

文章编号:1001-9014(2016)03-0287-07

DOI:10.11972/j.issn.1001-9014.2016.03.007

# 退火对 Mn-Co-Ni-O 薄膜器件性能的影响

张飞, 欧阳程, 周炜, 吴敬, 高艳卿, 黄志明

(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)

**摘要:**采用磁控溅射法制备了厚度为  $6.5 \mu\text{m}$  的  $\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.77}\text{Ni}_{0.28}\text{O}_4$  组分的薄膜材料, 把材料分别在  $400^\circ\text{C}, 500^\circ\text{C}, 600^\circ\text{C}, 700^\circ\text{C}, 800^\circ\text{C}$  下进行后退火处理。结果表明, 室温下的负电阻温度系数  $\alpha_{295}$  值随退火温度增加先增大后减小, 而电阻率  $\rho_{295}$  则是随退火温度增加逐渐减小的; 在相同频率下,  $500^\circ\text{C}$  退火样品的归一化噪声谱密度 ( $S_V \cdot V_R/V^2$ ) 最小,  $700^\circ\text{C}$  退火样品的归一化噪声谱密度最大。退火温度越高会造成越多的晶体缺陷, 从而降低有效导热系数、增大时间常数  $\tau$  和器件噪声。

**关键词:**  $\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.77}\text{Ni}_{0.28}\text{O}_4$  薄膜; 器件性能; 退火温度; 探测率; 响应率

中图分类号: TN21 文献标识码: A

## Annealing effect on the properties of Mn-Co-Ni-O film detector

ZHANG Fei, OUYANG Cheng, ZHOU Wei, WU Jing, GAOYan-Qing, HUANG Zhi-Ming  
(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,  
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

**Abstract:** Thin films of  $\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.77}\text{Ni}_{0.28}\text{O}_4$  with a thickness of  $6.5 \mu\text{m}$  were prepared by the magnetron sputtering method annealed at temperatures of  $400^\circ\text{C}, 500^\circ\text{C}, 600^\circ\text{C}, 700^\circ\text{C}, 800^\circ\text{C}$  respectively. The negative temperature coefficient of resistivity (NTCR) of the films at room temperature  $\alpha_{295}$  increases firstly, and then decreases with the growing annealing temperature. However, the resistivity of the films at room temperature  $\rho_{295}$  keeps decreasing with the growing annealing temperature. The sample annealed at  $500^\circ\text{C}$  has the minimal normalized noise spectral density ( $S_V \cdot V_R/V^2$ ), while that annealed at  $700^\circ\text{C}$  has the maximal. The annealing process produces defects in the films, which lower the thermal conductivity and augment response time  $\tau$  as well as the detector noise.

**Key words:**  $\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.77}\text{Ni}_{0.28}\text{O}_4$  thin films, detector properties, annealing temperature, detectivty, responsivity

**PACS:** 68.55.-a

## 引言

热敏红外探测器是利用电阻率随温度变化的固体材料制作的一种红外探测器。 $\text{Mn}-\text{Co}-\text{Ni}-\text{O}$  (MCNO) 材料具有较小的电阻率和较大的负电阻温度系数 (NTCR)<sup>[1]</sup>, 且有性能稳定、灵敏度高、长波响应等优点, 其室温热敏红外探测器已在工业和空间仪器中得到广泛应用<sup>[2-5]</sup>。MCNO 薄膜材料相比于体材料具有较少的缺陷, 可以大幅提升材料的性能<sup>[6-8]</sup>,

器件具有更小的时间常数和电流噪声, 与放大电路性能匹配更好<sup>[9]</sup>。本文采用磁控溅射法生长  $\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.77}\text{Ni}_{0.28}\text{O}_4$  薄膜材料, 在时间相同 (1h) 条件下进行不同温度下的后退火处理。采用光刻和湿法腐蚀工艺制备了  $2 \times 8$  元线列探测器, 研究了不同退火温度对  $\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.77}\text{Ni}_{0.28}\text{O}_4$  薄膜器件性能的影响。

## 1 实验

实验采用 LAB Line SPUTTER 5 磁控溅射设备

收稿日期: 2015-06-03, 修回日期: 2015-10-15

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):** 张飞(1986-), 男, 河南商丘人, 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: zhangfei@mail.sitp.ac.cn

**Received date:** 2015-06-03, **revised date:** 2015-10-15

生长  $Mn_{1.95}Co_{0.77}Ni_{0.28}O_4$  薄膜材料, 衬底采用 250  $\mu m$  厚的非晶  $Al_2O_3$  材料, 溅射气氛为纯 Ar 气, 溅射的基片温度是 750°C, 溅射时间是 108 h, 薄膜的厚度为 6.5  $\mu m$ . 将溅射好的 MCNO 薄膜材料放在空气气氛中退火, 退火时间是 1 小时, 退火温度分别为 400°C、500°C、600°C、700°C、800°C, 退火结束后炉冷至室温, 并对退火后的试样进行 XRD 衍射分析 (XRD, D8 Advance).

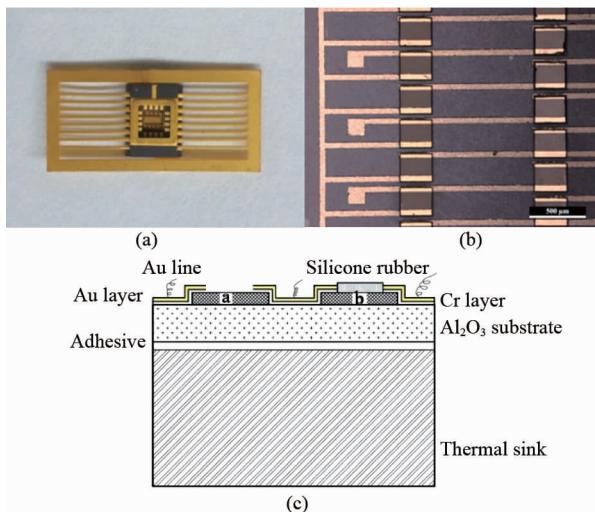


图 1 (a) MCNO 红外探测器器件,(b)湿法刻蚀的 2×8 元线列,(c)探测器剖面图 (a 为探测元,b 为补偿元)

Fig. 1 (a) MCNO infrared detector, (b) the 2×8 elements linear array fabricated by wet etching method, (c) the schematic diagram of MCNO detector. (a. Detection unit, b. Compensation unit)

通过光刻和湿法腐蚀工艺将  $Mn_{1.95}Co_{0.77}Ni_{0.28}O_4$  薄膜材料制备成图 1(b) 所示的 2×8 元线列结构, 左侧为探测元, 右侧为补偿元, 光敏元尺寸为  $160 \times 285 \mu m^2$ . 采用双离子束溅射 300 Å 铬和 3 000 Å 金作为接触电极, 将制备好的器件用导电银胶粘到 F6-04 管壳上, 通过点焊将金线连接到接触电极和封装管脚上. 为减小误差, 器件没有涂覆黑漆, 最终制成的器件及其剖面图分别如图 1(a) 和图 1(c) 所示. 最后用金属片将探测器盖住, 并在探测元处开口, 以便使其接受外界红外辐射. 变温电学性能测试采用 Keithley2400 型电表, 温度控制器为 Lakeshore330 型, 系统的测试范围为 160 ~ 320 K, 以使电极与材料保持欧姆接触. 响应率测试的黑体源温度为 800 K, 斩波器频率范围为 10 ~ 400 Hz, 所加偏置电压为 ±15 V, ±25 V. 采用 Signal recovery 7225 DSP 锁相放大器读出器件响应电压, 采用 Agilent35670A 动态信号分析仪测试器件的噪声谱密

度, 频率范围为 0.5~100 Hz.

## 2 实验结论与分析

### 2.1 电学性质

负电阻温度系数  $\alpha$  可以表示为:

$$\alpha = d(\ln R)/dT \quad . \quad (1)$$

对器件进行变温电阻测试, 并计算电阻率  $\rho$  与测试温度  $T$  的变化关系(图 2(a)). 从图 2(a)可以看出, 电阻率  $\rho$  随着测试温度的增加逐渐减小, 且减小的幅度逐渐缓慢. 由文献[10]可知, 器件电阻率随测试温度的提高而减小是材料自身的特性, 与电流产生的焦耳热无关, 即电阻率的降低与器件的自热效应无关. 结合公式(1)可知, 随着测试温度的增加, 负电阻温度系数的绝对值  $|\alpha|$  也是逐渐减小的, 主要是由于高温和低温的电子跃迁机制不一样: 低温主要是变程跃迁, 而高温则主要是最近邻跃迁<sup>[11]</sup>. 图 2(b)是在室温 295 K 下, 电阻率  $\rho_{295}$  和负电阻温度系数  $\alpha_{295}$  随退火温度变化的走势图. 可以看出,  $\alpha_{295}$  值随退火温度增加先增大后减小, 而电阻率  $\rho_{295}$  则是随退火温度增加逐渐减小的. 主要由于退火温度提高了 MCNO 材料的结晶度和晶粒尺寸, 增大的晶粒使得晶界面积变小, 从而减小了晶界电阻<sup>[12]</sup>, 提高了 MCNO 材料的电导率.

随着退火温度的增加, MCNO 晶粒长大、晶界面积减小的同时, 高温也会引起晶体缺陷 (如图 3 所示). 但是图 2(b) 所示器件的室温电阻率  $\rho_{295}$  随退火温度逐渐降低, 说明晶界面积减小对电导的增强作用大于晶体缺陷对电子的散射作用. 增加的退火温度将会使缺陷越来越多, 晶体缺陷所引起的电子散射也会增强, 导致  $\rho_{295}$  降幅减弱.

根据所测数据, 我们可以估算出退火对载流子浓度的影响. 载流子迁移率与温度的关系有如下的热激活关系<sup>[13]</sup>:

$$\mu = \mu_0 \exp(-Q/k_B T) \quad , \quad (2)$$

其中  $\mu_0 = ed^2\nu/k_B T$ ,  $e$  为电子电量,  $d$  为 MCNO 薄膜材料正八面体内最近邻 Mn 离子之间的距离,  $\nu$  为晶格振动频率,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $Q$  为激活能. 所以电阻率可以表示为:

$$\rho = 1/\sigma = \frac{k_B T}{ne^2 d^2 \nu} \exp(Q/k_B T) \quad . \quad (3)$$

载流子浓度为:

$$n = \frac{k_B T}{\rho e^2 d^2 \nu} \exp(Q/k_B T) \quad . \quad (4)$$

为确定  $d$  值大小, 先求出后退火处理对晶格常

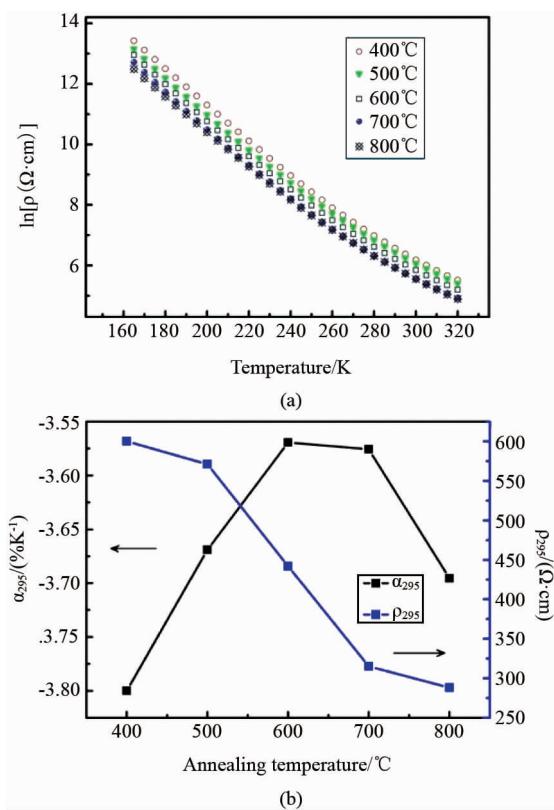


图2 MCNO 热敏红外热探测器:(a)  $\ln(\rho)$  vs Temperature,(b)  $\alpha_{295}$ 与  $\rho_{295}$ 随退火温度的变化关系

Fig. 2 (a) The plot of  $\ln(\rho)$  vs temperature, and (b) the plots of  $\alpha_{295}$  and  $\rho_{295}$  vs annealing temperature for MCNO detectors

数的影响。图4是未退火和800℃后退火处理试样的XRD衍射谱图。以(400)衍射峰计算,可得未退火试样的晶格常数为8.349 2 Å,800℃后退火试样的晶格常数为8.270 0 Å,减小了0.95%。通过对图5的Mn 2p<sub>3/2</sub>的分峰拟合,计算各试样的Mn<sup>2+</sup>、Mn<sup>3+</sup>、Mn<sup>4+</sup>的2p<sub>3/2</sub>轨道峰的平均值,分别为640.3 eV、641.4 eV、643.6 eV。计算面积比S<sub>Mn2+</sub>:S<sub>Mn3+</sub>:S<sub>Mn4+</sub>(未退火、800℃退火),可得比值分别为(0.23:1.44:0.28),(0.49:0.92:0.54)。未退火试样内Mn<sup>3+</sup>、Mn<sup>4+</sup>离子数分别1.44和0.28,800℃后退火处理试样内Mn<sup>3+</sup>、Mn<sup>4+</sup>离子数分别为0.92和0.54,比未退火Mn离子数减小了15%。取Mn离子均匀分布于氧八面体,计算可得,由于Mn离子浓度减小造成正八面体内最近邻Mn离子之间的距离变为1.055 67d<sub>1</sub>,加上退火所造成的晶格常数减小0.009 5d<sub>1</sub>,最终800℃后退火的距离d<sub>2</sub>变为1.046 2d<sub>1</sub>。

下面求晶格振动频率ν。

Ni与Co离子的相对原子量近似相等(59),可以将这两种离子和氧离子约化为一个格点;Mn离子

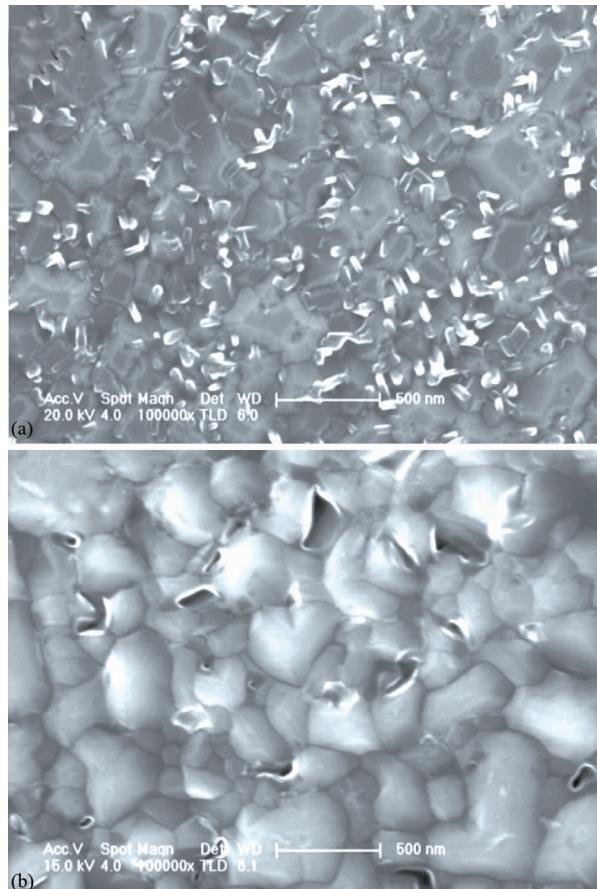


图3 MCNO 薄膜 SEM 图像 (a) 600℃退火,(b) 700℃退火

Fig. 3 Surface morphology SEM images of the MCNO films (a) 600 °C annealed sample, (b) 700 °C annealed sample

相对原子量为55,作为另一个格点。正八面体内可以看作三维双原子模型,其晶格振动谱长光学波为最大值为 $\omega_+ = (3N-3)(2\beta/(mM)/(m+M)))^{1/2}$ ,长声学波为 $\omega_- = 3d(2\beta/(m+M))^{1/2}$ (N为原胞内离子数2,m为Ni、Co离子与O离子的约化格点质量,M为Mn离子质量)。晶格振动频率可以写为 $\nu = \omega/2\pi = (\omega_+ + \omega_-)/2\pi$ 。退火前后的β可以看作不变,则未退火试样的频率为

$$\nu_1 = 3 \times (64.52^{-1} + (1.72 \times 55)^{-1})^{1/2} (2\beta)^{1/2} + 3 \times (64.52 + 1.72 \times 55)^{-1/2} (2\beta)^{1/2} d_1,$$

800℃后退火试样的频率为

$$\nu_2 = 3 \times (79.86^{-1} + (1.46 \times 55)^{-1})^{1/2} (2\beta)^{1/2} + 3 \times (79.86 + 1.46 \times 55)^{-1/2} (2\beta)^{1/2} d_2.$$

对于激活能Q,只需要通过计算 $d(\ln(\rho/T))/d(1/T)$ 得出特征温度T<sub>0</sub>,由 $Q = k_B T_0$ 得出即可<sup>[14]</sup>。计算可得未退火和800℃后退火试样的特征温度T<sub>01</sub>、T<sub>02</sub>分别为 $4.034 \times 10^3$  K和 $3.712 \times 10^3$  K。

对于电阻率ρ,由图2(b)可知,室温T=295 K

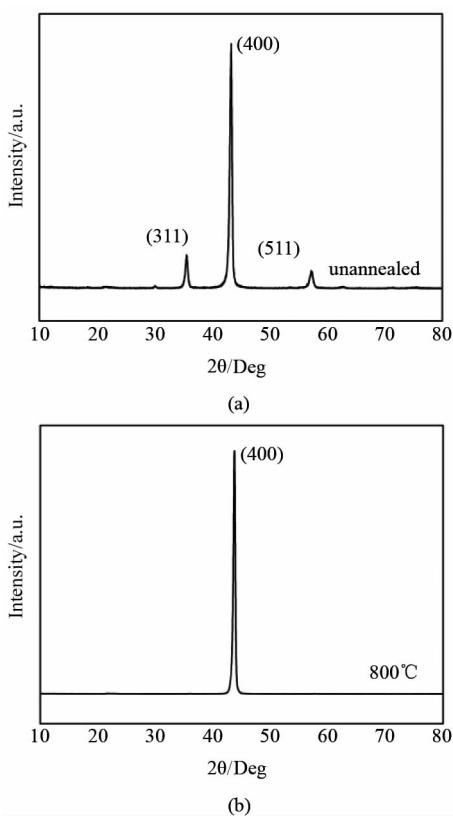


图4 MCNO 薄膜的 XRD 衍射谱图 (a) 未退火试样,(b) 800℃ 退火试样

Fig. 4 XRD patterns of MCNO films for (a) unannealed sample, (b) 800°C annealed sample

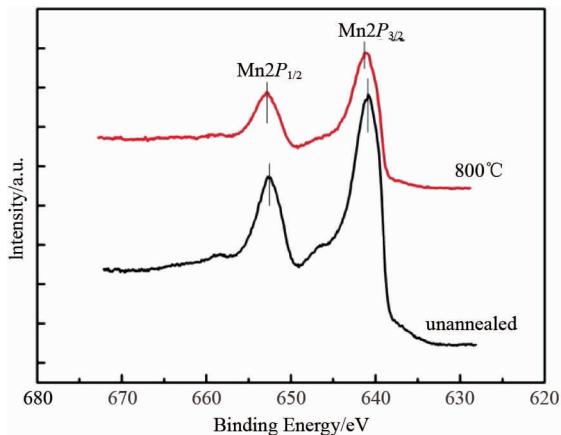


图5 Mn 2p 的 XPS 谱图

Fig. 5 XPS spectra of Mn 2p level signals

下,对应的电阻率  $\rho_1$ 、 $\rho_2$  分别为 874  $\Omega \cdot \text{cm}$ 、288  $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

将上述各参数值带入公式(4),计算可得未退火载流子浓度  $n_1$  与 800℃ 后退火载流子浓度  $n_2$  的比值为

$$n_1/n_2 \approx 1$$

即载流子浓度随退火温度的提高变化很小。由图5可知,Mn 2p<sup>3/2</sup>的XPS 峰值的结合能随着退火温度的提高而增大,说明空穴浓度增加,正电荷的补偿作用使得材料内的电子浓度降低。空穴的增加说明退火使 MCNO 薄膜内部产生了氧空位。

## 2.2 1/f 噪声谱

非制冷热敏红外探测器噪声主要有约翰逊噪声和1/f噪声(额外噪声)两种<sup>[14]</sup>。其表达式为:

$$\bar{v}_N = \sqrt{\Delta V^2} = \sqrt{v_{Nh}^2 + v_{Ni}^2} = \sqrt{4k_B T R + S_v}, \quad (5)$$

其中  $4k_B T R = v_{Nh}^2$  是约翰逊噪声, $S_v = v_{Ni}^2$  是1/f噪声,可以写作<sup>[15]</sup>:

$$S_v = \frac{\gamma}{n} \frac{I_b^2 \cdot R^2}{V_R \cdot f^\beta}, \quad (6)$$

其中, $\gamma/n$  为归一化的噪声因子, $I_b$  为工作电流值, $V_R$  为电阻体积, $R$  为试样阻值。

图6(a)是不同退火温度 MCNO 薄膜的归一化噪声谱密度( $S_v \cdot V_R/V^2$ )随频率的变化,可以看出,归一化噪声谱密度随频率增加而逐渐减小。图6(b)是在相同频率下(1 Hz),归一化噪声谱密度随退火温度的变化情况,可以看出,400℃退火样品有较大的噪声谱密度;500℃退火样品的噪声谱密度最小;700℃退火样品的噪声谱密度最大。

在低频段,由于约翰逊噪声比1/f噪声小,此时以1/f噪声为主。400℃低温退火样品有最大电阻率(图2(b)),试样存在较大电流噪声(1/f噪声)。1/f噪声是一种低频闪烁噪声,是由薄膜材料中的杂质和缺陷引起的。500℃退火后,通过对XRD衍射谱图(图7)分析可得,此时MCNO薄膜材料结晶度为98%,会导致内部缺陷大幅减小,噪声值也大幅减小,所以在相同频率时为最小值。随着退火温度的提高,由高温引起的晶体缺陷会增加。增加的缺陷会形成对载流子的散射,引起噪声值的增加。所以,700℃高温退火虽然电阻较小(图2(b)),但高温产生的缺陷较多(图8(a)),存在最大噪声<sup>[16]</sup>。而800℃高温退火缺陷相对较少(图8(b)),所以噪声值较小。

表1 退火样品的噪声特性参数( $\beta$  和  $\gamma/n$ )

Table 1 Noise property parameters ( $\beta$  和  $\gamma/n$ ) of annealed samples

| 退火温度(℃)                | 400                    | 500                    | 600                    | 700                    | 800                    |
|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| $\beta$                | 1.3                    | 1.35                   | 1.08                   | 1.27                   | 1.34                   |
| $\gamma/n(\text{m}^3)$ | $9.50 \times 10^{-26}$ | $2.08 \times 10^{-27}$ | $2.70 \times 10^{-27}$ | $2.22 \times 10^{-25}$ | $2.81 \times 10^{-26}$ |

利用最小二乘法,对归一化噪声谱密度和  $f^\beta$  进行拟合,可得到  $\beta$  值与  $\gamma/n$  值(表1)。由表1 中数据

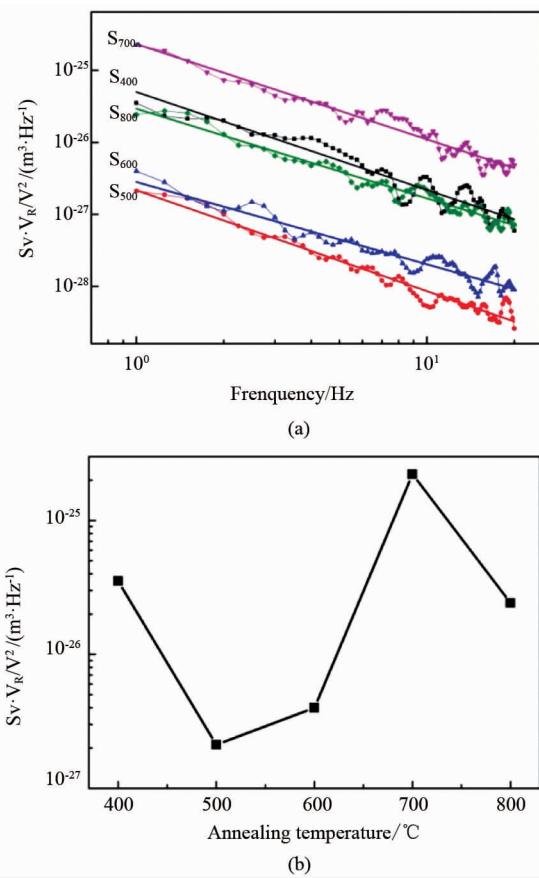


图6 (a) 不同退火温度下薄膜材料的归一化噪声谱密度随频率的变化情况,(b) 在1Hz下的归一化噪声谱密度随退火温度的变化情况

Fig. 6 (a) The plot of normalized noise spectral density vs frequency for annealed samples, (b) The normalized noise spectral density vs annealing temperature at 1 Hz

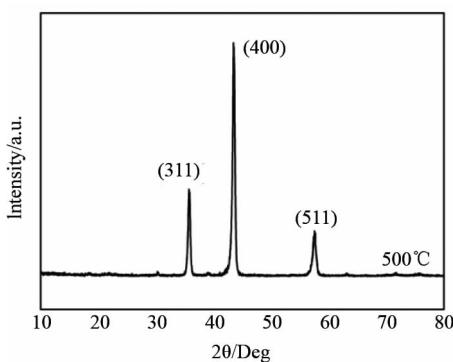


图7 500°C退火 MCNO 薄膜的 XRD 衍射谱图  
Fig. 7 The XRD pattern of 500°C annealed MCNO films

可以看出,除600°C退火试样 $\beta$ 值为1.08外, $\beta$ 值基本在1.3左右; $\gamma/n$ 值最小值为600°C退火样品的 $2.08 \times 10^{-27} \text{ m}^3$ ,其余样品的 $\gamma/n$ 值呈现了和归一化噪声谱密度一样的走势.由前面计算可知,退火后载

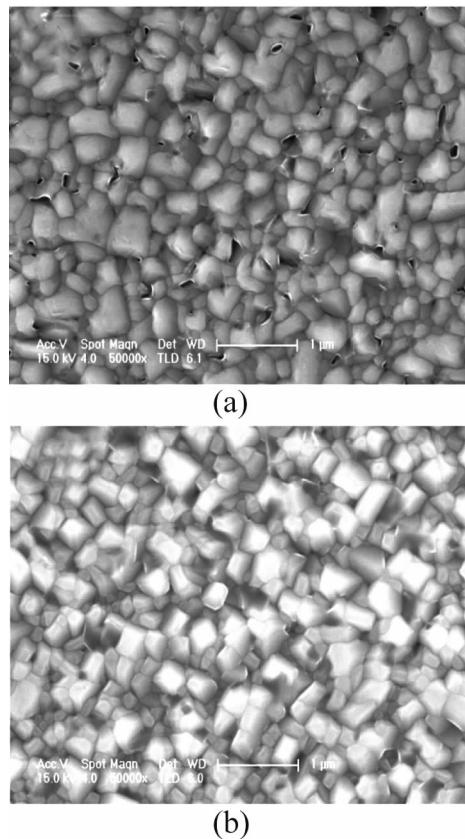


图8 MCNO 薄膜 SEM 图像 (a) 700°C 退火,(b) 800°C 退火

Fig. 8 Surface morphology SEM images of the MCNO films (a) 700°C annealed sample, (b) 800°C annealed sample

流子浓度  $n$  变化较小, 所以  $\gamma/n$  值变化主要是 Hooge 参数  $\gamma$  的影响.

### 2.3 响应率与探测率

红外探测器响应率的表达式为<sup>[17]</sup>:

$$R = \frac{V_s}{P_0} = \frac{\alpha V}{2(G_e^2 + \omega^2 C^2)^{1/2}} = \frac{A}{(1 + \omega^2 \tau^2)^{1/2}}, \quad (7)$$

式中,  $V_s$  是响应电压,  $V$  为偏置电压,  $P_0$  是入射辐射通量,  $G_e$  是有效导热系数,  $C$  是电容,  $\tau = C/G_e$  代表时间常数,  $A$  为拟合系数且有.

图9是时间常数  $\tau$  及导热系数  $G_e$  随后退火处理温度的变化. 可以看出,  $\tau$  值随退火温度的提高先减小再增大, 500°C 退火的  $\tau$  值最小, 为 19 ms;  $G_e$  值则随退火温度的提高而减小, 由 400°C 退火后的  $3.0 \times 10^{-4} \text{ W/K}$  减小到 800°C 退火后的  $2.37 \times 10^{-4} \text{ W/K}$ . 主要是由于随着后退火温度的提高, MCNO 薄膜内的缺陷逐渐增加, 不断增加的缺陷减弱了薄膜材料导热性能. 而单个探测元的热容则变化不大, 导致  $\tau$  值与  $G_e$  值近似成反比变化.

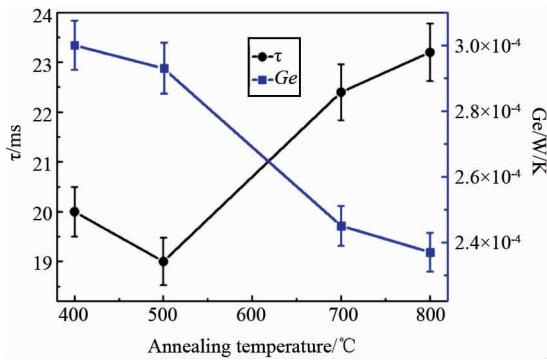


图 9 时间常数  $\tau$  及  $G_e$  值随后退火处理温度的变化关系  
Fig. 9 The plot of time constant ( $\tau$ ) and thermal conductivity ( $G_e$ ) vs annealing temperature

图 10(a) 为  $\pm 15$  V 偏置电压下, 不同退火温度试样的响应率随频率的变化。可以看出, 在低频区( $f \leq 18$  Hz), 响应率从大到小依次为  $400^\circ\text{C}$ 、 $800^\circ\text{C}$ 、 $500^\circ\text{C}$ 、 $700^\circ\text{C}$  退火试样; 在高频( $f \geq 18$  Hz), 响应率从大到小依次为  $400^\circ\text{C}$ 、 $500^\circ\text{C}$ 、 $800^\circ\text{C}$ 、 $700^\circ\text{C}$  退火试样。主要由于在低频区, 器件探测元有足够多时间吸收红外辐射和散热, 最后达到热平衡, 不同器件响应率差异主要依赖于器件的变温电阻特性。而由图 2(b) 可知, 负电阻温度系数绝对值  $|\alpha_{295}|$  由大到小依次为  $400^\circ\text{C}$ 、 $800^\circ\text{C}$ 、 $500^\circ\text{C}$ 、 $700^\circ\text{C}$  退火试样, 这与  $R_V$  值变化完全一样。在高频区, 由公式(7)可以看出, 时间常数  $\tau$  对器件响应率的影响增强, 响应率变化更依赖于时间常数  $\tau$  和变温电阻特性的共同作用, 这一转变频率在  $18$  Hz 附近。图 6(b) 为  $\pm 25$  V 偏置电压下响应率  $R_V$  随频率的变化。由于热敏器件的自热效应,  $25$  V 外加电压产生更多的热量,  $R_V$  变化对变温电阻特性的依赖性增强, 转变频率相应提高。由实验可得, 这一转变频率在  $74$  Hz 附近。

探测率表达式为<sup>[18]</sup>:

$$D^* = \frac{R_V \sqrt{S \cdot \Delta f}}{N_V} = \frac{|\alpha| \cdot V \cdot \sqrt{S \cdot \Delta f}}{2G N_V \sqrt{1 + 4\pi^2 f^2 \tau^2}}, \quad (8)$$

其中  $S$  为探测元面积,  $\Delta f$  为前置放大器带宽, 由公式(8)计算所得的器件探测率在表 2 中列出。

表 2 后退火处理的 MCNO 薄膜器件的归一化探测率  $D^*$   
Table 2 The normalized detectivity ( $D^*$ ) of annealed MCNO film detector

| 退火温度(°C)   | 400                | 500                | 700                | 800                |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| $D^* @ 30\text{Hz} (\text{cm} \cdot \text{Hz}^{0.5} / \text{W})$ | $2.13 \times 10^7$ | $6.52 \times 10^7$ | $1.37 \times 10^7$ | $2.91 \times 10^7$ |

由表 2 可以看出,  $500^\circ\text{C}$  退火处理的探测率最高, 而  $700^\circ\text{C}$  退火处理的探测率最低, 这可能由于退

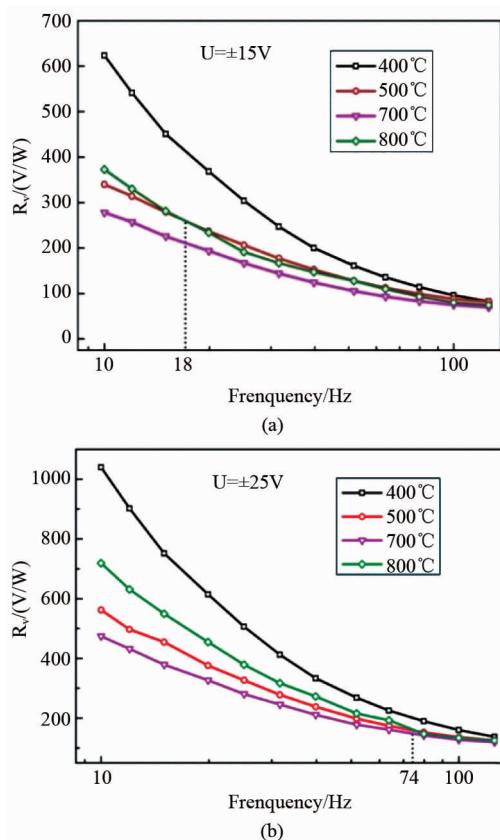


图 10 (a)  $15$  V 偏压下响应率  $R_V$  随频率的变化,  
(b)  $25$  V 偏压下响应率差值  $R_V$  随频率的变化  
Fig. 10 The plot of responsivity vs frequency at  $15\text{V}$  (a), and at  $25\text{V}$  (b)

火温度的时间过长, 造成高温下的缺陷过多, 最终导致器件噪声较大、响应率较低。

### 3 结论

采用磁控溅射法制备了  $\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.77}\text{Ni}_{0.28}\text{O}_4$  薄膜材料, 并把试样进行后退火处理, 研究了退火对 MCNO 薄膜器件性能影响。结果表明, 退火对载流子浓度影响较小, 而电学性能测试结果表明, 高温退火可以大幅降低电阻率, 因此, 退火处理对 MCNO 薄膜电学性能的影响主要是改变电子迁移率。不同后退火温度对 MCNO 材料噪声的影响不同,  $500^\circ\text{C}$  退火薄膜样品的噪声谱密度最小,  $700^\circ\text{C}$  退火样品的噪声谱密度最大。通过对不同退火温度下的材料性能及其相应探测器件的测试, 可以看出  $500^\circ\text{C}$  退火 1 小时的噪声最小, 探测率较大, 适合作为探测器制作。MCNO 薄膜材料结构与缺陷对材料电学性能有重要影响, 通过合适的后退火处理机制, 可以制备性能优良的 MCNO 薄膜材料, 进而可以制作高探测

率、低噪声的热敏红外探测器。

## References

- [1] ZHANG Lei-Bo, HOU Yun, ZHOU Wei, et al. Investigation on optical properties of NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> films by spectroscopic ellipsometry[J]. *Solid State Commun.*, 2013, **159**: 32–35.
- [2] DOBRZANSKI L, NOSSARZEWSKA-ORLOWSKA E, NOWAK Z, et al. Micro machined silicon bolometers as detectors of soft X-ray, ultraviolet, visible and infrared radiations[J]. *Sensors and Actuators A*, 1997, **60**: 154–159.
- [3] Chen C, Yi X, Zhao X, et al. Characterizations of VO<sub>2</sub>-based uncooled microbolometer linear array [J]. *Sensors and Actuators A*, 2001, **90**: 212–214.
- [4] BALIGA S, ROST M, DOCTOR A. Sputtered film thermistor IR detectors[C], Proc. SPIE 2225, *Infrared Detectors and Focal Plane Arrays III*, 1994: 72–78.
- [5] ALMASRI M, BUTLER D P, CELIK-BUTLER Z. Self-supporting uncooled micro bolometers with low thermal mass [J]. *Journal of Micro electromechanical Systems*, 2001, **10**: 469–476.
- [6] GAO Yan-Qing, HUANG Zhi-Ming, HOU Yun, et al. Structural and electrical properties of Mn<sub>1.56</sub>Co<sub>0.96</sub>Ni<sub>0.48</sub>O<sub>4</sub> NTC thermistor films[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2014, **185**: 74–78.
- [7] LEI G H, CHEN H W, ZHENG S X, et al. Effects of RF magnetron sputtering power density on NTC characteristics of Mn-Co-Ni thin films[J]. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2013, **24**: 1203–1207.
- [8] PARK K, AM J. Fabrication and electrical properties of Mn-Ni-Co-Cu-Si oxides negative temperature coefficient thermistors[J]. *Ceram. Soc.*, 2005, **88**: 862–866.
- [9] TANG Ding-Yuan. *Introduction to optoelectronic devices* [M]. Shanghai, Shanghai science and Technology Literature Publishing House, (汤定元, 光电器件概论, 上海, 上海科学技术文献出版社), 1989: 388–390.
- [10] ZHOU Wei, HOU Yun, GAO Yan Qing, et al. Experimental study on the responsivity enhancement of Mn<sub>1.56</sub>Co<sub>0.96</sub>Ni<sub>0.48</sub>O<sub>4</sub> detector under moderate bias field [C]. *Proc. of SPIE Advances in Infrared Imaging and Applications*, 2011, **8193**: 81934G.
- [11] SCHMIDT R, BASU A, BRINKMAN A W. Small polaron hopping in spinel manganates[J]. *Phys Rev B*, 2005, **72**: 115101.
- [12] HE L, ZHANG G, LING Z Y, Improvement of structural and electrical properties of Mn-based thin film thermistors by a bilayer structure[J]. *Mater. Lett.*, 2014, **128**: 144–147.
- [13] DANNENBERG Rand, BALIGA S, GAMBINO R J, et al. Resistivity, thermopower and the correlation to infrared active vibrations of Mn<sub>1.56</sub>Co<sub>0.96</sub>Ni<sub>0.48</sub>O<sub>4</sub> spinel films sputtered in an oxygen partial pressure series [J]. *Appl. Phys.*, 1999, **86**(1): 514–523.
- [14] Zhou Wei, Xu X F, Ouyang Cheng, et al. Annealing effect on the structural, electrical and 1/f noise properties of Mn-Co-Ni-O thin films[J]. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2014, **25**: 1959–1964.
- [15] HOOGE F N. 1/F noise is no surface effect[J]. *Phys Lett A*, 1969, **29**: 139–&.
- [16] ZHANG Fei, ZHOU Wei, OUYANG Cheng, et al. Annealing effect on the structural and electrical performance of Mn-Co-Ni-O films[J]. *AIP Advance*, 2015, **5**: 117137.
- [17] LIASKAS Alvydas, KHARTSEV S I, GRISHINA Alex. Tailoring the colossal magneto resistivity: La<sub>0.7</sub>(Pb<sub>0.63</sub>Sr<sub>0.37</sub>)<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> thin-film uncooled bolometer [J]. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 2000, **77**(5): 756–758.
- [18] ZHOU Wei, OUYANG Cheng, WU Jing, et al. Investigation on preparation method and performance of Mn<sub>1.56</sub>Co<sub>0.96-x</sub>Ni<sub>0.48</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>4</sub> thin film IR detector[J]. *Infrared and Laser Engineering*, (周炜, 欧阳程, 吴敬等. 锰钴镍铜氧薄膜红外探测器制备与性能研究[J]. 红外与激光工程), 2014, **43**(4): 1073–1079.

(上接 274 页)

- [3] Gopal V, Qiu W Hu W. Modelling of illuminated current-voltage characteristics to evaluate leakage currents in long wavelength infrared mercury cadmium telluride photovoltaic detectors [J], *Journal of Applied Physics*, 2014, **116**: 184503.
- [4] Anne M Itsuno, Jamie D Phillips, et al. Unipolar Barrier-Integrated HgCdTe Infrared Detectors [J], *IEEE*, 2012, 978-1-4673-1164-9:257.
- [5] Itsuno A M , Phillips J D , et al Design and Modeling of HgCdTe nBn Detectors[J], *Journal of Electronic Materials*, 2011, **40**(8) .
- [6] Itsuno A M Phillips, J D , et al. Design of an Auger-Suppressed Unipolar HgCdTe NBn photodetector[J], *Journal of Electronic Materials*, 2012, Vol. 41(0), No. 10 .
- [7] Maimon S , Wicks G W , [J] *Appl. Phys. Lett.* 2006, **89**: 151109 – 1.
- [8] Pedrazzani J R , Maimon S , Wicks G W , [J] *Electron. Lett.* 2008, **44**:1487.
- [9] Qiu W C, Hu W D, Lin T, et al, Temperature-sensitive junction transformations for mid-wavelength HgCdTe photovoltaic infrared detector arrays by laser beam induced current microscope [J], *Applied Physics Letters*, 2014, **105**: 191106.
- [10] Liang J, Hu W, Ye Z, et al, Improved performance of HgCdTe infrared detector focal plane arrays by modulating light field based on photonic crystal structure[J], *Journal of Applied Physics*, 2014, **115**:184504.
- [11] Qiu W C, Jiang T, Cheng X A, A bandgap-engineered HgCdTe PBπn long-wavelength infrared detector[J], *Journal of Applied Physics*, 2015, **118**:124504.