

고상반응법에 의한 Fe-Al-Si-Ti-O계 써어미스터 소결체 합성

감 기 술, 강 기 훈

한국표준과학연구원 온도연구실

Fabrication of Sintered Thermistor Body of Fe-Al-Si-O System by Solid Reaction Method

Kee Sool Gam and Kee Hoon Kang

Temperature Laboratory, Korea Research Institute of Standards and Science

초록 Fe₂O₃, Al₂O₃, TiO₂ 및 Si분말을 사용하여 고상반응법으로 써어미스터 소결체를 합성하였다. 합성된 소결체의 조직특성을 SEM으로 조사하고, 액체항온조에서 -50~+50°C 온도영역에서의 측정 결과 β 상수가 972~4005K의 값을 갖는 써어미스터 소결체를 얻었다. 이 소결체는 고공기온측정을 위한 라디오존데용 온도센서로 사용될 수 있다.

Abstract Sintered thermistor body was fabricated by solid reaction method using Fe₂O₃, Al₂O₃, TiO₂ and Si powder. Surface matrix of sintered body was investigated by SEM and β -constant was obtained from measurement of resistance variation in liquid bath. The values of thermistor constant β of samples in the temperature range -50~+50°C were distributed from 927 to 4005K. This thermistor body can be used as temperature sensor for radiosonde.

1. 서 론

써어미스터(thermistor)라는 이름은 thermally sensitive resistor로 부터 유래한 것으로 열 및 온도에 민감한 소자를 말한다. 써어미스터는 온도계수(단위 온도당 저항변화량)가 크다는 특징을 갖고 있으며 온도계수가 양인 PTC(positive temperature coefficient) 써어미스터와 온도계수가 음인 NTC(negative temperature coefficient) 써어미스터 그리고 특정 온도에서 저항치가 갑자기 감소하는 CTR(critical temperature resistor)로 나눌 수 있다. 일반적으로 온도센서로 많이 사용되는 써어미스터는 NTC써어미스터로서, 본 논문에서는 NTC써어미스터에 관련된 내용을 주로 기술하기로 한다. NTC써어미스터를 제작하는데 사용되는 원소는 Mn, Ni, Co, Cu 및 Fe 등과 같은 천이금속의 산화물이 주종을 이루며, 이를 산화물을 섞어 세라믹 소결체를 만든다. 조성비와 써어미스터 소결체의 크기에 따라 보통 실온에서 약 1~10⁶Ω의 저항값을 갖고,

온도계수가 단위온도당 2~6.5% 정도로 알려져 있다.

써어미스터의 특성을 최초로 발견한 사람은 Faraday로, 그는 1833년에 AgS의 전기저항이 온도에 반비례함을 발견하였다.¹⁾ 그후 실용적인 산화금속으로 만들어진 써어미스터가 1930년대초에 개발되었으며, 이때 개발된 NTC써어미스터 물질은 Fe₃O₄²⁾와 UO₂³⁾가 사용되었다. 1930년대 후반부터 1940년대 초반에 걸쳐 NTC써어미스터 물질이 발견되었는데 NiO계와 CoO계⁴⁾ 및 NiO-Co₂O₃-Nn₂O₃⁵⁾계가 있다. 같은 기간동안 Mn₃O₄에 CuO를 첨가한 것과 NiO-Nn₂O₃계가 역시 개발되었다.⁶⁾

최근에 가장 많이 제작되고 있는 NTC 써어미스터의 구성물질은 Ni-Mn-Cu, Ni-Mn-Co-Cu, Co-Mn-Cu, Fe-Ti, Ni-Li, Co-Li 또는 Cu-Mn계이며, 이와 같은 산화물의 첨가물로는 Fe, Al, Zn 및 Mn이 주로 많이 사용되고 첨가물의 양에 따라 기본계(basic system)의 특성이 조절된다⁷⁾.

NTC써어미스터가 사용되는 실예로서는, 자

동차 엔진의 온도측정, 전기포트, 전기모터 과 열방지, 에어콘, 냉동기, 가상온도 측정, 인큐베이터, 체온계, 팬히터 등이 있으며, 이를 이용하여 액체나 가스의 유량계, 액체의 level감지 및 조절용 압력 측정, 가스크로마토그라피, 전압조정기, 복사선 감지 및 측정, bolometer, microwave power 측정 등에 광범위하게 응용되고 있다.

본 연구에서는 여러종류의 씨어미스터 중에서 특히 고충기상관측용으로 사용되는 라디오존데의 온도측정 센서로 사용되는 Fe, Al, Si, Ti 산화물로 이루어진 NTC씨어미스터의 제조방법 및 소결온도와 시간에 따른 특성변화를 조사한 내용을 기술하고자 한다.

II. 씨어미스터의 결정구조 및 온도측정 원리

모든 NTC씨어미스터 물질들은 여러 종류의 금속 산화물을 섞어 1100~1200°C 이상의 온도에서 소결하여 반도체 특성을 갖는 혼합물의 결합체가 만들어진다. 대부분의 씨어미스터들은 lithium-nickel oxide계와 lithium-cobalt oxide계를 제외하고는 모두 스피넬(spinel) 결정구조를 갖는데, 이 스피넬 구조를 갖는 대표적인 물질은 mineral 스피넬이라 불리고 있는 $MgAl_2O_4$ 이다. 스피넬 구조는 화학적으로 $A^{2+}B^{3+}O_4$ 의 공식으로 표현되며, 여기서 A는 하나 또는 여러개의 2가 금속들이고 AO형의 산화물 형태(예: NiO , CoO , CuO , FeO 등)를 이룬다. 그리고 B는 B_2O_3 형의 산화물 형태를 갖는 3가 금속들로 표현되는데, 예를 들면 Mn_2O_3 , Fe_2O_3 등이 있다. 스피넬 구조를 갖는 물질들은 따라서 두가지 형태, 즉 $AO \cdot B_2O_3$ 등이 있다. 스피넬 구조를 갖는 물질들은 따라서 두가지 형태, 즉 $AO \cdot B_2O_3$ 의 산화물이 한개의 분자 상태로 합쳐진 화학적 표현을 사용할 수 있다.

Fig. 1은 스피넬 결정구조를 보여주고 있다. 결정구조에서 각 단위세포 내에는 32개의 산소(oxygen), 이온(음이온)들이 cubic close-packed 구조를 이루고 있으며 64개의 사면체와 32개의 팔면체를 갖고 있다. 이들 사면체와 팔면체들 중 금속이온(양이온)들이 점유하고 있는 것은 8개의 사면체와 16개의 팔면체

뿐이다. 이들 양이온 자리를 A-site와 B-site로 표시한다. 스피넬 구조를 갖는 산화화합물(oxide compound)의 일반 화학식은 $A(B_2)O_4$ 이며 단위세포 내에 8개의 $A(B_2)O_4$ 를 포함하고 있다. Fig. 1에서 A는 4개의 산소음이온들에 의해 사면체 형태로 둘러싸여진 것이고, B는 6개 산소 음이온들에 의해 8면체 형태로 둘러싸여 있다. 각각의 격자점에는 1개의 2가 양이온과 두개의 3가 양이온을 포함하고 있는 가장 단순한 스피넬 화합물을 생각할 수 있는데, 이때 2가 양이온들은 A-site인 팔면체를 점유하게 된다. 이와 같은 스피넬 구조를 normal이라 부르는데, $MgAl_2O_4$ 와 $ZnFe_2O_4$ 가 normal스피넬의 대표적인 예이며, 이온의 위치를 잘 나타내 주기 위해 $Mg(Al_2)O_4$ 와 $Zn(Fe_2)O_4$ 로 표기해 주고 있다. 2가 양이온의 B-site를 점유하는 다른 스피넬의 예로는 $NiFe_2O_4$ 가 있는데 $Fe(NiFe)O_4$ 로 표기한다. 양이온의 분포가 완전히 뒤바뀐 이런 스피넬을 inverse라 부른다.

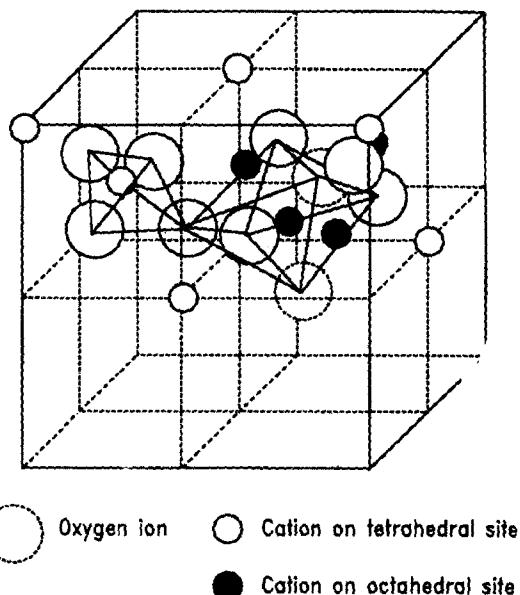


Fig. 1. Spinel structure.

스피넬 구조로 결정화된 ferrite와 maganite들의 반도체 특성은 금속 이온들 간에 전하가 jump 또는 hop하여 전류가 흐르는 hopping 현상으로 아주 잘 설명할 수 있는데,^{8,9)} 실리콘 또는 gallium arsenide와 electro-band model로

설명되는 반도체와는 다른 개념이다. 스피넬 구조에서 전기전도가 일어나기 위해서는 이들 서로 다른 원자가를 갖는 이온들이 B-site에 가깝게 공존할 때이다. 만약 원자가가 서로 다른 이온들이 스피넬 격자내의 A-site에 있게 되면 A-site의 근접한 이온들간의 거리가 전자 hopping이 일어나기에 너무 멀어 전기전도가 일어나지 않을 것이다.

실질적으로 써어미스터를 제작하는 과정에서는 3종, 4종 또는 복잡한 금속 산화물을 취급하게 된다. 따라서 제작과정이 훨씬 복잡하고 소결시간이 화학반응에 영향을 미치고, 보통 많이 사용되는 공기중에서의 소결방법이 산소함량을 충분히 유지시켜 주지 못하는 경우가 생긴다.

단결정 반도체의 이론을 근거로, 산화물 반도체의 전기적 특성, 즉 저항의 온도 의존성을 정량적으로 살펴보면 n-형 NTC물질의 전기전도도 σ 는 격자진동으로부터 기인하는 hopping현상으로부터 얻어진다. 즉,

$$\sigma = Ne\mu \quad (1)$$

여기서, N =단위 cm^3 당 전하의 숫자

μ =전자이동도($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)

e =전자전하(coulombs)

이다.

N 은 결정구조내의 B-site의 밀도와 확률 P_d 로 주어지며

$$N = \frac{16P_d}{a^2c} \quad (2)$$

이다. 여기서 a 와 c 는 단위세포의 크기(cm)이다. 전자이동도 μ 는,

$$\mu = \frac{ed^2\nu \exp(g/kT)}{kT} \quad (3)$$

으로, 여기서

d =B-site양이온들간의 최단 이웃끼리의 거리

ν =주파수 인자

g =hopping현상의 activation에너지

k =볼쓰만 상수

T =절대온도(K)

이다.

(1), (2) 및 (3)식을 사용하고, 스피넬 구조를 단순화한 $d^2=2a^2/16$ 을 대입하여 정리하

면 전기전도도는

$$\sigma = \sigma_\infty \exp(-g/kT) \quad (4)$$

가 된다. 여기서,

$$\sigma_\infty = P_a P_d \left(\frac{2e^2 \nu}{ckT} \right) \quad (5)$$

이다. 여기서 P_a 는 B-site와 인접한 양이온의 확률밀도이며, σ_∞ 는 극한온도에서의 전기전도도(infinite temperature conductivity)라 한다. (4)와 (5)식을 비저항 표현식으로 바꾸면,

$$\rho = \rho_\infty \exp(g/kT) \quad (6)$$

와

$$\rho_\infty = \frac{1}{\sigma_\infty} = \frac{ckT}{P_a P_d e^2} \quad (7)$$

로 표현되며 실험적으로 유도된 다음식과 잘 일치한다.

$$\rho = \rho_\infty \exp\left(\frac{g}{K(T+\theta)}\right) \quad (8)$$

여기서 θ 는 상수이다.

크기가 일정하게 만들어진 써어미스터의 경우에 대해 (8)식의 비저항 ρ 와 ρ_∞ 를 저항값 R 과 R_∞ 로 바꿀 수 있다. 또한 activation에너지 g 는 임의의 상수 β 와 볼쓰만 상수 k 와 결합된 관계를 갖게 된다. 따라서 (8)식을 다시 써주면,

$$R = R_\infty \exp \beta \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (9)$$

가 된다. 여기서,

R =임의의 온도 $T(K)$ 에서의 저항값

R_∞ =기준이 되는 온도 $T_0(K)$ 에서의 저항값

T =임의 온도(K)

T_0 =기준이 되는 온도(K)

β =써어미스터 상수

이다. 따라서 임의의 두 온도점 사이에서의 β 값은 써어미스터의 저항을 두 온도점에서 측정해 주면 간단히 계산해 낼 수 있다. (9)식의 상수 β 를 알고 있을 때 100°C이내에서 이식을 사용할 수 있다. NTC써어미스터의 온도 대 저항의 관계를 정확하게 표현해 주는 경험식은 Steinhart와 Hart에 의해

$$\frac{1}{T} = a + b \cdot \ln R + C(\ln R)^3 \quad (10)$$

로 표현된다. 이 식을 사용하면 씨어미스터의 종류에 따라 약간씩의 차이는 있지만 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 이내의 정확도로 온도 대 저항관계를 표현할 수 있다.

III. 실험

1. 산화물 반도체 소결용 전기로의 성능검사

씨어미스터는 하소온도, 소결온도 및 소결시간에 따라 그 특성이 달라질 수 있기 때문에 먼저 본 연구에서 사용한 상자형 전기로의 온도구배 및 상승, 하강속도를 측정하였다. 전기로에 27V의 전압을 인가하고 온도조절기의 setting을 1100°C 로 하였을 경우 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 온도상승 속도를 보였으며 자연 냉각시 $9.2^\circ\text{C}/\text{min}$

/min의 냉각속도를 보였다. 이때 전기로의 안정도는 1200°C 에서 $\pm 2^\circ\text{C}/\text{hr}$ 정도로 산화물 반도체의 소결용으로 충분한 것으로 판명되었다. 전기로내의 수평 온도구배는 전기로 전면에 뚫려진 구멍을 통하여 2cm간격으로 K형 열전대를 삽입하면서 측정하였으며, 수직 온도구배는 전기로 윗면의 열전대 삽입구를 통하여 열전대를 2cm 간격으로 내리면서 측정하였다. Fig. 2는 전기로의 수평 및 수직온도 분포를 나타내고 있는데, 수평온도 분포는 전기로 전면에서 22cm 안쪽 방향으로 부터는 온도가 균일하며, 수직온도 분포는 전기로의 바닥이 가장 높은 온도를 보이기 때문에 소결시 시료는 되도록 전기로 안쪽바닥에 위치하도록 하였다.

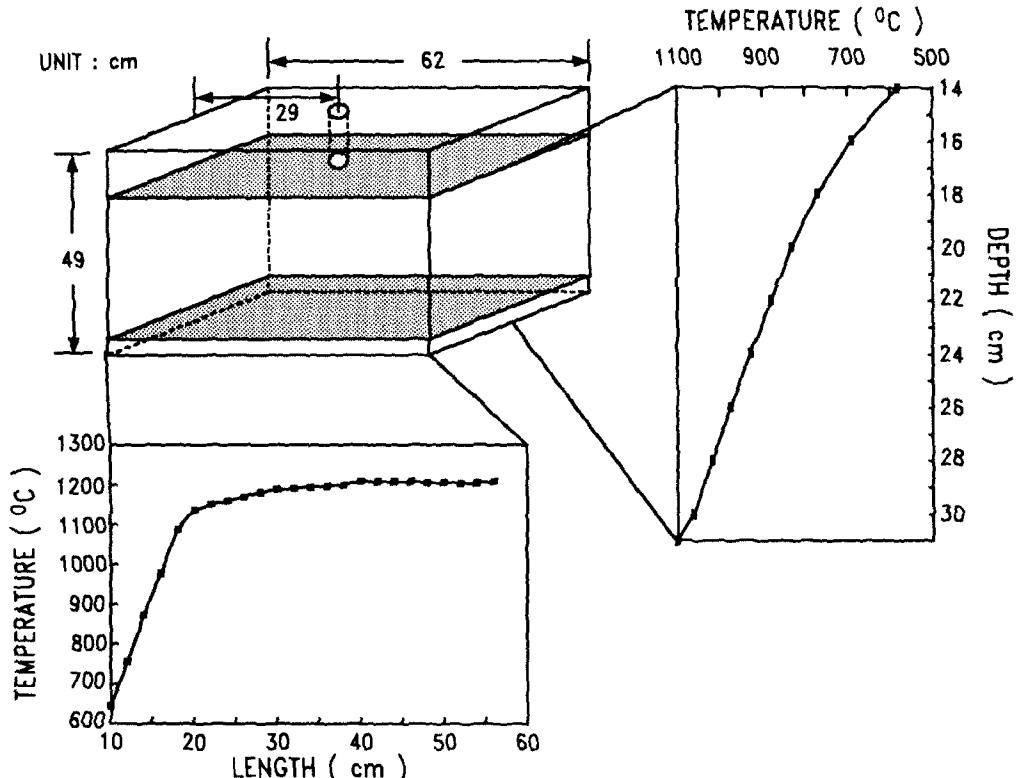


Fig. 2. Vertical and horizontal temperature profile of the siliconit muffle furnace.

2. 라디오존데용 씨어미스터 성분분석

라디오존데의 온도측정 센서로 사용하고 있는 씨어미스터를 개발하기 위하여 상용의 라디오존데용 막대형 씨어미스터(VIZ Co. 제작, 30°C 에서의 저항 : 14144Ω)의 재료를 ICP-

AES(sadtan Co. model V-25) 분석기를 사용하여 정성분석한 결과 Fe, Al, Si 및 Ti 산화물로 구성되어 있음을 확인하고, 이 결과를 바탕으로 원소분석기(EDX model PV9900)을 사용하여 3번에 걸쳐 동종의 재료에 대한 정량

분석을 하였다. 그 결과 이 센서는 Fe성분이 62wt%, Si 21wt%, Al 10wt% 및 Ti가 7wt%로 구성되어 있음이 밝혀졌다.

이 정량 분석결과를 바탕으로 Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Si 및 TiO_2 분말을 사용하여 써어미스터 소결체를 제작하기로 하였다. 본 연구에서는 상용의 써어미스터를 재현해서 개발할 목적으로 비교적 고순도의 재료를 구입하여 실험에 사용하였다.(Table 1 참조)

Table 1. Purity of materials (Aldrich chemical Co.) used for thermistor fabrication.

Materials	Purity (%)
Fe_2O_3	99.99
Si	99.999
Al_2O_3	99.99
TiO_2	99.9

3. 써어미스터의 제작

분석데이터를 바탕으로 일정비율의 각각의 시료분말을 0.1mg까지 정밀하게 정량한 후 총 2g의 시료혼합물을 마노유발에 넣고, 입자크기가 10 μm 이내가 되도록 분쇄하고 고순도 무수 에탄올로 섞은 다음 건조기에서 말렸다. 이 시료를 다시 마노유발에 넣고 재 분쇄한 후 알루미나 보트에 이 가루를 채운 후, 900 °C의 전기로에서 4시간 하소하였다. 하소한 시료를 다시 분쇄한 후 2g를 4등분하여, 4개의 디스크 시료를 내경 10mm인 die를 이용하여 4,000kg/cm²의 압력을 가하여 직경 10mm, 두께 2mm의 4개의 디스크형 시편으로 성형하였다. 이때 압착과정에서의 시료의 균열을 방지하기 위하여 die내면에 스테아르산을 발라 사용하였다. 이 시료를 다시 상온의 전기로 내부에 넣고, 1200°C로 온도를 set하여 분당 10°C 정도로 서서히 가열하였다. 그다음 전기로의 온도가 1200°C에서 1시간 유지된 후 전원을 꺼서 자연냉각시켜 소결을 완료하였다.

소결체의 저항을 측정하기 위하여는 디스크의 양면에 silver paste를 바른 후, 납으로 동선이나 dumet 선을 부착하여 사용하였다. 1차적으로 제작한 시편이 써어미스터의 특성을 나타냄을 확인하였으나 시편이 너무 크고 시

료의 소비가 많아서 더 작은 시편을 만들어 특성을 조사하기로 하였다. 작은 시편제작은 직경 5mm의 die를 사용하여 800kg/cm²의 압력으로 직경 5mm, 두께 1.6mm의 시편으로 성형한 후 소결하였다. 이때 총 2g의 평량한 혼합분말은 다시 0.07g으로 분할한 후 28개의 디스크로 만들었다. 만들어진 디스크는 1100 ~1450°C의 온도영역에서 50°C 간격으로 온도를 변화시켜가면서 소결하였으며, 소결시간은 1~4시간 까지 30분 간격으로 변화시켜 보았다. 소결체의 크기는 직경이 4.2mm, 두께 1.5mm로 소결전의 시편 크기보다 줄어드는 보통 세라믹 소결에서 일어나는 전형적인 축소 현상을 보였다.

IV. 결과 및 논의

1. 소결온도 및 시간에 따른 특성변화

소결온도 및 시간에 따른 특성조사를 위하여 Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Si 및 TiO_2 혼합물을 1100~1350°C 온도영역에서 소결시간을 변화시켜가며 소결처리한 후 -50~50°C 온도영역에서 온도변화에 따른 저항을 측정하였다.

소결조건에 따른 특성비교를 위하여 25°C에서의 소결체의 저항값과 0°C와 25°C 사이에서의 β 상수 및 활성화 에너지를 계산하여 비교하였다. 반도체의 경우 활성화에너지(¹⁰) 0.1eV에서 1.5eV에 분포하고 있는데 본 연구에서 제작한 모든 써어미스터의 β 상수는 972 ~4005K, 활성화에너지가 0.167~0.690eV로서 이 범위내에 들어감을 확인하였다. Fig. 3은 1200°C에서 2시간 소결한 후 전기로 내에 그대로 소결체를 두고 서냉시킨 경우와 소결후 500°C로 온도가 유지되고 있는 또 다른 전기로 내에 소결체를 옮겨 급냉시킨 경우와의 온도-저항특성의 차이를 보이고 있다. 서냉시킨 소결체가 급냉시킨 소결체보다 낮은 저항값을 가지고 있으며, 기울기도 작은 것으로 보아 서냉과정에서도 소결이 진행되고 있음을 알 수 있다. 알루미나 보트에 3개의 시료를 쌓아서 소결한 경우 시료의 위치에 따른 소결조건의 변화를 관측한 결과로서 가장 아래에 위치한 소결체(KRF6)가 가장 소결이 잘된 것으로 보인다.(Fig. 4 참조) 그 원인으로는 온도상승 및 소결후의 자연냉각과정에서

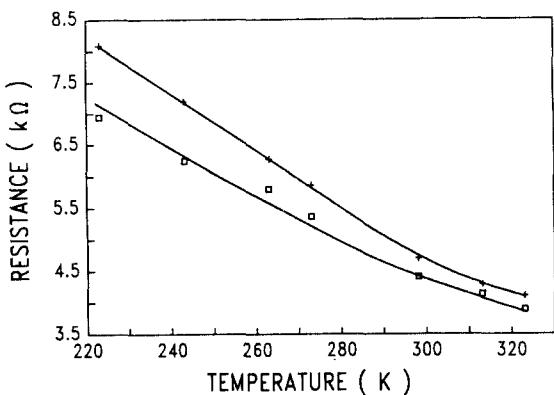


Fig. 3. Temperature-resistance curves for the case of slow cooling and quenched from 1200°C to 500°C after sintering at 1200°C. (□ : slow, + : rapid)

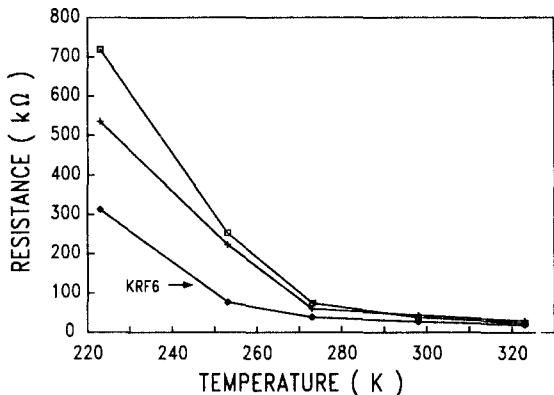


Fig. 4. Temperature-resistance characteristics of thermistors in the case of 3 sample disks were piled up. (□ : up, X : center, ◇ : down)

이 소결체가 다른 2개의 소결체보다 열선에서 복사되는 복사선 및 대류에 의한 영향을 작게 받을 뿐만 아니라 알루미나 보트에 접촉되어 있어서 다른 시료보다 더 좋은 온도 구배를 가졌기 때문에 나타난 결과로 해석된다.

Fig. 5는 2시간 소결한 경우 소결온도에 따른 각 온도대 저항변화율을 사용하여 계산한 것이다. 소결온도가 1100°C에서 β 상수가 4005K로 큰 값을 보였으며, 소결온도가 증가함에 따라 β 상수가 급격히 감소함을 볼 수 있다. 1350°C에서는 β 상수가 증가하여 더 높은 온도에서의 β 상수의 계속 증가여부를 확인하기 위하여 1450°C에서 소결해 본 결과 소결체가 알루미나 보트와 반응하여 소결체를 얻

는데 실패하였다. 각 소결온도에 따른 조직변화를 알아 보기 위하여 각 온도에서 2시간 소결한 시편의 표면을 SEM으로 촬영한 결과 Fig. 6을 얻었다. 이 사진에서 1200°C이하의 온도에서는 국부적인 소결이 일어남을 알 수 있으며 1350°C 이상의 온도에서는 결정입의 크기가 증가하는 현상을 보였다. 결정입의 크기와 온도간 특성과의 상관관계는 현재로서는 설명하기가 곤란하며 차후에 더 많은 연구가 수행되어야만 설명이 가능할 것으로 사료된다.

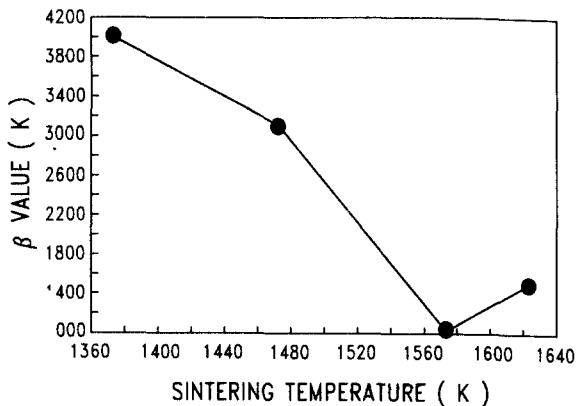


Fig. 5. Variation of β constant when sintering temperature is varied and sintering time is fixed at 4 hours.

β 상수는 활성화에너지와 비례하므로 β 상수가 감소하는 현상은 소결체의 전기전도도가 증가하는 것으로 볼 수 있다. 1350°C에서 β 상수가 증가하는 것은 과도한 소결로 인하여 절연물로 진행하는 과정으로 보이며, 이 현상은 소결시간에 따른 β 상수의 변화에서도 확인되었다.(Fig. 7 참조)

Fig. 8은 2시간 소결했을 때 소결온도 변화에 따른 온도-저항특성을 나타낸 것으로 소결온도가 낮은 경우 큰 저항값을 보이다가 소결온도가 증가함에 따라 저항값 및 기울기가 감소하는 것을 볼 수 있어서 1300°C에서의 소결이 적합함을 보이고 있다. 이 소결체는 0°C에서의 저항치가 60.3kΩ이었으며, 저항온도계수는 5.1kΩ/°C로서 2.4%/°C의 저항변화율을 보였다. 따라서 Fe-Al-Si-Ti-O계 써어미스터는 900°C에서 4시간 하소한 후에 1300°C

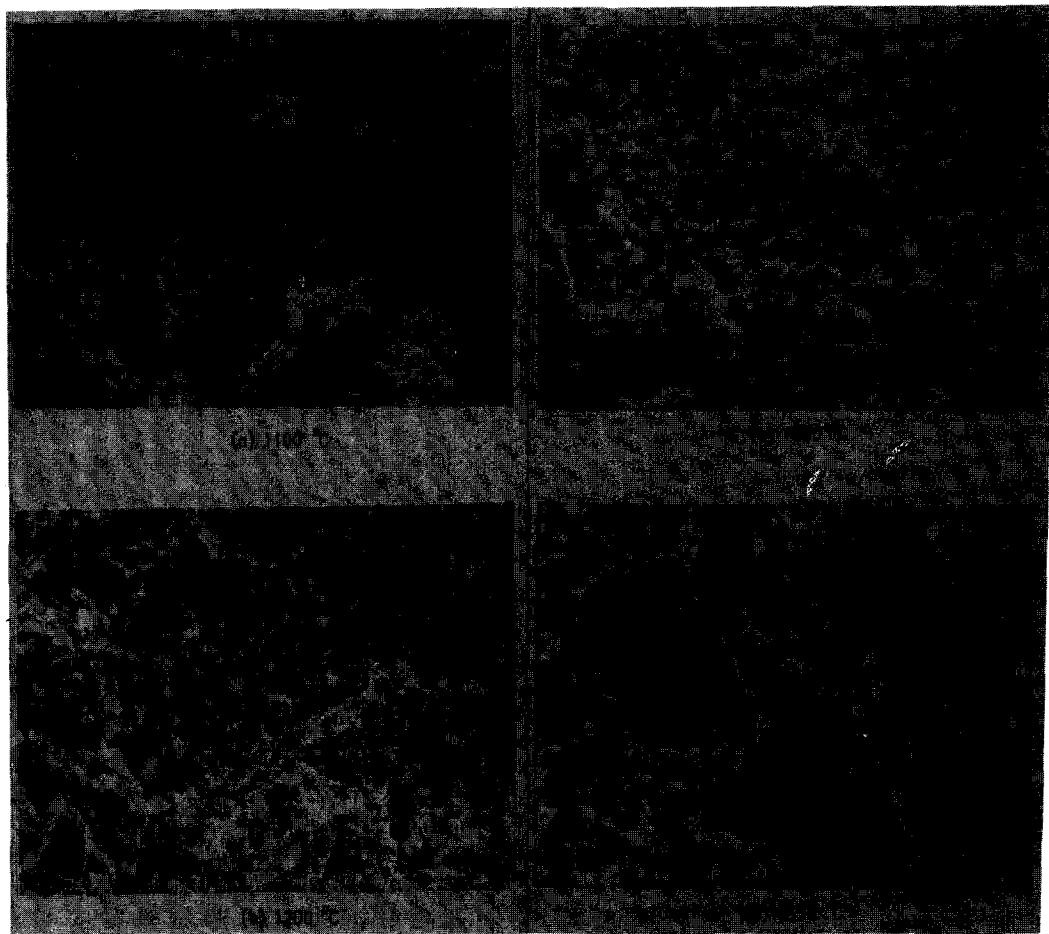


Fig. 6. SEM photograph of thermistor samples. Sintering time was 2 hours.

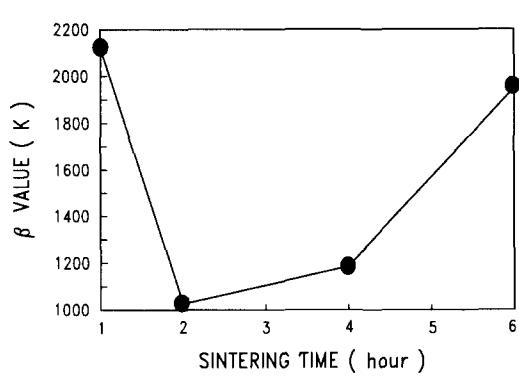


Fig. 7. Variation of β constant when sintering time is varied and temperature is fixed at 1300°C.

에서 2시간 소결할 경우 가장 안정한 시료로 제작될 수 있음을 알았으며, 앞으로 써어미스터 소결체에 전극을 부착하고 보호피막을 형성하여 산업체나 기상대 등에서 사용할 수 있

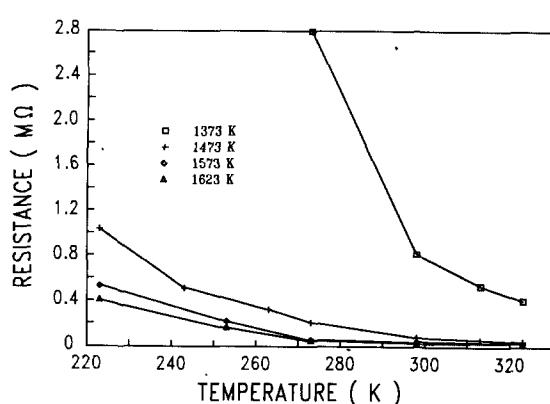


Fig. 3. Temperature-resistance characteristics of the thermistors when thermistor samples were sintered in the temperature range from 1100°C to 1350°C during 2 hours.

는 상용의 써어미스터 제조방법을 연구하여야 할 것이다.

V. 결 론

고충기상관측용으로 사용되는 라디오존데의 온도센서인 써어미스터를 개발하기 위하여 상용의 써어미스터에 대한 성분분석을 통하여 재료성분을 확인하였다. 이 기초 데이터에서 출발하여 Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Si 및 TiO_2 분말을 이용하여 세라믹 재료의 제조방법에 가장 큰 문제인 소결온도 및 시간을 실험적으로 조사해 본 결과 $1300^{\circ}C$ 에서 2시간 소결한 소결체가 가장 좋은 특성을 보였다. 제작된 소결체의 활성화 에너지는 $0.167 \sim 0.690\text{eV}$ 이내에 분포하여 보통 반도체의 에너지값 $0.1 \sim 1.5\text{eV}$ 과 같은 수준을 보였으며, β 상수도 $-50 \sim +50^{\circ}C$ 온도영역에서 $972 \sim 4005\text{K}$ 였고, 저항온도계수도 $2.4\%/\text{C}$ 로서 상용의 라디오존데용 써어미스터와 같은 특성을 보였다.

감사의 글

본 연구의 시료제작에 도움을 준 초전도연구실의 이상길씨와 충남대학교 물리학과의 한

홍주씨에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. E.D.Macklen, "Thermistors", Electrochemical Publications Limited, p4, (1979).
2. Brit. Pat., 360013 (1931).
3. Brit. Pat., 409174 (1934).
4. Brit. Pat., 445386 (1936).
5. Brit. Pat., 540844 (1941).
6. Brit. Pat., 545697 (1942).
7. E.J. Verwey, P.W. Haayman, and F.C. Romeyn, Phillips Tech. Rev., **9**, 239 (1947/8).
8. G.H. Jonker, J.Phys. Chem. Solids, **9**, 165 (1959).
9. D.Elwell, B.A. Griffiths and R. Paker, Brit. J. Appl. Phys., **17**, 587 (1966).
10. M.Sapoff, "Thermistor for Resistance Thermometry", Measurement & Control, p 110-121, (1980).