

掺杂的 PbTiO₃ 铁电陶瓷中的正电子湮没

李龙士 何元金 郁伟中

(清华大学化学与化工系) (清华大学工程物理系)

1981 年 12 月 11 日收到

正电子湮没技术 (PAT) 在材料缺陷的研究中有着广泛的应用^[1]. 但它用于铁电陶瓷组分缺陷的研究则刚刚开始. Tsuda^[2,3] 等研究了掺 Gd 的 BaTiO₃ 的正电子寿命谱, 证明正电子对掺 Gd 所造成的 Ba 空位是敏感的. 本文报道 La, Mn 复合置换的 PbTiO₃ 铁电陶瓷的正电子寿命谱测量结果. 样品配料分子式为 (Pb_{1-1.5x}La_x□_{0.5x})(Ti_{0.98}Mn_{0.02})O₃, 其中 □ 表示 Pb 空位, x 值从 1% 到 10%. 样品按陶瓷工艺制成 20×20×1mm³ 薄方片. 在室温 (23℃) 下进行正电子寿命测量, 实验所用的 ORTEC 系列快定时系统正电子寿命谱仪在测量 Co⁶⁰ 的瞬发曲线时的半高宽 (FWHM) 为 280 ps.

用正电子拟合 (POSITRONFIT) 程序对谱进行三成分自由拟合. 最长的寿命 τ₃ (约 2ns) 所对应的强度 I₃ 均小于 2%, 可把它归因于正电子在放射源材料中或样品表面上的湮没. 所有寿命谱中都包含着较强的长寿命成分 τ₂, 其强度 I₂ 值随着掺杂量 x 的增加基本上是增大的, 但有个别样品的 I₂ 值偏小, 这是因为这时相应的 τ₂ 值较大. 为了得到有关缺陷浓度的信息, 应该在同样的 τ₂ 值条件下来比较 I₂ 的大小. 取 320ps (近似等于所有样品 τ₂ 值的平均值) 作为固定的 τ₂ 值, 在这一约束条件下对所有寿命谱进行约束拟合, 结果列于表 1. 其中 χ²/ν 是计算机程序中检验拟合好坏程度的一个参数. 若实验值相对于拟合结果呈正则分布, 则 χ²/ν 值应近似于 1; 若 χ²/ν 值比 1 大很多, 则说明相应的谱拟合得不好. λ_{av}, τ_m 的定义见下文. 由表 1 可以看出, 随着掺杂量 x 增加

(Pb 空位浓度增大), I₂ 值也增大, 这证明了 Pb 空位确实能够捕获正电子, 使正电子寿命变长.

表 1 中短寿命成分 τ₁ 不单独对应一种正电子态, 它通过平均湮没率 λ_{av} 与自由态湮没相联系. λ_{av} 的定义如下:

$$\lambda_{av} = \sum_{i=1}^3 (I_i/\tau_i), \quad (1)$$

其中 τ_i, I_i 分别表示谱中第 i 个寿命成分的寿命值和它相应的强度. λ_{av} 通常表征自由态正电子的湮没率^[4], 在未发生相变的情况下, 它应基本不变. 但表 1 中 λ_{av} 值随掺杂量 x 的改变有较大变化, 说明拟合结果不符合简单的捕获模型. 在这种情况下, 我们可以用平均寿命对拟合结果加以分析, 缺陷越多, 平均寿命就越长. 正电子平均寿命 τ_m 通常定义为

$$\tau_m = \sum_{i=1}^3 (\tau_i I_i). \quad (2)$$

按照捕获模型^[5], 在假定只有 Pb 空位的捕获是主要的捕获过程, 即这一过程相对于其它捕获过程占有绝对优势的前提下, 缺陷对正电子的捕获率 μC_v 可写为

$$\mu C_v = \frac{\tau_m - \tau_f}{\tau_v - \tau_m} \cdot \tau_f^{-1}, \quad (3)$$

其中 C_v 为 Pb 空位的浓度, μ 为单位浓度的 Pb 空位对正电子的捕获率, 这里可以认为它等于一常数, τ_f 为 PbTiO₃ 中自由正电子的寿命, τ_v 为 Pb 空位中的正电子寿命. 图 1 表示正电子平均寿命 τ_m 随掺杂量 x 的变化趋势. 随着 x 增加, τ_m 近似线性增大, 当 x = 4% 以后, τ_m

表 1 对寿命谱进行三成分约束拟合的结果

| 样品号 | x (%) | τ_1 (ps) | I_1 (%) | τ_2 (ps) | I_2 (%) | τ_3 (ps) | I_3 (%) | λ_{av} (ns) ⁻¹ | τ_m (ps) | χ^2/ν |
|-------|---------|---------------|------------|---------------|------------|---------------|-----------|-----------------------------------|---------------|--------------|
| PT-1 | 1 | 153±2 | 59.41±0.61 | 320 | 39.79±0.66 | 2086±345 | 0.79±0.06 | 5.14±0.09 | 235 | 1.336 |
| PT-2 | 2 | 150±3 | 45.24±0.94 | 320 | 53.40±1.12 | 1257±167 | 1.36±0.20 | 4.69±0.18 | 256 | 0.992 |
| PT-3 | 3 | 177±3 | 44.13±0.92 | 320 | 55.21±0.97 | 2097±450 | 0.66±0.07 | 4.28±0.13 | 269 | 1.018 |
| PT-4 | 4 | 177±4 | 32.00±1.02 | 320 | 67.23±1.07 | 2204±443 | 0.77±0.06 | 3.91±0.16 | 289 | 1.278 |
| PT-5 | 5 | 176±4 | 30.81±0.98 | 320 | 68.53±1.02 | 2375±577 | 0.66±0.05 | 3.90±0.16 | 289 | 0.966 |
| PT-6 | 6 | 176±3 | 44.0±0.91 | 320 | 55.28±0.89 | 3640±1227 | 0.72±0.06 | 4.23±0.13 | 281 | 1.080 |
| PT-8 | 8 | 149±5 | 27.72±0.81 | 320 | 71.60±0.84 | 2495±938 | 0.68±0.06 | 4.10±0.23 | 287 | 1.385 |
| PT-10 | 10 | 169±7 | 29.25±1.64 | 320 | 69.56±1.93 | 1104±209 | 1.21±0.33 | 3.92±0.26 | 285 | 1.114 |

的变化趋于平坦,说明正电子的捕获已趋于饱和.就是说,几乎全部正电子都是在 Pb 空位中湮没的,相当于 $C_v \rightarrow \infty$,由式(3)可知,这时 τ_m 接近于 τ_v . 对 $x \geq 4\%$ 以后的点用一条水平直线来拟合即可得到相应于 Pb 空位中的正电子寿命 $\tau_v = 287\text{ps}$;同理根据式(3),将曲线上升段外推至 $x = 0$ 处则得到正电子在完整 PbTiO₃ 晶体中湮没的自由态正电子寿命 $\tau_f =$

216ps. 相比之下,捕获于Pb空位的正电子寿命大约比自由态寿命增大了约 1/3,这符合一般的正电子捕获理论.实验结果表明,正电子对于掺杂造成的阳离子空位是十分敏感的,而目前还很少有其它技术能对这种陶瓷中的空位浓度进行测量.因此,正电子湮没技术也许是在研究陶瓷材料中,原子尺度微观缺陷的一种潜在的有力工具.

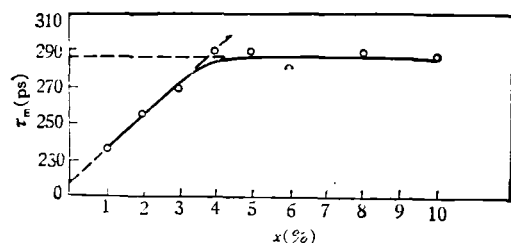


图 1 正电子平均寿命 τ_m 与掺杂量 x 之间的关系

参 考 文 献

- [1] R. W. Siegel, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **10**(1980), 393.
- [2] N. Tsuda et al., *J. Phys. Soc., Jpn.*, **44-3** (1978), 914.
- [3] N. Tsuda et al., in *Proc. 5th Int. Conf. Positron Annihilation, Japan*, (1979), 479.
- [4] M. Bertolaccini et al., *J. Phys. C.* **4**(1971), 734.
- [5] W. Brandt, *Appl. Phys.*, **5**(1974), 1.

Na₃Zr_{2-x}Yb_xSi_{2-x}P_{1+x}O₁₂ ($x=0.2-1.2$) 系统的复平面阻抗和导纳谱

田顺宝 郭祝崑 林祖壤

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1981年12月25日收到

以前的研究表明,用 Yb³⁺ 取代 NaZr₂P₃O₁₂ 中的 Zr⁴⁺ 和用 Si⁴⁺ 取代其中的 P⁵⁺ 相类似^[1,2],也能提高电导率,但有一定的极限^[3].进一步的研究表明,用 Yb³⁺ 和 Si⁴⁺ 混合

取代 NaZr₂P₃O₁₂ 中的 Zr⁴⁺ 和 P⁵⁺ 时,可以进一步提高电导率,即在 Na₃Zr₂Si₂PO₁₂-Na₃Yb₂P₃O₁₂ 系统中,存在着电导率很高的钠离子导体.本文报道对此系统复平面阻抗谱的研究结果.