

热 电 体 及 其 应 用

肖 国 屏
(中山大学物理系)

一、热 电 效 应

1. 热 电 体

当温度发生变化时,能引起极化状态发生变化的晶体(或物质)称为热电体。例如,把电气石 $[(Na, Ca)(Mg, Fe)_3 B_3 Al_6 Si_6 (O, OH, F)_{31}]$ 晶体均匀加热时,在其唯一的三重旋转对称轴两端,会产生等量而反号的电荷。能产生热电效应的晶体必须具备下列条件:(1)它是电介质,(2)在结构上不存在对称中心,(3)具有自发极化,(4)存在一个“唯一的极轴”,晶体的自发极化方向就是沿着这一极轴的方向。在32种点群中,有20种无对称中心的是压电体,其中只有10种是热电体,如表1所列。

表1 具有热电效应的10种点群

晶系	点群	热 电 体 实 例	
		非铁电性	铁 电 性
三斜	1	硫代硫酸钠	
单斜	2	$Li_2SO_4 \cdot H_2O$	TGS
	m	斜晶石	
正交	2mm		聚偏二氟乙烯(PVDF)
四方	4	彩钼铅矿	
	4mm		$PbTiO_3$ SBN
三角	3		
	3mm	电气石	$LiTaO_3$ $LiNbO_3$
六角	6	靛石	
	6mm	CdS	
陶瓷 (已极化)	∞m		$PbTiO_3$ $Pb(Zr, Ti)O_3$

由表1可知,热电体有二种,一种是非铁电物理

性的,另一种是铁电性的。后者具有如下的特点:其自发极化的方向可随外加电场反向;在交变电场中显示出电滞回线;在温度高于某一转变温度 T_c (居里点)时变为非极性的顺电体。

通常,晶体的固有电矩由于受到来自晶体内部传导电荷或表面感应电荷的中和屏蔽,其电矩不能显现出来。当温度变化时,晶体结构上的正负电荷重心产生相对位移,导致自发极化发生变化,这时内外电荷常不能及时中和极化电荷的变化,于是在极性晶体的极面上将出现正负电荷,呈现热电现象。如果这时把两极面与外电路连接,可观察到电荷的释放,而产生热电流。

2. 热 电 系 数

热电体的极化强度 P 随温度 T 的变化率称为热电系数,以 p 表示。对于铁电性热电体,在外场和应力为零的条件下,热电系数就等于自发极化 P_s 随温度的变化率,即 $p = \frac{dP_s}{dT}$ 。当晶体均匀受热时,热电系数分为两部分。(1)加热时保持晶体的大小和形状不变,这种在应变为常量条件下测得的热电系数称为一次热电系数,以 p_1 表示。(2)加热时晶体可以自由膨胀变形,通过压电效应而引起附加的极化的改变,这部分贡献称为二次热电系数,以 p_2 表示。通常在实验中(应力为常量条件下)所测得的热电系数 p 是一次和二次热电系数的总和,即 $p = p_1 + p_2$ 。二次热电系数 p_2 与晶体的压电系数、膨胀系数和弹性系数有关,可以由这三个参数算出 p_2 。把一次、二次热电系数分离^[1],对热电效应机理的理论研究有重要意义。

3. 热 电 系 数 的 测 量

热电系数的传统测量方法有:

(1) 静态法

先求出不同温度下的极化强度 P ，再由 P - T 曲线求斜率，即得到热电系数 p ，此法简单但不精确。

(2) 动态法^[2]

用受调制的红外激光源（可用一机械旋转的斩波装置来遮光以达到调制目的）使晶体受热。设晶体在 dt 时间内的温度变化为 dT ，晶体的极化变化为 dP_s （ P_s 是单位面积晶体的自发极化强度），则极化变化率 $\frac{dP_s}{dt}$ 就是电流密度。通过外接适当电路测出的热电电流为

$$i = A \frac{dP_s}{dt} = A \left[\frac{dP_s}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} \right]_T,$$

其中 A 为晶体极面面积， $\frac{dT}{dt}$ 为温度随时间的变化率。在一定入射光功率下， $\frac{dT}{dt}$ 近似保持不变，因此热电电流与热电系数 $\frac{dP_s}{dT}$ 成正比。此法当样品的极化无法用电滞回线求得时特别有用，且灵敏度较高。加接放大器后可测出微小温度变化。

(3) 电荷积分法^[3]

当温度变化时，样品极面上出现的热电电荷为 $\Delta Q = A \frac{dP_s}{dT} \Delta T$ ，故温度由 T_1 变到 T_2 时总的电荷变化为

$$\int \Delta Q = A \int_{T_1}^{T_2} dP_s = A [\Delta P]_{T_1}^{T_2}.$$

利用有反馈电容 C 的运算放大器，其输出电压 U_{ic} 与输入电流 I_i 的积分成正比：

$$U_{ic} \approx -\frac{1}{C} \int I_i dt = -\frac{A}{C} [\Delta P]_{T_1}^{T_2},$$

再由 U_{ic} - T 曲线的斜率求出热电系数。

(4) 数字电路方法^[4]

上述几种方法操作麻烦且精确度受限制，可以采用数字电路方法，制成热电系数数字测量仪，如图 1 所示。当样品温度变化时，有热电电流 I 流经电阻 R ，电压 IR 通过一个增益为零 db 的高稳定度晶体管静电计变换为低阻抗输出，再经 AD 转换电路转换为数字讯号，从而

把 IR 值显示出来。同时， IR 数字讯号还可经数字积分电路积分再显示。由于数字电路具有很高的精确度，热电系数值可测至三到四位数。

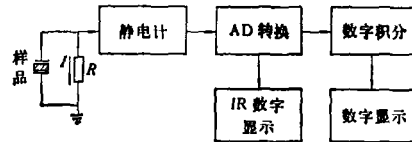


图 1

4. 热电效应的应用

早在公元前 372 年，希腊人就已发现电气石的热电效应。到 1703 年，晶体的热电性又重新被德国人发现。但对其研究和应用却进展缓慢，直至 1938 年，日本人提出用晶体的热电效应来探测红外辐射。1950 年 Rossett 利用硫酸锂制成了红外探测器。近二十年来，热电体的应用得到迅速的发展。目前热电效应的应用大致分为两个方面，一是主要用于激光和红外的探测以及热成像技术，当前在生物和医学上也得到不少应用。另一方面作为基础理论的研究工具，例如用热电探针法研究铁电体的畴壁动力学，利用热电效应研究铁电相变、晶体的表面层以及空间电荷现象等。

二、热电探测器^[5,6]

1. 探测器结构

热电体最重要的应用是探测电磁辐射。把热电材料制成薄片状，使极化方向与两极面垂直，当受到外界电磁辐射照射时，元件温度升高并导致极面上电荷改变。由于热电体薄片既是热传感器又是电容元件（图 2），在极面上的电荷改变将产生热电信号。所以这种热电探测器实质是一种温度变化导致电压（或电流）改变的换能器。为了探测出现的微弱信号（通常约 10^{-16} 库仑的数量级），需在热电元件后接低噪声、高阻抗的前置放大器。图 3 是一种热电探测器装置示意图，热电元件是一块 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ 的 DTGS 薄片，前电极涂黑，后电极装在一个低热导和低电导的衬底支架上，用红外透明材料

CaF₂做窗口,前置放大器则由场效应管组成,整个组件密封并充氦气,以有助于低频时性能稳定。

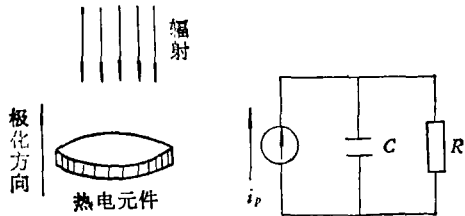


图2 热电元件及其等效电路

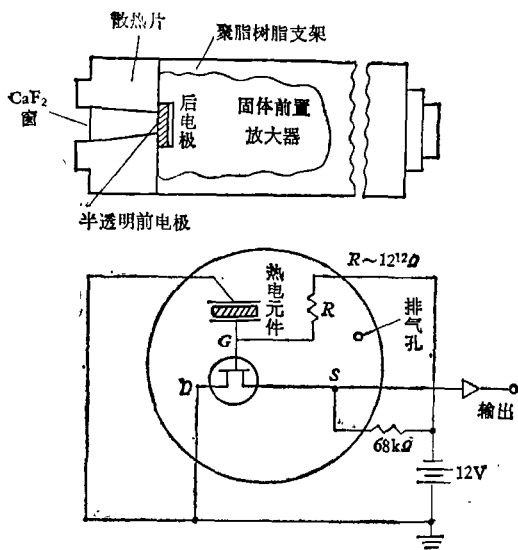


图3 典型的探测器装置

热电探测器的突出优点是能在室温下工作。它比光探测器有更宽的光谱响应范围,且兼有高灵敏、快响应的优点。由于它能经受大功率、高温升,因此在激光探测和各种红外探测中占有重要的位置。它易于制成各种形状、尺寸和均匀的灵敏面,工作状态稳定可靠。

2. 热电材料的选择

必须考虑探测器系统的信噪比,根据不同的应用情况,可以采用不同的品质因数进行比较。在高频大面积情况下,采用电压响应度品质因数 $FM_V = p/C_p K \epsilon_0$, 在低频小面积时,采用电流响应度品质因数 $FM_I = p/C_p$, 在受材料噪声限制的情况下,用探测率品质因数 $FM_D = p/C_p \sqrt{K \epsilon_0 \text{tg} \delta}$ 。总之,要求材料的热电系数 p 要高,体积热容量 C_p 要小,样品的介电常数 K 和介质损耗 $\text{tg} \delta$ 要低。此外要求样品的电阻率和居里点要高。目前常用的五种最主要的热电材料是:

(1) 硫酸三甘肽 [(NH₂CH₂COOH)₃·H₂SO₄] (简称 TGS) 类水溶性单晶^[7], 其优点是灵敏度高,缺点是居里点 ($T_c = 49^\circ\text{C}$) 较低、易受潮和退极化,故常掺氟铍 (TGFB) 或氘 (DTGS) 来改善其性能。

(2) 铌酸锶钡 ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$), 简称

表2 几种重要热电材料参数 (测量温度 25°C)

材料	居里点 $T_c(^{\circ}\text{C})$	介电常数 K	热电系数 $p(\times 10^{-4}\text{C}/\text{m}^2 \cdot \text{K})$	比热 C_p $(10^3\text{J}/\text{m}^3 \cdot \text{K})$	密度 $(10^3\text{kg}/\text{m}^3)$	电阻率 ρ $(\text{k}\Omega \cdot \text{m})$	$\text{tg} \delta$	FM_V $(\times 10^{-1})$	FM_I $(\times 10^{-10})$	FM_D $(\times 10^{-3})$
TGS	49	35	4.0	2.5	1.66	1.7	0.01	5.17	1.6	9.09
DTGS	61	18	2.7	2.5	1.7	5		6.78	1.08	
LiTaO ₃	618	54	2.3	3.16	7.45	3.6	0.003	2.26	0.73	6.08
LiNbO ₃	1210	30	0.4	2.8	4.64	9.8		0.54	0.14	
SBN $x = 0.33$ $x = 0.52$	62 115	1800 380	11 6.5	2.1 2.1	5.2 5.2	0.012 0.016	0.003	0.33 0.92	5.24 3.10	9.75
PbTiO ₃	492	142	2.7	3.2	7.78	0.053		0.67	0.84	
PZT-4	328	1400	3.7	3.0	7.5	0.032	0.005	0.09	1.23	1.56
PLZT 6.5/65/35	164	1400	10	2.6	7.83	0.051		0.03	3.85	
PVF ₂	>100	11	0.3	2.4			0.03	1.28	0.125	0.73

SBN^[6], 其优点是 p 值和电阻率 ρ 高, 机械性能好, 但单晶生长较难。最近试制成的一种新的单晶 $(K_xNa_{1-x})_{0.4}(Sr_yBa_{1-y})_{0.8} \cdot Nb_2O_6$ ^[9], 其高频品质因数 FM_V 已超过 SBN。

(3) 钽酸锂 ($LiTaO_3$)^[10], 其居里点高 ($T_c = 610^\circ C$), 能在高温下承受高功率辐射, 宜于激光脉冲的探测。

(4) 聚偏二氟乙烯 (PVF_2)^[11], 是一种高分子聚合物, 具有面积大、柔软、易大量生产等优点, 在热电红外摄像管应用很有前途。

(5) 热电陶瓷^[12], 例如钛酸铅和锆钛酸铅等掺杂陶瓷。特点是居里点高、性能稳定、机械性能好, 易于大量生产

Beerman^[13] 对各种适于红外探测的热电材料进行了比较, 关于热电探测器的研究和发展尚可参考文献[14]。

热力学的分析^[15] 表明, 对于各种不同的铁电体, p/\sqrt{K} 值基本上保持常数, 故材料性能的改善主要靠降低材料的 $tg\delta$ 值, 此外, 器件的工艺和放大器的性能好坏, 将直接影响探测器的讯噪比。几种重要的热电材料参数列于表 2。

三、热电探测器的各种应用

1. 热电辐射计: 目前热电探测器大量应用于作军用和民用的“入侵”(或防盗)报警器。当入侵者进入预防区域时, 区域的环境温度或红外辐射量发生变化, 产生了热电讯号。此种辐射计的探测元件多用 PZT 陶瓷或 $LiTaO_3$ 单晶。

其次, 把探测器用于温度的精密测量, 在气象卫星上, 用它来探测大气、云层、海面或太空的温度分布。在工业上, 用于非接触式温度测量。在医疗方面, 将 PVF_2 薄膜置于黄铜空腔内, 以测量手指的温度, 可帮助循环系统疾病的诊断。此外, 利用热电探测器作为微温度计^[16], 可测量出 $10^{-3} - 10^{-6}^\circ C$ 的微温变化。

2. 热电光谱计: 热电探测器和波长计配合, 可制成各种波段的光谱分析仪, 特别适于激

光和红外的光谱分析。还可制成公害气体的监测器。利用 CO_2, CO, SO_2, O_3 等公害气体在从 $3.4 \mu m$ 到 $16 \mu m$ 的范围内有不同的吸收带, 通过测定各种波长的吸收强度, 可测得这些气体存在的浓度。类似的, 已经制成分析牛奶中的脂肪、蛋白和乳糖含量的仪器。

3. 在激光技术中, 利用热电探测器可作弱激光信号的接收, 能够测量低为微焦耳的数量级、脉冲宽度为毫微秒级的激光脉冲。其次可作激光功率的定标, 美国国家标准局已采纳热电探测器作为激光电学定标方法, 其测量范围为 $10^{-7} - 10 W/cm^2$ 。

4. 热成像技术是指把景物或环境的红外辐射转换为可见光的技术, 由于热电材料有低的热导率, 特别有利于制成线型阵列和镶嵌元件。目前已用热电元件作为 X-Y 扫描成像仪, 线列阵热成像系统和热电摄像管等。

5. 新型传感器件^[17]: 采用电子束蒸发, 射频溅射和离子束溅射等薄膜技术, 把热电材料制成新型敏感器件。例如把 $PbTiO_3$ 溅射到 SiO_2-Si 基片上, 成为场效应管的一个电极, 它把光信号直接转换成电信号输入, 制成“红外-光学场效应管”(如图 4 所示)。

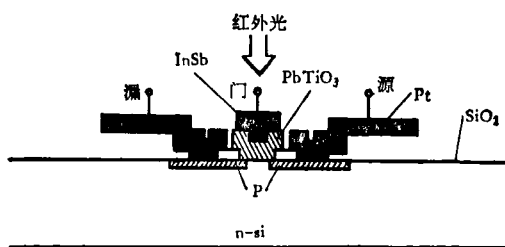


图 4 红外-光学场效应管结构

6. 利用热电效应可读出铁电体贮存的息^[18], 以及用于红外全息照相、干涉测量技术、红外辐射计等。

四、热电效应在电介质物理基础研究中的应用

已知热电系数 p 是 $P_s - T$ 曲线的斜率 dP_s/dT , 因此自发极化 p_s 是 $P - T$ 曲线的积分:

$$P_s(T) = P_s(T_0) + \int_{T_1}^T p(T')dT'$$

所以,通过热电系数 p 的测量,可以得到有关自发极化 P_s 的信息. Chynoweth^[2] 首次利用热电效应研究 BaTiO_3 的相变,在高于居里点 T_c 附近测量热电电流随温度 T 及外场 E_e 的变化关系(图5),从热电电流在转变温度附近的不连续特征,可以推断样品的自发极化 P_s 在居里点处是不连续突变的,由此证实 BaTiO_3 的转变是一级相变. 文献[19]利用热电信号研究了在 $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.07}\text{Zr}_{0.93})\text{O}_3$ 中同晶系间的相变问题.

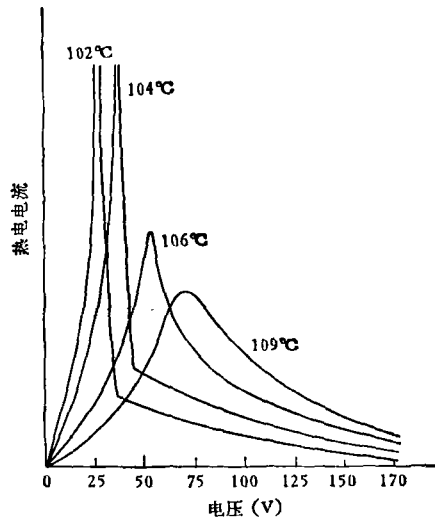


图5 BaTiO_3 的热电电流随外加电场的变化

利用热电效应可以研究铁电畴的结构和畴壁动力学. 用激光作光源照射铁电体表面,可由热电电流来监视样品中极化的分布及畴壁的运动^[20]. 这种“热电探针技术”对电畴观察的空间分辨率比腐蚀法大一数量级,而且可以获得腐蚀法无法观察的电畴的动态变化. 因此,热电探针技术是目前研究畴核成长和畴壁运动的有效方法. 把激光聚焦到晶体表面,而晶体固定在一个能在水平面内沿 X - Y 两方向移动的机械装置上,这样可使激光束在整个晶体表面扫描. 由于平行畴、反平行畴及畴壁处给出不同的热电信号,因而可作出畴结构的图形. 如

果外加上电场,则极化的反转产生延迟的热电信号,就给出了畴运动的信息.

此外,利用热电效应还可以研究铁电晶体的表面层特征^[21].

总之近十年来,有关热电效应研究的论文逐年成倍地增加. 这一方面是由于热电探测器的应用迅速发展,大大促进了热电材料的实验和理论研究工作;另一方面是因为热电效应的研究已成为铁电物理基础研究的重要工具. 因此,热电效应的研究已成为电介质物理研究中一个比较活跃的分支. 由于热电器件是一种有效的温度变化-电压变化的换能器,而温度变化在自然界(包括物理、化学、生物等领域)许多过程中是普遍存在的,因此可制成有特殊功能的新型器件. 可以预期,热电技术和器件在未来的电子-光学工业中将起着越来越重要的作用.

参 考 文 献

- [1] A. S. Bhalla, *Phys. Stat., Solid (a)*, **58** (1980), K 19.
- [2] A. Chynoweth, *Rev. Sci. Instr.*, **27** (1956), 78.
- [3] A. Glass, *Phys. Rev.*, **172** (1968), 564.
- [4] 李景德, *广东电子与自动化*, **2**(1981), 59.
- [5] E. H. Putley, *Semiconductors and Semimetals* Academic Press, New York, **5** (1970), 259.
- [6] S. T. Liu, *Proc. IEEE*, **66-1** (1978), 14.
- [7] J. H. Ludlow, *J. Sci. Instr.*, **44** (1967), 694. K. L. Bye, *Ferroelectrics*, **7** (1974), 179.
- [8] A. Glass, *J. Appl. Phys.*, **40** (1969), 4699.
- [9] 许煜寰、陈焕鑫, *中山大学学报(自然科学版)*, **2** (1982), 52.
- [10] A. Glass, *Phys. Rev.*, **172** (1968), 564.
- [11] H. F. Beerman, *Appl. Phys. Lett.*, **19** (1971), 337.
- [12] 山香英三 *National Tech. Rept.*, **18-2** (1972), 141.
- [13] H. F. Beerman, *Infra. Phys.*, **15** (1975), 225.
- [14] E. H. Putley, *Semiconductor and Semimetals Academic Press, New York*, **12** (1977), 441. S. T. Liu, *Proc. IEEE*, **66-1** (1978), 14.
- [15] S. T. Liu, *Ferroelectrics*, **9** (1975), 39.
- [16] S. B. Lang, *Rev. Sci. Instr.*, **36** (1965), 1817.
- [17] M. Okuyama, *Ferroelectrics*, **33** (1981), 235.
- [18] Hiroaki Niitsuma, *Ferroelectrics*, **34** (1981), 37.
- [19] A. M. Glazer, *Ferroelectrics*, **12** (1976), 207.
- [20] M. M. Pradhan, *Opt. Commun.* **20** (1977), 422.
- [21] A. Chynoweth, *Phys. Rev.*, **117** (1960), 1236.