

文章编号: 1000-324X(2006)05-1223-07

# 用于非制冷热释电红外探测器的 PZT 铁电薄膜研究

王忠华, 李振豪, 普朝光, 杨培志, 林猷慎

(昆明物理研究所, 昆明 650223)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶和射频磁控溅射相结合的方法制备了 PZT 铁电薄膜. 用溶胶-凝胶法制备一层 PZT 薄膜作为籽晶层, 在衬底 PZT(seed layer)/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 上用射频磁控溅射过量 10%Pb 的 Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>( $x=0.3$ ) 陶瓷靶生长厚 500nm 的 PZT 铁电薄膜. 采用在 450°C 预退火, 575°C 后退火的快速分级退火方法对 PZT 铁电薄膜进行热处理. PZT 铁电薄膜获得了较好的热释电性能, 热释电系数、介电常数、介电损耗和探测度优值因子分别为  $p = 2.3 \times 10^{-8} \text{C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $\varepsilon=500$ ,  $\tan\delta=0.02$ ,  $F_d = 0.94 \times 10^{-5} \text{Pa}^{-0.5}$ .

**关键词:** 非制冷热释电红外探测器; PZT; 籽晶层; 快速分级退火

**中图分类号:** TN304, TB43 **文献标识码:** A

## 1 引言

锆钛酸铅 Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> 铁电薄膜具有良好的铁电、压电、介电和热释电性能, 广泛地应用在微电子、光电子技术等高新科技领域, 主要用于非制冷热释电红外探测器、微传感器、灵巧器件、微机电系统 (MEMS) 及铁电动态存储器 (FERAMS) 等器件 [1,4,7~9,11,15]. 这些应用, 大都需要进行 IC 集成工艺, 这就要求薄膜在较低的温度下退火, 同时具有较好的性能. PZT 铁电薄膜制备方法主要有 MOCVD 法 [3], PLD 法 [2,12], Sol-gel 法 [5,9,10,13,15] 及射频磁控溅射法 [6,14] 等. 其中射频磁控溅射法以较低的成本制备实用的大面积薄膜、符合 IC 集成工艺标准而备受推崇. 薄膜的退火主要有快速退火 (RTP) 和普通炉内退火 (FA). 目前国内外文献报道 [6,10,13,14] PZT 铁电薄膜退火一般在 600°C 以上, 而且一次退火很难满足器件集成工艺.

为了降低结晶温度、提高成核率、增强薄膜的择优取向, 国内外学者对 PZT 铁电薄膜的制备做了大量的研究. 文献 [17] 采用 Sol-gel 法将 PZT 和 PLZT 交替沉积制备出较好 <111> 取向的薄膜. 文献 [18] 采用 Sol-gel 法制备出 PZT 和 PT(PbTiO<sub>3</sub>) 交替沉积制备出热释电性能较好的薄膜. 文献 [16] 采用射频磁控溅射法在 PZT 和下电极之间沉积中间层 PbO/TiO<sub>2</sub>, 制备了结晶较好、性能较好的薄膜. 但这些铁电薄膜退火温度较高, 都在 600°C 以上. 为了满足非制冷热释电红外探测器 IC 集成工艺, 本文采用 Sol-gel 与磁控溅射相结合的方法在 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上制备 PZT 铁电薄膜. 首先用 Sol-gel 法制备一层 PZT 作为籽晶层, 选用 PZT 作为籽晶层可以避免异质结构带来的一些问题. 籽晶层可以提高薄膜的成核率、降

收稿日期: 2005-09-14, 收到修改稿日期: 2005-11-15

基金项目: 云南省自然科学基金重点项目 (2002C0008Z)

作者简介: 王忠华 (1979-), 男, 硕士, 工程师. E-mail: wzh1824@sina.com

低结晶温度、为薄膜外延生长提供择优晶向. 在 PZT 类铁电薄膜材料中,  $Zr/Ti=30/70$  薄膜具有较高的热释电性能<sup>[16]</sup>. 采用射频磁控溅射设备用  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3(x=0.3)$  陶瓷靶进行 PZT 薄膜的生长, 为了使薄膜更充分的形核、结晶, 薄膜采用分级快速退火的方法进行热处理.

## 2 实验

### 2.1 衬底的制备

将准备好的  $SiO_2/Si < 100 >$  衬底用 JPG-500 VII 型磁控溅射设备直流溅射生长一层厚度约为 50nm 的 Ti 膜作为过渡层, 然后在 Ti 膜上接着生长一层厚度约为 200nm 的 Pt 膜, 作为下电极, 具体生长参数见表 1.

### 2.2 籽晶层的制备

用 Sol-gel 法在准备好的  $Pt < 111 >/Ti/SiO_2/Si < 100 >$  衬底上以 4000r/min 旋涂制备一层厚 50nm 的过量 10%Pb 的 PZT 铁电薄膜作为籽晶层, 在 450°C 烘烤 10min.

### 2.3 PZT 薄膜的制备

采用 PG-500 VII 型磁控溅射设备溅射生长厚约 500nm 的 PZT 薄膜, 靶材为  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3(x=0.3)$  陶瓷靶, 直径 60mm, 厚 3mm, 具体生长参数见表 1. 对磁控溅射设备进行改进, 溅射方向由下向上, 可以保持薄膜表面干净.

表 1 PZT 和 Pt/Ti 薄膜溅射条件

Table 1 Sputtering deposition conditions of PZT and Pt/Ti thin films

Target	PZT	Pt	Ti
Gas	Ar	Ar	Ar
Base pressure/Pa	$(0.5 \sim 1.0) \times 10^{-5}$	$(0.5 \sim 1.0) \times 10^{-5}$	$(0.5 \sim 1.0) \times 10^{-5}$
r.f. power/W	80~120	—	—
D.C. power/W	—	60~100	60~100
Working pressure/Pa	3~10	3~10	3~10
Flux/SCCM	15~30	15~30	15~30
Substrate temperature/°C	R.T.	R.T.	R.T.
Film thickness/nm	~500	~200	~50

### 2.4 PZT 薄膜的快速分级退火

PZT 薄膜采用快速分级退火 (RTP-500) 进行热处理, 首先对 PZT 铁电薄膜以 10°C/s 的升温速率分别在 350、400、450、500 和 550°C 进行预退火 5min, 然后在 600°C 进行后退火 5min. 确定以 10°C/s 的升温速率 450°C 预退火 5min, 然后分别在 550、575 和 600°C 进行后退火 5min.

### 2.5 PZT 薄膜结构、形貌和性能表征

用 D/Max-3B 型 X 射线衍射仪对 PZT 铁电薄膜的结晶、结构进行了分析. 衍射仪的靶元素为 Cu, 辐射波长  $\lambda=1.5405\text{\AA}$ , 工作电压 40kV, 工作电流 30mA. 用原子力显微镜 AFM(SEIKO Instrument Inc. SPI 3800N Probe Spation & SPA-400SPM Unit) 对薄膜的形貌和晶粒进行了

分析, 对 PZT 前驱体溶液的凝胶进行热重 (TGA) 和差热分析 (DTA). 用掩模板在 JPG-500 VII 型磁控溅射设备中直流溅射生长直径为 0.5mm 的 Pt/Ti 上电极, 然后焊接, 用自研的一种新型的动态法热释电系数测试系统对所制备的 PZT 铁电薄膜进行了热释电性能测试. 用 Agilent 4284A Precision LCR Meter 测量了 PZT 铁电薄膜的相对介电常数  $\epsilon_r$  和介电损耗  $\tan\delta$ , 测试频率为 1kHz.

### 3 结果和讨论

#### 3.1 PZT 薄膜的热重分析 (TGA) 和差热分析 (DTA)

使用 Sol-gel 方法制备了 PZT 薄膜籽晶层 (seed layer), 对 PZT 前驱体溶液的凝胶进行热重 (TGA) 和差热分析 (DTA), 结果如图 1 所示. 从图可以看出, 超过 400°C, 失重保持稳定, 在 450°C 附近的放热峰是薄膜开始结晶、长大, 超过 600°C 则没有明显的放热峰, 说明 PZT 薄膜已反应完全.

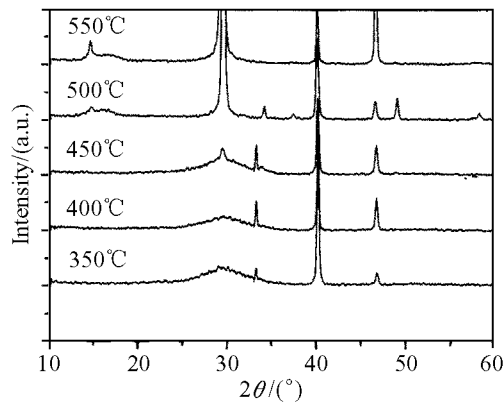


图 2 PZT/PZT(seed layer)/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 分别在 350、400、450、500 和 550°C 进行预退火后的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of PZT/PZT(seed layer)/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si thin films with pre-annealing at 350, 400, 450, 500 and 550°C

#### 3.2 XRD 图谱分析

对 PZT/PZT(seed layer)/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 薄膜分别在 350、400、450、500 和 550°C 进行预退火, 对其进行 XRD 分析, 见图 2. 从图 2 可以看出在  $2\theta \approx 30^\circ$  附近, 450°C 时出现了衍射峰, 说明此温度下 PZT 铁电薄膜开始结晶, 在 500°C 时衍射峰渐强, 薄膜晶粒逐渐长大. 根据图 1 和 2 分析, 确定 450°C 为预退火温度. 在 450°C 预退火 5min, 600°C 后退火 5min 后 PZT 铁电薄膜的 XRD 图见图 3. 从图 3 可以看出 PZT 薄膜已经具有典型的钙钛矿相结构, PZT 铁电薄膜呈多晶, 择优取向不是很好.

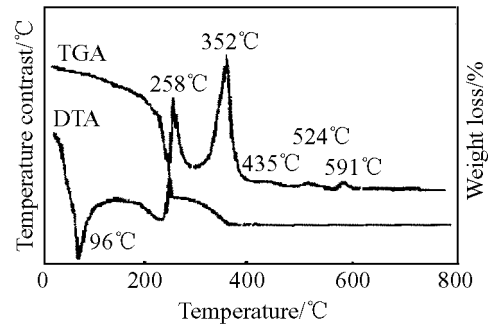


图 1 PZT 前驱体凝胶的 TG-DTA 曲线

Fig. 1 TGA-DTA diagrams of PZT precursor gel

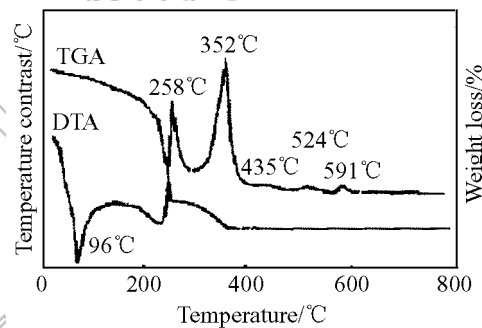


图 3 PZT/PZT(seed layer)/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 在 450°C 进行预退火后, 在 600°C 进行后退火的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of PZT/PZT(seed layer)/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si thin films with pre-annealing at 400°C and post-annealing at 600°C

### 3.3 PZT/PZT(seed layer)/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si表面形貌分析

用原子力显微镜 (AFM) 对 PZT/PZT(seed layer)/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 薄膜在 450°C 预退火和 600°C 后退火的形貌和晶粒进行了分析, 见图 4. 从图中可以看出, 在 450°C 预退火后, 晶粒呈山峰状、晶粒间空隙较大. 600°C 后退火后, 晶粒长大、晶粒呈圆柱状, 表面比较平整.

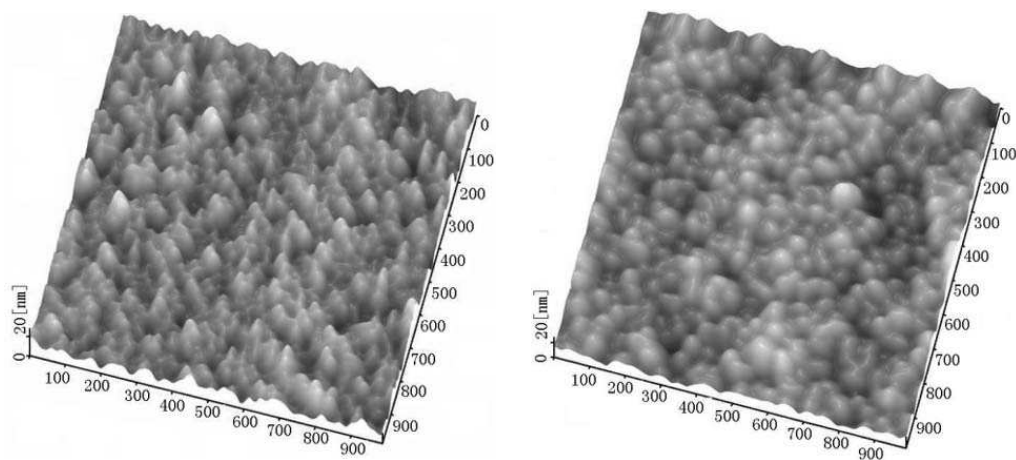


图 4 PZT/PZT(seed layer)/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si AFM 图

Fig. 4 AFM photographs of the surfaces of PZT/PZT(seed layer)/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si thin films  
(a) Pre-annealing at 400°C; (b) Post-annealing at 600°C

### 3.4 PZT/PZT(seed layer)/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si薄膜的热释电性能

从 PZT 铁电薄膜的热重分析 (TGA)、差热分析 (DTA) 和 XRD 分析可知: 在 450°C 进行预退火后薄膜得以充分形核、结晶. 对 450°C 预退火的 PZT/PZT (seed layer)/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 分别在 550、575 和 600°C 后退火的 PZT 铁电薄膜进行了热释电系数、相对介电常数和介电损耗测试.

PZT 薄膜的热释电系数用自制的一种新型的动态法热释电系数测试系统进行测量. 系统由半导体制冷器提供样品一定的基准温度  $T_0$  及在该基准温度上叠加一微小的以角频率  $\omega$  按正弦变化的温度变化  $\Delta T$ . 在基准温度下与半导体制冷器热端已达成热平衡的被测样品在微小的温度变化下产生极化电荷变化. 由电荷变化产生的热释电电流信号通过低噪声负载电阻  $R_s$  转换为电压信号. 热释电电流表示为:

$$i_p = A \frac{dp_i}{dt} = A \frac{dp_i}{dT} \frac{dT}{dt} = AP \frac{dT}{dt} \quad (1)$$

因,  $T_t = T_0 + \Delta T \sin \omega t$

$$\frac{dT}{dt} = \omega \Delta T \cos \omega t \quad (2)$$

故,

$$V_f = R_s i_p = R_s A p \omega \Delta T \cos(\omega t) \quad (3)$$

据 (3) 式, 已知热释电信号电压  $V_f$ 、负载电阻  $R_s$ 、电极面积  $A$ 、温度变化角频率  $\omega$  和温度变化幅度  $\Delta T$ , 就能计算出热释电系数  $P$ . 图 5 为 PZT 热释电测试电压响应曲线. 从图中可以得出温度变化幅度  $\Delta T$  和热释电信号电压  $V_f$ , 从而可以计算出热释电系数  $P$ . 表 2 为加籽晶层的 PZT 铁电薄膜在不同温度下进行快速分级退火热处理热释系数测试计算结果. 表 3 为不加籽晶层的 PZT 铁电薄膜在不同温度下进行快速退火热处理热释系数测试计算结果.

探测度优值因子  $F_d$  是热释电薄膜材料最重要的评价因子之一, 由式 (4) 表示:

$$F_d = \frac{P}{c(\epsilon_r \epsilon_0 \tan\delta)^{1/2}} \quad (4)$$

式中  $P$  为热释电系数;  $c$  为热容;  $\epsilon_r$  为相对介电常数;  $\epsilon_0$  为真空介电常数;  $\tan\delta$  为介电损耗. 所制备的 PZT 薄膜的探测度优值因子  $F_d$  计算结果见表 2 和 3.

表 2 PZT/PZT(seed layer)/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 薄膜快速分级退火后电性能测试结果

Table 2 Electrical properties of PZT/PZT(seed layer)/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si thin films by rapid stepping-annealing

Post-annealing temperature/°C	pyroelectric coefficient /10 <sup>-8</sup> C·cm <sup>-2</sup> ·K <sup>-1</sup>	Relative dielectric constant $\epsilon_r$	Dielectric loss $\tan\delta$	Detectivity figure of merit/10 <sup>-5</sup> Pa <sup>-0.5</sup>
550	1.6	510	0.021	0.63
575	2.3	500	0.020	0.94
600	1.9	520	0.020	0.76

从表 2 看出, 在 450°C 预退火然后 550°C 后退火处理后, PZT 铁电薄膜已经具有较好的热释电性能. 从 550~600°C, 随着退火温度的升高, 结晶更完善, 但热释电系数变化不大. 一般地, 在一定范围内退火温度越高, 结晶越好, 热释电系数也越高. 从测试结果看 575°C 后退火热释电系数出现反常. 这可能是在高温下, Pb 和 O 原子容易流失从而导致钙钛矿相中出现 A 位和 O 位空位, 从而导致热释电性能下降. PZT 铁电薄膜性能还有较大的提高空间. 从图 3 可以看出, 所制备的 PZT 薄膜呈多晶向, 没有较好的择优取向.

从表 2、3 可以看出, 退火温度的变化, 对介电常数和介电损耗影响不大, PZT 铁电薄膜经过加籽晶层和快速分级退火, 薄膜的相对介电常数和介电损耗都略有下降, 薄膜的热释电性能、探测度优值因子得到大幅提高.

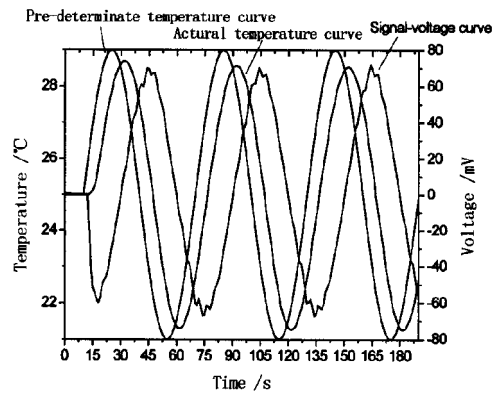


图 5 PZT 铁电薄膜热释电系数测试电压响应曲线

Fig. 5 Voltage responses of pyroelectric coefficient measurements for PZT ferroelectric thin films

表 3 PZT/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 薄膜快速退火后电性能测试结果Table 3 Electrical properties of PZT/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si thin films by rapid annealing process

Annealing temperature/°C	Pyroelectric coefficient /10 <sup>-8</sup> C·cm <sup>-2</sup> ·K <sup>-1</sup>	Relative dielectric constant $\epsilon_r$	Dielectric loss $\tan\delta$	Detectivity figure of merit/10 <sup>-5</sup> Pa <sup>-0.5</sup>
550	0.0011	550	0.025	0.0004
575	0.38	530	0.026	0.012
600	0.36	525	0.024	0.13

## 4 结论

用射频磁控溅射和 Sol-gel 法结合制备了 PZT/PZT(seed layer)/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 薄膜, 采用快速分级退火的方法进行热处理, 在 550°C 下退火获得了较好的热释电性能, 从而进一步向非制冷热释电红外探测器件 IC 集成要求靠近. 通过实验确定了 PZT 铁电薄膜的快速分级退火的热处理方法, 采用 Sol-gel 法制备一层 PZT 作为籽晶层. 新方法制备的 PZT 铁电薄膜热释电性能有了大幅的提高, 在 450°C 进行预退火, 然后在 575°C 后退火热处理, 可以获得较好的热释电性能 ( $p=2.3\times 10^{-8}\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $\epsilon_r=500$ ,  $\tan\delta=0.02$ ,  $F_d=0.94\times 10^{-5}\text{Pa}^{-0.5}$ ). 所制备的 PZT 铁电薄膜是多晶的, 择优取向较差, 从而导致 PZT 薄膜热释电性能没有充分发挥潜力.

## 参考文献

- [1] Achard H, Macó H, Peccoud L. *Microelectronic Engineering*, 1995, (29): 19-28.
- [2] Boerasua M Pereiraa, Gomesa M J M, et al. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, (24): 1633-1636.
- [3] Ma J H, Meng X J, Sun J L, et al. *Applied Surface Science*, 2005, (240): 275-279.
- [4] Liu Weiguó, Jongsoo Ko, Zhu Weiguang. *Infrared Physics & Technology*, 2000, (41): 169-173.
- [5] Chen Shi, Liu Meidong, Li churong, et al. *Thin solid films*, 2000, (375): 288-291.
- [6] Mardare C C, Joanni E, Mardare A I, et al. *Applied Surface Science*, 2005, (243): 113-124.
- [7] Dong Heon Kang, Kim Kyung Woo, Sung Yong Lee, et al. *Material Chemistry and Physics*, 2005, (90): 411-416.
- [8] Jong Soo Ko, Liu Weiguó, Zhu Weiguang, et al. *Solid-State Electronics*, 2002, (46): 1155-1161.
- [9] Sum I I, Tan O K, Liu Weiguó, et al. *Microelectronic Engineering*, 2003, (66): 738-744.
- [10] Hwang Jae-Seob, Kim Woo Sik, Hyung-Ho Park, et al. *Sensors and Actuators A*, 2005, (117): 137-142.
- [11] Sum Ling Ling, Ooi Kiang Tan, Liu Wei Guo, et al. *Infrared Physics & Technology*, 2003, (44): 177-182.
- [12] Verardi P, Craciun F, Dinescu M, et al. *Material Science and Engineering B*, 2005, (118): 39-43.
- [13] Sun L L, Liu Weiguó, Tan O K, et al. *Material Science and Engineering B*, 2003, (99): 173-178.
- [14] Park Chul-Ho, Son Young-Gook, Won Mi-Sook. *Microchemical Journal*, 2005, (80): 201-206.
- [15] Jong Soo Ko, Liu Weiguó, Zhu Weiguang. *Sensors and Actuators A*, 2001, (93): 117-122.
- [16] Pael A, Obhi J S. *GEC J. of Research*, 1995, (12): 141-145.
- [17] Liu Weiguó, Ban Jiang, Jong Soo Ko, et al. *Integrated ferroelectrics*, 2001, (35): 47-54.
- [18] Liu Weiguó, Jong Soo Ko, Zhu Weiguang. *Integrated ferroelectrics*, 2001, (35): 127-135.

## PZT Ferroelectric Thin Film for Uncooled Pyroelectric Infrared Detectors

WANG Zhong-Hua, LI Zhen-Hao, PU Chao-Guang, YANG Pei-Zhi, LIN You-Shen  
(Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

**Abstract:** Lead zirconate titanate(PZT) ferroelectric thin films were prepared by both sol-gel and r.f. magnetron sputtering technologies. In order to decrease the crystallization temperature of thin films and improve the probabilities of nucleus, a PZT seed-layer was prepared by using the sol-gel method. The PZT ferroelectric thin films with about 500nm thickness were sputter-deposited from a  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ( $x=0.3$ ) ceramic target containing 10% excess Pb on PZT(seed layer)/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates. The stepping-annealing with RTP (rapid thermal process) was proposed for thermal treatment of the PZT ferroelectric thin films. The PZT ferroelectric thin film showed good dielectric and pyroelectric properties by pre-annealing at 450°C for 5min and following post-annealing at 575°C for 5min. The results of pyroelectric coefficient  $2.3 \times 10^{-8} \text{C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ , relative dielectric constant 500, dielectric loss 0.02, detectivity figure of merit  $0.94 \times 10^{-5} \text{Pa}^{-0.5}$  were obtained.

**Key words** uncooled pyroelectric infrared detectors; lead zirconate titanate(PZT); seed layer; rapid stepping-annealing

Journal of Inorganic Materials  
Materials