文章编号:1001-9014(2020)01-0065-07　　DOI:10.11972/j.issn.1001-9014.2020.01.010

紫外—远红外宽波段 $NiMn_2O_4$ 及 $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ 光学性质的研究

张志博[1,2]，王　丁[1]，邱琴茜[2]，高艳卿[2*]，周　炜[2]，吴　敬[2]，黄志明[2*]

（1. 上海理工大学 材料科学与工程学院，上海　200093；
2. 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：Mn-Co-Ni-O 作为一种重要的热探测材料被广泛应用于各类领域。作者使用研磨和烧结的方法制备了 $NiMn_2O_4$ 和 $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ 块体材料。通过X射线衍射实验研究了两种块体的结晶情况，发现半径较大的Co阳离子的加入会导致块体结晶性变差。通过椭圆偏振光谱测试分别获得了 $NiMn_2O_4$ 和 $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ 在紫外-远红外宽波段的光学常数和介电常数，发现添加离子后二者光学性质(光学常数的强度和峰位)具有一定区别。利用傅里叶光谱仪得到了两种材料的反射光谱，并与用光学常数计算出的数值进行了比较，最后评估了表面粗糙度对反射谱的影响。

关　键　词：锰钴镍氧化物；立方尖晶石；宽波段；光学性质
中图分类号：O48　　**文献标识码**：A

Optical properties of $NiMnO_4$ and $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ in broad band from Ultraviolet to far-Infrared

ZHANG Zhi-Bo[1,2]，　WANG Ding[1]，　QIU Qin-Xi[2]，　GAO Yan-Qing[2*]，　ZHOU Wei[2]，　WU Jing[2]，
HUANG Zhi-Ming[2*]

（1. School of Materials Science and Engineering，University of Shanghai for Science and Technology，Shanghai 200093，China；
2. State Key Laboratory of Infrared Physics，Shanghai Institute of Technical Physics，Chinese Academy of Sciences，Shanghai 200083，China）

Abstract：As an important thermal detection material，Mn-Co-Ni-O has been widely used in variety of fields as the key thermal detector. $NiMn_2O_4$ and $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ bulk materials were prepared by grinding and wintering methods. The crystallization of the two blocks was studied by X-ray diffraction experiments，and it was found that the addition of Co cation with larger radii resulted in deterioration of the bulk crystalline. The optical constants and dielectric constants of $NiMn_2O_4$ and $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ in the ultraviolet-far infrared wide band were obtained by ellipsometry. It was found that significant difference appeared between the optical properties（intensity and peak position of optical constants）of the two materials after the addition of ions. The reflectance spectra of the two materials were obtained by Fourier spectrometer，it was compared with the calculated values of optical constants，so the effect of surface roughness on reflection spectra was evaluated.

Key words：manganese-cobalt-nickel oxide，cubic spinel，broad wavelength，optical properties
PACS：78.20.-e

收稿日期：2019-04-03，**修回日期**：2019-11-16　　**Received date**：2019-04-03，**Revised date**：2019-11-16
基金项目：国家杰出青年科学基金(61625505)；上海市自然科学基金(17ZR1444100)
Foundation items：Supported by The National Science Fund for Distinguished Young Scholars (61625505)；Natural Science Foundation of Shanghai (17ZR1444100)
作者简介(Biography)：张志博(1993—)，男，河南洛阳人，硕士研究生，主要研究领域为锰钴镍氧类材料的光学性能. E-mail：ZhangZhibo@foxmail.com
[*] **通讯作者**(Corresponding author)：E-mail：gyq_1982@mail.sitp.ac.cn；zmhuang@mail.sitp.ac.cn

引言

锰钴镍氧(Mn-Co-Ni-O)材料体系是一种过渡族金属氧化物,它具有立方尖晶石结构,其表达通式一般为AB_2O_4。其中A为过渡族二价金属阳离子,B为变价的金属阳离子,化合价一般为三价,它们与氧原子可以共同形成共价键、金属键或者离子键,是一类性能优异的材料[1-2]。锰钴镍过渡族金属氧化物因其独特的物理结构,使得其本身具有良好的光学、电学和磁学性能[3]。其优异的负电阻温度系数TCR(约为-3.7%)[4-6],使其广泛应用于热敏电阻[7]、红外探测器[8]、浪涌保护器、热辐射探测器等,并且在航空航天等领域也具有不可替代的应用[9]。锰钴镍氧化物材料的光学常数对其器件性能的研究也具有重要参考意义,早期R. Schmidt[10]等研究了$NiMn_2O_4$薄膜的制备方法及其负温度特性,R. Dannenberg[11]等用磁控溅射法制备了$Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$薄膜并探究了阳离子分布对其光学性质的影响。近年来,Zhang[12]等研究了退火温度对Mn-Co-Ni-O薄膜椭圆偏振光谱的影响,Shi[13]等在不同的氧分压下通过磁控溅射法制备了一系列薄膜,探究了氧分压对光学吸收的影响,Ma[14]等研究了不同温度下$Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$薄膜在280 nm-850 nm范围内的光学性质,但由于所研究的薄膜样品在进行测试时无法直接获得其光学常数等参数,在数据分析时需要进行建模和拟合,受到衬底以及拟合的影响,获得的数据存在一定误差。而锰钴镍块体材料,测试时不必考虑其他因素影响,测试结果更加准确,较之目前的研究多局限于单一波段,块体材料可以更容易、更准确获得宽波段内的数据。所以为了获得锰钴镍类氧化物在紫外—远红外宽波段范围的光学常数,制备了锰钴镍及锰酸镍两种块体材料,主要讨论其块状样品的光学性质。

1 样品制备

将醋酸钴、醋酸锰、醋酸镍粉末按照元素比配制成混合溶液,经过蒸发成粉末状,充分搅拌研磨混合后,分别在200℃、400℃、600℃的温度下,标准大气压条件下烘烧2 h,制得黑色粉末。将制得的黑色粉末再研磨2 h,保证粉末足够细,尽量不存在大于0.1 mm的颗粒,制作成素胚,然后分别在400℃、600℃、800℃下通氧气烧结一小时,接着在1 150℃下通氧烧结12 h,自然降温、最终制作得到直径为12 mm左右、厚度为3 mm的陶瓷靶材。接下来对材料进行表面打磨与抛光,依次用120目,400目,800目,1200目,3000目,5 000目的水磨砂纸对样品进行打磨处理,使用绸布作为抛光布,三氧化二铬混于水中制备成悬浊液作为抛光液,对打磨后的样品表面做抛光处理。最后使用RigaKu D/MAX-2550X射线衍射仪(Cu-Ka radiation λ = 0.154 16 nm,扫描范围15°-85°,扫描速率3°/min)测量两种材料的X射线衍射谱,使用J. A. Woollam公司的IR-VASE椭圆偏振光谱仪(入射角65°、75°,分辨率16 cm^{-1},测量范围1.5~38 μm)得到红外波段两种材料的折射率(n)和消光系数(k)以及介电常数ε_1和ε_2,使用SC620型紫外-可见-近红外椭圆偏振光谱仪测量可见光波段的光学常数和介电常数(入射角55°、65°、75°,测量范围250~2 100 nm),使用Bruker公司的红外傅里叶光谱仪测量了反射光谱,使用DEKATK-XT探针式表面轮廓仪进行表面粗糙度的测试。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

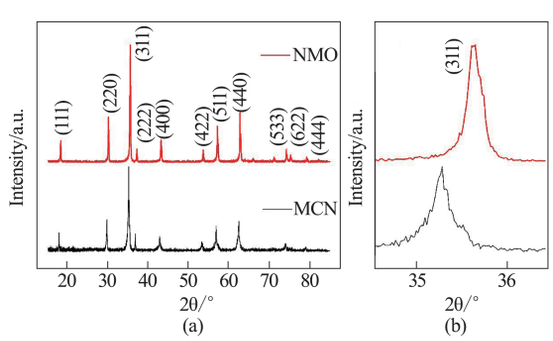


图1 (a)$NiMn_2O_4$和$Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$的XRD图谱,(b)<311>特征峰局部放大图

Fig. 1 (a)XRD patterns of $NiMn_2O_4$ and $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ (b)<311> local enlarged drawing of characteristic peak

图1给出了$NiMn_2O_4$和$Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$样品的X射线衍射谱。两种块体都出现明显的特征衍射峰,说明样品具有结晶性。通过对比标准PDF卡片,从衍射峰的位置和强度可以看出两种材料均为典型的立方尖晶石结构[15-16]。最强的特征峰都是<311>,该衍射峰半高宽较窄,说明这两个块体材料的结晶性良好。另外,从图1b中可以看到$NiMn_2O_4$的<311>特征峰相对于$Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$的<311>特征峰具有更大的峰值和更小的半高宽,说明$NiMn_2O_4$中晶体颗粒较大,结晶程度较好,结晶更加规则。从谱线中我们也可以发现$Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$

所有的峰都有向小角度偏移的趋势，根据布拉格定律：

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad , \quad (1)$$

式(1)中，d 为原子平面间距，λ 为 X 射线的波长，此处为 0.15416 nm，θ 为入射波与晶面之间的夹角，通过该式可以知道 θ 变小的同时会导致晶面间距 d 的增大，峰位的增加，晶格常数变小[17]，所以 $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ 的晶格常数比 $NiMn_2O_4$ 的要大。根据布拉格定律我们计算得到 $NiMn_2O_4$ 和 $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ 的晶格常数分别为 8.241 Å 和 8.326 Å，这是由于加入了半径较大的二、三价 Co 离子导致的[18]（Co^{2+} 的半径为 0.082 nm，Co^{3+} 的离子半径为 0.065 nm，Mn^{3+} 的离子半径为 0.066 nm，Mn^{4+} 为 0.052 nm）。除此之外，材料内部会存在部分的间隙原子，由于间隙原子的存在使得晶格受到作用力被拉长也会导致晶格常数的变大。根据谢乐公式：

$$D = \frac{K\gamma}{L\cos\theta} \quad , \quad (2)$$

式(2)中，D 代表晶粒尺寸，γ 代表 X 射线的波长，此处为 0.15416 nm，L 是半高宽，θ 是衍射角度[10]，根据公式我们可以得到二者的平均晶粒尺寸。经过计算得到 $NiMn_2O_4$ 和 $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ 的平均晶粒尺寸分别为 38.79 nm 和 28.72 nm。$Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ 是 Fd3m 空间群的立方尖晶石结构[19]，二价 Co、Ni 更多的占据氧四面体中心，三价 Mn 占据氧八面体的中心，$NiMn_2O_4$ 中二价 Ni 离子占据氧四面体的中心，三价 Mn 离子占据氧八面体中心[20]，由于实际上存在一部分的二价 Ni 离子进入氧八面体中取代三价 Mn 离子的位置，导致部分三价 Mn 离子发生歧化现象[21]，而在 $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ 中，Co、Ni 的增加降低了三价锰的比例，这就导致了二者在空间构型上的差别，从而也体现在 XRD 图谱上的不同。

2.2　光学性质

红外椭圆偏振光谱测试是通过测量样品表面反射出来的线偏振光的相位变化和强度变化以得到两个椭偏参数 Ψ 和 Δ，椭偏参数和菲涅耳反射系数的基本关系式为

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = tan\Psi e^{i\Delta} \quad . \quad (3)$$

图 2 为 $NiMn_2O_4$ 和 $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ 两种材料的椭偏参数 Ψ 和 Δ，通过数值反演计算即可求出薄膜的光学常数。由于红外线无法透过烧结出来的 $NiMn_2O_4$ 和 $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ 靶材，所以在清洁表面后可以直接进行红外椭圆偏振光谱测量，结合两个

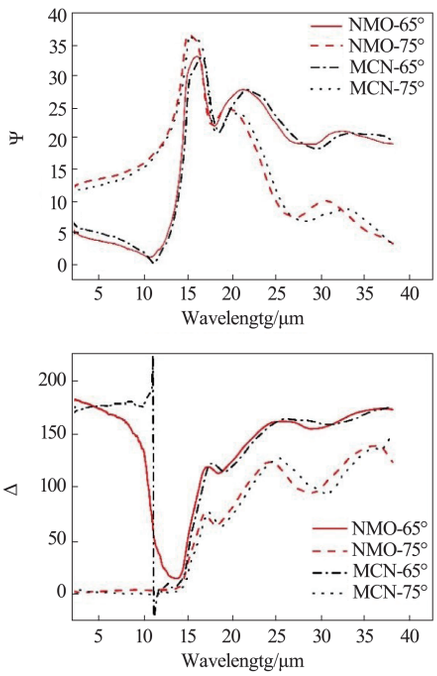


图 2　$NiMn_2O_4$ 和 $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ 块体的椭偏参数 Ψ，Δ

Fig. 2　Ellipsometric parameters Ψ, Δ of $NiMn_2O_4$ and $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ blocks

椭偏参数 Ψ 和 Δ 之间的关系，我们可以获得 $NiMn_2O_4$ 和 $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ 的光学常数 n、k 以及两个介电常数 ε_1 与 ε_2. 如图 3 所示。

图 3(a)是两种材料 n 值与入射波长的变化曲线。随着波长的增加，$NiMn_2O_4$ 的 n 值有先减小后增加的趋势，在波长为 15.6 μm 之前、其 n 值均随着波长的增加而减少，最终趋近于 1 附近，表现出正常的色散关系，而后 n 值又随着波长的增加而增加，呈现出反常色散，在波长为 17.5 μm、24 μm 和 33μm 时，$NiMn_2O_4$ 的 n 值各出现了 1 个峰。

对于 $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$，$n$ 值也是先减小后增加，在 18.5 μm 之前 n 值也随着波长的增加而减少，最后趋近于 1 附近，同样表现出正常的色散关系，随着波长的增加，也逐渐变为反常色散，并且在约 18.3 μm、25 μm 和 36 μm 处也各出现了 1 个峰。

图 3(b)是两种材料 k 值随着入射波长的变化曲线。对于 $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$，$k$ 值起初随着波长的增加而减小，然后又随着波长的增加而增加，并且在 17.3 μm、22 μm 和 32 μm 处各出现了 1 个峰，这是由于晶格振动所造成的[22]。在 5.6 μm −17 μm 的波长范围内，$Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ 的 k 值比 $NiMn_2O_4$ 的 k 值小，说明在这个光谱范围内 $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ 的光吸收性能比 $NiMn_2O_4$ 弱，也表明 $NiMn_2O_4$ 的晶体质量也

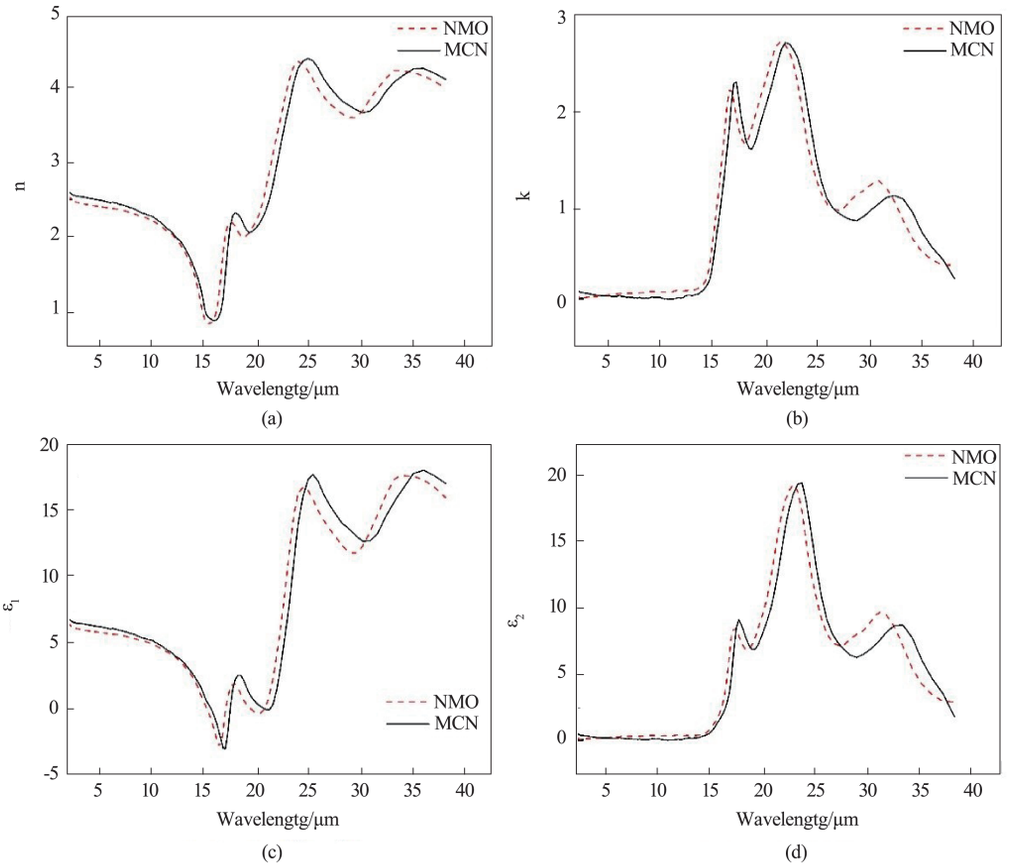


图3 $NiMn_2O_4$和$Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$的$n$、$k$值(a,b)、介电常数$\varepsilon_1$、$\varepsilon_2$(c,d)

Fig. 3 n、k values (a, b), dielectric constants ε1、ε2 (c, d) of $NiMn_2O_4$ and $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$

好于$Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$,这与此前XRD的测试结果相一致。$NiMn_2O_4$和$Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$在整个测试波段内,均出现了3个明显的峰值,这表明在这些波长处存在着强光学吸收,而且随着钴离子的加入,取代了部分的锰离子,使得吸收峰的峰位向长波处偏移。

介电常数实部ε_1与虚部ε_2的变化趋势分别和n、k的变化趋势相仿。如图3(c,d)所示,在5.6 μm-17 μm的波长范围内,$NiMn_2O_4$的ε_2值要大于$Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$的$\varepsilon_2$值,$\varepsilon_2$值的增加表明了光学吸收的增加,反映出在此波长范围内$NiMn_2O_4$的结晶度要好于$Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$,这与XRD分析出的结果相对应。虚部$\varepsilon_2$曲线中$NiMn_2O_4$样品在17 μm、22.7 μm和30.8 μm处,$Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$样品在17.5 μm、23.5 μm和33.2 μm处观察到吸收峰。

由于Co离子的引入,整个体系形成了固溶体,Co离子的掺入使得Mn^{3+}和Mn^{4+}的分布特性发生了改变,Co离子会占据其中的A位和B位。这个过程改变了Ni离子和Mn^{3+}和Mn^{4+}的比例,就使$NiMn_2O_4$和$Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$的声子振动特性发生了改变,最终导致在该波段内二者光学性质的差异。

图4为可见光波段下入射角为65°、75°时两种材料的椭偏参数Ψ,Δ值,通过椭偏参数可以计算出两种材料的光学常数,如图5所示。图5(a,b)给出了通过计算得到的可见光波段的$NiMn_2O_4$和$Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$材料的光学常数曲线。在0.25 μm-1.25 μm的波长范围内,两种材料的n值均先增大后减小,而k值则是在整个波段范围内不断减小,说明其光吸收逐渐由强吸收转变为弱吸收。$NiMn_2O_4$的n的最大值是2.73大于$Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$的最大值2.66,在可见光波段均呈现出反常色散的特点,且加入了钴离子后材料的n值变小,这可能也是由于离子半径较小的钴离子部分替代了离子半径较大的锰离子造成的。在可见光波段$Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$的$k$值大于$NiMn_2O_4$的$k$值,此外,在1.68 eV处出现了一个峰,对应1.68 eV处的能量跃迁,临界点跃迁表现为n和k谱中的强共振峰,每个跃迁都会对应一个峰,这个峰是由$Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$本身的临界点决定的[23]。

中红外波段$NiMn_2O_4$和$Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$的反

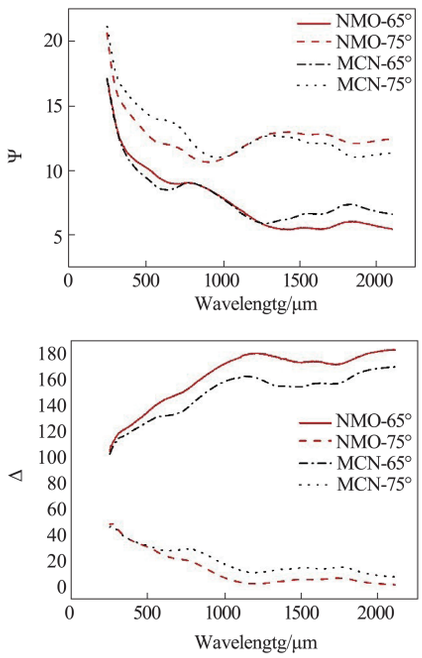


图 4　可见光波段下 $NiMn_2O_4$ 和 $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ 65°、75° 入射角时的椭偏参数 Ψ,Δ

Fig. 4　Ellipsometric parametersΨ, Δ at the incident angles of 65°and 75°for $NiMn_2O_4$ and $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ in visible light band

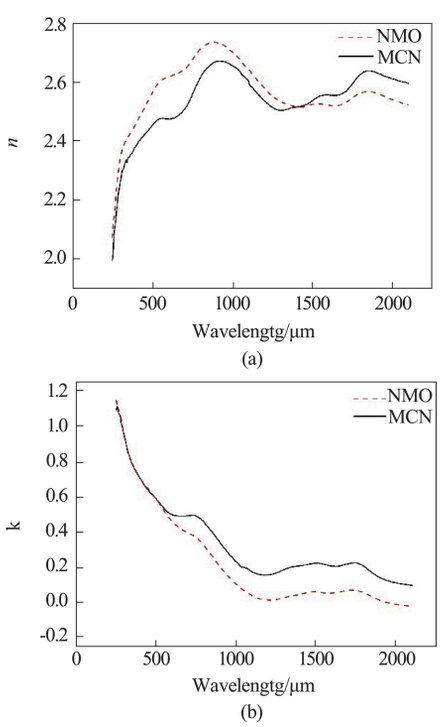


图 5　可见光波段下 $NiMn_2O_4$ 和 $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ 材料的光学常数 n、k

Fig. 5　Optical constants n、k of $NiMn_2O_4$ and $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ materials in visible light band

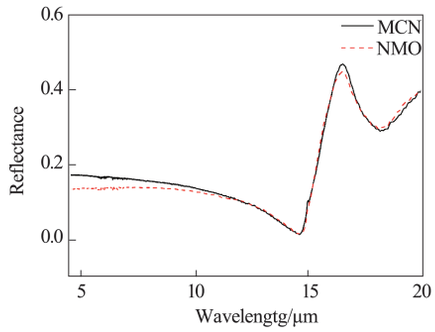


图 6　中红外 $NiMn_2O_4$ 和 $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ 材料的反射光谱

Fig. 6　Reflectance spectra of mid-infrared $NiMn_2O_4$ and $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ materials

射光谱如图 6 所示。在 15 μm 之前二者的反射率均随着波长的增加而减少，而且 $NiMn_2O_4$ 的反射率始终低于 $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ 的反射率，几乎同时在 15 μm 附近达到最小值，而后又随着波长的增加而增加，在 16.5μm 处达到最大值，为 0.5 左右。

中红外波段 $NiMn_2O_4$ 和 $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ 材料实验测量得出的反射光谱和通过光学常数计算出的反射光谱的比较如图 7 所示。根据图 3(a)、(b)中光学常数的数值，使用公式：

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad , \quad (4)$$

计算得出了两种材料反射光谱，发现在测试范围内，两种样品的实际测量值与计算值大体上都比较符合，但是计算值与测量值都出现了细小的偏差，且 $NiMn_2O_4$ 的偏差更加明显。出现偏差的原因主要是受样品表面粗糙程度和测量反射光谱时光线的入射角与公式计算时的入射角不同造成的，尤其在波长较长的时候这种影响会更加明显，为了探究表面粗糙程度对二者偏差的影响，使用 DEKATK150 探针轮廓仪对样品表面粗糙度进行测试，结果发现 $NiMn_2O_4$ 测得的均方根粗糙度 Rq=96.132 nm，$Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ 的 Rq=28.104 nm，$Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ 的粗糙度明显小于 $NiMn_2O_4$ 的粗糙度，也就是说 $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ 的表面更加光滑，从粗糙度影响的角度来说，$Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ 的理论计算值和实际测量值差异也更小，这也与图 7 的结果一致。

3　结论

通过对 $NiMn_2O_4$ 和 $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ 块体材料进行一系列光学性能方面的测试，获得了其紫外-远红外波段的光学性质。从 XRD 测试中我们可以知道 Co 元素的加入导致材料晶格常数变大，而且

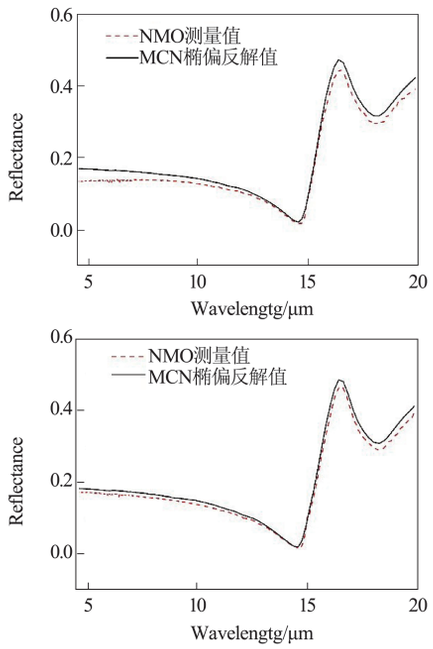


图7 中红外$NiMn_2O_4$和$Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$的反射光谱实验测量值与计算值的比较

Fig. 7 Comparison of experimental values and calculated values for reflectance spectra of mid-infrared $NiMn_2O_4$ and $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$

$NiMn_2O_4$中晶体颗粒较大，结晶程度较好，结晶更加规则。通过红外椭圆偏振光谱可以知道随着波长的变化材料既可以表现出正常色散又可以表现出反常色散，$NiMn_2O_4$在17 μm、21 μm和31 μm处，$Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$在17.3 μm、22 μm和32 μm处，均存在较强的光学吸收。通过介电常数的比较我们可以发现在5.6 μm-17 μm的波长范围内，$NiMn_2O_4$的吸收效果要更强一些。在可见光波段，由于加入了金属元素Co，导致$Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$对可见光的吸收增强。在中红外波段，$Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$的反射率要高于$NiMn_2O_4$的反射率，利用光学常数计算出来的反射光谱基本也与测量值相吻合。

References

[1] He Lin, Ling Zhi-Yuan. Studies of temperature dependent ac impedance of a negative temperature coefficient Mn-Co-Ni-O thin film thermistor [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, **98**(24):242112.

[2] Suman Kalyan Pradhan, Biswajit Dalal, Ankita Sarkar*et al*. Spectroscopic and magnetic investigations of a spin-frustrated Mn-doped $CoAl_2O_4$ spinel [J] *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, **21**(2): 842-850.

[3] Lu Cheng-.Liang , Chen X, Dong Shuai, et al. Ru-doping-induced ferromagnetism in charge-ordered $La_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3$ [J]. *Physical Review B*, 2009, **79**(24): 245105.

[4] Kong Wen-Wen Chang Ai-Min. Fabrication and properties of high B value $[Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4]_{1-x}[SrMnO_3]_x$ ($0 \leqslant x \leqslant 0.5$) spinel - perovskite composite NTC films[J]. *Materials in Electronics*, 2018, **29**(11): 9613-9620.

[5] Xie Ya-Hong, Ji Guang, Bu Hai-Jun , *et al*. Effect of oxygen partial pressure and temperature on NTC characteristics of $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ thin films grown on $SrTiO_3$ (1 0 0) by laser MBE[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **611**:100-103.

[6] Ji Guang, Chang Ai-Min, Xu Jin-Bao, *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.

[7] Kong Wen-Wen, Wei Wei., Gao Bo, *et al*. A study on the electrical properties of Mn-Co-Ni-O thin films grown by radio frequency magnetron sputtering with different thicknesses [J]. *Applied Surface Science*, 2017, **423**:1012-1018.

[8] Zhou Wei, Yin Yi-Ming., Wu Jing, *et al*. Improvements in electrical properties, low frequency noise and detection performance of a Mn-based bilayer thin film infrared detector [J]. *Sensoes and Actuators A-Physical* 2018, 283: 196-203.

[9] S. Karanth, M.A.Sumesh, V.Shobha, et al . Infrared detectors based on thin film thermistor of ternary Mn - Ni - Co - O on micro-machined thermal isolation structure [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2009, **153**(1): 69-75.

[10] R.Schmidt A.W, Brinkman. Preparation and characterisation of NiMn2O4 films [J]. *International Journal of Inorganic Materials* , 2001, **3**(8): 1215-1217.

[11] R. Dannenberg, S. Baliga, R.J. Gambino, *et al*. Infrared optical properties of $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ spinel films sputter deposited in an oxygen partial pressure series[J], *Applied Physics Letters*, 1999, **86**(5):2590-2601.

[12] Zhang Fei, Huang Zhi-Ming. Spectroscopic ellipsometric properties of annealed $Mn_{1.95}Co_{0.77}Ni_{0.28}O_4$ thin films [J]. *Optics Letters*, 2017, **42**(16):3836-3839.

[13] Shi Qin, Ren Wei, Kong Wen-Wen, *et al*. Oxidation mode on charge transfer mechanism in formation of Mn - Co - Ni - O spinel films by RF sputtering [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, **28**(18):13659-13664.

[14] Ma Chao, Wang Hong-Guang, Zhao Peng-Jun, *et al*. Temperature dependence of $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ thin films optical properties by spectroscopic ellipsometry [J]. *Materials Letters*, 2014, **136**:225-228.

[15] Ma Chao, Ren wei, Wang Lei , *et al*. Effects of cation distribution on optical properties of Mn - Co - Ni - O films [J]. *Materials Letters*, 2015, **153**:162-164.

[16] Zhang Xiao-Bo, Ren Wei, Kong Wen-Wen, *et al*. Effect of sputtering power on structural, cationic distribution and optical properties of $Mn_2Zn_{0.25}Ni_{0.75}O_4$ thin films [J]. *Applied Surface Science*, 2018, **435**:815-821.

[17] Zhang Yan, Huang Zhi-Ming, Hou Yun, *et al*. Spectro scopic and electrial properties of manganese cobalt nickelate copper films prepared by chemical depopition [J]. *J. Infrared Millim. Waves*, (张琰, 黄志明, 侯云, 等. Mn1.56 Co(0.96-x) Ni0.48CuxO4系列薄膜光电性质研究. **红外与毫米波学报**), 2013, 32(2):113-117.

[18] Zhang Fei, Wu Jing, Ouyang Cheng, *et al*. Effect of cat-

ion ratio on structural and electrical properties of Mnx Coy Ni3−x−y O4 thin films [J]. *J. Infrared Millim. Waves*, (张飞,吴敬,欧阳程,等. 不同离子比的锰钴镍薄膜材料结构和电学性能. **红外与毫米波学报**), 2017, **36**(2): 144-147.

[19] Cho C R, LeeW J, Yu B G, *et al*. Dielectric and ferroelectric response as a function of annealing temperature and film thickness of sol-gel deposited Pb (Zr0.52Ti0.48) O3thin film[J]. *Applied Physics Letters*, 1999, **86**: 2700-2711.

[20] R. Schmidt, A. Basu, A.W. Brinkman. Small polaron hopping in spinel manganates [J]. *Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics*, 2005, **72** (11): 115101.

[21] T. Yokoyama, T. Meguro, M. Nakamura, *et al*. Fabrication and electrical properties of sintered bodies composed of $Mn_{(1.75-1.25X)}Co_{2.5X}Ni_{1.25(1-X)}O_{4\,(0\leqslant X\leqslant 0.6)}$ with a cubic spinel structure [J]. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2009, **10**(5):683-688.

[22] Zhang Xiao-Bo, Shi Qin, Ren Wei *et al*. Photon Absorption Improvement in Reststrahlen Band of $Mn_{1.56}Co_{0.96-x}Ni_{0.48}FexO_4$ Series Films [J]. *Journal of Eelectronic Materials*, 2017, **46**(8):5349-5355.

[23] Gao Yan-Qing, Huang Zhi-Ming, Hou Yun, *et al*. Optical properties of $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ films studied by spectroscopic ellipsometry [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, **94**(1): 011106.