

碲酸取代的硫酸三甘肽单晶体

范京富 郑吉民 车云霞 申泮文

(南开大学化学系,天津, 300071)

1991年3月19日收到,1991年5月13日修改定稿

本文报道了用碲酸部分取代硫酸生长出来的新晶体 TGSTE。讨论了生长环境及其生长习性。作了碲的元素分析。测定了晶体的介电和热释电性能。实验结果表明, TGSTE 晶体的优值比高于 TGS 晶体。

PACC: 7700 7770, 7780

一、引言

TGS (Tri Glycine Sulfate) 是性能优良的热释电单晶材料, 它具有热释电系数高, 介电常数小以及易于从水溶液中生长出高光学质量的大晶体。能在室温下使用等特点。用 TGS 单晶体作成的红外热释电探器已在空间探测, 通讯卫星以及各种现代分析仪器上使用^[1,2]。

TGS 晶体的铁电现象是由 Mattias^[3] 等人在 1956 年发现的, Hoshino^[4] 等人测定了它的晶体结构。作为热释电材料, TGS 晶体存在着两个缺点: (1)居里温度低; (2)易于退极化。向 TGS 中掺入某些化合物, 可以使这些不足得到改善, 也可以提高其热释电系数。到目前为止, 已研究了 ATGS^[5], DTGS^[6], TGSe^[7] 等一系列对 TGS 掺杂或取代后生长出来的新热释电材料。

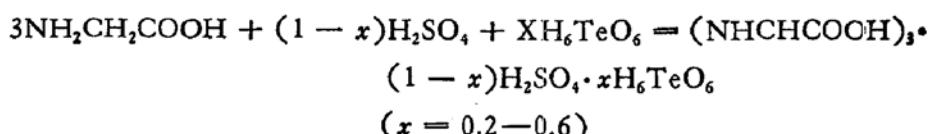
本文采用碲酸部分取代 TGS 晶体中的硫酸, 首次生长出 TGSTE 晶体, 并测定了它们的热释电和铁电性能。

二、晶体生长

将甘氨酸, 硫酸和碲酸按化学计量摩尔比

$$3:1-x:x \quad (x = 0.2 \sim 0.6)$$

在无离子水溶液中配制育晶液, 反应方程式如下:



实验采用降温法生长晶体, 生长装置见图 1。溶液的 pH 值控制 2.0—2.9 之间, 生长温区

45—35°C, 每天降温速度控制在 0.05—0.5°C, 生长 20 天, 可以得到 $25 \times 30 \times 10\text{mm}$ 大尺寸单晶体。

TGSTE 晶体的形貌与纯 TGS 晶体相比有较大变化, TGSTE 晶体的各方向生长速度 $b > a > c$, (010)面消失, 呈现出(100)面。参见图 2。

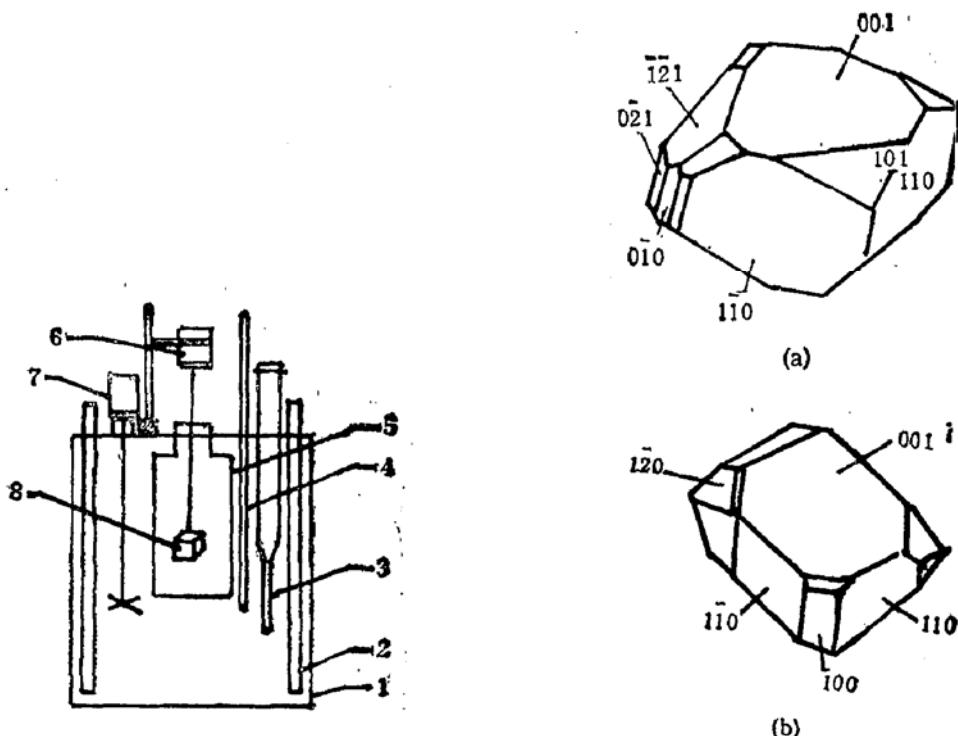


图 1 单晶生长装置图

1.生长槽 2.加热器 3.控温器 4.温度计
5.育晶瓶 6.7.电机 8.单晶

图 2 TGS 和 TGSTE 单晶体形貌图

(a) TGS (b) TGSTE

三、元素分析

TGSTE 晶体中的碲元素的含量用等离子体发射光谱仪 (ICAP) 进行了测定, 结果列入表 1。

表 1 TGSTE 晶体中碲元素分析

	溶液中 H_6TeO_6 (mol %)	晶体中的碲 (wt %)	晶体中 H_6TeO_6 (mol %)
TGSTE	40	1.33×10^{-2}	1.04×10^{-4}

在四圆衍射仪上收集测定了 TGSTE 晶体的晶胞参数, 结果见表 2。同纯 TGS 晶体相比, TGSTE 晶体的晶胞参数有些变化。这一事实与宏观晶体形貌上变化相吻合。

表 2 TGSTE 和 TGS 晶体的晶胞参数

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
TGS ^[1]	9.1906	12.6623	5.7517	105.697
TGSTE	9.1965	12.6393	5.7281	105.5374

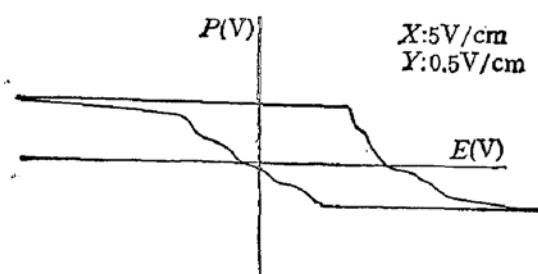
四、电学性能测试

测试了 TGSTE 晶体的铁电和热释电性能。该晶体的电滞回线是在 TRC-1 型准静态电滞回线仪上测试的，测试条件是：频率 50s^{-1} ，电压 300V 。TGSTE 晶体的矫顽场 (E_c) 低于 TGS 晶体，为 171.9V/cm ，内偏置场 (E_b) 为 57.9V/cm ，TGS 晶体的矫顽场

(E_c) 在相同条件下为 192.26V/cm ，内偏置场 (E_b) 为零。参见图 3 和表 3。

在室温下，采用智能化热释电仪和常州 CO-2 型电桥分别测定了该晶体的热释电系数 (P)，介电常数 (ϵ)，居里温度 (T_c) 和介电损耗 ($\tan \delta$) 和优值比 (P/ϵ) 已列入表 3 中。测试样品垂直 b 方向切片，垂直于极化方向的面积为 $6 \times 6\text{mm}^2$ ，样品厚度为 1mm 。

图 3 TGSTE 晶体的电滞回线图



样品表面上镀上 99.99% 的高纯金膜作电极。

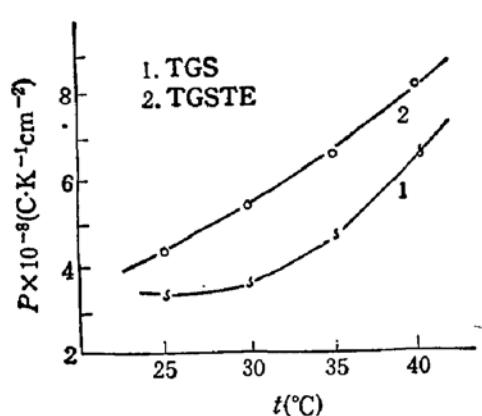
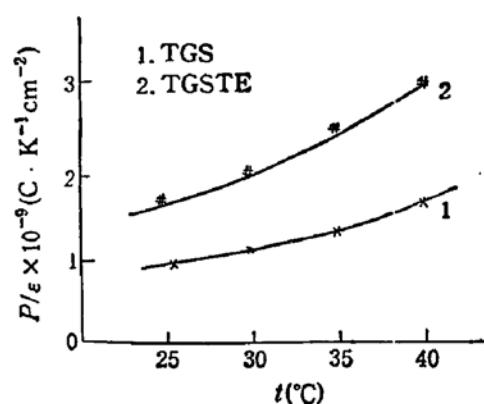
表 3 TGSTE 晶体的铁电、热释电性能 (25°C)

晶体	E_c (V/cm)	E_b (V/cm)	T_c (°C)	ϵ	$\tan \delta$ $\times 10^{-3}$	P $\times 10^{-9}(\text{C}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2})$	P/ϵ $\times 10^{-9}(\text{C}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2})$
TGS	192.26	0	50.4	23.92	1.45~2.36	3.42	1.43
TGSTE	171.90	57.9	50.4	27.97	2.84	4.53	1.62

从表 3 可以看出，TGSTE 和 TGS 晶体的居里温度 (T_c) 相同，而 TGSTE 的介电损耗 ($\tan \delta$) 和热释电系数 (P) 均比 TGS 晶体高，其中介电常数 (ϵ) 提高约 16%，热释电系数 (P) 提高约 32%，导致优值比 (P/ϵ) 提高约 14%。

在 $25\sim40^\circ\text{C}$ 范围内，测定了 TGSTE 晶体的热释电系数 (P) 随温度 (t) 的变化关系，结果见图 4。TGSTE 晶体的热释电系数曲线总是在 TGS 晶体曲线的上方，但是，其曲线的斜率变化明显要快于 TGS 晶体。

另外，TGSTE 晶体的介电损耗比 TGS 高，这表明介电损耗的变化同外界杂质的引入，引入的杂质含量以及晶体本身的生长质量都有很大关系。

图4 TGSTE 和 TGS 晶体的 $P \sim t$ 曲线图图5 TGSTE 和 TGS 单晶体的 $P/\epsilon \sim t$ 的曲线图

五、讨 论

在纯 TGS 晶体中掺入定量的硼酸,使得 TGSTE 晶体的微观结构与宏观晶体形貌相应有所变化。TGSTE 晶体的热释电系数比 TGS 提高 32%,而介电常数仅提高约 14%,以致 TGSTE 的优值比比纯 TGS 提高 14%。在 25—40°C 范围内, TGSTE 晶体热释电系数(P)和优值比(P/ϵ)随温度 t 变化的曲线均在 TGS 晶体的上方。参见图 5。另外, TGSTE 晶体的矫顽场值(E_c)小于 TGS,说明 TGSTE 晶体比 TGS 易极化,而内偏置场(E_b)值大于 TGS,说明 TGSTE 晶体比 TGS 更不易退极化。

参 考 文 献

- [1] G. M. Loiano *et al.*, A.D.786,600
- [2] R.J. Keys, "Optical and Infrared Detectors", 2nd edition, spring-verlag, 1980.
- [3] Mattias *et al.*, *phys. Rev.*, **104**, 849 (1956).
- [4] S. Hoshino *et al.*, *phys. Rev.*, **115** (2), 323 (1959).
- [5] P.J. Lock, *Appl. phys. Lett.*, **19**, 390 (1970).
- [6] H.P. Beerman, *Ferroelectrics*, **8**, 247 (1974).
- [7] Pepinsky *et al.*, *Bull. Amer. Phys. Soc. Series II*, **2**, 220 (1957).
- [8] X. Solans, *Ferroelectrics*, **62**, 59 (1985).

Triglycine Sulphate Crystal Using Orthotelluric Acid Substitution in Part of Sulfuric Acid

Fan Jingfu, Zheng Jimin, Che Yunxia, Shen Panwen

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

Abstract

Single crystals using H_6TeO_6 substitution for parts of H_2SO_4 in TGS crystal have been grown from low temperature solutions using the slow-cooling method. Crystal habits are examined, chemical analysis are conducted and ferroelectric, pyroelectric properties are determined. It is found that the figure of merit of TGSTE crystal is higher than that of pure TGS crystal.

PACC: 7700, 7770, 7780