

## سنتر و مقایسه خواص الکتریکی ترمیستورهای NTC تهیه شده به روش نانوپودر و واکنش حالت جامد

نسرین آزاد، بشرا قنبری شوهانی\*، سید محمد حسینی\*\*، احمد کمپانی

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.

(دریافت مقاله: ۸۸/۱۲/۱۱، نسخه نهایی: ۸۹/۵/۱۷)

**چکیده:** در این پژوهش، ترمیستورهای NTC به دو روش واکنش حالت جامد و سل-ژل (ژل سوزی) با ترکیب  $\text{NiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  (به ازای  $x$  مساوی ۰/۴، ۰/۸، ۱/۲ و ۱/۶) تهیه شدند. ساختار و اندازه‌ی میانگین پودرهای حاصل با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی (TEM) مشخصه‌یابی و اندازه‌گیری شدند. نتایج نشان می‌دهد که میانگین اندازه‌ی پودرهای حاصل به ترتیب در حدود ۶۵ nm با فاز مکعبی و فاز مکعبی همراه با فاز چارگوشی برای درصد کم و زیاد کبالت است. تصاویر SEM نشان می‌دهند که افزودن کبالت باعث رشد دانه‌ها از حدود ۲ میکرومتر به چند میکرومتر می‌شود. خواص الکتریکی این ترمیستورها به شدت به اندازه بلورک‌ها وابسته است، و در شرایط یکسان ساخت، نمونه‌های با پودر نانو، دارای بلورک‌هایی با ابعاد کمتر از نمونه‌های تهیه شده به روش واکنش حالت جامدند. اگر زمان تفجوشی قرص‌های تهیه شده به روش ژل سوزی را طولانی‌تر کنیم، نتایج نشان می‌دهند که در این حالت پارامترهای الکتریکی نمونه‌های نانوپودر بهتر از نمونه‌های تهیه شده به روش واکنش حالت جامد بدست می‌آیند.

**واژه‌های کلیدی:** ژل سوزی؛ ترمیستور NTC؛ نانوپودر؛ ساختار اسپینل.

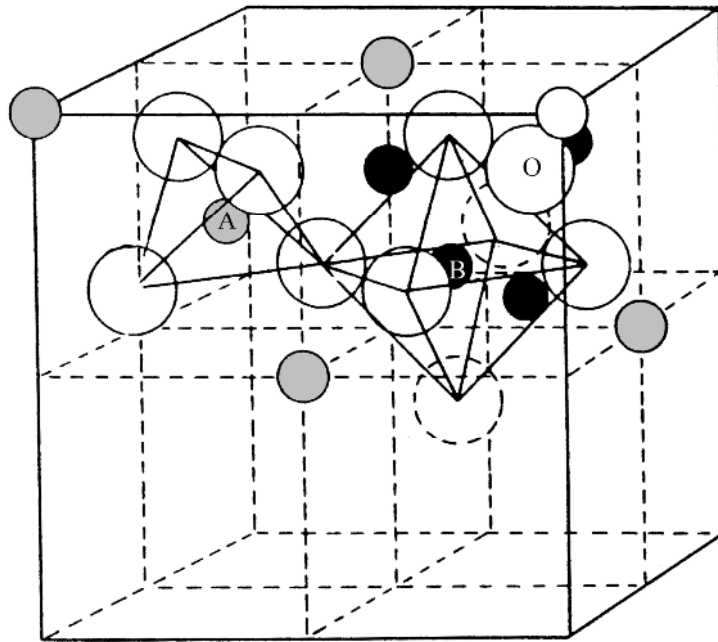
### مقدمه

که یون‌های A در مرکز آن و شانزده جایگاه هشت وجهی با یون‌های B در مرکز آن است. ساختار نوعی اسپینل در شکل ۱ نشان داده شده است. رسانش الکتریکی در چنین ترمیستورهایی از راه ساز و کار پرش الکترون بین یون‌های یکسان با یک واحد اختلاف ظرفیت در جایگاه B انجام می‌شود. حساسیت و ضرایب آنها بستگی زیادی به کیفیت بالای پودر سازنده‌ی این قطعات دارد. پودرها می‌توانند به روش‌های گوناگون همانند روش واکنش حالت جامد [۲]، فرایند پلیمری شدن نیترات‌های فلزی [۳]، روش هم‌رسوبی [۴] و روش ژل-سوزی تهیه شوند.

قطعاتی که برپایه‌ی اکسیدهای عنصرهای واسطه همانند منگنز، نیکل و کبالت (Mn, Ni, Co) ساخته می‌شوند، دارای ضریب دمایی منفی هستند و بیشتر ترمیستور NTC نامیده می‌شوند [۱]. بیشترین کاربرد این قطعات به‌عنوان حسگر در اندازه‌گیری و کنترل دما است. این ترمیستورها دارای ساختار اسپینل هستند و با فرمول کلی  $\text{AB}_2\text{O}_4$  نشان داده می‌شوند. در این فرمول A یک کاتیون دو ظرفیتی و B یک کاتیون سه ظرفیتی است. هر یاخته قراردادی آن دارای ۳۲ یون اکسیژن (آنیون) است و معمولاً ساختار تنگ پکیده‌ی مکعبی تشکیل می‌دهد. هر یاخته‌ی قراردادی شامل هشت جایگاه چهار وجهی

\*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۳۵۸۸۸۷۰۳۳، نامبر: ۸۷۹۶۹۸۳ (۰۵۱۱)، پست الکترونیکی: boshnags@yahoo.com

\*\*در روز ۱۳۹۰/۲/۱۶ به رحمت ایزدی پیوستند، روحشان شاد.



شکل ۱ ساختار بلوری اسپینل با فرمول  $AB_2O_4$ . کره‌های سفید بزرگ یون‌های اکسیژن و کره‌های خاکستری و سیاه کوچک به ترتیب نشان دهنده‌ی جایگاه‌های چهار وجهی (A) و هشت وجهی (B).

مقاومت ویژه نیم‌رساناها را می‌توان با رابطه‌ی زیر نشان داد:

$$\rho = A \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (1)$$

که در آن  $E$  انرژی فعال‌سازی (کمترین انرژی لازم برای ایجاد امکان پرش الکترونی)،  $T$  دمای کلوین،  $k$  ثابت بولتزمن و  $A$  ضریبی است که تقریباً مستقل از دماست و مقاومت ویژه در دمای بی‌نهایت را نشان می‌دهد. این پارامتر به تعداد کل جایگاه‌های موجود در شبکه بستگی دارد که می‌توانند در رسانندگی الکتریکی نقش داشته باشند.

معمول است که نسبت  $E/k$  را به‌عنوان یک سرشتی برای ترمیستور، با  $B$  نمایش دهند، که مقدار عددی آن را بر حسب کلوین برای یک قطعه معین، می‌تواند با اندازه‌گیری مقاومت-های  $R_1$  و  $R_2$  که در دو دمای گوناگون  $T_1$  و  $T_2$  قرار دارند، و به کمک رابطه‌ی زیر محاسبه شود:

$$B = \ln \frac{(\rho_1 / \rho_2)}{(1/T_1 - 1/T_2)} \quad (2)$$

ضریب دمایی مقاومت،  $\alpha$ ، به‌عنوان آهنگ تغییرات مقاومت نسبت به دما در یک دمای معین با رابطه زیر تعریف می‌شود [۵، ۶].

$$\alpha = -\frac{B}{T^2} \quad (3)$$

بنابراین خواهیم داشت:

$$\alpha = -\frac{1}{T^2} \ln \frac{(\rho_1 / \rho_2)}{(1/T_1 - 1/T_2)} \quad (4)$$

در این پژوهش ترکیب  $NiCo_xMn_{2-x}O_4$  (با  $x$  برابر ۰،۴، ۰،۸، ۱،۲ و ۱،۶) به دو روش واکنش حالت جامد و ژل‌سوزی تهیه شد. ساختار و اندازه‌ی میانگین پودرهای حاصل با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی (TEM) بررسی شدند. هم‌چنین از پودرهای برشته شده، نمونه‌هایی به‌شکل قرص تهیه و پس از تفجوشی، خواص الکتریکی آن‌ها اندازه‌گیری شدند. به‌منظور بررسی اثر دمای تفجوشی روی اندازه‌ی دانه‌ها از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شدند.

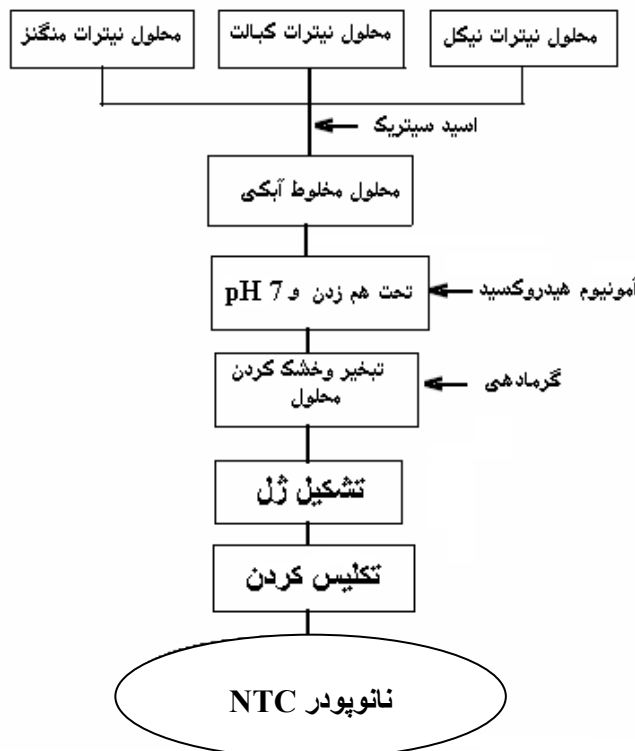
## روش بررسی

## روش ژل سوزی (تهیه نانوپودر)

درصد مولی هر ترکیب برحسب فرمول  $NiCo_xMn_{2-x}O_4$  به ازای  $x$  برابر ۰/۴، ۰/۸، ۱/۲ و ۱/۶ انتخاب شد. ساخت نانو پودر هر ترکیب با مواد اولیهی نیترات نیکل  $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ ، نیترات کبالت  $[Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$  و نیترات منگنز  $[Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$  انجام شد.

نخست محلول هر یک از کاتیون‌ها تهیه و برای آماده‌سازی پیش ماده سل، با هم مخلوط شدند. سپس در حالی که پیوسته بهم زده می‌شد، به سل تهیه شده محلول اسید سیتریک و اسید نیتریک افزوده شد تا دمای آن به  $40-50^\circ C$  رسید. هنگام این فرآیند pH محلول توسط هیدروکسید آمونیوم در مقدار ثابت ۷ نگه داشته شد. برای تبخیر تمامی آب موجود در سل، در دمای  $70-80^\circ C$  گرما داده شد تا خشک شود و ژل ترکیب به دست آید. برای پیشبرد کار سوخت، روی ژل چند قطره اسید نیتریک ریخته که در نتیجه پودر سیاه رنگی به دست آمد. پس از اینکه پودرهای NTC با درصد کبالت متفاوت تهیه شدند، برای بررسی ساختار، پودرهای به دست آمده در دماهای  $650^\circ C$  و  $750^\circ C$  برشته شدند.

نمودار گردش کار ساخت نانو پودرهای NTC در شکل ۲



شکل ۲ نمودار گردش کار تهیه نانو پودرهای NTC به روش ژل سوزی.

نشان داده شده است. از پودر برشته شده در دمای  $750^\circ C$  مربوط به ترکیب  $NiMn_{0.8}Co_{1.2}O_4$  تصویر TEM تهیه شد.

## روش واکنش حالت جامد

ابتدا اکسیدهای منگنز  $MnO_2$ ، نیکل  $NiO$  و کبالت  $Co_2O_3$  با درصد وزنی مناسب، بنابر ترکیب  $NiMn_{2-x}Co_xO_4$ ، توزین و مخلوط شدند. مرحلهی برشته شدن پودر در دمای  $900^\circ C$  انجام شد، در این مرحله اکسیژن اضافی به صورت گاز اکسیژن خارج می‌شود. به منظور بررسی پودرها، الگوی پراش پرتو  $x$  تهیه شد.

## تفجوشی

از پودرهای برشته شده با استفاده از پرس در فشار  $100\text{ Bar}$ ، قرص‌هایی با ضخامت  $2\text{ mm}$  و قطر  $1\text{ cm}$  تهیه و سپس با اعمال گرما به صورت زیر تفجوش شدند:

✓ پودرهای تهیه شده به روش ژل سوزی: دمای  $1200^\circ C$  به مدت ۱۷ ساعت با شیب گرمایشی  $2^\circ C / \text{min}$  و شیب سرمایشی  $1^\circ C / \text{min}$ .

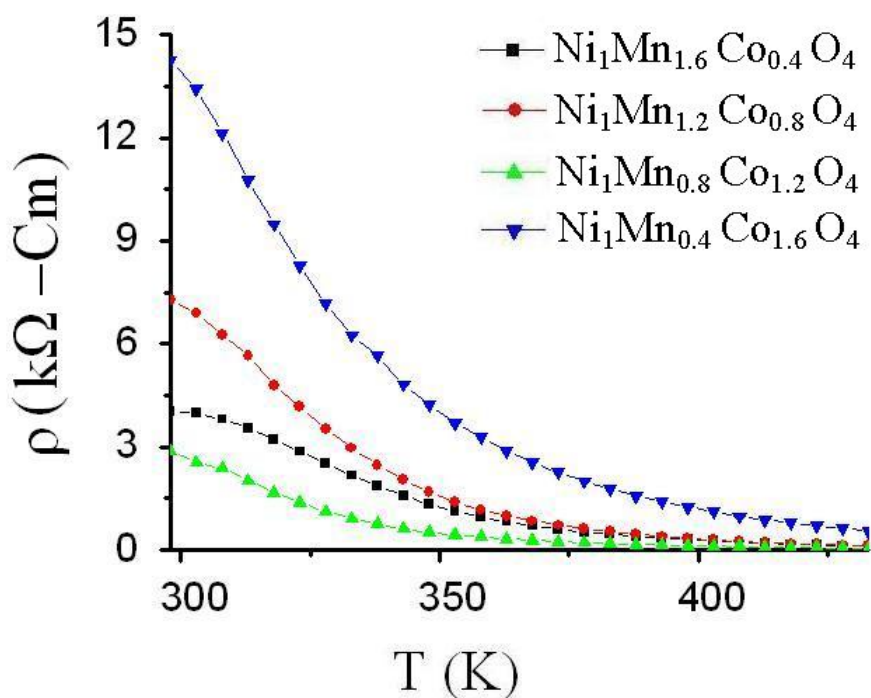
✓ پودرهای تهیه شده به روش واکنش حالت جامد: دمای  $1200^\circ C$  به مدت ۴ ساعت با شیب گرمایشی  $2^\circ C / \text{min}$  و شیب سرمایشی  $1^\circ C / \text{min}$ .

دمای اتاق تا حدود  $160^{\circ}\text{C}$  انجام شد. برای اندازه‌گیری دما از دماسنج رقمی با دقت  $0.1$  درجه استفاده شد. نمونه‌ها را در کوره الکتریکی گرم کرده و در هر مرحله مقاومت و دمای نمونه یادداشت شد. نتایج حاصل از این مرحله در شکل‌های ۳ و ۴ آورده شده‌اند.

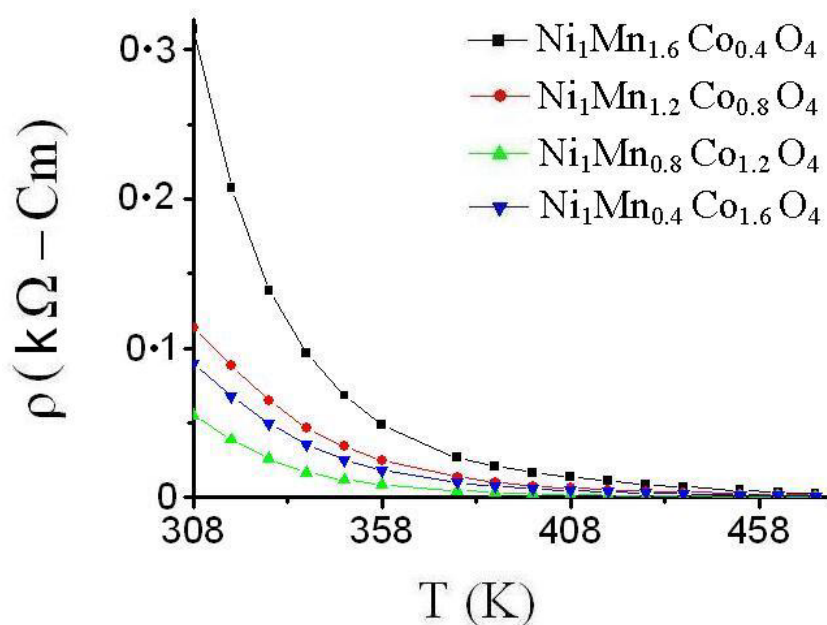
به‌منظور بررسی اثر دمای تفجوشی و اندازه‌ی دانه‌ها از هم‌هی قرص‌های تفجوش شده تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تهیه شد.

#### د. اندازه‌گیری مقاومت ویژه

اندازه‌گیری مقاومت ویژه‌ی الکتریکی نمونه‌ها ( $\rho$ ) در محدوده



شکل ۳ نمودار تغییرات مقاومت ویژه نسبت به دما برای قرص‌های تهیه شده به روش ژل‌سوزی.



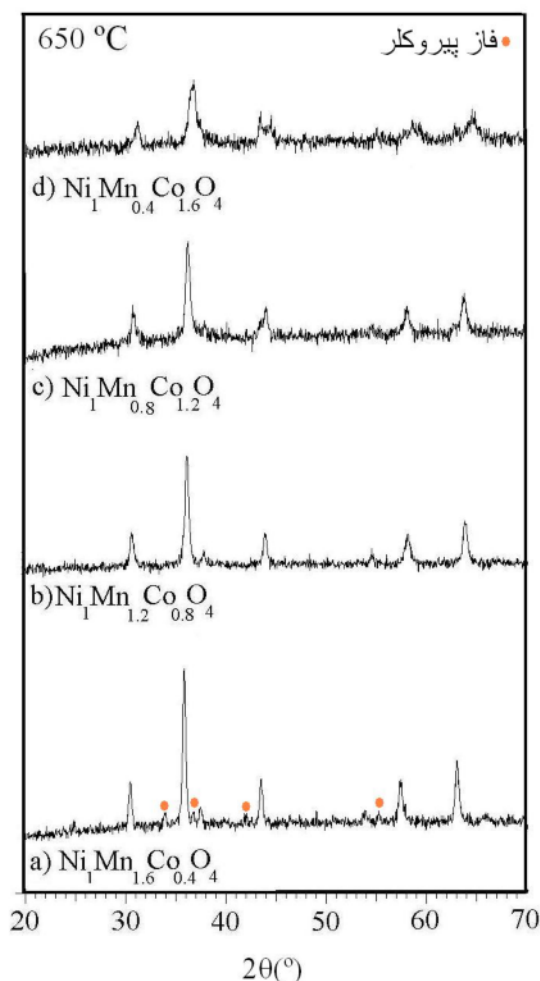
شکل ۴ نمودار تغییرات مقاومت ویژه نسبت به دما برای قرص‌های تهیه شده به روش واکنش حالت جامد.

## بحث و بررسی

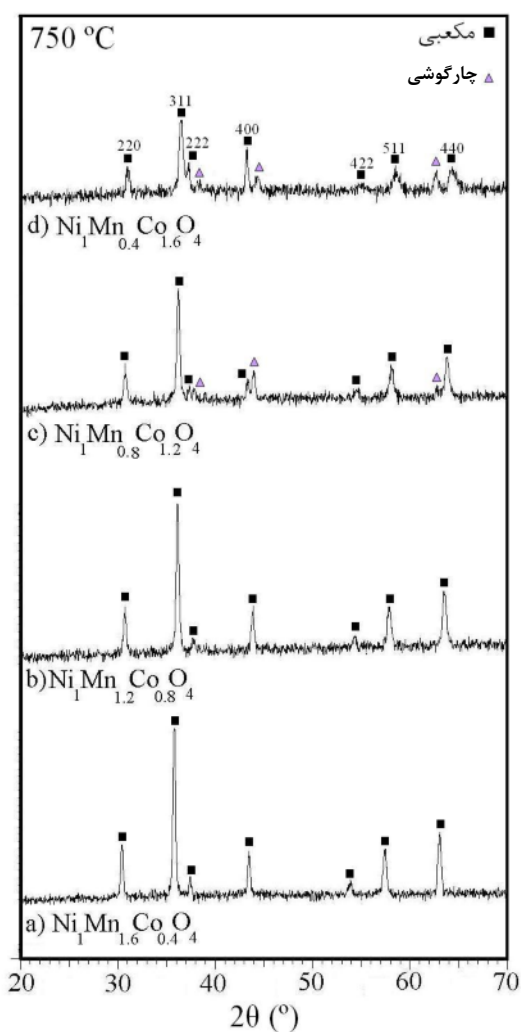
تعیین فاز و اندازه ذرات پودرهای تهیه شده به روش ژل سوزی الگوی پراش پرتو ایکس پودرهای  $\text{NiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  به ازای  $x$  برابر ۰/۴، ۰/۸، ۱/۲ و ۱/۶، که در دمای  $650^\circ\text{C}$  و  $750^\circ\text{C}$  برشته شده‌اند، به ترتیب در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است. این الگوها با استفاده از تابش لامپ  $\text{CuK}_\alpha$  (با طول موج  $1.54056$  آنگستروم) در گستره  $60-15^\circ$  درجه به دست آمده‌اند. نتایج به دست آمده از شکل ۵ نشان می‌دهد که در الگوی پراش پرتوی ایکس ترکیب  $\text{NiMn}_{1.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_4$  علاوه بر قله‌های وابسته به فاز مکعبی در ساختار اسپینل فاز پیروکلر نیز وجود دارد. وجود قله‌های اصلی وابسته به فاز مکعبی در الگوی پراش پرتوی ایکس ترکیب  $\text{NiMn}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_4$  تشکیل ساختار اسپینل را تایید می‌کند که با نتایج دیگران همخوانی دارد [۷-۹]. الگوی پراش پودرهای با ترکیب  $\text{NiMn}_{0.8}\text{Co}_{1.2}\text{O}_4$  و

$\text{NiMn}_{0.4}\text{Co}_{1.6}\text{O}_4$  نشان می‌دهند که ساختار اسپینل در حال شکل‌گیری است.

الگوی پراش پرتو ایکس پودرهای برشته شده در دمای  $750^\circ\text{C}$  در شکل ۶ نشان داده شده است. با افزایش دما فاز پیروکلر در ترکیب  $\text{NiMn}_{1.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_4$  از بین رفته و همانند ترکیب  $\text{NiMn}_{1.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_4$ ، ساختار اسپینل با فاز مکعبی به‌طور کامل شکل گرفته است. در الگوی پراش وابسته به ترکیب‌های  $\text{NiMn}_{0.4}\text{Co}_{1.6}\text{O}_4$  و  $\text{NiMn}_{0.8}\text{Co}_{1.2}\text{O}_4$  افزون بر قله‌های اصلی وابسته به فاز مکعبی در ساختار اسپینل، دو قله‌ی گسترده وابسته به فاز چارگوشی نیز دیده می‌شود که به‌خاطر وجود درصد بالای کبالت در این ترکیب‌هاست [۳، ۱۰، ۱۱]. مقایسه‌ی شدت قله‌ها نشان می‌دهد که نمونه‌های با درصد کبالت بالا به خوبی بلورین نمی‌شوند.



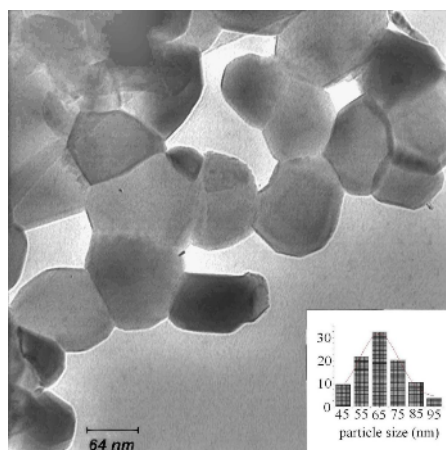
شکل ۵ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های نانوپودر برشته شده در دمای  $650^\circ\text{C}$ .



شکل ۶ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های نانوپودر برشته شده در دمای ۷۵۰ °C.

تصاویر TEM گزینه‌ی بهینه ارائه شده است و میانگین‌گیری اندازه ذرات روی تمامی تصاویر که از بخش‌های مختلف پودر گرفته شده‌اند انجام شده است. شکل هندسی ذرات چند ضلعی است و اندازه‌ی میانگین ذرات در حدود ۶۵ nm به دست آمد.

از میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی (TEM) نیز در تعیین اندازه ذرات استفاده شد. تصویر TEM نمونه‌ی  $\text{NiCo}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_4$  که در دمای ۷۵۰ °C برشته شده، همراه با نمودار ستونی آن در شکل ۷ آورده شده است. از بین



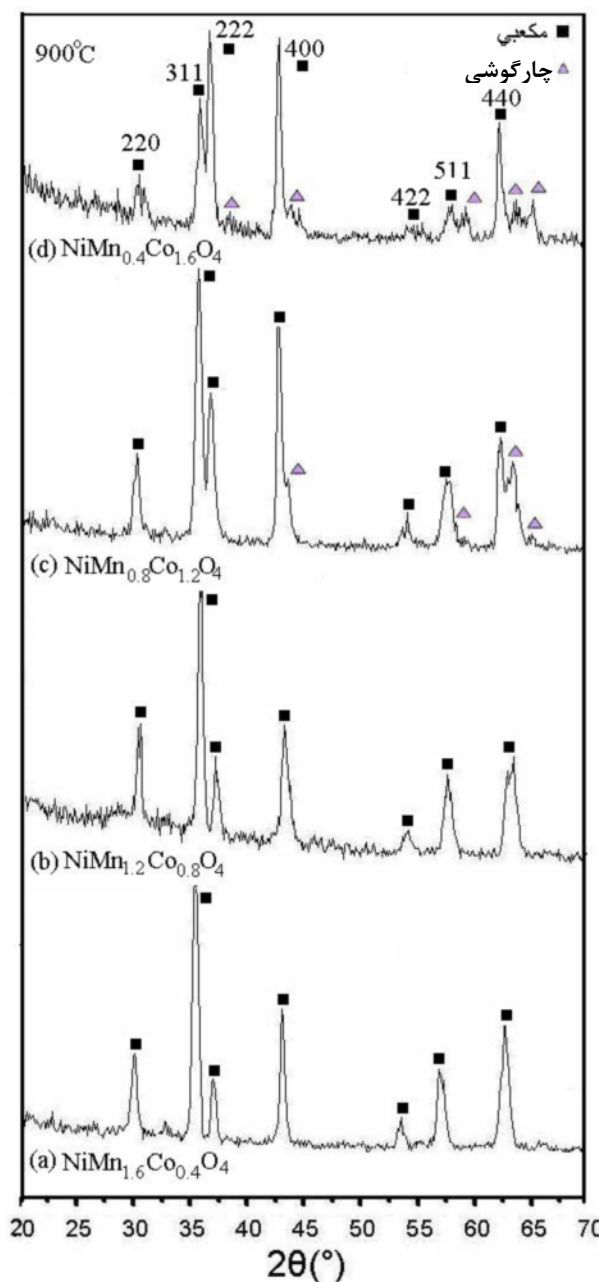
شکل ۷ تصویر TEM از نانو پودر ترکیب  $\text{NiCo}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_4$  که در دمای ۷۵۰ °C برشته شده است.

## تعیین فاز پودرهای تهیه شده به روش واکنش حالت جامد

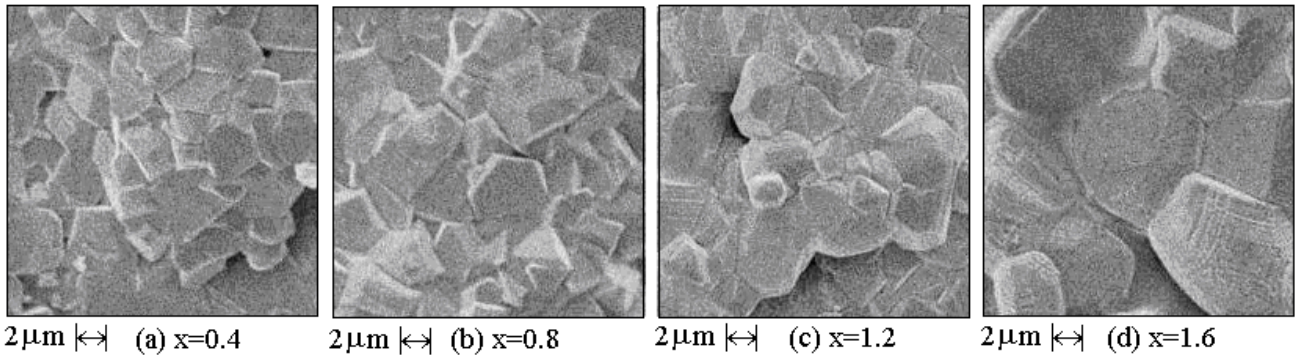
به منظور بررسی پودرها از نمونه‌هایی که در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  برشته شده‌اند، الگوی پراش پرتو ایکس تهیه شد، شکل ۸. نتایج پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که ساختار اسپینل در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  شکل گرفته است. همانند نمونه‌های نانوپودر، در الگوی پراش افزون بر قله‌های اصلی وابسته به فاز مکعبی در ساختار اسپینل، دو قله‌ی گسترده وابسته به فاز چارگوشی نیز مشاهده می‌شود که به خاطر وجود درصد بالای کبالت در این ترکیب‌هاست.

## بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

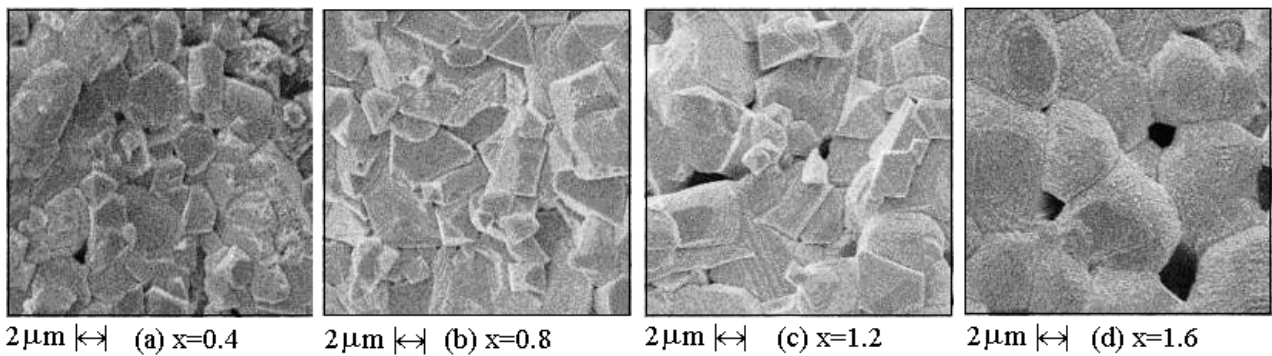
به منظور بررسی اثر دمای تفجوشی روی اندازه‌ی دانه‌ها، از کلیه‌ی نمونه‌ها تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تهیه شد، که در شکل‌های ۹ و ۱۰ ارائه شده‌اند. در این تصاویر برای قرص‌هایی که از پودر نانو ساخته شده‌اند زمان تفجوشی در مقایسه با قرص‌های تهیه شده از پودرهای واکنش حالت جامد افزایش یافته است. میانگین ابعاد دانه‌ها در حد میکرومترند و با افزایش در صد کبالت رشد دانه‌ها از حدود ۲ میکرون به چند میکرون تغییر می‌کند.



شکل ۸ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تهیه شده به روش واکنش حالت جامد که در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  برشته شده است.



شکل ۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای نمونه‌های تهیه شده از به روش ژل سوزی برای مقادیر مختلف X.



شکل ۱۰ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای نمونه‌های تهیه شده به روش واکنش حالت جامد برای مقادیر مختلف X.

**ثابت ماده و ضریب دمایی**

با استفاده از شیب نمودار لگاریتمی مقاومت ویژه بر حسب عکس دما و رابطه ۳ مقادیر ثابت ماده، B، و ضریب دمایی مقاومت، α، محاسبه شدند. نتایج در جدول ۱ ارائه شده است.

**مقایسه با کارهای دیگران**

در جدول ۲ خلاصه‌ای از نتایج پژوهش‌های انجام شده از سوی پژوهشگران دیگر در زمینه‌ی ترمیستورهای (Mn,Ni,Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> آورده شده است.

یکی از پارامترهای مهم ترمیستورها، ثابت B است. از این‌رو در این جدول مقادیر این ثابت که توسط دیگران گزارش شده با نتایج اندازه‌گیری حاصل از این پژوهش خلاصه شده است. البته شرایط ساخت و چگونگی اندازه‌گیری ممکن است در مقدار این ثابت نقش داشته باشند. بنابراین ملاحظه می‌شود که مقادیر B به دست آمده در این پژوهش نسبت به کارهای دیگران در بیشتر موارد بهتر است.

جدول ۱ مقادیر ثابت ماده B و ضریب دمایی مقاومت α.

$\alpha_{25^\circ\text{C}}(\text{K}^{-1})$		B(K)		ترکیب
نمونه‌های واکنش حالت جامد	نمونه‌های نانو	نمونه‌های واکنش حالت جامد	نمونه‌های نانو	
-۴,۱۳	-۴,۴۹	۳۶۷۰	۳۹۹۵	NiMn <sub>1.6</sub> Co <sub>0.4</sub> O <sub>4</sub>
-۴,۱۵	-۴,۶۱	۳۶۸۵	۴۰۹۰	NiMn <sub>1.2</sub> Co <sub>0.8</sub> O <sub>4</sub>
-۴,۱۵	-۴,۴۲	۳۶۸۷	۳۹۲۲	NiMn <sub>0.8</sub> Co <sub>1.2</sub> O <sub>4</sub>
-۳,۳۴	-۳,۵۹	۲۹۶۴	۳۱۹۲	NiMn <sub>0.4</sub> Co <sub>1.6</sub> O <sub>4</sub>



جدول ۲ نتایج به دست آمده در این کار و نیز توسط دیگران.

B(K)	دمای تکلیس (°C)	روش ساخت	ترکیب
۳۹۸۵	۱۲۵۰	لایه‌نشانی اسپری پلاسما [۱۲]	Ni-Mn-Co
۲۰۰۰-۳۰۰۰ (اکسیژن) ۵۰۰۰-۶۰۰۰ (نیتروژن)	۵۰۰-۶۰۰	لایه‌نشانی تبخیر باریکه الکترونی [۹]	NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
۳۰۶۸	۱۰۰۰	هم‌رسوبی [۴]	Ni <sub>0.6</sub> Mn <sub>1.5</sub> Co <sub>0.9</sub> O <sub>4</sub>
۳۶۰۰	۸۰۰	ژل سوزی [۱۳]	NiMn <sub>1.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>4</sub>
۳۳۵۰	-	واکنش حالت جامد [۱۳]	NiMn <sub>1.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>4</sub>
۳۱۵۴	۱۰۵۰	واکنش حالت جامد [۱۴]	NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
۴۰۳۲-۳۶۳۵	۹۵۰	واکنش حالت جامد [۱۵]	Ni <sub>1.2</sub> Mn <sub>1.4</sub> Co <sub>0.4-x</sub> Mg <sub>x</sub> O <sub>4</sub>
۲۰۰۰	۷۰۰	کمپلکس پلیمری [۵]	Ni <sub>0.9</sub> Mn <sub>0.43</sub> CuFe <sub>0.67</sub> O <sub>4</sub>
۳۶۰۴	۸۰۰	واکنش حالت جامد [۱۶]	Ni <sub>0.66</sub> Mn <sub>2.04</sub> Co <sub>0.3</sub> O <sub>4</sub>
۴۲۸۳-۲۸۵۱	۷۵۰	ژل سوزی (کار حاضر)	NiMn <sub>2-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>4</sub>
۴۴۰۸-۲۹۶۴	۹۰۰	واکنش حالت جامد (کار حاضر)	NiMn <sub>2-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>4</sub>

## برداشت

پودرهای اکسیدهای سه گانه‌ی مگنز- کبالت- نیکل با خاصیت ترمیستوری NTC و ساختار اسپینل به دو روش ژل سوزی و واکنش حالت جامد تهیه شدند. نتایج بیناب سنجی پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که ساختار اسپینل برای نمونه‌های نانو در دمای ۷۵۰ °C و برای نمونه‌های واکنش حالت جامد در دمای ۹۰۰ °C شکل گرفته است. میانگین اندازه‌ی نانو ذرات به دست آمده در حدود ۶۵ nm با استفاده از تصویر TEM تعیین شد. برای کلیه نمونه‌ها با افزایش دما، مقاومت به صورت نمایی کاهش می‌یابد. بنابراین همه‌ی این نمونه‌ها رفتار NTC از خود نشان می‌دهند.

با بررسی تصاویر SEM ملاحظه می‌شود که انتخاب زمان تفجوشی طولانی‌تر برای قرص‌های تهیه شده به روش ژل سوزی اندازه‌ی دانه‌ها را افزایش می‌دهد و در نتیجه پارامترهای الکتریکی نمونه‌های نانو پودر بهتر از نمونه‌های تهیه شده به روش واکنش حالت جامد است. این نتیجه نشان می‌دهد که خواص الکتریکی این ترمیستورها به شدت به اندازه‌ی دانه‌ها بستگی دارد.

یکی از پارامترهای مهم ترمیستورها ضریب ثابت B است، که مقادیر B به دست آمده در این پژوهش نسبت به کارهای دیگران در بسیاری از نمونه‌ها موارد بهتر است.

## مراجع

- [1] Buchanan R. C. (edited), "Ceramics materials for electronics- Processing, properties and application", Marcel Dekker Inc. (1991).
- [2] Hosseini M., B. Yasaei, "Effect of grain size and microstructures on resistivity of Mn-Co-Ni thermistors", Ceramics International 24 (1998) 543-545.
- [3] Dura P., Dura J., Rubio F., Mourea C., Pen O., "Preparation and powder characterization of spinel-type Co<sub>x</sub>NiMn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> (0.2 ≤ x ≤ 1.2) by the ethylene glycol-metal nitrate polymerized complex process", J. European Ceramic Society 24 (2004) 3035-3042.
- [4] Martin De Vidales J. L., "Preparation and characterization of spinel-type Mn-Ni-Co-O negative temperature coefficient ceramic thermistors", J. Materials Sciences 33 (1998) 1491- 1496.
- [5] Wang S. G., Chang A. M., Zhang H. M., Zhao Q., "Preparation and characterization of Mn<sub>0.43</sub>Ni<sub>0.6</sub>CuFe<sub>0.67</sub>O<sub>4</sub> by a polymerized complex method", Materials Chemistry and Physics 110 (2008) 83-88.
- [6] Hrovat M., Holc J., Belavic D., Cilensek J., "The evolution of spinel-based conductive phase in thick-film NTC thermistors", St. Marienthal (2006) 143-148.

- [12] Liang S., Ravi B. G., Sampath S., Gambino R., "Microstructure and Electrical Characteristics of Plasma Sprayed Thick Film Mn-Co-Ni Oxide Thermistor ", Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 900E (2006).
- [13] Wang W., Liu X., Gao F., Tian C., "Synthesis of nanocrystalline  $Ni_1Co_{0.2}Mn_{1.8}O_4$  powders for NTC thermistor by a gel auto-combustion process", Ceramics International 33 (2007) 459–462.
- [14] Savic S. M., stojanovic G. M., Nikolic M. V., Aleksic O. S., Lukovic D. T., Nikolic P. M., "Electrical and transport properties of nickel manganite obtained by Hall measurements", J. Mater Sci. Mater Electron 20 (2009) 242-247.
- [15] Park K., Kim S. J., Kim J. G., Nahm S., "Structural and electrical properties of MgO-doped  $Mn_{1.4}Ni_{1.2}Co_{0.4-x}Mg_xO_4$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ) NTC thermistors", J. European Ceramic Society 27 (2007) 2009–2016.
- [16] Zheng C. H., Fang D. L., "Preparation of ultra-fine cobalt–nickel manganite powders and ceramics derived from mixed oxalate", Materials Research Bulletin 43 (2008) 1877–1882.
- [7] Yokoyama T., Meguro T., Shimada Y., Tatami J., Komeya K., "Preparation and electrical properties of sintered oxides composed of  $Mn_{1.5}Co_{(0.25+x)}Ni_{(1.25-x)}O_4$  ( $0 < x < 0.75$ ) with a cubic spinel structure", J. Material Sciences 42 (2007) 5860-5866.
- [8] Lee P. Y., Suematsu H., Yano T., Yatsui K., "Synthesis and characterization of Nanocrystalline  $MgAl_2O_4$  Spinel by polymerized complex method", J. Nanoparticle research 8 (2006) 911-917.
- [9] Parlak M., Hashemi T., Hogan M. J., Brinkman M. W., "Effect of heat treatment on nickel manganite thin film thermistors deposited by electron beam evaporation", Thin Solid Films, 345 (1998) 307-3011.
- [10] Peña O., Ma Y., Bahout M., Dourá P., Moure C., Baibich M., Martinez G., "Structural and physical properties of spinel-type  $NiMn_{2-x}Co_xO_4$  oxides", Phys. Stat. Sol. (C)1, NO. S1, S31- S34, (2004).
- [11] Ma Y., Bahout M., Peña O., Dourá P., Moure C., "Magnetic properties of  $(Co, Ni, Mn)_3O_4$ ", Bol. Soc. Esp. Ceram., 43 [3] (2004) 663-667.