

# Mg<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜结构与电学特性研究

张增辉<sup>1,2</sup>, 刘芳<sup>1\*</sup>, 侯云<sup>2\*</sup>, 第文琦<sup>1,2</sup>

(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:**采用化学溶液沉积法在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衬底上生长了 Mg<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MNM,  $x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ) 薄膜. 通过 X 射线衍射仪和场发射扫描电子显微镜研究了 Mg 掺杂浓度对 MNM 薄膜的结构特性的影响, MNM 薄膜均匀致密, 具有良好的结晶性, 为单一立方尖晶石结构. 变温电流-电压特性研究显示, MNM 薄膜的电输运特性符合小极化子变程跳跃电导模型, 同时获得了不同 Mg 掺杂浓度的 MNM 薄膜的电阻率  $\rho$ 、特征温度  $T_0$  和电阻温度系数  $\alpha$ . 研究结果表明, Mg 的掺杂对 MNM 薄膜的结构和电学特性都有一定的影响.

**关键词:** 镁掺杂; 尖晶石氧化物; 负温度系数

中图分类号: TN371 文献标识码: A

## Study on the structural and electrical properties of Mg<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films

ZHANG Zeng-Hui<sup>1,2</sup>, LIU Fang<sup>1\*</sup>, HOU Yun<sup>2\*</sup>, DI Wen-Qi<sup>1,2</sup>

(1. School of Material 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:** The Mg<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MNM  $x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ) films were grown on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate by chemical solution deposition method. The effect of Mg doping on the structural properties of MNM thin films was studied by x-ray diffractometer and field emission scanning electron microscopy. The results show that the MNM films have a single cubic spinel structure and the films are smooth and uniform, which have good crystallinity. The electrical measurements show that the conduction of MNM thin films can be described by a variable range hopping model. The values of resistivity, characteristic temperature  $T_0$ , temperature coefficient of resistance  $\alpha$  for MNM thin films were obtained. The Mg concentration dependence of structural and electrical properties for MNM films was investigated.

**Key words:** Mg doping, spinel oxide, negative temperature coefficient of resistance

**PACS:** 84.32.Ff

## 引言

尖晶石结构过渡金属氧化物——锰酸镍 (NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 由于其优良的负温度系数 (NTC) 特性而被广泛应用于温度补偿器、热敏电阻器和红外探测器中<sup>[1-4]</sup>. 尖晶石氧化物通式为 XY<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, X 位代表氧

四面体中心, Y 位代表氧八面体中心, 当加入其它元素到二元体系 XY<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中, 会有部分 X 位的离子迁移到 Y 位, 相应比例的 Y 位离子迁移到 X 位, 从而会改变其微观结构, 进而影响电学及光学特性<sup>[5-7]</sup>. 已有文献报道, 掺杂 Cu 会导致 NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料电阻  $R$ 、材料系数  $B$  值的下降<sup>[8-9]</sup>; 掺杂 Co 有利于

收稿日期: 2017-01-21, 修回日期: 2017-06-21

Received date: 2017-01-21, revised date: 2017-06-21

基金项目: 国家自然科学基金(61275111), 上海市自然科学基金(15ZR1445700)

**Foundation items:** Supported by National Natural Science Foundation of China (61275111), and Natural Science Foundation of Shanghai (15ZR1445700)

作者简介 (Biography): 张增辉(1991-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为热敏薄膜材料. E-mail: zhangzh414@163.com

\* 通讯作者 (Corresponding author): E-mail: liufang@usst.edu.cn, hyun@mail.sitp.ac.cn

NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料系数  $B$  值的提高<sup>[10]</sup>;而 Mg 的加入,会提高 NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料的抗氧化能力及热稳定性<sup>[11]</sup>. 目前对于 Mg-Ni-Mn-O 体系的研究还不是很多,已报道为氧化物粉末高温烧结工艺制备的陶瓷材料的结果,而 Mg-Ni-Mn-O 薄膜的研究结果还未见报道. 薄膜的制备方法主要有:激光分子束外延(Laser Molecular Beam Epitaxy)<sup>[12-14]</sup>,射频磁控溅射(RF Sputtering)<sup>[15]</sup>,脉冲激光沉积(Pulsed Laser Deposition)<sup>[16]</sup>,化学溶液沉积法(CSD, Chemical Solution Deposition)<sup>[17]</sup>等. 化学溶液沉积法制备薄膜具有设备简单,化学计量比容易控制、成本低等优点,是常用的一种薄膜材料制备方法.

采用 CSD 法在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衬底上生长了 Mg<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ) 系列薄膜,通过改变 Mg/Ni 的比例来研究掺杂 Mg 元素对薄膜材料微观结构和电学性能的影响.

## 1 试验方法

### 1.1 样品制备

选用四水乙酸锰(纯度 $\geq 99.0\%$ )、四水乙酸镍(纯度 $\geq 99.0\%$ )、四水乙酸镁(纯度 $\geq 99.0\%$ )为起始原料,按照 Mn: Ni: Mg = 2: 1: 0, 2: 0.95: 0.05, 2: 0.9: 0.1, 2: 0.85: 0.15, 2: 0.8: 0.2(原子比)称取原料,然后加入冰乙酸(纯度 $\geq 99.5\%$ ),并在 70℃ 水浴中加热使其完全溶解. 放置一段时间后,用 0.2  $\mu\text{m}$  的注射过滤器过滤溶液,除去杂质,最终得到绿色透明的前驱体溶液用于制备 MNM 薄膜. 将 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衬底在乙醇中超声清洗 12 min, 去除表面的污渍,然后放入快速退火炉中高温退火消除应力. 用滴管将前驱体溶液滴在匀胶机旋转的衬底上,旋转速率为 3 000 r/min,时间为 20 s,每旋涂好一层后,将湿膜放进快速退火炉中,首先在 250℃ 退火 1 min,使湿膜去除有机成分,接着在 750℃ 退火 5 min. 重复 20 次同样旋涂和加热退火步骤得到所需要厚度的材料.

### 1.2 测试与表征

采用 X 射线衍射仪(D/MAX-2550)分析薄膜的结构和结晶特性:X 射线采用 Cu-K $\alpha$  靶,工作电压是 40 kV,扫描范围是 10° ~ 75°,步长精度为 0.02°. 采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, Sirion 200)观察薄膜的表面形貌及测量薄膜厚度. 薄膜材料的电学性能测试是使用高精度源表(Keithley2400)及温度控制器(Lakeshore330)等装置组成的变温测试系统来完成,测试范围为 200 ~ 310 k.

## 2 结果与讨论

### 2.1 薄膜的结构特性与形貌观测

图 1 展示了 CSD 法生长在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衬底上的 Mg<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ) 薄膜的 XRD 图,众多尖锐衍射峰表明,五种组分的 MNM 薄膜都具有良好的结晶性,且均为立方尖晶石结构. 随着 Mg 掺杂浓度的增加, Mg<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ) 薄膜(111)、(222)及(511)衍射峰的强度逐渐降低.

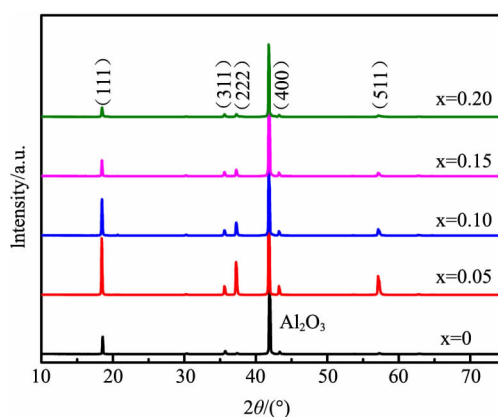


图 1 Mg<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ) 薄膜的 XRD 图  
Fig. 1 XRD patterns of Mg<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ) films

采用场发射扫描电镜观察了 MNM 薄膜的表面形貌,如图 2 (a)-(e) 所示,从图中可以看出,五种组分的薄膜表面平整致密,没有明显的缺陷,且结晶性良好. 随着 Mg 掺杂浓度的增加,薄膜晶粒尺寸逐渐增大. 由于 Ni-O 的晶格能(4010 KJ/mol) 大于 Mg-O 的晶格能(3791 KJ/mol)<sup>[18]</sup>,随着 Mg 掺杂浓度增加,MNM 薄膜形成立方尖晶石结构所需要的能量减少,因而在相同的热处理条件下,薄膜的晶粒尺寸逐渐增大. 图 2 (f) 为 Mg<sub>0.15</sub>Ni<sub>0.85</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜的截面图,可以观察到薄膜截面没有层与层之间的界限,薄膜很好地附着在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衬底上. 电镜测得的 Mg<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ) 薄膜的厚度分别为 756 nm、756 nm、764 nm、756 nm、754 nm,这些是 20 层薄膜的厚度,可以大致计算出每层薄膜厚度约为 38 nm,单层膜的厚度与制备过程中滴液量以及旋转的速度相关.

### 2.2 电学分析与讨论

图 3 为在 200 ~ 310 K 温度区间 MNM 薄膜电阻率与温度的变化曲线,从图中可以看出,在相同的温

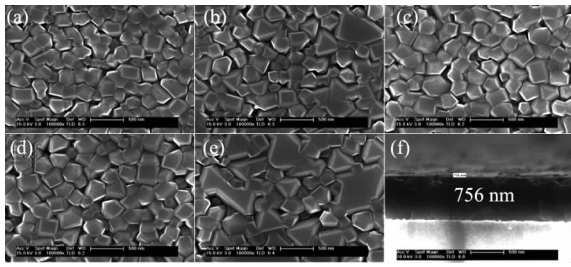


图2 (a)-(e)分别为  $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ) 薄膜的表面 FESEM 图, (f) 为  $\text{Mg}_{0.15}\text{Ni}_{0.85}\text{Mn}_2\text{O}_4$  薄膜的截面 FESEM 图

Fig.2 (a)-(e) FESEM images of the  $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ) films, (f) Cross-sectional FESEM image of the  $\text{Mg}_{0.15}\text{Ni}_{0.85}\text{Mn}_2\text{O}_4$  films

度下,随着 Mg 掺杂浓度的增加,电阻率呈逐渐增加的趋势. 对于二元尖晶石结构  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  而言,通常  $\text{Ni}^{2+}$  占据 X 位,  $\text{Mn}^{3+}$  占据 Y 位. 一般 Mn-Ni-O 体系材料具有一定的倒置度,导致部分  $\text{Ni}^{2+}$  进入 Y 位,使得占据 Y 位的  $\text{Mn}^{3+}$  成比例的拆分成  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$ ,其中  $\text{Mn}^{2+}$  进入 X 位填补  $\text{Ni}^{2+}$  的缺位,使得 Y 位中存在着  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  混合状态,其中  $\text{Mn}^{3+}$  的一个  $e_g$  电子在  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  之间跳跃,形成跳跃传导<sup>[19-20]</sup>.

当二元体系  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  中掺入 Mg 元素后,  $\text{Mg}^{2+}$  为单一价态且不含有 3d 电子,  $\text{Mg}^{2+}$  优先占据 X 位,由于  $\text{Mn}^{2+}$  比  $\text{Mg}^{2+}$  具有更强的占据 X 位的倾向,导致部分  $\text{Mg}^{2+}$  进入 Y 位,随着 Mg 含量的增加,进入 Y 位的  $\text{Mg}^{2+}$  数量也增加,使得八面体间隙中的  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  对浓度降低,从而减少了载流子的浓度,导致薄膜材料的电阻率增加<sup>[21]</sup>.  $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ) 薄膜在 295 K 温度下的电阻率分别为  $5\,496\ \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $5\,720\ \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $5\,838\ \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $5\,848\ \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $6\,924\ \Omega \cdot \text{cm}$ ,比体材料在  $25\ ^\circ\text{C}$  的电阻率 ( $7\,110\ \Omega \cdot \text{cm}$ ) 要小<sup>[22]</sup>.  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  尖晶石过渡金属氧化物具有高灵敏度热敏特性的原因是,在声子的辅助下,  $\text{Mn}^{3+}$  的  $e_g$  电子在八面体中心的  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  之间进行跳跃传导,而电子-声子耦合所引发的离子对跃迁电导对温度具有很高的依赖性. 从图 3 可以看出, MNM 薄膜的电阻率与温度之间存在指数关系,跳跃电导的电阻率与温度的关系一般由下式描述<sup>[19]</sup>:

$$\rho(T) = CT^\alpha \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^p, \quad (1)$$

式(1)中,  $C$  是常数,  $T$  是绝对温度,  $T_0$  是特征温度.

对于最近邻跳跃模型 (NNH),  $\alpha = p = 1$ ; 对于变程跳跃模型 (VRH),  $\alpha = 2p$ . 根据态密度 (DOS) 形状的不同,对应着不同的模型划分, Shklovskii 和 Efros 提出费米能级附近 DOS 呈抛物线分布时,对应  $p$  的取值为  $0.5$ <sup>[23]</sup>.  $P$  值一般以 Shklovskii 和 Efros 提出的方法求得,近似为  $\ln(W)$  和  $\ln(T)$  的斜率<sup>[24]</sup>.

$$W = \frac{1}{T} \frac{d(\ln\rho)}{d(T^{-1})} \approx -P\left(\frac{T_0}{T}\right)^p. \quad (2)$$

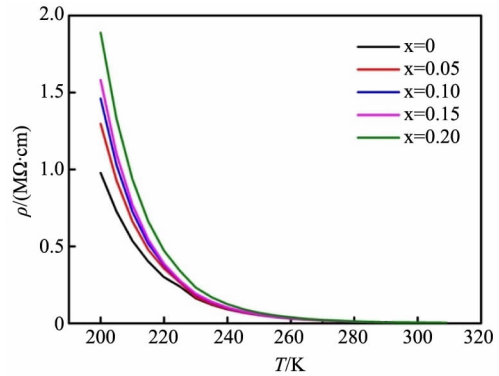


图3  $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ) 薄膜的电阻率-温度曲线图

Fig.3 Plots of resistivity vs temperature for  $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ) films

根据式(2)拟合 MNM 薄膜的  $\ln W - \ln T$  关系曲线如图 4 所示,  $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ) 薄膜对应的  $p$  值分别为  $0.41 \pm 0.02$ 、 $0.5 \pm 0.03$ 、 $0.58 \pm 0.02$ 、 $0.61 \pm 0.02$ 、 $0.61 \pm 0.02$ . 因此,在  $250 \sim 310\ \text{K}$  之间, MNM 薄膜样品  $p$  值在 ES-VRH 模型的值  $0.5$  附近,表明 MNM 薄膜的局域态密度呈抛物线分布,为小极化子变程跳跃传导.

为了求得薄膜的特征温度,计算薄膜材料的激活能,可以根据 Nerst-Einstein 方程来描述材料的温度与电阻率关系<sup>[25-26]</sup>:

$$\ln(\rho/T) = \ln(k/[Nc(1-c)N_{\text{oct}}e^2d^2v_0]) + T_0/T = A + B/T, \quad (3)$$

式中,  $A = \ln(k/[Nc(1-c)N_{\text{oct}}e^2d^2v_0])$ ,  $B = T_0$ ,  $T_0$  为系统特征温度,  $k$  为玻尔兹曼常数,  $e$  为电子电量,  $v_0$  为跳跃频率,  $d$  为跳跃距离,  $N_{\text{oct}}$  为单位体积氧八面体中心的数量,  $Nc(1-c)$  代表  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  离子态毗邻的概率,其中  $N = [\text{Mn}^{3+}]_{\text{oct}} + [\text{Mn}^{4+}]_{\text{oct}}$ ,  $C = [\text{Mn}^{4+}]_{\text{oct}}/([\text{Mn}^{3+}]_{\text{oct}} + [\text{Mn}^{4+}]_{\text{oct}})$ . 图 5 是根据式(3)得到的 MNM 薄膜的  $\ln\rho/T$  vs  $1\,000/T$  关系曲线,图形的斜率和截距分别为 MNM 薄膜的特征温度  $T_0$  和  $A$  值. 从图 5 中可以得到  $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$

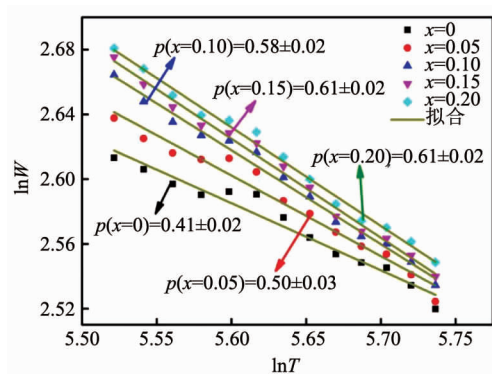


图4  $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ) 薄膜的  $\ln W$ - $\ln T$  关系曲线  
Fig. 4 Plots of  $\ln W$  vs  $\ln T$  for  $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ) films

( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ) 薄膜的特征温度分别为 3292 K、3880 K、3929 K、3949 K、3976 K, 根据公式  $E = KT_0$  即可求得薄膜的激活能, 为小极化子在八面体位置  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  之间跳跃所需要的能量. MNM 薄膜的激活能  $E$  和  $A$  值列于表 1 中.

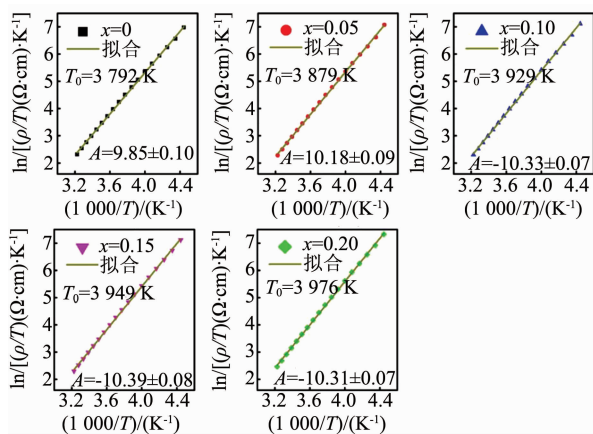


图5  $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ) 薄膜的  $\ln \rho/T - 1000/T$  关系曲线  
Fig. 5 Plots of  $\ln \rho/T$  vs  $1000/T$  for  $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ) films

为了表征 MNM 薄膜的热敏性能, 选用 295 K 温度下负电阻温度系数 (TCR)  $\alpha_{295}$  作为主要指标, 材料的 TCR 计算公式为:

$$\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \quad (4)$$

根据式(4)得到 MNM 薄膜样品的  $\text{TCR}(\text{K}^{-1})$  vs  $T$  关系曲线, 如图 6 所示. 在相同的温度下, 随着 Mg 掺杂浓度的增加, MNM 薄膜的电阻温度系数的绝对值变大, 表明材料的灵敏度增加. 295 K 温度下

的电阻温度系数 (TCR)  $\alpha_{295}$  列于表格 1 中.

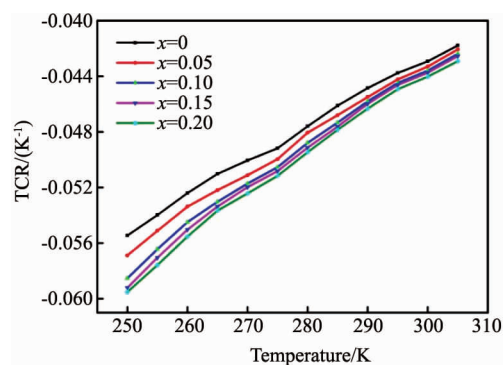


图6  $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ) 薄膜的 TCR vs  $T$  关系曲线  
Fig. 6 Plots of TCR vs  $T$  for  $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ) films

表 1  $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ) 薄膜的激活能  $E$ , 电阻温度系数  $\alpha_{295}$  和  $A$  值

Table 1 The values of activation energy  $E$ , NTC  $\alpha_{295}$  and  $A$  for  $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ) films

	$x=0$	$x=0.05$	$x=0.10$	$x=0.15$	$x=0.20$
$E/\text{eV}$	0.283	0.334	0.339	0.340	0.343
$\alpha_{295}/(\% \text{K}^{-1})$	-4.376	-4.423	-4.449	-4.462	-4.493
$A$	-9.85 ± 0.10	-10.18 ± 0.09	-10.33 ± 0.07	-10.39 ± 0.08	-10.31 ± 0.07

如表 1 所列,  $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ) 薄膜的激活能  $E$  分别为 0.283 eV, 0.334 eV, 0.339 eV, 0.340 eV, 0.343 eV. 随着 Mg 掺杂浓度的增加, MNM 薄膜材料的激活能逐渐增大, MNM 薄膜激活能的大小反应了材料中小极化子跃迁的难易程度, 对应着小极化子自陷能逐渐增大<sup>[6]</sup>, 从而进一步验证了 Mg 的掺杂增加了 MNM 薄膜电阻率的规律.  $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ) 薄膜的电阻温度系数  $\alpha_{295}$  分别为 -4.376%、-4.423%、-4.449%、-4.462%、-4.493%, 这一结果表明, Mg 元素的掺杂对 MNM 薄膜材料电阻温度系数  $\alpha_{295}$  也产生了一定的影响,  $\text{Mg}_{0.20}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_2\text{O}_4$  薄膜的电阻温度系数值相比于  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  薄膜增加了 2.7%.

### 3 结论

采用化学溶液沉积法在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  衬底上生长了  $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ) 薄膜. 通过 X 射线衍射仪和场发射扫描电子显微镜研究了 Mg 掺杂对 MNM 薄膜的微观结构的影响, 随着

Mg 掺杂浓度的增加, MNM 薄膜 (111)、(222) 及 (511) 衍射峰的强度逐渐降低, 薄膜晶粒尺寸逐渐增大. 变温  $I$ - $V$  特性研究显示, MNM 薄膜的电阻率  $\rho$ 、特征温度  $T_0$  和电阻温度系数  $\alpha$  随着 Mg 掺杂浓度的增加而增大.

## 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]. *Applied Physics Letters*. 2008, **92**(20):202115.
- [2] Ouyang C, Zhou W, Wu J, *et al.* Uncooled bolometer based on  $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{0.96}\text{Ni}_{0.48}\text{O}_4$  thin films for infrared detection and thermal imaging [J]. *Applied Physics Letters*. 2014, **105**(2):022105.
- [3] Jagtap S, Rane S, Gosavi S, *et al.* Characterization and electrical properties of spinel-type environment friendly thick film NTC thermistors [J]. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008, **28**(13):2501-7.
- [4] Zhou W, Ouyang C, Wu J, *et al.* Investigation on preparation method and performance of  $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{0.96-x}\text{Ni}_{0.48}\text{Cu}_x\text{O}_4$  thin film IR detector [J]. *Infrared and Laser Engineering*. (周炜, 欧阳程, 吴敬, 等. 锰钴镍铜氧薄膜红外探测器制备与性能研究 [J]. *红外与激光工程*). 2014, **43**:1073-9.
- [5] 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]. *Journal of Applied Physics*. 2010, **107**(5):053716.
- [6] Wu J, Huang Z M, Zhou W, *et al.* Investigation of cation distribution, electrical, magnetic properties and their correlation in  $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_4$  films [J]. *Journal of Applied Physics*. 2014, **115**(11):113703.
- [7] Wei S H, Zhang S B. First-principles study of cation distribution in eighteen closed-shell  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_4$  and  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}_2^{\text{II}}\text{O}_4$  spinel oxides [J]. *Physical Review B*. 2001, **63**(4):045112.
- [8] Castelan P, Ai B, Loubiere A, *et al.* Aging study of nickel-copper-manganite negative temperature coefficient thermistors by thermopower measurements [J]. *Journal of Applied Physics*. 1992, **72**(10):4705-9.
- [9] Ma C J, Liu Y F, Lu Y N, *et al.* Effect of Zn substitution on the phase, microstructure and electrical properties of  $\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_x\text{Mn}_{1.9-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) NTC ceramics [J]. *Materials Science and Engineering: B*. 2014, **188**:66-71.
- [10] Kanade SA, Puri V. 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**(11):1428-31.
- [11] Wang J Y. Preparation of  $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1.0}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  thermistor with high stability from Sol-Gel-Derived powders [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*. (王疆瑛. 溶胶-凝胶法制备高稳定性  $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1.0}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  系列热敏电阻. *稀有金属材料与工程*). 2010, **39**:364-7.
- [12] Xie Y H, Ji G, Bu H J, *et al.* Effect of oxygen partial pressure and temperature on NTC characteristics of  $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{0.96}\text{Ni}_{0.48}\text{O}_4$  thin films grown on  $\text{SrTiO}_3$  (100) by laser MBE [J]. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, **611**:100-3.
- [13] 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**:127-30.
- [14] 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**:103-6.
- [15] Zhou W, Zhang L B, Ouyang C, *et al.* Micro structural, electrical and optical properties of highly (220) oriented spinel Mn-Co-Ni-O film grown by radio frequency magnetron sputtering [J]. *Applied Surface Science*. 2014, **311**:443-7.
- [16] Kong W W, Wei W, Gao B, *et al.*  $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{0.96}\text{Ni}_{0.48}\text{O}_4 \pm \delta$  flexible thin films fabricated by pulsed laser deposition for NTC applications [J]. *Materials Science and Engineering: B*. 2016, **206**:39-44.
- [17] Gao Y Q, Huang Z M, Hou Y, *et al.* Crystallization-dependent magnetic properties of  $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{0.96}\text{Ni}_{0.48}\text{O}_4$  thin films [J]. *Applied Surface Science*. 2010, **256**(8):2552-6.
- [18] Mu L L, Feng C J. Topological research on lattice energies for inorganic compounds [J]. *MATCH Commun Math Comput Chem*. 2006, **56**:97-111.
- [19] Schmidt R, Basu A, Brinkman A W, *et al.* Electron-hopping modes in  $\text{NiMn}_2\text{O}_4 \pm \delta$  materials [J]. *Applied Physics Letters*. 2005, **86**(7):073501.
- [20] Coey J M D, Viret M, Ranno, L. Electron localization in mixed-valence manganites [J]. *Phys Rev Lett*. 1995, **75**(21):3910-3.
- [21] Amer M A, Meaz T M, Attalah S S, *et al.* Structural phase transformation of as-prepared Mg-Mn nanoferrites by annealing temperature [J]. *Materials Characterization*. 2015, **110**:197-207.
- [22] Wang Z B, Wu L, Zhao S Y, *et al.* Effect of dosage on Ni-Mn-O doped NTC thermo-sensitive ceramics and their electrical properties [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*. (王忠兵, 吴蕾, 赵肃莹, 等. 掺杂对 Ni-Mn-O 系 NTC 热敏陶瓷及其电学性能的影响. *硅酸盐学报*). 2009, **37**:927-31.
- [23] Efros A L, Shklovskii B I. Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems [J]. *J Phys C: Solid State Phys*. 1975, **8**:L49-L51.
- [24] Shklovskii B L, Efros A L. *Electronic properties of doped semiconductors* [M]. Springer-Verlag, Berlin. 1984.
- [25] 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]. *Journal of Applied Physics*. 2010, **107**:053716.
- [26] Yokoyama T, Meguro T, Shimada Y, *et al.* Preparation and electrical properties of sintered oxides composed of  $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{0.25+x}\text{Ni}_{1.25-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.75$ ) with a cubic spinel structure [J]. *Journal of Materials Science*. 2007, **42**(14):5860-6.