

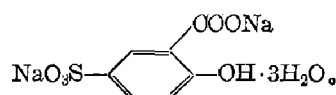
磺酸水杨酸二钠晶体电学性能研究

史子康 李征东

(中国科学院福建物质结构研究所)

摘要——磺酸水杨酸二钠晶体是一种具有热释电效应的新晶体材料。本文通过实验研究其介电常数、电阻率、损耗角、热释电系数、相变特性以及光透过率等性能。

磺酸水杨酸二钠(DSS)晶体是一种具有热释电效应的新晶体材料。经X射线衍射测定,确证该晶体属于正交晶系,点群为 mm_2 ,空间群为 $P_{ca1}-O_{2v}^5$ 。每个晶胞由四个分子构成。晶胞参数 $a=23.058 \text{ \AA}$, $b=9.33 \text{ \AA}$, $c=5.473 \text{ \AA}$ 。每个分子的结构式是:



分子基团在晶体中无交错层状排列,晶体的唯一解理面是(100)面。经热分析可知,这种无对称性的有机水溶液晶体分解温度是 310°C 。 c 轴[001]为热轴。

本文首次对DSS晶体的介电常数、电阻率、损耗角、热释电系数、相变特性以及光透过率等情况进行了研究。

一、样 品 制 备

把定轴好的DSS大块晶体沿垂直于 c 轴的方向进行切割。切割后,端面粗磨。再经X射线定向后,整修切割面,使得晶面方向与 c 轴之差小于 $15'$ 。经细磨后的样品,均匀刷上1:1成分组合的40号常温固化导电胶。固化二个月后,形成牢固的电极。测量前刮去边缘的导电金属,用苯仔细清洗后,可得到良好的全电极样品。

二、实 验 结 果

1. 交流电导、介电常数、损耗角特性的测定

利用CO-2精密电容电导电桥逐点测定1kHz条件下不同温度的介电常数、电导、损耗角。在测量的过程中样品壶内温度均匀,整个系统的分布电容可忽略。测量结果如图1和图2所示。测得 20°C 时介电常数 ϵ_0 为6.25、损耗角正切为0.022、交流电阻率为1.29

本文1983年1月12日收到。

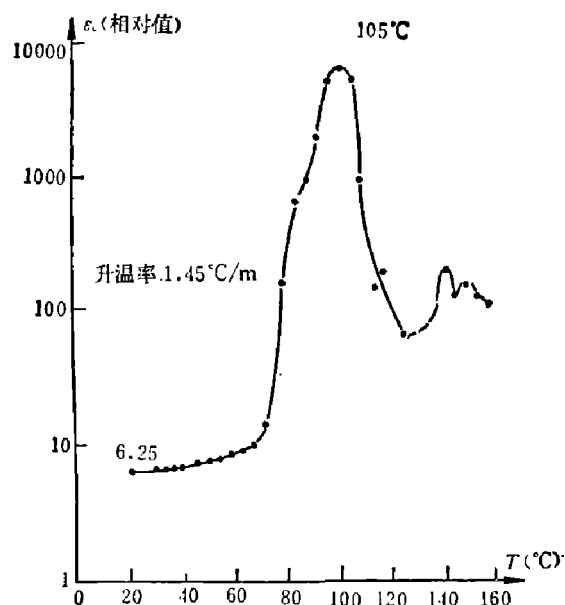


图1 用 CO-2 电桥逐点测量 c 轴方向晶体样品时所得的介电常数随温度变化曲线

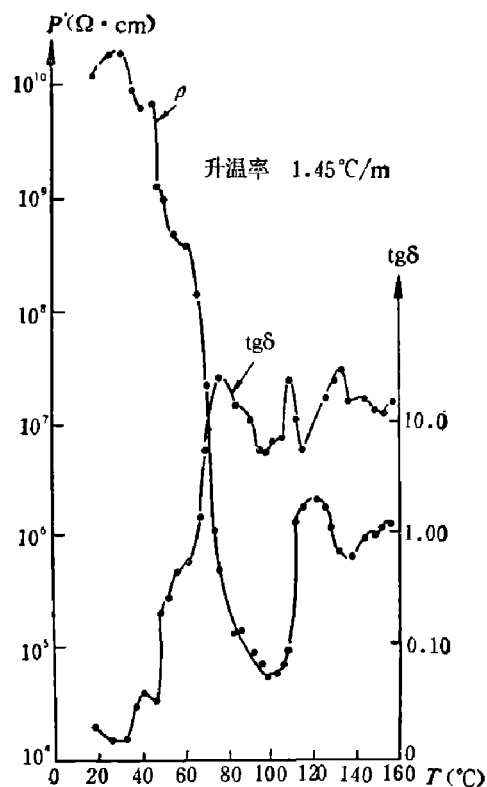


图2 沿 c 轴方向逐点测定的 1 kHz 交流电阻、损耗角正切随温度变化曲线

$\times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 。当温度从 20°C 升到 54°C 时, 介电常数增加 12%、交流电阻率下降一个量级。交流电阻率的峰与介电常数的峰出现在相同的温度下。在峰的附近, 电阻率大幅度下降, 使得损耗角正切变得很大。100°C 附近的晶体结构变化与一般晶体不一样。我们利用铁电相变仪进行重复测量, 证明晶体在 105°C 时确实经历了某种结构变化。这种结构改变是由于晶体脱水造成的。差热分析证明了这种分析的正确性。用 X 射线粉末衍射也得到相同的结果。

对样品表面方向为 c 轴的晶片进行了大量的测量, 都得到当温度低于 65°C 时晶体处于高电阻率区、介电常数都处于较小的数值。X 射线粉末衍射证明了 60°C 时 DSS 未发生脱水相变。

对晶体表面为 a 、 b 轴方向的样品进行测量, 结果是: a 轴方向介电常数为 $10 \pm 10\%$; b 轴方向介电常数为 $2.7 \pm 10\%$; 1 kHz 交流电阻率均大于 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

图 3 表示介电常数、电阻率、损耗角正切在频率上升时下降的结果。当频率从 100 kHz 向 1 MHz 变化时, c 轴方向的介电常数仅 10%。

2. DC 电导特性的测定

由于 DSS 是水溶液晶体, 分子式中包含三个结晶水, 所以无法放在真空中进行测量。晶体样品电极边缘导电会严重地影响测试结果。为了减轻表面电导影响, 天气干燥时, 用苯清洗电极边缘, 然后放入高纯的甲基硅油中, 经两天后再进行测量。测量结果表示在图 4 中。第一次升降温测试 DSS 晶体 DC 电阻率时, 升温与降温情况不同。升温时, 会出现晶体直流电导突然上升现象。但是, 降温时, 却没有此现象的逆过程。45° 之前, DC 电阻率在 $2 \sim 4 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 之间。在 45°C 之后, 随着温度上升, 晶体 DC 电阻率是下降的。

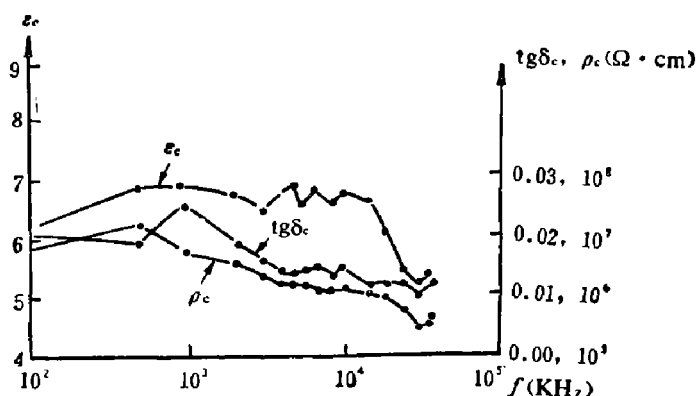


图 3(a) c 轴方向介电常数、损耗角正切、电阻率随频率变化曲线

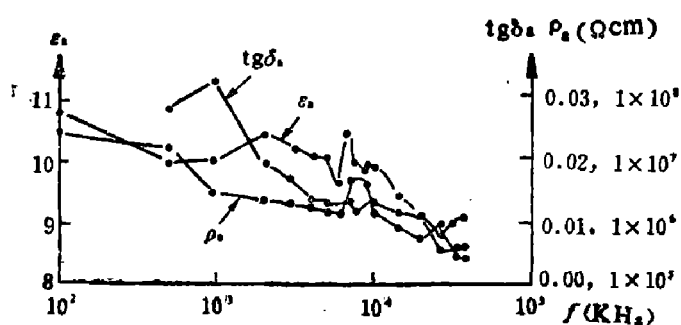


图 3(b) a 轴方向介电常数、损耗角正切、电阻率随频率变化曲线

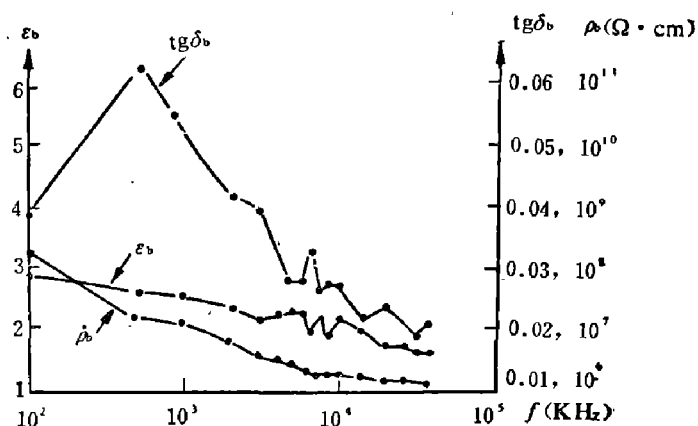


图 3(c) b 轴方向介电常数、损耗角正切、电阻率随频率变化曲线

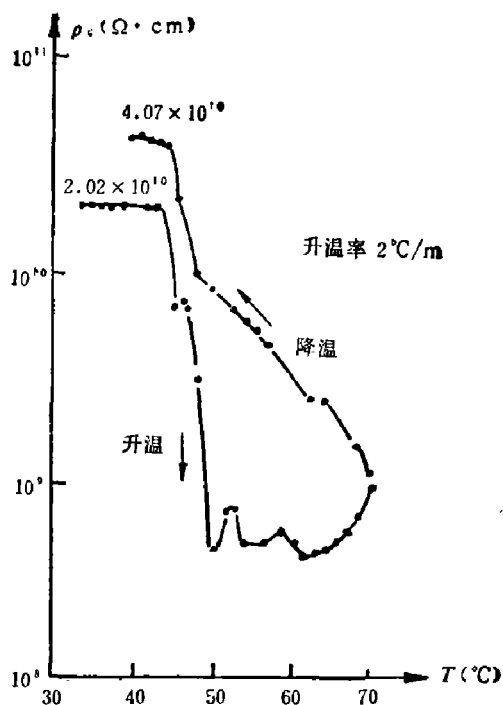


图 4 c 轴方向晶体样品在第一次升降温时 DC 电阻率随温度变化曲线

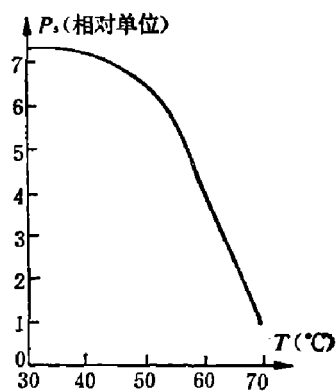


图 5 c 轴方向 DSS 晶体的 P_s - T 曲线

3. 热释电系数的测定

1) 用电荷积分法测定 DSS 晶体的热释电系数^[1]。我们采用的样品厚度为 0.4 mm, 电极面积为 0.22 cm²。XY 记录仪上绘出的自发极化强度与温度的曲线如图 5 所示。热释电系数列于表 1。

在潮湿的天气, 用电荷积分法测定 DSS 晶体的热释电系数是困难的。因为 DSS 是水溶液晶体, 全电极样品边缘电导上升, 会造成漂移。当温度上升到 DSS 晶体的严重脱水区, 这种方法已不能使用。

表 1 用电荷积分法测得 DSS 晶体在不同温度下的热释电系数

$T(^{\circ}\text{C})$	31.2	36.2	37.2	40.0	43.0	45.0	50.0
$p(\text{C}/\text{cm}^2\text{K})$	4.5×10^{-9}	9.1×10^{-9}	9.9×10^{-9}	1.4×10^{-8}	2.3×10^{-8}	3.2×10^{-8}	4.1×10^{-8}

2) 等速加热法测定 DSS 晶体热释电系数与热释电反常现象。这是一种直接测量热释电系数的方法。用这种方法测定的 DSS 晶体热释电系数以及测量条件表示在图 6 中。

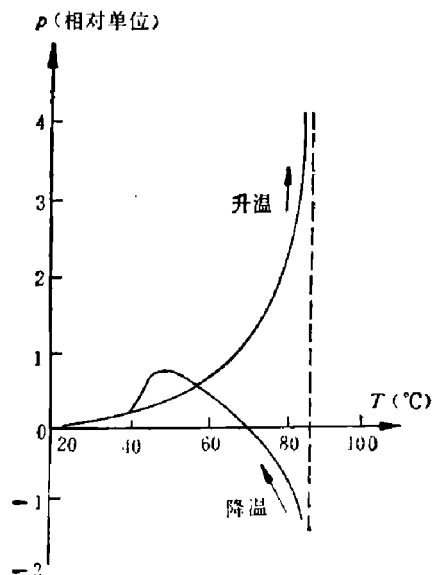


图 6 用直接法测定的 DSS 晶体热释电系数随温度变化的关系

(样品面积 0.24 cm^2 ; 厚度 0.4 mm ; 最高升降速率不超过 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$; $R_s=10^5 \Omega$)

在图 6 中, 开始降温时热释电系数出现负值, 其物理意义是降温时的自发极化强度变化是与升温时一样的。这就是所谓的热释电反常(或者说是滞后现象)。由于热释电效应反常现象存在, 使得晶体升温时刻的热释电系数与降温时的热释电系数不一样, 也就是说热释电系数随温度的变化不是单值的。我们对多块晶体样品进行测量, 都证实了这种反常热释电效应的存在。从降温开始, 热释电系数出现负值所经历的时间长短与晶体样品升温到最高点 T_p 的温度以及所停留的时间多少有关。实验指出, T_p 为 76°C 、 86°C 时, 热释电系数出现负值所经历的时间大约为 $6 \sim 10 \text{ min}$ 。

为了进一步证实热释电反常现象, 我们用电荷积分法进行了定性观察。对同一个样品进行多次测量发现, 当 T_p 不高时, 利用升温得到的热释电系数基本相同。

三、结 论

根据实验, 可以判断 DSS 晶体在 105°C 附近由于脱水而造成结构改变, 晶体分解温度为 310°C 。

DSS 晶体在 c 轴方向 30°C 时基本参数归纳于表 2 内。

表 2 非本征铁电体 DSS c 轴方向在 30°C 附近电学性能部分参数

脱水相变峰位置 $T(^{\circ}\text{C})$	相对介电常数 ϵ_c	热释电系数 p ($\text{C}/\text{cm}^2\text{K}$)	密度 D (g/cm^3)	电阻率 (1 kHz) ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	DC 电阻率 ρ_0 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	p/ϵ_c ($\times 10^{-10}$)	$p\rho^{1/2}/C$ ($\times 10^{-4}$)	$p/c\sqrt{\epsilon t_g \delta}$ ($\times 10^{-9}$)	红外全吸收波段 (μm)
105	6.2	4.5×10^{-9}	1.72 ^[2]	1.29×10^{10}	2×10^{10}	2.5	2.2	4.5	≥ 1.4 ^[2]

注: 表中比热容 C_V 取 $2.5 \text{ cal}/\text{cm}^3\text{K}$

优值因子 p/ϵ_c 随温度变化表示在图 7 中。由图可知, 在 60°C 左右出现最大值。

DSS 晶体在热释电红外探测器领域可能被运用的温度是 $0 \sim 65^{\circ}\text{C}$ 。高于 65°C 以后, 无论介电常数, 还是交流电导, 都上升较快; 损耗角正切变大; 虽然升温过程热释电系数变大, 但是滞后效应变得严重, 优值因子反而下降。

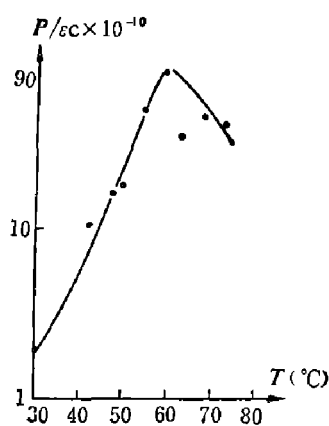


图7 优值因子与温度关系曲线

致谢——我们的工作受到中国科学院物理所朱镛、张道范同志以前的工作的启发和帮助；我们所用的 DSS 晶体由苏根博研究组提供，他们也参加了部分样品制备工作；副研究员陈创天同志对文章组成和修改作了不少工作，在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Pfister G., *J. Appl. Phys.*, **44**(1973), 5:2065.
- [2] 苏根博等, 光学学报, **2**(1982), 5:439~444.

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF ELECTRICAL PROPERTIES OF DISODIUM SULFOSATICYLATE CRYSTALS

SHI ZIKANG, LI ZHENG-DONG

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

ABSTRACT

The experimental investigation of a new pyroelectrical crystal disodium sulfosaticylate is described. The results of dielectric constant, resistivity, loss angle, pyroelectric coefficient, phase transition characteristics and the transparency of the disodium sulfosaticylate crystal are presented.