

## 锰钴镍氧薄膜热敏型多元红外探测器研制

张雷博, 侯云, 周炜, 黄志明, 褚君浩

(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:**通过光刻和湿化学腐蚀工艺,成功制作出规格为 $2 \times 8$ 的多元锰钴镍氧薄膜红外探测器件.测试表明,室温下锰钴镍氧薄膜材料负电阻温度系数达 $-3.8\% \text{K}^{-1}$ .10 Hz调制频率和 $\pm 15 \text{V}$ 电压偏置条件下,线列器件典型探测元黑体响应率为 $107 \text{V/W}$ ,探测率为 $2 \times 10^7 \text{cmHz}^{1/2}/\text{W}$ ,8元器件响应不均匀度为 $5.9\%$ .实验结果表明锰钴镍氧薄膜焦平面器件制备的可行性,有可能作为新型室温全波段探测器件得到应用.

**关键词:**锰钴镍氧薄膜;热敏材料;线列焦平面

中图分类号:TN21 文献标识码:A

## Development of bolometer detector array made of Mn-Co-Ni-O thin films

ZHANG Lei-Bo, HOU Yun, ZHOU Wei, HUANG Zhi-Ming, CHU Jun-Hao

(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,  
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

**Abstract:** The  $2 \times 8$  element MnCoNiO detector array was successfully fabricated with photolithography and wet-chemical etching process. It was shown that the negative temperature coefficient of resistance of the film reaches  $-3.8\% \text{K}^{-1}$  at room temperature. The typical element of the fabricated detector array exhibits responsivity of about  $107 \text{V/W}$  and detectivity of about  $2 \times 10^7 \text{cmHz}^{1/2}/\text{W}$  respectively at bias voltage of  $\pm 15 \text{V}$  and chopping frequency of  $10 \text{Hz}$ . The response uniformity of the linear array bolometers is about  $5.9\%$ . Our results proved the feasibility of MnCoNiO films for linear array bolometer applications, which can possibly be used as new-type uncooled bolometer detectors.

**Key words:** MnCoNiO thin film, bolometer material, linear focal plane array

**PACS:** 07.07. Df, 07.07. Mp, 07.57. Kp, 85.30. De

### 引言

热敏型非制冷红外探测器自诞生以来,因其室温探测、成本低廉、宽波段响应等优点引起了人们极大的兴趣,在军事夜视、安保系统、生物医学成像、火灾探测、环境监测、车辆防碰等军事和民用领域得到广泛应用<sup>[1]</sup>.目前主要的热敏型红外探测材料有 $\text{VO}_x$ 、非晶硅<sup>[2]</sup>、多晶 $\text{Si-Ge}$ <sup>[3-4]</sup>、半导体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO)<sup>[5]</sup>及尖晶石氧化物等<sup>[6-7]</sup>.其中以锰钴镍氧(MCNO)为代表的尖晶石氧化物由于具有性能稳定、灵敏度高、长波响应等优点,在军事和民用领域应用广泛.

传统的MCNO探测器件主要由高温烧结的体材料压制而成.由于制备工艺的限制,器件在成品率、重复性和长期稳定性等方面存在问题,这主要是由于晶粒间不完全接触和存在空洞等缺陷造成<sup>[8]</sup>.而MCNO多晶薄膜材料因其均匀、致密,这些问题可以得到明显改善<sup>[8-9]</sup>.同时,烧结方法制备的体材料无法同现代半导体器件制备工艺和微加工工艺兼容.基于这些问题,本文在化学溶液沉积(CSD)方法生长的MCNO多晶薄膜基础上,采用光刻和湿法腐蚀工艺制备了 $2 \times 8$ 元线列探测器,并对其性能进行了表征.结果表明,在没有覆盖红外吸收材料及采用

收稿日期:2013-03-13,修回日期:2014-05-22

Received date: 2013-03-13, revised date: 2014-05-22

基金项目:国家自然科学基金(61275111,11204336);上海市自然科学基金(11ZR1442400,12ZR1452200)

Foundation items: Supported by National Natural Science Foundation of China (61275111, 11204336); Natural Science Foundation of Shanghai (11ZR1442400, 12ZR1452200)

作者简介(Biography):张雷博(1984-),男,河南驻马店人,博士研究生,主要从事锰钴镍氧系薄膜材料研究及多元器件制备.

E-mail: zhanglb@mail.sitp.ac.cn

绝热结构的条件下,多元器件各项特性参数指标均达到一定值,证实了 MCNO 薄膜多元焦平面器件制备的可行性.

## 1 器件理论

直流偏置下,热敏型红外探测器的热平衡方程为<sup>[10]</sup>为:

$$C \frac{d(\Delta T)}{dt} + G_e(\Delta T) = \eta P_0 \exp(j\omega t) \quad (1)$$

其中  $C$  为热容,  $G_e$  为有效热导,  $\eta$  为入射辐射吸收系数,  $\Delta T$  为探测元温度改变量,  $P_0$  为调制入射辐射光功率幅度,  $\omega$  为调制光角频率. 稳态下,该微分方程解为:

$$\Delta T = \frac{\eta P_0}{G_e \sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} \quad (2)$$

探测器黑体响应率

$$R_v = \frac{V_s}{P_0} = \frac{|\alpha| V \Delta T}{4 P_0} = \frac{|\alpha| \eta V}{4 G_e \sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} \quad (3)$$

式(3)是在负载电阻与探测元电阻具有相同的阻值的条件下导出的,其中  $\alpha$  为电阻温度系数,  $\tau = C/G_e$  为时间常数,  $V$  为偏置电压.

在器件性能测试中,响应率  $R_v$  的测试方法为:

$$R_v = \frac{V_s}{\Phi_s} \quad (4)$$

$V_s$  为探测器输出的基频电压均方根值,  $\Phi_s$  为入射辐射功率的基频功率均方根值.

通过测试器件单位频带内的均方根噪声,结合器件响应率可以计算得到器件探测率:

$$D^* = \frac{R_v}{\sqrt{V_n}} \sqrt{\Delta A \Delta f} \quad (5)$$

$\sqrt{V_n}$  为噪声均方根值,  $\Delta f$  为电子系统带宽,  $\Delta A$  为探测器光敏面面积.

## 2 实验过程和结果

采用  $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$  薄膜材料,由 CSD 方法生长.通过光刻和湿化学腐蚀工艺将该薄膜材料制备成如图 1(a) 所示  $2 \times 8$  的线列结构,上排为探测元,下排为补偿元,呈品字形排列;器件剖面结构如图 1(b) 所示,光敏元尺寸为  $160 \mu m \times 300 \mu m$ ,器件间隔为  $80 \mu m$ .溅射生长  $30 \text{ nm}$  的 Cr 和  $150 \text{ nm}$  的 Au 作为接触电极.器件制备完成后通过粘合剂粘贴到导热基底上,并通过金线将接触电极连接到封装管脚上用于器件测试.器件主要参数如表 1 所示.

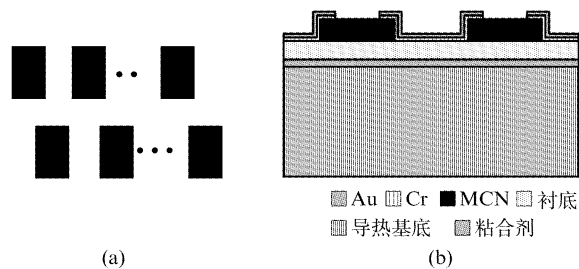


图 1 (a) 多元器件俯视图, (b) 多元器件剖面结构图  
Fig. 1 (a) Bird view, and (b) cross section of the linear array detectors

表 1 MCNO 线列器件参数表

Table 1 Parameters of MCNO linear array detectors

结构参数	数值
阵列规模	$2 \times 8$
光敏区大小	$160 \times 300 \mu m$
光敏元间距	$80 \mu m$
光敏元厚度	$8.4 \mu m$
典型器件元电阻	$122 \text{ K}\Omega (300 \text{ K})$
器件元上电极尺寸	$50 \mu m \times 300 \mu m$

图 2 为典型探测元变温电学特性测试结果.可以看到,探测元电阻随温度升高呈现指数下降趋势,同时由公式  $\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT}$  对  $R-T$  曲线进行微分得出  $\alpha$  随温度的变化曲线  $\alpha-T$ . 可以看到室温  $296 \text{ K}$  附近,薄膜材料负温度系数达到  $-3.8\% \text{ K}^{-1}$ ,高于多数热敏型红外探测材料. MCNO 及类似尖晶石氧化物材料电阻率  $\rho$  通常可以用 Nerst-Einstein 方程描述<sup>[11]</sup>:

$$\rho = K_B T / [Nc(1-c)N_{\text{oct}}e^2 d^2 \nu_0] \exp(T_0/T) \quad (6)$$

式(6)中因子  $K_B/[Nc(1-c)N_{\text{oct}}e^2 d^2 \nu_0]$  与材料特性有关,可以看做常数,  $T_0$  为材料特征温度. 图 2 插图为  $\ln(R/T)$  与  $1/T$  关系曲线,通过对其进行线性拟

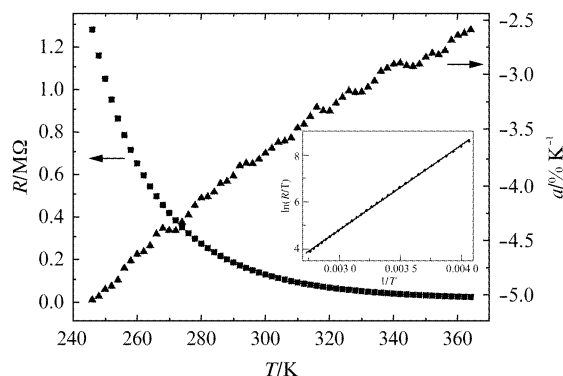


图 2 MCNO 薄膜电阻温度曲线和负电阻温度系数温度曲线,插图为  $\ln(R/T)$  与  $1/T$  关系曲线  
Fig. 2 Resistance and temperature coefficient of resistance versus temperature of MCNO film. The inset displays the  $\ln(R/T)$  versus  $1/T$  curve

合, 可以获得 MCNO 薄膜特征温度  $T_0 = 3\ 593\ \text{K}$ , 激活能  $E = T_0 K_B = 0.31\ \text{eV}$ .

图 3 为室温下, 器件单个探测元的伏安特性测试结果. 小电流时, 随偏置电流增大, 电压线性增加; 偏置电流继续增加时, 由于探测元耗散功率增加引起加热效应, 导致探测元温度上升, 阻值下降, 伏安特性进入非线性区. 当动态电阻  $R_e = dV/dI = 0$  时, 探测元上电压达到峰值  $V_p$ . 若电流继续增加, 则热敏探测元进入负阻区, 随电流增加, 电压下降.

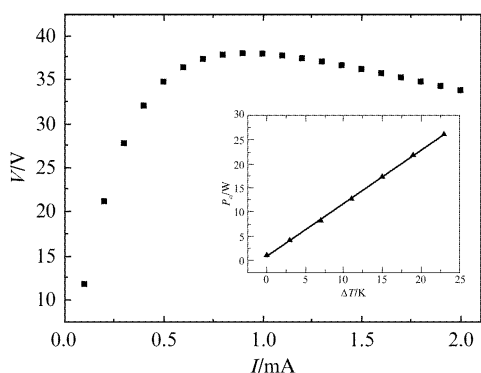


图 3 室温下 MCNO 薄膜  $V-I$  特性曲线和  $P_{in} - \Delta T$  关系曲线

Fig. 3 Voltage-current characteristic of MCNO film at room temperature. The inset displays  $P_{in} - \Delta T$  characteristics derived from  $V-I$  measurements

热敏探测器伏安特性同器件热导  $G$  密切相关. 对热敏型红外探测器而言,  $G$  是一个很重要的参数, 它与器件响应率呈反比关系. 采用电功率加热的方法<sup>[12]</sup>, 可以由  $V-I$  特性曲线估算热导  $G_{th}$ . 电功率对探测元加热, 稳定状态下有:

$$P_{in} = VI = G_{th}(T_b - T_s) \quad (7)$$

其中  $P_{in}$  为直流偏置下热敏电阻的耗散功率,  $P_{in} = VI$ .  $T_b$  为偏置稳态下的探测元温度,  $T_s$  为环境温度.  $G_{th}$  为热敏器件热导, 由膜和衬底的界面热传导及膜和金属电极间的热传导<sup>[13]</sup>两部分构成. 通过  $V-I$  曲线可以获得耗散功率为  $P_{in}$  时热敏电阻阻值  $R(T_b)$ , 然后通过图 2 所示  $R-T$  关系曲线获得阻值为  $R(T_b)$  时热敏电阻温度  $T_b$ . 将  $P_{in} - \Delta T (\Delta T = T_b - T_s)$  的关系曲线绘于图 3 插图, 通过线性拟合, 可以获得热导  $G_{th} = 1.0 \times 10^{-3}\ \text{W/K}$ . 该热导值同其它没有采用热绝缘结构的热敏器件相比, 具有相同量级<sup>[14-16]</sup>. 由于在红外响应中, 起关键作用的是有效热导  $G_e$ , 因此还需要对热导  $G_{th}$  做进一步的校正, 采用文献<sup>[17]</sup>提供的校正方法, 计算获得有效热导  $G_e = 1.06 \times 10^{-3}\ \text{W/K}$ .

为测试器件性能参数, 搭建如图 4 所示的红外探测器特性参数测试系统. 探测器直接与低噪声前置放大器连接, 输出信号和噪声经 Model 5210 锁相放大器的均方根数字电表读出. 测试光源由精密温度控制电路所控制的标准风冷黑体提供, 输出红外辐射经调制盘调制后入射到探测器上. 黑体温度为  $800\ \text{K}$ , 环境温度为  $292\ \text{K}$ , 黑体出射孔直径为  $6\ \text{mm}$ , 出射孔与探测器间距离为  $10\ \text{cm}$ . 调制盘频率可连续调节, 锁相放大器参考频率由调制盘频率提供.

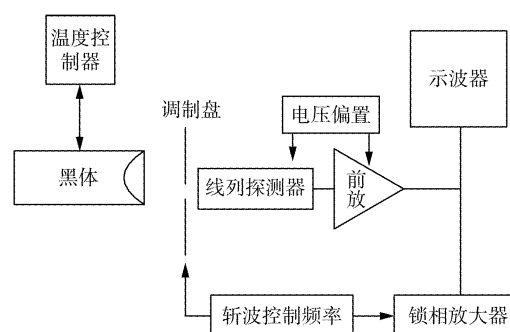


图 4 红外探测器参数测试系统示意图

Fig. 4 Scheme of test system for infrared detector

由探测元伏安特性曲线可以看到, 室温下, 探测元所能施加的最大电压偏置  $V_p$  约  $40\ \text{V}$ , 由式(3)可知, 响应率同偏置电压成正比, 要提高探测率应尽可能增大偏置电压. 但偏置电压提高时, 热敏器件耗散功率升高, 会引起温度升高和负温度系数下降, 导致响应率的降低, 同时容易使热敏器件进入负阻区. 为了保证器件的稳定工作, 偏置电压选取室温峰值电压  $V_p$  的  $0.4$  倍. 现采用  $\pm 12\ \text{V}$  和  $\pm 15\ \text{V}$  电压偏置对其频率响应特性进行测量, 探测器典型像元的黑体响应率  $R_{bb}$  随调制频率的变化曲线如图 5 所示, 可以看到, 响应率随调制频率变化关系符合器件响应率理论式(3).

采用式(3)对探测器频率响应曲线进行拟合, 可获得器件时间常数  $\tau$  及参数  $G_e/\eta$ . 拟合结果获得多元器件典型探测元时间常数  $\tau$  为  $12\ \text{ms}$ , 图 5 插图为示波器上所显示探测器对  $10\ \text{Hz}$  调制辐射信号的响应曲线, 可以看到探测器对调制辐射响应符合指数变化规律, 信号电压上升到最大值的  $63\%$  所用时间约为  $13\ \text{ms}$ , 根据 GB/T 13584—2011 红外探测器参数测试方法, 该时间即为器件时间常数, 与拟合结果符合很好. 由已获得的有效热导值  $G_e = 1.06 \times 10^{-3}\ \text{W/K}$  结合拟合结果可以算出黑体辐射吸收系

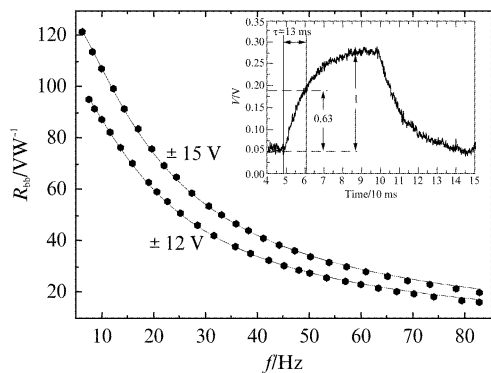


图5 不同电压偏置下 MCNO 探测器黑体响应率  $R_{bb}$  与调制频率  $f$  的关系, 插图为  $\pm 15$  V 电压偏置下探测器对 10 Hz 调制辐射信号的响应曲线

Fig. 5 Responsivity versus chopper frequency for MCNO detector at different bias voltages. The inset displays the response curve of MCNO detector to chopped radiation at 10 Hz with bias voltage of  $\pm 15$  V

数  $\eta = 51\%$ , 可见在没有涂红外辐射吸收材料的情况下, MCNO 材料本身对黑体辐射仍具有一定吸收. 固定调制频率 10 Hz, 在  $\pm 15$  V 电压偏置下测得该典型探测元响应率为 107 V/W. 通过多次采样平均测得其单位带宽噪声均方根值约为  $120 \text{ nV/Hz}^{1/2}$ , 根据探测率计算公式(5)得到该典型探测元探测率约  $D^* = 2 \times 10^7 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ . 采用同样的方法进行试验和计算, 可得到其他探测元的特性参数. 图 6 为 10 Hz 调制频率,  $\pm 15$  V 电压偏置下 8 元器件响应率统计图, 可以看到, 8 个探测元存在一定的响应不均匀度, 计算可得线列器件平均黑体响应率为 110 V/W, 响应不均匀度约为 5.9%.

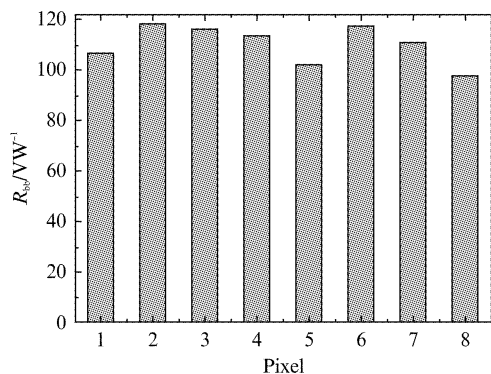


图6 8 元器件响应率统计图

Fig. 6 Responsivity of the eight-element linear detector array

### 3 结论

采用微电子光刻和湿法腐蚀工艺, 成功制备了

MCNO 多晶薄膜  $2 \times 8$  元线列器件. 由于研究的主要目的是证实 MCNO 多晶薄膜制备多元焦平面器件的可行性, 因此并未采用绝热结构, 涂红外吸收层等提高响应率的方法, 同时也并没有对器件结构参数进行优化. 变温电学测试表明, CSD 方法生长的 MCNO 薄膜材料具有优秀的负温度特性, 室温下薄膜探测器件负电阻温度系数达到  $-3.8\% \text{ K}^{-1}$ , 高于多数热敏型红外器件. 从伏安特性曲线测得器件有效热导  $G_e$  为  $10^{-3} \text{ W/K}$  量级, 比氧化钒等成熟的 bolometer 器件要高  $10^3 \sim 10^5$  量级, 但在 10 Hz 调制频率,  $\pm 15$  V 电压偏置下, 其典型探测元响应率仍达到 107 V/W, 探测率为  $2 \times 10^7 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ . 同时, 对多元器件的响应率的统计计算表明, 其响应不均匀度为 5.9%. MCNO 薄膜器件具有巨大的应用潜力, 其性能有望通过优化结构参数, 改善工艺得到大幅提高.

### References

- [1] Choudhary R J, Ogale A S, Shinde S R, *et al.* Evaluation of manganite films on silicon for uncooled bolometric applications [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84** (19): 3846 - 3848.
- [2] Vedel C, Martin J L, Ouvrier-Buffer J L, *et al.* Amorphous silicon based uncooled microbolometer IRFPA [J]. *Proc. SPIE*, 1999, **3698**: 276 - 283.
- [3] Sedky S, Fiorini P, Caymax M, *et al.* IR bolometers made of polycrystalline silicon germanium [J]. *Sens. Actuator A*, 1998, **66** (1-3): 193 - 199.
- [4] Dong L, Yue R F, Liu L T. Characterization of uncooled poly SiGe microbolometer for infrared detection [J]. *Chinese Phys. Lett.*, 2003, **20** (5): 770 - 773.
- [5] Jahanzeb A, Travers C M, Celik-Butler Z, *et al.* A semiconductor YBaCuO microbolometer for room temperature IR imaging [J]. *IEEE Trans. Electron. Devices*, 1997, **44** (10): 1795 - 1801.
- [6] Baliga S, Rost M, Doctor A. Sputtered film thermistor IR detectors [J]. *Proc SPIE*, 1994, **2225**: 72 - 78.
- [7] Umadevi P, Nagendra C L. Preparation and characterization of transition metal oxide micro-thermistors and their application to immersed thermistor bolometer infrared detectors [J]. *Sens. Actuator A*, 2002, **96** (2-3): 114 - 124.
- [8] 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]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92** (20): 202115 - 3.
- [9] Schmidt R, Basu A, Brinkman A W. Production of NTCR thermistor devices based on  $\text{NiMn}_2\text{O}_{4+\delta}$  [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, **24** (6): 1233 - 1236.
- [10] Rogalski A. *Infrared detector* [M]. 2nd ed. America: CRC Press, 2011: 45 - 46.
- [11] Dorris S E, Mason T O. Electrical properties and cation valencies in  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988, **71** (5): 379 - 385.
- [12] Fardmanesh M, Rothwarf A, Scoles K J.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  infrared bolometers: Temperature-dependent responsivity

- and deviations from the  $dR/dT$  curve [J]. *J. appl. Phys.*, 1995, **77**(9): 4568–4575.
- [13] Yaradanakul A, Butler D P, Butler Z C. Uncooled infrared microbolometers on a flexible substrate [J]. *IEEE Trans. Electron. Devices*, 2002, **49**(5): 930–933.
- [14] Nahum M, Verghese S, Richards P L. Thermal boundary resistance for  $\text{YBaCu}_3\text{O}_{7-\delta}$  films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**: 2034–2036.
- [15] Mechin L, Routoure J M, Guillet B, *et al.* Uncooled bolometer response of a low noise  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  thin film [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**: 204103–3.
- [16] Lisauskas 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]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**(5): 756–758.
- [17] LIU Zi-Ji, LV Jian, ZHENG Xing, *et al.* An improved test and analyze method for microbolometer thermal performances [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (刘子骥, 吕坚, 郑兴, 等. 一种优化的微热测辐射计热学参数性能测试分析方法. *红外与毫米波学报*), 2012, **31**(2): 183–187.