

文章编号: 1672-8785(2022)03-0001-07

退火 $\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.77}\text{Ni}_{0.28}\text{O}_4$ 薄膜在近红外和中红外波段的光学机理

张 飞 居靖淇

(上海海事大学海洋科学与工程学院, 上海 201306)

摘 要: 采用双洛伦兹模型和有效介质近似 (Efficient Medium Approximation, EMA) 色散模型对退火的 $\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.77}\text{Ni}_{0.28}\text{O}_4$ 薄膜在近红外和中红外波段的椭偏数据进行了拟合。通过比较直流电压下测试的电导率与低频下计算的电导率 ($\omega \rightarrow 0$) 发现, A 谐振子主要产生传导电流, B 谐振子主要产生位移电流。对于 $\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.77}\text{Ni}_{0.28}\text{O}_4$ 薄膜, 随着退火温度的升高, 晶格共振吸收逐渐被电子共振吸收所取代。退火样品的折射率 n 和消光系数 k 均由退火过程决定。

关键词: $\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.77}\text{Ni}_{0.28}\text{O}_4$ 薄膜; 椭偏光谱; 色散; 谐振子; 小极化子

中图分类号: O439 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2022.03.001

Optical Mechanism of Annealed $\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.77}\text{Ni}_{0.28}\text{O}_4$ Thin Films in Near and Mid Infrared Waveband

ZHANG Fei, JU Jing-qi

(College of Ocean Science and Engineering, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

Abstract: The ellipsometric data in near and mid infrared waveband are fitted by double Lorentz and effective medium approximation (EMA) dispersion models for annealed $\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.77}\text{Ni}_{0.28}\text{O}_4$ thin films. By comparing the tested conductivity under direct current (DC) voltage with the calculated conductivity at low frequency ($\omega \rightarrow 0$), it is found that A oscillator mainly generates conduction current and B oscillator mainly generates displacement current. For $\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.77}\text{Ni}_{0.28}\text{O}_4$ thin films, the lattice resonance absorption will gradually be replaced by the electron resonance absorption with increasing annealing temperature. Both the refractive index n and extinction coefficient k of the annealed samples are determined by the annealing process.

Key words: $\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.77}\text{Ni}_{0.28}\text{O}_4$ thin film; spectroscopic ellipsometry; dispersion; oscillator; small polaron

收稿日期: 2021-11-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(61805042); 上海市科学技术委员会项目(20ZR1423400); 上海深海材料工程技术研究中心项目(19DZ2253100)

作者简介: 张飞(1986-), 男, 河南商丘人, 讲师, 博士, 主要从事海洋功能材料研究。

E-mail: zhangfei@shmtu.edu.cn

0 引言

作为一种具有立方尖晶石结构的过渡金属氧化物(AB_2O_4 结构)^[1], Mn-Co-Ni-O 薄膜拥有优异的半导体性能, 如适中电阻率、宽光谱吸收、负电阻温度特性等^[2-4], 可应用于温度补偿器件、温度传感器和热红外探测器等器件^[3,5-6]。然而, Mn-Co-Ni-O 薄膜的结晶度、电学性能和热稳定性仍需进一步优化, 以提高其器件性能。后退火不仅是改善 Mn-Co-Ni-O 薄膜结构和电学性能的重要方法^[7-8], 而且还可以提高吸收率、光谱宽度和光电转换效率等光学性能^[9-11]。

Zhou W 等人研究了退火后的 $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ 薄膜在可见光-近红外波段(750~1100 nm)的光学常数, 并分析了光谱椭圆拟合数据以及阳离子分布^[10]。Gao Y Q 等人分析了 $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ 薄膜在 300~1100 nm 和 2~7 μm 波段的光学性质^[11]。Ge Y J 等人对用溶胶-凝胶法制备的 Mn-Co-Ni-O 薄膜材料在 3~13 μm 波段的光学性质进行了研究与分析^[12]。本课题组研究了在 300~1100 nm 波段下退火 $Mn_{1.95}Co_{0.77}Ni_{0.28}O_4$ 薄膜的光学椭圆偏振特性^[13], 并分析了磁控溅射沉积的 Mn-Co-Ni-O 薄膜的光学特性^[14]。作为一种重要的光电材料, Mn-Co-Ni-O 薄膜在近红外和中红外波段的光学机制还不够完善, 制约了其光学性能的提高。

本文研究了退火对 $Mn_{1.95}Co_{0.77}Ni_{0.28}O_4$ (MCNO)薄膜表面粗糙度的影响。然后采用双洛伦兹和 EMA 模型对 1.5~20 μm 波段的红外椭圆偏数据进行了拟合。而且薄膜的导电性也可用洛伦兹谐振子模型来解释。这些结果将有助于制备高性能 Mn-Co-Ni-O 薄膜器件。

1 实验

采用磁控溅射法制备了 MCNO 薄膜(衬底为非晶 Al_2O_3)。当真空度达到 9×10^{-8} Torr 时, 通入高纯度(>99.99%)氩气。然后在 50 W

功率下进行溅射。最终沉积的 MCNO 薄膜厚度约为 6.5 μm 。将薄膜分别在 500 $^{\circ}C$ 、700 $^{\circ}C$ 和 800 $^{\circ}C$ 的温度下退火 1 h, 然后自然冷却至室温^[15]。

采用原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)来表征退火后薄膜的表面形貌(Multimode Nanoscope IIIa, Bruker); 采用 IR-VASE 红外光谱椭偏仪(J. A. Woollam 公司生产)进行红外椭偏测量, 其光谱范围为 1.5~20 μm , 入射角为 70 $^{\circ}$ 。

2 结果

从图 1 中可以看出, 随着退火温度的升高, 样品的晶粒尺寸变得越来越均匀。这是由于退火后的晶界能量下降所致^[13]。然而表 1 显示, 算术平均粗糙度 R_a 和均方根粗糙度 R_q 的值均随退火温度的升高而增大。这是由于退火温度导致的晶粒团簇引起了粗糙度增大^[13]。

对 MCNO 薄膜进行红外椭圆偏数据测量, 主要测量入射光分解的偏振光之间的振幅 Ψ 和相位 Δ 的相对变化:

$$\rho = R_p/R_s = \tan\Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (1)$$

式中, R_p 和 R_s 分别为入射偏振光(p -偏振光和 s -偏振光)的平行和垂直分量的反射系数, $\tan\Psi = R_p/R_s$ 是其比值, Δ 是 p -偏振光和 s -偏振光之间的相位差^[16-18]。我们以 R_q 值作为粗糙层的厚度。椭圆偏光谱采用空气/粗糙层/MCNO 薄膜/衬底模型进行拟合分析。其中, EMA 色散模型用于拟合粗糙层, 双洛伦兹模型用于拟合 MCNO 薄膜。

在拟合过程中, 我们发现不同样品的某些参数值非常接近, 几乎不随退火温度变化。因此可把它们看作常数, 如表 1 中 A 谐振子的振幅 A_{mp1} 、展宽因子 B_{r1} 和 B 谐振子的 B_{r2} 的值。图 2 显示拟合数据与测量数据吻合较好。在较宽的光谱范围内, 对由厚度引起的椭圆偏数据剧烈振荡的完美拟合也证明了拟合数据的准确性。

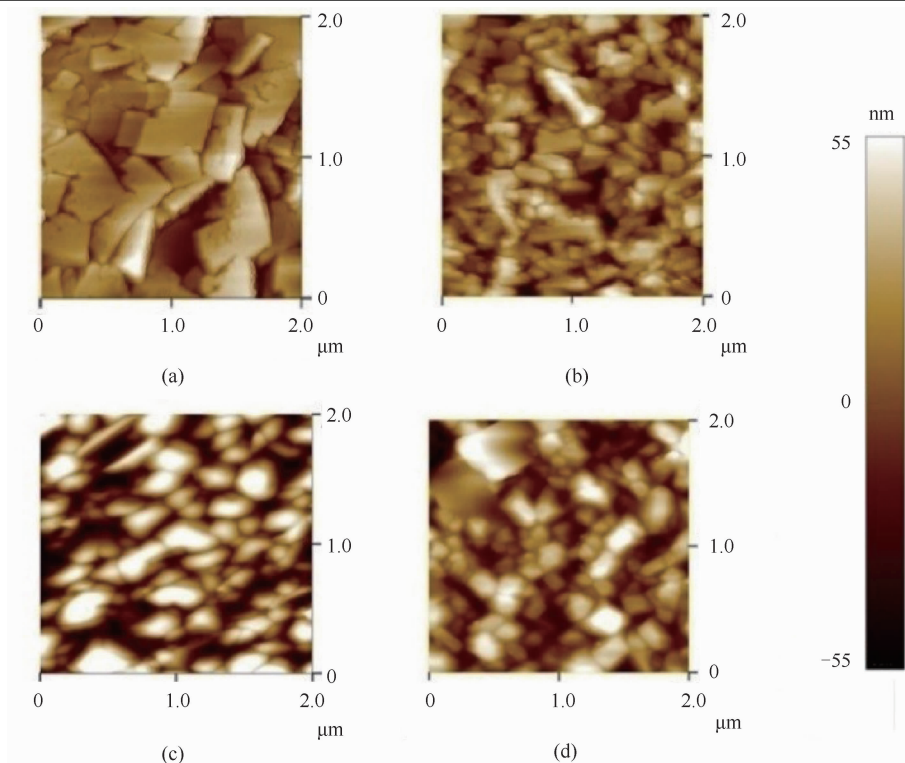


图 1 退火后薄膜的 AFM 图像: (a) 未退火; (b) 500 °C; (c) 700 °C^[13]; (d) 800 °C^[13]

表 1 退火薄膜的粗糙度

	未退火	500 °C	700 °C ^[13]	800 °C ^[13]
R_a /nm	19.42	20.61	27.99	33.35
R_q /nm	24.71	26.03	34.47	41.52

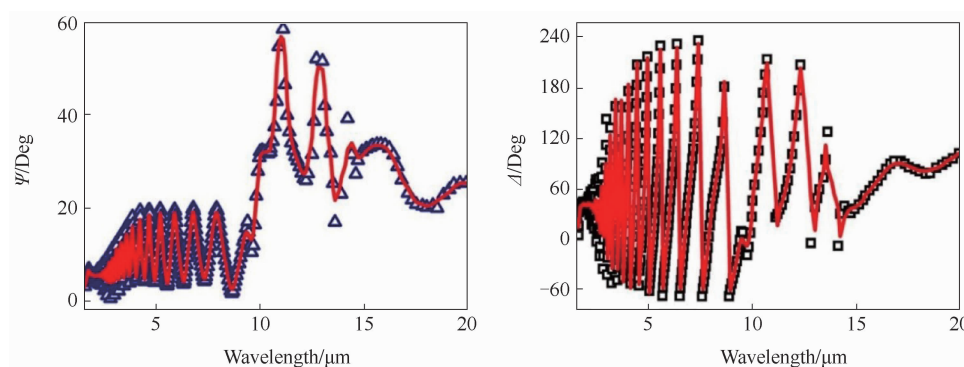


图 2 未退火试样在 5~20 μm 波段的拟合和测量数据(红色实线为拟合数据, 离散点为测量数据)

传导电流的传导率可以写成^[13]:

$$\begin{aligned} \sigma_1(E) &= \sum_{j=1}^2 \frac{A_{mpj} B_{rj}^2 E_{nj} E^2 \hbar^{-1}}{(E_{nj}^2 - E^2)^2 + B_{rj}^2 E^2} \\ &= \frac{A_{mp1} B_{r1}^2 E_{n1} E^2 \hbar^{-1}}{(E_{n1}^2 - E^2)^2 + B_{r1}^2 E^2} + \frac{A_{mp2} B_{r2}^2 E_{n2} E^2 \hbar^{-1}}{(E_{n2}^2 - E^2)^2 + B_{r2}^2 E^2} \\ &= \sigma_A + \sigma_B \end{aligned} \quad (2)$$

式中, σ_A 是与 A 谐振子产生的传导电流相关的电导率; σ_B 是与 B 谐振子产生的传导电流相

关的电导率。将拟合值代入式(2), 以计算不同波长下的 σ_B/σ_A 值。从表 2 可以看出, σ_B/σ_A 值随波长的增大(即波频率 ω 的减小)而减小。可以推断, 当 ω 接近 0 s^{-1} 时, 只有 A 谐振子产生的电导率 σ_A , 此时 σ_B 约为 0 S/m 。因此, 根据 Mn-Co-Ni-O 薄膜的小极化子跳跃导电机制^[19], A 谐振子实际上是束缚态之间的电子跳跃, 并产生导电电流。相比之下, B 谐振子

表 2 入射角为 70° 时退火薄膜的双洛伦兹模型拟合参数 (A_{mp} 是谐振子的振幅, E_n 是能量峰值, B_r 是展宽因子)

		未退火	500 °C	700 °C	800 °C
A Osc.	A_{mp1}/eV	0.408	0.408	0.408	0.408
		± 0.0002	± 0.0007	± 0.0004	± 0.0001
	E_{n1}/eV	0.534	1	1.635	2.905
	B_{r1}/eV	10	10	10	10
B Osc.	A_{mp2}/eV	8.2853	6.9216	5.5276	0.21784
	E_{n2}/eV	1.109	1	0.9801	0.8332
	B_{r2}/eV	0.3	0.3	0.3	0.3
σ_B/σ_A	1.5 μm	7.203	6.432	3.79	0.406
	10 μm	0.041	0.039	0.071	0.042
	20 μm	0.012	0.021	0.060	0.041
$\sigma/(\text{S/m})$	(Test)	0.068	0.123	0.198 ^[13]	0.221 ^[13]

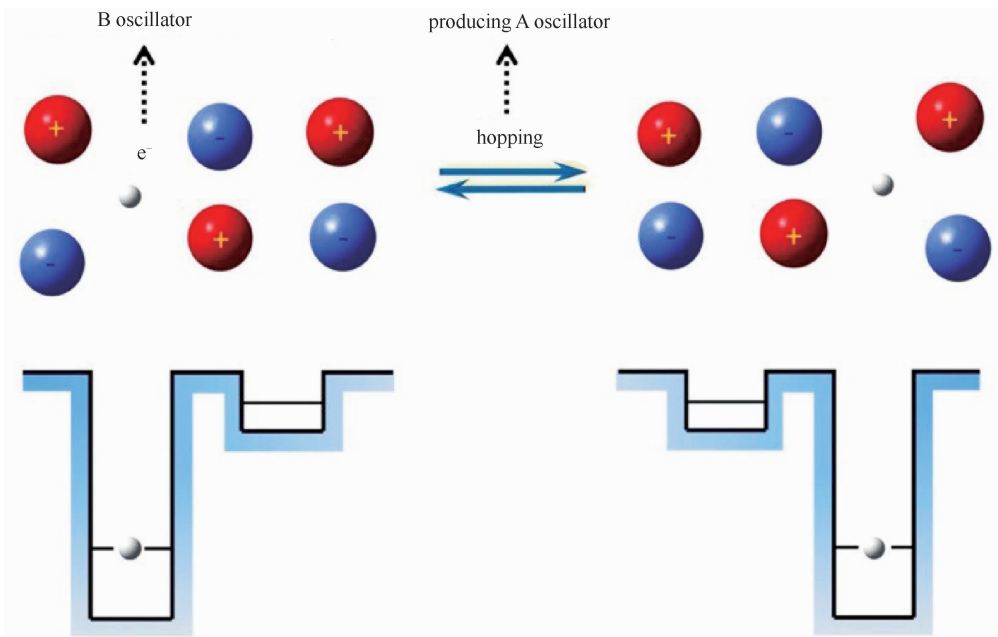


图 3 B 谐振子表示束缚态中的电子振荡, A 谐振子表示小极化子束缚态之间的电子跳跃

是束缚态下的电子振荡, 主要产生位移电流 (见图 3)。下面的实验将验证这一推论。

MCNO 薄膜的导电机理是室温下小极化子的最近邻跃迁, 小极化子的电子可以从一个束缚态跃迁到另一个束缚态^[15]。因此, 在直流电压 (即 $\omega=0 \text{ s}^{-1}$) 下, 大量定向跳跃的电子可以产生准自由电子。因此, 在直流偏压下进行电学测试, 并用金属盒屏蔽样品, 使其免受外部辐射。对于未退火、500 °C、700 °C 和 800 °C 退火的样品, 测得 σ 值的比率为 0.34:0.62:1:1.12。相比之下, 表 2 中 A 谐振子的

拟合能量峰值 E_{n1} 的比率为 0.33:0.61:1:1.78。可以看出, 这两组比值在误差范围内较为吻合。因此, 在直流电压下, 薄膜的电导主要由 A 谐振子产生。然而, 800 °C 退火样品的电导率有较大的偏差。这可能是由 800 °C 退火样品较大的粗糙度导致的。根据文献^[13], 表面粗糙度会降低电导率。另一个原因是, 对于 800 °C 退火样品, 与 B_r 值相比, 较大的 E_{n1} 值对式 (2) 分母变化的影响不能忽略 (即 $E_{n1}^2 \approx B_{r1}^2$)。这导致 800 °C 退火样品的测量的 σ 值比值小于拟合的 E_{n1} 值的比值 (即 $1.12 < 1.78$)。

光的色散可分为正常色散和反常色散。图 4 显示了红外光的通用 $n-k$ 关系。第一部分、第三部分对应正常色散, 第二部分对应异常色散^[20]。 λ_1 和 λ_2 是正常色散和异常色散之间的分界点, S 点代表消光系数 k 的峰值, 消光系数 k 代表共振吸收的波长。

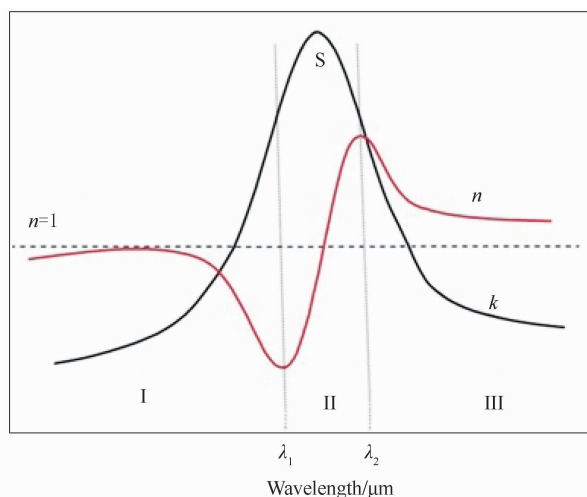


图 4 材料在红外波段的 $n-k$ 值的一般色散关系 (n 为折射率, k 为消光系数)

从图 5 中可以看出, n 、 k 曲线决定于 A 谐振子(n_a, k_a)和 B 谐振子(n_b, k_b)的综合色散效应。图 5 表明 A 谐振子是反常色散。随着退火温度的升高, k_a 曲线的 S 点依次向左移动: 对于未退火试样, k_a 值在 $1.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 范围内上升, 表明 S 点在 $20 \mu\text{m}$ 以上; 对于 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火试样, S 点分别在 $7.5 \mu\text{m}$ 和 $3 \mu\text{m}$ 左右; 然而, $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火试样的 S 值则低于 $1.5 \mu\text{m}$ 。根据计算可知, 未退火和 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火样品的晶格参数分别为 8.3492 \AA 和 8.2700 \AA ^[14]。这意味着退火可使 MCNO 薄膜的晶体结构更致密、晶格常数更小。这可提高 MCNO 薄膜中小极化子的共振频率, 从而使吸收峰(S 点)随着退火温度的升高而左移。

根据文献[14], MCNO 薄膜的光吸收在小于 $3.6 \mu\text{m}$ 的光谱范围内存在电子共振吸收, 在大于 $3.6 \mu\text{m}$ 的范围内则主要为晶格共振。文献[11]和[13]还指出, MCNO 薄膜的电子共振吸收峰值约为 $2 \mu\text{m}$, 所以低于该峰值的主要是电子共振吸收。因此, 这两种共振吸收在 2

$\sim 3.6 \mu\text{m}$ 内共存。可以得出结论, 对于 MCNO 样品, 随着退火温度的升高, 吸收峰(S 点)左移说明随退火温度提高, 光吸收由晶格共振吸收逐渐向电子共振吸收转变。由前面的分析可得, 谐振子的反常色散主要由小极化子对光的共振吸收引起, 并可导致载流子跃迁(见图 3)。

图 5 表示 B 谐振子为正常色散。根据图 3 的分析, 可将 B 谐振子视为电偶极子。其极化率 \mathbf{P} 与介电函数 $\bar{\epsilon}$ 、电磁场强 \mathbf{E} 的关系可以描述为^[20,21]

$$\mathbf{P} = (\bar{\epsilon} - \epsilon_0) \mathbf{E} \quad (3)$$

式中, ϵ_0 是真空介电常数, n 、 k 与介电函数 $\bar{\epsilon}$ ($=\epsilon_1 + i\epsilon_2$) 的关系为^[20-21]

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} + \epsilon_1 \}^{1/2} \quad (4)$$

$$k = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} - \epsilon_1 \}^{1/2} \quad (5)$$

表 2 显示, 随着退火温度的升高, B 谐振子的振幅 A_{mp2} 减弱, 导致极化率 \mathbf{P} 降低。因此, 根据式(4)和式(5), n_b 和 k_b 值都将随着退火温度的升高而降低, 如图 5 所示。 E_{n2} 值也随退火温度的升高而降低, 但差异不大。因此, B 谐振子的振幅值 A_{mp2} 对其电极化变化起主要作用。

根据文献[13]~[15], 对于 MCNO 薄膜, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 离子对的数量随退火温度的升高而增加。这可以产生更多的小极化子, 从而增强极化强度 \mathbf{P} 。然而, 由退火产生的更致密的晶格也会削弱极化强度 \mathbf{P} 。因此, 退火样品的折射率 n_b 和消光系数 k_b 是这两种作用的综合结果。

因此, 由图 5 可以得出结论, 对于 MCNO 薄膜的光学特性, B 谐振子在较短波长处起主要作用, 主要导致薄膜的正常色散; 随着波长的增大, 引起反常色散的 A 谐振子作用逐渐超过 B 谐振子, 使薄膜呈现反常色散。 n 、 k 曲线表明, 样品的正常色散和反常色散之间的转变波长刚好在 $3.6 \mu\text{m}$ 左右(见图 5)。这表

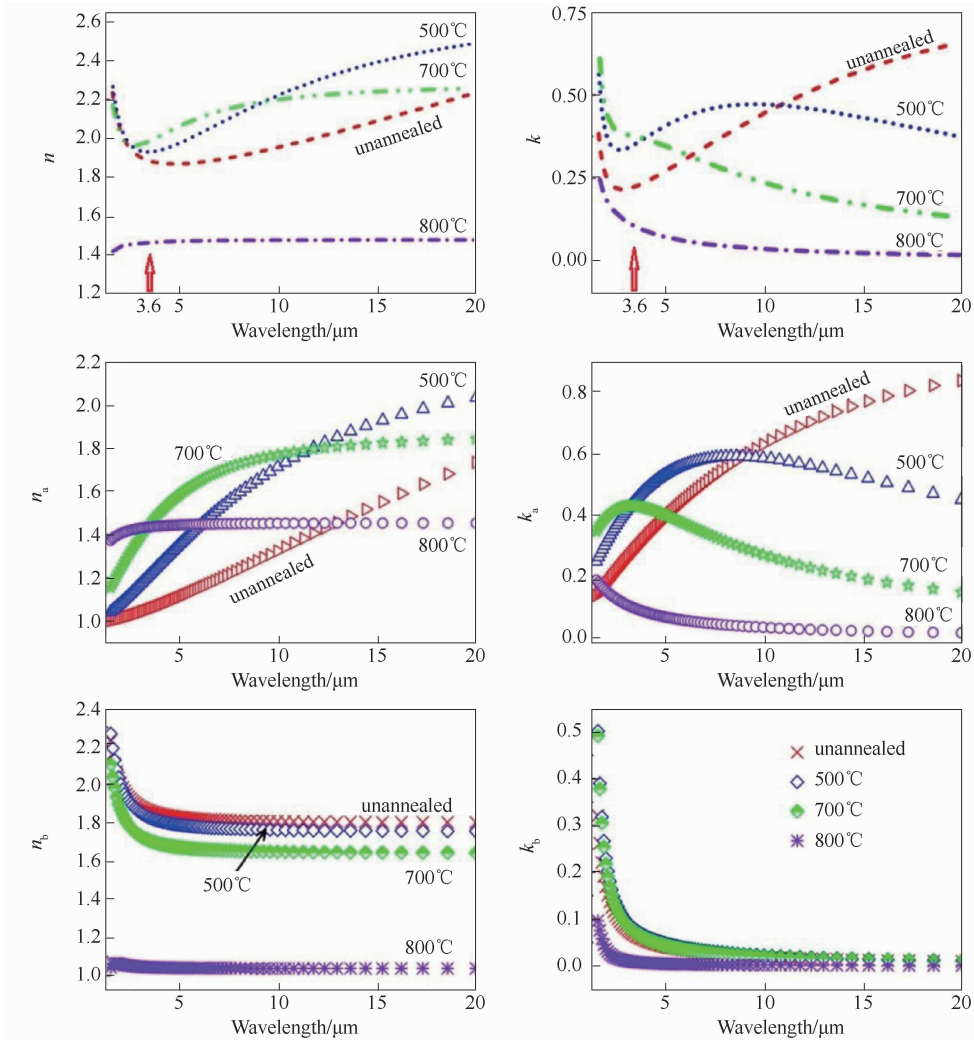


图5 薄膜样品及A、B谐振子的 n 、 k 值($n-k$ 、 n_a-k_a 、 n_b-k_b)

明电子共振主要产生正常色散，而晶格共振则主要产生反常色散。

3 结论

通过对 $1.5\sim 20\ \mu\text{m}$ 波段的椭圆偏数据进行分析可知，双洛伦兹模型和EMA模型可以很好地拟合近红外-中红外光谱；A谐振子代表束缚态之间的电子跳跃，主要产生传导电流；B谐振子代表束缚态下的电子振荡，主要产生位移电流；在直流电压下，只有A谐振子产生的传导电流。光谱拟合还表明，A谐振子主要引起反常色散，B谐振子主要引起正常色散。由于退火过程产生的晶格常数较小，随着退火温度的升高，MCNO薄膜的光吸收将由晶格共振吸收为主逐渐转为电子共振吸收为主。这些结论丰富了MCNO薄膜在近红外-中红外波

段的光电理论。下一步我们将依据本文结论制备出高性能光电薄膜，以提高相关器件的性能。

参考文献

- [1] Ghobadi N, Bahiraie H, Kazazzi M. Effect of Ni Substitution on Optical Transitions and Magnetic Behavior of Mesoporous $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) Thin Films Prepared by Electrophoretic Deposition [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2020, **50** (3): 987–991.
- [2] Araújo M P, Nunes M, Rocha I M, et al. Electrocatalytic Activity of New Mn_3O_4 @oxidized Graphene Flakes Nanocomposites Toward Oxygen Reduction Reaction [J]. *Journal of Materials Science*, 2019, **54**(12): 8919–8940.

- [3] Ma C. Composite Structure and Enhanced Photocatalytic Activity in Mn-Co-Ni-O/LaMnO₃ Microparticles [J]. *Materials Research Express*, 2020, **7**(5): 055014.
- [4] Gyorgyfalva G, Nolte A N, Reaney I M. Correlation Between Microstructure and Conductance in NTC Thermistors Produced from Oxide Powders [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, **19**(6-7): 857-860.
- [5] Ryu J, Park D S, Schmidt R. In-plane Impedance Spectroscopy in Aerosol Deposited NiMn₂O₄ Negative Temperature Coefficient Thermistor Films [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, **109**(11): 113722.
- [6] Lavenuta G. Negative Temperature Coefficient Thermistors [J]. *Sensors*, 1997, **14**: 46-55.
- [7] Ji G, Chang A M, Li H Y, et al. Epitaxial Growth of Mn-Co-Ni-O Thin Films and Thickness Effects on the Electrical Properties [J]. *Materials Letters*, 2014, **130**: 127-130.
- [8] Ji G, Chang A M, Xu J B, et al. Low-temperature (<300 °C) Growth and Characterization of Single-[100]-oriented Mn-Co-Ni-O Thin Films [J]. *Materials Letters*, 2013, **107**: 103-106.
- [9] Liu E K, Zhu B S, Luo J S. The Physics of Semiconductors [M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2011.
- [10] Zhou W, Liu Y, Yin Y M, et al. Investigation on the Optical Properties of Annealed Mn-Co-Ni-O Thin Films by Spectroscopic Ellipsometry [J]. *Optics Letters*, 2019, **44**(11): 2701-2704.
- [11] Gao Y Q, Huang Z M, Hou Y, et al. Infrared Optical Properties of Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O₄ Thin Films Prepared by Chemical Solution Deposition [J]. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2014, **114**(3): 829-832.
- [12] Ge Y J, Huang Z M, Hou Y, et al. Low Temperature Growth of Manganese Cobalt Nickelate Films by Chemical Deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(18): 5931-5934.
- [13] Zhang F, Huang Z M. Spectroscopic Ellipsometric Properties of Annealed Mn_{1.56}Co_{0.77}Ni_{0.28}O₄ Thin Films [J]. *Optics Letters*, 2017, **42**(19): 3836-3839.
- [14] Zhang F, Huang Z M. Study on the Optical Properties of Mn-Co-Ni-O Thin Films Deposited by Magnetron Sputtering [J]. *Optical Materials Express*, 2018, **8**(9): 2815-2822.
- [15] Zhang F, Zhou W, Ouyang C, et al. Annealing Effect on the Structural and Electrical Performance of Mn-Co-Ni-O Films [J]. *AIP Advances*, 2015, **5**(11): 117137.
- [16] Azzam R M A, Bashara N M. Ellipsometry and Polarized Light [M]. Amsterdam: North-Holland Publishing, 1988.
- [17] Aspnes D E, Studna A A. Dielectric Functions and Optical Parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV [J]. *Physical Review B*, 1983, **27**(2): 985-1009.
- [18] Snyder P G, Xiong Y M. Study of Concentration-dependent Dielectric Properties of n-type GaAs Using Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry [J]. *Surface & Interface Analysis*, 2010, **18**(2): 107-112.
- [19] Dannenberg R, Baliga S, Gambino R J, et al. Resistivity, Thermopower and the Correlation to Infrared Active Vibrations of Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O₄ Spinel Films Sputtered in an Oxygen Partial Pressure Series [J]. *Journal of Applied Physics*. 1999, **86**(1): 514-523.
- [20] Shen, X C. Spectroscopy and Optical Properties of Semiconductors [M]. Beijing: The Science Publishing Company, 2002.
- [21] Zhao K H. New Concept Physics Course: Optics [M]. Beijing: Higher Education Press, 2004.