

05:06:07

## Сегнетоэлектрики-релаксоры как материалы для ИК фотоприемников

© С.Е. Александров, Г.А. Гаврилов, А.А. Капралов, Е.П. Смирнова, Г.Ю. Сотникова, А.В. Сотников

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: gga@holo.ioffe.rssi.ru

(Поступило в Редакцию 17 февраля 2004 г.)

На основе экспериментальных исследований диэлектрических и пьезоэлектрических свойств типичного сегнетоэлектрика-релаксара  $0.9\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT) определены значения пьезокоэффициента и факторы качества материала при использовании его для детектирования ИК излучения. Приведены их зависимости от температуры и внешнего электрического поля. Рассчитаны значения токовой, вольтовой чувствительности и детектирующей способности ИК фотоприемников на основе исследованных материалов, проведено их сравнение с аналогичными характеристиками пьезоприемников и диэлектрических болометров, использующих в качестве активного элемента известные пьезоэлектрические материалы, а также других неохлаждаемых фотоприемников.

### Введение

Использование ИК диапазона спектра излучения для разработки широкого класса приборов: детекторов и анализаторов газов и пламени, приборов точного видения, детекторов движения, пирометров и т.п. тесно связано с успехами в развитии детекторов ИК излучения. Такие факторы, как цена, возможность создания детекторов большой площади сравнимы по важности с их радиометрическими характеристиками, а часто являются определяющими при выборе детектора. Одним из важнейших требований для использования в приборостроении остается возможность стабильной работы без принудительного охлаждения.

Для сравнительной оценки различных типов фотоприемников принято пользоваться понятием детектирующей способности ( $D^*$ ), которая определяется как величина, обратная минимально детектируемой мощности сигнала  $P_N$ :  $D^* = \sqrt{A}/P_N$ , где  $A$  — площадь фотоприемника [1]. Так как величина  $P_N$  определяется чувствительностью и шумами фотоприемника, а последние в большинстве случаев пропорциональны корню квадратному из его площади, то величина  $D^*$  не зависит от площади фотоприемника и позволяет сравнивать фотоприемники различных размеров.

Классические фотоприемники для области среднего ИК диапазона (до  $10.6\mu\text{m}$ ), такие как полупроводниковые фотодиоды на основе соединений InSb,  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ , обеспечивают высокие значения детектирующей способности  $D^* = 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{-1/2} \cdot \text{W}^{-1}$  лишь при криогенных температурах. Широко распространенные фоторезисторы типа PbSe имеют  $D^*$  порядка  $10^8-10^9 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{-1/2} \cdot \text{W}^{-1}$  с резким спадом в области  $\lambda = 4.5\mu\text{m}$ , сдвигающимся с ростом температуры в область более коротких длин волн [2]. Недавно разработанные в ФТИ им. А.Ф. Иоффе фотодиоды на основе соединений  $\text{A}_3\text{B}_5$ , работающие при комнатной

температуре, обладают, по нашим оценкам,  $D^*$  порядка  $10^8-5 \cdot 10^9 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{-1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ , однако имеют высокую чувствительность только в узких спектральных областях  $\Delta\lambda$  ( $0.5\mu\text{m}$ ) в диапазоне  $2.9-5\mu\text{m}$  [3].

Неохлаждаемые тепловые детекторы на основе пьезоэлектрических материалов по своему принципу действия имеют одинаковую чувствительность во всем спектральном диапазоне электромагнитного излучения, находя широкое применение главным образом для регистрации инфракрасного излучения. Поглощенная энергия излучения вызывает изменение температуры пьезоэлектрического элемента, что в свою очередь ведет к изменению его поляризации и соответственно к появлению поверхностного заряда. Пьезоэффект наблюдается во всех средах, обладающих выделенным полярным направлением. Одним из основных ограничений применения пьезоэлектрических материалов в качестве детекторов излучения является то, что по своей физической природе пироток в них является реакцией только на изменение температуры, поэтому для детектирования излучения необходима его модуляция.

Наиболее широко используемым материалом является триглицинсульфат (TGS) и соединения на его основе, так как обладают наилучшими характеристиками по чувствительности: типичная величина детектирующей способности  $5 \cdot 10^8 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{-1/2} \cdot \text{W}^{-1}$  [4] сравнима по величине с детектирующей способностью неохлаждаемых фотодиодов. Недостатком кристаллов TGS является то, что они довольно хрупкие, гигроскопичны и имеют весьма низкую теплопроводность.

Пьезоэлектрический эффект может наблюдаться также в неполяризованных материалах при приложении к ним постоянного электрического поля. В этом случае говорят о так называемом индуцированном поле пьезоэлектрическом эффекте, а детекторы излучения, изготовленные из таких материалов, носят название диэлектрических болометров (ДБ). По срав-

нению с классическими пироприменниками они обладают несколько меньшей детектирующей способностью ( $D^* = 2 \dots 5 \cdot 10^8 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{-1/2} \cdot \text{W}^{-1}$  [5–12]), однако устойчивы к большим освещенностям и, что самое главное, модуляция излучения в них может быть заменена модуляцией приложенного поля. В связи с этим наблюдается растущий интерес к разработке материалов для пироэлектрических детекторов ИК излучения, работающих в режиме диэлектрических болометров.

В последнее время внимание исследователей привлекают сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом (сегнетоэлектрики-релаксоры). Отличительной особенностью релаксоров является существование сегнетоэлектрического перехода в широком диапазоне температур, а также возможность варьировать этот диапазон в широких пределах, изменяя состав материала. К таким материалам, относятся в первую очередь сегнетоэлектрик-релаксор  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN) и твердые растворы на его основе. Следует заметить, что в области размытого фазового перехода принципиально невозможно получить поляризованное состояние в отсутствие постоянного смещающего электрического поля, так как температура будет разориентировать возникающее полярное направление. Таким образом, в таких материалах можно говорить только об индуцированном полем пироэлектрическом эффекте. Сам по себе этот эффект еще недостаточно изучен, кроме того, правильное измерение пирокоэффициента представляет собой весьма сложную экспериментальную задачу. Основной трудностью эксперимента является выделение слабого индуцированного пироэлектрического тока на фоне термостимулированных токов и токов утечки, возникающих при приложении к образцам постоянного смещающего поля. Кроме того, для достижения поставленной цели особенно важно исследовать материал в условиях, максимально приближенных к условиям работы детекторов ИК излучения. Из многих существующих методов измерения пироотклика наиболее полно отвечает предъявляемым требованиям модуляционный метод (или метод Чайновиса) и его модификации [4–6,13,14].

Целью данной работы является исследование пироэлектрического эффекта в типичном сегнетоэлектрик-релаксоре PMN–PT и оценка ожидаемых характеристик детекторов ИК излучения на его основе. Для проведения экспериментальных исследований сегнетоэлектрик-релаксоров была создана автоматизированная измерительная установка, позволяющая реализовать различные режимы возбуждения пиротока, выделять слабые токи на фоне высокого постоянного напряжения, управлять параметрами зондирующего излучения и температурой образца в интервале 278–350 К [15]. Исследования проводились на образцах твердых растворов магнониобата-титаната свинца (PMN–PT). На основе измеренных диэлектрических и пироэлектрических свойств этих материалов были проведены расчеты их факторов качества в сравнении с другими пироэлектрическими материалами и ИК фотоприемниками.

## Результаты эксперимента

Пироэлектрический коэффициент  $p$  при постоянном смещающем поле  $E$  определяется выражением [4,6,8]

$$p \cong \frac{\partial P_s}{\partial T} + \varepsilon_0 \int_0^E \frac{\partial \varepsilon(E, T)}{\partial T} dE, \quad (1)$$

где  $P_s$  — спонтанная поляризация,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды,  $E$  — напряженность электрического поля,  $T$  — температура.

Первое слагаемое в правой части уравнения определяет пироэлектрический коэффициент, который наблюдается в полярных материалах из-за наличия спонтанной поляризации  $P_s$ , а второй член определяет так называемый индуцированный пироэффект при наличии смещающего электрического поля в неполяризованных сегнетоэлектрических материалах. При амплитуде изменения температуры  $\Delta T$  пироэлектрического элемента под воздействием излучения мощностью  $W(t)$ , модулированного по закону  $W(t) = W_0 \{1 + \exp(i\omega t)\}$ , выражение для плотности пироэлектрического тока будет содержать компоненту с частотой  $\omega$

$$J(\omega) = p \frac{dT}{dt} = p \cdot i\omega \Delta T \exp(i\omega t). \quad (2)$$

Таким образом, измеряя пироэлектрический ток в образце и зная  $\Delta T$ , можно рассчитать значение пироэлектрического коэффициента материала.

Для сравнения пироэлектрических материалов принято использовать следующие факторы качества [5–7]: токовый

$$F_i = \frac{P}{c_V} [\text{m} \cdot \text{V}^{-1}],$$

по напряжению

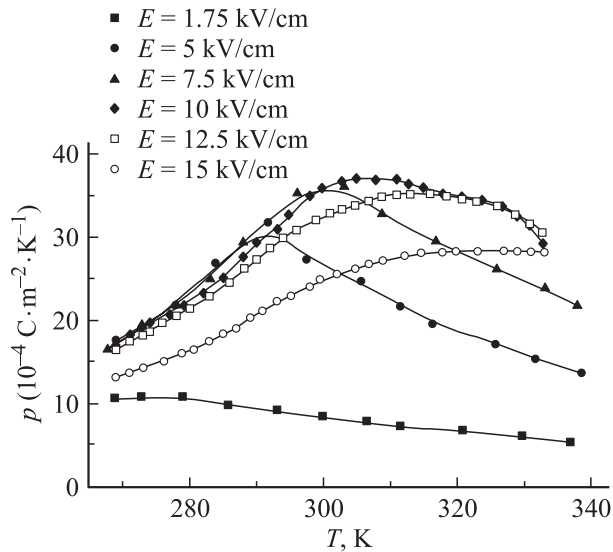
$$F_V = \frac{P}{c_V \varepsilon \varepsilon_0} [\text{V} \cdot \text{m} \cdot \text{J}^{-1}], \quad (3)$$

по шуму

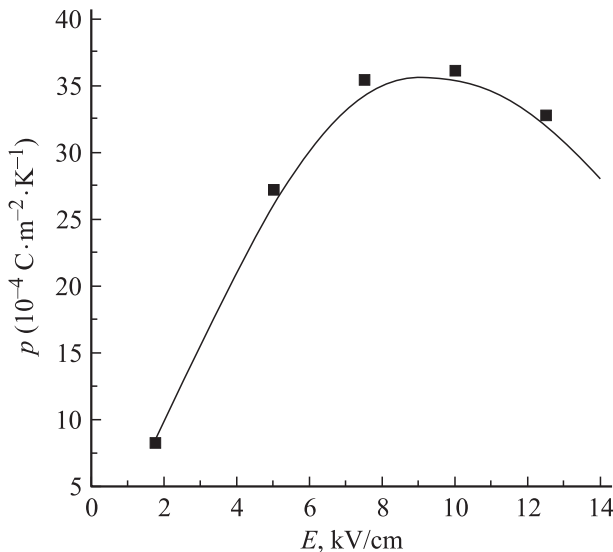
$$F_D = \frac{P}{c_V \sqrt{\varepsilon \varepsilon_0 \tan \delta}} [\text{m}^{3/2} \cdot \text{J}^{-1/2}], [\text{Pa}^{-1/2}],$$

где  $c_V$  — теплоемкость,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость, а  $\tan \delta$  — тангенс угла диэлектрических потерь материала.

Таким образом, для сравнительного анализа характеристик исследуемого материала применительно к задачам использования для детектирования ИК излучения, измерялись пирокоэффициент, диэлектрическая проницаемость и тангенс диэлектрических потерь в широком диапазоне температур и приложенного к образцу постоянного внешнего напряжения. Контроль за фазовыми соотношениями между сигналом источника и детектируемым сигналом пиротока позволял выделить его на фоне других „паразитных“ сигналов.



**Рис. 1.** Температурные зависимости индуцированного пирокоэффициента для PMN–PT в различных смещающих электрических полях.



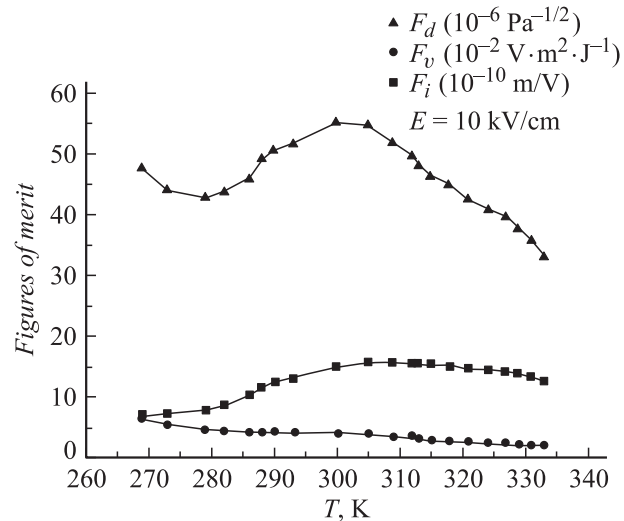
**Рис. 2.** Индуцированный пирокоэффициент для керамики PMN–PT в зависимости от электрического поля при температуре 300 К.

Исследования проводились на образцах сегнетоэлектрической керамики PMN–PT диаметром 8 мм и толщиной до 400 мкм, с электродами из вожженного серебра. В качестве источника модулированного излучения использовался светодиод типа ИРС-2-870-6 с длиной волны излучения 0.87 мкм и мощностью излучения до 100 мВт.

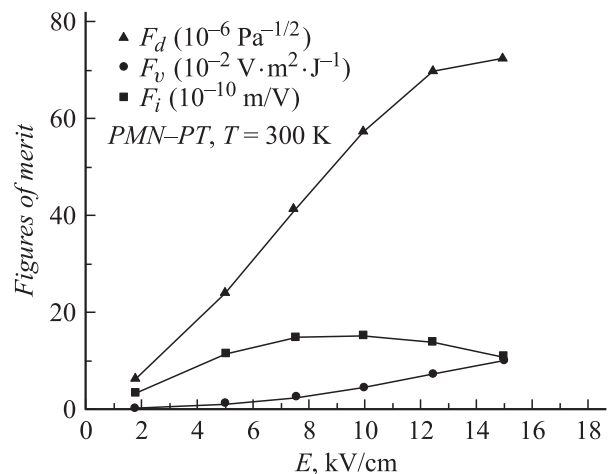
Пироэлектрический коэффициент измерялся в температурном диапазоне 278–350 К как наиболее интересном с точки зрения применений. Точность поддержания температуры составляла  $\pm 0.1$  К. Регулировка температуры образца осуществлялась с помощью

элемента Пельтье с соответствующей схемой стабилизации температуры. Расчет пирокоэффициента по измеренной величине амплитуды пиротока проводился в соответствии с выражением (2). Точность расчета пирокоэффициента при однократном измерении составляла  $\Delta p \cong 10^{-2} [10^{-4} \text{Cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}]$  [15].

Были измерены температурные зависимости индуцированного пиротока и вычислены значения пирокоэффициента в образцах сегнетоэлектрической керамики PMN–PT при различных внешних смещающих полях (рис. 1). Пирокоэффициент как функция приложенного электрического поля при температуре 300 К представлен на рис. 2. Полученные зависимости позволили определить оптимальный диапазон температур (293–325 К) и величины электрического поля (8–12 кВ/см), при которых достигаются максимальные величины пирокоэффициента, вплоть до  $p = 38 \cdot 10^{-4} \text{Cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ . В том же температурном интервале были проведены измере-



**Рис. 3.** Температурные зависимости факторов качества для релаксора PMN–PT.



**Рис. 4.** Зависимость факторов качества керамики PMN–PT от внешнего электрического поля при температуре 300 К.

**Таблица 1.** Физические характеристики и коэффициенты качества некоторых пироэлектрических материалов при температуре 300 К

	Классические пироэлектрики			Материалы для диэлектрических болометров		
	TGS	PZT	PVDF	BST, 1 V/ $\mu\text{m}$	PST, 15–35 V/ $\mu\text{m}$	PMN–PT, 1 V/ $\mu\text{m}$
$p, 10^{-4} \text{ Cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	2.8	3.8–4	0.25	8	1.5–4.5...55	38
$\epsilon$	38	389–558	9	4000	10000	6000
$\tan \delta$	0.01	0.012	0.03	0.005	< 0.007	0.002
$c_V, 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$	2.3	2.5	2.3	2.5	2.7	2.4
$F_V, \text{ V} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1}$	0.36	0.028–0.038	0.14	0.01	0.025	0.06
$F_i, 10^{-12} \text{ V}^{-1} \cdot \text{m}$	120	–	11	320	2000	1500
$F_D, 10^{-5} \text{ V} \cdot \text{m}^{3/2} \cdot \text{J}^{-1/2} (\text{Pa}^{-1/2})$	66	18.7–20.3	7	4	1.6–3.6	6
Литературные ссылки	[9]	[12]	[9]	[6]	[8,10]	Настоящая работа

**Таблица 2.** Характеристики неохлаждаемых (300 К) детекторов среднего ИК диапазона

	Фоторезисторы PbSe	Фотодиоды InAs	Классические пироэлектрики			Диэлектрические болометры		
			TGS	PZT (тонкая пленка)	PVDF	BST (тонкая пленка)	PMN–PT 1 V/ $\mu\text{m}$	
Частота, Hz	500	500	5	60	5	1000	5	1000
Размеры детектора диаметр $D$ , mm толщина $d$ , $\mu\text{m}$	2.6 · 2.6	1 · 1	$D = 8$ $d = 400$	2.24 · 0.36	$D = 0.4$ $d = 25$	0.2 · 0.2	$D = 8$ $d = 400$	0.2 · 0.2
Спектральный диапазон, $\mu\text{m}$	2...4.5	3.3 4.3 4.7	Весь диапазон	Весь диапазон	Весь диапазон	Весь диапазон	Весь диапазон	
$R_V, \text{ V} \cdot \text{W}^{-1}$	$10^3 \dots 10^2$	200 15 4	1440	–	100	1200	151.2	1500
$R_i, 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$	$10^{-2} \dots 10^{-3}$	$10^6$	0.3	–	0.44	–	3.75	–
$D^*, 10^8 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{-1/2} \cdot \text{W}^{-1}$	1...0.2	150...5	15	1.8	0.07	2.9	1.36	4.35
Литературные ссылки	[2]	[3]	[1,9]	[12]	[9]	[7]	Настоящая работа	

ния относительной диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь исследуемых образцов [14]. Измерения проводились стандартным методом. Это позволило рассчитать значения факторов качества материала в соответствии с выражениями (3) и определить характер их зависимостей как от температуры, так и от внешнего электрического поля (рис. 3, 4).

### Анализ детектирующих свойств пироэлектрических материалов и сравнительные характеристики неохлаждаемых фотоприемников среднего ИК диапазона

В табл. 1 представлены максимальные величины полученных экспериментально значений пирокоэффициента и других физических параметров материала, на основе которых были рассчитаны факторы качества сегнетоэлектрической керамики PMN–PT при температуре 300 К. В этой же таблице представлены аналогичные характеристики, взятые из литературных данных,

для других классических пироэлектрических материалов и материалов, используемых для диэлектрических болометров. Следует отметить, что данные из табл. 1, особенно в части, касающейся диэлектрических болометров, можно использовать только для качественного сравнения, так как в литературе наблюдается большой разброс значений пироэлектрических коэффициентов для этих материалов. Например, для керамики  $\text{Pb}(\text{ScTa})_{0.5}\text{O}_3$  (PST) разброс в значениях пирокоэффициентов составляет более 1 порядка: от  $55 \cdot 10^{-4}$  в [8] до  $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ Cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$  в [10]. На наш взгляд, это связано главным образом с некорректными измерениями в условиях внешнего смещающего поля, приводящими к завышению значений пиротока в исследуемых образцах, а следовательно, и пирокоэффициента. Тем не менее, из табл. 1 видно, что исследованная керамика PMN–PT сравнима или даже превосходит по своим характеристикам все перечисленные материалы, кроме триглицинсульфата (TGS). PMN–PT имеет практически те же характеристики, что и PST, который также является релаксором, причем при внешних полях, в 15–30 раз меньших. Отметим, что высокие значения факторов качества сохраняются у керамики PMN–PT в широком диапазоне

температур, который составляет примерно 50 градусов, в то время как у  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  (BST) и PST рабочий диапазон составляет всего несколько градусов. Кроме того, PMN–PT является более перспективным для массового производства, поскольку значительно дешевле PST (так как не содержит относительно дорогого скандия) и монокристаллического TGS. На основе полученных экспериментально и представленных в табл. 1 данных был проведен расчет токовой и вольтовой чувствительности, а также детектирующей способности фотоприемников, которые могут быть созданы с использованием исследованных материалов. Результаты расчетов приведены в табл. 2 наряду с аналогичными характеристиками ряда других известных детекторов: фоторезисторов, фотодиодов, классических пироприемников и диэлектрических болометров, исследованных другими авторами.

Как видно из таблицы, уже в области среднего ИК диапазона излучения детектирующая способность диэлектрических болометров имеет расчетные значения по порядку величины, близкие к фоторезисторам, сравнимую с ними вольтовую чувствительность и превосходящую токовую чувствительность. Неохлаждаемые фотодиоды на основе InAs, конечно, обладают существенно более высокими коэффициентами токовой чувствительности и детектирующей способности, однако низкое темное сопротивление таких фотодиодов (сотни  $\Omega$  для  $\lambda = 3.4 \mu\text{m}$ , единицы  $\Omega$  для  $\lambda = 4.7 \mu\text{m}$ ) затрудняет эффективное преобразование тока в напряжение с высоким отношением сигнал–шум. По мере увеличения длины волны излучения детектирующая способность фотодиодов снижается и характеристики пироприемников, не зависящие от длины волны излучения, оказываются недостижимыми для других типов неохлаждаемых детекторов.

## Заключение

На примере типичного сегнетоэлектрика-релаксора  $0.9\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$  показано, что сегнетоэлектрики-релаксоры являются перспективными материалами для неохлаждаемых детекторов среднего ИК диапазона, поскольку сочетают в себе высокие факторы качества, широкий диапазон рабочих температур, возможность изготовления детекторов большой площади и относительную дешевизну. Высокие значения пирокоэффициента  $p = 30 \times 10^{-4} \text{Cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$  (максимальное значение  $p = 38 \times 10^{-4} \text{Cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ) и факторов качества для PMN–PT достигаются при внешних полях 8–12 KV/cm в широком температурном диапазоне от 290 до 320 К. По мере увеличения длины волны излучения детектирующая способность полупроводниковых фотодиодов и фоторезисторов снижается, в то время как характеристики пироприемников, не зависящие от длины волны излучения, оказываются по ряду параметров превосходящими аналогичные характеристики ИК детекторов других типов. Дополнительным преимуществом детекторов на основе

сегнетоэлектриков-релаксоров, обладающих индуцированным полем пироэффектом, является принципиальная возможность работы в режиме модуляции приложенного напряжения смещения, а не приходящего светового потока, как в стандартных пироприемниках.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 02-02-16389), гранта Президента РФ (НШ-2168.2003.2), Программы твердотельных наноструктур, Программы ОФН РАН.

## Список литературы

- [1] Ван-дер-Зул. Шумы при измерениях. М.: Мир, 1979. 293 с.
- [2] Олеск А.О. Фоторезисторы. М.: Энергия, 1966. 128 с.
- [3] Matveev B.A., Aidaraliev M., Gavrilov G.A. et al. // Sensor and Actuators. 1998. N 51. P. 233–237.
- [4] Lines M.E., Glas A.M. Ferroelectrics and related materials. Oxford: University Press, 1977. 680 p.
- [5] Daghlish M. // Integrated Ferroelectrics. 1988. No1. 22. P. 473–488.
- [6] Whatmore R.W., Osbond P.C., Shorrocks N.M. // Ferroelectrics. 1987. Vol. 76. P. 351–367.
- [7] Noda M., Inoue K., Ogura M. et al. // Sensor and Actuators. 2002. Vol. A 97–98. P. 329–336.
- [8] Shorrock N.M., Whatmore R.W., Osbond P.C. // Ferroelectrics. 1990. Vol. 106. P. 387–392.
- [9] Bauer S., Lang S.B. // IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation. 1996. Vol. 3. N 5. P. 647–676.
- [10] Todd M.A., Donohue P.P., Harper M.A.C. et al. // Integrated Ferroelectrics. 2001. Vol. 35. N 1–4. P. [1845]/115–[1855]/125.
- [11] Noda M., Zhu H., Xu H. et al. // Integrated Ferroelectrics. 2001. Vol. 35. N 1–4. P. [1761]/31–[1769]/39.
- [12] Liu W., Ko J.S., Zhu W. // Integrated Ferroelectrics. 2001. Vol. 35. N 1–4. P. [1857]/127–[1865]/135.
- [13] De Kroon A.P., Dunn S.C., Whatmore R.W. // Integrated Ferroelectrics. 2001. Vol. 35. N 1–4. P. [1939]/209–[1948]/218.
- [14] Смирнова Е.П., Александров С.Е., Сотников К.А. и др. // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 7. С. 1245–1249.
- [15] Aleksandrov S.E., Gavrilov G.A., Kapralov A.A. et al. // Proc. SPIE. 2003. Vol. 5381. To be published.