

文章编号:1001-9014(2015)02-0161-05

DOI:10.11972/j.issn.1001-9014.2015.02.007

## 锰钴镍氧浸没式探测器制备及性能

周 炜<sup>1,2</sup>, 欧阳程<sup>1</sup>, 吴 敬<sup>1</sup>, 高艳卿<sup>1</sup>, 黄志明<sup>1,2</sup>

(1. 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  
2. 中国科学院空间主动光电重点实验室, 上海 200083)

**摘要:** 基于化学溶液法制备了尖晶石结构氧化物锰钴镍氧  $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$  (MCNO) 薄膜材料, 研究了其电学性质及红外器件的探测性能, 包括器件的响应率, 时间常数和探测率。制作了厚度为  $8 \mu\text{m}$  的 MCNO 薄膜及红外热敏探测器件, 测量了材料的阻值-温度曲线。制作了基于半球形锗透镜的浸没式 MCNO 薄膜探测器, 具有时间常数较小 ( $\sim 18 \text{ ms}$ ), 响应率高 ( $\sim 4.4 \times 10^3 \text{ V/W}$ ) 和探测率高 ( $\sim 5 \times 10^8 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{0.5}/\text{W}$ ) 的优点。

**关 键 词:** 尖晶石氧化物; 薄膜; 热敏探测器; 浸没式

中图分类号: TN21 文献标识码: A

## Fabrication and performance of Mn-Co-Ni-O thin film infrared detector

ZHOU Wei<sup>1,2</sup>, OU Yang-Cheng<sup>1</sup>, WU Jing<sup>1</sup>, GAO Yan-Qing<sup>1</sup>, HUANG Zhi-Ming<sup>1,2</sup>

(1. National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,  
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China  
2. Key Laboratory of Space Active Opto-Electronics Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

**Abstract:** Spinel oxide Mn-Co-Ni-O (MCNO) thin films were prepared by using a chemical solution deposition method (CSD). The electrical property and device performance based on MCNO thin films were investigated, including the responsivity ( $R_V$ ), noise spectra and the detectivity ( $D^*$ ). MCNO thin film with a thickness of  $8 \mu\text{m}$  was prepared and their sheet resistance versus temperature curves are measured. The optical immersed MCNO infrared detector based on Germanium lens was fabricated, and it possesses the advantages of relatively small time constant ( $\sim 18 \text{ ms}$ ), high responsivity ( $\sim 4.4 \times 10^3 \text{ V/W}$ ) and high detectivity ( $\sim 5 \times 10^8 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{0.5}/\text{W}$ ).

**Key words:** spinel oxides, thin films, thermal-sensitive detector, optical immersed

PACS: 85. 60. Gz

### 引言

尖晶石结构锰氧化物半导体材料锰钴镍氧 ( $Mn\text{-Co}\text{-Ni}\text{-O}$ ) 薄膜具有较好的负温度热敏特性, 在红外探测、涌浪保护、热传感器等方面获得了较为广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。锰钴镍元素比例为 3:2:1 左右的氧化物材料由于其阻值适中 ( $\sim 250 \Omega \cdot \text{cm}$  @ RT), 负温度系数较高 ( $\sim -4\% \text{ K}^{-1}$ ), 且具有较宽的响应波段, 故而在红外探测方面具有较好的应用前景<sup>[4-6]</sup>。

本组利用化学溶液方法在非晶氧化铝和硅衬底上制备了结晶性优良的锰钴镍氧 (MCNO) 薄膜材

料<sup>[7]</sup>, 基于此种材料制备的热敏器件获得了一定的探测性能<sup>[8]</sup>。然而由于未采取绝热结构, 器件热导较大, 线列式 MCNO 器件的基本性能参数如响应率、探测率受到了一定制约, 其探测率尚不足  $10^8 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{0.5}/\text{W}$ <sup>[9]</sup>。为解决该技术问题, 可考虑应用镀有较好红外透光特性浸没介质层的锗透镜对红外光进行聚焦, 以增加辐照度, 提高器件的响应率与探测率<sup>[10]</sup>。本文应用到基于化学溶液法制备的锰钴镍氧材料, 制作得到单元薄膜型浸没式 MCNO 器件, 表征了器件的特性参数。本文对薄膜型的非浸没式器件与一种浸没式器件的制备方法与探测性能进

收稿日期:2014-01-13,修回日期:2015-02-06

Received date: 2014-01-13, revised date: 2015-02-06

基金项目:国家自然科学基金(11204336, 61274138, 61275111, 11304336); 上海市基金(12ZR1452200); 上海技术物理所创新专项(Q-ZY-86)

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (11204336, 61274138, 61275111, 11304336), Shanghai Project (12ZR1452200), Innovation Project of Shanghai Institute of Technical Physics (Q-ZY-86)

作者简介(Biography): 周炜(1987-), 男, 湖北孝感人, 博士研究生, 从事锰钴镍氧薄膜材料光电性质及热敏探测器件研究. E-mail: zhouwei@mail.sitp.ac.cn

行了比较研究,为高性能非制冷红外探测器件的开发与应用打下了基础。

## 1 实验部分

### 1.1 薄膜制备

本文基于化学溶液法制备了锰钴镍氧薄膜材料。选用纯度优于 99% 的醋酸钴,醋酸锰,醋酸镍粉末,将其溶于冰醋酸,制作出前驱体溶液。三种材料的原子数计量比设置为  $Mn: Co: Ni = 1.56: 0.96: 0.48$ , 金属离子的摩尔浓度为 0.5 M。溶液经过 0.2  $\mu m$  的滤膜过滤以除去杂质,最终前驱体溶液为紫红色透明状。利用滴胶、旋涂的方式将薄膜旋涂到白宝石基片上。每旋涂一次后将膜片放入快速退火炉中,将薄膜连同衬底进行 250  $^{\circ}C$ , 1 min 的低温退火和 750  $^{\circ}C$ , 5 min 的高温退火。重复操作, 经过足够次数的生长周期, 最终得到所需实验样片。本文涉及的生长周期数为 400 次, 对应膜层名义厚度为 8  $\mu m$ 。

### 1.2 器件制备

使用 8  $\mu m$  厚的 MCNO 薄膜制备了 0.16 mm  $\times$  0.30 mm 尺寸的非浸没式器件, 其制备方法及工艺过程参考本组之前的工作<sup>[7,11]</sup>。在器件制备完成后, 对器件探测元进行了黑漆涂覆以增加辐射吸收效果。还发展了一种基于 MCNO 薄膜的浸没式非制冷红外探测器, 其制作步骤是首先使用光刻-显影-湿法干法刻蚀相结合的方式, 制作出 0.12 mm  $\times$  3 mm 尺寸的微台面, 湿法采用氢溴酸做为腐蚀液; 然后使用机械划片的方式, 将衬底划成 0.4 mm  $\times$  3 mm 的长条状; 其次使用 0.3 mm 宽金属薄片掩膜的方式, 在 MCNO 薄膜样品上溅射沉积铬金电极(30 nm Cr/150 nm Au), 得到两个 0.12 mm  $\times$  3 mm 的 MCNO 热敏电阻灵敏面, 并对镀好电极的器件在 400  $^{\circ}C$  下进行 10 min 的后退火以确保良好的欧姆接触。衬底未作掩膜的部分, 其背面及侧面将镀有铬金电极且与正面的电极相导通。再次将衬底片翻转到另一面, 使用 0.3 mm 宽金属掩膜片放置于其中一个 MCNO 电阻样品的正中, 盖住灵敏面背面位置, 另一个电阻则用金属片完全盖住, 然后对样品作二次掩膜镀金。用刀片将衬底切成两半, 分别做为探测元( $R_d$ )和补偿元( $R_c$ ); 最后选用镀有 10  $\mu m$  厚硒砷玻璃浸没介质层的锗透镜, 使用加热台 150  $^{\circ}C$  将使透镜上的介质层软化, 施加一定压力, 使已经焊好引线的探测元的膜面朝下粘接到透镜上。前面四个步骤如图 1(a)所示。浸没式薄膜型 MCNO 热敏红外探测器的俯视和侧视的结构示意图如图 1(b),(c)所示。锗聚焦

镜的直径为 11 mm。

MCNO 薄膜材料变温电阻特性利用 Keithley 2400 源表及其附带温控装置完成, 温度测试范围为 245 ~ 325 K。使用黑体, 前置放大器(自制), 锁相放大器(5210, EG&G Princeton), 频谱分析仪(35670A, Agilent)等电子学装置搭建了器件性能表征系统。前置放大器通频带为 0 ~ 1 kHz, 放大倍数 400 倍, 用于测定器件在不同工作频率下的响应率。器件两端所加电压为  $\pm 15$  V, 黑体温度设为 800 K, 出光孔径 8 mm, 器件与出光孔间距为 10 cm, 调制盘频率可连续调节, 并为锁相放大器提供参考频率。实验测试了 6.5 ~ 80 Hz 之间的响应率-频率曲线。使用锁相放大器多次测试取平均可得到器件的噪声电压值, 并计算得到器件的探测率。

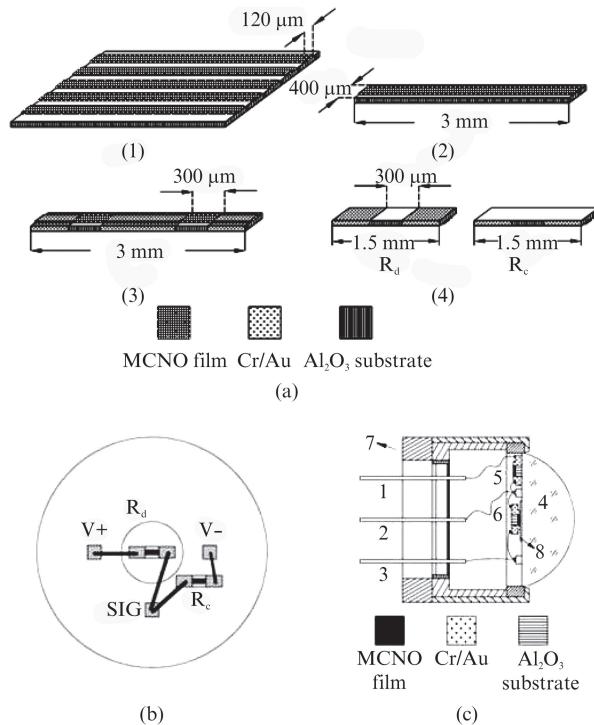


图 1 单元浸没式 MCNO 热敏薄膜器件的制作方法和结构示意图(a) 制作步骤,(b) 俯视图,(c) 侧视图(a)(1. V+ 引脚,2. 信号引脚,3. V-引脚,4. 锗透镜,5. 补偿元( $R_c$ ),6. 探测元( $R_d$ ),7. 管壳,8. 浸没介质)

Fig. 1 Fabrication method and schematic diagram of immersed single element MCNO detector. (a) Process of the fabrication method, (b) top view, (c) side view. (1. V + pin, 2. Signal pin, 3. V-pin, 4. Germanium Lense, 5. Compensation unit, 6. Detection unit, 7. Package, 8. As-Se film)

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 MCNO 薄膜材料变温电学性质测试

如图 2 所示, 为 8  $\mu m$  厚薄膜制备的非浸没式器

件的变温电学性质测试结果。材料方块电阻随温度降低而指数增大,呈现出典型的负温度电阻特性。MCNO 材料在室温下的方块电阻为  $300 \text{ k}\Omega$ ,其电阻率可由 Nerst-Einstein 方程描述<sup>[12]</sup>:

$$\rho = k_B T / [\text{Ne}(1 - c) N_{\text{oct}} e^2 d^2 \nu_0] \exp(T_0/T) \quad , \quad (1)$$

式中因子  $\text{Ne}(1 - c)$  为变价锰离子毗连的几率,其中  $\text{N} = [\text{Mn}^{3+}] + [\text{Mn}^{4+}]$ ,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $T_0$  为材料体系的特征温度,  $d$  为小极子跳跃距离,  $\nu_0$  为跳跃频率,  $N_{\text{oct}}$  为单位体积内氧八面体中心个数。通过对  $\ln(\rho/T)$  vs.  $1/T$  进行线性拟合,可得到  $8 \mu\text{m}$  厚的 MCNO 薄膜的特征温度分别为  $T_0 = 3529 \text{ K}$  ( $8 \mu\text{m}$ ), 对应  $295 \text{ K}$  附近的负温度系数为  $-4\% \text{ K}^{-1}$ , 高于大多数热敏红外探测材料。使用该材料制作的非浸没器件标记为  $S_1$ , 浸没式器件标记为  $S_2$ 。

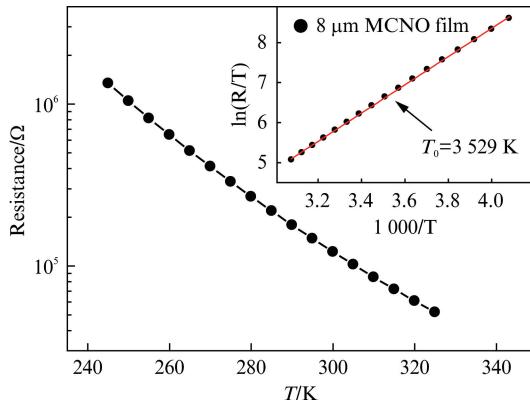


图 2 薄膜的方块电阻随温度变化关系曲线, 插图为  $\ln(R/T)$  vs.  $1000/T$  关系曲线

Fig. 2 Sheet resistance as a function of temperature. Inset shows the  $\ln(R/T)$  vs.  $1000/T$  curves

## 2.2 器件理论及实验结果

考虑桥式差分放大电路,在外加对称的直流偏置  $\pm V$  和的正弦调制频率  $\omega$  下,其热平衡方程为<sup>[13]</sup>:

$$C \frac{d(\Delta T)}{dt} + G_e(\Delta T) = \eta P_0 \exp(j\omega t) \quad , \quad (2)$$

$C$  为器件热容,  $G_e$  为器件热导,  $\eta$  为吸收率,  $\alpha$  为负温度系数,  $\Delta T$  为探测元温度改变量,  $P_0$  为调制入射辐射光功率幅度。考虑器件热导主要可分为宝石衬底到热沉的传热过程和样品到衬底的传热过程<sup>[14]</sup>, 对应的热导分别为  $G_1$  和  $G_2$ ,且满足:

$$G_e = (G_1^{-1} + G_2^{-1})^{-1} \quad . \quad (3)$$

则有稳态下微分方程的解为:

$$|\Delta T| = \sum_{i=1}^2 \frac{\eta P_0}{G_i \sqrt{1 + \omega^2 \tau_i^2}} \quad . \quad (4)$$

探测器黑体响应率:

$$R_V = \frac{V_s}{P_0} = \frac{|\alpha| \cdot V \cdot \Delta T}{2P_0} = \frac{|\alpha| \cdot V}{2} \sum_{i=1}^2 \frac{A_i}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau_i^2}} \quad , \quad (5)$$

式中,  $A_i$  为拟合系数,  $\tau_i$  为两种导热过程对应的时间常数。

响应率测试方法:

$$R_V = \frac{V_s}{\Phi_s} \quad . \quad (6)$$

通过测试器件噪声,可计算得到探测率<sup>[15]</sup>:

$$D^* = \frac{R_V}{V_n} \sqrt{S \cdot \Delta f} \quad , \quad (7)$$

其中  $V_s$  为信号电压,  $\Phi_s$  为照射到器件上的辐射功率,  $\bar{V}_n$  为单位带宽内的均方根噪声,  $S$  为探测元面积。对于热敏型红外探测器,其响应特性与吸收率( $\eta$ )和热导( $G_e$ )密切相关。采用电加热法,可由  $V-I$  曲线估算器件热导,稳定状态下有<sup>[16]</sup>:

$$P_{\text{in}} = VI = G_e(T_b - T_s) \quad , \quad (8)$$

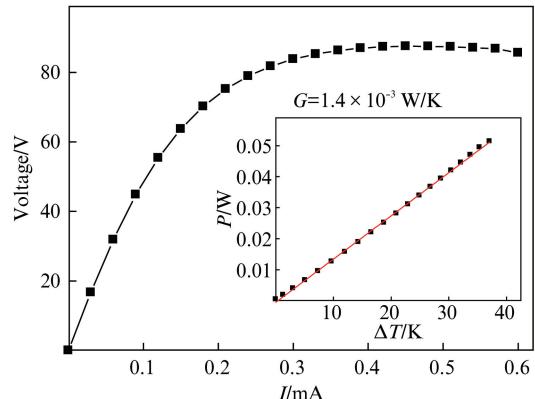
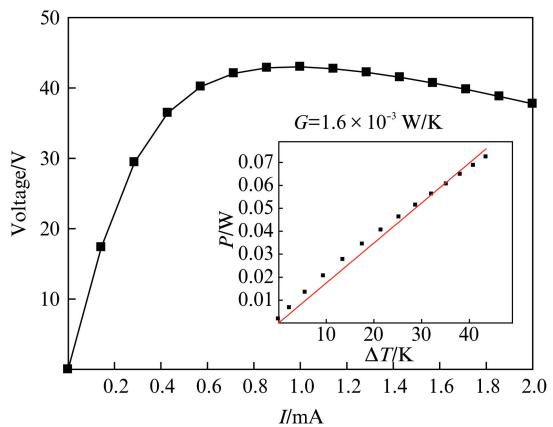


图 3 两种 MCNO 薄膜器件  $V-I$  特性曲线和  $P_{\text{in}}-\Delta T$  关系曲线, 包括基于  $8 \mu\text{m}$  MCNO 薄膜的(a) 非浸没式热敏器件,(b) 浸没式热敏器件

Fig. 3 Voltage versus current curves and  $P_{\text{in}}$  versus  $\Delta T$  curves for two types of MCNO thin film devices, including un-immersed devices and immersed device based on  $8 \mu\text{m}$  film

其中  $P_{in}$  为直流偏置下热敏器件元的耗散功率,  $T_b$  和  $T_s$  分别表示探测元和衬底的温度。通过  $V-I$  曲线可以得到各个测试点下的耗散功率及各点对应的热敏电阻阻值, 利用图 2 给出的  $\rho-T$  关系图可以反推出各个测试点对应的热敏电阻的温度值, 通过线性拟合, 得到器件热导。

如图 3 可得, 两只器件的热导分别为  $1.6 \times 10^{-3} \text{ W/K}$ ,  $1.4 \times 10^{-3} \text{ W/K}$ 。根据式(5)可知, 两种器件的热导相比采用绝热结构的商用非制冷探测器大了  $3 \sim 4$  个数量级, 这在一定程度上限制了器件探测性能<sup>[16-18]</sup>。

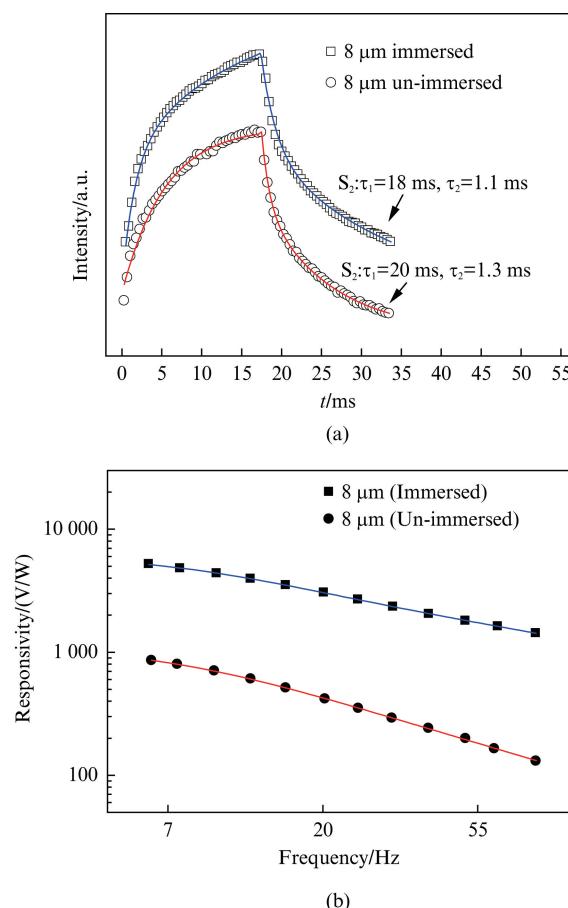


图 4 (a) 两种器件的归一化信号波形,(b) 响应率-频率变化曲线

Fig. 4 Normalized signal waveform (a) and responsivity ( $R_V$ ) versus frequency curves (b) of the detectors

在计算浸没式热敏器件响应率及探测率时, 接收面积是以元件面积计算的<sup>[13]</sup>。在室温下斩波频率为 10 Hz 时, 非浸没式 MCNO 器件的响应率为  $650 \text{ V/W}$ , 而浸没式器件的响应率 ( $4.4 \times 10^3 \text{ V/W}$ ) 则比前者高近一个数量级, 原因在于浸没透镜的使用等效于增加了灵敏元件的接收面积, 使得灵敏元

接收到的辐射能密度增加。通过多次采样平均测得各型器件在 10 Hz 频率下, 单位带宽噪声均方根值分别为  $0.15 \mu\text{V}/\text{Hz}^{0.5}$  ( $8 \mu\text{m}$  un-immersed) 和  $0.20 \mu\text{V}/\text{Hz}^{0.5}$  ( $8 \mu\text{m}$  immersed)。据此可计算得到两只器件的噪声电压, 探测率等性能参数。如图 4 所示, 为各型器件在 30 Hz 下的信号波形及响应率-频率变化曲线。参考公式(5), 使用频率下降法对器件响应率-频率进行拟合, 可得到两种器件的主时间常数为  $18 \sim 20 \text{ ms}$ 。两种器件的基本性参数经总结归纳后, 如表 1 所示。

表 1 浸没/非浸没 MCNO 器件在  $\pm 15 \text{ V}$  偏置电压,  $295 \text{ K}$ ,  $10 \text{ Hz}$  斩波频率下器件的阻值、时间常数、响应率、噪声电压、探测率

Table 1 Resistance, time costant, responsivity ( $R_V$ ), noise spectra, detectivity ( $D^*$ ) and at  $10 \text{ Hz}$ ,  $295 \text{ K}$  and  $\pm 15 \text{ V}$  bias for different MCNO devices

器件 编号	长宽尺寸 $/\text{mm}^2$	类型	电阻 $/\text{k}\Omega$	$\tau_1/\tau_2$ $/\text{ms}$	响应率 $/(V/W)$	噪声电压 $/( \mu\text{V}/\text{Hz}^{0.5} )$	探测率 $/( \text{cm} \cdot \text{Hz}^{0.5}/\text{W} )$
S <sub>1</sub>	$0.16 \times 0.3$	非浸没	140	$20/1.3$	$6.5 \times 10^2$	0.15	$1 \times 10^8$
S <sub>2</sub>	$0.3 \times 0.12$	浸没	700	$18/1.1$	$4.4 \times 10^3$	0.20	$5 \times 10^8$

### 3 结论

制备了  $8 \mu\text{m}$  厚的 MCNO 薄膜材料, 采用光刻和刻蚀工艺, 制备了基于锰钴镍氧薄膜的热敏红外探测器。变温电学测试结果表明, MCNO 薄膜具备较大的负温度系数 ( $-4\% \text{ K}^{-1}$ )。从伏安特性曲线可以得到, 器件的热导值为  $10^{-3} \text{ W/K}$  量级。通过翻转衬底片双面掩膜的方式, 将铬金电极引到衬底背面, 制得了 MCNO 膜面紧贴锗镜表面浸没介质层的热敏探测器件。在 10 Hz 斩波频率下, 浸没式器件响应率为  $4.4 \times 10^3 \text{ V/W}$ , 探测率达  $5 \times 10^8 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{0.5}/\text{W}$ , 时间常数为  $18 \text{ ms}$ 。验证了 MCNO 薄膜材料用于浸没式热敏器件的可行性, 为拓展 MCNO 薄膜材料在高性能非制冷红外探测的应用方面打下了一定基础。

### References

- [1] ZHANG Yan, HUANG Zhi-Ming, HOU Yun, et al. Spectroscopic and electrical properties of manganese cobalt nickelate copper films prepared by chemical deposition [J]. *J. Infrared Millim. Waves* ( 张琰, 黄志明, 侯云, 等.  $\text{Mn}_{1.56} \text{Co}_{(0.96-x)} \text{Ni}_{0.48} \text{Cu}_x \text{O}_4$  系列薄膜光电性质研究, 红外与毫米波学报 ), 2013, 32(2): 113–117.
- [2] Kanade S A, Puri V. Composition dependent resistivity NTC of thick film  $\text{Ni}_{(1-x)} \text{Co}_x \text{Mn}_2 \text{O}_4$ : ( $0 \leq x \leq 1$ ) NTC thermistors [J]. *Materials Letters*, 2006, 60 ( 11 ): 1428–1431.
- [3] Zhang L B, Hou Y, Zhou W, et al. Investigation on optical

- properties of  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  films by spectroscopic ellipsometry [J]. *Solid State Communications*, 2013, **159**: 32–35.
- [4] Dannenberg R, Baliga S, Gambino R J, et al. Resistivity, thermopower and the correlation to infrared active vibrations of  $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{0.96}\text{Ni}_{0.48}\text{O}_4$  spinel films sputtered in an oxygen partial pressure series [J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, **86**(1): 514–523.
- [5] Baliga S, Jain A L, Zachofsky W. Sputter deposition and characterization of Ni-Mn-O and Ni-Co-Mn-O spinels on polyimide and glass substrates [J]. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 1990, **50**(5): 473–477.
- [6] Ge Y J, Huang Z M, Hou Y, et al. Low temperature growth of manganese cobalt nickelate films by chemical deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(18): 5931–5934.
- [7] Hou Y, Huang Z M, Gao Y Q, et al. Characterization of  $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{0.96}\text{Ni}_{0.48}\text{O}_4$  films for infrared detection [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, **92**(20): 202115.
- [8] GE Yu-Jian. Preparation and characterization of Mn-Co-Ni-O thin film and studies on MCN detectors [D]. (葛玉建. 锰钴镍氧化物薄膜的制备表征及器件研究. 博士毕业论文), Shanghai: SITP, 2008.
- [9] ZHANG Lei-Bo, HOU Yun, ZHOU Wei, et al. Development of bolometer detector array made of Mn-Co-Ni-O thin films [J]. *JInfrared MillimWaves*(张雷博, 侯云, 周炜, 等. 锰钴镍氧薄膜热敏型多元红外探测器研制. 红外与毫米波学报)2014, **33**(4): 359–363.
- [10] Umadevi P, Nagendra C L. Preparation and characterization of transition metal oxide micro-thermistors and their application to immersed thermistor bolometer infrared detectors [J]. *Sensors and Actuators a-Physical*, 2002, **96**(2–3): 114–124.
- [11] Gao Y Q, Huang Z M, Hou Y, et al. Optical properties of  $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{0.96}\text{Ni}_{0.48}\text{O}_4$  films studied by spectroscopic ellipsometry [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, **94**(1): 011106.
- [12] Wu J, Huang Z M, Hou Y, et al. Structural, electrical, and magnetic properties of  $\text{Mn}_{2.52-x}\text{Co}_x\text{Ni}_{0.48}\text{O}_4$  films [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, **107**(5): 053716.
- [13] The third laboratory of Shanghai Institute of Technical Physics, Research reports on infrared bolometer based on NTC thermistors [R], Internal Reports, (上海技术物理研究所第三研究室. 热敏电阻红外探测器研制报告), 1974, page 23–24.
- [14] Lissauskas A, Khartsev S I, Grishin A. Tailoring the colossal magnetoresistivity:  $\text{La}-0.7(\text{Pb}_{0.63}\text{Sr}_{0.37})0.3\text{MnO}_3$  thin-film uncooled bolometer [J]. *Applied Physics Letters*, 2000, **77**(5): 756–758.
- [15] Zerov V Y, Malyarov V G. Heat-sensitive materials for uncooled microbolometer arrays [J]. *Journal of Optical Technology*, 2001, **68**(12): 939–948.
- [16] Karanth S, Sumesh M A, Shobha V, et al. Infrared detectors based on thin film thermistor of ternary Mn-Ni-Co-O on micro-machined thermal isolation structure [J]. *Sensors and Actuators a-Physical*, 2009, **153**(1): 69–75.
- [17] Han Y H, Kim K T, Shin H J, et al. Enhanced characteristics of an uncooled microbolometer using vanadium-tungsten oxide as a thermometric material [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, **86**: 254101.
- [18] Chen C H, Yi X J, Zhao X R, et al. Characterizations of  $\text{VO}_2$ -based uncooled microbolometer linear array [J]. *Sensors and Actuators a-Physical*, 2001, **90**(3): 212–214.