

К. ф.-м. н. И. В. ГАДЗАМАН, к. х. н. О. Я. МРУЗ,
д. ф.-м. н. О. И. ШПОТЮК, И. М. БРУНЕЦ

Украина, г. Львов, НПП «Карат»; Дрогобычский
гос. педагогич. ун-т им. Ивана Франко
E-mail: shpotyuk@novas.lviv.ua

Дата поступления в редакцию
12.07 2005 г.

Оппонент д. ф.-м. н. В. М. ЦМОЦЬ
(ДГПУ им. Ивана Франко, г. Дрогобыч)

ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ТОЛСТОПЛЕНОЧНЫХ ТЕРМОРЕЗИСТОРОВ ОТ СОСТАВА БАЗОВОЙ ШПИНЕЛИ

Изменением соотношения компонентов шпинели $Cu_xNi_{1-x-y}Co_{2y}Mn_{2-y}O_4$ получены толстопленочные терморезисторы с удельным объемным электросопротивлением 1,5—33 Ом·м и тепловой константой $B_{25/85}$ 2980—3690 К.

Оксидные полупроводники базовой системы $Cu_xNi_{1-x-y}Co_{2y}Mn_{2-y}O_4$ ($0,1 \leq x \leq 0,8$; $0,1 \leq y \leq 0,9-x$) со структурой шпинели широко используются в производстве терморезисторов (ТР) с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС) (например [1]). В НПП «Карат» на базе предложенных материалов разработаны и получены экспериментальные образцы ТР дискового типа для ограничения пусковых токов во вторичных источниках электропитания и лампах накаливания, температурных сенсоров и т. д. Однако требования миниатюризации и, особенно, увеличение темпов производства электронных компонентов привели к наблюдаемой в последнее десятилетие тенденции эволюции дискретных компонентов в интегрированные системы [2]. В связи с этим работы по созданию толстопленочных ТР с применением методов микроэлектронной технологии [3—5] приобрели особую значимость.

Обычно в качестве базового материала для получения толстых пленок используется оксидная шпинельная электрокерамика смешанных систем переходных металлов Mn-Co и Mn-Co-Ni [6—8], Mn-Co-Fe-Al, Mn-Co-Ni(Ru) и Mn-Co-Ni-Ru [3], Ni-Mn [9]. Ранее была показана возможность получения толстых пленок с большим отрицательным ТКС и хорошей морфологией из стеклосодержащей терморезистивной пасты с пониженной температурой вжигания (850°C) на основе керамики состава $Cu_{0,1}Ni_{0,1}Co_{1,6}Mn_{1,2}O_4$ вышеуказанной системы $Cu_xNi_{1-x-y}Co_{2y}Mn_{2-y}O_4$ [10].

Необходимо отметить, что базовая керамика была синтезирована изотермическим спеканием при температуре $T_c = 1100^\circ\text{C}$, которая превышала лимитную температуру стабильности данной шпинели (1040°C [11]). Как следствие, керамика состояла из основной кристаллической фазы кубической шпинели и незначительного количества дополнительной фазы — твердого раствора на основе CoO, выделившегося в результате разложения шпинели, как описано в [12].

Авторы выражают благодарность С. И. Осечкину и П. Ю. Демченко за помощь в проведении исследований.

Следы дополнительной фазы были обнаружены и в толстых пленках.

В настоящей работе представлены результаты сравнительного исследования электрофизических свойств новых толстопленочных ТР на основе шпинельной керамики системы $Cu_xNi_{1-x-y}Co_{2y}Mn_{2-y}O_4$ ($0,1 \leq x \leq 0,8$; $0,1 \leq y \leq 0,9-x$) в зависимости от их микроструктурных особенностей и состава базовой шпинели. Для исследований выбраны три лимитирующих состава вышеуказанной системы: состав 1 ($x=0,1$; $y=0,8$), состав 2 ($x=0,1$; $y=0,1$) и состав 3 ($x=0,8$; $y=0,1$).

Для приготовления базовой керамики использовали гидроксокарбонат меди (II) и гидроксокарбонаты гидраты никеля (кобальта, марганца) (II). Применяли следующие технологические операции: взвешивание исходных реактивов в необходимых пропорциях, перемешивание (помол) в халцедоновых барабанах в среде дистиллированной воды (планетарная мельница САНД-1), просушивание, просеивание через капроновое сито, кальцинирование на воздухе в течение 4 ч при 700°C (муфельная печь СНОЛ-1), повторный помол, просушивание, смешивание с органическим пластификатором, просеивание и прессование в форме дисков диаметром 11,5 и 25 мм (гидравлический пресс ПГ-10) для дисковых и толстопленочных ТР, соответственно.

Спекание полученных заготовок осуществляли в воздушной среде (камерная печь ВТП-0,1) в трех температурно-временных режимах, способствующих формированию однофазной шпинельной керамики исследуемых составов:

— режим 1 (применен для состава 1): нагрев с температурным градиентом $+100^\circ\text{C}/\text{ч}$ до 600°C , нагрев ($+200^\circ\text{C}/\text{ч}$) до 1040°C , изотермическое спекание в течение 4 ч при 1040°C , медленное охлаждение ($-100^\circ\text{C}/\text{ч}$) до 850°C и быстрое охлаждение ($-750^\circ\text{C}/\text{ч}$) до 100°C ;

— режим 2 (применен для состава 2): нагрев ($+100^\circ\text{C}/\text{ч}$) до 600°C , нагрев ($+200^\circ\text{C}/\text{ч}$) до 1200°C , изотермическое спекание в течение 1 ч при 1200°C , охлаждение ($-50^\circ\text{C}/\text{ч}$) до 920°C , изотермическое спекание в течение 48 ч при 920°C и быстрое охлаждение ($-1000^\circ\text{C}/\text{ч}$) до 100°C ;

— режим 3 (применен для состава 3): нагрев ($+100^\circ\text{C}/\text{ч}$) до 600°C , нагрев ($+200^\circ\text{C}/\text{ч}$) до 920°C , изотермическое спекание в течение 4 ч при 920°C , медленное охлаждение ($-50^\circ\text{C}/\text{ч}$) до 850°C и быстрое охлаждение ($-700^\circ\text{C}/\text{ч}$) до 100°C .

Фазовый состав объемной керамики и толсто пленочных слоев

Базовая керамика $Cu_xNi_{1-x-y}Co_zMn_{2-y}O_4$		Толсто пленочные ТР	
Номер состава	Химический состав, температура и продолжительность спекания	Фазовый состав	Фазовый состав пленки после вжигания при 850°C
1	$Cu_{0,1}Ni_{0,1}Co_{1,6}Mn_{1,2}O_4$ 1040°C, 4 ч	Шпинель, пр. гр. $Fd-3m$, $a=0,829406(9)$ нм	Шпинель, пр. гр. $Fd-3m$, $a=0,82930(4)$ нм
2	$Cu_{0,1}Ni_{0,8}Co_{0,2}Mn_{1,9}O_4$ 1200°C, 1 ч + 920°C, 48 ч	Шпинель, пр. гр. $Fd-3m$, $a=0,84146(4)$ нм; NiO (следы), пр. гр. $Fm-3m$	Шпинель, пр. гр. $Fd-3m$, $a=0,83695(3)$ нм
3	$Cu_{0,8}Ni_{0,1}Co_{0,2}Mn_{1,9}O_4$ 920°C, 4 ч	Шпинель, пр. гр. $Fd-3m$, $a=0,83172(4)$ нм; Mn_2O_3 , пр. гр. $Ia-3$, $a=0,9304(7)$ нм; Mn_3O_4 (следы), пр. гр. $I4_1/amd$	Шпинель, пр. гр. $Fd-3m$, $a=0,83323(3)$ нм; Mn_2O_3 (следы), пр. гр. $Ia-3$, $a=0,9427(2)$ нм

После осуществления режимов 1—3 образцы керамики извлекали из печи и охлаждали до комнатной температуры.

Терморезистивные пасты получали перемешиванием порошков полупроводниковой фазы — базовой керамики выбранного состава, стекла НТ-524 и Bi_2O_3 с добавлением органического связующего и растворителя в количестве 75,76; 5,30 и 18,94 мас.%, соответственно.

Пасту наносили методом трафаретной печати с использованием ручного станка DFS 0.1, оборудованного стальной сеткой, на подложки типа RUBALIT 708S (96% Al_2O_3) с проводниковой разводкой из серебра. Для получения пленок различной толщины применяли одно- и двукратную печать.

Просушенные толсто пленочные слои вжигали в конвейерной печи ВТУ с выдержкой ≈ 15 мин при 850°C. Выбор данной температуры был сделан на основании наших предварительных исследований влияния температурно-временного режима вжигания пленок на структурные особенности изучаемых в данной работе составов керамики. Было установлено, что дополнительная термообработка при 850°C не изменяет структурных характеристик сформированных спеканием шпинелей состава 1 и 2 и существенно способствует формированию кубической шпинели в керамике состава 3 [13]. Для сравнения электрических параметров толсто пленочных ТР и контрольных образцов дисковых ТР режим металлизации последних соответствовал режиму вжигания толстых пленок.

Фазовый состав и кристаллическую структуру фаз определяли методом порошка с использованием рентгендифрактометра НЗГ-4а ($Fe_{K\alpha}$ -излучение). Микроструктурные особенности толстых пленок изучали с помощью электронного микроскопа LEO 982.

Электрическое сопротивление пленок измеряли в температурном диапазоне $-30...+170^\circ C$ с помощью цифровых вольтметров, используя климатические камеры MINI SABZERO (модель MC-71) и НРС 222. Удельное объемное электросопротивление ρ_V ТР дискового типа определяли по сопротивлению R_{25} при $25\pm 0,1^\circ C$ с учетом геометрических характеристик дисков, измеренных с помощью микрометра. Электрические параметры толсто пленочных ТР рассчитывали без учета краевых эффектов, принимая во внимание геометрические характеристики, измеренные

с использованием профилометра-профилографа ДЕКТЭК. Вольт-амперные характеристики измеряли для двухслойных пленочных ТР при $T=25\pm 0,1^\circ C$, используя цифровые мультиметры.

Тепловую константу (термочувствительность) $B_{25/85}$ (К) объемных и толсто пленочных ТР определяли по формуле

$$B_{25/85}=1778 \cdot \ln(R_{25}/R_{85}),$$

где R_{25} и R_{85} — сопротивление при 25 и $85\pm 0,1^\circ C$, соответственно.

ТКС α ($\%/^\circ C$) при $25\pm 0,1^\circ C$ определялся из отношения $-B_{25/85}/T^2$.

Результаты определения фазового состава объемной керамики и толсто пленочных слоев представлены в табл. 1. Керамика состава 1 и толстые пленки на ее основе содержат одну кристаллическую фазу — кубическую шпинель. Керамика состава 2 наряду с основной фазой шпинели содержит следы дополнительной фазы — оксида никеля. Дополнительная фаза полностью исчезает в процессе вжигания пленок. Керамика состава 3, помимо основной фазы шпинели, содержит в небольших количествах две фазы оксидов марганца — Mn_2O_3 и Mn_3O_4 . Соответствующие толстые пленки проявляют следы только одного из оксидов — Mn_2O_3 , т. е. процесс вжигания терморезистивных слоев способствует дальнейшему протеканию реакций формирования фазы шпинели в базовой керамике состава 3.

Таким образом, результаты рентгенофазового анализа установили однофазный состав пленок на основе керамики 1 и 2 и почти однофазный состав (с ничтожным количеством примеси оксида марганца) пленок на основе керамики 3. Необходимо отметить, что дифрактограммы всех исследованных толстых пленок проявляют также рефлексы и от материала подложки $\alpha-Al_2O_3$, пространственная группа (пр. гр.) $R-3c$.

Микроструктура толсто пленочных слоев выявляет зерна керамической составляющей, «окутанные» стеклофазой, и поры. Толстые пленки на базе керамики состава 1 и 2 характеризуются большей плотностью и микроструктурной однородностью (более однородным распределением составляющих — керамики, стеклофазы и пор) по сравнению с пленками из керамики состава 3.

Удельное объемное электросопротивление исследуемых пленочных ТР находится в диапазоне

Таблица 2
Характеристики объемных и толсто пленочных ТР

Номер состава	Объемные ТР		Толсто пленочные ТР	
	ρ_V , Ом·м	$B_{25/85}$, К	ρ_V , Ом·м	$B_{25/85}$, К (α , %/°C)
1	1,7	3460	33,0	3690 (-4,16)
2	2,5	3260	28,8	3540 (-3,99)
3	0,03	1680	1,5	2980 (-3,36)

1,5...33 Ом·м (табл. 2). Причем значения ρ_V толстых пленок значительно выше, чем объемных ТР того же состава. Так, ρ_V толстых пленок на основе керамики 1 и 2 превышает ρ_V дисковых ТР приблизительно на порядок, а пленок на основе керамики 3 — примерно на два порядка. Полученные данные свидетельствуют, что электрические свойства толстых пленок определяются свойствами не только поликристаллической фазы полупроводника (в данном случае шпинели различного состава — $Cu_{0,1}Ni_{0,1}Co_{1,6}Mn_{1,2}O_4$, $Cu_{0,1}Ni_{0,8}Co_{0,2}Mn_{1,9}O_4$ и $Cu_{0,8}Ni_{0,1}Co_{0,2}Mn_{1,9}O_4$), но и стеклофазы. Порошок стекла в составе терморезистивной пасты в процессе вжигания обволакивает поликристаллы шпинели и формирует диэлектрические прослойки стеклофазы между керамическими зёрнами, тем самым препятствуя процессам электропереноса в толстой пленке. Как результат, наблюдается существенное увеличение ρ_V пленочных ТР по сравнению с объемными ТР. Меньшее значение возрастания ρ_V пленочных ТР из керамики 1 и 2 в сравнении с таковыми из керамики 3 связано, по-видимому, с меньшей плотностью и микроструктурной неоднородностью терморезистивных слоев последних.

Электросопротивление толсто пленочных ТР в исследованном температурном диапазоне приблизительно описывается экспоненциальной зависимостью (рис. 1). Значения $B_{25/85}$ составляют 2980—3690 К в зависимости

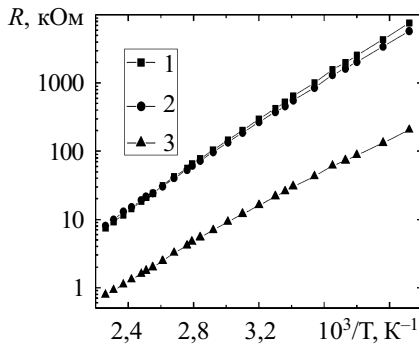


Рис. 1. Температурная зависимость электросопротивления толсто пленочных ТР на основе базовой керамики состава 1, 2 и 3

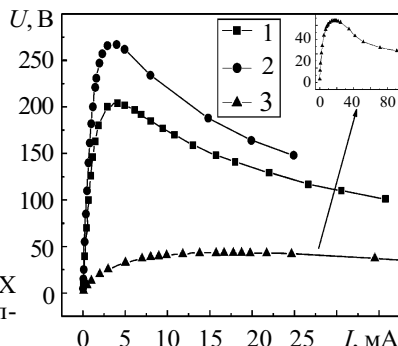


Рис. 2. Типичные ВАХ исследованных толсто пленочных ТР

сти от состава керамики, использованной для приготовления пленочных ТР, и превышают значения $B_{25/85}$ объемных ТР того же состава (см. табл. 2). Причем пленки на основе шпинелей $Cu_{0,1}Ni_{0,1}Co_{1,6}Mn_{1,2}O_4$ и $Cu_{0,1}Ni_{0,8}Co_{0,2}Mn_{1,9}O_4$ обладают более высокой, в сравнении с пленками на основе шпинели $Cu_{0,8}Ni_{0,1}Co_{0,2}Mn_{1,9}O_4$, термочувствительностью: значения тепловой константы $B_{25/85} \geq 3540$ К (соответствующие значения отрицательного ТКС $\alpha \geq 4,0$ %/°C). Типичные вольт-амперные характеристики исследованных толсто пленочных ТР представлены на рис. 2.

Таким образом, изготовлены новые толсто пленочные терморезисторы методом трафаретной печати стеклосодержащих терморезистивных паст на основе базовой керамики со структурой шпинели в системе $Cu_xNi_{1-x-y}Co_yMn_{2-y}O_4$. Варьирование состава базовой шпинели позволяет получать пленочные ТР с удельным объемным электросопротивлением в диапазоне 1,5—33 Ом·м и тепловой константой $B_{25/85}$ 2980—3690 К.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Пат. 47534 UA. Терморезистивный материал / М. М. Ваків, І. В. Гадзаман, А. П. Ковальський та ін.— 2002.— Бюл. № 7.
2. Setter N. Electroceramics: looking ahead // J. Eur. Ceram. Soc.— 2001.— Vol. 21.— P. 1279—1293.
3. Ikegami A., Arima H., Tosaki H. et al. Thick-film thermistor and its applications // IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology.— 1980.— Vol. CHMT-3, N 4.— P. 541—550.
4. Захаров В. И., Олеск А. О. Пленочные терморезисторы // Зарубежная электронная техника.— 1983.— № 5.— С. 43—74.
5. Захаров В. И., Олеск А. О. Материалы и технология изготовления толсто пленочных терморезисторов с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления // Электронная техника. Сер. Радиодетали и радиокомпоненты.— 1989.— № 3.— С. 30—34.
6. Захаров В. И., Кононюк И. Ф., Никифорова Н. А. Композиционные оксидно-полупроводниковые терморезистивные материалы с пониженной температурой спекания // Там же.— 1989.— № 1.— С. 19—22.
7. Захаров В. И., Олеск А. О., Ситников Б. И., Шефтель И. Т. Толсто пленочные терморезисторы // Там же.— 1984.— № 1.— С. 16—19.
8. Захаров В. И., Будим Н. И., Гиндин Е. И., Олеск А. О. Фазовый состав и электропроводность терморезистивного материала системы $MnO-CoO-NiO-O_2$ // Неорганические материалы.— 1990.— Т. 26, № 5.— С. 1011—1016.
9. 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.
10. Шпотюк О. И., Гадзаман І. В., Охримович Р. В. и др. Использование керамики на основе твердых растворов $(Ni,Co,Mn,Cu)_3O_4$ для толсто пленочных терморезисторов // Технология и конструирование в электронной аппаратуре.— 2002.— № 4—5.— С. 55—57.
11. Бодак О. І., Аксельруд Л. Г., Котур Б. Я. та ін. Кристалічна структура та електричні властивості кераміки $Cu_{0,1}Ni_{0,1}Co_{1,6}Mn_{1,2}O_4$ // УХЖ.— 2003.— Т. 67, № 4.— С. 89—91.
12. Mrooz O., Hadzaman I., Shpotyuk O. et al. Technological modification of $Cu_{0,1}Ni_{0,1}Co_{1,6}Mn_{1,2}O_4$ spinel-based ceramics // Вісник Львів. ун-ту. Сер. Хім.— 2002.— Вип. 41.— С. 107—114.
13. Mrooz O., Hadzaman I., Shpotyuk O. et al. Crystal structure and electrical properties of $Cu_{0,8}Ni_{0,1}Co_{0,2}Mn_{1,9}O_4$ electroceramics / VIII International Conf. on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds.— Lviv (Ukraine).— 2002.— P. 147.