

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 17 (1944)
Heft: IV

Artikel: Der inverse Piezoeffekt des seignette-elektrischen Kristalls KH₂PO₄
Autor: Arx, A. von / Bantle, W.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-111508>

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: 20.01.2026

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

Der inverse Piezoeffekt des seignette-elektrischen Kristalls KH_2PO_4

von A. von Arx und W. Bantle.
(14. VI. 1944.)

Zusammenfassung. Der inverse Piezoeffekt an KH_2PO_4 wird im Temperaturbereich 100° – 300° K untersucht. Oberhalb des seignette-elektrischen Curiepunktes ($\Theta = 122,90^\circ$ K) erweist sich der Zusammenhang zwischen elektrischem Feld und der durch dieses hervorgerufenen Deformation als nahezu linear. Der lineare Piezomodul d_{36} steigt von $7 \cdot 10^{-8}$ cgs bei Zimmertemperatur ungefähr hyperbolisch an bis auf $5 \cdot 10^{-4}$ cgs für Curietemperatur und stimmt mit den aus dem direkten Piezoeffekt erhaltenen Werten überein. Im Curiegebiet ($T < \Theta$) treten zwischen elektrischem Feld und Deformation Hysteresiserscheinungen auf, die sich vollständig auf das anomale dielektrische Verhalten des Kristalls zurückführen lassen. Es wird gezeigt, dass Deformation und elektrische Polarisation im *ganzem* untersuchten Temperaturbereich in nahezu temperaturunabhängiger Weise linear gekoppelt sind. Der Kopplungsparameter geht ohne jede Unstetigkeit über die Curietemperatur hinweg.

Der thermische lineare Ausdehnungskoeffizient α_1 hat den Wert $2,2 \cdot 10^{-5}$ für Temperaturen $T > \Theta$. Im Curiegebiet verläuft die thermische Deformation anomal.

I. Direkter und inverser Piezoeffekt.

Ein piezoelektrischer Kristall ist ein System, dessen Zustand durch die 5 Variablen absolute Temperatur T , elektrische Feldstärke E , elektrische Polarisation P , äussere mechanische Spannung X und elastische Deformation x charakterisiert ist. Da diese 5 Grössen die beiden Gleichungen (2) und (3) befriedigen, reduziert sich die Zahl der unabhängigen Zustandsvariablen auf 3. Wir wählen als unabhängige Variablen (T, E, X), da diese Grössen bei den Experimenten im Gegensatz zu P und x leicht und unabhängig voneinander variiert werden können. Aus der diesem Variablen- system adäquaten thermodynamischen Potentialfunktion

$$G = U - TS + \sum_1^6 X_h x_h = G(T, E, X) \quad (1)$$

berechnen sich Polarisation und Deformation durch partielle Differentiation:

$$P_k = - \frac{\partial G}{\partial E_k} \quad k = 1, 2, 3 \quad (2)$$

$$x_h = \frac{\partial G}{\partial X_h} \quad h = 1 \dots 6 \quad (3)$$

Wir setzen für G eine Potenzreihe an, die nur Glieder bis zur zweiten Ordnung in E_i und X_i enthalten soll. Daraus

$$P_k = F_k(T) + \sum_1^3 \varkappa_{ik}(T) E_i - \sum_1^6 d_{ki}(T) X_i \quad k = 1, 2, 3 \quad (4)$$

$$x_h = A_h(T) + \sum_1^3 d_{ih}(T) E_i - \sum_1^6 s_{ih}(T) X_i \quad h = 1 \dots 6 \quad (5)$$

wobei $s_{ih} = s_{hi}$ und $\varkappa_{ih} = \varkappa_{hi}$. Die Mannigfaltigkeit der in (4) und (5) auftretenden Koeffizienten (21 isotherme Elastizitätsmoduln s_{ih} , 6 Konstanten der dielektrischen Suszeptibilität \varkappa_{ih} , 18 piezoelektrische Moduln d_{ih} , 6 Funktionen A_h der thermischen Ausdehnung und 3 Funktionen F_k der Pyroelektrizität), wird bei den meisten Kristallklassen aus Symmetriegründen stark reduziert.

Um nun die piezoelektrischen Moduln d_{ih} experimentell zu bestimmen, kommen im wesentlichen folgende beiden Methoden in Frage:

1. *Direkter Piezoeffekt*: Man setze die elektrische Feldstärke $E_1 = E_2 = E_3 = 0$, übe auf den Kristall eine mechanische Spannung X_h aus und messe die dadurch erzeugte Polarisation P_i . Nach (4) berechnet sich daraus der piezoelektrische Modul d_{ih} zu

$$d_{ih} = -\frac{X_h}{P_i} \quad (6)$$

2. *Inverser Piezoeffekt*: Man setze $X_1 = \dots = X_6 = 0$, lege an den Kristall ein elektrisches Feld E_i und messe die dadurch hervorgerufene Deformation x_h . Aus (5) folgt

$$d_{ih} = \frac{x_h}{E_i} \quad (7)$$

II. Problemstellung und Messmethode.

Der seignette-elektrische Kristall KH_2PO_4 gehört der tetragonal hemiedrischen Kristallklasse D_{2d} an, hat also nach VOIGT¹⁾ folgendes Schema der piezoelektrischen Moduln

$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{matrix} \quad (8)$$

Über den direkten Piezoeffekt an KH_2PO_4 liegen Messungen von SPITZER²⁾, LÜDY³⁾ und BANTLE und CAFLISCH⁴⁾ vor. Da der Modul d_{14} keinen anomalen Temperaturgang zeigt und relativ klein

ist $(3 \cdot 10^{-8} \text{ cgs})$, befassen wir uns im folgenden nur mit dem Modul d_{36} . BANTLE und CAFLISCH, die in ihrer Apparatur den Kristall Druck-, nicht aber Zug-Belastungen aussetzen konnten, fanden von Zimmertemperatur bis zum Curiepunkt $\Theta = 123^\circ \text{ K}$ Linearität zwischen mechanischer Spannung X_6 und elektrischer Polarisation P_3 . In diesem Temperaturbereich ist also der durch (6) definierte piezoelektrische Modul d_{36} eine druckunabhängige Temperaturfunktion, die vom Wert $6 \cdot 10^{-7} \text{ cgs}$ bei Zimmertemperatur bis auf $6 \cdot 10^{-4} \text{ cgs}$ für die Curietemperatur steigt. Im Curiegebiet ist der Zusammenhang zwischen X_6 und P_3 nicht mehr linear, sondern zeigt Sättigungscharakter. Ausserdem sind die Kurven $P_3(X_6)$ nicht reproduzierbar, falls zwischen den Messungen der Kristall über die Curietemperatur erwärmt worden war. Die Autoren erklären diese Erscheinungen durch die Annahme, dass die Funktion $P_3(X_6)$ die Gestalt einer Hysteresisschleife habe und dass die Remanenz des Kristalls nicht reproduzierbar sei. Um den experimentellen Beweis dieser Annahme zu erbringen, d. h. um die ganze Hysteresiskurve zu durchlaufen, müsste der Kristall sowohl auf Druck als auch auf Zug belastet werden können. Da die praktische Durchführung dieses Versuches grosse Schwierigkeiten bietet, haben wir die Methode des direkten Piezoeffektes fallen gelassen und uns der Untersuchung des inversen Piezoeffektes zugewandt, bei dem die Messung der Hysteresisschleifen $x_6(E_3)$ keine experimentellen Tücken hat.

Der von uns untersuchte inverse Piezoeffekt an KH_2PO_4 wird beschrieben durch die Angabe der durch ein elektrisches Feld E_3 hervorgerufenen Scherung x_6 . Die direkte Bestimmung der Scherung, die messtechnisch schwierig ist, kann durch geeignete Orientierung des Kristallpräparates auf die Messung einer Normaldilatation zurückgeführt werden. Zu diesem Zweck schneiden wir das quaderförmige Probestück so aus dem Kristall heraus, dass seine Achsen (x_1', x_2', x_3') bezüglich der kristallographischen Hauptachsen (x_1, x_2, x_3) die Indizes $(1, 1, 0)$, $(-1, 1, 0)$, und $(0, 0, 1)$ haben. Aus den Verzerrungen $x_1 = \dots = x_5$, $x_6 \neq 0$ im System (x_1, x_2, x_3) folgt in dem um 45° um die x_3 -Achse gedrehten System (x_1', x_2', x_3')

$$\begin{aligned} x_1' &= -x_2' = -\frac{1}{2} x_6 \\ x_3' &= \dots = x_6' = 0 \end{aligned} \quad (9)$$

Die Normaldilatation in der x_1' -Richtung in Funktion des elektrischen Feldes $E_3' = E_3$ ist nach (7) und (9) gegeben durch

$$x_1' = -\frac{1}{2} d_{36} E_3. \quad (10)$$

III. Apparatur.

a) Die optische Versuchsanordnung.

Die Längenänderung des Kristalls wird nach der von FIZEAU ausgebildeten Interferenzmethode gemessen in einem für unsere Zwecke umgebauten *Abbe'schen Dilatometer*, dessen Prinzip aus Fig. 1 ersichtlich ist. Die Lichtquelle Hg , eine gekühlte Hg -Bogen-

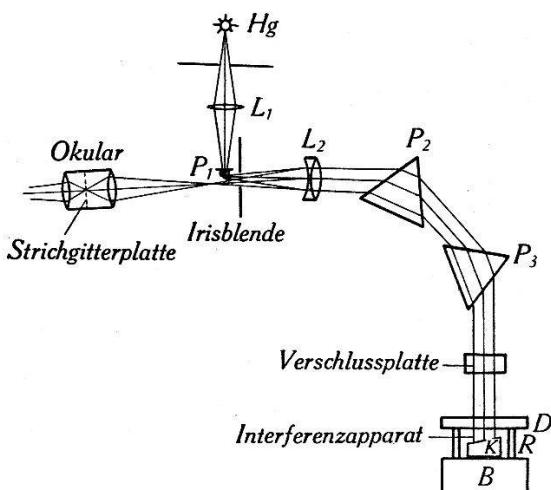


Fig. 1.
Schema der optischen Versuchsanordnung.

lampe, wird durch eine Linse L_1 auf das kleine Ablenkprisma P_1 abgebildet. Die von P_1 austretenden Strahlen verlassen die Linse L_2 als paralleles Strahlenbündel, das durch die beiden Prismen P_2 und P_3 um ungefähr 90° abgelenkt in den Interferenzapparat gelangt. Die an der Ober- und Unterseite der Quarzdeckplatte D und der Kristalloberfläche K reflektierten Strahlen gehen nun in umgekehrter Richtung durch die Prismen P_3 und P_2 , die Linse L_2 und gelangen schliesslich in das Mikroskopokular O , das so eingestellt ist, dass die untere Fläche der Quarzplatte D scharf abgebildet wird. Da nur die Strahlen, die von der Unterseite von D und vom Kristall reflektiert werden, zur Interferenz gebracht werden sollen, ist die Quarzplatte D ganz wenig keilförmig geschnitten, so dass die von der Oberseite reflektierten Strahlen ausserhalb des Gesichtsfeldes fallen. Da die von der Hg-Lampe emittierten Strahlen beim Durchgang durch die Prismen verschieden stark abgelenkt werden, sind die den einzelnen Spektrallinien zugeordneten Interferenzstreifenbilder aufgespalten. Die vorliegenden Untersuchungen wurden ohne Ausnahme mit der grünen Hg-Linie ($\lambda = 5461 \text{ \AA}$) durchgeführt. Der Keilwinkel zwischen Quarzdeckplatte und re-

flektierender Kristalloberfläche wurde so gewählt, dass das Bild der Kristalloberfläche, durch das Mikroskopokular ungefähr zehnfach vergrössert, von ungefähr 4 Interferenzstreifen durchzogen war. Aus der Verschiebung der Interferenzstreifen berechnet sich die Längenänderung des Kristalls. Wir bezeichnen mit N die Zahl der an einem festen Punkt im Gesichtsfeld vorbeiwandernden Streifen. Sei l_R die Länge des auf der Quarzbodenplatte B aufsitzenden Quarzrings R , der seinerseits die Quarzdeckplatte D trägt, l_K die Länge des Kristalls. Die Längenänderung des Kristalls ist gegeben durch

$$\Delta l_K = \Delta l_R + N \frac{\lambda}{2}. \quad (11)$$

Der Term Δl_R (thermische Ausdehnung des Quarzringes) lässt sich berechnen aus der mikrometrisch bestimmten Länge l_R und dem Ausdehnungskoeffizienten von Bergkristall in der c -Richtung, der von SCHEEL⁵⁾ sehr genau bestimmt wurde.

Die Anzahl N der im Gesichtsfeld vorbeilaufenden Interferenzstreifen konnte mit Hilfe der im Okular eingebauten Strichgitterplatte auf ungefähr $\pm 1/20$ genau gemessen werden, was einer Genauigkeit in Δl_K von $\pm 1,4 \cdot 10^{-6}$ cm entspricht.

b) Die Kristalle.

Wir benutzten für unsere Untersuchungen 2 Kristallpräparate, die aus einem von LÜDY⁶⁾ gezüchteten, ausserhalb des Keimes klaren und fehlerfreien Kristall herausgeschnitten und mit Hilfe einer Kristallschleifmaschine nach WÜLFLING⁷⁾ genau orientiert wurden. Den Schliff der Fläche, an der die Lichtstrahlen reflektiert werden und die optisch plan sein muss, besorgte die optische Werkstätte Kern in Aarau. Der Kristall steht auf ungefähr 0,1 mm hohen Füsschen, die aus der Grundfläche herausgeschliffen wurden, wohldefiniert auf der Quarzbodenplatte. Als Elektroden verwendeten wir im Hochvakuum aufgedampfte Goldschichten, deren Dicke von der Grössenordnung $5 \cdot 10^{-6}$ cm ist. Die Dimensionen der beiden quaderförmigen Kristalle wurden mikrometrisch bestimmt zu

Kristall I: $a = 6,445$ mm $b = 9,350$ mm $c = 4,140$ mm

Kristall II: $a = 9,763$ mm $b = 10,305$ mm $c = 8,290$ mm

mit einem Fehler von $\pm 0,005$ mm.

c) Das Messgefäß.

Da die meisten Messungen bei Temperaturen von ungefähr -150°C durchgeführt werden mussten, sind bei der Konstruktion des Messgefäßes (Fig. 2), das die Interferenzapparatur enthält, die

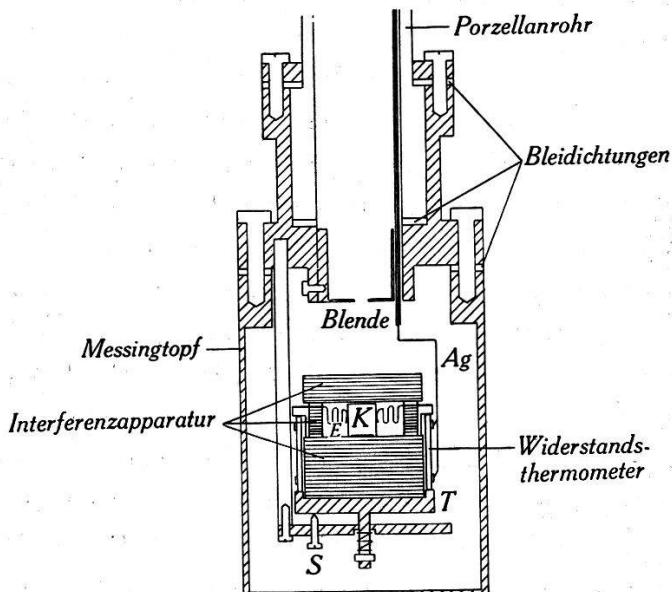


Fig. 2.

Schnitt durch Messgefäß und Interferenzapparatur.

beiden folgenden, sich gegenseitig konkurrenzierenden Punkten massgebend:

1. Geringe Wärmeleitfähigkeit derjenigen Teile, in denen grosse Temperaturgradienten auftreten.

2. Solider Aufbau, um die Interferenzanordnung vor starken Erschütterungen, die ihren Grund in der Umlösung des Flüssigkeitsbades im Thermostaten haben, zu schützen.

Um beiden Forderungen gerecht zu werden, benutzten wir als Verbindungsstück zwischen dem im Kühlbad liegenden Messingtopf M , der zur Aufnahme des Kristalls dient, und den auf Zimmertemperatur befindlichen Teilen des Dilatometers ein 17 cm langes Porzellanrohr vom Durchmesser 3 cm und der Wandstärke 3 mm. Die Interferenzapparatur steht auf einem Tischchen T , das durch Verstellen der 3 Schrauben S leicht geneigt und justiert werden kann.

Zur Übertragung der elektrischen Spannung auf die Kristallektroden dienen Silberblechstreifen E , die „ziehharmonikaartig“ gebogen sind, um die auf den Kristall übertragenen Drücke auf ein Minimum zu reduzieren.

d) *Temperaturmessung und Thermostat.*

Die Temperatur des Kristalls wurde mit Hilfe eines Widerstandsthermometers W aus Pt-Draht gemessen. Auf einem Glasring, der genau auf die Quarzbodenplatte B passt, wurde mit Flussäure ein Gewinde geätzt, in das der 0,1 mm dicke Pt-Draht gelegt wird. Die Enden des Drahtes sind an zwei um den Glasring gelegte Silberbändchen gelötet. Als Zuführungsdrähte, die mit den Silberbändchen verlötet sind, dienten 4 Ag-Drähte, die in feinen Glasröhren durch das Porzellanrohr geführt sind. Der ohmsche Widerstand R_t des Pt-Drahtes ist für den bei unseren Messungen in Betracht fallenden Temperaturbereich eine annähernd lineare Funktion der Temperatur, deren Koeffizienten vom Eidg. Amt für Mass und Gewicht bestimmt wurden. R_t sinkt vom Werte 14,5 Ω für Zimmertemperatur auf ungefähr 5 Ω für -150°C . R_t wird gemessen durch Vergleich mit einem in Serie geschalteten Normalwiderstand R_N von 10 Ω , indem die bei einer Stromstärke von 2 mA an R_t und R_N liegenden Spannungen in einem Kompensationsapparat (Innenwiderstand 1000 Ω) bestimmt werden. Da R_t auf 0,001 Ω genau ermittelt werden konnte, liegen die Fehler in der Temperaturmessung in der Größenordnung $1/_{50}^{\circ}\text{C}$.

Die Verwendung eines sehr genau arbeitenden Thermostaten ist unumgänglich, weil die Änderung der Zustandsvariablen am Curiepunkt fast sprunghaft erfolgt. Der von uns konstruierte Flüssigkeitsthermostat ist dem von SCOTT und BRICKWEDDE⁸⁾ und BANTLE und CAFLISCH⁴⁾ beschriebenen Modell nachgebildet. Um im ganzen Temperaturbereich $100^{\circ}\text{--}250^{\circ}\text{K}$ mit derselben Badflüssigkeit arbeiten zu können, wählten wir ein Gemisch von 1,5 Liter Pentan mit 0,5 Liter Butan, dessen Schmelzpunkt bei ungefähr 95°K liegt. Zur Abkühlung des Thermostaten und des Messtopfes von Zimmertemperatur auf den Curiepunkt $\Theta = 123^{\circ}\text{K}$ werden 1 kg Trockeneis und zirka 6 Liter flüssige Luft gebraucht. Wird auf dieser Temperatur stabilisiert, beträgt der Verbrauch an flüssiger Luft ungefähr 0,2 Liter pro Stunde. Die Temperatur des Bades wird dadurch konstant gehalten, dass die in die flüssige Luft abfließende Wärmemenge kompensiert wird durch elektrische Heizung. Der Strom durch die Heizwicklung wird durch die Thermospannung eines fünffachen Kupfer-Konstantan-Thermoelementes, dessen Lötstellen in die Badflüssigkeit und in Eis-Wasser-Gemisch getaucht sind, mit Hilfe einer Toulonschaltung⁶⁾⁹⁾ vollautomatisch gesteuert. Diese Anordnung erlaubte, die Temperatur des Kristalles während beliebig langer Zeit auf $\pm 1/_{100}^{\circ}\text{C}$ konstant zu halten. Um

die Interferenzanordnung nach erfolgter Justierung ohne Erschütterung in die Badflüssigkeit eintauchen zu können, wurde der ganze Thermostat inkl. Hochvakumanlage auf eine Hebevorrichtung aufmontiert.

IV. Thermische Ausdehnung.

Die Messungen von ZWICKER¹⁰⁾ zeigen, dass die im Curiegebiet beobachtete spontane Polarisation bei einem Kristall, dessen Metall-elektroden kurzgeschlossen sind, nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Vorgeschichte abhängig ist. Es ist zu erwarten, und unsere Messungen an Kristall I bestätigen das, dass auch die thermische Ausdehnung im Curiegebiet für einen *mit kurzgeschlossenen Elektroden versehenen Kristall* unrepräsentierbar ist, da neben der eigentlichen thermischen Ausdehnung ($\bar{P}_s = 0$) ein durch die spontane Polarisation P_s bedingter inverser Piezoeffekt auftritt. Im Gegensatz dazu zeigen die im folgenden zu besprechenden zahlreichen Messungen der thermischen Dilatation am *nackten* (d. h. isoliert, ohne Elektroden aufgestellten) *Kristall II* keine Streuung. Dieses Verhalten beruht, wie im Abschnitt VII gezeigt werden wird, darauf, dass die mittlere spontane Polarisation für einen Kristall ohne Elektroden verschwindet.

Die thermische Ausdehnung wurde bei laufender Temperatur im Thermostaten gemessen, mit dessen Hilfe die Temperaturänderung pro Zeiteinheit dT/dt auf beliebig kleine Werte eingestellt werden konnte. Bei den Messungen in der Umgebung des Curiepunktes war $dT/dt < 1^\circ/\text{h}$. Da die Temperatur des Kristalls derjenigen des Widerstandsthermometers etwas nachhinkt, müssen die gemessenen Temperaturwerte korrigiert werden. Die empirisch bestimmte Korrektur, die außer von dT/dt auch von der spezifischen Wärme des Kristalls abhängt, ist am Curiepunkt von der Größenordnung $1/10^0$ für einen zeitlichen Temperaturgradienten dT/dt von $1^\circ/\text{h}$.

Fig. 3 zeigt den Verlauf der thermischen Dilatation x_1' in Funktion der Temperatur T im Bereich 100° — 250° K. Ausserhalb des Curiegebietes, für $T > 123^\circ$ K verläuft die Kurve $x_1'(T)$ angenähert linear. Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient für die x_1' -Richtung bestimmt sich zu

$$\alpha_I' = 2,2 \cdot 10^{-5}.$$

Wegen der für $T > \Theta$ tetragonalen Kristallsymmetrie ist α_I' der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient in der x_1 - und x_2 -Richtung (Ausdehnungsellipsoid = Rotationsellipsoid). Bei Annäherung

an den Curiepunkt biegt die Kurve $x_1'(T)$ um: der Ausdehnungskoeffizient nimmt mit abnehmender Temperatur ab bis zum Werte $1,45 \cdot 10^{-5}$. Bei Abkühlung unter den Curiepunkt wird der Kristall wieder länger. Die Längenänderung verläuft sehr steil, aber vollkommen stetig. Dagegen hat der Ausdehnungskoeffizient, definiert als erste Ableitung der Funktion $x_1'(T)$, am Curiepunkt eine Unstetigkeitsstelle und springt auf einen negativen Wert von der Größenordnung 10^{-2} . Diese Untersuchungen sind deshalb zu einer

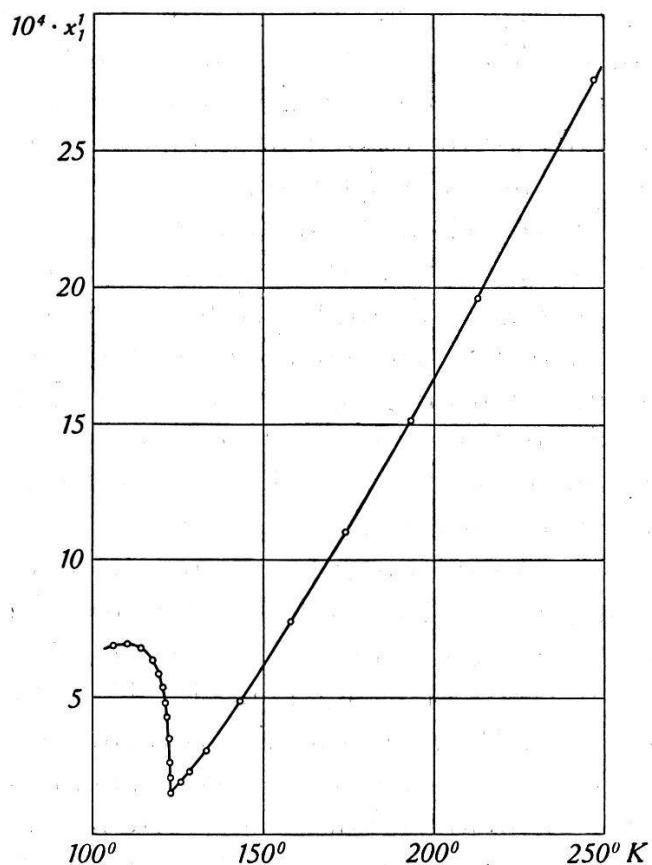


Fig. 3.
Thermische Ausdehnung in Funktion der abs. Temperatur.

Präzisionsbestimmung der Curietemperatur besser geeignet als der inverse Piezoeffekt, bei dem der Übergang vom reversiblen Effekt zu den Hysteresiserscheinungen sich über ein Temperaturintervall von ungefähr $1/10^0$ hinzieht. Die Messungen ergeben

$$\Theta = 122,90 \pm 0,05^0 \text{ K.}$$

Da *Deformation* und elektrische *Polarisation* beim inversen Piezoeffekt in nahezu temperaturunabhängiger Weise *gekoppelt* sind (VII. Abschnitt), versuchen wir, das anomale Verhalten der thermischen Ausdehnung im Curiegebiet als einen durch die spontane Polarisation (resp. durch das mit dieser verknüpfte innere Feld¹¹)

bedingten inversen Piezoeffekt zu deuten. Der in P lineare Piezoeffekt erzeugt keine Längenänderung, da die mittlere Polarisierung für einen unbeklebten Kristall, wie wir ihn hier verwendet haben, 0 ist (VII. Abschnitt). Nehmen wir an, dass die Anomalie als *quadratischer Piezoeffekt* zu erklären sei, so müsste die thermische Ausdehnung $x_1'(T)$ in der Form

$$x_1'(T) = f(T) + \alpha P_s^2(T)$$

geschrieben werden können, in der $f(T)$ bei geeigneter Wahl der Konstanten α eine lineare Temperaturfunktion ist, deren Neigung durch die Neigung von $x_1'(T)$ oberhalb des Curiepunktes ($P_s = 0$) festgelegt ist. $f(T)$ ist in Fig. 4 mit $\alpha = 3,84 \cdot 10^{-12}$ cgs gezeichnet

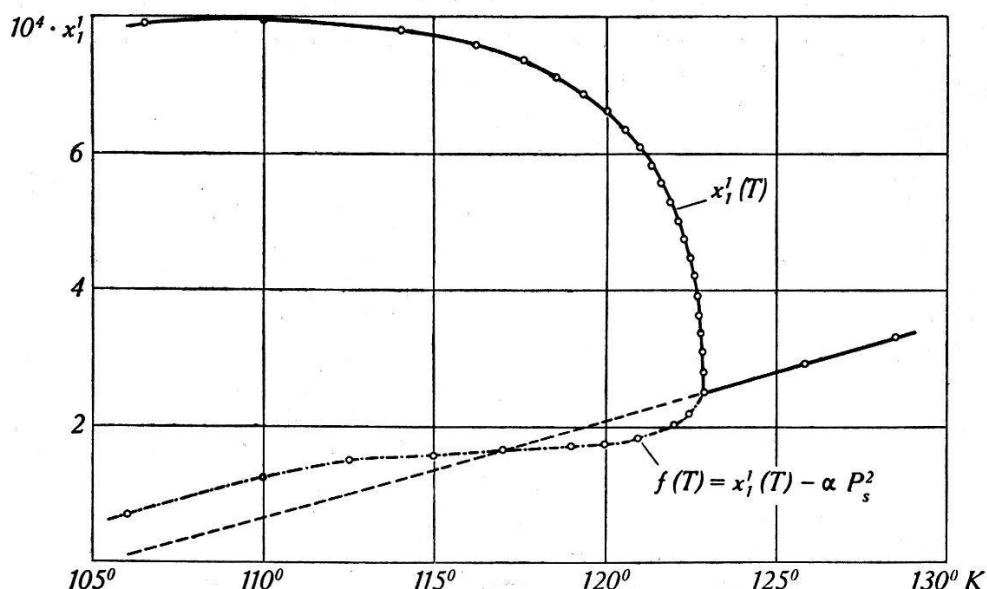


Fig. 4.

Thermische Ausdehnung in Funktion der abs. Temperatur im Curiegebiet.

(strichpunktierter Kurve). Die dieser Kurve zugrunde liegenden $P_s(T)$ -Werte sind unseren statischen dielektrischen Messungen¹¹⁾ entnommen. Die Abweichungen der Funktion $f(T)$ von der Geraden, die nicht auf Messfehler zurückgeführt werden können, deuten darauf hin, dass die Interpretation der Anomalie der thermischen Ausdehnung einzig als Folge der Kopplung zwischen Polarisation und Deformation unzulässig ist. Diese Ansicht wird gestützt durch die Messungen des quadratischen Piezoeffektes für $T > \Theta$. Die Untersuchungen des reversiblen Piezoeffektes (V. Abschnitt) zeigen, dass der Proportionalitätsfaktor $b = g_{31}/\varkappa_3^2$ (vgl. Gleichung (12)) zwischen Deformation $x_1'(T)$ und dem Quadrat der Polarisation P von der Größenordnung $2 \cdot 10^{-13}$ cgs ist. Nehmen wir an, dass b sich bei Überschreiten der Curietemperatur nicht wesentlich ändert

(beim Proportionalitätsfaktor zwischen $x_1'(T)$ und P ist diese Annahme erfüllt), so kann nur ungefähr $1/20$ der gesamten Anomalie als quadratischer Piezoeffekt interpretiert werden. Unsere Messungen legen also den Schluss nahe, das anomale Verhalten der thermischen Ausdehnung im Curiegebiet im wesentlichen auf eine „gewöhnliche“ Kristallumwandlung 2. Art zurückzuführen.

V. Der reversible inverse Piezoeffekt.

Die durch ein elektrisches Feld E_3 bedingte Deformation x_1' in der x_1' -Richtung (Gerade $(1, 1, 0)$) ist nach (10) in erster Näherung

$$x_1' = -\frac{1}{2} d_{36} E_3.$$

Um die Temperaturabhängigkeit von d_{36} zu bestimmen, wurde für verschiedene Temperaturen die Deformation in Funktion des angesetzten elektrischen Feldes bestimmt.

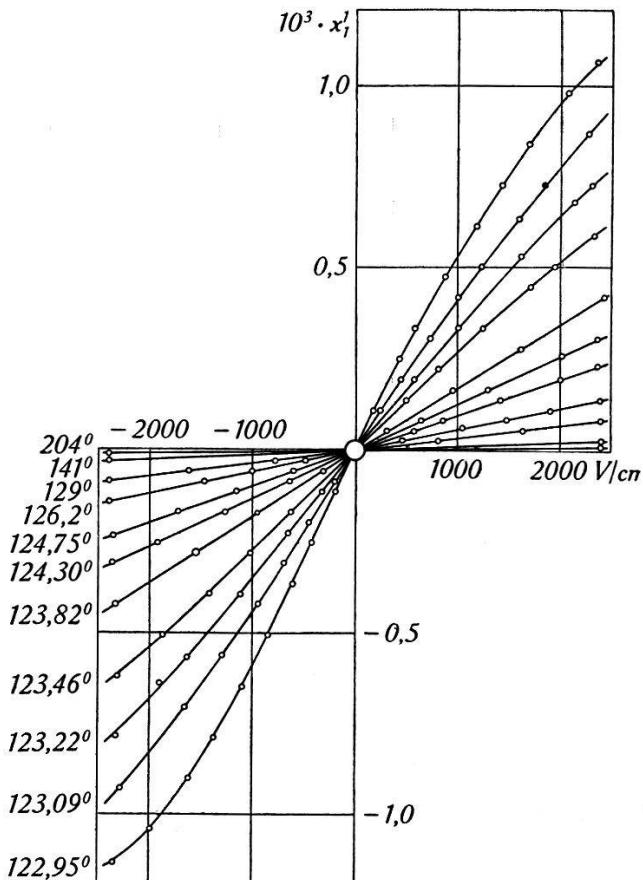


Fig. 5.

Deformation in Funktion des elektr. Feldes. Parameter: abs. Temperatur.

Vor jeder Messung wurde die Temperatur des Kristalls mit Hilfe des Thermostaten während mindestens $1/2$ Stunde auf $\pm 1/100^0$ C stabilisiert. Diese Genauigkeit ist notwendig, da infolge der

grossen Temperaturabhängigkeit des Piezomoduls d_{36} in der Nähe von Θ ein Fehler in der Temperatur von $1/100^0\text{C}$ einen Fehler von ungefähr 1% in der Deformation bedingt. Zur Messung der am Kristall liegenden Spannung, die kontinuierlich von -2000V auf $+2000\text{V}$ variiert werden konnte, dienten statische Voltmeter (125 V, 200 V, 500 V, 1000 V, 2000 V).

In Fig. 5 sind einige der aufgenommenen Kurven $x_1'(T, E)$ für verschiedene Temperaturen T gezeichnet. Für Zimmertemperatur ist der Modul d_{36} so klein, dass $x_1'(E)$ praktisch mit der Abszissenachse zusammenfällt. Bis ungefähr $T = 124^0\text{K}$ verlaufen die Kurven innerhalb der Messgenauigkeit linear; der Effekt wird also durch die Gleichung (10), in der d_{36} eine feldstärkeunabhängige Temperaturfunktion ist, vollständig beschrieben. Für Temperaturen $\Theta < T < \Theta + 1^0$ müssen auch die Glieder höherer Ordnung in E mitgenommen werden, die durch Erweiterung des Potenzreihenansatzes für das thermodynamische Potential G (Gleichung (1)) erhalten werden:

$$x_1' = -\frac{1}{2} d_{36} E + g_{31} E^2 + \frac{1}{2} f_{36} E^3 \quad (12)$$

g_{31} wird nach OSTERBERG¹²⁾ als piezodielektrischer Modul bezeichnet.

Da der absolute Messfehler der Deformation $\Delta x_1'$ eine Apparaturkonstante ist, hängt der relative Fehler $\delta = \Delta x_1'/x_1'$ sehr erheblich von T und E ab: für $E = 2500\text{ Volt/cm}$ sinkt δ von ungefähr 20% bei Zimmertemperatur auf einen Wert $< 1\%_0$ am Curiepunkt. Der inverse Piezoeffekt ist deshalb sehr gut geeignet zur Messung des Moduls d_{36} für $T < 150^0\text{K}$. Hingegen ist im Temperaturbereich $T > 150^0\text{K}$ den über den direkten Piezoeffekt⁴⁾ erhaltenen Grössen der Vorzug zu geben.

Temperaturverlauf des piezoelektrischen Moduls d_{36} .

Der lineare piezoelektrische Modul d_{36} , der sich aus der Neigung der Kurven $x_1'(E)$ im Punkte $E = 0$ berechnet, ist in Fig. 6 in logarithmischen Maßstab als Funktion der Temperatur aufgetragen. d_{36} steigt vom Werte $70 \cdot 10^{-8}\text{cgs}$ bei Zimmertemperatur ungefähr hyperbolisch an bis auf $45000 \cdot 10^{-8}\text{cgs}$ am Curiepunkt. Die von BANTLE und CAFLISCH⁴⁾ durch den direkten Piezoeffekt ermittelten Werte, die als volle Kreise gezeichnet sind, stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den über den inversen Effekt bestimmten Moduln überein.

Die Koeffizienten, die die Effekte 2. und 3. Ordnung beschreiben, sind knapp oberhalb des Curiepunktes für $T = 122,95^0\text{K}$ von der Grösse $g_{31} = 9 \cdot 10^{-7}\text{cgs}$ und $f_{36} = 14 \cdot 10^{-7}\text{cgs}$.

Einfluss des elektrokalorischen Effektes.

Bei den Messreihen für Temperaturen in der Nähe des Curie-punktes mussten die Kurven $x_1'(E)$ sehr langsam durchlaufen werden, um reproduzierbare Resultate zu erhalten. Wird nämlich die Feldstärke rasch geändert und dann plötzlich festgehalten, wandern die Interferenzstreifen noch weiter und kommen erst ungefähr nach 1 Minute vollständig zum Stehen. Wir erklären dieses Phänomen durch den elektrokalorischen Effekt. Aus der thermodynamischen Beziehung

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T}$$

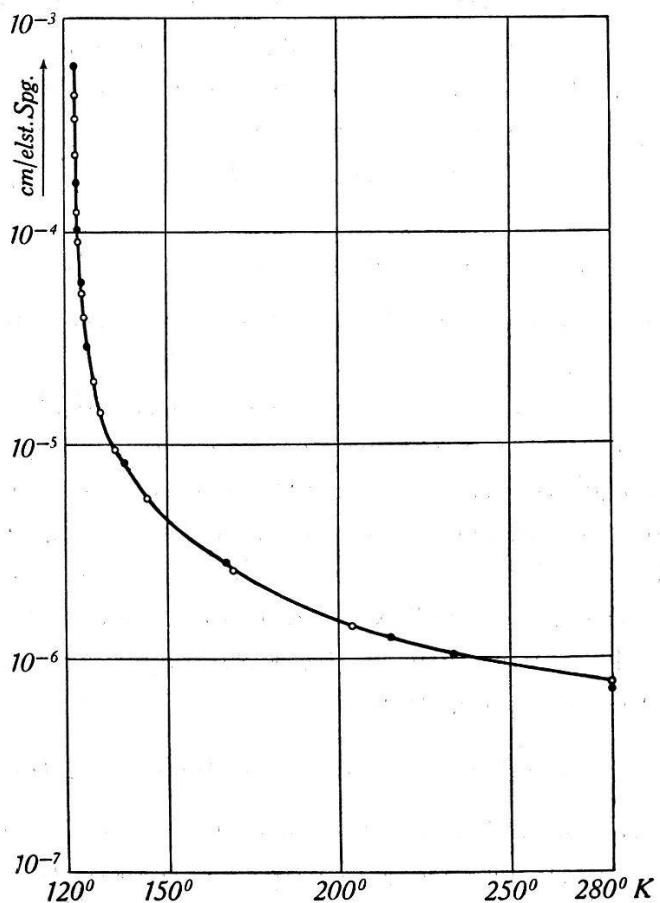


Fig. 6.
Temperaturgang des Piezomoduls d_{36}

berechnet sich die Temperaturänderung Δ , die das Anlegen eines elektrischen Feldes E_3 bei adiabatischer Führung hervorruft, zu

$$\Delta = -\frac{T_0}{2 \cdot c_P} \cdot \frac{\partial \kappa_3}{\partial T} \cdot E_3^2 \text{ für } X_i = 0 \quad (i = 1 \dots 6)$$

Sämtliche Größen der rechten Seite dieser Gleichung sind be-

kannt: die spezifische Wärme c_p für $E = X = 0$ wird den Messungen von BANTLE⁹⁾ entnommen. Die Ableitung der dielektrischen Suszeptibilität $\frac{\partial \kappa_3}{\partial T}$ berechnet sich aus dem Temperaturgang der von BUSCH¹³⁾ gemessenen Dielektrizitätskonstanten. Für eine Ausgangstemperatur $T_0 = \Theta + 0,2^\circ$ ist

$$a = - \frac{T_0}{2 \cdot c_p} \cdot \frac{\partial \kappa_3}{\partial T} = + 0,4 \cdot 10^{-2} \text{ cgs}$$

Plötzliches Einschalten eines Feldes von 2000 Volt/cm bewirkt also eine Temperaturerhöhung von $0,2^\circ$. Da nun der piezoelektrische Modul d_{36} mit zunehmender Temperatur abnimmt, wird die Deformation zunächst hinter dem der Ausgangstemperatur T_0 entsprechenden Wert zurückbleiben und erreicht ihren Endwert erst, nachdem das Wärmegleichgewicht zwischen Kristall und Umgebung wieder hergestellt ist. Der elektrokalorische Effekt bedingt für den linearen inversen Piezoeffekt ein Zusatzglied, das E^2 proportional ist und dessen Koeffizient im folgenden berechnet sei. Die in die Grundgleichung

$$x_1' = - \frac{1}{2} d_{36}(T_0 + \Delta) \cdot E = - \frac{1}{2} \left[d_{36}(T_0) + \frac{\partial d_{36}(T_0)}{\partial T} \cdot \Delta \right] \cdot E$$

eingehende Temperaturänderung Δ ist gegeben durch $\Delta = a \cdot E^2$. Da der Modul d_{36} in der Nähe des Curiepunktes dem Curie-Weisschen Gesetz

$$\frac{1}{d_{36}} = b(T - \Theta) \quad \text{mit } b = 7930 \text{ cgs}$$

gehorcht, berechnet sich die Ableitung zu

$$\frac{\partial d_{36}}{\partial T} = - b d_{36}^2$$

Also

$$x_1' = - \frac{1}{2} (d_{36} - a \cdot b \cdot d_{36}^2 E^2) E$$

Für $T = \Theta + 0,2^\circ$ hat die Konstante $(a \cdot b \cdot d_{36}^2)$ den Wert $10 \cdot 10^{-7}$ cgs, ist also von derselben Größenordnung wie der Koeffizient des kubischen Gliedes f_{36} beim isotherm geleiteten inversen Piezoeffekt. Die experimentell gefundenen Relaxationserscheinungen in x_1' bei rascher Änderung der Feldstärke entsprechen größenordnungsmässig dem aus dem elektrokalorischen Effekt berechneten Wert.

VI. Piezoelektrische Hysterese.

Übersicht über die Messungen.

Für Temperaturen unterhalb des seignette-elektrischen Curie-punktes treten zwischen elektrischem Feld und *Deformation Hystereserscheinungen* auf, die den bei den dielektrischen Messungen beobachteten Phänomenen¹³⁾ vollständig entsprechen. Wir werden zeigen, dass die piezoelektrische Hysterese bedingt ist durch den Sättigungscharakter der elektrischen Polarisation.

Die Messungen wurden an Kristall I und II durchgeführt unter Verwendung des Thermostaten, da auch dieser Effekt am Curie-punkt stark temperaturabhängig ist. Die Kurven werden durchlaufen, indem die am Kristall liegende Spannung von + 2000 Volt kontinuierlich auf — 2000 Volt und wieder zurück auf + 2000 Volt variiert wird. Da zwischen elektrischem Feld und Deformation Relaxationserscheinungen auftreten, die mindestens zum Teil durch den elektrokalorischen Effekt bedingt sind, sind die aufgenommenen Kurven frequenzabhängig. Um wohl definierte und leicht reproduzierbare Versuchsverhältnisse zu haben, wurden die Kurven so langsam durchlaufen, dass das Relaxationsphänomen keinen messbaren Einfluss mehr hatte. Die Aufnahme einer einzigen Hysteresiskurve dauerte 15–20 Minuten, entsprechend einer Frequenz von zirka 10^{-3} Hertz. Die Hysteresisschleifen schliessen sich annähernd (maximaler Fehler 1%), ein Beweis dafür, dass die Temperaturstabilisierung sehr genau arbeitet.

Die aufgenommenen Hysteresiskurven lassen sich in zwei Klassen einteilen:

1. Klasse: Hysteresiskurven mit makroskopischen Barkhausen-sprüngen;
2. Klasse: Hysteresiskurven ohne makroskopische Barkhausen-sprünge.

Chronologisch verteilen sich die Messungen, die alle unter denselben Versuchsbedingungen durchgeführt wurden, folgendermassen auf die beiden Klassen. Kristall I durchlief zunächst zirka 30 Kurven (1), darauf 40 Kurven (2), schliesslich noch einmal eine Kurve (1), um dann zu zerplatzen. An Kristall II wurden nur Kurven der Klasse (1) beobachtet.

Die hier auftretenden Barkhausensprünge sind nur äusserlich ähnlich denjenigen, welche beim Ferromagnetismus auftreten. Die Elementarbezirke sind hier von makroskopisch sichtbarer Grösse. Mit dem bereichsweisen Auftreten oder Umklappen der spontanen Polarisation kann ein direkt beobachtbares Zerreissen des Kristalls verbunden sein. Die dabei auftretenden Risse heilen beim Ver-

schwinden der Polarisation (z. B. beim Erwärmen über die Curie-temperatur) wieder vollständig aus, ohne dass Spuren von denselben zurückbleiben würden. Ob ein Kristall Barkhausensprünge zeigt oder nicht, hängt wesentlich mit seinen mechanischen Festigkeits-eigenschaften und seiner Vorgeschichte zusammen. Eine ausführliche Mitteilung über diese Verhältnisse erfolgt demnächst.

Hysteresiskurven mit Barkhausensprünge.

Die in Fig. 7 gezeichneten Kurven gehören alle einer an Kristall II durchgeführten Messreihe an. Der allgemeine Charakter in der

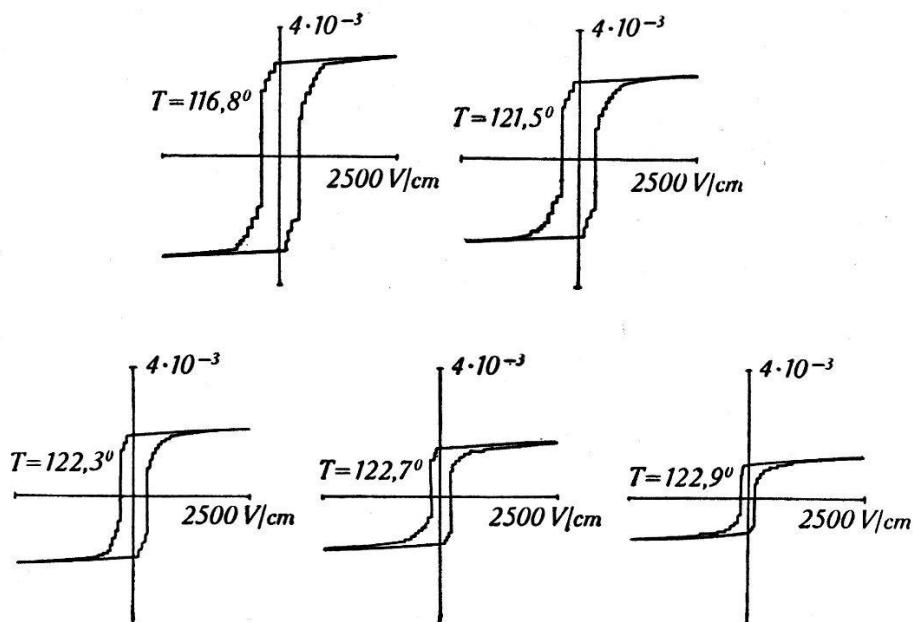


Fig. 7.

Hysteresiskurven $x_1'(E)$ mit Barkhausensprünge. Parameter: abs. Temperatur.

Verteilung der Barkhausensprünge ist für die verschiedenen Temperaturen gleich. Wird aber der Kristall über den Curiepunkt erwärmt und wieder abgekühlt, so geht jede Ähnlichkeit verloren. Während die Kurven der Fig. 7 einen einzigen *grossen* Barkhausen-sprung aufweisen, treten gelegentlich zwei, manchmal auch drei untereinander ungefähr gleich grosse Sprünge auf. Wird das Spannungsgerät ohne Widerstand direkt an den Kristall angeschlossen, so wandern die Interferenzstreifen während des Sprunges viel zu rasch, um noch gezählt werden zu können. Wird ein Widerstand von einigen $M\Omega$ in Serie geschaltet, fällt die Spannung am Kristall im Moment des Sprunges zusammen und erreicht allmählich wieder den durch das Spannungsgerät gegebenen Wert. Bei dieser „Zeitlupenaufnahme“, durch die die Zeitdauer eines Bark-

hausensprunges auf ungefähr 30 Sekunden gedehnt wird, wird die Geschwindigkeit der im Gesichtsfeld vorbeiwandernden Interferenzstreifen so klein, dass sie bequem gezählt werden können.

Die Interpretation der Barkhausensprünge als Umklaprozesse von makroskopischen Bezirken¹⁰⁾ wird gestützt durch die Beobachtung von charakteristischen Verwerfungen der Kristalloberfläche beim Durchlaufen der Hysteresiskurve. Als Beispiel wählen wir eine Messreihe, bei der die Hysteresisschleife 3 grosse Sprünge aufweist. Die obere Fläche F des Kristalls, die bei einheitlicher Polarisation ($E = 2500$ Volt/cm) eine Ebene E bildet, zerfällt nach dem Umklappen des linken Bezirkes ($E = -300$ Volt/cm) in zwei durch eine Gerade g parallel der x_3 -Achse getrennte Ebenen: die Ebene links, ungefähr $1/3$ der gesamten Fläche, liegt zu E parallel, die Ebene rechts ist um die Gerade g um einen Winkel von ungefähr $3'$ gedreht. Nach dem zweiten Barkhausensprung ($E = -450$

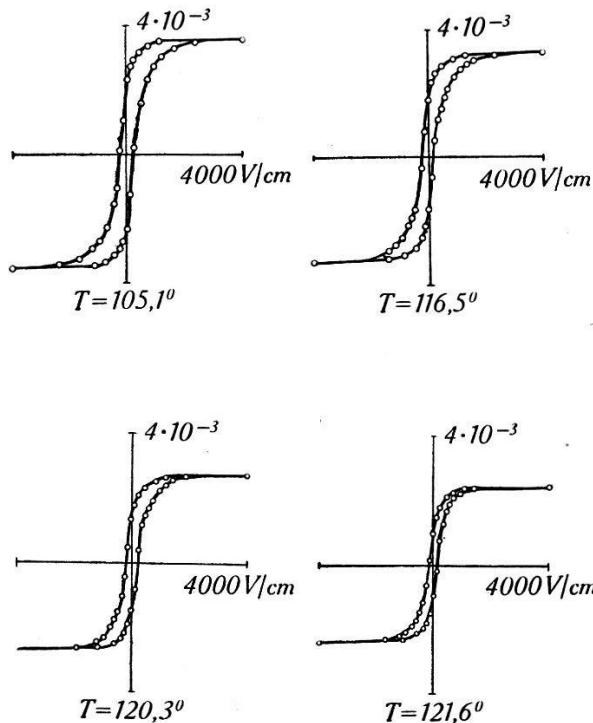


Fig. 8.

Hysteresiskurven $x_1'(E)$ ohne Barkhausensprünge. Parameter: abs. Temperatur.

Volt/cm), bei dem der Bezirk rechts umklappt, ist die Fläche F in 3 Ebenen unterteilt: die Ebenen links und rechts sind parallel zu E , die mittlere Ebene ist wiederum geneigt um einen Winkel von ungefähr $2'$. Der letzte grosse Umklaprozess ($E = -550$ Volt), durch den der Kristall wieder einheitlich polarisiert wird, bewirkt, dass F zu einer zu E parallelen Ebene wird.

Hysteresiskurven ohne Barkhausensprünge.

Die Aufnahmen der glatten Hysteresisschleifen, von denen einige in Fig. 8 reproduziert sind, konnten leider nicht auf Temperaturen in der Nähe von Θ ausgedehnt werden, da Kristall I während den Messungen zerstört wurde und an Kristall II nur noch Kurven vom Typus (1) gefunden wurden. Gelegentlich treten auch bei diesen Hysteresisschleifen einige (2—5) kleine Barkhausen-Sprünge auf, die aber höchstens 0,5% der Gesamthöhe ausmachen.

Die Kristallfläche F , die bei Sättigung ungefähr eben ist, nimmt beim Durchlaufen der Kurven eine stetig wechselnde Gestalt an, die mit einer Hügellandschaft von 1—2 langsam wandernden und sich verändernden Hügeln verglichen werden könnte. Diese Verwerfungen sind genau wie bei den Kurven (1) nur dann reproduzierbar, wenn der Kristall zwischen den Messungen nie über Curietemperatur erwärmt wird.

Ein Vergleich der beiden Klassen zeigt, dass die Hysteresiskurven mit Barkhausensprünge breiter sind und ausgeprägteren Sättigungscharakter haben als die entsprechenden Kurven ohne Sprünge. Der Sättigungswert von x_1' ist bei beiden Klassen gleich.

VII. Deformation und Polarisation.

Die Funktion $x_1'(E, T)$ wird durch die Angabe der Hysteresisschleifen $x_1'(E)$ für $T = \text{const.}$ nur bis auf eine additive Temperaturfunktion $g(T)$ festgelegt. Die Messungen der Kurven $x_1'(T)$ für $E = \text{const.}$ werden uns die Möglichkeit geben, diese Grösse $g(T)$ zu bestimmen.

Wir legen an den Kristall ein festes elektrisches Feld E_3 und messen die Deformation bei laufender Temperatur nach der im 4. Abschnitt besprochenen Methode. In Fig. 9 ist $x_1'(T)$ aufgetragen für die Feldstärken $E = + 1000$ Volt/cm und $E = - 1000$ Volt/cm, ferner die thermische Ausdehnung des nackten Kristalls. Diese Messungen zeigen, dass die Länge des nackten Kristalls *exakt* das Mittel bildet aus den Längen der zur Sättigung in der $+x_3$ und $-x_3$ -Richtung polarisierten Kristalle:

$$x_1'(T) = \frac{1}{2} [x_1'(T, +1000 \text{ V/cm}) + x_1'(T, -1000 \text{ V/cm})]. \quad (13)$$

Unter der Annahme, dass der Kristall aus einzelnen gesättigten spontan polarisierten Elementarbezirken aufgebaut ist, folgt daraus, dass die mittlere Polarisation des nackten Kristalls

$$\overline{P} = \frac{1}{V} \int P_s dV = 0. \quad (14)$$

Die Funktion $g(T)$, die den Nullpunkt der Hysteresiskurve festlegt ist also mit der thermischen Deformation $x_1'(T)$ des nackten Kristalls identisch.

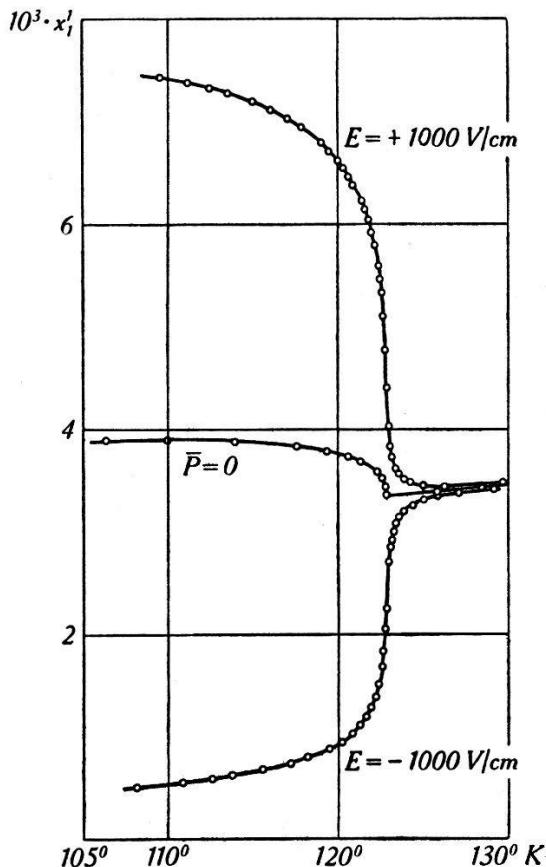


Fig. 9.

Deformation in Funktion der Temperatur. Parameter: elektr. Feld.

Aus diesen Messungen folgt weiter, dass Deformation und Polarisierung im Curiegebiet in temperaturunabhängiger Weise linear gekoppelt sind. Die Funktion

$$x_s(T) = \frac{1}{2} [x_1'(T, +1000 \text{ V/cm}) - x_1'(T, -1000 \text{ V/cm})], \quad (15)$$

die mit der aus den Hysteresiskurven (Fig. 7) erhaltenen Sättigungsdeformation bis auf ungefähr 2 % übereinstimmt, ist in Fig. 10 mit der spontanen Polarisierung P_s ¹¹⁾ verglichen (gestrichelte Kurve). Da die beiden Kurven denselben Temperaturverlauf haben, sind x_s und P_s durch die Beziehung

$$x_s = a \cdot P_s \quad (16)$$

verknüpft, in der a eine Konstante ist.

Die Deformation $u_1'(T, P_s) = x_1'(T, \pm 1000 \text{ V/cm})$ eines einzelnen Elementarbezirkes ist also nach (13), (15) und (16) gegeben durch

$$u_1'(T, P_s) = x_1'(T) + a P_s. \quad (17)$$

Der Gültigkeitsbereich der Gleichung (17), die die Kopplung zwischen Polarisation und Deformation eines Bezirkes beschreibt, lässt sich auf das Temperaturgebiet $T > \Theta$ ausdehnen. Zum Beweise schreiben wir die Grundgleichung (10) des reversiblen inversen Piezoeffektes in der Form

$$x_1'(T, E) = x_1'(T) + a' \cdot P_s$$

$$a' = -\frac{1}{2} \frac{d_{36}}{\varkappa_3} = a'(T).$$
(18)

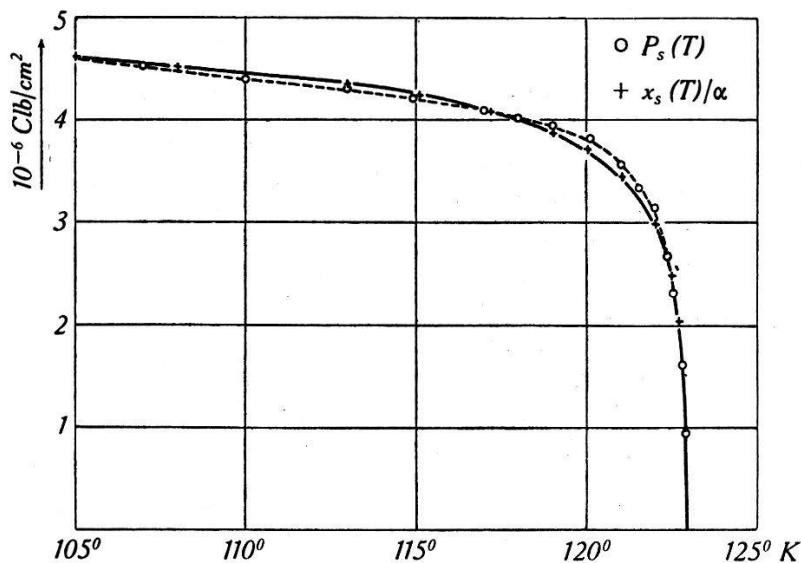


Fig. 10.

Sättigungsdeformation und spontane Polarisation in Funktion der abs. Temperatur.

Der aus $\varkappa_3(T)$ ¹³ und $d_{36}(T)$ (Abschnitt 5) berechnete Koeffizient a' ist eine annähernd lineare Funktion der Temperatur, die vom Werte $1,6 \cdot 10^{-7}$ cgs für $T = 280^0$ auf $2,35 \cdot 10^{-7}$ cgs für $T = 150^0$ steigt. a' ist also im Verhältnis zu $d_{36}(T)$ und $\varkappa_3(T)$, die von Zimmertemperatur bis zum Curiepunkt ungefähr um einen Faktor 1000 variieren, nur in geringem Masse temperaturabhängig. Der für das Curiegebiet definierte Koeffizient a hat im untersuchten Temperaturgebiet ($100^0 < T < 123^0$) den Wert $2,55 \pm 0,03 \cdot 10^{-7}$ cgs, stimmt also mit dem auf diese Temperaturen extrapolierten Koeffizienten a' des reversiblen Piezoeffektes überein. Damit ist gezeigt, dass Polarisation (resp. das innere Feld) und Deformation im ganzen untersuchten Temperaturbereich 100^0 bis 300^0 K in nahezu temperaturunabhängiger Weise linear gekoppelt sind. Die anomalen piezoelektrischen Eigenschaften des Kristalls lassen sich also vollständig auf das anomale dielektrische Verhalten zurück-

führen. Der Koeffizient a ist nun eine der gesuchten seltenen Grössen, welche ohne jede Unstetigkeit über die Curietemperatur hinweggehen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. P. SCHERRER für zahlreiche wertvolle Ratschläge, durch die die Ausführung dieser Arbeit wesentlich gefördert wurde. Dem Aluminiumfonds Neuhausen sind wir für Überlassung von Mitteln zu grossem Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis.

- 1) VOIGT, Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig, 1928.
- 2) SPITZER, Diss. Göttingen, 1938.
- 3) LÜDY, Zs. f. Phys. **113**, 302, 1939.
- 4) BANTLE und CAFLISCH, H.P.A. XVI, 325, 1943.
- 5) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen, Hw. II, 1229.
- 6) LÜDY, H.P.A. XV, 527, 1942.
- 7) EWALD, die optische Werkstatt.
- 8) SCOTT und BRICKWEDDE, Bur. Stand. J. Res. **6**, 401.
- 9) BANTLE, H.P.A. XV, 373, 1942.
- 10) ZWICKER und SCHERRER, H.P.A. Erscheint im nächsten Heft.
- 11) VON ARX und BANTLE, H.P.A. XVI, 211, 1943.
- 12) OSTERBERG und COOKSON, Phys. Rev. **51**, 1096, 1937.
- 13) BUSCH, H.P.A. XI, 269, 1938.

Zürich, Physikalisches Institut der E.T.H.