

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 16 (1943)
Heft: II

Artikel: Ueber den piezoelektrisch bedingten E-Effekt der Seignettelektrika
Autor: Matthias, Bernd
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-111396>

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: 16.01.2026

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

Ueber den piezoelektrisch bedingten ΔE -Effekt der Seignettelektrika

von Bernd Matthias.

(7. I. 1943.)

Zusammenfassung. Das anomale elastische Verhalten der Seignettelektrika wird durch eine Theorie erklärt, welche in ihren Grundzügen zum Teil in formaler Analogie zu derjenigen des ΔE -Effekts bei den Ferromagnetika steht. Der anomale Verlauf eines Elastizitätsmoduls des Seignettesalzes kann jetzt allein aus dem anomalen Temperaturgang der Dielektrizitätskonstanten berechnet werden.

Die Ursache der übergrossen Dämpfung von Resonanzfrequenzen, bei welchen der Kristall unter 45° zur b - und c -Achse, und senkrecht zur a -Achse schwingt, wird in Hysteresisverlusten gefunden; die Messungen geben eine quantitative Bestätigung für diese Behauptung. Sämtliche Messungen werden nach zwei verschiedenen Methoden durchgeführt. Einmal wird die Resonanzkurve dynamisch aufgenommen, das andere Mal mittels eines geeichten Generators „stationär“ bestimmt.

Man gelangt zu einer anschaulichen Deutung des Abfalls der Dielektrizitätskonstanten mit der Frequenz von statischen Messungen bis in das Gebiet oberhalb der piezoelektrischen Resonanzstellen der Kristalle.

I. Einleitung.

1. Dispersion der Dielektrizitätskonstanten.

Von verschiedenen Autoren ist die Frequenzabhängigkeit des dielektrischen Verhaltens von Seignettesalz untersucht worden. Die zahlreichen Arbeiten umfassen das Gebiet von statischen Messungen bis in den Bereich der Dezimeterwellen, im wesentlichen immer mit dem Ziel, die Relaxationszeit der die Seignettelektrizität bewirkenden „Dipole“ dadurch zu bestimmen, dass nach einer Dispersionsstelle der Dielektrizitätskonstanten (DK) gesucht wird. Man hoffte, auf diese Weise näheren Aufschluss über die Art und Bindung dieser „Dipole“ zu erhalten. Dabei weisen die Resultate der verschiedenen Autoren sehr grosse Unterschiede auf.

ERRERA¹⁾ berichtet über eine Dispersionsstelle aussergewöhnlicher Breite der DK zwischen 10^3 Hz und 10^5 Hz. Da Seignettesalz stark piezoelektrisch ist, waren in diesem Frequenzgebiet jedoch piezoelektrische Resonanzen der Kristalle zu erwarten, an denen bekanntlich die im Kondensator gemessenen Stromstärken sich anomal verhalten. Um zu zeigen, dass diese Dispersionsstellen piezoelektrisch bedingt seien, untersuchte BUSCH²⁾ den Dispersionsver-

lauf in seiner Abhängigkeit von den Dimensionen der Kristalle. In der Tat verschob sich das Maximum der DK mit wachsender Grösse der Kristalle zu kleineren Frequenzwerten. Eine einwandfreie Zuordnung der Dispersionsfrequenzen zu den Kristalldimensionen war aber hier nicht möglich. Der Wert der DK für Frequenzen oberhalb des piezoelektrischen Resonanzgebiets erwies sich stets kleiner als für Frequenzen unterhalb desselben.

ZELENY und VALASEK³⁾ fanden, dass bei Frequenzen von 10^4 Hz die DK auf die Grössenordnung 100 abgefallen ist, während sie bei 50 Hz etwa 20000 gemessen haben. Ausserdem zeigen ihre Messungen eine Dispersionsstelle bei etwa 10^7 Hz, die als wahre Dispersionsstelle von den Kristalldimensionen unabhängig zu sein schien.

Wie BANTLE und BUSCH⁴⁾ zeigen konnten, handelte es sich jedoch um einen durch die benützte Apparatur vorgetäuschten Effekt. Tatsächlich zeigt die DK bis zu den Dezimeterwellen keinen plötzlichen Abfall und keine Anomalie. Sie bleibt konstant in der Grössenordnung von 10^2 . Erwähnt seien auch die Arbeiten von SCHULWAS-SOROKINA und POSNOV⁵⁾, sowie die Untersuchung von GOEDECKE⁶⁾. Die erstgenannten fanden Dispersionsstellen der DK bei tiefen Frequenzen, wobei die tiefste zwischen 1 und 100 Hz lag. GOEDECKE versuchte die Unübersichtlichkeit, die in Folge der verschiedenen Arbeiten geschaffen war und durch das Auftreten der piezoelektrischen Resonanzen noch vergrössert wurde, zu vermeiden, indem er die zeitliche Ausbildung der Polarisierung bestimmte. Zu diesem Zweck mass er die Spannung in Funktion der Zeit an einem sich entladenden Seignettesalzkapazitor. Aus den Abweichungen der Entladekurve von einem Exponentialgesetz schloss er auf das Vorhandensein von drei verschiedenen Ladungsträgergruppen. Infolge der Remanenz und wohl auch der Leitfähigkeit ist es aber schwierig, aus den so gewonnenen Entladekurven festzustellen, wie und durch welche Träger die grosse Polarisierung bedingt wird. Erwähnt sei auch die DK -Messung von HABLÜTZEL²⁴⁾.

Sicher ist auf jeden Fall, dass die DK bei statischen Messungen einen grösseren Wert hat als bei Radiofrequenzen. Es stellt sich nun die Frage: Gibt es in diesem Frequenzgebiet eine wahre, d. h. allein durch den Mechanismus des Polarisationsvorgangs bedingte Dispersionsstelle der DK , die für alle Seignettesalzkristalle bei der gleichen Frequenz liegt, oder rührt der Abfall von den piezoelektrischen Resonanzstellen her und ist somit dimensionsbedingt?

Wir haben nun untersucht, ob es eine dimensionsunabhängige Dispersionsstelle der DK gibt, die für Kristalle der verschiedensten Grössen bei der gleichen Frequenz liegt. Mit der in Fig. 8 gezeigten Apparatur wurden etwa 50 Seignettesalzkristalle gemessen, indem

mit Hilfe einer Braun'schen Röhre die Spannung am Kristall in Funktion der Frequenz bestimmt wurde.

Das elektrische Feld war immer parallel der a -Achse gerichtet; in der b, c -Ebene waren die Kristalle dagegen verschieden dimensioniert und orientiert. *Es wurde keine Dispersionsstelle gefunden, die nicht mit einer piezoelektrischen Resonanz verbunden, also dimensionsbedingt war.*

2. Die piezoelektrischen Resonanzen

bilden ebenfalls den Gegenstand verschiedener Arbeiten. Unter diesen zeigte sich nun eine prinzipielle Divergenz. Bei BUSCH²⁾ hat die Resonanzfrequenz eines Kristalls in Funktion der Temperatur am oberen seignettelektrischen Curiepunkt ein ausgeprägtes Minimum. Dagegen zeigen Messungen der Resonanzfrequenzen nach DAVIS⁷⁾, MIKHAILOV⁸⁾ und MATTIAT⁹⁾ einen stetigen Temperaturverlauf. MASON¹⁰⁾ wies wohl als erster klar auf diesen Unterschied hin. Er fand bei seinen Messungen eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit — wie BUSCH — für den Fall, dass der Kristall mit völlig dicht anliegenden Elektroden versehen war. Wurde der Kristall jedoch in einem Kondensator durch ein elektrisches Feld erregt, wobei ihn ein Luftspalt aber von beiden Platten isolierte, dann verhielten sich die gemessenen Resonanzfrequenzen genau so, wie dies von 7), 8) und 9) beschrieben worden war. MASON stellte die Behauptung auf, dass für den Kristall, auf dessen Oberflächen die Elektroden direkt angebracht sind (beklebter Kristall), die Resonanzfrequenz stark temperaturabhängig sei. Befinde sich aber der Kristall im Luftspalt, so sei das elastische Verhalten normal (Fig. 1). Diese Behauptung wurde später von MÜLLER unterstützt¹¹⁾.

Die piezoelektrische Resonanzfrequenz eines bestimmten Kristalls ist eine Funktion der verschiedenen Elastizitätsmoduln, der Dichte ρ und der Dimensionen. Im allgemeinen gibt es eine grosse Anzahl möglicher Schwingungszustände. Um nur *eine* ausgeprägte Resonanzstelle zu erhalten, wird ein Stäbchen betrachtet, dessen Längsdimension gross gegen die beiden anderen ist. Für diese Längsrichtung kann dann ein bestimmter Elastizitätsmodul angegeben werden, der jetzt eine Funktion der ursprünglichen Moduli ist. Die Resonanzfrequenz für Schwingungen in dieser Längsrichtung berechnet sich nach folgender Formel:

$$\nu_R = \frac{2n+1}{2L} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (I)$$

L ist die Dimension in der Längsrichtung und E der dieser Richtung entsprechende Elastizitätsmodul. $n = 0$ entspricht der

Grundfrequenz. Die Dichte ρ verhält sich im ganzen betrachteten Temperaturbereich normal. Die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit kann also nur durch eine der die Funktion E bildenden Größen hervorgerufen werden. Dieser Gedanke liegt den Arbeiten von MASON¹⁰⁾ und MÜLLER zugrunde¹¹⁾.

Es ist nun zu erwarten, dass mechanische statische Messungen des Elastizitätsmoduls in der Schwingungsrichtung dasselbe Resultat ergeben. Mit anderen Worten: Würde der Elastizitätsmodul

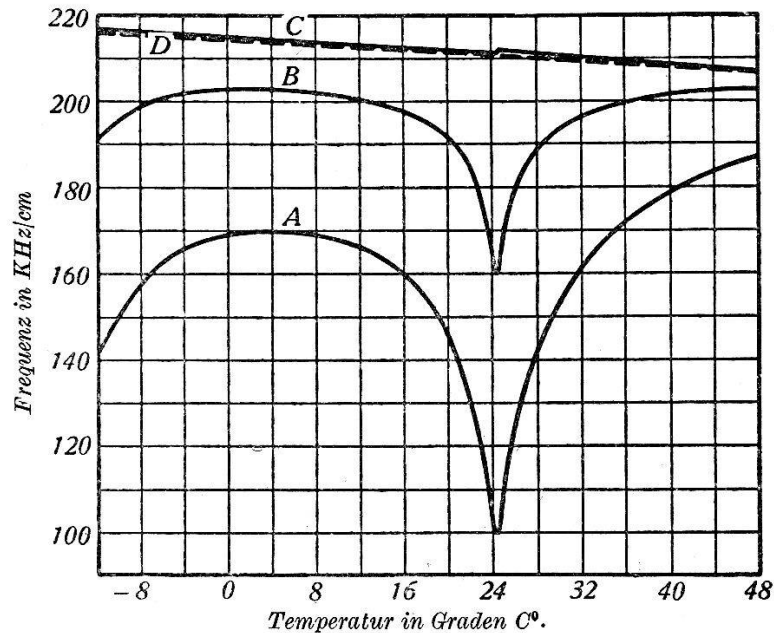


Fig. 1.

Verlauf der Resonanzfrequenz mit der Temperatur.

- A: Resonanz eines vollständig beklebten Kristalls.
- B: Antiresonanz für den gleichen Fall.
- C: Resonanz und Antiresonanz eines im Luftspalt schwingenden Kristalls.
- D: Normaler Temperaturverlauf der Resonanzfrequenz.

(Nach MASON: Phys. Rev. Bd. 55; S. 775; 1939.)

am isolierten Kristall gemessen, so müsste sein Verhalten in Funktion der Temperatur normal sein. Für den Fall aber, dass die Oberflächen leitend gemacht und kurzgeschlossen würden, sollte er eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit zeigen. Seignettesalz zeigt sein bekanntes anomales piezoelektrisches Verhalten nur für Schubbeanspruchungen in der b, c -Ebene. Aus diesem Grund interessiert hier auch nur der Elastizitätsmodul eines Stäbchens, dessen Längsrichtung einen Winkel von 45° mit der b - und c -Achse und einen solchen von 90° mit der a -Achse bildet; künftig als 45° -Stäb-

chen bezeichnet. Statische Messungen in dieser Richtung sind von ISELY¹²⁾, MANDELL¹³⁾ und HINZ¹⁴⁾ ausgeführt worden, wobei jedoch die Resultate der drei Autoren völlig voneinander abweichen. Die von den beiden Erstgenannten gefundenen Werte sind auch für den isolierten Kristall bedeutend kleiner als der Wert, den man mittels Resonanzfrequenzmessungen von ⁷⁾, ⁸⁾ und ⁹⁾ aus Formel I erhalten würde. Diesen Wert findet allein HINZ. Obwohl MANDELLS Werte noch etwa 50% grösser sind als diejenigen ISELYS, so sind sie doch noch so klein, dass HINZ darüber schreibt: „Eine Erklärung für diese Diskrepanz gibt es nicht“. Da HINZ auf statischem Weg den gleichen Wert findet, wie er durch dynamische Messungen erhalten wird, ist anzunehmen, dass nicht von einem prinzipiellen Unterschied zwischen statischem und dynamischem Elastizitätsmodul gesprochen werden kann. Wie werden weiter unten zeigen, dass alle besprochenen Messungen miteinander gut in Einklang gebracht werden können.

Wie eingangs erwähnt, wurde nach elektrischen Dispersionsstellen rein atomarer oder molekularer Natur bei kleinen Frequenzen gesucht, indem Kristalle der verschiedensten Grössen und Orientierungen, im Bereich der Radiowellen gemessen wurden. Ausser piezoelektrischen Resonanzstellen konnte, wie schon gesagt, nichts gefunden werden. Die Kristalle waren mit einer im Vakuum aufgedampften Silberschicht als Elektroden versehen, derart, dass das erregende Feld parallel der a -Achse gerichtet war. Neben den temperaturabhängigen Resonanzfrequenzen wurden nun auch solche bemerkt, die praktisch temperaturunabhängig waren. Die temperaturabhängigen Resonanzfrequenzen hatten eine ganz aussergewöhnlich grosse Resonanzbreite, während die temperaturunabhängigen sich als sehr scharf, ähnlich denen des Quarzes erwiesen. TASCHEK und OSTERBERG¹⁵⁾ schlossen aus der Existenz der breiten Resonanzkurve auf einen anomal grossen mechanischen Viskositätskoeffizienten. Die atomare Ursache dieser Anomalie haben sie aber nicht weiter untersucht. MÜLLER¹¹⁾ erklärt die übergrosse Resonanzbreite der piezoelektrischen Schwingungen durch eine Spannungsabhängigkeit des Elastizitätsmoduls und einer daraus resultierenden Frequenzmodulation. (Eine kurze Rechnung auf Grund der von ihm angegebenen Formel, auf die wir später noch zurückkommen werden, zeigt die Unhaltbarkeit dieser Behauptung.) Die Ursache für die ausserordentlich grosse Halbwertsbreite der piezoelektrischen Resonanzkurven werden wir weiter unten erklären können, wobei sich zeigen wird, dass sie in engstem Zusammenhang mit der Anomalie des Elastizitätsmoduls und der DK steht. Es ist das der Zweck dieser Arbeit.

II. Theoretische Ueberlegungen.

Obwohl bei den Ferromagnetika und den Seignette-elektrika die atomaren Mechanismen grundverschieden sind, so weisen doch beide in ihrem makroskopischen Verhalten starke Ähnlichkeiten auf. Die Tatsache, dass der Elastizitätsmodul der Ferromagnetika sich unterhalb des Curiepunkts anomal verhält, ist schon seit langem bekannt, doch nie in Verbindung mit den Seignetteelektrika betrachtet worden. Der sogenannte ΔE -Effekt der Ferromagnetika und dessen Folgen stehen aber in engster Analogie zur Anomalie des Elastizitätsmoduls der Seignetteelektrika und der ausserordentlich grossen Dämpfung der entsprechenden piezoelektrischen Schwingungen. Wie wir sehen werden, lassen sich diese Erscheinungen auf einen *elektrischen ΔE -Effekt* zurückführen.

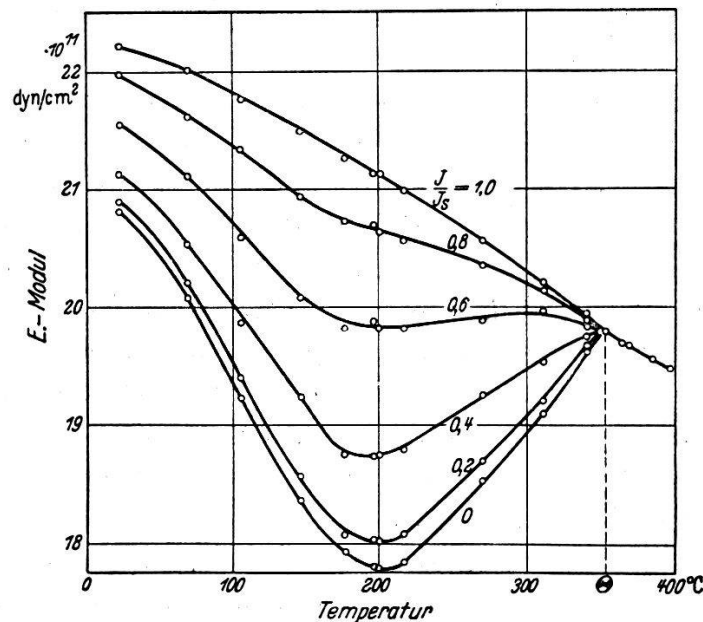


Fig. 2.

Der Elastizitätsmodul von Nickel in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Werte der relativen Sättigung J/J_s . [Nach S. SIEGEL u. S. L. QUIMBY: Phys. Rev. Bd. 49 (1936) S. 663.]

Als ΔE -Effekt der Ferromagnetika bezeichnet man die Erscheinung, dass der Elastizitätsmodul von der makroskopischen Sättigung der Substanz abhängt und im magnetisch gesättigten Zustand grösser ist als im ungesättigten. Der Elastizitätsmodul einer ferromagnetischen Substanz zeigt am Curiepunkt einen stark unstetigen Verlauf (Fig. 2). Wird jetzt durch ein äusseres Feld das Ferromagnetikum gesättigt, so verschwindet die Unstetigkeit am Curiepunkt vollkommen (vereinzelte Spezialfälle ausgenommen). Beim gesättigten Ferromagnetikum haben wir nur noch die normale Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der Temperatur.

Die Anomalie des Elastizitätsmoduls hat ihren Ursprung in der Magnetostriktion. Im magnetisch ungesättigten Zustand stellen sich unterhalb des Curiepunktes bei Zug oder Druck die Vektoren der spontanen Magnetisierung derart ein, dass die damit verbundene Magnetostriktion gleichsinnig mit dem äusseren Zug oder Druck wirkt, so dass das Material nach aussen hin weicher erscheint, der Elastizitätsmodul also sinkt. Wird durch ein genügend starkes Gleichfeld die spontane Magnetisierung festgehalten, so zeigt die Substanz wieder ein normales elastisches Verhalten (Fig. 2). Es gibt wohl Abweichungen von diesem Verhalten, die aber für unseren Fall weniger wichtig sind¹⁶⁾.

R. BECKER¹⁶⁾ leitet auf anschaulichem Weg her, um wieviel sich der Elastizitätsmodul ändert, wenn das Material vom völlig unmagnetischen Zustand bis zur Sättigung magnetisiert wird, und er kommt zu folgender Formel:

$$\frac{\Delta E}{E_0 \cdot E} = c \cdot \left(\frac{\lambda_s}{J_s} \right)^2 \cdot \chi_a \quad (\text{II})$$

λ_s = Sättigungsmagnetostriktion

J_s = Sättigungspolarisation

χ_a = Anfangssuszeptibilität

E = Elastizitätsmodul (Index 0 bezeichnet den Wert für den gesättigten Zustand)

wobei die Konstante c von der Grössenordnung 1 ist und davon abhängt, ob die durch die inneren Spannungen verursachte Deformationsenergie klein oder gross im Verhältnis zur Orientierungsenergie der Polarisation im Gitter ist.

Wird ein Eisenstab gedrückt, so stellen sich die Bereiche der spontanen Magnetisierung senkrecht zur Druckrichtung, im Falle eines Zuges dagegen parallel und antiparallel zu dieser Richtung. In allen Fällen wirkt aber die mit der Drehung der Bereiche verbundene Magnetostriktion in der gleichen Richtung und im gleichen Sinn wie die äussere Kraft¹⁶⁾ ¹⁷⁾. In allen Fällen bleibt das Material nach aussen hin unpolarisiert, da die Magnetostriktion ein quadratischer Effekt ist und somit beide Richtungssinne der Magnetisierung im Mittel gleich besetzt sind.

Mittels der Magnetostriktion ist es möglich, einen Eisenstab in einer seiner Resonanzfrequenzen zu erregen. Diese Resonanzen sind bekanntermassen ausserordentlich stark gedämpft¹⁶⁾. Diese Dämpfung beruht bei den Ferromagnetika im wesentlichen auf drei Ursachen: Mikroskopische Wirbelströme an den „Wänden“ der Weiss'schen Bezirke, makroskopische Wirbelströme und Hysteresisverluste¹⁶⁾. Wird der Stab rein mechanisch zu Schwingungen angeregt, so sind auch dann noch Hysteresisverluste vorhanden, die

jetzt nur magnetomechanischer Art sind. Die von der Hysteresis herrührende Dämpfung wird, solange nicht Sättigung erreicht wird, mit der Schwingamplitude zunehmen. Diese Zunahme der Dämpfung und der damit zusammenhängende Verlauf des Elastizitätsmoduls sind von KORNETZKI¹⁸⁾ untersucht worden. Er findet für die Spannungs-Dehnungskurve den in Fig. 3 dargestellten Zusammenhang. Im Bereich kleiner Amplituden (um nicht zur Sättigung zu gelangen) nimmt die Dämpfung mit der Amplitude zu, der Elastizi-

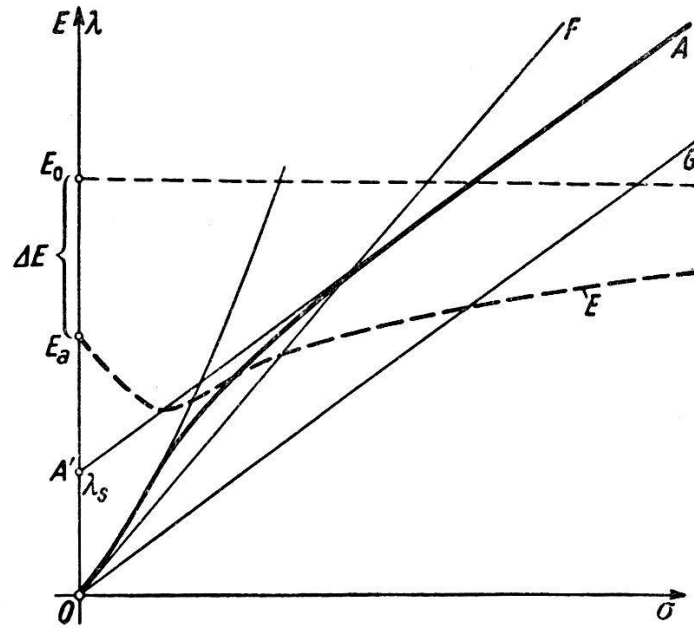


Fig. 3.

OG: Spannungs-Dehnungsverlauf, der einem konstanten Elastizitätsmodul entspricht.

OA: Wirklicher Verlauf.

λ_s ist der Sättigungswert der zusätzlichen Dehnung.

(Nach KORNETZKI: Wiss. Veröff. Siemens-Werk, Bd. 17; S. 48; 1938.)

tätsmodul dagegen ab. Das Verhalten der beiden Größen ist durch Formel (III) miteinander verknüpft.

$$-\frac{1}{E_0} \cdot \frac{dE}{df} = \frac{3}{4} \frac{dA}{df} \quad (\text{III})$$

A = logarithmisches Dämpfungsdekrement
 f = Dehnungsamplitude.

Eine Abnahme des Elastizitätsmoduls mit zunehmender Amplitude, kleine Werte vorausgesetzt, wurde bereits von FÖRSTER und KÖSTER¹⁹⁾ experimentell festgestellt. Wie aus Fig. 3 weiter ersichtlich ist, tritt eine Umkehr bei immer mehr wachsender Amplitude ein, indem der Elastizitätsmodul wieder zu, der relative Anteil der Dämpfung durch Hysteresisverluste dagegen wieder abnimmt; ein Verhalten, das ebenfalls (III) entspricht.

Da die Dämpfung amplitudenabhängig ist, geschieht das Abklingen jeder Schwingung nicht mehr nach einem Exponentialgesetz. Die Dämpfung ist nicht mehr konstant und kann deshalb jetzt auch nicht ohne weiteres aus der Halbwertsbreite der Resonanzkurve nach Formel (IV) bestimmt werden.

$$\frac{\Delta \nu}{\nu} = \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \Delta \quad (\text{IV})$$

In seiner Arbeit¹⁸⁾ unterscheidet KORNETZKI somit auch zwischen der wahren und der nach Formel IV bestimmten scheinbaren Dämpfung. Er findet, dass letztere grössere Werte ergibt, falls die Dämpfung mit der Amplitude zunimmt.

Der durch Hysteresisverluste bedingte Anteil der Dämpfung lässt sich durch ein genügend starkes Gleichfeld vermeiden, indem dieses die spontan magnetisierten Bereiche am Umklappen verhindert.

Wie schon ausgeführt, zeigen bei Seignettesalz die durch den Piezoeffekt erregten Resonanzschwingungen eine ganz aussergewöhnliche Dämpfung, die offensichtlich in Analogie zur Dämpfung der magnetostriktiven Schwingungen steht. Bei dem Dielektrikum fällt aber jetzt der Dämpfungsbeitrag durch mikroskopische und makroskopische Wirbelströme weg, so dass nur der durch Hysteresisverluste bedingte Anteil bleibt. Da der Piezoeffekt linear ist, werden hier aber auch bei rein mechanischer Anregung elektromechanischer und rein elektrischer Anteil bestehen bleiben.

Äusserlich zeigen also Seignettelektrikum und Ferromagnetikum im elastischen Verhalten eine bemerkenswerte Analogie. Man könnte nun annehmen, dass alle bei den Ferromagnetika aufgestellten Theorien sich ohne weiteres auf das Seignettelektrikum übertragen liessen. Das ist nun nicht der Fall, weil wir auch makroskopisch eine Verschiedenheit zwischen beiden haben. Während beim ferromagnetischen Einkristall die Magnetisierung jede Richtung, allerdings leichter oder schwerer, einnehmen kann, haben wir beim Seignettesalz nur *eine* mögliche Richtung der spontanen Polarisierung, nämlich parallel und antiparallel der a -Achse. Ein Zustandekommen von elastischen Spannungen durch Herausdrehen der Polarisierung aus der a -Achse, wie das beim Eisen für entsprechende Richtungen der Fall ist, tritt hier nicht auf. Dafür kommt in erster Linie die als Piezoeffekt mit dem Umklappen der spontanen Polarisierung verbundene Deformation in Frage. Der Piezoeffekt nimmt bekanntlich beim Seignettelektrikum grössere Werte an, als bei irgendeinem anderen bekannten Dielektrikum.

Es muss noch erwähnt werden, dass es auch einen quadratischen Piezoeffekt gibt, welcher in formaler Analogie zur Elektrostriktion steht. Die Formel für die Deformation in einem elastischen Körper, der zugleich piezoelektrisch ist, lautet nach OSTERBERG und COOKSON²⁰⁾:

$$x_k = \sum_{n=1}^6 s_{kn} X_n + \sum_{i=1}^3 d_{ik} E_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 g_{ijk} E_i E_j \quad (\text{V})$$

X_n = Mechanische Spannung

E_i = Elektrische Feldstärke

s_{kn} = Elastizitätskoeffizienten

d_{ik} = Piezoelektrische Moduli.

Die 216 Konstanten g_{ijk} , von OSTERBERG als piezodielektrische Moduli bezeichnet, lassen sich nach folgendem Schema auf die Matrix der 36 piezooptischen Konstanten g_{hk} nach POCKELS zurückführen.

$$\begin{array}{cccccccc} h & = & 1 & 2 & 3 & 4 & 4 & 5 & 5 & 6 & 6 \\ i & = & 1 & 2 & 3 & 3 & 2 & 3 & 1 & 2 & 1 \\ j & = & 1 & 2 & 3 & 2 & 3 & 1 & 3 & 1 & 2 \end{array}$$

Die entsprechenden Matrizen lauten für Seignettesalz:

$$\begin{array}{c} \left\| d_{ik} \right\| = \begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & d_{36} \end{array} \\ \\ \left\| g_{hk} \right\| = \begin{array}{cccccc} g_{11} & g_{12} & g_{13} & 0 & 0 & 0 \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} & 0 & 0 & 0 \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & g_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & g_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & g_{66} \end{array} \end{array}$$

Man sieht, dass im Fall eines zur a -Achse parallelen elektrischen Feldes, der Kristall in erster Näherung nur auf Schub beansprucht wird. In zweiter Näherung kommen auch die Normalkräfte x_x ; y_y ; z_z hinzu. Sie werden aber nur einen von dem Feldrichtungssinn unabhängigen Zug oder Druck des Kristalls bedingen, im Gegensatz zum linearen Piezoeffekt. Diesem werden sie sich einfach überlagern, indem sie eine Dichteänderung des Kristalls zur Folge haben. Eine reine Kontraktion x_x bei Anlegen eines Feldes parallel der a -Achse wurde von MÜLLER²¹⁾ experimentell gefunden. Diese Kon-

traktion war unabhängig vom Richtungssinn des Feldes und der Grössenordnung nach etwa 10^3 mal grösser als irgendein bekannter elektrostriktiver Effekt.

Im Curiegebiet ist der Modul d_{14} beim Seignettesalz etwa 10^3 mal grösser als die Moduli d_{25} und d_{36} . d_{14} zeigt zugleich Hysteresis und eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Wenn also ein Seignettesalzkristall auf den Schub y_z beansprucht wird, klappt seine innere spontane Polarisierung in den entsprechenden Richtungssinn der a -Achse. Wird auf einen Kristallstab, dessen Längsrichtung unter 45° zur b - und c -Achse liegt, ein Zug oder Druck in der Längsrichtung ausgeübt, so wird die spontane Polarisierung sich nach dem entsprechenden Richtungssinn der a -Achse ausrichten, wodurch sich die zu dieser Achse senkrechten Flächen mit einander entgegengesetztem Vorzeichen aufladen. Der durch Ausrichten der spontanen Polarisierung bedingte Piezoeffekt wird nun eine zusätzliche Deformation im Richtungssinn der ursprünglichen ausüben.

Man könnte annehmen, dass der Kristall sich auf diese Weise gleich spontan bis zur Sättigung polarisieren und somit zu einem Elektreten würde. Dem Vorgang ist nun durch Entstehen der Oberflächenladung, sowie durch innere Spannungen, eine Grenze gesetzt. Die Oberflächenladung kann man durch Anbringen kurzgeschlossener Elektroden vermeiden; es bleiben also nur noch die inneren Spannungen. Die Überlegung, dass die inneren Spannungen die völlige Polarisierung begrenzen, bildet aber gerade den Ausgangspunkt für die Ableitung der Formel (II) von BECKER²²).

Bei einer formalen Übertragung berechnet sich jetzt der ΔE -Effekt für das Seignettelektrikum nach folgender Formel:

$$\frac{1}{E} - \frac{1}{E_0} = \frac{\Delta E}{E_0 \cdot E} = C \left(\left(\frac{\Delta l}{l} \right)_s \right)^2 \frac{\epsilon_a - 1}{4 \pi} \quad (\text{VI})$$

$\left(\frac{\Delta l}{l} \right)_s$ = bei elektrischer Sättigung erfolgte Längenänderung

ϵ_a = DK in Richtung der a -Achse

P_s = Sättigungspolarisation

E = Elastizitätsmodul; Index $_0$ bezeichnet den normalen Wert, wie er im Luftspalt oder bei vollständiger Sättigung gemessen wird.

Formel (VI) lässt sich auch thermodynamisch herleiten.

Die Arbeit δA , die durch das elektrische Feld \mathfrak{E} und die mechanische Kraft Z am Kristall geleistet wird, ist gegeben durch

$$\delta A = \mathfrak{E} dP + Z dL$$

P bedeutet hierbei die makroskopische Polarisierung.

Man findet entsprechend für die freie Energie F

$$dF = - SdT + \mathfrak{E}dP + ZdL$$

und das Gibb'sche Potential

$$\Phi = F - \mathfrak{E} \cdot P - Z \cdot L$$

Da

$$d\Phi = - SdT - Pd\mathfrak{E} - LdZ$$

ein totales Differential ist, ergibt eine zweimalige Differentiation von $d\Phi$ nach \mathfrak{E} und Z

$$\left(\frac{\delta P}{\delta Z} \right)_{\mathfrak{E}} = \left(\frac{\delta L}{\delta \mathfrak{E}} \right)_Z \quad (\text{VII})$$

In Formel (VII) ist enthalten, dass die spontane Polarisation sich derart einstellt, dass die damit verbundene piezoelektrische Deformation die ursprüngliche verstärkt, d. h. unter dem Einfluss einer mechanischen Spannung richtet sich die spontane Polarisation so aus, wie wenn sie durch ein elektrisches Feld hervorgerufen würde, dessen Richtungssinn derart ist, dass der damit verbundene Piezoeffekt im gleichen Sinn wie die mechanische Spannung auf den Kristall wirkt.

Die Polarisation ist eine Funktion der elektrischen Feldstärke und der mechanischen Spannung. Wir haben nun zwischen zwei verschiedenen Elastizitätsmoduln zu unterscheiden: dem Elastizitätsmodul bei konstanter Polarisation: E_P , wenn also ein Umklappen der Polarisation nicht stattfinden kann und bei konstantem äusseren Feld: $E_{\mathfrak{E}}$, das z. B. auch 0 sein kann. Aus der Definition des Elastizitätsmoduls ergeben sich dann die folgenden Formeln:

$$\frac{1}{E_P} = \frac{1}{l_0} \left(\frac{\delta l}{\delta \sigma} \right)_P \quad \frac{1}{E_{\mathfrak{E}}} = \frac{1}{l_0} \left[\left(\frac{\delta l}{\delta \sigma} \right)_P + \left(\frac{\delta l}{\delta P} \right)_{\sigma} \left(\frac{\delta P}{\delta \sigma} \right)_{\mathfrak{E}} \right]$$

Formel (VII) ergibt auf Spannung und relative Längenänderung umgeformt

$$\frac{1}{l_0} \left(\frac{\delta l}{\delta \mathfrak{E}} \right)_{\sigma} = \left(\frac{\delta P}{\delta \sigma} \right)_{\mathfrak{E}}$$

wobei nach der Kettenregel gilt

$$\left(\frac{\delta l}{\delta \mathfrak{E}} \right)_{\sigma} = \left(\frac{\delta l}{\delta P} \right)_{\sigma} \left(\frac{\delta P}{\delta \mathfrak{E}} \right)_{\sigma}$$

In die Formeln der Elastizitätsmoduln eingesetzt, erhalten wir für

die Differenz der reziproken Werte und somit für den ΔE -Effekt

$$\frac{1}{E_{\mathfrak{E}}} - \frac{1}{E_P} = \frac{\left[\frac{1}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial \mathfrak{E}} \right)_{\sigma} \right]^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial \mathfrak{E}} \right)_{\sigma}}$$

oder nach anderer Substitution

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \sigma} \right)_{\mathfrak{E}} = \frac{1}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial P} \right)_{\sigma} \left(\frac{\partial P}{\partial \mathfrak{E}} \right)_{\sigma}$$

für den ΔE -Effekt

$$\frac{\Delta E}{E_0 \cdot E} = \left[\frac{1}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial P} \right)_{\sigma} \right]^2 \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial \mathfrak{E}} \right)_{\sigma} \quad (\text{VIII})$$

Man sieht, dass Formel (VI), die auf anschaulichem Weg bei den Ferromagnetika gefunden wurde und die wir formal auf das Seignettelektrikum übertragen, nur eine Näherung darstellt, indem der Quotient

$$\frac{1}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial P} \right)_{\sigma} \quad \text{dort durch} \quad \frac{\left(\frac{\Delta l}{l} \right)_s}{P_s} \quad \text{ersetzt wird.}$$

Dieser Quotient ist — vor allem bei kleinen Amplituden — von der Temperatur unabhängig, wie aus den Messungen von NORGORDEN²³⁾ hervorgeht. Für $\frac{\left(\frac{\Delta l}{l} \right)_s}{P_s}$ stimmt dies mit den von HINZ¹⁴⁾ und

HABLÜTZEL²⁴⁾ gefundenen Werten nur in der Umgebung des Curiepunkts. Auch ist der absolute Wert grösser als bei kleinen Amplituden, was, wie noch gezeigt werden wird, dem Sinken der Resonanzfrequenz mit wachsender Amplitude entspricht.

In der thermodynamisch abgeleiteten Formel kommt die von BECKER eingeführte Konstante c nicht mehr vor. Dadurch ist die früher gemachte Annahme gerechtfertigt, dass sie in der Grössenordnung von 1 liegt. Es ist möglich, dies auch auf andere Weise zu zeigen:

In der Formel (VI) sind alle Grössen bis auf c bekannt. Der ΔE -Effekt kann aus den Resonanzfrequenzmessungen von MASON rein experimentell ermittelt werden. Unter Benützung der ebenfalls von MASON¹⁰⁾ gemessenen DK kann er aber auch berechnet werden, indem c durch Anpassung eines Werts erhalten wird. Für $\frac{1}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial P} \right)_{\sigma}$ wurde der von NORGORDEN²³⁾ gefundene Wert an Stelle von $\frac{(\Delta l/l)_s}{P_s}$ eingesetzt, da Messungen der Resonanzfrequenz immer

nur mit Feldstärken ausgeführt werden, die weit von der Sättigungsfeldstärke entfernt sind. Fig. 4 gibt die graphische Darstellung der experimentell gefundenen, sowie der berechneten Werte.

Nach NORGORDEN findet man bei einer Feldstärke von 47 V/cm $\frac{1}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial P} \right)_\sigma = 1,38 \cdot 10^{-7}$ pro ESE , und daraus für die Konstante $c = 5,6$.

Setzt man die Werte von HINZ¹⁴⁾ und HABLÜTZEL²⁴⁾ für den Sättigungsquotienten ein, so erhält man für

$$\left(\frac{\Delta l}{l} \right)_s = 5,37 \cdot 10^{-7} \text{ pro } ESE, \text{ und daraus } c = 0,27.$$

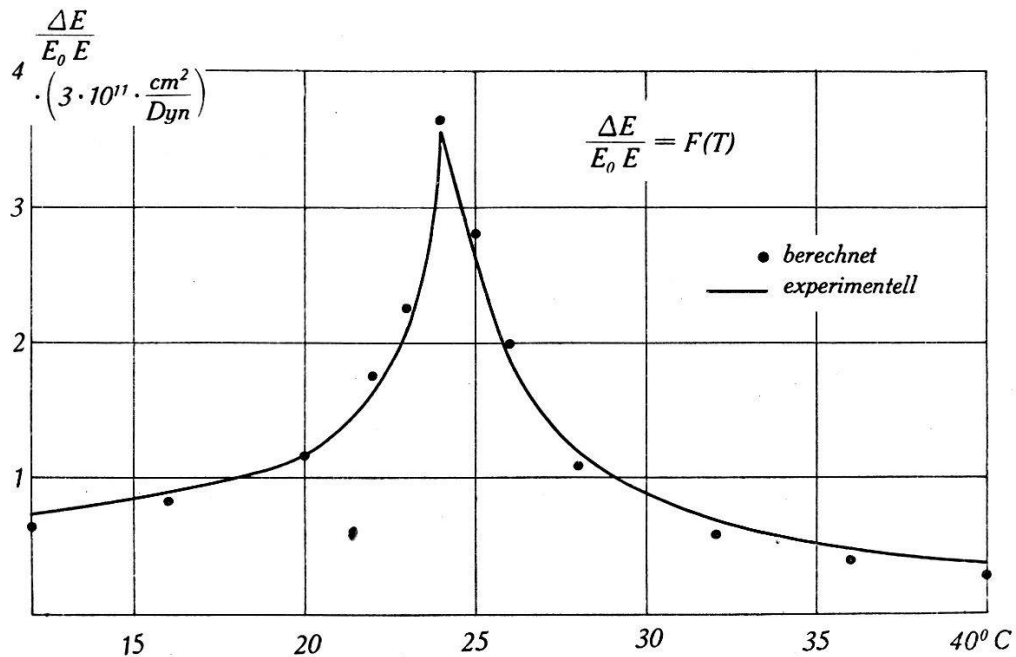


Fig. 4.

Vergleich der experimentell ermittelten Werte des ΔE -Effekts (aus Resonanzfrequenzmessungen von MASON umgerechnet) mit den nach Formel VIII berechneten. (Für die DK wurden die von MASON angegebenen Werte eingesetzt.)

Für Fig. 4 spielt der Unterschied der beiden Quotienten keine Rolle, da beide temperaturunabhängig sind (letzterer nur in der Umgebung des Curiepunkts). In der graphischen Darstellung wurde nur ein Wert angepasst, folglich würde sich mit dem Quotienten nur die Konstante ändern. Würde man diese dagegen unverändert lassen, so ergibt sich, wenn auch vorerst nur qualitativ, die später noch mitzuteilende Beobachtung, dass der ΔE -Effekt spannungsabhängig ist, indem er mit wachsender Feldstärke zunimmt.

Durch ein überlagertes elektrisches Gleichfeld wird der Kristall im entsprechenden Richtungssinn polarisiert. Ein Teil der Polarisierung wird auch noch beim Schwingen durch dieses Feld festge-

halten und kann somit keinen Beitrag zum ΔE -Effekt und zur Dämpfung liefern. Es kann aber nicht erwartet werden, dass die ganze Polarisierung festgehalten wird, da der in Resonanz schwingende Kristall sich durch den Piezoeffekt ein eigenes Wechselfeld bildet, das in der einen Hälfte der Periode dem überlagerten Gleichfeld entgegengesetzt gerichtet ist. So erklärt sich, wie später noch berichtet werden wird, dass selbst bei einem überlagerten Gleichfeld vom Fünffachen des Sättigungswerts immer noch ein gewisser Teil der Polarisierung umklappt und deshalb ein Abweichen des Elastizitätsmoduls vom normalen Verlauf bedingt. Um diesen Verlauf auch im Curiegebiet mit beklebten Elektroden normal halten zu können, müsste man Feldstärken anwenden, die den Kristall zerstören würden. Da beim Eisen kein Piezoeffekt auftritt, gelingt es dort schon mit der Sättigungsfeldstärke, Unstetigkeiten des Elastizitätsmoduls am Curiepunkt zu verhindern.

Auch die Ursache der grossen Dämpfung der Resonanzfrequenzen ist nach dem Ausgeführten verständlich. Es sind Hysteresisverluste, elektrischer und mechanischer Natur, hervorgerufen durch das Umklappen der spontanen Polarisierung. Durch Anlegen eines Gleichfeldes können sie vermindert werden. Zum gleichen Zweck kann man den Kristall auch im Luftspalt schwingen lassen. Die auf den Kristall wirkende Feldstärke ist dann infolge der hohen DK so klein, dass ein Umklappen nicht mehr erfolgen kann und man auch wieder den normalen Elastizitätsmodul misst. Dasselbe erreicht man angenähert beim vollständig beklebten Kristall, wenn man die erregende Feldstärke so klein wie möglich hält. Eine andere Erregung wurde von HILTSCHER²⁵⁾ angewandt, der die Elektroden wohl aufklebte, sie aber nur einen kleinen Teil der Kristalloberfläche bedecken liess. HILTSCHER erhielt so durch Cady'sche Leuchtfiguren ebenfalls den normalen Elastizitätsmodul.

Nun ist es möglich, die Differenz zwischen den verschiedenen statischen Messungen des Elastizitätsmoduls zu erklären. Wir rufen uns zu diesem Zweck nochmals Fig. 3 in Erinnerung, d. h. den Zusammenhang zwischen mechanischer Spannung und Dehnung eines spontan polarisierten Mediums. Danach steigt der Elastizitätsmodul von einer gewissen mechanischen Spannung an, was die Erklärung dafür liefert, dass Isely¹²⁾ bei kleinen Drucken kleinere Werte erhielt als MANDELL¹³⁾, der bei einem grösseren Druck arbeitete. HINZ¹⁴⁾ endlich erhielt den normalen Wert, da er den Kristall mit 26 kg/cm^2 belastete, was ungefähr dem Sättigungsdruck entspricht. Mit wachsendem Druck muss aber, wie man ohne weiteres sieht, der Unterschied zwischen dem normalen Elastizitäts-

modul und dem anomalen verschwinden, da die zusätzliche Dehnung einem Grenzwert, welcher der Sättigungsdeformation entspricht, zustrebt.

III. Apparatur und Messergebnisse.

1. Der reine ΔE -Effekt.

Die Verschiebung der Resonanzfrequenzen mit wachsendem überlagerten Gleichfeld wurde bereits von MÜLLER¹¹⁾ festgestellt, jedoch nur für einzelne Temperaturen und dazu an einer Platte, bei der die einzelnen Schwingungen nicht zugeordnet werden konnten.

Es wurden jetzt an einem Stäbchen, dessen Elektrodenflächen senkrecht zur a -Achse lagen und dessen Längsrichtung unter 45° zur b - und c -Achse orientiert war, die Resonanzfrequenz über das

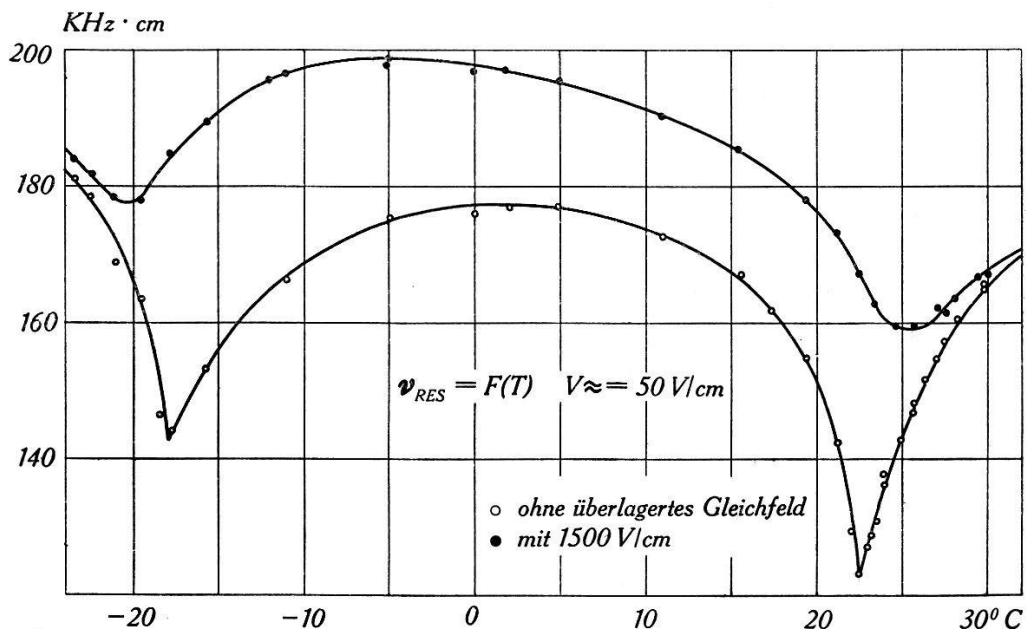


Fig. 5.

Verlauf der Resonanzfrequenz eines beklebten 45° -Stäbchens im Curiegebiet, mit und ohne überlagertes Gleichfeld.

ganze Curiegebiet mit und ohne überlagertem Gleichfeld bestimmt. Die Elektroden bestanden aus einer im Vakuum aufgedampften Silberschicht. Das überlagerte Gleichfeld betrug 1500 V/cm , was dem Fünffachen der Sättigungsfeldstärke entspricht. Das Resultat ist in Fig. 5 dargestellt. Die Messung geschah auf zwei Arten:

a) Die erste Methode war eine rein qualitative, dafür aber sehr anschaulich. Mit Hilfe eines Frequenzmodulators (Wobbler) wurde der Strom durch den Kristall in Funktion der Frequenz über eine Breite von ungefähr 50 KHz auf dem Schirm eines Kathoden-

strahloszillographen sichtbar gemacht. Die gesamte Anordnung zeigt Fig. 6. Der Wobbler stellt einen Generator der Frequenz 4 Mhz dar, der mit Hilfe einer äusseren Synchronisationsspannung periodisch eine Änderung seiner Eigenfrequenz um $\max. \pm 25$ KHz erfährt. Das geschieht durch eine als variable Selbstinduktion geschaltete Penthode nach folgendem Prinzipschema, in Fig. 7 dargestellt. Wie

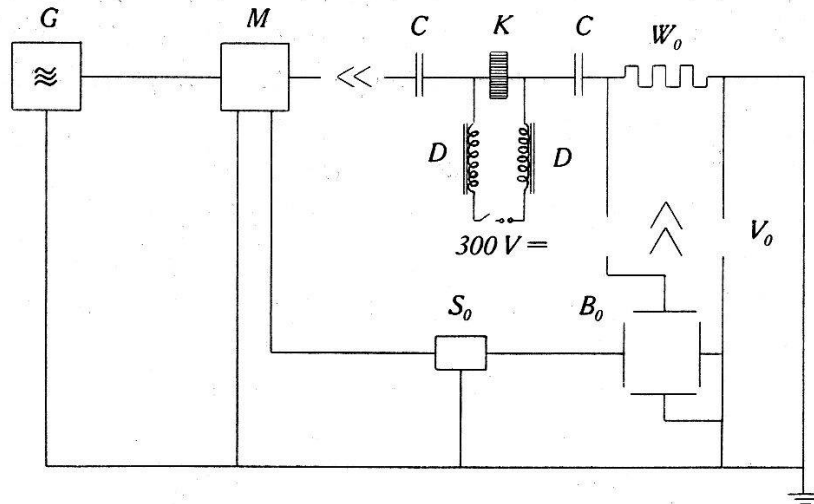


Fig. 6.

Apparatur zur Aufnahme der Resonanzkurve.

G: Hochfrequenzgenerator (4 Mhz + n KHz)

M: Frequenzmodulator

C: Kapazitäten

K: Kristall

D: Niederfrequenzdrosseln

*S*₀: Synchronisationsgerät

*B*₀: Braun'sche Röhre

*V*₀: Breitbandverstärker

*W*₀: Eingangswiderstand des Verstärkers

Die mit dem Index ₀ bezeichneten Schaltelemente sind im Kathodenstrahloszillographen Philips GM 3152 eingebaut.

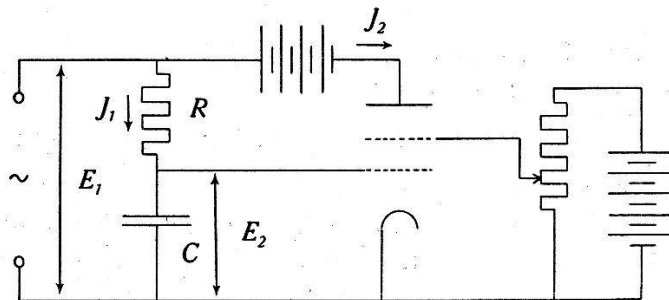


Fig. 7.

Prinzipschema des Frequenzmodulators (Wobbler).

Der Widerstand R sei gross gegenüber dem kapazitiven Widerstand. Dann ist

$$R \gg \frac{1}{\omega C} \quad J_1 = \frac{E_1}{R} \quad E_2 = \frac{J_1}{i \omega C}$$

$$J_2 = S E_2 \quad S \cdot E_2 = \frac{E_1 \cdot S}{i \omega C R}$$

S sei die Steilheit der Röhre, demnach ist

$$J_2 = \frac{E_1}{i \omega L} \quad \text{und} \quad \underline{L = \frac{C \cdot R}{S}}$$

man sieht, ist also die Selbstinduktion des Systems eine Funktion der Steilheit der Röhre und somit der Schirmgitterspannung. Diese wird durch die Kippspannung des Oszillographen geliefert. Erhält nun das Gitter einer Mischröhre im Wobbler eine Frequenz von $4 \text{ Mhz} + n \text{ Khz}$, so entsteht als Differenzfrequenz $n \text{ Khz}$, die ihrerseits jetzt mit $\pm 25 \text{ Khz}$ frequenzmoduliert ist, falls die Schirmgitterspannung, wie oben beschrieben, variiert wird. Da dieser Vorgang synchron mit dem Oszillographenstrahl läuft, wird jedem Abszissenpunkt ein bestimmter Frequenzwert zugeordnet. Schickt

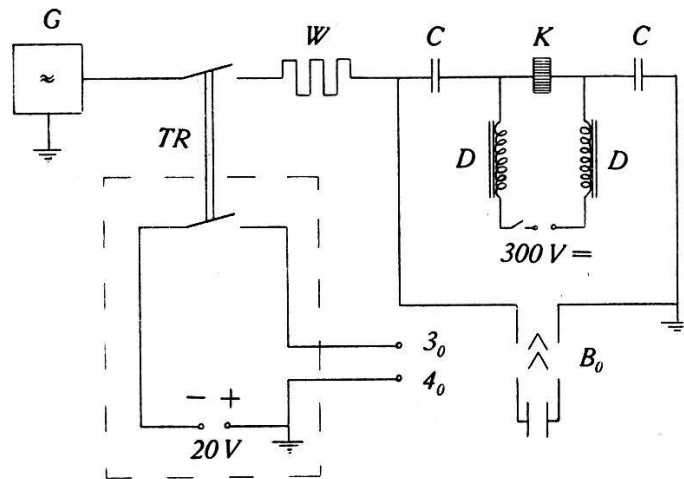


Fig. 8.

Apparatur zur direkten Bestimmung der Resonanzfrequenz.

- G: Generator
- W: Widerstand, um Belastungsschwankungen des Generators zu vermeiden.
- C: Kapazitäten
- D: Niederfrequenzdrosseln
- K: Kristall
- B₀: Braun'sche Röhre im Oszillograph
- Tr: Zwei einpolige Schalter eines Telephonrelais
- 3₀: } Entsprechende Zuführungen zu dem Philips Oszillograph GM 3152
- 4₀: }

Die beiden unteren Schaltelemente beziehen sich auf die später noch zu beschreibende Aufnahme der Abklingkurven. Im Fall der Bestimmung der Resonanzfrequenzen ist der obere Schalter geschlossen und der gestrichelte Teil nicht in Betrieb.

man das Frequenzgemisch durch den Kristall und misst den Strom durch die Vertikalablenkung des Oszillographen, so erhält man direkt die Resonanzkurve. Für eine ausführliche Beschreibung des Wobblers sei auf Philips Technische Rundschau 1939 verwiesen.

b) Als zweite Methode wurden die Resonanzfrequenzen mittels eines geeichten Generators direkt bestimmt. Die Schaltung hierfür ist in Fig. 8 wiedergegeben. Die Spannung wird in Funktion der Frequenz auf einer Braun'schen Röhre beobachtet. Die Resonanz

machte sich durch Sinken (die Antiresonanz durch Steigen) des Spannungsabfalls am Kristall bemerkbar. Unsere Messungen beziehen sich sämtlich auf die Resonanz.

Es sei noch kurz auf den Unterschied zwischen den beiden Methoden eingegangen. Die Wobblermethode ist sehr anschaulich. Der Kristall wird geschont, da er sich immer nur Bruchteile einer Sekunde in Resonanz befindet. Auf der anderen Seite ist es nur mit der zweiten, sogenannten stationären Methode möglich, die Werte der Resonanzfrequenz exakt zu bestimmen. Geschieht das mit einer zu starken Wechselspannung, so erwärmt sich der Kristall, wodurch sich dann im Curiegebiet die Resonanzfrequenz stark ändert.

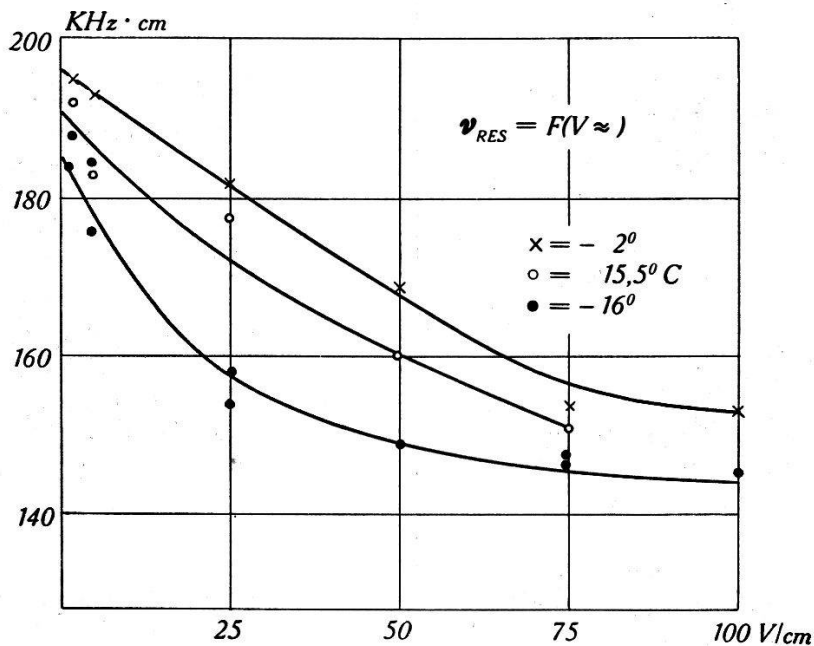
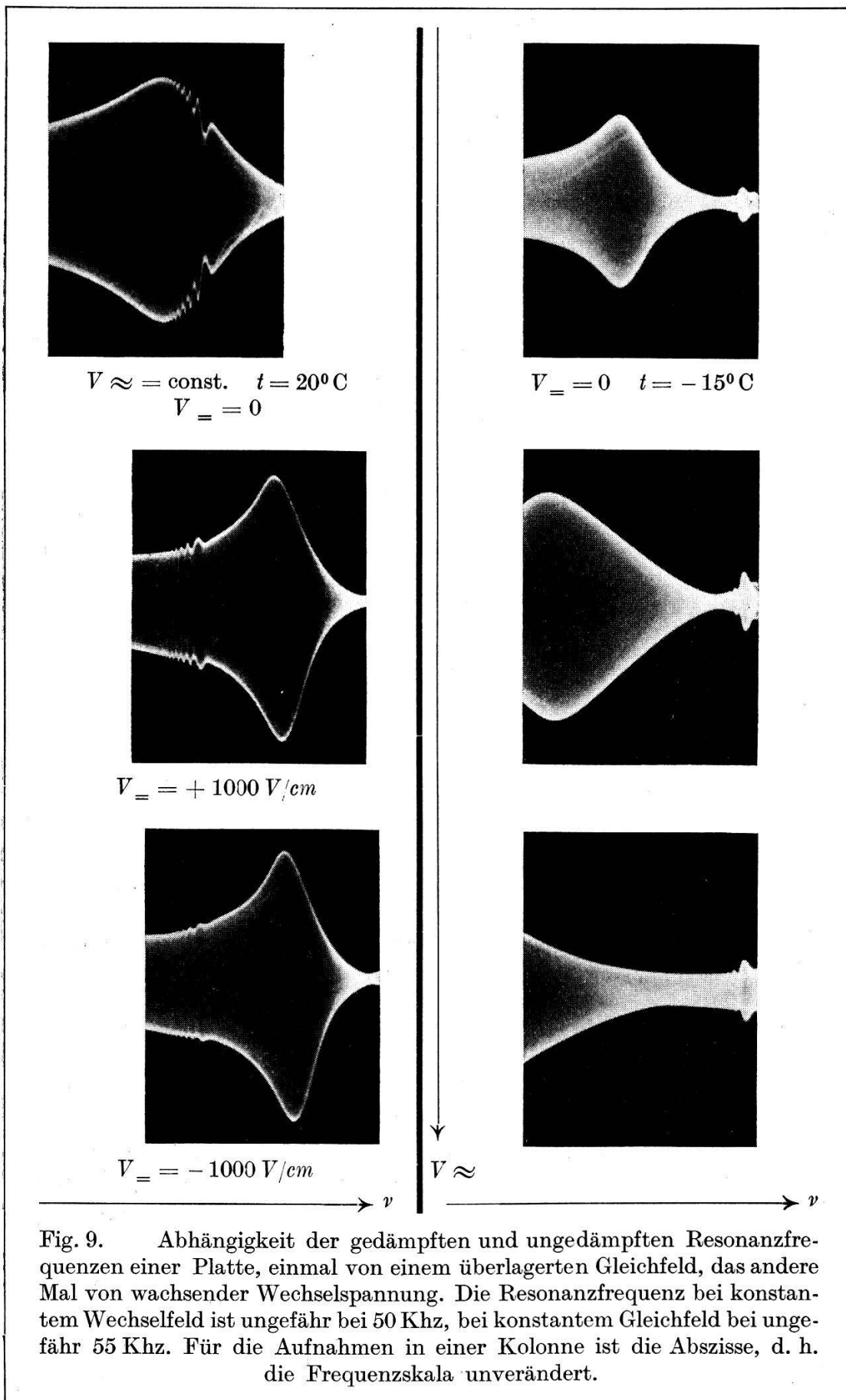


Fig. 10.

Abhängigkeit der Resonanzfrequenz eines 45° -Stäbchens von wachsender Wechselspannung bei verschiedenen Temperaturen.

Wie schon ausgeführt, reagieren die spontan polarisierten Bereiche im Kristall gegenteilig auf Gleich- und Wechselspannung. Durch ein überlagertes Gleichfeld werden sie am Umklappen verhindert, man arbeitet in einer Lanzettkurve auf einem Ast der Hysteresisschleife, wodurch sich eine Verminderung der Dämpfung und ein Steigen des Elastizitätsmoduls ergibt. Wird jedoch die Amplitude des den Kristall in Resonanz erregenden Wechselfeldes gesteigert, so steigt anfänglich die Dämpfung und der Elastizitätsmodul sinkt. Die qualitative Bestätigung ergibt sich ohne weiteres im Frequenzspektrum, indem beim Steigern der Wechselspannung das Strommaximum sich zu tieferen Frequenzwerten verschiebt (Fig. 9). Diese Messungen sollten aber auch auf die stationäre Me-



thode ausgeführt werden. Sie gestalteten sich hier infolge der erwähnten Erwärmung des Kristalls wesentlich schwieriger. Wie aus Fig. 5 ersichtlich ist, hängt der Elastizitätsmodul am stärksten in der Umgebung der Curiepunkte von der Temperatur ab. Aus diesem Grund wurde die Messdauer mit Hilfe eines Morsetasters möglichst kurz gehalten, wodurch die Resultate gut reproduzierbar wurden (Fig. 10). Der beste Beweis liegt wohl in den Messungen bei -16°C . Hier würde ein Steigen der Temperatur ein Steigen der Resonanzfrequenz zur Folge haben. Dadurch wird aber die Vortäuschung eines positiven Resultats durch Erwärmung des Kristalls ausgeschlossen, da ein Sinken der Resonanzfrequenz erwartet und beobachtet wurde. Für die Temperatur -2° besteht keine Gefahr, da in diesem Gebiet die Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmo-

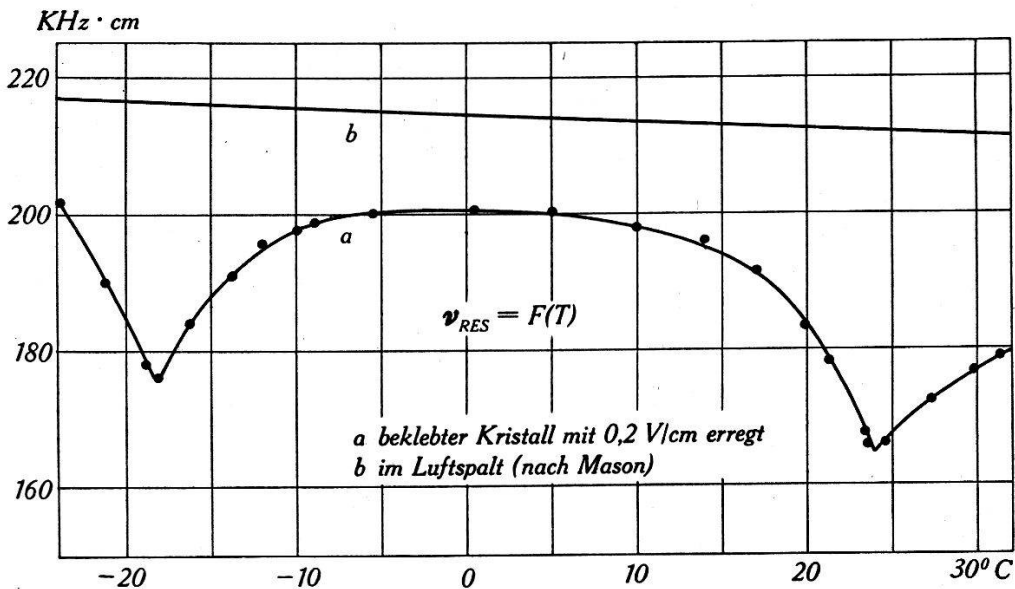


Fig. 11.

Resonanzfrequenz eines beklebten 45° -Stäbchens bei einer maximalen Feldstärke von 0,2 V/cm.

duls verhältnismässig klein ist. Um nun das Steigen des Elastizitätsmoduls bzw. der Resonanzfrequenz mit kleiner werdenden Amplitude des Wechselfeldes eindrücklich zu zeigen, wurde die Resonanzfrequenz im ganzen Curiegebiet mit einer Feldstärke von weniger als 0,2 V/cm nochmals auf die stationäre Weise gemessen. Das Resultat ist in Fig. 11 dargestellt.

Diese verschiedene Abhängigkeit von Gleich- und Wechselspannung ist ein guter Beweis für das Mitwirken der spontanen Polarisation beim Schwingen des Kristalls. Die Abhängigkeit wird durch unsere Theorie richtig erklärt, im Gegensatz zur Arbeit von

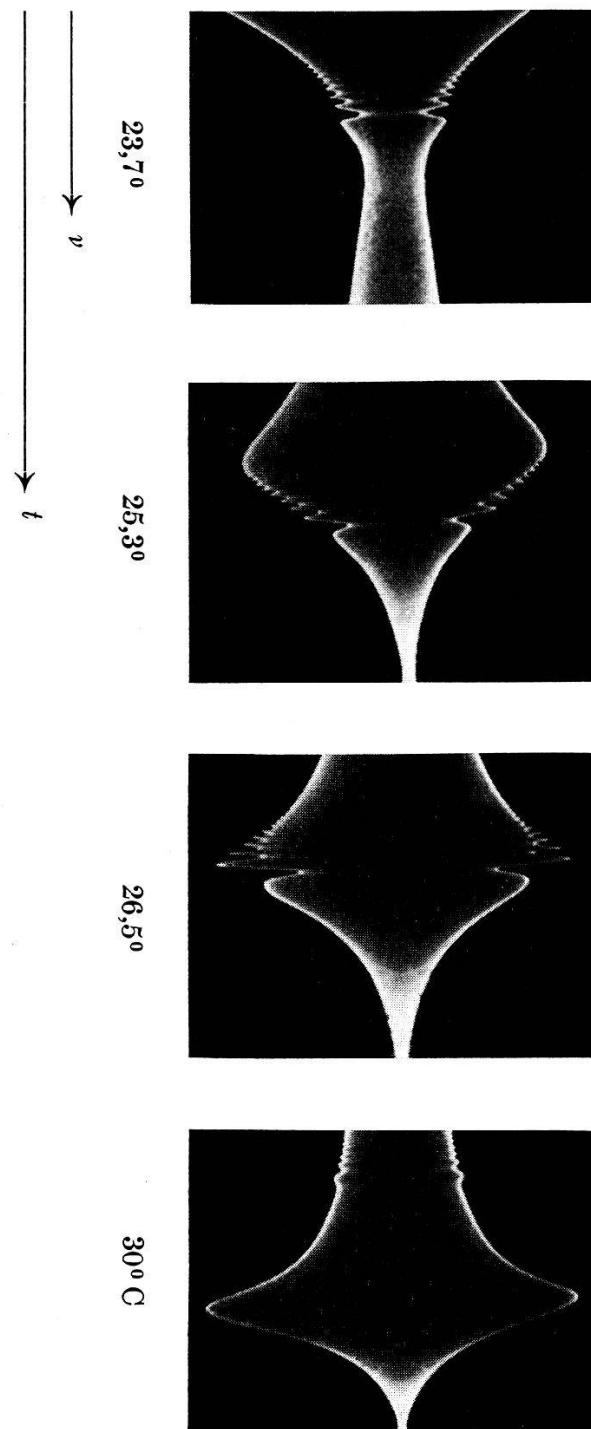


Fig. 12.

Verschiedene Temperaturabhängigkeit der gedämpften und ungedämpften Resonanzfrequenzen einer Platte. Die praktisch temperaturunabhängige Resonanzfrequenz liegt bei etwa 65 Khz. Der Übersichtlichkeit wegen ist die Frequenzskala der einzelnen Abbildungen verschoben.

MÜLLER²¹⁾, wonach der Elastizitätsmodul mit dem Quadrat der Polarisierung zunehmen sollte.

Wie ausgeführt, findet ein Umklappen der spontanen Polarisierung nur bei einer y_z -Deformation statt. Für ein 45° -Stäbchen klappt also beim Schwingen in seiner Längsrichtung die Polarisierung um. Ist die Länge des Stäbchens gross im Vergleich zu den anderen Dimensionen, so wird in der Hauptsache die Resonanzfrequenz dieser Längsschwingung und ihrer Oberschwingungen beobachtet werden, da alle anderen Schwingungen bei viel höheren Frequenzen liegen. Für diese wird, da sie keinen Schub bedingen, kein Umklappen erfolgen. Sie sind deshalb, im Verhältnis zu den ersteren, praktisch ungedämpft und unabhängig von Temperatur, Elektroden, sowie Gleich- und Wechselspannung. Im Frequenzspektrum sieht man in der Tat das Auftreten solcher Resonanzen bei hohen Frequenzen.

Bei einer Platte liegen die Verhältnisse dagegen anders. Für sie als dreidimensionales System gibt es Schwingungen, die keinen Schub y_z bedingen und doch in der gleichen Grössenordnung wie diejenigen liegen, die einen solchen zur Folge haben. Es ist das aus den Fig. 9, 12, und 18 zu ersehen. Des weiteren sind noch „elektrostriktive“ Schwingungen möglich, die, da sie quadratisch vom Feld abhängen und keinen Schub bedingen, ebenfalls kein Umklappen zur Folge haben und dadurch auch von allen äusseren Umständen weitgehend unabhängig sein werden. Es sei noch bemerkt, dass Dickenschwingungen in Richtung der a -Achse infolge des endlichen x_x sicher möglich sind. Das Problem der ungedämpften Schwingungen sei hier nur erwähnt. Es ist so mannigfaltig, dass es den Rahmen der Arbeit weit überschritten hätte.

2. Die Dämpfung.

Auch sie steht, wie bereits mehrfach erwähnt, in Analogie zur Dämpfung der Ferromagnetika. Es ist nochmals zu wiederholen, dass sie nur für Schubschwingungen auftritt, d. h. für Längsschwingungen eines 45° -Stäbchens. Die Dämpfung erfolgt durch Hysteresisverluste und steigt dementsprechend mit der Frequenz. Im Fall der Resonanz ändert sich noch zusätzlich die Phasenbeziehung zwischen Strom und Spannung am Kristall im Sinne zunehmender Verlustleistung in diesem. Wird bei einem gewöhnlichen piezoelektrischen Kristall die Amplitude des den Kristall erregenden Wechselfeldes zu sehr gesteigert, so wird der Kristall in regelmässige Stücke springen. In unserem Fall, wo die enormen inneren Dämpfungsverluste vorherrschen, schmilzt der Kristall.

Als Mass für die Dämpfung gibt es zwei verschiedene Grössen. Das logarithmische Dekrement Λ und die Dämpfungskonstante δ . Das logarithmische Dekrement ist der natürliche Logarithmus des Verhältnisses zweier aufeinander folgender Amplitudenmaxima einer freien abklingenden Schwingung. Die Dämpfungskonstante ist numerisch gleich dem reziproken Wert der Zeit, in der die Amplitude auf $1/e$ ihres Anfangswerts abgefallen ist. Beide sind miteinander verknüpft durch die Beziehung

$$\Lambda = \frac{\delta}{\nu}$$

wobei ν die Frequenz der Schwingung ist. Bei dem normalen festen Körper ist das logarithmische Dekrement oder die Dämpfungskonstante von der Amplitude unabhängig. Das bedeutet, dass immer der gleiche Bruchteil der aufgewandten Energie, wie gross diese auch immer sein möge, in der Dämpfungsverlustleistung verloren geht. Diese rührt im allgemeinen von elastischen Nachwirkungen und plastischen Verformungen her.

Beim Seignettesalz kommen nun noch die durch die Hysteresis erfolgenden Verluste hinzu. Diese wachsen aber (solange keine Sättigung erreicht wird) mit der Amplitude stärker an, als die vorher beschriebenen Dämpfungsanteile. Das gilt allerdings nur so lange, als keine Sättigung erreicht ist. Wird die Amplitude so gross, dass das doch der Fall ist, so bleibt bei noch grösseren Werten der Energieverlust durch Hysterese, auch absolut genommen, konstant, indem er gleich der Fläche der durchlaufenen Hysteresisschleife ist. Als Folge dieses Verhaltens wird auch das Dämpfungsdekrement veränderlich sein. Es muss bei kleinen Amplituden mit diesen steigen, um im Bereich der Sättigung ein Maximum zu durchlaufen. Bei noch grösseren Schwingungsweiten wird es dann wieder sinken und dem normalen Wert als Grenzwert zustreben. Das ist der Wert, den man ausserhalb des Curiegebietes bei ganz beliebigen Amplituden erhalten würde.

Betrachtet man die Abklingkurve eines in Resonanz befindlichen Kristalls im Curiegebiet, so wird die Amplitude hier nicht mehr nach einem Exponentialgesetz abnehmen. Die Kurve kann durch den inversen Piezoeffekt auf dem Schirm einer Braun'schen Röhre sichtbar gemacht werden. Trägt man dann den Abklingvorgang logarithmisch auf, so zeigt sich die variable Dämpfung in einer Abweichung von der Geraden, deren Steigung einer konstanten Dämpfung entsprechen würde. Fig. 13 zeigt eine solche Auswertung innerhalb und ausserhalb des Curiegebiets. Innerhalb von diesem Temperaturgebiet zeigt die Abklingkurve selbst, ähn-

lich wie bei BECKER und KORNETZKI²⁶), einen anfänglich praktisch linearen Abfall, der erst für kleine Amplituden in eine Exponentialkurve übergeht. In schöner Analogie zur gleichen Arbeit zeigt sich beim Überlagern eines Gleichfelds eine weitgehende Dämpfungsverminderung.

Die Messungen der Dämpfung wurden wiederum auf zwei verschiedene Arten ausgeführt.

a) Durch photographische Aufnahme der Resonanzkurve eines Stäbchens auf dem Oszillographenschirm und nachheriger Ausmessung der Halbwertsbreite. Sämtliche Aufnahmen geschahen mit und ohne überlagertem Gleichfeld. Beispiele dafür, sowie der Verlauf der so bestimmten Dämpfungskonstanten zeigen die Figuren 14 und 15.

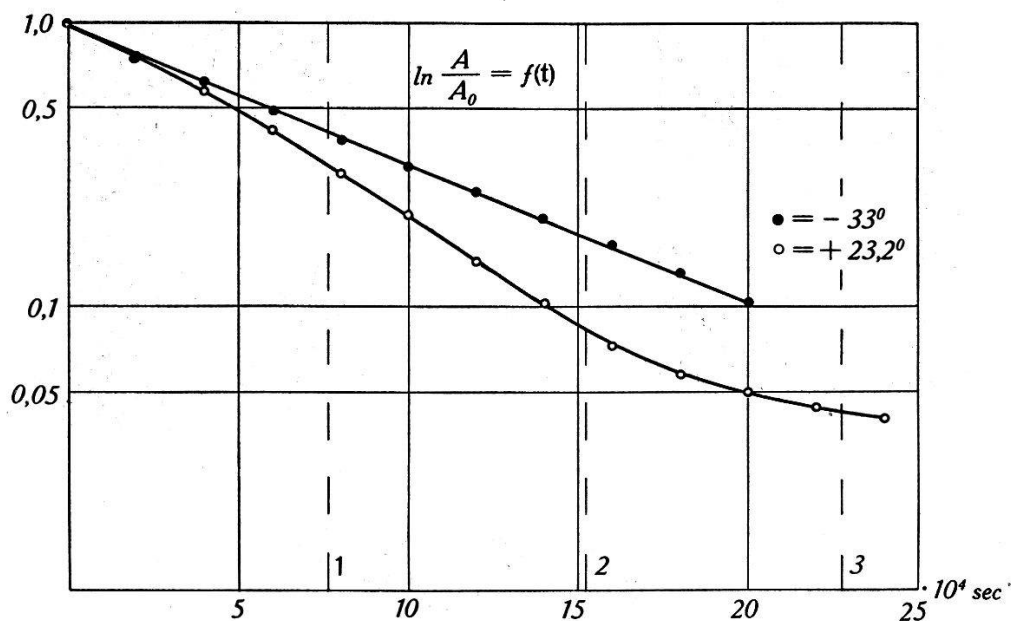


Fig. 13.

Logarithmisch aufgetragene graphische Auswertung der Abklingkurven eines 45°-Stäbchens von 20 mm Länge, bei Temperaturen innerhalb und ausserhalb des Curiegebiets.

Die gestrichelte Zeitskala gehört zum Verlauf bei + 23,2°.

b) Aus den Photographien der Abklingkurve des gleichen schwingenden Kristallstäbchens. Die Auswertung der Aufnahmen zeigt sehr deutlich (Fig. 13), dass die Abklingkurve keine reine Exponentialkurve ist. Wenn man trotzdem eine Dämpfungskonstante angeben will, so kann es sich infolge der veränderlichen Dämpfung immer nur um einen Mittelwert handeln. Dieser muss, wie schon ausgeführt, kleiner sein als der, den man mittels der ersten Methode nach Formel (II) berechnet.

Die Aufnahmen der Abklingkurven (Fig. 16) sind nach Anordnung in Fig. 8 erhalten worden. Der Philips Kathodenstrahl-

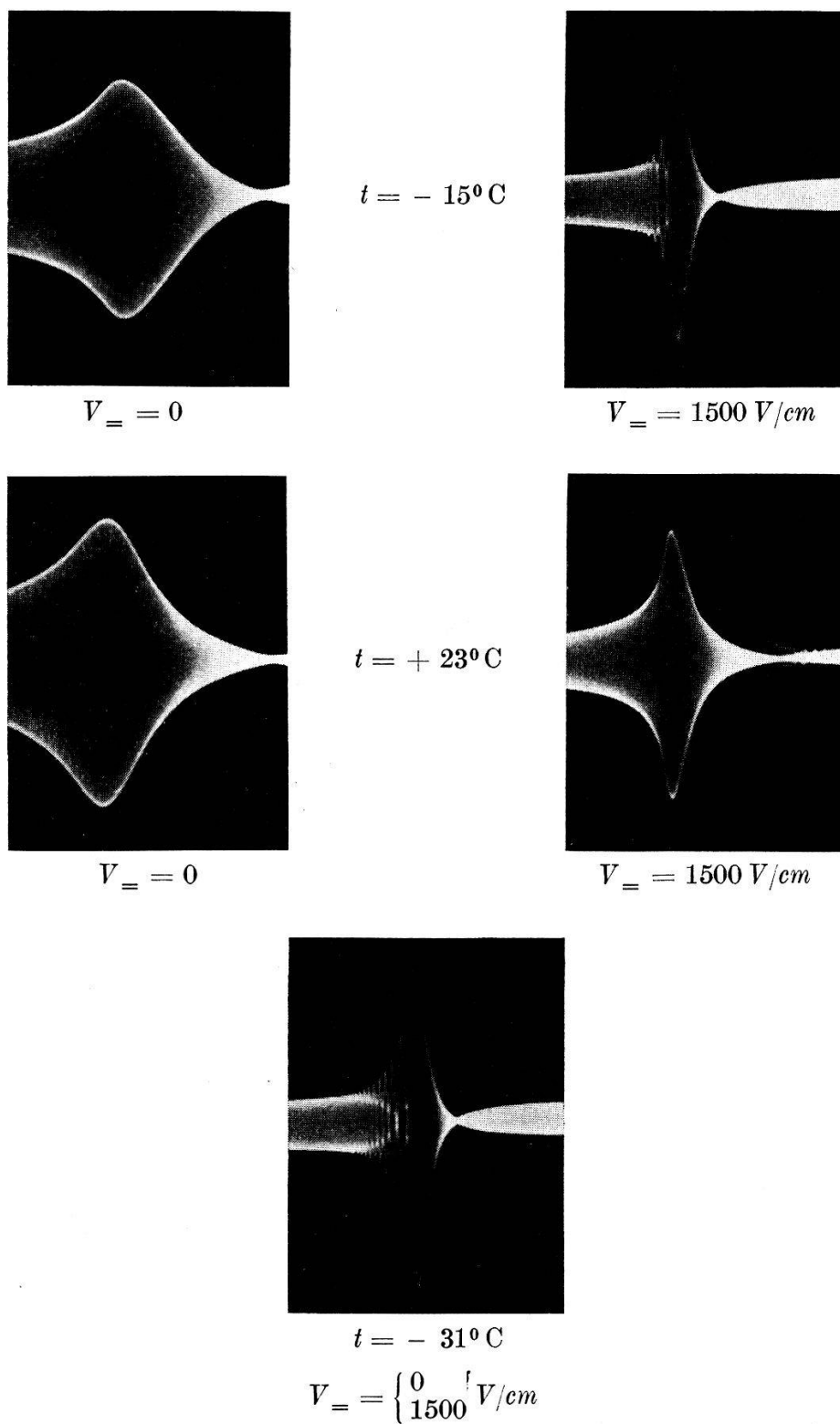


Fig. 14.

Aufnahmen der Resonanzkurve eines 45° -Stäbchens von 20 mm Länge bei verschiedenen Temperaturen, mit und ohne überlagertes Gleichfeld.

Oszillograph GM 3152 besitzt eine Einrichtung, um die Horizontalablenkung des Strahls durch Unterbrechung einer Gleichspannung einmalig auszulösen. Die Schreibgeschwindigkeit ist dabei einstellbar. Ein Telephonrelais mit zwei voneinander getrennten einpoligen Schaltern wird so eingestellt, dass ihre Schaltdifferenz zwischen 10^{-5} und 10^{-6} sec liegt. Zuerst wird die Spannung unterbrochen, welche die Strahlablenkung freigibt, worauf die den Kristall erregende Wechselspannung abgeschaltet wird. Der ganze Vorgang geschieht bei offenem Objektiv der Kamera. Die Zeitdauer, in der die Amplitude auf $1/e$ abgefallen war, betrug am Curiepunkt ungefähr 10^{-4} sec. Die Ablenkgeschwindigkeit wurde entsprechend

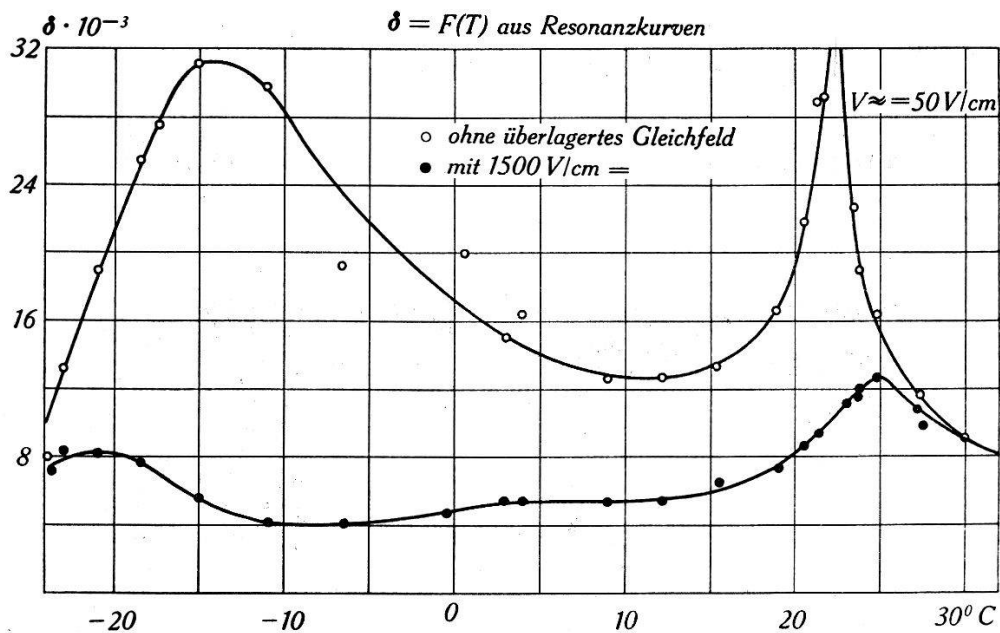
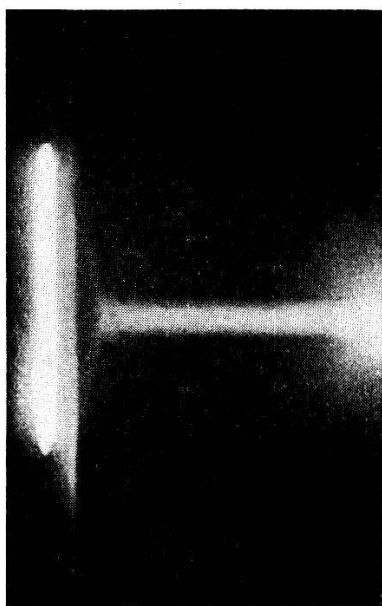


Fig. 15.

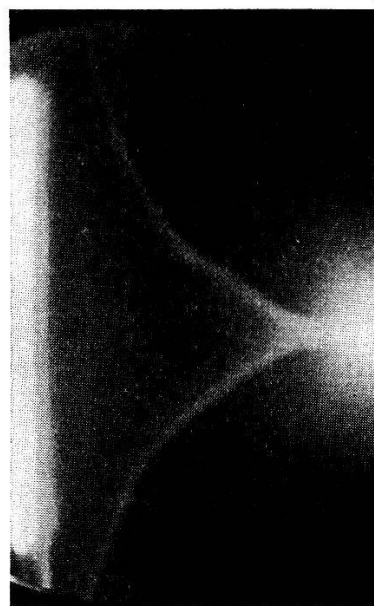
Verlauf der Dämpfungskonstanten im Curiegebiet, aus Halbwertsbreiten der Resonanzkurven gemessen, mit und ohne überlagertes Gleichfeld.

eingestellt, um den Schirm mit der Abklingkurve ganz auszufüllen. Beispiele dafür, sowie den so bestimmten Verlauf der Dämpfung zeigen die Figuren 16 und 18.

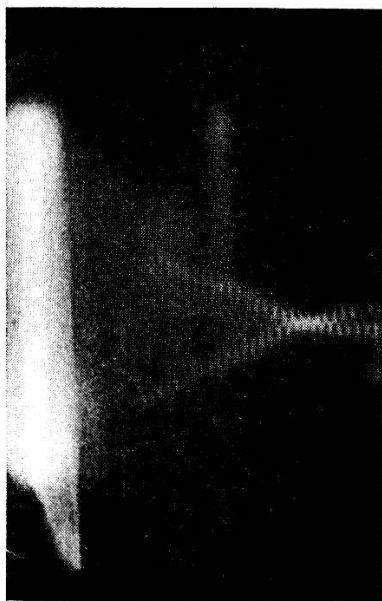
Berechnet man jetzt den Energieverlust pro Schwingung, das eine Mal aus der Abklingkurve, das andere Mal aus der entsprechend durchlaufenen Hysteresisschleife, so kommt man zu einer numerischen Prüfung der gemachten Aussagen. Da die einzelnen Daten wie DK und Sättigungspolarisation in den verschiedenen Arbeiten voneinander etwas abweichen und wohl auch von Exemplar zu Exemplar kleine Verschiedenheiten aufweisen, kann keine absolute Übereinstimmung erwartet werden.



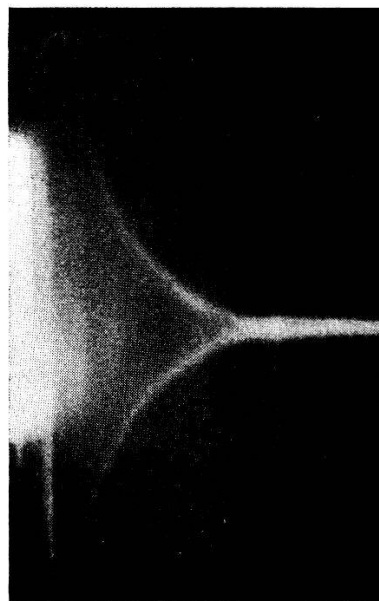
a



b



c



d

Fig. 16.

Abklingkurven, an einem 45°-Stäbchen von 20 mm Länge aufgenommen.

	t°C	Khz	
a)	-13,0	76,5 ohne Gleichfeld	5 mm = $3,3 \cdot 10^{-4}$ sec
b)	-13,0	98,4 mit 1500 V/cm	
c)	17,3	80,6 ohne Gleichfeld	5 mm = $2,7 \cdot 10^{-4}$ sec
d)	17,3	91,5 mit 1500 V/cm	

Ein Schwingungsvorgang, dessen Amplitude nach einer Formel der Art

$$A = A_0 \cdot e^{-\delta t}$$

abfällt, hat einen relativen Energieverlust pro Schwingung

$$\frac{1}{u} \cdot \frac{du}{dt} \cdot \frac{1}{\nu} = -2 \frac{\delta}{\nu} = -2 \Delta \quad (\text{IX})$$

($u = \text{Energie/cm}^3$)

ν ist die Frequenz der Schwingung. Bei einer Schwingungsperiode eines seignettelektrischen Kristalls ist der irreversibel verbrauchte Teil der elektrischen Energie gegeben durch

$$\oint \mathcal{E} dP$$

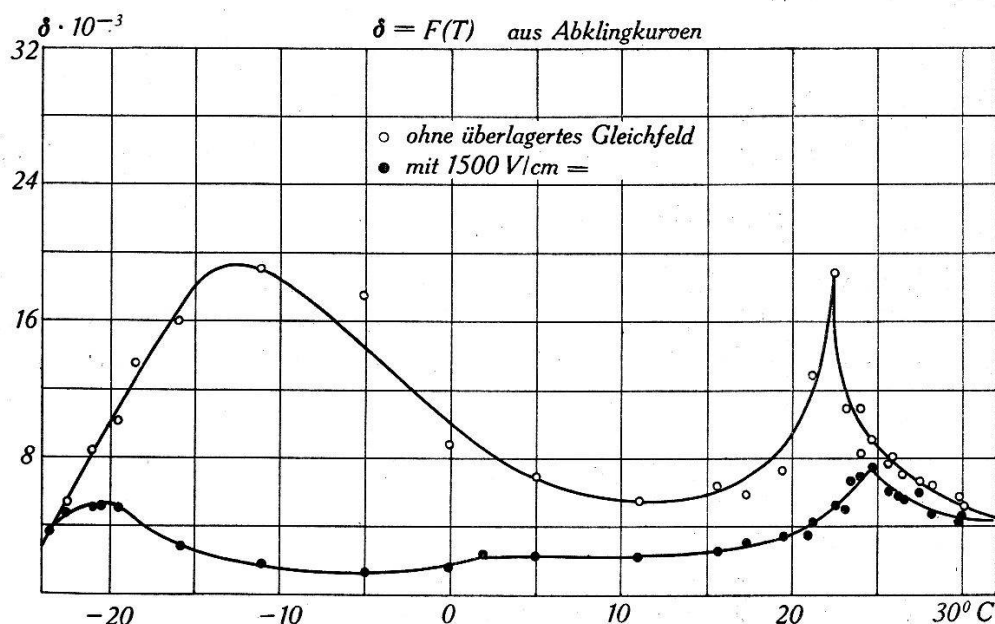


Fig. 17.

Verlauf der Dämpfungskonstanten im Curiegebiet, aus Abklingkurven gemessen, mit und ohne überlagertes Gleichfeld.

und nach Obigem

$$\oint \mathcal{E} dP = \frac{du}{dt} \cdot \frac{1}{\nu} \quad (\text{X})$$

Die elektrische Energie eines isotropen und idealen Dielektrikums ist gegeben durch

$$u = \frac{1}{8\pi} \varepsilon \cdot \mathcal{E}^2$$

Diese Formel wenden wir nun auch für unseren Kristall an, wobei $\varepsilon = \varepsilon_a$ gleich der DK in Richtung der a -Achse ist. Der Formel ist

ein linearer Anstieg der Polarisation mit dem Felde zugrunde gelegt, was einer feldunabhängigen DK entspricht. Das ist aber bei Seignettesalz sicher nicht der Fall. Man hat deshalb für die DK einen passenden Mittelwert zu nehmen. Vergleicht man die eingangs erwähnten Arbeiten, so findet man am Curiepunkt ungefähr den Wert

$$\varepsilon_a = 2,5 \cdot 10^3$$

Im Fall der Resonanz haben wir, immer am Curiepunkt, bei gleichbleibender Feldstärke ein Anwachsen des Stroms auf etwa den dreifachen Wert. Formal ist das gleichbedeutend mit einem gleichen Anstieg der DK . Wir haben also den dreifachen Energiebetrag zu setzen. Für den Curiepunkt ergeben unsere Messungen an einem 45° -Stäbchen von 20 mm Länge ein mittleres logarithmisches Dämpfungsdekrement

$$A = \delta/\nu = 4,1 \cdot 10^{-1}$$

und daraus, mit Hilfe von Formel IX und X, für die irreversibel verbrauchte Energie bei einer maximalen Feldstärke von 50 V/cm

$$2 A \cdot 3 u = 9,8 \text{ erg/cm}^3 \text{ Periode.}$$

Vergleichen wir diesen Wert mit der Fläche der Hysteresisschleife bei der gleichen Temperatur, wie sie in den Arbeiten von HABLÜTZEL²⁴⁾, und SAWYER und TOWER²⁷⁾ angegeben ist, indem man angenähert setzt

$$\oint \mathcal{E} dP \approx 2 P_s \mathcal{E}_c$$

so erhalten wir für

$$\oint \mathcal{E} dP = 11,8 \text{ erg/cm}^3 \text{ Periode.}$$

Man sieht, die Übereinstimmung ist weit über die Grössenordnung hinaus gut. Sie wird aber nur so lange möglich sein, als die erregende Feldstärke gross genug ist, um die vollständige Hysteresisschleife zu durchlaufen. Da am Kristall eine maximale Feldstärke von 60 V/cm lag, die nur an den Curiepunkten genügte, um das Koerzitivfeld ganz zu überwinden, werden wir mithin nur dort eine Übereinstimmung erwarten dürfen. Für Zwischentemperaturen ist die Koerzitivfeldstärke immer so gross, dass in der Hauptsache nur ein reversibler Teil durchlaufen wird. Mit der gleichen Maximalfeldstärke findet z. B. DAVID²⁸⁾ bei Zimmertemperatur für

$$\oint \mathcal{E} dP = 3 \text{ erg/cm}^3 \text{ Periode.}$$

Entsprechend dem flachen Abfall der Koerzitivfeldstärke gegen den

unteren Curiepunkt hin²⁴⁾, haben auch wir dort einen viel flacheren Anstieg der Dämpfung als gegen den oberen Curiepunkt gefunden. Da die verwendete Feldstärke verhältnismässig klein ist, finden wir die zwei Maxima der Dämpfung bei Temperaturen in der Umgebung der Curiepunkte und entsprechend das Minimum bei der Temperatur der maximalen Koerzitivfeldstärke. Mit wachsender Feldstärke am Kristall würden beide Maxima sich somit einander nähern. Könnte man die erregende Feldstärke so gross machen, dass im ganzen Curiegebiet die vollständige Hysteresisschleife durchlaufen würde (was aber bei den in Frage kommenden Frequenzen infolge der grossen Verluste nicht möglich ist), hätte man einen Verlauf der Dämpfung proportional dem Integral

$$\oint \mathfrak{E} dP$$

und somit

$$\sim P_c \cdot \mathfrak{E}_c$$

indem beide Maxima in ein einziges zusammenfallen (siehe HABLÜTZEL²⁴⁾).

Bei der strengen Kopplung zwischen Polarisierung und inversem Piezoeffekt, werden wir auch eine *mechanische Hysterese* erwarten. Die dadurch bedingten Verluste berechnen sich, in der gleichen Weise wie oben, aus dem logarithmischen Dämpfungsdekrement und der anfänglichen mechanischen Energie. Diese erhält man aus der mechanischen Amplitude $\frac{\Delta l}{l}$ und dem Elastizitätsmodul nach folgender Formel

$$u_{\text{Elast}} = \frac{E}{2} \left(\frac{\Delta l}{l} \right)^2$$

Für $\left(\frac{\Delta l}{l} \right)_{\text{max}}$ findet man nach NORGORDEN²³⁾ am Curiepunkt einen Wert

$$\left(\frac{\Delta l}{l} \right)_{\text{max}} = 2,5 \cdot 10^{-6}$$

bei einer Feldstärke von 47 V/cm. Für die mechanische Verlustleistung erhält man somit

$$\oint_{\text{Elast}} \frac{\Delta l(\sigma)}{l} d\sigma = 0,82 \cdot u_{\text{Elast}} = 0,63 \text{ erg/cm}^3 \text{ Periode}$$

Im Fall der Resonanz würden bei einer nur dreimal grösseren mechanischen Amplitude die Verluste den neunfachen Wert annehmen und dadurch in die Grössenordnung der überhaupt verfügbaren

elektrischen Energie fallen, die aber ihrerseits schon ganz in der elektrischen Hysteresisschleife verloren geht.

So kommen wir zu der Erklärung von Beobachtungen, die uns anfänglich unverständlich waren. Als wir das erstemal gedämpfte und ungedämpfte Resonanzfrequenzen am beklebten Kristall nebeneinander bemerkten, jedoch nichts über ihren Zusammenhang wussten, stellte sich damals die Frage, ob sich bei beiden Schwingungsarten das Anwachsen des Stroms im Resonanzfall auch in einem entsprechenden Anstieg der mechanischen Amplitude nachweisen lasse. Um das zu entscheiden, wurden die verschiedensten Methoden zum Nachweis von mechanischen Schwingungen angewandt. Es zeigte sich, dass *ein verstärktes mechanisches Schwingen nur bei den ungedämpften, temperaturunabhängigen Resonanzfrequenzen festzustellen* war, was nun verständlich ist, da bei den gedämpften die ganze Energie zum Umklappen der spontanen Polarisierung verbraucht wird.

Folgende Experimente wurden ausgeführt:

1. Ein Lichtstrahl wurde am Kristall gespiegelt und nach der Reflexion auf einer Mattscheibe beobachtet. Der Lichtweg wurde zur Erhöhung der Empfindlichkeit durch Spiegel verlängert. Ein mechanisches Schwingen ergab eine Verbreiterung des abgebildeten Spalts. Legte man eine genügend hohe Spannung an, so war auch das mechanische Schwingen ausserhalb jeglicher Resonanz feststellbar. Bei gedämpften Resonanzfrequenzen, die durch Strommessungen kontrolliert wurden, war so gut wie kein Anwachsen der mechanischen Amplitude zu bemerken, während das mechanische Schwingen bei scharfen Resonanzen sehr stark ausgeprägt war.

2. Das Cady'sche Leuchten schwingender Kristalle wurde beobachtet. Für Schwingungen eines 45° -Stäbchens in seiner Längsrichtung hatte HILTSCHER²⁵⁾ auf den Flächen senkrecht zur a -Achse das Leuchten an den Schwingungsbäuchen beobachtet. Das gleiche Ergebnis erzielten wir nur bei starker Reduktion der Elektroden, andernfalls das Leuchten im Curiegebiet unsichtbar war. Dagegen zeigten sich bei einer *Platte*, deren Elektroden die ganzen zur a -Achse senkrechten Flächen bedeckten, die verschiedensten Leuchtfiguren an den Kanten. Wurden die Elektroden reduziert, so erstreckten sie sich auch über den unbeklebten Teil der Oberfläche. Für das 45° -Stäbchen war ausserhalb des Curiegebiets ebenfalls keine Reduktion der Elektroden notwendig, indem sich hier die Längsschwingungen an den Kanten beobachten liessen. Das Verhalten der gedämpften und ungedämpften Resonanzfrequenzen sei noch ergänzend durch die Fig. 18 beschrieben.

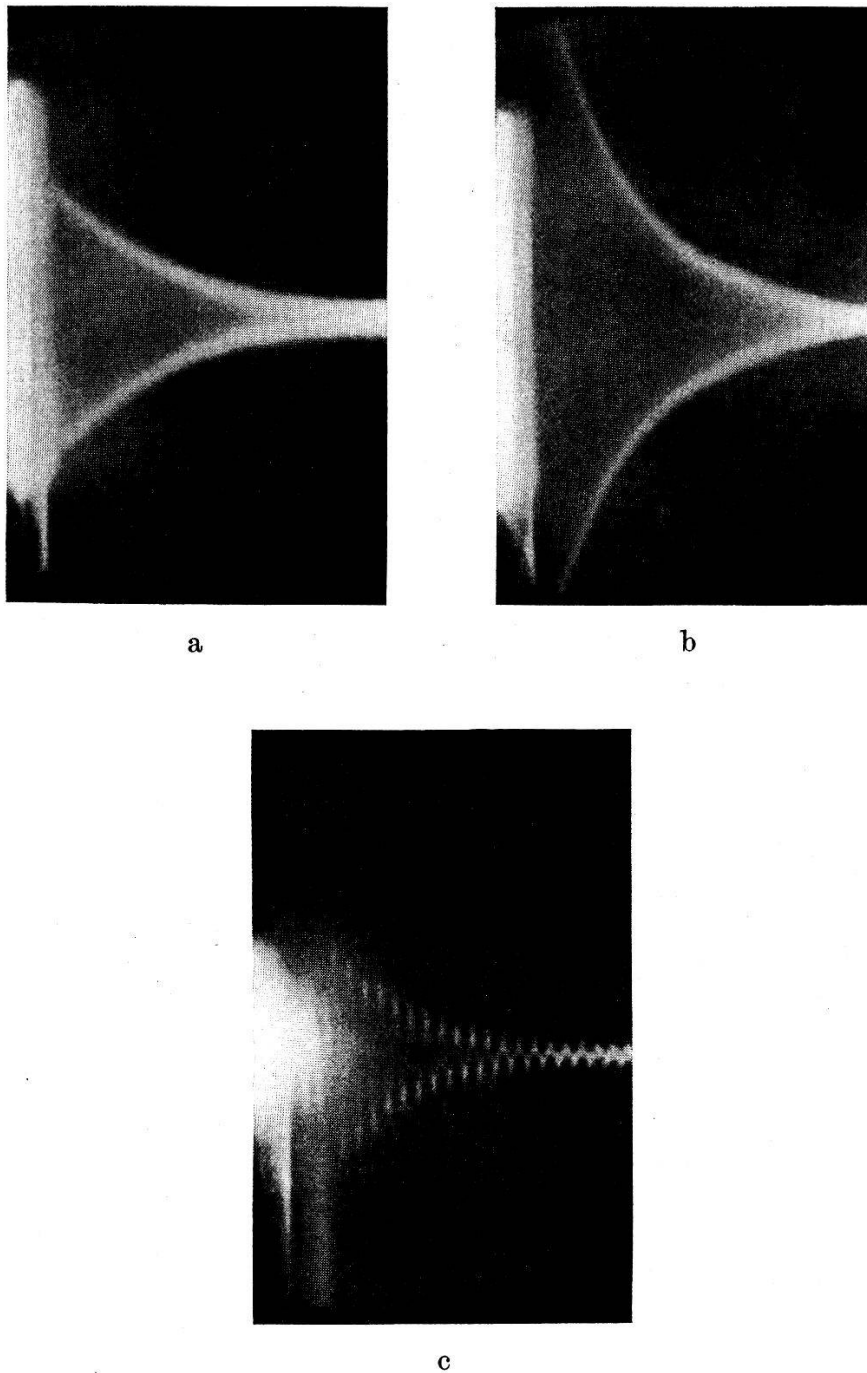


Fig. 18.

Abklingkurven an einer Platte und einem 45° -Stäbchen.

- a) praktisch temperaturunabhängige, scharfe Resonanzfrequenz einer Platte
 $t = 21,9^\circ$ 78,5 KHz 5 mm = $6,9 \cdot 10^{-4}$ sec
- b) 45° -Stäbchen, 20 mm Länge; $t = -33^\circ$ 102 KHz 5 mm = $4,6 \cdot 10^{-4}$ sec
- c) gedämpfte Resonanzfrequenz der gleichen Platte wie a) $t = 23,8^\circ$
 40,4 KHz 5 mm = $1,01 \cdot 10^{-4}$ sec

3. Die durch ein mechanisches Schwingen erzeugte photoelastische Doppelbrechung wurde untersucht. In der Hauptsache wurde hier bei hohen Feldstärken die überaus starke Erwärmung für die gedämpften Resonanzfrequenzen beobachtet. Ein mechanisches Schwingen zeigte sich nur bei den ungedämpften Resonanzfrequenzen.

4. Eine Kristallplatte wurde auf ihren zur a -Achse senkrechten Oberflächen gut poliert und gleich darauf im Hochvakuum eine Silberschicht auf sie aufgedampft. Dann wurde mittels einer feinen Feder und einer dazwischen liegenden dünnen Aluminiumfolie der Kristall an den Generator angeschlossen. Die andere Elektrode war eine als Unterlage dienende polierte Messingplatte. Auf den Kristall wurden sehr gut getrocknete Bärlappsamen gestreut. Beim Schwingen in Resonanz wurden die Staubteilchen an den Bäuchen fortgeweht und blieben nur an den Knotenstellen liegen. Bei den scharfen Resonanzfrequenzen zeigten sich so ausserordentlich schöne Figuren. Bei den Gedämpften dagegen war im Curiegebiet nur ein leises Vibrieren über die ganze Oberfläche sichtbar, was aber auch von statischen Aufladungen des Pulvers herrühren konnte.

In früheren Arbeiten²⁵⁾ war schon einmal der Versuch gemacht worden, Staubfiguren auf Seignettesalz zu erhalten. Das negative Resultat lag wohl hauptsächlich daran, dass die Bärlappsamen kleben blieben, denn allein schon zum Gleiten ist ein Versilbern notwendig. Diese Methode war von allen bei weitem die empfindlichste.

IV. Diskussion.

Eine Diskussion wäre nicht vollständig, wollte man nicht kurz ein anderes Seignetteelektrikum, das KH_2PO_4 erwähnen. Bei diesem zeigt in Richtung der c -Achse die DK ein dem Seignettesalz ähnliches Verhalten²⁹⁾. Messungen der DK bei hohen Feldstärken geben für Seignettesalz und primäres Kaliumphosphat ein ähnliches Bild, wenngleich die Curiepunkte auch bei ganz verschiedenen Temperaturen liegen. Es wurde nun eine vollständigere Untersuchung der DK bei kleinen Spannungen und verschiedenen Frequenzen durchgeführt. Gleich wie im Fall des Seignettesalzes zeigte sich ein Abfall der DK oberhalb des Gebiets der piezoelektrischen Resonanzfrequenzen. Es ist das verständlich, wenn man bedenkt, dass die hohe DK durch das Umklappen der spontanen Polarisierung bedingt ist. Wie oben ausgeführt, wird dieses Umklappen noch mechanisch verstärkt. Befindet man sich jetzt oberhalb des Gebiets der Resonanzfrequenzen, so wird die mechanische Schwingamplitude gegen 0 streben und ebenso mit ihr die mechanische Verstär-

kung des Umklappens. Da die DK aber auch weiterhin gross, d. h. in der Grössenordnung von 10^2 bleibt, setzt sie sich also aus einem ursprünglichen elektrischen und einem bei kleinen Frequenzen mechanisch verstärktem Umklappen der spontanen Polarisierung zusammen. Es ist möglich, dass wir hier eine Erklärung für den reversiblen und irreversiblen Teil der DK bzw. der Hysteresisschleife haben. Man kann nämlich auf diese Weise die Divergenz zwischen den Messungen von HABLÜTZEL²⁴⁾ und GOEDECKE⁶⁾ verstehen. Nach GOEDECKE zeigt Seignettesalz bei 10^5 Hz keine Hysteresisschleife mehr, in vollständigem Gegensatz zu HABLÜTZEL. Beide Arbeiten lassen sich nun miteinander vereinbaren, unter der Annahme, dass hier das Gebiet beginnt, in welchem der mechanische Beitrag verschwindet. Der genauere Wert hängt von den Dimensionen des Kristalls ab. HABLÜTZELS Kristall musste also kleiner als der GOEDECKES gewesen sein. Er war in der Tat ein Kreisscheibchen von nur 5 mm \varnothing . GOEDECKES Kristallplatten hatten dagegen eine Oberfläche von $35 \cdot 55$ mm². Es wird so für alle Seignettesalzkristalle, deren Dimensionen zwischen 1 mm und 10 cm variieren, das Gebiet der mechanisch bedingten ersten Dispersionsstelle der DK zwischen 10^4 und 10^6 Hz liegen.

Die DK -Messung mit kleinen Feldstärken zeigte nun beim KH_2PO_4 einen grundsätzlichen Unterschied zu der entsprechenden Messung an Seignettesalz. Für das letztere wird die DK am oberen und am unteren Curiepunkt eine Spitze durchlaufen. KH_2PO_4 zeigt dagegen nur *eine* Spitze, und zwar am oberen Curiepunkt. Der Abfall der DK bei tieferen Temperaturen ist stark frequenz- und spannungsabhängig, indem er sich mit wachsender Frequenz und sinkender Feldstärke zu höheren Temperaturen verschiebt. Diese Tatsache, sowie die Aufnahme der Hysteresisschleifen³⁰⁾ und die Messung der spezifischen Wärme³¹⁾ deuten darauf hin, dass bei KH_2PO_4 die spontane Polarisierung erhalten bleibt und einfriert. Der untere Curiepunkt wird also nur durch ein Anwachsen des inneren Feldes vorgetäuscht.

Da nun die Maxima der DK und des ΔE -Effekts die Folgen einer labilen spontanen Polarisierung sind, zeigt auch für KH_2PO_4 , wie erwartet, der ΔE -Effekt eine Spitze am oberen Curiepunkt. Die Messungen wurden von LÜDY³²⁾ ausgeführt. Da bei KH_2PO_4 der untere Curiepunkt der Messung nicht zugänglich war, setzte LÜDY die Untersuchung auch an KD_2PO_4 fort, dessen Curiegebiet um etwa 90° zu höheren Temperaturen verschoben ist. Hier konnte das ganze Gebiet der anomalen DK beobachtet werden, jedoch zeigte sich wieder nur am sogenannten oberen Curiepunkt der ΔE -Effekt.

Schliesst man aus dem Maximum des ΔE -Effekts auf den Curiepunkt, so zeigt sich aus Fig. 5 eine Curiepunktsverschiebung bei überlagertem Gleichfeld. BANCROFT³³⁾ fand bei grossen hydrostatischen Drucken eine Curiepunktsverschiebung, des unteren sowie des oberen, zu höheren Temperaturen. Am oberen Curiepunkt haben wir die Verschiebung im gleichen Sinn, am unteren jedoch im entgegengesetzten. Diese Verschiebung lässt sich dadurch erklären, dass beim Verschwinden des inneren Feldes das überlagerte mit diesem vergleichbar wird, und so das Verschwinden der spontanen Polarisierung um wenige Grade verzögert wird.

Viele der zitierten Arbeiten würden eine vollständigere Ausführung erfordern. Der Elastizitätsmodul sollte kontinuierlich bei kleinsten mechanischen Spannungen und in Funktion der Temperatur gemessen werden. Wenn einmal die Natur der ungedämpften Schwingungen geklärt sein wird, muss es möglich sein, Kristalle zu erhalten, die um Zehnerpotenzen stärker als Quarz schwingen. Weiterhin müsste man versuchen, den kontinuierlichen Übergang vom vollständig beklebten Kristall zu dem im Luftspalt schwingenden zu realisieren. Ähnlich wie Seignettesalz wird nun auch KH_2PO_4 auf sein mechanisches Verhalten untersucht werden; so zum Beispiel bei Variation der Wechsellspannung oder einem überlagerten Gleichfeld. Vielleicht wird man hier im Temperaturgebiet des Einfrierens der spontanen Polarisierung neue Aufschlüsse über das Wesen der Seignette-Elektrizität erhalten.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. SCHERRER, bin ich für sein stets förderndes Interesse an dieser Arbeit und die vielen wertvollen Diskussionen zu grossem Dank verpflichtet. Dem Aluminiumfonds Neuhausen danke ich für die Überlassung von Apparaten.

Physikalisches Institut an der E.T.H., Zürich.

Literaturverzeichnis.

- 1) ERRERA: Phys. Ztschr. **32**, 369, 1931.
- 2) BUSCH: HPA **6**, 315, 1933.
- 3) ZELNY und VALASEK: Phys. Rev. **46**, 450, 1934.
- 4) BANTLE und BUSCH: HPA **10**, 261, 1937.
- 5) SCHULWAS-SOROKINA und POSNOV: Phys. Rev. **47**, 166, 1935.
- 6) GOEDECKE: Ztschr. f. Phys. **94**, 574, 1935.
- 7) DAVIS: Phil. Mag. **16**, 97, 1933.
- 8) MIKHAILOV: Techn. Phys. USSR **3**, 652; **4**, 461.
- 9) MATTIAT: Hochfrequenztechn. und Elektroak. **50**, 115, 1937.
- 10) MASON: Phys. Rev. **55**, 775, 1939.
- 11) MÜLLER: Phys. Rev. **57**, 829 und 840, 1940.
- 12) ISELY: Phys. Rev. **24**, 569, 1924.

- 13) MANDELL: Proc. Roy. Soc. A **116**, 623, 1927.
 - 14) HINZ: Ztschr. f. Phys. **111**, 617, 1938.
 - 15) TASCHEK und OSTERBERG: Phys. Rev. **50**, 572, 1936.
 - 16) BECKER-DÖRING: Ferromagnetismus, Verlag Springer 1939.
 - 17) AKULOV und KONDORSKY: Ztschr. f. Phys. **78**, 807, 1932.
 - 17) KERSTEN: Ztschr. f. Phys. **85**, 708, 1933.
 - 18) KORNETZKI: Wiss. Veröff. Siemens-Werk **17**, 48, 1938.
 - 19) FÖRSTER und KÖSTER: Naturw. **25**, 436, 1937.
 - 20) OSTERBERG und COOKSON: Phys. Rev. **51**, 1096, 1937.
 - 21) MÜLLER: Phys. Rev. **58**, 565 und 805, 1940.
 - 22) BECKER und KERSTEN: Ztschr. f. Phys. **64**, 660, 1930.
 - 22) KERSTEN: Ztschr. f. Phys. **71**, 553, 1931.
 - 23) NORGORDEN: Phys. Rev. **49**, 820, 1936.
 - 24) HABLÜTZEL: HPA **12**, 489, 1939.
 - 25) HILTSCHER: Ztschr. f. Phys. **104**, 672, 1937.
 - 26) BECKER und KORNETZKI: Ztschr. f. Phys. **88**, 634, 1934.
 - 27) SAWYER und TOWER: Phys. Rev. **35**, 269, 1930.
 - 28) DAVID: HPA **8**, 431, 1935.
 - 29) BUSCH: HPA **11**, 269, 1938.
 - 30) BUSCH und GANZ: HPA **15**, 501, 1942.
 - 31) BANTLE und SCHERRER: HPA **14**, 146, 1941.
 - 31) BANTLE: HPA **15**, 373, 1942.
 - 32) LÜDY: HPA **15**, 527, 1942.
 - 33) BANCROFT: Phys. Rev. **53**, 587, 1938.
-