0.41,0.38,0.32)	O12' (0.59,0.38,0.68)	O2 (0.29,0.20,0.88)	O2' (0.71,0.20,0.12)		
A, Λ_1	I J K	-I J -K	L M N	-L M -N		
B, Λ_2	K L M	K -L M	N O P	N -O P		

3.2 Bekannte Daten zur Phononendispersion

In der Literatur sind mehrere Untersuchungen der optischen Zonenzentrumsmode sowie der Anstiege der akustischen Phononenmoden verfügbar. Ramanstreuung wurde an Einkristallen und an Pulverproben durchgeführt. Einkristalle wurden ebenfalls mittel polarisierter Infrarotspektroskopie untersucht. Die elastischen Konstanten wurden von Prof. S. Haussühl an der Universität zu Köln mittels Resonanter Ultraschallspektroskopie bestimmt. Aus einer Untersuchung zur Brillouinstreuung [85] können die elastischen Konstanten ebenfalls bestimmt werden. Zudem wurden die Frequenzen der Zonenzentrumsmode in der Arbeitsgruppe von Herrn Dolg an der Universität zu Köln mit der Pseudopotentialmethode berechnet und sollen hier in die Vorbetrachtungen eingehen.

3.2.1 Elastische Konstanten, Brillouin-Streuung

Die elastischen Eigenschaften wurden mit der Methode der Resonanten Ultraschallspektroskopie [88] untersucht. Da es sich bei BiB_3O_6 um einen polaren Kristall handelt, welcher piezoelektrische Eigenschaften besitzt, muss hier zwischen den elastischen Konstanten bei konstantem E -Feld und bei konstantem D -Feld unterschieden werden. Die Schallgeschwindigkeiten der elastischen Wellen [93] waren jedoch zugänglich und sind in Tabelle 3.5 für die Richtungen der reziproken Gittervektoren zusammengefasst. Die Polarisation in Bezug zu den Kristallachsen ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

Die elastischen Konstanten können ebenfalls mittels Brillouin-Streuung an akustischen Phononen bestimmt werden. Brillouin-Streuung wurde an Einkristallen von BiB_3O_6 durchgeführt [85]. Diese Streuung ist sehr verwandt mit der Ramanstreuung mit dem Unterschied, dass die Ramanstreuung an optischen Phononen und die Brillouin-Streuung an akustischen Phononen untersucht wird. Aufgrund der Nähe zum elastischen Signal (Tyndallstreuung und Rayleighstreuung) wird hier eine besonders hohe Energieauflösung benötigt, da sonst die Stokes- und Anti-Stokes-Signale im Untergrund der intensiveren elastischen Linie verschwinden. Aus der Brillouin-Verschiebung der Frequenz lassen sich die Geschwindigkeiten der akustischen Phononen in einem doppelbrechenden Kristall nach der Gleichung

$$\Delta\nu_B = \frac{v}{\lambda} \sqrt{n_i^2 + n_s^2 - 2n_i n_s \cos \theta} \quad (3.3)$$

Tabelle 3.5: Elastische Konstanten in $10^{10} Nm^{-2}$ in a^* , b^* , und c^* -Richtung [93] bei einer zugrundegelegten Dichte von $5.03 g/cm^3$. Im Vergleich sind die Werte, die sich aus den Frequenzverschiebungen der Brillouin-Streuung [85] für eine mittlere Brechzahl von $n = 1.85$ ergeben, dargestellt.

	ρv^2	v (m/s)	$v [Thz/\text{\AA}^{-1}]$	v (m/s) Brillouin-Streuung
b^* TA (Qa^*)	7.330	3817	7.636	
b^* LA	5.998	3453	6.907	3413
b^* TA (Qc^*)	1.568	1766	3.533	1716
a^* Q-LA	18.300	6032	8.802	4906
a^* TA	7.330	3817	5.570	3786
a^* Q-TA (Qc^*)	5.160	3203	4.694	3376
c^* Q-LA	16.939	5803	9.259	(VV) 5820
c^* Q-TA (Qa^*)	4.541	3005	4.794	(HH) 3076
c^* TA	2.042	2015	3.215	1847

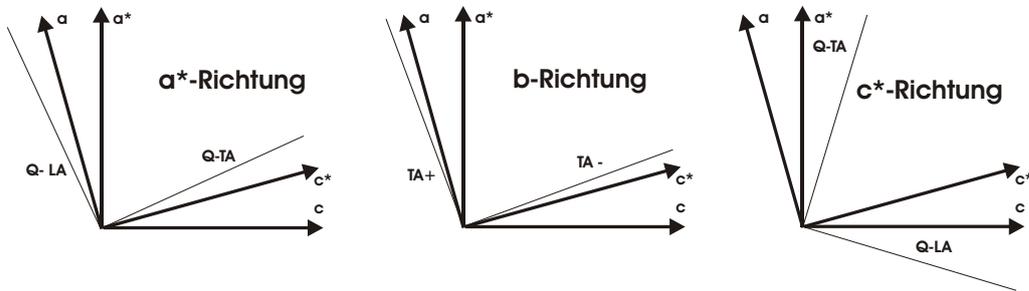


Abbildung 3.2: Orientierung der akustischen Phononen in der a^* - b^* -Ebene nach den Werten der RUS-Messung von Haussühl [93]. Q-TA bzw. Q-LA bezeichnet die quasi-longitudinale bzw. quasi-transversale akustische Phononenmode. TA+ bzw. TA- die höherenergetische bzw. tieferenergetische akustische Mode.

bestimmen [85]. Darin bedeuten $\Delta\nu_B$ den Brillouin-Shift, v die Geschwindigkeit der akustischen Phononen, λ die Wellenlänge des verwendeten Lichts und n_i bzw. n_s die Brechwerte in Richtung des einfallenden bzw. gestreuten Strahls. Für einen mittleren Brechwert von $n = 1.85$ lassen sich die Werte mit den RUS-Werten vergleichen. In Tabelle 3.5 sind die Ergebnisse im Vergleich zusammengestellt. Die Werte stimmen im allgemeinen gut überein. Die Abweichung für die quasi-longitudinale Mode in a^* -Richtung ist möglicherweise auf die Approximation des Brechwertes zurückzuführen.

Falls die interatomaren Kräfte vollständig durch Zentralkräfte beschrieben werden können, sollten die Cauchy-Bedingungen [41] erfüllt sein. Im Allgemeinen treten sechs dieser Bedingungen auf. In Tabelle 3.6 sind die vier im Kristallsystem von BiB_3O_6 auftretenden zusammengestellt. Die Abweichungen von den Cauchy-Bedingungen sind in BiB_3O_6 zum Teil sehr stark, was auf einen bedeutenden Beitrag von Nicht-Zentralkräften, wie sie zum Beispiel im Bindungsladungsmodell oder im Valenzkraftmodell beschrieben werden, hindeutet. Voraussetzung für die Cauchy-Bedingungen ist jedoch auch die Lage der Atome auf Inversionszentren. Diese Voraussetzung ist für keines der beteiligten Atome erfüllt, und die Voraussage für die Winkelkräfte somit nicht eindeutig.

Tabelle 3.6: Cauchy-Bedingungen für die elastischen Konstanten aus den RUS-Messungen [93] an BiB_3O_6 .

	(10^{10}Nm^{-2})		(10^{10}Nm^{-2})	Differenz	Quotient
c_{23}^E	1.34(20)	c_{44}^E	2.33(3)	0.99(23)	1.74(28)
c_{31}^E	6.00(8)	c_{55}^E	7.46(4)	1.46(12)	1.24(2)
c_{12}^E	7.42(10)	c_{66}^E	6.69(4)	0.73(14)	0.90(2)
c_{14}^E	-	c_{56}^E	-	-	-
c_{25}^E	-0.43(12)	c_{64}^E	-1.86(4)	1.43(16)	4.33(1.30)
c_{36}^E	-	c_{45}^E	-	-	-

3.2.2 Infrarotspektroskopie

Die Ergebnisse der polarisierten Infrarot-Reflektivitäts-Spektroskopie an orientierten Kristallen von BiB_3O_6 [87] sollen hier auf die sich ergebende LO-TO-Aufspaltung untersucht werden. Zur Auswertung der gemessenen Spektren wurde für die A-Moden der DrudeLorentz-Ansatz verwendet. Die frequenzabhängigen elektrischen Permittivitäten ergeben sich zu:

$$\epsilon_b(\omega) = \epsilon_b^\infty + \sum_i \frac{\omega_{p,i}^2}{\omega_{0,i}^2 - \omega^2 - i\gamma_i\omega} \quad (3.4)$$

Darin bedeuten ω_p die Plasmafrequenz, ω_0 die Frequenz der transversalen Mode und γ_i die Dämpfung. Aus der Plasmafrequenz lässt sich direkt die LO-TO-Aufspaltung bestimmen

$$\omega_{LO,i}^2 - \omega_{TO,i}^2 = \frac{1}{\epsilon^\infty} \omega_{p,i}^2. \quad (3.5)$$

Für die B-Moden muss hier die Polarisierung der einzelnen optischen Moden in der a^* - c^* -Ebene beachtet werden. Die effektive elektrische Permittivität bestimmt sich zu

$$\epsilon_{eff} = \sum_{\alpha\beta} p_\alpha \epsilon_{\alpha\beta} p_\beta, \quad (3.6)$$

worin \vec{p} die Polarisationsrichtung innerhalb der a^* - c^* -Ebene angibt und aus dem angegebenen Winkel θ mit der a^* -Achse bestimmt werden kann.

$$\vec{q} = \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

Für die Annahme, dass die Polarisationsmuster für die LO-Moden denen der TO-Moden gleich sind, ergibt sich die Frequenz im Allgemeinen zu [94]

$$\omega_m^2(\vec{q} \rightarrow 0) = \omega_m^2(\vec{q} = 0) + \left(\frac{4\pi}{V_0}\right) \frac{(\vec{q} \cdot \mathbf{p}_m)^2}{\sum_{\alpha\beta} q_\alpha \epsilon_{\alpha\beta}^\infty q_\beta}. \quad (3.8)$$

Darin bedeutet \mathbf{p}_m das elektrische Dipolmoment der Phononenmode und V_0 das Volumen der primitiven Zelle.

Tabelle 3.7: Die aus den Ergebnissen der Infrarot-Spektroskopie ermittelten LO-TO-Aufspaltungen und die zugehörigen LO-Frequenzen der Zonenzentrumsmoden.

A-Moden				B-Moden					
ω_{TO}	ω_p	ω_{LO}	$\Delta\omega$	ω_{TO}	ω_p	θ	ϵ_{eff}^∞	ω_{LO}	$\omega_{LO} - \omega_{TO}$
168	71	173	5	136	236	151	3.58	185	49
202	164	224	22	146	215	132	3.54	185	39
272 ^a	-	-	-	172	291	89	3.29	235	63
367	151	378	11	190	50	33	3.30	192	2
393	93	397	4	441	333	18	3.39	477	36
570	305	597	27	644	173	175	3.52	651	7
646	208	657	11	667	328	131	3.53	689	22
731	396	767	36	711	514	15	3.41	764	53
947	522	995	48	826	753	77	3.24	926	100
1062	256	1073	11	940	448	6	3.47	970	30
1199	668	1262	63	1095	415	111	3.43	1118	23
1448	208	1453	5	1187	792	16	3.41	1262	75
1484	129	1486 ^b	2	1363	1028	112	3.43	1472	109
-	-	-	-	(1268) ^c	156	19	3.39	1271	3
-	-	-	-	(1400)	314	117	3.46	1410	10
-	-	-	-	(1434)	101	127	3.52	1435	1
-	-	-	-	(1486)	169	121	3.49	1489	3

^aDiese Mode wurde zwar als sehr schwache Mode beobachtet, jedoch als 2-Phononen Anregung interpretiert.

^bDiese Mode ist sehr schwach und kann als unbeabsichtigt gestreute B-Mode interpretiert werden.

^cDie in Klammern dargestellten Moden sind wahrscheinlich Obertöne der bereits aufgeführten Moden.

A-Moden A-Moden zeichnen sich durch eine fest definierte Polarisation parallel zur b -Richtung aus. In Tabelle 3.7 sind Ergebnisse der Infrarotspektroskopie [87] zusammen mit den sich aus den Plasmafrequenzen ergebenden LO-TO-Aufspaltungen für die A-Moden dargestellt. Die Mode bei 272 cm^{-1} wurde zwar beobachtet, aufgrund ihrer geringen Intensität jedoch als Multiphononen-Anregung (der B-Mode bei 136 cm^{-1}) interpretiert. Diese Mode wird jedoch in der Ramanspektroskopie als auch im inelastischen Neutronenstreuexperiment beobachtet. Aufgrund der geringen Intensität und damit Plasmafrequenz wird hier von einer verschwindenden LO-TO-Aufspaltung ausgegangen. Die Mode bei 1486 cm^{-1} ist sehr schwach und kann auch als durch leichte Fehlorientierung des Kristalls beobachtete B-Mode interpretiert werden.

B-Moden Bei der Berechnung der B-Moden ist zu beachten, dass die dielektrische Polarisation der Zonenzentrumsmoden im Gegensatz zu den A-Moden innerhalb der a^*-c^* -Ebene für jedes Phonon variieren kann. Damit muss auch für jede Mode einzeln die Dielektrizitätskonstante ϵ_{eff}^∞ berechnet werden. Die sich ergebenden LO-TO-Aufspaltungen sind in Tabelle 3.7 zusammengefasst. Die eingeklammerten Moden wurden in [87] aufgrund der geringen Intensität und hohen Dämpfung als Mehrphononen-Anregungen interpretiert. Betrachtet man jedoch die LO-Frequenzen und die Orientierung des Dipolmoments der Moden mit den TO-Frequenzen 1187 cm^{-1} und 1363 cm^{-1} , so lassen sich diese Moden auch als die zu diesen

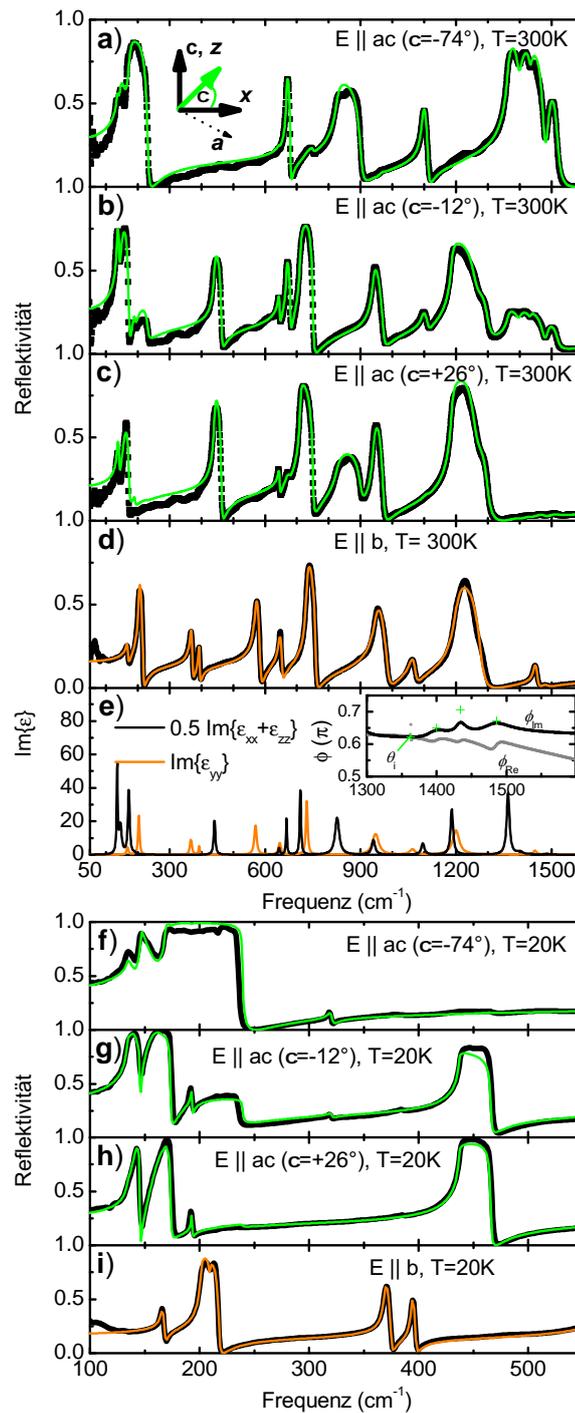


Abbildung 3.3: a)-c) Reflektivitätsspektren bei Raumtemperatur für $E \parallel ab$ bei unterschiedlichen Polarisationswinkeln (schwarz) und Fits im Drude-Lorentzmodell (grün). d) Reflektivität für $E \parallel b$ bei Raumtemperatur (schwarz) und Fit. e)-g) Reflektivitätsspektren bei 20 K für $E \parallel ab$ bei unterschiedlichen Polarisationswinkeln (schwarz) und Fits im Drude-Lorentz-Modell (grün). h) Reflektivität für $E \parallel b$ bei Raumtemperatur und bei 20 K (schwarz) und Fit [87].

Moden gehörenden LO-Frequenzen interpretieren.

Winkeldispersion In Abbildung 3.4 ist die Winkeldispersion der A- und B-Moden dargestellt. Für die A-Moden bedeutet der Winkel $\theta = 0$, dass die Propagationsrichtung senkrecht zur zweizähligen Achse und der Winkel $\theta = 90^\circ$, dass die Propagation entlang der zweizähligen Achse stattfindet. Für die B-Moden gibt der Winkel θ den Winkel zwischen a^* und der Ausbreitungsrichtung innerhalb der a^*-c^* -Ebene an. Da keine ausreichenden experimentellen Daten zur Winkeldispersion vorliegen, wurde das Kreuzen der Moden eingezeichnet, obwohl durch die Wechselwirkung der Phononen untereinander ein Kreuzen verhindert wird.

3.2.3 Ramanstreuung

Aufgrund der azentrischen Symmetrie von Bismuttriborat können die optischen Phononmoden gleichermaßen mit Ramanstreuung und Infrarotspektroskopie beobachtet werden. In der Literatur sind fünf Arbeiten zu den Raman-Spektren an BiB_3O_6 zu finden [50, 84, 7, 85, 86]. Während in der Untersuchung von Becker et al. [50] Raman-Spektren an Pulvern berichtet werden, behandeln die weiteren vier Arbeiten polarisierte Ramanstreuung an orientierten Einkristallen. Am Pulver konnten im Rahmen der Ramanstreuung 20 der 27 optischen Phononmoden detektiert werden. Eine Zuordnung zu den A- bzw. B-Moden ist jedoch aufgrund der hier fehlenden Polarisationsanalyse nicht möglich. Die polarisierten Raman-Spektren wurden bei Kaminskii et al. [7] in Rückstreugeometrie aufgenommen, die anderen drei Gruppen nutzen eine 90° -Geometrie, bei der der einfallende und der auslaufende Strahl einen Winkel von 90° bilden. Zu bemerken ist, dass die Arbeit von Xia et al. [84] von der eigenen Arbeitsgruppe revidiert wurde und durch die Publikation von Hu et al. [86] korrigiert wurde.

Die Ergebnisse der polarisierten Ramanspektroskopie sind in Tabelle 3.8 zusammen mit den Ergebnissen der Infrarot-Spektroskopie [87], theoretischen Berechnungen [95] und beobachteten Zonenzentrumsfrequenzen aus der inelastischen Neutronenspektroskopie aus dieser Arbeit zusammengestellt. Da in der Ramanspektroskopie sowohl LO- als auch TO-Moden gemessen werden, deren Aufspaltung zum Teil 100 cm^{-1} beträgt, sind die Werte aus der Ramanspektroskopie mit Schwankungen versehen und nicht als reine TO-Moden zu interpretieren. Der Vergleich mit theoretischen Rechnungen und den Infrarotdaten ermöglicht jedoch eine Zuordnung der experimentellen Raman-Daten.

Theoretische Berechnungen

Berechnungen zu den Zonenzentrumsfrequenzen der Phononmoden wurden im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie durchgeführt. Dazu wurde eine numerische Differenz-Technik basierend auf Berechnungen der elektronischen Struktur durchgeführt. In Tabelle 3.8 sind die Ergebnisse [95] zusammen mit den Ergebnissen der Infrarotspektroskopie und der Raman-Spektroskopie zusammengestellt. Neuere Berechnungen [96] ergeben einige Abweichungen von den in Tabelle 3.8 aufgeführten Frequenzen, ändern jedoch nicht die Zuordnung der Phononmoden.

3.2.4 Zusammenfassung

Für die Modellierung der Gitterdynamik lassen sich aus den in diesem Kapitel behandelten Messungen und der theoretischen Untersuchung sowohl die Anstiege der akustischen Phono-

3 Gitterdynamische Untersuchungen für Bismuttriborat BiB_3O_6

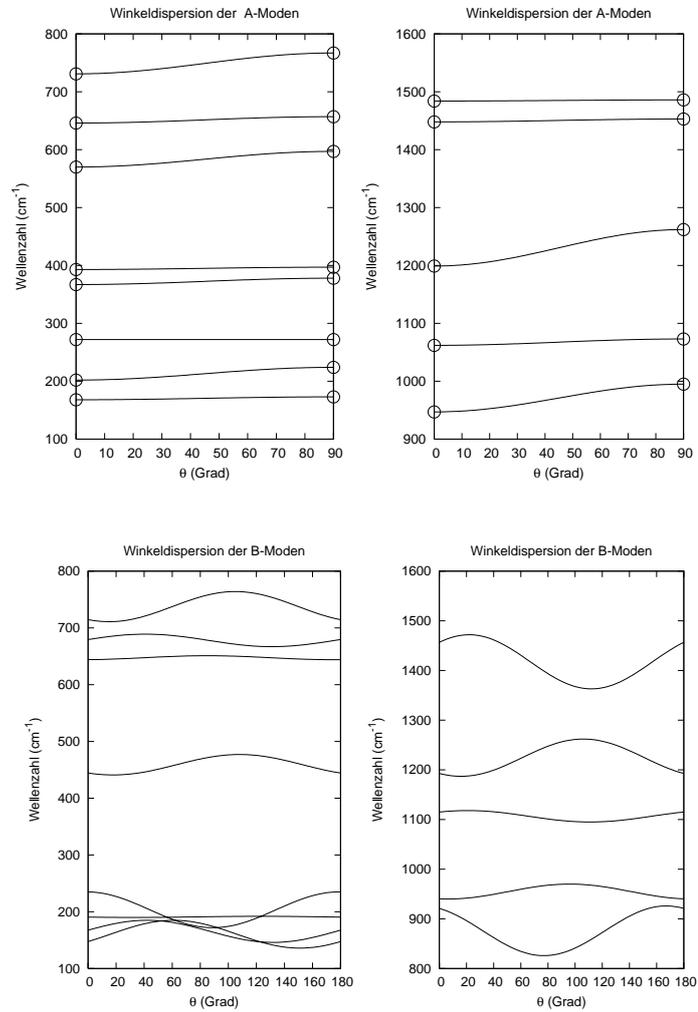


Abbildung 3.4: Winkeldispersion der A- und B-Moden. Für die A-Moden bedeutet der Winkel $\theta = 0$, dass die Propagationsrichtung senkrecht zur zweizähligen Achse und der Winkel $\theta = 90^\circ$, dass die Propagation entlang der zweizähligen Achse stattfindet. Für die B-Moden gibt der Winkel θ den Winkel zwischen a^* und der Ausbreitungsrichtung innerhalb der a^*-c^* -Ebene an.

3.2 Bekannte Daten zur Phononendispersion

Tabelle 3.8: Ergebnisse zu den spezifischen Phononen-Frequenzen. Die Werte von Gößling wurden durch Infrarot-Reflektionsmessung bestimmt und durch Anpassung im Rahmen des Drude-Lorentz-Modells ermittelt. Im Vergleich dazu wurden die Ergebnisse der inelastischen Neutronenspektroskopie und die Frequenzen aus theoretischen Untersuchungen zusammengestellt.

Gößling [87] Infrarot	Kaminskii [7] Raman	Hu [86] Raman	Kasprowicz [85] Raman	Neutronen	Yang [95] Rechnung
A					
-	131-135	-	135-148	-	
168	168	169	169	173	190
202	215	203	210-216	235	236
272*	268-270	271	270	286	261
367	374	368	365		371
393	394	394	394		403
-	-	442	436-449		
570	583	574	570		602
646	647				640
-	664-665	652	647-661		688
731	758-759	736	739		748
947	-	947	935		1020
-	988	-	-		
1062	1073-1074	-	1101		1109
1199	1178-1180	1200	1186		1274
-			1227-1247		
-	1285-1286	1294	1259-1265		
1448	1454-1456	1452	1446-1454		1557
1484	1483-1485	1488	1477-1481		
B					
136	133	141	134	-	137
146	147-148	159	145	149	172
172	163-166	187	169	175	177
190	198-200	225	184	198	216
-	314	317	316	338	311
-	365-366	-	370		
-	391	-	394		
441	438-440	444	448		477
-	569-570	572	573		
644	645-646	-	643		641
667	664-665	684	668		675
711	712-720	733	740		741
826	-	840	856		872
940	940	967	937		1002
1095	-	1100	1100		1157
1187	-	1206	1184		1267
1268	-	1245	-		
1363	-	-	-		1470
1400	-	1415	1416		
1434	-	1472	1454		
1486	-	1500	1484		

Tabelle 3.9: Frequenzen der akustischen Moden aus den elastischen Konstanten [93], die zur Modellierung der gitterdynamischen Modelle verwendet werden.

q	E_1 (THz)	E_2 (THz)	E_3 (THz)
(0.05, 0, 0)	0.2335	0.2783	0.4398
(0, 0.05, 0)	0.1767	0.3456	0.3821
(0, 0, 0.05)	0.1607	0.2396	0.4627
(-0.0096, 0, 0.0325)	0.1299	0.1693	0.3928
(0.0242, 0.0177, 0)	0.0644	0.1453	0.3028
(0.0310, 0, -0.0230)	0.1008	0.1344	0.1489
(-0.0068, 0.0177, 0.0230)	0.0644	0.1453	0.3028
(0.0159, 0.0159, 0.0159)	0.0539	0.1306	0.2090
(0.0291, 0, -0.052)	-	-	0.5267

nen als auch die Frequenzen der optischen Moden verwenden. Die elastischen Konstanten, die in die Modellierung der Gitterdynamik eingehen, sind in Tabelle 3.9 zusammengefasst und stammen aus der Resonanten Ultraschallspektroskopie. Die Übereinstimmung mit den Werten aus der Brillouin-Streuung ist sehr gut. Die optischen Moden wurden durch Raman-spektroskopie, Infrarotspektroskopie und durch theoretische Berechnungen im Rahmen der Pseudopotentialmethode bestimmt. Da die Phononenmoden eine LO-TO-Aufspaltung zeigen, werden die in Tabelle 3.10 zusammengestellten Frequenzen der optischen Phononen entlang der drei reziproken Gittervektoren für die Modellierung der Gitterdynamik verwendet. Es ergeben sich somit 81 Werte für die optischen Phononen und 25 Werte für die akustischen Phononen, die die Grundlage der gitterdynamischen Modellrechnungen bilden.

3.3 Die einzelnen Messungen

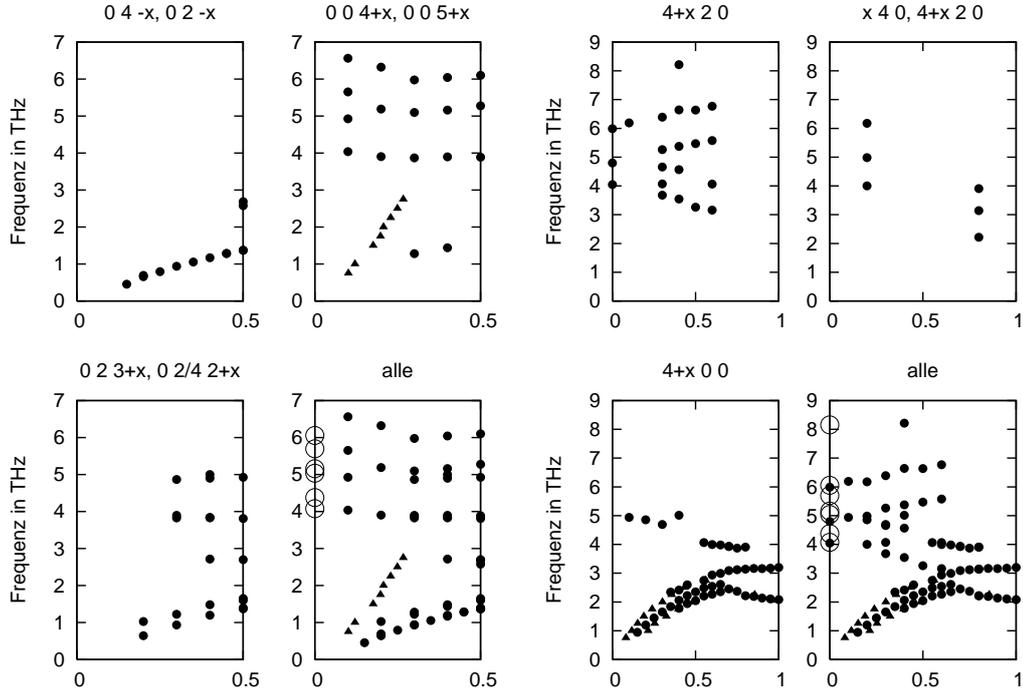
Im Rahmen dieser Arbeit wurden inelastische Neutronenstreuexperimente an drei verschiedenen Dreiachsenspektrometern durchgeführt. Zunächst wurde am thermischen Dreiachsenspektrometer 1T am Orphée-Reaktor ein Teil der tieferenergetischen Phononendispersion in den Streuebenen b^*-c^* und a^*-b^* bei Raumtemperatur untersucht. Da sich hier der Verdacht ergab, dass eine tieferenergetische optische Mode im Bereich der akustischen Moden existiert, wurde dieser Teil der Phononendispersion am kalten Dreiachsenspektrometer 4F1 näher untersucht. Es zeigte sich jedoch, dass ein ursprünglich als Moden-Aufspaltung interpretierter Effekt auflösungsbedingt war. Im Rahmen dieser Messung konnten jedoch erste Anhaltspunkte für die Temperaturabhängigkeit der Dispersion der akustischen Moden in der a^*-b^* -Ebene festgestellt werden. Eine genauere Untersuchung der Temperaturabhängigkeit und weiterer Aspekte der Phononendispersion wurde am thermischen Dreiachsenspektrometer Puma am FRM-II in Garching durchgeführt. Diese Messung musste jedoch in drei Einzelerperimente aufgespalten werden, da der Reaktor während der ersten beiden Experimente unerwartet abgeschaltet wurde.

Alle hier vorgestellten Messungen wurden an einem isotopenreinen BiB_3O_6 -Einkristall mit ^{11}B mit einem Volumen von ca. 1 cm^3 durchgeführt.

Tabelle 3.10: Folgende optische Moden wurden zur Beschreibung der gitterdynamischen Modelle verwendet. Aufgrund der LO-TO-Aufspaltung wurden die Frequenzen für die drei mit Neutronen untersuchten Richtungen im reziproken Raum zusammengestellt.

b^* (cm^{-1})	b^* (THz)	a^* (cm^{-1})	a^* (THz)	c^* (cm^{-1})	c^* (THz)
A					
173	5.186	168	5.037	168	5.037
224	6.715	202	6.056	202	6.056
272	8.154	272	8.154	272	8.154
378	11.332	367	11.002	367	11.002
397	11.902	393	11.782	393	11.782
597	17.898	570	17.088	570	17.088
657	19.696	646	19.367	646	19.367
668	20.026	667	19.996	667	19.996
767	22.994	731	21.915	731	21.915
995	29.829	947	28.390	947	28.390
1073	32.168	1062	31.838	1062	31.838
1262	37.834	1199	35.945	1199	35.945
1453	43.560	1448	43.410	1448	43.410
B					
136	4.077	173	5.201	139	4.156
146	4.377	163	4.900	157	4.713
172	5.156	172	5.157	231	6.925
190	5.696	191	5.738	191	5.730
314	9.413	314	9.413	314	9.413
441	13.221	474	14.197	452	13.551
644	19.307	651	19.515	644	19.314
667	19.996	676	20.280	674	20.196
711	21.315	760	22.798	725	21.727
826	24.763	831	24.915	926	27.755
940	28.180	970	29.070	944	28.302
1095	32.827	1098	32.916	1110	33.272
1187	35.585	1256	37.663	1208	36.203
1363	40.862	1378	41.320	1431	42.913

Abbildung 3.5: Phononenmoden entlang der Richtungen c^* (links) und a^* (rechts). Die Reflexe, an denen die Phononen gemessen wurden sind oberhalb der Abbildungen angegeben. x ist in reduzierten Gitterkonstanten angegeben.



3.3.1 Thermisches Dreiachsenspektrometer 1T

Der untersuchte Einkristall wurde zunächst in der b^*-c^* -Ebene orientiert. Dazu wurde der Kristall in Aluminiumfolie eingerollt und mit Hilfe von Aluminiumdraht in einem Aluminiumgestell befestigt. Aluminium besitzt für thermische Neutronen eine sehr geringe Absorption und eignet sich deshalb sehr gut zur Probenhandhabung. Die Messungen wurden mit einem Cu(111)-Monochromator und einem pyrolithischen Graphit-Monochromator als Analysator durchgeführt. Alle durchgeführten Scans wurden im konstant k_f -Modus durchgeführt. Als Filter auf k_f wurde pyrolithisches Graphit eingesetzt. Einzelne Scans wurden ohne Filter durchgeführt, um für die Endenergie auch höhere Werte verwenden zu können, als durch die Absorptionseigenschaften des verwendeten Filters möglich wäre. Als Endenergie wurde im Allgemeinen 3.555 THz verwendet. Nach Umorientierung in die a^*-b^* -Ebene wurde hier die Phonondispersion entlang der reziproken Gittervektoren untersucht. Es wurde im Rahmen dieses Experimentes ein Teil der Phonondispersion bis zu einer Energie von 8 THz bestimmt.

In Abbildung 3.5 sind die beobachteten Phononenmoden entlang der reziproken Kristallachsen a^* und c^* abgebildet. Entlang der $[001]$ -Richtung wurde an den Bragg-Reflexen 040 und 020 die am Zonenzentrum transversal auslaufende tieferenergetische akustische Mode beobachtet. Der Anstieg bei kleinen q -Werten stimmt sehr gut mit den gemessenen elastischen Konstanten überein. Da die Intensität dieser Mode für die beobachteten q -Werte dominiert, ist anzunehmen, daß die Polarisation dieser Mode entlang c^* nur unwesentlich variiert. Sowohl der Γ -Punkt, als auch der A-Punkt ($00\frac{1}{2}$) stellen Punkte höherer Symmetrie dar; da-

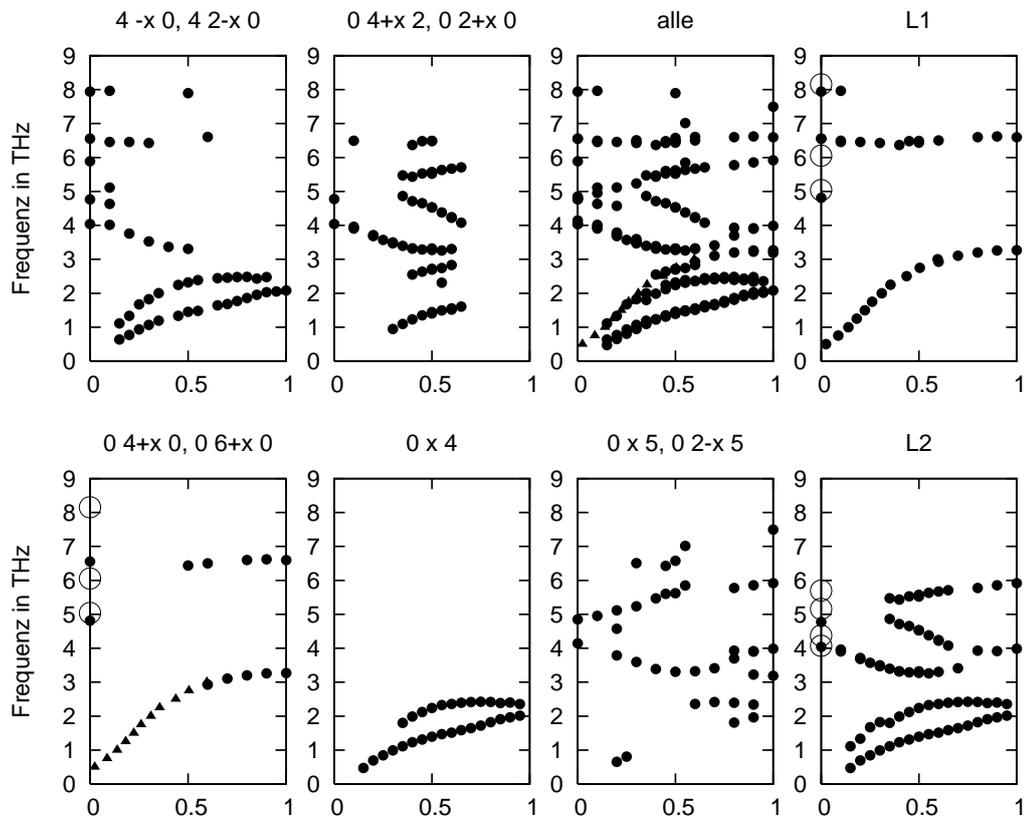
mit ist zumindest in diesen Punkten eine eindeutige irreduzible Aufspaltung möglich. Die zweite quasi-transversal akustische Mode, welche aufgrund der RUS-Messungen in etwa a^* -polarisiert ist, konnte im Rahmen der Messungen der hier durchgeführten Untersuchungen nur als Schulter der ersten Mode beobachtet werden. Dennoch stimmen die beobachteten Punkte gut mit den Werten der elastischen Konstanten überein. Die akustische Mode, die den longitudinalen Charakter trägt, wurde mittels Scans bei konstanter Energie untersucht. Des Weiteren wurden einige optische Moden beobachtet, können aber nicht eindeutig zugeordnet werden, da zwischen 4 THz und 7 THz sechs optische Phononenmoden erwartet werden, jedoch nur drei durchgängig beobachtet wurden. Hier muss anhand eines konkreten Modells eine Zuordnung erfolgen.

Entlang der a^* -Richtung konnten am Bragg-Reflex 400 alle drei akustischen Moden beobachtet werden. Die quasi-longitudinale Mode und die quasi-transversale c^* -Mode wurden mittels konstant Energie-Scans detektiert, und die transversale b^* -Mode konnte durch konstant Q-Scans beobachtet werden. Die Übereinstimmung mit den elastischen Konstanten ist sehr gut. Zum Zonenrand hin ist ein Abknicken der tiefsten akustischen Mode zu beobachten, was sich durch die Wechselwirkung mit der tiefsten optischen Mode, die am Reflex 420 gemessen wurde, erklären lässt. Der Verlauf der zweiten akustischen Mode konnte oberhalb von $q = 0.70$ nicht mehr eindeutig verfolgt werden, die Zonenrandwerte können jedoch aus den Messungen der Dispersion entlang b^* übernommen werden, da es sich hier um den selben Punkt im reziproken Raum handelt. Für die optischen Moden entlang a^* gilt hier dasselbe Argument wie für die optischen Moden entlang c^* : da nicht alle Moden beobachtet wurden, kann die Zuordnung nicht eindeutig vorgenommen werden. Die Zuordnung ist jedoch teilweise durch die Beobachtungen am Dreiachsenspektrometer Puma möglich, da die Moden im Symmetriepunkt Y auch entlang der b^* -Richtung gemessen wurden, und wird bei der Diskussion des Puma-Experimentes stattfinden.

Die Dispersion entlang der b^* -Richtung wurde in den beiden untersuchten Streuebenen studiert. Am 040-Reflex konnte die longitudinal akustische Mode mit Scans bei konstantem Energieübertrag und für größere q -Werte mit Scans bei konstantem Impulsübertrag beobachtet werden. Der Anstieg dieser Mode stimmt sehr gut mit dem aus den elastischen Konstanten bestimmten Anstieg überein. Da entlang der b^* -Richtung die Moden in Λ_1 mit longitudinalem Charakter und Λ_2 mit transversalem Charakter aufspalten, sind an den 0k0-Reflexen nur longitudinale Moden nachweisbar. Des Weiteren konnten die LO-Moden bei 5 THz und 6.5 THz beobachtet werden, wobei die Werte am Zonenzentrum am Reflex 060 ohne Verwendung eines Filters ermittelt wurden. Die am 040-Reflex beobachtete Dispersion für höhere q -Werte kann der LO-Mode bei 6.5 THz zugeordnet werden, da die niedrigeren q -Werte am 420-Reflex beobachtet wurden. Diese Zuordnung wird durch die Experimente am Puma untermauert. Die niedrigste LO-Mode konnte nur am Γ -Punkt beobachtet werden.

Die Dispersion der Λ_2 -Moden konnte ebenfalls für die tiefsten fünf Moden charakterisiert werden. Die beiden akustischen Moden wurden am 004-Reflex beobachtet. Die Anstiege stimmen mit den Werten der elastischen Konstanten überein. Die höherenergetische Mode weist übereinstimmend mit den elastischen Konstanten einen höheren Anstieg als die longitudinal akustische Mode auf. Die tiefste TO-Mode bei 4 THz, die unter anderem am 042-Reflex beobachtet wurde, wird zum Zonenrand hin weicher und wechselwirkt mit den akustischen Zweigen, wobei am Zonenrand noch eine weitere Wechselwirkung mit der zweiten TO-Mode stattfindet. Dies könnte auch den nahezu konstanten Verlauf der zweiten akustischen Moden am Zonenrand erklären. Von den vier erwarteten optischen Moden mit transversalem Charakter konnten nur drei als transversale Moden beobachtet werden, weshalb eine eindeu-

Abbildung 3.6: Phononenmoden entlang b^* -Richtung. Die Reflexe, an denen die Phononen gemessen wurden, sind oberhalb der Abbildungen angegeben. x ist in reduzierten Gitterkonstanten angegeben. L1 bezeichnet die Λ_1 und L2 die Λ_2 zugeordneten Moden.



tige Zuordnung aufgrund der Ergebnisse des Experimentes am 1T nicht möglich ist. Diese Zuordnung wird im Rahmen des Experimentes am Puma stattfinden.

Einige Scans der akustischen Moden wiesen Schultern auf, die auf das Vorhandensein einer tieferenergetischen optischen Moden schließen ließen. Diese Vermutung wurde durch einige Scans am Zonenzentrum untermauert, bei denen Schultern an den elastischen Peaks beobachtet wurden. Da in reinem Bi_2O_3 [97, 98] ebenfalls optische Moden zwischen 1 THz und 2 THz beobachtet wurden, lag hier zunächst diese Vermutung nahe. Aufgrund des begrenzten Auflösungsvermögens der thermischen Dreiachsenspektrometer, wurde die Untersuchung dieser tieferenergetischen Mode im Rahmen eines Experimentes an einem kalten Dreiachsenspektrometer durchgeführt.

3.3.2 Kaltes Dreiachsenspektrometer 4F1

Im Rahmen dieser Messung konnte die Vermutung tiefliegender optischer Phononen weitgehend wiederlegt werden. Zunächst wurde der Kristall in der Streuebene a^*-b^* orientiert (später wurde die Streuebene b^*-c^* verwendet) an einem Aluminiumrahmen in eine heliumgefüllte Dose montiert. Helium stellt hier den thermischen Kontakt her. Mehrere Scans wurden am Zonenzentrum und dessen unmittelbarer Umgebung durchgeführt, jedoch konnte hier kein Anzeichen einer tiefliegenden optischen Phononenmode beobachtet werden. In Abbildung 3.7 sind zwei an den Spektrometern 1T und 4F1 durchgeführte Scans dargestellt, die ursprünglich auf eine tieferenergetische optische Phononenmode hindeuteten. Die zusätzlichen Beiträge in der 1T Messung sind während der Messung am 4F1 nicht zu beobachten, und somit auf Auflösungseffekte des Spektrometers 1T zurückzuführen.

Die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten wurde ebenfalls untersucht. Die gemessenen Daten wurden mit dem Programm-Paket *afitv* [99] unter Berücksichtigung der Spektrometerrauflösung, des Bose-Faktors und einer Monitorkorrektur, die die Beiträge höherer Ordnung berücksichtigt, ausgewertet. Die Ergebnisse der Messung der elastischen Konstanten sind in Tabelle 3.11 dargestellt. Entlang der b^* -Richtung wurde der Anstieg der longitudinal akustischen Mode und der tieferen akustischen Mode untersucht. Die transversale Mode zeigt einen Anstieg der Energien bei tieferen Temperaturen, wohingegen der longitudinalen Mode aufgrund der Schwankungen in den Messwerten keine eindeutige Temperaturabhängigkeit zugeordnet werden kann. Entlang der a^* -Richtung wurden die quasi-longitudinal akustische und die höherenergetische quasi-transversale Mode beobachtet. Für beide Moden kann eine Erhöhung des Anstiegs zu tieferen Temperaturen beobachtet werden. Die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten ist in Übereinstimmung mit aus RUS-Messungen erhaltenen thermoelastischen Konstanten [88].

Es wurde beobachtet, dass die tieferenergetische transversal akustische Mode in b^* -Richtung am Zonenrand einen negativen Grüneisenparameter besitzt. Eine genauere Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der akustischen Moden wird im Rahmen des Puma-Experimentes durchgeführt.

3.3.3 Thermisches Dreiachsenspektrometer Puma

Am Puma standen 7 Tage Messzeit zur Verfügung, im Rahmen derer sowohl Phononen im Bereich 10 - 20 THz entlang der Symmetrierichtung b^* als auch die Temperaturabhängigkeit einzelner tieferenergetischer Moden untersucht wurden. In den a^* und c^* -Richtungen wurden weitere Scans durchgeführt, um ein besseres Verständnis der Phononendispersion

3 Gitterdynamische Untersuchungen für Bismuttriborat BiB_3O_6

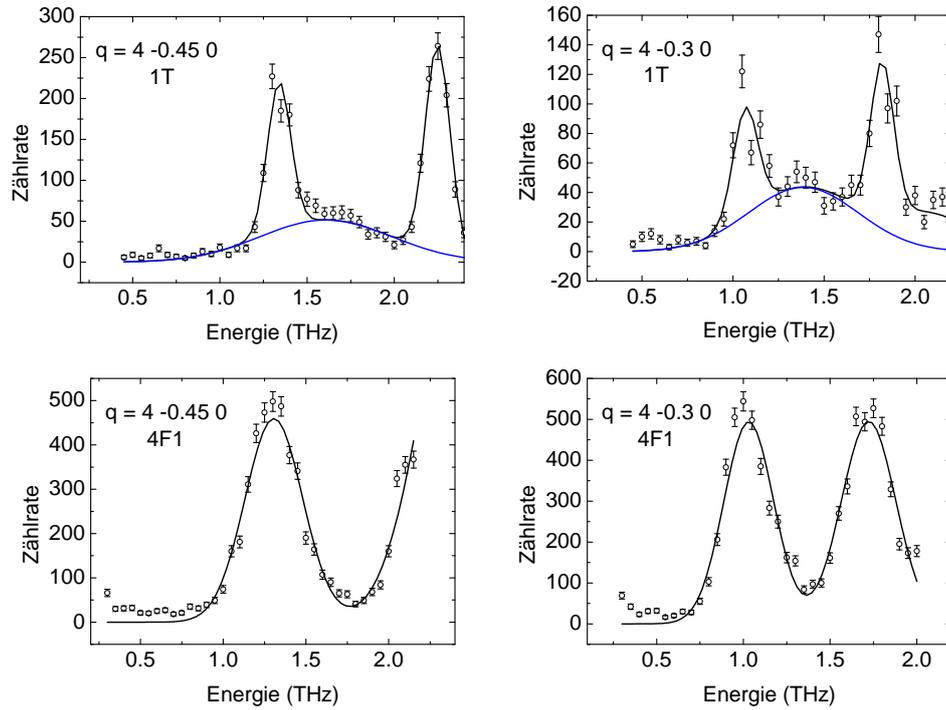
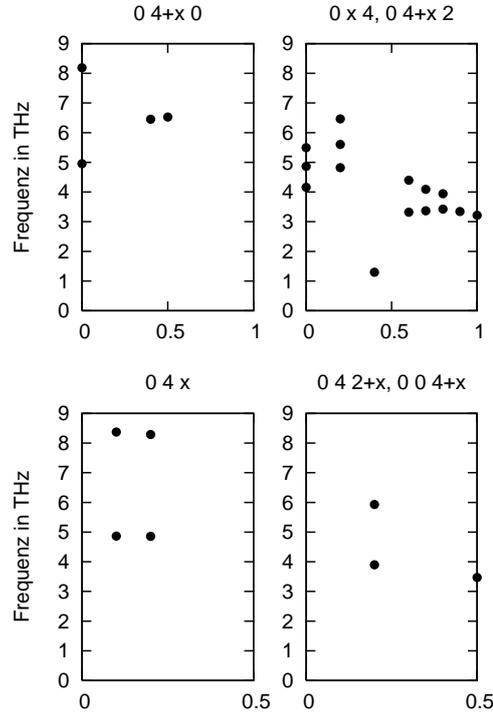


Abbildung 3.7: Vergleich zweier Q-Scans am 4F1 und 1T, die ursprünglich auf eine tieferenergetische optische Phononenmode hindeuteten.

Tabelle 3.11: Ergebnisse der Messung der elastischen Konstanten aus Scans bei konstantem Impulsübertrag und konstantem Energieübertrag bei unterschiedliche Temperaturen.

q	E (THz)			
	50K	150K	250K	300K
b*				
0.10	0.351(4)	0.362(3)	0.341(2)	0.330(2)
0.15	0.547(4)	0.545(3)	0.534(3)	0.530(3)
a*	50K			
	150K	250K	300K	
0.10	0.499(8)	0.486(7)	0.453(4)	0.448(7)
0.15	0.727(12)	0.698(7)	0.751(4)	0.765(5)
E (THz)	q			
	50K	150K	250K	300K
b*				
0.6	0.094(2)	0.096(1)	0.0890(6)	0.0923(6)
0.9	0.143(2)	0.146(1)	0.137(1)	0.139(1)
a*	50K			
	150K	250K	300K	
0.6	-	0.0775(7)	0.0807(4)	0.0885(5)
0.9	-	0.129(2)	0.132(1)	0.148(1)

Abbildung 3.8: Messergebnisse des Experiments am Puma während der ersten Messperiode bei Raumtemperatur. Oberhalb der Abbildungen sind Reflexe, an denen die Phononen gemessen wurde, angegeben.



entlang dieser Richtungen zu erlangen. Aufgrund der Messergebnisse im Bereich bis 10 THz konnte eine Zuordnung der Phononenmoden entlang der b^* und zum Teil entlang der a^* -Richtung vorgenommen werden. Es wurden auch vereinzelte Moden entlang ($0\xi\frac{1}{2}$) gemessen, die jedoch aufgrund der uneindeutigen Zuordnung nicht weiter berücksichtigt sind. Es wurde ein doppelt fokussierender PG(002)-Monochromator mit einer äquivalenten Auflösung von $40' - 60' - 45' - 60'$ [100] verwendet. Für die Energien oberhalb von 10 THz wurde ein Cu(220)-Monochromator verwendet.

1. Messung Da diese Messung nur kurz nach der Installation des Dreiachsen-Spektrometers stattfand, war die Abschirmung des Hintergrundes noch nicht optimal, so dass hier lange Messzeiten vonnöten waren. Trotz des hohen Untergrundes konnte die Phononendispersion jedoch um einige Punkte erweitert werden. Als Streuebene wurde die b^*-c^* Ebene eingestellt. Die Messungen wurde mit einem PG(002)-Monochromator durchgeführt. Während dieser Messzeit wurde die Temperatur auf Raumtemperatur festgehalten.

In Abbildung 3.8 sind die Anregungen dargestellt, die während der ersten Messperiode detektiert wurden. Es konnten weitere Details der Phononendispersion geklärt werden. Entlang der b^* -Richtung konnte am 040-Reflex der weitere Verlauf der LO-Mode bei 6.5 THz eindeutig beobachtet werden und zudem der longitudinale Charakter der 8 THz Mode bestätigt werden. Des Weiteren konnte die Wechselwirkung der transversal optischen Moden am Zonenrand bei 3.5 THz genauer fixiert werden. Aufgrund der Peakbreiten und der geringen Intensität der höherenergetischen Mode konnte der Verlauf dieser Mode ab $q = 0.9$ nicht

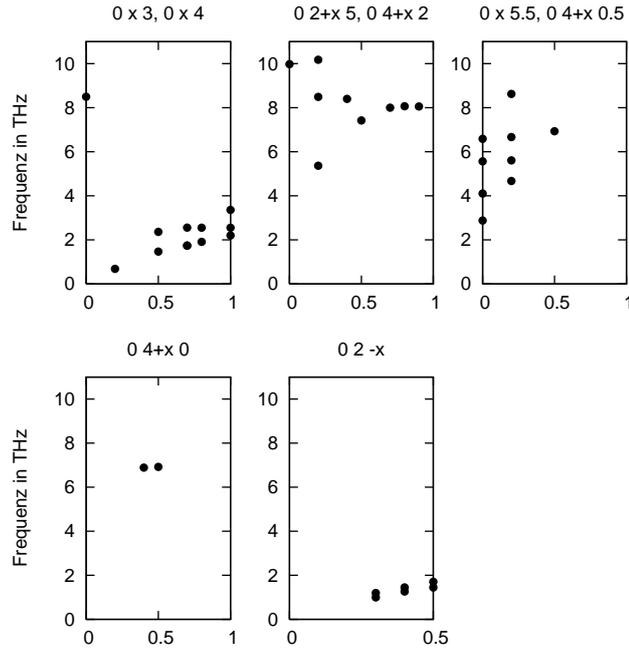


Abbildung 3.9: Zweite Messperiode am Dreiachsenspektrometer Puma. Experimentelle Phononendispersion entlang der b^* - und c^* -Richtung bei Raumtemperatur. Oberhalb der Abbildungen sind Reflexe, an denen die Phononen gemessen wurde, angegeben.

weiter beobachtet werden.

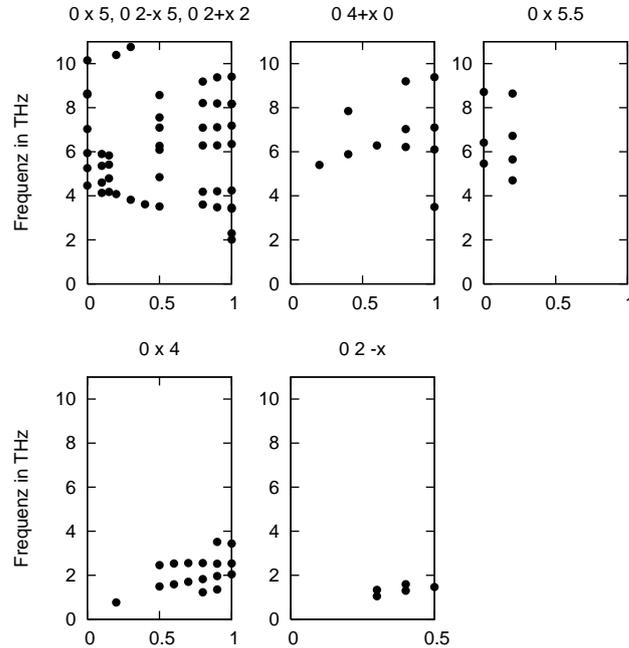
2. Messung Während dieser Messung wurde ebenfalls ein Graphit-Monochromator verwendet. Das Hintergrundproblem der ersten Messung am Puma war weitgehend behoben worden. Schnelle Neutronen waren während der ersten Messung nicht ausreichend abgeschirmt worden, so dass diese im Detektor für zusätzliche Zählraten sorgten. Die Orientierung wurde an den Bragg-Reflexen 020 und 002 in der Streuebene b^* - c^* vorgenommen.

Zunächst wurde die Phononendispersion bei Raumtemperatur untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.9 zusammengefasst. Um einen Temperaturvergleich anstellen zu können, wurden einzelne Punkte der akustischen Zweige als Raumtemperatur-Referenzpunkte gemessen. Am 040-Reflex wurde der longitudinale Charakter der 6.5 THz Mode weiter zum Zonenzentrum zu verfolgt. Am 025-Reflex konnte der weitere Verlauf der 8 THz LO-Mode weiter in die Brillouin-Zone verfolgt werden. Am Zonenrand wurde bei 8 THz der Verlauf einer weiteren Mode bestimmt, welche die vierte der tieferenergetischen transversal optischen Moden darstellt. Bei 10 THz wurde zudem eine weitere optische Mode gefunden, welche in Übereinstimmung mit den optischen Daten transversalen Charakter trägt.

Der zweite Teil der Messung fand bei einer Temperatur von 10 K statt. Während des Abkühlens wurden weitere Scans durchgeführt.

Im Rahmen der Messung bei der Temperatur von 10 K wurde zum einen die Temperaturabhängigkeit der akustischen Moden entsprechend den Raumtemperatur-Referenzscans untersucht. Zum anderen konnten jedoch weitere Eigenschaften der Dispersion beobachtet werden. Am 040-Reflex konnte die tiefste longitudinal optische Mode entlang der b^* -Richtung im Bereich der gesamten Brillouin-Zone beobachtet werden. Ebenfalls konnte der longitudi-

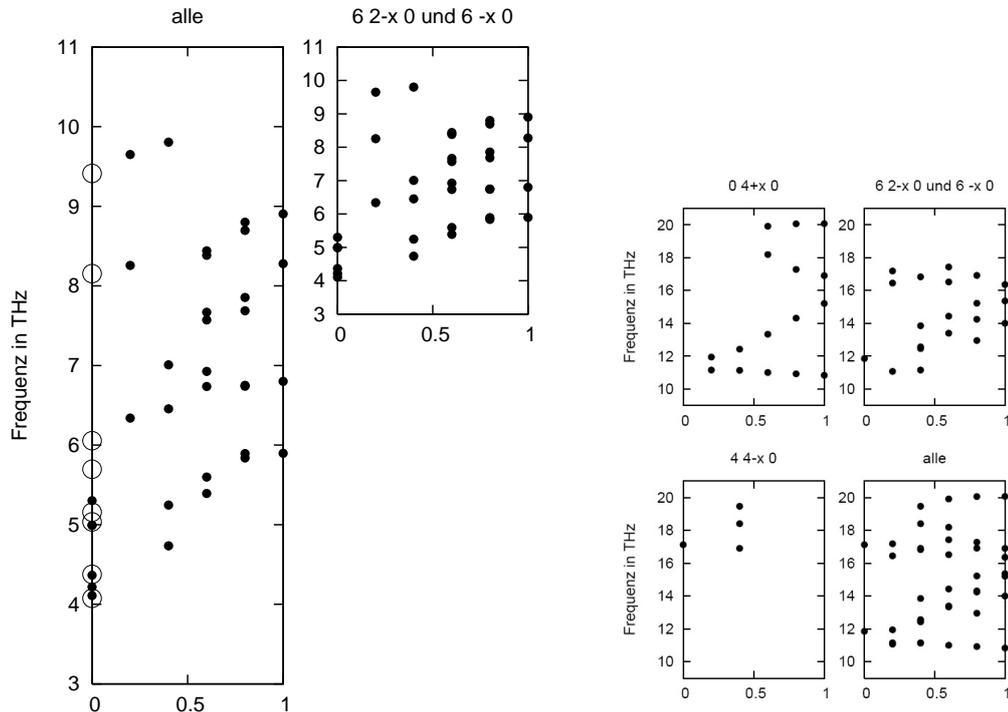
Abbildung 3.10: Zweite Messperiode am Dreiachsenspektrometer Puma. Experimentelle Phononendispersion entlang der b^* - und c^* -Richtung bei einer Temperatur von 10 K. Oberhalb der Abbildungen sind Reflexe, an denen die Phononen gemessen wurde, angegeben.



nale Charakter der 8 THz Mode am Zonenrand bei 9 THz ermittelt werden. Daraus ergibt sich eine eindeutige Zuordnung der drei longitudinal optischen Moden unter 10 THz. An den Reflexen 005, 025 und 022 wurden weitere für eine Zuordnung wichtige Details beobachtet. Entlang der b^* -Richtung wurden am Zonenrand die Verläufe von sechs optischen Moden beobachtet, die mit den optischen Moden unter 10 THz bis auf die tiefste LO-Mode übereinstimmen. Daraus kann hier auch eine Zuordnung der transversalen Moden erfolgen. Die beiden transversal optischen Moden konnten am Zonenrand bei 4 THz getrennt detektiert werden, woraus sich deren Verlauf bestimmen lässt. Der Verlauf der vier transversal optischen Moden zwischen 4 und 6 THz konnte zudem ausreichend aufgelöst werden, um deren Verlauf am Zonenzentrum zu beschreiben. Nahe des Zonenzentrums finden hier mehrere Wechselwirkungen der Zweige untereinander statt. Der Verlauf signalisiert, dass die 4.5 THz und die 6 THz Mode eine fallende Dispersion aufweisen, wohingegen die 4 THz Mode eine stark steigende Dispersion aufweist. Der Verlauf der 5 THz Mode lässt sich nicht genau charakterisieren. Durch Wechselwirkungen der Zweige werden die Verläufe jeweils auf den benachbarten übertragen.

Da entlang der U -Richtung eine Symmetrieaufspaltung stattfindet, wurde begonnen, die Dispersion in dieser Richtung zu untersuchen. Diese Symmetrielinie verläuft auf dem Zonenrand und damit sind hier keine akustischen Moden zu erwarten. Die Zuordnung dieser Moden wird jedoch erst nach der eindeutigen Charakterisierung der Dispersion entlang c^* möglich sein, die im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wurde und weiterer Messungen bedarf.

Abbildung 3.11: Phononenmoden entlang der a^* -Richtung und höherenergetische Moden entlang b^* . Links sind die mit dem Monochromator PG(002) und rechts die mit dem Monochromator Cu(220) beobachteten Phononenmoden angegeben.



3. Messung Im Rahmen dieser Messung wurde zunächst ein Graphit-Monochromator verwendet. Für Moden oberhalb von 10 THz wurde jedoch ein Cu(220)-Monochromator verwendet. Die Ergebnisse werden hier getrennt nach den verwendeten Monochromatoren dargestellt. Die Dispersion wurde in der Streuebene a^* - b^* untersucht.

Am 040-Reflex wurden zwischen 10 THz und 20 THz vier Moden beobachtet, siehe Abbildung 3.11. Der Verlauf der beiden höheren Moden konnte aufgrund der begrenzten Messzeit nicht bis zum Zonenzentrum verfolgt werden. Neben den longitudinalen Moden können drei weitere Moden beobachtet werden. Zum einen die Mode, die am Zonenrand bei 14 THz liegt, und der transversal optischen Moden mit einer Energie in Zonenzentrum von ca. 10 THz zugeordnet werden kann. Des Weiteren wurde eine Mode beobachtet, welche bei ca. 13 THz in der Nähe des Zonenzentrums und bei einer Energie von ca. 15 THz am Zonenrand liegt. Aufgrund der optischen Daten ist diese Mode den Transversalen zuzuordnen. Der Verlauf einer Mode beginnend am Zonenzentrum bei 17 THz mit leicht fallenden Verlauf ist aufgrund der optischen Daten den longitudinalen Moden zuzuordnen. Diese Zuordnung kann jedoch durch Scans an einem 0k0-Reflex oder Berechnungen des Strukturfaktors untermauert werden. Diese Mode ist zwar im Rahmen der optischen Messungen, sowohl in den Raman-Messungen als auch in den Infrarot-Reflektionsmessungen, als longitudinal klassifiziert worden, jedoch wurden bei derselben Frequenz auch transversale Moden detektiert, welche in beiden Messungen schwach, und damit durch eine leichte Fehlorientierung des Kristalls hervorgerufen worden sein können.

3.3.4 Zusammenfassung der experimentellen Untersuchungen

Die Phononendispersion in Bismuttriborat konnte entlang der b^* -Richtung weitgehend bis zu einer Energie von 20 THz in Übereinstimmung mit optischen und elastischen Messungen bestimmt werden. Entlang der a^* - und c^* -Richtung wurde die Dispersion bis zu einer Energie von ca. 10 THz untersucht. Auch hier ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den optischen und elastischen Daten. In Abbildung 3.12 sind einige der durchgeführten Scans exemplarisch dargestellt. Zu bemerken ist, dass auch bei höheren Energien noch beachtliche Streuraten zu beobachten waren. Da die Anregungsenergien der Experimente zwischen 1T und Puma nicht aufeinander skalierten, mussten die am 1T ermittelten Frequenzen um ca. 10% korrigiert werden. Die Korrektur betrug zum Teil mehr als 0.5 THz. Die verwendete Skalierung lautet

$$\nu = \nu_{1T} * 1.0819 - 0.0534THz, \quad (3.9)$$

wobei ν_{1T} die am 1T ermittelte Phononenfrequenz darstellt, und ν die Frequenz, die am Puma gemessen wurde. Da die am Puma ermittelten Werte gut mit den optischen Daten übereinstimmen, wurden die Frequenzen der 1T-Messung aufgrund der hier unstimmen Energieeichung umskaliert. Die experimentelle Phononendispersion ist zusammenfassend in Abbildung 3.13 zusammen mit der festgestellten Temperaturabhängigkeit dargestellt.

Die tieferenergetische transversal-akustische Mode entlang der b^* -Richtung zeigt am Zonenrand ein deutliches Weichwerden. Die Ursache dafür könnte eine strukturelle Instabilität in der Kristallstruktur sein. Die weiteren untersuchten Moden besitzen entweder eine geringe Temperaturabhängigkeit oder zeigen beim Abkühlen eine Verschiebung zu höheren Energien.

3.4 Modellbeschreibung

Im folgenden werden verschiedene Modelle vorgestellt, mit denen die zur Verfügung stehenden Daten zur Phononendispersion beschrieben wurden. Als Messdaten wurden die experimentellen Schallgeschwindigkeiten von Prof. S. Haussühl [93] (siehe Tabelle 3.9), die Zonenfrequenzen aus den optischen Untersuchungen (siehe Tabelle 3.10) und die über inelastische Neutronenstreuung ermittelten Werte verwendet. Insgesamt wurden 25 Werte für die elastischen Konstanten, 81 Werte für die optischen Zonenfrequenzen und 216 Werte aus den Experimenten der inelastischen Neutronenstreuung zur Modellierung genutzt.

Die experimentellen Werte werden im Rahmen eines reinen Kraftkonstantenmodells, im Rahmen eines Rigid-Ion-Modells (kurzreichweitige Wechselwirkung über Kraftkonstanten) und im Rahmen zweier Schalenmodelle, eines mit und eines ohne Verwendung von Kraftkonstanten, diskutiert.

Zur Modellberechnung wurde das Programmpaket GENAX [101] verwendet. Zur Anpassung der Modellparameter wurde ein Programm in der Programmiersprache *Python* geschrieben, welches durch iteratives Verändern der Modellparameter die mittlere Abweichung (in THz) zwischen experimentellen Phononenfrequenzen und aus dem Modell berechneten Phononenfrequenzen minimiert. Zusätzlich wurde der interne Druck in GPa mit einer relativen Gewichtung von 0.001 berücksichtigt.

3.4.1 Model I - Kraftkonstantenmodell

Die experimentellen Daten wurden zunächst in einem Kraftkonstanten-Modell (Born-van Kármán-Modell) beschrieben. Es wurden 112 Kraftkonstanten für interatomare Abstände bis

3 Gitterdynamische Untersuchungen für Bismuttriborat BiB_3O_6

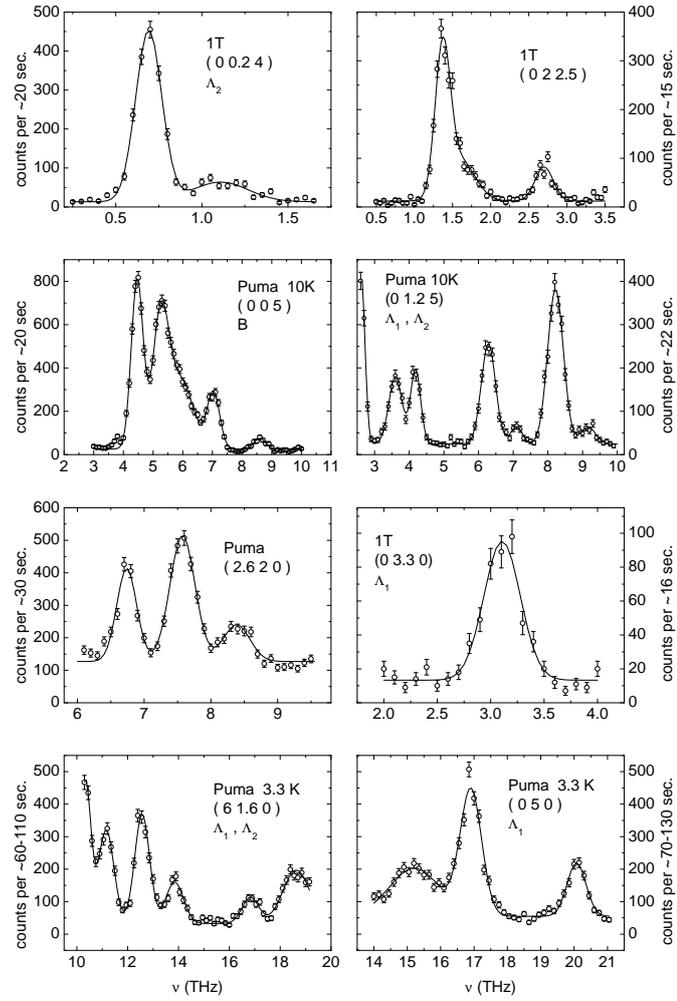


Abbildung 3.12: Beispielscans der inelastischen Neutronenstreuexperimente.

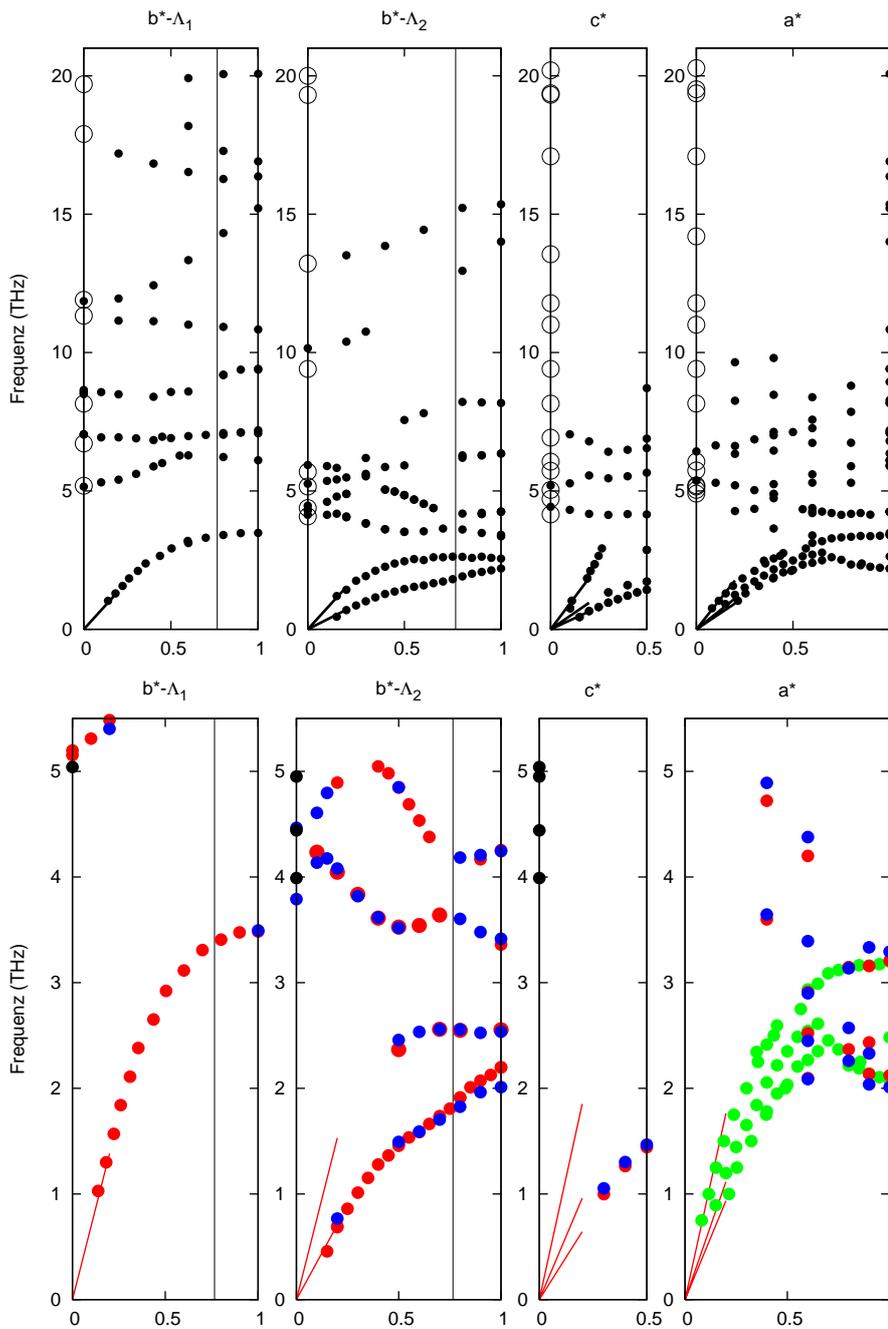


Abbildung 3.13: Oben: Experimentelle Phonondispersion in Bismuttriborat entlang der drei reziproken Gittervektoren. Unten: Temperaturabhängigkeit der Phonondispersion. Rot sind die Moden bei Raumtemperatur, blau die Moden bei 10 K dargestellt. Die grün dargestellten Moden sind bei Raumtemperatur am Dreiachsenspektrometer 1T gemessen worden (\circ : Zonenmittelpunktmodes entsprechend der optischen Daten, \bullet : Phononfrequenzen entsprechend der inelastischen Neutronenstreuung).

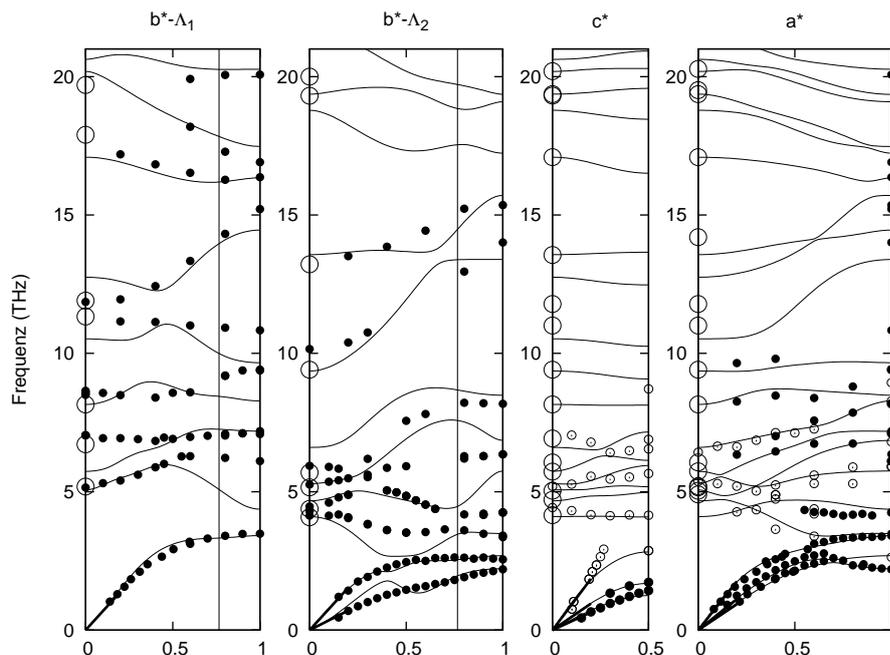


Abbildung 3.14: Experimentelle Phononendispersion zusammen mit der Beschreibung durch ein Kraftkonstanten-Modell (○: Zonenzentrumsmode entsprechend der optischen Daten, ●: Phononenfrequenzen entsprechend der inelastischen Neutronenstreuung, ○: nicht in den Fit einbezogen).

3.95 \AA verwendet. Die Beschreibung der experimentellen Daten gelingt mit einer mittleren Abweichung von 0.285 THz .

Die Modellparameter sind in Tabelle 3.12 zusammengefasst. Darin bedeutet r den Abstand der Atome A1 und A2, F die longitudinale Kraftkonstante und G die transversale Kraftkonstante (in dyn/cm). Der Vergleich mit den experimentellen Werten ist mit Ausnahme der hochenergetischen optischen Phononenmoden in Abbildung 3.14 dargestellt.

Entlang der b^* -Richtung können der longitudinal akustische Zweig und der höherenergetische transversal akustische Zweig gut beschrieben werden. Die elastischen Konstanten können jedoch für alle drei akustischen Moden gut reproduziert werden. Von den optischen Moden können nur die Zweige mit den Zonenzentrumsfrequenzen von $\sim 10 \text{ THz}$ und $\sim 17 \text{ THz}$ moderat beschrieben werden. Alle anderen optischen Zweige entlang der b^* -Richtung zeigen deutliche Abweichungen. Entlang der c^* -Richtung reproduzieren nur zwei der akustischen Moden die elastischen Konstanten. Der Verlauf der akustischen Moden wird jedoch gut beschrieben. Die mit inelastischer Neutronenstreuung beobachteten optischen Moden wurden nicht in die Verfeinerung einbezogen, da hier aufgrund des Experimentes keine eindeutige Zuordnung gemacht werden konnte. Entlang dieser Richtung besitzen prinzipiell alle Phononenmoden einen nichtverschwindenden Strukturfaktor. Eine Zuordnung wäre im Rahmen eines Modells möglich, dass die experimentellen Strukturfaktoren korrekt wiedergeben kann. Zwei der optischen Moden stimmen jedoch gut mit den gemessenen Dispersionen überein. Entlang der a^* -Richtung können zwei der akustischen Zweige sehr gut beschrieben werden. Für diese ist auch die Übereinstimmung mit den elastischen Konstanten sehr gut. Die tieferenergetische akustische Mode wird jedoch nur grob beschrieben. Die optischen Moden zeigen

Tabelle 3.12: Kraftkonstanten für das Modell I in *dyn/cm*.

A1	A2	r (Å)	F	G	A1	A2	r (Å)	F	G
B2	O	1.3390	215930	-14349	B2	O	1.3676	607490	-18806
B2	O	1.3997	135103	631	B1	O	1.4401	299443	-13479
B1	O	1.4964	241844	-29138	Bi	O	2.0841	300788	-9523
O	O	2.2743	80936	-6260	O	O	2.3339	169565	-5062
O	O	2.3815	138856	-12095	Bi	O	2.3920	14278	490
O	O	2.4010	210863	-6531	O	O	2.4077	51172	8311
O	O	2.4209	173123	-4969	O	O	2.4362	287451	-4088
B1	B2	2.5491	29462	-1799	B1	B2	2.5722	46935	-430
Bi	O	2.6299	40035	-1700	B2	O	2.8804	-9035	5770
O	O	2.8868	-9114	3472	O	O	2.8914	2943	1064
O	O	2.9029	33918	-1628	O	O	2.9499	18897	-4598
B2	O	2.9506	11882	2279	B1	O	2.9580	-29	-2258
B2	O	3.0173	46026	2689	Bi	B2	3.0275	-188	-5690
B2	O	3.0966	59127	1100	O	O	3.1080	18421	-28
O	O	3.1700	10417	-366	Bi	B2	3.1757	18668	3850
B1	O	3.1887	1702	150	O	O	3.2297	15326	-2465
B2	O	3.3735	-1520	2500	B2	O	3.3883	74372	1600
B2	B2	3.5535	24180	3250	Bi	B1	3.5651	124118	1790
B2	O	3.5743	51692	8220	Bi	B2	3.5850	-13745	-11168
Bi	O	3.6217	15465	4847	Bi	O	3.6495	-6972	2328
B2	O	3.6496	3363	6689	O	O	3.6597	-6884	4100
O	O	3.6728	9269	2185	O	O	3.6735	10190	3283
B1	O	3.7119	3216	8439	B2	O	3.7303	14787	11019
B1	O	3.7333	-4669	-3550	B2	O	3.7586	389	3861
O	O	3.7692	7545	2799	B1	B2	3.7729	137274	-12147
B1	O	3.7770	4523	-2447	Bi	O	3.7860	-5692	-8046
B2	B2	3.8005	11936	-350	Bi	O	3.8170	12821	-600
Bi	O	3.9087	14624	-1100	B1	O	3.9192	31882	400

deutliche Unterschiede zu den gemessenen Werten.

Die stärksten Wechselwirkungen treten für die kurzen Bor-Sauerstoff-Bindungen und die Sauerstoff-Sauerstoff-Bindungen bis ca. 2.5 Å auf. Höhere Kraftkonstanten werden jedoch auch für die Bismut-Bor- und Bor-Bor-Schalen bei Abständen über 3 Å benötigt. Die Ursache könnte darin liegen, dass diese Parameter benötigt werden, um Diskrepanzen in der Beschreibung der Phononendispersion aufgrund des einfachen Modells aufzuheben. Die Bismut-Sauerstoff-Wechselwirkung wird im Rahmen dieses Modells für die kurze Bindung sehr stark und für die beiden längeren Bindungen als schwächer beschrieben (ca. ein fünftel bzw. ein zehntel der kurzen Bindung).

Das Kraftkonstantenmodell ist nicht in der Lage, die LO-TO Aufspaltung zu erklären, deren Ursache in der langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkung liegt, die hier nicht einbezogen wurde.

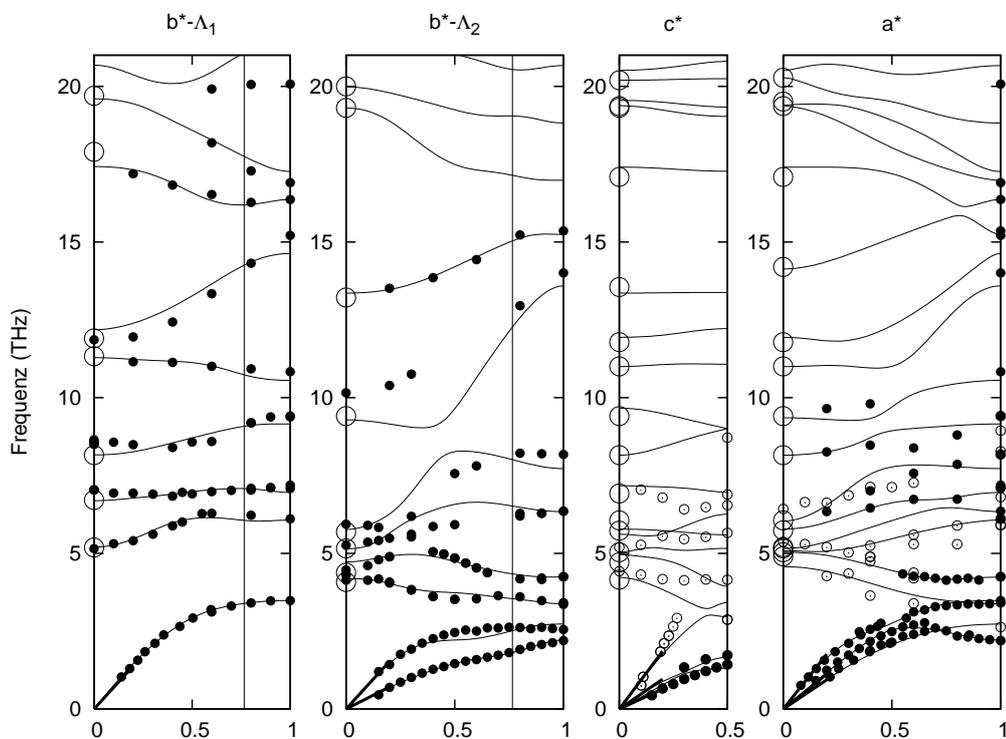
3.4.2 Model II - Rigid-Ion-Modell

Das zweite Modell zur Beschreibung der experimentellen Phononendispersion ist ein Rigid-Ion-Modell. Die Coulomb-Wechselwirkung wurde mit Hilfe des langreichweitigen Coulomb-Potentials und die kurzreichweitige Abstoßung anhand von axialsymmetrischen Kraftkonstanten beschrieben. Damit ist dieses Modell prinzipiell in der Lage die LO-TO-Aufspaltung zu beschreiben. Die elektronische Suszeptibilität wird im Rahmen dieses Modells nicht berücksichtigt.

Zur Berechnung der Coulomb-Wechselwirkung wurde die Ewald-Methode verwendet. Die Relaxationslänge wurde auf $r_E = 2.0$ festgehalten und die Summation bis zu einem Q-Vektor von 5 reziproken Gitterkonstanten und im realen Raum bis zu einem Abstand von 5 realen Gitterkonstanten durchgeführt. Als Modellparameter gelten hier die Ionenladungen für die beteiligten Ionen Bismut, Bor (die beiden Plätze wurden als unterschiedlich angenommen) und die Sauerstoffe, die einheitlich behandelt wurden. Das Rigid-Ion-Modell kann mit einer mittleren Abweichung von 0.172 THz die experimentellen Daten beschreiben. Die Modellbe-

Tabelle 3.13: Ionenladungen in Einheiten der Elementarladung e im Rigid-Ion-Modell zur Beschreibung der Coulomb-Wechselwirkung.

Atom	Bi	B1	B2	O
Z	2.260	1.571	1.302	-1.072


 Abbildung 3.15: Experimentelle Phononendispersion zusammen mit der Beschreibung durch das Rigid-Ion-Modell (\circ : Zonenzentrumsmoden entsprechend der optischen Daten, \bullet : Phononenfrequenzen entsprechend der inelastischen Neutronenstreuung, \circ : nicht in den Fit einbezogen).

schreibung ist in Abbildung 3.15 zusammen mit den experimentellen Daten dargestellt. Die eingehenden Ionenladungen sind in Tabelle 3.13 zusammengefasst. Die benötigten Kraftkonstanten sind für die einzelnen Schalen in Tabelle 3.14 aufgelistet. Der interne Druck ist mit 0.016 GPa sehr gering. Zur Beschreibung des Modells wurden 4 Parameter für die Ionenladungen und 112 Parameter für Kraftkonstanten verwendet.

In Abbildung 3.16 ist die verallgemeinerte Phononenzustandsdichte für dieses Modell dargestellt. Im ganzen Bereich bis ca. 25 THz ist durch die starke Dispersion der Phononenzweige eine nicht verschwindende Zustandsdichte zu beobachten. Ab 25 THz treten jedoch scharfe Peaks auf, die anzeigen, dass die Dispersion der höherenergetischen Zweige geringer ausfällt. Dieses Verhalten ist für interne Moden, die sich durch die geringe Dispersion auszeichnen, der Regelfall.

In Abbildung 3.21 sind im Rahmen dieses Modells berechnete Q-Scans dargestellt. Der Vergleich dieser Scans mit den experimentellen Scans (siehe Abbildung 3.12) zeigt, dass die

Tabelle 3.14: Kraftkonstanten im Rigid-Ion Modell in Einheiten von dyn/cm .

A1	A2	r (Å)	F	G	A1	A2	r (Å)	F	G
B2	O	1.3390	435885	-51706	B2	O	1.3676	823391	-48340
B2	O	1.3997	226091	-1419	B1	O	1.4401	525552	-16424
B1	O	1.4964	295726	-40359	Bi	O	2.0841	247928	-16026
O	O	2.2743	432262	-28594	O	O	2.3339	314049	-5537
O	O	2.3815	44487	-14690	Bi	O	2.3920	56558	1690
O	O	2.4010	128715	-9023	O	O	2.4077	19778	6722
O	O	2.4209	84892	-13192	O	O	2.4362	91038	-5388
B1	B2	2.5491	5464	-10490	B1	B2	2.5722	5974	820
Bi	O	2.6299	36582	-2900	B2	O	2.8804	-25322	3580
O	O	2.8868	-16914	4372	O	O	2.8914	-3057	-1936
O	O	2.9029	20018	-7081	O	O	2.9499	-2529	-6553
B2	O	2.9506	21953	3079	B1	O	2.9580	52594	-4758
B2	O	3.0173	20016	-3111	Bi	B2	3.0275	11076	-6046
B2	O	3.0966	22084	800	O	O	3.1080	9567	-2378
O	O	3.1700	8551	-1866	Bi	B2	3.1757	37409	-1900
B1	O	3.1887	-3348	-1800	O	O	3.2297	720	-3065
B2	O	3.3735	-1670	0	B2	O	3.3883	74853	-2250
B2	B2	3.5535	8164	1950	Bi	B1	3.5651	58688	2990
B2	O	3.5743	14234	3800	Bi	B2	3.5850	-23693	-6774
Bi	O	3.6217	23014	6256	Bi	O	3.6495	-10225	1578
B2	O	3.6496	-10445	5487	O	O	3.6597	-6236	700
O	O	3.6728	-1982	1435	O	O	3.6735	10532	5407
B1	O	3.7119	10168	3950	B2	O	3.7303	17605	-1250
B1	O	3.7333	-11777	2250	B2	O	3.7586	-3603	3210
O	O	3.7692	529	149	B1	B2	3.7729	61921	-9193
B1	O	3.7770	-3477	-3597	Bi	O	3.7860	-10689	-4891
B2	B2	3.8005	5052	100	Bi	O	3.8170	2400	300
Bi	O	3.9087	11501	-200	B1	O	3.9192	23570	0

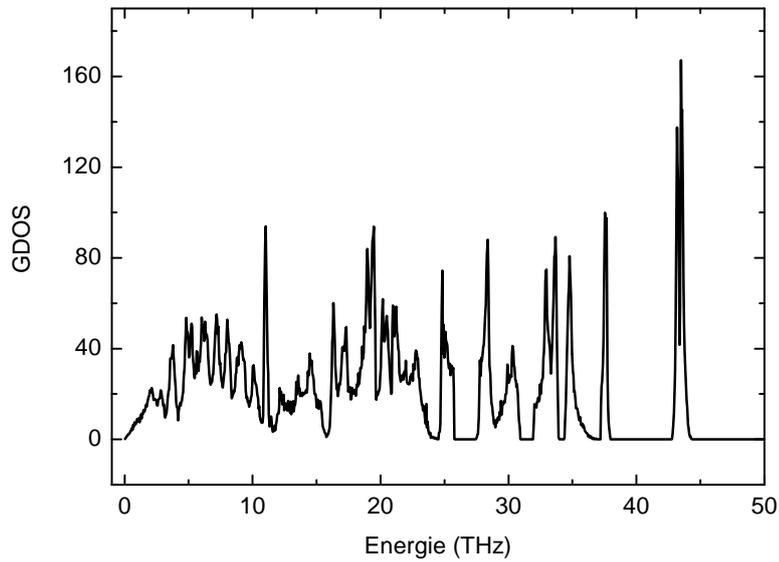


Abbildung 3.16: Verallgemeinerte Phononenzustandsdichte für Modell II.

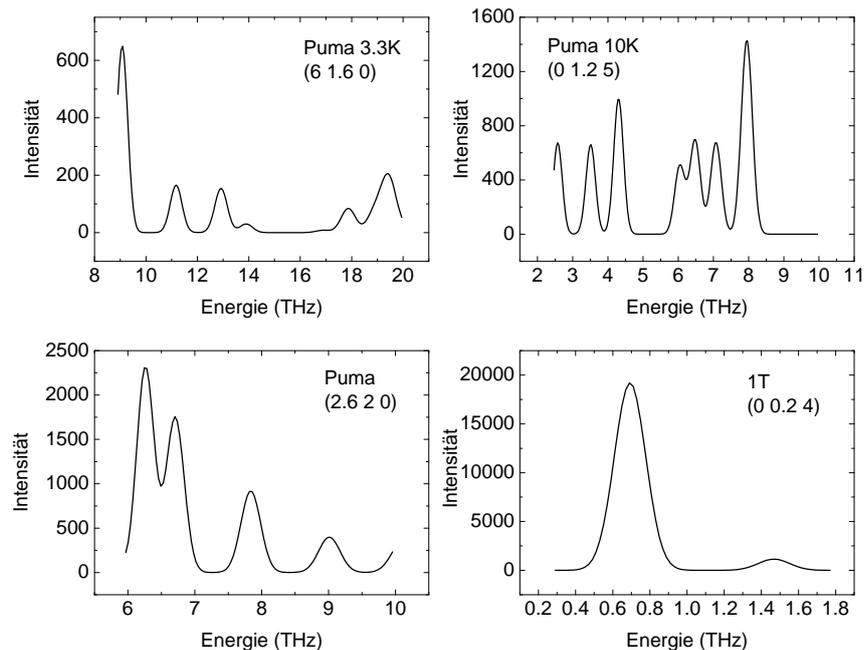


Abbildung 3.17: Berechnete Q-Scans für Modell II.

beobachteten Strukturfaktoren nicht gut reproduziert werden können, obwohl die Dispersion mit einer geringen mittleren Abweichung in den Frequenzen beschrieben werden konnte. Das bedeutet, dass die Polarisationsvektoren durch das Modell nicht gut wiedergegeben werden.

3.4.3 Model III - Schalenmodell

Die experimentelle Phononendispersion wurde des Weiteren mit einem Schalenmodell beschrieben. Als unabhängige Ionen wurden Bismut, die beiden Bor-Atome und ein universeller Sauerstoff verwendet. Diese wurden mit einer Ionenladung, einer Schalenladung und einer Kopplungskonstante, die die Wechselwirkung des Kerns mit der Schale berücksichtigt, modelliert. Die kurzreichweitige Abstoßung wurde über Born-Mayer-Potentiale beschrieben, wobei nur die Atompaare Bi-O, B1-O, B2-O und O-O berücksichtigt wurden. Für die Sauerstoff-Sauerstoff Wechselwirkung wurde in Analogie zu den Kupraten [102] ein van der Waals-Term berücksichtigt. Die kovalenten Anteile wurden für die Boratgruppen durch Winkelkräfte modelliert. Die Modellparameter sind in Tabelle 3.15 aufgeführt. Im Rahmen dieses Modells wurden lediglich 27 Parameter verwendet. Die experimentelle Phononendispersion konnte mit einer mittleren Abweichung von 0.434 THz beschrieben werden. Der interne Druck ist mit 0.399 GPa gering. Die Modelldispersion ist in Abbildung 3.18 zusammen mit den experimentellen Daten gezeigt. Die Abweichungen in den Phononenfrequenzen sind zum Teil sehr groß. Eine Instabilität am Zonenrand entlang der b^* -Richtung deutet auf eine nicht berücksichtigte Kraftkomponente hin, die auf kovalente Bindungsanteile der Bismut-Sauerstoff-Bindung oder auf die Wechselwirkung des einsamen Elektronenpaares des Bismutatoms auf die Gitterdynamik zurückzuführen sein könnte.

Die Ionenladungen zeigen eine deutliche Abweichung von den Ionenladungen im Rahmen

Tabelle 3.15: Die Modellparameter zur Beschreibung der experimentellen Phononendispersion (gerundet) im Rahmen eines einfachen Schalenmodells.

Ionischer Anteil			
	Z	Y	K
Bi	2.464	3.470	2070000
B1	2.227	0.687	5450000
B2	1.564	0.424	5720000
O	-1.303	-2.423	8890000
Potentiale			
	A	r	C
Bi -O	1257	0.320	-
B1 -O	2297	0.198	-
B2 -O	1143	0.198	-
O -O	2602	0.288	-60
Winkelkräfte			
	K_α		
O11-B2-O12	55000		
O11-B2-O2	121000		
O12-B2-O2	164000		
O11-B1-O12	39000		
O11-B1-O12	15000		
O11-B1-O12	35000		

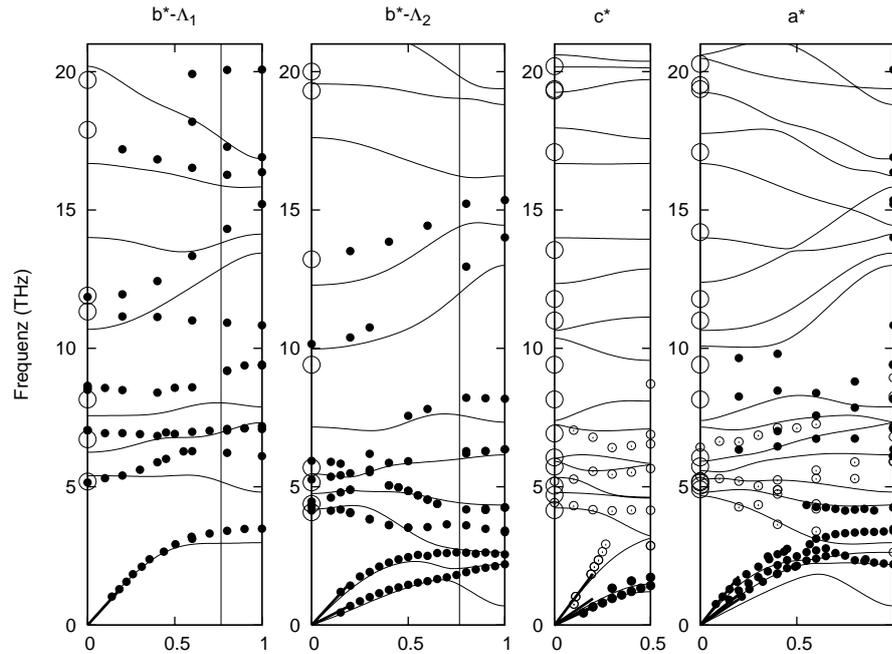


Abbildung 3.18: Experimentelle Phononendispersion zusammen mit der Beschreibung durch ein Schalenmodell (\circ : Zonenzentrumsmoden entsprechend der optischen Daten, \bullet : Phononenfrequenzen entsprechend der inelastischen Neutronenstreuung, \circ : nicht in den Fit einbezogen).

eines Rigid-Ion-Modells. Eine Anpassung des Schalenmodells bei Verwendung der Ionenladungen aus dem Rigid-Ion-Modell lieferte hier größere Abweichungen. Auffallend ist der große Unterschied der Ionenladungen der beiden unterschiedlichen Bor-Ionen. Zur Berücksichtigung der kovalenten Anteile in den Borat-Gruppen wurden hier Winkelkräfte eingeführt, die zur Stabilisierung der Borat-Gruppen beitragen.

3.4.4 Model IV - Schalenmodell mit Kraftkonstanten

Das im vorherigen Abschnitt vorgestellte Schalenmodell konnte die experimentelle Phononendispersion nur unzureichend beschreiben. Um die mittlere Abweichung der experimentellen Werte von den durch das Modell berechneten Werte zu minimieren, wurden zusätzlich axialsymmetrische Kraftkonstanten eingeführt. Die Parameter des Schalenmodells (Modell III) wurden festgehalten und die zusätzlichen Kraftkonstanten variiert, um die Modellbeschreibung zu verbessern. Es wurden alle Kraftkonstanten bis zu einem Abstand der beteiligten Atome von 3.95 \AA zugelassen, von denen jedoch nur 73 einen von Null abweichenden Wert besitzen. Somit werden zur Beschreibung dieses Modells 100 Parameter verwendet. Die Modelldispersion ist in Abbildung 3.19 zusammen mit den experimentellen Daten dargestellt. Die mittlere Abweichung beträgt 0.234 THz bei einem internen Druck von -0.038 GPa . Die neben den Parametern des Schalenmodells (Modell III) verwendeten Kraftkonstanten sind in Tabelle 3.14 zusammengefasst.

Im Vergleich zu den Kraftkonstanten des Rigid-Ion-Modells fallen die zusätzlichen Kraftkonstanten gering aus, haben jedoch für die Bor-Sauerstoff- und Sauerstoff-Sauerstoff-Wechsel-

Tabelle 3.16: Zusätzliche Kraftkonstanten im Schalenmodell in Einheiten von dyn/cm .

A1	A2	r (Å)	F	G	A1	A2	r (Å)	F	G
B2	O	1.3384	-2000	-1600	B2	O	1.3657	-22215	2000
B2	O	1.3988	24188	9405	B1	O	1.4420	-42238	50
B1	O	1.4973	61203	-11577	Bi	O	2.0854	12600	-400
O	O	2.2742	-64947	500	O	O	2.3382	-4500	10500
O	O	2.3783	35075	-550	Bi	O	2.3941	38598	-500
O	O	2.4023	-53481	500	O	O	2.4067	-31772	1000
O	O	2.4250	8000	0	O	O	2.4341	31295	0
B1	B2	2.5500	-31325	-2500	B1	B2	2.5749	-4000	500
Bi	O	2.6321	25597	-1000	B2	O	2.8823	500	500
O	O	2.8869	-500	500	O	O	2.8960	-3500	0
O	O	2.9048	8952	-500	O	O	2.9510	-1000	0
B2	O	2.9539	-9132	500	B1	O	2.9583	26309	0
B2	O	3.0196	-23153	500	Bi	B2	3.0275	-23845	-1000
B2	O	3.0991	-2150	0	O	O	3.1112	-1500	0
O	O	3.1712	1000	500	Bi	B2	3.1765	-12600	-1000
B1	O	3.1875	26524	0	O	O	3.2307	-11590	500
B2	O	3.3755	550	0	B2	O	3.3886	25044	0
B2	B2	3.5564	-12764	0	Bi	B1	3.5661	-1000	0
B2	O	3.5771	4000	-1000	Bi	B2	3.5867	4450	500
Bi	O	3.6254	4750	-500	Bi	O	3.6510	3050	500
B2	O	3.6534	500	-500	O	O	3.6592	-8910	0
O	O	3.6741	-600	0	O	O	3.6780	0	0
B1	O	3.7136	-17050	0	B2	O	3.7318	1750	0
B1	O	3.7360	-1150	0	B2	O	3.7627	7000	0
O	O	3.7738	0	0	B1	B2	3.7753	19950	0
B1	O	3.7758	-1000	0	Bi	O	3.7880	50	0
B2	B2	3.8056	1500	0	Bi	O	3.8183	-200	0
Bi	O	3.9108	200	0	B1	O	3.9221	50	0

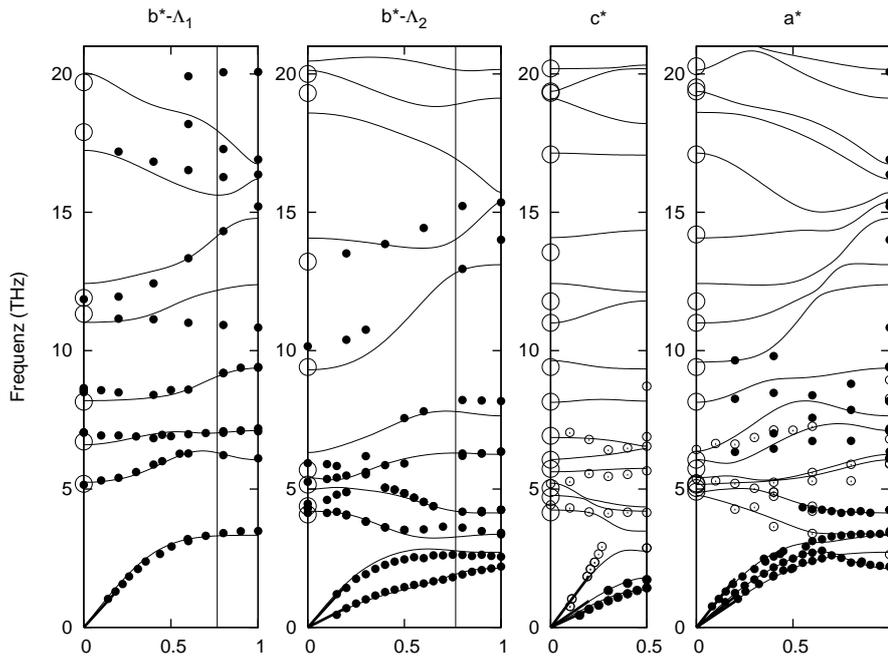


Abbildung 3.19: Experimentelle Phononendispersion zusammen mit der Beschreibung durch das Schalenmodell unter Verwendung zusätzlicher Kraftkonstanten (○: Zonenzentrumsmoden entsprechend der optischen Daten, ●: Phononenfrequenzen entsprechend der inelastischen Neutronenstreuung, ○: nicht in den Fit einbezogen).

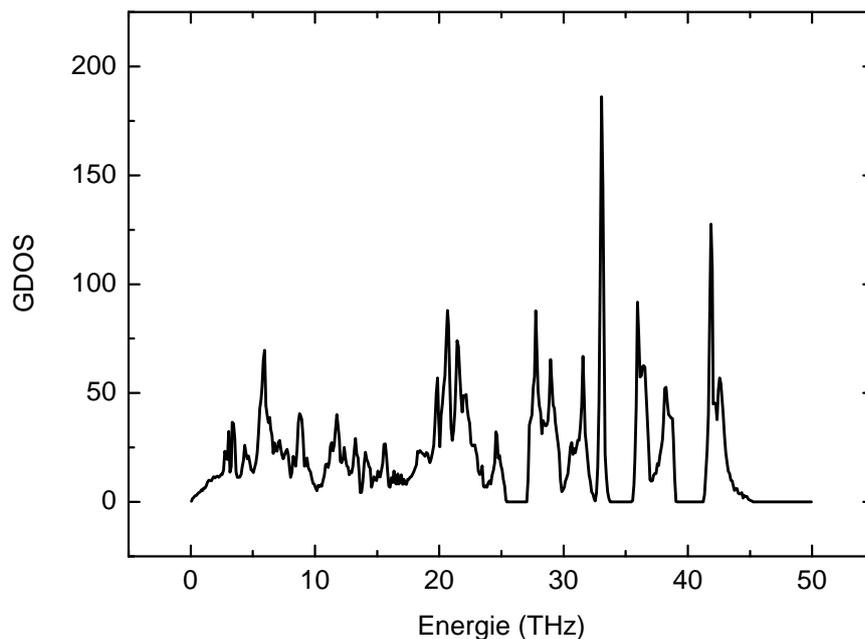


Abbildung 3.20: Verallgemeinerte Phononenzustandsdichte für Modell IV.

wirkungen immer noch beachtliche Werte von bis zu 65000 dyn/cm. Die Bor-Bor- und Bismut-Bor-Wechselwirkungen zeigen hier ebenfalls nichtverschwindende Einflüsse.

In Abbildung 3.20 ist die aus dem Modell berechnete verallgemeinerte Phononenzustandsdichte dargestellt. Hier ist in Analogie zum Modell II bis zu einer Energie von ca. 25 THz eine nichtverschwindende Zustandsdichte zu beobachten. Ab einer Energie von 25 THz treten scharfe Peaks auf, die auf eine geringe Dispersion der höherenergetischen Moden hindeuten. Der Vergleich der verallgemeinerten Phononenzustandsdichte der Modelle II und IV zeigt jedoch größere Abweichungen, so dass die Zustandsdichte als stark modellabhängig angenommen werden muss.

Um die Vorhersagekraft dieses Modells zu untersuchen, wurden Q-Scans simuliert, und diese sind in Abbildung 3.21 dargestellt. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Scans (Abbildung 3.12) fällt hier deutlich besser aus als im Rahmen des Modells II, so dass dieses Modell zur Vorhersage der experimentellen Strukturfaktoren verwendet werden kann.

Da der Vergleich der berechneten Scans mit den experimentellen eine gute Übereinstimmung ergibt, ist davon auszugehen, dass die Polarisationsmuster durch das Modell vernünftig beschrieben werden. In Abbildung 3.22 sind die Polarisationsmuster für sieben Zonenzentrumsmoden und eine Zonenrandmode dargestellt. Zur Berechnung der Zonenzentrumsmoden wurde ein nahezu verschwindender Propagationsvektor in Richtung der zweizähligen Achse verwendet. Dargestellt sind die drei tiefsten longitudinal optischen Moden sowie die vier tiefsten transversal optischen Moden. Des Weiteren wurde die tiefste transversal akustische Mode mit dem Propagationsvektor $\vec{q} = (010)$ dargestellt, für die bei sinkender Temperatur ein Softening beobachtet wurde. Die tiefste longitudinal optische Mode zeigt deutlich den Charakter der Schwingung des Bismut-Untergitters gegenüber den Boratgruppen entlang der b -Richtung. Die beiden tiefsten transversal optischen Moden zeigen die Schwingung

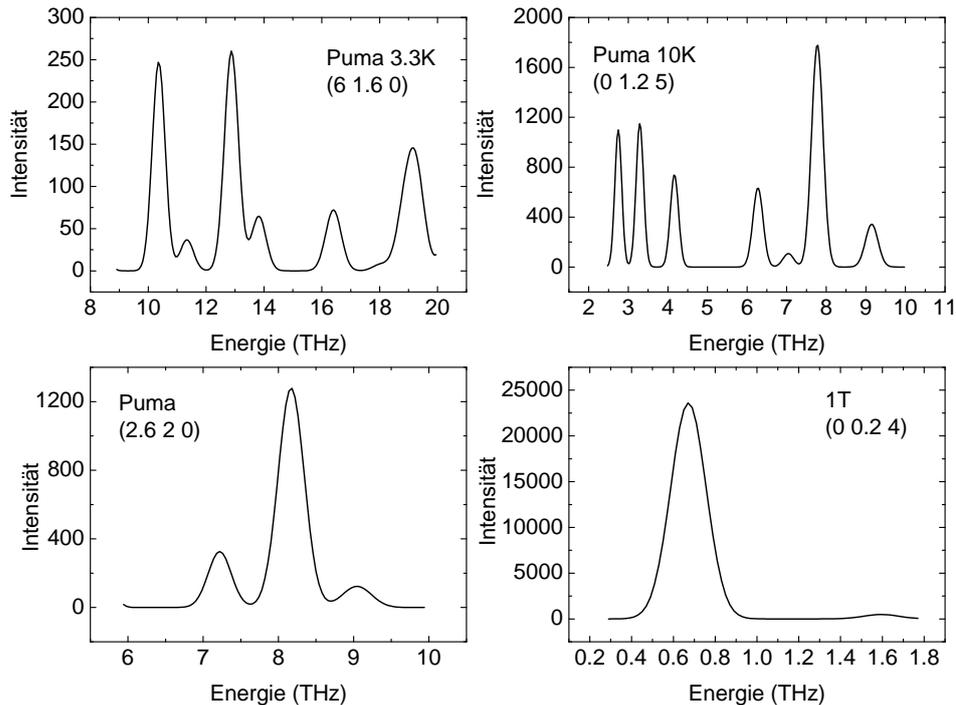


Abbildung 3.21: Berechnete Q-Scans für das Modell IV.

des Bismut-Untergitters gegenüber den Boratgruppen senkrecht zur zweizähligen Achse. Die tiefere Mode zeigt die Schwingungen in a -Richtung und die andere grob in c -Richtung. Die Energie der transversalen Schwingung in der Bismut-Ebene ist geringer als die Energie der Schwingungen des Bismut-Untergitters gegen die Boratschicht. Da der Unterschied in den Energien jedoch sehr gering ist, ist eine Schwingung der Boratgruppen gegen die Bismut-schicht energetisch nicht deutlich bevorzugt.

3.4.5 Diskussion

Es wurden vier Modelle zur Beschreibung der experimentellen Phononendispersion untersucht. Das reine Kraftkonstantenmodell kann die experimentellen Phononenfrequenzen nur sehr ungenau wiedergeben. Bei Verwendung eines Rigid-Ion-Modells, in dem die kurzreichweitige Wechselwirkung über Kraftkonstanten beschrieben wird, können die Phononenfrequenzen deutlich besser wiedergegeben werden. Der Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Scans zeigt, dass die Vorhersagekraft für die inelastische Neutronenstreuung unzureichend ist. Des Weiteren wurde ein Schalenmodell untersucht, das aber ebenfalls nur unzureichend die Phononendispersion beschreiben konnte. Bei Hinzunahme von Kraftkonstanten lässt sich jedoch eine deutliche Verbesserung der Beschreibung erzielen. Ein Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Q-Scans zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment, so dass dieses Modell zur Vorhersage der dynamischen Strukturfaktoren verwendet werden kann. In Tabelle 3.17 sind einige Daten zu den entworfenen Modellen zusammengefasst.

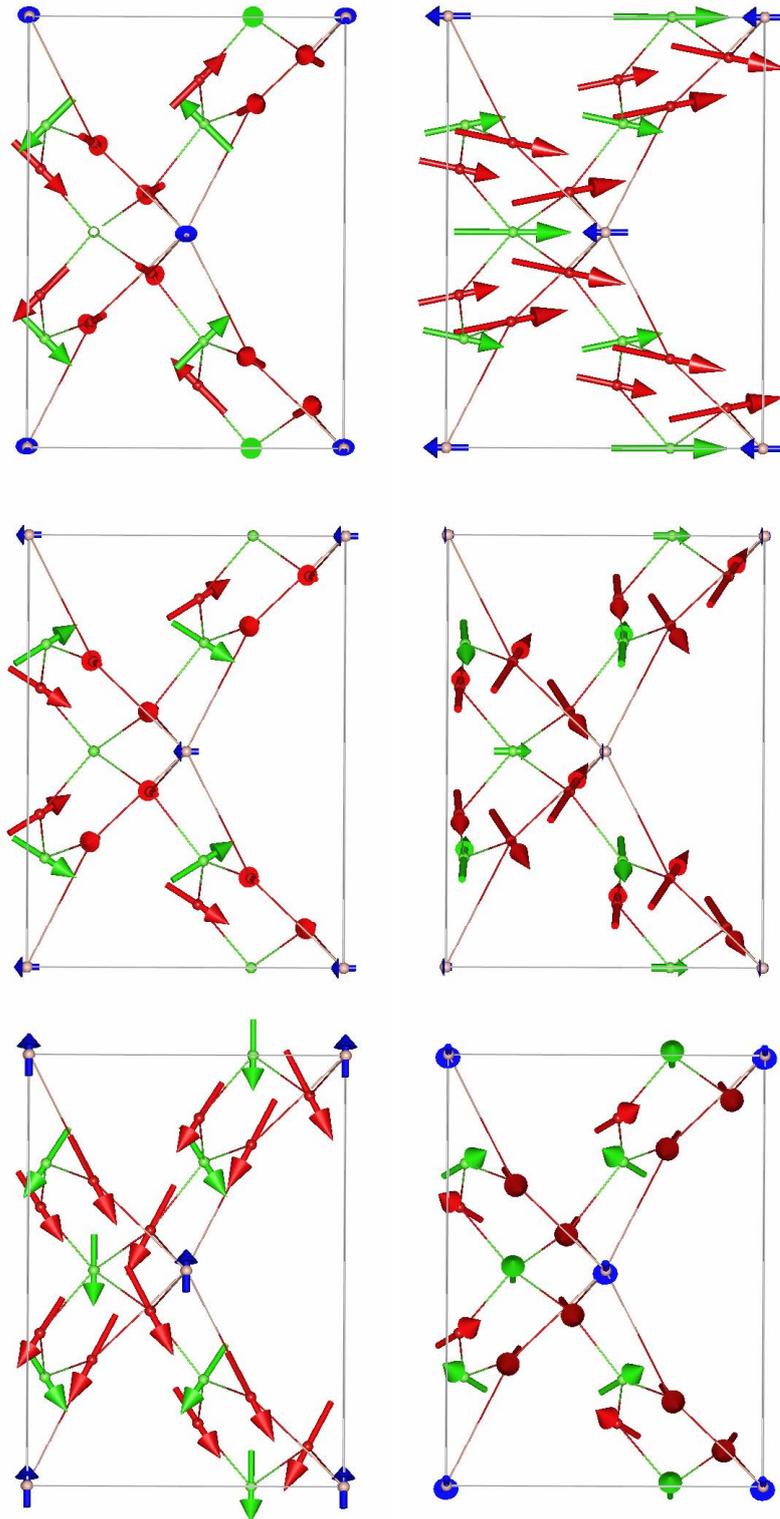


Abbildung 3.22: Polarisationschemata für fünf Zonenzentrumsmoden und eine Zonenrandmode. Oben links: Tiefenergetische TA-Mode mit $q=[010]$. Zonenzentrumsmoden: Oben rechts: LO-Mode 5 THz, Mitte links: LO-Mode 6 THz, Mitte rechts: LO-Mode 8 THz Unten links: TO-Mode 4 THz, Unten rechts: TO-Mode 4.5 THz. (Blau: Bismut, Grün: Bor, Rot: Sauerstoff)

Tabelle 3.17: Zusammenfassung der mittleren Abweichung, der internen Drücke und der Anzahl der Parameter für die vorgestellten Modelle.

	Modell I	Modell II	Modell III	Modell IV
mittl. Abw. (THz)	0.285	0.172	0.472	0.234
Druck (GPa)	-0.001	0.016	-0.399	-0.038
Parameter	112	116	27	100

Für die Kuprate existiert ein Schalenmodell, das die Phononendispersion mehrerer Verbindungen erklären kann [102]. Die Ladung des Sauerstoffatoms wird hier mit $-1.56 e$ bzw. $-1.26 e$ modelliert. Für die Schalenladung wird $-3 e$ angegeben und die Kopplungskonstante mit 1800 nm^{-1} . Im Vergleich zu dem hier vorgestellten Schalenmodell zeigt sich eine gute Übereinstimmung in den Ionen- und Schalenladungen. Die Kopplungskonstante ist hier jedoch viermal so hoch, wie in den Kupraten, was auf eine geringere Polarisierbarkeit der Sauerstoffe in Bismuttriborat hindeutet. Vergleicht man die Parameter des Born-Mayer-Potentials zur Beschreibung der Sauerstoff-Sauerstoff-Wechselwirkung, so stellt man fest, dass die Wechselwirkung hier ca. 30% stärker ist.

Im System $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ (Li_3BO_3 , LiBO_2 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Li}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$ und LiB_3O_5) wurde anhand der Strukturdaten von 5 Zusammensetzungen sowie den bekannten elastischen Konstanten und dem Youngschen Modul ein potentialbasiertes Rigid-Ion-Modell entworfen [103]. Die daraus ermittelten Frequenzen der Zonenzentrumsmode sowie die spezifische Wärme stimmen sehr gut mit den experimentellen Werten überein [104]. Im Rahmen dieses Modells wird die Ionenladung für das dreifach mit Sauerstoff koordinierte Bor mit $1.072 e$ und für das vierfach mit Sauerstoff koordinierte Bor mit $1.223 e$ verwendet. Im Rahmen der hier beschriebenen Modelle fallen diese Ladungen höher aus, der Trend jedoch, dass das vierfach koordinierte Bor eine höhere Ionenladung besitzt, kann im Rahmen der hier vorgestellten Modelle bestätigt werden. Für den Sauerstoff ergeben sich hier ebenfalls höhere Ionenladungen als in den Lithiumboraten.

Der Vergleich der Zonenzentrumsfrequenzen mit $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ in der monoklinen Phase [97, 98] zeigt, dass in Bismuttriborat deutlich höhere Frequenzen der niedrigen optischen Phononmoden zu beobachten sind. In Bi_2O_3 werden drei tiefeenergetische optische Phononmoden bei 37 und bei 58 cm^{-1} ($2 \times$) beobachtet. Die in Bismuttriborat gefundenen höheren Energien der optischen Phononmoden deuten auf eine stärkere Bindung der Bismutatome mit den Boratschichten hin.

Der Einfluss des am Bismutatome befindlichen einsamen Elektronenpaares auf die Gitterdynamik kann auf Grundlage der hier diskutierten Modelle nicht geklärt werden. Die Gründe dafür liegen zum einen in der unvollständigen Kenntnis der Phononendispersion, insbesondere entlang der Nichtsymmetrierichtungen, die jedoch experimentell schwierig zu bestimmen ist. Zum anderen wurden im Rahmen dieser Arbeit ionische Modelle zur Beschreibung der Dispersion verwendet, die einer leichten Modifikation unterzogen wurden, um die kovalenten Anteile zu berücksichtigen. Im Allgemeinen sollte ein Schalenmodell mit nur wenigen Parametern eine einigermaßen gute Beschreibung der Phononendispersion wiedergeben, wie es zum Beispiel in Germaniumkristallen der Fall ist (siehe Referenz [81] für einen Vergleich des Schalenmodells mit dem Bindungsladungsmodell und den experimentellen Werten). Die abweichende Beschreibung könnte jedoch auch darauf hindeuten, dass eine Beschreibung der Dispersion im Schalenmodell hier als unzutreffend angenommen werden muss, da den

kovalenten Beiträgen in BiB_3O_6 eine größere Bedeutung zukommt. Aufgrund der niedrigen Symmetrie existierten nur für eine der untersuchten Richtungen nichttriviale irreduzible Darstellungen, so dass die Zuordnung der Moden in den Richtungen senkrecht zur zweizähligen Achse vor allem in Bereichen mit vielen eng beieinander liegenden Phononenzweigen sehr schwierig oder die Zuordnung stark modellabhängig ist.

Im Allgemeinen zeigt sich, dass die Phononendispersion entlang der zweizähligen Achse am besten ermittelt und aufgrund der guten Kenntnis der Dispersion auch am besten beschrieben werden kann. Entlang der a^* - und c^* -Richtung, bei denen es sich um Richtungen allgemeiner Symmetrie handelt, existieren keine Auswahlregeln, so dass alle Phononen Streubeiträge liefern; diese unterscheiden sich nur durch ihre Strukturfaktoren. Wird im Rahmen eines unzureichenden Modells mit noch falsch wiedergegebenen Strukturfaktoren eine Zuordnung vorgenommen, so besteht die Gefahr, dass die falsch zugeordneten Phononenzweige eine Beschreibung durch ein besseres Modell verhindern. Vor allem im Bereich zwischen 4 bis 10 THz, in dem 7 Phononenzweige verlaufen, konnte hier keine Zuordnung der gemessenen Phononenmoden vorgenommen werden. Die Zuordnung würde durch weitere Experimente, bei denen die Dispersionen entlang c^* und a^* an unterschiedlichen Bragg-Reflexen gemessen werden würde, erleichtert werden, da hier durch die Unterschiede in den Strukturfaktoren eine Zuordnung vorgenommen werden kann.

4 Struktur der Tetraborate MB_4O_7 ($M = Pb, Sr, Ba$)

Die Verbindungen SrB_4O_7 und PbB_4O_7 kristallisieren in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pmn2_1$, wohingegen BaB_4O_7 in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert. Die Gitterkonstanten wurden bereits von Block et al. [105] bestimmt. Die Kristallstruktur des Strontiumtetraborats wurde von Krogh-Moe [106] erstmals untersucht. Perloff und Block [107] bestimmten die Kristallstruktur von Strontiumtetraborat ebenfalls, erhielten jedoch für ein Sauerstoff- und ein Boratom andere Atompositionen. Dieser Unterschied wurde darauf zurückgeführt, dass die Patterson-Funktion in azentrischen Strukturen im Rahmen der Schweratom-Methode zwei Bilder der Struktur wiedergibt: die eigentliche Struktur und deren Inverses. Bei Krogh-Moe wurden demnach ein Sauerstoff- und ein Boratom der inversen Struktur zugeordnet. Pan et al. [108] führten eine weitere Strukturbestimmung durch, wobei sich deren Struktur durch eine Spiegelung an einer nicht in der Raumgruppe enthaltene Spiegelebene bei $z = 0$ in die von Perloff und Block überführen lässt. Dieser Unterschied ist auf die unterschiedliche Wahl der Koordinatensysteme zurückzuführen, da eine Rotation der Koordinatenachsen um 180° um die b -Achse in Verbindung mit der in der Raumgruppe enthaltenen Spiegelebene bei $x = 0$ genau eine solche Spiegelung erzeugt. In allen drei Arbeiten werden die Strukturparameter mit hohen Standardabweichungen angegeben, so dass sie für einen quantitativen Vergleich mit der Struktur von Bleitetraborat eher ungeeignet sind. In Abbildung 4.1 ist die Kristallstruktur von SrB_4O_7 abgebildet. Sie besteht aus einem dreidimensionalen Netzwerk eckenverknüpfter Borattetraeder, in dem sich entlang der b - und der c -Richtung Kanäle befinden, in denen sich die Kationen befinden.

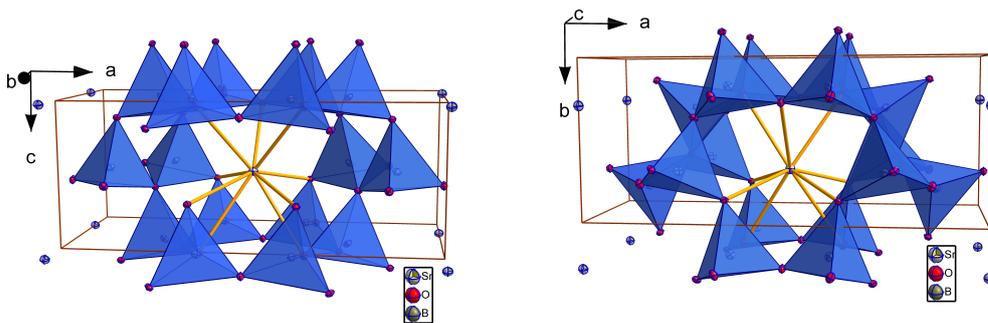


Abbildung 4.1: Die Struktur von Strontium- bzw. Bleitetraborat ist aus einem dreidimensionalen Netzwerk aus eckenverknüpften Borattetraedern aufgebaut. Das Netzwerk besitzt Hohlräume, in denen sich die Kationen befinden.

Die Strukturparameter des zum Strontiumtetraborat isostrukturellen Bleitetraborat wurden von Corker und Glazer [15] bestimmt. Der Koordinatenursprung in der Raumgruppe

4 Struktur der Tetraborate MB_4O_7 ($M = Pb, Sr, Ba$)

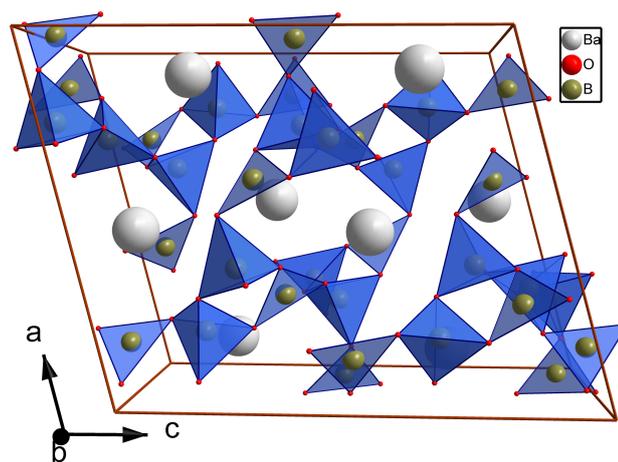


Abbildung 4.2: Die Struktur von Bariumtetraborat bestehend aus einem dreidimensionalen Netzwerk aus Boratgruppen. Das Bariumatom befindet sich in Kanälen innerhalb dieses Netzwerkes.

$Pmn2_1$ liegt auf der Schnittgeraden der Spiegel- und Gleitspiegelebene und ist somit entlang der c -Richtung frei wählbar. Bei der Verfeinerung der Kristallstruktur von Bleitetraborat wurde dieser Freiheitsgrad jedoch in die Verfeinerung einbezogen, so dass während der Verfeinerung eine singuläre Matrix entstehen sollte. Aus diesem Grunde scheint eine Überprüfung der Struktur sinnvoll, um den Einfluss des einsamen Elektronenpaares am Bleiatom diskutieren zu können. Die Strukturparameter zeigen auch hier erhöhte Standardabweichungen, die einen Vergleich der Strukturen von Strontium- und Bleitetraborat erschweren.

Die hier ebenfalls untersuchte Struktur von Bariumtetraborat wurde von Block und Perloff [109] bestimmt. Die Kristallstruktur besitzt die Symmetrie der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Struktur besteht aus einem Borat-Netzwerk aus Sechseringen bestehend aus dreifach und vierfach mit Sauerstoff koordinierten Boratomen sowie Bariumatomen, die sich in Kanälen entlang der b -Richtung innerhalb des Boratnetzwerkes befinden. Die nicht durchgeführte Absorptionskorrektur und der relativ hohe R-Wert von 10.4% lassen eine Überprüfung dieses Strukturvorschlages sinnvoll erscheinen. In Abbildung 4.2 ist die Kristallstruktur von Bariumtetraborat abgebildet.

Isostrukturell zu Strontium- und Bleitetraborat kristallisieren ebenfalls die Verbindung EuB_4O_7 [110] und die Hochdruckmodifikationen von CaB_4O_7 [111] und HgB_4O_7 [112]. Bei der Strukturverfeinerung der Hochdruckmodifikationen wurde der Koordinatenursprung in die Verfeinerung einbezogen.

In dieser Arbeit wurden die Kristallstrukturen von SrB_4O_7 , PbB_4O_7 und BaB_4O_7 an Einkristallen und Pulvern bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. In den isostrukturellen Verbindungen SrB_4O_7 und PbB_4O_7 wird der Einfluss des einsamen Elektronenpaares auf die Strontium- bzw. Blei-Sauerstoffumgebung diskutiert.

Tabelle 4.1: Gitterkonstanten von SrB_4O_7 , PbB_4O_7 und BaB_4O_7 bei $30(1)^\circ\text{C}$ bzw. 100 K und Vergleich mit Literaturwerten.

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]
SrB_4O_7	10.71362(12)	4.42737(4)	4.23548(4)	-
PbB_4O_7	10.84341(11)	4.45675(4)	4.24496(5)	-
PbB_4O_7 - 100K	10.83285(13)	4.45079(5)	4.24002(5)	-
SrB_4O_7 [107]	10.706(10)	4.431(4)	4.237(4)	-
PbB_4O_7 [107]	10.840(10)	4.457(4)	4.244(4)	-
EuB_4O_7 [110]	10.731(1)	4.435(1)	4.240(1)	-
BaB_4O_7	10.5782(3)	8.2062(3)	13.0413(4)	105.0469(19)
BaB_4O_7 [109]	10.56(1)	8.20(1)	13.01(1)	104° 57' (10')

4.1 Messergebnisse

Die in diesen Untersuchungen verwendeten Kristalle stammen aus Züchtungen von Prof. Liebertz. Die Kristalle wurden aus unterkühlten hochviskosen Schmelzen gezüchtet [113].

4.1.1 Pulverdiffraktion

Die Gitterkonstanten von PbB_4O_7 , SrB_4O_7 und BaB_4O_7 wurden am Pulverdiffraktometer XP18 (Drehanode) bestimmt. Die Kupfer-Drehanode wurde mit einer Spannung von 45 kV und einem Strom von 250 mA betrieben. Als Referenz-Gitterkonstante wurde für die Raumtemperaturmessungen Silizium mit einer Reinheit von 99.99 % beigemischt. Bei der *phase-matching* Verfeinerung mit dem Programm Fullprof [58] wurde die Raumtemperatur-Silizium-Gitterkonstante von 5.431195 Å [59] festgehalten. Die sich ergebenden Gitterkonstanten sind in Tabelle 4.1 im Vergleich zu einigen Literaturdaten zusammengestellt. Durch Beimischung von Silizium konnten die Fehler in den Gitterkonstanten deutlich reduziert werden. Bei den Fehlerangaben handelt es sich um Fehler, die sich aus der *phase-matching* Verfeinerung ergeben und berücksichtigen nicht die Auflösung des Diffraktometers.

In Abbildung 4.3 ist die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten von Strontium- und Bleitetraborat dargestellt. Zur Kühlung wurde ein Heliumverdampferkryostat verwendet. Die Unregelmäßigkeiten des Verlaufes der Gitterkonstanten bei 20 K und 40 K für Strontiumtetraborat sind auf den bei diesen Temperaturen stark schwankenden d -Wert zurückzuführen. Der d -Wert ist die Abweichung der Probe vom Zentrum des 2θ -Kreises des Pulverdiffraktometers. Die Gitterkonstanten zeigen einen annähernd linearen Anstieg mit der Temperatur, der bei höheren Temperaturen jedoch leicht zunimmt.

4.1.2 Einkristalldiffraktion

Einkristalle von SrB_4O_7 , PbB_4O_7 und BaB_4O_7 wurden in einer Kugelmühle zu sphärischen Kristallen gedreht. Am Einkristalldiffraktometer X8-Apex der Firma Bruker AXS wurden die Einkristallstrukturbestimmungen mit Mo- K_α -Strahlung durchgeführt. Die Strukturen der drei Verbindungen wurden bei Raumtemperatur bestimmt, die Strukturen der Blei- und Bariumverbindung wurden zusätzlich bei einer Temperatur von 100 K ermittelt. Die Absorptionskorrektur wurde empirisch und die $\lambda/2$ -Korrektur für eine $\lambda/2$ -Kontamination von 0.15% der Intensität des Primärstrahls durchgeführt. Zu bemerken ist, dass die Elemente

4 Struktur der Tetraborate MB_4O_7 ($M = Pb, Sr, Ba$)

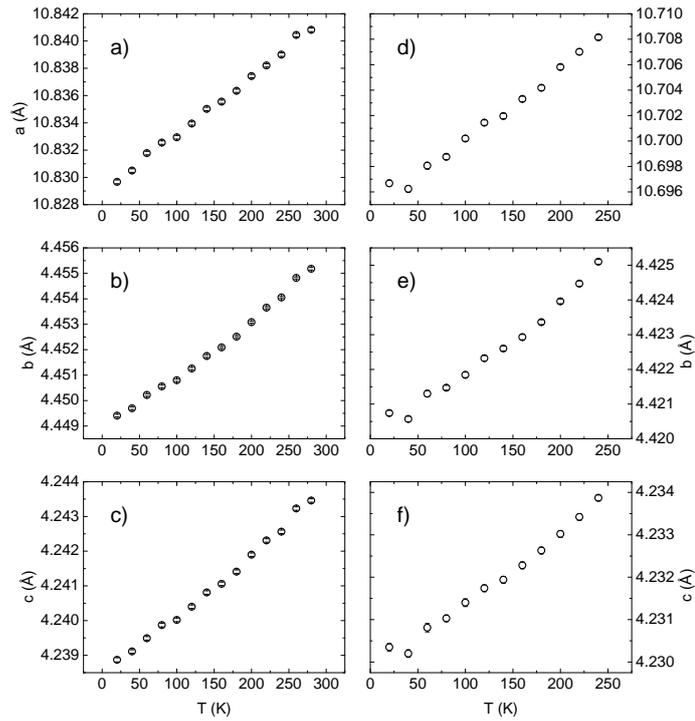


Abbildung 4.3: Temperaturverlauf der Gitterkonstanten von PbB_4O_7 und SrB_4O_7 .

Blei und Strontium in der Nähe der Energie der verwendeten Wellenlänge der Röntgenstrahlung Absorptionskanten aufweisen, so dass sowohl die Absorption als auch die anomale Dispersion höhere Werte annehmen. Die Atomformfaktoren für Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , O^- und B wurde aus den Internationalen Tabellen für Kristallographie, Band C, [59] entnommen. Die sekundäre Extinktion wurde isotrop im Becker-Coppens-Formalismus (Typ I) für eine Lorentzverteilung berücksichtigt. Die weiteren Details der Strukturbestimmungen sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die Ergebnisse der Strukturverfeinerung mit dem Programm Jana2000 [40] sind für Strontium- und Bleitetraborat in Tabelle 4.3 dargestellt. Die Ergebnisse der Strukturverfeinerung von Bariumtetraborat sind für Raumtemperatur in Tabelle 4.4 und für die Temperatur von 100 K in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Tabelle 4.2: Experimentelle Details der Einkristallexperimente an Sr/Pb/Ba-Tetraboraten.

	Pb (RT)	Pb (100K)	Sr (RT)	Ba (RT)	Ba (100K)
a (Å)	10.8346(9)	10.8442(3)	10.7237(4)	10.5724(6)	10.5572(8)
b (Å)	4.4535(4)	4.4566(1)	4.4351(2)	8.1981(4)	8.2320(6)
c (Å)	4.2441(3)	4.2441(1)	4.2410(2)	13.0314(6)	13.0275(6)
β (°)	-	-	-	104.924(2)	105.115(4)
Z	2	2	2	8	8
Volumen (Å ³)	204.782(26)	205.109(11)	201.707(13)	1091.37(9)	1093.01(16)
μ (mm ⁻¹)	41.10	41.24	13.39	7.26	7.26
\varnothing (μ m)	60	60	90	130	130
Limitierende Indizes					
h	$-24 \leq h \leq 24$	$-24 \leq h \leq 22$	$-25 \leq h \leq 17$	$-23 \leq h \leq 23$	$-19 \leq h \leq 19$
k	$-10 \leq k \leq 10$	$-9 \leq k \leq 10$	$-10 \leq k \leq 10$	$-17 \leq k \leq 18$	$-15 \leq k \leq 15$
l	$-9 \leq l \leq 9$	$-9 \leq l \leq 7$	$-8 \leq l \leq 9$	$-28 \leq l \leq 28$	$-23 \leq l \leq 21$
Reflexe (obs./ alle)	45886/48585	16488/17336	19585/21529	112725/154112	43746/48611
unabh. Reflexe	2562/2634	2229/2318	2066/2553	10285/12155	6264/6773
R_{int}	2.84	2.82	2.48	3.77/3.90	2.57/2.58
Compl. bis ϑ	97.2% bei 55.6°	97.8% bei 54.9°	96% bei 57.2°	99.6% bei 51.5°	95.0% bei 38.9
Goof	2.51, 2.54	2.31, 2.35	2.06, 1.87	1.98	2.11
R	1.58, 1.67	2.22, 2.36	2.33, 3.40	2.26	1.87
wR (on F^2)	2.57, 2.57	3.64, 3.65	2.50, 2.53	3.48	3.31
Anz. Parameter	58	58	58	218	218

Tabelle 4.3: Atompositionen und Thermische Parameter (10^5 \AA^2) in Strontium- und Bleitetraborat bestimmt durch Röntgen-Einkristallstrukturanalyse.

Atom	Site	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
RT										
Sr	2a	0	0.288164(17)	0	648(4)	735(4)	572(4)	0	0	29(7)
O1	2a	0	0.72570(14)	0.57550(18)	350(40)	570(30)	590(30)	0	0	80(20)
O2	4b	0.35922(5)	0.85654(10)	0.04155(14)	480(20)	367(16)	520(30)	-62(15)	-28(20)	60(17)
O3	4b	0.36472(6)	0.22597(10)	0.63218(13)	480(30)	670(20)	340(20)	111(17)	-8(19)	33(17)
O4	4b	0.22246(5)	0.63266(11)	0.63679(13)	490(30)	396(19)	330(20)	94(18)	-83(19)	-50(16)
B1	4b	0.37850(8)	0.17442(15)	0.9694(3)	540(30)	540(30)	410(50)	40(20)	20(30)	-50(30)
B2	4b	0.24887(7)	0.67888(14)	0.9947(4)	510(30)	480(20)	450(30)	60(20)	140(50)	-70(40)
RT										
Pb	2a	0	0.301653(13)	0	610(2)	893(2)	678(2)	0	0	50(6)
O1	2a	0	0.7343(3)	0.6160(4)	280(40)	420(40)	570(50)	0	0	110(40)
O2	4b	0.35609(10)	0.8600(2)	0.0822(3)	430(30)	270(30)	610(30)	-90(20)	-90(30)	50(20)
O3	4b	0.36373(10)	0.2299(2)	0.6745(3)	420(30)	520(30)	350(40)	130(20)	-30(30)	60(30)
O4	4b	0.21995(9)	0.6291(2)	0.6799(2)	460(30)	250(30)	340(30)	120(20)	-60(30)	-30(20)
B1	4b	0.37788(11)	0.1742(2)	0.0067(9)	400(30)	400(30)	440(40)	0(30)	20(80)	-20(70)
B2	4b	0.24834(13)	0.6770(3)	0.0345(5)	450(40)	340(40)	500(90)	-10(30)	-50(40)	-20(40)
100K										
Pb	2a	0	0.30298(2)	0	326(4)	394(3)	430(3)	0	0	30(10)
O1	2a	0	0.7326(5)	0.6171(6)	290(90)	330(70)	500(80)	0	0	80(60)
O2	4b	0.35637(18)	0.8597(4)	0.0840(4)	410(70)	250(50)	550(50)	-40(50)	-40(50)	20(40)
O3	4b	0.36374(18)	0.2290(4)	0.6748(4)	310(70)	370(50)	460(50)	70(50)	-10(40)	10(40)
O4	4b	0.22023(18)	0.6296(4)	0.6801(4)	390(70)	240(50)	440(50)	80(50)	-40(40)	-30(40)
B1	4b	0.3779(2)	0.1737(5)	0.0057(19)	410(80)	330(60)	660(110)	60(50)	40(130)	-80(120)
B2	4b	0.2484(3)	0.6771(5)	0.0350(6)	430(90)	330(70)	530(130)	-50(60)	-10(60)	-10(60)

Tabelle 4.4: Atompositionen und thermische Parameter (\AA^2) in Bariumtetraborat bestimmt durch Röntgen-Einkristallstrukturanalyse bei 100 K.

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	U_{iso}
Ba1	0.461879(7)	0.738846(9)	0.105705(7)	0.00441(3)	0.00525(3)	0.00310(4)	0.00095(2)	0.00060(3)	-0.00065(3)	0.00432(2)
Ba2	0.105012(8)	0.119855(9)	0.203680(7)	0.00550(3)	0.00669(3)	0.00356(4)	0.00084(2)	0.00047(3)	0.00055(3)	0.00538(2)
O1	0.25808(9)	0.25641(10)	0.40247(8)	0.0070(4)	0.0033(4)	0.0035(5)	0.0010(3)	0.0008(3)	-0.0001(3)	0.0047(3)
O2	0.10774(9)	0.39755(11)	0.48597(8)	0.0036(4)	0.0057(4)	0.0064(5)	-0.0006(3)	0.0017(4)	-0.0009(3)	0.0052(3)
O3	0.30556(9)	0.52359(11)	0.4707(8)	0.0056(4)	0.0046(4)	0.0042(5)	-0.0017(3)	-0.0003(4)	0.0011(3)	0.0051(3)
O4	0.18142(9)	0.59873(11)	0.29130(8)	0.0057(4)	0.0064(4)	0.0036(5)	-0.0012(3)	0.0000(4)	0.0004(3)	0.0055(3)
O5	0.04941(9)	0.77383(11)	0.15834(8)	0.0045(4)	0.0067(4)	0.0046(5)	0.0011(3)	0.0005(4)	0.0000(3)	0.0054(3)
O6	0.49085(9)	0.35965(11)	0.20040(8)	0.0038(4)	0.0067(4)	0.0033(5)	-0.0005(3)	0.0001(3)	0.0001(3)	0.0048(3)
O7	0.36378(9)	0.75052(11)	0.39481(8)	0.0063(4)	0.0041(4)	0.0043(5)	-0.0017(3)	0.0004(4)	0.0008(3)	0.0051(3)
O8	0.02948(9)	0.80367(11)	0.47619(8)	0.0056(4)	0.0076(4)	0.0036(5)	-0.0026(3)	0.0001(4)	0.0000(3)	0.0058(3)
O9	0.16505(9)	0.99461(11)	0.42603(8)	0.0043(4)	0.0075(4)	0.0039(5)	-0.0012(3)	0.0005(4)	0.0010(3)	0.0053(3)
O10	0.28103(9)	0.81846(11)	0.20999(8)	0.0049(4)	0.0054(4)	0.0033(5)	-0.0017(3)	-0.0005(4)	-0.0003(3)	0.0048(3)
O11	0.38843(9)	0.43374(11)	0.02522(8)	0.0046(4)	0.0048(4)	0.0034(5)	-0.0007(3)	0.0003(3)	0.0003(3)	0.0044(3)
O12	0.33634(9)	0.03046(11)	0.33640(8)	0.0053(4)	0.0037(4)	0.0035(5)	0.0004(3)	0.0012(3)	-0.0001(3)	0.0042(3)
O13	0.31476(9)	0.19369(11)	0.09483(8)	0.0068(4)	0.0051(4)	0.0033(5)	-0.0018(3)	0.0007(4)	-0.0004(3)	0.0052(3)
O14	0.20296(9)	0.58120(11)	0.11077(8)	0.0058(4)	0.0059(4)	0.0035(5)	0.0013(3)	-0.0001(4)	-0.0015(3)	0.0053(3)
B1	0.01096(14)	0.28664(17)	0.44753(13)	0.0046(5)	0.0051(5)	0.0052(7)	0.0003(4)	0.0013(5)	0.0004(5)	0.0050(4)
B2	0.18214(14)	0.69287(17)	0.19456(13)	0.0045(5)	0.0056(6)	0.0052(7)	0.0005(4)	0.0012(5)	0.0000(5)	0.0051(4)
B3	0.24650(14)	0.36755(17)	0.48527(13)	0.0046(5)	0.0043(5)	0.0039(7)	-0.0007(4)	0.0000(5)	0.0002(5)	0.0045(4)
B4	0.27990(14)	0.62038(17)	0.38214(13)	0.0056(6)	0.0052(5)	0.0052(7)	0.0005(4)	0.0026(5)	-0.0005(5)	0.0051(4)
B5	0.36852(14)	0.86660(17)	0.31081(13)	0.0048(5)	0.0047(5)	0.0035(7)	-0.0005(4)	0.0004(5)	0.0002(5)	0.0044(4)
B6	0.28728(14)	0.08500(17)	0.42548(13)	0.0046(5)	0.0056(5)	0.0041(7)	0.0003(4)	0.0014(5)	0.0000(5)	0.0047(4)
B7	0.39556(14)	0.32683(17)	0.10754(13)	0.0047(5)	0.0055(6)	0.0049(7)	0.0010(4)	0.0019(5)	-0.0006(5)	0.0049(4)
B8	0.13633(14)	0.58894(17)	0.00666(13)	0.0048(5)	0.0055(5)	0.0055(7)	-0.0005(4)	0.0012(5)	0.0002(5)	0.0053(4)

Tabelle 4.5: Atompositionen und thermische Parameter (\AA^2) in Bariumtetraborat bestimmt durch Röntgen-Einkristallstrukturanalyse bei Raumtemperatur.

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	U_{iso}
Ba1	0.462898(5)	0.740444(7)	0.105883(5)	0.01014(2)	0.01298(2)	0.00670(2)	0.002836(17)	0.001496(15)	-0.001890(17)	0.010065(13)
Ba2	0.105035(6)	0.122674(8)	0.203817(5)	0.01349(2)	0.01800(3)	0.00807(2)	0.002679(19)	0.001036(17)	0.001624(19)	0.013507(15)
O1	0.25737(7)	0.25558(9)	0.40232(6)	0.0136(3)	0.0082(3)	0.0062(2)	0.0029(2)	0.0021(2)	0.0004(2)	0.00942(16)
O2	0.10779(7)	0.39623(9)	0.48596(6)	0.0068(2)	0.0119(3)	0.0131(3)	-0.0016(2)	0.0033(2)	-0.0025(2)	0.01046(17)
O3	0.30452(7)	0.52320(9)	0.47039(6)	0.0124(3)	0.0103(3)	0.0085(3)	-0.0049(2)	-0.0004(2)	0.0023(2)	0.01098(17)
O4	0.18170(7)	0.59812(9)	0.29091(6)	0.0106(3)	0.0136(3)	0.0076(3)	-0.0041(2)	-0.0002(2)	0.0010(2)	0.01107(17)
O5	0.05027(7)	0.77418(9)	0.15811(6)	0.0083(2)	0.0148(3)	0.0075(3)	0.0026(2)	0.0008(2)	-0.0016(2)	0.01044(17)
O6	0.49110(6)	0.35974(9)	0.19975(5)	0.0072(2)	0.0142(3)	0.0056(2)	-0.0013(2)	0.00040(19)	0.0002(2)	0.00923(15)
O7	0.36407(7)	0.74913(9)	0.3947(6)	0.0132(3)	0.0092(3)	0.0069(2)	-0.0044(2)	-0.0005(2)	0.0015(2)	0.01033(16)
O8	0.03022(7)	0.80326(10)	0.47662(6)	0.0127(3)	0.0163(3)	0.0068(3)	-0.0063(2)	0.0007(2)	0.0011(2)	0.01225(18)
O9	0.16543(7)	0.99326(10)	0.42632(6)	0.0086(2)	0.0161(3)	0.0072(3)	-0.0028(2)	0.0011(2)	0.0028(2)	0.01081(16)
O10	0.28182(7)	0.81695(9)	0.21007(6)	0.0095(2)	0.0121(3)	0.0057(2)	-0.0034(2)	-0.00004(19)	-0.0002(2)	0.00948(16)
O11	0.38835(7)	0.43439(9)	0.02499(6)	0.0081(2)	0.0088(3)	0.0063(2)	-0.00138(19)	0.00024(19)	0.0008(2)	0.00806(15)
O12	0.33572(7)	0.02947(8)	0.33646(5)	0.0107(2)	0.0075(2)	0.0070(2)	0.00032(19)	0.0037(2)	-0.00034(19)	0.00816(15)
O13	0.31524(7)	0.19402(9)	0.09442(6)	0.0144(3)	0.0097(3)	0.0062(2)	-0.0042(2)	0.0016(2)	-0.0006(2)	0.01028(16)
O14	0.20243(7)	0.57985(9)	0.11089(6)	0.0117(3)	0.0136(3)	0.0071(3)	0.0043(2)	-0.0009(2)	-0.0032(2)	0.01138(17)
B1	0.01076(10)	0.28659(13)	0.44741(9)	0.0075(3)	0.0112(4)	0.0087(4)	-0.0011(3)	0.0018(3)	0.0004(3)	0.0092(2)
B2	0.18255(10)	0.69233(13)	0.19437(8)	0.0074(3)	0.0099(4)	0.0067(4)	0.0001(3)	0.0006(3)	-0.0009(3)	0.0082(2)
B3	0.24614(9)	0.36682(12)	0.48518(8)	0.0077(3)	0.0073(3)	0.0068(3)	-0.0007(3)	0.0016(3)	0.0002(3)	0.0073(2)
B4	0.27975(10)	0.61973(13)	0.38203(8)	0.0087(3)	0.0077(4)	0.0076(4)	-0.0009(3)	0.0012(3)	-0.0002(3)	0.0082(2)
B5	0.36831(9)	0.86584(13)	0.31086(8)	0.0082(3)	0.0081(4)	0.0054(3)	-0.0006(3)	0.0008(3)	0.0000(3)	0.0074(2)
B6	0.28710(9)	0.08383(13)	0.42554(8)	0.0075(3)	0.0090(4)	0.0063(3)	0.0003(3)	0.0018(3)	0.0002(3)	0.0076(2)
B7	0.39575(9)	0.32737(13)	0.10718(8)	0.0072(3)	0.0096(4)	0.0062(3)	-0.0001(3)	0.0015(3)	-0.0002(3)	0.0077(2)
B8	0.13647(10)	0.58902(13)	0.00682(8)	0.0078(3)	0.0098(4)	0.0077(4)	-0.0001(3)	0.0013(3)	-0.0014(3)	0.0085(2)

4.2 Diskussion

Die thermische Ausdehnung für Strontium- und Bleitetraaborat lässt sich aus dem Temperaturverlauf der Gitterkonstanten durch einen linearen Fit ermitteln. Die Werte der thermischen Ausdehnung, die sich für Strontiumtetraaborat aus den Gitterkonstanten zwischen 160 K und 240 K und für Bleitetraaborat aus den Gitterkonstanten zwischen 160 K und 280 K ergeben und auf eine Temperatur von 30 °C bezogen wurden, sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst. Ein Vergleich mit den Werten der dilatometrisch bestimmten thermischen Ausdehnung [114] ergibt eine mäßige Übereinstimmung. Die Berechnung wurde unter der Annahme durchgeführt, dass die thermische Ausdehnung im Bereich von 160 K bis Raumtemperatur annähernd konstant ist.

Tabelle 4.6: Thermische Ausdehnung in $10^{-6}K^{-1}$ von Strontium- und Bleitetraaborat im Vergleich mit dilatometrisch ermittelten Werten.

	SrB ₄ O ₇	PbB ₄ O ₇	SrB ₄ O ₇ [114]	PbB ₄ O ₇ [114]
α_{11}	5.8(3)	4.21(7)	7.0(1)	7.3(1)
α_{22}	6.2(2)	6.0(1)	6.1(1)	4.9(1)
α_{33}	4.7(1)	4.8(2)	5.6(1)	6.0(1)

Ein Vergleich der hier verfeinerten Kristallstruktur des Strontiumtetraaborats mit den Literaturwerten [107, 108] zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Die Genauigkeit der Atompositionen kann in den hier durchgeführten Messung jedoch um einen Faktor 10 und mehr verbessert werden. Der Vergleich der R-Werte bei Pan et al. (R=5.19%, wR=12.04%) und den in dieser Arbeit ermittelten (R=2.33%, R_w=3.40%) belegt ebenfalls die deutlich verbesserte Strukturbestimmung. Die Extrema in der Restelektronendichte betragen hier -1.01 und 1.00 e/Å³. Die Kristallstruktur von Bleitetraaborat stimmt bis auf die unterschiedliche Wahl des Koordinatenursprungs mit der von Corker und Glazer [15] überein. Die Genauigkeit der Strukturparameter konnte hier ebenfalls um ca. einen Faktor 10 verbessert werden. Die Restelektronendichte reicht von -2.78 bis 2.93 e/Å³ und deutet auf nicht berücksichtigte Streubeiträge, wie zum Beispiel das einsame Elektronenpaar am Bleiatom, hin. Die Elektronendichteverteilung weicht hier von der durch die Atomformfaktoren vorgegebenen sphärischen Symmetrie ab.

Die erhöhte Genauigkeit der Strukturparameter lässt einen quantitativen Vergleich der Strukturen von Blei- und Strontiumtetraaborat zu. Da die Atomradien für beide Kationen ähnlich groß sind (siehe Tabelle 4.7), das Bleiatom jedoch im Gegensatz zum Strontium ein einsames Elektronenpaar besitzt, kann man die strukturellen Unterschiede auf den Einfluss des einsamen Elektronenpaares zurückführen. In Abbildung 4.8 sind die Bindungslängen der nächsten Sauerstoff-Kationen-Abstände zusammen mit den in der Literatur beschriebenen Werten zusammengestellt. Für Strontiumtetraaborat wurden alle Bindungen bis zu einer Länge von 3 Å berücksichtigt und die entsprechenden Längen für die anderen Substanzen vergleichend dargestellt. Zu bemerken ist, dass für Bleitetraaborat mehrere Blei-Sauerstoff-

Tabelle 4.7: Ionenradien in neunfacher Koordination von Sauerstoff [115].

Sr2+	Pb2+	Ba2+	Ca2+	Eu2+
1.31	1.35	1.47	1.18	1.30

4 Struktur der Tetraborate MB_4O_7 ($M = Pb, Sr, Ba$)

Tabelle 4.8: Ausgewählte Bindungslängen in SrB_4O_7 und PbB_4O_7 und Vergleich zu Literaturwerten.

	Sr	Sr [107]	Pb(RT)	Pb(100K)	Pb [15]	Eu [110]
O1	2.6429(7)	2.63(2)	2.5248(15)	2.511(2)	2.532(7)	2.651(7)
2*O2	2.5408(6)	2.52(2)	2.4699(11)	2.4635(18)	2.483(5)	2.531(4)
2*O2'	2.8189(6)	2.84(2)	3.0103(11)	3.0158(18)	3.020(5)	2.841(4)
2*O3	2.7560(5)	2.76(1)	2.8886(10)	2.8903(18)	2.894(5)	2.768(5)
2*O3'	2.6536(5)	2.67(1)	2.6629(10)	2.6616(18)	2.664(5)	2.653(5)

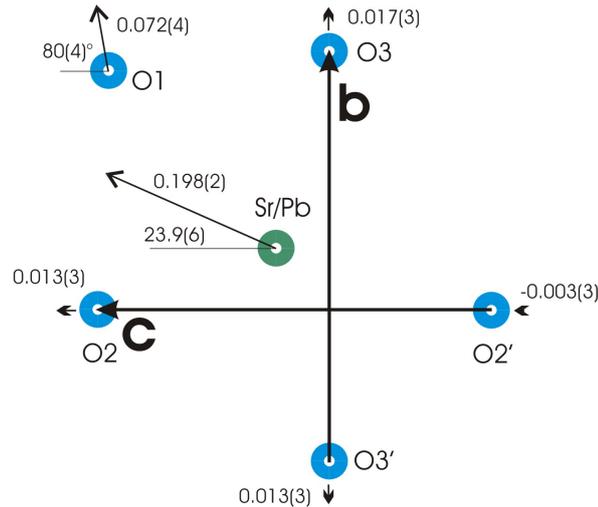


Abbildung 4.4: Projektion der Strontium-Sauerstoffumgebung auf die Spiegelebene senkrecht zur a -Achse. Eingezeichnet ist die Verschiebung der Atome des Bleitettraborats gegenüber den Atompositionen des Strontiumtettraborats. Der Schnittpunkt der Verbindungslinien der Sauerstoffe O_2-O_2' und O_3-O_3' wurde als invarianter Punkt verwendet.

Abstände bei ca. 3 \AA liegen, die hier jedoch nicht im Vergleich berücksichtigt wurden. Der Vergleich der Strontium-Sauerstoff und Blei-Sauerstoff-Bindungslängen belegt unmittelbar eine ausgeprägte Anisotropie, während die Abstände $A-O_1$ und $A-O_2$ ($A = Sr, Pb$) von Strontium zu Blei abnehmen, werden die Bindungslängen $A-O_2'$ und $A-O_3$ größer.

In Abbildung 4.4 ist die Projektion der Blei- bzw. Strontium-Sauerstoffumgebung auf die Spiegelebene senkrecht zur a -Achse dargestellt, dabei sind die Verschiebungen des Kations und der Sauerstoffatome von Bleitettraborat gegenüber Strontiumtettraborat gezeigt. Das Kation und das Sauerstoffatom O_1 liegen in der Spiegelebene, die Sauerstoffatome O_2 und O_3 sind aus der Spiegelebene herausgerückt. Während die Sauerstoffabstände O_3-O_3' und O_2-O_2' , die den b - und c -Gitterkonstanten entsprechen, nahezu unverändert bleiben, zeigen das Kation und das O_1 -Sauerstoffatom eine deutliche Verschiebung innerhalb der Spiegelebene. Als invarianter Bezugspunkt wurde der Schnittpunkt der Verbindungslinien O_2-O_2' und O_3-O_3' gewählt. Die Sauerstoffatome O_2 und O_3 sind für Strontiumtettraborat $1.5083(4) \text{ \AA}$ und $1.4494(5) \text{ \AA}$ und für Bleitettraborat $1.5605(8) \text{ \AA}$ und $1.4777(8) \text{ \AA}$ aus der Spiegelebene herausgerückt. Die Verschiebung des Bleiatoms gegenüber der Strontiumposition deutet

Tabelle 4.9: Bindungslängen in BaB₄O₇ bis 3.5 Å bei Raumtemperatur und 100 K.

Raumtemperatur				100 K			
Ba1	Länge [Å]	Ba2 -	Länge [Å]	Ba1	Länge [Å]	Ba2 -	Länge [Å]
O1	2.9893(8)	O1	2.8855(7)	O1	2.9895(10)	O1	2.8981(9)
O3	2.8554(7)	O2	2.8508(8)	O3	2.8507(9)	O2	2.8474(11)
O6	2.6409(7)	O2	3.4292(7)	O6	2.6384(10)	O2	3.4065(9)
O6	3.3374(7)	O4	3.0565(8)	O6	3.3411(9)	O5	3.0466(10)
O7	2.6817(7)	O5	2.9453(8)	O7	2.6730(10)	O5	2.9371(9)
O10	2.6909(8)	O5	2.9996(8)	O10	2.6969(11)	O5	3.0040(11)
O11	2.7568(7)	O8	2.8343(7)	O11	2.7541(9)	O8	2.8392(9)
O11	2.9695(8)	O9	2.9979(7)	O11	2.9716(11)	O9	2.9830(10)
O12	2.6954(7)	O10	3.1150(7)	O12	2.6854(9)	O10	3.0880(9)
O14	3.0681(8)	O12	2.7108(6)	O14	3.0421(10)	O12	2.7006(8)
		O13	2.9908(8)			O13	2.9869(11)

darauf hin, dass das einsame Elektronenpaar gegenüber dem Bleiatom im wesentlichen in *c*-Richtung orientiert ist.

Vergleicht man die Struktur von Bleitetraaborat bei 100 K mit der Raumtemperaturstruktur von Strontiumtetraaborat, so zeigt sich, dass das Bleiatom gegenüber der Strontiumposition um 0.199(3) Å bei einem Winkel von 24.7(8)° und der O1 Sauerstoff um 0.059(6) Å und einem Winkel von 83(6)° verschoben ist. Die Bindungslängen laut Tabelle 4.8, die in PbB₄O₇ kleiner sind als in SrB₄O₇ nehmen zu tieferen Temperaturen weiter ab. Die in PbB₄O₇ gegenüber SrB₄O₇ größeren Bindungslängen steigen bei tieferen Temperaturen weiter an. Dies ist der Beleg dafür, dass das einsame Elektronenpaar tieferen Temperaturen einen größeren Einfluss besitzt. Der zunehmende strukturelle Einfluss des einsamen Elektronenpaares wurde bereits in BiB₃O₆ beobachtet, konnte dort aber nicht so eindeutig festgestellt werden.

Die elastischen Konstanten von SrB₄O₇ und PbB₄O₇ sind bekannt [114] und zeigen im Vergleich, falls man den longitudinalen Effekt der elastischen Koeffizienten betrachtet, dass entlang der *c*-Achse in Bleitetraaborat eine geringere Steifigkeit als in Strontiumtetraaborat beobachtet wird. Da dies die Richtung der polaren Achse ist, in der das einsame Elektronenpaar gegenüber dem Bleiatom verschoben ist, kann diese verminderte Steifigkeit womöglich auf den Einfluss des einsamen Elektronenpaares zurückzuführen sein.

Die Struktur von Bariumtetraaborat stimmt sehr gut mit der von Block et al. [109] überein. Die Genauigkeit der hier ermittelten Strukturparameter konnte ca. verdreifacht werden. Die Bindungswalenzsumme (Bindungswalenzparameter nach Shannon [115]) für die beiden Bariumplätze zeigen deutliche Unterschiede. Bezieht man die Bindungen bis zu einem Abstand von 3.5 Å in die Berechnung ein, so ergibt sich für Ba1 eine Bindungswalenzsumme von 2.3665(16) und für Ba2 eine Bindungswalenzsumme von 1.8396(12). Der Unterschied in den Bindungswalenzen bleibt bei Einbeziehung aller Bindungen bis 4 Å bestehen. Des Weiteren ist zu beobachten, dass Ba2 höhere thermische Parameter als Ba1 besitzt. Die thermischen Parameter bestätigen somit die unterschiedlichen Bindungswalenzsummen. Die kleinere Bindungswalenzsumme des Ba2 entspricht längeren Ba-O Bindungen, die wiederum schwächere interatomare Kräfte und somit tiefere Phononenfrequenzen zur Folge haben. Die thermisch aktivierten tieferen Phononenfrequenzen führen zu den höheren thermischen Parametern. Die starken Abweichungen der Ba-Bindungswalenz von der für ein Erdalkali erwarteten Wert von 2 sollte nicht als eine lokale Variation der Wertigkeit interpretiert werden. Sie zeigen

4 Struktur der Tetraborate MB_4O_7 ($M = Pb, Sr, Ba$)

vielmehr, dass BaB_4O_7 hohe innere Spannungen aufweist, die zu einer zu kleinen Ba1-O und zu einer zu großen Ba2-O Koordination führen. Eventuell ist dies der Grund für die zentrosymmetrische Struktur des Bariumtetraborat, während in Strontium- und Bleitetraborat die Spannung in einer anderen Weise, der azentrischen Struktur, aufgefangen werden.

In Tabelle 4.9 sind die Barium-Sauerstoff-Bindungslängen für Raumtemperatur und 100 K zusammengefasst. Ein Vergleich zeigt, dass sich nur minimale Änderungen mit der Temperatur ergeben.

Zusammenfassung

Den Schwerpunkt dieser Arbeit bilden die strukturellen und gitterdynamischen Untersuchungen von Bismuttriborat (BiB_3O_6). Des Weiteren wurden strukturelle Untersuchungen der Tetraborate MB_4O_7 ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Sr}, \text{Ba}$) durchgeführt. Dazu wurden Experimente zur Pulver- und Einkristalldiffraktion an Röntgen- als auch Neutronenquellen sowie Experimente zur inelastischen Neutronenstreuung durchgeführt.

Die Kristallstruktur von BiB_3O_6 wurde detailliert im Temperaturbereich von 100 K bis Raumtemperatur und die Gitterkonstanten von 20 K bis 800 K untersucht. Die stark anisotrope thermische Ausdehnung in der a - b Ebene kann mit einer ‘Nürnberger Schere’ in den Borat-Schichten verglichen werden, wo eine Netzstruktur aus Borat-Tetraedern und Borat-Dreiecken gebildet wird. Die Bismut-Bismut-Abstände zwischen den nächsten Nachbarn sind annähernd konstant, aber der Winkel zwischen diesen zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit, woraus sich die negative Ausdehnung entlang der a -Gitterkonstanten und die positive Ausdehnung entlang der zweizähligen Achse ergibt. Die thermische Ausdehnung der c -Gitterkonstanten setzt sich aus der Änderung des senkrechten Abstandes der Bismut-Ebenen und einer Verschiebung dieser Ebenen gegeneinander entlang der a -Achse, wie sie durch die Änderung des monoklinen Winkels β beschrieben wird, zusammen.

Beide Boratgruppen, $[\text{BO}_3]$ und $[\text{BO}_4]$, zeigen im Temperaturbereich von 100 K bis Raumtemperatur nur geringe Änderungen ihrer internen Parameter. In der Boratebene zeigen die Tetraeder eine geringe Rotation um die b -Achse. Als Ergebnis der Änderung der Gitterkonstanten, die eine Verschiebung der Tetraeder gegeneinander verursacht, verkippen sich die Borat-Dreiecke gegenüber der a - bzw. b -Achse. Dies kann durch die Verkipfung der die Tetraeder verbindenden Linie zwischen den Sauerstoffatomen O11 und O12 zusammen mit einer Rotation der Dreiecke um diese Verbindungslinie beschrieben werden.

Die Bismut-Sauerstoff-Umgebung zeigt eine beträchtliche Änderung mit der Temperatur. Die Bismut-Sauerstoff-Abstände sind zwar nahezu konstant, die Bindungswinkel zeigen jedoch eine signifikante Temperaturabhängigkeit. Während der Bindungswinkel zwischen den kürzeren Bindungen annähernd konstant bleibt, ändert sich der Bindungswinkel der in den mittleren Abständen gebundenen Sauerstoffe um ein halbes Grad und der Bindungswinkel zwischen den Sauerstoffen mit den längsten Bindungen um mehr als ein Grad für eine Temperaturänderung von 200 K. Die Änderungen der Bindungswinkel sind verbunden mit einer Verschiebung des Bismutatoms gegenüber seiner Sauerstoffumgebung. Die BiO_4 -Einheit rotiert um die b -Achse gegenüber der a -Achse, aber annähernd um den gleichen Betrag wie die c -Achse aufgrund der Erhöhung des monoklinen Winkel bei Temperaturerhöhung.

Die Elektronendichteverteilung wurde im Rahmen des Kappa-Modells diskutiert. Die hier auftretenden hohen Standardabweichungen lassen eine Beschreibung in einem asphärischen Modell wenig sinnvoll erscheinen. Die Ursachen liegen in der enormen benötigten Genauigkeit der Strukturfaktoren verbunden mit der hohen Extinktion und der hohen Absorption für die Mo-K_α -Strahlung. Im Kappa-Modell konnte der Ladungstransfer untersucht werden und resultierte in physikalisch sinnvollen Ergebnissen für die Valenz der beteiligten Atome.

Die anharmonischen Beiträge der Aufenthaltswahrscheinlichkeit fallen für die vier unter-

suchten Datensätze gering aus. Aufgrund der hohen Präzision der Datensätze konnten anharmonische Effekte jedoch klar belegt werden. Hierbei scheinen Neutronen- oder Hochwinkeldatensätze andere anharmonische Terme zu liefern, als die vollständigen Röntgen-Datensätze, was hier auf die Überlagerung von elektronischen und gitterdynamischen Effekten zurückgeführt wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ebenfalls die Gitterdynamik in Bismuttriborat mit der Methode der inelastischen Neutronenstreuung untersucht. Zunächst wurden die in der Literatur vorhandenen Daten der optischen Zonenmoden sowie der elastischen Konstanten analysiert. Die elastischen Konstanten wurden von Prof. S. Haussühl mittels Resonanter Ultraschallspektroskopie bestimmt und sind in guter Übereinstimmung mit den Werten aus der Brillouin-Streuung. Aus den Messungen der Resonanten Ultraschallspektroskopie kann zudem die Polarisation der akustischen Moden bestimmt werden. Die Cauchy-Bedingungen für die elastischen Konstanten sind deutlich nicht erfüllt. Bismuttriborat wurde in der Literatur ebenfalls mittels Raman- und Infrarotspektroskopie untersucht. Aus den am Institut durchgeführten Messungen zur Infrarotspektroskopie lassen sich die LO-TO-Aufspaltungen der Phononenmoden bestimmen. Aufgrund der niedrigen Symmetrie sind davon alle optischen Phononenmoden betroffen. Aus den Werten der Infrarotspektroskopie im Vergleich mit Raman-Daten und mit theoretischen Berechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie lassen sich die optischen Zonenmoden bestimmen.

Die Dispersion der Phononenmoden innerhalb der Brillouin-Zone wurde an den thermischen Dreiachsenspektrometern 1T am Laboratoire Léon Brillouin und Puma an der Forschungsneutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM-II) sowie am kalten Dreiachsenspektrometer 4F1 am Laboratoire Léon Brillouin untersucht. Am Dreiachsenspektrometer 1T wurde zunächst die Phononendispersion mit einem Cu(111)-Monochromator in den Streuebenen b^* - c^* und a^* - b^* bei Raumtemperatur untersucht. Teile der Phononendispersion wurden hier bis zu einem Energieübertrag von ca. 8 THz ermittelt. Entlang der zweizähligen Achse konnte anhand einer Auswahlregel eine Zuordnung der beobachteten Phononen zu den irreduziblen Darstellungen vorgenommen werden. Entlang der a^* - und c^* -Richtung tritt jedoch keine symmetriebedingte Aufspaltung der Phononenmoden auf, so dass hier eine Zuordnung der beobachteten Phononenmoden stark erschwert wurde. Am kalten Dreiachsenspektrometer wurden die elastischen Konstanten temperaturabhängig untersucht. Zudem wurde ein Weichwerden der tieferenergetischen akustischen Mode entlang der zweizähligen Achse am Zonenrand beobachtet. Die Differenz beträgt ca. 0.1 THz bei einer Energie von ca. 2 THz, also 5%.

Weitere Details der Phononendispersion wurden am thermischen Dreiachsenspektrometer Puma untersucht. Im Rahmen dieser Messung konnte die Phononendispersion unterhalb 10 THz entlang der b^* -Richtung weitgehend geklärt werden. Die Temperaturabhängigkeit der akustischen Moden entlang dieser Richtung konnte in Übereinstimmung mit der Beobachtung am kalten Dreiachsenspektrometer 4F1 detaillierter untersucht werden. Während der dritten Messzeit wurde mit einem Cu(220)-Monochromator die Dispersion entlang der zweizähligen Achse zwischen 10 THz und 20 THz weitgehend ermittelt. Entlang der a^* -Richtung wurde mit einem PG(002)-Monochromator der Bereich bis 10 THz genauer untersucht. Aus diesen Messungen konnte die Phononendispersion entlang der b^* -Achse weitgehend bis 20 THz und in Teilen entlang a^* und c^* bis 10 THz analysiert werden. Während die Phononendispersion entlang b^* mit der Zuordnung der Phononen weitgehend klar beobachtet wurde, ist die Zuordnung entlang der a^* - und c^* -Richtung nicht a priori durchzuführen. Entlang der a^* -Richtung lässt sich jedoch aufgrund des mit der b^* -Richtung gemeinsamen Zonenrandpunktes

eine teilweise Zuordnung vornehmen.

Anhand der experimentellen Ergebnisse aus der inelastischen Neutronenspektroskopie, den Zonenzentrumsmoden aus der optischen Spektroskopie und den elastischen Konstanten aus der Resonanten Ultraschallspektroskopie wurden unterschiedliche Modelle zur Gitterdynamik entwickelt und diskutiert. Zunächst wurde ein Kraftkonstantenmodell analysiert, das die Phononendispersion mit einer mittleren Abweichung von 0.285 THz beschreibt. Dieses Modell kann jedoch prinzipiell nicht die von der langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkung verursachten LO-TO-Aufspaltungen wiedergeben. Im Rahmen dieses Modells wurden 112 Parameter für die Kraftkonstanten verwendet. Des Weiteren wurde ein Rigid-Ion-Modell betrachtet, das die Phononendispersion mit einer mittleren Abweichung von 0.172 THz unter Verwendung von 112 Kraftkonstanten und 4 Parametern für die Ionenladungen beschreiben kann. Berechnungen des dynamischen Strukturfaktors zeigen, dass die gemessenen Intensitäten nicht zufriedenstellend wiedergegeben werden und somit die Polarisationsvektoren des gitterdynamischen Modells unzureichend sind. Die Ursache sollte darin liegen, dass im Rahmen dieses Modells die Polarisierbarkeit der Ionen nicht berücksichtigt wurde. Als drittes Modell wurde ein Schalenmodell mit nur 27 Parametern diskutiert. Zur Modellierung der kovalenten Bindungsbeiträge in den Boratgruppen wurden Winkelkräfte berücksichtigt. Dieses Modell konnte die Dispersion mit einer mittleren Abweichung von 0.472 THz wiedergeben. Aufgrund der deutlicheren Abweichungen in den Frequenzen wurde dieses Modell unter Berücksichtigung von zusätzlichen Kraftkonstanten optimiert. Bei Verwendung von 73 zusätzlichen Kraftkonstanten konnte ein Modell mit einer mittleren Abweichung von 0.234 THz entwickelt werden. Die Berechnungen der dynamischen Strukturfaktoren im Rahmen dieses Modells zeigten deutliche Verbesserungen in der Übereinstimmung mit den gemessenen Intensitäten. Dies deutet darauf hin, dass die aus diesem Modell berechneten Polarisationsvektoren im wesentlichen korrekt wiedergegeben werden. Im Rahmen der untersuchten Modelle kann jedoch keine Aussage über den Einfluss des am Bismutatombefindlichen einsamen Elektronenpaares gemacht werden, da im Rahmen des Schalenmodells 73 zusätzliche Kraftkonstanten benötigt wurden, die die Wechselwirkungen des einsamen Elektronenpaares nicht klar herausstellen. Um den Einfluss des einsamen Elektronenpaares zu analysieren, könnte es notwendig sein, die Dispersion entlang aller drei reziproken Gittervektoren inklusive der Zuordnung zu bestimmen. Des Weiteren wäre eine Analyse im Rahmen eines Bindungsladungsmodells denkbar.

In dieser Arbeit wurden ebenfalls die Tetraborate SrB_4O_7 , PbB_4O_7 und BaB_4O_7 strukturell untersucht. Die Strukturen wurden bei Raumtemperatur in guter Übereinstimmung mit der Literatur jedoch mit ca. zehnfacher Genauigkeit bestimmt. Die erreichten Genauigkeiten lassen einen quantitativen Vergleich der isostrukturellen Verbindungen SrB_4O_7 und PbB_4O_7 zu. Die Strukturen von PbB_4O_7 und BaB_4O_7 wurden zusätzlich bei einer Temperatur von 100 K bestimmt. Aus temperaturabhängig bestimmten Pulverdiffraktogrammen konnten die Gitterkonstanten von SrB_4O_7 und PbB_4O_7 zwischen Raumtemperatur und 20 K ermittelt werden.

Durch den Vergleich der isostrukturellen Verbindungen SrB_4O_7 und PbB_4O_7 konnte der Einfluss des einsamen Elektronenpaares am Bleiatom direkt bestimmt werden. Es zeigt sich eine deutliche Verschiebung des Bleiatoms gegenüber der Strontiumposition innerhalb der Sauerstoff-Koordinationsumgebung, die aufgrund der ähnlich großen Ionenradien von Strontium und Blei auf die stereochemische Aktivität des einsamen Elektronenpaares zurückgeführt werden muss. Ein Vergleich der Bindungslängen in SrB_4O_7 und PbB_4O_7 zeigt, dass sich dieser Effekt bei tieferen Temperaturen verstärkt. Der strukturelle Einfluss des einsamen

Zusammenfassung

Elektronenpaares nimmt bei tieferen Temperaturen also deutlich zu.

Die Struktur von Bariumtetraborat wurde in Übereinstimmung mit den Literaturwerten neu, aber um einen Faktor 3 präziser und unter Berücksichtigung der Absorption, charakterisiert. Die zwei kristallographisch unterschiedlichen Bariumpositionen zeigen deutliche Unterschiede in den Bindungswertsummen. Die thermischen Parameter des Bariums mit der höheren Bindungswertsumme fallen geringer aus als die thermischen Parameter des Bariums mit der niedrigeren Bindungswertsumme. Dieser Unterschied lässt sich über die aufgrund der Differenzen in den Barium-Sauerstoff-Bindungslängen verschieden starken interatomaren Kräfte erklären. Das schwächer gebundene Barium besitzt tiefere Phononenfrequenzen, die zu höheren thermischen Parametern führen. Die Unterschiede in den Bariumpositionen zeigen, dass BaB_4O_7 hohe innere Spannungen aufweist, die vermutlich einen ähnlichen Ursprung wie SrB_4O_7 und PbB_4O_7 haben, dort jedoch zu der azentrischen Symmetrie führen.

Literaturverzeichnis

- [1] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters und G. Weinrich. *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118–119 (1961).
- [2] P. Becker. *Adv. Mater.* **10**, 979–992 (1998).
- [3] H. Hellwig. Dissertation, Univ. zu Köln Köln (1998).
- [4] H. Hellwig, J. Liebertz und L. Bohatý. *Solid State Commun.* **109**, 249–251 (1999).
- [5] Z. Wang, B. Teng, , K. Fu, X. Xu, R. Song, C. Du, H. Jiang, J. Wang, Y. Liu und Z. Shao. *Opt. Comm.* **202**, 217–220 (2002).
- [6] M. Peltz, J. Bartschke, A. Borsutzky, R. Wallenstein, S. Vernay, T. Salva und D. Rytz. *Appl. Phys. B* **80**, 55–60 (2005).
- [7] A.A. Kaminskii, P. Becker, L. Bohatý, K. Ueda, K. Takaichi, J. Hanuza, M. Maczka, H.J. Eichler und G.M.A. Gad. *Opt. Comm.* **206**, 179–191 (2002).
- [8] V. Wesemann, J.A. L’Huillier, L.K. Friess, P.A.V. Loewis of Menar, G. Britz, A. Borsutzky, R. Wallenstein, T. Salva, S. Vernay und D. Rytz. *Appl. Phys. B* **84**, 453–458 (2006).
- [9] D.N. Nikogosyan. *Nonlinear optical crystals. A complete survey.* Springer (2005).
- [10] V. Petrov, F. Noack, P. Tzankov, M. Ghotbi, M. Ebrahim-Zadeh, I. Nikolov und I. Buchvarov. *Optics Express* **15**, 556–563 (2007).
- [11] D. Xue, K. Betzler, H. Hesse und D. Lammers. *phys. stat. sol. (a)* **176**, R1–R2 (1999).
- [12] D. Xue, K. Betzler, H. Hesse und D. Lammers. *Solid State Communications* **114**, 21–25 (2000).
- [13] Z. Lin, Z. Wang, C. Chen und M.-H. Lee. *Journal of Appl. Phys.* **90**(11), 5585–5590 (2001).
- [14] L. Bayarjargal. Dissertation, Universität zu Köln (2006).
- [15] D. L. Corker und A. M. Glazer. *Acta Cryst.* **B52**, 260–265 (1996).
- [16] J. F. H. Nicholls, B. Henderson und B. H. T. Chai. *Appl. Optics* **36**, 8587–8594 (1997).
- [17] C. Giacovazzo, H.L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti und M. Gatti. *Fundamentals of Crystallography.* Nummer 2 in IUCR Texts on Crystallography. Oxford University Press, Oxford (1992).
- [18] W. Massa. *Kristallstrukturbestimmung.* Teubner, Stuttgart (2002).
- [19] P. Luger. *Modern X-Ray Analysis on Single Crystals.* de Gruyter, Berlin (1980).
- [20] C.W. Lehmann und U. Flörke, Herausgeber. *Manuskripte des Grundkurses „Grundlagen der Einkristallstrukturbestimmung“.* Berichte aus Arbeitskreisen der DGK, Nr. 13. Deutsche Gesellschaft für Kristallograpie (2004).
- [21] B.K. Vainsthein. *Modern Crystallography: 1 Fundamentals of Crystals.* Springer (1994).

- [22] P. Coppens. *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding*. Nummer 4 in IUCR Texts on Crystallography. Oxford University Press, Oxford (1997).
- [23] V.G. Tsirelson und R.P. Ozerov. *Electron Density and Bonding in Crystals*. IOP Publishing, Bristol (1996).
- [24] W.F. Kuhs. Acta Cryst. **A48**, 80–98 (1992).
- [25] W.F. Kuhs. Acta Cryst. **A39**, 148–158 (1983).
- [26] C.K. Johnson. Acta Cryst. **A25**, 187 (1969).
- [27] U.H. Zucker und H. Schulz. Acta Cryst. **A38**, 563–568 (1982).
- [28] C. Scheringer. Acta Cryst. **A41**, 73–79 (1985).
- [29] C. Scheringer. Acta Cryst. **A41**, 79–81 (1985).
- [30] U. Pietsch. Phys. Status Solidi B **111**, 9–12 (1982).
- [31] U. Pietsch. Acta Cryst. **B49**, 822–825 (1993).
- [32] H. El Haouzi, N.K. Hansen, C. Le Hénaff und J. Protasu. Acta Cryst. **A52**, 291–301 (1996).
- [33] R.J. Nelmes und Z. Tun. Acta Cryst. **A43**, 635–638 (1987).
- [34] R.J. Nelmes und Z. Tun. Acta Cryst. **A44**, 1098 (1988).
- [35] N.K. Hansen. Acta Cryst. **A44**, 1097 (1988).
- [36] Bruker AXS. *Apex2 User Manual*. (2005).
- [37] Bruker AXS. *SADABS User Manual*. (2002).
- [38] R.H. Blessing. Acta Cryst. **A51**, 33–38 (1995).
- [39] K. Kirschbaum, A. Martin und A.A. Pikerton. J. Appl. Cryst. **30**, 514–516 (1997).
- [40] V. Petricek, M. Dusek und L. Palatinus. *Jana2000. The crystallographic computing system*. Institute of Physics, Praha, Czech Republic (2000).
- [41] M. Born und K. Huang. *Dynamical theory of crystal lattices*. Oxford University Press (1954).
- [42] P. Brüesch. *Phonons: Theory and Experiment I*. Springer, Berlin (1982).
- [43] G.P. Srivastava. *The Physics of Phonons*. Adam Hilger, Bristol, Philadelphia and New York (1990).
- [44] P. Link, Herausgeber. <http://www.frm2.tum.de/puma/>.
- [45] G. Shirane, S.M. Shapiro und J.M. Tranquada, Herausgeber. *Neutron Scattering with a Triple-Axis Spectrometer - Basic Techniques*. Cambridge University Press (2002).
- [46] D. Xue, K. Betzler und H. Hesse. Trends in Optics an Phononics **34**, 542 (2000).
- [47] J. Fröhlich, L. Bohatý und L. Liebertz. Acta Cryst. **C40**, 343–344 (1984).
- [48] E.M. Levin und C.L. McDaniel. J. Am. Ceram. Soc. **45**(8), 355–360 (1962).
- [49] L. Liebertz. Z. Kristallogr. **158**, 319 (1982).
- [50] P. Becker und L. Bohatý. Cryst. Res. Technol. **36**(11), 1175–1180 (2001).
- [51] B. Teng, JY. Wang und Z. Wang. Science in China E **45**, 19–26 (2002).
- [52] T.A. Mary, J.S.O. Evans, T. Voigt und A. Sleight. Science **272**, 90–92 (1996).

- [53] A.K.A. Pryde, K.D. Hammonds, M.T. Dove, V. Heine, J.D. Gale und M.C. Warren. *J. Phys: Condens. Matter* **8**, 10973–10982 (1996).
- [54] R. Mittal, S.L. Chaplot, H. Schober und T.A. Mary. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4692–4695 (2001).
- [55] M. Braden, E. Ressouche, B. Büchner, R. Keßler, G. Heger, G. Dhahlenne und A. Revcolevschi. *Phys. Rev. B* **57**, 11497–11503 (1998).
- [56] J. Yang und M. Dolg. *J. Phys. Chem.* **110**, 19254–19263 (2006).
- [57] M. Cramm. Diplomarbeit, Universität zu Köln (1992).
- [58] T. Roisnel und J. Rodriguez-Carvajal. *Fullprof, Version: December 2005*. LLB (2005).
- [59] E. Prince, Herausgeber. *International Tables for Crystallography - Volume C*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London 3. Auflage (2004).
- [60] P. Becker, J. Liebertz und L. Bohatý. *J. Cryst. Growth* **203**, 149–155 (1999).
- [61] U.H. Zucker, E. Perrenthaler, W.F. Kuhs, R. Bachmann und H. Schulz. *J. Appl. Crystallogr.* **16**, 358 (1983).
- [62] P.J. Becker und P. Coppens. *Acta Cryst.* **A31**, 417–425 (1975).
- [63] V.F. Sears. *Neutron News* **3**, 26–37 (1992).
- [64] C.T. Chantler, K. Olsen, R.A. Dragoset, J. Chang, A.R. Kishore, S.A. Kotochigova und D.S. Zucker. *X-Ray Form Factor, Attenuation and Scattering Tables (version 2.1)*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. (2005).
- [65] C.T. Chantler. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **29**, 597–1048 (2000).
- [66] C.T. Chantler. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **24**, 71–643 (1995).
- [67] T. Lippmann und J.R. Schneider. *J. Appl. Cryst.* **33**, 156–167 (2000).
- [68] J.L. Schlenker, G.V. Gibbs und M.B. Boisen Jr. *Acta Cryst.* **A34**, 52–54 (1978).
- [69] L. Li, G. Li, Y. Wang, F. Liao und J. Lin. *Inorg. Chem.* **44**, 8243–8248 (2005).
- [70] I.D. Brown und Altermatt. *Acta Cryst.* **B41**, 244–247 (1985).
- [71] St. Adams. *Acta Cryst.* **B57**, 278 (2001).
- [72] St. Adams. <http://kristall.uni-mki.gwdg.de/softbv/index.html>. (2006).
- [73] L. Shimon-Livny, J.P. Glusker und C.W. Bock. *Inorg. Chem.* **37**, 1853–1867 (1998).
- [74] T. Koga, K. Kanayama, T. Watanabe, T. Imai und A.J. Thakkar. *Theor. Chem. Acc.* **104**, 411–413 (2000).
- [75] T. Koga und A.J. Thakkar. *Phys. Rev. A* **48**, 4775–4777 (1993).
- [76] T. Koga und A.J. Thakkar. *Phys. Rev. A* **50**, 891 (1994).
- [77] A.D. McLean und R.S. Mclean. *At. Data Nucl. Data* **26**, 197 (1981).
- [78] E.D. Stevens und P. Coppens. *Acta Cryst.* **A32**, 915 (1976).
- [79] U. Pietsch und N.K. Hansen. *Acta Cryst.* **B92**, 596–604 (1996).
- [80] M. Braden, W. Reichardt, B. Hennion, G. Dhahlenne und A. Revcolevschi. *Phys. Rev. B* **66**, 214417 (2002).
- [81] W. Weber. *Phys. Rev. Lett.* **33**, 371–374 (1974).
- [82] W. Weber. *Phys. Rev. B* **15**, 4789–4803 (1977).

- [83] P. Becker und C. Wickleder. *Cryst. Res. Technol.* **36**(1), 27–37 (2001).
- [84] H.R. Xia, L.X. Li, B. Teng, W.Q. Zheng, G.W. Lu, H.D. Jiang und J.Y. Wang. *J. Raman Spectrosc.* **33**, 278–282 (2002).
- [85] D. Kasprowicz, T. Runka, P. Ziobrowski M. Szybowicz, A. Majchrowski, E. Michalski und M. Drozdowski. *Cryst. Res. Technol.* **40**(4/5), 459–465 (2005).
- [86] X. Hu, J. Wang, B. Teng, C.-K. Loong und M. Grimsditch. *J. of Appl. Phys.* **97**, 033501–1 (2005).
- [87] A. Gössling, T. Möller, W.-D. Stein, P. Becker, L. Bohatý und M. Grüniger. *phys. stat. sol. (b)* **242**, R85–R87 (2005).
- [88] S. Haussühl, L. Bohatý und P. Becker. *Appl. Phys. A* **82**, 495–502 (2006).
- [89] V.D.L. Rousseau, R.P. Bauman und S.P.S. Porto. *J. of Raman Spectroscopy* **10**, 253–290 (1981).
- [90] M. Lax. *Symmetry principles in solid state and molecular physics*. J.Wiley, New York (1974).
- [91] A.P. Cracknell, B.L. Davies, S.C. Miller und W.F. Love. *Kronecker Product Tables, Volume 1*. IFI/Plenum, New York (1979).
- [92] A.P. Cracknell und B.L. Davies. *Kronecker Product Tables, Volume 3*. IFI/Plenum, New York (1979).
- [93] S. Haussühl. *private Mitteilung*.
- [94] X. Gonze und C. Lee. *Phys. Rev. B* **55**, 10355–10368 (1997).
- [95] J. Yang. *private Mitteilung*.
- [96] J. Yang und M. Dolg. *Z. Krist.* (eingereicht).
- [97] A.B. Kuz'menko, E.A. Tishchenko und V.G. Orlov. *J. Phys.: Condes. Matter* **8**, 6199–6212 (1996).
- [98] A.B. Kuz'menko, E.A. Tishchenko, I.L. Sashin, M.N. Khlopin und V.G. Orlov. *J. Low Temp. Phys.* **105**, 861–866 (1996).
- [99] B. Hennion. *unveröffentlicht*.
- [100] K. Hradil. *private Mitteilung*.
- [101] W. Reichardt. *Genax-Programm-Packet (unveröffentlicht)*.
- [102] S.L. Chaplot, W. Reichardt, L. Pintschovius und N. Pyka. *Phys. Rev. B* **52**, 7230–7242 (1995).
- [103] V.V. Maslyk, T. Bredow und H. Pfnür. *Eur. Phys. J. B* **41**, 281–287 (2004).
- [104] V.V. Maslyk, T. Bredow und H. Pfnür. *Eur. Phys. J. B* **42**, 461–466 (2004).
- [105] S. Block, A. Perloff und C. E. Weir. *Acta Cryst.* **17**, 314–315 (1964).
- [106] J. Krogh-Moe. *Acta Chem. Scand.* **18**, 2055–2060 (1964).
- [107] A. Perloff und S. Block. *Acta Cryst.* **20**, 274–279 (1966).
- [108] F. Pan, G. Shen, R. Wang, X. Wang und D. Shen. *J. Cryst. Growth* **241**, 108–114 (2002).
- [109] S. Block und A. Perloff. *Acta Cryst.* **19**, 297–300 (1965).
- [110] K. Machida, G. Adachi und J. Shiokawa. *Acta Cryst.* **B36**, 2008–2011 (1980).

- [111] H. Huppertz. *Z. Naturforsch.* **58b**, 257–265 (2003).
- [112] H. Emme, M. Weil und H. Huppertz. *Z. Naturforsch. B* **60**, 815–820 (2005).
- [113] L. Liebertz. *Prog. Cryst. Growth Charact.* **6**, 361–369 (1983).
- [114] L. Bohatý, S. Haussühl, J. Liebertz, P. Becker, W.-D. Stein und M. Braden. *Z. Kristallogr. Suppl.* **24**, 93 (2006).
- [115] R. D. Shannon. *Acta Cryst.* **A32**, 751–767 (1976).

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden strukturelle Untersuchungen an Kristallen mit interessanten nichtlinear-optischen Eigenschaften, insbesondere Bismuttriborat, BiB_3O_6 , und den Tetraboraten MB_4O_7 ($M = \text{Pb}, \text{Sr}, \text{Ba}$), sowie Analysen der Gitterdynamik von BiB_3O_6 durchgeführt.

Die strukturellen Untersuchungen an Bismuttriborat umfassen Pulver- und Einkristallstrukturuntersuchungen sowohl mit Röntgen- als auch mit Neutronenquellen. Die Kristallstruktur wurde im Temperaturbereich von 100 K bis Raumtemperatur und die Gitterkonstanten im Temperaturbereich von 20 K bis 800 K untersucht. Die Gitterkonstanten zeigen eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur, wobei in Übereinstimmung mit Untersuchungen zur thermischen Ausdehnung eine starke Anisotropie innerhalb des schichtartigen Aufbaus der Kristallstruktur beobachtet wird. Innerhalb der Schichten wird entlang der polaren Achse eine stark positive thermische und senkrecht dazu eine negative Ausdehnung beobachtet. Dieser Effekt innerhalb der Boratschichten kann mit einer ‘Nürnberger Schere’ verglichen werden. Das einsame Elektronenpaar am Bismutatome wird als mögliche Ursache für die Temperaturabhängigkeit der Koordinationsumgebung des Bismutatoms diskutiert. Der Einfluss des einsamen Elektronenpaares auf die Kristallstruktur steigt mit fallender Temperatur. Am Bismutatome werden deutliche anharmonische Effekte beobachtet, die ihr Maximum entlang der zweizähligen Achse und somit in Richtung des einsamen Elektronenpaares besitzen.

Die Phononendispersion in BiB_3O_6 wurde mittels inelastischer Neutronenstreuung untersucht. Die niedrige Symmetrie der monoklinen und azentrischen Kristallstruktur stellt bei diesen Untersuchungen eine besondere Herausforderung dar. Die Dispersion konnte entlang der drei reziproken Gittervektoren beobachtet werden. Entlang der zweizähligen Achse wurde die Dispersion bis zu einer Energie von 20 THz vollständig charakterisiert. Der tiefenergetische akustische Zweig entlang dieser Richtung zeigt ein deutliches Weichwerden bei tieferen Temperaturen. In den dazu senkrechten Richtungen wurde die Dispersion bis zu einer Energie von ca. 10 THz untersucht. Die experimentell ermittelte Phononendispersion wird im Rahmen mehrerer gitterdynamischer Modelle diskutiert. Ein Schalenmodell unter Berücksichtigung von Winkelkräften und zusätzlichen Kraftkonstanten kann die Phononendispersion mit einer mittleren Abweichung von 0.234 THz beschreiben und dabei auch die Polarisationsvektoren im wesentlichen korrekt wiedergeben.

Die Kristallstruktur der Tetraborate wurde bei Raumtemperatur und für Barium- und Bleitetraborat zusätzlich bei einer Temperatur von 100 K untersucht. Ein Vergleich der isostrukturellen Verbindungen SrB_4O_7 und PbB_4O_7 zeigt eine deutliche Verschiebung des Bleiatoms gegenüber der Strontiumposition, die aufgrund der ähnlichen Ionenradien auf den Einfluss des einsamen Elektronenpaares am Bleiatome zurückgeführt wird. Der Vergleich mit der Kristallstruktur bei tiefen Temperaturen zeigt, wie in BiB_3O_6 , einen stärkeren strukturellen Einfluss des einsamen Elektronenpaares bei abnehmender Temperatur. In Bariumtetraborat werden stark unterschiedliche Bindungswertsummen für die zwei kristallographisch unterschiedlichen Bariumpositionen beobachtet. Die hohen inneren Spannungen in der Kristallstruktur werden hier als mögliche Ursache diskutiert.

Abstract

This thesis deals with a study of structural and lattice dynamical properties of some non-centrosymmetric borates with outstanding non-linear optical properties. The focus was on the compound bismuth triborate (BiB_3O_6). The structure of the tetraborates MB_4O_7 ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Sr}, \text{Ba}$) was also investigated.

The structural investigations in bismuth triborate include powder and single crystal diffraction experiments on X-ray and neutron sources. The crystal structure was under examination in the temperature range from 100 K to room temperature and the lattice constants in the temperature range from 20 K to 800 K. The lattice constants show a nearly linear dependency from temperature. Our observations are in good agreement with investigations of the thermal expansion, which shows a strong anisotropy within the layer-like structure of bismuth triborate. Within the borate layers, along the polar axis a strong positive and in the orthogonal direction a negative thermal expansion is observed. This effect can be explained by a zig-zag effect within the borate layers. The lone electron pair at the bismuth atom is discussed to be possibly the origin of the temperature dependency of the coordination environment of the bismuth atom. The influence of the lone electron pair on the crystal structure is raising by lowering the temperature. At the bismuth atom distinct anharmonic effects are observed, where the maximum points along the direction of the polar axis and therefore along the direction of the lone electron pair.

The phonon dispersion of bismuth triborate has been investigated by inelastic neutron scattering. The low symmetry of the crystal structure depicts to be a special challenge. The dispersion was observed along the three reciprocal lattice constants. Along the polar axis the dispersion could be characterized to a maximum energy of 20 THz. The low energy acoustic branch along the polar axis shows a softening at the zone boundary. In the orthogonal directions the dispersion was investigated to a maximum energy of 10 THz. For experimental phonon dispersion several lattice dynamical models are discussed. A shell model with angular forces and additional force constants could describe the phonon dispersion with an averaged deviation of 0.234 THz.

The crystal structure of the tetraborates was investigated at room temperature and in addition for the barium and lead compound at 100 K. The comparison of the structure of the isostructural compounds SrB_4O_7 and PbB_4O_7 shows a noticeable shift of the lead against the strontium position, which as a result of the similar ion radii of the two ions could be assigned to the lone electron pair at the lead atom. The comparison of the crystal structure at low temperature shows similar to bismuth triborate an increase of the influence of the lone electron pair at lower temperatures. In barium tetraborate two different bond valence sums of the two crystallographic different barium positions are observed. As its origin the strong internal stresses are discussed.

Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich mich für die Unterstützungen und Anregungen für diese Arbeit bei allen Beteiligten bedanken.

Bei Prof. Dr. M. Braden möchte ich mich bedanken, dass er es mir ermöglicht hat, die vorliegende Arbeit anzufertigen. Dazu gehören die zahlreichen Aufenthalte an internationalen Forschungseinrichtungen, unter anderem bei Paris, bei München und in Hamburg sowie die zahlreichen Diskussionen.

Bei Prof. Dr. L. Bohatý bedanke ich mich für die Diskussionen und die zahlreichen Kristalle, die mir für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt wurden. Bei Dr. P. Becker möchte ich mich ebenfalls für die zahlreichen Kristalle bedanken, die mir in fast beliebiger Größe zur Verfügung gestellt wurden.

Ein Teil der Untersuchungen wurde an Großforschungseinrichtungen durchgeführt. Hier möchte ich mich bei Dr. A. Cousson und Dr. Y. Sidis vom LLB, Dr. K. Hradil vom FRM-II und Dr. M. Zimmermann und Dr. T. Lippmann vom HASYLAB für ihre Unterstützung bedanken.

Bedanken möchte ich mich auch bei meiner Arbeitsgruppe. Hier gilt mein besonderer Dank M. Cwik, der mich bei meinen ersten Schritten im II. Physikalischen Institut unterstützte. Auch für die ausführlichen Diskussionen gilt ihm mein Dank. Bedanken möchte ich mich bei O. Schumann vor allem für die Diskussionen über alle Themen, die mit einem Rechner zu tun haben. Dr. P. Held unterstützte mich bei den ersten Schritten in der Einkristalldiffraktometrie. Für die Messungen zur Infrarotspektroskopie möchte ich mich bei A. Gößling und T. Möller bedanken. Bei J. Yang bedanke ich mich für die zur Verfügung gestellten Daten zu den berechneten Phononenfrequenzen. Bei M. Möllering und C. Handels bedanke ich mich für die administrative Unterstützung.

Die Anfertigung dieser Arbeit wurde finanziell durch den Graduierten-Kolleg 'Azentrische Kristalle' und den Sonderforschungsbereich 608 ermöglicht.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. M. Braden betreut worden.

Teilpublikationen

- W.-D. Stein, M. Braden, P. Becker, L. Bohatý: *Strukturuntersuchungen an Bismuttriborat, BiB_3O_6* , Z. Kristallogr. Suppl. **21** (2004) 82
- W.-D. Stein, A. Cousson, P. Becker, L. Bohatý, M. Braden: *Struktur und Gitterdynamik in BiB_3O_6* , Z. Kristallogr. Suppl. **22** (2005) 102
- A. Gössling, T. Möller, W.-D. Stein, P. Becker, L. Bohatý, M. Grüniger: *Phonon modes of monoclinic BiB_3O_6* , Phys. Stat. Sol. (b) **242** (2005) R85
- W.-D. Stein, P. Becker, L. Bohatý, A. Cousson, Y. Sidis, K. Hradil, M. Braden: *Structure and lattice dynamics in bismuth triborate*, Z. Kristallogr. Suppl. **24** (2006) 114
- L. Bohatý, S. Haussühl, J. Liebertz, P. Becker, W.-D. Stein, M. Braden: *Physical properties of PbB_4O_7 and SrB_4O_7* , Z. Kristallogr. Suppl. **24** (2006) 93
- W.-D. Stein, A. Cousson, P. Becker, L. Bohatý, M. Braden: *Temperatur-dependent X-ray and neutron diffraction study of BiB_3O_6* , Zeitschrift für Kristallographie (wird über den Editor eingereicht)