

锰钴镍铜氧薄膜红外探测器制备与性能分析

张泽奎

(武汉软件工程职业学院 湖北武汉 430205)

【摘要】本文通过实验研究了锰钴镍铜氧薄膜的红外探测器的制备过程,并分析了器件的各项性能。实验中通过修改Cu元素的掺入比例,制作出一系列的MCNC薄膜材料,并制备成不同红外探测设备,结果表明探测器件在一定厚度、尺寸情况下,改变铜掺入,能对期间阻值、噪声等参数产生显著影响,当铜掺入量达到0.24左右时,薄膜器件阻值、噪声等参数达到较好的范围,能够较好弥补负温度系数减小等问题,且该铜掺入量下的薄膜器件能获得更好的探测率。

【关键词】锰钴镍铜氧薄膜; 红外探测器; 性能分析

DOI: 10.18686/jyyxx.v3i5.44113

AB₂O₄作为用途广泛、备受好评的负电阻温度系数材料。该材料体系中通过锰元素的变价离子间的小极子,使其发生跳跃以实现导电过程,该类材料电阻率对温度依赖性较明显。近年来薄膜技术不断进步、创新,研发成功了许多高质量MCNO薄膜,有较大的应用于集成化器件制造方向的前景。锰钴镍三元氧化物薄膜材料体系中,三元元素组分为1.56:0.96:0.48时,材料能取得最小电阻率值,采用化学溶液制备技术可获得高质量的锰钴镍薄膜。对于锰钴镍薄膜在红外探测器上的应用,需要选择设计阻值合理的热敏器件。但红外探测器的制备周期一般十分长,并且对刻蚀等技术的质量要求很高,也难以保证薄膜器件具有较高阻值的重复率。为解决这些制备问题,可以通过添加部分铜元素改变原有材料组分,在确保薄膜材料激活不明显下降的基础上,大大降低材料体系电阻率,对于阻值确定的器件,则可通过添加铜来简化工艺、降低膜厚。

1 锰钴镍铜氧薄膜红外探测器制备实验

1.1 锰钴镍铜氧薄膜制备

实验选用了纯度大于99%的醋酸锰、醋酸镍、醋酸钴和醋酸铜粉末材料,将材料分别溶于冰醋酸,得到备用前驱体溶液。选用的四种材料,原子数计量比设计为Mn:Co:Ni:Cu≈1.56:0.96-a:0.48:a, a为铜元素的原子比,依次取值0,0.08,0.16,0.24,获得的金属离子溶液摩尔浓度设计为0.3 mol/L。采用滤膜除掉溶液中的杂质,最终获得紫红色、透明状的前驱体溶液,当铜含量增加时,溶液呈现出更蓝的颜色。使用滴胶、旋涂的方法将制备的薄膜溶液材料旋涂于厚度合适的白宝石基片衬底,旋涂时保证每次旋涂后将薄膜进行一定时间及温度的烘烤,完成6次旋涂与烘烤后,将金属膜片放入退火炉中,进行一定温度和时间的退火处理。重复多次退火操作后,将膜片放于马弗炉中,进行一定温度和时间的后退火处理,得到最终成型的锰钴镍铜氧薄膜实验样片。

1.2 红外探测器件制备及其表征分析

首先采用光刻—显影—干法刻蚀的技术制作出多元

材料微台面,之后采用双离子束溅射铬金电极对镀好电极的薄膜器件进行一定温度、时间的后退火处理,以保证薄膜期间具备良好欧姆接触特性。器件制备成功后,采用导热胶粘将器件与携带银散热片的陶瓷管壳连接,安装于管壳的内部,使用金丝将电极与封装管壳相连接,以便于后期测定红外器件的各项性能参数。

红外探测器件的变温电阻等特性应利用高精度源表和相关温控装置进行测试,测试时设置好合适的温度等参数的测试范围。应使用前置放大器、锁相放大器、频谱分析仪等电子装置搭建合理、系统的红外器件性能表征测量系统,设置合理的测试参数,调整设备进行系统的性能表征策略。

1.3 薄膜材料老化特性

采用原表、高精测温仪等设备和Labview测试软件搭建相应的薄膜材料老化特性测试系统,设置好设备的精度等参数,对锰钴镍铜薄膜材料在一定温度及时间下的老化特性进行研究。

2 锰钴镍铜薄膜材料及薄膜器件的基本结构分析

2.1 锰钴镍铜薄膜材料形貌及微结构

薄膜材料制备需要采取多次烘烤、集中高温多次退火等参照,烘烤是为了除去材料中的有机质,退火等操作是为了缩短涂膜的时间,以提高薄膜材料制备的效率。通过表面形貌图,可观察到不同铜掺入量薄膜的外观形貌,如铜组分为0.24时,薄膜材料光滑致密,电镜像下材料晶粒呈现圆形,尺寸分布较为均匀。器件的结构及具体的封装应根据产品设计进行相应的加工。探测器的信号经由低噪声通过前放放大,采用锁相放大器、频谱分析仪等设备策略探测器输出信号、噪声等参数。

2.2 锰钴镍铜薄膜器件基本结构

器件制备主要基于刻蚀技术以实现。相较于典型材料的锰钴镍薄膜探测器,为限制器件的热噪声,需将器件控制于较小的阻值范围内。实验获得的薄膜材料,因受膜层厚度等因素的有限,导致薄膜方块电阻十分大。因此设计

和制备了器件微台面, 每两个条状的探测元并联, 分别充当热敏器件探测元与补偿元。设定不同铜组分比下的电阻: 330 kΩ, 250 kΩ, 116 kΩ, 80 kΩ, 获得室温为 295 K 条件下锰钴镍铜系列材料负温度系数为 -4.10%, -3.93%, -3.80%, -3.68%, 而系列样品变温电阻率、温度系数等特性的策略数值如图 1 所示。

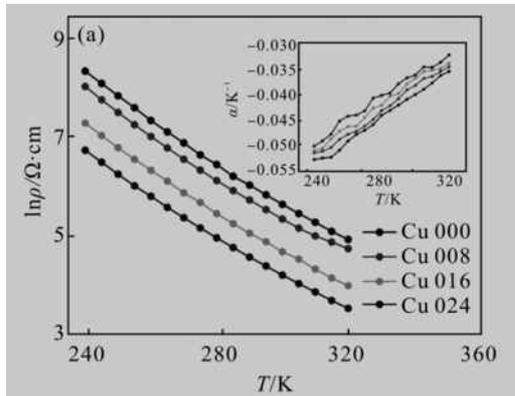


图 1

3 锰钴镍铜氧薄膜红外探测器件基本性能分析

3.1 探测性能分析

3.1.1 器件热高值测量。

热敏探测器的伏安特性与其热导密切相关, 因此器件热高值成为红外探测器重要参数, 其量值可采用电功率加热方法估计。利用电功率加热探测器等工具, 可在测量器件电阻耗散功率、电阻温度、环境温度等参数的基础上, 结合相应的公式计算出常温下不同掺铜量下锰钴镍铜氧薄膜器件的伏安特性, 得出其电阻温度的函数关系及总热导等参数。实际测量中可通过快速测试材料 IV 特性、缓慢施电压等方式估算器件的温度, 通过拟合多组测试的温度差值与输入功率的数据, 得到器件的热导值。

3.1.2 锰钴镍铜系列器件的响应率测定

在直流偏置下, 根据红外探测器的热容、有效热导、辐射吸收系数、入射辐射光的功率幅度及调制光角的频率等数据可得到探测元的温度增量等参数, 进而根据信号电压、时间常数、偏置电流、探测元电阻、负载电阻、器件热导等数据计算出探测器的响应率以及实验制备的器件在 6.5-65 Hz 范围内响应频率的变化情况。根据对器件响应率及其随频率关系的分析, 估算出了各器件在未涂黑状态下的时间常数, 在 20-40 ms 之间。本次分析表明器件响应率和器件热导有反相关关系, 响应率和 NTC 系数呈正相关。而对不同铜含量探测器的分析表明, 室温下, 铜掺入量的变化对 NTC 系数的较为明显, 当斩波频率为 11

Hz 时, 器件在未涂黑漆状态下, 响应率反而因负温度系数降低而提高。

3.1.3 锰钴镍铜器件噪声、探测率测定

影响红外探测器噪声源的因素主要是电流噪声、热噪声。根据玻耳兹曼常数、元件温度、元件阻值等数据可测出探测器热噪声。电阻器件噪声谱可由两种噪声叠加表示, 使用频谱分析仪测定涂覆黑漆状态下的器件噪声分布情况及响应特性, 可得出器件实际总噪声值。

3.2 老化特性分析

老化特性作为探测器件的重要性能, 是红外探测器研制中的重要环节。研究探测器件老化现象, 一般通过分析器件老化机理来进行, 然后研究相应的防老化方法, 从而保证器件能在使用中保持较好稳定性。对于掺铜薄膜器件电阻率的变化, 可大致归为以下两种情况:

一是材料晶粒中铜元素掺入可引使材料较低导电机理被激活, 即 Cu^+ 转化为 Cu^{2+} , Mn^{4+} 转化为 Mn^{3+} , 这使得材料 NTC 系数降低, 室温下器件的电阻率降低。而晶粒中铜离子价态会随着各加工产生的温度变化而变化, 进而影响器件的电阻。

二是氧化物固溶体构成了多晶薄膜晶界, 晶界的阻值将大于晶粒的电阻。而随着器件不断老化, 材料晶界中的各金属离子价态可能因温度等变化而发生改变, 进而影响器件阻值。退火等工艺, 会使铜元素向晶界扩散, 铜离子价态改变, 会显著影响晶界的阻值, 进而对器件阻值产生明显影响。实验中对不同掺入组分的锰钴镍铜薄膜在一定温度、一定时长条件下的老化过程进行了简要的测试及数据对比分析, 表明在老化过程中, 没有掺铜的探测器件阻值缓慢地增大, 而总变化量约为 3%, 而退火制备的薄膜器件的阻值变化则较大, 经过更大温度退火处理的掺铜器件, 能更明显的降低阻值变化。因此, 可通过适当提高薄膜制备过程中退火等操作的温热, 来提升器件的稳定性。

4 结语

综上所述, 本文基于对铜锰钴镍氧薄膜系列的红外探测器件进行了一定条件下的实验, 对锰钴镍铜薄膜探测器的制备及性能进行了一定的研究, 也对一些性能参数的关系进行了研究, 得到了一些制备经验。

作者简介: 张泽奎 (1977.2—), 男, 土家族, 湖北巴东人, 副教授, 研究方向: 光电技术。

基金项目: 武汉市市属高校产学研项目《中红外宽带高透射率红外探测薄膜制备技术》(项目编号: CXY201811)

【参考文献】

- [1] 张雷博. 锰钴镍铜系薄膜光学性质及多元器件研究[D]. 上海: 上海技术物理研究所, 2013.
- [2] 张雷博, 侯云, 周炜等. 锰钴镍铜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 (4): 359-363.