K. F. Fischer und W. Schildkamp (FB Krist. der Univ. des Saarlandes).
Detaillierte Neutronenbeugungsstudie des rhomboedrischen BaTiO₃.

Der Sonderforschungsbereich 130 „Ferroelektrika“ an der Universität des Saarlandes untersucht Mechanismen von ferroelektrischen Phasenübergängen. Eine der untersuchten Substanzen ist BaTiO₃, an der detaillierte kristallographische Messungen in der kubischen, tetragonalen und rhomboedrischen Phase durchgeführt wurden. Da die letztere die einzige mit Sicherheit geordnete Phase ist, sind diese Messungen besonders aufschlußreich. Sie wurden am Institut Laue-Langevin in Grenoble mit heißen Neutronen auf dem Diffraktometer D 9 durchgeführt.

Drei asymmetrische Teile des reziproken Raumes (950 Reflexe) wurden bei 132 °K mit einem elektrischen Feld von 1860 V/cm am Kristall gemessen. Trotz strukturbedingter extremer Intensitätsunterschiede (3/8 aller Reflexe schwächer als 2% von 1/8 aller Reflexe) konnte ein Datensatz mit einem mittleren statistischen Fehler von 1,4% gemessen werden. Die mit dem

College-V-Data Reduction System [1] reduzierten Intensitäten mußten korrigiert werden um die Intensitäten von überlagerten Reflexen der halben Wellenlänge und um einen geringen Gang der Monitorempfindlichkeit (0,12 % pro Tag). Der Anteil der Neutronen halber Wellenlänge wurde mit 0,25 % gemessen, was jedoch wegen der speziellen Symmetrie der Struktur zum Teil zu Korrekturen von über 10 % führte. Weitere Korrekturen wurden angebracht bezüglich Absorption und einer schwachen anisotropen Extinktion.

Die Standardabweichungen der Strukturfaktorquadrate wurden durch das Datenreduktionsprogramm leicht unterschätzt. Sie wurden korrigiert durch eine konstante Größe, die hauptsächlich die schwachen Intensitäten beeinflusste, und durch einen intensitätsabhängigen Faktor, der die „Genauigkeit“ der stärksten Interferenzen auf 0,5 % beschränken sollte.

Die Verfeinerungsrechnungen zeigten, daß der Kristall nicht vollständig polarisiert war. Dieses konnte wegen des Rhomboederwinkels von $89,87^\circ$ nicht in den Reflexprofilen innerhalb der Auflösung des Diffraktometers gesehen werden. Der Polarisationszustand, der eine monokline Symmetrie des Datensatzes bewirkte, konnte jedoch bestimmt werden. So ließ sich ein rhomboedrisches Strukturmodell mit einem R-Wert von 1,7 % an den Datensatz anpassen. Dieses Modell ist folgendes:

Barium	(a)	0	0	0
$\beta_{11}(\text{Ba})$	=	0,0025 (2)	$\bar{B} = 0,162 (12)$	
$\beta_{12}(\text{Ba})$	=	0,0004 (2)		
Titan	(a)	$1/2 - \Delta z$	$1/2 - \Delta z$	$1/2 - \Delta z$
Δz	=	0,0111 (3)	$\bar{B} = 0,112 (12)$	
$\beta_{11}(\text{Ti})$	=	0,0017 (2)		
$\beta_{12}(\text{Ti})$	=	0,0006 (2)		
Sauerstoff	(b)	$1/2 + \Delta x$	$1/2 + \Delta x$	Δz
Δx	=	0,0110 (2)	$\bar{B} = 0,266 (6)$	
Δz	=	0,0180 (2)		
$\beta_{11}(\text{O})$	=	0,0044 (1)		
$\beta_{33}(\text{O})$	=	0,0036 (1)		
$\beta_{12}(\text{O})$	=	-0,0003 (1)		
$\beta_{13}(\text{O})$	=	-0,0003 (1)		

Ein zweiter, relativ kleinerer Datensatz (295 Reflexe) wurde bei 196°K gemessen, einer Temperatur, die etwa $1,5^\circ$ unter dem Phasenübergang in die orthorhombische Phase liegt. Die isotropen Temperaturparameter, die aus diesem Datensatz ermittelt wurden, sind:

$$B(\text{Ba}) = 0,273 (11)$$

$$B(\text{Ti}) = 0,178 (15)$$

$$B(\text{O}) = 0,336 (6)$$

Die Ergebnisse dieser Beugungsstudie stehen nicht im Widerspruch zu den Ergebnissen, die A. W. Hewat [2] aus Pulverdaten berechnete; die Genauigkeit kann jedoch etwa einen Faktor 10 höher angenommen werden.

Literatur

1. M. S. Lehmann, S. Wilson: College-V-Data-Reduction System; Treatment of Reflexion Profiles, ILL-Drucksache 74 L 111 T (1974)
2. A. W. Hewat: *Ferroelectrics* **6** (1974) 215