

对羟基苯甲酸甲酯 P-MHB 晶体 热释电性能的实验研究

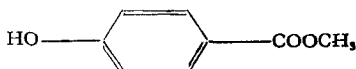
史子康 李征东
(中国科学院福建物质结构研究所)

1984年11月12日收到

提 要

对羟基苯甲酸甲酯 P-MHB 单晶是一种具有热释电效应的有机晶体材料。本文通过实验较全面地研究它的热释电效应、电导、电滞回线等有关性能。

对羟基苯甲酸甲酯 P-MHB 晶体是一种具有热释电效应的有机晶体材料。该晶体属于单斜晶系^[1]，空间群为 $C_2^1-C_2$ 。晶胞参数为 $a = 13.568 \text{ \AA}$ ， $b = 16.959 \text{ \AA}$ ， $c = 12.458 \text{ \AA}$ ， $\beta = 130.10^\circ$ 。分子式为 $P-(OH)C_6H_4CO_2CH_3$ 。分子结构式为



对位取代的 OH 和 CO_2CH_3 基团与苯环共面。每个晶胞由 12 个分子组成。晶胞体积 $V = 2192.9 \text{ \AA}^3$ 。晶胞中分子分成三组，它们成一定角度交错排列，使得晶体无解理面。垂直于 b 轴方向有唯一的对称面 C_2 ，晶体的自发极化强度矢量只能与对称面重合。P-MHB 晶体是二维的热释电体。

经热分析可知，这种无对称心的有机晶体的熔点约 128°C ，分解温度 $270-280^\circ\text{C}$ ，无结晶水。

本文首次对 P-MHB 晶体的热释电效应、电导、电滞回线等有关电学性能进行了研究。

一、样品制备

把已经测定了晶轴方向的大块光学均匀性好的 P-MHB 单晶，沿着 (202) 面和垂直 (202) 面进行切割。切割后，端面细磨。在细磨后的样品表面上均匀地刷上 40 号常温固化导电胶。在干燥器中固化二个月后，形成牢固的电极。测量前，刮去边缘导电金属，用无离子水仔细擦洗，然后，放入恒温干燥箱中，在 80°C 的温度恒温 24 小时，缓慢降温，就可得到良好的全电极和金属环电极的样品。

二、实验结果

1. 电滞回线测量

用三角波准静态电滞回线测量仪, 对(202)面和垂直(202)面的晶体样品进行测量. 发现电压约为 4×10^4 V/cm 时, 部分样品击穿. 在击穿之前极化强度与场强关系 P-E 为一直线. 说明 P-MHB 晶体是电偶极矩难于翻转的非铁电体¹⁾.

2. DC 电导测定

用 FJ-236 静电计, 在完善屏蔽的系统中对金属环电极的样品进行电导测定. 测量结果表示在图 1 中. 直流电阻率与晶体的缺陷状况有很大关系. 对不同样品, 室温的直流电阻率可在 $(2-7) \times 10^{12}$ $\Omega \cdot \text{cm}$ 中变化. 随着温度上升, 直流电阻率很快下降. 然而, 温度在 $55^\circ\text{C} \leq T \leq 91^\circ\text{C}$ 范围, $\ln \sigma_D - \frac{1}{T}$ 的关系曲线总是与直线相接近, 斜射度基本相同. 可求出点缺陷移动所需的激活能 $E_p \approx 1.6 \times 10^{-19}$ J. 在熔点附近, 温度 $T = 110-120^\circ\text{C}$ 时, P-MHB 晶体仍然处于高阻态. $\rho \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$.

3. 热释电效应测量

用厚度 $d \leq 1\text{mm}$, 面积小的全电极样品, 测量 P-MHB 晶体的热释电效应, 目的是消除晶体样品中温度梯度所造成的测量误差.

电荷积分法热释电系数测量 通过对多块(202)面的晶体样品的测量, 得知各个样品室温的热释电系数都不一样, 数值在 0.5×10^{-9} C/cm² · K 至 2×10^{-9} C/cm² · K 之间变化. 垂直于(202)面的样品, 室温的热释电系数也落在这个范围中. 然而, 对每块样品热释电系数随温度变化的曲线形状都相近. 随着温度上升, 热释电系数增大. 当温度 $T \leq 75^\circ\text{C}$ 时, 热

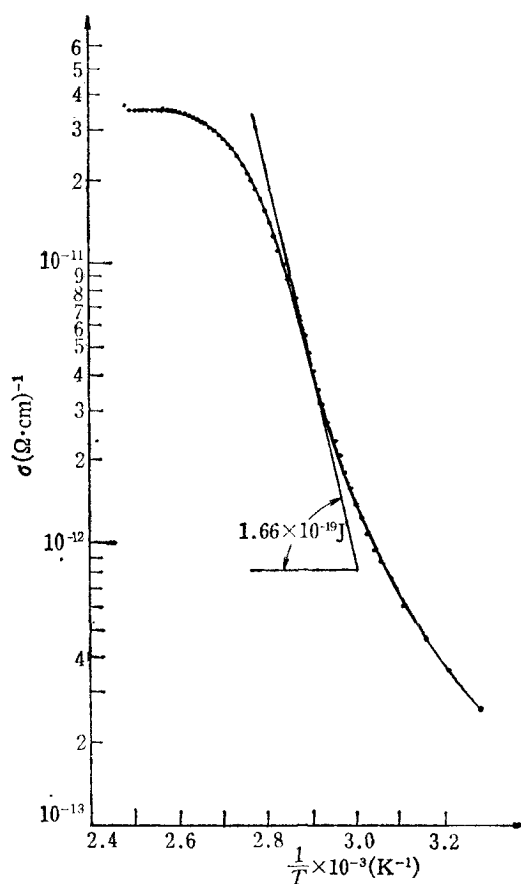


图1 DC电导 σ_D 与温度(T)倒数关系曲线

样品(202)面; $S = 26 \text{ mm}^2$;
 $a = 0.9 \text{ mm}$; 加电压 3V

1) P-MHB 晶体电滞回线测量结果由中国科学院上海技术物理研究所朱中权同志提供.

释电系数随温度升高,增加得比较缓慢. 图 2,3 表示其中一块(202)面样品的热释电系数和极化强度改变量随温度变化曲线.

P-MHB 晶体为二维的热释电体. 虽然自发极化强度 P_s 与 C_s 面重合, 然而, 不一定是(202)面方向或垂直(202)面的方向. 对不同样品的自发极化强度 P_s 与样品面方向的角度是变化的, 因此, 各个样品室温的热释电系数是不一样的. 由此可知, P-MHB 晶体室温的热释电系数 $\rho \geq 2 \times 10^{-9} \text{C/cm}^2 \cdot \text{K}$.

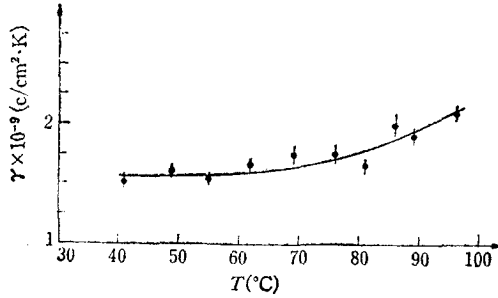


图 2 热释电系数随温度变化曲线

$A = 8.5 \text{mm}^2$ (202) 面; 用电荷积分法测量

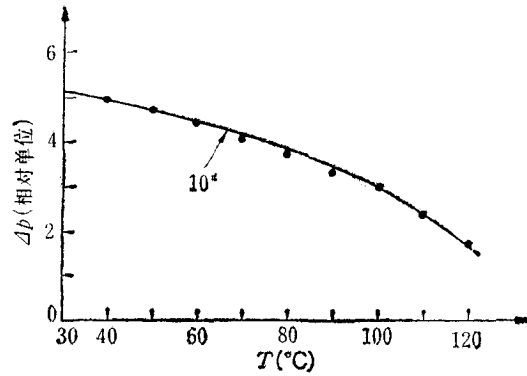


图 3 极化强度改变量随温度变化曲线

$A = 8.5 \text{mm}^2$ (202) 面; 纵坐标 5mV/cm ; $C_f = 1 \mu\text{F}$

用等速加热法验证 P-MHB 晶体确实存在热释电效应 根据 Lang 等效线路^[2], 可推导出输入微伏表两端电压 $V = \rho A R_s \frac{dT}{dt}$. R_s 为外回路并联电阻. 电压 V 与热释电系数 ρ 同号. 电压的正负与 Lang 等效线路中热释电电流正负规定有关. 如果 P-MHB 晶体确实存在热释电效应的话, 那末, 在升温中突然将晶体样品翻转 180° , 根据上式, 微伏表立即指出与原先大小相等、符号相反的电. 这个分析已被实验所证实. 实验结果表示在图 4 中.

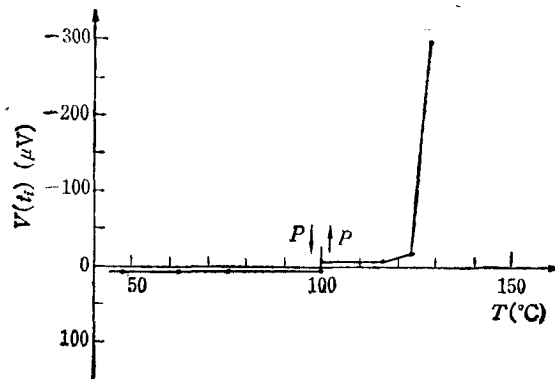


图 4 用等速加热法证实 P-MHB 晶体确实存在热释电效应的实验曲线

样品(202)面; $A = 20 \text{mm}^2$; $d = 0.95 \text{mm}$; $R_s = 10^9 \Omega$; $\frac{dT}{dt} = 0.166 \text{ } ^\circ\text{C/s}$

4. 介电常数、损耗正切随温度变化特性

频率 f 从 10^3 Hz 至 10^5 Hz 时, 介电常数、损耗正切随着频率上升而减少. 在此频率范围, $\epsilon \sim 4-5$, $\text{tg } \delta \sim 0.02-0.03$.

用 QBG-3 型 Q 表测定 P-MHB 晶体(202)面、垂直(202)面方向的介电常数、损耗正切随温度变化规律(见图 5). (202)面和垂直(202)面方向的介电常数、损耗正切在各不同的温度的测量值, 在重复测量误差范围内可认为一致.

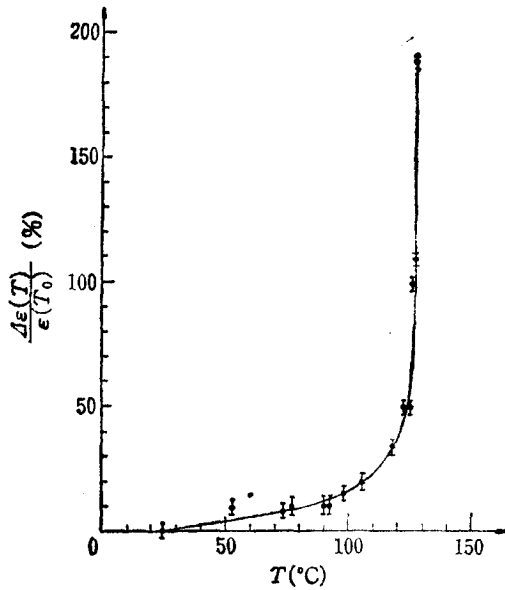


图 5 介电常数改变量的相对值随温度变化规律
测量频率 $f = 400\text{kHz}$; 样品为垂直(202)
面, $S = 16\text{mm}^2$, $d = 0.58\text{mm}$

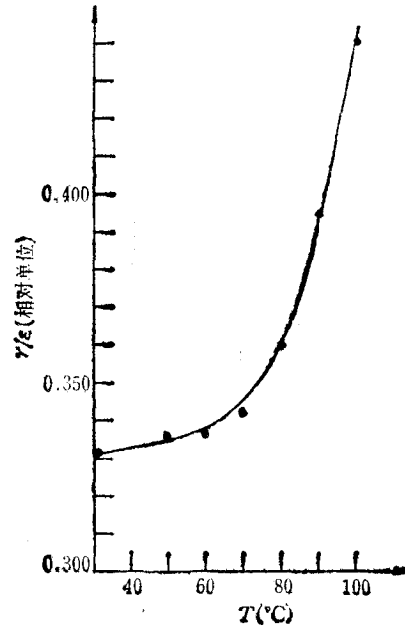


图 6

介电常数改变量的相对值 $\Delta\epsilon(T)/\epsilon(T_0)$ 等于

$$(\epsilon(T) - \epsilon(T_0))/\epsilon(T_0). \quad \epsilon(T_0)$$

为室温的介电常数. 由图 5 可知, 当 $T \leq 100^\circ\text{C}$ 时 $\Delta\epsilon(T)/\epsilon(T_0)$ 随着温度线性增加, 在熔点 128°C 附近有跃变趋势. 损耗正切随温度变化规律与介电常数相近. 由介电常数、损耗正切随温度变化特性可知, 当 $T \leq 120^\circ\text{C}$, 对介电常数、损耗正切的主要贡献是电子极化和离子极化. 分子电偶极矩在交流电场的作用下, 难于翻转, 转向极化的贡献可以忽略. 当温度处于熔点附近, 固有电矩有翻转趋势, 使得介电常数和损耗正切大大地增大.

三、结 论

根据实验, 可以判断 P-MHB 单晶在 128°C 熔化, 温度从 0°C 到熔化无相变发生, 晶

体分解温度为 270—280°C。

P-MHB 晶体在(202)面方向和垂直(202)面方向 30°C 时的基本性能参数归纳于表 1 中。

优值因子 ρ/ε 随温度变化表示在图 6 中。当温度 $T \leq 128^\circ\text{C}$ 时, 优值因子 ρ/ε 随着温度增加一直变大, 温度较低时, 变化比较缓慢。

表 1

熔化温度 (°C)	相对介电常数 ε	热释电系数 $\rho \times 10^{-9}$ (C/cm ² ·°C)	密度 D (g/cm ³)	DC 电阻率 ρ_D ($\Omega \cdot \text{cm}$)	AC 电阻率 (1kHz) ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	损耗正切 $\text{tg}\delta$	优值 $\rho/\varepsilon \times 10^{-10}$	红外吸收波段 (厚度 $d \geq 1\text{mm}$) (μm)
128	4~5	>2	1.36	$\geq 10^{12}$	$\sim 1 \times 10^{10}$	0.02—0.03	≥ 4.0	≥ 1.4

中国科学院上海技术物理研究所朱中权同志在电滞回线测量中给予大力帮助; 苏根博水溶液晶体培养小组提供了供测量用的晶体。在此一并表示感谢

参 考 文 献

- [1] 林贤梯, 结构化学, 2(1983), 213.
 [2] S. B. Lang and F. Steckel. *Rev. Sci. Instr.*, 36 (1965), 929.

PYROELECTRIC PROPERTIES OF METHYL P-HYDROXYBENZOATE CRYSTALS (P-MHB)

SHI ZI-KANG LI ZHENG-DONG

(Fujian Institute of the structure of matter, Academia sinica, Fuzhou)

ABSTRACT

The methyl P-hydroxybenzoate crystal is an organic pyroelectric crystal. A thorough experimental study has been carried out on its pyroelectric effect, electric conductance, hysteresis loop and other relevant properties.