

Ist die seignette-elektrische 120 C-Umwandlung von Bariumtitanat erster oder zweiter Art?

Autor(en): **Känzig, W. / Maikoff, N.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **24 (1951)**

Heft IV

PDF erstellt am: **18.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-112220>

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.

Ist die seignette-elektrische 120° C-Umwandlung von Bariumtitanat erster oder zweiter Art?

W. Känzig und N. Maikoff, Physikalisches Institut der ETH., Zürich.

(24. V. 51.)

Summary: The phenomenological theory of Devonshire predicts that the ferroelectric 120° C-transition of BaTiO₃ is of the first kind. In order to prove this theory the effect of a biasing field on the dielectric constant of single-domain-crystals has been investigated in the temperature-range from 20° C up to 180° C. The experimental results confirm the theory. The 120° C-transition appears to be an adiabatic transition of the first kind.

I. Einleitung.

Die Umwandlungen der Seignette-Elektrika KH₂PO₄ und Seignettesalz von der unpolarisierten in die spontan polarisierte Phase sind thermodynamische Umwandlungen zweiter Art¹⁾²⁾.

Über die Umwandlung des seignette-elektrischen BaTiO₃ von der unpolarisierten (kubischen) in die spontan polarisierte (tetragonale) Phase scheint noch Unklarheit zu herrschen:

Nach FORSBERGH³⁾, MERZ⁴⁾ und TISZA⁵⁾ soll es sich um eine *Umwandlung zweiter Art* handeln, während die phänomenologische Theorie von DEVONSHIRE⁶⁾ eine *Umwandlung erster Art* fordert.

Für die Auffassung von DEVONSHIRE sprechen die nahezu diskontinuierlichen Änderungen der Gitterparameter, der Doppelbrechung sowie die thermische Hysteresis der Umwandlung⁷⁾⁸⁾. Eine schärfere Prüfung der Theorie ist möglich durch Messung des Einflusses eines elektrischen Feldes auf die Umwandlung. Wir haben deshalb die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten (DK) ϵ_c von BaTiO₃-Einkristallen gemessen für verschiedene elektrische Vorfelder im Temperaturgebiet von 20° C bis 180° C.

II. Die Experimente.

1. Die Kristalle.

Zur Messung werden nur Kristalle verwendet, die in der spontan polarisierten Phase *unverzwillingt* sind, d. h. die nur parallel (und antiparallel) polarisierte Weiss'sche Bezirke aufweisen. Es sind dünne Plättchen, deren Polarisationsrichtung (tetragonale Achse) senkrecht auf der Plattenebene steht. Die Elektroden sind aufgedampfte Silberschichten. Die Fläche der Plättchen ist von der Grössenordnung 10^{-2} cm². Sie wird auf geeichten Mikrophotographien auf 1% genau ausgemessen. Die Unsicherheit in der Dicke (Grössenordnung 10^{-2} cm) ist hingegen beträchtlich, da die Plättchen nie planparallel wachsen und sich nicht bearbeiten lassen.

2. Messanordnung und Gang der Messungen.

Die Messanordnung ist dieselbe, wie sie von BAUMGARTNER¹⁾ für ähnliche Messungen an KH_2PO_4 benützt wurde: Die Vorspannung wird über einen Widerstand R an den Kristall gelegt. R ist gross gegen den Scheinwiderstand der Kristallkapazität für den Wechselstrom der Messbrücke. Die Messfrequenz beträgt 10 kHz und liegt weit unter den Resonanzfrequenzen des Kristalls. Die Messfeldstärke übersteigt nicht 10 Volt/cm und ist klein gegen das Vorfeld (500 bis 10000 Volt/cm).

Der Kristall liegt mit einer Elektrodenfläche auf einer Silberplatte, welche in den Kupferblock des Thermostaten eingelassen ist. Das Thermoelement ist unmittelbar unter dem Kristall gegen die Silberplatte gepresst.

Bei jeder Messreihe wird das Vorfeld konstant gehalten und die Temperatur langsam variiert. Im Temperaturgebiet der Umwandlung beträgt die zeitliche Temperaturänderung weniger als 6° C/ Stunde. Wir messen zuerst mit steigender Temperatur von 20° C bis 180° C. Dann werden die Kristalle etwa eine Stunde bei 300° C getempert. Beim Abkühlen wird von 180° C bis Zimmertemperatur gemessen.

3. Die Messresultate.

Die Kristalle verschiedener Reinheit unterscheiden sich im allgemeinen in ihren numerischen dielektrischen Daten. Der qualitative Verlauf der Dielektrizitätskonstanten ist aber immer derselbe. Im folgenden seien aus unserem zahlreichen experimentellen Material die Messungen an einem *Durchschnittskristall* wiedergegeben. Alle angegebenen Daten beziehen sich auf diesen, sofern nichts anderes vermerkt ist.

a) Verlauf der Dielektrizitätskonstanten ohne Vorfeld
(Fig. 1, 2.)

In der kubischen Phase ($T > 125^\circ \text{C}$) gilt sowohl beim Erwärmen als auch beim Abkühlen ein Curie-Weiss-Gesetz von der Form:

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_0}$$

In der tetragonalen Phase ist der Anstieg bzw. Abfall der DK sehr steil, bei einigen Kristallindividuen fast diskontinuierlich. Er fällt

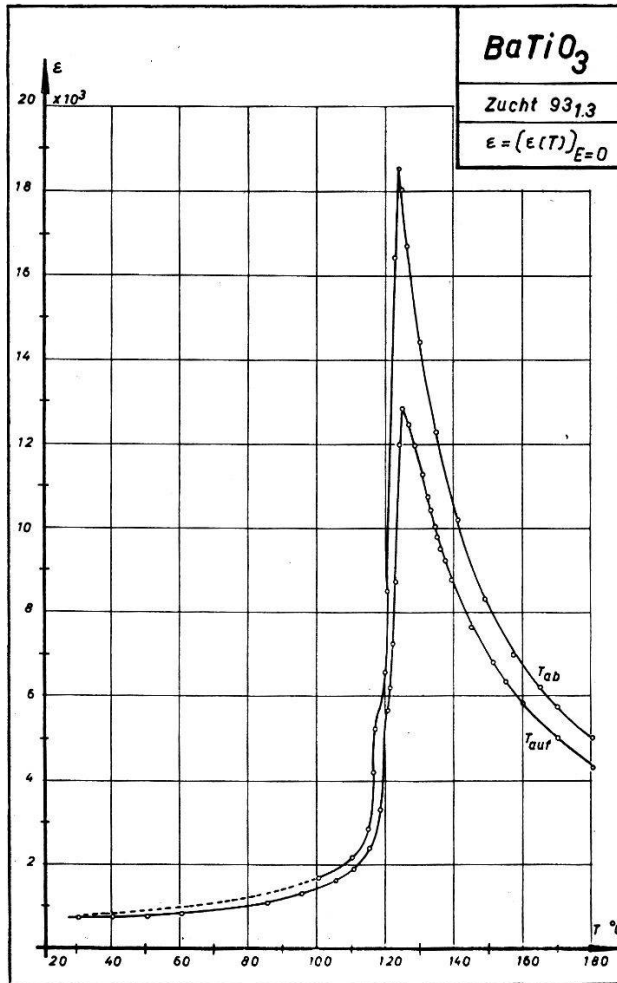


Fig. 1.

Verlauf der Dielektrizitätskonstanten ohne Vorfeld.

zusammen mit dem Anstieg der spontanen Polarisierung. Die entsprechende Temperatur wird im folgenden als *Umwandlungstemperatur* T_1 bezeichnet. Die Konstante T_0 (Schnittpunkt der Curie-Weiss-Geraden mit der T -Achse) liegt etwa 20°C tiefer als T_1 .

Der steile Abfall der DK (sowie der Spitzenwert) liegt beim Erwärmen um $1,5^\circ \text{C}$ höher als beim Abkühlen. Nach unseren Be-

obachtungen ist diese *thermische Hysterisis* unabhängig vom zeitlichen Temperaturgradienten. Die Curie-Weiss-Geraden für steigende und sinkende Temperatur sind parallel zueinander verschoben, d. h. die Curiekonstanten C sind gleich und die T_0 -Werte verschieden. Die Verschiebung von T_0 beträgt 6°C und ist der thermischen Hysterisis entgegengesetzt. Die Curiekonstante $C = 3,73 \cdot 10^5 \text{ }^\circ \text{C}$ ist kleiner als die von GRÄNICHER⁹⁾ gemessene. Nach

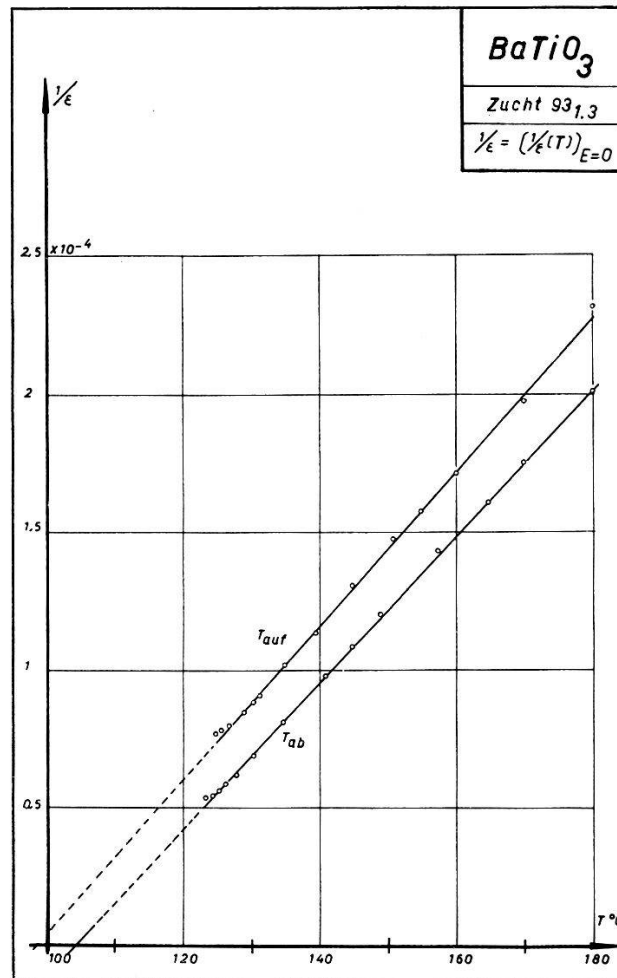


Fig. 2.

Curie-Weiss-Gesetz beim Erwärmen und Abkühlen ohne Vorfeld.

unseren Beobachtungen unterscheiden sich die Curiekonstanten von Kristallen aus verschiedenen Schmelzen oft sehr stark ($C = 1,5 \cdot 10^5 \text{ }^\circ \text{C}$ bis $6,5 \cdot 10^5 \text{ }^\circ \text{C}$). Die Parallelverschiebung der Curie-Weiss-Geraden hängt von der Mosaikstruktur des untersuchten Kristalls ab (vgl. S. 348). Es gibt Kristalle, für die sie viel kleiner ist als für den Durchschnittskristall.

b) Der Einfluss des Vorfeldes.

(Fig. 3, 4, 5.)

Der Übersichtlichkeit halber sind nur die Messungen für sinkende Temperatur aufgetragen.

Der hyperbolische Anstieg in der kubischen Phase und der steile Abfall der DK beim Übergang in die tetragonale Phase sind auch beim vorgespannten Kristall festzustellen. Jedoch ist der steile Ab-

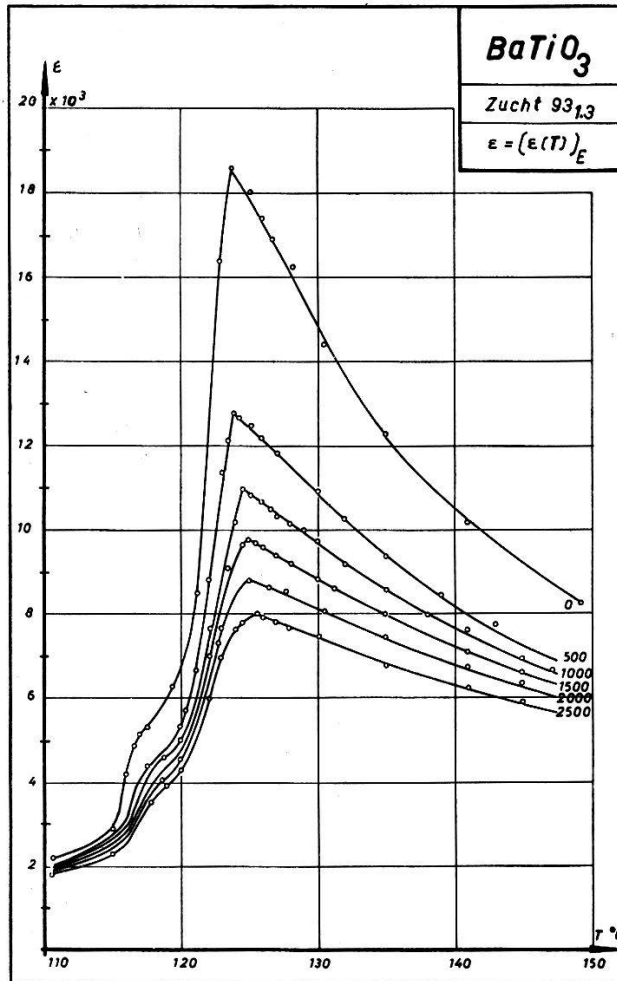


Fig. 3.

Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten für verschiedene konstant gehaltene Vorfelder.

fall zu höherer Temperatur verschoben um etwa $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}$ pro Volt/cm. Das Curie-Weiss-Gesetz gilt auch für den vorgespannten Kristall bis auf kleine Abweichungen in der Nähe des Umwandlungspunktes. Die Neigung der Curie-Weiss-Geraden wird durch das Vorfeld nicht stark beeinflusst, d. h. die Curiekonstante ändert sich nicht wesentlich. Die Verschiebung der Geraden ist wieder abhängig vom Kristallindividuum. Sie ist oft viel kleiner als für den Durchschnittskristall (Fig. 5).

*

c) Der Einfluss der Mosaikstruktur.

Die Verschiebung der Curie-Weiss-Geraden ist für die einzelnen Kristallindividuen so sehr verschieden, dass sie nicht als charakteristische Eigenschaft des idealen Einkristalls betrachtet werden kann. Viele Beobachtungen weisen darauf hin, dass dieser Effekt zum grössten Teil durch die *Mosaikstruktur* bedingt ist:

Die unverzwilligten Einkristalle bestehen meist aus plattenförmigen Mosaikblöcken⁷⁾ und sind darum als *geschichtetes Dielektri-*

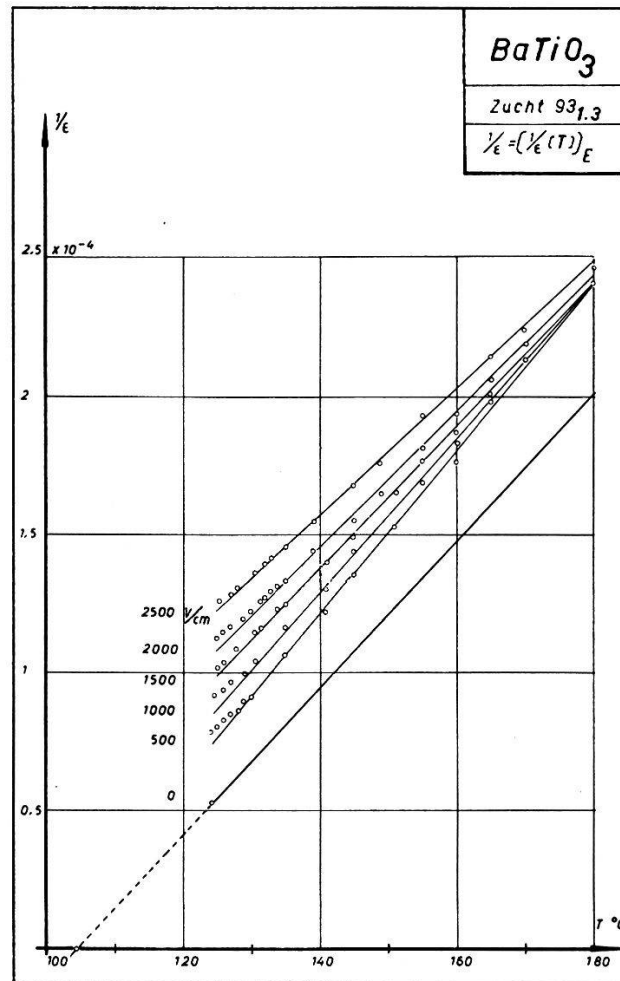


Fig. 4.

Verschiebung der Curie-Weiss-Geraden durch das Vorfeld.

kum aufzufassen. Die Korngrenzen verhalten sich roh wie „Spalte“, die parallel zur Fläche des Kristallplättchens (Elektrodenflächen) verlaufen.

Betrachten wir die Verhältnisse oberhalb des Umwandlungspunktes: Die Temperaturabhängigkeit der DK eines Mosaikblockes gehorche einem Curie-Weiss-Gesetz $\epsilon = C/T - T_0$. Die scheinbare

DK des geschichteten Dielektrikums, welches innere Spalte enthält, die parallel zu den Elektrodenflächen verlaufen, gehorcht dann *auch* einem Curie-Weiss-Gesetz mit derselben Curiekonstanten C . Die Konstante T_0 ist aber kleiner als für den Idealkristall, d. h. die Curie-Weiss-Gerade ist parallel verschoben, wie man leicht zeigen kann⁹⁾. Die Bestimmung der richtigen Konstanten T_0 aus den dielektrischen Messungen ist darum stets problematisch. Es steht

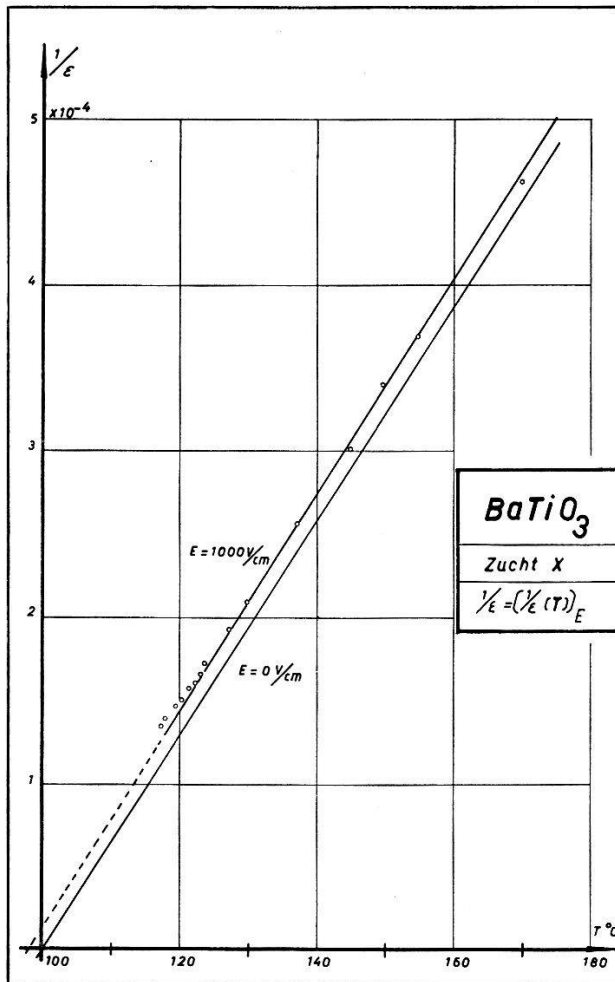


Fig. 5.

Kristall mit kleiner Verschiebung der Curie-Weiss-Geraden.

jedoch fest, dass T_0 10° C bis 20° C unter der Umwandlungstemperatur T_1 liegt.

Die Umwandlung von der tetragonalen in die kubische Phase ist mit einer vorübergehenden Verdrehung der Mosaikblöcke gegeneinander verbunden⁷⁾, so dass die „Spalte“ zwischen den Mosaikblöcken im Dielektrikum verbreitert werden. Nach erfolgter Umwandlung bilden sich diese Verdrehungen nicht vollkommen zurück. Sie machen sich oft noch 100° C oberhalb der Umwandlungs-

temperatur T_1 bemerkbar, indem das integrale Reflexionsvermögen ϱ für Röntgenstrahlen über dem normalen Wert liegt. Tempert man den Kristall einige Stunden 100°C bis 200°C oberhalb der Umwandlungstemperatur T_1 , so verschwinden die Nachwirkungen der Umwandlung vollständig (Fig. 6). Die bei sinkender Temperatur gemessene DK entspricht deshalb eher dem wahren Wert, während man beim Erwärmen zu wenig misst (Fig. 1).

Der analoge Effekt lässt sich beim Anlegen des Vorfeldes beobachten: Das Feld im Kristall ist nicht homogen, da die Elektrodenflächen nicht genau planparallel sind. Die einzelnen Mosaikblöcke werden durch den quadratischen Piezoeffekt ungleich deformiert. Die Spalte im Dielektrikum werden dadurch verbreitert. Dies

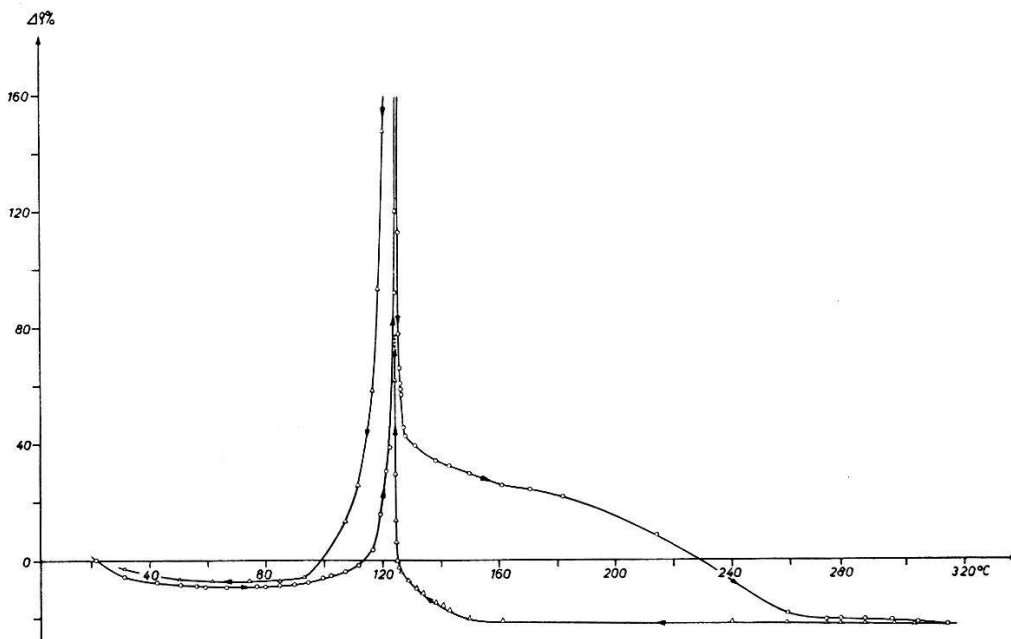


Fig. 6.

Änderung des integralen Reflexionsvermögens für Mo K_α -Strahlung, Ordnung (020)*).

äußert sich in einer Verschiebung der Curie-Weiss-Geraden. Der Effekt lässt sich auch verfolgen durch Messung des integralen Reflexionsvermögens ϱ . Dieses nimmt mit steigendem Felde zu, da die Extinktion infolge der Verzerrung und Verdrehung der Kristallite vermindert wird**). Aus der Hysterisis des Effektes kann geschlossen werden, dass die Extinktionsabnahme nicht allein auf elastische inhomogene Verzerrung, sondern auch auf gegenseitige Verschiebung (Verdrehung) der Mosaikblöcke zurückzuführen ist (Fig. 7).

*) Die Apparatur für diese Messungen ist in einer früheren Arbeit⁷⁾ beschrieben.

***) Die Änderungen des Struktur factors durch das elektrische Feld wirken sich bei den niedrigen Ordnungen nicht aus.

Diese Mosaikeffekte verunmöglichen eine zuverlässige Bestimmung der wahren Feldabhängigkeit der DK. Wir haben aber auch Kristalle untersucht, deren Curie-Weiss-Gerade nur wenig durch elektrische Felder beeinflusst wird. Das ganze experimentelle Material weist darauf hin, dass die DK des Idealkristalls oberhalb des Umwandlungspunktes beim Anlegen elektrischer Felder nur wenig sinkt oder sogar etwas steigt.

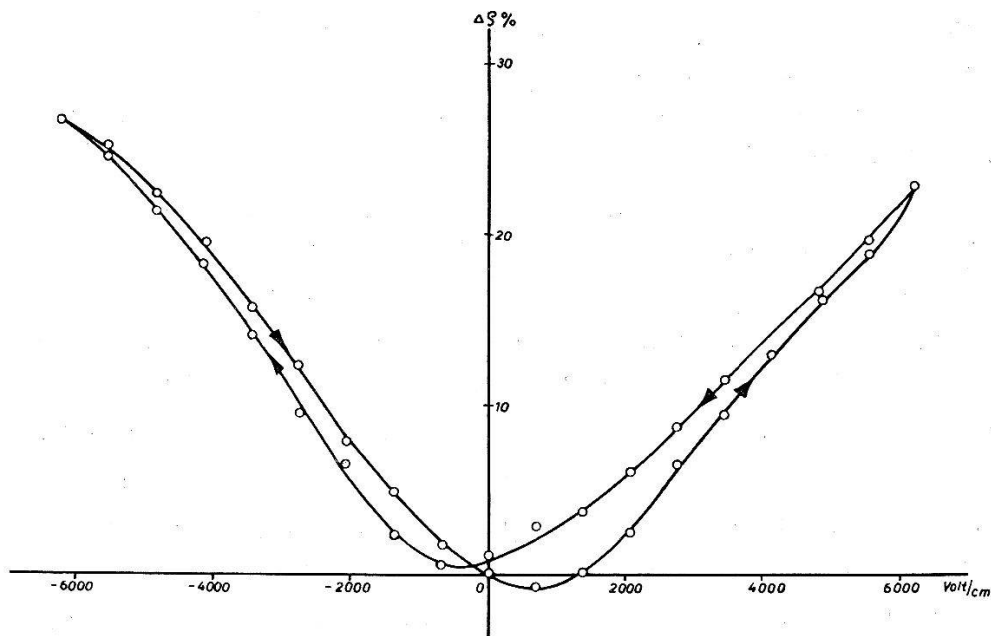


Fig. 7.

Änderung des integralen Reflexionsvermögens für Mo K_{α} -Strahlung als Funktion des elektrischen Feldes, Ordnung (020), Temperatur 140° C*).

4. Zusammenfassung der Messresultate.

Aus diesen Beobachtungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen auf das Verhalten des *idealen Einkristalls*:

1. Oberhalb der Umwandlungstemperatur gilt auch für den elektrisch vorgespannten Kristall näherungsweise ein Curie-Weiss-Gesetz. Eine wesentliche Änderung der Curiekonstanten (und sehr wahrscheinlich auch der Konstanten T_0) tritt nicht ein für Vorfelder bis zu 2500 Volt/cm.

2. Am Umwandlungspunkt ändert sich die DK fast diskontinuierlich, auch wenn der Kristall unter Vorspannung steht.

3. Die Umwandlung wird durch das Vorfeld um $1,2 \cdot 10^{-3}$ °C pro Volt/cm zu höherer Temperatur verschoben.

4. Die Umwandlung zeigt eine thermische Hysterese von etwa 1,5° C. Diese ist weitgehend unabhängig vom zeitlichen Temperaturgradienten und vom Vorfeld.

*) Die Apparatur für diese Messungen ist in einer früheren Arbeit⁷⁾ beschrieben.

III. Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit der phänomenologischen Theorie von Devonshire.

Nach DEVONSHIRE⁶⁾ lässt sich das dielektrische Verhalten des mechanisch unbeanspruchten Kristalls für jede Temperatur berechnen, wenn folgende Daten des elektrisch und mechanisch unbeanspruchten Kristalls bekannt sind:

1. Die Umwandlungstemperatur T_1 .
2. Die Konstante T_0 des Curie-Weiss-Gesetzes.
3. Die Curiekonstante C .
4. Die spontane Polarisierung für irgendeine Temperatur der tetragonalen Phase.

Wir setzen unsere experimentellen Daten für den feldfreien Kristall in die Theorie ein, berechnen das Verhalten des vorgespannten Kristalls und vergleichen mit dem Experiment:

Zu 1: Wir verwenden den Mittelwert der Umwandlungstemperaturen für Erwärmen und Abkühlen: $T_1 = 124,53^\circ \text{C}$.

Zu 2: Der beim Abkühlen erhaltene Wert $T_0 = 104,46^\circ \text{C}$ wird eingesetzt, da er nach S. 350 eher dem wahren Wert entspricht.

Zu 3: Den Rechnungen wird die Curiekonstante des Durchschnittskristalls zugrunde gelegt: $C = 3,73 \cdot 10^5 \text{ }^\circ \text{C}$.

Zu 4: Für die spontane Polarisierung wird der von verschiedenen Autoren bei Zimmertemperatur gemessene Wert $P(20^\circ) = 16 \cdot 10^{-6} \text{ Clb/cm}^2$ übernommen¹⁰⁾¹¹⁾.

Berechnet man mit diesen Daten die (Gibbs'sche) Freie Energie A als Funktion der Polarisierung für verschiedene Temperaturen, so erhält man die Kurven der Fig. 8. Aus Gründen der Übersichtlichkeit der Darstellung (Fig. 8) ist der Term der Freien Energie A , welcher von der Temperatur allein abhängt, weggelassen; d. h. die Freie Energie A des unpolarisierten Zustandes ist gleich null gesetzt.

Für $T < T_0 = 104,5^\circ \text{C}$ existiert nur ein Minimum der Freien Energie, welches einem polarisierten Zustand entspricht. Mit steigender Temperatur nimmt die Tiefe dieser Mulde ab. Für $T > T_0$ bildet sich ein zweites Minimum aus, welches einem unpolarisierten Zustand entspricht. Bei $T = T_1 = 124,5^\circ \text{C}$ liegen die beiden Minima gleich hoch. Nach DEVONSHIRE findet hier die Umwandlung von der polarisierten in die unpolarisierte Phase statt, wenn dem Kristall latente Wärme zugeführt wird (und umgekehrt). Die DK, welche dem Krümmungsradius der Mulde proportional ist, ändert sich beim Muldenwechsel diskontinuierlich. Für $T > T_2 = 131^\circ \text{C}$ existiert nur noch ein Minimum, welches dem unpolarisierten Zustand entspricht.

Wird ein elektrisches Feld angelegt, so geschieht nach dieser Theorie folgendes:

Da unsere Vorfelder grösser sind als die Koerzitivfeldstärke ($E_c = 300$ bis 400 Volt/cm), so ist E immer parallel zu P . Von der Freien Energie des unbeanspruchten Kristalls ist also $E \cdot P$ zu subtrahieren, um die Freie Energie des vorgespannten Kristalls zu erhalten. Das Minimum der Freien Energie bei $P = 0$ wird dadurch etwas tiefer und nach rechts verschoben, so dass $P \neq 0$. Diese

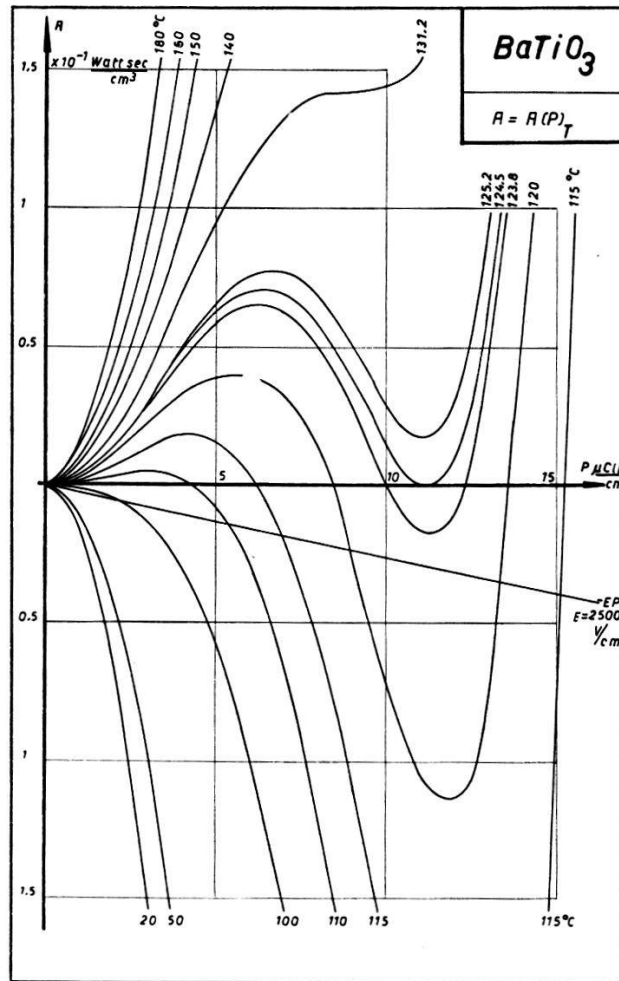


Fig. 8.

Freie Energie A als Funktion der Polarisation berechnet nach DEVONSHIRE⁶).

Änderung ist aber sehr klein. Die in der kubischen Phase durch die Vorfelder hervorgerufene Polarisation ist grössenordnungsmässig kleiner als die spontane Polarisation und nimmt praktisch linear zu mit dem Feld. Der Krümmungsradius im Muldenscheitel und damit die DK wächst etwas bei angelegtem Felde. Der Effekt ist jedoch nicht von Bedeutung: Ein Feld von 2500 Volt/cm sollte die DK bei 130° C um 4% vergrössern.

In sehr guter Annäherung gilt deshalb auch für den elektrisch vorgespannten Kristall ein Curie-Weiss-Gesetz mit derselben Curiekonstanten und derselben Konstanten T_0 .

Auch das Minimum der Freien Energie bei $P \neq 0$ wird durch die Vorspannung nur wenig zu höherer Polarisation verschoben. In der tetragonalen Phase ist die Beeinflussung der DK durch das Vorfeld unbedeutend. Hingegen liegt der Muldenscheitel um den beträchtlichen Betrag $E \cdot P$ tiefer. Die Isotherme im $A(P)$ -Diagramm, auf welcher die beiden Minima der Freien Energie gleich hoch liegen, entspricht darum einer höheren Temperatur. Der Umwandlungspunkt wird durch das Vorfeld theoretisch um $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}$ pro Volt/cm zu höherer Temperatur verschoben. Die DK ändert sich infolge des Muldenwechsels nach wie vor diskontinuierlich.

Diese Aussagen der Devonshire'schen Theorie können infolge des elektrokalendarischen Effektes nicht zum vorne herein unmittelbar mit unseren Messungen verglichen werden. Die Theorie gibt die isotherme DK, während die Wechselstrommessbrücke die adiabatische DK misst. Sobald ein Vorfeld angelegt wird, unterscheiden sich aber adiabatische und isotherme Suszeptibilität:¹⁾

$$\kappa_{\text{ad}} - \kappa_{\text{iso}} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E \cdot \frac{dT}{dE} = - \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E^2}{\frac{c_P}{T} - \left(\frac{\partial^2 A}{\partial P \partial T} \right) \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E}$$

Auf Grund der Devonshire'schen Theorie lässt sich der Ausdruck leicht numerisch berechnen für alle Temperaturen. Man findet, dass der Unterschied zwischen isothermer und adiabatischer DK belanglos ist. (Ganz anders verhält sich das seignetteelektrische KH_2PO_4 wie von BAUMGARTNER¹⁾ gezeigt wurde.)

Vergleicht man jetzt das theoretische Verhalten mit dem Experiment (vgl. S. 351), so kann man sagen, dass qualitativ Übereinstimmung herrscht. Die Theorie beschreibt das thermodynamische Verhalten des Kristalls im wesentlichen richtig. Die Umwandlung ist erster Art.*)

Eine vollkommene quantitative Prüfung ist nicht möglich infolge des Einflusses der Mosaikstruktur.

Wir haben nun noch die thermische Hysteresis zu diskutieren und die Tatsache, dass die Umwandlung nicht streng diskontinuierlich ist, obwohl sie den Charakter einer Umwandlung erster Art hat:

DEVONSHIRE nahm an, dass die Umwandlung bei der Temperatur T_1 stattfindet, wo die Freien Energien der beiden Phasen gleich

*) Von den kontinuierlichen Änderungen in der tetragonalen Phase sehen wir hier ab.

sind. Diese Annahme wäre richtig, wenn die Elementarzellen des Kristalls voneinander unabhängig wären. Dann könnte sich eine Zelle nach der andern umwandeln nach Massgabe der zugeführten (bzw. entzogenen) latenten Wärme. Die Umwandlung würde *isotherm* verlaufen. Nun wird aber der Gitterzusammenhang während der Umwandlung nicht zerstört⁷⁾. Die Elementarzellen sind eng gekoppelt und können sich nicht unabhängig voneinander umwandeln. Zum mindesten müssen sich die Zellen eines ganzen Mosaikblocks gleichzeitig umwandeln. Dieser Vorgang ist *adiabatisch*.

Betrachten wir die Verhältnisse beim Übergang von der polarisierten in die unpolarisierte Phase: Bei adiabatischer Entpolarisierung kühlt sich der Mosaikblock ab um

$$\Delta T \cong \frac{Q}{c_P}.$$

Die Polarisationswärme Q berechnet sich nach der Devonshire'schen Theorie aus unseren dielektrischen Daten zu 88,3 cal/Mol. Dieser Wert scheint etwas hoch gegen die experimentell bestimmte Wärmeanomalie von 47 cal/Mol¹²⁾. Diese Diskrepanz ist aber nicht schwerwiegend, da die dielektrischen Daten für Kristalle verschiedener Reinheit stark differieren können. Setzt man für c_P den Wert 32,6 cal/Mol · grad¹²⁾ ein, so wird $\Delta T = 2,7$ °C für den berechneten Q -Wert und 1,4° C für den gemessenen. Die adiabatische Entpolarisierung kann nicht bei T_1 stattfinden, da der Kristallit infolge der Abkühlung zurückfallen würde auf die Isotherme $T = T_1 - \Delta T$, auf welcher nur der polarisierte Zustand stabil ist. Der Kristall würde sich sofort wieder polarisieren. Röntgenuntersuchungen haben ergeben, dass er in einem kleinen Temperaturintervall tatsächlich zwischen den beiden Zuständen hin- und herpendeln kann⁷⁾.

Wie man leicht einsieht, wird die adiabatische Umwandlung beim Erwärmen bei $T_1 + \Delta T/2$, beim Abkühlen bei $T_1 - \Delta T/2$ eintreten. Die theoretische thermische Hysteresis beträgt also ΔT . Die beobachteten Werte liegen zwischen 1,2° C und 2° C. Dies spricht für die Annahme der *adiabatischen Umwandlung erster Art*.

Die Schwankungserscheinungen (d. h. das Hin- und Herpendeln zwischen den beiden Phasen) in der Nähe der effektiven Umwandlungstemperaturen $T_1 + \Delta T/2$ und $T_1 - \Delta T/2$ bewirken die beobachtete Unschärfe der Umwandlung*). Die adiabatischen Tempe-

*) In Multidomänenkristallen und keramischen BaTiO₃ tritt noch eine zusätzliche Verbreiterung des Umwandlungsgebietes auf.

raturänderungen des Kristalles können mit unserer Messanordnung nicht festgestellt werden, da das Thermoelement nicht unmittelbar am Kristall, sondern an dessen Silberunterlage befestigt ist.

Wir danken Herrn Prof. Dr. P. SCHERRER für sein Interesse an dieser Arbeit und für seine wertvolle Unterstützung. Auch Herrn H. GRÄNICHER sind wir für wertvolle Hinweise zu grossem Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis.

- 1) H. BAUMGARTNER: *Helv. Phys. Acta* **23**, 651 (1950).
 - 2) H. MÜLLER, *Phys. Rev.* **57**, 829 (1940).
 - 3) P. W. FORSBERGH, *Phys. Rev.* **76**, 1185 (1949).
 - 4) W. J. MERZ, *Phys. Rev.* **78**, 52 (1950).
 - 5) L. TISZA, "On the General Theory of Phase Transitions", N.R.C. Symposium, Cornell University, 1948.
 - 6) A. F. DEVONSHIRE, *Phil. Mag.* **40**, 1040 (1949).
 - 7) W. KÄNZIG, *Helv. Phys. Acta* **24**, 175 (1951).
 - 8) H. F. KAY, P. VOUSDEN, *Phil. Mag.* **40**, 1019 (1949).
 - 9) H. GRÄNICHER, *Helv. Phys. Acta* **22**, 395 (1949).
 - 10) J. K. HULM, *Nature* **160**, 127 (1947).
 - 11) W. J. MERZ, *Phys. Rev.* **76**, 1221 (1949).
 - 12) H. BLATTNER, W. KÄNZIG, W. MERZ, *Helv. Phys. Acta* **22**, 35 (1949).
-