



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2009114639/28**, **20.04.2009**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.04.2009

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **20.04.2009**(43) Дата публикации заявки: **27.10.2010** Бюл. № 30(45) Опубликовано: **27.02.2011** Бюл. № 6(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **US 2005/0275696 A1, 15.12.2005. RU 9341**
U1, 16.02.1999. SU 1463084 A1, 20.10.1999. GB
2438895 A1, 12.12.2007.

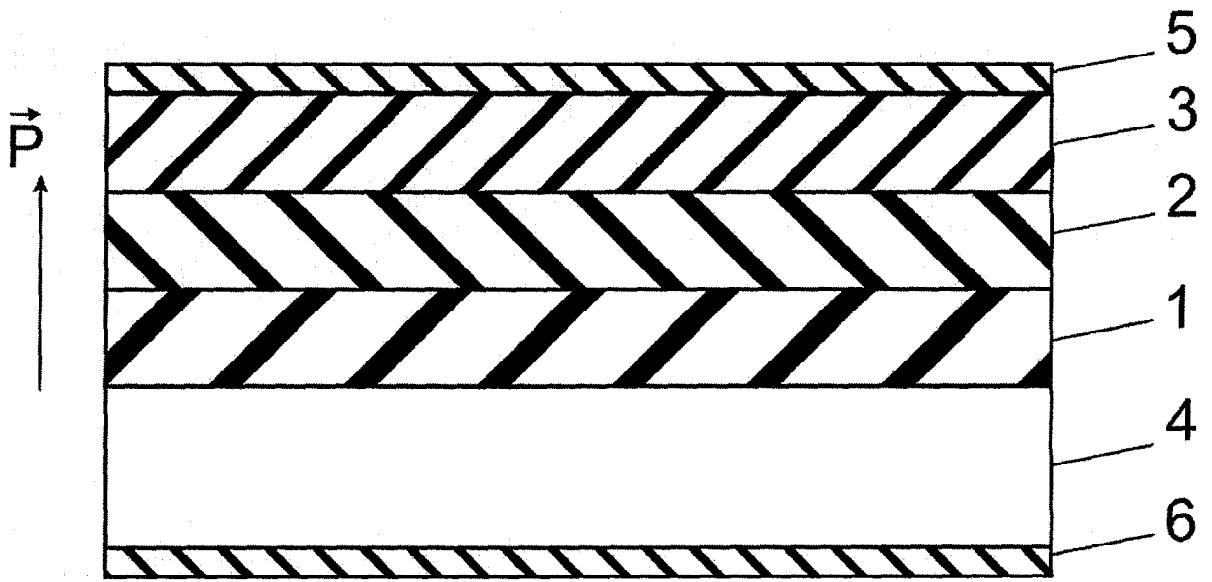
Документ находится в Патентном отделе

ОКБ АСТРОН140081, Московская область, г.Лыткарино,
ул.Парковая, д.1**(54) МНОГОСЛОЙНЫЙ ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области приборостроения. В многослойной структуре тонкопленочные слои 1, 2, 3 толщиной 300 нм поликристаллических сегнетоэлектриков-релаксоров сформированы на подложке 4 из сегнетоэлектрического керамического электретного материала. Электрический потенциал подложки 4 является источником смещающего электрического поля, которое смещает ионные подрешетки материала в

слоях 1, 2, 3, что приводит к индуцированию поляризованного состояния в области размытого фазового перехода каждого слоя. При падении на верхний электрод 5 теплового излучения изменяется температура каждого слоя и возникает пироэлектрический ток. Техническим результатом, достигаемым настоящим изобретением, является повышение соотношения сигнал/шум. 2 з.п. ф-лы, 5 ил., 1 табл.



Фиг. 1

RU 2413186 C2

RU 2413186 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2009114639/28, 20.04.2009**

(24) Effective date for property rights:
20.04.2009

Priority:

(22) Date of filing: **20.04.2009**

(43) Application published: **27.10.2010** Bull. 30

(45) Date of publication: **27.02.2011** Bull. 6

Документ находится в Патентном отделе
ОКБ АСТРОН
140081, Московская область, г.Лыткарино,
ул.Парковая, д.1

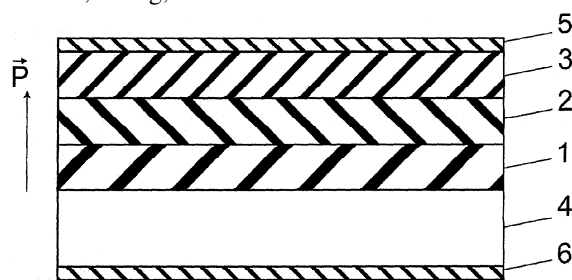
(54) MULTI-LAYERED PYROELECTRIC SENSING ELEMENT

(57) Abstract:

FIELD: instrument making.

SUBSTANCE: in multi-layered structure the thin-film layers 1, 2, 3 300 nm thick of polycrystalline ferroelectric relaxors are made on substrate 4 from ferroelectric ceramic electret material. Electric potential of substrate 4 is the source of shifting electric field which shifts ion subarrays of material in layers 1, 2, 3, which leads to induction of polarised condition in the area of degraded phase transition of each layer. When heat radiation falls to upper electrode 5, temperature of each layer

changes and pyroelectric current occurs.
EFFECT: improving signal-noise ratio.
3 cl, 5 dwg, 1 tbl



Фиг. 1

RU 2 413 186 C2

RU 2 413 186 C2

Изобретение относится к твердотельной электронике, а именно к неохлаждаемым пирозлектрическим приемникам модулированного электромагнитного излучения, работающим в режиме диэлектрического болометра, и используемым при измерении быстроменяющихся тепловых процессов в аппаратуре для спектральных исследований, в дистанционных датчиках температуры и датчиках перемещения, в приборах тепловидения.

Классический пирозлектрический приемник представляет собой тонкую пластину пирозлектрика (например, из триглицинсульфата, титаната бария, титаната свинца и др.) с электродами, нанесенными на поверхности, перпендикулярно полярной оси пирозлектрика. Электрод, обращенный к источнику излучения, покрывают слоем поглотителя. Оптические свойства поглощающего покрытия определяют область спектральной чувствительности (а.с. 321892, H01S 3/02, 19.11.1971) [1], (а.с. 939961, G01J 5/20, 30.06.82) [2], (а.с. 853422, G01J 5/20, 15.09.82) [3]. В известном пирозлектрическом преобразователе тепла в электрическую энергию (GB 2438895A, 6 МПК H01L 37/02, 07.06.2006) [4] использован электрокалорический эффект, при котором под воздействием электрического переполяризующего поля изменяется температура активного элемента из многослойной тонкослойной керамики титаната цирконата свинца (PZT), которые наносят золь-гель методом, лазерным испарением лазера или магнетронным методом. Электроды устройства включают оксид стронция-рутения или оксид иридия.

Наиболее распространенная конструкция пирозлектрического приемника использована в инфракрасном тепловом детекторе, представляющем собой емкостный болометр постоянного тока, который содержит активный пирозлектрический элемент, электроды которого подключены к сопротивлению нагрузки и внешнему источнику постоянного смещающего поля (EP 0109 712 A2, 3 МПК G01J 5/34, H01L 37/02, 15.11.1983) [5]. При работе болометра во внешней электрической цепи возникают флуктуирующие сигналы (шумы), вызванные случайным движением заряда в проводнике и внешнем источнике постоянного смещающего электрического напряжения, при этом шум прибора при постоянном смещении превышает тепловой шум, что приводит к снижению чувствительности пирозлектрического приемника. (А. Ван Дер Зил. Шумы при измерениях. Перевод с англ. под редакцией к.т.н. А.К.Нарышкина. -М.: Мир, 1979, с 1-9, 213-215) [6]. Шум в виде сигналов, приходящих по линиями связи с источником питания и путям заземления, на практике может иметь более важное значение, чем внутренний тепловой шум. Для подавления таких сигналов, поступающих от линии питания от внешнего источника, необходимо использовать комбинированные линейные радиочастотные фильтры и подавители переходных процессов переменного тока или охлаждать до температур жидкого гелия, что усложняет конструкцию.

Известна многослойная пирозлектрическая структура керамики в виде монолитного пакета одновременно спеченных керамических слоев из твердых растворов системы PZT - $\text{PbZr } x \cdot (\text{Zn}_{1/3} \text{Nb}_{2/3}) y \cdot \text{Ti } z \text{ ZnO}_3$, где $x+y+z=1$, в котором значения z отличаются друг от друга в различных слоях (US 5032471 (A), 7МПК C04B 35/00, C04B 35/49, 16.07.1991) [7]. Такие материалы при нагревании и охлаждении испытывают фазовые переходы с пространственными группами симметрии: низкотемпературной и высокотемпературной ромбоэдрической сегнетоэлектрической фазы и неполярной кубической парозлектрической фазы. Отмечается, что фазовые переходы сопровождаются аномально высокими значениями пьезоэлектрических констант в интервале температур от минус 10 до плюс 80°C.

Однако в описании патента отсутствует указание на величину пирозлектрического коэффициента и, как следует из фиг.9 описания, пирозлектрическая структура имеет высокую осцилляцию пирозлектрического тока в зависимости от температуры.

5 Сегнетоэлектрические релаксоры с размытым по температуре фазовым переходом, который никогда не завершается в отличие от классических сегнетоэлектриков, фазовый переход которых происходит в очень узкой температурной области, являются перспективными материалами для неохлаждаемых пирозлектрических приемников, поскольку сочетают в себе высокие факторы качества, широкий
10 диапазон рабочих температур, возможность изготовления детекторов большой площади и относительную дешевизну. (С.Е.Александров и др., Сегнетоэлектрически - релаксоры как материалы для ИК-фотоприемников. Журнал технической физики, 2004, том 74, вып.9, с 72-76) [8], (Е.П.Смирнова, С.Е.Александров, К.А.Сотников, А.А.Капралов, А.В.Сотников. Пирозлектрический эффект в твердых растворах на
15 основе магнониобата свинца. Физика твердого тела, 2003, том 45, вып.7, с 1245-1249) [9]. Для получения поляризованного состояния к образцу из сегнетоэлектрического релаксора состава $0.9 \text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - 0.1 \text{PbTiO}_3$ (0,9 PMN - 0,1 PT) прикладывают постоянное смещающее электрическое поле от внешнего источника. В результате
20 были получены высокие значения пирозлектрического коэффициента $P=30 \times 10^{-4}$ Кл $\text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$ и факторов качества при внешних полях 18-12 кВ/см в интервале температур 290-320К. Как следует из графика, приведенного в статье [9, рис.3], пирозлектрический элемент имеет резко выраженный максимум зависимости пирозлектрического коэффициента от температуры и положение его максимума
25 сильно зависит от величины внешнего смещающего поля, вследствие этого температурная область слабых изменений пирозлектрического коэффициента очень узка и при комнатной температуре составляет не более 10К. С ростом величины электрического поля эта область расширяется до 20-25К, однако при этом смещается в
30 область выше 320К, и для обеспечения постоянных значений чувствительности потребуется использование схем термостабилизации. Керамика на основе твердых растворов магнониобата титаната свинца синтезирована по обычной технологии путем реакции в твердой фазе. При падении на поверхность электрода
35 модулированного (лазерного) электромагнитного излучения и воздействии внешнего смещающего электрического поля в таком сегнетоэлектрическом релаксоре индуцируется спонтанная поляризация и пирозлектрический ток. Наличие внешнего источника смещающего электрического поля приводит к снижению отношения
40 сигнал/шум и, как следствие, к снижению чувствительности пирозлектрического элемента. Кроме того, однослойная структура сегнетоэлектрического релаксора имеет максимум пирозлектрического коэффициента в очень узком интервале температур, что снижает стабильность пирозлектрического коэффициента в других интервалах температурной шкалы.

45 Многослойные структуры из набора сегнетоэлектрических релаксоров использованы в пьезоэлектрическом элементе и пьезоэлектрическом актюаторе для выталкивания чернил в записывающей головке (US 2005275696, приоритет JP 20040171521 20040609, 8МПК В41J 2/16, В41J 2/045, В41J 2/045; В41J 2/055, В41J 2/14, С04В 35/46, С04В 35/49, Н01L 41/18, Н01L 41/87, Н01L 41/22, Н01L 41/21, 2005-12-15) [10],
50 который выбран как ближайший по выполнению аналог-прототип, имеющий с заявляемым изобретением следующие общие признаки.

1. Монолитная многослойная структура, содержащая подложку, на которой поэтапно методом центрифугирования капельного раствора металлоорганических

соединений, с последующей сушкой и низкотемпературным синтезом в атмосфере кислорода сформированы один над другим слои поликристаллических сегнетоэлектрических релаксоров толщиной до 300 нм.

2. Многослойная тонкопленочная структура содержит верхний и нижний электроды, причем верхний электрод нанесен на внешнюю поверхность тонкопленочной структуры, перпендикулярную полярной оси чувствительного элемента.

3. Один из составов сегнетоэлектрического релаксора (состав №5 в описании прототипа), а именно $(1-x) \text{Pb Mg}_{1/3} \text{Nb}_{2/3} \text{O}_3 - x \text{Pb} (\text{Zr}_{1-y} \text{TiO}_3) \text{O}_3$, где x в выбрано в пределах $0.10 < x < 0.35$, и y выбрано из $0 \leq y \leq 1$, в котором при $y=0$, $x=0,15$ этот состав совпадает с составом $0.85 \text{PbMg}_{1/3} \text{Nb}_{2/3} \text{O}_3 - 0.15 \text{PbTiO}_3$ (PMN-PT), который использован при формировании многослойной структуры в заявляемом изобретении.

Известный многослойный пьезоэлектрический элемент - прототип включает подложку, состоящую из кремния, эластичную пленку, образованную на подложке, нижний электрод, сформированный на эластичной пленке, буферный слой из пьезоэлектрического материала, образованный на нижнем электроде, пьезоэлектрическую пленку, образованную на буферном слое, и верхний электрод, сформированный на пьезоэлектрической пленке. Эластичная пленка из SiO_2 , ZrO_2 функционирует как эластичная пластинка в пьезоэлектрическом элементе-актюаторе. Пьезоэлектрическая пленка образуется из множества слоев, а два слоя среди многих слоев состоят из различных релаксорных материалов, которые имеют структуру перовскита и ромбоэдрическую структуру. Отмечается, что обычная толщина пьезоэлектрической пленки составляет 300 нм- 3,0 мкм. В качестве сегнетоэлектрического релаксора перечислено девять составов, из которых выбраны требуемые сочетания материалов пьезоэлемента. Материал сегнетоэлектрического релаксора формируется в пленку жидкофазным или газотранспортным методом. При жидкофазном методе многослойную структуру формируют на кремниевой подложке поэтапно методом центрифугирования капельного раствора металлоорганических соединений для соответствующего по набору компонентов заданному составу с последовательным выполнением операций: центрифугирование, сушка, низкотемпературный синтез в атмосфере кислорода. Для следующего слоя с другим материалом процедура повторяется. Затем производят обжиг заготовки и напылением платины наносят верхний электрод и проводят поляризацию постоянным электрическим током. Пьезомодуль d_{31} пьезоэлектрической пленки составляет 400 пКл/Н и каждый из пьезоэлементов электрически связан с задающим контуром пьезоэлемента, то есть каждый из пьезоэлементов функционирует как источник вибрации, а эластичная пластинка путем вибрации увеличивает внутреннее давление полости с чернилами для записывающей головки. Как следует из [8], [9], состав PMN-PT поликристаллического сегнетоэлектрика-релаксора обладает высокими значениями пьезоэлектрического коэффициента $P=30 \times 10^{-4} \text{ Кл м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$ при внешних полях 8-12 кВ/см в интервале температур 290-320К. Так как однослойная структура такого сегнетоэлектрического релаксора имеет максимум пьезоэлектрического коэффициента в очень узком интервале температур, что снижает стабильность пьезоэлектрического коэффициента в других интервалах температурной шкалы, а необходимость использования для индуцирования пьезоэлектрического поля в чувствительном элементе внешнего источника напряжения снижает соотношение сигнал/шум.

Техническим результатом, достигаемым настоящим изобретением, является повышение соотношения сигнал/шум за счет исключения внешнего источника

постоянного электрического напряжения смещения и повышение стабильности
 высокого значения пирозлектрического коэффициента $P=30 \times 10^{-4} \text{Cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ в интервале
 температур размытого сегнетоэлектрического фазового перехода от -10 до $+80^\circ\text{C}$ за
 5 счет использования в многослойной структуре качественного и количественного
 состава сегнетоэлектрических релаксоров с заданной последовательностью слоев.

Указанный технический результат достигается тем, что многослойный
 пирозлектрический чувствительный элемент содержит тонкопленочную структуру,
 сформированную на подложке, по крайней мере, из трех слоев, расположенных один
 10 над другим поликристаллических сегнетоэлектрических релаксоров, верхний и нижний
 электроды, причем верхний электрод нанесен на внешнюю поверхность
 тонкопленочной структуры, перпендикулярную полярной оси чувствительного
 элемента. Согласно изобретению слои поликристаллических сегнетоэлектрических
 релаксоров сформированы на подложке из керамического электретного материала,
 15 содержащей сегнетоэлектрик на основе цирконата титаната свинца с добавкой стекла,
 причем материал первого слоя сегнетоэлектрического релаксора в направлении от
 подложки к верхнему электроду имеет состав $0.75 \text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - 0.25 \text{PbTiO}_3$ (0,75
 PMN - 0,25 PT), материал второго слоя имеет $0.85 \text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - 0.15 \text{PbTiO}_3$ (0,85
 20 PMN - 0,15 PT) и материал третьего слоя $0.925 \text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - 0.075 \text{PbTiO}_3$ (0,925
 PMN - 0,075) PT), при этом нижний электрод нанесен на внешнюю поверхность
 подложки, перпендикулярную полярной оси чувствительного элемента.

В частном случае осуществления изобретения керамический электретный материал
 25 подложки содержит сегнетоэлектрик с добавкой стекла состава, вес.% $40 \text{PbO} + 40$
 $\text{SiO}_3 + 10 \text{TiO}_3 + 6 \text{Bi}_2\text{O}_3 + 2 \text{SrO} + 2 \text{WO}_3$

при следующем соотношении исходных компонентов, вес.%:

сегнетоэлектрик - 70;

стекло - 30.

30 В другом частном случае осуществления изобретения толщина подложки
 составляет 30-40 мкм.

Электрический потенциал подложки из сегнетоэлектрического керамического
 электретного материала является источником смещающего электрического поля,
 35 которое смещает ионные подрешетки каждого слоя сегнетоэлектрического релаксора,
 что приводит к индуцированию поляризованного состояния в области размытого
 фазового перехода каждого слоя и при падении на верхний электрод теплового
 излучения изменяется температура каждого слоя и возникает пирозлектрический ток.
 Выполнение активного пирозлектрического элемента в виде многослойной
 40 тонкопленочной структуры сегнетоэлектрических релаксоров, температура
 размытого фазового перехода каждого из которых убывает в направлении от
 подложки к верхнему электроду, что обусловлено уменьшением концентрации PT, и
 каждый слой характеризуется наличием максимума пирозлектрического
 коэффициента в узком интервале температур, что приводит к линейности
 45 температурной зависимости пирозлектрического коэффициента и, следовательно,
 стабильности в диапазоне от -10 до $+80^\circ\text{C}$. Дальнейшее увеличение количества слоев
 сегнетоэлектрических релаксоров с меньшим шагом изменения концентрации
 позволит расширить диапазон температур, регистрируемый пирозлектрическим
 50 чувствительным элементом как в сторону низких, так и высоких температур.

Более высокое содержание PbTiO_3 (PT) в первом слое сегнетоэлектрического
 релаксора по сравнению с другими слоями необходимо для предотвращения
 изменения температуры фазового перехода за счет уменьшения диффузии PT из

материала подложки в первый слой при спекании всей многослойной структуры. Близкий качественно-количественный состав слоев сегнетоэлектрических релаксоров улучшает адгезию между ними и, следовательно, повышает монолитность структуры.

Выбор состава керамического сегнетоэлектрического материала подложки обусловлен сочетанием высоких электретных характеристик материала (величиной и стабильностью потенциала электрического поля) и более низким, чем у материала сегнетоэлектрического релаксора первого слоя содержанием РТ для уменьшения влияния диффузии ионов свинца и титана в первый слой сегнетоэлектрического релаксора при спекании многослойной структуры.

Изобретение иллюстрируется чертежами и таблицей.

На фиг.1 представлен схематически общий вид многослойного пироэлектрического чувствительного элемента в поперечном сечении.

На фиг.2 представлен график температурной зависимости пироэлектрического коэффициента P , 10^{-4} Кл м⁻²·К⁻¹ для слоя 1 сегнетоэлектрического релаксора при внешних полях $E=1-6$ кВ/см.

На фиг.3 представлен график температурной зависимости пироэлектрического коэффициента P , 10^{-4} Кл м⁻²·К⁻¹ для слоя 2 сегнетоэлектрического релаксора при внешних полях $E=2-6$ кВ/см.

На фиг.4 представлен график температурной зависимости пироэлектрического коэффициента P , 10^{-4} Кл м⁻²·К⁻¹ для слоя 3 сегнетоэлектрического релаксора при внешних полях $E=2-8,5$ кВ/см.

На фиг.5 представлен график температурной зависимости пироэлектрического коэффициента P , 10^{-4} Кл м⁻²·К⁻¹ заявляемого пироэлектрического чувствительного элемента, где 1, 2, 3 - максимальные значения P соответственно первого, второго и третьего слоя сегнетоэлектрического релаксора.

В таблице приведены усредненные значения потенциала V , V и поверхностной плотности заряда σ , Кл/м² сегнетокерамики на основе цирконата титаната свинца с добавкой стекла состава, вес.% 40 PbO+40 SiO₃+10 TiO₃+6 Bi₂O₃+2 SrO+2 WO₃, измеренные по десяти образцам в каждой партии составов. Время старения материала после поляризации t , с равно $1,8 \cdot 10^3$, $2,6 \cdot 10^6$, $1,8 \cdot 10^7$.

Многослойный пироэлектрический чувствительный элемент (фиг.1) содержит, по крайней мере, три тонкопленочных толщиной 300 нм слоя 1, 2, 3 расположенных один над другим поликристаллических сегнетоэлектрических релаксоров, последовательно сформированных на подложке 4 из сегнетоэлектрического керамического электретного материала. На внешние поверхности, перпендикулярные поляриной оси чувствительного элемента, нанесены верхний 5 и нижний электрод 6.

Тонкопленочные слои 1, 2, 3 поликристаллических сегнетоэлектриков-релаксоров сформированы на подложке 4 из сегнетоэлектрического керамического электретного материала.

Слой 1 имеет состав $0,75 \text{ PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - 0,25 \text{ PbTiO}_3$ (0,75 PMN - 0,25 РТ), слой 2 $0,85 \text{ PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - 0,15 \text{ PbTiO}_3$ (0,85 PMN - 0,15 РТ), слой 3 $0,925 \text{ PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - 0,075 \text{ PbTiO}_3$ (0,925 PMN - 0,075) РТ).

Керамический электретный материал подложки содержит сегнетоэлектрик с добавкой стекла состава, вес.%

$40 \text{ PbO} + 40 \text{ SiO}_3 + 10 \text{ TiO}_3 + 6 \text{ Bi}_2\text{O}_3 + 2 \text{ SrO} + 2 \text{ WO}_3$

при следующем соотношении исходных компонентов, вес.%:

и толщина подложки составляет 30-40 мкм.

5 Электрический потенциал подложки 4 из сегнетоэлектрического керамического электретного материала является источником смещающего электрического поля, которое смещает ионные подрешетки каждого слоя 1, 2, 3 сегнетоэлектрического релаксора, что приводит к индуцированию поляризованного состояния в области размытого фазового перехода каждого слоя и при падении на верхний электрод 5
10 теплового излучения изменяется температура каждого слоя и возникает пирозлектрический ток.

Изготовление многослойного пирозлектрического чувствительного элемента представляет последовательно выполняемые следующие стадии технологического
15 процесса:

- изготовление сегнетоэлектрического керамического электретного материала подложки 4;
- последовательное формирование на подложке тонкопленочных слоев 1, 2, 3
20 выбранных составов сегнетоэлектрических релаксоров;
- нанесение электродов 5, 6;
- поляризацию многослойной структуры постоянным электрическим полем.

Первая стадия заключается в изготовлении композиции сегнетоэлектрического керамического электретного материала подложки 4 методом ленточной отливки или
25 ракель-технологии. Сегнетоэлектрик на основе цирконата титаната свинца с добавкой стекла состава, вес.% 40 PbO+40 SiO₃+10 TiO₃+ 6 Bi₂O₃+2 SrO+2 WO₃ варили в платиновых тиглях при температурах 1470-1720 К из стеклообразующих окислов квалификации «ЧДА» и «ХЧ», «ССЧ». Для приготовления композита для материала подложки 4 сегнетокерамический материал и материал стекла измельчали до
30 размеров $5,0 \times 10^{-5}$ м и приготавливали навески компонентов в соотношении 70:30. Гомогенизация смеси составов проводилась в яшмовой мельнице мокрым способом в среде изопропилового спирта. В полученную смесь добавляли связку и пластификатор (дибутилфталат) и проводили дальнейшее смешивание в шаровой
35 мельнице в течение двух-трех часов до получения однородного зернового состава. Содержание твердой фазы в полученной суспензии составляет 85-95%. Суспензию наливали на подложку и выравнивали краем ножа (ракели), который формирует слой керамического листа регулируемой толщины и ширины, из которого после сушки вырезали образцы для подложки 4. В зависимости от концентрации вводимой
40 стеклофазы обжиг композитов проводили при 970-1470К и времени изотермической выдержки $1,8 \times 10^{-3}$ - $3,6 \times 10$ с и изготавливали образцы в форме дисков 10×15 мм. Электретное состояние сегнетоэлектрического керамического электретного материала исследовалось на спеченных керамических образцах, поляризованных с применением
45 накладных металлических электродов при 420К в электрическом поле напряженностью 1,5 мВ/м. После поляризации образцы хранили в условиях комнатной влажности. По истечении заданного времени старения образцов измеряли методом вибрирующего зонда напряжение V_z , V и поверхностную плотность заряда σ , Кл/м². Как следует из таблицы, партии №3, 4, 5 композитов имеют максимальное
50 значение потенциала электрического поля по сравнению с партиями образцов №2, 7, 8 по истечении времени старения $t=1,8 \cdot 10^7$. Состав №7, содержащий 30 вес.% стекла, является лучшим по электретным характеристикам и использован в материале

подложки 4. Оптимальная толщина сегнетоэлектрической электретной подложки 4 определена экспериментально при измерении электрического потенциала методом вибрирующего зонда партии образцов различной толщины и составляет 30-40 мкм, что соответствует величине потенциала 0,05-0,06 В, и в соответствии с элементарным расчетом напряжения на поверхности электретов (Губкин А.Н. Электреты. - М.: Наука, 1981, 173 с) [11] потенциал электрического поля для плоского конденсатора с диэлектриком толщиной 30-40 мкм соответствует напряжению E порядка 8.5 В/см, что требуется для индуцирования поляризованности в слоях 1, 2, 3 сегнетоэлектрических релаксоров (фиг.1).

Вторая стадия изготовления чувствительного элемента заключается в последовательном формировании на подложке тонкопленочных слоев выбранных составов поликристаллических сегнетоэлектрических релаксоров. Материал сегнетоэлектрического релаксора формируется в пленку жидкофазным методом. Многослойную структуру формируют на подложке поэтапно методом центрифугирования капельного раствора металлоорганических соединений для каждого слоя из соответствующего по набору компонентов заданному составу с последовательным выполнением операций: центрифугирование, сушка, низкотемпературный синтез в атмосфере кислорода. Для следующего слоя с другим материалом процедура повторяется. Слой 1 (0,75 PMN - 0,25 PT) наносят на поверхность подложки 4, слой 2 (0,85 PMN - 0,15 PT) наносят на слой 1, слой 3 (0,85 PMN - 0,15 PT) наносят на слой 2. Затем на противоположные поверхности заготовки многослойной структуры наносят платиновые электроды 5, 6, производят обжиг и поляризацию постоянным электрическим током при 420К в электрическом поле напряженностью 1,5 мВ/м для создания на подложке электретного состояния в направлении, перпендикулярном поверхностям верхнего и нижнего электродов 5, 6. Электрический потенциал подложки 4 вызывает электрическое смещающее напряжение. Для подавления таких сигналов, поступающих от линии питания от внешнего источника, индуцированный постоянным электрическим полем электретного материала подложки 4 пирозлектрический сигнал регистрировался на частоте модуляции лазерного излучения методом, использованным в статье [9].

Как следует из графика (фиг.2), при напряжении смещающего поля $E=4$ кВ/см наблюдается стабильность пирозлектрического коэффициента P в интервале температур от +50 до +80°C для слоя 1 сегнетоэлектрического релаксора.

Как следует из графика (фиг.3), при напряжении смещающего электрического поля $E=4$ кВ/см наблюдается стабильность пирозлектрического коэффициента P в интервале температур от +20 до + 50°C для слоя 2 сегнетоэлектрического релаксора.

Как следует из графика (фиг.4), при напряжении смещающего электрического поля $E=8,5$ кВ/см, наблюдается стабильность пирозлектрического коэффициента P в интервале температур от -10 до +10°C для слоя 2 сегнетоэлектрического релаксора.

Как следует из графика (фиг.5), трехслойная структура пирозлектрического чувствительного элемента имеет близкую к линейной зависимость пирозлектрического коэффициента высокого значения пирозлектрического коэффициента $P=30 \times 10^{-4}$ Кл м⁻²·К⁻¹ в широком интервале температур от +20 до -80°C.

Дальнейшее увеличение количества слоев сегнетоэлектрических релаксоров с меньшим шагом изменения концентрации позволит расширить диапазон температур, регистрируемый пирозлектрическим чувствительным элементом как в сторону низких так и высоких температур. Использование внутреннего источника постоянного напряжения смещения вместо внешнего источника повысит соотношение сигнал/шум

болометров для регистрации электромагнитного излучения переменной интенсивности.

Таблица

Усредненные значения потенциала V , В к поверхностной плотности заряда σ , Кл/м² сегнетокерамики на основе циконата титаната свинца с добавкой стекла состава, вес.% 40 PbO+40 SiO₃+10 TiO₃+6 Bi₂O₃+2 SrO+2 WO₃, измеренные по десяти образцам в каждой партии составов. Время старения материала после поляризации $t=1,8 \cdot 10^3$ с, $2,6 \cdot 10^6$ с, $1,8 \cdot 10^7$ с.

№ партии образцов	Стекло, вес.%	Время старения материала после поляризации					
		$t=1,8 \cdot 10^3$ с		$t=2,6 \cdot 10^6$ с		$t=1,8 \cdot 10^7$ с	
		V_p , В	$\sigma \cdot 10^5$, Кл/м ²	V_p , В	$\sigma \cdot 10^5$, Кл/м ²	V_p , В	$\sigma \cdot 10^5$, Кл/м ²
1	0	10	0,8	0	0	0	0
2	2	340	26,5	169	13,1	98	7,7
3	10	318	21,6	276	18,7	174	11,8
4	30	399	8,9	314	7,0	218	4,9
5	50	540	4,9	321	2,9	180	1,6
7	90	418	1,0	194	0,48	84	0,21
8	98	483	0,81	44	0,07	16	0,03
9	100	488	1,0	236	0,5	38	0,08

Источники информации

- А.с. 321892, Н01S 3/02, 19.11.1971.
- А.с. 939961, G01J 5/20, 30.06.82.
- А.с. 853422, G01J 5/20, 15.09.82.
- GB 2438895 A, 6 МПК H01L 37/02, 07.06.2006.
- EP 0109712 A2, 3 МПК G01J 5/34, H01L 37/02, 15.11.1983.
- А.Ван Дер Зил. Шумы при измерениях. Перевод с английского под редакцией к.т.н. А.К.Нарышкина. - М.: Мир, 1979, с. 1-9, 213-215.
- US 5032471 (A), 7МПК C04B 35/00, C04B 35/49, 16.07.1991).
- С.Е.Александров и др. Сегнетоэлектрики - релаксоры как материалы для ИК-фотоприемников. Журнал технической физики, 2004, том 74, вып.9, с 72-76).
- Е.П.Смирнова, С.Е.Александров, К.А.Сотников, А.А.Капралов, А.В.Сотников. Пироэлектрический эффект в твердых растворах на основе магнониобата свинца. Физика твердого тела, 2003, том 45, вып.7, с 1245-1249].
- US 2005275696, приоритет JP 20040171521 20040609, 8МПК B41J 2/16, B41J 2/045, B41J 2/045; B41J 2/055, B41J 2/14, C04B 35/46, C04B 35/49, H01L 41/18, H01L 41/87, H01L 41/22, H01L 41/21, 15.12.2005 - прототип.
- Губкин А.Н. Электреты. - М.: Наука, 1981, 173 с.

Формула изобретения

1. Многослойный пироэлектрический чувствительный элемент, содержащий тонкопленочную структуру, сформированную на подложке, по крайней мере, из трех слоев, расположенных один над другим поликристаллических сегнетоэлектрических релаксоров, верхний и нижний электроды, причем верхний электрод нанесен на внешнюю поверхность тонкопленочной структуры, перпендикулярную полярной оси чувствительного элемента, отличающийся тем, что слои поликристаллических сегнетоэлектрических релаксоров сформированы на подложке из керамического электрретного материала, содержащей сегнетоэлектрик на основе цирконата титаната свинца с добавкой стекла, причем материал первого слоя сегнетоэлектрического релаксора в направлении от подложки к верхнему электроду имеет состав - $0,75 \text{ PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - 0,25 \text{ PbTiO}_3$ (0,75 PMN - 0,25 PT), материал второго слоя имеет - $0,85 \text{ PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - 0,15 \text{ PbTiO}_3$ (0,85 PMN - 0,15 PT) и материал третьего слоя - $0,925$

$\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - 0,075 \text{PbTiO}_3$ (0,925 PMN - 0,075 PT), при этом нижний электрод нанесен на внешнюю поверхность подложки, перпендикулярную полярной оси чувствительного элемента.

5 2. Многослойный пьезоэлектрический чувствительный элемент по п.1, отличающийся тем, что керамический электретный материал подложки содержит сегнетоэлектрик с добавкой стекла состава, вес. %: $40 \text{PbO} + 40 \text{SiO}_3 + 10 \text{TiO}_3 + 6 \text{Bi}_2\text{O}_3 + 2 \text{SrO} + 2 \text{WO}_3$

при следующем соотношении исходных компонентов, вес. %:

10

сегнетоэлектрик 70

стекло 30

15 3. Многослойный пьезоэлектрический чувствительный элемент по п.1, отличающийся тем, что толщина подложки составляет 30-40 мкм.

20

25

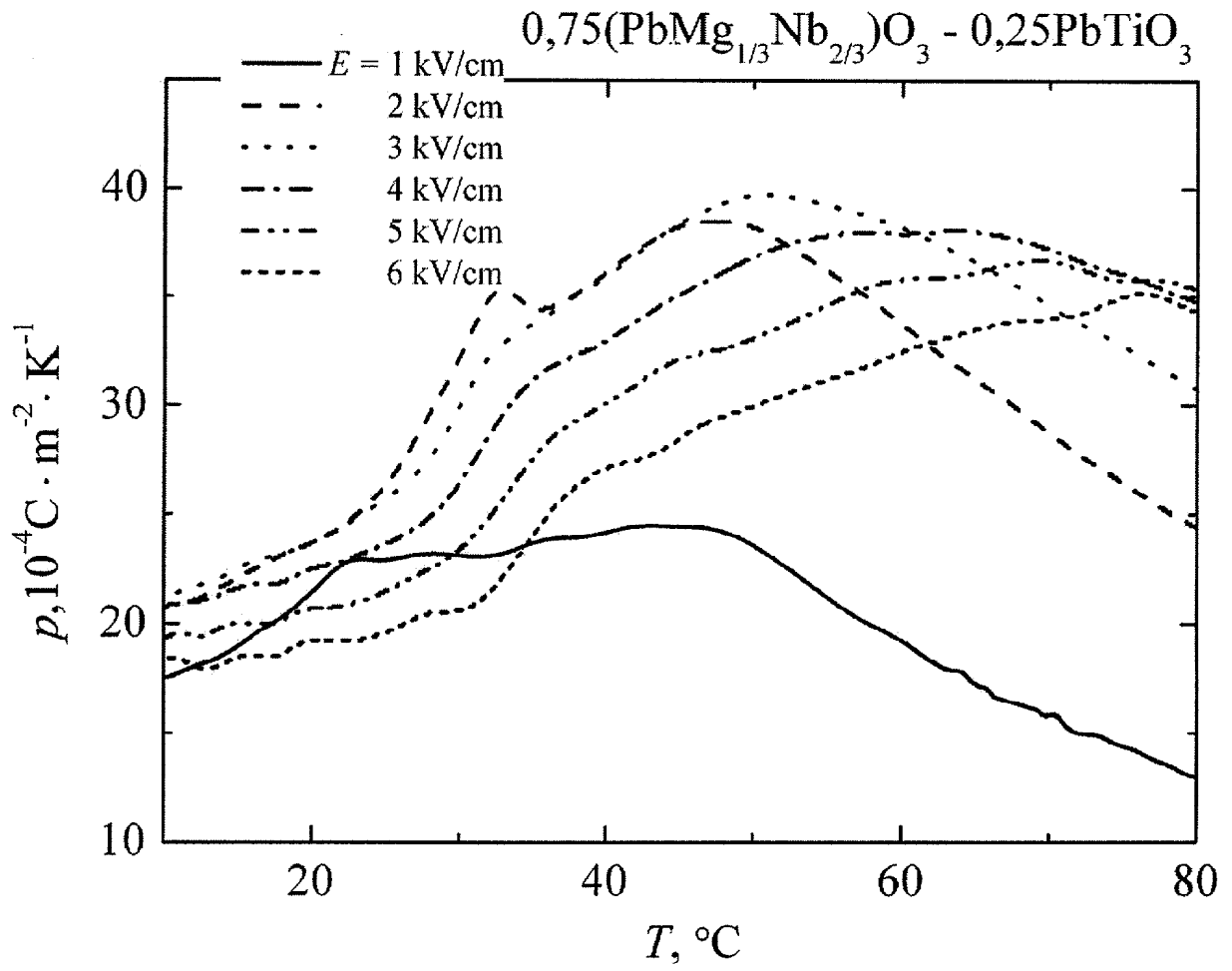
30

35

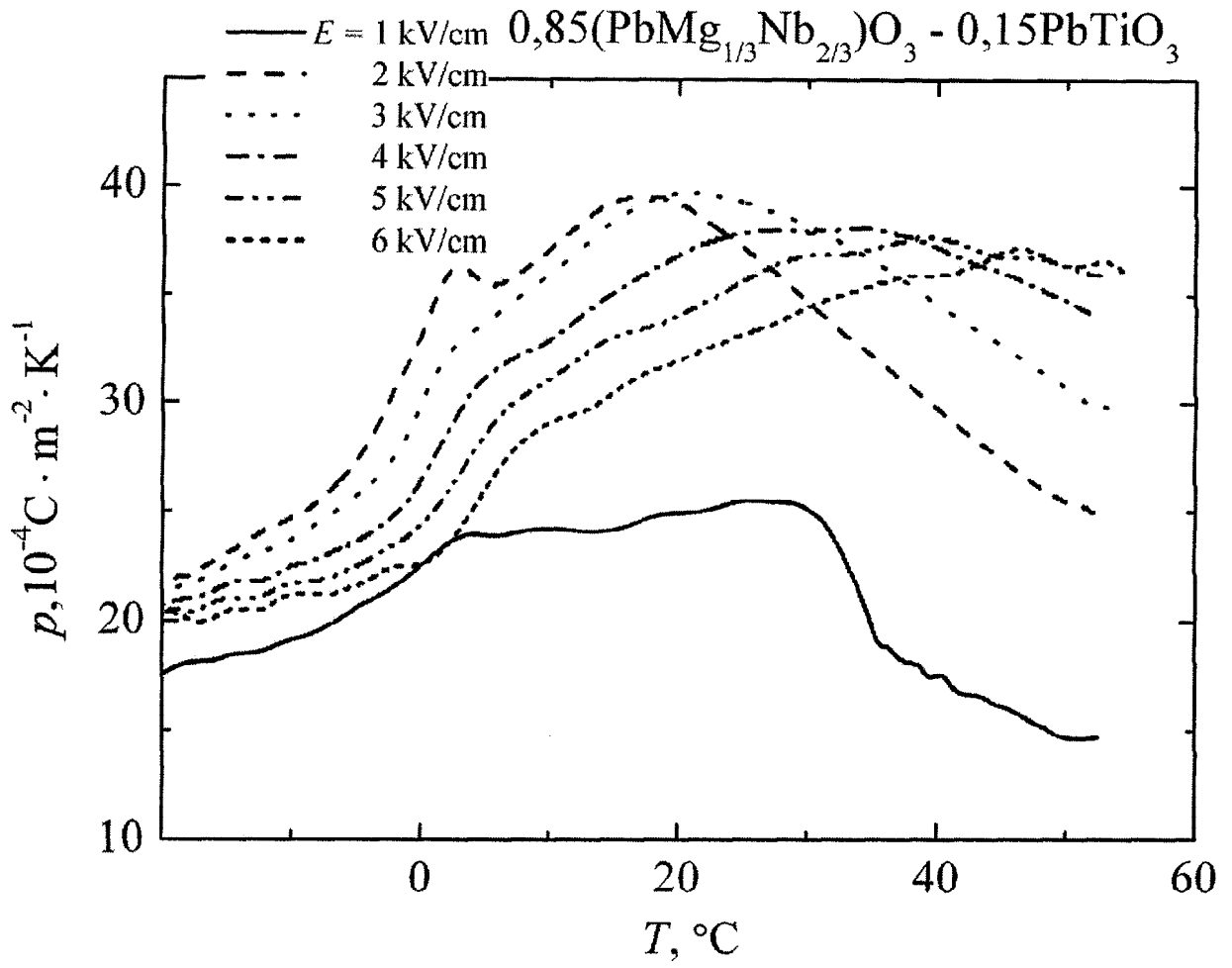
40

45

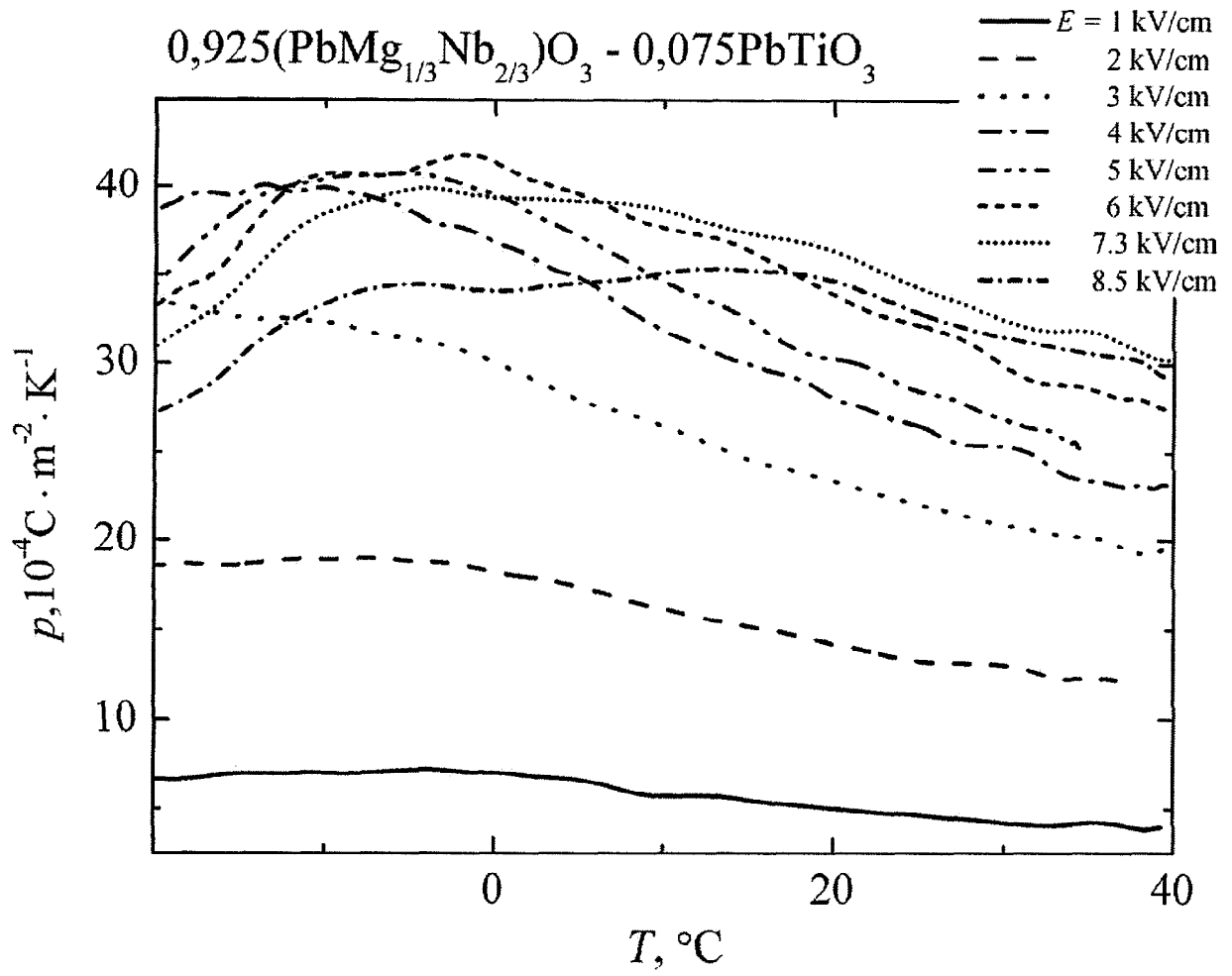
50



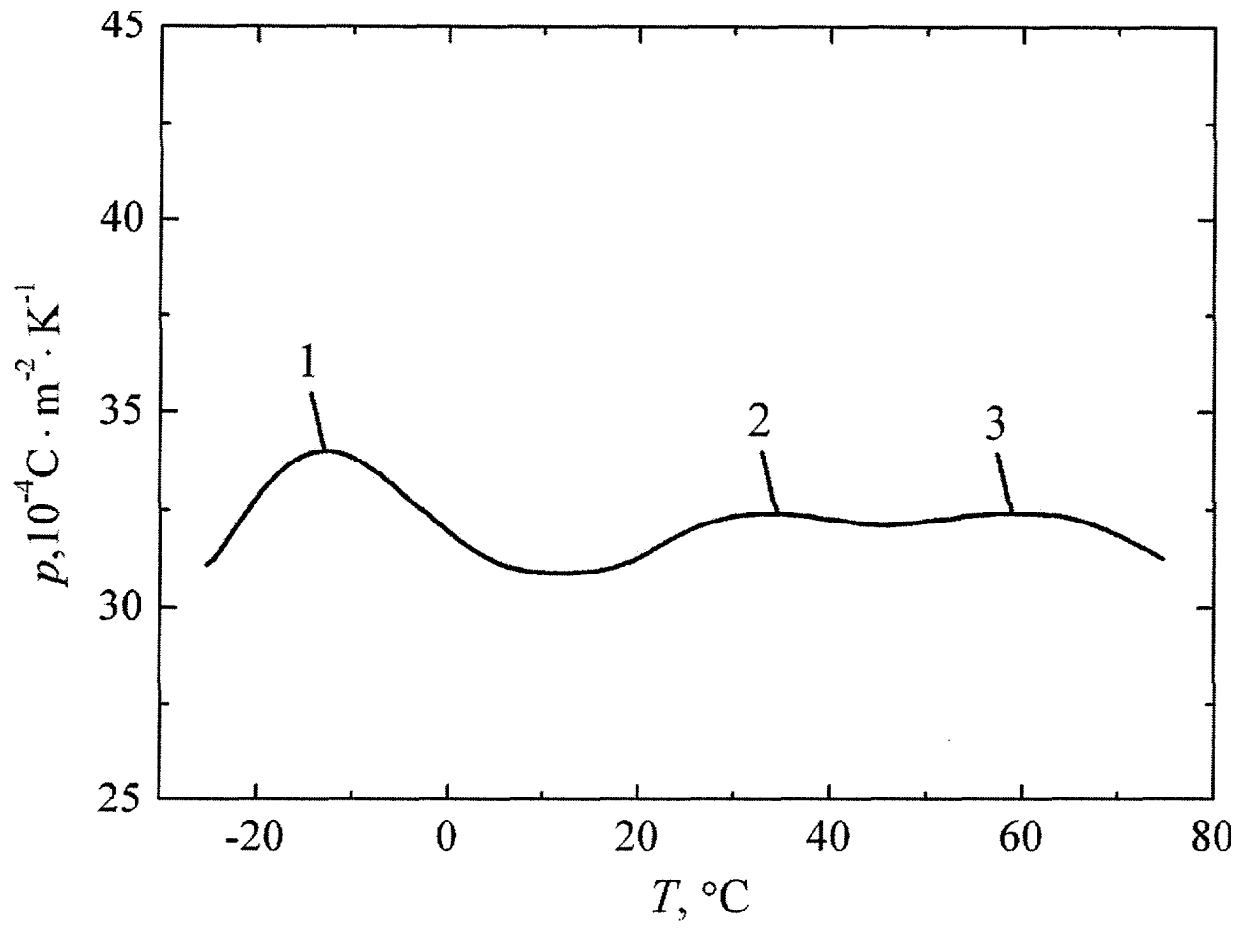
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5