УДК 537.312:621.315.592.4

Г.І. Клим^{1,2}, І.В. Гадзаман^{2,3}, О.Й. Шпотюк² ¹Національний університет "Львівська політехніка", кафедра спеціалізованих комп'ютерних систем ²Науково-виробниче підприємство "Карат", ³Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка

НАНОСТРУКТУРОВАНІ ТЕМПЕРАТУРНО- ТА ВОЛОГОЧУТЛИВІ СЕНСОРНІ СТРУКТУРИ НА ОСНОВІ ШПІНЕЛЬНОЇ КЕРАМІКИ

© Клим Г.І., Гадзаман І.В., Шпотюк О.Й., 2011

H.I. Klym, I.V. Hadzaman, O.I. Shpotyuk

NANOSTRUCTURED TEMPERATURE-HUMIDITY-SENSITIVE SENSOR STRUCTURES BASED ON SPINEL CERAMICS

© Klym H.I., Hadzaman I.V., Shpotyuk O.I., 2011

Проаналізовано можливості одержання наноструктурованих температурно- та вологочутливих товстоплівкових структур на основі напівпровідникової та діелектричної кераміки різних хімічних складів $Cu_{0,1}Ni_{0,1}Co_{1,6}Mn_{1,2}O_4$ (з p⁺-типом електричної провідності), $Cu_{0,1}Ni_{0,8}Co_{0,2}Mn_{1,9}O_4$ (з p-типом електричної провідності) та діелектричної кераміки MgAl₂O₄ (і-тип). Показано, що температурночутливі товсті плівки мають чутливість на ділянці температур від 298 до 368 К, а вологочутливі – на ділянці відносних вологостей від 40 до 98 %. Одержані товстоплівкові структури можна успішно застосовувати для одержання інтегрованих температурно-, вологочутливих сенсорів моніторингу та контролю навколишнього середовища.

Ключові слова: шпінель, товста плівка, багатошарова структура, інтегрований сенсор

Nanostructured temperature and humidity-sensitive thick-film structures based on spinel-type semiconducting and dielectric ceramics of different chemical composition $Cu_{0,1}Ni_{0,1}Co_{1,6}Mn_{1,2}O_4$ (with p⁺-types of electrical conductivity), $Cu_{0,1}Ni_{0,8}Co_{0,2}Mn_{1,9}O_4$ (with p-types of electrical conductivity) and insulating (i-type) MgAl₂O₄ ceramics were fabricated and studied. It is shown that temperature-sensitive thick films possess sensitivity in the region from 298 to 358 K and humidity-sensitive thick films are sensitive from 40 to 98 %. Obtained thick-film structures can be successfully applied for integrated temperature-humidity sensors of environmental monitoring and control.

Key words: spinel, thick film, multilayer structure, integrated sensor.

Вступ

Шпінельну кераміку широко застосовують в електронній техніці для вимірювання і контролю температури, обмеження пускових струмів, контролю газових та рідинних потоків тощо [1]. Ця дрібнозерниста кераміка має істотні переваги перед монокристалічними матеріалами і інтенсивно досліджується відомими світовими електронними компаніями, такими, як "Philips", "Siemens", "Cornerstone Sensors", "General Electronic", "Bell Tel. Labs.", та ін.

Декілька років тому, впроваджуючи нові принципи добору перспективної манганітної кераміки зі значним від'ємним температурним коефіцієнтом опору (ТКО), тобто терморезисторним ефектом в системі оксишпінелей Cu-Ni-Co-Mn, було показано принципову можливість одержання

значної низки об'ємних терморезисторів дискового типу з від'ємним ТКО, зокрема і температурних сенсорів у межах запропонованої системи [2]. Перебуваючи в системі NiMn₂O₄-CuMn₂O₄-MnCo₂O₄ і коректно витримуючи параметри технологічного процесу, можна одержати шпінельну кераміку, яка найбільш придатна для практичного використання.

Проте сьогодні багато важливих промислових проблем, пов'язаних з гібридними мікроелектронними багатошаровими керамічними схемами, температурними сенсорами, вимагає рішень, коли необхідне не об'ємне, а товстоплівкове виконання електронних компонентів [3–6]. Товстоплівкова технологія трафаретного друку має загальновідомі істотні переваги, серед яких висока продуктивність, гнучкість, досягнення високої надійності, а також висока точність, та взаємозамінність. І надзвичайно важливим фактором є мініатюризація товстоплівкових структур, які можуть бути виготовлені у різноманітних конфігураціях.

У деяких попередніх роботах [7–9] було розглянуто можливості застосування традиційної технології трафаретного друку для одержання температурно-чутливих товстоплівкових структур на основі шпінельної кераміки системи перехідних металів NiMn₂O₄-CuMn₂O₄-MnCo₂O₄ [9].

Метою роботи є одержання та дослідження товстоплівкових елементів на основі шпінельної кераміки для нових інтегрованих засобів моніторингу температури та вологості навколишнього середовища. Особливо актуальні такі розробки у зв'язку з необхідністю ефективного контролю змін клімату деяких географічних регіонів [10].

Дотепер для одержання інтегрованих сенсорів температури та вологості резисторного типу пропонувалося два різні підходи – використання температурних залежностей електричного опору вологочутливих шарів, або побудова залежностей електричного опору від відносної вологості навколишнього середовища для деяких температурночутливих шарів. Перший підхід, переважно, реалізується в товстих плівках низки сполук зі структурою перовськитів, передусім, BaTiO₃ [11]. Другий підхід добре апробований для низки товстоплівкових шпінельних матеріалів змішаних систем Mn-Co-Ni з додатками RuO₂, що сприяє хорошій часовій стабільності одержаних елементів. Проте в обох випадках суміжна чутливість товстоплівкових сенсорів є істотно обмеженою неідеальністю структури внутрішніх вологотранспортних пор та базової шпінелі.

Тому ефективнішим, на наш погляд, є альтернативний підхід, який полягає в розмежуванні функцій температурно- та вологочутливості в двох різних плівках одного структурно-хімічного шпінгельного типу. Товстоплівкове виконання шпінелей змішаної системи NiMn₂O₄-CuMn₂O₄-MnCo₂O₄ має переваги порівняно з іншими видами функціональної електрокераміки. Особливо в комбінації з шарами вологочутливої наноструктурованої діелектричної кераміки MgAl₂O₄. У цій роботі проаналізовано можливості застосування товстоплівкових шарів шпінельної кераміки змішаного типу з метою роздільного контролю вологості і температури навколишнього середовища.

Одержання товстоплівкових структур

Експериментальні зразки температурно- та вологочутливих товстоплівкових сенсорних структур одержували традиційним методом сіткографії [4] з використанням керамічного порошку напівпровідникової температурночутливої кераміки Cu_{0,1}Ni_{0,1}Co_{1,6}Mn_{1,2}O₄, Cu_{0,1}Ni_{0,8}Co_{0,2}Mn_{1,9}O₄, а також волого-чутливої шпінелі MgAl₂O₄.

Для приготування об'ємної напівпровідникової температурно-чутливої кераміки вихідні реактиви у відповідних кількостях завантажували в халцедонові барабани і ретельно перемішували в планетарному млині САНД-1 в середовищі дистильованої води. Одержану суміш просушували при 105 °C і відпалювали в муфельній печі СНОЛ-1 при 700 °C впродовж 4 год. Після цього повторно подрібнювали та просушували цю суміш. Прес-порошок одержували, додаючи до просушеної шихти 5 %-го водного розчину полівінілового спирту, після чого його частково просушували в сушильній шафі 2B-151, перетирали та просіювали через капронове сито. Розмір зерен полікристалічних порошків напівпровідникової кераміки становив ~ 1 мкм, що забезпечувалось оптимальною швидкістю помолу 130 об/хв вподовж 7 год. Прес-заготовки формували під

тиском на гідравлічному пресі МГ-10. Спікали кераміку на повітрі в камерній печі за спеціальними температурно-часовими режимами. Властивості вихідних зразків об'ємної напівпровідникової кераміки та режими її одержання наведено в табл. 1.

Для одержання діелектричної вологочутливої кераміки MgAl₂O₄ брали вихідні матеріали MgO з питомою поверхнею (10,7±2) м²/г та Al₂O₃ з питомою поверхнею (12,4±2) м²/г в молярному співвідношенні 1:1 (розрахунок хімічного складу проводився на основі фазової діаграми, наведеної у працях [12,13]), змішувалися та перемелювалися в кульовому планетарному млині САНД-1 в середовищі ацетону за швидкості обертання барабанів 138–140 об/хв упродовж 96 год. Питома поверхня шихти після помолу (MgO та Al₂O₃) становила 69.07 м²/г. Одержана шихта просушувалася у випарювальних чашках впродовж 2 год. Приготування прес-порошку здійснювалося в декілька етапів. Спочатку порошок просіювали через грубе капронове сито, після цього вводили пластифікатор. Одержану суміш просушували за температури (120±5) °C упродовж 2 год. Після цього порошок знову просіювався почергово через грубе та дрібне капронове сито. Керамічні заготовки пресувалися з використанням преса ПГ-10 під тиском 166,4 МПа в таблетки діаметром 15 мм та товщиною 1 мм. Спікали кераміку за такими температурно-часовими параметрами: нагрівання від кімнатної температури до 300 °C з швидкістю 100 °C/год, нагрівання від 300 °C до температури ізотермічного спікання з швидкістю 200 °C/год, ізотермічне спікання за температури 1300 °C впродовж 5 год. та охолодження в режимі вимкненої печі. Питома поверхні спечених зразків становила 6.93 м²/г.

Таблиця 1

Хімічний склад	Параметри	Фазовий склад	Електричний опір при <i>T</i> = 25 °С,	Геометричні параметри заготовки, мм	
кераміки	СШКАННЯ		Ом	товщина	діаметр
$Cu_{0,1}Ni_{0,1}Mn_{1,2}Co_{1,6}O_4$	1040 °С, 4 год	однофазна:	24,5	10,2	1,70
		шпінель			
	1200 °С, 1 год	дві фази:			
Cu _{0,1} Ni _{0,8} Mn _{1,9} Co _{0,2} O ₄	та 920 °C, 24 год	шпінель,	55,8	10,03	3,74
		11,5(6) % NiO			

Властивості об'ємної напівпровідникової температурночутливої кераміки

Для одержання пасти напівпровідникову та діелектричну кераміку подрібнювали в планетарному млині "Fritsch" впродовж 4 год. із швидкістю 130 об./хв. Пасту одержували на валковій пастотерці, змішуючи керамічний порошок відповідних складів, органічного розчинника, органічної зв'язки СМ-2, порошку екологічного скла МБ-60 без вмісту РbO та оксиду вісмуту Ві₂O₃. Склад напівпровідникової та діелектричної паст наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Склад напівпровідникової та діелектричної паст

Компоненти	Паста на основі кераміки Cu _{0,1} Ni _{0,1} Co _{1,6} Mn _{1,2} O ₄ та u _{0,1} Ni _{0,8} Co _{0,2} Mn _{1,9} O ₄		Паста на основі кераміки MgAl ₂ O ₄	
	кількість, г	вміст, %	кількість, г	вміст, %
Базова кераміка	7,4	72,8	14,8	58
Bi ₂ O ₃	0,3	2,9	0,96	4
Скло МБ-60	0,3	2,9	2,0	8
Органічна зв'язка СМ-2	1,8	17,7	7,0	27
Соснове масло	0,38	3,7	0,8	3

Потім одержану пасту наносили на очищені підкладки з оксиду алюмінію Al₂O₃ (марка Rubalit 708S) із Ag-Pd доріжками (QM21 – виробник Düpon), попередньо сформованими методом

сіткографії. Нанесені одношарові товсті плівки та багатошарові структури просушували при 180 °С протягом 20–30 хв в сушильній конвеєрній печі і спікали в печі РЕО-601-084 при 850 °С. Отже, були одержані товстоплівкові температурночутливі елементи та багатошарові структури $Cu_{0,1}Ni_{0,8}Co_{0,2}Mn_{1,9}O_4$ з р-типом електричної провідності, $Cu_{0,1}Ni_{0,1}Co_{1,6}Mn_{1,2}O_4$ з р⁺-типом електричної провідності та діелектричні товсті плівки MgAl₂O₄ (і-тип). Вологочутливий товстоплівковий шар наносили на попередньо софрмований температурночутливий шар. Варто зазначити, що формування товстоплівкових р-р⁺ структур, а також інтегрованих температурно-, вологочутливих р-і-р⁺ структур проводилося в межах єдиного технологічного процесу [14, 15]. Зовнішній вигляд та конструктивні особливості одержаних багатошарових структур зображено на рис. 1.



Рис. 1. Зовнішній вигляд (а) та конструктивні особливості (б) багатошарових сенсорних структур

Методика проведення експерименту та аналіз результатів

Відповідно до результатів топологічних досліджень з використання 3D-профілографа Rodenstock RM600 (Німеччина), товщина діелектричної плівки $MgAl_2O_4$ становить 66,67 мкм, двошарової температурночутливої p-p⁺ структури – 110,16 мкм, а товщина спеченої інтегрованої товстоплівкової p-i-p⁺ структури з провідним шаром Ag – 193,73 мкм (шар Ag становить 45,31 мкм). Топологія товстоплівкових p-p⁺ та p-i-p⁺ структур зображена на рис. 2.



Рис. 2. Особливості топології температурночутливих p-p⁺ структур (a) та інтегрованих p-i-p⁺ сенсорних структур (б)

Електричний опір температурночутливих товстих плівок та багатошарових (у цій роботі двошарових) структур вимірювався між вибірковими ділянками товстої плівки в нормальній атмосфері на ділянці 25–85 °C з кроком 10 °C при строго контрольованій температурі середовища

під час вимірювання. Загальна похибка зміни температури по об'єму камери під час вимірювання опору не перевищувала ± 0,1 °С. Для вимірювання залежності опору від температури в камері тепла HPS 222, де перебували досліджувані товстоплівкові елементи, встановлювали відповідно до режиму температуру випробувань і витримували при цій температурі 15 хв. Контролювали температуру за допомогою термометра ТО-ЦО24, а опір – за допомогою цифрового вольтметра B7-27A/1.

Як видно з рис. 3, досліджувані температурночутливі одношарові та двошарові p-p⁺ структури мають характерну лінійну залежність електричного опору на ділянці температур від 298 до 368 К в напівлогарифмічному масштабі і адекватно описуються виразом [1]:



Рис. 3. Температурні залежності опору товстоплівкових структур

$$R(T) = R_{25} \cdot \exp\left(\frac{B}{T} - \frac{B}{298}\right)$$
(1)

де R_{25} – опір товстоплівкового елемента за температури T = 25 °C; B – теплова стала.

Значення теплової сталої *В* для одно- та двошарових товстоплівкових структур обчислювали за формулою

$$B = 2.3026 \cdot \log\left(\frac{R_1}{R_2}\right) \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1},$$
(2)

де R_1 та R_2 – електричний опір при температурі $T_1 = 25$ °С та $T_2 = 85$ °С, відповідно.

Подібні лінійні залежності електричного опору від температури були одержані нами раніше для об'ємної кераміки оксидів перехідних металів різних складів, обмежених концентраційним трикутником NiMn₂O₄-CuMn₂O₄-MnCo₂O₄ [16]. Це свідчить про хорошу відтворюваність характеристик базової кераміки в товстоплівковому елементі.

Щодо температурної постійної B, то вона становить 3589 та 3615 К для товстої плівки р-типу та двошарової p-p⁺ структури, відповідно. Очевидно, що збільшення кількості шарів напівпровідникових структур сприяє покращенню їх температурної чутливості.

Для вивчення термостабільності одержаних товстоплівкових елементів було проведено деградаційні тести в умовах довготривалої ізотермічної витримки зразків при 170 °С. Загальна тривалість деградаційного тесту становила 250 год, а вимірювання електричного опору R проводилися при температурі 25 °С після послідовних етапів термоекспонування зразків впродовж 6, 12, 18, 24, 30, 48, 64, 104, 144, 208 та 250 год. Як контрольований параметр вибирали величину відносної зміни (дрейфу) електричного опору $\Delta R/R_o$ (R_o – початкове значення електричного опору, ΔR – абсолютна зміна електричного опору, зумовлена деградаційним тестом) [17].

Кінетичні характеристики термодеградації товстоплівкових структур зображено на рис. 4. У товстих плівках р-типу відбувається плавне зменшення електричного опору в часі деградації при 170 °С, яке досягає величини $DR/R_o \sim -2.9$ % при 250 год. Така поведінка кінетики релаксації відбувається, очевидно, внаслідок накладання двох незалежних процесів: спочатку домінує швидкий процес дифузії молекул в приповерхневий шар, а потім починається плавне вигорання органічної зв'язки, що і відображається в зменшенні відносного електричного опору в часі деградаційного тесту. Подібна поведінка залежності DR/R_o від часу старіння спостерігалась раніше для терморезисторних елементів [16]. Автори зафіксували максимальну зміну опору одношарового товстоплівкового об'єкта на рівні ~ 7,5 % після 64 год. старіння при 170 °С. Встановлений характер



Рис. 4. Кінетичні характеристики термодеградації (170 °С) товстоплівкових термочутливих структур

кінетичних залежностей відносної зміни дрейф електроопору на початкових етапах і його стабілізація на подальших етапах випробування вказує на можливість стабілізації електричних параметрів товстоплівкових структур шляхом проведення додаткової операції ізотермічної витримки впродовж 250 год при 170 °C.

Вологочутливість діелектричної товстої плівки на основі кераміки MgAl₂O₄ визначалась залежністю її електричного опору *R* від відносної вологості (*BB*) довколишнього середовища. Електричний опір досліджуваних зразків вимірювався в камері тепла та вологи PR-3E "TABAI" за температури 20 °C на ділянці *BB* = 25–99 % [18]. Значення необхідної температури та вологості задавалися за допомогою двох сенсорів, розміщених на передній панелі камери. Задаючи необ-

хідну температуру та досягаючи необхідного значення, за допомогою спеціального перемикача (на передній частині панелі) здійснювався перехід у режим вологості. Після цього для забезпечення стабільності вологості вмикався холодильник. Регулювання та стабілізація вологості в камері проводилося за допомогою значень вологості, які визначаються психрометричним методом за різницею показів так званого сухого та мокрого термометрів. Додатково в камеру вмонтовувалось ще два цифрових термометри ТО-ЦО24 (ділянка вимірювання температур: –80–250 °C), що забезпечували велику точність результатів експерименту.

Досліджувані зразки товстих плівок закріплювались на спеціальних затискачах та поміщались в камеру, а їх виводи подавались на з'єднувальні кабелі мегомметра змінного струму МОЦ-0104 при фіксованій частоті струму 500 Гц. Ділянки вимірювання електричного опору становили 0,001–1,999 МОм; 2,00–19,99 МОм; 20,0–199,9 МОм та 200–1000 МОм. Випробовували циклами в напрямку збільшення *BB* та у зворотному напрямку.

Значення *BB* для досліджуваних зразків одношарових товстих плівок визначали за результатами мокрого термометра, використовуючи психрометричну таблицю. У результаті одержували значення *R* як функцію *BB* за температури 20 °C та 50 °C та частоти сигналу 500 Гц. Результати електрофізичних досліджень діелектричних вологочутливих товстих плівок в і-типу зображено на рис. 5.



Рис. 5. Типові електрофізичні характеристики вологочутливої товстої плівки при 20 °С (а), та 50 °С (б)

Вологочутливі діелектричні товстоплівкові елементи на основі наноструктурованої кераміки $MgAl_2O_4$ характеризуються ідеальною лінійною залежністю електричного опору R від BB на всій

досліджуваній ділянці *BB* (від 40 % до 98 %) та відсутністю гістерезисну під час вимірювання електричного опору в напрямку зменшення *BB* при температурі 20 °C (див. рис. 5), яким характеризувалися об'ємні зразки кераміки MgAl₂O₄ [18].

Однак за температури вимірювань 50 °C зникає чутливість плівок $MgAl_2O_4$ на низьких рівнях відносної вологості (приблизно до 50 %) і спостерігається значний гістерезис характеристики в робочому циклі у разі підвищення та зниження вологості. Такий характер залежності зумовлений недостатньою роботою так званих транспортних пор та погіршенням десорбційних процесів у вологочутливих товстоплівкових шарах.

Висновки

Одержано нові екологічні наноструктуровані товстоплівкові структур з р-, р⁺- та і-типами електричної провідності в інтегрованому температурно-, вологочутливому виконанні на основі шпінельної кераміки. Результати топологічних та електрофізичних досліджень свідчать про сумісність температурно- та вологочутливих товстоплівкових структур, що дає змогу здійснювати незалежні та одночасні вимірювання вологості та температури навколишнього середовища під час формування відповідних електродів до температурно- та вологочутливих шарів. Характер кінетичних залежностей відносної зміни дрейф електроопору температурночутливих товстих плівок вказує на можливість стабілізації електричних параметрів товстоплівкових структур проведенням додаткової ізотермічної витримки впродовж тривалого часу при 170 °C.

1. Шефтель І.Т. Терморезисторы. – М.: Наука, 1973. 2. Пат. України № 47534, Н01С7/04, Н01С7/13, С04В35/00 // С04В101:00, Терморезистивний матеріал / М.М. Ваків, І.В. Гадзаман, А.П. Ковальський, М.М. Кравиів, О.Я. Мруз і О.Й. Шпотюк. – Заявка: 6.04.2000. 3. Tfeingold A.H. – Microwave J. – 2000. - 1. - P. 90-98. 4. Ikegami A. - IEEE Trans. - 1980. - CHMT-3, No 4. - P. 541-550. 5. 3axapoe В.И., Олеск А.О. – Электронная техника. Сер.: Радиодетали и радиокомпоненты. – 1989. – 3. – C. 30–34. 6. Schmidt R., Stiegelschmitt A., Roosen A., Brinkman A.W. – Key Engineering Materials. – 2002. – 206-213. – Р. 1417-1420. 7. Шпотюк О.И., Гадзаман И.В., Охримович Р.В. – ТКЭА. – 2002. – № 4-5. – С. 55–57. 8. Гадзаман И.В., Мруз О.Я., Шпотюк О.И., Брунец И.М. – ТКЭА. – 2005. – № 5. – С. 62–64. 9. Вакив Н.М., Гадзаман И.В., Мруз О.Я., Немеш В.Г. ТКЭА – 2007. – № 2. – С. 52–55. 10. Goede А.Р.Н., Burrows J.P. – EuroPhysics News. – 2009. – 40, No 4. – P. 4-6. 11. Holc J. T. – Sensors and Actuators. – 1995. – B 26/27. – P. 99–102. 12. Shpotyuk O., Ingram A., Klym H., Vakiv M., Filipecki J. J. Europ. Ceram. Soc. – 2005. – 25. – Р. 2981–2984. 13. Клым Г.И., Инграм А., Гадзаман И.В., Шпотюк О.И., Вакив Н.М. – TKЭA. – 2006. – № 5. – C. 50–52. 14. Klym H., Hadzaman I., Shpotyuk O., Brunner M., Balitska B. – Visnyk Lviv Univ.: Ser. Physic., 2009. – No 43. – P. 185–191. 15. Hadzaman I., Klym H., Shpotyuk O., Brunner M. Acta Physica Polonica A. – 2010. – 117, No 1. – Р. 233–236. 16. Клим Г.І., Балицька В.О., Ваків М.М., Брунець І.М., Шпотюк О.Й. // Вісник Нац. ун-ту "Львівська долітехніка". – 2004. – № 510: Елементи теорії та прилади твердотільної електроніки. – С. 98–102. 17. Castelan P., Bui A., Loubiere A., Rousset A., Legros R. – Sensors and Actuators. – 1992. – А 33. – Р. 119–122. 18. Винник И.Б., Гадзаман И.В., Клым Г.И., Мруз О.Я., Шпотюк О.И. // ТКЭА. – 2006. – № 2. – Р. 60–62.