

В.О. Балицька

Львівський державний університет безпеки життєдіяльності

ОСОБЛИВОСТІ КІНЕТИКИ ТЕРМОСТИМУЛЬОВАНОЇ ДЕГРАДАЦІЇ В ТОВСТИХ ПЛІВКАХ ШПІНЕЛЬНОЇ КЕРАМІКИ

Вступ. Сьогодні проблема стабілізації експлуатаційних параметрів функціональних елементів електронної техніки набрала неабиякої актуальності. З цією метою використовують твердотільні середовища, які володіють високою компактністю структури, а відтак і більшою здатністю протидіяти впливам різноманітних зовнішніх чинників, зокрема температурі, її градієнтам та часовим перепадам, атмосферним забрудненням, електромагнітним та радіаційним полям тощо. Саме з цієї причини в сучасній радіоелектронній апаратурі широко використовуються функціональні пристрої, виготовлені з використанням товстоплівкової технології.

Мета. Метою роботи є встановлення кінетики термостимульованої деградації в товстих плівках на основі змішаних оксиманганітів перехідних металів.

Методи. Деградаційні тести проводилися в умовах довготривалої ізотермічної витримки зразків (356 год.) за температури 170°C в камері тепла НПС 222. Опір зразків контролювали за допомогою цифрового вольтметра В7-27А/1. Вимірювання номінального опору R проводили за температури 25°C після відповідних етапів термоекспонування зразків протягом 64, 104, 144, 198, 251, 304 та 356 год. В якості контрольованого параметра вибирали величину відносної зміни електричного опору $\Delta R/R_0$ (R_0 – початкове значення, ΔR – абсолютна зміна електричного опору, викликана деградаційним тестом). Контроль температури здійснювався за допомогою термометра ТО-ЦО24. Моделювання відповідної кінетичної залежності відносної зміни електричного опору проводилося відповідними релаксаційними функціями, причому числові значення підгоночних параметрів підбирали так, щоб мінімізувати величину середньо-квадратичного відхилення err експериментально отриманих точок від відповідної релаксаційної функції.

Результати. В результаті експериментальних досліджень в умовах термоекспонування за 170°C виявлено ефект термічного “удару” в зразках складів $\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ та $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$, тоді як у Со-збагачених зразках виявлено ефект плавного зменшення електричного опору.

Висновки. Кінетика термодеградації в зразках складів $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ та $\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ в умовах термоекспонування за 170°C, зумовлена однорідністю структури зразків, тоді як в зразках Со-збагаченого складу – впливом термоіндукованих процесів дифузії матеріалу контактів та вигорянням органічної зв’язки.

Ключові слова: змішані оксиманганіти перехідних металів, товсті плівки, термодеградація, релаксаційна функція.

Постановка проблеми. Сьогодні проблема стабілізації експлуатаційних параметрів функціональних елементів електронної техніки набрала неабиякої актуальності. З цією метою використовують твердотільні середовища, які володіють високою компактністю структури, а відтак і більшою здатністю протидіяти впливам різноманітних зовнішніх чинників, зокрема температурі, її градієнтам та часовим перепадам, атмосферним забрудненням, електромагнітним та радіаційним полям тощо.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Саме з цієї причини в сучасній радіоелектронній апаратурі широко використовуються функціона-

льні пристрої, виготовлені з використанням товстоплівкової технології [1]. Так, зокрема, в роботі [2] повідомлялось, що вперше отримані товсті плівки нікель-марганцевої шпінелі NiMn_2O_4 володіють хорошими терморезисторними властивостями, відзначаються завершеністю внутрішньої будови, високою досконалістю кристалічної структури шпінельних зерен та чітко визначеними міжзеренними границями, через що електричні характеристики не повинні бути сприйнятливими до зовнішніх впливів, проте, дане твердження експериментально не було перевірено.

Інформація про автора:

Балицька Валентина Олексіївна, канд. фіз.-мат. наук, доцент,
кафедра фізики і хімії горіння, Львівський державний університет безпеки життєдіяльності,
email: vbalitska@yahoo.com, tel.: 09721337546.

Метою роботи є дослідження кінетики термодеградаційних перетворень в товстоплівкових елементах на основі змішаних оксиманганів перехідних металів.

Виклад основного матеріалу. Об'єктами досліджень були товсті плівки змішаних оксиманганошпінелей перехідних металів, збагачених Со – ($\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$), Ні – ($\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$) та Сu – ($\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$). Експериментальні зразки отримували традиційним методом сіткографії з використанням керамічних заготовок аналогічних складів [1, 3-6]. Для вивчення термостабільності товстоплівкових зразків було проведено деградаційні тести в умовах довготривалої ізотермічної витримки зразків (356 год.) за температури 170°C в камері тепла НПС 222. Контролювали опір зразків за допомогою цифрового вольтметра В7-27А/1. Після реєстрації R/T характеристик дослідні зразки товстих плівок розміщували в

камері з встановленою температурою. Вимірювання номінального опору R проводили за температури 25°C після відповідних етапів термоекспонування зразків протягом 64, 104, 144, 198, 251, 304 та 356 год. В якості контрольованого параметра вибирали величину відносної зміни (дрейфу) електричного опору $\Delta R/R_0$ (R_0 – початкове значення, ΔR – абсолютна зміна електричного опору, викликана деградаційним тестом) [6]. Загальна похибка зміни температури по об'єму камери під час вимірювання опору не перевищувала $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Контроль температури здійснювався за допомогою термометра ТО-ЦО24.

Результати деградаційних тестів для зразків товстих плівок трьох досліджуваних складів оксиманганітної шпінельної кераміки наведені в табл. 1 та на рис. 1.

Таблиця 1

Відносна зміна опору товстоплівкових зразків змішаних оксиманганів перехідних металів від часу витримки в умовах підвищеної температури (170°C)

t, год.	$\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$		$\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$		$\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$	
	R, Ом	$\square R/R_0, \%$	R, Ом	$\square R/R_0, \%$	R, Ом	$\square R/R_0, \%$
0	484000	0	466000	0	23200	0
64	479000	-1,03	514000	10,30	26000	12,07
104	474500	-1,96	513000	10,09	26000	12,07
144	470000	-2,89	512000	9,08	26000	12,07
198	466500	-3,62	513500	10,20	26000	12,07
251	463000	-4,34	515000	10,52	26000	12,07
304	462000	-4,55	515000	10,52	25950	11,85
356	461000	-4,75	515000	10,52	25900	11,64

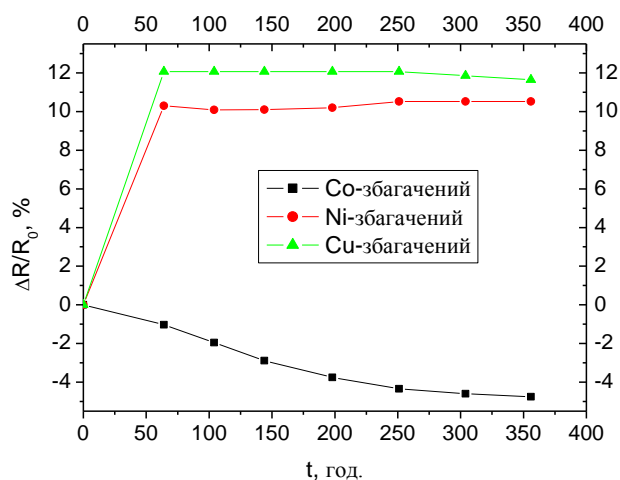


Рисунок 1 – Кінетика відносної зміни опору досліджуваних товстоплівкових зразків від часу витримки в умовах підвищеної температури (170°C).

Як видно з рис. 1, вже в першому циклі термоекспонування, тривалість якого складала 64 год., спостерігається достатньо різке збільшення електричного опору в Ni- та Cu-збагачених зразках. Цей ефект можна умовно охарактеризувати як ефект термічного “удару”. Величина відносної зміни електричного опору $\Delta R/R_0$ досягає $\sim 12\%$ для $\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ зразків та $\sim 10\%$ для $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ зразків. На наступних стадіях деградаційного тесту опір цих зразків відносно стабілізується, спостерігаються лише його незначні коливання, зумовлені, головним чином, похибкою вимірювання. Така поведінка зумовлена очевидно однорідністю структури зразків, в яких внесок пористості нівелюється за рахунок введення порошку скла НТ-521-4 та оксиду вісмуту V_2O_5 . Все це призводить до скорочення тривалості термодеградаційних перетворень. В результаті процес дрейфу досягає насичення вже після кількох десятків годин тесту, приводячи до спостережуваного ефекту термічного “удару”, тому для встановлення кінетики подібних деградаційних процесів очевидно доцільно проводити більш швидкоплинні тести з характерною тривалістю окремих етапів по декілька годин.

На противагу до Cu- та Ni-збагачених зразків, у зразках Со-збагаченого складу ефект термічного “удару” не спостерігається, а відбувається лише плавне зменшення електричного опору, яке досягає $\sim -5\%$ після 356 годин термоекспонування (рис. 1). Така поведінка зумовлена, очевидно, накладанням двох незалежних процесів: спочатку домінує швидкий процес дифузії матеріалу контактів в приповерхневий шар товстої плівки, а потім розпочинається поступове вигорання органічної зв’язки (що і

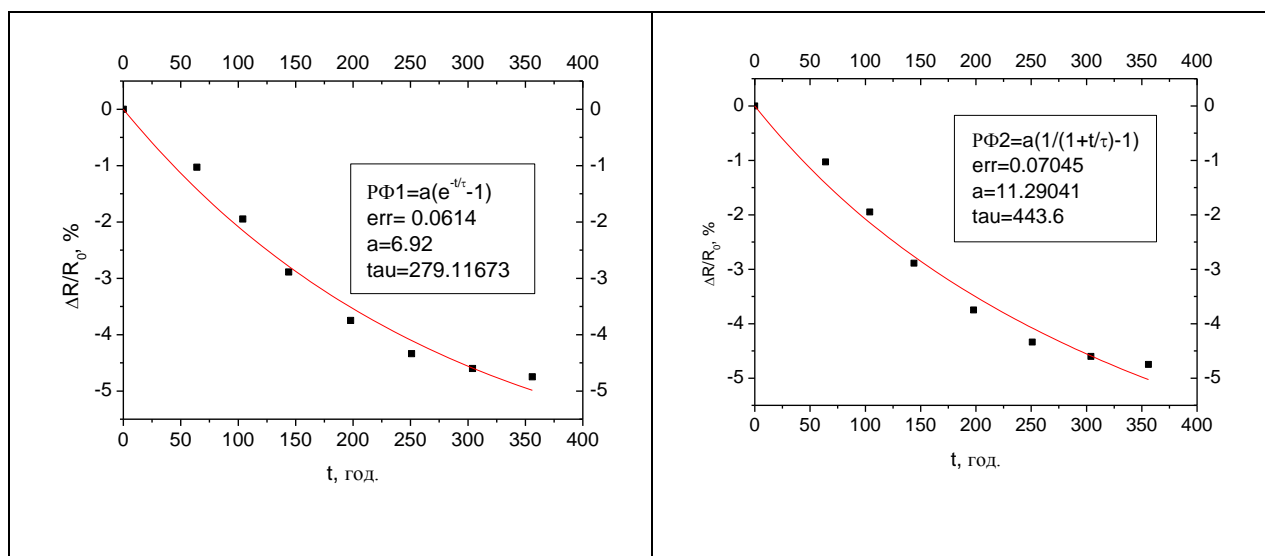
викликає зменшення відносного електричного опору в процесі термодеградаційного тесту), тому зупинимось на особливостях даної кінетики більш детально.

Як правило деградаційні процеси, або, іншими словами, часово-залежний дрейф вибраного контрольованого параметра η описуються диференціальним рівнянням:

$$\frac{d\eta}{dt} = -\lambda\eta^\alpha t^\beta, \quad (1)$$

де t тривалість процесу, α і β – параметри, що залежать від матеріалу.

Як було показано в [7-9], існує принаймні 5 типових (фізично можливих) розв’язків рівняння (1) кожен з яких містить t -залежний функціонал, що називається релаксаційною функцією (РФ), тому з метою адекватного математичного опису спостережуваних термодеградаційних перетворень в товстоплівкових зразках Со-збагаченого складу було проведено моделювання відповідної кінетичної залежності відносної зміни електричного опору цими п’ятьма РФ, причому числові значення підгоночних параметрів підбирали так, щоб мінімізувати величину середньоквадратичного відхилення err (похибки) експериментально отриманих точок від обраної РФ. Висновок про можливий механізм деградації вибирався на основі аналізу послідовності РФ, які містять мінімальне число параметрів підгонки (a , τ , L , r), що визначаються параметрами α і β [7-9]. Результати моделювання наведено на рис. 2.



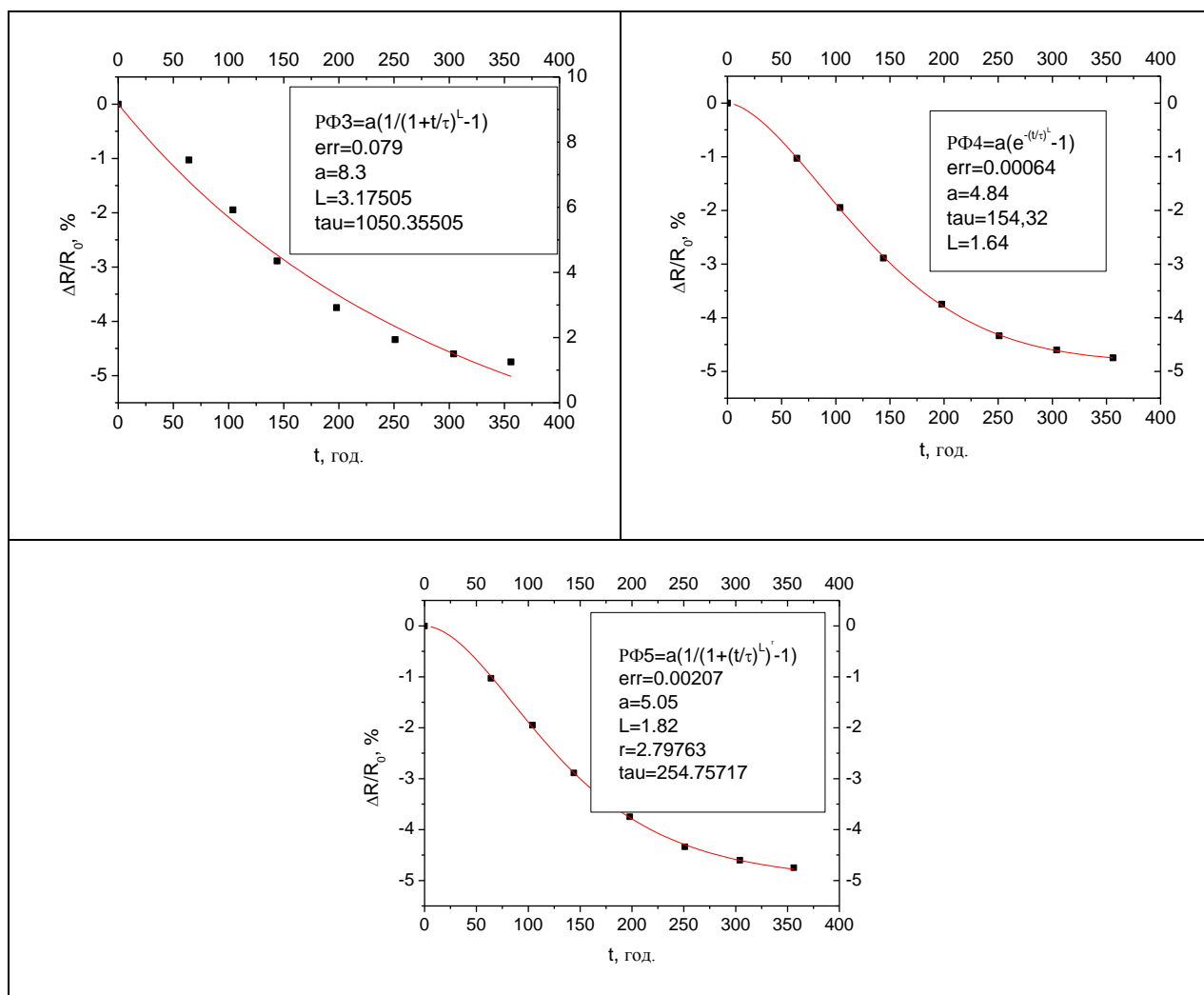


Рисунок 2 – Результати моделювання кінетики термодеградації (170°C) зразків складу $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$ (символи – експериментальні точки, суцільна лінія – моделююча пряма).

Як видно з рис. 2, кінетика термоіндукованого старіння в досліджуваних зразках Со-збагаченого складу проявляє типову стиснено-експоненціальну (“stretched-exponential”) залежність від часу t (РФ 4 на рис. 2) у повній відповідності до відомої релаксаційної функції ДеБаста Джларда або Уїльямса-Уоттса [10-12]. В цьому випадку значення err достатньо низьке і досягається для відносно невеликої кількості параметрів припасування. Слід відзначити, що РФ5 (точний розв’язок рівняння (1)) також дає достатньо низьке значення err , але містить чотири підгонючих параметри, а отже є надто громіздкою. Мономолекулярна РФ 1 (так само, як і РФ2 та РФ 3) дає значно вище значення err (порівняно з РФ4 та РФ5). Отже, РФ 4 є найсприятливішим аналітичним виразом для опису термодеградації досліджуваних Со-збагачених зразків.

Висновки. Проведено дослідження електрофізичних властивостей товстоплівкових зразків на основі змішаних оксиманганів перехідних металів трьох складів: $\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$

(склад, збагачений міддю), $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ (склад, збагачений нікелем) та $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$ (склад, збагачений кобальтом). В умовах термоекспонування за 170°C виявлено ефект термічного “удару” в зразках складів $\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ та $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$, який проявляється в різкому зростанні їхнього електричного опору в першому циклі ізотермічної витримки з наступним збереженням опору на встановленому рівні в процесі подальшого продовження деградаційного тесту, тоді як в зразках складу $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$ виявлено ефект плавного зменшення електричного опору. Проведено аналітичний опис кінетики термодеградації в Со-збагачених зразках за допомогою релаксаційних функцій, які є загальними розв’язками диференціального рівняння деградації. Встановлено, що даний процес адекватно описується стиснено-експоненціальною РФ, причому показник експоненти (коефіцієнт неекспоненційності) набуває характерних значень більших за 1.

Список літератури:

1. Поляков А. А. Технология керамических радиоэлектронных материалов: монография. Москва: Радио и связь, 1989. 200 с.
2. 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.
3. Ikegami A., Arima H., Matsuoka Y., Minorikawa H., Asahino Y. Thick film thermistor and its application. *IEEE Transaction on Components, Hybrids and Manufacturing Technology*. 1980. Vol. CHMT-3, No 4. P. 541–550.
4. Bekker J. A., Green C. B., Pearson G. L. Properties and uses of thermistors- thermally sensitive resistors. *Transactions of AIEE*. 1946. Vol. 65. P. 711–725.
5. Шпотюк О., Гадзаман І., Ваків М. Товстоплівкові терморезисторні елементи на основі твердих розчинів $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cu})_3\text{O}_4$. *Вісник Львівського університету. Сер. фіз.* 2003. Вип. 36. С. 97–100.
6. Шпотюк О. И., Гадзаман В. И., Охримович Р. В., Ваків Н. М. Использование керамики на основе твердых растворов $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cu})_3\text{O}_4$ для толстопленочных терморезисторов. *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2002. № 4–5. С. 55–57.
7. Balitska V. O., Shpotyuk O. I., Vakiv M. M. Degradation of electron-induced dichroism in glassy $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$. *Ukrainian Journal of Physical Optics*. 2000. No 1. P. 107–110.
8. Balitska V. O., Butkievich B., Shpotyuk O. I., Vakiv M. M. On the analytical description of ageing kinetics in ceramic manganite-based NTC thermistors. *Microelectronics Reliability*. 2002. Vol. 42. P. 2003–2007.
9. Balitska V., Shpotyuk O., Vakiv M. Degradation of dynamic radiation-induced effects in chalcogenide vitreous compounds. *Inżynieria Materiałowa*. 2001. Vol. 123, No 4. P. 189–192.
10. Williams G., Watts D. C. Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. *Trans. Faraday Society*. 1970. Vol. 66. P. 80–85.
11. De Bast J., Gilard P. Variation of the viscosity of glass and relaxation of stresses during stabilization. *Physics and Chemistry of Glasses*. 1963. Vol. 4, No 4. P. 117–128.
12. Koh Kohlrausch F. Uber die elastische nachwirkung bei der torsion. *Pogg. Ann.* 1863. Bd.119. S. 337–368.

References:

1. Poliakov A. A. Techonogy of ceramics radio-electronic materials: monography. Moskow: Radio i Sviaz, 1989. 200 p.
2. 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.
3. Ikegami A., Arima H., Matsuoka Y., Minorikawa H., Asahino Y. Thick film thermistor and its application. *IEEE Transaction on Components, Hybrids and Manufacturing Technology*. 1980. Vol. CHMT-3, No 4. P. 541–550.
4. Bekker J. A., Green C. B., Pearson G. L. Properties and uses of thermistors- thermally sensitive resistors. *Transactions of AIEE*. 1946. Vol. 65. P. 711–725.
5. Shpotyuk O., Hadzaman I., Vakiv M. Thick films elements based on solid solution $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cu})_3\text{O}_4$. *Visnyk Lviv University. Ser. Phys.* 2003. No. 36. P. C. 97–100.
6. Shpotyuk O.I., Hadzaman I.V., Ochrimovych R.V., Vakiv M.M. Ceramics based on the solid solusion $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cu})_3\text{O}_4$ for thick films thermoresistors. *Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoi Apparature*. 2002. No. 4–5. P. 55–57.
7. Balitska V. O., Shpotyuk O. I., Vakiv M. M. Degradation of electron-induced dichroism in glassy $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$. *Ukrainian Journal of Physical Optics*. 2000. No 1. P. 107–110.
8. Balitska V. O., Butkievich B., Shpotyuk O. I., Vakiv M. M. On the analytical description of ageing kinetics in ceramic manganite-based NTC thermistors. *Microelectronics Reliability*. 2002. Vol. 42. P. 2003–2007.
9. Balitska V., Shpotyuk O., Vakiv M. Degradation of dynamic radiation-induced effects in chalcogenide vitreous compounds. *Inżynieria Materiałowa*. 2001. Vol. 123, No 4. P. 189–192.
10. Williams G., Watts D. C. Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. *Trans. Faraday Society*. 1970. Vol. 66. P. 80–85.
11. De Bast J., Gilard P. Variation of the viscosity of glass and relaxation of stresses during stabilization. *Physics and Chemistry of Glasses*. 1963. Vol. 4, No 4. P. 117–128.
12. Koh Kohlrausch F. Uber die elastische nachwirkung bei der torsion. *Pogg. Ann.* 1863. Bd.119. S. 337–368.

THE PECULIARITIES OF THERMO-INDUCED KINETICS IN THICK FILMS OF SPINEL-TYPE CERAMICS

Introduction. Today the problem of stabilization of exploitation parameters of functional elements of electron technique become very actually. In this reason in modern radio-electronic equipment the functional elements based on thick films technology with high structure compactness and enough stability to environmental influences are widely used.

Purpose. The aim of this work is establishment kinetics of thermoinduced degradation in thick films of spinel-type ceramics based on mixed transition-metal oxymanganites.

Methods. The degradation tests were carried out in the long-term isothermal exposure of samples (356 hours) at the 170C in the heat camera HPS 222. Electrical resistances of ceramics samples were measured using digital multimeter B7-27A/1. The measurements of nominal resistance R were carried out at 25C after certain hours of corresponding stages of thermoexposure during 64, 104, 144, 198, 251, 304 and 356 hours. The relative resistance drift $\Delta R/R_0$ (R_0 – initial resistance, ΔR – change of electrical resistance caused by degradation test) was used as controlled parameter. The control of temperature was carried out by thermometer TO-11Q24. With a purpose of adequate mathematical description of the observed degradation kinetics, the numerical values of different fitting parameters in corresponding relaxation functions were calculated in such a way to minimize the mean-square deviation *err* of the experimentally measured points from the chosen relaxation function.

Results. As a result of experimental study of thermoexposure the effect of thermal shock at the 170°C was revealed in $\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ and $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ and sample, while in Co-enriched samples the effect of smooth decrease of electrical resistance was observed.

Conclusion. The kinetics of thermodegradation of electrical resistance at 170°C in $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ and $\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ samples were caused by homogeneity structure of sample, while in the Co-enriched composition – contribution of thermoinduced diffusive processes of contacts materials as well as burning of organic binding.

Key words: mixed transition-metal oxymanganites, thick films, thermodegradation, relaxation function.