



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2009122289/28**, **14.12.2007**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
14.12.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
14.12.2006 FR 0655502(43) Дата публикации заявки: **20.01.2011** Бюл. № 2(45) Опубликовано: **10.09.2012** Бюл. № 25(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **FR 2864065 A1, 24.06.2005. WO 2005/043624 A1, 12.05.2005. EP 1336994 A1, 20.08.2003. RU 2260875 C2, 20.09.2005.**(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **14.07.2009**(86) Заявка РСТ:
FR 2007/052511 (14.12.2007)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/084158 (17.07.2008)

Документ находится в Патентном отделе

ОКБ АСТРОН140081, Московская область, г.Лыткарино,
ул.Парковая, д.1

RU 2 4 6 0 9 7 8 C 2

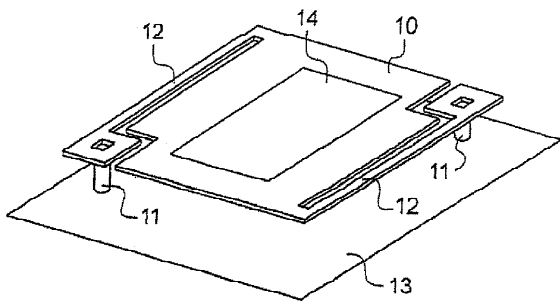
RU 2 4 6 0 9 7 8 C 2

(54) ПРИМЕНЕНИЕ КОМБИНАЦИИ ЗАКИСИ ЖЕЛЕЗА И ОКСИДОВ ТИПА ШПИНЕЛИ В КАЧЕСТВЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к применению материала, имеющего структуру феррошпинели/закиси железа, в качестве чувствительного материала в виде тонкой пленки для болометрического обнаружения инфракрасного излучения. Химический состав указанной структуры, за исключением возможно присутствующих легирующих добавок, имеет эмпирическую формулу (I): $(Fe_{1-z}M_z)_xO$, где x строго меньше 1 и строго

больше 0,75. Изобретение также относится к болометрическому устройству для обнаружения инфракрасного излучения или формирования инфракрасного изображения, которое содержит по меньшей мере один сенсор, оборудованный чувствительным элементом в форме тонкой пленки, как определено выше. Технический результат - повышение эффективности обнаружения излучения. 3 н. и 11 з.п. ф-лы, 3 ил., 5 пр.



Фиг. 1

RU 2460978 C2

RU 2460978 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2009122289/28**, **14.12.2007**

(24) Effective date for property rights:
14.12.2007

Priority:

(30) Convention priority:
14.12.2006 FR 0655502

(43) Application published: **20.01.2011 Bull. 2**

(45) Date of publication: **10.09.2012 Bull. 25**

(85) Commencement of national phase: **14.07.2009**

(86) PCT application:
FR 2007/052511 (14.12.2007)

(87) PCT publication:
WO 2008/084158 (17.07.2008)

Документ находится в Патентном отделе
ОКБ АСТРОН
140081, Московская область, г.Лыткарино,
ул.Парковая, д.1

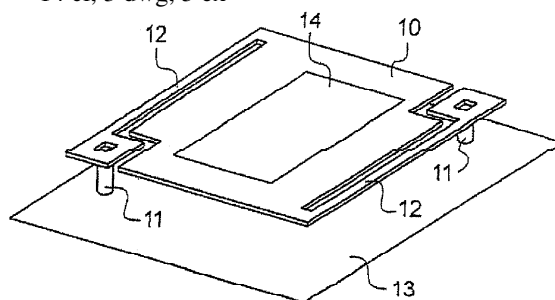
(54) **USING COMBINATION OF IRON MONOXIDE AND SPINEL OXIDES AS SENSITIVE MATERIAL FOR DETECTING INFRARED RADIATION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: chemical composition of said structure, excluding dopants which may be present, has the empirical formula (I): $(\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z)_x\text{O}$, where x is strictly less than 1 and strictly greater than 0.75. The invention also relates to a bolometric device for infrared radiation detection and infrared imaging, comprising at least one sensor equipped with a sensitive element in the form of a thin film as defined above.

EFFECT: high efficiency of detecting radiation.
14 cl, 3 dwg, 5 ex



Фиг. 1

RU 2 460 978 C2

RU 2 460 978 C2

Настоящее изобретение относится к применению тонких пленок на основе закиси железа и оксидов типа шпинели в качестве чувствительного материала для обнаружения инфракрасного излучения.

5 Устройства для обнаружения теплового инфракрасного излучения, такие как болометрические детекторы, способны поглощать падающее инфракрасное излучение и превращать его в тепло. Они, как правило, содержат чувствительный элемент на основе материала, электрическое сопротивление которого зависит от температуры. Изменение температуры чувствительного элемента вызывает изменение
10 сопротивления указанного чувствительного элемента. Поэтому при применении соответствующего электрического блока, который известен как таковой, эти устройства делают возможным превращение изменения температуры в электрический сигнал.

15 В настоящее время для инфракрасной визуализации в качестве инфракрасных камер применяют, в частности, микроболометры, содержащие множество микросенсоров в форме матрицы пикселей. Каждый микросенсор поглощает попадающее на него инфракрасное излучение, а возникающие в результате этого изменения температуры чувствительного материала, присутствующего в каждом микросенсоре в виде тонкой
20 пленки, приводят к изменению электрического сопротивления указанного чувствительного материала. Измерительная система, известная как таковая, оценивает изменения сопротивления и переводит их в электрические сигналы. Эти электрические сигналы можно перевести в изображения, применяя соответствующее устройство для визуализации, известное как таковое.

25 Известны другие высокочувствительные системы инфракрасного обнаружения и формирования изображения, применяющие чувствительные материалы на основе "HgCdTe" или "YBaCuO". Однако эти системы имеют недостаток, заключающийся в том, что для их применения необходимо охлаждение до
30 температуры жидкого азота.

Также существуют болометрические неохлаждаемые устройства, работа которых, в частности, основана на изменениях электрических свойств аморфного кремния или оксида ванадия VO_2 или чистых оксидов типа шпинели. Эти устройства, однако, менее чувствительны по сравнению с охлаждаемыми устройствами.

35 Также рекомендовались материалы на основе перовскита. Они обладают потенциально привлекательной чувствительностью, которая, однако, уравнивается значительным электронным шумом.

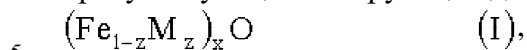
40 В статье A. Doctor et al. "Sputtered films thermistor IR detector", Proc. IEEE Mohawk Valley Dual Use Technology and Applied Conference, 153-156, 1993 было описано применение оксидов, имеющих структуру шпинели, на основе никеля, марганца и кобальта для производства болометров.

45 В PCT/FR2004/0506695 описаны болометры, в которых в качестве материала, чувствительного для обнаружения инфракрасного излучения, применяется феррошпинельный материал, имеющий вакансии (является нестехиометрическим),

Настоящее изобретение более конкретно вытекает из открытия авторов изобретения, которое заключается в том, что комбинации закиси железа с оксидом типа шпинели в форме тонких пленок оказываются особенно эффективными в
50 качестве чувствительных материалов для болометрических устройств обнаружения инфракрасного излучения.

Так, согласно одному из аспектов изобретение относится к применению по меньшей мере одной комбинации закиси железа и феррошпинели(ей) в виде

тонкопленочного чувствительного материала для болометрического обнаружения инфракрасного излучения, химический состав которой, без учета возможно присутствующих легирующих добавок, соответствует эмпирической формуле:



где

- металлы или кислород находятся в ионной форме;

- Fe представляет собой одинаковые или разные катионы двухвалентного или трехвалентного железа;

10 - M представляет собой катионы металлов, отличные от катионов двухвалентного железа;

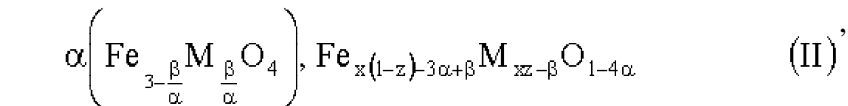
- z представляет собой число катионов металлов, отличных от катионов двухвалентного железа;

15 - x представляет собой число строго меньше 1 и строго больше 0,75.

В рамках настоящего изобретения выражения "строго больше" или "строго меньше" исключают заданное предельное значение.

Согласно одному из воплощений изобретения z может принимать следующие значения: $0 \leq z < 1$.

20 Согласно первому варианту рассматриваемый материал по изобретению является однофазным, имеет структуру типа NaCl и соответствует структурной формуле:



где

- $\alpha \left(\text{Fe}_{3-\frac{\beta}{\alpha}} \text{M}_{\frac{\beta}{\alpha}} \text{O}_4 \right)$ представляет собой "агрегаты типа шпинели" и

30 - $\text{Fe}_{x(1-z)-3\alpha+\beta} \text{M}_{xz-\beta} \text{O}_{1-4\alpha}$ представляет собой матрицу закиси железа типа NaCl, в которой диспергированы агрегаты типа шпинели, причем:

- β представляет собой количество катионов M, отличных от катионов двухвалентного железа, внутри "агрегатов типа шпинели";

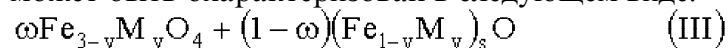
35 - α представляет собой число единиц формулы $\left(\text{Fe}_{3-\frac{\beta}{\alpha}} \text{M}_{\frac{\beta}{\alpha}} \text{O}_4 \right)$, содержащихся в

совокупности "агрегатов типа шпинели" и

- M, Fe и O являются такими, как определено выше.

40 В рамках настоящего изобретения под выражением "однофазный материал" понимают материал, в котором дифракционная рентгенограмма или электронограмма показывает только одну систему линий, точек или колец, приписываемых материалу с кристаллографической системой типа NaCl.

45 Согласно второму варианту рассматриваемый материал по изобретению является двухфазным, содержит фазу оксида типа шпинели и фазу закиси железа типа NaCl и может быть охарактеризован в следующем виде:



50 где

- $(\text{Fe}_{1-v} \text{M}_v)_s \text{O}$ представляет собой фазу закиси железа типа NaCl и

- $\text{Fe}_{3-y} \text{M}_y \text{O}_4$ представляет собой фазу оксида типа шпинели,

причем

- М, Fe и O являются такими, как определено выше;

- v представляет собой количество катионов М, отличных от ионов двухвалентного железа, присутствующих внутри фазы закиси железа;

- у представляет собой количество катионов М, отличных от ионов двухвалентного железа, присутствующих внутри фазы шпинели;

- s представляет собой число строго меньше 1 и строго больше 0,75 и

- ω представляет собой число, удовлетворяющее условию $0 < \omega < 1$.

В рамках настоящего изобретения под выражением "двухфазный материал" понимают материал, в котором дифракционная рентгенограмма или электронограмма показывает две системы линий, точек или колец, одна из которых является характерной для материала типа шпинели, а другая является характерной для материала типа NaCl.

Согласно еще одному аспекту настоящее изобретение также относится к болометрическому устройству для обнаружения инфракрасного излучения или для формирования инфракрасного изображения, которое содержит по меньшей мере один сенсор, снабженный чувствительным элементом, имеющим форму тонкой пленки из однофазного материала, имеющего структуру типа NaCl, или двухфазного материала, содержащего фазу оксида типа шпинели и оксидную фазу типа NaCl по настоящему изобретению.

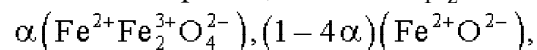
Согласно другому аспекту настоящее изобретение также относится к способу обнаружения инфракрасного излучения или формирования инфракрасного изображения с применением болометрического устройства, способного поглощать падающее излучение, превращать его в тепло и передавать часть произведенного тепла на чувствительный элемент, удельное сопротивление которого изменяется в зависимости от температуры, причем указанное устройство представляет собой устройство, как определено в настоящем документе ниже.

Описание изобретения

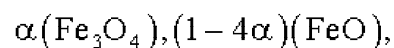
Во-первых, далее в настоящем документе авторы напоминают, что закись железа (или окись железа) большей частью является нестехиометрической по причине дефицита катионов, и его записывают в форме $Fe_{1-z}O$. Эти твердые растворы кислорода в FeO часто называют "вюститом". Баланс электростатических зарядов в пределах $Fe_{1-z}O$ включает образование ионов трехвалентного железа (Fe^{3+}) путем окисления небольшой доли ионов двухвалентного железа. Однако ионы двухвалентного железа составляют большинство катионов закиси железа.

Образование ионов трехвалентного железа приводит к образованию структурных дефектов, что подробно описано, с одной стороны, в С.Р.А. Catlow and В.Е.Ф. Fender (J.Phys, C8, 3267, (1975)) и, с другой стороны, в F.Koch and J.B.Cohen (Acta Cryst, section B, 25, 275, (1969)). Эти дефекты имеют тенденцию к образованию кластеров и агрегатов, которые могут локально порождать частичное или полное построение решеток Fe_3O_4 типа шпинели в случае, если они достигают большого размера и достаточной степени организации.

Таким образом, оксиды $Fe_{1-z}O$ можно описать формулами типа;



а именно



если двухвалентные и трехвалентные катионы не дифференцированы. Таким

образом, выражения $\alpha(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4^{2-})$ и $\alpha(\text{Fe}_3\text{O}_4)$, записанные в предыдущих формулах, относятся к агрегатам типа шпинели. Вторые части предыдущих формул отражают вполне стехиометрическую закись железа.

5 Аналогичным образом, если закись железа замещена двухвалентными катионами, упрощенная эмпирическая формула $(\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z)_x\text{O}$ может быть расписана, как показано ниже:

$$10 \alpha \left(\text{Fe}_{\frac{3-\beta}{\alpha}} \text{M}_{\frac{\beta}{\alpha}} \text{O}_4 \right), \text{Fe}_{x(1-z)-3\alpha+\beta} \text{M}_{xz-\beta} \text{O}_{1-4\alpha} \quad (\text{II})'$$

если двухвалентные и трехвалентные катионы не дифференцированы.

Поэтому авторы изобретения неожиданно обнаружили, что применение комбинации закиси железа и феррошпинели(ей) в качестве чувствительного материала в болометрических устройствах для обнаружения инфракрасного излучения
15 оказывается особенно предпочтительным для получения материала с умеренным электрическим удельным сопротивлением в сочетании со слабым нерегулярным шумом, который является очень чувствительным к температуре.

Комбинация этого типа позволяет проводить электрические измерения при
20 высоком отношении сигнал-шум и при чувствительности, достаточной для обнаружения инфракрасного излучения низкой интенсивности, особенно в диапазоне длины волны от 8 до 12 микрометров.

Как было ранее указано, материал, сочетающий закись железа типа NaCl с феррошпинелью, который может быть представлен эмпирической формулой (I),
25 может являться однофазным или двухфазным.

В действительности, эта особенность напрямую связана с размером и/или степенью организации феррошпинельных агрегатов внутри фазы закиси типа NaCl.

Так, если внутри материала структура шпинели присутствует только в форме агрегата(ов) или же кластера(ов), диспергированных в структуре закиси типа NaCl,
30 только фаза NaCl может быть охарактеризована рентгеновской или электронной дифракцией. Такой материал по изобретению определяется как структура типа NaCl.

С другой стороны, если превысить некоторые размеры и/или степень организации агрегатов типа шпинели, что, в частности, иллюстрируется комбинацией
35 наноразмерных зерен фазы шпинелей и фазы NaCl, то рентгеновской или электронной дифракцией можно охарактеризовать обе фазы. Следует отметить, что в этом втором варианте воплощения, представленном общей формулой (III), фазу NaCl, при наличии фазы шпинелей в слишком большом количестве, достаточно трудно определить, даже
40 если она присутствует. Однако, предложенная для определения этой фазы, в частности, Мессбауэровская спектроскопия позволяет в данном случае распознать обе фазы. Согласно изобретению такой материал определяют как материал типа NaCl и материал феррошпинельного типа.

Более того, следует отметить, что материал, который имеет только шпинелевую фазу, находится вне области изобретения, поскольку "x" по формуле (I) строго
45 больше 0,75.

В случае однофазного материала, имеющего кристаллографическую структуру типа NaCl и соответствующего структурной формуле:

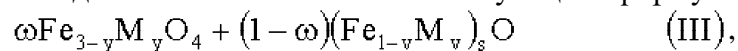
$$50 \alpha \left(\text{Fe}_{\frac{3-\beta}{\alpha}} \text{M}_{\frac{\beta}{\alpha}} \text{O}_4 \right), \text{Fe}_{x(1-z)-3\alpha+\beta} \text{M}_{xz-\beta} \text{O}_{1-4\alpha}, \quad (\text{II})$$

z предпочтительно удовлетворяет условию $1-z > z$, иначе говоря z меньше 0,5 и еще

более предпочтительно условию $1-z>2z$, иначе говоря z меньше 0,33.

Также в этом случае, согласно одному из частных воплощений настоящего изобретения, x удовлетворяет условию $0,85\leq x<1$, предпочтительно $0,85\leq x\leq 0,95$ и еще более предпочтительно $0,85\leq x\leq 0,90$.

В случае двухфазного материала, имеющего фазу закиси железа типа NaCl и фазу оксида типа шпинели и соответствующего формуле (III):



v предпочтительно удовлетворяет условию $1-v>v$, иначе говоря v меньше 0,5 и еще более предпочтительно $1-v>2v$, иначе говоря v меньше 0,33.

Также в этом случае, согласно одному из частных воплощений изобретения, авторы напоминают, что s удовлетворяет условию $0,75<s<1$.

В вышеприведенных формулах Fe обозначает все катионы железа (катионы двухвалентного и трехвалентного железа).

В той же формуле M обозначает металл, отличный от железа, или комбинацию двух или более металлов, отличных от железа.

Другими словами, M в общей формуле I символически изображает последовательность $\text{M}_{x_0}\text{M}'_{x_1}\text{M}''_{x_2}$, в которой M, M', M'' и так далее представляет собой металлы, отличные от железа, а подстрочные индексы x_0 , x_1 and x_2 отображают количество M, M', M'' и так далее ионов.

В частности, M может быть одновалентным катионом металла, который выбран из Cu, Li, Na, или двухвалентным катионом металла, который выбран из Co, Ni, Zn, Cu, V, Mg, Mn, или катионом металла, который выбран из редкоземельных металлов, имеющих ионный радиус, допускающий включение в структуру типа шпинели или в структуру закиси железа типа NaCl.

Рассматриваемые материалы по изобретению могут, конечно, также содержать оксиды железа и/или смешанные оксиды, отличные от феррошпинелей или закиси типа NaCl, при условии, что их эмпирические формулы остаются в соответствии с эмпирической формулой (I). Таким образом, материалы могут содержать, например, Fe_2O_3 , x или γ типа, тогда материал будет трехфазным.

Согласно одному из воплощений материал по изобретению может также содержать полупрозрачный оксид железа, в частности $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Аналогичным образом, композиции фазы закиси железа или шпинели или же в случае двухфазного материала - фаз закиси железа и шпинели могут быть модифицированы легирующими добавками, которые не включены в формулы (I)-(III) и которые необязательно являются частью кристаллической решетки. Для этого типа соединений описано большое количество легирующих добавок. Наличие добавок может, например, облегчить контроль кристаллизации. Как правило, легирующие добавки присутствуют в форме оксидов в массовом соотношении, не превышающем 1-2 масс.% относительно массы оксида типа шпинели. Легирующими добавками являются, например, кремний, фосфор, бор, щелочноземельные металлы (в частности, Ca, Ba, Sr), щелочные металлы (например, Na, K), галлий, германий, мышьяк, индий, сурьма, висмут, свинец и так далее.

Наконец, материалы, применяемые по изобретению, могут быть аморфными или кристаллическими, и, в частности, они будут находиться в форме тонких пленок, составленных из кристаллитов, имеющих диаметр от 5 до 50 нм и предпочтительно от 10 до 30 нм.

Тонкая пленка чувствительного материала по изобретению может быть получена на соответствующей подложке с применением традиционных технологий, в частности,

распылением из мишени, полученной общепринятым способом путем агломерации смеси порошков оксидов различных выбранных металлов, возможно вместе с легирующими добавками (последние возможно в форме оксидов).

5 Пленка также может быть получена распылением при помощи кислородсодержащей плазмы с металлической мишени или металлокерамики, содержащей оксиды металлов.

10 Следует отметить, что агрегаты типа шпинели, как правило, не стабилизируются в порошках $Fe_{1-z}O$, получаемых быстрым охлаждением с высоких температур (по меньшей мере выше $600^{\circ}C$). Это объясняется тем, что термическая энергия в этом случае достаточна для разрушения агрегатов с самыми большими и наиболее сложными дефектами.

15 В противоположность, согласно D.V.Dimitrov et al. (Phys. Rev. B, Vol.59, No. 22, 14 499-14 504, (1999)), это не происходит в оксидах $Fe_{1-z}O$, полученных в форме тонких пленок на охлажденных субстратах. В этих тонких пленках дефекты преимущественно агрегируются так, что локально создаются шпинелевые решетки, и они являются причиной поведения ферромагнитного и суперпарамагнитного типа, соответственно при низкой (меньше 200 K) и "высокой" (больше 200 K) температуре. Таким образом, в 20 тонких пленках дефекты создают тенденцию приближения к свойствам $Fe_{1-z}O$ или свойствам феррошпинелевых пленок.

25 Более того известно, что оксиды $Fe_{1-z}O$ в "объемном" состоянии являются полупроводниками, имеющими удельную электропроводность, которая может достигать нескольких десятков сименсов на сантиметр (См/см). Состояния железа смешанной валентности являются причиной этих электрических свойств.

30 Рост "агрегатов типа шпинели", благодаря увеличению окислительного состояния тонкой пленки в целом приводит к образованию двухфазной системы, содержащей закись типа NaCl и закись типа шпинели. Эти двухфазные пленки также демонстрируют полупроводниковые свойства, благодаря, в частности, электронной проводимости скачками электронов в двух присутствующих фазах.

35 Что касается технологии распыления, которую можно применить для получения тонкой пленки чувствительного материала по изобретению на соответствующей подложке, то она представляет собой способ отложения тонких пленок любого материала на подложке в камере, содержащей инертный газ, как правило, аргон при пониженном давлении. Под влиянием электрического поля газ ионизуется с образованием плазмы, испускающей свет, и столкновение падающих ионов с 40 материалом, определяемым как "материал мишени" или "мишень", прикрепленным к электроду, на который подается катодный потенциал, понуждает атомы путем механических эффектов, вырваться с поверхности материала и осесть на подложке, расположенной перед мишенью. Как правило, композиция осадка близка к композиции материала мишени.

45 Применение переменного напряжения, в особенности переменного напряжения высокой частоты, дает различные преимущества, особенно в плане распыления изолирующих материалов и возможности применения более низких напряжений пробоя по сравнению с постоянным током. Один из таких способов называют распылением в режиме радиочастот (или RF-распылением).

50 Путем суперпозиции магнитного и электрического полей вблизи катода (применение магнетронного катода), можно усложнить траектории электронов плазмы и таким образом увеличить ионизацию газа, что, в частности, позволяет получить более высокую скорость нанесения при одной и той же мощности.

В зависимости от того состоит ли мишень из одного или смешанных оксидов, из чистого металла или сплава, или из металлокерамики на основе оксидов металла, окислительное состояние нанесенной пленки и поэтому природа полученного оксида зависит от технологических условий. Параметрами, строго определяющими окислительное состояние и природу нанесенных тонких пленок, являются парциальное давление кислорода, определяемое содержанием кислорода в мишени и/или добавкой кислорода в плазму, давление в камере, поляризация субстрата, применение магнетрона, расстояние от мишени до подложки, а также мощность распыления.

Рассматриваемый материал по изобретению может преимущественно применяться в форме аморфной или поликристаллической однофазной или двухфазной тонкой пленки, имеющей толщину в диапазоне от 10 до 500 нм и в частности от 50 до 150 нм, составленной из кристаллитов, средний размер которых изменяется от 5 до 50 нм, и в частности от около 10 до 30 нм.

Эти пространственные характеристики, из-за малой толщины пленки, в действительности позволяют минимизировать термическую инерцию чувствительной пленки и, благодаря малому размеру кристаллитов, минимизировать рассеивание электронного шума от одного пикселя на другой во время болометрического обнаружения.

Например, при выполнении нанесения путем RF-распыления с мишени Fe_3O_4 под давлением аргона, которое может изменяться от 0,1 до 2,5 Па, на подложку, которая поляризована отрицательным потенциалом - 10 В, можно получать композиции закиси железа, демонстрирующие ранее указанные свойства.

Во время осаждения смесей единых или смешанных оксидов, осаждение которых необязательно сопровождается выделением тепла в окислительной атмосфере, тонкая пленка может спонтанно принять кристаллическую структуру NaCl, если она является однофазной, или типа NaCl и шпинели, если она является двухфазной.

Фазы, применяемые по изобретению, обладают полупроводниковыми свойствами.

Конкретно, их удельная электропроводность возрастает с температурой: они представляют собой продукты, о которых говорят, что они являются продуктами с отрицательным температурным коэффициентом. Такие продукты характеризуют их энергией активации, E_a , рассчитываемой по уравнению:

$$E_a = k \cdot V,$$

где

k представляет собой константу Больцмана и

V является энергетической константой, соответствующей наклону кривой, представляющей $\log R$ как функцию $1/T$, где R обозначает электрическое сопротивление и T температуру.

В частности, энергию активации E_a можно рассчитать из двух измерений сопротивления R_1 и R_2 , соответственно проведенных при температурах T_1 и T_2 :

$$E_a = k \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \log \left(\frac{R_1}{R_2} \right)$$

Чувствительность материала для болометрического детектора выражают, применяя температурный коэффициент α , представляющий производную сопротивления относительно температуры, деленную на сопротивление:

$$\alpha = \frac{dR}{dT} \cdot \frac{1}{R} \cdot 100 = \frac{E_a}{k \cdot T^2} \cdot 100$$

Коэффициент α выражают в $\% \cdot \text{Кельвин}^{-1}$ ($\% \cdot \text{K}^{-1}$).

В настоящее время считается общепринятым, что электронная проводимость оксидов переходных металлов имеет место в силу смешанных валентных состояний катионов металлов. Электропроводность возникает по "скачкообразному" механизму перехода. Таким образом, на электрическое удельное сопротивление можно повлиять, изменяя количество пар катионов различных валентных состояний, предпринимая окислительные и окислительно-восстановительные режимы обработки.

После нанесения однофазной или двухфазной тонкой пленки может быть предпочтительным проведение тепловой обработки в окислительной атмосфере. Малая толщина осажденных пленок, а также малый размер кристаллитов облегчает окисление при умеренной температуре, как правило, меньшей или равной 300°C . Обработка окислением позволяет увеличивать долю ионов трехвалентного железа (увеличение по x) в оксидах типа $(\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z)_x\text{O}$ и уменьшить электрическое удельное сопротивление пленки. Она также может увеличить изменение удельного сопротивления с температурой, что является параметром чувствительности, благоприятным для активных материалов болометрических устройств или способствует снижению механических напряжений, возможно имеющих после нанесения. Эту обработку, однако, регулируют таким образом, чтобы избежать полного окисления фазы закиси и потому ее полного превращения в оксид типа шпинели или корунда.

Специалисты в данной области техники в состоянии, на основании простых стандартных экспериментов, определить условия обработки окислением, что для данной композиции дополнительно даст возможность получить степени окисления, обуславливающие оптимальное значение коэффициента α , или более высокое значение α по абсолютному значению по сравнению с предварительно определенным пороговым значением (например, больше $1\% \cdot \text{K}^{-1}$).

Таким же способом специалист в данной области техники, на основании стандартных экспериментов, в состоянии выбрать композиции переходных металлов, что позволяет получить благоприятные параметры удельного сопротивления или оптимизировать относительные пропорции металлов в таких композициях.

Поэтому на этапе исследования способ получения чувствительной пленки по изобретению состоит в нанесении пленки, содержащей химическую композицию, близкую к $(\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z)_x\text{O}$, и в проведении, если необходимо, обработок окислением, дополнительно позволяющих увеличить значение α , для того чтобы выбрать композиции, для которых абсолютное значение α составляет, например, выше $1\% \cdot \text{K}^{-1}$ или выше другого желаемого значения, при этом сохраняя низкое удельное сопротивление и низкий уровень электронного шума. Тонкую пленку, как правило, наносят на одну или более пленки, способные гарантировать механическую жесткость, поглощение инфракрасного излучения и электрические соединения чувствительной пленки. Эту тонкую пленку или набор пленок можно наносить на протекторную структуру.

Как было ранее указано, другой аспект изобретения относится к болометрическому устройству для обнаружения инфракрасного излучения или для визуализации в инфракрасном диапазоне, содержащему по меньшей мере один сенсор, оборудованный чувствительным элементом, имеющим форму тонкой пленки материала, как было определено ранее.

В одном частном воплощении болометрического устройства по изобретению сенсор, вставленный в корпус, включающий в себя зону диафрагмы, прозрачную для

инфракрасного света, содержит мембрану, которая способна поглощать инфракрасное излучение и превращать его в тепло, причем указанная мембрана установлена с возможностью того, чтобы на нее попадало падающее инфракрасное излучение, прошедшее через зону диафрагмы, а также с возможностью передавать часть полученного тепла на указанный чувствительный элемент. На Фиг.1 представлен упрощенный вид такого устройства.

Представленное на фигуре болометрическое устройство содержит тонкую мембрану 10, которая способна поглощать инфракрасное излучение и подвешена сверху подставки 13 с помощью точек крепления 11. Чувствительная пленка 14 нанесена на мембрану 10. Под действием инфракрасного излучения мембрана нагревается и передает свою температуру пленке 14. Электрический контакт между чувствительной пленкой 14 и считывающими элементами (не показаны), размещенными на подложке, обычно осуществляется при помощи металлической пленки (не показана), которая проходит через точки крепления 11. Чувствительность обнаружения по тепловому излучению заметно улучшается введением изолирующих звеньев 12 между опорной подложкой и мембраной с целью ограничить потери тепла на последней. Изменение удельного сопротивления чувствительной пленки регистрируется с применением двух электродов, соединенных с соответствующим контуром считывания. Электроды могут быть либо компланарными, либо электродами для твердой наплавки (типа «сэндвич»).

В болометрических устройствах по изобретению опорная подложка может находиться в составе электронного контура, интегрированного в кремниевую пластину, который включает в себя, во-первых, устройства для возбуждения и считывания изменений температуры и, во-вторых, мультиплексные компоненты, позволяющие преобразовывать сигналы от различных термометров в последовательную форму и передавать их на ограниченное количество выходов для возможности их обработки в стандартной визуализирующей системе.

Мембрана, на которую наносится тонкая пленка материала по изобретению, может находиться в составе, например, одного или более диэлектрических слоев, в частности, диэлектрических слоев SiO или SiN.

В случае единственного слоя, этот слой может быть частично покрыт электродами, в частности, электродами из TiN, обладающими сильным поглощением инфракрасного излучения. В случае двух слоев, электроды могут быть либо прикреплены к поверхности внешнего слоя либо вставлены между двумя слоями.

Тонкую пленку материала по изобретению наносят на эту мембрану согласно одной из ранее описанных технологий.

Фиг.2 показывает два варианта интегрирования тонкой пленки материала по изобретению в детектор с компланарными электродами.

На Фиг.2А показана опорная конструкция для тонкой пленки материала по изобретению в составе двух изолирующих слоев, содержащих в себе металлические электроды. Изолирующий слой, нанесенный на металлический слой, содержит отверстия для контактов для присоединения их к ферритовому чувствительному элементу.

На Фиг.2В показана опорная конструкция для тонкой пленки материала по изобретению в составе единственного изолирующего слоя, на которой лежат металлические электроды, находящиеся в прямом контакте с ферритовым чувствительным элементом. При такой конфигурации может быть преимущественно нанесен слой, поглощающий инфракрасное излучение, на одну из сторон конструкции.

В этих двух вариантах воплощения протравливание тонкой пленки материала по изобретению позволяет очистить материал в областях изолирующих звеньев и в областях, отделяющих детекторы один от другого.

Эти два воплощения преимущественно приводят к компоненту,
5 оптимизированному в аспекте отношения сигнал-шум.

Понятно, что болометрические устройства в соответствии с изобретением могут содержать множество сенсоров в виде матрицы пикселей. Такая матрица сенсоров может быть соединена, например, с матрицей приборов с зарядовой связью (ПЗС-матрицей) или комплиментарной металл-оксид-полупроводниковой матрицей (КПОМ-матрицей). Тогда при наличии соответствующей системы формирования изображения,
10 устройство по изобретению является инфракрасной камерой.

Болометрические устройства по изобретению могут также быть интегрированы в конструкции, называемые монолитными структурами, совокупно изготавливаемыми по
15 технологиям микроэлектроники, ранее разработанным для кремния.

Так, монолитные инфракрасные формователи изображений, функционирующие при температуре окружающей среды, могут изготавливаться путем прямого присоединения матрицы чувствительных элементов к мультиплексному контуру КПОМ или ПЗС типа. Опорная подложка может быть в составе интегрированного
20 электронного контура, содержащего, во-первых, возбуждающие и считывающие устройства и, во-вторых, мультиплексные компоненты, что позволяет преобразовывать сигналы от различных детекторов в последовательную форму и передавать их на ограниченное число выходов для возможности обработки
25 стандартной системой формирования изображения.

В таких устройствах изолирующие подложки изготавливают в виде тонких пленок, имеющих толщину, например от 5 до 100 нм. Эти изолирующие элементы (например, SiN, SiO, ZnS и так далее) получают, применяя технологии низкотемпературного
30 напыления, обычно применяемые для этих материалов, такие как распыление или химическое осаждение из паровой фазы с плазменным усилением (PECVD). Протравливание таких материалов обычно проводят способами химического протравливания с плазменным усилением.

Металлические материалы, образующие электроды (например, Ti, TiN, Pt и так
35 далее), предпочтительно наносятся распылением. Форма электродов определяется технологиями химического или плазменного протравливания. Толщина электродов составляет, например, от 5 нм до 100 нм. Электроды, которые продлеваются в изолирующие звенья, соединяют с входным каскадом считывающего контура при
40 помощи традиционных технологий создания контакта и приспособливают к схеме микромоста (аналогично точкам крепления 11, Фиг. 1).

Материал осаждают на внешнюю часть тонкой пленки по изобретению, применяя одну из ранее описанных технологий. Он может быть протравлен химическими
45 средствами (HCl, H₃PO₄) или способами плазменного протравливания или еще путем ионной обработки.

Изобретение также относится к способу обнаружения инфракрасного излучения или к формированию инфракрасного изображения с применением болометрического
50 устройства, способного поглощать падающее излучение, превращать его в тепло и передавать часть выделившегося тепла на чувствительный элемент, удельное сопротивление которого изменяется с температурой, причем указанное устройство представляет собой устройство, определенное ранее.

Указанное устройство может применяться в различных областях, например, в

военном деле (устройства ночного сканирования и опознавания), в промышленности (контроль деталей), в сфере безопасности (обнаружение пожаров, определение местонахождения жертв в задымленных комнатах, ночное наблюдение объектов, помощь при вождении ночью) или в области медицины (картографирование системы кровообращения, маммография и так далее).

Нижеследующие примеры и рисунки представляются для иллюстрации и не ограничивают область изобретения:

- Фиг.1 схематически представляет упрощенный вид в перспективе варианта воплощения болометрического устройства по изобретению;

- Фиг.2А и 2В иллюстрируют два варианта интегрирования тонкой пленки материала по изобретению в болометрическое устройство по изобретению и

Фиг.3 представляет изменение электрических свойств материала по Примеру 3 как функцию температуры отжига.

Пример 1

Тонкая пленка на основе однофазного материала по изобретению

Магнетитовую мишень приготовили из смеси/содержащей 48% (по массе) магнетита, 48% воды и 4% органического связующего (поливинилового Спирта).

Затем смесь измельчали до получения гранул менее чем 200 мкм. Затем порошок с применением гидравлического пресса был спрессован усилием 55 тонн в форму размером 10 см. Затем полученная керамика была извлечена и уплотнена агломерацией при 860°C в атмосфере аргона во избежание образования α -Fe₂O₃ оксида. Это привело к образованию магнетитовой мишени, уплотненной на 65%.

Тонкую пленку получали на распыляющем устройстве типа SCM400 (Alcatel CIT), функционирующем в радиочастотном (RF) режиме. Тонкие пленки наносили на стандартную подложку, имеющую толщину 1,2 мм.

Условия нанесения были следующими:

- аргоновая плазма;
- давление в камере: 0,5 Па;
- расстояние от мишени до подложки: 80 мм;
- поток RF мощности: 0,75 Вт/см²;
- смещение (отрицательная поляризация подложки): 30 Вт;
- нанесение магнетроном;
- скорость осаждения: 3,5 нм/мин.

Рентгенокристаллографический анализ показал, что тонкие пленки состояли из фазы закиси железа типа NaCl. Электрические свойства необработанных пленок после нанесения были следующими:

	Пример 1
Толщина (нм)	100
Удельная электропроводность (Ом·см)	0,20
Альфа (%·К ⁻¹)	-1,43

Пример 2

Пленки на основе двухфазного материала по изобретению

Исходя из тонкой пленки, полученной по примеру 1, и путем соответствующей тепловой обработки на воздухе часть FeO была окислена до Fe₃O₄. Следовательно, увеличилось отношение пары Fe²⁺/Fe³⁺ и, соответственно, уменьшилась удельная электропроводность пленки.

Рентгенокристаллографический анализ показал, что тонкие пленки содержали фазу

Пример 5

Тонкие пленки на основе однофазного материала по изобретению

Порошок феррита получали соосаждением оксалатов из сульфатов цинка и железа из оксалата аммония. Затем оксалат разлагали при 700°C на воздухе, получая смесь, составленную из $ZnFe_2O_4$ и альфа- Fe_2O_3 . Способ получения агломерированной мишени был аналогичен способу по примеру 1. Агломерацию проводили при температуре 990°C под азотом.

Тонкие пленки наносили на стеклянную подложку толщиной 1,2 мм. Условия нанесения были следующими:

аргоновая плазма;

давление в камере: 0,5 Па;

Расстояние от мишени до подложки: 50 мм;

поток RF мощности: 3 Вт/см²;

смещение (отрицательная поляризация на подложке): 0-10 Вт;

нанесение без магнетрона;

толщина нанесенного слоя: 100 нм.

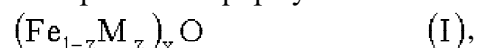
Рентгенокристаллографический анализ показал, что эти тонкие пленки состояли из единственной фазы типа NaCl.

Электрические свойства пленок были следующими:

	Пример 5b	Пример 5c
Смещение (Вт)	5	10
R (Ом·см)	0,70	0,50
$\alpha = \Delta R / (R \cdot \Delta T)$ (%·K ⁻¹)	-1,6	-1,5

Формула изобретения

1. Применение по меньшей мере одной комбинации закиси железа и феррошпинеля(ей) в виде тонкой пленки в качестве чувствительного материала для болометрического обнаружения инфракрасного излучения, химический состав которой, исключая возможно присутствующие легирующие добавки, соответствует эмпирической формуле:



где

- металлы или кислород находятся форме ионов;

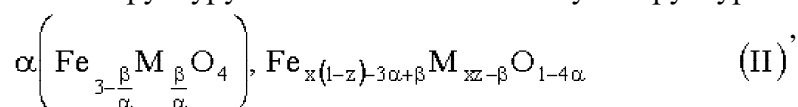
- Fe представляет собой одинаковые или разные катионы двухвалентного железа и/или трехвалентного железа;

- M представляет собой катионы металлов, отличные от катионов двухвалентного железа;

- z представляет собой число катионов металлов, отличных от катионов двухвалентного железа;

- x представляет собой число строго меньше 1 и строго больше 0,75.

2. Применение по п.1, при котором указанный материал является однофазным, имеет структуру типа NaCl и соответствует структурной формуле:



где

- $\alpha \left(\text{Fe}_{3-\frac{\beta}{\alpha}} \text{M}_{\frac{\beta}{\alpha}} \text{O}_4 \right)$ представляет собой "агрегаты типа шпинели" и

5 - $\text{Fe}_{x(1-z)-3\alpha+\beta} \text{M}_{xz-\beta} \text{O}_{1-4\alpha}$ представляет собой матрицу закиси железа типа NaCl, в которой диспергированы агрегаты типа шпинели, причем:

- β представляет собой число катионов М, отличных от ионов двухвалентного железа, внутри "агрегатов типа шпинели";

10 - α представляет собой число единиц формулы $\left(\text{Fe}_{3-\frac{\beta}{\alpha}} \text{M}_{\frac{\beta}{\alpha}} \text{O}_4 \right)$, содержащихся в

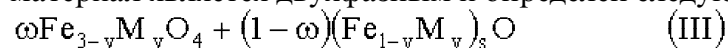
совокупности "агрегатов типа шпинели" и

- М, Fe и О являются такими, как определено в п.1.

15 3. Применение по любому из пп.1 и 2, при котором z удовлетворяет условию $1-z > z$, более конкретно $1-z > 2z$.

4. Применение по п.1, при котором x удовлетворяет условию $0,85 \leq x < 1$, в частности $0,85 \leq x \leq 0,95$, более конкретно $0,85 \leq x \leq 0,90$.

20 5. Применение по меньшей мере одной комбинации закиси железа и феррошпинеля(ей) в виде тонкой пленки в качестве чувствительного материала для болометрического обнаружения инфракрасного излучения, при котором указанный материал является двухфазным и определен следующим образом:



25 где

- $(1-\omega) (\text{Fe}_{1-v} \text{M}_v)_s \text{O}$ представляет собой фазу закиси железа типа NaCl;

- $\omega \text{Fe}_{3-y} \text{M}_y \text{O}_4$ представляет собой фазу оксида типа шпинели, причем:

30 - v представляет собой число катионов М, отличных от ионов двухвалентного железа, присутствующих внутри фазы закиси железа;

- y представляет собой число катионов М, отличных от ионов двухвалентного железа, присутствующих внутри шпинелевой фазы;

- s представляет собой число строго меньше 1 и строго больше 0,75 и

35 - ω представляет собой число, удовлетворяющее условию $0 < \omega < 1$;

- металлы или кислород находятся в форме ионов;

- Fe представляет собой одинаковые или разные катионы двухвалентного железа и/или трехвалентного железа;

40 - М представляет собой катионы металлов, отличные от катионов двухвалентного железа.

6. Применение по п.5, при котором v удовлетворяет условию $1-v > v$, в частности $1-v > 2v$.

45 7. Применение по п.1 или 5, при котором указанный материал также содержит полуторный оксид железа, в частности $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

8. Применение по п.1 или 5, при котором катион металла М является одновалентным и выбран из Cu, Li, Na или двухвалентным и выбран из Co, Ni, Zn, Cu, V, Mg, Mn, или же катион металла выбран из редкоземельных металлов, имеющих ионный радиус, допускающий включение в структуру типа шпинели или в структуру 50 закиси железа типа NaCl.

9. Болометрическое устройство для обнаружения инфракрасного излучения или для формирования инфракрасного изображения, содержащее по меньшей мере один сенсор, снабженный чувствительным элементом в форме тонкой пленки по любому из

пп.1-8.

10. Болومترическое устройство по п.9, в котором указанная тонкая пленка имеет толщину в диапазоне от 10 до 500 нм.

5 11. Болومترическое устройство по любому из пп.9 или 10, в котором указанный сенсор, помещенный в корпус, включающий прозрачную для инфракрасного излучения зону диафрагмы, содержит мембрану, которая способна поглощать инфракрасное излучение и превращать его в тепло, причем указанная мембрана установлена с возможностью того, чтобы на нее попадало падающее инфракрасное
10 излучение, прошедшее через зону диафрагмы, а также с возможностью передавать часть полученного тепла на указанный чувствительный элемент.

12. Устройство по п.9, включающее множество указанных сенсоров в форме матрицы пикселей.

15 13. Устройство по п.12, в котором указанная матрица соединена с матрицей приборов с зарядовой связью (ПЗС-матрицей) или комплиментарной металл-оксид-полупроводниковой матрицей (КПОМ-матрицей).

14. Способ обнаружения инфракрасного излучения или получения инфракрасного изображения с применением болومترического устройства, способного к поглощению
20 падающего излучения, превращению его в тепло и передаче части полученного тепла на чувствительный элемент, удельное сопротивление которого изменяется с температурой, причем указанное устройство представляет собой устройство, которое определено в любом из пп.9-13.

25

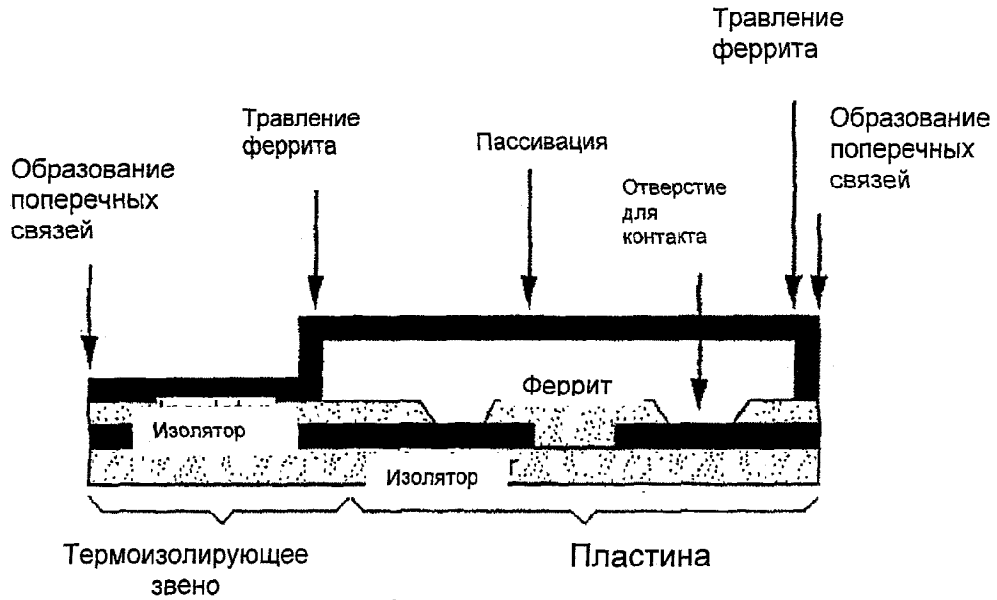
30

35

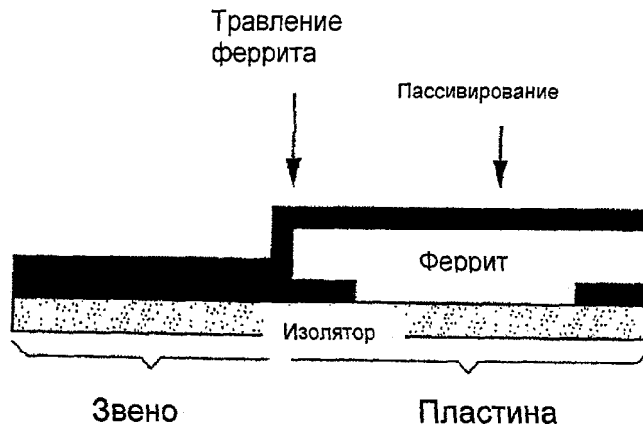
40

45

50

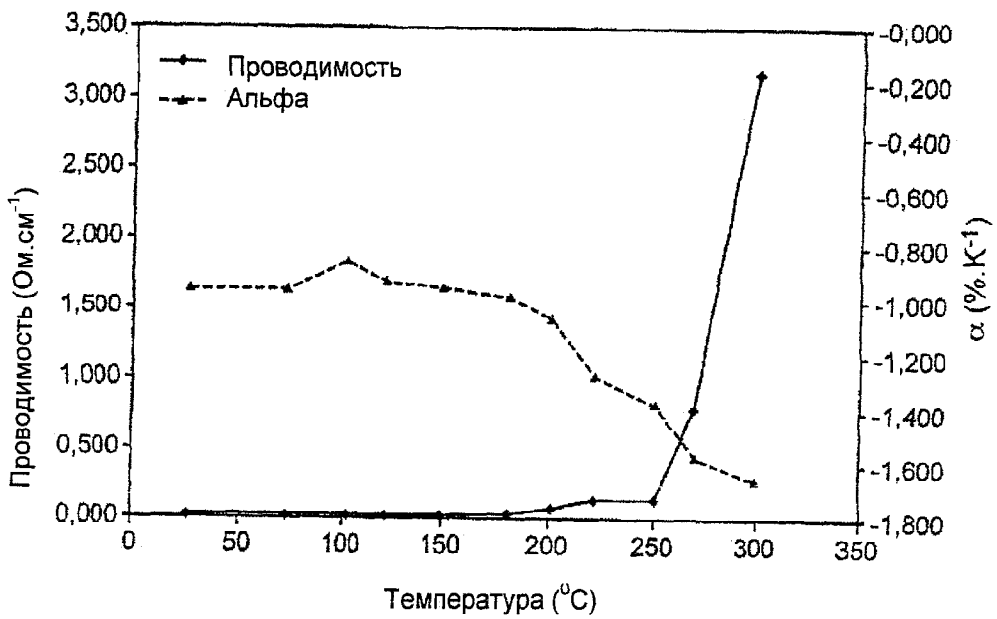


Фиг. 2А



Фиг. 2b

Электрические свойства как функция температуры отжига



Фиг. 3