

低损耗 LiTaO_3 单晶的介电和热释电性能

邵式平 梁宏林

(昆明物理研究所)

摘要——用 Sawyer^[1] 电滞电桥测得了室温下 LiTaO_3 单晶的电滞回线, 由此算得自发极化强度 $P_s = 50 \pm 2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场强 $E_0 = 1.8 \times 10^4 \text{V}/\text{cm}$ 。测量了用提拉法生长的 LiTaO_3 单晶的介电常数、介电损耗和热释电系数。测量结果表明, LiTaO_3 单晶的介电损耗 $\tan \delta$ 可以低至 3×10^{-4} , 适用于制作热释电红外探测器。极化条件对热释电系数的影响很大, 极化良好的晶体在室温下的热释电系数为 $2.2 \times 10^{-8} \text{C}/\text{cm}^2 \cdot \text{K}$ 。

一、引言

LiTaO_3 晶体具有优良的压电、电光和热释电性能。由于优质 LiTaO_3 单晶的介电损耗低, Putley^[2] 认为有可能制成接近背景限性能的热释电红外探测器。Matthias^[3] 最早报道了这种晶体的铁电性, 但只观察了 200°C 以上的单晶材料的电滞回线^[4]。Glass^[5] 对提拉法生长的晶体的电学性能作过仔细的研究, 但由于室温下的高矫顽场和高温下的高电导, 也没有观察到电滞回线。用 LiTaO_3 晶体制作的红外探测器已达到相当高的探测率^[6]。 LiTaO_3 红外探测器列阵和 Si-CCD 混成的红外成像器件正在研制中^[7]。当把 LiTaO_3 晶体用作红外探测器材料时, 需要知道材料的热释电系数、介电常数和介电损耗, 因为热释电红外探测器的材料优值和这些参数密切相关。

二、样品制备

LiTaO_3 晶体是用铂坩埚在大气中以提拉法生长的, 原料按一致熔化组分配比。晶体的熔点约为 1680°C , 用高频感应加热, 沿 C 轴生长。晶体在 1200°C 退火二十小时。然后把经退火的晶体加热到 650°C , 加上电流密度为 $0.6 \text{mA}/\text{cm}^2$ 的直流电场使晶体单畴化。用机械方法把晶体切成边长为几毫米的正方形薄片, 厚度为几十微米到几百微米, 经磨研、抛光, 在垂直极化轴 (C 轴) 的两面真空蒸镀金电极。

本文 1981 年 7 月 27 日收到。

三、测量结果

我们利用文献[8]提供的方法测量了 LiTaO₃ 单晶样品的电滞回线、介电常数、介电损耗和热释电系数。用电滞电桥测量电滞回线时,由于 LiTaO₃ 晶体的矫顽场较高,使用了一个升压变压器。同时必须选用优质晶体和采取表面保护措施,防止晶体内部和表面击穿。我们测得室温下 LiTaO₃ 单晶的电滞回线如图 1 所示,(a)为原生晶体的电滞回线,呈螺旋桨形;(b)为极化后晶体的电滞回线,在电场强度轴向上有一定偏移。由电滞回线可以求得自发极化强度 $P_s = 50 \pm 2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 内偏场强 $E_b = 1.8 \times 10^4 \text{ V}/\text{cm}$, 矫顽场强 $E_c = 1.8 \times 10^4 \text{ V}/\text{cm}$ 。

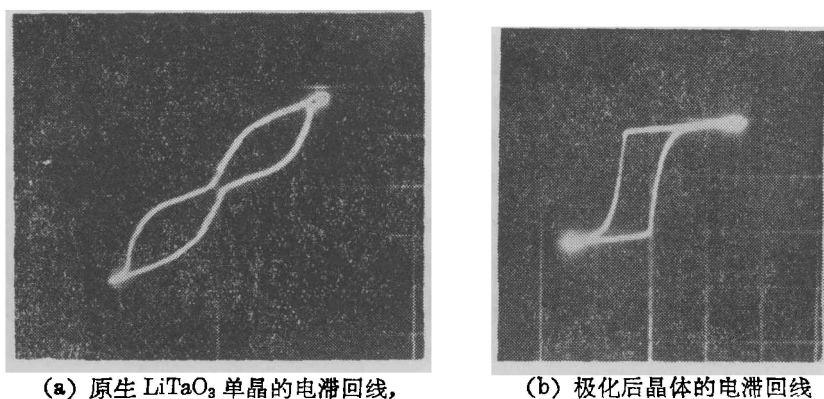


图 1

(X 轴每格为 465 V, Y 轴每格为 5 V, $A = 0.1 \times 0.1 \text{ cm}^2$, $d = 50 \mu\text{m}$, 测量时比较电容 $C_0 = 0.1 \mu\text{F}$)

用逐点恒温法测量了 LiTaO₃ 晶体沿 C 轴方向的介电常数和温度的关系。用 DWT-702

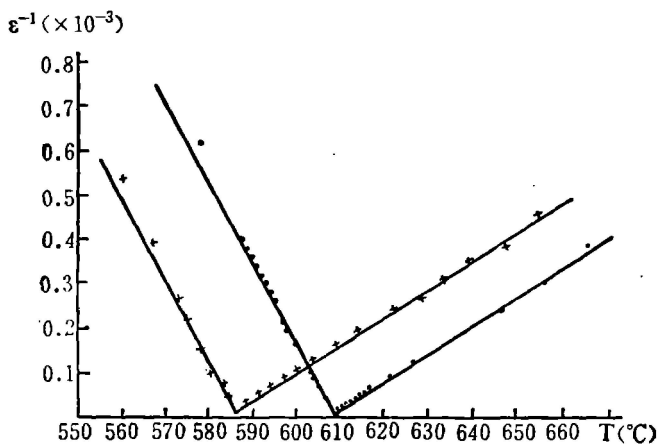


图 2 居里温度附近 LiTaO₃ 晶体的介电常数的倒数和温度关系

型控温仪控制管式炉的温度,感温元件为二级标准铂-铂铑热电偶,用 CO-2 型自动精密电容电导电桥测量样品的介电常数。测量频率为 1 kHz。测量结果如图 2 所示。在 700°C 以下,当 $T > T_c$ 时, (T_c 为居里温度),遵从 Curie-Weiss 定律: $\epsilon = C_0 / (T - T_c)$ 。由 ϵ^{-1} 和 T 关系曲线的斜率可求得居里常数 $C_0 = 1.6 \times 10^5 \text{ }^\circ\text{C}$ 。 T_c 随晶体的组分而异^[9]。图 2 中画出了两个样品的情况, T_c 分别为 609°C 和 585°C。对不同样品的测量结果表明, $T > T_c$ 时,曲线的斜率相同; $T < T_c$ 时,曲线的斜率略有差异。

用 CJS-2 型电容器介质损耗测量仪¹⁾ 测量了室温下样品的介电损耗,频率为 1 MHz。同

1) CJS-2 的测量范围为 $0.5 \times 10^{-4} \sim 25 \times 10^{-4}$, 误差 $\leq \pm (0.05 \tan \delta + 1 \times 10^{-4})$; CJ-2 的测量范围为 $0.1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-4}$, 误差 $\leq \pm (0.05 \tan \delta + 1 \times 10^{-4})$ 。

时用 CJ-2 型高频介质损耗测量仪(谐振法)测量介电损耗, 谐振频率也是 1 MHz。测到优质晶体的 $\tan \delta$ 为 3×10^{-4} 。

测量晶体的热释电系数方法较多^[10], 但概括起来可分为直接法、动态法和电荷积分法。直接法根据热释电性的基本公式

$$I = A\lambda \frac{dT}{dt}, \quad (1)$$

其中 A 为电极面积, λ 为热释电系数, dT/dt 为温度变化率, I 为热释电电流。测量以恒定速率升温的样品的电流, 就可求得热释电系数。电荷积分法能使晶体保持零电场条件, 适用于电阻率随温度变化很大的晶体, 而 LiTaO_3 在高温时正是这种情况, 所以我们主要用电荷积分法测量 LiTaO_3 晶体的热释电系数。把测量样品温度的铂-铂铑热电偶产生的电动势输入到 X - Y 记录仪的 X 轴; 把样品在加热过程中产生的热释电流经积分放大器输入到记录仪的 Y 轴, 这样可以描绘出热释电电压和温度的关系曲线, 如图 3 所示。由下式:

$$\Delta V = \lambda \frac{A \Delta T}{C_f} \quad (2)$$

可求得热释电系数 $\lambda = dP_s/dT$ 。式中 C_f 为积分电容, A 为电极面积。图 3 中曲线 3 为 $2 \times 2 \text{ mm}^2$ 样品, 电极为直径 1.8 mm 的圆形, 上下电极对准且面积相等。

我们用来测量晶体热释电系数的第二种方法是略加改进的直接法。用直流电加热炉子使炉内样品自然升温, 用双笔 X - Y 记录仪同时记录温度和热释电电流随时间的变化。由温度和时间的关系曲线求得 T_0 时的温度变化速率 dT/dt , 再由热释电电流和时间的关系曲线求得同一温度 T_0 (即同一时刻 t_0) 时的电流值, 这样就可由公式(1)计算该温度下的热释电系数。这一方法的优点是可以避免使用精密的程序控制加热炉。

测量热释电系数的另一个方法是动态法^[11, 12], 所用的辐射源是 500 K 黑体, 调制成矩形的红外辐射。样品前电极为铂黑并假定吸收系数为 0.9。调制频率为 12.5 Hz, 相应的周期 $\tau \approx 0.1 \text{ s}$, 满足电时间常数 $RC \gg \tau$ 的条件 ($R = 10^{12} \Omega$, $C \approx 10 \text{ pF}$), 输出电压呈三角波形。这一电压的峰-峰值可表示为:

$$V_{T,P-P} = (F_0 A \tau / 4d) (\lambda / cC), \quad (3)$$

其中 F_0 为调制矩形辐射流的幅值, d 为样品厚度, c 为比热, C 为样品的电容值。测得输出信号的峰-峰值就可以根据式(3)求得室温下的热释电系数。用改进的直接法和动态法测得的热释电系数与电荷积分法测得的相符。

综合上述测量的结果, 提拉法生长的 LiTaO_3 晶体的介电和热释电参数列于表 1。

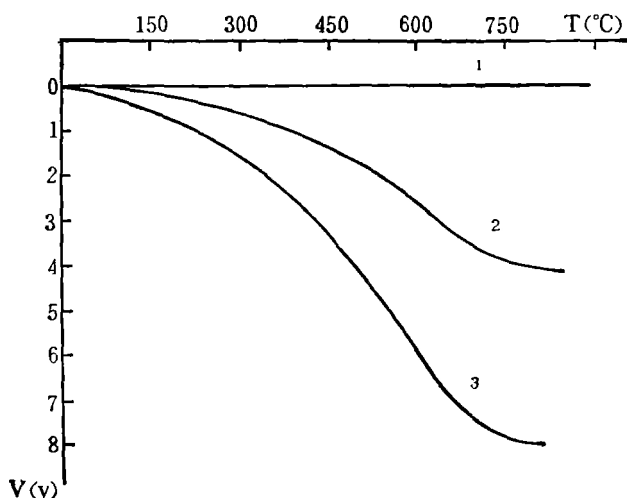


图 3 电荷积分法测得的 LiTaO_3 晶体的记录曲线

1. 原生晶体, $\lambda = 0$ (25°C)
2. 极化不充分晶体, $\lambda = 1.4 \times 10^{-9} \text{ C/cm}^2 \cdot \text{K}$ (25°C)
3. 极化良好晶体, $\lambda = 2.2 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2 \cdot \text{K}$ (25°C)

表 1 LiTaO₃ 的介电和热释电参数

P_s	E_c	λ	ϵ	$\tan \delta(1\text{MHz})$	C_c
$50\mu\text{C}/\text{cm}^2$	$1.8 \times 10^4 \text{ V/cm}$	$2.2 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2 \cdot \text{K}$	46	3×10^{-4}	$1.6 \times 10^5 \text{ }^\circ\text{C}$

四、讨 论

用作热释电红外探测器的材料优值可表示为 $M = \lambda / (\epsilon_0 \epsilon c \rho \tan \delta)$, 其中 ϵ_0 为真空电容率, c 为比热, ρ 为材料密度。在这些材料参数中, ϵ 、 c 和 ρ 与材料结构的完整性关系不大, 即所谓对结构不灵敏的材料参数, 而热释电系数 λ 和介电损耗 $\tan \delta$ 与材料结构的好坏关系很大^[2]。热释电系数和晶体极化工艺的关系示于图 3, 由图中三条不同极化程度晶体的记录曲线可知, 不经极化的原生晶体以及虽已极化但又经高于居里温度退火的晶体, 其热释电系数极小。极化不充分样品的热释电系数可以比充分极化样品低一个数量级。

首次用电滞电桥法测得的 LiTaO₃ 室温下的自发极化强度的数值, 与静态热释电法^[13]和脉冲法^[14]测得的相符。原生晶体和极化后晶体都观察到存在内偏场。热释电体电石、铁电体 GASH [分子式为 $\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] 以及非常规铁电体 DLP [分子式为 $\text{Ca}_2\text{Pb}(\text{OH}_3\text{CH}_2\text{COO})_6$] 等原生晶体中也发现存在内偏场。受 X 射线、 γ 射线和中子辐照后的 TGS 晶体以及 ATGS 晶体出现双电滞回线或使电滞回线偏移。可以认为 LiTaO₃ 晶体中存在内偏场也是由于晶体的缺陷或杂质所致。值得注意的是, 当晶体的电畴取向随外电场而反转时(极化), 晶体中的内偏场也随之反转。不同样品的内偏场是不同的, 而且我们至今还未观察到没有内偏场的样品。晶体中内偏场过大可能是很多作者未能观察到室温下 LiTaO₃ 电滞回线的主要原因。

探测器的材料噪声的限制最终取决于介电损耗噪声^[15], 所以就热释电材料研究而言, 制备低损耗晶体是提高探测器性能的努力方向。我们已经制得 $\tan \delta$ 为 10^{-4} 数量级的晶体, 有利于制作高性能红外探测器。LiTaO₃ 晶体的介电损耗和频率有一定关系^[16], 但在室温附近, 1 MHz 介电损耗和 1 KHz 介电损耗不会有很大差别。介电损耗和各项工艺条件的关系将另文报道。

致谢——中国科学院上海技术物理研究所和华北光电研究所热释电材料性能测量组曾帮助复测热释电系数和介电损耗, 我室热释电材料组和器件组提供了 LiTaO₃ 材料并帮助制备电极, 特此表示谢意。

参 考 文 献

- [1] C. B. Sawyer and C. H. Tower, *Phys. Rev.*, **35**(1930), 269.
- [2] E. H. Putley, *Infrared Phys.*, **20**(1980), 139~156.
- [3] B. T. Matthias and J. P. Remeika, *Phys. Rev.*, **76**(1949), 1886.
- [4] Franco Jona and G. Shirane, *Ferroelectric Crystals*, Oxford: Pergamon Press, 1962, 276.
- [5] A. M. Glass, *Phys. Rev.*, **172**(1968), 564.
- [6] C. B. Roundy and R. L. Byer, *J. Appl. Phys.*, **44**(1973), 929.
- [7] C. B. Roundy, *Infrared Phys.*, **19**(1979), 507.
- [8] 邵式平, 梁宏林, *物理*, **9**(1980), 407.
- [9] S. Miyazawa and H. Iwasaki, *Rev. Electrical Commun. Lab.*, **21**(1973), 374.
- [10] M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Oxford: Clarendon Press, 1977, 141.
- [11] A. G. Chynoweth, *J. Appl. Phys.*, **27**(1956), 78.
- [12] A. Shaulov et al, *J. Appl. Phys.*, **50**(1979), 4913.
- [13] H. Iwasaki et al, *Rev. Electrical Commun. Lab.*, **20**(1972), 129.
- [14] I. Camlibel, *J. Appl., Phys.*, **40**(1969), 1960.
- [15] S. T. Liu and D. Long, *Proc. IEEE*, **66**(1978), 14.
- [16] H. P. Beerman, *Infrared Phys.*, **15**(1975), 225.

DIELECTRIC AND PYROELECTRIC PROPERTIES OF LOW LOSS FERROELECTRIC LiTaO₃ CRYSTALS

SHAO SHIPING, LIANG HONGLIN
(*Kunming Institute of Physics*)

ABSTRACT

Ferroelectric hysteresis loops of LiTaO₃ crystals have been observed at room temperature with hysteresis bridge of C. B. Sawyer and C. H. Tower^[1]. Spontaneous polarization $P_s = 50 \pm 2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and coercive field $E_c = 1.8 \times 10^4 \text{V}/\text{cm}$ at a frequency of 50 Hz are obtained. For Czochralski-grown crystals pyroelectric coefficient λ , dielectric constant ϵ , and dielectric loss tangent $\tan\delta$ have been measured. The result shows a very low loss factor of 3×10^4 for the LiTaO₃ crystals which are suitable for constructing pyroelectric infrared detectors. The pyroelectric coefficient is dependent on the poling condition and is equal to $2.2 \times 10^{-8} \text{C}/\text{cm}^2 \cdot \text{K}$ for sufficiently poled crystals.