

TAM 单晶相变的热释电特性

史子康

(中国科学院福建物质结构所)

摘要——本文报道利用热释电效应测量研究 O 轴方向单晶样品相变特性。当 $20^\circ\text{C} \leq T \leq 128^\circ\text{C}$ 时, 用电荷积分法测量, 未发现单晶发生相变迹象; 当 $100^\circ\text{C} \leq T \leq 170^\circ\text{C}$ 时, 用等速加热法测量, 发现在 $T=135^\circ\text{C}$ 附近热释电电流反向; 证实了 N. Doshi 等给出的 TAM 晶体的相变温度 $T_c=134.3^\circ\text{C}$ 。

一、引 言

1973 年 N. Doshi^[1] 等人用 X 射线粉末衍射法, 确定了 $T_c=134.3^\circ\text{C}$ 时 TAM 单晶 $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$ 发生唯一的固-固相转换。1980 年 D. Eilerman^[2] 报道了 TAM 晶体粉末在 150°C 时属于体心立方晶格结构, 空间群是 I_{m3m} 。一个晶胞包含二个分子; 密度 $D=1.24\text{ g/cm}^3$; 晶胞参数 $a=0.6876\text{ nm}$ 。1982 年 Engin Kendi^[3] 报道了 TAM 晶体在室温空间群属于 P_{na2_1} 。晶胞参数 $a=0.8807(6)\text{ nm}$ 。 $b=0.8872(7)\text{ nm}$; $c=0.7709(7)\text{ nm}$ 。一个晶胞包含 4 个分子, $D=1.335\text{ g/cm}^3$ 。1985 年我所林贤梯同志重测了 TAM 单晶在室温的晶体结构, 结果与文献[3]一致。

TAM 单晶具有单一的极性轴(即 2 次轴), 在结晶学中是单向的, 因此也是热释电轴。在 O 轴方向具有热释电效应。

用热释电效应测量法研究 TAM 的相变尚未见到报道。本文用该方法研究 O 轴方向单晶样品的热释电特性, 发现在 $T=135^\circ\text{C}$ 附近热释电电流发生反向, 并给予半定量解释; 同时证实了 N. Doshi 给出的 TAM 晶体相变温度 $T_c=134.3^\circ\text{C}$ 。

二、相变点附近热释电效应的测量

把确定了晶轴, 而且光学均匀性好的大块 TAM 单晶沿(001)面进行切割。对切割后的端面进行细磨, 并在样品表面均匀地刷上 40 号常温固化导电胶; 然后在 80°C 恒温 24 小时, 约经过 48 小时降到室温。对样品边缘清洁处理后, 就可得到供测量用的全电极样品。

用等速加热法测量 TAM 单晶在相变点附近的热释电效应的样品壶如图 1 所示。壶外

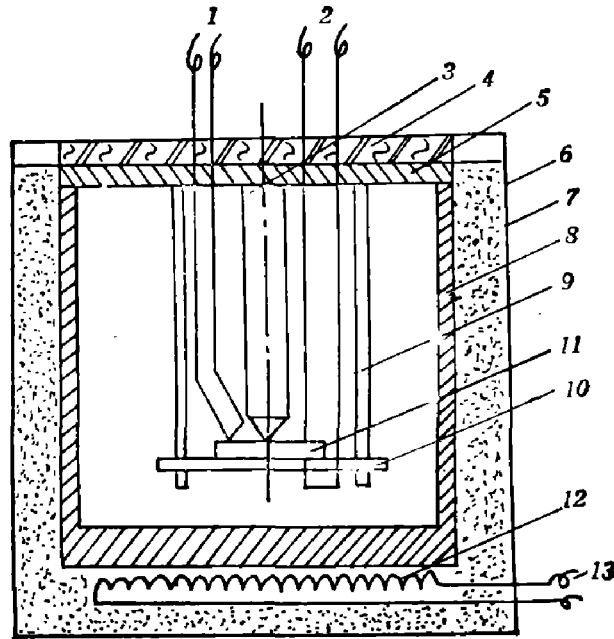


图1 样品壶

Fig. 1 The sample pot.

- 1—镍铬镍硅温差电偶； 2—电极引出导线； 3—聚四氟乙烯顶尖； 4—聚四氟乙烯盖子； 5—铜盖子；
6—金属外壳； 7—氧化铝保温材料； 8—铜制样品壶； 9—聚四氟乙烯螺杆； 10—聚四氟乙烯晶体座；
11—TAM 晶体； 12—电炉丝； 13—连接控温器的电炉丝引线

壳接地，温差电偶、电极引线均通过屏蔽引出。

在相变点附近 TAM 单晶的直流电阻率 ρ_{DC}^0 为 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。被测样品电阻 R_p 为 $2 \times 10^6 \Omega$ ，若用电荷积分法测量它的热释电效应，由于输入电阻过小将造成测量结果不准确。因此采用等速加热法^[4]测量相变点附近 TAM 单晶热释电特性。外回路旁路电阻 R 为 $9.5 \times 10^4 \Omega$ ，利用自制的阻抗匹配微伏表检测电阻 R 上的电压。经阻抗匹配后，微伏表本身输入电阻高于 $10^7 \Omega$ 。当两次测量的时间间隔 $t_{i+1} - t_i \gg 3RC_T$ 时，在 t_{i+1} 时刻， R 上的电压可表示为

$$V(t_{i+1}) = \mathcal{P}_s \left. \frac{dT}{dt} \right|_{t \rightarrow t_{i+1}} \cdot R \quad (1)$$

$R_P // R \approx R$; $C_T = C_P + C_E$; C_P 是样品电容; C_E 是微伏表输入端分布电容。

为了准确测量，整个测试系统均需完善屏蔽，同时控温升温率 $\frac{dT}{dt} = 0.102 \text{ }^\circ\text{C/s}$ ，测量误差为 0.005 mV 。测量结果见图 2。

利用式(1)可计算出热释电系数 $\mathcal{P}|_{T=100} \approx 10^{-9} \text{ C/cm}^2\text{ }^\circ\text{C}$ 。在 $T \approx 135^\circ\text{C}$ ，热释电电流发生反号。为了证实此实验正确，重复测量了九块 TAM 单晶样品，都得到相同结果(见图 2)。同时，多次改变输入微伏表电极极性，发现每改变一次，电表立即显示反号。实验结果说明，热释电电流反向的温度点与 N. Doshi 提出的相变点是吻合的。

由图 2 可知， $T < T_c$ (相变温度)时，热释电电流没有反向。用电荷积分法测量 TAM 单晶在 $20^\circ\text{C} \leq T \leq 128^\circ\text{C}$ 的热释电效应，结果见图 3。由此可知，电荷积分法与等速加热法测量结果相符。在 $100^\circ \leq T < T_c$ 区间，随 T 增加，负向热释电电流急剧加大， ΔP_s 急剧减小，且无变向发生。

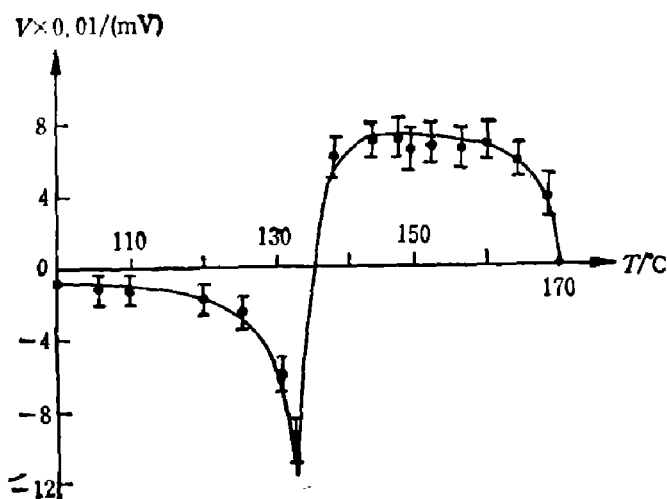


图2 TAM单晶的V-T曲线图
Fig. 2 The Curve of V-T for TAM single crystal.

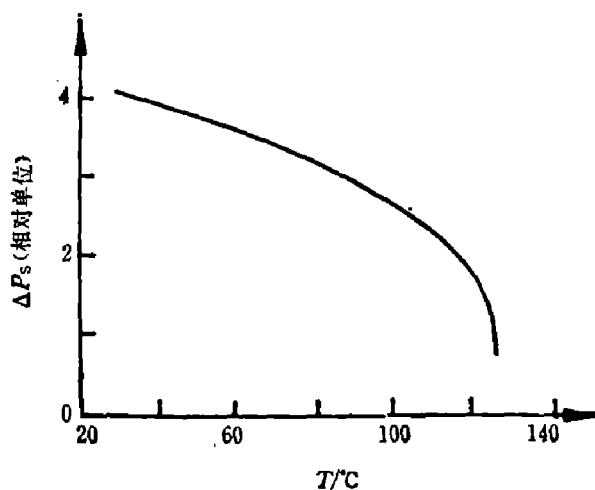
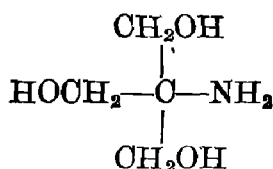


图3 ΔP_s 与T的关系曲线
Fig. 3 Relationship between ΔP_s and T.

三、实验结果分析

对TAM单晶三个轴向直流电阻率 ρ_{DC} 的测量结果表明,在室温时TAM单晶处于高阻态。 $\rho_{DC}^x, \rho_{DC}^y, \rho_{DC}^z \geq 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 。当 $T=150^\circ\text{C}$ 时,仍有 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 量级。说明TAM单晶中各个分子



中的O与 $-\text{NH}_2$ 基团是极性共价键,即,不论在低温相,还是高温相,TAM单晶均是分子型晶体。当外加交变三角波峰-峰电压为5160V、周期为500s时,对厚度 $d=1\text{mm}$ 的样品所测出的电滞回线是以 x, y 轴为对称轴的椭圆,即当场强 $E = \pm 2580 \text{ V/cm}$ 时,用准静态法测量不出电滞回线。因此,TAM单晶的极性是稳定的。

TAM单晶中分子排列紧密,分子偶极矩大,分子之间有强的电矩耦合,以及大量氢键连接,是构成极性稳定的主要原因。

当 $T < T_0$ 时,温度的改变伴随着自发极化的改变。通常自发极化所产生的表面束缚电荷被来自空气中吸附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。当温度上升时,电矩改变不能被补偿,从而产生热释电电流^[5]。电矩在此温区没有发现明显转向。由介电常数、损耗角正切随温度变化的实验也证实了此种看法^[6]。

在 $T=150^\circ\text{C}$ 时,TAM单晶属于体心立方晶系^[2]。它代表了 $T_m > T \geq T_0$ 温区的晶体结构(T_m 是熔点)。TAM单晶样品中处于从 $T < T_0$ 变到 $T \geq T_0$ 的部分晶体,有可能自发极化变为零。从而,在宏观测量中, $T=T_0$ 附近热电流将会出现反向。等速加热晶体时,热量是从晶体表面传向晶体内部,构成了一定的温度梯度。晶体的相变是从表面温度高的区域开始的,而温差电偶检测到的是晶体表面的温度。在相变区晶体吸收了大量热量,相变热是

7.87 kcal/mole(比熔解热 0.71 kcal/mole 大得多)^[1]。由于有吸收源存在, 只有晶体外部相变结束后, 才可能有温升, 并向内部传递。内部相变滞后于晶体外部。由于相变热大, 相变的温度滞后效应相当严重。测量中发现, 不同温度下的热电流与升温速率、晶体的热导率和相变速率有关。

当晶体样品表面温度 $T \leq T_c$ 时, 晶体样品内部的一维热传导方程是

$$\begin{cases} ODDT_t(x, t) - \frac{\partial}{\partial x} [KT_x(x, t)] = 0; \\ T_t(x, t)|_{L_1} = T_t(x, t)|_{L_2} = K'; \\ T(x, t)|_{t=0} = T_{00}. \end{cases} \quad (2)$$

式中, K' 是升温率; L_1, L_2 是晶片表面的 x 坐标; T_0 是室温; K 是 TAM 单晶 O 轴方向热导系数; D 是密度; O 是比热。方程(2)是标准的热导方程, 可解出 $T(x, t)$ 。当 $T(x, t)|_{L_1} = T(x, t)|_{L_2} = T_0$ 时, $T(x, t)$ 被记为 $T(x, t_0)$ 。

当样品表面温度 $T_m > T \geq T_c$ 时, 晶体样品内部一维热传导方程表示为

$$\begin{cases} ODDT_t(x, t) - \frac{\partial}{\partial x} [KT_x(x, t)] + \frac{\Delta HD}{A} = 0; \\ T(x, t)|_{L_1} = T(x, t)|_{L_2} = T_c + K'(t - t_0), (t \geq t_0); \\ T(x, t)|_{t=0} = T(x, t_0). \end{cases} \quad (3)$$

其中, $\Delta H = 7.87 \text{ kcal/mole}$; A 是克分子量。利用方程(3)可解出样品内部相变过程及各个位置温度变化的规律。相变中自发极化改变量 $\Delta P_s = -P_s$ 。相变造成的电流是

$$i = \left. \frac{(-P_s) \partial v}{\partial t} \right|_{T(x, t) = T_c} = \left. \frac{(-P_s) s \partial x}{\partial t} \right|_{T(x, t) = T_c} = \left[P_s S \left(\frac{\partial T(x, t) / \partial t}{\partial T(x, t) / \partial x} \right) \right]_{T(x, t) = T_c} \quad (4)$$

其中 v 是发生相变的晶体体积。利用方程(2.3.4)可求出温度 $T \geq T_c$ 时由于相变引起的电流。样品内部存在的温度梯度; 可能造成二次、三次热释电电流, 它们应包含在热电流中。

四、相变可逆性

将 $50 \times 6 \times 1 \text{ mm}^3$ 的晶片缓慢升温至 150°C , 恒温 0.5 小时, 发现晶片变得柔软可塑, 可加工成任意形状。若经过两昼夜等速降温至室温, 晶片仍保持高温时的形状, 用肉眼未见有任何损坏。测定升温前的热释电系数 \mathcal{P} 、介电常数 ϵ_0 、损耗角正切 $\tan \delta_0$; 并与降到室温的 \mathcal{P} 、 ϵ_0 、 $\tan \delta_0$ 进行比较, 发现它们在测量误差范围内均能重合。说明 TAM 单晶相变是可逆的, 此结果与 N. Doshi 是一致的。

五、结束语

TAM 单晶是一种新型极性晶体材料, 它具有压电性能和热释电性能。通过热释电性能研究, 材料优质因子为 $\mathcal{P}/s = 4.8 \times 10^{-10} \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$, 已达到实用水平。在相变点以上, TAM 单晶变成塑料晶体, 可加工成任意形状; 只要掌握了合适的降温工艺, 又能实现电学性能可逆, 便可做成特殊的热释电探测器, 具有新的应用前景。

致谢——实验中所用的晶体由苏根博同志负责的晶体生长小组提供；李征东同志完成了样品制备工作；黄依森同志对 TAM 单晶进行过定向工作；电滞回线的测量由中国科学院上海技术物理研究所朱中权同志完成；在此一并表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] Doshi N. et al., *Acta. Cryst.*, **B 29** (1973), 143.
- [2] Eilerman D., *J. Chem. Phys.*, **72**(1980), 5656.
- [3] Engin Kendi., *Zeitschrift für Kristallographie*, **BD 160**(1982), 139.
- [4] Lang S. B. et al., *Rev. Sci. Instr.*, **36** (1965), 929.
- [5] 许煜寰等编. 铁电与压电材料, 科学出版社, (1978), 26.
- [6] 史子康, 红外技术, (1984), 4: 48~49.

PYROELECTRIC CHARACTERISTIC OF PHASE TRANSITION OF TAM SINGLE CRYSTAL

SHI ZHIKANG

(*Fu jian Institute of Research On the Structure of Matter, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Using the measuring method of pyroelectric effect, the characteristic of phase transition along the C axis in TAM (Tris (hydroxymethyl) amine methane) single crystal, a new type of polar crystal material, is studied. No trace of phase transition in TAM single crystal is found when the method of electric charge integral measurement is used at temperatures of $20^{\circ}\text{C} \leq T \leq 128^{\circ}\text{C}$, whereas the phase transition is found to be accompanied by a reversion of pyroelectric current at a temperature near 135°C , when measured in the range of $100^{\circ}\text{C} \leq T \leq 170^{\circ}\text{C}$ with an equal-rate heating method. The phase transition temperature T_0 established above has demonstrated the result of $T_0 = 134.3^{\circ}\text{C}$ presented by N. Doshi, et al.