

Die Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften des Seignettesalz-Kristalles von mechanischen Beanspruchungen

Autor(en): **David, René**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **8 (1935)**

Heft V

PDF erstellt am: **14.05.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-110539>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Die Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften des Seignettesalz-Kristalles von mechanischen Beanspruchungen

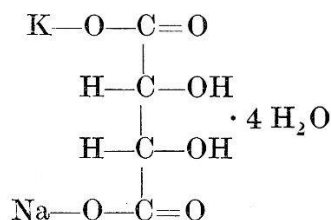
von René David.

(22. VII. 35.)

Zusammenfassung: Die Technik der ferromagnetischen Werkstoffe ist in den letzten Jahren ausserordentlich bereichert worden durch die Erkenntnisse über die Zusammenhänge der magnetischen Eigenschaften mit den elastischen Verzerrungen der Kristalle. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Untersuchungen über ähnliche elektrische Erscheinungen im Seignettesalz-Kristall. Seignettesalz zeigt analog zum Ferromagnetismus dielektrische Hysteresis und Sättigung. Bei kleinen Feldstärken unterhalb 50 V/cm ist noch keine Hysteresis vorhanden. Die Polarisierung ändert sich in diesem Gebiet proportional und reversibel mit der Feldstärke. Wird der Kristall durch einen mechanischen Druck verspannt, so wird die Hysteresisschleife unsymmetrisch. Der reversible Teil bei kleinen Feldstärken bleibt aber bestehen. Die Dielektrizitätskonstante des reversiblen Teils nimmt mit zunehmendem Drucke ab. Aus diesem Verhalten wird in Anlehnung an die ferromagnetische Theorie geschlossen, dass die Dielektrizitätskonstante des reversiblen Teils auf „Wandverschiebungen“ von spontan polarisierten Bereichen beruht. Die spontane Polarisierung ist ihrerseits durch die Verzerrung der Bereiche bestimmt. Mit diesen Annahmen lässt sich für kleine Feldstärken die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten aus dem bekannten Verlauf des Piezoeffektes berechnen. Die gute Übereinstimmung von Berechnung und Experiment lassen es sicher erscheinen, dass die spontane Polarisierung bereichsweise durch die Verzerrungen bedingt ist. Der Einfluss des Kristallwassergehaltes auf die dielektrischen Eigenschaften wird auf die durch den örtlich wechselnden Wassergehalt bedingten verschiedenen Strukturverzerrungen zurückgeführt.

I. Einleitung und Problemstellung.

Das Seignettesalz (rochelle Salt), das Kalium-Natriumsalz der Rechtsweinsäure, mit der Formel



gehört der rhombisch-hemiedrischen Kristallklasse V an. Das Axenverhältnis ist nach Messungen von MÜTTRICH (1) u. A. (2), (3): $a : b : c = 0,8324 : 1 : 0,4331$. Es kristallisiert in Prismen, die bei sorgfältiger Herstellung sehr gross sein können (5 kg, 50 cm lang (4)), wobei die c -Axe parallel zur Prismenkante liegt.

Besonders bemerkenswert ist das Seignettesalz deshalb, weil es in der Richtung der kristallographischen a -Axe einen abnorm grossen Piezoeffekt und eine sehr grosse Dielektrizitätskonstante zeigt, beides nur im Temperaturintervall von $-20^\circ \text{C} \dots +25^\circ \text{C}$. Viele physikalische Eigenschaften zeigen eine starke Analogie mit dem Ferromagnetismus. Es sollen im folgenden bis heute untersuchte Eigenschaften nur soweit erwähnt werden, als dies für die vorliegende Arbeit nötig ist. Eine Zusammenfassung der bisher bekannten Eigenschaften findet sich in einer Arbeit von STAUB (5).

Während andere Kristalle mit hoher Dielektrizitätskonstanten (DK) in den verschiedenen kristallographischen Richtungen nur relativ kleine Unterschiede der DK zeigen, z. B. Rutil $\epsilon_{\text{I}} = 89$, $\epsilon_{\text{II}} = 174$ (6), ist für Seignettesalz nur ϵ_{11} (DK in Richtung der a -Axe) ausserordentlich gross (20000), während ϵ_{22} und ϵ_{33} bedeutend kleiner sind. ANDERSON (7) fand, dass ϵ_{11} von der Feldstärke abhängig ist und VALASEK (8), (9), (10), (11), (12), (13) und besonders SAWYER und TOWER (4) zeigten, dass die Polarisierung als Funktion der Feldstärke Sättigung und Hysteresis zeigt, in Analogie zu den Hysteresiskurven ferromagnetischer Stoffe. Es ist also in der Beziehung $\mathfrak{D} = \epsilon \cdot \mathfrak{E}$, ϵ keine von den übrigen Grössen unabhängige Konstante, sondern selbst eine Funktion von $\mathfrak{E}$. Wir schlagen daher vor, ϵ in einem solchen Falle in Anlehnung an technische Bezeichnungen (14) (15) nicht Dielektrizitätskonstante (DK), sondern Dielektrizitätszahl (DZ) zu nennen. Wir werden uns im folgenden dieser Bezeichnungsweise bedienen.

Ähnlich wie die DZ verhalten sich die piezoelektrischen Moduln. Die piezoelektrischen Moduln verknüpfen die elektrische Polarisierung mit den auf den Kristall wirkenden Kräften. Nach VOIGT (16) gelten die Gleichungen

$$\begin{aligned} -P_1 &= d_{11}X_x + d_{12}Y_y + d_{13}Z_z + d_{14}Y_z + d_{15}Z_x + d_{16}X_y, \\ -P_2 &= d_{21}X_x + d_{22}Y_y + d_{23}Z_z + d_{24}Y_z + d_{25}Z_x + d_{26}X_y, \\ -P_3 &= d_{31}X_x + d_{32}Y_y + d_{33}Z_z + d_{34}Y_z + d_{35}Z_x + d_{36}X_y. \end{aligned}$$

Darin sind P_1 , P_2 , P_3 die Komponenten der elektrischen Polarisierung in der x -, y - und z -Richtung. X_x , Y_y und Z_z sind die Normalspannungen auf den Flächenelementen senkrecht zur x -, y - und z -Axe; Y_z ist die Tangentialspannung in der y -Richtung auf ein Flächenelement normal zur z -Axe. Druckspannungen sind positiv gerechnet. $d_{jk} = d_{kj}$ (mit $j = 1, 2, 3$, und $k = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) sind die piezoelektrischen Moduln. Die x -, y - und z -Achsen entsprechen bei unserem rhombischen Kristall den kristallographischen a -, b - und c -Richtungen.

Für die rhombisch-hemiedrische Kristallklasse sind nur die Moduln d_{14} , d_{25} und d_{36} von Null verschieden. Für Seignettesalz gelten also die Gleichungen:

$$\begin{aligned} -P_1 &= d_{14} Y_z, \\ -P_2 &= d_{24} Z_x, \\ -P_3 &= d_{36} X_y. \end{aligned}$$

Es erzeugen nur Schubspannungen in der Ebene zweier kristallographischer Axen ein elektrisches Moment in Richtung der dritten Axe.

Zur Veranschaulichung dieses Verhaltens kann das Modell Fig. 1 dienen. Die Kristallklasse V besitzt als Symmetrie-Elemente drei orthogonale Digyren. Entsprechend dieser Symmetrie können

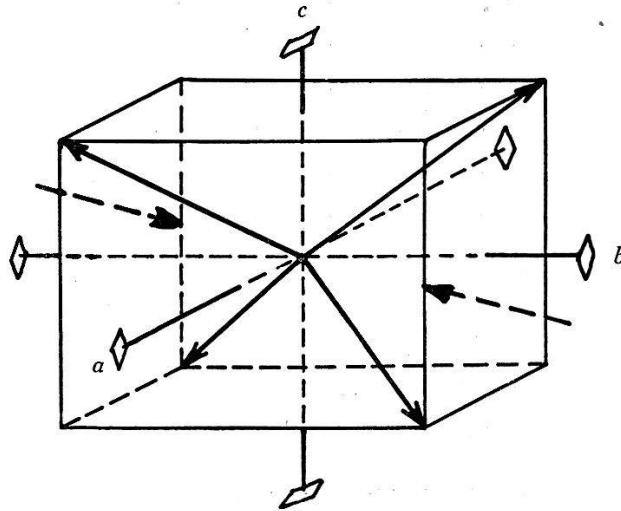


Fig. 1.

vier gleichwertige polare Richtungen auftreten, die in der Fig. 1 durch die ausgezogenen Pfeile angedeutet sind. Wenn jede dieser vier polaren Richtungen ein gleichgroßes elektrisches Moment darstellt, so ist die Summe dieser Momente in jeder Richtung gleich Null. Der Kristall besitzt also kein natürliches, elektrisches Moment, das nach aussen wirksam ist.

Mechanische Spannungen deformieren den Kristall und haben daher Winkeländerungen der polaren Richtungen zur Folge. Aus der Figur ist zu ersehen, dass Längenänderungen des Parallelepipeds in einer der Axenrichtungen nur solche Winkeländerungen der elektrischen Momente zur Folge haben, bei denen die Summe der vier Polarisierungen in jeder Richtung Null bleibt. Anders verhält sich das Modell, wenn durch Schubspannungen Winkeländerungen des Parallelepipeds hervorgerufen werden. Schubspannungen werden erzeugt durch Druck auf zwei gegen-

überliegende Kanten, wie es in Fig. 1 durch die punktierten Pfeile angedeutet ist. Durch die hieraus resultierende Deformation wird der Winkel zwischen den unteren polaren Axen verkleinert, zwischen den oberen vergrössert. Es entsteht eine Komponente der Polarisierung in der z -Richtung. Dieselbe Überlegung gilt auch für die übrigen Axen.

Die piezoelektrischen Moduln verhalten sich beim Seignettesalz ähnlich wie die DZ . d_{25} und d_{36} sind normal (17), während d_{14} anomal gross ist und stark von der verwendeten mechanischen Spannung abhängt.

Der zum Piezoeffekt reziproke Effekt, die Deformation des Kristalls unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes, genannt Elektrostriktion, ist durch die Gleichungen

$$\begin{aligned}x_x &= d_{11} E_1 + d_{12} E_2 + d_{13} E_3, \\y_y &= d_{21} E_1 + d_{22} E_2 + d_{23} E_3, \\z_z &= d_{31} E_1 + d_{32} E_2 + d_{33} E_3, \\y_z &= d_{41} E_1 + d_{42} E_2 + d_{43} E_3, \\z_x &= d_{51} E_1 + d_{52} E_2 + d_{53} E_3, \\x_y &= d_{61} E_1 + d_{62} E_2 + d_{63} E_3\end{aligned}$$

bestimmt. x_y , y_y und z_z sind die Längenänderungen $\frac{\Delta x}{x}$, ..., y_z , z_x und x_y sind die Winkeländerungen $\frac{\Delta y}{z} + \frac{\Delta z}{y}$,

Dank dem grossen Piezoeffekt ist das Seignettesalz in den letzten Jahren der Technik dienstbar gemacht worden. NICOLSON (18), (19) hat aus Seignettesalz Mikrophone, Grammophon-Schalldosen und Lautsprecher hergestellt. Von WYNN-WILLIAMS (20) wurde der Piezoeffekt des Seignettesalzes für die Konstruktion eines Oscillographen verwendet. Einen verbesserten Oscillographen beschreibt WOOD (21). Er benutzt eine früher schon von CURIE (22), (23) angegebene Anordnung von Kristallen, die ähnlich wie ein Bimetallstreifen wirkt. Neuerdings sind (24), (25), (26) auf diesem Prinzip gebaute Lautsprecher und Mikrophone konstruiert worden, die sich durch grosse Empfindlichkeit und sehr gute Frequenzcharakteristik auszeichnen.

Die enge Analogie der Erscheinungen an Seignettesalz mit denjenigen des Ferromagnetismus hat dazu geführt, drehbare Dipole und die Existenz eines inneren Feldes anzunehmen. Diese Dipole sollen also bereichsweise parallel gerichtet sein. Die Momente der einzelnen Bereiche heben sich auf. Mit dieser Annahme lassen sich die hohe Polarisierbarkeit, die Sättigung und die Existenz der Curiepunkte bei $+25^\circ \text{C}$ und -20°C erklären. Welcher Art die Dipole sind, ist noch nicht bestimmt. Da die elektrischen

Eigenschaften des Seignettesalzes stark vom Kristallwassergehalt abhängig sind, wurde die Vermutung ausgesprochen, dass die hohe Polarisierung den Kristallwassermolekülen zuzuschreiben sei (42). Gegen die Annahme, dass die Wassermoleküle die einzige Ursache der hohen Polarisierung seien, sprechen aber die Messungen der Änderungen der Intensität der Röntgeninterferenzen, die STAUB (5) ausgeführt hat. STAUB findet, dass diese Intensitätsänderungen bis 20% mit der durch ein elektrisches Feld erregten Polarisierung parallel gehen. Eine einfache Drehung der Wassermoleküle genügt nicht, um diese grosse Intensitätsänderung zu erklären. Mindestens indirekt müssen noch andere Atomgruppen an der Polarisierung beteiligt sein.

Wegen der engen Analogien mit den magnetischen Eigenschaften der ferromagnetischen Stoffe, liegt die Annahme nahe, dass auch die *DZ* von Seignettesalz durch mechanische Spannungen im Kristall in ähnlicher Weise verändert wird, wie dies bei der Permeabilität der ferromagnetischen Stoffe der Fall ist (27), (28), (29), (30).

VON VALASEK (8), SAWYER und TOWER (4) und SCHWARTZ (32) wurden schon gewisse Erscheinungen, die dem Einfluss von mechanischen Belastungen zuzuschreiben sind, beobachtet, doch wurden diese Erscheinungen bis jetzt nicht eingehend weiter verfolgt.

In der vorliegenden Arbeit wird experimentell untersucht, was für ein Zusammenhang zwischen der *DZ* und der mechanischen Beanspruchung im Seignettesalz-Kristall besteht. Es soll versucht werden, ob die experimentell ermittelten Zusammenhänge durch ähnliche Vorstellungen erklärt werden können, wie sie zur Erklärung der Abhängigkeit der ferromagnetischen Eigenschaften von elastischen Verspannungen benutzt werden. Beim Magnetismus hat ja bekanntlich die Untersuchung des elastischen Verhaltens, der Magnetostriktion und analoger Vorgänge zu ausserordentlich weitgehenden Aufschlüssen über die Natur der magnetischen Vorgänge geführt und zur Entdeckung von technisch wichtigen Ferromagnetika Anlass gegeben.

II. Apparatur und Kristalle.

1. Elektrischer Teil.

Bei der Wahl der Methode für die Messungen der *DZ* von Seignettesalz sind die besonderen Eigenschaften dieses Stoffes zu berücksichtigen. Es sei daher an dieser Stelle etwas näher auf die für Seignettesalz verwendeten Methoden eingegangen.

Allgemein wird die DK von festen Körpern mit dem ballistischen Galvanometer, in der Wechselstrombrücke, oder durch ein Hochfrequenz-Schwebungs- oder Resonanzverfahren gemessen (6), (33). Ebenso können DK und sonstige dielektrische Eigenschaften mit der Braunschen Röhre bequem bestimmt werden (34), (35), (36), (37), (38). Mit dem ballistischen Galvanometer wurde die DZ von Seignettesalz gemessen von VALASEK (8), russischen Forschern (39) und OPLATKA (40). Die Schaltung von OPLATKA ist den besondern Eigenschaften des Seignettesalzes angepasst. Sie gestattet das Galvanometer sehr kurze Zeit (10^{-7} sec) nach Abschaltung der Spannung vom Kondensator an denselben anzuschliessen. Dadurch wird der durch die Ableitung verursachte Fehler auf 1% heruntergedrückt. In Brückenschaltungen wurde Seignettesalz von FRAYNE (41), ERRERA (42), MÜLLER (43) und BUSCH (44) untersucht. Die Anwendung von Brückenmethoden ist zwar sehr einfach, man erhält aber nur die DZ , nicht aber die Hysteresisschleife. Für die experimentelle Erforschung der dielektrischen Eigenschaften des Seignettesalzes, sowie ihrer Zusammenhänge mit andern Grössen ist jedoch die genaue Kenntnis der ganzen Hysteresisschleife unentbehrlich. Da Seignettesalz Sättigungserscheinungen zeigt, werden sich in einer Brückenschaltung bei hohen Feldstärken Oberwellen bilden, die die Messungen erheblich fälschen können. Auch die Hochfrequenz-Resonanz- und Schwebungs-Methoden sind aus demselben Grunde nicht für exakte Messungen der DZ mit grossen Feldstärken geeignet.

Es erscheint daher für Seignettesalz am günstigsten eine Methode, die durch einen Oscillographen direkt die Hysteresiskurve zeigt. Eine solche oscillographische Methode bietet zudem den für die Versuche mit mechanischer Belastung besondern Vorteil, dass der Einfluss jeder Belastung sofort auf dem Leuchtschirm ersichtlich ist. Dadurch ist immer eine gute Übersicht über die Versuche gewährleistet, ohne dass es nötig ist längere Messreihen und Aufzeichnen derselben in Kurven vorzunehmen.

MADELUNG (34) gibt eine Methode an, die Ladung eines Kondensators als Funktion der Spannung direkt als Kurve zu erhalten. Der zu untersuchende Kondensator C_1 wird mit einem zweiten, bekannten Kondensator C_2 in Serie geschaltet (Fig. 2). Die Ablenkplatten einer Braunschen Röhre werden paarweise mit den Kondensatoren verbunden. An diese Anordnung wird eine Wechselspannung U_0 angelegt.

Die Ladungen q_1 und q_2 auf den Kondensatoren sind dann in jedem Zeitmoment dieselben. Es ist also $q_1 = q_2$. Auf dem

Schirm der Braunschen Röhre erscheint daher als Abszisse x die Spannung u_1 an C_1 , als Ordinate y die Spannung u_2 an C_2 . Wenn C_2 ein idealer Kondensator ist, so ist seine Ladung proportional seiner Spannung und y ist daher proportional q_1 .

Eine andere Schaltung, bei der die Kondensatoren über Widerstände parallel an die Spannungsquelle angeschlossen sind und mit der Braunschen Röhre die Spannungen über den Widerständen gemessen werden, gibt:

$$\underline{i_1 = \frac{dq_1}{dt} ; \quad i_2 = \frac{dq_2}{dt} .}$$

Wenn R_1 und R_2 sehr klein gegen $\frac{1}{\omega C}$ sind, so wird:

$$\underline{u_1 = u_2 \sim q_2 ; \quad i_2 = \frac{dq_2}{dt} \sim \frac{du_2}{dt} = \frac{du_1}{dt} .}$$

Die erste Schaltung gibt also als Kurve auf dem Schirm der Braunschen Röhre die Ladung auf dem zu untersuchenden

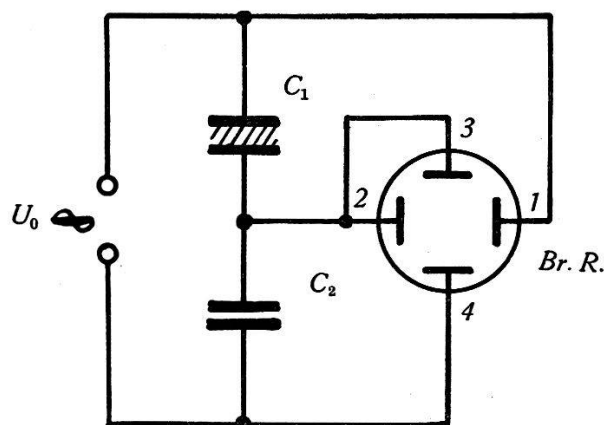


Fig. 2.

Kondensator als Funktion der an ihn angelegten Spannung, während die zweite Schaltung die Differentialquotienten dieser Größen nach der Zeit gibt. Wenn die eine der beiden Kurven durch den Versuch ermittelt ist, so kann die andere daraus berechnet werden.

Die von der nach Schaltung Fig. 2 erhaltenen Kurve umschlossene Fläche F ist gleich dem Arbeitsverlust A pro Periode (35).

Wir haben für die vorliegenden Untersuchungen an Seignettesalz die Schaltung Fig. 2 benutzt. Der Seignettesalz-Kristall-Kondensator befindet sich an Stelle von C_1 . Für alle Messungen wurde eine Frequenz von 50 Hz verwendet.

Da in dieser Schaltung die Ablenkplatten 2 und 3 der Braunschen Röhre von deren Anode, die bei gasgefüllten Röhren mit dem übrigen Stromkreis zusammen geerdet sein muss, isoliert sind, so laden sich dieselben durch Elektronenzustrom auf, was eine Verschiebung des Flecks auf dem Leuchtschirm zur Folge hat. Diese Aufladung kann verhindert werden, dadurch dass die Ablenkplatten über einen Widerstand (max. $0,5 \cdot 10^6 \Omega$ für die verwendete Röhre „Cossor“ Typ C) geerdet werden. Wird dieser Widerstand parallel zu C_2 geschaltet, so muss $R \gg \frac{1}{\omega C}$ sein, damit durch diesen Widerstand kein Fehler entsteht. Da R und ω gegeben sind, (Frequenz 50 Hz) so ist C_2 nicht mehr durch die Grösse der Spannung u_2 , sondern durch den maximal zulässigen Fehler, der aus der Phasenverschiebung zwischen u_1 und u_2 resultiert, bestimmt. Dieser Fehler kann experimentell ermittelt werden. Die durch den Widerstand R verursachte Phasenverschiebung macht sich bei verlustlosem Kondensator C_1 dadurch bemerkbar, dass auf dem Schirm der Braunschen Röhre eine Ellipse anstelle einer Geraden erscheint. C_2 ist dann so zu wählen, dass die Verbreiterung der Geraden zur Ellipse nicht merkbar wird. Wenn die den Ablenkplatten zugeführten Spannungen durch elektrische Abgleichung gleich gross gemacht werden, so steht die Ellipse unter 45° zu den Koordinaten. Sind 2a und 2b die grosse und kleine Axe der Ellipse, so ist (45) der Phasenwinkel durch die Beziehung bestimmt $\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} = \frac{b}{a}$. Der maximal ausgesteuerte Durchmesser auf dem Schirm der Braunschen Röhre beträgt ca. 100 mm. Für eine Strichdicke von 1 mm ist eine Ellipsenbreite von 1 mm noch schlecht bemerkbar. Eine kleinere Breite als grösstzulässigen Fehler vorzuschreiben hat keinen Sinn, da sie kleiner ist als die durch Schirmwölbung der Braunschen Röhre verursachten Fehler. Dann ist $\frac{b}{a} = \frac{1}{100} = \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}$. Für $\omega = 314$ ($f = 50$ Hz) und $R = 0,5 \cdot 10^6 \Omega$ wird dann:

$$C_2 = \frac{1}{\operatorname{tg} \varphi \cdot \omega \cdot R} \sim 0,3 \mu F.$$

Bei dieser, im Vergleich zur Kristallkapazität, grossen Kapazität wird die Spannung an C_2 viel kleiner als diejenige an C_1 ; die Abszisse der Kurve wird sehr klein gegenüber der Ordinate. Einige Vorversuche mit dieser Schaltung zeigten, dass die Hysteresiskurven von Seignettesalz damit gemessen werden konnten, trotzdem sie wegen der Kleinheit der Spannung u_2 sehr flach waren. Defor-

mationen und Verflachungen der Kurven, die durch mechanischen Druck auf den Kristall hervorgerufen wurden, konnten aber nicht mehr mit genügender Genauigkeit festgestellt werden. Fig. 3 zeigt die photographische Aufnahme einer solchen Kurve.

SAWYER und TOWER (4) haben um die beiden Spannungen gleich gross zu machen und so ein schönes Bild der Kurve zu erhalten die Spannung U_1 nicht am Kristall gemessen, sondern sie führen den x -Platten über einen Spannungsteiler die Spannung U_0 zu. Da C_2 aus den oben angegebenen Gründen gross sein muss, ist die Spannung U_2 sehr klein. Es ist $U_0 = U_1 + U_2 \approx U_1$. Die an die Braunsche Röhre angelegten Spannungen sind nun wohl gleich gross, absolut aber sehr klein. Da die verwendete Braunsche

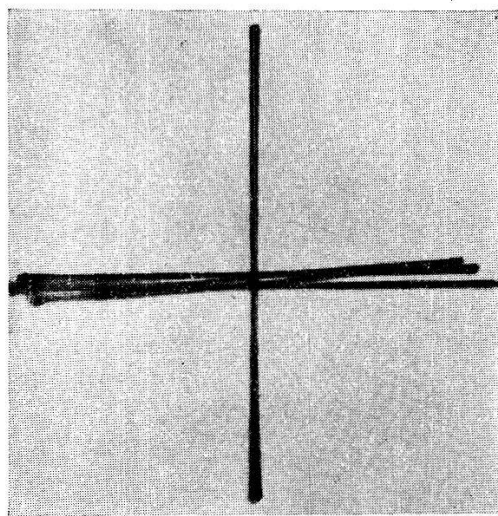


Fig. 3.

Röhre („Cossor“ Typ C) bei der niedrigsten Anodenspannung (höchste Empfindlichkeit) mindestens eine Ablenkspannung von 9 Volt/cm Ablenkung erforderte, so muss die Spannung mindestens diesen Wert haben. Soll der Spannungsabfall an C_2 wegen der Fehler nicht mehr als 1% betragen, und die Figur nicht kleiner als 1 cm sein, so ist die kleinste Spannung am Kristall, die auf diese Weise gemessen werden kann, 900 Volt. Es können also mit dieser Schaltung nur höhere Spannungen untersucht werden; bei üblichen Kristalldicken würde man sich aber schon im Sättigungsgebiet befinden.

Um auch die Eigenschaften des Seignettesalzes bei kleineren Feldstärken und mechanischer Beanspruchung, wo die DZ nach den gemachten Vorversuchen klein ist, zu untersuchen, ist es nötig die Spannung am Kondensator C_2 zu verstärken. Der Verstärker bietet den Vorteil, dass auch bei ziemlich kleinem C_2 der Widerstand R , der in diesem Fall als Gitterableitwiderstand

der Eingangsrohre vorhanden sein muss, grösser als nur $0,5 \cdot 10^6 \Omega$ gewählt werden kann, wobei Fehler auch bei kleinem C_2 ausgeschlossen sind.

Für die Wahl des Verstärkertyps ist, neben der verlangten Verstärkung, die zu verstärkende Frequenz massgebend. Bei den vorliegenden Untersuchungen kann aber nicht mit einer Frequenz (50 Hz) gerechnet werden. Da die Ladung q_1 als Funktion der Spannung u_1 am Seignettesalz-Kondensator nicht linear ist, sondern Sättigung aufweist, ändert sich die Spannung an C_2 bei sinusförmiger Spannung U_0 nicht sinusförmig, sondern angenähert trapezförmig mit der Zeit. Es sind also neben der Grundfrequenz von 50 Hz noch höhere Frequenzen vorhanden. Zur

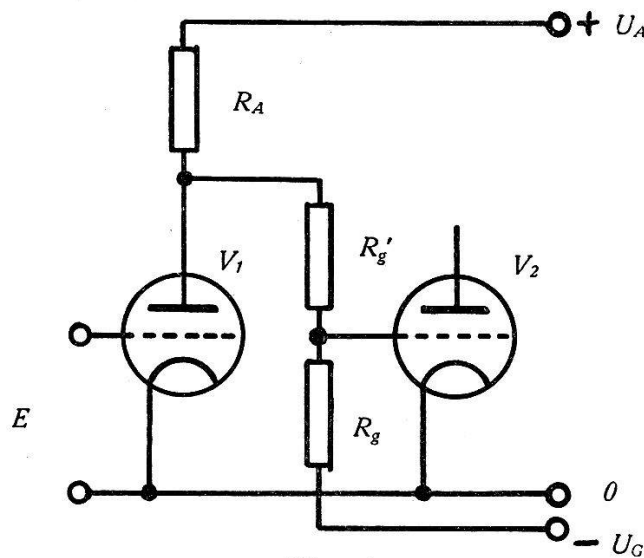


Fig. 4.

getreuen Wiedergabe der Kurve ist es nötig, dass der Verstärker alle in der Kurve enthaltenen Frequenzen gleichmässig verstärke. Am besten für die Verstärkung von solch niedrigen und zugleich höheren Frequenzen eignet sich ein nur mit Widerständen gekoppelter, sog. Gleichstromverstärker. Solche Verstärker sind u. a. von KÖNIG (46), PEEK (47) und ARDENNE (36) beschrieben und ausführlich behandelt worden. Fig. 4 zeigt die Prinzipschaltung einer Stufe. Die Kopplung der Röhren geschieht über einen von den Widerständen R_g' und R_g gebildeten Spannungsteiler. Die Widerstände und die Spannung $-U_g$ sind so gewählt, dass am Gitter der zweiten Röhre die richtige negative Vorspannung herrscht. Die Spannungsschwankungen an der Anode der ersten Röhre werden dann um das Verhältnis $\frac{R_g}{R_g + R_g'}$ vermindert dem Gitter der zweiten Röhre zugeleitet. Gleichstromverstärker der gewählten Bauart verstärken linear und ohne

Phasenverzerrung bis etwa 10000 Hz (36). Für eine Grundschwingung von 50 Hz würde das also der 200. Harmonischen entsprechen. In einer Kurve von rechteckigem Verlauf ist die Amplitude der 201. Harmonischen 0,5% der Amplitude der Grundschwingung (48). Für eine trapezförmige Kurve ist diese Amplitude noch kleiner. Zur Kontrolle wurde eine Kurve, welche die Ladung q eines Seignettesalz-Kondensators als Funktion der Spannung u zeigte, umgezeichnet von $q(u)$ in $q(t)$ und durch eine Trapezkurve angenähert. Die Amplitude der 201. Harmonischen war 0,031% der Grundschwingung.

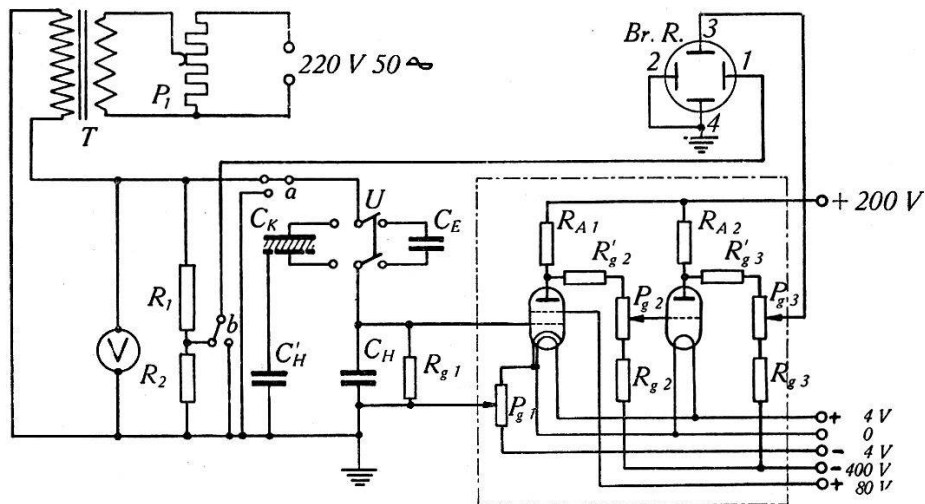


Fig. 5.

Für die vorliegende Arbeit wurde ein zweistufiger Gleichstromverstärker gebaut (Fig. 5). Als erste Röhre gelangte eine Philips E 442, als zweite eine B 406 zur Verwendung. Je nach der Gittervorspannung der ersten Röhre konnte die Verstärkung geändert werden, wobei sie im ganzen Nutzbereich streng linear blieb. Tabelle 1 gibt an, welche maximalen Amplituden der Wechsellspannung bei verschiedenen Verstärkungsgraden an den Verstärkereingang angelegt werden konnten, ohne den linearen Verstärkungsbereich zu überschreiten.

Tabelle 1.

Verstärkung	U_G Ampl. Volt
130	0,248
350	0,123
1210	0,0233
1890	0,0228
1940	0,0258

Der Spannungsabfall an C_2 (Fig. 2) kann also äusserst klein gemacht werden.

Ein Versuch zeigte, dass der Verstärker mit Netzanschlussgeräten nicht betrieben werden konnte, da die Schwankungen der gelieferten Spannungen zu gross waren. ARDENNE (36) gibt an, dass Speisung des Verstärkers durch Netzanschluss nur bis zu einer Verstärkung von 100 verwendet werden kann. Im vorliegenden Fall war die Verstärkung bedeutend grösser, sodass sich unsere Erfahrungen mit den Angaben von ARDENNE decken. PEEK (47) verwendet allerdings Netzanschluss, kompensiert aber die Spannungsschwankungen, indem er einen Teil der Spannung auf das Schirmgitter der ersten Röhre wirken lässt, doch haben wir, da uns Batterien zur Verfügung standen, von einer weiteren Komplikation der Schaltung abgesehen.

Damit der Arbeitspunkt der zweiten Stufe des Verstärkers, der von demjenigen der ersten Stufe abhängig ist, leicht eingestellt werden kann, ist das Gitter nicht an einen aus festen Widerständen bestehenden Spannungsteiler angeschlossen, wie Fig. 4 zeigt, sondern über ein Potentiometer (Fig. 5).

Mannigfache Versuche über die Ankopplung der Braunschen Röhre an den Verstärker haben ergeben, dass dieselbe Schaltung, die zwischen den Röhren verwendet wird, die besten Resultate liefert. Würde die Platte 3 (Fig. 5) direkt mit der Anode der letzten Röhre verbunden, so müsste, damit der Fleck in die Mitte kommt, die Platte 4 auf gleiches Potential gebracht werden. Dies kann mit einer besonderen Batterie oder durch Anzapfung der Anodenbatterie oder über ein Potentiometer, das an die Anodenbatterie angeschlossen ist, geschehen (49). Die Versuche zeigten aber, dass der Fleck auf diese Weise nicht bei allen Ablenkungen scharf blieb. Eine andere Lösung ist die, dass zwischen die Anode der letzten Röhre und Platte 3 eine Batterie geschaltet wird, so dass Platte 3 Erdpotential hat wie die übrigen Platten. Diese Batterie kann aber für höhere Frequenzen als kapazitiver Nebenschluss wirken und daher die Figur verzerren und die Messung fälschen. Die in Fig. 5 gegebene Ankopplung bewährte sich am besten.

Da der Betrieb von Gleichstromverstärkern wegen der gegenseitigen Beeinflussung der einzelnen Stufen schwierig ist, sei die Einstellung dieses Verstärkers etwas ausführlicher dargestellt.

Die Gleichstromverstärker der beschriebenen Art können mit festen Widerständen (z. B. KÖNIG (46)) gebaut und mit genau bestimmten Spannungen betrieben werden, so dass jede Röhre im richtigen Teil der Charakteristik arbeitet. ARDENNE (36) benutzt an Stelle von festen Widerständen auch Potentiometer.

Zur Regelung schaltet er in den Anodenkreis jeder Röhre ein Milliampereometer. Zu dem richtigen Arbeitspunkt jeder Röhre gehört ein bestimmter Anodenstrom; durch Regulierung der Potentiometer wird auf diesen Strom eingestellt. Bedeutend einfacher kann die Einstellung des Verstärkers gestaltet werden, wenn als Ausgang eine Braunsche Röhre vorhanden ist, wie im vorliegenden Falle. In der Schaltung Fig. 5 ist die Einstellung insofern günstig, als mit dem zur Eichung der Ordinate benutzten Kondensator C_E auch die Einstellung vorgenommen werden kann. Die x -Platten 1 und 2 erhalten eine Wechselspannung. Der Verstärker erhält dieselbe Wechselspannung über den kapazitiven Spannungsteiler $C_E - C_H$. Wird die y -Ablenkplatte 3 an das Gitter der zweiten Röhre angeschlossen, so erscheint als Figur die dynamische Kennlinie der ersten Stufe. Durch Verändern der Gittervorspannung wird ein geradliniger Teil der Charakteristik eingestellt. Wird dann Platte 3 mit dem Potentiometer P_3 verbunden, so wird nunmehr die Charakteristik der zweiten Stufe geschrieben. Durch Regulieren von P_{g2} wird auch für die zweite Stufe ein linearer Aussteuerungsbereich aufgesucht. Sind die Potentiometer von früheren Messungen her schon ungefähr eingestellt, so kann der Verstärker bei jeder Inbetriebnahme leicht wieder reguliert werden, indem man ohne angelegte Wechselspannung P_{g2} hin und her dreht, bis man an der Bewegung des Leuchtflecks den steilen Teil der Charakteristik der zweiten Stufe gefunden hat. Darauf wird P_{g1} geändert, während mit P_{g2} gleichzeitig der gefundene Arbeitspunkt beibehalten wird. Hat man auch den steilen Teil der Charakteristik der ersten Stufe gefunden, so wird der Wechselstrom eingeschaltet und durch geringe Korrekturen an den Potentiometern ist Linearität der Verstärkung zu erzielen.

Da bei der vorstehend beschriebenen Art der Einstellung gleichzeitig nur zwei Potentiometer zu bedienen sind, nämlich das zur Röhre zuführende zur Einstellung des Charakteristikpunktes und das wegführende zur Beibehaltung des Arbeitspunktes der folgenden Stufe (oder der Braunschen Röhre), so kann die Einstellungsmethode sinngemäss auch für Verstärker mit mehr als zwei Stufen verwendet werden. Voraussetzung ist dabei eine der hohen Verstärkung angepasste Feinheit der Potentiometer der ersten Stufen.

Das vollständige Schema der ganzen Apparatur zeigt Fig. 5. P_1 ist ein Spannungsteiler um an das Seignettesalz beliebige Spannungen anzulegen, T ein Transformator für eine sekundäre Spannung bis maximal 2000 Volt, V ein Voltmeter, R_1 , R_2 der Spannungsteiler um eine von U_0 unabhängige Spannung an die

x -Ablenkplatten 1 und 2 der Braunschen Röhre zu legen. Das Voltmeter und der Spannungsteiler werden bei Spannungen über 500 Volt über einen, im Schema nicht eingezeichneten, Spannungswandler an T angeschlossen. C_K ist der Seignettesalz-Kristall-Kondensator, C_H (entsprechend C_2 in Fig. 2) eine in Stufen veränderliche Kapazität. C_H und der Gitterableitwiderstand der ersten Verstärkerstufe R_{g1} sind so dimensioniert, dass die auf Seite 438 besprochenen Fehlermöglichkeiten ausgeschlossen sind. Die Niederschrift der Koordinaten ermöglichen die Schalter a und b . Ist a bzw. b geerdet, so schreibt der Fluoreszenzfleck auf der Braunschen Röhre die x - bzw. y -Axe. Zur Eichung der Ordinate wird anstelle von C_K ein bekannter Kondensator C_E geschaltet. Die maximale y -Ablenkung des Fluoreszenzflecks ist dann der Ladung des Kondensators C_E , die aus $C_E \cdot U_{\text{omax}}$ berechnet werden kann, proportional.

Die Braunsche Röhre muss äusserst sorgfältig justiert werden, sodass der Elektronenstrahl nicht nur genau die Mitte des Fluoreszenzschirmes trifft, sondern dass er auch genau geradlinig verläuft. Wenn die Bedingung der Geradlinigkeit nicht genau erfüllt ist, so stehen x - und y -Ablenkung nicht senkrecht aufeinander.

Als Methode zum Festhalten der Oscillogramme kommt nur Photographie mit Kamera oder mit offen aufgestelltem Objektiv und Schirm in Frage, weil das die einzige Methode ist, welche eine genaue Ausmessung der Figuren ermöglicht.

Fig. 9 zeigt die Anordnung der Photoeinrichtung. Zur Aufnahme der Bilder im Masstabe 1:1 steht vor der Braunschen Röhre Br. R. ein photographisches Objektiv O . Dahinter wird das lichtempfindliche Papier auf ein senkrecht gestelltes Brett B aufgespannt. Diese offene Aufstellung hat gegenüber einem Zusammenbau in einem geschlossenen Kasten den Nachteil, dass das ganze Zimmer verdunkelt werden muss. Sie gewährt aber den Vorteil, dass die Figur auf dem Leuchtschirm fortwährend beobachtet werden kann, was bei den Untersuchungen mit mechanisch belasteten Seignettesalz-Kristallen sehr wertvoll war.

Vor dem Leuchtschirm der Braunschen Röhre ist ein als Marke dienender horizontaler Draht schwenkbar angebracht. Da mit dem Ausgangspotentiometer P_{g3} die ganze Figur auf dem Leuchtschirm in der Höhe verschoben werden kann, so ist diese Marke für eine genaue Einstellung der Figur in Schirmmitte nötig.

Als Papier für die Aufnahmen wurde Gevaert, Ortho-Brom, normal, benutzt. Bei einer Anodenspannung der Braunschen Röhre von 600 V und einer Aussteuerung von $\frac{2}{3}$ des Schirmdurch-

messers betragen die Expositionszeiten bei einer Vergrößerung von 1:1 mit dem Objektiv F 6,3 für doppelt geschriebene Kurven (Koordinaten) 10 sec, für die Kurven des Seignettesalzes 20...30 sec.

2. Kristalle.

Da nur die DZ in Richtung der a -Axe ausserordentlich gross ist, so werden in den folgenden Untersuchungen nur Kristalle benutzt an denen die Elektroden senkrecht zur a -Axe angebracht sind. Welche mechanischen Belastungen voraussichtlich einen Einfluss auf die DZ ausüben werden, lässt sich aus dem Piezo-

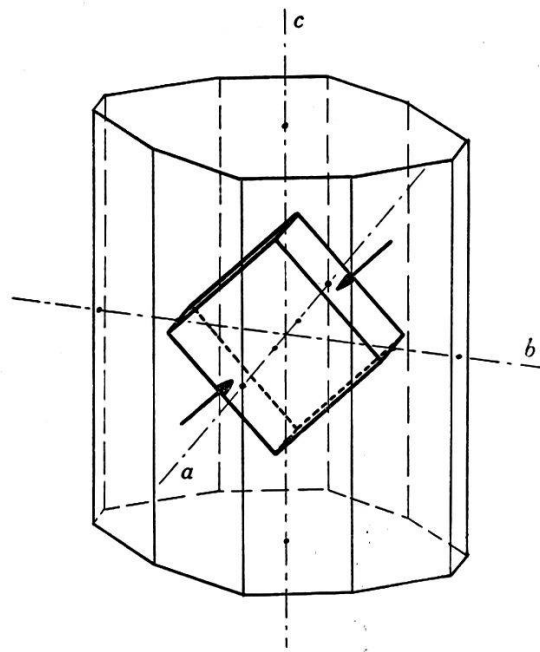


Fig. 6.

effekt beantworten. Nach der Gleichung auf Seite 433 ist $-P_1 = d_{14}Y_z$. Eine Schubspannung Y_z kann erzeugt werden durch einen Druck in einer Richtung senkrecht zur a -Axe. Die Schubspannung Y_z ist maximal wenn der Druck unter 45° zur b - und c -Axe ausgeübt wird.

Wir werden also an den Kristall eine Normalspannung senkrecht zur a -Axe, in der Ebene unter 45° zur b - und c -Axe anlegen. Dies wird dadurch erreicht, dass die untersuchten Kristall-Parallelepipede vier Flächen parallel zur a -Axe, unter 45° zur b - und c -Axe erhalten. Der Kristallquader hat dann die in Fig. 6 dargestellte Orientierung im gewachsenen Kristall. Wird auf zwei gegenüberliegende, parallel zur a -Axe stehende Flächen ein Druck σ ausgeübt, so ist die Schubspannung $Y_z = \frac{\sigma}{2}$. Dazu

kommt noch eine Normalspannung $Y_y = Z_z = \frac{\sigma}{2}$, die aber keine piezoelektrische Erregung hervorruft.

Die Kristalle wurden nach dem von BUSCH (44) und STAUB (5) entwickelten Verfahren mit einer nassen Seidenschnur, die über zwei Rollen läuft, von denen die eine durch einen Elektromotor angetrieben wird, geschnitten. Während BUSCH um einen sauberen Schnitt zu erhalten mit geringem Druck der Schnur auf den Kristall arbeitet, und auch STAUB ein Gegengewicht zur feineren Regulierung des Druckes anbringt, haben unsere Erfahrungen gezeigt, dass der Schnitt bedeutend rascher ausgeführt werden kann, wenn die Schnur stark angedrückt und die Geschwindigkeit erhöht wird. Damit der Schnitt trotzdem sauber wird, ist eine straffe Führung der Schnur nötig. Bei BUSCH und STAUB betrug die Geschwindigkeit der Schnur ca. 1,5 m/sec. Durch Erhöhen der Geschwindigkeit auf ca. 2,4 m/sec und stärkeren Druck konnte die Schnittzeit auf die Hälfte der ursprünglichen reduziert werden, immer bei glattem Schnitt. Allerdings muss bei der hohen Geschwindigkeit der Wasserzufluss erhöht werden, was stärkeres Spritzen bedingt. Der Kristall muss dann durch geeignete Abschirmungen gegen das Spritzwasser geschützt werden.

Die grösseren Unebenheiten der Schnittflächen wurden mit feinstem Glaspapier weggeschliffen und die Ebenen genau gerichtet. Darauf erfolgte eine letzte Politur auf einer feuchten Mattglasplatte.

Die Halbkristalle (von der Firma Brush Laboratories Co. in Cleveland geliefert), besaßen an natürlichen Flächen (110), (210), (2 $\bar{1}$ 0), (1 $\bar{1}$ 0). Die ursprüngliche Ebene (001) war weggeschnitten. Zuerst wurde die Fläche (001) angeschliffen, mit dem Winkel genau gegen die obgenannten natürlichen Flächen gerichtet. Darauf wurde die Fläche (100) (senkrecht zur a -Axe) geschnitten und geschliffen. Dann folgte ein Schnitt unter 45° zur (001)-Ebene und unter 90° zur (100)-Ebene. Nach diesem Schnitt wurden nun die drei anderen Seiten unter 45° resp. 135° zur (001)-Ebene und 90° zur (100)-Ebene geschnitten. Nach diesen vier Ebenen kann dann zuletzt die zweite Begrenzung (100) gerichtet werden. Man erhält auf die vorbeschriebene Weise flache Quader welche, die in Fig. 6 gezeigte Orientierung aufweisen. Wenn nun auf den Flächen (100) Elektroden angebracht werden, so haben wir einen Kondensator mit grösster DZ und grösstem Piezoeffekt. Die Grösse der meisten Kristallkondensatoren war ca. $20 \times 20 \times 9$ mm.

Die Genauigkeit der Winkel der angeschliffenen Flächen gegen die Kristallachsen kann geschätzt werden. Die Längen der

vorhandenen natürlichen Flächen waren ca. 15 mm. Beim Aufstellen des Kristalls auf einen gezeichneten Winkel beträgt die Abweichung des Kristalls von der gezeichneten Geraden maximal 0,2 mm. Es ergibt das einen Winkelfehler von 50'. STAUB hat an seinen Kristallen aus Röntgenmessungen einen Winkelfehler der angeschliffenen Ebene von 15' ... max 30' festgestellt (51). Diese Genauigkeit ist für die vorliegenden Zwecke ausreichend.

Bekanntlich bietet die Herstellung guter Elektroden auf Seignettesalz-Kristallen Schwierigkeiten. Da die Dielektrizitätskonstante sehr gross ist, verursachen schon geringe Dicken eines Klebemittels zwischen Elektroden und Kristall eine grosse Änderung der elektrischen Feldstärke im Kristall, gegenüber der aus Spannung und Elektrodenabstand berechneten (4), (5). Es soll daher im folgenden die Herstellung von Elektroden ausführlich behandelt werden.

Gut haftende Elektroden können im allgemeinen durch Aufdampfen eines Metalls im Vakuum erhalten werden (52). Da aber Seignettesalz das Kristallwasser leicht abgibt, so tritt das Kristallwasser im Vakuum aus. Da der Austritt sehr stark ist, wird der Kristall inhomogen und springt sehr oft. Messungen, die ZELNY und VALASEK (53) neuerdings an Seignettesalz-Kristallen, die mit solchen im Vakuum aufgedampften Elektroden versehen waren, vorgenommen haben scheinen den Kristallwasser-austritt zu bestätigen.

Elektroden aus gesättigter Seignettesalz-Lösung die einen einwandfreien Kontakt gewährleisten, können, besonders bei Temperaturänderungen, Fehler durch Weglösen oder Ausscheiden von Seignettesalz verursachen. Quecksilberelektroden sind von diesen Nachteilen frei (44). Diese Flüssigkeitselektroden sind aber sehr schwierig zu handhaben, besonders wenn der Kristall nicht frei ist, sondern mechanisch verspannt werden soll. Auch sind Schutzringelektroden, die für unsere Messungen unbedingt erforderlich sind, mit Flüssigkeiten schwer herzustellen. Elektroden aus aufgeklebten Metallfolien bergen die schon erwähnte grosse Fehlerquelle einer zu grossen Dicke der Klebemittelschicht in sich. Sie bieten aber in der Herstellung und Formgebung so grosse Vorteile, dass sie bei sorgfältiger Aufbringung wohl doch als die günstigsten Elektroden anzusprechen sind. Wir haben aus diesen Gründen für die vorliegende Arbeit ausschliesslich Elektroden aus aufgeklebter Aluminiumfolie benützt. 3 μ dicke Folien wurden mit einer sehr verdünnten Lösung von Kanadabalsam in Xylol auf den Kristall aufgelegt und gut angerieben. Als Zuführung dienten ca. 50 mm lange, harmonikaartig gefaltete,

2 mm breite Stanniolstreifen, die mit einem kleinen Tropfen sehr dicker Lösung von Kanadabalsam in Xylol mit einem Ende an die Elektroden geklebt wurden (s. Fig. 10). Diese leichtbeweglichen Zuleitungen, die einen ausgezeichneten Kontakt mit der Elektrode gewährleisten, wurden in der Apparatur durch Klammern mit den Zuleitungsdrähten verbunden. Diese Anschlüsse haben sich für alle Untersuchungen ausserordentlich bewährt, während die Kontaktgabe durch an die Elektroden angelegte Federn ungenügend war (s. a. (44)).

Für Elektroden auf Seignettesalz-Kristallen sind aber noch einige weitere Gesichtspunkte zu berücksichtigen. Wie schon erwähnt kann das Kristallwasser leicht austreten. Es bildet dann auf der Oberfläche des Seignettesalz-Kondensators eine Feuchtigkeitsschicht, die sehr gut leitet. Will man Trocknen der Oberfläche durch ein wasserabsorbierendes Mittel und dadurch einen zu starken Austritt von Kristallwasser vermeiden, so muss eine Elektrode mit Schutzring versehen sein, damit die infolge der Oberflächenleitfähigkeit fliessenden Ströme nicht gemessen werden.

Die Dielektrizitätszahl ist von der Feldstärke abhängig. Bei kleiner Feldstärke ist die DZ gross, bei grosser Feldstärke klein. Reichen die Elektroden des Seignettesalz-Kondensators nicht bis zum Rand des Quaders, so wird das Feld inhomogen. Am Rande der Elektroden ist die Feldstärke kleiner, somit ist die DZ an dieser Stelle des Kristalls grösser als in der Mitte der Elektrodenfläche. Da also im Kristall die DZ als Funktion des Ortes nicht konstant ist, kann die Kapazität des entsprechenden Kondensators im Vakuum nicht berechnet werden. Aus diesem Grunde müssen die Elektroden einen breiten Schutzring besitzen, sodass nur im inneren homogenen Teil des Feldes gemessen wird, oder die Elektroden müssen die Fläche des Kristallquaders bis zur Kante bedecken. In diesem Fall ist die Feldverteilung im Kristall gleichmässig, das Randfeld in der Luft ist wegen der hohen DZ des Seignettesalzes zu vernachlässigen.

Seignettesalz ist sehr stark piezoelektrisch. Der Kristall wird also unter dem Einfluss des angelegten Feldes seine geometrischen Dimensionen ändern. Wenn die Elektroden nicht bis zum Rande des untersuchten Exemplars reichen, so werden sich die äusseren Teile an der Verzerrung nicht beteiligen wollen und üben auf die inneren Teile eine der Bewegung entgegengesetzte Kraft aus. Die Messungen der vorliegenden Arbeit werden zeigen, dass die DZ von Seignettesalz durch mechanische Beanspruchungen stark beeinflusst werden kann. Die DZ des inneren Teils des Kristallkondensators wird also durch den mechanischen Wider-

stand des äussern, nicht vom elektrischen Feld polarisierten Teils in nicht bekannter Weise beeinflusst. Der Kristall wird sich als Ganzes gleichmässig verzerren, wenn das Feld über den ganzen Kristall homogen verteilt ist. Dies ist nur der Fall, wenn die Elektroden bis zum Rande reichen.

Aus den obigen Überlegungen ergibt sich also die wichtige Forderung, dass die Elektroden zur Messung der *DZ* von stark piezoelektrischen Substanzen die ganze Fläche vollständig bedecken müssen. Ist dies nicht der Fall, so liefern die Messungen keine eindeutigen Resultate. Einen fertig geschnittenen und mit Schutzringelektrode versehenen Kristall zeigt Fig. 7. Der Spalt

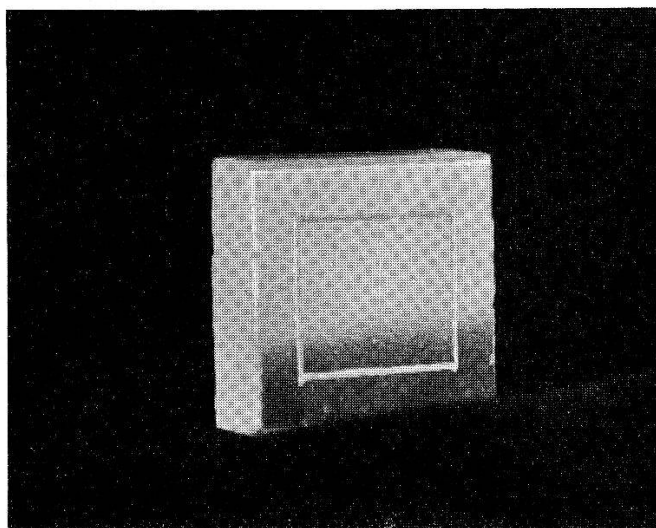


Fig. 7.

in der Elektrode wurde, nachdem die, die ganze Kristallfläche bedeckende, Aluminium-Folie aufgeklebt war, mit Hilfe von Messer und Lineal herausgeschnitten. Im oberen Teil der Abbildung ist der Kristall von links und vorne beleuchtet, im untern Teil nur von links; der Spalt in der Elektrode ist in diesem Falle durchscheinend. Für die Herstellung des Spaltes ist dies die beste Beleuchtungsart. Der abgebildete Kristall hat eine Grösse von $20 \times 20 \times 9$ mm, der Spalt in der Elektrode hat eine Breite von ca. 0,5 mm. Fig. 8 zeigt drei Hysteresiskurven die mit verschiedenen Elektroden gemessen wurden. Die Abszisse gibt die Spannung am Kristallkondensator, die Ordinate die Ladung auf demselben. Bei Kurve *a* bedeckten die Elektroden nur den innern Teil der Fläche, bei Kurve *b* bedeckten sie die ganze Fläche, bei Kurve *c* war ebenfalls die ganze Fläche bedeckt, die Elektrode aber in ein inneres Messtück und einen Schutzring unterteilt.

Der Unterschied zwischen den verschiedenen Kurven ist sehr deutlich.

Damit die Kristalle immer ihren maximalen Kristallwassergehalt hatten, wurden sie in einem gedeckten Gefäß über übersättigter Seignettesalz-Lösung aufbewahrt.

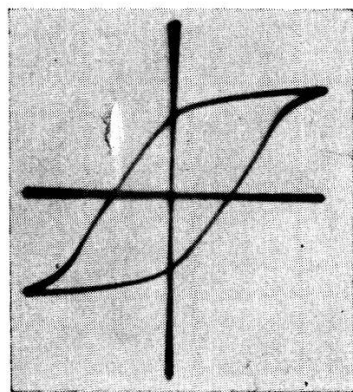


Fig. 8a.

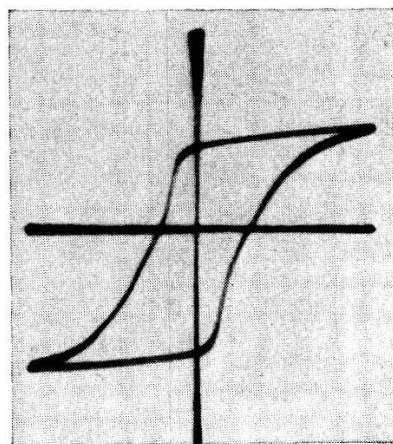


Fig. 8b.

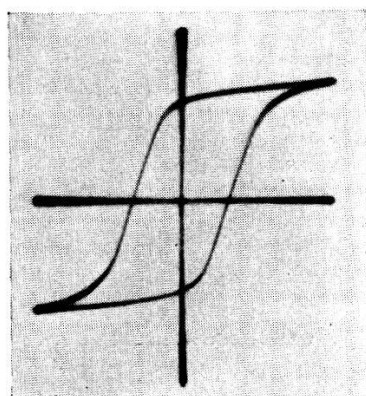


Fig. 8c.

3. Mechanische Einrichtungen.

Das Versuchsprogramm umfasste folgende drei Arten der mechanischen Beanspruchung des Kristalls.

1. Druck auf zwei gegenüberliegende Flächen, die mit der b - und c -Axe einen Winkel von 45° bilden und zur a -Axe parallel sind, im folgenden kurz zweiseitiger Druck genannt. Diese Druckrichtung ist durch die Pfeile in Fig. 6 angedeutet.
2. Druck auf alle vier Flächen die mit der b - und c -Axe einen Winkel von 45° bilden und zur a -Axe parallel sind, im folgenden kurz vierseitiger Druck genannt.
3. Allseitig gleicher (hydrostatischer) Druck auf den Kristallquader.

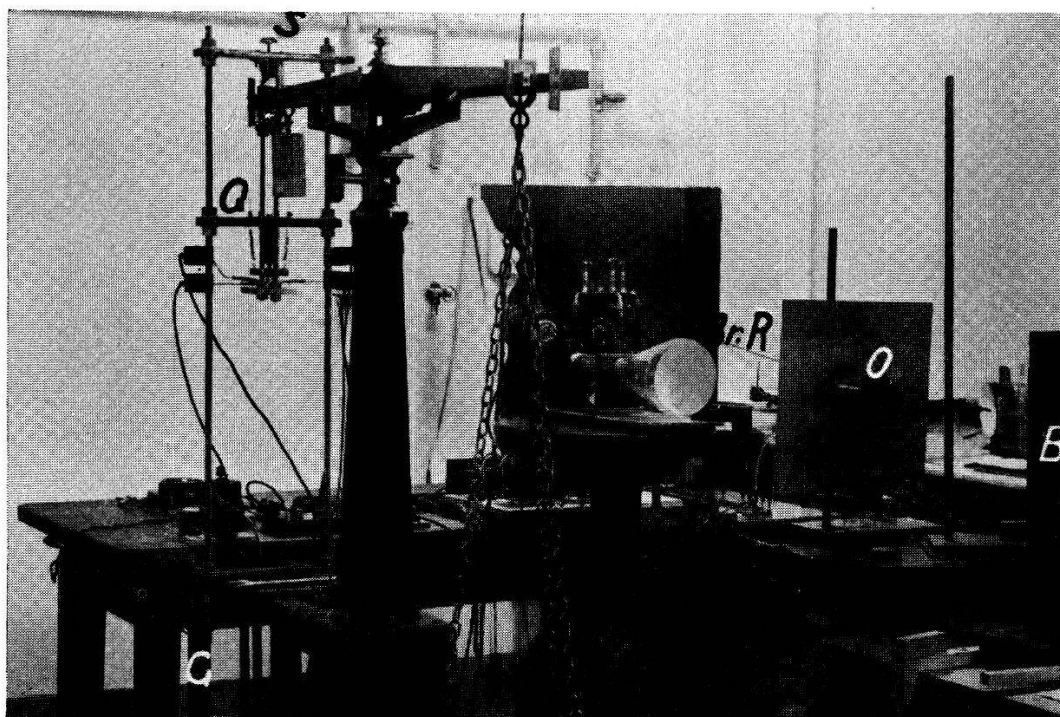


Fig 9.

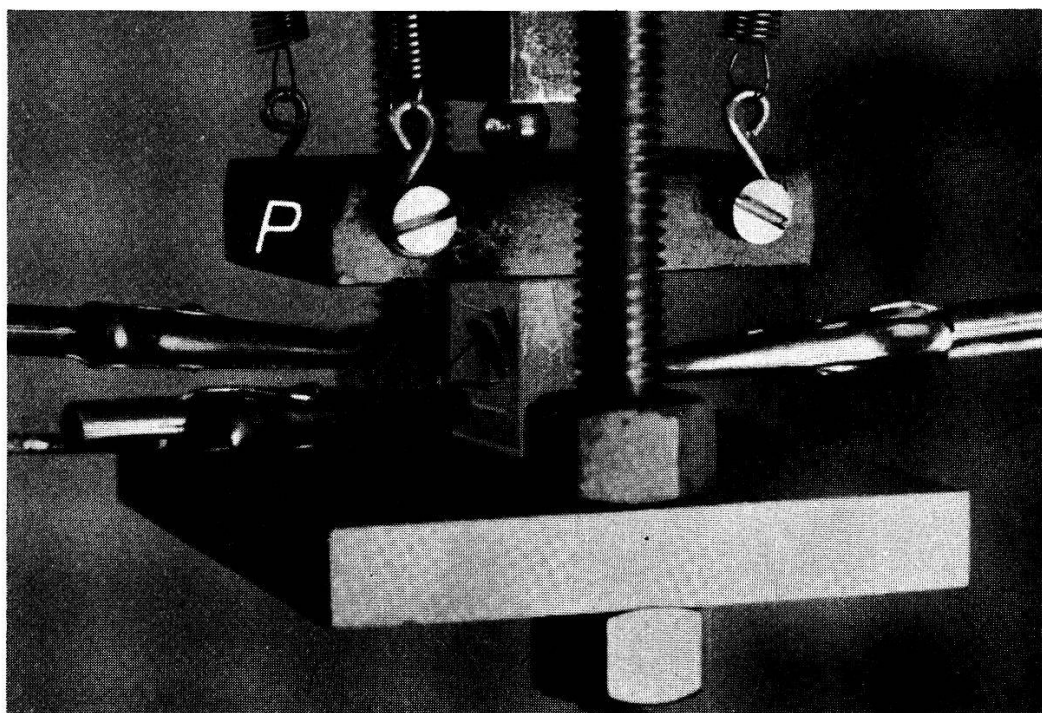


Fig. 10.

Der zweiseitige Druck wurde in der nachstehend beschriebenen Druckvorrichtung ausgeführt.

Die Druckvorrichtung ist an einer, früher für Zerreißversuche an Steinsalz benutzten hochbelastbaren Waage angebracht. Fig. 9 zeigt die ganze Waage. Gegenüber einer Druckvorrichtung, die aus einem Stempel, der mechanisch oder elektromagnetisch auf den Kristall gedrückt wird, besteht, besitzt eine Waage den grossen Vorteil, dass Unsicherheiten in der Kraftwirkung, her-

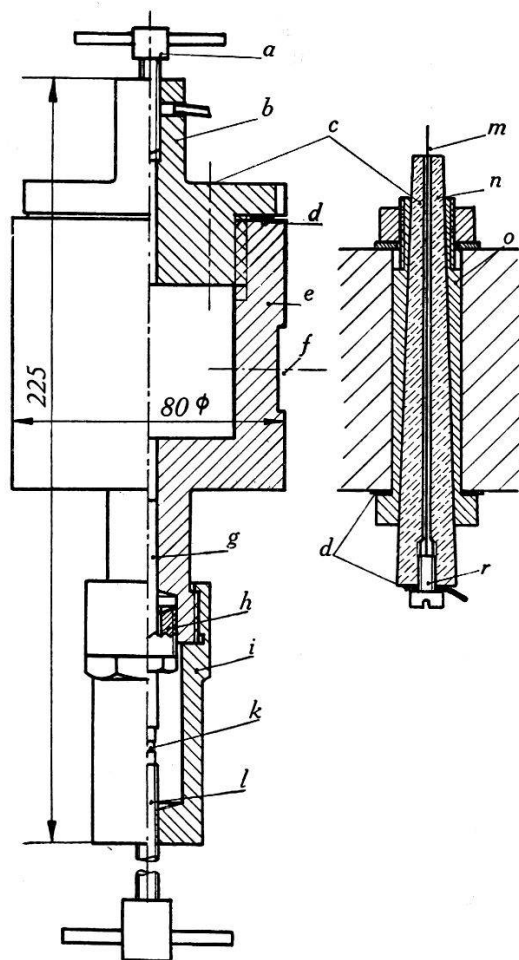


Fig. 11.

rührend von Reibung in Führung etc. ausgeschlossen sind. Es können also auch sehr kleine Kräfte genau auf den Kristall übertragen werden. Der feste Teil der Druckvorrichtung, bestehend aus zwei Rundeisen mit einem Querbalken *Q*, ist an einem Gestell aus Winkeleisen *G*, das am Grundbrett und an der Säule der Waage befestigt ist, angebracht. Der bewegliche Teil, der an einem Arm des Waagebalkens auf der Schneide aufgehängt ist, ist ähnlich konstruiert. Um die Kristallquader gleichmässig zu drücken ist die Abstützplatte *P* (Fig. 10) auf einer Kugel gelagert und an vier Federn aufgehängt. Diese Anordnung gewähr-

leistet freie Beweglichkeit der Platte und Anpassung an die noch vorhandenen kleinen Winkelabweichungen der Kristallseiten. Vorversuche zeigten, dass mit dieser Anordnung viel gleichmässigeren Kurven erhalten wurden als mit einer starren Abstützung. Damit der Kristall beliebig belastet und entlastet werden konnte, ist an dem verlängerten festen Teil der Druckvorrichtung an einem weiteren Querbalken eine Arretierschraube *S* (Fig. 9) angebracht. Die beiden seitlich der Arretierschraube sichtbaren Winkel verhindern ein seitliches Ausweichen des Waagebalkens. Bei dünnen Kristallplatten besteht nämlich die Gefahr, dass die bewegliche Platte bei grossem Druck kippt, der Kristall zertrümmert wird,

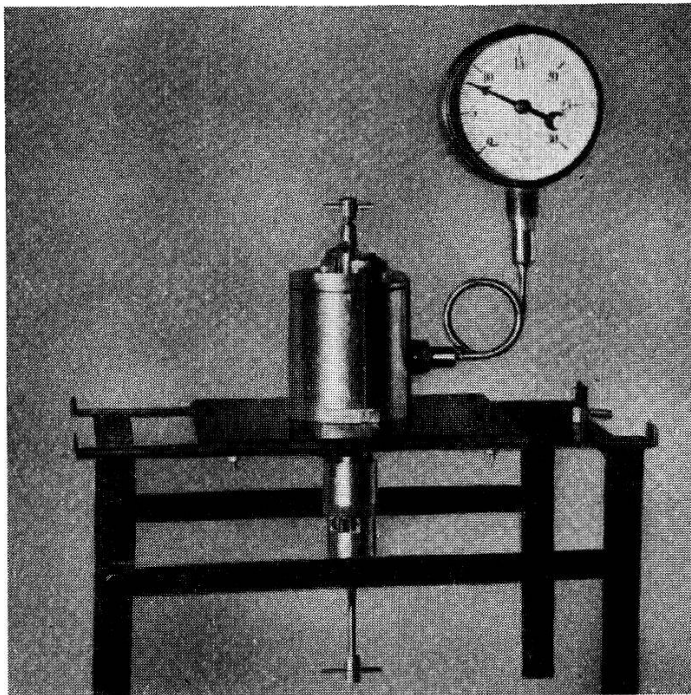


Fig. 12.

der Waagebalken seitlich ausweicht und neben der Arretierschraube auf den obern Balken schlägt. Im Hinblick auf die hohen zur Verwendung gelangenden Spannungen (bis $2000 V_{\text{eff}}$) wurden alle Metallteile der Waage geerdet.

Als Vorrichtung für den vierseitigen Druck wurden auf die vier Seitenflächen parallel zur *a*-Axe Messingstücke mit Hartgummiunterlagen aufgelegt. Je zwei gegenüberliegende Messingstücke waren mit Schraubzwingen zusammengepresst. Um eine gleichmässige Druckverteilung auf die Kristallflächen zu erzielen, wurden auch hier Kugeln als Zwischenglieder verwendet.

Der allseitige Druck auf den Kristall konnte in einem mit Öl gefüllten Druckgefäss ausgeübt werden. Fig. 11 zeigt einen Schnitt durch diese Kammer, Fig. 12 eine Gesamtansicht. Der

Kristall befindet sich in dem mit Öl gefüllten Messingzylinder *e*. Der Zylinder ist mit einem Deckel *b* verschlossen. Dem Austritt des überschüssigen Öles beim Schliessen des Deckels dient ein Überlauf, der nach Festschrauben des Deckels mit der Schraube *a* verschlossen wird. Das Öl wird durch einen Kolben *g*, der in einer Stopfbüchse *h* gedichtet ist, komprimiert. Der Druck auf den Kolben wird von der Schraube *l* über eine Kugel *k* ausgeübt. Der Deckel ist mit einer Bleiunterlage *d* gedichtet. *f* ist der Manometeranschluss. Da die Kompressibilität des Öles klein ist kann auf diese Weise leicht ein hoher Druck erreicht werden. Die elektrischen Zuleitungen zum Kristall gehen durch die Durchführung *c*. In einer Messingbüchse *o*, die in den Deckel des Druckzylinders eingesetzt und mit einer Bleiunterlage *d* gedichtet ist, sitzt ein Bernsteinkonus *n*, der in einer zentralen Bohrung den Zuleitungsdraht *m* führt. Der Draht *m* ist mit der Schraube *p* verlötet.

Wenn der Zylinder mit getrocknetem hochisolierendem Öl gefüllt ist, beträgt der Isolationswiderstand einer solchen Durchführung ca. $10^8 \Omega$, die Kapazität ca. 10 cm.

III. Gang der Messungen.

Nachdem der Verstärker einige Zeit in Betrieb gewesen und nach dem in Abschnitt II. 1. beschriebenen Verfahren eingestellt worden ist, wird der Seignettesalz-Kristall eingeschaltet.

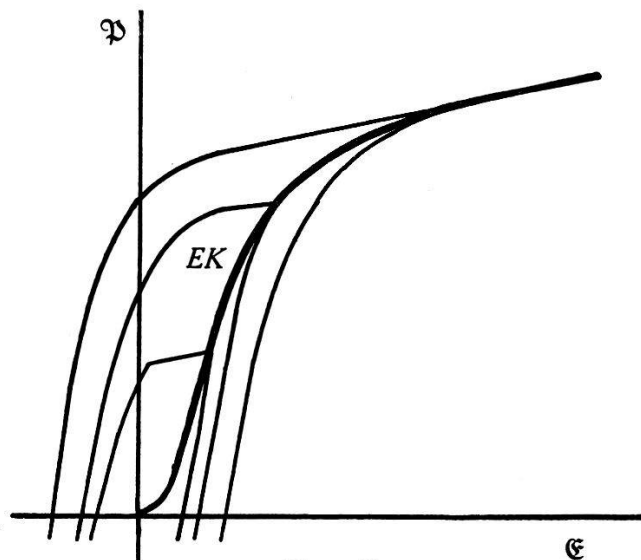


Fig. 13.

Je nach der Grösse der angelegten Spannung wird durch Änderung des Widerstandes R_2 (Fig. 5) der Masstab der Abszissenaxe, durch Verändern der Kapazität von C_H der Masstab der Ordinatenaxe

so eingestellt, dass die Figur etwa $\frac{2}{3}$ des Schirmes der Braunschen Röhre ausfüllt. Zur Messung der Abszisse wird der Kristallkreis durch den Schalter a vom Transformator getrennt und geerdet. Zur Aufnahme der Ordinate wird der Eichkondensator C_E eingeschaltet und mit dem Schalter b die x -Platte 1 geerdet. Wenn nötig, werden die Kapazität von C_h und die Spannung so geändert, dass als Ordinate ein Strich von etwa gleicher Höhe wie die Figur entsteht.

Aus der Photographie der Abszissen- und Ordinatenaxe sind die Masstäbe für diese beiden Axen gegeben und es lässt sich die photographierte Hysteresisschleife auswerten.

Mit der Apparatur lässt sich auch die Elektrisierungskurve bestimmen. Darunter verstehen wir im Folgenden die Kurve, welche die Extremalpunkte der Hysteresisschleifen verbindet (E. K. in Fig. 13). Dazu wird die Abszisse nicht geschrieben. Auf dem Schirm der Braunschen Röhre entsteht nur ein Strich, dessen Länge proportional der maximalen Ladung auf C_K ist. Die Spannung ist aus der Voltmeterablesung bekannt. Dieses Verfahren ist natürlich nur für symmetrische Kurven zu verwenden.

IV. Ergebnisse.

Zunächst wurde jeder zu untersuchende Kristall ohne mechanische Deformation durchgemessen, und dann erst die Messung unter dem Einfluss von mechanischen Spannungen durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden von jedem Kristallexemplar für eine grosse Anzahl verschiedener Amplituden der Feldstärke die Hysteresiskurven aufgenommen. Fig. 14 zeigt einige Aufnahmen von Hysteresiskurven mit verschiedenen Maximalamplituden der Feldstärke. Die Masstäbe zu Fig. 14 gibt Tabelle 2. (Abszissen in Volt/cm, Ordinaten in Coulomb/cm², maximale Feldstärke am Kristall $\mathfrak{E}_{\max}$).

Tabelle 2.

Fig.	x_0 V/cm	y_0 Coul/cm ²	$\mathfrak{E}_{\max}$ V/cm
14a	61,4	$0,76 \cdot 10^{-8}$	30,7
14b	61,4	$0,76 \cdot 10^{-8}$	61,4
14c	123	$23,8 \cdot 10^{-8}$	123
14d	384	$23,1 \cdot 10^{-8}$	384

In Fig. 15 sind eine Anzahl Hysteresiskurven auf gleichen Masstab umgezeichnet dargestellt. Als Abszisse ist die Feldstärke $\mathfrak{E}$

in Volt/cm aufgetragen, als Ordinate die Ladung pro Flächeneinheit Q/F in Coulomb/cm².

Wegen der hohen DZ des Seignettesalzes kann hier $\mathfrak{E}$ neben $\mathfrak{P}$ vernachlässigt und $Q/F = \mathfrak{P}$ gesetzt werden. Der Fehler von $\mathfrak{P}$ ist dann $\frac{1}{\varepsilon-1}$; für $\varepsilon > 100$ wird er also $< 1\%$. Wir können also

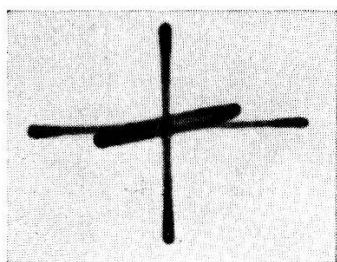


Fig. 14 a.

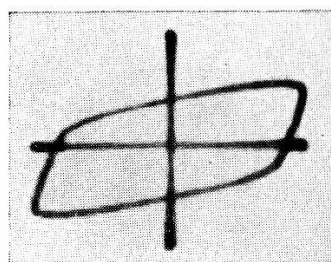


Fig. 14 b.

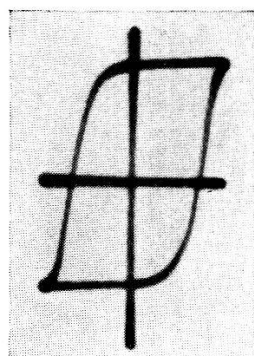


Fig. 14 c.

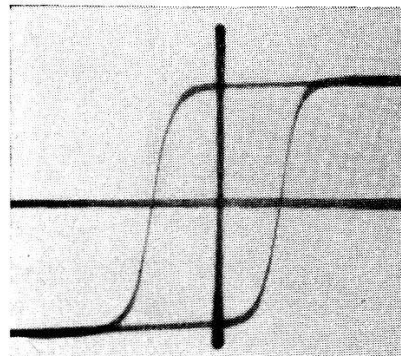


Fig. 14 d.

in den vorliegenden Kurven für Seignettesalz auf der Ordinate direkt die Polarisierung ablesen.

Die Tabelle 3 gibt für Fig. 15 eine Übersicht über die maximalen Feldstärken $\mathfrak{E}_{\max}$, die Koerzitivkräfte $\mathfrak{E}_c$ und die remanenten Polarisierungen Q/F_{rem} dieser Kurven.

Tabelle 3.

Nr.	$\mathfrak{E}_{\max}$ V/cm	$\mathfrak{E}_c$ V/cm	$Q/F_{\text{rem}} \cdot 10^8$ Coul/cm ²
1	61,4	50	0,3
2	91,5	75	13
3	132	85	16,8
4	370	105	17,2
5	870	130	17,5
6	1530	205	18,2
7	3150	330	18,2

Fig. 15 enthält die Kurve 14a nicht, weil sie in gleichem Masstab gezeichnet zu klein würde. Genaue Messungen bei kleinen Feldstärken ergaben, dass bis zu ca. 50 V/cm die Polarisierung linear mit der Feldstärke ansteigt und keine merkbare Hysterese vorhanden ist. Die DZ in diesem Bereich geringer Feldstärken war nach einigen Versuchen oft etwas verändert, auch zeigte sich, dass nach mechanischen Belastungen oder nach längerer Zeit die Hysterese bei etwas anderen Feldstärken begann.

Das maximale $\frac{dD}{dE}$ ist im steilen Gebiet von der Grössenordnung 100000, für die Kurven unterhalb 50 V/cm 400...500 und im Sättigungsgebiet 200.

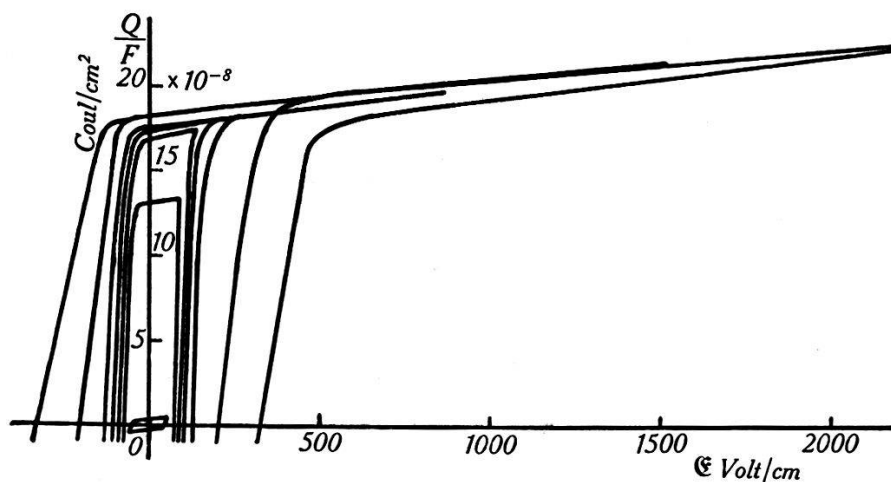


Fig. 15.

Die Hysteresisschleifen zeigen für verschiedene Kristall-exemplare Abweichungen, besonders in der DZ bei kleinen Feldstärken und in der Grösse des steilen Anstieges, während der Sättigungsteil für alle Exemplare nur geringe Abweichungen aufweist. Die Unterschiede rühren nicht von der Aufbewahrung des Kristalles oder von der Sorgfalt der Herstellung der Elektroden her, sondern jedes Exemplar behält seinen Charakter bei, wenn auch die Elektroden, nach Abschleifen einer kleinen Schicht, erneuert werden, oder wenn der Kristall, nachdem er einige Wochen an der freien Luft gelegen hatte, wieder einige Wochen in einem Gefäss über übersättigter Seignettesalz-Lösung aufbewahrt worden war.

Die Aufnahmen zeigen, dass die Hysteresisschleifen des freibeweglichen Kristalls symmetrisch in bezug auf den Nullpunkt sind.

Werden die Extrempunkte der Hysteresisschleifen der Fig. 15 miteinander verbunden, so erhält man die Elektrisierungskurve, die in Fig. 16 dargestellt ist. Vorteilhafterweise wird die

Elektrisierungskurve nicht aus der Schar der Hysteresiskurven gezeichnet, sondern für sich auf die in Abschnitt III angegebene Weise gemessen. Die Größen von Abszisse und Ordinate sind in Fig. 16 dieselben wie für die Hysteresiskurven der Fig. 15. Bei Feldstärken bis 50 V/cm ist ein rein reversibler Teil vorhanden,

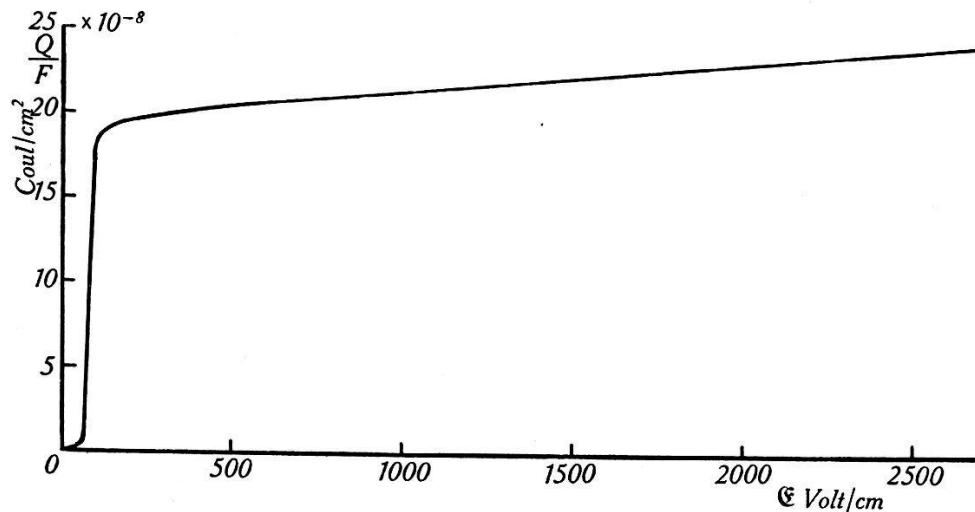


Fig. 16.

oberhalb dessen die Polarisierung sehr rasch dem Sättigungswert zustrebt. Der Unterschied zwischen zwei Kristallexemplaren wird auffallend bei einem Vergleich mit Kurve *a* Fig. 22. Auch diese Messung entspricht einem freibeweglichen Kristall. Der

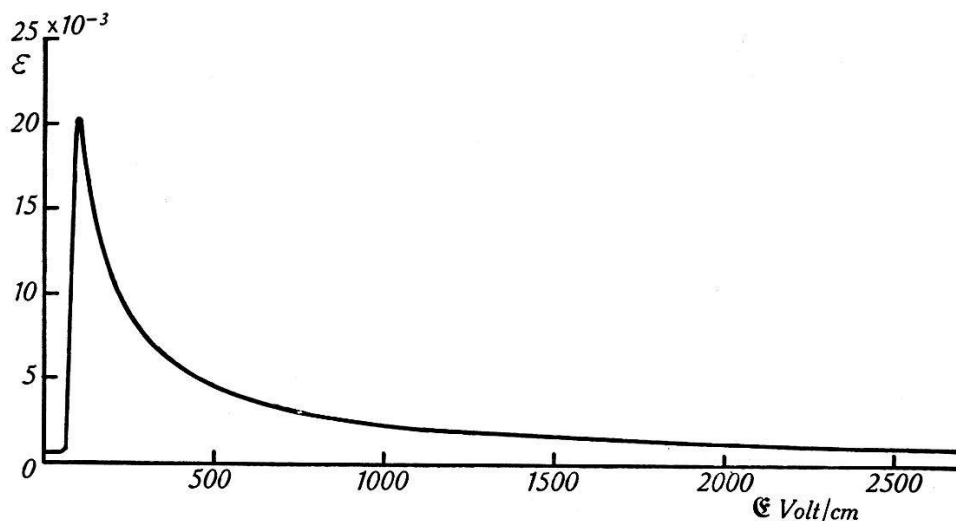


Fig. 17.

steile Anstieg beginnt bei derselben Feldstärke, ist aber lange nicht so steil. Bei hohen Feldstärken verlaufen die Kurven unter gleicher Neigung und streben demselben Sättigungswert zu. Diesen Teil der Hysteresiskurve, in welchem die Polarisierung geradlinig der wirklichen Sättigung zustrebt nennen wir „Sättigungsast“.

Fig. 17 zeigt die aus Fig. 16 berechnete Dielektrizitätszahl $\epsilon = \frac{D}{\epsilon_0 E}$ als Funktion der Feldstärke. Entsprechend dem linearen Anstieg der Polarisierung mit der Feldstärke verläuft die ϵ -Kurve zuerst horizontal ($\epsilon \sim 500$), steigt dann rasch an um bei einer Feldstärke von 100 V/cm einen Wert von 20000 zu erreichen und dann langsam abzufallen. Beim Vergleich mit der entsprechenden Kurve *a* Fig. 23 erscheint der Unterschied zwischen den beiden Kristall Exemplaren, (Fig. 16, 17 resp. 22, 23), denen die Kurven angehören noch deutlicher. In Fig. 23a beträgt die maximale *DZ* nur 12000.

Wird der Kristall in einer Richtung senkrecht zur *a*-Axe unter 45° zur *b*- und *c*-Axe gedrückt, so ändert sich die Gestalt

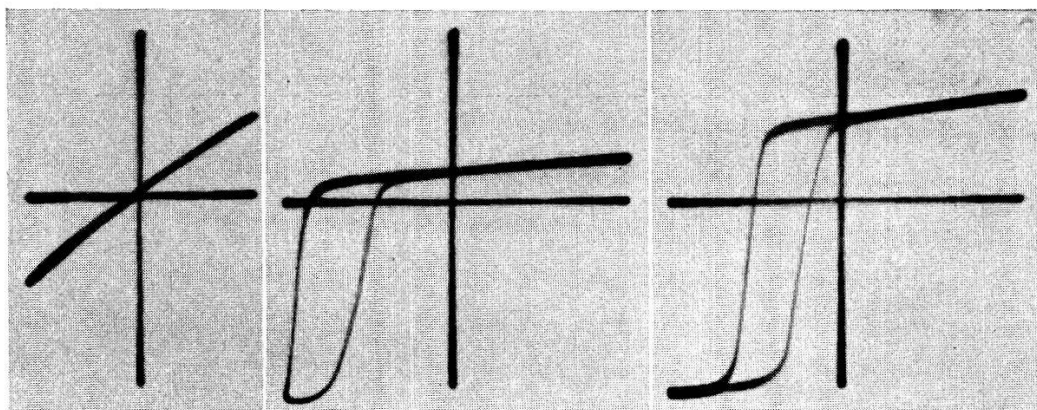


Fig. 18 a.

Fig. 18 b.

Fig. 18 c.

der Hysteresisschleifen. Fig. 18 zeigt einige solche Aufnahmen. Die Kurven *b* und *c* zeigen eine starke Unsymmetrie. Während bei Abwesenheit einer mechanischen Spannung das Umklappen der Polarisierung bei entgegengesetzt gleichen Feldstärkewerten stattfindet, verschiebt sich mit dem Anlegen eines Druckes die Hysteresisschleife in Richtung der $\mathcal{E}$ -Axe. Wird bei konstanter Maximalamplitude der Feldstärke der Druck weiter erhöht, so verschiebt sich der steile Teil weiter nach höheren Feldstärken. Die Verschiebung kann so gross werden, dass Sättigung in der einen Richtung nicht mehr ganz erreicht wird und zuletzt die Schleife vollständig verschwindet. In diesem Falle erhält man nur eine gerade Linie, das Bild des Sättigungsastes.

Die Kurven Fig. 18a, b, c, sind bei konstantem Druck $\sigma = 8,35 \text{ kg/cm}^2$ aufgenommen; Kurve *a* mit einer maximalen Feldstärke von 383 V/cm, Kurve *b* mit 768 V/cm und Kurve *c* mit 1532 V/cm.

Die in der Figur 18b und c vorhandene Unsymmetrie zur *x*-Axe rührt von einer Aufladung des Kondensators C_H (Fig. 5)

her, die ihrerseits bedingt ist durch die Piezoelektrizität des belasteten Kristalles.

Wurde die Richtung der Schubspannung Y_z umgekehrt, indem der Kristallquader auf den andern Flächen unter 45° zur b - und c -Axe gedrückt wurde, so wanderte der steile Teil der Hysteresiskurve mit zunehmendem Druck in entgegengesetzter Richtung.

Um den Zusammenhang mit dem Piezoeffekt zu untersuchen wurde die Richtung der durch den Druck erzeugten Polarisation

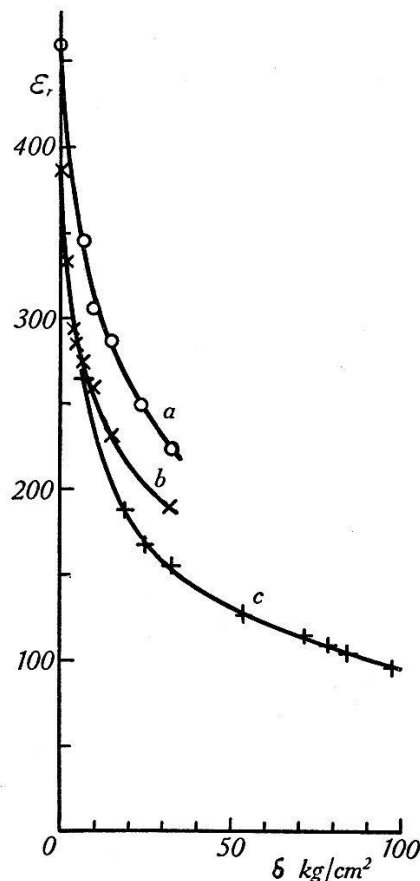


Fig. 19.

bestimmt. Wenn der Kristall bei Abwesenheit eines elektrischen Feldes gedrückt wird, so lädt sich der Kondensator C_H durch die freiwerdende Elektrizitätsmenge des Piezoeffektes auf. Der Sinn der daraus erfolgenden Verschiebung des Leuchtflecks der Braunschen Röhre gibt die Richtung der erzeugten Polarisation an. Der Vergleich der durch den Druck erzeugten Polarisationsrichtung mit den bei Druck gemessenen unsymmetrischen Hysteresisschleifen zeigt, dass durch ein Feld in Richtung der Polarisation diese nur soweit vergrößert wird, als der normalen Sättigung entspricht. Bei entgegengesetzt gerichtetem Feld, klappt aber die Polarisation um.

Dieselben unsymmetrischen Kurven konnten erhalten werden, wenn die Polarisierung anstatt durch einen mechanischen Druck durch ein überlagertes elektrisches Feld in einer Richtung erzeugt wurde. Die Verschiebung auf der Abszisse der Kurve entspricht dann der Grösse des angelegten Gleichfeldes. Die Kombination von mechanischem Druck und elektrischem Gleichfeld ergab bei einem Gleichfeld in Richtung der piezoelektrisch erzeugten Polarisierung eine Vergrößerung der Unsymmetrie. Bei einem Gleichfeld entgegen der Richtung der piezoelektrischen Polarisierung ergab sich eine Verminderung und bei richtiger Grösse eine vollständige Aufhebung der Unsymmetrie.

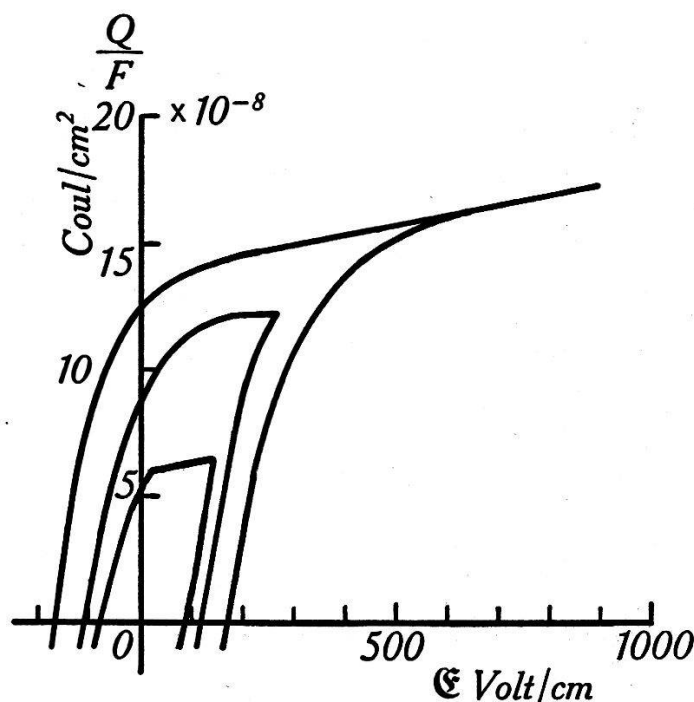


Fig. 20.

Über die Abhängigkeit der reversiblen DZ vom Druck bei kleinen Feldstärken lässt sich sagen, dass trotz der mechanischen Belastung die Reversibilität bei kleinen Feldstärken bestehen bleibt. Fig. 19 stellt die Abhängigkeit der reversiblen DZ ϵ_r vom Druck dar. Die Schubspannung Y_z ist $\frac{\sigma}{2}$. Die Kurven zeigen, dass die DZ mit steigender Belastung zuerst stark, dann schwächer abnimmt. Kurve *a* bezieht sich auf einen noch nie mechanisch belasteten Kristall. Sie ist mit von 0 an steigender Belastung bis max. 32,8 kg/cm² aufgenommen. Kurve *b* gehört zu demselben Kristall exemplar und wurde kurze Zeit nach Kurve *a* gemessen, nachdem der Kristall einige Male stark elektrisch beansprucht worden war. Kurve *c*, die ebenfalls demselben Kristall angehört, wurde einige Wochen später aufgenommen, nachdem viele elek-

trische und mechanische Beanspruchungen stattgefunden hatten, der Kristall abgeschliffen worden war und zwischenhinein wieder Kristallwasser hatte aufnehmen können. Welchem konstanten Endwert die reversible DZ zustrebt, lässt sich anhand des vorliegenden Materials nicht entscheiden. Die Kristalle konnten nicht höher belastet werden, da sie gerne zum Springen neigten.

Interessant ist, dass unter Druck der reversible Teil nicht nur nicht verschwindet, sondern sich sogar über ein grösseres Feldstärkeintervall ausbildet.

Eine Schar von Hysteresiskurven unter dem Einfluss des vierseitigen Druckes ist in Fig. 20 dargestellt. Die Kurven sind

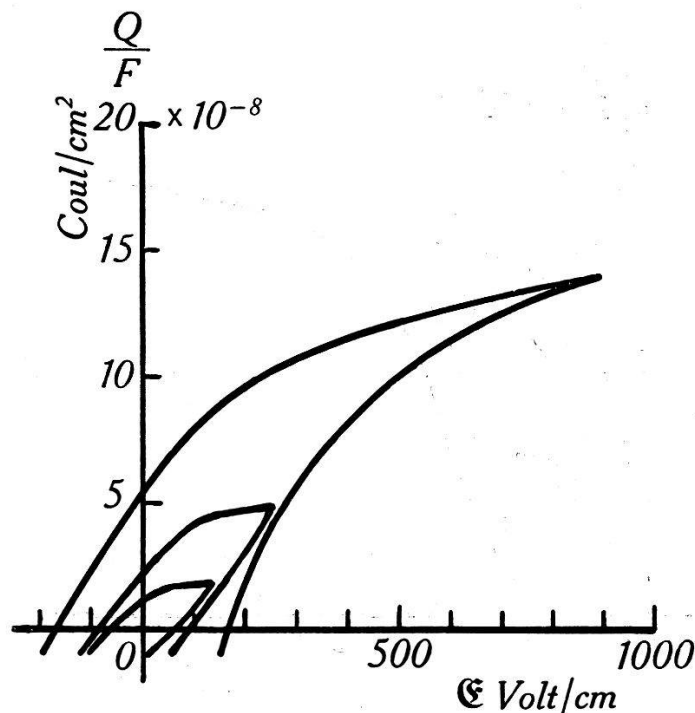


Fig. 21.

symmetrisch, aber bedeutend flacher als die Kurven des freibeweglichen Kristalles. Während beim freibeweglichen Kristall der Maximalwert von $\frac{dD}{dE}$ im steilen Teil der Kurven von der Grössenordnung 100 000 war, beträgt er hier nur noch 20 000.

Die Kurven Fig. 21 sind bei noch grösserem Druck aufgenommen. Das maximale $\frac{dD}{dE}$ beträgt hier nur noch 5000. Der Anstieg der Polarisierung mit der Feldstärke erfolgt also im steilen Teil langsamer und nicht linear, wie beim freibeweglichen Kristall. Mit abnehmender Feldstärke bleibt die Polarisierung nicht bestehen, sondern nimmt nach erreichtem Maximum wieder ab.

Entsprechend den flachen Hysteresisschleifen sind die Elektrisierungskurven ebenfalls flach (Fig. 22). Die Kurven *a*, *b* und *c*

entsprechen dem Kristall ohne Druck, resp. dem in Fig. 20, resp. Fig. 21 verwendeten Druck. Die maximalen DZ (Fig. 23) sind beim belasteten Kristall bedeutend kleiner als beim unbelasteten und die Abhängigkeit der DZ von der Feldstärke ist nicht mehr so stark.

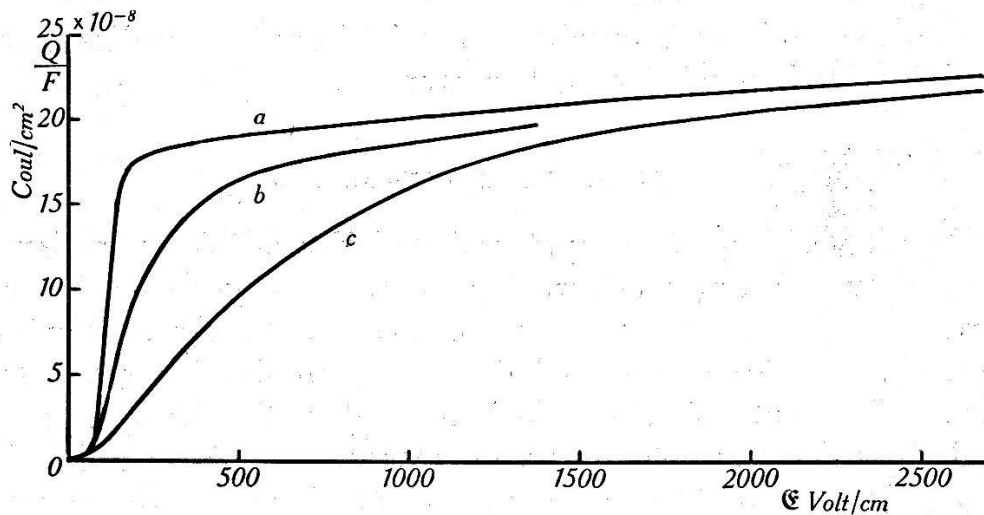


Fig. 22.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Kurve Fig. 8a, die an einem Kristall aufgenommen wurde dessen Elektroden nicht die ganze Fläche bedeckten, grosse Ähnlichkeit mit den Kurven Fig. 20 und Fig. 21 zeigt. Bedecken die Elektroden nämlich nur den inneren Teil der Fläche, so wird durch das elek-

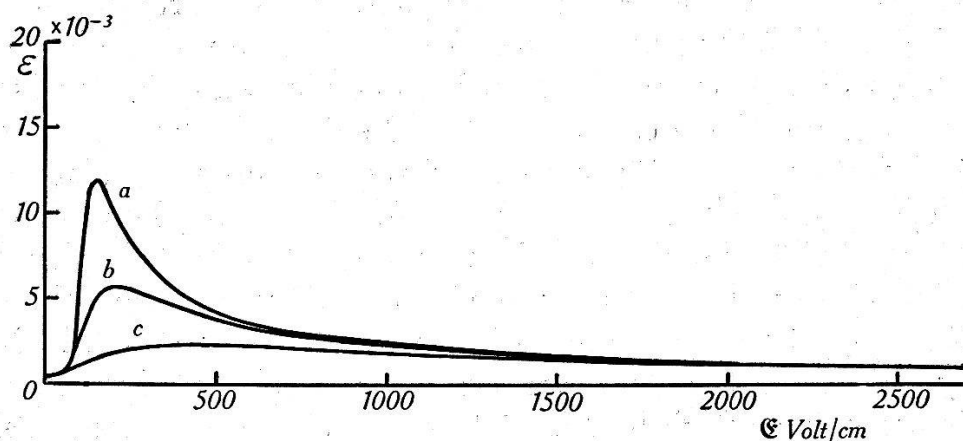


Fig. 23.

trische Feld nur dieser innere Teil des Kristallquaders deformiert. Die äusseren Teile sind vom elektrischen Feld nicht beeinflusst. Sie bewegen sich nicht und hemmen daher die Bewegungen des inneren Teiles. Der innere Teil wird sich also ähnlich verhalten, wie der vierseitig gedrückte Kristallquader.

Eingehend untersucht wurde das dielektrische Verhalten eines Kristalles, der in dem auf Seite 454 beschriebenen Apparat hydrostatischen Drucken bis 35 kg/cm^2 ausgesetzt wurde. Die Versuche ergaben, dass der so gedrückte Kristall die genau gleichen Hysteresisschleifen zeigte, wie sie in Fig. 14 für den freibeweglichen Kristall dargestellt sind.

Von dem reichen Aufnahmемaterial konnten an dieser Stelle nur einige Proben wiedergegeben werden.

V. Diskussion der Ergebnisse.

Ein Vergleich unserer Hysteresisschleifen mit den von SAWYER und TOWER (4) am freibeweglichen Kristall gemessenen, zeigt Übereinstimmung. Der von uns gemessene Sättigungswert entspricht mit $18 \cdot 10^{-8} \text{ Coul/cm}^2$ den sonst in der Literatur angegebenen Werten. MÜLLER (34) gibt den Sättigungswert mit $16 \cdot 10^{-8} \text{ Coul/cm}^2$ an; aus der von OPLATKA gemessenen DK lässt sich ein Wert von $18 \cdot 10^{-8} \text{ Coul/cm}^2$ bestimmen. (Dabei ist als Sättigungswert die Grösse der Polarisierung oberhalb des steilen Teiles zu Beginn des Sättigungsastes verstanden.)

Wichtig an unseren Messungen ist die Erkenntnis, dass beim Seignettesalz ein reversibles Gebiet existiert, das sich bis zu erregenden Feldstärken von 50 V/cm erstreckt. Dies ist analog dem reversiblen Teil der Magnetisierungskurve ferromagnetischer Körper, der ja technisch besondere Beachtung beansprucht.

Interessant ist es zu untersuchen, ob der reversible Teil auch bei andern Effekten zum Ausdruck kommt. Wir finden tatsächlich diesen reversiblen Teil bei der piezoelektrischen Deformation als Funktion des elektrischen Feldes (4), dann aber auch bei Beeinflussung der Röntgen-Interferenzen durch das elektrische Feld, wie STAUB sie gemessen hat (5). Trotz der komplizierten zeitlichen Abhängigkeit der Entstehung der Polarisierung mit dem elektrischen Feld verlaufen alle diese Effekte ähnlich.

Wie Fig. 19 zeigt nimmt die reversible DZ für kleine Feldstärken als Funktion des angelegten zweiseitigen Druckes ab. Die Kurven $\epsilon_r = f(\sigma)$ in Fig. 19 zeigen eine grosse Ähnlichkeit mit dem Verhalten der reversiblen Permeabilität als Funktion der Zugspannung bei Permalloy, wie es von PREISACH (55) angegeben wird.

Die magnetischen Eigenschaften ferromagnetischer Stoffe hängen stark von den auf den untersuchten Körper ausgeübten mechanischen Kräften ab. Es stellt sich hier die Frage, ob das Verhalten des Seignettesalzes bei kleinen Feldstärken nicht in

ähnlicher Weise wie die ferromagnetische Permeabilität bei kleinen Feldstärken, auf innere Verzerrungen des Kristallgitters zurückgeführt werden kann.

AKULOV (58), BECKER (27), (28), (29) und PREISACH (55) erklären diese reversible Anfangs-Permeabilität durch das Vorhandensein von inneren Spannungen im Kristall.

Die Theorie ergibt, dass die Richtungen der Magnetisierungsvektoren der spontan magnetisierten Bezirke von den elastischen Verzerrungen des Kristallgitters abhängen. Wenn das Kristallgitter eines Ferromagnetikums durch innere Spannungen verzerrt ist, treten Richtungen auf, in denen die Energie des Dipolgitters ein Minimum ist. Die spontane Magnetisierung steht dann in dieser Richtung. Bei grossen Feldstärken stellt sich die Magnetisierung ganzer Bezirke in eine Richtung um, so dass die Komponenten der Magnetisierung in der Richtung des Feldes möglichst gross werden. Bei kleinen Feldern aber verändern sich nur die Volumina der spontan magnetisierten Bereiche; es tritt eine reversible „Wandverschiebung“ auf (27). Bei kleinen Feldern ist die Magnetisierung proportional der Feldstärke und reversibel, die Permeabilität klein und über die betrachtete Feldstärke konstant. Diese Anfangspermeabilität wird auch „reversible“ Permeabilität genannt.

Nach BLOCH (59) ist die Anfangssuszeptibilität

$$\chi_a = \frac{O}{6 S \alpha}$$

worin O die gesamte Oberfläche pro Volumeneinheit der verzerrten Bereiche, α der Gradient der Verzerrungen an den Grenzen der Bereiche ist. S ist eine Konstante des betrachteten Dipolgitters, welche mit dem Gittertypus zusammenhängt und für die magnetischen Grössen Bedeutung hat.

Wird von aussen eine Kraft auf den ferromagnetischen Kristall ausgeübt, so überlagert sich diese den inneren Spannungen und damit ändern sich die Anfangspermeabilität und die übrigen magnetischen Eigenschaften.

Wenn wir annehmen, dass der Seignettesalz-Kristall ähnlich aus Bereichen mit verschiedenen Verzerrungen besteht, so können wir den Verlauf des Piezoeffektes und der Anfangs- DZ mit veränderlicher äusserer Kraft ähnlich beschreiben.

Da bei Seignettesalz die DZ und der Piezoeffekt nur in Richtung der a -Axe gross sind, so ist anzunehmen, dass die für die hohe Polarisierung verantwortlichen Dipole nur parallel, oder

angenähert parallel, zur a -Axe liegen können. Wenn der Kristall innere Spannungen besitzt, so ist die Polarisierung durch die Verzerrung y_z der betreffenden Bezirke an die positive oder negative Richtung der a -Axe gebunden. Fig. 24a zeigt die schematische Darstellung eines auf diese Weise in Bezirken polarisierten Kristalles. Wird nun ein elektrisches Feld in Richtung der a -Axe angelegt, so werden bei kleinen Feldern, ähnlich wie im ferromagnetischen Material, die schon in der Feldrichtung polarisierten Bezirke auf Kosten der entgegengesetzt polarisierten Bereiche wachsen. Es findet eine Wandverschiebung statt und die DZ ist klein und reversibel. Erst bei grösseren Feldstärken findet ein Umklappen der Polarisierung ganzer Bezirke, und damit ein steiler Anstieg der Hysteresisschleife statt.

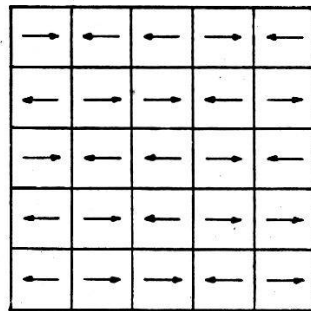


Fig. 24 a.

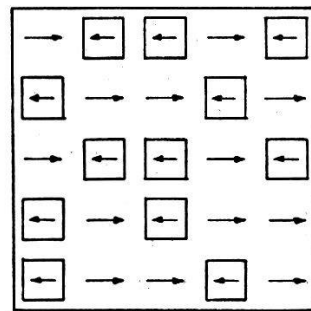


Fig. 24 b.

Wird der Seignettesalz-Kristall zweiseitig gedrückt, so stellt sich die Polarisierung entsprechend der Richtung von Y_z gemäss der Gleichung

$$-P_1 = d_{14} Y_z$$

in eine bestimmte Richtung parallel zur a -Axe. Dieses Ausrichten der Polarisierung geschieht aber nicht plötzlich, sondern mit der angewendeten mechanischen Spannung zuerst rasch, dann langsam zunehmend und einem Sättigungswert zustrebend. Von Frau SCHULWAS-SOROKIN (17) sind solche Messungen der piezoelektrischen Polarisierung als Funktion von Y_z ausgeführt worden. Die dort mitgeteilten Kurven zeigen, dass die piezoelektrische Polarisierung etwa bei $\sigma = 37 \text{ kg/cm}^2$ ($Y_z = \frac{\sigma}{2}$) den Sättigungswert erreicht. Nach unserer Vorstellung des schon in Bezirken polarisierten Kristalles würden sich also bei Anlegen einer über den ganzen Kristall gleichmässigen Schubspannung Y_z , diejenigen Bezirke, in denen die schon vorhandene innere Verzerrung y_z der Richtung der angelegten Spannung entspricht, vergrössern. Diese Vergrösserung geschieht auf Kosten derjenigen Bereiche, in denen die innere Verzerrung y_z entgegengesetzt dem äusseren

Y_z ist. Es werden daher eine grössere Anzahl Dipole in die eine Richtung zu liegen kommen, weil für sie die Energie bei Anwendung der äusseren Spannung kleiner wird. Da die Grösse der entgegengesetzt polarisierten Bezirke mit zunehmender mechanischer Belastung abnimmt, nimmt auch die Zunahme der Polarisierung ab und wird zuletzt 0. Diese Vorstellung ergibt die von Frau SCHULWAS-SOROKIN (17) mitgeteilte Kurve. Fig. 24b zeigt eine schematische Darstellung der Verteilung der Polarisierung in einem verspannten Kristall.

Lassen wir nun auf einen so durch mechanische Deformation polarisierten Kristall ein elektrisches Wechselfeld kleiner Amplitude einwirken, so werden Wandverschiebungen stattfinden. Da die Bezirke der einen Polarisationsrichtung durch die mechanische Deformation auf Kosten der entgegengesetzt polarisierten Bezirke zusammengeschrumpft sind, so ist die Grenzfläche zwischen den Bezirken kleiner geworden. Nach der früher erwähnten ferromagnetischen Theorie ist die reversible Suszeptibilität proportional der Grenzfläche. Wenn dies bei Seignettesalz-Kristall auch der Fall ist, so nimmt die reversible DZ mit zunehmender mechanischer Belastung ab.

Um rechnerisch zu prüfen, wie diese Annahmen mit den experimentellen Resultaten übereinstimmen, müssen wir die Grösse und Verteilung der inneren Spannungen kennen. Da diese Grössen aber unbekannt sind, so müssen sie ungefähr geschätzt werden. Der maximale Wert der inneren Spannungen wird etwa in der Grössenordnung der Spannungen liegen, die zur vollständigen piezoelektrischen Sättigung nötig sind. Von den (durch die Verzerrung des Gitters infolge der inneren Spannungen) polarisierten Bereichen wird allgemein angenommen, dass sie klein seien (z. B. (5), (39)), nur MÜLLER (50), (60) findet auf Grund von Experimenten über den pyroelektrischen Effekt, dass die spontan polarisierten Bereiche die Grösse von einigen cm aufweisen. In diesem Falle würden die von uns verwendeten Kristalle, die eine Grösse von $20 \times 20 \times 9$ mm hatten, einen spontan polarisierten Bezirk darstellen.

Wenn der Seignettesalz-Kristall aus einem einzigen polarisierten Bereich bestehen würde, so müsste der Piezoeffekt einseitig sein. Ebenso wären die Hysteresiskurven ganz unsymmetrisch. Die von uns gefundene Symmetrie der Hysteresisschleife des unverspannten Kristalls spricht aber gegen die Auffassung, dass der Kristall ein einziger polarisierter Bereich sei.

Für unsere Berechnung setzen wir voraus, dass die Bezirke klein seien. Die Gestalt der Bereiche wird langgestreckt (faserige

Struktur) oder kubisch (körnige Struktur) angenommen. Die Verteilung der Spannungen, d. h. der Verzerrungen, sei von der Grenze zur Mitte des Bereiches linear oder sinusförmig zunehmend. Wir betrachten einen Würfel mit den Kantenlängen 1 cm. Die drei Kantenrichtungen werden mit x , y und z bezeichnet. Ihre Winkel mit den kristallographischen Axen sind beliebig. Es sollen immer ein positiv und ein negativ verzerrter Bereich abwechseln. Zuerst berechnen wir den Piezoeffekt.

1. Faserige Struktur, lineare Spannungsverteilung.

Die Ausdehnung der faserigen Bezirke ist in der z -Richtung sehr lang, in der x - und y -Richtung klein und gleich gross. In

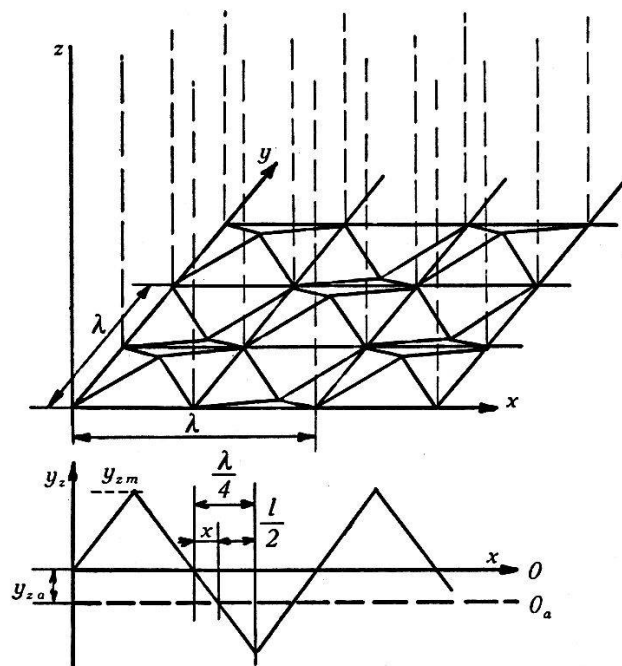


Fig. 25.

der räumlichen Darstellung Fig. 25 ist in der z -Richtung die Grösse der Verzerrung des Bereiches $y_z = s_{44} \cdot Y_z$ (s_{44} = Elastizitätsmodul) aufgetragen. Der Schnitt durch die Mitte der Bereiche ist durch die Dreieckskurve gegeben:

$$y_z = y_{zm} \cdot \frac{4}{\lambda} \cdot x \text{ für } 0 < x < \frac{\lambda}{4}.$$

Wird nun eine äussere Spannung Y_{za} auf den Kristall ausgeübt, so wird sich die daraus resultierende Verzerrung $y_{za} = s_{44} \cdot Y_{za}$ den inneren Verzerrungen überlagern und es wird

$$y_z = y_{za} + y_{zm} \cdot \frac{4}{\lambda} \cdot x.$$

Die daraus resultierende Nulllinie ist in Fig. 23 mit 0_a bezeichnet.

Für $y_z = 0$ wird

$$x = \frac{y_{za}}{y_{zm}} \cdot \frac{\lambda}{4} = m \cdot \frac{\lambda}{4}, \quad 0 < m < 1,$$

wenn m das Verhältnis der äusseren Spannung zur maximalen inneren Spannung bedeutet.

$$\frac{y_{za}}{y_{zm}} = \frac{Y_{za}}{Y_{zm}} = m, \quad \text{da} \quad y_z = s_{44} \cdot Y_z.$$

Die Ausdehnung des ursprünglichen Bezirkes für $Y_{za} = 0$ ist in der x - und y -Richtung $\frac{\lambda}{2}$. Für $Y_{za} \neq 0$ hat er die Länge

$$l = \frac{\lambda}{2} - 2x.$$

Das Volumen der negativ polarisierten Bezirke ist also mit Y_{za} kleiner geworden; um denselben Betrag ist das positiv polarisierte Volumen gestiegen. Es resultiert daraus eine Änderung der nach aussen bemerkbaren Polarisation.

Ist n die Zahl der Bereiche pro cm^3 , $Z = \frac{1}{\lambda}$ die Wellenzahl pro cm , so ist

$$n = (2Z)^2 = \left(\frac{2}{\lambda}\right)^2.$$

Das Volumen eines Bereichs beträgt für $Y_{za} = 0$:

$$V_B = \left(\frac{\lambda}{2}\right)^2 \cdot (\text{Längsdimension der Faser} = 1.)$$

Das totale Volumen ist

$$V = n \cdot \left(\frac{\lambda}{2}\right)^2 = 1.$$

Für $y_z = 0$, $y_{za} \neq 0$ ist $x = m \cdot \frac{\lambda}{4}$; $l = \frac{\lambda}{2} - 2x = \frac{\lambda}{2}(1-m)$.

Das Volumen der negativ polarisierten Bezirke beträgt:

$$V_- = \frac{n}{2} \cdot l^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{2}{\lambda}\right)^2 \cdot \left(\frac{\lambda}{2}\right)^2 (1-m)^2 = \frac{(1-m)^2}{2}.$$

Die pauschale Polarisation ist $P = P_0 \cdot (V_+ - V_-)$, wenn P_0 die Sättigungspolarisation bedeutet, zu der jeder einzelne Bezirk gemäss Annahme polarisiert ist.

Mit $V_+ = V - V_-$ ergibt sich:

$$P = P_0 (V - 2 V_-) = P_0 (1 - (1 - m)^2)$$

$$\underline{P = P_0 (2 m - m^2).}$$

Diese Formel gibt also die nach aussen bemerkbare Polarisation des Kristalles als Funktion der auf den Kristall wirkenden mechanischen Spannung. Wie man sieht, fallen die Dimensionen der Bereiche aus dem Endresultat heraus; die Ausdehnung der Bezirke kann also beliebig sein. Ihre Grössenordnung muss aber gemäss den Voraussetzungen der Theorie kleiner als diejenige des ganzen Kristalles sein.

2. Faserige Struktur, sinusförmige Spannungsverteilung.

Es gilt

$$y_z = y_{za} + y_{zm} \cdot \sin \frac{2\pi}{\lambda} \cdot x, \quad \text{mit } \frac{y_{za}}{y_{zm}} = m, \quad 0 < m < 1.$$

Für

$$y_z = 0, \quad y_{za} \neq 0 \text{ ist } x = \frac{\lambda}{2\pi} \cdot \arcsin m$$

und

$$l = \frac{\lambda}{2} - 2x = \frac{\lambda}{2} \left(\frac{\pi - 2 \arcsin m}{\pi} \right).$$

$$V = n \cdot \left(\frac{\lambda}{2} \right)^2 = 1$$

$$V_- = \frac{n}{2} \cdot l^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{2}{\lambda} \right)^2 \left(\frac{\lambda}{2} \right)^2 \left(\frac{\pi - 2 \arcsin m}{\pi} \right)^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi - 2 \arcsin m}{\pi} \right)^2$$

$$\underline{P = P_0 \left(1 - \left(\frac{\pi - 2 \arcsin m}{\pi} \right)^2 \right).}$$

3. Körnige Struktur, lineare Spannungsverteilung.

Die körnige Struktur mit linearer Spannungsverteilung ist in Fig. 26 dargestellt. Die Spannung nimmt vom Rande des Kubus nach dem Zentrum hin in Ebenen linear zu.

Es gilt wieder

$$y_z = y_{za} + y_{zm} \cdot \frac{4}{\lambda} \cdot x, \quad 0 < x < \frac{\lambda}{4}.$$

Für

$$y_z = 0, \quad y_{za} \neq 0 \text{ ist } x = m \cdot \frac{\lambda}{4}$$

und

$$l = \frac{\lambda}{2} - 2x \text{ (s. Fig. 23)} = \frac{\lambda}{2} (1 - m).$$

Wenn n wieder die Zahl der Bereiche pro cm^3 ist, und $Z = \frac{1}{\lambda}$ die Wellenzahl pro cm, so ist

$$n = (2Z)^3 = \left(\frac{2}{\lambda}\right)^3.$$

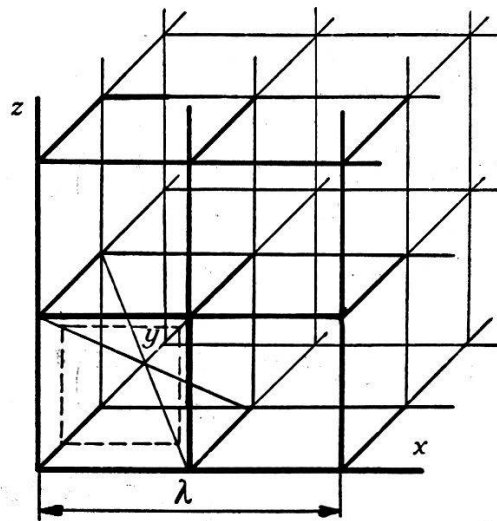


Fig. 26.

Das totale Volumen ist

$$V = n \cdot \left(\frac{\lambda}{2}\right)^3 = 1.$$

Das Volumen der negativ polarisierten Bezirke ist

$$V_- = \frac{n}{2} l^3 = \frac{1}{2} \left(\frac{2}{\lambda}\right)^3 \left(\frac{\lambda}{2}\right)^3 (1 - m)^3 = \frac{1}{2} (1 - m)^3.$$

$$\underline{P = P_0 (1 - (1 - m)^3)}.$$

4. Körnige Struktur, sinusförmige Spannungsverteilung.

Es ist

$$y_z = y_{za} + y_{zm} \cdot \sin \frac{2\pi}{\lambda} x, \quad 0 < x < \frac{\lambda}{4}.$$

Für

$$y_z = 0, \quad y_{za} \neq 0 \text{ ist } x = \frac{\lambda}{2\pi} \cdot \arcsin m$$

und

$$l = \frac{\lambda}{2} - 2x = \frac{\lambda}{2} \left(\frac{\pi - 2 \arcsin m}{\pi} \right).$$

$$V = n \cdot \left(\frac{\lambda}{2} \right)^3 = 1.$$

$$V_- = \frac{n}{2} \cdot l^3 = \frac{1}{2} \left(\frac{2}{\lambda} \right)^3 \left(\frac{\lambda}{2} \right)^3 \left(\frac{\pi - 2 \arcsin m}{\pi} \right)^3 = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi - 2 \arcsin m}{\pi} \right)^3.$$

$$P = P_0 \left(1 - \left(\frac{\pi - 2 \arcsin m}{\pi} \right)^3 \right).$$

Die vier Ausdrücke

a) $2m - m^2,$

b) $1 - \left(\frac{\pi - 2 \arcsin m}{\pi} \right)^2,$

c) $1 - (1 - m)^3$

und

d) $1 - \left(\frac{\pi - 2 \arcsin m}{\pi} \right)^3$

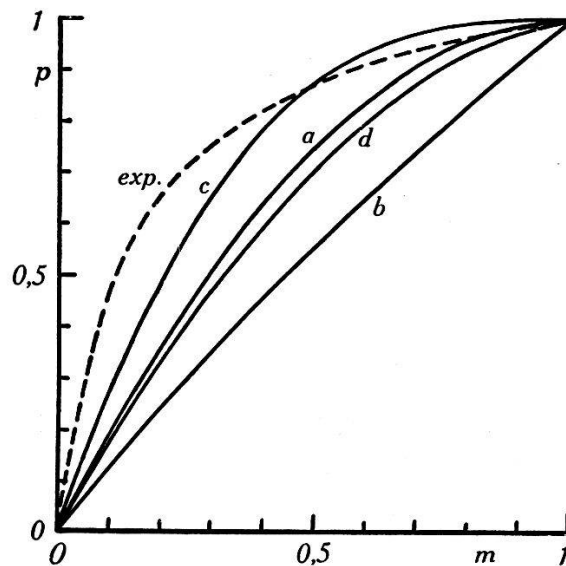


Fig. 27.

stellen für die vier behandelten Arten der Spannungsverteilung das Verhältnis $\frac{P}{P_0} = p$ dar. In Fig. 27 ist p als Funktion von m aufgezeichnet. Die gestrichelt eingezeichnete Kurve ist die von Frau SCHULWAS-SOROKIN (17) gemessene piezoelektrische Erregung, welche auf p und m umgerechnet wurde. Wie aus dem Bild

hervorgeht, ergibt die körnige Struktur mit linearer Spannungsverteilung (Kurve *c*) die günstigste Darstellung des Experimentes.

Dass die Übereinstimmung nur annähernd ist, ist nicht verwunderlich, da als Ausgang der Rechnung eine stark idealisierte Spannungsverteilung angenommen wurde, die in Wirklichkeit wohl komplizierter sein wird.

Diese angenäherte Übereinstimmung des berechneten Verlaufs der piezoelektrischen Erregung auf Grund von gewissen Annahmen über die Verteilung der inneren Spannungen lässt es aber sehr wahrscheinlich erscheinen, dass im Seignettesalz tatsächlich solche verschieden verspannte Bezirke existieren.

Es folgt die Berechnung der Dielektrizitätszahl als Funktion einer von aussen auf den Kristall wirkenden mechanischen Spannung.

In den ferromagnetischen Stoffen ist die Suszeptibilität auf Grund der Theorie wie früher erwähnt:

$$\chi \sim \frac{F}{\alpha},$$

wenn F die Oberfläche der Bezirke bedeutet und α der Gradient der inneren Verzerrung am Übergang von einem Bezirk zum andern ist. Aus den Annahmen über die Verteilung der inneren Verzerrungen können wir $\frac{F}{\alpha}$ berechnen. Wird eine äussere Spannung Y_{za} auf den Kristall ausgeübt, so wird sich $\frac{F}{\alpha}$ und damit proportional die reversible DZ ändern. Es ist also

$$\varepsilon_r \sim \frac{F}{\alpha}.$$

1. Faserige Struktur, lineare Spannungsverteilung.

Es gilt für die Spannungsverteilung (s. Fig. 25):

$$y_z = y_{za} + y_{zm} \cdot \frac{4}{\lambda} \cdot x, \quad x = m \cdot \frac{4}{\lambda}.$$

Die totale Oberfläche der Bezirke ist $F = \frac{n}{2} \cdot 4l$. Mit

$$n = \left(\frac{2}{\lambda}\right)^2 \quad \text{und} \quad l = \frac{\lambda}{2} (1 - m)$$

wird

$$F = \frac{4}{\lambda} (1 - m).$$

Der Gradient der inneren Verzerrung ist

$$\alpha = \frac{d y_z}{d x} = y_{zm} \cdot \frac{4}{\lambda}.$$

Damit wird

$$\varepsilon_r \sim \frac{F}{\alpha} = \frac{1}{y_{zm}} (1 - m),$$

$$\underline{\varepsilon_r' = (1 - m)}.$$

2. Faserige Struktur, sinusförmige Spannungsverteilung.

Es ist

$$y_z = y_{za} + y_{zm} \sin \frac{2\pi}{\lambda} \cdot x, \quad F = 2nl.$$

Mit

$$n = \left(\frac{2}{\lambda}\right)^2 \quad \text{und} \quad l = \frac{\lambda}{2} \left(\frac{\pi - 2 \arcsin m}{\pi}\right),$$

$$\alpha = \frac{d y_z}{d x} = y_{zm} \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \cos \frac{2\pi}{\lambda} x = y_{zm} \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{1 - m^2},$$

(weil $m = \sin \frac{2\pi}{\lambda} \cdot x$), wird

$$\varepsilon_r \sim \frac{F}{\alpha} = \frac{2 \cdot \left(\frac{\pi - 2 \arcsin m}{\pi}\right)}{y_{zm} \cdot \pi \cdot \sqrt{1 - m^2}}.$$

Es wird

$$\underline{\varepsilon_r' = \frac{\left(\frac{\pi - 2 \arcsin m}{\pi}\right)}{\sqrt{1 - m^2}}}.$$

3. Körnige Struktur, lineare Spannungsverteilung.

Es ist

$$y_z = y_{za} + y_{zm} \cdot \frac{4}{\lambda} \cdot x, \quad F = \frac{n}{2} 6l^2.$$

Mit

$$n = \left(\frac{2}{\lambda}\right)^3, \quad l = \frac{\lambda}{2} (1 - m)$$

und

$$\alpha = \frac{dy_z}{dx} = y_{zm} \cdot \frac{4}{\lambda}.$$

wird

$$\varepsilon_r \sim \frac{F}{\alpha} = \frac{n}{2} \cdot 6 \cdot l^2 \cdot \frac{\lambda}{y_{zm} \cdot 4} = \frac{1}{y_{zm}} \frac{3}{2} (1-m)^2$$

$$\underline{\varepsilon_r' = (1-m)^2}.$$

4. Körnige Struktur, sinusförmige Spannungsverteilung.

Es ist

$$y_z = y_{za} + y_{zm} \cdot \sin \frac{2\pi}{\lambda} \cdot x, \quad F = 3 n l^2.$$

Mit

$$n = \left(\frac{2}{\lambda}\right)^3, \quad l = \frac{\lambda}{2} \left(\frac{\pi - 2 \arcsin m}{\pi}\right)$$

und

$$\alpha = \frac{dy_z}{dx} = y_{zm} \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \cos \frac{2\pi}{\lambda} \cdot x = y_{zm} \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{1-m^2}$$

wird

$$\varepsilon_r \sim \frac{F}{\alpha} = \frac{3 \left(\frac{\pi - 2 \arcsin m}{\pi}\right)^2}{y_{zm} \sqrt{1-m^2}}$$

$$\underline{\varepsilon_r' = \frac{\left(\frac{\pi - 2 \arcsin m}{\pi}\right)^2}{\sqrt{1-m^2}}}.$$

Die Ausdrücke

a) $(1-m)$

b) $\frac{\left(\frac{\pi - 2 \arcsin m}{\pi}\right)}{\sqrt{1-m^2}}$

c) $(1-m)^2$

d) $\frac{\left(\frac{\pi - 2 \arcsin m}{\pi}\right)^2}{\sqrt{1-m^2}}$

sind in Fig. 28 als Funktion von m aufgetragen. Die gestrichelte Linie (exp.) stellt den von uns experimentell bestimmten Verlauf

der reversiblen DZ dar. Die annähernde Übereinstimmung der berechneten Kurven mit der gemessenen erscheint nicht so günstig wie beim Piezoeffekt.

Die von uns gemessene Abhängigkeit der reversiblen DZ von der mechanischen Spannung zeigt, dass die DZ einem konstanten Endwert zustrebt (Fig. 19). Nach der Theorie über den Einfluss der inneren Verzerrungen sollte sie aber für $Y_{za} \geq Y_{zm}$ ($m = 1$) Null werden, weil in diesem Falle die Oberfläche der Bereiche Null geworden ist. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass im Seignettesalz der DZ , welche durch die berechneten Wandverschiebungsprozesse verursacht wird, noch ein weiterer Anteil überlagert ist. Dieser Anteil der DZ kann durch Raumladungen, wie bei Eis, hervorgerufen sein. Ebenso kann die Tatsache mit-

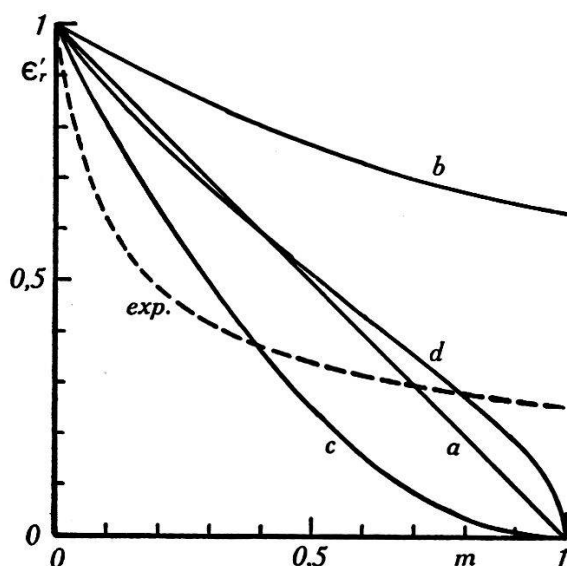


Fig. 28.

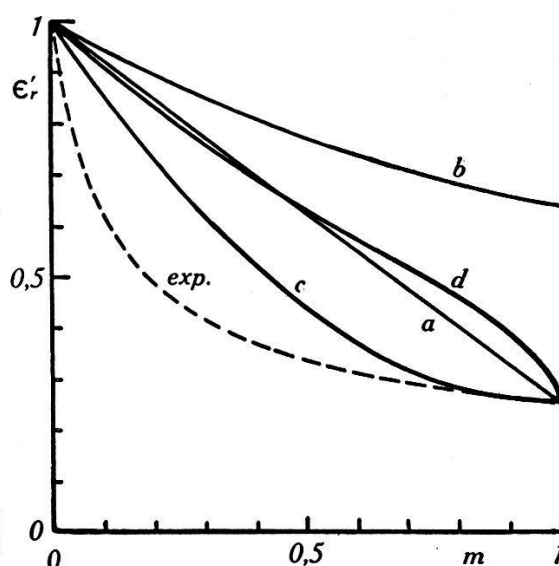


Fig. 29.

spielen, dass die Messungen bei einer Temperatur nahe am oberen Curie-Punkt ausgeführt wurden, denn in der Nähe des Curie-Punktes ist nicht mehr der ganze Kristall spontan polarisiert, sondern ein Teil der Dipole befindet sich in Unordnung. Diese Dipole werden nicht durch die mechanischen Spannungen beeinflusst und ergeben daher einen Beitrag zur DZ , der nicht von der äusseren Spannung abhängig ist.

Wir berücksichtigen diesen konstanten Anteil der DZ in den theoretischen Kurven dadurch, dass wir ihn zu den gerechneten Werten addieren.

Fig. 29 gibt die Werte von ϵ_r' unter Berücksichtigung des konstanten Anteils. Die gestrichelte Linie (exp.) entspricht wieder unserer Messung. Kurve c , die für körnige Struktur und lineare Spannungsverteilung errechnet ist, kommt dem experi-

mentell bestimmten Verlauf von ε_r' am nächsten. Auch hier zeigt sich aber, wie beim Piezoeffekt, dass die idealisierte Spannungsverteilung nur eine angenäherte Übereinstimmung mit dem Experiment gibt.

Es ist aber möglich, auf Grund der abgeleiteten Formeln aus dem Piezoeffekt rückwärts die Verteilung der inneren Verzerrungen zu berechnen und daraus den Verlauf der reversiblen DZ als Funktion der äusseren Spannung zu bestimmen.

Wir führen im folgenden diese Berechnung durch.

Die innere Verzerrung ist bei überlagerter äusserer Spannung für einen Bereich gegeben durch die Beziehung

$$y_z = y_{za} + y_{zm} \cdot f\left(x \cdot \frac{4}{\lambda}\right) \quad (a)$$

$f\left(x \cdot \frac{4}{\lambda}\right) = \eta$ ist die Funktion der Verteilung der inneren Verzerrung für $0 < x < \frac{\lambda}{4}$.

$$\text{Für } y_z = 0 \text{ ist } \frac{y_{za}}{y_{zm}} = m = f\left(x \cdot \frac{4}{\lambda}\right) = \eta. \quad (b)$$

Der Piezoeffekt ist gegeben durch die Gleichung

$$P = P_0 \cdot p; \quad p = V - 2 V_-.$$

Für faserige Struktur war:

$$V = n \left(\frac{\lambda}{2}\right)^2 = 1, \quad \left(n = \left(\frac{2}{\lambda}\right)^2\right), \quad V_- = \frac{n}{2} l^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{2}{\lambda}\right)^2 \cdot l^2.$$

Mit

$$l = \frac{\lambda}{2} - 2x = \frac{\lambda}{2} \left(1 - x \cdot \frac{4}{\lambda}\right)$$

wird

$$p = V - 2 V_- = 1 - \left(1 - x \cdot \frac{4}{\lambda}\right)^2;$$

$$\underline{x \cdot \frac{4}{\lambda} = 1 - \sqrt{1 - p}}. \quad (c)$$

Aus dem von Frau SCHULWAS-SOROKIN gemessenen Verlauf der piezoelektrischen Polarisierung, wie er in Fig. 27 aufgezeichnet ist, lässt sich p als Funktion von m entnehmen. Daraus kann mit Hilfe der Gleichungen (b) und (c) $f\left(x \cdot \frac{4}{\lambda}\right) = \eta$ berechnet werden.

In Fig. 30 ist f die Spannungsverteilung für faserige Struktur. Der Gradient der inneren Spannung ist nun

$$\alpha = \frac{dy_z}{dx} = y_{zm} \cdot \frac{d\eta}{dx} = y_{zm} \cdot \frac{df\left(x \cdot \frac{4}{\lambda}\right)}{dx} =$$

$$y_{zm} \frac{df\left(x \cdot \frac{4}{\lambda}\right)}{d\left(x \cdot \frac{4}{\lambda}\right)} \cdot \frac{4}{\lambda} = y_{zm} \cdot \alpha_1 \frac{4}{\lambda}.$$

α_1 ist der Differentialquotient, wenn die Spannungsverteilung als Funktion von $x \cdot \frac{4}{\lambda}$ wie vorliegend gegeben ist und nicht als Funktion von x .

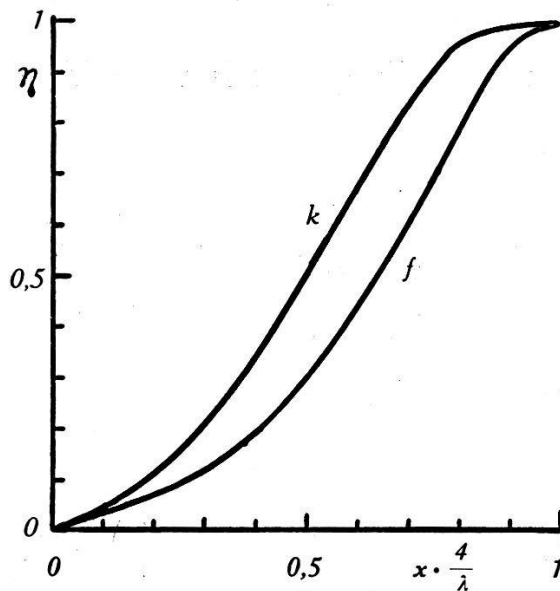


Fig. 30.

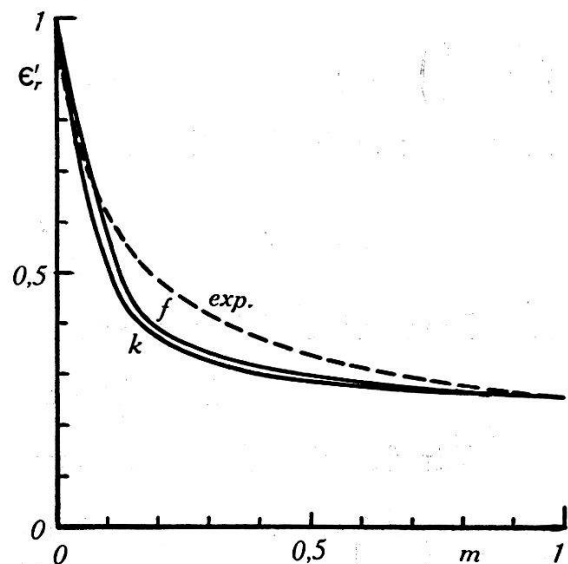


Fig. 31.

Die Oberfläche der Bereiche war für die faserige Struktur

$$F = \frac{n}{2} \cdot 4l = 2 \left(\frac{2}{\lambda} \right)^2 \cdot l.$$

Damit wird

$$\varepsilon_r \sim \frac{F}{\alpha} = \frac{\left(1 - x \cdot \frac{4}{\lambda}\right)}{y_{zm} \cdot \alpha_1}$$

$$\underline{\underline{\varepsilon_r' = \frac{\left(1 - x \cdot \frac{4}{\lambda}\right)}{\alpha_1}}}$$

Für die körnige Struktur ist die Berechnung analog:
Es war

$$V = n \left(\frac{\lambda}{2} \right)^3 = 1, \quad \left(n = \left(\frac{2}{\lambda} \right)^3 \right);$$

$$V_- = \frac{n}{2} \cdot l^3 = \frac{1}{2} \left(\frac{2}{\lambda} \right)^3 \cdot l^3, \quad l = \frac{\lambda}{2} \left(1 - x \cdot \frac{4}{\lambda} \right).$$

Mit

$$p = V - 2 V_- = 1 - \left(1 - x \cdot \frac{4}{\lambda} \right)^3$$

ergibt sich

$$\underline{x \cdot \frac{4}{\lambda} = 1 - \sqrt[3]{1-p}}.$$

Dies ergibt die Spannungsverteilung, wie sie in Fig. 30, Kurve *k*, aufgezeichnet ist.

Es ist wieder

$$\alpha = \frac{dy_z}{dx} = y_{zm} \cdot \alpha_1 \cdot \frac{4}{\lambda}.$$

Die Oberfläche der Bereiche war für die körnige Struktur

$$F = \frac{n}{2} 6 l^2 = 3 \cdot \left(\frac{2}{\lambda} \right)^3 \cdot l^2.$$

Damit wird

$$\varepsilon_r \sim \frac{F}{\alpha} = \frac{3}{y_{zm} \cdot 2} \frac{\left(1 - x \cdot \frac{4}{\lambda} \right)^2}{\alpha_1};$$

$$\underline{\varepsilon_r' = \frac{\left(1 - x \cdot \frac{4}{\lambda} \right)^2}{\alpha_1}}.$$

Die beiden Ausdrücke

$$\frac{\left(1 - x \cdot \frac{4}{\lambda} \right)}{\alpha_1} \text{ für faserige Struktur und}$$

$$\frac{\left(1 - x \cdot \frac{4}{\lambda} \right)^2}{\alpha_1} \text{ für körnige Struktur}$$

sind in Fig. 31 in den Kurven *f* und *k* als Funktion von $m = \frac{Y_{za}}{Y_{zm}}$ dargestellt, unter Berücksichtigung eines konstanten Anteils der *DZ*. Der experimentelle Verlauf ist gestrichelt eingezeichnet (Kurve exp.).

Wie aus der Figur ersichtlich ist, wird der experimentell ermittelte Verlauf von ε_r' durch die aus dem Piezoeffekt berechneten Kurven recht gut wiedergegeben. Gerade diese Tatsache zeigt, dass die dielektrischen Eigenschaften des Seignettesalz-Kristalles sicher durch die inneren Verzerrungen bedingt sind. Dies ist ja auch bei den magnetischen Eigenschaften ferromagnetischer Stoffe der Fall, und die Erkenntnisse über diese Zusammenhänge haben zur Entdeckung technisch ausserordentlich wichtiger magnetischer Werkstoffe geführt. Vergleichen wir unsere Messungen der reversiblen DZ in Abhängigkeit von äussern mechanischen Kräften mit ähnlichen Messungen an ferromagnetischen Materialien, so finden wir, dass PREISACH (55) für Permalloy ähnliche Resultate mitteilt. PREISACH findet, dass bei Permalloy-Drähten, die remanent magnetisiert sind und unter einer starken Zugspannung stehen und daher ebenfalls die in Fig. 24b dargestellte Struktur der Magnetisierung zeigen, die reversible Anfangspermeabilität mit zunehmendem Zug stark abnimmt.

Bei Seignettesalz-Kristallen, die keine inneren Spannungen besitzen, existiert die Hysteresis nicht, worauf DORFMANN (31) hinweist. Dies steht im Einklang mit unseren Vorstellungen. Denn wenn keine inneren Spannungen vorhanden sind, so ist an allen Stellen des Kristalles die positive und negative Richtung der Polarisierung energetisch gleichwertig und die Polarisierung wird schon bei sehr kleiner Feldstärke in die Richtung des Feldes klappen.

Eine weitere Stütze der Vorstellung, dass die Veränderung der DZ mit einem äusseren Druck auf der Struktur der inneren Verzerrungen beruht, ist auch die in Abschnitt IV erwähnte Tatsache, dass die Anfangs- DZ und der Beginn der Hysteresis nach einigen starken mechanischen Belastungen sich an jedem Kristall verändert hatten.

Die Unsymmetrie der Kurven bei zweiseitigem Druck (Fig. 18b, c) wurde bereits durch die in Abschnitt IV mitgeteilten Untersuchungen auf die Wirkung des Piezoeffektes zurückgeführt. Die Versuche zeigen, dass die Hysteresiskurve nicht nur vom angelegten elektrischen Feld abhängig ist, sondern ebenso vom Piezoeffekt, d. h. von Verzerrungen des Kristalls verursacht durch mechanische Einflüsse. Die Versuche zeigen aber auch, dass die Wirkung der mechanischen Einflüsse durch elektrische Felder aufgehoben werden kann. Sie zeigen, dass piezoelektrische und dielektrische Polarisierung völlig gleichartig sind. Dies ist auch bei nicht dipolhaltigen piezoelektrischen Substanzen der Fall.

Es tritt bei diesen aber nicht so deutlich in Erscheinung, da sie keine Sättigung zeigen.

Wird auf alle vier parallel zur a -Axe stehenden Flächen derselbe Druck σ ausgeübt, so wird $Y_z = 0$ und $Y_y = Z_z = \sigma$. Da nur Schubspannungen Y_z eine Polarisierung parallel zur a -Axe hervorrufen, so ist in diesem Falle kein Piezoeffekt vorhanden. Wird nun das elektrische Feld $\mathcal{E}_1$ an den Kristall angelegt, so wird sich das Parallelepiped in einer Druckrichtung ausdehnen, in der andern zusammenziehen wollen. Da die einspannenden Schraubzwingen als harte Federn wirken, so tritt eine kleine Deformation auf und der Druck in der Dehnungsrichtung des Kristalles wird grösser, in der Kontraktionsrichtung geringer. Die Winkeländerung y_z von $\mathcal{E}_1$ herrührend, kann sich also nicht frei ausbilden. Ist die Richtung der Polarisierung nur eine Funktion der Verzerrung des Kristalles, so muss die Polarisierung in diesem Falle kleiner sein als bei freien Kristallen. Dies ist nach den vorliegenden Versuchen tatsächlich der Fall, wie die Kurven Fig. 20 und 21 zeigen. Beim Rückgang der Feldstärke würde bei freibeweglichem Kristall die Polarisierung bis zur Umkehrung der Feldstärke ihre Richtung beibehalten. Da hier eine starke Kraft auf den Kristall wirkt, geht die Polarisierung mit der Spannung rascher zurück.

Ist der Kristall einem allseitigen Flüssigkeitsdruck p ausgesetzt, so treten nur die Normaldrucke $X_x = Y_y = Z_z = p$ auf (16). Die Tangentialkräfte sind $Y_z = Z_x = X_y = 0$. Ein Piezoeffekt ist also nicht vorhanden. Wird das Feld angelegt, so ergibt dies eine Winkeländerung y_z . Da im Kristall überhaupt keine Schubspannungen auftreten, so wird auch bei einer durch das elektrische Feld verursachten Verzerrung keine Gegenkraft erzeugt, der Kristall kann sich also frei bewegen. Damit steht das Experiment in Übereinstimmung, das keine Änderung der Hysteresisschleife gegenüber dem freibeweglichen Kristall ergibt. Unserer Ansicht nach spricht dieser Versuch ganz eindeutig für die Symmetrie V des makroskopischen idealen unverspannten Kristalls. Ein Kristall mit dieser Symmetrie kann keine Pyroelektrizität zeigen.

Die vorliegenden experimentellen Resultate zeigen, dass ein Teil der Veränderungen der Hysteresisschleife des Seignettesalzes, die durch mechanische Belastungen hervorgerufen werden, durch den normalen Piezoeffekt ihre Erklärung finden. Es sind dies die Unsymmetrie bei zweiseitigem und die Verflachung bei vierseitigem Druck. Die geringe DZ des freibeweglichen Kristalls und die Abhängigkeit der DZ vom zweiseitigen Druck bei kleinen Wechselfeldern können in Analogie zu ähnlichen Eigenschaften der ferro-

magnetischen Stoffe durch die Annahme von elastisch verspannten Bezirken im Kristall, welche die Anfangslagen der Dipole bestimmen, erklärt werden.

Die grossen Unterschiede, welche die verschiedenen Forscher in den dielektrischen Eigenschaften des Seignettesalzes finden, beruhen also offenbar auf inneren Verzerrungen der Kristalle, bedingt durch die Behandlung.

Es zeigt sich aber auch eine starke Abhängigkeit der DZ vom Kristallwassergehalt, trotzdem es nach verschiedenen Arbeiten ausgeschlossen erscheint, dass die Wassermoleküle die Ursache der hohen Polarisierung sind (5), (56). Eine Erklärung des Einflusses des Kristallwassers, ohne dass dieses selbst die Ursache der hohen Polarisierung ist, gibt uns die Vorstellung von der Ausrichtung

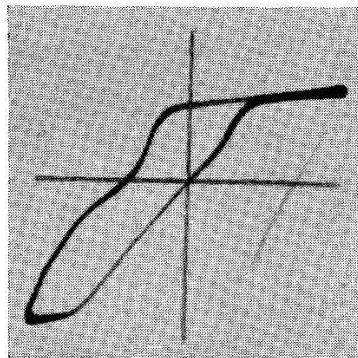


Fig. 32.

der Dipole durch innere Verzerrungen. Verliert der Kristall einen Teil des Kristallwassers, so werden daraus Gitterverzerrungen resultieren, welche die Ausrichtung der Polarisierung beeinflussen und damit die dielektrischen Eigenschaften verändern. Ist der Kristallwasserverlust inhomogen, so werden sich die dielektrischen Eigenschaften der verschieden verzerrten Teile überlagern.

Künstlich können solche inhomogenen Verzerrungen durch ungleichmässigen Druck auf die Seiten des Seignettesalz-Kristallquaders (Fig. 6) erzeugt werden. Solche Versuche ergaben Hysteresiskurven, die neben der Unsymmetrie (Fig. 18b, c) im steilen Teil Unterbrechungen durch flache Teile zeigten (z. B. Fig. 32) und in ihrer Gestalt stark an die Magnetisierungskurven der Perminvare (57) erinnerten.

Herrn Prof. Dr. P. SCHERRER danke ich an dieser Stelle herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und besonders für sein förderndes Interesse während deren Ausführung. Ebenso danke ich dem Aluminiumfonds für die Überlassung von Mitteln.

Literaturverzeichnis.

- (1) MÜTTRICH, Pogg. Ann. **121** (1864), S. 193.
- (2) RAMMELSBERG, Pogg. Ann. **96** (1855), S. 28.
- (3) HANKEL, Pogg. Ann. **49** (1840), S. 493.
- (4) SAWYER und TOWER, Physic. Rev. **35** (1930), S. 269.
- (5) STAUB, Helv. phys. Acta **7** (1934), S. 1.
- (6) WIEN, HARMS, Hdb. exper. Phys. Leipzig 1930, Bd. **10**.
- (7) ANDERSON, Rep. Nat. Res. Counc. May 1918.
- (8) VALASEK, Physic. Rev. **17** (1921), S. 475.
- (9) VALASEK, Physic. Rev. **19** (1922), S. 478.
- (10) VALASEK, Physic. Rev. **20** (1922), S. 639.
- (11) VALASEK, Physic. Rev. **24** (1924), S. 560.
- (12) VALASEK, Physic. Rev. **23** (1924), S. 114.
- (13) VALASEK, Physic. Rev. **15** (1920), S. 537.
- (14) GEHLHOFF, Lehrbuch der techn. Physik, Leipzig 1929, Bd. **3**, S. 506.
- (15) DIN (1304), Formelzeichen in: Vorschriftenbuch des VDE, S. 982, 18. Aufl., Berlin 1931.
- (16) VOIGT, Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig 1910.
- (17) SCHULWAS-SOROKIN, Z. Physik **73** (1931/32), S. 700.
- (18) NICOLSON, Trans. Amer. Inst. Electr. Engr. **38** (1919), S. 1315.
- (19) KILBURN SCOTT, Trans. Faraday Soc. **17** (1922), S. 748.
- (20) WYNN-WILLIAMS, Philos. Mag. **49** (1925), S. 289.
- (21) WOOD, Philos. Mag. **50** (1925), S. 631.
- (22) J. und P. CURIE, Franz. Patent 183851, mai 1887.
- (23) Oeuvres de PIERRE CURIE, Paris 1908.
- (24) SAWYER, Proc. Instn. Radio Engr. **19** (1931), S. 2022.
- (25) BALLANTINE, Proc. Instn. Radio Engr. **21** (1933), S. 1399.
- (26) BALLANTINE, Proc. Instn. Radio Engr. **22** (1934), S. 584.
- (27) BECKER, Physik. Z. **33** (1932), S. 905.
- (28) BECKER, Z. Physik **62** (1930), S. 253.
- (29) BECKER und KERSTEN, Z. Physik **64** (1930), S. 660.
- (30) KERSTEN, Z. Physik **71** (1931), S. 553.
- (31) DORFMANN, Le Magnétisme, Rapport du Congrès de Solvay, Bruxelles 1930, S. 385.
- (32) SCHWARTZ, Elektr. Nachr.-Techn. **9** (1932), S. 481.
- (33) GEIGER und SCHEEL, Hdb. Physik, Berlin 1927, Bd. **16**, S. 541.
- (34) MADELUNG, Physik. Z. **8** (1907), S. 72.
- (35) RYAN, Trans. Amer. Instn. Electr. Engr. **30** (1911), S. 1089.
- (36) ARDENNE, Die Kathodenstrahlröhre, Berlin 1933.
- (37) ALBERTI, Braunsche Kathodenstrahlröhren, Berlin 1932.
- (38) Arch. Techn. Mess. J. 834.
- (39) KOBeko und J. KURTSCHATOW, Z. Physik **66** (1930), S. 192.
- (40) OPLATKA, Physik. Z. **34** (1933), S. 296.
- (41) FRAYNE, Physic. Rev. **21** (1923), S. 348.
- (42) ERRERA, Physik. Z. **32** (1931), S. 369.
- (43) MÜLLER, Physic. Rev. **43** (1933), S. 500.
- (44) BUSCH, Helv. phys. Acta **6** (1933), S. 315.
- (45) FLEMING, J. Instn. electr. Engr. **63** (1912), S. 1045.
- (46) KÖNIG, Helv. phys. Acta **6** (1933), S. 218.
- (47) PEEK, Arch. Elektrotechn. **26** (1932), S. 443.
- (48) HÜTTE, 25. Aufl., Bd. I, S. 169.

- (49) KROEMER, Arch. Elektrotechn. **27** (1933), S. 657.
- (50) MÜLLER, Physic. Rev. **44** (1933), S. 854.
- (51) STAUB, Physik. Z. **35** (1934), S. 720.
- (52) PFESTORF, Elektrotechn. Z. **51** (1930), S. 275.
- (53) ZELENY und VALASEK, Physic. Rev. **46** (1934), S. 450.
- (54) MÜLLER, Physic. Rev. **45** (1934), S. 736.
- (55) PREISACH, Physik Z. **33** (1932), S. 913.
- (56) VALASEK, Physic. Rev. **45** (1934), S. 654.
- (57) KÜHLEWEIN, Wiss. Veröff. Siemens-Konz. **10** (1931), Heft 2, S. 72.
- (58) AKULOV, Z. Physik **52** (1928), S. 389 u. a.
- (59) BLOCH, Z. Physik **74** (1932), S. 295.
- (60) MÜLLER, Physic. Rev. **47** (1935), S. 175.

Zürich, Physikalisches Institut der E. T. H.

Errata.

Da die zweite Korrektur der Arbeit „Messgenauigkeit einer Nullmethode zur Radiumdosierung“ von P. Kipfer, H. P. A. **8**, 267, 1935, nicht mehr hat berücksichtigt werden können, sind darin einige Fehler stehen geblieben:

Seite 270, Zeile 6 von unten lies $[g]_C$ statt $[g_C]$.

Seite 270, dritte Formelzeile von unten, Formel rechts: Die Klammer im Nenner ist ins Quadrat zu erheben.

Seite 270, letzte Zeile, mittlerer Term: N auf dem Bruchstrich ist durch n zu ersetzen und die Klammer im Nenner ins Quadrat zu erheben.

Seite 271, Zeile 11 von oben, lies womit statt somit.
