

УДК 537.312

PACS number(s): 81.05.Je + 85.40.Xx +84.32.Ff

ТОВСТОПЛІВКОВІ ТЕРМОРЕЗИСТОРНІ ЕЛЕМЕНТИ НА ОСНОВІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cu})_3\text{O}_4$

О. Шпотюк, І. Гадзаман¹, Р. Охримович¹, М. Ваків, І. Брунець

Науково-виробниче підприємство "Карат",
вул. Стрийська, 202, 79031, Львів, Україна,
e-mail: shpotyuk@novas.lviv.ua

¹Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка,
вул. Івана Франка 24, 82100, Дрогобич, Львівська область, Україна

Уперше використано напівпровідникову кераміку чотирикатионної системи оксидів перехідних 3d-металів $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{O}_4$ для створення товстоплівкових терморезисторів з від'ємним температурним коефіцієнтом опору. Отримані плівкові елементи мають значний терморезисторний ефект та значення теплової сталої B на рівні об'ємних зразків вихідного складу.

Ключові слова: товстоплівковий терморезистор, напівпровідникова кераміка, шпінель.

Товстоплівкові терморезистори (ТТР) з від'ємним температурним коефіцієнтом опору (ТКО) широко застосовують у гібридній інтегральній мікросхемотехніці. Їх використовують для термостабілізації, термокомпенсації, термостатування, контролю температури в інтегральних схемах і пристроях тощо. Перспективи отримання надійних товстоплівкових терморезисторних елементів на основі оксидів перехідних 3d-металів (Cu, Ni, Mn, Co, Fe), які б забезпечували широкий діапазон контрольованих значень експлуатаційних параметрів, привертає значну увагу до вивчення структурних і фізичних властивостей, а також технологічних особливостей виготовлення ТТР [1-5]. Нашою метою було створення ТТР зі зниженою температурою спікання на основі керамічної композиції шпінельного типу $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{O}_4$, а також дослідження фазового складу, електричних властивостей і стабільності отриманих товстих плівок.

Кераміку цього складу раніше запропонували як матеріал для виготовлення об'ємних терморезисторів [6-8]. З'ясовано, що вона має необхідні значення теплової сталої B , електричного опору, а також забезпечує високу технологічну відтворюваність і стабільність електричних параметрів. Об'ємні зразки терморезисторів отримували методом традиційної керамічної технології [9].

Терморезисторну пасту для друкування товстої плівки виготовляли з суміші керамічного порошку, органічної і неорганічної зв'язки. Керамічний порошок створювали шляхом перемелення об'ємного зразка складу $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{O}_4$ в барабанному млині за наявності ізопропілового спирту. Після просіювання розмір зерен не перевищував 5 мкм. У складі пасти було 75,76% порошку

$\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{O}_4$, 18,94% органічного розчинника (терпінеолу) й органічної зв'язки (етилцелюлози), 5,3% порошку з суміші скла та V_2O_5 . Отриману пасту наносили методом трафаретного друкування з використанням станка DFS-0,1, обладнаного сталевією сіткою, на підкладки з оксиду алюмінію Al_2O_3 з попередньо виконаними на них срібними контактами.

З метою вивчення впливу товщини плівки на параметри і стабільність виробів товстоплівкові терморезистори планарного типу виготовляли в одно- та двошаровому виконанні. Товщина одношарового зразка становила ~ 48 мкм, а двошарового - ~ 92 мкм. Товстув плівку відпалювали в конвекційній печі шляхом повільного підвищення температури до 1120 К з наступною ізотермічною витримкою упродовж 15 хв та охолодженням до кімнатної температури. З'ясовано, що після відпалювання хімічний склад пасти становив 93,5 % кераміки $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{O}_4$, 2,8 % V_2O_5 та 3,7 % скла НТ-521-4.

Структуру отриманих плівок досліджували методом оптичної мікроскопії зі збільшенням $\times 576$ і методом рентгенівської дифракції на дифрактометрі Дрон-3.0. Мікроструктуру матеріалу вивчали за допомогою електронного мікроскопа "Akashi" ($\times 2500$). За допомогою методу оптичної мікроскопії виявлено, що товстоплівковим терморезисторам властива задовільна морфологія структури, висока густина і достатньо гладка поверхня. Мікроструктура матеріалу товстої плівки, що вивчена методом електронної мікроскопії, складається з однорідно розподілених зерен, оточених склофазою, розмір яких менше 4 мкм. Дослідження товстоплівкових і об'ємних терморезисторів методом рентгенівської дифракції засвідчили, що в обох випадках основною фазою є матеріал з добре сформованою структурою шпінелі.

На рис. 1 зображено температурні залежності електричного опору товстоплівкових терморезисторів в одно- та двошаровому виконанні. Лінійний характер залежності $\ln R = f(1/T)$ дає змогу зробити висновок, що в розглянутому діапазоні цю залежність описує вираз [9]:

$$R(T) = R_{298} \exp(B/T - B/298). \quad (1)$$

Опір типової ділянки одношарової товстої плівки з шириною 2 мм і товщиною 50 мкм становить ~ 350 кОм і зменшується майже прямо пропорційно до товщини. Теплова стала B для товстоплівкових терморезисторів в одно- та двошаровому виконанні перебуває на рівні $3630 \pm 5\text{K}$, тоді як для об'ємних зразків B дорівнює $3530 \pm 5\text{K}$.

Як відомо, мірою стабільності електричних параметрів терморезисторів слугує відносна зміна опору при певній підвищеній температурі. Під час тестування на старіння отримані товсті плівки витримували протягом 1000 год при температурі 443 К. Значення опору вимірювали періодично через 24, 48, 144, 251, 356, 500, 750 і 1000 год при 298 К. Для товстоплівкових терморезисторів є характерним значне зростання відносної зміни опору $\Delta R/R_0$ на початковій стадії тесту з наступним аномальним зменшенням (рис. 2). Тобто, виникає так званий ефект втоми процесу старіння, що для цього типу матеріалів спостережується вперше [1]. Механізм цього явища потребує детального вивчення. Максимальна зміна опору одношарового зразка становить $\sim 7,5$ % при $t = 64$ год з майже повністю відновленим початковим значенням опору після 750 год старіння. Водночас для двошарового зразка $\Delta R/R_0 \sim 11\%$ при $t = 64$ і зменшується до сталого значення $\sim 1,8$ % після 750 год старіння. Ці результати свідчать про те, що збільшення

товщини зразка приводить до погіршення часової стабільності товстоплівкових терморезисторів.

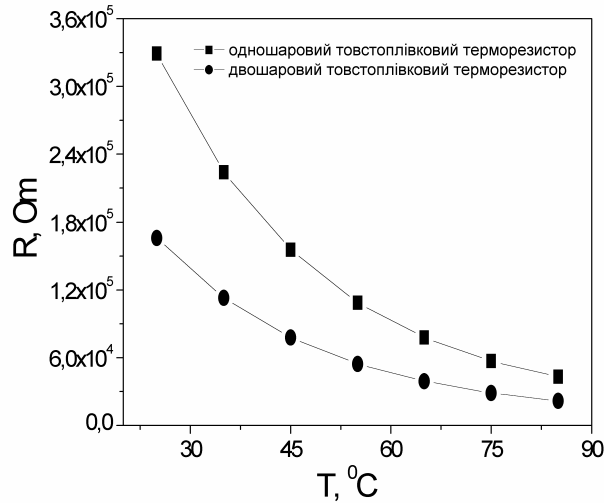


Рис. 1. Температурні залежності опору одно- (1) та двошарового (2) товстоплівкових терморезисторів складу $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{O}_4$.

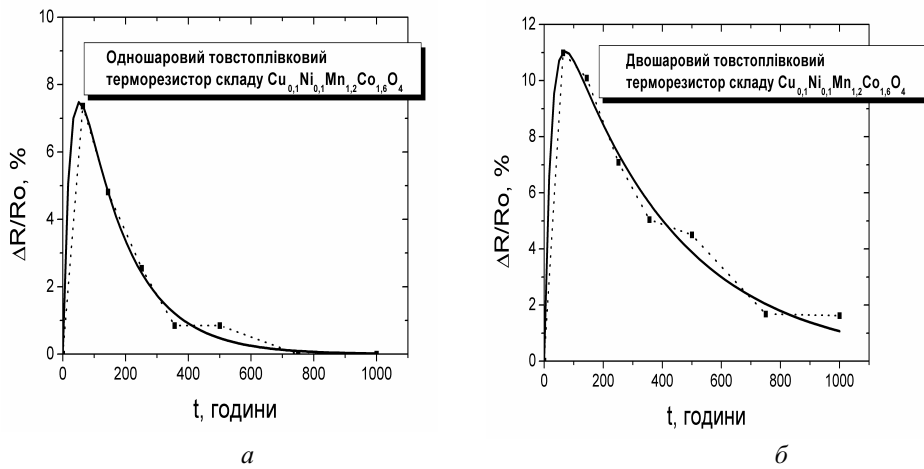


Рис. 2. Експериментально визначені (пунктирна) та апроксимована (суцільна) криві залежності відносного опору від часу під час тесту на старіння, одно- (а) та двошарового (б).

Зазначимо, що об'ємні терморезистори цього складу виявляють типову залежність відносної зміни опору $\Delta R/R_0(t)$, тобто зростання опору на початкових стадіях тесту на старіння з наступним насиченням на рівні максимальної зміни опору. Сьогодні пояснення механізмів старіння терморезистивної кераміки достатньо суперечливі і ґрунтуються головню на відповідних реакціях окисації або деоксидації [9-13]. Передбачають, що механізм старіння терморезисторних

елементів може бути пов'язаний з недовершеністю міжзеренних меж, що формуються в умовах порівняно низьких температур спікання [14,15].

Отже, ми отримали структурно-однорідні товстоплівкові терморезистори на основі кераміки складного складу $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{O}_4$, що має високе значення теплової сталої B і стабільні з часом електричні параметри. Збільшення товщини півки веде до пропорційного зменшення опору, що супроводжується погіршенням його часової стабільності. Аномальна поведінка залежності $\Delta R/R_0(t)$ потребує детальнішого вивчення, що буде предметом подальших досліджень.

1. Ikegami A., Arima H., Tosaki H., Matsuoka Y., Ai M., Minorikawa H., Asahino Y. Thick-film thermistor and its applications // IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology. 1980. Vol. CHMT-3, N 4. P. 541-550.
2. Zhong J., Bau H. H. Thick-film thermistors printed on LTCC tapes // Amer. Ceram. Soc. Bull. 2001. Vol. 8, No 10. P. 39-42.
3. Захаров В. И., Олеск А. О. Пленочные терморезисторы // Зарубеж. электрон. техника. 1983. № 5. С. 43-74.
4. Захаров В. И., Олеск А. О. Материалы и технология изготовления толстопленочных терморезисторов с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления (Обзор) // Электрон. техника. Сер. Радиодетали и радиокомпоненты. 1989. Вып. 3 (64). С. 30-34.
5. Шефтель И. Т. Терморезисторы. М., 1972.
6. Гадзаман І. В. Терморезисторні елементи струмового захисту на основі керамічних напівпровідникових композитів $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_{2y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$: Автореф. дис. канд. фіз.-мат. наук. Львів, 1999.
7. Shpotyuk O., Kovalskiy A., Mrooz O. et al. Technological modification of spinel-based $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_{2y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ceramics // J. Europ. Ceram. Soc. 2001. Vol. 21. P. 2067-2070.
8. Vakiv M., Shpotyuk O., Mrooz O., Hadzaman I. Controlled thermistor effect in the system $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_{2y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ // J. Europ. Ceram. Soc. 2001. Vol. 21. P. 1783-1785.
9. Тернауер Х. Процессы керамического производства. М., 1980.
10. Hosseini M. The effect of cation composition on the electrical properties and ageing of Mn-Co-Ni thermistors // Ceramics International. 2000. Vol. 26. P. 245-249.
11. Battault T., Legros R., Brieu M. et al. Correlation between microstructure and ageing of iron manganite thermistors // J. de Physique III. 1997. Vol. 7. P. 979-992.
12. Castelan P., Bui Ai, Loubiere A. et al. Ageing study of NTC thermistors by thermopower measurements // Sensors and Actuators A. 1992. Vol. 33. P. 119-122.
13. Csete de Györgyfalva G. D. C., Reaney I. M. Decomposition of NiMn_2O_4 spinel: an NTC thermistor material. // J. Europ. Ceram. Soc. 2001. Vol. 21. P. 2145-2148.
14. Groen W. A. Aging of NTC ceramics in the system Mn-Ni-Fe-O // J. Europ. Ceram. Soc. 2001. Vol. 21. P. 1793-1796.
15. Schmidt R., Stiegelschmitt A., Roosen A., Brinkman A.W. Preparation and performance of thick film NTC thermistors // Key Engineering Materials. 2002. Vol. 206-213. P. 1417-1420.

**THICK FILM THERMISTOR ELEMENTS
BASED ON (Ni,Co,Mn,Cu)₃O₄ SOLID SOLUTIONS**

O. Shpotyuk, I. Hadzaman¹, R. Okhrymovych¹, M. Vakiv, I. Brunets

*Scientific Research Company "Carat",
Stryjska str., 202, 79031, Lviv, Ukraine,
e-mail: shpotyuk@novas.lviv.ua*

*¹Ivan Franko Drohobych State Pedagogical University,
I. Franko str, 24, 82100, Drohobych, Lviv Region, Ukraine*

Semiconductor ceramics of four-cation system of transition 3d-metal oxides $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{1.2}\text{Co}_{1.6}\text{O}_4$ was used for the first time to development of thick film NTC thermistors. The obtained film elements possess essential thermistor effect and the values of heat constant B on the level of bulk samples of the same composition.

Key words: thick film NTC thermistor, semiconductor ceramics, spinel.

Стаття надійшла до редколегії 05.07.2002

Прийнята до друку 06.02.2003