

# TGS、ATGS 和 DTGS 热释电性能研究

邵式平

(昆明物理研究所)

**摘要**——用电荷积分法重新测量 TGS、ATGS 和 DTGS 铁电晶体在短路或开路条件下,从顺电相冷却到室温以后,极化强度随温度的变化。实验表明,开路冷却时产生的退极化场对电畴重新排列有重要影响。短路升温时也会引起电畴的反转。短路冷却可以使 TGS 晶体部分单畴化,而且可以防止 DTGS 晶体的退极化。DTGS 有自发单畴化趋向。用单粒子的不对称双势阱模型解释了这一现象。

对于 DTGS 晶体的热释电和介电性能测量表明<sup>[1]</sup>,其热释电性能优值和 TGS 相近,但其退极化行为并不清楚。本文的目的在于测量开路或短路冷却后 DTGS 的热释电性能,以求了解氧化对退极化行为的影响。为了比较,同时测量了 TGS 和 ATGS 的热释电性能和电滞回线,并且考虑了如何防止 DTGS 的退极化。

## 一、实 验

DTGS 是由 TGS 在重水中用重结晶法生长的<sup>1)</sup>。62% 氢原子被氘取代后的 DTGS 晶体的居里温度  $T_c$  为  $61^\circ\text{C}$ <sup>[1]</sup>。把晶体沿 b 面解理,经切割抛光,制成一定厚度的晶片。为了减小短路条件下的退极化场,晶体厚度保持在 0.1 mm 以上。在垂直于极化轴的两面真空蒸镀金电极,制得待测的样品。

用电荷积分法<sup>[2]</sup>测量晶体的极化强度随温度的变化(如图 1 所示)。  $C_f$  为积分电容。开关  $K$  用于短路或开路冷却。运算放大器的放大倍数大于  $10^5$ ,而输出电压  $V_o$  是一个有限值,一般为几百毫伏,所以输入端 A 点的电压很小,通常称 A 点为“虚地”。原则上可以由  $V_o-T$  曲线逐点求斜率得到热释电系数。

为了研究 DTGS 晶体自发单畴化趋向的原因,用超低频三角波扫描、X-Y 记录仪描述方法<sup>[3]</sup>,测量了 DTGS 以及 TGS 和 ATGS 晶体的电滞回线。

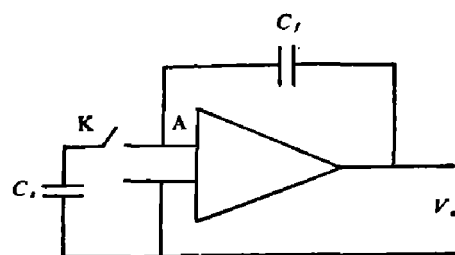


图 1 电荷积分法测量原理图

本文 1982 年 9 月 29 日收到。修改稿 1983 年 5 月 15 日收到。

1) DTGS 晶体由山东大学晶体生长研究所提供。

## 二、结 果

图 2、3 和 4 分别表示 TGS、ATGS 和 DTGS 的极化强度随温度的变化关系。图 2 和

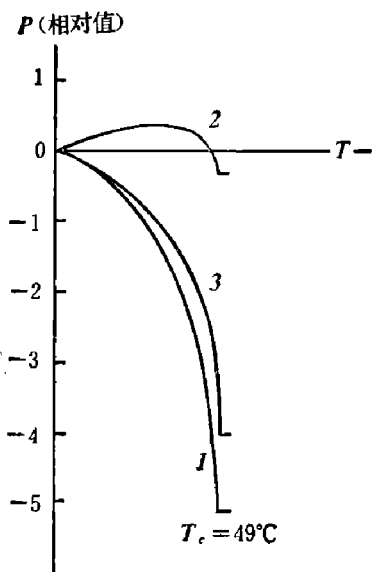


图 2 TGS 晶体的记录曲线

图 4 的曲线 1 表示正向极化 (极化场强  $2 \times 10^3 \text{ V/cm}$ , 30 min) 后测量得到的结果。测量前室温下短路放置几分钟。测得的居里温度分别为  $49^\circ\text{C}$  和  $62^\circ\text{C}$ 。高于  $T_c$  时极化强度为零。图 3 中曲线 1 表示 ATGS 的电荷积分法记录曲线。由介电常数随温度变化的测量得到居里温度为  $51^\circ\text{C}$ 。高于  $T_c$  时, 极化强度并不为零。这是由于晶体中存在着内偏场引起的<sup>[4]</sup>。掺杂一定量丙氨酸的晶体, 其单畴化是稳定的, 开路冷却并不引起电畴的反转。图 2 和图 4 中的曲线 2 表示 TGS 和 DTGS 晶体经开路冷却后重新测得的情况。在室温附近, 当温度增加时, 输出电压的符号发生变化, 在略低于居里点的某一温度处, 输出电压为零。由此可知, 开路冷却引起 DTGS 和 TGS 晶体电畴的重新排列, 并且在温度增加的过程中也存在着电畴的反转。曲线 3 表

示短路冷却后重测的结果, 由图可知, 短路冷却可使 TGS 部分单畴化, 而且可以防止 DTGS 的退极化。图 5 表示另一个 DTGS 样品经反向极化后测得的结果, 表明和 TGS 晶体不同, 不能使 DTGS 稳定在相反方向的单畴化状态。多次测量证明, 短路条件下 DTGS 的单畴化是稳定的。为了说明这种单畴化趋向并不是由于内偏场引起的, 图 6 给出了三种晶体的电滞回线。由 DTGS 的电滞回线可见, 并不存在内偏场。

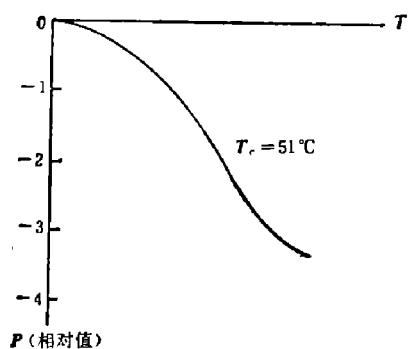


图 3 ATGS 晶体的记录曲线

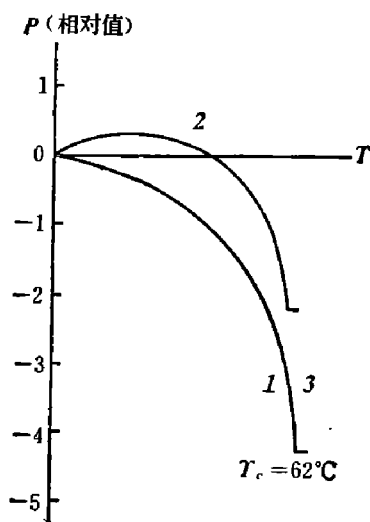


图 4 DTGS 晶体的记录曲线

## 三、讨 论

铁电晶体 TGS 属单斜晶系。晶体结构比较复杂。为了说明不同氢键的情况, 给出 TGS 晶体的分子结构 (示于图 7)<sup>[5]</sup>。每个原胞含有两种形式的原子团。对于 DTGS, 化学式可以

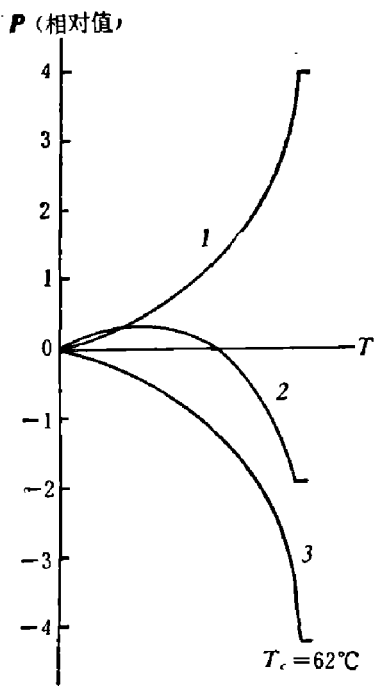


图5 DTGS 晶体反向极化后的记录曲线。

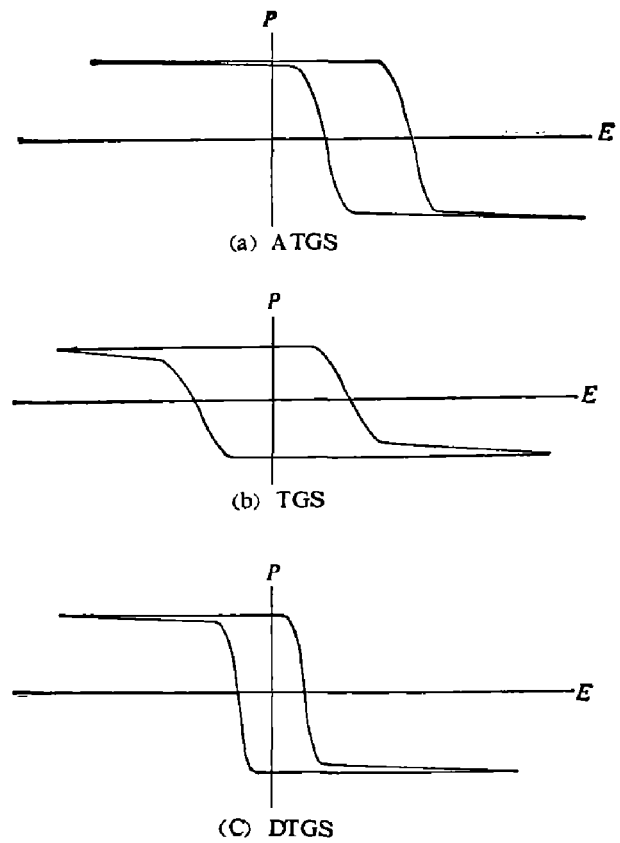


图6 TGS、ATGS 和 DTGS 的电滞回线

写为  $(\text{ND}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-)(\text{ND}_3^+\text{CH}_2\text{COOD})_2 \cdot \text{SO}_4^{2-}$ 。乙氨酸 II 和 III (分别记为 GII 和 GIII) 之间有较短的氢键  $\text{O}_{\text{II}}-\text{D}-\text{O}_{\text{III}}$  ( $r_{\text{O}-\text{O}}=2.44 \text{ \AA}$ )，而 GI 和  $\text{SO}_4$  原子团之间的氢键较长 ( $r_{\text{O}-\text{O}}=2.54 \text{ \AA}$ )。还存在其他的氢键，但对驱动相变来说，GII 和 GIII 之间的氢键特别重要。X 射线实验结果证明<sup>[6]</sup>，高于居里点时，晶体中 GII 和 GIII 在化学上是等价的，但低于  $T_c$  时，由于质子位势最低点的深度不同，所以 GII 和 GIII 是不等价的。这种深度的不同是由于赝自旋和极性光学声子相互作用的结果<sup>[7]</sup>。GII 和 GIII 之间的氢键中质子有序也已被核磁共振实验所证实<sup>[8]</sup>。核四极矩耦合常数  $eQq$  随氘化氢键中较短的 O—D 键的长度的

变化是灵敏的，足以区分质子是否有序<sup>[9]</sup>。DTGS 晶体中短氢键的  $e^2Qq/h$  在  $20^\circ\text{C}$  和高于  $T_c$  的  $73^\circ\text{C}$  时分别为  $78.8 \text{ kO/s}$  和  $85.0 \text{ kO/s}$ ，可以认为铁电相时质子有序。对于 TGS 晶体的铁电相变和自发极化机理并不完全了解，但可能由于短氢键中质子有序引起电偶极子的有序。决定铁电晶体电畴静态图形的因素是很复杂的，其中包括晶体表面和电畴壁有关的能量，但是如果使铁电体的电偶极子有序化的能量大于退极化的能量，晶体可能趋向单畴

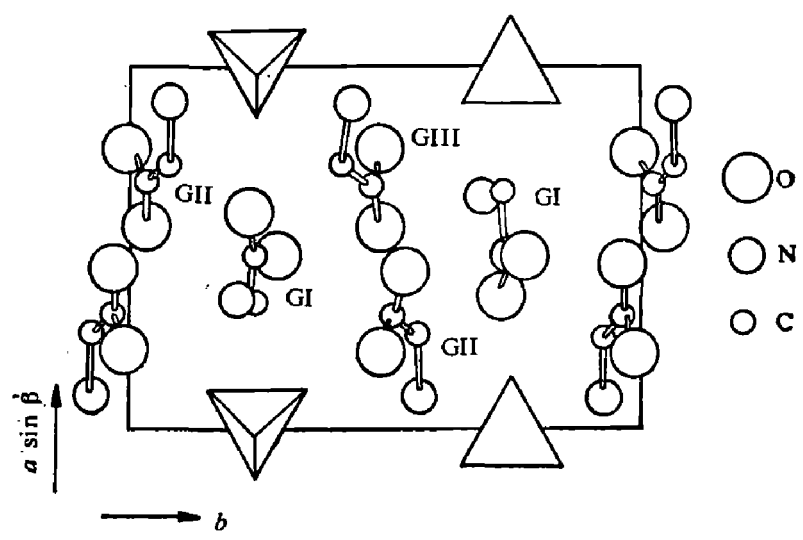


图7 TGS 晶体结构 c 轴投影<sup>[5]</sup>

化。单粒子的双势阱模型中隧道粒子质量增大使穿透几率减小<sup>[10]</sup>, 氘核质量较大也有利于 DTGS 单畴化的稳定。

### 参 考 文 献

- [1] Beerman H. P., *Ferroelectrics*, **8** (1974), 247.
- [2] Glass A. M., *J. Appl. Phys.*, **40** (1969), 4699.
- [3] 邵式平和梁宏林, *物理*, **9** (1980), 407.
- [4] Shaulov A. & Simhony M., *J. Appl. Phys.*, **47** (1976), 1.
- [5] Hoshino S. et al., *Phys. Rev.*, **115** (1959), 323.
- [6] Lines M. E. & Glass A. M., *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Oxford: Clarendon Press, 1977, 326.
- [7] Blinc R. & Zeks B. (刘长乐等译), *铁电体和反铁电体中的软模*, 科学出版社, 1981, 178.
- [8] Blinc R., et al., *J. Phys. Chem. Solids*, **28** (1976), 405.
- [9] 见 [6], 420.
- [10] 见 [7], 141.

## STUDY OF PYROELECTRIC PROPERTIES OF FERROELECTRIC CRYSTALS TGS, ALANINE-TGS AND DEUTERATED TGS

SHAO SHIPING

(*Kunming Institute of Physics*)

### ABSTRACT

By the charge integration method, the dependence of polarization on temperature is measured for TGS, ATGS, and DTGS ferroelectric crystals, when these crystals are cooled from the paraelectric phase to room temperature under the condition of short or open circuit. The experimental results show that the depolarization field produced during cooling under open circuit strongly influences the reconstruction of domain, and that the reversion of domain can be caused during heating under short circuit. TGS crystal can be made monodomain in part and DTGS crystal can be protected from depolarization when these crystals are cooled under short circuit. The tendency of spontaneous monodomain in DTGS is explained by using a model of unequal depth-double well potential.