光电器件

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2020080305

具有绝热结构的高性能锰钴镍氧热敏探测器的制备及特性研究

刘福浩[1,2*]，杨晓阳[1]，高　燕[2]，杨　荣[2]，许金通[1]，李向阳[1,2]

（中国科学院上海技术物理研究所 1. 传感技术国家重点实验室；2. 红外成像材料与器件重点实验室，上海 200083）

摘　要： 通过湿法腐蚀工艺成功制备了具有绝热结构的锰钴镍氧（MCNO）热敏电阻探测器。测试表明，绝热结构使得热敏探测器的热导大幅降低，在真空环境下仅为没有绝热结构器件的 1/20，典型热导率值为 1.37 mW/K。通过 *V-I* 测试并结合理论曲线拟合发现，MCNO 薄膜材料的热导率随温度增高而减小。绝热结构使得 MCNO 热敏探测器的响应率大幅提高，在 30 Hz 调制频率、36 V 偏置电压下，响应率典型值为 50.5 V/W，是没有绝热结构器件的 10 倍。实验验证了在 MCNO 薄膜材料上制作绝热结构热敏探测器的可能性，为制作新型室温全波段高性能红外探测器奠定了基础。

关键词： 锰钴镍氧薄膜；绝热结构；热导；响应率

中图分类号： TN215　**文章编号：** 1001－5868(2021)05－0615－05

Fabrication and Characterization of Infrared Bolometer Based on Mn-Co-Ni-O Thin Films with Thermal Isolation Structure

LIU Fuhao[1,2], YANG Xiaoyang[1], GAO Yan[2], YANG Rong[2], XU Jintong[1], LI Xiangyang[1,2]

(1. State Key Lab. of Sensing Technology; 2. Key Lab. of Infrared Image Materials and Devices, Shanghai Institute of Technical Physics of the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, CHN)

Abstract: The infrared bolometer based on Mn-Co-Ni-O (MCNO) films with thermal isolation structure is designed and fabricated by wet etching process. Test results indicate that, the thermal conductance of the bolometer with thermal isolation structure is greatly reduced and it is 1.37 mW/K under vacuum, which is only 1/20 of that without thermal isolation structure. The *V-I* measuring experiments and curve fitting prove that the thermal conductance of MCNO increases with the temperature. The bolometer responsivity is significantly enhanced by applying the thermal isolation structure, and the typical value is 50.5 V/W at the modulation frequency of 30 Hz under the bias of 36 V, which is 10 times of that without thermal isolation structure. The feasibility of fabricating bolometer based on MCNO films with thermal isolation structure is demonstrated.

Key words: MCNO film; thermal isolation structure; thermal conductance; responsivity

0　引言

热敏型非致冷红外探测器因为室温工作、宽波段响应、成本低、可靠性高等优点，在空间、安保侦查、夜视成像、安全监测等领域得到广泛应用[1]。其中，过渡金属锰、钴、镍的氧化物形成的合金材料锰钴镍氧（MCNO），具有热敏电阻常数“*B* 值”高、电阻率可调、宽波段响应、制作方法简单、性能稳定、可靠性高等优点，在军民领域均应用广泛[2-3]。

收稿日期：2020－08－03.

基金项目：上海市自然科学基金项目（16ZR1441300）；国家重点研发计划项目（2018YFB0406602）.

* **通信作者：**刘福浩

已有文献报道了多种制备 MCNO 热敏材料的方法，包括体材料烧结法[3]、化学溶液法[2]、磁控溅射法[4]，并且制备出的热敏器件获得了一定的探测性能。然而上述文献中报道的热敏探测器都未采用绝热结构，器件的热导值保持在较高的量级上，使其响应率、探测率受到了一定制约。针对该问题，本文提出了一种基于 MCNO 薄膜材料的绝热结构，并对比研究了不同导热结构器件的热导、响应率等特性。结果表明，采用绝热结构的 MCNO 热敏器件的响应率和探测率均大幅提高。

1 器件理论

在直流偏置下，热敏电阻型红外探测器的稳态方程[5]为

$$C\frac{\mathrm{d}\Delta T}{\mathrm{d}t}+G\Delta T=P(\omega) \tag{1}$$

其中，C 为热敏电阻的热容，G 为等效热导，假定入射的红外辐射用调制盘进行角频率为 ω 的正弦调制，落到元件上的功率为

$$P(\omega)=P_0\mathrm{e}^{\mathrm{j}\omega t} \tag{2}$$

稳态条件下该微分方程的解为

$$\Delta T=\frac{P_0}{(G^2+\omega^2C^2)^{1/2}} \tag{3}$$

令时间常数 $\tau=\frac{C}{G}$，则：

$$\Delta T=\frac{P_0}{G(1+\omega^2\tau^2)^{1/2}} \tag{4}$$

当选取的补偿元电阻与热敏探测器的电阻相同时，设施加在灵敏元上的偏置电压为 V，则灵敏元响应率为

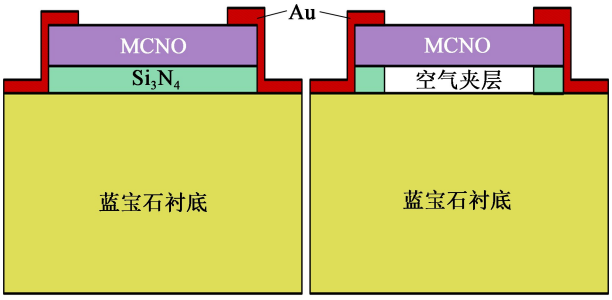
$$R_V=\frac{V_S}{P_0}=\frac{|\alpha|V}{2G(1+\omega^2\tau^2)^{1/2}} \tag{5}$$

其中，α 为热敏电阻的温度系数。从式(5)可以看出，当热敏探测器的工作频率较低时，响应率主要与温度系数 α、外加偏置电压 V 以及热导 G 有关。对于 MCNO 材料，一般选取 Mn∶Co∶Ni∶O 比例为 1.56∶0.96∶0.48∶4，这种元素比例的材料电阻率最低，室温下温度系数 α 约为 −4%[2]。偏置电压可调节的范围比较小，通常工作在 100 V 以下，一般在灵敏元峰值电压的 0.4 倍处[3]。热导与灵敏元的导热结构密切相关。灵敏元绝热结构设计完好，可以使热导减小 2～3 个数量级，响应率提高 2～3 个数量级[1,3]。因此，研究热敏探测器的一个关键技术是减小灵敏元热导，这也是本文研究绝热结构 MCNO 热敏探测器的理论基础。

2 器件制备

本文采用化学溶液法进行材料生长，衬底为透明蓝宝石。在生长材料前，首先依次用丙酮、三氯乙烯对 0.5 mm 厚的蓝宝石进行清洗，然后采用等离子体增强化学气相沉积法(PECVD)在蓝宝石上淀积 2 μm 厚的 Si_3N_4，作为后续制备器件的牺牲层。

通过化学溶液方法淀积的 MCNO 薄膜厚度为 7.5 μm。在 MCNO 薄膜上沉积 300 nm 的 Au 层，然后采用刻蚀工艺制作出单元器件。光敏面长为 1 500 μm，宽为 450 μm。选择其中部分器件，制作绝热结构。采用光刻的方法，将待腐蚀区域暴露出来，其他区域被光刻胶覆盖保护。腐蚀液采用 HF 酸与 NH_4F 化学计量 1∶3 配比的混合溶液。对 MCNO 薄膜与蓝宝石衬底之间的 Si_3N_4 牺牲层进行腐蚀，得到悬空的绝热结构。腐蚀过程中，必须控制腐蚀液对牺牲层的侧向钻蚀作用，避免支撑部位被腐蚀。两种导热结构器件的剖面图如图 1 所示。命名无空气夹层的典型探测元样品为 S1，有空气夹层的典型探测元样品为 S2。



(a) 无绝热结构 (b) 有绝热结构

图 1 MCNO 器件剖面图

3 实验过程和结果

3.1 MCNO 热敏探测器的变温电阻特性

利用 Keithley236 电流电压源表，测试了热敏电阻阻值随温度变化的曲线，如图 2 所示，可以看到，器件阻值随温度升高呈现指数下降趋势。MCNO 等尖晶石结构半导体材料的电阻与温度满足如下关系式[6-7]：

$$R=R_0\exp\left[B\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)\right] \tag{6}$$

其中，R_0 为半导体材料在 T_0 温度下的电阻值，B

是由半导体材料特性决定的一个常数，通常称为 B 值。由以上公式可以看出，对等式两边同时取对数，然后对 $1/T$ 作图，所得直线的斜率就是 B 值。根据上述理论分析进行线性拟合，得到 MCNO 薄膜的 B 值为 3 482 K。在热敏电阻研究领域，电阻温度系数 α 是表征器件非常重要的参量，定义为 $\alpha=\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}T}$，将式(6)代入该表达式可以得出 $\alpha=-\frac{B}{T^2}$。通过计算得到 300 K 附近 MCNO 薄膜材料的电阻温度系数为 −3.87%，高于 VO_x，a-Si 等多数热敏探测材料[1,8]。

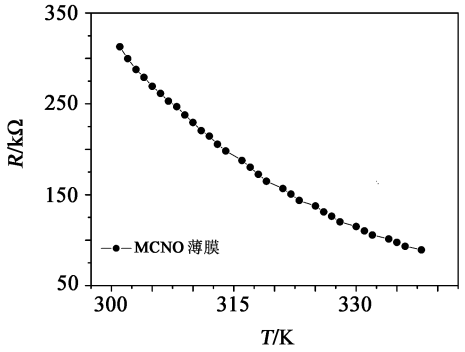
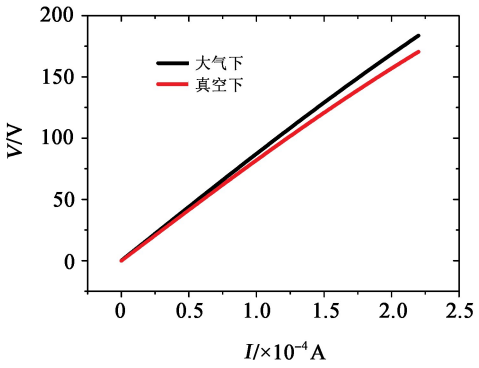


图 2　MCNO 热敏电阻阻值随温度变化曲线

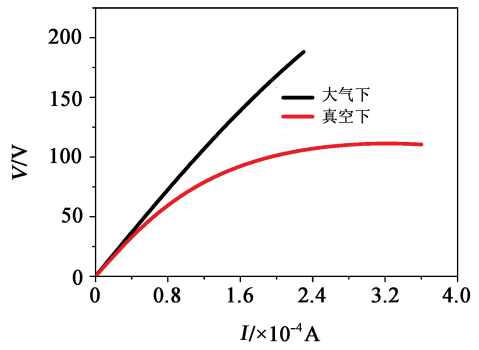
3.2　MCNO 热敏电阻 V-I 曲线

在小电流时，典型热敏电阻的电压与电流呈线性上升趋势；随着电流的增加，器件产生的焦耳热足够大从而使得器件温度升高，电阻减小，导致电压上升速度下降；最终达到一最大电压，即峰值 V_p 后，电压又随电流增加而下降[5,9]。图 3 是室温下(300 K)S1 与 S2 器件分别在大气与低真空(5 Pa)条件下测得的伏安(V-I)特性曲线。可以看出，图 3(a)中 S1 器件在大气与低真空下的伏安曲线近似呈线性趋势，并且大气下的 V-I 曲线的斜率大于真空下。原因是 S1 没有绝热结构，热导 G_{th} 较大，电流产生的焦耳热不会使器件与周围环境产生明显温差，电阻随着电流增大缓慢变化，所以 V-I 曲线近似为直线。在低真空下，器件通过空气对流产生的热传导 G_{air} 被有效抑制，使得总热导减小，导致其 V-I 曲线上升的速率比在大气下要小。

图 3(b)中 S2 在大气下的 V-I 曲线近似为直线，在低真空下呈现典型的热敏电阻曲线形式，两者的形状迥异，原因是具有绝热结构的器件在真空下的热导 G_{th} 比在大气下显著减小，当电流增大时，热敏电阻上积累的热量使得温度明显升高，进而导致阻值减小。S2 器件在真空下的 V-I 曲线的峰值电压在 110 V 左右。



(a)　S1 器件



(b)　S2 器件

图 3　S1 与 S2 器件在大气与真空下的 V-I 曲线

3.3　不同导热结构灵敏元的热导

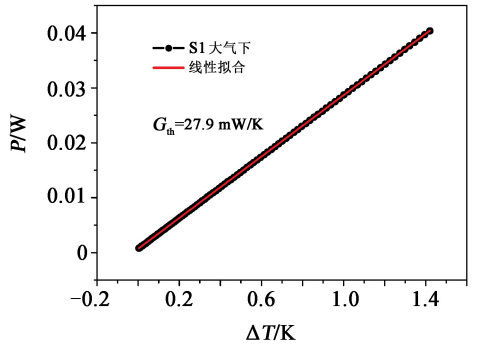
热敏电阻型红外探测器的 V-I 曲线与热导 G_{th} 密切相关。采用电功率加热的方法[10-11]，可以通过 V-I 曲线估算热敏电阻的热导 G_{th}。在稳态条件下，有：

$$G_{th}(T-T_0)=P \tag{7}$$

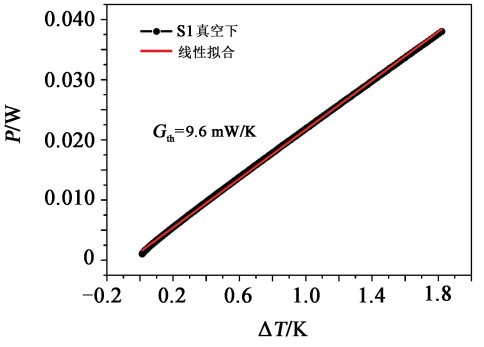
其中，等式右边为直流偏置下热敏电阻上的电功率 P，T 为热敏电阻在稳态偏置下的温度，T_0 为环境温度，在测试过程中可以认为是常量。从 V-I 数据计算得到不同偏置电流下的器件电阻 R_T，根据式(6)推得器件相应的温度 T，根据 $P=VI$(即不同偏置电流时器件的功率)对 $\Delta T=T-T_0$ 绘制二维曲线图，如图 4(a)～(d)所示，对图中曲线进行线性拟合，斜率即是器件的热导[9,12]。获得 S1，S2 器件在大气与低真空下的热导值分别为 27.9，19.6 mW/K 和 13.8，1.37 mW/K。计算热导时选用的 V-I 数据包含了全部测试数据。

在大气环境下，S2 的热导是 S1 的 50%，这主要是由于 S2 器件的 MCNO 薄膜与蓝宝石衬底之间的空气热传导小于 S1 的 Si_3N_4。当 S2 处于真空环境时，热导降低为空气下的 10%，此时，空气热传导

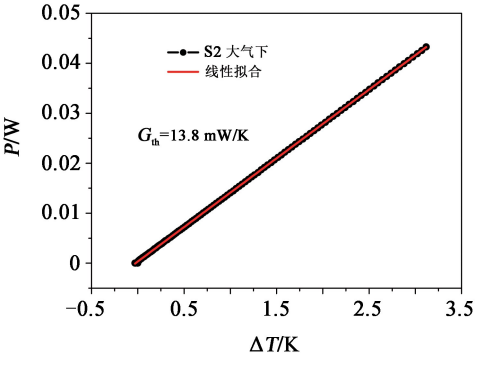
被抑制，器件热导主要为电极下方膜和界面的热传导。文献[10]中 MCNO 热敏探测器未采用绝热结构，尺寸为 160 μm×300 μm，热导值为 1.0 mW/K；S2 尺寸为 1 500 μm×450 μm，真空下热导值为 1.37 mW/K，计算可得 S2 单位面积的热导值是文献[10]中的 1/10。



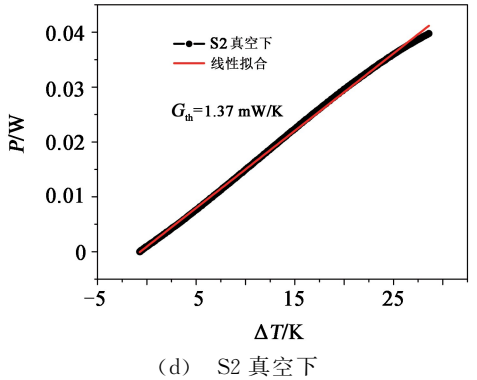
(a) S1 大气下



(b) S1 真空下



(c) S2 大气下



(d) S2 真空下

图 4 室温下 MCNO 热敏探测器拟合热导曲线

3.4 不同偏置电流下的热导

联立材料电阻温度变化关系公式(6)与电功率加热公式(7)，可以得到关于 V-I 的超越方程：

$$P=G_{th}\left(\frac{1}{\frac{1}{B}\ln\left(\frac{R}{R_0}\right)+\frac{1}{T_0}}-T_0\right) \tag{8}$$

将 $R=V/I$ 代入上式，得到

$$P=G_{th}\left(\frac{1}{\frac{1}{B}\ln\left(\frac{V}{IR_0}\right)+\frac{1}{T_0}}-T_0\right) \tag{9}$$

当热敏电阻的 B 值、热导 G_{th} 与 T_0 温度下的电阻 R_0 已知时，求解上述超越方程的数值解，得到在不同偏置电流下器件两端的电压值，进而可以绘制出 V-I 曲线。改变热敏电阻的热导 G_{th}，可以得到一系列不同热导的 V-I 曲线。其中，与实际测试 V-I 曲线重合度最高的一条所对应的热导 G_{th} 可以近似认为是真实的热导值。

图 5 为 S2 器件在真空下的实际测试 V-I 曲线与理论计算曲线，理论计算曲线中所采用的热导 G_{th} 为 1.5 mW/K。从图中可以看出，在较低偏置电流下(小于 2.2×10^{-4} A)，两条曲线重合度较好；当偏置电流大于 2.2×10^{-4} A 时，两条曲线不再重合，而且差值逐渐增大，最大差值为 4 V。出现上述现象的原因如下：在真空环境下，S2 热敏电阻中的热导 G_{th} 主要为电极下方膜和界面的热传导，传导材料是 MCNO 薄膜本身，而 MCNO 等半导体材料的热导率随着温度的增高而减小，即随着偏置电流的增大，S2 的热导逐渐减小。在小偏置电流下，灵敏元的热导值变化较小，近似为 1.5 mW/K，两条曲线重合度较高；当偏置电流增大后，灵敏元的热导值变小，在 V-I 曲线中表现为 V 上升速率减小，导致理论计算曲线与实验曲线出现差异。

上述理论解释也得到了实验证实。采用电功率加热法，分别计算了器件在 2.0×10^{-4}，2.5×10^{-4}，3.0×10^{-4}，3.5×10^{-4} A 偏置电流附近的热导值，计算热导时每一偏置电流附近取 5 个测试点，所得结果如表 1 所示。可以看出，随着电流的增加，灵敏元的温度逐渐变大，热导逐渐减小，从 1.49 mW/K 减小到 1.02 mW/K。据我们所知，这是首次从 MCNO 热敏电阻 V-I 测试中，证实 MCNO 材料的

热导率随温度增加而减小的性质。

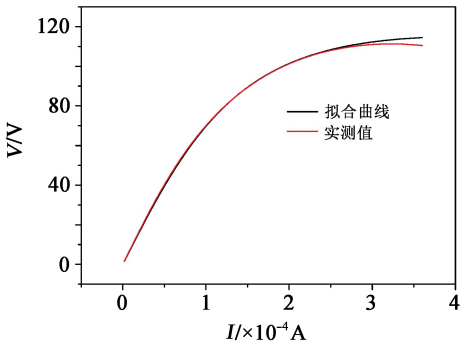


图 5　S2 器件在真空下的测试 V-I 曲线与理论计算曲线

表 1　不同偏置电流下灵敏元的温度与热导

$I/10^{-4}$ A	T/K	$G_{th}/(mW \cdot K^{-1})$
2.0	314	1.49
2.5	319	1.42
3.0	324	1.26
3.5	329	1.02

3.5　响应率

采用实验室标准的红外探测器特性测试系统[7,13]，对 MCNO 热敏电阻的响应率进行了测试。测试光源是精密温度控制电路所控制的标准风冷黑体，输出红外光经调制盘正弦调制后，照射到热敏电阻上。由 9 V 干电池串联组成可调电源，对热敏电阻施加偏置。信号输出经 SR560 电压放大器放大后，输入 SR830 锁相放大器。补偿元不会接收光照，只对环境温度起补偿作用。黑体温度为 500 K，环境温度为 300 K，黑体出射孔径为 8 mm，出射孔与探测器间距为 20 cm，调制盘频率为 30 Hz。

热敏电阻在峰值电压 V_p 工作时很不安全，容易产生正反馈导致器件“自焚”，一般认为探测器工作在 $0.4V_p$ 时比较安全[3]。S2 在真空下的峰值电压为 110 V，测试时对热敏电阻施加偏压为 36 V，保证器件安全工作。测试了 S1 与 S2 在大气与真空下的响应率，分别为 4.8，5 V/W 和 10.5，50.8 V/W。

可以看出，S1 在大气下的响应率略大于在真空下，是同处于大气下的 S2 的 1/2，根据式(5)，响应率与器件的热导成反比，测得的响应率与表 1 中的热导率值基本符合。S2 在真空下的响应率为 50.8 V/W，远大于 S1 在真空下的数值，表明绝热结构使得热敏电阻的响应率大大增加。

S2 在大气下的热导与在真空下的比值近似为 10∶1，而响应率在真空下与在大气下的比值近似为 5∶1，两者差异较大，这可以从式(4)中得到解释。热敏电阻的时间常数 $\tau=\dfrac{C}{G_{th}}$，其中 C 为热敏电阻的热容。真空下热导小，所以时间常数大，当调制频率在 30 Hz 时，热敏电阻已经不能完全响应调制的红外辐射，导致响应率下降。

4　结论

本文在化学溶液法生长 MCNO 薄膜的基础上，创新性地设计出绝热结构器件，使得 MCNO 热敏探测器的热导大幅降低，在真空环境下的热导是没有绝热结构的 1/20，典型热导值为 1.37 mW/K。得益于热导的降低，灵敏元的响应率大幅提高，在 30 Hz 调制频率、偏置电压为 36 V 下，响应率典型值为 50.5 V/W，是没有绝热结构器件的 10 倍。本文验证了基于 MCNO 薄膜材料制作绝热结构器件的可行性，在后续阶段有望通过优化发黑层设计、改善结构参数来进一步提升器件性能，为新型室温全波段高性能红外探测器的市场化应用奠定基础。

参考文献：

[1] Rogalski A. Infrared Detector[M]. 2nd Ed. America CRC Press, 2011: 45-46.

[2] Hou Yun, Huang Zhiming, Gao Yanqing, et al. Characterization of $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ films for infrared detection[J]. Appl. Phys. Lett., 2008, 92(20): 202115-3.

[3] Robert W A. Thermistor infrared detectors[J]. Proc. SPIE, 1983, 443: 95-109.

[4] Baliga S, Jain A L, Zachofsky W. Sputter deposition and characterization of Ni-Mn-O and Ni-Co-Mn-O spinels on polymide and glass substrates[J]. Appl. Phys. A-Materials Science & Processing, 1990, 50(5): 473-477.

[5] The Third Laboratory of Shanghai Institute of Technical Physics, Reports on Infrared Bolometer Based NTC Thermistors[R]. Internal Reports.

[6] Baliga S, Rost M, Doctor A. Sputtered film thermistor IR detectors[J]. Proc. SPIE, 1994, 2225: 72-78.

[7] Dannenberg R, Doctor A, Baliga S. Electrical and optical properties of $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ [J]. Proc. SPIE, 1998, 3379: 158-165.

[8] Chen C, Yi X, Zhao X, et al. Characterizations of VO_2-based un-cooled microbolometer linear array [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2001, 90: 212-214.

[9] Umadevi P, Nagendera 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(23): 114-124.

（下转第 623 页）

通过将 GaN p-i-n 二极管的物性与电学结果结合进行分析，得出击穿电压较低的原因主要：1）器件表面粗糙度很大，在表面尖峰区域形成局域化增强的电场，使得器件的漏电流突然变大，发生击穿；2）不规则的电极边缘容易导致电场集中效应；3）二次外延生长界面处由于杂质元素的聚集，造成载流子浓度升高，形成平面漏电通道，同时耗尽层宽度减小，由此造成击穿电压的降低。

2　结论

利用外延方法在低位错单晶 GaN 衬底上生长 p 型 GaN 外延层，制备了不同场板尺寸的垂直 GaN p-i-n 二极管结构，器件最高反向击穿电压约为 −340 V。通过对器件制备工艺、材料物性和电学性能进行初步探索，重点分析了器件表面粗糙度、漂移层厚度和掺杂浓度对垂直结构器件性能的影响，为高质量 GaN 基垂直功率器件的制备提供了重要参考依据。

参考文献：

[1] 梁志斌，张齐轩，许朝军，等. 基于银纳米薄膜欧姆接触的高波长选择性紫外探测器研究[J]. 半导体光电，2020，41(1)：67-70.
Liang Z B，Zhang Q X，Xu Z J，et al. High wavelength-selective ultraviolet detector based on Ag-nanofilm ohmic contact[J]. Semicon. Optoelec.，2020，41，207(1)：67-70.

[2] Armstrong A M，Allerman A A，Fischer A J，et al. High voltage and high current density vertical GaN power diodes [J]. Electron. Lett.，2016，52(13)：1170-1171.

[3] Gu H，Hu C，Wang J L，et al. Vertical GaN Schottky barrier diodes on Ge-doped free-standing GaN substrates[J]. J. Alloy Compd.，2019，780：476-481.

[4] Sarker P，Kelly F P，Landi M，et al. Design of selective-area growth compatible fully-vertical GaN p-i-n diodes with dielectric vertical sidewall appended edge termination schemes [J]. Semicond. Sci. Tech.，2021，36(3)：035204.

[5] Qi M，Nomoto K，Zhu M D，et al. High breakdown single-crystal GaN p-n diodes by molecular beam epitaxy[J]. Appl. Phys. Lett.，2015，107(23)：287.

[6] Cho Y J，Hu Z Y，Nomoto K，et al. Single-crystal N-polar GaN p-n diodes by plasma-assisted molecular beam epitaxy [J]. Appl. Phys. Lett.，2017，110(25)：R10024.

[7] Lee W，Ryou J H，Yoo D，et al. Optimization of Fe doping at the regrowth interface of GaN for applications to Ⅲ-nitride-based heterostructure field-effect transistors[J]. Appl. Phys. Lett.，2007，90(9)：1389.

[8] Ryou J H，Liu J P，Zhang Y，et al. Surface treatment on the growth surface of semi-insulating GaN bulk substrate for Ⅲ-nitride heterostructure field-effect transistors [J]. Physica Status Solidi，2010，5(6)：1849-1851.

[9] Hu Z Y，Nomoto K，Qi M，et al. 1.1 kV vertical GaN p-n diodes with p-GaN regrown by molecular beam epitaxy[J]. IEEE Electron. Device Lett.，2017，38(8)：1071-1074.

[10] Chen Y D，Wu H L，Yue G L，et al. Analysis on the enhanced hole concentration in p-type GaN grown by indium-surfactant-assisted Mg delta doping[J]. Physica Status Solidi B，2015，252(5)：1109-1115.

[11] Nomoto K，Hatakeyama Y，Katayose H，et al. Over 1.0 kV GaN p-n junction diodes on free-standing GaN substrates[J]. Physica Status Solidi A，2011，208(7)：1535-1537.

[12] Shan L W，Liu Z Y，Lin M P，et al. Electrical analyses of GaN PIN diodes grown on patterned sapphire substrates[J]. J. Vac. Sci. Technol. B，2017，35(5)：052203.

作者简介：

张　敏（1984－），女，吉林长春人，博士，博士后，主要从事 GaN 单晶生长及功率器件研究；

白　煜（1980－），男，陕西西安人，博士，博士后，主要研究方向为功能型半导体薄膜材料与器件。

（上接第 619 页）

[10] 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[J]. 红外与毫米波学报，2014，33(4)：359-363.
Zhang Leibo，Hou Yun，Zhou Wei，et al. Development of bolometer detector array made of Mn-Co-Ni-O thin films[J]. J. Infrared and Millimeter Waves，2014，33(4)：359-363.

[11] 周　炜，欧阳程，吴　敬，等. 锰钴镍氧浸没式探测器制备及性能[J]. 红外与毫米波学报，2015，34(2)：161-165.
Zhou Wei，Ouyang Cheng，Wu Jing，et al. Fabrication and performance of Mn-Co-Ni-O thin film infrared detector[J]. J. Infrared and Millimeter Waves，2015，34(2)：161-165.

[12] Shivaprasad K，Sumesh V Shobha，et al. Infrared detectors based on thin film thermistor of ternary Mn-Ni-Co-O on micro-machined thermal isolation structure[J]. Sensors & Actuators A：Physical，2009，153(1)：69-75.

[13] Zerov V Y，Malyarov V G. Heat-sensitive materials for uncooled microbolometer arrays[J]. J. of Optical Technol.，2001，68(12)：939-948.

作者简介：

刘福浩（1987－），男，博士，副研究员，研究方向为半导体光电探测器。