

脉冲准分子激光制备 PCLT 热释电薄膜*

郑立荣 杨平雄 林成鲁 邹世昌

(中国科学院上海冶金所信息功能材料国家重点实验室 上海 200050)

提要 采用脉冲激光沉积的方法,在 Pt/SiO₂/Si 衬底上制备了掺 Ca 的 (Pb,La)TiO₃ 薄膜。薄膜呈多晶结构,具有较好的铁电性和热释电性。由于掺 Ca 的作用,使薄膜的材料探测优值和电压响应优值几乎与单晶 MgO 衬底上的 c 轴取向的 PbTiO₃ 或 (Pb,La)TiO₃ 薄膜相比拟。这些较好的实验结果是在硅基衬底上的铁电薄膜中获得的,因而对研制单片集成的红外热释电阵列将有一定的意义。

关键词 PCLT,脉冲激光沉积(PLD),铁电薄膜,热释电

1 引 言

近年来,将铁电薄膜与半导体电路相集成并研制单片集成的红外热释电阵列,得到了各国的高度重视^[1]。这不仅是因为这种红外探测器可在室温下工作,并且将铁电材料以薄膜的形式与半导体电路单片集成,无论是器件响应速度还是制成成像阵列以及在阵列成本等方面,都有明显的优越性^[2]。从而可望在气象观测和火警预报以及一些武器系统中得到广泛的应用。

PbTiO₃(PT)因其较高的热释电系数和较低的介电常数在热释电探测器中被广为应用^[3],尤其是当薄膜为 c 轴取向时,其热释电系数 γ 最大而介电常数 ϵ_r 最小,因而材料的电压响应优化值 $F_v (= \gamma/C_v \cdot \epsilon_r)$,其中 C_v 为体积热容)达到最大。由于晶格失配等因素,在 Si 基衬底上制备的 PT 等膜其质量和热释电性能目前尚未能与在 MgO 等单晶衬底上的相比拟。适当地掺入 La 或 Ca 可以提高薄膜的热释电系数 γ 并提高器件的探测率^[4]。研究结果表明^[4],在掺 La 提高 γ 的同时 ϵ_r 也上升,从而 F_v 的提高还是很有限的;并且过多地掺 La 反而使 F_v 下降,从而达不到改善热释电性能的目的。与掺 La 的 PT 相比,掺 Ca 材料因其较低的介电常数和介电损耗从而可望具有更高的 F_v 和探测率优值 $F_d (= \gamma/C_v \sqrt{\epsilon_r \tan \delta})$,其中 $\tan \delta$ 为材料的介电损耗)。因而采用掺 Ca 材料有望在 Si 基衬底上得到较好的热释电性能。

目前,已有多种方法用于 PT 系列铁电薄膜的制备,如 MOCVD, Sol-gel, 溅射法等。由于脉冲激光沉积(PLD)工艺过程简单,组分比易控,并且激光剥离下来的物质为激发态的原子和离子,因而这种技术可以制备一些高质量的薄膜材料。已用 PLD 技术成功地制备了高质量的 PT, PLT(掺 La 的 PT)等铁电薄膜^[5,6]。

本文报道采用 PLD 方法,在 Si 基衬底上成功地制备同时掺 Ca 和 La 的 PT 薄膜即 PCLT 薄膜(掺入部分 La 可使靶更加致密,从而提高沉积的薄膜的质量)。得到了薄膜较好的电滞回

* 全国自然科学基金资助项目(No. 69738020)。

收稿日期: 1997-01-24; 收到修改稿日期: 1997-05-08

线和热释电性能。沉积中所用的靶是由金属铅和陶瓷 PCLT 组合成的复合靶。

2 实 验

实验中所用的 PLD 系统与文献[7]描述的相同。激光器采用 ArF 准分子激光(Lambda

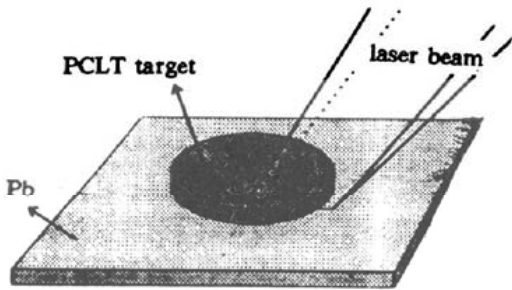


图 1 用于 PCLT 薄膜沉积的靶示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the target used for PCLT deposition in this experiment

Physik, 120icc), 波长为 193 nm, 工作频率为 3 Hz, 激光单脉冲能量为 200 mJ, 脉宽为 17 ns。为了有效阻止薄膜中 Pb 的挥发, 实验中所采用的靶如图 1 所示, 其中 PCLT 陶瓷靶的组分为 $\text{Pb}_{0.8}\text{Ca}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$ (以 PCLT (80/10/10) 来表示)。在沉积过程中, 让约 15% 的激光束辐射在 Pb 上, 其余辐照在 PCLT 靶上。所用衬底为 Pt(60 nm)/Ti(15 nm)/ SiO_2 /Si, 是在超高真空电子束蒸发仪(Balzers UMS-500P)上制备的。在 PCLT 沉积时靶室中引入高纯氧气, 并使真空度保持在 30 Pa, 衬底温度设置在 400~470°C, 沉积好的薄膜经大气中

600°C 15 min 退火处理。薄膜的晶体结构由 X 射线衍射($\text{Cu K}\alpha$) 测量, 然后再用超高真空电子束蒸发在 PCLT 薄膜上制备了 Pt 上电极, 并由 Sawyer-Tower 电路等来测量 Pt/PCLT/Pt 薄膜电容的电学性质。

3 结果与讨论

图 2 所示为 PCLT 薄膜的 X 射线衍射(XRD)谱。由图可见 400°C 沉积的薄膜 XRD 峰比较宽, 并且主要衍射峰位置在烧绿石相(约 29.7°); 经 600°C 退火后, 薄膜结晶成钙钛矿相, 其主要衍射峰为(110)。470°C 沉积的薄膜直接结晶为钙钛矿相, 其主要衍射峰为(100), 但还有一点点烧绿石的痕迹(如图中“Py.”所示); 经退火后, PCLT 薄膜完全为<100>定向生长。从实验结果上看, 制备 PCLT 薄膜比我们先前制备 PZT 薄膜^[7]容易控制得多, 其原因一方面与使用了金属 Pb 和 PCLT 陶瓷组成的复合靶从而使组分变得容易控制有关, 另一方面可能是因为在薄膜中不含有 Zr, 使 Pb 变得比较容易结合到薄膜中去^[8]。

用 Sawyer-Tower 电路测量了薄膜的电滞回线, 如图 3 所示。其中测量频率为 50 Hz, PCLT 薄膜在 400°C 沉积后退火 600°C 15 min 形成, 薄膜厚度约为 0.4 μm 。从图 3 发现该薄膜具有比较饱和的电滞回线, 其剩余极化 P_r 约为 13.6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽电场 E_c 约为 40 kV/cm, 说明该薄膜具有较好的铁电性能。

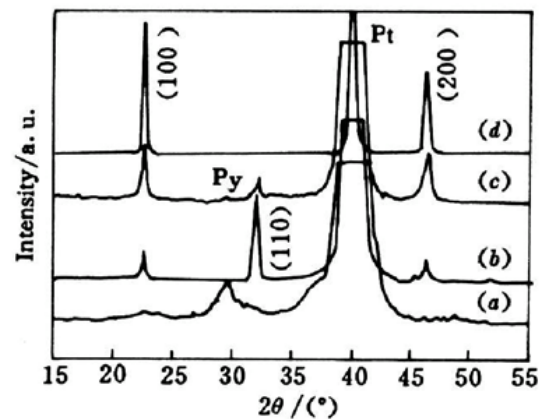


图 2 退火前后 PCLT 薄膜的 XRD 谱
(a) 400°C 下沉积; (b) 400°C 沉积后退火;
(c) 470°C 下沉积; (d) 470°C 沉积后退火

Fig. 2 XRD patterns for PCLT films
(a) 400°C deposited; (b) 400°C deposited followed by annealing; (c) 470°C deposited; (d) 470°C deposited followed by annealing

图 4 所示为该薄膜的电容-电压 ($C-V$) 曲线。由极化反转引起的薄膜 $C-V$ 双峰形状在图中非常明显,双峰位置对应于薄膜的矫顽电场。通过对峰值高低的测量和计算得到薄膜零偏压下的相对介电常数 ϵ_r 约为 352,而在矫顽电场下 ϵ_r 达到了 965。通过对薄膜漏电流的测量得到薄膜在 3 V 偏压下电阻率约 $7.5 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$,说明薄膜电阻率较高。

图 3 PCLT 薄膜的电滞回线

薄膜沉积温度为 400°C ,退火 600°C 15 min

x 轴:电压(2 V/格); y 轴:极化值($20 \mu\text{C cm}^{-2}$ /格)

Fig. 3 Polarization hysteresis loop of a PCLT film

The film was deposited at 400°C and followed by 600°C annealing for 15 min. x axis: applied voltage (2 V/div), y axis: polarization ($20 \mu\text{C cm}^{-2}$ /div)

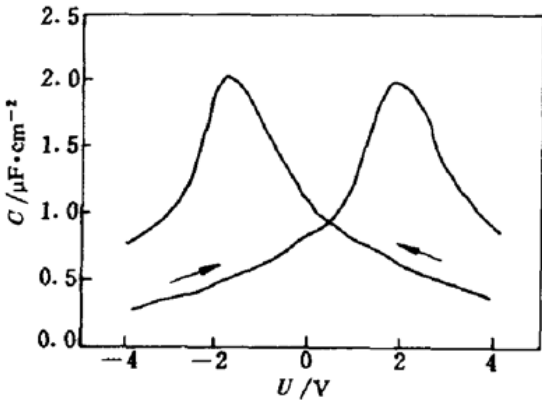
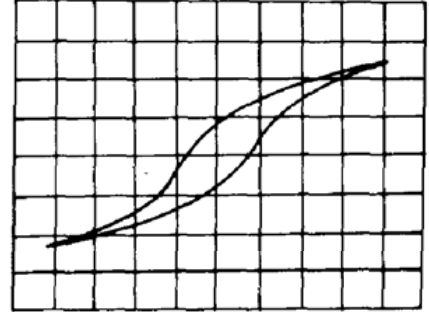


图 4 Pt/PCLT/Pt 的电容-电压曲线

Fig. 4 Capacitance-voltage curve of Pt/PCLT/Pt capacitors

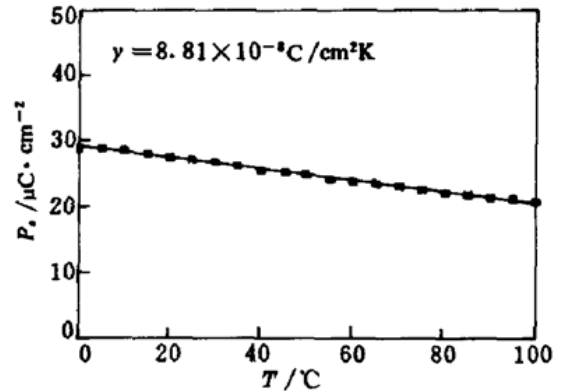


图 5 PCLT 薄膜的自发极化值随温度变化曲线 (从图中可以得到薄膜的热释电系数)

Fig. 5 Change of spontaneous polarization of the PCLT film vs sample temperature. From the figure we can obtain the pyroelectric coefficient γ of the film

通过对不同温度下薄膜自发极化值的测量得到薄膜的热释电系数如图 5 所示。在测量温度 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 范围内,薄膜的自发极化值几乎随温度呈线性递减。测得 400°C 沉积后退火的薄膜其热释电系数 $\gamma = 8.81 \times 10^{-8} \text{C/cm}^2\text{K}$,与现有文献数据相比^[1,4,9],其值约为 PbTiO_3 的 4 倍多,为 c 轴取向的 PLT(90/10)薄膜的 2 倍,为 Pt/MgO 上 c 轴取向的 PLT(85/15)薄膜的 70%。由 LRC 计测得薄膜的介电损耗在 1 MHz 以下小于 0.02,由此算得此多晶薄膜的探测率优化值 $F_d = 1.03 \times 10^{-8} \text{C cm/J}$ 和电压响应优化值 $F_v = 0.78 \times 10^{-10} \text{C cm/J}$ 。这些值已与文献报道的 MgO 等单晶衬底上完全 c 轴取向的 PbTiO_3 或 PLT(90/10)^[1,4,9]相近。说明掺 Ca 的薄膜其热释电性能有明显提高;同时由于此热释电性能是在 Si 基衬底上获得的,这对于制备单片集成的红外热释电阵列十分有意义。

4 小 结

采用金属 Pb 和陶瓷 PCLT 组成的复合靶,用脉冲激光沉积的方法,在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底

上成功地制备了具有较好热释电性能的 PCLT 薄膜。该薄膜为随机取向的多晶膜。由于掺入了适当的 Ca, 使得其热释电系数大为提高而介电常数仍比较适中, 从而提高了材料的电压响应优化值 F_V 和探测率优化值 F_d , 其值可与 MgO 等单晶衬底上完全 c 轴取向的 PbTiO_3 或 PLT 相比拟。由于这些结果是在 Si 基衬底上获得的, 这对于研制单片集成的红外热释电阵列来说是比较有意义的。

致谢 感谢日本大阪大学基础工学部电气工学科 M. Okuyama 教授的有益讨论和热情帮助。

参 考 文 献

- 1 Okuyama M., Hamakawa Y.. Ferroelectric PbTiO_3 thin films and their pyroelectric application. *Ferroelectrics*, 1991, **118**: 261~278
- 2 Wersing W., Bruchhaus R.. Ferroelectric thin films and their applications. *Proceedings of SPIE*, 1994, 2364: 12~20
- 3 Ye Chian-ping, Tamagawa T., Polla D. L.. Experimental studies on primary and secondary pyroelectric effects in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, PbTiO_3 , and ZnO thin films. *J. Appl. Phys.*, 1991, **70**(10): 5538~5543
- 4 Iijima K., Takayama R., Tomita Y. et al.. Epitaxial growth and the crystallographic dielectric, and pyroelectric properties of lanthanum-modified lead titanate thin films. *J. Appl. Phys.*, 1986, **60**(8): 2914~2919
- 5 Peterson G. A., Zou L. C., Van Buren W. M. et al.. Excimer laser deposition of highly oriented PLZT thin films. *Proceedings of Mat. Res. Soc.*, 1990, **200**: 127~132
- 6 Okuyama M., Asano J., Imai T. et al.. Preparation of PbTiO_3 thin film on Si by ArF excimer laser ablation. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, **32**(9B): 4107~4110
- 7 Zheng L., Zhang S., Lin C.. Pulsed laser deposition and characterization of ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thin films on silicon-on-insulator substrates. *Acta Phys. Sinica*, 1996, **5**(5): 384~390
- 8 Kwok C. K., Desu S. B.. Low temperature perovskite formation of lead zirconate titanate thin films by a seeding process. *J. Mat. Res.*, 1993, **8**: 339~344
- 9 Nagao N., Takeuchi T., Iijima K.. Preparation and properties of $(\text{Pb}, \text{La})\text{TiO}_3$ pyroelectric thin films by RF-magnetron sputtering. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, **32**(9B): 4065~4068

Pulsed Laser Deposition of Pyroelectric PCLT Thin Films on Silicon Substrates

Zheng Lirong Yang Pingxiong Lin Chenglu Zou Shichang

(State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

Abstract In this paper, Ca modified $(\text{Pb}, \text{La})\text{TiO}_3$ films were deposited on Pt coated silicon substrates using an ArF excimer laser. The films are polycrystalline and exhibit good ferroelectric and pyroelectric properties at room temperature. Because of the Ca modification, the figures of merit of the films for both specific detectivity and voltage responsivity are almost comparable with those of c -axis oriented PbTiO_3 or $(\text{Pb}, \text{La})\text{TiO}_3$ films on the MgO single crystal substrate. Since these good results are obtained from the films on silicon, it is therefore of significance for monolithic integrated infrared image sensors.

Key words PCLT, pulsed laser deposition (PLD), ferroelectric thin film, pyroelectricity