МАТЕРІАЛИ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ

УДК 537.312

Г.І. Клим¹, В.О. Балицька², І.В. Гадзаман³, О.Й. Шпотюк⁴ ¹Національний університет "Львівська політехніка", кафедра спеціалізованих комп'ютерних систем, ²Львівський державний університет безпеки життєдіяльності, ³Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка, ⁴Науково-виробниче підприємство "Карат"

ДЕГРАДАЦІЙНІ ПРОЦЕСИ В ТЕМПЕРАТУРНО-ЧУТЛИВИХ ТОВСТОПЛІВКОВИХ СТРУКТУРАХ

© Клим Г.І., Балицька В.О., Гадзаман І.В., Шпотюк О.Й., 2012

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

DEGRADATION PROCESSES IN TEMPERATURE-SENSITIVE THICK-FILM STRUCTURES

© Klym H.I., Balitska V.O., Hadzaman I.V., Shpotyuk O.I., 2012

Досліджено кінетичні залежності термоіндукованого дрейфу електричного опору в одно- та мультирівневих температурно-чутливих товстоплівкових структурах на основі змішаних манганітів $Cu_{0,1}Ni_{0,1}Co_{1,6}Mn_{1,2}O_4$ (з р⁺-типом електричної провідності) та $Cu_{0,1}Ni_{0,8}Co_{0,2}Mn_{1,9}O_4$ (з р-типом електричної провідності). Встановлено, що в досліджуваних товстих плівках р- та р⁺-типу активуються процеси вигорання залишків органічної зв'язки між зернами шпінелі та одночасне проникнення в простір металевого срібла. Такі процеси описуються стисненою експоненціально-степеневою релаксаційною функцією. Для товстоплівкових р⁺-р структур характерні власні деградаційні процеси, які проявляються у збільшенні електричного опору, а кінетика їх термоіндукованого старіння адекватно описується розширеною експоненціально-степеневою функцією.

Ключові слова: деградація, мультирівнева структура, товста плівка, шпінель.

The kinetics dependences of thermoinducational drift of electrical resistance in single-and multilayered temperature-sensitive thick-film structures based on mixed manganices $Cu_{0,1}Ni_{0,1}Co_{1,6}Mn_{1,2}O_4$ (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) are investigated. It is established, that two interconnected processes are activated during degradation test in p- and p⁺-type thick film - the burning-out of remainders of organic binder between contacting spinel grains with simultaneous Ag penetration into appeared free-volume space. The own degradation processes in thick-film p⁺-p structures show up in the increase of electric resistance. Their degradation kinetics are adequately described by the extended exponential-power-like relaxation function.

Key words: degradation, multilayer structure, thick film, spinel.

Вступ

Сьогодні проблема стабілізації експлуатаційних параметрів функціональних елементів електронної техніки набрала неабиякої актуальності. Нерідко з цією метою використовують твердотільні середовища, які мають високу компактність структури, а відтак і більшу здатність протидіяти впливам різноманітних зовнішніх чинників, зокрема, таких, як підвищена температура, її градієнтні та часові перепади, агресивні атмосферні забруднення тощо.

Саме з цієї причини значної популярності набули функціональні електронні пристрої, виготовлені при використанні товстоплівкової технології [1]. Завдяки особливостям контактного нанесення товстих плівок у сукупності з наступними операціями високотемпературного спікання дрібнодисперсного субстрату, насиченого органічною зв'язкою, вдається досягнути високої щільності кінцевого виробу, в якому внесок пост-технологічних релаксаційних процесів, особливо термоіндукованих, є мінімальним у зв'язку з практично повною відсутністю недосконалих міжгрануальних (міжзеренних) областей. Так, зокрема, в роботі [2] сповіщалось, що вперше одержані товсті плівки NiMn₂O₄ мають хороші терморезисторні властивості, відзначаються надзвичайною завершеністю внутрішньої будови, високою досконалістю кристалічної структури шпінельних зерен та чітко визначеними межами зерен, у зв'язку з чим очікується, що їх електричні характеристики не піддаватимуться зовнішнім впливам. Проте, не зважаючи на достатньо жорсткі вимоги нормативно-технічної документації, яка регламентує практичне використання засобів електронної техніки такого типу [3], це твердження експериментально не було перевірено. Висловлене побоювання набуває особливої ваги, якщо взяти до уваги, що технологічну операцію термоелектротренінгу нерідко вводять як кінцеву з метою усунення паразитних дрейфових ефектів у ряді керамічних функціональних пристроїв [4,5].

У зв'язку з цим метою роботи було дослідити експлуатаційні властивості нових екологічно чистих одно- та мультирівневих товстоплівкових структурах на основі перехідних металів Cu_{0,1}Ni_{0,1}Co_{1,6}Mn_{1,2}O₄ та Cu_{0,1}Ni_{0,8}Co_{0,2}Mn_{1,9}O₄ різного типу провідності та вивчити термодеградаційні процеси в цих елементах у контексті порівняння з попередніми дослідженнями для температурночутливої об'ємної шпінельної кераміки та товстоплівкових елементів на її основі.

Технологія одержання температурно-чутливих товстоплівкових структур

Для досліджень нами вибрані температурно-чутливі однорівневі товсті плівки Cu_{0,1}Ni_{0,1}Co_{1,6}Mn_{1,2}O₄ (з p⁺-типом електричної провідності) та Cu_{0,1}Ni_{0,8}Co_{0,2}Mn_{1,9}O₄ (з p-типом електричної провідності), а також мультирівневі товстоплівкові p-p⁺ та p-p⁺-p структури. Експериментальні зразки одержували традиційним методом сіткографії з використанням керамічних заготовок аналогічних складів [6].



Рис. 1. Конструктивні особливості товстоплівкових p-p⁺ (a) та p-p⁺-p (b) структур

Вихідні зразки об'ємної шпінельної кераміки спікали на повітрі в камерній печі за спеціальними температурно-часовими режимами, які детально описані в роботі [7]. Термочутливу пасту одержували на валковій пастотерці шляхом змішування необхідної кількості керамічного порошку відповідного складу, органічного розчинника, органічної зв'язки, порошку екологічного скла без вмісту PbO та оксиду вісмуту Bi₂O₃ [7,8]. Потім одержану пасту наносили на очищені підкладки з оксиду алюмінію Al₂O₃ із Ag-Pd доріжками, попередньо сформованими методом сіткографії. Нанесені товсті плівки просушували при 180 °C та спікали при 850 °C. Формування одно- та мультирівневих товстоплівкових p-p⁺ та p-p⁺-р структур проводилося в межах єдиного технологічного процесу [9, 10]. Конструктивні особливості одержаних мультирівневих структур зображено на рис. 1.

Методика проведення експерименту та аналіз результатів

Електричний опір температурно-чутливих товстих плівок та мультирівневих p-p⁺ та p-p⁺-р структур вимірювався в нормальній атмосфері на ділянці 25–85 °C з кроком 10 °C при строго контрольованій температурі середовища в момент вимірювання. Загальна похибка зміни температури по об'єму камери під час вимірювання опору не перевищувала \pm 0,1 °C. Контроль температури здійснювався за допомогою термометра ТО-ЦО24, а контроль опору – за допомогою цифрового вольтметра В7-27А/1 [7].

Встановлено, що досліджувані температурно-чутливі одно- та мультирівневі товстоплівкові p- p^+ та p- p^+ -р структури мають характерну лінійну залежність електричного опору на ділянці температур від 298 К до 368 К в напівлогарифмічному масштабі (див. рис. 2,a,б) і адекватно описується співвідношенням, яке раніше спостерігалося в роботах [7,11]:

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

де R_{25} – опір товстоплівкового елемента при температурі T = 25 °C; B – температурна стала.

Подібні лінійні залежності електричного опору від температури були одержані раніше для об'ємної кераміки оксидів перехідних металів різних складів, обмежених концентраційним трикутником NiMn₂O₄-CuMn₂O₄-MnCo₂O₄ та товстоплівкових елементів на основі шпінельної кераміки різного складу [12]. Це свідчить про хорошу відтворюваність характеристик базової кераміки в вигляді товстоплівкової структури.

Як відзначено на рис. 2, температурна постійна *В* зростає із збільшенням кількості шарів товстої плівки, сприяючи покращенню їх температурної чутливості.



Рис. 2. Температурні залежності опору одно- (а) та мультирівневих (б) товстоплівкових структур

Для вивчення термостабільності одержаних товстоплівкових структур було проведено деградаційні випробування в умовах довготривалої ізотермічної витримки при 170 °C. Загальна тривалість деградаційного тесту становила 250 год., а вимірювання електричного опору *R* проводилися при температурі 25 °C після послідовних етапів термоекспонування зразків впродовж 6, 12, 18, 24, 30, 48, 64, 104, 144, 208 та 250 год. Беручи до уваги деталізовану в роботі [13] методику вивчення термостабільності товстоплівкових об'єктів, як контрольований параметр було вибрано величину відносної зміни (дрейфу) електричного опору DR/R_o (R_o – початкове значення електричного опору, DR – абсолютна зміна електричного опору, зумовлена деградаційним тестом).

Кінетичні залежності термоіндукованого дрейфу електричного опору товстоплівкових структур зображено на рис. 3,а,б. У товстих плівках р- та p^+ -типу зміна електричного опору *DR/R*_o при 250 год. становить ~ -7,5 % та -8,7 %, відповідно (див. рис. 3,а). Така поведінка кінетики релаксації відбувається, очевидно, внаслідок 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 в часі деградаційного тесту.

Подібна поведінка залежності DR/R_o від часу старіння спостерігалась раніше для товстоплівкових елементів, одержаних на основі кераміки складу Cu_{0,1}Ni_{0,1}Co_{1,6}Mn_{1,2}O₄ яка спікалася при температурі 1200 °C [14]. Автори зафіксували максимальну зміну опору одношарового товстоплівкового об'єкта на рівні ~ -7,5 %. Як видно з рис. 3,а, для стабілізації електричних параметрів однорівневих товстоплівкових елементів досліджуваних складів недостатньо витримки впродовж 250 год. при 170 °C. Тому в подальшому доцільніше буде проводити деградаційні випробування впродовж 500–600 год., як це практикувалося раніше для об'ємних зразків кераміки [15].



Рис. 3. Кінетичні характеристики термодеградації (170 °C) одно- (а) та мультирівневих (б) товстоплівкових структур

Раніше було показано, що в товстих плівках $Cu_{0.8}Ni_{0.1}Co_{0.2}Mn_{1.9}O_4$ та $Cu_{0.1}Ni_{0.8}Co_{0.2}Mn_{1.9}O_4$, які характеризуються достатньою однорідністю структури за практично повної відсутності невигорілих органічних компонентів, спостерігався ефект так званого "термічного шоку" [16]. Цей ефект проявлявся в збільшенні електричного опору на початкових стадіях деградаційного тесту з подальшим збереженням його на постійному рівні. Передбачається, що досліджувані товсті плівки з відносною однорідністю структури та малою пористістю проявляють достатньо швидкий власний дрейф вже після декількох годин деградаційного тесту. Інакше кажучи, механізм термоіндукованої деградації в об'ємній кераміці та товстих плівках є ідентичним, різниця між ними полягає в необхідності проведення більш тривалих термоіндукованих впливів.

Інша картина спостерігається для досліджуваних товстих плівок p- та p⁺-типу. Власні структурні зміни в цих зразках надзвичайно малі, вини нівелюються на фоні більш істотних процесів, пов'язаних з органічною зв'язкою. У результаті замість додатних змін DR/R_o , характерних для власної термодеградації практично всіх керамічних композитів, у досліджуваних товстих плівках спостерігається протилежний "від'ємний" ефект зменшення опору.

Щодо кінетики залежності *DR/R_o* досліджуваних товстих плівок р-типу, то вона проявляє типову стиснено-експоненціальну залежність від часу відповідно до відомої релаксаційної функції Де Баста Джіларда або Уіллямса-Уоттса [17,18]. Така поведінка системи зумовлена вигоранням органіки, яка у разі підходу до поверхні елемента різко дифундує догори в молекулах. Саме такий процес і є властивим для структурно-неоднорідних середовищ, якими є керамічні товстоплівкові структури.

З метою адекватного математичного опису цих термодеградаційних процесів у товстих плівках р-типу було проведено моделювання п'ятьма релаксаційними функціями, детально описаними в роботах [19,20]. Числові значення параметрів припасування підбирались так, щоб мінімізувати величину середнього квадратичного відхилення *err* (похибки) експериментально одержаних точок від вибраної релаксаційної функції. У результаті моделювання встановлено, що кінетика старіння досліджуваних товстих плівок найадекватніше описується саме релаксаційною функцією Де Баста Джіларда. У цьому випадку значення величини *err* становить 0,015 і досягається за порівняно невеликої кількості параметрів припасування (рис. 4,а).

Як видно з рис. 3,6 та рис. 4,6, спостережуваній термоіндукованій деградаційній кривій в товстоплівкових p^+ -р структурах в перші 50–150 год деградаційного тесту характерна наростаюча форма, яка досягає відносного насичення під час продовження тесту. Максимальне значення дрейфу електричного опору становить ~ 6 %.



Рис. 3. Термоіндукований (170 °C) дрейф електричного опору (DR/R₀) в товстій плівці *p*- типу (*a*) та мультирівневій p^+ -*p* (б) структурі

Кінетика деградації в досліджуваних p⁺-p структурах (рис. 4,б) описується розширеною експоненціальною релаксаційною функцією, запропонованою в роботах [19, 20]. У такому разі низькі значення похибки (0,02) досягаються знову ж таки за порівняно невеликої кількості параметрів припасування. Подібні результати були одержані для деяких інших зразків об'ємної кераміки шпінельного типу – змішаних манганітів перехідних металів системи Cu_xNi_{1-x-y}Co_{2y}Mn_{2-y}O₄. Потрібно зазначити, що механізм термодеградації в них був комплексним, зокрема не тільки катіонний перерозподіл, але й міжфазові масообмінні процеси.

На відміну від р⁺-р структур, мультишари р-р⁺-р характеризуються доволі високою стабільністю, дрейф електричного опору становить 1,5 %. Одержати такі високостабільні елементи вдалося шляхом модифікації складу паст (досягнення необхідної в'язкості) та нанесення шарів товстих плівок на основі кераміки різного складу з різним типом електричної провідності.

Висновки

Показано, що в умовах довготривалої ізотермічної витримки при 170 °С в температурночутливих товстих плівках на основі змішаних манганітів Cu_{0,1}Ni_{0,1}Co_{1,6}Mn_{1,2}O₄ (з p⁺-типом електричної провідності) та Cu_{0,1}Ni_{0,8}Co_{0,2}Mn_{1,9}O₄ (з p-типом електричної провідності) відбувається плавне зменшення електричного опору. Встановлено, що кінетика деградації досліджуваних товстих плівок описується стисненою експоненціально-степеневою релаксаційною функцією, оскільки під час деградаційного тесту активуються, щонайменше, два взаємозв'язані процеси різної природи: вигорання залишків органічної зв'язки між зернами шпінелі з одночасним проникненням у простір металевого срібла. Для товстоплівкових p⁺-p структур характерні власні деградаційні процеси, які проявляються у збільшенні електричного опору в часі деградаційного тесту, а кінетика їх термоіндукованого старіння адекватно описується розширеною експоненціально-степеневою функцією. Збільшення кількості шарів різного типу провідності у вигляді p-p⁺-p структур сприяє одержанню стабільнішого товстоплівкового елемента.

параметри Отже, електричні однота мультирівневих температурно-чутливих товстоплівкових структур на основі змішаних манганітів Cu_{0.1}Ni_{0.1}Co_{1.6}Mn_{1.2}O₄ та Си_{0.1}Ni_{0.8}Co_{0.2}Mn_{1.9}O₄ можна застабілізувати, піддавши їх попередній ізотермічній витримці за достатньо низької температури (170 °C).

1. Поляков А.А.Технология керамических радиоелэктронных материалов. – М., 1989. – 200 с. 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. – А 109. – 1989. – Р.113–11. 4. Захаров В.И., Олеск А.О. – Электр. Техн. Сер.: Радиодет. и Радиокомп. – 1989. – 3. – С. 30–34. 5. Захаров В.И., Олеск А.О. – Заруб. Электр. Техн. – 1983. – 3. – С. 43–74. 6. Ікедаті А., Arima H., Matsuoka Y., Minorikawa H., Asahino Y. – IEEE Trans. on Components, Hybrids and Manufacturing Technology. – 1980. – CHMT-3, № 4. – Р. 541–550. 7. Клим Г.І., Гадзаман І.В., Шпотюк О.Й. – Вісник національного університету "Львівська політехніка", сер. Електроніка. – 2011. – № 708. – С. 77–83. 8. Hadzaman I., Klym H., Shpotyuk O., Brunner M. – Acta Physica Polonica A. – 2010. – 117, No 1. – P. 233–236. 9. Klym H., Hadzaman I., Shpotyuk O., Brunner M., Balitska B. – Visnyk Lviv Univ.: Ser. Physic., 2009. – No 43. – P. 185–191. 10. Vakiv M., Hadzaman I. Klym H., Shpotyuk O., Brunner M. – Journal of Physics: Conf. Ser. - 2011. - 289. - Р. 012011-1-5. 11. Шефтель І.Т. Терморезисторы. - М.: Наука, 1973. 12 Клим Г.І., Балицька В.О., Ваків М.М., Брунець І.М., Шпотюк О.Й. – Вісник НУ "Львівська Політехніка". Сер. Елементи теорії та прилади твердотільної електроніки. – 2004. – № 510. – С. 98–102. 13 Castelan P., Bui A., Loubiere A., Rousset A., Legros R. – Sensors and Actuators. – 1992. – A 33. – P.119–122. 14. Frisch S., Sarrias J., Brieu M., Couderc J.J., Baudour G.L., Snoeck E. Rousset A. – Solid State Ionics. – 1998. – 109. – Р. 229–237. 15. Винник И.Б., Гадзаман И.В., Клым Г.И., Мруз О.Я., Шпотюк О.И. – *TK*→*A*. – 2006. – № 2. – P. 60–62. 16. Zhong J., Bau H.H. // Amer.Cer.Soc.Bul. – 2001. – 80, № 10. – P. 39-42. 17. Mazurin O.V. – J. Non – Cryst. Sol. – 1977. – 25, No 1–3. – Р. 130–169. 18. Балицкая В.О., Вакив Н.М., Шпотюк О.И. – ТКЭА. – 2002. – № 6. – С. 10–13. 19. Klym H., Balitska V., Shpotyuk O., Vakiv M. - Chemia i Ochrona Srodowiska. - 2005. - No 10. - 2005. - P. 33-43. 20. Klym H. - Proc. International Conference TCSET'2006 "Modern problems of radio engineering, telecommunications and computer science", Lviv-Slavske, Ukraine, February 28- March 4. – 2006. – P. 68–71.