Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 19 (1946)
Heft: VI-VII

Artikel: Elastische Untersuchungen an NH4H2PO4 und KH2PO4
Autor: Zwicker, B.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-111715

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

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

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

Download PDF: 02.07.2025

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

Elastische Untersuchungen an $NH_4H_2PO_4$ und KH_2PO_4

von **B. Zwicker.**

(20. VIII. 1946.)

Zusammenfassung. Die Methode von SCHÄFER und BERGMANN, die elastischen Konstanten aus der Beugung von Licht an schwingenden Festkörpern zu bestimmen, wurde ausgebaut zur Untersuchung des elastischen Verhaltens von Kristallen bis zu Temperaturen des flüssigen Stickstoffs (ca. -195^0 C).

Speziell untersucht wurden die gezüchteten Kristalle von $NH_4H_2PO_4$ und dem seignette-elektrischen KH_2PO_4. Es ergibt sich, dass sich $NH_4H_2PO_4$ völlig normal verhält bis zu seinem Umwandlungspunkt, im Gegensatz zu KH_2PO_4, bei dem zwei elastische Konstanten c_{66} und c_{12} ein sehr rasches Absinken auf einen Sechstel des ursprünglichen Wertes in einem engen Temperaturgebiet am Curiepunkt aufweisen. Es scheint, dass diese zwei Konstanten in einer besonderen, durch das Gitter bedingten Beziehung zueinander stehen, denn sie sind einander für alle gemessenen Temperaturen entgegengesetzt gleich.

Für beide Kristalle werden alle elastischen Konstanten c_{ik} als Funktion der Temperatur angegeben und bei $+20^0$ C ausserdem die Elastizitätsmoduln s_{ik} und die Kompressibilitäten berechnet und mit vorhandenen Messungen anderer Autoren verglichen. Die Schlussfolgerungen bezüglich der Kristallgitterenergie liefern Ergebnisse, die mit der Theorie von SLATER in Einklang stehen.

I. Einleitung.

Im Verlaufe der letzten Jahre erschienen zahlreiche Arbeiten, die sich mit dem Problem der Seignetteelektrizität befassten und namentlich die Messung der verschiedenen physikalischen Grössen, wie z. B. spezifische Wärme, Dielektrizitätskonstante (DK), piezoelektrische und optische Konstanten und deren Temperaturverlauf zum Thema hatten. Auch über die Messung der elastischen Eigenschaften von Seignettesalz und KH_2PO_4 liegen verschiedene Arbeiten vor. Doch können sie nicht voll befriedigen, da einesteils bei Seignettesalz[1][2]) die Resultate, die mit verschiedenen Messmethoden erhalten wurden, keineswegs übereinstimmen und andererseits bei KH_2PO_4[3]) nicht die explizite Bestimmung aller Elastizitätsmoduln gelang.

Ziel dieser Arbeit war es nun, die elastischen Konstanten von KH_2PO_4 und $NH_4H_2PO_4$ zu messen und ihre Temperaturabhängigkeit zu ermitteln.

Die Elastizitätsmoduln auf statischem Wege zu bestimmen mag wohl gehen für die Messungen bei Zimmertemperatur, doch treten bei tiefen Temperaturen (bis mindestens —150° C) so grosse Schwierigkeiten auf, dass diese Methode nicht in Frage kommt.

Da das Kaliumphosphat piezoelektrisch ist, können durch Messung der Resonanzfrequenzen von Platten und Stäben bestimmter Orientierungen alle Elastizitätsmoduln dieses Kristalls bestimmt werden, doch versagt diese Methode in der Nähe des Curiepunktes zufolge des enormen Anstieges der DK und des Piezomoduls. Ausserdem haftet der erwähnten Methode noch der Nachteil an, dass sorgfältig auf die Randbedingungen geachtet werden muss, da z. B. für den isolierten und den mit Elektroden beklebten Kristall wesentlich andere Werte gemessen werden. Diese Art der Messung ist kürzlich in unserem Institut für KH_2PO_4 ausgeführt worden[4]). Die Resultate werden für uns zum Vergleich wertvoll sein*).

Wir haben zur Methode von Bergmann und Schäfer[5])[7]) gegriffen, die aus der Beugung von Licht an Ultraschallwellen in einem Kristallwürfel die elastischen Konstanten des entsprechenden Kristalls berechnen. Um unsere Aufgabe zu lösen, wurde die Methode für Messungen bei tiefen Temperaturen weiter entwickelt. Im folgenden fassen wir die theoretischen Grundlagen der Methode kurz zusammen.

II. Theorie.

Die theoretische Erklärung der von Schäfer und Bergmann beobachteten Beugungsfiguren an schwingenden Festkörpern stammt von E. Fues und H. Ludloff[6]). Sie bildet zugleich die Grundlage zur Berechnung der elastischen Konstanten aus den gemessenen Beugungswinkeln. Die wesentlichen experimentellen Feststellungen sind die folgenden: Wird ein durchsichtiger Kristallwürfel auf irgend eine Weise zu hochfrequenten mechanischen Schwingungen angeregt, so wird Licht, das den Kristall durchsetzt, gebeugt. Die Beugungsfigur ist in ihrer Form unabhängig von der Umrandung und den Anregungsbedingungen des Kristallwürfels. Sie besteht aus vielen Einzelpunkten, die zu ganzen Kurven aneinander gereiht sind. Die Anregungsfrequenz entspricht etwa der 200. Oberschwingung des Würfels, d. h. die elastischen Wellenlängen sind von der Grössenordnung $5 \cdot 10^{-3}$ cm. Im Einklang damit stehen auch die sehr kleinen Beugungswinkel von nur etwa $10'$ ($\sim 10^{-2}$).

*) Auf die eben erst erschienene Arbeit von W. P. Mason, Phys. Rev. **69**, 173 (1946), wird in einer späteren Arbeit näher eingegangen werden.

Zur Erklärung der Interferenzfigur stehen alle diejenigen Eigenschwingungen zur Verfügung, die mit der erregenden Frequenz mehr oder weniger gut in Resonanz stehen. Die Verteilung der Energie auf die verschiedenen Schwingungen hängt weitgehend von experimentellen, schwer kontrollierbaren Bedingungen ab. Da die Gestalt der Interferenzkurven von der Kristallbegrenzung unabhängig ist, benutzen FUES und LUDLOFF zur formalen Beschreibung der Eigenschwingungen eine Überlagerung ebener Wellen. Uns interessiert nur die Form der Kurven, die von den Randbedingungen unabhängig ist, und damit sind wir das im allgemeinen so komplizierende Randwertproblem los. Man betrachtet den Kristall als unendlich gross und berechnet die ebenen elastischen Wellen, die einer gegebenen Erregerfrequenz ω entsprechen.

Um die möglichen ebenen Wellen in einem Kristall auszurechnen, betrachtet man zwei benachbarte Punkte P und P'; die zugehörigen Verschiebungsvektoren seien $\vec{S}\,(\xi_1, \xi_2, \xi_3)$ und $\vec{S}+(d\vec{r}\,\mathrm{grad})\,\vec{S}$. Die mechanischen Spannungen $\sigma_{\alpha\beta}$ und die elastischen Deformationen sind im allgemeinsten Falle durch 21 verschiedene elastische Konstanten $c_{\alpha\beta\alpha'\beta'}$ verknüpft:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha'\beta'} c_{\alpha\beta\alpha'\beta'}\,\varepsilon_{\alpha'\beta'} \qquad (\alpha, \beta, \alpha', \beta' = 1, 2, 3)$$

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \text{Verzerrungstensor}$$

wobei

$$c_{\alpha\beta\alpha'\beta'} = c_{\beta\alpha\alpha'\beta'} = c_{\alpha\beta\beta'\alpha'} = c_{\beta\alpha\beta'\alpha'} = c_{\alpha'\beta'\alpha\beta}\,.$$

Die Kraftdichte $\vec{F}$ wird dann

$$F_\alpha = \sum_{\beta\alpha'\beta'} c_{\alpha\beta\alpha'\beta'}\,\frac{\partial^2 \xi_{\alpha'}}{\partial x_\beta \partial x_{\beta'}}$$

und damit die Bewegungsgleichungen (ϱ = Dichte):

$$\varrho \cdot \frac{\partial^2 \xi_\alpha}{\partial t^2} = \sum_{\beta\alpha'\beta'} c_{\alpha\beta\alpha'\beta'}\,\frac{\partial^2 \xi_{\alpha'}}{\partial x_\beta\, \partial x_{\beta'}}\,.$$

Als Lösung wird eine ebene Welle angesetzt

$$\vec{S} = \vec{S}_0 \cdot e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega\cdot t)}\,.$$

Die Komponenten des Amplitudenvektors müssen den 3 linearen homogenen Gleichungen genügen:

$$\sum (-\varrho\,\omega^2 \delta_{\alpha\alpha'} + c_{\alpha\beta\alpha'\beta'}\,k_\beta\,k_{\beta'}),\ \xi^0_{\alpha'} = 0 \tag{1}$$

wobei

$$\delta_{\alpha\alpha'} = 1 \text{ für } \alpha = \alpha'$$
$$\delta_{\alpha\alpha'} = 0 \text{ für } \alpha \neq \alpha'\,.$$

Damit das Problem eine Lösung hat, also der Verschiebungsvektor $\vec{S} \not\equiv 0$ ist, muss die symmetrische Koeffizientendeterminante der 3 Gleichungen (1) verschwinden.

$$D(\omega, \varrho, c_{\alpha\beta\alpha'\beta'}, k_\alpha) = 0. \tag{2}$$

Diese Forderung liefert uns die sog. Form-Frequenz-Beziehung. Man kann sie sich veranschaulicht denken durch die sog. Form-Frequenz-Fläche im k-Raum. Sie ist eine Fläche 6. Grades mit 3 Mänteln, denn wie durch Einführen der Richtungskosinus des k-Vektors leicht ersichtlich ist, laufen im Kristall in jeder Rich-

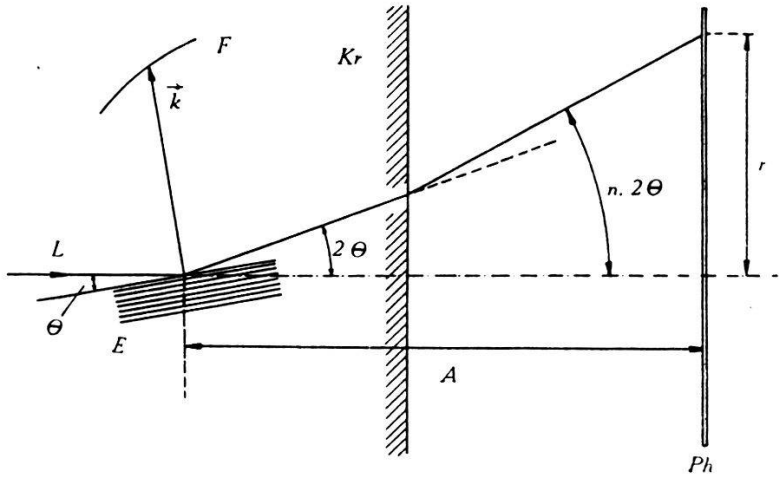


Fig. 1.

L: Einfallendes Licht; *E:* elast. Wellenzug; *Kr:* Kristall; *Ph:* Photoplatte; *F:* Formfrequenzfläche.

tung bei gegebener Frequenz ω drei Wellen, deren Amplitudenvektoren $\vec{S}$ paarweise aufeinander senkrecht stehen. Im Gegensatz zum isotropen Medium sind diese Wellen meistens weder rein longitudinal ($\vec{k} \parallel \vec{S}$) noch rein transversal ($\vec{k} \perp \vec{S}$).

Es muss nun untersucht werden, welchen Beitrag zum Interferenzbild jede dieser ebenen Wellen liefert. Die longitudinale Schwingungskomponente schafft eine schichtförmige harmonische Verteilung des Streuvermögens mit dem Schichtabstand $\Lambda = \frac{2\pi}{k}$ und damit entsteht nach der Braggschen Beziehung Beugung:

$$2 \cdot \Lambda \sin \Theta = \lambda_i.$$

Wegen der Kleinheit der Beugungswinkel tragen nur jene ebenen Wellen zum Interferenzbild bei, deren Ausbreitungsvektor k senk-

recht zum einfallenden Licht steht. Wie aus Fig. 1 sofort ersichtlich ist, ergibt sich:

$$r = A \cdot n \cdot 2\,\Theta = \frac{A \cdot n \cdot \lambda_i}{A} = A \cdot \lambda_a \cdot \frac{k}{2\,\pi}. \tag{3}$$

Die beobachtete Beugungsfigur ist also ähnlich dem ebenen Schnitt der Formfrequenzfläche, wenn die Schnittebene durch das Symmetriezentrum der Fläche gelegt wird und senkrecht zum einfallenden Licht steht. Die Werte der Elastizitätskonstanten $c_{\alpha\beta\alpha'\beta'}$ lassen sich demnach finden durch Vergleich der experimentell gefundenen Kurvenform mit den Gleichungen der berechneten Kurven.

Spezialfall von $NH_4H_2PO_4$ und KH_2PO_4.

Im folgenden soll jetzt diese Rechnung für den speziellen Fall unserer Kristalle angewendet werden. Die elastischen Konstanten $c_{\alpha\beta\alpha'\beta'}$ hängen auf folgende Weise mit den allgemein gebräuchlichen VOIGTschen Elastizitätskonstanten c_{ik} (bekanntlich durch $X_k = \sum_{i=1}^{6} c_{ik}\, x_i$ definiert) zusammen:

α α'	β β'	i k
1	1	1
2	1	6
3	1	5
2	2	2
3	2	4
3	3	3

also z. B. $c_{3211} = c_{14}$.

Wenn wir jetzt die Gleichung der Formfrequenzfläche für KH_2PO_4 berechnen, so sind wir uns bewusst, dass wir einen gewissen Fehler begehen, wenn wir nicht die exakten Gleichungen für piezoelektrische Kristalle

$$\begin{aligned} X &= c \cdot x + f \cdot P \\ E &= f \cdot x + \chi \cdot P \end{aligned} \tag{4}$$

(Die Indizes sind bei diesen total 9 Gleichungen der Einfachheit halber weggelassen.)

benützen, sondern einfach für die Rechnung annehmen, dass die Polarisation $P = 0$ ist, ohne uns überzeugt zu haben, ob das auch wirklich im Experiment der Fall sei. Doch werden wir später auf diesen Punkt zurückkommen.

*

Für den Fall des $NH_4H_2PO_4$ und KH_2PO_4, die tetragonal (Hemiedrie mit Spiegelachse) kristallisieren, reduziert sich das Schema der elastischen Konstanten wie folgt:

$$\begin{matrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{matrix}$$

Unter diesen Bedingungen wird die Gleichung der Formfrequenzfläche für diese Kristalle:

$$\begin{aligned} &+ (k_1^6+k_2^6)\,(c_{11}c_{44}c_{66}) + k_3^6\,(c_{33}c_{44}^2) \\ &+ k_1^2k_2^2\,(k_1^2+k_2^2)\,[c_{44}\,(c_{11}^2+c_{11}c_{66}-c_{12}^2-2c_{12}c_{66})] \\ &+ k_3^2\,(k_1^4+k_2^4)\,(c_{11}c_{33}c_{66}+c_{11}c_{44}^2-c_{66}c_{13}^2-2c_{13}c_{44}c_{66}) \\ &+ k_3^4\,(k_1^2+k_2^2)\,[c_{44}(c_{11}c_{33}+c_{33}c_{66}-c_{13}^2-2c_{13}c_{44})] \\ &+ k_1^2k_2^2k_3^2\,(c_{11}^2c_{33}+c_{33}c_{66}^2+c_{11}c_{44}^2+2c_{13}^2c_{12}+2c_{13}^2c_{66}-c_{13}^2c_{11} \\ &\qquad +4c_{12}c_{13}c_{44}+4c_{13}c_{44}c_{66}-2c_{11}c_{13}c_{44}+2c_{12}c_{44}^2+4c_{44}^2c_{66}) \\ &- \varrho\,\omega^2\,(k_1^4+k_2^4)\,(c_{11}c_{44}+c_{11}c_{66}+c_{44}c_{66}) \\ &- \varrho\,\omega^2\,k_3^4\,(2c_{33}c_{44}-c_{44}^2) \\ &+ \varrho\,\omega^2k_1^2k_2^2\,(-c_{11}^2+c_{12}^2-2c_{11}c_{44}+2c_{12}c_{66}-2c_{44}c_{66}) \\ &+ \varrho\,\omega^2k_3^2\,(k_1^2+k_2^2)\,(c_{13}^2+2c_{13}c_{44}-c_{44}^2-c_{11}c_{33}-c_{33}c_{66}-c_{44}c_{66}-c_{11}c_{44}) \\ &+ \varrho^2\omega^4\,(k_1^2+k_2^2)\,(c_{11}+c_{44}+c_{66}) \\ &+ \varrho^2\omega^4k_3^2\,(c_{33}+2c_{44}) \qquad - \varrho^3\omega^6 = 0 \end{aligned} \tag{5}$$

ω bedeutet die Anregungsfrequenz und k_1, k_2, k_3 sind die Komponenten des Wellenvektors im System der kristallographischen Achsen a, b und c.

Untersucht man die ebenen Schnitte dieser Fläche senkrecht zu den Achsen a und c (a und b sind gleichwertig), so ergibt sich folgendes Bild.

1. *Licht parallel c-Achse.*

Man erhält die Gleichung der Beugungsfigur für diesen Fall durch Nullsetzen von k_3. Man bemerkt dann aber, dass die Kurve 6. Grades zerfällt in einen Kreis

$$c_{44}\,(k_1^2+k_2^2) - \varrho\,\omega^2 = 0$$

und eine Kurve 4. Grades, die dieselben Symmetrieeigenschaften besitzt, wie der Kristall selbst.

$$\begin{aligned} (k_1^4+k_2^4)\,c_{11}c_{66}+k_1^2k_2^2\,(c_{11}^2-c_{12}^2-2c_{12}c_{66}) - (k_1^2+k_2^2)\,\varrho\,\omega^2\,(c_{11}+c_{66}) \\ + \varrho^2\omega^4 = 0\,. \end{aligned} \tag{6}$$

Die Beugungsfigur, die dem Kreis entsprechen würde, kann aber nicht auftreten, denn es handelt sich hier um eine reine Schubwelle (Einsetzen der Lösung in die Gleichungen (1) ergibt $\xi_1^0 = \xi_2^0 = 0$, $\xi_3^0 \neq 0$), deren Verschiebungs- oder Amplitudenvektor immer parallel zum einfallenden Licht steht und damit keine Beugung geben kann. Bei den anderen, der Gleichung 4. Grades entsprechenden Wellen liegt der Amplitudenvektor immer senkrecht zum Licht, d. h. diese Wellen tragen alle zur Beugungsfigur bei, auch wenn es sich in bestimmten Richtungen um reine Transversalwellen handelt[7]).

Für die Bestimmung der c_{ik} wählen wir am vorteilhaftesten die Achsenabschnitte der Beugungsfigur auf den kristallographischen Achsen und auf ihren Winkelhalbierenden. Wir erhalten für sie unter Berücksichtigung der Gleichung (3) (ν = Anregungsfrequenz $= \omega/2\pi$) auf a-Achse

$$r_{a\,1} = \lambda \cdot A \cdot \sqrt{\varrho} \cdot \nu \cdot \sqrt{\frac{1}{c_{11}}}$$

und

$$r_{a\,2} = \lambda \cdot A \cdot \sqrt{\varrho} \cdot \nu \cdot \sqrt{\frac{1}{c_{66}}} \tag{7}$$

auf der Winkelhalbierenden

$$r_{aa\,1} = \lambda \cdot A \cdot \sqrt{\varrho} \cdot \nu \cdot \sqrt{\frac{2}{c_{11} - c_{12}}}$$

und

$$r_{aa\,2} = \lambda \cdot A \cdot \sqrt{\varrho} \cdot \nu \cdot \sqrt{\frac{2}{c_{11} + c_{12} - 2\,c_{66}}} \tag{8}$$

oder

$$\frac{r_{aa\,1}^{\;2} - r_{aa\,2}^{\;2}}{r_{aa\,1}^{\;2} + r_{aa\,2}^{\;2}} = \frac{c_{12} + c_{66}}{c_{11} + c_{66}}\,.$$

Aus der Beugungsfigur lassen sich in diesem Fall auf einfache Weise die Konstanten c_{11}, c_{12} und c_{66} bestimmen.

2. *Licht parallel a-Achse.*

Durch Nullsetzen von k_1 oder k_2, denn sie sind gleichwertig, gewinnt man die gesuchte Beugungsfigur, die auch diesmal zerfällt, nämlich in eine Ellipse

$$c_{66} k_1^2 + c_{44} k_3^2 - \varrho\,\omega^2 = 0$$

und eine Kurve 4. Grades:

$$\begin{aligned} &k_1^4 c_{11} c_{44} + k_3^4 c_{33} c_{44} + k_1^2 k_3^2 \left(c_{11} c_{33} - c_{13}^2 - 2 c_{13} c_{44}\right) \\ &- k_1^2\,\varrho\,\omega^2 \left(c_{11} + c_{44}\right) - k_3^2\,\varrho\,\omega^2 \left(c_{33} + c_{44}\right) - \varrho^2 \omega^4 = 0 \end{aligned}$$

Durch Ausrechnen der entsprechenden Amplitudenvektoren kommt man auch hier zum Resultat, dass die Ellipse reinen Schubwellen entspricht, die nichts zur Beugung beitragen können.

Die Abschnitte auf den Achsen und ihren Winkelhalbierenden werden hier:

Auf a-Achse

$$r_{a\,1} = \lambda \cdot A \cdot \sqrt{\varrho} \cdot \nu \cdot \sqrt{\frac{1}{c_{11}}}$$

und

$$r_{a\,2} = \lambda \cdot A \cdot \sqrt{\varrho} \cdot \nu \cdot \sqrt{\frac{1}{c_{44}}} \tag{9}$$

Auf c-Achse

$$r_{c\,1} = \lambda \cdot A \cdot \sqrt{\varrho} \cdot \nu \cdot \sqrt{\frac{1}{c_{33}}}$$

und

$$r_{c\,2} = \lambda \cdot A \cdot \sqrt{\varrho} \cdot \nu \cdot \sqrt{\frac{1}{c_{44}}} \tag{10}$$

Auf den Winkelhalbierenden

$$r_{a\,c\,1/2} = \lambda \cdot A \cdot \sqrt{\varrho} \cdot \nu \cdot \sqrt{\frac{(c_{11}+c_{33}+2\,c_{44}) \pm \sqrt{(c_{11}-c_{33})^2+4\,(c_{13}+c_{44})^2}}{c_{44}\,(c_{11}+c_{33}+c_{44})+c_{11}c_{33}-(c_{13}+c_{44})^2}}$$

oder

$$\frac{r_{a\,c\,1}^{\;2}-r_{a\,c\,2}^{\;2}}{r_{a\,c\,1}^{\;2}+r_{a\,c\,2}^{\;2}} = \frac{\sqrt{(c_{11}-c_{33})^2+4\,(c_{13}+c_{44})^2}}{c_{11}+c_{33}+2\,c_{44}}\,. \tag{11}$$

Man gewinnt also in diesem Fall nochmals c_{11} und neu die restlichen Konstanten c_{33}, c_{44} und c_{13}.

Wir haben hier die Möglichkeit, sämtliche elastischen Konstanten von KH_2PO_4 oder $NH_4H_2PO_4$ aus je zwei Beugungsfiguren zu bestimmen. Diese Methode hat überdies den Vorteil, dass alle Konstanten an demselben Kristallwürfel bestimmt werden können, im Gegensatz zur Resonanzfrequenzmessungsmethode, wo für dieses Kristallsystem mindestens 4 Stäbe und 2 Platten benötigt werden. Die Vorzüge der Methode werden um so grösser, je tiefer die Symmetrie der untersuchten Kristalle ist, da z. B. im triklinen System 3 Beugungsfiguren zur Bestimmung der 21 elastischen Konstanten genügen, die Resonanzmethode der Kompliziertheit der Berechnung der Randbedingungen wegen ausfällt und höchstens noch die experimentell langwierige und sehr schwierige statische Messung der elastischen Konstanten zum Ziel führen würde.

III. Messapparatur.

1. *Thermostat.*

Da der Curiepunkt von KH_2PO_4 bei -150^0 C liegt, muss die Temperatur des zu untersuchenden Kristalls von etwa -180^0 C bis Zimmertemperatur stabilisiert werden können. Wir verwendeten deshalb denselben Flüssigkeitskryostaten wie bei der Messung der elektrooptischen Eigenschaften dieser Kristalle[8]). Die Stabilisierung geschieht mittels einer TOULON-Schaltung, die es gestattet, die Temperatur des Bades zwischen 95^0 K und 300^0 K etwa eine Stunde lang auf $0{,}05^0$ konstant zu halten.

2. *Messgefäss.*

Der obere Cibanitabschluß des Messgefässes (Fig. 2), das etwa 35 cm lang ist, enthält die beiden Öffnungen für den Ein- und Austritt des Lichtes, verschlossen mit einer planparallelen kleinen

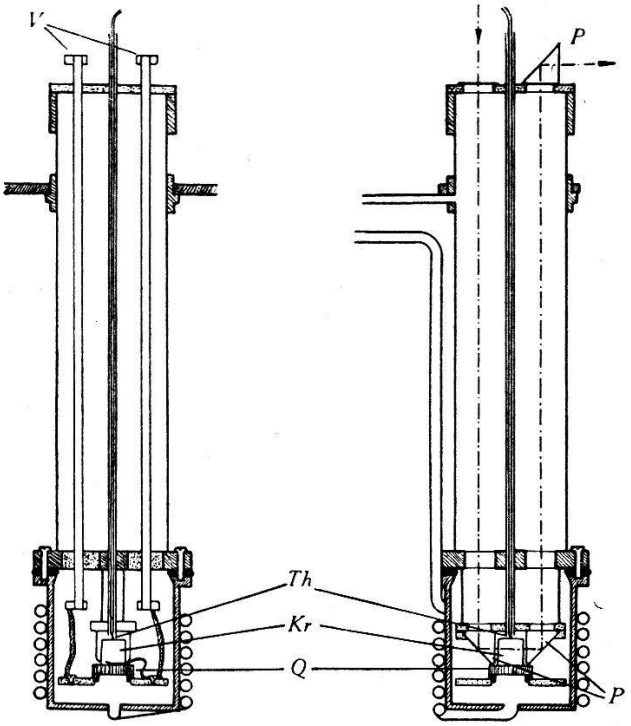


Fig. 2.
Messgefäss.
V: Hochfrequenzspannungszuführungen; *Th:* Thermoelement; *Kr:* Kristall; *Q:* Schwingquarz; *P:* Glasprismen.

Glasplatte und einem 90^0-Prisma; ferner befinden sich dort die zwei Elektrodenzuführungen für die Hochfrequenzspannung zur Anregung des Schwingquarzes und die Einführung des Thermoelementes. Ein 55 mm weites Stahlrohr der Wandstärke 0,5 mm

hält den unteren Teil des Gefässes mit dem eigentlichen Messraum. Durch ein spiralförmiges Kupferrohr, das unten in die Messkammer mündet, können der Schwingquarz und der Kristall mit getrocknetem Gas (N_2 oder H_2) von konstanter Temperatur angeblasen werden. Die Dichtung des Messraumes wird mit einem Bleiring bewerkstelligt.

Die Hochfrequenzspannung wird auf zwei dünnwandigen Neusilberrohren, die 0,05 mm stark versilbert sind, in den Messraum geführt.

Am oberen der beiden Cibanittische sind die zwei Ablenkprismen aufgehängt; der untere trägt den Schwingquarz gelagert auf einem Kupferring (Fig. 3). Die Spannungszuführung auf die obere Fläche

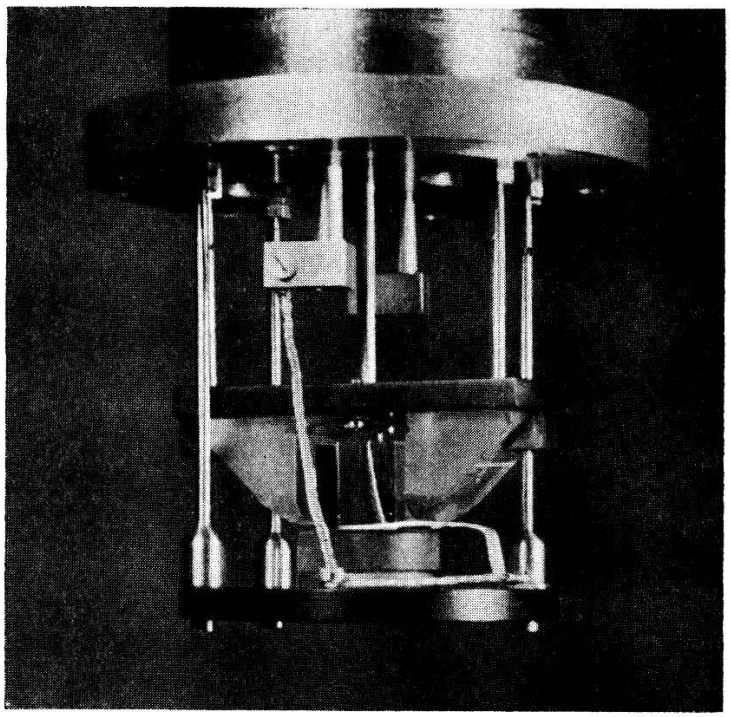


Fig. 3.
Anordnung im Innern des Messraumes.

des Quarzes geschieht auf der versilberten Bronzehaltefeder. Diese beiden Tische sind mit je 3 Stützen am Messingteil der oberen Abschlussplatte des Messraumes befestigt. Durch verschieden starkes Einschrauben dieser Stützen lassen sich die beiden Tische horizontieren und damit auch die Optik des Messgefässes justieren. Auf dem Schwingquarz, zwischen den beiden Prismen, ruht der zu untersuchende Kristallwürfel. Direkt darüber befindet sich die Lötstelle des Thermoelementes, bestehend aus einem Kupfer- und einem Konstantandraht von 0,01 cm Dicke, isoliert mit einer dünnen

Seidenfadenwicklung. Das Thermoelement ist in einem dünnen Neusilberrohr nach aussen geführt, das zugleich die Abschirmung besorgt.

Die Thermospannung des Thermoelementes wurde mit einem Kompensationsapparat gemessen. Ein empfindliches Galvanometer (ca. 10^{-9} A/mm.m) diente als Nullinstrument. Die absolute Genauigkeit der Temperaturmessung betrug etwa $\pm 0{,}5^0$, die relative Genauigkeit mindestens $0{,}05^0$.

Damit sich auch nach langem Messen bei tiefen Temperaturen der obere Teil des Messgefässes mit dem Prisma nicht mit Wasser beschlägt, wurde bei der Messung dauernd getrocknete Pressluft darüber geblasen.

3. *Optische Anordnung.*

Die prinzipielle Anordnung ist natürlich dieselbe wie für die Erzeugung von Beugung z. B. an einem Kreuzgitter, doch treten für unseren Fall verschiedene erschwerende Komplikationen auf. Einmal sind die Beugungswinkel so enorm klein, dass wir in unseren Versuchen mit einem Abstand Kristall—Photoplatte von mindestens 400 cm arbeiten mussten. Sollen die einzelnen Kurvenpunkte der Beugungsfigur einen kleineren Durchmesser haben als 1 mm, so bedingt das, dass eine Lichtquelle von weniger als 10^{-3} cm Durchmesser zur Verfügung stehen muss, bei einem abbildenden Objektiv von 4 cm Brennweite. Da einesteils durch die vielen Reflexionen an Prismenflächen und Linsen viel Licht, das zudem monochromatisch sein muss, verloren geht und andernteils der Querschnitt des Lichtbündels durch die Grösse der Kristallwürfel beschränkt ist, muss danach getrachtet werden, diesen Mangel durch eine möglichst starke Lichtquelle wieder auszugleichen. Zufolge dieser Bedingungen kamen wir zu folgender optischer Anordnung (Fig. 4):

Als Lichtquelle diente eine wassergekühlte Hochdruckquecksilberdampflampe (*Hg*) mit einer Leuchtdichte von ca. 50000 HK/cm². Mit einem Kondensor (*Ko*) wird möglichst viel Licht auf eine Blende (B_1) von ca. 10^{-2} cm ø gesammelt. Ein Objektiv (O_1) verkleinert diese Blende etwa 10mal, wodurch wir zur genügend kleinen punktförmigen Lichtquelle gelangen, die dann von einem 4 cm Photoobjektiv (O_2) auf die etwa 5 m entfernte Photoplatte abgebildet wird. Ein Lichtfilter (*F*) sorgt dafür, dass mit der grünen *Hg*-Linie (5461 Å) gearbeitet wird. Der Lichtweg vom Messgefäss bis Photoplatte (*Ph*) ist in ein abgewinkeltes Rohr eingeschlossen, um den Streulichtuntergrund klein zu halten. Das

eigentliche Kameragehäuse besitzt eine Blende (B_7), um die Beugung nullter Ordnung abzublenden, und einen drehbaren Spiegel (Sp_2), der es gestattet, das Beugungsbild auf einer Mattscheibe (M) scharf einzustellen und auch während der Belichtung einer Photoplatte dauernd zu kontrollieren.

Die Belichtungszeiten für Beugungsaufnahmen betrugen etwa 20 Min. bis 1 Std., doch gelingt es bei genügender Adaption in der Dunkelheit die Figur direkt auf der Mattscheibe auszumessen. Auf diese Weise können natürlich etwelche Veränderungen der Beugungsfigur und damit der c_{ik} bei variierender Temperatur viel besser untersucht werden.

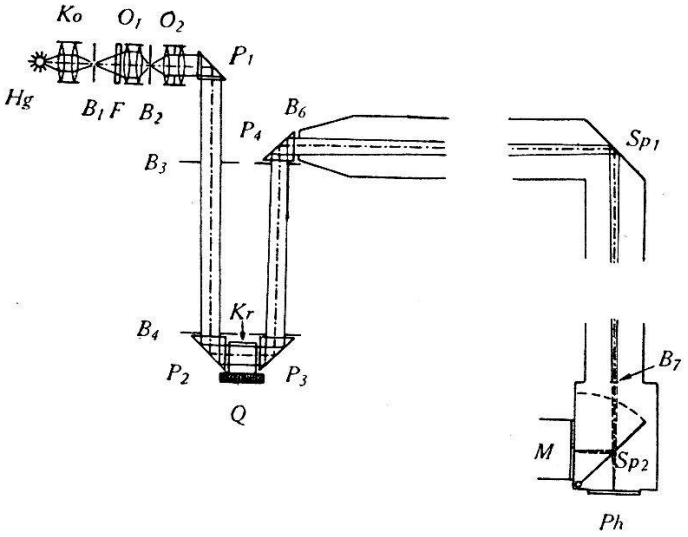


Fig. 4.

Schema der optischen Anordnung.

Hg: Hochdruckquecksilberdampflampe; *Ko:* Kondensor; B_i: Blenden; *F:* Grünfilter (5461 Å); O_i: Objektive; P_i: Glasprismen; *Kr:* Kristall; *Q:* Schwingquarz; Sp_i: Spiegel; *M:* Mattscheibe; *Ph:* Photoplatte.

4. *Anregung der Kristalle.*

Obwohl die untersuchten Kristalle piezoelektrisch sind und damit prinzipiell direkt durch eine elektrische Wechselspannung zu Schwingungen angeregt werden können, musste davon Abstand genommen werden, weil die Verluste relativ hoch und temperaturabhängig sind, und sich damit die Kristalle verschieden stark erwärmen und zwar so stark, dass eine Kühlung mit Luft, um sie auf konstanter Temperatur zu halten, praktisch nicht möglich wäre. Die Kristallwürfel wurden darum indirekt zum Schwingen angeregt, durch Aufsetzen auf einen Quarzdickenschwinger. Von den zur Verwendung gelangten Quarzen haben sich besonders zwei geeignet, die etwa folgende Daten hatten: Dicke 0,5 bis 0,6 cm,

Durchmesser 2,0 cm, Grundfrequenz ca. 500 kHz. Ihre Silberelektroden haben wir im Vakuum aufgedampft.

Zur elektrischen Anregung wurde ein 400-Watt-Sender gebaut (Fig. 5), dessen Frequenz von 7 MHz bis 25 MHz (durch Verwendung von 3 Spulen) verändert werden kann. Er durfte allerdings nie ganz ausgesteuert werden, um ein Überschlagen am Quarz zu vermeiden. Normalerweise arbeiteten wir immer nahe an der Grenze der Überschlagsspannung des Schwingquarzes, weshalb

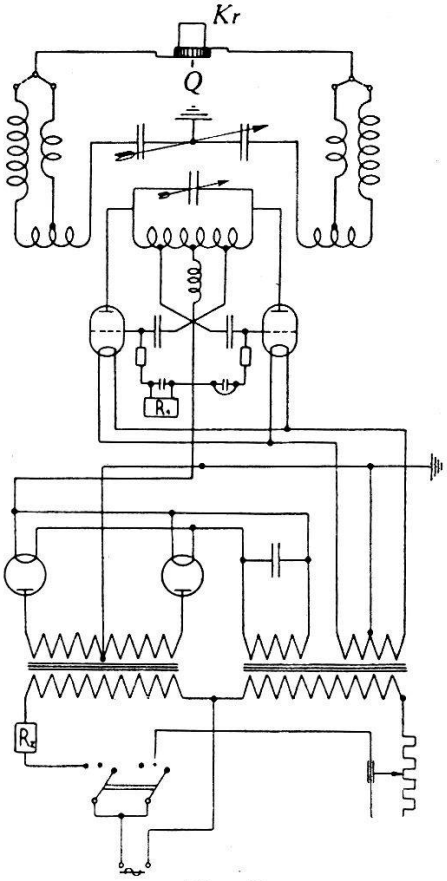


Fig. 5.
Schaltschema des Hochfrequenzgenerators.
Q: Schwingquarz; *Kr:* Kristall.

zum Schutze der Senderöhren noch ein Relais eingebaut wurde, das die Anodenspannung ausschaltet bei Anwachsen des Gitterstromes über den zulässigen Höchstwert. Der Hochfrequenzgenerator arbeitet mit zwei Senderöhren, die durch ein Vollweggleichrichteraggregat gespiesen werden. Die Zuleitungen zum Schwingquarz werden in ihrer Länge so gewählt, dass eine möglichst hohe Spannung am Kristall liegt. Für die Messung der elastischen Konstanten wurden Anregungsfrequenzen von 18 bis 25 MHz verwendet. Dies entspricht für den Quarz Dickenschwingungen der 37. bis 49. Ordnung. Die Anregungsfrequenzen wurden

mit einem Präzisionswellenmesser gemessen, dessen Eichkurve zu diesem Zwecke beim Eidg. Amt für Mass und Gewicht kontrolliert wurde*).

Zur Übertragung der Ultraschallwellen vom Quarz in den Kristallwürfel eignet sich bei Zimmertemperatur am besten die Zwischenschaltung eines kleinen Tropfens Paraffinöl zwischen Quarz und Kristall. Auf die beschriebene Weise kann nur bis ca. —95° C gemessen werden. Es scheint, dass der Kristall, der unterhalb ca. —20° C wegen des Erstarrens der dünnen Ölschicht an den Quarz festgekittet ist, zuerst noch gut schwingt, dann aber zufolge der verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten oder wegen Polymerisation des Öls abspringt und dadurch den notwendigen engen Kontakt mit dem anregenden Quarz verliert.

Nach vielen Versuchen zeigte es sich, dass zu Untersuchungen bei noch tieferen Temperaturen die Ölschicht am zweckmässigsten durch eine dünne Schicht Propylalkohol (Smp. —126,1° C, Sdp. +96° C) ersetzt wird. Auf diese Weise gelang es den Kristallwürfel innerhalb des ganzen gemessenen Temperaturgebietes bis —185° C anzuregen. Zu Messzwecken eignet sich diese Methode erst bei Temperaturen tiefer als —10°, da sonst die Propylalkoholschicht bald verdampft. Es wurde darum immer möglichst schnell nach dem Auflegen des Kristallwürfels auf den Quarz das Messgefäss auf —20° vorgekühlt. Praktisch verwendeten wir bei allen Messungen unterhalb des Kohlensäurepunktes Propylalkohol.

5. *Kristalle.*

Die untersuchten $NH_4H_2PO_4$- und KH_2PO_4-Quader wurden aus glasklaren gezüchteten Einkristallen herausgesägt und je zwei gegenüberliegende Flächenpaare auf 10^{-3} cm genau planparallel geschliffen. Die Dimensionen der Quader schwankten zwischen 0,75 und 1,35 cm. An die Politur der Flächen, die ja im Strahlengang zwischen Objektiv und Photoplatte liegen, müssen hohe Anforderungen gestellt werden, damit das Bild der 100fach vergrösserten Lichtquelle und damit das Beugungsbild gut werden.

Es gelang uns eine einfache Methode zu finden, Polituren der nötigen Güte herzustellen, die für alle wasserlöslichen Kristalle anwendbar ist. Auf eine feine, plane Mattglasscheibe wird ein kleiner Tropfen Wasser gesetzt und darauf der Kristall analog

*) Der Präzisionswellenmesser wurde uns in freundlicher Weise vom Institut für Hochfrequenztechnik der ETH. zur Verfügung gestellt, was an dieser Stelle bestens verdankt sei.

dem Schleifprozess poliert. Dabei löst sich Kristallsubstanz im Wasser, es bildet sich mit der Zeit eine gesättigte Lösung, dann fällt Kristallsubstanz aus und füllt die kleinen Unebenheiten des mattierten Glases aus. Bei ständigem Weiterreiben trocknet die inzwischen entstandene Paste aus Kristallsubstanz ein, und wenn alles Wasser entwichen ist, hat man die nötige Politur der Kristallfläche erreicht. Auf diese Weise gelingt es, polierte, plane und mit einiger Vorsicht auch parallele Flächenpaare herzustellen. Die verschiedenen Löslichkeiten der Kristalle müssen dadurch ausgeglichen werden, dass der Druck auf den Kristall beim Polieren verändert wird und man eventuell die Glasplatte mit dem Wasser vorwärmt. Alle polierten Flächen wurden jeweils optisch auf ihre Güte kontrolliert.

Es zeigte sich, dass es sehr einfach ist, den Kristallwürfel senkrecht zur Auflagefläche zu starken Schwingungen anzuregen. Fällt diese Richtung mit einer Achsenrichtung des Kristalls zusammen, also hier mit einer Richtung, in der entweder reine Longitudinal- oder reine Transversalwellen auftreten, so ist die Anregung der Schwingungen in anderen Richtungen namentlich für die Schubwellen schlecht. Am besten und vollständigsten wird die Beugungsfigur, wenn in der Anregungsrichtung der Amplitudenvektor mit dem Wellenvektor etwa einen Winkel von 45^0 einschliesst. Aus diesem Grunde wurden die meisten untersuchten Kristallquader orientiert mit den Kanten entweder a und den Winkelhalbierenden a/c, oder c und den Winkelhalbierenden a/a parallel.

Leider erwärmen sich sowohl die Quarzplatte als auch der darauf gesetzte Kristall bei längerer Inbetriebnahme erheblich. Wir haben daher entweder die Aufnahmen in Etappen gemacht oder mit der Belichtung gewartet, bis sich das Temperaturgleichgewicht hergestellt hatte, was nach ca. 40 Min. Dauerbetrieb genügend der Fall ist.

IV. Messergebnisse und Diskussion.

Unsere Apparatur wurde kontrolliert, indem zuerst an einem Quarzwürfel die Beugungsfiguren ausgemessen wurden. So erhielten wir z. B. für $c_{33} = 105{,}0 \cdot 10^{10}$ Dyn/cm^2 gegenüber $105{,}4 \cdot 10^{10}$ Dyn/cm^2 [5][7]). Auch die anderen Elastizitätskonstanten stimmen gut mit den Literaturwerten überein, womit die Brauchbarkeit unserer Apparatur für die absolute Bestimmung von Elastizitätskonstanten erwiesen ist.

1. $NH_4H_2PO_4$.

a) Resultate bei $+20^0$ C.

Da in den Tabellen von LANDOLT und BÖRNSTEIN die Dichteangaben stark streuen und um die c-Messungen absolut durchführen zu können, bestimmten wir die Dichte der untersuchten Kristalle mit einer Genauigkeit von $\pm 1^0/_{00}$ zu 1,791 g/cm³ bei $+16^0$ C, was auch gut in Einklang steht mit den Angaben von JAFFE[9]).

In Fig. 6 sind zwei Beugungsbilder wiedergegeben, die an $NH_4H_2PO_4$ mit einer Anregungsfrequenz von 22,50 MHz bei $+23{,}3^0$ C aufgenommen wurden. In der Mitte ist der Schatten der Blende zu sehen, die das Bild der Lichtquelle in der Mitte der Beugungsfigur ausblendet. Die kristallographischen a- bzw. c-Achsen sind je 45^0 zur Horizontalen geneigt. Im Photogramm links ist deutlich die Symmetrie (Gleichwertigkeit der a- und b-Achse) des Kristalls sichtbar. Neben den beiden sehr hellen Beugungspunkten auf der Vertikalen treten noch zwei Punkte auf, die der zweiten Ordnung entsprechen.

Die elastischen Konstanten von $NH_4H_2PO_4$ wurden bei $+20^0$ C bestimmt zu:

$$\begin{aligned}
c_{11} &= (61{,}7 \pm 0{,}3) \cdot 10^{10}\ \mathrm{Dyn/cm^2} \\
c_{33} &= (32{,}8 \pm 0{,}2) \cdot 10^{10}\ \mathrm{Dyn/cm^2} \\
c_{12} &= (\ 7{,}2 \pm 1{,}4) \cdot 10^{10}\ \mathrm{Dyn/cm^2} \\
c_{13} &= (19{,}4 \pm 1{,}0) \cdot 10^{10}\ \mathrm{Dyn/cm^2} \\
c_{44} &= (\ 8{,}5 \pm 0{,}25) \cdot 10^{10}\ \mathrm{Dyn/cm^2} \\
c_{66} &= (\ 5{,}92 \pm 0{,}06) \cdot 10^{10}\ \mathrm{Dyn/cm^2}
\end{aligned}$$

Die relativ grosse Ungenauigkeit in c_{12} rührt daher, dass bei seiner Berechnung neben den gemessenen Beugungswinkeln noch Summen, Produkte und Differenzen der c_{ik} eingehen.

Von den beiden Gleichungssystemen

$$\begin{aligned}
X &= c \cdot x + f \cdot P \\
E &= f \cdot x + \chi \cdot P
\end{aligned} \tag{4}$$

und

$$\begin{aligned}
x &= s \cdot X + d \cdot E \\
P &= d \cdot X + \varkappa \cdot E
\end{aligned} \tag{12}$$

ist natürlich dasjenige, das x und P als freie Variabeln enthält, messtechnisch weniger praktisch als das zweite. Letzteres enthält

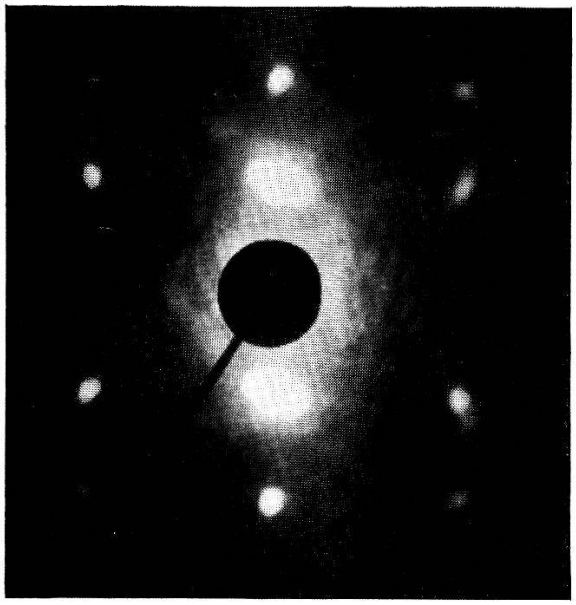


Fig. 6a.
$NH_4H_2PO_4$. Beugungsfigur senkrecht zur c-Achse.

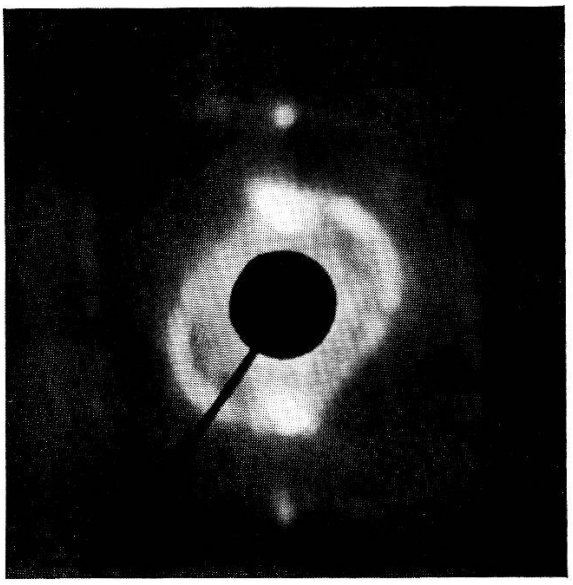
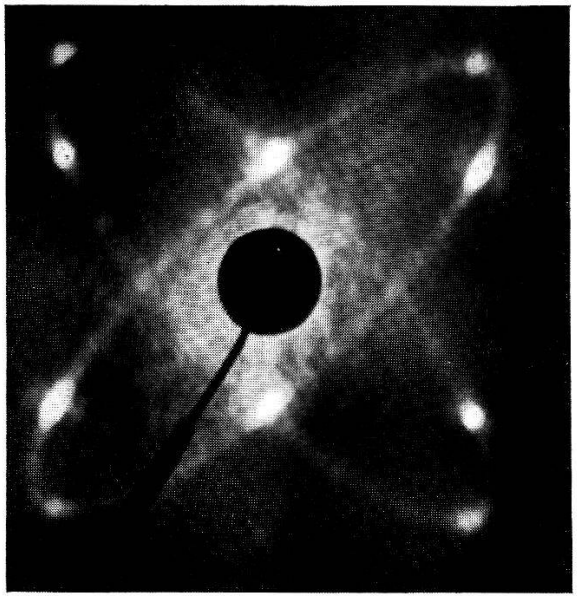


Fig. 6b.
$NH_4H_2PO_4$. Beugungsfigur senkrecht zur a-Achse.



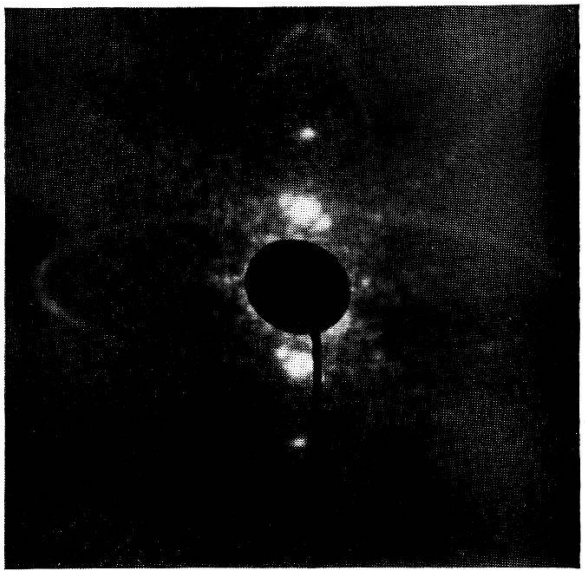


Fig. 9.
KH_2PO_4. Beugungsfiguren senkrecht zur c-Achse.

aber nicht die von uns bestimmten elastischen Konstanten c_{ik}, sondern die Elastizitätsmoduln s_{ik}. Bei Kenntnis aller Konstanten des einen Systems lassen sich die des anderen natürlich berechnen. Um unsere Messungen mit denen anderer Autoren, die die s_{ik} gemessen haben, vergleichen zu können, haben wir diese Umrechnung für Kristalle der untersuchten Art durchgeführt und erhalten:

$$
\begin{aligned}
s_{11} &= \frac{c_{11}c_{33} - c_{13}^2}{(c_{12} - c_{11})(2\,c_{13}^2 - c_{11}c_{33} - c_{12}c_{33})} \\
s_{12} &= \frac{c_{13}^2 - c_{12}c_{33}}{(c_{12} - c_{11})(2\,c_{13}^2 - c_{11}c_{33} - c_{12}c_{33})} \\
s_{13} &= \frac{c_{13}}{2\,c_{13}^2 - c_{11}c_{33} - c_{12}c_{33}} \\
s_{33} &= \frac{-(c_{11} + c_{12})}{2\,c_{13}^2 - c_{11}c_{33} - c_{12}c_{33}} \\
s_{44} &= \frac{\chi_1}{\chi_1 c_{44} - f_{14}^2} \\
s_{66} &= \frac{\chi_3}{\chi_3 c_{66} - f_{36}^2}
\end{aligned}
\tag{13}
$$

Durch sinngemässes Vertauschen der Konstanten gewinnt man die entsprechenden Gleichungen für die $c_{ik} = Fu\,(s, d, \varkappa)$.

Da für unsere Kristalle die χ und f nicht gemessen sind, müssen wir zur Berechnung der s_{44} und s_{66} zu den Gleichungen

$$c = \frac{\varkappa}{\varkappa \cdot s - d^2}$$

greifen, die aussagen, dass

$$\frac{1}{c_{44}} = s_{44} - \frac{d_{14}^2}{\varkappa_1}$$

also

$$
\begin{aligned}
\frac{1}{c_{44}} &= s_{44} - \frac{4\pi \cdot d_{14}^2}{\varepsilon_1 - 1} \\
\frac{1}{c_{66}} &= s_{66} - \frac{4\pi \cdot d_{36}^2}{\varepsilon_3 - 1}
\end{aligned}
\tag{14}
$$

Damit ist es möglich, bei der Umrechnung der Piezoelektrizität

der Kristalle Rechnung zu tragen. Wir erhalten für die elastischen Moduln des $NH_4H_2PO_4$ bei $+20^0$ C:

$$
\begin{aligned}
s_{11} &= (\ 2{,}00 \pm 0{,}20) \cdot 10^{-12}\ \mathrm{cm^2/Dyn} \\
s_{33} &= (\ 4{,}57 \pm 0{,}50) \cdot 10^{-12}\ \mathrm{cm^2/Dyn} \\
s_{12} &= (\ 0{,}17 \pm 0{,}08) \cdot 10^{-12}\ \mathrm{cm^2/Dyn} \\
s_{13} &= -(1{,}29 \pm 0{,}16) \cdot 10^{-12}\ \mathrm{cm^2/Dyn} \\
s_{44} &= (11{,}70 \pm 0{,}35) \cdot 10^{-12}\ \mathrm{cm^2/Dyn} \\
s_{66} &= (18{,}50 \pm 0{,}75) \cdot 10^{-12}\ \mathrm{cm^2/Dyn}
\end{aligned}
$$

Die Genauigkeit der Materialkonstanten wird durch die Umrechnung leider zum Teil erheblich verschlechtert. Bei der Umrechnung wurden folgende ε- und d-Werte zugrunde gelegt[9]):

$$
\begin{aligned}
\varepsilon_1 &= 56; \quad & d_{14} &= \ \ 4{,}5 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{cgs} \\
\varepsilon_3 &= 15{,}3; \quad & d_{36} &= 138{,}5 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{cgs}
\end{aligned}
$$

Bis jetzt liegen keine Messungen an $NH_4H_2PO_4$ vor, mit Ausnahme derjenigen von H. Jaffe[9]). Er erhält bei Zimmertemperatur die beiden Moduln

$$s_{44} = 11{,}6 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{cgs} \quad \text{und} \quad s_{66} = 16{,}6 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{cgs}.$$

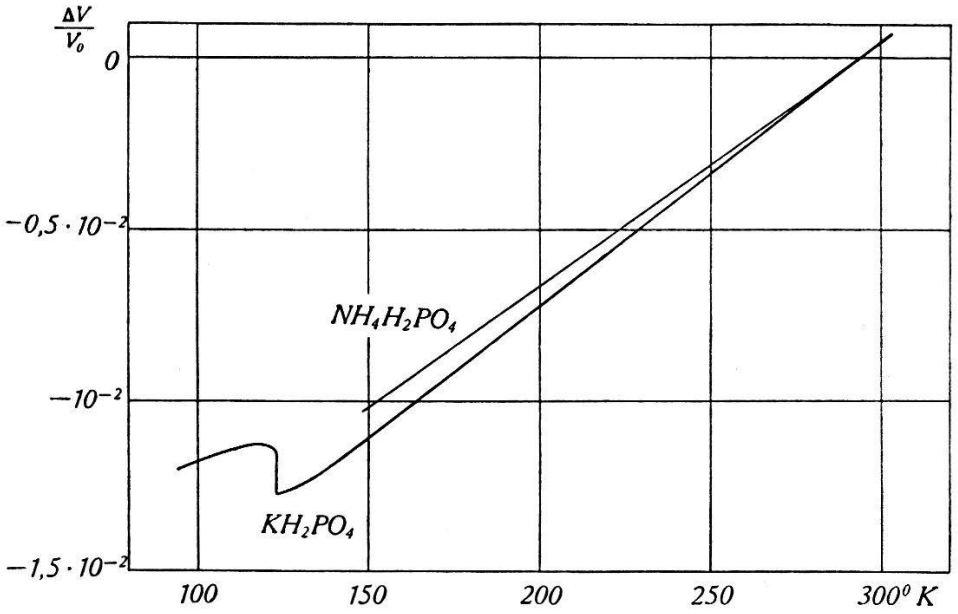


Fig. 7.
Relative Volumenänderung $\Delta V/V_0$ von $NH_4H_2PO_4$ und KH_2PO_4.

Leider gibt der Autor nicht die genaue Art an, wie er sie ermittelt hat. Je nachdem wie gut die Randbedingung $E = 0$ erfüllt ist, handelt es sich um die genauen s oder um Werte, die davon abweichen. Der Unterschied könnte maximal $\frac{4\pi \cdot d^2}{\varepsilon}$ betragen, für s_{66} also $0{,}1 \cdot 10^{-12}$ cgs, für s_{44} ist er nicht von Belang, liegt er doch

mit $8 \cdot 10^{-18}$ cgs weit unterhalb der Messgenauigkeit. Die Übereinstimmung auf 1% beim s_{44} muss als sehr gut betrachtet werden. Dagegen ist ein Unterschied von 10% im s_{66} erstaunlich und scheint nicht durch Messungenauigkeiten erklärt werden zu können. Wir werden später darauf zurückkommen.

Die Volumkompressibilität k

$$k = -\frac{\Delta V/V_0}{\text{Kraft}} = 2\,s_{11}+s_{33}+4\,s_{13}+2\,s_{12} = \frac{c_{11}+2\,c_{33}+c_{12}-4\,c_{13}}{c_{11}\,c_{33}+c_{12}\,c_{33}-2\,c_{13}^2}$$

wird für $NH_4H_2PO_4$ bei $+20^0$ C $(3{,}75 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-12}$ cgs.

b) Temperaturverlauf der elastischen Konstanten.

Der Temperaturverlauf der Volumenänderung berechnet aus den von JAFFE[9]) angegebenen linearen Ausdehnungskoeffizienten ($5 \cdot 10^{-6} \parallel c$ und $33 \cdot 10^{-6} \perp c$ pro Grad) ist in Fig. 7 eingetragen. Die Dichte wächst also von Zimmertemperatur bis zum Umwand-

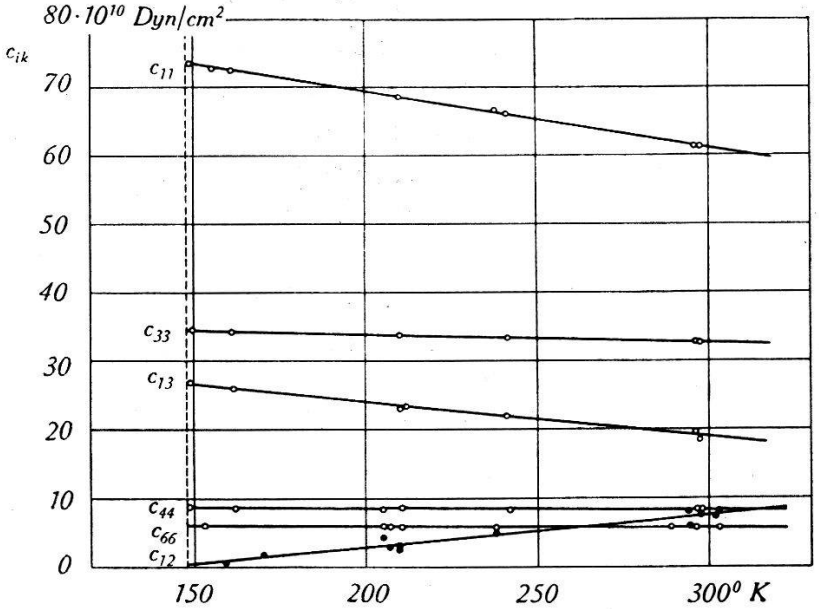


Fig. 8.
$NH_4H_2PO_4$. Temperaturverlauf der Elastizitätskonstanten.

lungspunkt um 1%, was bei der Auswertung der c berücksichtigt wurde.

Es zeigt sich, dass sich die c_{ik} im ganzen gemessenen Temperaturbereich völlig normal verhalten (Fig. 8). Es wurde auch speziell darauf geachtet, ob sich der Umwandlungspunkt eventuell durch eine anomale Änderung eines der c_{ik} bemerkbar macht. Aus diesem Grunde haben wir die Beugungsfigur in einem Bereich von etwa 2^0 alle $0{,}1^0$ bis zum Umwandlungspunkt ausgemessen. Am Umwand-

lungspunkt zersplittert der Kristall, vorwiegend in Spaltebenen senkrecht a, in kleine Stücke und kann deshalb nicht mehr weiter untersucht werden. Die Umwandlungstemperatur schwankt bis zu 2^0 von Kristall zu Kristall. Wir bestimmten sie zu $(148{,}3 \pm 1{,}0)^0$ K, was gut mit anderen Autoren in Einklang steht.

2. KH_2PO_4.

a) Resultate bei $+20^0$ C.

Auch bei KH_2PO_4 wurde die Dichte der untersuchten Kristalle gemessen. Sie beträgt bei $+16^0$ C 2,328 g/cm$^3 \pm 0{,}5^0/_{00}$, ist also etwas kleiner als die Angabe in Landolt und Börnstein mit 2,338 g/cm^3.

Während das Beugungsbild bei Lichtdurchgang durch den Kristall parallel a im wesentlichen gleich aussieht wie dasjenige von $NH_4H_2PO_4$, so ist das Beugungsbild senkrecht c (Licht parallel c) wesentlich anders als bei $NH_4H_2PO_4$. Aus Fig. 9 ist ersichtlich, dass die Beugungskurven in der Richtung der Winkelhalbierenden der a-Achsen einen Doppelpunkt haben. Zur Sicherheit haben wir diese Erscheinung an mehreren verschieden orientierten Kristallquadern nachgeprüft. Ein entsprechendes Photogramm, bei dem der Kristall in einer a-Richtung angeregt und auf Kosten der Lichtintensität mit einer noch kleineren Lichtblende gearbeitet wurde, um die Genauigkeit zu erhöhen, ist in Fig. 9 rechts wiedergegeben.

Aus den Gleichungen (8) zur Bestimmung der c_{ik} folgt sofort aus diesem Beobachtungsergebnis, dass innerhalb der Genauigkeit von etwa 1% $c_{66} = -c_{12}$. Wie man aus der Gleichung der Formfrequenzfläche leicht ableiten kann, folgt daraus, dass die Beugungsfigur in zwei zueinander senkrecht stehende Ellipsen zerfällt, deren Achsen parallel den kristallographischen a-Achsen liegen, was auch tatsächlich beobachtet wird, wie aus den Photogrammen ersichtlich ist.

Nachstehend die bei $+20^0$ C ermittelten elastischen Konstanten c_{ik} von KH_2PO_4.

$$\begin{aligned}
c_{11} &= (69{,}1 \pm 0{,}35) \cdot 10^{10} \text{ Dyn/cm}^2 \\
c_{33} &= (55{,}6 \pm 0{,}30) \cdot 10^{10} \text{ Dyn/cm}^2 \\
c_{12} &= -(6{,}00 \pm 0{,}06) \cdot 10^{10} \text{ Dyn/cm}^2 \\
c_{13} &= (12{,}2 \pm 1{,}2) \cdot 10^{10} \text{ Dyn/cm}^2 \\
c_{44} &= (12{,}90 \pm 0{,}13) \cdot 10^{10} \text{ Dyn/cm}^2 \\
c_{66} &= (6{,}00 \pm 0{,}03) \cdot 10^{10} \text{ Dyn/cm}^2
\end{aligned}$$

Die relativ kleine Genauigkeit von c_{13} rührt daher, dass diese Konstante empfindlich ist auf Orientierungsfehler, denn ein Win-

kelfehler von 5^0 bei der Auswertung verursacht eine Fälschung des c_{13} um 15%. Die Genauigkeit wurde grösstenteils dadurch erhöht, dass Beugungspunkte der zweiten, ja sogar dritten Ordnung ausgewertet wurden.

Auch hier lassen sich aus den c_{ik} die s_{ik} berechnen, wobei leider wieder die Genauigkeit zufolge der Umrechnung verschlechtert wird. Wir haben jetzt die Möglichkeit, diese Resultate mit den au, Resonanzfrequenzmessungen von Stäben und Platten von BANTLE. MÄHLY, REVERDIN und SCHERRER[4]) ermittelten s_{ik} zu vergleichens

s_{ik} in 10^{-12} cgs.

s_{ik}	berechnet aus opt. gemessenen c	Resonanzmethode[4])	JAFFE[9])
s_{11}	1,53 ± 0,05	1,516 ± 0,01	—
s_{33}	1,96 ± 0,05	1,951 ± 0,01	—
s_{12}	0,20 ± 0,02	0,18 ± 0,06	—
s_{13}	− 0,38 ± 0,05	− 0,45 ± 0,02	—
s_{44}	7,75 ± 0,05	7,79 ± 0,03	7,77 ± 0,15
s_{66}	16,8 ± 0,04	15,81 ± 0,1	16,1 ± 0,3

Die Korrekturen zufolge des Piezoeffektes, die bei der Umrechnung (Gleichungen (13) und (14)) bei s_{44} und s_{66} auftreten, betragen bei s_{44} $5 \cdot 10^{-16}$, fallen also ausser Betracht, und bei s_{66} $0{,}2 \cdot 10^{-12}$ cgs, also etwa 1,4%.

Die Resultate der beiden Methoden stimmen sehr gut miteinander überein, mit Ausnahme von s_{66}. Bei unserer optischen Methode sind Fehlerquellen herrührend von etwas falscher Orientierung der Kristalle praktisch ausgeschlossen, denn aus Symmetriegründen haben wir zur Bestimmung von c_{66} einfach die lange Achse der Beugungsellipse zu messen, unabhängig von der äusseren Kristallorientierung. Es sind jetzt in unserem Institut Untersuchungen im Gange, abzuklären ob die beobachtete Diskrepanz bei s_{66} einer Fehlorientierung bei der Plattenschwingung oder einer Frequenzabhängigkeit dieses abnormal grossen Elastizitätsmoduls zuzuschreiben ist.

Die Kompressibilität k berechneten wir zu $(3{,}9 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-12}$ cgs.

b) Temperaturabhängigkeit der Elastizitätskonstanten.

Aus den von DE QUERVAIN[14]) gemessenen Gitterkonstantenänderungen haben wir den Temperaturverlauf der Dichte berechnet (Fig. 7) und bei der Auswertung der c_{ik} berücksichtigt.

*

Mit der Methode der Resonanzfrequenzmessung lassen sich zufolge der Anomalie von d_{36}[10]) die Elastizitätsmoduln nur bis etwa 10^0 oberhalb des Curiepunktes mit genügender Genauigkeit bestimmen. Bis 135^0 K verlaufen auch nach unseren Messungen die c_{ik} völlig normal, d. h. sie werden mit sinkender Temperatur langsam grösser. Das Beugungsbild mit Licht parallel a und damit auch die Konstanten c_{11}, c_{33}, c_{13} und c_{44} bleiben im folgenden bis zur Curietemperatur (123^0 K) völlig normal, bis dann beim Um-

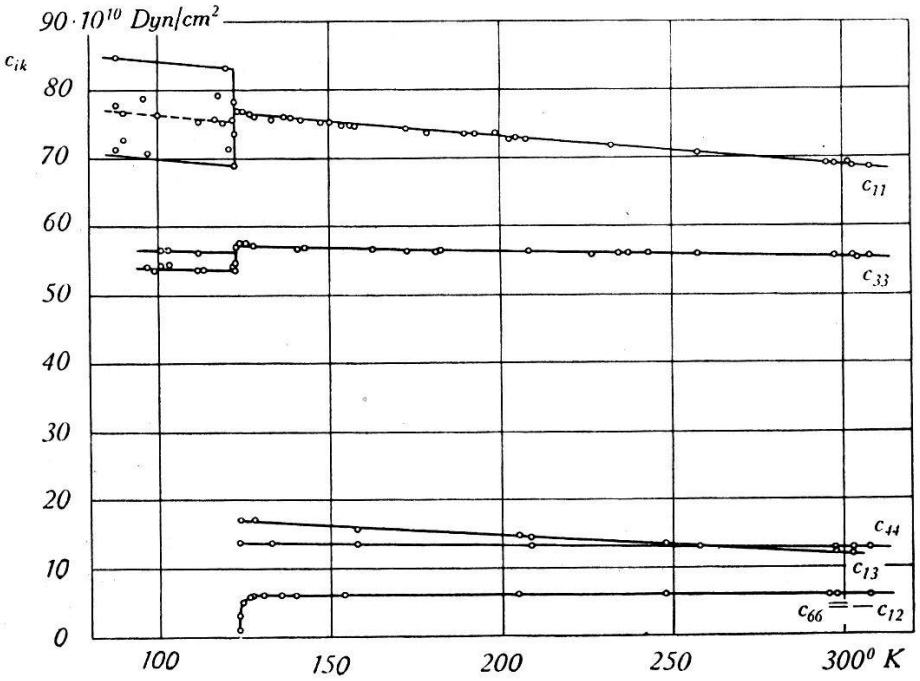


Fig. 10.

KH_2PO_4. Temperaturverlauf der Elastizitätskonstanten.

wandlungspunkt bei sinkender Temperatur die Beugung plötzlich verschwindet.

Anders verhält es sich mit dem Beugungsbild, das entsteht beim Lichtdurchgang parallel c. Während die kleinen Achsen der beiden Ellipsen praktisch konstant bleiben, oder sich kaum merklich weiter verkleinern, beginnt die grosse Achse plötzlich bei 135^0 K wieder zu wachsen, zuerst langsam, dann immer rascher, je näher man dem Curiepunkt kommt, bis dann auch in dieser Richtung die Beugung verschwindet und der Kristall zugleich undurchsichtig wird. Die genaue Messung ergibt ein Abfallen des c_{66} von ca. $6{,}35 \cdot 10^{10}$ Dyn/cm² auf $1{,}15 \cdot 10^{10}$ Dyn/cm² (Fig. 11).

Im ganzen beobachteten Temperaturgebiet zerfällt die Beugungsfigur in zwei Ellipsen; es ist also dauernd $c_{12} = -c_{66}$. Es handelt sich demnach nicht um ein zufälliges Zusammenfallen bei einer

bestimmten Temperatur, vielmehr scheint diese Beziehung eine spezielle Eigenart des KH_2PO_4-Gitters zu sein.

Unterhalb der Curietemperatur, wo der Kristall bereichsweise spontan polarisiert ist, konnte trotz allen Bemühungen keine ganze Beugungsfigur mehr beobachtet werden. Bei allen Ultraschallversuchen ist bekanntlich die Homogenität des Materials von grösster Wichtigkeit, da kleinste Risse und eventuelle Gaseinschlüsse den Durchgang von Ultraschall praktisch vollständig verhindern (Werkstoffprüfung). Diese Tatsache ist der Grund, dass unterhalb der Curietemperatur keine Beugung mehr auftritt, da, wie schon früher mitgeteilt[8])[11]), der Kristall allgemein durch viele

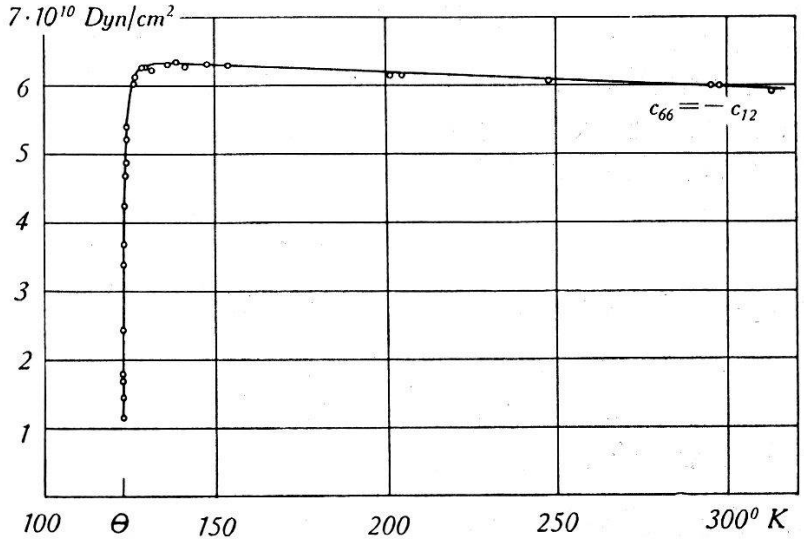


Fig. 11.

KH_2PO_4. Temperaturverlauf der Elastizitätskonstanten c_{66} und c_{12}.

Risse in kleine Stücke unterteilt ist, die beim Erwärmen über den Curiepunkt wieder zusammenwachsen. Ganz ausnahmsweise konnte in einigen wenigen Richtungen (bei Licht parallel a) für kurze Momente das Aufblitzen von zwei Beugungspunkten beobachtet werden, die sofort wieder verschwanden. Die Auswertung dieser Punkte ist natürlich weniger genau. Immerhin sind die diesbezüglichen Messungen in Fig. 10 eingezeichnet. Aus der grossen Streuung der Punkte, besonders bei c_{11}, scheint es wahrscheinlich, dass auch mechanische Hysteresis auftritt. Beugung, die einer c_{44}-Schubwelle entsprechen würde, konnte nie beobachtet werden; aus diesem Grunde kann auch c_{13} (Gleichung (11)) unterhalb des Curiepunktes nicht mehr angegeben werden.

Es wäre interessant, die diesbezüglichen Untersuchungen beim Überschreiten des Curiepunktes an Seignettesalz auszuführen,

was experimentell sicher einfacher wäre, weil dieses Salz keine Risse im Curiegebiet aufweist und zudem bei normalen Temperaturen gemessen werden könnte.

Erwähnt sei noch, dass die Kompressibilität, die sich mit der Temperatur nur unwesentlich ändert, beim Curiepunkt bei sinkender Temperatur innerhalb 2^0 um ca. 5% abnimmt.

3. *Diskussion.*

Es bleibt uns jetzt noch abzuklären, inwieweit die vereinfachende Annahme (Gleichung (4)), dass bei unseren Messungen die Polarisation null sei, berechtigt ist. In Wirklichkeit können wir bei unserem isoliert aufgestellten schwingenden piezoelektrischen Kristall weder erreichen, dass die Polarisation null ist, noch dass das elektrische Feld E am Kristall verschwindet. Unserer experimentellen Anordnung entspricht die Bedingung, dass die dielektrische Verschiebung D gleich null ist. Daraus folgt aber sofort

$$E = -4\,\pi \cdot P\,.$$

Wir setzen dieses Feld in die Gleichungen (12) ein

$$\begin{aligned} x &= s \cdot X - d \cdot 4\,\pi \cdot P \\ P &= d \cdot X - \varkappa \cdot 4\,\pi \cdot P\,. \end{aligned} \tag{15}$$

(Die Indizes sind der Einfachheit halber weggelassen.)

Aus der zweiten Gleichung erhält man sofort unter Verwendung von $\varkappa = \frac{\varepsilon - 1}{4\,\pi}$

$$P = \frac{d}{\varepsilon} \cdot X\,.$$

Diesen Ausdruck in (15) eingesetzt ergibt

$$x = s \cdot X - \frac{4\,\pi \cdot d^2}{\varepsilon} \cdot X = \left[(s)_{E=0} - \frac{4\,\pi \cdot d^2}{\varepsilon}\right] \cdot X = (s)_{D=0} \cdot X\,.$$

Wir messen also z. B. $(c_{44})_{D=0}$ und erhalten

$$(s_{44})_{D=0} = \frac{1}{(c_{44})_{D=0}}\,.$$

Wir haben aber früher gesehen, dass für die theoretischen VOIGTschen c bei $P = 0$ gilt:

$$(s_{44})_{P=0} = (s_{44})_{E=0} - \frac{4\,\pi \cdot d_{14}^{\,2}}{\varepsilon_1 - 1} = \frac{1}{(c_{44})_{P=0}}\,.$$

Man sieht also, dass wir zu „weich" messen, d. h. zu kleine c-Werte haben, weil wir die Polarisation nicht ganz verhindern.

Wir haben nun den begangenen Fehler auszurechnen. Er tritt übrigens, wie man leicht feststellen kann, nur bei c_{44} und c_{66} auf, wegen des einfachen Schemas der piezoelektrischen Konstanten.

$$\Delta s = (s)_{D=0} - (s)_{P=0} = \frac{4\pi \cdot d^2}{\varepsilon(\varepsilon - 1)}.$$

Für $HN_4H_2PO_4$: $d_{14} = 4{,}5 \cdot 10^{-8}$ cgs $\varepsilon_1 = 56$
$d_{36} = 138{,}5 \cdot 10^{-8}$ cgs $\varepsilon_3 = 15{,}3$
$(s_{44})_{D=0} - (s_{44})_{P=0} = 8{,}2 \cdot 10^{-18}$ cgs ($0{,}0008\,^0/_{00}$ von s_{44})
$(s_{66})_{D=0} - (s_{66})_{P=0} = 1{,}1 \cdot 10^{-13}$ cgs ($6\,^0/_{00}$ von s_{66})

Für KH_2PO_4 unter der Annahme $d_{14} = 4 \cdot 10^{-8}$ cgs $\varepsilon_1 = 42$
$d_{36} = 63 \cdot 10^{-8}$ cgs $\varepsilon_3 = 22$
erhalten wir

$(s_{44})_{D=0} - (s_{44})_{P=0} = 1{,}2 \cdot 10^{-17}$ cgs ($0{,}0015\,^0/_{00}$ von s_{44})
$(s_{66})_{D=0} - (s_{66})_{P=0} = 1{,}1 \cdot 10^{-14}$ cgs ($0{,}7\,^0/_{00}$ von s_{66})

Soviel die Korrekturen bei Zimmertemperatur. Es bleibt noch abzuschätzen, wie sich diese Korrektur bei KH_2PO_4 verändert beim Herannahen an die Curietemperatur, weil dort d_{36} und ε_3 extrem hohe Werte annehmen. Zugrundegelegt werden Messungen von Busch[12]), Bantle und Caflisch[10]) und anderen Autoren. Am Curiepunkt selbst sind ε_3 und d_{36} maximal gross und haben die Werte $d_{36} = 60000 \cdot 10^{-8}$ cgs und $\varepsilon_3 = 48000$. Damit wird die Korrektur für s_{66} $1{,}96 \cdot 10^{-16}$ cgs gegenüber $1{,}1 \cdot 10^{-14}$ bei Zimmertemperatur. Zudem fällt ja c_{66}, d. h. s_{66} steigt zu sehr hohen Werten an, womit der prozentuale Fehler ohnehin sehr klein wird.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass mit der durchgeführten Methode innerhalb der Messgenauigkeit die Voigtschen c_{ik} gemessen werden. Einzig bei $NH_4H_2PO_4$, das in der c-Richtung eine relativ kleine DK, aber einen sehr hohen Piezomodul hat, haben wir ein bei sehr genauen Messungen merkliches Abweichen. Die diesbezügliche Korrektur wurde bei allen unseren Werten bereits angebracht.

Was die Diskrepanz bei den mit dem Auftreten der spontanen Polarisation gekoppelten Konstanten c_{66}, bzw. Moduln s_{66}, anbetrifft, so vermuten wir, dass sie einer Frequenzabhängigkeit dieser Grösse zuzuschreiben ist. Die Unterschiede im Elastizitätsmodul betragen für $NH_4H_2PO_4$ 11 %, für KH_2PO_4 6,5 %, je nachdem ob er mit etwa 10^5 Hz oder wie bei uns mit ca. $2{,}5 \cdot 10^7$ Hz gemessen wird. Dass der Kristall bei diesen Frequenzen schon merklich weicher ist, zwingt uns den Schluss auf, dass eine Gittereigenschwingung, in diesem Fall sehr wahrscheinlich die der Hydrogen-

bindung, bei aussergewöhnlich tiefen Frequenzen, weit im langwelligen Ultrarot zu suchen ist und die sich offenbar kurz oberhalb des Curiepunktes zu noch tieferen Frequenzen verschiebt. Es macht sich also bei diesen Frequenzen bereits die Dispersion eines Elastizitätsmoduls bemerkbar.

Interessant ist es, unsere Resultate mit denen MÜLLERS[1]) an Seignettesalz zu vergleichen. Er glaubt mit Sicherheit festgestellt zu haben, dass c_{44}, das bei diesem Kristall in bezug auf die Seignetteelektrizität die analoge Konstante ist wie bei uns das c_{66}, eine

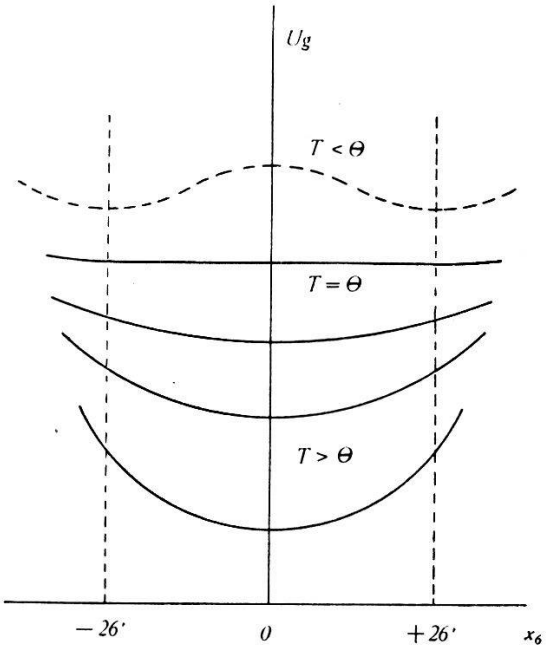


Fig. 12.
Gitterenergie Ug in willkürlichen Einheiten als Funktion der Schubdeformation x_6 bei verschiedenen Temperaturen.

„wahre" Konstante des Kristalls sei und als Funktion der Temperatur keine Anomalie mehr aufweise, wie der entsprechende Modul s_{44}. Mit anderen Worten sei die spontane elastische Deformation am Curiepunkt nicht durch eine elastische Anomalie hervorgerufen, sondern eine sekundäre Erscheinung. Ob auch hier Dispersion, also eine Frequenzabhängigkeit von c_{44}, auftritt, bleibt noch zu untersuchen. Es scheint wahrscheinlich, dass auf diesem Wege entschieden werden kann, ob der Mechanismus der Seignetteelektrizität bei KH_2PO_4 ein grundsätzlich anderer ist als bei Seignettesalz.

Im Gegensatz zu MÜLLERS Resultaten bei Seignettesalz stehen unsere Beobachtungen an KH_2PO_4. Hier ändert sich, wie wir gesehen haben, nicht nur s_{66}, sondern auch c_{66} beim Herannahen an den Curiepunkt wesentlich, und zwar ganz im Sinne einer Theorie

von SLATER[13]), der auf statistische Art aus den möglichen Anordnungen der Wasserstoffe im Gitter die freie Energie als Funktion des Dipolmomentes für verschiedene Temperaturen berechnet hat. Beim Herannahen an den Curiepunkt θ verflacht sich das Minimum, um dann bei θ ganz zu verschwinden. Da ja bekanntlich mit dem Auftreten der Polarisation P_3 eindeutig eine Schubdeformation x_6 des Kristalls verbunden ist, können wir analog zu SLATER die Gitterenergie als Funktion dieser Schubdeformation oder Winkeländerung bei verschiedenen Temperaturen auftragen (Fig. 12). Wir finden, dass das Minimum bei Null sich beim Herannahen an θ zuerst langsam, dann immer schneller verflacht, entsprechend dem Abfallen von c_{66}, das ein Mass für die Krümmung darstellt. Unterhalb des Curiepunktes sind die Gleichgewichtslagen bekanntlich bei $\pm 27'$[14]). Man sieht, dass dann bei Schubdeformationen Hysterese auftreten wird und c_{66} nicht mehr eindeutig definiert ist, in unserem Fall von der Schwingungsamplitude abhängen müsste, was leider nicht untersucht werden kann, weil der Kristall undurchsichtig ist und sich zudem nicht mehr zu Schwingungen anregen lässt. Unsere Resultate sind also eine Stütze mehr für SLATERS Theorie, und es wäre zu begrüssen, wenn sie neu aufgegriffen und weiter ausgebaut würde.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. SCHERRER, bin ich für sein stets förderndes Interesse an dieser Arbeit und die vielen wertvollen Diskussionen im Zusammenhang mit diesen Problemen zu grossem Dank verpflichtet.

Physikalisches Institut der ETH., Zürich.

Literaturverzeichnis.

1) H. MÜLLER, Phys. Rev. **57**, 829 (1940).
2) W. P. MASON, Phys. Rev. **55**, 775 (1939).
3) W. LÜDY, H. P. A. XV, 527 (1942).
4) W. BANTLE, H. MÄHLY, D. REVERDIN und P. SCHERRER, H. P. A. demnächst.
5) C. SCHÄFER und L. BERGMANN, Sitz. Ber. Berl. Akad. 1935.
6) E. FUES und H. LUDLOFF, ebenda.
7) L. BERGMANN, Ultraschall, Berlin 1942.
8) B. ZWICKER und P. SCHERRER, H. P. A. XVII, 346 (1944).
9) H. JAFFE, Am. Phys. Soc. Meeting NY 1945 (briefliche Mitteilung).
10) W. BANTLE und C. CAFLISCH, H. P. A. XVI, 235 (1943).
11) M. DE QUERVAIN und B. ZWICKER, H. P. A. XVI, 216 (1943).
12) G. BUSCH, H. P. A. XI, 269 (1938).
13) J. C. SLATER, Journ. Chem. Physics **9**, 16 (1941).
14) M. DE QUERVAIN, H. P. A. XVII, 509 (1944).