

NİKEL MANGANİT ESASLI NTC TERMİSTÖRLERİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNE 0.15 VE 0.30 MOL CuO KATKISININ ETKİSİ

¹Berat YÜKSEL PRICE

¹*İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Avcılar, İSTANBUL*
¹berat@istanbul.edu.tr

(Geliş/Received: 05.01.2017; Kabul/Accepted in Revised Form: 10.02.2017)

ÖZ: Endüstriyel uygulamalarda sıcaklık sensörü olarak kullanılan NTC termistörün karakteristik özelliği, sıcaklığın artmasıyla elektriksel direncinin azalmasıdır. Nikel manganit, NTC termistörler uygulamalarında ana kompozisyonlardan biri olarak kullanılmaktadır. Nikel manganit esaslı NTC termistörlerin elektriksel özellikleri, kobalt oksit, demir oksit, krom oksit ve bakır oksit gibi katkı maddelerinin ilavesiyle değiştirilir. Bu çalışmada bakır oksit katkısının nikel manganit esaslı NTC termistörlerin elektriksel ve mikroyapı özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla $Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_xMn_{2-x}O_4$ ($x=0.15$ ve 0.30) stokiometrisine uygun numuneler klasik seramik üretim yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Numuneler $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 5 saat sinterlenmiştir. Numunelerin göreceli yığın yoğunluklarının yaklaşık % 97 olduğu belirlenmiştir. $Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.15}Mn_{1.85}O_4$ numunesi için elektriksel özdirenç (ρ) ve malzeme sabiti (B) sırasıyla $286\ \Omega\cdot\text{cm}$ ve $3355\ \text{K}$ olarak bulunmuştur. CuO katkı miktarının artırılmasıyla ise elektriksel özdirenç ve malzeme sabiti değerlerinin azaldığı saptanmıştır. $Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.3}Mn_{1.7}O_4$ kompozisyonuna ait $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sinterlenen numunenin elektriksel özdirenç ve malzeme sabiti değerlerinin $61\ \Omega\cdot\text{cm}$ ve $3124\ \text{K}$ olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Bakır oksit, Elektriksel özellikler, NTC termistör, Sinterleme.

The Effect of 0.15 and 0.30 mol CuO Additions on the Electrical Properties of Nickel Manganite-based NTC Thermistors

ABSTRACT: A decrease in electrical resistance with increasing temperature is the characteristic feature of NTC thermistor utilized as temperature sensors in industrial applications. Nickel manganite is used as one of the main compositions for application of NTC thermistors. The electrical properties of nickel manganite based NTC thermistors are altered by the addition of additives such as cobalt oxide, iron oxide, chromium oxide and copper oxide etc. In this study; the effect of copper oxide addition on the electrical and microstructure properties of nickel manganite based NTC thermistors were investigated. For this purpose, $Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_xMn_{2-x}O_4$ ($x=0.15$ and 0.30) samples were prepared by conventional ceramic processing techniques. The samples were sintered at $1300\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 hours. The addition of CuO plays an important role by increasing the bulk density, improving the microstructure properties and enhancing the electrical characteristics of NTC thermistors. It was determined that the relative bulk density of samples was ~97 %. The electrical resistivity (ρ) and material constant (B) of $Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.15}Mn_{1.85}O_4$ sample were determined as $286\ \Omega\cdot\text{cm}$ and $3355\ \text{K}$. The values of electrical resistivity and material constant decreased with increasing CuO content. The electrical resistivity and material constant of $Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.3}Mn_{1.7}O_4$ sample were calculated as $61\ \Omega\cdot\text{cm}$ and $3124\ \text{K}$.

Key Words: Copper oxide, Electrical properties, NTC thermistor, Sintering.

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Sıcaklığı izlemek ve kontrol etmek günlük hayatımızın her alanında büyük bir öneme sahiptir. Sıcaklık sensörleri; ev gereçleri, endüstri, laboratuvar ve medikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tip amaçlar için farklı tipte ticari sensörler mevcuttur. Bu sensörler;

- Termokupllar
- Direnç sıcaklık dedektörleri
- Entegre edilmiş devre sensörleri
- Termistörlerdir (Feteira, 2009).

Termistörler, pozitif sıcaklık katsayılı direnç (PTC) ve negatif sıcaklık katsayılı (NTC) direnç karakteristiğine sahip olmak üzere ikiye ayrılır (Macklen, 1979). Negatif sıcaklık katsayılı direnç gösteren yarı iletken seramikler sıcaklık sensörü uygulamalarında çok önemli yer tutmaktadır. NTC termistörler devre sıcaklık ayarlama, uzay, kriyojenik, otomobil sıcaklık ölçümü ve kontrol uygulamalarında kullanılmaktadır. Seramikler yapısal mukavemetleri, termal kararlılıkları, hafif olmaları, birçok kimyasala karşı dirençleri ve mükemmel elektriksel özellikleri nedeniyle bu uygulamalarda oldukça yararlı malzemelerdir. Nikel manganit esaslı spinel kristal yapıdaki yarı iletken seramikler NTC termistör olarak oldukça önemli elektriksel özelliklere sahiptir. Bu grup malzemeler düşük maliyet, kolay üretim ve faydalı elektriksel özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılan seramik kompozisyonlarından biridir (Jadhav ve diğ., 2012). Endüstriyel uygulamalarda kullanılan NTC termistör örnekleri Şekil 1’de gösterilmiştir.



Şekil 1. Endüstriyel uygulamalarda kullanılan çeşitli tipte NTC termistörler (Feteira, 2009)

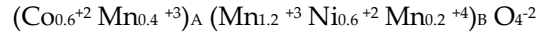
Figure 1. Various types of NTC thermistors used in industrial applications

Artan sıcaklık ile azalan direnç karakteristiği gösteren NTC termistörler endüstriyel ve ev uygulamalarındaki artan kullanımı nedeniyle halen hakkında araştırmalar yapılan güncel bir malzeme grubudur. Bu nedenle NTC termistör üretiminde yaygın olarak kullanılan Mn-Ni-O, Mn-Ni-Cu-O ve Mn-Co-Ni-O sistemleri hakkında oldukça fazla araştırma yapılmaktadır.

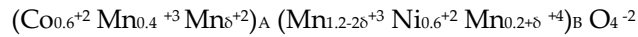
Elbadraoui ve diğ. (1997) Mn-Ni-Cu-O sisteminin katyon dağılımı ve elektriksel iletim mekanizması ile ilgili çalışmalarında, soğutma rejiminin de etkisini görebilmek için sinterleme sonrası hem yavaş soğutulan hem de hızlı bir şekilde soğutulan numuneler incelenmiştir. Yavaş soğutulan Cu-Ni-Mn-O sistemi için; bakır katkısı $x = 0.41$ olduğunda bakırın iki değerlikli olacağı ve hem tetrahedral hem de oktahedral bölgelerde bulunabileceği belirtilmiştir. Bakır içeriği $x \leq 0.15$ olduğunda ise sadece tetrahedral bölgelerde bulunabileceği vurgulanmıştır. Fang ve diğ. (2008) tarafından yapılan çalışmada

Fe katlı Cu-Ni-Mn-O sisteminde 800 °C'de kalsinasyon yapılan tozlara uygulanan X-ışınları difraksiyon analiziyle yalnız spinel fazın olduğu tespit edilmiştir. Spinel oksitlerde katyon dağılımı sıcaklık, katyon yarıçapı ve şarj gibi birçok parametreden etkilenmektedir. Bu nedenle bu oksitlerde katyon dağılımı oldukça karmaşıktır ve doğru tespit edilebilmesi oldukça zordur. Geçiş metali içeren NTC seramiklerin havada sinterlenmesi sonucunda katyon değerlilikleri nispeten daha karardır. Mangan Mn^{+2} , Mn^{+3} , Mn^{+4} , nikel Ni^{+2} , bakır Cu^{+} , Cu^{+2} ve demir Fe^{+3} şeklinde bulunmaktadır. Spinel yapı içerisinde Mn^{+3} , Mn^{+4} , Ni^{+2} , Cu^{+2} oktahedral, Mn^{+2} , Cu^{+} tetrahedral bölgeyi tercih ederken, Fe^{+3} her iki bölgede de bulunabilir. Cu^{+} ve Cu^{+2} katyonlarının spinel yapı içerisinde dağılımı konusunda literatürde farklı görüşler olmakla birlikte çoğu araştırmacı Cu^{+} iyonunun tetrahedral bölgede, Cu^{+2} iyonunun ise hem oktahedral hem de tetrahedral bölgede olduğu konusunda hem fikirdir. Xiong ve diğ. (2014) düşük elektriksel direnç değerleri elde edilebilmesi nedeniyle Cu içeren NTC termistör sistemini araştırmıştır. NTC termistörlere yapılan Cu katkısı sıcaklık kararlılığını ve B değerini önemli ölçüde değiştirmektedir. Bu durum tetrahedral bölgelerdeki Cu^{+2} iyonlarının Mn^{+3} ve Mn^{+4} arasındaki elektron atlama mekanizmasını değiştirmesi sonucunda oluşmaktadır. Söz konusu çalışmada iki faz saptanmıştır. Ana baskın faz olarak spinel faz ve az miktarda NiO fazı tespit edilmiştir.

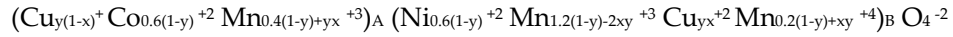
Suzuki (1980) Mn-Ni-Co kompleks oksit sisteminin katyon ve valans dağılımı üzerine yaptığı çalışmada, katyon dağılımını



şeklinde göstermiştir. Az miktarda Mn^{+2} iyonu dahil edildiğinde, katyon dağılımı;

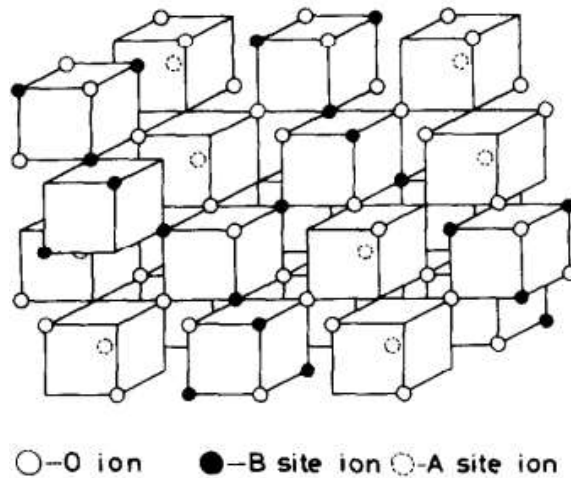


şeklinde olmaktadır. Cu kompozisyona ilave edildiğinde katyon ve valans dağılımı;



şeklinde tespit edilmiştir. Buradaki x Cu iyonlarının B bölgelerindeki sayısıdır.

Şekil 2'de spinel yapıdaki şarj transfer yolu olan elektron atlama bölgeleri (B bölgeleri) gösterilmiştir.

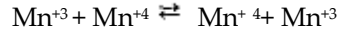


Şekil 2. Spinel yapıda B bölgelerindeki elektron atlama zincirlerinin şematik gösterimi (Suzuki, 1980).

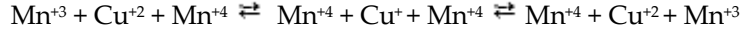
Figure 2. B sites in spinel-type structure, showing chains of hopping sites

Taşıyıcılar B bölgelerindeki Mn iyonlarından kaynaklanmaktadır ve şarj transferi birbirine komşu

olan Mn iyonları arasında gerçekleşmektedir. Bu iletim;



şeklinde dir. Cu içerdiğinde ise;



şeklinde olmaktadır. Cu iyonları anlık olarak yarı kararlı Cu^{+} oluşumuyla B bölgelerinde şarj transfer prosesine katılmaktadır.

Zhao ve diğ. (2008) Ni-Mn-O sistemine Cu ve Zn katkısının NTC termistörlerin elektriksel özelliklerine etkisini araştırmıştır. Mangan asetat, nikel asetat, bakır asetat ve çinko asetat hammaddeleri kullanılarak, $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{O}_4$ ve $\text{Cu}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{2.5-x}\text{O}_4$ stokiometrisine uygun numuneler hazırlanmıştır. Tüm numunelerin yoğunluğunun %95 ve üzerine ulaştığı saptanmıştır. XRD analizi sonuçlarına göre tetragonal yapının Cu katkısıyla birlikte kübik yapıya dönüştüğü belirtilmiştir. XPS analiziyle Cu iyonlarının spinel yapı içerisinde bulunabileceği olası bölgeler belirlenmiştir. Bu analizin sonuçlarına göre, $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{O}_4$ sistemi için tetrahedral bölgede Zn^{+2} ve Cu^{+} iyonlarının, oktahedral bölgede ise Zn^{+2} , Cu^{+} , Ni^{+2} , Mn^{+4} ve Mn^{+3} iyonlarının bulunduğu tespit edilmiştir. $\text{Cu}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{2.5-x}\text{O}_4$ sistemi için ise tetrahedral bölgede Mn^{+2} , Cu^{+2} ve Cu^{+} iyonlarının, oktahedral bölgede ise Cu^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+4} ve Mn^{+3} iyonlarının bulunduğu raporlanmıştır. Sadece bakır katkısı yapılan ve bakır ile çinkonun beraber katkı yapıldığı numunelerde bakır içeriğinin artması ile özdirenç ve B değerleri azalmıştır. Ancak bu değerlerdeki azalmalar sadece bakır katkısı yapılan numunelerde daha fazladır. Elektriksel kararlılık karşılaştırılması yapıldığında, bakır ile çinkonun beraber katkı yapıldığı numunelerin sadece bakır katkı yapılmış numunelere göre daha kararlı olduğu raporlanmıştır.

Park ve Lee (2007) tarafından düşük direnç uygulamalarında Mn-Ni-Co-Cu-Zn-O esaslı NTC termistörlerin termal kararlılığı incelenmiştir. $(\text{Mn}_{1.95-x}\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.15}\text{Cu}_{0.45}\text{Zn}_x)\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.3$) genel formülüne uygun kompozisyonlar hazırlanmıştır. $x=0.12$ ve altında çinko oksit katkısı içeren numunelerde elektriksel direncin arttığı, $0.18 \leq x \leq 0.3$ olan numunelerde ise elektriksel direncin azaldığı tespit edilmiştir. Çinko oksit katkısı $x \leq 0.12$ olduğunda numunelerde $B_{25/85}$ değerlerinin önemli ölçüde arttığı ve $x=0.12$ ZnO katkısı için maksimum $B_{25/85} = 3169$ K ulaşıldığı belirtilmiştir. Bakır katkılı numuneler için $B_{25/85}$ değeri 2875 K olarak bulunmuş ve bu değer bakır katkısız numuneler için hesaplanan 3068-3133 K değerlerinden daha düşük olduğu belirlenmiştir. $B_{25/85}$ değerlerinin geliştirilmesi pratik uygulamalar için gereklilik olmasına rağmen, çok düşük özdirençli termistörler için bunun elde edilmesinin oldukça güç olduğu vurgulanmıştır.

Park ve Lee (2009) yaptıkları çalışmada sinterleme sıcaklığı olarak bir önceki çalışmadan farklı olarak 1025 ve 1075 °C seçilerek kompozisyonlar sinterlenmiştir. Sinterlenen numunelerde katkı metal oksitlerin oluşturduğu spinel oksit fazın baskın olarak olduğu görülmektedir. Bu katkı çözümlüğe ek olarak NiO-zengin Mn-Ni-Co-Cu-Zn-O oksit ile tetragonal Mn_3O_4 fazının olduğu saptanmıştır. Araştırmacılar Mn-Ni-Co-Cu-Zn-O spinel fazının bozunmasına bağlı olarak NiO-zengin ve Mn_3O_4 fazlarının oluştuğunu belirtmişlerdir. Ayrıca yapılan bu çalışmada ZnO kafes yapısında bozulmaya yaratarak sinterlemeye yardımcı olduğu böylece tane büyümesinin gerçekleştiği saptanmıştır. Çinko oksit katkısı $x \leq 0.12$ olduğunda elektriksel özdirenç arttığı saptanmış ve bu durumun elektronik yük dengesi sağlamak amacıyla spinel kristal yapıdaki oktahedral bölgelerde bulunan Mn^{+4} iyon sayısının arttırıldığını belirtmişlerdir. Mn^{+3} - Mn^{+4} ve Cu^{+} - Cu^{+2} iyon çiftlerinin sayılarında azalma elektriksel özdirenç artışına neden olmaktadır. Bu çalışmada daha önce yapılan çalışmalardan farklı kompozisyon oranları seçilerek CuO katkılı Ni-Mn-Co-O sistemi için 1300 °C'de yapılan sinterlemenin numunelerin elektriksel ve mikroyapı özelliklerine etkisi incelenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM (MATERIALS and METHOD)

Bu çalışmada $Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.15}Mn_{1.85}O_4$ ve $Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.3}Mn_{1.7}O_4$ mol oranlarına sahip iki farklı kompozisyon hazırlanmıştır. Metal oksit hammaddeler, homojen karıştırılması için zirkonya bilye ve etanol ortamında MTI Corporation, MSK-SFM-2 marka bilyeli değirmen kullanılarak 6 saat süreyle karıştırılmıştır. Hazırlanan karışımlar W.C. Heraeus Hanau, FT-420 marka etüv kullanılarak $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulmuştur. Etüvde kurutulan tozlar $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Tartılan tozlar bağlayıcı olarak polivinil alkol eklendikten sonra çapı 12 mm olan kalıpta 450 MPa basınç altında disk şeklinde preslenmiştir. Tozlar için bağlayıcı olarak ağırlık % 5 PVA kullanılmıştır. Sinterleme SFL marka laboratuvar tipi fırında, hava ortamında $6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 5 saat süreyle yapılmıştır. Numuneler fırın içerisinde soğutulmuştur. Sinterleme sonrası numunelerde oluşan fazlar, X-ışınları difraksiyon analiziyle (XRD-Rigaku D/Max-2200/PC) saptanmıştır. X-ışınları difraksiyon analizi için CuK_{α} ($\lambda=1.54056\text{ \AA}$) radyasyonu (60 kV/2 kW) kullanılmıştır. Sinterleme işlemi sonrasında numunelerin yığın yoğunluk değerleri Arşimed Metodu kullanılarak hesaplanmıştır (Bengisu 2001). Numuneler etüvde kurutulmuş ve tartılmıştır. Numuneler $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki kaynayan suyun içerisinde 5 saat süreyle kaynatılmış ve 24 saat su içerisinde bekletilmiştir.

Numunelerin yığın yoğunluk (d) değerleri Denklem 1;

$$d_{\text{yığın yoğunluk}} = \left[\frac{W_K}{W_D - W_A} \right] \times d_s \quad (1)$$

yardımla hesaplanmıştır.

W_K (Kuru ağırlık) = Numunenin kaynatma öncesi havadaki kuru ağırlığı (g)

W_A (Askı ağırlık) = Saf suda kaynatılmış numunenin saf su içerisindeki asılı ağırlığı (g)

W_D (Doymuş ağırlık) = Saf suda kaynatılmış numunenin havadaki ağırlığı (g)

d_s = Saf su yoğunluğu (1 g/cm^3)

Numunelerin mikroyapı özellikleri taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. Disk şeklinde üretilen ve sinterlenen numunelerin elektriksel özelliklerinin belirlenebilmesi için numunelerin her iki yüzeyi gümüş iletken pasta ile kaplanmış ve $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki fırın içerisinde 1 saat tutulmuştur. Numunelerin elektriksel özdirenç (ρ) değerleri oda sıcaklığındaki direnç değeri kullanılarak Denklem 2;

$$\rho = \frac{R \times A}{l} \quad (2)$$

yardımla hesaplanmıştır. Burada numunelerin direnç değerleri " R " (Ω), kesit alanı A (cm^2) ile numunelerin uzunluğu ise " l " (cm) ile ifade edilmektedir (Li ve diğ. 2014). Numunelerin elektriksel özelliklerinin sıcaklıkla ilişkisinin anlaşılabilmesi için fırın içerisinde $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar numuneler ısıtılmıştır. Isıtılan numunelerin sıcaklığına karşı sürekli değişen elektriksel direnç değerleri bilgisayar ortamına bağlı multimetre kullanılarak gerekli ölçümler alınmıştır.

Numunelerin malzeme sabiti olarak adlandırılan B (K) değerleri Denklem 3'e göre

$$B_{25/85} = \frac{\ln \rho_{25} - \ln \rho_{85}}{\frac{1}{T_{25}} - \frac{1}{T_{85}}} \quad (3)$$

$\rho_{25} = 25\text{ }^{\circ}\text{C}'\text{deki öz direnç } (\Omega.\text{cm}),$

$\rho_{85} = 85\text{ }^{\circ}\text{C}'\text{deki öz direnç } (\Omega.\text{cm})$

Numunelerin $25\text{ }^{\circ}\text{C}'\text{deki duyarlılık katsayısı değerleri } (\alpha, \text{K}^{-1})$ Denklem 4;

$$\alpha = \frac{B}{T^2} \quad (4)$$

kullanılarak hesaplanmıştır. "T" 298 K'dır (Kong ve diğ., 2014).

Numunelerin aktivasyon enerjisi değerleri (E_a , eV) ise Denklem 5;

$$E_a = Bk_b \quad (5)$$

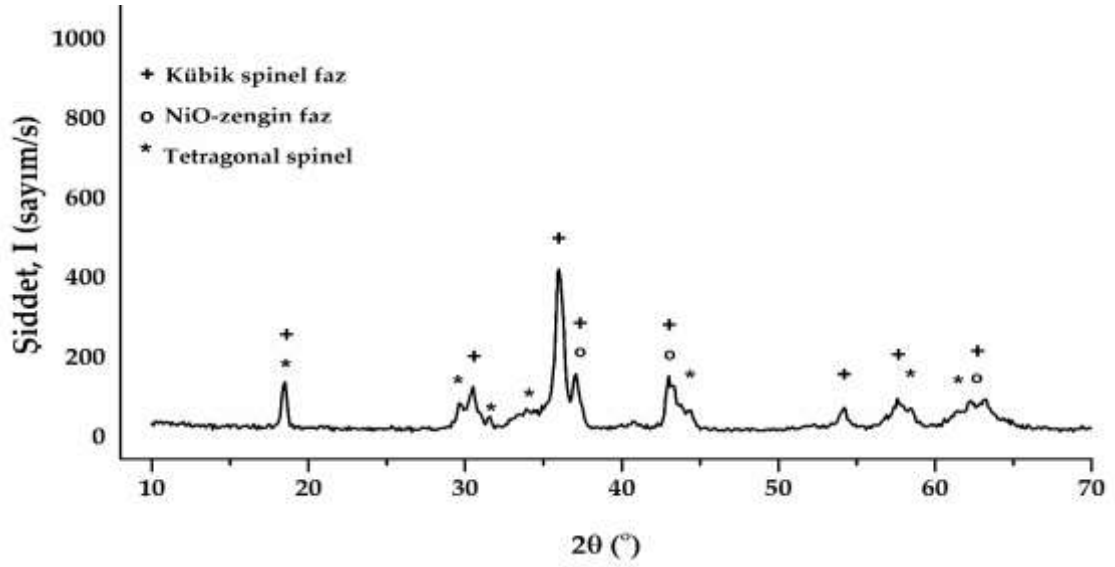
ile hesaplanmıştır. Burada "k_b" ile ifade edilen Boltzmann sabitidir ve 8.617×10^{-5} eV değerindedir (Park, 2005).

BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS and DISCUSSION)

$\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ kompozisyonuna ait $1300\text{ }^{\circ}\text{C}'\text{de}$ sinterlenen numunenin XRD analizi Şekil 3'de verilmektedir. Daha önce yapılan çalışmada $\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0.1 \leq y \leq 0.5$) kompozisyonlarına ait numuneler $1000\text{ }^{\circ}\text{C}'\text{de}$ sinterlendiğinde kübik spinel fazın oluştuğu saptanmıştır (Jadhav ve diğ., 2012). $1300\text{ }^{\circ}\text{C}'\text{de}$ sinterlenen $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ numunesi üç fazdan oluşmaktadır; NiO'ce zengin faz, kübik spinel ve tetragonal spinel faz. Ma ve diğ. (2013) yaptıkları çalışmada $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{2.4}\text{O}_4$ NTC seramikleri katı hal koordinasyonu yöntemiyle hazırlamıştır. $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{2.4}\text{O}_4$ spinel fazının $400\text{ }^{\circ}\text{C}'\text{de}$ oluşmaya başladığı saptanmıştır. Pik genişlemesi; tozların iyi kristalin olmamasına ve tane boyutunun küçük olmasına bağlanmıştır. Kübik spinel $(\text{Ni-Mn})_3\text{O}_4$ ve tetragonal spinel Mn_3O_4 yapısının 500 ve $600\text{ }^{\circ}\text{C}'\text{de}$ kalsine edilen tozlarda mevcut olduğu saptanmıştır. Kalsinasyon sıcaklığı $700\text{ }^{\circ}\text{C}'\text{nin}$ üzerine çıktığında tetragonal spinel Mn_3O_4 yapısının kaybolduğu ve yalnız kübik spinel $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{2.4}\text{O}_4$ fazının elde edildiği saptanmıştır. Sinterleme sıcaklığı $1150\text{ }^{\circ}\text{C}'\text{nin}$ altında olduğunda yalnızca kübik spinel faz yapısı elde edilmiştir. $1200\text{ }^{\circ}\text{C}'\text{de}$ sinterlenen numunelerde tetragonal yapıdaki Mn_3O_4 ikincil fazının (Hausmannite) oluştuğu tespit edilmiştir. $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{2.4}\text{O}_4$ kısmen bozunarak (311) pikinin genişlediği saptanmıştır.

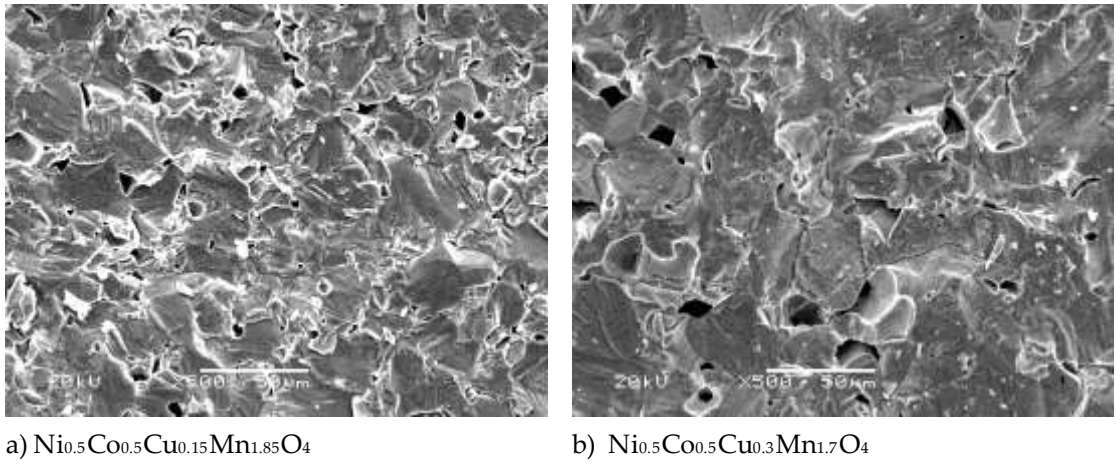
Gao ve diğ. (2014) yaptıkları çalışmada $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ altında sinterlenen numunelerde yalnızca kübik spinel yapı elde edilmiştir. Numuneler $1100\text{ }^{\circ}\text{C}'\text{de}$ sinterlendiğinde kübik spinel faza ek olarak NaCl (kayatzuzu) tipi kristal yapısına sahip NiO-zengin fazın varolduğu tespit edilmiştir. Sinterleme sıcaklığı 1150 ve $1200\text{ }^{\circ}\text{C}'\text{ye}$ artırıldığında ise oktahedral bölgeleri işgal eden yüksek spine sahip Mn^{3+} iyonlarından kaynaklı Jahn-Teller bozunmasıyla numunelerde tetragonal bozunma meydana geldiği saptanmıştır. Literatürle uyumlu olarak $1300\text{ }^{\circ}\text{C}'\text{de}$ sinterlenen $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ numunesinin NiO'ce zengin faz, kübik spinel ve tetragonal spinel faz olmak üzere üç fazdan oluştuğu saptanmıştır.

Zhao ve diğ. (2008) yaptıkları çalışmada $\text{Zn}_{1.0}\text{Cu}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{O}_4$ sisteminde, düşük bakır içeriğinde ($x \leq 0.1$) spinel yapıda tetragonal bir çarpılma meydana geldiği, bakır içeriğinin ($0.2 \leq x$) yüksek olması halinde kübik spinel yapı oluştuğu belirtilmiştir. Benzer şekilde, $\text{Cu}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{2.5-x}\text{O}_4$ sisteminde düşük bakır içeriğinde tetragonal yapının kübik yapıya dönüştüğü ve bakır içeriğinin artmasıyla kübik yapıya dönüşümün arttığı raporlanmıştır. Bakır içeriğinin artmasıyla Mn^{3+} iyon konsantrasyonunun azaldığı ve böylece Jahn-Teller etkisinin daha önemsiz hale geldiği sonuç olarak ise tetragonal yapıdan kübik yapıya dönüşüm gerçekleştiği bildirilmiştir.



Şekil 3. 1300 °C'de sinterlenen $Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.3}Mn_{1.7}O_4$ numunesinin XRD analizi paterni.

Figure 3. XRD pattern of $Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.3}Mn_{1.7}O_4$ sample sintered at 1300 °C.



a) $Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.15}Mn_{1.85}O_4$

b) $Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.3}Mn_{1.7}O_4$

Şekil 4. $Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.15}Mn_{1.85}O_4$ ve $Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.3}Mn_{1.7}O_4$ sinterlenen numunelerin mikroyapı görüntüleri.

Figure 4. SEM micrographs of $Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.15}Mn_{1.85}O_4$ and $Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.3}Mn_{1.7}O_4$ sintered samples

1300 °C'de sinterlenen $Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.15}Mn_{1.85}O_4$ ve $Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.3}Mn_{1.7}O_4$ kompozisyonlarına ait numuneler yaklaşık % 97 relatif göreceli yığın yoğunluğa ulaşmıştır. Şekil 4'de verilen 1300 °C'de sinterlenen $Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.15}Mn_{1.85}O_4$ ve $Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.3}Mn_{1.7}O_4$ kompozisyonlarına ait numunelerin SEM fotoğrafları göreceli yığın yoğunluğu değerleriyle uyumludur. Mikroyapıda artan Cu içeriği ile tane boyutunun arttığı görülmektedir. Sinterlemenin son aşamalarında gerçekleşen ve mikroyapı özellikleri açısından en önemli etki Cu katkısının 1050 °C'de yarattığı sıvı faz sinterlemesidir. Mikroyapı fotoğrafları kırık yüzeyden alındığından sıvı faz sinterlemesi nedeniyle kırılma tane sınırlarından değil tanelerin içinden gerçekleştiği için tane sınırlarının belirgin olmadığı söylenebilir.

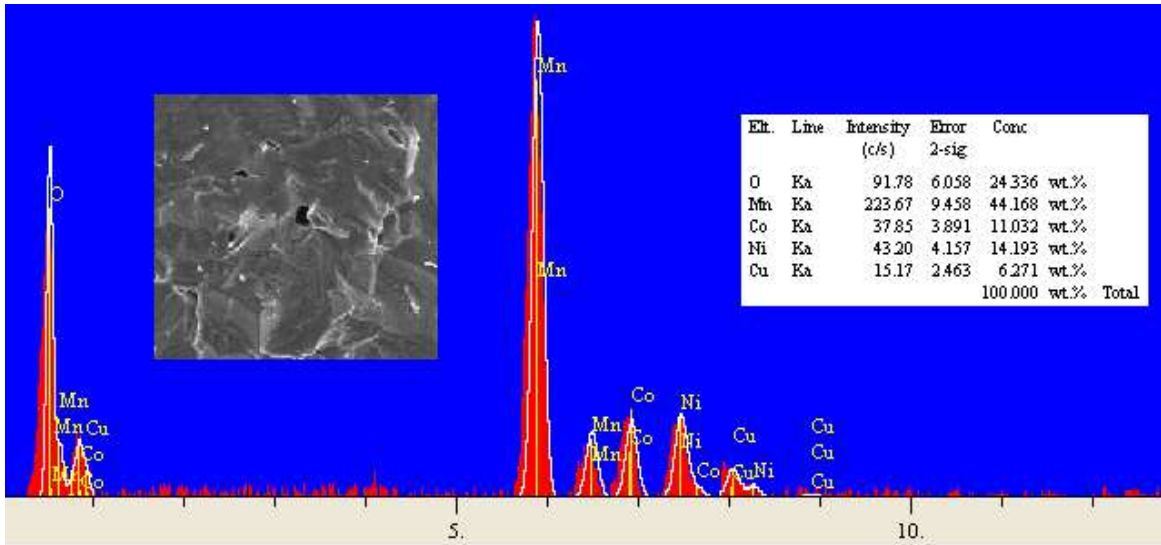
Literatürde yapılan birçok farklı çalışmada CuO katkısının çeşitli elektronik seramik sistemleri üzerine etkisinin incelendiği görülmektedir. Sıvı fazın oluşması Cu-katkılı numunelerde yoğunluk artışına neden olmaktadır (Takao ve diğ., 2006). Wang ve diğ. (2013) CuO katkısıyla oluşan sıvı fazın tanelerin yüzeylerini ıslatıp kaplayarak difüzyon artışına neden olduğunu belirtmişlerdir. Yoğunluk artışı oluşan sıvının kapiler hareketiyle artmakta ve Cu iyonları tekrar latis içerisine geçmektedir. Li ve

diğ. (2009) yaptığı çalışmada kapiler gücün yerel olarak yeniden yerleşmelere iteceğini ve kütle transferini hızlandıracağını raporlamıştır. Sonuç olarak küçük taneler kaybolurken, büyük tanelerde tane büyümesi artmaktadır. Bu durum yoğunluk artışı ve tane büyümesiyle sonuçlanmaktadır. Benzer şekilde bir diğer çalışmada CuO katkısının 1050 °C'de yarattığı sıvı faz sinterlemesiyle (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ piezoelektrik seramik numunelerin yığın yoğunluğunda artış ve tane büyümesi meydana gelmiştir (Takao ve diğ., 2006). Pb(Zr,Ti)O₃-PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O₃-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ esaslı seramiklerde CuO katkısının sinterleme sıcaklığını sıvı faz oluşturarak düşürdüğü raporlanmıştır. Ayrıca 900 °C gibi düşük sinterleme sıcaklığında sinterlenen CuO katkılı seramiklerde CuO oranının artmasıyla tane büyümesi gerçekleştiği saptanmıştır (Ngamjarurojana, 2009). Bir diğer çalışmada da CuO katkısının, PMnN-PZT esaslı piezoelektrik seramiklerin yığın yoğunluğunu 980-1040 °C aralığında geliştirdiği saptanmıştır (Tsai ve diğ., 2009). Numunelerin yığın yoğunluğunda görülen artışın nedeni açıklanırken literatürde bahsedildiği üzere iki durum göz önüne alınmalıdır.

- i) Cu iyonları nedeniyle oluşan katyonların difüzyonunun artması
- ii) İnce nikel manganit tanelerinin reaktivitelerindeki artış

Cu içeriğinin artmasıyla tane boyutunda meydana gelen artış, sıvı faz nedeniyle tetiklenen Cu iyonlarının atomik hareket edebilirliğindeki artışın sonucudur (Jadhav ve Puri, 2010).

1300 °C'de sinterlenen Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.3}Mn_{1.7}O₄ kompozisyonuna ait genel EDS analizi Şekil 5'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar kompozisyon oranı ile uyumludur.



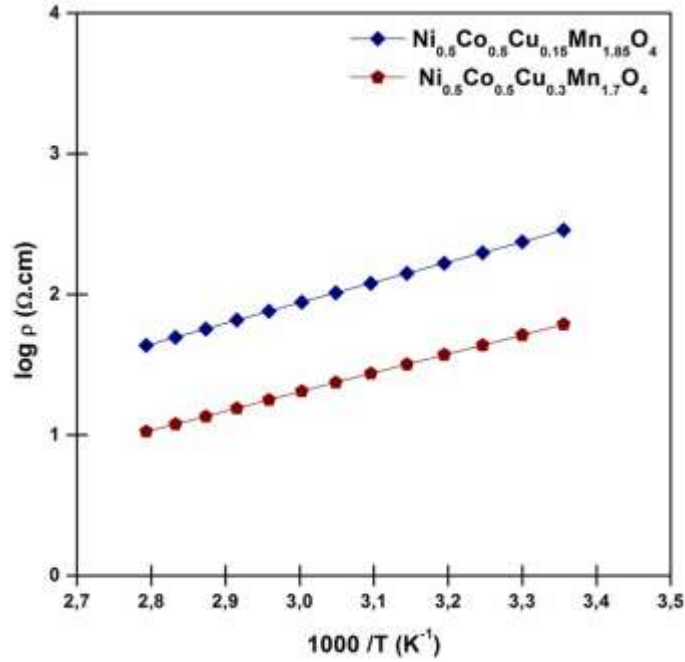
Şekil 5. Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.3}Mn_{1.7}O₄ numunesinin mikroyapısından alınan genel EDS analizi.

Figure 5. EDS analysis on SEM micrographs of Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.3}Mn_{1.7}O₄ sample

Elektriksel özelliklerin artan sıcaklıkla ilişkisinin anlaşılabilmesi için numunelerin 25 °C'den 85 °C'ye kadar elektriksel direnç ölçümleri yapılmıştır. 1300 °C'de sinterlenen Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.15}Mn_{1.85}O₄ ve Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.3}Mn_{1.7}O₄ numunelerin elde edilen deney sonuçları log elektriksel özdirenç (ρ) - 1000/T grafikleri olarak Şekil 6'da gösterilmiştir. Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.15}Mn_{1.85}O₄ kompozisyonuna ait 1300 °C'de sinterlenen numunelerin elektriksel özdirenç (ρ) ve malzeme sabiti (B) değerleri 286 Ω.cm ve 3355 K olduğu belirlenmiştir. Artan Cu oranı ile Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.3}Mn_{1.7}O₄ kompozisyonuna ait 1300 °C'de sinterlenen numunenin elektriksel özdirenç (ρ) ve malzeme sabiti (B) değerlerinin ise 61 Ω.cm ve 3124 K'e azaldığı saptanmıştır.

Zhao ve diğ. (2008) 1050 °C'de 4 saat sinterlenen Ni_{0.5}Mn_{2.5}O₄ numunesi için elektriksel özdirenç ve malzeme sabiti değerlerini sırasıyla 2907 Ω.cm ve 3970 K olarak raporlamıştır. Cu_{0.4}Ni_{0.5}Mn_{2.1}O₄

numunesinin 1050 °C'de 4 saat sinterlenmesiyle ise elektriksel özdirenç ve malzeme sabiti değerlerinin sırasıyla 12.6 Ω.cm ve 2760 K değerlerine azaldığı belirtilmiştir. Nikel manganit seramiklerde elektriksel iletim B-bölgelerindeki Mn⁺³ ve Mn⁺⁴ iyonları arasında olmaktadır. Bu mekanizmaya göre, elektriksel özdirenç Mn⁺³ ve Mn⁺⁴ çiftlerinin üretimiyle ters orantılıdır. Söz konusu çalışmada Cu ve Zn katkılı Ni_{0.5}Mn_{2.5}O₄ seramiklerde Zn iyonlarının A-bölgelerini işgal ettiği, Cu iyonlarının ise baskın olarak B-bölgelerinde kalmasına neden olduğu saptanmıştır.



Şekil 6. Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.15}Mn_{1.85}O₄ ve Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.3}Mn_{1.7}O₄ kompozisyonlarına ait numunelerin log elektriksel özdirenç (ρ) - 1000/T grafiği.

Figure 6. Log electrical resistivity-1000/T graph of Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.15}Mn_{1.85}O₄ and Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.3}Mn_{1.7}O₄ samples

Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.15}Mn_{1.85}O₄ kompozisyonuna ait 1300 °C'de sinterlenen numunenin aktivasyon enerjisi (eV) ve duyarlılık katsayısı (-%/K) değerlerinin 0.29 ve 3.777 olduğu saptanmıştır. Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.3}Mn_{1.7}O₄ kompozisyonuna ait 1300 °C'de sinterlenen numunenin aktivasyon enerjisi (eV) ve duyarlılık katsayısı (-%/K) değerlerinin 0.27 ve 3.517 değerlerine azaldığı saptanmıştır.

Çizelge 1. Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.15}Mn_{1.85}O₄ ve Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.3}Mn_{1.7}O₄ numunelerin ρ₂₅ (Ω.cm), B_{25/85} (K), α₂₅ (-%/K) ve E_a (eV) değerleri.

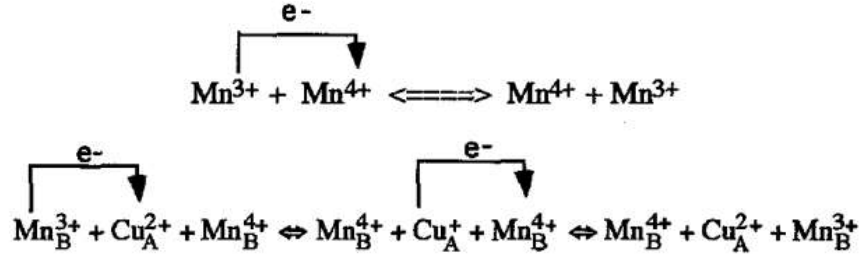
Table 1. ρ₂₅ (Ω.cm), B_{25/85} (K), α₂₅ (-%/K) and E_a (eV) values of Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.15}Mn_{1.85}O₄ and Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.3}Mn_{1.7}O₄ samples

	Ni _{0.5} Co _{0.5} Cu _{0.15} Mn _{1.85} O ₄	Ni _{0.5} Co _{0.5} Cu _{0.3} Mn _{1.7} O ₄
ρ ₂₅ (Ω.cm)	286	61
B _{25/85} (K)	3355	3124
α ₂₅ (-%/K)	3,777	3,517
E _a (eV)	0,29	0,27

Çizelge 1.'de Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.15}Mn_{1.85}O₄ ve Ni_{0.5}Co_{0.5}Cu_{0.3}Mn_{1.7}O₄ kompozisyonlarına ait 1300 °C sinterlenen numunelerin ρ₂₅ (Ω.cm), B_{25/85} (K), α₂₅ (-%/K) ve E_a (eV) değerleri verilmiştir. Literatürde NTC termistörlere yapılan CuO katkısının elektriksel özelliklere katkısı şu şekilde açıklanmıştır.

Elbadraoui ve diğ. (1997) Mn-Ni-Cu-O sisteminin katyon dağılımı ve elektriksel iletim mekanizmasıyla ilgili çalışmalarında, elektriksel iletim mekanizmasını hem oktahedral

bölgelerdeki Mn^{3+} ve Mn^{4+} arasında gerçekleşen direk elektron atlaması, hem de tetrahedral bölgelerdeki Cu^{2+} aracılığıyla gerçekleşen direk olmayan elektron atlaması ile açıklamış ve şematik olarak Şekil 7'de göstermiştir.



Şekil 7. Elbadraoui ve diğ. (1997) yaptıkları çalışmada gösterilen elektriksel iletim mekanizması.

Figure 7. Electrical conduction mechanism given by Elbadraoui et al. (1997)

Cu^+ ve Cu^{2+} katyonlarının Cu içeren spinel yapı içerisinde dağılımı konusunda literatürde farklı görüşler olmakla birlikte çoğu araştırmacı Cu^+ iyonunun tetrahedral bölgede; Cu^{2+} iyonunun ise hem oktahedral hem de tetrahedral bölgede olduğu konusunda hem fikirdir (Fang, 2008). Xiong ve diğ. (2014) yaptıkları çalışmada numunelerin öz dirençlerindeki azalmanın, tetrahedral bölgelerdeki Cu^{2+} iyonlarının Mn^{3+} ve Mn^{4+} arasındaki elektron atlama mekanizmasını değiştirmesinden kaynaklandığını raporlamıştır.

Muralidharan ve diğ. (2012) tarafından Cu ve Fe katkısının Ni-Mn-Co-O esaslı NTC termistörlerin elektriksel özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Ni-Mn-Co-O seramik sistemi farklı birçok uygulamada kullanılan NTC termistörler için mükemmel bir seçim olarak önerilmiştir. $NiMn_2O_4$ içerisinde Cu, Fe, Zn gibi çeşitli elementlerin Co ile birlikte kullanımıyla elektriksel özelliklerin hassas olarak ayarlanabileceği vurgulanmıştır. Ani akım sınırlayıcısı gibi birçok uygulamada NTC termistörlerin düşük elektriksel öz direnç ve geliştirilmiş duyarlılığa sahip olması istenir. Cu katkısı elektriksel öz direnci azaltması nedeniyle yapılır. Ancak fazla oranda yapılan CuO katkısının numunelerin sıcaklıktaki ani değişimlerine karşın az duyarlı olmasına neden olmaktadır. Az oranlarda yapılan Cu içeriğinin miktarı arttıkça Mn^{3+}/Mn^{4+} çiftlerinin oktahedral bölgelerdeki sayısı artmaktadır. Buna ek olarak elektrik iletiminde Mn^{3+}/Mn^{4+} katyon çiftleriyle birlikte Cu^+/Cu^{2+} katyon çiftlerinin oktahedral bölgelerdeki katkısı da dikkate alınmalıdır. Ayrıca söz konusu çalışmada sinterleme sıcaklığının artmasıyla malzeme sabiti ve öz direnç değerlerinde artış gözlenmiştir. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla numunedeki oksijen kayıpları artmaktadır. Spinel yapı içerisinde katyon dağılımı ve 2 değerlikli bir molekül oksijenin kaybı, iki Mn molekülünün Mn^{4+} 'den Mn^{3+} 'e indirgenmesine neden olacaktır. Bu nedenle atlama mekanizması ihtimali düşük olacaktır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda malzeme sabiti ve öz direnç değerlerindeki azalma, empürite veya katkılarının tane sınırlarında ayrışması-çökmesi potansiyel bir engel etkisi yaratabilir.

SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada nikel manganit esaslı NTC termistörlere bakır oksit katkısının elektriksel ve mikroyapı özelliklerine etkisi araştırılmıştır. CuO katkısının sıvı faz sinterlemesi yaratması sonucunda numunelerin yığın yoğunluğunda artışa neden olduğu saptanmıştır. Ayrıca artan Cu içeriğinin numunelerde düşük elektriksel öz direnç değerleri elde edilmesinde etkili olduğu saptanmıştır. Bunun nedeni olarak Cu içeriğinin miktarı arttıkça Mn^{3+}/Mn^{4+} çiftlerinin oktahedral bölgelerdeki sayısı artması gösterilebilir. Elektrik iletiminde

Mn^{+3}/Mn^{+4} katyon çiftleriyle birlikte Cu^+/Cu^{+2} katyon çiftlerinin oktahedral bölgelerdeki katkısı numunelerde daha iyi elektriksel iletkenlik değerleri elde edilmesine neden olmuştur. Bu nedenle CuO katkısının hem mikroyapı kontrolünde hem de elektriksel özellikleri kontrolünde NTC termistörler için önemli bir katkı olduğu söylenebilir.

KATKI BELİRTME (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından desteklenen 114M860 numaralı proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. TÜBİTAK'a finansal desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Akash, B.A., Mamlook, R., Mohsen, S. M., 1999, "Multi-Criteria Selection of Electric Power Plants Using Analytical Hierarchy Process", *Electric Power Systems Research*, Vol. 52, No. 1, pp. 29-35.
- Bengisu, M. 2001, *Engineering Ceramics*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany, 629 pp.
- Elbadraoui, E., Baudour, J.L., Bouree, F., Gillot, B., Fritsch, S., Rousset, A., 1997, "Cation Distribution and Mechanism of Electrical Conduction in Nickel-Copper Manganite Spinel", *Solid State Ionics*, Vol. 93, pp. 219-225.
- Fang, D., Chena, C., Winnubst, A.J.A., 2008, "Preparation and Electrical Properties of $Fe_xCu_{0.10}Ni_{0.66}Mn_{2.24-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 0.90$) NTC Ceramics", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 454, pp. 286-291.
- Feteira, A., 2009. "Negative Temperature Coefficient Resistance (NTCR) Ceramic Thermistors: An Industrial Perspective", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 92 (5), pp. 967-983.
- Gao, H., Ma, C., Sun, B., 2014, "Preparation and Characterization of $NiMn_2O_4$ Negative Temperature Coefficient Ceramics by Solid-State Coordination Reaction", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 25 (9), pp. 3990-3995.
- Jadhav, R.N., Puri, V., 2010, "Influence of Copper Substitution on Structural, Electrical and Dielectric Properties of $Ni_{(1-x)}Cu_xMn_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) Ceramics", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 507 (1), pp. 151-156.
- Jadhav, R.N., Mathad, S.N., Puri, V., 2012, "Studies on The Properties of $Ni_{0.6}Cu_{0.4}Mn_2O_4$ NTC Ceramic due to Fe Doping", *Ceramics International*, Vol 38 (6), pp. 5181-5188.
- Kong, W., Chen, L., Gao, B., Zhang, B., Zhao, P., Ji, G., Chang, A., Jiang, C., 2014, "Fabrication and Properties of $Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O_4$ Free-standing Ultrathin Chips", *Ceramics International*, Vol 40, pp. 8405- 8409.
- Li, J., Songping, W., Xiaohong, D., Jing, N., 2009, "ZnTiO₃-Based Ceramics Sintered at Low Temperature with Boron Addition for Multilayer Ceramic Capacitor Applications", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 20(12), pp. 1186-1192.
- Li, D-F., Zhao, S-X., Xiong, K., Bao, H-Q., Nan, C-W., 2014, "Aging Improvement in Cu-containing NTC Ceramics Prepared by Co-precipitation Method", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 582, pp. 283-288.
- Ma, C., Liu, Y., Lu, Y., Gao, H., Qian, H., Ding, J., 2013, "Preparation and Characterization of $Ni_{0.6}Mn_{2.4}O_4$ NTC Ceramics by Solid-state Coordination Reaction", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol 24 (12), pp. 5183-5188.
- Macklen, E.D., 1979, *Thermistors*, Electrochemical Publications Limited, Scotland, pp. 236
- Muralidharan, M.N., Rohini, P.R., Sunny, E.K., Dayas, K.R., Seema, A., 2012, "Effect of Cu and Fe Addition on Electrical Properties of Ni-Mn-Co-O NTC Thermistor Compositions", *Ceramics International*, Vol 38 (8), pp. 6481-6486.

- Ngamjarurojana, A., 2009, "Effect of Addition of CuO and Bi₂O₃ on Low Temperature Sintering of Pb(Zr,Ti)O₃-PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O₃-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Based Ceramics", *Chiang Mai Journal Of Science*, Vol 36. (1), pp. 50-58.
- Park, K., 2005, "Fabrication and Electrical Properties of Mn-Ni-Co-Cu-Si Oxides Negative Temperature Coefficient Thermistors", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 88 (4), pp. 862-866.
- Park, K., Lee, J.K., 2007, "Mn-Ni-Co-Cu-Zn-O NTC Thermistors with High Thermal Stability for Low Resistance Applications", *Scripta Materialia*, Vol. 57, pp. 329-332.
- Park, K. Lee, J.K., 2009, "The Effect of ZnO Content and Sintering Temperature on The Electrical Properties of Cu-containing Mn_{1.95-x}Ni_{0.45}Co_{0.15}Cu_{0.45}Zn_xO₄ (0 ≤ x ≤ 0.3) NTC Thermistors", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 475, pp. 513-517.
- Suzuki, M., 1980, "A.C. Hopping Conduction in Mn-Co-Ni-Cu Complex Oxide Semiconductors with Spinel Structure", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 41 (11), pp. 1253-1260.
- Takao, H., Saito, Y., Aoki, Y., Horibuchi, K., 2006, "Microstructural Evolution of Crystalline-Oriented (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ Piezoelectric Ceramics with a Sintering Aid of CuO", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 89 (6), pp. 1951-1956.
- Tsai, C.C., Chu, S.Y., Lu, C.H., 2009, "Doping Effects of CuO Additives on The Properties of Low-Temperature- Sintered PMnN-PZT-based Piezoelectric Ceramics and Their Applications on Surface Acoustic Wave Devices", *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, Vol. 56 (3), pp. 660-668.
- Wang, L., Mao, C., Wang, G., Du, G., Liang, R., Dong, X., 2013, "Effect of CuO Addition on The Microstructure and Electric Properties of Low-Temperature Sintered 0.25PMN-0.40PT-0.35PZ Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 96, pp. 24-27.
- Xiong, K., Zhao, S., Li, D., Bao, H., Nan, C., 2014, "Structure and Electrical Performance of Mn_{1.5-0.5x}Co_{0.9-0.3x}Ni_{0.6-0.2x}Cu_xO₄ NTC Ceramics Prepared by Heterogeneous Precipitation", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 606, pp. 273-277.
- Zhao, C., Wang, B., Yang, P., Winnubst, L., Chen C., 2008, "Effects of Cu and Zn Co-doping on The Electrical Properties of Ni_{0.5}Mn_{2.5}O₄ NTC Ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, pp. 35-40.