

Mn_{1.56}Co_(0.96-x)Ni_{0.48}Cu_xO₄ 系列薄膜光电性质研究

张 琰, 黄志明*, 侯 云, 周 炜, 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:用化学溶液沉积法,以 Al₂O₃ 为衬底在 750℃ 温度下制备了锰钴镍铜 Mn_{1.56}Co_(0.96-x)Ni_{0.48}Cu_xO₄ 系列薄膜. 制备温度低于传统烧结工艺需要的温度(1100℃). 采用 X 射线衍射(XRD)对所制备材料的结晶性能进行测量. 结果表明,在一定范围内随着铜组分的增加,材料的择优取向发生变化,结晶性能提高且保持立方尖晶石单相结构. 根据 Scherrer 方程和 XRD 数据计算薄膜的晶粒尺寸, Cu 含量的增加导致薄膜晶粒尺寸增大. 扫描电镜(SEM)图验证了制备的薄膜材料均匀致密,无裂痕. 测量材料的变温 I-V 特性,计算材料在 295 K 下负温度电阻系数 α 及其活化能和特征温度,当 Cu 含量低时材料的 α 值较大,随着 Cu 组分的增加, α 由 -4.12% 下降到 -3.29%. 利用椭圆光谱仪(SE),拟合材料在近紫外-可见-近红外波段的消光系数,并初步指认消光系数峰.

关键词:X 射线衍射;扫描电镜;特征温度 T_0 ;活化能 E ;椭圆光谱;消光系数 k

中图分类号:NO447 文献标识码:A

Spectroscopic and electrical properties of manganese cobalt nickelate copper films prepared by chemical deposition

ZHANG Yan, HUANG Zhi-Ming*, HOU Yun, ZHOU Wei, CHU Jun-Hao

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

Abstract: Thin thermistor films of Mn_{1.56}Co_(0.96-x)Ni_{0.48}Cu_xO₄ with spinel structure were prepared on amorphous Al₂O₃ substrate by chemical solution deposition method at a temperature of 750 °C in air, which is much lower than the traditional sintered temperature of 1100 °C. The X-ray diffraction indicates that with the increase copper content, the preferred direction of crystalline is different under the same growth condition, but these films keep spinel structure well with increased crystallinity. The calculation of the grain size for all films have been performed by using the Scherrer's equation, and we found that the grain size increased with the increase of the content of Cu. Scanning electron microscope (SEM) analysis showed that their surfaces were smooth and dense, free from cracks. The values of characteristic temperature T_0 , activation energy E and NTC (Negative Temperature Coefficient) α (295K) for Mn_{1.56}Co_(0.96-x)Ni_{0.48}Cu_xO₄ films were obtained from their electrical properties. The result revealed that a lower Cu component corresponded to a higher value of α . Increasing Cu constituent, α decreased from -4.12% to -3.29%. The extinction coefficients of this films were determined by spectroscopic ellipsometry (SE) and their extinction coefficient peaks were identified.

Key words: X-ray diffraction; scanning electron microscope (SEM); characteristic temperature T_0 ; activation energy E ; spectroscopic ellipsometry (SE); extinction coefficient

PACS: 73.90. +f

引言

Mn-Co-Ni-Cu-O 基体系过渡金属氧化物是一种具有半导体性质及显著负温度系数特性的热敏材

料^[1-2]. 基于其高的负温度电阻系数 (NTC)、宽光谱响应^[3] 及价格便宜等优点,这类材料被广泛应用于非制冷探测器制备、温度测量^[4]、控制、补偿等方面^[5-6].

此类材料具有典型的立方尖晶石结构,其一般

收稿日期:2012-04-13,修回日期:2012-11-02

Received date: 2012-04-13, revised date: 2012-11-02

基金项目:上海市优秀学科带头人计划(10XD1404800);上海市自然科学基金(11ZR1442400)

Foundation items: Supported by Programs for Excellent Academic Leaders of Shanghai (10XD1404800); Natural Science Foundation of Shanghai (11ZR1442400)

作者简介 (Biography): 张 琰 (1986-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为红外薄膜材料制备. E-mail: zhaang@mail.sitp.ac.cn.

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

表达式为 AB_2O_4 . A 位于四面体位置,以 +2 价的过渡金属离子为主, B 位于八面体位置,为 Mn^{3+} 或 Mn^{4+} 离子. NTC 温度敏感材料的导电机理被公认为跳跃导电模型. 该模型可被简要描述如下:部分二价的 A 迁移到八面体位置,八面体位置上三价 B 成比例地分解为二价和四价阳离子,二价阳离子 B 会移到四面体位置以弥补四面体位置的空缺. 在 B 位出现的 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 离子对构成了电子跳跃电导的核心机构^[7]. Cu 的加入可以有效地降低 NTC 热敏电阻的电阻率,在抑制浪涌电流方面含铜体系备受青睐^[8],但掺入 Cu 将引起材料温度电阻系数的下降^[9]. 本文固定 Mn 与 Ni 的含量,改变 Cu/Co 组分比率来研究 Cu 掺杂对材料晶体结构、电学及光学性质的影响.

基于精确测量材料光学性质的需要,本文没有采用传统的体材料,所有研究工作均在薄膜材料上展开. 利用化学溶液沉积法^[10]在 750 °C 下,以无定形 Al_2O_3 为衬底制得一系列表面光滑致密的多晶薄膜,克服了传统高温烧结工艺合成温度高(1050 ~ 1200 °C)且因材料缺陷多而导致性能的稳定性及重复性差的缺点. 这种方法比目前流行的金属有机沉淀法^[20]更加容易控制化学计量比,且成本较为低廉.

1 样品制备

依据锰钴镍三元体系中电阻率最低的 $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ 的原子配比^[11],用 Cu 部分取代体系中的 Co. 按 Cu/Co 原子配比为 0/96,1/95,5/91,10/86,15/81,20/76,25/71 称取四水醋酸锰(纯度 $\geq 99.0\%$)、四水醋酸钴(纯度 $\geq 99.5\%$)、四水醋酸镍(纯度 $\geq 98.0\%$)及四水醋酸铜(纯度 $\geq 99.0\%$). 放入玛瑙研钵研磨至均匀混合,将粉末倒入容量为 50 ml 的圆底烧瓶中. 加入 24 ml 冰醋酸(纯度 $\geq 99.5\%$),使之充分溶解. 12 小时后,用 0.2 μm 的注射过滤器过滤混合溶液以去除杂质. 得到的溶液澄清透明,颜色随 Cu/Co 含量的增加,由酒红色逐渐变为紫色. 利用旋转涂覆法在无定形的 Al_2O_3 衬底上制备 $Mn_{1.56}Co_{(0.96-x)}Ni_{0.48}Cu_xO_4$ 系列薄膜,匀胶机转速为 4 000 rpm,旋涂时间 20 s. 衬底在使用前需经退火处理以消除应力. 每旋涂好一层薄膜后,都要将其在大气气氛下放入已设定好退火温度程序的快速退火炉中热处理. 重复这个过程直到得到所需的膜厚. 基于后续光学测量的需要,每个组分的样品制备 60 层,这时的样品已完全不透可见光,利用反射式椭圆偏仪测量时可忽略衬底反射的影响.

2 结果与讨论

图 1 结果由日本 RigakuD/MAX 3C 型 X 射线衍射仪以 $\theta \sim 2\theta$ 扫描方式完成,光源为 Cu 线. 衍射峰的形状及数量表明此系列薄膜均为立方尖晶石单相结构,即在 Mn-Co-Ni-Cu-O 系薄膜样品中,金属离子进入到尖晶石固溶体中,没有形成第二相. 随着 x 的增大,(220)及(311)方向衍射峰强度逐渐增强. 这意味着薄膜材料的结晶性能变好. 其中的原因可以认为是 Co-O 键的键能要大于 Cu-O 键,故更多的 Cu 取代 Co 后材料的晶体化能会降低. 所以在相同的退火条件下, $Mn_{1.56}Co_{(0.96-x)}Ni_{0.48}Cu_xO_4$ 系列薄膜材料的 XRD 峰强度随 Cu 含量的提高而得以增强^[12].

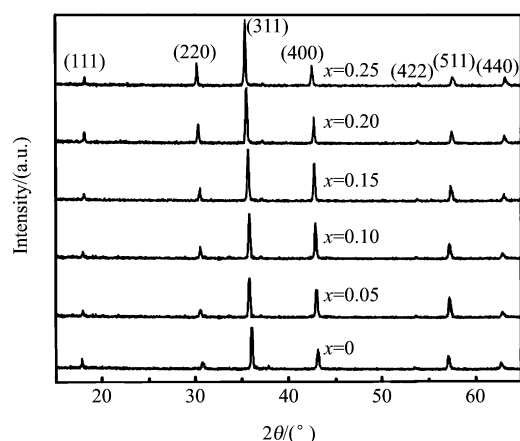


图 1 生长在 Al_2O_3 衬底上的 $Mn_{1.56}Co_{(0.96-x)}Ni_{0.48}Cu_xO_4$ 薄膜材料 XRD 测试结果
Fig. 1 XRD patterns of $Mn_{1.56}Co_{(0.96-x)}Ni_{0.48}Cu_xO_4$ films deposited on Al_2O_3 substrate

从图中还可以看到,随着 x 的增大,衍射峰的位置向低 2θ 方向移动,这表明当 Cu 逐渐取代 Co 时,材料的晶格常数是增大的.

结合 XRD 数据及 Scherrer 方程可以进一步计算出材料在某一衍射方向的平均晶粒尺寸.

$$d = k\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

式(1)中, d 为晶粒尺寸, k 为常数,这里选用 0.9. λ 为 X 射线的波长, β 为半高宽, θ 是衍射角度^[13].

(311) 衍射方向的 FWHM 值随着 x 的递增依次为 0.192° , 0.178° , 0.164° , 0.152° , 0.144° , 0.132° , 可计算出此方向上相应的平均粒径,61 nm,66 nm,71 nm,77 nm,81 nm,89 nm.

图 2 和图 3 给出了典型的 $Mn_{1.56}Co_{(0.96-x)}Ni_{0.48}Cu_xO_4$ 薄膜样品的表面及截面 SEM 测量结果. 通过 SEM 图可以初步判定薄膜样品的均匀性及厚度. 由

图 3 看出, 薄膜和衬底之间界面清晰, 薄膜致密均匀, 除因切割样品而产生的条纹外, 无其他裂痕及微孔存在. 在图中直接测量薄膜的厚度约为 $1.49\mu\text{m}$, 这是生长 60 层的样品厚度, 可以计算出平均每层厚度约为 25 nm .

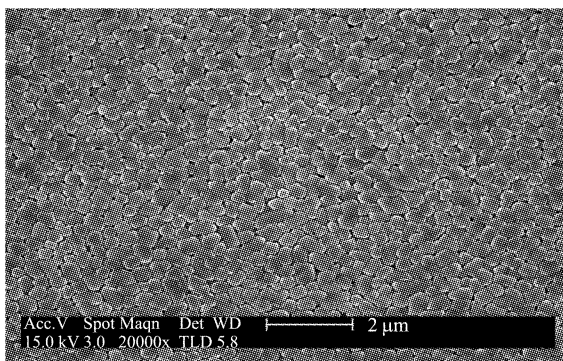


图 2 生长在 Al_2O_3 衬底上的 $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{0.81}\text{Ni}_{0.48}\text{Cu}_{0.15}\text{O}_4$ 薄膜样品的 SEM 表面图

Fig. 2 SEM image of the $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{0.81}\text{Ni}_{0.48}\text{Cu}_{0.15}\text{O}_4$ film deposited on Al_2O_3 substrate

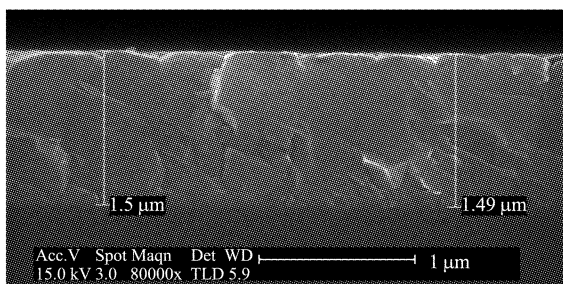


图 3 生长在 Al_2O_3 衬底上的 $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{0.81}\text{Ni}_{0.48}\text{Cu}_{0.15}\text{O}_4$ 薄膜样品的 SEM 截面图

Fig. 3 Cross-sectional SEM image of the $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{0.81}\text{Ni}_{0.48}\text{Cu}_{0.15}\text{O}_4$ film deposited on Al_2O_3

目前, 所有尖晶石结构的陶瓷材料及薄膜材料的电传导性质都归因于载流子在处于 B 位的变价锰离子间跳跃产生跳跃电导^[11]. 有文献报道, Mn-Co-Ni-Cu-O 体系具有 n 型半导体导电行为^[14]. Co/Cu 组分的改变将导致 Cu 氧化态浓度的变化, 进而改变了材料的电导及活化能.

不同的局域化态密度分布会带来不同的温度-电阻关系表达式. 一般由下式描述,

$$R(T) = CT^{\alpha} \exp(T_0/T)^{\beta} \quad (2)$$

式(2)中, C 为常数, T 为绝对温度, T_0 为特征温度. 指数 β 主要依赖于费米能级 E_F 附近定域态密度分布(LDOS). 对于最近邻跳跃模型, $\alpha = \beta = 1$. 而对于变程跳跃模型, $\alpha = 2\beta$, 此时 β 的取值为 0.5. 特征温度 T_0 取决于能态密度的形状^[11]. 由图 4 看出,

$\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{(0.96-x)}\text{Ni}_{0.48}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($x=0, x=0.05, x=0.10, x=0.15, x=0.20, x=0.25$) 薄膜的 $\ln(\rho/T)$ (ρ 为电阻率) 与 $1/T^{0.5}$ 在温度区间 $130 \sim 300\text{ K}$ 内呈良好的线性关系, 这说明系统中的局域态分布为抛物线分布, Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 之间的跳跃电导被视为不同能量及空间上相分离的定域电子态之间的传导. 在 $100 \sim 130\text{ K}$ 的温度区间内, 材料的 $\ln(\rho/T)$ 与 $1/T$ 具有很好的线性关系(见图 4 插图), 这可以用最近邻小极子跳跃机制来解释. 在此机制中, 材料的活化能主要取决于由小极子产生的晶格应变势^[14].

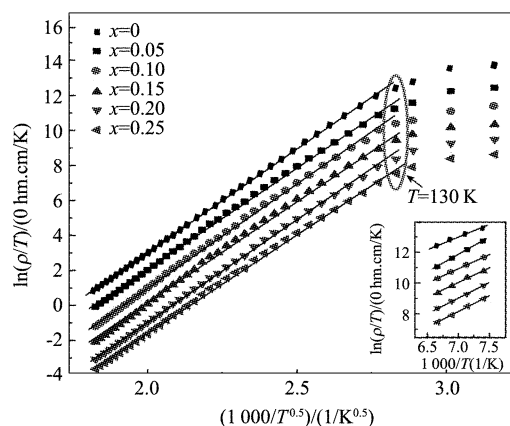


图 4 $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{(0.96-x)}\text{Ni}_{0.48}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 薄膜 ($100 \sim 300\text{ K}$) 及 $100 \sim 130\text{ K}$ 图

Fig. 4 Plots of $\ln(\rho/T)$ vs ($100 \sim 300\text{ K}$) and $\ln(\rho/T)$ vs $1000/T(1/K)$ for $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{(0.96-x)}\text{Ni}_{0.48}\text{Cu}_x\text{O}_4$ films

从图 4 可以看出, Cu 组分的增加引起材料电阻率的下降. 这与高温条件下 Cu^+ 的形成有关, Cu^+ 的存在, 促使更多 Mn^{4+} 的生成, 增大了载流子浓度, 并且增加了新的导电机理 $\text{Cu}^+ + \text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Mn}^{3+}$ ^[15], 从而降低了材料的电阻率.

拟合曲线 $\ln(\rho/T) \sim 1/T$, 可以通过其斜率求得材料的特征温度 T_0 , 再根据活化能公式,

$$E = T_0 k_B \quad (3)$$

k_B 为波尔兹曼常数, 可求出此系列薄膜材料的活化能. 由温度电阻系数 α 的定义式,

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

可得出相应的负温度电阻系数. 将以上计算得到的数据汇入表格 1.

Mn-Co-Ni-Cu 系氧化物材料的红外光学参数因其在红外探测方面的应用而得到了广泛的研究, 但是此类材料在紫外-可见光波段光学性质罕见报道. 采用近紫外-可见-近红外椭圆光谱测量得到锰钴镍铜氧化物薄膜材料的消光系数.

表 1 生长在 Al_2O_3 衬底上的 $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{(0.96-x)}\text{Ni}_{0.48}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 薄膜材料的特征温度 T_0 、活化能 E 及 295 K 下的负温度电阻系数 α

Table 1 The values of characteristic temperature T_0 , activation energy E and NTC α (295 K) for $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{(0.96-x)}\text{Ni}_{0.48}\text{Cu}_x\text{O}_4$ films

x	0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25
T_0	3 454 K	2 490 K	2 263 K	2 200 K	2 194 K	2 145 K
E	0.250 8 eV	0.216 3 eV	0.196 6 eV	0.191 1 eV	0.190 5 eV	0.186 3 eV
α (295 K)	-4.12% K^{-1}	-4.01% K^{-1}	-3.59% K^{-1}	-3.56% K^{-1}	-3.36% K^{-1}	-3.29% K^{-1}

椭偏仪直接测量得到的是物理量 ψ (描述振幅) 和 Δ (描述相位)^[16]. 二者的关系可由下式表明

$$\rho = \tilde{r}_p / \tilde{r}_s = \tan(\psi) e^{i\Delta} \quad (5)$$

此处, \tilde{r}_p 为与入射面平行的偏振光的复反射系数, \tilde{r}_s 为垂直入射面的偏振光的复反射系数. 由 ρ 、偏振光入射角及膜介电函数(ϵ)之间的关系, 可计算出(ϵ)的实部(ϵ_1)及虚部(ϵ_2). 再根据光学常数计算公式^[12]

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} + \epsilon_1} \quad (6)$$

$$k = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} - \epsilon_1} \quad (7)$$

可得到材料的复折射率的实部及虚部.

由于 Mn-Co-Ni-Cu-O 是非常复杂的过渡金属氧化物强关联体系, 其介电函数谱很难用现已有的物理色散模型来描述, 采用点对点方法并且选用三相结构模型 (air/薄膜材料/ Al_2O_3) 来拟合薄膜样品复介电常数, 其中 Al_2O_3 的光学常数取自文献^[17]. 图 5 为 $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{(0.96-x)}\text{Ni}_{0.48}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 系列薄膜材料的 k 值, 其中实线是实验数据, 散点代表拟合数据. 从图中可以看到, 拟合曲线与实验曲线吻合的非常好.

图 5 中, 组分为 $x=0$ 的样品, 其消光系数有 6 个可观察的峰, 依次位于 2.3 eV (548 nm)、1.55 eV (804 nm)、1.24 eV (988 nm)、1.14 eV (1122 nm)、0.95 eV (1300 nm) 及 0.72 eV (1700 nm) 处. 随着铜组分的加入, 峰的位置均有明显变化, 并因红移而交叠掩盖. 这些吸收峰位置对应着材料的能带结构. 一般情况下, 为了分析材料能带结构, 可以对其进行第一性原理计算得出材料的态密度分布图. 图 6 为 $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{0.96}\text{Ni}_{0.48}\text{O}_4$ 与 $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{0.91}\text{Ni}_{0.48}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_4$ 材料的态密度图, 计算时离子分布分别为 $(\text{Co}_{0.34}^{2+} \text{Mn}_{0.66}^{2+}) [\text{Ni}_{0.48}^{2+} \text{Co}_{0.62}^{3+} \text{Mn}_{0.42}^{3+} \text{Mn}_{0.48}^{4+}] \text{O}_4^{2-}$ 与 $(\text{Co}_{0.31}^{2+} \text{Mn}_{0.66}^{2+} \text{Cu}_{0.03}^{2+}) [\text{Ni}_{0.48}^{2+} \text{Co}_{0.6}^{3+} \text{Mn}_{0.45}^{3+} \text{Mn}_{0.45}^{4+} \text{Cu}_{0.02}^{+}] \text{O}_4^{2-}$. 通过对比图 5 和图 6 中的峰位及峰强度, 标记出对应吸收峰的态密度峰. 为初步指认图 5 中的各吸收峰, 对 Mn_3O_4 、

Co_3O_4 、 NiMn_2O_4 及 CuCo_2O_4 也进行了第一性原理的计算 (计算结果在图 7 中示出).

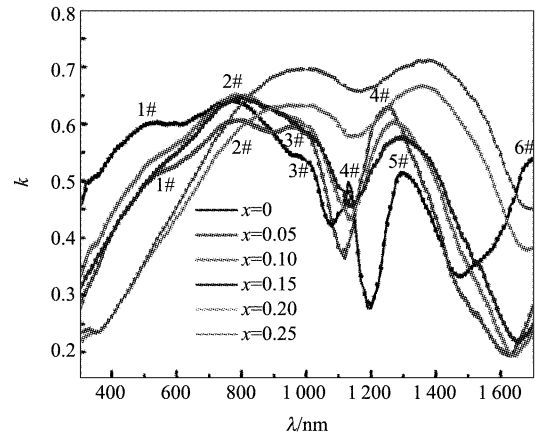


图 5 生长在 Al_2O_3 衬底上的 $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{(0.96-x)}\text{Ni}_{0.48}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 薄膜材料的消光系数 k
Fig. 5 Extinction coefficient k for $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{(0.96-x)}\text{Ni}_{0.48}\text{Cu}_x\text{O}_4$ films with different x deposited on Al_2O_3 substrate

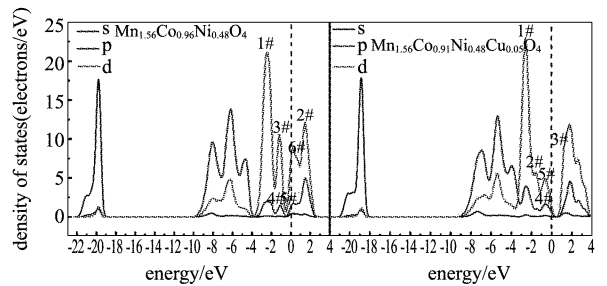


图 6 $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{0.96}\text{Ni}_{0.48}\text{O}_4$ 与 $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{0.91}\text{Ni}_{0.48}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_4$ 的 DOS 图
Fig. 6 DOS plot of $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{0.96}\text{Ni}_{0.48}\text{O}_4$ and $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{0.91}\text{Ni}_{0.48}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_4$

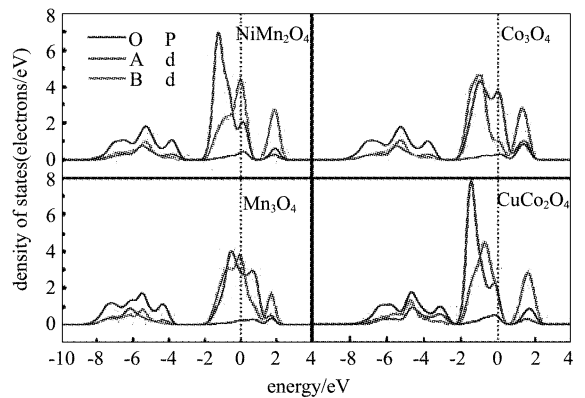


图 7 NiMn_2O_4 、 Mn_3O_4 、 Co_3O_4 和 CuCo_2O_4 的投影态密度
Fig. 7 Projected DOS of NiMn_2O_4 、 Mn_3O_4 、 Co_3O_4 and CuCo_2O_4

有文献指出, 在 Co_3O_4 、 $\text{Cr}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ 、 $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ 、

$\text{Fe}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ 及 $\text{Cr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{3-x-y}\text{O}_4$ 等具有混合价态的尖晶石结构的过渡金属氧化物中存在众多光吸收过程^[18], $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{(0.96-x)}\text{Ni}_{0.48}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 系列材料也不例外. 这不仅归因于过渡金属离子 d 轨道分裂而产生的与能态间的电荷跃迁, 还需考虑此类材料存在的大量内氧化还原机制, 包括金属离子与金属离子间的电荷转移及氧配位体与金属离子间的电荷转移. 从图 7 可以看出, 图 5 中的 6# 位置消光系数峰, 同 Mn_3O_4 的 B 位离子 d 轨道态密度峰与费米面之间的能量差相近, 故可以认为其对应于 B 位离子间的配位场跃迁. 同理, 5# 消光系数峰可对应 A 位离子间的配位场跃迁. 参考 Co_3O_4 的投影态密度图, 4# 消光系数峰可对应 A 位离子间或 B 位离子间的配位场跃迁^[19]. 1#、2# 及 3# 消光系数峰可能对应 A 位离子电荷向 B 位离子转移的过程.

3 结论

采用化学溶液沉积法成功地制备出 $\text{Mn}_{1.56}\text{Co}_{(0.96-x)}\text{Ni}_{0.48}\text{Cu}_x\text{O}_4$ 系列薄膜, 比传统的烧结工艺制备出的材料均匀致密, 且制备温度也降低到 750 °C. 随着 Cu/Co 含量比的增加, 材料保持立方尖晶石单相结构但择优取向发生变化, 薄膜的晶粒尺寸从 61 nm 增大到 89 nm. 对系列薄膜材料进行了变温电学性质测试. 得到了其在 295 K 下的特征温度 T_0 、活化能 E 及负温度电阻系数 α . 随着 Cu/Co 组分比的增加, 材料的 T_0 、 E 及 α 均会下降. 通过近紫外-可见-近红外椭圆偏光谱测量, 获得了材料的吸收系数, 并初步指认了各吸收系数峰. Cu/Co 比率的增加, 使得吸收系数峰出现明显的红移, 峰强度有增大趋势, 这表明 Cu/Co 含量对薄膜的光学性质具有较大的影响.

REFERENCES

- [1] Csete de Györfalva 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.
- [2] Schmidt R, Stiegelschmidt A, Roosen A, et al. Screen printing of co-precipitated $\text{NiMn}_2\text{O}_{4+\delta}$ for production of NTCR thermistors [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, **23**: 1549 - 1558.
- [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** (12): 7118 - 7123.
- [4] Lavenuta G. Negative temperature coefficient thermistors [J]. *Sensors*, 1997, **14**: 46 - 55.
- [5] Suzuki M. Ac hopping conduction in Mn-Co-Ni-Cu complex oxide semiconductors with spinel structure [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1980, **41** (11): 1253 - 1260.
- [6] Austin I G, Mott N F. Polarons in crystalline and non-crystalline materials [J]. *Adv. Phys.*, 1969, **18** (71): 41 - 102.
- [7] 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.
- [8] Csete de Györfalva G D C, Reaney I M. Decomposition of NiMn_2O_4 spinel: an NTC thermistor material [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, **21** (10-11): 2145 - 2148.
- [9] GAO Jun-Feng. Preparation and electrical properties of the negative temperature coefficient thermistor [D]. Master's degree thesis of China University of Science and Technology. 2006 (高俊峰. 负温度系数热敏电阻的制备和电性能研究. 中国科学技术大学硕士学位论文) 2006.
- [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] 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** (20): 202115-202115-3.
- [12] Zhang L B, Hou Y, Huang Z M, et al. Optical properties of $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_{(2+x)}\text{O}_4$ films studied by spectroscopic ellipsometry [J]. *Proc. SPIE.*, 2010, 7995: 79950J.
- [13] 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** (5): 2700 - 2711.
- [14] Moyer J G, Kukuruznyak D A, Nguyen N. Thermopower and electrical conductivity of $\text{Mn}_{1.68-x}\text{Cu}_{0.6+x+y+z}\text{Co}_{0.24-y}\text{Ni}_{0.48-z}$ thin film oxides obtained through metal organic decomposition processing. [J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, **100** (8): 083504.
- [15] YANG Wen, YANG Bang-Chao. Correlation between cation distribution and electrical property in spinel ceramic thermistor [J]. *Journal of Functional Materials*. (杨文, 杨邦朝. 阳离子分布对尖晶石型热敏陶瓷电性能的影响. 功能材料), 2000, **31** (5): 513 - 515.
- [16] 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.
- [17] Lichtenstein T. Handbook of thin film materials [M], University of Rochester, 1979.
- [18] WU Jing. The electrical, magnetic and optical properties of Mn-Co-Ni transition metal oxides [D]. Chinese Academy of Sciences Doctoral Dissertation of Graduate School. 2010 (吴敬. Mn-Co-Ni-O 过渡金属氧化物的电学、磁学及光学性质研究. 中国科学院研究生院博士学位论文) 2010.
- [19] Athey P R, Urban F K, Tabet M F et al. Optical properties of cobalt oxide films deposited by spray pyrolysis [J]. *J. Vac. Sci. Technol.* 1996, **A14** (3): 685 - 692.
- [20] Kukuruznyak D A, Bulkley S A, Omland K A, et al. Preparation and properties of thermistor thin-films by metal organic decomposition. [J]. *Thin Solid Films*, 2001, **385** (1-2): 89 - 95.