

磁控溅射制备 Mn-Co-Ni-O 热敏红外探测薄膜

欧阳程, 吴敬, 周炜, 高艳卿, 侯云, 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: 尖晶石 Mn-Co-Ni-O 三元氧化物具有优良的负温度系数(NTC), 是一种制作热敏红外探测器较为理想的材料。采用射频磁控溅射法在非晶 Al₂O₃ 衬底上制备了 Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O₄(MCNO)多晶薄膜。使用能量色散 X 射线谱(EDS)对薄膜中金属元素组分进行了测量, 分析得出薄膜中金属元素组分与靶材中的组分偏离在 5% 以内。对经过 750 °C 空气中退火后的薄膜结构、电学和光学性质也进行了研究。实验结果表明: 退火后薄膜具有单一立方尖晶石结构, 且薄膜表面致密、均匀性好; 薄膜的传导机制遵循小极子跃迁传导, 在 240~330 K 范围内符合 VRH 模型, 其激活能和电阻温度系数(TCR)在室温下(300 K)分别为 0.297 eV 和 -3.83%K⁻¹; 薄膜在紫外-可见波段具有较高的吸收率, 间接带宽为 0.61 eV。

关键词: 射频磁控溅射; Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O₄ 薄膜; 红外探测; NTC

中图分类号: TN215 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2014)04-1068-05

Preparation of Mn-Co-Ni-O films by RF magnetron sputtering for IR thermal detectors

Ouyang Cheng, Wu Jing, Zhou Wei, Gao Yanqing, Hou Yun, Huang Zhiming

(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, CAS, Shanghai 200083, China)

Abstract: Mn-Co-Ni-O spinel, owing to its low resistivity and large temperature dependent resistivity, is an attractive ternary system for thermistor applications and infrared detecting bolometers. Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O₄ (MCNO) polycrystalline films for infrared detection were successfully deposited on amorphous Al₂O₃ substrates by radio-frequency (RF) magnetron sputtering. Energy dispersive spectroscopy (EDS) indicates, for all the MCNO films, that the deviations of metallic element composition rank less than 5% comparing to the target. Structural, electrical, optical properties of MCNO films annealed at 750 °C were also investigated. X-ray diffraction shows the 750 °C annealed sample has a single cubic spinel phase, and the film is of favorable crystallization and compact density. The conduction mechanism of MCNO thin film follows the small-polaron hopping model, and the hopping type is variable-range-hopping (VRH) at 240-330 K. The TCR and the activation energy of MCNO films at room temperature (300 K) is 0.297 eV and -3.83%K⁻¹, respectively. Also, the absorption coefficient α has a relatively high value in the region of ultraviolet-visible and the indirect band gap is about 0.61 eV.

Key words: RF magnetron sputtering; Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O₄ films; IR detectors; NTC

收稿日期: 2013-08-17; 修订日期: 2013-09-16

基金项目: 国家自然科学基金(11204336, 61275111); 上海市自然科学基金(12ZR1452200); 中国科学院上海技术物理研究所创新专项(Q-ZY-96, Q-ZY-89)

作者简介: 欧阳程(1989-), 男, 博士生, 主要从事锰氧化物材料与器件研究。Email: chengouy@mail.sitp.ac.cn

导师简介: 黄志明(1971-), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事半导体材料与光电性质的研究。Email: zmhuang@mail.sitp.ac.cn

0 引言

近年来,随着国内科学技术的发展,负温度电阻系数(NTC)的热敏电阻在民用、军事、航空航天等领域具有广阔的发展前景^[1]。Mn-Co-Ni-O 三元体系尖晶石半导体是一种重要的 NTC 热敏材料,以此为基准研制的热敏红外探测器电阻率较低、电阻温度系数(TCR)大、性能稳定,广泛应用于温度补偿器、温度传感器以及非制冷微测辐射热计等器件中^[2-3]。在 Mn-Co-Ni-O 三元体系中, $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{0.96}\text{Ni}_{0.48}\text{O}_4$ (MCNO) 这一组分因其电阻率最低而应用较为广泛^[4]。过去对 MCNO 结构、电学、光学性质的研究主要集中在体材料上^[5-6]。体材料电阻由于晶粒间的不完全接触和空洞等缺陷的影响而不稳定,致使器件的重复性、稳定性较差,且器件存在热容大、响应速度慢等不利因素。而对于薄膜材料,因其均匀、致密,所制备的器件响应速度快、可靠性和稳定性高、重复性好。在当今电子设备轻量化、薄型化、小型化的需求下,高性能、高稳定、高通用性的 NTC 薄膜热敏电阻越来越受到重视。

目前,国内外对磁控溅射制备 MCNO 薄膜材料的研究很少,大多采用其他方法制备 Mn-Co-Ni-O 系薄膜,如笔者课题组前期采用化学溶液法制备 MCNO 多晶薄膜^[2]; Moonho Lee 等采用脉冲激光法在 Si 基底上沉积了 $\text{Mn}_{1.5}\text{CoNi}_{0.5}\text{O}_4$ ^[7]; Schmidt R 等用电子束蒸镀、射频溅射等方法制备 NiMn_2O_4 热敏薄膜材料^[8-9]。磁控溅射法是利用高速运动的惰性气体离子把靶材表面上的原子轰击下来,然后沉积到基片上。该制膜方法在真空环境下制备 MCNO 薄膜,减少了薄膜受污染的几率,且结合原位掩膜法可以在完成薄膜制备的同时实现器件的微型化、面阵化。同时,该制备工艺有利于进行多种 MCNO 器件结构的研究,也容易与现有的微加工技术相容,易于实现器件的集成化,这些对促进 MCNO 在红外探测方面的应用有着重要意义。

文中采用射频磁控溅射法在非晶 Al_2O_3 衬底上制备 MCNO 多晶薄膜,利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、变温电学测试系统和傅里叶变换红外光谱仪对退火前后薄膜的结构、电学、光学性质进行了研究,为进一步研制 MCNO 热敏红外探测器提供基

础实验数据。

1 实验

1.1 靶材制作

采用纯度为 99.99% 的乙酸锰、乙酸钴、乙酸镍,按照一定的摩尔比(Mn:Co:Ni=1.56:0.96:0.48)配成混合溶液,经蒸发、研磨、热处理、压制、烧结等工艺制得 MCNO 尖晶石结构的陶瓷靶,直径和厚度分别为 100 mm 和 5 mm。

1.2 MCNO 薄膜制备

实验采用德国 LAB-500 型射频磁控溅射系统制备 MCNO 多晶薄膜,采用非晶 Al_2O_3 作衬底,在沉积之前,对 Al_2O_3 衬底依次用丙酮、乙醇、去离子水经超声波清洗,用氮气吹干,经烘干处理后放入磁控溅射沉积室。溅射前,控制本底真空度为 5×10^{-6} mbar 以下,溅射镀膜工艺参数如表 1 所示,薄膜厚度约为 380 nm。将溅射获得的薄膜在 750 °C 空气中退火^[10],并进行后续测试与表征。

表 1 射频溅射镀膜参数

Tab.1 Parameters of RF sputter coating

Parameter	Value
Ultimate Pressure	$<5 \times 10^{-6}$ mbar
Sputter power	100 W
Total gas pressure	9×10^{-3} mbar
Ar flow rate	20 sccm
Target to substrate distance	10 cm
Substrate temperature	300 °C
Sputter time	90 min

1.3 测试与表征

采用 X 射线衍射仪 (D8 Advance, 德国) 分析薄膜相结构; X 射线选用 Cu-K α 靶, 波长为 1.540 6 Å (1 Å=0.1 nm); 工作电压为 40 kV; 扫描角度范围为 12°~68°; 步长精度设定为 0.02°。

采用扫描电子显微镜 (Sirion 200, 荷兰) 观察薄膜形貌及其厚度, 扫描电压为 20 kV; 并利用其附带的 GENESIS60S 能谱仪分析薄膜组分。

采用变温电学测试系统对薄膜的电学性能进行测试; 制冷系统为液氮循环低温制冷设备 (RGD210, 德国); 测试电表为 Keithley 2400; 温度控制器为

Lakeshore 330; 测温范围为 240~330 K, 每 2 K 采集一次电阻值。

采用傅里叶变换红外光谱仪(Bruker 80v, 德国)对薄膜光透射率进行测试:测试波段为 300~2 500 nm;波数分辨率为 8 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 薄膜形貌与结构表征

图 1(a)、(b)分别为 MCNO 薄膜退火前与退火后的表面形貌图。可以看出,未退火薄膜只有少数晶粒析出,晶粒尺寸较小,表明此时薄膜已有部分晶化,但晶化不很充分(与图 2 中的 XRD 图谱相符);而经 750℃空气中退火后的薄膜结晶性较好,晶粒分布均匀,大小约为 30 nm,且薄膜表面致密、无明显间隙。图 1(c)为薄膜的横截面图,图中显示薄膜厚度分布均匀,约为 380 nm。

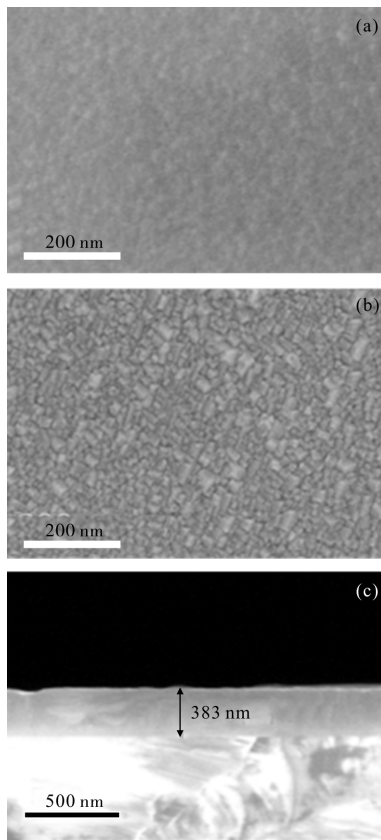


图 1 MCNO 薄膜的 SEM 形貌分析图

Fig.1 SEM morphology picture of MCNO films

图 2 中两条曲线分别为 MCNO 薄膜退火前后在室温下的 X 射线衍射图谱 (XRD)。可以看出,未

退火薄膜只能看到微弱的 MCNO 薄膜的衍射峰,晶化程度很弱;而经 750℃空气中退火后的薄膜具有很好的结晶性,衍射峰明显,且都与立方尖晶石结构的特征峰相符,表明退火后的 MCNO 薄膜为单一立方尖晶石结构的多晶薄膜。根据 Scherrer 公式^[1]:

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta}$$

式中: D 为平均晶粒尺寸; K 为常数,数值大小为 0.95~0.98; λ 为 X 射线波长; B 为半峰宽; θ 为布拉格衍射角。估算出 MCNO 多晶薄膜的平均晶粒尺寸为 28 nm,结果与 SEM 直接观察到的晶粒尺寸一致。

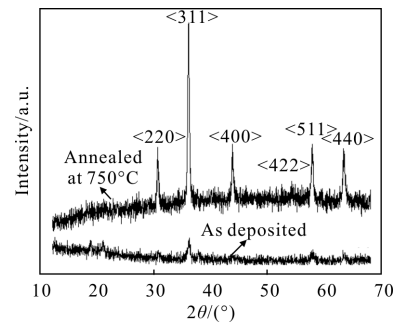


图 2 常温下 MCNO 薄膜的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of MCNO films at room temperature

以上结果表明,后续热退火工艺对薄膜晶体结构的形成有较大影响,经 750℃空气中退火后,薄膜的结晶质量会得到明显改善。这是因为 750℃空气中退火能够促进薄膜中原子扩散,使处于畸变位置的原子复原,空位、填隙原子和位错在膜内发生复合,或迁移到表面和晶界而消失,减少了 MCNO 薄膜中的缺陷和应力,增加薄膜的稳定性。同时,薄膜中氧缺位也会适当减少,使氧的化学计量趋向于平衡,从而使 MCNO 薄膜晶粒增大,晶界减少,降低薄膜的电阻率。对薄膜的能量色散 X 射线谱(EDS)进行分析,得出薄膜中金属元素 Mn:Co:Ni=1.49:1.00:0.50,靶材中组分偏离少于 5%,在误差允许范围内,说明薄膜中金属元素组分与靶材中的组分基本一致。

2.2 电学分析与讨论

衡量 Mn-Co-Ni-O 热敏材料作为非制冷微测辐射热计的重要指标是它的 TCR 值,其大小直接关系到探测器灵敏度。TCR 定义为薄膜电阻随温度的相对变化率,用 α 表示为:

$$\alpha = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$$

采用变温电学测试系统对退火后 MCNO 薄膜在 240~330K 范围内的电学性能进行了测试。根据小极子跳跃导电模型理论,薄膜电阻与温度的关系可用如下表达式描述^[2]:

$$\rho(T) = CT^\alpha \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^p$$

式中: C 为常数; T 为绝对温度; T_0 为特征温度,用来衡量 MCNO 热敏电阻器的灵敏度,与电阻温度系数成正比关系。当 $\alpha=p=1$ 时,为近邻跃迁(NNH)模型;当 $\alpha=2p$ 时,为变程跃迁(VRH)模型。图 3 中, a 为退火后 MCNO 薄膜 $\ln(\rho/T)$ 与 $(1/T^{0.5})$ 的关系曲线,可以看出,两者之间为线性关系,表明退火后的薄膜符合费米面附近局域化态密度为抛物线分布的 VRH 模型^[2]。MCNO 材料是具有 Mn 混合价态的锰酸盐,在氧八面体中心位置有混合价态的 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子价态。 Mn^{3+} 的一个 e_g 轨道电子(空穴)在 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 之间传导,由于 3d 轨道窄能带的特性以及势场涨落的存在,该传导电子(空穴)趋向于被陷获在某一离子周围成为局域化态的电子(空穴)。在热激发下,电子(空穴)在 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 态之间以小极化子跳跃的方式实现传导。为得到其跳跃热激活能 E ,把 $\ln(\rho/T)$ 与 $(1/T)$ 关系曲线画出,如图 3 中 b 所示,可以看出,该曲线略偏离线性关系。对 $\ln(\rho/T)$ 与 $(1/T)$

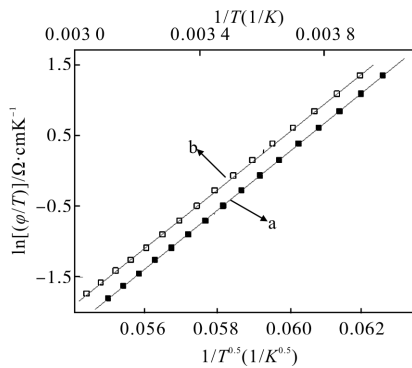


图 3 薄膜退火后 $\ln(\rho/T)$ 与 $(1/T^{0.5})$ 和 $\ln(\rho/T)$ 与 $(1/T)$ 的关系
Fig.3 $\ln(\rho/T)$ vs $(1/T^{0.5})$ and $\ln(\rho/T)$ vs $(1/T)$ curve for annealed MCNO films

的关系进行线性拟合,计算出该线性曲线的斜率,得到 MCNO 薄膜的特征温度 $T_0 = 3445$ K。根据:

$$E = T_0 k_B$$

式中: k_B 为玻耳兹曼常数,可以求出薄膜激活能 $E = 0.297$ eV。

根据 TCR 的定义,可以得出退火后的 MCNO

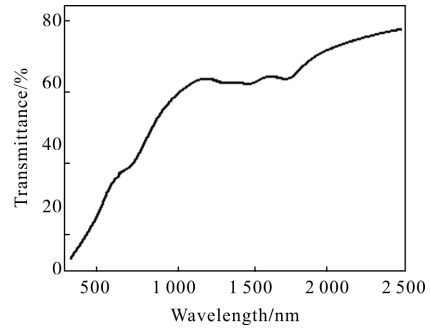
薄膜在室温下的 α 值为 $-3.83\% K^{-1}$, 绝对值数值高于多数热敏型薄膜材料,有效提高了 MCNO 在非制冷红外探测和热敏电阻方面的应用。

2.3 薄膜透射谱

图 4(a)为 MCNO 薄膜退火后在 300~2500 nm 波段的透射率曲线。可以看出,薄膜在紫外-可见波段吸收率较高,随着波长的增加,吸收系数逐渐降低。根据 Tanc 公式^[2],薄膜吸收系数 δ 与光子能量 $h\nu$ 符合如下关系:

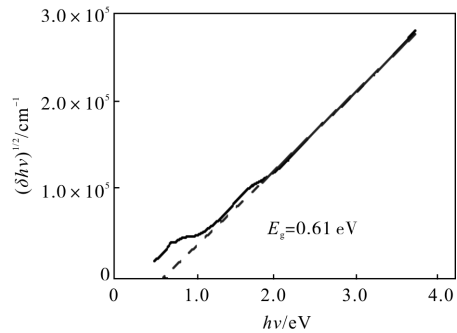
$$\delta \propto (h\nu - E_g)^2 / h\nu$$

式中: E_g 为间接带宽。图 4(b)为 $(\delta h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 的关系曲线,把曲线线性部分外延至与 $h\nu$ 轴的交点,可以得出薄膜的间接带宽 $E_g = 0.61$ eV。



(a) 透射谱

(a) Optical transmittance spectra



(b) $(\delta h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 的关系曲线

(b) Curves of $(\delta h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$

图 4 MCNO 薄膜

Fig.4 MCNO films

MCNO 薄膜的间接带宽较小,在紫外-可见波段吸收率较高,而在长波方向的吸收系数较低,这会影 响 MCNO 红外探测器的性能,在一定程度上降低探测器的响应率。但 MCNO 薄膜具有优秀的负温度特性,可以通过优化结构参数、改善工艺大幅提高探测器的响应率,弥补其在长波段吸收率较低等造成的

影响。如可以采用绝热结构、涂红外吸收层等方法大幅提高 MCNO 薄膜器件的响应率。

3 结 论

通过上述分析,可以得出以下结论:

(1) 采用射频磁控溅射法在非晶 Al_2O_3 衬底上制备了 MCNO 多晶薄膜,经 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 空气中退火后薄膜表面变得致密,晶粒分布均匀,大小约为 30 nm ;退火后薄膜立方尖晶石结构 X 射线衍射峰明显,无其他晶体结构衍射峰出现,表明所制备的薄膜形成了单一的立方尖晶石结构。

(2) 退火后薄膜的变温电学测试结果表明,薄膜在 $240\sim 330\text{ K}$ 范围内的小极化子跳跃电导遵循 VRH 模型,室温下其激活能和电阻温度系数(TCR)分别为 0.297 eV 和 $-3.83\% \text{ K}^{-1}$,达到了较高水平,为今后研制非致冷红外焦平面奠定了基础。

(3) MCNO 薄膜的间接带宽为 0.61 eV ,在紫外-可见波段具有高的吸收率,而在长波段透射率较高。MCNO 薄膜具有优秀的负温度特性,有着巨大的应用潜力,其器件性能有望通过优化结构参数、改善工艺等手段得到大幅提高。

参考文献:

- [1] Wang Enxin, Jing Yulan, Wang Pengchen, et al. Status quo and trend of NTC thermistors [J]. *Electrical Components and Materials*, 1997, 16(4): 1-9. (in Chinese)
王恩信, 荆玉兰, 王鹏程, 等. NTC 热敏电阻器的现状与发展趋势[J]. 电子元件与材料, 1997, 16(4): 1-9.
- [2] Hou Yun, Huang Zhiming, Gao Yanqing, et al. Characterization of $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{0.96}\text{Ni}_{0.48}\text{O}_4$ films for infrared detection [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 92(20): 202115.
- [3] Park K, Han I H. Effect of partial substitution of Mg for Co in $\text{Mn}_{1.4}\text{Ni}_{1.2}\text{Co}_{0.4}\text{O}_4$ NTC thermistors on electrical stability [J]. *J Electrocerm*, 2006, 17(2-4): 1079-1082.
- [4] Vakiv M, Shpotyuk O, Mrooz O, et al. Controlled thermistor effect in the system $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_2\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2001, 21(10-11): 1783-1785.
- [5] Schmidt R, Basu A, Brinkman A W. Production of NTC thermistor devices based on $\text{NiMn}_2\text{O}_{4+\delta}$ [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2004, 24(6): 1233-1236.
- [6] Jagtap S, Rane S, Gosavi S, et al. Low temperature synthesis and characterization of NTC powder and its "lead free" thick film thermistors [J]. *Microelectronic Eng*, 2010, 87 (2): 104-107.
- [7] Lee M, Yoo M. Detectivity of thin-film NTC thermal sensors [J]. *Sens Actuators A*, 2002, 96(2-3): 97-104.
- [8] 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]. *Appl Phys A*, 1990, 50 (5): 473-477.
- [9] Schmidt R, Brinkman A W. Preparation and characterisation of NiMn_2O_4 films [J]. *Int J Inorg Mater*, 2001, 3(8): 1215-1217.
- [10] He L, Ling Z Y, Huang Y T, et al. Effects of annealing temperature on microstructure and electrical properties of Mn-Co-Ni-O thin films [J]. *Material Letters*, 2011, 65 (11): 1632-1635.
- [11] Ji Yiqin, Jiang Yugang, Liu Huasong, et al. Analysis on effect of thermal treatment on structure characteristic of ion beam sputtering SiO_2 films [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42(2): 418-422. (in Chinese)
- [12] Tauc J C. Amorphous and Liquid Semiconductor [M]. New York: Plenum Press, 1974: 159.