

ОСОБЛИВОСТІ ТЕРМОДЕГРАДАЦІЙНИХ ЕФЕКТІВ В ТОВСТИХ ПЛІВКАХ ЗМІШАНИХ ОКСИМАНГАНІТІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

© Клим Г.І., Балицька В.О., Ваків М.М., Брунець І.М., Шпотюк О.Й., 2004

Досліджено кінетичні залежності термоіндукованого дрейфу електричного опору в одношарових товстоплівкових терморезисторних елементах на основі змішаних манганітів $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ та $\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$. Виявлено ефект термічного “шоку”, який проявляється в різкому зростанні електричного опору плівок в першому циклі їх ізотермічної витримки при 170 °С з подальшим збереженням опору на встановленому рівні під час подальшого продовження деградаційного тесту. Припускається, що природа цього ефекту аналогічна до механізму термодеградації у масивних керамічних зразках вищевказаних складів.

The kinetics dependences of thermoinducational drift of electrical resistance in single-layered thick-film thermistors based on mixed manganese $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ and $\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ are investigated. The effect of thermal “shock” was disclosed. It is shown in cutting increase of electrical resistance, in thick films on the initial stage of isothermal exposure at 170 °C with subsequent preservation of resistance on this level after continuation of degradation test. We suppose that the nature of this effect is similar to mechanism of thermodegradational in voluminous ceramic samples of analogous stores.

Вступ

Сьогодні проблема стабілізації експлуатаційних параметрів функціональних елементів електронної техніки, особливо біомедичного застосування, набрала неабиякої актуальності. Нерідко для цього використовують твердотілі середовища, які характеризуються високою компактністю структури, а відтак і більшою здатністю протидіяти впливам різноманітних зовнішніх чинників, зокрема таких, як підвищена температура, її градієнтні та часові перепади, агресивні атмосферні забруднення, електромагнітні поля тощо.

Саме з цієї причини широкої популярності в біомедичній апаратурі набули функціональні електронні пристрої, виготовлені з використанням товстоплівкової технології [1]. Завдяки особливостям контактного нанесення товстих плівок в сукупності з наступними операціями високотемпературного спікання дрібнодисперсного субстрату, насиченого органічною зв'язкою, вдається досягнути високої щільності кінцевого виробу, в якому внесок посттехнологічних релаксаційних процесів, особливо термоіндукованих, є мінімальним в зв'язку з практично повною відсутністю недосконалих міжгранульних (міжзеренних) областей. Так, зокрема, у [2] повідомлялось, що вперше отримані товсті плівки NiMn_2O_4 мають хороші терморезисторні властивості, відзначаються надзвичайною завершеністю внутрішньої будови, високою досконалістю кристалічної структури шпінельних зерен та чітко визначеними міжзеренними границями, в зв'язку з чим очікується, що їх електричні характеристики не піддаватимуться зовнішнім впливам. Проте, незважаючи на достатньо жорсткі вимоги нормативно-технічної документації, яка регламентує практичне використання засобів електронної техніки такого типу [3], це твердження екс-

периментально не було перевірено. Висловлене побоювання набуває особливої ваги, якщо врахувати, що технологічну операцію термоелектротренінгу нерідко вводять як кінцеву з метою усунення паразитних дрейфових ефектів у деяких керамічних функціональних пристроях [4, 5].

В зв'язку з цим метою роботи було дослідити термодеградаційні перетворення в товсто-плівкових елементах на основі змішаних оксиманганітів перехідних металів, обмежених концентраційним трикутником $\text{NiMn}_2\text{O}_4\text{-CuMn}_2\text{O}_4\text{-MnCo}_2\text{O}_4$. Як відомо, шпінельна кераміка цього хімічного складу широко використовується як високоефективні функціональні середовища терморезисторних елементів струмового захисту електронної апаратури [6], хоча товсті плівки цих сполук вперше були отримані лише кілька років тому [7]. У межах вказаного концентраційного трикутника вдається отримати широку гаму терморезисторів (як в масивному керамічному, так і в товстоплівковому виконанні) з різноманітними експлуатаційними властивостями, про що неодноразово повідомлялося в спеціалізованій періодиці [6–7], проте термостабільність товстих плівок цих шпінельних сполук практично досі не вивчалася.

Технологія отримання товстих плівок

Для досліджень нами вибрані товсті плівки Ni- та Cu-збагаченого складів у межах вказаної псевдопотрійної системи – $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 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 [8].

Для приготування кераміки вихідні реактиви (гідроксокарбонати перехідних металів) у відповідних кількостях завантажували в халцедонові барабани і ретельно перемішували в планетарному млині САНД-1 в середовищі дистильованої води. Отриману суміш просушували при 105 °С і відпалювали в муфельній печі СНОЛ-1 при 700 °С упродовж 4 год. Після цього здійснювали повторний помол та просушування суміші. Прес-порошок отримували, додаючи до просушеної шихти 5%-го водного розчину полівінілового спирту, після чого його частково просушували в сушильній шафі 2В-151, перетирали та просіювали через капронове сито. Прес-заготовки діаметром 11,5 і 25 мм формували під тиском на гідравлічному пресі МГ-10.

Спікання кераміки здійснювали на повітрі в камерній печі ВТП-0,1 за спеціальним температурно-часовим режимом. Спочатку заготовки Cu- та Ni-збагачених складів спікались з підняттям температури +100 °С/год до 600 °С. Потім кераміка Cu-збагаченого складу спікалась з температурним градієнтом + 200 °С/год до 920 °С із витримкою упродовж 4 год при 920 °С, а зразки Ni-збагаченого складу – з температурним градієнтом + 200 °С/год. до 1200 °С з витримкою упродовж 1 год при 1200 °С. Після цього зразки Cu-збагаченого складу повільно охолоджували до температури 850 °С з градієнтом –50 °С/год, а заготовки Ni-збагаченого складу повільно охолоджували до 920 °С з градієнтом –50 °С/год, після чого ізотермічно витримували упродовж 48 год при 920 °С. Потім здійснювали швидке охолодження заготовок до 100 °С при градієнтах –700°С/ год для Cu-збагаченого і –1000°С/ год для Ni-збагаченого складу. Після досягнення температури 100 °С зразки виймали з печі.

Для отримання терморезисторної пасти кераміку подрібнювали в планетарному млині “Fritsch” упродовж 4 год із швидкістю 130 об./хв в середовищі ізопропилового спирту. Розмір зерен порошку після просіювання не перевищував 5 мкм. Пасту одержували на валковій пастотерці, змішуючи керамічний порошок, органічний розчинник, органічну зв'язку СМ-2, порошок скла НТ-521-4 та оксид вісмуту Bi_2O_3 .

Далі отриману пасту наносили на очищені підкладки з оксиду алюмінію Al_2O_3 (марка Rubalit 708S) із срібними контактними доріжками, попередньо сформованими методом сіткографії з використанням верстата DFS-0.1, обладнаного сталевією сіткою [9]. Нанесені товсті плівки просушували при 180 °С упродовж 20–30 хв в сушильній конвеєрній печі DFS 010/030 і спікали в конвеєрній електропечі ВТУ при 850 °С (оптимальну температуру спікання встановлено на основі аналізу відповідних фазових діаграм Cu- та Ni-збагачених шпінелів вказаних складів [10]). Товщина отриманих одношарових плівок становила 35 мкм для $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ складу та 34 мкм $\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ складу. Зовнішній вигляд та конструктивні особливості одержаних товстоплівкових елементів показано на рис. 1.

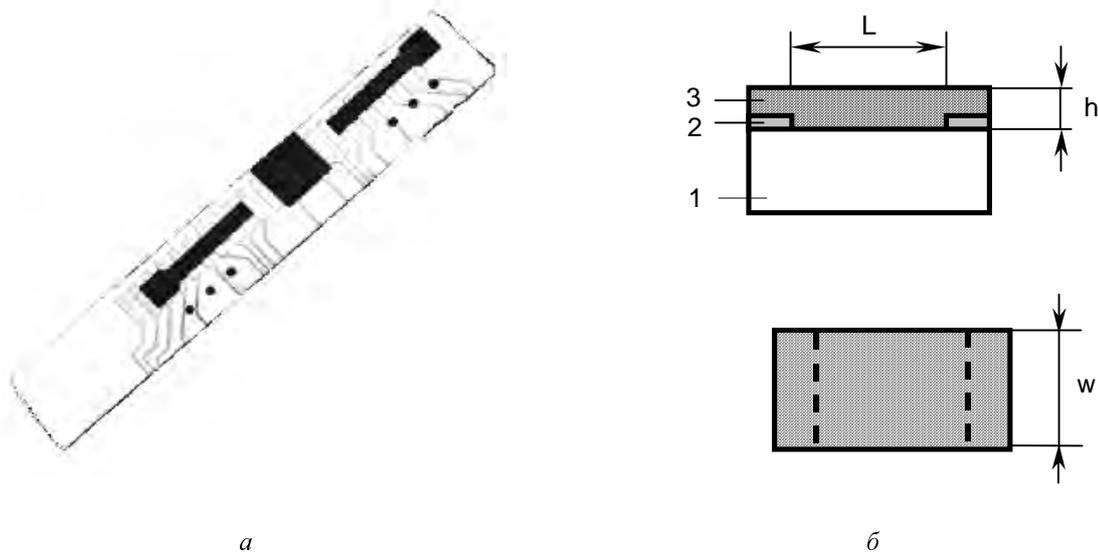


Рис. 1. Зовнішній вигляд (а) та конструктивні особливості (б) товстоплівкових елементів (1 – підкладка, 2 – товстоплівковий срібний електрод, 3 – товста плівка терморезистора: L – довжина, W – ширина, h – товщина).

Методика виконання експерименту та аналіз результатів

Результати рентгендифрактометричних досліджень за допомогою рентгендифрактометра HZG-4a, оброблені з використанням пакета програм FULLPROF.2k [11], незаперечно свідчать про однофазність отриманих товстих плівок. Окрім фази кубічної шпінелі (просторова група $Fd\bar{3}m$), слідів інших фаз не виявлено. Варто зауважити, що в об'ємній кераміці Ni-збагаченого складу $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ було зафіксовано наявність слідів другої фази типу $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ зі структурою NaCl, яка практично повністю зникала у товстих плівках цього складу.

Електричний опір R товстоплівкових елементів Cu- та Ni-збагачених складів вимірювався у нормальній атмосфері в діапазоні $25\text{--}85\text{ }^\circ\text{C}$ з кроком $10\text{ }^\circ\text{C}$ при строго контрольованій температурі середовища у момент вимірювання (похибка вимірювання температури не перевищувала $\pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$).

Для вивчення термостабільності отриманих товстоплівкових елементів було виконано деградаційні тести в умовах довготривалої ізотермічної витримки зразків при $170\text{ }^\circ\text{C}$. Загальна тривалість деградаційного тесту становила 356 год, а електричний опір R вимірювався при температурі $25\text{ }^\circ\text{C}$ після послідовних етапів термоекспонування зразків упродовж 64, 104, 144, 198, 251, 304 та 356 год. За контрольований параметр вибрано відносну зміну (дрейф) електричного опору $\Delta R/R_0$ (R_0 – початкове значення електричного опору, ΔR – абсолютна зміна електричного опору, викликана деградаційним тестом) [12].

Кінетичні характеристики термодеградації досліджуваних товстих плівок наведено на рис. 2. Отримані результати свідчать, що в першому циклі термоекспонування, тривалість якого становила 64 год, спостерігається різке “катастрофічне” збільшення електричного опору плівок або так званий ефект термічного “шоку”. Відносна зміна електричного опору $\Delta R/R_0$ досягала 12 % для товстоплівкових елементів $\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ і 10 % для плівок Ni-збагаченого складу $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ (криві 1 та 2 на рис. 2). На наступних стадіях деградаційного тесту опір плівок стабілізується, спостерігаються лише незначні коливання опору, зумовлені, очевидно, похибкою його вимірювання.

Подібні кінетичні характеристики термодеградації відзначались нами раніше при дослідженні монолітної (об'ємної) кераміки цього типу [13]. В обох випадках спостерігається досить різке зростання і поступове насичення кінетичних характеристик відносної зміни електричного опору $\Delta R/R_0$, з чого можна зробити висновок про схожість їх природи.

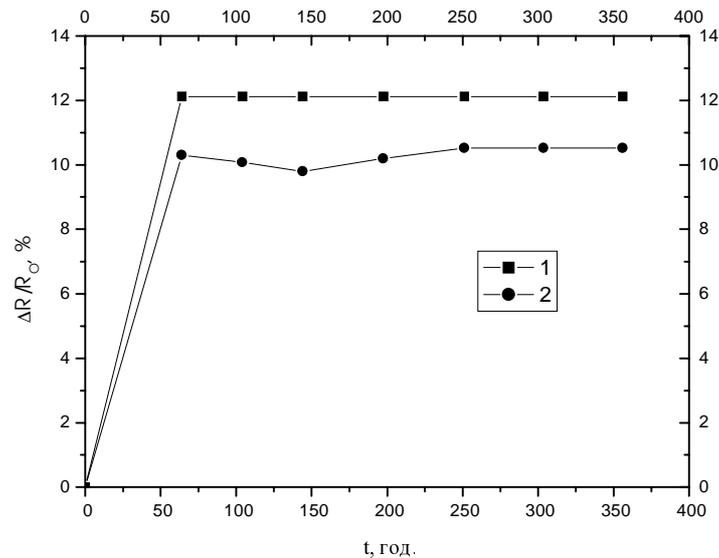


Рис. 2. Кінетичні характеристики термодеградації (170° С) товстоплівкових терморезисторів складу $Cu_{0,8}Ni_{0,1}Co_{0,2}Mn_{1,9}O_4$ (1) та $Cu_{0,1}Ni_{0,8}Co_{0,2}Mn_{1,9}O_4$ (2).

Логічно припустити, що термодеградаційні процеси в монолітній кераміці є тривалішими за рахунок значної дефектності їх структури (включаючи і пористість). Характерні значення сталої часу становлять сотні годин, спричиняючи плавний вихід кривої $\Delta R/R_0=f(t)$ на насичення лише після 300–500-годинної витримки зразків при підвищеній температурі. Цей процес проявляє типову розширено-експоненціальну залежність від часу t відповідно до відомої релаксаційної функції Де Баста Джіларда або Уїлліамса–Уоттса [14]. Іншими словами, дисперсність релаксаційних параметрів термодеградації в об’ємних зразках монолітної оксиманганітної кераміки визначає неефективність кінетики відносного дрейфу їх електричного опору.

На противагу монолітній кераміці товсті плівки оксиманганітної кераміки відзначаються відносною однорідністю структури, внесок пористості в них істотно нівелюється введенням порошку скла НТ-521-4 та оксиду вісмуту Bi_2O_3 . Все це призводить до істотного скорочення тривалості спостережуваних термодеградаційних перетворень, тобто зменшення характерних значень сталої часу. Внаслідок цього термоіндукований дрейф електричного опору товстих плівок досягає насичення вже після кількох десятків годин деградаційного тесту, призводячи до спостережуваного ефекту термічного “шоку”. Очевидно, що для встановлення кінетики подібних деградаційних процесів доцільні швидкоплинні тести з характерною тривалістю окремих етапів по кілька годин.

Висновки

Отже, піддавши товстоплівкові зразки Cu- та Ni-збагачених складів досліджуваної оксиманганітної кераміки попередній ізотермічній витримці при достатньо низькій температурі (170° С), вдається істотно застабілізувати їх електричні параметри. Цей метод термообробки може бути успішно використаний для отримання високостабільних терморезисторних функціональних елементів, здебільшого, для біомедичного застосування (в клінічних термометрах, інкубаторах для немовлят, внутрішньотемпературних сенсорах, серцевих зондах, кровокисневному обладнанні тощо).

1. Поляков А.А. *Технология керамических радиоэлектронных материалов*. – М., 1989.
2. Schmidt R, Stiegelschmitt A., Roosen A., Brinkman A.W. // *Key Eng. Mat.* – 2002. – 206–213. – P.1417–1420.
3. Lagrange A. // *Mat. Sci. Eng.* – 1989. – A 109. – 1989. – P.113–11.
4. Захаров В.И., Олеск А.О. // *Електр. техн. сер.: радіодет. и радиокомп.* – 1989. – 3. – С. 30–34.
5. Захаров В.И., Олеск А.О. // *Заруб. електр. техн.* – 1983. – 3. – С. 43–74.

6. Гадзаман І.В. Автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук. – Державний університет “Львівська політехніка”, Львів, 1999.
7. Шпотюк О.И., Гадзаман В.И., Охримович Р.В., Вакив Н.М., Осечкин С.И., Цмоль В.М., Брунец И.М. // ТКЭА. – 2002. – 4–5. – С. 55–57.
8. Ikegami A., Arima H., Matsuoka Y., Minorikawa H., Asahino Y. // *IEEE Trans. On Components, Hybrids and Manufacturing Technology*. – 1980. – Vol. CHMT-3, № 4. – P. 541–550.
9. Zhong J., Bau H.H. // *Amer.Cer.Soc.Bul.* – 2001. – 80,10. – P. 39–42.
10. Шефтель И.Т. Терморезисторы. – М., 1973. – 415 с.
11. Rodriguez-Carvajal J. // *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France.* – 1990. – P.127.
12. Castelan P., Bui A., Loubiere A., Rousset A., Legros R. // *Sensors and Actuators.* – 1992. – A 33. – P.119–122.
13. Shpotyuk O., Kovalskiy A., Mrooz O., Shpotyuk L., Pechnyo V.I., Volkov S.V. // *J.Europ.Cer.Soc.* – 2001. – 21. – P. 2067–2070.
14. Балицкая В.О., Вакив Н.М., Шпотюк О.И. // ТКЭА. – 2002. – 6. – С. 10–13.

A. Druzhinin¹, I. Maryamova¹, O. Kutrakov¹,
I. Pavlovskyy¹, T. Palewski²

¹Lviv Polytechnic National University,
Sci.-Research Center “Crystal”, Lviv, Ukraine,

²International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures,
Wroclaw, Poland

SILICON MECHANICAL SENSORS FOR CRYOGENIC TEMPERATURES: EXPERIMENTAL SIMULATION AND CHARACTERIZATION

© Druzhinin A., Maryamova I., Kutrakov O.,
Pavlovskyy I., Palewski T., 2004

To forecast the performance of piezoresistive mechanical sensors based on silicon microcrystals strain-induced characteristics of these crystals, mounted on spring elements, were measured in temperature range 4.2–300 K. The possibility to create piezoresistive mechanical sensors of two types was shown: sensors based on heavily doped p-type Si microcrystals for the wide temperature range 4.2–300 K and high-sensitive sensors based on Si microcrystals in the vicinity of metal-insulator transition, operating at 4.2 K.

Introduction

The problem of creating high-sensitive piezoresistive sensors for cryogenic temperatures is very relevant for different branches of science and technique. In p-type silicon with boron concentration in vicinity of metal-insulator transition (MIT) high non-classic piezoresistance was observed at cryogenic temperatures [1]. Our investigations [2–4] of boron-doped p-type silicon microcrystals in the vicinity of MIT in the temperature range 4.2–300 K revealed the existence of giant piezoresistance in these crystals at cryogenic temperatures, particularly, at liquid helium temperature. The magnitude of gauge factor of p-Si microcrystals with boron concentration in the vicinity of MIT from the insulating side equals at 4.2 K $GF_{4.2K} \approx -5,7 \times 10^5$ for the compressive strain and $GF_{4.2K} \approx 3 \times 10^5$ for the tensile strain.

Therefore the aim of this work was the experimental simulation of piezoresistive mechanical sensors based on Si microcrystals in the wide temperature range 4.2–300 K to evaluate the possibility to create such sensors operating at cryogenic temperatures.