

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.

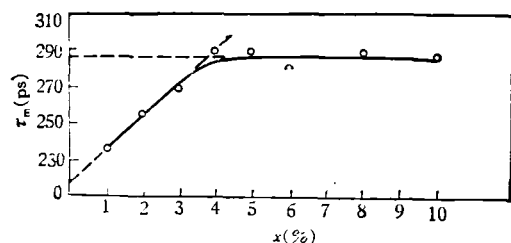


图 1 正电子平均寿命 τ_m 与掺杂量 x 之间的关系

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.

实验部分

采用纯度大于99%的原料,用固相反应法制备粉料,经过等静压成型,同时在1250—1300℃下经六小时烧结而制成的各种多晶样品,蒸镀金膜电极后,用PX-1C数字相位计(0.2—10kHz)和用CD6电桥(0.3kHz—1.5MHz)测定样品在各种频率下的复阻抗和复导纳。温度控制仪精度为±0.1—0.5度。

结果和讨论

1. x 为 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 和 1.2 共六个组份的样品在 300℃ 时的阻抗和导纳谱示于

图 1, 其相应的等效电路亦示于图中。其中前五个组成均可近似地简化为等效 $R-C$ 串联电路。可以认为在高温时晶界电阻已经变得很小而使晶界部分对总阻抗的贡献从等效电路上消失, 仅存在晶粒电阻和样品与电极界面的双电层电容相串联。至于 $x = 1.2$ 的组成, 具有相当大的晶界电阻, 可能与该组份样品的吸湿性或其它因素有关。

从阻抗谱或导纳谱, 可以直接求得此系统的晶粒电阻 R_g , 再从样品的尺寸因子, 求得晶粒电阻率 ρ_g 和晶粒电导率 σ_g 。根据 $R-C$ 串联电路的导纳谱, 在导纳圆的顶点处, 存在关系式 $\omega^*RC = 1^D$, 近似地求得 $x = 0.2-1.0$ 的五个组成的双电层电容 C_{dl} 。有关数据均列于表 1。

显然, $x = 0.2-1.0$ 的五个组成的晶粒电

表 1 $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Yb}_x\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ 系统 300℃ 时的电参数

x	S/l^*	R_g (Ω)	ρ_g ($\Omega \cdot \text{cm}$)	σ_g ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	C_{dl} (F)	R_{gb} (Ω)
0.2	11.200	8.47	94.9	1.05×10^{-2}	9.39×10^{-7}	很小
0.4	11.327	1.44	16.3	6.15×10^{-2}	2.76×10^{-5}	很小
0.6	11.373	1.28	14.6	6.86×10^{-2}	3.11×10^{-5}	很小
0.8	11.866	0.606	7.19	1.39×10^{-1}	6.57×10^{-5}	很小
1.0	15.474	1.75	27.1	3.68×10^{-2}	2.27×10^{-5}	很小
1.2	12.177	45.7	556	1.80×10^{-3}		3.3

*) S 为样品面积, l 为样品厚度。

阻 R_g 近似等于样品的总电阻 R 。并且, 对 $x = 0.8$ 的组成, 有最大的电导率为 $1.39 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2. 对 $x = 0.8$ 的样品, 测定了从室温至 300℃ 各种温度的阻抗和导纳谱并示于图 2。从图 2 可知, 室温时, 在测量频率范围内阻抗和导纳谱均出现一个相应于晶界部分的半圆。而且, 随着温度的升高, 由于晶界电阻 R_{gb} 的明显下降(晶界活化能 > 晶粒活化能), 使与晶界相对应的阻抗谱半圆逐渐缩小。当晶界电阻下降至很小时, 并联电容 C_{gb} 对电阻的贡献消失, 这就是图中看到的 74℃ 左右阻抗谱半圆基本消失的情况。

在 74℃ 以上的温度, 其阻抗和导纳谱的形状均与 300℃ 时相同, 即此时晶界的影响已消失。阻抗谱中直线与 z' 轴的交点和导纳谱中

半圆与 G 轴的交点, 分别代表晶粒电阻和电导, 也就是样品的总电阻和总电导。

从图 2, 能求得样品的晶粒电阻 R_g 和晶界电阻 R_{gb} 。晶界电阻值列于表 2。晶粒电导的 $\lg(\sigma T) \sim 1/T$ 图示于图 3。从图 3 可见, 晶粒离子电导的活化能在 80—160℃ 的范围。从 16—80℃ 计算的活化能为 0.23 eV。而从 160—296℃ 计算的活化能是 0.22 eV, 图 3 中的转折点与样品中存在相变有关, 即在 80—160℃ 内, 样品逐渐由低温的 C2/C 相转变为高温的 R $\bar{3}$ C 相。此组成的高温 X 射线衍射证明, 高温相为 R $\bar{3}$ C 相, 而室温为 C2/C 相, 在求晶界活化能时, 因为晶界所占据的体积可能十分微小且难以确定, 所以由 $\lg(T/R_{gb})$ 而不由

1) ω^* 为导纳圆在 B 轴上最大值处的角频率。

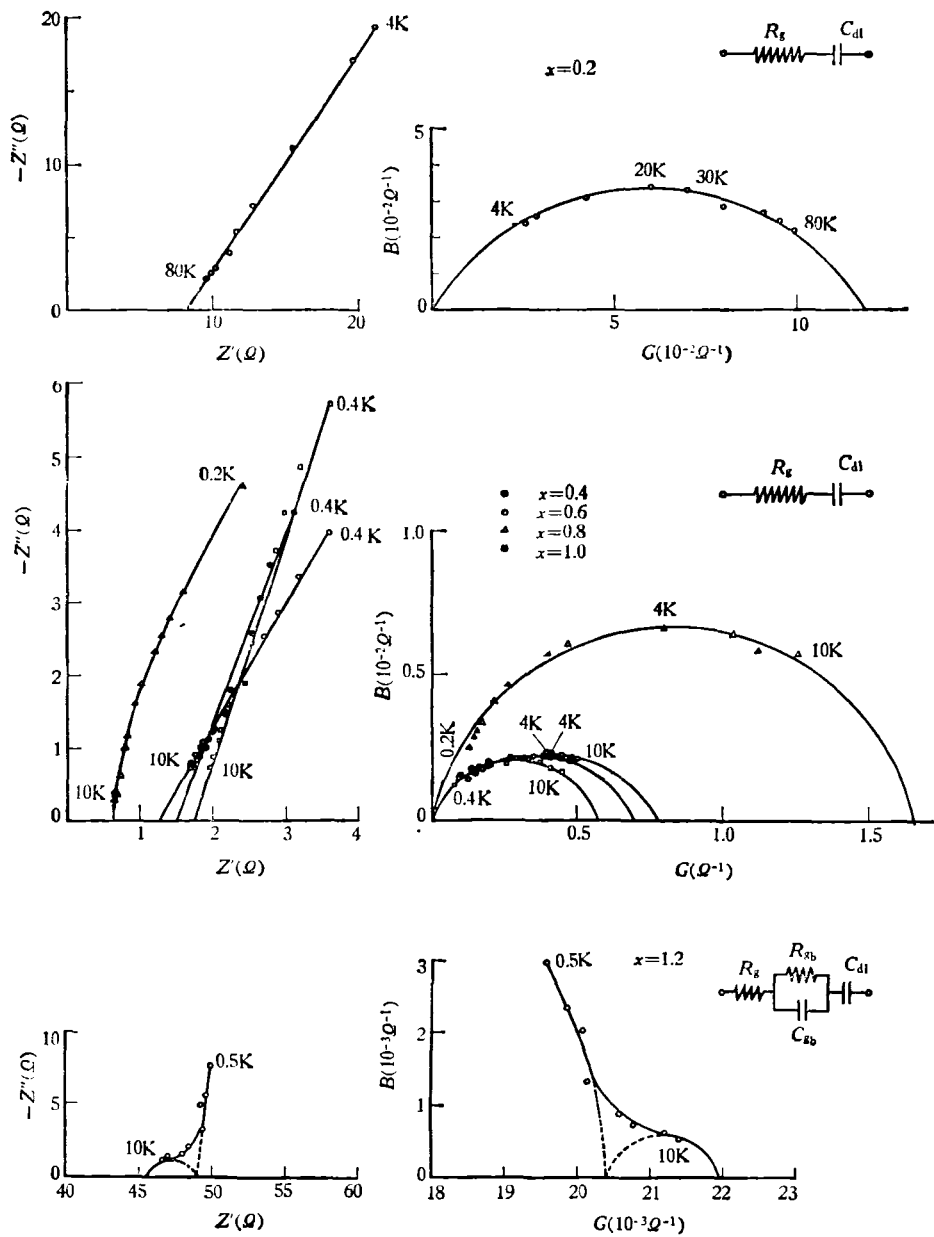


图1 $\text{Na}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Yb}_x\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ 在 300°C 时的阻抗谱和导纳谱

表2 $\text{Na}_3\text{Zr}_{1.1}\text{Yb}_{0.8}\text{Si}_{1.1}\text{P}_{1.8}\text{O}_{12}$ 的晶界电阻 $R_{gb}(\Omega)$

温度($^\circ\text{C}$)	16	23	35	43.5	47	59	60	70
样品 I		186	98		40.8			12.2
样品 II	295			70.5		19.1		1.8

$\lg(\sigma T)$ 与温度的依赖关系而求得。此组份两个样品的晶界活化能分别为 0.65eV 和 0.76eV 。晶界活化能较晶粒活化能大 3—3.5 倍。

结 语

用复平面阻抗谱和导纳谱相结合的方法，

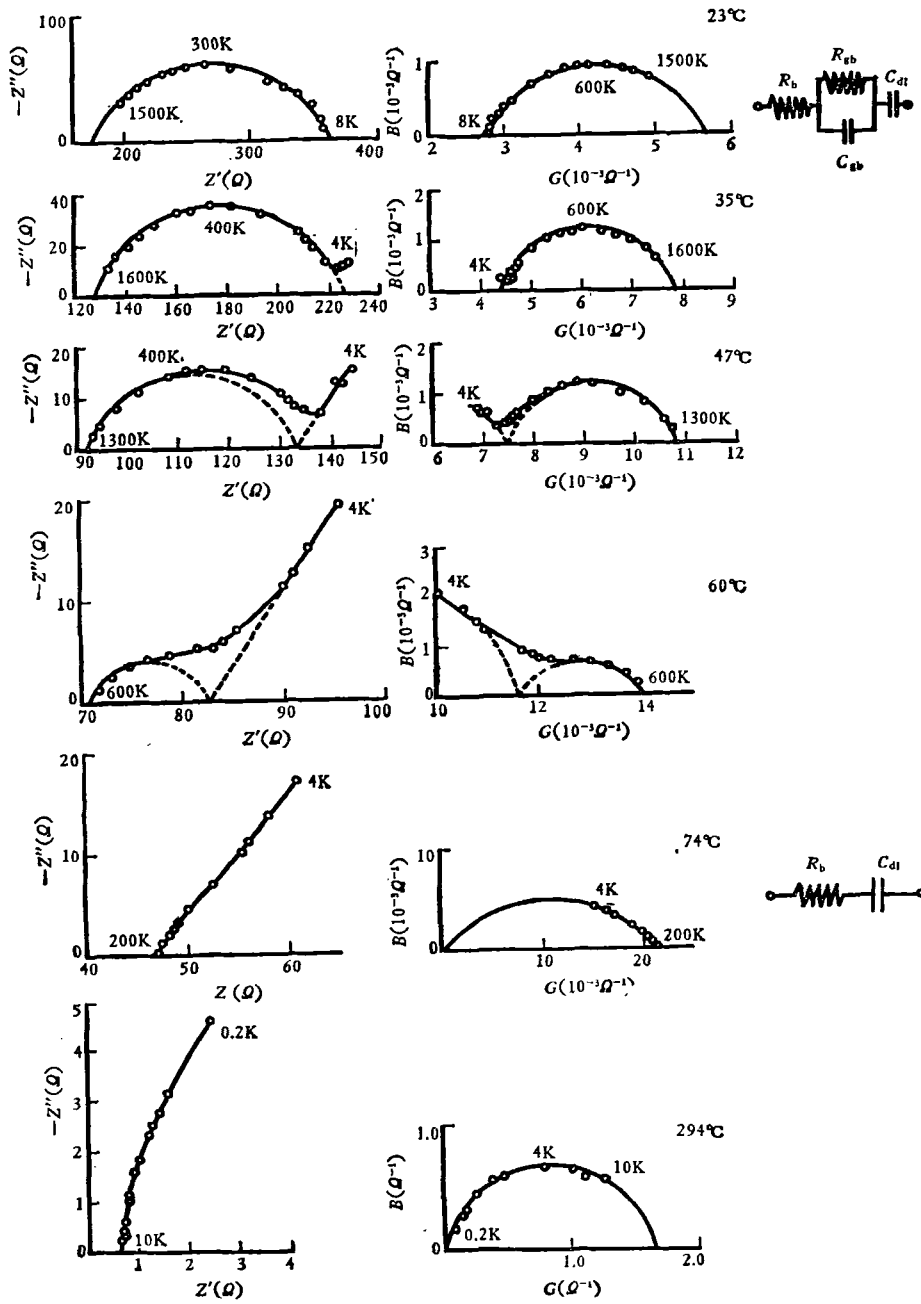


图2 $\text{Na}_3\text{Zr}_{1.2}\text{Yb}_{0.8}\text{S}_{1.2}\text{P}_{1.4}\text{O}_{12}$ 的阻抗谱和导纳谱

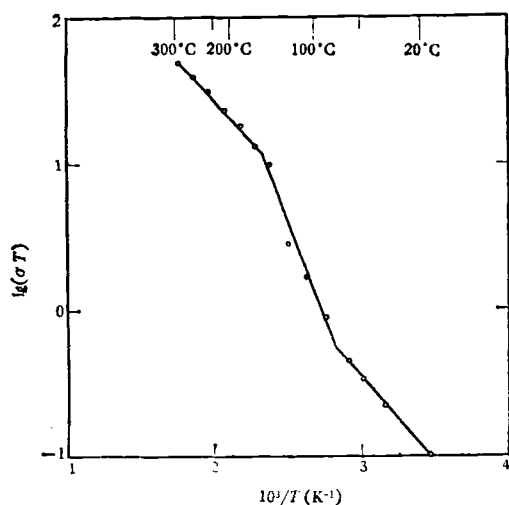


图3 $\text{Na}_3\text{Zr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ 晶内电导的 $\lg(\sigma T) \sim 1/T$ 图

测定了各种温度下 $\text{Na}_3\text{Zr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Si}_{2-x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ ($x = 0.2-1.2$) 系统的离子电导。 $x = 0.8$ 的组成有最佳电导率, 在 294°C 时为 $1.39 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 高温时电导活化能为 0.22eV , 与至今已知的最好的钠离子导体 $\beta''\text{-AlO}_3$ 和 Nasion 可以相比拟。

参 考 文 献

- [1] H. Y-P. Hong, *Mat. Res. Bull.*, **11**(1976), 173.
- [2] J. B. Goodenough, H. Y-P. Hong and J. A. Kafalas, *Mat. Res. Bull.*, **11**(1976), 203.
- [3] 田顺宝, 林祖纘, 硅酸盐学报, **9-4** (1981).

Raman-Nath 衍射与 Bragg 衍射的判据

于 连 生

(国家海洋局海洋仪器研究所)

1982年1月11日收到

一、前 言

声光衍射现象依据其工作条件的不同可分为 Raman-Nath 衍射与 Bragg 衍射。Raman-Nath 衍射是入射光通过声光互作用介质后形成多级衍射光的衍射; Bragg 衍射是以 Bragg 角 θ_B 入射的光束, 通过声光互作用介质后衍射光只有零级和一级的衍射。满足什么条件才产生上述两种不同的衍射? 所应满足的这种条件即称为 Raman-Nath 衍射和 Bragg 衍射的判据。很显然, 这一判据对于设计各种声光器件都是很重要的。以前人们曾普遍采用 Klein 和 Cook^[1] 提出的 Q 判据。这一判据指出, $Q \ll 1$ 为 Raman-Nath 衍射; $Q \gg 1$ 为 Bragg 衍射。其中 $Q = 2\pi\lambda L/\Lambda^2$, λ 为介质中的光波长, L 为声光互作用长度, Λ 为超声波长。后来 Moharam 和 Young^[2] 指出了 Q 判据存在的问题。他们指出,

当 Q 很大时也产生 Raman-Nath 衍射, 因此建议采用 Nath^[3] 首先提出的参量 ρ ($\rho = \lambda^2/\Lambda^2 n_1$, n_1 是声致折射率改变幅值) 作为上述两种衍射状态的判据。当 $\rho \leq 1$ 为 Raman-Nath 衍射, $\rho \gg 1$ 为 Bragg 衍射。本文指出, 上述判据虽对区分两种不同的声光衍射给出了定量标准, 但是它们的推导过程都是从耦合波方程出发的, 因此较繁, 物理意义不甚直观明确。在此我们将根据声光衍射的基本概念, 利用几何作图法, 简明地导出具有普遍意义的判据。

二、理 论

根据声光效应, 当超声波传过介质时, 介质内各处将发生形变, 使得介质的折射率将发生周期性时空变化, Raman-Nath^[4] 假设它为可变的相位光栅, 光栅常数即超声波长 Λ 。