

总之,从很多生物中发现了磁性纳米颗粒的存在.虽然这些磁性颗粒的形状、大小不太一致,但是所有这些磁性颗粒均处于单畴颗粒的范围,也就是在 20—100nm 范围内.

随着生物体中磁性纳米颗粒的发现,又给人类带来很多的研究课题:这些磁性纳米颗粒与神经系统之间的联系究竟是怎样的?作为一个“磁接受器”系统,它的工作机理是什么?磁性颗粒的生物功能除通过外磁场信息确定航向,还会有取食、记忆以及其他功能吗?这一切都期待更深入的研究与发现.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] 李国栋.磁的世界.长沙:湖南教育出版社,1995[ LI Guo Dong. The world of magnet. Changsha: Hunan Educational Press. 1995(in Chinese) ]
- [ 2 ] Kirschvink J L *et al.* Biosystems, 1981, 13:181—201
- [ 3 ] Webb J. Westbrook P, De Jong E W eds. Biomineralization and biological metal accumulation. Dordrecht: Reidel Publishing Company. 1983, 413—422
- [ 4 ] 范国昌等.科学通报,1996, 41:349—352 [ FAN Guo Chang *et al.* Chinese Science Bulletin, 1996, 41:349—352(in Chinese) ]
- [ 5 ] 刘信.微生物学通报,1991, 18:188—190 [ LIU Xin. Microbiology Bulletin, 1991, 18:188—190(in Chinese) ]
- [ 6 ] Hsu Chir Yuan, Li Chir Wei. Science, 1994, 265:95—96
- [ 7 ] Towe K M, Lowenstam H A. J. Ultrastructure Research, 1967, 17:1—13
- [ 8 ] 赵见高等.物理学报,1999, 48:973—976 [ ZHAO Jian Gao *et al.* Acta Physica Sinica, 1999, 48:973—976(in Chinese) ]
- [ 9 ] Kim Kyung Suk *et al.* J. Inorganic Biochemistry, 1986, 28:337—345
- [ 10 ] Robin Baker R. Science, 1980, 210:555—557
- [ 11 ] Kirschvink J L *et al.* Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1992, 89:7683—7687

## 兼有热释电性及内光电效应的压电陶瓷的探索\*

李 全 禄

(陕西师范大学陕西省物理研究所 西安 710062)

**摘 要** 讨论了热释电效应与热电效应、外光电效应与内光电效应的基本概念,对兼有热释电性及内光电效应的压电陶瓷进行了研究;对用该压电陶瓷本身制成的陶瓷变压器与太阳能电池的集成器件进行了设计和实验.同时,也指出了此种器件广阔的应用前景.

**关键词** 热释电性,内光电效应,压电陶瓷,陶瓷变压器,太阳能电池,集成器件

### AN INVESTIGATION INTO THE PYROELECTRICITY AND INTERNAL PHOTOEFFECT OF PIEZOELECTRIC CERAMICS

LI Quan Lu

(Shaanxi Institute of Physics, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062)

**Abstract** The basic concepts of the pyroelectric and thermoelectric effects, as well as the internal photoeffect and external photoeffect are discussed. An investigation into piezoelectric ceramics which exhibit both pyroelectricity and the internal photoeffect has been made. Various integrated devices containing ceramic transformers and solar cells have been fabricated with this piezoelectric ceramic. The broad application prospects of these devices are pointed out.

**Key words** pyroelectricity, internal photoeffect, piezoelectric ceramic, ceramic transformer, solar cell, integrated device

\* 陕西省自然科学基金、陕西省教委专项科学研究基金资助项目  
1999-06-10 收到初稿,1999-11-08 修回

## 1 引言

随着现代电子学、光电技术及太阳能利用等的发展,对于多功能(如:电、声、光、热等的交叉耦合应用)的功能材料及器件提出了迫切的要求。兼有热释电性及内光电性的压电陶瓷的探索工作适应了这种需要。本工作从基础理论研究着手进行新型材料的研制及新型器件的设计与实验,并取得了良好的进展。

## 2 基本概念

### 2.1 热电效应

通常所说的热电效应(thermo-electric effect),亦即佩尔捷效应(Peltier effect)有两种情况:(1)在两种不同的金属材料之间:将两根不同的金属导线分别连接起来,一端加热,一端冷却,那么在导线中将产生电流。当电流流过两根不同导线的两个接头时,则一个接头放热,另一个接头吸热。另外,在一段均匀的导线上,只要温度差存在,也会有电动势发生。这些就是金属的热电效应。(2)在两种不同的半导体材料之间:半导体受热时,由于热激发载流子增多,使其导电能力增大,电阻下降。如果两种不同的半导体两端相互连接成回路,当回路两端保持温度不同,在回路中就会产生一个电动势。这种情况称为半导体的热电效应。半导体热敏电阻、半导体温差发电器及半导体致冷器等就是利用这种原理制成的。

### 2.2 热释电效应

在某些非对称材料(压电单晶或压电高聚物)中,一些材料呈现自发极化。由于这种自发极化强度的作用,材料表面从空气中吸附离子电荷。材料的自发极化强度被吸附的表面电荷所屏蔽,它们并不显出外电场。当材料受到加热或光辐射后,材料本身温度发生变化。一方面由于热膨胀的原因,材料的自发极化会发生变化,原来吸附在表面的离子电荷会被脱附,一部分自发极化强度因不能被表面电荷完全屏蔽而显示出它的作用;另一方面,由于材料本身温度的变化,这些材料非对称中心的偶极矩也会发生变化。因为材料表面产生的电荷分布是比较稳定的,它们对偶极矩的突然变化会迅速发生响应。这种由杂散电荷和极化引起的表面电荷互相不能抵消,从而产生一个明显的外电场。这种现象被称为热释电效应(pyroelectric effect)。

### 2.3 光电效应

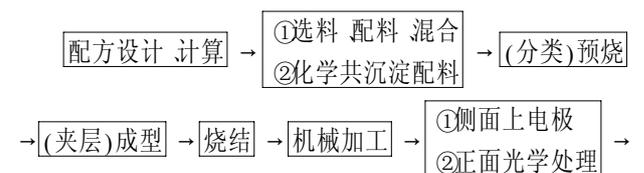
物质受到光照射而发生某些电学特性的变化,这种现象称为光电效应(photoelectric effect)。它又分为光电导效应(photoconductive effect)、光生伏特效应(photovoltaic effect)和光电子发射效应(photoemissive effect)三种情况。前两种发生在物质内部,统称为内光电效应(internal photoeffect);后一种发生在物体表面,被称为外光电效应(external photoeffect)。内光电效应多发生于半导体内。光生伏特效应指的是,当物质受到光照射时,在两种材料的界面上产生电动势的效应。光电池就是利用光生伏特效应制成的。本工作研制的一种新型压电半导体材料同时具有内光电效应。

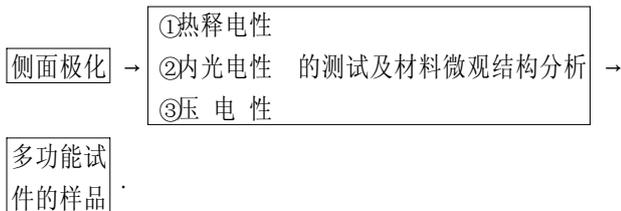
## 3 兼有热释电性及内光电效应的压电陶瓷的探索

研究兼有热释电性及内光电效应的压电陶瓷<sup>[1,2]</sup>,在相关领域内建立和完善材料的制备、性能分析及基础实验,可以为未来多功能集成器件(多功能块),特别是太阳能利用的集成器件<sup>[3]</sup>的研究与开发提供理论和科学依据及基础实验的技术数据。本世纪90年代中期,在国外虽有通过两种性能结合的器件的研究,但多功能集成器件的研究并不多,其主要原因是多功能材料并没解决好,因为他们选择的材料大多是半导体,而且是限于单晶材料,工艺上采用的是薄膜工艺,因而很难实现在较大范围内调整材料的组成以实现材料的合成与改性,进而体现出其多功能的实用性。本工作采用的是块材和薄膜工艺,制成的是多功能压电陶瓷,可以通过变更成分在较大范围内调整材料的性能,发挥其强的体效应及体积能量密度,以适应多功能器件的需要。

### 3.1 材料的制备

本工作在我们长期进行的系列压电陶瓷研制与开发的基础上,在PZT系、PLZT系和 $Pb(Sn_{1/2}Sb_{1/2})TiZrO_3$ 系内选择合适的基础配方和掺杂改性物质,应用分子设计的理论和实践设计配方,采用干法和湿法配料,(夹层)成型、烧结等。其制备要点为





### 3.2 材料的性质

通过确定正确配方和合适的工艺措施可制成本工作所预期的兼有热释电性及内光电效应的压电陶瓷.这种压电陶瓷实质上是一种新型的压电半导体材料.不少相关的专业人员知道,某些PZT系压电陶瓷和改性的BaTiO<sub>3</sub>等,例如:PZT系、PLZT、Pb(Sn<sub>1/2</sub>Sb<sub>1/2</sub>)TiZrO<sub>3</sub>系、BaTiO<sub>3</sub>、PbTiO<sub>3</sub>、Sr<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、LiTaO<sub>3</sub>、NaBa<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>、KSr<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>、LiNbO<sub>3</sub>、KNbO<sub>3</sub>、KTa<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>等等,本身就具有强弱不同的热释电性和内光电性,只是未被进一步发掘而已.这些兼有热释电性及内光电性的压电陶瓷或压电单晶材料,有些已作为单功能的压电体、热释电体或光电元件被应用于实际.但它们的三种以上功能的交叉耦合应用实属创新.本工作研制并筛选出相关的物理参数、压电性能参数、内光电性和热释电性都相对比较强的有用材料.有关试样的物理性能和压电性能已按需要将多种参数测出;热释电性能参数因要与之制成的热释电探测器件的性能一起衡量,因而用本材料组分制成薄膜在有关热释电探测器上试用;内光电性的测量也需在外单位的光伏型探测器试用和测试;多功能压电陶瓷的一些主要的性能参数为:

(1)材料的居里温度  $T_c > 300\text{ }^\circ\text{C}$ ; (2)机械品质因数  $Q_m > 500$ ; (3)相对介电常数  $\epsilon_3/\epsilon_0 > 3000$ ; (4)压电应变常数  $d_{33} > 80\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$ ; (5)压电电压常数  $g_{33} > 33 \times 10^{-3}\text{V}\cdot\text{m}\cdot\text{N}^{-1}$ ; (6)平面机电耦合系数  $K_p = 0.52$ ; (7)横向机电耦合系数  $K_{31} = 0.35$ ; (8)纵向机电耦合系数  $K_{33} = 0.54$ ; (9)热释电系数  $p = 2.1 \times 10^{-8}\text{C}/\text{cm}^2\cdot\text{K}$ .这种材料可以被制成薄膜或块材,便于设计、加工制造各种规格的相关多功能器件.

## 4 陶瓷变压器与太阳电池的应用

### 4.1 压电陶瓷变压器

我们用本工作制备的多功能压电陶瓷制成陶瓷变压器,该陶瓷变压器的原理如图1所示,为横-纵向型陶瓷变压器<sup>[4]</sup>.图中左半部分为输入端,称为驱动部分;右半部分为输出端,称为发电部分(在本

工作中兼作太阳电池).把交流电压加到输入端,整个压电陶瓷就产生了长度方向上的电致伸缩(逆压电效应),由于电致伸缩所引起的机械谐振又使得发电部分两端出现符号相反的束缚电荷(正压电效应).机械谐振的结果,发电部分产生了振幅相当大的应变,因而束缚电荷的电量相当大.由于束缚电荷对空间电荷的吸引,在输出端可得到相当高的正弦波形电压,由陶瓷变压器的机电等效电路推算,可以得出变压器的空载升压比为

$$\frac{V_2}{V_1} \approx \frac{4}{\pi^2} \cdot Q_m K_{31} K_{33} \cdot \frac{L}{T},$$

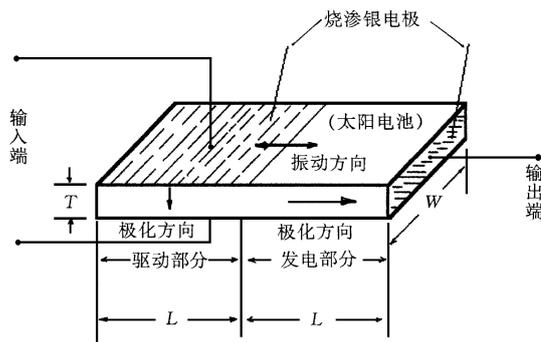


图1 横-纵向型陶瓷变压器原理图

式中  $V_1$  为陶瓷变压器的输入电压,  $V_2$  为陶瓷变压器的输出电压,  $Q_m$  为压电陶瓷材料的机械品质因数,  $K_{31}$  为压电陶瓷材料的横向机电耦合系数,  $K_{33}$  为压电陶瓷材料的纵向机电耦合系数,  $2L$  为压电陶瓷(变压器)的全长,  $T$  为压电陶瓷(变压器)的厚度.该变压器的具体几何尺寸在  $120\text{mm} \times 15\text{mm} \times 2\text{mm}$  的范围内确定后,变压器在半波谐振模式下,其输出端开路时交流输出的升压比  $\frac{V_2}{V_1} > 400$ .陶瓷变压器可用作阻抗和电压的变换,特别是对小电流的升压较为适宜.本工作用该变压器为来自太阳电池的小电流升压,在太阳电池温度达几十度 ( $< 60\text{ }^\circ\text{C}$ , 而远低于压电陶瓷居里点)的情况下,可以保证整个集成器件的工作正常进行.

### 4.2 变流器

变流器是把直流电变成交流电的装置.由于太阳电池等电池的直流电压太低(也因为本工作集成器件所用的太阳电池的面积不可能做得很大),直接输出应用的意义不大,需要用陶瓷变压器升压,故首先须用变流器把(太阳电池的)直流电变成交流电.该变流器充当了太阳电池和变压器之间、在陶瓷体之外附加的一个简单连接电路.它们之间的关系如图2所示.当阳光照射到太阳电池(即陶瓷变压器的未上电极的右半部分)时,其产生的光伏电压(直流)

将加到变流器的输入端,经变流器而输出交流电压到陶瓷变压器的输入端,经陶瓷变压器对交流电升压后,变压器输出端将输出供应用需要的交流电压。



图2 太阳电池、变流器和陶瓷变压器集成的原理示意图

#### 4.3 太阳电池

太阳电池基本上是(压电)半导体材料制成的一个大面积的PN结。本工作在制成的压电半导体(陶瓷)上,也就是陶瓷变压器的未上电极的右半部分,用光学处理的方法制成一个薄的PN结,当阳光照射到薄的N形层的表面时,在N形层中产生大量载流子(电子-空穴对),其中空穴扩散到耗尽层边界,被耗尽层中的电子扫入P区,而电子则留在N区。在太阳光的照射下,这一过程将继续进行,其结果在N区和P区之间产生一定的光生电压。若PN结两个电极短路,则N边积聚的电子通过金属导线流入P区,形成(光伏)电流,其原理如图3所示。其具体几何尺寸已在图3中标出。

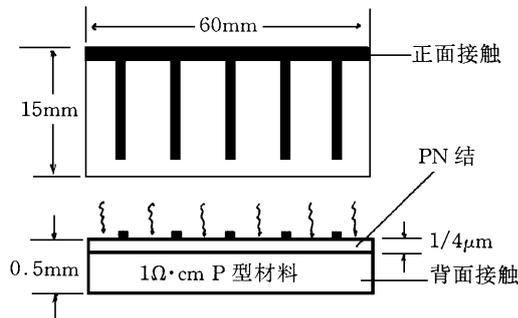


图3 太阳电池原理示意图

#### 4.4 集成器件的进展

本工作从材料的制备到试用,从独立元(器)件

(单个的陶瓷变压器、变流器、太阳电池等)到集成器件(如图2所示)的研制,都取得了良好的进展,得到了一些定性的结果,在此仅作一概括的报道。需要说明的是,集成器件的研制正在实验和改进之中,朝着未来的应用方面努力,有些重要问题还有待解决。

## 5 结语

兼有热释电性及内光电效应的压电陶瓷的探索工作进展较顺利,但集成器件的研制工作中有许多处尚需精密加工技术的应用,同时,也向材料研究提出了一些新的要求,如:要求压电陶瓷提高透光率等。作者相信,在某些难题被解决之后,该研究成果被应用的方面将会是:(1)太阳能利用技术,以解决无电源(包括没有可移动电源的)场合和民用电子设备、仪器的用电及变电的需要。(2)本研究材料将应用于热释电探测器(包括阵列探测器等)、光伏型探测器等。(3)为多功能压电陶瓷开拓了更为广阔的应用领域。

致谢 对哈尔滨-克罗拉太阳能电力公司技术部的胡汛同志答复有关技术咨询深表感谢。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Newnam R E *et al.* Journal of the American Ceramic Society, 1991, 74(3) :463
- [ 2 ] Narkiewicz J. Mech. Teor. Stosow( Poland), 1996, 34(2) : 62
- [ 3 ] Innone F, Noviello G, Sarno A. Solar Energy, 1998, 62(2) : 85
- [ 4 ] 伯福特 J C, 泰勒 G W 著, 黄丹妮, 赵伯瑜, 罗维根译. 极性介质及其应用. 北京: 科学出版社, 1988. 387 [ Burfoot J C, Taylor G W. HUANG Dan Ni, ZHAO Bo Yu, LUO Wei Gen trans. Polar Dielectrics and Their Applications. Beijing: Science Press, 1988. 387(in Chinese) ]

## 封 面 说 明

激光分子束外延是90年代才出现的一种新型高精密切膜技术,它集中了普通脉冲激光淀积(PLD)和传统分子束外延(MBE)的主要优点,尤其适用于原子尺度控制外延生长高熔点、多元素和复杂层状结构的薄膜和超晶格材料。我国是世界上继日、美之后第三个拥有这种设备和技术的国家。中国科学院物理研究所利用我国第一台激光分子束外延设备,已成功地制备出原子尺度控制的钙钛矿结构氧化物薄膜10多种。在外延生长过程中,能观测到上千周期的反射式高能电子衍射仪(RHEED)强度振荡,薄膜和超晶格表面与界面的均方根粗糙度达到1—2 Å,是目前国内外最高指标。

(中国科学院物理所 吕惠宾)