

醇热反应低温合成锰钴镍热敏薄膜*

陈雪颖¹⁾²⁾ 徐金宝^{1)†} 边亮¹⁾ 王磊¹⁾²⁾ 熊信谦¹⁾²⁾ 高博¹⁾

1) (中国科学院新疆理化技术研究所, 乌鲁木齐 830011)

2) (中国科学院大学, 北京 100049)

(2013年4月8日收到; 2013年6月20日收到修改稿)

锰钴镍复合氧化物是一种具有半导体性质的热敏材料. 本文采用金属有机沉积技术于室温条件下, 在 Si 衬底上沉积一定厚度的 $\text{Mn}_{1.74}\text{Co}_{0.72}\text{Ni}_{0.54}\text{O}_4$ 金属有机化合物薄膜, 并通过醇热反应进行低温结晶化合成, 可得到 $\text{Mn}_{1.74}\text{Co}_{0.72}\text{Ni}_{0.54}\text{O}_4$ 结晶薄膜. 通过 X 射线衍射、场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 以及阻温特性等测试方法表征, 讨论了醇热反应对锰钴镍热敏薄膜的物相结构、微观形貌以及电学性能的影响. X 射线衍射图显示薄膜已出现尖晶石结构的特征峰. 电镜照片说明结晶薄膜的表面较为平整、孔隙率低. 阻温特性关系表明薄膜具有明显的负温度系数效应, 室温 ($\approx 27^\circ$) 电阻率约为 $303.13 \Omega\cdot\text{cm}$.

关键词: 醇热反应, 锰钴镍薄膜, 热敏电阻, 低温合成

PACS: 81.15.-z, 75.50.-y, 81.40.-z

DOI: 10.7498/aps.62.198104

1 引言

负温度系数 (negative temperature coefficient, NTC) 热敏材料是指随着温度升高材料的电阻值呈指数关系降低的材料, 具有测、控温精度高, 灵敏度良好, 可靠性高, 反应速度快等优点, 在测温、控温、稳压、补偿等方面具有很大的发展空间, 是理想的温度传感器材料^[1]. 这类热敏材料, 通常由 3d 过渡族金属元素 (Co, Mn, Ni, Fe, Cu, Al 等) 组成, 具有尖晶石主晶相结构, 一般表达式为 AB_2O_4 ^[2]. A、B 位分别以 +2 价、+3 价的过渡族金属离子为主, 占据了晶胞中的四面体位和八面体位, 其传导机理通常被描述为电子跳跃导电理论. 近年来, 随着电子科技的高速发展, NTC 热敏材料的应用领域日益扩大, 各项参数标准也相应提高. 而 MEMS 集成电路、微型纳米器件领域广阔的发展前景, 也使得 NTC 热敏材料逐渐趋于微型化、集成化、阵列化、多功能化、智能化、系统化及网络化的开发及应用^[3].

NTC 热敏电阻材料作为温度传感器具有成本低廉、体积微小、结构简易等优势, 其电阻温度系数绝对值较大, 可以非常灵敏地测量微小温度的变化. 使用传统固相方法制备块体 NTC 热敏电阻材料, 反应温度过高 (一般 $1000\text{--}1500^\circ\text{C}$), 反应时间长达数天, 并且由于前驱体粉体的非计量性和非均匀性, 导致器件可重复性、稳定性差以及响应时间长等, 发展前景面临巨大的挑战^[4]. 因此, 采用溶胶-凝胶法制备 NTC 薄膜热敏电阻的概念随之提出. 前驱体溶液纯度高、化学组分均匀可控, 沉积的薄膜晶化温度低 ($\sim 600^\circ\text{C}$), 致密度好、孔隙率低, 将会是非常良好的温度传感元器件^[5]. 然而热敏薄膜经过高温热处理过程, 可能会出现卷曲、开裂、晶粒粗化、膜与气氛反应以及金属有机物热分解等缺陷^[6-8], 导致器件性能较差的后果.

因此, 在本文中我们选用醇热合成方法, 可在 150°C 的液相恒温环境中合成 $\text{Mn}_{1.74}\text{Co}_{0.72}\text{Ni}_{0.54}\text{O}_4$ (MCN) 结晶薄膜, 极大地降低了晶化温度. 制备前驱体薄膜的无机物以及作为醇热反应介质的有机溶剂, 均是实验室中简单常见的原材料,

* 新疆自然科学基金青年基金 (批准号: 2011211B49)、核废物与环境安全国防重点学科实验室开发基金 (批准号: 12zxnp05)、中国科学院“百人计划”项目 (批准号: 1029271301)、中国科学院“西部之光”一般项目 (批准号: Y22S601301, Y12S311301)、西部博士项目 (批准号: XBBS201025)、国家自然科学基金 (批准号: 21103225) 和中国科学院西部之光基金 (批准号: XBBS201111) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xujb@ms.xjb.ac.cn

相应降低了制膜成本. 醇热反应制备锰钴镍结晶薄膜是一种具有可行性的制膜方法.

2 实验

2.1 制备薄膜

以四水乙酸盐为原材料, 按化学计量比 $Mn:Co:Ni = 58:24:18$, 准确称取分析纯 (纯度 $> 99.9\%$) 四水乙酸锰 $((C_2H_3O_2)_2Mn \cdot 4H_2O)$ 、四水乙酸钴 $((C_2H_3O_2)_2Co \cdot 4H_2O)$ 和四水乙酸镍 $((C_2H_3O_2)_2Ni \cdot 4H_2O)$, 混合并加入一定量的冰乙酸, 将其置于电磁搅拌机上搅拌超过 1 h, 使均匀溶解. 过滤溶液, 可得到均匀的 $Mn_{1.74}Co_{0.72}Ni_{0.54}O_4$ (MCN) 混合溶液.

以 Si 作为衬底, 转速 3500 r/min, 时间间隔 20 s 的旋涂条件涂覆一层膜, 然后在快速退火管式炉中对薄膜进行热处理, 温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$, 用于挥发薄膜中的有机物. 重复旋转涂覆—热处理过程 15 次, 得到 $Mn_{1.74}Co_{0.72}Ni_{0.54}O_4$ 前驱体薄膜.

2.2 醇热合成反应

前驱体薄膜置于反应釜的聚四氟乙烯内衬中, 乙醇为溶剂, 加入 0.5 mol/L 的氢氧化钠作为矿化剂, 聚四氟乙烯内衬的填充度为 80% , 将反应釜置于干燥箱内, 设置反应温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间为 12 h. 反应结束后, 等待釜体自然冷却, 取出薄膜, 用乙醇清洗干净, 在干燥箱中烘干. $Mn_{1.74}Co_{0.72}Ni_{0.54}O_4$ 薄膜结晶化过程完成.

2.3 样品测试

使用溅射方法在薄膜表面溅射 Au 电极点. 通过 X 射线衍射 (XRD, Bruker AXS/D8 Advance, $Cu\ K\alpha$ 射线) 对样品的晶体结构进行表征. 场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 表征样品的表面形貌和晶粒尺寸. 薄膜的电学性质通过电脑测控数字源表 (Keithley 2410) 测试表征.

3 实验结果与分析

3.1 X 射线衍射分析

图 1 是 $Mn_{1.74}Co_{0.72}Ni_{0.54}O_4$ 薄膜热敏电阻的 XRD 谱图, 曲线 (a) 是未经醇热处理的 MCN 薄膜,

曲线 (b) 是经过 $150\text{ }^\circ\text{C}$, 12 h 的醇热反应 MCN 薄膜 XRD 曲线. 由图可知, 曲线 (a) 除了 Si (111) 取向的特征峰外, 薄膜并未形成其他特征峰, 即所制备的 $Mn_{1.74}Co_{0.72}Ni_{0.54}O_4$ 前驱体薄膜处于非晶状态. 从曲线 (b) 中可以观察到, XRD 图谱中不仅出现了 Si 的衍射峰 (111) 和 SiO_2 的衍射峰 (11), 还出现了 (220), (311), (400) 和 (511) 等取向生长的尖晶石晶相的特征峰. 由此可知, 在 $150\text{ }^\circ\text{C}$, 12 h 的醇热反应合成条件下, $Mn_{1.74}Co_{0.72}Ni_{0.54}O_4$ 薄膜已形成了具有尖晶石晶相的晶体结构, 实现了低温工艺下 MCN 薄膜的结晶化^[9]. 在曲线 (b) 中, 经过醇热反应, XRD 图谱出现了 SiO_2 的衍射峰 (011). 原因在于: 经过 $150\text{ }^\circ\text{C}$, 12 h 的醇热反应条件, Si 衬底在这样一种液相环境中也会发生改变. 因此 Si 与溶液发生氧化反应形成 SiO_2 , 从而在 XRD 中表现出 SiO_2 的衍射峰 (011).

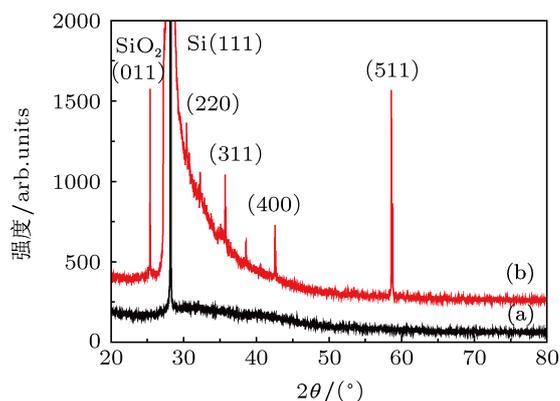


图 1 $Mn_{1.74}Co_{0.72}Ni_{0.54}O_4$ 薄膜的 X 射线衍射图谱

醇热法制备 MCN 结晶薄膜是在密闭的高压高温 ($150\text{ }^\circ\text{C}$) 液相环境中一次性进行的合成结晶反应. 乙醇作为反应溶剂, 沸点 (bp) 是 $78.32\text{ }^\circ\text{C}$ ^[10]. 当醇热反应温度升高到乙醇沸点以上时, 矿化剂氢氧化钠完全溶解在乙醇溶剂中, 可促进薄膜中的离子反应, 薄膜表面逐渐产生微小的不稳定核. 当反应温度达到 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 薄膜的成核量持续增加, 并可能发生微量的晶粒团聚行为. 反应恒温阶段, 晶核源源不断的成长形成晶粒, 相邻晶粒之间也在进行团聚过程, 直至反应完成. 此时薄膜处于多静态结构, 并局部形成尺寸较大的颗粒^[11,12].

根据 XRD 数据 (曲线 b) 以及 Scherrer 方程 $d = 0.89\lambda/B\cos\theta$, 可得薄膜平均晶粒尺寸为 9.45 nm.

3.2 扫描电镜分析

图 2 是由场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 表

征的锰钴镍热敏薄膜的表面形貌图谱. 如所示的 FESEM 图谱可观察到, 经过醇热反应生长的 MCN 薄膜结晶化结构的显示状态, 薄膜表面颗粒的大小较为均匀, 表面致密且仅有少许孔隙. 平均颗粒尺寸约为 34 nm, 与 XRD 计算得出的平均晶粒尺寸 9.45 nm 大小不同, 原因在于: 晶粒指的是同一种晶体结构的最小单元, 有明显的晶体边界, 而颗粒是一个或多个晶粒的团聚体, 其内部也可以有晶界. 因此, 材料显微结构的颗粒尺寸大于等于 XRD 得到的晶粒尺寸.

在对锰钴镍薄膜进行醇热合成之前, 所沉积的前驱体薄膜处于非晶结构状态, 薄膜里含有极其少量的不稳定的晶核 (由图 1(a) 可知), 这是一种亚稳态结构, 具有很高的自由能. 但是在适当的外界条件持续的促进作用下, 非晶状态的薄膜可逐渐进行化学反应并向微晶态转变, 最终转变成多晶结构状态, 形成具有低自由能的稳态^[13,14]. 因此, 对非晶薄膜进行醇热合成, 在反应温度由室温逐渐升高到 150 °C, 并恒温 12 h 的热处理过程中, 薄膜的晶化状态将可能经历以下变化. 反应初始阶段, 晶核形成且数量逐渐增多, 非晶结构薄膜开始晶化, 局部区域形成了晶面规则排列的微小晶粒, 有序原子团与非晶态的无规则原子团并存于一体, 薄膜微晶态形成. 随着恒温时间持续, 离子间反应加剧, 气液相共存的驱动力增强, 持续促进了非晶区域的薄膜结晶, 即出现更多的微小结晶颗粒^[15]. 而已结晶区域的晶粒则不断长大, 即是非晶部分的无规则原子团被早先生长的相邻的小晶粒逐渐吞并, 形成新的大晶粒. 有序原子团中的原子在此过程中持续不断的扩散迁移, 在其他微小区域形成规则排列, 使得有序区扩大增多, 晶化成核量增大, 无规则原子区域减少^[16,17]. 最终, 随着薄膜中有序原子源源不断的扩散迁移, 薄膜的非晶态区域消失, 相邻的微小晶粒则会合并长大, 形成大颗粒, 整个薄膜处于多晶状态.

3.3 阻温特性的测试与分析

图 3 为醇热反应合成的 $\text{Mn}_{1.74}\text{Co}_{0.72}\text{Ni}_{0.54}\text{O}_4$ 薄膜热敏电阻的电学性能表征图. 图 3(a) 为样品的电阻率随温度变化的关系曲线 ($\rho-T$). 常温条件下 ($\sim 27^\circ\text{C}$), MCN 薄膜热敏电阻的电阻率为 $303.13 \Omega\cdot\text{cm}$, 随着温度的升高, 电阻率呈指数降低, 样品表现出典型的负温度系数特性. 图 3(b) 是 $\ln(R/T)-1/T$ 的关系图, 由图可知, 曲线近似于线性

关系, 可计算得 $\ln(R \cdot T^{-1}) = -25.75 + 6755.63T^{-1}$, 曲线斜率 $k = 6755.63$, 即斜率可代表材料的特征温度 T_0 ^[18].

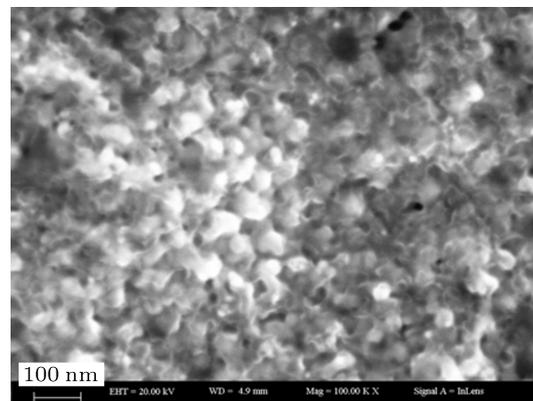


图 2 经过醇热反应合成的 $\text{Mn}_{1.74}\text{Co}_{0.72}\text{Ni}_{0.54}\text{O}_4$ 结晶薄膜扫描电镜图谱

对于 NTC 热敏电阻, 其室温电阻 R_0 、材料常数 B 、活化能 E_α 以及电阻的温度系数 α 等都是表征 NTC 材料电学性能的重要参数^[19], 计算得出的各项数值有表 1 列出.

热敏电阻的电阻值和温度的关系由下式表示:

$$R(T) = R_0 \exp\left(\frac{E_\alpha}{kT}\right), \quad (1)$$

其中, R 为温度 25°C 时的电阻值.

材料常数 B 通常由两个不同温度下的阻值来计算得出, 由下式表示:

$$B_{T_A/T_B} = \frac{\ln(R_{T_A}/R_{T_B})}{\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}}, \quad (2)$$

其中, R_{T_A} 和 R_{T_B} 分别为温度 T_A 和 T_B 下的电阻值.

活化能 E_α 与材料常数 B 的大小呈正比关系, 也是表征热敏电阻灵敏度的一个参数, 表示为

$$E_\alpha = k_B B_{T_A/T_B}, \quad (3)$$

其中, k_B 是玻尔兹曼常数, 其值为 $k_B \approx 1.3806505 \times 10^{-23} \text{ J/K}$.

电阻的温度系数 α 是指当温度变化 1°C 时, 引起的电阻值的变化率, 其值随着温度的升高而迅速减小, 由

$$\alpha_T = -\frac{B}{T^2} \quad (4)$$

可知, B 值越大, α 的绝对值越大, 表明电阻感知温度的变化也越灵敏.

表1 Mn_{1.74}Co_{0.72}Ni_{0.54}O₄ 薄膜热敏电阻的各项性能参数表征

$\rho_{303K}/\Omega \cdot \text{cm}$	$\rho_{363K}/\Omega \cdot \text{cm}$	$B_{303/363K}/\text{K}$	E_a/eV	$\alpha_{303K}/\text{K}^{-1}$
287.5754	9.6434	6223.93	0.53633	0.0678

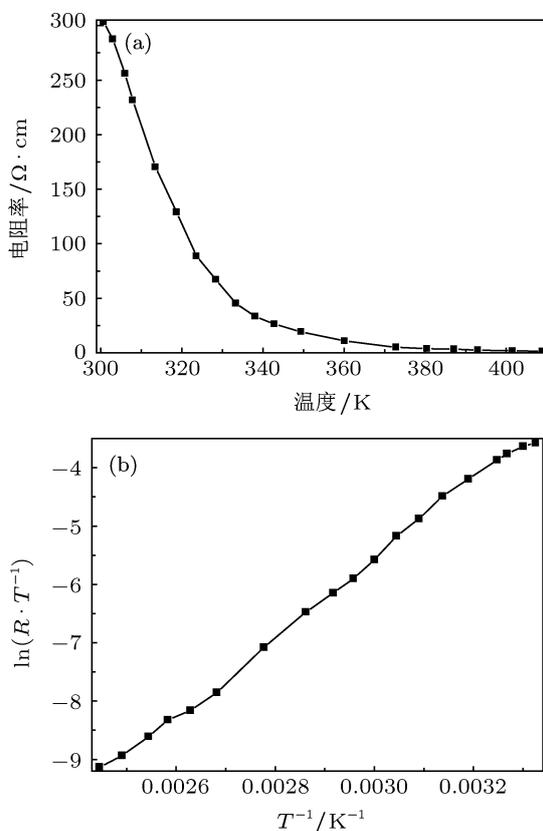


图3 (a) Mn_{1.74}Co_{0.72}Ni_{0.54}O₄ 薄膜热敏电阻的电阻率随温度的变化曲线 ($\rho-T$); (b) $\ln(R \cdot T^{-1})$ 随 $1/T$ 变化曲线

电阻值对温度的依赖关系可通过小极化子模型的普适方程描述出来,如下式^[20]:

$$R(T) = CT^\alpha \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^p, \quad (5)$$

其中, C 为常数, T 为绝对温度, T_0 是特征温度, α 和 p 是材料对温度的依赖指数. 尖晶石晶相结构的 NTC 热敏电阻材料的导电机理通常是用跳跃导电模型 (hopping conductivity) 来解释^[21], 其导电本质是能带间电子的直接转移, 即电子在能级之间直接的转移. 跃迁激发了 NTC 热敏电阻的导电. 当电子从一个离子跃迁至非近邻离子位置时, 为可变量程跃迁 (variable range hopping, VRH), $\alpha = 2p$, 适用于块体、厚膜热敏电阻的电子跳跃导电模式. 当电子从一个离子跃迁到相邻离子位置时, 即最近邻跳跃 (nearest neighbor hopping, NNH), $\alpha = p = 1$,

适用于薄膜热敏电阻的电子跳跃导电模式. 对于 Mn_{1.74}Co_{0.72}Ni_{0.54}O₄ 薄膜热敏电阻材料, 其电子跳跃导电模式为最近邻跳跃 NNH, $\alpha = p = 1$, 电子以小极化子的形式在相邻的阳离子间跳跃. 特征温度 T_0 已经由图 3(b) 的 $\ln(R/T)-1/T$ 曲线的斜率确定.

Mn_{1.74}Co_{0.72}Ni_{0.54}O₄ 薄膜热敏电阻的电阻率随温度的升高而迅速降低, 在室温条件下, 半导体的电阻率介于导体和绝缘体之间^[22]. 在半导体中, 大部分电子是受束缚的, 当温度升高时, 电子依靠晶格的热振动, 获得跃迁动力, 其中部分电子获得较高的能量脱离束缚态而跃迁至最近邻离子. 温度越高, 晶格的热振动越剧烈, 获得跃迁动力的电子数目越多, 电子的转移越剧烈, 则材料导电能力就越好, 电阻率就会越来越低^[23]. 虽然晶格热振动的加剧会阻碍电子的跃迁运动, 但在温度不高的情况下 (一般在 300 °C 以下), 这种阻碍对导电性能的影响, 远小于电子被释放而改善导电性能的作用, 所以温度上升会使半导体的电阻率迅速下降.

4 结论

本文采用金属有机沉积方法, 在 Si 衬底上涂覆一定厚度的 Mn_{1.74}Co_{0.72}Ni_{0.54}O₄ 薄膜, 使用醇热法对前驱体 MCN 薄膜进行低温结晶处理, 反应温度为 150 °C, 恒温 12 h. 通过 XRD 图谱可知, 未进行醇热反应的 MCN 薄膜没有出现尖晶石峰形, 说明薄膜处于非晶结构状态, 与之相反, 醇热法晶化 MCN 薄膜之后, 薄膜的 XRD 图谱出现尖晶石结构的特征峰, 薄膜形成尖晶石结构. 扫描电镜清晰的展示了 MCN 薄膜的表面形貌, 薄膜的颗粒尺寸为纳米级别且大于平均晶粒尺寸, 说明薄膜在结晶过程中进行了晶粒的合并长大. 通过对 Mn_{1.74}Co_{0.72}Ni_{0.54}O₄ 薄膜热敏电阻的阻温特性测试, 证明薄膜具有明显的负温度系数特性. 并由此可计算得到热敏电阻相应的重要参数, 如室温电阻率, 材料常数, 温度系数和活化能等, 其值分别为 303.13 $\Omega \cdot \text{cm}$, 6223.93 K, 0.0678 K^{-1} , 0.5363 eV. 对比常见的锰钴镍热敏材料制备工艺, 醇热反应具有相对较低的晶化温度, 制备工艺简单, 成本低廉等优点. 因此, 采用醇热反应方法, 在 Si 衬底上生长 Mn_{1.74}Co_{0.72}Ni_{0.54}O₄ 结晶薄膜, 具有良好的工业应用前景.

- [1] Kukuruznyak D A, Bulkley S A, Omland K A, Ohuchi F S, Gregg M C 2001 *Thin Solid Films* **385** 89
- [2] Hu W, Qin N, Wu G H, Lin Y, Li S, Bao D H 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 14658
- [3] Yuan C L, Liu X Y, Liang M F, Zhou C R, Wang H 2011 *Sens. Actuators A* **167** 291
- [4] Cheng F Y, Shen J, Peng B, Pan Y D, Tao Z L, Chen J 2011 *J. Nat. Chem.* **3** 79
- [5] Kanade S A, Puri V 2006 *Mater. Lett.* **60** 1428
- [6] Ge Y J, Huang Z M, Hou Y, Qin J H, Li T X, Chu J H 2008 *Thin Solid Films* **516** 5931
- [7] Kanade S A, Puri V 2009 *J. Alloys Compd.* **475** 352
- [8] He L, Ling Z Y, Huang Y T, Liu Y S 2011 *Mater. Lett.* **65** 1632
- [9] Song W K, Schulze H M, Saint John D B, Podraza N J, Dickey E C, Trolrier McKinstry S S 2012 *J. Am. Ceram. Soc.* **95** 2562
- [10] Sun J J, Tuo W L, Chang A M, Zhao Q, Lan Y Q 2006 *J. Funct. Mater. Devices* **12** 361 (in Chinese) [孙俊菊, 妥万禄, 常爱民, 赵青, 兰玉歧 2006 功能材料与器件学报 **12** 361]
- [11] Wang L M, Wei Z R, Wu F 2002 *J. Heb. Univer. (Nat Sci. Edition)* **22** 345 (in Chinese) [王立明, 韦志仁, 吴峰 2002 河北大学学报 (自然科学版) **22** 345]
- [12] Prado-Gonjal J, Ávila D, Villafuerte-Castrejón M E, González-García F, Fuentes L, Gómez R W, Pérez-Mazariego J L, Marquina V, Morán E 2011 *Solid State Sci* **13** 2030
- [13] Tan H, Tao M D, Song S G 1994 *Funct. Mater.* **25** 350 (in Chinese) [谭辉, 陶明德, 宋世庚 1994 功能材料 **25** 350]
- [14] Yuan R L, Shi E W, Xia C T, Wang B G, Zhong W Z 1996 *Acta Phys. Sin.* **12** 131 (in Chinese) [元如林, 施尔畏, 夏长泰, 王步国, 仲维卓 1996 物理学报 **12** 131]
- [15] Shweta J, Sunit R, Suresh G, Amalnerkar D 2011 *Microelectron. Eng.* **88** 82
- [16] Sun S Y, Zhang Q H, Yu J G 2010 *J. Inorg. Mater.* **25** 626
- [17] Zhang L, Zhang Y, Deng J G, Dai H X 2012 *J. Nat. Gas Chem.* **21** 69
- [18] Basu A, Brinkman A W, Schmida R, Klusek Z, Kowalczyk P, Datta P K 2004 *J. Eu. Ceram. Soc.* **24** 1149
- [19] Park K 2006 *J. Eu. Ceram. Soc.* **26** 909
- [20] Jadhav R, Kulkarni D, Puri V 2010 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **21** 503
- [21] He L, Ling Z Y 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 242112
- [22] Ma J, Hu J M, Li Z, Nan C W 2011 *Adv. Mater.* **23** 1062
- [23] Kulkarni D C, Patil S P, Puri V 2008 *Microelectron. J.* **39** 248

Low temperature synthesis of manganese cobalt nickel oxide thin film by alcohol-thermal reaction*

Chen Xue-Ying¹⁾²⁾ Xu Jin-Bao^{1)†} Bian Liang¹⁾ Wang Lei¹⁾²⁾
Xiong Xin-Qian¹⁾²⁾ Gao Bo¹⁾

1) (*Xinjiang Key Laboratory of Electronic Information Materials and Devices, Xinjiang Technical Institute of Physics & Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China*)

2) (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 8 April 2013; revised manuscript received 20 June 2013)

Abstract

Manganese cobalt nickel complex oxide is a thermal-sensitive material with the property of semiconductor. In this paper, $\text{Mn}_{1.74}\text{Co}_{0.72}\text{Ni}_{0.54}\text{O}_4$ (MCN) thin film was prepared in air using metal-organic-deposition method at room temperature on Si substrate, and the crystallization synthesis of the MCN thin film was prepared using alcohol-thermal reaction. According to X-ray diffraction, field emission scanning electron microscope (FESEM) and the relationship between resistivity and temperature, effects of MCN thin film made by alcohol-thermal reaction on crystalline microstructure, surface morphology and electrical properties were investigated. X-ray diffraction pattern showed that the MCN thin film appears to be spinel structure with predominant spinel peaks. Field emission scanning electron microscope showed that the surface morphology of MCN thin film is crack-free and compact surface. The relationship between resistivity and temperature of the thin film $\text{Mn}_{1.74}\text{Co}_{0.72}\text{Ni}_{0.54}\text{O}_4$ was that the resistivity decreases with the increase in temperature. The room temperature ($\approx 27^\circ\text{C}$) resistivity of the MCN thin film was $303.13 \Omega\cdot\text{cm}$.

Keywords: alcohol-thermal reaction, manganese cobalt nickel thin film, thermistor, low temperature synthesis

PACS: 81.15.-z, 75.50.-y, 81.40.-z

DOI: 10.7498/aps.62.198104

* Project supported by the Youth Science Foundation of Xinjiang Uygur Autonomous Region of China (Grant No. 2011211B49), the Fundamental Science on Nuclear Waste and Environmental Security Laboratory, China (Grant No. 12zxnp05), the One Hundred Talents Project Foundation Program (Grant No. 1029271301), the West Light Foundation of The Chinese Academy of Sciences (Grant Nos. Y12S311301, Y22S601301, XBBS201025), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21103225), the West Light Foundation of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XBBS201111).

† Corresponding author. E-mail: xujb@ms.xjb.ac.cn