

热释电效应在物理学基础研究中应用的进展

肖定全

(四川大学物理系)

绝缘或半绝缘的极性晶体因温度变化而发生电极化改变的现象称为晶体的热释电效应。这里的“电极化”是指热平衡条件下晶体单位原胞中的永久性电偶极子。因此，上面定义的热释电效应不包括驻极体的电极化改变，因为驻极体并非处于平衡态。

具有热释电效应的晶体叫作热释电体。通常，人们将热释电体分为两类：线性热释电体和铁电体。前者指其自发极化不能随外加电场的反向而反向，如 ZnO , Li_2SO_4 等；后者指其自发极化可随外加电场的反向而反向，如 BaTiO_3 , LiTaO_3 等。

无论上述哪类热释电体，其自发极化 P_s 均或多或少与温度有关，因而可用自发极化改变量与温度改变量之比（热释电系数），来表征热释电效应的强弱。若整个热释电晶体的温度均匀地改变 ΔT ，晶体的自发极化相应改变 ΔP_s ，则热释电系数 λ 由下式给出：

$$\Delta P_s = \lambda \Delta T, \quad (1)$$

式中 λ 是矢量，其单位是 $\text{C}/\text{cm}^2 \cdot \text{K}$ ，符号由晶体压电轴的符号决定。

尽管早在 2300 多年前，人们就发现了热释电现象^[1]，但长期以来该现象并未引起人们的重视。直到本世纪六十年代，热释电效应才开始得到实际应用。二十多年来，人们相继发现和改进了许多重要的热释电材料，丰富和发展了热释电理论，观察到了热释电晶体的激发态极化、反常光生伏打和光折变等新效应，研制了性能优良的热释电探测器和可与高性能成象系统相媲美的热释电摄像管，开拓了热释电效应在物理学基础研究中的新应用^[2,3]。目前，关于极性晶体热释电效应的研究已经成为固体物理

中活跃的研究领域之一，有关论文大约每三年翻一番^[4,5]。下面仅就近年来热释电效应在物理学基础研究中应用的几个方面作简要介绍。热释电效应在技术上应用的进展将另文叙述。

一、确定晶体的非中心对称结构与相变温度

对热释电效应的起因进行分析可知，晶体具有热释电效应的必要条件是它必须具有自发极化，即晶体是“电极性”的。换句话说，只有具有某些特殊极轴方向的晶体才具有热释电效应。根据晶体物理学中著名的诺埃曼 (Neumann) 原则可知，在 20 种非中心对称的压电晶体中，只有属于 $1, 2, m, 2mm, 3, 3m, 4, 4mm, 6, 6mm$ 这 10 种点群的晶体才具有热释电效应。因此，如果通过实验测得某晶体的热释电电流，便可确认所测晶体具有非中心对称结构。

任何物理效应都具有其本质的属性。判断所测电流是否是热释电电流必须抓住下面三个本质的特征：热释电电流是在无其它外场存在时在加热或冷却过程中测得的电流；电流的绝对值正比于样品的温度变化率而不是正比于样品的实际温度；在等速加热和等速致冷过程中测得的电流应当大小相等、符号相反。抓住这些特征，我们就可把热释电电流与由其它机制，诸如电荷注入、偶极子在外场中的择优取向、介电吸收、光电导以及温差电等产生的电流区别

1) S. B. Lang 教授的热释电文献索引，收集了世界各地公开发表的所有关于热释电效应的理论、材料和应用等方面的文章，定期发表在 *Ferroelectrics* 杂志上。目前已发表了十八集。查到最新一集，便可由该集的参考文献查出以前各集发表的卷、期号。

开来。

热释电效应较早的应用,是在晶体结构分析中鉴别晶体是否具有对称中心。现在,虽然分析晶体结构已有许多强有力的手段,但作为这些手段的补充,或在晶体结构分析尚未得出定论之前,利用热释电效应来判断晶体的非中心对称结构仍不失为一种有效的方法。该方法不仅可以用来判定无机晶体的非中心对称结构,近年还用来判定有机分子晶体和共轭高分子聚合物晶体的非中心对称结构^[5,6]。图1给出了文献[6]中得出的聚乙炔宏观大晶体(PTS)的热释电电流测试结果。借助于该曲线,作者确认了该类高分子晶体的非中心对称结构。

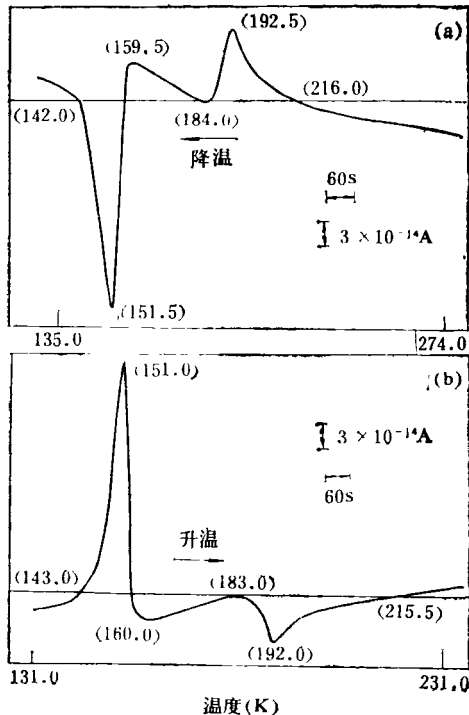


图1 聚乙炔宏观大晶体(PTS)的热释电电流(图中数字表示温度)
(a) 致冷过程; (b) 加热过程

利用晶体热释电电流或电压的测量结果,也可以很容易地确定晶体的相变温度。根据铁电体的相变热力学,当外加电场为零时,具有一级相变的铁电体,自发极化 P_s 在居里点突然降为零,故其热释电系数在居里点出现奇异性;具有二级相变的铁电体,虽然 P_s 在居里点处平滑

地降为零,但 $\partial P_s/\partial T$ 不连续,热释电系数在居里点也要出现突变。因此,利用实验测出的热释电系数的奇异性(峰值或符号改变)所对应的温度,可以确定晶体的相变温度。相当多的作者利用热释电效应研究了不同热释电材料的相变。例如,用热释电方法确定有机材料(对甲苯磺酸盐聚乙炔单体晶体和聚合物晶体)的相变温度,与用X射线、比热和声学测量等方法确定的相变温度定量地符合^[6]。近年来,有人还提出了一种研究多晶铁电活性和铁电相变的新方法——连续热释电温度分析法(PTA)^[7]。用经过成型但未经烧结的粉末可以很简单地确定铁电体和反铁电体的相变温度,精确度在 1°C 以内。我国研究改性锆酸铅-钛酸铅(PZT),陶瓷在相变温度附近的热释电效应,也取得了一定的结果^[8]。

二、确定晶体中原(离)子的相对位移

利用热释电效应,结合X射线衍射给出的晶体的原子结构,可以确定温度改变时极性晶体中原子或离子的相对位移。

把(1)式写成分量式可知,热释电系数的分量 λ_i ($i=1, 2, 3$)把晶体的温度改变量 ΔT 与晶体中因温度改变引起的自发极化改变量 ΔP_{s_i} 联系起来:

$$\Delta P_{s_i} = \lambda_i \Delta T. \quad (2)$$

大家知道,自发极化一部分起因于离子位移(离子型),一部分起因于电子云的畸变(电子型)。若忽略电子极化与温度的关系(电子极化更多地与外加电磁场有关),则可由热释电系数的测量结果求出温度改变时晶体中原子或离子的相对位移量。

基于点电荷模型,离子或偶极子对自发极化的贡献为

$$P_{s_i} = (e/V) \sum_j Z_j d_j, \quad (3)$$

式中 e 是基本电荷单位, V 是单位晶胞体积, Z_j 是第 j 个离子上的电荷数; d_j 是在所讨论的极性方向上电荷间的最小距离。若 $d_j = 0$,则

$P_{s_i} = 0$, 这对应于顺电相的情形。如果在所讨论的方向上, 自发极化起因于分量为 D_i 的分子偶极子, 则(3)式中的 d_i 需用 D_i 取代。由(3)式可知, d_i 或 D_i 的改变对应着自发极化 P_{s_i} 的改变 ΔP_{s_i} , 而 d_i 或 D_i 的改变又与原子位移或偶极子旋转相联系。此外, 对于一定的原子排列来说, 热释电等数的符号是一定的。因而, 由热释电系数 λ_i 的大小和符号, 可以推断当温度改变 ΔT 时, 极性晶体中原子位移的幅值和方向, 以及偶极子旋转的角度。

实验上人们已利用热释电系数的测量结果, 确定了许多线性热释电晶体 [如 LiIO_3 , $\alpha\text{-Cu}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Nd}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 电气石等] 和铁电型热释电体 (如 LiTaO_3 , BaMnF_4 , BaCoF_4 , $\text{KTa}_{0.65}\text{Nb}_{0.35}\text{O}_3$ 等) 中的原子或离子的位移量和偶极子旋转的角度^[9]。实验结果表明, 对线性热释电体, 单位原胞中原子间的相对位移约为 $10^{-4} \text{ \AA}/^\circ\text{C}$, 其偶极子旋转的大小约为每度数弧分; 对铁电型热释电体, 因其热释电系数较大, 故用此方法得出的原子间的相对位移也较大。例如, 实验测得 LiTaO_3 晶体在室温至 800 K 时, 正离子的位移为 $2 \times 10^{-4} \text{ \AA}/^\circ\text{C}$, 接近居里点时增加到 $3 \times 10^{-4} \text{ \AA}/^\circ\text{C}$ 。这些数据与根据理论模型计算得出的值 $3 \times 10^{-4} \text{ \AA}/^\circ\text{C}$ 符合得很好。

三、分析晶体中的电子过程

在适当的激发光的作用下, 极性晶体中的吸收中心 (杂质离子或缺陷) 的偶极矩要发生变

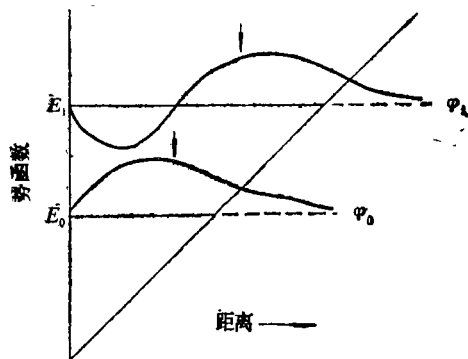


图 2 处于三角势函数中的质点的两个能量本征值和相应的本征函数示意图

化, 从而使晶体发生瞬时宏观极化的改变。这一现象叫作极性晶体的激发态极化效应。

极性晶体的激发态极化, 起源于外电场作用下杂质离子中电子云分布的改变。这可用一种一维非对称势函数——三角函数的最简单情形来说明 (见图 2)^[10]。相应于这种势函数的薛定谔方程为

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\frac{d^2\varphi}{dx^2} = (E + Fx)\varphi, \quad (4)$$

式中 F 是势阱斜壁的电场。解此方程可以求得对应于能量本征值 $E = E_i$ 的本征态 φ_i , 从而求得处于各本征态的电子的偶极矩。对于能量最低的两个本征态 (基态和第一激发态), 本征函数的图形已在图 2 中给出。在这两个态中, 电荷中心由

$$\bar{x}_i = \frac{\langle \varphi_i | x | \varphi_i \rangle}{\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle}$$

定出, 结果如图 2 中箭头所示。显然, 当电子由基态跃迁到第一激发态时, 其电偶极矩将改变 $\Delta\mu = e(\bar{x}_1 - \bar{x}_0)$ 。若在热释电基质晶体中, 所有同类杂质的激发态和基态间电偶极矩的改变 $\Delta\mu$ 均相同, 则总电偶极矩改变由下式给出:

$$\Delta P = n\Delta\mu, \quad (5)$$

式中 n 是处于激发态中杂质的浓度。这里需要强调指出, 尽管对任何非对称性势函数都会产生电偶极矩的改变, 但只有在热释电基质晶体中才能观察到宏观极化强度的变化。在非热释电基质晶体中, 每单位体积中的净电偶极矩改变平均为零。

由于激发态极化效应, 光激发下极性晶体总的极化改变就是热释电效应与激发态极化效应两部分贡献之和。因此, 若能根据晶体材料的研究结果, 定出极性晶体中杂质离子的能级 (或简化能级) 图, 则可根据在某种适当激发光作用下测得的极化改变 ΔP 随时间的变化, 并考虑因电子和基质晶格交换能量引起的不同热释电过程, 来分析外场作用下晶体中的电子过程和相应的激发态电偶极矩改变 $\Delta\mu$ 。

文献[11]分析了掺杂极性晶体在外来激发光作用下出现的两种不同的热释电响应, 即与

电子在两相邻能级间的无辐射跃迁过程相联系的“快”热释电响应,和由于斯托克斯位移,电子在辐射跃迁过程中与基质晶格交换能量引起的“慢”热释电响应。作者考虑到这两种热释电响应对晶体总极化改变的贡献,在格拉斯(Glass)模型^[12]的基础上,提出了激发态极化效应的修正模型,并以 LiNbO₃:Cr³⁺ 晶体为例得出电偶极矩改变 $\Delta\mu$ 的表达式为

$$\Delta\mu = h\nu_3 \frac{\lambda}{c_p} \left[\frac{\Delta P(\max)}{\Delta P(\infty)} \left(\frac{\nu_1}{\nu_3} - K'Q \right) + \left(1 - \frac{\nu_1}{\nu_3} \right) \right], \quad (6)$$

式中 c_p 是晶体的体积比热, ν_1 是入射光频率, ν_2 和 ν_3 分别是辐射跃迁中的平均发射频率和电子跃迁频率, $\Delta P(\max)$ 和 $\Delta P(\infty)$ 分别对应于时间 $t = 0$ 和 $t = \infty$ 时测得的晶体的总极化改变, $K' \equiv \nu_2/\nu_3$, Q 是电子激发态的辐射量子效率, λ 是晶体的热释电系数。根据该模型和不同作者用不同激发光源在不同实验条件下,对厚度不同的 LiNbO₃:Cr³⁺ 晶体样品测得的总极化改变 ΔP 的实验结果,计算了该晶体中 Cr³⁺ 离子激发态的偶极矩改变 $\Delta\mu$ 。在实验误差范围内,由不同的实验数据算得的 $\Delta\mu$ 完全一致: $\Delta\mu$ 约为 3 德拜单位;在整个实验温度范围 (50—300K) 内, $\Delta\mu$ 几乎与温度无关。由于 $\Delta\mu = e(\bar{x}_1 - \bar{x}_0)$, 因而 $\Delta\mu$ 与温度无关就意味着,极性晶体中处于激发态和基态的电子的平均位置差几乎与温度无关。

四、生物体的热释电性研究

早在 1941 年,马丁(Martin)就在木材和毛发中观察到热释电现象。但是,这些效应非常微弱,加上当时对晶体热释电效应的研究尚未深入开展,因而那时不可能对生物体的热释电现象作进一步的实验研究。1966 年,兰格(Lang)第一次报道了关于动物骨、腱的热释电性的测量结果。此后,一些研究者相继在众多的动物(从两栖动物到哺乳动物)和植物(从水藻到树木)的组织中观察到了热释电现象^[13]。

尽管现有资料大多是定性的、比较零星的实验结果,但根据这些资料足以说明活体组织中存在着热释电效应。我们似乎可以这样说,热释电效应是在所有生物体中都普遍存在的基本特性。由于热释电效应和矢量电极化紧密相关,而且生物体也可能具有铁电长程有序特性,因而人们有理由相信,生物体的热释电效应可能对生命过程产生重大影响。近年来,由于生命科学的迅速发展和生物压电性与热释电性的发现与研究,一门处于生物学、医学与电介质物理学之间的边缘学科——生物电介质物理学的雏型正在形成^[14]。下面概括介绍生物热释电性研究的主要实验结果。

1. 动物组织中的热释电性

在恒应力下,牛的股骨、趾骨和蹄腱的热释电系数测量结果列于表 1。实验前,骨样品先去脂,后干燥,腱样品先脱水,后干燥。干燥后,所有样品的电阻均大于 $10^{14}\Omega$ 。由于热释电信号仅略高于测量系统的本底噪声,故表 1 中列出的误差范围较大。由表 1 可知,如同压电性一样,牛骨的热释电性也是由于蛋白质的作用,并非起因于骨中的矿物成分。

表 1 恒应力下牛骨和腱的热释电系数

材 料	测量温度区间 (°C)	热释电系数及其误差 ($\mu\text{C}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$)
趾骨	-35~55	0.0025±0.0018
去除矿物质后的 趾骨	-35~60	0.0038±0.0018
股骨	-25~60	0.0036±0.0021
蹄腱	-35~85	0.0041±0.0020

活生物体中也存在热释电效应。从活的昆虫(拉丁名为 *Periplanata americana*) 的腹部切下样品,剔除其内壁肌肉组织,然后在其两侧设置电极;或直接在活的昆虫胸上设置两个电极,制得“活体”样品,都测得了热释电电流响应。

2. 植物组织中的热释电性

实验上已发现相当多植物的细胞、组织和器官都存在热释电性。不过,多数结果是定性的。在植物热释电性的研究中,发现了许多非常有趣的现象。比如,许多植物组织具有

两个极性方向,其一平行于植物组织的纵向,其二垂直于植物组织的纵向,即垂直于其表皮。又如,小麦和黑麦等谷类的冬季品种和春季品种的热释电系数与温度的关系大不相同,冬季品种的热释电系数在 0℃ 或低于 0℃ 处出现峰值,而春季品种的热释电系数只随温度的升高而单调地增加。

植物体的热释电效应的起源尚不清楚,也许与蜡状物和类脂化合物的沉积有关,纤维素也可能具有极性(即热释电性)的点群。

3. 感觉器官中的热释电性

有的研究者认为,在各种感觉器官中,热释电效应可能在生理上具有重要的作用。作出这种推测的依据是,热释电体对于矩形脉冲的热释电响应与感觉器官在受到刺激后的生理作用之间存在某种类似性。热释电电流正比于温度改变率 dT/dt ,生理响应也与温度的改变率线性相关,对猫的光感器官的研究支持了这一推测。

对生物体的热释电效应的研究表明,热释电性以及与之有关的自发极化是所有生物材料都具有的重要特性;极化在生物体内的平衡可能是生命物质的新的、重要的生理机制。目前所进行的探索主要在于弄清有关现象的本质,尚有许多问题等待解决,譬如不同生物材料的热释电效应的起源如何,生物材料的热释电性与其驻极体特性有无联系,不同生物材料间热释电性的细微差别与其生理特性的不同是否有某种直接的因果关系,等等。显然,这些问题的解决对生物电介质物理学,甚至对生命科学的

发展都将起一定的作用。

以上简单介绍了近年来热释电效应在物理学基础研究中应用的四个方面。显然,有关应用决不仅限于此。其它应用,诸如计算铁电晶体的居里常数^[15],观察铁电晶体的电畴结构^[16],测量极性晶体的热扩散率^[17],确定高分子聚合物的空间电荷分布^[18]等等不在此一一介绍,有兴趣的读者请参阅有关文献。

参 考 文 献

- [1] S. B. Lang, Sourcebook of Pyroelectricity, Gordon and Breach Science Publishers Ltd., London, (1974).
- [2] 肖定全,压电学(上册),孙慷,张福学主编,国防工业出版社,(1984),329—368.
- [3] 肖定全,压电电应用,张福学主编,国防工业出版社,(1986),第二十二章.
- [4] S. B. Lang, Literature Guides to Pyroelectricity, Appears in *Ferroelectrics at Regular Intervals*.
- [5] H. Kiess and R. Clarke, *Phys. Stat. Sol. (A)*, **49** (1978), 133.
- [6] D. Q. Xiao, D. J. Ando and D. Bloor, *Chem. Phys. Lett.*, **90**(1982), 247.
- [7] M. Topic and A. Mogus, *Ferroelectrics*, **34** (1981), 61.
- [8] 王永令,冯锡祺,林盛卫,红外研究, **1**(1982),9.
- [9] S. C. Abrahams, *Mat. Res. Bull.*, **13**(1978), 1253.
- [10] M. E. Lines and A. M. Glass, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Oxford University Press, (1977), 448.
- [11] 肖定全,物理学报, **34**(1985),1494.
- [12] A. M. Glass and D. H. Auston, *Opt. Commun.*, **5**(1972), 45.
- [13] S. B. Lang, *Ferroelectrics*, **34**(1981), 3.
- [14] 甄炳炼,陈志雄,物理, **14**(1985),711.
- [15] S. T. Liu and J. D. Zook, *Ferroelectrics* **7**(1974), 171.
- [16] S. Ungar et al., *Ferroelectrics*, **33**(1981), 43.
- [17] T. J. Negram, *Ferroelectrics*, **34**(1981), 31.
- [18] S. B. Lang and D. K. Das-Gupta, *Ferroelectrics*, **60**(1984), 23.

1986 年第 10 期《物理》内容预告

半导体中的非线性光学(王成礼)。层状过渡金属二硫化化合物的物理特性(何杏君)。聚对苯二甲酸乙二醇表面等离子体改性(洪明苑等)。光电接收器件专集(II):光电倍增管(金圣经);光子计数用的光电倍增管(朱印康);光电倍增管使用须知(史久德);高温光电倍增管(陈兴焱);光电倍增管固有脉冲幅度分辨率的测量(文浩古);通道电子倍增器(张多明);分立式电子倍增器(单以震);GDB-223 型端窗式超小型光电倍

物理

增管(章荷英);测定普朗克常数的光电管(周荣楣);KAT, KLT 系列热释电探测器(张毓荣);激光测量用锥腔型辐射探测器(王树铎);紫外至远红外宽波段辐射测试仪(王树铎)。遥感物理讲座第三讲:可见至红外的遥感器(吕斯骅)。数字图象处理技术讲座第二讲:图象恢复(刘政凯)。关于中译“物理学”名称的由来。

(杨玉)