

ADTGSP 晶体热释电探测器的 最佳切割方向*

王 民 房昌水

(山东大学晶体材料研究所)

1986年4月8日收到

提 要

分析了 TGS 类晶体在制作热释电探测器件时的最佳切割方向问题,给出了有关参数之间的相应公式;测量了 ADTGSP 晶体在不同方向上的介电常数、热释电系数以及电压响应优值与温度的依赖关系。结果表明,采用最佳切割将大大提高热释电红外探测器件的电压响应性能。

一、引 言

硫酸甘氨酸(简称 TGS, 分子式为 $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) 晶体是目前最佳热释电红外探测材料之一,它具有热释电系数大、介电常数低和易于获得大尺寸优质单晶等突出优点,而且通过氘化、分子(或离子)取代、掺杂等措施还可以进一步改善红外探测性能,因此国内外对此种材料进行了广泛研究,并大量用来制造红外探测器和红外摄象管靶面。由于红外探测器的开路电压响应优值 M 正比于热释电系数,反比于介电常数,一般都利用热释电系数最大的方向,即垂直于热释电轴切割,但是 TGS 类晶体在该方向上的介电常数最大,而与之垂直方向的介电常数却很小,因此采用偏离热释电轴的斜切方式有可能使 M 产生较大的增益,同时由于热释电系数具有矢量特性,而介电常数具有二阶张量特性,它们的比值 M 在空间的变化必然存在最佳方向。本文对最佳切割方向问题进行了分析,并对 ADTGSP 晶体(即掺有 L- α 丙氨酸和磷酸的氘化 TGS)进行了实验研究。结果表明,这种晶体比已研究过的 TGS 和 DTGFB (即氘化氟铍酸甘氨酸)^[1,2] 更有利于采用斜切方式来提高 M 值,而且还具有较强的内偏压电场,有效地防止了退极化现象。

二、分 析

TGS 类晶体在铁电相的对称性为 C_2-2 , 热释电轴平行于唯一的二次对称轴。假定采用晶体物理主轴坐标系,并令 x_2 轴平行于二次对称轴,则热释电系数 P 可表示为

* 中国科学院科学基金资助的课题。

$$p = [0, p_2, 0], \quad (1)$$

式中 p_2 为 x_2 轴方向(即热释电轴)的热释电系数;介电常数可表示为

$$[\varepsilon] = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{bmatrix}, \quad (2)$$

式中 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ 分别为三个主轴方向上的介电常数主值。在空间任意方向上,热释电系数 p 为

$$p = p_2 \cos \theta, \quad (3)$$

式中 θ 为该方向与 x_2 轴的夹角;介电常数为

$$\varepsilon = \varepsilon_1 l_1^2 + \varepsilon_2 l_2^2 + \varepsilon_3 l_3^2, \quad (4)$$

式中 l_1, l_2, l_3 分别为该方向与三个主轴的方向余弦。

令热释电轴方向的电压响应优值用 M_0 表示,

$$M_0 = \frac{p_2}{\varepsilon_2}, \quad (5)$$

任意方向上的电压响应优值用 M 表示,

$$M = \frac{p}{\varepsilon} = \frac{p_2 \cos \theta}{\varepsilon_1 l_1^2 + \varepsilon_2 l_2^2 + \varepsilon_3 l_3^2}. \quad (6)$$

那么偏离热释电轴进行斜切时,电压响应优值即产生的增益 G 即有

$$G = \frac{M}{M_0} = \frac{\varepsilon_2 \cos \theta}{\varepsilon_1 l_1^2 + \varepsilon_2 l_2^2 + \varepsilon_3 l_3^2}. \quad (7)$$

由于 TGS 类晶体的 ε_2 最大, ε_3 最小, M 和 G 的极大值方向必然位于 $x_2 x_3$ 平面内,因此于该平面内求解最佳切割方向。由此可得出 $l_1 = 0, l_2 = \cos \theta, l_3 = -\sin \theta$, 并代入 (6) 和 (7) 式,则

$$M = \frac{p_2 \cos \theta}{\varepsilon_2 \cos^2 \theta + \varepsilon_3 \sin^2 \theta} = \frac{p_2 \cos \theta}{(\varepsilon_2 - \varepsilon_3) \cos^2 \theta + \varepsilon_3}, \quad (8)$$

$$G = \frac{\varepsilon_2 \cos \theta}{\varepsilon_2 \cos^2 \theta + \varepsilon_3 \sin^2 \theta} = \frac{n \cos \theta}{(n-1) \cos^2 \theta + 1}, \quad (9)$$

式中 $n = \varepsilon_2/\varepsilon_3$, 称为介电常数各向异性比。根据 (8) 和 (9) 式,对方程 $\frac{\partial M}{\partial \theta} = 0$ 或

$\frac{\partial G}{\partial \theta} = 0$ 求解,不难求得最佳增益方向角 θ_{op} ,

$$\theta_{op} = \arccos (n-1)^{-1/2}. \quad (10)$$

很明显,当 $n < 2$ 时, θ_{op} 无解;当 $n = 2$ 时, $\theta_{op} = 0^\circ$ 。由此可以得出结论: 当介电常数各向异性比 $n \leq 2$ 时,偏离热释电轴的任何切割方式都不可能使 M 值产生增益。

根据 (9) 和 (10) 式,不同 n 值所相应的增益 G 随斜切角度的变化规律如图 1 所示;最佳切角 θ_{op} 随 n 值的变化如图 2 所示。由此可见,介电常数各向异性比值 n 越大,增益也就越高,最佳切割角度也越大。如果把 $G = 1$ 的斜切角度定义为临界角(即图 1 中虚线与实线交点所对应的角度),那么 0° 至临界角范围内任何斜切都将使 M 产生增益,超过临界角的斜切将使 $G < 1$ 。在 $n \leq 2$ 的条件下,临界角为 0° ,因此偏离热释电轴的任何斜

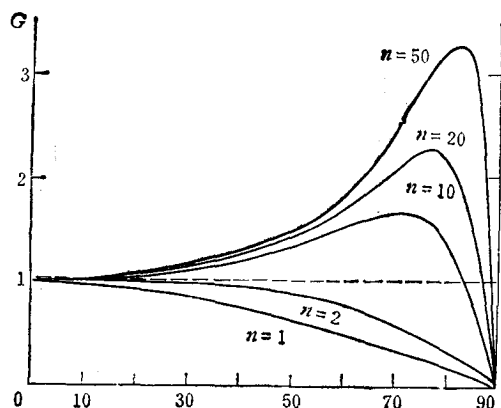


图 1

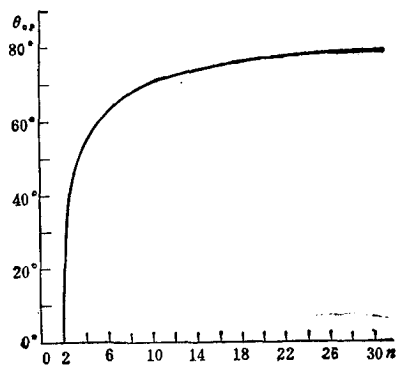


图 2

切都是无益的(见图 1)。

在图 1 和图 2 中,仅画出 $\theta = 0-90^\circ$ 范围内的变化规律,实际上 θ 角可在 $0-360^\circ$ 范围内变化,但由于介电常数是对称的二阶张量, G 和 θ_{0p} 在 $0-360^\circ$ 内的变化将是以 x_2 轴和 x_3 轴为对称轴的对称图形,最佳切角 θ_{0p} 应有四个。

除 TGS 之外,许多热释电材料的介电常数都具有较大的各向异性比,根据上述原理采用斜切方式将有效地提高探测器件的电压响应特性。

三、实验与结果

实验中所采用的 ADTGSP 晶体是在生长 TGS 晶体的重水溶液中又加入适量的 L- α 丙氨酸和磷酸后用降温法培育的。用原子吸收光谱法测定晶体中 L- α 丙氨酸的含量为 0.4wt%, 磷酸的含量为 0.03wt%, 氘取代氢的比例为 47%, 居里温度为 57.5°C 。在同一块晶体上按不同角度切取 $30\text{mm}^2 \times 0.5\text{mm}$ 的方形薄片,经抛光后在两个大面上蒸镀

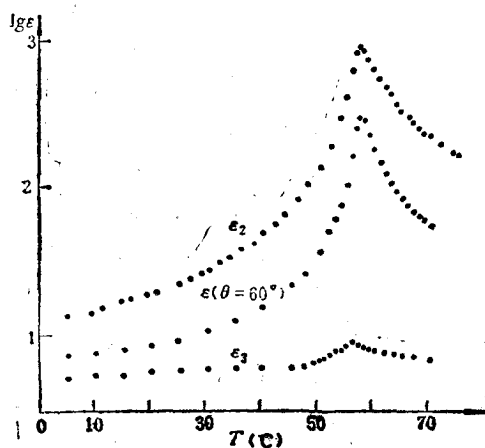


图 3 介电常数 ϵ_1 , ϵ_2 和 $\epsilon(\theta = 60^\circ)$ 与温度 T 的关系

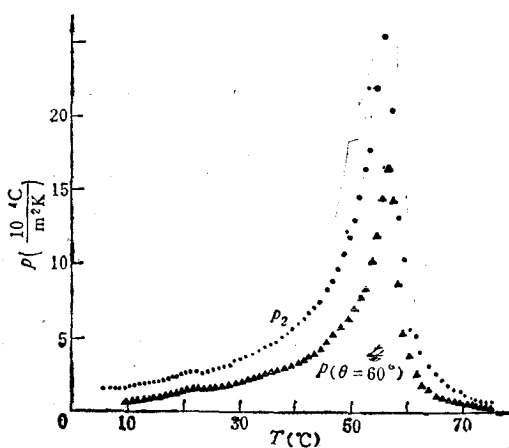
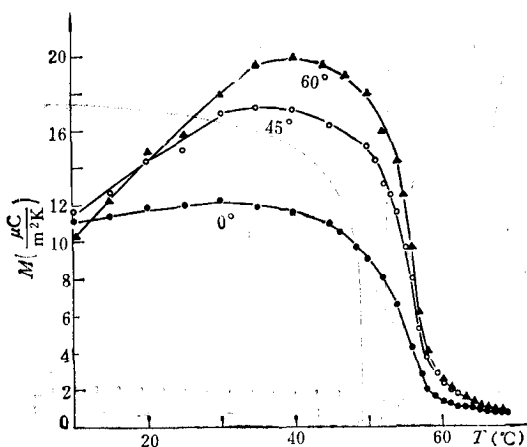
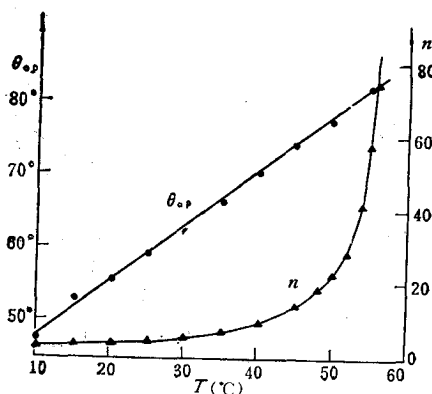


图 4 热释电系数 p_2 和 $p(\theta = 60^\circ)$ 与温度 T 的关系

图5 电压响应优值 M 的温度关系曲线图6 最佳切角 θ_{op} 和 n 值的温度关系曲线

金电极而作为测试样品。

为了揭示不同切割方向对 ADTGSP 晶体电压响应优值的影响,我们在 x_2x_3 平面内选取 $\theta = 0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 70^\circ$ 和 90° 几种切型,用国产 CO-11 型精密电容电桥测量介电常数,用电荷积分法测量热释电系数,测量装置的结构、测试方法和原理如文献[3]所述。介电常数 ϵ 和热释电系数的部分测试结果如图3和图4所示。由图可见, $\epsilon_2(\theta = 0^\circ)$ 和 p_2 随温度的变化是非线性的,而且在较宽的温度范围内变化规律一致,因此它们的比值 M_0 在此温度范围内几乎不变,在接近居里温度时 M_0 值才逐渐下降(见图5)。然而最小的介电常数 $\epsilon_3(\theta = 90^\circ)$ 几乎保持不变,仅在居里温度附近有很小的峰,致使介电常数各向异性比也是非线性变化的(见图6),不同温度下的最佳切角 θ_{op} 将不一致。根据(10)式计算的结果, θ_{op} 随温度的变化近似为线性曲线(图6)。由此不难得出结论:相应于某一温度的最佳切角 θ_{op} 所制备的热释电器件,不可能在其它温度下也保持最佳响应状态。图5绘出了 $\theta = 45^\circ$ 和 60° 两种切片的 M 值随温度变化的实测结果,它们形成弓形曲线。虽然不是所有温度下 M 都具有最佳值,但在很宽的温度范围内都大大超过 M_0 值。 60° 切片的 M 值在 40°C 附近达到最大,比相应温度下的 M_0 提高 70%, 45° 切片在 35°C 附近达到极值,比 M_0 提高 45%。在更高的温度下, M 值的提高幅度还要大,但绝对值将下降。

由图5还可以看出,在某一临界温度以下, M 将小于 M_0 , 60° 切片的临界温度在 12°C 附近, 45° 切片在 8°C 附近。随着斜切角度的增加,临界温度将进一步提高。造成上述现象的原因是由于在低温下, n 值和 θ_{op} 值都很小,斜切角度已超过了临界角,必然导致 M 值下降。上述现象说明,采用斜切方式的热释电探测器件, M 大于 M_0 的温度范围将受到一定限制。

我们还在 x_1x_2 平面内选取不同角度的切片,并进行了完全类似的测量,由于 ϵ_1 比 ϵ_3 几乎大一倍, M 值虽有明显的提高,但提高幅度低于前一种斜切方式。

上述结果证明,采用斜切方式的 ADTGSP 晶体的材料优值因子有较大的提高,与我们的理论分析结果一致。这样做成探测器其电压响应特性将会有相应的提高。

四、讨 论

与已研究过的纯 TGS 和 DTGFB 晶体相比^[1,2], ADTGSP 晶体有许多突出的优点, 首先是该晶体掺有 L- α 丙氨酸, 所产生的内偏压场在 2kV/cm 以上, 足以使 ADTGSP 晶体保持永久单畴化状态, 在实际应用中无需极化, 为使用提供了极大方便. 这是前两种晶体所不具备的. 其次是该晶体掺有少量磷酸, 从而提高了热释电系数和电压响应值. ADTGSP 晶体的 M_0 分别比文献 [1, 2] 报道的 TGS 和 DTGFB 提高 20% 和 70% 以上. 第三是该晶体的介电常数各向异性比较大, 斜切器件的增益 G 也很大, 并且在很宽的温度范围内, M 值都很高. 相比之下, 65° 斜切的 DTGFB 的临界温度约 45°C , 在此温度以下, M 值将低于 M_0 值^[2], 显然不适于在室温下使用. 除此之外, TGS 或 DTGFB 晶体的解理性相当强, 在加工斜切器件时, 特别是要求器件厚度低于 $10\mu\text{m}$ 时, 可能产生沿解理面的开裂问题, 大大增加了加工难度. 而 ADTGSP 晶体的解理性要差得多, 开裂问题不会很严重.

我们在本文中阐述的原理对所有热释电材料都是适用的, 的确有许多铁电材料, 例如 KN_2PO_4 (KDP) 类, BaTiO_3 类, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 类等晶体都具有较大的介电常数各向异性比^[4], 均可采用斜切方式以提高器件的电压响应特性.

在以往的 TGS 晶体改性研究中, 一般只注意提高热释电系数和降低热释电轴方向的介电常数. 根据我们的研究结果, 进一步降低热释轴垂直方向上的介电常数, 增加各向异性比, 也是提高红外探测器件电压响应灵敏度的有效手段.

参 考 文 献

- [1] A. Shaulov, W. Smith and N. Rao, *Ferroelectrics*, 38(1981), 967.
- [2] A. Shaulov, *Appl. Phys. Lett.*, 39(1981), 180.
- [3] 王民、房昌水、葛云涛、冷梅, 山东大学学报(自然科学版), (1)(1986), 94.
- [4] Landolt-Bornstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III, Volume 16, a, b, Springer-verlag Berlin, (1982).

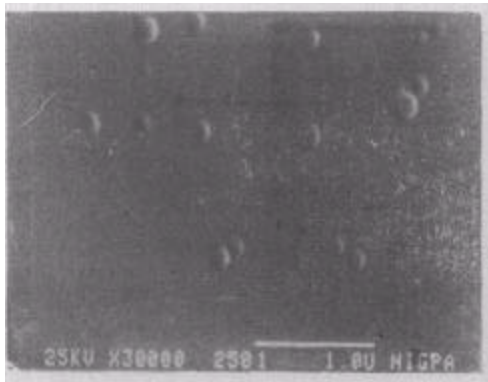
THE OPTIMUM CUT DIRECTION OF ADTGSP CRYSTAL FOR THE PYROELECTRIC DETECTOR

WANG MIN FANG CHANG-SHUI

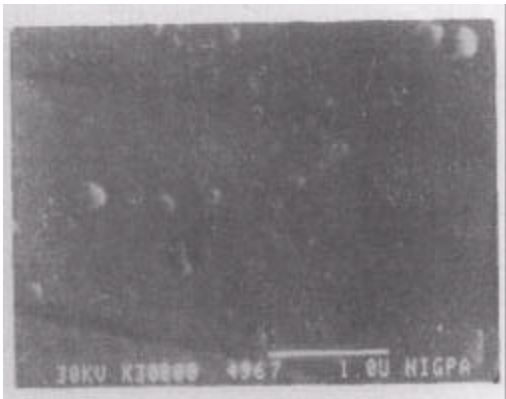
(Institute of Crystals Materials, Shandong University, Jinan)

ABSTRACT

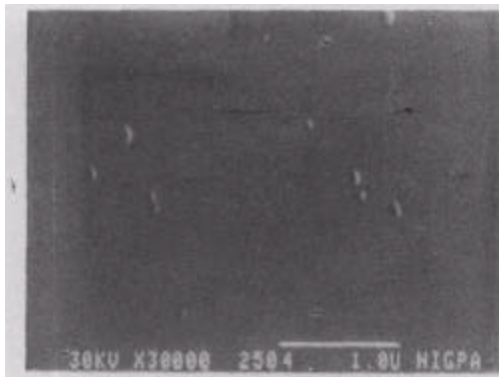
The relationships between the optimum cut direction and various parameters have been analysed. The dielectric constant, pyroelectric coefficient and figure of merit were measured with temperature change on different directions of ADTGSP crystal. The results show that the pyroelectric voltage response is significantly improved by using cuts at oblique angles to the pyroelectric axis.



(a) Si



(b) Al



(c) SiO₂



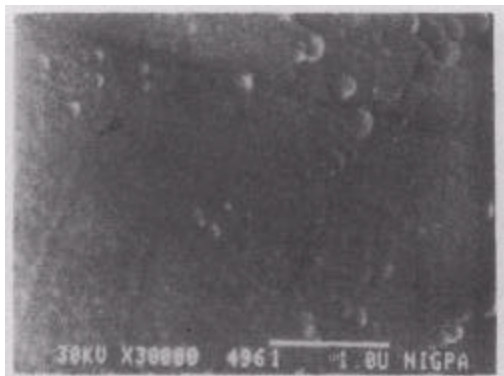
(d) Ag



(e) 玻璃



(f) Au

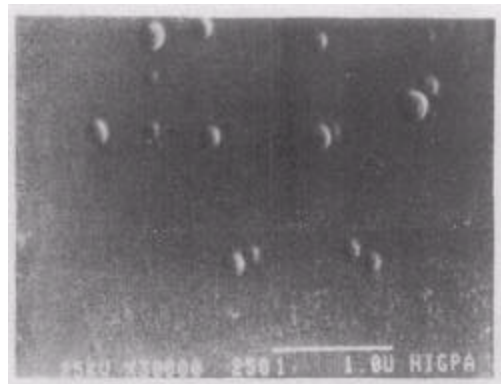


(g) Cu

图 2 在 $T_s = 300^\circ\text{C}$, $t = 60\text{s}$ 时, Si 原子
在不同衬底表面凝聚的状况



(a) $T_s = 100^\circ\text{C}$



(b) $T_s = 300^\circ\text{C}$



(c) $T_s = 500^\circ\text{C}$

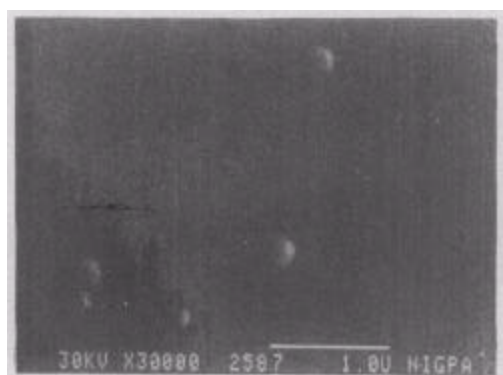
图3 在衬底温度不同、沉积时间 $t = 60\text{s}$ 时，
Si 原子在单晶 Si 衬底表面凝聚的状况



(a) $t = 15\text{s}$



(b) $t = 60\text{s}$



(c) $t = 150\text{s}$

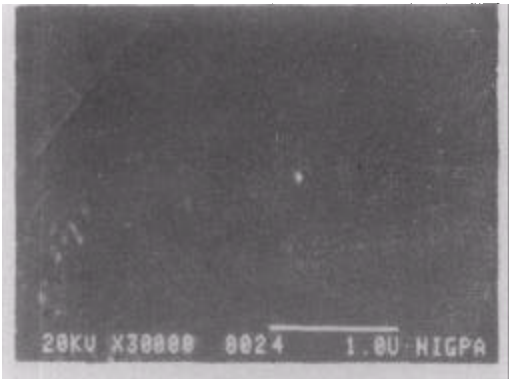
图4 在 $T_s = 300^\circ\text{C}$ 时，随着沉积时间的增加，
Si 原子在单晶 Si 衬底表面凝聚生长的状况



图5 $T_s = 300^{\circ}\text{C}$, $t = 150\text{s}$ 时,在 Au 衬底表面上仍然没有凝聚团出现



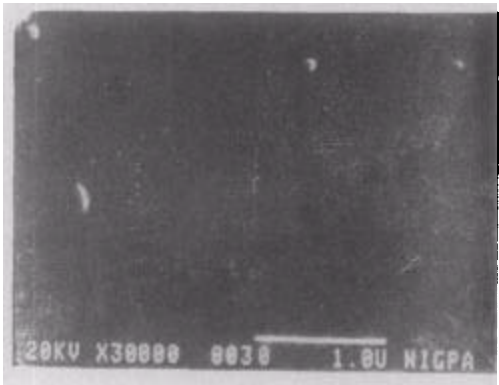
图8 Si 原子在 Al 衬底表面的分布概况 (EDX 面分析)
 $T_s = 300^{\circ}\text{C}$, $t = 5\text{s}$



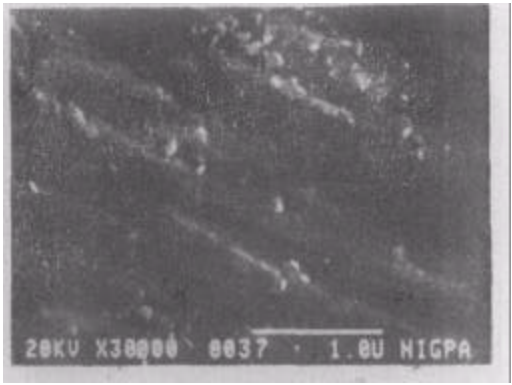
(a) Mo $t = 5\text{s}$



(b) Ti $t = 5\text{s}$

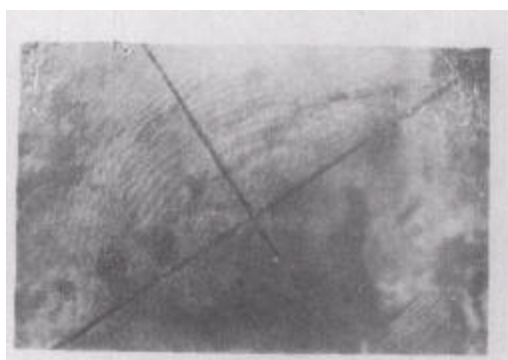


(c) Mo $t = 16\text{s}$

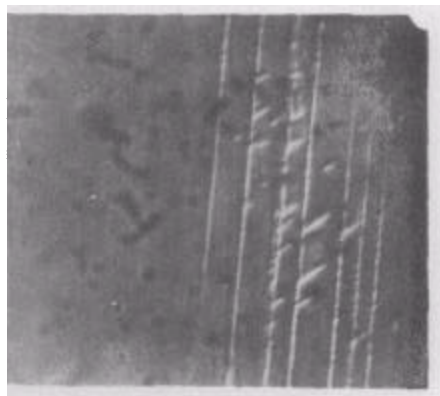


(d) Ti $t = 16\text{s}$

图6 在 $T_s = 300^{\circ}\text{C}$, t 不同时, Si 原子在 Ti 和 Mo 衬底表面凝聚的状况



(a) 正交偏光镜下观察：
经静电显示后 X 片上光伤区边缘的光伤迹
线与 P_r 成 52.14° ($200\times$) (Ar^+ 激光光
伤, $\lambda = 488\text{nm}$)



(b) 光伤迹线与针状微畴长道亮线为光
伤迹线, 针畴起于光伤迹线与表面
缺陷上, 它平行于 P_r 方向 ($300\times$)
(He-Ne 激光光伤)

图 2

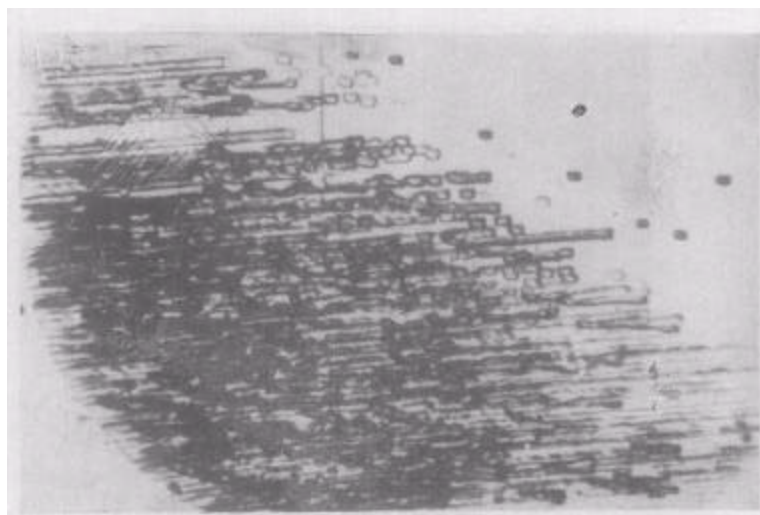
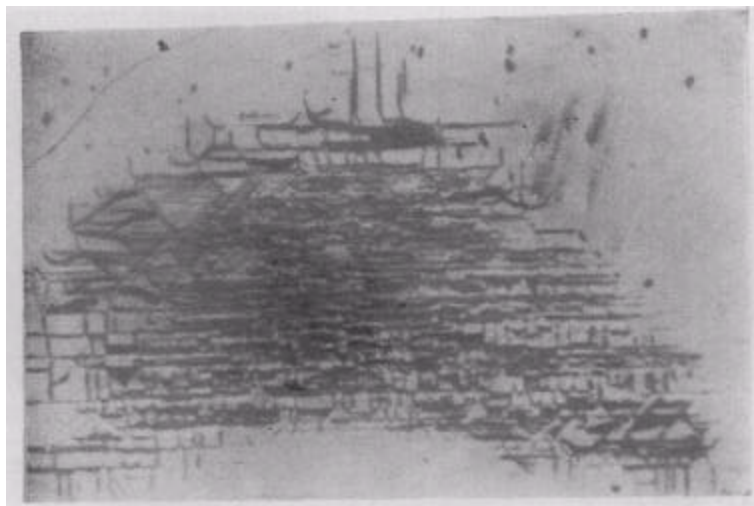


图 3 X 片上的位错滑移带, 它与光伤迹线相对应, 为一组密集平行线,
它们之间的分布间距近相等, 零散蚀坑为原生晶体中的位错坑 ($400\times$)
(He-Ne 激光光伤)



(a) 光伤 Y 片正极性面上的光伤迹线 迹线为 $(01 \cdot 2)$ 面系与 Y 面的交线以及平行于 P_z 方向的黑色沟道 ($400\times$) (Ar^+ 激光光伤 $\lambda = 488\text{nm}$)

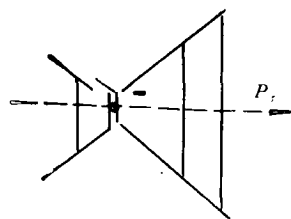


(b) 为图 4(a) 的局部放大 表示针状微畴与四方锥位错坑 ($200\times$)

图 4



(a) Y 片的 X 射线貌相 正 P_z 端的晶格畸变衬度像大于负 P_z 端的像, 两者具有明确的梯形边界线 $g = [006]$ ($6\times$) (Ar^+ 激光光场 $\lambda = 488\text{nm}$)



(b) 表示图 5(a) 中的梯形边界线与光斑大小

图 5

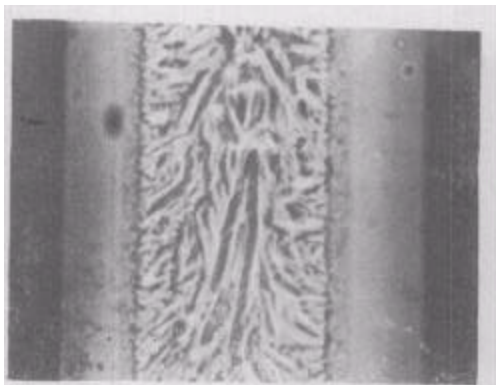


图1 单次扫描得到的四个结晶区($\times 500$)

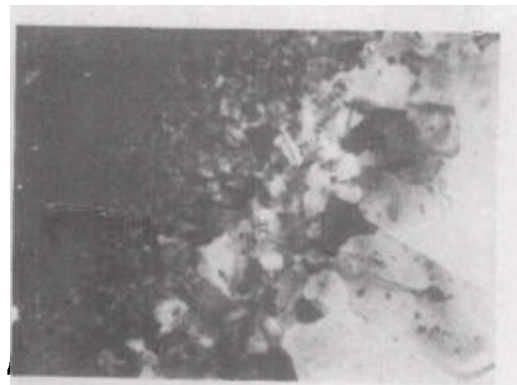


图2 四个结晶区的 TEM 照片($\times 5000$)

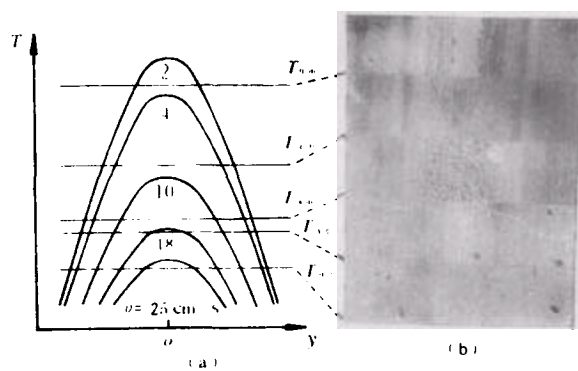


图3 不同的扫描速度不对应同温度 (a) 和不同的结晶区 (b) $P = 4W$; $a = 60\mu m$; $T_s = 200^\circ C$

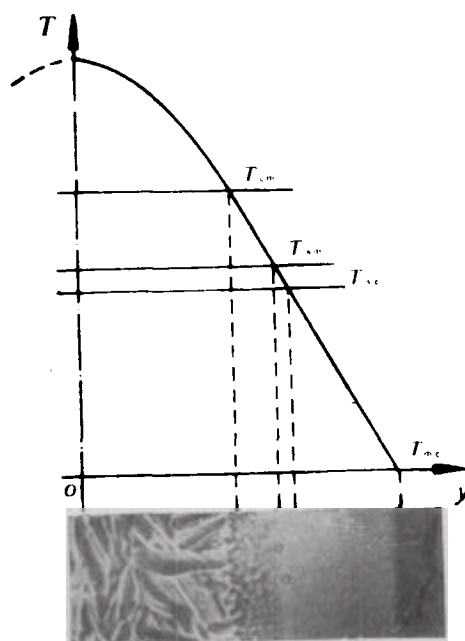


图4 四个结晶区与温度的对应关系

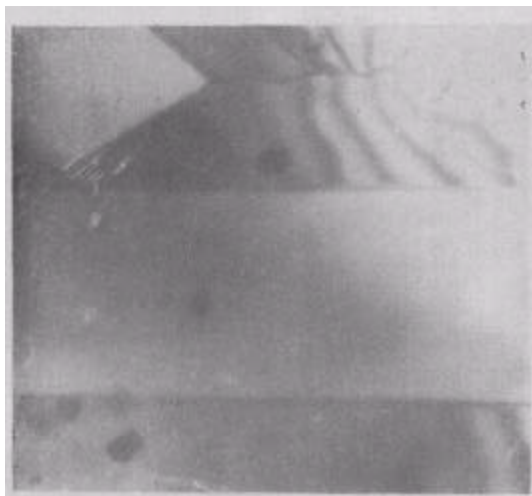


图5 LP-LCR 区 TEM 照片($\times 2000$)



图6 OD 区 TEM 照片($\times 2000$)

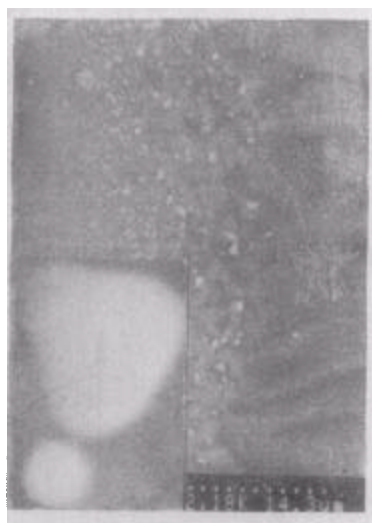


图7 OD 区 SEM 照片

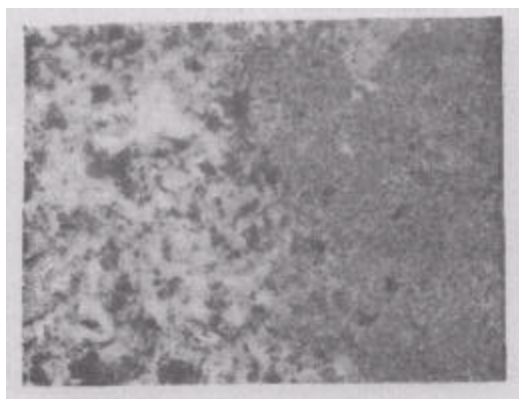


图8 FCR_1 , FCR_2 的 TEM 照片($\times 10000$)