

## Über die doppelbrechende und die piezoelektrische Phase von Mischkristallen von $\text{NH}_4\text{Cl}$ oder $\text{NH}_4\text{Br}$ mit Partnern mit gleichem Anion

Peter Brauer und Annette Bußmann

Fakultät für Physik der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 31a, 213–214 [1976]; eingegangen am 30. Dezember 1975)

*The Birefringent and the Piezoelectric Phase of Mixed Crystals of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  or  $\text{NH}_4\text{Br}$  with Partners Having the Same Anion*

Previous investigations of the range of the birefringent phase of mixed crystals having at room temperature the symmetry  $\text{Pm}3\text{m}$  of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  or  $\text{NH}_4\text{Br}$  with simple halides of monovalent cations and the same anion are extended to the nonisomorphic partners  $\text{KBr}$ ,  $\text{RbBr}$  or  $\text{RbCl}$ . The disappearance of the inversion symmetry in the cubic low temperature phase has been proved by experiment.

Die an den Ammonhalogeniden zu beobachtenden order-disorder-Übergänge, die auf der direkten und indirekten Wechselwirkung der elektrischen Oktupole der  $\text{NH}_4^+$ -Ionen beruhen, lassen sich dadurch beeinflussen, daß man einen Teil der  $\text{NH}_4^+$ -Ionen durch andere Kationen ersetzt, die möglichst Monopol-Charakter haben wie etwa Ionen der Alkalimetalle oder des einwertigen Thalliums. In derartigen Mischkristallen aus einem Ammonhalogenid und einem Alkalihalogenid mit dem gleichen Anion sind gegenüber dem reinen Ammonhalogenid (1) die Gitterkonstante bzw. die Ionenabstände geändert, (2) die Gitterkonzentration der  $\text{NH}_4^+$ -Oktupole verringert und (3) die Polarisierbarkeit – vornehmlich der auf Ionenverschiebung beruhende Anteil – geändert. Die ersten Versuche hatten gezeigt<sup>1</sup>, daß manchmal schon ein geringer Zusatz eines Alkalischer oder Thalliumhalogenids genügte, um drastische Effekte zu bewirken, was darauf zurückführbar sein muß, daß die beiden konkurrierenden Wechselwirkungen<sup>2</sup> der  $\text{NH}_4^+$ , die direkte Oktupol-Oktupol-Wechselwirkung, die zur Parallel-Orientierung der  $\text{NH}_4^+$ -Tetraeder (und phänomenologisch zu Piezoeffekt oder Frequenzverdopplung im Streulicht) und die indirekte Oktupol-Dipol-Oktupol-Wechselwirkung über die Anionen-Dipole, die zur Antiparallel-Orientierung auf benachbarten Gittergeraden liegender  $\text{NH}_4^+$  (und zu tetragonalen Verzerrung und Doppelbrechung) führt, durch (1), (2) und (3) verschieden beeinflußt werden.

Keine der drei Variablen (1), (2) und (3) läßt sich experimentell allein studieren; keine läßt sich vollständig ausschalten. Doch läßt sich, wie wir fan-

den, (1) (Gitteraufweitung) wenigstens klein machen: überraschenderweise bilden sich Mischkristalle der „richtigen“ Raumgruppe  $\text{Pm}3\text{m}$  aus  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und dem nicht isomorphen  $\text{RbCl}$  bzw.  $\text{NH}_4\text{Br}$  und  $\text{RbBr}$  bis zu einem Mischungsverhältnis  $\text{Rb}/\text{NH}_4$  von über 20/80. Guinieraufnahmen ergaben eine lineare Zunahme der Gitterkonstanten bei Einbau von 1 Rb auf 100  $\text{NH}_4$  von nur  $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ Å}$  (entspr. 6,7/100%) beim Chlorid und um  $3 \cdot 10^{-4} \text{ Å}$  (entspr. 0,7/100%) beim Bromid.

Das Auftreten oder Verschwinden der Doppelbrechung wurde wie früher<sup>1</sup> bestimmt. Neu hinzu kommt, daß wir mit einer einfachen Apparatur (pneumatisch betätigter Taster; Gleichstromverstärker mit Schreiber) den bei varierter Temperatur auftretenden bzw. verschwindenden Piezoeffekt direkt nachweisen konnten.

Nach den Erfahrungen<sup>1</sup> bei sukzessiver Ersetzung der  $\text{NH}_4^+$ -Ionen durch die größeren  $\text{Cs}^+$ -Ionen, wobei die Umwandlungstemperatur für die Phasen II bis III mit wachsendem  $\text{Cs}$ -Gehaltanstieg (s. Abb. 2 in Ref.<sup>1</sup>), bzw. durch die kleineren  $\text{Tl}^+$ -Ionen, wobei die Umwandlungstemperatur abfiel (s. Abb. 1 in Ref.<sup>1</sup>), sollten wir im vorliegenden Fall des fast gleich großen  $\text{Rb}^+$  einen nahezu horizontalen Verlauf erwarten, was durch die in Abb. 1 und 2 dargestellten Meßergebnisse bestätigt wird. Auch der Unterschied zwischen den geringen Gitteraufweitungen beim Chlorid und beim Bromid zeichnet sich in den Kurvenästen für den II – III-Übergang ab. Die mit wachsendem  $\text{Rb}$ -Gehalt rasche Verbreiterung des Temperaturbereichs, in dem III stabil ist, ist eine Folge des steilen Abfalls des unteren, zum Übergang III – IV gehörenden Astes.

Der Versuch, im  $\text{NH}_4\text{Br}$  die  $\text{NH}_4^+$  durch die kleineren  $\text{K}^+$  zu ersetzen (um nämlich von dem präparativ so schwierigen System  $\text{NH}_4\text{Br} – \text{TlBr}$  wegzukommen), gelang nur über einen unzureichend kleinen Bereich von  $\text{K}^+/\text{NH}_4^+$  (Abbildung 3).

In Abb. 2 sind noch die Temperaturen eingezzeichnet, bei denen der für die nicht doppelbrechende

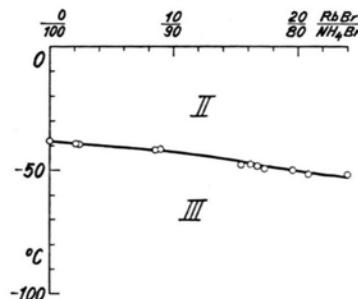


Abb. 1.  $\text{NH}_4\text{Br}$ - $\text{RbBr}$ -Mischkristalle. Die Phase II ist optisch homogen, die Phase III doppelbrechend.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. P. Brauer, Schauinslandstraße 16a, D-7803 Gundelfingen.

Phase IV jetzt nachgewiesene Piezoeffekt beim Aufwärmen verschwindet. Die bekannten, insbesondere beim Abkühlen nicht reproduzierbaren Überschreitungserscheinungen (Abb. 4) und die Kristallzerstörung fehlten im Bereich des Kurvenastes, der dem direkten Übergang II – IV (links in Abb. 2) entspricht. Diese Störungen waren beim System  $\text{NH}_4\text{Br}-\text{TiBr}$  so groß, daß wir hier auf Mitteilung der an sich noch positiven Resultate verzichten in Anbetracht der Tatsache, daß in unserem Labor R. Hirsch an feinkristallinen, durch extrem schnelles Abschrecken der Schmelze durch den einen von uns (P. Br.) hergestellten homogenen Mischpräparaten durch Messung der Frequenzverdoppelung des Streulichtes (SHG) in viel vollkommener Weise das Verschwinden der Inversionssymmetrie messend verfolgen konnte<sup>3</sup>.

Unser Dank gilt Herrn Prof. Dr. G. Brauer und Fräulein Br. Willaredt (Chem. Labor.) sowie den Herren Prof. Dr. R. Nitsche und Dr. V. Krämer (Kristallograph. Inst.), alle Univ. Freiburg, für die Guinier-Aufnahmen, den Herren Dr. A. Hüller (KFA Jülich) und Dr. I. R. Jahn (Inst. f. Kristallographie der Univ. Tübingen) für hilfreiches Interesse. Der eine von uns (P. Br.) möchte seinen letzten Mitarbeitern R. Hirsch, Dr. G. Stühmer und Dr. E. Rieflin danken für das von ihm selbst nicht mehr erreichte abrundende Resultat<sup>3</sup>. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Unterstützung.

Abb. 4. Typischer Verlauf einer Messung des Piezoeffektes an einem  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{RbCl}$ -Mischkristall mit viel Rb ( $\text{RbCl}/\text{NH}_4\text{Cl} = 19,6/80,4$ ). Die Temperatur des Einsatzes des Effektes bei B ist wegen Überschreitungserscheinungen nicht reproduzierbar. Die Temperatur des plötzlichen Abfalls bei Erwärmen bei C ist reproduzierbar.

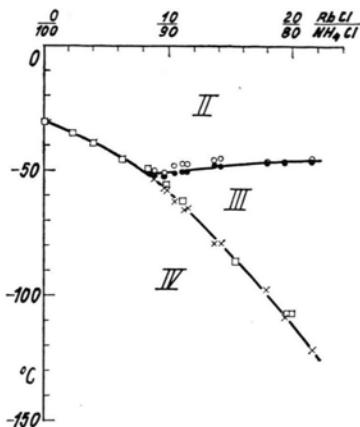


Abb. 2.  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{RbCl}$ -Mischkristalle. Die Phasen II und IV sind optisch homogen, III ist doppelbrechend (Meßpunkte beim Abkühlen: volle Kreise; beim Aufwärmen: leere Kreise). Die Phase IV ist piezoelektrisch (Meßpunkte für deren Verschwinden beim Aufwärmen: Quadrate).

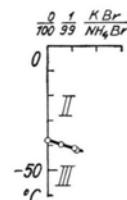
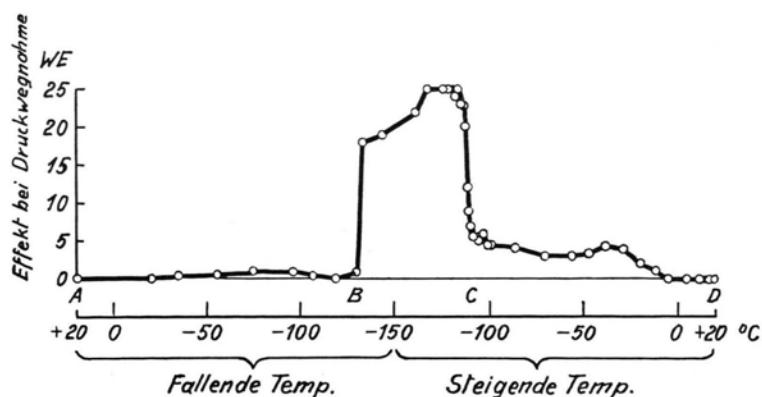


Abb. 3.  
 $\text{NH}_4\text{Br}-\text{KBr}$ -  
Mischkristalle.  
Phase III ist  
doppelbrechend.



<sup>1</sup> P. Brauer, Z. Naturforsch. **29a**, 1510 [1974].

<sup>2</sup> A. Hüller, Z. Phys. **254**, 456 [1972]; **270**, 343 [1974].

<sup>3</sup> R. Hirsch, Diplomarbeit Freiburg 1976; Publ. demnächst.