

基于 PVDF 压电膜片的光声探测器制备及应用

何国明^{1,2}, 何秀丽¹, 高晓光¹, 贾建¹, 李建平¹

(1. 中国科学院电子学研究所 传感技术国家重点实验室, 北京 100190; 2. 中国科学院大学, 北京 100190)

摘要:非共振光声红外气体检测系统因其结构简单, 成本低和检测灵敏度高的特点, 具有较好的应用前景。该文提出了以聚偏氟乙烯(PVDF)压电膜片为微压敏感元件的非共振光声探测器, 利用 ANSYS 对压电膜片进行了有限元分析, 设计制备了双膜片结构微压敏感元件, 其中 PVDF 压电膜片厚度为 20 μm , 尺寸为 10 mm \times 5 mm。设计了包含吸收腔和补偿腔的双腔室结构, 并完成了光声探测器的封装。将光声探测器应用于非分光红外 (NDIR) 气体检测系统, 探测器的输出信号与 CO₂ 气体浓度有较好的线性关系, 最低理论检测浓度约为 29×10^{-6} 。

关键词:非共振光声; PVDF 压电膜片; 有限元分析; CO₂ 气体测试

中图分类号:TN216 **文献标识码:**A

Fabrication and Application of Nonresonant Photoacoustic Detector Based on PVDF Diaphragm

HE Guoming^{1,2}, HE Xiuli¹, GAO Xiaoguang¹, JIA Jian¹, LI Jianping¹

(1. State Key Lab. of Transducer Technology, Institute of Electronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Nonresonant photoacoustic gas detection system shows good expectation because of its simple structure, low cost and high sensitivity. A photoacoustic detector based on piezoelectric polyvinylidene fluoride (PVDF) diaphragm was proposed. The properties of PVDF diaphragm was analyzed with finite element approach using ANSYS. A double-layer structured micro-pressure sensor based on two pieces of PVDF diaphragms with opposite polarization orientations was designed and fabricated, and the size of the PVDF diaphragms is 10 mm \times 5 mm \times 20 μm . The photoacoustic chamber consisting of an absorption chamber and a compensation chamber was designed and the encapsulation of the detector was completed. The CO₂ gas sensing properties of the detector were investigated. The relationship between the response of the detector and the concentration of CO₂ shows good linearity and the theoretical detection limit of CO₂ is about 29×10^{-6} .

Key words: nonresonant photoacoustic; PVDF diaphragm; finite element approach; CO₂ gas test

0 引言

非分光红外(NDIR)气体检测系统利用红外光谱对待测气体进行检测, 具有灵敏度高, 选择性好, 寿命长和成本低的特点, 已广泛应用于环境气体检测及工业废气监测等领域^[1-4]。

1880年, 美国科学家 Bell 首次发现光声效应。19世纪30~40年代, 德国科学家 Karl Luft 将光声效应应用于 NDIR 气体测试中^[5], 使用宽谱带的红外光源和电容式微音器进行气体分析, 测量精度达到 10^{-6} 量级。近年来, NDIR 仪器更为小型化和智

能化。相较于共振型光声探测结构, 非共振型光声探测结构虽然灵敏度较低, 但不需要激光光源等昂贵器件, 且结构简单, 成本较低, 易实现仪器的小型化, 能进行开放式的连续监测。

非共振光声气体检测系统的光声信号属于微小声压信号, 通常低于 10 Pa, 主要采用驻极体麦克风来检测^[6-7]。驻极体麦克风的灵敏度和稳定性在使用频率低于 20 Hz 时急剧降低。受光源的限制, 非共振光声气体检测系统通常需要工作在低频范围内, 因此, 驻极体麦克风不能很好地应用于非共振光

收稿日期: 2015-03-12

基金项目: 国家“八六三”计划基金资助项目(2009AA04Z328)

作者简介: 何国明(1990-), 男, 四川广元人, 硕士生, 主要从事光声红外气体传感器的研究。何秀丽(1974-), 女, 辽宁盘锦人, 副研究员, 硕士生导师, 博士, 主要从事纳米功能材料及气体传感器的研究。

声气体检测系统。

目前商用的低频微压检测器价格较为昂贵,且被国外厂商垄断,不适用于低成本的非共振光声气体检测系统。近年来,聚偏氟乙烯(PVDF)压电膜片因其具有频响范围宽(0.1~10⁻⁷ Hz),压电常数高,稳定性好,成本低及易加工等优点,已广泛应用于各种压力检测中。J. XU等^[8]利用PVDF压电膜片制成了体积比驻极体麦克风小的压力检测器,具有更高的灵敏度和更宽的频率测量范围;A. V. Shirinov等^[9]利用PVDF压电膜片检测管道内的压力以控制阀门的开关;Minoru Toda等^[10]研制了一种粘贴在柔性基底上的曲面型PVDF压力检测器,能用于听诊器等医学设备中。

本文提出了以PVDF压电膜片为微压敏感元件的非共振光声探测器,利用ANSYS对PVDF膜片特性进行了有限元分析,确定了PVDF压电膜片的尺寸和封装结构,完成了光声探测器的制备和封装并将其应用于CO₂气体检测。

1 非共振光声红外气体检测实验平台

1.1 非共振光声红外气体检测原理

图1为非共振光声红外气体检测系统结构示意图。非共振光声探测器的吸收腔中充有高浓度的目标气体,气体吸收经过调制的红外光后产生周期性的压强变化,光声探测器检测到的压强信号反应了到达吸收腔的红外光强。当样品气室内存在目标气体时,会对红外光有一定的吸收,所以到达探测器吸收腔的红外光强减弱。因此,可根据微压检测器输出的信号幅值大小可确定样品气室中目标气体的体积分数。

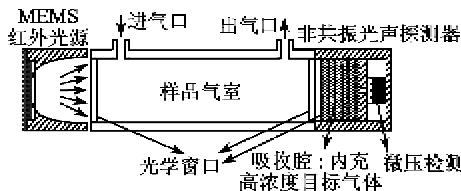


图1 非共振光声红外气体检测系统结构示意图

1.2 非共振光声红外气体检测系统

本文使用的光源为Helio Works的EF-8532脉冲电调制热辐射红外光源,在调制频率为10 Hz时调制深度可达50%。考虑到光源辐射强度,系统的工作频率确定为1 Hz。样品气室为内壁镜面抛光镀金铜管,长度为20 cm,内径为∅1.1 cm。

图2为气体检测系统框图。真空抽气与充气系

统将高浓度待测目标气体充入到探测器中。测试气体配制系统采用两路质量流量计分别控制标准气和稀释气的流量,经混合后得到不同体积分数的待测气体,其中稀释气为高纯氮气。光源驱动电路的核心控制器为C8051F330,通过控制10位IDAC来输出一个所需频率的方波电流信号,其后接精密电阻将电流信号转换为电压信号。该电压信号经功率放大后给红外光源供电。探测器信号调理电路的核心控制器是C8051F060,信号经过调理后由C8051F060的AD采样电路进行采样,通过串口将数据发送给PC机,AD采样率为200个点/s。使用LabVIEW编写的程序进行数据的读取、分析、存储及波形显示。探测器的原始信号经LabVIEW中的频谱分析模块计算给出信号幅值。

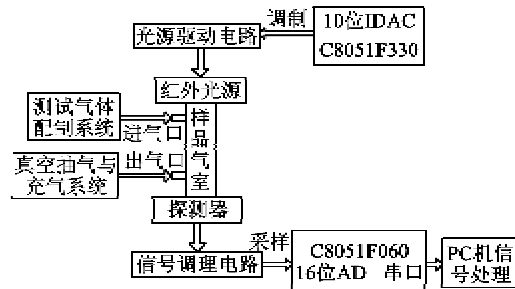


图2 气体检测系统示意图

2 PVDF光声探测器的设计与制备

2.1 PVDF压力检测原理

采用PVDF压电膜片制备微压检测器,主要是利用PVDF的正压电效应实现对压力变化的检测。正压电效应示意图如图3(a)所示。当沿一定方向对压电材料施加外力(F)时,将导致材料的几何尺寸发生变化,且其内部也会发生极化现象,同时在其表面产生电荷;当去掉外力后,又重新回到不带电状态;当外力方向变化时,电荷极性也会随之变化。

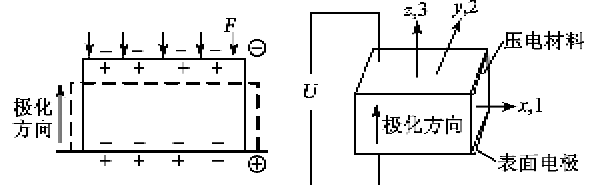


图3 正压电效应及压电晶轴取向示意图

压电效应产生的电学量可通过压电方程求得,压电方程会涉及到各个方向上的参数,压电材料的压电晶轴取向如图3(b)所示;z轴(3方向,为极化方向)与x轴(1方向)、y轴(2方向)两两垂直

构成三维坐标系。在外电场为 0 的情况下,压电方程为忽略电场部分后的第一类压电方程:

$$\begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{bmatrix} \quad (1)$$

式中: D_i 为 i 方向产生的电位移, i 为电荷量输出的方向; T_j 为 j 方向受到的应力, $j=1,2,3,\dots,6$,其中 1,2,3 方向的力为正应力,4,5,6 方向的力为剪应力; d_{ij} 为压电应变常数,表示 j 方向的作用力在 i 方向上产生的电荷量。目前所使用的 PVDF 压电膜片都经过极化处理,且厚度较薄,通常为几十微米。在上、下表面布有电极层,只能测 3 方向上的电位移 D_3 , D_1 和 D_2 是不可测的。因此, PVDF 压电膜片有意义的压电方程为

$$D_3 = d_{31} T_1 + d_{32} T_2 + d_{33} T_3 \quad (2)$$

式中: d_{31} 和 d_{32} 为平面拉伸方向的压电应变常数; d_{33} 为厚度 z 方向上的压电应变常数。

2.2 PVDF 压电膜片有限元分析

利用 Ansys12.0 软件对 PVDF 压电膜片进行有限元分析。Ansys 分析过程包括创建结构模型、施加载荷并求解和查看分析结果 3 部分。创建结构模型包括定义单元及材料属性,施加载荷包括设定模型的约束条件。

在周边固支膜片结构中,方形膜片的位移、应变、应力对压强的灵敏度均高于圆膜片^[11],因此选用周边固支矩形膜片结构,简化模型如图 4(a)所示。图中, l 为膜片长度, b 为膜片宽度, t_1 为膜片厚度。由于目前商用膜片电极厚度不足 $0.5 \mu\text{m}$,相较于 PVDF 膜片厚度很小,因此分析时忽略电极层厚度的影响。图 4(b)为 Ansys 三维建模模型。使用的 PVDF 压电膜片参数如表 1 所示。

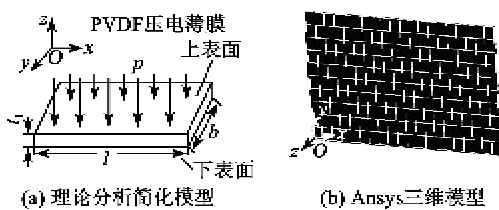


图 4 PVDF 压电膜片理论分析模型

表 1 PVDF 压电膜片参数

| 参数 | 数值 | 参数 | 数值 |
|---------------------------------|---------------|----------------------------------|--------------------|
| $d_{31}/(\text{pC/N})$ | 23 | 密度(ρ)/(kg/m^3) | 1.78×10^3 |
| $d_{32}/(\text{pC/N})$ | 5~6 | 弹性模量/MPa | 2 400~ |
| $d_{33}/(\text{pC/N})$ | 21 | 杨氏模量/MPa | 2 600 |
| 相对介电常数(ϵ/ϵ_0) | 9.5 ± 1.0 | 泊松比 | 0.3 |

微压检测器为 PVDF 膜片周边固支型,常用的膜片厚度为 $30 \mu\text{m}$ 。在外加强压的作用下,压电膜片层会发生位移,内部节点会产生应变,压电层两侧会产生电压信号。图 5 为在 10 Pa 的载荷作用下, $10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 膜片表面 x 方向的应力分布。

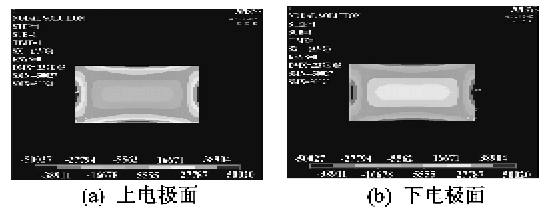


图 5 压电膜片上、下表面 x 方向应力分布

由图 5 可看出,在上表面的边缘处应力值为正,中心区域应力值为负;而下表面在边缘处应力值为负,中心区域应力值为正。上、下表面应力分布极性相反,但应力值相同。由于压电膜片在压强作用下其 x, y, z 方向上的应力分布具有对称性,因此在 y, z 方向上的应力分布具有与 x 方向应力分布相同的规律。

因为压电膜的极化方向一致,因此在上述应力分布情况下,上、下表面电荷分布一致。对上、下表面的电势进行耦合,最终得到上下电极处的电势值相同,电势差为 0。针对上述问题,本文设计了如图 6 所示的双层 PVDF 压电膜片结构,即将极化方向相反且同等大小的压电膜片相贴合。在该结构中,膜片受到压强作用时,上、下表面的电荷极性相反,经过电极面的耦合后即可根据上、下电极层的电势差来求得压强大小。

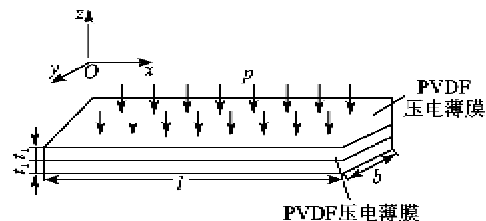


图 6 周边固支双层 PVDF 压电膜片结构示意图

对双膜片结构进行有限元模拟分析可知,压电膜片的面积越大,得到的电势差信号越大。受探测

器体积的限制,将压电膜片尺寸设定为 10 mm×5 mm。分析可知,以膜片的 *y* 方向作为长边比以 *x* 方向作为长边的信号强度大。压电膜片的厚度会对输出信号产生影响,膜片越薄,应力值越大,但膜片表面产生的电位移会减少,因此存在一个最优的膜片厚度,经模拟分析得出最佳厚度为 10 μm。由于目前商用的膜片厚度在 20~500 μm,因此选用厚度为 20 μm 的膜片制备微压敏感元件。

2.3 PVDF 光声探测器的设计和制备

设计加工了双腔室结构的光声探测器,如图 7 所示。吸收腔室的内径为 ∅12 mm,长度为 8 mm,内壁进行抛光处理,氟化钙光学窗口用快速固定环氧树脂粘贴在吸收腔室端面上。吸收腔室与补偿腔室通过直径为 ∅2 mm 的通孔相连,开孔处为一个长 1 cm、宽 5 mm、深 1 mm 的矩形槽,槽顶端周边固支的悬空 PVDF 压电膜片可检测压强变化信号。补偿腔室与吸收腔室的轴向成 90°,即垂直放置在一起。补偿腔室为一个圆柱形深槽,内径 ∅15 mm,深度 16 mm。吸收腔室和补偿腔室的材质为不锈钢,通过 O 型氟橡胶圈进行密封连接。

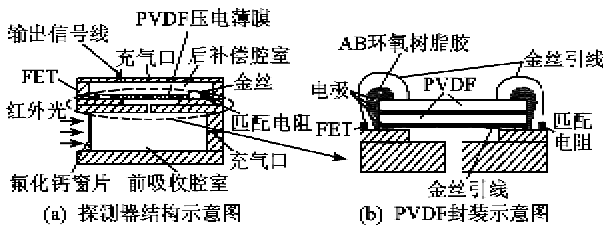


图 7 光声探测器结构示意图

选用厚 20 μm 的 PVDF 压电膜片(锦州科信电子材料有限公司),电极材料为铝。两片 PVDF 压电膜片通过常温银浆实现电气连接,使用快速固定环氧树脂将膜片固定在矩形槽的边缘。采用偏置电阻和结型场效应晶体管(JFET)实现微压检测器的阻抗匹配和前置放大,偏置电阻阻值为 10 GΩ。

封装完成后,利用真空抽气和充气系统对光声探测器进行抽真空,排除吸收腔室和补偿腔室中的气体,随后充入浓度为 99.99% 的 CO₂,充气完成后对充气口进行密封处理。

3 NDIR 气体检测结果及分析

3.1 PVDF 膜片方向的选择

制备了基于相同尺寸、不同方向 PVDF 膜片的两种探测器,并将两种探测器应用于 NDIR 气体测试,其中 A 探测器以 *y* 方向作为长边,B 探测器以 *x*

方向作为长边。测试条件为 MEMS 红外光源调制频率为 1 Hz,样品气室中通 1 L/min 的 N₂。由于 N₂ 可近似认为对红外光没有吸收,因此可得到两种探测器的原始信号,结果如图 8 所示。其中 A 探测器的原始信号峰-峰值为 162.76 mV,B 探测器的原始信号峰-峰值为 19.53 mV。

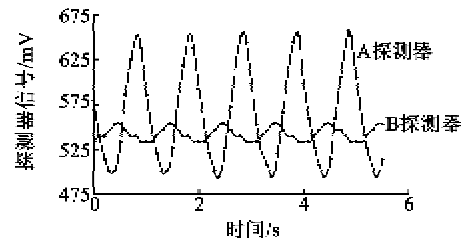


图 8 两种探测器的原始信号

由图 8 可见,A 探测器的性能远好于 B 探测器,也证实了以 *y* 方向作为膜片长边的结构好于以 *x* 方向作为长边的结构,实验结果与仿真结果相符。因此,采用 A 探测器进行气体检测。

3.2 CO₂ 气体检测

将浓度为 2×10⁻³ 的 CO₂ 标准气体与 N₂ 进行混合配制不同浓度的样品气体,将样品气体通入样品气室中进行测试。MEMS 红外光源的调制频率为 1 Hz,CO₂ 的测试浓度范围在 0~2×10⁻³。探测器对不同浓度 CO₂ 气体的响应恢复曲线如图 9 所示。未接触 CO₂ 气体时,探测器的输出信号幅值最大(75.4 mV),信号噪声约为 0.4 mV;随着样品气室中 CO₂ 气体浓度的增加,在样品气室中被 CO₂ 气体吸收的红外光越多,到达探测器的红外光能就越小,探测器的输出信号幅值会随之降低。

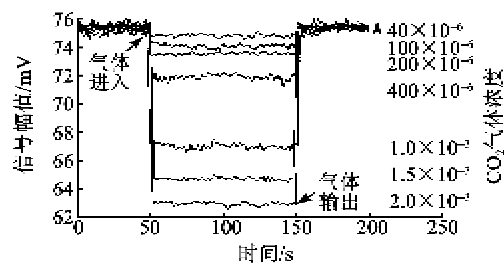


图 9 探测器的 CO₂ 响应恢复曲线

将探测器的响应信号定义为在 N₂ 下的信号幅值与一定浓度 CO₂ 气体下的信号幅值之差。根据图 9 计算出探测器响应信号与 CO₂ 浓度的关系,结果如图 10 所示。CO₂ 气体浓度为 40×10⁻⁶ 时,对应的响应信号为 0.56 mV,由此可推出系统对 CO₂ 的理论检测限(等噪声)约为 29 mV。当 CO₂ 浓度 <1×10⁻³ 时,响应信号与气体浓度有较好的线性关

系,对其进行线性拟合,相关系数达 0.999。当气体浓度 $>1 \times 10^{-3}$ 时,响应信号有趋于饱和的趋势,上升趋势明显较气体浓度低于 1×10^{-3} 时小。

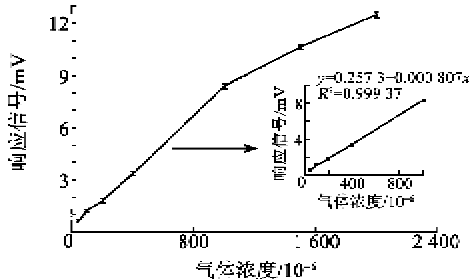


图 10 探测器响应信号同 CO_2 浓度的关系

4 结束语

本文对 PVDF 压电膜片进行了有限元模拟,分析了膜片形状和厚度对压电输出信号的影响,设计了基于极化方向相反的双 PVDF 膜片微压敏感元件,膜片尺寸为 $10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 20 \mu\text{m}$ 。制备了包含吸收腔室和补偿腔室的双腔室结构非共振光声探测器,将该探测器用于 CO_2 气体测试,最低理论检测限为 29×10^{-6} ,且在 CO_2 浓度范围为 $0 \sim 1 \times 10^{-3}$ 时,探测器响应信号与气体浓度有很好的线性关系。基于 PVDF 压电膜片的非共振光声探测器可应用于红外气体检测。

参考文献:

- [1] ADAMCHUK V, KAUR J, WHALEN J. Development of an NDIR CO_2 sensor-based system for assessing soil toxicity using substrate-induced respiration[J]. Sensors, 2015, 15(1): 4734-4748.
- [2] BARRITAU P, BRUN M, LARTIGUE O. Low

power CO_2 NDIR sensing using a micro-bolometer detector and a micro-hotplate IR-source[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 182(2): 565-570.

- [3] SMITH R, HODGKINSON J, SAFFE J. Non-dispersive infra-red (NDIR) measurement of carbon dioxide at 4.2 μm in a compact and optically efficient sensor [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 186(2): 580-588.
- [4] MOON S, PAK J, HAN J. High detection performance of NDIR CO_2 sensor using stair-tapered reflector [J]. IEEE Sensors Journal, 2013, 13(1): 3090-3097.
- [5] JOSEPH W. 60 years of CO analysis by NDIR gas analyzers[C]//Houston, TX, United States: ISA-Instrumentation, Systems, and Automation Society, 2005.
- [6] CHEN T, SU G, YUAN H. In situ gas filter correlation; photoacoustic CO detection method for fire warning[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005, 109(2): 233-237.
- [7] 管人宝. 非共振光声 CO_2 气体检测系统[J]. 传感器与微系统, 2012, 31(2): 96-101.
GUAN Renbao. A nonresonant photoacoustic system for CO_2 detection [J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2012, 31(2): 96-101.
- [8] XU J, DAPINO M, GALLEGRO-PEREZ D, et al. Microphone based on polyvinylidene fluoride (PVDF) micro-pillars and patterned electrodes [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2009, 153(1): 24-32.
- [9] SHIRINOV A V, SCHOMBURG W K. Pressure sensor from a PVDF film [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2008, 142(1): 48-55.
- [10] TODA M, MITCHELL L T. Contact-type vibration sensors using curved clamped PVDF film [J]. IEEE Sensors Journal, 2006, 6(1): 1170-1177.
- [11] 樊尚春. 传感器技术及应用[M]. 北京:北京航空航天大学出版社, 2010.

(上接第 972 页)

参考文献:

- [1] 褚金奎, 杜小振, 朴相镐. 压电发电微电源国外研究进展[J]. 压电与声光, 2008, 30(1): 22-25.
CHU Jinkui, DU Xiaozhen, PIAO Xianggao. Foreign development of piezoelectric generators for MEMS [J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2008, 30(1): 22-25.
- [2] LIN J H, WU X M, REN T L, et al. Modeling and simulation of piezoelectric MEMS energy harvesting device [J]. Integrated Ferroelectrics, 2007, 95(1): 128-141.
- [3] ERTURK A, INMAN D J. Broadband piezoelectric power generation on high-energy orbits of the bistable Duffing oscillator with electromechanical coupling [J]. Journal of Sound and Vibration, 2011, 330(10): 2339-

2353.

- [4] ERTURK A, HOFFMANN J, INMAN D J. A piezo-magnetoelastic structure for broadband vibration energy harvesting [J]. Applied Physics Letters, 2009, 94: 254102.
- [5] STANTON S C, MCGEHEE C C, MANN B P. Non-linear dynamics for broadband energy harvesting: Investigation of a bistable piezoelectric inertial generator [J]. Physica D, 2010, 239: 640-653.
- [6] 孙舒, 曹树谦. 双稳态压电悬臂梁发电系统的动力学建模及分析[J]. 物理学报, 2012, 60(21): 210505.
- [7] 孙舒, 曹树谦. 双稳态压电悬臂梁发电性能分析[J]. 压电与声光, 2013, 35(4): 540-548.
SUN Shu, CAO Shuqian. Electrical performance analysis of a bistable piezoelectric cantilever [J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2013, 35(4): 540-548.