# Dynamische Messungen an KH2PO4- und NH4H2PO4-Kristallen

Autor(en): Bantle, W. / Matthias, B. / Scherrer, P.

Objekttyp: Article

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band (Jahr): 18 (1945)

Heft V

PDF erstellt am: 22.07.2024

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-111613

#### 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.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek* ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

### http://www.e-periodica.ch

## Dynamische Messungen an $KH_2PO_4$ - und $NH_4H_2PO_4$ -Kristallen

von W. Bantle, B. Matthias, P. Scherrer.

(30. IV. 1945)

Zusammenfassung. Mittels einer sehr einfachen, rein elektrischen Messmethode werden die Piezomoduln und andere, für die piezoelektrische Resonanz charakteristische Grössen an  $\rm KH_2PO_4$ - und  $\rm NH_4H_2PO_4$ -Kristallen gemessen. Bei einem maximalen Fehler von 2% werden diese Konstanten im Temperaturgebiet zwischen  $-70^{\circ}$  und  $+30^{\circ}$  C bestimmt. Das zur Messung der Piezomoduln angewandte Verfahren hat den grossen Vorteil schon an relativ kleinen Kristallplättchen mit guter Messgenauigkeit verwendet werden zu können, da die Piezomodulmessung zurückgeführt wird auf eine DK-Messung und zwei Frequenzmessungen.

#### 1. Problemstellung.

Kristalle des primären Kaliumphosphats (KH2PO4) sind dielektrisch und piezoelektrisch interessant, weil sie bei Abkühlung unter 123° K in Richtung der kristallographischen c-Achse seignetteelektrisch werden, d. h. analog zu Seignettesalz-Kristallen bei Zimmertemperatur eine spontane elektrische Polarisation aufweisen. Während unterhalb ca. 55° K diese spontane Polarisation im Kristall "eingefroren" ist und durch ein äusseres, elektrisches Feld nicht umgeklappt werden kann (Pyroelektrizität), lässt sie sich im Temperaturintervall von 55° K bis 123° K leicht sowohl durch ein elektrisches Feld als auch durch eine geeignet orientierte Schubkraft von der + c-Richtung in die - c-Richtung einstellen. Diese Beweglichkeit einer grossen spontanen Polarisation hat natürlich eine anomal hohe Dielektrizitätskonstante  $(DK = \varepsilon_c)$  und einen anomal hohen Piezomodul  $(d_{36})$  zur Folge. In diesem Temperaturgebiet ist der Kristall seignette-elektrisch. Oberhalb der Curietemperatur  $\Theta = 123^{\circ}$  K fallen sowohl die DK  $\varepsilon_{c}$  als auch der Piezomodul  $d_{36}$  hyperbolisch mit der Temperatur auf kleinere Werte.

Der Hauptzweck dieser Arbeit bestand in der Entwicklung einer einfachen Messmethode für Piezomoduln sowie der Messung der Piezomoduln  $d_{36}$  der Kristalle KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> und NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> von  $-70^{\circ}$ C bis + 30°C.

Der Temperaturverlauf des Piezomoduls  $d_{36}$  von  $KH_2PO_4$  ist zwar früher schon bestimmt worden<sup>1</sup>)<sup>2</sup>)<sup>3</sup>). Diese Substanz diente uns im wesentlichen auch nur als Eich- und Kontrollsubstanz. Immerhin liefert unsere Methode wesentlich genauere Resultate in der Gegend der Zimmertemperatur als die früheren Messungen mit Ausnahme der Methode von SPITZER<sup>4</sup>), welcher aber nur bei + 20° C gemessen hat.

An  $NH_4H_2PO_4$  wurde der Piezomodul bisher erst bei  $+20^{\circ}$  C gemessen<sup>4</sup>). Diese Substanz besitzt bei Zimmertemperatur den höchsten bisher gemessenen Piezomodul (ausser Seignettesalz und seine Isomorphe).

Ein Nebenzweck dieser Arbeit war die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Grössen des piezoelektrischen Ersatzschemas, wie Parallelkapazität, Seriekapazität, Induktivität, Verlustwiderstand resp. Güte und Temperaturkoeffizient der Resonanzfrequenz. Diese Daten sind interessant, weil die beiden untersuchten Kristallsorten bereits in der Technik zur Herstellung elektrischer Bandfilter verwendet werden<sup>5</sup>).

Legt man an ein piezoelektrisches Kristallpräparat (z. B. eine Platte) ein elektrisches Wechselfeld der Frequenz  $\omega$ , so wird die Platte dadurch zu mechanischen Schwingungen angeregt. In bezug auf solche piezoelektrische Schwingungen kann man ein Kristallpräparat auf zwei verschiedene Arten charakterisieren: Vom *physikalischen* Standpunkt aus beschreibt man den Kristall durch die Angabe folgender Grössen:

> Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$ Piezomodul dElastizitätsmodul EDichte  $\varrho$ Dämpfungskonstante  $\vartheta$

Vom Standpunkt des *Elektrotechnikers* beschreibt man das Verhalten des schwingenden Kristallpräparats besser durch ein elektrisches Ersatzschema nach Fig. 1.

Dieses Ersatzschema<sup>6</sup>)<sup>7</sup>) ist ein sehr bequemes und anschauliches Mittel, um sofort einzusehen, dass ein Kristall bei der Resonanzfrequenz

$$\omega_R = \frac{1}{\sqrt{L \cdot C_s}}$$

einen minimalen Widerstand (nur noch den ohmschen) aufweist und bei der sog. Antiresonanzfrequenz

$$\omega_{A} = \frac{1}{\sqrt{L\frac{C_{s} \cdot C_{p}}{C_{s} + C_{p}}}}$$

einen maximalen Widerstand besitzt. Überdies lässt sich an Hand des Ersatzschemas z. B. sofort überblicken, welchen Einfluss auf Resonanz und Antiresonanz eine dem Kristall parallel geschaltete Zusatzkapazität hat usf.

Die drei wesentlichen Grössen L,  $C_s$  und  $C_p$  des Ersatzschemas müssen natürlich so aus den physikalischen Daten abgeleitet werden, dass das Ersatzschema die Eigenschaften des Kristalls möglichst weitgehend wiederzugeben vermag. Man wählt dazu die folgenden drei Bedingungen:

a) Die Kapazität  $C_{p}$  des Ersatzschemas ist gegeben durch die statische Kapazität des Kristalls.

b) Die Resonanzfrequenz des Kristalls und des Ersatzschemas müssen übereinstimmen.

c) Der Frequenzabstand Resonanz-Antiresonanz soll identisch sein bei Kristall und Ersatzschema.



Trotz den grossen Vorteilen des Ersatzschemas dürfen wir nicht vergessen, dass das Ersatzschema nur in diesen drei Punkten exakt mit dem Kristall übereinstimmt. Zum Beispiel gibt das Ersatzschema immer nur eine einzige Resonanzfrequenz wieder, während der Kristall unendlich viele Oberwellen hat. Auch der Verlauf des Stromes durch das Ersatzschema in Funktion der Frequenz stimmt nicht genau mit dem Strom durch den Kristall überein.

Die uns interessierenden Kristalle  $\rm KH_2PO_4$  und  $\rm NH_4H_2PO_4$ kristallisieren tetragonal hemiedrisch (Gitterstruktur: West<sup>8</sup>)). Um sie dielektrisch und piezoelektrisch zu kennen, genügt deshalb die Angabe von  $\varepsilon_c$  und  $\varepsilon_a$  resp.  $d_{14}$  und  $d_{36}$ . Da aber KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> nur in Richtung der c-Achse seignette-elektrisch wird, beschränkten wir uns vorläufig auf die beiden Grössen, die mit dem Feld in der c-Richtung zusammenhängen, nämlich  $\varepsilon_c$  und  $d_{36}$ .

#### 2. Messmethoden.

Der Piezomodul  $d_{36}$  von  $\mathrm{KH_2PO_4}$  wurde bereits früher in Funktion der Temperatur aus dem direkten<sup>2</sup>) und dem inversen Piezoeffekt<sup>3</sup>) bestimmt. Beide Methoden arbeiten mit sehr guter Genauigkeit für hohe Werte des Piezomoduls, werden aber in der Gegend der Zimmertemperatur, wo die Piezomoduln nicht mehr sehr gross sind, ziemlich ungenau. Für dieses Temperaturgebiet wäre im Prinzip noch die gebräuchliche Elektrometermethode mit grosser Messgenauigkeit anwendbar, wenn der Kristall nicht eine bereits störende Leitfähigkeit (Grössenordnung 10<sup>-11</sup> Ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) aufweisen würde.

Alle statischen Methoden sind somit unbefriedigend. Aus diesem Grunde suchten wir eine dynamische Methode. Ihr Vorteil besteht darin, dass die Messung des Piezomoduls zurückgeführt wird auf eine *DK*-Messung und zwei Frequenzmessungen und weitgehend unabhängig ist von der Leitfähigkeit des Kristalls. Ein kleiner Nachteil unserer Methode, nämlich die Tatsache, dass sie nicht ohne weiteres absolute Werte liefert, ist für uns ohne Belang, da bei Zimmertemperatur an bereits bekannte  $d_{36}$ -Werte angeschlossen werden konnte. Überdies genügt die Kenntnis eines einzigen Wertes, um daran anschliessend neue Kristalle absolut bestimmen zu können.

Die Gleichungen für den Piezoeffekt schreiben sich bekanntlich (ohne Indizes):

$$P = d \cdot X + \varkappa \cdot E \tag{1}$$

$$x = s \cdot X + d \cdot E \tag{2}$$

 $P = ext{elektrische Polarisation}$   $X = ext{mechanischer Druck}$   $E = ext{elektrische Feldstärke}$   $x = ext{spezifische Verlängerung}$   $d = ext{Piezomodul}$   $\kappa = rac{\varepsilon - 1}{4\pi} = ext{dielektrische Suszeptibilität}$  $s = ext{elastische Konstante.}$ 

Daraus berechnet sich leicht der Strom durch einen transversal schwingenden Kristall in Funktion der Frequenz und man stellt dabei fest, dass der Strom bei der sog. Resonanzfrequenz  $\nu_R$ unendlich gross wird (Verluste vernachlässigt) und gleich Null wird bei der etwas höher liegenden Antiresonanzfrequenz  $\nu_A$ <sup>9</sup>). Diese Frequenz  $\nu_A$  ist gegeben durch

$$\frac{\operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{2}\frac{v_{A}}{v_{R}}\right)}{\frac{\pi}{2}\cdot\frac{v_{A}}{v_{R}}} = 1 - \frac{s\cdot\varepsilon}{4\pi\,a^{2}}$$

Dynamische Messungen an KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>- und NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Kristallen.

und wird nach der Entwicklung des tg in der Nähe von $\frac{\pi}{2}$  zu

$$\frac{\nu_A^2 - \nu_R^2}{\nu_R^2} = \frac{32 \cdot d^2}{\pi \cdot \varepsilon \cdot s}.$$

Da  $v_A - v_R = \Delta v$  klein ist gegen  $v_R$ , kann man die obige Gleichung vereinfachen zu

$$\frac{2(v_A - v_R)}{v_R} = \frac{32 \cdot d^2}{\pi \cdot \varepsilon \cdot s}$$
$$\frac{\Delta v}{v_R} = \frac{16}{\pi} \frac{d^2}{\varepsilon \cdot s}.$$
(3)

oder

Eine Messung von  $v_A$ ,  $v_R$  und  $\varepsilon$  bietet nun keinerlei Schwierigkeiten, aber die in Frage kommenden elastischen Konstanten  $s_{ik}$  für  $KH_2PO_4$  und  $NH_4H_2PO_4$  sind noch unbekannt. Die Elastizitätskonstanten hängen jedoch mit der Resonanzfrequenz zusammen durch die Gleichung

$$u_R = \frac{a}{2l} \frac{1}{\sqrt{s \cdot \varrho}}$$
 $\varrho = \text{Dichte} \quad l = \text{Länge} \quad s = \text{Elast. konst} = f(s_{ik}).$ 

Die Konstante a wird gleich 1 für einen stabförmig geschnittenen Kristall, für plattenförmige Kristalle hängt sie aber ziemlich kompliziert sowohl vom Verhältnis Länge/Breite als auch von der Schwingungsform ab. Aus diesem Grunde liefert diese Methode nur relative Messresultate, die sich berechnen aus

$$d^{2} = \frac{\pi}{16} \frac{\Delta v}{v_{R}} \cdot \varepsilon \cdot s = \frac{\pi \cdot a^{2}}{64 \cdot \varrho} \frac{\Delta v}{v_{R}} \cdot \frac{\varepsilon}{(l \cdot v_{R})^{2}} \text{ oder mit } G = \frac{\pi a^{2}}{64}$$

$$d^{2}_{36} = \frac{G}{\varrho} \cdot \frac{\Delta v}{v_{R}} \cdot \frac{\varepsilon_{c}}{(l \cdot v_{R})^{2}} = \frac{G}{\varrho \cdot l^{2}} \cdot \frac{\Delta v}{v_{R}^{3}} \cdot \varepsilon_{c}.$$
(4)

Da wir uns vorläufig nur für die grossen Piezomoduln  $d_{36}$  interessierten, mussten wir die Platten nach Fig. 2 aus den Kristallen herausschneiden. Das elektrische Feld wurde parallel zur *c*-Achse angelegt und  $\varepsilon_c$  bestimmt, sowie die Resonanz- und Antiresonanzfrequenz der Platte, welche transversale Schubschwingungen ausführte. Da bei Schubschwingungen nur der Mittelpunkt in Ruhe bleibt, wurde die Kristallplatte dort durch zwei silberne Stifte gehalten, welche so zugespitzt waren, dass sie nur ca. 1 mm<sup>2</sup> Berüh-

rungsfläche mit dem Kristall hatten. Die Stromzuführung geschah durch dieselben Stifte.

Um die Temperatur des Kristalls variieren zu können, war der Halter in einem Kupfergefäss montiert, der sich seinerseits in einem Temperaturbad befand.

Die Messung der DK geschah mit Hilfe einer Kapazitätsmessbrücke bei einer Frequenz von 10<sup>3</sup> Hertz. Diese Frequenz wurde gewählt, weil bei tieferen Frequenzen ein störender Einfluss von Raumladungserscheinungen zu befürchten ist, während man mit höheren Frequenzen bereits in das Gebiet der piezoelektrischen Resonanzen gerät und dann eventuell nicht mehr die DK des freien, unverspannten Kristalls misst.



Fig. 2. Schnitt der Platte aus einem Kristall.

Zur Messung der Eigenfrequenz der Kristallplatten diente die Schaltung nach Fig. 3. Der Kristall K wurde durch einen Generator  $G_1$ , welcher möglichst verzerrungsfreie Hochfrequenzspannung der Grössenordnung 10<sup>5</sup> Hertz lieferte, zu Schwingungen angeregt. Die Widerstände  $R_1 = 50$  Ohm und  $R_2 = 50$  Ohm dienten der Entkopplung des Kristalls von Generator  $G_1$  resp. vom Breitbandverstärker  $V_1$  und den Schaltelementen. Der Nachweis der Resonanz resp. Antiresonanz geschah durch den Philips-Kathodenstrahloszillographen  $KO_1$ .

Die genaue Messung des Frequenzabstandes  $\nu_A - \nu_R$  kann nicht direkt mit dem Generator  $G_1$  geschehen, da  $\frac{\Delta \nu}{\nu_R}$  für KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> nur ca. 5% beträgt. Bei einer Resonanzfrequenz von 10<sup>5</sup> Hertz würde dies nämlich bei einer Messgenauigkeit von 2% für  $\Delta \nu$  eine Ablesegenauigkeit von 10 Hertz oder  $0,1^{\circ}/_{00}$  verlangen.

Diese Messgenauigkeit lässt sich nur erreichen, indem man die Frequenzdifferenz nicht direkt auf dem Hochfrequenz-Generator abliest, sondern auf einem Tonfrequenzgenerator. Dies geschah folgendermassen: Die z. B. 10<sup>5</sup> Hertz betragende Resonanzfrequenz wurde auf dem Generator  $G_1$  mit Hilfe des Oszillographen  $KO_1$  eingestellt. Auf dem Generator  $G_2$  wurde dann die Frequenz 99950 Hertz eingestellt und diese Frequenz durch den Tongenerator und den Verstärker  $V_3$  mit 50 Hertz moduliert. Das Seitenband 99950 + 50 = 10<sup>5</sup> wird dann auf die Vertikalablenkplatten des Kathodenstrahloszillographen  $KO_2$  gegeben. Da auf den Horizontalablenkplatten von  $KO_2$  die 10<sup>5</sup> Hertz von  $G_1$  angeschlossen sind, würde auf dessen Schirm als Überlagerungsfigur eine



#### Messchaltung.

Ellipse entstehen, wenn nicht auch noch die Grundfrequenz von  $G_1$ und das andere Seitenband vorhanden wären. So erhalten wir eine Ellipse mit einem Untergrund, wie die als Fig. 4 wiedergegebene Photo zeigt.

Nun wird mit  $G_1$  und  $KO_1$  die Antiresonanz des Kristalls eingestellt, die z. B. bei 100500 Hertz liege. Die Ellipse auf  $KO_2$  ist nun verschwunden, kann aber wieder eingestellt werden, durch Änderung der Tonsummereinstellung von 50 auf 550 Hertz. Auf diese Weise lässt sich der Abstand Antiresonanz-Resonanz = 550 – 50 = 500 Hertz sehr genau messen und überdies lässt sich die Resonanzfrequenz selber (ausser eines einzigen Anschlusspunktes) auch

am Tonsummer (kHz-Einstellung) ablesen, da der Vergleichsgenerator für eine ganze Messreihe unverändert gelassen wurde.

Um bei allen Messungen denselben Faktor a resp. G in Gleichung (4) zu haben, wurden nur quadratische Platten (Länge/ Breite = 1) gemessen und überdies wurden die endgültigen Messungen an geometrisch genau identischen Kristallplatten vorgenommen. Die Dimensionen waren  $a \times a \times c = 1,46 \times 1,46 \times 0,09$  cm<sup>3</sup>.

Da bei einer bestimmten Temperatur sowohl die Frequenzen als auch die DK gemessen werden mussten, konnte der Kristall einfach auf die DK-Messbrücke umgeschaltet werden (Fig. 3).





Die Grössen des Ersatzschemas lassen sich alle aus diesen beiden Messungen berechnen mit Ausnahme des Widerstands R. Um diesen zu bestimmen, mussten wir den Kristall ersetzen durch einen ohmschen Widerstand  $R_3$  in Fig. 3 und diesen so lange einregulieren, bis er gleich viel Strom durchliess wie der Kristall bei der Resonanzfrequenz. Der so gefundene Widerstand  $R_3$  stimmt dann überein mit dem Widerstand R des Ersatzschemas.

Als Rohmaterial für die Kristallplatten kamen nur vollständig klare und fehlerfreie, selbstgezüchtete Kristallexemplare in Frage.

#### 3. Messresultate.

In Fig. 5 ist der von uns gemessene Verlauf der  $DK \ \varepsilon_c$  von  $\rm KH_2PO_4$  und  $\rm NH_4H_2PO_4$  in Funktion der Temperatur aufgetragen. Ein Vergleich mit den früheren Messungen von BUSCH<sup>10</sup>) zeigt, bis auf Abweichungen, im Absolutbetrag denselben Temperaturverlauf. Oberhalb + 30° C zeigt  $\rm KH_2PO_4$  schon eine so grosse Leitfähigkeit, dass dort keine genaue DK mehr angegeben werden kann.



Der Temperaturgang der Resonanz- und Antiresonanzfrequenz von  $\mathrm{KH_2PO_4}$  ist aus Fig. 6 ersichtlich und verläuft im Prinzip analog zu demjenigen von Seignettesalz<sup>11</sup>)<sup>12</sup>): Oberhalb des oberen Curiepunkts durchläuft die Resonanzfrequenz ein Maximum (bei Seignettesalz wegen Schmelzpunkt nicht erreichbar) und bei der Curietemperatur ein scharfes Minimum. Diese Analogie zwischen Seignettesalz und  $\mathrm{KH_2PO_4}$  wurde bereits von Lüdur<sup>12</sup>) beobachtet und von MATTHIAS<sup>13</sup>) als analog zum sog.  $\Delta E$ -Effekt (E = Elastizitätsmodul) bei den Ferromagnetika erkannt; ein gewisser Unterschied besteht nur darin, dass bei den Seignetteelektrika die Temperatur und der absolute Betrag des Maximalwertes stark abhängig sind von den äusseren Schaltanordnungen (Luftspalteffekt).

Für  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  interessierte uns dieses Frequenzmaximum nicht mehr da es bereits früher untersucht worden  $(\text{ist}^{12})^{14})^{15}$ ). Qualitative Untersuchungen mit flüssiger Luft zeigten immerhin, dass der von uns bei – 73°C gemessene Wert der Resonanzfrequenz bereits den Maximalwert darstellt (Fig. 6).



Resonanz und Antiresonanz von KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

Interessanterweise fanden wir auch bei  $NH_4H_2PO_4$  ein ähnliches Verhalten (Fig. 7) und zwar liegt hier das Maximum sogar







noch bei einer höheren Temperatur als bei  $\rm KH_2PO_4$  nämlich bei  $-55^{\circ}C$ . Der Zusammenhang dieses Maximums bei  $\rm NH_4H_2PO_4$  mit der bei  $-118^{\circ}C$  eintretenden Umwandlung (welche zur Zersplitterung aller  $\rm NH_4H_2PO_4$ -Kristalle führt<sup>10</sup>)) resp. mit einer eventuellen Curietemperatur soll später diskutiert werden.

Die Bestimmung der Moduln  $d_{36}$  geschah mit Hilfe der Gleichung (4). Die geometrische Konstante G muss, wie bereits erwähnt, durch Anschluss an einen bereits bekannten Wert für  $d_{36}$  gefunden werden. Der genaueste Wert für  $d_{36}$  von KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> bei Zimmertemperatur dürfte derjenige von SPITZER<sup>4</sup>) sein ( $d_{36} = 62,8 \ 10^{-8} \ cgs$ ). Daraus berechnet sich G für KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> aus  $\varrho = 2,338$ ;  $l = 1,46 \ cm$ ;  $\Delta \nu = 325 \ Hz$ ;  $\nu_R = 71325 \ Hz$ ;  $\varepsilon_c = 22,15 \ zu \ G_K = 0,0990_5$ . Mit Hilfe dieser Zahl und unserem gemessenen Temperaturverlauf der DK (Fig. 5) und dem Temperaturverlauf der Resonanz- und Antiresonanzfrequenz (Fig. 6) lässt sich nun  $d_{36}$  von KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> in Funk-



tion der Temperatur berechnen. In Fig. 8 ist das Resultat eingezeichnet. Unsere Messungen stimmen mit den früheren Messungen  $^{1})^{2})^{3}$  innerhalb der Messgenauigkeiten überein, sind aber wesentlich genauer (ca. 2%), da bei den früheren Messungen das Hauptgewicht auf dem Temperaturverlauf bei tieferen Temperaturen lag.

Für den Piezomodul  $d_{36}$  von  $NH_4H_2PO_4$  liegen bisher einzig zwei Messresultate von SPITZER<sup>4</sup>) bei Zimmertemperatur vor nämlich 135,9 10<sup>-8</sup> cgs und 137,5 10<sup>-8</sup> cgs: Mittelwert: 136,7 10<sup>-8</sup> cgs.

Unsere Messungen an dieser Substanz (Fig. 5 und 7) würden uns im Prinzip erlauben mit Hilfe der an  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  bestimmten und natürlich auch für  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  gültigen Geometriekonstanten  $G_K$  den Temperaturverlauf von  $d_{36}$  zu berechnen. Statt dessen legten wir



unserer Auswertung wieder den Wert von SPITZER bei Zimmertemperatur zugrunde und bestimmten nochmals G. Wir erhielten  $G_N = 0,1016$ , d. h. einen um 2,6% höheren Wert als für  $G_K$ . Für die



 $\begin{array}{c} \mbox{Relativer Frequenzabstand Resonanz-Antiresonanz.} \\ \bullet - \bullet - \bullet \ \mbox{KH}_2 \mbox{PO}_4 \quad \ \ \circ - \circ \ \mbox{NH}_4 \mbox{H}_2 \mbox{PO}_4. \end{array}$ 

Piezomoduln bedeutet dies eine Übereinstimmung unseres Wertes mit dem mittleren Spitzer'schen Wert auf 1,3%, wobei zu berücksichtigen ist, dass bereits die beiden Werte von Spitzer um 1,18% voneinander abweichen. (Aus dieser Übereinstimmung ergibt sich auch, dass unsere DK-Werte für  $\rm KH_2PO_4$  und  $\rm NH_4H_2PO_4$  relativ zueinander auf mindestens 2,6% genau gemessen sind.)

Untersucht man welcher Grösse in Gleichung (4) es zuzuschreiben ist, dass der Piezomodul  $d_{36}$  von  $NH_4H_2PO_4$  rund doppelt so gross ist wie derjenige von  $KH_2PO_4$ , so findet man, dass der wesentlich grössere Abstand Resonanz-Antiresonanz dafür verantwortlich ist. Zur Veranschaulichung dieser auffallenden Tatsache haben wir in Fig. 9 die entsprechenden Kurven zusammengestellt.



 $\bullet - \bullet - \bullet \operatorname{KH}_2\operatorname{PO}_4 \quad \circ - \circ - \circ \operatorname{NH}_4\operatorname{H}_2\operatorname{PO}_4.$ 

Solch grosse Resonanz-Antiresonanz-Abstände sind technisch interessant für die Herstellung von Breitband-Kristallfiltern<sup>5</sup>). Das Verhältnis  $\frac{\Delta \nu}{\nu_R}$  (Fig. 10) ist massgebend für die maximale relative Durchlassbreite reiner Kristallfilter.

Wichtig für solche Kristallfilter sind auch die Grössen des Ersatzschemas:

$$C_s = \frac{8 \cdot d^2}{\pi^2 \cdot s} \frac{BL}{D} \frac{1}{9 \cdot 10^{11}} = k_C \cdot \frac{BL}{D} \text{ Farad}$$
$$L = \frac{\varrho \cdot s^2}{8 \cdot a^2} \frac{LD}{B} \cdot 9 \cdot 10^{11} = k_L \cdot \frac{LD}{B} \text{ Henry}$$

L = Länge des Kristalls B = Breite des Kristalls D = Dicke des Kristalls und hauptsächlich die sog. Güte  $Q = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{L}{C_s}}$ . In Fig. 11, 12 und 13 sind diese Grössen in ihrer Temperaturabhängigkeit dargestellt. Für Q ist dabei zu bemerken, dass es ver-



Koeffizient der Selbstinduktion- $\bullet - \bullet - \bullet \operatorname{KH}_2\operatorname{PO}_4 \circ - \circ \operatorname{NH}_4\operatorname{H}_2\operatorname{PO}_4.$ 

schiedene Faktoren gibt, die die Güte reduzieren, wie z. B. Schallabstrahlung durch die Halterung und die umgebende Luft, zusätz-



liche Dämpfung durch die im Vakuum aufgedampfte Goldelektrode, nicht genau zentrale Halterung der Platte. Der Einfluss all dieser Faktoren konnte von uns nicht genauer untersucht werden und die angegebene Güte stellt somit sicher nicht die maximal erreichbare dar.

Zum Schluss sei noch der Temperaturkoeffizient  $\frac{1}{\nu} \cdot \frac{\partial \nu}{\partial T}$  der Resonanzfrequenz der beiden untersuchten Kristallsorten angegeben (Fig. 14). Am interessantesten sind natürlich Null-Temperaturkoeffizienten, wie man sie bekanntlich bei Quarz durch geeignete



•••••  $\mathrm{KH}_{2}\mathrm{PO}_{4}$  ••••  $\mathrm{NH}_{4}\mathrm{H}_{2}\mathrm{PO}_{4}$ .

Schnittrichtungen erreichen kann. Unsere Kristalle besitzen zwar auch Nulltemperaturkoeffizienten, aber leider nicht bei Zimmertemperatur. Die Nulltemperaturkoeffizienten lassen sich durch vorgeschaltete Kapazitäten zwar verschieben, aber nur gegen noch tiefere Temperaturen. Legt man grossen Wert auf einen Nulltemperaturkoeffizienten bei Zimmertemperatur, so muss man statt der hier untersuchten Substanzen  $KD_2PO_4$ -Kristalle verwenden<sup>16</sup>).

Physikalisches Institut der E.T.H.

#### Literaturverzeichnis.

- <sup>1</sup>) LÜDI, Zschr. für Physik, 1939, 113, 302.
- <sup>2</sup>) BANTLE und CAFLISCH, HPA., 1943, XVI, 235.
- <sup>3</sup>) VON ARX und BANTLE, HPA., 1944, XVII, 298.
- <sup>4</sup>) SPITZER, Diss. Göttingen, 1938.
- <sup>5</sup>) BANTLE, MATTHIAS, SCHERRER, Schweiz. Archiv 1945, 11, 161. MATTHIAS und SCHERRER, HPA., 1943, XVI, 432.

<sup>6</sup>) CADY, Proc. Inst. Radio Engrs NY, 1922, 10, 83.

7) VAN DYKE, Proc. Inst. Radio Engrs NY, 1928, 16, 742.

<sup>8</sup>) WEST, Zschr. Krist. 1930, 74, 306.

<sup>9</sup>) MÜLLER, Phys. Rev. 1940, 57, 829.

<sup>10</sup>) BUSCH, HPA., 1938, XI, 269.

<sup>11</sup>) MASON, Phys. Rev. 1939, 55, 775.

<sup>12</sup>) LÜDI, HPA., 1942, XV, 528.

<sup>13</sup>) MATTHIAS, HPA., 1943, XVI, 99.

<sup>14</sup>) BANTLE, HPA., 1943, XVI, 207.

<sup>15</sup>) Mähly, Diplomarbeit ETH., 1944.

<sup>16</sup>) BANTLE, HPA., 1945, XVIII, 245.