Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 15 (1942)
Heft: VI

Artikel: Der Einfluss der Temperatur auf das dynamisch-elastische Verhalten von Seignetteelektrika
Autor: Lüdy, Werner
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-111319

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 16.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Der Einfluss der Temperatur auf das dynamisch-elastische Verhalten von Seignetteelektrika

von **Werner Lüdy.**

(20. VIII. 1942.)

Zusammenfassung: Es werden die *Eigenfrequenzen* von *Seignettesalz-* und *Kaliumphosphat*-Kristallstäbchen nach einer neuen Methode mit Kathodenstrahloszillograph und Frequenzmodulator in *Abhängigkeit* von der *Temperatur* untersucht und daraus die *Elastizitätsmoduln* der beiden seignetteelektrischen Substanzen berechnet. Dem Einfluss des *Luftspaltes* zwischen Kristall und Elektrode und dem Verhalten bei den *Curietemperaturen* wird spezielle Aufmerksamkeit geschenkt. Es ergeben sich im *Luftspalt* gemessen, bei einer Temperatur von $+20^0$ C, für die Elastizitätsmoduln von Seignettesalz die folgenden Werte:

$$s_{11} = 5{,}4 \cdot 10^{-12},\ s_{22} = 3{,}7 \cdot 10^{-12},\ s_{33} = 3{,}4 \cdot 10^{-12}\ \text{cm}^2/\text{Dyn}$$

und für Kaliumphosphat entsprechend:

$$s_{11} = s_{22} = 1{,}9 \cdot 10^{-12},\ s_{33} = 2{,}2 \cdot 10^{-12}\ \text{cm}^2/\text{Dyn}.$$

Diese elastischen Grössen zeigen bei den Curietemperaturen *keinerlei unstetiges* Verhalten (Fig. 11 und 14). Ohne Luftspalt, d. h. wenn der Kristall mit *aufgedampften* Elektroden versehen ist, weisen die Moduln an den Curiepunkten *stark anomales* Verhalten auf.

1. Einleitung.

In einer Reihe von Veröffentlichungen hat H. Müller [1)2)3)4)] versucht, das durchweg anomale Verhalten der Seignetteelektrika durch eine neue Theorie, genannt „Wechselwirkungstheorie", zu erklären. Bekanntlich zeigen die *piezoelektrischen* (d), *dielektrischen* ($\varkappa$) und *elastischen* (s) Konstanten, wie sie ursprünglich von Voigt[5)] allgemein für Kristalle definiert wurden, bei allen Seignetteelektrika einen völlig anomalen Temperaturgang in der Nähe des Curiepunktes, der analog zum Curiepunkt der Ferromagnetika, durch das Auftreten oder Verschwinden der spontanen Polarisation definiert ist. Die Anomalie dieser drei Konstanten führte zu drei verschiedenen Theorien, der piezoelektrischen Theorie von Cady[6)], der dielektrischen oder Dipoltheorie von Kurtschatow[7)] und anderen und der Umwandlungstheorie von Jaffé[8)].

Ganz besonders interessant ist eine Theorie von Slater[9)] für KH_2PO_4, die aus der Wahrscheinlichkeit gewisser Orientierungen der Phosphor-Sauerstoff-Tetraeder und der dadurch erzwungenen Lage der Wasserstoff-Atome, das anormale Verhalten von KH_2PO_4

erklären will. Für unsere Untersuchungen ist aber diese Theorie vorläufig noch zu wenig durchgearbeitet, doch scheint sie ausserordentlich vielversprechend und eine Vertiefung derselben wäre sehr zu begrüssen.

Die drei oben erwähnten „klassischen" Konstanten d, $\varkappa$ und s verknüpfen die Grössen: elastische Deformation $x_x \ldots$, $y_z \ldots$, elastische Spannung $X_x \ldots$, $Y_z \ldots$, elektrische Polarisation $P_x \ldots$ und elektrische Feldstärke $E_x \ldots$ miteinander, wie dies in den Gleichungen 1—3 des nächsten Abschnitts für SS und KH_2PO_4 zum Ausdruck kommt. Lösen wir diese Gleichungen explizit nach $X_x \ldots$, $Y_z \ldots$, $E_x \ldots$ auf, anstatt nach $x_x \ldots$, $y_x \ldots$, $P_x \ldots$, wie dies in Gleichung 1—3 getan wurde, so erhalten wir 3 neue Konstanten f, χ und c die Funktionen der „klassischen" Konstanten d, $\varkappa$ und s sind.

Müller nimmt nun an, dass diese Grössen f, χ und c die „wahren"*) Konstanten — mit absolut normalem Temperaturgang, auch im Curiegebiet— seien. Die Anomalie der drei „klassischen" Konstanten würde dann nur durch Nullwerden des Nenners der Funktion, welche „wahre" und „klassische" Konstanten miteinander in Beziehung bringt, hervorgerufen.

Es sei dahingestellt, ob diese „Wechselwirkungstheorie" tatsächlich Ursache und Wirkung beim piezo-dielektrischen Verhalten zu trennen vermag, und in welchem Masse sie den physikalischen Tatsachen gerecht wird.

Vorläufig ist es notwendig, alle elastischen, piezoelektrischen und dielektrischen Konstanten der Seignetteelektrika unter vernünftigen Bedingungen in Funktion der Temperatur zu messen. Die oft sehr grossen Diskrepanzen dieser Messungen, wie sie in der Literatur zu finden sind, beruhen immer auf der Missachtung der Randbedingungen. Speziell aber wird fast durchwegs dem Temperatureffekt zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt.

Zweck dieser Arbeit ist es, einen Teil der zahlreichen Elastizitätsmoduln von Seignettesalz und Kaliumphsophat in ihrem Temperaturverlauf und namentlich in ihrem Verhalten an den Curiepunkten zu untersuchen.

2. Theorie.

Die Symmetrie-Eigenschaften von Seignettesalz (SS) und Kaliumphosphat (KH_2PO_4) lassen von den 21 Elastizitätsmoduln 12 zu Null werden und es bleiben nur die Moduln s_{11}, s_{22}, s_{33}, s_{12}, s_{13} s_{23}, sowie s_{44}, s_{55}, s_{66} von 0 verschieden. Bei KH_2PO_4 ist ausserdem $s_{11} = s_{22}$, $s_{13} = s_{23}$, $s_{44} = s_{55}$ zu setzen. Von den 18 Piezomoduln

*) true constants.

bleiben nur d_{14}, d_{25} und d_{36} übrig mit der Vereinfachung $d_{14} = d_{25}$ für KH_2PO_4.

Ferner haben wir 3 Suszeptibilitätskonstanten $\varkappa_{1,2,3} = \frac{\varepsilon_{1,2,3}-1}{4\pi}$

Wenn das Achsensystem xyz mit den kristallographischen Hauptachsen zusammenfällt, so gelten für SS die folgenden Gleichungsgruppen:

$$\begin{aligned} -x_x &= s_{11}X_x + s_{12}Y_y + s_{13}Z_z \\ -y_y &= s_{21}X_x + s_{22}Y_y + s_{23}Z_z \\ -z_z &= s_{31}X_x + s_{32}Y_y + s_{33}Z_z \end{aligned} \tag{1}$$

$$\begin{aligned} -y_z &= s_{44}Y_z + d_{14}E_x \\ -z_x &= s_{55}Z_x + d_{25}E_y \\ -x_y &= s_{66}X_y + d_{36}E_z \end{aligned} \tag{2}$$

$$\begin{aligned} P_x &= d_{14}Y_z + \varkappa_1 E_x \\ P_y &= d_{25}Z_x + \varkappa_2 E_y \\ P_z &= d_{36}X_y + \varkappa_3 E_z \end{aligned} \tag{3}$$

Hierin sind für KH_2PO_4 die oben erwähnten Vereinfachungen einzusetzen[2)5)].

Wir schneiden nun senkrecht zur x-Achse eine dünne Kristallplatte und aus dieser ein möglichst schmales und langes Stäbchen, dessen Längsachse mit der y-Achse den Winkel β einschliesst. Einem solchen Stäbchen geben wir die Bezeichnung $yz\beta$ (analog $zx\gamma$ und $xy\alpha$ durch zyklische Vertauschung der Elemente xyz).

Parallel zu den Kanten des $yz\beta$-Stäbchens legen wir ein neues Koordinatenkreuz $x'y'z'$, das aus dem ursprünglichen xyz durch Drehung um die x-Achse um den Winkel β entstanden ist. Für diesen Fall gelten die transformierten Gleichungen:

$$\begin{aligned} -y_y' &= s'_{22}Y_y' + d_{12}'E_x \\ P_x &= d'_{12}Y_y' + \varkappa_1 E_x \end{aligned} \tag{4}$$

wobei

$$s'_{22} = s_{22}\cos^4\beta + (2\,s_{23} + s_{44})\sin^2\beta\cos^2\beta + s_{33}\sin^4\beta \tag{5a}$$

und

$$d'_{12} = \tfrac{1}{2}\,d_{14}\sin 2\beta \tag{5b}$$

zu setzen ist [2)5)].

Durch ein elektrisches Wechselfeld parallel zur x-Achse wird das $yz\beta$-Stäbchen zu longitudinalen Schwingungen erregt.

Die Resonanzfrequenz wird durch die Formel

$$\nu_R = \frac{2n+1}{2L}\,\frac{1}{(s'_{22}\,\varrho)^{\frac{1}{2}}} \tag{6}$$

erfasst, falls der Idealfall (unendlich kleiner Querschnitt) möglichst angenähert wird[2])[10]). Es bedeutet L die Länge und ϱ die Dichte des Kristalls. n ist die Ordnungszahl der Schwingung. Durch experimentelle Bestimmung der Resonanzfrequenz lässt sich mit Gleichung (6) der Modul s'_{22} bestimmen.

Aus der gemessenen Resonanzfrequenz für drei $yz\beta$-Stäbchen mit verschiedenen Winkeln β, erhält man durch die Gleichungen (5a) und (6) die Moduln s_{22}, s_{33} und die Summe $(2\,s_{23}+s_{44})$. (Lösung eines linearen Gleichungssystems mit 3 Unbekannten!) Die Moduln s_{23} und s_{44} sind leider durch diese Methode nicht getrennt erhältlich.

Aus Messungen in den beiden andern Achsenrichtungen erhält man durch analoge Gleichungen (zyklische Vertauschung der Indices) die übrigen Moduln.

Die Resonanzkurve von piezoelektrischen Resonatoren ist normalerweise äusserst scharf (Quarz).

SS und KH_2PO_4 machen im Curiegebiet (aber *nur* bei Messungen mit dem Feld parallel zur ausgezeichneten Achse) eine Ausnahme[11]).

In diesem Temperaturgebiet tritt eine starke Verbreiterung der Resonanzkurve auf, die am Curiepunkt ihr Maximum erreicht. Mit der Verbreiterung läuft stets eine starke Verschiebung (bis 50%) der Resonanzfrequenz gegen kürzere Frequenzen parallel. Eine solche Verbreiterung und Verschiebung in Funktion der Temperatur ist aber nur zu beobachten, wenn der Kristall beklebt ist, d. h. wenn seine Elektroden dem Kristall völlig anliegen. Am isolierten Kristall (Luftspalt) verschwindet der Effekt und sein Verhalten ist völlig normal (Scharfbleiben der Resonanzkurve, keine Verschiebung), wie dies für die beiden andern nicht ausgezeichneten Achsen, unabhängig von den Elektroden, immer der Fall ist. Müller hat diesen „Spalteffekt" berechnet, aber zu wenig konsequent ausgewertet.

Betrachten wir einen Kondensator mit konstanter Spannung V, in welchem sich eine Kristallplatte, der Dicke D, mit einem beidseitigen Abstand $A/2$ von den Kondensatorplatten, befindet. Dann ist $E_0 = \frac{V}{D+A} = 4\,\pi\,\sigma_0$ das Feld im Kondensator ohne Kristall. $E' = 4\,\pi\sigma$ das Feld im Luftspalt, wenn der Kristall eingeschoben ist. Dabei ist $\sigma = \sigma_0 + P_x$; P_x = Polarisation der Kristallplatte, wenn diese senkrecht zur x-Achse geschnitten ist. Das Feld im Kristall wird somit $E_x = 4\,\pi\,(\sigma - P_x)$ und $V = E'A + E_xD = 4\,\pi\,[\sigma A + (\sigma - P_x)D]$.

Eliminieren wir aus den beiden letzten Gleichungen σ, so erhalten wir:

$$E_x = E_0 - 4\pi P_x \frac{A}{A+D} = \frac{V}{A+D} - 4\pi P_x \frac{A}{A+D} \tag{7}$$

Für $A = 0$ (Kristall beklebt) wird

$$E_x = E_0 = \frac{V}{D} \tag{7a}$$

und für $A = \infty$ (Kristall isoliert)

$$E_x = -4\pi P_x \tag{7b}$$

Beachtenswert ist die Übereinstimmung der Formel (7) mit der Analogen, für das Feld in einer ringförmigen ferromagnetischen Spule mit Luftspalt[12])[13]). Es gilt dort

$$H = H_0 - 4\pi M \frac{L}{U} \tag{8}$$

H_0 = Feld der Spule ohne Kern.
L = Dicke des Luftspaltes.
U = mittlerer Umfang der Spule.
M = Magnetisierung.

Diese sogenannte „magnetische Scherung" bei den Ferromagnetika steht also in formalem Zusammenhang mit dem „Spalteffekt" der Seignetteelektrika.

Die Formel (7) möchte ich wie folgt interpretieren: Solange der Kristall beklebt ist, werden seine Dipole gezwungen, dem Wechsel des äusseren Feldes zu folgen. Der Energieverbrauch beim Umklappen derselben kommt in der verbreiterten Resonanzkurve zum Ausdruck, natürlich nur im Curiegebiet, wo die Polarisation gross ist. Ist der Kristall im Luftspalt isoliert, so entspricht dem Faktor $4\pi P_x \frac{A}{A+D}$ eine „abschirmende" Wirkung, weshalb die Dipole nur teilweise, oder gar nicht dem äusseren Wechselfelde folgen, was das „scharf" bleiben der Resonanzkurve bewirkt.

Es sei einer andern demnächst erscheinenden Arbeit [29]) überlassen, zu entscheiden, wie weit der dämpfende Einfluss der Dipolbewegung in Parallele zu setzen ist, mit dem Einfluss der magnetischen Sättigung auf die Resonanzkurve bei magnetostriktiven Schwingungen. ΔE-Effekt[12]).

Wir setzen nun Gleichung (7) in die Gleichungen (4) ein und erhalten so ein neues Gleichungspaar:

$$y_y' = s_{22}'^* Y_y' + d_{12}'^* E_0 \tag{9}$$

$$P_x = d_{12}'^* Y_y' + \varkappa_1^* E_0$$

mit

$$s_{22}'^* = s'_{22} - \frac{4\pi (d'_{12})^2 A}{\varepsilon_1 A + D} \tag{9a}$$

und

$$d_{12}'^* = \frac{d'_{12}(A+D)}{\varepsilon_1 A + D} \tag{9b}$$

$$\varkappa_1^* = \frac{\varkappa_1 (A+D)}{\varepsilon_1 A + D} . \tag{9c}$$

Aus (9a) folgt für $A = 0$ $s_{22}'^* = s'_{22}$ (beklebt) und für $\varepsilon_1 A \gg D$

$$s_{22}'^* = s'_{22} - \frac{4\pi (d'_{12})^2}{\varepsilon_1} = s^i_{22} \text{ (isoliert)} . \tag{10}$$

Es ist zu beachten, dass die Bedingung $\varepsilon_1 A \gg D$ schon mit einem sehr kleinen Luftspalt zu erreichen ist, falls die DK sehr gross ist. Ist der Kristall beispielsweise 2 mm dick und ε_1 ungefähr 1000, so genügt schon ein kleiner Luftpsalt von $^1/_{10}$ mm der Bedingung $\varepsilon \cdot A \gg D$. ($100 \gg 2$!).

Die DK kann aber noch wesentlich grösser werden, so dass nur eine auf frische Oberfläche aufgedampfte Metallschicht den Zustand des beklebten Kristalls vollkommen zu realisieren vermag.

Der Unterschied zwischen isoliertem und beklebtem Kristall ist durch das Glied $\frac{4\pi (d'_{12})^2}{\varepsilon_1} = F$ gegeben.

Dieser Unterschied wird praktisch immer dann verschwinden, wenn dieses Glied F von kleinerer Grössenordnung ist als s^i_{22}. In der ausgezeichneten Achse, genügend weit vom Curiegebiet entfernt, sowie in den beiden andern Achsen im ganzen Temperaturgebiet, ist diese Bedingung erfüllt. (Für KH_2PO_4 bei Zimmertemperatur $d \approx 50 \cdot 10^{-8}$ est. E.; $\varepsilon \approx 100$; $E \approx 2{,}5 \cdot 10^{-14} \ll s^i \approx 4 \cdot 10^{-12}$). Im Curiegebiet der ausgezeichneten Achse wird F grösser als s^i. (Für KH_2PO_4 am Curiepunkt $d \approx 2 \cdot 10^{-4}$ est. E.; $\varepsilon \approx 10^4$; $F \approx 40 \cdot 10^{-12} > 4 \cdot 10^{-12} \approx s^i$.)

Es kann aber auch im Curiegebiet $s'_{22} = s^i_{22}$ werden, nämlich dann, wenn das Glied F überhaupt zu Null wird.

Nach Gleichung (5b) wird für $\beta = 0$ oder $\pi/2$; $d'_{12} = 0$, also auch das Glied F.

Wird somit im Curiegebiet ein Kristallstäbchen parallel den Hauptachsen geschnitten (yz_0 oder yz_{90}), müssen beklebter und isolierter Kristall identisch werden, was tatsächlich der Fall ist, wie das Experiment zeigt.

Die Messungen in den nicht ausgezeichneten Achsen, sowie in der ausgezeichneten Achse für *isolierten* Kristall, liefern Elastizitätsmoduln von der Grössenordnung, wie man sie aus rein statisch mechanischen Messungen erhält[14])[15]). Leider existiert nur spärliches Vergleichsmaterial, speziell fehlen mechanische Messungen in Funktion der Temperatur. Es ist aber völlig unzweckmässig, den „Elastizitätsmodul" aus elektrischen Messungen an 3 *beklebten* Kristallen im Curiegebiet mit verschiedenen Orientierungswinkeln β unter Verwendung der Gleichungen (5a), (5b) und (6) berechnen zu wollen, da dann der absolut unübersichtliche gegenseitige Einfluss von Piezomodul, Elastizitätsmodul und Dielektrizitätskonstante nicht ausgeschaltet wird. Das Resultat der Rechnung liefert „Elastizitätsmoduln" mit ausserordentlich starkem Temperaturgang und starken Abweichungen gegenüber den Werten aus Messungen an isolierten Kristallen.

3. Kristallzucht.

Für alle Messungen an Kristallen ist es wesentlich, diese in guter Qualität und genügend grossen Stücken zur Verfügung zu haben. Nur absolut klare und einschlussfreie Kristalle liefern zuverlässige und gut reproduzierbare Messungen. Für SS war dieses Problem bereits hinreichend gelöst, denn es werden an unserem Institut fortwährend SS-Kristalle aus der gesättigten Lösung durch Absenken der Temperatur gezüchtet[12]), mit den ungefähren Achsenlängen $a = 6$ cm, $b = 8$ cm, $c = 12$ cm. Diese Kristalle sind absolut klar und ohne Wachstumsfehler; nach Ausweis durch Röntgenaufnahmen handelt es sich beinahe um Idealkristalle. Schwieriger lagen die Verhältnisse bei KH_2PO_4, denn diese ebenfalls aus der gesättigten Lösung gezüchtet, zeigten stets von der Mitte des Kristalls ausgehende fein verästelte Trübungen und Sprünge. An diesen Stellen wurde dann meistens bei der Bearbeitung der Kristall zerstört. Weder langsameres Absenken der Temperatur, noch erschütterungsfreie Lagerung des Zuchtgefässes vermochte eine Qualitätssteigerung zu bringen. Ebensowenig zeigte die Verwendung ganz reiner Substanzen und peinlich sauberes Arbeiten den gewünschten Erfolg. Unter dem Mikroskop stellte ich fest, dass schon Keime von maximal 1 mm Länge in der Mitte fein verzweigte Trübungen aufwiesen, am Rande jedoch klar waren. Dieser Zustand blieb beim

Wachstum insofern erhalten, als das Verhältnis von trüber Mitte zu klarer Umrandung stets ungefähr dasselbe blieb, mit andern Worten, die Trübung wuchs stets im selben Mass wie der ganze Kristall. Es zeigte sich aber, dass, wenn es gelang, einen vollständig klaren Keim zu finden, dieser als Impfling in die gesättigte Lösung gebracht, dort ohne jegliche Störung vollkommen klar weiter wuchs.

Ein wirklich klarer Keim wächst auch in verschmutzten Lösungen oder bei leichten Erschütterungen klar weiter. Hingegen bewirken Lageänderungen des Kristalls oder sehr starke Erschütterungen schichtartige Trübungen in diesem, jedoch wächst in den meisten Fällen der Kristall später wieder klar weiter. Dies ist ohne weiteres zu verstehen, denn es bildet sich im Laufe des Wachstums um den Kristall ein Raum, der gegenüber der übrigen Lösung etwas untersättigt ist. Jede Bewegung bringt eine Konzentrationsänderung mit sich, was natürlich eine Wachstumsstörung nach sich zieht.

Wie wesentlich das Vorhandensein eines klaren Keimes ist, möge folgendes Beispiel zeigen.

Ein klarer Keim wurde wie gewohnt an einem Haar in die gesättigte Lösung gehängt und die Temperatur abgesenkt. Der Keim wuchs während einigen Tagen ungestört, dann setzte sich an diesem ein neuer Keim an, der sich nachträglich in der Lösung gebildet hatte. Die beiden Keime wuchsen nun vereint weiter. Es zeigte sich bald, dass der zweite Keim die gewohnten Trübungen aufwies, denn es war ja kein ausgesuchter, sondern ein ganz beliebiger Keim, der mit 95-prozentiger Sicherheit schon von Anfang an trübe war. Der erste Keim hingegen wuchs ohne die geringsten Störungen weiter. Das Schlussresultat waren fest verwachsene Kristallzwillinge, der eine davon vollständig klar und der andere vollständig trüb, beide unter genau den gleichen Bedingungen gewachsen, aber mit verschiedenen Anfangsbedingungen. Es ist somit nur die richtige Auswahl der Keime für vollkommenes Wachstum verantwortlich.

Leider beträgt die Ausbeute an geeigneten Keimen nur etwa 5% aller entstandenen Keime. Durch einen geringen Zusatz von Harnstoff in die KH_2PO_4-Lösung konnte diese Ausbeute auf nahezu 50% gesteigert werden. Vielleicht beseitigt dieser Zusatz einen eventuellen Kristallisationsverzug*), so dass ein plötzliches Ent-

*) Es muss sich um einen Kristallisationsverzug im kleinen handeln, denn mit Rühren oder Impfen mit kleinen Kristallen ist keine Verbesserung der Keime zu erreichen.

stehen vieler sehr kleiner Keime verhindert wird und bereits in mikroskopischen Dimensionen der Keim durch langsame Anlagerung von KH_2PO_4 an das Harnstoffmolekül entsteht.

Mit diesen Keimen gelang es ohne weitere Schwierigkeiten, vollkommene Kristalle (Fig. 1 und 2) bis zur Kantenlänge von

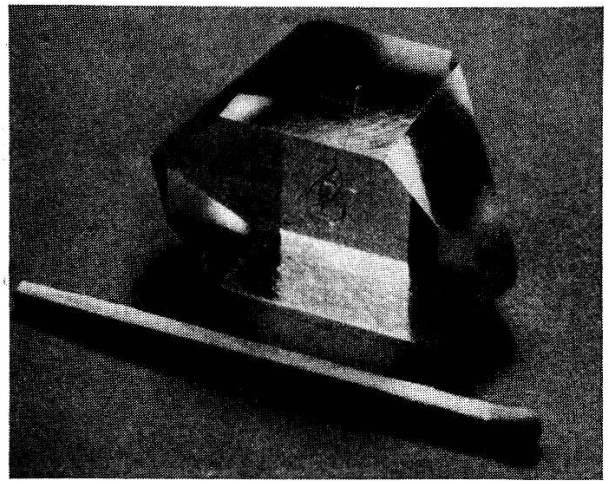

Fig. 1.
KH_2PO_4-Kristall.
Im Innern ist die Haarschleife sichtbar, an welchem der Keim in die Lösung gehängt wurde.

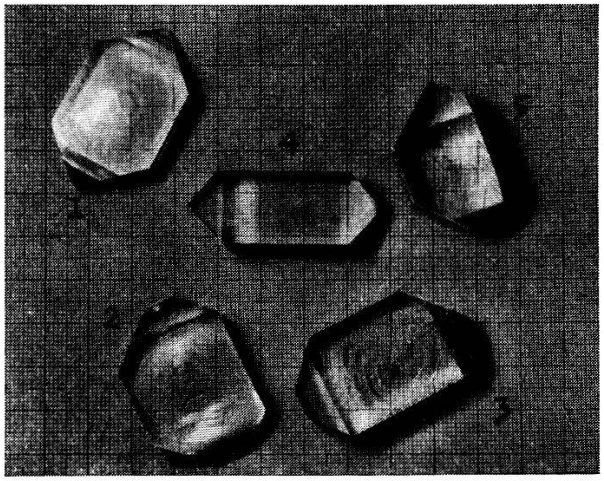

Fig. 2.
KH_2PO_4-Kristalle.
Kristall 1, 2, 3 sind auf dem etwas gewölbten Boden des Zuchtgefässes gewachsen, daher die kreisförmige Struktur in der Auflagefläche. Kristall 4 und 5 wuchsen an einem Haar frei hängend.

$a = 3$ cm und $c = 5{,}5$ cm zu züchten. (Wachstumsdauer ca. 2 Monate.) Im übrigen wurden alle Kristalle aus der stöchiometrischen Lösung von KH_2PO_4 mit leichtem Basenüberschuss gezüchtet, wie seinerzeit von Busch[17]) beschrieben.

4. Kristallbearbeitung.

Ein weiteres Problem brachte die Bearbeitung der Kristalle. Die bei SS gebräuchliche Sägemethode mit feuchtem Seidenfaden ist bei KH_2PO_4 sehr zeitraubend, da letzteres in Wasser bedeutend schwerer löslich ist als ersteres. Zudem ist KH_2PO_4 mechanisch

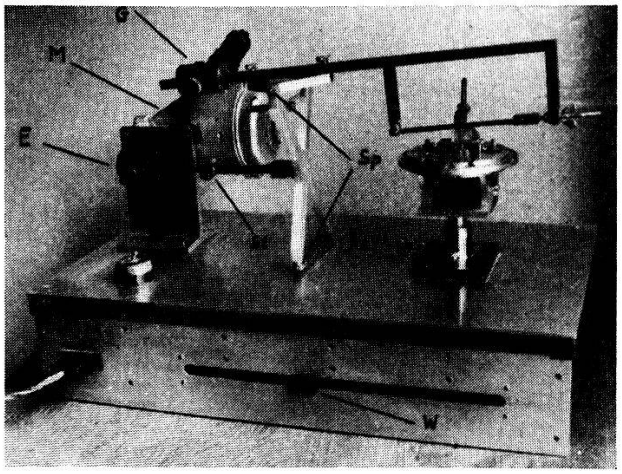

Fig. 3. Kristallsäge.
M = Motor mit Schneckengetriebe, E = verstellbarer Exzenter zur Regulierung der Sägeamplitude, St = verstellbare Stange zur Anpassung des Sägebogens an die jeweilige Kristallage, Sp = Spitzenlager, G = Gewicht zur Einstellung des Sägedrucks, W = Widerstand zur Regulierung der Sägegeschwindigkeit.

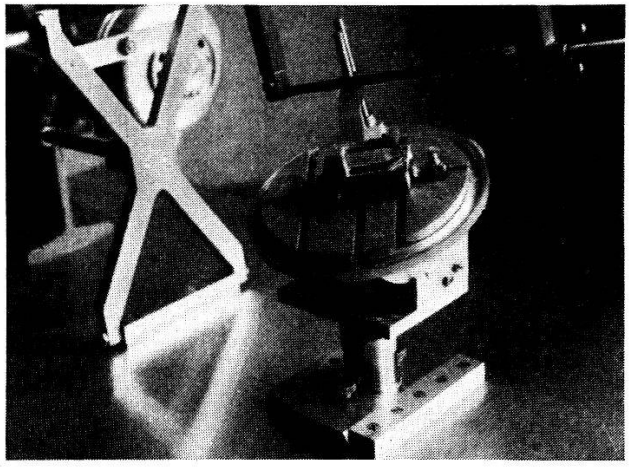

Fig. 4. Kristallsupport.
Tischebene um 60° gegen die Horizontalebene neigbar, sowie 360° um die Vertikalachse drehbar. In der Höhe und seitlich (senkrecht zur Sägeebene) verschiebbar.

viel fester, was einen unhaltbaren Verschleiss an Seidenfäden mit sich bringt. Es zeigte sich aber nach einer Reihe von Versuchen, dass man mit einem gewöhnlichen Laubsägeblättchen, unter reichlicher Verwendung von Petrol als Schmiermittel, KH_2PO_4 sehr leicht zersägen kann.

Bedingungen für eine schöne Schnittfläche sind:

1. Möglichst grosse Bewegungsamplitude der Säge um das Verschmieren der feinen Sägezähne zu verhindern. (Die Zähne müssen während des Sägens ausgespült werden.)

2. Absolut starre Führung des Sägebogens in der Schnittebene.

3. Sägegeschwindigkeit und Sägedruck müssen variierbar sein. Am Anfang und Ende eines Schnittes muss sehr sorgfältig gesägt werden, um ein Splittern der Ränder zu verhüten.

4. Allseitig gute Halterung des zu zersägenden Kristalls. Es muss auch das abzusägende Stück festgehalten werden.

5. Die Halterung des Kristalls muss in allen Richtungen verstellbar sein um Kristalle beliebiger Orientierung schneiden zu können.

Nach diesen Gesichtspunkten konstruierte ich eine Säge, wie sie Fig. 3 und 4 zeigen. Mit dieser Säge konnten Plättchen bis $\frac{1}{2}$ mm minimaler Dicke ohne Schwierigkeit abgesägt werden. Für Flächen von 3—4 cm^2 benötigt man eine Sägezeit von ca. $\frac{1}{2}$—$\frac{3}{4}$ Stunden bei einer Sägegeschwindigkeit von ca. 15 cm/sec und einem Gewicht des Sägebogens von ca. 300 Gramm. Diese beiden letzten Daten müssen um ungefähr die Hälfte reduziert werden am Anfang und Ende des Schnittes*).

Für die Bearbeitung grosser Stücke, speziell solcher aus SS, eignet sich eine Bandsäge besser, weil das Sägeblatt nach Durchlaufen des Kristalls richtig gereinigt werden kann und so ein Verschmieren der Sägezähne verhindert wird. Unsere Bogensäge ist aber unbedingt vorzuziehen, wenn es sich darum handelt, sehr kleine Stücke möglichst genau zu zersägen, weil es nur mit einer solchen möglich ist, einen in allen Richtungen mit genügender Präzision verstellbaren Tisch zu kombinieren. Zudem kommt die Lösung des Vorschubproblems in Wegfall, da der Sägebogen durch sein Eigengewicht oder mit einem Zusatzgewicht durch den Kristall gedrückt wird.

Die zersägten Kristalle wurden mit Petrol und SiC 800 auf einer Glasplatte von Hand oder mit der Schleifmaschine nach WÜLFLING[18]) feingeschliffen und auf Hirschleder mit Polierrot je nach Bedarf bis zu Hochglanz poliert. Alle verwendeten Kristalle wurden in ihren Dimensionen auf mindestens 1% genau bearbeitet.

---

*) Herrn Dr. W. BOSSHARD möchte ich an dieser Stelle für seine ideenreiche Mithilfe bei der Konstruktion der Säge danken.

5. Die Apparatur.

a) *Elektrischer Teil.* Da piezoelektrische Kristalle äusserst scharfe Resonanzkurven aufweisen, über deren Lage im Frequenzband, speziell bei KH_2PO_4 keine Anhaltspunkte vorlagen, musste eine Methode gewählt werden, die das Aufsuchen dieser Resonanzstelle leicht ermöglichte. Sehr geeignet dazu ist die Schwebungsmethode von CADY[19]). Diese beruht bekanntlich darauf, dass die Frequenz eines Senders rasch über ein bestimmtes Gebiet $\Delta\nu$ variiert wird. Liegt die Eigenfrequenz des lose angekoppelten Kristalls in diesem überstrichenen Frequenzgebiet, so wird dieser Kristall zu mechanischen Schwingungen angeregt, die aber infolge des reziproken Piezoeffektes selbst wieder die Ursache von schwach gedämpften elektrischen Schwingungen sind. Im selben Augenblick ist aber die Frequenz des Senders schon um einen kleinen Betrag geändert worden und erzeugt mit der Kristallfrequenz Schwebungen, die mit einem Audion oder Detektor im Kopfhörer, oder mit entsprechender Verstärkung im Lautsprecher als pfeifendes Knallen hörbar werden (Klickmethode). Die Frequenzänderung $\Delta\nu$ des Senders kann automatisch durch eine rotierende Kapazität erzeugt werden, und mit einer zweiten grösseren Parallelkapazität wird die Grundfrequenz ν eingestellt, um welche herum die Modulation gewünscht wird. Mit dieser Methode liessen sich sehr schön die ersten Messungen der Eigenfrequenzen bei konstanter Temperatur machen und gaben so einen guten Einblick in die Resonanzverhältnisse. Die Vielheit der vorhandenen Eigenfrequenzen machte es aber unmöglich, bei verschiedenen Temperaturen, speziell im Curiegebiet, wo offenbar noch eine Harmonieabweichung auftritt, jeweils die entsprechenden wieder herauszufinden, da der „Klick" für alle denselben Charakter hat. Die akustische Methode musste durch eine optische ersetzt werden in dem Sinne, dass das ganze Spektrum der Eigenfrequenzen im Kathodenstrahloszillographen (*KO*) sichtbar gemacht wird. Der „Klick" obiger Methode kann natürlich ohne weiteres im *KO* betrachtet werden, entweder als moduliertes Hochfrequenzband, oder nach der Gleichrichtung als niederfrequentes Schwingungsbild.

Wesentlich ist nur die Synchronisierung von Zeitablenkung und Frequenzänderung. Wir haben dieses Problem gelöst, indem wir ein fertiges Gerät der Firma PHILIPS, den sogenannten Frequenzmodulator als Schaltelement verwendeten. Es ist dies ein Sender mit konstanter Frequenz von 4 MHz. Die Kippspannung des Zeitablenkgerätes im *KO* wird an das eine Gitter einer Mehrgitterröhre gelegt, dadurch wird die Steilheit dieser Röhre um einen

bestimmten Betrag im Rhythmus der Kippfrequenz geändert. Die so geschaltete Röhre stellt eine variable Selbstinduktion dar, die als Teil der Gesamtselbstinduktion des Senders, dessen Grundfrequenz 4 MHz um einen bestimmten Betrag ($\pm$ 25 kHz) moduliert[20]).

Mit diesem Modulator wird ein im Gebiete 4 MHz variierbarer zweiter Sender gekoppelt. Die entstehenden Schwebungen mit der Frequenz ν, entsprechend der Differenz der Schwingung von Modulator und Sender, werden dann ebenfalls synchron mit der Zeitablenkung um $\pm$ 25 kHz variiert.

Je nach der Abstimmung des variierbaren Senders kann also jede beliebige Frequenz von Null bis zu beliebig hohen Frequenzen um den Betrag von $\pm$ 25 kHz geändert werden. (Praktisch nur bis 1 MHz und nicht höher, da der *KO*-Verstärker nur bis zu diesem Gebiet konstant verstärkt.)

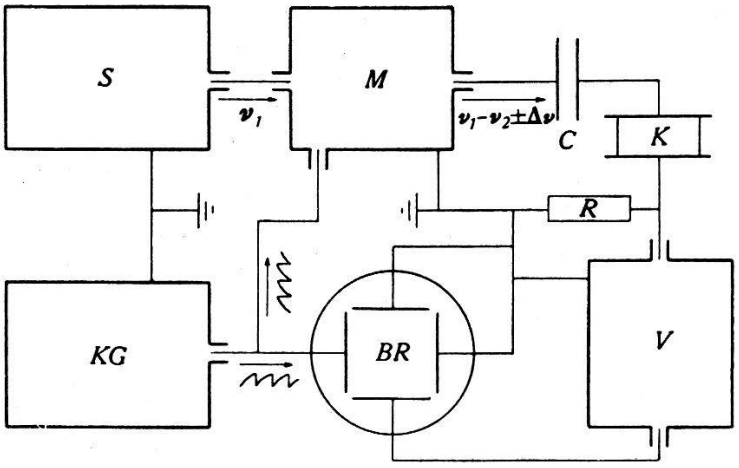

Fig. 5.

S = Sender variabler Frequenz, M = Modulator (liefert $\nu_2 \pm \Delta\nu$), KG = Kippspannungsgerät (steuert Modulator und Zeitablenkung), BR = Braun'sche Röhre, V = Verstärker der Vertikalablenkung, R = Eingangswiderstand des Verstärkers, C = Kopplungskapazität, K = *Kristall.*

Der Schirmbreite des *KO* entspricht ein maximales Frequenzband von ca. 40 kHz, doch kann die Modulationsfrequenz verkleinert werden, so dass der untersuchte Vorgang mehr auseinandergezogen wird. Dieses Gerät wurde speziell zur Prüfung der Form von Bandfiltern von Radioapparaten geschaffen, denn es lässt sich damit jede beliebige Resonanzkurve untersuchen.

Ich arbeitete mit der in Fig. 5 skizzierten Schaltung. Die um den Betrag $\Delta\nu$ modulierte Frequenz $\nu_1 - \nu_2$ wurde kapazitiv an den Schwingkreis, bestehend aus Kristall K und Ohmschen Widerstand R, gekoppelt. R ist der Eingangswiderstand des Vertikal-

verstärkers des *KO*, und der an diesem gemessene Spannungsabfall ist proportional zum Strom durch den Kristall. Ist der Kristall in Resonanz, so erhalten wir auf dem Leuchtschirm seine Resonanzkurve und zwar als Enveloppe des Hochfrequenzbandes, weil auf Gleichrichtung verzichtet wurde. Die Abszisse der Resonanzkurve ist gleichzeitig Zeit- und Frequenzachse. Entsprechend der Kippfrequenz n wird die Resonanzkurve n-mal pro sec. durchlaufen. Solange die Kippfrequenz genügend klein ist, erhält man das gewohnte Bild der Resonanzkurve, wie wenn man dieselbe punktweise durchläuft (Fig. 8). Wird die Kippzeit $1/n$ vergleichbar mit der Abklingzeit $1/\delta$ (oder kleiner), so erhält man als Bild nicht mehr die Resonanzkurve, sondern den oben beschriebenen Cady'schen Schwebungsstoss ($\delta = R/2L =$ Dämpfungskonstante). Für eine Dämpfungskonstante $\delta = 10^3$, wie sie einem elektrischen Kreis entspricht mit den Elementen $C = 5 \cdot 10^{-10}\,F$, $L = 5 \cdot 10^{-3}\,H$, $R = 10\,\Omega$, liegt die höchst zulässige Kippfrequenz bei ungefähr $2 \cdot 10^2$ sec.$^{-1}$.

Da piezoelektrische Resonatoren normalerweise eine viel geringere Dämpfungskonstante ($\delta = 40$) besitzen[21]), ist die kleinste Kippfrequenz von einigen Hz bereits etwas zu gross, um eine glatte Resonanzkurve zu erhalten; es machen sich bereits Schwebungen bemerkbar. Abgesehen davon, ist es notwendig, die Kippfrequenz mindestens von der Grössenordnung 50 Hz zu wählen, um ein stehendes, nicht flimmerndes Bild zu erhalten. Dieser Umstand war aber weiter nicht störend, da für mich der Ort der Resonanzfrequenz und nicht die Form der Resonanzkurve wesentlich war. Zur Feststellung aller auftretenden Eigenfrequenzen und deren Oberwellen, sowie zur Messung des Temperaturganges der Eigenfrequenz hat sich diese Methode ausgezeichnet bewährt, schon aus dem Grunde, weil die oft nur bei gewissen Temperaturen auftretenden Effekte photographisch festgehalten werden konnten.

Die Figuren 7, 8 und 12 zeigen mit dieser Methode aufgenommene Resonanzkurven.

Die auf allen Bildern links von der Resonanzstelle sichtbare Einschnürung ist die sog. Antiresonanzstelle. Für diese Frequenz wirkt der Kristall wie ein Sperrkreis (el. Schwingkreis in Parallel- oder Stromresonanz), d. h. sein Scheinwiderstand wird sehr gross (∞ für Dämpfung 0), also der Strom sehr klein. Im Gegensatz dazu steht die Resonanzfrequenz (el. Schwingkreis in Serie- oder Spannungsresonanz), wo der Scheinwiderstand sehr klein wird (0 für Dämpfung 0), folglich der Strom sehr gross[2])[11])[19]). Bei allen Bildern nimmt die Frequenz von links nach rechts ab. Ebenso wurde der Kathodenstrahl von links nach rechts abgelenkt.

b) *Thermostat.* Alle Messungen sollten in Funktion der Temperatur ausgeführt werden und zwar von Zimmertemperatur bis zur Temperatur von flüssigem Stickstoff. Es zeigte sich bald, dass mit einer einfachen Abkühlung in flüssigem Stickstoff mit darauffolgender Erwärmung, infolge der natürlichen Wärmezufuhr durch die elektrischen Zuleitungen und das Abschirmungsrohr, nicht auszukommen war. Die relativ grosse Temperaturzunahme von ca. 6^0/h erzeugte eine inhomogene Temperaturverteilung in dem Kristallpräparat, was zu verschiedenen Störungen Anlass gab. Es wurde deshalb ein von A. VAN LAMMEREN[22]) beschriebener Flüssigkeitskryostat erstellt.

Zwei Dewar-Gefässe sind ineinander geschoben. Das äussere Gefäss enthält die Kühlflüssigkeit, das Innere — ein nicht ausgepumptes, aber an eine Pumpe angeschlossenes Gefäss — enthält ein Pentanbad, sowie einen achsial angeordneten, beidseitig offenen Presspanzylinder, der auf seiner Aussenseite eine Heizwicklung und an seinem untern Ende einen Rührpropeller trägt. Prinzipiell wird also von aussen gekühlt und im Bad geheizt. Je nach der gewünschten Badtemperatur wird das innere Dewar-Gefäss mit Wasserstoff gefüllt (tiefe Temp.) oder evakuiert (hohe Temp.).

Der Heizstrom wird *kontinuierlich* mittelst TOULON-Schaltung[23])[24])[25]) verändert, entsprechend dem Galvanometerausschlag, welcher durch ein Thermoelement über eine Kompensationsmessbrücke gesteuert wird. Auf diese Weise kann jede gewünschte Temperatur von 0 bis $-\ 170^0$ C auf mindestens $^1/_{10}{}^0$ beliebig lang konstant gehalten werden. Falls das Messgefäss gegen aussen genügend isoliert ist, was bei mir nicht möglich war, wegen den schon erwähnten elektrischen Zuleitungen, kann man unter Verwendung von flüssigem Stickstoff als Kühlmittel ohne grosse Mühe bis $-\ 190^0$ C gelangen. Dabei wird es aber notwendig, dem Pentanbad mindestens 25% Butan— aus Butangasflaschen verflüssigt — beizumischen, da der Rührer bei Temperaturen unter -170^0 C in reinem Pentan nicht mehr zu bewegen ist. Der Rührerantrieb ist sehr kräftig zu bauen, da auch ein Butanzusatz unter -180^0 C das Zähwerden des Pentans nicht zu verhindern vermag. Für Temperaturen über $-\ 60^0$ C kann natürlich die flüssige Luft durch ein Alkohol-Kohlensäuregemisch ersetzt werden. Bei Temperaturen um -150^0 C beträgt der Verbrauch an flüssigem Stickstoff ca. 1 l/6 h, bei einem abgekühlten Nutzraum von ca. 500 cm³. Hingegen ist das Abkühlen des warmen Kryostaten etwas kostspielig. Man braucht dazu 4—5 l flüssigen Stickstoff, was aber leicht verständlich ist, da man zwei Dewar-Gefässe (mittlerer Durchmesser

14 cm, mittlere Höhe 30 cm) und 2 l Pentan nebst Messgefäss aus Kupfer um 200° abkühlen muss.

c) *Kristallhalterung.* Die Lagerung des Kristalls machte anfänglich Schwierigkeiten, da zwei gegensätzliche Forderungen zu erfüllen waren. Die Elektroden wurden prinzipiell im Vakuum aufgedampft (Silber oder Gold), um sicher zu sein, dass kein Spalteffekt die Messresultate fälschen kann. Zwischen diesen Elektroden und der Zuleitung sollte nun ein möglichst guter Kontakt hergestellt werden, was nur mit einem gewissen Druck zu erreichen ist.

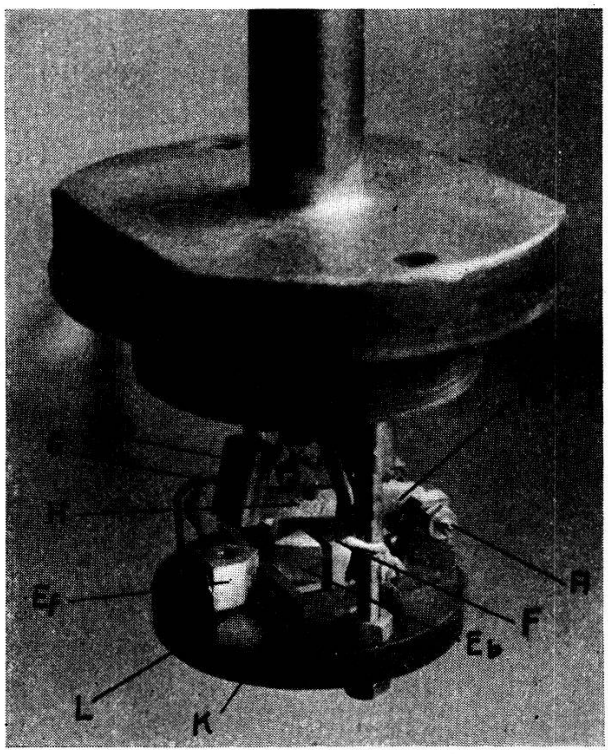

Fig. 6. Kristallhalter.

H = um Achse A drehbarer Hebel, verbunden einerseits mit Drahtzug D (nach oben führend), anderseits mit beweglicher Elektrodenschneide E_b (Silber).
G = Übergewicht zur Rückführung des Hebels beim Loslassen des Drahtzuges.
F = Führung der beweglichen Elektrode. E_f = feste Elektrodenschneide (Silber).
L = Lagerschneide aus Cibanit (die 2. liegt hinter den El-Schneiden). K = Kristall.

Dieser Druck aber gibt in der Regel eine Störung der Resonanzfrequenzen (Mehrwelligkeit) und führt zu unreproduzierbaren Verhältnissen, oder es macht sich eine starke Dämpfung der Schwingung bemerkbar. Am günstigsten erwies sich ein schneidenförmiger Halter, der am Orte eines Bewegungsknotens der Schwingung leicht an den Kristall gepresst wird. An diesen Stellen kann der Druck genügend gesteigert werden, um einen geringen Übergangswiderstand zu sichern, ohne die Schwingung im geringsten zu stören.

Die Schneiden sind von aussen bei jeder Temperatur beliebig verstellbar, um einerseits die Druckempfindlichkeit bei tiefen Temperaturen untersuchen zu können (Fig. 6) und um andererseits Druckänderungen zu vermeiden, wie sie bei festen Elektroden, infolge der verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten von Kristall und Kristallhalter, bei grossen Temperaturänderungen auftreten können.

Die Elektrodenschneiden werden seitlich an den Kristall angepresst, der mit einer der Seitenflächen, die nicht Elektrodenfläche ist, auf zwei andern isolierten Schneiden ruht. Diese beiden Lagerschneiden können, wie die Erfahrung zeigte, beliebig angebracht werden, ohne wesentlich zu stören, da der Kristall nur mit seinem Eigengewicht aufliegt. Normalerweise wird man diese auch an Knotenstellen bringen, was aber bei jeder Lage nur für *eine* Eigenfrequenz zutrifft, da nur die Kristallmitte für die Grund- und *alle* ungeraden Oberwellen Schwingungsknoten ist. Die Kristallmitte ist aber aus Stabilitätsgründen nicht zur Lagerung verwendbar.

Der Kristallhalter befindet sich zusammen mit dem Thermoelement in einem verschraubbaren Kupfertopf, wie er schon früher beschrieben wurde[22]).

Sämtliche Zuleitungen befinden sich in *einem* dünnwandigen Neusilberrohr, das gleichzeitig Topfhalter und Abschirmung der Hochfrequenzzuleitung bildet, denn selbstverständlich müssen alle Hochfrequenzleitungen abgeschirmt werden, um Störungen von aussen zu vermeiden.

6. Messungen.

Es wurde vorerst die Gültigkeit der Formel (6) für Kristallstäbchen, die nicht unendlich dünn sind nachgeprüft. Ausserhalb des Curiegebiets ist die Resonanzfrequenz tatsächlich proportional der Stäbchenlänge und die Harmonie der Oberwellen bleibt gewahrt, solange das Verhältnis von Länge zu Breite des Kristalls nicht kleiner als 10 : 1 wird. Aus diesem Grunde wurden alle Messungen an Stäbchen gemacht, die mindestens 20 mm lang waren und deren Querdimensionen 2 mm nicht überschritten.

Im Curiegebiet (ausgezeichnete Achsenrichtung!) hingegen tritt eine starke Harmonieabweichung auf, falls der Kristall beklebt ist. An den Curiepunkten beträgt die Harmonieabweichung für die 3. Oberwelle 16% und für die 5. Oberwelle 23% der Grundfrequenz. Zwischen den Curiepunkten (an der Stelle der kleinsten Frequenzverschiebung) 2% bzw. 4,5%. Schon 20° über dem oberen und 20° unter dem unteren Curiepunkt ist die Harmonieabweichung verschwunden.

Der isolierte Kristall jedoch verhält sich durchaus normal.

Der Einfluss verschiedener Elektroden wurde sehr eingehend untersucht und es eigneten sich nur die in Abschnitt 5c erwähnten Schneiden. (Flüssigkeitselektroden kommen wegen der tiefen Temperaturen nicht in Frage.)

Eine Vergrösserung des Auflagedruckes der Elektrodenschneiden zieht stets eine verstärkte Dämpfung nach sich. Diese macht sich aber nur bemerkbar, solange der Kristall selbst wenig gedämpft ist. Die Druckvergrösserung an den Elektroden hat zudem immer

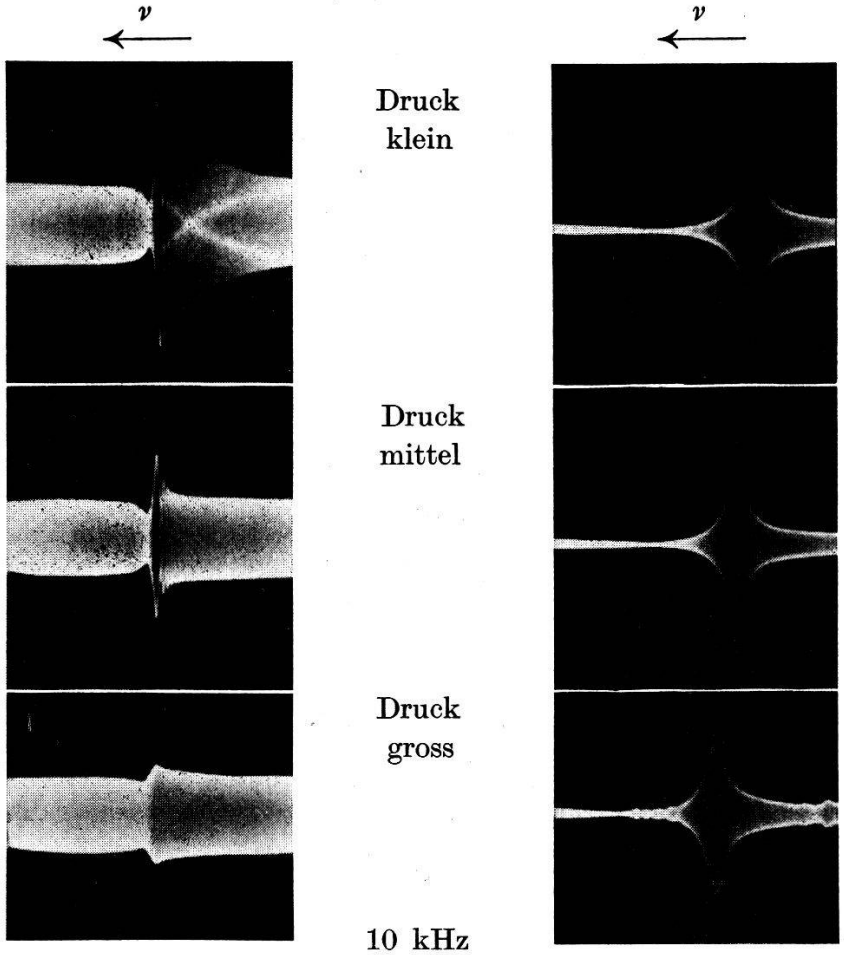

Fig. 7.
KH_2PO_4, $t = 18^0$ C $\gg$ Curietemp. Kristall *ohne* Druck schwach gedämpft. Elektrodenschneiden im Bewegungsknoten angepresst.

Fig. 8.
SS, $t = 18^0$ C $\approx$ Curietemp. Kristall *ohne* Druck stark gedämpft Elektrodenschneiden ausserhalb des Bewegungsknotens angepresst.

eine Verschiebung der Eigenfrequenz gegen grössere Frequenzen zur Folge, falls die Elektrodenschneiden nicht genau in einem Bewegungsknoten der Schwingung angebracht sind. Der Kristall wird scheinbar unter der Vorspannung durch den Elektrodendruck „härter", somit der Elastizitätsmodul s kleiner ($s \approx 1/E$), also die Resonanzfrequenz grösser. Die Frequenzverschiebung kann nicht die

Folge der auftretenden Dämpfung sein, denn dann müsste eine Verschiebung gegen kleinere Frequenzen stattfinden.

Speziell druckempfindlich ist der Kristall im Curiegebiet. Es treten dann sehr oft neben den Resonanzstellen kleine Zacken auf, speziell wenn die Elektrodenschneiden ausserhalb des Bewegungsknotens drücken. Es handelt sich offenbar um Schwebungen zwischen den Schwingungen des Kristalls und denjenigen der Elektrodenschneiden, denn letztere schwingen natürlich auch, sofern sie

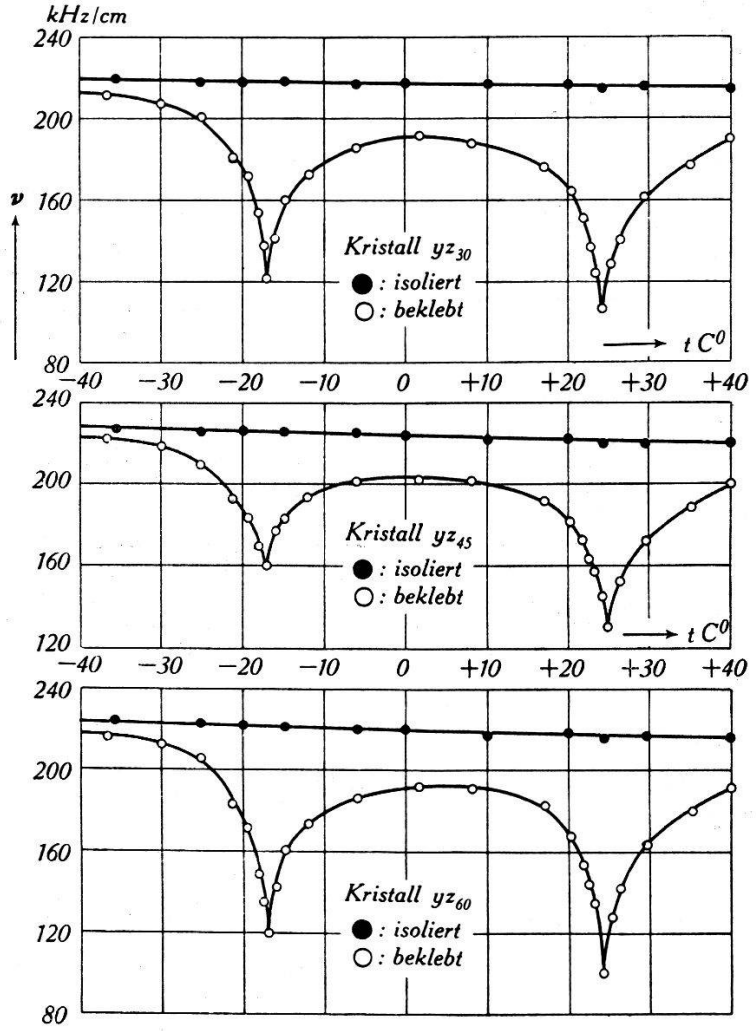

Fig. 9.
Resonanzfrequenzen von Seignettesalz.

nicht in einem Bewegungsknoten angebracht werden. Durch den reziproken Piezoeffekt ist es möglich, dass die Schwingungen auf den Sender zurückwirken und so Schwebungen auftreten müssen. Reproduzierbar sind diese kleinen Zacken nie und sie hängen ganz von der Elektrodeneinstellung ab.

Aus Fig. 7 ist der *Einfluss der Drucksteigerung* ersichtlich, wobei die Zunahme der Dämpfung sehr deutlich sichtbar wird, da es

sich um Schwingungen geringer Dämpfung handelt, wie sie bei grosser Entfernung der Kristalltemperatur vom Curiegebiet auftreten. Zufolge der geringen Dämpfung ist auf dem Bild nicht die eigentliche Resonanzkurve sichtbar, sondern der „Cady'sche Klick" (siehe Abschnitt 5a). Eine *Verschiebung* der *Resonanzfrequenz* tritt hier *nicht* auf, da die Elektrodenschneiden in einem Knoten angebracht sind.

Etwas anders liegen die Verhältnisse in Fig. 8, hier kann man die Zunahme der Dämpfung *nicht* sehen, denn nun befindet sich

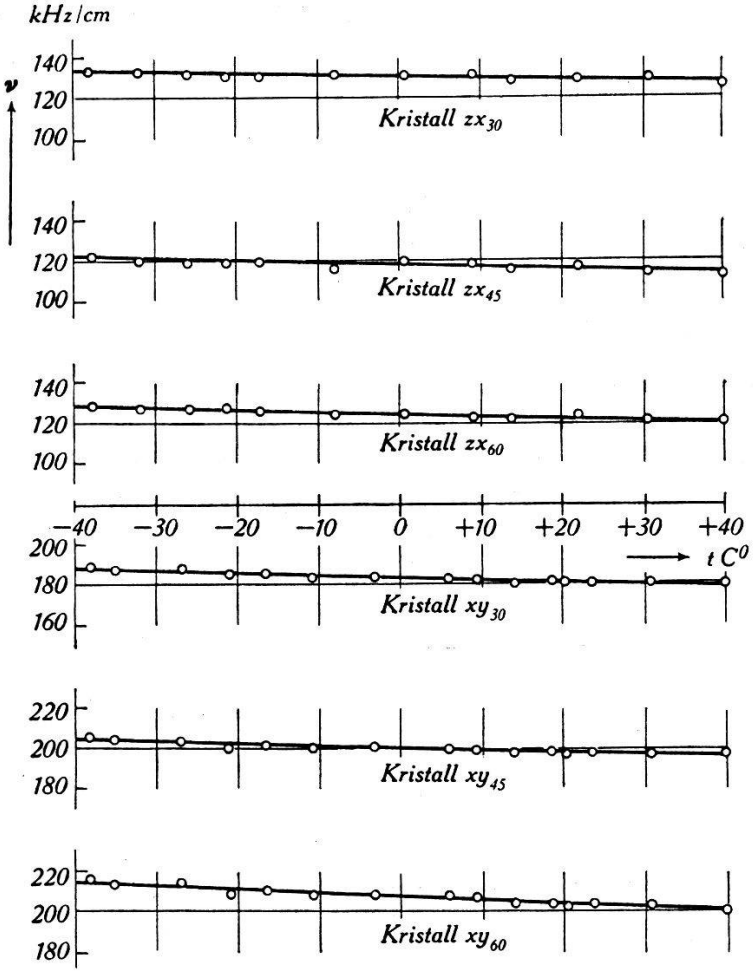

Fig. 10.
Resonanzfrequenzen von Seignettesalz.

der Kristall im Curiegebiet und ist somit auch ohne Elektrodendruck sehr stark gedämpft*), weshalb wir nun auch das gewohnte Bild der Resonanzkurve vor uns haben. Weil die Elektrodenschneiden ausserhalb eines Knotens angebracht wurden tritt nun eine starke *Verschiebung* der *Resonanzfrequenzen* auf.

*) Die Messung der anomal grossen Dämpfung wird in einer andern Arbeit von MATHIAS[29]) behandelt werden.

Fig. 9 gibt den Temperaturverlauf der Resonanzfrequenzen in der elektrisch ausgezeichneten Achsenrichtung für 3 *beklebte* SS-Kristalle wieder. Diese waren nach yz_{30}, yz_{45} und yz_{60} orientiert. Es ist auch die Änderung der Resonanzfrequenz mit der Temperatur angegeben, falls dieselben Kristalle *isoliert* waren.

Für die beiden *nicht* elektrisch ausgezeichneten Achsen sind die für beklebten und isolierten Kristall identischen Kurven in der Fig. 10 aufgezeichnet.

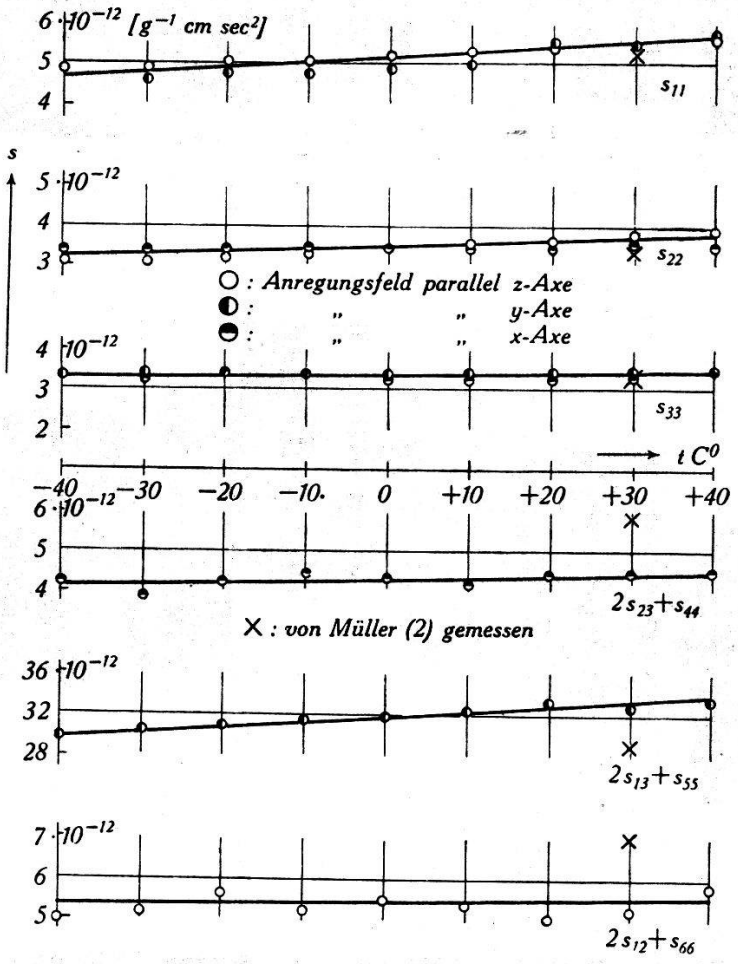

Fig. 11.
Elastizitätsmoduln von Seignettesalz.

Die aus diesen Kurven berechneten Elastizitätsmoduln sind in Fig. 11 dargestellt, dabei wurden von Fig. 9 nur die Kurven für den *isolierten* Kristall benutzt. Messungen in jeweils 2 verschiedenen Feldrichtungen liefern die Moduln s_{11}, s_{22}, s_{33} doppelt, wobei die zusammengehörigen Werte der Moduln gut übereinstimmen.

Aus den 3 Kurven für den *beklebten* Kristall (Fig. 9) lassen sich natürlich auch die auf die Hauptachsen bezogenen Moduln s_{22}, s_{33} und $2\,s_{23} + s_{44}$ nach Formel (5a) berechnen. Dies führt, wie schon früher auseinandergesetzt, zu „Elastizitätsmoduln" mit sehr

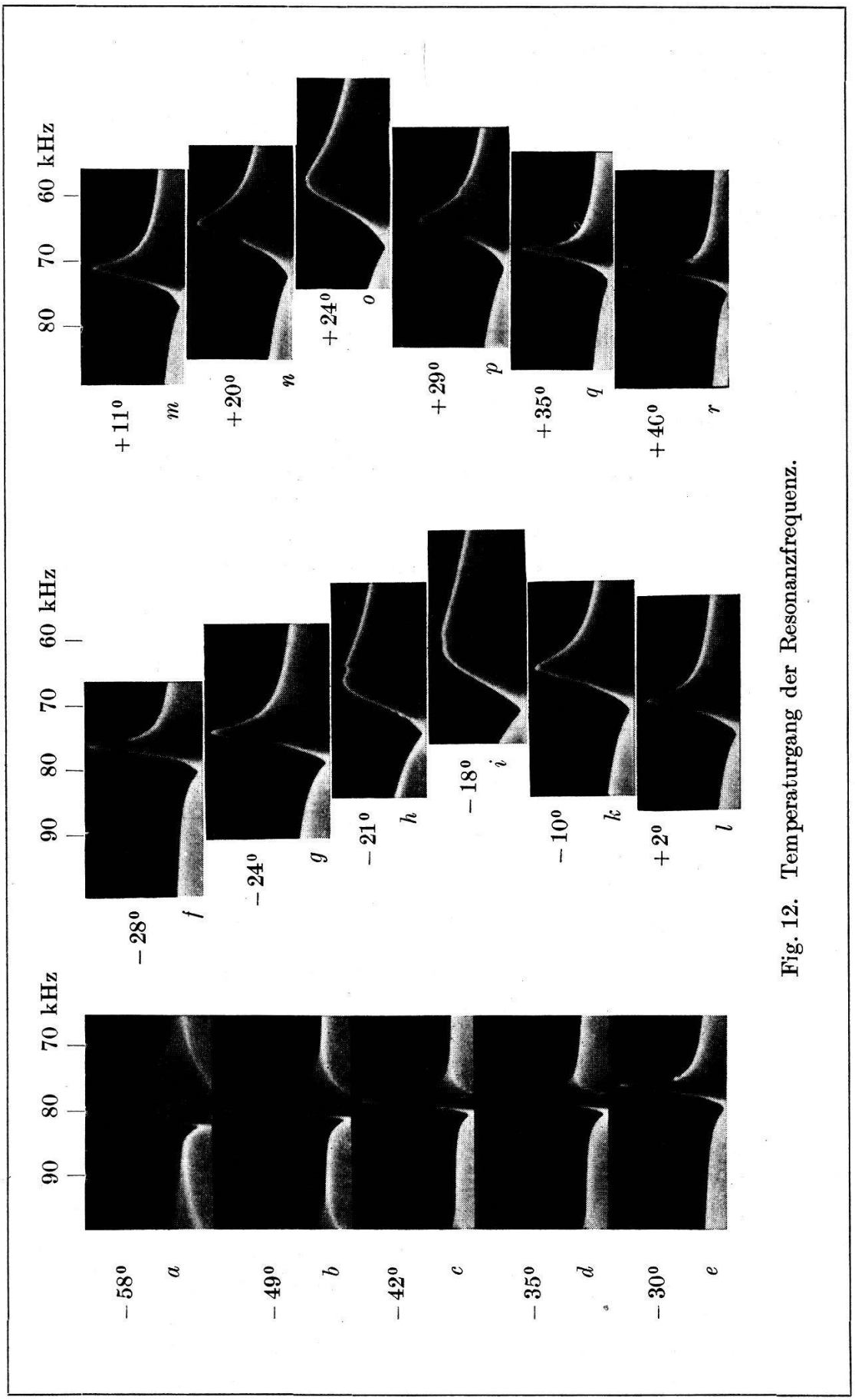

Fig. 12. Temperaturgang der Resonanzfrequenz.

starkem Temperaturgang. Ausserhalb des Curiegebiets stimmen sie mit den Werten des isolierten Kristalls überein, aber im Curiegebiet können sie bis um einen Faktor zwanzig von den „isolierten" Werten abweichen.

Ein und dasselbe Stäbchen der Orientierung yz_0 hat also verschiedene Elastizitätsmoduln, nämlich $s_{22}^{X\ \text{beklebt}}$ verschieden von $s_{22}^{X\ \text{isoliert}}$, für das Messfeld parallel der x-Achse, und $s_{22}^{Z\ \text{beklebt}} = s_{22}^{Z\ \text{isoliert}}$ für das Messfeld parallel der z-Achse, wobei aber die „isolierten"

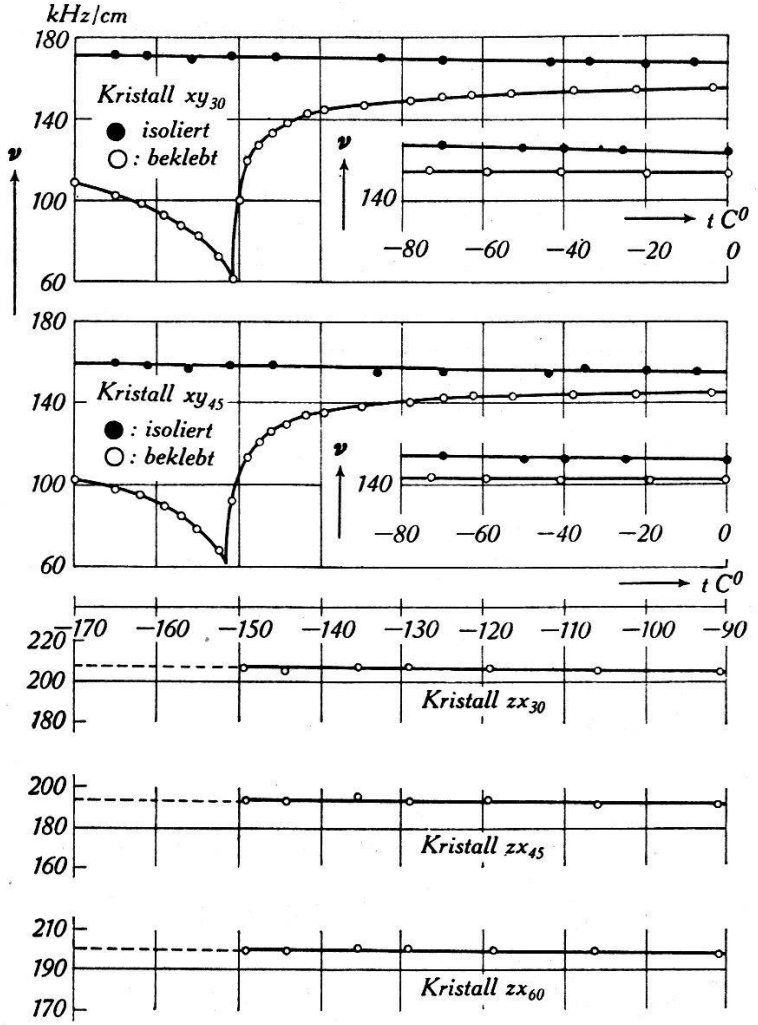

Fig. 13.
Resonanzfrequenzen von Kaliumphosphat.

Werte beider Feldrichtungen übereinstimmen ($s_{22}^{Z\ \text{beklebt}} = s_{22}^{Z\ \text{isoliert}} = s_{22}^{X\ \text{isoliert}}$), also nur der „beklebte" Modul ($s_{22}^{X\ \text{beklebt}}$) einen andern Wert aufweist.

Der „Pseudoelastizitätsmodul" $s_{22}^{X\ \text{beklebt}}$ wird zudem noch ganz verschieden, je nach der Wahl des Orientierungswinkels β der drei Stäbchen $yz\beta$, deren Resonanzfrequenzen zur Berechnung von $s_{22}^{X\ \text{beklebt}}$ gemessen werden müssen.

Aus Messungen am beklebten Kristall kann man also vorläufig nicht eindeutig die Moduln der Hauptachsen berechnen. Sobald einmal der genaue Verlauf der Piezomoduln und der Dielektrizitätskonstanten, nicht nur in Funktion der Temperatur (was ja für die DK bereits ziemlich gut der Fall ist[27])[28])), sondern auch in Funktion der Frequenz bekannt ist, können wir dann mittelst der Formel (10) aus dem isolierten Zustand auf den beklebten schliessen und umgekehrt.

Die Bilderserie der Fig. 12 stellt den charakteristischen Frequenzverlauf, sowie die Abhängigkeit der Dämpfung von der Temperatur an SS dar.

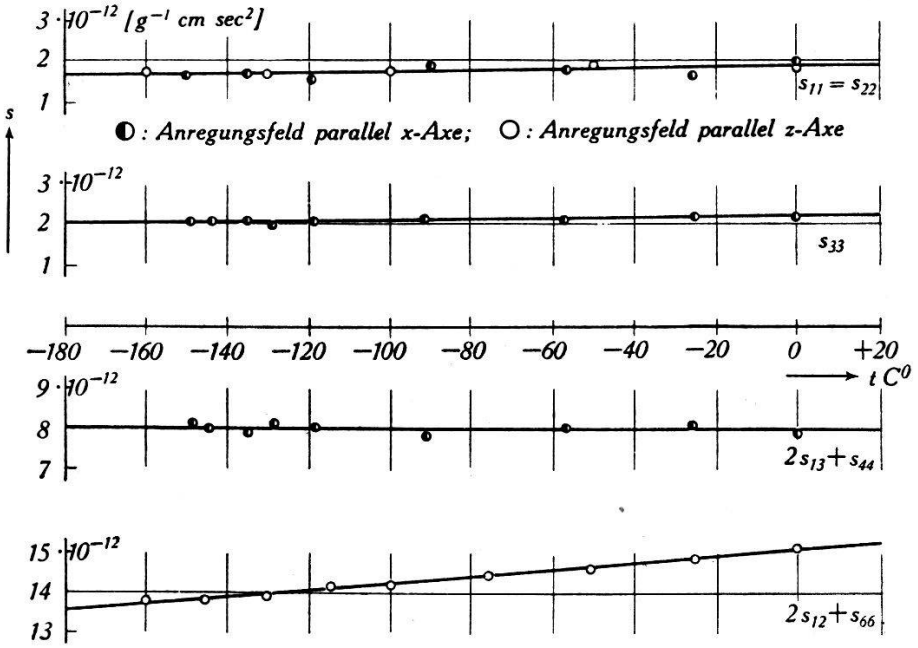

Fig. 14.
Elastizitätsmoduln von Kaliumphosphat.

Für KH_2PO_4 bekommt man einen ähnlichen Verlauf, nur sind die Aufnahmen m bis r wegzudenken. Die Aufnahme a würde dann Zimmertemperatur entsprechen, die Aufnahme i dem oberen Curiepunkt (− 152° C) und die Aufnahme l einer Temperatur von ca. − 170° C. Der untere Curiepunkt ist mit dieser Apparatur nicht erreichbar, daher können die entsprechenden Aufnahmen nicht gemacht werden. Im Gegensatz zu SS wäre bei KH_2PO_4 zu erwarten, dass am unteren Curiepunkt keinerlei Anomalien der Resonanzfrequenzen auftreten. Im übrigen sind natürlich für die elektrischen und mechanischen Randbedingungen dieselben Überlegungen massgebend wie bei SS.

In Fig. 13 sind die Resonanzfrequenzen und in Fig. 14 die entsprechenden „isolierten" Moduln für KH_2PO_4 aufgetragen. Für

Stäbchen der Orientierung zx, war unterhalb des oberen Curiepunktes eine Anregung nicht möglich, da offenbar der Piezomodul d_{25} sehr klein wird.

Es wurde auch noch ein einzelner Versuch an einem schweren Kaliumphosphat-Kristall (KD_2PO_4) gemacht und dabei folgendes festgestellt: Die von BANTLE[23]) beobachtete Verschiebung des oberen Curiepunktes um ca. 90° gegen höhere Temperatur wird bestätigt. Das Verhalten der Resonanzkurve ist ähnlich demjenigen von KH_2PO_4. Es ist aber *nur ein Curiepunkt* feststellbar bei ca. −60° C. Unterhalb dieses Punktes geht die Frequenzverschiebung wieder zurück und die Dämpfung nimmt rasch ab. Zugleich wird die Schwingung stets schwächer, verschwindet unterhalb −115° C ganz und erscheint bis mindestens −190° C nicht mehr.

Elastizitätsmodulmessungen konnten an KD_2PO_4 keine gemacht werden, da zu wenig Material vorhanden war.

7. Diskussion.

Durch die vorliegenden Messungen ist also festgestellt worden, dass Messungen der Resonanzfrequenzen an isolierten Kristallen mit dem elektrischen Anregungsfeld parallel der ausgezeichneten Achse, sowie Messungen in den beiden andern Achsen für beklebte und isolierte Kristalle zu Elastizitätsmoduln führen mit konstantem gleichmässigem Temperaturgang ohne Unstetigkeiten an den Curiepunkten und Grössenordnungen wie sie auch bei mechanischen Messungen erhalten werden. Die Moduln der beklebten Kristalle mit dem Anregungsfeld parallel zur ausgezeichneten Achse müssen für jeden Orientierungswinkel β gesondert bestimmt werden, doch sind diese Messungen höchstens für die Technik von Interesse, da sie uns nicht direkt die Möglichkeit geben, das Verhalten in irgendeiner andern Richtung zu berechnen.

Eine eindeutige Zuordnung zwischen „beklebten" und „isolierten" Moduln und damit auch eine eindeutige Beschreibung des elektroelastischen Verhaltens dieser Kristalle ist erst möglich, wenn auch noch die Piezomoduln und die Dielektrizitätskonstanten als Funktion der Temperatur und Feldstärke genau bekannt sind. Dabei ist natürlich auch wiederum der Spalteffekt genügend zu berücksichtigen.

Ob die Dielektrizitätskonstante oder der Piezomodul am Curiepunkt ein anomales Temperaturverhalten zeigen, oder im Sinne MÜLLER's beide „normal" sind, kann heute noch nicht gesagt werden.

Das *elastische* Verhalten hingegen möchte ich auf alle Fälle als normal bezeichnen, was man sicherlich tun kann, wenn man die „isolierten" Moduln als charakteristisch für den elastischen Zustand betrachtet.

Dazu ist man berechtigt durch ihr Übereinstimmen mit den aus gewöhnlichen statischen mechanischen Messungen gewonnenen Moduln.

Herrn Prof. Dr. P. SCHERRER bin ich ausserordentlich dankbar für seine vielseitigen Anregungen und Ratschläge bei der Durchführung dieser Arbeit, ebenso danke ich Herrn Dr. W. BANTLE für sehr viele befruchtende Diskussionen. Ferner danke ich dem Jubiläumsfonds der E.T.H. für die Überlassung von Mitteln zur Anschaffung von Apparaten.

Zürich, Phys. Institut der E.T.H.

Literaturverzeichnis.

[1]) MÜLLER, H. Phys. Rev. **47**, 175, 1935.
[2]) MÜLLER, H. Phys. Rev. **57**, 829, 1940.
[3]) MÜLLER, H. Phys. Rev. **58**, 565, 1940.
[4]) MÜLLER, H. Phys. Rev. **58**, 805, 1940.
[5]) VOIGT, W. Lehrbuch der Kristallphysik.
[6]) CADY, W. Phys. Rev. **33**, 278, 1929.
[7]) KURTSCHATOW, J. Z.S. f. Phys. **66**, 192, 1930.
[8]) JAFFÉ, H. v. R. Phys. Rev. **51**, 43, 1937.
[9]) SLATER, J. C. Journ. Chem. Physics **9**, 16, 1941.
[10]) BECHMANN, R. Z.S. f. Phys. **118**, 515, 1942.
[11]) MASON, W. P. Phys. Rev. **55**, 775, 39.
[12]) BECKER-DÖRING. Ferromagnetismus.
[13]) BECKER, R. Theorie d. Elektrizität, Bd. I, S. 135.
[14]) HINZ, H. Z.S. f. Phys. **111**, 617, 1938.
[15]) MANDELL, W. Proc. Roy. Soc., A, **116**, 623, 1927.
[16]) SCHWARTZ, E. E.N.T. **9**, 481, 1932.
[17]) BUSCH, G. Helv. phys. Acta **11**, 269, 1932.
[18]) EWALD, M. Die optische Werkstatt.
[19]) SCHEIBE, A. Piezoelektrizität des Quarzes.
[20]) v. SUCHTELEN, H. Philips techn. Rundschau **4**, 90, 1939.
[21]) BOSSHARD, W. Z.S. f. Phys. **108**, 195, 1938.
[22]) v. LAMMEREN, A. Technik der tiefen Temperaturen.
[23]) BANTLE, W. Helv. phys. Acta **15**, 373, 1942.
[24]) KLUGE und BRIEBRECHER, E.T.Z. **731**, 1935.
[25]) ZABEL und HANCOX, Rev. sc. instr. **5**, 28, 1934.
[26]) LÜDY, W. Z.S. f. Phys. **113**, 302, 1939.
[27]) BUSCH, G. Helv. phys. Acta **6**, 315, 1933.
[28]) HABLÜTZEL, J. Helv. phys. Acta **12**, 489, 1939.
[29]) MATHIAS, B. Helv. phys. Acta, demnächst.