

热释电效应及其应用

邵式平 编著

兵器工业出版社

(京)新登字 0

图书在版编目(CIP)数据

热释电效应及其应用/邵式平编著. —北京:兵器工业出版社, 1994. 12

ISBN 7-80038-816-6

I. 热… II. 邵… III. 热电效应-热能器件 IV. ①TN55 1.2
②TN37

中国版本图书馆 CIP 数据核字(94)第 08017 号

兵器工业出版社
(北京) 各地新华书店
兵器工业出版社

开本: 787×1092 32 印张: 195.16 千字

1994 年 12 月第 1 版 1994 年 12 月第 1 次印刷

印数: 1—1000 定价: 9.80 元

内 容 简 介

本书系统地介绍自然界普遍存在的热释电效应及其在工业、农业和国防等领域的应用。全书共分六章,基本上按照材料、器件和应用的前后顺序来叙述,包括热释电效应基本概念、材料制备和性能测试、探测器制备和性能表征、利用热释电探测器制作的各种仪器的实用例子,如非接触测温、入侵报警、火焰报警、有害气体检测、激光检测与激光功率计、火车热轴监测等,较详细地介绍了正在迅速开发的室温工作热成像技术及其应用。

本书注重实用,尽量提供具体制作实例,如光学设计、实用电路等,希望能对红外技术的推广应用有所促进。本书可供固体物理、材料科学、红外技术等专业的科研、生产和应用的科技人员,以及有志于把红外技术用于各自专业的读者参考。

前 言

热释电效应是自然界普遍存在的一种物理现象。早在2300年以前就有人观察到某些矿物具有热释电现象。具有自发极化的物体，当它的温度发生变化时会产生过剩的表面热释电电荷。这种热释电效应与熟知的温差电效应（有时也称热电效应）不同。温差电效应是由于电偶两端的温度不同引起电动势，而热释电效应是由于某些电介质的自发极化随温度变化产生的。热释电效应只对温度的变化率有响应。使物体温度发生变化的热交换方式有传导、对流和辐射，但经常使用的是辐射加热方式使热释电材料升温，所以热释电效应的主要应用是制作红外探测器，又称辐射传感器。这类探测器是以光—热—电转换方式来检测电磁辐射，所以是一种热敏感型器件。本书除介绍热释电材料的光学、电学性能以外，还涉及到材料的热学性能，如比热容和热扩散率等。

在各种热释电材料中，常用的是铁电晶体和铁电陶瓷，最近又开发出多种铁电薄膜材料以及有机极性薄膜材料。薄膜材料的制备工艺已有很大发展。所以书中对铁电晶体的基本概念、性能和制备工艺也作了相应的叙述。本书共分六章。第一章介绍热释电效应定义和简史；第二章为热释电性和铁电材料的制备；第三章为评价热释电材料性能的标准和测试方法；第四章为热释电红外探测器的制备及性能测试方法；第五章为热释电热成像器件，包括热释电摄像管和热释电列阵；第六章为热释电红外探测器的应用以及热释电效应在科学研究中的应用。书末附有常用热释电材料的性能参数和国内外热释电红外探测器（产品）性能。各章末附有与热释电效应

研究有关的参考文献，以供读者进一步了解这一领域研究工作的近况。

本书注重实用，尽量提供具体的制作工艺、光学设计和实际电路，目的在于除了使读者熟悉热释电效应基本知识以外，能把红外技术推广应用在国民经济的各种领域，使有志于把红外技术用于本行业的读者能得到启发和帮助。而热释电红外探测器由于具有宽光谱和室温工作的特点，是红外技术推广应用中首选的电磁辐射传感器。

作为新兴的热释电焦平面列阵，以及以它为基础的室温工作的热成像技术，已经在军用领域初试身手，以后必将在发电、输电、化工、建材、节能、农业以及污染控制等领域得到广泛的应用，发展成为新型产业。室温工作的热象仪可能是热成像技术中的“黑马”。本书在简单介绍热释电列阵的研制情况之后，给出了一系列可能的应用领域

本书是作者在昆明物理研究所第四研究室长期从事热释电材料、器件和应用的研究工作基础上编写的，但全部资料来自国内外公开发表的有关这一领域的报道。

作者对兵器工业昆明物理研究所领导、第三研究室和情报资料室，以及参加评审的专家在本书写作过程中的支持和帮助表示衷心感谢。

由于作者学术水平有限，加上时间较紧，书中错误或不当之处敬请读者指正。

作者

1993. 6

目 录

第一章 热释电效应定义和发展简史	(1)
§ 1.1 热释电效应定义	(1)
§ 1.2 发展简史	(2)
参考资料	(7)
第二章 铁电晶体和热释电性	(9)
§ 2.1 铁电晶体的基本概念	(9)
2.1.1 铁电晶体的验证	(9)
2.1.2 热释电状态方程	(13)
2.1.3 结构相变和软模	(22)
2.1.4 激发态极化效应	(23)
§ 2.2 材料的制备和性能	(27)
2.2.1 硫酸三甘肽	(28)
2.2.2 钽酸锂	(37)
2.2.3 铌酸锶钡	(46)
2.2.4 钛锆酸铅陶瓷	(51)
2.2.5 铁电薄膜	(54)
2.2.6 高分子聚合物	(60)
2.2.7 复合材料	(63)
2.2.8 后制备工艺	(67)
§ 2.3 非常规铁电体	(70)
§ 2.4 生物体的热释电性	(76)
参考资料	(79)
第三章 材料优值和参数测量	(83)
§ 3.1 材料优值	(83)

§ 3.2 性能参数测量.....	(85)
3.2.1 电滞回线.....	(86)
3.2.2 介电常数和介电损耗.....	(87)
3.2.3 自发极化强度.....	(90)
3.2.4 电畴观察.....	(92)
3.2.5 热释电系数.....	(95)
3.2.6 比热容	(103)
3.2.7 热释电优值直接测量	(104)
参考资料.....	(106)
第四章 热释电探测器	(108)
§ 4.1 探测原理	(109)
§ 4.2 理想热释电探测器	(111)
§ 4.3 实际的热释电探测器	(116)
§ 4.4 探测器制备工艺	(123)
§ 4.5 前置放大器	(129)
§ 4.6 铁电场效应器件	(133)
§ 4.7 探测器性能参数测量	(146)
4.7.1 响应率	(148)
4.7.2 响应时间常数	(160)
4.7.3 噪声	(163)
4.7.4 噪声等效功率(NEP)	(164)
4.7.5 探测率 D^*	(164)
4.7.6 光谱响应	(165)
参考资料.....	(166)
第五章 热释电成像器件	(169)
§ 5.1 热释电摄像管	(169)
§ 5.2 用于热成像的多元列阵	(179)

5.2.1 热释电探测器列阵	(182)
5.2.2 电荷耦合器件(CCD)	(188)
5.2.3 混合型热释电/CCD	(196)
§ 5.3 热释电列阵红外成象	(203)
参考资料.....	(207)
第六章 热释电探测器的应用.....	(209)
§ 6.1 非接触测温	(210)
§ 6.2 火车热轴检测	(216)
§ 6.3 入侵报警	(218)
§ 6.4 主动式红外光电开关	(229)
§ 6.5 火焰探测	(233)
§ 6.6 二氧化碳检测器	(235)
§ 6.7 电学定标热释电功率计	(242)
§ 6.8 激光检测	(244)
§ 6.9 光热释电谱仪	(246)
§ 6.10 红外无损检测.....	(248)
§ 6.11 热释电体发电.....	(254)
§ 6.12 其它应用.....	(261)
参考资料.....	(264)
附录一 常用热释电材料性能.....	(267)
附录二 国内外热释电红外探测器(产品)性能.....	(269)

第一章 热释电效应定义和发展简史

§ 1.1 热释电效应定义

晶体的 32 种对称类型中有 21 种晶类没有对称中心,而在具有压电性的 20 种没有对称中心的晶类中,有 10 种晶类具有热释电效应。这类晶体存在着固有的自发电极化。当晶体的温度发生变化时,晶体的自发极化强度也随之改变,与极化强度方向垂直的晶体表面就会产生热释电电荷。但是,通常情况下这类晶体并不显出外电场,因为若这种材料是导体,那么它的自由电荷分布将与内电矩相抵消;如果这种材料是绝缘体,则杂散电荷被吸引而趋附在表面,直到与极化引起的表面电荷相抵消。当晶体的温度变化比较快,内部的或外界的电荷载不及补偿热释电电荷,这时会显出外电场。这种晶体随温度变化而产生电荷的现象称为热释电效应(pyroelectric effect)。如果整个晶体的温度变化是均匀的,也就是说晶体内部不存在温度梯度,那么可以用热释电系数 p 来描述热释电效应,即

$$p = \frac{dP_s}{dT} \quad (1-1)$$

式中 P_s 为晶体的自发极化强度, T 为晶体的温度。温度变化产生的热释电电流为

$$I = A p \frac{dT}{dt} \quad (1-2)$$

式中 A 为晶体的垂直于极化轴的电极面积, dT/dt 为晶体的温度随时间的变化率。当电极与外电路连接后即可检测到热释电电流。

§ 1.2 发展简史

早在公元前 315 年,古希腊学者在《论石头》一书曾有这样的叙述^[1]:电气石不仅能吸引麦秸屑和小木片,而且也能吸引铜或铁的薄片。这可能是有关热释电现象的最早记录。

在追述热释电效应的发现和发展的过程中,作为热释电效应的载体——热释电材料是极为重要的,而具有优异热释电性能并已获得应用的热释电材料中,大部分是铁电体,所以在论述热释电效应及其应用时,还必须同时介绍铁电材料研究的进展情况。

铁电晶体是一类能在一定温度范围内,电偶极子自发定向排列(自发极化)的材料,并且可以随着外加电场方向的反向而使其极化强度发生反转。电偶极子之间的互相作用,导致极化强度 P 和外加电场强度 E 之间存在着滞后现象,形成电滞回线。这种电滞回线和铁磁体的磁滞回线相似,所以称这类极性介电材料为铁电体。从已知的近千种铁电材料来看,只有几十种材料中含有铁元素。在这些铁电材料中,可以用外电场使其反向的自发极化强度的数值,可从钽酸锂(LiTaO_3)的 $5.0 \times 10^5 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 到非常规铁电体钼酸钆 $[\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3]$ 的 $1.7 \times 10^3 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 。从晶体结构可以说明,没有对称中心是铁电晶体的必要条件。同时,对大多数铁电体来说,当晶体的温度低于居里(Curie)温度 T_c 时,铁电晶体必然具有压电性和热释电性。

1920 年首次发现酒石酸钾钠(分子式为 $\text{NaKC}_4\text{H}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)晶体的极化强度方向可以用外加电场使其反转^[2]。这种晶体于 1672 年被住在法国小城罗息(Rochelle)的一个名叫息格涅特(Seignette)的药剂师最先制得的,所以这种晶体也称为罗息盐。在前苏联,有时把铁电晶体也称为息格涅特体。最初人们认为铁电性是自然界中的罕见现象,同时由于最初发现的几种铁电体的晶体结构相当复杂,所以并没有引起人们的注意,直到 1935 年到 1938 年间,发现了磷酸二氢钾(KH_2PO_4)和磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{K}_2\text{PO}_4$)的铁电性,特别是 1945 年前后,前苏联学者发现了钙钛矿型晶体结构的钛酸钡(BaTiO_3)的铁电性以后,才极大地推动了晶体的铁电性的实验和理论研究。

在铁电材料的应用研究方面,虽然直接利用电滞回线性能作为计算机中的记忆元件的探索还在深入,但铁电体与半导体的集成器件的研究已取得很大进展^[3],利用铁电体的压电性、光学非线性和热释电性的器件已广泛应用于国民经济和国防建设的很多领域。

利用热释电效应作为探测电磁辐射的原理,最初是 1938 年由泰(Ta)提出来的^[4]。他在《辐射对热释电晶体的作用》一文中,建议用小块电气石晶体[化学式为 $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Mg} \cdot \text{Fe})_3\text{B}_3\text{Al}_6\text{Si}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{31}$]制作红外探测器。四年后,沙文(Sivian)在他的专利《能量转换器件》中提出用热释电探测器检测经调制的红外辐射。1950 年,劳珊梯(Rossetti)用硫酸锂和酒石酸钾制成了热释电红外探测器(以下简称热释电探测器)。1956 年,奇诺韦思(Chynoweth)^[5]用动态方法测量了钛酸钡的热学和电学性能,指出热释电晶体只对温度的变化率有响应,从而揭示了把热释电效应应用于探测快速变化的红外

辐射的可能途径,促进了热释电红外探测器的深入研究。1962年,库柏(Cooper)^[6]系统地分析了热释电红外探测器的最小可探测功率,用集总参数模式导出了电压响应率的表达式。1967年,用硫酸三甘肽[分子式为 $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$,又称为三甘氨酸硫酸盐]晶体制作的热释电探测器的性能达到一个新的水平^[7],推动了热释电探测器实用化的研究进程。

一项实用性很强的研究工作的进展,总是伴随着这一学科的基础性研究工作的深入,铁电晶体的热释电性研究也是一样。铁电晶体的基础性研究成果,诸如铁电晶体的唯象理论和结构相变的软模理论,不但丰富了固体物理领域中有关理论的内容,而且直接有助于晶体热释电性能的提高,并且提出了探索更有希望的新型热释电材料的可能途径。

铁电晶体的唯象理论主要是用可能得到的少量性能参数来解释观察到的宏观物理现象,了解各种现象之间的互相关系。因为电偶极子和晶格之间的互相作用比磁偶极子和晶格之间的作用强得多,所以在铁电晶体的研究中,唯象理论具有相当重要的意义。

铁电晶体的唯象理论是从罗息盐的缪勒(Muller)理论和钛酸钡的德文希尔(Devonshire)理论发展起来的,并由德文希尔作了总结^[8]。从铁电晶体的唯象理论可以推导出晶体的热释电系数和介电常数的表示式,作为评估材料热释电性能优劣的热释电材料优值 $p/(\epsilon \cdot \tan\delta)$ 。式中 ϵ 是晶体的相对介电常数, $\tan\delta$ 是介电损耗角正切。因此可以从唯象理论得到提高其数值的启示。现在已采用的有下面三种方法:第一种方法是运用最佳的切割方向制备晶体样品,使其热释电优值达到较大值,因为 p 和 ϵ 都是随晶体轴向而变化(虽然这种方法

得到的改善是有限的);第二种方法是利用有些铁电晶体具有一种以上的铁电相,不同铁电相之间的相变区附近有较大的热释电系数,而介电常数变化不大,虽然会出现较大的介电损耗,但总的说来可以得到较大的热释电优值;第三种改进措施是采用非常规铁电体作为热释电材料。

从铁电晶体的唯象理论出发可以得到,对于不同温度下的同一种铁电体以及同一温度下的不同种类的铁电体,它们的热释电系数和介电常数的比值不会超过某一定值,也就是说,热释电优值 $p/(\epsilon \cdot \tan\delta)$ 中 p 和 ϵ 的比值有一极限^[9]。要改善材料的热释电性能,只有从降低晶体的介电损耗着手。基于这一理论,提出了在非常规(improper)铁电体中寻找性能更好的热释电材料的设想^[10]。现在已经发现并做过初步研究的非常规铁电体有稀土钼酸盐、丙酸盐和硼酸盐等。这类非常规铁电体的主要特点是,在它们的铁电相到顺电相的相变温度附近区域,其介电常数随温度的变化规律并不遵从居里-外斯(Curie-Weiss)定律,也就是说,介电常数变化不大而且数值较小,而对于常规铁电体来说,在相变温度附近介电常数变得很大。所以在相变区附近,非常规铁电体可以得到较大的热释电优值。但要把非常规铁电材料制成实用的红外探测器,还需要进一步解决很多实际问题。

在为数众多的铁电晶体以及其他的极性材料中,只有一百多种材料测量过热释电系数。数值最大的钛酸钡,热释电系数为 $1.7\mu\text{C}/(\text{cm}^2 \cdot \text{K})$,最小的是一些动物的骨骼,数值为 $0.2 \times 10^{-6}\mu\text{C}/(\text{cm}^2 \cdot \text{K})$ 。由于钛酸钡的介电常数大,所以并不是最好的热释电材料。热释电优值最大的是硫酸三甘肽,已广泛应用于非接触测温 and 红外分光光度计中,作为光电传感器。目前最常用的热释电材料是钽酸锂和钛酸锆酸铅陶瓷。钽

酸锂从高温溶体中生长,钛酸锆酸铅是用高温热压陶瓷工艺制得的,所以这两种材料性能稳定,特别适用于制作多元红外探测器列阵。用这两种材料制成的单元和多元红外探测器,用在入侵报警、火车热轴检测、激光监控和焦平面探测器热象仪等方面,都取得了很好的效果。

在研制多元热释电探测器时,采用热释电薄膜材料有很多优点,可用多种热释电薄膜制备工艺制成大面积、性能均匀的材料,这样可以减少制作探测器的工艺步骤。另外,从热释电探测器的理论分析表明,器件的厚度减薄到微米数量级,才能使热敏探测器达到理论极限水平。把块状材料减薄到微米数量级,在工艺上有一定困难,所以制备热释电薄膜材料已成为热释电探测器的发展趋向。

最近几年来,热释电薄膜材料的研究取得了很大进展,所采用的工艺除了真空镀膜和射频溅射外,还有金属有机化合物气相沉积(MOCVD)、溶胶凝胶法(Sol-gel)、化学气相沉积(CVD)和LB(Langmuir-Blodgett)技术等^[11]。在适当的基片上生长单晶、陶瓷或高分子聚合物等热释电材料,经过一系列工艺处理后,就能制成热释电薄膜。采用LB技术制成的朗缪尔(Langmuir)膜也具有热释电性。这种薄膜是朗缪尔和勃劳吉特(Blodgett)于本世纪30年代研制成功的一种有机高分子薄膜。通过控制薄膜的沉积条件以及转移到基片上的方法,可以形成各种结构的定向排列朗缪尔膜。LB膜有希望用于对性能水平要求不高的热象仪^[2]。

最后,我们还想说明的是,不但无机晶体或高分子聚合物具有热释电性,就像上面已经提到过的,很多有机材料和生物体也具有热释电性^[13]。已经发现麦粒的表皮层和某些动物的骨骼也具有热释电性,虽然测得的热释电系数比最好的热释

电晶体小很多,但也可以说明热释电性是自然界普遍存在的物理现象。另外,用作农作物肥料的含氮、磷、钾的化合物,例如磷酸二氢钾和硫酸铵等在低温下都具有热释电性。热释电性在农作物的生长、发育方面是否起一定作用也是发人深思的。

参 考 资 料

- 1 Lang S B. Pyroelectricity: A 2300-year history. *Ferroelectrics*, 1974, 7(1~4):231~235
- 2 Lines M E and Glass A M. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford: Clarendon Press, 1977, 1~8
- 3 Dey S K and Zmleeg R. Integrated sol-gel PZT thin films on Pt, Si and GaAs for non-voltage memory application. *Ferroelectrics*, 1990, 108(1):37~46
- 4 Ta Y. Action of radiations on pyroelectric crystals. *Compt Rend*, 1938, 207: 1042
- 5 Chynoweth A G. Dynamic method for measuring the pyroelectric effect with special reference to barium titanate. *J Appl Phys*, 1956, 27(1):78
- 6 Cooper J. Minimum detectable power of a pyroelectric thermal receiver. *Rev Sci Instrum*, 1962, 33(1):467
- 7 Beerman H P. Pyroelectric infrared radiation detector. *Amer Ceram Soc Bull*, 1967, 46:737
- 8 Mitsui T, Tatsuzaki I and Nakamura E. *An introduction to the physics of ferroelectrics*. London: Gordon and Breach Science Publishers Ltd, 1976, 21
- 9 Zook J D and Liu S T. Use of effective field theory to predict relationships among ferroelectric parameters. *Ferroelectrics*, 1976, 11(1):371
- 10 Dvorak V. Improper ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 1974, 7(1):1~9
- 11 Colbrook R and Roberts R R. Physical mechanisms of pyroelectricity in L-B films. *Thin Solid Films*, 1989, 179:335~341
- 12 Roberts R R and Holcroft B. Thermal imaging using organic films. *Thin*

第二章 铁电晶体和热释电性

在介绍铁电晶体的热释电性之前,我们先要了解铁电晶体的基本概念和基本性能。这一章我们要介绍铁电晶体的唯象理论和结构相变的有关知识,晶体各种性能参数之间的关系。在讨论这些性能时,我们把晶体视为近理想的单晶材料,然后给出晶体材料、陶瓷材料和薄膜材料的基本制备方法和工艺,介绍了常用的热释电材料的性能参数的实验结果及有机生物体的热释电性的一些实验数据。这些材料有些是已经广泛应用的材料,有的是有希望用作红外探测器和热成像焦平面器件的材料。

§ 2.1 铁电晶体的基本概念

2.1.1 铁电晶体的验证^[1]

外加电场的方向反转时能使晶体的自发极化强度 P 的方向发生反转的热释电体称为铁电体。通常可以用下述实验方法来验证是不是铁电体。首先要确定晶体的各个晶轴的取向。常用的热释电晶体可以根据晶体的外形来确定晶体的轴向,也可以用 X 射线衍射或激光定向方法来确定取向,然后还要确定晶体的极化轴方向。从垂直于晶体的极化轴方向切下一块晶片,经磨抛后,在这一晶片的两个表面制作金属电极,做成平行板电容器形式,把这一晶体的电容器放在电滞电桥的一臂上进行电滞回线测试。图 2-1 表示最简单的电滞电

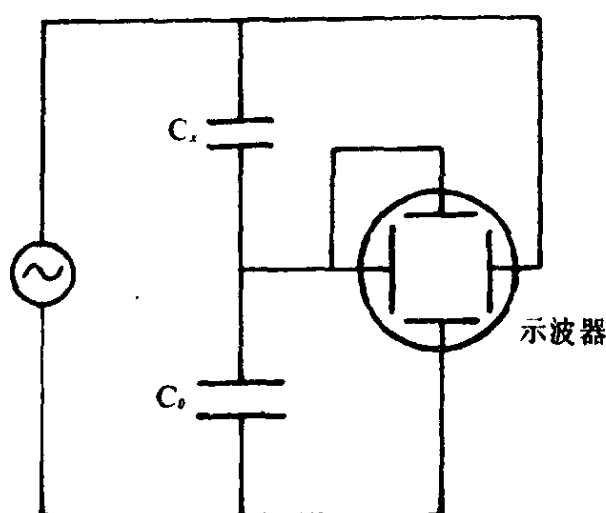


图 2-1 观察电滞回线的电滞电桥原理图

C_0 —参考电容器 C_x —待测晶体电容器

桥原理图。其中 C_x 是待测晶体电容器, C_0 是没有介电损耗的参考电容器。通常在电桥上加低频交流电压, 从图 2-1 可以证明, 在 C_x 和 C_0 上贮存的电荷量是相同的。如果这一贮存电荷为 Q , 那么电极 3 和 4 之间的电压应该是 Q/C_0 , 因此可以在示波器上观察到 Q/C_0 和加在晶体电容器上电压 V 之间的关系曲线。 Q 与 P 有关, 所以图 2-2 是极化强度与外加电场的关系曲线图。如果待测的晶体电容器用氯化钠或石英制成的, 可以观察到线性关系, 如图 2-2(a) 所示。这意味着晶体电容器贮存的电荷 Q 正比于 V , 而且它的介电常数不随外加电压而变化。图 2-2(b) 和 (c) 分别为线性有损耗和非线性无损耗电介质的极化强度与外电场之间的关系曲线。图 2-2(d) 为非线性有损耗电介质的曲线, 在电极接触不好的铁电晶体中可以看到这种曲线。把电极平面垂直于钛酸钡晶体 a 轴(极化轴)的电容器作为待测电容器时, 可以观察到如图 2-3 所示的铁