

P(VDF/TrFE) 热释电探测器的研究

李国荣 陈祖培

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海)

闻建勋

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

摘要——采用电晕极化和超低频电场极化两种方法极化偏氟乙烯/三氟乙烯共聚物 P(VDF/TrFE) 73/27, 发现制得的热释电探测器性能相似. 计算了 P(VDF/TrFE) 73/27 热释电探测器的介质损耗噪声, 发现计算值与探测器噪声测量值符合得很好, 从而得出 P(VDF/TrFE) 73/27 热释电探测器噪声主要来源于 P(VDF/TrFE) 73/27 介质损耗噪声.

关键词——P(VDF/TrFE), 铁电薄膜, 热释电探测器.

1. 引 言

1971年 Bergmann^[1]发现有机聚合物偏氟乙烯 PVDF 的热释电系数比其他聚合物大得多, 但仍不如 TGS、LiTaO₃ 单晶和 PZT 陶瓷, 不过它的热导低, 薄膜可以做到非常薄, 已报道的最薄无衬底薄膜的厚度为 0.5 μm, 比单晶和陶瓷小 1 个数量级, 这样可以通过减薄响应元膜厚来弥补热释电系数不高的缺点, 从而提高热释电探测器的探测率 D^* . 这种聚合物容易形成大面积均匀薄膜, 适于制做大面积列阵. 它的机械强度比单晶和陶瓷大、易加工、廉价、能形成任意形状的曲面, 因而也适于制做特殊几何形状的器件. 美中不足的是 PVDF 须拉伸后才有铁电性, 这给生产和应用带来不便, 对制备带衬底的器件是一个致命的弱点. 为克服上述不足, 经过多年研究, Yagi^[2] 在 1979 年正式报道了 P(VDF/TrFE) 共聚物不须拉伸就有铁电性, 其余性能则与 PVDF 相似, 这样就能直接在衬底上形成铁电薄膜, 随后 Kimura 等人^[3] 发现 0.032 μm P(VDF/TrFE) 薄膜仍有铁电性, 并且 1 μm 膜厚的热释电系数与 30 μm 膜厚的热释电系数相当, 很有利于制备极薄的带衬底的高性能单元、列阵和热释电/OCD 混成器件, 是一种非常有前途的热释电材料.

有关 P(VDF/TrFE) 热释电探测器报道不多, 本文报道用电晕极化和超低频电场极化

响应元制得的 P(VDF/TrFE) 探测器, 发现其探测器性能相似, 比较了不同膜厚对探测器的影响, 并从理论上说明了 P(VDF/TrFE) 热释电探测器噪声主要来源于介质损耗噪声. 在响应元灵敏面积为 $1 \times 2 \text{ mm}^2$ 、吸收率约为 0.5、前置放大器未达到最佳匹配的情况下, $D^*(500, 12.5, 1)$ 达到 $2.3 \times 10^8 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$, 且近一年来性能稳定.

2. P(VDF/TrFE) 热释电材料

P(VDF/TrFE) 与 PVDF 相比, 除了不经拉伸就有铁电性和有明显的居里温度以外, 在其他物理化学性能方面与 PVDF 非常相似, 原因在于两者的结构相似^[4]. PVDF 是由 CF_2-CH_2 重复单元组成的长链分子形成的半晶态聚合物, 结晶度为 35~50%, 这些晶片镶在非晶相中, 各晶片的厚度为 $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ cm}$, 长链分子一般贯穿几个微晶和非晶区. 到目前为止, 知道的 PVDF 的晶态晶相至少有 5 种, 分别称为 β 、 α 、 γ 、 δ 、 ϵ 相. 这些相在一定的条件下可以相互转化, α 相没有极性, 通常直接从熔融体得到, 它是 PVDF 最普遍存在的晶相. β 相是有极性的铁电相, 一般无法直接从熔融体得到, 只能通过高压熔融态在 KBr (001) 表面外延晶体以及最常用的拉伸 α 相来获得, 它是使 PVDF 具有压电和热电性的因素. 当偏氟乙烯和三氟乙烯共聚时, 由于引入大量的氟原子, 阻碍了形成 α 相结构而直接形成类似 PVDF 中具有铁电性质的 β 相结晶, 因此这种共聚材料不须拉伸就有铁电性.

到目前为止, 已有几种模型用来讨论聚合物的压电、热电性^[5], 这些模型的数学处理大多数是以镶在无压电、热电行为的非晶相中的晶片层或球晶为几何晶体结构来讨论的, 有的则以椭球晶几何结构进行讨论. 尽管处理方法不同, 但共同的结论是线度效应占很大比例, 也就是说第二热释电系数占很大的比例^[6]. 理论和实验表明, 对于 P(VDF/TrFE), 除了线度效应外, 晶体中的电致伸缩对压电、热电性影响也很大^[7], 并且受到普遍重视.

考虑极性晶片层镶在非晶层的模型, 其热释电系数 p 为

$$p = P_r \left(\frac{\partial(N\mu)}{\partial T} - \alpha_3 \right), \quad (1)$$

式中 N 是聚合物中具有有效电偶极矩 μ 的数目; $\alpha_3 = \frac{\partial(\ln l)}{\partial T}$ 为膨胀系数, 这里 l 为样品厚度; P_r 为永久极化强度, 一般而言, 结晶度和极化度越高, P_r 越大.

理论和实验表明热释电系数正比于永久极化强度, 因此实际制做探测器时, 必须尽可能提高结晶度和极化度以增强永久极化强度, 以获得高热释电系数的 P(VDF/TrFE) 材料.

3. 实 验

本实验采用工艺简单的流延法制备 P(VDF/TrFE) 薄膜, VDF 和 TrFE 的比例为 73:27. 工艺过程如下: 将适量的 P(VDF/TrFE) 固体溶于丁酮溶剂, 在一定的温度下挥发丁酮溶剂 4~5 h, 即可在水平放置的培养皿上得到铁电薄膜, 将此薄膜从培养皿上取下后悬空固定在陶瓷环上制成样品. 对于采用电晕极化法极化的样品, 在其一面蒸镀金或 Ni—Cr 电极以后, 用电晕极化仪极化 5~10 min, 再在另一面蒸镀半透明 Ni—Cr 电极, 即

制成热释电响应元。对于采用超低频电场极化法极化的样品, 样品两面蒸上 Ni-Or 电极后, 再在电滞回线仪上极化 10 分钟, 同样可获得 P(VDF/TrFE) 响应元。将它们真空封入 TO-5 型管壳内, 制成带窗口的悬空型热释电探测器响应元。表 1 列示样品的面电阻是按一定要求蒸发的, 利用金属/介质/金属结构的吸收特性, 可获得吸收率约为 0.5 的响应元^[8]。

表 1 不同规格 P(VDF/TrFE) 73/27 热释电探测器悬空响应元的有关参数

Table 1 Parameters for different types of P(VDF/TrFE) 73/27 pyroelectric detectors

样品编号	膜厚 (μm)	电极面积 (mm^2)	极化方式	窗(ZnSe)口
A	0.8	1×2	超低频电场极化	有
B (B 封窗后即为 A)	0.8	1×2	超低频电场极化	无
C	5.9	π	电晕极化	有
D	5.6	π	超低频电场极化	有

4. 实验结果与讨论

图 1 是表 1 所列样品的实测电压响应率 R_v , 噪声 e_n 和探测率 D^* 的频谱特性曲线。测试用选频放大器和 B&K 2010 型频谱分析仪进行的。从 C、D 两样品的结果不难看出, 仅极化方式不同而其余规格相同的样品, 其性能基本相同, 说明实际制作器件时可根据具体情况来选择极化方式, 对器件性能影响不大, 比较 A、B 两样品的结果可知, P(VDF/TrFE) 探测器即使在无窗口的情况下, 性能仍然相似。而不需要窗口, 正是用该材料制作探测器的一大优点, 还可看出响应元膜厚越膜, D^* 越高。

悬空响应元探测器的电压响应率 R_v 可表示为

$$R_v = \eta p R_a A / (G \sqrt{1 + \omega^2 R_a^2 C_a^2} \sqrt{1 + \omega^2 H^2 / G^2}), \quad (2)$$

式中 η 为吸收率, A 为响应元敏感面积, R_a 为响应元电阻, C_a 为响应元电容, H 为材料的热容, G 为材料的热导, ω 是调制角频谱。当 $f = 12.5 \text{ Hz}$ 时, 已满足 $\omega R_a C_a \gg 1$, 由式(2)可得 $R_v = \eta p / C_v \varepsilon \varepsilon_0 \omega A$, 这里 C_v 为材料的比热, ε 为材料的相对介电常数。P(VDF/TrFE) 材料在室温下能达到的最大热释电系数为 $4 \times 10^{-9} \text{ C/cm}^2 \text{ K}$, 将此值和样品其他实测值代入 R_v 计算式, 可以发现计算值与实测值符合, 这表明本实验采用的极化条件已使 P(VDF/TrFE) 热释电系数达到最大值, 因而图 1 能反映 P(VDF/TrFE) 热释电器件的性能。

热释电探测器的基本噪声包括响应元温度涨落噪声、热释电晶体介质损耗噪声、负载电阻热噪声、散粒噪声和等效噪声电压源噪声, 其总噪声是上述各噪声的均方根值^[9]。对于电介质介质损耗引起的电流噪声, 理论与实验都证明应当进行修正, 其表达式为^[10]

$$\dot{i}_n = \sqrt{(1 + \chi) 4KT\omega C_d \tan \delta \Delta f}, \quad (3)$$

式中 χ 为修正因子, 并且 $0 < \chi \leq 1$, Δf 是频带宽度, K 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, $\tan \delta$ 为电介质的介质损耗。对于 TGS 和 LiTaO₃ 晶体, 在频率不太高的情况下, χ 一般可取为 1。由式(3)可得响应元的介质损耗电压噪声为

$$v_n = \dot{i}_n |Z| = \dot{i}_n (R_a / \sqrt{1 + \omega^2 R_a^2 C_a^2}). \quad (4)$$

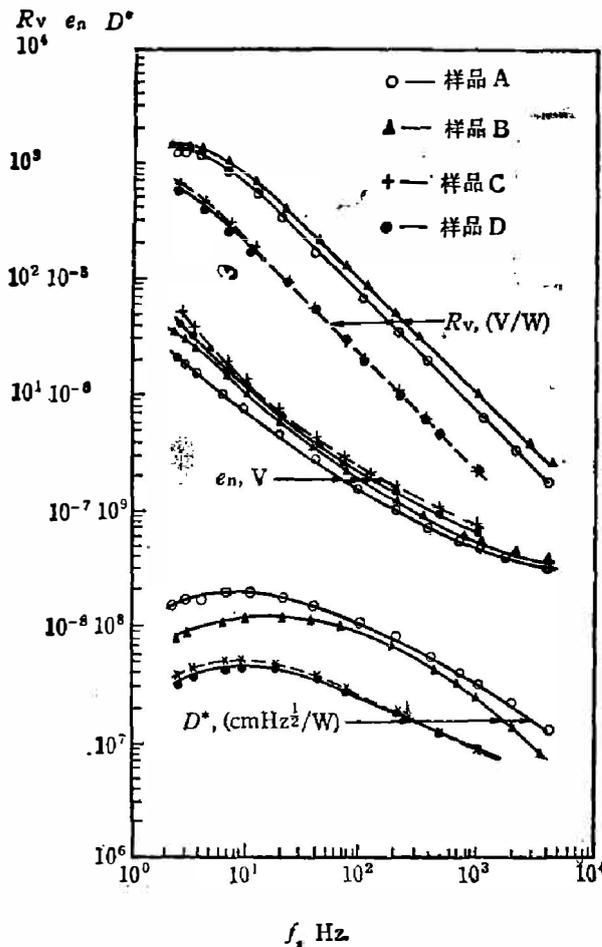


图 1 P(VDF/TrFE)73/27 热释电探测器的响应率频谱 R_v 、
噪声频谱 e_n 和探测率频谱 D^*

(测试环境温度为 22°C, 黑体温度为 500 K, 测试带宽 3.16 Hz)

Fig. 1 Responsivity R_v , noise voltage e_n and detectivity D^* of P(VDF/TrFE) 73/27 pyroelectric detectors versus frequency for different types of detectors (measurement condition: environment temperature 22°C, blackbody temperature 500K, noise frequency band: 3.16Hz)

用 GR1621 型精密电容仪测量响应元 C_d 和电导 Y , 由 $\tan \delta = Y/\omega C_d$ 可得图 2 所示的损耗频谱曲线。比较有窗口和无窗口器件的介质损耗, 可以看出封窗以后 f 在 1000 Hz 以下的介质损耗明显减小, 这主要是由于封窗前 P(VDF/TrFE) 薄膜表面吸收了空气中的水分, 并吸附了空气中的杂质, 真空封装后, 水份和杂质明显减少, 因而它的电导较封窗口前的电导小, 使介质损耗减小。通常有机聚合物介质损耗的数量级为 10^{-3} , P(VDF/TrFE) 封窗前后的介质损耗在低频下为 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-1}$, 高频时损耗更大, 比 TGS 和 LiTaO_3 晶体的介质损耗大 1~2 个数量级, 这样在电容 C_d 相近时, 它的介质损耗比 TGS 和 LiTaO_3 的介质损耗噪声大得多。将实测响应元的电容和损耗代入式(4), 取 $\chi = 1$, 即得到无窗口和有窗口探测器的介质损耗电压噪声频谱的理论计算值, 将这些结果与图 1 中探测器噪声相比较, 可得图 3 的噪声频谱曲线。图 3 表明理论计算的电压噪声比实测值稍大, 但规律基本相吻合。计算值比实验测量值稍大的原因是 χ 值取最大值 1, 如果 χ 选择恰当, 可使理论值更接近实验值。所以, 对于悬空器件, 即使 P(VDF/TrFE) 响应元膜厚薄至 $0.8 \mu\text{m}$, 其主要

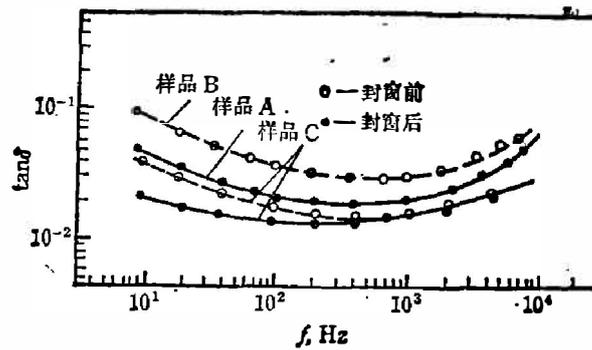


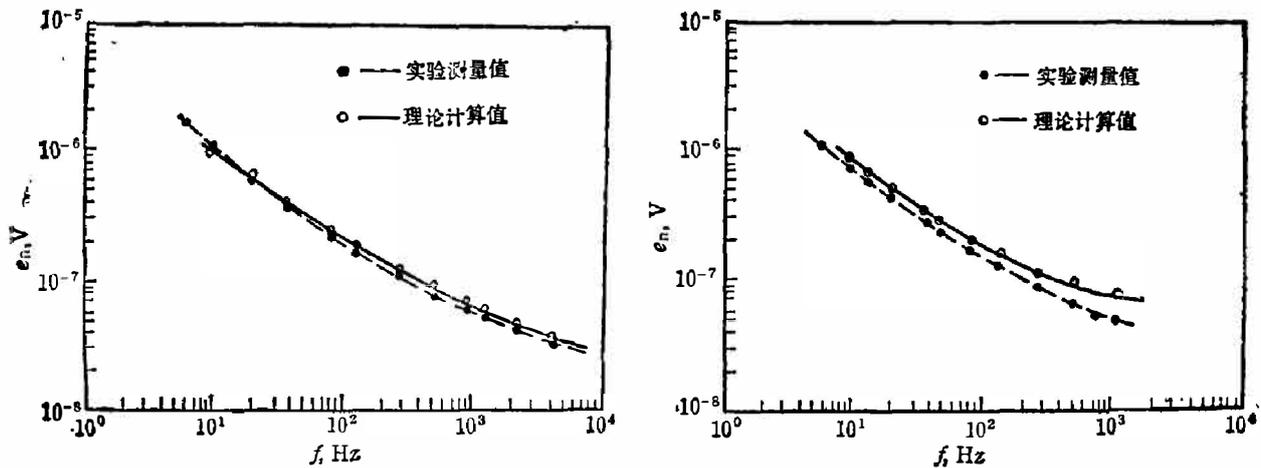
图 2 两个不同膜厚的 P(VDF/TrFE) 热释电响应元封窗前后介质损耗频谱的比较

Fig. 2 The comparison of dielectric loss of two P(VDF/TrFE) 73/27 pyroelectric sensitive elements with different thicknesses with window and without window.

噪声来源仍是 P(VDF/TrFE) 材料自身的介质损耗噪声, 要减小探测器的噪声, 除了使前置放大器与响应元匹配外, 还须进一步减薄响应元的膜厚。

对于小面积的单元响应元, 极化均匀性对性能影响不大, 但对大面积单元响应元或列阵器件, 极化均匀性是工艺制作中的一个重要问题, 由于 P(VDF/TrFE) 有一个最大热释电系数饱和值, 只要使各点极化达到饱和热释电系数, 即可获得电性能一致的铁电薄膜。

我们制作的探测器一年来性能稳定。



(a)

(b)

图 3 P(VDF/TrFE) 73/27 热释电探测器封窗前后介质损耗噪声电压与理论计算值的比较

(a) 无窗口样品 B, (b) 有窗口样品 A

Fig. 3 The comparison between the calculated dielectric loss noise voltage of P(VDF/TrFE) 73/27 pyroelectric detector with the observed noise voltage of detector

(a) sample B without window, (b) sample A with window.

5. 结 论

共聚物 P(VDF/TrFE) 73/27 热释电探测器响应元的极化程度与极化方式无关, 只与极化条件有关, 其化学性能稳定, 可以裸置在空气中, 但它的介质损耗和噪声较封窗以前大, 理论计算表明 P(VDF/TrFE) 73/27 热释电探测器电压噪声主要来源于介质损耗噪声, 要提高热释电探测器的性能, 只有通过减小 P(VDF/TrFE) 薄膜层的厚度来减少它的噪声。

致谢——本工作得到上海技术物理研究所三室、上海有机化学研究所九室和同济大学驻极体组老师们的协助, 并得到杨惠芳、马继富、石保安、朱中权、王宗炜等老师的指教, 本实验使用的 P(VDF/TrFE) 73/27 材料均由上海有机化学研究所提供, 在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Bergmann J. G., Mcfee J. H. and Grane G. R., *Appl. Phys. Lett.*, **18** (1971), 203.
- [2] Yagi T., *Polymer J.*, **11** (1979), 353.
- [3] Kimura K. and Ohigashi H., *Appl. Phys. Lett.*, **43** (1983), 834.
- [4] Sessel G. M., *Electrets*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, 1987, p. 407~409.
- [5] Capron B. A. and Hess D. W., *Trans. Ultrason., Ferroelectric Freq. Contr.*, **UFFC 33** (1986), 33.
- [6] Furukawa T. and Wen J. X. et al., *J. Appl. Phys.*, **56** (1984), 829.
- [7] Furukawa T. and Wen J. X., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23** (1984), L677.
- [8] Hilson O., *J. Opt. Soci. America*, **44** (1954), 188.
- [9] Putley E. H., *Semiconductors and Semimentals*, **5** (1970), 259~285
- [10] 陈祖培, *物理*, **9** (1980), 486.

P(VDF/TrFE) COPOLYMER PYROELECTRIC DETECTOR

LI GUORONG, CHEN ZUPEI

(Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica, Shanghai, China)

WEN JIANXUN

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai, China)

ABSTRACT

Ferroelectric thin films of vinylidene fluoride/trifluoroethylene copolymer P(VDF/TrFE) are polarized by corona and super-low frequency electric field. It is found that the performances of the pyroelectric detectors are very similar. The observed noise voltage of the detector is close to the calculated dielectric loss noise even when the sensitive element film is 0.8 μm thick, hence the noise of P(VDF/TrFE) pyroelectric detector mainly comes from its dielectric loss noise.