

# 真空变温热释电测量系统的搭建

丁雨可

2021 年 3 月 26 日

## 摘要

热释电效应是指因对称性的破缺引起的极化强度随时间改变而电荷移动的现象，有很广阔的应用前景。为测量出热释电效应的微小信号，本实验搭建了真空装置、变温装置及变温控制系统，最终效果为可在室温上下  $10^{\circ}\text{C}$  的范围内达到  $0.01^{\circ}\text{C}$  精度的温度控制程度，并可在此之上能够增加小于  $0.1^{\circ}\text{C}$  正弦微小温度波动变化。

## 1 课题的目的和意义

热释电效应为非中心对称晶体随温度变化产生极化电荷的现象，诱导的极化电荷可进一步产生净电流。热释电效应大小通过热释电系数进行表征，能精准探测体系的内禀对称性破缺以及铁电、压电等相变行为的发生，是材料对称性的重要表征参数之一。[1][7] 此外，热释电效应在红外传感器、温度传感器、X 射线发生器、安全报警器等方面也具有广泛的应用 [3][5]。近期，基于一些新机制的对称性破缺效应产生的热释电效应也开始引起领域内的关注，如今年英国 University of Warwick 大学研究团队报道的基于界面肖特基结的压电和热释电效应，比传统热释电材料在响应率和响应速度上具有更大优势。[6] 本课题旨在搭建适合测量热释电效应的真空变温装置，为未来测量需求作准备。

## 2 课题调查情况

### 2.1 热释电效应概述

热释电效应是指极化强度随温度改变而表现出电荷移动的现象。宏观来说温度的改变会使得材料两端出现电压和电流。热释电效应的强弱由热释电

系数  $p$  表征,

$$dD = pdT$$

其中  $D$  为电场通量密度 (电位移矢量),  $T$  为温度。产生热释电效应的原因主要来自于温度升高时, 材料内部极化电荷倾向于更加无序的排列, 使得材料表面电荷变得稀疏。在材料两侧的极板可感应出对应的电荷, 其数量也随着材料表面电荷数量的变化而变化。将两极板用导线连接便可观测到电荷移动的现象, 如图 1 所示。极化电荷分为材料固有的以及外电场引发的两种。对于固有极化电荷来说, 除铁电材料以外, 晶体的 32 种对称类型中有 21 种晶类没有对称中心, 其中具有压电性的 20 种晶类中, 有 10 种晶类存在固有的自发电极化, 因此可产生热释电效应。[1] 当没有外加电场, 晶体内部无温度梯度和塑性应力梯度时, 对于同一种晶体来说热释电效应的大小只取决于温度变化的快慢。测量得到电荷迁移信号的强弱还与垂直于极化电荷方向的表面积有关, 与平行于极化电荷方向的厚度无关。热释电电流的公式为

$$I = Ap \frac{dT}{dt}$$

式中  $A$  为晶体的垂直于极化轴的电极面积,  $\frac{dT}{dt}$  为晶体温度随时间的变化率。[3]

除此之外的一些其他原因也会引起温度改变使得出现电流的情况。主要有三种原因, 第一个原因是因热胀冷缩或测量装置搭建时引入的塑性应力梯度, 改变极化电荷的大小和方向, 产生压电效应。第二种原因在于晶体内部温度不均匀导致的极化电荷排列分布不规则。第三种原因是在存在外电场的情况下, 极化电荷的大小依赖于介电常数的大小。而介电常数的大小会随温度变化而变化, 对最终的热释电效应强烈程度亦有贡献。

若要获得较强的热释电效应, 可添加电场。除外加电场以外, 还可运用能带的弯曲或化学势能梯度创造自带的电场。这样除了本身因对称类型存在对称性破缺导致的晶体以及铁电材料以外, 具有良好对称性的晶体也可通过加电场的方法获得热释电效应。[7]

## 2.2 热释电效应测量方法概述

根据 Applied Physics Reviews 测量热释电的综述性文章对比各类测量方法后, [7] 最终选择搭建真空变温测量系统测量热释电效应。示意图如 2 所示, 将待测样品及变温装置放置在真空环境中, 以减少外界对温度测量及控制的干扰。变温装置采用将两块半导体制冷片叠加使用, 离样品较远的为控

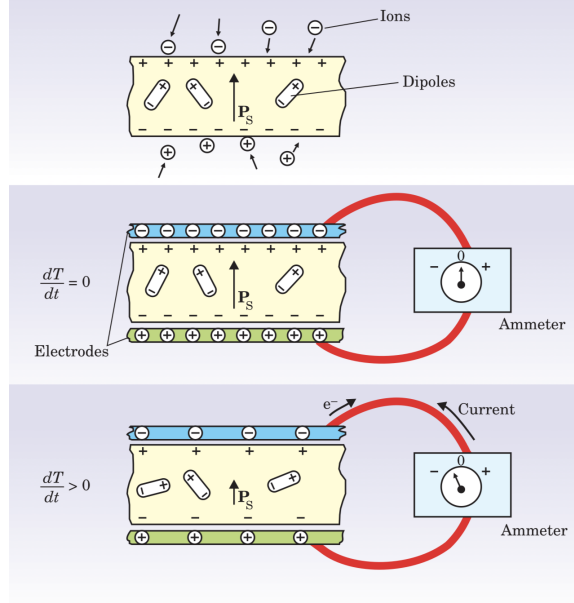


图 1: 热释电效应的主要原理示意图<sup>1</sup>

温制冷片，目的是为了人工决定样品所处温度。离样品较近的半导体制冷片是为了在基础温度之上增加正弦函数温度波动，以测量样品电流随温度变化的影响。

变温装置使用的算法为 PID 算法。计算式为

$$V_{out} = V_{in} * PID$$

即温控器的输出电压等于温控器的电源电压乘以 PID 算法的计算结果。温控器的电源电压为 12V。PID 为 Proportional（比例）、Integral（积分）、Differential（微分）的缩写，是应用最广泛、最简单的自动控制算法，主要是根据实际值与理想值的差值按照比例、积分和微分的函数关系进行运算，运算结果用来控制输出。具体函数关系为：

$$PID(t) = K_p(e(t) + \frac{1}{T_t} \int_0^t e(t) dt + T_D \frac{de(t)}{dt})$$

其中  $K_p$  为比例系数， $T_t$  为积分时间常数， $T_D$  为微分时间常数， $e(t)$  为实际值与理想值的差值，在本实验中即为实际温度与调节温度的差值。比例系数表征的是温度的调节力度，比例系数越大，差值对输出电压的改变影响越

<sup>1</sup>图片来自参考文献 [3]

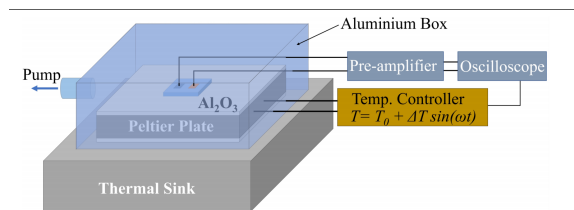


图 2: 真空变温系统示意图<sup>2</sup>

大。微分项类似于阻尼项，变化越剧烈时 PID 算法对其反向调制就越大。微分项的目的是使系统达到静态平衡。若微分项达到的静态平衡与理想要求的平衡有差距，减少静态情况下的误差由积分项负责。只有完全没有误差的时候 PID 输出数值才与时间无关。实际测量中的数据为离散值，需用离散化公式计算。[2]

### 2.3 热释电效应的应用

热释电系数是显示相变的非常敏感的指标，与介电常数一同可以区分不同的铁电材料，因此可应用于新材料的研发中。通过对热释电效应的运用还可制备高性能的红外传感器，废热收集器等等，具有极高的实用价值及意义。

## 3 课题的主要内容与基本思路

### 3.1 真空装置的搭建与导线的连接

真空装置如图 4 所示，主体采用 KF100 的真空等径直通管，内部直径为  $100mm$ ，用来放置待测样品以及半导体制冷片。上转接 KF25 的四通接头，内部直径为  $25mm$ 。四通接头下端接大直径直通管，上端接真空泵，左右端分别接有 12 个端口的真空连接器，为减少信号之间的相互干扰，左侧用来引出测量样品电流或电压的导线，右侧连接 TEC 温控器的各类导线。四通接头的上端连接了高真空挡板阀以及真空泵抽汽的端口。在对真空度要求不高的情况下可抽一次真空，将挡板阀关闭即可，不需一直运行真空泵。所有部件的连接处用真空链式卡箍固定。用真空泵抽真空可达到  $10^1 Pa$  量级的气压，进一步使用分子泵可达到  $10^{-3} Pa$  量级的气压。

<sup>1</sup> 图片来源自参考文献 [6]



图 3: 真空变温装置各零部  
件样品图

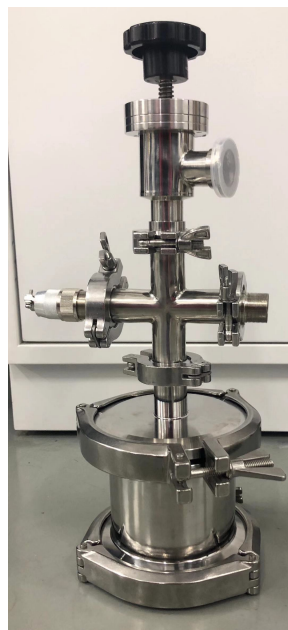


图 4: 真空变温装置实物图

右侧真空连接器有 12 个端口，从母头的焊接面来看端头布局如图 6 所示，对应关系如表 1。焊接时先剥去部分导线外绝缘层，露出线芯。用焊锡先快速浸润线芯，将线芯与端口贴合，在用焊锡包裹。最终用热缩管包裹做绝缘处理。为减少之后实验中拉扯导线可能造成的接触不良问题，用绝缘材料包裹住导线，并用连接器自带的卡箍卡住。这样导线连接处的受力会大幅减小。

为便于组装，从温度台到 TCM 温控器的电路中设置了三处接口。靠近温度台处需将腔内接口与温度样品台接口相接，从装置内到装置外采用真空连接器连接，TCM 温控器到真空连接器有接口各个分散接口与整合导线相接。接口采用 KF2510 的 3P 插头、直针座与端子，并用热熔胶固定导线与接口的连接处。

### 3.2 变温装置的搭建

变温装置建立在直径为 100mm 的真空挡板上，下层制冷片由电脑控制，为控温片，用来给样品基准温度，上层制冷片连接信号发生器。本实验连接的信号发生器为 KEITHLEY6221。接触面用硅脂大面积涂抹，起到导热与

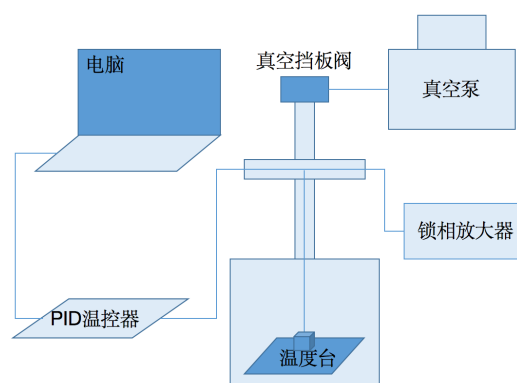


图 5: 装置总示意图

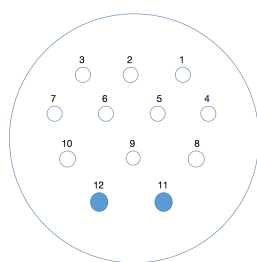


图 6: 从母头焊接面来看端头布局

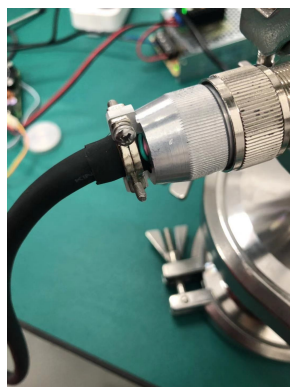


图 7: 真空连接器导线固定

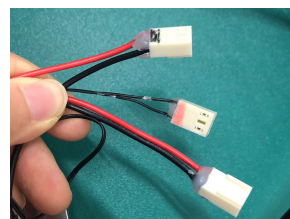


图 8: KF2510 接口

部分固定的作用，在四端点上低温清漆，起到固定的作用。样品需用同样的方法固定在制冷片表面，温度计的摆放位置尽可能靠近样品，用硅脂固定在表面。为防止剧烈运动造成的位移，最终用 PET 高温透明胶带加固。实物图由 9所示。

温度控制器选择 TCM 控制器，由图 10可看到端口与导线的对应关系。与电脑相连数据线起到了提供信息与更改参数的作用。温度计测得数据会由它输入电脑，电脑可以根据实际数据与设定数据计算各参数取值，再通过数据线传回 TEC 控制器，影响输出电压的大小。不同电压对应不同的半导体制冷片制冷制热力度，从而起到调节温度的作用。

表 1: 真空连接器编号及对应连接导线

编号	对应导线
1	半导体制冷控温片正极
2	半导体制冷控温片负极
3	半导体制冷波动温度生成片正极
4	半导体制冷波动温度生成片负极
5	温度计 11K 端口
6	温度计 com 端口



图 9: 变温装置实物图

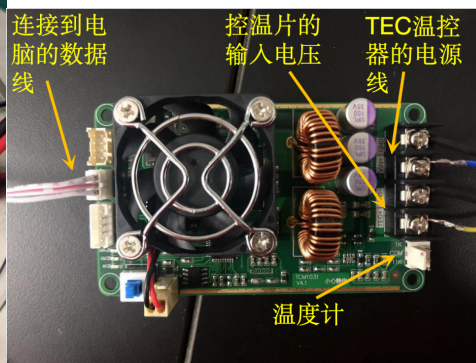


图 10: TCM 温控器实物图

半导体制冷片利用半导体材料的 Peltier 效应，当直流电通过由一块 N 型半导体材料和一块 P 型半导体材料联结成的热电偶时，在电偶的两端会分别吸收热量和放出热量，实现制冷的目的。通常半导体制冷片冷热端的温差可以达到  $40 \sim 65^{\circ}\text{C}$  之间。

由于 KEITHLEY6221 的导线为三铜轴线，而半导体接收导线为 BNC 线，所以需要将三铜轴线转换为双 BNC 线。一条 BNC 线与半导体接收导线相接，一条 BNC 线按上短接头，这样三铜轴线的正负极便与连接半导体制冷片 BNC 线的正负极同步了。

### 3.3 温度计及半导体测冷器件调节软件

本实验采用 TCM 温控器配套软件 EasyHost 和 EasyUI。EasyHost 的界面如图 11。将软件与 TCM 温控器匹配好后，点击“打开串口”。若连接灯变绿则表示电脑与温控器的连接没有问题，按下温控器上的按钮，输出灯

亮，此时电脑可向温控器输入信息，改变各参数。开始使用前为了安全起见需设置传感器开路保护、过压保护、过流保护和过温保护。以过压保护为例，图 12 中将过压保护开关打开，阈值调节参数为输出电压的最大值。

点击左侧树形层级菜单中的“温度设置”按钮，可观测到调节温度与实际温度。调节温度即为目标到达的温度。“温度选项”一栏有设定温度、温度限速、最高设定温度、最低设定温度、温度调节步进值和温度显示小数位数六个参数。最高、最低设定温度为可调节的温度范围，温度限速为温度变化的最快速度。设定温度是软件计算得在温度限速限制下的及时目标温度。

可通过“输出设置及状态”一栏观测输出的各参数，并设置是否输出、输出电压为正向、负向或是双向，还可设置最大输出电压。除此之外可及时读取输出参数，例如实际输出电压和实际输出电流。

“PID 设置”界面可调节 PID 算法相关参数，如图 13 所示。具体软件内部 PID 算法的实现方式、算法理论上需要的参数积分时间常数、微分时间常数等商家选择保密。根据用户手册，一般来说选择 PID 类型为 PID，在需要温控器自行使温度稳定在某一设定温度时 PID 公式为位置式，在需要加额外温度震荡，控温片需保持稳定电流输出时 PID 公式选择为最大正向电压或最大负向电压。正向与负向根据室温与目标温度的情况而定。当目标温度低于室温时，为最大负向电压。当目标温度高于室温时，为最大正向电压。参数中的比例参数、积分时间和微分时间是 PID 公式中用户可操作的参数。若需响应变快，振动变大，可增大比例系数，减小积分时间，减小微分时间。若需响应变慢，振动变小，可减小比例系数，增大积分时间，增大微分时间。根据经验，在实际温度与调节温度距离较远时，可设定比例系数  $0.6 \sim 0.8$ ，积分时间和微分时间为 25 左右。当实际温度与调节温度只相差  $1^{\circ}\text{C}$  以内时，减小比例系数到 0.2 左右，增加积分时间和微分时间到 75 左右。若实际温度关于调节温度上下振动，减小比例系数可以缩小振幅，增加积分和微分时间可以减小振动频率。

### 3.4 样品及电信号的测量

生成正弦温度变化后，还需放置样品以及探测电信号。将样品与制冷片之间形成良好热接触，将导线搭在样品上，用导电胶固定。后用锁相放大器观察电信号。



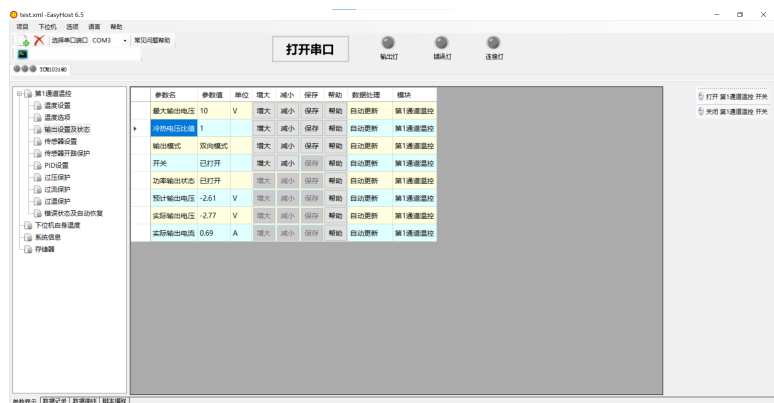


图 11: EasyHost 界面

	参数名	参数值	单位	增大	减小	保存	帮助	数据处理	模块
	过压保护开关	已打开		增大	减小	保存	帮助	自动更新	第1通道温控
	过压保护阈值调节	11	V	增大	减小	保存	帮助	自动更新	第1通道温控
	实际的过压保护阈值	4.87	V	增大	减小	保存	帮助	自动更新	第1通道温控
▶	过压保护结果	正常		增大	减小	保存	帮助	自动更新	第1通道温控

图 12: 过压保护界面

### 3.5 测量样品热释电效应流程

放置好样品后，将电源、TEC 温控器、真空装置连接好，用万用表测量验证导通情况。正常情况下制冷片的电阻量级为  $10^0$  到  $10^1\Omega$ ，温度计的电阻量级为  $10^3\Omega$ 。电路连接好后将装置内部抽真空。先打开真空挡板阀和前级泵，到装置内气压不再下降时，为获得进一步的真空度，可打开分子泵。

将 TEC 温控器与电脑连接，打开 EasyHost 软件，点击“打开串口”按钮，可检测装置内部实际温度。在“PID 设置”中的“PID 公式”一栏选择“位置式”。在该模式下软件会运用 PID 算法控制制冷片功率，使样品温度上升或下降至调节温度。

调节到设定温度后，记录稳定的输出电压及输出电流。假设室温恒定，则温度台及样品与外界产生稳定的温度差，其所需功率也是不会变的。将最大输出电压设置为记录的输出电压，并将“PID 公式”从“位置式”改为“最大正向/负向电压”。在这种模式下输出功率是恒定的，与温度无关，没有运用到 PID 算法，这样控温片的功率就不会收到波动温度的影响，稳定基准温度固定在一个稳定的数值上。可微调最大输出电压使得实际温度稳定在设

	参数名	参数值	单位	增大	减小	保存	帮助	数据处理	模块
	PID类型	PID		增大	减小	保存	帮助	自动更新	第1通道温控
▶	PID的比例系数	0.28		增大	减小	保存	帮助	自动更新	第1通道温控
	PID的积分时间	75		增大	减小	保存	帮助	自动更新	第1通道温控
	PID的微分时间	10		增大	减小	保存	帮助	自动更新	第1通道温控
	PID控制间隔	50	毫秒	增大	减小	保存	帮助	自动更新	第1通道温控
	PID公式	位置式		增大	减小	保存	帮助	自动更新	第1通道温控
	自动整定进度	0	%	增大	减小	保存	帮助	自动更新	第1通道温控
	开关控制窗口	200	°C	增大	减小	保存	帮助	自动更新	第1通道温控
	动态加速窗口	1	°C	增大	减小	保存	帮助	自动更新	第1通道温控

图 13: PID 参数设置界面

定温度上。

后接入信号发生器，可观测到温度的正弦变化以及测量样品的电流的变化。测量结束后，需先将分子泵关闭，当转速降到零后，过五分钟以上再关闭前级泵。确定温度与气压已恢复到常温常压后再拆开装置。

## 4 测量得装置性能

### 4.1 基准温度稳定性

室温为  $23.57^{\circ}\text{C}$  的情况下，在误差为  $0.01^{\circ}\text{C}$  的要求下，装置能达到的温度范围大致在室温基础上加减  $10^{\circ}\text{C}$  左右。再大的温度范围将无法达到稳定、误差小的状态。

### 4.2 波动温度稳定性

以  $20^{\circ}\text{C}$  为例，根据测量流程操作后，因最大输出电压的精确度只到  $0.01\text{V}$ ，且实际输出电压会有一定误差，所以最终得到的真实温度为  $20 \pm 0.02^{\circ}\text{C}$ 。加入波动温度。先设置频率为  $0.1\text{Hz}$ ，改变输入电流，交变电流有效值在  $60\text{mA}$  才有比较完整的波形。后选取  $60\text{mA}$ 、 $65\text{mA}$ 、 $70\text{mA}$  分别测其峰峰值随频率的改变，如图 14。峰峰值随频率变化大致呈指数型减小。

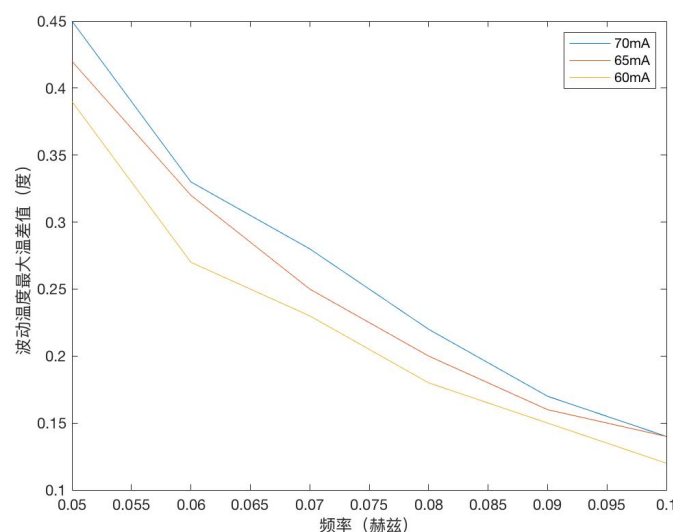


图 14: 不同交变电流有效值下峰峰值随频率的变化规律

## 5 课题可完善的方面

**更换待测样品不方便** 真空腔内易拥挤，为此焊接导线时未预留足够的长度，使得连接样品台接口与腔内接口十分不方便。测量精密样品的时候很容易碰到温度台和样品。下一步可加长腔内导线，或制备可以把装置挂起来的支架台，有利于摆放样品。

**各接口处散热较大** 将调节温度设置为  $-10^{\circ}\text{C}$ ，达到最低值  $7^{\circ}\text{C}$  左右后温度便反弹升高。这可能是由于低温情况下对半导体制冷片的输出功率要求较高，使得各个接口的生热较大。又因装置内部为真空，散热很差，所以使得接口发热对温度的影响不可忽略。为解决这一问题可采用将导线固定在装置壁上的方式。装置由不锈钢材料制成，导热性较好，可将接口散热及时导热出去。

**固定温度产生小幅度波动温度的操作不方便** 目前固定基准温度采用的方法是固定制冷片的输出功率。但输出功率值取决于样品设定温度以及室温的差值，所以每次固定温度时都需重复上述一系列动作。并且因为系统散热等原因，基准温度的设定不够精确。从图 5 可以看出，绿线为  $20^{\circ}\text{C}$ ，当系统运行大致十分钟后，基准温度上升了  $0.05^{\circ}\text{C}$  左右。解决接口散热问题可

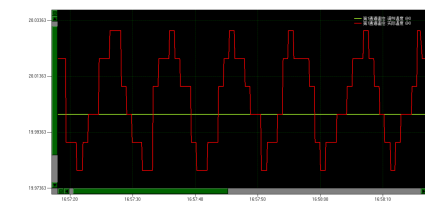


图 15: 刚开始加温度波动时, 基准温度稳定在  $20^{\circ}\text{C}$

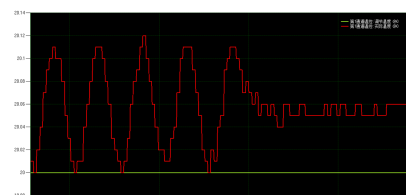


图 16: 暂停增加温度波动后, 基准温度提高了  $0.05^{\circ}\text{C}$

能会对这一问题有一定缓解。

## 6 课题的进一步规划

**样品热释电效应原理进一步明晰** 本课题最终目的在于测量样品的热释电现象带来的电流, 而不同材料观察到热释电现象的原因可能是完全不同的。如何安装电极测量微小电流以及对热释电产生原理本身都需要有更清楚的认识。

**对软件进行基础编程** 一方面, 目前测得参数极大收到软件设计本身的限制, 采集数据时不够方便。例如改变电流测波动温度振幅变化, 这可以通过 Labview 与 EasyUI 的联结实现。另一方面, 如果更方便地控制基准温度以及温度波动幅度是下一个目标, 这也许可以通过基础编程进行实现。

**提高温度正弦波动圆滑程度** 目前温度波动有较明显的锯齿状, 这一方面与温度计的最快采样频率以及温度计的性能相关, 目前温度计的采样速度为 0.1 秒每次, 无法跟上温度波动频率所要求的速度。一方面在于外电流给半导体的功率较弱, 无法达到较大的波动温度峰峰值。基准温度的误差为  $0.01^{\circ}\text{C}$ , 而温度波动峰峰值的最大值只有  $0.1^{\circ}\text{C}$  的量级。接下来可更换信号发生器, 输入更强烈的波动信号, 并更换至更高精度与速度的温度计。

## 参考文献

- [1] 绍式平编著. 热释电效应及其应用. 北京: 兵器工业出版社, 1994.12.
- [2] 吴勇, 罗国富, 刘旭辉, 周定江, 肖松, 杨松和编. 四轴飞行器 DIY——基于 STM32 微控制器: 北京航空航天大学出版社, 2016
- [3] Lang, S. B. Pyroelectricity: from ancient curiosity to modern imaging tool. *Physics today* 58, 31 (2005).
- [4] Ok, K. M., Chi, E. O. Halasyamani, P. S. Bulk characterization methods for non-centrosymmetric materials: second-harmonic generation, piezoelectricity, pyroelectricity, and ferroelectricity. *Chemical Society Reviews* 35, 710–717 (2006).
- [5] Cuadras, A., Gasulla, M. Ferrari, V. Thermal energy harvesting through pyroelectricity. *Sensors and Actuators A: Physical* 158, 132–139 (2010).
- [6] Yang, M.-M., Luo, Z.-D., Mi, Z., Zhao, J. Alexe, M. Piezoelectric and pyroelectric effects induced by interface polar symmetry. *Nature* 584, 377–381 (2020).
- [7] Jachalke, S. et al. How to measure the pyroelectric coefficient? *Applied Physics Reviews* 4, 021303 (2017).

## A 附录

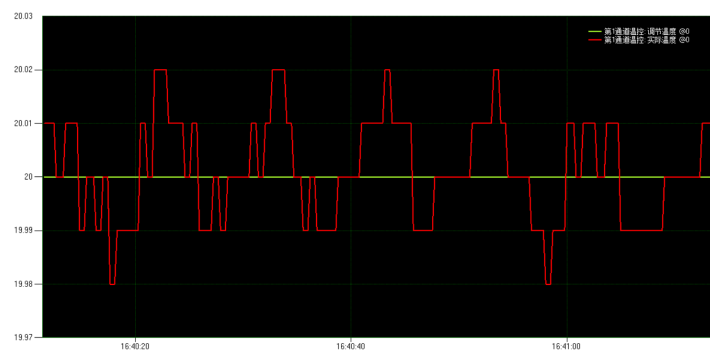


图 17: 频率为  $0.1Hz$ , 电流有效值为  $10mA$

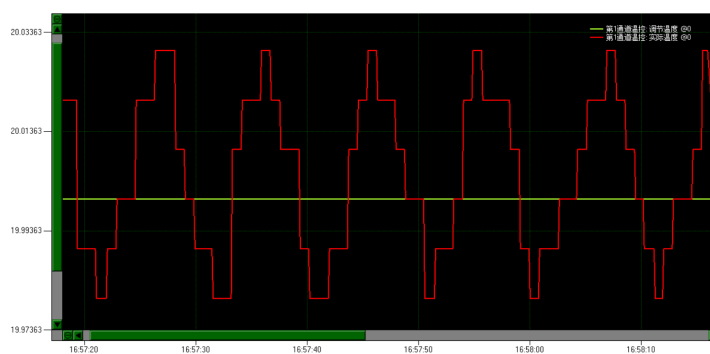


图 18: 频率为  $0.1Hz$ , 电流有效值为  $20mA$

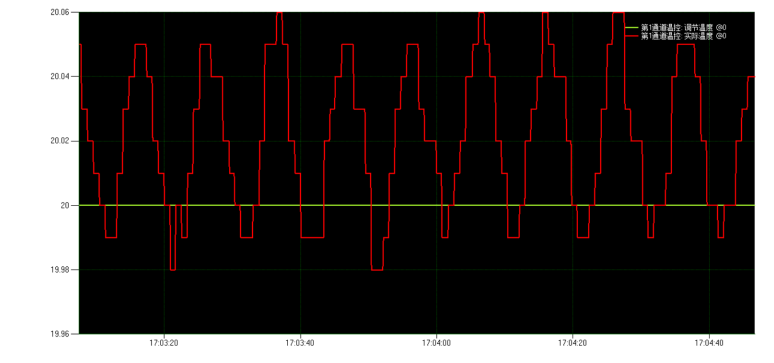


图 19: 频率为  $0.1Hz$ , 电流有效值为  $30mA$

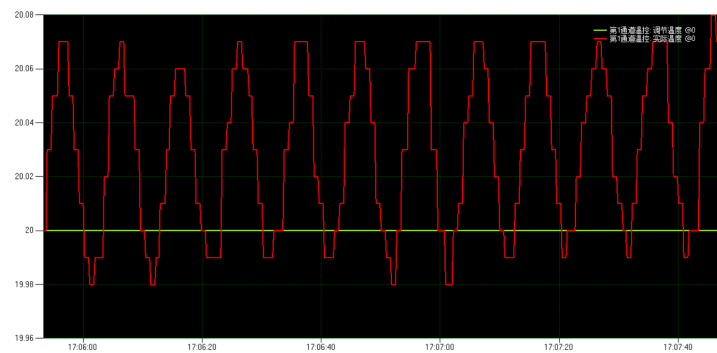


图 20: 频率为  $0.1Hz$ , 电流有效值为  $40mA$

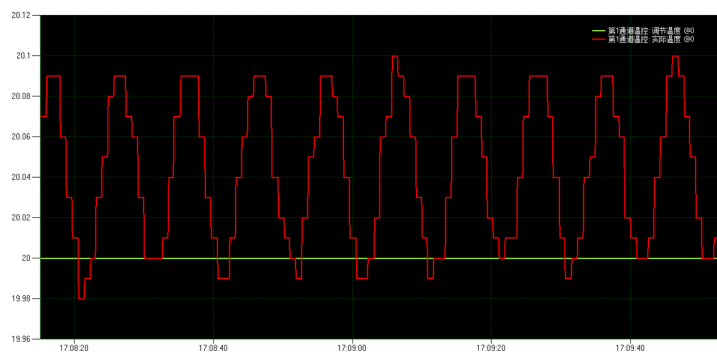


图 21: 频率为  $0.1Hz$ , 电流有效值为  $50mA$

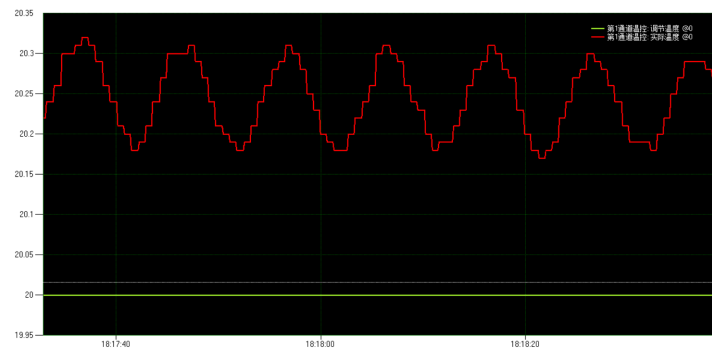


图 22: 频率为  $0.1Hz$ , 电流有效值为  $60mA$

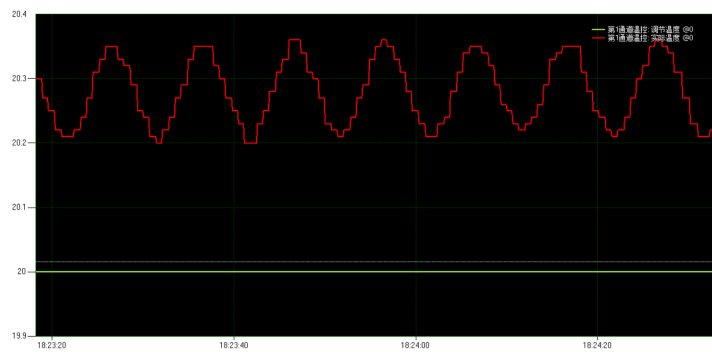


图 23: 频率为  $0.1Hz$ , 电流有效值为  $70mA$