

TGS 单晶的内偏置电场*

朱中权 陆惠秀

(中国科学院上海技术物理研究所)

提 要

本文从实验上验证了用热力学方法处理 TGS 晶体内偏置电场的正确性。分析了纯 TGS 晶体辐照改性与 LATGS 晶体的 E_s-T 关系有所区别的原因。文中还讨论了辐照改性的退化问题。

一、引 言

TGS 单晶材料用于热释电型红外探测器,其材料优值因子至今还是最高的。但是纯 TGS 在室温下有退极化问题,我们曾取 36 个纯 TGS 样品极化后一星期,其中就有一半以上变成了多畴结构。多畴结构的出现不仅使热释电系数降低,同时介电常数和损耗都升高,材料优值因子下降,致使探测率下降。改进的方法有两种:一是掺杂,一般使用 LATGS;一是辐照处理。目前国内外对掺杂改性的应用价值的看法是一致的,质量高一些的热释电器件都是用 LATGS 单晶材料做成的。对辐照改性的看法则还不完全一致^[1,2],我们在这方面所做的一些工作证明:改性也是稳定的。图 1 是三种样品描绘得到的电滞回线,两种改性处理后,从现象上看似乎都存在着一个内偏置电场。但下面的实验表明,这两种方法所带来的一些电学性能的改变却不完全一样。本文试图用热力学理论对此加以讨论。

二、LATGS 的内偏置电场

1. 热力学公式

用热力学描述具有二级相变的自由 TGS 晶体,其自由能 F 展开如下:

$$F = \frac{T - T_c}{2\epsilon_0 C_c} P^2 + \frac{1}{4} B P^4 + \frac{1}{6} C P^6 + \frac{1}{8} D P^8 + \dots, \quad (1)$$

式中 P 为极化参量,居里常数 C_c 及常数 B, C, D 都为正值, TGS 的这些常数都已有测定^[3]。对于在居里温度 T_c 附近习性的描述上式取两项就够了。

$$\left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T = E_s = \frac{T - T_c}{\epsilon_0 C_c} P + B P^3, \quad (2)$$

* 1979 年 4 月 9 日收到。

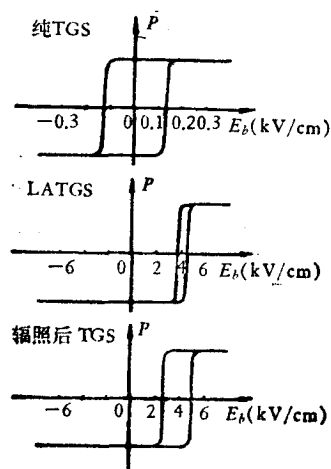


图1 三种样品的电滞迴线

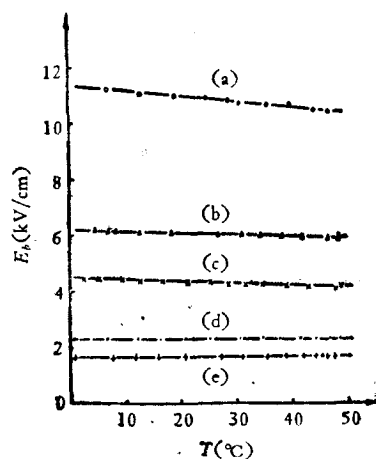


图2 LATGS 不同样品的内偏置电场的温度关系

E_a 为外电场。电滞迴线的偏移可看作存在一等效的内偏置电场 E_b 的结果, 那么上式可改写为

$$E_a + E_b = \frac{T - T_c}{\epsilon_0 C_c} P + BP^3. \quad (3)$$

下面将以实验加以验证。

2. 样品和测量

LATGS 单晶是在一定比例的甘氨酸硫酸盐和丙氨酸硫酸盐的混合溶液中, 使用降温法生长成的。LATGS 的结构特点是 TGS 中部分甘氨酸基团被丙氨酸所取代, 这便是造成电滞迴线偏移的起源^[4], 被取代得越多, 偏移就越大。本文实验中的晶体由我所 310 组及山东大学提供。测量样品的平面与极化轴相垂直, 两面抛光后蒸发上金电极, 样品面积为 $0.08-0.20\text{cm}^2$, 厚度为 $0.05-0.12\text{cm}$ 。电滞迴线的测量是使用自制的准静态电滞迴线测量仪, 测量周期选择为 30sec 。电容温度关系的测量是使用常州生产的 Co-2 型精密数字电容电导电桥经改装后在 X-Y 记录仪上自动描绘。

3. 结果

图 2 表示了对不同掺杂的 LATGS 单晶测量所得的内偏置电场 E_b 的温度关系, 从图中可看出随温度变化很小, 我们近似把它作为一常数看待。由 $\epsilon_T = \epsilon_0^{-1}(\partial P / \partial E)_T$ 得

$$\epsilon_T = \frac{C_c}{(T - T_c) + 3\epsilon_0 B C_c P^2}. \quad (4)$$

再取 $d\epsilon/dT = 0$, 得到介电常数的峰值

$$\epsilon_m = \frac{1}{6\epsilon_0 B P^2}. \quad (5)$$

将(4)和(5)式比较一下, 很明显 ϵ_m 应发生在高于 T_c 处。

$$T_m - T_c = 3\epsilon_0 B C_c P^2. \quad (6)$$

在 ϵ_m 处极化参量 P 不为零, 这是内偏置电场带来的结果, 一般认为这是由于空间电荷的极化所引起的. 如(6)式中代掉 P 即得

$$1/\epsilon_m = (2.4\epsilon_0 B^{1/3}) E_b^{2/3}. \quad (7)$$

图 3 是 LATGS 不同内偏置电场样品在居里温度附近 ϵ 随温度变化的关系曲线. 可见测量结果与公式推导的趋势是一致的. 图 4 是实验值 $1/\epsilon_m$ 对 $E_b^{2/3}$ 作图, 得到一条较好的直线, 其斜率为 $3.9 \times 10^{-6}(\text{cm} \cdot \text{V})^{2/3}$. 如果我们将期刊上发表的数据 $B = 6.5 \times 10^{21} \text{V} \cdot \text{cm}^5/\text{c}^3$, 代入(7)式, ($\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14} \text{F/cm}$) 那么(7)式的系数 $2.4\epsilon_0 B^{1/3} = 3.9 \times 10^{-6} \text{cm}^{2/3} \cdot \text{V}^{-2/3}$, 得到的结果理论与实验符合得很好. 这与 Byc 等人得到的结果是一致的^[5].

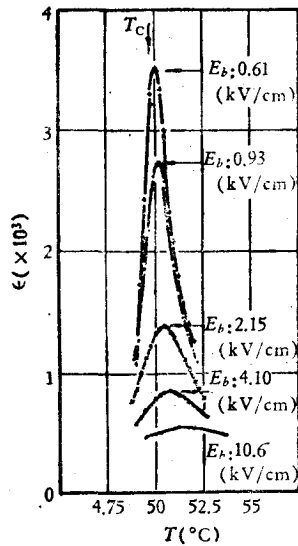


图 3 不同内偏置电场的 LATGS 样品, 在 ϵ_m 附近的 $\epsilon(T)$ 关系

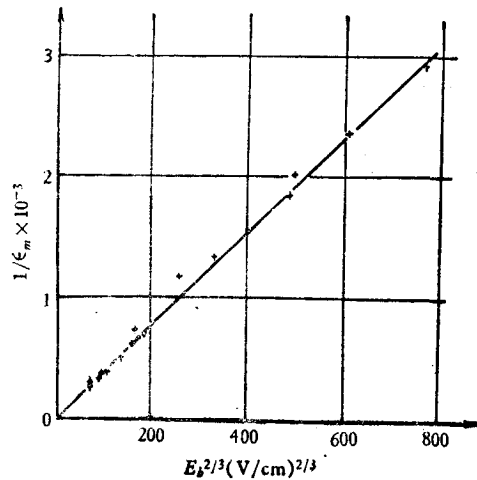


图 4 LATGS 的 $1/\epsilon_m$ 对 $E_b^{2/3}$ 作图

三、纯 TGS 样品辐照处理后的内偏置电场

1. 辐照处理后的性能

由上海原子核物理研究所协助使用 $\text{Co}^{60}\gamma$ 射线对加电场的纯 TGS 样品作辐照处理, 样品制备与测量同前面一样. 图 5 是辐照剂量对某些电学性能的影响, 图中的点一般为六个样品的平均值, 测量温度为 18°C , 由图中可看出, 随着辐照剂量的增加偏置场 E_b 和矫顽场 E_c 都近似线性上升, 同样辐照剂量氧化 TGS 的内偏置电场增加得更为迅速, 图中还示出了 ϵ 随辐照剂量的变化曲线, 另外辐照处理后介电损耗也有所下降, 某些样品的介电损耗可达 5×10^{-4} .

图 6 是辐照后样品某些电学参量的温度关系, 可看出尽管介电常数变化甚大而介电损耗却在较大一段温度范围内变化却很小. 从图 6 还可看到 E_b 随温度的变化与 P_r 非常接近, 完全不像 LATGS 那样近似为一常数. 我们认为 E_b 的两种不同的温度关系与两种改性来自不同的结构变化是符合的, LATGS 是部分甘氨酸基团被一个较大一点的丙氨

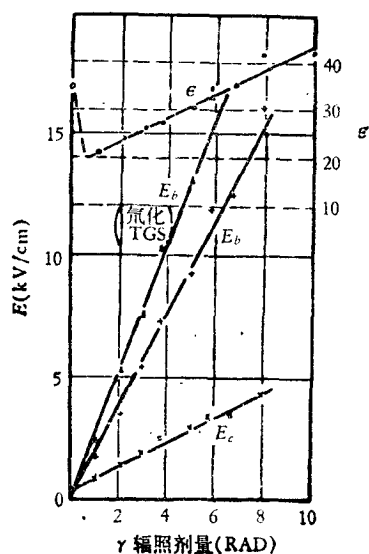
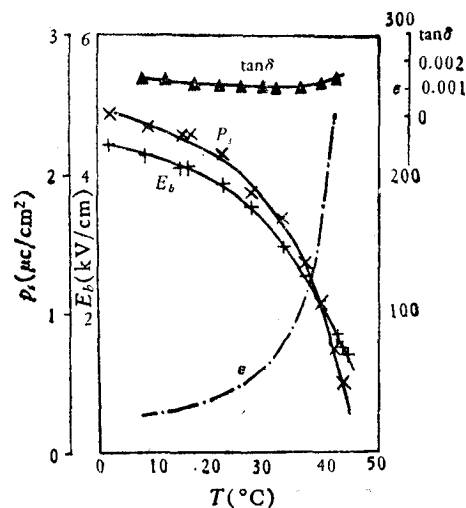
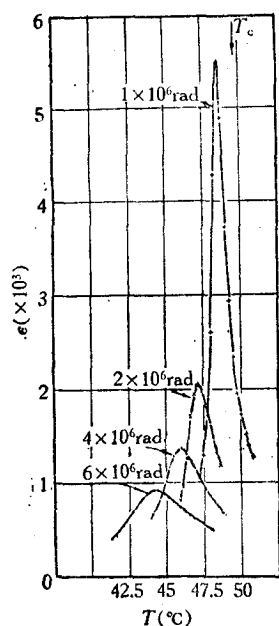
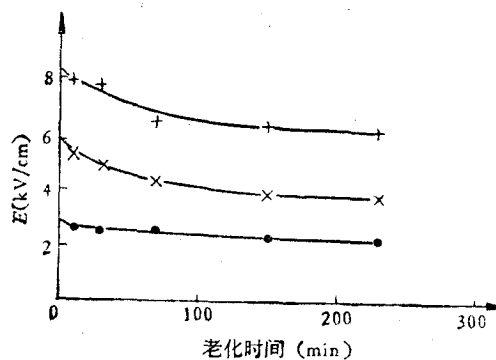
图5 γ 辐照剂量对 E_b , E_c 和 ϵ 的影响图6 辐照后 TGS 其 P_s , E_b , ϵ , $\tan\delta$ 的温度关系图7 辐照后 TGS 在 ϵ_m 附近的 $\epsilon(T)$ 关系

图8 辐照后 TGS 其内偏置电场的温度老化曲线(老化温度 70°C)

酸所取代,引起了晶格的局部形变,才导致内偏置电场的出现^[4],这种取代很自然会得到 E_b 与温度关系不大,且与居里温度无关的结果.而辐照处理是自身的甘氨酸基团发生损伤^[6],造成内偏置电场,从而, E_b 和 P_s 就很可能出于相似的机理,其温度关系也可能相像,在居里温度附近也可能出现急剧的变化.

图 7 是不同剂量辐照的 TGS 样品在介电峰值附近的介电温度曲线, 曲线的趋势同已发表的资料是一致的^[1,7], 这里两种改性的区别又明显地显示了出来, LATGS 样品的介电峰值温度稍高于纯 TGS 的居里温度, 而辐照后样品的介电峰值则比纯 TGS 的居里温度有较大的下降. 随着辐照剂量的增大, 介电峰值也越来越平坦, 这一点与 LATGS 则是相似的.

图 8 是辐照后 TGS 样品在 70°C 下的温度退化曲线, 从图中可看出, 随着退化时间的增加, 内偏置电场开始有些下降(约 30%), 约 100_{min} 后就趋于稳定了. 另外, 我们还观察了电场退化现象, 实验发现电场退化是厉害的, 但又不是永久的, 在样品上短时间加上与 E_b 相反方向的电场, E_b 就会有较大的下降, 但接着只要保持零外加电场一个长时间, E_b 值又会得到恢复. 如果此恢复过程在居里温度附近进行, 复原就会迅速得多, 所以可

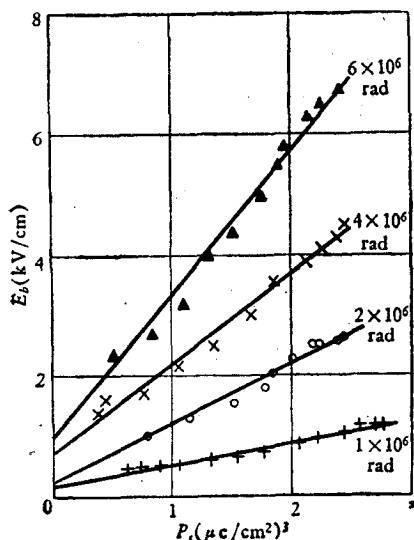


图 9 辐射后 TGS 其 E_b 对 P_s 作图

认为辐照产生内偏置电场和电场退化是出于两个不同的内部机理. 退化问题是不少文献所担心的一个问题^[8], 这是涉及到这种改性处理是否稳定的问题. 从我们的实验可以说明, 只要保持样品的上下电极连成回路, 辐照处理所得到的内偏置电场是稳定的. 纯 TGS 制成的热释电型红外探测器经辐照处理后不但可得到稳定的单畴结构, 同时估计可使材料的优值因子提高约一倍左右.

2. 辐照处理后内偏置电场的讨论

图 6 启示我们可将 E_b 表示为极化 P 的一次函数, 且由于内偏置电场的方向与自发极化的方向是相反的, 故写成 $E_b = \alpha(-P) + E'_b$, 这样(3)式便为

$$\frac{T - (T_c - \alpha \epsilon_0 C_c)}{\epsilon_0 C_c} P + BP^3 = E'_b + E_a. \quad (8)$$

可以看出辐照后晶体的居里温度下降了 $\alpha \epsilon_0 C_c$, 同时由于 E'_b 的存在, 从(7)式可知介电峰值下降了, 这和图 7 得到的实验趋势是一致的.

图 9 是不同辐照剂量样品的 E_b 和 P_s 的关系, 如各自连成直线, 计算出 α 和 E'_b 值代入(7)和(8)式得到介电峰值和温度偏移. 然而与图 7 相比, 发现都偏小了几倍. 对此数值上的偏离, 我们的初步看法是: 上述热力学公式的处理我们认为是符合辐照后结构特点的. 数值上的偏离很可能是由于电场退化效应所造成的, 因为电滞回线的测量过程就是加电场过程, 这就不可避免的同时引进电场退化.

四、结 论

LATGS 和辐照处理 TGS 都能得到稳定的内偏置电场, 两种改性对热释电应用上的

作用都是有价值的,例如辐照后的 TGS 热释电探测器装成仪器总是保持接成回路的状态,就不必担心电场退化问题.用热力学公式进行讨论, LATGS 得到理论与实验符合得很好.而辐照处理后的 TGS,可能是由于电场退化效应的存在,只能从定性上与理论一致,定量上有偏离.

参 考 文 献

- [1] H. P. Beerman, *Optics and Laser Technology*, 9(1977), 38.
- [2] C. Alemany, J. Mendiola, B. Jimeney, E. Maurer, *Ferroelectrics*, 13(1976), 487.
- [3] J. Z. Zerem, A. Halpein, *Ferroelectrics*, 7(1974), 205.
- [4] E. T. Keve, *Philips Tech. Rev.*, 35(1975), 247.
- [5] K. L. Bye, P. W. Whipps, E. T. Keve, *Ferroelectrics*, 4(1972), 353.
- [6] S. R. Fletcher, E. T. Keve, A. C. Skapski, *Ferroelectrics*, 14(1976), 789.
- [7] Czesław Pawlaczyk, *Ferroelectrics*, 9(1975), 17.
- [8] K. L. Bye, E. T. Keve, *Ferroelectrics*, 4(1972), 87.

THE INTERNAL BIAS FIELD OF TGS SINGLE CRYSTAL

ZHU ZHONG-QUAN LU HUI-XIU

(Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The correctness of the thermodynamic treatment of the internal bias field of the TGS crystal is demonstrated experimentally. The causes of the difference between the E_r - T relations of irradiated pure TGS and LATGS crystals are analyzed. The annealing effects on the improved properties of irradiated TGS crystals are also discussed.