

Hochdruckpulverdiffraktometrie an Sulfid- und Halogenid-Schichtstrukturen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Lars Ehm

Kiel

2002

Referent: Prof. Dr. W. Depmeier
Koreferent/in: Prof. Dr. W. Bensch
Tag der mündlichen Prüfung: 13.02.2003
Zum Druck genehmigt: Kiel, 13.02.2003

Kurzfassung

Die Hochdruckforschung hat in höchst unterschiedlichen wissenschaftlichen Disziplinen zu einem tieferen Verständnis von physikalischen und chemischen Eigenschaften von Materie beigetragen. Diffraktometrische Untersuchungen liefern eine Vielzahl von Informationen zur Charakterisierung des Hochdruckverhaltens von Kristallen. An der Vielzahl von publizierten Hochdruckuntersuchungen an Festkörpern ist der Anteil von Pulverdiffraktion unter Verwendung eines Labordiffraktometers überraschend gering. Diese Tatsache deutete auf noch bestehende methodische Defizite hin.

Im Rahmen dieser Arbeit wird gezeigt, daß eine Strukturlösung und eine Strukturverfeinerung von „Hochdruckstrukturen“ aus, am Labordiffraktometer gemessenen zweidimensionalen Pulverdiffraktogrammen möglich ist. Eine Grundvoraussetzung ist eine sorgfältige Datenanalyse, welche die Verwendung realistischer Fehler für die gemessenen Intensitäten beinhaltet. Die realistischen Fehler der Intensitäten können unter Berücksichtigung der Zählstatistik von mehrfach gemessenen Datenpunkten erhalten werden. Eine ebenfalls auf der Zählstatistik basierende Methode, die eine automatische Filterung von in der Hochdruckpulverdiffraktometrie unvermeidbar entstehender parasitärer Streuung ermöglicht, wurde entwickelt.

Die Leistungsfähigkeit der entwickelten Methode zur Datenanalyse wird am Beispiel der Strukturlösung von $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$ aus einem im Kieler Labor gemessenen zweidimensionalen Pulverdiffraktogramm demonstriert. Aus Mößbauerspektroskopiemessungen konnten die Valenz und der Spin des Eisens in der Struktur bestimmt werden.

Die Hochdruckuntersuchungen an den Schichtstrukturen SnS_2 , 3R-NbS_2 und $\alpha\text{-PbF}_2$ zeigten, daß die Kompressibilität dieser Strukturen stark anisotrop ist. Es erfolgte die Bestimmung der Zustandsgleichungen und des Kompressionsmechanismus der Verbindungen. Am Beispiel von $\alpha\text{-PbF}_2$ wurde gezeigt, wie der Deformationsmechanismus eines Koordinationspolyeders unter Druckeinwirkung mit der Verwendung von kontinuierlichen Symmetriemaßen quantifiziert werden kann.

Am Beispiel von SnS_2 wird gezeigt, daß die Kombination der Ergebnisse der komplementären Methoden Hochdruckpulverdiffraktometrie und quantenmechanische Rechnungen eine leistungsfähige Ergänzung zu bereits etablierten Methoden ist. Sie erlaubt nicht nur eine Aussage über die Verlässlichkeit der Rechnungen, sondern auch über physikalische Eigenschaften, die mit den derzeit zur Verfügung stehenden Hochdrucktechniken experimentell nicht oder nur schwer zugänglich sind.

Abstract

High-pressure science contributed in various scientific fields to a profound understanding of the physical and chemical properties of matter. The majority of information about the high-pressure behaviour of crystals are supplied by diffraction techniques. Surprisingly small is the part of in-house powder diffraction on large number of publications in the field of high-pressure investigations on solids. This can be attributed to still existing deficiencies in the methode of high-pressure in-house powder diffraction.

This thesis shows the possibility of determining and refining the high-pressure structure from two-dimensional in-house powder data. A fundamental prerequisite is the careful data analysis cosidering realistical error estimates for the measured intensities. The error estimates can be derived from the counting statistics of the multiply measured data points. A method for eliminating parasitic scattering from the high-pressure cell, based on the counting statistic, is presented.

The efficiency of the newly developed data reduction method was show in the structure solution of $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$ from in-house powder diffraction data. The valence and the spin of the iron in the structure are determined from Mössbauer spectroscopy data.

The investigations of the high-pressure behaviour of the layered compounds SnS_2 , 3R-NbS_2 and $\alpha\text{-PbF}_2$ show a strong anisotropic compressibility of the structures. The equations-of-state and the compression mechanisms are determined for each of the compounds. The advantage of a continous symmetry measure for quantifying the distortion of a complex coordination polyhedra under high-pressure is demonstrated on $\alpha\text{-PbF}_2$.

The results of the high-pressure investigations on SnS_2 exemplify the efficiency of the two complementary methods high-pressure powder diffraction and first principals quantum mechanical calculations. The combination of the techiques allows not only to evaluate the quality of the calculations, but to provide physical and chemical properties not accessible with the currently available experimental techniques.

Danksagung

Prof. Dr. Wulf Depmeier danke ich für die Möglichkeit diese Doktorarbeit anzufertigen, die Diskussionsbereitschaft und die Freiheiten, die ich während der Anfertigung der Arbeit genießen durfte.

Dr. Karsten Knorr danke ich besonders für seine Anregungen, die immerwährende Diskussionsbereitschaft, die Unterstützung auf fast jeder Meßreise und vieles mehr.

Dr. Sven Vogel vom LANSCE in Los Alamos (USA) und **Dr. Michael Chall** sei herzlich für die Beiträge zur Datenanalyse und die Umsetzung in ein Computerprogramm gedankt.

Prof. Dr. Bjoern Winkler (jetzt in Frankfurt) und **Dr. Marek Hytha** (jetzt in Cambridge, England) sei für die Unterstützungen mit quantenmechanischen Rechnungen gedankt.

Eike Kirchoff und **Svetlana Bass** danke ich für die vielen „kleinen“ Gefallen, sowie **Barbara Mader** für die zahlreichen Analysen an der Mikrosonde.

Dr. Peter Schmid-Beurmann sei für die Hilfe bei der Durchführung der Mößbauerspektroskopie und der Diskussion der Ergebnisse gedankt.

Henning Voigtländer danke ich für die Hilfe bei den Messungen in Triest und das Korrekturlesen der Arbeit.

Dr. Fritz Mädler vom HMI in Berlin sei herzlich für die Einführung in die Theorien zur Verzerrung von Polyedern gedankt.

Dr. Alberto Cassetta, **Dr. Edoardo Busetto** und **Dr. Andrea Lausi** von der Beamline 5.2R am Elettra in Triest danke ich für die Unterstützung bei den dortigen Messungen.

Der **Deutschen Forschungsgemeinschaft** danke ich für die finanzielle Unterstützungen im Rahmen der Kieler Forschergruppe 'Wachstums- und Grenzflächeneigenschaften von Sulfid- und Selenid- Schichtstrukturen' (De 412/21-1 und FOR 345/1-1).

Der **Europäischen Union** sei für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des TMR-Programms bei Reisen zur Synchrotronstrahlungsquelle ELETTRA (Triest, Italien).

Der Firma **Korth Kristalle** in Kiel danke ich für die Überlassung der α -PbF₂ Probe.

Allen **Mitarbeitern des Abteilung Mineralogie** sei für die freundliche Arbeitsatmosphäre während meiner Institutszugehörigkeit gedankt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Hochdruck-Pulverdiffraktometrie	3
2.1	Druckerzeugung	3
2.2	Druckmessung	4
2.3	Diffraktometer	7
2.3.1	Labor-Diffraktometer	7
2.3.2	Synchrotronstrahlungs-Diffraktometer	9
3	Datenauswertung	15
3.1	Datenreduktion	15
3.1.1	Geometriekorrektur	16
3.1.2	Integration und Intensitätsverteilung auf Debye-Scherrer-Ringen	16
3.1.3	Ausreißerkorrektur	17
3.2	Absorptionskorrektur	19
3.3	Gitterparameterbestimmung	21
3.3.1	Einzelreflexanpassung	21
3.3.2	Diffraktogrammanpassung	22
3.4	Strukturverfeinerung	23
3.5	Isotherme Zustandsgleichung	24
4	Mößbauerspektroskopie	28
5	Strukturbestimmung von $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$	30
6	Strukturelle Änderungen in Metall-Dichalkogeniden unter Druck	35
7	Hochdruckuntersuchungen an $\alpha\text{-PbF}_2$	41
8	Zusammenfassung und Ausblicke	46
A	Wissenschaftliche Originalarbeiten	48

Abbildungsverzeichnis

1	Darstellung einer Diamantstempelzelle	3
2	Rubin-Fluoreszenze	6
3	Rubin-Spektrum	7
4	Aufbau des Kieler Image-Plate-Diffraktometers	8
5	Schematischer Überblick über die European Synchrotron Radiation Facility	9
6	Darstellung eines Ablenkmagneten	10
7	Schematischer Aufbau der Beamline 5.2R am ELETTRA Synchrotron, Triest	11
8	Versuchsaufbau an der Beamline 5.2R am ELETTRA Synchrotron, Triest	11
9	Pulverdiffraktogramm von SnS_2	15
10	Darstellung der Häufigkeitsverteilung der Pixel-Intensitäten auf einem Debye-Scherrer-Ring	18
11	Einfluß der Maskierung auf integrierte Pulverdiffraktogramme	18
12	Vergleich zwischen Rohdaten und der Maskierung	19
13	Transmissionskurve einer Diamantstempelzelle	20
14	Pulverdiffraktogramm von $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$	32
15	Mößbauerspektrum von $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$	33
16	Strukturen von SnS_2 und 3R-NbS_2	35
17	Druckabhängigkeit der Gitterparameter und des Volumens in 3R-NbS_2	37
18	Rietveld-Verfeinertes Diffraktogramm von SnS_2	37
19	Druckabhängigkeit der Gitterparameter und des Volumens in SnS_2	38
20	Druckabhängigkeit der Bindungslängen im SnS_2	39
21	Darstellung der $\alpha\text{-PbF}_2$ Struktur	41
22	Pulverdiffraktogramm von $\alpha\text{-PbF}_2$	42
23	Druckabhängigkeit der Gitterparameter von $\alpha\text{-PbF}_2$	43
24	Druckabhängigkeit des Elementarzellenvolumens von $\alpha\text{-PbF}_2$	43

Tabellenverzeichnis

1	Strukturdaten von $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$	31
2	Strukturdaten von SnS_2 und 3R-NbS_2	36
3	Geometrieänderung eines dreifach überkappten trigonalen Prismas .	44

1 Einleitung

Die fortwährende Entwicklung der Hochdruckforschung und ihre Anwendung in höchst unterschiedlichen wissenschaftlichen Disziplinen hat zu einem tieferen Verständnis von chemischen und physikalischen Eigenschaften von Materie geführt (Hemley und Ashcroft, 1998). Ein Blick in die aktuelle Literatur zeigt, daß die Anwendungsgebiete der Hochdruckforschung von der Biologie und Biochemie, über die Physik, Chemie und Materialwissenschaften bis zu den Geowissenschaften reichen (z.B. Hemley, 1998; Hazen und Downs, 2000).

Diffraktometrische Untersuchungen liefern eine Vielzahl von Informationen zur Charakterisierung des Hochdruckverhaltens von Festkörpern. Aus der Druckabhängigkeit der Gitterparameter und des Elementarzellenvolumens können die linearen Kompressibilitäten und die Zustandsgleichung bestimmt werden. Die Bestimmung der Struktur als Funktion des Drucks ermöglicht die Ableitung des Kompressionsmechanismus. Die etablierten Methoden zur diffraktometrischen Bestimmung des Hochdruckverhaltens sind Röntgen- und Synchrotron-Einkristalldiffraktometrie (Hazen und Finger, 1992) sowie Synchrotron-Pulverdiffraktometrie (Hatton et al., 1992). Die überraschend geringe Verbreitung von Hochdruckpulverdiffraktometrie unter Verwendung von Labordiffraktometern deutet auf noch bestehende methodische Defizite hin.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen handelt es sich Schichtverbindungen. Die Bindungsverhältnisse innerhalb und zwischen den Schichten unterscheiden sich sehr stark. In den Schichten dominieren im Fall der sulfidischen Verbindungen kovalente Bindungen und im Halogenid starke ionische Bindungen. Die Wechselwirkungen zwischen den Schichten sind nur sehr schwach und besitzen hauptsächlich van-der-Waals-Charakter. Die Untersuchung von Sulfid- und Halogenid-Schichtverbindungen ist aufgrund ihrer quasi-zweidimensionalen Strukturen und ihrer potentiellen oder bereits realisierten technischen Anwendungen interessant. Sulfid-Schichtverbindungen werden in Festkörperbatterien und der petrochemischen Industrie als Katalysatoren verwendet (Chianelli et al., 1994). Anwendungen der ebenfalls untersuchten Verbindung $\alpha\text{-PbF}_2$ sind hingegen in der Detektortechnologie möglich (Alov und Rybchenko, 1995). Überraschend wenig ist über die elastischen Eigenschaften und das Hochdruckverhalten dieser Systeme bekannt.

Der vorliegenden Arbeit lagen die methodische Weiterentwicklung der Labor-Hochdruckdiffraktometrie an Pulvern und die Anwendung dieser Methode auf sulfidische und halogenidische Schichtverbindungen als Ziele zugrunde. Sie gliedert sich wie folgt: Kapitel 2 gibt einen Überblick über die experimentellen Grundlagen der Hochdruckpulverdiffraktometrie, gefolgt von einer Einführung in die Metho-

den zur Datenanalyse zweidimensionaler Pulverdiffraktogramme in Kapitel 3. Die Mößbauerspektroskopie wird in Kapitel 4 kurz eingeführt. Das Kapitel 5 faßt die Ergebnisse der Strukturlösung von $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$ aus einem an der Kieler Image-Plate gemessenen Pulverdiffraktogramm zusammen. Dies ist zugleich das erste Beispiel, welches die Leistungsfähigkeit der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Methoden zur Datenanalyse von zweidimensionalen Pulverdiffraktogrammen zeigt. Kapitel 6 und 7 fassen die Ergebnisse der Untersuchungen des Hochdruckverhaltens von SnS_2 , 3R-NbS_2 und $\alpha\text{-PbF}_2$ zusammen. Eine Zusammenfassung und eine Ausblick schließen die Arbeit im Kapitel 8 ab.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß in der vorliegenden Arbeit, dem angelsächsischen Gebrauch folgend, durchgehend Dezimalpunkte verwendet wurden. Dies geschah, weil alle im Rahmen dieser Promotion entstandenen Veröffentlichungen in englischer Sprache verfaßt wurden.

Literatur

- Alov, D. und Rybchenko, S. (1995). Luminescence of orthorhombic PbF_2 . *J. Phys.: Condens. Matter* **7** 1475–1482
- Chianelli, R., Daage, M. und Ledoux, M. (1994). Fundamental studies of transition metal sulfide catalytic materials. *Adv. Catal.* **40** 177–232
- Hatton, P., McMahon, M., Piltz, R., Crain, J. und Nelmes, R. (1992). Crystal structure refinement at high-pressures using angle-dispersive powder diffraction technique. *High Pressure Research* **9** 194–204
- Hazen, R. und Downs, R. (Hrsg.) (2000). *High-temperature and high-pressure crystal chemistry*, Band 41 von *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. Mineralogical Society of America and Geochemical Society
- Hazen, R. und Finger, L. (1992). *Comparative crystal chemistry*. John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore
- Hemley, R. (Hrsg.) (1998). *Ultrahigh-pressure mineralogy: Physics and chemistry of the earth's deep interior*, Band 37 von *Reviews in Mineralogy*. Mineralogical Society of America
- Hemley, R. und Ashcroft, N. (1998). The revealing role of pressure in the condensed matter science. *Physics Today* **51** 26–52

2 Hochdruck-Pulverdiffraktometrie

2.1 Druckerzeugung

Druck kann mit sehr verschiedenen Techniken auf Materie ausgeübt werden. Die Bandbreite erstreckt sich von Stempel-Zylinder-Apparaturen über Diamantstempelzellen (engl. diamond anvil cell, DAC), Multi-Stempelapparaturen, Gasdruckzellen bis hin zur Schockwellentechnik. Eine detaillierte Darstellung der verschiedenen Techniken erfolgte bereits in vielen Übersichtsartikeln (z.B. Jayaraman (1983); Hemley (1998); Hazen und Downs (2000)). In diesem Abschnitt wird deshalb nur auf die in dieser Arbeit verwendete Diamantstempelzellentechnik kurz eingegangen. Die DAC ist seit der Entwicklung der gedichteten DAC im Jahr 1964 (van Valkenburg, 1963) und ihrer Miniaturisierung im Jahr 1974 (Merrill und Bassett, 1974) das am häufigsten verwendete Instrument zur *in situ*-Untersuchung von Materie unter hohem Druck. Sie findet Anwendung in den unterschiedlichsten experimentellen Techniken, wie Brillouinspektroskopie (Whitfield et al., 1976), Raman- und IR-Spektroskopie (Sharma, 1977; Sherman, 1984), NMR-Spektroskopie (Lee et al., 1987) und in der Röntgenstreuung und Spektroskopie (Jayaraman, 1983; Hazen und Downs, 2000). Die Druckerzeugung in der DAC erfolgt über das Aufbringen von uniaxialem Druck auf die Rückseiten der Diamantstempel. Die Probe

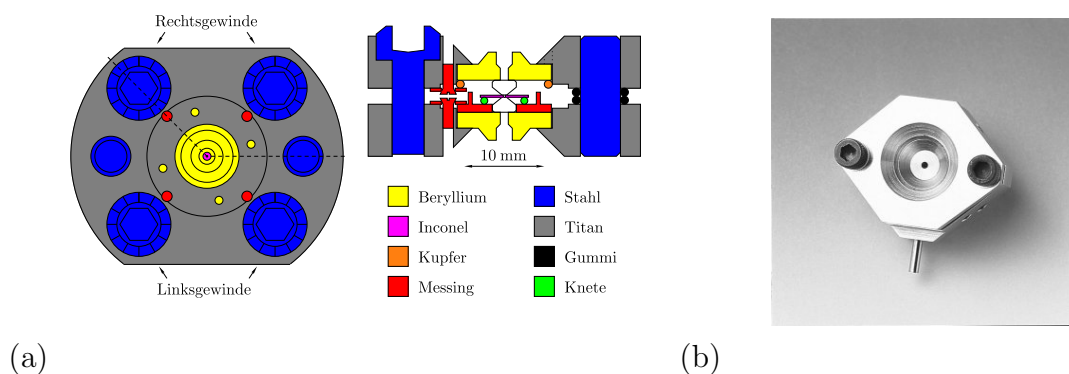


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer modifizierten Merrill-Basset-Zelle (Ahsbahs, 1984) (a) und Photo einer Diacell-DXR6 Diamantstempelzelle (b).

befindet sich in einem Loch in einer Metallfolie (Gasket), welches sich zwischen den Diamantflächen (Culets) befindet. Die Culets haben einen Durchmesser von

100 bis 1000 μm und definieren mit ihrer Größe den maximal erreichbaren Druck der Zelle und das maximale Probenvolumen. Eine schematische Darstellung sowie ein Photo einer DAC zeigt die Abbildung 1. Das Gasket besteht aus einer etwa 250 μm dicken Metallfolie, welche vor dem Experiment auf eine geringere Dicke vorgepreßt wird. Es hat die Aufgabe, stützend auf die Kegelflächen der Diamanten zu wirken und einen Druckgradienten zwischen dem Probenraum und der Umgebung aufzubauen. Die Kräfte, die zur Erzeugung des Drucks aufgebracht werden müssen, sind gering und werden durch das Anziehen von Schrauben aufgebracht. Neben der Probe befindet sich im Probenraum noch ein Standard, der die Druckbestimmung ermöglicht. Um hydrostatische oder quasi-hydrostatische Bedingungen während der Messung zu gewährleisten, wird der Probenraum mit einem Druckmedium geflutet. Als Druckmedien dienen Gemische aus Alkoholen (Piermarini et al., 1973; Fujishiro et al., 1981) oder kondensierte Gase, wie N_2 , Ar, Ne und He. Der Druck, bei dem ein Drucküberträger keine hydrostatischen Verhältnisse mehr garantiert, kann nur in einem weiten Bereich angegeben werden. Dieses ist darauf zurückzuführen, daß das hydrostatische Limit eines Druckmediums auch von der untersuchten Probe abhängig ist (Takemura, 2001).

2.2 Druckmessung

Die Druckbestimmung in der Diamantstempelzelle erfolgt über einen internen Standard, dessen Verhalten unter hohen Drücken sehr genau bekannt ist. Im wesentlichen beschränkt sich die Auswahl der Methoden zur internen Druckbestimmung auf zwei Techniken. Die Verwendung eines internen Diffraktionsstandards ist die Methode, die am häufigsten zur Druckbestimmung benutzt wird. Die Bestimmung des Drucks erfolgt bei dieser Methode über die sehr genau bekannte Zustandsgleichung der als Druckstandard verwendeten Substanz. Neben der genau bestimmten Zustandsgleichung sollte das Material noch einige weitere Voraussetzungen erfüllen, um als Druckstandard Verwendung zu finden (Hazen und Downs, 2000):

- i) hohe Symmetrie und eine kleine Elementarzelle, um mit möglichst wenigen Reflexen zum Beugungsbild beizutragen und um diese leicht von den Probenreflexen unterscheiden zu können;
- ii) hohe Kompressibilität;
- iii) keine Phasenübergänge im zu untersuchenden Druckbereich und keine Reaktion mit dem Druckübertragungsmedium;
- iiii) hohe Reflexintensitäten, um den Anteil des Standards am streuenden Volumen im Probenraum gering zu halten.

Die hohe Kompressibilität des internen Druckstandards stellt sicher, daß auch geringe Druckänderungen mit hoher Genauigkeit bestimmt werden können. Substanzen wie Halit (Decker, 1971; Birch, 1986), Fluorit (Angel, 1993), Kaliumchlorid (Decker, 1971), Cäsiumchlorid (Yagi, 1985), Quarz (Angel et al., 1997), Platin, Palladium, Aluminium (Knittle, 1995) und Gold (Godwal und Jeanloz, 1989; Ming et al., 1983) erfüllen die oben genannten Anforderungen und werden häufig als Druckstandard eingesetzt. Die Nachteile der internen Diffraktionsstandards liegen im Auftreten ihrer Reflexe im Diffraktogramm und in der Verringerung des Probenvolumens im Probenraum durch die Beimischung des Standards. Unvermeidbare Reflexüberlagerung zwischen Standard und Probe führen zu einer größeren Ungenauigkeit im ermittelten Druck und verhindern häufig eine erfolgreiche Strukturverfeinerung der Probe.

Aufgrund dieser Nachteile hat in der Pulverdiffraktometrie die Methode der laserinduzierten Fluoreszenz zur Bestimmung des Drucks in einer DAC die Verwendung interner Diffraktionsstandards nahezu verdrängt. Das Prinzip der Druckmessung mit laserinduzierter Fluoreszenz beruht auf der Messung der druckabhängigen Verschiebung von Banden im Fluoreszenzspektrum. Ermöglicht wird die Anwendung dieser Methode zur Druckbestimmung durch die Transparenz der Diamantstempel, die eine optische Beobachtung des Probenraums erlaubt. Die Anforderungen an den benutzten Drucksensor sind starke druckabhängige Verschiebung der Wellenlänge der angeregten Fluoreszenzbanden und eine geringe Halbwertsbreite der beobachteten Banden. Das am häufigsten als Drucksensor verwendete Material ist Rubin ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$) (Forman et al., 1972), neuerdings werden aber auch mit Lanthaniden dotierte Halogenide oder Halogenidoxide (z.B. BaFCl:Sm^{2+} (Comodi und Zanazzi, 1993) oder LaOCl:Pr^{3+}) (Bungenstock et al., 1998) verwendet.

Im folgenden Abschnitt wird kurz der Aufbau und die Funktionsweise des Kieler Mikroskopspektrometers beschrieben. Die Anregung der Fluoreszenz des im Durchmesser etwa 5-30 μm großen Rubins im Probenraum der DAC erfolgt mit einer Laserdiode, die einen grünen Laserstrahl mit einer Wellenlänge von $\lambda=488\text{ nm}$ emittiert. Das Laserlicht fällt im 45° -Winkel durch einen für grünes Licht durchlässigen Spiegel und wird mit einem Objektiv auf den Rubin in der DAC fokussiert. Der Rubin wird durch den Laser zur Fluoreszenz angeregt und emittiert ein intensives Dublett im roten Spektralbereich ($R_1=694.2\text{ nm}$ und $R_2=692.8\text{ nm}$). Das emittierte Licht fällt durch das Objektiv auf den Spiegel zurück, der undurchlässig für rotes Licht ist, und wird in einem 90° -Winkel reflektiert. Der reflektierte Strahl trifft auf einen nahezu transparenten Spiegel, der einen sehr geringen Anteil des Strahls in ein Okular, welches zur Beobachtung des Probenraums dient, reflektiert. Der übrige Strahl wird durch eine Sammellinse auf die Eintrittsöffnung eines Lichtwellenleiters fokussiert. Direkt vor dem Lichtwellenleiter befindet sich ein Filter, der nur im roten Spektralbereich durchlässig ist. Der Lichtwellenleiter leitet die Fluor-

reszenzstrahlung zum Spektrometer, welches sich auf einer Computerkarte befindet und direkt eine digitale Messung des Spektrums ermöglicht. Im Spektrometer wird die Fluoreszenzstrahlung an einem Gitter spektral zerlegt und von einem CCD-Detektor (charged-coupled-device) aufgenommen. Eine schematische Darstellung der Funktionsweise und ein Bild des verwendeten Mikroskopspektrometers sind in Abbildung 2 dargestellt.

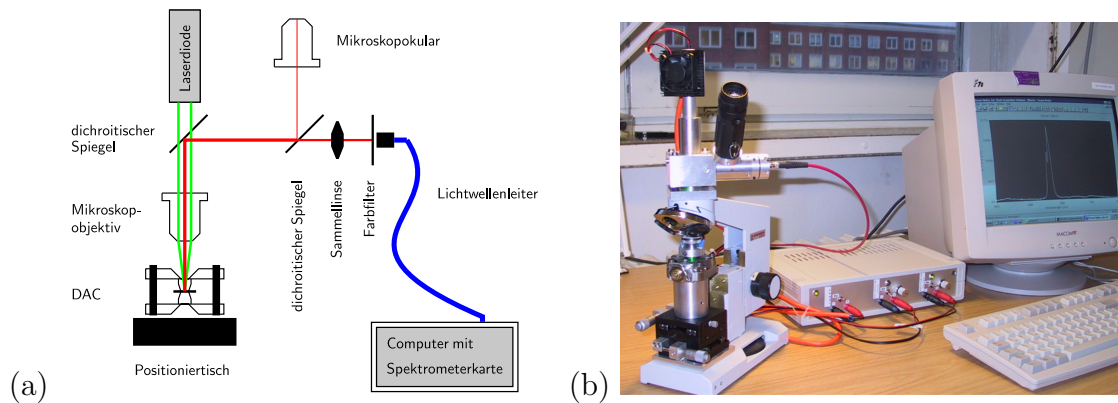


Abbildung 2: Schematische Zeichnung der Funktionsweise (a) und fotografische Aufnahme des im Institut verwendeten Fluoreszenzspektrometers (b).

Die Bestimmung des Drucks erfolgt über die Messung des Spektrums des Druckstandards in der DAC und dem Vergleich mit einem Spektrum bei Raumdruck. Aus der Wellenlängenverschiebung kann der Druck mittels verschiedener Skalen bestimmt werden. Bis zu einem Druck von 20 GPa fanden Piermarini et al. (1975) eine lineare Abhängigkeit ($\Delta\lambda/\Delta p = 0.365 \text{ nm GPa}^{-1}$) der Wellenlängenverschiebung vom herrschendem Druck. Für Drücke bis 180 GPa wurde von Mao et al. (1978) eine quasi-lineare Abhängigkeit der Verschiebung der Wellenlänge mit dem Druck als $p = 1904[(\lambda/\lambda_0)^B - 1]/B$ ermittelt. Der empirische Faktor B berücksichtigt hierbei die Druckverhältnisse in der DAC. Ist der Druck quasi-hydrostatisch, so ist $B = 7.665$, bei nicht-hydrostatischen Bedingungen ergibt sich hingegen ein Wert von $B = 5$. Für die Bestimmung der Druckverhältnisse in der DAC kann die Breite der Aufspaltung zwischen den R_1 - und R_2 -Linien benutzt werden (Forman et al., 1972; Piermarini et al., 1973; Adams et al., 1976). Ein für das im Labor verwendete Spektrometer typisches Rubinfluoreszenzspektrum ist in Abbildung 3 dargestellt.

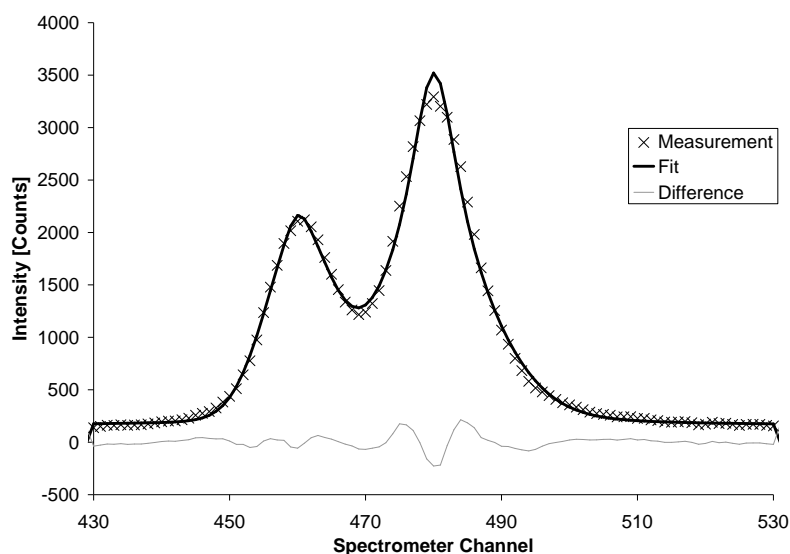


Abbildung 3: Darstellung eines typischen Rubinfluoreszenzspektrums.

Die Druckbestimmung aus den Fluoreszenzspektren erfolgt über eine sequentielle Anpassung von zwei Pseudo-Voigt-Funktionen an mehrfach gemessene Spektren mit dem Programm `SpektralLinienFit` (Vogel, 2001). Dieses ermöglicht die Ermittlung eines statistisch verlässlichen Wertes für den Druck und dessen Fehler.

2.3 Diffraktometer

2.3.1 Labor-Diffraktometer

Der Aufbau des für die Hochdruckpulverdiffraktometrie verwendeten Bildplatten-diffraktometers (Image-Plate, IP) ist in Abbildung 4 gezeigt. Als Röntgenquelle dient eine 3 kW Molybdän- oder 1.5 kW Silberröhre, gefolgt von einem Monochromator zur Selektierung der charakteristischen Strahlung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Monochromatorkristalle verwendet. Für Standardmessungen kam ein Graphit-(002)-Monochromator zum Einsatz. Bei diesem werden jedoch $\lambda/2$ -Reflexe im Diffraktogramm beobachtet, die durch die Reflexion von Strahlung aus dem Bremspektrum der Röntgenröhre an der (004)-Netzebene des Graphits entstehen. Diese zusätzlich auftretenden Reflexe beeinträchtigen die Qualität der Diffraktogramme und erschweren ihre Analyse. Abhilfe konnte durch die Verwendung eines Silizium-(111)-Monochromators geschaffen werden. Weiterhin konnte eine Verringerung der Profilbreiten der Reflexe um einen Faktor von

2-3 erzielt werden. Allerdings sinkt die Intensität um eine Größenordnung ge-

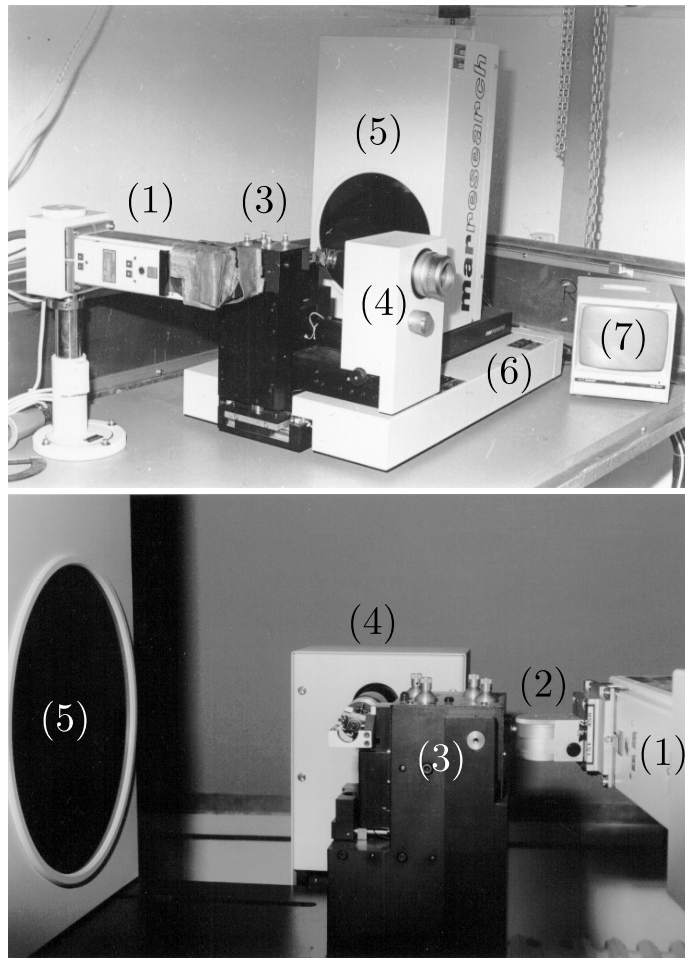


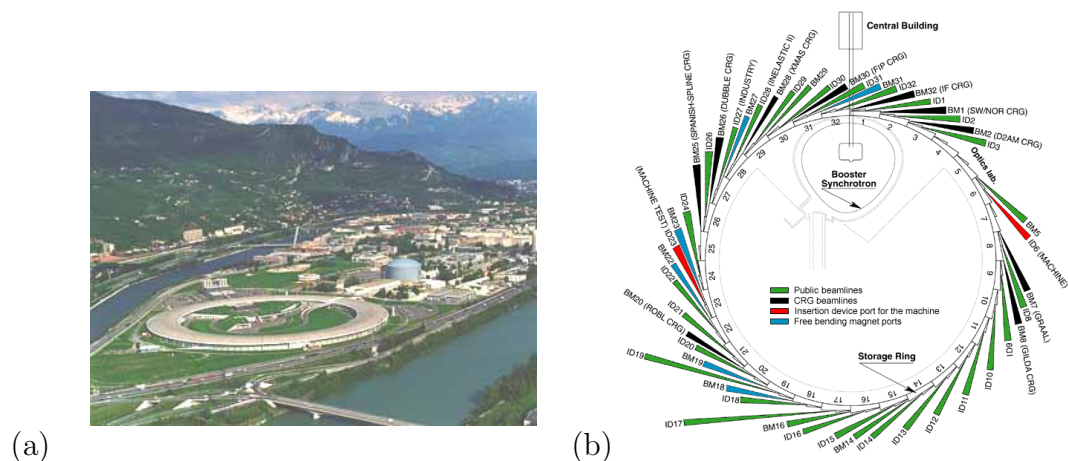
Abbildung 4: Darstellung des Bildplattendiffraktometers mar2000 von MarResearch: (1) Röntgenröhre, (2) Monochromator, (3) Kollimatorsystem, (4) ϕ -Achse, (5) Bildplattendetektor mit Scanner, (6) Basis und (7) Monitor zur Probenzentrierung.

genüber einem Graphit-Monochromator, was eine deutliche Erhöhung der Messzeit bedeutet. Eine Trennung der $K\alpha_{1,2}$ -Dublette war mit beiden Monochromatoren nicht möglich, dieses hätte eine weitere Verringerung der Profilbreite der Reflexe ermöglicht. Die Strahlkonfektionierung nach dem Monochromator erfolgt durch zwei im Abstand von 100 mm aufeinanderfolgende Kreuzschlitzblendensysteme, die auf ein Minimum von $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ geschlossen werden können. Da der Strahlengang am Diffraktometer divergent ist, gelingt es mit dem Blendensystem

nicht, den Strahl auf die Größe des Gasketlochs auszublenden. Eine Verbesserung würde an dieser Stelle der Einsatz eines fokussierenden Spiegelsystems oder einer Kapillaroptik bewirken, die eine Fokussierung auf die Probe ermöglichen. Als Detektor dient eine Image-Plate mit einem Durchmesser von 300 mm und mit einer Pixelgröße von $150 \times 150 \mu\text{m}^2$. Bei einer Image-Plate handelt es sich um eine Leuchtstoffplatte aus mit Europium dotiertem BaFBr (Thoms et al., 1991). Die Bestrahlung mit Röntgenstrahlung erzeugt angeregte Elektronen, die in metastabilen Farbzentren orts aufgelöst gespeichert werden. Durch photostimulierte Lumineszenz der Farbzentren kann die Image-Plate ausgelesen werden (von Seggern et al., 1988). Der Abstand zwischen Probe und Detektor kann auf der Basis von 65 bis 400 mm variiert werden.

2.3.2 Synchrotronstrahlungs-Diffraktometer

Die zunehmende Verfügbarkeit der Synchrotronstrahlungsquellen für die Festkörperforschung führte zu neuen Möglichkeiten in der Hochdruckforschung. Synchrotronstrahlung ist aufgrund ihrer Parallelität und ihrer sehr hohen Intensität besonders zur Untersuchung kleiner Proben geeignet.



für Hochdruckdiffraktometrie und Spektroskopie hat zu einer Erweiterung der Möglichkeiten geführt (siehe z.B. Kavner et al., 2001; Takemura, 2001; Merkel et al., 2002). Allerdings sind auch Experimente an kleineren Synchrotronstrahlungsquellen, wie z.B. der Wiggler-Beamline 5.2R am ELETTRA in Triest, gut für Hochdruckpulverdiffraktometrie geeignet.

Synchrotronstrahlung entsteht, wenn auf relativistische Geschwindigkeit beschleunigte geladene Teilchen (Elektronen, Positronen) von ihrer geraden Flugbahn auf eine gebogene Bahn abgelenkt werden. Die Ablenkung der Teilchen in einem Speicherring einer Synchrotronstrahlungsquelle erfolgt durch Ablenkmagnete (Bending-Magnet, siehe Abbildung 6), Undulatoren oder Wiggler. Die Charakteristik der entstehenden Strahlung hängt von den ablenkenden Magneten ab. Im Gegensatz zur einfachen horizontalen Ablenkung der Teilchen am Bending-Magnet werden sie am Undulator und Wiggler zusätzlich vertikal an einer periodischen magnetischen Struktur abgelenkt. Dies führt zu einer höheren Intensität der am Undulator und Wiggler emittierten Strahlung. Der prinzipielle Aufbau der Hochdruckexpe-

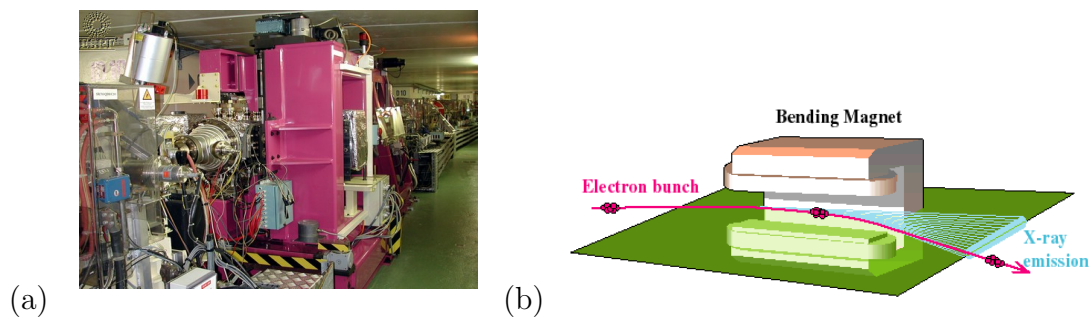


Abbildung 6: Darstellung eines Ablenkmagneten (Bending Magnet) am Speicherring der ESRF als Photo (a) und als schematische Zeichnung (b) (von www.esrf.fr).

periment unterscheidet sich nur wenig vom zuvor beschriebenen Labordiffraktometer. Als Detektoren werden ebenfalls Image-Plates oder seit neustem auch CCD-Detektoren eingesetzt. Der entscheidende Unterschied zum Labordiffraktometer liegt in den Optiken im Primärstrahl und der Positionierung der DACs im Strahl. Die Optiken bestehen typischerweise aus einem oder zwei Multilayer-Spiegeln, auf die ein Silizium-Doppelkristallmonochromator folgt. Exemplarisch ist in Abbildung 7 der Aufbau der Optiken schematisch dargestellt. Mit Hilfe der Optiken kann ein sehr intensiver, paralleler bzw. fokussierter Strahl mit einem Durchmesser von 20-80 μm erzeugt werden. Die Positionierung der DAC im Strahl erfolgt über einen motorisierten, horizontal und vertikal verstellbaren Positioniertisch. Das Zentrum

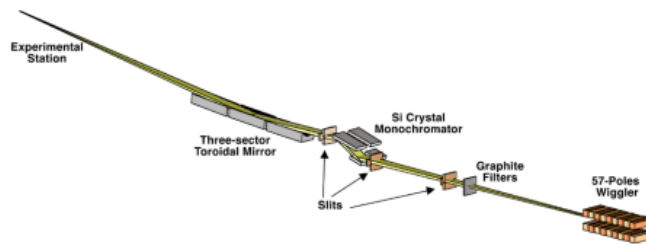


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Röntgenstrahlungsoptiken der Wiggler-Beamline 5.2R am ELETTRA, Triest (von www.elettra.trieste.it).

des Loches im Gasket wird mittels der Messung eines Transmissionsprofils mit einem hinter der Zelle angebrachtem Zählrohr bestimmt. Die genaue Justage der

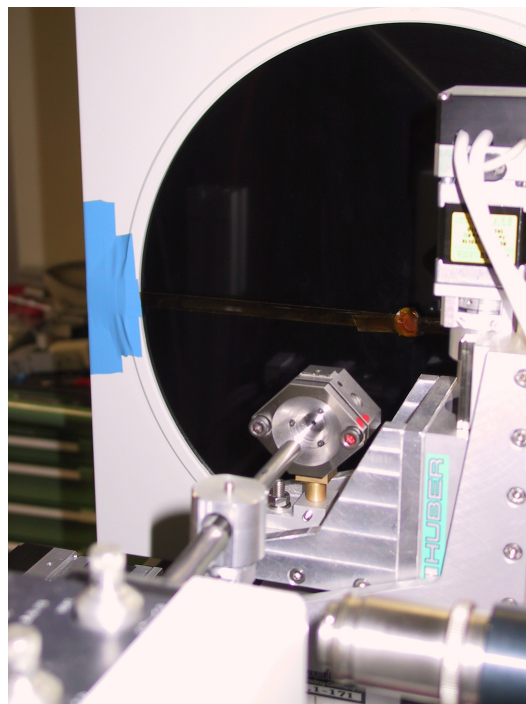


Abbildung 8: Versuchsaufbau eines Hochdruckpulverdiffraktionsexperiments an der Beamline 5.2R am ELETTRA Synchrotron, Triest.

DAC garantiert zusammen mit dem geringen Strahldurchmesser, daß ein Diffraktogramm frei von Gasketreflexen aufgenommen werden kann. Die Montage der DAC vor dem IP-Detektor an der Beamline 5.2R ist exemplarisch für ein Hochdruckpulverdiffraktionsexperiment in Abbildung 8 dargestellt. Die Meßzeiten für ein Diffraktogramm an einer Synchrotronstrahlungsquelle variiert je nach Charakteristik des Meßplatzes und den Eigenschaften der Probe zwischen 10 Sekunden und wenigen Minuten.

Literatur

- Adams, D., Appleby, R. und Sharma, S. (1976). Spectroscopy at very high pressure: Part X. Use of ruby-R-lines in the estimation of pressure at ambient and at low temperatures. *J. Physics E* **9** 1140–1144
- Ahsbahs, H. (1984). Diamond-anvil high-pressure cell for improved single-crystal X-ray diffraction measurements. *Rev. Sci. Instrum.* **55** 99–102
- Angel, R. (1993). The high-pressure, high-temperature equation of state of calcium fluoride, CaF₂. *J. Phys. Cond. Matter* **5** L141–L144
- Angel, R., Allan, D., Miletich, R. und Finger, W. (1997). The use of quartz as an internal pressure standard in high-pressure crystallography. *J. Appl. Cryst.* **30** 461–466
- Birch, F. (1986). Equation of state and thermodynamic parameters of NaCl to 300 kbar in the high pressure domain. *J. Geophys. Res.* **91**
- Bungenstock, C., Troster, T. und Holzapfel, W. (1998). Study of the energy-level scheme of Pr³⁺:LaOCl under pressure. *J. Phys.: Cond. Matter* **10** 9329–9342
- Comodi, P. und Zanazzi, P. (1993). Improved calibration curve for the Sm²⁺:BaFCl pressure sensor. *J. Appl. Cryst.* **26** 843–845
- Decker, D. (1971). High-pressure equation of state for NaCl, KCl and CsCl. *J. Appl. Phys.* **42** 3239–3244
- Forman, R., Piermarini, G., Barnett, J. und Block, S. (1972). Pressure measurement by utilization of ruby sharp-line luminescence. *Science* **176** 284–285
- Fujishiro, I., Piermarini, G., Block, S. und Munro, R. (1981). Viscosities and glass transition pressure in the methanol-ethanol-water system. In *8th AIRAPT Conference and 19th EHPRG Conference* (Hrsg. C.-M. Backmann, T. Johannisson und L. Tegner), Band 2, 608–611. Uppsala
- Godwal, B. und Jeanloz, R. (1989). First-principles equation of state of gold. *Phys. Rev. B* **40** 7501–7507
- Hazen, R. und Downs, R. (Hrsg.) (2000). *High-temperature and high-pressure*

- crystal chemistry*, Band 41 von *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. Mineralogical Society of America and Geochemical Society
- Hemley, R. (Hrsg.) (1998). *Ultrahigh-pressure mineralogy: Physics and chemistry of the earth's deep interior*, Band 37 von *Reviews in Mineralogy*. Mineralogical Society of America
- Jayaraman, A. (1983). Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations. *Rev. Mod. Phys.* **55** 65–108
- Kavner, A., Duffy, T. und Shen, G. (2001). Phase stability and density of FeS at high-pressures and temperatures: implication for the interior structure of Mars. *Earth and Planetary Science Letters* **185** 25–33
- Knittle, E. (1995). Static compression measurements of equation of state. In *Handbook of physical constants* (Hrsg. T. Ahrends), 98–142. American Geophysical Union
- Lee, S., Luszczynski, K., Norberg, R. und Conradi, M. (1987). NMR in a diamond anvil cell. *Rev. Sci. Instrum* **58** 415–417
- Mao, H., Bell, P., Shaner, J. und Steinberg, D. (1978). Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R₁ fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar. *J. Appl. Phys.* **49** 3276–3283
- Merkel, S., Jephcoat, A., Shu, J., Mao, H.-K., Gillet, P. und Hemley, R. (2002). Equation of state, elasticity, and shear strength of pyrite under high pressure. *Phys. Chem. Minerals* **29** 1–9
- Merrill, L. und Bassett, W. (1974). Miniature diamond anvil pressure cell for single crystal X-ray diffraction studies. *Rev. Sci. Instrum.* **45** 290–294
- Ming, L., Manghani, M., Balogh, J., Quadri, J., Skelton, E. und Jamieson, J. (1983). Gold as a reliable internal pressure calibrant at high temperatures. *J. Appl. Phys.* **54** 4390–4397
- Piermarini, G., Block, S. und Barnett, J. (1973). Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar. *J. Appl. Cryst.* **44** 5377–5382
- Piermarini, G., Block, S., Barnett, J. und Forman, R. (1975). Calibration of the pressure dependence of the R₁ ruby fluorescence line to 195 kbar. *J. Appl. Phys.* **46** 2774–2780
- Sharma, S. (1977). Laser-Raman spectroscopy. In *Carnegie Institution of Washington Yearbook*. Carnegie Institution of Washington
- Sherman, W. (1984). Infrared and Raman spectroscopy at high pressures. *J. Molec. Struct.* **113** 101–116
- Takemura, K. (2001). Evaluation of the hydrostaticity of a helium-pressure medium with powder x-ray diffraction techniques. *J. Appl. Phys.* **89** 662–668
- Thoms, M., von Seggern, H. und Winnacker, A. (1991). Spatial correlation and

- photostimulability of defect centers in the X-ray-storage phosphor BaFBr:Eu²⁺. *Phys. Rev. B* **44** 9240–9247
- van Valkenburg, A. (1963). Visual observations of high-pressure transitions. *Rev. Sci. Instrum.* **33** 1462–1466
- Vogel, S. (2001). *High-pressure and texture measurement with an image plate*. Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
- von Seggern, H., Voigt, T., Knüpfer, W. und Lange, G. (1988). Physical model of photostimulated luminescence of X-ray irradiated BaFBr:Eu. *J. Appl. Phys.* **73** 4278–4286
- Whitfield, C., Brody, E. und Bassett, W. (1976). Elastic moduli of NaCl by Brillouin scattering at high pressure in a diamond anvil cell. *Rev. Sci. Instrum* **47** 942–947
- Yagi, T. (1985). Experimental determination of thermal expansivities of several alkali halides at high pressures. *J. Phys. Chem. Solids* **39** 563–571

3 Datenauswertung

3.1 Datenreduktion

Die Experimente an einem Image-Plate-Diffraktometer an einer Labor- oder Synchrotronstrahlungsquelle liefern zweidimensionale Beugungsbilder. Ein typisches im Labor aufgenommenes zweidimensionales Pulverdiffraktogramm, das aus $4 \cdot 10^6$ Pixeln besteht, ist in Abbildung 9 dargestellt.

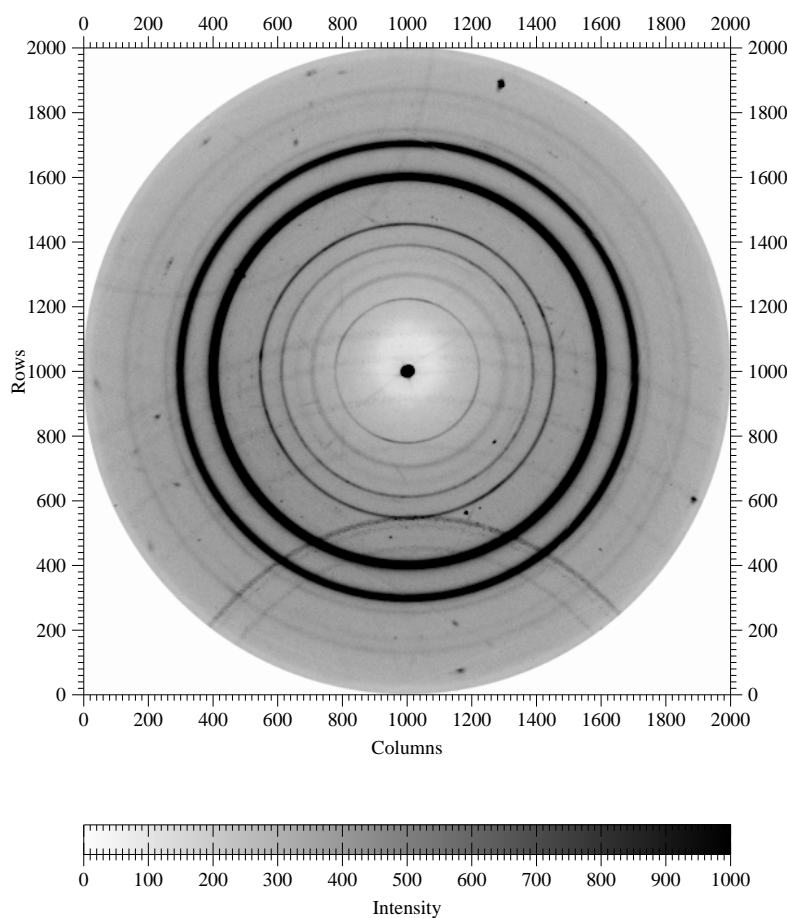


Abbildung 9: Pulverdiffraktogramm von SnS₂ in einer Diamantstempelzelle bei einem Druck von 5.53(2) GPa, aufgenommen auf dem laboreigenem mar2000 Image-Plate-Diffraktometer mit Mo-K $\alpha_{1,2}$ -Strahlung.

Es zeigt neben den Debye-Scherrer-Ringen der Probe noch Einkristallreflexe der Diamanten der Druckzelle, Pulverringe vom Gasketmaterial, Intensitäten vom

Primärstrahl und sekundäre Pulverringe. Bevor die zweidimensionalen Beugungsbilder mit Standardtechniken ausgewertet werden können, müssen sie verschiedenen Schritten der Datenreduktion unterworfen werden. Am Ende der Datenreduktion erhält man ein konventionelles eindimensionales Pulverdiagramm, in dem die Intensitäten (I) als Funktion des Beugungswinkels (2ϑ) gespeichert sind. Diese Pulverdiffraktogramme können dann mit den in den Abschnitten 3.3.1, 3.3.2 und 3.4 beschriebenen Standardtechniken ausgewertet werden.

3.1.1 Geometriekorrektur

Der Schnitt eines Debye-Scherrer-Kegels mit einer Bildplatte führt im idealen Fall, wenn nämlich die Kegalachse und die Normale der Bildplatte parallel zueinander liegen, zur Abbildung von kreisförmigen Pulverringen. Im realen Experiment ist dies nicht der Fall, deshalb muß als erster Schritt der Datenreduktion die Lage des Zentrums des Primärstrahls auf der Bildplatte und die Verkippung des Detektors bezüglich des Primärstrahls bestimmt werden. Dieser als Geometriekorrektur bezeichnete Schritt ermöglicht eine exakte Zuordnung der Pixelkoordinaten (x, y) zu einem Beugungswinkel 2ϑ . Die Bestimmung der beiden Verkippungswinkel und des Primärstrahlzentrums erfolgt durch Anpassung einer Ellipse an einige Debye-Scherrer-Ringe (Hammersley et al., 1996). Hierzu wurde das Programm FIT2D von Hammersley et al. (1996) benutzt.

3.1.2 Integration und Intensitätsverteilung auf Debye-Scherrer-Ringen

Bei dem als Integration bezeichneten Transformationsvorgang vom zweidimensionalen Pulverdiffraktogramm zum eindimensionalen wird jedes Pixel einem Beugungswinkelintervall ($\Delta 2\vartheta$, Bin) zugeordnet. Die Intensitäten (I) der einem Bin zugeordneten Pixel werden summiert und auf die Anzahl der im Bin enthaltenen Pixel (N) normalisiert (Gleichung 1)

$$\bar{I} = \frac{\sum_{i=1}^N I_i}{N}. \quad (1)$$

Die Anzahl der Pixel in einem Bin ist eine Funktion des Beugungswinkels und nimmt mit steigendem Beugungswinkel zu. Am Ende der Integration erhält man ein eindimensionales Pulverdiffraktogramm. Die Reflexlage, -form und die Intensität werden bei der Auswertung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (least-squares) durch eine Modellfunktion angepaßt (Gleichung 14). Der Meßfehler der Intensitäten wird in der Standardpulverdiffraktometrie als die einfache Standardabweichung der Intensitäten $\sigma_{y_i} = \sqrt{y_i}$ angenommen, woraus sich ein Wich-

tungsfaktor der Intensitäten $w_1 = 1/\sigma_{y_i^o} = 1/y_i^o$ ergibt (Parrish, 1992). Nur die korrekte Wahl des Wichtungsfaktors ermöglicht die Bewertung der Anpassung anhand der Berechnung der Güteparameter (R-Werte, χ^2). Bei Messungen mit einer Diamantstempelzelle an einem mit einer Standardröntgenröhre ausgestatteten Image-Plate-Diffraktometer werden häufig niedrige Intensitäten gemessen. Für derart schwache Intensitäten führt die $\sigma_{y_i^o} = \sqrt{y_i^o}$ Annahme zu einer Überschätzung der Fehler der gemessenen Intensitäten. Die Fehler befinden sich in einer Größenordnung von 10 %. Werden diese Fehler in der least-squares-Anpassung verwendet, resultiert dies in zu kleinen Werten für die Güteparameter und die Standardabweichungen der angepaßten Modellparameter (Chall et al., 2000). Im Gegensatz zur Standardpulverdiffraktometrie, bei der die Messung der Intensität im allgemeinen eine Einzelmessung ist, werden bei Messungen mit einer Image-Plate, aufgrund ihrer Pixelierung, die Intensitäten, welche zu einem 2ϑ -Bin gehören, mehrfach gemessen. Eine Analyse der Häufigkeit des Auftretens von Intensitäten $p(I)$ für ein bestimmtes Bin ergibt eine Poissonverteilung (Abbildung 10)

$$p(I) = \frac{\bar{I}^I}{I!} \exp(-\bar{I}) \quad (2)$$

mit dem Mittelwert \bar{I} der Verteilung. Nach Brandt (1992) ist das arithmetische Mittel (Gleichung 1) aus N Intensitäten I_i eine unverzerrte Schätzung des Mittelwertes \bar{I} der Poisson-Verteilung. Dies ermöglicht die Berechnung der Varianz des Mittelwertes

$$\sigma_{\bar{I}} = \sqrt{\bar{I}/N} \quad (3)$$

der Verteilung, die zur Wichtung der Intensitäten y_i^o in der least-squares-Minimierung verwendet werden kann (Chall et al., 2000; Vogel, 2001)

Das Programm `Two2One` (Vogel, 2001; Vogel et al., 2002) führt die Integration von zweidimensionalen Pulverdiffraktogrammen unter gleichzeitiger Berechnung der Intensitätsfehler nach Gleichung 3 durch und wurde erstmals bei der Strukturbestimmung von $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$ (siehe Abschnitt 5 und Ehm et al. (2002)) erfolgreich zur Integration der Image-Plate-Daten angewendet.

3.1.3 Ausreißerkorrektur

In der Hochdruckdiffraktometrie werden neben der Streuung der Probe auch noch unvermeidbar Streusignale der Druckzelle, zum Beispiel Einkristallreflexe der Druckstempel und sekundäre Anregungen auf der Image-Plate detektiert. Diese zusätzlichen Intensitäten müssen von der Integration ausgeschlossen werden, um nicht

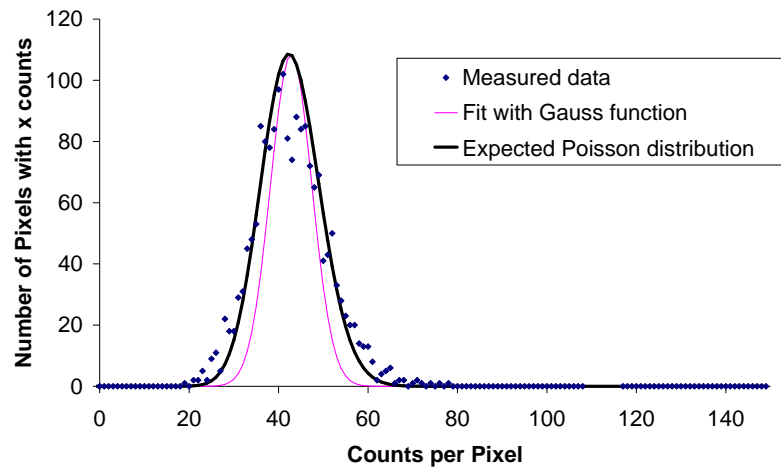


Abbildung 10: Darstellung der Häufigkeitsverteilung der Pixel-Intensitäten auf einem Debye-Scherrer-Ring eines Pulverdiffraktogramms von SnS_2 . Die Linien entsprechen der Anpassung einer Poisson- und einer Normalverteilung für den Mittelwert der Intensität $\bar{I}=42.819$ (aus Vogel, 2001).

die Ergebnisse der nachfolgenden Datenauswertung zu verfälschen. Der Effekt der Maskierung auf ein integriertes Diffraktogramm ist in Abbildung 11 dargestellt.

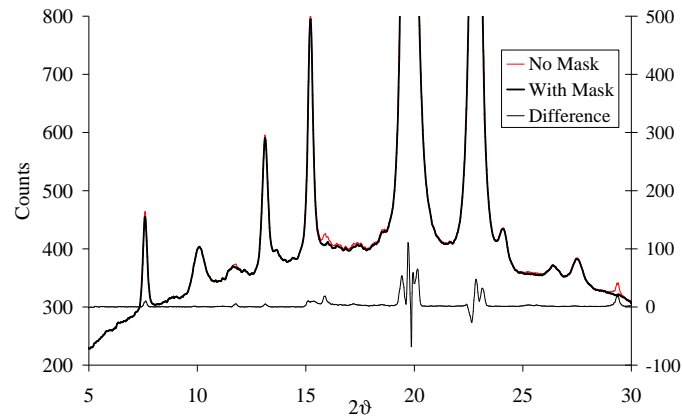


Abbildung 11: Vergleich zwischen einem Pulverdiffraktogramm, integriert mit (schwarz) und ohne (rot) Maskierung der parasitären Streuung. Die Ordinate der Differenzkurve (rechts) ist in der gleichen Skalierung wie die der Intensität (links) aufgetragen.

Die Maskierung der unerwünschten Intensitäten per Hand ist einerseits sehr un-

genau und andererseits sehr zeitaufwendig, so daß eine Automatisierung des Vorgangs zu einer Verbesserung der Datenqualität beiträgt. Hierzu wird die Tatsache genutzt, daß die Pixelintensitäten in einem 2ϑ -Bin einer Poissonverteilung entsprechen. Durch die Berechnung der Differenz der Pixelintensitäten zum Mittelwert der Verteilung kann überprüft werden, ob eine Intensität der Verteilung entspricht oder stark von ihr abweicht. Diese Berechnung wird während des Integrationsprozesses automatisch vom Programm `Two2One` durchgeführt. Weicht eine Pixelintensität um einen zuvor als Ausschlußkriterium gewählten Wert von dem Mittelwert der Intensitätsverteilung ab, wird das Pixel maskiert und trägt nicht zur Bestimmung des Mittelwerts der Intensitäten im zweiten Integrationsdurchlauf bei. In Abbildung 12 sind ein Rohdiffraktogramm und die durch das Programm `Two2One` automatisch generierte Maske dargestellt. Als Ausschlußkriterium wurde 5σ gewählt.

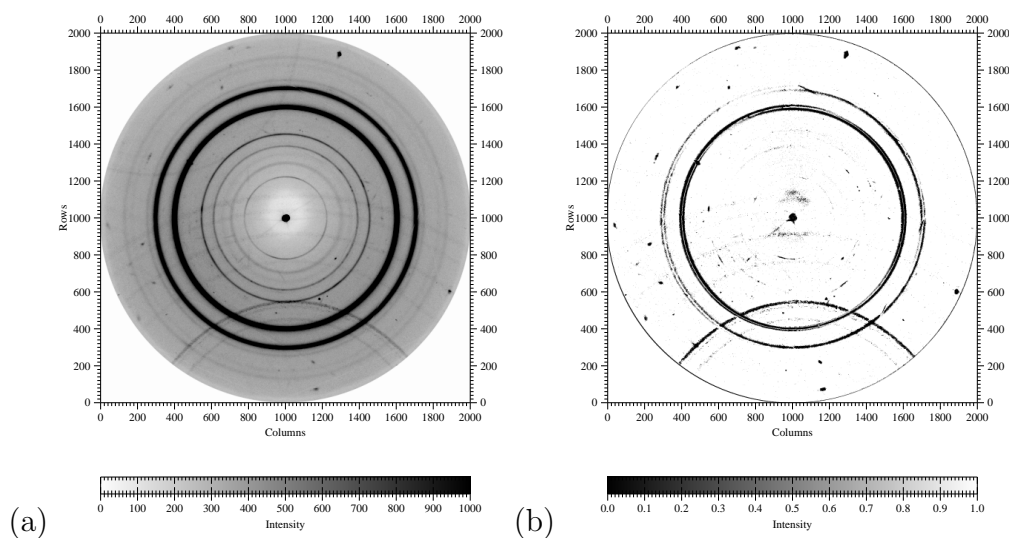


Abbildung 12: Diffraktogramm von SnS_2 , aufgenommen bei einem Druck von 5.53(2) GPa in einer Diamantstempelzelle (a) und der von dem Programm `Two2One` bei der Integration generierten Maske (b). Die Maske bedeckt alle Pixel, die eine Intensität außerhalb eines 5σ Intervalls um den Mittelwert der Intensität aufweisen.

3.2 Absorptionskorrektur

Die Röntgenstrahlung wird auf dem Weg durch die Druckzelle durch verschiedene Prozesse wie Rayleigh- und Compton-Streuung oder Sekundäranregungen und insbesondere Absorption geschwächt. Sollen aus den gemessenen Diffraktogrammen

nicht nur die Gitterparameter, sondern auch Strukturparameter bestimmt werden, ist eine Absorptionskorrektur der gemessenen Intensitäten unumgänglich. Eine nicht durchgeführte Absorptionskorrektur führt unter anderem zu fehlerhaften Atompositionen und atomaren Auslenkungsparametern in einer Strukturverfeinerung. Die Absorption durch eine Diamantstempelzelle kann bis zu 50 % betragen (Loveday et al., 1990) und ist abhängig vom Beugungswinkel 2ϑ . Im Gegensatz dazu kann die Absorption der Probe bedingt durch ihre geringe Dicke allgemein vernachlässigt werden. Die Absorption wurde in den hier durchgeführten Arbeiten semi-empirisch oder numerisch korrigiert. Die empirische Absorptionskorrektur wird anhand einer zuvor aufgenommenen Transmissionskurve der Druckzelle (siehe Abb. 13) vorgenommen, die mit einem 2ϑ -Scan auf einem Vierkreis-Diffraktometer aufgenommen wurde. Die Wellenlängenabhängigkeit der Absorption muß berücksich-

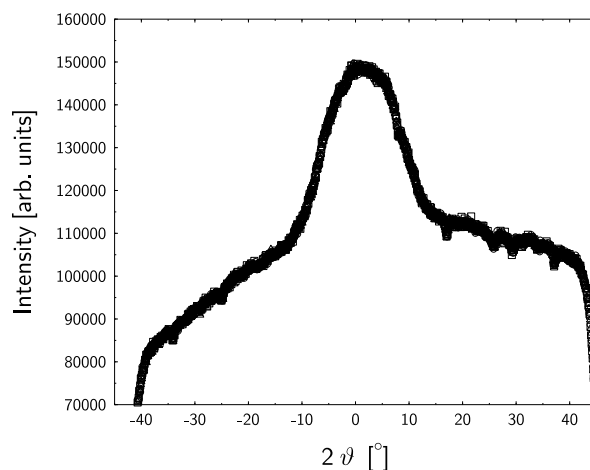


Abbildung 13: Transmissionskurve einer Diamantstempelzelle.

sichtigt werden, indem die Transmissionskurve mit der gleichen Wellenlänge aufgenommen wird, mit der später das Hochdruckexperiment durchgeführt wird. Eine wesentlich universellere und genauere Methode ist die numerische Korrektur der Absorption. Hierbei wird die Weglänge und damit die Schwächung der gebeugten Röntgenstrahlen durch die verschiedenen Materialien der DAC berechnet. Der Faktor der Schwächung wird anhand der allgemeinen Beziehung

$$I/I_0 = \exp(-\mu_L x) \quad (4)$$

aus dem lineare Absorptionskoeffizient μ_L und dem im Material zurückgelegten Weg x berechnet. Der lineare Absorptionskoeffizient kann für jedes Material aus

dem tabellierten Massenschwächungskoeffizienten (Wilson, 1992, Tab. 4.2.4.3) und der Dichte berechnet werden. Um die Schwächung der gemessenen Diffraktogramme zu korrigieren, muß Formel 4 entsprechend der gegebenen Druckzellegeometrie modifiziert werden. Exemplarisch ist dies in Formel 5 für eine in der Arbeitsgruppe verwendete Diacell DXR-6 Diamantstempelzelle durchgeführt worden:

$$I/I_0 = \exp(-\mu_D(h_D \cos 2\vartheta - \mu_{Be}(h_{DAC} - (h_D \cos 2\vartheta))). \quad (5)$$

Bedingt durch die Konstruktion durchlaufen alle gebeugten Röntgenstrahlen die selbe Gesamtstrecke h_{DAC} durch die Diamantstempelzelle. Die Wege der gebeugten Röntgenstrahlen durch Materialien der DAC können als Funktion aus der Höhe des Materials ($h_D, h_{Be} = h_{DAC} - (h_D \cos 2\vartheta)$) und des Beugungswinkels 2ϑ berechnet werden. Die nach der beschriebenen Methode absorptionskorrigierten Daten wurden erfolgreich zur Strukturverfeinerung verwendet (Knorr et al., 2001; Ehm et al., 2003).

3.3 Gitterparameterbestimmung

3.3.1 Einzelreflexanpassung

Die Einzelprofilanpassung ist eine in der Pulverdiffraktometrie verbreitete Methode zur Anpassung und Zerlegung von einzelnen oder überlagerten Reflexen, ohne zuvor Kenntnis über die Metrik zu besitzen. Aus der Anpassung erhält man Informationen über die Position des Reflexmaximums $2\vartheta_{hkl}$, die integrierten Intensität und die Reflexbreite Γ_{hkl} . Diverse Profildfunktionen stehen für die Reflexanpassung zur Verfügung (siehe hierzu Toraya, 1986; Young, 1993). Die in dieser Arbeit verwendeten Funktionen sind die Gauss-Profilfunktion

$$G(2\vartheta) = \frac{C_0^{1/2}}{\Gamma_{hkl}\pi^{1/2}} \exp\left(\frac{-C_0(2\vartheta_i - 2\vartheta_{hkl})^2}{\Gamma_{hkl}^2}\right), \quad (6)$$

die Lorentz Funktion

$$L(2\vartheta) = \frac{C_1^{1/2}}{\Gamma_{hkl}\pi} \frac{1}{\left[1 + C_1 \frac{(2\vartheta_i - 2\vartheta_{hkl})^2}{\Gamma_{hkl}^2}\right]}, \quad (7)$$

und die aus den beiden vorhergehenden zusammengesetzte Pseudo-Voigt-Profilfunktion (siehe Gleichung 8)

$$P(2\vartheta) = \eta L + (1 - \eta)G. \quad (8)$$

Der Mischungsparameter η ist ein bei der Anpassung verfeinerbarer Parameter, der die Anteile der Gauss- und Lorentz-Funktion in der Pseudo-Voigt-Profilfunktion

wiedergibt. Die Intensität einer Profilkurve am Punkt i wird mit folgender Formel berechnet:

$$y_i^c = y_i^b + \sum_j \sum_k I_{jk} P_{jk}. \quad (9)$$

Hierbei ist y_i^b eine anpaßbare Untergrundintensität, die durch ein Polynom n -ter Ordnung modelliert wird, und I_{jk} ist die integrierte Intensität der k -ten Komponente der charakteristischen Wellenlänge der Röntgenstrahlung für den j -ten Reflex. Die Intensität für die Einzelkomponenten der charakteristischen Röntgenstrahlung wird berechnet als

$$I_{j1} = I_j/(1 + K), I_{j2} = I_j K/(1 + K) \quad (10)$$

wobei K das Intensitätsverhältnis zwischen $K\alpha_2$ und $K\alpha_1$ repräsentiert. Die Position des Reflexmaximums T_{j1} braucht nur für den $K\alpha_1$ -Reflex bestimmt zu werden, weil durch die Beziehung

$$T_{j2} = 2 \sin^{-1}[\lambda_2/\lambda_1 \sin(T_{j1}/2)] \quad (11)$$

die Reflexposition für $K\alpha_2$ direkt gegeben ist. Die Methode der Einzelreflexanpassung wurde in dieser Arbeit zur Auswertung von solchen Pulverdiffraktogrammen benutzt, bei denen der Untergrund des gesamten Diffraktogramms nicht modelliert werden konnte und bei denen die Probenreflexe keine starken Überlagerungen aufwiesen. Aus den Positionen der Reflexmaxima können mittels des Programmes REFCEL (Cockroft, 1995) die Gitterparameter verfeinert werden. Die Bedeutung der Einzelreflexanpassung zur Auswertung von Pulverdiffraktogrammen hat deutlich abgenommen. Dieses liegt an den evidenten Nachteilen dieser Methode, wie z.B. dem Versagen bei der Anpassung von sehr stark überlappenden Reflexen. Diese Nachteile können durch die Verwendung der im Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Gesamtdiffraktogrammanpassung vermieden werden.

3.3.2 Diffraktogrammanpassung

Eine verbreitete Technik zur Bestimmung von Gitterparametern aus Pulverdiffraktogrammen ist die Methode nach LeBail et al. (1988), die eine Weiterentwicklung der Methode von Pawley (1981) ist. Die beiden Methoden sind der Einzelreflexanpassung überlegen, weil die Maxima der Profilverteilungen über die Gitterparameter verknüpft sind und die Anpassung von schwachen oder sehr stark überlappenden Reflexen damit noch ermöglicht wird (Toraya, 1986). Die Modellkurve

$$y_i^c = y_i^b + S_k \sum_k \sum_H M_{k,H} |F_{k,H}|^2 \phi(2\vartheta_i - 2\vartheta_{k,H}) \quad (12)$$

wird für jeden Schritt i im Pulverdiffraktogramm berechnet. Hierbei sind y_i^b die Untergrundintensitäten, beschrieben entweder durch ein Polynom n -ter Ordnung oder im Bereich der Hochdruckpulverdiffraktometrie aufgrund der Komplexität des Diffraktogramms durch lineare Interpolation zwischen vorgegebenen Stützstellen, S_k der Skalierungsfaktor der k -ten Phase, $M_{k,H}$ Flächenhäufigkeitsfaktor des Reflexes mit den Miller-Indizes $H=hkl$, $|F_{k,H}|^2$ die Intensitäten des Reflexes H und $\phi(2\vartheta_i - 2\vartheta_{k,H})$ eine der im Abschnitt 3.3.1 angegebenen Profildfunktionen (Gleichungen 6, 7, 8). Die Intensitäten der Reflexe $|F_{k,H}|^2$ sind frei verfeinerbare Parameter und nicht durch ein Strukturmodell vorgegeben. Die Abhängigkeit der Halbwertsbreite Γ der Reflexe vom Beugungswinkel ϑ wird bei der Anpassung mit der Cagliotti-Funktion (Cagliotti et al., 1958)

$$\Gamma_{hkl}^2 = U \tan^2 \vartheta + V \tan \vartheta + W, \quad (13)$$

mit U , V , W als verfeinerbaren Parametern, modelliert. Die Anpassung der berechneten Diffraktogramme an die gemessenen Daten erfolgt mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Hierbei wird die gewichtete Differenz mit w_i als Wichtigkeitsfaktor über alle Punkte i

$$Min = \sum_i w_i (y_i^o - y_i^c) \quad (14)$$

zwischen beobachteten (y_i^o) und berechneten Intensitäten (y_i^c) minimiert. Für die Anpassungen stehen diverse Programmpakete zur Verfügung. In den vorliegenden Arbeiten wurden die Anpassungen mit dem Programm FULLPROF (Rodriguez-Carvajal, 1990) durchgeführt.

3.4 Strukturverfeinerung

Die Le Bail-Methode ermöglicht eine präzise Bestimmung der Gitterparameter für die Ermittlung der Kompressibilität eines Materials. Um Aussagen zum Kompressionsmechanismus in einem Material machen zu können, muß die Druckabhängigkeit der Struktur betrachtet werden. Ist ein Strukturmodell bekannt, so kann die von Rietveld (1967) entwickelte Methode zur Verfeinerung aus Pulverdiffraktogrammen angewendet werden (für einen Überblick siehe Young, 1993), um die Druckabhängigkeit der Struktur zu ermitteln. Die Methode ähnelt der im Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Methode, jedoch werden die Intensitäten y_i^c direkt aus dem Strukturfaktor

$$F_H = \sum_j T_j f_j \exp^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (15)$$

für das vorgegebene Strukturmodell berechnet. Hierbei sind h, k, l die Miller-Indizes, x_j, y_j, z_j die Positionen des j -ten Atoms in der Elementarzelle, f_j der Atomformfaktor und T_j der Temperaturfaktor des j -ten Atoms. Die Berechnung der Modellkurve

$$y_i^c = y_i^b + S_k \sum_k \sum_H Lp_{k,H} M_{k,H} |F_{k,H}|^2 \phi(2\vartheta_i - 2\vartheta_{k,H}) P_{k,H} A \quad (16)$$

erfolgt wiederum für alle Schritte i im Pulverdiffraktogramm. Zusätzlich zu den Faktoren, die bereits in der Le Bail-Methode verwendet wurden (siehe Gleichung 12), müssen die Parameter, welche die Reflexintensitäten beeinflussen, berücksichtigt werden. Diese sind der Lorentz- und der Polarisationsfaktor $Lp_{k,H}$, eine Vorzugsorientierungsfunktion $P_{k,H}$ und ein Absorptionsfaktor für die Probe A . Probleme bei der Strukturverfeinerung aus Hochdruck-Pulverdiffraktogrammen ergeben sich hauptsächlich aus dem bedingt durch den Öffnungswinkel der DAC limitierten beobachtbaren Beugungswinkelbereich. Der Verlust an beobachtbaren Reflexen kann teilweise durch durch geometrische Zusatzinformationen (siehe Young, 1993) (constraints, rigid bodies) kompensiert werden. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Strukturverfeinerungen wurden die Programme FULLPROF (Rodriguez-Carvajal, 1990) und GSAS (Larson und von Dreele, 1994) verwendet.

3.5 Isotherme Zustandsgleichung

Eines der Ergebnisse aus Hochdruckdiffraktionsexperimenten ist die Druckabhängigkeit der Gitterparameter und somit die Veränderung des Elementarzellenvolumens unter Druckeinfluß. Um das Kompressionsverhalten von Festkörpern beschreiben zu können, wurde eine Vielzahl von Zustandsgleichungen (engl. Equation-of-State, EoS) entwickelt. Einen umfassenden Überblick zur Verfügung stehender EoS geben Hemley (1998), Hazen und Downs (2000) oder z.B. Holzapfel (2001). Die Änderung des Elementarzellenvolumens V unter dem Einfluß des Drucks p ist durch die isotherme Volumenkompressibilität

$$\beta = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (17)$$

bestimmt. Hierbei ist V_0 das Elementarzellenvolumen bei $p = 0$. Der Kehrwert aus der Volumenkompressibilität ergibt den Volumen-Bulkmodul $b = 1/\beta$. Nimmt man eine lineare Veränderung des Bulkmoduls mit dem Druck an, so ergibt sich die Murnaghan-Zustandsgleichung (Murnaghan, 1937):

$$V(p) = V_0 \left(1 + \frac{B'p}{B_0} \right)^{-1/B'} \quad (18)$$

Diese EoS beschreibt die Druckabhängigkeit des Volumens sehr gut für moderate Kompression bis etwa 10 %. Eine weite Verbreitung erlangte die Murnaghan-EoS durch ihre Einbindung in thermodynamische Datenbanken, die zur Berechnung von Phasengleichgewichten in metamorphen Gesteinen (Holland und Powell, 1998; Chatterjee et al., 1998) dienen. Die Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung (Birch, 1947, 1978) wurde aus der Theorie der endlichen Verzerrung (finite-strain theory) abgeleitet. Sie entspricht einer Taylor-Reihenentwicklung der Eulerschen Verzerrung $\epsilon = [1 - (V/V_0)^{-2/3}]$. Die Expansion der Taylor-Reihe bis zur dritten Ordnung ergibt:

$$p(V) = \frac{3}{2}B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V}\right)^{5/3} \right] + \frac{3}{4}(B' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3} - 1 \right]. \quad (19)$$

Die Birch-Murnaghan-EoS ist die in der Festkörperphysik und den Geowissenschaften am weitesten verbreitete Funktion zur Beschreibung von $p - V$ -Daten. Ist der gemessene Druckbereich oder die Datendichte nicht groß genug zur unabhängigen Bestimmung der Druckabhängigkeit des Bulkmoduls B' ($B' = \partial B/\partial p$), so kann eine Expansion bis zur zweiten Ordnung benutzt werden. Diese entspricht einer Birch-Murnaghan-EoS dritter Ordnung mit einem konstanten Wert von 4 für B' . Die auf der finite-strain-Theorie basierenden Zustandsgleichungen haben den Nachteil, daß sie die Volumenabnahme bei sehr hohen Drücken nicht mehr ausreichend beschreiben (Hemley et al., 1990). Die von Vinet et al. (1986) entwickelte, auf generellen interatomaren Potentialen basierende universelle EoS (auch Vinet EoS) kann bis zu einer Volumenreduzierung von 40-50 % angewendet werden (Vinet et al., 1986, 1987):

$$p(V) = 3B_0 \frac{1 - (V/V_0)^{1/3}}{(V/V_0)^{2/3}} \exp(3/2(B' - 1)(1 - (V/V_0)^{1/3})). \quad (20)$$

Die Werte für den Bulkmodul B und seiner Druckabhängigkeit B' sind sehr stark von der benutzten EoS und dem Meßbereich abhängig. Aus diesem Grund ist der Vergleich zwischen den Werten aus verschiedenen Meßreihen und von unterschiedlichen Autoren nur bedingt möglich.

Literatur

- Birch, F. (1947). Finite elastic strain of cubic crystal. *Phys. Rev.* **71** 809–824
- Birch, F. (1978). Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300°. *J. Geophys. Res.* **83**
- Brandt, S. (1992). *Datenanalyse mit statistischen Methoden und Computerprogrammen*. Wissenschaftsverlag, Mannheim, Leipzig, Wien, Zürich

- Cagliotti, G., Paoletti, A. und Ricci, F. (1958). Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nucl. Instrum. Methods* **35** 223–228
- Chall, M., Knorr, K., Ehm, L. und Depmeier, W. (2000). Estimating intensity errors of powder diffraction data from area detectors. *High Pressure Research* **17** 315–323
- Chatterjee, N., Krüger, R., Haller, G. und Olbricht, W. (1998). The Bayesian approach to an internally consistent thermodynamic database: theory, database, and generation of phase diagrams. *Contrib. Mineral. Petrol.* **133** 149–168
- Cockroft, J. (1995). *REFCEL/Version 3.03*. Collaborative computational project number 14 (CCP14) for single-crystal and powder diffraction, www.ccp14.ac.uk
- Ehm, L., Knorr, K., Mädler, F., Voigtländer, H., Busetto, E., Cassetta, A., Lausi, A. und Winkler, B. (2003). High-pressure X-ray diffraction study on α -PbF₂. *J. Phys. Chem. Solids* In print
- Ehm, L., Vogel, S., Knorr, K., Schmid-Beurmann, P. und Depmeier, W. (2002). X-ray powder diffraction and ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy study on Fe_{0.47}NbS₂. *J. Alloys Comp.* **339** 30–34
- Hammersley, A., Svensson, S., Hanfland, M., Fitch, A. und Häusermann, D. (1996). Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan. *High Pressure Research* **14** 235–250
- Hazen, R. und Downs, R. (Hrsg.) (2000). *High-temperature and high-pressure crystal chemistry*, Band 41 von *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. Mineralogical Society of America and Geochemical Society
- Hemley, R. (Hrsg.) (1998). *Ultrahigh-pressure mineralogy: Physics and chemistry of the earth's deep interior*, Band 37 von *Reviews in Mineralogy*. Mineralogical Society of America
- Hemley, R., Mao, H., Finger, L., Jephcoat, A., Hazen, R. und Zha, C. (1990). Equation of state of solid hydrogen and deuterium from single-crystal X-ray diffraction data up to 26.5 GPa. *Phys. Rev. B* **42** 6458–6470
- Holland, T. und Powell, R. (1998). An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. *J. Metamorph. Geol.* **16** 309–343
- Holzappel, W. (2001). Equations of state for solids under strong compression. *Z. Kristallogr.* **216** 473–488
- Knorr, K., Ehm, L., Hytha, M., Winkler, B. und Depmeier, W. (2001). The high pressure behaviour of SnS₂: X-ray powder diffraction and quantum mechanical calculations up to 10 GPa. *Phys. stat. sol. b* **223** 435–440
- Larson, A. und von Dreele, R. (1994). *GSAS - Generalized Structure Analysis System*. LANL, Los Alamos, USA. LANL document code LAUR 86-748
- LeBail, A., Duroy, H. und Fourquet, J. (1988). Ab-initio structure determination

- of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction. *Mat. Res. Bull.* **23** 447–452
- Loveday, J., McMahon, M. und Nelmes, R. (1990). The effect of diffraction by the diamonds of a diamond-anvil cell on single-crystal sample intensities. *J. Appl. Cryst.* **23** 392–396
- Murnaghan, F. (1937). Finite deformations of an elastic solid. *Am. J. Math.* **49** 235–260
- Parrish, W. (1992). Powder and related techniques: X-ray techniques. In *International Tables of Crystallography*, Band C. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London
- Pawley, G. (1981). Unit-cell refinement from powder diffraction scans. *J. Appl. Cryst.* **14** 357–361
- Rietveld, H. (1967). Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Cryst.* **22** 151–152
- Rodriguez-Carvajal, J. (1990). Fullprof: A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis. In *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XVth Congress of the International Union of Crystallography*, 127. Toulouse, France
- Toraya, H. (1986). Whole-powder-pattern fitting without reference to a structural model: Application to X-ray powder diffractometer data. *J. Appl. Cryst.* **19** 440–447
- Vinet, P., Ferrante, J., Rose, H. und Smith, J. (1987). Compressibility of solids. *J. Geophys. Res.* **92** 9319–9325
- Vinet, P., Ferrante, J., Smith, J. und Rose, J. (1986). A universal equation of state for solids. *J. Phys. C: Solid State* **19** L467–473
- Vogel, S. (2001). *High-pressure and texture measurement with an image plate*. Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
- Vogel, S., Ehm, L., Knorr, K. und Braun, G. (2002). Automated Processing of 2D Powder Data. *Adv. X-ray Anal.* **45**. In print
- Wilson, A. (Hrsg.) (1992). *International Tables of Crystallography Volume C: Mathematical, physical and chemical tables*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
- Young, R. (Hrsg.) (1993). *The Rietveld Method*. International Union of Crystallography, Oxford University Press

4 Mößbauerspektroskopie

Die im Jahre 1958 entwickelte und nach ihrem Entdecker benannte Mößbauerspektroskopie (Mößbauer, 1958) ermöglicht die Untersuchung der Valenzzustände und der lokalen Umgebung eines mößbaueraktiven Atoms. Im folgenden wird nur ein kurzer Überblick über die Methode gegeben, eine detailliertere Einführung in die Mößbauerspektroskopie ist in Lehrbüchern zur Spektroskopie (z.B. Banwell und McCash, 1999; Hawthorne, 1988) und vielen Übersichtsartikeln (van Rossum, 1982; Maddock, 1985) enthalten.

Die Grundlage der Mößbauerspektroskopie ist die rückstoßfreie Emission und Resonanzabsorption von γ -Strahlung durch Atomkerne eines Kristallgitters. Die γ -Strahlung dient als Sonde zur Untersuchung der Energieniveaus eines Atomkerns, welche die lokale Elektronenkonfiguration und das elektrische und magnetische Feld im Festkörper widerspiegeln. Man erhält also Informationen über Valenz, Spin und lokale Umgebung einer Atomsorte im Kristall. Von den 103 Elementen im Periodensystem wird nur an 43 der Mößbauereffekt beobachtet. In dieser Arbeit wurden die Valenz und die Koordination von ^{57}Fe in $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$ untersucht, weshalb die Prinzipien der Mößbauerspektroskopie im weiteren am Beispiel des ^{57}Fe Kerns erläutert werden. Die zur Charakterisierung von Eisen nötige γ -Strahlung wird mit einer ^{57}Co -Quelle, die eine Halbwertszeit von 270 Tagen besitzt, bereitgestellt. ^{57}Co zerfällt durch „Einfangen“ eines Elektrons zu ^{57}Fe . Der so entstandene angeregte ^{57}Fe -Kern fällt zurück in seinen Grundzustand und emittiert hierbei γ -Strahlung. Nur 9 % der Übergänge von ^{57}Fe in den Grundzustand erfolgen in einem Schritt, 91 % erfolgen in zwei Schritten. Jedoch nur die bei einem direkten Übergang von ^{57}Fe in den Grundzustand emittierte γ -Strahlung hat die nötige Energie von 137.4 keV, die zur Anregung von Eisen im Kristall führt. In einem Festkörper liegen die Eisen-Kerne nur sehr selten im Grundzustand vor, sondern ihre Energieniveaus sind durch die kristallographische Umgebung aufgespalten. Die Energie der γ -Strahlung muß nachträglich geändert werden, um überhaupt Eisen-Kerne im Kristall anzuregen. Bewegung der Quelle relativ zur Probe gewährleistet durch den Doppler-Effekt eine Energieänderung der emittierten γ -Strahlung. Somit steht für jeden Fe-Kern im Kristall die zur Absorption nötige Energie zur Verfügung. Die Bewegung der Quelle erfolgt mit einer Geschwindigkeit von 4 mms^{-1} . Die durch den Kristall transmittierte Strahlung wird mit einem Szintillationsdetektor gemessen und von einem Vielkanalanalysator verarbeitet. Ein typisches Mößbauerspektrum ist in Abbildung 15 dargestellt. Durch die Anpassung von Lorentzkurven an die Meßdaten können die Isomerie-Verschiebung (IS) und die Quadrupol-Aufspaltung (QS) bestimmt werden. Diese Werte ermöglichen Rückschlüsse auf Valenz, Koordination und Spin der gemessenen Eisen-Kerne. Aus der Fläche der Lorentzkurven lassen sich weiterhin Aussagen über die Anteile des Eisens in einer bestimmten

Koordination oder Valenz treffen.

Literatur

- Banwell, C. und McCash, E. (1999). *Molekülspektroskopie*. Oldenbourg Verlag, München, Wien
- Hawthorne, F. (Hrsg.) (1988). *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology*, Band 18 von *Reviews in Mineralogy*. Mineralogical Society of America
- Maddock, A. (1985). *Chemical Bonding and Spectroscopy in Mineral Chemistry*, Kapitel Mössbauer spectroscopy in mineral chemistry. Chapman and Hall, London
- Mößbauer, R. (1958). Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in ^{191}Ir . *Z. Phys.* **151** 124–143
- van Rossum, M. (1982). Characterization of solids by Mössbauer spectroscopy. *Prog. Cryst. Growth* **5** 1–45

5 Strukturbestimmung von $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der Publikation,

L. Ehm, S. Vogel, K. Knorr, P. Schmid-Beurmann & W. Depmeier,
X-ray powder diffraction and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy study on
 $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$, Journal of Alloys and Compounds 339 (2002) 30-34,

zusammengefaßt.

Einlagerungen von verschiedenen Atomen bis hin zu organischen Molekülen in schichtförmigen Übergangsmetall-dichalkogeniden sind ein aktueller Zweig der Festkörperforschung. Das Interesse an diesen Substanzen wurde maßgeblich durch ihre potenzielle industrielle Verwertbarkeit als Kathoden in Festkörperbatterien (Whittingham, 1979) und als Katalysatoren in der petrochemischen Industrie (Chianelli et al., 1994) hervorgerufen. Obwohl die hier untersuchte Verbindung $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$ kein typischer Vertreter der Interkalationsverbindungen ist, die von besonderem Interesse für die Batterietechnologie sind, so kann sie doch als eine Modellverbindung für diese Substanzklasse dienen.

Die Struktur und verschiedene physikalische Eigenschaften von Fe_xNbS_2 für Eisengehalte von $x \approx 1/3$ und $x \approx 1/4$ wurden bereits eingehend untersucht (van Laar et al., 1971; Parkin und Friend, 1980a,b; Gorochov et al., 1981). Diese Arbeiten zeigten, daß die physikalischen Eigenschaften, wie z.B. der elektrische Widerstand, die magnetische Suszeptibilität und die Curietemperatur, stark vom Eisengehalt abhängig sind.

Die Struktur von Fe_xNbS_2 kann von der des 2H-NbS_2 abgeleitet werden. Das NbS_2 -Subsystem ist ähnlich zu 2H-NbS_2 (Fang et al., 1996). Es besteht aus NbS_2 -Schichten in denen die Niobatome trigonal prismatisch von sechs Schwefelatomen koordiniert sind. Die Schichten sind parallel zur c -Richtung übereinandergestapelt. Die Bindungen in den Schichten sind vorwiegend kovalent, die Schichten hingegen sind durch van-der-Waals-Bindungen miteinander verbunden. Fe_xNbS_2 kristallisiert in der Raumgruppe $P6_322$. Die Niobatome nehmen die Wyckoff-Lagen $2a$ und $4f$ ein, und die Schwefelatome befinden sich auf der Wyckoff-Lage $12i$. Die Eisenatome können die Wyckoff-Lagen $2b$, $2c$ und $2d$ besetzen. Die möglichen Eisenpositionen haben die Lagesymmetrie 3.2 und befinden sich in der van-der-Waals-Lücke.

Die Verbindung wurde mit einer Fe:Nb:S-Ausgangszusammensetzung von 0.5:1:2 durch Hochtemperatursynthese aus den Elementen hergestellte. Die Stöchiometrie der erhaltenen Verbindung wurde mit einer Elektronenstrahl-Mikrosonde als $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$ ermittelt. Der Eisengehalt liegt damit geringfügig unter der Zielzusam-

mensetzung.

Als erster Schritt zur Strukturlösung von $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$ wurde eine Anpassung der Pulverdaten mit der Rietveld-Methode (siehe Abschnitt 3.4) durchgeführt. Hierbei wurde nur das NbS_2 -Subsystem verfeinert, die Eisenatome blieben zu diesem Zeitpunkt der Analyse unberücksichtigt. In einer Differenzfourieranalyse wurde Elektronendichte auf den Koordinaten $(0,0,1/4)$, $(2/3,1/3,1/4)$ und $(1/3,2/3,1/4)$ lokalisiert, die den Eisenatome zuzuordnen ist. Die ermittelten Koordinaten entsprechen den Wyckoff-Lagen $2b$, $2c$ und $2d$ und befinden sich in der van-der-Waals-Lücke. Die Eisenkoordinaten wurden dem Strukturmodell hinzugefügt, und die gesamte Struktur wurde verfeinert. Das gemessene und das aus der Rietveld Verfeinerung resultierende berechnete Pulverdiffraktogramm sind in Abbildung 14 dargestellt. Aus der Verfeinerung ergaben sich die Gitterparameter $a=5.7905(2)$ Å und $c=12.3891$ Å. Die Koordinaten der Atome sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Strukturdaten von $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$.

Atom	Wyckoff Lage	x	y	z	sof	U_{iso} (Å ²)
Nb1	$2a$	0	0	0	1	0.0263(3)
Nb2	$4f$	$1/3$	$2/3$	0.0028(5)	1	0.0263(3)
S	$12i$	0.335(2)	0.005(2)	0.1279(1)	1	0.0290(6)
Fe1	$2b$	0	0	$1/4$	0.43(2)	0.036(1)
Fe2	$2c$	$1/3$	$2/3$	$1/4$	0.39(2)	0.036(1)
Fe3	$2d$	$2/3$	$1/3$	$1/4$	0.59(2)	0.036(1)

Die Nb–S-Bindungslängen in $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$ unterscheiden sich um weniger als 1 % von den Nb–Nb-Abständen und weniger als 3 % von den Nb–S-Bindungslängen im 2H-NbS₂ (Jellinek et al., 1960) und sind denen in in verwandten Verbindungen wie $\text{Fe}_{1/3}\text{NbS}_2$ (van Laar et al., 1971) und $\text{Ag}_{0.6}\text{NbS}_2$ (van der Lee et al., 1990) sehr ähnlich. Diese geringen Abweichungen des NbS_2 -Untergitters im $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$ vom 2H-NbS₂ läßt den Schluß zu, daß die Anwesenheit von Eisen in der van-der-Waals-Lücke nur geringen Einfluß auf die Struktur hat. $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$ kann deshalb als Modellsystem für Interkalationsverbindungen dienen.

Die Fe–S-Bindungslängen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit Werten, die aus Ionenradien von S^{2-} und high-spin Fe^{2+} in sechsfacher Koordination (Shannon, 1976) berechnet wurden. Ein deutlicher Unterschied ist in den Nb–Fe-Bindungsabständen für die drei Eisenpositionen zu erkennen. Der größte Abstand zu Niob wird für Fe3 beobachtet, gefolgt von Fe1 und Fe2.

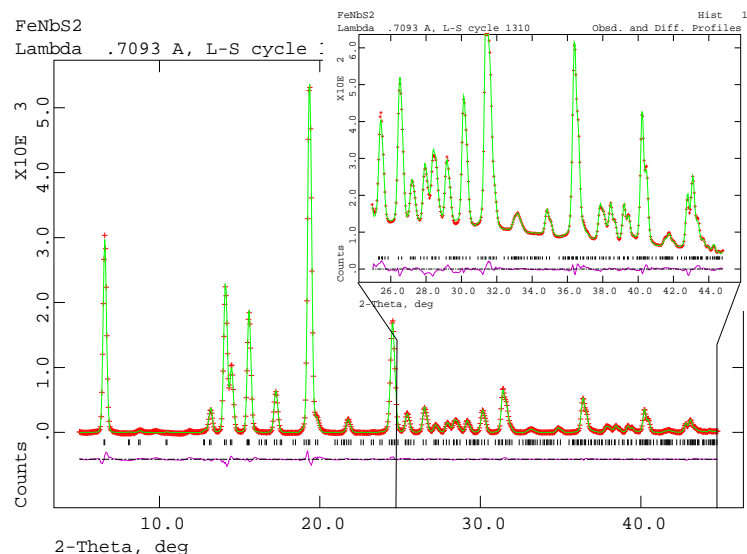


Abbildung 14: Darstellung des gemessenen (Kreuze) und berechneten (Linie) Pulverdiffraktogramms von Fe_{0.47}NbS₂. Die berechneten Reflexpositionen sind durch die Marker gekennzeichnet, darunter ist die Differenzkurve angegeben. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt den Bereich der hohen Beugungswinkel im Pulverdiffraktogramm, in dem die sehr gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und angepassten Daten zu erkennen ist. Dieses wird durch die verbesserte Statistik der Datenpunkte, resultierend aus der Geometrie des Image-Plate-Diffraktometers, hervorgerufen (siehe Kapitel 3).

Um den Oxidationszustand des Eisens in der van-der-Waals-Lücke zu untersuchen, wurden Mößbauerspektren (Abbildung 15) bei Raumtemperatur aufgenommen.

Das Spektrum ist dominiert von einem starken paramagnetischen Dublett (1), das zweiwertigem Eisen in der high-spin-Konfiguration zugeordnet werden kann. In dem Spektrum können zwei weitere Dubletten identifiziert werden, die eine geringere Isomerie-Verschiebung, aber eine größere Quadrupolaufspaltung aufweisen. Diese können ebenfalls zweiwertigem Eisen in high-spin (2) und low-spin (3) Konformation zugeordnet werden. Eine direkte Zuordnung der Spektren zu den drei Eisenpositionen kann nicht erfolgen, da die Platzbesetzungsfaktoren (siehe Tab. 1) nicht mit den Flächenverhältnissen der drei Subspektren übereinstimmen. Das dominierende Subspektrum repräsentiert etwa 88 % der in der Verbindung enthaltenen Eisenatome. Deshalb erscheint es angemessen, das Eisen auf den drei

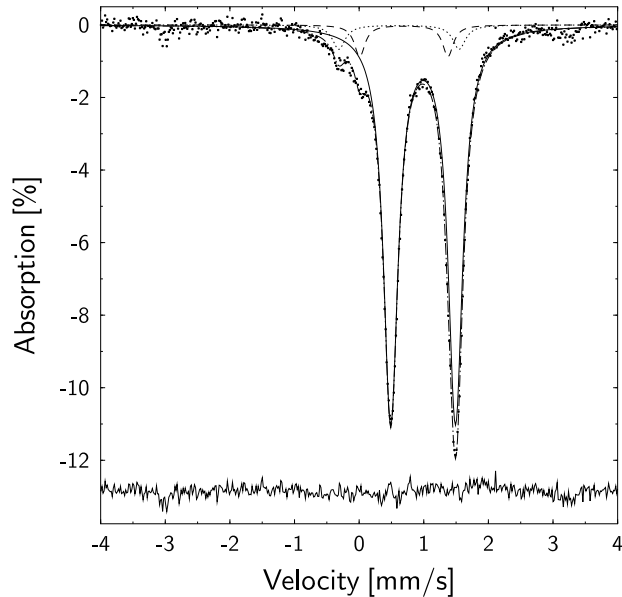


Abbildung 15: Beobachtetes (Punkte) und berechnetes (Linie) Mößbauerspektrum von $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$ bei Raumtemperatur. Drei Dubletten wurden an das Spektrum angepaßt (1 (Linie), 2 (gestrichelte Linie), 3 (gepunktete Linie)). Die Differenzkurve ist unterhalb des Spektrums dargestellt.

Positionen in der Struktur diesem Spektrum zuzuordnen. Die geringe Linienbreite des Subspektrums deutet an, daß die Umgebungen der Eisenpositionen sehr ähnlich ist. Dieses ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Strukturverfeinerung. Die beiden weiteren Subspektrn können möglicherweise Eisenatomen zugeordnet werden, die interstitielle Positionen in der Struktur einnehmen.

Die Verteilung des Eisens zeigt eine deutliche Bevorzugung der $2d$ -Position (siehe Tab. 1). Dies widerspricht den Ergebnissen von van Laar et al. (1971), die eine bevorzugte Besetzung der $2c$ -Position beobachteten. Eine genauere Analyse der Bindungslängen ergibt, daß die Fe–Nb- und die Fe–S-Abstände von den Besetzungsfaktoren (sof) der Eisenpositionen abhängt. Je größer die Platzbesetzungsfaktoren sind, desto größer sind auch die Fe–Nb-Bindungslängen. Vermutlich ist dieser Zusammenhang auf zunehmende abstoßende Kräfte zwischen den beiden Kationen zurückzuführen. Bei den Fe–S-Abständen ist hingegen ein gegensätzliches Verhalten zu beobachten. Die Fe–S-Bindungslängen werden mit zunehmender Eisenbesetzung kürzer.

Literatur

- Chianelli, R., Daage, M. und Ledoux, M. (1994). Fundamental studies of transition metal sulfide catalytic materials. *Adv. Catal.* **40** 177–232
- Fang, C., Wiegers, G., Meetsma, A., de Groot, R. und Haas, C. (1996). Crystal structure and band structure calculations of $\text{Pb}_{1/3}\text{NbS}_2$ and $\text{Sn}_{1/3}\text{NbS}_2$. *Physica B* **226** 259–267
- Gorochov, O., Blanc-Soreau, A. L., Imbert, J. R. P. und Jehanno, G. (1981). Transport properties, magnetic susceptibility and Mössbauer spectroscopy of $\text{Fe}_{0.25}\text{NbS}_2$ and $\text{Fe}_{0.33}\text{NbS}_2$. *Phil. Mag. B* **43** 621–634
- Jellinek, F., Brauer, G. und Müller, H. (1960). Molybdenum and niobium sulphides. *Nature* **185** 376–377
- van Laar, B., Rietveld, H. und Ijdo, D. (1971). Magnetic and crystallographic structures of Me_xNbS_2 and Me_xTaS_2 . *J. Solid State Chem.* **3** 154–160
- van der Lee, A., Wiegers, G., Haange, R. und de Boer, J. (1990). Structure of $\text{Ag}_{0.6}\text{NbS}_2$. *Acta Cryst. C* **46** 976–977
- Parkin, S. und Friend, R. (1980a). 3d transition-metal intercalates of the niobium and tantalum dichalcogenides II. Transport properties. *Phil. Mag. B* **41** 95–112
- Parkin, S. und Friend, R. (1980b). 3d transition-metal intercalates of the niobium and tantalum dichalcogenides I. Magnetic properties. *Phil. Mag. B* **41** 65–93
- Shannon, R. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst. A* **32** 751–767
- Whittingham, M. (1979). Intercalation chemistry and energy storage. *J. Solid State Chem.* **29** 303–310

6 Strukturelle Änderungen in Metall-Dichalkogeniden unter Druck

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse folgender Publikationen zusammengefaßt:

L. Ehm, K. Knorr & W. Depmeier, The high-pressure behaviour of 3R-NbS₂, Zeitschrift für Kristallographie 317 (2002) 522-524.

K. Knorr, L. Ehm, M. Hytha, B. Winkler & W. Depmeier, The high pressure behaviour of SnS₂: X-ray powder diffraction and quantum mechanical calculations up to 10 GPa, Physica Status Solidi b 223 (2001) 435-440.

Metall- und Übergangsmetall-dichalkogenide und ihre Interkalationsverbindungen sind durch ihre potentiellen industriellen Anwendungen, zum Beispiel in Festkörperbatterien, Solarzellen und zur Katalyse in der petrochemischen Industrie, ein aktuelles Thema in der Festkörperforschung (z.B. Blaha, 1991; Chianelli et al., 1994; Xu et al., 1997; Bryushinin et al., 1999; Lefebvre-Devos et al., 2000). Die quasi-zweidimensionalen Strukturen mit der Zusammensetzung MX₂ (M=Ge, Sn, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W und X=S, Se, Te) sind aus MX₂ Schichten, die entlang der *c* Richtung des Kristallsystems übereinandergestapelt sind, aufgebaut.

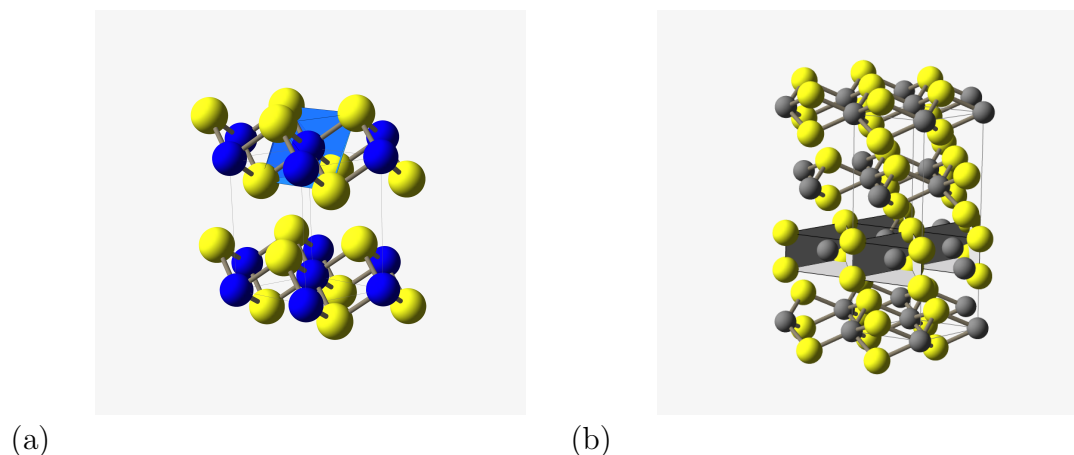


Abbildung 16: Kristallstrukturen und der Koordinationspolyeder des Metallatoms von SnS₂ (a) und 3R-NbS₂(b).

Die Metallatome sind von sechs Chalkogenidatomen koordiniert, die entweder ein

Oktaeder oder ein trigonales Prisma bilden. Die Stapelfolge der Schichten kann stark variieren und führt zur Ausbildung einer Vielzahl von Polytypen. Die Benennung der Polytypen erfolgt nach der modifizierten Gard-Notation (Guinier et al., 1984). Die Bindungen in den Schichten sind überwiegend kovalent, zwischen den Schichten bestehen hingegen nur van-der-Waals-Bindungen. Die Strukturen der beiden untersuchten Verbindungen SnS₂ und 3R-NbS₂ sind in Abbildung 16 dargestellt und die Strukturdaten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die

Tabelle 2: Strukturdaten der beiden untersuchten Dichalkogenide SnS₂ (Palosz et al., 1990) und 3R-NbS₂(Morosin, 1974; Powell und Jacobson, 1981).

SnS ₂					3R-NbS ₂				
<i>P</i> $\bar{3}$ <i>m</i>					<i>R</i> 3 <i>mH</i>				
<i>a</i> =3.649(1) Å, <i>c</i> =5.901(9) Å					<i>a</i> =3.3285(4) Å, <i>c</i> =17.910(4) Å				
Atom	Wyck. Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Atom	Wyck. Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Sn	1 <i>a</i>	0	0	0	Nb	3 <i>a</i>	0	0	0
S	2 <i>d</i>	2/3	1/3	0.25	S	3 <i>a</i>	0	0	.2464(1)
					S	3 <i>a</i>	0	0	.4201(2)

Untersuchungen zum Hochdruckverhalten der beiden Verbindungen wurden auf dem in Abschnitt 2.3.1 beschriebenen Image-Plate-Diffraktometer im Kieler Labor durchgeführt. Das Kompressionsverhalten von 3R-NbS₂ wurde bis zu einem Maximaldruck von 14 GPa untersucht. Die Kompressibilität der Gitterparameter (Abbildung 17a) ist stark anisotrop. Die Struktur ist in Richtung der *c*-Achse etwa 2.5 mal stärker kompressibel als parallel zur *a*-Achse. Die Anpassung einer Birch-Murnaghan-EoS dritter Ordnung (Birch, 1978) ergab die Werte 57(1) GPa für den Bulkmodul *B*₀ und 8.6(9) für dessen Druckabhängigkeit *B*'. Auffällig ist hierbei die sehr starke Druckabhängigkeit des Bulkmoduls.

Eine Strukturverfeinerung war aus den Meßdaten nicht möglich, jedoch konnte aus kristallchemischen Betrachtungen der Struktur ein möglicher Kompressionsmechanismus abgeleitet werden. Die Struktur besteht aus Schichten von kantenverknüpften trigonalen NbS₆-Prismen (Abbildung 16b). Da die Bindungen innerhalb der Schichten stärker als zwischen den Schichten sind, kann das Schließen der van-der-Waals-Lücke als hauptsächlicher Kompressionsmechanismus angenommen werden.

Das Mineral Berndtit, SnS₂, wurde bis zu einem Druck von 8 GPa mit Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Zusätzlich wurden quantenmechanische Rechnungen bis zu einem Druck von 10 GPa durchgeführt. Die Druckabhängigkeit der

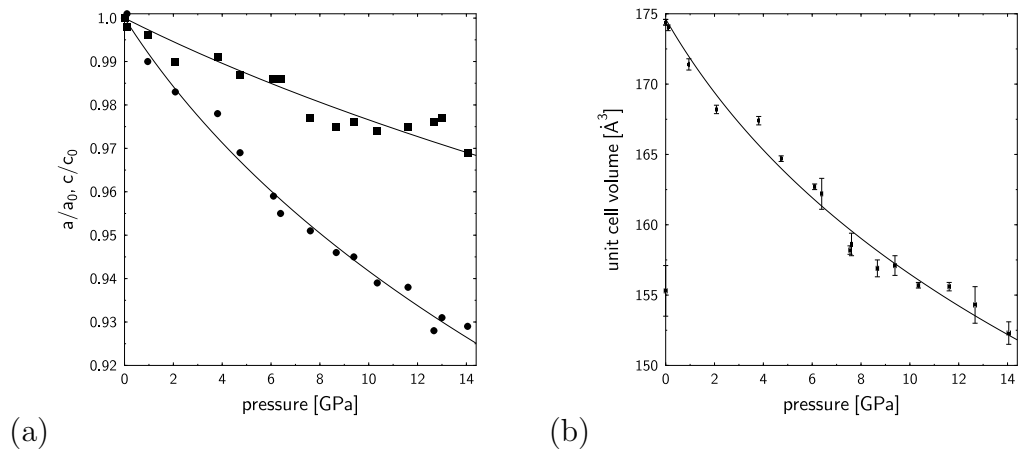


Abbildung 17: (a) Druckabhängigkeit der normierten Gitterparameter. Die Quadrate repräsentieren a/a_0 und die Kreise c/c_0 . Die Kurven entsprechen angepaßten Zustandsgleichungen. Die Abbildung (b) zeigt die Druckabhängigkeit des Elementarzellenvolumens. Die Kurve entspricht einer Anpassung mit einer Birch-Murnaghan-EoS dritter Ordnung.

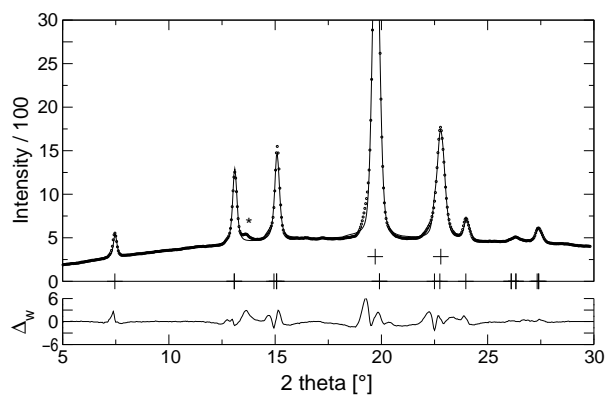
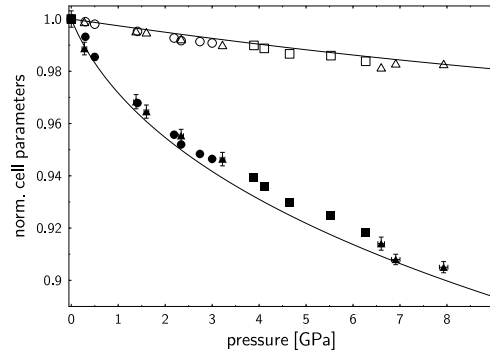
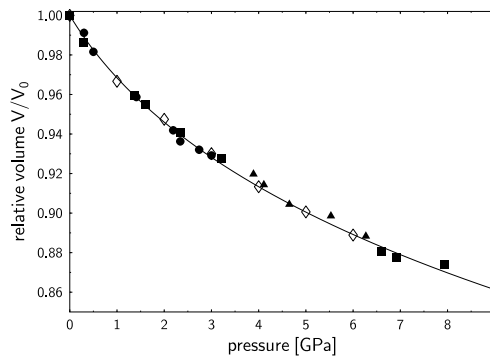


Abbildung 18: Rietveld-Verfeinertes Pulverdiffraktogramm, aufgenommen bei einem Druck von 5.53(2) GPa.

Kristallstruktur konnte aus den Pulverdaten bestimmt werden. In Abbildung 18 ist das Ergebnis der Rietveldverfeinerung eines bei einem Druck von 5.53(2) GPa gemessenen Pulverdiffraktogramms gezeigt.



(a)



(b)

Abbildung 19: (a) Druckabhängigkeit der normierten Gitterparameter. Die offenen Symbole repräsentieren a/a_0 und die gefüllten c/c_0 aus drei verschiedenen Meßreihen. Die Kurven entsprechen angepaßten Zustandsgleichungen an die Werte aus den quantenmechanischen Rechnungen. Die Abbildung (b) zeigt die Druckabhängigkeit des normierten Elementarzellen volumens. Die geschlossenen Symbole entsprechen den Werten aus drei verschiedenen Meßreihen, die offenen den Ergebnissen der quantenmechanischen Rechnungen. Die Kurve repräsentiert eine Anpassung einer Birch-Murnaghan-EoS dritter Ordnung an die gemessenen Datenpunkte.

Die Druckabhängigkeit der Gitterparameter ist in Abbildung 19a dargestellt. Es ist, wie auch für 3R-NbS₂ bereits beobachtet, eine starke Anisotropie in den linearen Kompressibilitäten zu erkennen. Die Bestimmung der linearen Kompressibilitäten k parallel zur a -Achse aus den Messungen und Rechnungen ergab Werte von 0.0022(4) GPa⁻¹ und 0.0024 GPa⁻¹, parallel zur c -Achse 0.025(5) GPa⁻¹ und 0.0285. Berechnungen der linearen Kompressibilität aus den mit *ab-initio*-Rechnungen bestimmten Tensor der elastischen Konstanten ergeben Werte von 0.0019 GPa⁻¹ parallel zu a und 0.0297 GPa⁻¹ parallel c . Die gemessenen und berechneten Werte zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Die Druckabhängigkeit des relativen Elementarzellenvolumens ist in Abbildung 19b gezeigt. Die Anpassung einer Birch-Murnaghan EoS dritter Ordnung an die Druck/Volumen-Daten ergab, wie auch bereits im 3R-NbS₂ beobachtet, starke Druckabhängigkeit des Bulkmoduls ($B_0=27.9(9)$ GPa, $B'=10.7(7)$). Die aus den Rechnungen bestimmten Werte von $B_0=28.4(7)$ GPa und $B'=10.5(6)$ stimmen sehr gut mit den Werten aus den Messungen überein. Die aus der Strukturverfeinerung gewonnenen Informationen ermöglichen die Ableitung des Kompressionsmechanismus von SnS₂. In Abbildung 20 ist die Druckabhängigkeit der Bindungslängen dargestellt. Der

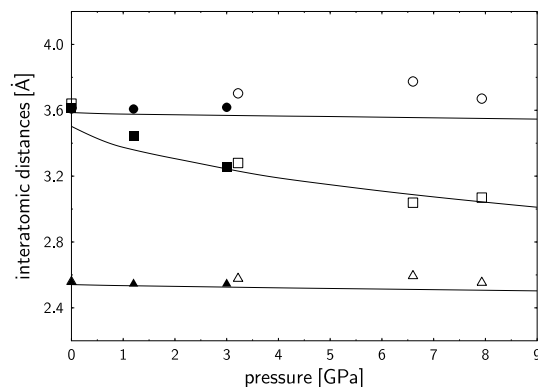


Abbildung 20: Druckabhängigkeit der Bindungslängen im SnS₂. Die Sn-S Abstände werden durch Dreiecke, die S-S-Abstände zwischen den Schichten durch Quadrate und die S-S-Abstände innerhalb der Schichten durch Kreise repräsentiert. Die Linien sind Anpassungen an die Werte aus den *ab-initio*-Rechnungen

Hauptkompressionsmechanismus ist, wie bereits für 3R-NbS₂ postuliert, die Reduzierung der van-der-Waals-Lücke zwischen den Schichten. Dieser Hauptmechanismus untergliedert sich allerdings in zwei Mechanismen: Erstens die Verkürzung

der Abstände zwischen den Schichten und zweitens ein Ausdehnung der Schichten entlang der c -Achse, also der Stapelrichtung. Die Ursache hierfür ist die Inkompressibilität der Sn-S-Bindung in den Schichten. Aus den quantenmechanischen Rechnungen wurde die Druckabhängigkeit der elektronischen Bandlücke im SnS₂ bestimmt. Es zeigt sich, daß es zu einer Verringerung der Bandlücke kommt, aber ein Halbleiter zu Halbmetall Übergang wie im isotypen TiS₂ (Allan et al., 1998) wurde nicht beobachtet.

Literatur

- Allan, D., Kersey, A., Clark, S., Angel, R. und Ackland, G. (1998). High-pressure semiconductor-semimetal transition in TiS₂. *Phys. Rev. B* **57** 5106–5110
- Birch, F. (1978). Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300°. *J. Geophys. Res.* **83**
- Blaha, P. (1991). Electronic structure and electric field gradients in 2H-TaS₂, LiTaS₂ and SnTaS₂. *J. Phys.: Cond. Matter* **3** 9381–9393
- Bryushinin, M., Dubrovsky, G. und Sokolov, I. (1999). Non-steady-state photocurrents in SnS₂ crystals. *Appl. Phys. B* **68** 871–875
- Chianelli, R., Daage, M. und Ledoux, M. (1994). Fundamental studies of transition metal sulfide catalytic materials. *Adv. Catal.* **40** 177–232
- Guinier, A., Bokij, G., Boll-Dornberger, K., Cowley, M., Āurovič, S., Jagodzinski, H., Krishna, P., de Wolff, P., Zvyagin, P., Cox, B., Goodman, D., Hahn, T., Kuchitsu, K. und Abrahams, S. (1984). Nomenclature of polytype structures. *Acta Cryst. A* **40** 399–404
- Lefebvre-Devos, I., Olivier-Fourcade, J., Jumas, J. und Lavela, P. (2000). Lithium insertion mechanism in SnS₂. *Phys. Rev. B* **61** 3110–3116
- Morosin, B. (1974). Structure refinement on NbS₂. *Acta Cryst. B* **30** 551–552
- Palosz, B., Steurer, W. und Schulz, H. (1990). Refinement of SnS₂ polytypes 2H, 4H and 18R. *Acta Cryst. B* **46** 449–455
- Powell, D. und Jacobson, R. (1981). The crystal structure of 3R-Nb_{1.06}S₂. *J. Solid State Chem.* **37** 140–143
- Xu, S., Miller, C., Diol, S., Gao, Y., Martell, D., Mason, M., Muentzer, A., Sharp, L., Parkinson, B. und Miller, R. (1997). Ultrafast electron dynamics in two dimensional layered systems: two-phonon photoemission studies of SnS₂. *Chem. Phys. Lett.* **272** 209–218

7 Hochdruckuntersuchungen an $\alpha\text{-PbF}_2$

Die Ergebnisse aus der Publikation,

L. Ehm, K. Knorr F. Mädler, H. Voigtländer, E. Busetto, A. Cassetta, A. Lausi & B. Winkler,
High-pressure X-ray diffraction study on $\alpha\text{-PbF}_2$, Journal of Physics and Chemistry of Solids (2003) im Druck,

sind im folgenden Kapitel zusammengefaßt.

Bleifluorid liegt bei Normalbedingungen in zwei unterschiedlichen Modifikationen vor: dem im Fluorit-Strukturtyp kristallisierenden $\beta\text{-PbF}_2$ und dem $\alpha\text{-PbF}_2$, welches die Struktur des orthorhombischen Cotunnit-Strukturtyp besitzt (Abbildung 21). Welches der beiden Polymorphe bei Normalbedingungen thermodynamisch stabil ist, ist bisher nicht geklärt. Die Cotunnit-Struktur wird aus gewellten Schichten von dreifach überkappten trigonalen PbF_9 -Prismen gebildet, die entlang der a -Achse gestapelt sind. Entlang der b -Achse sind die dreifach überkappten trigonalen PbF_9 -Prismen über Kanten miteinander verbunden.

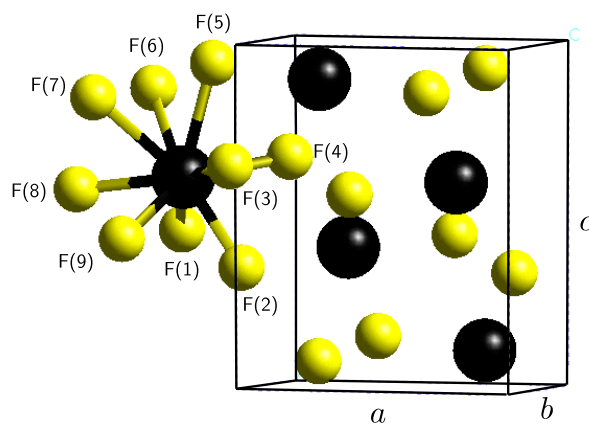


Abbildung 21: Schematische Darstellung der $\alpha\text{-PbF}_2$ Struktur. Die schwarzen Kugeln stellen Pb^{2+} und die gelben Kugeln F^- dar. Um das Blei-Ion ist die erste Koordinationssphäre gezeigt, hierbei besetzen F(1), (5), (8), (9) und F(2), (3), (4), (6) und (7) symmetrieäquivalente Positionen.

Das Hochdruckverhalten von β -PbF₂ wurde bereits von verschiedenen Autoren theoretisch und experimentell untersucht (Lorenzana et al., 1997; Hull und Keen, 1998; Costales et al., 2000). Das strukturelle Verhalten von α -PbF₂ unter Druck ist experimentell bisher noch nicht untersucht worden. Die Messungen an Pulvern in einer Diamantstempelzelle wurden an der Synchrotronstrahlungsquelle ELETTRA in Triest (Italien) an der Beamline 5.2R durchgeführt. Die Diffraktogramme wurden von Raumdruck bis zu einem Maximaldruck von 6.55(8) GPa aufgenommen. In Abbildung 22 ist ein typisches Diffraktogramm der Meßreihe dargestellt. Die Struktur des α -PbF₂ wurde aus den Pulverdiffraktogrammen mit der Riet-

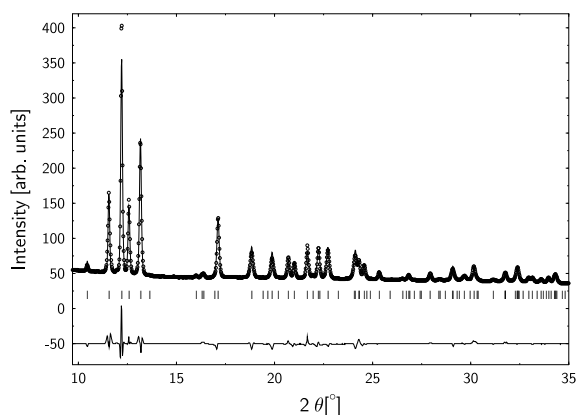


Abbildung 22: Rietveldanpassung an ein bei 3.8(1) GPa aufgenommenes Pulverdiffraktogramms von α -PbF₂. Unterhalb des Diffraktogramms und der Anpassung sind die berechneten Reflexpositionen und die Differenzkurve abgebildet.

veldmethode verfeinert. Der Verlauf der relativen Gitterparameter als Funktion des Drucks ist in Abbildung 23 dargestellt. Eine Anisotropie in der Kompressibilität entlang der drei Gitterparameter ist deutlich zu erkennen. In Abbildung 24 ist die Druckabhängigkeit des Volumens gezeigt. Die Anpassung einer Birch-Murnaghan-EoS dritter Ordnung (Birch, 1978) ergab das Volumen bei Nulldruck $V_0=194.14(4) \text{ \AA}^3$, den Bulkmodul $B_0=47.0(6) \text{ GPa}$ und die Druckabhängigkeit des Bulkmoduls $B'=7.9(4)$. Es ergibt sich wiederum eine sehr starke Druckabhängigkeit des Bulkmoduls, wie es für eine Schichtstruktur typisch ist (siehe auch Abschnitt 6). Die Auswirkungen von Druck auf eine Struktur wird zumeist nur auf Basis von Veränderungen in den Bindungsabständen und Bindungswinkeln disku-

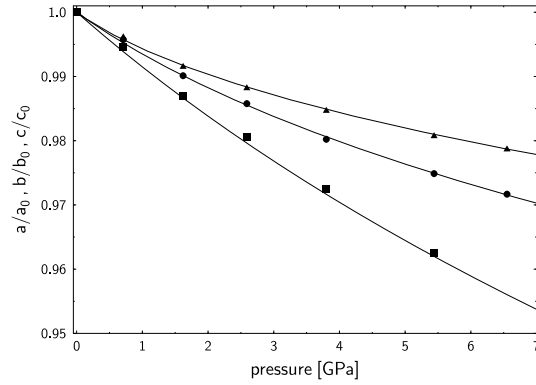


Abbildung 23: Verlauf der Gitterparameter als Funktion des Drucks. Eine Anisotropie in der Kompressibilität der a (Quadrate) b (Kreise) und c (Dreiecke) Richtungen ist deutlich zu erkennen. Die Kurven sind Anpassungen mit einer Birch-Murnaghan-EoS dritter Ordnung.

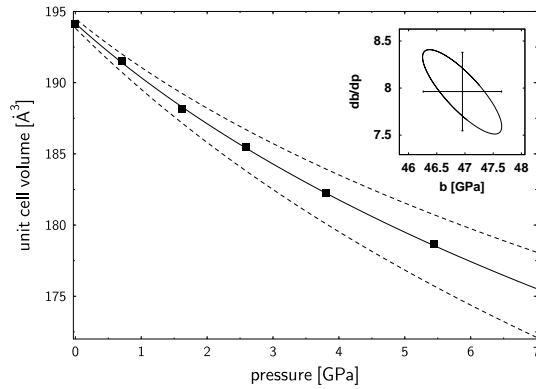


Abbildung 24: Verlauf des Elementarzellenvolumens als Funktion des Drucks. Die durchgezogene Kurve entspricht der Anpassung einer Birch-Murnaghan-EoS dritter Ordnung, die gestrichelten Linien begrenzen den 95 %-Vertrauensbereich um die angepaßte EoS. Im Ausschnitt ist das 1σ Fehlerellipsoid von B_0 und B' für die Anpassung dargestellt.

tiert. Sinnvoll erscheint aber eine zusätzliche Betrachtung der Koordinationspolyeder in der Struktur. Deshalb wurde die Deformation des Koordinationspolyeders vom Blei-Ion analysiert. Hierzu wurde die Methode des kontinuierlichen Symmetriemaßes, CSM; nach Pinsky und Avnir (1998) verwandt. Die Methode beruht auf dem Vergleich eines idealen Polyeders mit dem real in der Struktur vorhandenen. Das Blei-Ion ist im α -PbF₂ von neun Fluor-Ionen koordiniert. Das ideale Koordinationspolyeder ist ein dreifach überkapptes trigonales Prisma. Dieses ist in Abbildung 21 dargestellt, wobei die Fluor-Ionen 5, 6, 7 und 1, 2, 9 die Pinaukoidflächen des Prismas bilden und die Fluor-Ionen 3, 4, 8 die Kappen auf den Prismenflächen. Für ein ideales dreifach überkapptes trigonales Prisma wurden von Kepert (1982) die Kantenlängen als Funktion des Radius einer umspannenden Kugel, auf der sich alle Liganden befinden, definiert. Dieses ideale dreifach überkappte trigonale Prisma wurde in die Punktmenge der experimentell bestimmten Koordinaten des Koordinationspolyeders des Blei-Ions eingebettet. Es wurden die Lage des Zentrums, die Orientierungswinkel und der Radius des dreifach überkappten trigonalen Prismas optimiert. Abweichend von der Idealgeometrie wurde ein weiterer Parameter in die Optimierungen eingeführt, der eine elliptische Verzerrung gemäß der trigonalen Symmetrie des Prismas zuläßt. Die Ergebnisse der Optimierung sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3: Geometrieänderung des Koordinationspolyeders im α -PbF₂ mit dem Druck. Die tabellierten Werte sind der mittlere Fluorabstand vom gemeinsamen Zentroid aller Fluor-Ionen des Koordinationspolyeders d_{mF} , die Streuung σ der Fluorabstände um den Mittelwert d_{mF} , der Abstand des Blei-Ions vom Zentroid der neun Fluor-Ionen Pb_{exc} , der minimale Abstand d und der mittlere Abstand pro Koordinate $d/coord$ zwischen dem beobachteten und eingebetteten idealen Polyeder. Die Deformation ist im CSM-Maß nach Pinsky und Avnir (1998) angegeben, und der Quotient $r_q = r_s/r_e$ der Radius der Umkugel des Prismas (r_s) und der Kappen (r_e) gibt ein Maß für die Elliptizität.

p [GPa]	d_{mF} [Å]	σ [Å]	Pb_{exc} [Å]	d [Å]	$d/coord$ [Å]	CSM	r_q
0.00(4)	2.6574	0.557	0.3049	0.8803	0.033	1.378	1.062
1.62(5)	2.6324	0.564	0.3002	0.9350	0.035	1.492	1.024
3.80(9)	2.6098	0.598	0.3023	1.1464	0.042	1.859	1.003
5.44(9)	2.5857	0.477	0.2458	0.8787	0.033	1.455	1.052
6.55(8)	2.5767	0.627	0.2849	0.9667	0.036	1.607	1.006

Die Idealgeometrie eines dreifach überkappten trigonalen Prismas ergibt einen CSM-Wert von 1. Das Koordinationspolyeder im α -PbF₂ ist bei Raumdruck ge-

genüber der Idealgeometrie verzerrt. Das Blei-Ion befindet sich nicht im Zentroid der umgebenden Fluor-Ionen. Diese befinden sich nicht auf einer Kugeloberfläche ($r_q=1$), sondern auf der Oberfläche eines Ellipsoids. Mit zunehmenden Druck verringert sich die elliptische Anordnung der Fluor-Ionen (r_q) und das Blei-Ion verschiebt sich in die Richtung des Zentroids der Liganden. Der Mittelwert des Abstands der Fluor-Ionen zum Zentroid nimmt mit steigenden Druck ab, wohingegen ihre Streuung um den Mittelwert ungefähr gleich bleibt. Der CSM-Wert steigt mit zunehmenden Druck an, was einer zunehmenden Verzerrung des Koordinationspolyeders entspricht.

Literatur

- Birch, F. (1978). Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300°. *J. Geophys. Res.* **83**
- Costales, A., Blanco, M., Pandey, R. und Reico, J. (2000). Theoretical characterisation of the high-pressure phases of PbF₂. *Phys. Rev. B* **61** 11359–11362
- Hull, S. und Keen, D. (1998). Effect of hydrostatic pressure on the crystal structure and superionic behavior of lead(II)fluoride. *Phys. Rev. B* **58** 14837–14844
- Kepert, D. (1982). *Inorganic Stereochemistry*, Band 6 von *Inorganic Chemistry Concepts*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York
- Lorenzana, H., Klepeis, J., Lipp, M., Evans, W. und Radousky, H. (1997). High-pressure phases of PbF₂: A joint experimental and theoretical study. *Phys. Rev. B* **56** 543–551
- Pinsky, M. und Avnir, D. (1998). Continuous symmetry measure. 5. The classic polyhedra. *Inorg. Chem.* **37** 5575–5582

8 Zusammenfassung und Ausblicke

In der vorliegenden Arbeit wurden schichtförmige Sulfide und ein schichtförmiges Halogenid sowohl unter Normalbedingungen als auch unter hohem Druck untersucht. Dazu wurden die Methoden der Pulverdiffraktometrie, Mößbauerspektroskopie und quantenmechanischen Rechnungen herangezogen.

Zunächst wurde in die Methodik der Druckerzeugung mit einer Diamantstempelzelle und die Röntgenpulverdiffraktometrie unter hohem Druck eingeführt. Die für die Untersuchungen benutzten Diffraktometer wurden vorgestellt und die Notwendigkeit der Verwendung eines zweidimensionalen Detektors in der Hochdruckpulverdiffraktometrie dargestellt. Es wurde gezeigt, daß eine sorgfältige Datenanalyse die Strukturlösung und Strukturverfeinerung von Hochdruckkristallstrukturen aus zweidimensionalen Pulverdiffraktogrammen ermöglicht. Besonders herausgehoben wurde die Notwendigkeit der Verwendung realistischer Fehler der gemessenen Intensitäten in der Strukturverfeinerung und gezeigt, wie man diese unter Berücksichtigung der Zählstatistik von mehrfach gemessenen Datenpunkten erhält. Ebenfalls wurde eine auf der Zählstatistik basierende Methode entwickelt, die eine automatische Filterung von bei Hochdruckpulverdiffraktometrie unvermeidbar entstehender parasitärer Streuung erlaubt.

Trotz dieser Fortschritte in der Datenanalyse sind Verfeinerungen und Strukturlösungen von Hochdruckkristallstrukturen aus im Labor gemessenen Pulverdiffraktogrammen keine Routineuntersuchungen, die generell auf alle Arten von Verbindungen anwendbar wären. Für Kristallstrukturen mit monokliner oder trikliner Symmetrie, mit sehr großen Gitterparametern oder mehr als zwei freien strukturellen Parametern ist eine Strukturverfeinerung nicht möglich. Dies liegt vor allem an der mangelnden Auflösung des Labordiffraktometers und den ungenügenden Möglichkeiten zur Strahlkonfektionierung. Sowohl die Auflösung als auch die Möglichkeiten zur Strahlkonfektionierung könnte durch das Ausrüsten des Diffraktometers mit einem fokussierenden Multilayer-Spiegel verbessert werden.

Die Bestimmung von Zustandgleichungen aus im Labor gemessenen Hochdruckpulverdiffraktogrammen kann bereits mit einer vergleichbar hohen Präzision erfolgen, wie sie in der Hochdruckeinkristalldiffraktometrie erreicht wird. Der aufgrund der in Kiel zur Verfügung stehenden Diamantstempelzellen zugängliche Druckbereich von bis zu 15 GPa reicht aber nicht aus, um die Druckabhängigkeit des Bulkmoduls mit sehr hoher Genauigkeit zu bestimmen. Dies ist aber nötig, um Aussagen über das Hochdruckverhalten einer Verbindung aus der Extrapolation der Zustandgleichung zu experimentell nicht zugänglichen Drücken zu machen. Hierzu ist zu bemerken, daß die Erweiterung des experimentell zugänglichen Druckbe-

reichs nicht allein durch die Beschaffung einer neuen Diamantstempelzelle oder neuer Diamanten mit einer geringeren Culet-Größe für eine vorhandene Zelle erreicht werden kann. Das Erreichen höherer Drücke ist nämlich zwangsläufig an eine Verringerung des Probenvolumens gekoppelt, was zu einem geringeren Streusignal führt. Die entscheidende Einschränkung in den Hochdruck-Laborexperimenten ist die geringe Intensität konventioneller Röntgenröhren. Hier kann Abhilfe nur durch die Verwendung von leistungsfähigeren Quellen, wie einem Drehanodengenerator oder einer Mikrofokusquelle, geschaffen werden.

Die Hochdruckuntersuchungen an SnS_2 und 3R-NbS_2 zeigen, daß die Kompressibilität dieser Schichtverbindungen stark anisotrop ist. Für 3R-NbS_2 konnte die Zustandgleichung bestimmt und ein möglicher Kompressionsmechanismus abgeleitet werden. Die druckinduzierten Änderungen in der Struktur von SnS_2 konnten aus Hochdruckpulverdaten gewonnen werden. Dies ermöglichte eine direkte Bestimmung des Kompressionsmechanismus, der eine Kombination aus dem Schließen der van der Waals-Lücke und einer Zunahme der Schichtdicke ist. Leider reichte der im Laborexperiment erreichbare Maximaldruck nicht aus, um ein vollständiges Schließen der van-der-Waals-Lücke herbeizuführen, was voraussichtlich drastische Änderungen der Struktur und der physikalischen Eigenschaften bewirken würde. Eine weitere Untersuchung dieser Verbindungen bei höheren Drücken erscheint lohnend.

Als Modellsystem für eine Interkalationsverbindung der Schichtchalkogenide wurde $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$ untersucht. Die Eisenpositionen in der van-der-Waals Lücke wurden bestimmt, und es zeigte sich nur geringe strukturelle Änderungen im Vergleich zur eisenfreien Verbindung 2H-NbS_2 . Aus Mößbauerspektroskopiemessungen konnten die Valenz und der Spin des Eisens bestimmt werden.

Am Beispiel von $\alpha\text{-PbF}_2$ wurde gezeigt, daß der Deformationsmechanismus eines Koordinationspolyeders unter Druckeinwirkung mit der Verwendung von kontinuierlichen Symmetriemaßen quantifiziert werden kann.

Die Kombination der Ergebnisse der komplementären Methoden Hochdruckpulverdiffraktometrie und quantenmechanische Rechnungen ist eine leistungsfähige Ergänzung zu bereits etablierten Hochdruckmethoden. Sie erlaubt nicht nur eine Aussage über die Verlässlichkeit der Rechnungen, sondern auch über physikalische Eigenschaften, die mit den derzeit zur Verfügung stehenden Hochdrucktechniken experimentell nicht zugänglich sind.

A Wissenschaftliche Originalarbeiten

- Chall, M., Knorr, K., Ehm, L. und Depmeier, W. (2000). Estimating intensity errors of powder diffraction data from area detectors. *High Pressure Research* **17** 315–323
- Ehm, L., Knorr, K. und Depmeier, W. (2002a). High-pressure behaviour of 3R-NbS₂. *Z. Kristallogr.* **217** 522–524
- Ehm, L., Knorr, K., Mädler, F., Voigtländer, H., Busetto, E., Cassetta, A., Lausi, A. und Winkler, B. (2003). High-pressure X-ray diffraction study on α -PbF₂. *J. Phys. Chem. Solids* In print
- Ehm, L., Vogel, S., Knorr, K., Schmid-Beurmann, P. und Depmeier, W. (2002b). X-ray powder diffraction and ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy study on Fe_{0.47}NbS₂. *J. Alloys Comp.* **339** 30–34
- Knorr, K., Ehm, L., Hytha, M., Winkler, B. und Depmeier, W. (2001). The high pressure behaviour of SnS₂: X-ray powder diffraction and quantum mechanical calculations up to 10 GPa. *Phys. stat. sol. b* **223** 435–440
- Vogel, S., Ehm, L., Knorr, K. und Braun, G. (2002). Automated Processing of 2D Powder Data. *Adv. X-ray Anal.* **45**. In print

ESTIMATING INTENSITY ERRORS OF POWDER DIFFRACTION DATA FROM AREA DETECTORS

M. CHALL*, K. KNORR, L. EHM and W. DEPMEIER

*Institut für Geowissenschaften - Mineralogie, Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel, Olshausenstraße 40, D-24098 Kiel, Germany*

(Received 1 October 1999)

It is shown how error estimates for intensities derived from area detector data in powder diffraction experiments should be calculated. It is demonstrated that the uncritical application of standard weighting schemes to the derived one dimensional data in subsequent least-squares refinements results in meaningless goodness of fit values less than unity that prohibit the evaluation of the quality of the fit. Moreover, it is shown that the calculated estimated standard deviations of the fitted parameters can only be calculated correctly when the true uncertainties of the measured intensities are known.

Keywords: Intensity error estimation; Area detectors; Powder diffraction; Diamond anvil cell; High pressure; Data processing

INTRODUCTION

High-pressure powder-diffraction using a diamond anvil cell (DAC), an image plate detector, and synchrotron radiation is nowadays widely applied. Only rarely studies with conventional in-house sources have been conducted. In such cases special attention must be paid to the data processing, because of the intrinsically low peak-to-background ratio of the measured intensities.

To obtain a usual powder pattern from the two-dimensional data, the measured intensities have to be averaged. This process is called

*Address for correspondence: IfG - Mineralogie, Uni Kiel, Olshausenstr. 40, D-24098 Kiel. Tel.: +49 431 880 2692, Fax: +49 431 880 4457, e-mail: mc@min.uni-kiel.de

rebinning. The 2θ angles of all measured pixels must be calculated and all intensities falling into a certain 2θ range, or bin, are averaged. Thus, the mean intensities of each bin are obtained from many—usually a few thousand—independent measurements. Therefore, they can not be treated as simple one-dimensional data where each intensity is determined from a single measurement.

When unit cell parameters or other data are determined by fitting a diffractogram, the knowledge of correct intensities and their uncertainties is important, because otherwise no meaningful weighting scheme can be applied for the least-squares fit. In the case of one dimensional data standard counting statistics can be applied. But the analysis of two-dimensional data requires some care. In the following it will be shown how uncertainties of the averaged intensities of two-dimensional diffraction data have to be calculated and what is the effect of the use of wrong intensity errors.

INTENSITY ERROR ESTIMATION

Standard Counting Statistics

If, for a given diffraction angle, the diffracted intensity is measured many times a Poisson-distribution

$$P(I) = \lambda^I / I! \exp(-\lambda) \quad (1)$$

with mean intensity $\bar{I} = \lambda$ and standard deviation $\sigma = \sqrt{\lambda}$ is observed. For large \bar{I} , *i.e.*, $\bar{I} > 20$, this distribution can be well approximated by a Gaussian-distribution

$$P(I) = 1/(\lambda\sqrt{2\pi}) \exp -((I - \lambda)^2/(2\lambda)). \quad (2)$$

with the condition $\lambda = \bar{I} = \sigma^2$. The standard deviation of this distribution can be used as a measure of the uncertainty of the observed intensity, if only one measurement is performed. In this case \bar{I} remains unknown. Instead, the measured intensity I is used to calculate an error estimate:

$$\sigma = \sqrt{I}. \quad (3)$$

With 67% probability the mean intensity is within the thus calculated error interval of the measured intensity. Obviously, the percentage error of the measured intensity decreases with increasing intensity. For a 1% error at a 99% confidence level an intensity of 67000 counts is required [1].

Application to DAC Data

Under some circumstances such high intensities are impossible to achieve. For instance this is the case in high-pressure powder diffraction with a diamond anvil cell and a standard sealed X-ray tube where the measured intensities usually do not exceed a few hundred counts. Hence the error calculated from Eq. (3) is of the order of 10% for the strongest reflections and even higher for weak ones.

However, if a two-dimensional detector is used each intensity is measured many times and thus the precision of the calculated mean intensities is better than given by Eq. (3). This is illustrated by Figure 1, where data, measured on an image plate and converted to a 2θ scale, are shown. The dots represent 2.5% of all raw data points falling into the shown interval. As expected, the scatter in the raw data is well

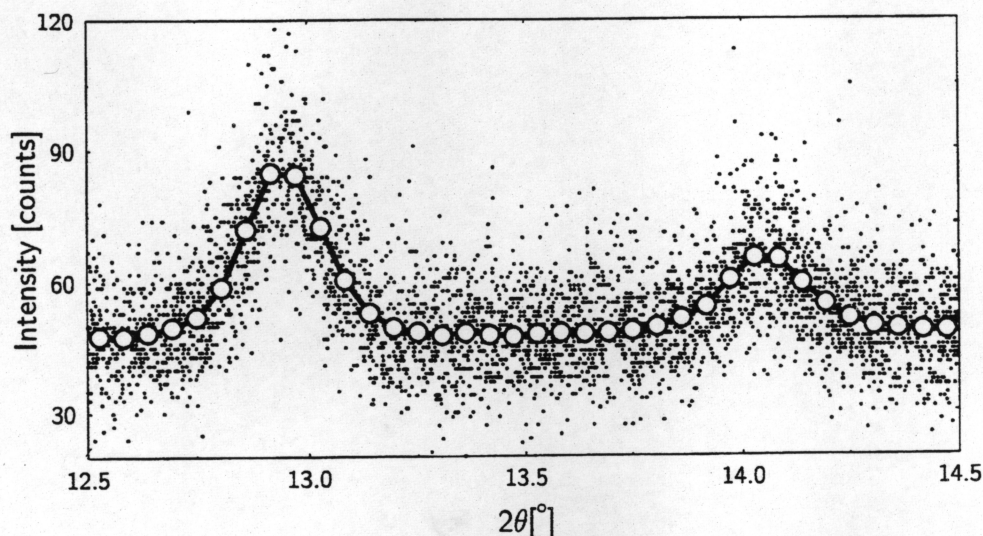


FIGURE 1 Part of a diffractogram measured on an image plate detector. The averaged data (circles) and some (2.5%) randomly selected raw data points (dots) are shown. The scatter of the raw data is in the order of \sqrt{I} . The scatter of the averaged data is much smaller. Note that if one would assume an error of \sqrt{I} for the averaged data, at least the second peak had to be qualified as not observed.

estimated by Eq. (3). If the diffractogram were to be divided into equidistant 2θ bins and from each bin a raw data point chosen randomly, no peaks would be recognized. However, if all the data points falling into the same bin are averaged, two peaks become clearly visible (see Fig. 1, circles). Thus Eq. (3) is not appropriate to calculate the uncertainties of the averaged data. The reason is that Eq. (3) does not take into account the number of raw pixels falling into each bin.

Statistics for Multiply Measured Intensities

Since intensities for each 2θ bin are multiply measured in a two-dimensional experiment, their distribution is directly accessible and can be analyzed. Figure 2(a) shows such distributions for two background bins and Figure 2(b) for two bins in the tail of a weak reflection. The lines represent fits of Eq. (2) to the data. The good agreement indicates that the data are well described by a Poisson distribution. The small deviations are attributed to small systematic errors which probably arise from imperfections in the geometry correction during the rebinning process [2].

The width of the analyzed distributions are correctly estimated by the errors calculated from Eq. (3). But obviously, this width is no estimate of the uncertainty of the mean intensity, which instead is

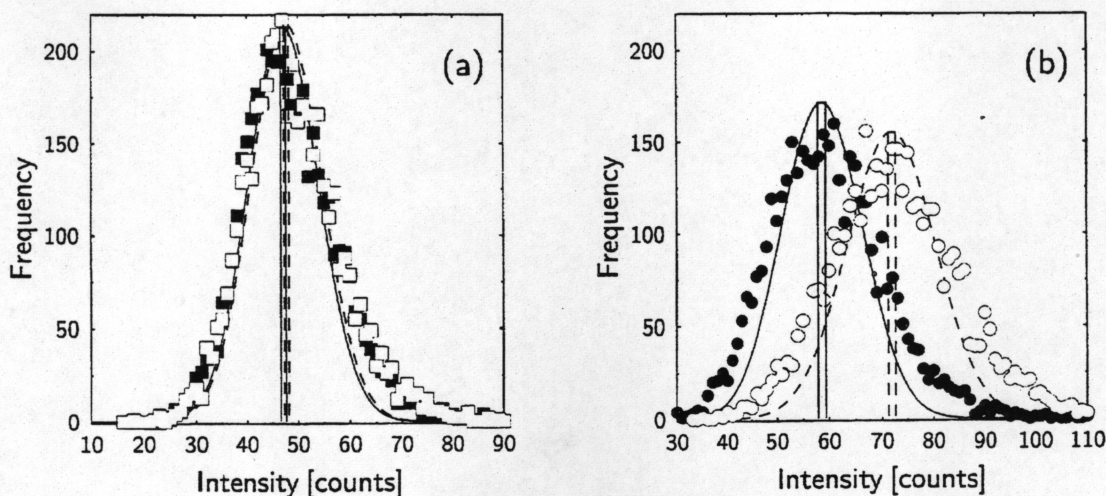


FIGURE 2 The intensity distributions of two neighboring bins (a) in the background and (b) on the tail of a weak peak. The distributions are Poisson-like. The lines are fits of Eq. (2) to the data. The vertical bars indicate the 99% confidence intervals of the mean intensities \bar{I} .

estimated by the 67% confidence interval of the mean,

$$a = \sigma / \sqrt{N}. \quad (4)$$

Here N is the number of raw data points from which \bar{I} is calculated. σ can either be estimated from the mean intensity

$$\bar{I} = 1/N \sum_i^N I_i \quad (5)$$

with

$$\sigma = \sqrt{\bar{I}} \quad (6)$$

or can directly be calculated from

$$\sigma^2 = 1/(N-1) \sum_i^N (\bar{I} - I_i)^2. \quad (7)$$

The 99%-confidence intervals for the mean intensities calculated from the data shown in Figure 2 are indicated by vertical parallel lines. In the case of the two background bins the means are, within error, equal. But in the case of the bins on the tail of a weak reflection the two mean intensities can be clearly distinguished although the two distributions strongly overlap. This overlap would prohibit their distinction with only one measurement.

Choice of Appropriate Bin Widths

In the preceding section, it has been shown that the number of pixels contributing to each 2θ bin influences how precise the mean intensity can be calculated. This number is influenced by two factors, the fixed diffraction angle of a bin and the variable bin width, which is an adjustable parameter.

With increasing diffraction angle the circumference of the circle of intersection between the detector plane and the corresponding Debye-Scherrer cone increases and thus the number of pixels falling into the respective 2θ bin. Additionally, the spatial area on the detector belonging to a certain 2θ bin becomes larger for higher diffraction angles. Therefore, with increasing 2θ the mean intensities are more

precisely determined. This is notable insofar, as the weak intensities at higher diffraction angles are determined with higher statistical precision.

To study the influence of the choice of the bin width on the result of a peak fit, the data shown in Figure 1 have been rebinned with various bin widths. The obtained one-dimensional data sets were analyzed by fitting two Voigt functions and a linear background. For each data set the goodness of fit (GoF),

$$\text{GoF} = \left[\frac{\sum w_i (I_i^o - I_i^c)^2}{O - P} \right]^2, \quad (8)$$

was calculated. The correct weights $w_i = 1/a^2$ were used. O denotes the number of bins in the fitted interval and P the number of fitted parameters (here $P = 10$). A fit is usually regarded as sufficiently good, when the GoF lies between 1.0 and 1.5 [5].

Figure 3(a) shows the influence of the bin width on the resulting GoF. With increasing number of bins the GoF falls monotonically and converges towards 1.2, which is in the expected range. As long as the bin widths are significantly smaller than the width of a reflection, the GoF is constant. The changing number of bins are compensated by the precision with which the mean intensities are calculated. Only if the number of bins is too small to resolve the diffraction peaks does the GoF increase because the model can not describe the broadened data resulting from this underbinning.

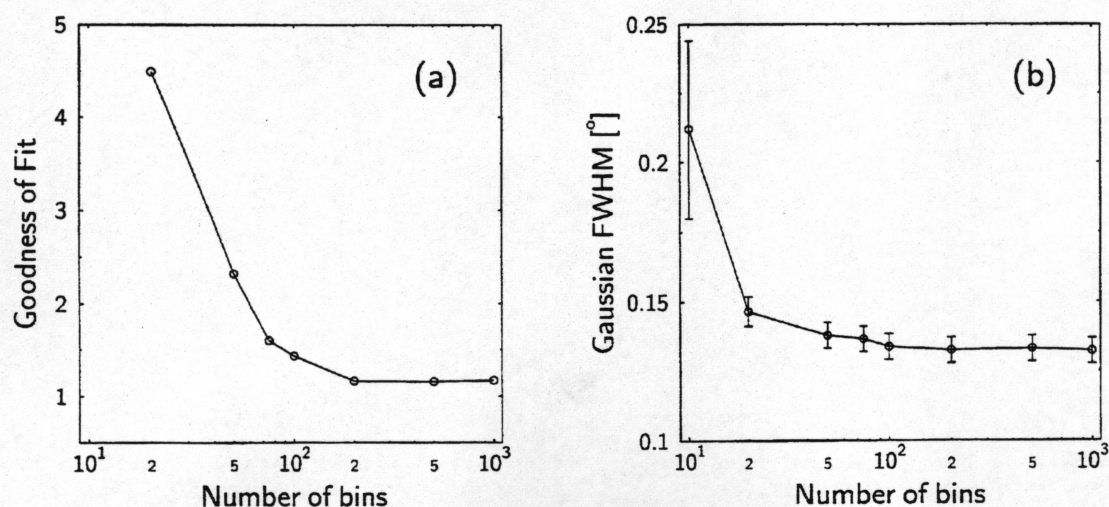


FIGURE 3 The dependence of (a) the Goodness of fit and (b) a selected fit parameter on the number of bins for a fit of a model to the data of Figure 1.

As an example for the influence of the binning on the fitted parameters, the Gaussian peak half width of a Voigt function is shown in Figure 3(b). For large numbers of bins, neither the estimated standard deviation (e.s.d.) of this parameter nor its value changes. But for bin widths that are too low, the broadening of the data leads to a systematic overestimation of the peak width and an increase of the e.s.d.'s.

In summary, the GoF and the e.s.d.'s of the fitted parameters are independent of the number of bins, unless the corresponding bin width is not smaller than $\approx 1/10$ of the full width at half maximum of the observed peaks. This is in agreement with recommendations for collecting data for pattern matching [3] and supports the opinion of Hammersley *et al.*, who report an improvement of resolution by a so called overbinning [2].

Effect of Wrong Error Estimates

To evaluate the effect of different error estimates on the determined parameters, the data from Figure 1, binned into 100 intervals, were fitted by the above described functions using different weighting schemes: the correct weights ($w_i = N_i^2/\sigma_i^2 = 1/\alpha^2$) used in the preceding paragraph, unit weights ($w_i = 1$), the default weights used by most powder diffraction software ($w_i = 1/I_i$), and the equivalent weights using the standard deviations calculated from Eq. (7) ($w_i = 1/\sigma_i^2$).

As mentioned above a GoF between 1.0 and 1.5 is expected for a good fit. Only the use of the correct weights $1/\alpha^2$ according to Eq. (4) yields a GoF in this range. All other weighting schemes result in unrealistically low GoF values less than unity (See Fig. 4(a)). This underlines the importance of the use of correct weights during least-squares fits, as otherwise the GoF can not be used to judge the quality of the fit.

Moreover, it can be seen from Figure 4(b) that wrong weighting schemes result in increasing e.s.d.'s, although the parameters themselves do not change significantly. Note that it is common practice to multiply the e.s.d.'s by the GoF. This is usually conservative as normally the GoF is larger than unity. But when too large errors are used the GoF becomes smaller than that by several orders

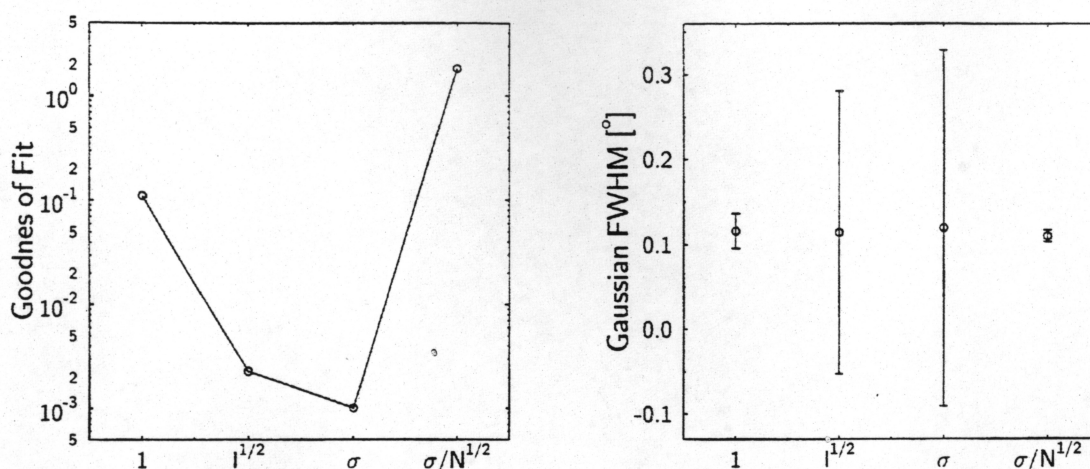


FIGURE 4 Influence of the weighting scheme on (a) the Goodness of fit and (b) a selected fit parameter for a fixed bin width.

of magnitude. This decrease overcompensates greatly the increase in the e.s.d.'s. Thus the uncertainties are strongly underestimated when multiplied with the GoF.

CONCLUSION AND OUTLOOK

It has been shown how reliable error estimates can be calculated during the rebinning process of area detector data. Instead of using the usual \sqrt{l} estimate, one has to take into account the number of contributing raw data pixels N to calculate a confidence interval a of the mean intensity \bar{l} from the standard deviation σ : $a = \sigma/\sqrt{N}$. In particular, the standard deviation σ is not a measure for the error of the mean intensity \bar{l} .

The choice of the bin width is of minor importance for fits of the data, as long as it does not fall below a minimal length. Note that this implies a certain overbinning of the data, as it is necessary for sharp diffraction peaks to use a finer binning than given by the radial detector resolution.

If the default error estimates of most powder diffraction software are used uncritically, the GoF becomes meaningless and the uncertainties of the fitted parameters erroneous. This stresses the importance of the use of correct error estimates.

The detailed analysis of the intensity distributions might open some new perspectives for the data analysis. A marked difference between

the calculated standard deviation and the square root of the mean intensity indicates, that the intensity is not Poisson-distributed and thus systematic errors are present. These errors might originate either from sample effects like texture or grain size or errors in the geometry correction. We would like to emphasize, that the standard deviation is a sensitive measure for the sharpness of the integrated diffraction pattern and might therefore be used in the geometry correction algorithm suggested by Pilz *et al.* [4].

Another application might be an outlier correction algorithm. The diamond diffraction peaks lead to deviation from an unimodal intensity distribution. Thus it might be possible to automatically fit the intensity distributions and to reject intensities from the diamonds or other sources.

References

- [1] Parrish, W., Powder and Related Techniques: X-ray Techniques In: Wilson, A. J. C., *International Tables for Crystallography*, Vol. C [Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 1992], pp. 42–79.
- [2] Hammersley, A. *et al.* (1996). *High Pressure Research*, **14**, 235.
- [3] Hill, R. and Madson, I. (1986). *J. Appl. Cryst.*, **19**, 10.
- [4] Pilz, R. O. *et al.* (1992). *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, 700.
- [5] Prince, E., Mathematical aspects of Rietveld refinement In: Young, R. A., *The Rietveld method* [Oxford University Press, Oxford, 1995], pp. 42–54.

The high-pressure behaviour of 3R-NbS₂

L. Ehm*, K. Knorr and W. Depmeier

Institut für Geowissenschaften, Kristallographie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, D-24098 Kiel, Germany

Received February 7, 2002; accepted April 26, 2002

Abstract. The high pressure behaviour of 3R-NbS₂ has been investigated by angle-dispersive X-ray powder diffraction using diamond anvil cells up to 14 GPa. The compression behaviour of the structure is highly anisotropic. The compressibility perpendicular to the layers is 2.5 times higher than within the layers. The fit of a 3rd-order Birch-Murnaghan equation of state gave a volume at zero pressure $V_0 = 174(1) \text{ \AA}^3$ and a bulk modulus $b_0 = 57(1) \text{ GPa}$, with a pressure derivative $b' = 8.6(5)$.

Introduction

Transition metal dichalcogenides and their intercalation compounds attracted significant attention due to their superconductivity [1] and their potential use in solid state batteries [2] and catalytic processes in petrochemical industry [3]. NbS₂ crystallises in a quasi two dimensional structure. Layers of trigonal edge-sharing NbS₆ prisms are stacked onto each other along the [001] direction. The intra-layer bonding is predominantly covalent, whereas the layers are connected by van-der-Waals forces. Different stacking sequences of the NbS₂ layers lead to the formation of two polytypes, the hexagonal 2H-NbS₂ [4] with two NbS₂ layers, and the rhombohedral 3R-NbS₂ [5, 6] with three layers per unit cell, according to the modified Gard notation [7]. The 3R polymorph crystallises in the space group $R\bar{3}m$ (no. 160) with the unit cell parameters of $a = 3.3285(4)$ and $c = 17.910(4) \text{ \AA}$. All atoms are located on the Wyckoff position $3a$ (0, 0, z) with $z = 0$ for niobium and $z = 0.2464(1)$ and $0.4201(2)$ for the sulphur atoms, respectively [5, 6]. The layer structure causes a strong anisotropy in the physical properties e.g. resistivity and compressibility [1, 9]. At ambient conditions NbS₂ is a metal [8].

The effect of pressure on the critical temperature of superconductivity, as well as the compressibility of 3R-NbS₂ has been investigated up to 1 GPa [9]. The authors found the linear compressibilities $k \parallel a = 0.0016(4) \text{ GPa}^{-1}$ and $k \parallel c = 0.011(4) \text{ GPa}^{-1}$ from their X-ray diffraction measurement using a piston-cylinder apparatus and a slight pressure dependence of the superconducting transition temperature T_c . However, the extension of the pressure

range beyond 1 GPa is of interest, because pressure leads to changes in the electronic bands, which may be associated with a structural phase transition [10].

Here we present the results of a high-pressure X-ray powder diffraction study on 3R-NbS₂ up to 14 GPa.

Experimental

The sample of 3R-NbS₂ was prepared by sintering a stoichiometric mixture of the elements for 10 days at 1125 K. The composition of the sample was verified by electron micro-probe analysis using a Cameca "Camebax Micro-beam". The polytype of the sample was determined by conventional powder diffraction. The high pressure data were collected with a MAR2000 image plate diffractometer with a wavelength of 0.5608 \AA (Ag $K\alpha$). A silicon (111) monochromator was applied in the incident beam for the suppression of the background and $\lambda/2$ reflections from the gasket material. Pressure was applied through a Merrill-Bassett type diamond anvil cell [11] with an Inconel gasket. As the pressure transmitting medium a 16:3:1 mixture of methanol:ethanol:water was used [12]. The ruby fluorescence method using the pressure scale of Piermarini *et al.* [13] was used to determine the pressure. The sample to detector distance was determined by measuring the sample in the uncompressed cell. The geometry correction for the radial integration of the two-dimensional data and the transformation into standard one-dimensional powder patterns were performed using FIT2D [14]. The single reflections were fitted with Gaussian peak shape function and a 3rd-order polynomial for the background with the program MFit [15]. The unit cell parameters were calculated using the refinement program REFCEL [16].

Results and discussion

Diffraction patterns were collected up to 14 GPa. The pressure dependence of the normalised lattice parameters a/a_0 and c/c_0 and of the unit cell volume are given in Figures 1 and 2, respectively.

A 3rd-order Birch-Murnaghan equation-of-state was used to determine the unit cell volume at pressure of 0 GPa, V_0 , the bulk modulus b_0 and its pressure dependence $b' = \partial b_0 / \partial p$ [17]. Values of $V_0 = 174(1) \text{ \AA}^3$,

* Correspondence author (e-mail: ehm@min.uni-kiel.de)

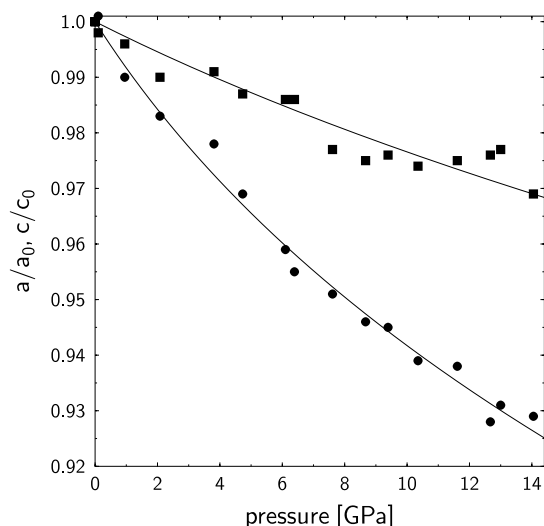


Fig. 1. Variation of the normalised cell parameters for 3R-NbS₂ with pressure. The squares correspond to a/a_0 and the circles represent c/c_0 . The experimental errors bars correspond to the size of the symbols. The lines are guides for the eyes.

$b_0 = 57(1)$ GPa and $b' = 8.6(5)$ were obtained. V_0 agrees well with the data given by Morosin [5] and Powell and Jacobson [6] for the unit cell volume at ambient conditions. The linear compressibility k was derived by fitting linear functions to the unit-cell parameters a and c at pressures up to 1.5 GPa. The resulting values are given in Table 1. The compression behaviour is highly anisotropic with compressibility parallel to the c axis being 2.5 times higher than parallel the a axis. The anisotropy of the compression is in the order of magnitude for related transition-metal dichalcogenides e.g. TiS₂ [18], 2H-MoS₂ [20, 21] and 2H-NbSe₂ [9, 21] but less pronounced than in SnS₂ [19] (see Table 1).

The data for the linear compressibilities for 3R-NbS₂ given by Jones et al. [9] are in good agreement with our values for the c direction. However, the $k \parallel a$ values differ by a factor of two. The compressibility data for 2H-NbSe₂ given by Flack [21] and Jones et al. [9] are likewise significantly different. Hence, one might attribute the differ-

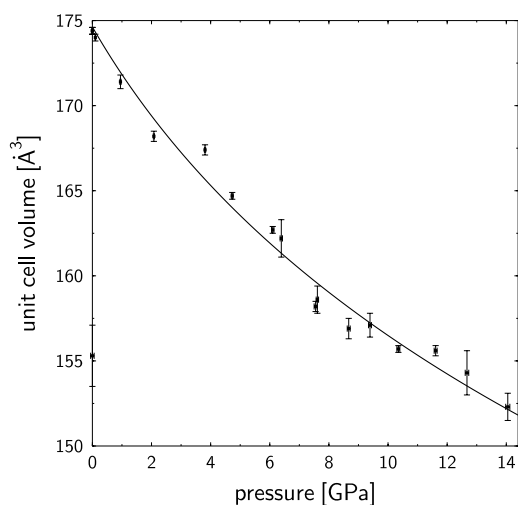


Fig. 2. Pressure dependence of the unit cell volume of 3R-NbS₂. The line is a fit of a 3rd-order Birch-Murnaghan equation-of-state to the data points.

Table 1. Values for the linear compressibility parallel to the a and c axis for several metal dichalcogenides.

	$k \parallel a$ [GPa ⁻¹]	$k \parallel c$ [GPa ⁻¹]	Reference
3R-NbS ₂	0.0039(3)	0.010(4)	this work
3R-NbS ₂	0.0016(4)	0.011(4)	[9]
1T-TiS ₂	0.0043(3)	0.017(2)	[18]
1T-SnS ₂	0.0022(4)	0.025(5)	[19]
2H-MoS ₂	0.0034(1)	0.0164(3)	[20]
2H-MoS ₂	0.0033(1)	0.0170(2)	[21]
2H-NbSe ₂	0.0041(4)	0.0162(5)	[9]
2H-NbSe ₂	0.0015(3)	0.011(1)	[21]

ences in the linear compressibilities along the a axis to experimental uncertainties in the work of Jones et al. [9].

The strong anisotropy in the compression can be understood by considering of the different types of bonding in the structure. The lowest compressibility is found parallel to the a axis, where the structure consists of layers of covalent bonded trigonal NbS₆ prisms, whereas the layers are connected by van-der-Waals forces along the c direction. The compressibility parallel to the stacking direction c is 2.5 times stronger. This can be attributed to the ease with which the distance between the van-der-Waals bonded layers can be reduced compared to distorting the covalent bonded trigonal prisms which would require considerably more energy. In the pressure range investigated, the data reveal that there is no phase transition or discontinuity in the compression of 3R-NbS₂.

Unfortunately, the quality of the data was not sufficient for a structure refinement. However, considering closely related structures e.g. TiS₂ [18] and SnS₂ [19] the following compression mechanism is proposed: The reduction of the van-der-Waals gap is the main compression mechanism, manifested in the strong change of the interlayer S–S distances. The lengths of covalent metal-sulphur bonds in the layers should remain almost constant. Therefore, the compression in the a direction should result in slight changes in the metal-sulphur angles in the trigonal prisms, resulting in an expansion of the layer-thickness under pressure. This mechanism is additionally supported by force field calculations on 2H-MoS₂ [20].

Acknowledgments. This research was performed within the framework of the Kieler Forschergruppe on “Wachstum und Grenzflächeneigenschaften von Sulfid- und Selenid-Schicht-Strukturen” which is funded by the German Science Foundation DFG (FOR 353/1-2 and De 412/21-1). We thank Mrs. B. Mader for performing the microprobe analysis.

References

- [1] Jérôme, D.; Berthier, C.; Molinié, P.; Rouxel, J.: Electronic properties of transition metal dichalcogenides: Connection between structural instabilities and superconductivity. *J. Phys.* **4** (1976) 125–135.
- [2] Whittingham, M. S.: Intercalation Chemistry and Energy Storage. *J. Solid State Chem.* **29** (1979) 303–310.
- [3] Chianelli, R. R.; Daage, M.; Ledoux, M. J.: Fundamental Studies of Transition Metal Sulfide Catalytic Materials, *Advances in Catalysis* **40** (1994) 177–232.
- [4] Jellinek, F.; Brauer, G.; Müller, H.: Molybdenum and niobium sulphides, *Nature* **185** (1960) 376–377.
- [5] Morosin, B.: Structure refinement on NbS₂. *Acta Cryst.* **B30** (1974) 551–552.

- [6] Powell, D. R.; Jacobson, R. A.: The crystal structure of $3R\text{-Nb}_{1.06}\text{S}_2$. *J. Solid State Chem.* **37** (1981) 140–143.
- [7] Guinier, A.; Bokij, G. B.; Boll-Dornberger, K.; Cowley, M.; Đur-ović, S.; Jagodzinski, H.; Krishna, P.; De Wolff, P. M.; Zvyagin, B. B.; Cox, D. E.; Goodman, P.; Hahn, Th.; Kuchitsu, K.; Abrahams, S. C.: Nomenclature of polytype structures. *Acta Cryst.* **A40** (1984) 399–404.
- [8] Kasowski, R. V.: Band structure of MoS_2 and NbS_2 . *Phys. Rev. Lett.* **37** (1973) 1175–1178.
- [9] Jones, R. E.; Shanks, H. R.; Finnemore, D. K.: Pressure effect on superconducting NbSe_2 and NbS_2 . *Phys. Rev.* **B6** (1972) 835–838.
- [10] Akbarzadeh, A.; Clark, S. J.; Ackland, G. J.: A theoretical study of selenium I under high pressure. *J. Phys.: Condens. Matter* **5** (1993) 8065–8074.
- [11] Merrill, L.; Bassett, W.: Miniature diamond anvil pressure cell for single crystal x-ray diffraction studies. *Rev. Sci. Instrum.* **45** (1974) 290–294.
- [12] Fujishiro, I.; Piermarini, G. J.; Block, S.; Munro, R. G.: High Pressure in Research and Industry, Proceedings of the 8th AIRPT Conference Uppsala (Eds. Backman, C. M., Johansson, T., Tegner, L.) (1982) 608.
- [13] Piermarini, G. J.; Block, S.; Barnett, J. D.; Forman, R. A.: Calibration of the pressure dependence of the R_1 ruby fluorescence line to 195 kbar. *J. Appl. Phys.* **47** (1975) 2774–2780.
- [14] Hammersley, A. P.; Svensson, S. O.; Hanfland, M.; Fitch, A. N.; Häusermann, D.: Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan. *High Pressure Research* **14** (1996) 235–248.
- [15] Hammersley, A. P.; Riekkel, C.: MFIT: Multiple spectra fitting program. *Synchrotron Radiation News* **2** (1989) 24–16.
- [16] Cockcroft, J.: REFCEL Version 3.03, Collaborative computational project number 14 (CCP14) for single crystal and powder diffraction. www.ccp14.ac.uk.
- [17] Birch, F.: Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressure and 300 K. *J. Geophys. Res.* **83** (1978) 1257–1268.
- [18] Allan, D. R.; Kelsey, A. A.; Clark, S. J.; Angel, R. J.; Ackland, G. J.: High-pressure semiconductor-semimetal transition in TiS_2 . *Phys. Rev.* **B57** (1998) 5106–5110.
- [19] Knorr, K.; Ehm, L.; Hytha, M.; Winkler, B.; Depmeier, W.: The High Pressure Behaviour of SnS_2 : X-ray Powder Diffraction and Quantum Mechanical Calculations up to 10 GPa. *Phys. Stat. Sol. (b)* **223** (2000) 435–440.
- [20] Webb, A. W.; Feldman, L. J.; Skelton, E. F.; Towle, L. C.; Liu, C. Y.; Spain, I. L.: High Pressure Investigations of MoS_2 . *J. Phys. Chem. Solids* **37** (1976) 329–335.
- [21] Flack, H. D.: Compressibilities of some layer dichalcogenides. *J. Appl. Cryst.* **5** (1972) 137–138.

High-pressure X-ray diffraction study on α -PbF₂

L. Ehm^{a,*}, K. Knorr^a, F. Mädler^b, H. Voigtländer^a, E. Busetto^c,
A. Cassetta^c, A. Lausi^c, B. Winkler^d

^aInstitut für Geowissenschaften, Mineralogie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Olshausenstraße 40, D-24098 Kiel, Germany

^bDepartment I/DN, Hahn-Meitner-Institut, Glienicker Straße 100, D-14109 Berlin, Germany

^cELETTRA, Sincrotrone Trieste, Strada Statale 14 km -163, 5 in AREA Science Park, I-34012 Basovizza, Italy

^dInstitut für Mineralogie, Kristallographie, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Senckenberganlage 30,
D-60054 Frankfurt am Main, Germany

Received 21 October 2002; revised 8 November 2002; accepted 12 November 2002

Abstract

The high-pressure behaviour of α -PbF₂ was investigated by angular-dispersive synchrotron X-ray powder diffraction up to 6.55(8) GPa. The fit of a third-order Birch–Murnaghan equation-of-state gave the volume at zero pressure $V_0 = 194.14(4) \text{ \AA}^3$ and the bulk modulus $b_0 = 47.0(6) \text{ GPa}$ with the pressure derivative $b' = 7.9(4)$. The continuous-symmetry-measure approach has been used for the quantification of the distortion of the coordination polyhedron in α -PbF₂ revealing an increasing distortion with pressure.

© 2003 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

PACS: 61.10.N2; 62.50. + P; 64.20. + t; 07.35; 61.10. – i

Keywords: C. High pressure; C. X-ray diffraction; A. Inorganic compounds

1. Introduction

Lead fluoride can be found in two polymorphs at ambient conditions: β -PbF₂ in the fluorite type structure [1] and α -PbF₂ in the orthorhombic cotunnite type structure (Fig. 1) with space group $Pnma$ and $a = 6.440 \text{ \AA}$, $b = 3.899 \text{ \AA}$, and $c = 7.651 \text{ \AA}$ [2]. The structure is built up by corrugated layers of tricapped trigonal PbF₉ prisms along a sharing an edge parallel to the b direction. All atoms occupy the Wyckoff position $4c$ (x , $1/4$, z) with $x = 0.2527(13)$, $z = 0.1042(7)$ for Pb, $x = 0.8623(21)$, $z = 0.0631(15)$ for F(1) and $x = 0.4662(20)$, $z = 0.8457(17)$ for F(2), respectively [2].

It is not clear which polymorph is thermodynamically stable at ambient conditions. In recent years both phases have intensively been studied due to their potential industrial

applications [3–10]. β -PbF₂ shows a high superionic conductivity with a low superionic transition temperature suitable for solid state batteries and sensors [5]. The α -phase is a strong scintillator useful in detector technology [7]. The high-pressure behaviour of PbF₂ was studied recently by various experimental and theoretical techniques. Lorenzana et al. [8] investigated the high-pressure properties of PbF₂ by Raman spectroscopy in conjunction with a first principles, full-potential linear muffin-tin orbital total energy method in the pressure range from ambient pressure up to 30 GPa. The authors detected a phase transition at approximately 0.5 GPa from the cubic β -PbF₂ to the orthorhombic α -PbF₂. At 14.7(5) GPa a second phase transition to γ -PbF₂ with a yet unknown structure was observed. Considering previously investigated high-pressure phases of isotype ionic AX₂ compounds (e.g. SnCl₂, PbCl₂, BaCl₂ and BaF₂ [11–13]), Lorenzana et al. proposed a hexagonal Ni₂In type structure and a monoclinic structure with a doubled a -axis as possible structures for γ -PbF₂. Their calculations revealed that above 16.4 GPa, PbF₂ in the Ni₂In type structure is more stable than

* Corresponding author. Tel.: +49-431-880-2912; fax: +49-431-880-4457.

E-mail address: le@min.uni-kiel.de (L. Ehm).

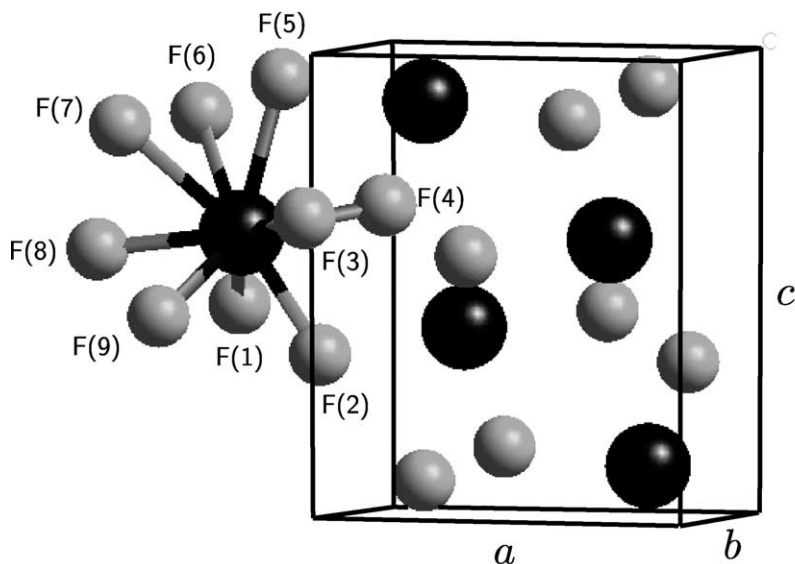


Fig. 1. Schematic drawing of the α -PbF₂ crystal structure. The black spheres represent Pb²⁺ and the gray ones F⁻. The first coordination shell around Pb²⁺ is shown where at F(1), (5), (8), (9) and F(2)–(4), (6) and (7) occupy symmetrically equivalent positions.

α -PbF₂. However, γ -PbF₂ in a hexagonal symmetry could not explain the observed Raman spectra and consequently, the authors proposed the monoclinic structure for the high-pressure γ -polymorph. High-pressure and -temperature neutron diffraction experiments were performed from ambient conditions up to pressures of 1 GPa and temperatures of 966 K to investigate the phase diagram and to determine the nature of the disorder of the fluorine ions at high temperature and its pressure dependence within the α - and β -polymorphs of PbF₂ [9]. The phase stability of PbF₂ under high pressure was also studied by ab initio calculations using the perturbed ion method [10]. The calculations were performed for the α - and β -polymorphs as well as for the two proposed γ -PbF₂ structures. The results of the calculations support the existence of γ -PbF₂ in the hexagonal Ni₂In type structure above 20.2 GPa. Experimentally determined high-pressure data are mainly for cubic β -PbF₂ [8,9]. Hence, the goal of the work presented here was to measure the structural changes induced by high-pressures in order to elucidate the compression mechanism of α -PbF₂ and to extend the limited pressure range of the study of Hull and Keen [9] for a precise determination of the equation-of-state. Here we present the results of a high-pressure synchrotron powder diffraction study of α -PbF₂ up to 6.55 GPa.

2. Experimental

The X-ray diffraction experiments were performed using a commercial (Merck, omnipur) polycrystalline sample of PbF₂. By conventional X-ray powder diffraction it was

found that the sample is pure α -PbF₂ and that the lattice parameters agree well with the values given by Boldrini and Loopstra [2]. High-pressure powder diffraction experiments up to 6.55(8) GPa were performed at the wiggler beam-line 5.2R at the ELETTRA synchrotron in Trieste, Italy. The beam-line optic consists of a Si(111) double-crystal monochromator in non-dispersive configuration followed by a three-segment platinum-coated toroidal focussing mirror with a horizontal acceptance of 2.8 mrad. The incident beam was collimated to 80 μ m diameter. High-pressure powder diffraction patterns were collected at the wavelength $\lambda = 0.6888$ Å using a marresearch (mar345) image plate detector with a pixel-size of 100×100 μ m². The exposure time per image was about 20 min. Pressure was applied using a Diacell DXR-6 diamond anvil cell mounted on a xz -positioning-stage for the adjustment in the incident beam. The sample was placed in the hole ($\varnothing = 150$ μ m) of an Inconel gasket preindented to 100 μ m. In order to ensure hydrostatic conditions a 16:3:1 methanol–ethanol–water mixture was used as pressure transmitting fluid [15]. We used the ruby fluorescence method for the pressure determination applying the Piermarini pressure scale [16]. The sample to detector distance was determined by measuring the sample in the uncompressed cell using the previously determined lattice parameters at ambient pressure. Geometry parameters for the radial integration of the two-dimensional data were determined using FIT2D [17]. For the transformation into standard one-dimensional powder patterns the software TWOΘONE [18] was used, which allows for counting statistics of multiply measured data points in order to

provide proper error estimates of the intensities and hence, a correct weighting scheme in subsequent least-squares refinements [19]. The one-dimensional powder patterns were corrected for attenuation by the pressure cell. Lattice parameters were obtained from profile matching and the structure was refined at five different pressures by the Rietveld method employing the program FULLPROF [20]. The background was described by a linear interpolation between selected points and the peak profile was modelled using a pseudo-Voigt function [21]. The structural parameters from Boldrini and Loopstra [2] were taken as the initial values for the refinements. The isotropic displacement parameters (U_{iso}) for lead and the two fluorine atoms were determined from the measurement at ambient pressure and assumed to be constant in the observed pressure range. The standard deviations of the refined parameters were scaled with the Berar-factor [22]. The pressure–volume data were fitted by a third-order Birch–Murnaghan equation-of-state [25]. Since pressure and volume are subject to experimental errors, which have to be weighted correctly in the fit procedure, the conventional least-squares fit is not appropriate. Consequently, the method of orthogonal distance regression (ODR) was used and the equation-of-state implemented in the program code ODR-PACK [23,24] to minimise

$$\sum_i (w_{p,i}(p_i^o - p_i^c)^2 + (w_{V,i}(V_i^o - V_i^c))^2), \quad (1)$$

with weights $w_{p,i} = c_1/\sigma_{p_i^o}^2$ and $w_{V,i} = c_2/\sigma_{V_i^o}^2$. The parameters $c_{1,2}$ are adjustable parameters ensuring that the weighted experimental errors w are in the same order of magnitude for both variables [24]. The difference between the observed and the calculated values for p_i and V_i are at least one order of magnitude smaller than the experimental error bars, when the experimental error bars are used as weights in the fit-procedure. This indicates that the relative precision of the observed data points, which influences the fit, is higher than that represented by the error bars. Taking the differences Δp and ΔV between the observations and the equation-of-state as weighted errors in the subsequent fitting cycle did not affect the values of the fitted parameters themselves but their error estimates.

3. Results and discussion

As an example the observed and calculated diffraction patterns resulting from the Rietveld refinement of the 3.8(1) GPa data are presented in Fig. 2. The pressure dependence of the normalised lattice parameters a/a_0 , b/b_0 , c/c_0 and the unit cell volume are shown in Figs. 3 and 4, respectively. In Table 1 the lattice parameters and the residuals resulting from the Rietveld refinement at five selected pressures are given. The refined atomic positions and the resulting bond distances are given in Tables 1 and 2,

respectively. The atomic displacement parameters (U_{iso}) were refined to 0.027(3) and 0.029(2) \AA^2 for lead and the two fluorine ions, respectively.

The compression of $\alpha\text{-PbF}_2$ is extremely anisotropic. The compression parallel to the a -axis is 1.5 times larger than that parallel to the b -axis and twice as large as along the c direction. The volume at zero pressure $V_0 = 194.14(4) \text{\AA}^3$, the bulk modulus $b_0 = 47.0(6) \text{ GPa}$ and its pressure derivative $b' = \partial b/\partial p = 7.9(4)$ were determined from the equation-of-state fit.

These results compare to $V_0 = 198.48 \text{\AA}^3$, $b_0 = 40 \text{ GPa}$ and $b' = 4.8$ derived from quantum mechanical calculations at the density functional theory level [8] and with $b_0 = 57.87 \text{ GPa}$ and $b' = 4.98$ derived from Hartree–Fock calculations [10] within the accuracy usually obtained in such types of calculations [26,27]. The bulk modulus for $\alpha\text{-PbF}_2$ of 117(4) GPa reported by Hull and Keen [9] differs significantly from the value derived in this work. However, this difference can be attributed to the limited pressure range and the linear fitting of the volume data for the determination of the bulk modulus in the work by Hull and Keen [9]. The values for the b_0 and b' obtained in this work are in the same order of magnitude as found for other halides crystallising in the cotunnite type structure, e.g. PbCl_2 with $b_0 = 34(1) \text{ GPa}$ and $b' = 7.4(6)$ [13] and CaCl_2 with a $b_0 = 51 \text{ GPa}$ [14].

The changes of the atomic positional parameters in the investigated pressure range are small. The Pb–F distances in the tricapped trigonal prism range from 2.38(2) to 3.12(3) \AA at ambient conditions (Table 3). The mean of the Pb–F distance in the coordination polyhedron (2.66(2) \AA) is close to the sum of the ionic radii [28] for Pb^{2+} (1.35 \AA) in ninefold and F^- (1.33 \AA) in fourfold-coordination. Under a pressure of 6.55(8) GPa the average Pb–F distance is reduced to 2.59(2) \AA . The individual Pb–F bonds show a different compression behaviour. The following notation of the fluorine ions is according to Fig. 1. The bonds in the ab -plane decrease by 3.64, 7.34 and 0.8% for Pb–F(1), Pb–F(3) and Pb–F(8), respectively. The Pb–F(2) bond is increased by 4.62%, Pb–F bonds oriented along the c direction are less compressible. The Pb–F(5) and the Pb–F(6) bonds are shortened by 1.8 and 2.88% at 6.55(8) GPa.

The structural changes in a compound under high-pressure can be described by considering the distortion of the respective coordination polyhedron. Recently, two different approaches were developed [29,30] to quantify the distortion of a polyhedron by comparison of an ideal to the real one.

The capped square anti-prism and the tricapped trigonal prism (TTP) are ideal polyhedra for a ninefold coordination [31]. The TTP is found in $\alpha\text{-PbF}_2$. The regular TTP, shown in Fig. 5, is characterised as follows: all nine ligands are located on the surface of a sphere with radius r_s , and the polyhedra edge lengths are $AB = AC = 2r_s/\sqrt{3}$ and $AD = 2r_s/3\sqrt{5}$. [31]. The distortion measure of Mackovicky and Balić-Žunić [29] indicates the volume difference

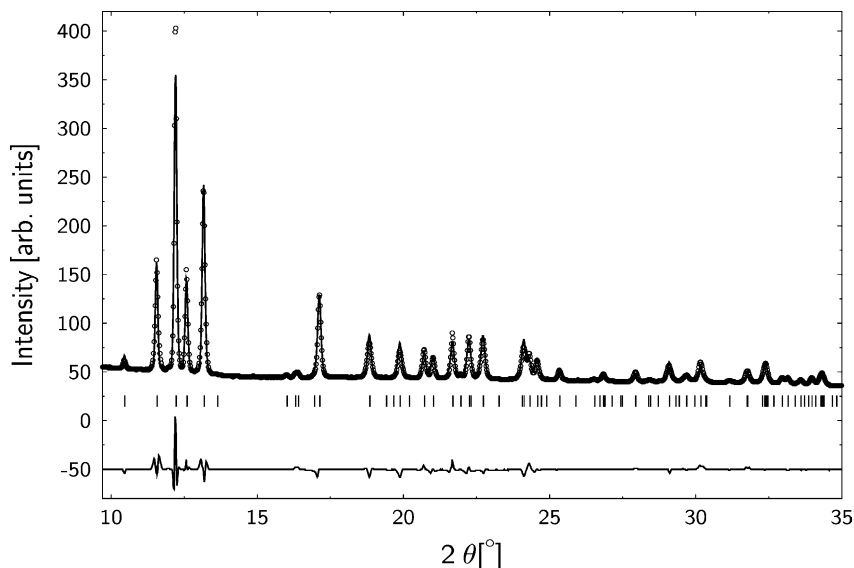


Fig. 2. Observed (circles) and calculated (solid line) diffraction pattern for α -PbF₂ at 3.8(1) GPa. The difference and the tick marks for the calculated reflection positions are plotted at the bottom of the figure.

between real and ideal coordination polyhedra. Therefore the ligands of the real and ideal polyhedra have to be located on a common circumsphere with radius r_s . However, this measure is not applicable to polyhedra with a large variation in the bond distances as found in α -PbF₂. Hence, the distortion measure based on the continuous symmetry measure (CSM) [30] was used. In this method a regular tricapped trigonal

prism is embedded in the observed one. As an additional free parameter the radius around the three cap atoms r_e was used to consider non-spherical deformation. In order to find the best conformation, an evolution strategy [32] was used to minimise the euclidean norm (instead of the standard least-squares method employed by Pinsky and Avnir [30], which requires the computation of the two-dimensional derivative

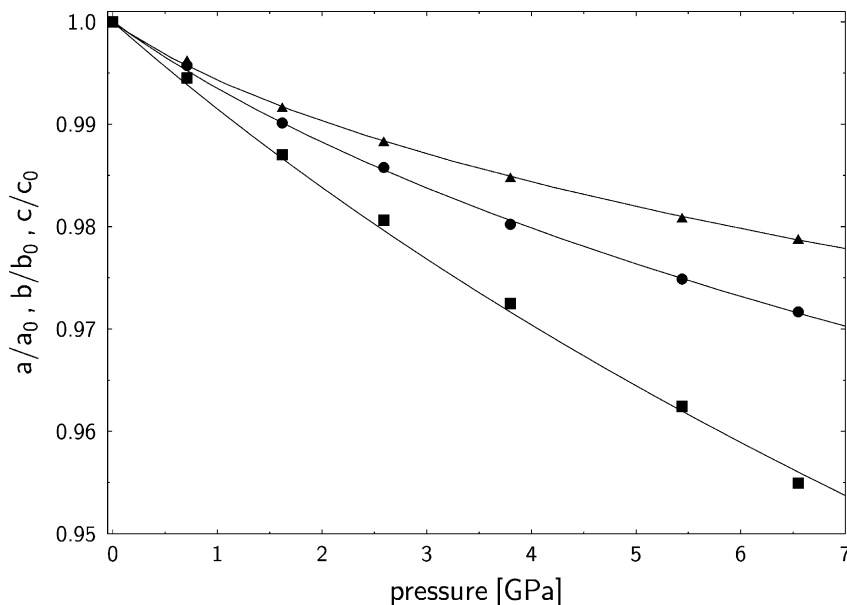


Fig. 3. Evolution of the normalised lattice parameter with pressure. The compression in the three lattice directions a (■), b (●) and c (▲) is anisotropic. The experimental error bars for the pressure and the lattice parameters correspond to the size of the symbols. The lines are curve fittings of third-order Birch–Murnaghan equation-of-states to the data.

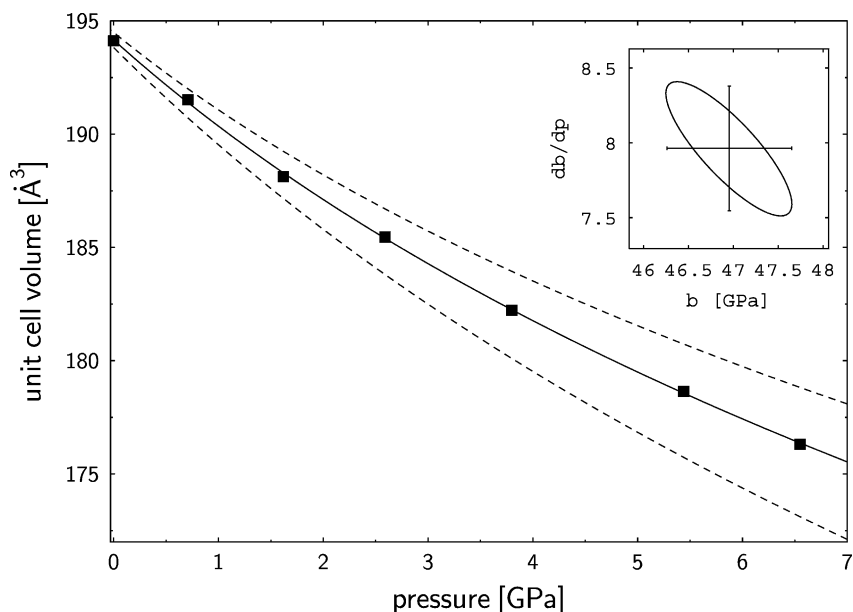


Fig. 4. Pressure dependence of the unit cell volume of α - PbF_2 . The solid line results from the fit of a third-order Birch–Murnaghan equation-of-state, dashed lines represent the 95% confidence region of the fitted equation-of-state. The experimental error bars correspond to the size of the symbols. The insert shows the one-sigma error ellipsoid of b_0 and b' for the fit.

with respect to r_s and r_e). For various pressures the results of the embedding are given in Table 4. At ambient pressure the TTP is slightly distorted ($\text{CSM} = 1.378$) compared to the ideal value ($\text{CSM} = 1$). The nine fluorine ions are not arranged on the surface of a sphere ($r_q = 1$) but on an ellipsoid of revolution ($r_q = 1.062$). Remarkably, the lead ion is not located in the conjoined centroid of the fluorine ligands. The variance of the fluorine bond distances increase with pressure, reflecting the difference in the compression of the individual $\text{Pb}-\text{F}$ bonds. The lead ion shifts towards the TTP-centroid, and the arrangement of the fluorine ligands becomes more spheric with pressure. However, the minimal distance between the observed and the embedded fluorine ions increases. Compared to TTP the distortion is larger and the spheroidal arrangement of the fluorine ligands extends,

Table 1

Residuals (R_{wp} , χ^2), lattice (a, b, c) and profile (η, U, V, W) parameters from Rietveld refinement for selected pressures

P(GPa)	0.00(4)	1.62(5)	3.80(9)	5.44(9)	6.55(8)
$R_{\text{wp}}\%$	11.1	15.0	14.1	11.3	13.6
χ^2	1.93	3.44	3.87	2.53	2.16
$a(\text{\AA})$	6.4567(9)	6.372(2)	6.278(1)	6.213(1)	6.165(1)
$b(\text{\AA})$	3.9071(5)	3.8680(9)	3.8294(8)	3.8088(8)	3.7963(8)
$c(\text{\AA})$	7.666(1)	7.603(2)	7.549(2)	7.520(1)	7.503(2)
η	0.13(4)	0.07(3)	0.25(4)	0.14(3)	0.09(4)
U	-0.19(9)	-0.17(5)	-0.85(2)	-0.53(1)	-0.47(3)
V	0.14(2)	0.16(7)	0.39(3)	0.29(3)	0.27(4)
W	0.0034(3)	0.006(2)	0.017(2)	0.010(2)	0.009(5)

Table 2

Atomic positions resulting from Rietveld refinements

	Pb		F(1)		F(2)	
	x	Z	x	z	x	z
0.00(4) (GPa)	0.254(3)	0.1067(5)	0.891(7)	0.051(7)	0.489(8)	0.850(6)
1.62(5) (GPa)	0.253(4)	0.1111(7)	0.880(9)	0.03(2)	0.49(1)	0.850(9)
3.80(9) (GPa)	0.251(5)	0.1139(8)	0.89(1)	0.02(1)	0.50(1)	0.854(9)
5.44(9) (GPa)	0.253(4)	0.1145(6)	0.888(9)	0.041(7)	0.477(9)	0.853(8)
6.55(8) (GPa)	0.254(4)	0.1163(7)	0.884(9)	0.037(9)	0.51(1)	0.843(9)

Table 3

Bond distances in the coordination shell around a lead atom (Fig. 1). The values are given in Å

P (GPa)	0.00(4)	1.62(5)	3.80(9)	5.44(9)	6.55(8)
Pb–F(1,9)	2.47(2)	2.40(1)	2.35(2)	2.39(2)	2.38(2)
Pb–F(2)	2.48(2)	2.53(2)	2.51(3)	2.41(3)	2.60(3)
Pb–F(3,4)	2.59(3)	2.51(3)	2.49(3)	2.55(2)	2.40(2)
Pb–F(5)	2.77(2)	2.78(3)	2.88(2)	2.72(1)	2.72(3)
Pb–F(6,7)	3.12(3)	3.10(2)	3.06(3)	2.98(2)	3.03(3)
Pb–F(8)	2.38(2)	2.44(2)	2.36(2)	2.36(1)	2.36(2)

both effects can be attributed to increasing angular distortions. It has to be mentioned that standard deviations are generally not provided by evolutionary algorithms since the method itself is gradient-free and consequently, experimental uncertainties are not used. However, the parameters given in Table 4 are distances or distances per coordinate and hence, their changes are considered significant since they are larger than experimental uncertainties of the coordinates and distances given in Tables 2 and 3.

Raman spectroscopy measurements above 14.7 GPa in PbF₂ indicate a structural phase transition to a post-cotunnite structure with monoclinic symmetry [8] as observed in the isotype SnCl₂ and PbCl₂ compounds [13]. The extrapolation of the CSM to higher pressures indicate an increasing distortion of the TTP polyhedron. However, from the present CSM data a saturation of the CSM may not be excluded. Such a behaviour would suggest a rigid-unit like behaviour

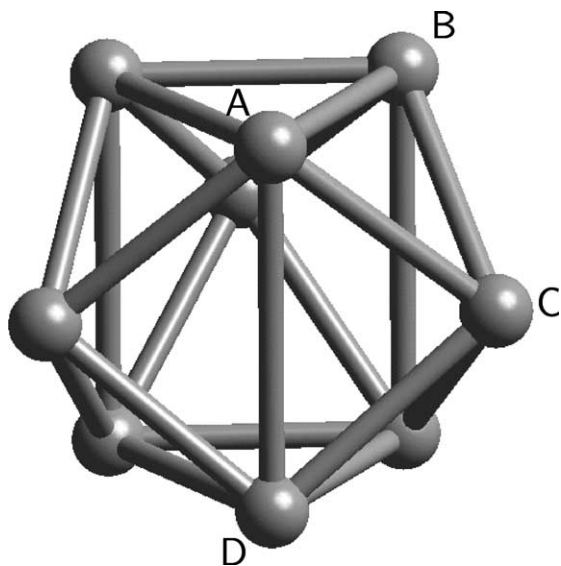


Fig. 5. The regular tricapped trigonal prism with all ligands located on a sphere with radius r_s . The polyhedral edge lengths are $AB = AC = 2r_s/\sqrt{3}$ and $AD = 2r_s/\sqrt{5}$.

Table 4

Evolution of the tricapped trigonal prism coordination-polyhedron in (α -PbF₂ with pressure. Tabulated are: the mean fluorine distance d_{mF} from the centroid, the scatter of the fluorine distances around the mean σ , the distance Pb_{exc} between the lead ion and the centroid of the nine fluorine ions, the minimal distance d and the mean distance per coordinate d/coord between observed and embedded ideal polyhedra. The distortion is given in the CSM [30] and the quotient $r_q = r_s/r_e$ of the radii around the circumscribed sphere (r_s) and caps (r_e)

P (GPa)	d_{mF} (Å)	σ (Å)	Pb_{exc} (Å)	d (Å)	d/coord (Å)	CSM	r_q
0.00(4)	2.6574	0.557	0.3049	0.8803	0.033	1.378	1.062
1.62(5)	2.6324	0.564	0.3002	0.9350	0.035	1.492	1.024
3.80(9)	2.6098	0.598	0.3023	1.1464	0.042	1.859	1.003
5.44(9)	2.5857	0.477	0.2458	0.8787	0.033	1.455	1.052
6.55(8)	2.5767	0.627	0.2849	0.9667	0.036	1.607	1.006

of the TTP as it can be found, e.g. for the tetrahedral building units in silicates. Since the structure of the post-cotunnite phase is not known for PbF₂, a further examination of the high-pressure behaviour seems to be justified.

Acknowledgements

LE, KK and HV would like to thank the European Union for financial support under the TMR program. We are grateful to Korth Kristalle GmbH Kiel for the donation of the sample and to the German Science Foundation (DFG) for funding under grant Wi-1232/10.

References

- [1] P. Byström, The structure of fluorides and oxifluoride of bivalent lead, Arkiv för Chemi, Mineralogi och Geologi A 24 (1947) 1.
- [2] P. Boldrini, B.O. Loopstra, Neutron diffraction investigations of orthorhombic lead(II)fluoride, Acta Cryst. 22 (1967) 744.
- [3] G.A. Samara, Temperature and pressure dependence of the dielectric properties of PbF₂ and the alkaline-earth fluorides, Phys. Rev. B 13 (1976) 4529.
- [4] J. Oberschmidt, Effect of Frenkel defects on the high-pressure phase transitions in PbF₂ and SrCl₂, Phys. Rev. B 24 (1981) 3584.
- [5] S. Chandra, Superionic Solids: Principles and Applications, North-Holland, Amsterdam, 1981.
- [6] T.S. Aurora, D.O. Peterson, S.M. Day, Thermal-expansion and index-of-refraction variation in lead fluoride between 300 and 850 K, Phys. Rev. B 41 (1990) 9647.
- [7] D.L. Alov, S.I. Rybchenko, Luminescence of orthorhombic PbF₂, J. Phys. Condens. Matter 7 (1995) 1475.
- [8] H.E. Lorenzana, J.E. Klepeis, M.J. Lipp, W.J. Evans, H.B. Radousky, M. van Schilfgaard, High-pressure phases of PbF₂:

- a joint experimental and theoretical study, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 543.
- [9] S. Hull, D.A. Keen, Effect of hydrostatic pressure on the crystal structure and superionic behaviour of lead(II)fluoride, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 14837.
- [10] A. Costales, M.A. Blanco, R. Pandey, J.M. Recio, Theoretical characterization of the high-pressure phases of PbF_2 , *Phys. Rev. B* 61 (2000) 11359.
- [11] J.M. Leger, J. Haines, A. Atouf, High-pressure transitions to a postcotunnite phase in ionic AX_2 compounds, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 3902.
- [12] J.M. Leger, J. Haines, A. Atouf, O. Schulte, S. Hull, High-pressure X-ray and neutron-diffraction studies of BaF_2 : an example of a coordination number of 11 in AX_2 compounds, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 13247.
- [13] J.M. Leger, J. Haines, A. Atouf, The high pressure behaviour of the cotunnite and post-cotunnite phases of PbCl_2 and SnCl_2 , *J. Phys. Chem. Solids* 57 (1996) 7.
- [14] J.M. Leger, J. Haines, C. Danneels, Phase transition sequence induced by high-pressure in CaCl_2 , *J. Phys. Chem. Solids* 59 (1998) 1199.
- [15] I. Fujishiro, G.J. Piermarini, S. Block, R.G. Munro, in: C.M. Backman, T. Johannisson, L. Tegner (Eds.), *High Pressure in Research and Industry, Proceedings of the eighth AIRAPT Conference Uppsala, 1982*, p. 608.
- [16] G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, R.A. Forman, Calibration of the pressure dependence of the R_1 ruby fluorescence line to 195 kbar, *J. Appl. Phys.* 47 (1975) 2774.
- [17] A. Hammersley, S. Svensson, M. Hanfland, A. Fitch, D. Häusermann, Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan, *High Pressure Res.* 14 (1996) 235.
- [18] S. Vogel, L. Ehm, K. Knorr, Automated processing of 2D powder diffraction data, *Adv. X-ray Anal.* (2002) in press.
- [19] M. Chall, K. Knorr, L. Ehm, W. Depmeier, Estimating intensity errors of powder diffraction from area detectors, *High Pressure Res.* 17 (2000) 315.
- [20] J. Rodriguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Physica B* 192 (1993) 55.
- [21] P. Thompson, D.E. Cox, J.B. Hastings, Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 , *J. Appl. Cryst.* 20 (1987) 79.
- [22] J.-F. Berar, P. Lelann, E.s.d.'s and estimated probable error obtained in Rietveld refinements with local correlations, *J. Appl. Cryst.* 24 (1991) 1.
- [23] P.T. Boggs, R.H. Byrd, J.R. Donaldson, R.B. Schnabel, ODRPACK software for weighted orthogonal distance regression, *ACM Trans. Math. Software* 15 (1989) 348.
- [24] P.T. Boggs, R.H. Byrd, J.E. Rogers, R.B. Schnabel, User's reference guide for ODRPACK version 2.01-Software for weighted orthogonal distance regression, NIST IR 4834, U.S. Government Printing Office (1992).
- [25] F. Birch, Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressure and 300 K, *J. Geophys. Res.* 83 (1978) 1257.
- [26] B. Winkler, Introduction to computational crystallography, *Z. Kristallogr.* 214 (1999) 506.
- [27] V. Milman, B. Winkler, J.A. Withe, C.J. Pickard, M.C. Payne, E.V. Akhmatkaya, R.H. Nobes, Electronic structure, properties, and phase stabilities of inorganic crystals: a pseudopotential plane-wave study, *Int. J. Quantum Chem.* 77 (2000) 895.
- [28] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst. A* 32 (1976) 751.
- [29] E. Makovicky, T. Balić-Žunić, New measurement of distortion for coordination polyhedra, *Acta Cryst. B* 54 (1998) 766.
- [30] M. Pinsky, D. Avnir, Continuous symmetry measures. 5. The classical polyhedra, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 5575.
- [31] D.L. Kepert, *Inorganic Stereochemistry*, Springer, Berlin, 1982.
- [32] F. Mädlar, E. Behrends, K. Knorr, A geometric centroid principle and its application, *Acta Cryst. A* 57 (2001) 20.



ELSEVIER

Journal of Alloys and Compounds 339 (2002) 30–34

Journal of
ALLOYS
AND COMPOUNDS

www.elsevier.com/locate/jallcom

X-ray powder diffraction and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy study on $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$

L. Ehm*, S. Vogel¹, K. Knorr, P. Schmid-Beurmann, W. Depmeier*Institut für Geowissenschaften, Universität Kiel, Olshausenstr. 40, 24098 Kiel, Germany*

Received 9 November 2001; accepted 19 November 2001

Abstract

The crystal structure of $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$ was refined using X-ray powder diffraction. $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$ crystallises in the space group $P6_322$ with the unit cell parameters $a = 5.7905(2)$ Å and $c = 12.3891(2)$ Å. The NbS_2 sublattice of $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$ is similar to 2H-NbS_2 . The niobium atoms are coordinated trigonal prismatically by sulfur atoms. Sandwiches of NbS_2 are stacked onto each other along the c direction, separated by van-der-Waals gaps. The iron atoms are located inside the van-der-Waals gaps on three symmetrically nonequivalent positions. The distribution over these three positions is not uniform. The valence state of the iron atoms was investigated by Mössbauer spectroscopy. The Mössbauer spectroscopy shows that the iron is predominantly ferric and high spin, but a minor part is low spin. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Semiconductors; Crystal structure; X-ray diffraction; Mössbauer spectroscopy

PACS: 61.66; 71.22.T; 61.10; 76.80; 75.50.P

1. Introduction

The layered transition-metal dichalcogenides have been extensively investigated experimentally and theoretically in recent years. Due to their potential technological applications in the catalysis of petrochemical processes [1] or as cathodes in solid state batteries [2,3], there is considerable interest in understanding the structure and properties of their intercalation compounds. Although Fe_xNbS_2 has not been proven rigorously to undergo typical intercalation or deintercalation reactions near room temperature, it can serve as a model structure for intercalation compounds A_xNbS_2 , where A represents an interchangeable chemical species.

The structure and the physical properties of Fe_xNbS_2 , e.g. the resistivity, the Hall coefficients, the magnetic susceptibility and the Curie temperature, are strongly dependent on the iron content x . For $x \approx 1/4$ and $x \approx 1/3$, the structures and the physical properties were studied by

several authors [4–7]. The NbS_2 sub-lattice in Fe_xNbS_2 is similar to that of 2H-NbS_2 [8]. Layers of NbS_2 sandwiches, with niobium coordinated trigonal prismatically by six sulphur atoms, are stacked onto each other along the c direction. The intra-layer bonding is mainly covalent, whereas the inter-layer bonding is dominated by van-der-Waals forces. Fe_xNbS_2 crystallises in space group $P6_322$ with the niobium atoms on the Wyckoff positions $2a$ and $4f$, and the sulfur atoms on the Wyckoff position $12i$. The iron atoms can occupy the three Wyckoff positions $2b$, $2c$ and $2d$, all of which have site symmetry 3.2 and are located in the van-der-Waals gaps. These sites are coordinated by six sulphur atoms forming a slightly distorted octahedron. Here we present results of a structure refinement against X-ray powder diffraction data and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy of $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$.

2. Experimental

Samples of Fe_xNbS_2 with $x \approx 1/2$ were prepared by sintering a stoichiometric mixture of the elements in an evacuated silica ampoule at 1175 K. After a reaction time of 3 days the sample was gradually cooled to room temperature by decreasing the temperature by 100 K every

*Corresponding author. LANL, MS H805, P.O. Box 1663, Los Alamos, NM 87545, USA.

E-mail address: ehm@min.uni-kiel.de (L. Ehm).

¹Present address: LANL, MS H805, P.O. Box 1663, Los Alamos, NM 87545, USA.

3 days. The stoichiometry of the obtained sample was determined by electron microprobe analysis using a Cameca Camebax Microbeam.

For the powder diffraction experiment the sample was loaded into a glass capillary (Hilgenberg, glass No. 50, diameter 0.2 mm). The powder diffraction patterns were recorded in transmission geometry on a MAR2000 image plate diffractometer, using MoK α radiation monochromated by a silicon (111) monochromator ($\lambda=0.71073$ Å). The sample was rotated during the measurements to reduce the influence of preferred orientation on the powder pattern. The geometry parameters for the radial integration of the two-dimensional data were determined using FIT2D [9]. For the transformation into standard one-dimensional powder patterns we used our own software TWO2ONE, which takes into account counting statistics of multiply measured data points in order to provide proper error estimations of the intensities and hence, a correct weighting scheme in the subsequent least-squares refinement [10]. This was performed by the Rietveld method using the general structure analysis software (GSAS) [11]. The background resulting from the glass capillary was fitted using 12 coefficients of a cosine Fourier series and the peak profile was modeled using a Pseudo-Voigt function [12]. As a first step the structure was refined without consideration of the iron atoms. To locate the iron atoms in the structure, difference Fourier maps extending over the van-

der-Waals gaps were calculated. After the extraction of the iron positions, the complete structure including site occupation factors for the iron atoms was refined in a second step.

To determine the valences of the atoms the bond-valence method [13] was used with parameters based on the work of Brese and O'Keefe [14]. The ^{57}Fe Mössbauer spectra were recorded at room temperature using a 1.8 GBq $^{57}\text{Co}/\text{Cr}$ source. The sample with an absorber density of 4.97 mg Fe/cm 2 was moved with constant acceleration and symmetric angular wave form. The spectra were calibrated using an α -Fe foil. The Mössbauer parameters were determined by fitting quadrupole doublets with Lorentzian line-shape using the MOESALZ program [15].

3. Results and discussion

As a result of the synthesis, hexagonal plate-like crystals with a diameter of about 10 μm and a thickness of <1 μm were obtained. The microprobe analysis leads to an iron content of 0.46(2) iron atoms per formula unit, which is slightly smaller than the educt composition. The value of 0.47(2) was obtained in the structure refinement and is used henceforth. The GSAS peak search program FORSRH found peaks at (0, 0, 1/4), (2/3, 1/3, 1/4) and (1/3, 2/3, 1/4) respectively, corresponding to the Wyckoff positions

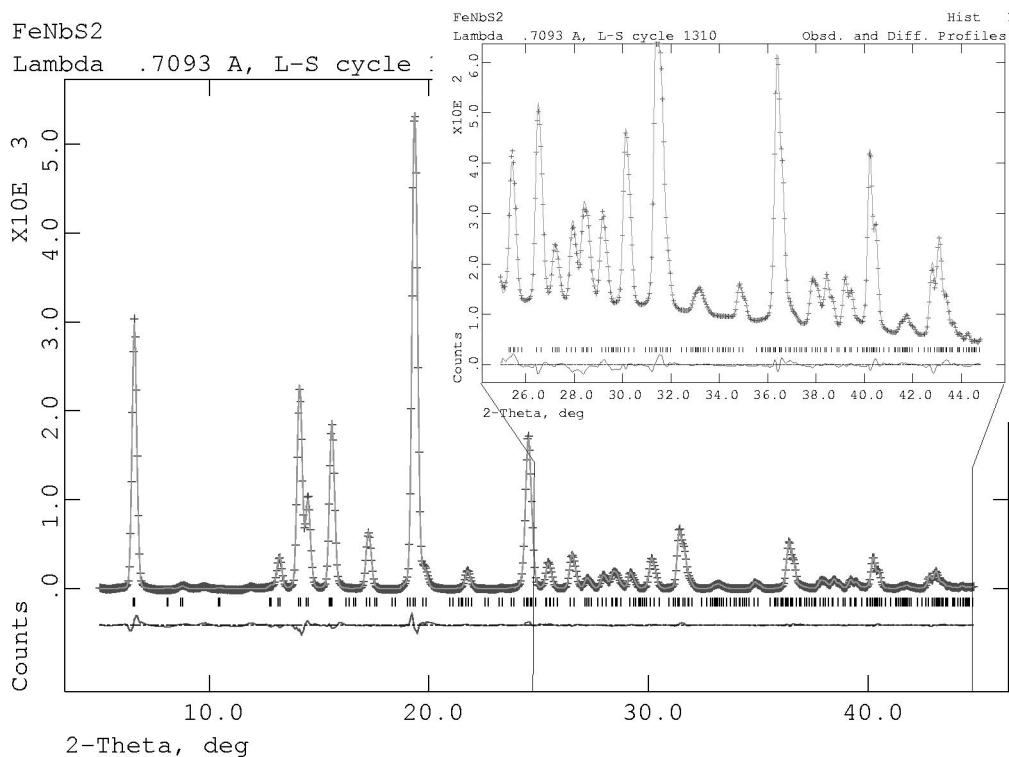


Fig. 1. Observed (crosses) and calculated (solid line) diffraction pattern for $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$ with background subtracted, and difference plotted underneath. Tick marks indicate calculated reflection positions for $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$. The high angle part of the diffraction pattern given in the inset, shows the excellent agreement between the measured data and the fit in this region. This is due to the improved statistics of these data points resulting from the image-plate set-up.

$2b$, $2c$ and $2d$ with a total electron density of $12.4 \text{ e}/\text{\AA}^3$ for all three positions. The peaks were interpreted to represent iron atoms and added to the refinement. A slightly too weak intensity of the (001) reflection was observed during the refinement and assumed to be due to preferred orientation of the plate-shaped crystals. A preferred orientation correction was performed after March and Dollase [16,17], resulting in $r=0.971(2)$.

The observed and calculated diffraction patterns are shown in Fig. 1. Refined lattice parameters are $a=5.7905(2) \text{ \AA}$ and $c=12.3891(6) \text{ \AA}$. The refined atomic parameters are listed in Table 1. A projection of the structure along [100] is shown in Fig. 2. The measured and calculated Mössbauer spectrum is presented in Fig. 3 and the fitted values are given in Table 2.

The Nb–S bond lengths are $2.494(7) \text{ \AA}$ for Nb1. For Nb2 the corresponding values are $2.497(8) \text{ \AA}$ and $2.505(7) \text{ \AA}$, respectively. These distances are slightly longer than in 2H-NbS_2 ($2.421(3) \text{ \AA}$ [18]), but are close to those of similar compounds, e.g. $\text{Fe}_{1/3}\text{NbS}_2$ with 2.4675 \AA for Nb1–S and 2.4819 and 2.5113 \AA for Nb2–S [4] or $\text{Ag}_{0.6}\text{NbS}_2$ with a Nb–S distance of $2.479(1) \text{ \AA}$ [19]. The Nb–S bond lengths determined here are in good agreement with the distance of 2.5 \AA calculated from the ionic radii given by Bloss [20] for bivalent sulphur and tetravalent niobium in six-fold coordination. The Nb–Nb distance in $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$ of $3.343(6) \text{ \AA}$ is slightly longer than in 2H-NbS_2 (3.310 \AA). The differences between the 2H-NbS_2 and the NbS_2 sublattice of $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$ are $<1\%$ for the Nb–Nb distances, and 3% for the Nb–S distances, respectively. Hence, it can be concluded that the presence of iron in the van-der-Waals gaps has only a minor influence on the structure of the NbS_2 sublattice and $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$ behaves, in this respect, like a real intercalation compound. The Fe–S distances are $2.448(8) \text{ \AA}$ for Fe1–S, $2.474(9) \text{ \AA}$ for Fe2–S and $2.434(8) \text{ \AA}$ for Fe3–S. These values are in good agreement with the Fe–S bond length of 2.47 \AA calculated from the ionic radii for bivalent sulfur and ferric high spin iron in six-fold coordination [20]. The Fe–Nb distances are $3.0973(2) \text{ \AA}$ for Fe1–Nb, $3.063(6) \text{ \AA}$ for Fe2–Nb, and $3.132(6) \text{ \AA}$ for Fe3–Nb.

The room temperature Mössbauer spectrum of $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$ (see Fig. 3) is dominated by a paramagnetic doublet. According to the literature (Fig. 4) it can be

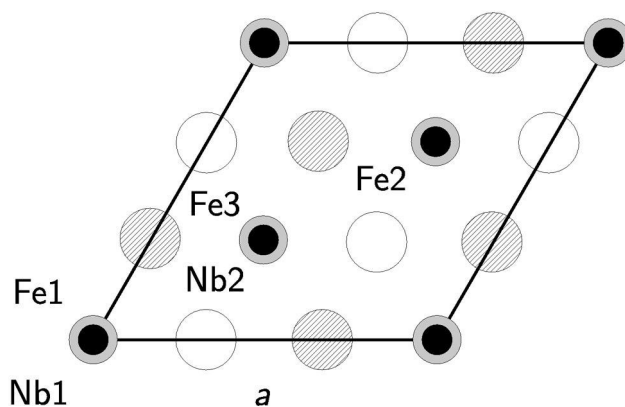


Fig. 2. Projection along [001] of $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$. Large circles are S atoms, those at $z=0.1279$ and 0.8721 are dashed, those at $z=0.6279$ and 0.3721 are open. The Nb atoms are light grey filled circles and the Fe atoms are small black filled circles. The labels of the atoms correspond to the positions given in Table 1.

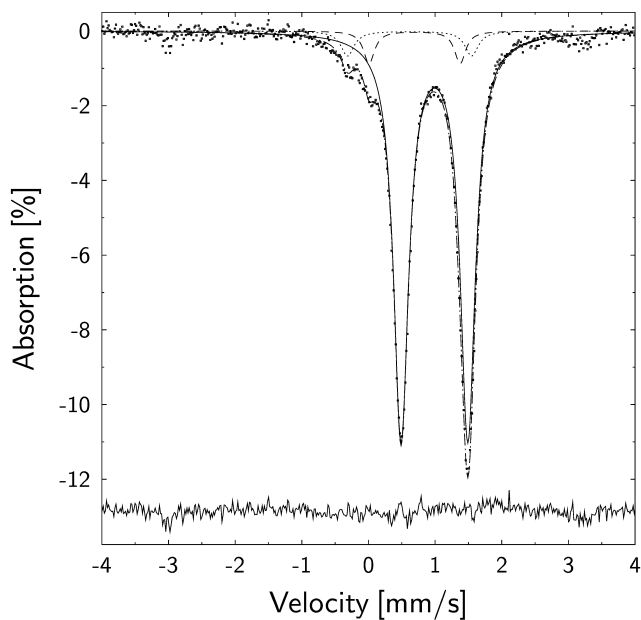


Fig. 3. Observed (dots) and calculated Mössbauer spectrum for $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$ at room temperature. Three doublets were fitted to the spectrum (1 (solid), 2 (dashed), 3 (pointed)). The difference is plotted in the lower region.

Table 1

Atomic positions, site occupation factors (sof) and isotropic atomic displacement parameters for $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$; values without standard deviation were fixed during the refinement

Atom	Wyckoff position	x	y	z	Sof	$U_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$
Nb1	2a	0	0	0	1	0.0263(3)
Nb2	4f	1/3	2/3	0.0028(5)	1	0.0263(3)
S	12i	0.335(2)	0.005(2)	0.1279(1)	1	0.0290(6)
Fe1	2b	0	0	1/4	0.43(2)	0.036(1)
Fe2	2c	1/3	2/3	1/4	0.39(2)	0.036(1)
Fe3	2d	2/3	1/3	1/4	0.59(2)	0.036(1)

Table 2

Parameters of the fitted doublets of the Mössbauer spectrum of $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$ collected at room temperature. Given are the isomer-shift δ relative to $\alpha\text{-Fe}$, the full width at half maximum Γ , the quadrupole splitting Δ and the relative absorption area A

Doublet	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Δ (mm/s)	A (%)
1	0.877	0.276	1.001	88.78
2	0.583	0.276	1.376	6.50
3	0.497	0.276	1.864	4.71

attributed to high-spin ferric iron. Two additional doublets with lower absorption can be identified in the spectrum. These two subspectra have a smaller isomer-shift but a greater quadrupole splitting compared to the subspectrum 1 and can be assigned to high-spin and low-spin ferric iron (Fig. 4). As the occupancies of the three crystallographic iron positions (Table 1) do not agree with the area ratios of the three subspectra (Table 2) a direct assignment is not appropriate.

As the dominating Mössbauer subspectrum represents approximately 88% of the iron atoms it seems reasonable to refer this subspectrum to the three crystallographic iron positions. The rather narrow linewidth Γ of the fitted doublet of 0.276 mm/s indicates an almost equivalent environment of the three iron positions, in accordance with the results of the structure refinement. The origin of the additional ferric iron doublets can be interpreted as intersti-

Table 3

Bond-valence values ν_{ij} and valence-sum V_i in valence units

	Nb1	Nb2	Fe1	Fe2	Fe3	V_i
S	0.716	0.715	0.445	0.418	0.459	3.468
V_i	4.296	4.290	2.670	2.508	2.754	

tial ferric iron in structurally unoccupied positions within the Fe–S layers.

The valences obtained from the bond-valence analysis are listed in Table 3. The calculated valences for niobium differ by only 7% from the ideal value of 4. The values of about 2.6 for iron are too high compared to the results of the Mössbauer spectroscopy. However, a perfect agreement of the valences of the iron atoms determined by the bond-valence method with the valences from the Mössbauer spectroscopy could not be expected, because the available bond-valence parameters were determined without consideration of partial occupancy [14].

The iron distribution on the three position shows a significant preference for the $2d$ position (see Table 1), in contrast to the results of van Laar et al. [4], who found the $2c$ position predominantly occupied by iron. The analysis of the bond distances shows that the Fe–Nb and Fe–S distances depend on the site occupation of the iron positions. The higher the site occupation of the iron position, the larger the Fe–Nb distance, presumably owing to the repulsive forces between the two cations. Concomi-

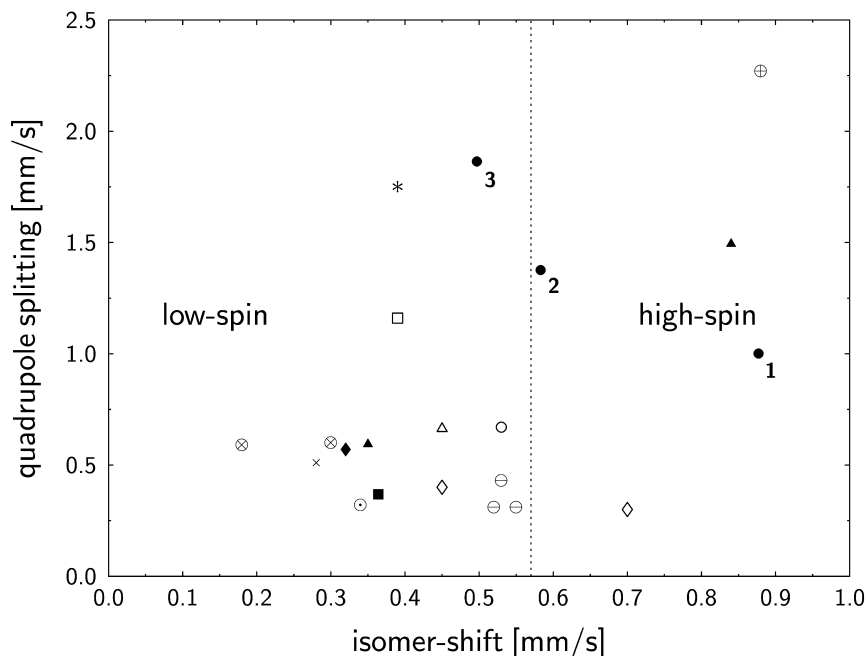


Fig. 4. Plot of the quadrupole splitting and isomer shifts for octahedrally coordinated ferric iron in FeS_2 \times [21], FeSe_2 \triangle [22], FeTe_2 \circ [22], FeAsS \square [23], FeAs_2 $*$ [24], FeIn_2S_4 \oplus [25], Fe_3S_4 \diamond [26], FeNi_2S_4 \otimes [27,28], $(\text{Ni,Fe})_3\text{S}_8$ \odot [29], Fe_{1-x}S \ominus [30], MnS_2 \blacktriangle [31], $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{S}_2$ \blacksquare [32] and $\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{S}_2$ \blacklozenge [32]. The values for doublet 1 and 2 of $\text{Fe}_{0.47}\text{NbS}_2$ \bullet are located in the typical area for ferric high-spin iron whereas the doublet 3 has typical values for ferric low-spin iron.

tantly, the Fe–S bond lengths become shorter with increasing Fe occupancy.

Acknowledgements

This work was performed within the framework of the Kieler Forschergruppe on Wachstum und Grenzflächeneigenschaften von Sulfid- und Selenid-Schicht-Strukturen which is funded by the German Science Foundation DFG (FOR 353/1-2 and De 412/21-1).

References

- [1] R.R. Chianelli, *Rev. Sci. Ing.* 26 (1984) 361.
- [2] D.W. Murphy, F.A. Trumbore, *J. Crystal Growth* 39 (1977) 185.
- [3] M.S. Whittingham, *J. Solid State Chem.* 29 (1979) 303.
- [4] B. van Laar, H.M. Rietveld, D.J.W. Ijdo, *J. Solid State Chem.* 3 (1971) 154.
- [5] S.S.P. Parkin, R.H. Friend, *Philosoph. Mag.* B41 (1980) 95.
- [6] S.S.P. Parkin, R.H. Friend, *Philosoph. Mag.* B41 (1980) 65.
- [7] O. Gorochov, A. Le Blanc-Soreau, J. Rouxel, P. Imbert, G. Jehanno, *Philosoph. Mag.* B43 (1981) 621.
- [8] C.M. Fang, G.A. Wiegiers, A. Meetsma, R.A. de Groot, C. Haas, *Physica B* 226 (1996) 259.
- [9] A. Hammersley, S. Svensson, M. Hanfland, A. Fitch, D. Häusermann, *High Pressure Res.* 14 (1996) 235.
- [10] M. Chall, K. Knorr, L. Ehm, A. Depmeier, W. Depmeier, *High Pressure Res.* 17 (2001) 315.
- [11] A.C. Larson, R.B. Von Dreele, LANL document code LAUR 86-748, Los Alamos, USA (1994).
- [12] P. Thompson, D.E. Cox, J.B. Hastings, *J. Appl. Cryst.* 20 (1987) 79.
- [13] I.D. Brown, D. Altermatt, *Acta Cryst.* B41 (1985) 244.
- [14] N.E. Brese, M. O'Keefe, *Acta Cryst.* B47 (1991) 192.
- [15] P. Kaliba, K. Forcher, G. Amthauer, W. Lottermoser, (1992) unpublished.
- [16] A. March, *Zeitschr. Kristallograph.* 81 (1932) 285.
- [17] W.A. Dollase, *J. Appl. Cryst.* 19 (1986) 267.
- [18] F. Jelinek, G. Brauer, H. Müller, *Nature* 185 (1960) 376.
- [19] A. van der Lee, G.A. Wiegiers, R.J. Haange, J.L. de Boer, *Acta Cryst.* C46 (1990) 976.
- [20] F.D. Bloss, *Crystallography and Crystal Chemistry*, Mineralogical Society of America, Washington, DC, 1994.
- [21] B.J. Evans, R.G.F. Johnson, F.E. Senftle, C. Blain, F. Dulong, *Geochim. Cosmochim. Acta* 46 (1982) 761.
- [22] Y. Nishihara, S. Ogawa, *Phys. Rev. B* 22 (1979) 5453.
- [23] G.N. Goncharov, Yu.M. Ostanevich, S.B. Timolov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Geol.* 8 (1970) 79.
- [24] P. Imbert, A. Gerad, M. Wintenberger, *Compt. Rend.* 256 (1963) 4391.
- [25] G. Amthauer (unpublished).
- [26] R.W. Vaughan, A.S. Rideout, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 33 (1971) 741.
- [27] M.J. Townsend, J.R. Gosselin, J.L. Horwood, L.G. Ripley, R.J. Tremblay, *Phys. Stat. Sol. A* 40 (1977) K25.
- [28] D.J. Vaughan, R.G. Burns, V.M. Burns, *Geochim. Cosmochim. Acta* 35 (1971) 365.
- [29] O. Knop, C.-H. Huang, K.I.G. Reid, J.S. Carlow, F.W.D. Woodhams, *J. Sol. State. Chem.* 19 (1976) 97.
- [30] N.S. Ovanesyan, V.A. Trukhanov, G.Yu. Odinets, G.V. Novikov, L. Cser, *JETP Lett.* 13 (1971) 347.
- [31] C.B. Bargeron, M. Avinor, H.G. Drickamer, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 1338.
- [32] Y. Nishihara, S. Ogawa, *J. Chem. Phys.* 71 (1980) 3796.

phys. stat. sol. (b) **223**, 435 (2001)

Subject classification: 62.50.+p; 64.30.+t; S8.11

The High Pressure Behaviour of SnS₂: X-Ray Powder Diffraction and Quantum Mechanical Calculations up to 10 GPa

K. KNORR¹), L. EHM, M. HYTHA, B. WINKLER, and W. DEPMEIER

*Earth Sciences – Mineralogy/Crystallography; University Kiel, Olhausenstr. 40,
D-24098 Kiel, Germany*

(Received September 27, 2000)

The compressibility, compression mechanism, and electronic properties of berndtite, SnS₂, have been investigated by angular-dispersive X-ray powder diffraction experiments and ab initio calculations up to 10 GPa. The compression behaviour of the layered structure is highly anisotropic. The compressibility perpendicular to the layers is one order of magnitude larger than within the layers. The main compression mechanism is the reduction of the van-der-Waals gap as manifested by the decreasing interlayer distance. At 10 GPa the calculations show the onset of a band gap closure. This makes the transition of the semiconducting material to a semimetal at still higher pressures probable.

Introduction Due to their potential use in technological applications there is considerable interest in understanding the structures and properties of dichalcogenides like SnS₂, and their intercalation compounds (e.g. [1–3]). Tin(IV)sulfide, also known as the mineral berndtite, crystallises in the brucite or CdI₂ structure type. It consists of layers of edge-sharing SnS₆ octahedra stacked onto each other. The atoms within the layers are connected via strong covalent bonding (12% ionic), adjacent layers are only weakly bonded by van-der-Waals forces. The known polytypes 2H, 4H and 18R can be distinguished by their different layer stackings [4]. The 2H polymorph crystallises in the space group P $\bar{3}$ m1 with tin being located at Wyckoff position 1a (0, 0, 0) and sulphur at position 2d (2/3, 1/3, z) with z \approx 0.25. The material is highly anisotropic as manifested e.g. in its compression behaviour as found in a single crystal X-ray diffraction study up to 3 GPa [5]. The extension of this study to higher pressures is of interest because changes of the electronic band structure and the associated properties will become more pronounced and easier to identify. So, a pressure induced semiconductor–semimetal transition has recently been demonstrated to occur for the isotypic compound TiS₂ [6]. Here we report on first results of a high-pressure study on SnS₂, performed jointly by X-ray powder diffraction and density functional theory (DFT) calculations of the crystal and band structure.

Experimental and Computational Details The sample was obtained from AlfaAesar and characterised as single phased 2H polymorph by standard X-ray powder diffraction. The high pressure experiments were performed using diamond anvil cells [7]. The

¹) Corresponding author; phone: +49-(0) 431 880 2226; Fax: +49-(0) 431 880 4457;
e-mail: knorr@min.uni-kiel.de

pressure was determined by the ruby fluorescence method [8]. Several runs with different cells were performed using a 4:1 methanol/ethanol mixture as pressure transmitting fluid. Angular dispersive diffraction data were collected with Mo-radiation on a MAR2000 image plate diffractometer. The geometry parameters for the radial integration of the two-dimensional data were determined using FIT2D [9]. For the transformation into standard one-dimensional powder patterns we used our own software which takes into account the counting statistics of multiply measured data points in order to provide proper error bars and subsequent correct weighting in the least-squares data evaluation steps. Whole powder pattern fitting was performed for the precise determination of the unit cell parameters. Selected data sets were corrected for cell absorption and processed by the Rietveld method using FULLPROF [10].

The quantum mechanical calculations were performed with academic and commercial [11] versions of the total energy code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package, [11–13]). While DFT is exact for ground state properties [14], practical calculations require an approximation for the treatment of the exchange and correlation energies. In this work, exchange-correlation effects were taken into account using the ‘local density approximation’, LDA. A plane wave basis set was used for the calculation of the charge density and wave functions [12]. This has advantages with respect to the calculation of forces and stresses compared to other, more complex basis sets [15]. However, as it is impractical to explicitly consider tightly bound core electrons when using a plane wave basis set, pseudopotentials have to be used which account for the screening of the Coulomb potential of the nucleus by the core electrons. We used ‘ultra-soft’ pseudopotentials, which require a comparatively small number of plane waves [16, 17]. The maximum cut-off energy of the plane waves was 280 eV. In addition of the cut-off energy, only one further parameter determines the quality of the calculations, namely the density of points with which the Brillouin zone is sampled. The integrations over the Brillouin zone were performed using the Monkhorst-Pack scheme [18] with a distance of 0.04 \AA^{-1} between the sampling points. All structural parameters not constrained by the space group symmetry were relaxed. Elastic constants were determined by applying small strains to the already relaxed structure followed by the relaxation of atomic positions. Only two strain patterns are necessary to obtain all elastic constants. To avoid anharmonic effects the maximum of the applied distortions was about 0.2%. Several amplitudes for each strain component were used. Elastic constants were determined from a linear fit of stress as a function of the applied strain.

Results and Discussion Diffraction patterns were collected up to 9.58 GPa. As an example, Fig. 1 shows the observed and calculated diffraction profiles at 5.53 GPa. The differences between the measured and calculated intensities are within 3σ of the measured intensities, except for gasket reflections which have a peak shape which is difficult to model. The pressure dependence of the normalised cell parameters a/a_0 , c/c_0 and the unit cell volume V/V_0 are given for the experimental and calculated data in Fig. 2 and 3, respectively. Table 1 gives the results from Rietveld refinements together with selected interatomic distances. The pressure dependence of interatomic distances is presented in Fig. 4.

The bulk modulus b_0 and the pressure dependence of the bulk modulus $b' = db_0/dp$ were determined by fitting the third-order Birch-Murnaghan equation-of-state [19] to the normalised volume data. The results are given together with the linear compressibil-

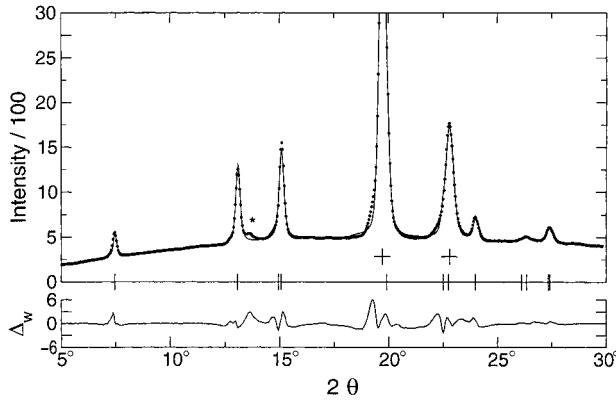


Fig. 1. Observed (dots) and calculated (solid line) diffraction pattern of SnS₂ at 5.53 GPa. Weighted differences between the observed and calculated pattern $\Delta_w = (y_0 - y_c)/\sigma(y_0)$ are plotted in the lower panel, the vertical bars represent the peak positions for SnS₂, plus signs are gasket reflections and the asterisk marks the contamination from the cell

ity data k and \bar{k} in Table 2. While the k values originate from fits of linear functions to the cell parameters a and c at low pressures, the \bar{k} data were derived from the coefficients s_{ij} of the compliance tensor, obtained in the calculations²⁾ ($\bar{k}_a = s_{11} + s_{12} + s_{13}$ and $\bar{k}_c = s_{33} + 2s_{13}$).

The experimental data for the pressure dependence of the cell parameters are in excellent agreement with the ab initio calculations. SnS₂ shows an extremely anisotropic compression behaviour with the compressibility perpendicular to the SnS₆ octahedra-layers being one order of magnitude larger than within the layers. This supports the data given by Hazen and Finger [5]. The anisotropy is much larger than for other recently reported brucite-like structures, such as metal dihydroxides [20, 21] or TiS₂ [6], where compression rates along c are only three to five times higher than along the a direction. The pressure dependence of the compression anisotropy results in the very large value of b' which may lead us to question the applicability of the Birch-Murnaghan equation of state in this case. However, the value of b' is supported by the fits of the more general Vinet equation ($b = 25.2$ GPa, $b' = 12.3$) as well as from the evaluation of numerically differentiated volume data ($b = 27.5$ GPa, $b' = 11.4$). The anisotropy of the compression behaviour is also well reproduced by the \bar{k} data which are based on predicted elastic constants. This is of special interest since these elastic constants may

Table 1

Refined unit cell dimensions, the fractional coordinate of sulfur and interatomic distances of SnS₂ as a function of pressure

P [GPa]	0.00(5)	3.22(5)	6.60(7)	7.93(9)
a [Å]	3.649(1)	3.613(2)	3.581(3)	3.586(2)
c [Å]	5.901(9)	5.585(6)	5.394(6)	5.341(4)
V [Å ³]	68.07(2)	63.15(2)	59.94(2)	59.50(2)
z/c	0.248(4)	0.274(5)	0.293(6)	0.286(8)
Sn-S	2.566(2)	2.586(1)	2.602(2)	2.562(3)
S-S (interlayer)	3.640(2)	3.279(1)	3.038(3)	3.069(2)
S-S (intra-layer)	3.611(1)	3.703(3)	3.775(1)	3.671(2)

²⁾ Details concerning the ab initio calculations and in particular the elastic constants will be discussed in a forthcoming publication.

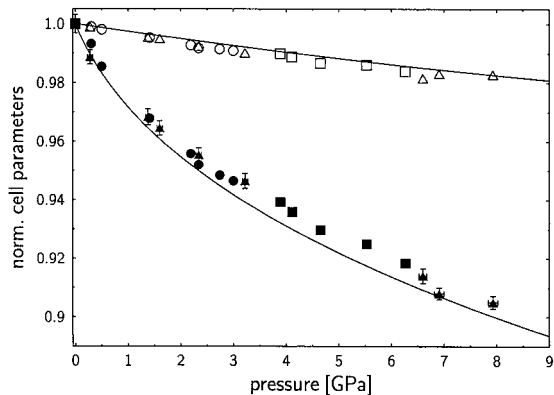


Fig. 2. Pressure dependence of the normalised cell parameters for SnS₂. The filled symbols correspond to c/c_0 and open symbols represent a/a_0 , different symbols mark different experimental runs. The curves are fits of the third-order Birch-Murnaghan equation-of-state to the corresponding data from the ab initio calculations. The experimental error bars correspond to the size of the symbols if not explicitly given

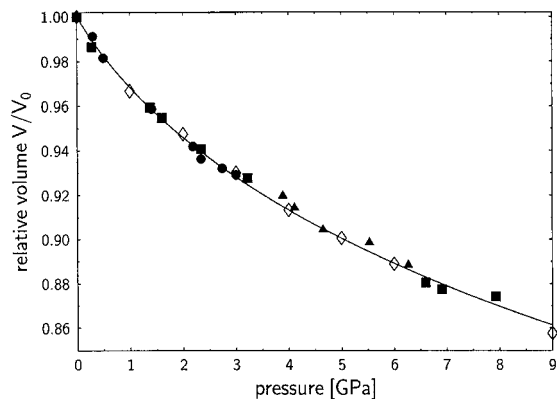


Fig. 3. Variation of the unit cell volume for SnS₂ with pressure. The filled symbols correspond to different experimental runs and the open diamonds represent volume data from ab initio calculations. The curve is a fit of a third-order Birch-Murnaghan equation-of-state to the experimental data. The experimental error bars for pressure and volume correspond to the size of the symbols

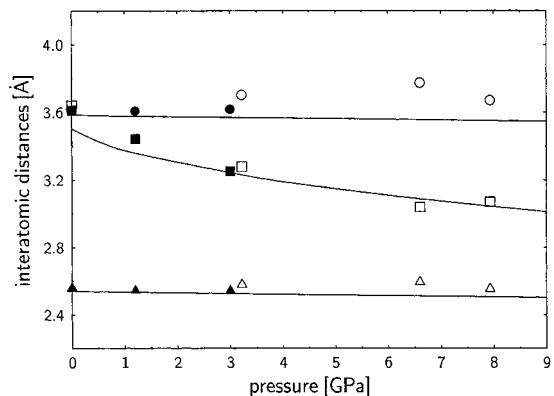


Fig. 4. Pressure dependence of Sn-S (triangles), S-S interlayer (squares) and S-S intra-layer (circles) distances for SnS₂. The filled symbols correspond to literature data [5], open symbols are from the present work. The full lines represent data from the ab initio calculations. The experimental error bars for pressure and the distances correspond to the size of the symbols

Table 2

Fit parameters of the Birch-Murnaghan equation-of-state [19] and values of the linear compressibility values along the a and c directions of SnS₂

	b_0 [GPa]	b'	k_a [GPa ⁻¹]	k_c [GPa ⁻¹]	\bar{k}_a [GPa ⁻¹]	\bar{k}_c [GPa ⁻¹]
exp.	27.9(9)	10.7(7)	0.0022(4)	0.025(5)	—	—
calc.	28.4(7)	10.5(6)	0.0024	0.0285	0.0019	0.0297

serve as starting parameters for the experimental determination of elastic constants by resonant ultrasound spectroscopy, e.g. [22].

The main compression mechanism is the reduction of the van-der-Waals gap which can be quantified by $c(1 - 2z)$ from the values of the lattice parameter c and the z coordinate sulfur z . This mechanism is manifested by the strong change of the inter-layer S–S distance (Fig. 4). Since the Sn–S bond length remains almost constant in the pressure range studied, the compression of the layers in the a direction must result in slight changes of the S–Sn–S angles within the SnS₆ octahedra. This causes an increase of the sulfur z -parameter and, concomitantly, an increasing layer thickness $2cz$ and longer intralayer S–S bonds. The lattice parameter c is slightly underestimated by the ab initio calculations (see Fig. 2). Hence, the increase of the layer thickness $2cz$ is less obvious than indicated by the experimental data points for the intralayer S–S bond in Fig. 4. A similar increase of the layer thickness with increasing pressure has also been reported for the related compounds TiS₂ [6] and portlandite, Ca(OH)₂ [21].

The fact that the compressibility along the c -direction of SnS₂ is stronger than in TiS₂ can be rationalised by employing simple crystal chemical considerations. Values of Pauling's electronegativity for S, Sn and Ti are 2.5, 1.8 and 1.5, respectively. This implies that electrons are transferred from the metal atom to the sulphur. Since Ti is less electronegative than Sn, more electrons are transferred to sulfur and we expect stronger Coulombic repulsion between the layers in TiS₂ than in SnS₂. Since this repulsion opposes the inter-layer compression the van-der-Waals gap closing in TiS₂ should, indeed, be weaker than in SnS₂.

The observed structural changes gave no evidence for changes of the electronic structure. Figure 5 shows the electronic density of states (DOS) at ambient pressure and 10 GPa. At ambient conditions the compound is a semiconductor. The inset clearly

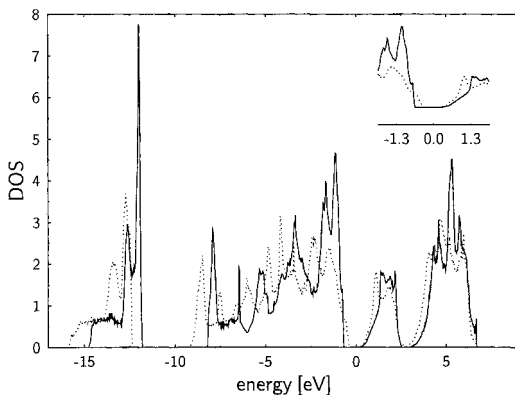


Fig. 5. Calculated density of states (DOS) for SnS₂. The full line corresponds to 0 GPa and the dotted line to 10 GPa. The focus of the inset is on the energy region near the band gap

shows the shift of the Fermi level to higher energy which is interpreted as the onset of a pressure induced band gap closure. Although there are no indications for a semiconductor–semimetal transition in the pressure range studied, a transition to the semi-metallic state can be expected for still higher pressure.

Acknowledgement This research was performed within the framework of the Kieler Forschergruppe ‚Wachstum und Grenzflächeneigenschaften von Sulfid- und Selenid-Schicht-Strukturen‘ funded by the German Science Foundation DFG under Contract De-412/21-1.

References

- [1] S. XU, C. C. MILLER, S. J. DIOL, Y. GAO, D. A. MANTELL, M. G. MASON, A. A. MUENTER, L. I. SHARP, B. A. PARKINSON, and R. J. D. MILLER, *Chem. Phys. Lett.* **272**, 209 (1997).
- [2] R. SCHLAF, C. PETTENKOFER, and W. JAEGERMANN, *J. Appl. Phys.*, **85**, 6550 (1999).
- [3] I. LEFEBVRE-DEVOS, J. OLIVIER-FOURCADE, J. JUMAS, and P. LAVELA, *Phys. Rev. B* **61**, 3110 (2000).
- [4] B. PALOSZ, W. STEURER, and H. SCHULZ, *Acta Cryst.* **B46**, 449 (1990).
- [5] R. HAZEN and L. FINGER, *Amer. Mineral.* **63**, 289 (1978).
- [6] D. R. ALLAN, A. A. KELSEY, S. J. CLAREK, R. J. ANGEL, and G. J. ACKLAND, *Phys. Rev. B* **57**, 5106 (1998).
- [7] L. MERRILL and W. BASSETT, *Rev. Sci. Instrum.* **45**, 290 (1974).
- [8] G. PIEMARINI, S. BLOCK, and J. BARNETT, *J. Appl. Phys.* **44**, 5377 (1973).
- [9] A. HAMMERSLEY, S. SVENSSON, M. HANFLAND, A. FITCH, and D. HÄUSERMANN, *High Pressure Res.*, **14**, 235 (1996).
- [10] J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, Program FULLPROF (Version 3.1c) for Rietveld, Profile Matching & Integrated Intensity Refinement of X-ray and/or Neutron Data, Laboratoire Leon Brillouin, CEN Saclay, 1993.
- [11] Molecular Simulations Inc., San Diego, CA, CASTEP User Guide, 1998.
- [12] M. C. PAYNE, M. P. TETER, D. C. ALLAN, T. A. ARIAS, and J. D. JOHANNPOULOS, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [13] M. P. TETER, M. C. PAYNE, and D. C. ALLAN, *Phys. Rev. B* **40**, 12255 (1989).
- [14] P. HOHENBERG and W. KOHN, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [15] D. J. SINGH, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, Kluwer Academic Publishers, Boston 1994.
- [16] D. VANDERBILT, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- [17] G. KRESSE and J. HAFNER, *J. Phys. Condensed Matter* **6**, 8245 (1994).
- [18] H. J. MONKHORST and J. D. PACK, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [19] F. BIRCH, *J. Geophys. Res.* **83**, 1257 (1978).
- [20] J. B. PARISE, B. THEROUX, R. LI, J. S. LOVEDAY, W. G. MARSHALL, and S. KLOTZ, *Phys. Chem. Minerals* **25**, 130 (1998).
- [21] T. NAGAI, T. ITO, T. HATTORI, and T. YAMANAKA, *Phys. Chem. Minerals* **27**, 462 (2000).
- [22] A. MIGLIORI and J. L. SARRAO, *Resonant Ultrasound Spectroscopy*, Wiley & Sons, New York 1997.

AUTOMATED PROCESSING OF 2D POWDER DIFFRACTION DATA

S. Vogel^{1,2}, L. Ehm¹, K. Knorr¹, G. Braun¹

¹ *Institut für Geowissenschaften – Mineralogie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel,
Olshausenstr. 40, D-24098 Kiel*

² *Los Alamos National Laboratory, MS H-805, Los Alamos, NM 87545*

ABSTRACT

We present a software developed for automated processing of 2D powder diffraction data-sets as for instance acquired with an image plate setup. For structural analysis, such 2D data usually is integrated to 2θ -scan powder diffraction patterns. Our software is capable to automate such integrations including a geometry correction and automated masking of intensities pixels not resulting from the powder sample (beam stop shadow, single crystal spots etc.). The intensity uncertainty assigned to each 2θ -bin is assumed to be given by the uncertainty of a Poisson-distributed quantity. The integrated data-sets may be directly output to files readable by the Rietveld packages GSAS or FullProf. Furthermore, our software is capable to produce pole density figures from 2D data-sets. For quantitative texture analysis with an image plate setup, diffraction patterns of various sample orientations are measured. The, due to texture, inhomogeneous intensity distributions on the Debye-Scherrer rings are corrected for background and absorption and converted to pole density figures.

INTRODUCTION

Crystal structure investigations utilizing 2D detectors require integration of Debye-Scherrer rings to the equivalent of a 2θ -scan acquired with a zero-dimensional detector. Such data allow application of Rietveld [1] packages like GSAS or FullProf to obtain the desired structural information. Beam polarization and deviations from the ideal instrument geometry, i.e. a detector surface that is not perpendicular to the incident beam, need to be taken into account during the integration [2]. Appropriate estimates of the intensity uncertainty should be assigned to the integrated intensities [3] to allow a correct estimation of uncertainties of structural parameters during the Rietveld analysis. Particularly, when special sample environments like pressure cells are used for the experiment, intensity resulting from beam interaction with these devices is detected in addition to intensity diffracted from the sample. To avoid influence on the Rietveld analysis, such intensities must be excluded from the integration. Additionally, samples in pressure cells are likely to become textured when pressure is increased. To separate pressure dependent structural changes from intensity changes due to texture, the sample texture needs to be quantified and input to the Rietveld analysis.

Some of these tasks can be accomplished in using the software Fit2D [4]. Nevertheless, features like assignment of intensity uncertainties for integrated data-sets, automated masking or generation of pole density figures for texture analysis are not available in Fit2D. To overcome these limitations, the software Two2One presented here was developed. Two2One is intended to be used in conjunction with Fit2D, for instance, the parameters required for the geometry correction during integration are obtained using Fit2D.

MASKING

Beam stop shadow, single crystal spots, secondary excitations and other intensity not resulting from diffraction by the sample itself but from for instance high pressure cells, needs to be rejected from further analysis. Such effects reduce the quality of integrated patterns, especially single crystal spots would appear as weak peaks. Manual identification of regions to be excluded is laborious and automation therefore desirable. Using the fact that the frequency of intensities on a ring of constant diffraction angle 2θ is Poisson distributed, such pixels can be identified by computing the difference of the pixel intensity to the mean intensity on a ring. Single crystal spots etc. results in intensities appearing as outliers in the intensity distribution and therefore can be readily identified and rejected from the integration. Figure 1 shows an example of the automated masking. Masks generated this way by Two2One may be inspected using Fit2D.

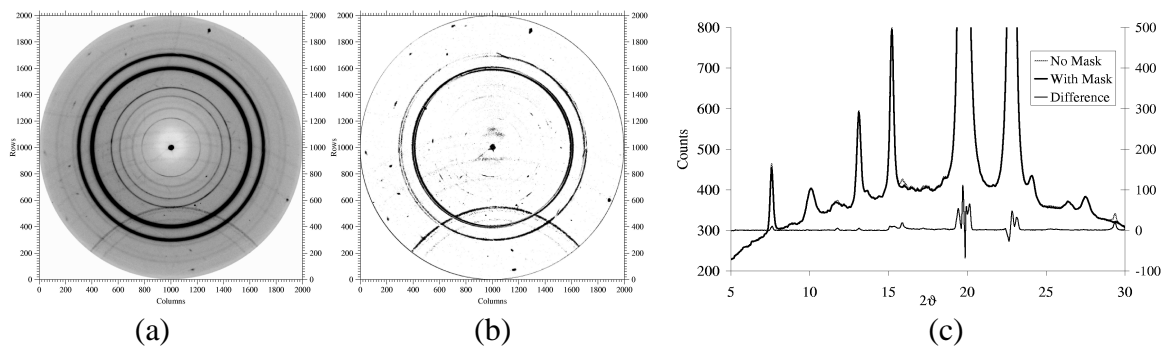


Figure 1: (a) Raw data of SnS_2 in a diamond anvil pressure cell; (b) generated mask; (c) integrated data with and without masked pixels. Reflections at $2\theta=20.1^\circ$ and 23.3° result from the gasket material of the pressure cell.

INTENSITY UNCERTAINTIES

Correct assignment of intensity uncertainties is especially important when weak sources like sealed tube x-ray sources are used. By error propagation, the intensity uncertainties affect uncertainties of structural parameters derived from the Rietveld analysis.

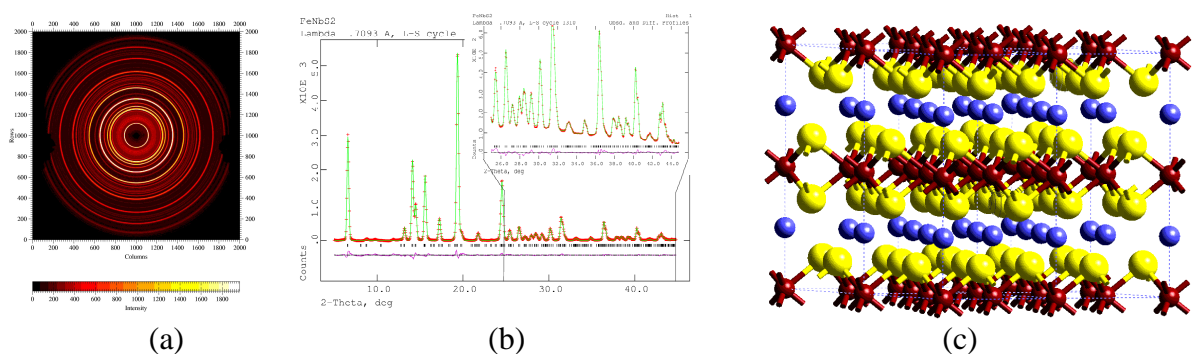


Figure 2: (a) Raw data of $\text{Fe}_{0.5}\text{NbS}_2$; (b) integrated data (red crosses) with Rietveld fit (green line); (c) crystal structure of FeNbS_2 (Fe blue, S yellow, Nb red; note that Fe sites are not fully occupied) [5].

The intensity uncertainty of a 2θ bin is given by [3]

$$\sigma_I = \sqrt{\bar{I}/N}$$

where \bar{I} is the mean intensity and N the number of contributing pixels. As the number of contributing image plate pixels increases for larger 2θ , weaker peaks are measured with higher accuracy, compensating for the decrease in peak intensity due to atomic displacement factors, atomic form factor etc. Figure 2 shows an example of a measurement, made with a sealed tube, where high 2θ bins have a higher accuracy than low 2θ bins, forcing the Rietveld fit to a good agreement in this range.

QUANTITATIVE TEXTURE ANALYSIS

A common problem during high pressure experiments is texture evolution. A reliable determination of structural parameters like atomic distances, site occupation factors etc. depending on applied pressure is impossible without taking the sample texture into account. The intensity distribution on a Debye Scherrer ring can be corrected for absorption and converted to a trace in a pole density figure. From diffraction patterns taken at several sample orientations, pole density figures can be filled. The crystal orientation distribution may be reconstructed from a set of incomplete pole density figures [6]. Popular implementations of the WIMV or spherical harmonics analysis for pole figure inversion are limited to circular gaps in the pole figure rather than the lenticular gaps occurring in pole figures measured with image plate setup. We therefore used a statistical approach developed by Braun [7] for the reconstruction of the orientation distribution.

AUTOMATION, SYSTEM REQUIREMENTS AND AVAILABILITY

In order to increase the efficiency of the data analysis, the conversion of the 2D data to 2θ scans as well as the generation of pole figures from a set of 2D data sets obtained in different orientations can be automated, i.e. data is processed without user interaction. This is achieved by a script language which allows to generate tailored processing for specific problems and experimental setups. Nevertheless, inspection of intermediate files like the generated masks is highly recommended. Two2One is written in C++ and currently runs on DOS and Windows machines. It is available upon request to any of the authors.

REFERENCES

- [1] Rietveld, H. M., *J. Appl. Cryst.*, 1967, 2, 65-71.
- [2] Hammersley, A. P., Svensson, S. O., Thompson, A., *Nucl. Instr. Meth.*, 1994, A 346, 312-321.
- [3] Chall, M., Knorr, K., Ehm, L. Depmeier, W., *High Pressure Research*, 2000, 17, 315-323.
- [4] Hammersley, A. P., *ESRF Internal Report*, ESRF98HA01T, 1998.
- [5] Ehm, L., Vogel, S., Knorr, K., Schmid-Beurmann, P., Depmeier, W., submitted, 2001.
- [6] Helming, K., *Textures and Microstructures*, 1992, 19, 45-54.
- [7] Braun, G., in: H. J. Bunge, S. Siegesmund, W. Skrotzki, K. Weber (eds.): *Textures of Geological Materials*, DGM Informationsgesellschaft Verlag, Oberursel, Germany, 1994, 29-60.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Lars Ehm
Anschrift: Langelandweg 6
24109 Kiel

Geburtstag: 24.07.1971
Geburtsort: Kiel
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

1978-1982 Max-Tau-Schule, Kiel
1982-1991 Käthe-Kollwitz Schule, Kiel
Abschluß: Abitur

Wehrdienst

1991-1992 Grundwehrdienst bei der Marine in Kiel

Studium

WS 1992 Studium der Chemietechnik
an der Universität Dortmund
SS 1993 Studium der Lebensmittelchemie
an der Universität Hamburg
WS 1993 - WS 1999 Studium der Mineralogie
an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Abschluß: Diplom-Mineraloge

Berufliche Tätigkeit

Mai 1995 - Dezember 1998 Angstellung als Digitalisierer bei der Firma
Energiesysteme Nord, Kiel
seit März 2000 Wissenschaftlicher Angestellter auf Zeit am
Institut für Geowissenschaften, Abteilung Mineralogie,
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Erklärung

Hiermit erkläre ich, Lars Ehm, daß die vorgelegte Abhandlung, abgesehen von der Beratung durch meinen akademischen Lehrer Professor Wulf Depmeier, nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist. Sie hat weder ganz noch in Teilen an einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen. Teile dieser Arbeit sind bereits in internationalen Journalen veröffentlicht und zur Veröffentlichung eingereicht.

Kiel, den 17. Juni 2003

(Lars Ehm)