

## Short Communications

*Contributions intended for publication under this heading should be expressly so marked; they should not exceed about 1000 words; they should be forwarded in the usual way to the appropriate Co-editor; they will be published as speedily as possible. Publication will be quicker if the contributions are without illustrations.*

*Acta Cryst.* (1968). A24, 697

**Piezoelektrisches und elastisches Verhalten von HIO<sub>3</sub> und DIO<sub>3</sub>.** Von S. HAUSSÜHL, *Institut für Kristallographie der Universität zu Köln, 5 Köln, Zülpicher Str. 49, Deutschland*

(Eingegangen am 24. Mai 1968)

The piezoelectric, elastic, and thermoelastic constants of HIO<sub>3</sub> and DIO<sub>3</sub> have been found to agree within the limits of experimental error, as could be shown by earlier investigations on other non-ferroelectric compounds. A high anisotropy in the deviations from the Cauchy relations reveals strong bonds with preferred orientations.

Obwohl der Isotopie-Effekt beim Ersatz von Wasserstoff durch Deuterium schon an einer Reihe von Kristallarten untersucht wurde, herrscht immer noch keine Klarheit über die Unterschiede, die im piezoelektrischen, elastischen und thermischen Verhalten zu erwarten sind. Sehr grosse Isotopie-Effekte beobachtet man insbesondere in der Temperaturabhängigkeit vieler Eigenschaften bei mehreren ferroelektrischen Substanzen, wie etwa in der KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Gruppe, und zwar auch in Temperaturgebieten, die weit vom ferroelektrischen Bereich entfernt sind [siehe z.B. Jona & Shirane (1962) und Rez (1967)]. Dagegen zeigen z.B. die Alaune  $\alpha$ -KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O,  $\alpha$ -TlAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O und  $\beta$ -CsAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O einerseits und die entsprechenden Deuterate andererseits nur geringfügige Unterschiede, die jedenfalls bei den elastischen und thermoelastischen Konstanten sogar innerhalb der Messgenauigkeit von etwa 2% bei  $c_{11}$  und 1% bei  $c_{12}$  und  $c_{44}$  liegen (Hausühl, 1961). Mit der vorliegenden Arbeit soll an einer Substanzgruppe mit völlig anderer H-Bindung als in den Alaunen weiteres Datenmaterial zur Diskussion bereitgestellt werden.

Wasserklare Kristalle mit Durchmessern von mehreren Zentimetern wurden durch langsames Eindunsten wässriger Lösungen gezüchtet. Für die piezoelektrischen und elastischen Messungen wurden dieselben Präparate in Form von rechtwinkligen Parallelepipeden, deren Flächennormalen in Richtung  $e_i$  und  $(e_j \pm e_k)$  verlaufen, benutzt. Dabei sind  $e_i$  Einheitsvektoren parallel zu den rhombischen Hauptachsen  $a_i$  in der Aufstellung nach Groth (1906).

Für alle Messungen wurden nur rechte Individuen benutzt, die morphologisch durch ein stark entwickeltes Bisphenoid {112} zu erkennen sind. Das korrelierte Bisphenoid {112} wird normalerweise nicht beobachtet. Damit ist auch die Orientierung des piezoelektrischen Tensors und das Vorzeichen der piezoelektrischen Konstanten eindeutig festgelegt. Die drei unabhängigen Komponenten des piezoelektrischen Tensors  $d_{123} = \frac{1}{2}d_{14}$ ,  $d_{231} = \frac{1}{2}d_{25}$ ,  $d_{312} = \frac{1}{2}d_{36}$  wurden mit Hilfe statischer Transversaleffekte gemessen. Dabei wird ein einseitiger Druck parallel  $(e_j + e_k)$  ausgeübt und die dadurch auf dem senkrecht zu  $e_i$  stehenden Flächenpaar erzeugte Ladungsdifferenz mit einem Ladungsverstärker gemessen ( $i \neq j \neq k \neq i$ ). Für die Bestimmung der elastischen Konstanten  $c_{ij}$  wurden die Ausbreitungsgeschwindigkeiten elastischer Wellen in den rhombischen Hauptrichtungen und in den Richtungen ihrer Winkelhalbierenden mit dem verbesserten Schaefer-Bergmann-

Verfahren gemessen (Lichtbeugung an planparallelen Platten, die durch Ultraschall zu Eigenschwingungen angeregt sind; Frequenz etwa 15 MHz). Die thermoelastischen Konstanten  $T_{ij} = d \log c_{ij} / dT$  ( $T$  Temperatur) ergaben sich aus der Änderung der Eigenfrequenzen mit der Temperatur. Die mit dem Auftriebsverfahren an grossen Einkristallen gemessenen Dichten für 20°C sind: 4,641 (HIO<sub>3</sub>) und 4,667 (DIO<sub>3</sub>) g.cm<sup>-3</sup>. Die Konstanten sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Fehler liegen unter folgenden Schranken:  $d_{ijk}$ : 6%,  $c_{11}$ ,  $c_{22}$ ,  $c_{33}$ : 20/00, alle übrigen  $c_{ij}$ : 1%.  $T_{11}$ ,  $T_{22}$ ,  $T_{33}$ : 3%, alle anderen  $T_{ij}$ : 6%.

Bisher liegen nur die von Mason (1950) gemessenen piezoelektrischen Konstanten  $d_{ij}$  und die elastischen Moduln  $s_{ij}$  sowie deren Temperaturkoeffizienten für HIO<sub>3</sub> vor. Bechmann (1966) hat daraus die entsprechenden elastischen Konstanten  $c_{ij}$  berechnet. Sie stimmen nur zum Teil mit den hier mitgeteilten Werten überein.

Wie schon bei den Alaunen findet man auch hier innerhalb der Fehlergrenzen keine Unterschiede im elastischen und thermoelastischen Verhalten. Auch die piezoelektrischen Konstanten lassen keine wesentlichen Unterschiede erkennen. Ein anderes nichtferroelektrisches Substanzpaar, nämlich Na<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> · 9H<sub>2</sub>O und das entsprechende Deuterat, verhält sich elastisch und piezoelektrisch ebenso (Hausühl, 1968). Allerdings ist darauf hinzuweisen, dass bei DIO<sub>3</sub> im Mittel betragsmässig etwas höhere thermoelastische Konstanten und auch Koeffizienten der thermischen Ausdehnung gemessen wurden als bei HIO<sub>3</sub>. Dennoch darf man aus den jetzt vorhandenen Untersuchungen an nichtferroelektrischen Kristallarten den Schluss ziehen, dass der Isotopie-Effekt im elastischen, piezoelektrischen und thermischen Verhalten in nichtferroelektrischen Kristallen beim Ersatz von Wasserstoff durch Deuterium unvergleichlich viel geringer ist als bei Substanzen, die eine ferroelektrische Phase besitzen. Ferner darf als sicher gelten, dass die grossen Isotopie-Effekte bei ferroelektrischen Kristallarten fast ausschliesslich auf solche Protonen bzw. Deuteronen zurückzuführen sind, die unmittelbar am Zustandekommen der ferroelektrischen Phase beteiligt sind.

Die elastische Anisotropie, ausgedrückt durch  $c_{11} : c_{22} : c_{33}$ , weist auf eine bevorzugte Bindung innerhalb der Ebene (100) hin. Eine Interpretation der von Rogers & Helmholz (1941) bestimmten Atomlagen durch Wells (1949) führte zur Annahme von HIO<sub>3</sub>-Ketten längs [010], die sowohl

Tabelle 1. Piezoelektrische Konstanten  $d_{ij}$  (20°C), elastische Konstanten  $c_{ij}$  (20°C), thermoelastische Konstanten  $T_{ij}$  (0°C), Koeffizienten der thermischen Ausdehnung  $\alpha_i$  (10°C) von HIO<sub>3</sub> und DIO<sub>3</sub>Einheiten:  $d_{ij}$ : 10<sup>-8</sup>e.s.u.dyn<sup>-1</sup>;  $c_{ij}$ : 10<sup>11</sup> dyn.cm<sup>-2</sup>;  $T_{ij}$ : 10<sup>-3</sup> °C<sup>-1</sup>;  $\alpha_i$ : 10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup>.

	$d_{14}$	$d_{25}$	$d_{36}$	$c_{11}$	$c_{22}$	$c_{33}$
HIO <sub>3</sub>	-80	-56	+86	3,012	5,805	4,286
DIO <sub>3</sub>	-76	-58	+88	3,009	5,800	4,281
	$c_{12}$	$c_{13}$	$c_{23}$	$c_{44}$	$c_{55}$	$c_{66}$
HIO <sub>3</sub>	1,608	1,106	0,796	1,688	2,065	1,582
DIO <sub>3</sub>	1,598	1,098	0,801	1,692	2,064	1,594
	$T_{11}$	$T_{22}$	$T_{33}$	$T_{12}$	$T_{13}$	$T_{23}$
HIO <sub>3</sub>	-0,79	-0,62	-0,64	-0,75	-0,44	-0,50
DIO <sub>3</sub>	-0,83	-0,63	-0,66	-0,76	-0,43	-0,53
	$T_{44}$	$T_{55}$	$T_{66}$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$
HIO <sub>3</sub>	-0,85	-0,75	-0,66	38,3	30,3	51,3
DIO <sub>3</sub>	-0,85	-0,76	-0,67	38,8	30,5	54

durch O-I-O-Bindungen als auch durch O-H-O-Brücken verknüpft sind. Das könnte den hohen Wert von  $c_{22}$  erklären. Allerdings lassen sich auch schwächer gebundene HIO<sub>3</sub>-Ketten längs [001] ohne O-H-O-Brücken in der Struktur erkennen. Die Abweichungen von den Cauchy-Relationen, die bei rhombischen Kristallen die Gestalt  $g_{kk} = c_{ij} - c_{9-i-j, 9-i-j}$  annehmen ( $i \neq j \neq k \neq i$ ),  $i, j, k: 1, 2, 3$ , weisen eine starke Anisotropie auf: schwach positives  $g_{33}$ , stark negative  $g_{11}$  und  $g_{22}$ . Nach den bisherigen Erfahrungen (Haussühl, 1967) muss diese Anisotropie so gedeutet werden: In der Ebene (001) überlappen sich die Elektronenhüllen schwächer als senkrecht dazu. Das heisst, die Struktur besitzt bevorzugt in Richtung [001] starke Überlappungen oder gerichtete kovalente Bindungsanteile. Die daraus entspringende erhöhte Anharmonizität kommt auch unmittelbar im ausgeprägten Maximum der thermischen Ausdehnung für die Richtung [001] zum Ausdruck. Damit ist auch erwiesen, dass in HIO<sub>3</sub> keine Baueinheiten vom Typ IO<sub>6</sub> auftreten. Solche Bausteine lassen nach den bisherigen Erfahrungen keine derartige Anisotropie zu.

## Literatur

- BECHMANN, R. (1966). *Elastische, piezoelektrische, piezooptische und elektrooptische Konstanten von Kristallen*. Landolt-Börnstein. Gruppe III, Band 1. Berlin, Heidelberg, New York: Springer.
- GROTH, P. (1906). *Chemische Kristallographie*. I. Leipzig: Wilhelm Engelmann.
- HAUSSÜHL, S. (1961). *Z. Kristallogr.* **116**, 371.
- HAUSSÜHL, S. (1967). *Phys. kondens. Materie*, **6**, 181.
- HAUSSÜHL, S. (1968). Eigene unveröffentlichte Werte.
- JONA, F. & SHIRANE, G. (1962). *Ferroelectric Crystals*. Oxford, London, New York, Paris: Pergamon Press.
- MASON, W. P. (1950). *Piezoelectric Crystals and Their Application to Ultrasonics*. Princeton, New Jersey, New York: D. van Nostrand Co.
- REZ, J. S. (1967). *Kristalle mit nichtlinearer Polarisierbarkeit* (russ.). *Usp. physik. Nauk*, **93**, 633.
- ROGER, M. T. & HELMHOLZ, L. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 278.
- WELLS, A. F. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 128.

*Acta Cryst.* (1968). **A24**, 698

**Fehler in den International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. I.** Von ERNST SCHULTZE-RHONHOF, *Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, 53 Bonn, Meckenheimer Allee 168, Deutschland*

(Eingegangen am 6. Mai 1968)

Three errors of structure factor calculations for space groups 88, 97, 134 are given.

1. Zu S. 423, Raumgruppe  $I4_1/a$  (Nr. 88)

Die Formeln zu Beginn der Seite müssen heissen:

$$A = G \cos 2\pi \frac{2k+l}{8}; B = G \sin 2\pi \frac{2k+l}{8}, \dots$$

$h+k+l=n$  muss heissen:  $h+k+l=2n$ .

2. Zu S. 430, Raumgruppe  $I422$  (Nr. 97)

1. Zeile muss heissen:

$$(0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) +$$

$$|x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, z; \bar{x}, y, \bar{z}; x, \bar{y}, \bar{z}; y, x, \bar{z}; y, \bar{x}, z; \bar{y}, x, z|.$$

3. Zu S. 453, Raumgruppe  $P4_2/nmm$  (Nr. 134) (1. Aufstellung)

Die Formeln für  $B$  (an zwei Stellen) müssen lauten:

$$B = -8 \dots [\dots + \dots].$$

## Literatur

*International Tables for X-ray Crystallography* (1952). Vol. I. S. 423; 430; 453. Birmingham: Kynoch Press.