

سال نوزدهم، شمارهٔ ۱، بهار ۹۰، از صفحهٔ ۱۴۵ تا ۱۵۴

# سنتز 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 (ژلسوزی) با ترکیب NiMn<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (به ازای x مساوی ۲٬۰، ۸٬۰، ۱/۲ و ۱/۲ تهیه شدند. ساختار و اندازه ی میانگین پودرهای حاصل با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی(TEM) مشخصهیابی و اندازه گیری شدند. نتایج نشان میدهد که میانگین اندازه ی پودرهای حاصل بهترتیب در حدود nm ۶۵ با فاز مکعبی و فاز مکعبی همراه با فاز چارگوشی برای درصد کم و زیاد کبالت است. تصاویر SEM ن میدهند که افزودن کبالت باعث رشد دانه ها از حدود ۲ میکرومتر به چند میکرومتر می شود. خواص الکتریکی این ترمیستورها به شدت به اندازه بلور کها وابسته است، و در شرایط یکسان ساخت، نمونه های با پودرنانو، دارای بلور کهایی با ابعاد کمتر از نمونه های تهیه شده بهروش واکنش حالت جامدند. اگر زمان تفجوشی قرصهای تهیه شده به روش ژل سوزی را طولانی تر کنیم، نتایج نشان میدهند که در این حالت پارامترهای الکتریکی نمونه های نانوپودر بهتر از نمونه های ته هده به روش ژل سوزی را طولانی تر کنیم، نتایج نشان میدهند

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

## مقدمه

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 اندازه گیری و کنترل دما است. این ترمیستورها دارای ساختار اسپینل هستند و با فرمول کلی AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 یاخته قراردادی شامل هشت جایگاه چهار وجهی

که یونهای A در مرکز آن و شانزده جایگاه هشت وجهی با یونهای B در مرکز آن است. ساختار نوعی اسپینل در شکل ۱ نسشان 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 سازندهی این قطعات دارد. پودرها میتوانند به روش های شدن نیتراتهای فلزی [۳]، روش همرسوبی [۴] و روش ژل-سوزی تهیه شوند.

\*نويسنده مسئول، تلفن: ۹۳۵۸۸۸۷۰۳۳، نمابر: ۸۷۹۶۹۸۳ (۵۵۱۱)، يست الكترونيكي: boshrags@yahoo.com

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



**شکل ۱** ساختار بلوری اسپینل با فرمول AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. کرههای سفید بزرگ یونهای اکسیژن و کرههای خاکستری و سیاه کوچک بهترتیب نـشان دهندهی جایگاههای چهار وجهی (A) و هشت وجهی (B).

مقاومت ویژه نیمرساناها را میتوان با رابطهی زیر نشان داد:

$$\rho = A \exp(\frac{E}{kT}) \tag{1}$$

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 اندازه گیری 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:

$$B = \ln \frac{(\rho_1 / \rho_2)}{(1/T_1 - 1/T_2)} \tag{(7)}$$

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

$$\alpha = -\frac{B}{T^2} \tag{(7)}$$

بنابراین خواهیم داشت:

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

در این پژوهش ترکیب NiCo<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> (با x برابر ۲٬۰، ۸٬۰، 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 به شکل قرص تهیه و پس از تفجوشی، خواص الکتریکی آنها اندازه گیری شدند. به منظور بررسی اثر دمای تفجوشی روی اندازهی دانه ها از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شدند.

روش بررسی

روش ژلسوزی (تهیه نانوپودر)

درصد مولی هر ترکیب برحسب فرمول NiCo<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> به ازای x برابر ۲٬۰٬۸٬۰٬۴ و ۱٫۶ انتخاب شد. ساخت نانو پودر هر ترکیب با مواد اولیهی نیترات نیکل [Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O]، نیترات کبالیت [Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O] و نیترات منگنرز [Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O] انجام شد.

نخست محلول هر یک از کاتیون ها تهیه و برای آماده سازی پیش ماده سل، با هم مخلوط شدند. سپس در حالی که پیوسته بهم زده می شد، به سل تهیه شده محلول اسید سیتریک و اسید نیتریک افزوده شد تا دمای آن به  $2^{\circ} \cdot 6 - 4$  رسید. هنگام این فرآیند pH محلول توسط هیدروکسیدآمونیوم در مقدار ۷ ثابت نگه داشته شد. برای تبخیر تمامی آب موجود در سل، در دمای  $2^{\circ} \cdot 4 - 4$  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 بهدست آمده در دماهای  $2^{\circ} \cdot 40$  و  $2^{\circ} \cdot 40$  برشته شدند.

نمودار گردش کار ساخت نانو پودرهای NTC در شکل ۲

۷۵۰ °C نشان داده شده است. از پودر برشته شده در دمای TEM مربوط به ترکیب Ni $Mn_{0.8}Co_{1.2}O_4$  تصویر TEM تهیه شد.

# روش واكنش حالت جامد

ابتدا اکسیدهای منگنز MnO<sub>2</sub> ، نیکل NiO و کبالت Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با درصد وزنی مناسب، بنابر ترکیب NiMn<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>4</sub> ، توزین و مخلوط شدند. مرحلهی برشته شدن پودر در دمای °C °C انجام شد، در این مرحله اکسیژن اضافی به صورت گاز اکسیژن خارج میشود. به منظور بررسی پودرها، الگوی پراش پرتو x تهیه شد.

# تفجوشى

از پودرهای برشته شده با استفاده از پرس در فـشار ۱۰۰ Bar، قرصهایی با ضـخامت ۲ mm و قطـر ۱ cm تهیـه و سـپس بـا اعمال گرما به صورت زیر تفجوش شدند:

✓ پودرهای تهیه شده به روش ژلسوزی: دمای C° ۱۲۰۰
به مدت ۱۷ ساعت با شیب گرمایشی min / C° ۲ و شیب سرمایشی nin / C° ۲ و شیب

✓ پودرهای تهیه شده به روش واکنش حالت جامد: دمای C /min
℃ ۷ و ۲۰۰۰ ۲۰ و ۲۰۰۰ ۲۰ و ۳۰۰ ۲۰ و ۳۰۰ شیب سرمایشی Nor / min



شکل ۲ نمودار گردش کار تهیه نانو پودرهای NTC بهروش ژلسوزی.

www.SID.ir

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

**د. اندازه گیری مقاومت ویژه** اندازه *گ*یری مقاومت ویژهی الکتریکی نمونهها (ρ) در محـدوده

دمای اتاق تا حدود C<sup>o</sup> ۱۶۰ انجام شد. برای اندازه گیری دما از دماسنج رقمی با دقت ۰/۱ 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.



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 x الگوی پراش پرتو ایکس پودرهای  $NiMn_{2-x}Co_xO_4$  به ازای x x الگوی پراش پرتو ایکس پودرهای 0.4 م 0.4 م 0.4 به ازای x 0.4 م 0.4 0.4 م 0.4 م 0.4 م 0.4 م 0.4

NiMn<sub>0.4</sub>Co<sub>1.6</sub>O4 نشان میدهند که ساختار اسپینل در حـال شکل گیری است.

الگوی پراش پرتو ایکس پودرهای برشته شده در دمای ۲۵ ۲۰ در شکل ۶ نشان داده شده است. با افزایش دما فاز پیروکلر در ترکیب NiMn<sub>1.6</sub>Co<sub>0.4</sub>O4 از بین رفته و همانند ترکیب ۸۵ ۲۵ در ترکیب ۸۵ NiMn<sub>1.2</sub>Co<sub>0.8</sub>O4 از بین رفته و همانند کامل شکل گرفته است. در الگوی پراش وابسته به ترکیبهای کامل شکل گرفته است. در الگوی پراش وابسته به ترکیبهای اصلی وابسته به فاز مکعبی در ساختار اسپینل با فاز مکعبی مطور اصلی وابسته به ترکیبهای میراد و قله مای کامل شکل گرفته است. در الگوی پراش وابسته به ترکیبهای کامل شکل گرفته است. در الگوی پراش وابسته به ترکیبهای کامل شکل گرفته است. در الگوی پراش وابسته به ترکیبهای و قله و اصلی وابسته به فاز مکعبی در ساختار اسپینل، دو قله و وجود درصد بالای کبالت در این ترکیبهاست [۳، ۱۰، ۱۰]. مقایسه می شود که به خوبی بلورین نمیشوند.



شکل ۵ الگوی پراش پرتو ایکس نمونههای نانوپودر برشته شده در دمای  $^\circ\mathrm{C}$ ۰.



شکل ۶ الگوی پراش پرتو ایکس نمونههای نانوپودر برشته شده در دمای  $^{\circ}\mathrm{C}$  ۷۵۰.

از میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی (TEM) نیز در تعیین اندازه ذرات استفاده شد. تصویر TEM نمونیهی NiCo<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.8</sub>O<sub>4</sub> که در دمای °C ۷۵۰ برشته شده، همراه با نمودار ستونی آن در شکل ۲ آورده شده است. از بین

تصاویر TEM گزینهی بهینه ارائه شده است و میانگین گیری 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 nm ۶۵ بهدست آمد.



شکل ۷ تصویر TEM از نانو پودر ترکیب NiCo<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.8</sub>O<sub>4</sub> که در دمای C° ۲۵۰ برشته شده است.

www.SID.ir

تعیین فاز پودرهای تهیه شده به روش واکنش حالت جامد به منظ ور بررسی پودرها از نمونه هایی که در دمای C<sup>o</sup> ۹۰۰ برشته شدهاند، الگوی پراش پرتو ایکس تهیه شد، شکل ۸ نتایج پراش پرتو ایکس نشان میدهد که ساختار اسپینل در دمای C<sup>o</sup> ۹۰۰ 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 بهخاطر 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 حدود ۲ 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 بهروش واکنش حالت جامد که در دمای <sup>C</sup> ۹۰۰ برشته شده است.





**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 لگـاریتمی مقاومـت ویـژه بـر حـسب عکس دما و رابطه ۳ مقـادیر ثابـت مـاده، Β، و ضـریب دمـایی 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 4O<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(Mn,Ni,Co) آورده شده است.

یکی از پارامترهای مهم ترمیستورها، ثابت B است. از ایـنرو در این جدول مقادیر این ثابت که توسط دیگران گـزارش شـده بـا 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 پـژوهش نـسبت بـه کارهـای دیگـران در بیشتر موارد بهتر است.

$\alpha_{25}$	$C(K^{-1})$	B(K)			
نمونههای واکنش	ناندهام زان	نمونههای واکنش	ناندهام زان		
حالت جامد	تمونههای نانو	حالت جامد	تمونەھاي ئانو	تر کیب	
- <b>۴</b> , ۱ ۳	- <b>۴</b> / <b>۴</b> ۹	۳۶۷۰	۳۹۹۵	NiMn <sub>1.6</sub> Co <sub>0.4</sub> O <sub>4</sub>	
$-\mathbf{f}_{1}\mathbf{\Delta}$	- <b>۴</b> /۶۱	3689	4.9.	$NiMn_{1.2}Co_{0.8}O_4$	
-۴,۱۵	- <b>۴</b> / <b>۴</b> ۲	3687	8977	NiMn <sub>0.8</sub> Co <sub>1.2</sub> O <sub>4</sub>	
-٣/٣۴	-٣/۵٩	7954	8195	NiMn <sub>0.4</sub> Co <sub>1.6</sub> O <sub>4</sub>	

.α	مقاومت	دمایی	ضريب	οB	ثابت مادہ	مقادير	جدول ۱
		<u> </u>			•	2	

B(K)	دمای تکلیس ( <sup>°</sup> C)	روش ساخت	تركيب
3440	۱۲۵۰	لايەنشانى اسپرى پلاسما [١٢]	Ni-Mn-Co
۲۰۰۰-۲۰۰۰ (اکسیژن) ۵۰۰۰-۵۰۰۰ (نیتروژن)	۶۰۰-۵۰۰	لايەنشانى تبخير باريكە الكترونى [٩]	NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
3.54	۱۰۰۰	ه <sub>مر</sub> سوبی [۴]	Ni 0.6Mn1.5Co0.9O4
78	٨٠٠	ژل سوزی [۱۳]	$NiMn_{1.8}Co_{0.2}O_4$
۳۳۵۰	-	واكنش حالت جامد [١٣]	$NiMn_{1.8}Co_{0.2}O_4$
3124	١٠۵٠	واكنش حالت جامد [۱۴]	NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
4087-8880	۹۵۰	واكنش حالت جامد [۱۵]	$Ni_{1.2}Mn_{1.4}Co_{0.4-}$ $_{x}Mg_{x}O_{4}$
7	٧٠٠	کمپلکس پلیمری [۵]	Ni <sub>0.9</sub> Mn <sub>0.43</sub> CuFe <sub>0.67</sub> O <sub>4</sub>
78.4	٨٠٠	واكنش حالت جامد [16]	Ni <sub>0.66</sub> Mn <sub>2.04</sub> Co <sub>0.3</sub> O <sub>4</sub>
4274-27901	۷۵۰	ژل سوزی (کار حاضر)	NiMn <sub>2-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>4</sub>
44.7-2984	٩٠٠	واكنش حالت جامد  (كار حاضر)	NiMn <sub>2-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>4</sub>

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

### 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  $Co_x NiMn_{\tilde{2}x}O_4$  (0.2  $\leq x \leq 1.2$ ) 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  $Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O_4$  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.

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 C° ۹۰۰ و برای نمونههای واکنش حالت جامد در دمای C° ۹۰۰ شکل گرفته است. میانگین اندازهی نانو ذرات به دست آمده در حدود nm ۶۵ 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 می شود که انتخاب زمان تفجوشی طولانی تر برای قرصهای تهیه شده به روش ژل سوزی اندازهی دانهها را افزایش می دهد و در نتیجه پارامترهای الکتریکی نمونههای نانوپودر بهتر از نمونههای تهیه شده به روش واکنش حالت جامد است. این نتیجه نشان می دهد که خواص الکتریکی این ترمیستورها به شدت به اندازهی دانهها بستگی دارد.

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

www.SID.ir

[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., "Electerical 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 MgOdoped  $Mn_{1.4}Ni_{1.2}Co_{0.4-x}Mg_xO_4$  ( $0 \le x \le 0.25$ ) 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  $Mn_{1.5}$   $Co_{(0.25+x)}Ni_{(1.25-x)}O4$  (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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 treatmen on nicke manganite thin film thermistors deposited by electron beam vaporation", 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 peroperties of Co, Ni ,  $Mn)_3O_4$ ", Bol. Soc. Esp. Ceram., 43 [3] (2004) 663-667.