

热释电薄膜在红外探测器中的应用与研究进展*

吴传贵, 刘兴钊, 张万里, 李言荣

(电子科技大学 微电子与固体电子学院, 成都 610054)

摘要:探讨了热释电效应及热释电薄膜红外探测器的工作模式,特别是探测器单元对热释电薄膜的材料与低温生长要求。为了克服薄膜生长过程中较高的基片温度对 ROIC 的破坏性影响,一方面发展了离子束辅助沉积、外延缓冲层等多种低温生长技术;另一方面发展了复合探测器结构设计,已研制出了性能良好的铁电薄膜非制冷红外焦平面阵列,其 NEDT 可达 20 mK。

关键词:铁电薄膜;热释电;非制冷红外焦平面阵列;低温生长

中图分类号:TN216

文献标识码:A

文章编号:1672-6693(2005)03-0029-04

Introduction to Pyroelectric Thin Films in Infrared Detector

WU Chuan-gui, LIU Xing-zhao, ZHANG Wan-li, LI Yan-rong

(Institute of Microelectronics & Solid-state Electronics, UESTC, Chengdu 610054, China)

Abstract: The paper comprehensively describes the pyroelectric effect and the operating modes of infrared detector by using ferroelectric thin film. The key technology of low temperature integration of pyroelectric thin film in Si-read-out integrated circuits and the requirements of pyroelectric thin film are here summarized. Under the development of low temperature growth of ferroelectric thin films (such as, ion beam assisted deposition, buffer layer insertion) and composite element design, pyroelectric thin film infrared detector with good performance has been developed.

Key words: ferroelectric thin film; pyroelectric; uncooled infrared focal plane array; low temperature deposition

红外探测器是用以探测物体红外辐射能量的一种器件。根据其工作机理不同,可分为光子探测器和热探测器两大类。热释电红外探测器利用材料的热释电效应探测红外辐射能量,属于后一类^[1]。热释电红外探测器对温度随时间的变化率做出响应,它只在斩波、脉冲或其他形式的调制辐射作用下才有信号输出,不随时间变化的稳定背景辐射可以忽略。与光子探测器相比,虽然热释电探测器灵敏度较低,但其工作过程不需建立热平衡,响应速度快,光谱响应范围宽。

1 热释电效应与热释电红外探测器的工作模式

热释电是自发极化随温度变化表现出的效应,

发生于非中心对称结构的极性晶体。在 32 种点群的 21 种非对称结构中有 10 种能产生这种效应。热释电效应依赖于晶体结构的这种结构-性能关系,使得大多数钙钛矿型、钨青铜型、层状铋型和铈酸锂型等含氧八面体的氧化物成为热释电体。宏观上,这些热释电体的自发极化主要来源于氧八面体中的高电价、小半径阳离子偏离八面体中心的结构畸变。

[ABO_3] 钙钛矿型铁电材料是这类热释电体的典型代表,因此也是被广泛研究的热释电材料。以 $PbTiO_3$ (PT) 为例,在它的立方钙钛矿相中, Pb^{2+} 离子处于立方体的顶角, O^{2-} 离子位于立方体面心形成氧八面体, Ti^{4+} 占据立方体中心,也即氧八面体中心(如图 1 所示)。这种理想结构是顺电相,没有自发极化存在。在铁电相($< 490^\circ C$),其结构畸变为

* 收稿日期:2005-07-20

资助项目:国家重大基础研究项目(Z01);国防项目

作者简介:李言荣(1965-),男,四川射洪人,教授,博士生导师,重庆师范大学客座教授、校友,主要从事电子薄膜功能材料研究;

吴传贵(1979-),男,江苏徐州人,硕士,助教,主要研究方向:非制冷红外探测器及其材料。

四方钙钛矿结构,出现两种极化状态。 Ti^{4+} 离子相对于其它离子的向上或向下位移,产生几十 $\mu C/cm^2$ 的净电偶极矩(自发极化, P_s)^[2]。

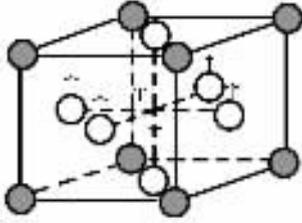


图1 钙钛矿型 $PbTiO_3$ 的自发极化示意图

极化强度 P_s 是温度的函数。当温度发生变化时,热释电晶体出现正负电荷相对位移,从而在晶体两端表面产生异号束缚电荷。在热平衡态,这些束缚电荷被等量的自由电荷所屏蔽,材料对外不显示热释电效应。当温度改变时,自发极化发生变化,原来的自由电荷不能完全屏蔽束缚电荷,于是在材料表面表现出自由电荷。若用调制频率为 f 的红外辐射照射热释电晶体,则晶体温度、自发极化强度以及由此引起的面束缚电荷密度均发生周期性变化。如果 $1/f$ 小于自由电荷中和面束缚电荷所需要的时间,在热释电晶体两端面之间将产生交变开路电压。若将这两端面被上电极并与负载形成闭合回路,负载的两端也会产生交变的电压信号,热释电探测器就可以利用这一原理工作^[3]。

晶体的热释电性只存在于一定的温度范围。当温度超过某一值时,自发极化消失,介电常数出现极大值,晶体由铁电相变为顺电相,如图2所示。该温度称为居里温度 T_c 。

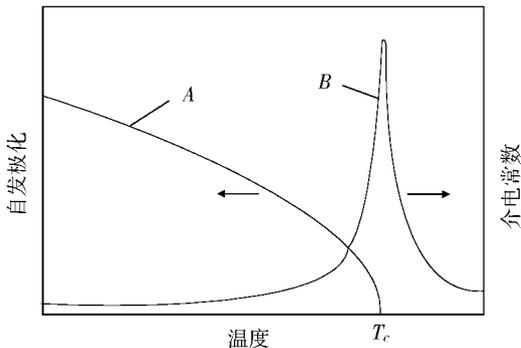


图2 热释电材料自发极化强度、介电常数与温度的变化关系^[4]

根据居里温度与器件工作温度的选择,铁电红外焦平面阵列具有两种工作模式。

(1)以PT和PZT为代表,其居里温度远远高于工作温度,这种工作模式通常称之为“传统的热释电探测器”。由于其居里温度远离工作温度,热释

电系数在较大的温度范围内变化很小,所以,热释电模式探测器不需要恒温器,也不需要加偏压,但必须进行人工极化。

(2)以BST、PST为代表,工作在居里温度附近。当温度变化时,其介电常数 ϵ 产生剧烈变化,如图2曲线B所示。利用该性质工作的红外探测器通常称之为介电辐射计。为了获得最佳性能,这类探测器需要加直流偏压与恒温器^[5]。

在外电场作用下,极化强度定义为:

$$D(E, T) = P_s(T) + \int_0^E \epsilon_0 \epsilon(E', T) dE' \quad (1)$$

其中: D 表示电位移矢量; P_s 表示自发极化强度; ϵ 表示介电常数; T 表示温度。

热释电系数为:

$$p = \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_E = p_0 + \int_0^E \frac{\partial \epsilon}{\partial T} dE' \quad (2)$$

p_0 表示零电场下的热释电系数(即本征热释电系数),第二项表示介电常数随温度变化而产生的热释电效应。介电辐射计中,通常本征热释电系数可以忽略不计,热释电系数主要由第二项决定,所以,介电辐射计也被称之为“电场增强型热释电探测器”。

2 红外探测器对热释电薄膜的要求

相对于体材料而言,薄膜型热释电红外探测器具有分辨率高、相应快、能与微电子技术集成等优点,是制作高性能热释电红外探测器比较理想的材料。

2.1 低温生长

利用Si集成工艺,将热释电薄膜探测元与RO-IC集成在一起,采用微桥结构制作单元探测元(如图3所示),不但可以减小像元的热损失和热串扰,而且可以制备更小像元尺寸、更高阵列数的红外探测器。

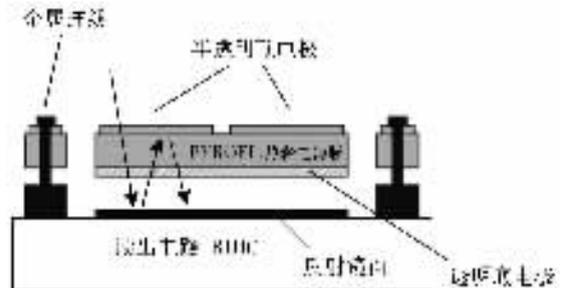


图3 热释电红外探测元微桥式结构^[6]

但是,必须解决热释电薄膜制备工艺与ROIC

工艺的兼容性。铁电薄膜的制备通常有两种工艺:一是在高温下原位生长铁电薄膜;二是在先在低温下沉积薄膜,再在高温下进行热处理。通常这两种工艺条件的高温,会对 ROIC 造成破坏。

Mike A T^[5]等人研究了上述两种工艺下 ROIC 的高温承受能力。在铁电薄膜典型的原位生长条件下(气体总压 5 mTorr,基片温度 450℃~575℃),对 ROIC 加热 4 h,读出电路完好率 100%;相反,在大气中将 ROIC 加热到 550℃,电路完好率仅为 19%。对 ROIC 在纯 Ar 气氛下进行的快速热处理(RTA),实验结果如图 3 所示。当保温温度达到 675℃时,ROIC 被完全破坏;在 600℃保温 30 s,ROIC 的完好率仍为 100%;而在 600℃保温 60 s,ROIC 的完好率仅为 40%。因此,ROIC 可在 600℃承受短时间的高温热处理。

2.2 热释电薄膜材料性能

作为一个热学元件,探测器像元与支座等外界之间有热导,用热时间常量 τ_T 反映热释电薄膜与外界达到热平衡的快慢,其定义为:

$$\tau_T = \frac{M}{G_T}$$

式中 M 为热容(J/K), G_T 为对外界的热传导(J/K·s)。热时间常量的选择决定于探测器的要求,如相应率及其对频率的依赖等,其值通常在 0.01 s 到 10 s 之间。

电压相应率用来表示单位辐射量引起的电压。作为材料参量,引入电压响应优值 F_v 表征材料的电压响应特性,其定义为:

$$F_v = \frac{P}{c'\epsilon}$$

式中 p 为热释电系数, c' 为单位体积的热容, ϵ 为绝对介电常数。显然,电压响应优值越高越好。

探测器的灵敏度通常用噪声等效功率来表示,它是产生一个等于总噪声电压均方根值的信号所需要的入射功率。显然等效噪声功率的倒数(称为探测率)越大,灵敏度就越高。当噪声主要来自于热释电薄膜的介电损耗时,探测率正比于

$$F_d = \frac{P}{c'(\epsilon \tan \delta)^{1/2}}$$

F_d 称为探测优值。式中 $\tan \delta$ 表示材料的介电损耗^[7]。

从以上的分析可以看出,热释电系数高、介电损耗小、介电常数合适的热释电薄膜可以制备出性能优良的红外探测器。

受薄膜制备方法、沉积条件和衬底的影响,薄膜与体材料有较大的性能差别。通常,在晶格匹配、高度取向的基底上,经历合适的成膜气氛以及较高的生长温度,可以生长出性能良好的薄膜。表 1 列出了典型的热释电薄膜在不同基底、沉积温度下的材料性能。

表 1 典型的热释电薄膜性能^[6]

薄膜/电极/基片	成膜方法	$P/$ ($\mu\text{Cm}^2 \cdot \text{K}$)	$\tan \delta$	$C/$ ($10^6 \text{Jm}^3 \cdot \text{K}$)	$F_v/$ ($\text{m}^2 \text{C}^{-1}$)	$F_d/$ ($10^5 \text{Pa}^{1/2}$)
PbTiO ₃ /(001)Pt/MgO	Sputter	250	0.006	3.2	0.09	3.4
LiNbO ₃ /(001)Pt	Sputter	71	0.01	3.2	0.08	1.4
PZT30/70/(111)Pt	Sol-gel	200	0.011	2.7	0.025	1.3
PZT52/48/(100)YBCO/LAO	PLD	500	0.02	3.1	0.02	1.2
PCT30/70/(001)Pt/MgO	Sputter	520	0.02	3.0	0.06	2.4

对于电场增强型热释电模式,除了上述要求,热释电薄膜还要能承受高电场强度、低漏电流密度以及高介电温度系数(TCD)。

Huaping Xu 等人^[8]用 PLD 法在 550℃制备了 BST(75/25)薄膜,用来制作“电场增强型”热释电红外探测器,薄膜介电温度系数值(TCD)只有 1%/K^[9],但仍可以满足红外探测器的应用。目前,国内制备的 PZT、BST 系列的热释电薄膜,生长温度多在 700℃~800℃^[10,11]的高温区间,显然无法满足和 Si-ROIC 单片集成的要求。作者开展了 RF 溅射低温

生长 BST 薄膜的研究,在低于 550℃的低生长温度下,制备了耐高电场强度(400 kV/cm)、低漏电流密度(10^{-9}A/cm^2)以及较高的介电温度系数(0.6%/K),可以满足红外探测器的应用。

3 热释电薄膜红外探测器的发展趋势

热释电薄膜 TCD 值与晶粒尺寸有正比关系,晶粒尺寸较大的热释电薄膜,其 TCD 值也较高,而薄膜生长温度是影响晶粒尺寸的主要因素。通常,生长温度较高的热释电薄膜,其晶粒尺寸也较大,但由

于受 ROIC 的高温承受能力的限制,热释电薄膜的晶粒尺寸通常小于 200 nm,因此,表现出较小的 TCD 值。如何解决单片式红外焦平面发展的这一技术瓶颈,是提高单片式红外焦平面阵列性能的关键。目前,有两种技术方案具有较好的发展潜力:(1)铁电薄膜的低温生长技术,即在 ROIC 可承受的温度范围内,提高薄膜的晶粒尺寸;(2)新型结构的探测器单元设计,如:复合式探测器。

3.1 铁电薄膜的低温生长研究

薄膜生长过程中,采用辅助离子束与沉积在基片表面上的原子相互作用,辅助离子将动量传递给沉积在基片表面上的原子,使之获得较大的动能,以有利于原子在表面的扩散迁移,从而可以有效降低生长温度。

采用与铁电薄膜晶格常数匹配性良好的材料作为缓冲层,也可以有效地降低生长温度。最常用的缓冲层有 $(La_{1-x}Sr_x)CoO_3$ ^[12]、 $LaNiO_3$ ^[13] 等导电氧化物。它们均为钙钛矿结构,与 PZT、BST 等铁电材料晶格常数匹配性良好。同时,其生长温度较低,可以在低于 550 °C 下生长出高度织构的薄膜。Y Q Xu^[14] 等人利用 PLD 方法在 500 °C 下,先在 Si(100) 基片上生长了(001) 织构的 LSCO 薄膜作为缓冲层,然后再原位生长 Mn、Sb 掺杂的 PZT 薄膜(PM-SZT)^[15]。利用上述方法制作的 Ni-Cr/PMSZT(300 nm)/LSCO(500 nm)/Si 结构的单元电容,具有良好的红外响应,在入射功率密度为 0.59 mW/cm² 的黑体辐射下,电压响应 R_v 为 406.5 V/W(斩波器频率 2 Hz),电流响应 R_i 为 281 μ A/W(斩波器频率 25 Hz)。可见,利用外延电极层能有效降低铁电薄膜的生长温度,制备出优良的铁电薄膜。

3.2 复合式探测器

为了克服铁电薄膜的生长工艺与 ROIC 高温承受能力差的矛盾,英国 GEC-马科尼公司 Mike A Todd^[5] 等人提出了一种复合式结构的探测单元,如图 4 所示。他们在高密度互连基片上制作微桥和 PST 薄膜,再与 ROIC 混合集成。复合式探测单元结构的采用,一方面避开了 ROIC 对薄膜生长温度的限制,可以使铁电薄膜的性质最优化;另一方面,采用微桥结构,可以有效降低热串扰,提高探测器的性能。目前,他们研制的 256 × 128 复合式探测器的 NETD 可达 20 mK。

本课题组采用倒筒式靶材制备的 BST 薄膜,在 700 °C 优化工艺条件下,制备的薄膜高度 a 轴取向,

热释电系数高达 7.57×10^{-7} C/(cm² · K),这一数值比现有常见铁电薄膜的热释电系数大得多: $Pb(Nb_{0.02}Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ 的热释电系数为 1.09×10^{-7} C/(cm² · K)^[16], $LiTaO_3$ 薄膜的热释电系数为 4.1×10^{-8} C/(cm² · K)^[17],在 6 V/ μ m 电场下 $Pb(Sc_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ 薄膜的热释电系数为 9×10^{-8} C/(cm² · K)^[18];这一数值也大于在 40 kV/cm 电场下测得的 BST 陶瓷的热释电系数: 1×10^{-7} C/(cm² · K)^[19]。可以预计,如果采用“复合式”的探测元结构可以获得较高的探测器性能。

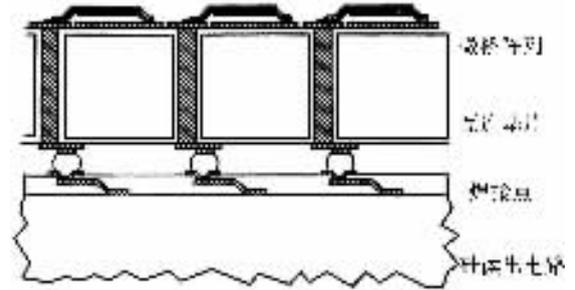


图 4 “复合式”探测元结构图

4 结论

铁电薄膜红外焦平面阵列已成为当前的研究热点,微桥结构的采用有效地提高了单片式红外焦平面阵列的性能:薄膜的低温生长技术和复合式探测器的结构设计可以有效地优化探测敏感单元的性能。虽然,其整体发展仍处在研发阶段,但随着研究工作的深入,单片式红外焦平面阵列在性能上将超过混合式阵列。

参考文献:

- [1] 陈实,刘梅冬.薄膜型热释电红外探测器的发展[J]. 压电与声光,1999,21(5):370-374.
- [2] 孙顺明.铁电薄膜的材料系统与功能性质[J]. 硅酸盐通报,1999,18(4):71-75.
- [3] 赵明远,唐艳.非制冷型焦平面阵列设计、特性分析[J]. 传感器世界,2003,9(2):15-20.
- [4] HANSON C M, BERATAN H R. Thin-film Ferroelectrics: Breakthrough[J]. SPIE, 2002, 4721:91-98.
- [5] TODD M A, MANNING P A, DONOHUE P P, et al. Thin Film Ferroelectric Materials for Microbolometer Arrays[J]. SPIE, 2000, 4130:128-139.
- [6] MURALI P. Micromachined Infrared Detectors Based on Pyroelectric Thin Films [J]. Rep Prog Phys, 2001, 64: 1339-1342.

- [7] 钟维烈. 铁电体物理学[M]. 北京:科学出版社,1996. 529-532.
- [8] XU H P, HASHIMOTO K, MUKAIGAWA T, et al. Development of Si Monolithic (Ba,Sr)TiO₃ Thin Film Ferroelectric Microbolometers for Uncooled Chopperless Infrared Sensing[J]. SPIE, 2000, 4130:140-151.
- [9] XU H P, MUKAIGAWA T, HASHIMOTO K, et al. Preparation of BST Ferroelectric Thin Film by Pulsed Laser Ablation for Dielectric Bolometers[J]. Vacuum, 2000, 59: 628-634.
- [10] 唐军,程建功,褚君浩. 非制冷钛酸锶钡铁电薄膜红外探测器[J]. 红外技术,2001,23(6):26-29.
- [11] 李志坚,刘理天,张林涛. 硅基铁电薄膜的电性能研究[J]. 固体电子学研究与进展,2001,21(4):471-472.
- [12] DING T Z. Electrical Transport Behavior of Perovskite-type Oxide LSCO[J]. J Materials Science Letters, 2003, 22(1):1-7.
- [13] YUN S H, VALLEJO R N, WU J Z, et al. Systematic Investigation of the Growth of LaNiO₃/PZT/LaNiO₃/Si and LaNiO₃/PZT/LaNiO₃/Polymer Si for IR-detector Applications[J]. SPIE, 2002, 4721:75-82.
- [14] XU Y Q, WANG Y Q, WU N J, et al. (Mn,Sb) Doped PZT Thin Films with (La,Sr)CoO₃ Electrodes for Uncooled Infrared Detectors[J]. SPIE, 2000, 4028:66-71.
- [15] XU Y Q, WANG Y Q, WU N J, et al. Mn and Sb Doped-PZT Thin Films for Uncooled Infrared Detector Array [J]. Integrated Ferroelectrics, 1999, 25:21-32.
- [16] HAN H, SONG X Y, ZHONG J, et al. Highly a-axis-oriented Nb-doped Pb(Ti_xZr_{1-x})O₃ Thin Films Grown by Sol-gel Technique for Uncooled Infrared Detectors [J]. Appl Phys Lett, 2004, 85(5310):5310-5312.
- [17] WHATMORE R W, OSBOND P C, SHORROCKS N M. Ferroelectric Materials for Thermal IR Detectors[J]. Ferroelectrics, 1987, 76(351):351-366.
- [18] TODD M A, MANNING P A, DONOHUE P P, et al. Thin Film Ferroelectric Materials for Microbolometer Arrays[J]. Proceedings of SPIE, 2000, 4130: 128-139.
- [19] KULWICKI B M, AMIN A, AMIN H R, et al. Pyroelectric Imaging[C]. IEEE Proc ISAF'92, 1992. 1-10.

(责任编辑 李若溪)