

邻苯二甲酸氢钾 (KAP) 单晶 直流电导研究

史子康* 梁桂金

(中国科学院福建物质结构研究所)

本文在研究邻苯二甲酸氢钾单晶三个轴向直流电导的基础上,用正电子湮没寿命谱学法研究了电导机理,并将电导同晶体结构联系起来,最后通过热分析说明文中所研究的温度范围是该晶体可被应用的温区。

用溶液法培养的 KAP 单晶^[1], 目前已在 X 射线分光晶体领域以及制作格兰-汤姆逊棱镜等方面取得了广泛应用。然而, 它的电导性能及其机理研究得甚少, 它可被应用的温区尚未见到准确报导。本文在电导实验的基础上用正电子湮没寿命谱学法研究了它的电导机理, 用热分析法研究了它的热化学特性, 并确定了它可被应用的温度范围, 显然, 在应用基础研究领域是有意义的。

DC 电导特性

用于电导测量的样品及制备方法均与文献[2]相同, 用 FJ-236 型动电容静电计在严格屏蔽条件下对 KAP 单晶三个轴向样品进行 DC 电导测量。因 *a* 轴是极性轴, 具有热释电效应^[3], 且样品的电极边缘吸附了大量空气中的水份, 形成较低的表面电阻, 对体电阻测量均有影响。所以, 在实验中先将样品缓慢升温到 210°C, 恒温 15 分钟, 然后, 准静态降温并逐点测量。在 *a* 轴方向样品测量中, 对每个测量点恒温 10 分钟。测量结果表示在图 1 中。 *c* 轴样品的电阻率均比 *a*、*b* 轴高。 $\rho_a^{DC}(84^\circ\text{C}) \sim 7 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$, $\rho_b^{DC}(84^\circ\text{C}) \sim 3 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, $\rho_c^{DC}(84^\circ\text{C}) \sim 4 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 。图中还标出 *a* 轴方向同一样品二次测量的结果。它能很好地重复。

在图 2 表示出 DC 电导同 $1/T$ 关系曲线。用 $\sigma_i = \sigma_{i0} \exp(-E_i/kT)$, 求出 $\lg \sigma_{DC}^i \sim 1/T$ 的斜率, 得到晶体各轴向点缺陷激活能 E_i ($i = a, b, c$)。对每个轴向共测四个样品, $\lg \sigma_{DC}^i \sim 1/T$ 的斜率基本能重复。然而, 相

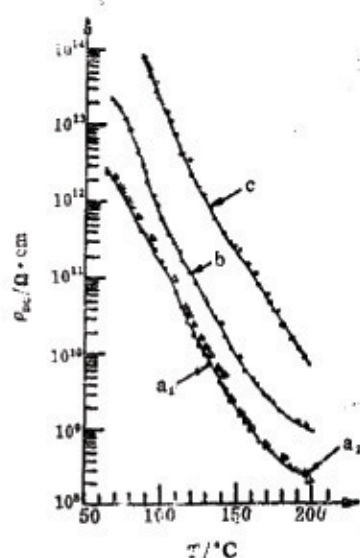


图1 DC 电阻率同温度关系曲线
Fig.1 Plot of ρ_{DC} vs T

1988年12月19日收到初稿, 1990年4月28日收到修改稿。

同温度电导值有所差别。各轴向激活能分别为： $75^{\circ}\text{C} \leq T \leq 170^{\circ}\text{C}$, $E_a \sim 1.67 \times 10^{-19}\text{J}$ ； $63^{\circ}\text{C} \leq T \leq 170^{\circ}\text{C}$, $E_b \sim 1.76 \times 10^{-19}\text{J}$ ； $87^{\circ}\text{C} \leq T \leq 187^{\circ}\text{C}$, $E_c \sim 1.92 \times 10^{-19}\text{J}$ 。

电导率同晶体内部结构因素关系的定性解释

KAP 单晶是由阴离子基团 $(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4)^-$ 与 K^+ 离子堆积而成的， K^+ 周围有 6 个氧原子形成畸变的氧八面体，位于 $z=0$ 面， $(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4)^-$ 均位于 z 坐标的 $(0, 1/2)$ 、 $(-1/2, 0)$ 层中，形成了夹心结构。在 $z=0$ 面附近存在有较强的离子键。在 $z=-1/2, 1/2$ 附近，原子之间主要是靠范德瓦耳力相互作用。见图 3，该晶体存在三种不同类型的隧道孔洞：A、B、C^[4]。其中 C、A 最接近氧八面体层。由于热扰动，部份 K^+ 离开原来晶位，进入 C 或 A 孔洞，形成弗朗克尔点缺陷。显然， K^+ 从 $z=0$ 附近的 C、A 孔洞在 c 轴方向外电场作用下要经历较长路程和多次碰撞才能进入 B 孔洞。并占据相邻晶胞的空位，实现点缺陷运动，使得 c 轴方向电阻率均比 b 、 a 轴高。A 孔洞中 K^+ 在 b 轴方向外电场作用下也会同孔洞壁中原子发生碰撞，在相同的温度条件下 b 轴方向电阻率高于 a 轴方向是可以理解的。

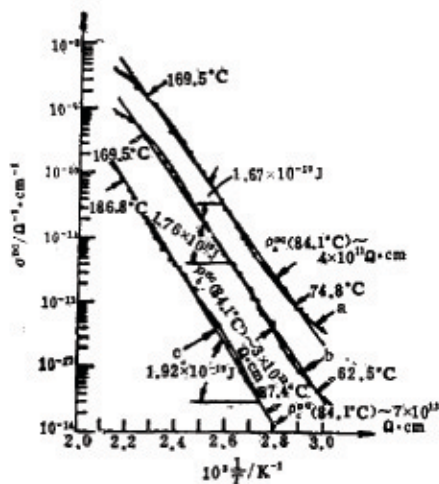


图2 DC 电导率同温度关系曲线

Fig.2 Plot of σ_{DC} vs $\frac{1}{T}$

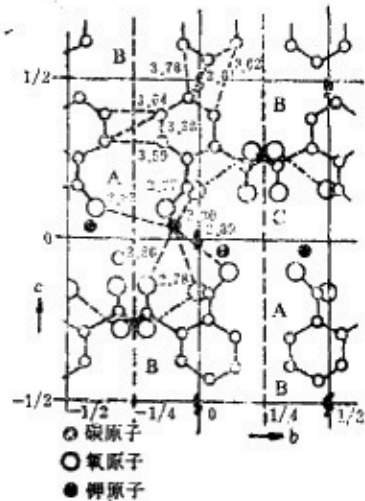


图3 KAP 单胞结构在(100)面上的投影
Fig.3 Projection of potassium acid phthalate

如果认为空位形成能对三个轴向都相同，那么， K^+ 在 c 轴方向要实现迁移所需的迁移能要大于 b 轴方向， b 轴方向要大于 a 轴方向。

相同轴向不同 KAP 单晶样品在相同温度条件下电阻率差异，可能与晶体在生长中进杂所产生的大量点缺陷有关。

正电子湮没寿命谱学法研究 KAP 单晶电导机理

将大块优质的 KAP 单晶，垂直 a 轴方向切割成厚度为 3mm，面积为 $15 \times 30\text{mm}^2$ 的晶片，两表面细磨、抛光，在表面两角刻标志 1、3，在另一表面对应处刻 2、4。沿正中央切

成两块, 得到两块标志有 1, 2 和 3, 4 的样品。测量方法及所用的设备与文献^[3]相同。用 12 * 43 代表 2, 4 面与放射源紧贴。对每种标志的样品相对放射源不同位置共测八次, 然后用多指数拟合程序进行处理, 并用加权平均, 获得的结果示于表 1。

表1 温度为21℃时, KAP 单晶极轴方向两端面正电子湮没参数

Table 1 The positron annihilation parameters of two terminal faces along the polar axis direction of KAP crystals at 21°C

mark	τ_1/ns	τ_2/ns	τ_3/ns	$I_1(\%)$	$I_2(\%)$	$I_3(\%)$
12 * 43	0.20605	0.32920	1.79991	48.6975	47.3506	3.9439
	± 0.00147	± 0.00171	± 0.03416	± 1.0362	± 1.0165	± 0.0393
21 * 34	0.21096	0.33451	1.77638	58.3342	37.3698	3.8939
	± 0.00173	± 0.00180	± 0.01596	± 1.4369	± 1.3232	± 0.0238

由于 KAP 单晶在 a 轴方向只有一个二次轴, 可认为它是一个一维的极性晶体, 在极轴方向存在极性电动势。

晶体中 K^+ 离子由于某种原因 (如热扰动、点阵应力、进杂产生的空位或点缺陷), 离开了原来格位, 跑到填隙位置形成弗朗克尔缺陷。根据凝胶模型, K^+ 离子离开格位后形成的空位可认为带负性的电荷。负性空位在极性电动势作用下会发生定向运动。如果 KAP 单晶会电子导电的话, 那么晶体中必然有可导电的电子在晶体中移动。将此种电子叫做空间电子。它也有类似负性空位的物理过程。假设 KAP 单晶中只有单一的负性空位浓度或空间电子密度, 由于 e^+ 湮没对处于填隙位置的正离子不敏感, 只需考虑负电载体运动的情况。于是可得到负性单空位浓度或空间电子密度分布为^[6]:

$$\begin{cases} \Delta n(L) = \frac{\epsilon}{8\pi kT} \Delta E^2(L) - \frac{e}{kT} \bar{n} V_1' \\ \Delta n(0) = \frac{\epsilon}{8\pi kT} \Delta E^2(0) + \frac{e}{kT} \bar{n} V_1' \end{cases} \quad (1)$$

式中 $V_1' = \int_0^L Edz$; $V_1 = \int_{\frac{L}{2}}^0 Edz$; $\Delta E^2(L) = E^2(L) - E^2\left(\frac{L}{2}\right)$; $\Delta E^2(0) = E^2(0) - E^2\left(\frac{L}{2}\right)$;

$\Delta n(L) = n(L) - n\left(\frac{L}{2}\right)$; $\Delta n(0) = n(0) - n\left(\frac{L}{2}\right)$ 。 ϵ 是零频介电常数, \bar{n} 是 $z=0$ 至 $z=L$ 之间平均的空间电子密度或负性单空位浓度。 E 是极性电动势产生的电场强度。

空间电子密度或空位浓度在极轴方向 $z=0$ 和 $z=L$ 是不一样的。晶体表面层内空间电子密度或负性单空位浓度与中心参考层 $z=L/2$ 处偏差同表面层内电场能密度与参考层之差成正比。

粗略地将 KAP 晶体对 e^+ 的捕获分为两种捕获态 d 和 D 。 K_d 、 K_D 为第一、二类捕获陷阱的捕获率。根据三态无逃逸捕获模型, 可得到

$$\begin{cases} \lambda_f = \tau_f^{-1} = (I_1\tau_1^{-1} + I_2\tau_2^{-1} + I_3\tau_3^{-1}) = \tau_1^{-1} - K_d - K_D \\ \tau_d = \tau_2 & \tau_D = \tau_3 \\ K_d = I_2(\tau_1^{-1} - \tau_2^{-1}) & K_D = I_3(\tau_1^{-1} - \tau_3^{-1}) \end{cases} \quad (2)$$

I_i, τ_i 是 e^+ 湮没寿命谱 i 成份的强度及其所对应的寿命。

当空间电子密度或负性空位浓度 n 很小时, 晶格因 n 的存在而产生的畸变是微乎其微的。这时 e^+ 湮没中自由湮没率除了包含完整晶格中湮没外, 还包括对空间电子的湮没。三态捕获公式(2)仍然成立。根据狄拉克经典量子论, 自由 e^+ 湮没率 $\lambda_f = \pi r_0^2 c n$ 。电子密度 n 中包含一切与 e^+ 相对速度远远小于光速的 e^- , 即包含 KAP 单晶中空间电子、价电子、部分原子实中电子。于是把狄拉克关系式改写成 $\lambda_f = \pi r_0^2 c n_0 + \lambda_f$ 。 r_0^2 是 e^- 经典半径平方; c 是光速; λ_f 是 e^+ 与理想晶格中电子发生的自由湮没率; n_0 是空间电子密度。在 $x=0, L$ 处, 由空间电子密度在极性电动势的作用下引起的自由湮没率改变是

$$\Delta\lambda_f = \pi r_0^2 c [n_0(L) - n_0(0)] = \pi r_0^2 c [\Delta n_0(L) - \Delta n_0(0)] \\ = [\tau_1(L)^{-1} - K_d(L) - K_p(L)] - [\tau_1(0)^{-1} - K_d(0) - K_p(0)] \quad (3)$$

若 $\Delta\lambda_f = 0$, 说明 KAP 单晶中不存在空间电子, 不可能有电子电导。若晶体电导是点缺陷在外电场作用下造成的话, 那么在极轴方向负性单空位在极性电动势作用下就要发生非均匀分布。因此判断 KAP 单晶电导是电子或点缺陷迁移造成的必要和充分条件是 $\Delta\lambda_f = 0$ 和 $K_d(0) \approx K_d(L)$ 。

利用表 1 数据得到 $\Delta\lambda_f = \lambda_f^{1*43} - \lambda_f^{1*34} = -0.92 \times 10^8 s^{-1}$ 。通过误差计算可知, 它落在测量误差范围内, 可认为 $\Delta\lambda_f \sim 0$ 。同时可得 $\Delta K_d = K_d^{1*43} - K_d^{1*34} = 1.99 \times 10^8 s^{-1} \approx 0$ 。 e^+ 湮没实验结果与电学测量中 $\lg \sigma \sim 1/T$ 近似成直线是符合的。负性单空位在极性电动势电场 \vec{E} 的作用下从 1,3 面附近移向 2,4 面。1,3 面是极性正向, 反之是负向。

e^+ 捕获率 K_d 正比于空位浓度 n , 即 $K_d = \mu n$ 。再利用(1)、(2)式, 可得 $\Delta K_d = K_d(L) - K_d(0) = -\frac{2e\mu\bar{n}}{kT} V_1$ 。式中采用了 $\Delta E^2(L) \sim \Delta E^2(0)$ 、 $V_1' \sim V_1$ 。 $\mu\bar{n}$ 可用非极性轴方向 e^+ 的 d 捕获陷阱捕获率来确定, 测得 b 轴方向 $K_d^b = 0.85 \times 10^8 s^{-1} \sim \mu\bar{n}$ 。于是极性电动势 $V_p \sim 2V_1 = 0.006V$ 。它虽小, 然而主要降落在表面层附近, 对材料表面性能有一定影响。

表中两组的 τ_3, I_3 在误差范围内可认为一致, 它与 e^+ 在体缺陷中捕获有关。

KAP 单晶热分析

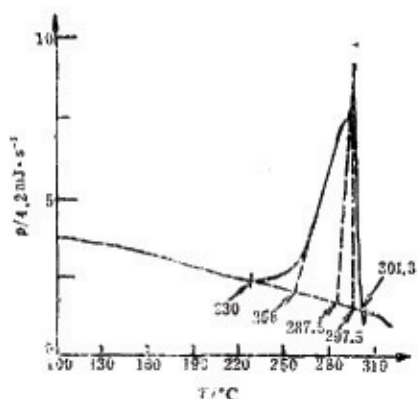


图4 DSC曲线 ($W=11.20\text{mg}$, $dT/dt=10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

Fig.4 The DSC curve

用美国 Perkin-Elmer 公司出品的 Differential Scanning Calorimeter (DSC-4) 和 Thermogravimetric Analyser (TSS-2) 以及国产的 PCR-2 差热仪对 KAP 单晶进行失重分析和差热分析。差热分析结果表示在图 4。失重分析是在氮气中进行。KAP 晶体从 205°C 开始失重。 $T=244^\circ\text{C}$ 时, 失重速率有明显加剧, $T>305^\circ\text{C}$ 时, 容器中物质失重量达 40.4%。 DSS 分析可知: $230^\circ\text{C} \leq T \leq 258^\circ\text{C}$ 时, KAP 单晶吸热率有明显增加; 280°C 附近有吸热峰, 峰起始点是 258°C ; 297.5°C 的吸热峰的外推始偏点是 287.5°C , 终点是 301.3°C 。结合失重分析, 可得到 KAP 单晶热化学特性: 在 $205^\circ\text{C} \leq T \leq 258^\circ\text{C}$, 晶体出现升华, 升华后经冷却结晶出针状透明的 KAP

小晶粒；在 $T \leq 205^\circ\text{C}$ ，KAP单晶不存在一级相变，在 $T = 258^\circ\text{C}$ 时，有熔化趋势； $T = 280^\circ\text{C}$ 附近是熔化峰，在熔化过程中，升华和气化同时进行； $287.5^\circ\text{C} \leq T \leq 301.3^\circ\text{C}$ ，分解是主要的，分解峰是 297.5°C ；若再加热，分解的有机气体就会在空气中燃烧。

结束语 从电导率随温度变化实验可知，从室温到 200°C ，电导率没有发生奇异变化。结合热分析，说明了在此温度区间 KAP 单晶不会发生固-固相变。由于 $T = 205^\circ\text{C}$ 开始升华，使得 KAP 单晶有可能被使用的温度必须低于 205°C 。本文电导率实验中所采用的温区就是该晶体可被运用的温度范围。

用 e^+ 湮没法研究在 $T = 21^\circ\text{C}$ 时 KAP 单晶极轴方向负性单空位在极性电动势作用下发生移动，同 $\lg \sigma \sim 1/T$ 曲线近似成直线的结果是符合的。证实了 KAP 单晶导电机理是点缺陷在外电场作用下造成的。由于 $T \leq 205^\circ\text{C}$ ，晶体不会发生相变，所以 e^+ 湮没在室温条件下研究的结果可推广到 $T \leq 205^\circ\text{C}$ 。

本文用 e^+ 湮没寿命谱学法检测 KAP 单晶极轴正反方向负性单空位浓度及空间电子密度分布的差异，判断导电机理是一种新方法。若一维的极性离子型晶体，既有点缺陷导电，又有空间电子电荷导电的话，那么， $\Delta\lambda_f \approx 0$ 、 $K_d(L) \approx K_d(0)$ 。由此可知，此方法可运用于其它优质的一维极性离子型晶体电导机理的判断。

参 考 文 献

- [1] Okaya, Y., *Acta Cryst.*, 1965, 19, 879.
- [2] 史子康等, 红外研究, 1984, 3(1), 64.
- [3] 史子康等, 红外研究, 1986, 7(1), 39.
- [4] 赵庆兰等, 物理学报, 1983, 32(3), 294.
- [5] 史子康等, 人工晶体, 1988, 17(1), 47.
- [6] 史子康, 核技术, 1988, 11(4), 8.

A STUDY ON DC-CONDUCTIVITY OF POTASSIUM ACID PHTHALATE (KAP) SINGLE CRYSTALS

Shi Zikang* Liang Guijing

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

ABSTRACT

Based on the study of DC-conductivity of KAP single crystal along three axial directions, the conductivity mechanism have been studied by Positron Annihilation Technique (PAT) and related to the crystal structure. The temperature range investigated in this paper is with in the usable temperature range of this crystal.