

文章编号:1001-9014(2007)05-0329-03

用 SiO₂ 气凝胶做隔热层的铁电薄膜红外探测器性能与铁电薄膜层厚度的关系

林 铁, 孙璟兰, 孟祥建, 马建华, 石富文, 张晓东, 汪 琳, 陈 静, 褚君浩
(中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

摘要:研究了铁电薄膜红外探测器响应率等器件参数随铁电薄膜厚度的变化. 器件的隔热层结构采用气凝胶二氧化硅. 实验发现器件的热释电系数, 吸收率以及热导均随膜厚增加而增加. 铁电膜层厚度为 240nm 的器件, 其热导与微桥结构器件的热导相近, 都为 10^{-7} W/K 量级, 证明气凝胶二氧化硅做隔热层能够制备出性能优良的热释电红外探测器. 随着薄膜厚度增加, 热导急剧增大, 这是引起器件响应率降低的原因. 制备铁电薄膜过程中的多次 650° 高温退火可能降低了二氧化硅多孔率.

关键词: 红外探测器; 铁电薄膜厚度; 二氧化硅气凝胶
中图分类号: TN362 **文献标识码:** A

FERROELECTRIC FILM THICKNESS DEPENDENCE OF PROPERTIES OF INFRARED DETECTOR WITH AN SiO₂ AEROGEL THERMAL INSULATION LAYER

LIN Tie, SUN Jing-Lan, MENG Xiang-Jian, MA Jian-Hua, SHI Fu-Wen
ZHANG Xiao-Dong, WANG Lin, CHEN Jing, CHU Jun-Hao

(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Shanghai 200083, China)

Abstract: The variation of voltage responsivity of infrared detectors and other parameters of the devices with the thicknesses of the ferroelectric film was studied. The thermal insulation layer of the detector was sol-gel derived porous silica. The absorption, pyroelectric coefficient and thermal conductance of the devices were found to increase with the increase of the ferroelectric film thicknesses. The thermal conductance of the devices with 240nm ferroelectric film was about the same order as those devices with microbridge structure, e. g. 10^{-7} W/K. This result demonstrates that high quality of infrared detector can be made with an aerogel silica thermal insulating layer. The degradation of the voltage responsivity with the increase of film thickness is due to the rapid increase of the thermal conductance. The repeated high temperature annealing processes at 650°C during the preparation of the ferroelectric film may cause a decrease in the porosity of the silica.

Key words: infrared detector; ferroelectric film thickness; aerogel silica

引言

由于室温红外焦平面探测器在军事, 民事活动中具有广泛的应用前景, 从而引起人们深入的研究. 自上世纪八十年代就有部分类型的室温焦平面探测器产品商业化. 基于铁电陶瓷材料的热释电室温红外焦平面探测器就是其中的一种^[1,2]. 与铁电陶瓷材料制备的红外探测器相比, 铁电薄膜制备的探测器预期具有更高的探测率. 且由于制作工艺简化, 探

测器的成本会大大降低. Raytheon-TI systems 已经研制成功基于 PLZT 薄膜的 320x240 焦平面探测器^[3]. 然而由于存在薄膜开裂, 卷曲, 电极材料氧化, 界面互扩散等器件工艺问题, 器件商业化还需要解决许多问题^[4]. 另外该器件的 NETD 为 200mK, 与商业化的陶瓷材料器件 75mK 相比还有相当距离. 由于铁电薄膜材料制备的器件与陶瓷材料制备的器件相比有些特殊性质, 例如薄膜结构有择优取向, 铁电薄膜与金属电极的界面存在退极化

收稿日期: 2006-10-21, 修回日期: 2007-05-18

Received date: 2006-10-21, revised date: 2007-05-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(60371040), 上海市科委基础研究重点项目(03JC14076)

作者简介: 林铁(1978-), 男, 福建连江人, 博士, 从事铁电材料和红外器件方面的研究.

场,介电性质以及热释电性质随薄膜厚度而变化等^[5,6],器件响应率与器件结构参数之间的关系成为新的研究课题.本工作研究了器件响应率随铁电薄膜厚度的变化,并分析了引起该变化的物理机制.

1 实验

铁电薄膜红外焦平面探测器结构上由3部分组成:读出电路,隔热结构和铁电薄膜电容器.我们探索了后两部分,即隔热结构和铁电薄膜电容器的制备工艺.在硅衬底上制备了 256×1 探测器线列,利用JFET射极跟随器和低噪声前置放大器分立电路组成的测试电路抽样检测单个探测器灵敏元的光学响应.绝热层采用厚度为500nm二氧化硅气凝胶.制备方法见参考文献[7].上下电极分别采用10nm铂Pt半透膜和100nm的金属导电氧化物镍酸镧 LaNiO_3 .镍酸镧和锆钛酸铅 $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ (PZT)用化学溶液沉积和溶胶凝胶法制备而成^[8].上电极采用双离子束镀膜方法制备.铁电薄膜厚度的变化范围从240nm到720nm.采用500摄氏度黑体信号源在7赫兹调制频率条件下测试器件对黑体红外辐照的电压响应.在每种薄膜厚度的器件上都测量8个以上器件单元.最后的实验数据是这些测量结果的平均值.电压响应随薄膜厚度变化如图1所示,对应每种厚度的样品,电压响应测量结果的均方差用竖线标出.从图中可以看出厚度最薄的样品具有最高的电压响应,但样品的电压响应均匀性最差.薄膜最厚的样品电压响应明显降低.

为了分析器件电压响应与器件电学和热学等物理参数的关系,实验分步测量了与器件结构相同的多层膜的吸收率 η ,热释电系数 p' ,器件的电容 C_s ,漏电流及这些物理参数随铁电薄膜层厚度的变化.

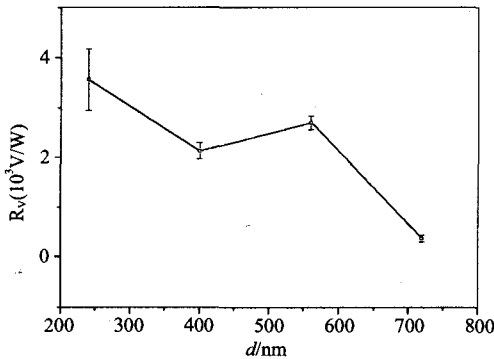


图1 电压响应率随铁电薄膜厚度变化。

Fig. 1 Dependence of voltage responsivity of the devices on the PZT film thicknesses

多层薄膜的吸收率通过测量器件的反射率和透射率,扣除硅衬底和多孔二氧化硅层的吸收而获得.热释电系数采用以0.04Hz频率调制样品温度同时检测热释电电流的方法测量.热释电电流和器件漏电流使用Keithley6517静电计测量.器件电容以及介电损耗使用Hp4194A测量.部分测量结果列于表1,其中吸收率为入射光波长 $3.7 \mu\text{m}$ 时(500℃黑体辐射中心波长)器件的吸收率,器件电阻在电场强度为 $E = 4.2 \text{ V}/\mu\text{m}$ 的偏压下测得.

表1 实验测量的各种器件参数及根据公式(1a)计算的热导

Table 1 Measured parameters of devices and thermal conductance calculated with equation (1a)

铁电薄膜厚度 (nm)	240	400	560	720
电压响应率	3561	2138	2700	369
热释电系数()	1.5	2.2	2.5	2.4
吸收率(%, at $3.7 \mu\text{m}$)	0.34	0.43	0.53	0.51
器件电容(pF, at 1KHz)	37	30	25	22
器件电阻($1012 \text{ at } \text{V}/\mu\text{m}$)	1.5	3.4	4.4	7.7
器件热容(J/K)	1.76	2.52	3.27	4.03
器件热导GT()	0.055	0.20	0.26	1.96

2 实验结果分析和讨论

铁电材料热释电探测器的电压响应率可以表示为^[9]:

$$R_v = \frac{AR_p \eta p' \omega}{G_i [(1 + (\omega \tau_i)^2)(1 + (\epsilon \tau_e)^2)]^{1/2}}, \quad (1)$$

其中 A 为灵敏元面积, η 为对入射光的吸收系数, ω 为对入射光强的调制频率, G_i 为器件与环境热交换的热导, p' 为器件热释电系数, R_p 为器件电阻与放大器输入阻抗的并联,由于放大器输入端为JFET射极跟随器,假设其输入阻抗远大于器件电阻,则 R_p 由器件阻抗决定. $\tau_e = R_p C$ 为器件电学时间常数, $C = C_s + C_a$ 为器件电容 C_s 与放大器输入端电容 C_a 和. $\tau_i = H/G_i$ 为热学时间常数, H 为器件热容.二氧化硅多孔率85%时热导率为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ W}/\text{cm}^{[7]}$,二氧化硅厚度500nm,加上器件的红外光入射面的空气热导,器件总热导估算为 $G_i \approx 5 \times 10^{-5} \text{ W}/\text{K}$,器件热容为 $10^{-9} \text{ J}/\text{K}$ 量级,器件电容约几十pF,电阻 $10^{12} \Omega$,则 τ_i 为 10^{-4} s 量级, τ_e 为10s量级.从而 $\tau_e \gg \tau_i$,且在7Hz调制频率下 $\tau_e \omega \gg 1, \tau_i \ll 1$,公式(1)可以简化为:

$$R_v \approx \eta p' A / G_i C \quad (1a)$$

根据此式,增加铁电层厚度,可以减小器件电容,从而可以提高器件电压响应率.将实验测得的

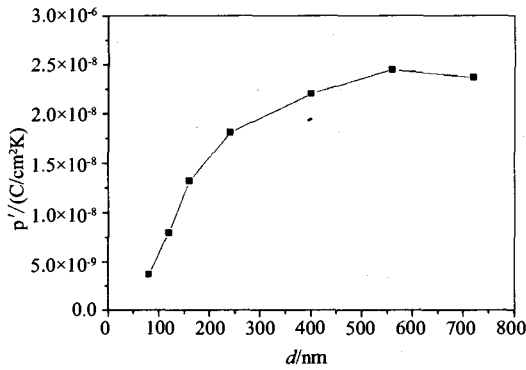


图2 热释电系数随锆钛酸铅薄膜厚度的变化
Fig. 2 The variation of the pyroelectric coefficient of the samples with the PZT film thicknesses

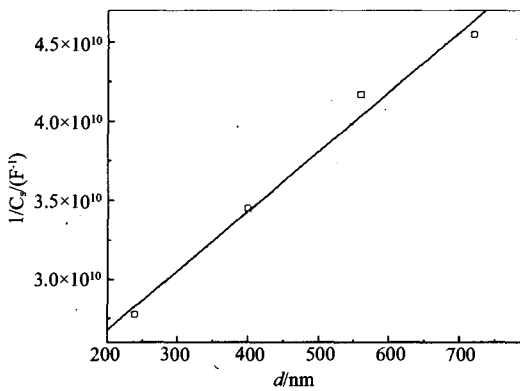


图3 器件电容倒数随 PZT 薄膜厚度的变化
Fig. 3 The variation of capacitance of the devices with the thicknesses of PZT films

其他参量代入公式(1a)可以计算得到器件热导 G_T .

实验测得的热释电系数随薄膜厚度的变化列于图2. 随薄膜厚度增加热释电系数增大, 在薄膜厚度大于400nm后趋于饱和. 器件电容与薄膜厚度间的反比关系不成立, 即器件非铁电层引起的界面电容不能忽略. 将总电容的倒数作为薄膜厚度的函数, 计算出非铁电层界面电容为50pF, 铁电薄膜层相对介电常数为1800, 见图3.

为了将实验结果与理论计算比较, 首先假设在测试频率范围, 满足 $\tau_c \omega \gg 1$ 和 $\tau_i \ll 1$, 将器件灵敏元面积 $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ 和测量所得的吸收系数, 热释电系数和器件电容, 代入公式(1a) (放大器电容5pF), 计算得到热导率 G_T , 列于表1最后一行. 四个样品的热导相差近40倍, 除了膜厚为720nm的器件热导与根据气孔率计算出的热导接近外, 其余3个较薄的样品热导比计算值小一个量级以上, 但仍满足

$\tau_c \omega \ll 1$ 的条件. 实际热导比计算值小一个量级, 比 Scheuerpflug 等以及文献[10]报道的小, 原因可能是由于多孔二氧化硅结构中纳米尺度的网状结构热导不能用宏观热导行为来描述, 文献[10]中图2中实验点的虚线外延不合理^[11]. 膜厚为240nm的器件热导值与微桥结构的器件热导相近, 证明在其他结构参数同样优化的前提下, 采用气凝胶二氧化硅做隔热结构与采用微桥结构一样可以制备出性能优良的红外探测器.

实验结果表明, 随着铁电薄膜层厚度增加, 器件光学响应的减小是由于器件热导增加. 这是由于使用溶胶-凝胶法制备铁电薄膜过程中, 在450℃下制备获得的多孔 SiO₂ 薄膜在经历多次高温退火之后可能塌陷而引起热导率的增高. 溶胶凝胶法制备铁电薄膜单层厚度为40nm. 制备铁电薄膜层厚240nm的器件, 需要13次650℃退火(7层LNO底电极及缓冲层和6层PZT). 由此可见, 采用 SiO₂ 气凝胶作为隔热层, 在目前的 SiO₂ 薄膜工艺条件以及铁电薄膜制备条件下无法通过增加铁电薄膜厚度来提高探测器性能.

3 结论

采用气凝胶多孔二氧化硅作为绝热层的铁电薄膜红外探测器, 其吸收率, 热释电系数均随着铁电薄膜层厚度增加而增加. 由于非铁电层(界面电容)的存在, 器件的响应率随铁电薄膜层厚度成正比例增加的关系不成立. 基于以上结果, 如果器件热导保持不变, 在器件热学和电学参数满足 $\tau_c \omega \gg 1$ 及 $t_i \omega \ll 1$ 条件下器件响应率随铁电薄膜层厚度增加而增加. 然而多孔二氧化硅薄膜在经历多次高温后可能塌陷, 导致器件向环境的热导率急剧增加, 使得器件响应率随膜厚增加下降一个量级. 因此要采用 SiO₂ 气凝胶绝热结构制备高性能铁电薄膜红外探测器需要选择尽可能低的薄膜退火温度和最佳铁电薄膜厚度.

REFERENCES

- [1] Hanson C M, Beratan H R, Belcher J F, et al. Advances in monolithic ferroelectric uncooled IRFPA technology, Infrared Detectors and focal plane arrays [J], *Proceedings of SPIE*, 3379:60-68, 1998.
- [2] HU Xu, TAI Yun-Jian, YUAN Jun, et al. Latest development of hybrid uncooled pyroelectric IR FPA [J]. *J. Infrared Millim Waves* (胡旭, 太云见, 袁俊, 等. 非制冷铁电混合式红外交平面探测器. *红外与毫米波学报*), 2006, 25 (1): 22-24.

(下转 335 页)

线衍射、椭偏光谱及拉曼光谱测量研究. X-射线衍射结果显示:随着退火温度的升高 BLT 薄膜晶化越来越好,当退火温度为 690°C 时, BLT 薄膜基本完全晶化,掺镧并不改变薄膜的钙钛矿相结构. 由椭偏光谱分析研究和数值反演计算,在 $350 \sim 1000\text{nm}$ 光谱范围内,得到了不同温度下退火的 BLT 薄膜光学常数谱,其结果表明:不同温度下退火的 BLT 铁电薄膜具有不同的光学性质,非晶态的 BLT 薄膜折射率明显低于晶态 BLT 薄膜折射率,随着 BLT 薄膜退火温度的增加,薄膜折射率 n 增大. 激光拉曼光谱结果分析可以看出:由 La^{3+} 取代 Bi^{3+} ,会使 TiO_6 八面体的倾斜度减小,从而导致了拉曼峰的展宽和减弱.

REFERENCES

- [1] Park B H, Kang B S, Bu S D, *et al.* Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories [J]. *Nature*, 1999, **401**: 682—684.
- [2] Watanabe T, Funakubo H. Effect of cosubstitution of La and V in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films on the low-temperature deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**: 100—102.
- [3] Hu Zhigao, Wang Genshui, Huang Zhiming, *et al.* Optical properties of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films using spectroscopic ellipsometry [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**: 3811—3815.
- [4] Wang G S, Meng X J, Lai Z Q, *et al.* Structural and optical properties of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric thin films prepared by chemical solution routes [J]. *Appl. Phys. A.*, 2003, **76**: 83—86.
- [5] Hu S H, Chen J, Hu Z G, *et al.* The optical properties of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films with different thickness prepared by chemical solution deposition [J]. *Materials Research Bulletin*, 2004, **39**: 1223—1229.
- [6] SU Qing-Feng, XIA Yi-Ben, WANG Lin-Jun, *et al.* Studies on infrared spectroscopic ellipsometry of different oriented CVD diamond films [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (苏青峰, 夏义本, 王林军, 等. 不同取向金刚石薄膜的红外椭圆偏振光谱特性研究. *红外与毫米波学报*), 2006, **25** (2): 86—89.
- [7] Idink H, Srikanth V, White W B, *et al.* Raman study of low temperature phase transitions in bismuth titanate, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [J]. *J. Appl. Phys.*, 1994, **76**: 1819—1823.
- [8] Kojima S, Imaizumi R, Hamazaki S, *et al.* Raman scattering study of bismuth layer-structure ferroelectrics [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1994, **33**: 5559—5564.
- [9] CHENG Xing-Kui, LIAN Jie, WANG Qing-Pu, *et al.* Measurement of response peak wavelength of quantum well infrared detectors by Raman scattering [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (程兴奎, 连洁, 王青圃, 等. 量子阱红外探测器响应峰值波长的 Raman 散射测量. *红外与毫米波学报*), 2005, **24** (2): 97—99.
- [3] Hanson C M, Beratan H R, Belcher J F. Uncooled infrared imaging using thin film ferroelectrics [J], *Proceedings of SPIE*, 2001, 4288: 298—303.
- [4] Paul Murali. Micromachined infrared detectors based on pyroelectric thin films [J]. *Rep. Prog. Phys.* 2001, **64**: 1339—1388.
- [5] ZHONG Chao-Wei, WANG Hong-Bing, PENG Jia-Gen, *et al.* Investigation on $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ pyroelectric thin film materials [J]. *J. Infrared Millim Waves* (钟朝位, 汪红兵, 彭家根, 等. $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ 热释电薄膜材料研究. *红外与毫米波学报*), 2005, **24** (6): 405—408.
- [6] LI Jian-Kang, YAO Xi, Preparation, structure and characteristics on compositionally graded $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ferroelectric thin films [J]. *J. Infrared Millim Waves* (李建康, 姚熹. $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 成分梯度铁电薄膜的制备、结构及电性能表征. *红外与毫米波学报*), 2005, **24** (4): 250—254.
- [7] MA Jian-Hua, MENG Xiang-Jian, SUN Jin-Lan, *et al.* Silica aerogel thin films prepared at ambient pressure [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (马建华, 孟祥建, 孙璟兰, 等. 常压制备 SiO_2 气凝胶薄膜. *红外与毫米波学报*), 2004, **23** (6): 465—468.
- [8] LI Ya-Wei, MENG Xiang-Jian, YU Jian, *et al.* Study on the preparation of LaNiO_3 thin films using chemical solution decomposition method [J], *J. Infrared Millim. Waves* (李亚巍, 孟祥建, 于剑等, 化学溶液分解法制备 LaNiO_3 薄膜的研究. *红外与毫米波学报*), 2003, **22** (4): 269—273.
- [9] Whatmore R W. Pyroelectric devices and materials [J], *Rep. Prog. Phys.*, 1986, **49**: 1335—1386.
- [10] Ruffner J A, Bullington J A, Clem P G, *et al.* Uncooled thin film pyroelectrical IR detector with aerogel thermal isolation [P], US patent, No. 5949071, Sep. 7, 1999.
- [11] Lü X, Chu J H. Phonon heat transport in silicon nanowires [J], *Eur. Phys. J.*, 2002, **B26**: 375—378.

(上接 331 页)