

邻苯二甲酸氢铷(RAP)单晶极性研究

史子康 梁桂金

(中国科学院福建物质结构研究所)

摘要——本文报道了邻苯二甲酸氢铷(RAP)单晶的热释电、介电、直流电导等性能,并用差热和失重分析法对高温热电的温度特性给予定性解释。同时,用正电子湮没分析法成功地测定了极轴正负方向的负性单空位分布,发现极轴正负端面正电子湮没寿命及其强度明显不同,证实了RAP单晶的直流电导是热缺陷造成的,提出了用正电子湮没法可作为非破坏性检测极性晶体正负方向的新方法。

一、引 言

RAP单晶属于正交晶系^[1],空间群为 $P2_1ab$,分子式是 $Rb(HOOC, C_6H_4, COO)$ 。一个单胞中包含四个RAP分子;比重 $D=1.94g/cm^3$;每个 Rb^{+1} 离子周围有6个最邻近的氧原子,它们形成畸变的八面体结构。 $Rb-O$ 是离子键结合,RAP单晶是有机离子型晶体。在 a 轴方向仅有一个二次轴(即极轴),此晶体是一种热释电体, a 轴就是热释电轴。

RAP单晶的热释电性能与其有关的热学性能及负性单空位分布规律的测定尚未见到报道。本文报道了它的热释电性能和有关的部份电学、热学特性,并开展了对该材料的正电子湮没测量,发现正电子湮没法是研究热释电单晶内部微观结构的有效方法。

二、RAP单晶热释电性能的实验研究

本文中用于电学性能测量的样品及其制备方法均与文献[2]相同。

1. RAP单晶热释电效应

(1) 电电荷积分法测量RAP单晶的热释电效应

将刷有40号导电胶极轴方向的样品先放在 $150^{\circ}C$ 温度下烘烤1h,消除表面吸附水汽对测量的影响,然后用电荷积分法对RAP样品进行测量,其结果见图1和图2。由图1可见,在温度 $T=190^{\circ}C$ 附近出现极小值。在 $0^{\circ}C \leq T \leq 120^{\circ}C$ 时, V_s 相对温度 T 的斜率相同,说明在此温区热释电系数 \mathcal{P} 为常数。在 $120^{\circ}C \leq T \leq 190^{\circ}C$ 与 $0^{\circ}C \leq T \leq 120^{\circ}C$ 时热释电系数 \mathcal{P} 同号;在 $13^{\circ}C \leq T \leq 120^{\circ}C$ 时, $\mathcal{P} = 1.9 \times 10^{-9} c/cm^2 \cdot C$;在 $T \geq 190^{\circ}C$ 时, $\left. \frac{\Delta V_s}{\Delta T} \right|_{T > 190^{\circ}C}$ 符

本文1987年6月1日收到。

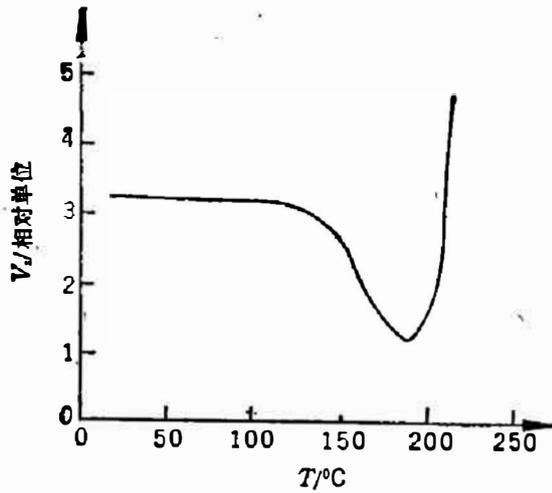


图1 V_s-T 曲线

Fig. 1 Relationship between V_s and T .

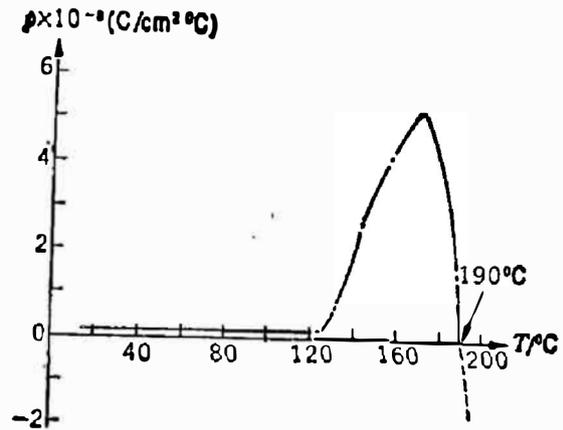


图2 $\rho-T$ 曲线

Fig. 2 Relationship between ρ and T .

号与 $T \leq 190^\circ\text{C}$ 时相反。上述多次实验均能重复。

$V \times 10 (\text{mV})$

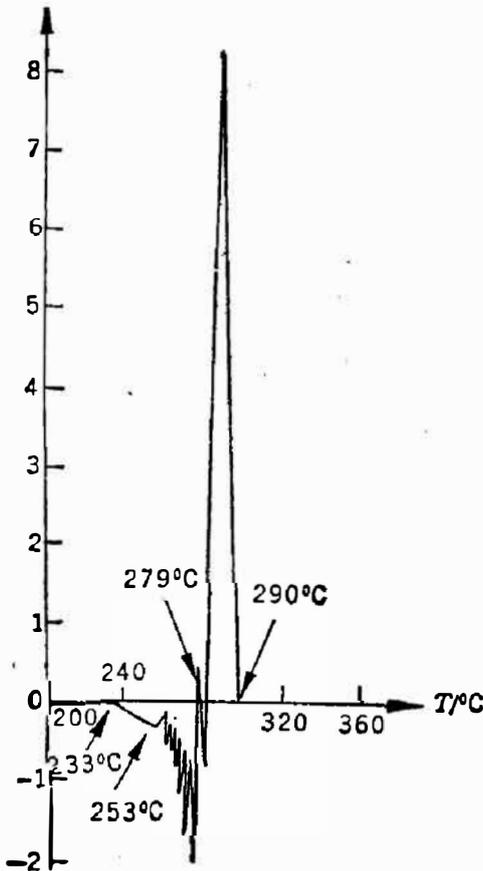


图3 用等速加热法测得的热电电压随温度变化曲线

Fig. 3 Relationship between thermoelectric voltage V and temperature T measured by the equal-rate heating method.

用三角波准静态电滞回线测量仪对厚度为 0.64 mm 的 RAP 单晶样品作 P-E 曲线测量。当周期为 20 s, 幅值为 $\pm 3.12 \times 10^4 \text{ V/cm}$, T 为 17°C 时, P-E 关系曲线是一根直线。偶极矩极性稳定, 在交变电场的作用下, 未发现有转动*。

(2) 等速加热法测定高温热电效应

用等速加热法测量高温状态 RAP 单晶样品极轴方向电流随温度的变化, 结果相当复杂。在 S. B. Lang 等人^[3]等效线路中, 取 $R_s = 1.2 \text{ k}\Omega$; $C_T = 200 \text{ pF}$ 。当样品面积 $S = 0.169 \text{ cm}^2$, 厚度 $d = 0.324 \text{ cm}$ 时, $dT/dt = 0.1449^\circ\text{C/s}$ 时, 样品内阻 $R_p \gg R_s$ 。两次测量时间间隔为 $t_{i+1} - t_i \gg 3R_s C_T$, 于是等速加热法的每次测量电压值可用

$$V_1(t) = \rho S \frac{dT}{dt} \cdot R_s \quad (1)$$

表示, 测量结果见图 3。当 $T \geq 190^\circ\text{C}$ 时, RAP 单晶发生升华, 热释电效应被更广义的热电现象所代替。当 $200^\circ\text{C} \leq T \leq 273^\circ\text{C}$ 时, $V(T)$ 的符号与 $T \leq 190^\circ\text{C}$ 时相反, $T = 279^\circ\text{C}$, $V(T)$ 变号。| V | 随温度上升而增大, 在 $T = 273^\circ\text{C}$, | V | 有最大值。在 $T = 253^\circ\text{C}$ 时有小峰。当 $T > 290^\circ\text{C}$ 时, 测不出热电信号。高温热电现象是不可逆的, 它不单是物理效应, 而且还伴随着化学过程。

2. RAP 晶体热分析及 $V-T$ 曲线定性解释

用美国 Perkin-Elmer 公司出品的

* RAP 单晶的电滞回线的测量由山东大学晶体所王民同志完成, 共测了两块样品。

Differential Scanning Calorimeter (DSC-4) 和 Thermogravimetric Analyser (TSS-2) 以及国产的 PCR-2 差热仪对 RAP 晶体进行失重分析和差热分析, 结果见图 4 和图 5。失重分析是在氮气中进行; RAP 晶体从 190°C 开始失重, 在 $T > 303^\circ\text{C}$ 时, 容器中物质失重达 34.4%。差热分析可知, 在 T 为 273°C、283°C 时有吸收峰, 273°C 峰的起始点是 253°C, 283°C 峰的未点是 290°C。在 $T = 221^\circ\text{C}$ 时出现明显吸热现象。结合失重分析, 说明在 $190^\circ\text{C} \leq T \leq 253^\circ\text{C}$ 时, 晶体出现升华; 升华后经过冷却结晶出针状透明的 RAP 晶粒。在 $T < 190^\circ\text{C}$ 时, 不存在一级相变; 在 $T = 253^\circ\text{C}$ 时, 有熔化趋势; 在 $T = 273^\circ\text{C}$ 时是熔化峰。在熔化过程中升华与气化同时进行。在 $273^\circ\text{C} \leq T \leq 290^\circ\text{C}$ 时, 分解是主要的, 分解峰是 283°C。 $T = 358^\circ\text{C}$ 是放热峰, 在此温度附近分解的有机气体在空气中燃烧。综上所述, 图 2 和图 3 中 190°C 附近“ ρ ”与 V 的变号是由于升华所致。 $V-T$ 曲线中 $T = 253^\circ\text{C}$ 处的小峰反映了晶体有熔化趋势。出现 V 绝对值最大的点正是晶体大部趋向熔化的转变点。在 $273^\circ\text{C} \leq T \leq 290^\circ\text{C}$ 时, 分解是主要的, 化学反应对物理测量有严重干扰。在 $T > 290^\circ\text{C}$ 时, 分解结束, $V = 0$ 。

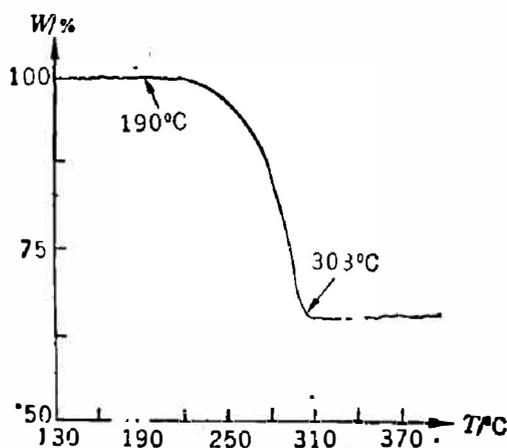


图 4 TG 曲线 ($W = 6.5348 \text{ mg}$; $dT/dt = 10^\circ\text{C}/\text{min}$)
Fig. 4 The curve of W vs T ,

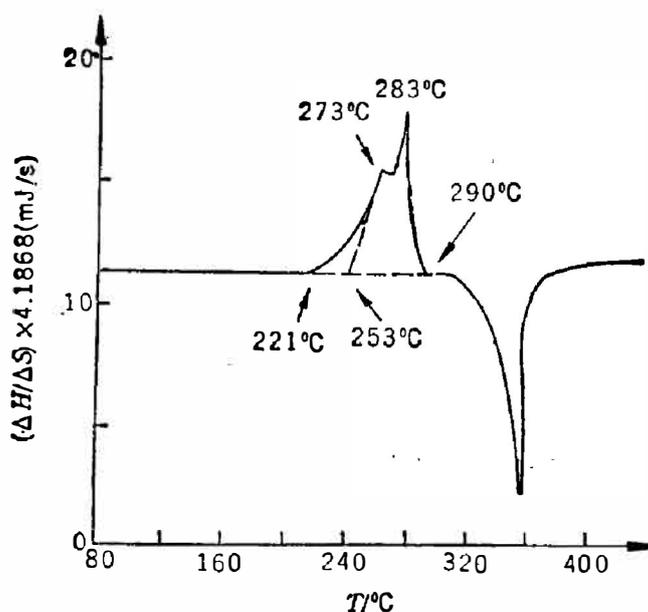


图 5 DSC 曲线 ($W = 5.96 \text{ mg}$; $dT/dt = 10^\circ\text{C}/\text{min}$)
Fig. 5 The DSC curve,

三、RAP 单晶介电特性

用 HP-4275A, LOR 测量仪测定 RAP 极轴方向介电常数随频率的变化, 其结果见图 6, 随频率 f 增加, ϵ_s 减小。在 $10\text{ kHz} \leq f \leq 10^4\text{ kHz}$ 时, $5.4 \geq \epsilon_s \geq 4.5$; $0.002 \leq \tan \delta_s \leq 0.023$ 。在 $f = 10^3\text{ kHz}$ 时, $\tan \delta_s = 0.006$ 。

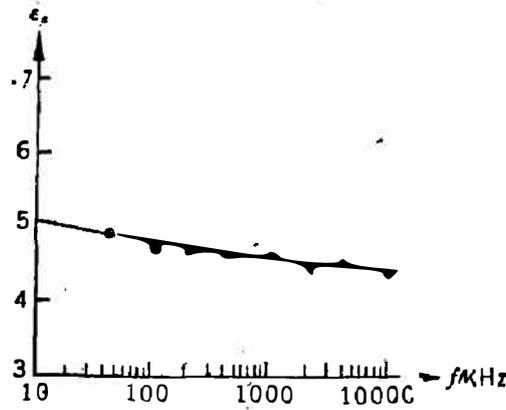


图 6 RAP 单晶极轴方向介电常数随频率变化曲线

Fig. 6 The curve of ϵ_s vs f along the polar axis of RAP crystal.

四、DC-电导特性

在严格屏蔽条件下, 用 FJ-236 型静电计对 RAP 单晶极轴方向 DC-电导进行测定。为避免表面电阻对体电阻测量的影响, 测量时先将样品升温到 150°C 恒温 1 h, 然后降温, 并对每个测量点恒温 15 min, 这样使得被测的样品内部各点温度均匀; 而且克服了极轴方

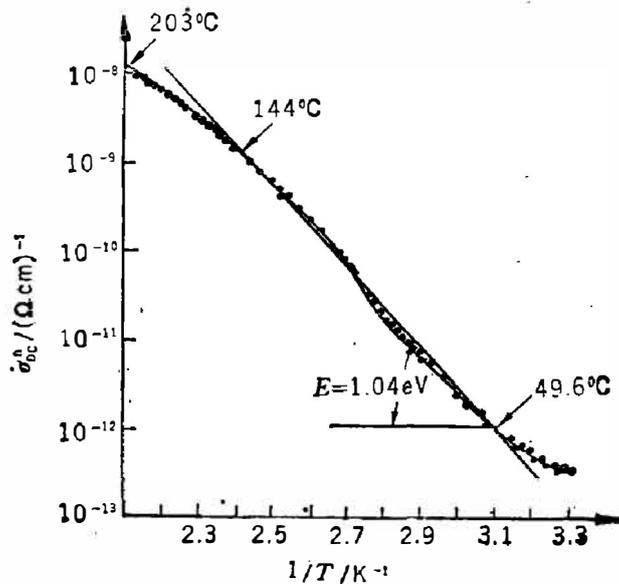


图 7 $\sigma_{dc}^a - \frac{1}{T}$ 曲线

Fig. 7 The curve of σ_{dc}^a vs $\frac{1}{T}$.

向热释电电流对测量的影响; 测量结果见图 7。

对 $\log \sigma_{DC} - \frac{1}{T}$ 求斜率, 求出当温度为 $49.6^\circ\text{C} \leq T \leq 144^\circ\text{C}$ 时, 激活能 $E_a \doteq 1.04 \text{ eV}$; 直流电阻率 $\rho_{DC}(47.6^\circ\text{C}) \doteq 9 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 。室温直流电阻率高是大多数离子型晶体所共有的特性。RAP 单晶 DC-电导是由于 Rb^{+1} 离子在热扰动下离开了原来的格点, 形成佛朗克尔热缺陷在电场作用下移动造成的。

五、用正电子湮没技术研究 RAP 单晶极轴方向负性单空位浓度分布

用我所组装的 PA-1 型正电子湮没寿命谱仪进行夹心测量。 ^{22}Na 源强度约为 $15 \mu\text{Ci}$, 源面积 $\phi \doteq 3 \text{ mm}$ 。 ^{60}Co 瞬发分辨率是 290 PS, 每个寿命谱累计数大于 1×10^6 。测量原理见文献 [4], 用多指数拟合法对所测得的正电子湮没寿命谱进行分解^[5], 结果见表 1。表中 12*43 代表 2.4 端面紧贴 ^{22}Na 源。 τ_i 是正电子湮没寿命; I_i 是对应于 τ_i 的强度; τ_2, I_2 在误差范围内重合。说明 τ_2, I_2 是正电子在样品表面散射及在源衬底中湮没两个参数。RAP 单晶的正电子湮没只有这两个参数。由于热扰动, 单晶中 Rb^+ 离开格点后形成负性单空位, 设空间电子密度为 n_1 , 负性单空位浓度为 n_2 。那么在极轴方向满足^[6]:

$$\begin{cases} \frac{\partial n_1}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_m = 0 \\ \mathbf{j}_m = -\mu_1 n_1 \mathbf{E} - D_{n_1} \nabla n_1 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{\partial n_2}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_n = 0 \\ \mathbf{j}_n = -\mu_2 n_2 \mathbf{E} - D_{n_2} \nabla n_2 \end{cases}$$

及

$$-\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{4\pi e}{\epsilon_0} (n_1 + n_2);$$

式中, μ_i 代表迁移率; D 是扩散系数。在稳态条件下, $\frac{\partial n_1}{\partial t} \equiv \frac{\partial n_2}{\partial t} \equiv 0$; j_m, j_n 为常数。在开路条件下, 推出:

$$D_{n_1} \Delta n_1(0) + D_{n_2} \Delta n_2(0) = \frac{e}{kT} \left\{ D_{n_1} \int_0^{\frac{L}{2}} E n_1 dz + D_{n_2} \int_0^{\frac{L}{2}} E n_2 dz \right\};$$

和

$$D_{n_1} \Delta n_1(L) + D_{n_2} \Delta n_2(L) = -\frac{e}{kT} \left\{ D_{n_1} \int_{\frac{L}{2}}^L E n_1 dz + D_{n_2} \int_{\frac{L}{2}}^L E n_2 dz \right\};$$

式中,

$$\Delta n_1(0) = n_1(0) - n_1\left(\frac{L}{2}\right); \quad \Delta n_2(0) = n_2(0) - n_2\left(\frac{L}{2}\right)。$$

$\Delta n_1(L), \Delta n_2(L)$ 与其对应。在 P_z 方向, $z=0$ 端负性空位浓度及空间电子密度增加; $Z=L$ 端则相反。如果热释电单晶中只有单种负性单空位, 则可推出:

$$\begin{cases} \Delta n(L) = \frac{\epsilon_0}{8\pi kT} \Delta E^2(L) - \frac{e}{kT} \bar{n} V'_z; \\ \Delta n(0) = \frac{\epsilon_0}{8\pi kT} \Delta E^2(0) + \frac{e}{kT} \bar{n} V'_z; \end{cases} \quad (2)$$

表 1 温度为 20°C 时, RAP 单晶极轴方向两端面的正电子湮没参数

Table 1 The positron annihilation parameters of two terminal faces in a polar axis direction of RAP crystal at 20°C

条 件	$\tau_1(\text{ns})$	$\tau_2(\text{ns})$	$\tau_3(\text{ns})$	$I_1(\%)$	$I_2(\%)$	$I_3(\%)$
12*43	0.223 ±0.014	0.358 ±0.023	1.487 ±0.300	54.47 ±11.95	41.40 ±13.52	4.13 ±2.13
21*34	0.162 ±0.027	0.313 ±0.014	1.260 ±0.143	22.98 ±18.65	72.08 ±16.37	4.94 ±1.60

式中, $V_1 = \int_{\frac{L}{2}}^L EdZ$; $V'_1 = \int_0^{\frac{L}{2}} EdZ$ 。根据狄拉克经典量子论, 得出 $Z=L$, 0 处自由湮没率改变

$$\Delta\lambda_f = -\frac{2\pi r_0^2 ec}{kT} \bar{n}V_1;$$

式中, r_0 是电子经典半径; c 是光速。针对负性单空位浓度, 选用二态无逃逸模型^[7]得:

$$\begin{aligned} \mu[n_2(L) - n_2(0)] &= \mu[\Delta n_2(L) - \Delta n_2(0)] \\ &= \frac{I_2(L)}{I_1(L) + I_2(L)} [\tau_1(L)^{-1} - \tau_2(L)^{-1}] \\ &\quad - \frac{I_2(0)}{I_1(0) + I_2(0)} [\tau_1(0)^{-1} - \tau_2(0)^{-1}] \dots \end{aligned} \quad (3)$$

式中, μ 是负性单空位比捕获率。当晶体中仅有单空位浓度分布时, 可简化为

$$\begin{aligned} &\frac{I_1(L)}{I_1(L) + I_2(L)} [\tau_1(L)^{-1} - \tau_2(L)^{-1}] - \frac{I_2(0)}{I_1(0) + I_2(0)} [\tau_1(0)^{-1} - \tau_2(0)^{-1}] \\ &= -2 \frac{\mu e}{kT} \bar{n}V_{10} \end{aligned} \quad (4)$$

晶体中平均空间电子密度的判别式为

$$\Delta\lambda_f = [\tau_1(L)^{-1} - \tau_1(0)^{-1}] - [K_1(L) - K(0)].$$

负性单空位捕获率为

$$K = \frac{I_2}{I_1 + I_2} (\tau_1^{-1} - \tau_2^{-1}).$$

根据表 1, 求出 $K^{12*43} = 0.73 \times 10^9 / \text{s}$, $K^{21*34} = 2.26 \times 10^9 / \text{s}$; 可得 $\Delta\lambda_f = \lambda_f^{12*43} - \lambda_f^{21*34} = 0.16 \times 10^9 / \text{s}$, 它在测量误差范围内。可认为 RAP 单晶中极轴方向不存在平均空间电子密度, 即不可能有电子电导。这结果与 DC 电导测量中 $\log \sigma \propto \frac{1}{T}$ 曲线成直线是符合的。

$K^{12*43} - K^{21*34} = -1.53 \times 10^9 / \text{s}$, 说明样品 2, 4 面极性为正向, 反之为负向。RAP 单晶 C 轴为非极性轴, 此轴方向无极性电动势。正电子湮没数据为: $\tau_1^C = 0.2237 \text{ ns}$; $\tau_2^C = 0.3667 \text{ ns}$; $I_1^C = 50.86\%$; $I_2^C = 45.41\%$; $K^C = \mu \bar{n} = 0.82 \times 10^9 / \text{s}$ 。代入式(4)得 $T = 20^\circ\text{C}$ 时, 极性电动势 $V_P = \int_0^L EdZ = 2V_1 = 0.05 \text{ V}$ 。

六、结 语

RAP 单晶是具有大平面环结构的离子型晶体, 可能是非铁电性的。在 $0^\circ\text{C} \leq T < 120^\circ\text{C}$

时,材料优值因子 $\frac{\rho}{\epsilon_0} = 3.5 \times 10^{-10} \text{ c/cm}^2\text{C}$ 。介电常数小、热释电系数小,满足大平面环结构晶体与热释电性能关系的经验规律^[8]。它的部分电学、热学参数列于表 2。

从 RAP 单晶正电子湮没实验可见: 正电子湮没技术可判断极性晶体极轴正负方向。

表 2 RAP 单晶极轴方向部分电学、热学参数

Table 2 A part of the electrical and thermochemical parameters in a polar axis direction of RAP crystal

熔点 (°C)	升华温区 (°C)	分解温区 (°C)	燃烧温区 (°C)	ρ/ϵ_0 ($\times 10^{-10} \text{ c/cm}^2\text{C}$)	$\tan \delta_e$ ($f=10^3 \text{ K}_1\text{Hz}$)	σ_{D0}^0 (49.6°C) (Q·cm)	V_P (V)
>253	$190 \leq T \leq 273$	$273 \leq T \leq 290$	358 附近	~3.5	0.006	$\sim 9 \times 10^{11}$	~0.05

参 考 文 献

- [1] Smith R. A., *Acta cryst.*, **B31**(1975), 2347~2348.
- [2] 史子康等, *红外研究*, **3**(1984), 1:54.
- [3] Lang S. B. and Steckel F., *Rev. Sci. instr.*, **36**(1965), 7:929.
- [4] 张天宝等, *核技术*, 1982, **6**:76~78.
- [5] 王淑英, *高能物理与核物理*, **7**(1983), 4:408~414.
- [6] 李铁城、许政一, *物理学报*, **26**(1977), 500.
- [7] 何元金等, *正电子湮没谱学基础(上册)*, 清华大学出版社, 1983, **5**, 9~14.
- [8] 史子康, *人工晶体*, (1987) (待发表).

POLARITY STUDY OF RUBIDIUM ACID PHTHALATE (RAP) SINGLE CRYSTALS

SHI ZIKANG LIANG GUIJING

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

ABSTRACT

The pyroelectric properties related to the polarity including pyroelectric effect, dielectric property and DC-conductivities of rubidium acid phthalate (RAP) crystal have been studied in this paper. By using differential temperature analysis (DTA) and weight loss analysis, a qualitative explanation has been given on the temperature dependence of high-temperature thermoelectricity. The positron annihilation technique (PAT) is used to determine successfully the negative single vacancy distribution in the positive and negative directions of polar axis. Our experiment verifies that the DC-conductivities of RAP crystals are caused by the thermal-defect in the crystal.