

## Ni-Mn-Co-Fe 산화물 후막 NTC 서미스터의 제조 및 전기적 특성

박경순<sup>†</sup> · 방대영 · 윤성진 · 최병현\*  
세종대학교 신소재공학과 및 신소재연구소  
\*요업기술원 신기능재료연구부  
(2002년 5월 29일 접수; 2002년 7월 3일 승인)

### Fabrication and Electrical Properties of Ni-Mn-Co-Fe Oxide Thick Film NTC Thermistors

Kyeongsoon Park<sup>†</sup>, Dae Young Bang, Sung Jin Yun and Byung-Hyun Choi\*

Department of Advanced Materials Engineering and Center for Advanced Materials, Sejong University, Seoul 143-747, Korea  
\*Department of Advanced Functional Materials Research, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-023, Korea  
(Received May 29, 2002; Accepted July 3, 2002)

#### 초 록

스크린 인쇄법을 이용하여 알루미나 기판 위에 Ni-Mn-Co-Fe 산화물 후막을 코팅하였다. 후막의 조성과 소성온도를 변화시키며 미세구조와 전기적 특성을 연구하였다. 1150°C에서 소성한 시편의 경우 모든 구성 원소가 후막에 균일하게 분포되어 있었다. 그러나, 1200°C와 1225°C에서 소성한 시편의 경우 Co 원소는 후막에 균일하게 분포되어 있으나 Mn, Ni 및 Fe 원소는 불균일하게 분포되어 있어 Mn 원소의 농도가 큰 영역과 Ni와 Fe 원소의 농도가 큰 영역이 존재하였다. 제조한 모든 후막 NTC 서미스터는 NTC 서미스터의 특성인 로그 저항(log R)과 온도의 역수(1/T) 사이에서 직선적인 관계를 보였다.  $(\text{Ni}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$  ( $0.25 \leq x \leq 1.0$ )와  $(\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{1.25}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$  ( $0.25 \leq x \leq 0.75$ ) 서미스터의 저항, B 정수 및 활성화 에너지는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  함량이 증가함에 따라 증가하였다.

#### ABSTRACT

Ni-Mn-Co-Fe oxide thick films were coated on an alumina substrate by screening printing technique. The microstructure and electrical properties of the thick films, as a function of composition and sintering temperature, were investigated. The components of the NTC thick films sintered at 1150°C were distributed homogeneously. On the other hand, in the case of the NTC thick films sintered at 1200 and 1250°C, Co element was distributed homogeneously, but Ni, Mn and Fe elements were distributed heterogeneously, resulting in the formation of Ni rich and Mn-Fe rich regions. All the thick film NTC thermistors prepared showed a linear relationship between log resistance (log R) and the reciprocal of absolute temperature (1/T), indicative of NTC characteristics. At a given NiO and  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  content, the resistance, B constant and activation energy of  $(\text{Ni}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$  ( $0.25 \leq x \leq 1.0$ ) and  $(\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{1.25}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$  ( $0.25 \leq x \leq 0.75$ ) thermistors increased with increasing  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content.

**Key words :** Ni-Mn-Co-Fe oxide, Thick films, Screening printing, NTC thermistors, Resistance, B constant

#### 1. 서 론

실용적으로 사용되는 대부분의 NTC 서미스터 재료는  $\text{AB}_2\text{O}_4$ 의 스피넬 구조를 가지는  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , NiO 등의 전이금속 산화물의 고용체이며,<sup>1-4)</sup> NTC 서미스터는 주로 온도 측정 및 조절, 다른 전기회로의 보호, 과잉전류의 억제 등을 위한 소자로 사용된다.<sup>5,6)</sup> 일반적으로 NTC 서미스터의 전기 전도도는 스피넬 구조의 8면체 자리에서 다른

원자가(valence)를 가지는 양이온들 사이에 열적으로 활성화된 전하의 호핑(hopping)에 의해 일어난다.<sup>7-11)</sup> 전자 호핑에 대한 저항의 온도 의존성은 아래에 있는 Arrhenius 방정식에 의해 잘 설명된다.<sup>12)</sup>

$$\rho = \rho_0 \exp(B/T) \quad (1)$$

여기서  $\rho_0$ 는 무한 온도에서 재료의 비저항, T는 절대온도,  $B(=q/k)$ 는 B 정수, q는 전기전도를 위한 활성화 에너지 그리고 k는 볼츠만 상수이다. Ni-Mn 산화물은 낮은 상온저항 때문에 특별한 주목을 끌고 있으며, 상온에서 작동하는 소자에 널리 사용된다.<sup>13)</sup> 적당한 비저항과 B 정수의 조합뿐만 아니라 신뢰성 있는 NTC 서미스터의 제조를 위

<sup>†</sup>Corresponding author : Kyeongsoon Park  
E-mail : kspark@sejong.ac.kr  
Tel : +82-2-3408-3777 Fax : +82-2-3408-3664

하여 NTC 서미스터는 NiO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 다원자가(multivalence) 전이금속 산화물로 구성된다.<sup>14-16)</sup>

NTC 서미스터는 벌크형, 박막형, SMD형, 후막형 등으로 제조할 수 있다. 디스크형 소성체는 특성이 불균일하고, 박막형 소성체는 특성열화가 심하고, 또한 SMD형 서미스터는 제조하기 위하여 고가의 장비가 필요하다. 반면에, 후막형 NTC 서미스터는 설계, 특성 및 제조의 관점에서 위에서 언급한 문제점이 없는 좋은 소자이다. 그러나, 후막형 NTC 서미스터는 연구가 불충분하여 아직까지 널리 알려지지 않았고, 사용이 활발하지 못하다. 서미스터의 조성과 소성온도는 스피넬 구조에 있는 양이온의 분포와 물리적 성질에 영향을 크게 미치기 때문에,<sup>14,17)</sup> 본 연구에서는 여러 조성과 소성온도에서 후막형 Ni-Mn-Co-Fe 산화물 NTC 서미스터를 스크린 프린팅법으로 제조하여, 조성과 소성온도가 미세구조와 전기적 특성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 99.9%의 순도를 가지는 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 사용하여 (Ni<sub>1.0</sub>Mn<sub>1.0</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> (0.25 ≤ x ≤ 1.0)와 (Ni<sub>0.75</sub>Mn<sub>1.25</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> (0.25 ≤ x ≤ 1.0) NTC 후막 서미스터를 제조하였다(Table 1). 설계한 조성대로 칭량한 분말을 24시간 동안 볼 밀링(ball milling)하여 혼합하였다. 그 후 80°C의 오븐에서 12시간 동안 건조하고 250메쉬 체를 통과하는 분말을 사용하였다. 감지물 후막 페이스트를 제조하기 위하여 준비한 분말과 유기 바인더를 혼합하였다. 8.0×9.0×0.38 mm 크기의 알루미늄 기판 위에 ~10 μm의 백금 전극을 스크린 프린팅법으로 코팅하였다. 백금 전극을 상온에서 건조한 후, 800°C에서 10분간 가열하였다. 백금 전극과 알루미늄 기판 위에 후막 페이스트를 코팅하였다. 그 후 페이스트를 상온에서 건조하고, 1150~1225°C의 온도에서 4시간 동안 가열하여 소성하였다. Fig. 1은 본 연구에서 제조한 NTC 후막 서미스터의 개략도를 보여주고 있다.

NTC 서미스터 후막의 결정구조는 X-선 회절(XRD) 장

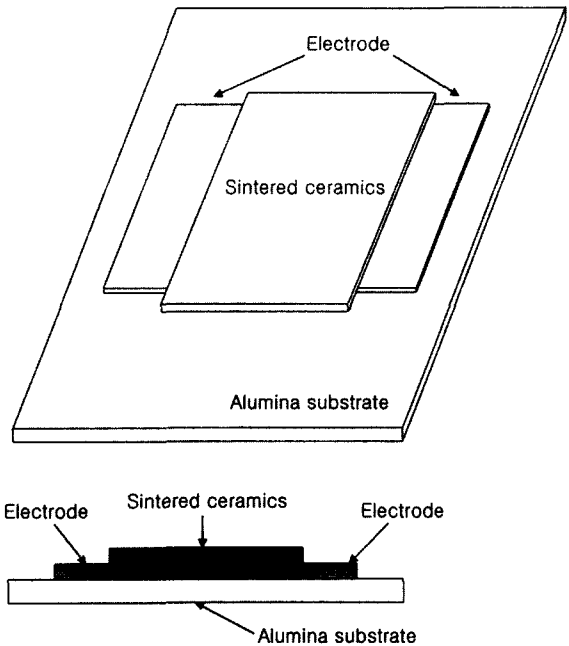


Fig. 1. Schematic diagram of the NTC thick films prepared in this study.

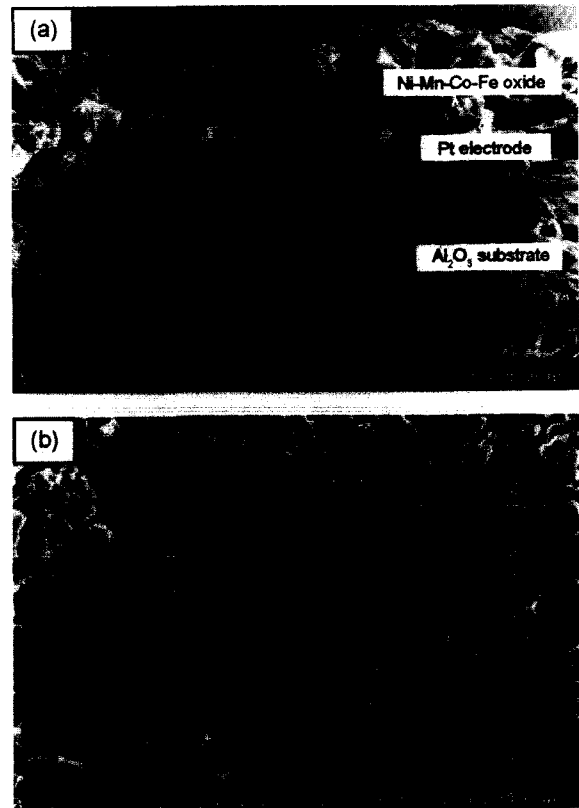


Fig. 2. (a) Cross-sectional and (b) planar view SEM micrographs showing the thick films of the sample B sintered at 1150°C.

Table 1. Samples Fabricated in this Study

Composition	Sample
(Ni <sub>1.0</sub> Mn <sub>1.0</sub> Co <sub>0.75</sub> Fe <sub>0.25</sub> )O <sub>4</sub>	A
(Ni <sub>1.0</sub> Mn <sub>1.0</sub> Co <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> )O <sub>4</sub>	B
(Ni <sub>1.0</sub> Mn <sub>1.0</sub> Co <sub>0.25</sub> Fe <sub>0.75</sub> )O <sub>4</sub>	C
(Ni <sub>1.0</sub> Mn <sub>1.0</sub> Fe <sub>1.0</sub> )O <sub>4</sub>	D
(Ni <sub>0.75</sub> Mn <sub>1.25</sub> Co <sub>0.75</sub> Fe <sub>0.25</sub> )O <sub>4</sub>	E
(Ni <sub>0.75</sub> Mn <sub>1.25</sub> Co <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> )O <sub>4</sub>	F
(Ni <sub>0.75</sub> Mn <sub>1.25</sub> Co <sub>0.25</sub> Fe <sub>0.75</sub> )O <sub>4</sub>	G
(Ni <sub>0.75</sub> Mn <sub>1.25</sub> Fe <sub>1.0</sub> )O <sub>4</sub>	H

치를 이용하여 분석하였고, 미세구조와 원소분포는 Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy(EDS)가 부착된 주사전자현미경과 원소 mapping으로 분석하였다. 소성체의 평균 입자크기는 line intersecting 방법으로 평가하였다. 상온에서 130°C까지 5°C의 간격으로 항온조에 있는 시편의 전기저항을 디지털 멀티미터로 측정하여, 전기적 특성을 분석하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2(a)와 (b)는 1150°C에서 소성한 B 시편에 있어서 후막/전극/알루미나 기판의 단면(cross-sectional view) 미세구조와 후막의 평면(planar view) 미세구조를 각각 보여주는 주사전자현미경 사진이다. 후막의 입자크기는 대략 1.5~5 µm이고, 대부분 기공은 후막의 입계에 존재하고 있

다. 후막/전극의 계면, 후막/알루미나 기판의 계면에 편석이나 계면 반응에 의해 제 2상이 생성되지 않았다. 소성온도가 증가함에 따라서 소성체의 입자크기는 약간 증가하였다. 후막의 입자크기는 같은 조성으로 제조된 벌크형 NTC 소성체의 입자 크기보다 작았다. 1150°C에서 소성한 벌크형 Ni-Mn-Co-Fe 산화물 소성체의 입자크기는 대략 3~18 µm이었다.<sup>18)</sup>

Fig. 3은 1150°C에서 소성한 B 시편 후막의 SEI(Secondary Electron Image)와 원소 mapping을 보여주고 있다. 이 그림은 Mn, Ni, Co 및 Fe 등의 구성 원소가 소성체에 균일하게 분포되어 있는 것을 보여주고 있다. 그러나 1200°C와 1225°C 온도에서 소성된 B 시편의 경우, Co 원소는 소성체에 균일하게 분포하였으나, Mn, Ni, 및 Fe 원소는 소성체에 불균일하게 분포하여 Ni 원소의 농도가 큰 영역(NiO-rich 상)과 Mn과 Fe 원소의 농도가 큰 영역이 존

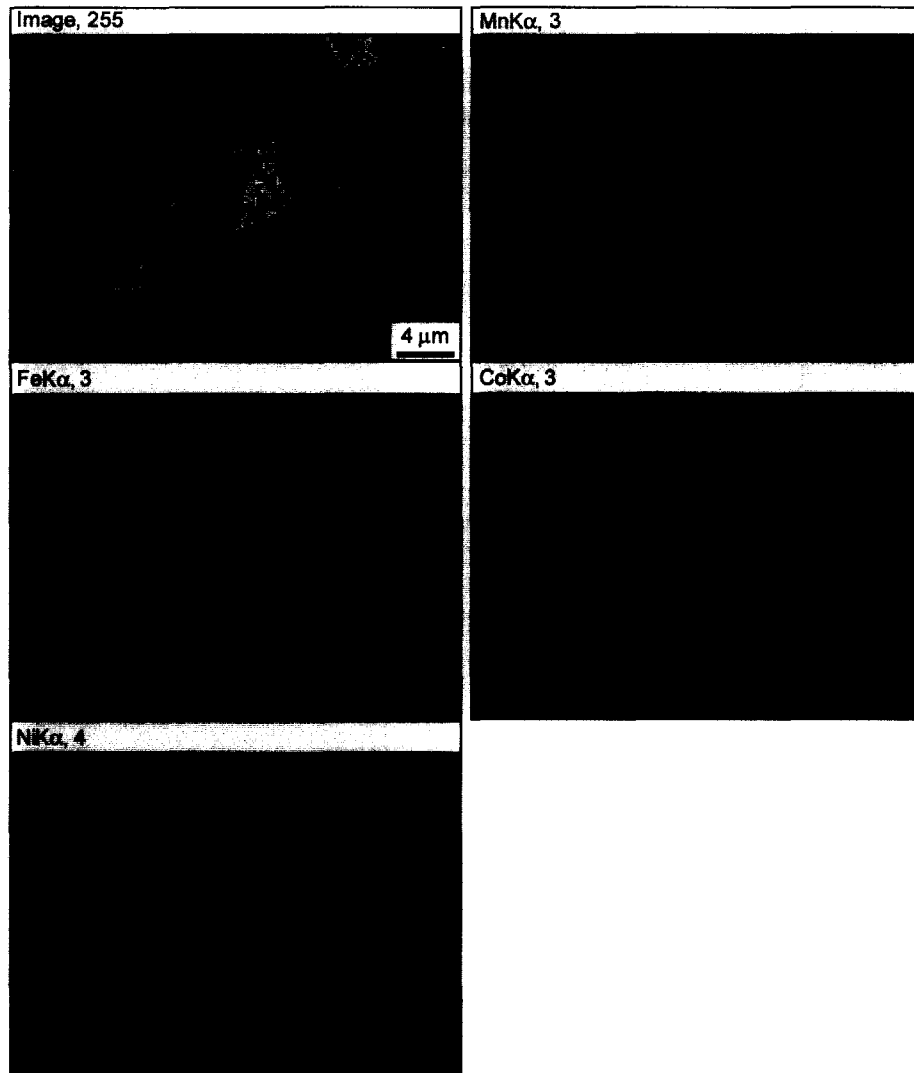


Fig. 3. SEI and elemental mappings of sample B sintered at 1150°C.

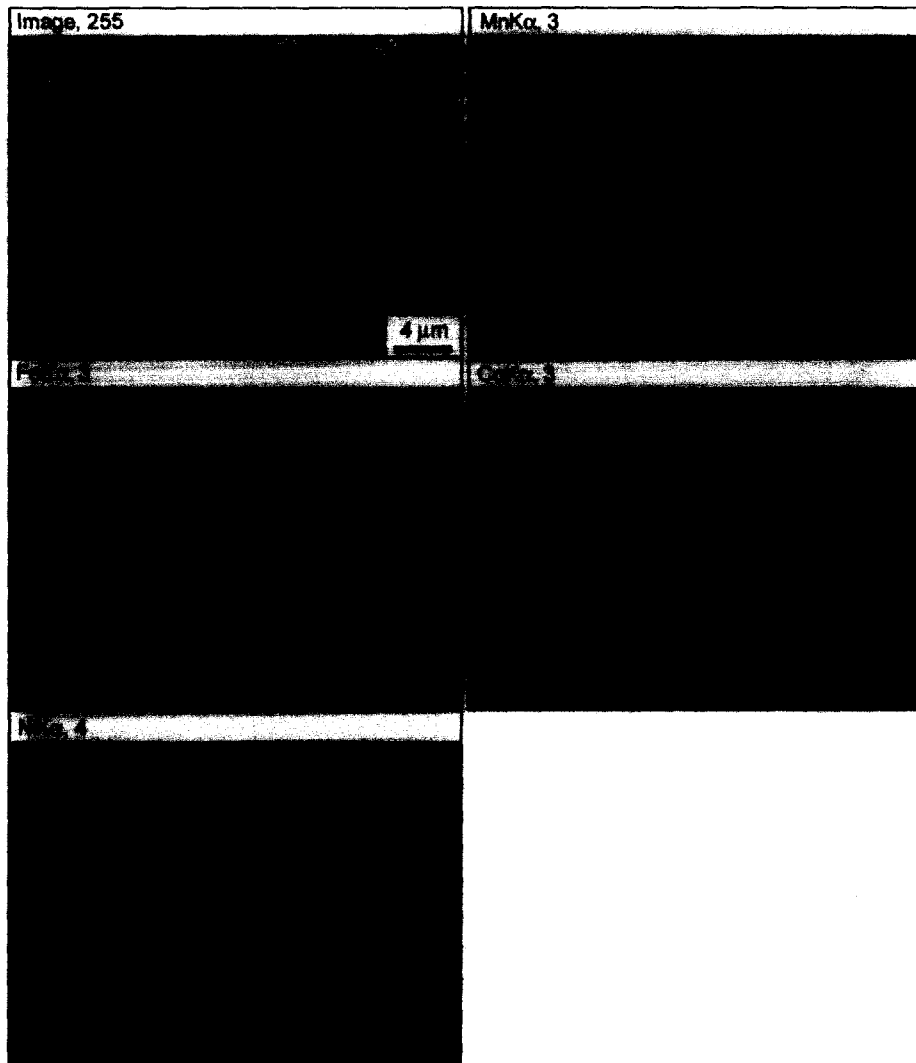


Fig. 4. SEI and elemental mappings of sample B sintered at 1225°C.

재함을 관찰하였다. NiO-rich 상은 1200°C 이상에서 Ni의 고용도가 감소되기 때문에 Mn-Ni-Co-Fe-O의 고용체로부터 상분해되어 형성되었다고 생각된다. Fig. 4는 1225°C에서 소성된 B 시편 후막의 SEI와 원소 mapping을 보여주고 있다. 제조한 시편의 후막을 XRD로 분석한 결과, 후막에 존재하는 주요 상은 입방정 스피넬 구조를 가지는 Mn, Ni, Co 및 Fe 등의 전이금속 산화물의 고용체이었다. 한 예로, 1150°C에서 소성한 C 시편의 후막으로부터 얻은 XRD를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 6은 1225°C에서 소성한 NTC 서미스터 시편의 로그 저항( $\log R$ )과 온도( $T$ )의 관계를 보여주고 있다. 모든 조성에서, 시편의 온도가 증가함에 따라 저항이 지수함수적으로 감소함을 알 수 있다. 1150°C와 1200°C에서 소성한 시편들의  $\log R$ 과  $T$ 의 관계는 1225°C에서 소성한 시편에서 보여준 결과와 근본적으로 같음을 관찰하였다. Fig.

6을 이용하여,  $\log R$ 과 절대온도 역수( $1/T$ )의 관계를 얻었다(Fig. 7). 이 결과는 Nernst-Einstein 관계식<sup>8)</sup>을 만족하는  $\log \rho$ 와  $1/T$  사이에 직선적인 관계를 보여주고 있으며, 이것은 NTC 특성을 만족하고 있음을 나타내고 있다. 8면체에 있던  $Mn^{3+}$  이온이 Ni, Co 또는 Fe 이온에 치환됨으로  $Mn^{3+}$  이온의 일부는  $Mn^{4+}$  이온으로 되고,<sup>5,19)</sup> 절연성에서 반도체성으로 변한다. Metz<sup>20)</sup>는 Mn 산화물 스피넬 구조의 8면체에 위치한  $Mn^{3+}$  양이온으로부터  $Mn^{4+}$  양이온으로 전자의 이동을 개략적으로 설명하였다. 전기전도는 격자 진동에 의해 유도된 8면체 부격자(sublattice)에 있는 전하의 확산, 즉 호핑에 의해 일어난다.<sup>7-11,20)</sup> 1150°C와 1200°C에서 소성한 시편들의  $\log R$ 과  $1/T$ 의 관계는 1225°C에서 소성한 시편에서 보여준 결과와 같이 직선적인 관계를 관찰하였다.

상온 저항,  $B_{25/85}$  정수 및 활성화 에너지는 NTC 서미

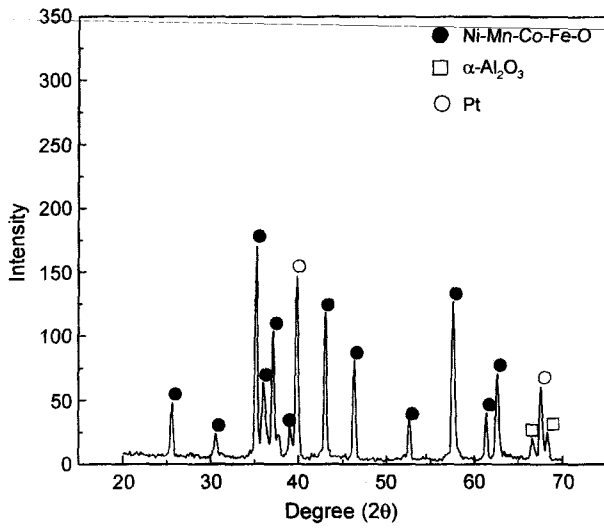


Fig. 5. XRD pattern of the sample C sintered at 1150°C.

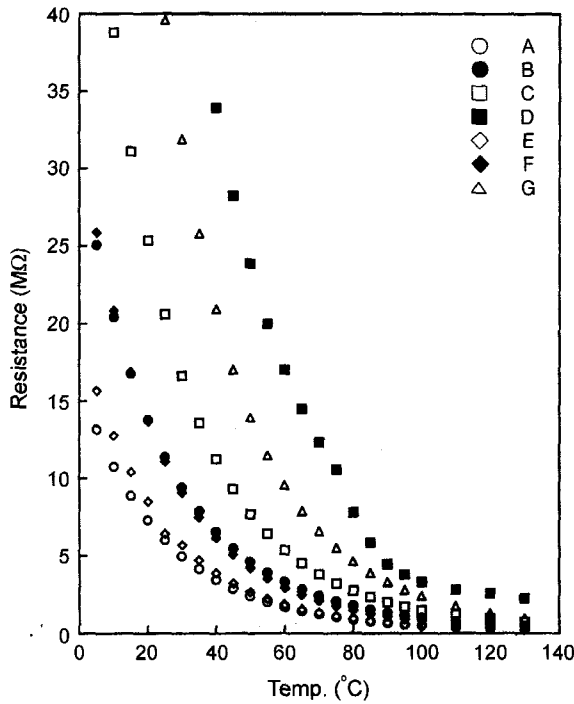


Fig. 6. Resistance R versus T plot for the samples sintered at 1225°C.

스터의 실용적인 응용에서 가장 중요한 특성이며 1150, 1200 및 1225°C에서 소성한 시편들로부터 얻은 위의 특성을 Table 2에 나타내었다. 이 표는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 Mn-Ni-Co 산화물에 첨가됨에 따라 저항이 크게 증가됨을 보여주고 있다. 1150, 1200 및 1225°C에서 소성한 시편의 상온저항은 각각 2704~47200 kΩ, 709~25620 kΩ 및 5990~59500 kΩ이다. 또한 (Ni<sub>1.0</sub>Mn<sub>1.0</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> (0.25 ≤ x ≤ 1.0)와 (Ni<sub>0.75</sub>Mn<sub>1.25</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> (0.25 ≤ x ≤ 0.75) 서미스터의 활성

Table 2. Room-temperature Resistance, B<sub>25/85</sub> Constant and Activation Energy for the Samples Sintered at 1150, 1200 and 1225°C

Sintering temperature (°C)	Sample	Room-temperature resistance (kΩ)	B <sub>25/85</sub> constant (K)	Activation energy (eV)
1150	A	2704	3309	0.284
	B	6401	3399	0.292
	C	14600	3688	0.316
	D	47200	3726	0.320
	E	1641	3356	0.288
	F	3517	3409	0.292
	G	14800	3741	0.321
1200	A	904	3278	0.281
	B	2225	3398	0.292
	C	5407	3463	0.297
	D	25620	3515	0.302
	E	709	3367	0.289
	F	1401	3475	0.298
	G	6499	3589	0.308
1225	A	5990	3555	0.305
	B	11360	3633	0.312
	C	20590	3864	0.332
	D	59500	4132	0.355
	E	6390	3663	0.314
	F	11070	3842	0.330
	G	39600	4125	0.354

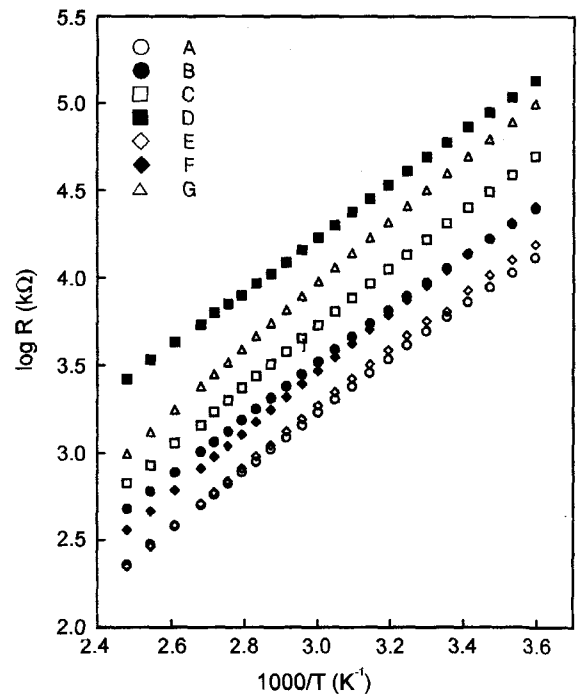


Fig. 7. Log R versus 1/T plot for the samples sintered at 1225°C.

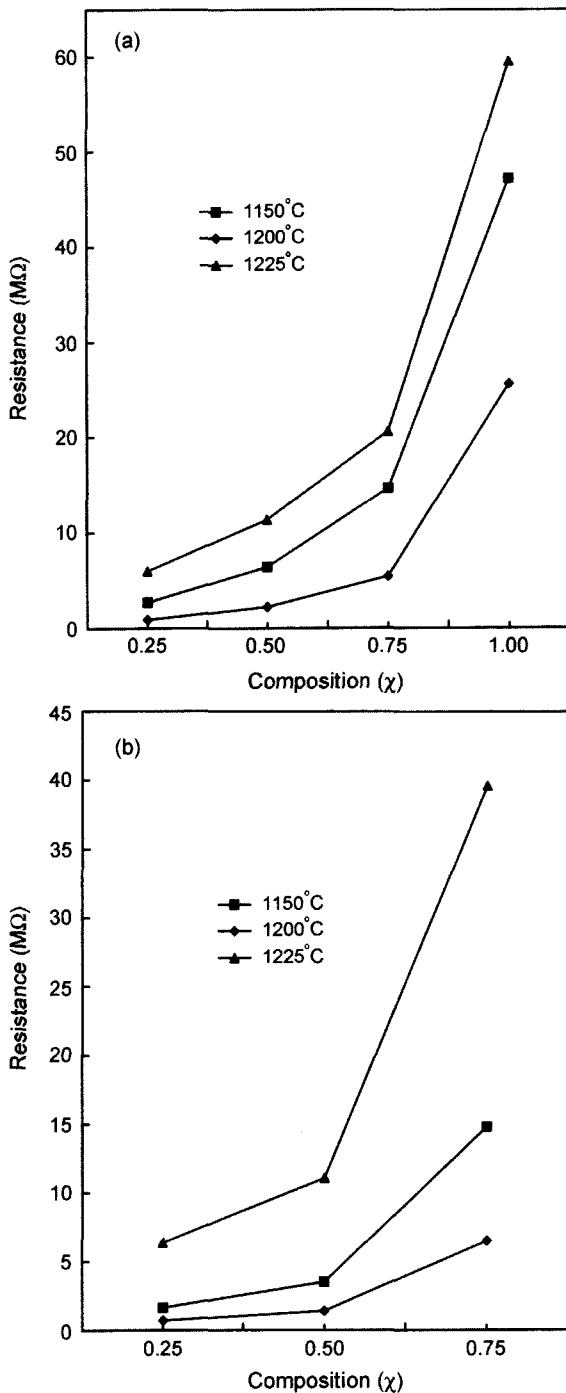


Fig. 8. Room-temperature resistance as a function of composition for the (a)  $(\text{Ni}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$  ( $0.25 \leq x \leq 1.0$ ) and (b)  $(\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{1.25}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$  ( $0.25 \leq x \leq 0.75$ ) thermistors sintered at 1150, 1200 and 1225°C.

화 에너지와  $B_{25/85}$  정수는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  함량이 증가함에 따라 크게 증가하였다. 활성화 에너지는 앞에서 언급한 Nernst-Einstein 관계식 (1)과 Fig. 7에서 보여준  $\log R$ 과  $1/T$ 의 직선적인 관계로부터 구하였다. 1150, 1200 및 1225°C에

서 소성한 시편의 활성화 에너지는 각각 0.284~0.321, 0.281~0.308 및 0.305~0.355 eV이었다. 활성화 에너지는 주로 8면체 자리에 있는  $\text{Mn}^{n+}$  ( $M: \text{Mn}, \text{Ni}$  및  $\text{Co}$ ) 양이온으로부터  $M^{(n+1)+}$  양이온으로의 호핑을 위한 에너지이다.<sup>6-9,19,20)</sup>  $B_{25/85}$  정수는 참고문헌<sup>21)</sup>에 있는 관계식을 이용하여 계산하였다.<sup>21)</sup> 1150, 1200 및 1225°C에서 소성한 시편의  $B_{25/85}$  정수 값은 각각 3309~3741, 3278~3589 및 3555~4132 K이다. 이들 값은 NTC 서미스터에 대한 산업체의 요구 범위에 포함된다.<sup>16)</sup>

소성온도 1150, 1200 및 1225°C에서 제조한 시편에 있어서 조성의 변화에 따른 상온 저항을 Fig. 8에 나타내었다. 이 그림은 1150와 1225°C에서 소성한 시편보다 1200°C에서 소성한 시편의 상온 저항이 낮고,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  함량이 증가함에 따라 시편의 저항이 크게 증가함을 보여 주고 있다. 1150°C에서 소성한 시편의 상온 저항이 1200°C에서 소성한 시편의 상온 저항보다 큰 원인은 소결이 불완전하여 기공도가 크기 때문에 전하의 이동도가 감소하였기 때문이고, 또한 1225°C에서 소성한 시편의 상온 저항이 1200°C에서 소성한 시편의 상온 저항보다 큰 원인은 앞에서 언급한 바와 같이 1200°C 이상에서 Ni의 고용도가 감소되기 때문에 Mn-Ni-Co-Fe-O의 고용체로부터 상분해되어 NiO-rich 상이 형성되었기 때문이라고 생각된다. 피스바우어 분석법을 이용해서 여러 연구자들은 NTC 서미스터에 있는 Fe 이온의 분포를 연구하였다.<sup>22,23)</sup>  $\text{FeMn}_2\text{O}_4$ 의 경우, 4면체와 8면체 자리에  $\text{Fe}^{2+}$  이온은 없고,  $\text{Fe}^{3+}$  이온이 동일하게 존재하고,<sup>22)</sup> 또한  $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1.05$ )의 경우, 스피넬 구조의 4면체와 8면체 자리에 오직  $\text{Fe}^{3+}$  이온만이 존재한다고 보고하였다.<sup>23)</sup> 따라서, 본 연구에서 발견한  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  함량의 증가에 따른 저항의 큰 증가는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  함량이 증가함에 따라 스피넬 구조의 8면체 자리에 있는 Mn, Ni 및 Co의 함량이 감소되어, 전자를 주거나 받을 수 있는 이온이 감소되었기 때문이라고 생각된다.<sup>23)</sup> 또한 다른 온도에서 측정된 시편의 저항은 상온에서와 같이  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  함량이 증가함에 따라서 증가함을 확인하였다. 여러 조성과 소성온도에서 제조한 시편들의 전기적 특성의 결과로부터, Ni-Mn-Co-Fe 산화물 NTC 후막 서미스터는 조성과 소성온도를 조절함으로 전기적 특성을 자유롭게 조절할 수 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

Ni-Mn-Co-Fe 산화물 후막 NTC 서미스터에 있어서 조성과 소성온도의 변화에 따른 미세구조와 전기적 특성을 연구하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 소성온도 1150°C에서 제조한 시편의 경우 Ni, Mn, Co 및 Fe 등의 원소가 후막에 균일하게 분포되어 있었다. 그러나, 소성온도 1200°C와 1225°C에서 제조한 시편

의 경우, 후막에 Co 원소는 균일하게 분포되어 있으나, Mn, Ni 및 Fe 원소는 불균일하게 분포되어 있어 Mn 원소의 농도가 큰 영역과 Ni와 Fe 원소의 농도가 큰 영역이 존재하였다.

2. 제조한 Ni-Mn-Co-Fe 산화물 후막 NTC 서미스터는  $\log R$ 과  $1/T$ 의 사이에 직선적인 관계를 보였다. 이것은 NTC 서미스터의 특성을 만족하고 있음을 나타낸다.

3.  $(\text{Ni}_{1.0}\text{Mn}_{1.0}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$  ( $0.25 \leq x \leq 1.0$ )와  $(\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{1.25}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4$  ( $0.25 \leq x \leq 0.75$ ) 서미스터의 저항,  $B_{25/85}$  정수 및 활성화 에너지는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 함량이 증가함에 따라 증가하였다.

4. Ni-Mn-Co-Fe 산화물 후막 NTC 서미스터는 조성과 소성온도를 조절함으로써 전기적 특성을 자유롭게 조절할 수 있는 특성을 가지고 있다.

### 감사의 글

이 논문은 1999년도 한국학술진흥재단의 선도연구비에 의하여 지원되었으며(KRF-99-041-E00524), 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. M. Suzuki, "A. C. Hopping Conduction in Mn-Co-Ni-Cu Complex Oxide Semiconductors with Spinel Structure," *J. Phys. Chem. Solids*, **41** 1253-60 (1980).
2. E. G. Larson, R. J. Arnott and D. G. Wickham, "Preparation, Semiconduction and Low Temperature Magnetization of the System  $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_{2+x}\text{O}_4$ ," *J. Phys. Chem. Solids*, **23** 1771-81 (1962).
3. F. Golestani-Fard, S. Azimi and K. J. D. Mackenzie, "Oxygen Evolution during the Formation and Sintering of Nickel-Manganese Oxide Spinel for Thermistor Applications," *J. Mater. Sci.*, **22** 2847-51 (1987).
4. B. Gillot, J. L. Baudour, F. Bouree, R. Metz, R. Legros and A. Rousset, "Ionic Configuration and Cation Distribution in Cubic Nickel Manganite Spinel  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  ( $0.57 < x < 1$ ) in Relation with Thermal Histories," *Solid State Ionics*, **58** 155-61 (1992).
5. M. Reggio, "A Linear Ohmmeter for Resistors Having Negative Temperature Coefficient," *J. Phys. E; Sci. Instrum.*, **12** 173-74 (1979).
6. O. Mrooz, A. Kovalski, J. Pogorzelska, O. Shpotyuk, M. Vakiv, B. Butkiewicz and J. Maciak, *Microelectronics Reliability*, **41** 773-77 (2001).
7. D. S. Erickson and T. O. Mason, "Nonstoichiometry, Cation Distribution and Electrical Properties in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  at High Temperature," *J. Solid State Chem.*, **59** 42-53 (1985).
8. H. S. C. O'Neill and A. Navrotsky, "Simple Spinel: Crystallographic Parameters, Cation Radii, Lattice Energies and Cation Distributions," *Am. Mineral.*, **68** 181-94 (1983).
9. B. Gillot, M. Kharroubi, R. Metz, R. Legros and A. Rousset, "Electrical Properties and Cationic Distribution in Cubic Nickel Manganite Spinel  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ,  $0.57 < x < 1$ ," *Solid State Ionics*, **44** 275-80 (1991).
10. E. D. Macklen, "Electrical Conductivity and Cation Distribution in Nickel Manganite," *J. Phys. Chem. Solids*, **47** 1073-79 (1986).
11. I. G. Austin and N. F. Mott, "Polarons in Crystalline and Non-crystalline Materials," *Adv. Phys.*, **18** 41-102 (1969).
12. P. Fau, J. P. Bonino, J. J. Demai and J. Russet, "Thin Films of Nickel Manganese Oxide for NTC Thermistor Applications," *Appl. Surf. Sci.*, **65/66** 319-24 (1993).
13. D. C. Hill and H. L. Tuller, *Ceramic Material for Electronics: Processing, Properties and Applications*, p. 272, Edited by R. C. Buchanan, Marcel Dekker, New York, 1986.
14. R. Metz, J. P. Caffin, R. Legros and A. Rousset, "The Preparation, Characterization and Electrical Properties of Copper Manganite Spinel,  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ,  $0 \leq x \leq 1$ ," *J. Mater. Sci.*, **24** 83-7 (1989).
15. M. L. Martiez Sarrion and M. Morales, "Preparation and Characterization of NTC Thermistors Based on  $\text{Fe}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ," *J. Mater. Sci.*, **30** 2610-15 (1995).
16. J. L. Martin De Vidales, P. Garcia-Chain, R. M. Rojas, E. Vila and O. Garcia-Martinez, "Preparation and Characterization of Spinel-type Mn-Ni-Co-O Negative Temperature Coefficient Ceramic Thermistors," *J. Mater. Sci.*, **33** 1491-96 (1998).
17. S. L. Fu and I. C. Ho, "The NTCR Effect of  $\text{V}_2\text{O}_5$ -doped  $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$  Ceramics," *J. Mater. Sci. Lett.*, **8** [9] 999-1000 (1989).
18. K. Park and D. Y. Bang : unpublished work.
19. J. P. Caffin, A. Rousset, R. Carnet and A. Lagrange, *High Tech Ceramics*, p. 1743, Elsevier Science, Vincenzini, 1987.
20. R. Metz, "Electrical Properties of N. T. C. Thermistors Made of Manganite Ceramics of General Spinel Structure," *J. Mater. Sci.*, **35** 4705-11 (2000).
21. E. D. Macklen, *Thermistors*, p. 33, Electrochemical Publications Ltd, Ayr, Scotland, 1979.
22. J. A. Kulkarni and V. S. Darshane, "Effect of High Temperatures on Cation Distribution:  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ - $\text{FeMn}_2\text{O}_4$  System," *Thermochim. Acta.*, **93** 473-76 (1985).
23. T. Battault, R. Legros and A. Rousset, "Structural and Electrical Properties of Iron Manganite Spinel in Relation with Cationic Distribution," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **15** 1141-47 (1995).
24. V. A. M. Brabers and J. Terhell, "Electrical Conductivity and Cation Valences in  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ," *Phys. Stat. Sol. (a)*, **69** 325-32 (1982).