

基于导电聚合物的非制冷辐射热探测技术研究

李璟文, 陈学康*, 曹生珠, 王兰喜

(兰州物理研究所, 表面工程技术国家级重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 非制冷辐射热探测技术的发展使在室温下进行红外探测成为可能, 目前的热探测一般采用无机材料。探讨了导电聚合物聚乙烯二氧噻吩:聚对苯乙烯磺酸 (PEDOT:PSS) 作为非制冷辐射热探测器敏感材料的可行性, 研究了其热敏特性和红外吸收特性, 制备了 PEDOT:PSS 自支撑悬空微桥单元, 并进行了初步测试, 在室温下, 预计该热探测器响应时间约为 12 ms, 探测度 D^* 可达 $3 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$, 在响应时间与无机材料热探测器相当的情况下, 探测度高一个量级以上。

关键词: 非制冷辐射热探测, 导电聚合物 PEDOT:PSS, 极远红外, 亚毫米波

中图分类号: TN215

文献标识码: A

文章编号: 1001-8891(2010)07-0403-05

Uncooled Radiation Thermal Detection Technology Based on Conductive Polymer

LI Jing-wen, CHEN Xue-kang*, CAO Sheng-zhu, WANG Lan-xi

(National Key Laboratory of Science and Technology on surface Engineering, Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The development of uncooled radiation thermal detection technology makes infrared detection at room temperature possible. Presently inorganic materials are tended to be adopted for thermal detectors, this paper discusses the possibility of conductive polymer named poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrenesulfonate) as radiation thermal detector material, studies about the thermal sensitivity and infrared absorption of PEDOT: PSS, fabricates suspended micro-bridge element and does corresponding texts preliminarily. At room temperature, the estimated response time (12 ms) is comparable to thermal detectors and the detectivity D^* is estimated to reach $3 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$, which is much higher than current thermal detectors.

Key words: uncooled radiation thermal detection, conductive polymer PEDOT:PSS, extreme far infrared, submillimeter wave

引言

非制冷辐射热探测器是将辐射转化为某些便于测量的物理量(如电阻、极化电荷)的变化从而实现红外探测的。它可在室温工作,而大多数光子型探测器为了抑制热噪声,必须在深低温工作(如响应波长在 $8 \sim 14 \mu\text{m}$ 的碲镉汞探测器一般工作在液氮温度)。光子型探测器对入射波长具有选择性,只有当入射光子能量大于某一阈值时,探测器才有响应,因此每种光子探测器都有其适用的波长范围。与之相比较,热探测器基于辐射的热效应,当敏感单元接近黑体时,理论上对任何波长的辐射都有吸收,响应波段很宽,因此有可能应用于极远红外、亚毫米波段 ($15 \sim 1000 \mu\text{m}$)

的非相干探测。这一波段有重要的应用价值,但其波长远远超过了目前红外探测器的长波限,又低于无线电技术能够探测的最短波长,因此目前尚无有效的探测手段。由于热探测器的敏感单元与探测目标互为光学共轭点,当探测目标温度高于敏感单元时,目标通过辐射加热敏感单元,当目标温度低于敏感单元时,敏感单元通过辐射损失能量导致自身的冷却,因此通过二者之间的辐射热平衡,辐射热探测器不仅可以探测冷背景下的热物体,也有可能可以探测热背景下的冷物体。热探测器最大的不足是响应速度慢,并且灵敏度尚低于光子型探测器。为了克服这些不足,目前发展中的热探测器一般采用 MEMS 技术制作,其探测单元为非常轻小的悬空微桥结构,其质量只有几纳

收稿日期: 2010-04-16.

作者简介: 李璟文 (1985-), 男, 甘肃省民勤县人, 硕士研究生, 从事光电薄膜器件研究。

通讯作者: 陈学康, E-mail: Xuekchen@163.com.

基金项目: 表面工程技术国防科技重点实验室国防基础科研项目, 编号: A0320060530.

克，热容很小，以此来提高其灵敏度和响应速度。由 MEMS 技术制作的非制冷热成像探测阵列已经能够达到 60 帧/s 的扫描速率，可以用于活动物体的热成像。悬空微桥单元是上述探测阵列的核心，决定了其最终性能。目前微桥材料通常采用氮化硅，但由于氮化硅材料本身高的热导率 ($30.1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)，热传导损失较大，而且一般采用的无机敏感材料对红外辐射的反射率很高，进一步提高热探测器的性能已经遇到了很大的困难。

自 Shirakawa 等人发现聚乙炔具有高导电率以来，导电聚合物的研究便引起了人们很大的兴趣，Shirakawa 等人也因这一重大发现而获得了 2000 年诺贝尔化学奖^[1]。这一发现给进一步提高辐射热探测器性能提供了一种可能途径。其中，导电聚合物聚乙烯二氧噻吩：聚对苯乙烯磺酸 (PEDOT:PSS) 具有较高的电阻温度系数，对中、远红外、亚毫米波的辐射均有较高的吸收率，热导率很低，与无机材料相比，有可能获得更好的辐射热探测性能。

本文探讨导电聚合物 PEDOT:PSS 作为非制冷辐射热探测器热敏材料的可行性，研究其热敏特性和红外吸收特性，制作了 PEDOT:PSS 自支撑悬空微桥单元，对探测单元进行了初步测试，并估算了该热探测器的理论性能。

1 实验结果与讨论

图 1 是我们设计的辐射热探测器单元结构示意图。为了提高探测器的灵敏度，通常采用细长的悬臂来减小热损失，但由于聚合物材料 PEDOT:PSS 热导率很低，由悬臂产生的热损失很小，因此我们设计制作的微桥尺寸较大，该结构具有较好的稳定性和机械强度。

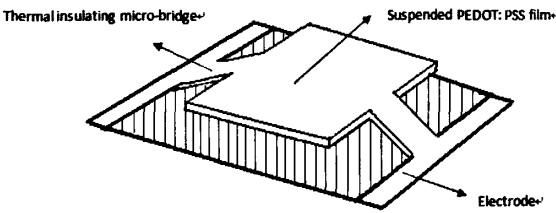


图 1 辐射热探测器单元结构示意图

Fig.1 The element structure of radiation thermal detector

为了研究导电聚合物 PEDOT:PSS 作为辐射热探测器敏感材料的性能，首先需要研究材料本身的电阻温度系数，由于上述悬空微桥温度测量不易准确，我们首先测试了玻璃基片上制备了 $2 \mu\text{m}$ 的 PEDOT:PSS

薄膜，测试了该薄膜在温度在 480~100 K 时的电流-电压曲线，如图 2 所示。

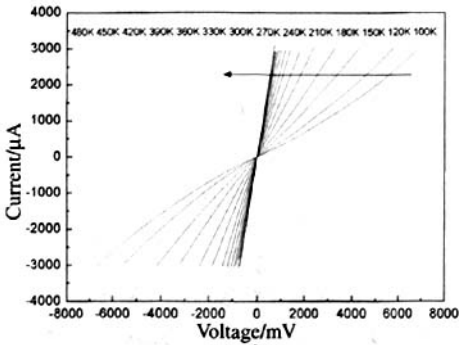


图 2 PEDOT:PSS 薄膜在不同温度下的电流-电压曲线

Fig.2 The Current-Voltage curve of PEDOT:PSS film at different temperature

可见，随温度升高 I - V 曲线斜率变大，PEDOT:PSS 薄膜电阻减小，显示了负电阻温度系数特性。图 3 为不同温度下该薄膜的电阻测量值，图中圆点代表从 100 K 升温到 480 K 的数据，方点代表从 480 K 降温到 100 K 的数据，二者符合很好，显示了 PEDOT:PSS 薄膜的稳定性。对图 3 数据所做的指数拟合曲线与 Mott 提出的可程辐射跃迁机制^[2,3]相符。图 4 为不同温度下 PEDOT:PSS 材料的电阻温度系数。在低温 (100~240 K) 区域，电阻温度系数约为 $-1\%/K$ ，在室温 (300 K) 下约为 $-0.5\%/K$ ，在高温 (390~480 K) 区域，约为 $-0.2\%/K$ ，低于目前无机热敏材料 VO_2 的电阻温度系数 ($-2\%/K$)，但 PEDOT:PSS 材料的热导率要低得多，因此，从探测性能来看，PEDOT:PSS 有可能是一种更理想的热敏材料。

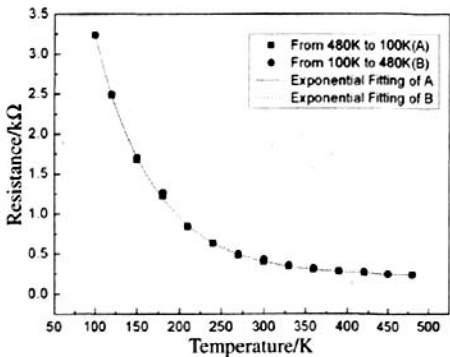


图 3 PEDOT:PSS 薄膜电阻随温度变化的数据点及指数拟合曲线

Fig.3 The dependence of PEDOT:PSS film resistance on temperature and exponential fitting

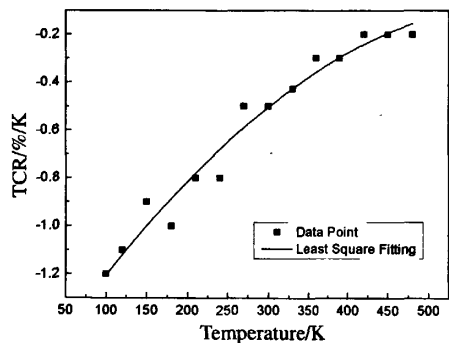


图4 不同温度下 PEDOT:PSS 薄膜的电阻温度系数

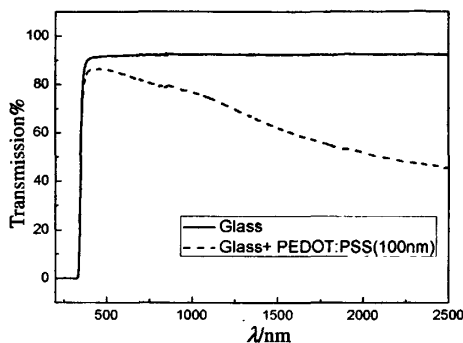
Fig.4 Temperature coefficient of PEDOT: PSS film resistance at different temperature

PEDOT:PSS 材料除了具有电阻温度系数足够大, 热导率很低等优点外, 它的另一优点是在很宽的波段范围内都有较强的吸收。图 5 是我们制备的 100 nm 厚的 PEDOT:PSS 薄膜的红外吸收测试结果, 其中, A 为以 K9 玻璃为基底的 PEDOT:PSS 薄膜可见光及近红外透射谱, B 为以锗片为基底的 PEDOT:PSS 薄膜中远红外透射谱。图中上面的曲线为基底的透射谱, 下面的曲线为制备了 PEDOT:PSS 薄膜后样品的透射谱, 可以看出 PEDOT:PSS 对中远红外、极远红外波段均有较高的辐射吸收率。因此, 采用 PEDOT:PSS 作为辐射热探测器的敏感材料, 其本身在相当宽的波段范围内具有较高的红外吸收率^[4,5], 这为极远红外和亚毫米波的非相干探测提供了一种可能。此外, 也不必制备红外吸收层, 探测单元热容能做得更小, 因此可以具有更快的响应时间。

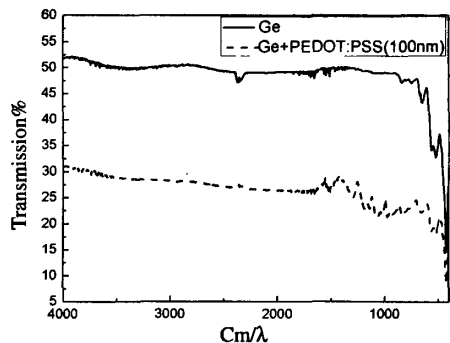
在上述实验结果的基础上, 我们在玻璃基底制备了超薄自支撑悬空微桥单元, 并初步测试了单元的灵敏度和热响应时间, 实验样件结构如图 1 所示, 但受制备工艺的限制, 目前单元尺寸还比较大 ($400\mu\text{m}\times 400\mu\text{m}\times 0.1\mu\text{m}$), 微桥长 $200\mu\text{m}$, 宽 $100\mu\text{m}$, 悬空结构与衬底之间的距离约为 $0.3\mu\text{m}$ 。

图 6 为 1 V 阶跃电压下该微桥结构电流随时间的变化曲线。可以看到电流先是急剧上升, 后趋于稳定。电流迅速上升是由于偏置电压的自加热效应, 使微桥的电阻增大所致。这一电加热响应过程反映了微桥感热的灵敏程度和响应速度。受仪器分辨率的限制, 电流快速上升段的数据点太少, 难以准确得出响应时间的数值, 但可确定 τ 小于 80 ms。

此时, 探测单元的热容约为 $2.3\times 10^{-8}\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ (PEDOT:PSS 材料密度 ρ 约为 $1.1\text{ g}/\text{cm}^3$, 比热容 C 约为 $1.2\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。探测单元的热交换途径主要有环境气体的热传导, 悬臂与基板之间的热传导, 以及敏感



(a)



(b)

图5 PEDOT:PSS 薄膜红外吸收测试

Fig.5 Infrared absorption text of PEDOT: PSS film

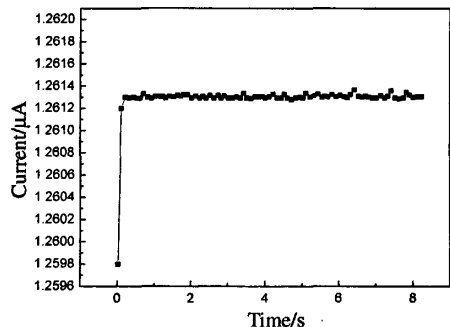


图6 PEDOT:PSS 悬空微桥单元施加阶跃电压后的响应

Fig.6 The response of suspended PEDOT: PSS micro-bridge upon step voltage

薄膜表面的热辐射。实验时的环境真空度为 $2\times 10^{-3}\text{ Pa}$, 作为粗略估计, 可暂时忽略气体热导。PEDOT:PSS 热导率 G 约为 $0.1\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 比氮化硅材料低两个量级, 单元的悬臂热导仅为 $1\times 10^{-8}\text{ W}/\text{K}$, 远小于其辐射等效热导, 可以认为探测单元与环境之间的热交换仅通过辐射进行。室温 (300 K) 下, 上述探测单元的等效辐射热导约为 $1\times 10^{-6}\text{ W}\cdot\text{K}^{-1}$ (ϵ 取 0.45), 由 $\tau=C/G$ 粗略估算, 该探测单元的热响应时间约为

23 ms。由于我们制作的悬空结构与衬底之间的距离约为 $0.3\mu\text{m}$ ，小于 300 K 时热辐射的特征波长。根据微纳尺度传热学研究结果，部分能量将通过倏逝波传递，微桥与基底表面间的辐射换热被增强，即所谓的“近场辐射”热传导^[6-8]。近场辐射效应将使单元热容增大，但同时来自基底的热辐射会使微桥的等效热容增大，总的结果是使热响应时间变长，这应是实测结果大于简单理论模型预测结果的原因。

对探测单元进行的辐射响应测试结果如图 7 所示。辐射来自一个 600 K 的灰体热辐射源，相应的辐射峰值波长约为 $5\mu\text{m}$ ，利用辐射功率计测得单元位置处的辐射功率密度为 $30\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，探测单元面积约为 $1.6\times 10^{-3}\text{cm}^2$ 。

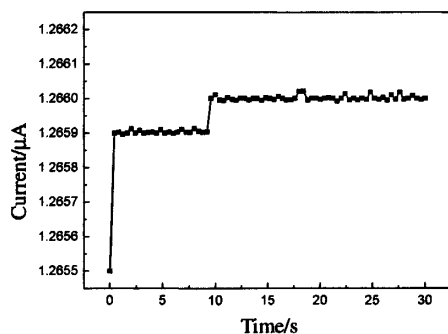


图7 PEDOT:PSS 悬空微桥单元辐射响应

Fig.7 Response of suspended PEDOT: PSS micro-bridge upon radiation

图 7 中，开始部分电流上升是由于微桥单元偏置电压的自加热效应，第二个台阶是打开辐射热源后探测单元的响应。电流响应率约为 $5\times 10^{-3}\text{A}\cdot\text{W}^{-1}$ 。由图 7 相应数据，探测单元的电流噪声（均方根值）约为 $3\times 10^{-11}\text{A}$ ，由此得出的探测度 D^* 约为 $8\times 10^8\text{cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$ ，与目前无机材料热探测器性能相当。

上述结果表明，在探测器尚未优化设计的情况下，PEDOT:PSS 微桥辐射热探测器性能已经与目前商品化的无机热探测器相当。理论预测这种探测器可以达到优于无机热探测器的指标。这首先是因为 PEDOT:PSS 探测单元不必制备红外吸收层，单元热容很小，与相同尺寸的无机材料探测单元相比，热容低约一个量级，热响应时间预计可达到 12 ms，与目前无机材料热探测器基本相当。在目前的工作中，由于受到近场辐射的影响，电流响应率还远未达到应有的数值，通过结构设计和热设计的改进，可以得到进一步的提高（这主要是指减小微桥与基底之间的辐射热交换）。其次，在未加特殊屏蔽措施的情况下，该探测器的噪声水平相当低，仅为约 $3\times 10^{-11}\text{A}$ ，表明

PEDOT:PSS 有潜力作为一种优良的室温辐射热探测器材料。根据实验电流响应率、噪声水平和 PEDOT:PSS 材料特性数据可以对由这种材料构成的微桥辐射热探测器的性能作一个粗略的估计。

热探测器的噪声决定了它的探测极限^[9]。探测度 D^* 可写为^[11]：

$$D^* = \mathcal{R}_I A^{1/2} \Delta f^{1/2} \cdot \overline{I^2}^{-1/2} \quad (1)$$

式中： $\overline{I^2}^{1/2}$ 为噪声电流均方根值； \mathcal{R}_I 为探测器电流响应率； A 为探测单元面积； Δf 为测量带宽。

假设该探测单元工作在室温（300 K）下，电阻温度系数取 $-0.5\%/K$ ，探测单元对红外辐射的吸收率取 0.4，偏置电压为 1 V，负载电阻 R_L 取 20 k Ω ，PEDOT:PSS 探测单元电阻 $R(T)$ 近似取 20 k Ω （通过添加二甲苯砷，可以使 PEDOT:PSS 材料的电导率提高^[10]，探测单元电阻可降低至 20 k Ω ）。此时，该探测器噪声约为 $8\times 10^{-12}\text{A}$ ，探测度 D^* 可达 $3\times 10^{10}\text{cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$ ，比目前无机材料热探测器探测度（ $10^8\sim 10^9\text{cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$ ）高一个量级以上。

2 结论

导电聚合物聚乙烯二氧噻吩：聚对苯乙烯磺酸（PEDOT:PSS）具有电阻温度系数大（ $-2\times 10^{-3}\sim -2\times 10^{-2}\text{K}^{-1}$ ），对中、远红外、亚毫米波辐射吸收率高，热导率很低等优点，与无机敏感材料相比，可以获得更高的辐射热探测性能。在室温下，预计以 PEDOT:PSS 为敏感材料的辐射热探测单元响应时间约为 12 ms，探测度 D^* 可达 $3\times 10^{10}\text{cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$ ，在响应时间与无机材料热探测器相当的情况下，探测度高一个量级以上。目前我们已经制成了以 PEDOT:PSS 为敏感材料的自支撑悬空微桥单元，初步测试表明，该探测单元响应时间较快，灵敏度高，噪声水平低，在探测器尚未优化设计的情况下其性能已经与目前无机材料热探测器相当，进一步减小探测单元尺寸，可以使探测单元的灵敏度和响应时间达到理论预计水平。此外，该探测器制备工艺简单，成本低，适于批量生产，而且由于其响应波段宽，有可能应用于极远红外、亚毫米波的非相干探测以及其他军事、民用领域。

作者在此感谢课题组王瑞、吴敢、杨建平、尚凯文等人对探测单元制备工艺以及测试工作的帮助。

参考文献：

- [1] Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid, Hideki Shirakawa. The Nobel Prize in Chemistry: Conductive polymers. 2000.
- [2] Alexandre Mantovani Nardes. On the conductivity of PEDOT: PSS thin films[M]. Eindhoven, 2007: 1-161

- [3] Alexandre Mantovani Nardes, Martijn Kemerink, René A. J. Janssen, et al. Microscopic Understanding of the Anisotropic Conductivity of PEDOT: PSS Thin Films[J]. *Adv. Mater.* 2007(19): 1196-1200.
- [4] Shinuk Cho and Kwanghee Lee. Heat-Treatment-Induced Enhancement in the Optical Spectra of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)/Poly(Styrenesulfonate) Films[J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2005, 46(4): 973-976.
- [5] Yunhee Chang, Kwanghee Lee, R. Kiebooms, et al. Reflectance of conducting poly(3,4-ethylenedioxythene)[J]. *Synthetic Metals*, 1999(105): 203-206.
- [6] Sheng Shen, Arvind Narayanaswamy, and Gang Chen. Surface Phonon Polaritons Mediated Energy Transfer between Nanoscale Gaps[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(8): 2909-2913.
- [7] Mulet J-P, Joulain K, Carminati R, et al. Enhanced radiative heat transfer at nanometric distances[J]. *Microscale Thermophys. Eng.* 2002(6): 209-224.
- [8] Polder D, van Hove M. Theory of radiative heat transfer between closely spaced bodies[J]. *Phys. Rev. B*. 1971(4): 3303-3314.
- [9] Kurse P W, Skadrud D D. Uncooled Infrared Imaging Arrays and System[J]. *Semiconductor and Semimetal*, 1997, 47(1): 1-240.
- [10] A. N. Aleshin, S.R. Williams, A.J. Heeger. Transport properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate)[J]. *Synthetic Metals*, 1998(94): 173-177.
- [11] 余荣. 聚酰亚胺微测辐射热计微桥的微制造技术及性能研究[D]. 兰州: 兰州物理研究所, 2007: 10-30.

(上接第402页)

- [28] 高林, 彭先高. 膨胀石墨横截面结构的初步研究[J]. *新型炭材料*, 1998, 13(1): 61-63.
- [29] 陈作如, 万纯, 李永富. 膨胀石墨蠕虫的红外衰减性能研究[J]. *材料科学与工程学报*, 2005, 23(1): 42-44.
- [30] 麦卜特尼, E.J. 大气光学—分子和粒子散射[M]. 北京: 科学出版社, 1988: 228-275.
- [31] 曹乃珍, 沈万慈, 温诗铸, 等. 膨胀石墨孔结构的影响因素[J]. *材料科学与工程*, 1996, 14(4): 22-26.
- [32] 潘功配. 高等烟火学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2005: 177-291.
- [33] 朱长江, 陈作如. 膨胀石墨的毫米波二维平面散射截面研究[J]. *材料科学与工程学报*, 2003, 21(3): 350-352.
- [34] M.Ben Hamadi, P. Vervisch, A. Coppalle. Radiation properties of soot from premixed flat flame[J]. *Combustion and Flame*, 1987, 68(1): 57-67.