

# YBCO 半导体薄膜及 Bolometer 特性

刘景和 孙 强 刘向东 刑宏岩 李建利

(长春光学精密机械学院, 长春 130022)

李国桢 黄宗坦 黄承彩 李 丹 黄江平

(昆明物理研究所, 昆明 650023)

(2000 年 2 月 5 日收到)

就 Si 为衬底的钇钡铜氧(分子式:  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ,  $\delta \geq 0.5$ , 简称 YBCO)薄膜的半导体性质, 及用于红外测辐射热计(Bolometer)的探测性能进行了研究. 通过测定温度电阻系数(TCR)和霍尔(Hall)系数, 并采用 XRD、拉曼散射光谱等手段分析了 YBCO 半导体薄膜的微观结构和光谱响应特性, 认为该薄膜是非制冷红外焦平面的新型探测元材料.

关键词: YBCO 半导体薄膜, 测辐射热计, 温度电阻系数

PACC: 6855, 7780D

## 1 引 言

自 1986 年发现高  $T_c$  超导体以来, 大多数对  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  薄膜用于热辐射测量的研究集中在其超导相( $x \leq 0.5$ ). 在从超导态到正常态转变区间, 电阻随温度而显著变化, 即有较高的电阻系数(TCR), 进而有较高的探测率<sup>[1-3]</sup>. 然而, 由于仍需在低温下工作( $T \approx 90$  K), 且工作温度较窄( $\approx 5$  K), 这种红外探测器仍受体积大, 价格高等缺点限制. 可在室温下工作的  $VO_2$  多晶薄膜 Bolometer 探测率较高, 但  $VO_2$  薄膜除制备困难外, 性能也不稳定. 九十年代中期, 国外开始对  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  薄膜半导体相( $x > 0.5$ )进行的研究表明<sup>[4,5]</sup>, YBCO 半导体薄膜可在室温对热辐射有较好的探测性能. 目前, YBCO 半导体薄膜 TCR 值最高已达到  $4.02\% K^{-1}$ ; 在温度 295 K, 偏置电流  $1 \mu A$ , 调制频率 30 Hz 时的探测率达  $1.63 \times 10^9$   $cmHz^{1/2}W^{-1}$ , 能和氧化钒材料媲美. 此外 YBCO 半导体薄膜均匀性好, 成品率高, 为进一步开展微型微测辐射热计非制冷焦平面的研究提供了新材料.

本文就 YBCO 半导体薄膜制备、半导体及 Bolometer 光谱响应特性开展了研究工作.

## 2 实 验

### 2.1 YBCO 薄膜的制备

我们选用 Si,  $SiO_2/Si$  和  $ZrO_2/SiO_2/Si$  三种基片做衬底. 采用直流磁控溅射后退火方法制备 YBCO 半导体膜. 具体过程是: 将基片放入 JS-450 型直流磁控溅射机的真空室内的工件上. 使用  $\phi 60$  mm 的 YBCO 超导靶材, 衬底与靶材的间距为 40 mm, 衬底不加热, 溅射的功率为 46W. 通入氩气和氧气的混合气体, 氩气和氧气的体积比为 4:1, 溅射压强为 1 Pa, 溅射时间为 1.5 h. 取出薄膜放入自制的管式炉中, 升温至  $600^\circ C$ ; 恒温 1 h; 再匀速降温至室温时取出薄膜.

### 2.2 测试

使用德国 HZG4 型 X 射线衍射仪测量物相(XRD 图谱分析); 采用标准四探针法测量薄膜电阻率, 由电阻率-温度曲线计算 TCR 值; 采用范德堡法测量霍尔(Hall)系数; 使用英国 Renishaw 公司的 MKI-1000 型显微拉曼光谱仪进行 Raman 散射光谱测量.

选择单元室温半导体探测器作为测试对象, 其中采用 Si 为衬底的 YBCO 半导体膜, 经过光刻芯片(光敏面为  $20 \mu m \times 10 \mu m$ ), 先蒸银后蒸金, 再经  $600^\circ C$  合金化制备电极. 用金线做引线, 热压焊接装

配在金属杜瓦瓶冷指上,冷指可加热和控温.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 XRD 图谱分析

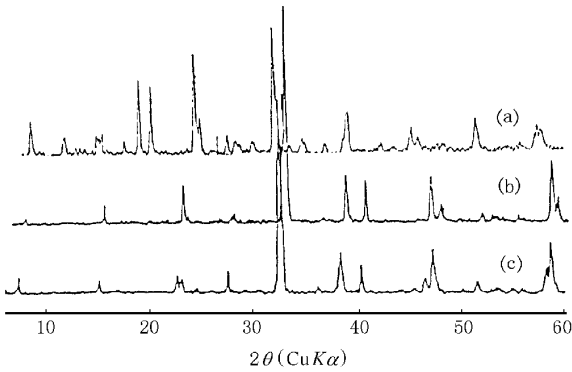


图 1 三种衬底的 X 射线衍射

(a) Si 为衬底的 X 射线衍射图谱;(b) SiO<sub>2</sub>/Si 为衬底的 X 射线衍射图谱 (c) ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 为衬底的 X 射线衍射图谱

图 1 给出 XRD 曲线,从图中看到(a)样品不但有 YBCO,而且还有其他杂相.这可能是在后退火中 Si 原子和 YBCO 相互作用,在 Si 表面形成 SiO<sub>2</sub>,破坏了原有的 Cu—O 键,引起 YBCO 三层的钙钛矿晶胞畸变,并进入晶胞中形成夹心包络结构.(b),(c)样品的 XRD 图谱与(a)完全不同.(b)(c)样品成分为 Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.01</sub>, Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>5.85</sub>,这是由于在 Si 片上有 SiO<sub>2</sub>,ZrO<sub>2</sub> 两种比较稳定的氧化物过渡层,它们与 YBCO 有很好的晶格匹配,消除 Si 衬底与 YBCO 的直接相互作用,有利于 YBCO 半导体薄

膜形成.

#### 3.2 TCR 系数分析

上述三种薄膜 TCR 曲线如图 2 所示.

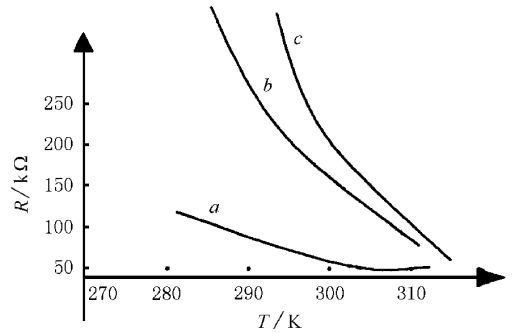


图 2 三种 Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 薄膜的 R-T 曲线

a : Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>/Si ; b : Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si ; c : Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si

样品 a, b, c 的 TCR 值分别为 0.4% K<sup>-1</sup>, 2.1% K<sup>-1</sup>, 2.3% K<sup>-1</sup>.这是由于氧含量以及衬底的不同造成的.三条曲线表明了半导体电阻温度特性,即随着温度下降电阻上升.

#### 3.3 Hall 系数的讨论

表 1 给出三种薄膜 Hall 系数测试结果:样品(a)(c)为 n 型半导体 (b)为 p 型半导体.样品(c)的 Hall 系数和迁移率最大,而(a)的电阻率最小,这和前面 TCR 值的测定结果基本符合.从表 1 中可以看出样品(a)的 TCR 性能最差.

表 1 三种薄膜的范德堡法测量结果

薄膜编号	霍尔系数 $R_H / (\text{C} \cdot \text{cm}^3)$	载流子浓度 $n / \text{cm}^{-3}$	迁移率 $\mu / (\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s})$	电阻率 $\rho / (\text{V} \cdot \text{cm} / \text{A})$	温度	磁场强度 /G	材 料
a	$-5.6 \times 10^3$	$8 \times 10^{14}$	$1.5 \times 10^5$	$4 \times 10^{-2}$	RT	2210	Y <sub>1</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> /Si
b	$1.2 \times 10^2$	$4 \times 10^{16}$	$4.2 \times 10^2$	$3 \times 10^{-1}$	RT	2210	Y <sub>1</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si
c	$-7.6 \times 10^{-1}$	$1.3 \times 10^{19}$	$1 \times 10^5$	$2.7 \times 10^{-1}$	RT	2210	Y <sub>1</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> /ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si

#### 3.4 Raman 光谱分析

Raman 频移可以观察薄膜的组分,膜的缺陷及无序分布状态. MKT-1000 型显微拉曼光谱仪的氩离子激光波长为 514.5 nm,光斑直径为 1 μm,薄膜表面激光功率密度约为 2 mW/μm<sup>2</sup>. 测定结果如图 3.

从图 3 看出,样品(a)含有杂相.这是因为在溅

射和后退火中,破坏了 YBCO 薄膜结构,由于 Si 衬底裸露而出现 Si 声子峰.样品(a)是既有 c 轴方向生长又有 a 轴方向生长的杂合体.我们认为 YBCO 薄膜中存在相结构和氧的有序分布不同的微畴,这些结构都是晶格畸变产生的. Cu 原子和 O 原子的联系被改变了,不同的微畴中 Cu—O 键的键长和键角都各不相同.根据“易价态 + 多空穴”的物理现象,二维的 Cu—O 面;一维的 Cu—O 链中氧的位

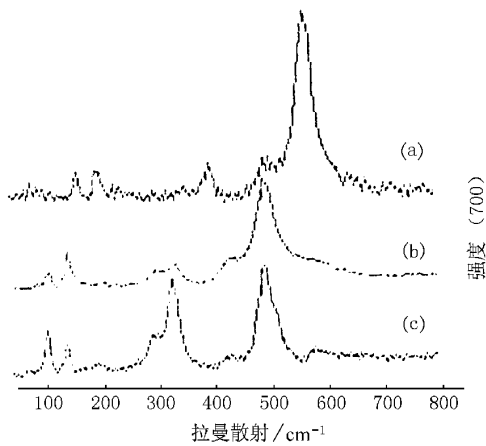


图3 (a)(b)(c)三种薄膜的 Raman 光谱

置对半导体电性有着直接影响<sup>[9-11]</sup>。另外 YBCO 各组分和 Si 相互渗透形成的化学键改变了 YBCO 的晶格结构,对 YBCO 半导体性质有直接影响。这可以从各样品导电类型及各种参数不同得到验证。在样

品(b)(c)中看到 YBCO 的完整的五个本征峰。这说明在 Si 衬底和 YBCO 之间比较稳定的过渡层对薄膜起着很好的保护作用。并且要求过渡层晶格结构和 Si 衬底和 YBCO 有很好的匹配才能保证 YBCO 薄膜的晶格畸变小。

### 3.5 Bolometer 特性分析

#### 3.5.1 热辐射响应测试结果与分析

表 2 为单元 YBCO 半导体 Bolometer 对不同温度下辐射响应的测量结果。从表 2 看出这种 Bolometer 对于不同的黑体辐射温度,其信号有显著的变化,响应率  $R$  随温度升高而增大,这是 Bolometer 的特点。它可以通过不同物体辐射出的不同温度来判别目标,同传统的红外热相仪的成像原理类似,但从以下的实验结果还发现这种 Bolometer 响应波段不仅在红外波段,而且在亚毫米甚至毫米波段有着传统红外探测器无法比拟的特性<sup>[6]</sup>。

表 2 YBCO 半导体 Bolometer 对不同温度的辐射响应

黑体温度/K	$V_s/mV$	$V_n/mV$	$V_s/V_n$	$D^* / (cmHz^{1/2}W^{-1})$	NEP/ $(WHz^{-1/2})$	$R_p / (W^{-1})$
306	14.6	0.16	91	$3.5 \times 10^{10}$	$3.95 \times 10^{-14}$	$6.2 \times 10^4$
334	65.7	0.16	411	$3.91 \times 10^{10}$	$3.62 \times 10^{-14}$	$6.85 \times 10^4$
380	204	0.16	1275	$4.45 \times 10^{10}$	$3.18 \times 10^{-14}$	$7.8 \times 10^4$
430	433	0.16	2706	$4.71 \times 10^{10}$	$3.00 \times 10^{-14}$	$8.26 \times 10^4$
480	755	0.16	4919	$4.81 \times 10^{10}$	$2.94 \times 10^{-14}$	$8.42 \times 10^4$
500	960	0.16	6000	$5.06 \times 10^{10}$	$2.79 \times 10^{-14}$	$8.87 \times 10^4$
537	1340	0.16	8375	$5.14 \times 10^{10}$	$2.75 \times 10^{-14}$	$9.0 \times 10^4$

#### 3.5.2 红外波段 1—15 $\mu m$ 测试结果与分析

图 4 为这种 Bolometer 1—15  $\mu m$  相对光谱响应曲线。从归一化的相对光谱响应曲线看,该曲线的变化幅度不大,没有出现非常明显的峰值特征。这可说明该 YBCO 半导体薄膜的探测元与此 YBCO 高温超导探测元一样,对辐射的波长基本呈现无选择性,并具有宽波段响应的特性。由于受单色仪工作波长的限制,该测量方法不能扩展到亚毫米波段。为进一步了解这种室温半导体 Bolometer 在更长波段的响

应特性,必须对测试方法进行改进。

#### 3.5.3 亚毫米波光谱响应测试结果与分析

表 3 为这种 Bolometer 亚毫米波光谱响应率的测试结果。表中只给出五个波长的信号。从表中看出这种 Bolometer 对 118.8  $\mu m$  至 1224  $\mu m$  内五个典型波长都有响应,信噪比一般大于 50 倍,这进一步说明这种 Bolometer 的波段响应特性可以延伸至亚毫米波段。

表 3 亚毫米波光谱响应测试结果

波长 $\lambda/\mu m$	信号电压 $V_s/mV$	噪声电压 $V_n/mV$	信噪比 $V_s/V_n$
118.8	100	1.5	66.67
170.6	80	1.5	53.33
304	130	1.5	86.67
570.5	200	1.5	133.33
1224	85	1.5	56.67

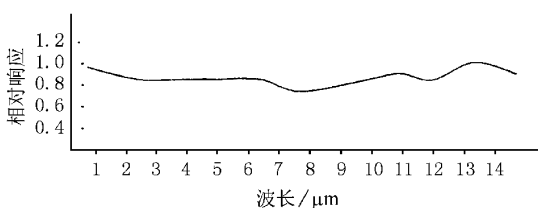
图 4 1—15  $\mu m$  相对光谱响应测试曲线

表 4、5、6 分别为测试距离相同,信号源功率不同,直照式的测度结果;信号源功率相同,测试距离不同,直照式测试结果;反射式测试结果.从这种 Bolometer 的 3 mm 波测试结果看出,信号源功率和距离的大小都将影响测试结果,说明该器件对 3 mm 波长有良好响应.

表 4 距离相同、功率不同直照式测试结果

信号功率 /mW	L/cm	I/mA	V <sub>s</sub> /mV	V <sub>n</sub> /mV	V <sub>s</sub> /V <sub>n</sub>	备注
9	50	5	17.2	0.09	191.1	测试距离相同信号源功率不同.
8	50	5	15.2	0.09	168.8	
6.5	50	5	10.8	0.09	120.0	
5.5	50	5	8.4	0.09	93.3	
4.6	50	5	6.9	0.09	76.67	
3.8	50	5	5.2	0.09	57.8	
2.9	50	5	3.6	0.09	40	

表 5 功率相同、距离不同直照式测试结果

信号功率 /mW	L/cm	I/mA	V <sub>s</sub> /mV	V <sub>n</sub> /mV	V <sub>s</sub> /V <sub>n</sub>	备注
5.5	30	5	34.2	0.09	380	信号源功率相同,测试距离不同.与上表比较在同一功率和距离测试中 V <sub>s</sub> 不同,原因为信号源的探测器对准度的误差造成.
5.5	40	5	18.2	0.09	202	
5.5	50	5	11	0.09	122.2	
5.5	60	5	6.5	0.09	72.2	
5.5	70	5	3.9	0.09	43.3	
5.5	80	5	2	0.09	22.2	
5.5	90	5	1	0.09	11.1	

表 6 反射式测量结果

信号功率 /mW	L <sub>1</sub> /cm	L <sub>2</sub> /cm	I /mA	V <sub>s</sub> /mV	V <sub>n</sub> /mV	V <sub>s</sub> /V <sub>n</sub>	反射材料
9	33	60	2.4	16.5	1.1	15	镜子背面汞
9	33	60	2.4	35	1.1	31.8	不锈钢板
9	33	60	2.4	38	1.1	34.5	敷钢板铜箔
9	33	60	2.4	16	1.1	14.5	纸板 厚 0.8 mm
9	33	60	2.4	20	1.1	18.2	透明三角板 厚 2.2 mm

### 3.5.4 3 mm 波长辐射响应率 R 和探测率 D\* 计算

1) 这种 Bolometer 单位表面积接收到的毫米波功率密度 J 的计算:如图 5 所示,当距离 3 mm 波天线发射源(P<sub>t</sub>) 50 cm,天线波束为锥形,波束发射角度 θ=10°时,由表 4 可知:P<sub>t</sub>=5.5 mW;L=50 cm;

由 r=L tg θ/2,得 r=4.734;S=πr<sup>2</sup>=60.1cm<sup>2</sup>;由下式给出 J=P<sub>t</sub>/S=9.15×10<sup>-5</sup>W/cm<sup>2</sup>.

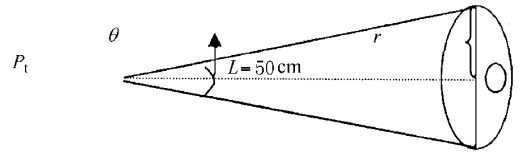


图 5 功率密度 J 计算示意图

2) 响应率 R 的计算:由表 4 给出 V<sub>s</sub>=11 mV;探测器光敏面面积 A<sub>D</sub>=2×10<sup>-6</sup>cm<sup>2</sup>;前置放大器放大倍数 K=10<sup>5</sup>,代入(1)式:

$$R = \frac{V_s}{JA_D K} (\text{VW}^{-1}), \quad (1)$$

得 R=6.01×10<sup>2</sup> V/W.

3) 探测率 D\* 的计算:由表 4 给出 V<sub>s</sub>/V<sub>n</sub>=122.2,测试系统带宽 Δf=0.4176 Hz,代入(2)式:

$$D^* = D \sqrt{A_D \Delta f} = \frac{S \sqrt{A_D \Delta f}}{JA_D} \\ = \frac{S \sqrt{\Delta f}}{J \sqrt{A_D}} (\text{cmHz}^{-\frac{1}{2}} \text{W}^{-1}), \quad (2)$$

得 D\*=6.1×10<sup>8</sup>(cmHz<sup>1/2</sup>W<sup>-1</sup>).

## 4 结 论

采用直流磁控法制备的 YBCO 半导体薄膜在有过渡层的情况下具有较高的 TCR 值,适合制作 Bolometer 灵敏元.室温 YBCO 半导体 Bolometer 是一种具有很好应用前景的宽波段探测器,可以促进亚毫米波段探测和成像的应用研究,以克服雾天和雨天对红外探测和成像的影响.也可以进行近距离 3 mm 波成像系统研制,用于民航安全检查.所以开展室温 YBCO 半导体成像的研究具有重要的实际意义.

- [1] T. Kudoh et al., *Sensors and Actuators*, **A55**(1996), 13.
- [2] R. J. Heming, *SPIE*, **2746**(1996) 2.
- [3] B. Meyer et al., *SPIE*, **2746**(1996) 13.
- [4] J. C. Brasunas, B. Lakew, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 777.
- [5] J. P. Rice, E. N. Grossman, D. A. Rudman, *Appl. Phys. Lett.*, **65**(1994), 773.
- [6] P. L. Richards, S. Verghese, T. H. Geballe, S. R. Spielman, *IEEE Tran. Magnetics MAG*, **25**(1989), 1335.

## STUDY ON SEMICONDUCTING YBCO THIN FILM AND CHARACTERISTICS OF BOLOMETER

LIU JING-HE SUN QIANG LIU XIANG-DONG XING HONG-YAN LI JIAN-LI

( *Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics , Changchun 130022 , China* )

LI GUO-ZHEN HUANG ZONG-TAN HUANG CHENG-CAI LI DAN HUANG JIANG-PING

( *Kunming Institute of Physics , Kunming 650223 , China* )

( Received 5 February 2000 )

### ABSTRACT

We have studied the semiconducting property of the  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $\delta \geq 0.5$ , abbreviated YBCO) thin film which is deposited on Si substrate and the characteristics of the bolometer using the film to detect IR radiation. We measured TCR merit and Hall coefficient and analyzed the microstructure and the responsive characteristics of the YBCO semiconducting thin film through XRD and Raman spectrum. We believe that the thin film is a new sensing material which can be applied to uncooled infrared focal plane bolometers.

**Keywords** : semiconducting YBCO thin film , bolometer , temperatue coefficient of resistance

**PACC** : 6855 ; 7780D