

Detector de IR de lámina ferroeléctrica de $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$

P. RAMOS*, J. MENDIOLA, R. JIMENEZ, M.L.CALZADA, A.GONZÁLEZ, P. TEJEDOR

*Dpto de Electrónica, Universidad de Alcalá, Alcalá de Henares, E-28871 Madrid
Inst. Ciencia de Materiales de Madrid (C.S.I.C.) Cantoblanco, E-28049 Madrid

Se han obtenido depósitos multicapa de titanato de plomo modificado con calcio, $(\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24})\text{TiO}_3$, mediante un método de sol-gel, sobre sustratos de Pt/MgO(100). El tratamiento térmico del sustrato y la cristalización de las multicapas mediante tasas de calentamiento rápidas causan el desarrollo de una importante orientación preferente según el eje polar, $\langle 001 \rangle$ perpendicular al mismo, lo que supone una autopolarización muy rentable para su empleo en detectores piroeléctricos de radiación infrarroja. Mediante una configuración de electrodos discretos se fabrican minicondensadores de $7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ de área con los que se caracteriza ópticamente el detector para condiciones estándar: cuerpo negro a 500 K, modulación mecánica de la radiación entre 1-20 Hz, una electrónica de acondicionamiento de la señal de respuesta y un amplificador sintonizado para medir la respuesta en voltaje. Se analiza el efecto de los tres factores que intervienen en la fabricación del detector: a) características del material piroeléctrico (figuras de mérito del material), b) ensamblado de las partes del detector (sustrato, electrodos, conexiones, etc.) y c) diseño del circuito electrónico de medida (etapa de preamplificación, de filtrado y de amplificación), resaltando la necesidad del aislamiento térmico.

Palabras clave: Detector IR, ferroeléctrico y titanato de plomo modificado.

IR Detectors made of ferroelectric $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$ thin film

A sol-gel $(\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24})\text{TiO}_3$ solution was deposited onto Pt/MgO(100) substrates. Previous thermal treatment of the substrate and the high rate of crystallization heating promote an important preferred orientation along the polar axis, $\langle 001 \rangle$ and therefore selfpolarization, very convenient for the use of IR pyroelectric detectors. By depositing circular electrodes, $7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ of area, an array of small capacitors are developed which are characterized as detectors in standard conditions: radiation from a black-body at 500 K, modulated between 1-20 Hz, a lock-in amplifier and an electronic circuit to sense and treat the electrical response. Three main factors affecting the detector performances are analyzed: a) Figures of merit of the pyroelectric material; b) assembly of the whole parts of detector (substrate, electrodes, leads, frame, etc) and c) electronic circuitry to sense and amplify signals. Thermal isolation is concluding as the most important fact to improve responsivity.

Key words: IR Detector, ferroelectric and modified lead titanate.

1. INTRODUCCIÓN

Una de las aplicaciones más atractivas de los materiales ferroeléctricos es la fabricación de detectores de radiación infrarroja, IR, empleando la propiedad piroeléctrica, que permite convertir en señal eléctrica la variación de la polarización eléctrica P del material al cambiar su temperatura un ΔT , de acuerdo con la expresión $I = S \cdot (dP/d\Delta T)$, siendo S es la superficie sensible. Con tales materiales se pueden construir detectores altamente competitivos como los dispositivos fotónicos o cuánticos de naturaleza semiconductor, que aunque muy sensibles requieren ser enfriados hasta temperaturas del nitrógeno líquido para reducir el ruido térmico, lo que además de elevar su precio reduce su empleo a longitudes de ondas $\lambda < 20 \mu\text{m}$. Desde la década de los setenta hasta ahora se ha producido una gran evolución en la fabricación de dispositivos piroeléctricos tanto puntuales como formadores de imágenes térmicas, habiendo pasado sus aplicaciones del campo estrictamente militar al civil. Ello ha sido debido al desarrollo de las técnicas de preparación de materiales y a la tecnología de circuitos integrados que ha permitido pasar del empleo de monocristales o cerámicas en forma masiva, a láminas delgadas en circuitos integrados de silicio [1].

En la fabricación de dispositivos piroeléctricos tanto para la detección de radiación infrarroja puntual como en la ter-

mografía, se siguen contemplando tres factores a tener en cuenta para su optimización: a) las propiedades del material que vienen dadas por sus figuras de mérito; b) el ensamblaje del material en forma de lámina depositada sobre un sustrato y con los necesarios electrodos y pistas para extraer la señal eléctrica; tal vez sea el factor que entrañe mayor dificultad tecnología, ya que se trata de aumentar el rendimiento del elemento sensor haciendo que la mayor parte de la energía térmica que le llegue sea transformada en señal eléctrica medible. Se persigue optimizar el circuito térmico para reducir pérdidas de calor, lo que exige técnicas de micro-mecanización y depósitos de capas de elevada absorción; y c) circuitos electrónicos de altas prestaciones que permitan una elevada amplificación y bajo ruido.

En el presente trabajo se aborda la viabilidad de un detector piroeléctrico de IR aprovechando las posibilidades de la técnica de sol-gel de depositar láminas de titanato de plomo modificado con calcio, que presentan un importante coeficiente piroeléctrico espontáneo, debido a la elección de los sustratos y los tratamientos térmicos aplicados tanto a los sustratos como a las láminas. Se analiza la vía de reducir las pérdidas térmicas en el sustrato y la selección de los componentes eléctricos

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

2.1. Preparación y ensamblaje del detector piroeléctrico.

Se preparan mediante la técnica sol-gel soluciones precursoras de $(\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24})\text{TiO}_2$ con una concentración molar ~ 0.3 con un 10% de PbO en exceso. El sustrato sobre el que se hace el depósito es Pt/MgO(100); el platino se ha depositado mediante pulverización catódica empleando una máscara de modo que se forman electrodos de forma circular de 1 mm de diámetro con una disposición matricial de 2 columnas por 3 filas para su posterior caracterización piroeléctrica (figura 1). El tamaño de los sustratos empleados es de $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$ y $10 \times 10 \times 0.2 \text{ mm}^3$, recocidos previamente a $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Las láminas delgadas se forman mediante sucesivas etapas de depósito por centrifugación y cristalización de dos capas a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 50 s, calentadas a un ritmo de $30 \text{ }^\circ\text{C/s}$ [2]. Así se consiguen láminas de aproximadamente 300 nm de espesor, de fase única perovskita y con una fuerte orientación preferente según el eje polar $\langle 001 \rangle$ que resulta en un notable coeficiente piroeléctrico neto. Sobre las láminas se han depositado electrodos de Ni-Cr empleando las mismas máscaras que para los electrodos inferiores, con lo que se consiguen seis minicondensadores con electrodos inferiores conectados a uno común y superiores discretos con alta emisividad que se emplean para las medidas de caracterización y posterior ensamblaje en el dispositivo del detector de infrarrojo. Antes de su ensamblaje final se ha realizado un ataque químico controlado de la parte inferior del sustrato, empleando una solución de ácido fosfórico. El ataque solamente se ha producido debajo de cada minicondensador, fabricando pozos para aumentar la respuesta del detector. La medida del efecto del ataque se hizo por técnicas de perfilometría. Las conexiones finales de los minicondensadores fueron realizadas por micro-soldadura de hilo de Al a un zócalo (figura 1) diseñado para conectarlo a la electrónica de acondicionamiento.

2.2. Caracterización del detector piroeléctrico.

Las medidas del coeficiente piroeléctrico, γ se han realizado sometiendo a las laminas a una onda térmica triangular y midiendo la corriente generada de origen piroeléctrico que describe una onda cuadrada [3]. El grado de orientación preferente de las láminas fue evaluado mediante difracción de Rayos X utilizando la geometría Bragg-Brentano en un difractorómetro Siemens D-500 [4]. La constante dieléctrica, ϵ_R y la tangente de pérdidas dieléctricas, $\tan \delta$ se han medido empleando un puente de impedancias, HP-4284 A a una frecuencia de un 1kHz y un voltaje de 100 mV.

La caracterización óptica del detector piroeléctrico se ha realizado por un método dinámico (figura 2), que consiste en utilizar un cuerpo negro a 500 K como fuente de radiación infrarroja, modulada por un chopper mecánico a varias frecuencias (1-20 Hz). La electrónica de acondicionamiento unipolar optimizada (figura 3a) está compuesta de tres partes básicas: un adaptador de impedancias necesario para convertir en voltaje la señal de respuesta en corriente, un preamplificador y una etapa de amplificación diferencial con un filtro paso banda centrado en 7 Hz con un ancho de banda de 1.14 Hz con ruidos electrónicos mínimos.

La electrónica de acondicionamiento y el detector piroeléctrico se encuentran conectados y apantallados en un caja metálica con un filtro de IR de silicio (con una atenuación $\sim 80\%$

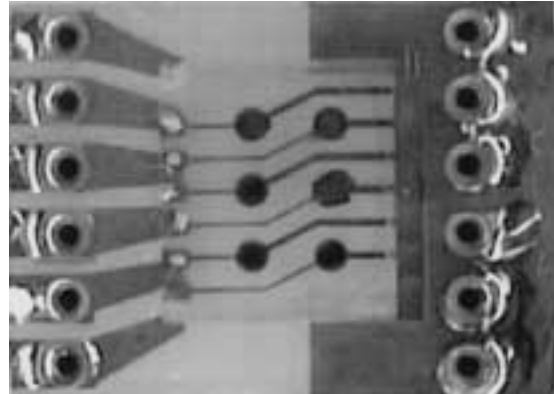


Figura 1. Fotografía de los minicondensadores piroeléctricos crecidos sobre MgO y sus microsoldaduras al zócalo.

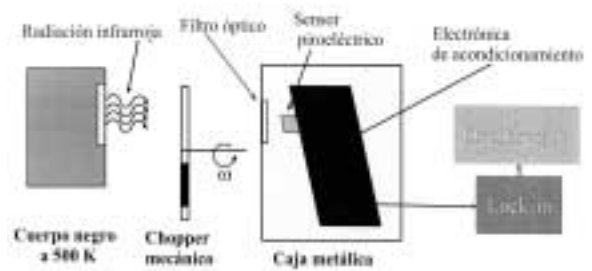


Figura 2. Esquema del sistema de caracterización óptica del detector piroeléctrico.

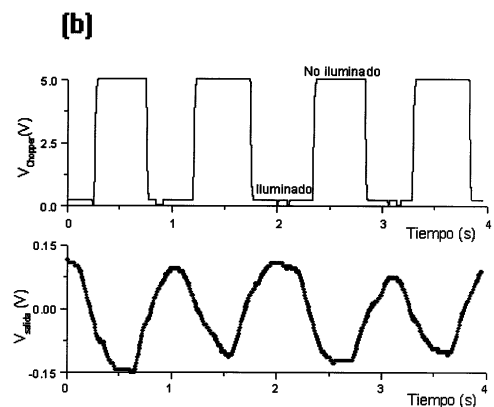
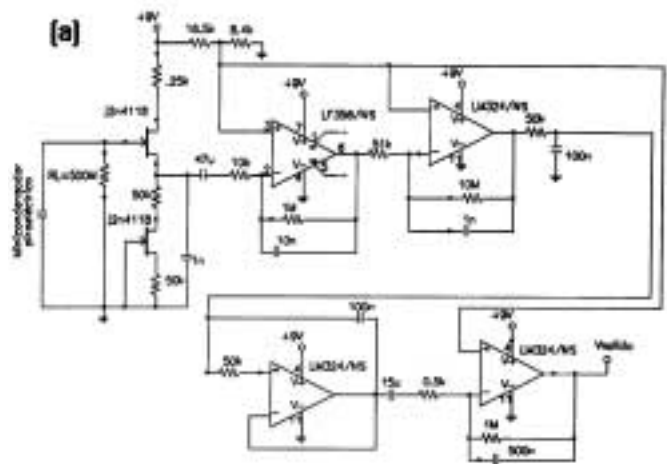


Figura 3. a) Electrónica de acondicionamiento y b) evolución temporal de la señal de salida, V_{salida} del detector para una frecuencia de modulación de 1 Hz.

entre longitudes de onda de 2 a 25 μm) centrado en la superficie sensible del detector. El ruido y el voltaje de salida de la electrónica se han medido con un "Lock-in amplifier" y un osciloscopio. En la figura 3b se muestra la respuesta típica del detector.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En el difractograma de las láminas de (Pb_{0.76}Ca_{0.24})TiO₃ depositadas sobre Pt/MgO(100) con un electrodo de Pt extenso (figura 4) se observa una orientación preferente en la dirección <001>, evaluada como α_c = 0.87 de acuerdo con Kim et al.[5]. Esto justifica que la lámina muestre un coeficiente piroeléctrico apreciable sin necesidad de polarización que además no se degrada con el tiempo (figura 5), particularidad de especial interés en la elección de dicho material.

La caracterización dieléctrica y piroeléctrica previa para evaluar los minicondensadores se detallan en la tabla I. Con el propósito de evaluar las láminas obtenidas para un detector de IR, se calcularon las figuras de mérito del material a partir de las propiedades medidas en los minicondensadores.

$$F_V = \frac{\gamma}{C^E \epsilon_R \epsilon_o} \quad \text{y} \quad F_D = \frac{\gamma}{\sqrt{C^E \epsilon_R \epsilon_o} \tan \delta} \quad (1)$$

donde ε_o es la constante dieléctrica en el vacío (=8.85 10⁻¹⁴ F/cm) y C^E es el calor específico del material (~2.5 J cm⁻³ K⁻¹). Si bien tales características no bastan para obtener las prestaciones del detector, puesto que dependen de dos factores: la conexión de los minicondensadores con los dispositivos de medida (electrónica de acondicionamiento) y el paso de la energía térmica para su conversión en señal eléctrica medible (circuito térmico). Como en cualquier proceso de detección térmica -en el que presente, la conversión de un incremento de temperatura ΔT en carga eléctrica liberada, I medida sobre una resistencia de carga R_L (figura 3a)-, lo importante es que el detector absorba la mayor cantidad de calor posible, provocando un aumento de su respuesta que se optimiza reduciendo las pérdidas térmicas por conducción térmica a través del entorno: en este caso el sustrato que soporta a la lámina.

Planteando la ecuación de transmisión de calor,

$$H \frac{d\Delta T}{dt} + G\Delta T = \eta P(t) \quad (2)$$

donde la potencia de radiación está modulada por el chopper (P(t) = P_oe^{iωt}), siendo f=ω/2π la frecuencia de modulación, η la emisividad del electrodo superior, H la capacidad calorífica del elemento sensor, expresada en (J/K) y G su conductancia térmica con el entorno (sustrato), expresada en W/K y, su solución es de la forma:

$$\Delta T = \frac{\eta P_o}{G(1 + \omega^2 \tau_t^2)^{1/2}} \quad (3)$$

donde τ_t es la constante de tiempo térmico e igual a H/G, que toma la forma de:

$$\Delta T = \frac{\eta P_o}{G} \quad (\text{para baja frecuencia}) \quad \text{y} \quad \Delta T = \frac{\eta P_o}{G\omega \tau_t} \quad (\text{para alta frecuencia}) \quad (4)$$

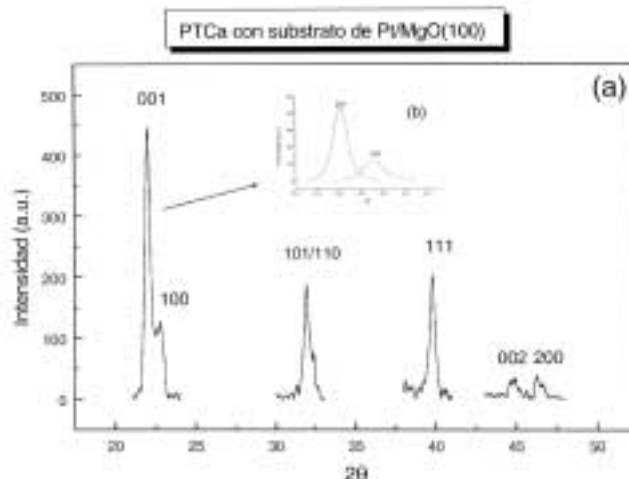


Figura 4. a) Difractograma de láminas delgadas de (Pb_{0.76}Ca_{0.24})TiO₃ depositadas sobre Pt/MgO(100). b) Doblete de los picos de difracción 001/100 resultantes de la deconvolución, para visualizar la orientación preferente.

TABLA I. PROPIEDADES DIELECTRICAS Y PIROELÉCTRICAS DEL DETECTOR PIROELÉCTRICO

Tamaños de los sustrato de MgO	ε _R a 1 kHz	tan δ a 1 kHz	C ^E (J cm ⁻³ K ⁻¹)	γ a 28 °C (10 ⁻⁸ C cm ⁻² K ⁻¹)	F _V (m ² /C)	F _M (10 ⁻⁶ Pa ^{-1/2})
10*10*0.5 mm ³	74	0.13	2.5	1.30	0.080	5.56
10*10*0.2 mm ³	150	0.07	2.5	1.74	0.053	7.20

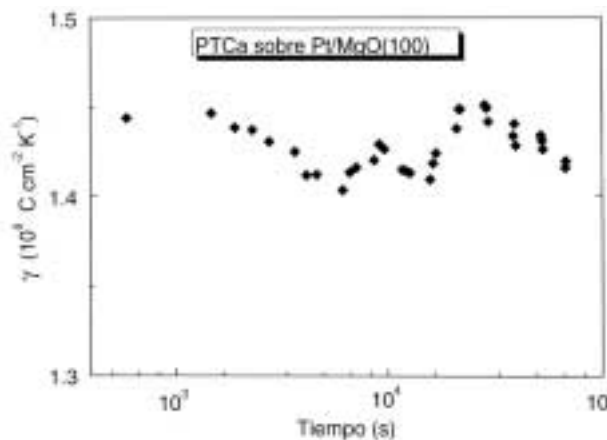


Figura 5. Evolución del coeficiente piroeléctrico con el tiempo de las láminas delgadas de (Pb_{0.76}Ca_{0.24})TiO₃ depositadas sobre Pt/MgO(100) sin polarizar, no apreciándose degradación.

Así pues, para aumentar el valor de ΔT hay que minimizar G (aislamiento térmico) y maximizar η (mediante el empleo de una capa absorbente). En el presente caso la manera de reducir G, es disminuyendo el espesor de sustrato, L que sustenta a los minicondensadores. Esto se consiguió después de un ataque químico controlado como se aprecia en el perfil de la parte inferior del sustrato (figura 6). La reducción del espesor del sustrato ha sido del 40% (80 μm frente a un espesor inicial de 200 μm), que resultó insuficiente para ser eficaz en la reducción de pérdidas de calor por conducción. La reducción debe ser mucho mayor para obtener un ΔT suficiente y conseguir una corriente eléctrica, I aceptable de

acuerdo con:

$$I = \gamma S \frac{d\Delta T}{dt} = \frac{\eta \gamma S P_o \omega}{G(1 + \omega^2 \tau_t^2)^{1/2}} \quad (5)$$

El voltaje de salida (V_{salida}) dependerá de la admitancia total Y , según la ecuación 6.

$$V_{salida} = \frac{I}{Y} = \frac{\eta \gamma S P_o \omega R_L A}{G(1 + \omega^2 \tau_t^2)^{1/2} (1 + \omega^2 \tau_e^2)^{1/2}} \quad (6)$$

donde R_L es la resistencia de puerta (figura 3a), S la superficie de los minicondensadores, A la ganancia de la electrónica y τ_e la constante de tiempo eléctrica, RC . La respuesta máxima se alcanzará para frecuencias de modulación entre $1/\tau_t$ y $1/\tau_e$,

$$(V_{salida})_{max} = \frac{\eta \gamma P_o R_L S A}{G(\tau_t + \tau_e)} \quad (7)$$

Puesto que la respuesta es inversamente proporcional a la conductancia térmica, parece razonable intentar minimizar su valor para aumentar la respuesta del detector. Del análisis de la conductancia térmica de la estructura de pozos del detector puede expresarse la conductancia mediante dos términos,

$$G = G_T + G_{Cond} \quad (8)$$

donde G_T es la conductancia por emisión de radiación infrarroja que sigue la ley de Stephan-Boltzman, $G_T = 4\eta\sigma T^3 S$, siendo σ la constante de Stephan-Boltzman y G_{Cond} la conductancia por procesos de conducción térmica del elemento sensor a través del sustrato. El segundo término puede dividirse a su vez en dos componentes: uno que corresponde a la conductancia térmica vertical G_V (en la dirección de la radiación) y otro lateral G_L calculada para dos dimensiones, ya que el proceso de conducción térmica sobre el sustrato se produce en tres dimensiones.

En una primera aproximación al problema térmico [6] se obtiene la siguiente solución:

$$G_{Cond} = G_V + G_L \quad (9)$$

$$G_V = k \frac{S}{L}$$

$$G_L = k \frac{4\pi L}{\ln(4\pi L^2 / S)}$$

donde k es la conductividad térmica del sustrato ($\sim 60 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Del estudio de la dependencia de G_{Cond} con L se encuentra que es una relación de proporcionalidad, $G_{Cond} \propto kL$. Tanto el efecto sobre la respuesta como sobre τ_t del detector son tales que para aumentarlas es necesario conseguir que el espesor del sustrato sobre el que está el minicondensador sea mínimo.

$$(V_{salida})_{max} \propto \frac{1}{G + H/\tau_e} \propto \frac{1}{kL + (G_T + H/\tau_e)} \quad (10)$$

$$\tau_t = \frac{H}{G} \propto \frac{1}{G_T + kL}$$

En la figura 7 se comprueba el comportamiento descrito, ya que se representa la respuesta del detector a diferentes frecuencias con diferentes espesores de sustrato. Se observa que la respuesta disminuye al aumentar la frecuencia. También se aprecia que la respuesta del detector con un sustrato de mayor espesor es considerablemente más baja. Esta diferencia se hace más considerable a bajas frecuencias. Una figura de mérito de un detector piroeléctrico de IR es la detectividad específica, D^* que es la razón entre el voltaje de salida

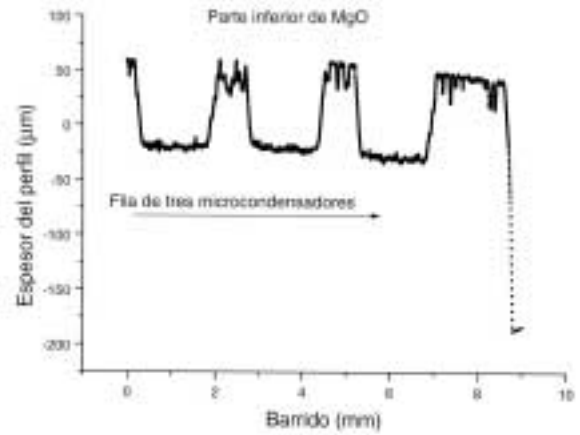


Figura 6. Perfil de la parte inferior del sustrato de MgO después del ataque para formar pozos debajo de los minicondensadores.

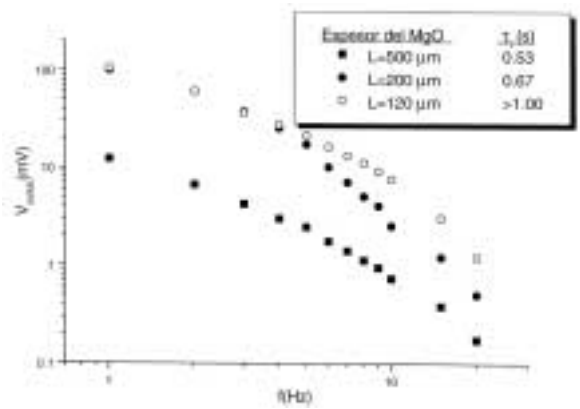


Figura 7. Voltaje de salida del detector frente a la frecuencia de modulación para diferentes espesores de sustratos.

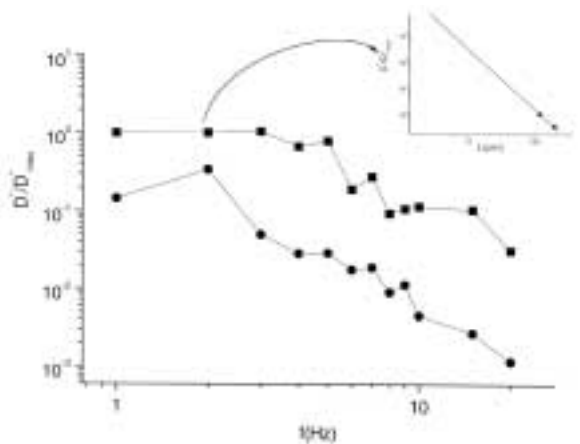


Figura 8. Detectividad específica normalizada (al valor máximo alcanzado a 1 Hz para $L=120 \mu\text{m}$) frente a la frecuencia del detector piroeléctrico para dos espesores de MgO y su extrapolación para espesores menores.

y el de ruido para 1W de potencia de radiación infrarroja detectada en 1 cm^2 de área sensible [7]. El detector con un espesor de MgO de $L=200 \mu\text{m}$ muestra menos D^* que después de reducir su espesor a $120 \mu\text{m}$ (figura 8) debido a su alta conductancia térmica. Si este comportamiento se extrapolase empleando la ecuación 10 se obtendría que para espesores de $L \sim 2 \mu\text{m}$ la conductancia térmica se reduciría un factor 100, dando un aumento igual en D^* .

4 CONCLUSIONES.

Las láminas obtenidas por sol-gel sobre sustratos de MgO(100) sometidos previamente a tratamientos térmicos presentan texturas cristalinas que dan lugar a coeficientes piroeléctricos espontáneos, incluso en minicondensadores de $7 \cdot 10^{-3}$ cm² de área. Debido a sus altos valores y a su escasa degradación temporal, estas láminas resultan muy útiles para la fabricación de detectores de IR (monoelemento o formadores de imágenes térmicas).

El aislamiento térmico del elemento sensor, para rentabilizar al máximo la conversión de radiación térmica en respuesta eléctrica, es el aspecto más importante que hay que cuidar en el diseño y construcción del detector. La reducción del espesor del sustrato hasta espesores compatibles con la integridad del elemento sensor puede ser la vía más sencilla para la optimización de su respuesta.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la CICYT a través del proyecto MAT98-1068. Los autores desean agradecerles a C. Alonso y M. Rus su valiosa ayuda en el diseño de la electrónica.

BIBLIOGRAFÍA

1. P. W. Kruse, D.D. Skatrud. "Uncooled Infrared Imaging Arrays and Systems". *Semiconductors and Semimetals*, Vol 47. Academic Press, 1997.
2. R. Jiménez, M.L. Calzada, J. Mendiola, "Preferred orientation of solutions derived (Pb,Ca)TiO₃ thin films on SrTiO₃ and MgO", *Proceeding of the 11th IEEE International Symposium on applications of ferroelectrics*, pp155-158. Ed. E. Colla, D. Damganovic and N. Setter. IEEE Catalog n^o 98-CH36245. Montreux, Switzerland (1998).
3. R. Jimenez, P.Ramos, M.L. Calzada, J. Mendiola. " Piroeléctricidad en láminas delgadas de titanato de plomo" *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, **37 (2-3)**, 117-121 (1998)
4. A. González , R. Poyato, R. Jimenez, J. Mendiola, L. Pardo, M.L. Calzada, "Oriented growth of sol-gel modified PbTiO₃ thin films on Si-based substrates", *Surface Interface Anal.*, **29**, 325-329 (2000).
5. S. Kim, S.Baik, "Deposition and characterization of PT thin films grown by radio frequency" *Thin Solid Films*, **226**, 205-211 (1995).
6. F. W. Schmid, R.E. Henderson, C.H. Wolgemuth, " Introduction to thermal sciences" Pag. 315 Ed. Wiley (1993).
7. R.W. Whatmore, "Pyroelectric Devices and Materials", *Rep. Prog. Phys.* **49**, 1335-1386 (1986).

Recibido: 31.05.01
Aceptado: 10.12.01

