

· cm⁻¹. 还应指出 $x=0.3$ 的样品不一定是电导率最高的组分, 同时多晶样品的制备工艺也未最佳化. 这样, $\text{Li}_{3.3}\text{V}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_{3.6}\text{V}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_4$ 都可能是迄今发现的最好锂离子导体. 它们还具有不吸潮, 不受环境气氛影响, 容易制备和热力学稳定性好等优点. 还应提及的是, 在两者所用的原料中, SiO_2 比 GeO_2 便宜得多, 因

此 $\text{Li}_{3.3}\text{V}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_4$ 更有希望用作高能量密度锂电池的固体电解质.

参 考 文 献

- [1] 唐棣生、车广灿、陈立泉, 物理学报, **29** (1980) 1497.
 [2] J. Kuwano and A. R. West, *Mat. Res. Bull.*, **15** (1980), 1661.

掺 Mn, Nb 和 Ce 量对 PbTiO_3 陶瓷系列的介电、热电性能的影响

许煜寰 李仲荣 朱秀娟

(中山大学物理系)

1981年6月1日收到

PbTiO_3 是钙钛矿型铁电体, 采用一般方法烧结的纯 PbTiO_3 陶瓷, 因样品通过居里温度 $T_c \approx 500^\circ\text{C}$ 冷却时, 由于晶轴方向的热膨胀系数差异较大, 使晶界产生较大的应力, 导致样品自行粉碎或使各种性能变坏. 因而, 在铅系压电陶瓷材料中常掺入微量 Mn, Nb 和 Ce 等元素, 使材料的压电性能得到改善, 这是达到实用化的一种比较普遍的方法.

我们对 $(x \text{PbTiO}_3 + y \text{PbCeO}_3 + z \text{PbNb}_2\text{O}_6) + m \text{MnO}_2$ ($0 \leq y \leq 0.05$, $0 \leq z \leq 0.08$, $x + y + z = 1.00$, $0 \leq m \leq 0.015$) 系列陶瓷, 研究了不同掺杂量对材料的介电和热电性能的影响, 以便按照实用要求决定最佳 Mn, Nb 和 Ce 的添加量.

材料为 $x \text{PbTiO}_3 + y \text{PbCeO}_3 + z \text{PbNb}_2\text{O}_6$ 的三元系固溶体, 固定掺 Ce 量 ($y = 0.02$), 改变 MnO_2 和 Nb 掺量组成 25 个样品 (见表 1). 系列中各种不同组分的材料均用一般压电陶瓷工艺在相同的条件下制备, 各种原材料选用化学纯试剂, 预烧温度为 850°C , 时间为 2 小时, 用玛瑙球磨 72 小时之后, 添加 5% 的聚乙烯醇粘合剂, 压成直径 15 毫米, 厚 1.3 毫米的圆片, 烧结温度为 1150°C , 保温半小时. 样品两

面被上银极, 以 4 千伏/毫米的电场强度 ($120-200^\circ\text{C}$ 的温度下) 极化, 时间为 20 分钟, 使之成为压电陶瓷.

极化前、后的电容值和介质损耗 ($\text{tg } \delta$) 用 CCJ-1C 型精密电容电桥测量, 并按平行板电容器换算出相对介电常数值. 极化后样品的压电谐振特性按传输法电路测量, 得出厚度振动模式的 f_t 及 $\Delta f = f_a - f_t$, 然后由近似公式

$$\frac{1}{k_t^2} = a \frac{f_t}{\Delta f} + b + \dots$$

$$(a = 0.405, b = 0.810)$$

计算出厚度振动模式的机电耦合系数 k_t 值.

晶格常数和四角轴比 c/a 用 TUR-M62 型 X 射线衍射仪和 VA-Z523 正比计数器作德拜法分析. 由电滞回线的观测得出电场为 4 千伏/毫米 (50 赫) 时的样品剩余极化强度 P_r (未达到饱和状态). 室温的热释电系数由本室自制的精密热释电系数测定仪测量. 样品抛光后, 经热腐蚀, 拍摄了电镜显微照片.

测量结果列于表 1. 根据表 1 数据可以作出 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, $\text{tg } \delta$, c/a , k_t , dP_s/dT 等五个参数的等值曲线, (见图 1 至 5). 其中纵坐标为 Nb 的含量, 横坐标为 Mn 含量, 图中的黑点为实验

表 1

号 参 数 码	Nb 量 (摩尔%)	Mn 量 (摩尔%)	相对介电常数 (1 千赫) $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	介质损耗 $\text{tg } \delta$	四角晶相轴比 c/a	厚度振模机电 耦合系数 k_t	室温热释电系数 dP_s/dT ($\times 10^{-8}$ 库仑/ 厘米 ² ·度)
PA-1	0.1	0.5	166	1.0	1.052	0.175	1.57
PA-2		0.15	201	0.5	1.048	0.16	1.78
PA-3	0.5	0.5	218	0.8	1.042	0.14	1.39
PA-4		0.8	189	2.6	1.045	0.06	1.06
PA-5	1	0	287	0.8	1.037	0.20	1.77
PA-6		0.15	239	0.6	1.042	0.19	2.38
PA-7		0.5	201	0.75	1.040	0.18	2.34
PA-8		0.8	199	2.2	1.044	0.10	1.74
PA-9		1.5	189	4.8	1.045	0.17	—
PA-10	3	0	283	1.8	1.036	0.13	1.92
PA-11		0.15	227	0.7	1.037	0.20	2.40
PA-12		0.3	220	0.7	1.036	0.18	3.05
PA-13		0.5	251	0.9	1.034	0.33	1.99
PA-14		0.6	219	1.4	1.039	0.06	1.84
PA-15		0.8	207	3.1	1.040	0.08	1.36
PA-16		1.2	189	5.5	1.045	0.10	2.18
PA-17		1.5	204	4.9	1.047	0.05	0.61
PA-18	5	0	255	1.24	1.032	0.12	1.84
PA-19		0.15	222	0.35	1.036	0.15	2.13
PA-20		0.5	231	0.90	1.034	0.17	2.39
PA-21		0.8	217	1.4	1.038	0.08	2.00
PA-22		1.5	214	5.5	1.040	—	—
PA-23	8	0.15	258	0.65	1.046	0.16	2.36
PA-24		0.5	204	0.70	1.035	0.17	2.29
PA-25		0.8	199	1.50	1.035	0.06	1.32

点。

从图 1 至图 5 的等值曲线表明在 Mn 量为 0.5% 处介电常数 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 有一极大值, 介质损耗 $\text{tg } \delta$ 较小, 四角晶相轴比 c/a 有极小值, 机电耦合系数 k_t 也有极大值。在 Mn 量大于 0.5% 之后随着掺 Mn 量的增加, $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 随之减小, $\text{tg } \delta$ 随之增大, 并且掺 Mn 量增加较大时, $\text{tg } \delta$ 迅速增大, c/a 也随之增大, 室温热释电系数

dP_s/dT 随之减小。在 Mn 量为 0.3%、Nb 量为 3% 时, $dP_s/dT = 3.05 \times 10^{-8}$ 库仑/厘米²·度为最大, 而在 Mn 量为 0.5%、Nb 量为 3% 时, $k_t = 0.33$ 为最佳值, $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 250$ 为最大。同样实验也表明陶瓷随 Nb 量增加而使介电呈现软性。

图 6 至图 8 给出三张电镜显微照片, 样品含 Mn 量依次为 0.15%, 0.3%, 1.2%, 样品的

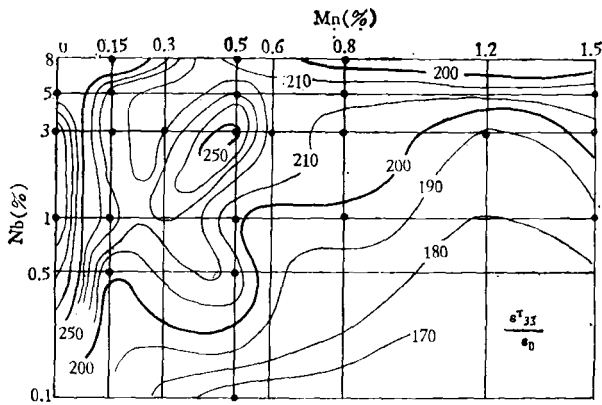


图 1

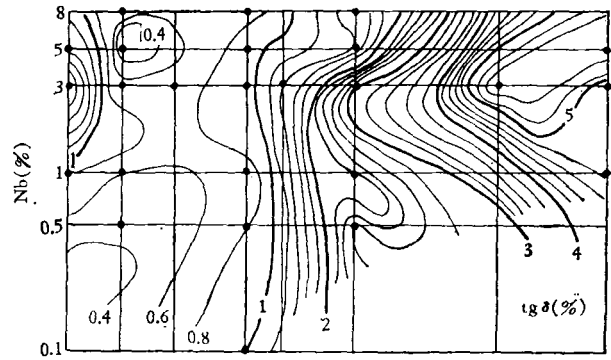


图 2

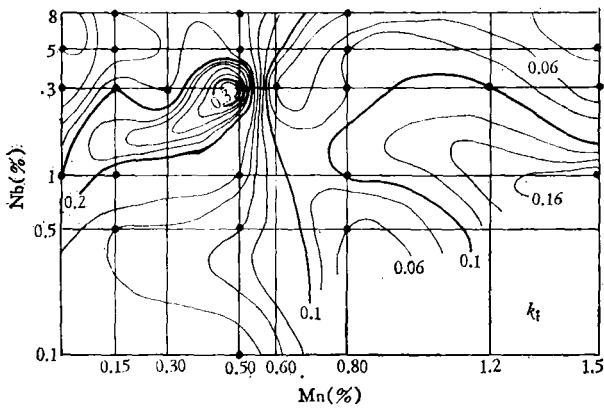


图 3

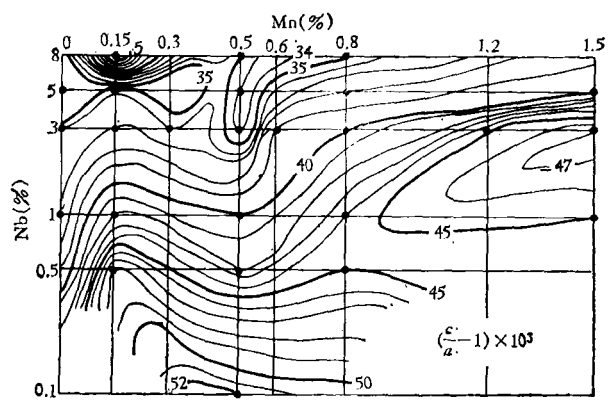


图 4

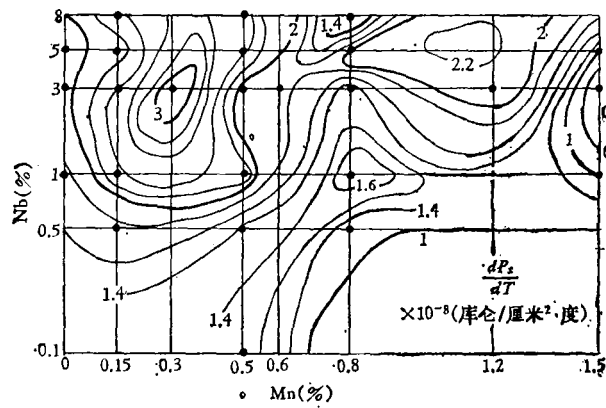


图 5

代号依次为 PA-11, PA-12, PA-16. 显然图 6 样品晶粒度比图 7 大而比图 8 小, 而 Mn 量大于 0.5 之后, 晶粒度随 Mn 量增加而变大. 值得注意的是图 7 (PA-12) 的晶粒大小不均匀程度特别显著, 相应的热释电系数 3.05×10^{-8} 库仑/厘米²·度达到极大值. 当晶粒度越不均匀时晶粒间空隙越少, 因而空间电荷也小. 图 6 和

物理

图 8 的晶粒度都较均匀, 故晶粒间空隙多, 使空间电荷出现机会较多. 空间电荷的出现有利于晶粒中电偶取向稳定, 使热释电系数下降.

由 X 射线衍射的实验结果可知, 在所实验范围内, 呈单相钙钛矿型固溶体四角晶相轴比 c/a 随掺 Mn 量增加而增加. 由文献 [1] 可知 Mn 和 Nb 同时加入到钛-锆酸铅系陶瓷中, 将

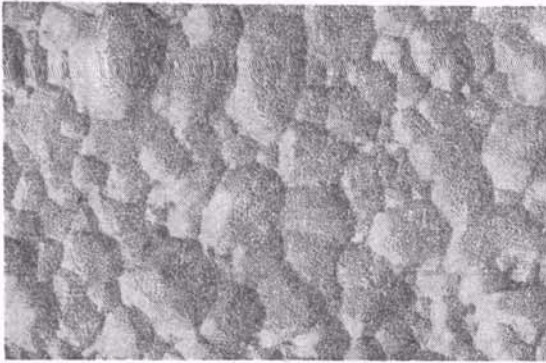


图 6

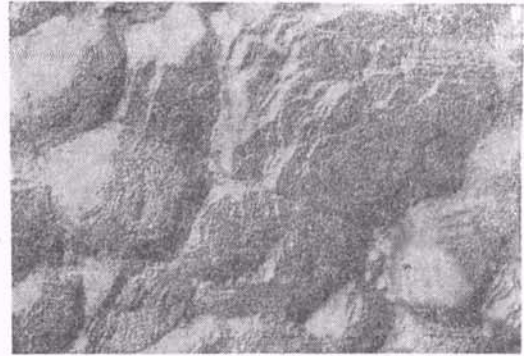


图 8

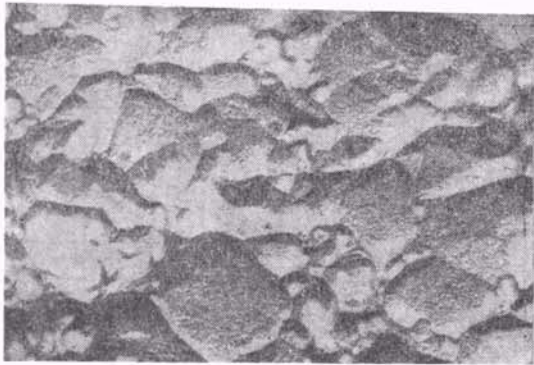


图 7

会形成 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 或 $\text{Pb}(\text{Mn}_{2/3}^{3+}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, 文献[1]实验表明 $\text{Pb}(\text{Mn}_{2/3}^{3+}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 将产生数量

相当大的空间电荷量, 约为 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 的 4 至 5 倍. 本实验与之相比较, 可知掺 Mn 量小于 0.8 时形成 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, 材料并不明显呈现“硬性”, 而当掺 Mn 量大于 0.8 时形成 $\text{Pb}(\text{Mn}_{2/3}^{3+}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, 材料的“硬性”相当明显, 符合上述解释.

文献[2]认为, Mn 离子不但引起氧缺位, 也可能由 Mn^{4+} 进入 Ti 的位置而使价数得到补偿. 但本实验结果表明, 当掺 Mn 量大于 0.8 时介质损耗 $\text{tg } \delta$ 增大, 极化时漏电较大, 表明除产生束缚性空间电荷外, 还有参与导电的电荷, 而并没有出现 Mn^{4+} 电中性全部补偿的情况.

表 2

样品号		PM1	PM2	PM3	PM4	PM5
掺 Ce 量(摩尔%)		0.5	1	2	3	5
密度 d (克/厘米 ³)		7.32 (94%)	7.58 (97%)	7.61 (98%)	7.57 (97%)	7.17 (92%)
相对介电常数 (1 千赫)	ϵ^*/ϵ_0 极化前	212	267	264	253	247
	$\epsilon_{33}^*/\epsilon_0$ 极化后	208	258	251	235	235
极化前后 ϵ 的相对变化 $\Delta\epsilon/\epsilon^*$		2%	5%	5%	7%	5%
介质损耗 $\text{tg } \delta$ (1 千赫)	极化前	0.9	1.1	1.1	0.9	5.5
	极化后	0.8	0.9	0.9	0.6	5.2
体电阻率(欧姆·厘米)		2.4×10^{10}	2.0×10^{10}	2.5×10^{10}	2.4×10^{10}	2.4×10^{10}
晶格常数	a (埃)	3.9153	3.9099	3.9110	3.9178	3.9208
	c (埃)	4.0868	4.0483	4.0640	4.0545	4.0329
四角晶相轴比 c/a		1.0438	1.0354	1.0390	1.0349	1.0286
厚度振模机电耦合系数 k_t		0.10	0.17	0.33	0.28	0.24
室温热释电系数 dP_s/dT ($\times 10^{-3}$ 库仑/厘米 ² ·度)		1.33	1.55	1.99	3.09	2.70

一般认为 $\epsilon_{33}^T \propto \frac{1}{|K_1|}$, K_1 为电晶各向异性系数. 本实验结果表明, 随着掺 Mn 量增加, c/a 明显增大, 可推测使 K_1 增加. 若在四方相区 K_1 向正的方向增加, 会导致介电常数 ϵ_{33}^T 下降, 与图 1 实验结果相符.

由电滞回线观测得出在温度改变量 ΔT 和掺 Mn 量增大条件下, 回线的宽度也相应地增宽, 解释了 dP_s/dT 随 Mn 量的增加而变小的现象.

材料 Mn, Nb 掺量一定 (Mn 掺 0.5 摩尔百分比, Nb 掺 3 摩尔百分比), 改变 Ce 的添加量 (由 0.5, 1, 2, 3 和 5 摩尔百分比). 原料、工艺、条件和各种参数的测量均与上述相同, 结果列于表 2.

由表 2 可知: (1) 当 Mn 量、Nb 量保持不变, 样品 PM1 至 PM5 极化后相对介电常数比极化前随着添加量 Ce 增加而减小, 介电常数相

对变化 $\Delta\epsilon/\epsilon^*$ 较大, 介质损耗 $\text{tg}\delta$ 也相应减小. (2) 致密性提高, PM2, PM3, PM4 样品密度较大, 均在 7.5 毫克/厘米³ 以上, 其中 PM3 样品密度值最大, 为理论值的 98%. (3) 样品 PM3 的四角晶相轴比 c/a 为 1.039, 厚度振模机电耦合系数 $k_t = 0.33$ 达最大值, 而 PM4 样品的热释电系数 $dP_s/dT = 3.09 \times 10^{-8}$ 库仑/厘米²·度为最大.

总之, 在原材料中添加一定量的杂质 Mn, Nb 和 Ce, 会使材料的某些性能得到较好的改善, 生产中可根据所需器件的性能参数来选择最佳添加量.

参 考 文 献

- [1] M. Takahashi, N. Tsubouchi et al., *NEC Research and Development*, 35(1974), 57.
- [2] D. Hennings and H. Pomplun, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 57(1974), 527.

临界点附近流体比热计算方法

周 学 华

(中国科学院力学研究所)

1980 年 12 月 18 日收到

一、引 言

临界点是气液相变的终点. 在该点附近流体显示出奇异特性. 奇异特性使得临界点附近流体热力学性质的实验测量与理论计算变得非常困难.

为了更好地表示临界点附近的热力学性质, 状态方程应能表达流体在临界点的奇异性. Schofield 首先提出能满足上述要求的参数标度状态方程——线性模型与立方模型两种. 该方程用两个参变数 R, θ 表示. 可以证明: 在限定立方模型中, 等温压缩率 K_T 仅与 R 有关, 与 θ 无关, 所以 R 是 K_T 大小的直接度量. K_T 具

有强烈发散性, 且又与密度涨落相关. 从而, K_T 更能表征流体的临界特性. 可见, 从理论上讲, 限定立方模型能更好地表示流体临界点附近的热力学性质. 用线性模型计算比热的工作已为一些作者所尝试, 仅获得部分成功^[1]. 研究限定立方模型计算流体比热的实际可能性, 是本文的目的.

用限定立方模型计算临界点附近 CO₂ 的奇异定容比热 c_v^0 . 用拟合离临界点较远的比热差 ($c_v^0 - c_v^b$) 的新方法 (c_v^b 为实验值), 计算临界点附近的非奇异定容比热 c_v^b . 定容比热 $c_v = c_v^0 + c_v^b$. 用上述方法计算 CO₂ 单相区比热, 二相区比热和临界等容线比热. 计算结果与实验值的一致性是非常好的. 平均偏差在