

TGS 热释电晶体生长工艺研究

于杰¹, 陈敬超¹, 周晓龙¹, 陈春荣²

(1. 昆明理工大学 云南省新材料加工与制备重点实验室, 云南 昆明 650093;
2. 长春光学精密机械学院, 光学材料系, 吉林 长春 430022)

摘要: 目前对 TGS 晶体进行改性研究是克服其自身弱点的途径, 而生长均匀、无缺陷的 TGS 单晶是该研究工作的基础. 利用水溶法生长了纯 TGS 单晶体, 系统地论述了晶体生长的装置和工艺过程. 分析了晶体生长过程中出现各种缺陷的原因. 测定了晶体的热释电性能的主要参数. 结果表明此方法生长的晶体达到工业应用的技术要求. 从而指出生长均匀、无缺陷 TGS 单晶体工艺过程中的各个影响因素和应注意的事项, 为该晶体改性工作的继续开展提供了技术支持.

关键词: TGS; 晶体生长; 热释电

中图分类号: TQ17 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2004)06-0027-04

The Research on Procedure of Pyroelectric Crystal TGS Growth

YU Jie¹, CHEN Jing-chao¹, ZHOU Xiao-long¹, CHEN Chun-rong²

(1. Key Laboratory of Advanced Materials of Yunnan Province, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Faculty of the Optic Materials of Changchun Institute of Optic and Fine Mechanic, Changchun 430022, China)

Abstract: The way to overcome the shortcomings in TGS is explored recently. However, the growth of crystal TGS is the basic work. With water-solubility, single crystal TGS is grown. The equipment and every technical process are expounded. The causes of deficiency of different kinds are analyzed. The main parameter for pyroelectric effect are measured, its result was proved to be qualify for industry application. Hence, conditions and factors for ideal crystal are suggested, which support the future research work.

Key words: TGS; Crystal growth; pyroelectric effect

0 引言

在现有的红外热释电材料中, 硫酸三甘肽[(NH₂CH₂COOH)₃H₂SO₄]单晶体(TGS)是 1956 年发现的一种铁电晶体. 到目前为止, 它是一种应用最广泛的水溶性热释电晶体材料. 热释电灵敏度高, 并且其热释电系数高, 介电常数低, 是一种很重要的铁电体材料, 大量应用于红外探测, 红外摄像等高科技领域^[1]. 热释电探测器是 20 世纪 70 年代以后迅速发展起来的非制冷新型探测器, 其中 TGS 是主要的制作材料. 由于温度的变化引起探测器敏感元件的电参量发生变化, 从而达到识别辐射红外能量的目的. 该探测器用于热成像系统, 突出优点是在室温下工作, 不需要低温制冷系统和制冷电源, 可以大大减轻系统重量、能耗、成本, 这些优点使得它在军事方面应用极具优势. 美国陆军十分重视非制冷成像技术的开发, 1955 年以来提出多项此方面的研究计划^[2]. 纯 TGS 晶体居里温度 T_c 低(49.2℃), 在使用过程中有退极化现象. 另一个缺陷是这种水溶性晶体易潮解. 一般采用镀膜的方法来避免. 几十年来, 人们对 TGS 晶体的改性做了大量的工作, 取得的成绩主要有以下几个方面^[3]:

- 1) 氟化(DTGS), 可将其居里温度提高到 62℃^[4];
- 2) 加入 L-α-丙氨酸(α-L 丙氨酸)可以锁定极化;

收稿日期: 2004-03-05. 基金项目: 云南省学术技术带头人后备人才培养资助项目(项目编号: 2003RC2711).

第一作者简介: 于杰(1976.8~), 男, 硕士, 助教. 主要研究方向: 新材料制备与工艺. E-mail: yuji@one@163.com.

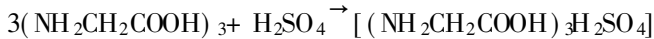
- 3) 加入磷酸、砷酸或者其他掺质,可以提高其热释电性能等;
- 4) 掺杂阳离子.

因此生长均匀、无缺陷的TGS单晶对改进性研究工作具有十分重要的意义.

1 实验

1.1 饱和点的测定

生长母液是甘氨酸和硫酸的水化物. 反应方程式为:



其晶体就是TGS晶体. 在温度 t 时要配制体积为 V 的过饱和溶液, 分别称取不同重量的样品, 制成不同温度下的溶液, 测定各个样品溶液的饱和点温度.

初始降温时, 溶液的浓度变化大, 所以在初始降温时速度较慢为佳. 图1是我们测定的100 mL去离子溶液中不同百分比浓度的曲线图, 初步确定其饱和点温度为 49°C , 然后通过掉晶实验进一步验证.

1.2 掉晶试验

用尼龙线将一小块晶体悬挂在其饱和温度的溶液中, 仔细观察晶体附近的液流情况. 如果溶液是不饱和的, 则晶体棱角变得圆滑. 靠近晶体表面的溶液, 由于晶体的溶解, 其浓度比周围浓度大, 因而变得较重而向下运动, 形成一股向下的液流, 称其为溶解涡流; 如果溶液是过饱和的, 则晶体呈现生长现象, 晶面变光滑, 棱角“发毛”变白. 晶体附近的溶液由于溶质在晶体上的析出, 密度变小, 因而形成一股向上运动的液流, 称为生长涡流^[5]. 涡流是溶液中浓差造成的对流运动, 距离饱和温度越远, 涡流越明显, 反之就越弱. 在饱和温度下, 涡流完全消失. 因此, 可以通过对涡流的变化来确定饱和温度. 在测定时可以从不饱和状态开始, 逐渐降低温度, 观察晶体附近涡流从溶解涡流减弱, 到生长涡流出现的过程. 找出涡流消失时的温度, 即为溶液的饱和温度. 为了提高精度, 可以反复数次通过饱和点进行测定. 使用该方法要防止溶液分层, 测定前溶液应充分搅拌, 让溶液发生自然对流. 注意生长涡流和溶解涡流的变化, 若二者都没有发生变化, 即确定此温度为溶液的饱和点温度. 本次实验测定的饱和点温度是 48.2°C .

1.3 溶液的处理

欲配制60 g/100 mL的饱和溶液1 000 mL, 当溶液饱和点确定以后, 将配制好的溶液移入育晶器内, 将育晶器严格密封, 将溶液温度升高至饱和点温度 48.2°C 以上 70°C 以下, 不断搅拌溶液, 控制恒温2~4 h, 此为过热处理, 然后将溶液逐渐降温至高于饱和点温度 0.5°C , 即 48.7°C , 维持恒温24 h后, 即可下种. 最初加入的甘氨酸由于急剧的水合作用而放热, 如果作用过快, 容易分解, 随着溶解度增大, 水合作用减弱, 此时需要将溶液稍微加热, 再加入甘氨酸进行溶解. 反复几次, 直到加完为止. 然后再充分搅拌下缓慢地将稀释为1:1的硫酸加入到培养器中, 进行充分的化合即得到TGS溶液, 合成后的溶液带有棕黄色, 加入活性炭脱色, 得到无色透明的溶液. 测定溶液的pH值, 在实验过程中, 充分考虑到了pH值对TGS晶体生长形状的影响, 调整溶液的pH值为2.2^[6]. 结果表明, 这一调整值非常有效, 所生长晶体并未出现楔化现象, 晶体生长的宏观形态也较完整, 从而提高了TGS单晶的利用率.

1.4 晶体生长装置

利用降温法生长晶体过程中, 不再补充溶液或者溶质, 因此整个育晶器在生长过程中必须严格密封, 以防止溶剂挥发或者和外界污染. 保温部分、水浴槽、育晶器顶部有冷凝水回流, 底部电炉加热使得溶液表

表1 饱和点温度的测定

Tab.1 Temperature measurement of saturation point

浓度/ $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	30	35	40	45	50	55
温度/ $^\circ\text{C}$	20.7	27.5	33.5	38.5	43.6	47.8

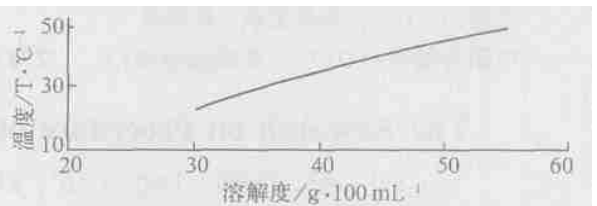


图1 溶解度温度曲线

Fig.1 Solubility temperature curve

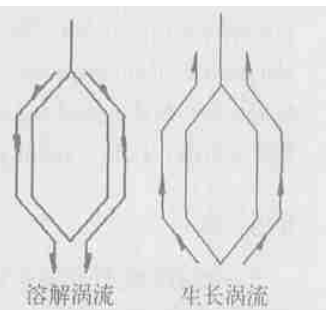


图2 涡流的辨识

Fig.2 Vortex distinguishing

面和底部都有不饱和层保护, 避免自发晶核形成. 为使溶液温度均匀, 并且生长中的各个晶面在过饱和溶液中得到均匀的溶质供应, 要求晶体对溶液做相对运动. 这是因为液流对晶体外形的影响非常明显. 为了克服这种方式所造成的某些晶面迎液面和背液面的缺点, 一般均采用正反转, 以求得溶液对晶面的流量均等. 从而减少由于晶体周围的溶质供应不均匀而产生的缺陷, 晶体生长装置见图 3.

1.5 透明生长

在晶种成锥后, 晶体即开始透明生长, TGS 晶种沿着锥体外沿慢慢长出透明部分. 此时, 调整降温速度为 $0.05^{\circ}\text{C}/\text{h}$. 经过初步测试, 可发现晶体的最大透明生长速度为 $3\sim 5\text{mm}/\text{d}$, 保持这样的速率下去, 在这期间, 我们适当调整稳压器的电压数, 从而保证电热装置对溶液加热温度逐渐降低, 以有利于晶体的透明生长, 透明生长的晶体见图 4.

1.6 过程观察

在 TGS 晶体生长过程中必须随时随地测定溶液的过饱和度, 注意观察晶体的生长现象. 例如: 晶体生长涡流的强弱、晶面相对大小的变化、一些晶面的出现和消失(这些都是晶面相对生长速度变化的结果), 双晶的出现(这是因为放置晶种时由于位置出现倾斜, 从而导致晶体向两个不同方向生长), 晶体花纹(这是溶液过饱和度偏高或者偏低以及晶体的均一性将遭到破坏的信号), 这些要求我们随时依据这些现象进行修正.

1.7 后处理

从 48.5°C 降温到 40°C 以后, 经过一个月的生长, 晶体已经长得足够大, 就可以准备将晶体出槽了. 首先用足够长的胶管吸干溶液, 在此过程中, 仍然要保持槽内的温度在 40°C , 且连接晶体的搅拌器仍要保持空转. 慢慢的将育晶器冷却到室温, 晶体在内存放一段时间以后, 待温度充分平衡后取出. 时效处理选择在 $0.7T_c$, 即大约在 35°C 保温 48 h, 这样能消除在晶体生长过程中由于溶质供应不均匀造成的内部应力.

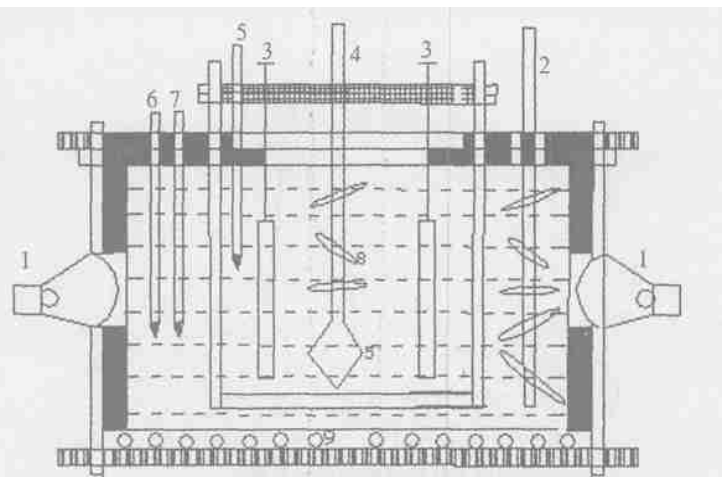
2 性能参数测量

2.1 单胞参数测量

采用 X 射线精确测定了 TGS 晶体的单胞参数(见表 2).

2.2 热释电性能

此次实验中 a_o 、 b_o 相对变小, 而 c_o 增大, 总体结果在误差范围内. 在目前的热释电 TGS 单晶体生长中, 品质因子 $M = p/\epsilon$, 大多维持在 $8\sim 11$ 之间^[7], 而品质因子是衡量该单晶体热释电性能优劣的主要指标之一, 品质因子越大, 其温度敏感性越强. 此次实验通过对不同温度下介电常数和热释电系数的测量, 见图 5、图 6, 其品质因子达到 8.5.



1. 红外灯; 2. 搅拌器; 3. 平行冷凝板; 4. 转晶马达; 5. 生长的晶体;
6. 温度计; 7. 白金电阻温度计; 8. 叶浆; 9. 辅助加热部分

图 3 晶体生长装置
Fig. 3 Crystal growth device



图 4 透明生长的晶体
Fig. 4 Translucent growth crystal

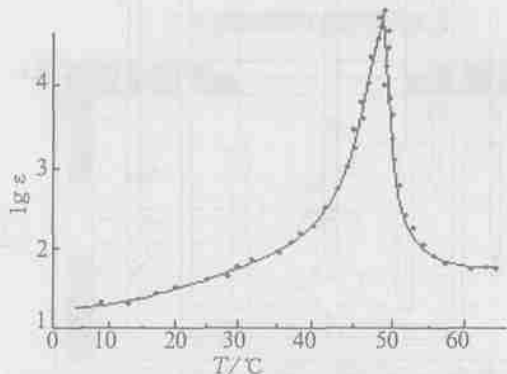


图5 介电常数随温度的变化曲线

Fig.5 The curve for dielectric constant and temperature

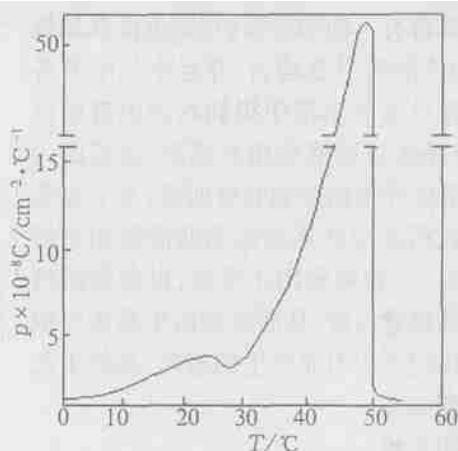


图6 热释电系数与温度的关系曲线

Fig.6 The curve for Pyroelectric coefficient and temperature

表2 晶胞参数

Tab.2 Crystal cell parameters

单胞参数	a_o	b_o	c_o	$\alpha/(\circ)$	$\beta/(\circ)$	$\gamma/(\circ)$	V/nm^3
TGS	0.57139	1.26355	0.91791	89.960	105.551	90.066	0.63917
标准TGS	0.57022	1.25233	0.91801	89.954	105.550	90.126	0.64900

3 结果与讨论

以上测试结果说明,用水溶法生长的该晶体,无论是晶格参数,还是品质因子,处在人工生长允许范围内,说明该方法生长的晶体已获得成功.通过此次水溶法生长TGS晶体的实验,我们总结以下几点结论:

1) 合适的实验设备,以便于TGS生长过程中对温度、降温速度等的调节;

2) 高质量的籽晶,避免由于缺陷的延伸破坏实验;

3) 高纯度的原料和培养液,减少杂质对TGS晶体的影响;

4) 合理的搅拌方式.搅拌方式不合理,就可能导致晶种的不同晶面的生长速度不同,从而造成晶形的改变;

5) 饱和点的测定和溶解度曲线的绘制.这一点十分重要,这是我们实验成败的可靠保证和理论依据;

6) 降温速率.降温速率过大,容易造成溶质来不及在晶种上生长,而在培养器底部形成许多大块的好晶;降温速率过小,又会导致晶体的生长不充分,以至于杂质附在晶面上产生缺陷;

7) 合适的pH值.不适当的pH值造成晶体的楔化.

参考文献:

- [1] 李天良. 红外物理与技术[M]. 北京: 科技出版社 1998, 2, 55~ 58.
- [2] 阮进科. 热释电专辑文集[M]. 昆明物理所, 1982, 11, 45~ 47.
- [3] Arunmozhi G, Jayavel T, Subramanian C. Ferroelectric studies on amino acids mixed TGS single crystal[J]. Materials Letters, 1998, 33: 251~ 254.
- [4] 王希敏, 常新安, 张克从. 新型热释电晶体材料- DTGS的生长和性质[J]. 科学通报, 1992, 37(21): 2007~ 2010.
- [5] 王庆武, 房昌水. TGS和ATGSP晶体溶液状态研究[J]. 人工晶体学报, 1992, 21(1): 17~ 21.
- [6] Wang S H. Progress in study of TGS family crystal[J]. Journal of crystal Growth, 1994, 34: 134.
- [7] 常新安. GLTGS晶体生长及其热释电性能[J]. 科学通报, 2000, 45: 1263~ 1265.