

LATGS-PVDF 热释电复合薄膜研究*

张红梅 徐平茂 冯传胜 刘雪兰 韦建中 武子生

(山东大学光电系, 山东, 济南, 250100)

房昌水[√]

(山东大学晶体所, 山东, 济南, 250100)

0484.4

A 摘要 研制了 LATGS-PVDF 热释电复合薄膜, 测试分析了膜的介电和热释电性能. 制膜过程中加极化电场使复合膜中 LATGS 晶粒的内偏场沿极化场取向, 达到既具有好的热释电性又不退极化的目的. 用这种复合膜研制的热释电探测器的探测率 D^* (500K, 10Hz) 高达 $1.12 \times 10^8 \text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$.

关键词 热释电复合薄膜 介电常数, 热释电系数, 热释电探测器.

薄膜

引言

为了改进热释电材料和器件性能, 人们对由铁电材料与高分子聚合物复合成的热释电薄膜材料作了不少研究工作^[1~4]. 这种复合材料兼有复合成分的优点, 既具有较好的介电和热释电性能, 又易制成机械性能良好的大面积均匀的薄膜. 其中 TGS(三甘氨酸硫酸盐)与 PVDF(聚二氟乙烯)复合薄膜的辐射探测性能最优, 器件的比探测率已高达 $1 \times 10^8 \text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ 以上^[4]. 但 TGS 材料易退极化, 影响长期使用的稳定性. 为了阻止 TGS-PVDF 复合材料的去极化, 我们研制了 LATGS 与 PVDF 复合的热释电薄膜材料, 测试分析了材料性能, 研制了这种复合膜热释电探测器. LATGS 晶体是在 TGS 晶体的生长过程中掺入 L- α 丙氨酸生成的, LATGS 中丙氨酸引起的内偏场的效应等于在 TGS 中施加一个同样大小的外场, 阻止了去极化. 掺 L- α 丙氨酸的结果同时降低了介电常数, 改进了材料性能.

1 复合膜的制备与实验结果

将 LATGS 晶体粉碎, 经多次研磨分选为不同粒度的粉末, 用 N-N 二甲基甲酰胺为 PVDF 的溶剂, 二者按重量 10 比 1(PVDF 为 1)配制溶液. 将与 PVDF 等重量的 LATGS 粉末均匀地加入溶液中, 采用流延法制备复合膜. 在复合膜制备中, 经研磨得到的 LATGS 粉末, 各晶粒的内偏场方向是随意的, 膜固化后晶粒内偏场很难再随外加电场转向. 因此, 我们采用了在成膜过程中加电场, 使晶粒在液态环境中其内偏场转向外电场方向, 直到膜被烘干, 温度降至室温后去电场, 保证了成膜后存在内偏场.

在复合薄膜两面蒸镀电极制成测试样品. 用多功能复合频率测量仪测试了复合膜的介

电性能, 测量频率为 1kHz, 加在样品上的电压为 1V. 采用了电荷积分法测量复合膜的热释电系数. 由于样品除产生热释电电荷以外, 还产生热刺激电荷, 随温度升高, 热刺激电荷增多, 为了提高测量精度, 用反复升降温的方法减小热刺激电流影响, 因为热释电电流具有重复性, 而热刺激电流不具有重复性.

图 1 给出了 LATGS-PVDF 复合膜的 X 射线衍射(XRD)谱, 由 X 射线衍射结果看出加电场成膜确实使极轴(020)与(100)的光强比加大.

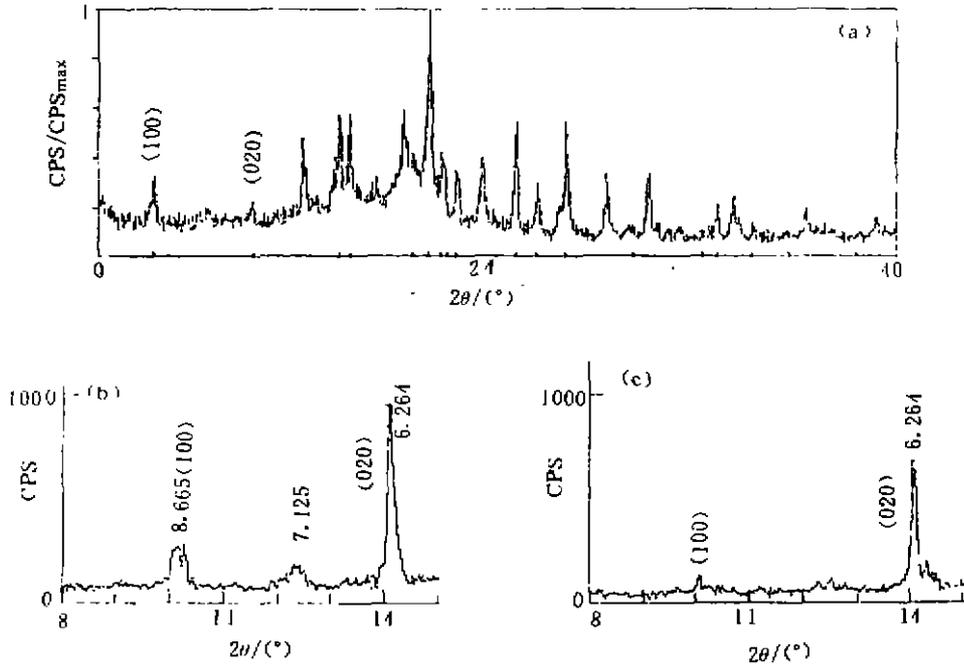


图 1 不同极化电场下形成的 LATGS-PVDF 复合膜的 XRD 谱
(a) 零电场, (b) 6kV/cm, (c) 10kV/cm

Fig. 1 XRD spectrum of the LATGS-PVDF composite film formed in different polarizing electric field

图 2 给出了不同成膜电场条件下的 LATGS-PVDF 复合膜的介电常数、介电损耗、热释电系数和优值因子与温度的关系. 结果表明: 随着成膜电场加大, 介电常数、介电损耗、热释电系数和优值因子都增大.

图 3 给出了 LATGS-PVDF 复合膜在温度高于 LATGS 居里点(49℃)以上后, 再降低到居里点以下时的热释电系数与温度高于居里点以前的热释电系数之比较, 可见二者相差较小, 这是由于复合膜中 LATGS 晶粒中的内偏场的作用结果. 因此, LATGS-PVDF 复合膜能够阻止退极化现象.

图 4 给出了不同厚度 LATGS-PVDF 复合膜的介电常数、热释电系数和优值因子与温度的关系. 可见随着膜变薄, 介电常数增大, 热释电系数略有增大, 而优值因子有所降低, 这主要是表面层影响所致. 因此需进一步改进薄膜制备工艺, 使膜的两表面尽量均匀光滑.

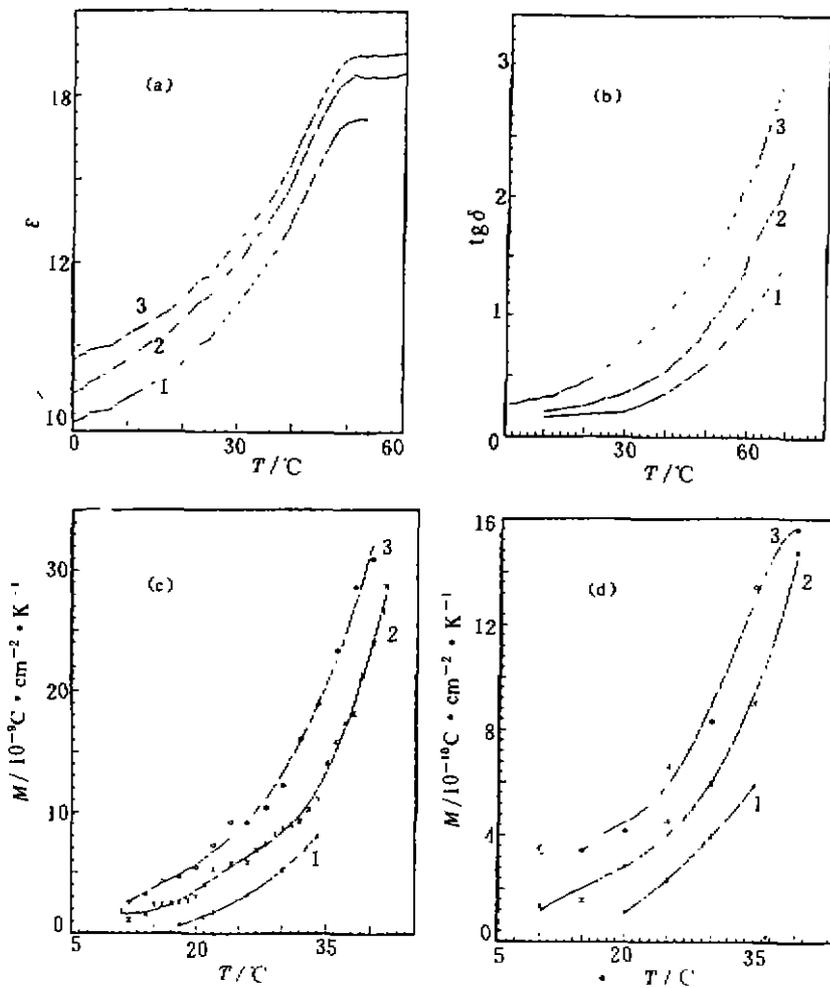


图2 不同极化电场下形成的LATGS-PVDF复合膜的(a)介电常数, (b)介电损耗, (c)热释电系数, (d)响应优值因子与温度的关系 (曲线1为0电场, 曲线2为6kV/cm, 曲线3为10kV/cm)

Fig. 2 The temperature dependence of dielectric constant (a), dielectric loss (b), pyroelectric coefficient (c) and response figure of merit (d) of the LATGS-PVDF composite films formed in different polarizing electric field

用LATGS-PVDF复合膜制备了热释电探测器, 其中性能优良者比探测率 D^* (500K、10Hz)已高达 $1.12 \times 10^8 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ 。

2 结语

2.1 LATGS-PVDF复合膜制备中加电场, 可以在膜固化前使LATGS晶粒在液态环境中内偏场沿外加电场取向。随成膜电场加大, 极轴方向XRD衍射峰光强比明显增大, 热释电系数和优值因子明显增大。为达到足够取向度, 10kV/cm的电场是必要的。

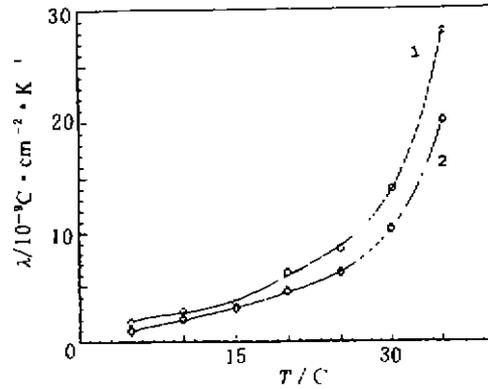


图 3 LATGS-PVDF 复合膜的热释电系数与温度的关系

(曲线 2 和 1 分别表示测量前膜温高于 T_c 和从未高于 T_c 的测量结果)

Fig. 3 The pyroelectric coefficient vs the temperature for the LATGS-PVDF composite film. (curves 2 and 1 describe the pyroelectric coefficient of the same sample which was at the temperature beyond T_c and never beyond T_c , respectively before measurement)

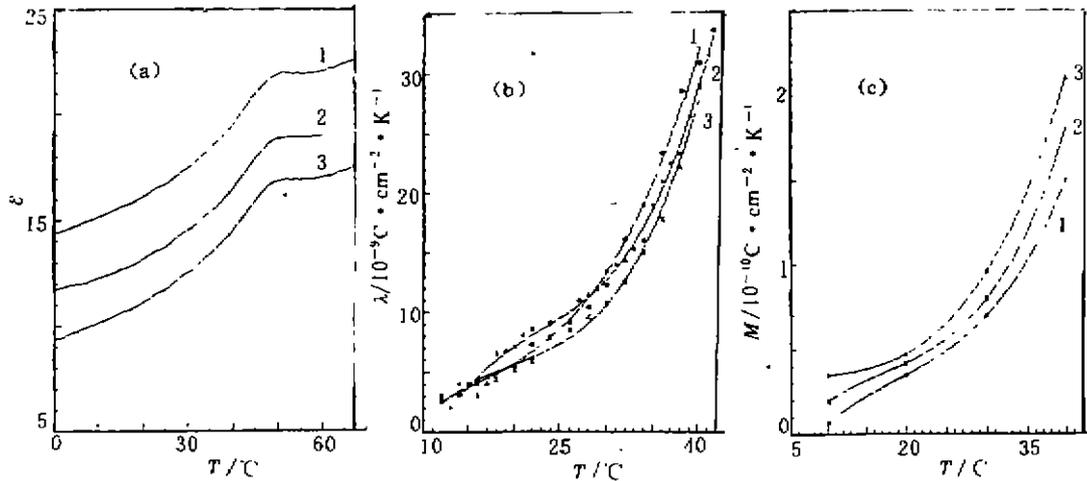


图 4 不同厚度的 LATGS-PVDF 复合膜的 (a) 介电常数、
(b) 热释电系数、(c) 响应优值因子与温度的关系

(曲线 1 为 $30\mu\text{m}$, 曲线 2 为 $60\mu\text{m}$, 曲线 3 为 $90\mu\text{m}$)

Fig. 4 The dielectric constant (a), pyroelectric coefficient (b), and response figure of merit (c) versus temperature of the LATGS-PVDF films with different thickness

2.2 与 TGS-PVDF 复合膜相比, LATGS-PVDF 复合膜由于内偏场的存在, 在温度高于 LATGS 居里点后再降到居里点以下无需再极化, 并基本上克服了退极化的缺点.

2.3 表面层对材料性能影响明显, 粗糙的表面使介电常数和热电系数增大, 优值因子降低.

2.4 用 LATGS-PVDF 复合膜可以制备性能优良的热释电探测器.

致谢 作者在实验工作中得到山东大学晶体所王民教授、卓洪升教授和实验中心赵焕绥教授的热情帮助,在此一并表示感谢.

参考文献

- 1 Bhalia A S, *et al. Ferroelectrics*, 1981, **33**:139
- 2 Amin M, *et al. Ferroelectrics*, 1988, **81**:381
- 3 Wang M, *et al. Ferroelectrics*, 1991, **118**:191
- 4 郭冠军,等. *红外与毫米波学报*, 1993, **12**(5):397

RESEARCH ON THE LATGS-PVDF PYROELECTRIC COMPOSITE FILMS*

Zhang Hongmei Xu Pingmao Feng Chuansheng Liu Xuelan
Wei Jianzhong Wu Zisheng

(*Optics Department of Shandong University, Jinan, Shandong 250100, China*)

Fang Changshui

(*Crystal Institute of Shandong University, Jinan, Shandong 250100, China*)

Abstract LATGS-PVDF pyroelectric composite films were developed. The dielectric and pyroelectric properties of the composite films were analyzed. A large polarizing electric field was used during the film forming period to force the inner bias electric field of LATGS grains to turn to the direction of the polarizing electric field. Thus the LATGS-PVDF composite films have a good pyroelectric property and will not depolarize. The composite film detectors were developed with D^* (500K, 10Hz) up to $1.12 \times 10^8 \text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$.

Key words pyroelectric composite film, dielectric constant, pyroelectric coefficient, pyroelectric detector.

* The project supported by the National Natural Science foundation of China