

文章编号: 1001-5078 (2006) 10-0957-03

非晶 YBCO 薄膜热释电红外探测器

刘黎明, 杨培志, 黄宗坦

(昆明物理研究所特种器件研发中心, 云南 昆明 650223)

摘要:介绍了非晶 YBCO 薄膜用作非制冷热释电红外探测器材料。它在室温下显示出强的热释电行为, 并且容易在室温下采用射频磁控溅射法沉积, 制备工艺与 CMOS 工艺相兼容, 是一种很有潜力的热释电探测器材料。并介绍了非晶 YBCO 热释电薄膜的研究现状, 阐述了该薄膜及其探测器的制备技术和研究动向。

关键词:非晶 YBCO 薄膜; 热释电效应; 红外探测器

中图分类号: TN215 **文献标识码:** A

Pyroelectric Infrared Detectors Based on Amorphous YBCO Thin Films

LU Liming, YANG Pei-zhi, HUANG Zong-tan

(Special Devices R&D Dept., Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

Abstract: Amorphous YBCO thin films are attractive as the temperature sensitive element for uncooled pyroelectric detectors. The thin films exhibit strong pyroelectric behavior at room temperature. It can be easily fabricated by rf magnetron sputtering at room temperature, so it is compatible with CMOS techniques. Amorphous YBCO thin films may be promising for application in pyroelectric infrared detector. The current study situation of amorphous YBCO thin films is introduced in the paper. It summarizes the preparation process and developing tendency of the thin films and the relevant detectors.

Key words: amorphous YBCO thin films; pyroelectric effect; infrared detector

1 前言

热释电红外探测器是利用材料的热释电效应探测物体红外辐射能量的一种器件,它具有响应速度快、光谱响应范围宽、室温下工作无需制冷等优点,近年来受到了广泛的重视。用于制备热释电红外探测器的材料,按其形态可分为体材料和薄膜材料两大类。使用体材料如单晶 (TGS, LiTaO₃) 和陶瓷 (PT, PZT) 制备热释电红外探测器,存在灵敏元减薄困难、制作成本高、灵敏度低等问题。而采用薄膜材料,可使其体积热容降低,有助于提高探测器的灵敏度,降低成本,并且适宜集成化。因此,热释电薄膜

材料的制备、性能及应用研究是近年来热释电材料研究的热点。

尽管目前大量的材料已经被用于热释电探测器,但只有 PZT、BST 等少数几种可以制备成薄膜。PZT、BST 热释电薄膜制备工艺通常有两种,一是在高温下原位生长;二是先在低温下沉积,再进行高温热处理。这两种工艺条件的典型温度都在 550 以

作者简介:刘黎明 (1974 -),男,工程师,硕士,1998 年 6 月本科毕业于兰州大学物理系凝聚态物理专业,2005 年 6 月硕士毕业于北京工业大学电子信息与控制工程学院微电子学与固体电子学专业,目前研究方向为功能材料与器件。

收稿日期: 2006-05-16

上,而读出电路在这样的高温下会发生严重的性能退化,因此限制了热释电探测器的集成制造。解决途径之一是探索新的薄膜制备工艺,以降低薄膜沉积温度及热处理温度。另一个思路则是探索新型的热释电材料,这种材料不仅可以采用薄膜的形式,而且可以与标准 CMOS 工艺兼容,这将有利于探测器的总体集成。

初步研究表明,非晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (以下简称 YBCO) 半导体薄膜是一种理想的新型热释电材料。它可以方便地用常见的薄膜沉积方法,在室温或者低温条件下沉积在多种衬底上,不需要任何高温工艺步骤,因而与硅集成工艺的兼容性好;并且非晶 YBCO 薄膜既可以表现出半导体特性,又在室温附近显示出很强的热释电响应;此外,非晶 YBCO 薄膜具有良好的机械强度,可以制成自支撑绝热结构,有利于性能的提高,并且在无吸收层的条件下,平均红外吸收率在 30% 左右。本文主要介绍非晶 YBCO 热释电薄膜及其红外探测器的研究现状。

2 非晶 YBCO 薄膜的热释电效应及其制备

自从 YBCO 的高温超导电性发现以来,对其研究大多集中在临界温度 ($T_c \approx 90\text{K}$) 下的超导相 ($x \approx 1$)。事实上通过合适地降低氧含量, YBCO 可以从金属 ($0.5 < x < 1$) 变化到绝缘体 ($0 \leq x \leq 0.5$)。在 20 世纪 80 年代末人们观察到 YBCO 的电压响应现象,随后 Mihailovic 等人证实该现象为热释电效应^[1]。研究表明在 YBCO 的金属相和半导体相中存在热释电性。Mihailovic 认为, YBCO 的热释电效应与 CuO_2 平面上顶点的 O 原子位置失调导致的单胞对称破缺有关^[2]。在这种情况下, O 原子的非对称取代导致分子产生剩余极化,但极性微区散布在材料的整个体相中。当由于施加外部电场获得电应力或在制作过程中获得机械应力时,极性微区将沿着一个方向排列,于是这种微观的极化就在宏观的水平上表现出来。在这种应力极化的情形下,不需要施加任何偏置,样品就可以表现出热释电行为。但到目前为止, YBCO 薄膜热释电性能的微观原因尚存在争议。

溅射是目前最成熟的沉积技术之一,也是集成电路制造时广泛使用的方法,该方法易于实现规模化生产。非晶 YBCO 薄膜的制备采用射频磁控溅射法^[3-4]。基本工艺条件主要包括:靶材为 3in 的

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 靶,工作气体为 Ar 气,压强 10 mTorr,射频功率为 150W,沉积温度为室温。得到的非晶 YBCO 薄膜四种元素的比例在 1 0.5 2 0.4 5 到 1 0.5 2 4 4.8 之间变化。非晶 YBCO 薄膜产生的主要原因是室温的沉积工艺。尽管文献报道过单晶和多晶的 YBCO 薄膜也表现出较好的热释电性能,但它们在沉积过程中需要衬底加热或者沉积后的退火热处理以促进结晶化^[5]。因此,既然目标是开发的器件与焦平面信号处理读出电路相兼容,那么非晶 YBCO 就更值得关注。对热释电材料性能评价的两个重要参数是热释电系数 (p) 和探测优值 (F_d)。非晶 YBCO 薄膜的 p 高达 65nC/Kcm^2 , 该值比典型的 PT 薄膜的 p 值 (25) 和 PZT 薄膜的 p 值 (50) 都要高^[6]。非晶 YBCO 薄膜的 F_d 估算为 $0.032(\text{cm}^3/\text{J})^{1/2}$, 该值比 PZT 的 F_d (0.019) 要好,但比 PT 的 F_d (0.056) 要低。可见,就热释电性能而言,非晶 YBCO 薄膜可与典型的 PZT 和 PT 薄膜的相当。

3 基于非晶 YBCO 薄膜的热释电红外探测器

自从发现 YBCO 的热释电性能后,国外就开始尝试制备基于非晶 YBCO 薄膜的热释电红外探测器。其中,Butler DP 等人做了较系统的研究^[3-4,7-8]。热释电探测器常采用平行板电容器的结构,即 YBCO 薄膜夹在两个电极 (可采用 Nb) 间构成三明治式的电容结构,灵敏元面积可以和电极面积一致。早期的工艺是在表面氧化的硅片上直接制备 Nb 下电极,然后沉积 YBCO 薄膜,最后制备上电极。该工艺简单,但由于光敏元与衬底直接接触,故热隔离效果差。

改进的探测器则采用了热隔离结构,如图 1 所示。热隔离结构的制作利用了微机械加工工艺。衬底采用 $\langle 111 \rangle$ n 型 Si 晶圆,然后在反应炉中湿法氧化表面生成 2000nm 厚的 SiO_2 。为了保持与 CMOS 工艺的兼容性,后续所有的材料层均用射频磁控溅射法在室温下沉积。基本的工艺步骤包括:(1)用 HF/HNO₃ 溶液刻蚀 SiO_2 下面的 Si,形成悬浮的 SiO_2 微桥;(2)在 SiO_2 上溅射沉积 300nm 厚的 Nb 薄膜,溅射功率 500W,衬底到靶的距离为 12cm,然后干法刻蚀形成 Nb 下电极;(3)溅射沉积 200nm 厚的 YBCO 薄膜,采用 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 靶,溅射功率 140W,工作气体为 Ar 气,压强 10mTorr;(4)接着沉积另一层 300nm 厚的 Nb 薄膜,干法刻

蚀形成 Nb 上电极; (5) 最后 YBCO 薄膜的图形化, 用 16:1:2 的 H_3PO_4 HNO_3 CH_3COOH H_2O 的混合液湿法刻蚀。

该探测器灵敏元面积为 $7.34 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$, 测得室温下零偏压时电压响应率 R_v 超过 10^3 V/W , 最大探测率 D^* 超过 $10^8 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ 。为了进一步提高探测器性能, 近期的改进措施有如下几个方面: 采用 Si_3N_4 薄膜取代 SiO_2 , 并在 Si_3N_4 微桥下引入 MgO 作为牺牲层, 以降低热导^[9]; 采用自支撑工艺, 可以进一步提高热绝缘性能^[10]; 添加红外吸收层, 如金黑, 以提高 YBCO 的红外吸收系数^[11]。

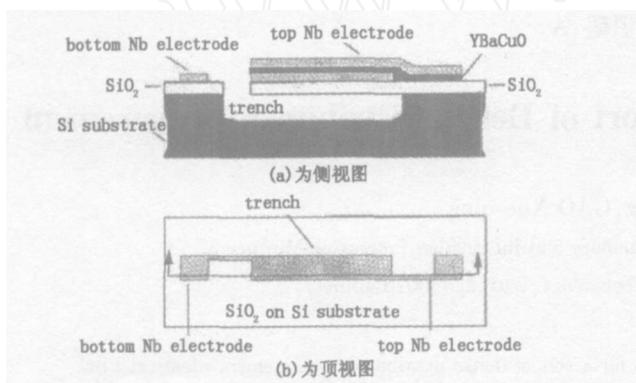


图 1 采用半导体 YBCO 作热释电材料的微机械热探测器的结构示意图

Fig 1 schematic illustrations of the side (a) and top (b) views of the thermal detector using semiconducting YBCO as pyroelectric material

4 结论

热释电薄膜红外探测器目前存在焦平面阵列制造与传统 CMOS 工艺兼容的技术难题。而非晶 YBCO 薄膜, 由于能采用与半导体 CMOS 工艺兼容的射频磁控溅射法沉积, 并且在室温下有强的热释电效应, 因此具有极大的吸引力。目前据国外报道, 已研制出多种结构的非晶 YBCO 热释电红外探测器。而在国内, 尚未见到有关研究的报道。因此, 为了尽快研制出具有自主知识产权的非制冷焦平面探测器, 开展该方向的研究显得十分迫切。

非晶 YBCO 热释电薄膜的制备是器件制造的基础。精确控制薄膜的微观结构和性能, 制备性能可重复的大面积阵列是未来研究的一个重点。非晶 YBCO 热释电性能的微观机理尚无定论, 有必要进一步研究。为了提高探测器的性能, 探测器结构和制造工艺的改进也十分重要。可以预见, 非晶 YBCO 热释电红外探测器的研究将是非制冷热释电探

测器领域的热点之一。

参考文献:

- [1] Mihailovic D, Poberaj I. Ferroelectricity in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ and La_2CuO_4 single crystals [J]. *Physica C*, 1991, 185: 781 - 782.
- [2] Mihailovic D, Poberaj I, Mertelj A. Characterization of the pyroelectric effect in $YBa_2Cu_3O_7$. [J]. *Phys Rev B*, 1993, 48: 634 - 640.
- [3] Jahanzeb A, Travers C M, Butler D P. Strong pyroelectric response in semiconducting Y-Ba-Cu-O and its application to uncooled infrared detection [J]. *Appl Phys Lett*, 1997, 70: 3495 - 3497.
- [4] Butler D P, Butler Z C, Jahanzeb A. Micromachined YBaCuO capacitor structures as uncooled pyroelectric infrared detectors [J]. *J. Appl Phys*, 1998, 84: 1680 - 1687.
- [5] Yildiz A, Butler D P, Butler Z C, et al. Crystallization and pyroelectric effect of semiconducting YBaCuO thin films deposited at different temperatures [J]. *J. Vac Sci Technol B*, 2003, 21: 837 - 842.
- [6] Murali P. Micromachined infrared detectors based on pyroelectric thin films [J]. *Rep. Prog Phys*, 2001, 64: 1339 - 1342.
- [7] Shan P C, Butler Z C, Butler D P. Investigation of semiconducting YBaCuO thin films: A new room temperature bolometer [J]. *J. Appl Phys*, 1996, 80: 7118 - 7123.
- [8] Butler D P, Butler Z C, Adam R. Pyroelectric effect in Y-Ba-Cu-O thin films under laser illumination [J]. *J. Appl Phys*, 1999, 85: 1075 - 1079.
- [9] Gray J E, Butler Z C, Butler D P. MgO sacrificial layer for micromachining uncooled Y-Ba-Cu-O microbolometers on Si_3N_4 bridges [J]. *IEEE J. MEMS*, 1999, 8: 192 - 199.
- [10] A masri M, Butler D P, Butler Z C. Self-supporting uncooled infrared microbolometers with low-thermal mass [J]. *IEEE J. MEMS*, 2001, 10: 469 - 476.
- [11] Yildiz A, Butler Z C, Butler D P. Investigation of temperature coefficient of resistance and crystallization of semiconducting YBaCuO thin films using pulsed laser annealing [J]. *J. Vac Sci Technol B*, 2002, 20: 548 - 553.