

Sm³⁺ 掺杂对 Sm_xNiCo_{0.2}Mn_{1.8}O₄ 热敏陶瓷性能的影响

国 娜 李亚东

(苏州大学材料与化学化工部无机材料科学与工程系 苏州 215123)

摘要 采用室温固相法和烧结工艺制备 Sm_xNiCo_{0.2}Mn_{1.8}O₄ (0 ≤ x ≤ 0.05) 负温度系数热敏陶瓷, 用 XRD 和 XPS 等手段对其进行表征, 研究了 Sm³⁺ 掺杂对其电性能的影响。结果表明, 当 Sm³⁺ 掺杂量较低时 (x ≤ 0.02), 可以制备出单一的尖晶石相, Sm³⁺ 取代尖晶石相八面体间隙中 Mn³⁺ 有利于获得高热稳定性的尖晶石相; 当 Sm³⁺ 掺杂量 x ≥ 0.03 时, 相继出现 SmMnO₃ 和 SmMn₂O₅ 两杂相, 导致 Sm_xNiCo_{0.2}Mn_{1.8}O₄ 热敏陶瓷的热稳定性明显降低。

关键词 无机非金属材料, NTC 热敏陶瓷, Sm_xNiCo_{0.2}Mn_{1.8}O₄, 尖晶石相, XPS, 电性能

分类号 TB321, TQ174

文章编号 1005-3093(2011)02-0209-05

Effect of Sm³⁺ Doping on the Properties of Thermoceramics Sm_xNiCo_{0.2}Mn_{1.8}O₄

GUO Na LI Yadong**

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123)

Manuscript received November 19, 2010; in revised from January 7, 2011.

* To whom correspondence should be addressed, Tel:(0512)62090215, E-mail:liyadong@suda.edu.cn

ABSTRACT The NTC thermoceramics of Sm_xNiCo_{0.2}Mn_{1.8}O₄ (0 ≤ x ≤ 0.05) were prepared by the solid reaction technique and characterized by XRD and XPS. The influence of Sm³⁺ doping on the electrical properties of Sm_xNiCo_{0.2}Mn_{1.8}O₄ spinel phases was investigated. The results show that when Sm³⁺ doped content was low (x ≤ 0.02), Sm³⁺ ions partially substituted Mn³⁺ ions in the octahedral sites of the Sm_xNiCo_{0.2}Mn_{1.8}O₄ spinel phases. It is beneficial to obtain high thermal stability of the spinel phases. While Sm³⁺ doped content was higher than 0.03, SmMnO₃ and SmMn₂O₅ two impurity phases precipitated one after one and the thermal stability of thermoceramics decreased significantly.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, NTC thermoceramics, Sm_xNiCo_{0.2}Mn_{1.8}O₄, spinel phase, XPS, electrical properties

具有负温度系数的尖晶石结构 MnCoNiO 系金属氧化物 (Negative temperature coefficient, 简称 NTC), 是制造高精度 NTC 热敏电阻器的主要材料之一^[1]。MnCoNiO 系尖晶石相的电性能, 主要取决于尖晶石结构八面体间隙中 Mn³⁺/Mn⁴⁺ 离子浓度的变化和它们之间的电荷跳跃^[2]。因此, 阳离子掺杂以及阳离子在八面体间隙中的分布对其性能有较大的影响^[3-6]。Zn、Mg、Fe 离子掺杂可使 MnCoNiO 系尖晶石相的电性能有较好的改善^[7-9], 这些掺杂元素的离子半径一般都小于或接近于 Mn 离

子半径。本文采用室温固相法合成 Sm³⁺ 掺杂的 Sm_xNiCo_{0.2}Mn_{1.8}O₄ 前驱体, 通过煅烧和最后烧结制备具有负温度系数的 Sm_xNiCo_{0.2}Mn_{1.8}O₄ 热敏陶瓷, 研究 Sm³⁺ 掺杂对其电性能的影响。

1 实验方法

选用 Co(CH₃COO)₂·4H₂O, Ni(CH₃COO)₂·4H₂O、Mn(CH₃COO)₂·4H₂O 和 C₆H₈O₇·H₂O 作为合成 Sm_xNiCo_{0.2}Mn_{1.8}O₄ 前驱体的主要原料, 选用 (C₄H₆O₄)₃Sm₂·xH₂O 作为 Sm³⁺ 掺杂原料。按 Sm_xNiCo_{0.2}Mn_{1.8}O₄ 化学式所示元素配比 (x=0.01-0.05), 进行前驱体的室温固相法合成。将称量的乙酸盐原料混合并研磨成均匀粉末, 然后将其与稍过量的柠檬酸混合, 并在玛瑙研钵中研磨 1 h 至混合粉末由

淡红色逐渐变为乳白细腻的糊状产物。将糊状产物在 80 °C 干燥 24 h, 得到 $\text{Sm}_x\text{NiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 前驱体。将前驱体在 850 °C 煅烧 2 h, 得到 $\text{Sm}_x\text{NiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 煅烧粉末, 然后使用质量分数为 5% 的 PVA 水溶液作为粘结剂将其造粒并冷压成型为直径 10 mm、厚 3 mm 的生坯圆片。将生坯圆片在 1100–1250 °C 烧结 1 h, 得到相对密度大于 96% 的 $\text{Sm}_x\text{NiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 陶瓷圆片样品。在样品的表面涂覆氧化银浆后在 850 °C 灼烧 10 min, 得到银电极。在样品的银电极两面焊上引线, 用于电性能测试和老化性能评估。

使用 X' Pert-ProMPD 型 X 射线衍射仪表征 $\text{Sm}_x\text{NiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 样品的相结构, 采用 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15418$ nm) 辐射, 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$ 。采用软件 Jade 5.0 计算样品的晶胞参数。分别用阿基米德法和 XRD 测量数据计算样品的真实密度 D_{bulk} 和理论密度 D_{th} , 样品的相对密度为 $D_{\text{rel}}=D_{\text{bulk}}/D_{\text{th}}$ 。用 ESCALAB 250, ThermoVG scientific ESCA, KRATOS 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 测试掺杂前后样品的 X 射线光电子能谱, 并使用 XPSPEAK 分峰拟合软件对样品的 $\text{Mn}2p_{3/2}$ XPS 谱线进行分峰拟合处理。

使用 Agilent34401 数字多用表在 20~150 °C (± 0.05 °C) 硅油中测量 $\text{Sm}_x\text{NiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 样品的电阻-温度特性。通过在 150 °C 老化 500 h 后的电阻变化评估样品的热稳定性, 老化系数为: $\Delta R/R_0 = (R - R_0)/R_0 \times 100\%$, R_0 、 R 分别为样品老化前后的电阻。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Sm}_x\text{NiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 样品的电阻-温度特性

图 1a 给出了 $\text{Sm}_x\text{NiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 样品在 25–150 °C 的电阻-温度特性曲线, 可见 Sm^{3+} 掺杂对 MnCoNiO 系热敏陶瓷的负温度系数特性没有影响, 其电阻-温度特性可用能斯特方程表示为

$$\rho_T = A \cdot \exp(E_a/kT)$$

其中 ρ_T 为样品在温度 T (K) 时的电阻值, A 为比例常数, E_a 为样品的载流子电导激活能。令 $E_a/k=B$,

则 B 称为热敏常数, 是 NTC 热敏电阻器的重要参数之一, 其数值大小由材料成分和烧结工艺决定。

若对能斯特方程两边分别取对数, 可得

$$\ln \rho_T = \ln A + B/T$$

显然, $\ln \rho_T$ 与 $1/T$ 呈线性关系, 直线斜率即为 $\text{Sm}_x\text{NiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 样品的热敏常数 B , 如图 1(b) 所示。处理以上实验数据可得到 $\text{Sm}_x\text{NiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 样品的电阻率 ρ_{25} (25 °C)、热敏常数 B 和电导激活能 E_a , 分别列于表 1。

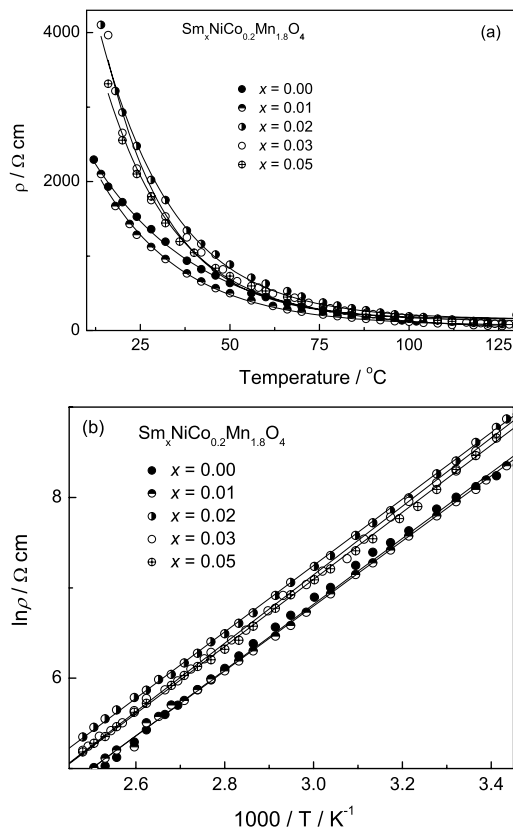


图 1 在 1200 °C 烧结 1 h 的 $\text{Sm}_x\text{NiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.05$) 样品的电阻率-温度特性和 $\log \rho_T$ 与 $1/T$ 的关系

Fig.1 Resistivity-temperature characteristics (a) and a plot of $\log \rho_T$ - $1/T$ (b) of the $\text{Sm}_x\text{NiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.05$) samples sintered at 1200 °C for 1 h

表 1 1200 °C, 1 h 烧结获得的 $\text{Sm}_x\text{NiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 样品的热敏常数 B , 电阻率 ρ_{25} 和电导激活能 E_a

Tabel 1 Thermoconstant B , resistivity ρ_{25} and activation energy E_a of the $\text{Sm}_x\text{NiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ samples sintered at 1200 °C for 1 h

Specimens	$x=0$	$x=0.01$	$x=0.02$	$x=0.03$	$x=0.05$
$\rho_{25}/\Omega \cdot \text{cm} (\pm 0.5\%)$	1480	1278	2389	2227	2065
$B/K (\pm 0.5\%)$	3644	3598	3541	3788	3714
$E_a/\text{eV} (\pm 0.5\%)$	0.314	0.310	0.306	0.327	0.320

2.2 Sm_xNiCo_{0.2}Mn_{1.8}O₄ 样品的组成

图 2 为不同含量 Sm³⁺ 掺杂 Sm_xNiCo_{0.2}Mn_{1.8}O₄ (0 ≤ x ≤ 0.05) 样品的 XRD 图谱。由图 2 可见, Sm_xNiCo_{0.2}Mn_{1.8}O₄ 样品的主晶相仍保持 NiMn₂O₄ (PDF01-1110) 相同的尖晶石结构, 属 Fd3m 点群, 晶胞参数 a=0.83446—0.83786 nm。在 1200 °C, 1 h 烧结后, 当 Sm³⁺ 含量 x ≤ 0.02 时, Sm_xNiCo_{0.2}Mn_{1.8}O₄ 样品的 XRD 图谱中未见任何杂相出现, 说明此时 Sm³⁺ 已完全溶入 NiCo_{0.2}Mn_{1.8}O₄ 尖晶石相基体中形成了固溶体。同时, 由于 Sm³⁺ 和 O²⁻ 离子半径比 $r_{Sm^{3+}}^3/r_{O^{2-}}^2=1.04/1.32=0.788$, 可以认为 Sm³⁺ 只能进入尖晶石八面体间隙^[10,11]。但是, 当 Sm³⁺ 含量 x 达到 0.03 时, 在 2θ=33.1° 处出现 SmMnO₃ 杂相的衍射峰, 随着 Sm³⁺ 含量继续增加 (x=0.05) 又出现了 SmMn₂O₅ 杂相, 如图 2a 所示。这表明在 Sm_xNiCo_{0.2}Mn_{1.8}O₄ 尖晶石相中 Sm³⁺ 存在一固溶度极限, 是 Sm³⁺ 掺杂导致的晶格畸变能增加造成

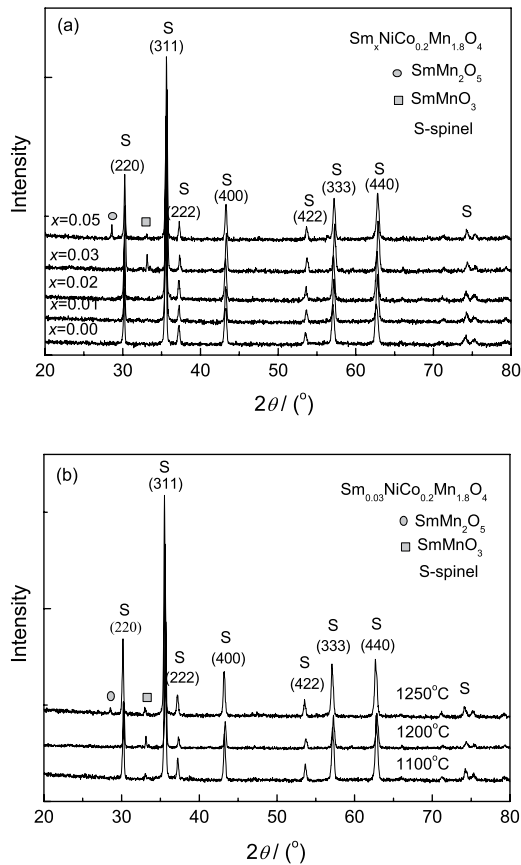


图 2 在 1200 °C 烧结 1 h 的 Sm_xNiCo_{0.2}Mn_{1.8}O₄ (0 ≤ x ≤ 0.05) 样品的 XRD 谱和在不同温度烧结 1 h 的 Sm_{0.03}NiCo_{0.2}Mn_{1.8}O₄ 样品的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns (a) of Sm_xNiCo_{0.2}Mn_{1.8}O₄ (0 ≤ x ≤ 0.05) samples sintered at 1200 °C for 1 h and XRD patterns of Sm_{0.03}NiCo_{0.2}Mn_{1.8}O₄ samples sintered at different temperatures for 1 h (b)

的。图 2b 所示的是不同温度 (1100 °C ~1250 °C) 条件下烧结 1 h 所获得的 Sm_{0.03}NiCo_{0.2}Mn_{1.8}O₄ 样品的 XRD 图谱。从图 2b 可见, 随着烧结温度的升高, Sm_xNiCo_{0.2}Mn_{1.8}O₄ 尖晶石相的稳定性逐渐下降, SmMnO₃ 和 SmMn₂O₅ 两杂相相继出现。

采用 Jade 5.0 软件分析计算 Sm_xNiCo_{0.2}Mn_{1.8}O₄ 样品的 XRD 图谱数据, 结果表明, 随着 Sm³⁺ 掺杂量的增加, 晶胞参数出现先减小后增大的显著变化 (图 3)。当 Sm³⁺ 含量 x ≤ 0.02 时, 晶胞参数随掺杂量的增加逐渐减小, 与相关文献的结果一致^[12]。Sm³⁺、Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 离子半径分别为 0.104 nm、0.066 nm 和 0.054 nm^[13], 表明上述现象违背阳离子尺寸效应导致晶格膨胀的基本规律。采用 XRD 分析晶胞常数或晶格畸变的变化趋势是一个十分有效和精确的方法, 但是在其它条件相同的情况下, 固溶体晶格中的空位导致的晶格收缩和 Sm³⁺ 离子掺杂导致的晶格膨胀可能是控制 Sm_xNiCo_{0.2}Mn_{1.8}O₄ 尖晶石相晶胞常数变化的两个主要矛盾。为了抵消 Sm³⁺ 掺杂带来的畸变能, 避免体系能量增高, 在 Sm³⁺ 掺杂时阳离子尺寸效应引起尖晶石晶格畸变迅速增加的同时可能伴随着离子空位浓度的增多, 导致 Sm_xNiCo_{0.2}Mn_{1.8}O₄ 尖晶石晶格收缩畸变, 晶胞参数随 Sm³⁺ 掺杂量增加逐渐减小。当 Sm³⁺ 含量 x > 0.02 时, 由于空位引起的晶格畸变很大, 增幅逐渐变小, 因此 Sm³⁺ 掺杂带来的阳离子尺寸效应又逐渐开始占主导地位, Sm_xNiCo_{0.2}Mn_{1.8}O₄ 尖晶石相的晶胞参数随 Sm³⁺ 掺杂量增加又逐渐增大。因此晶胞参数随 Sm³⁺ 离子掺杂量增加呈“U”型变化, 其最小值即为反映正负两种晶格畸变趋势的平衡点, 与温度有关。其原因可能是, 随着烧结温度的升高, Sm_xNiCo_{0.2}Mn_{1.8}O₄ 尖晶石晶格中的空位浓度逐渐增加, 容许 Sm³⁺ 掺

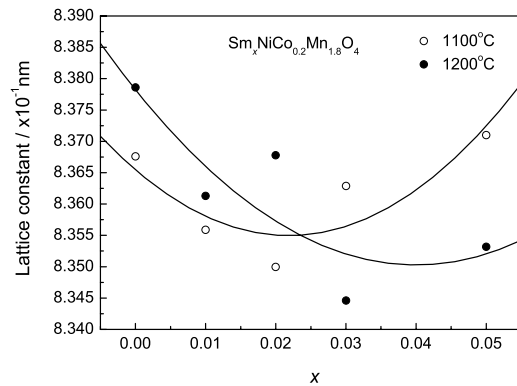


图 3 在不同温度烧结 1 h 的 Sm_xNiCo_{0.2}Mn_{1.8}O₄ (0 ≤ x ≤ 0.05) 样品的晶胞参数

Fig.3 Variation of lattice parameters with x values of Sm_xNiCo_{0.2}Mn_{1.8}O₄ (0 ≤ x ≤ 0.05) samples sintered at different temperatures for 1 h

杂量和晶格收缩的程度也增大,因此由空位引起的晶格畸变会导致的晶格收缩程度更大,可抵消更多 Sm^{3+} 离子掺杂导致的晶格膨胀(由阳离子尺寸效应引起)。因此,随着烧结温度的升高,空位引起的晶格收缩和阳离子尺寸效应导致的晶格膨胀的平衡点将向高 Sm^{3+} 掺杂量的方向移动。当烧结温度从 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 增至 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,这个平衡点所对应的 Sm^{3+} 掺杂量从 0.02 右移至 0.04 左右。

2.3 $\text{Sm}_x\text{NiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 样品的光电子能谱

图 4 为在 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结 1 h 的 $\text{NiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 和 $\text{Sm}_{0.02}\text{NiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 样品的 $\text{Mn}2p_{3/2}$ X 射线光电子能谱图。采用 XPSPEAK 分峰拟合软件对样品的 $\text{Mn}2p_{3/2}$ XPS 谱线进行了分峰拟合处理,分别得到 Mn^{3+} (III) 和 Mn^{4+} (IV) 对应的 $\text{Mn}2p_{3/2}$ XPS 谱线,得到 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的 $2p_{3/2}$ 电子结合能分别为 641.2 eV 和 642.2 eV 。同时,根据 $\text{Mn}2p_{3/2}$ (III) 和 $\text{Mn}2p_{3/2}$ (IV) 各峰相对面积的变化, Sm^{3+} 掺杂导致 $\text{Mn}2p_{3/2}$ (III) 峰面积减小,因此 Sm^{3+} 掺杂主要通过取代尖晶石相八面体间隙中 Mn^{3+} 的形式进行。

综上所述,在 1200° 烧结 1 h 的条件下,当 Sm^{3+} 含量 $x \leq 0.02$ 时, Sm^{3+} 全部进入尖晶石结构的八面体间隙内取代 Mn^{3+} [14,15],使 $\text{Sm}_x\text{NiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 样品保持单一的尖晶石结构。对于尖晶石相,电子传导主要取决于八面体间隙中 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 离子浓度的变化和它们之间的电荷跳跃 [16-19]。当 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子的含量接近时,尖晶石相的电导率达到最大值。X 射线光电子能谱分析表明, Sm^{3+} 掺杂导致八面体间隙中 Mn^{3+} 含量相对减小,这显然削弱由 Mn^{3+} 引起的 Jahn-Teller 效应,使 $\text{Sm}_x\text{NiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 样品的电导率降低,如表 1 所示。

2.4 $\text{Sm}_x\text{NiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 样品的老化性能

图 5 为在 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结 1 h 的 $\text{Sm}_x\text{NiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 样品在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 老化 500 h 后的老化系数 ($\Delta R/R_0$) 与 Sm^{3+} 掺杂量的关系。由图 5 可见, Sm^{3+} 掺杂量的变化对 $\text{Sm}_x\text{NiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 样品的热稳定性有较大的影响。随着 Sm^{3+} 含量增加,样品的老化系数先减小后增大, Sm^{3+} 含量为 0.02 的样品老化系数最小,即热稳定性最好。以上的分析结果表明, Sm^{3+} 掺杂主要是取代尖晶石相八面体间隙中 Mn^{3+} 。根据二元化合物 SmO 中的 $\text{Sm}-\text{O}$ 键能 ($D_{\text{Sm}-\text{O}} \approx 565\text{ kJ/mol}$) 远大于 MnO 中的 $\text{Mn}-\text{O}$ 的键能 ($D_{\text{Mn}-\text{O}} \approx 67\text{ kJ/mol}$) [20] 可以推测, Sm^{3+} 掺杂后 $\text{Sm}_x\text{NiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 尖晶石相八面体间隙中出现较强的 $\text{Sm}-\text{O}$ 键,更有利于整个尖晶石相的稳定,改善了 $\text{Sm}_x\text{NiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 样品的热稳定性。但是,

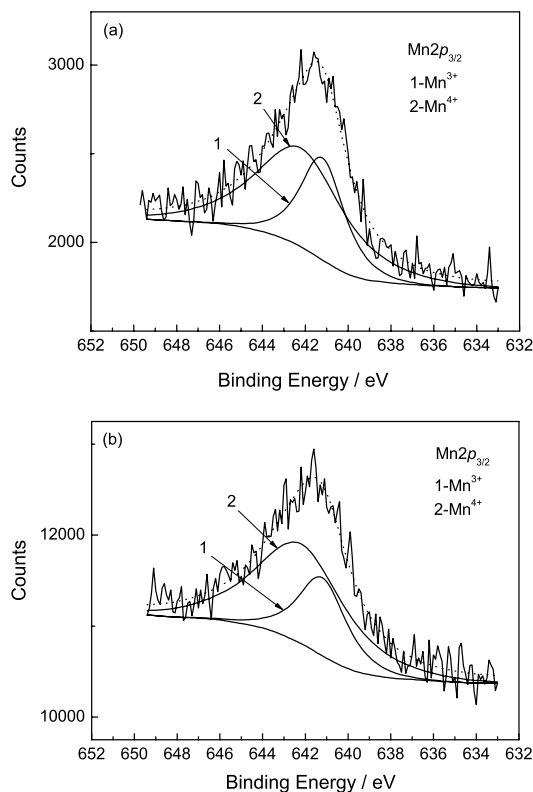


图 4 在 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结 1 h 的样品 $\text{NiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 和 $\text{Sm}_{0.02}\text{NiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 的 $\text{Mn}2p_{3/2}$ XPS 谱
Fig.4 $\text{Mn}2p_{3/2}$ X-ray photoelectron spectra of $\text{NiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ (a) and $\text{Sm}_{0.02}\text{NiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ (b) sintered at $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1 h

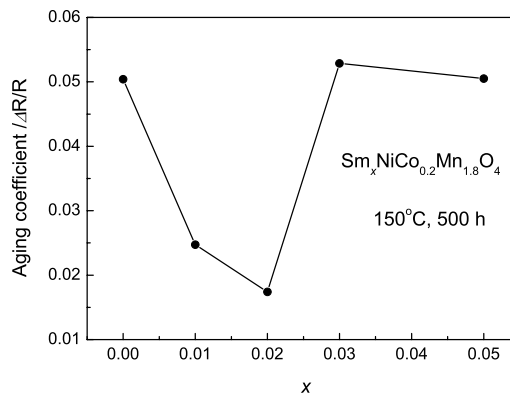


图 5 在 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结 1 h 的 $\text{Sm}_x\text{NiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 样品在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 老化 500 h 后的电阻变化
Fig.5 Aging coefficient of $\text{Sm}_x\text{NiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ sintered at $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1 h after aging at $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 500 h

当 Sm^{3+} 含量超过 $\text{Sm}_x\text{NiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 尖晶石相的固溶度极限 ($x > 0.02$) 时, SmMnO_3 和 SmMn_2O_5 相先后逐渐出现,致使 $\text{Sm}_x\text{NiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 样品的老化系数又迅速增大,使热稳定性降低 [21-23]。

3 结 论

采用室温固相法合成 Sm_xNiCo_{0.2}Mn_{1.8}O₄(0 ≤ x ≤ 0.05) 前躯体, 将其烧结可制备出具有负温度系数热敏陶瓷。在 1200 °C 烧结 1 h, 当 Sm³⁺ 掺杂量较低时 (x ≤ 0.02) 可获得单一的尖晶石相。Sm³⁺ 掺杂主要是取代尖晶石相八面体间隙中 Mn³⁺, 随着 Sm³⁺ 掺杂量的增加 Sm_xNiCo_{0.2}Mn_{1.8}O₄ 样品的老化系数下降, 热稳定性提高; 进一步增加 Sm³⁺ 掺杂量 (x ≥ 0.03) 则相继出现 SmMnO₃ 和 SmMn₂O₅ 相, 导致热稳定性明显降低。

参 考 文 献

- M.Vakiv, O.Shpotyuk, O.Mrooz, I.Hadzaman, Controlled thermistor effect in the system Cu_xNi_{1-x-y}Co_{2y}Mn_{2-y}O₄, Journal of the European Ceramic Society, **21**, 1783–1785(2001)
- E.G.Larson, R.J.Arnott, D.G.Wikham, Preparation, semiconduction and low-temperature magnetization of the system Ni_{1-x}Mn_{12+x}O₄, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **23**, 1771–1781(1962)
- A.Navrotsky, O.J.Kleppa, The thermodynamics of cation distributions in simple spinels, Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, **29**, 2701–2714(1967)
- K.Park, I.H.Han, Effect of Cr₂O₃ addition on the microstructure and electrical properties of Mn–Ni–Co oxides NTC thermistors, Journal of Electroceramics, **17**, 1069–1073(2006)
- M.Hosseini, The effect of cation composition on the electrical properties and aging of Mn–Co–Ni thermistors, Ceramics International, **26**, 245–249(2000)
- K.Park, J.K.Lee, J.G.Kim, S.Nahm, Improvement in the electrical stability of Mn–Ni–Co–O NTC thermistors by substituting Cr₂O₃ for Co₃O₄, Journal of Alloys and Compounds, **437**, 211–214(2007)
- K.Park, J.K.Lee, S.-J.Kim, W.-S.Seo, W.-S.Cho, C.-W.Lee, S.Nahm, The effect of Zn on the microstructure and electrical properties of Mn_{1.17-x}Ni_{0.93}Co_{0.9}Zn_xO₄ (0 ≤ x ≤ 0.075) NTC thermistors, Journal of Alloys and Compounds, **467**, 310–316(2009)
- K.Park, S.J.Kim, J.-G.Kim, S.Nahm, Structural and electrical properties of MgO-doped Mn_{1.4}Ni_{1.2}Co_{0.4-x}Mg_xO₄ (0 ≤ x ≤ 0.25) NTC thermistors, Journal of the European Ceramic Society, **27**, 2009–2016(2007)
- K.park, D.Y.Bang, Electrical properties of NiMnCoFe oxide thick-film NTC thermistors prepared by screen printing, Journal of Materials Science-Materials in Electronics, **14**, 81–87(2003)
- V.L.Joseph Joly, P.A.Joy, S.K.Date, Effect of R on the magnetic transition temperature of RMn_{0.5}Co_{0.5}O₃, Solid State Communications, **121**, 219–222(2002)
- V.L.Joseph Joly, S.D.Bhame, P.A.Joy, S.K.Date, Magnetic properties of La₂MnCo_{1-x}Fe_xO₆, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **261**, 433–441(2003)
- Yanwen Tian, Xiaoxue Kang, Liying Liu, Chaqing Xu, Tao Qu, Research on cathode material of Li-ion battery by yttrium doping, Journal of Rare Earths, **26**, 279–283(2008)
- G.H.Zheng, Z.X.Dai, Y.Y.Zhang, Y.P.Sun, The influence of Sm doping in the electron-doped manganites La_{0.9}Te_{0.1}MnO₃, Journal of Alloys and Compounds, **489**, 348–352(2010)
- Zhang Na, TANG Zhiyuan, Huang Qing-hua, Lu Xing-he, Synthesis and characterization of multidoped lithium manganese oxide spinel LiCo_{0.02}La_{0.01}Mn_{1.97}O_{3.98}Cl_{0.02}, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, **16**, 286–289(2006)
- Yi Tingfeng, Zhu Yanrong, Hu Xinguo, Structure and electrochemical properties of LiLa_xMn_{2-x}O₄ cathode material by the ultrasonic-assisted sol-gel method. International, Journal of Minerals Metallurgy and Materials, **16**, 119–123(2009)
- E.Elbadraoui, J.L.Baudour, F.Bouree, B.Gillot, S.Fritsch, A.Rousset, Cation distribution and mechanism of electrical conduction in nickel–copper manganite spinels, Solid State Ionics, **93**, 219–225(1997)
- S.Fritsch, J.Sarrias, M.Brieu, J.J.Couderc, J.L.Baudour, E.Snoeck, and A.Rousset, Correlation between the structure, the microstructure and the electrical properties of nickel manganite negative temperature coefficient (NTC) thermistors, Solid State Ionics, **109**, 229–237(1998)
- D.Kukuruznyak, J.Moyer, N.Nguyen, E.Stern, F.Ohuchi, Relationship between electronic and crystal structure in Cu–Ni–Co–Mn–O spinels Part A: Temperature-induced structural transformation, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **150**, 275(2006)
- B.Gillot, R.Legros, R.Metz, A.Rousset, Electrical conductivity of copper and nickel manganites in relation with the simultaneous presence of Mn³⁺ and Mn⁴⁺ ions on octahedral sites of the spinel structure, Solid State Ionics, **51**, 7–9(1992)
- D.R.Lide, ed. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 80thed. London: CRC Press. 1999.
- D.L.Fang, C.H.Zheng, C.S.Chen, Aging of nickel manganite NTC ceramics, Journal of Electroceramics, **22**, 421(2009)
- M.M.Vakiv, O.I.Shpotyuka, V.O.Balitska, Ageing behavior of electrical resistance in manganite NTC ceramics, Journal of the European Ceramic Society, **24**, 1243–1246(2004)
- D.L.Fang, Z.B.Wang, P.H.Yang, W.Liu, C.S.Chen, Preparation of ultra-fine nickel manganite powders and ceramics by a solid-state coordination reaction, Journal of the American Ceramic Society, **89**, 230–235(2006)