

钇铝石榴石上 Mn-Co-Ni-O 薄膜的制备 及其相关特性表征

步海军, 焦新兵, 蒋春萍*

(中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 纳米器件及相关材料研究部,
中国科学院纳米技术与应用重点实验室, 江苏 苏州 215123)

摘要:利用化学溶液法在具有良好导热性和红外透过性的钇铝石榴石单晶衬底上成功制备了具有单一尖晶石相的 $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{0.96}\text{Ni}_{0.48}\text{O}_4$ 薄膜. 傅里叶红外光谱测试表明薄膜在 $2.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 波段具有明显的吸收带. 通过研究其电阻-温度关系并利用最近邻跳跃模型进行拟合, 得到薄膜的特征温度约为 $2\,530 \text{ K}$, 室温下的负电阻温度系数约为 $-3.66\% \text{ K}^{-1}$.

关键词:热敏电阻; 钇铝石榴石; 红外吸收
中图分类号: O484.4+1 **文献标识码:** A

Deposition of Mn-Co-Ni-O thin films on Y-Al-O garnet via chemical solution method and its characterization

BU Hai-Jun, JIAO Xin-Bing, JIANG Chun-Ping*

(Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Key Laboratory of Nanodevices and Applications,
Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China)

Abstract: $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{0.96}\text{Ni}_{0.48}\text{O}_4$ thin films have been successfully deposited on Y-Al-O garnet (YAG) single crystal substrate via chemical solution method. X-Ray diffraction shows the films are of single spinel phase. Infrared spectrum characterization indicates the film has an obvious absorption band at $2.5 \sim 5 \mu\text{m}$. Moreover, the resistance-temperature dependence of the film was also studied. Using nearest-neighbor hopping model, we found that the characteristic temperature T_0 is about $2\,530 \text{ K}$ and the temperature coefficient at 300 K is about $-3.66\% \text{ K}^{-1}$. All these results demonstrate that the MCN films deposited on YAG have potential applications in temperature sensors or near-infrared detectors under extreme conditions.

Key words: thermistor, Y-Al-O garnet, infrared absorption
PACS: 84.32.Ff

引言

$\text{Mn}_{3-x-y}\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{O}_4$ (MCN) 是一种具有尖晶石结构的复杂氧化物, 其电阻率具有非常高的温度依赖性, 因此在非制冷红外探测方面具有重要的应用价值^[1]. 在 MCN 中, Mn 离子和 Co 离子通常都具有多种不同的价态, 而不同价态的离子对尖晶石结构中的四面体和八面体空位具有不同的选择性占据,

这些都能显著影响 MCN 的物理性质, 尤其是电学和光学性质^[2].

MCN 表现为半导体性的导电特性, 具有非常高的负电阻温度系数, 性能稳定, 可以工作在很大的温度范围内^[3]. 其中值得一提的是它在紫外到红外宽广的波段内都有明显的光谱响应, 这使得它在工业上特别是航空航天上具有广泛的应用, 如温度传感器^[4]、热辐射探测器、温度补偿器件^[5]等. MCN 热敏

收稿日期: 2013-08-09, 修回日期: 2014-10-25

基金项目: 苏州市科技型企业技术创新资金专项 (SG201022)

Foundation items: Supported by the Technology Innovation Fund of Suzhou (SG201022)

作者简介 (Biography): 步海军 (1985-), 男, 江苏扬州人, 博士后, 理学博士, 主要从事氧化物薄膜的制备和输运特性研究. E-mail: hjbu2013@sinano.ac.cn

* 通讯作者 (Corresponding author): E-mail: cpjiang2008@sinano.ac.cn

Received date: 2013-08-09, revised date: 2014-10-25

电阻的很多应用都是基于其高温烧结的陶瓷材料的,这种工艺不仅很难与现代半导体工艺相结合,而且陶瓷材料本身性能不稳定,在一定程度上限制了 MCN 的应用.为了迎合现代工业对器件小型化、集成化的要求,制备 MCN 热敏电阻薄膜成为一种必然的趋势.目前制备 MCN 薄膜的方法主要有电子束蒸发^[6]、磁控溅射^[7]、脉冲激光沉积^[8-9]等.相对这些较昂贵的物理制备方法而言,化学溶液法作为一种常规的制备方法,不但可以制备出高性能的薄膜材料,而且因为工艺设备简单,成本较低,便于推广应用而倍受研究者的关注^[10-11].

因此,在本文中,采用化学溶液法在钇铝石榴石(YAG)单晶衬底上成功地制备了具有单一尖晶石相的 $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ 薄膜.由于 YAG 单晶衬底绝缘并具有良好的导热性,非常适合于研制接触式的温度传感器.另外,YAG 又是一种非常好的紫外和红外光学窗口材料,在 250 ~ 5 000 nm 的宽广的波长范围内都具有很好的透射率,且在 2 000 ~ 3 000 nm 间几乎无吸收.因此,这种衬底对于研制近红外和中红外段的 MCN 薄膜探测器具有十分重要的实际应用价值.在这里,我们采用 XRD 和红外光谱对该衬底上的 MCN 薄膜进行了表征,并研究了这种衬底上的 MCN 薄膜的热敏电阻特性,发现其具有与其他报道相当的性能.

1 样品制备与测试方法

研究的 $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ (MCN) 薄膜是通过化学溶液法在钇铝石榴石 <100> 单晶衬底上制备的.首先按摩尔比 Mn:Co:Ni = 1.56:0.96:0.48 称取 Mn、Co、Ni 的乙酸盐加入丙酸中,于 60 °C 搅拌回流加热半小时至乙酸盐全部溶解,得到酒红色的澄清透明溶液.将溶液冷却至室温并静置一天后通过 0.2 μm 的过滤嘴过滤掉杂质就得到了前驱体溶液.将前驱体溶液通过旋涂法旋涂到 YAG 衬底上,转速为 3 500 转/分钟,持续时间 30 s.随后将湿膜放入快速退火炉中,在 200 °C、400 °C、750 °C 分别保持 180 s(蒸发多余的溶剂)、300 s(去除残留的有机物)、300 s(使薄膜充分结晶).重复上述旋涂-退火工艺数次即可获得所希望厚度的薄膜.

利用 Bruker Discover 设备对所制备的薄膜的晶体结构进行了表征, $\theta \sim 2\theta$ 扫描的范围为 20° ~ 80°.样品的表面形貌和红外吸收特性则分别在 Veeco Dimension 3100 设备和 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪上进行表征.为了排除 YAG 衬底对薄膜红外

吸收特性研究的影响,在相同条件下同时测量了 YAG 的红外吸收特性.另外,MCN 薄膜电阻的测量是利用 Keithley2400 四线法进行的,而且还利用压缩氮气循环制冷机测试了在不同温度下的薄膜电阻.但是由于 MCN 的电阻率随温度的降低迅速增加,考虑到测量的精度,我们最低只测试到 180 K 时的电阻.

2 结果与讨论

图 1 是所制备的 MCN 薄膜的 XRD 衍射谱.通过与标准卡片比对,所制备的 MCN 薄膜是单一尖晶石相的.但是由于 YAG(立方晶格,晶格常数为 12.01 Å)与 MCN 晶格失配非常大,因此在 YAG 单晶衬底上生长的 MCN 薄膜并未表现出明显的择优取向性.根据谢勒公式 $d = 0.9\lambda / (B \cos\theta)$,其中 λ 是 X 射线波长, B 是材料衍射峰半高宽, θ 是材料衍射峰角度,可以估算出薄膜中晶粒的平均尺寸约为 102 nm.由于使用的衍射仪的样品台为铝制,且 X 射线出色束较宽,因此在得到的衍射谱中同时出现了铝的 4 个峰,位置在 $2\theta = 37.852^\circ, 44.370^\circ, 64.519^\circ$ 和 77.885° .

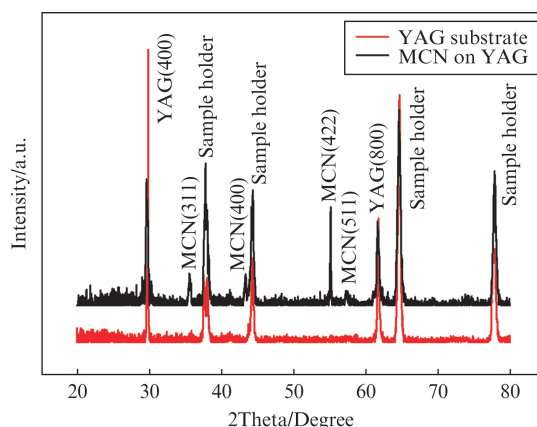


图 1 YAG 衬底和 MCN/YAG 薄膜的 XRD 衍射. MCN 薄膜为单一尖晶石相

Fig. 1 The X-Ray diffraction patterns of YAG substrate and MCN film deposited on YAG

图 2 是 MCN 薄膜的 AFM 表面形貌图,扫描范围为 2 μm × 2 μm.可以看到,样品表面比较致密,没有明显的裂纹.表面均方根粗糙度为 6.2 nm.晶粒的平均尺寸约为 100 nm,与前面通过谢勒公式估算的值非常接近.

图 3 是 MCN 薄膜在 2.5 ~ 25 μm 波长范围内的红外吸收谱.由于制备的薄膜的厚度只有 450 nm 左右,薄膜的整体吸收并不高.但是很明显地,在 2.5 ~ 5 μm 范围内薄膜有一个吸收带.这一吸收波

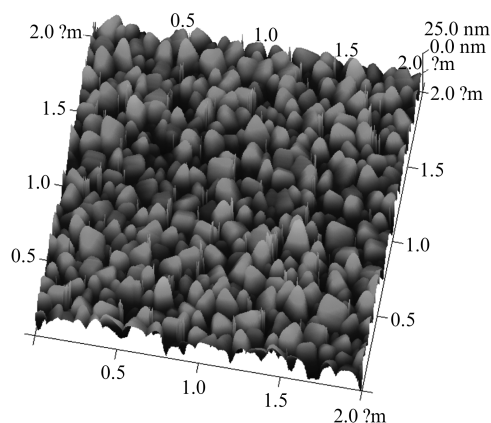


图2 MCN 薄膜的表面形貌
Fig. 2 The surface morphology of the MCN film

段对在 YAG 衬底上制备 MCN 非常有利,如前言中所述,YAG 在 250 ~ 5 000 nm 的宽广的波长范围内都具有很好的透射率,且在 2 000 ~ 3 000 nm 间几乎无吸收,因此在这一波段的红外辐射绝大部分都能够为 MCN 薄膜所吸收。

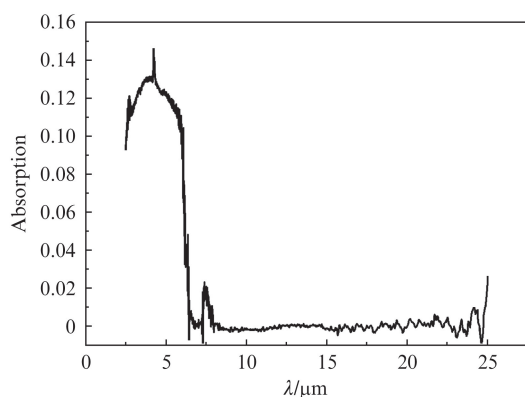


图3 2.5 ~ 25 μm 内 MCN 薄膜的红外吸收. 由于薄膜的厚度仅约为 450 nm,所以整体吸收并不强,但在 2.5 ~ 5 μm 范围内薄膜有一个明显的吸收带
Fig. 3 The infrared absorption of MCN films in the range of 2.5 ~ 25 μm. The overall absorption of the films is not high due to the films thickness of about 550 nm, but the film possesses an obvious absorption band between 2.5 ~ 5 μm

吸收红外辐射使得 MCN 的温度升高,从而降低材料的电阻率,这是 MCN 作为热敏电阻应用的基础. 图 4a 是 MCN 薄膜的电阻随温度的变化关系,随着温度的降低薄膜的电阻迅速增大. 在 Mn-Co-Ni-O 体系中,一般认为材料的导电性主要由小极化子在占据八面体空位的 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 之间的跳跃贡献,其电阻率随温度的变化关系一般可以表示成 $\rho(T) = CT^\alpha \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^p$,其中 C 是常数, α 和 p 的值取决于

小极化子在 Mn 离子之间的跳跃是最近邻跳跃 (NNH) 还是变程跳跃 (VRH). 在 NNH 情形, $\alpha = p = 1$,且特征温度 T_0 仅取决于跳跃发生前后的两个 Mn 离子格位的能量差;在 VRH 情形, $\alpha = 2p$ 和 T_0 都取决于费米面处态密度分布的形状,例如对于抛物线型分布, $p = 1/2$ ^[12].

图 4b 是利用 $\ln(\rho/T)$ 对 $1/T^{0.5}$ 在 200 ~ 320 K 温度范围内进行的线性拟合,在整个温度区间内拟合都非常好,说明在较高的温度下费米面处的态密度分布呈抛物型,小极化子在不同能量的 Mn 格位之间的跳跃是材料中导电的主要过程. 在 180 ~ 200 K 温度区间内,发现 $\ln(\rho/T)$ 对 $1/T$ 具有很好的线性依赖 (图 4c),此时电子只能在最近邻的 Mn 格位间跳跃. 通过拟合得到的斜率,可以知道材料的特征温度 $T_0 \approx 2\,530$ K,这一数值和之前在其他衬底上生长的 MCN 薄膜相当,在室温下 (300 K) 的负温度系数约为 $-3.66\% K^{-1}$.

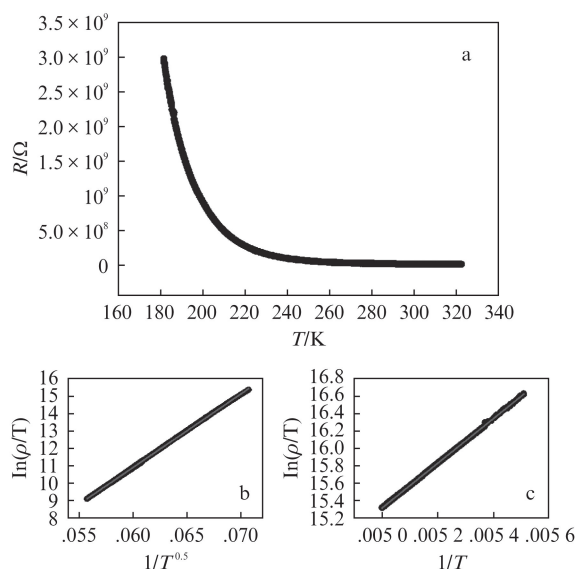


图4 (a) MCN 薄膜电阻随温度的变化关系;(b) 在 200 ~ 320 K 温度区间内,小极化子的变程跳跃模型能对 MCN 材料的导电行为给出很好的解释(其中黑色点为实验测量数据,红色直线为利用 $\ln(\rho/T)$ 对 $1/T^{0.5}$ 所作的线性拟合);(c) 在 180 ~ 200 K 温区,小极化子的最近邻跳跃能够很好地描述 MCN 的导电特性(其中黑色点为实验测量数据,红色直线为利用 $\ln(\rho/T)$ 对 $1/T$ 所作的线性拟合)
Fig. 4 (a) The temperature dependence of the resistance of MCN films. (b) At the temperature range 200 ~ 320 K, the variable range hopping of small polarons can describe the transport behavior MCN films. (c) In 180 ~ 200 K, nearest neighbor hopping is a better choice. (The red lines in (b) and (c) are linear fitting to the experimental data with VRH and NNH models, respectively.)

(下转第 59 页)

References

- [1] Lucey P G, Williams T H, Mignard M, *et al.* AHI: an airborne long wave infrared hyperspectral imager[J]. *Proceedings of SPIE*, 1998, 3431: 36-43.
- [2] Tong Qing-Xi, Zhang Bing, Zhen Lan-Fen. *Hyperspectral Remote Sensing Principle, Technology and Application*, [M] Beijing: Higher Education Press (童庆禧, 张兵, 郑兰芬. 高光谱遥感原理、技术与应用, 北京: 高等教育出版社), 2006.
- [3] Boltar K O, Bovina L A, Saginov L D, *et al.* IR imager based on a 128×128 HgCdTe staring focal arrays [C], SPIE, 1999, 3819: 92-95.
- [4] Johnson W R, Hook S J, Mouroulis P Z, *et al.* QWEST: Quantum well infrared earth science testbed[J]. *Proceedings of SPIE*, 2008, 7086: 06-1-10.
- [5] Wang Jian-Yu, Xu Wei-Ming, Yuan Li-Yin, *et al.* Operational Modular Imaging Spectrometer [J] *J. Infrared Millim. Waves* (王建宇, 徐卫明, 袁立银, 等. 热红外高光谱成像系统的背景抑制和性能优化. *红外与毫米波学报*), 2010, **29**(6): 419-423.
- [6] Shen Mang-Zuo, Ma Wen-Li, Liao Sheng, *et al.* Development of a Cryogenic Optical System, [J] *ACTA OPTICA SINICA*(沈忙作, 马文礼, 廖胜, 等. 低温光学系统的研制, *光学学报*), 2001, **21**(2): 202-205
- [7] Mars LW K508 $320 \times 256/256 \times 256$ LW IR comos multi-mode integrated detector dewar cooler assembly (iddca) with microcooler type k508 technical specification[Z]. Sofradir Corp. 2004.
- [8] Liu Yin-Nian, Xue Yong-Qi, Wang Jian-Yu, *et al.* Operational Modular Imaging Spectrometer [J] *J. Infrared Millim. Waves*, (刘银年, 薛永祺, 王建宇, 等. 实用型模块化成像光谱仪. *红外与毫米波学报*), 2002, **21**(1): 9-14.
- [9] Wang Jian-Yu, Wang Yue-Ming, Li Chun-Lai. Noise model of hyperspectral imaging system and influence on radiation sensitivity. [J] *Journal of Remote Sensing* (王建宇, 王跃明, 李春来. 高光谱成像系统的噪声模型和对辐射灵敏度的影响, *遥感学报*), 2010, **14**(4): 614-620.
- [10] Li Chunlai, Lin Chun, ChenXiao wen, *et al.* Space-borne LWIR FPA imaging system, *J. Infrared and laser Engineering* [J]. (李春来, 林春, 陈小文, 等. 星载长波红外焦平面成像系统. *红外与激光工程*), 2012, **41**(9): 2253-2260.

(上接 43 页)

3 结论

通过化学溶液法在钽铝石榴石单晶衬底上成功制备了具有单一尖晶石相的 MCN 薄膜. 薄膜表面均匀致密, 均方根粗糙度约 6.2 nm, 平均晶粒尺寸约 100 nm. 在 2.5 ~ 5 μm 波段, 薄膜具有明显的红外吸收. 通过研究其电阻率-温度关系, 利用最近邻跃迁模型拟合得出薄膜的特征温度约为 2 530 K, 室温下的负温度系数约为 $-3.66\% \text{K}^{-1}$, 与已经报道的结果相当.

References

- [1] Hou Y, Huang Z M, Gao Y Q, *et al.* Characterization of $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{0.96}\text{Ni}_{0.48}\text{O}_4$ films for infrared detection [J], *Appl. Phys. Lett.* 2008, **92**: 202115.
- [2] Yokoyama T, Abe Y, Meguro T, *et al.* Preparation and Electrical Properties of Sintered Bodies Composed of Monophase Spinel $\text{Mn}_{(2-x)}\text{Co}_{2x}\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) Derived from Rock-Salt-Type Oxides [J], *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1 1996, **35**: 5775.
- [3] Shan P C, Celik-Butler Z, Buter D P, *et al.* Investigation of semiconducting YBaCuO thin films: a new room temperature bolometer [J]. *J. Appl. Phys.* 1996, **80**: 7118-7123.
- [4] Lavenuta G. Negative temperature coefficient thermistors sensors [J], *Sensors*, 1997, **14**: 46-55.
- [5] Suzuki M. A. c. hopping conduction in Mn-Co-Ni-Cu complex oxide semiconductors with spinel structure [J], *Phys. Chem. Solids*. 1980, **41**: 1253-1260.
- [6] Parlak M, Hashemi T, Hogen M J, *et al.* Electron beam evaporation of nickel manganite thin-film negative temperature thermistors [J] *Journal of Materials Science Letters*, 1998, **17**: 1995-1997.
- [7] Lai P T, Li B, Li G Q. Thin-film NTC resistor based on $\text{SrNb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ [C]. Hong Kong: 1999 IEEE Hong Kong Electron Devices Meeting, 1999.
- [8] Lee M H, Yoo M N. Detectivity of thin film NTC thermal sensors [J]. *Sens Actuat A*, 2002, **96**(1): 97-104.
- [9] Lee M H, Yoo M N. Detectivity of thin film NTC infrared sensors [J]. *Proc SPIE*, 2001, 4288: 422-429.
- [10] He L, Lin Z Y. Studies of temperature dependent ac impedance of a negative temperature coefficient Mn-Co-Ni-O thin film thermistor [J], *Appl. Phys. Lett.* 2011, **98**: 242112.
- [11] Wu J, Huang Z M, Hou Y, *et al.* Structural, electrical, and magnetic properties of $\text{Mn}_{2.52-x}\text{Co}_x\text{Ni}_{0.48}\text{O}_4$ films [J], *J. Appl. Phys.* 2010, **107**: 053716.
- [12] Schmidt R, Basu A, Brinkman A W, *et al.* Electron-hopping modes in NiMn_2O_4 materials [J], *Appl. Phys. Lett.* 2005, **86**: 073501.