

ТЕРМОДЕГРАДАЦІЙНІ ЕФЕКТИ У ТОВСТОПЛІВКОВИХ ЕЛЕМЕНТАХ НА ОСНОВІ ШПІНЕЛЬНОЇ КЕРАМІКИ Cu- ТА Co-ЗБАГАЧЕНИХ СКЛАДІВ

© Клим Г. І., 2017

Досліджено кінетичні залежності термоіндукованого дрейфу електричного опору в товстоплівкових елементах на основі шпінельної кераміки $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$ (Co-збагачений склад) та $\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ (Cu-збагачений склад). Виявлено ефект термічного “шоку”, який проявляється у різкому зростанні електричного опору елементів у першому циклі ізотермічної витримки за 170 °C з подальшим збереженням опору на встановленому рівні під час подальшого продовження деградаційного тесту в Cu-збагачених складах, а також ефект плавного зменшення опору під час термоекспонування у зразках Co-збагаченого складу. Встановлено, що електричні параметри елементів Cu-збагачених складів вдається істотно застабілізувати попередньою ізотермічною витримкою за порівняно низької температури.

Ключові слова: термодеградація, товстоплівковий елемент, кераміка, кінетика.

Н. І. Klym

Lviv Polytechnic National University,

THERMODEGRADATION EFFECTS IN THICK-FILM ELEMENTS BASED ON SPINEL CERAMIC OF Cu- AND Co-ENRICHED COMPOSITIONS

© Klym H. I., 2017

The modern state-of-the-art and perspectives to resolve the problem on negative temperature coefficient thermistor element for sensor electronics were analyzed. It was shown that thick-film technology in application to mixed transition-metal oximanganite ceramics is one of the most effective ways to achieve the final purpose – the elaboration of wide range of thermistors with high stability of their exploitation properties. The experimental investigation of kinetic dependences of thermally induced drift of electrical resistance in thick-films thermistor elements based on spinel-type ceramics of two compositions: $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$ (Co-enriched) and $\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ (Cu-enriched) are performed. The thermal “shock” effect revealed itself in sharp increase of electrical resistance in Cu-enriched thick films on the initial stage of isothermal exposure at 170 °C with subsequent keeping of this value in the degradation test is observed. On the contrary, the smooth decrease in electrical resistance is disclosed in Co-enriched thick films in the process of their thermal degradation. It is established that electrical properties of Cu-enriched thick films can be stabilized owing to their isothermal exposure at relatively low temperatures. Their degradation kinetics are adequately described by the extended exponential-power-like relaxation function. This treatment procedure can be successfully used in order to obtain the high-stable thick-film thermistor elements for sensor electronics.

Key words: thermodegradation, thick-film element, ceramics, spinel, kinetics.

Вступ

Товстоплівкові елементи широко використовуються у електронній апаратурі завдяки високій компактності структури, а відтак і більшій здатності протидіяти впливам різноманітних зовнішніх чинників, зокрема таких як підвищена температура, її градієнтні та часові перепади, агресивні атмосферні

забруднення, електромагнітні поля тощо [1, 2]. Однак у цих матеріалах нерідко існує проблема стабілізації експлуатаційних властивостей. Щоб добитись стабільного функціонального елемента, нерідко вводять технологічну операцію термоелектротренінгу з метою усунення паразитних дрейфових ефектів.

Відомо, що шпінельну кераміку широко використовують як високоефективне функціональне середовище терморезисторних елементів електронної апаратури [3]. У роботах [4, 5] ми вивчали масивні керамічні елементи та товстоплівкові структури різних складів із різноманітними експлуатаційними властивостями. Мета цієї роботи – дослідити термодеградаційні ефекти у товстоплівкових елементах на основі змішаних оксиманганітів перехідних металів двох складів: $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$ (Со-збагачений склад) та $\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ (Cu-збагачений склад).

Одержання зразків та методика проведення експерименту

Для досліджень вибрано товсті плівки Со та Cu-збагаченого складів – $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$ та $\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$, відповідно. Експериментальні зразки отримували традиційним методом сіткографії з використанням керамічних заготовок аналогічних складів [6]. Технологію одержання вихідної кераміки детально описано у роботах [4,7].

Для отримання пасти кераміку відповідних складів подрібнювали в планетарному млині “Fritsch” упродовж 4 год зі швидкістю 130 об./хв у середовищі ізопропілового спирту. Розмір зерен порошку після просіювання не перевищував 5 мкм. Пасту одержували на валковій пастотерці, змішуючи керамічний порошок (75,76 мас. %), органічний розчинник та органічну зв’язку СМ-2 (18,94 мас. %), порошок скла НТ-521-4 (3,00 %) та оксид вісмуту Bi_2O_3 (2,30 мас. %). Далі одержану пасту наносили на очищені підкладки з оксиду алюмінію Al_2O_3 (Rubalit 708S) із Ag-контактними доріжками, попередньо сформованими методом сіткографії з використанням верстата DFS-0.1. Нанесені товсті плівки просушували за 180 °С продовж 20–30 хв у сушильній конвеєрній печі DFS 010/030 і спікали в конвеєрній електропечі BTU за 850. Товщина отриманих плівок становила 37 мкм для $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$ складу та 34 мкм для $\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ складу.

Для вивчення термостабільності одержаних товстоплівкових елементів проведено деградаційні тести в умовах довготривалої ізотермічної витримки зразків (356 год) за температури 170 °С у камері тепла НПС 222. Номінальний електричний опір R вимірювали за температури 25 °С після послідовних етапів термоекспонування зразків упродовж 64, 104, 144, 198, 251, 304 та 356 год.

Як контрольований параметр вибирали величину відносної зміни (дрейфу) електричного опору $\Delta R/R_0$ (де R_0 – початкове значення електричного опору, ΔR – абсолютна зміна електричного опору, спричинена деградаційним тестом) [5].

З метою адекватного математичного опису термодеградаційних процесів у товстих плівках проведено моделювання п’ятьма релаксаційними функціями, детально описаними в роботах [4, 5]. Числові значення параметрів припасування підбирали так, щоб мінімізувати середнє квадратичне відхилення err (похибки) експериментально одержаних точок від вибраної релаксаційної функції.

Аналіз одержаних результатів

Кінетичні характеристики термодеградації товстоплівкових елементів Cu-збагаченого складу зображено на рисунку, а. Отримані результати свідчать, що у першому циклі термоекспонування, тривалість якого 64 год, спостерігається різке “катастрофічне” збільшення електричного опору плівок або так званий ефект термічного “шоку”. Величина відносної зміни електричного опору $\Delta R/R_0$ досягала ~12 %. На наступних стадіях деградаційного тесту опір плівок стабілізується, спостерігаються лише незначні коливання опору, зумовлені, очевидно, похибкою його вимірювання. Подібні кінетичні характеристики термодеградації спостерігались раніше під час дослідження об’ємної кераміки цього типу [7]. У обох випадках відбувалося доволі різке зростання і поступове насичення кінетичних характеристик відносної зміни електричного опору $\Delta R/R_0$, з чого можна зробити висновок про схожість їх природи.

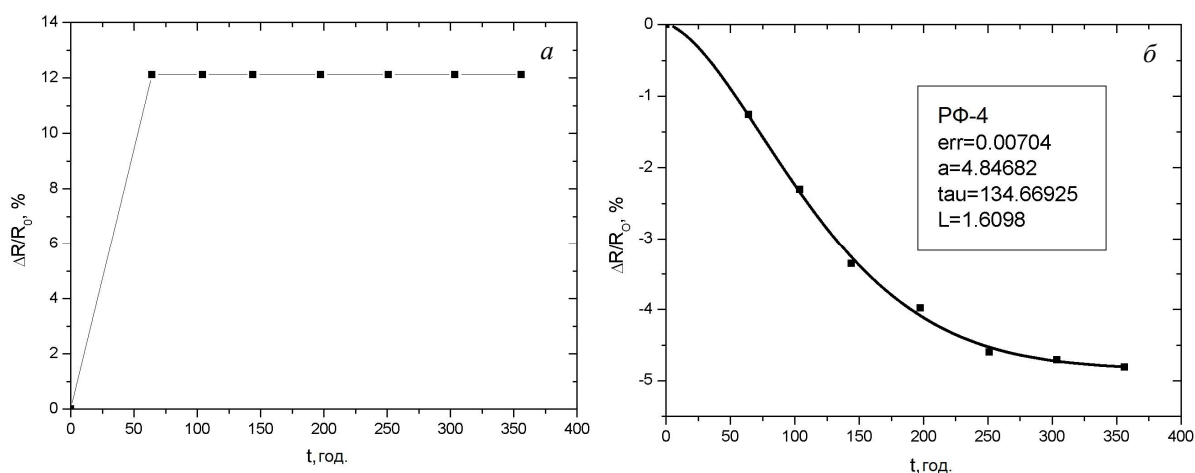
Товсті плівки оксиманганітної кераміки Cu-збагаченого складу відзначаються відносно однорідністю структури, внесок поруватості у них істотно нівелюється завдяки введенню порошку скла НТ-521-4 та оксиду вісмуту Bi_2O_3 [6]. Все це призводить до суттєвого скорочення тривалості

спостережуваних термодеградаційних перетворень, тобто зменшення характерних значень сталої часу. В результаті процес термоіндукованого дрейфу електричного опору товстих плівок досягає насичення вже після кількох десятків годин деградаційного тесту, приводячи до спостережуваного ефекту термічного “шоку”. Очевидно, що для встановлення кінетики таких деградаційних процесів доцільно здійснювати швидкоплинніші тести з характерною тривалістю окремих етапів по кілька годин.

У зразках Со-збагаченого складу ефект термічного “шоку” не спостерігається, а відбувається плавне зменшення електричного опору в часі деградації за 170 °С, яке досягає $\Delta R/R_0 \sim -5\%$ за 356 год (рисунк, б). Така поведінка кінетики релаксації є, очевидно, наслідком накладання двох незалежних процесів: спочатку домінує швидкий процес дифузії молекул у приповерхневий шар, а потім починається плавне вигорання органічної зв’язки, що і відображається в зменшенні відносного електричного опору під час деградаційного тесту.

Для адекватного математичного опису цих термодеградаційних процесів у зразках Со-збагаченого складу здійснено моделювання п’ятьма релаксаційними функціями (РФ), детально описаними раніше у [4, 5]. Числові значення параметрів припасування (t, L, a) підбирали так, щоб мінімізувати значення середнього квадратичного відхилення err (похибки) експериментально одержаних точок від вибраної РФ.

Щодо кінетики залежності $\Delta R/R_0$ зразків Со-збагаченого складу (рис. 1, б), то вона проявляє типову стиснено-експоненціальну залежність від часу t відповідно до відомої релаксаційної функції Де Баста Джіларда або Уїлльямса-Уоттса (РФ-4). У цьому випадку значення величини err (0,007) є найнижчим у зіставленні з іншими РФ і досягається за порівняно невеликої кількості параметрів припасування. Отже, крутизна характеристики термотренінгу має тенденцію до пороговості. Така поведінка системи зумовлена вигоранням органіки, яка з наближенням до поверхні елемента різко дифундує вгору в молекулах. Саме такий процес і характерний для структурно неоднорідних середовищ, якими є керамічні товстоплівкові елементи.



Кінетична характеристика термодеградації (170 °С) для товстоплівкових елементів складу $\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ (а) та аналітичний опис кінетики термодеградації у товстоплівкових елементах складу $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{1.6}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$ за допомогою РФ-4 (б)

Зауважимо, що РФ-5 (точний розв’язок основного деградаційного рівняння) дає також низьке значення err (0,01), але містить чотири параметри припасування та є надто громіздким. Мономолекулярна РФ-1 виражена найпростішою експоненціальною залежністю, але значення err (як і в РФ-2 та РФ-3) значно вище за відповідне значення для РФ-4 та РФ-5. Отже, РФ-4 є найприйнятнішим аналітичним виразом для опису порогової низькотемпературної деградації досліджуваних зразків Со-збагаченого складу, хоча показник експоненти у такому разі набуває значень, більших від одиниці.

Висновки

Досліджено термодеградаційні ефекти у товстоплівкових елементах на основі змішаних оксиманганітів перехідних металів в умовах підвищеної температури (170 °C) двох складів. Виявлено ефект термічного “шоку” у зразках товстоплівкових елементів складу $\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$, який проявляється в різкому зростанні їх електричного опору в першому циклі ізотермічної витримки з подальшим збереженням опору на встановленому рівні. Цей метод термообробки можна успішно використовувати для одержання високостабільних товстоплівкових елементів для сенсорної електроніки.

Виявлено ефект плавного зменшення електричного опору під час термоекспонування в зразках товстоплівкових елементів $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{1.6}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$, який зумовлений впливом термоіндукованих процесів дифузії матеріалу контактів (Ag-вмісткої пасти) та вигоранням органічної зв'язки. Встановлено, що ці процеси адекватно описуються стиснено-експоненціальною функцією зі значенням середнього квадратичного відхилення $err \sim 0,007$. Високостабільні товстоплівкові елементи цього складу можна одержати лише після проведення достатньо тривалого деградаційного тесту.

Подяка

Робота виконана у межах науково-дослідної роботи для молодих вчених ДБ/Наносенсор (номер держреєстрації 0116U004411) та гранту Президента України докторам наук для здійснення наукових досліджень на 2017 рік (номер держреєстрації 0117U007181) за фінансової підтримки Міністерства освіти та науки України та Державного фонду фундаментальних досліджень.

1. Dziedzic A. *Thick-film resistive temperature sensors* / A. Dziedzic, L. J. Golonka, J. Kozlowski, B. W. Licznarski, K. Nitsch / *Measurement Science and Technology*. – 1997. – Vol. – No 1. – P. 78.
2. White N. M. *Thick-film sensors: past, present and future* / N. M. White, J. D. Turner // *Measurement Science and Technology*. – 1997. – Vol. 8. – No 1. – P. 1.
3. Feltz A. *Spinel forming ceramics of the system $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{3-x-y}\text{O}_4$ for high temperature NTC thermistor applications* / A. Feltz, W. Pölzl // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2000. – Vol. 20. – No 14. – P. 2353–2366.
4. Shpotyuk O. *Thermally-induced electronic relaxation in structurally-modified $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ spinel ceramics* / O. Shpotyuk, V. Balitska, M. Brunner, I. Hadzaman, H. Klym // *Physica B: Condensed Matter*. – 2015. – Vol. 459. – P. 116–121.
5. Klym H. *Degradation transformation in spinel-type functional thick-film ceramic materials* / H. Klym, V. Balitska, O. Shpotyuk, I. Hadzaman // *Microelectronics Reliability*. – 2014. – Vol. 54. – No 12. – P. 2843–2848.
6. Klym H. *Integrated thick-film nanostructures based on spinel ceramics* / H. Klym, I. Hadzaman, O. Shpotyuk, M. Brunner // *Nanoscale research letters*. – 2014. – Vol. 9. – No 1. – P. 149.
7. Shpotyuk O. *Technological modification of spinel-based $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ceramics* / O. Shpotyuk, A. Kovalskiy, O. Mrooz, L. Shpotyuk, V. I. Pechnyo, S. V. Volkov // *Journal of European Ceramic Society*. – 2001. – Vol. 21. – P. 2067–2070.

References

1. Dziedzic A., Golonka L. J., Kozlowski J., Licznarski B. W., Nitsch K. (1997), “Thick-film resistive temperature sensors”, *Measurement Science and Technology*, vol. 8, No 1, pp. 78.
2. White N. M., Turner J. D. (1997), “Thick-film sensors: past, present and future”, *Measurement Science and Technology*, vol. 8, no 1, pp. 1.
3. Feltz A., Pölzl W. (2000), “Spinel forming ceramics of the system $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{3-x-y}\text{O}_4$ for high temperature NTC thermistor applications”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, no 14, pp. 2353–2366.
4. Shpotyuk O., Balitska V., Brunner M., Hadzaman I., Klym H. (2015), “Thermally-induced electronic relaxation in structurally-modified $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ spinel ceramics”, *Physica B: Condensed Matter*, vol. 459, pp. 116–121.
5. Klym H., Balitska V., Shpotyuk O., Hadzaman I. (2014), “Degradation transformation in spinel-type functional thick-film ceramic materials”, *Microelectronics Reliability*, vol. 54, no 12, pp. 2843–2848.
6. Klym H., Hadzaman I., Shpotyuk O., Brunner M. (2014), “Integrated thick-film nanostructures based on spinel ceramics”, *Nanoscale research letters*, vol. 9, no 1, pp. 149.
7. Shpotyuk O., Kovalskiy A., Mrooz O., Shpotyuk L., Pechnyo V. I., Volkov S. V. (2001), “Technological modification of spinel-based $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ceramics”, *Journal of European Ceramic Society*, vol. 21, pp. 2067–2070.