

# 热电系数及其精确测量方法

李景德 雷德铭 沈文彬

(中山大学物理系)

## 一、热电系数的定义

铁电体的热电系数测量重复性很差,迄今所发表的数据只有两位或三位有效数字<sup>[1]</sup>.这是由于技术上的原因,还是由于热电系数的定义本身有欠精确之处,本文将进行探讨.

早在公元前 372 年就发现了电气石的热电效应,而铁电性则在 1921 年才被发现.电气石是非铁电性热电器.由于历史的原因,关于非铁电性热电器的一些概念很容易被不加区别地引用到铁电体.后来,随着铁电陶瓷的研制成功和广泛应用,关于热电单晶的一些概念也容易被不加区别地引用到陶瓷.这就形成了关于热电系数定义上的一些混淆.一个宏观物理量是从唯象的热力学理论定义的,热力学理论普遍适用于宏观均匀的物质系统,而不问其微观机构.按照 Mason<sup>[2]</sup>,对于一个固体,选取应力  $T_j$ 、电场  $E_\beta$  和温度  $\theta$  为自变量;利用 Gibbs 函数的全微分式,将电位移  $D_\alpha$  在零应力、零电场上展开,取近似到一次项得到

$$\Delta D_\alpha = 4\pi \sum_j^6 d_{\alpha j}^{\theta F} T_j + \sum_\beta^3 \epsilon_{\alpha\beta}^{\theta F} E_\beta - 4\pi p_\alpha^{\theta F} \Delta\theta, \quad (1)$$

其中  $p_\alpha^{\theta F}$  称为热电系数,是个矢量,它前面的负号是为了使经常出现的系数值为正.在测量中令

$$T_j = 0, E_\beta = 0, \quad (2)$$

则纯粹由温度变化  $\Delta\theta$  所引起的极化强度变化

$$\Delta P_\alpha = -p_\alpha \Delta\theta. \quad (3)$$

注意(2)是(3)成立的条件,所以略去了恒应力和恒电场的上标.类似地可以定义零应变、零电场热电系数.但实际测量时零应力条件较容

易做到.

一个物体如果存在宏观的电极化,则在极化矢量正端表面上出现正电荷,而在负端出现等量的负电荷.通常这些表面电荷吸附异性电荷以达到中和,使得物体的电极化不显露出来.但是当温度变化  $\Delta\theta$  时,电极化强度按(3)改变  $\Delta P_\alpha$ ,于是原先的电荷中和受到破坏,表面所吸附的多余异性电荷被释放出来而产生热电效应.

## 二、铁电性热电器和热电陶瓷

在公式(1)和(3)中,无需对固体的微观机构作更多的规定,一级近似下是普遍成立的.称  $p_\alpha \neq 0$  的物体为热电器,但是,描述铁电体的性质就不那么容易单纯从唯象的热力学理论来定义,因为其中出现的线度可大可小的畴结构,使得被研究的对象不能经常被认为是宏观均匀的体系.这时必须引入自发极化强度  $P_{SP}$ ,它等于晶胞中由于晶体结构不对称本身所产生的非零电矩的数值,除以晶胞的体积.  $P_{SP}$  是个标量,在不同电畴中,晶胞的自发极化电矩取向可能不同,但  $P_{SP}$  值固定.  $P_{SP}$  与温度有关,记

$$dP_{SP} = -p_{SP} d\theta. \quad (4)$$

公式(4)和(3)的物理意义完全不同.  $p_\alpha$  是宏观矢量,  $p_{SP}$  是微观标量.  $p_{SP} \neq 0$  是导致固体出现热电效应的一个因素,但既非充分因素也非必要因素.所有铁电体的  $p_{SP}$  都不等于零,但未经人工极化的铁电体通常都不是热电器.所有反铁电体都可以按子晶格定义  $P_{SP}$  和  $p_{SP}$  值,但所有反铁电体通常也不是热电器.一些非晶固体无从定义  $P_{SP}$  和  $p_{SP}$  值,但可以制成驻极体而具有热电效应.

铁电体的宏观特征之一,是具有电滞回线。用强交变电场测量回线可以得到饱和极化强度  $P_{SA}$  和剩余极化强度  $P_r$ 。  $P_{SA}$  和  $P_r$  值与测量回线时样品的温度  $\theta$  有关,记

$$\Delta P_{SA} = -p_{SA} \Delta \theta, \Delta P_r = -p_r \Delta \theta. \quad (5)$$

参数  $p_{SA}$ 、 $p_r$  的测量是与强外电场的反复极化作用相联系的,显然不符合关于热电系数定义的条件(2)。测量热电系数的所谓静态法将  $p_{SA}$  或  $p_r$  当成是热电系数,必然得出错误结果。经过人工极化和老化处理的铁电体,具有一个持久极化强度,相当于(3)中的矢量长度  $P$ 。一般地,例如对于铁电陶瓷有  $P < P_r < P_{SA} < P_{SP}$ 。若不考虑(3)中的矢量方向,可简单地将热电系数  $p$  定义为  $\Delta P = -p \Delta \theta$ 。实际上,  $p$ 、 $p_{SP}$ 、 $p_{SA}$  和  $p_r$  是四个完全不同的物理量,彼此之间没有简单的固定关系,甚至正负符号也可能不同。只有非铁电性热电单晶体才有  $p = p_{SP}$ ;但这时不存在  $P_{SA}$  和  $p_r$ ,因为非铁电晶体没有回线。只有对于铁电单  $c$  畴单晶体,当外加电机垂直于  $c$  轴时才有

$$p \approx p_{SP} \approx p_{SA} \approx p_r. \quad (6)$$

电畴结构的存在和温度升高时所引起的电畴生长都会干扰热电测量,因为它破坏了热力学定义所要求的系统的宏观均匀性。

### 三、精确测量方法

近年来测量热电系数应用较多的是, Chynoweth<sup>[9]</sup> 提出的动态法和 Glass<sup>[4]</sup> 提出的电荷积分法。这两种方法对零电场条件(2)满足得还不够好,特别是没有注意到固体的极化强度建立新平衡值所需时间可能落后于温度变化。

图1是一种在室温范围精确测量热电系数的数字积分方法。面积为  $A$  的薄片样品装在保护套管内,与 Beckmann 温度计一起插入恒温水槽中,建立平衡的起始温度  $\theta_1$ ,并保持  $\theta_1$  直到样品没有热释电荷为止。然后加热恒温槽达到温度  $\theta_2$ ,并同样地维持  $\theta_2$  至足够长时间。在此过程中,热释电荷被积分电路积累起来产生

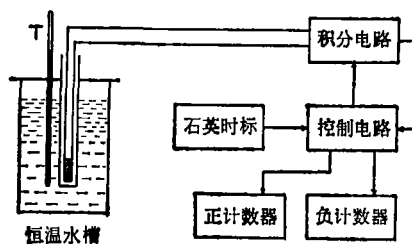


图1 热电系数精确测量方法

正或负的积分电压。每当这个电压的绝对值达到某个规定值,控制电路就使积分器进行一次反向脉冲放电,放电时间由石英时标控制为 0.5 ms,放电电压由标准正或负电源供给,使得每次放电量都精确等于某个规正值  $\delta Q$ 。后者可以预先经过校准,约为  $10^{-11}C$  数量级。如果积分电压为正(或负)则该次放电电源为负(或正)并由控制器输出一个脉冲到正(或负)计数器。这样的逐次放电可以保证整个测量过程中的任何瞬时出现于样品电极上的电压不会超过微伏数量级,可以满意地认为是零场了。最后,若正负计数器的稳定读数为  $N_+$  和  $N_-$ ,则总的热释电荷

$$\Delta Q = \delta Q(N_+ - N_-) = \delta Q \Delta N. \quad (7)$$

热电系数

$$p = -\frac{\Delta P}{\Delta \theta} = -\frac{1}{A} \cdot \frac{\Delta Q}{\Delta \theta} = -\frac{\delta Q}{A} \cdot \frac{\Delta N}{\theta_2 - \theta_1}. \quad (8)$$

贝克曼温度计的最小分划为  $10^{-2}^{\circ}C$ ,对于热电系数不太小的材料,当  $A \approx 1cm^2$ ,  $\Delta \theta = 1^{\circ}C$  时,  $\Delta N$  可以给出四至五位有效数字。

数字电路可以做到长时间高稳定度。仪器零漂在 4 小时内不超过正负 1 个数字,可以连续工作数天。

### 四、测量结果和应用

用上述方法,测量了国内各地制成的上百种经过人工极化的铁电陶瓷。结果无一例外地发现,当新的温度  $\theta_2$  已经稳定后(8)中的  $\Delta N$  还会继续变化,它趋向平衡的时间需要数小时甚

至数天。说明关于铁电陶瓷的热电效应有些问题还没有弄清楚。

然而也研制成功了一种掺杂 PZT 陶瓷, 它的热电效应能够跟得上温度变化。将这种陶瓷的一个长条薄片封装入外直径为 0.8cm 的玻璃管内, 做成普通测温计探头形式, 用同轴电缆将热电讯号送至图 1 的测量电路, 调整电路的  $\delta Q$  值并把它固定下来, 使得在室温范围每个计数脉冲相当于  $0.001^{\circ}\text{C}$  的温度变化。在  $20-25^{\circ}\text{C}$  之间的典型测量结果如表 1。

表 1

测量者	所用温度计	测量日期	$\Delta N/\Delta\theta$
本文作者	二级水银温度计	1月21日	1000
广东计量所	一级白金标准	1月24日	1000.2
成果鉴定会	贝克曼温度计	3月29日	998.7

表 2

$\Delta\theta(^{\circ}\text{C})$	$\Delta N'$	$\Delta N$	$(\Delta N - \Delta N')/\Delta N$
4.8988	4642	4638	-0.0008
14.8118	14279	14284	0.0004
25.0120	24564	24572	0.0003
35.0276	35071	35032	-0.0011
45.0208	45115	45822	0.0002

$\Delta N$  和  $\Delta\theta$  的非线性关系可用经验公式表示为

$$\Delta N = 938.2\Delta\theta + 1.768\Delta\theta^2, \quad (9)$$

其中起始温度  $\theta_1 = 4.9766^{\circ}\text{C}$ 。按(9)计算出来的  $\Delta N$  值与实测值  $\Delta N'$  的比较如表 2。以上表明测量方法的可靠性是令人满意的。

热电效应具有很高的温度敏感性。Lang<sup>[5]</sup> 用静电计检测出  $\Delta\theta = 6 \times 10^{-6}^{\circ}\text{C}$  的热电讯号, 但精度不高。按图 1 方法提高电路增益也可以达到 Lang 的温度分辨率。前面将分辨率降低至  $0.001^{\circ}\text{C}$  是为了确保可靠性。这样做成的热电微温升计在经过(9)式非线性修正后, 在  $0-50^{\circ}\text{C}$  范围达到了贝克曼温度计的精度。广州发电厂曾用来代替贝克曼温度计测量煤的燃烧热, 得到满意的结果。

在使用经过与国家标准比较的白金温度计进行的精密温度测量中, 得到了广东计量研究所李英权工程师的帮助, 特表感谢。

### 参 考 文 献

- [1] L. A. Thomas, *Ferroelectrics*, 3 (1972), 231.
- [2] W. P. Mason, *Piezoelectric Crystals and Their Application to Ultrasonics*, Van Nostrand Co., London, (1949), ch. 3.
- [3] A. Chynoweth, *J. Appl. Phys.*, 27 (1956), 78.
- [4] A. Glass, *Phys. Rev.*, 172 (1968), 564.
- [5] S. B. Lang, *Rev. Sci. Instr.*, 36 (1965), 1817.

## 黄祖洽教授应邀到上饶讲学

应江西上饶师范专科学校的邀请, 中国科学院数理学部委员、《物理学报》主编、北京师范大学低能核物理研究所所长黄祖洽教授于 1984 年 3 月 14 日专程从北京赴上饶讲学, 受到学校师生们的热烈欢迎。

黄祖洽教授作了“当代科技前沿”、“材料科学和表面科学”的专题报告, 介绍了当代生物物理学和物理学的最新成果和发展动态。黄教授的讲学内容广博精深, 深入浅出, 涉及到生物心理学、量子化学、表面科学及其应用、激光技术、仿生学(下一代机械人的研究)等

方面, 使广大师生开阔了眼界, 增长了知识, 对学校的教学和科研工作将起到有力的推动作用。

在讲学期间, 黄祖洽教授还专门抽出时间, 参加了上饶地区物理学会第一届理事会第五次全体会议, 并就“改革中学物理教学, 提高物理教学质量”问题, 和与会同志交换了意见。黄教授的这种重视培养和提高基层的物理教学人员和科研人员的行动, 受到大家的赞扬。

(余罗玉)