

Г. Г. В а н е е в

## ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ НА ПОЛИМЕРНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

*Рассмотрены вопросы, связанные с разработкой чувствительных элементов из полимерных сегнетоэлектриков. На примере пленки из поливинилиденфторида рассмотрены технологическая и конструкторская последовательности построения пироэлектрического приемника излучения. Теоретически рассчитаны и экспериментально подтверждены некоторые предельные параметры характеристики пироприемника на полимерном сегнетоэлектрике.*

Широкий круг проблем, решение которых связано с использованием тепловых неселективных приемников инфракрасного (ИК) излучения пироэлектрических преобразователей (ПП), определил поиск материалов и разработку чувствительных элементов (ЧЭ) на новых физических принципах как в нашей стране, так и за рубежом [1, 2].

Как правило, основой ЧЭ являются пироэлектрические сегнетоэлектрики, т.е. материалы, способные к самопроизвольной (спонтанной) поляризации без воздействия внешнего электрического поля. Спонтанная поляризация зависит от температуры, ее изменение может быть обнаружено при нагреве или охлаждении кристалла на гранях, перпендикулярных к особенной полярной оси.

Применяемые в настоящее время в ПП пироактивные сегнетоэлектрические керамики, например, титанат бария и различные комбинации цирконата свинца с титанатом свинца, имеют большую плотность, являются хрупкими жесткими материалами, из которых трудно получать структуры больших размеров и практически невозможно изготавливать детали сложной формы [3].

Большое число исследований связано с поиском пироактивных полимерных пленок, которые являются сильным конкурентом сегнетоэлектрическим материалам в области использования ЧЭ ПП. Пироактивные полимеры имеют высокую прочность, невосприимчивость к влаге, химическую инертность, гибкость, а также дешевизну. К полимерным сегнетоэлектрикам относятся некоторые высокополярные частично кристаллические полимеры, в которых самопроизвольная ориентация диполей происходит в кристаллической решетке при наличии дальнего порядка. Сегнетоэлектрические свойства наблюдаются в поливинилиденфториде  $\text{CH}_2\text{-CF}_2$  (ПВДФ), полиамиде 11, полиамиде 9,

а также в сополимерах — винилиденфториде с трифторэтиленом и тетрафторэтиленом.

В настоящей статье на примере ПВДФ сделана попытка систематизировать принципы построения ЧЭ ПП с учетом особенностей полимерного сегнетоэлектрика. Полимер ПВДФ — наиболее активный пироэлектрик среди полимеров. У пленок ПВДФ получены высокие значения пироэлектрического коэффициента и низкие значения диэлектрической проницаемости, что привлекает разработчиков.

Основные параметры и характеристики ПП зависят от констант пироактивных материалов, на основе которых разрабатываются преобразователи. В работе [4] на основе анализа расчетных уравнений получены выражения для критериев качества пироактивных материалов. Качество ПП определяется совокупностью не зависящих от частоты геометрических размеров и внешних факторов параметров в выражениях для коэффициента преобразования и порогового потока (обнаружительной способности). Пироэлектрические преобразователи характеризуются в основном тремя критериями качества. При работе в режиме короткого замыкания, когда ЧЭ нагружен на малые внешние сопротивления, его чувствительность определяется критерием качества

$$M_1 = y/C_1,$$

где  $y = \frac{dP_c}{dT}$  — пиротехнический коэффициент, Кл/(м<sup>2</sup>·К);  $P_c$  — спонтанная поляризация ЧЭ;  $T$  — температура ЧЭ;  $C_1$  — удельная теплоемкость единицы объема ЧЭ, Дж/(м<sup>3</sup>·К).

Этот критерий характеризует коэффициент преобразования ПП при импульсных измерениях с высоким временным разрешением (при малых сопротивлениях нагрузки и малой постоянной времени).

Критерий качества

$$M_2 = \gamma/C_1 \varepsilon \varepsilon_0,$$

где  $\varepsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость;  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая постоянная, равная  $8,854 \cdot 10^{-12}$  Ф·м<sup>-1</sup>, характеризует чувствительность ППИ в режиме холостого хода — при больших нагрузочных сопротивлениях.

Минимальный пороговый поток ПП достигается при максимальных значениях критерия качества

$$M_3 = \gamma/C_1 (\varepsilon \varepsilon_0 \operatorname{tg} \delta)^{0,5},$$

где  $\operatorname{tg} \delta$  — угол диэлектрических потерь.

При низких частотах модуляции, когда преобладают джонсоновские шумы, для получения минимального значения порога чувствительности ПП выбирают материал с высоким значением  $M_3$ . В случае, когда шумы усилительной схемы значительны, требуется материал с большим значением  $M_1$ . Для ПП с высокими значениями вольт-ваттной и вольт-джоулевой чувствительностей необходим материал

с большими значениями  $M_2$ . К любым пироактивным материалам предъявляются требования возможно больших значений  $M_1, M_2, M_3$ .

Значительного прогресса при создании электроактивных материалов с высоким значением остаточной поляризации удалось добиться, используя в качестве исходного материала ориентированную пленку из ПВДФ, имеющую самые высокие пьезоэлектрические свойства из известных полимерных материалов, обусловленные надмолекулярной структурой, реализуемой при определенных условиях в ПВДФ. В процессе механической ориентации (вытяжки) в ПВДФ возникает доменная структура в виде вкраплений в аморфную фазу отдельных кристаллитов, обладающих спонтанной поляризацией ( $\beta$ -фазой). Вследствие одинаковой ориентации молекулярных диполей в кристаллитах, величина спонтанной поляризации в них оказывается максимальной. Оказалось, что, как и в керамических сегнетоэлектриках, поляризация в кристаллических доменах ПВДФ может переключаться под действием высокого электрического поля. При этом суммарная величина остаточной поляризации  $P_r$  в пленке достигает значений порядка  $1 \dots 9$  мкКл/см<sup>2</sup>. А сам процесс поляризации в электрическом поле сопровождается явлением гистерезиса. Температуростойкость ПВДФ и его сополимеров ограничена сверху температурами  $50 \dots 100^\circ\text{C}$ .

В таблице приведены сравнительные тепловые, диэлектрические и пироэлектрические характеристики кристаллических пироэлектриков [4], широко используемых для изготовления ЧЭ ПП и ПВДФ. Характеристики ПВДФ были реально получены на пленках отечественного производства. Одноосно-ориентированная ПВДФ-пленка толщиной  $d = 30$  мкм с напыленными алюминиевыми электродами толщиной 100 нм поляризовалась при температуре  $80 \dots 90^\circ\text{C}$  при приложении электрического поля около  $10^5$  В/см до значения остаточной поляризации  $P_r$ , равной  $6,3 \cdot 10^6$  Кл/см<sup>2</sup>.

Таблица

**Сравнительные характеристики пироэлектриков**

Материал	$\gamma \cdot 10^4$ , Кл/(м <sup>2</sup> ·К)	$C_1 \cdot 10^{-6}$ , Дж/(м <sup>3</sup> ·К)	$\varepsilon$	$\text{tg } \varepsilon$	$M_1 \cdot 10^{11}$ , Кл·м/Дж	$M_2 \cdot 10^{12}$ , Кл·м/Дж	$M_3 \cdot 10^{13}$ , Кл·м/Дж
BaTiO <sub>3</sub>	2	3	160	0,015	6,66	4,7	0,5
LiTaO <sub>3</sub>	1,8	3,16	47	$3,8 \cdot 10^{-3}$	6	1,3	45,7
LiNbO <sub>3</sub>	0,4	2,8	30	$6,3 \cdot 10^{-3}$	1,4	0,47	3,32
ТГС (триглицин- сульфат)	3,5	1,6	25	$4 \cdot 10^{-3}$	2,2	8,5	6,8
ПВДФ	0,3	2,4	12	0,25	1,69	1,14	7,6

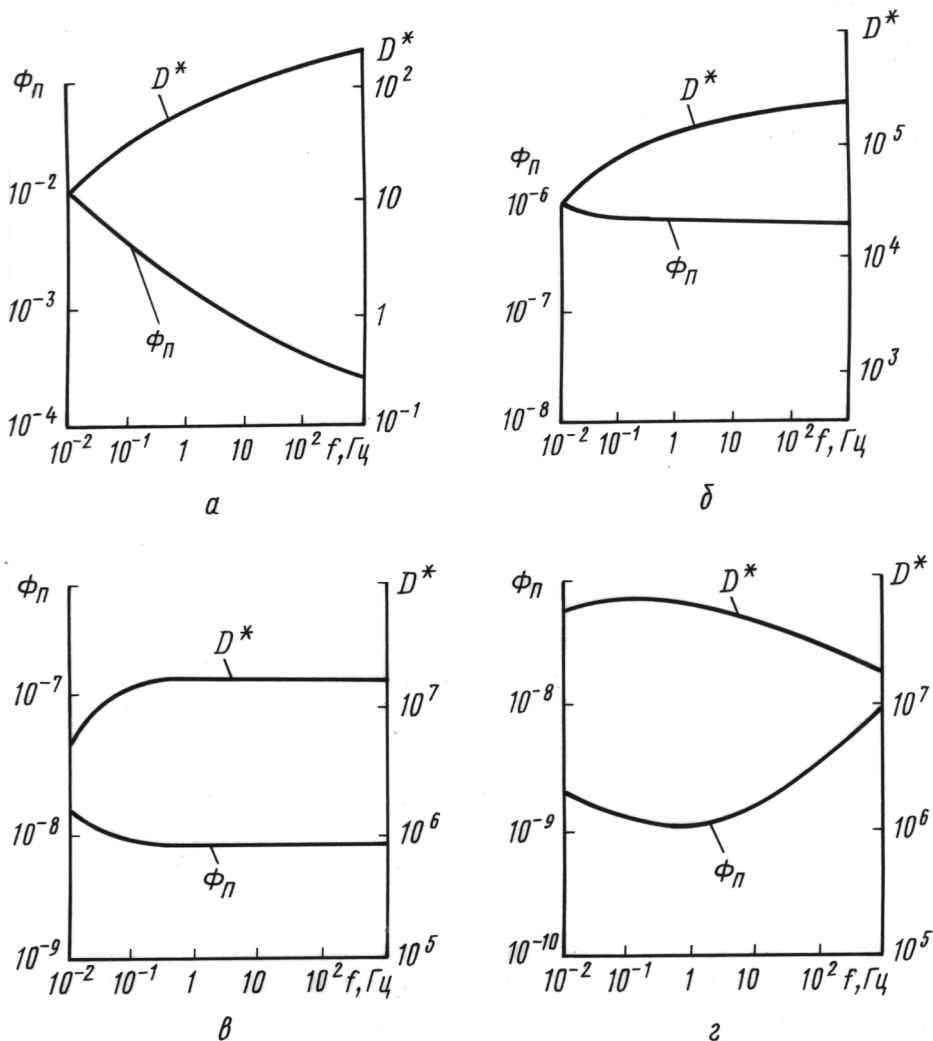


Рис. 1. Расчетные зависимости  $\Phi_{\text{п}}$  и  $D^*$  ЧЭ ПВДФ с  $A_0 = 1 \text{ мм}^2$  и  $d = 30 \text{ мкм}$  при  $R_{\text{н}} = 75 \text{ Ом}$  (а);  $10^6 \text{ Ом}$  (б);  $10^9 \text{ Ом}$  (в);  $10^{11} \text{ Ом}$  (г)

Анализ характеристик ПВДФ и других пироэлектриков (кристалла ТГС, монокристаллов  $\text{LiTaO}_3$  и  $\text{LiNbO}_3$ , керамики  $\text{BaTiO}_3$ ) показал, что при определенных условиях поляризации характеристики ПВДФ вполне сопоставимы с характеристиками применяемых в ПП материалов ЧЭ, а некоторые даже превосходят их.

На рис. 1 приведены расчетные зависимости порогов чувствительности  $\Phi_{\text{п}}$  и обнаружительной способности  $D^*$  ЧЭ ПП на основе ПВДФ площадью  $A_0 = 1 \text{ мм}^2$  и  $d = 30 \text{ мкм}$  от частоты  $f$  падающего излучения при значениях сопротивления нагрузки  $R_{\text{н}} = 75; 10^6; 10^9; 10^{11} \text{ Ом}$  (кривые на рис. 1, а, б, в, г соответственно). Расчеты проводились по аналитическим зависимостям, приведенным в работе [5].

На рис. 2 приведены вольт-ваттная и ампер-ваттная чувствительности, рассчитанные для ЧЭ ПП на основе ПВДФ с  $A_0 = 1 \text{ мм}^2$ ,

$d = 30$  мкм при значениях сопротивления нагрузки  $R_n = 10^{11}; 10^{10}; 10^9; 10^6; 75$  Ом (кривые 1, 2, 3, 4, 5 соответственно). Анализ полученных зависимостей указывает на принципиальную возможность получения требуемых значений пороговых параметров  $\Phi_{п}, D^*$ , вольт-ваттной и ампер-ваттной чувствительностей уже не ЧЭ, а пьезоэлектрического приемника излучения (ППИ) и ПП, варьируя тепловую постоянную времени

$$\tau_T = c/G,$$

где  $c$  — теплоемкость ЧЭ,  $G$  — суммарный коэффициент теплопотерь, и электрическую постоянную времени

$$\tau_3 = C_0 R_0^{-1},$$

где  $C_0 = C_{кр} + C_{вх}$ ;  $C_{кр}$  — емкость ЧЭ;  $C_{вх}$  — входная емкость измерительной схемы;  $R_0^{-1} = R_n^{-1} + R_{кр}^{-1} + R_{вх}^{-1}$  — эквивалентное сопротивление потерь ЧЭ;  $R_{вх}^{-1}$  — входное сопротивление схемы.

Установлено также, что одним из эффективных способов повышения чувствительности и улучшения частотных характеристик ЧЭ из ПВДФ является увеличение электрического поля поляризации до значений порядка  $2 \cdot 10^6$  В/см, в результате чего в материале возникает однородная поляризация в отличие от обычных условий поляризации, приводящих к неоднородностям ЧЭ в направлении, перпендикулярном поверхностям с электрическими контактами.

Выбор материала полимерного сегнетоэлектрика связан не только с его критериями качества, но зависит от многих других факторов. Определяющими при выборе материала являются: температура фазового перехода, которая определяет температурный и в значительной степени динамический диапазон ППИ; устойчивость монодоменного состояния; механическая прочность и гидрофобность; значение акустических потерь, приводящих к подавлению пьезоосцилляций; уровень дополнительных шумов (Баркгаузена и вибрационных); стабильность параметров с течением времени; простота технологии получения ЧЭ; возможность получения тонких слоев с сохранением характеристик массивного материала; возможность изготовления ЧЭ ППИ больших размеров.

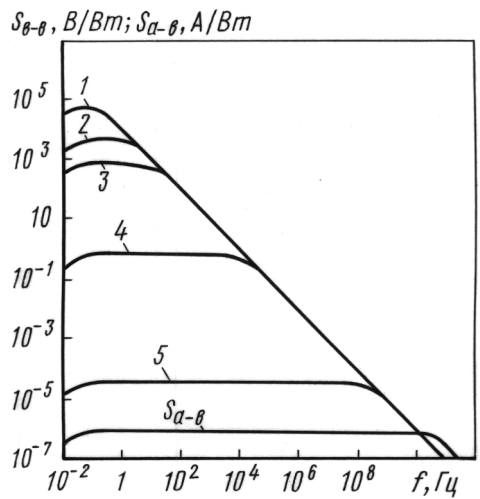


Рис. 2. Расчетные вольт-ваттная и ампер-ваттная чувствительности ЧЭ ПВДФ с  $A_0 = 1$  мм<sup>2</sup> и  $d = 30$  мкм

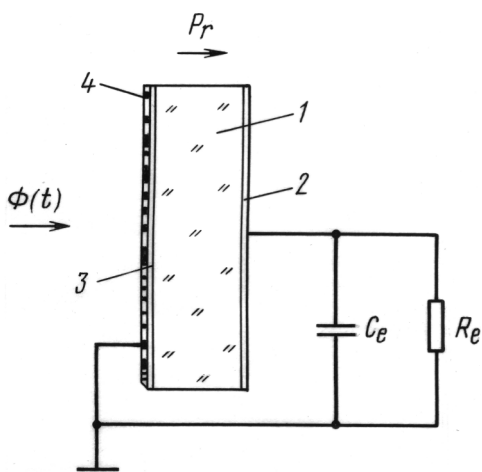


Рис. 3. Принципиальная схема ППИ

Выраженные пьезоэлектрические свойства электроактивных пленочных материалов дают возможность использовать эти материалы в качестве чувствительных элементов ППИ практически любых воздействий, энергию которых можно трансформировать в теплоту (от ионизирующего излучения до микроволн). На рис. 3 приведена принципиальная схема ППИ. Датчик представляет собой плоскопараллельную однородную пластинку пьезоэлектрика 1 с нанесенными на ее поверхность токопроводящими электродами 2 и 3. Вектор остаточной (спонтанной) поляризации направлен перпендикулярно торцевым поверхностям. Со стороны электрода 3, покрытого поглощающим слоем 4, на датчик действует импульс излучения с плотностью потока  $\Phi(t)$ , Вт/м<sup>2</sup> ( $t$  — время). Пироприемник включен в измерительную цепь с входным сопротивлением  $R_e$  и входной емкостью  $C_e$ . Зачерненный слой, нанесенный поверх электрода, обеспечивает более эффективное широкополосное поглощение падающего излучения.

Электрический отклик пьезоэлектрика на тепловое воздействие определяется величиной его спонтанной поляризации  $P_c$  (размерность Кл/м<sup>2</sup>) и степенью разогрева. Общепринятым параметром, характеризующим пироактивность материала, является пьезоэлектрический коэффициент  $\gamma$  [5], измеренный при отсутствии каких-либо механических воздействий, препятствующих тепловому расширению образца (механическое напряжение  $\sigma = 0$ ). Согласно этому условию

$$\gamma = (\partial P_c / \partial T)_{\sigma=0} \quad (\text{Кл/м}^2 \cdot \text{К}),$$

где  $T$  — температура.

Режимы работы пироприемника определяются решением дифференциального уравнения для эквивалентной электрической схемы, представленной на рис. 3.

Выбор материалов для ППИ и ПП требует детального анализа при каждой конкретной разработке. Проведены оценки предельно достижимых значений критериев качества. Установлено [6], что для критерия  $M_2$  выполняется неравенство

$$M_2 = \gamma C_1^{-1} (\epsilon \epsilon_0)^{-1} \leq T^{-1} \gamma^{-1}.$$

Ни один из полимерных сегнетоэлектриков не приближается по критерию к пределу и хуже его, по крайней мере, на порядок.

Зависимость пироэлектрического сигнала от времени (напряжение на нагрузочном сопротивлении  $R_e$ ) определяется выражением

$$U(t) = (\gamma A_0 / C) e^{-t/R_e C_e} \int_0^t e^{\tau/R_e C_e} \overline{T}' d\tau, \quad (1)$$

где  $A_0$  — площадь облучаемой поверхности рабочего электрода,  $C = C_{кр} + C_{вх}$  — удельная теплоемкость пироэлектрика;  $R^{-1} = R_d^{-1} + R_{вх}^{-1}$ ;  $R_d$  — электрическое сопротивление датчика;  $R_d^{-1} = R_n^{-1} + R_{кр}^{-1}$ ;  $\overline{T}'$  — производная по времени усредненной по толщине  $d$  пироэлектрика температуры чувствительного слоя.

Рассмотренное выражение является основополагающим для расчета различных режимов работы пироприемника. Как видно из уравнения, для определения  $U(t)$  необходимо решить нестационарную задачу распространения теплового потока внутри ЧЭ. Для этого нужно знать конкретные параметры потока излучения, теплофизические характеристики элементов датчика (поглощающего покрытия, рабочего электрода, чувствительного элемента, несущей подложки) и условия теплообмена с окружающей средой.

Сразу же следует отметить, что пиродетектор может работать только в импульсном режиме облучения, так как в противном случае устанавливается стационарное распределение температуры ( $\overline{T}' = 0$ ) и сигнал становится равным нулю.

Для более детального анализа работы пиродетектора рассмотрим задачу при следующих допущениях.

1. Тепловая инерционность поглощающего покрытия и облучаемого электрода не учитывается. Это означает, что энергия излучения мгновенно передается поверхности пироэлектрика в виде теплового потока.

2. Разогрев пироэлектрического элемента осуществляется адиабатически, т.е. нет теплооттока в окружающую среду.

В этом случае уравнение теплового баланса имеет простой вид

$$(d/dt)[\rho C d(\overline{T} - T_0)] = \Psi \Phi(t), \quad (2)$$

где  $T_0$  — начальная температура пироэлектрика;  $\rho$  — плотность пироэлектрика;  $\psi$  — коэффициент поглощения потока излучения. Обычно подбираются такие покрытия, что  $\psi$  практически равен единице. Поэтому в дальнейшем будем считать  $\psi = 1$ .

Поставляя в выражение (1) найденное из уравнения (2) значение  $(d/dt)\overline{T}$ , получим

$$U(t) = (\gamma S_0 / \rho C d) \cdot (1/C) e^{-t/R_e C_e} \int_0^t e^{-\tau/R_e C_e} \Phi(t) d\tau. \quad (3)$$

Из выражения (3) следует, что если постоянная времени измерительной цепи  $R_e C_e$  много меньше характерного времени длительности импульса  $\Delta t$  ( $R_e C_e \ll \Delta t$ ), то

$$U(t) = (\gamma S_0 / \rho C d) R \Phi(t). \quad (4)$$

Наглядно справедливость такого подхода можно проверить на примере потока излучения в виде прямоугольного импульса. Как видно из уравнения (4), в данном случае регистрируемый сигнал пропорционален мощности излучения и воспроизводит форму импульса (точность воспроизведения определяется  $R_e C_e$ ). Данный режим работы пиродетектора называется режимом измерения мощности. Важно отметить, что в таком режиме работы датчика значение регистрируемого сигнала определяется не просто величиной пироэлектрического коэффициента  $\gamma$ , а параметром  $\gamma / \rho C$ . Этот параметр связан со свойствами пирочувствительного материала и не зависит от конструкции ЧЭ. В случае, если  $R_e C_e \gg \Delta t$ , из уравнения (3) следует, что

$$U(t) = (\gamma S_0 / \rho C d) \cdot (1/C) \int_0^t \Phi(\tau) d\tau. \quad (5)$$

Упрощение уравнения (3) до формулы (5) очевидно ( $e^{-t/R_e C_e} \approx 1$ ,  $e^{t/R_e C_e} \approx 1$ ). Из формулы (5) следует, что в данном случае величина сигнала пропорциональна энергии регистрируемого импульса.

Рассмотренный режим работы пиродетектора называется режимом измерения энергии импульса.

Предположим, что емкость  $C_e$  определяется только электрической емкостью пиродетектора, представляющего собой плоскопараллельный конденсатор с площадью обкладок  $S_0$  и расстоянием между обкладками  $d$ . Тогда из формулы (5) следует

$$U(t) = (\gamma S_0 / \rho C \varepsilon \varepsilon_0) \int_0^t \Phi(\tau) d\tau, \quad (6)$$

где  $\varepsilon_0$  — электрическая постоянная ( $8,854 \cdot 10^2$  Ф/м);  $\varepsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость пироэлектрика.

Из уравнения (6) видно, что в режиме измерения энергии эффективность пироэлектрического материала определяется вторым критерием качества:

$$M_2 = \gamma / \rho C \varepsilon \varepsilon_0.$$

Вопросы согласования ЧЭ ПП с измерительной схемой относятся к числу важнейших. Поэтому ПП в большинстве случаев комплектуется согласующими каскадами на полевых транзисторах или микросхемах с полевым входом. Правильное согласование ЧЭ с входным каскадом



может значительно улучшить пороговые характеристики устройства. Основные требования, предъявляемые к входным каскадам, состоят в большом входном сопротивлении, низком уровне шумов и малой входной емкости. Существенным является согласование ПП с малой и большой собственными емкостями, и поэтому вопросы оптимального согласования ПП с измерительным трактом требуют детального и конкретного рассмотрения. Наибольшее распространение получила схема с использованием операционного усилителя. Отличительной особенностью этой схемы является получение равномерной АЧХ в интервале одного или двух порядков по частоте и усиление пироэлектрического сигнала, в то время как другие схемы характеризуются падающей по закону  $f^{-1}$  АЧХ ( $f$  — частота пироэлектрического сигнала).

Быстродействие ПП определяется следующими факторами: электрической постоянной времени входной цепи, теплофизическими и оптическими характеристиками поглощающего электрода или поверхностного слоя ЧЭ и скоростью изменения остаточной поляризации в пироактивном материале. Если поглощение осуществляется облучаемым электродом, то постоянная времени ППИ (разрешающая способность по времени) определяется временем тепловой диффузии и составляет порядка  $10^{-5} \dots 10^{-7}$  с. Если облучаемым электродом служит полупрозрачная металлическая пленка толщиной  $0,005 \dots 0,01$  мкм, то можно регистрировать кратковременные импульсы пикосекундной длительности при 50 %-ном поглощении излучения в спектральном диапазоне  $0,3 \dots 50$  мкм.

Фундаментальным ограничением быстродействия ППИ, работающего по принципу поглощения излучения внутри пироактивного материала, является время фотон-фононной релаксации, оцениваемое в  $10^{-12} \dots 10^{-13}$  с.

Анализ показал, что при определенных условиях поляризации характеристики ПВДФ вполне сопоставимы с характеристиками  $\text{BaTiO}_3$ , широко применяемого в военной технике и при решении народнохозяйственных задач. Для зарубежной пленки эти характеристики примерно в 1,5 раза выше.

Начальную проверку и определение характеристик приемника с чувствительным элементом на основе ПВДФ-пленки удобно проводить в сравнении с пироприемником МГ-32 с ЧЭ на основе титаната бария, характеристики которого известны.

**Выводы.** 1. Результаты исследовательских и экспериментальных работ с ПВДФ дают основание утверждать, что практическое использование полимерных сегнетоэлектриков в качестве ЧЭ ПП является актуальным и перспективным.

2. Сравнительно низкие значения диэлектрической проницаемости, плотности и акустического сопротивления, гибкость, технологичность

и высокая электрическая прочность выгодно отличают полимерные сегнетоэлектрики от широко используемых керамических и монокристаллических пьезоэлектриков.

3. При соблюдении определенных технологических и конструктивных условий полимерные сегнетоэлектрики обладают высокими пьезоэлектрическими характеристиками.

4. Поскольку при увеличении толщины материала пьезоэлектрические свойства полимеров ухудшаются, отличительной формой существования таких пьезоэлектриков является пленка, площадь которой практически неограничена в размерах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новик В. К., Гаврилова Н. Д., Фельдман Н. Б. Пьезоэлектрические преобразователи. – М.: Сов. радио, 1979.
2. Лушечкин Г. А. Полимерные пьезоэлектрики. – М.: Химия, 1990.
3. Chatigny J. Victor. Piezo film yields novel transducers. – Electronics week, 1984. – № 17.
4. Кременчугский Л. С., Ройцина О. В. Пьезоэлектрические приемники излучения. – Киев: Наукова думка, 1979. – 381 с.
5. Косоротов В. Ф., Кременчугский Л. С., Самойлов В. Б. и др. Пьезоэлектрический эффект и его практическое применение. – Киев: Наукова думка, 1989.
6. Гаврилов Н. Д., Новик В. К. Современные проблемы пьезоэлектрического материаловедения / Сегнето- и пьезоэлектрики в ускорении научно-технического прогресса: Материалы Всесоюз. конф. – М.: МДНТП, 1987.

Статья поступила в редакцию 12.12.2005