

# 间硝基苯胺单晶热释电性能实验研究

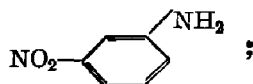
史子康 黄射泛 苏根博

(中国科学院福建物质结构研究所)

**摘要**——间硝基苯胺(m-NA)单晶是一种具有热释电效应的有机晶体材料。本文通过实验研究了它的热释电效应、二次轴方向介电、损耗角正切、交直流电导、 $P-E$ 特性、红外透过率等有关性能。

## 一、引 言

间硝基苯胺 m-NA 单晶是一种具有热释电效应的有机晶体材料。该晶体属于正交晶系,点群  $mm2$ ,空间群  $P_{bc21}$ ,晶胞参数为  $a=0.647\text{ nm}$ 、 $b=1.926\text{ nm}$ 、 $c=0.5081\text{ nm}$ <sup>[1,2]</sup>。它具有唯一的高次轴——二次轴。单胞体积  $V=0.63315\text{ nm}^3$ ;每个晶胞含有4个 m-NA 分子;化学分子式为  $C_6H_6N_2O_2$ ;其分子结构式为



密度是  $1.43\text{ g/cm}^3$ 。m-NA 单晶对水、酒精的溶解度很低,然而,易溶于苯和丙酮。熔点为  $112^\circ\text{C}$ 。

m-NA 单晶是很好的电光和非线性光学材料。它的热释电性能至今尚未报道。本文通过实验较全面地研究了它的热释电性能及其有关的物化特性。

## 二、样 品 制 备

将已经测定了晶轴方向的大块光学均匀性好的 m-NA 单晶,沿着(001)面进行切割和端面细磨。然后,在样品表面均匀地刷上40号常温固化导电胶。在室温固化一个月后,形成牢固的电极。测量前刮去边缘导电金属,用无水酒精仔细擦洗,放入干燥器中,在室温干燥24小时,就能得到良好的全电极样品。也可以通过真空镀膜,得到供电学测量使用的全电极样品。

## 三、实 验 结 果

### 1. 热释电系数测定

本文1986年7月4日收到。

将面积分别为  $24\text{ mm}^2$ 、 $14\text{ mm}^2$ 、 $7\text{ mm}^2$ ；厚度为  $1\text{ mm}$ 、 $0.7\text{ mm}$ 、 $0.5\text{ mm}$  刷 40 号导电胶

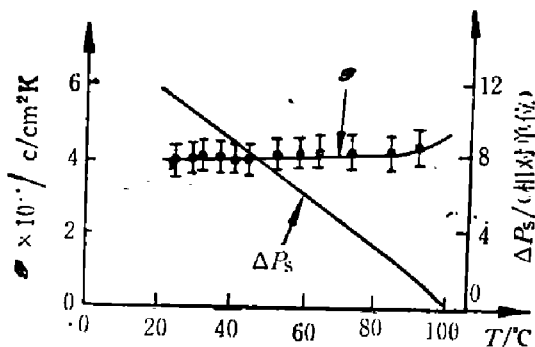


图 1 m-NA 单晶自发极化改变量、热释电系数与温度关系

Fig. 1 Relationship between  $\Delta P_s$ ,  $\mathcal{P}$  and temperature in m-NA crystal.

和镀 Al 的  $c$  轴方向的样品，用电荷积分法测量其自发极化改变量与温度  $T$  的关系曲线。为了使晶体在升温过程中温度均匀，将升温速率控制到  $4^\circ\text{C}/\text{min}$  左右。将  $\Delta P_s-T$  曲线求微分，求出各温度点热释电系数(见图 1)。误差的标志反映了对 14 块样品测量的结果。

实验证实，当  $T \leq 95^\circ\text{C}$  时，热释电系数  $\mathcal{P} \geq 4.0 \times 10^{-9}\text{ C}/\text{cm}^2\text{K}$ ；m-NA 单晶自发极化改变量与温度成直线关系，即热释电系数与温度无关。这在物理上可作如下解释，自发极化是由于在  $c$  轴方向上正负电重心不重合造成的。当温度变化

时，引起晶体结构中正负电荷重心相对位移，从而使得晶体的自发极化改变。通常，自发极化所产生的表面束缚电荷被来自空气中附集在晶体外表面上的自由电荷和晶体内部的自由电荷所屏蔽，电矩不能显现出来。只有在晶体温度变化时，所引起电矩改变不能被补偿情况下，晶体两端产生的电荷才能表现出来<sup>[3]</sup>。m-NA 单晶自发极化改变量是电矩改变不能被补偿的结果。

## 2. 介电常数、损耗角正切、交流电阻率随频率和温度变化的特性

频率特性用 HP-4275A LRC-频率测试仪测量  $c$  轴方向刷 40 号导电胶和镀 Al 的样品，发现：不论刷 40 号导电胶还是镀 Al，其频率特性都不改变(见图 2)。随着频率上升，介

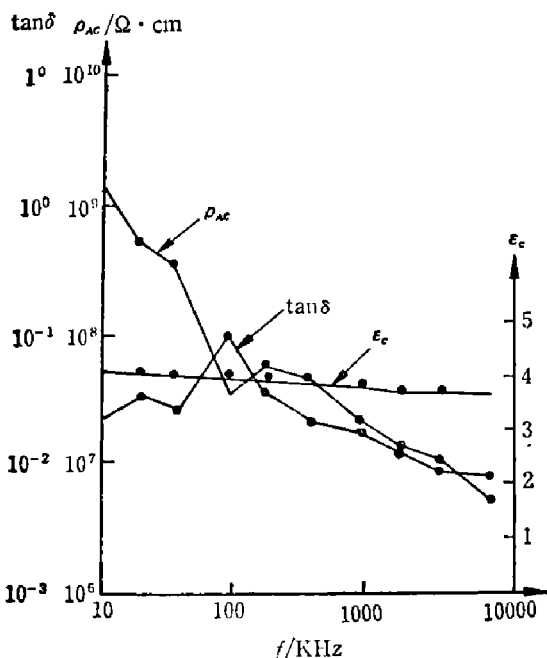


图 2  $c$  轴方向介电常数、损耗角正切、交流电阻率随频率变化的特性

Fig. 2 Characteristic curves of frequency variation vs dielectric constant, loss tangent and ac resistivity along  $c$  axis.

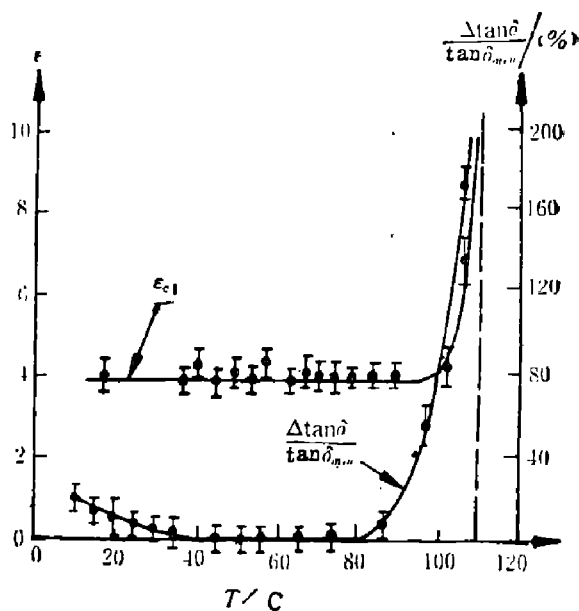


图 3 m-NA 单晶  $c$  轴方向  $\epsilon_c$ 、 $\tan \delta$  随温度变化曲线

$$\left( \frac{\Delta \tan \delta}{\tan \delta_{\min}} = \frac{\tan \delta(T) - \tan \delta_{\min}}{\tan \delta_{\min}} \right)$$

Fig. 3 The curve of temperature variation vs  $\epsilon_c$ ,  $\tan \delta$  along  $C$  axis of m-NA crystal.

常数、交流电阻率都减小。当  $10000 \text{ kHz} \geq f \geq 100 \text{ kHz}$ ，频率上升时， $\tan \delta$  随之减小。 $f = 1000 \text{ kHz}$  时， $\epsilon_c \approx 3.9$ 、 $\tan \delta \leq 0.019$ 、 $\rho_{AC} \approx 2.4 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

温度特性用 QBG-3 型 Q 表测量频率为 500 kHz 时，c 轴方向介电常数、损耗角正切随温度变化的曲线(见图 3)。随着温度上升，介电常数变化很小。当温度接近熔点时，不论是介电常数，还是损耗角正切，随温度上升急剧增大，直至 Q 表不能谐振。

### 3. 直流电导测定

用 FJ-236 静电计，在屏蔽完善的系统中对样品进行电导测定，发现，不同样品 c 轴方向的电阻率有很大差别。当温度  $T = 30^\circ\text{C}$  时， $\rho_{DC} \approx (1 \sim 8) \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ ；随着温度上升，电阻率很快下降。电导率随温度倒数变化特性如图 4 所示。对多片样品测量，结果表明，温度在  $39^\circ\text{C} \leq T \leq 58^\circ\text{C}$  及  $69^\circ\text{C} \leq T \leq 105^\circ\text{C}$  时， $\lg \sigma_c - \frac{1}{T}$  关系曲线总是与直线接近。在  $69^\circ\text{C} \leq T \leq 105^\circ\text{C}$ ，斜率基本相同，对应点缺陷移动所需要的激活能是 1.58 eV。测试时，空气湿度会影响  $39^\circ\text{C} \leq T \leq 58^\circ\text{C}$  区间  $\lg \sigma_c - \frac{1}{T}$  的曲线斜率。 $T = 105^\circ\text{C}$ ，晶体仍处于高阻态， $\rho_{DC} \approx 2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

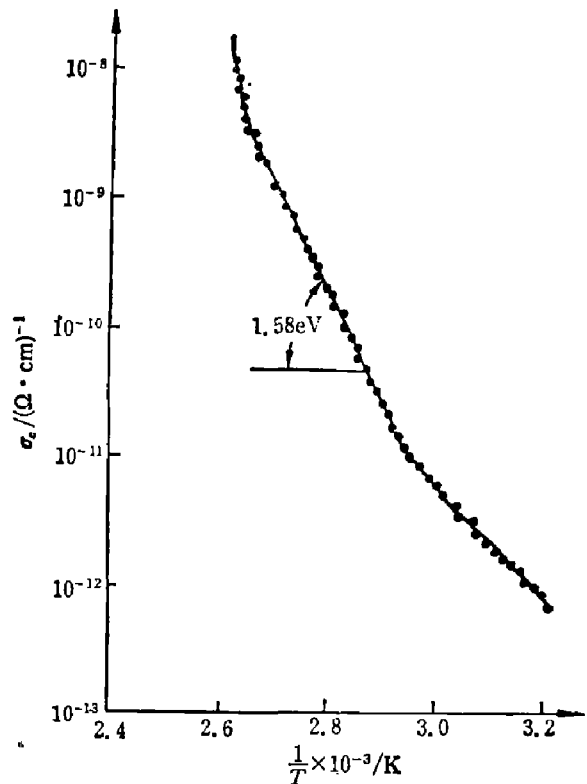


图 4 m-NA 单晶 C 轴方向直流电导率与温度倒数关系曲线

Fig. 4 Relationship between dc-conductance and reciprocal of temperature along c axis of m-NA crystal.

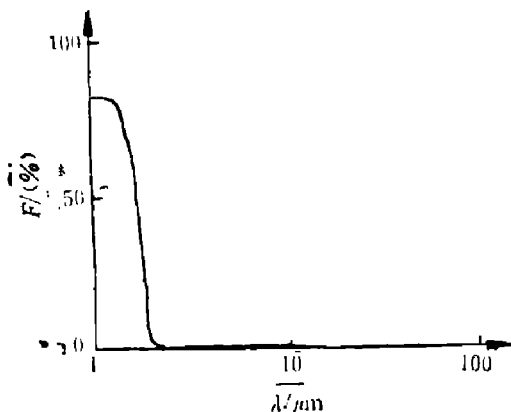


图 5 m-NA 单晶 C 轴方向红外透射光谱(样品厚度  $d \geq 2 \text{ mm}$ )

Fig. 5 Infrared Transmissivity of m-NA Crystal along C axis (Sample thickness  $d \geq 2 \text{ mm}$ ).

在  $100^\circ\text{C}$  恒温 5 min，在不消除所加电压条件下，降到室温，再去除电压，测得的  $\Delta P_c - T$  曲线斜率仍然与上述相同。

可见，m-NA 单晶是自发极化强度难以翻转的非铁电体。

### 4. P-E 特性测定

用三角波静态电滞回线测量仪，对 (001) 面晶体样品，测量温度  $T = 16^\circ\text{C}$  时的 P-E 曲线。发现样品在空气中，场强为  $1.9 \times 10^4 \text{ V/cm}$  时，边缘有时出现打火，在打火之前极化强度与场强关系 P-E 为一直线。说明此晶体击穿电场大于  $1.9 \times 10^4 \text{ V/cm}$ ，并可能是电偶极矩难于翻转的非铁电体。

为了进一步证实上述分析，对厚度为 0.7 mm 样品，用电荷积分法，作加电压前及加 1400 V 电压 5 min 后取消电压测得的  $\Delta P_c - T$  曲线，并进行比较，发现斜率完全一致。然后，对同一块晶体加 400 V 电压，缓慢升温到  $100^\circ\text{C}$ ，在

## 5. 透光特性

透光特性采用 MPL-50 L 仪器测量。对于波长为  $2.5\sim 50\ \mu\text{m}$  的辐射, 透光率实验是在 Perkin·Elmer-577 仪器中进行的。在实验中, 光垂直入射到晶体表面, 测得了与红外热释电探测器有直接关系的波段的透过率(见图 5)。 $\lambda\geq 50\ \mu\text{m}$  的光谱特性至今尚未测定。

## 四、讨 论

m-NA 单晶所具有的许多特性, 如  $P-E$  曲线成直线、熔点以下的介电常数和损耗角正切  $\tan\delta(T)|_{T<95^\circ\text{C}}$  随温度变化不大、热释电系数  $\mathcal{P}(T)|_{T<95^\circ\text{C}}$  等于常数, 甚至加电场也难于改变它的热释电系数大小和符号, 这些都与晶格中苯环有规则地紧密排列, 致使电极矩在熔化前 ( $T\leq 95^\circ\text{C}$ ) 难以翻转有关<sup>[4]</sup>。

在  $T\leq 95^\circ\text{C}$  温区, 材料优值因子是常数,  $\mathcal{P}/\varepsilon_0\approx 1\times 10^{-9}$ , 这对应用是有利的。材料的有关物理参数见表 1。

表 1 m-NA 单晶在 c 轴方向温度  $25^\circ\text{C}$  时的有关物理参数

Table 1 Physical parameters of m-NA crystal at  $25^\circ\text{C}$  along c axis

熔化温度 ( $^\circ\text{C}$ )	相对介电 常 数 $\varepsilon_0$	热释电系数 $\mathcal{P}\times 10^{-9}$ ( $\text{C}/\text{cm}^2\text{K}$ )	密度 $D$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	直流电阻率 $\rho_{DC}$ ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	交流电阻率 (10kHz) $\rho_{AC}$ ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	损耗角正切 $\tan\delta$	优值因子 $\mathcal{P}/\varepsilon_0$ ( $10^{-9}$ )	红外非透过 波段 ( $d\geq$ 2 mm) ( $\mu\text{m}$ )
112	3.7~4.3	$\geq 4$	1.43	$\geq 10^{13}$	$\sim 1\times 10^{-9}$	$\leq 0.04$ (10kHz)	$\geq 1$	$\geq 2.0$

## 参 考 文 献

- [1] Kato K., *IEEE JQE*, **QE**(1980), 12: 1288.
- [2] Southgate P. D., et al., *Appl. Phys. Lett.*, **18**(1971), 10:456.
- [3] 许煜寰等编, 铁电与压电材料, 科学出版社, (1978), 26.
- [4] 史子康, *物理学报*, **34**(1985), 10: 1354.

## EXPERIMENTAL INVESTIGATION ON PYROELECTRIC PROPERTIES OF m-NITROANILINE CRYSTALS (m-NA)

SHI ZIKANG, HUANG GONGFAN, SU GENBO

(Fujian Institute of the Structure of Matter, Academia Sinica)

### ABSTRACT

Experimental studies of dielectric constant, ac-and dc-conductivity, loss angle tangent, pyroelectric coefficient in the c-orientation,  $P-E$  curve, transparency and other relevant properties of the organic m-Nitroaniline crystal are presented.