

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

Artikel: Elektrooptische Eigenschaften der seignette-elektrischen Kristalle KH₂PO₄ und KD₂PO₄
Autor: Zwicker, Benno / Scherrer, P.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-111510>

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: 17.01.2026

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

Elektrooptische Eigenschaften der seignette-elektrischen Kristalle KH_2PO_4 und KD_2PO_4

von Benno Zwicker und Paul Scherrer.

(14. VI. 1944.)

Zusammenfassung: An dem im tetragonalen System kristallisierenden seignette-elektrischen Kristallen KH_2PO_4 und KD_2PO_4 wird der Temperaturgang der natürlichen Doppelbrechnung und der Einfluss eines elektrischen Feldes auf die Doppelbrechung, also der Kerreffekt, gemessen.

Besonders interessant ist das optische Verhalten dieser Salze bei der Curie-temperatur und unterhalb derselben, wo mit dem Auftreten einer spontanen elektrischen Polarisation sich eine Anomalie der Doppelbrechung einstellt, die als „spontaner Kerreffekt“ gedeutet werden kann.

Die Phänomenologische Theorie für die Änderung der Doppelbrechung durch ein äusseres elektrisches Feld lässt einen linear mit der elektrischen Feldstärke anwachsenden Kerreffekt (Pockels) erwarten. Dieser lineare Effekt wird überlagert durch einen quadratisch mit der Feldstärke wachsenden piezodielektrischen Effekt (OSTERBERG und COOKSON). Im Curiegebiet zeigen die elektrooptischen Effekte Hysteresis, Sättigung und Remanenz. Auch ist namentlich das Verhalten des Koerzitivfeldes interessant. Die Hysteresiskurven zeigen grosse Barkhausen-sprünge.

Die theoretische Auswertung der Messungen zeigt, dass sich die optischen Anomalien in ihrer Temperaturabhängigkeit völlig auf das anomale Verhalten der elektrischen Polarisation bei diesen Substanzen zurückführen lassen: Aus optischen Messungen können z. B. der Temperaturverlauf der Dielektrizitätskonstanten, die anomale spezifische Wärme und andere Eigenschaften mehr in Übereinstimmung mit den experimentellen Angaben berechnet werden.

Optisch lässt sich auch, sehr viel besser als mit andern Methoden, das sog. „Einfrieren“ der elektrischen spontanen Polarisation mit abnehmender Temperatur verfolgen. Es zeigt sich, dass es eine kritische Temperatur gibt, unterhalb welcher die Koerzitivfeldstärke unstetig zu wachsen anfängt, so dass es bei sinkender Temperatur sehr bald unmöglich wird, die spontane Polarisation durch ein elektrisches Feld umzuklappen. Ein unterer Curiepunkt, wie er bei Seignettesalz existiert, kann auch optisch bei den beiden untersuchten Substanzen nicht festgestellt werden.

I. Einleitung.

Das Kaliumphosphat (primäres) KH_2PO_4 und damit sein Isotop KD_2PO_4 gehören zu den Seignette-elektrischen Substanzen¹⁾, die dadurch definiert sind, dass sie in einem gewissen Temperaturgebiet eine spontan auftretende elektrische Polarisation besitzen. Die kritischen Temperaturen, bei welchen diese spontane Polarisation entsteht oder verschwindet, werden analog wie beim Ferromagnetismus mit Curiepunkten bezeichnet. Der wesentliche Unterschied zum Seignettesalz besteht darin, dass die am Curiepunkt eingetretene spontane Polarisation bei tieferen Temperaturen nicht mehr verschwindet und dass von einem Einfrieren der Polarisation gesprochen werden muss. Der Kristall ist dann als pyroelektrisch zu bezeichnen.

Mit dem Auftreten der spontanen Polarisation sind Unstetigkeiten der physikalischen Eigenschaften verbunden, wie sie unter anderem bei der Piezoelektrizität²⁾³⁾, der Dielektrizität¹⁾⁴⁾, der spezifischen Wärme⁴⁾⁵⁾ und der Elastizität⁶⁾ gemessen wurden.

Das leichte⁷⁾ und das schwere⁸⁾⁴⁾ Kaliumphosphat, KH_2PO_4 und KD_2PO_4 , kristallisieren tetragonal (Hemiedrie mit Spiegelachse). Da sich glasklare Einkristalle züchten lassen, besteht die Möglichkeit, diese Salze auch auf ihr optisches Verhalten hin zu untersuchen (vorläufige Mitteilung⁹⁾), wie es POCKELS¹⁰⁾, VALASEK¹¹⁾ und MUELLER¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾ beim Seignettesalz getan haben.

1. Einfluss eines äusseren elektrischen Feldes auf das Indexellipsoid.

Für das Folgende ist es zweckmässig, vom Indexellipsoid auszugehen, das ganz allgemein, bezogen auf die optischen Symmetriearchsen (a_i), die Form hat:

$$\sum_{i=1}^3 \frac{a_i^2}{n_i^2} = 1 \quad (n_i = \text{Hauptbrechungsindices})$$

Ein zweites, beliebiges, rechtwinkliges, raumfestes Rechtssystem a_i' sei gegeben durch das Schema der Richtungskosinus α_{ik} . Die in dieses System transformierte Gleichung des Indexellipsoids lautet:

$$\sum_{i,k=1}^3 \frac{a_i' a_k'}{n_{ik}^2} = 1 \quad (1)$$

Die 6 optischen Parameter $n_{ik} = n_{ki}$ berechnen sich zu

$$\frac{1}{n_{ik}^2} = \sum_{l=1}^3 \frac{\alpha_{li} \alpha_{lk}}{n_l^2}$$

und umgekehrt gilt für die Hauptbrechungsindices

$$\frac{1}{n_i^2} = \sum_{i,k}^3 \frac{\alpha_{li} \alpha_{lk}}{n_{ik}^2}$$

Durch ein äusseres elektrisches Feld E werden die optischen Eigenschaften des Kristalls verändert, was sich nach POCKELS¹⁰⁾ formal in einer Änderung der Parameter n_{ik} äussert. Diese zieht eine Änderung der Lage des optischen Symmetriearchsensystems (a_i) und damit auch der Hauptbrechungsindices n_i nach sich. POCKELS setzt für die geänderten Grössen $1/n_{ik}^2$ bei Kristallen ohne Inversionszentrum, zu denen auch KH_2PO_4 gehört, homogene lineare Funktionen der Feldstärkekomponenten (E_i) an. Für die neuen optischen Parameter v_{ik} setzt man also

$$\frac{1}{v_{ik}^2} = \frac{1}{n_{ik}^2} + \sum_{l=1}^3 e_{ik,l} E_l$$

Nimmt man speziell das System a_i' so an, dass es sich mit dem ursprünglichen optischen Symmetriearchsensystem a_i deckt, so geben die 18 phänomenologisch eingeführten Koeffizienten $e_{ik,l}$ in einfacher Weise die optische Wirkung eines äusseren elektrischen Feldes auf den Kristall an. Man nennt sie darum die elektrooptischen Konstanten des Kristalls. Sie sind experimentell aber nicht direkt bestimmbar, denn ein äusseres elektrisches Feld erzeugt elastische Deformationen zufolge des Piezoeffektes und der Elektrostriktion, die ihrerseits die Doppelbrechung beeinflussen. Für den elastooptischen Effekt gilt nach POCKELS, wenn wir mit x_n die elastischen Deformationen bezeichnen

$$\frac{1}{v_{ik}^2} = \frac{1}{n_{ik}^2} + \sum_{n=1}^6 p_{ik,n} x_n \quad (p_{ik,n} = \text{elastooptische Konstanten})$$

Für das Experiment ist es am zweckmässigsten, die mechanischen Kräfte X_m und die elektrischen Felder E_l als freie Variablen einzuführen, da dann die entsprechenden Koeffizienten direkt gemessen werden können, indem man den Kristall entweder nur äussern mechanischen Kräften oder nur elektrischen Feldern aussetzt.

Die Formel für die Deformation in einem elastischen Körper, der zugleich piezoelektrisch ist, lautet nach OSTERBERG und COOKSON¹⁵⁾

$$x_n = \sum_{m=1}^6 s_{nm} X_m + \sum_{l=1}^3 d_{ln} E_l + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^3 \sum_{j=1}^3 g_{lj,n} E_l E_j$$

Damit erhalten wir für die geänderten optischen Parameter v_{ik}

$$\begin{aligned} \frac{1}{v_{ik}^2} &= \frac{1}{n_{ik}^2} + \sum_{m=1}^6 \cdot \sum_{n=1}^6 p_{ik,n} s_{nm} \cdot X_m + \sum_{l=1}^3 \left(e_{ik,l} + \sum_{n=1}^6 p_{ik,n} d_{ln} \right) \cdot E_l \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^3 \sum_{j=1}^3 \cdot \sum_{n=1}^6 p_{ik,n} g_{lj,n} \cdot E_l E_j \\ \frac{1}{v_{ik}^2} &= \frac{1}{n_{ik}^2} + \sum_{m=1}^6 q_{ik,m} X_m + \sum_{l=1}^3 f_{ik,l} E_l + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^3 \sum_{j=1}^3 h_{ik,lj} E_l E_j \quad (2) \end{aligned}$$

$$q_{ik,m} = q_{hm} = 36 \text{ piezooptische Konstanten} = \sum_{n=1}^6 p_{ik,n} s_{nm}$$

$$f_{ik,l} = f_{hl} = 18 \text{ elektrooptische Moduln} = e_{ik,l} + \sum_{n=1}^6 p_{ik,n} d_{ln} \quad (\text{erster Ordnung})$$

$$h_{ik,lj} = h_{ht} = 36 \text{ elektrooptische Moduln} = \sum_{n=1}^6 p_{ik,n} g_{lj,n} \quad (\text{zweiter Ordnung})$$

Die Doppelindices ik und lj lassen sich je durch einen einzigen h bzw. t ersetzen durch die folgende Zuordnung:

$$\begin{array}{cccccccccc} t, h = 1 & 2 & 3 & 4 & 4 & 5 & 5 & 6 & 6 \\ l, i = 1 & 2 & 3 & 3 & 2 & 3 & 1 & 2 & 1 \\ j, k = 1 & 2 & 3 & 2 & 3 & 1 & 3 & 1 & 2 \end{array}$$

Um nun das Indexellipsoid unter dem Einfluss äusserer Kräfte und elektrischer Felder zu erhalten, hat man einfach in Gleichung (1) an Stelle der $1/n_{ik}^2$ die $1/v_{ik}^2$ aus Gleichung (2) zu setzen.

Im Folgenden wollen wir uns auf den Fall des Kaliumphosphates spezialisieren, das nur äusseren elektrischen Feldern, aber keinen mechanischen Kräften ausgesetzt ist. Hier haben die Koeffizientenschemata folgende Form:

$$\|f_{hl}\| = \begin{matrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \|h_{ht}\| = \begin{matrix} h_{11} & h_{12} & h_{13} & 0 & 0 & 0 \\ h_{12} & h_{11} & h_{13} & 0 & 0 & 0 \\ h_{31} & h_{31} & h_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & h_{44} & 0 & 0 \\ 0 & f_{41} & 0 & 0 & 0 & h_{44} \\ 0 & 0 & f_{63} & 0 & 0 & h_{66} \end{matrix}$$

Beziehen wir das Indexellipsoid auf die kristallographischen Hauptachsen, und berücksichtigen wir ferner, dass die Kristalle ohne

äusseren Einfluss optisch einachsig sind, also $n_{11} = n_{22} = n_1$, $n_{33} = n_3$ und $n_{ik} = 0$ für $i \neq k$, so erhalten wir für dessen Gleichung

$$\frac{a_1^2 + a_2^2}{n_1^2} + \frac{a_3^2}{n_3^2} + \sum_{i,k=1}^3 a_i a_k \left[\sum_{l=1}^3 f_{ik,l} E_l + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^3 \sum_{j=1}^3 h_{ik,lj} E_l E_j \right] = 1$$

oder ausführlich, wobei wir die kristallographischen Achsen statt mit a_i nun mit a, b, c bezeichnen:

$$\begin{aligned} & + a^2 (1/n_1^2 + \frac{1}{2} (h_{11} E_a^2 + h_{12} E_b^2 + h_{13} E_c^2)) \\ & + b^2 (1/n_1^2 + \frac{1}{2} (h_{12} E_a^2 + h_{11} E_b^2 + h_{13} E_c^2)) \\ & + c^2 (1/n_3^2 + \frac{1}{2} (h_{31} E_a^2 + h_{32} E_b^2 + h_{33} E_c^2)) \\ & + 2bc(f_{41} E_a + h_{44} E_b E_c) + 2ca(f_{41} E_b + h_{44} E_c E_a) \\ & + 2ab(f_{63} E_c + h_{66} E_a E_b) = 1 \end{aligned} \quad (3)$$

Es wird sich zeigen, dass es genügt, das Indexellipsoid nur unter Berücksichtigung der elektrooptischen Moduln erster Ordnung zu diskutieren, da diese in erster Linie die beobachteten Effekte wiedergeben. Die elektrooptischen Moduln zweiter Ordnung treten nur in der Nähe der Curietemperatur merklich hervor. In diesem Sinn vereinfacht lautet das Indexellipsoid:

$$\frac{a^2 + b^2}{n_1^2} + \frac{c^2}{n_3^2} + 2f_{41}(bE_a + aE_b)c + 2f_{63}abE_c = 1. \quad (4)$$

a) *Äusseres Feld in Richtung der c-Achse.* $E_a = E_b = 0$.

Dieser Fall interessiert uns ganz besonders, denn in der c -Richtung verhält sich Kaliumphosphat elektrisch anomal. Unter dem Einfluss von E_c wird der Kristall optisch zweiachsig, denn das Indexellipsoid ist 3-achsig. Die Hauptachsenrichtungen sind die c -Achse und die Winkelhalbierenden a' (110) und b' (110) der kristallographischen a -Achsen. Die optischen Achsen fallen entweder in die a' , c oder die b', c -Ebene, je nach dem Vorzeichen von E_c . Bezieht man die Gleichung des Indexellipsoides auf seine Hauptachsen, so erhält man

$$\frac{a'^2}{n_1^2} (1 + f_{63} E_c n_1^2) + \frac{b'^2}{n_1^2} (1 - f_{63} E_c n_1^2) + \frac{c^2}{n_3^2} = 1$$

Die Achsenabschnitte des deformierten Indexellipsoides auf die kristallographischen Achsen bleiben dieselben wie ohne äusseres Feld, nämlich n_1 , n_1 und n_3 .

Lässt man parallel a polarisiertes *Licht in Richtung der c-Achse* (longitudinaler Effekt) durch den Kristall hindurchtreten, so wird die gesuchte Doppelbrechung, die sich experimentell in einer

Phasenverschiebung der beiden in den Hauptachsenrichtungen (a' , b') schwingenden Wellen äussert,

$$n_{a'} - n_{b'} = n_1 \left[\frac{1}{\sqrt{1 + f_{63} E_c n_1^2}} - \frac{1}{\sqrt{1 - f_{63} E_c n_1^2}} \right]$$

Da $f_{63} E_c n_1^2$ in allen Fällen etwas Kleines ist, können wir obigen Ausdruck entwickeln und erhalten für die beobachtbare Doppelbrechung in erster Näherung:

$$\underline{n_{a'} - n_{b'}} = \underline{n_1^3 f_{63} E_c} \quad (5)$$

Wie man sofort sieht, ist für beliebig polarisiertes, *parallel a* einfallendes *Licht* nichts anderes als die natürliche Doppelbrechung $n_3 - n_1 = \Delta_0$ zu erwarten.

Für *parallel a'* einfallendes *Licht* (transversaler Effekt) erhalten wir, wenn wir wieder nach $n_1^2 f_{63} E_c$ entwickeln,

$$n_c - n_{b'} = \Delta_0 - \frac{1}{2} n_1^3 f_{63} E_c \quad (6)$$

Es ist also eine nur halb so starke Feldabhängigkeit der Doppelbrechung gegenüber dem Longitudinaleffekt zu erwarten.

Analog ergibt sich für parallel b' einfallendes Licht

$$n_c - n_{a'} = \Delta_0 + \frac{1}{2} n_1^3 f_{63} E_c.$$

b) *Äusseres Feld in Richtung der a-Achse.* $E_b = E_c = 0$.

Auch in diesem Fall bleiben die Achsenabschnitte auf den kristallographischen Achsen unverändert. Wieder wird der Kristall optisch zweiachsig. Die Achsen liegen in der Ebene $a = 0$; die eine ist identisch mit der alten optischen Achse ($= c$), die andere schliesst mit ihr den Winkel 2φ ein.

Aus der Gleichung des Indexellipsoids lässt sich sofort schliessen, dass für *einfallendes Licht parallel c* keine, und für *einfallendes Licht parallel b* nur die natürliche Doppelbrechung Δ_0 zu erwarten ist.

Die grösstmögliche Feldabhängigkeit der Doppelbrechung ergibt sich für *parallel a einfallendes Licht*. Die Hauptachsen $b''c''$ der massgebenden Schnittellipse ($a = 0$) sind aus ihrer ursprünglichen Lage (parallel b und c) um den Winkel φ herausgedreht. Wegen der Kleinheit von $f_{41} E_a$ können wir wieder entwickeln und erhalten

$$\varphi = \frac{f_{41} E_a n_1^2 n_3^2}{(n_3^2 - n_1^2)}$$

*

und für die beobachtbare Doppelbrechung

$$n_{b''} - n_{c''} = \Delta_0 + \frac{n_1^2 n_3^2 (n_3^3 + n_1^3) f_{41}^2 E_a^2}{2 (n_3^2 - n_1^2)} \quad (7)$$

Da sich die beiden Hauptbrechungsindizes mit der Temperatur verschieden stark ändern, ist auch eine Temperaturabhängigkeit der Doppelbrechung Δ_0 ohne Feld zu erwarten.

II. Messapparatur.

a) *Thermostat.* Da der Curiepunkt von KH_2PO_4 bei -150°C liegt und zudem die Messergebnisse stark temperaturabhängig sind, muss die Temperatur des zu untersuchenden Kristalls vom Siedepunkt der flüssigen Luft bis Zimmertemperatur stabilisiert werden können. Wir verwendeten deshalb einen Flüssigkeitskryostaten, wie er von A. VAN LAMMEREN¹⁶⁾ beschrieben wurde. Die eigentliche Stabilisierung geschah mittelst einer Toulon-Schaltung¹⁷⁾, ähnlich wie bei LÜDY⁶⁾. Auf diese Art konnten wir ohne Schwierigkeit jede Temperatur zwischen 95°K und 300°K eine Stunde lang auf $0,02^\circ$ konstant halten. Der Verbrauch an flüssiger Luft betrug zum einmaligen Abkühlen der ganzen Apparatur auf 120°K etwa 5 Liter, bei Dauerbetrieb auf dieser Temperatur ca. 200 g/Std.

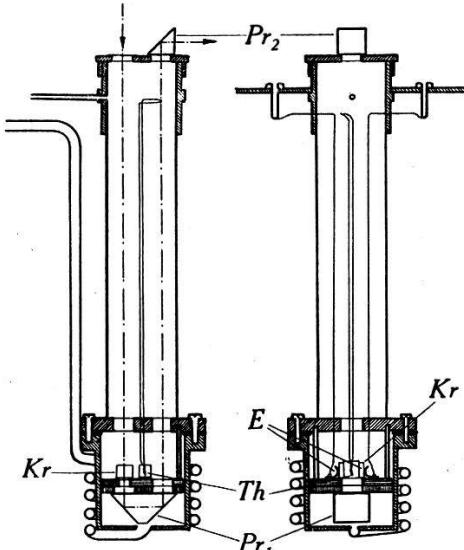


Fig. 1.
Messgefäß.

Kr: Kristall; Th: Thermoelement; E: Elektroden; Pr_i: Glasprismen.

b) *Messgefäß.* Der Kopf des Messgefäßes (Fig. 1) enthält die beiden Öffnungen für den Ein- und Austritt des Lichtes, zwei Elektrodenzuführungen und den Eintritt eines Thermoelementes. Ein Stahlrohr der Wandstärke 0,05 cm hält den untern Teil des

Gefässes mit dem eigentlichen Messraum. Unten in diesen Teil mündet ein spiralförmiges Kupferrohr, durch das vorgekühlte und getrocknete Gase (N_2 oder H_2) eingeleitet werden können. Die Zuleitung von aussen besteht aus Neusilber, um den Kälteverlust möglichst klein zu halten. Der verschliessbare Messraum ist abgedichtet mit einem Bleiring. Der Tisch für die Messobjekte besteht aus zwei Cibaniplatten, durch 3 von oben kommende Stützen gehalten. Auf der untern Platte ist über die Durchtrittsöffnungen für das Licht ein genau 180° ablenkendes Glasprisma mit 4 Bronzefedern befestigt. Das Prisma lässt sich fein justieren durch unter den Haltefedern angebrachte Exzenterscheibchen. Die obere Cibaniplatte können wir so für verschieden grosse Kristalle auswechseln, ohne dass die Einstellung des Prismas verändert wird. Auf der oberen Cibaniplatte, über einer kreisrunden Lichtdurchtrittsöffnung ruht der zu untersuchende Kristall. Die Elektrodenzuleitungen in der Form weicher Bronzefedern bilden zugleich auch die Kristallhalterung. Es wurde darauf geachtet, dass dabei der mechanische Druck minimal war. Der Tisch lässt sich um zwei zueinander senkrechte, horizontale Achsen drehen, indem nämlich die 3 Stützen verschieden tief in den Deckel des Messraumes eingeschraubt werden können.

Die Lötstelle des Kupfer-Konstanten-Thermoelementes haben wir in einen ungefähr gleich grossen Kristall, wie den zu Untersuchenden, eingekittet, um ein Nachhinken der Temperatur bei Laufendmessungen zufolge der grossen Anomalie der spezifischen Wärme am Curiepunkt und damit Fehler in der Temperaturmessung möglichst auszuschalten. Die Elektrodenzuleitungen und das Thermoelement bestehen aus zwei Kupfer bzw. einem Kupfer und einem Konstantandraht von je 0,01 cm Dicke, isoliert mit einer dünnen Seidenfadenwicklung. Zudem haben wir jeden dieser Drähte in eine dünne Glaskapillare eingezogen, um eine möglichst gute Isolation durch das Messgefäß bis an den Messort zu haben.

Die Thermospannung des Thermoelementes wurde mit einem Kompensationsapparat gemessen, wobei ein empfindliches Galvanometer (ca. 10^{-9} Amp/mm, m) als Nullinstrument diente. Die absolute Genauigkeit der Temperaturmessung beträgt etwa $\pm 0,3^\circ$. Die relative Genauigkeit dagegen ist sehr viel grösser, nämlich $\pm 0,01^\circ$, also ungefähr so gross wie die erreichte Stabilisierung.

Einige Kurven, die als einzige Variable die Temperatur enthalten, wurden bei laufender Temperatur (2° pro Std.) gemessen und nachträglich korrigiert, indem das Nachhinken des Kristalls gegenüber der gemessenen Temperatur experimentell bestimmt

wurde (maximal $0,1^{\circ}$ bei einer Änderung der Temperatur von 1° pro Std.).

Um ein Beschlagen mit H_2O des oberen Teiles des Messgefäßes zu verhindern, mussten das Prisma, das Deckglas beim Lichteintritt und die beiden Elektrodenbuchsen (Isolation) dauernd mit getrockneter Pressluft angeblasen werden.

c) *Optische Anordnung.* Prinzipiell haben wir einfach die gesuchte Doppelbrechungsänderung in der Form einer Phasenverschiebung, d. h. die Elliptizität des aus dem Kristall austretenden Lichtes mit einem Babinet-Kompensator gemessen. Wesentlich an

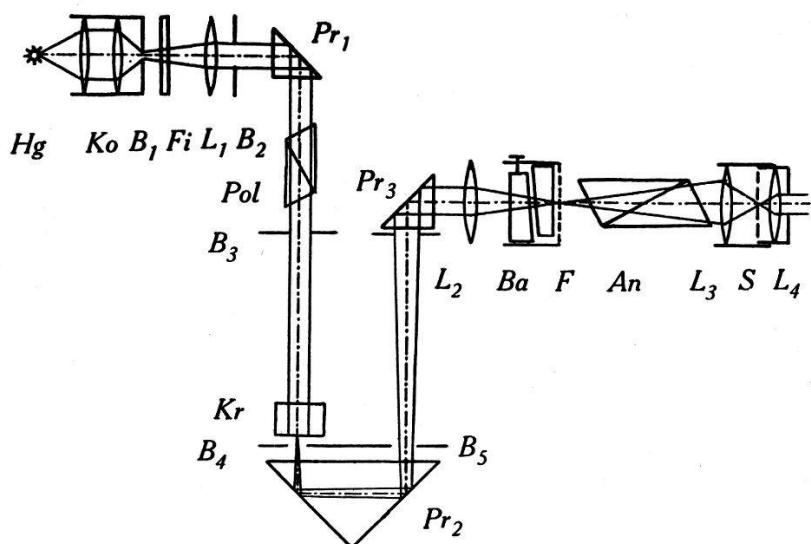


Fig. 2.
Schema der optischen Anordnung.

Hg: Quecksilberdampflampe; *Ko:* Kondensor; *Bi:* Blenden;
Fi: Grünfilter ($= 5460,7 \text{ \AA}$); *Li:* Linsen; *Pr_i:* Glasprismen; *Pol:* Polarisator;
Kr: Kristall; *Ba:* Babinet-Kompensator; *F:* Fadenkreuz des Babinet-Kompensator; *An:* Analysator; *S:* Skala des Beobachtungsfernrohres.

der Anordnung (Fig. 2) ist, dass dem Auge sowohl die Skala des Beobachtungsfernrohres, als auch das Fadenkreuz des Kompensators und die Kristalloberfläche scharf erscheinen.

Mit dem Kompensator lassen sich nur Gangunterschiede von wenigen Wellenlängen messen. Da aber die beobachteten Effekte an KH_2PO_4 und KD_2PO_4 vielfach Gangunterschiede von über 100 Wellenlängen hervorriefen, haben wir die zu untersuchenden Kristalle um den Bruchteil eines Grades keilförmig hergestellt. Wir beobachteten so eine Anzahl paralleler Interferenzstreifen. Eine Doppelbrechungsänderung des Kristalls äusserte sich jetzt in einer Streifenverschiebung, die bequem zu messen war.

Die erreichte Genauigkeit beträgt $\pm 0,04 \lambda$. Die Δn -Messung ist also für dicke Kristalle genauer, weil die beobachtbaren Effekte proportional der Kristalldicke sind.

d) *Kristalle und Elektroden.* Die Messstücke wurden aus gezüchteten Einkristallen in der vorgeschriebenen Orientierung herausgesägt und auf einer Kristallschleifmaschine nach WÜLFLING¹⁸⁾ geschliffen. Für die Messungen eigneten sich besonders gut Kristalle mit einem Keilwinkel von 20'—40', was bei Kristallwürfeln von etwa 1 cm³ 3—6 Interferenzstreifen im Gesichtsfeld des Beobachtungsfernrohres entspricht. Für unsere Untersuchungen war die Politur der Kristalle von grösster Wichtigkeit.

Die verschiedenen gemessenen KH_2PO_4 Kristalle hatten Kantenlängen von minimal 0,65 cm bis maximal 1,56 cm. Die Flächen waren orientiert $\perp c$ und entweder $\perp a$ und $\perp b$ oder $\perp a'$ und $\perp b'$. Der uns zur Verfügung stehende KD_2PO_4 -Kristall war c, a', b' -orientiert und hatte ungefähr die Ausmasse 0,40; 0,22; 0,26 cm. Bei allen untersuchten Kristallen handelte es sich um vollkommen glasklare und fehlerfreie Stücke ohne Wachstumsstörungen.

Die Elektroden bestanden in allen Fällen aus im Vakuum aufgedampften Goldschichten von ca. 600 Å Dicke. Da zur Messung des Longitudinaleffektes Licht in der Richtung des angelegten Feldes hindurchgeschickt werden muss, haben wir die entsprechenden Kristallflächen halbdurchlässig vergoldet. Die Schichtdicke betrug etwa 20 Å. Durch Messen der Kapazität vergewisserten wir uns, dass die elektrische Spannung am ganzen Kristall lag.

III. Messergebnisse.

1. Temperaturgang der Doppelbrechung und spontaner Kerr-Effekt von KH_2PO_4 und KD_2PO_4 .

KH_2PO_4 -Kristalle sind optisch negativ einachsig. Die beiden Hauptbrechungsindices betragen für die *D*-Linien des Na bei 15° C¹⁹⁾ $n_1 = n_2 = 1,5095$ und $n_3 = 1,4684$. Die Grösse der Doppelbrechung ($n_3 - n_1 = -0,0411$) liegt zwischen derjenigen von Kalkspat (0,1721) und Quarz (0,0091). Der Versuch die Brechungsindices von KD_2PO_4 zu bestimmen, musste aufgegeben werden, weil nur sehr wenig und äusserst kleine Versuchsstücke zur Verfügung standen, die ohnehin keine genauen Werte gegeben hätten. Ihre Kenntnis ist für unsere Messungen nicht von Bedeutung.

Die Doppelbrechung nimmt bei beiden Kristallen, wie übrigens auch beim Quarz mit sinkender Temperatur zu. Wie aus den

Kurven (Fig. 3 und 4) ersichtlich ist, ändert sich die Doppelbrechung am Curiepunkt plötzlich stark („spontaner Kerreffekt“). Die

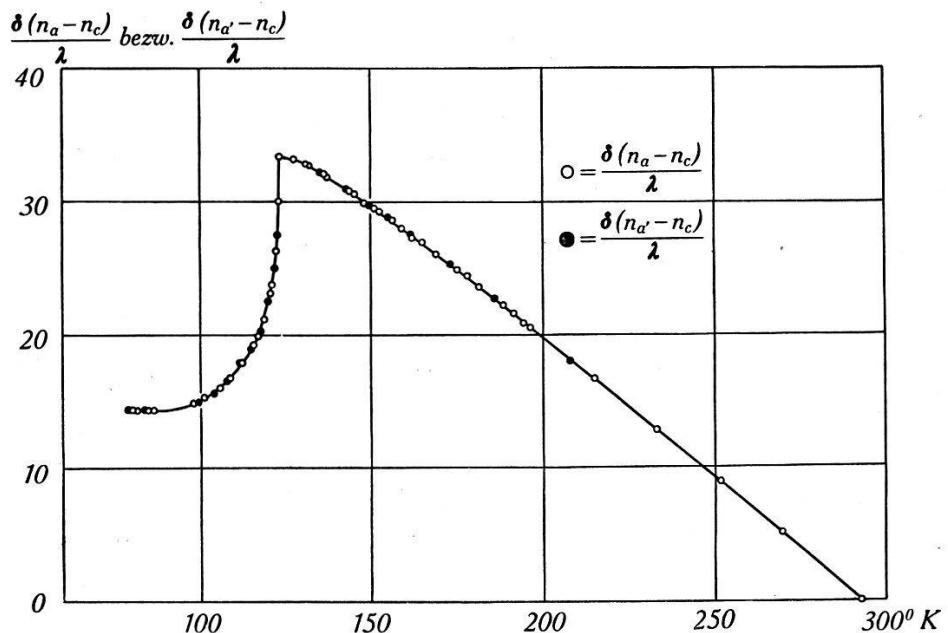


Fig. 3.

Temperaturgang der Doppelbrechung von KH_2PO_4 (spontaner Kerreffekt).
Licht $\parallel b$ [010] bzw. $\parallel b'$ [110]

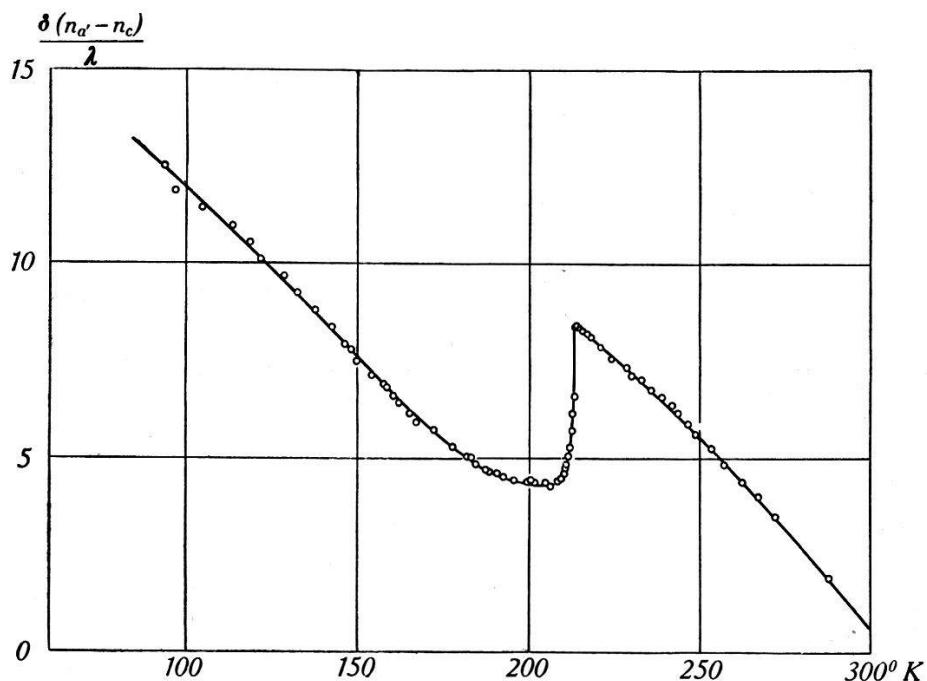


Fig. 4.

Temperaturgang der Doppelbrechung von KD_2PO_4 (spontaner Kerreffekt). Licht
 $\parallel b'$ [110]

Messungen an KH_2PO_4 stimmen gut mit den früher von BANTLE, BUSCH, LAUTERBURG und SCHERRER²⁰) veröffentlichten überein.

Der Temperaturgang ist bei KH_2PO_4 etwa zweimal so gross, der Sprung am Curiepunkt sogar rund 5mal grösser als bei KD_2PO_4 . Bemerkenswert ist noch, dass bei dem von BANTLE⁴⁾ bei 158°K angenommenen „unteren Curiepunkt“ unsere Messkurve für KD_2PO_4 vollkommen glatt verläuft.

Alle Kristalle, die übrigens elektrisch isoliert aufgestellt waren, ergaben die gleichen, reproduzierbaren Kurven. Das Licht wurde sowohl $\parallel a$ als auch $\parallel b$ und $\parallel b'$ durch den Kristall hindurchgeschickt. Die entsprechenden Kurven decken sich genau. Daraus können wir schliessen, dass das Indexellipsoid rotationssymmetrisch, der isolierte Kristall also über das ganze betrachtete Temperaturgebiet optisch einachsig bleibt.

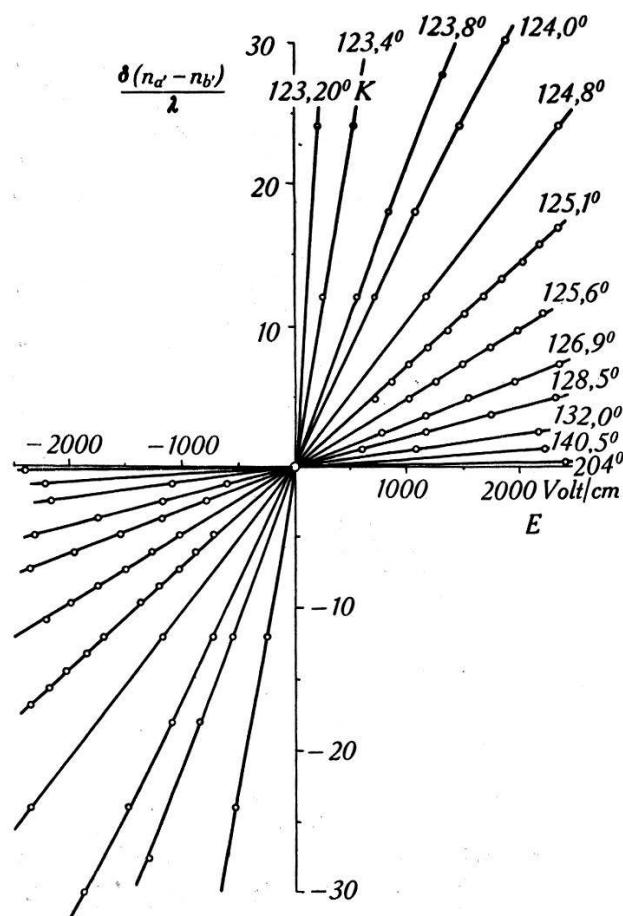


Fig. 5.
Linearer elektrooptischer Effekt von KH_2PO_4 (longitudinal).
 $T > \Theta$. $E \parallel c$ -Achse [001]; Licht $\parallel c$ -Achse [001]

Für Licht $\parallel c$ -Achse konnten wir keine Doppelbrechung feststellen, was umgekehrt den Schluss zulässt, dass die Desorientierung der Kristallpräparate in bezug auf diese Richtung $30'$ nicht übersteigt. Beim Unterschreiten der Curietemperatur Θ wird der Kristall in der c -Richtung plötzlich an verschiedenen Stellen ver-

schieden stark undurchsichtig. Interferenzstreifen sind keine mehr zu sehen. Das Muster, das einer Ätzfigur nicht unähnlich sieht, verschwindet wieder beim Erwärmen über den Curiepunkt. Es handelt sich hier um Erscheinungen, die mit der Existenz von Elementarbezirken engsten Zusammenhang haben²¹⁾. (Siehe auch S. 368.)

2. Linearer elektrooptischer Effekt für $T > \Theta$.

Es handelt sich hier um die Versuche zu den Gleichungen (5) und (6), den Longitudinaleffekt für KH_2PO_4 (Fig. 5) und den Transversaleffekt für KH_2PO_4 (Fig. 6) und KD_2PO_4 (Fig. 7). Bei Zim-

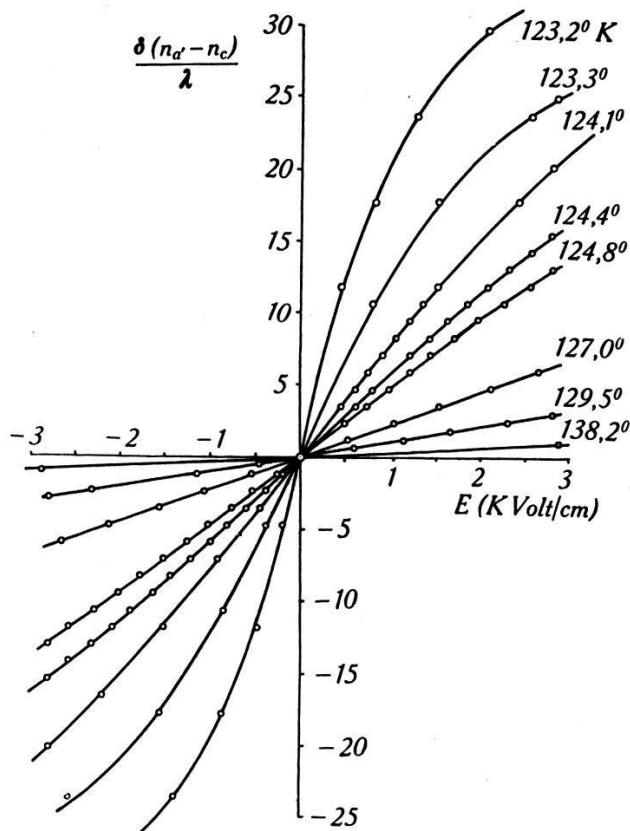


Fig. 6.
Linearer elektrooptischer Effekt von KH_2PO_4 (transversal).
 $T > \Theta$; $E \parallel c$ -Achse [001]; Licht $\parallel b'$ [110].

mertemperatur ist der Effekt gerade noch messbar, wird mit sinkender Temperatur grösser und steigt unmittelbar oberhalb des Curiepunktes sehr stark an. Man sieht, dass auch bei grossen Effekten die abgeleiteten Gleichungen in erster Näherung gelten. Da der Longitudinaleffekt nichts Neues bringt, haben wir ihn an KD_2PO_4 nicht gemessen.

Die Doppelbrechung $n_a - n_c$ wurde ebenfalls auf eine Feldabhängigkeit hin untersucht; erst unmittelbar beim Curiepunkt

liess sie sich messbar beeinflussen, doch so wenig, dass dieser Betrag wahrscheinlich auf eine Fehlorientierung der Fläche $\perp a$ von ca. $30'$ zurückzuführen ist.

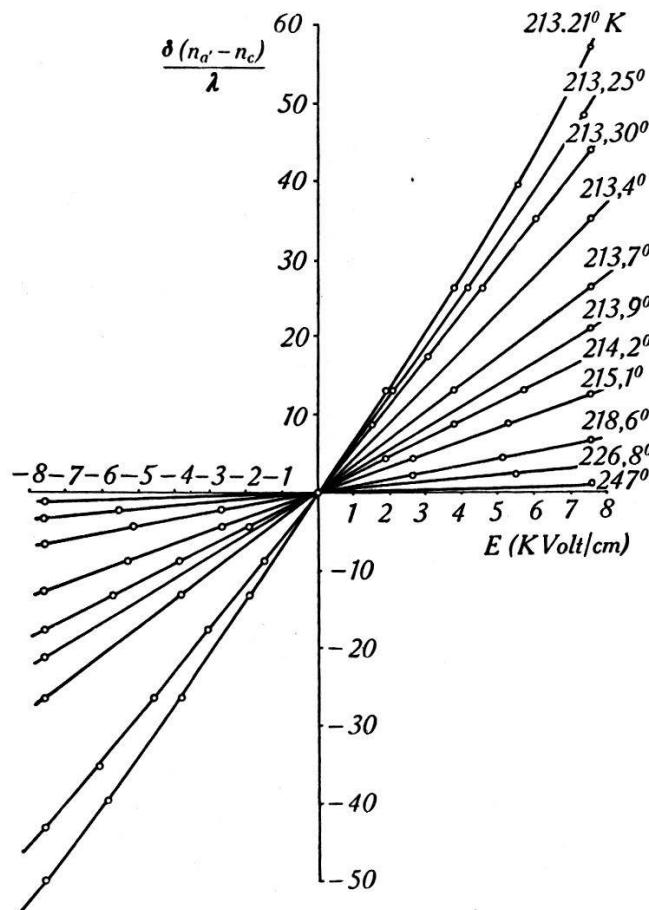


Fig. 7.

Linearer elektrooptischer Effekt von KD_2PO_4 (transversal).

$T > \Theta$; $E \parallel c$ -Achse [001], Licht $\parallel b'$ [110].

3. Elektrooptische Hysteresis für $T < \Theta$.

An die Stelle des linearen elektrooptischen Effektes tritt im Curiegebiet eine elektrooptische Hysteresis. Auffallend ist der treppenförmige Verlauf bei beiden Salzen. Fig. 8 zeigt die Hysteresis, wie wir sie bei 3 aufeinanderfolgenden Umläufen für KH_2PO_4 bei konstanter Temperatur gemessen haben. Man sieht sofort, dass die Sprünge und damit die ganzen Kurven statistischen Schwankungen unterworfen sind; immerhin ist eine gewisse Ähnlichkeit der Kurven unverkennbar. Letztere geht verloren, wenn man den Kristall zwischen den einzelnen Umläufen über den Curiepunkt erwärmt.

Da bei KD_2PO_4 der Curiepunkt verhältnismässig hoch (213°K) liegt, konnten wir hier die entsprechenden Messungen über ein

grosses Temperaturgebiet ausführen. In der letzten Kurve von Fig. 9 ist zum Vergleich der Grössenordnung noch der lineare Effekt unmittelbar oberhalb des Curiepunktes eingezeichnet.

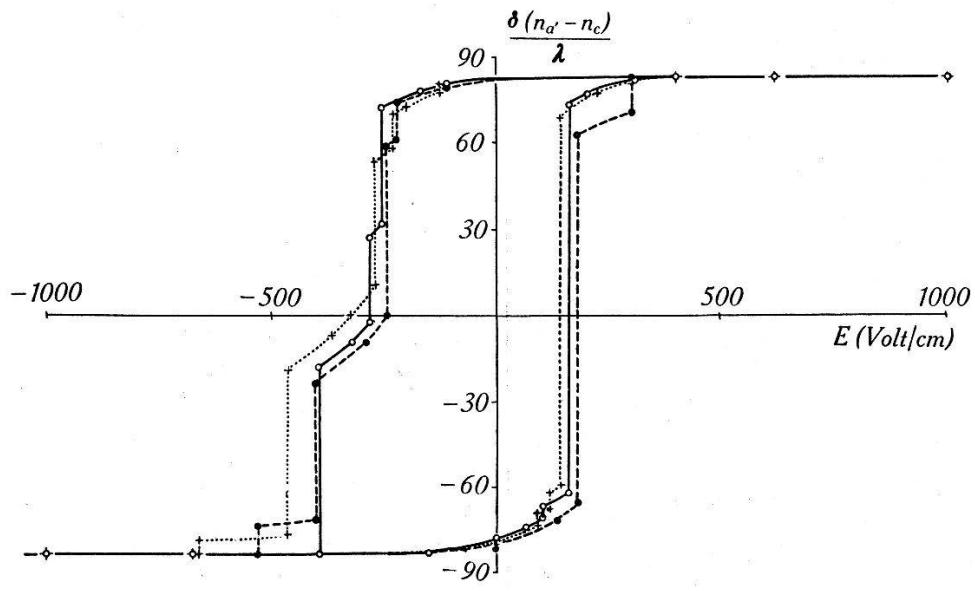


Fig. 8.

Elektrooptische Hysteresis von KH_2PO_4 bei 121°K (drei aufeinanderfolgende Umläufe).

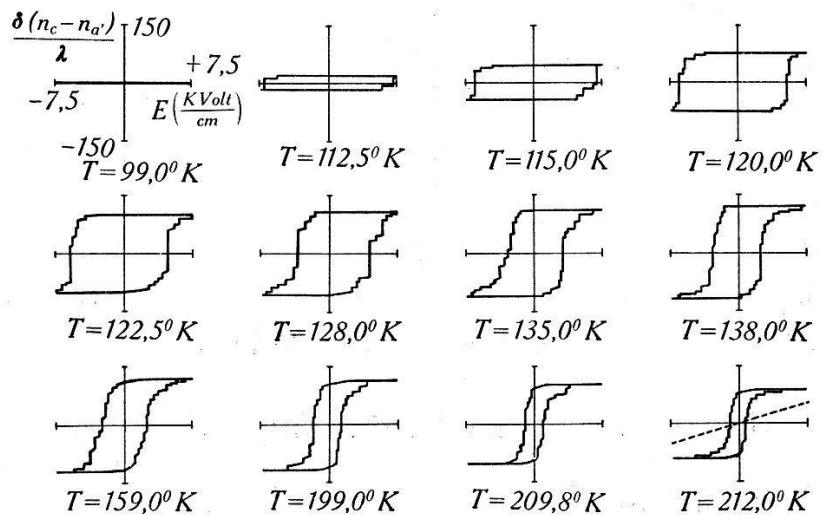


Fig. 9.

Elektrooptische Hysteresis von KD_2PO_4 bei verschiedenen Temperaturen.
 $E \parallel c$ -Achse [001]; Licht $\parallel b'$ [110]; $\lambda = 5460,7 \text{ \AA}$

4. Elektrooptischer Effekt als Funktion der Temperatur.

Wir lassen jetzt das elektrische Feld am Kristall konstant und variieren die Temperatur. Oberhalb des Curiepunktes messen wir einfach den gewöhnlichen Temperaturgang mit überlagertem Transversaleffekt. Am Curiepunkt nimmt die Doppelbrechnung weiter stark zu, bzw. ab, die Kurven verschiedener Feldstärken mit

gleichem Vorzeichen vereinigen sich und streben einem Grenzwert zu. Interessant ist, dass bei beiden Salzen sich das Mittel aus den Kurven *A* und *B* (Fig 10 und 11) genau mit dem spontanen Kerr-effekt deckt. Die mittlere Kurve entspricht also der Feldstärke $E_c = 0$. Dagegen genügen schon Feldstärken von wenigen Volt um zu erreichen, dass die Doppelbrechung des Kristalls beim langsamem Abkühlen entweder die Kurve *A* oder *B* durchläuft.

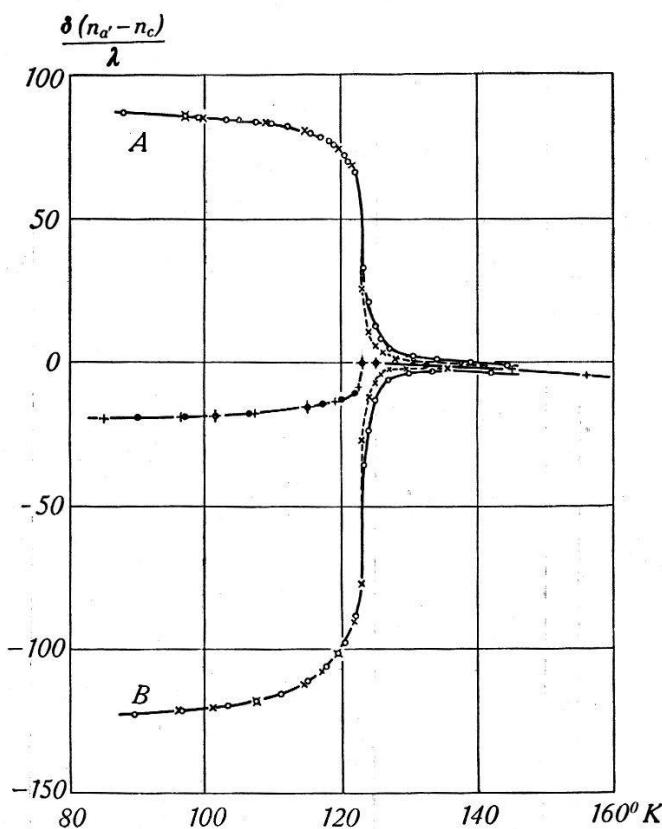


Fig. 10.

Transversaler elektrooptischer Effekt von KH_2PO_4

$E \parallel c$ -Achse [001] Licht $\parallel b'$ [110]

A o—o—o + 3000 Volt. cm^{-1} B o—o—o - 3000 Volt. cm^{-1}

$\times \dots \times \dots \times \pm 1500$ Volt. cm^{-1}

$+-+ -+$ spontaner Kerr-effekt $\cdots \cdots \cdots \left(\frac{A + B}{2} \right)$

Zu den Kurven von KD_2PO_4 ist noch zu erwähnen, dass keinerlei Anzeichen eines „unteren Curiepunktes“ wie beim Seignettesalz festzustellen sind.

Analoge Messungen mit Lichtdurchtritt durch den Kristall parallel *a* ergeben, wie nach der Theorie zu erwarten ist, nur den spontanen Kerr-effekt.

IV. Diskussion.

1. Elektrooptische Moduln.

Ein Mass für den elektrooptischen Modul f_{63} bei einer bestimmten Temperatur ist die Steilheit der entsprechenden $\frac{\delta n}{\lambda} (E)$ -Kurve im Nullpunkt. In Fig. 12 sind die aus den Messungen nach den Gleichungen (5) und (6) berechneten Werte aufgezeichnet. Die Be-

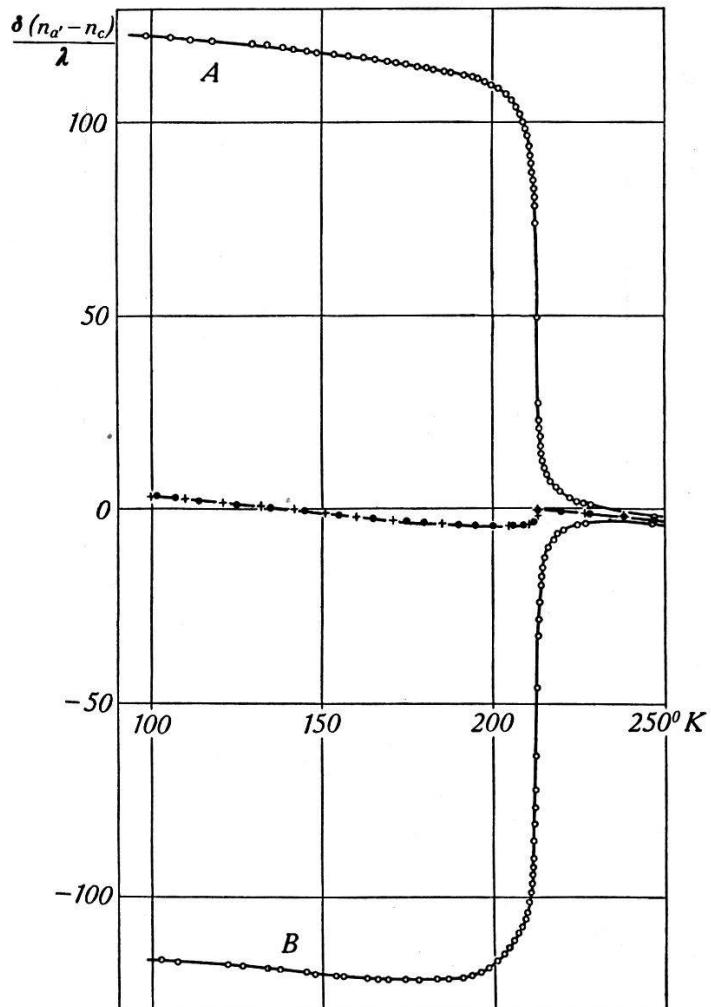


Fig. 11.

Transversaler elektrooptischer Effekt von KD_2PO_4 . $E \parallel c$ -Achse [001]; Licht $\parallel b'$ [110].

A o—o—o + 7300 Volt. cm^{-1} B o—o—o - 7300 Volt. cm^{-1}
 $+---+$ spontaner Kerreffekt $- - - - \frac{A+B}{2}$

rechnungen für KH_2PO_4 aus dem Transversal- und dem Longitudinaleffekt stimmen sehr gut überein, obwohl die Messungen an verschiedenen Kristallexemplaren vorgenommen wurden. Der wahrscheinliche Fehler ist bei hohen Temperaturen, der Kleinheit des Effektes wegen, verhältnismässig gross. In der Gegend des Curie-

punktes ist er nur noch durch die Ungenauigkeit der Spannungsmessung bestimmt.

Der Einwand, dass dieser grosse Effekt durch eine piezoelektrische Deformation des Kristalls hervorgerufen sein könnte, ist nicht stichhaltig, da wie eine Abschätzung zeigt, eine solche Verfälschung höchstens 2% des beobachteten Effektes ausmachen kann.

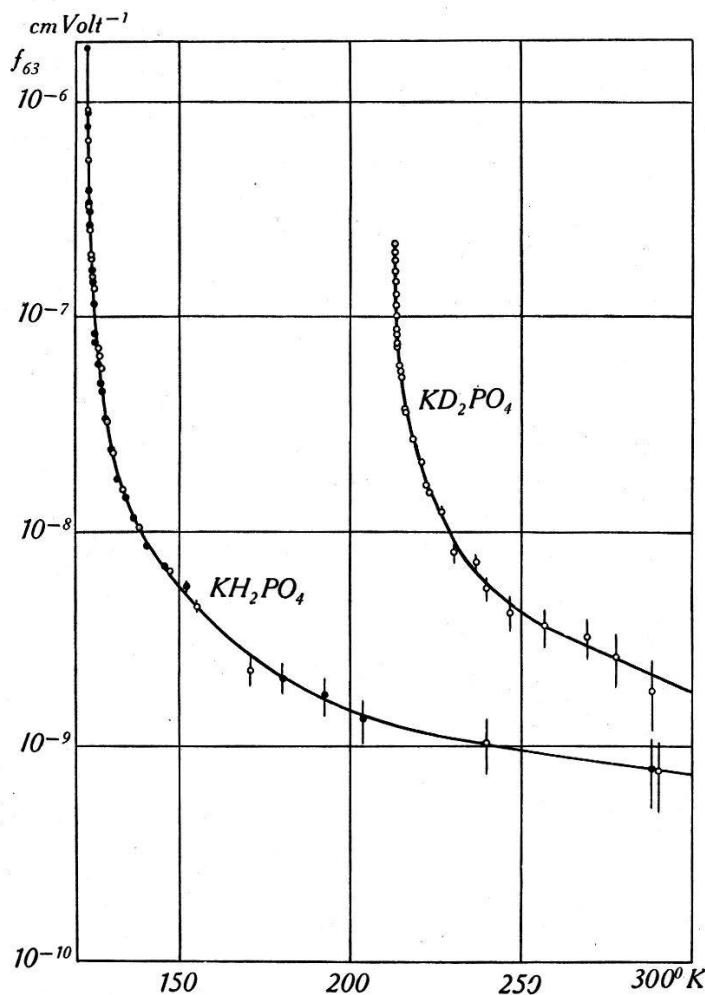


Fig. 12.

Elektrooptischer Modul f_{63} von KH_2PO_4 und KD_2PO_4 .

○—○—○ f_{63} aus transversalem Effekt •—•—• f_{63} aus longitudinalem Effekt

Der elektrooptische Modul f_{41} konnte mit unserer Versuchsanordnung nicht bestimmt werden. Wäre nämlich f_{41} sogar gleich gross wie f_{63} bei Zimmertemperatur, so müsste man bei einem Kristall von 1 cm Dicke und 3000 Volt/cm eine Interferenzstreifenverschiebung von $2 \cdot 10^{-5}$ nachweisen (Gleichung (17)), was unterhalb der Empfindlichkeit unserer Anordnung liegt. Wahrscheinlich wäre es leichter, den Winkel φ der optischen Achsen, als eine Doppelbrechungsänderung von 10^{-9} zu messen.

Auf Grund all dieser Messungen fanden wir es naheliegend, den elektrooptischen Effekt statt proportional der Feldstärke, proportional den durch das Feld induzierten elektrischen Momenten zu setzen. Sie unterscheiden sich von den entsprechenden Feldkomponenten durch die Faktoren $(\epsilon_i - 1)/4 \pi$ ($i = 1, 2, 3$). Diese Annahme scheint vernünftiger, weil primär sicher die Polarisation des Kristallgitters auf das Licht einwirkt und nicht ein äusseres elektrisches Feld. Die starke Temperaturabhängigkeit unseres Effektes ist durch die starke Temperaturabhängigkeit der Polarisation bedingt. Der elektrooptische Modul f'_{63} ist jetzt, wo die Polarisation als Variable benutzt wird, zu ersetzen durch

$$f'_{63} = \frac{4 \pi \cdot f_{63}}{\epsilon_c - 1}$$

Diese neuen, auch beim Durchlaufen der Curietemperatur praktisch nicht mehr temperaturabhängigen Moduln haben folgende Werte:

$$\text{KH}_2\text{PO}_4: \quad f'_{63} = 2,09 \cdot 10^{-7} \text{ CGS}$$

$$\text{KD}_2\text{PO}_4: \quad f'_{63} = 1,39 \cdot 10^{-7} \text{ CGS}$$

$$\text{Seignettesalz:} \quad f'_{41} = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ CGS (POCKELS)}$$

$$\text{Quarz:} \quad f'_{11} = 4,9 \cdot 10^{-9} \text{ CGS (POCKELS)}$$

$$f'_{41} = 2,0 \cdot 10^{-9} \text{ CGS (POCKELS)}$$

Hier fällt auf, dass die elektrooptischen Moduln seignettelektrischer Stoffe etwa 10^2 mal grösser sind als diejenigen gewöhnlicher Stoffe, also ähnlich wie beim Kerreffekt von Flüssigkeiten, wo die Kerrkonstanten von Dipolflüssigkeiten (Nitrobenzol, Nitrotoluol) auch ungefähr 10^2 mal grösser sind als bei gewöhnlichen Flüssigkeiten.

2. Temperaturgang der Dielektrizitätskonstanten.

Durch unsere Annahme $\Delta n = \alpha \cdot P_c$ können wir jetzt aus dem linearen elektrooptischen Effekt die Dielektrizitätskonstante ϵ_c berechnen

$$\epsilon_c = 1 + \frac{2 \pi n_1^2 \cdot f_{63}}{\alpha}$$

Wir bestimmen die Konstante α dadurch, dass wir bei irgend einer Temperatur die DK der Salze messen. Wir verwenden zu diesem Zweck bekannte DK -Werte, so für KH_2PO_4 den von BUSCH¹⁾ gemessenen Wert bei 132°K und für KD_2PO_4 den von BANTLE³⁾ bestimmten Wert bei 230°K . Die nun aus optischen

Messungen berechnete DK als Funktion der Temperatur stimmt für beide Salze gut mit den aus elektrischen Messungen erhaltenen DK überein (Fig. 13). Einzig für hohe Temperaturen sind die errechneten DK etwas zu klein. Der Grund hiefür liegt möglicherweise darin, dass bei der Änderung der Doppelbrechung durch die Änderung der Polarisation in erster Linie nur die „Dipol“-Polaris

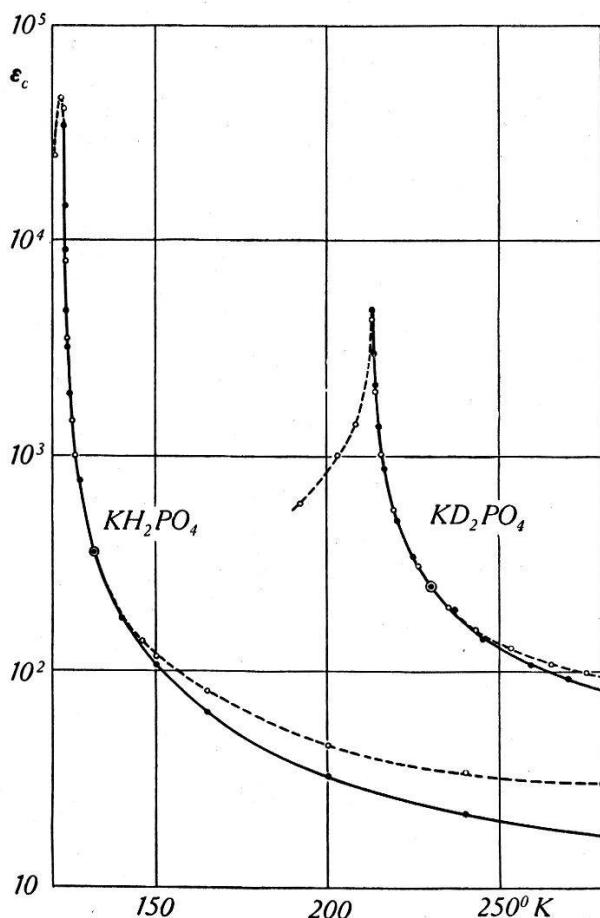


Fig. 13.

Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten E_c .

- KH_2PO_4 o—o—o gemessen von BUSCH (800 sec $^{-1}$, 200 Volt cm $^{-1}$)
 ——•—• berechnet aus elektroopt. Effekt (stat.)
 KD_2PO_4 c—o—o gemessen von BANTLE (1000 sec $^{-1}$, 40 Volt cm $^{-1}$)
 •—•—• berechnet auselektroopt. Effekt (stat.)

sation ohne die „Untergrund“-Polarisation gemessen wird. Diese Vermutung wird ferner gestützt durch die experimentellen Tatsachen, dass die f'_{ik} der seignettelektrischen Kristalle 100mal grösser sind als bei andern Stoffen und dass die reziproke Suszeptibilität ($(1/x_c$ proportional $1/f_{63}$) als Temperaturfunktion praktisch eine Gerade ist, wie es nach dem Curie-Weiss'schen Gesetz zu erwarten wäre (Fig. 14).

3. Verlauf der spontanen Polarisation.

Unterhalb der Curietemperatur zeigt die Doppelbrechung Hysteresis und Sättigung und wir können aus unseren Messungen durch den oben verwendeten Ansatz auf die spontane Polarisation,

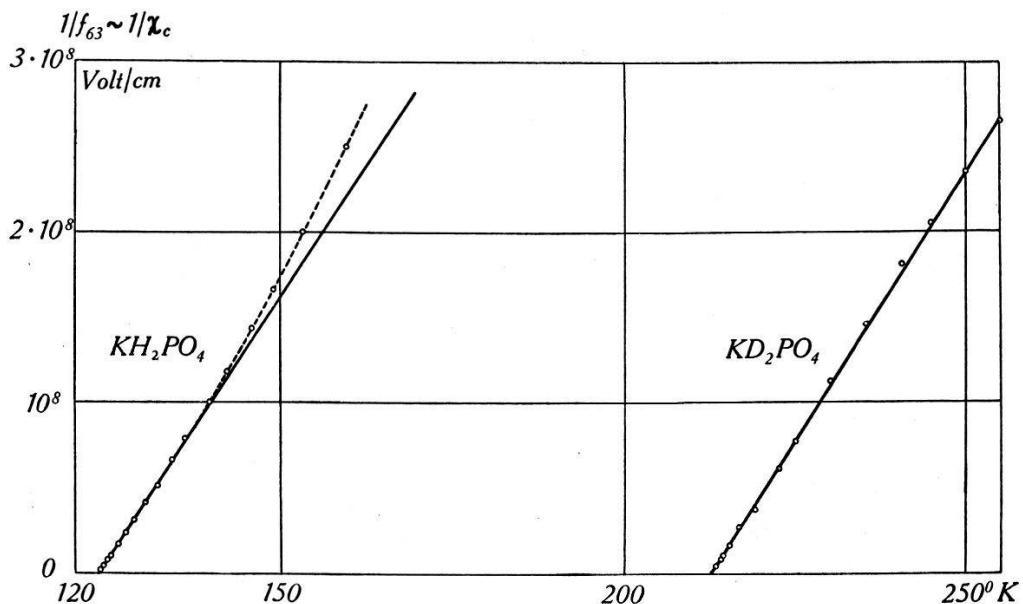


Fig. 14.

Temperaturverlauf der reziproken Suszeptibilität (aus elektroopt. Effekt).

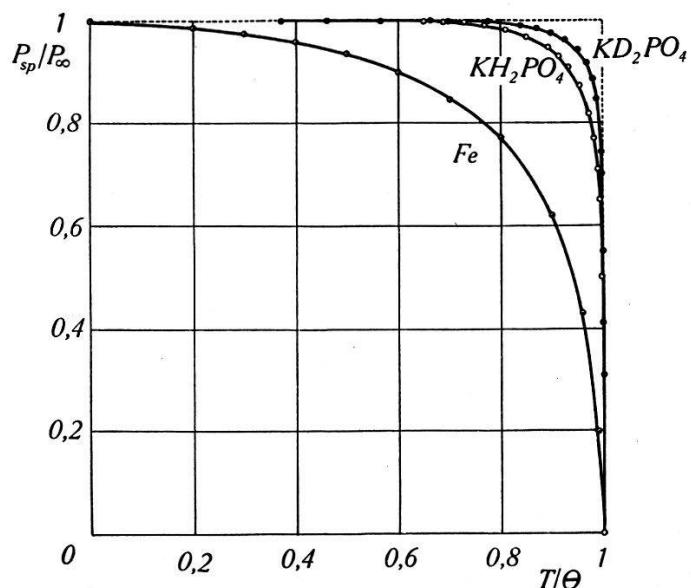


Fig. 15.

Temperaturgang der spontanen Polarisation von Fe, KH_2PO_4 und KD_2PO_4 .

• Fe (Langevin) o KH_2PO_4 • KD_2PO_4 Slater

Koerzitivfeld usw. schliessen. Fig. 15 stellt die von uns optisch bestimmte spontane Polarisation der beiden Salze als Funktion von T/Θ dar. Auffallend ist die im Grunde genommen starke Abweichung der seignette-elektrischen Kristalle vom ferromagnetischen

Verhalten (Fe), die spontane Polarisation steigt am Curiepunkt sehr viel steiler an und erreicht bald den Grenzwert $P_{s, \max}$. Der sehr steile Verlauf von P_s am Curiepunkt spricht vielleicht für die Theorie von SLATER²²⁾, welche eine durch den Piezoeffekt verzögerte Umwandlung erster Art vorschlägt.

Was die absoluten Werte der Polarisation betrifft, so stimmen sie bei KH_2PO_4 ungefähr mit den elektrischen Messungen überein. Bei KD_2PO_4 erhalten wir einen beinahe doppelt so grossen Wert, wie ihn BANTLE⁴⁾ aus Messungen bei 50 Hertz ermittelte. Der Grund liegt in der verzögerten Entstehung der Polarisation bei KD_2PO_4 beim Anlegen eines Feldes. Experimente zeigen, dass auch der von uns beobachtete optische Effekt diese zeitliche Verzögerung aufweist. Warum die Relaxationszeiten beim leichten und schweren Kaliumphosphat verschieden sind, ist unbekannt. Dem KD_2PO_4 -Kristall wird demnach schon bei 50 Hertz nicht mehr die nötige Zeit gegeben, seine Polarisation voll auszubilden.

Bemerkenswert ist auch, dass die optisch bestimmte spontane Polarisation bei tieferen Temperaturen bestehen bleibt und nicht die geringsten Anzeichen dafür vorhanden sind, dass das seignette-elektrische Gebiet durch eine untere Curietemperatur abgeschlossen würde wie beim Seignettesalz.

4. Anomalie der spezifischen Wärme.

Die zusätzliche spezifische Wärme ΔC eines Körpers lässt sich thermodynamisch aus dem Temperaturverlauf der spontanen Polarisation berechnen. Es gilt²³⁾:

$$\Delta C = -\frac{1}{2} f \frac{d P_s^2}{d T} \quad f = \text{Lorentzfaktor.} \quad (8)$$

Die gesamte Wärmemenge Q , die wir zum Zerstören der spontanen Polarisation dem Kristall zuführen müssen, ergibt sich durch Integration zu

$$Q = \frac{1}{2} f P_{s, \max}^2.$$

Wenn wir die von BANTLE³⁾ gemessenen Q -Werte und die von uns optisch bestimmten Sättigungswerte $P_{s, \max}$ benutzen, erhalten wir für die Lorentzfaktoren $f = 0,33$ für KH_2PO_4 und $f = 0,20$ für KD_2PO_4 . Wegen des oben erwähnten Relaxationseffektes sind unsere Werte kleiner als die von BANTLE bestimmten.

Aus unseren optischen Messungen können wir nun auch den Verlauf von P_s sehr genau ermitteln und haben jetzt mit Gleichung (8) ein sehr empfindliches Mittel, unseren Ansatz auf seine Rich-

tigkeit hin zu prüfen. Die Resultate (Fig. 16) sind überraschend gut bei KH_2PO_4 . Auch die Übereinstimmung bei KD_2PO_4 ist als gut zu bezeichnen, wenn man bedenkt, dass die kompliziertere Messkurve BANTLE's davon herröhrt, dass er zwei aus verschiedenen Zuchten stammende Kristalle mit etwas verschiedenen Curie-punkten zusammen gemessen hat.

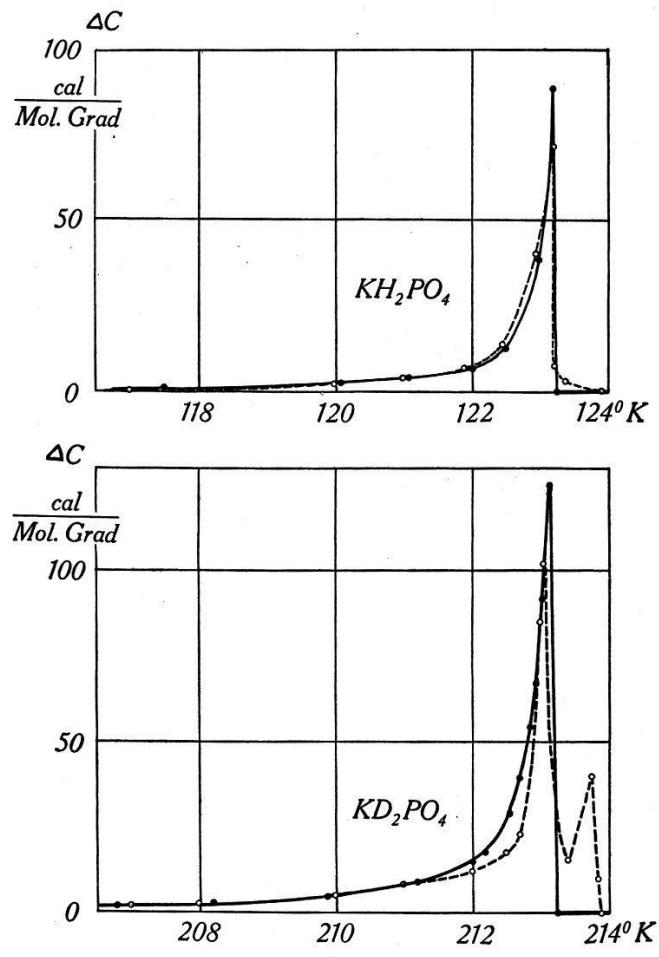


Fig. 16.

Anomalie der spezifischen Wärme.

- theoretisch (aus opt. Messungen)
- ...○...○ experimentell (nach BANTLE)

5. Hysteresis. „Einfrieren der Polarisation“.

Das Auffallendste bei unseren Hysteresiskurven ist wohl ihre Treppenform, und man ist versucht, diese den Barkhausensprüngen zuzuschreiben. Es müssen also auch hier einheitlich polarisierte Elementarbezirke vorhanden sein. Weil wir optisch beobachten, muss die Grösse dieser auf einmal umklappenden Bereiche direkt sichtbar werden. Nach unseren Beobachtungen ist ihre Grösse im Gegensatz zum Eisen makroskopisch, bei KH_2PO_4 bis $3 \cdot 3 \cdot 3$ mm, bei KD_2PO_4 ca. 1 mm^3 , quaderförmig, Begrenzungen orientiert

parallel den kristallographischen Hauptachsen a , a , c . Ferner zeigt sich, dass ihre Anzahl grösser wird, bei abnehmender Ausdehnung des Kristalles in der c -Richtung.

Interessant ist ferner, dass bei jedem Sprung beim Durchlaufen der Hysteresiskurve die Spannung am Kristall für einen Moment zusammenfällt und zwar je nach beobachteter Sprunggrösse bis 300 Volt. Aus unserer elektrischen Schaltung können wir auf eine plötzlich frei werdende elektrische Ladung bis zu ca. 2500 CGS schliessen. Auch das zwingt die Folgerung auf, dass die Polarisation Bereichsweise umklappt und dabei die entsprechende Ladung an der Oberfläche senkrecht c frei wird.

Dass in früheren Arbeiten keine solchen Beobachtungen aufgezeichnet sind, liegt wohl daran, dass diese Autoren die Hysteresiskurven nicht statisch gemessen haben. In der Tat verschwanden auch bei uns, wegen der grossen Relaxation, die Sprünge bei den Hysteresiskurven schon bei wenigen Umelektrisierungen pro Minute. Dabei werden die Kurven auch breiter, d. h. das Koerzitivfeld wird grösser.

Nach diesem experimentellen Befund wurde an unserem Institut nochmals die Untersuchung der elektrischen Hysteresis aufgegriffen und es gelang von ARX²⁴⁾ bei statischer Messung, ebenfalls die Treppenform der Hysteresiskurven nachzuweisen.

Die Tatsache, dass bei unseren Kurven der Sättigungsast horizontal ist, deutet wieder darauf hin, wie schon oben vermutet, dass wir optisch nur die „Dipol“-Polarisation ohne Untergrund messen.

Die für die Hysteresiserscheinungen interessanten Daten sind für KD_2PO_4 in Fig. 17 als Funktion der Temperatur dargestellt. Oben ist die Sättigungspolarisation aufgetragen, wie sie aus Fig. 11 ausgewertet wurde und dazu im gleichen Maßstabe diejenige Polarisation P_u , die sich mit 7500 Volt/cm umklappen lässt. Wie zu erwarten, decken sich die Werte für hohe Temperaturen. Bei 140^0 K beginnt sich aber eine Abweichung bemerkbar zu machen, die wir als den Beginn des „Einfrierens“ der Polarisation bezeichnen möchten. Das P_u fällt mit abnehmender Temperatur immer rascher bis auf 0 ab. Bei 110^0 K können wir mit einer Feldstärke von 7,5 KV/cm die Polarisation nicht mehr beeinflussen, sie ist „eingefroren“.

In der mittleren Kurve von Fig. 17 ist der Temperaturgang der Koerzitivfeldstärke E_k aufgetragen. Diese Grösse ist gleich der halben Breite der Hysteresiskurven, die übrigens bei einer bestimmten Temperatur überall gleich breit sind. Interessant ist hier, dass wieder bei der selben Temperatur, bei welcher das Einfrieren der Dipole beginnt (140^0 K), eine Unstetigkeit auftritt. Dass hier die

Koerzitivfeldstärke plötzlich so stark ansteigt, möchten wir wiederum dem beginnenden Einfrieren der Dipole zuschreiben.

Die Hysteresisverluste zeigen natürlich ein ganz ähnliches Verhalten. Die aus den optischen Messungen berechneten Hysteresisverluste bleiben unter den eigentlichen Verlusten zurück von dem Moment an, wo wir nicht mehr die ganze Polarisation umklappen können. Die Kurve steigt zwar anfänglich noch etwas an, fällt dann aber rasch auf null. Die wahren Verluste, dargestellt durch $4 P_s E_k$,

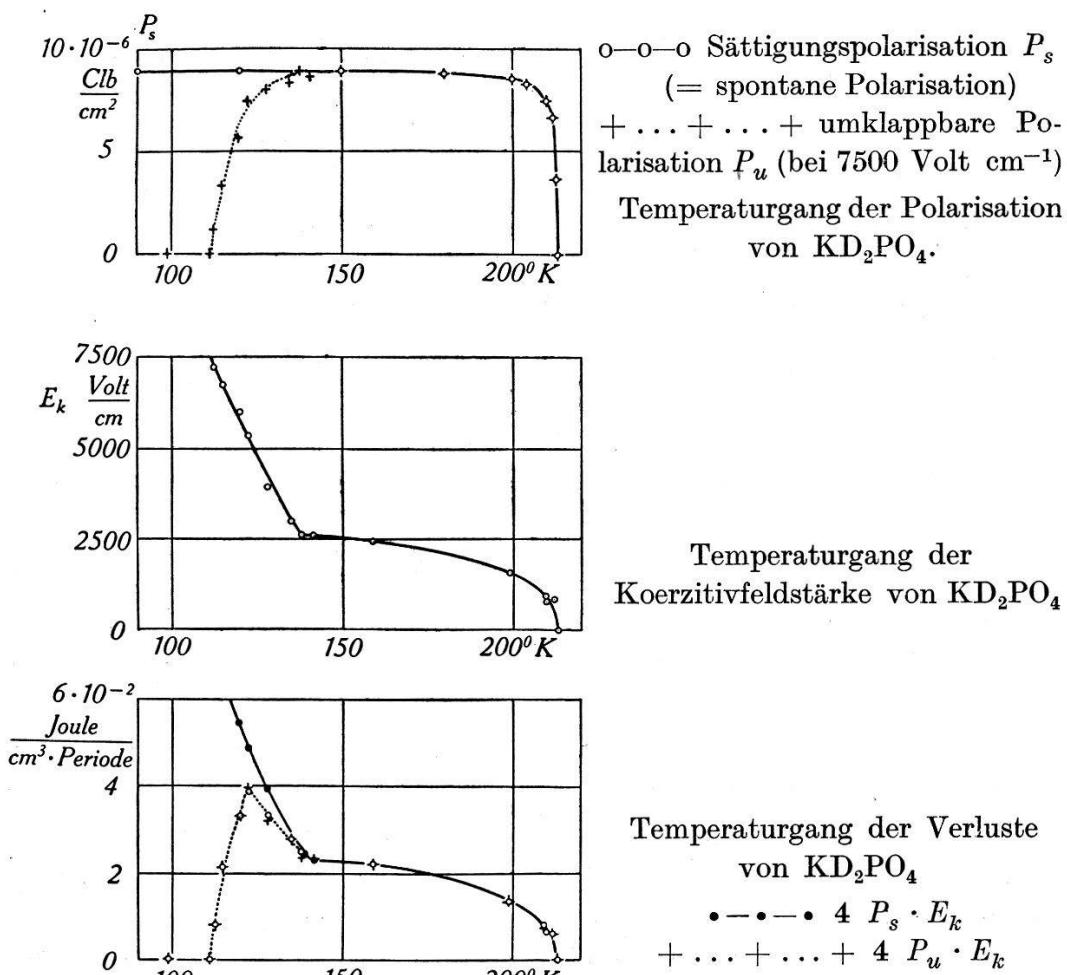


Fig. 17.

steigen aber wie das Koerzitivfeld unterhalb der kritischen Temperatur plötzlich an.

Diese Resultate sind in einem Punkt von denen BANTLE's⁴⁾ wesentlich verschieden, nämlich darin, dass wir bei allen diskutierten Grössen kein Minimum bei 200°K finden. Da BANTLE mit 50 Hertz, wir aber statisch gemessen haben, ist der Grund wieder in der endlichen Einstellungsgeschwindigkeit der Polarisation zu suchen. Diese ist, wie zu erwarten, ausserdem temperaturabhängig.

Trotzdem zeigen BANTLE's Hysteresisaufnahmen ein beginnendes Einfrieren bei ungefähr der gleichen Temperatur.

Eine Auswertung der von BUSCH und GANZ²⁵⁾ gemessenen Hysteresiskurven führt zu ganz analogen Resultaten für KH_2PO_4 . Aus ihren Messungen schliessen wir auf eine kritische Temperatur von 80^0 K für KH_2PO_4 und von 82^0 K für KH_2AsO_4 ($\Theta = 96,5^0\text{ K}$). Die Dipolpolarisationen sind bei diesen Salzen eingefroren bei ca. 55^0 K (KH_2PO_4) bzw. 68^0 K (KH_2AsO_4).

Die interessierenden Daten für KH_2PO_4 sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

	KH_2PO_4	KD_2PO_4
Maximale spontane Polarisation P_s, max in C/cm^2	$5,25 \cdot 10^{-6}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$
nach BANTLE ⁴⁾	$4,95 \cdot 10^{-6}$	$4,83 \cdot 10^{-6}$
Lorentzfaktor f	0,33	0,20
nach BANTLE ⁴⁾	0,37	0,68
nach BUSCH ¹⁾	0,42	
Curietemperatur in ^0K	123,2	213,2
nach BANTLE ⁴⁾	123,0	213,1
Beginn des Einfrierens der Dipole in ^0K	~ 85	139
nach BANTLE ⁴⁾	—	~ 145
nach BUSCH und GANZ ²⁵⁾	80	—
Maximaler Wert der $DK \varepsilon_c$ bei Θ . .	$3,5 \cdot 10^4$	$4,7 \cdot 10^3$
nach BANTLE ⁴⁾	—	$4,4 \cdot 10^3$
nach BUSCH und GANZ ²⁵⁾	$3,2 \cdot 10^4$	—

6. Abweichungen vom linearen elektrooptischen Effekt.

Aus der allgemeinen Gleichung des Indexellipsoides (3) resultiert, für den Fall, dass nur $E_c \neq 0$ ist, eine zusätzliche Doppelbrechung, welche ihre Ursache in der Elektrostriktion hat. Sie geht mit E_c^2 und hat die Form

$$\Delta n = \Delta_0 - \Phi \cdot E_c^2 \quad (9)$$

Eine solche Abweichung vom linearen Verhalten haben wir bei KD_2PO_4 in der Nähe des Curiepunktes feststellen können. Da bei höheren Temperaturen von diesem quadratischen Effekt nichts zu merken ist, muss zudem geschlossen werden, dass einer oder mehrere der Koeffizienten p_{ik} oder g_{ik} wesentlich temperaturabhängig sind.

Wie man aus den Messresultaten sieht, beobachteten wir bei KH_2PO_4 eine viel grössere Abweichung vom linearen Effekt, die

aber nicht mit E^2 geht. Ein elektrostriktiver Effekt von gleicher Grösse wie bei KD_2PO_4 wäre kleiner als die Messgenauigkeit, weil nur bis 3 KV/cm gemessen wurde; er kann also wohl vorhanden sein. Die Ursache für die beobachtete Abweichung scheint im piezodielektrischen Effekt zu liegen. Nach OSTERBERG¹⁵⁾ ist nämlich die DK feldstärkeabhängig $\epsilon_c = \epsilon_c^0 - \text{const. } E_c^2$. Damit wird aber die Polarisation

$$P_c = x_c E_c - \beta \cdot E_c^3 \quad (10)$$

und weil $\Delta n = \alpha \cdot P_c$ auch die beobachtbare Doppelbrechung von der Form $\Delta n = \alpha \cdot x_c E_c - A \cdot E_c^3$, wobei sich A durch die g_{ik} , c_{ik} und α ausdrücken lässt. Einen solchen Charakter haben nun gerade die Kurven von KH_2PO_4 in der Nähe des Curiepunktes. Im Gegensatz zu KD_2PO_4 ist also für dieses Salz eine direkte piezodielektrische Beeinflussung vorhanden, was denkbar ist, da dieser Stoff am Curiepunkt auch eine 10mal grössere DK aufweist als das schwere Salz. Eine diesbezügliche Bestätigung folgt auch aus dem spontanen Kerreffekt dieser Salze, der im folgenden Abschnitt besprochen wird.

7. Erklärung des spontanen Kerreffektes.

Wir möchten ihn auf die spontane Elektrostriktion, die durch das Entstehen der Polarisation plausibel scheint, zurückführen. Da $P = x \cdot E$ ist, können wir für KD_2PO_4 nach Gleichung (9) sofort sagen, dass die spontane Doppelbrechungsänderung für dieses Salz mit P_s^2 gehen sollte. Das ist auch tatsächlich der Fall, die maximale Abweichung beträgt 4%.

Wegen der grossen piezodielektrischen Beeinflussung ist für KH_2PO_4 kein so einfacher Zusammenhang mehr zu erwarten. Wir hätten Gl. (10) nach E_c^2 aufzulösen und in Gl. (9) einzusetzen. Die ganze Rechnung ist aber erst dann von Interesse, wenn alle notwendigen p_{ik} , g_{ik} bzw. h_{ik} usw. bekannt sind und daraus der spontane Kerreffekt quantitativ berechnet werden kann.

8. Vergleich der Resultate mit den entsprechenden bei Seignettesalz.

Am ausführlichsten sind die Messungen MUELLER's¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾. Für den Temperaturverlauf der Doppelbrechung von Seignettesalz findet er eine spontane Änderung von $n_a - n_c$ und $n_a - n_b$, während $n_c - n_b$ normal verläuft (a = ausgezeichnete el. Achse). Am unteren Curiepunkt ist die Abweichung proportional dem Quadrat der spontanen Polarisation, beim oberen Curiepunkt dagegen nicht. Der Effekt ist etwa halb so gross wie bei KD_2PO_4 und etwa 8mal kleiner als bei KH_2PO_4 .

Was nun den linearen elektrooptischen Effekt anbetrifft, so zeigt sich aus dem Studium des Indexellipsoides, dass bei MUELLER,

der Licht parallel *b* und *c* durch den Kristall durchschickt, der lineare elektrooptische Effekt gar nicht beobachtet werden kann. Die von MUELLER beobachtete grösste Doppelbrechungsänderung ist erstaunlich klein, nämlich (bei 10 K Volt/cm am oberen Curiepunkt) nur $0,4 \Delta n/\lambda$, also im Vergleich zum Kaliumphosphat etwa um einen Faktor 200 kleiner als der lineare Effekt und somit von der Grössenordnung des von uns beobachteten elektrostrikiven Anteils bei KD_2PO_4 , der ebenfalls quadratisch von *E* abhängt. Es handelt sich bei diesen von MUELLER beobachteten Erscheinungen offenbar um eine elektrostrikitive Beeinflussung der Brechungsindices, wie wir sie für KH_2PO_4 in Gleichung (3) berücksichtigt haben.

Durch eine Arbeit von BANCROFT²⁶⁾ ist der piezodielektrische Effekt an Seignettesalz bestätigt. Man sieht daraus, dass die g_{ik} so gross sind, dass sie eine Elektrostriktion hervorrufen, die ihrerseits die Doppelbrechung messbar verändert. Es wäre daher durchaus möglich, dass die Resultate MÜLLER's weitgehend damit erklärt werden könnten.

Dem Aluminiumfonds Neuhausen danken wir für die freundliche Überlassung von Mitteln zu dieser Untersuchung.

Literaturverzeichnis.

- ¹⁾ G. BUSCH, H.P.A. XI, 269, 1938.
- ²⁾ W. LÜDY, Zs. f. Phys. 113, 302, 1939.
- ³⁾ W. BANTLE und CH. CAFLISCH, H.P.A. XVI, 235, 1943.
- ⁴⁾ W. BANTLE, H.P.A. XV, 373, 1942.
- ⁵⁾ J. MENDELSSOHN und K. MENDELSSOHN, Nature 144, 595, 1939.
- ⁶⁾ W. LÜDY, H.P.A. XV, 527, 1942.
- ⁷⁾ J. WEST, Zeitschr. Krist. 74, 306, 1930.
- ⁸⁾ A. R. UBBELOHDE und J. WOODWARD, Nature 114, 632, 1939.
- ⁹⁾ B. ZWICKER und P. SCHERRER, H.P.A. XVI, 214, 1943.
- ¹⁰⁾ F. POCKELS, Lehrbuch der Kristalloptik.
- ¹¹⁾ J. VALASEK, Phys. Rev. 20, 639, 1922.
- ¹²⁾ H. MUELLER, Phys. Rev. 47, 175, 1935.
- ¹³⁾ H. MUELLER, Phys. Rev. 58, 805, 1940.
- ¹⁴⁾ H. MUELLER, Annals of the New York Academy of Sciences XL, 321, 1940.
- ¹⁵⁾ OSTERBERG und J. W. COOKSON, Phys. Rev. 51, 1096, 1937.
- ¹⁶⁾ J. A. VAN LAMMEREN, Technik der tiefen Temperaturen.
- ¹⁷⁾ KLUGE und BRIEBRECHER, E.T.Z. 1935, 731.
- ¹⁸⁾ M. EWALD, Die optische Werkstatt.
- ¹⁹⁾ LANDOLT und BÖRNSTEIN, Phys. Chem. Tabellen HW II, 927.
- ²⁰⁾ BANTLE, BUSCH, LAUTERBURG und SCHERRER, H.P.A. XV, 324, 1942.
- ²¹⁾ M. DE QUERVAIN und B. ZWICKER, H.P.A. XVI, 216, 1943.
- ²²⁾ J. C. SLATER, Journ. Chem. Physics 9, 16, 1941.
- ²³⁾ R. BECKER und W. DÖRING, Ferromagnetismus, Berlin 1939.
- ²⁴⁾ A. VON ARX, H.P.A. XVII, 298, 1944.
- ²⁵⁾ G. BUSCH und E. GANZ, H.P.A. XV, 501, 1942.
- ²⁶⁾ D. BANCROFT, Phys. Rev. 53, 587, 1938.

Zur Theorie der Richtstrahlung mit Parabolspiegeln

von F. Lüdi, Brown, Boveri & Cie., Baden.

(29. VI. 1944)

Inhalt: Mittels der Kirchhoff'schen Beugungsformel wird die Richtstrahlung für dm- und cm-Wellen durch ein Rotationsparaboloid berechnet und verglichen mit derjenigen anderer Richtantennen, beispielsweise elektromagnetisches Horn und Sägezahnantenne.

Einleitung: Beim optischen Scheinwerfer ist für die Divergenz α des Lichtkegels die Ausdehnung der Lichtquelle a (Krater) im Verhältnis zur Spiegelbrennweite f gemäss der bekannten Beziehung

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{a}{2f}$$

massgebend; die Beugung tritt wegen des kleinen Verhältnisses von Wellenlänge und Spiegelöffnung ganz zurück. Nicht dagegen bei den viel grösseren Mikrowellen der Hochfrequenztechnik, wo dieses Verhältnis für die Divergenz des Strahlkegels ausschlaggebend ist. Es erfolgt hier eine Berechnung auf optischer Grundlage. Der wesentliche Unterschied ist neben der viel grösseren Wellenlänge die Polarisierung der vom Brennpunkt ausgehenden Kugelwelle. Für den Strahlengang ist wie bei den Lichtwellen die geometrische Optik zuständig. Die vom Brennpunkt ausgehende Kugelstrahlung wird am Paraboloid reflektiert und verlässt die Spiegelöffnung als „Parallelstrahlung“. Erinnert man sich der geometrischen Eigenschaft der Parabel, dass die Strahllänge vom Brennpunkt zum Paraboloid und zurück auf eine Fläche senkrecht zur Hauptachse z. B. die Deckfläche konstant ist, so bekommt man die wichtigste Eigenschaft, nämlich die Gleichphasigkeit der die Öffnung verlassenden „ebenen“ Welle. Dies muss auch so sein, weil das Paraboloid für den Brennpunkt ein optisch abbildendes System ist. Wir können deshalb die Parabel und den Dipol ersetzen durch eine ebene Welle, welche auf eine kreisrunde Öffnung trifft und an dieser gebeugt wird. Für die Intensitätsverteilung über den Öffnungswinkel ist nun die Amplitudenverteilung der elektromagnetischen Feldstärke auf der beugenden Öffnung massgebend. Weil wir eine polarisierte Dipolstrahlung betrachten, so tritt im Gegensatz zum Licht, wo die strah-