

Über die doppelbrechende und die piezoelektrische Phase von Mischkristallen von NH_4Cl oder NH_4Br mit Partnern mit gleichem Anion

Peter Brauer und Annette Bußmann

Fakultät für Physik der Universität Freiburg i. Br.

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

The Birefringent and the Piezoelectric Phase of Mixed Crystals of NH_4Cl or NH_4Br with Partners Having the Same Anion

Previous investigations of the range of the birefringent phase of mixed crystals having at room temperature the symmetry $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ of NH_4Cl or NH_4Br with simple halides of monovalent cations and the same anion are extended to the nonisomorphic partners KBr , RbBr or 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 NH_4^+ -Ionen beruhen, lassen sich dadurch beeinflussen, daß man einen Teil der 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 NH_4^+ -Oktupole verringert und (3) die Polarisierbarkeit – vornehmlich der auf Ionenverschiebung beruhende Anteil – geändert. Die ersten Versuche hatten gezeigt¹, daß manchmal schon ein geringer Zusatz eines Alkali- oder Thalliumhalogenids genügte, um drastische Effekte zu bewirken, was darauf zurückführbar sein muß, daß die beiden konkurrierenden Wechselwirkungen² der NH_4^+ , die direkte Oktupol-Oktupol-Wechselwirkung, die zur Parallel-Orientierung der 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 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-

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

den, (1) (Gitteraufweitung) wenigstens klein machen: überraschenderweise bilden sich Mischkristalle der „richtigen“ Raumgruppe $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ aus NH_4Cl und dem nicht isomorphen RbCl bzw. NH_4Br und RbBr bis zu einem Mischungsverhältnis Rb/NH_4 von über 20/80. Guinieraufnahmen ergaben eine lineare Zunahme der Gitterkonstanten bei Einbau von 1 Rb auf 100 NH_4 von nur $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ (entspr. 6,7/100%) beim Chlorid und um $3 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$ (entspr. 0,7/100%) beim Bromid.

Das Auftreten oder Verschwinden der Doppelbrechung wurde wie früher¹ bestimmt. Neu hinzu kommt, daß wir mit einer einfachen Apparatur (pneumatisch betätigter Taster; Gleichstromverstärker mit Schreiber) den bei variiertem Temperatur auftretenden bzw. verschwindenden Piezoeffekt direkt nachweisen konnten.

Nach den Erfahrungen¹ bei sukzessiver Ersetzung der NH_4^+ -Ionen durch die größeren Cs^+ -Ionen, wobei die Umwandlungstemperatur für die Phasen II bis III mit wachsendem Cs-Gehalt ansteigt (s. Abb. 2 in Ref. ¹), bzw. durch die kleineren Tl^+ -Ionen, wobei die Umwandlungstemperatur abfiel (s. Abb. 1 in Ref. ¹), sollten wir im vorliegenden Fall des fast gleich großen 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 Kurven für den II–III-Übergang ab. Die mit wachsendem 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 NH_4Br die NH_4^+ durch die kleineren 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 K^+/NH_4^+ (Abbildung 3).

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

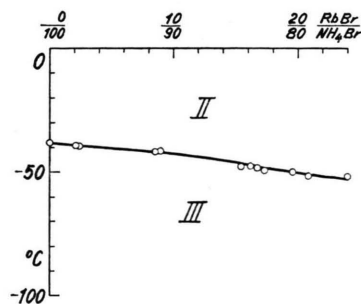


Abb. 1. NH_4Br - RbBr -Mischkristalle. Die Phase II ist optisch homogen, die Phase III doppelbrechend.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

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 $\text{NH}_4\text{Br-TlBr}$ 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 vollkommenerer Weise das Verschwinden der Inversionssymmetrie messend verfolgen konnte³.

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 Resultat³. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Unterstützung.

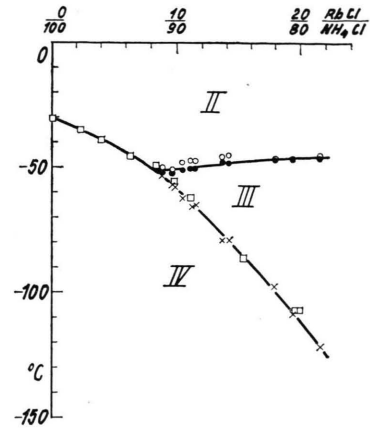


Abb. 2. $\text{NH}_4\text{Cl-RbCl}$ -Mischkristalle. Die Phasen II und IV sind optisch homogen, III ist doppelbrechend (Meßpunkte beim Abkühlen: volle Kreise; beim Aufwärmen: leere Kreise). Die Phase IV ist piezoelektisch (Meßpunkte für deren Verschwinden beim Aufwärmen: Quadrate).

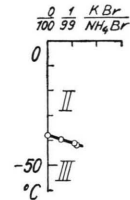
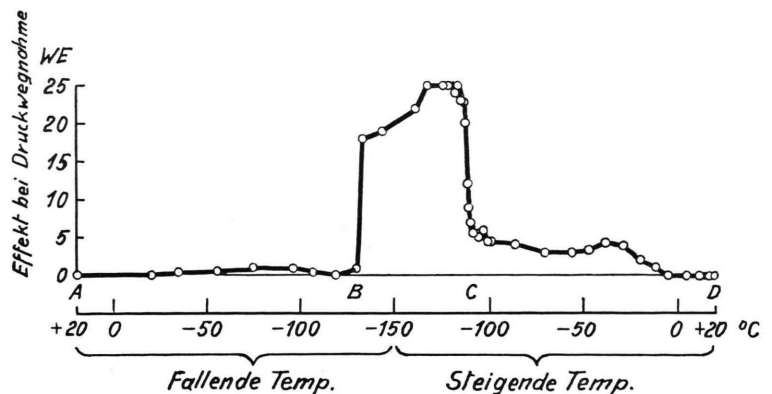


Abb. 3. $\text{NH}_4\text{Br-KBr}$ -Mischkristalle. Phase III ist doppelbrechend.

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



¹ P. Brauer, Z. Naturforsch. **29 a**, 1510 [1974].

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

³ R. Hirsch, Diplomarbeit Freiburg 1976; Publ. demnächst.