

Elastizität von piezoelektrischen und seignetteelektrischen Kristallen

Autor(en): **Jona, Franco**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **23 (1950)**

Heft VI-VII

PDF erstellt am: **11.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-112133>

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.

Elastizität von piezoelektrischen und seignetteelektrischen Kristallen

von Franco Jona (ETH. Zürich).

(24. VII. 1950.)

Summary. The object of the present investigation is the application, to piezoelectric and ferroelectric crystals, of the SCHAEFER-BERGMANN method for the measurement of the elastic constants of transparent bodies by observing the diffraction of light on supersonic waves. The elastic behaviour of Rochelle salt is investigated as a function of temperature in the range between -50°C and $+30^{\circ}\text{C}$. All elastic constants, with the exception of c_{44} , turn out to behave quite normally in the investigated temperature range. The constant c_{44} could not be measured because of the very strong damping which affects the corresponding elastic wave and leads to an incomplete diffraction pattern for light incident along the ferroelectric a-axis. The agreement between the values of elastic constants measured by the author and those given by the literature for room temperature is highly satisfactory.

The elastic behaviour of the ferroelectric crystals KD_2PO_4 and RbH_2PO_4 as well as of the piezoelectric crystal NaClO_3 is investigated by the same supersonic method. The measurements obtained with NaClO_3 yield an excellent agreement with the results of MASON.

The application of the SCHAEFER-BERGMANN method to the ferroelectric crystals investigated here raises the point whether one obtains in this way the elastic constants at constant electric field (c_{ik}^E) or the elastic constants at constant dielectric displacement (c_{ik}^D). A theoretical argument shows that the constants c_{ik}^E are obtained. This conclusion confirms the results obtained by ZWICKER with KH_2PO_4 , according to which the constant c_{66} , as measured by the SCHAEFER-BERGMANN method, is subject to a strong anomaly at the Curie point.

Finally some particular questions connected with the intensity of the observed diffraction patterns are discussed. The non-observation of certain figures predicted by theory for the diffraction pattern is explained. Further, an explanation is given on the basis of an elasto-optical argument for the experimentally observed fact that with equal excitation of a KH_2PO_4 -crystal a much stronger diffraction pattern is obtained with light incident along the optical c-axis than with incidence parallel to the a-axis.

1. Einleitung.

Seignetteelektrika sind immer stark piezoelektrisch erregbar, d. h. ihre elastischen Eigenschaften sind eng mit den elektrischen Eigenschaften gekoppelt. Es ist also zu erwarten, dass sich das komplizierte elektrische Verhalten dieser Stoffe in ihrem elastischen Verhalten widerspiegeln. Besonders am Curiepunkt, wo die spontane Polarisierung auftritt und die Dielektrizitätskonstante in der seignetteelektrischen Richtung hyperbolisch ansteigt, sind ähnliche Anomalien der piezoelektrischen und elastischen Moduln zu erwarten¹⁾.

Messungen haben ergeben, dass zwischen elektrischer Polarisierung und elastischer Deformation eines Seignetteelektrikums eine strenge Proportionalität besteht, die auch im Curiegebiet, trotz aller dort herrschender Komplikationen, erhalten bleibt (wenn ein Einkristall in Betracht gezogen wird). Wird nun ein Kristall, dessen Flächen senkrecht zur seignetteelektrischen Richtung mit kurzgeschlossenen Elektroden versehen sind, elastisch deformiert, so entsteht im Kristall eine Polarisierung. Die auf den Oberflächen auftretenden freien Ladungen werden infolge des Kurzschlusses mit wahren Ladungen kompensiert. Am Curiepunkt, wo die dielektrische Polarisierbarkeit des Kristalls ansteigt, nimmt auch die piezoelektrische Polarisierung sehr hohe Werte an und der Piezomodul wächst ebenfalls hyperbolisch. Infolge der Proportionalität zwischen Polarisierung und Deformation wird aber auch die letztere gross: Der Kristall wird weich, der Elastizitätsmodul nimmt hyperbolisch zu. Durch das Vorhandensein der Elektroden wird dem elektrischen Felde E , das am Kristall liegt, ein konstanter Wert gegeben (in unserem Falle der Wert Null). Entsprechend diesen Randbedingungen werden die elastischen Grössen des Kristalls Elastizitätskonstanten bzw. -module „bei konstantem elektrischem Feld“ genannt und ihre Symbole mit einem oberen Index E versehen, d. h. mit c_{ik}^E bzw. s_{ik}^E bezeichnet.

Werden hingegen die Elektroden von der Oberfläche des Kristalls weggenommen und der Kristall isoliert aufgestellt, so erzeugen die piezoelektrisch bedingten freien Ladungen ein Gegenfeld, das die Polarisierung weitgehend unterdrückt. Infolge der Proportionalität zwischen Polarisierung und Deformation bleibt auch die letztere klein: Der Kristall bleibt hart und der Elastizitätsmodul verhält sich durchaus normal. In diesem Falle verlangen die Randbedingungen, dass die dielektrische Verschiebung D im Kristall konstant bleibe. Die entsprechenden elastischen Grössen werden Elastizitäts-

konstanten bzw. -module „bei konstanter dielektrischer Verschiebung“ genannt und mit c_{ik}^D bzw. s_{ik}^D bezeichnet*).

Diese Aussagen über den Temperaturverlauf der elastischen Eigenschaften der Seignetteelektrika finden in den Untersuchungen von LUEDY²⁾ an KH_2PO_4 - und Seignettesalzkristallen eine ausgezeichnete qualitative Stütze. Da die Seignettelektrizität eine anisotrope Erscheinung ist, so werden nur diejenigen elastischen Größen „bei konstantem elektrischem Feld E “ anomal sein, die mit der seignettelektrischen Richtung im Zusammenhang stehen. Bei Seignettesalz ist dies für c_{44}^E bzw. s_{44}^E , bei KH_2PO_4 für c_{66}^E bzw. s_{66}^E der Fall^{3), 4), 5), 6), 7)}.

Infolge ungenügender Beachtung der obengenannten Randbedingungen wurden oft Messresultate falsch interpretiert.

Die vorliegende Arbeit setzt sich eine vollständige Messung des Temperaturganges aller elastischer Konstanten des Seignettesalzes zum Ziel. Zur Ausführung der Messungen wurde die Methode von SCHAEFER und BERGMANN⁸⁾ gewählt, nach der die elastischen Daten des untersuchten Körpers aus der Beugung des Lichtes an Ultraschallwellen berechnet werden. Die Anwendung dieser an sich sehr leistungsfähigen Methode auf unser spezielles Problem erforderte eine Weiterentwicklung der experimentellen Technik und die Lösung einiger damit verbundener experimenteller und theoretischer Schwierigkeiten⁹⁾. Die dieser Methode zugrunde legende Theorie, die von FUES und LUDLOFF¹⁰⁾ gegeben wurde, ist nur für nicht piezoelektrische Kristalle gültig. Um entscheiden zu können, ob bei der Anwendung der Schaefer-Bergmann'schen Methode auf einen piezoelektrischen Kristall die Konstanten c_{ik}^E oder c_{ik}^D gemessen werden, musste die Theorie von FUES und LUDLOFF verallgemeinert werden. Diese Erweiterung der Theorie und alle theoretischen Unterlagen für die experimentelle Auswertung sind im Anhang zusammengestellt worden. Es ergibt sich dabei eine Aufklärung für alle widerspruchsvollen Angaben des thermischen Verhaltens der elastischen Größen der Seignetteelektrika.

Im Anschluss an das Seignettesalz wurde die vorliegende Arbeit durch Untersuchungen über die elastischen Eigenschaften anderer wichtiger piezo- bzw. seignettelektrischen Kristalle ergänzt. Das seignettelektrische schwere Kaliumphosphat (KD_2PO_4), das seignettelektrische Rubidiumphosphat (RbH_2PO_4) und das piezoelektrische Natriumchlorat (NaClO_3) sind ebenfalls vermessen worden.

*) Die in der Literatur als „wahre“ bezeichneten Konstanten sind die entsprechenden Größen „bei konstanter Polarisation P “, c_{ik}^P bzw. s_{ik}^P . Infolge des depolarisierenden Feldes unterscheiden sie sich indessen sehr wenig von den c_{ik}^D bzw. s_{ik}^D .

2. Die Methode und die Theorie.

Das Prinzip der Methode von SCHAEFER und BERGMANN für die Bestimmung der Elastizitätskonstanten durchsichtiger Körper mittels Ultraschall ist das folgende: Der zu untersuchende Körper, der zwei gegenüberliegende planparallele, optisch polierte Flächen aufweisen soll, wird mit einer Piezoquarzplatte zu Eigenschwingungen sehr hoher Ordnung angeregt. Es entsteht dann im Versuchskörper ein System von elastischen Wellen, die eine periodische Änderung der Dichte und damit auch der Brechungsindizes hervorrufen. Ein monochromatischer Lichtstrahl wird in der Richtung einer kristallographischen Achse durch den Körper hindurch geschickt und erfährt eine Beugung. Auf einem hinter dem untersuchten Körper aufgestellten Schirm beobachtet man eine charakteristische Beugungsfigur, die in engem Zusammenhang mit den elastischen Konstanten des Körpers steht.

Dieser Zusammenhang, und damit die Möglichkeit der Auswertung der Beugungsfigur, wurde zum ersten Male von FUES und LUDLOFF herausgearbeitet. Die Theorie dieser Autoren wurde in der Literatur verschiedentlich wiedergegeben^{3) 10) 11) 12)} und braucht hier nicht wiederholt zu werden. Es sei hier nur das Ergebnis vorweggenommen: Bei einer bestimmten Anregungsfrequenz gibt es im elastischen Körper zu jeder vorgegebenen Ausbreitungsrichtung drei Wellen mit drei verschiedenen Wellenlängen λ_1 , λ_2 , λ_3 . Trägt man von einem Punkte aus in jeder Ausbreitungsrichtung n den Wellenzahlvektor

$$\mathfrak{R}_i = \frac{2\pi}{\lambda_i} n$$

ab, so bekommt man die sogenannte Formfrequenzfläche, welche im allgemeinen dreischalig ist. Die Rechnung zeigt, dass die beobachtete Beugungsfigur dem Schnitt der Formfrequenzfläche mit der Ebene durch ihr Zentrum senkrecht zur Lichtrichtung geometrisch ähnlich ist, und zwar beträgt der Abstand OA zwischen einem Punkte A der Beugungsfigur und deren Mittelpunkt

$$OA = a \cdot \Lambda \cdot \frac{K}{2\pi}.$$

Hierbei ist mit a der Abstand Kristall-Schirm, mit Λ die Wellenlänge des benützten Lichtes in Luft und mit K die Wellenzahl der entsprechenden elastischen Welle bezeichnet.

3. Apparatur.

Das Schema der benutzten Apparatur ist in Fig. 1 wiedergegeben. Sie entspricht im grossen und ganzen der ursprünglichen Anordnung von SCHAEFER und BERGMANN¹³⁾. Wir wollen uns deshalb auf einige wichtige technische Daten und die Beschreibung besonderer experimenteller Kunstgriffe beschränken.

a) Optischer Teil.

Dieser besteht im wesentlichen aus Lichtquelle, Filter, Objektiv und Kamera. Als Lichtquelle Hg dient eine wassergekühlte Hochdruckquecksilberdampfampe mit einer Leuchtdichte von 30000 HK/cm². Mit Hilfe eines Kondensators K wird die Lichtquelle auf

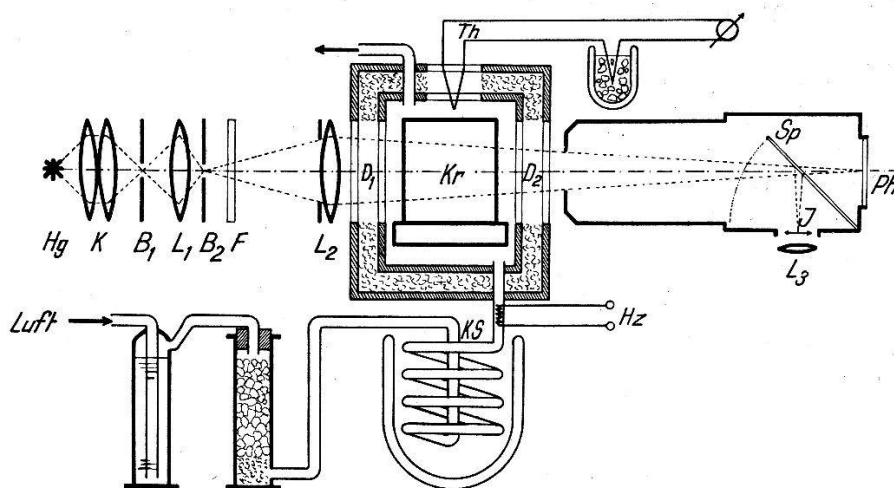


Fig. 1.

Der Abstand zwischen Kristall und Schirm ist in Wirklichkeit viel grösser als gezeichnet, so dass durch den Kristall fast paralleles Licht hindurchgeht.

eine sehr feine, möglichst runde Lochblende B_1 von etwa 300μ Durchmesser abgebildet. Die Linse L_1 erzeugt ein zehnmal verkleinertes Bild der Lochblende bei B_2 , so dass hier eine Punktlichtquelle von etwa 30μ Durchmesser entsteht. Diese wird nun ihrerseits mit dem Objektiv L_2 von 16 cm Brennweite durch ein Grünfilter F ($\lambda = 5461 \text{ \AA}$) und den Versuchskristall Kr hindurch auf einen photographischen Planfilm Ph abgebildet.

Der Kristall Kr liegt möglichst nahe am Objekt L_2 , um Intensitätsverluste zu vermeiden. Der Abstand zwischen Kristall und Planfilm betrug rund 150 cm.

Als Negativmaterial wurde wegen seiner hohen Empfindlichkeit und Feinkörnigkeit ein „Kodak Super XX Panchromatic“-Film verwendet.

Die visuelle Beobachtung erfolgt entweder an der Stelle Ph oder in J , falls man den Spiegel Sp in den Strahlengang dreht. Die Interferenzfigur entsteht als reelles Bild und wird mit einer Lupe L_3 beobachtet.

Die Belichtungszeit der Aufnahmen betrug meistens nur etwa 15 bis 90 sec. Selbst bei einer so kurzen Zeit werden die Interferenzpunkte oft verwischt, was auf die ausserordentlich schnelle Erwärmung des Versuchskristalles zurückzuführen ist. Die Aufnahmezeiten wurden deshalb meistens in Etappen von 5 bis 10 sec aufgeteilt, zwischen die Pausen von 1 bis 3 Minuten geschaltet wurden.

b) *Ultraschall.*

Die Anregung der untersuchten Kristalle erfolgte ausschliesslich auf indirektem Wege mit Hilfe einer Piezoquarzplatte. Ein Versuch zur direkten Anregung der piezoelektrischen Seignettesalzkristallen führte nicht zum Ziel, da sich diese infolge elastischer und dielektrischer Verluste ausserordentlich schnell erwärmten und schmolzen.

Die benutzten Piezoquarzplatten waren alle senkrecht zur elektrischen X-Achse geschnitten und hatten eine Dicke von 5,8 bis 5,9 mm, d. h. also eine Grundfrequenz von etwa 500 KHz.

Es wurden sowohl runde Quarzplatten von 20, 23, 30, 42 und 57 mm Durchmesser als auch viereckige Platten von 30 mm Seitenlänge benutzt.

Es zeigte sich, dass Quarze mit grösserer Oberfläche bei gleicher Dicke einen besseren akustischen Wirkungsgrad besitzen. Eine theoretische, nicht ganz vollständige, Erklärung dieser Erscheinung findet man bei MARINESCO¹⁴). Ferner sind Quarze mit grösserer Oberfläche schon deshalb an sich günstiger, weil sie die Anregung von grösseren Kristallen ermöglichen, also gestatten, weiter geöffnete Lichtbündel zu benützen.

Quarzplatten mit Straubelscher Berandung, die bei Erregung zu Dickenschwingungen höherer Ordnungen fast nur ebene Wellen abstrahlen, ergeben gute Beugungsbilder¹⁵). Für die Zwecke dieser Arbeit ist aber ein Quarz vorzuziehen, der nicht als reine Kolbenmembran wirkt. Ein solcher Quarz könnte möglicherweise auch Scherungsschwingungen auf den Versuchskörper übertragen. Die besten Ergebnisse zeitigten runde Quarzplatten mit 30 bzw. 42 mm Durchmesser und eine viereckige Platte von 30 mm Seitenlänge.

Den am Quarz anzubringenden Elektroden muss besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden. Im Vakuum aufgedampfte (Gold- oder) Silberelektroden von 10 μ Dicke haben sich gut bewährt.

Dickere Silberschichten bewirken eine zusätzliche Dämpfung der Quarzschwingungen, zu dünne Schichten begünstigen Funkenüberschläge bei hoher Spannung. Die Elektroden sollen sich bis an den Rand des Quarzes erstrecken, da dort sonst infolge des direkten Piezoeffektes hohe elektrische Felder entstehen, die Funkenüberschläge verursachen können.

Um die Energie, die auf den Versuchskörper übertragen wird, möglichst gross zu halten, muss die Gegenfläche des Quarzes an Luft grenzen. Darum wurde als Auflage des Quarzes ein Messingring gewählt. Die Zuführung der Spannung zur oberen Fläche des Quarzes erfolgte mit Hilfe einer leicht aufliegenden, federnden Messingfeder. Für sehr hohe Spannungen bewährte sich aber am besten eine Spannungszuführung, bei der der Quarz möglichst frei schwingen kann. Bei dieser Zuführung, die in der Fig. 2 skiz-

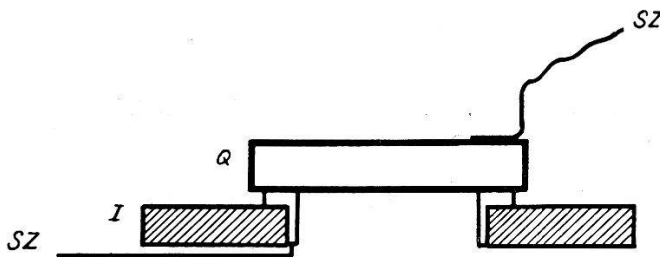


Fig. 2.

Q = Quarz. I = Laborsteine-Isolation. SZ = Spannungszuführungen.

ziert ist, wurde auf die Silberelektrode des Quarzes eine Silberfolie gekittet und darüber eine zweite Silberschicht aufgedampft.

Die Quarzplatten wurden mit Frequenzen von 15 bis 20 MHz angeregt. Sie schwingen also in der 37. bis 41. Harmonischen ihrer Dickenschwingung.

Die Grösse der im allgemeinen bei den Messungen verwendeten Ultraschalleistung wurde kalorimetrisch zu etwa 2 Watt/cm² bestimmt. Aus diesem Wert berechnet sich bei 17,5 MHz eine am Quarz liegende hochfrequente Spannung von etwa 10000 Volt.

Bei Anregung von Seignettesalz in der *c*-Richtung ergibt sich bei dieser Schalleistung auf Grund der Formel:

$$A = \sqrt{\frac{2J}{\rho v}} \frac{1}{\omega}$$

J = Schallintensität in Watt/cm².

v = Schallgeschwindigkeit im Medium.

$\omega/2\pi$ = Frequenz.

ρ = Dichte des Mediums.

eine Schallamplitude von etwa 10 Å. Die Geschwindigkeitsamplitude (Amplitude der Schallschnelle) erhält man zu

$$V = \sqrt{\frac{2J}{\rho v}} \cong 10,5 \text{ cm/sec.}$$

Die Schallwechseldruckamplitude beträgt

$$P = \sqrt{2J\rho v} \cong 3,9 \text{ kg/cm}^2.$$

Der Druck schwankt also bei einer fortschreitenden Schallwelle im Körper periodisch zwischen 3,9 Atm. Überdruck und 3,9 Atm. Zugspannung. Da die Wellenlänge der elastischen Welle in Seignettesalz für die c -Richtung etwa 0,12 mm beträgt, so folgt daraus, dass das Druckgefälle 7,8 Atm. pro 6/100 mm beträgt. Diese grossen Kräfte haben eine ausserordentlich hohe Beschleunigung zur Folge, d. h.

$$b = \omega V \cong 10^9 \text{ cm/sec}^2,$$

also eine Beschleunigung, die rund eine Million mal grösser als die Erdbeschleunigung ist.

Zwischen Quarz und Versuchskörper liegt ein dünner, blasenfreier Ölfilm zur Übertragung der Ultraschallwellen. Gute Ergebnisse erhielten wir mit Ölen ziemlich grosser Viskosität (Rizinusöl, Vakuumpumpenöle), wobei die Ölmenge keine grosse Rolle spielt.

Dadurch, dass der Quarz zu Oberschwingungen angeregt wird, die mit wachsenden Ordnungszahlen immer dichter beieinander liegen, lässt es sich erreichen, dass zwischen der betreffenden Oberschwingung des Quarzes und einer Oberschwingung des aufgesetzten Kristalls Resonanz eintritt. Ist das System Quarz-Versuchskörper in Resonanz, so erscheinen meistens nur in der Anregungsrichtung Beugungspunkte grosser Intensität. Die vollständige Beugungsfigur tritt erst bei einer etwas verstimmtten Frequenz in Erscheinung. Dies ist dadurch bedingt, dass der zu erregende Kristall je nach der Richtung verschiedene elastische Konstanten aufweist und man eine Erregungsfrequenz einstellen muss, bei der in den verschiedenen Richtungen des Kristalls gleichzeitig eine möglichst grosse Schwingungsanregung auftritt.

Entsprechend ist auch die Wahl der Anregungsrichtung des untersuchten Kristalls nicht gleichgültig. So erhält man z. B. bei KH_2PO_4 die Beugungsfigur für Durchstrahlung in Richtung der kristallographischen c -Achse (siehe Fig. 26) vollständiger und intensiver, wenn man den Kristall in der a' -Richtung (45° zu a), statt in der a -Richtung anregt. Analog fällt bei der Durchstrahlung

von Quarz in der X -Richtung die Beugungsfigur bei Anregung in der Y -Richtung viel besser aus, als bei Anregung in der Z -Richtung.

Andererseits ändert sich die Güte der Beugungsbilder auch dann wesentlich, wenn man die Anregungsrichtung festhält und die Durchstrahlungsrichtung variiert. So treten z. B. bei Quarz als beugendem Körper das Bild für Durchstrahlung in der elektrischen X -Achse besonders leicht, die Beugungsfiguren bei Durchstrahlung in der Y - oder Z -Achse viel schwächer auf. Bei KH_2PO_4 tritt für Durchstrahlung in der c -Richtung die Beugungsfigur sehr leicht, bei Durchstrahlung in der a -Richtung besonders schlecht auf (Erklärung im Anhang 2b). Mit Seignettesalz sind ferner Beugungsbilder viel schwieriger zu erhalten als mit Quarz oder KH_2PO_4 , da bei weichen Kristallen die innere Dämpfung eine grössere Rolle spielt. Die Erfahrung zeigt, dass im allgemeinen beim Einschalten der HF -Energie nur die Beugungspunkte in der Anregungsrichtung erscheinen und das vollständige Beugungsbild erst nach einiger Zeit auftritt. Eine mögliche Erklärung ist darin zu suchen¹⁵⁾, dass durch das Schwingen des Quarzes das zwischen diesem und dem aufgesetzten Körper befindliche Öl weitgehend herausgedrückt wird und der Körper gewissermassen an den Quarz ansaugt, gleichsam an diesen „angesprengt“ wird.

c) Elektrischer Teil.

Die hochfrequente Leistung lieferte ein 400-Watt-Sender, dessen Frequenz in einem Bereich von 7 MHz bis 25 MHz (durch Verwendung von 3 Spulen) verändert werden konnte. Das Schema ist in Fig. 3 wiedergegeben. Die Senderenergie wird durch Variation der Anodenspannung reguliert. Um die besten Versuchsbedingungen zu haben, wurde im allgemeinen mit der maximal möglichen Energie gearbeitet, d. h. mit einer Spannung, die knapp unter der Überschlagspannung des Quarzes lag.

Die Frequenz wurde mit einem „Heterodyne-Frequency Meter and Calibrator“ der General Radio Cp. mit eingebautem Eichquarz von 1 MHz gemessen*).

d) Thermostat.

Um das thermische Verhalten der Elastizitätskonstanten des Seignettesalzes an den beiden Curiepunkten zu untersuchen musste die Temperatur des zu vermessenden Kristalles im Bereich zwischen -50°C und $+30^\circ\text{C}$ stabilisiert werden können. Ein Messgefäss,

*) Der Wellenmesser wurde uns in freundlicher Weise von der Generaldirektion der P.T.T. in Bern zur Verfügung gestellt, was an dieser Stelle bestens verdankt sei.

wie es ZWICKER³⁾ verwendete, kam für die Untersuchung des optisch schlechten Seignettesalzes nicht in Frage, infolge des langen Lichtweges und der damit verbundenen Intensitätsverluste. Zudem lag das interessante, zu untersuchende Temperaturgebiet nicht sehr tief, so dass ein einfacher Luftthermostat (Fig. 1) genügte.

Die scharf getrocknete Luft wurde in eine Kühlspirale *KS* von 20 Windungen (Durchmesser 8 cm) geleitet, die in ein Gemisch von Alkohol und fester Kohlendensäure tauchte. Die tiefste erreichbare Temperatur des Kristalls betrug etwa -50° C. Der Piezoquarz

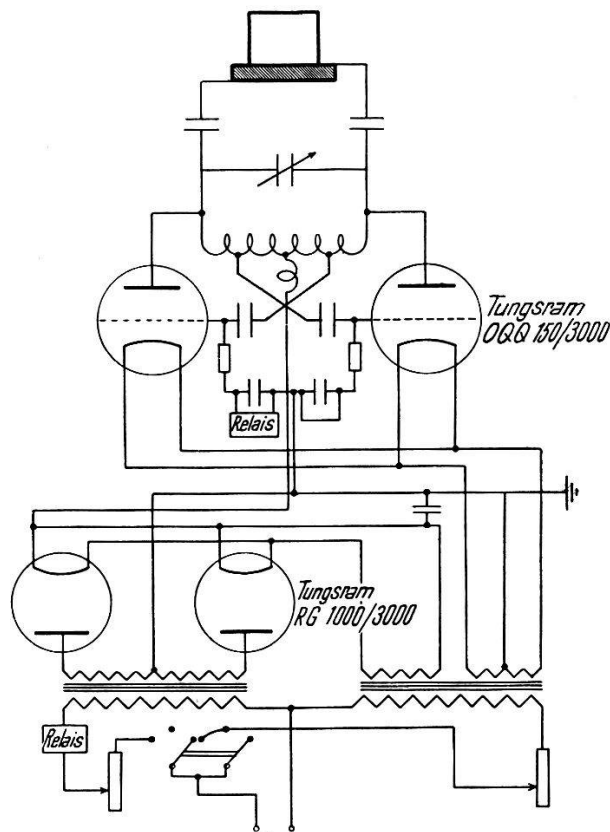


Fig. 3.

und der untersuchte Kristall waren in einem wärmeisolierten Kasten montiert. Dieser hatte zwei Doppelfenster D_1 und D_2 (planparallele Glasplatten mit T -Optik) für den Lichtdurchtritt und ein oberes Fenster für die Beobachtung des Innern. Die hochfrequente Spannung wurde seitlich durch Polystirene-Isolatoren eingeführt.

Die Temperatur im Kasten wurde mit einem Kupfer-Konstanten Thermoelement Th gemessen. Seine Thermospannung wurde mit einem Kompensationsapparat bestimmt, wobei als Nullinstrument ein empfindliches Galvanometer diente. Die Stabilisierung der Temperatur erfolgte mit Hilfe einer Toulonschaltung¹⁶⁾, welche den Strom durch die Heizspirale H_z regulierte oder oft einfacher durch die Steuerung der hineingeblasenen Luftmenge.

e) *Kristalle.*

Prinzipiell kommen für die Schaefer-Bergmann'sche Methode nur Kristalle in Frage, die absolut glasklar sind, keine inneren Risse oder Inhomogenitäten aufweisen und sich optisch gut polieren lassen. Eine notwendige Bedingung für den Erfolg der Versuche ist nämlich, dass eine optimale Abbildung der Lochblende durch den Kristall hindurch auf den Schirm möglich ist. Oft tritt, trotz der guten Klarheit der untersuchten Stücke, ein verhältnismässig heller, feinkörniger Untergrund auf, der vorläufig unerklärt bleibt. Das ist z. B. der Fall für die Beugungsbilder von Quarz bei Durchstrahlung in der *Y*- und *Z*-Richtung, im Gegensatz zur Beugungsfigur bei Durchstrahlung in der *X*-Richtung, und bei der Beugungsfigur an Natriumchlorat, wovon wir ein sehr schönes Stück zur Verfügung hatten.

Die Form der untersuchten Stücke braucht keineswegs kubisch zu sein. Sowohl bei Seignettesalz, wie auch bei KH_2PO_4 konnten wir gute Resultate mit Stücken erzielen, die ganz roh aus dem Mutterblock herausgeschnitten waren. Sie hatten nur senkrecht zu einer kristallographischen Achse zwei gegenüberliegende, planparallel polierte Flächen für den Lichtdurchgang und eine dazu senkrechte, fein geschliffene Auflagefläche für die Übertragung der Ultraschallwellen vom schwingenden Quarz her.

A) *Seignettesalz.* Wie schon früher mitgeteilt wurde⁹⁾ stösst die Zucht von grossen, absolut glasklaren und fehlerfreien Seignettesalzkristallen auf grosse prinzipielle Schwierigkeiten. Wir haben zwei Methoden angewendet: Die erste Methode besteht in der Abkühlung einer bei etwa 40° C gesättigten Seignettesalzlösung, die vorher mehrmals umkristallisiert und filtriert wurde*). Die zweite Methode, die von BUSCH¹⁷⁾ ausführlich beschrieben wurde, besteht in der Entziehung von Lösungsmitteln aus einer gesättigten Lösung bei konstanter Temperatur.

Für die optische Politur der untersuchten Stücke eignet sich am besten die von ZWICKER³⁾ angegebene Methode, allerdings nicht mit einer Glas-, sondern mit einer Teerplatte als Unterlage. Die Teerplatte soll eben sein und ungefähr die gleiche Härte wie Seignettesalz haben.

Die Behandlung der polierten Kristalle verlangt grosse Sorgfalt⁹⁾. Ebenso muss man den beim Seignettesalz infolge der starken Dämpfung vorhandenen Temperaturanstieg beachten: In 30 sec

*) Die Zucht glasklarer Seignettesalzkristalle mit dieser Methode verdanken wir Herrn Dr. H. BLATTNER.

steigt die Temperatur desselben um 3 bis 6° C. Die Aufnahmen werden alle in Etappen von 5 sec ausgeführt. Oberhalb 30° C wird der Kristall oberflächlich stark entwässert, die Politur beschädigt und die Beobachtung unmöglich gemacht. Es wurden 10 Kristalle aus verschiedenen Zuchten untersucht, deren Grösse zwischen 1 und 5 cm³ schwankte.

B) *Natriumchlorat*. Dieser Kristall lässt sich verhältnismässig leicht in grossen, glasklaren Stücken züchten. Die Politur und die Handhabung verlangt dieselbe Vorsicht, wie bei Seignettesalz, denn Natriumchlorat ist sehr weich. Untersucht wurde vor allem ein Parallelepiped mit den Dimensionen 17×18×14 mm³.

C) *Schweres Kaliumphosphat*. Der Kristall wurde nach der von BANTLE¹⁶⁾ angegebenen Methode gezüchtet. Das zur Verfügung stehende 97%ige schwere Wasser erlaubte nur die Zucht eines kleinen Kristalls, aus welchem sich ein Würfel von etwa 7 mm Kantenlänge herausschneiden liess, der aber kleine innere Störungen aufwies. Diese Dimensionen sind für unsere Zwecke schon sehr knapp. So ist die entsprechende Beugungsfigur sehr lichtschwach, und es war nicht möglich, das Beugungsbild bei Durchstrahlung in Richtung der *a*-Achse zu beobachten. Wir können deshalb nur diejenigen elastischen Konstanten angeben, die sich aus der beobachteten Figur ausrechnen lassen.

4. Die Messgenauigkeit.

Die Formel für die Berechnung einer elastischen Konstante aus der Beugungsfigur lautet allgemein, für $i = k$ (s. Anhang 1):

$$c_{ik} = \frac{a^2 \cdot \lambda^2 \cdot \nu^2 \cdot \rho}{(OX)^2} \quad (1)$$

wobei: a = Abstand zwischen Kristall und Planfilm.

λ = Wellenlänge des Lichtes in Luft.

ν = Anregungsfrequenz.

ρ = Dichte des Kristalls.

OX = Achsenabschnitt der Beugungsfigur.

Da wir ein intensives Quecksilberspektrum und ein gutes monochromatisches Grünfilter benützten, so können wir den Fehler bei λ vernachlässigen.

Die Frequenz ν konnten wir auf $\pm 0,005\%$ genau bestimmen.

Das wirksame Schallwellengitter ist, wie BERGMANN experimentell nachwies, in der Mitte des schwingenden Körpers anzunehmen. Ist a' der Abstand zwischen Planfilm und der ihm zugekehrten

Kristallfläche, so wird die Grösse a , die in Gleichung $l(1)$ einzusetzen ist:

$$a = a' + \frac{l}{n_k} - 2h \left(1 - \frac{1}{n_G}\right). \quad (2)$$

l/n_k berücksichtigt die Brechung des Lichtes an der Kristalloberfläche (Dicke des Kristalles = $2l$, Brechungsindex = n_k).

$2h(1 - 1/n_G)$ trägt der Brechung des Lichtes an den beiden Thermostatfenstern (Dicke h , Brechungsindex n_G) Rechnung.

Der Fehler in der Bestimmung von a beträgt höchstens 0,1%.

Die Achsenabschnitte OX der Beugungsfigur wurden mit einer Schublehre an einem 10fach verzerrungsfrei vergrösserten Negativ gemessen. Der maximale Fehler beträgt etwa 0,2%.

Die grösste Fehlerquelle bei unseren Untersuchungen liegt in der Dichtebestimmung. Da die Literaturwerte, vor allem für Seignettesalz, zu grosse Schwankungen zeigen, haben wir die Dichte unserer Kristalle durch hydrostatische Wägung in CCl_4 bestimmt. Die Dichten verschiedener Seignettesalzstücken weichen um Beträge voneinander ab, die wesentlich grösser als die Messfehler sind. Die Dichte dieses Salzes ist nämlich von der Vorgeschichte und vom Alter des untersuchten Stückes abhängig. Die Genauigkeit der Dichtebestimmung kann man auf 0,5% abschätzen. Für die Temperaturabhängigkeit der Dichte sind wir auf die Literaturwerte angewiesen (siehe unten).

Aus dem Vorhergehenden folgt, dass die Genauigkeit der Bestimmung der c_{ik} aus der Gleichung (1) bei Zimmertemperatur sich auf 0,7% bis 1% schätzen lässt. Wesentlich grösser sind leider die Fehler, die infolge ungenauer Orientierung der Kristalle auftreten können. Ferner ist eine weitere Fehlerquelle in einer zusätzlichen, unkontrollierbaren Anisotropie der untersuchten Kristalle zu suchen, welche infolge ungleichmässiger Erwärmung beim Schwingen auftritt.

Die Unsicherheit in den Elastizitätskonstanten c_{ik} für $i \neq k$ ist bedeutend grösser, da in die Ausdrücke (3) bis (5) (siehe unten) empfindliche Differenzen von c_{ik} -Werten eingehen. Der Fehler schwankt daher hier zwischen 2% und 5%.

5. Spezialfälle und Messergebnisse.

a) *Seignettesalz*. Die Gleichung der Formfrequenzfläche und die dazugehörigen Berechnungen sind im Anhang wiedergegeben. Wir haben aus den Messergebnissen von MASON⁴⁾ und HUNTINGTON¹⁸⁾ die Schnitte durch die Formfrequenzfläche numerisch ausgerechnet und in den Figuren 4, 5 und 6 als Polardiagramme dargestellt,

um sie mit unseren Beugungsfiguren zu vergleichen. In jeder Richtung ist die Grösse $K/\sqrt{\rho\omega^2}$ aufgetragen. Die geometrische Ähnlichkeit mit den in den Figuren 9, 12 und 15 wiedergegebenen Beugungsfiguren ist offensichtlich. Die für die Auswertung der Aufnahmen benützten Formeln sind:

I. Beobachtung parallel zur a-Achse. (Fig. 4.)

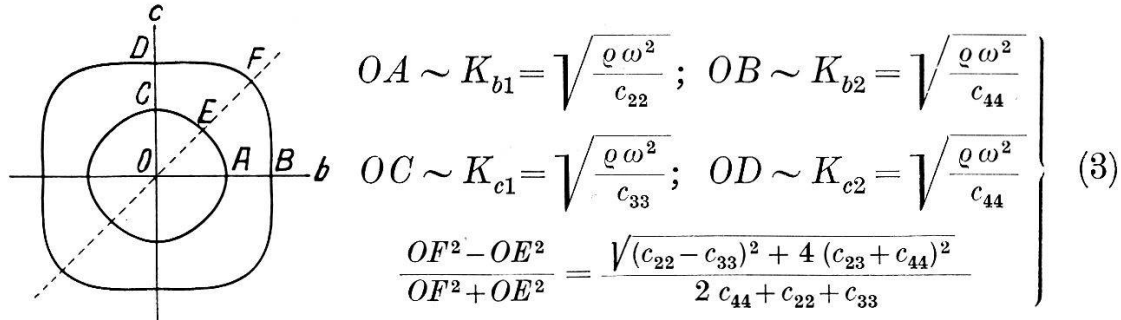


Fig. 4.

II. Beobachtung parallel zur b-Achse. (Fig. 5.)

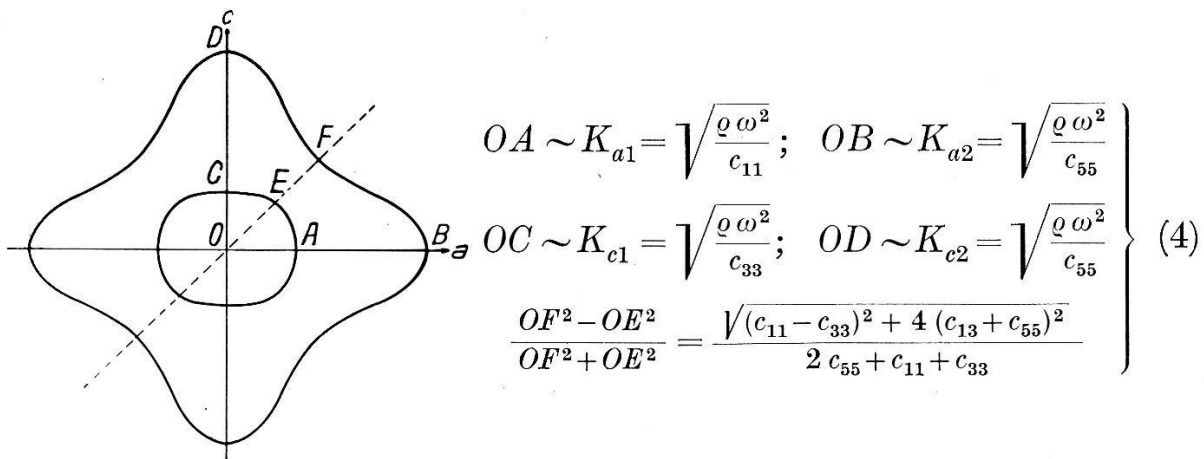


Fig. 5.

III. Beobachtung parallel zur c-Achse. (Fig. 6.)

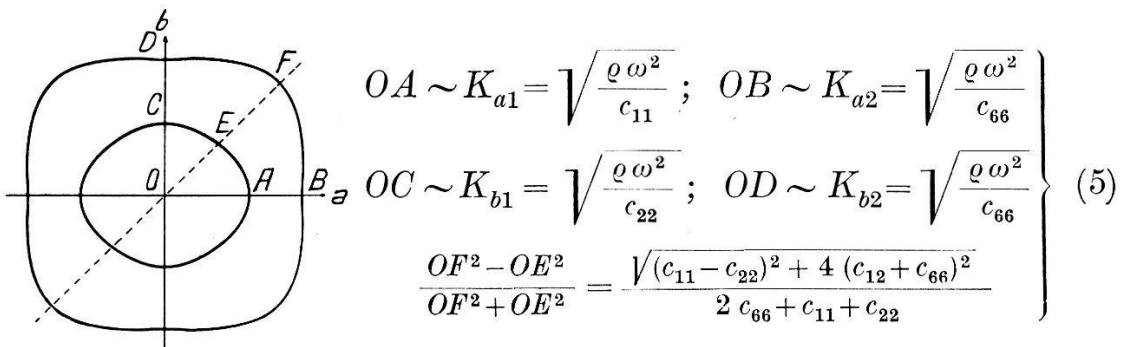


Fig. 6.

Nach Gleichung (2) wird die Grösse a (Abstand zwischen beugendem Schallwellengitter und Planfilm) temperaturabhängig, weil der Brechungsindex n_k des Seignettesalzes mit der Temperatur variiert. Aus den Angaben von VALASEK¹⁹⁾ haben wir den Temperaturverlauf der Brechungsindizes n_α , n_β , n_γ für die grüne Hg-Linie ausgerechnet und in Fig. 7 dargestellt.

Für die Dichte des Seignettesalzes haben wir den gemessenen Mittelwert $\rho = 1,772 \text{ g/cm}^3$ über verschiedene Stücke eingesetzt.

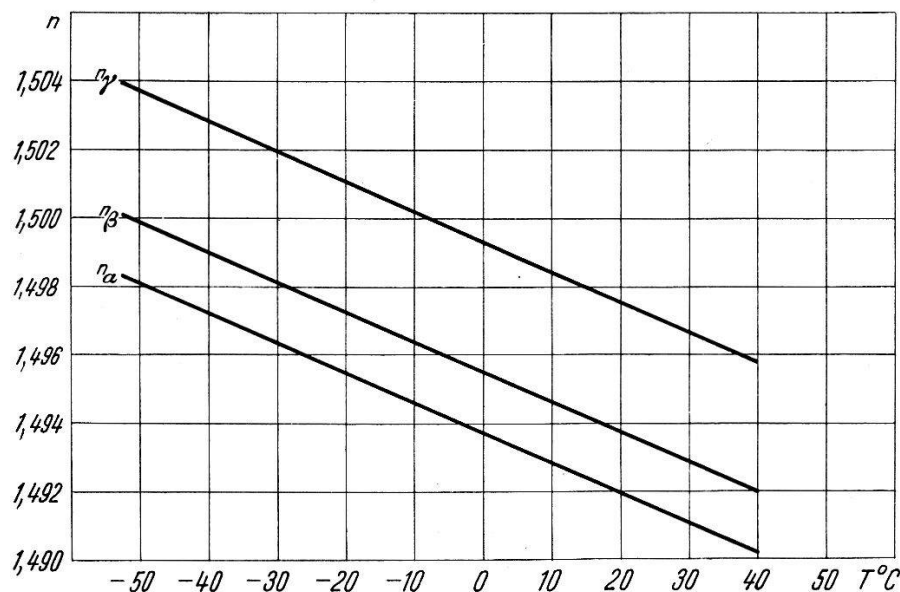


Fig. 7.

Temperaturabhängigkeit der Brechungsindizes des Seignettesalzes.

Die Temperaturabhängigkeit der Dichte ist aus den Angaben von VALASEK¹⁹⁾, VIGNESS²⁰⁾ und HABLÜTZEL²¹⁾ bestimmt und in Fig. 8 gezeichnet worden.

Nachstehend geben wir die Werte der elastischen Konstanten des Seignettesalzes bei der Temperatur $T = 25,5^\circ \text{ C}$ an. Es handelt sich um Mittelwerte, die aus unabhängigen Messungen an verschiedenen Kristallstücken erhalten worden sind. Daneben ist der maximale Fehler angegeben. Der Fehler jeder einzelner Messreihe ist oft viel kleiner.

Unmittelbar aus den Beugungsfiguren erhält man die Elastizitätskonstanten c^E , d. h. die elastischen Grössen bei konstantem elektrischem Feld (vgl. Abschnitt 6). Die in den Tabellen aufgeführten Konstanten c (ohne oberen Index) sind auf konstante dielektrische Verschiebung D (c^D) umgerechnet worden, d. h. es sind die „wahren“ Konstanten¹⁾. Die Elastizitätskonstanten c_{11} , c_{22} , c_{33} sind

nicht mit dem piezoelektrischen Effekt gekoppelt, so dass bei diesen eine Unterscheidung zwischen c^E und $c^D \cong c^P$ dahinfällt.

Zum Vergleich geben wir daneben noch die von HUNTINGTON¹⁸⁾ und MASON⁴⁾ gemessenen Werte an:

MASON berechnete alle Elastizitätskonstanten des Seignettesalzes aus den gemessenen Resonanzfrequenzen von 9 geeignet orientierten Stäben und 8 geeignet orientierten Platten. Seine Werte beziehen sich auf die Temperatur + 30° C. HUNTINGTON bestimmte

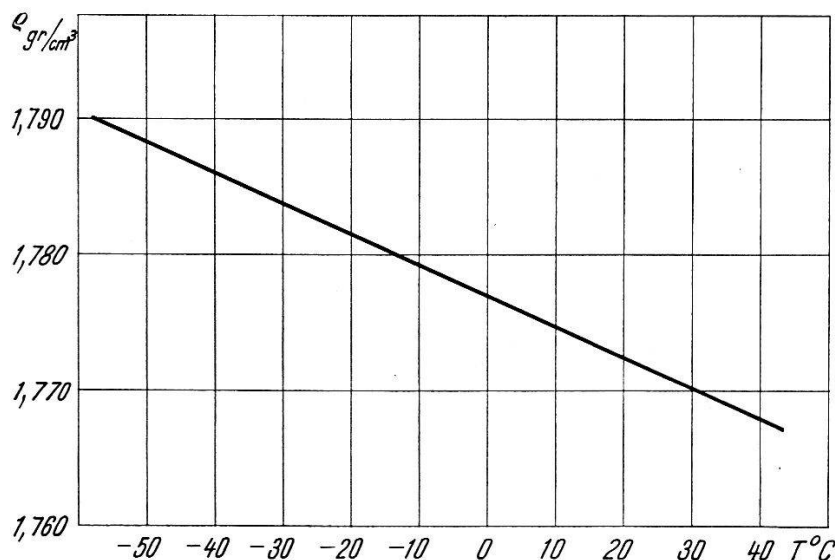


Fig. 8.

Temperaturabhängigkeit der Dichte des Seignettesalzes.

die Schallgeschwindigkeiten in den verschiedenen Richtungen einiger Seignettesalzstücke. Mit Hilfe eines Piezoquarzes schickte er kurze Ultraschallimpulse in die Versuchskristalle und mass die Zeit, die bis zum Zurückkommen des an der Oberfläche des Versuchskörpers reflektierten Impulses verstrich. Daraus rechnete er die Elastizitätskonstanten aus. Seine Resultate gelten für „Zimmertemperatur“.

c_{ik} in 10^{11} dyn/cm².

c_{ik}	Unsere Messung	HUNTINGTON ¹⁸⁾	MASON ⁴⁾
c_{11}	2,58 ± 0,02	2,550 ± 0,005	2,64
c_{22}	3,80 ± 0,03	3,81 ± 0,011	3,18
c_{33}	3,75 ± 0,02	3,705 ± 0,013	3,91
c_{55}	0,314 ± 0,005	0,321 ± 0,008	0,304
c_{66}	0,997 ± 0,011	0,979 ± 0,027	0,996
c_{12}	1,40 ± 0,04	1,41 ± 0,03	1,81
c_{13}	1,12 ± 0,05	1,16 ± 0,04	2,23

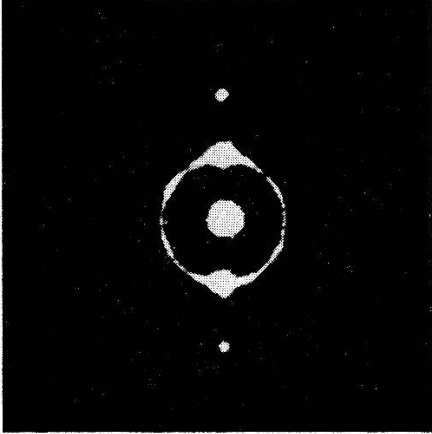
Beugungsfiguren des Seignettesalzes.

Fig. 9.

Durchstrahlung in Richtung *a*
 Anregung in Richtung *c*.
 $T = -50^{\circ} \text{C}$.

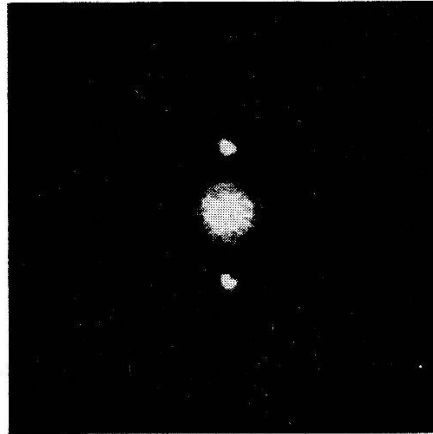


Fig. 10.

Durchstrahlung in Richtung *a*.
 Anregung in Richtung *c*.
 $T = -7^{\circ} \text{C}$.

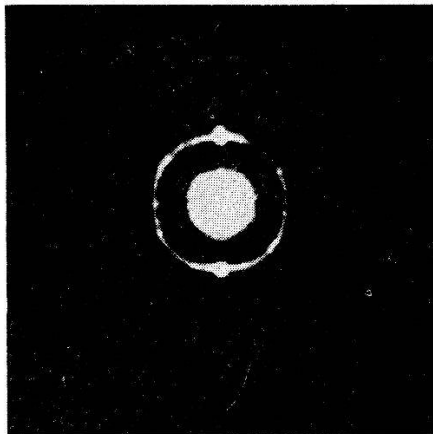


Fig. 11.

Durchstrahlung in Richtung *a*.
 Anregung in Richtung *c*.
 $T = 25^{\circ} \text{C}$.

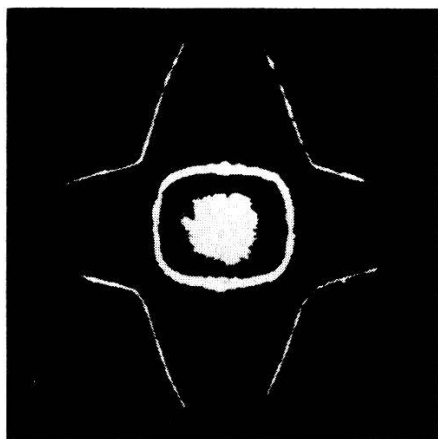


Fig. 12.
Durchstrahlung in Richtung *b*.
Anregung in Richtung *c*.
 $T = 25^{\circ} \text{ C.}$

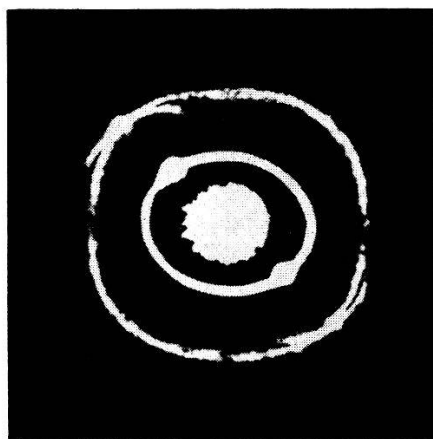


Fig. 15.
Durchstrahlung in Richtung *c*.
Anregung in Richtung 45° zu *a, b*.
 $T = 25^{\circ} \text{ C.}$

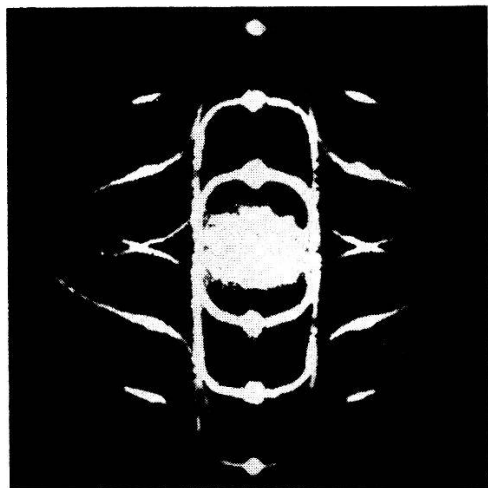


Fig. 13.
Durchstrahlung in Richtung *b*.
Anregung in Richtung *a*.
 $T = 2^{\circ} \text{ C.}$

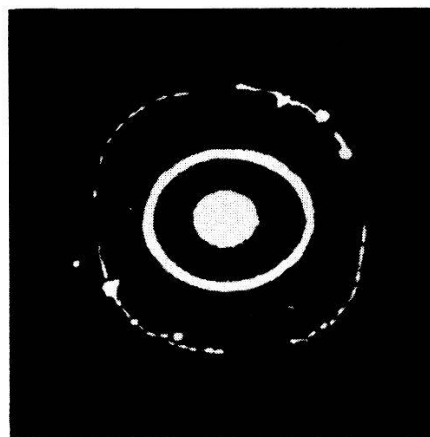


Fig. 16.
Durchstrahlung in Richtung *c*.
Anregung in Richtung 45° , *a, b*.
 $T = -5^{\circ} \text{ C.}$

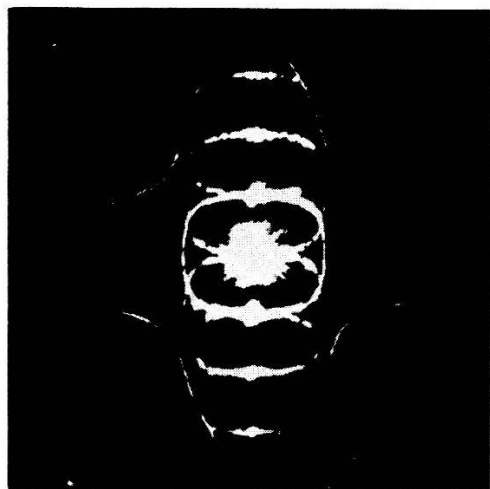


Fig. 14.
Durchstrahlung in Richtung *b*.
Anregung in Richtung *c*.
 $T = -45^{\circ} \text{ C.}$

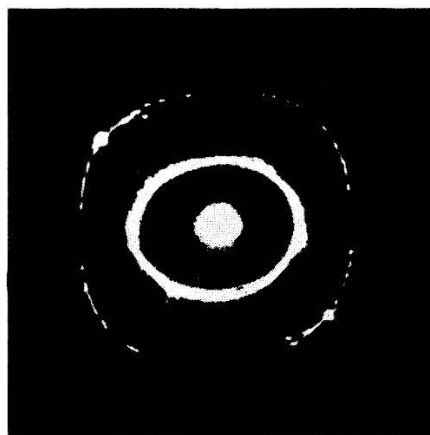


Fig. 17.
Durchstrahlung in Richtung *c*.
Anregung in Richtung 45° , *a, b*.
 $T = -42^{\circ} \text{ C.}$

Gemessen wurden $c_{55}^E = 0,288 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² bzw. $c_{66}^E = 0,978 \cdot 10^{11}$ dyn/cm². Die in der Tabelle angegebenen Werte von c_{55}^D bzw. c_{66}^D sind aus den gemessenen Grössen (vgl. Fussnote auf S. 828) mit Hilfe der MASON'schen Werte⁴⁾:

$$m_{25} = 4,12 \cdot 10^3; m_{36} = 3,83 \cdot 10^3; \varepsilon_2^K = 12,5; \varepsilon_3^K = 10,2$$

umgerechnet worden.

Aus den Aufnahmen in den Fig. 12—17 ist ersichtlich, dass die Figuren bei Beobachtung in der b - und c -Richtung vollständig erscheinen.

Trotz allen Bemühungen konnten wir hingegen den äusseren Teil der Beugungsfigur bei Durchstrahlung in der seignetteelektrischen

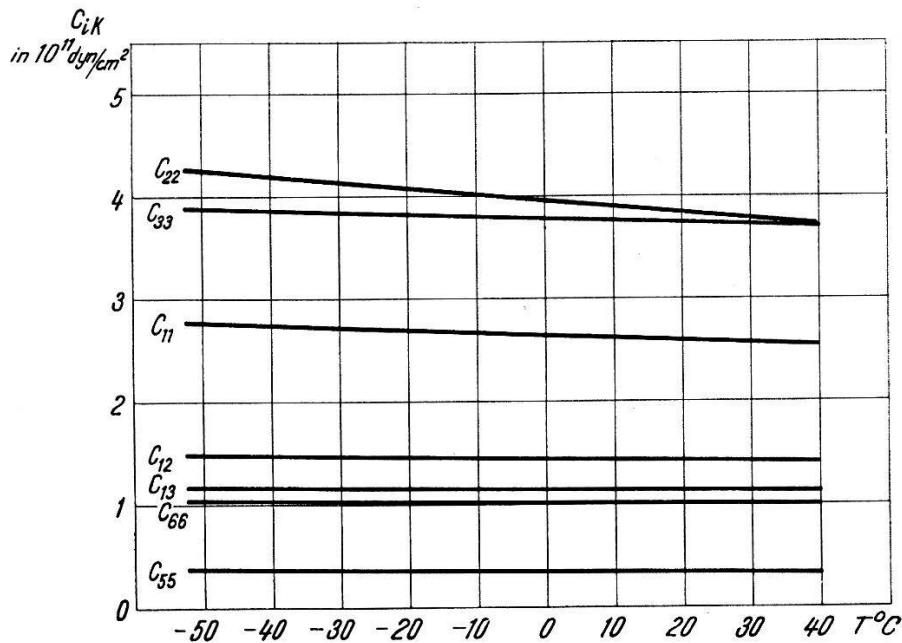


Fig. 18.

Temperaturabhängigkeit der Elastizitätskonstanten des Seignettesalzes.

a -Richtung nicht beobachten und können deshalb die Werte der Konstanten c_{44} und c_{23} (die sich ja, nach den Formeln (3), aus der betreffenden Figur ergeben sollten) nicht angeben. Im untersuchten Temperaturintervall zwischen -50° C und $+30^{\circ}$ C ist dies mit der ausserordentlich hohen Dämpfung der elastischen y_z -Welle zu erklären^{18) 22)}.

Der Temperaturverlauf der gemessenen Elastizitätskonstanten c_{ik}^D ist linear (Fig. 18). An den Curiepunkten tritt keine Anomalie auf*).

*) Die Anomalien, die MASON bei c_{55} und c_{66} findet⁶⁾, sind vermutlich auf den Einfluss vom anomalen c_{44}^E zurückzuführen.

Bei Beobachtung in der a -Richtung ändert sich, im Gegensatz zu den anderen Durchstrahlungsrichtungen, die Gestalt der Beugungsfigur in der Nähe der Curiepunkte. Bei zunehmender Temperatur behält der innere Teil der Figur bis in die Nähe des unteren Curiepunktes eine runde Gestalt (vgl. Fig. 34 und 36, Tafel 4). In unmittelbarer Nähe des Curiepunktes Θ_u erscheint die Figur aber eher viereckig mit abgerundeten Ecken (vgl. Fig. 38, Tafel 4) ohne dass dabei die Achsenabschnitte (d. h. also c_{22} und c_{33}) eine Änderung erfahren würden. Es ändert sich also der Abschnitt OE der Beugungsfigur auf der 45° -Geraden. Da es sehr wahrscheinlich ist, dass der äussere, unsichtbare Teil der Figur auch einer merklichen Änderung bei Θ_u unterworfen ist (vgl. Abschnitt 6), so kann man aus dem inneren Teil allein keine Schlüsse auf den Temperaturverlauf von c_{23} ziehen, und wir müssen uns mit dieser Feststellung begnügen. Derselbe Vorgang wiederholt sich, in umgekehrter Richtung, am oberen Curiepunkt Θ_o . Die Beobachtung der Umwandlung ist auf ein kleines Temperaturintervall begrenzt, weil die Figur im Curiegebiet verschwindet (vgl. Anhang 2c).

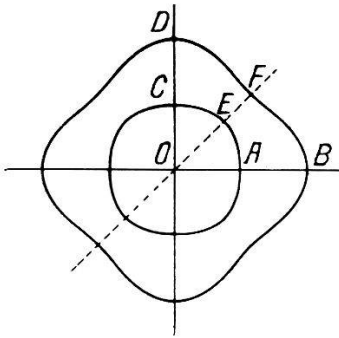


Fig. 19.

Schnitt durch die Formfrequenzfläche von NaClO_3 senkrecht zu einer kristallographischen Achse. (Nach den c_{ik} -Werten von MASON.)

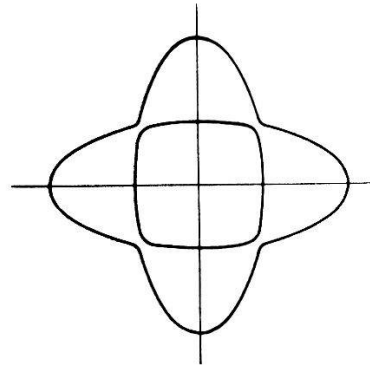


Fig. 20.

Schnitt durch die Formfrequenzfläche von NaClO_3 senkrecht zu einer kristallographischen Achse. (Nach den c_{ik} -Werten von VOIGT.)

b) *Natriumchlorat*. Diese Substanz, die im kubischen System kristallisiert und piezoelektrisch ist, wurde erstmals 1893 von VOIGT²³⁾ untersucht. Seine statischen Messungen der Elastizitätskonstanten ergaben als merkwürdiges Resultat, dass der Wert der Konstante c_{12} negativ ausfällt. Dies hätte die wichtige, sonst nicht normale, Folge, dass bei longitudinalem Zug eines Zylinders aus NaClO_3 , dessen Achse in eine Würfelnormale fällt, eine Querdilatation entsteht.

Dagegen sprechen die Resultate von MASON²⁴⁾. Dieser untersuchte das elastische Verhalten des Natriumchlorates mit einer

dynamischen Methode, die in der Messung der Resonanzfrequenzen von 3 geeignet orientierten Stäben besteht. Nach MASON erhält die Elastizitätskonstante c_{12} einen positiven Wert. Wir haben die entsprechenden Schnitte durch die Formfrequenzfläche dieses Kristalls auf Grund der Voigt'schen und der Mason'schen Werte berechnet und in den Figuren 19 bzw. 20 wiedergegeben. Ein Vergleich mit dem von uns erhaltenen Beugungsbild (Fig. 21) zeigt, dass die Mason'schen Werte besser der Wirklichkeit entsprechen.

Für die Auswertung der Aufnahmen erhält man folgende Formeln (vgl. Fig. 19):

$$\left. \begin{aligned} OA \sim K_1 &= \sqrt{\frac{\rho \omega^2}{c_{11}}} ; OB \sim K_2 = \sqrt{\frac{\rho \omega^2}{c_{44}}} \\ OC \sim K_2 &= \sqrt{\frac{\rho \omega^2}{c_{11}}} ; OD \sim K_2 = \sqrt{\frac{\rho \omega^2}{c_{44}}} \\ \frac{OF^2 - OE^2}{OF^2 + OE^2} &= \frac{c_{12} + c_{44}}{c_{11} + c_{44}} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

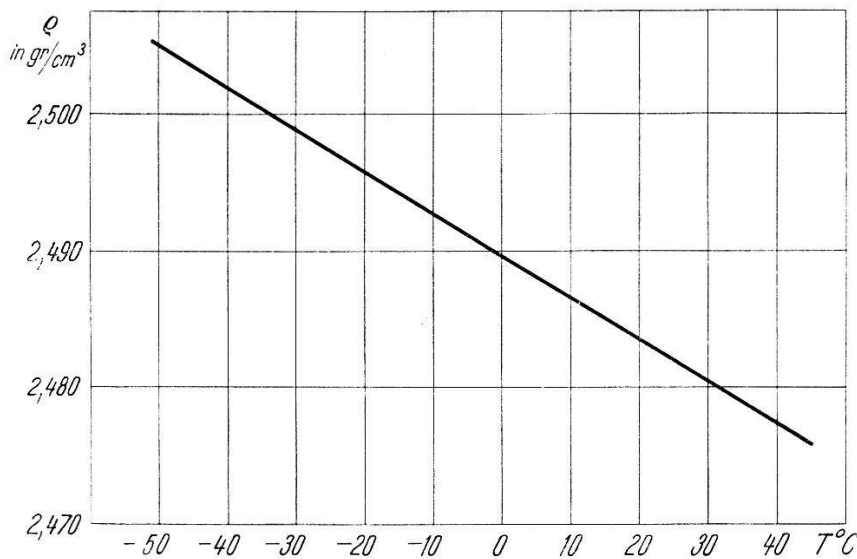


Fig. 22.

Temperaturabhängigkeit der Dichte des NaClO_3 .

Die Dichte des untersuchten Stückes wurde zu $2,483 \text{ g/cm}^3$ bestimmt und ihre Temperaturabhängigkeit nach den Angaben von MASON²³⁾ gerechnet und in Fig. 22 dargestellt. Die Resultate bei der Temperatur $20,5^\circ \text{ C}$ sind in folgender Tabelle wiedergegeben. Daneben sind die aus den s_{ik} -Angaben von MASON ($T = 28^\circ \text{ C}$) ausgerechneten und die von VOIGT angegebenen c_{ik} -Werte eingetragen.

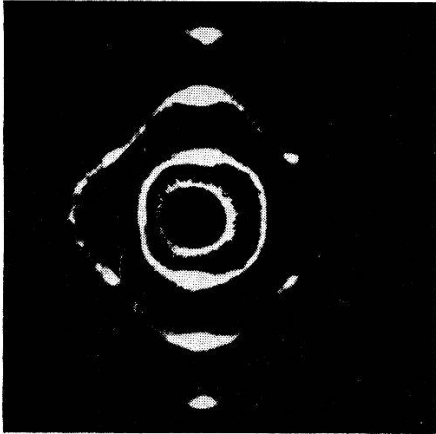


Fig. 21.
Beugungsfigur von NaClO_3 .

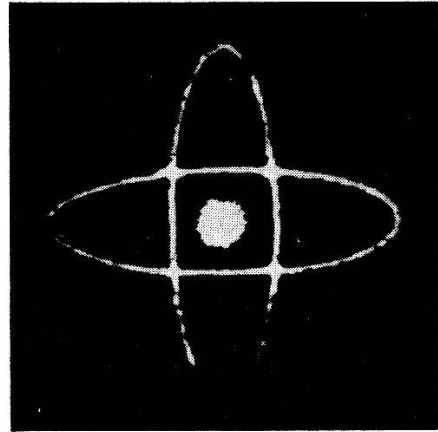


Fig. 24.
Beugungsfigur des KD_2PO_4 bei Durchstrahlung in der c - und Anregung in der a -Richtung.

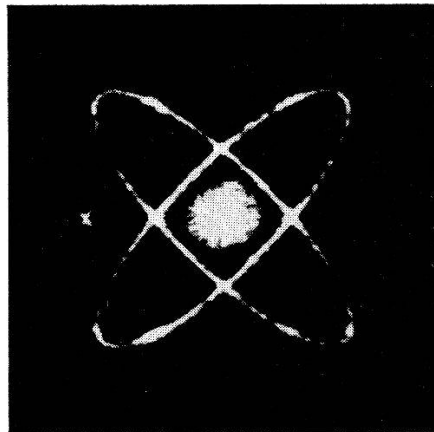


Fig. 26.
Beugungsfigur des KH_2PO_4 bei Durchstrahlung in der c - und Anregung in der a' -Richtung (45° zu a , a).

c_{ik} in 10^{11} dyn/cm².

c_{ik}	Unsere Messung	MASON ²⁴⁾	VOIGT ²³⁾
c_{11}	4,89 ± 0,04	4,893	6,504
c_{44}	1,173 ± 0,02	1,171	1,197
c_{12}	1,39 ± 0,02	1,385	-2,099

Gemessen wurde $c_{44}^E = (1,172 \pm 0,02) \cdot 10^{11}$ dyn/cm². Der in der Tabelle angegebene Wert von c_{44} ist auf Grund der Formel

$$c_{44}^D = c_{44}^E + \frac{m_{14}^2 \cdot 4\pi}{\epsilon_1^K}$$

(siehe Abschnitt 6 und Fussnote auf S. 828) und der Mason'schen Werte²⁴⁾:

$$m_{14} = 1,28 \cdot 10^3, \quad \epsilon_1^K = 5,75$$

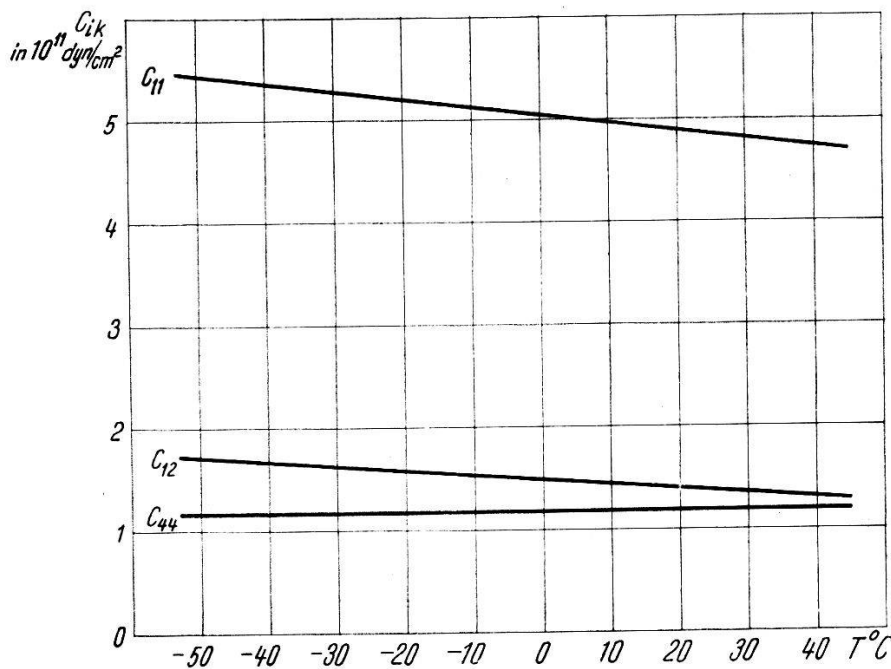


Fig. 23.

Temperaturabhängigkeit der Elastizitätskonstanten des NaClO₃.

ausgerechnet worden. Man sieht also, dass der Einfluss der Piezoelektrizität auf die entsprechende elastische Konstante in diesem Falle sehr gering ist.

Die Temperaturabhängigkeit der Elastizitätskonstanten des NaClO₃ im Bereich zwischen -50° C und $+30^{\circ}$ C ist in Fig. 23 dargestellt.

c) *Schweres Kaliumphosphat* KD_2PO_4 . Wie schon erwähnt, konnten wir mit dem kleinen nicht ganz klaren Kristall aus KD_2PO_4 nur die Beugungsfigur bei Durchstrahlung in der seignetteelektrischen c -Richtung beobachten.

Die Ausrechnung der Formfrequenzfläche für das tetragonale System (in welchem KD_2PO_4 kristallisiert) hat ZWICKER³⁾ ausgeführt*).

In Fig. 24 ist die Beugungsfigur von KD_2PO_4 bei Durchstrahlung in der c - und Erregung in der a -Richtung wiedergegeben. Das Auflösungsvermögen der Apparatur reicht nicht hin, um mit Sicherheit festzustellen, ob es sich dabei um zwei zueinander senkrecht stehende Ellipsen oder um eine Kurve 4. Grades handelt. Im ersten Falle (Fig. 25a) sollte in der Richtung der Winkelhalbierenden der

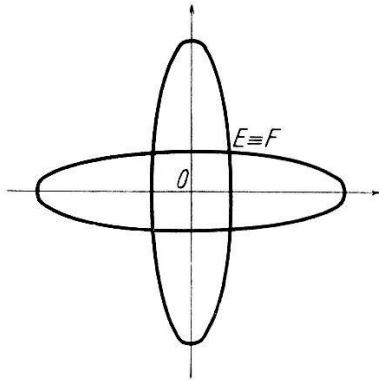


Fig. 25a.

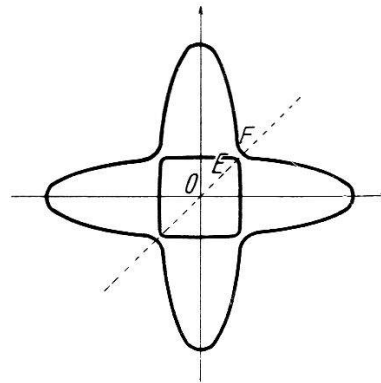


Fig. 25b.

a -Achsen ein Doppelpunkt, im zweiten Falle (Fig. 25b übertrieben skizziert) sollten zwei sehr nahe Beugungspunkte vorhanden sein. Der erste Fall fordert die Beziehung $c_{12} = -c_{66}$. Die Entscheidung wäre eben sehr wichtig im Hinblick auf die Frage, ob die Beziehung $c_{12} = -c_{66}$ für KD_2PO_4 erfüllt ist oder nicht.

Es zeigt sich dabei, dass ein kleiner Unterschied von nur 1% zwischen OF und OE (Abschnitte auf der 45° -Geraden) schon einen sehr grossen Einfluss auf den Unterschied zwischen c_{66} und c_{12} hat. Der letztere steigt prozentual bis zu 25%! Es liegt also in der Natur der Messmethode, dass unser c_{12} -Wert relativ unsicher wird.

*) Die Formel (8) auf Seite 529 des zitierten Zwicker'schen Artikels³⁾ enthält einen Druckfehler und ist richtigerweise:

$$r_{aa2} = \lambda \cdot A \cdot \sqrt{\varrho} \cdot \nu \cdot \sqrt{\frac{2}{c_{11} + c_{12} + 2c_{66}}}$$

Wir finden bei $T = 26^\circ \text{C}$:

$$c_{11} = (7,04 \pm 0,06) \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$$

$$c_{66}^E = (0,607 \pm 0,004) \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$$

$$c_{12} = (0,46 \pm 0,14) \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$$

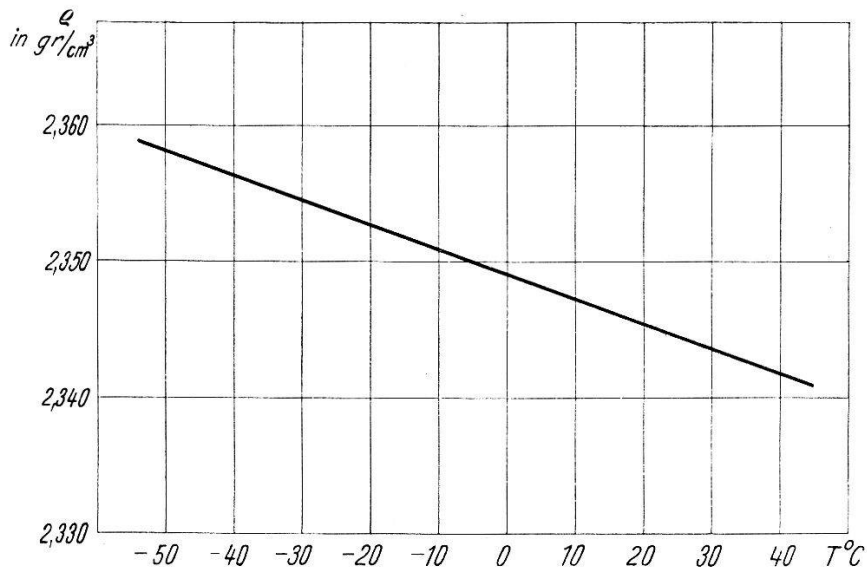


Fig. 27.

Temperaturabhängigkeit der Dichte des KD_2PO_4 .

Die Dichte des untersuchten Kristalls wurde zu $2,35 \text{ g/cm}^3$ bestimmt und ihre Temperaturabhängigkeit ist mangels direkter Daten, derjenigen der Dichte des KH_2PO_4 nach UBBEHLODE und WOODWARD²⁵⁾ angepasst worden (Fig. 27).

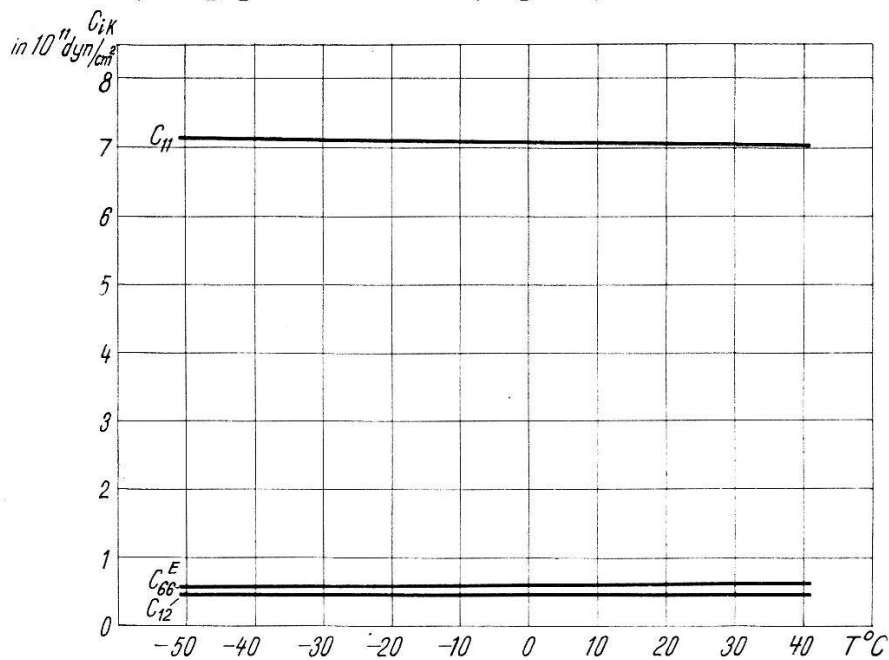


Fig. 28.

Temperaturabhängigkeit der Elastizitätskonstanten des KD_2PO_4 .

Der Temperaturverlauf der oben angegebenen Elastizitätskonstanten ergibt sich wie in Fig. 28 gezeichnet.

d) *Rubidiumphosphat* RbH_2PO_4 . Der Kristall aus dem tetragonalen RbH_2PO_4 , der uns zur Verfügung stand, war optisch unvollkommen und zu klein, um eine genaue Messung der elastischen Konstanten zu ermöglichen. Wir konnten nur qualitativ die Beugungsfigur bei Durchstrahlung in der seignetteelektrischen c -Richtung feststellen. Die Gestalt ist sehr ähnlich derjenigen der entsprechenden Figur des KH_2PO_4 und des KD_2PO_4 .

Die Dichte bestimmten wir bei $22^\circ C$ zu $2,838 \text{ g/cm}^3$.

Die Auswertung der beobachteten Beugungsfigur ergab folgende elastische Konstanten, die mit grosser Unsicherheit behaftet sind (Temperatur $T = 10^\circ C$):

$$c_{11} = (6,7 + 0,2) \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$$

$$c_{66}^E = (0,4 + 0,02) \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$$

$$c_{12} = (0,2 + 0,1) \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$$

6. Verbesserung der Theorie und Ausrechnung eines Spezialfalles.

Im folgenden wollen wir an Hand vom Spezialfall des KH_2PO_4 beweisen, dass die benützte Messmethode die Elastizitätskonstanten c^E bei konstantem elektrischem Felde liefert.

Für die Rechnung werden wir die Bezeichnungen von MÄHLY*) benützen²⁶): $x_1, x_2, x_3 =$ Koordinatenachsen.

\mathbf{v} = Verschiebungsvektor mit den Komponenten $v_1 = u, v_2 = v, v_3 = w$.

$\Omega_{\sigma\tau} = \partial v_\sigma / \partial x_\tau =$ Mass für die relative Verschiebung benachbarter Punkte, wobei die griechischen Indizes von 1 bis 3 laufen.

Φ = Verzerrungstensor mit den Komponenten $\Phi_{\sigma\tau} = 1/2 (\Omega_{\sigma\tau} + \Omega_{\tau\sigma})$. Entspricht den üblichen Deformationen x_1, x_2, \dots, x_6 der Voigt'schen Bezeichnung.

Π = Spannungstensor mit den Komponenten $\Pi_{\mu\nu} = \Pi_{\nu\mu}$. Entspricht den üblichen X_1, X_2, \dots, X_6 der Voigt'schen Bezeichnung.

*) Herrn Dr. H. MÄHLY bin ich für viele wertvolle und lehrreiche Diskissionen bezüglich der Schwingungen von piezoelektrischen Kristallen zu grossem Dank verpflichtet.

Somit schreibt sich das verallgemeinerte Hook'sche Gesetz:

$$II_{\mu\nu} = \sum_{\sigma\tau=1}^3 c_{\mu\nu\sigma\tau} \Phi_{\sigma\tau} \quad (7)$$

(In der üblichen Bezeichnung $X_i = \sum_{k=1}^6 c_{ik} x_k$), wobei für die $c_{\mu\nu\sigma\tau}$ gilt:

$$c_{\mu\nu\sigma\tau} = c_{\sigma\tau\mu\nu} = c_{\tau\sigma\mu\nu} = c_{\mu\nu\tau\sigma}$$

Die üblichen c_{ik} erhält man daraus nach dem Schema:

$$\begin{array}{cccccccc} \mu\nu \text{ oder } \sigma\tau & 11 & 22 & 33 & 23 = 32 & 31 = 13 & 12 = 21 & \\ i \text{ oder } k & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & \end{array} \quad (8)$$

Die Theorie von FUES und LUDLOFF¹⁰⁾ geht davon aus, dass die untersuchten Kristalle nicht piezoelektrisch sind. Für sie ist also die Gleichung (7) streng richtig. Im Falle von piezo- bzw. seignetteelektrischen Kristallen müssen wir die Gleichungen (7) durch die piezoelektrischen Terme erweitern und eine zweite Gleichung hinzufügen, die das Feld im Kristall ausdrückt:

$$II_{\mu\nu} = \sum_{\sigma\tau=1}^3 c_{\mu\nu\sigma\tau} \Phi_{\sigma\tau} + \sum_{\sigma=1}^3 m_{\sigma,\mu\nu} D_{\sigma}, \quad (9)$$

$$\frac{1}{4\pi} E_{\sigma} = \sum_{\mu\nu=1}^3 m_{\sigma,\mu\nu} \Phi_{\mu\nu} + \kappa_{\sigma} D_{\sigma} \quad *). \quad (10)$$

wobei D die dielektrische Verschiebung bedeutet. Die $m_{\sigma,\mu\nu}$ sind eine Art piezoelektrische Module, die die elastische Spannung mit der dielektrischen Verschiebung bzw. das elektrische Feld mit den Deformationen verknüpfen. Für diese $m_{\sigma,\mu\nu}$ existieren in der Literatur noch keine Namen.

Die Grösse κ wird durch die Beziehung $\kappa = 1/4 \pi \varepsilon^K$ definiert, die sie mit der Dielektrizitätskonstante ε^K des geklemmten Kristalles verknüpft.

Mit Hilfe der Gleichungen (9) und (10) und unmittelbarer Anwendung des Hamilton'schen Prinzipes hat MÄHLV²⁷⁾ die Differentialgleichungen und die Rand- und Nebenbedingungen für eine piezoelektrische, unendlich ausgedehnte Platte der Dicke $2l$ abgeleitet. Dabei wurde nur verschwindende Leitfähigkeit der untersuchten Kristalle vorausgesetzt, also $\text{div } D = 0$ angenommen.

*) In der üblichen Bezeichnung, ohne Indizes, schreibt man:

$$\begin{aligned} X &= c \cdot x + m \cdot D, \\ 1/4 \pi \cdot E &= m \cdot x + \kappa \cdot D. \end{aligned}$$

Wir bezeichnen mit E das elektrische Feld im Kristall, mit E' das elektrische Feld im umgebenden unendlichen Raum. Das zu lösende Gleichungssystem wird dann:

$$\varrho \frac{\partial^2 v_\mu}{\partial t^2} = \sum_{\nu=1}^3 \frac{\partial H_{\mu\nu}}{\partial x_\nu} = \sum_{\nu\sigma\tau=1}^3 c_{\mu\nu\sigma\tau} \frac{\partial^2 v_\sigma}{\partial x_\nu \partial x_\tau} + \sum_{\sigma\nu=1}^3 m_{\sigma\mu\nu} \frac{\partial D_\mu}{\partial x_\nu} \quad (11)$$

$$\text{Div } D = 0. \quad (12)$$

$$\text{rot } E = 0. \quad (13)$$

$$\text{rot } E' = 0. \quad (14)$$

$$\sum_{\sigma,\tau=1}^3 c_{\mu\nu\sigma\tau} \Phi_{\sigma\tau} + \sum_{\sigma=1}^3 m_{\sigma,\mu\nu} D_\sigma = 0 \quad \text{für } \mu, \nu = 1, 2, 3. \quad (15)$$

$$\text{Rot } E = 0. \quad (16)$$

$$E' \rightarrow 0. \quad (17)$$

Die Gleichung (11) stellt die Differentialgleichung dar, die für das Gleichgewicht der Kräfte sorgt. Die Gleichungen (12), (13) und (14) sind die aus der Voraussetzung $\text{div } D = 0$ folgenden Nebenbedingungen: Die Normalkomponente von D soll stetig auf der Oberfläche des Kristalls sein, das Feld E im Kristall und das Feld E' im Aussenraum sollen wirbelfrei sein. Die restlichen Gleichungen stellen die Randbedingungen dar: Gleichung (15) sagt aus, dass der Rand des Kristalls kräftefrei ist, Gleichung (16), dass die Tangentialkomponente von E auf der Oberfläche des Kristalls stetig ist, Gleichung (17), dass das Feld E' im unendlichen Aussenraum gegen Null strebt.

Obiges System von Differentialgleichungen wollen wir für den Spezialfall des KH_2PO_4 lösen.

In einer in der xy -Ebene liegende, unendlich ausgedehnte Platte der Dicke $2l$ (Fig. 29) sollen elastische Wellen in der y -Richtung laufen.

Gesucht sind die Fortpflanzungsgeschwindigkeit dieser Wellen und die Schwingungsform der Platte.

Um die Bedingung $\text{div } D = 0$ zu erfüllen führen wir ein Vektorpotential \mathbf{a} ein, dessen Komponenten a, b, c sind. Wir setzen also: $D = \text{rot } \mathbf{a}$.

Ferner wird die x -Abhängigkeit aller Grössen gleich Null gesetzt ($\partial/\partial x = 0$). Schreibt man die Differentialgleichungen (11) ausführlich für alle Komponenten hin, so erhält man drei Gleichungen, in welchen die unbekannt Grössen u, v, w , (Komponenten des

Verschiebungsvektors \mathbf{v}), die unbekanntes Grössen, a, b, c (Komponenten des Vektorpotentials \mathbf{a}), die Elastizitätskonstanten $c_{\mu\nu\sigma\tau}$ und die Module $m_{\sigma\mu\nu}$ eingehen. Die erste dieser drei Gleichungen enthält nur die Grössen u und a und unter anderem auch die Elastizitätskonstante c_{66} . Die Grössen v, w und b, c gehen in diese Gleichung *nicht* ein: Sie kommen nur in den zwei weiteren Gleichungen vor, die ihrerseits die Grössen u, a und c_{66} *nicht* enthalten. Analog erhält man aus jeder der vektoriellen Gleichungen (12) bis (16) drei skalare Gleichungen, von denen eine nur die Grössen u, a (und u. a. c_{66}), die zwei anderen nur die Grössen v, w und b, c enthalten.

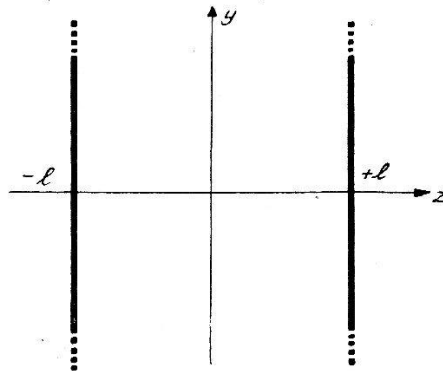


Fig. 29.

Uns interessiert besonders die Elastizitätskonstante c_{66} , weil sie bei KH_2PO_4 die einzige ist, die mit der seignetteelektrischen Erscheinung in Zusammenhang steht. Da, nach dem oben Gesagten, die u, a -Komponenten mit den v, w - bzw. b, c -Komponenten *nicht* gekoppelt sind und die Konstante c_{66} *nur* mit den ersteren verbunden ist, so ist es möglich, uns auf das Studium der Unbekannten u und a allein zu beschränken.

Der Einfachheit halber setzen wir noch die Zeitabhängigkeit mit $e^{-i\omega t}$ periodisch an, so dass an Stelle von $\rho \cdot \ddot{u}$ einfach $-\rho \cdot \omega^2 \cdot u$ zu schreiben ist ($\omega = \text{Kreisfrequenz}$). Somit wird das zu lösende Gleichungssystem:

$$c_{66} \cdot u_{yy} + m_{35} \cdot a_{yy} + c_{44} \cdot a_{zz} - m_{25} \cdot a_{zz} + \rho \cdot \omega^2 \cdot u = 0. \quad (11a)$$

$$a'_y = a_y \quad \text{für } z = \pm l. \quad (12a)$$

$$m_{36} \cdot u_{yy} + \kappa_3 \cdot a_{yy} - m_{25} \cdot u_{zz} + \kappa_2 \cdot a_{zz} = 0. \quad (13a)$$

$$a'_{yy} + a'_{zz} = 0. \quad (14a)$$

$$c_{55} \cdot u_z - m_{25} \cdot a_z = 0. \quad \text{für } z = \pm l. \quad (15a)$$

$$m_{25} \cdot u_z - \kappa_2 \cdot a_z = -\frac{1}{4\pi} \cdot a'_z \quad \text{für } z = \pm l. \quad (16a)$$

$$E' \rightarrow 0. \quad (17a)$$

Dabei bedeuten u_y bzw. u_{yy} , a_y bzw. a_{yy} die erste bzw. die zweite partielle Ableitung von u bzw. a nach y , und analog für u_z , u_{zz} , a_z , a_{zz} .

Die strenge Rechnung zeigt, dass die Berücksichtigung des piezoelektrischen Termes in m_{25} nur eine kleine Korrektur zur Folge hat (vgl. unten). Wir machen deshalb zunächst die Vereinfachung, dass $m_{25} \cong 0$ sei. Somit wird:

$$c_{66} \cdot u_{yy} + m_{36} \cdot a_{yy} + c_{44} \cdot a_{zz} + \rho \cdot \omega^2 \cdot u = 0. \quad (11b)$$

$$a'_y = a_y \quad \text{für } z = \pm l. \quad (12b)$$

$$m_{36} \cdot u_{yy} + \kappa_3 \cdot a_{yy} + \kappa_2 \cdot a_{zz} = 0. \quad (13b)$$

$$a'_{yy} + a'_{zz} = 0. \quad (14b)$$

$$u_z = 0 \quad \text{für } z = \pm l. \quad (15b)$$

$$a'_z = 4\pi \cdot \kappa_2 \cdot a_z \quad \text{für } z = \pm l. \quad (16b)$$

$$E' \rightarrow 0. \quad (17b)$$

Für die Lösung dieses Systems machen wir den Ansatz:

$$\left. \begin{aligned} u &\sim e^{hz} \cdot \sin Ky, \\ a &\sim e^{hz} \cdot \sin Ky, \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

d. h. wir setzen die y -Abhängigkeit harmonisch an. Danach bleibt ein System von gewöhnlichen homogenen Differentialgleichungen in z übrig, das wir wie üblich mit dem Ansatz e^{hz} zu lösen suchen.

Analog gehen wir für die gestrichelten Größen u' und a' vor.

Aus Gleichungen (18) und (14b) folgt:

$$h'^2 - K^2 = 0,$$

und aus (17b):

$$h' = -K. \quad (19)$$

Ferner werden die Gleichungen (11b) und (13b):

$$\left. \begin{aligned} (c_{44} \cdot h^2 - c_{66} \cdot K^2 + \rho \cdot \omega^2) u - m_{36} \cdot K^2 \cdot a &= 0, \\ -m_{36} \cdot K^2 \cdot u + (\kappa_2 \cdot h^2 - \kappa_3 \cdot K^2) a &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Die Bedingung für die Lösbarkeit dieser zwei Gleichungen ist, dass die Determinante der Koeffizienten von u und a verschwindet, d. h.

$$\rho \omega^2 = c_{66} \cdot K^2 - c_{44} \cdot h^2 - \frac{m_{36}^2 \cdot K^4}{\kappa_3 \cdot K^2 - \kappa_2 \cdot h^2}. \quad (21)$$

Nun wissen wir aus der Fues-Ludloff'schen Theorie der Beugungsfiguren, dass $\rho\omega^2/K^2$ gleich c_{66} ist. Aus physikalischen Gründen muss dieses c_{66} sicher zwischen c_{66}^E und c_{66}^D liegen:

$$c_{66}^E \leq \frac{\rho\omega^2}{K^2} \leq c_{66}^D. \quad (22)$$

Tragen wir auf der Ordinate die Grösse $\rho\omega^2/K^2$, auf der Abszisse das Verhältnis h^2/K^2 auf, so erhält man aus der Beziehung (21) die in Figur 30 dargestellte Kurve. Die Ordinatenachse wird von

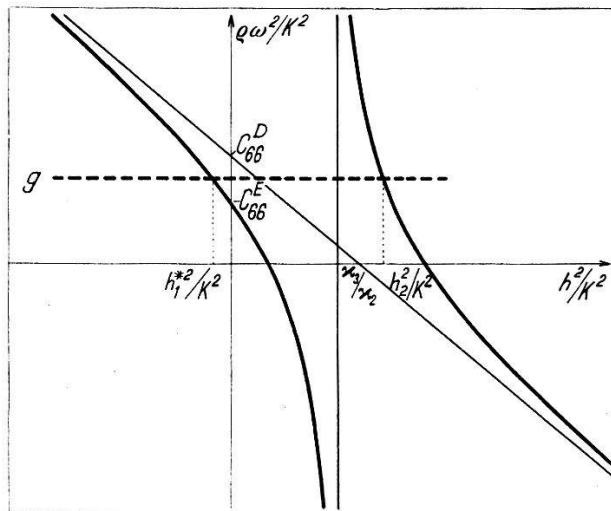


Fig. 30.

Graphische Darstellung der Gleichung (21).

einem Hyperbelast im Punkte c_{66}^E , von einer Asymptote im Punkte c_{66}^D geschnitten.

Nach der Ungleichung (22) liegt unsere Lösung auf einer Geraden g zwischen c_{66}^E und c_{66}^D . Also liegen die der Lösung entsprechenden h^2/K^2 -Werte bei h_1^{*2}/K^2 und h_2^2/K^2 wobei, wie aus der Fig. 30 ersichtlich,

$$h_1^{*2}/K^2 < 0 \quad \text{und} \quad h_2^2/K^2 > \frac{\kappa_3}{\kappa_2}.$$

Setzen wir $h_1^* = i h_1$, so ergibt diese erste Lösung in den Ansatz (18) eingesetzt eine trigonometrische Funktion, während die reelle Lösung h_2 eine hyperbolische Funktion ergibt. Da ferner die Lösungen u und a unseres Gleichungssystems sicher gerade Funktionen von z sind, so wählen wir dafür die \cos - bzw. Cos -Funktionen und schreiben demnach unseren genauen Ansatz folgendermassen:

$$\left. \begin{aligned} u &= (u_1 \cdot \cos h_1 z + u_2 \cdot \text{Cos } h_2 z) \sin Ky \\ a &= (a_1 \cdot \cos h_1 z + a_2 \cdot \text{Cos } h_2 z) \sin Ky \\ a' &= a'_1 \cdot e^{-K|z|} \cdot \sin Ky. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Nun führt man diesen Ansatz in das Gleichungssystem (11 b) bis (17 b) ein und erhält, wenn man berücksichtigt, dass die Gleichungen für alle z erfüllt werden müssen:

$$u_1 (\varrho \cdot \omega^2 - c_{66} \cdot K^2 - c_{44} \cdot h_1^2) - a_1 \cdot m_{36} \cdot K^2 = 0. \quad (24)$$

$$u_1 \cdot m_{36} \cdot K^2 + a_1 (\kappa_3 \cdot K^2 + \kappa_2 \cdot h_1^2) = 0. \quad (25)$$

$$u_2 (\varrho \cdot \omega^2 - c_{66} \cdot K^2 + c_{44} \cdot h_2^2) - a_2 \cdot m_{36} \cdot K^2 = 0. \quad (26)$$

$$u_2 \cdot m_{36} \cdot K^2 + a_2 (\kappa_3 \cdot K^2 - \kappa_2 \cdot h_2^2) = 0. \quad (27)$$

$$a_1' \cdot e^{-Kl} = a_1 \cos h_1 l + a_2 \text{Cos } h_2 l. \quad (28)$$

$$- a_1' \cdot K \cdot e^{-Kl} = 4 \pi \kappa_2 (-a_1 h_1 \sin h_1 l + a_2 h_2 \text{Sin } h_2 l). \quad (29)$$

$$- u_1 h_1 \sin h_1 l + u_2 h_2 \text{Sin } h_2 l = 0. \quad (30)$$

Aus Gleichung (30) folgt dann:

$$\frac{u_1}{u_2} = \frac{h_2 l \cdot \text{Sin } h_2 l}{h_1 l \cdot \sin h_1 l} \quad (31)$$

und aus (28) und (29):

$$\begin{aligned} & a_1 (K \cdot \cos h_1 l - 4 \pi \kappa_2 h_1 \cdot \sin h_1 l) \\ & + a_2 (K \cdot \text{Cos } h_2 l + 4 \pi \kappa_2 h_2 \cdot \text{Sin } h_2 l) = 0. \end{aligned} \quad (32)$$

d. h.

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{4 \pi \kappa_2 \cdot h_2 l \cdot \text{Sin } h_2 l + Kl \cdot \text{Cos } h_2 l}{4 \pi \kappa_2 \cdot h_1 l \cdot \sin h_1 l - Kl \cdot \cos h_1 l} \quad (32a)$$

Wir können nun u_1 , u_2 , a_1 und a_2 bis auf beliebige multiplikative Konstanten u_0 und a_0 bestimmen, indem wir setzen:

$$\left. \begin{aligned} u_1 &= u_0 \cdot h_2 l \cdot \text{Sin } h_2 l \\ u_2 &= u_0 \cdot h_1 l \cdot \sin h_1 l \\ a_1 &= -a_0 (K l \cdot \text{Cos } h_2 l + 4 \pi \kappa_2 \cdot h_2 l \cdot \text{Sin } h_2 l) \\ a_2 &= a_0 (K l \cdot \cos h_1 l - 4 \pi \kappa_2 \cdot h_1 l \cdot \sin h_1 l), \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

worin die Grössen h_1 und h_2 noch unbekannt sind.

Aus den Determinanten der Gleichungen (24) und (25), (26) und (27) folgt nun sofort:

$$\left\{ \begin{aligned} \varrho \omega^2 &= c_{66} \cdot K^2 + c_{44} \cdot h_1^2 - \frac{m_{36}^2 \cdot K^4}{h_1^2 \cdot \kappa_2 + K^2 \cdot \kappa_3} \\ \varrho \omega^2 &= c_{66} \cdot K^2 - c_{44} \cdot h_2^2 + \frac{m_{36}^2 \cdot K^4}{h_2^2 \cdot \kappa_2 - K^2 \cdot \kappa_3} \end{aligned} \right. \quad (34)$$

woraus durch Subtraktion:

$$(h_1^2 \cdot \kappa_2 + K^2 \cdot \kappa_3) (h_2^2 \cdot \kappa_2 - K^2 \cdot \kappa_3) = \frac{\kappa_2 \cdot m_{36}^2 \cdot K^4}{c_{44}} \quad (35)$$

und durch Addition:

$$\rho \omega^2 = c_{66} \cdot K^2 - c_{44} (h_2^2 - h_1^2 - \frac{\kappa_3}{\kappa_2} K^2). \quad (36)$$

Eine weitere Bestimmungsgleichung entsteht aus der Gleichung (32) und aus folgender Beziehung

$$a_1 (h_1^2 \cdot \kappa_2 + K^2 \cdot \kappa_3) h_1 \cdot \sin h_1 l + a_2 (h_2^2 \cdot \kappa_2 - K^2 \cdot \kappa_3) h_2 \cdot \sin h_2 l = 0, \quad (37)$$

die man durch Kombination der Gleichungen (25), (27) und (30) erhält. Die Bedingung für das Verschwinden der Determinante von (32) und (37) liefert dann:

$$\frac{h_1^2 \cdot \kappa_2 + K^2 \cdot \kappa_3}{h_2^2 \cdot \kappa_2 - K^2 \cdot \kappa_3} = \frac{Kl \cdot \frac{\cos h_1 l}{h_1 l \cdot \sin h_1 l} - 4 \pi \kappa_2}{Kl \cdot \frac{\cos h_2 l}{h_2 l \cdot \sin h_2 l} + 4 \pi \kappa_2}. \quad (38)$$

Die Gleichungen (35), (36), (38) dienen zur Bestimmung von h_1 , h_2 und K . Die Grössen h_1 und h_2 , die in Gleichung (33) auftreten, sind mit den Gleichungen (35) und (38) bestimmt.

Gleichung (28) ergibt uns dann a_1' zu:

$$a_1' = (a_1 \cdot \cos h_1 l + a_2 \cdot \cos h_2 l) e^{Kl}, \quad (39)$$

und Gleichung (36) die gesuchte Grösse K oder das Verhältnis $\rho \omega^2 / K^2$.

Somit ist die Lösung unseres Problemes gegeben, welche den Einfluss der Piezoelektrizität auf die Schwingungsform unserer Platte berücksichtigt.

Um ihre physikalische Bedeutung klar zu machen soll nun der Grenzfall behandelt werden, welcher dem Verhalten des seignetteelektrischen Kristalls in der Nähe des Curiepunktes entspricht.

Zu diesem Zwecke führen wir die Grösse

$$\Theta = \frac{m_{36}^2}{\kappa_3 \cdot c_{66}} \quad (40)$$

ein und schreiben unsere Bestimmungsgleichungen (35) und (38) in folgender Form:

$$\left(\frac{\kappa_2}{\kappa_3} \frac{h_1^2}{K^2} + 1 \right) \left(\frac{\kappa_2}{\kappa_3} \frac{h_2^2}{K^2} - 1 \right) = \frac{\kappa_2}{\kappa_3} \frac{c_{66}}{c_{44}} \Theta \quad (35 a)$$

$$\frac{\frac{\kappa_2}{\kappa_3} \frac{h_1^2}{K^2} + 1}{\frac{\kappa_2}{\kappa_3} \frac{h_2^2}{K^2} - 1} = \frac{\frac{K}{h_1} \cotg h_1 l - 4 \pi \kappa_2}{\frac{K}{h_2} \cotg h_2 l + 4 \pi \kappa_2} \quad (38 a)$$

und die Gleichungen (34) wie folgt:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\varrho \omega^2}{c_{66} \cdot K^2} &= 1 + \frac{c_{44}}{c_{66}} \frac{h_1^2}{K^2} - \Theta \left(\frac{1}{\frac{\kappa_2}{\kappa_3} \frac{h_1^2}{K^2} + 1} \right) \\ \frac{\varrho \omega^2}{c_{66} \cdot K^2} &= 1 - \frac{c_{44}}{c_{66}} \frac{h_2^2}{K^2} + \Theta \left(\frac{1}{\frac{\kappa_2}{\kappa_3} \frac{h_2^2}{K^2} - 1} \right) \end{aligned} \right\} \quad (34a)$$

Aus der Gleichung (38a) rechnen wir leicht:

$$\cotg h_1 l = \frac{h_1 l}{K l} \left[4 \pi \kappa_2 + \left(\frac{K l}{h_2 l} \cotg h_2 l + 4 \pi \kappa_2 \right) \frac{\frac{\kappa_2}{\kappa_3} \frac{h_1^2}{K^2} + 1}{\frac{\kappa_2}{\kappa_3} \frac{h_2^2}{K^2} - 1} \right]. \quad (41)$$

In der Nähe des Curiepunktes ist nun der Piezoeffekt sehr gross, so dass

$$\Theta \rightarrow 1^* \quad (42)$$

strebt. Ferner setzen wir voraus, wie es dem Experiment entspricht, dass die Wellenlänge λ der elastischen Welle im Kristall sehr klein gegenüber der Dicke $2l$ sei, d. h.

$$K l \gg 1. \quad (43)$$

Unter diesen Voraussetzungen behaupten wir nun, dass

$$h_1 l \cong \frac{\pi}{2} \quad (44)$$

ist, wie folgendermassen auf Grund der Beziehung (41) bewiesen werden kann.

Wenn die Grösse $h_1 l$ zwischen 0 und $\pi/2$ variiert, durchläuft $\cotg h_1 l$ alle positive Werte zwischen ∞ und 0. Da der Ausdruck auf der rechten Seite von (41) positiv ist, so gibt es sicher eine Wurzel von (41) so dass

$$0 < h_1 l < \frac{\pi}{2}.$$

Daraus folgt zunächst, dass $h_1 l$ endlich ist und kleine Werte annimmt. Wir müssen nun noch beweisen, dass der Ausdruck auf der

*) Die Beziehung zwischen c_{66}^D und c_{66}^E ist aus den Gleichungen (9) und (10) leicht zu erhalten und lautet: $c_{66}^D = c_{66}^E + m_{36}^2 / \kappa_3$.

Für unendlich grossen Piezoeffekt ist $c_{66}^E = 0$, so dass $c_{66}^D = m_{36}^2 / \kappa_3$ wird, oder also $m_{36}^2 / \kappa_3 \cdot c_{66}^D = \Theta = 1$.

rechten Seite von (41) klein gegen 1 ist. Aus der Voraussetzung folgt, dass $h_1 l / K l \ll 1$ ist. Der Ausdruck in der eckigen Klammer

$$\frac{\frac{\kappa_2}{\kappa_3} \frac{h_1^2}{K^2} + 1}{\frac{\kappa_2}{\kappa_3} \frac{h_2^2}{K^2} - 1} = \frac{\left(\frac{\kappa_2}{\kappa_3} \frac{h_1^2}{K^2} + 1 \right)^2}{\frac{\kappa_2}{\kappa_3} \frac{c_{66}}{c_{44}} \Theta} \quad (\text{auf Grund von (35 a)}),$$

strebt gegen 1. Die Glieder $4 \pi \kappa_2$ bleiben auch endlich. Aus (35 a) folgt ferner, dass $Kl/h_2 l \sim 1$ ist, d. h. $h_2 l \gg 1$, was zur Folge hat, dass $\text{Cotg } h_2 l \sim 1$. Somit bleibt der ganze Ausdruck in der eckigen Klammer endlich, während $h_1 l / K l \ll 1$ ist.

Dann ist aber, nach Gleichung (41), $\text{cotg } h_1 l \ll 1$, d. h. also

$$h_1 l \cong \frac{\pi}{2} \quad \text{w. z. b. w.}$$

Wir entwickeln nun die erste der Gleichungen (34 a) nach h_1^2 / K^2 und erhalten nach einfacher Umformung:

$$\frac{\varrho \omega^2}{K^2} = c_{66} (1 - \Theta) + c_{44} \frac{h_1^2}{K^2} \left(1 + \frac{\kappa_2}{\kappa_3} \frac{c_{66}}{c_{44}} \Theta \right) \quad (45)$$

worin nunmehr die Grösse h_1 nach (44) im Grenzfall durch $\pi/2 l$ zu ersetzen ist, d. h.

$$\frac{\varrho \omega^2}{K^2} = c_{66} (1 - \Theta) + c_{44} \frac{\pi^2}{4 K^2 l^2} \left(1 + \frac{\kappa_2}{\kappa_3} \frac{c_{66}}{c_{44}} \Theta \right)$$

oder, anders geschrieben:

$$K^2 \cdot c_{66} (1 - \Theta) = \varrho \cdot \omega^2 - c_{44} \frac{\pi^2}{4 l^2} \left(1 + \frac{\kappa_2}{\kappa_3} \frac{c_{66}}{c_{44}} \Theta \right). \quad (46)$$

Im allgemeinen ist nun

$$\varrho \omega^2 \gg c_{44} \frac{\pi}{4 l^2} \left(1 + \frac{\kappa_2}{\kappa_3} \frac{c_{66}}{c_{44}} \right) *),$$

so dass mit grosser Genauigkeit:

$$K^2 = \frac{\varrho \omega^2}{c_{66} (1 - \Theta)} \quad (47)$$

*) Die Ungleichung

$$\nu^2 \gg \frac{1}{\varrho l^2} \frac{1}{16} \left(c_{44} + c_{66} \frac{\kappa_2}{\kappa_3} \right)$$

gilt mit unseren experimentellen Daten bei KH_2PO_4 recht gut. Es ist nämlich

$$\nu^2 \sim 10^{14} \text{ sec}^{-2} \quad \text{und} \quad \frac{1}{16 \varrho l^2} \left(c_{44} + c_{66} \frac{\kappa_2}{\kappa_3} \right) \sim 10^{10} \text{ sec}^{-2}.$$

Vernachlässigt man also den zweiten Term auf der rechten Seite der Gleichung (46) so begeht man einen Fehler von der Grössenordnung $0,1^0/00$.

folgt. Im Falle grossen Piezoeffektes ($\Theta \sim 1$) erhält man also aus der Beugungsfigur die Grösse $c_{66}(1 - \Theta)$, d. h. gerade die Elastizitätskonstante c_{66}^E bei konstantem elektrischem Felde. Ferner sieht man aus Gleichung (47), dass für Θ gegen 1 strebend, die Wellenzahl K gegen unendlich strebt. Der entsprechende Achsenabschnitt wird immer grösser, ein Resultat, das durch die Messungen von ZWICKER³⁾ deutlich bewiesen wird.

Anschaulich lässt sich unserer Grenzfall wie folgt interpretieren: Bei Anregung zu hohen Eigenschwingungen folgen im Kristall positive und negative Deformationen dicht aufeinander. Infolge des Piezoeffektes entsteht somit an der Oberfläche des Kristalls ein Mosaik von positiven und negativen Ladungen. Die Feldlinien verlaufen zum grössten Teil in der Nähe der Oberfläche zwischen den Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens. Das Kristallinnere, das ja die Beugungsfigur liefert, ist somit vorwiegend feldfrei.

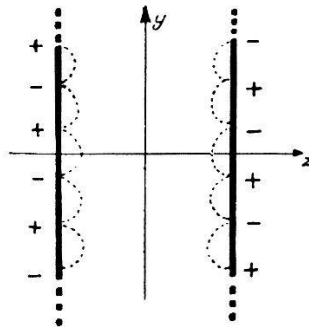


Fig. 31.

Bei wachsender Frequenz werden die elektrischen Feldlinien in eine immer dünnere Oberflächenschicht des KH_2PO_4 -Kristalles gedrängt, wie Fig. 31 schematisch darstellt. Die elektrische Feldstärke wird in der Mitte des Kristalls sehr schwach — im Grenzfall unendlich hoher Frequenzen streng Null —, und die optisch gemessene Elastizitätskonstante nähert sich immer mehr dem Wert c_{66}^E für $E = 0$.

Am Rande des Kristalls hingegen wirken die dichten elektrischen Feldlinien der Deformation entgegen. Der Kristall ist am Rande gleichsam geklemmt. Der zweite Term auf der rechten Seite der Gleichung (46) ist durch diesen Randeffekt bedingt. Bei konstanter Frequenz und wachsendem Piezoeffekt wird der Rand immer fester geklemmt, während das Kristallinnere immer weicher wird.

Auf Grund der obigen Überlegungen ist nunmehr die Übereinstimmung des von ZWICKER³⁾ angegebenen Temperaturverlaufs der Grösse c_{66} mit den Ergebnissen von REVERDIN⁸⁾ ¹⁾ verständ-

lich, die letzterer bei der Messung der Resonanzfrequenzen von KH_2PO_4 -Platten erhielt.

Zur Kontrolle haben wir die Messung der Konstante c_{66} des KH_2PO_4 aus der Beugungsfigur bei Durchstrahlung in Richtung der c -Achse (Fig. 26) bei Zimmertemperatur ($T = 23^\circ \text{C}$) wiederholt. Wir erhielten:

$$c_{66}^E = (0,620 \pm 0,004) \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2,$$

woraus sich der Wert von $s_{66}^E = 1/c_{66}^E$ ausrechnen und mit den Werten anderer Autoren vergleichen lässt.

s_{66}^E in $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$	Unsere Messung	ZWICKER ³⁾	REVERDIN ⁸⁾	JAFFE ²⁸⁾
	$16,13 \pm 0,09$	$16,8 \pm 0,04$	$15,81 \pm 0,1$	$16,1 \pm 0,3$

Die c_{11} -Konstante wurde zu $(7,04 \pm 0,07) \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ bestimmt.

Es zeigte sich wieder die Schwierigkeit der Bestimmung von c_{12} ähnlich wie im Falle von KD_2PO_4 (vgl. S. 818). Der Wert dieser Konstante beträgt, je nach Auswertung $c_{12} = (-0,622 \pm 0,01) \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ oder $c_{12} = (-0,36 \pm 0,01) \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$.

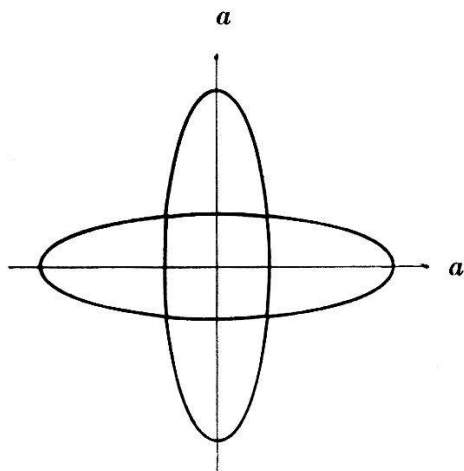


Fig. 32.

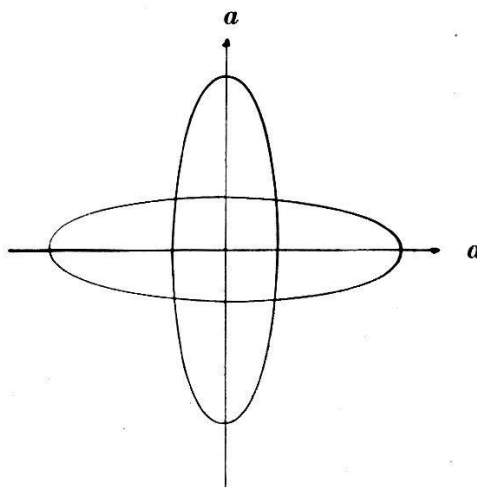


Fig. 33.

Fig. 32 zeigt den entsprechenden Schnitt durch die Formfrequenzfläche des KH_2PO_4 berechnet aus unseren c_{11} - und c_{66} -Werten für den Fall $c_{12} = -0,36 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$.

Zum Vergleich ist derselbe Schnitt mit Hilfe der Zwicker'schen Werte ($c_{12} = -c_{66}$) ausgerechnet und in Fig. 33 gezeichnet worden.

Der geringe Einfluss einer starken Variation von c_{12} auf die Gestalt der Beugungsfigur ist daraus ersichtlich.

Die Berücksichtigung des kleinen piezoelektrischen Einflusses von m_{25} zieht hier keine merkliche Korrektur nach sich. Die Auflösung des Systemes der korrekten Gleichungen (11 a) bis (17 a) führt zu dem der Beziehung (46) entsprechenden Resultat:

$$K^2 \cdot c_{66} (1 - \Theta) = \rho \cdot \omega^2 - c_{44} \frac{\pi^2}{4 l^2} \left[1 + \frac{c_{66}}{c_{44}} \Theta \left(\frac{\kappa_2}{\kappa_3} + 2 \frac{m_{25}}{m_{36}} \right) \right]. \quad (48)$$

Daraus folgt, dass die Korrektur klein ist, weil m_{25} klein gegen m_{36} ist und am Curiepunkt keine Anomalie zeigt. Die Berücksichtigung des m_{25} -Faktors führt also keine neue Kopplung ein.

7. Anhang 1.

a) *Rhombisches System.* (Seignettesalz). Das Schema der Elastizitätskonstanten ist

$$\begin{array}{cccccc} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{array} \quad (49)$$

Dementsprechend wird die Gleichung der Formfrequenzfläche nach der Theorie von FUES und LUDLOFF:

$$\begin{aligned} & (K_1^2 c_{11} + K_2^2 c_{66} + K_3^2 c_{55} - \rho \omega^2) (K_1^2 c_{66} + K_2^2 c_{22} + K_3^2 c_{44} - \rho \omega^2) (K_1^2 c_{55} + \\ & + K_2^2 c_{44} + K_3^2 c_{33} - \rho \omega^2) \\ & + 2 K_1^2 K_2^2 K_3^2 (c_{12} + c_{66}) (c_{23} + c_{44}) (c_{13} + c_{55}) \\ & - K_2^2 K_3^2 (c_{23} + c_{44})^2 (K_1^2 c_{11} + K_2^2 c_{66} + K_3^2 c_{55} - \rho \omega^2) - \\ & - K_1^2 K_3^2 (c_{13} + c_{55})^2 (K_1^2 c_{66} + K_2^2 c_{22} + K_3^2 c_{44} - \rho \omega^2) - \\ & - K_1^2 K_2^2 (c_{12} + c_{66})^2 (K_1^2 c_{55} + K_2^2 c_{44} + K_3^2 c_{33} - \rho \omega^2) = 0. \end{aligned} \quad (50)$$

wobei K_1 , K_2 und K_3 die Komponenten des Wellezahlvektors in Richtung der kristallographischen Achsen a , b , c , ρ die Dichte und ω die Anregungsfrequenz bedeuten.

Untersucht man die ebenen Schnitte dieser Formfrequenzfläche senkrecht zu den kristallographischen Achsen, so erhält man:

Beobachtung parallel zur a-Achse: Man setzt $K_1 = 0$ in Gleichung (50) und erhält nach einfacher Umformung:

$$(K_2^2 c_{66} + K_3^2 c_{55} - \rho \omega^2) [(K_2^2 c_{22} + K_3^2 c_{44} - \rho \omega^2) (K_2^2 c_{44} + K_3^2 c_{33} - \rho \omega^2) - K_2^2 K_3^2 (c_{23} + c_{44})^2] = 0.$$

Der untersuchte Schnitt ist eine Kurve 6. Grades, die in diesem Falle in eine Ellipse:

$$K_2^2 c_{66} + K_3^2 c_{55} - \rho \omega^2 = 0 \quad (51)$$

und eine Kurve 4. Grades:

$$(K_2^2 c_{22} + K_3^2 c_{44} - \rho \omega^2) (K_2^2 c_{44} + K_3^2 c_{33} - \rho \omega^2) - K_2^2 K_3^2 (c_{23} + c_{44})^2 = 0 \quad (52)$$

zerfällt. Warum die Ellipse (51) in der Beugungsfigur nicht erscheint, wird im Anhang 2 (S. 834) erklärt.

Aus den Achsenabschnitten von (52) ergeben sich die Elastizitätskonstanten nach den Formeln, die auf S. 808 (3) angegeben sind.

Beobachtung parallel zur b-Achse. Setzt man in Gleichung (50) $K_2 = 0$, so zerfällt der untersuchte Schnitt in eine Ellipse

$$K_1^2 c_{66} + K_3^2 c_{44} - \rho \omega^2 = 0 \quad (53)$$

und eine Kurve 4. Grades

$$(K_1^2 c_{11} + K_3^2 c_{55} - \rho \omega^2) (K_1^2 c_{55} + K_3^2 c_{33} - \rho \omega^2) - K_1^2 K_3^2 (c_{13} + c_{55})^2 = 0. \quad (54)$$

Die Ellipse (53) tritt in der Beugungsfigur wiederum nicht auf: Sie hat die Intensität Null. Die Achsenabschnitte der Kurve (54) sind auf S. 808 unter (4) angegeben worden.

Beobachtung parallel zur c-Achse. Es wird $K_3 = 0$ gesetzt. Man erhält wieder eine nicht erscheinende Ellipse

$$K_1^2 c_{55} + K_2^2 c_{44} - \rho \omega^2 = 0 \quad (55)$$

und eine Kurve 4. Grades

$$(K_1^2 c_{11} + K_2^2 c_{66} - \rho \omega^2) (K_1^2 c_{66} + K_2^2 c_{22} - \rho \omega^2) - K_1^2 K_2^2 (c_{12} + c_{66})^2 = 0, \quad (56)$$

deren Achsenabschnitte auf S. 808 unter (5) angegeben wurden.

b) *Kubisches System* (NaClO_3).

Man hat nur drei von Null verschiedene elastische Konstanten gemäss dem Schema:

$$\begin{array}{cccccc}
 c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\
 c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\
 c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44}
 \end{array} \quad (57)$$

Die Gleichung der Formfrequenzfläche lautet dann:

$$\begin{aligned}
 & [K_1^2 c_{11} + (K_2^2 + K_3^2) c_{44} - \rho \omega^2] [K_2^2 c_{11} + (K_1^2 + K_3^2) c_{44} - \rho \omega^2] [K_3^2 c_{11} + \\
 & + (K_1^2 + K_2^2) c_{44} - \rho \omega^2] + \\
 & + 2 K_1^2 K_2^2 K_3^2 (c_{12} + c_{44})^3 - \\
 & - K_2^2 K_3^2 (c_{12} + c_{44})^2 [K_1^2 c_{11} + (K_2^2 + K_3^2) c_{44} - \rho \omega^2] - \\
 & - K_1^2 K_3^2 (c_{12} + c_{44})^2 [K_2^2 c_{11} + (K_1^2 + K_3^2) c_{44} - \rho \omega^2] - \\
 & - K_1^2 K_2^2 (c_{12} + c_{44})^2 [K_3^2 c_{11} + (K_1^2 + K_2^2) c_{44} - \rho \omega^2] = 0. \quad (58)
 \end{aligned}$$

Erfolgt die Beobachtung parallel zu irgendeiner der gleichwertigen kristallographischen Achsen (z. B. entsprechend $K_1 = 0$), so zerfällt der untersuchte Schnitt in einen Kreis

$$(K_2^2 + K_3^2) c_{44} - \rho \omega^2 = 0 \quad (59)$$

der nicht erscheint, und eine Kurve 4. Grades:

$$(K_2^2 c_{11} + K_3^2 c_{44} - \rho \omega^2) (K_3^2 c_{11} + K_2^2 c_{44} - \rho \omega^2) - K_2^2 K_3^2 (c_{12} + c_{44})^2 = 0, \quad (60)$$

deren Achsenabschnitte auf S. 815 unter (6) angegeben wurden.

8. Anhang 2.

a) Wir wollen hier das nicht Auftreten im Beugungsbild der Ellipse (51) im Falle der Beobachtung parallel zur a -Achse bei einem Seignettesalzkristall begründen.

Wir wissen, dass eine Beugungsfigur dadurch zustande kommt, dass die im Kristall laufenden elastischen Wellen eine periodische Änderung der Brechungsindizes hervorrufen.

Die optischen Eigenschaften eines anisotropen Körpers werden bekanntlich durch das Indexellipsoid

$$\sum_{\mu=1}^3 \frac{x_\mu^2}{n_\mu^2} = 1 \quad (61)$$

charakterisiert. Schneidet man dieses Ellipsoid mit einer zur Wellennormale des Lichtes senkrechten Ebene, so geben die Halbachsen der Schnittellipse die Schwingungsrichtungen und Brechungsindizes des ordentlichen und ausserordentlichen Strahles an.

Ist der Kristall undeformiert, so ist das Indexellipsoid in allen Punkten dasselbe. Wird der Kristall hingegen inhomogen deformiert, so werden die Indexellipsoide verschieden deformiert und gedreht. Im Falle des Durchganges einer elastischen Welle sind diese Deformationen der Indexellipsoide periodisch und bewirken die für die Beugung verantwortliche örtliche Änderung der Brechungsindizes. Die Gleichung des Indexellipsoides im deformierten Zustand wird nunmehr:

$$\sum_{\mu \nu = 1}^3 a_{\mu \nu} \cdot x_{\mu} \cdot x_{\nu} = 1, \quad (62)$$

wobei die $a_{\mu \nu} = a_{\nu \mu}$ die sogenannten Polarisationskonstanten darstellen.

Nach POCKELS²⁹⁾ unterscheiden sich nun diese Konstanten von denen des undeformierten Zustandes durch Grössen, die in 1. Näherung lineare Funktionen der örtlichen Deformationen sind, d.h.

$$a_{\mu \nu} - \delta_{\mu \nu} \frac{1}{n_{\mu}^2} = \sum_{\sigma \tau = 1}^3 p_{\mu \nu \sigma \tau} \Phi_{\sigma \tau} \quad (63)$$

wobei:

$$\delta_{\mu \nu} = \begin{cases} 1 & \text{für } \mu = \nu \\ 0 & \text{für } \mu \neq \nu, \end{cases}$$

und die $p_{\mu \nu \sigma \tau}$ gemäss dem Schema auf S. 821 leicht in die sonst mit p_{ik} bezeichneten Pockel'schen elasto-optischen Konstanten umzuschreiben sind. Von den sechs Gleichungen, die aus der Formel (63) zu gewinnen sind, geben drei die Änderungen der Längen der Ellipsoidachsen, drei die Änderungen der Orientierungen derselben im Raume an.

Für Seignettesalz lautet das Schema der elasto-optischen Konstanten nach POCKELS²⁹⁾:

p_{11}	p_{12}	p_{13}	0	0	0
p_{21}	p_{22}	p_{23}	0	0	0
p_{31}	p_{32}	p_{33}	0	0	0
0	0	0	p_{44}	0	0
0	0	0	0	p_{55}	0
0	0	0	0	0	p_{66}

(64)

Durch Einführen der Wellenzahlwerte derjenigen elastischen Welle, welche die Ellipse (51) als Beugungsfigur erzeugen möchte, in die Amplitudengleichung der Fues-Ludloff'schen Theorie kann man sich überzeugen, dass es sich um eine Transversalwelle handelt, die sich in der bc -Ebene fortpflanzt und in der a -Richtung schwingt. Sie ruft also die Schubdeformationen x_z und x_y hervor. Die Gleichungen (63) werden demnach, ausführlich geschrieben, wenn man auch das Schema (64) berücksichtigt:

$$\begin{cases} a_{11} - \frac{1}{n_1^2} = 0, & a_{22} - \frac{1}{n_2^2} = 0, & a_{33} - \frac{1}{n_3^2} = 0, \\ a_{23} = 0, & a_{31} = p_{55} x_z, & a_{12} = p_{66} x_y. \end{cases} \quad (65)$$

Somit wird die Gleichung (62) des durch diese Welle deformierten Indexellipsoides die folgende:

$$\frac{x_1^2}{n_1^2} + \frac{x_2^2}{n_2^2} + \frac{x_3^2}{n_3^2} + (2 p_{55} x_z) x_1 x_3 + (2 p_{66} x_y) x_1 x_2 = 1. \quad (66)$$

Schneiden wir dieses Ellipsoid mit der zur $a = x_1$ -Richtung senkrechten Ebene, so erhalten wir die Schnittellipse:

$$\frac{x_2^2}{n_2^2} + \frac{x_3^2}{n_3^2} = 1, \quad (67)$$

welche mit der entsprechenden des undeformierten Indexellipsoides (61) vollständig übereinstimmt.

Der Brechungsindex des Seignettesalzes für eine Lichtwelle mit der Wellennormale parallel zur a -Achse wird also *nicht* durch eine elastische Welle beeinflusst, welche sich in der bc -Ebene fortpflanzt und in der a -Richtung schwingt. Die entsprechende Beugungsfigur, die durch die Ellipse (51) gegeben ist, hat demnach überall die Intensität Null.

b) Das Experiment zeigt eindeutig, wie auf S. 803 erwähnt wurde, dass bei gleicher Ultraschallintensität die Beugungsfigur von KH_2PO_4 bei Durchstrahlung in der c -Richtung viel leichter erscheint als diejenige bei Durchstrahlung in der a -Achse und als *alle* Beugungsbilder des Seignettesalzes.

Wir begründen dies wie folgt: Zeigt der untersuchte Kristall in der Beobachtungsrichtung keine natürliche Doppelbrechung, so ist die Intensität des an einer Transversalwelle abgebeugten Lichtes viel grösser als wenn in der Beobachtungsrichtung eine natürliche Doppelbrechung vorhanden ist.

Wird nämlich in einem Körper an einer Stelle eine Änderung Δn des Brechungsindex erzeugt, so ist die Intensität des an dieser Stelle

abgebeugten Lichtes nach BRILLOUIN³⁰⁾ direkt proportional dem Quadrat der Brechungsindexänderung: $J = c (\Delta n)^2$, solange Δn sehr klein ist, sonst nach RAMAN und NATH³¹⁾ oder EXTERMANN und WANNIER³²⁾ eine kompliziertere, monoton wachsende Funktion von Δn . Wir wollen diese Abhängigkeiten nicht näher untersuchen und beschränken uns auf das Studium der Brechungsindexänderung Δn .

Wir betrachten zuerst den Fall, dass natürliches, monochromatisches Licht in der c -Richtung eines KH_2PO_4 -Kristalles ankomme. Im undeformierten Zustande des Kristalles ist der Querschnitt durch das Indexellipsoid senkrecht zum einfallenden Licht ein Kreis

$$x_1^2 + x_2^2 = n_1^2. \quad (68)$$

Wird nun der Kristall deformiert, so wird der betreffende Querschnitt eine Ellipse

$$a_{11} x_1^2 + a_{22} x_2^2 + 2a_{12} x_1 x_2 = 1, \quad (69)$$

wobei der Winkel φ zwischen der x_2 -Achse und der Richtung ξ_2 der Ellipsenhalbachse durch

$$\text{tg } 2 \varphi = \frac{2 a_{12}}{a_{11} - a_{22}} \quad (70)$$

gegeben ist. Dieser Winkel ist von der absoluten Grösse der Deformation unabhängig und im allgemeinen endlich. Man erzeugt damit eine Spannungsdoppelbrechung: Das ursprüngliche natürliche Licht wird partiell polarisiert.

Die Halbachse der Ellipse (69) in der ξ_2 -Richtung ist $1/\sqrt{A_{22}}$ wobei

$$A_{22} = \frac{1}{2} (a_{11} + a_{22}) + \frac{1}{2} \sqrt{4 a_{12}^2 + (a_{11} - a_{22})^2}. \quad (71)$$

Die Änderung des Kreisradius zur Grösse $1/\sqrt{A_{22}}$ ergibt nun die von der Deformation hervorgerufene Änderung Δn_1 des Brechungsindex.

Diese Grösse können wir leicht angeben, wenn wir annehmen, dass $\Delta n_1/n_1 \ll 1$ ist, was in der Praxis sicher erfüllt ist. Man erhält dann für die Brechungsindexänderung der beiden Lichtkomponenten, die in Richtung ξ_1 und ξ_2 schwingen:

$$\Delta n_1 = \frac{1}{4} n_1^3 \left[\left(a_{11} - \frac{1}{n_1^2} \right) + \left(a_{22} - \frac{1}{n_1^2} \right) \pm \sqrt{4 a_{12}^2 + (a_{11} - a_{22})^2} \right] \quad (72)$$

Lassen wir nun durch den Kristall nur die Scherungswelle x_y durchlaufen und berücksichtigen, dass das Schema der elasto-optischen Konstanten des KH_2PO_4 das folgende ist

$$\begin{array}{cccccc}
 p_{11} & p_{12} & p_{13} & 0 & 0 & 0 \\
 p_{12} & p_{11} & p_{13} & 0 & 0 & 0 \\
 p_{31} & p_{31} & p_{33} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & p_{44} & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & p_{44} & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & p_{66},
 \end{array} \quad (73)$$

so folgt daraus mit (63) sofort, dass

$$a_{11} - \frac{1}{n_1^2} = 0, \quad a_{22} - \frac{1}{n_1^2} = 0, \quad a_{12} = p_{66} x_y.$$

Damit reduziert sich die Formel (72) zu

$$|\Delta n_1| = \frac{1}{2} n_1^3 a_{12} = \frac{1}{2} n_1^3 p_{66} x_y. \quad (74)$$

Die Änderung des Brechungsindex ist also direkt proportional der Deformation.

Nun untersuchen wir das analoge Problem bei Durchstrahlung des Seignettesalzes in der a -Richtung mit natürlichem, monochromatischem Lichte. Im undeforinierten Zustande ist der entsprechende Querschnitt durch das Indexellipsoid

$$\frac{x_2^2}{n_2^2} + \frac{x_3^2}{n_3^2} = 1, \quad (75)$$

im deformierten Zustande

$$a_{22} x_2^2 + a_{33} x_3^2 + 2 a_{23} x_2 x_3 = 1, \quad (76)$$

wobei der Winkel ϑ zwischen der alten x_2 -Achse und der neuen ξ_2 -Achse der deformierten Ellipse durch die Formel

$$\text{tg } 2 \vartheta = \frac{2 a_{23}}{a_{22} - a_{33}}$$

gegeben ist. Die Halbachsen der deformierten Ellipse (76) sind $1/\sqrt{A}$ mit

$$A = \frac{1}{2} (a_{22} + a_{33}) \pm \frac{1}{2} \sqrt{4 a_{23}^2 + (a_{22} - a_{33})^2}$$

und die Änderungen der Brechungsindizes n_2 und n_3 für die Lichtkomponenten in Richtung ξ_2 und ξ_3

$$\begin{aligned} \Delta n_2 &= \frac{1}{4} n_2^3 \left[\left(a_{22} - \frac{1}{n_2^2} \right) + \left(a_{33} - \frac{1}{n_2^2} \right) + \sqrt{4 a_{23}^2 + (a_{22} - a_{33})^2} \right] \\ \Delta n_3 &= \frac{1}{4} n_3^3 \left[\left(a_{22} - \frac{1}{n_3^2} \right) + \left(a_{33} - \frac{1}{n_3^2} \right) - \sqrt{4 a_{23}^2 + (a_{22} - a_{33})^2} \right] \end{aligned} \quad (77)$$

Lassen wir nur die reine Scherungswelle durchlaufen, welche die Deformation y_z hervorruft, so folgt aus (63) und (64), dass

$$a_{22} - \frac{1}{n_2^2} = 0, \quad a_{33} - \frac{1}{n_3^2} = 0, \quad a_{23} = p_{44} y_z.$$

Danach werden obige Formeln (77):

$$\begin{aligned} \Delta n_2 &= \frac{1}{4} n_2^3 \left[- \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_3^2} \right) + \sqrt{4 a_{23}^2 + \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_3^2} \right)^2} \right] \\ \Delta n_3 &= \frac{1}{4} n_3^3 \left[\left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_3^2} \right) - \sqrt{4 a_{23}^2 + \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_3^2} \right)^2} \right] \end{aligned} \quad (78)$$

Für optisch zweiachsige Kristalle gilt bei nicht zu schwacher Doppelbrechung

$$\frac{a_{23}}{a_{22} - a_{33}} = \frac{a_{23}}{\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_3^2}} \ll 1. \quad (79)$$

Die Entwicklung der Gleichungen (78) liefert dann allgemein

$$\Delta n_\mu = \frac{1}{2} n_\mu^3 \frac{a_{\mu\nu}^2}{\frac{1}{n_\mu^2} - \frac{1}{n_\nu^2}} \quad (\mu, \nu = 2 \text{ oder } 3)$$

oder also

$$\Delta n_\mu = \frac{1}{2} n_\mu^3 \frac{a_{\mu\nu}}{\frac{1}{n_\mu^2} - \frac{1}{n_\nu^2}} a_{\mu\nu}. \quad (80)$$

Der Faktor $a_{\mu\nu} / \left(\frac{1}{n_\mu^2} - \frac{1}{n_\nu^2} \right)$ stellt nach (79) eine sehr kleine Grösse dar. Es resultiert daraus, dass, bei gleicher Deformation, die Grösse Δn_μ der Formel (80) viel kleiner als die entsprechende Grösse Δn_1 der Formel (74) ist.

c) Die Figuren 34 bis einschliesslich 40 geben die Beugungsbilder eines Seignettesalzkrystalles bei verschiedenen Temperaturen und

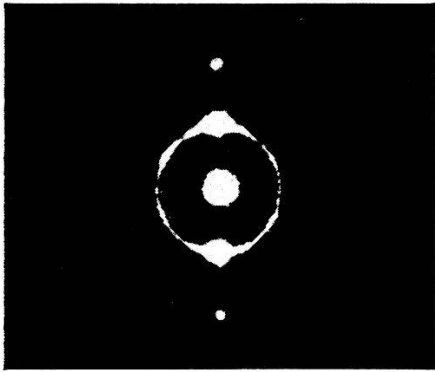


Fig. 34.
 $T = -50^{\circ} \text{C.}$

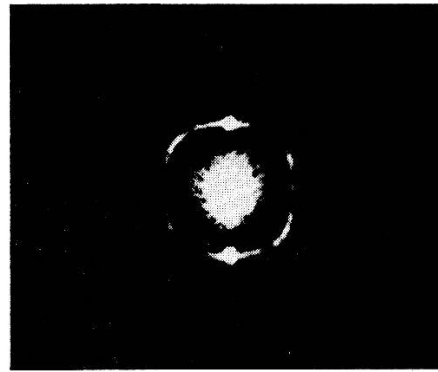


Fig. 35
 $T = -30^{\circ} \text{C.}$

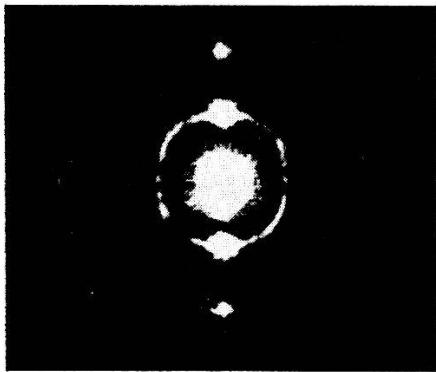


Fig. 36
 $T = -27,5^{\circ} \text{C.}$

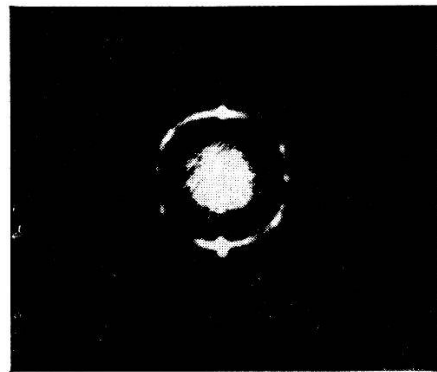


Fig. 37.
 $T = -20^{\circ} \text{C.}$

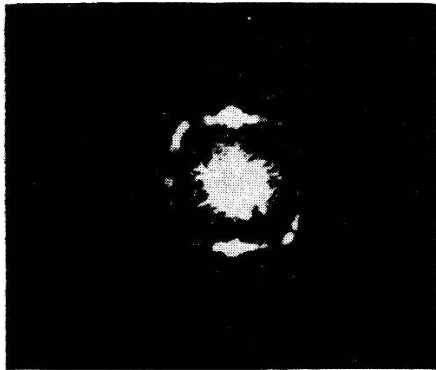


Fig. 38.
 $T = -16^{\circ} \text{C.}$

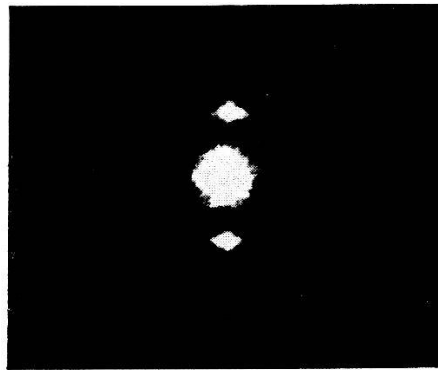


Fig. 39.
 $T = -10^{\circ} \text{C.}$

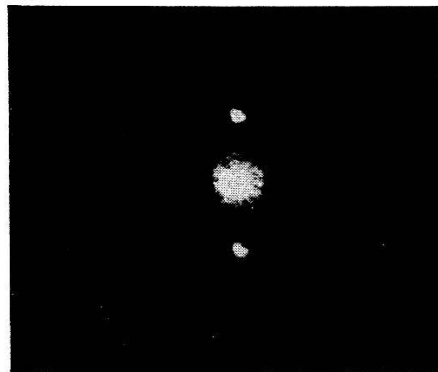


Fig. 40.
 $T = -7^{\circ} \text{C.}$

Durchstrahlung in Richtung der seignetteelektrischen a -Achse wieder. Wie ersichtlich, beobachtet man in der Nähe des unteren Curiepunktes bei steigender Temperatur immer unvollständigere Beugungsbilder. Zuerst verschwinden die Beugungspunkte mit den grössten Abständen von der die Symmetrieachse des Beugungsbildes bildenden Anregungsrichtung, bis nur noch ein schmaler Teil der Beugungsfigur übrigbleibt, der sich schliesslich auf Punkte in der Anregungsrichtung reduziert. Im Curiegebiet behält das Bild letztere Form bei. Beim Überschreiten des oberen Curiepunktes wiederholt sich der Vorgang in umgekehrter Richtung und bei noch höheren Temperaturen tritt wieder eine vollständige, der bei tieferen Temperaturen erhaltenen ähnliche Beugungsfigur auf.

Diese Erscheinung lässt sich etwa folgendermassen plausibel machen. Bekanntlich ändert sich die Struktur des Seignettesalzes beim Überschreiten der Curiepunkte, da der sonst rhombische Kristall im Curiegebiet monoklin wird. Entsprechend sollte die Auswertung der Beugungsfiguren im Curiegebiet eigentlich nicht nach den Formeln (3) bis (5) erfolgen, sondern es wäre vielmehr die Formfrequenzfläche für den monoklinen Kristall auszurechnen. Hierbei ist zu beachten, dass dem von VOIGT³³⁾ angegebenen Schema der elastischen Konstanten eines monoklinen Kristalls die allgemein angenommene Konvention der Achsenbenennung zugrunde legt, während speziell für das Seignettesalz eine besondere Konvention getroffen worden ist (vgl. auch CADY³⁴⁾). Das Schema der elastischen Konstanten für das monokline Seignettesalz erhält man aus dem Voigt'schen durch eine Vertauschung der Indizes 1 und 3 sowie 4 und 6 zu:

$$\begin{array}{cccccc}
 c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & 0 & 0 \\
 c_{12} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & 0 & 0 \\
 c_{13} & c_{23} & c_{33} & c_{34} & 0 & 0 \\
 c_{14} & c_{24} & c_{34} & c_{44} & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55} & c_{56} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & c_{56} & c_{66}
 \end{array} \tag{81}$$

Mit diesem Schema haben wir die Gleichung der Formfrequenzfläche des monoklinen Seignettesalzes ausgerechnet und folgende, für die Auswertung der Beugungsfiguren im Curiegebiet gültigen Formeln der Achsenabschnitte abgeleitet:

Beobachtung parallel zur X-Achse:

$$K_{y_{1,2}}^2 = \varrho \omega^2 \frac{c_{22} + c_{44} \pm \sqrt{(c_{22} - c_{44})^2 + 4 c_{24}^2}}{2 (c_{22} c_{44} - c_{24}^2)}$$

$$K_{z_{1,2}}^2 = \varrho \omega^2 \frac{c_{33} + c_{44} \pm \sqrt{(c_{33} - c_{44})^2 + 4 c_{34}^2}}{2 (c_{33} c_{44} - c_{34}^2)}$$

Beobachtung parallel zur Y-Achse:

$$K_{x_1}^2 = \frac{\varrho \omega^2}{c_{11}}$$

$$K_{x_2}^2 = \varrho \omega^2 \frac{c_{55} + c_{66} - \sqrt{(c_{55} - c_{66})^2 + 4 c_{56}^2}}{2 (c_{55} c_{66} - c_{56}^2)}$$

$$K_{z_1}^2 = \varrho \omega^2 \frac{c_{33} + c_{44} - \sqrt{(c_{33} - c_{44})^2 + 4 c_{34}^2}}{2 (c_{33} c_{44} - c_{34}^2)}$$

$$K_{z_2}^2 = \frac{\varrho \omega^2}{c_{55}}$$

Beobachtung parallel zur Z-Achse:

$$K_{x_1}^2 = \frac{\varrho \omega^2}{c_{11}}$$

$$K_{x_2}^2 = \varrho \omega^2 \frac{c_{55} + c_{66} + \sqrt{(c_{55} - c_{66})^2 + 4 c_{56}^2}}{2 (c_{55} c_{66} - c_{56}^2)}$$

$$K_{y_1}^2 = \varrho \omega^2 \frac{c_{22} + c_{44} - \sqrt{(c_{22} - c_{44})^2 + 4 c_{24}^2}}{2 (c_{22} c_{44} - c_{24}^2)}$$

$$K_{y_2}^2 = \frac{\varrho \omega^2}{c_{66}}$$

Die Umwandlung an den Curiepunkten bewirkt also das Auftreten neuer elastischer Konstanten. Dabei ist der Einfluss der c_{56} -Konstante sicher nicht gross, weil die entsprechende Beugungsfigur keine merkliche Änderung aufweist. Weitaus wichtiger ist das Auftreten der Konstanten c_{i4} , welche die Druckwellen x_x , y_y und z_z mit der anomalen y_z -Welle koppeln.

Es ist nun interessant, festzustellen, dass im Curiegebiet die von Longitudinalwellen hervorgerufene Beugungsfigur bei Durchstrahlung in der a -Richtung verschwindet, während die Beugungsfiguren bei Durchstrahlung in der b - und c -Richtung, sowohl ausserhalb wie auch innerhalb des Curiegebietes, vollständig auftreten.

Die von einer elastischen Welle hervorgerufene Brechungsindexänderung Δn wird von der Umwandlung des Kristalls in die monokline Form für in der b - oder c -Richtung einfallendes Licht *nicht*, für Durchstrahlung in der a -Richtung aber wohl beeinflusst.

Wird z. B. eine z_z -Welle durch den Kristall geschickt, so lautet die Gleichung des deformierten Indexellipsoides für das rhombische Seignettesalz

$$\left(\frac{1}{n_1^2} + p_{13} z_z\right) x_1^2 + \left(\frac{1}{n_2^2} + p_{23} z_z\right) x_2^2 + \left(\frac{1}{n_3^2} + p_{33} z_z\right) x_3^2 = 1 \quad (82)$$

und für das monokline Seignettesalz (das Schema der elasto-optischen Konstanten ist analog demjenigen der elastischen Konstanten (81)):

$$\left(\frac{1}{n_1^2} + p_{13} z_z\right) x_1^2 + \left(\frac{1}{n_2^2} + p_{23} z_z\right) x_2^2 + \left(\frac{1}{n_3^2} + p_{33} z_z\right) x_3^2 + (2p_{43} z_z) x_2 x_3 = 1 \quad (83)$$

Daraus folgt, dass für Licht einfallend in der x_2 -Richtung die „rhombische“ Schnittellipse durch die Gleichung

$$\left(\frac{1}{n_1^2} + p_{13} z_z\right) x_1^2 + \left(\frac{1}{n_3^2} + p_{33} z_z\right) x_3^2 = 1,$$

und die „monokline“ Schnittellipse ebenso durch

$$\left(\frac{1}{n_1^2} + p_{13} z_z\right) x_1^2 + \left(\frac{1}{n_3^2} + p_{33} z_z\right) x_3^2 = 1$$

dargestellt wird. Da die Konstanten p_{13} und p_{33} von der Umwandlung kaum beeinflusst werden dürften, sind die beiden Ellipsen gleich und die Beugung ändert sich nicht.

Für Licht einfallend in der x_1 -Richtung hingegen wird die Gleichung der „rhombischen“ Schnittellipse

$$\left(\frac{1}{n_2^2} + p_{23} z_z\right) x_2^2 + \left(\frac{1}{n_3^2} + p_{33} z_z\right) x_3^2 = 1$$

während die Gleichung der „monoklinen“ Schnittellipse lautet:

$$\left(\frac{1}{n_2^2} + p_{23} z_z\right) x_2^2 + \left(\frac{1}{n_3^2} + p_{33} z_z\right) x_3^2 + (2p_{43} z_z) x_2 x_3 = 1.$$

Es ist also offensichtlich, dass die Umwandlung des Kristalles in die monokline Form die Beugung des Lichtes in der a -Richtung beeinflusst. Wichtig ist das Auftreten in der Gleichung der Schnittellipse der elasto-optischen Konstante p_{43} , die mit der anomalen Deformation y_z in Zusammenhang steht.

Nun sind leider die Werte der elasto-optischen Konstanten p_{ik} , sowie ihres Verhaltens als Funktion der Temperatur im Curiegebiet, völlig unbekannt. Es besteht eine Möglichkeit, dass die Temperaturabhängigkeit der Konstanten p_{ik} für das Verhalten der Beugungsfigur bei Durchstrahlung in der a -Achse verantwortlich gemacht werden können. Diese Vermutung können wir aber, auf Grund der Unkenntnis der p_{ik} , weder beweisen noch kontrollieren.

Herrn Prof. Dr. P. SCHERRER, unter dessen Leitung diese Arbeit entstanden ist, möchte ich an dieser Stelle für sein förderndes Interesse meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Weiter gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. L. BERGMANN (Wetzlar), dessen viele briefliche Ratschläge für die Ausführung der Versuche eine grosse Hilfe bedeuteten.

Literatur.

- 1) Ein zusammenfassender Artikel über die Seignettelektrizität von H. BAUMGARTNER, F. JONA und W. KAENZIG ist im Bd. 23 (1950) der „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften“ erschienen.
- 2) W. LUEDY, H.P.A. XV, 527 (1942).
- 3) B. ZWICKER, H.P.A. XIX, 523 (1946).
- 4) W. P. MASON, Phys. Rev. 55, 775 (1939).
- 5) W. P. MASON, Phys. Rev. 58, 744 (1940).
- 6) W. P. MASON, Piezoelectric crystals and their application to ultrasonics; D. Van Nostrand Co., New-York 1950, S. 129—133.
- 7) D. REVERDIN, Diplomarbeit E.T.H., Zürich (1946), unveröffentlicht.
- 8) C. SCHAEFER und L. BERGMANN, Sitz. Ber. Berl. Akad. (1935).
- 9) F. JONA, H.P.A. XXII, 397 (1949).
- 10) E. FUES und H. LUDLOFF, Sitz. Ber. Berl. Akad. (1935).
- 11) H. MÜLLER, Phys. Rev. 52 (2), 223 (1937).
- 12) O. NOMOTO, Proc. Phys. Math. Soc. Japan. 25, 240 (1943).
- 13) C. SCHAEFER, L. BERGMANN und H. J. GOELICH, Glastechn. Berichte 15, 447 (1937).
- 14) MARINESCO, Propriétés des ultrasons, Act. Sc. et Ind. 522, Herman, Paris.
- 15) L. BERGMANN, Briefl. Mitteilung.
- 16) W. BANTLE, H.P.A. XV, 373 (1942).
- 17) G. BUSCH, H.P.A. VI, 315 (1933).
- 18) H. B. HUNTINGTON, Phys. Rev. 72, 321 (1947).
- 19) J. VALASEK, Phys. Rev. 20, 639 (1922).
- 20) I. VIGNESS, Phys. Rev. 48, 198 (1935).
- 21) J. HABLÜTZEL, H.P.A., VIII, 498 (1935).
- 22) W. J. PRICE, Phys. Rev. 75 (2), 946 (1949).
- 23) W. VOIGT, Pogg. Annalen 49, 719 (1893).
- 24) W. P. MASON, Phys. Rev. 70, 529 (1946).
- 25) A. R. UBBEHLODE und I. WOODWARD, Proc. Roy. Soc. 188, 358 (1947).
- 26) H. MÄHLY, Dissertation ETH. Zürich 1949.
- 27) H. MÄHLY, Persönliche Mitteilung.
- 28) H. JAFFE, zitiert von ZWICKER (a. a. O.).
- 29) F. POCKELS, Lehrbuch der Kristalloptik, Leipzig 1906.
- 30) BRILLOUIN, La diffraction de la lumière par des ultrasons. Act. Sci. et Ind. 1933, Herman, Paris.
- 31) C. V. RAMAN und N. NATH N. S., Proc. Ind. Acad. Sci. 2, 406 (1935).
- 32) R. EXTERMANN und G. WANNIER, H.P.A. 9, 337, 520 (1936).
- 33) W. VOIGT, Lehrbuch der Kristalphysik, Leipzig 1928, S. 585.
- 34) W. G. CADY, Piezoelectricity, Mc GRAW-HILL, London 1946, S. 637.