

文章编号:1001-9014(2008)06-0413-04

化学沉积法低温生长锰钴镍薄膜结晶性及 红外椭偏光谱研究

葛玉建, 黄志明, 侯云, 覃剑欢, 李天信, 褚君浩

(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: 使用化学沉积方法, 在 600°C 温度下, 成功制备锰钴镍 ($Mn_xCo_yNi_{3-x-y}$) O_4 (MCN) 薄膜. 传统的固熔烧结工艺合成 MCN 材料需要的温度条件约为 1050~1200°C, 与这一温度相比, 本文的方法使合成温度降低了许多. 随着退火后处理温度从 600°C 升高到 900°C, MCN 薄膜的晶粒尺寸大小从 20nm 增大到 50nm. 同时还利用红外椭偏光谱测量获得 MCN 薄膜的介电常数和吸收系数.

关键词: X 射线衍射; 原子力显微镜; 红外椭偏光谱

中图分类号: O484.4+1 **文献标识码:** A

INFRARED SPECTROSCOPIC ELLIPOSIMETRY AND CRYSTALLIZATION OF MANGANESE COBALT NICKELATE FILMS PREPARED BY CHEMICAL DEPOSITION AT LOW TEMPERATURE

GE Yu-Jian, HUANG Zhi-Ming, HOU Yun, QIN Jian-Huan, LI Tian-Xin, CHU Jun-Hao

(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: Manganese cobalt nickelate films ($Mn_xCo_yNi_{3-x-y}$) (MCN) were successfully prepared by chemical deposition method at the crystallization temperature of 600°C, which was greatly reduced from the traditional sintered temperature of 1050~1200°C. Our results show that the grain size of MCN films increases from 20 to 50 nm with the annealing temperature increasing from 600°C to 900°C. The real part ϵ_1 and imaginary part ϵ_2 of the dielectric constants and absorption coefficients of MCN thin films were determined by infrared spectroscopic ellipsometry (IRSE).

Key words: X-ray diffraction; atomic force microscopy; infrared spectroscopic ellipsometry

引言

锰钴镍 ($Mn_xCo_yNi_{3-x-y}$) O_4 (MCN) 是具有尖晶石结构的过渡族金属氧化物. 其一般表达式为 AB_2O_4 . A 以 +2 价的过渡族金属离子为主, B 是 Mn^{3+} 等 +3 价离子. 有关该体系的半导体及 NTC 效应形成的机理目前并不十分清楚^[1], 目前基本公认的经验理论是电子跳跃导电模型. 该模型要点如下: 二价金属离子 A 进入 B 位; 部分 Mn^{3+} 被驱赶到 A 位, 以 Mn^{2+} 占据 A 位, 为了保持电中性, 因而将会在 B 位

上产生 Mn^{4+} 离子. 在 B 位上出现的 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 离子对构成了电子跳跃电导的核心机构. NTC 材料的许多性质都和这一机制有关^[2].

锰钴镍 ($Mn_xCo_yNi_{3-x-y}$) 是一种具有半导体性质的热敏材料. 因为这种材料具有从紫外到红外宽广的光谱响应、很高的温度电阻系数 (TCR)、适当的电阻值、可以在很大的温度范围内正常工作和长期稳定性^[3] 等特性, 成为一种制作负温度系数 (NTC) 电阻器件^[4,5] 的材料, 被广泛地应用商业、航空航天方面. 例如, 温度补偿器件^[6,7], 温度传感器^[8], 涌

收稿日期: 2007-11-29, 修回日期: 2008-07-07

Received date: 2007-11-29, revised date: 2008-07-07

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) (2007CB924901)、国家自然科学基金 (60407014、60527005、607077022) 和上海市启明星 (06QH14018、06QH14056) 资助项目

作者简介: 葛玉建 (1978-), 男, 河北保定人, 中科院上海技术物理研究所博士生, 主要从事红外热敏材料生长.

通信作者: geyujian@mail.sitp.ac.cn

浪电流保护器件^[9]和室温工作的热辐射探测器等。

锰钴镍合成的传统工艺,是将锰、钴和镍三种元素的氧化物按照一定比例均匀混和、经过固态烧结工艺合成.其烧结温度约为 1050 ~ 1200℃,这一合成温度条件使得锰钴镍不能和现代硅工艺的微加工技术相结合.本文采用化学沉积方法^[10],在 600℃ 较低温度下,于 Si 衬底上制备出具有半导体性质的 $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ 结晶薄膜.这一温度比已有文献报道的温度低^[11,12].本文还着重研究了薄膜结晶情况和 MCN 薄膜的红外光学性质.

1 样品制备

将四水醋酸盐(纯度 > 99%)按照 Mn:Co:Ni = 52:32:16 的比例均匀混和,溶于冰醋酸中,并过滤溶液.然后用旋转涂覆法在 Si 和 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备 $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ 薄膜,转速为 4500rpm,时间为 20s.每制备一层 MCN 薄膜都要在大气气氛下在快速退火炉中进行热处理.重复这个过程直至得到所需要的膜厚 ~ 600nm.通过红外椭圆偏测量^[13]我们得到每一层的膜厚大概是 20nm.样品分别在温度为 600、700、800 和 900℃ 时退火 8min.样品通过 X 射线衍射(XRD)表征结晶情况,原子力显微镜(AFM)表征表面形貌和晶粒的大小.薄膜的红外光学性质通过红外椭圆偏光谱测量(IRSE),然后经过三相模型(Ambient/MCN/Pt)拟合得出.

2 结果与讨论

图 1 是生长在 Si(111) 衬底上,经过 600℃, 700℃, 800℃ 和 900℃ 退火处理的 MCN 薄膜的 XRD 图.从图中我们可以看到,在 600℃ 这样一个较低的温度时,已出现尖晶石结构的特征峰.这一温度与传统工艺合成的 MCN 材料的温度(约 1050 ~ 1200℃)相比,降低了许多.通过 XRD 表征说明,我们实现了在较低温度下 MCN 薄膜的结晶,而且结晶温度可以和当代成熟的半导体加工工艺相兼容.

我们可以通过 Scherrer 方程从 XRD 数据中得出材料平均晶粒尺寸

$$d = 0.9\lambda / B \cos\theta \quad (1)$$

式(1)中, d 是晶粒尺寸, λ 是 X 射线的波长, B 是半高宽, θ 是衍射角度^[14].

计算得出,生长在 Si 衬底上的 MCN 薄膜经过 600℃、700℃、800℃ 和 900℃ 退火以后,晶粒平均尺寸从 20nm 增大到 50nm,具体数值见表 1 所列.

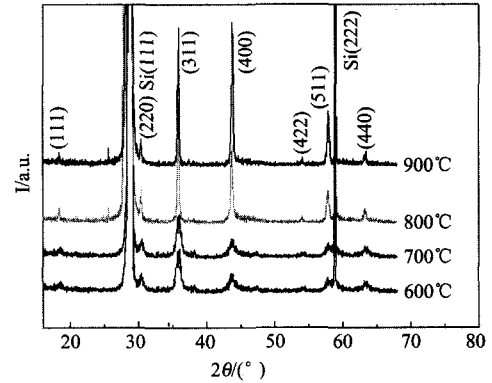


图 1 生长在 Si 衬底上,经过 600℃、700℃、800℃ 和 900℃ 退火处理的 MCN 薄膜样品的 XRD 测试结果.

Fig. 1 XRD patterns of the MCN films on Si substrate annealed at 600℃, 700℃, 800℃ and 900℃

表 1 Scherrer 方程计算所得四种不同退火温度下样品的平均晶粒尺寸

Table 1 The average grain size of the MCN films on Si substrate annealed at 600, 700, 800 and 900℃ calculated by Scherrer's formula from the XRD patterns.

温度(℃)	600	700	800	900
晶粒尺寸(nm)	18.0	28.9	39.9	46.9

图 2 给出了样品的 AFM 测量结果.从图中可以看出,随着样品退火温度从 600℃ 升高到 900℃,晶粒尺寸从 20nm 增大到 50nm.平均晶粒尺寸的大小与 XRD 的测量结果比较吻合.从 AFM 还可看出,尖晶石结构形状的晶粒紧密地连接在一起,晶粒尺度为纳米量级且随机排列.表明我们生长的 MCN 材料是多晶薄膜.

MCN 薄膜的红外光学参数在其应用方面是非常重要的参数.为此我们采用红外椭圆偏光谱测量得出 MCN 薄膜的红外波段的介电常数以及吸收系数.椭圆偏振光谱是一种测定光通过样品反射或透射后偏振状态变化的光学方法,其中主要的形式是反射式,它不受衬底等参数的限制.当光源经过单色仪分光后,经过起偏器获得一束线偏振光,入射光进入样品表面,由于样品对垂直于入射表面偏振的电磁场矢量和在入射面内偏振的电磁场矢量有着不同的作用,导致反射后的光变成椭圆偏振光.然后根据检偏器即可探测到振幅和相位的变化,最后输入探测器变成电信号,经过计算和处理,可知椭圆偏振光谱测量的两种偏振状态的幅度和相位的变化是

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan\psi e^{i\Delta} \quad (2)$$

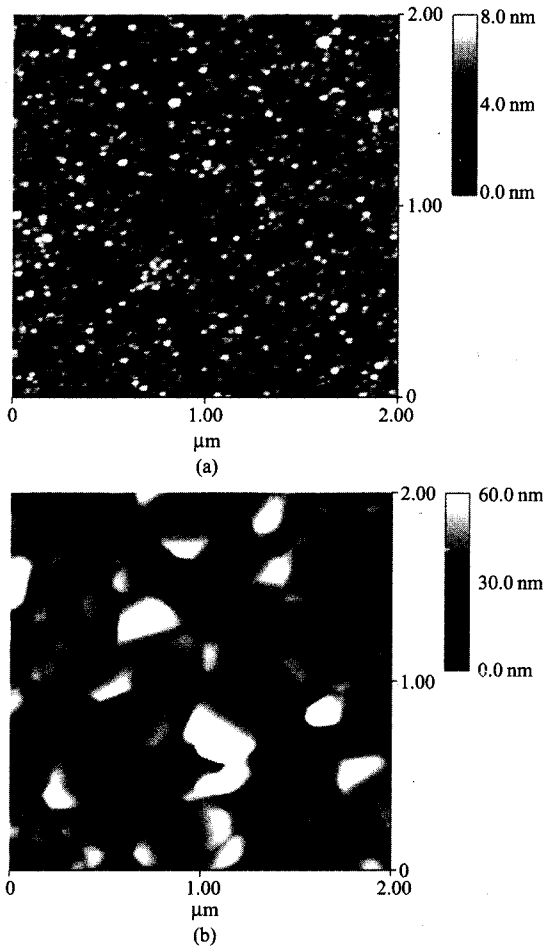


图2 生长在 Si 衬底上的 MCN 薄膜不同退火温度下的 AFM 表面形貌照片 (a) 经过 600°C 退火 (b) 经过 900°C 退火

Fig. 2 AFM surface morphology of the MCN films grown on Si substrate (a) annealed at 600°C (b) annealed at 900°C

其中 r_p 和 r_s 分别为平行和垂直入射面的反射系数. 只要通过测量反射光的偏振状态就可以确定椭偏参数 ψ 和 Δ . $\tan\psi$ 给出的是平行和垂直入射面方向反射波的相对振幅的变化, 而 Δ 则给出它们之间的相位差^[15].

只要根据材料的性质采用适当的光学常数模型来拟合椭偏参数就可以得到复介电常数

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (3)$$

我们选取 MCN 薄膜中单位体积内 N 个原胞作为研究对象, 其介电函数可以表示^[16-18]

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty - \frac{Nq^2}{M^* \varepsilon_0} \frac{\tau - i\tau/\omega}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4)$$

其中 ε_∞ 和 ε_0 分别对应高频介电函数和真空介电函数, M^* 是阴离子和阳离子的有效质量, q 是离子的平均有效电荷, ω 是入射红外光圆频率, τ 是弛豫时间.

我们采用三相模型 (Ambient/MCN/Pt) 来拟合椭偏数据. 因为 Pt 是金属, 我们采用 Drude 模型来描述 Pt 这一层

$$\varepsilon = \varepsilon_{M\infty} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \right) \quad (5)$$

其中 $\varepsilon_{M\infty}$ 是高频介电函数; ω_p 是等离子体频率; γ 是碰撞频率或阻尼频率.

MCN 薄膜的光学常数 n 和 k 由以下方程决定

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1} \quad (6)$$

$$k = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}$$

MCN 薄膜的吸收系数 α 由下面方程得出

$$\alpha = 4\pi k/\lambda \quad (7)$$

表2 在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上 MCN 薄膜的中红外经典模型参数的拟合值及厚度

Table 2 The fitted values of the MCN films and the thickness

退火温度	ε_∞	$\sqrt{\frac{Nq^2}{M^* \varepsilon_0}} (\text{cm}^{-1})$	$\tau (10^{-13}\text{s})$	膜厚 (nm)	σ (均方差)
600°C	6.1075	1537.2	0.1	153.5	0.768
800°C	7.6437	1916.7	0.1	131.5	1.777

图3 给出了生长在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上的 MCN 薄膜分别在 600°C 和 800°C 退火样品的介电常数的实部 ε_1 和虚部 ε_2 . 从图中可以看出, 在波长从 2.5 ~ 12.5 μm 的范围内, MCN 薄膜介电常数的实部 ε_1 随着波长的变长而减小, 虚部 ε_2 在这一波长范围内却是随着波长变长而增加. 另一方面, 在 2.5 ~ 11 μm 的波长范围内, 800°C 退火的 MCN 薄膜样品

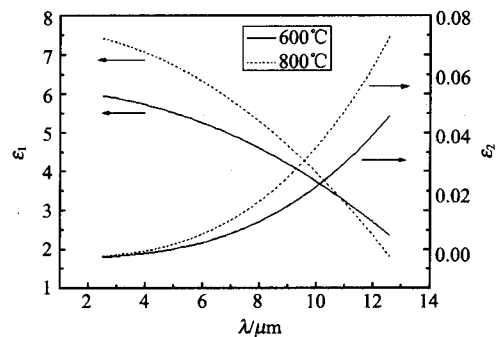


图3 生长在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上的 MCN 薄膜经过 600°C 和 800°C 退火样品的介电常数的实部 ε_1 和虚部 ε_2

Fig. 3 Real part of the dielectric constants ε_1 and imaginary part of the dielectric constants ε_2 of the MCN thin films on Pt/Ti/SiO₂/Si annealed at 600°C and 800°C, respectively

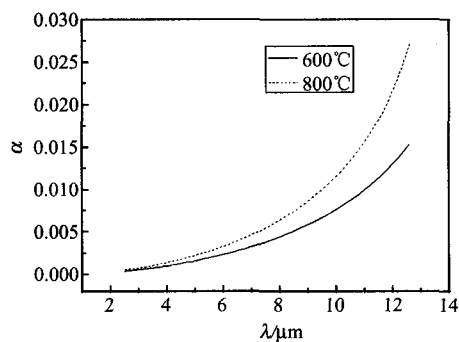


图4 生长在Pt/Ti/SiO₂/Si衬底上的MCN薄膜经过600℃和800℃退火样品的吸收系数 α

Fig.4 Absorption coefficient α of the MCN thin films on Pt/Ti/SiO₂/Si annealed at 600℃ and 800℃

介电常数的实部 ε_1 的值大于600℃退火的 ε_1 。但是在波长为11~12.5 μm 的范围内,600℃退火的MCN薄膜样品的 ε_1 值大于800℃退火的 ε_1 。这就说明了800℃退火的MCN薄膜样品的 ε_1 的值随着波长的变长比600℃退火时减小的要快。而800℃退火的MCN薄膜样品介电常数的虚部 ε_2 在2.5~12.5 μm 的范围始终大于600℃退火的 ε_2 。

图4给出了生长在Pt/Ti/SiO₂/Si衬底上的MCN薄膜在退火600℃和800℃样品的吸收系数 α 。从图中可以看出800℃退火的MCN薄膜样品的吸收系数大于600℃退火的吸收系数,表明800℃退火的样品具有更高的红外吸收能力。

3 结语

本文采用化学沉积法成功地在600℃较低的温度条件下生长出结晶的MCN薄膜。随着退火温度从600℃上升到900℃,薄膜的晶粒尺寸从20nm增大到50nm。我们通过红外椭圆偏光谱测量获得MCN薄膜在波长为2.5~12.5 μm 范围内的介电常数以及吸收系数,表明退火温度对薄膜的光学性质具有较大的影响。

REFERENCES

- [1] Macklen E D. Electrical conductivity and cation distribution in nickel manganite [J]. *J. Phys. Sol.*, 1986, **47**: 1073—1079.
- [2] Abe Y, Meguro Y, Yokoyama T, et al. Electrical properties of sintered bodies composed of a monophase cubic spinel structure $\text{Mn}_{(1.5-0.5x)}\text{Co}_{(1+0.5x)}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) [J]. *J. Ceram. Process. Res.*, 2003, **4**(3): 140—144.
- [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] Csete de Györfyfalva G D C, Nolte C, Reaney I M, et al. Correlation between microstructure and conductance in NTC thermistors produced from oxide powders [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, **19**: 857—860.
- [5] Schmidt R, Stiegelschmidt A, Roosen A, et al. Screen printing of co-precipitated $\text{NiMn}^2\text{O}_{4.8}$ for production of NTC thermistors [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, **23**: 1549—1558.
- [6] Suzuki M. A. c. hopping conduction in Mn-Co-Ni-Cu complex oxide semiconductors with spinel structure [J]. *J. Phys. Chem. Solids.*, 1980, **41**: 1253—1260.
- [7] Austin I G, Mott N F. Polarons in crystalline and non-crystalline materials [J]. *Adv. Phys.*, 1969, **18**: 41—102.
- [8] Lavenuta G. Negative temperature coefficient thermistors Sensors [J]. *Sensors*, 1997, **14**: 46—55.
- [9] Csete de Györfyfalva G D C, Reaney I M. Decomposition of NiMn_2O_4 spinel: an NTC thermistor material [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, **21**: 2145—2148.
- [10] ZHANG Heng, HAO Tian-Liang, SHI Cheng-Ru, et al. Low-temperature growth of ultra-thin nano-crystalline diamond films by HFCVD in a CH_4/H_2 mixture [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (张衡, 郝天亮, 石成儒, 等. 热丝化学气相沉积法在 CH_4/H_2 混合气体中低温生长超薄纳米金刚石膜. *红外与毫米波学报*), 2006, **25**(2): 81—85.
- [11] Kanade S A, Vijaya Puri. Composition dependent resistivity of thick film $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$; ($0 \leq x \leq 1$) NTC thermistors [J]. *Materials Letters*, 2006, **60**: 1428—1431.
- [12] Park K, Yun S J. Effect of SiO_2 addition on the electrical stability of $(\text{Mn}_{2.1-x}\text{Ni}_{0.9}\text{Si}_x)\text{O}_4$ negative temperature coefficient thermistors [J]. *Materials Letters*, 2004, **58**: 933—937.
- [13] SU Qing-Feng, XIA Yi-Ben, WANG Lin-Jun, et al. Studies on infrared spectroscopic ellipsometry of different oriented CVD diamond films [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (苏青峰, 夏义本, 王林军, 等. 不同取向金刚石薄膜的红外椭圆偏振光谱特性研究. *红外与毫米波学报*), 2006, **25**(2): 86—89.
- [14] Cho C R, Lee W J, Yu B G, et al. Dielectric and ferroelectric response as a function of annealing temperature and film thickness of sol-gel deposited $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ thin film [J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, **86**: 2700—2711.
- [15] HUANG Zhi-Ming, JIN Shi-Rong, CHEN Shi-Wei, et al. Development of infrared spectroscopic ellipsometer by synchronous rotation of the polarizer and analyzer [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (黄志明, 金世荣, 陈诗伟, 等. 同时旋转起偏器和检偏器的红外光谱仪研制. *红外与毫米波学报*), 1998, **17**(5): 321—326.
- [16] Huang Z M, Meng X J, Yang P X, et al. Optical properties of $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ on platinized silicon by infrared spectroscopic ellipsometry [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**: 3980—3982.
- [17] Yu J, Huang Z M, Meng X J, et al. Infrared optical properties of LaNiO_3 -platinized silicon and $\text{PbZrTi}_{1-x}\text{O}_3$ - LaNiO_3 -platinized silicon heterostructures [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**: 793—795.
- [18] Huang Z M, Xue J Q, Liu S, et al. Bound electrical charges in BaTiO_3 ferroelectric thin films: evidence for spontaneous polarization [J]. *Phys. Rev. B.*, 2006, **73**: 212104—4.