

文章编号: 1672-8785(2021)06-0007-05

## 基于 PMN-PT 单晶的双通道 热释电红外气体探测器

赵 静<sup>1,2</sup> 朱荣峰<sup>1,2</sup> 张梦圆<sup>1,3</sup> 冯培贵<sup>1,4</sup> 陈建伟<sup>1\*</sup> 焦 杰<sup>1</sup> 罗豪甦<sup>1,2\*</sup>

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所无机功能材料与器件重点实验室, 上海 201800;

2. 中国科学院大学材料科学与光电工程中心, 北京 100049;

3. 上海师范大学, 上海 200234;

4. 南昌大学, 江西 南昌 330031)

**摘 要:** 锰离子掺杂铌镁酸铅-钛酸铅( $\text{Mn}:\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ,  $\text{Mn}:\text{PMN-PT}$ )弛豫铁电单晶在近、中红外波段具有较高的光透过率。通过在其表面上沉积具有宽光谱平坦吸收特性的红外吸收层, 制备了热释电红外响应元。对该材料吸收红外辐射后产生的温度差以及热释电电流随频率的变化进行了模拟。讨论了电压模式热释电探测器的响应特性及其影响因素。进一步制备了基于  $\text{Mn}:\text{PMN-PT}$  单晶的双通道补偿型热释电红外探测器。经实验得到的频率响应结果与模拟数据吻合, 因此该探测器适用于基于非分散红外(Non-Dispersive Infrared, NDIR)原理的气体探测。

**关键词:** PMN-PT 单晶; 热释电; 红外; NDIR

中图分类号: TN21 文献标志码: A DOI: 10.3969/j.issn.1672-8785.2021.06.002

## Dual-Channel Pyroelectric Infrared Gas Detector Based on PMN-PT Single Crystals

ZHAO Jing<sup>1,2</sup>, ZHU Rong-feng<sup>1,2</sup>, ZHANG Meng-yuan<sup>1,3</sup>, FENG Pei-gui<sup>1,4</sup>,

CHEN Jian-wei<sup>1\*</sup>, JIAO Jie<sup>1</sup>, LUO Hao-su<sup>1,2\*</sup>

(1. Key Laboratory of Inorganic Functional Material and Device, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy

of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China;

4. Nanchang University, Nanchang 330031, China)

**Abstract:** The relaxor-based manganese iron doped lead magnesium niobate/lead titanate ( $\text{Mn}:\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{-Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ,  $\text{Mn}:\text{PMN-PT}$ ) ferroelectric single crystal has a high light transmittance in the near/mid-infrared band. The pyroelectric infrared detecting element was prepared by depositing an infrared absorption

收稿日期: 2020-12-18

基金项目: 上海市青年科技英才扬帆计划(20YF1455700); 国家自然科学基金项目(61634007)

作者简介: 赵静(1995-), 女, 湖南常德人, 博士生, 主要从事弛豫铁电单晶热释电性能及其红外探测器研究。

\*通讯作者: chenjw@mail.sic.ac.cn (陈建伟); hsluo@mail.sic.ac.cn (罗豪甦)

layer with broad spectrum and flat absorption characteristics on its surface. The temperature difference and pyroelectric current change with frequency caused by the absorption of infrared radiation were simulated. The response characteristics and influencing factors of the voltage mode pyroelectric detector were discussed. Furthermore, a dual-channel compensated pyroelectric infrared detector based on Mn:PMN-PT single crystal was prepared. The frequency response results obtained in the experiment are in good agreement with the simulation, and are suitable for gas detection based on the principle of non-dispersive infrared (NDIR).

**Key words:** PMN-PT single crystal; pyroelectric; infrared; non-dispersive infrared

## 0 引言

由于具有设备成本低、稳定性好、维护成本低、精度较高、操作人员不易中毒等优势,基于 NDIR 原理的技术在民用气体探测市场有着较大的竞争力。NDIR 类气体探测系统的核心探测器件一般为热释电探测器、热电堆探测器和微测辐射热计等<sup>[1-3]</sup>。与其他探测器相比,热释电探测器直接对红外辐射变化敏感,所以具有更快的响应速率,由此为高灵敏度提供了保障<sup>[4]</sup>。

通过定向、切割、磨抛、电极制备、极化等步骤,把用改进的布里奇曼方法生长的 Mn:PMN-PT 大尺寸单晶加工成具有高热释电响应的灵敏元薄片<sup>[5-6]</sup>。与传统的热释电材料(如钽酸锂、硫酸三甘肽、聚偏二氟乙烯薄膜等)相比, Mn:PMN-PT 单晶在室温下具有优越的热释电系数,并保持较小的介电损耗和适中的介电常数,为热释电红外探测器带来较高的响应率和比探测率,因此在基于 NDIR 的红外气体探测应用中具有较大的竞争力<sup>[7-8]</sup>。

本工作以实际应用需求为导向,在 Mn:PMN-PT 单晶高热释电性能的基础上,进一步制备了双通道补偿型热释电红外探测器,并对其性能进行了模拟和测试,为该探测器在 NDIR 气体探测中的应用提供了理论和实践支撑。

## 1 实验与分析

如图 1 所示,经双面抛光的 Mn:PMN-PT 单晶在 1.1~5.9  $\mu\text{m}$  短中波红外波段的透过率较高。在实际应用中,多数气体的吸收峰主要位于这一区间<sup>[1]</sup>。例如,基于 NDIR 技术的二

氧化碳( $\text{CO}_2$ )浓度探测常取 4.26  $\mu\text{m}$ ,甲烷( $\text{C-H}_4$ )浓度探测常取 3.4  $\mu\text{m}$ ,一氧化碳(CO)浓度探测常取 4.65  $\mu\text{m}$  等。因此,为了提高灵敏度,需在 Mn:PMN-PT 晶片表面上制备吸收层,从而在待测红外波段实现高效的光热耦合。常用的红外吸收层材料包括金属薄膜、非金属多孔涂层和纳米涂层等<sup>[9]</sup>。本工作中,我们选取了制备工艺简单且具有宽光谱平坦吸收特性的多壁碳纳米管,并通过在热释电灵敏元电极表面上喷涂沉积来将其作为红外吸收层<sup>[10]</sup>。

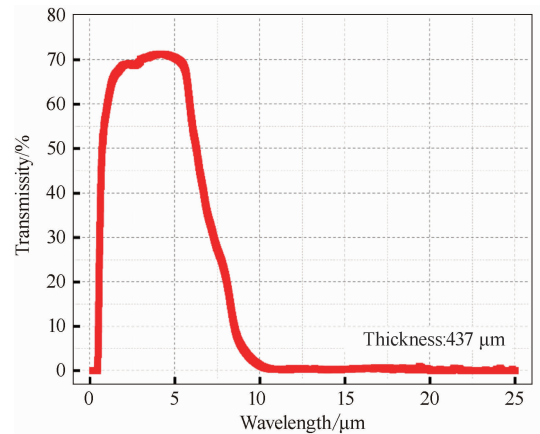


图 1 Mn:PMN-PT 单晶的透过率光谱

表 1 列出了 Mn:PMN-PT 热释电单晶的热学参数、电学参数以及优值(Figure of Merits, FOMs)<sup>[11]</sup>。与常见的传统热释电材料相比, Mn:PMN-PT 热释电单晶在室温下不仅具有较高的热释电性能,而且还具有较好的温度稳定性<sup>[11-12]</sup>。

图 2 模拟了 Mn:PMN-PT 单晶热释电灵敏元在经过频率调制的功率为 1  $\mu\text{W}$  的红外辐射下,其热释电电流以及温度差与调制频率之间

表 1 Mn:PMN-PT 热释电单晶的热学参数、电学参数以及 FOMs

|           | 热释电系数 $p/$<br>( $\text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ) | 介电<br>常数 $\epsilon_r$<br>@1 kHz | 介电损耗<br>$\tan\delta$<br>@1 kHz | 体积比热<br>$C_v/(\text{J} \cdot (\text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}))$ | 电流响<br>应优值 $F_i/$<br>( $\text{m}/\text{V}$ ) | 电压响<br>应优值 $F_v/$<br>( $\text{m}^2/\text{C}$ ) | 探测优<br>值 $F_d/$<br>$\text{Pa}^{-1/2}$ |
|-----------|--|---------------------------------|--------------------------------|--|--|--|---------------------------------------|
| Mn:PMN-PT | $13.0 \times 10^{-4}$                                  | 689                             | 0.005                          | $2.5 \times 10^6$  | $5.2 \times 10^{-10}$                        | 0.085  | $9.42 \times 10^{-5}$                 |

的关系。灵敏元吸收低频红外辐射后, 产生了 1.2 mK 温度差。随着调制频率的增高, 灵敏元的温度差逐渐变小; 与此同时, 由热释电效应产生的电流信号随频率逐渐增大, 在 1 Hz 之后稳定在 23.0 pA 左右。

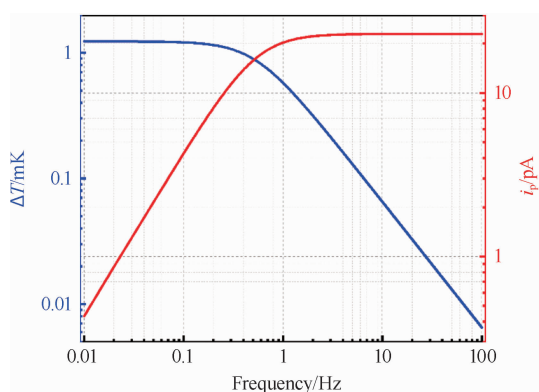


图 2 Mn:PMN-PT 单晶灵敏元的热释电电流以及温差随频率的变化关系

较高的热释电系数使 Mn:PMN-PT 单晶在电流放大模式下表现出优于商用探测器的探测性能<sup>[5]</sup>。相比之下, 电压放大模式的电路则具有功耗低、稳定性高的特点, 因此小型化、低能耗的工作环境下仍具有应用优势。图 3 为用于热释电探测的电流模式放大电路和电压模式放大电路的原理图。

热释电探测器的电压响应率为

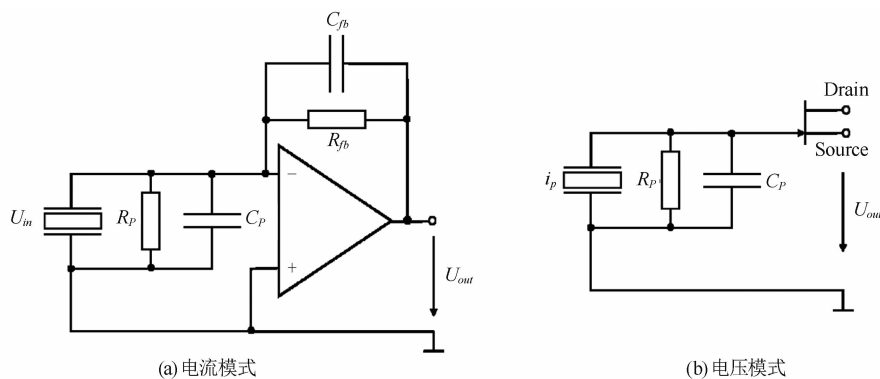


图 3 热释电探测器放大电路的原理图

$$R_v = \frac{U_s}{W} = \frac{\alpha p A \omega R}{G_T \sqrt{1 + \omega^2 \tau_T^2} \cdot \sqrt{1 + \omega^2 \tau_E^2}} \quad (1)$$

式中,  $U_s$  是信号电压,  $W$  是热释电灵敏元吸收的红外辐射功率,  $\alpha$  是吸收层的红外吸收率,  $A$  是灵敏元的有效面积,  $\omega$  是对红外辐射的调制角频率,  $R$  是前置放大电路的电阻,  $G_T$  是灵敏元与周围环境的热导,  $\tau_T$  是热时间常数,  $\tau_E$  是电时间常数。对于电压模式,  $\tau_T = H_p/G_T$ ,  $\tau_E = R_g C_p$ 。其中,  $H_p$  是热释电灵敏元的热容,  $R_g$  是门电阻,  $C_p$  是热释电灵敏元的电容。当  $\omega \gg 1/\tau_T$ ,  $\omega \gg 1/\tau_E$  时, 有  $R_v = \frac{\eta p A}{C_p H_p \omega}$ , 此时  $R_v$  与  $R_g$  值无关<sup>[11]</sup>。不同调制频率下的  $R_v$  与  $R_g$  关系如图 4 所示。该结果可为探测器的响应特性设计提供参考。

由于热释电灵敏元对热波动的响应特性, 当探测器处于工作状态时, 其输出信号由两部分组成; 一部分是由目标红外辐射产生的热释电信号; 另一部分是由环境无关热辐射扰动造成的热释电干扰信号。来自环境的扰动不仅干扰了输出信号的准确性, 而且还降低了探测器的温度稳定性。通过在补偿元与红外响应元之间形成电学反向连接, 将环境热扰动分别给响应元和补偿元带来的干扰互相抵消, 使探测器

输出信号仅与目标红外辐射成比例。与不带补偿的单元探测器相比,补偿型探测器具有更高的工作稳定性。根据差分吸收光谱原理,我们制备了基于 Mn:PMN-PT 单晶的双通道补偿型(电压模式)热释电探测器(见图 5)。

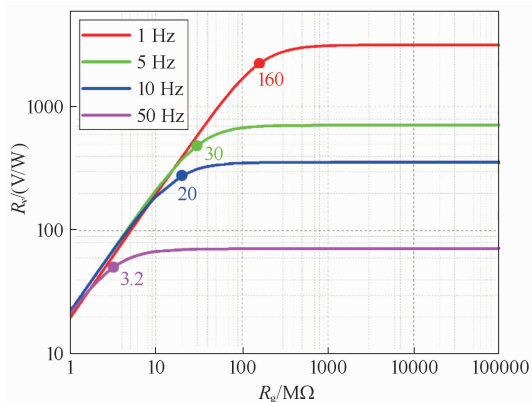


图 4 电压响应率  $R_v$  与电压模式门电阻  $R_g$  及调制频率的关系



图 5 基于 Mn:PMN-PT 单晶的双通道补偿型(电压模式)热释电探测器的实物图

本文模拟了电压模式探测器随频率变化的电压响应率(见图 6)。以斩波器调制的 500 K 标准黑体为红外辐射源,测试了探测器的频率响应(见图 7)。可以看出,实验结果与模拟数据相吻合。由于探测器的热时间常数与电时间常数小于 0.1 Hz,在关心的频率范围内,随着频率的升高,探测器的电压响应率逐渐减小。图 8 所示为探测器的两个通道在 3 Hz 调制频率下的响应频谱。通过采用不同的滤光片或单色仪,将一个通道作为参比通道,

并将另一个通道作为测试通道。此时,通过利用朗伯-比尔定律反演可以实现特定气体浓度的探测<sup>[1]</sup>。

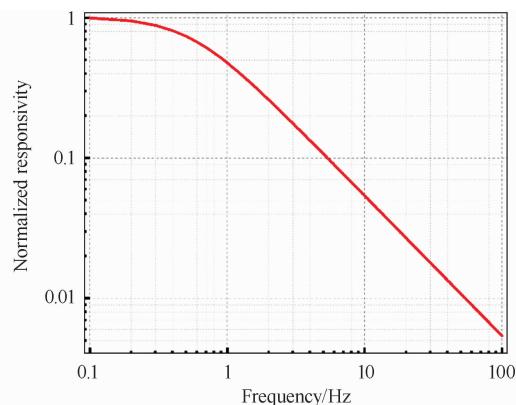


图 6 Mn:PMN-PT 电压模式热释电探测器的归一化频率响应模拟

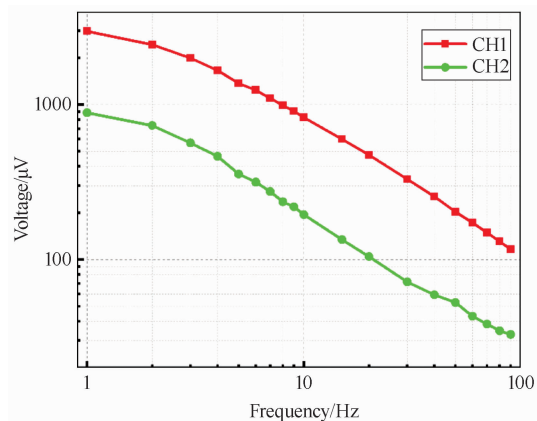


图 7 基于 Mn:PMN-PT 单晶的双通道补偿型(电压模式)热释电探测器两个通道的频率响应

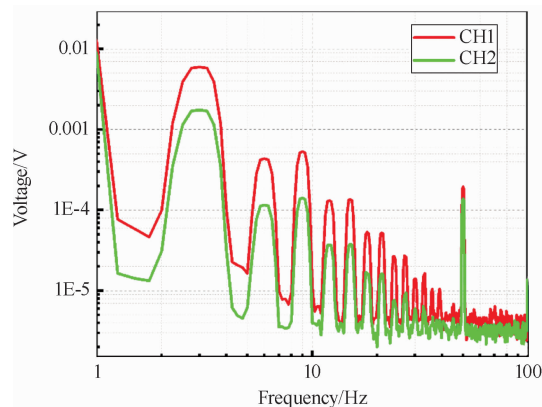


图 8 基于 Mn:PMN-PT 单晶的双通道补偿型(电压模式)热释电探测器的两个通道在 3 Hz 处的输出信号频谱



## 2 结论

Mn:PMN-PT 单晶在 1.1~5.9  $\mu\text{m}$  短中波红外波段具有较高的光透过率。采用简单高效的工艺, 在单晶薄片的表面上制备了具有宽光谱平坦吸收特性的多壁碳纳米管红外吸收层, 并将其作为热释电红外响应元。然后制备了补偿元, 使其与红外响应元形成反向电学连接, 以提高工作稳定性。在模拟的 1  $\mu\text{W}$  红外辐射下, Mn:PMN-PT 单晶薄片在低频时产生 1.2 mK 的温度差(随频率升高而逐渐减小); 其热释电电流随频率的增大而不断增大, 且在 1 Hz 以上时逐渐稳定在 23.0 pA。针对电压模式放大原理, 讨论了不同调制频率下不同门电阻阻值对电压响应率的影响, 为探测器的响应特性设计提供了思路。最后, 制备了基于 Mn:PMN-PT 单晶的双通道补偿型热释电红外探测器, 并利用频率调制的 500 K 标准黑体对其进行测试(其频率响应与模拟结果吻合)。接下来, 我们将进一步展开基于 Mn:PMN-PT 单晶的双通道热释电探测器在气体探测应用方面的研究。

## 参考文献

- [1] Hodgkinson J, Tatam R P. Optical Gas Sensing: A Review [J]. *Measurement Science and Technology*, 2012, **24**(1): 012004.
- [2] Vincent T A, Gardner J W. A Low Cost MEMS Based NDIR System for the Monitoring of Carbon Dioxide in Breath Analysis at ppm Levels [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, **236**: 954-964.
- [3] Hummelgard C, Bryntse I, Bryzgalov M, et al. Low-cost NDIR Based Sensor Platform for Sub-ppm Gas Detection [J]. *Urban Climate*, 2015, **14**(3): 342-350.
- [4] Neumann N, Banta V. Comparison of Pyroelectric and Thermopile Detectors [C]. Nürnberg: AMA Conferences, 2013.
- [5] Zhao X, Wu X, Liu L, et al. Pyroelectric Performances of Relaxor-based Ferroelectric Single Crystals and Related Infrared Detectors [J]. *Physica Status Solidi (A)*, 2011, **208**: 1061-1067.
- [6] Yu P, Ji Y, Neumann N, et al. Application of Single-crystalline PMN-PT and PIN-PMN-PT in High-performance Pyroelectric Detectors [J]. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 2012, **59**(9): 1983-1989.
- [7] Tang Y, Wan X, Zhao X, et al. Large Pyroelectric Response in Relaxor-based Ferroelectric  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  Single Crystals [J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, **98**(8): 084104.
- [8] Raevskaya S I, Zakharov Y N, Lutokhin A G, et al. Critical Nature of the Giant Field-induced Pyroelectric Response in  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  Single Crystals [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, **93**(4): 042903.
- [9] Schossig M. Optical Absorption Layers for Infrared Radiation [M]. Berlin: Springer, 2012.
- [10] Li L, Zhao X, Li X, et al. Scale Effects of Low-dimensional Relaxor Ferroelectric Single Crystals and Their Application in Novel Pyroelectric Infrared Detectors [J]. *Advanced Materials*, 2014, **26**(16): 2580-2585.
- [11] Whatmore R W. Pyroelectric Devices and Materials [J]. *Reports on Progress in Physics*, 1986, **49**(12): 1335.
- [12] Whatmore R W, Zhang Q, Shaw C P, et al. Pyroelectric Ceramics and Thin Films for Applications in Uncooled Infrared Sensor Arrays [J]. *Physica Scripta*, 2007, **2007**(129): 6-11.