

铁电-顺电扩散相转变的实验和统计模型

王 虹 许煜寰

(中山大学物理系)

1985年3月19日收到

提 要

制备了扩散相转变铁电陶瓷系列 $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ 和扩散-非扩散相变铁电单晶系列 $\text{K}_{0.2}\text{Na}_{0.2}(\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x})_{0.8}\text{Nb}_2\text{O}_6$. 陶瓷采用一般铁电陶瓷制备工艺, 单晶采用提拉法生长. 测量了所有样品在 $-50-100^\circ\text{C}$ 范围内介电常数随温度的变化曲线. 采用 X 射线能谱仪和扫描电子显微镜对样品进行了半定量成份分布分析. 发现在扩散相变材料中存在着明显的成份不均匀性. 而这种现象在尖峰相变材料中几乎没有. $\varepsilon(T)$ 曲线的展宽程度与成份对平均值的偏差大小直接有关, 从而为 Smolensky 的成份涨落模型提供了直接的实验根据. DPT 材料内部存在转变温度的统计分布函数. 用两种不同的 $\varepsilon'(T, T_c)$ 表达式对所有样品的 $\varepsilon(T)$ 曲线进行了计算, 结果与实验较好地相符.

一、引 言

扩散相转变 (diffuse phase transition, 简称 DPT), 指的是在铁电相变中介电温度特性的居里峰被展宽了的居里区所代替的这一类相变. 属于 DPT 的材料包括单晶和陶瓷, 多是钙钛矿型结构, 也有钨青铜型和焦绿石型结构. 近年来逐渐明确, 在铁电相变中, DPT 是一种较为普遍的现象, 特别是在固溶体, 掺杂晶体及无序晶体中, 比较典型的是铌镁酸铅单晶和陶瓷.

DPT 铁电体的介电常数随温度变化的峰变宽, 没有相变居里温度 T_c , 只有平均居里温度 T_{av} . 频率不同, 介电常数极大值 $\varepsilon_{\max}$ 不相同. 温度高于 T_{av} 时, ε 并不遵从居里-外斯定律, 而是取如下的形式:

$$1/\varepsilon - 1/\varepsilon_{\max} = C'(T - T_{av})^n, \quad (1)$$

其中 $1 < n < 2$, C' 为常数.

DPT 铁电体的电滞迴线有其特殊性, 只有在温度低于 T_{av} 很多, 或者电场很高时才会出现饱和, 温度高于 T_{av} 时, 迴线不会立刻消失. 在整个扩散相变的温度范围, 迴线是狭窄型的. 自发极化随温度的变化是渐变的.

介电常数的峰变宽, 说明从非极性的顺电态到极性的铁电态的相转变是渐变的. 由 Kanzig 的微区概念^[1], 人们联想到在 DPT 铁电体中也存在着一些微区, 各微区具有不同的居里温度. 当从顺电相转变到铁电相时, 各微区的相变不同步, 从而展宽了介电常数的峰, 出现了扩散区域. 关于微区的起因, 目前主要有两种观点: 极化涨落模型和成份涨落模型.

Fritzberg 假定^[2,3],在相变点附近铁电相与顺电相之间的热起伏造成热力学自由能的差异,使得极化强度有所变化.因而他认为扩散相变是由极化涨落引起的.热力学势的差别导致了微区分布中稳定的主体相和亚稳相以一定的几率共存.在零级近似下,涨落的几率为

$$\phi(T) = C \cdot \exp[-\nu \Delta S(T - T_{av})/kT_{av}], \quad (2)$$

其中 ν 为微区的体积, ΔS 为比熵, T_{av} 为平均居里温度, k 为玻耳兹曼常数, C 为常数.

Smolensky 假定^[4],在扩散相变的材料中存在着成份的明显变化使得不同区域的转变温度不同.因而他认为扩散相变的起因是由于成份涨落所引起的.这种成份涨落是由于晶体内部不同的离子在相同的结晶学位置上的统计分布形成的.对于一个微区来说,成份和自发极化的值是恒定的,但对于不同的微区它们的值不相同.假定钙钛矿型结构固溶体 $A(B_xB'_{1-x})O_3$ 中 B 位是完全无序的,便可以得出成份涨落的定量描述.在 T_{av} 附近,极性微区的分布为

$$\phi(T) = C \cdot \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{(T - T_0)^2}{\sigma'^2}\right], \quad (3)$$

$$\sigma' = (\gamma^2 x(1-x)/n')^{1/2}, \quad (4)$$

其中 n' 为微区中的原胞数, γ 为居里温度随成份的变化率. T_0 为晶体中有一半微区已转变为铁电相时的温度.

介电常数随温度的变化为

$$1/\epsilon = A \cdot \exp[-(T - T_{av})^2/2\sigma^2], \quad (5)$$

A 为常数.将上式展开,得到

$$1/\epsilon = A' + B(T - T_{av})^2 + C(T - T_{av})^4 + \dots \quad (6)$$

在 T_{av} 附近, $1/\epsilon$ 与温度成二次方关系.

Uchino 等人指出^[5],根据 Smolensky 的成份涨落模型,用(3)式的分布函数形式,可以得到

$$(1/\epsilon - 1/\epsilon_{\max}) \propto (T - T_{av})^2 \quad (T - T_{av}) \ll \sigma' \text{ 时}, \quad (7)$$

$$(1/\epsilon - 1/\epsilon_{\max}) \propto (T - T_{av}) \quad (T - T_{av}) \gg \sigma' \text{ 时}. \quad (8)$$

因而他们认为经验公式(1)更能真实地反映实验结果.

由于现在发现的属于 DPT 的铁电体都是复合钙钛矿或钨青铜结构,或者固溶体,而简单钙钛矿型结构的材料则都是尖峰相变,所以多数人认为 Smolensky 的成份涨落模型比较合理,但迄今没有明确地得到成份涨落的直接实验根据.

本实验工作采用扫描电子显微镜和 X 射线能谱仪技术,对 DPT 材料 $Ba(Ti_xZr_{1-x})O_3$ 陶瓷和 KNSBN 单晶进行了显微成份分析,测出了材料内部宏观小微观大的成份分布,同时与测出的相变时的介电常数随温度变化曲线相比较,证实了相变区内 $\epsilon(T)$ 曲线的“扩散”(展宽)程度确实与材料的成份分布直接有关.从而给 Smolensky 的成份涨落模型提供了直接的实验根据.我们还采用(3)式的分布函数形式,计算了样品的介电常数 $\epsilon(T)$ 曲线,所得的结果与实验符合较好.

二、实 验 工 作

1. 样品制备

18种不同配方的陶瓷样品均采用一般的铁电陶瓷工艺制成,配方的通式为 $[A_{I(1-x)}A_{IIx}][B_{Iy}B_{II(1-y)}]O_3$, 其中 $A_I = Ba$, $A_{II} = La$, $B_I = Ti$, $B_{II} = Zr$, $0 < x \leq 0.05$, $0.76 \leq y \leq 0.86$. 用化学纯试剂 $BaCO_3$, TiO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 等按化学计量比配料,经 24h 球磨混料后,在 $900^\circ C$ 的温度预烧合成,保温 2h. 然后再经 72h 的第二次球磨粉碎,压片成型,排去粘合剂后,在 $1240^\circ C$ 左右保温 1h, 烧成致密度较好的陶瓷样品. 样品为直径 13mm, 厚度为 2mm 的圆片. 样品两面涂银浆, 烧成银电极. 这些样品经过 3500V 兆欧表检验,电阻均大于 $500M\Omega$.

单晶材料采用提拉法由熔体中生长的 KNSBN 晶体系列^[6], 共有四种不同配方的晶体. 将晶体垂直于 c 轴切割成面积为 $6 \times 6mm^2$, 厚度约 0.2mm 的小方片, 在两面溅射上金电极, 以供介电常数测量用.

2. 介电常数随温度的变化

测量样品的电容值之后,由平行板电容器的公式而求得介电常数 ϵ . 用国产的 CCJ-1C 型精密电容测试仪测量陶瓷样品的 1Hz(1V) 电容值. 样品置于装有绝缘硅油的小试管中, 将试管放入装有控温介质的杜瓦瓶内, 在 $0-100^\circ C$ 范围内用加热的水做控温介质, 在 $-50-0^\circ C$ 范围内用酒精、水、干冰的混合物作控温介质. 温度变化是阶跃性的, 每隔 $10^\circ C$ 左右使温度稳定约 10min 再读取电容值. 用精度为 $1^\circ C$ 的酒精温度计读取温度值. 控温装置如图 1 所示.

KNSBN 单晶样品的相变范围最高已超过 $300^\circ C$. 故将样品置于小型马福炉中, 通过由温差电偶检测, 并调节输入电炉加热器的电流大小达到控温. 1Hz(1V) 的电容值由 Hewlett-Packard 4274A 阻抗电桥测量.

图 2 给出了一组锆钛比含量相同而掺 La 量由零递增的样品的介电常数 ϵ 随温度变化的曲线. 随着掺 La 量的增加, 整条曲线向低温方向移动, 而且峰的形状变得平缓起来. 其它的配方也得出明显的“扩散型” $\epsilon(T)$ 曲线.

图 3 给出了两种不同配比的 KNSBN 单晶的 $\epsilon(T)$ 曲线. $Sr/Ba = 75/25$ 的单晶呈现出很好的尖峰型相变, 而 $Sr/Ba = 30/70$ 的单晶则呈现扩散型相变.

3. 电滞回线随温度的变化

为了判明试验的样品确属于铁电-顺电扩散相转变, 对所有的配方都进行了电滞回线的测量. 电滞回线的测量是用改进了的 Sawyer-Tower 电路进行的. 图 4 是有代表性的

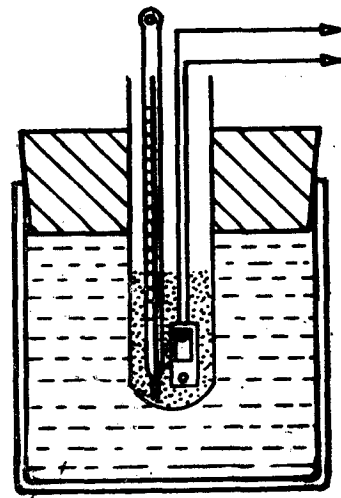


图 1 测量介电常数的控温装置

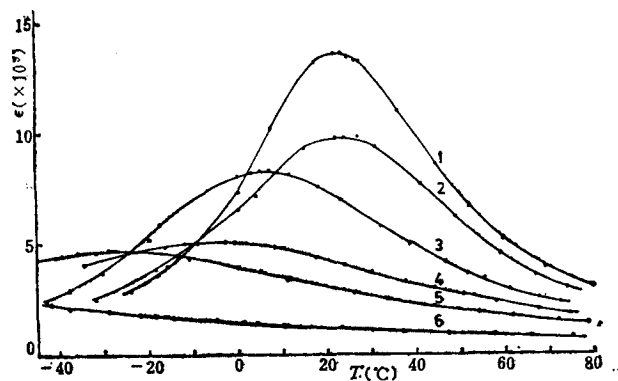


图2 不同 x 值样品的介电常数随温度变化曲线 1 为 B3; 2 为 B3L5; 3 为 B3L3; 4 为 B3L7; 5 为 B3L4; 6 为 B3L1

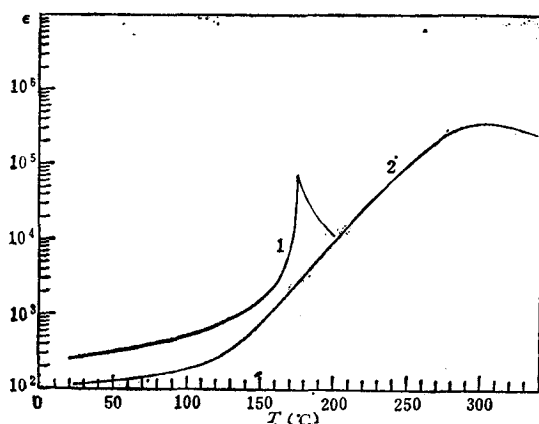


图3 两种单晶样品的介电常数随温度变化曲线
范围内铈含量(或铋含量)的最大相对偏差。

本实验所使用的 X 射线能谱分析仪的最大相对误差为 ± 0.05 , 由表 1 中可以看到, 所有陶瓷样品的最大相对偏差值都远远超出了仪器的最大相对误差值, 说明在测量的区

表 1 各种样品微区成份分析结果

样 品 号	B3 _I	B3 _{II}	B3 _{III}	B3 _{IV}	B5	KNSBN1	KNSBN2
观测区尺寸 (μm^2)	9	9	35	线分析	9	9	9
观测点间距 (μm)	0.5	0.5	2	0.1	0.5	0.5	0.5
共观测点数	42	31	20	25	35	30	30
$\bar{Z}$	21.1	25.8	23.5	20.7	21.2	58.7	84.3
$\Delta Z/\bar{Z}$	0.15	0.19	0.09	0.27	0.13	0.06	0.09

域中各测量点上确实存在着成份分布不均匀。两种 KNSBN 单晶的成份分析结果也清楚地表明了 $\varepsilon(T)$ 曲线的扩散程度与成份涨落有直接关系。KNSBN1 的最大相对偏差值可以认为在观测区域内该单晶的成份是接近均匀分布的。由图 3 的 $\varepsilon(T)$ 曲线可见

B6 配方在不同温度下的电滞迴线。B6 样品的平均相变温度 T_{av} 为 62°C 。迴线在 $T > T_{av}$ 时并没有消失, 直到 $T - T_{av}$ 接近 40°C 时迴线才变成一条直线。这正是铁电-顺电扩散相转变的特点。

4. 微区成份分析

为了探讨 Smolensky 提出的 DPT 成份涨落模型, 我们用扫描电子显微镜 (日立 S-520 型) 和 X 射线能谱分析仪 (9100 型) 对陶瓷和单晶样品在微米尺度以下的化学成份分布进行了测量, 所用的样品绝大多数是测量过 $\varepsilon(T)$ 曲线的同一样品。对 B3 样品随机选择了 4 个晶粒进行测量, 每个晶粒测量的点数由 20 至 40 不等, 每点之间距离为 $0.5\mu\text{m}$, 个别样品采用 $0.1\mu\text{m}$ 和 $2\mu\text{m}$ 的间隔。表 1 给出了各种样品的微区成份分析结果, 其中 $\bar{Z}$ 代表铈(对陶瓷)或铋(对单晶)的含量平均百分数, $\Delta Z/\bar{Z}$ 代表在该观测

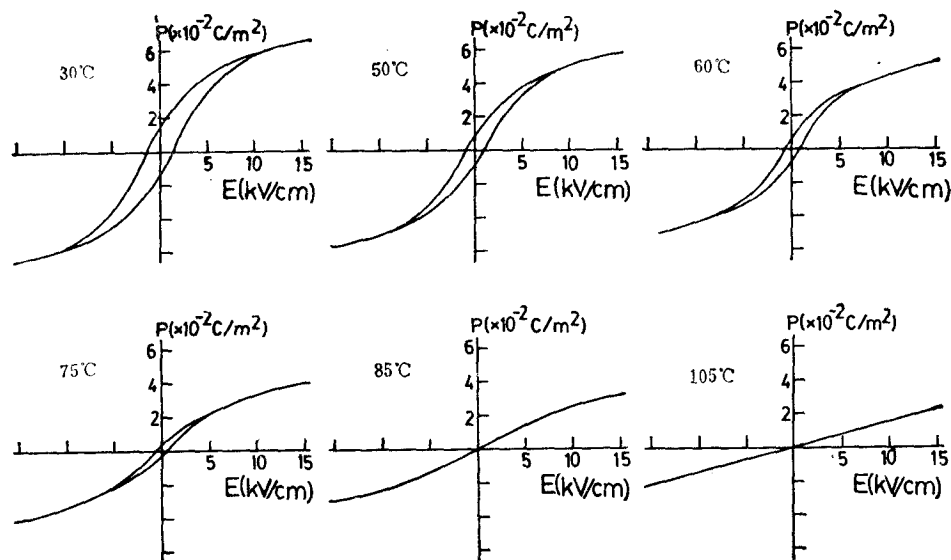


图 4

KNSBN1 的铁电-顺电相转变, 是典型的尖峰相变, 有相当确定的 T_c 点。而 KNSBN2 单晶的最大相对偏差比 KNSBN1 的大, 因而它的成份涨落也比 KNSBN1 的成份涨落大。图 3 中该样品的 $\epsilon(T)$ 曲线则是典型的扩散型曲线, 而且扩散区相对地也比陶瓷样品的宽。作为一个有代表性的例子, 图 5 给出了样品 B3I 和 KNSBN1 的微区成份分布分析结果。图 6 给出了样品 B3IV 的分析结果分布图。

综合全部微区分析的实验结果, 虽然测量点的数目尚远远不够多, 但仍然可以看出, 相对平均值来说, 基本上有正负偏差对称分布的趋势。

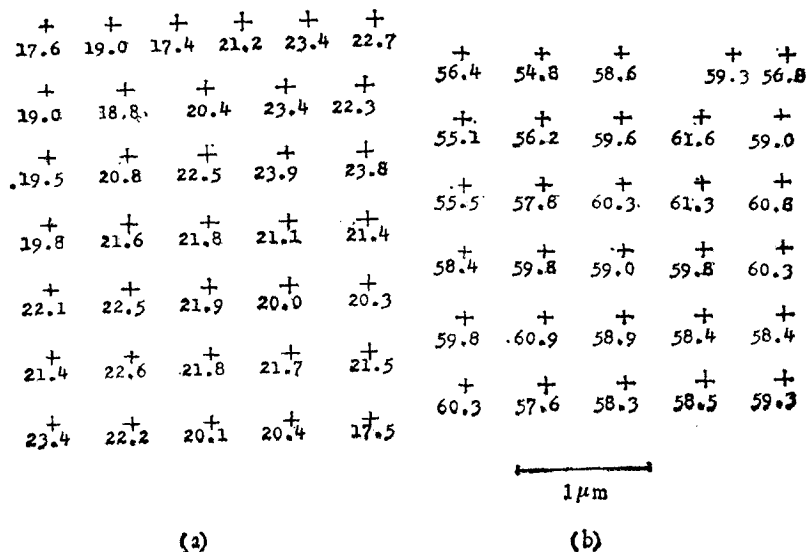


图 5 显微分析结果

(a) B3 样品; (b) KNSBN1 样品

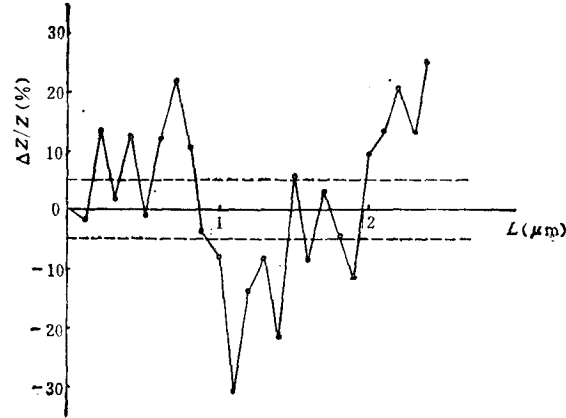


图6 样品 B3 的线分析结果

三、理论模型与介电常数的计算

X 射线能谱对 DPT 材料的微区成份分析表明了,在 DPT 材料中确实存在着成份不均匀的微小区域.就单个微区来说,其成份的值是确定的,因而它应该具有尖峰相变的性质,有一个相转变点 T_c .但是不同的区域由于其成份值不同,因而 T_c 的值也就不相同.假定这种成份涨落对各个小区域来说是彼此无关的,便可以认为 T_c 的分布服从高斯分布,分布函数为

$$f(T_c) = \exp[-(T_c - \Theta_0)^2/S^2], \quad (9)$$

其中 Θ_0 为最可几温度, S 是与成份涨落大小有关的参数.整个样品的介电常数为

$$\varepsilon(T) = \frac{\int_0^\infty \varepsilon'(T, T_c) f(T_c) dT_c}{\int_0^\infty f(T_c) dT_c}, \quad (10)$$

其中 $\varepsilon'(T, T_c)$ 为单个微区的介电常数.

1. 为简单起见,先假定单个微区的介电常数 ε' 在铁电相是一常数,在顺电相满足居里-外斯定律,即

$$\varepsilon'(T, T_c) = \begin{cases} A & (T < T_c); \\ \frac{C}{T - T_0} & (T > T_c), \end{cases} \quad (11)$$

其中 C 为居里-外斯常数, $T_0 = T_c - \Delta$.

将 (11) 式代入 (10) 式,注意到 $\int_0^\infty f(T_c) dT_c = \frac{1}{2} S\sqrt{\pi}$,

$$\begin{aligned} \varepsilon(T) &= \frac{2}{\sqrt{\pi} S} \left[\int_0^T \frac{C}{T - T_c + \Delta} f(T_c) dT_c + \int_T^\infty A f(T_c) dT_c \right] \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi} S} \left[\int_0^T \frac{C}{T - T_c + \Delta} f(T_c) dT_c + \int_0^\infty A f(T_c) dT_c \right. \\ &\quad \left. - \int_0^T A f(T_c) dT_c \right] \end{aligned}$$

$$= A + \frac{2}{\sqrt{\pi}S} \left[\int_0^T \left(\frac{C}{T - T_c + \Delta} - A \right) f(T_c) dT_c \right].$$

将(9)式代入上式,得到

$$\varepsilon(T) = A + \frac{2}{\sqrt{\pi}S} \int_0^T \left(\frac{C}{T - T_c + \Delta} - A \right) \exp \left[-\frac{(T_c - \Theta_0)^2}{S^2} \right] dT_c. \quad (12)$$

根据(12)式,用北极星微型计算机对所配制的 DPT 材料系列样品的介电常数进行了计算,其中参数 C, A 采用 BaTiO_3 陶瓷的实验值,即 $C = 1.5 \times 10^5$, $A = 1400$. 图 7 是有代表性的样品 B3L3 的理论计算曲线与实验结果的比较. 可见(12)式表示的统

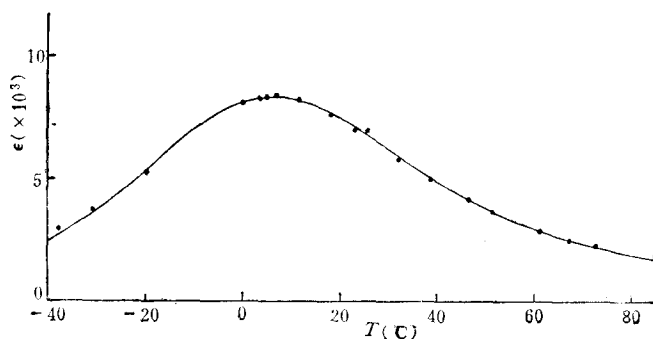


图 7

实线为理论值; 圆点为实验值

计模型在较宽的温度范围内都能很好符合. 表 2 是计算得到的同一 y 值、不同 x 值的样品的 S, Δ, Θ_0 的值, 按 x 值由小到大排列. 表 3 是 x 值为零, y 值不同的另一组样品的结果. 从这两个表可以看出, 随着掺 La 量的增多 (x 值增大), S 值逐步增大, 说明无序程度的增加. 对于 y 值不同的一组样品, S 的变化没有明显的规律性, 说明在 B 值上两种

表 2 不同 x 值样品理论计算参数

样品	B3	B3L5	B3L6	B3L3	B3L7	B3L8	B3L4
$S(K)$	22.5	26.5	25.2	30.0	44.0	47.5	48.0
$\Delta(K)$	5.0	7.8	6.0	9.4	15.5	22.0	16.5
$\Theta_0(K)$	289	285	278	266	252	249	229

表 3 不同 y 值样品理论计算参数

样品	B2	B4	B3	B5	B6
$S(K)$	36.0	41.0	22.5	24.0	23.0
$\Delta(K)$	4.9	13.2	5.0	7.1	11.5
$\Theta_0(K)$	243	264	289	299	322

元素的含量在一定的范围内变化对无序程度影响不大.

2. $\varepsilon'(T, T_c)$ 的热力学唯象理论推导

(11)式中假定了微小局部区域的介电常数在铁电相是一个与温度无关的常数, 这是简化了的. 实际上由唯象理论, 在铁电相, 介质极化率的倒数为

$$\chi' = \partial E / \partial P = \chi + 3\xi P_i^2 + 5\zeta P_i^4, \quad (13)$$

其中的 χ, ξ, ζ 为自由能展式中的系数. 对一级相变, 有

$$P_i^2 = \frac{|\xi| + \sqrt{\xi^2 - 4\chi\zeta}}{2\zeta}. \quad (14)$$

将(14)式代入(13)式,利用 $\Delta = T_c - T_0$, $\chi = \frac{1}{C}(T - T_0)$, 得到

$$\chi' = -\frac{4}{C}(T - T_c + \Delta) + \frac{16\Delta}{3C}\left(1 + \sqrt{1 - \frac{3}{4\Delta}(T - T_c + \Delta)}\right), \quad (15)$$

则介电常数为

$$\epsilon'(T, T_c) = \begin{cases} \frac{C}{T - T_c + \Delta} & T > T_c; \\ \frac{1}{-\frac{4}{C}(T - T_c + \Delta) + \frac{16\Delta}{3C}\left(1 + \sqrt{1 - \frac{3}{4\Delta}(T - T_c + \Delta)}\right)}, & T < T_c. \end{cases} \quad (16)$$

将(16)式代入(10)式,得到

$$\epsilon(T) = \frac{2}{S\sqrt{\pi}} \left\{ \int_0^T \frac{C}{T - T_c + \Delta} \exp\left[-\frac{(T_c - \Theta_0)^2}{S^2}\right] dT_c \right.$$

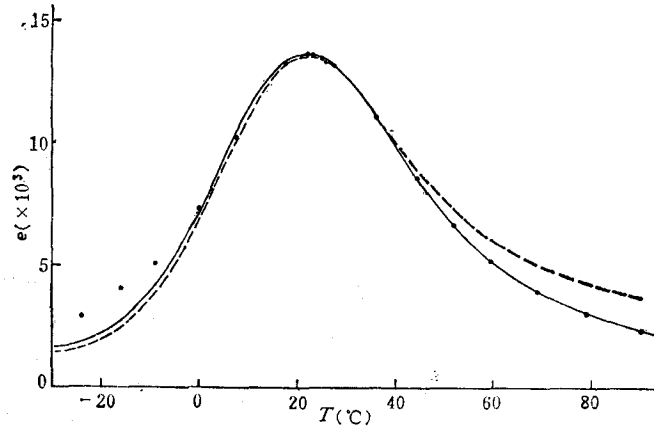


图 8

$$+ \int_T^\infty \frac{\exp\left[-\frac{(T_c - \Theta_0)^2}{S^2}\right]}{-\frac{4}{C}(T - T_c + \Delta) + \frac{16\Delta}{3C}\left(1 + \sqrt{1 - \frac{3}{4\Delta}(T - T_c + \Delta)}\right)} dT_c \Bigg\}. \quad (17)$$

根据(17)式,对样品 B3 重新进行了计算. 图 8 中同时画出了样品 B3 按两种公式计算的理论曲线,并和实验点比较. 可以看到除了在低温端,实验点偏离计算值外,用(12)式的简单模型计算曲线与实验值很好相符,而用(16)式的解得到的曲线在高温端也有所偏离.

四、结论与讨论

1. 本工作对 $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Ti}_y\text{Zr}_{1-y})\text{O}_3$ 系列陶瓷和 $\text{K}_{0.2}\text{Na}_{0.2}(\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x})_{0.8}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 系列单晶在相变范围内的介电常数 $\epsilon(T)$ 曲线作了测量,观测了这些样品的电滞迴线随温度的变化,除 KNSBN1 的 $\epsilon(T)$ 呈典型的尖峰之外,其余样品全部属于铁电-顺电扩散型

相变。

2. 对单晶和陶瓷样品用 X 射线能谱仪进行了微区化学成份的半定量逐点分析, 发现呈扩散相变的材料存在着明显的成份涨落, 而尖峰型相变的材料成份涨落并不明显, 在仪器的误差范围以内。本工作用半定量的实验证明了铁电-顺电扩散相转变与材料成份涨落直接有关, 从而为 Smolensky 的成份涨落模型提供了实验根据。我们进一步认为, 由于工艺条件上的种种限制, 固溶体材料不可能达到理想的“绝对均匀”, 因此这些材料的相变或多或少总会呈现一定的“扩散性”。

3. Smolensky 认为, 对 DPT 材料, 温度高于平均居里点时, 介电常数的倒数 $1/\epsilon$ 与温度 $(T - T_{av})$ 近似为二次方关系。但从一些对 DPT 材料的实验结果知, 该关系并不是准确的二次方关系, 用经验公式(1)

$$1/\epsilon - 1/\epsilon_{max} = C'(T - T_{av})^n$$

更能准确地表现这种关系。 n 在 1—2 间取值。图 9 是几种样品的 $(1/\epsilon - 1/\epsilon_{max})$ 与 $(T - T_{av})$ 的关系曲线。由实验结果求得的 n 值列于表 4。样品的 n 值均小于或等于 2。 n 值与扩散程度是有关的。对 KNSBN1 典型尖峰相变来说, n 值接近于 1。但对于不同的 x 值引起的扩散程度的不同, 在 n 值上没有明显反映, 可能扩散程度的微小变化对它影响不大。

4. 由图 7, 图 8 看到, 由 (12) 式的

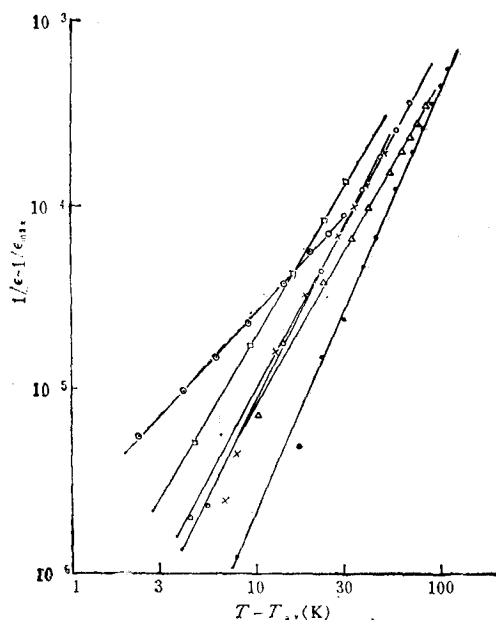


图 9 各种样品的 $1/\epsilon - 1/\epsilon_{max}$ 与 $T - T_{av}$ 的关系
· 为 B2; ○ 为 B3; △ 为 B4; × 为 B5; □ 为 B6; ⊙ 为 KNSBN1

表 4 不同样品的 n 值

B2	B3	B4	B5	B6	B3L5	B3L6	B3L3	B3L7	B3L8	B3L4	KNSBN1
1.94	1.85	1.75	2.00	1.70	2.00	1.62	1.79	1.68	1.97	1.88	1.07

$\epsilon'(T, T_c)$ 的简单模型计算的曲线与实验值符合得很好, 而由 (15) 式的 $\epsilon'(T, T_c)$ 的解得到的曲线却在高、低温两端都与实验值偏离。之所以会出现这样的问题, 是因为在考虑微区的 T_c 分布时, 假设了所有微区的居里-外斯常数都是相同的, 这并不合理。因为不同的铁电体具有不同的 T_c 和 C 值, 既然成份的涨落使得各微区的 T_c 不同, 同样也可能使 C 值不同。所以应该用 $\epsilon'(T, T_c, C)$ 来表征微区的介电常数, 同时计算 $\epsilon(T)$ 的值时, 应考虑 C 的分布函数。

5. 进一步的工作可以设想如下几方面:

(1) 进行更大量的微区成份分析, 将大量的成份涨落数据画成分布曲线, 由图上求出

分布函数中的 S , 同时把居里-外斯常数也改成按某种函数分布的形式, 重新进行理论计算。

(2) 确定某固溶体材料的居里温度随化学成份变化的函数关系, 由微区成份分析直接找出 T_c 的分布函数, 再对 $\epsilon(T)$ 求理论曲线。

(3) (1) 式中的 n 实际上与扩散程度有关, n 与分布函数中的 S 会有一定的联系, 值得进一步研究。

参 考 文 献

- [1] W. Kanzig, *Helv. Phys. Acta*, **25**(1951), 175.
- [2] V. Ya. Fritzberg, *Sov. Phys. Solid. Stat.*, **10**(1968), 304.
- [3] V. Ya. Fritzberg, *Bull. Acad. Sci. Latvian SSR*, **2**(1977), 355.
- [4] G. A. Smolensky, *J. Phys. Soc. Japan*, **28 Suppl.** (1970), 26.
- [5] K. Uchino, S. Nomura, *Ferroelectrics, Lett.*, **44**(1982), 551.
- [6] 许煜寰、陈焕鑫, 中山大学学报, (2)(1982), 52.

THE EXPERIMENT AND STATISTICAL MODEL OF FERRO-PARAELECTRIC DIFFUSE PHASE TRANSITION

WANG HONG XU YU-HUAN

(Department of Physics, Zhongshan University)

ABSTRACT

A DPT ferroelectric ceramics system of $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ and a DPT-SPT ferroelectric crystal serie of $\text{K}_{0.2}\text{Na}_{0.2}(\text{Sr}_p\text{Ba}_{1-p})_{0.8}\text{Nb}_2\text{O}_6$ have been prepared by the ordinary ceramics manufacture technique and Czochralski technique respectively. The curves of dielectric constant vs. temperature of all samples have been measured. The semi-quantitative point-analyses of composition distribution have been obtained by the technique of SEM and EDAX. The inhomogeneity of composition distribution was discovered in both DPT ceramics and DPT single crystal, but in SPT crystal no such fluctuation was found. It was shown that the diffuse curves of $\epsilon(T)$ is related to composition fluctuation directly. Therefore the Smolensky's composition fluctuation model for DPT was proved in experiment. According to this model, there is a statistical distribution of transition temperature inside the DPT ferroelectrics. The theoretical calculation of dielectric constant with the change of temperature of all samples were done by using two different expressions of $\epsilon'(T, T_c)$. The theoretical results agree well with experimental curves.