

# PCLT/P(VDF-TrFE) 纳米复合多层热释电探测器的灵敏度 \*

张清琦 周岐发 黄钢明

(中山大学物理系, 广州 510275)

陈王丽华 蔡忠龙

(香港理工大学应用物理系及材料研究中心, 香港)

**摘要** 以 0-3 PCLT/P(VDF-TrFE) 纳米复合材料为热释电膜, 制备了具有多层结构的热释电探测器, 测量了热释电电流灵敏度。通过引进矩阵方法从理论上计算了这个多层热释电探测器的电流灵敏度并讨论了各层厚度对其影响。计算值与实验测量值相比较, 两者在  $10^1 \sim 10^3$  Hz 的频率范围内符合得很好。

**关键词** 纳米复合材料 热释电探测器 矩阵法

铁电陶瓷由于具有高的热释电系数而被人们广泛地用来作为热释电探测器材料, 然而, 陶瓷的脆性及高温烧结工艺给这些材料的应用带来了一定的限制<sup>[1]</sup>。近年来的研究结果表明, 铁电高分子共聚物聚偏氟乙烯-三氟乙烯[P(VDF-TrFE)]除具有热释电性, 还具备陶瓷材料所不具备的优点, 即好的柔韧性, 容易制成大面积薄膜, 工艺简单, 成本低<sup>[2]</sup>。然而, 它的热释电系数比陶瓷小 1~2 个量级, 这也使得它的应用受到了一些限制。

80 年代以来, 功能陶瓷/聚合物复合材料由于能结合陶瓷好的电学和聚合物好的力学性能使之在电子技术方面的应用已经取得了很大的成功<sup>[3]</sup>。人们已经利用锆钛酸铅(PZT), 钛酸铅( $PbTiO_3$ , PT)与有机高聚物复合, 制备出了性能优异的压电材料。在这些复合材料中, 陶瓷颗粒的尺寸在微米量级。虽然理论上证明这种复合材料也是好的热释电材料, 但将它应用到热释电探测器上的报道却很少, 这主要是因为用这些大颗粒的陶瓷难于制备均匀的复合薄膜, 而在大部分热释电探测器应用上, 薄膜形式的热释电材料是需要的。对热释电探测器的热分析通常是引进一维的热扩散方程进行的, 当探测器层数较少(如 2~3 层), 可以写出方程的解析解<sup>[4]</sup>。但当层数增加时, 由于边界数目的增加, 解析解变得非常繁复, 给分析带来不便。故在以往的分析中, 人们通常忽略某些层的影响, 将实际的探测器简化为 2~3 层结构。

本文选用溶胶-凝胶法制备的、具有纳米尺寸及较高热释电系数的铁电 PCLT( $Pb_{0.88}Ca_{0.44-La_{0.98}}O_3$ )微粉作为陶瓷相, 铁电聚偏氟乙烯-三氟乙烯[P(VDF-TrFE)]作为聚合物相, 制备了 0-3 型 PCLT/P(VDF-TrFE) 均匀的纳米复合薄膜材料, 采用一些技术手段制备了具有多层结构的纳米复合型热释电探测器, 测量了其电流灵敏度。引入矩阵方法对  $N$  ( $N \geq 1$ ) 层结构进行了热分析, 它包括了各层的影响, 从理论上计算了探测器电流灵敏度并讨论了探测器各层厚度对

灵敏度的影响,为新一代纳米复合材料的应用提供了重要的理论依据和技术途径.

## 1 实验方法

### 1.1 复合均匀溶液的制备

PCLT 纳米微粉采用溶液-凝胶 (sol-gel) 方法制备,当凝胶粉末经 850℃, 1 h 热处理后, PCLT 粉末表现出明显的铁电四方相结构,其粒径数均大小为 40~80 nm<sup>[5]</sup>.

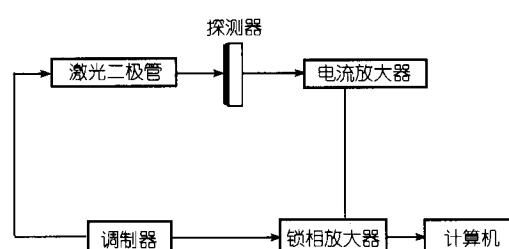
P(VDF-TrFE) 共聚物为颗粒状(法国压电技术研究所生产). VDF 与 TrFE 的摩尔比为 70/30,此组分的 P(VDF-TrFE) 具有好的铁电性. 首先将 P(VDF-TrFE) 颗粒在常温下溶解在丁酮中,加入适量的 PCLT 纳米微粉到该溶液中,并不断搅拌,然后在超声波下分散,以进一步打开 PCLT 粉末的软团聚. 最后用孔径小于 1 mm 的过滤纸将上述复合溶液过滤,控制复合溶液的浓度,可以制得含有 12 % PCLT 纳米微粉的均匀复合溶液.

### 1.2 热释电探测器的制备

我们制备的热释电探测器包括有 7 层结构(图 1 所示). 硅片(100 取向)作为基底(厚 400 μm),上面氧化一层厚约为 1.5 μm 的二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ ),采用甩膜方法在  $\text{SiO}_2$  表面层上涂一层厚为 2 μm 的聚酰胺(PI)作为热绝缘层. 上、下二层铝(Al)电极是通过真空蒸发高纯的 Al 线获得,其中上电极厚度为 1.0 μm,下电极厚度为 0.6 μm. PCLT/P(VDF-TrFE) 复合溶液甩膜(1600 r/min, 1 min) 到下层的 Al 电极上,以形成厚度为 3.5 μm 的复合膜. 采用二步极化方法<sup>[6]</sup>,充分极化复合膜中的陶瓷和聚合物相,使之具有好的热释电性. 最后,为了增加探测器的吸收辐射能力,用石墨喷在上层的 Al 电极上,形成一层薄薄的吸收层.

### 1.3 探测器灵敏度的测量

图 2 是测量电流灵敏度( $R_i$ )的方框图. 从激光二极管发出的光(波长为 684.4 nm, 功率  $P_0 = 3.50 \text{ mW}$ )被调制后入射到探测器的吸收层,由热释电复合膜产生的电信号输入到电流放大器,再进入锁相放大器放大. 在频率  $f$  为  $10^{-1} \sim 10^5 \text{ Hz}$  范围内进行了测量,测量过程由计算机控制.



## 2 实验结果与讨论

### 2.1 实验结果

图 3 中的点为测量样品的电流灵敏度  $R_i$ ,可以看到在  $10^{-1} \sim 10^5 \text{ Hz}$  范围内,随频率  $f$  的增加  $R_i$  增加,当  $f$  增到约为  $3 \times 10^3 \text{ Hz}$  时,  $R_i$  达到最大值,随  $f$  的进一步增加,  $R_i$  稍稍减少.

### 2.2 理论分析

对于由  $N$  层(见图 4)结构组成的探测器,设  $P(t) = P_{c1} + P_{01}e^{i\omega t}$  是单位面积的辐射功率,当横向尺寸比厚度大得多时(薄膜探测器满足这一条件),横向的热扩散可以忽略. 沿厚度方

向( $x$ 方向)的一维热传导方程可用来求各层的温度分布  $T_n(x, t)$ :

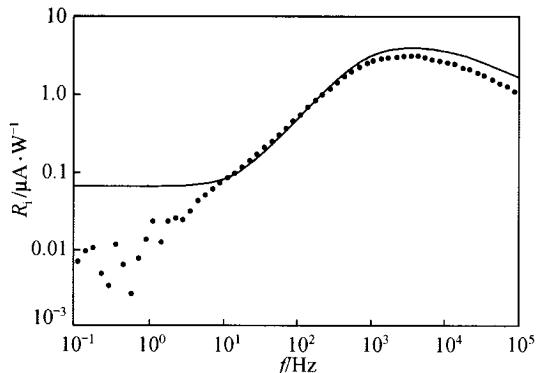


图3 PCLT/P(VDF-TrFE)探测器的电流灵敏度随频率的变化

…示测量值, —示计算值

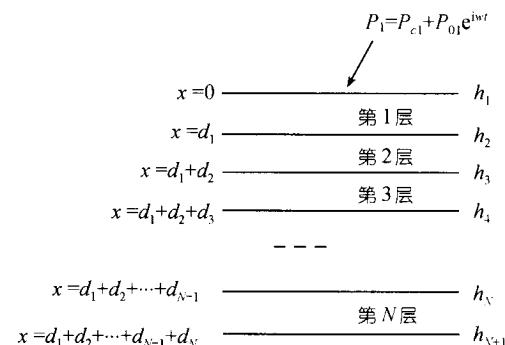


图4  $N$  层结构探测器的横截面

其中  $\kappa_n$ ,  $c_n$ ,  $\rho_n$  分别为第  $n$  层的热传导率, 比热和密度.

方程(1)的解为

$$T_n(x, t) = T_n(x)e^{i\omega t}, \quad (2)$$

其中

$$T_n(x) = A_n e^{\mu_n(x-h_n)} + B_n e^{-\mu_n(x-h_n)}, \quad (3)$$

$$\mu_n = \sqrt{\frac{\omega c_n \rho_n}{\kappa_n}}, \quad (4)$$

式中  $A_n$ ,  $B_n$  是系数, 每层的热流密度  $J_n(x)$  为

$$J_n(x) = -\kappa_n \frac{\partial T_n(x)}{\partial x} = -\kappa_n \mu_n A_n e^{\mu_n(x-h_n)} + \kappa_n \mu_n B_n e^{-\mu_n(x-h_n)}. \quad (5)$$

探测器上表面的边界条件为

$$J_1(o) = \eta P_{01} - g T_1(o), \quad (6)$$

其中  $\eta$  为上表面的辐射吸收系数,  $g$  为单位面积的辐射热交换系数,  $T_1(o)$  为上表面的温度.

探测器后表面的边界条件为

$$J_N(d_N) = g T_N(d_N), \quad (7)$$

式中  $T_N(d_N)$  为后表面的温度. 探测器各层之间满足温度连续和热流连续的边界条件:

$$T_n(d_n) = T_{n+1}(h_{n+1}), \quad (8)$$

$$J_n(d_n) = J_{n+1}(h_{n+1}). \quad (9)$$

将(3)和(5)式代入(6)~(9)式, 则热扩散方程可以写成矩阵形式<sup>1)</sup>:

$$[M][A] = \eta P_{01}[I], \quad (10)$$

1) Setiadi D. Integrated VDF/TrFE copolymer no-silicon pyroelectric sensors. Ph. D Thesis, 1995, 15~23

其中

$$M = \begin{bmatrix} g - \kappa_1 \mu_1 & g + \kappa_1 \mu_1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ e^{\mu_1 d_1} & e^{-\mu_1 d_1} & -1 & -1 & \cdots & 0 & 0 \\ -\kappa_1 \mu_1 e^{\mu_1 d_1} & \kappa_1 \mu_1 e^{-\mu_1 d_1} & \kappa_2 \mu_2 & -\kappa_2 \mu_2 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & -(\kappa_N \mu_N + g) e^{\mu_N d_N} & (\kappa_N \mu_N - g) e^{-\mu_N d_N} \end{bmatrix},$$

$$A = [A_1 \ A_2 \ A_3 \ A_4 \ \cdots \ A_n \ B_n]$$

$$I = [1 \ 0 \ 0 \ 0 \ \cdots \ 0 \ 0]$$

通过编写一个程序,用 Matlab 软件,可方便地求出系数  $A_n$  和  $B_n$ ,从而可得到各层的温度分布  $T_n(x, t)$ . 实际上我们只需求出热释电层的温度分布,因为热释电信号是由热释电层的空间平均温度  $\bar{T}(t)$  产生的.

对于图 1 所示的热释电探测器,忽略薄的石墨吸收层的影响(因其热容很小),可看成具有 6 层结构且第 2 层是热释电膜,则热释电膜层的空间平均温度

$$\bar{T}(t) = \bar{T}_2(t) = \frac{1}{d_2} \int_{d_1}^{d_1+d_2} T_2(x, t) dx = \left[ \frac{A_2}{\mu_2 d_2} (e^{\mu_2 d_2} - 1) - \frac{B_2}{\mu_2 d_2} (e^{-\mu_2 d_2} - 1) \right] e^{i\omega t}, \quad (11)$$

代入各层的热参数到矩阵方程(10),可以求得  $A_2, B_2$  的值.

由热释电效应,热释电电流

$$I_0 = pA [\partial \bar{T}(t) / \partial t], \quad (12)$$

其中  $p, A$  分别为热释电膜的热释电系数和面积. 探测器电流灵敏度为

$$R_i = \frac{|I_0|}{P_0} = \frac{p\omega |\bar{T}|}{P_{01}}. \quad (13)$$

### 2.3 讨论

利用(9)和(10)式,我们计算了 PCLT/P(VDF-TrFE)探测器的灵敏度  $R_i$ ,表 1 为用来计算的各层参数. 复合膜的面积  $A = 8 \text{ mm}^2$ ,热释电系数  $p = 50 \mu\text{C}/\text{m}^2 \cdot \text{K}^1$ . 假设  $\eta = 0.9$ . 图 3 中的线为计算的结果,与测量值比较,除在较低和较高频外,在  $10^1 \sim 10^3 \text{ Hz}$  频率范围内两者符合得很好. 在理论计算中,横向的热流被忽略了,一维热扩散方程被应用到各层. 然而,在低频,

表 1 PCLT/P(VDF-TrFE)多层探测器各层参数

层	$\kappa/\text{W} \cdot \text{mK}^{-1}$	$c/\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\rho/\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$d/\mu\text{m}$
上 Al 电极 <sup>2)</sup>	237	896	2707	1.0
下 Al 电极	237	896	2707	0.6
复合膜 <sup>1)</sup>	0.238	846	2560	3.5
PI 绝缘层 <sup>1)</sup>	0.253	981	1356	2.0
$\text{SiO}_2^{2)}$	1.3	750	2200	1.5
Si 基底 <sup>2)</sup>	149	703	2330	400

1) Zhang Q Q. Studies on PCLT/P(VDF-TrFE)-0-3 nanocomposites. Ph.D Thesis, 1999, 145 ~ 146

2) 见 339 页脚注 1

由于热扩散长度增大,横向热流不能再被忽略,这就是导致低频的计算值与实验值符合得不好的原因。在计算中,我们还忽略了吸收层,在高频,由于热扩散长度较小,吸收层的影响不能忽略,这也是高频的实验值稍低于计算值的原因。探测器实际应用的频率大都在 $10^1 \sim 10^3$  Hz范围内,所以上面的理论计算适合这个多层探测器,可用来分析各层的性能对探测器灵敏度的影响,下面主要讨论各层厚度的影响。

**2.3.1 上电极铝厚度对  $R_i$  的影响** 取上 Al 电极的厚度分别为 0.5, 1.0 和 1.5  $\mu\text{m}$ , 计算的  $R_i$  见图 5, 可以看到随着上电极厚度的增加, 高频的  $R_i$  减小, 这是由于在高频, 热波仅仅穿透探测器的上部, 贮存在上 Al 电极的热能随其厚度增加而增加, 从而减小了  $R_i$ 。所以在探测器的制备中, 应尽量减少上 Al 电极的厚度以提高高频的  $R_i$ 。

**2.3.2 热释电复合膜厚度的影响** 图 6 表示计算的 3 种不同厚度复合膜(3.5, 35 和 100  $\mu\text{m}$ )的  $R_i$ 。可以看出随着膜厚度的增加,  $R_i$  最大值所对应的频率减少。此计算有助于我们在选定了工作频率后, 确定出具有最大  $R_i$  的膜的厚度。

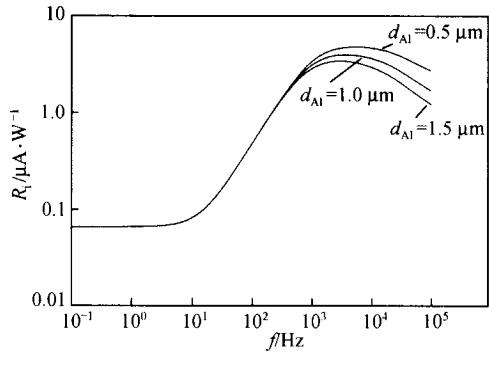


图 5 不同上电极铝厚度探测器的电流灵敏度的计算值

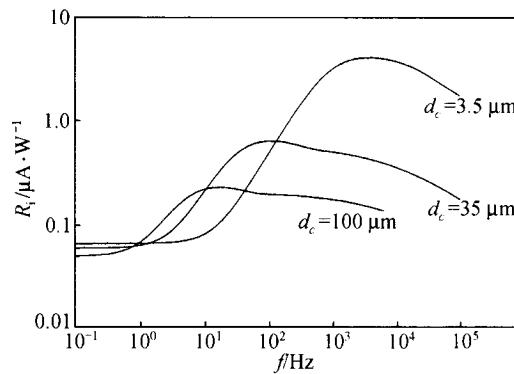


图 6 不同复合膜厚度探测器的电流灵敏度的计算值

**2.3.3 热绝缘层厚度的影响** 在热波完全穿透热释电层并进入基底的频率范围, 在基底和热释电层之间插入合适的热绝缘层能提高此频率范围的  $R_i$ 。本文将 PI,  $\text{SiO}_2$  作为热绝缘层, 计算了不同厚度 PI,  $\text{SiO}_2$  对  $R_i$  的影响, 结果见图 7 和 8。比较两图, PI 的绝热作用较  $\text{SiO}_2$  明显。

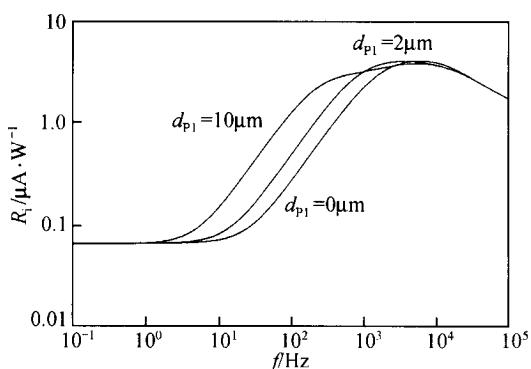


图 7 不同 PI 厚度探测器的电流灵敏度的计算值

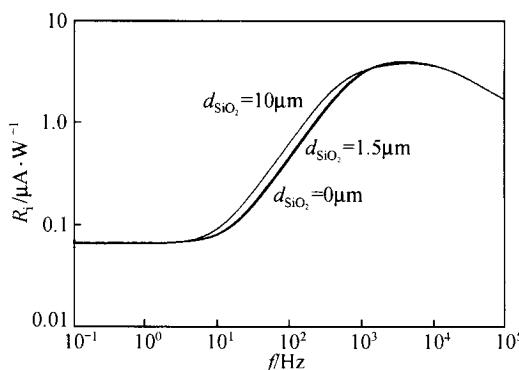


图 8 不同  $\text{SiO}_2$  厚度探测器的电流灵敏度的计算值

显,这是由于 PI 的热传导率较  $\text{SiO}_2$  低得多,与复合膜相近,能有效地减少热波穿透到 Si 基底,所以在此探测器中,PI 是合适的绝热层材料,增加 PI 的厚度,能有效地提高探测器的低频灵敏度.

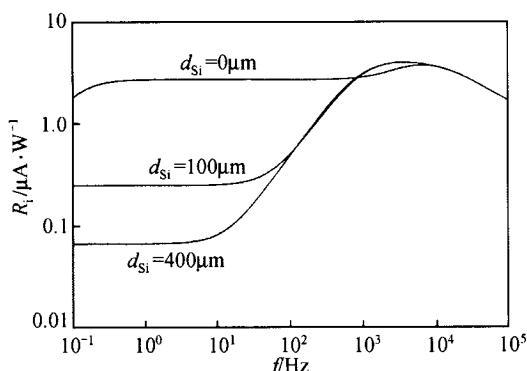


图 9 不同 Si 厚度探测器的电流灵敏度的计算值

纳米复合膜是一种具有应用前景的新型热释电材料. 通过引进矩阵方法, 计算了多层探测器的  $R_i$ , 计算结果与测量值相比较, 两者在  $10^1 \sim 10^3$  Hz 频率范围符合得很好. 另外, 用矩阵方法还计算了探测器各层厚度对灵敏度的影响. 结果表明, 提高灵敏度的主要途径有: 减小上电极 Al 和基底硅的厚度; 选择低热传导率的材料作为绝缘层并增加其厚度; 选用合适的热释电膜的厚度使灵敏度在工作频率达到最大值.

**致谢** 感谢 B. Ploss 博士对该工作的有益讨论和帮助.

## 参 考 文 献

- 1 Watton R. Ferroelectric materials and devices in infrared detection and imaging. *Ferroelectrics*, 1989, 91: 87 ~ 108
- 2 Ploss B, Lehmann P, Schopf H, et al. Integrated pyroelectric arrays with the sensor material PVDF. *Ferroelectrics*, 1990, 109: 223 ~ 228
- 3 Newnham R E. Composite electroceramics. *Ferroelectrics*, 1986, 68: 1 ~ 32
- 4 Holeman B R. Sinusoidally modulated heat flow and the pyroelectric effect. *Infrared Physics*, 1972, 12: 125 ~ 135
- 5 Zhou Q F, Tang X G, Yun L S, et al. Nanocrystalline powder and thin film of PCLT by sol-gel process. *J of Korean Physics Society*, 1999, 32: s1380 ~ s1382
- 6 Chan H L W, Zhang Q Q, Zhou Q F, et al. Properties of PCLT/P(VDF-TrFE) 0-3 nanocomposites. *Ferroelectrics*, 1999, 230: 1 ~ 10

**2.3.4 硅基底厚度的影响** 硅基底厚度对  $R_i$  的影响可以从图 9 中看出: 减少硅的厚度, 可以提高低频范围的  $R_i$ , 当硅的厚度减小到零, 也就是探测器具有“悬空”结构时,  $R_i$  在  $10^{-1} \sim 10^3$  Hz 范围内, 大幅提高, 基本达到最大值, 此时硅基底的“散热”影响完全消除.

## 3 结论

灵敏度  $R_i$  的测量表明 0-3PCLT/P(VDF-TrFE)

纳米复合膜是一种具有应用前景的新型热释电材料. 通过引进矩阵方法, 计算了多层探测器的