

К. т. н. Н. М. ВАКИВ

Украина, г. Львов, НПП «Карат»
E-mail: vakiv@ipm.lviv.uaДата поступления в редакцию
28.12.2009 г.Оппонент к. ф.-м. н. А. Л. КУКЛА
(ИФП им. В. Е. Лашкарёва, г. Киев)СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ-МОНИТОРИНГА ТЕМПЕРАТУРЫ
И ВЛАЖНОСТИ СРЕДЫ
НА ОСНОВЕ ТОЛСТЫХ ПЛЕНОК ОКСИШПИНЕЛЕЙ

Проанализирована возможность использования многослойных толсто- и тонкопленочных структур планарного типа на основе манганатной и алюминатной шпинельной оксидной керамики в качестве интегральных сенсоров влажности и температуры.

Оксишпинельная керамика на основе смешанных манганатов и алюминатов широко используется в современных системах контроля и мониторинга температуры и влажности окружающей среды, ограничения пусковых токов, измерения и идентификации газовых потоков и т. п. [1—3]. В последнее время в связи с требованиями миниатюризации особую актуальность приобрели разработки электронных средств в толсто- и тонкопленочном исполнении [4—9]. В предыдущих работах [10—12] нами были рассмотрены возможности применения традиционной технологии сеткотрафаретной печати с целью получения термочувствительных толсто- и тонкопленочных структур на основе оксишпинельной керамики системы переходных металлов NiMn_2O_4 – CuMn_2O_4 – MnCo_2O_4 , в том числе не содержащих экологически вредных технологических добавок [12].

В настоящей работе обоснована возможность расширения номенклатуры толсто- и тонкопленочных элементов оксишпинельных соединений для получения интегральных средств мониторинга температуры и влажности окружающей среды. Особенно актуальны такие разработки в связи с необходимостью внедрения систем эффективного контроля из-за постоянно происходящих изменений климата как отдельных географических регионов, так и в масштабах экосистемы всей планеты [13].

До настоящего времени для получения интегральных толсто- и тонкопленочных сенсоров температуры и влажности резистивного типа предлагалось два принципиально различных подхода — использование температурных зависимостей электросопротивления влажочувствительных слоев или же построение зависимостей электросопротивления от влажности окружающей среды для некоторых термочувствительных пленок. Первый подход реализуется, главным обра-

зом, в толстых пленках ряда соединений со структурой перовскитов, в первую очередь BaTiO_3 [14]. Второй подход достаточно хорошо апробирован для ряда толсто- и тонкопленочных шпинелей смешанной системы Mn-Co-Ni с добавками RuO_2 , что позволяет достичь хорошую временную стабильность созданных элементов [15]. Однако в обоих случаях смежная чувствительность толсто- и тонкопленочных сенсоров оказалась существенно ограниченной неидеальностью структуры внутренних влаготранспортирующих пор и базовой шпинели.

Более совершенным представляется альтернативный подход, заключающийся в размежевании функций термо- и влажочувствительности в двух различных пленках одного структурно-химического типа — оксишпинельного. Толсто- и тонкопленочное исполнение шпинелей смешанной системы NiMn_2O_4 – CuMn_2O_4 – MnCo_2O_4 имеет целый ряд преимуществ по сравнению с другими видами функциональной электрокерамики. Так, в частности, в рамках данной системы достаточно легко получить слои, обладающие принципиально различной проводимостью от p - (в случае Co -обогащенных составов, таких как $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$) до n -типа (в случае Ni -обогащенных составов, таких как $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$). Поэтому открывается возможность получения термочувствительных диодных p – n -структур, выполняющих дополнительно роль токовых ограничителей, в комбинации со слоями диэлектрической керамики MgAl_2O_4 , чувствительной к воздействию влаги окружающей среды.

В настоящей работе проанализированы возможности применения толсто- и тонкопленочных слоев оксишпинельной керамики смешанного p – n – d -типа с целью раздельного контроля влажности и температуры окружающей среды.

Образцы объемной термочувствительной керамики состава $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$ (I) и керамики состава $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ (II) получали традиционным методом высокотемпературного спекания, используя исходные реагенты в форме соответствующих гидрокарбонатов, как это описано в [16—17]. Максимальная температура синтеза керамики I составляла 1040°C , что позволяло при четырехчасовом спекании получить образцы практически однофазной шпинели, не содержащие дополнительной солевой фазы. Такая керамика обладает достаточно хорошей термочувствительностью с характерным значением тепловой постоянной B , определенной по измерени-

Автор выражает благодарность к. х. н. П. Ю. Демченко за помощь в рентгеноструктурной характеристике образцов базовой оксишпинельной керамики и толстых пленок.

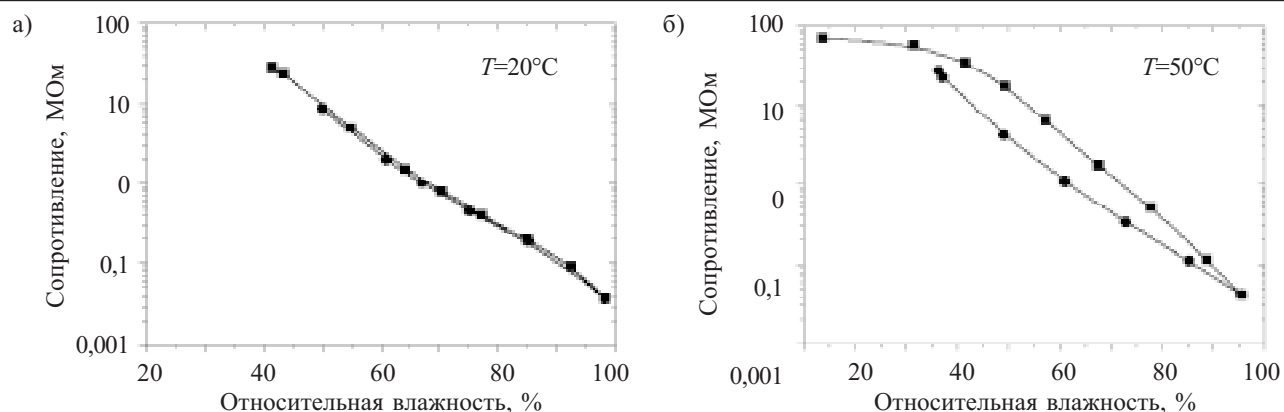


Рис. 1. Типичные эксплуатационные характеристики влажочувствительности толстых пленок $MgAl_2O_4$ при температуре 20 (а) и $50^\circ C$ (б), полученные при увеличении (■) и уменьшении (●) относительной влажности

ям электрического сопротивления при 25 и $85^\circ C$, на уровне 3500 К. Ni-обогащенную керамику II системы $NiMn_2O_4-CuMn_2O_4-MnCo_2O_4$ получали в результате одночасового спекания при $1200^\circ C$ с соответствующим этапом предварительной и последующей выдержки в условиях стабилизации базовой шпинели $NiMn_2O_4$ ($920^\circ C$) [1]. Для такой керамики, содержащей достаточно стабильную фазу шпинели и около 12% оксида NiO, характерное значение B составляет около 3400 К. Объемную диэлектрическую керамику $MgAl_2O_4$ спекали на протяжении пяти часов при $1300^\circ C$ [18, 19], в результате чего она приобрела характерную тримодальную топологию внутренних пор с общей плотностью поверхности около $6,9 \text{ м}^3/\text{г}$ и характерными выделенными максимумами около 2,5, 85 и 450 нм, что обеспечивало необходимый уровень влажочувствительности (изменение электрического сопротивления составляло 4—4,5 порядка) в диапазоне от 30 до 100%.

В состав паст для получения толстых пленок помимо основной составляющей (порошок базовой оксиманганатной или оксиалюминатной шпинели) и органической связки входили добавки экологически чистого (т. е. бессвинцового) стекла (3% для манганатной и 8% для алюминатной шпинели), а также оксид Bi_2O_3 (около 3—4%).

Далее полученную пасту наносили методом трафаретной печати на подложки типа RUBALIT 708S (96% Al_2O_3) с предварительно подготовленной разводкой из серебра. Для получения пленок различной толщины применяли одно- и двукратную печать. Просушенные толсто пленочные слои, формирующие типичную смешанную планарную $p-n-d$ -конфигурацию [20, 21], спекали в печи РЕО-601-084 при $850^\circ C$. Толщина полученных p -проводящих слоев керамики I составляла 55—60 мкм, n -проводящих слоев керамики II — 65—70 мкм, диэлектрических слоев $MgAl_2O_4$ — 50—55 мкм. Измерения электрического сопротивления проводили для каждого из слоев в планарной конфигурации.

Фазовый состав и кристаллическую структуру пленок изучали с использованием рентгенодифрактометра HZG-4a (FeK α -излучение), а их микроструктуру — с помощью электронного микроскопа LEO 982. Электрическое сопротивление пленок измеряли

в температурном диапазоне от -30 до $+170^\circ C$ с помощью цифровых вольтметров, используя климатические камеры MINI SABZERO (модель MC-71) и HPS 222. Влажочувствительность толстых пленок $MgAl_2O_4$ рассчитывали на основании зависимостей их электросопротивления от относительной влажности окружающей среды, полученных при 20 и $50^\circ C$ и частоте электрического тока 500 Гц при увеличении и последующем уменьшении относительной влажности.

Электрическое сопротивление термочувствительных толсто пленочных элементов измерялось в нормальной атмосфере в диапазоне $25-85^\circ C$ с шагом $10^\circ C$ при строго контролируемой температуре среды в момент проведения измерения (погрешность измерения температуры не превышала $\pm 0,1^\circ C$).

На рис. 1 показаны типичные зависимости электросопротивления толстых пленок алюминатной оксишпинели $MgAl_2O_4$ d -типа от величины относительной влажности окружающей среды при различных температурах (в этой конфигурации толстые пленки оксиманганатной керамики p - и n -типа выполняли роль подложки). Здесь хорошо прослеживается четкая линейность зависимости при $T=20^\circ C$, которая несколько ухудшается по мере роста температуры. Так, в частности, при $50^\circ C$ пропадает чувствительность пленок $MgAl_2O_4$ к низким уровням относительной влажности (примерно до 50%) и появляется ощутимый гистерезис рабочего цикла при ее повышении и понижении. То есть можно констатировать, что рабочие характеристики толстых пленок алюминатной оксишпинели, нанесенные на слой оксиманганатной керамики, практически не ухудшились по сравнению с характеристиками толстых пленок, полученных непосредственно на самих подложках [20].

Измерения электросопротивления толстых пленок керамики $NiMn_2O_4-CuMn_2O_4-MnCo_2O_4$ показали, что их термочувствительность также не нарушилась (см. рис. 2). Как p -, так и n -слои демонстрировали практически идеальную линейность зависимости сопротивления от температуры в диапазоне $25-170^\circ C$, т. е. электросопротивление толстых пленок в исследованном температурном диапазоне описывается по экспоненциальному закону с характерными значениями $B_{25/85}$ от 3000 до 3700 К в зависимости от состава керамики (что даже несколько превышает соответствующие значения $B_{25/85}$ для объемной керамики).

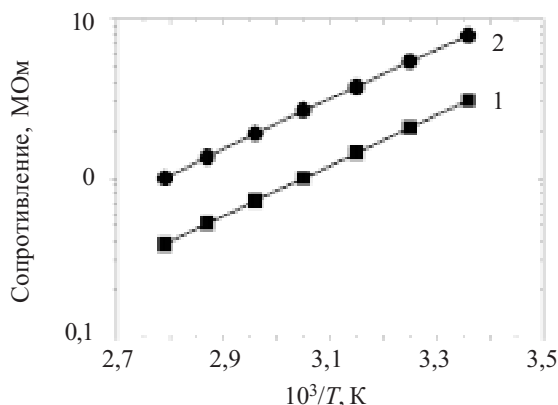


Рис. 2. Типичные эксплуатационные характеристики термочувствительности толстых пленок оксиманганатной керамики:

1 — *p*-типа ($\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$);
2 — *n*-типа ($\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$)

Удельное объемное электросопротивление исследуемых пленок керамики I и II составляет 33 и 29 Ом·м, соответственно, причем эти значения намного выше, чем в объемных образцах того же состава (примерно на уровне 2—3 Ом·м). Другими словами, электрические свойства толстых пленок оксипинелей определяются свойствами не только поликристаллической фазы полупроводника, в данном случае шпинели различного состава, но и стеклофазы. Порошок стекла в составе терморезистивной пасты в процессе спекания обволакивает поликристаллы шпинели и формирует диэлектрические прослойки стеклофазы между керамическими зернами и, тем самым, препятствует процессам электропереноса в толстой пленке. Как результат, наблюдается существенное увеличение электросопротивления пленочных структур по сравнению с объемными образцами.

При изучении фазового состава объемной оксипинельной керамики и полученных на ее основе толстых пленок не были обнаружены смешанные оксипинельные структуры, несмотря на большую контактирующую поверхность разнородных слоев толстых пленок. Толстые пленки Co-обогащенной керамики I содержат одну кристаллическую фазу — кубическую шпинель с пространственной группой $Fd\bar{3}m$ и параметром решетки $a=0,830130(9)$ нм. Пленки Ni-обогащенной керамики II, наряду с основной фазой шпинели ($Fd\bar{3}m$, $a=0,83794(1)$ нм), содержат следы дополнительной фазы — оксида никеля NiO ($Fm\bar{3}m$, $a=0,41961(3)$ нм). Толстые пленки диэлектрической керамики MgAl_2O_4 содержат основную кристаллическую фазу шпинели с пространственной группой $Fd\bar{3}m$ и параметром решетки $a=0,808191(6)$ нм, а также следы (весовая доля до 0,2%) дополнительной фазы оксида магния MgO ($Fm\bar{3}m$, $a=0,4210(1)$ нм). Необходимо также отметить, что рентгенодифрактограммы всех исследованных пленок проявляют рефлексы и от материала подложки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о хорошей совместимости всех элементов оксипинельных толстополеночных структур (*p*-, *n*- и *d*-типа), эксплуатируемых в планарной конфигурации,

что позволяет проводить с их помощью независимые и одновременные измерения влажности и температуры окружающей среды при формировании соответствующих электродов к температуро- и влажочувствительным слоям.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Шефтель И. Т. Терморезисторы. — М.: Наука, 1973.
2. Пат. 47534 UA. Терморезистивный материал / М. М. Ваків, І. В. Гадзаман, А. П. Ковальський та ін. — 2002. — Бюл. № 7.
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. Qu W., Green R., Austin M. Development of multi-functional sensors in thick-film and thin-film technology // Meas. Sci. Technol. — 2000. — Vol. 11. — P. 1111—1115.
5. White N. W., Turner J. D. Thick-film sensors: past, present and future // Meas. Sci. Technol. — 1997. — Vol. 8. — P. 1—4.
6. Dziedzic A., Golonka L. I., Kozłowski J. et al. Thick-film resistive temperature sensors // Meas. Sci. Technol. — 1997. — Vol. 8. — P. 78—81.
7. Захаров В. И., Олеск А. О. Материалы и технология изготовления толстополеночных терморезисторов с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления // Электронная техника. Сер. Радиодетали и радиокомпоненты. — 1989. — Вып. 64, № 3. — С. 30—34.
8. Захаров В. И., Олеск А. О., Ситников Б. И., Шефтель И. Т. Толстополеночные терморезисторы // Электронная техника. Сер. Радиодетали и радиокомпоненты. — 1984. — Вып. 54, № 1. — С. 16—19.
9. Schmidt R., Stiegelschmitt A., Roosen A., Brinkman A. W. Preparation and performance of thick film NTC thermistors // Key Engineering Materials. — 2002. — Vols. 206—213. — P. 1417—1420.
10. Шпотюк О. И., Гадзаман І. В., Охримович Р. В. и др. Использование керамики на основе твердых растворов $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cu})_3\text{O}_4$ для толстополеночных терморезисторов // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 2002. — № 4—5. — С. 55—57.
11. Гадзаман І. В., Мруз О. Я., Шпотюк О. И., Брунец И. М. Зависимость свойств толстополеночных терморезисторов от состава базовой шпинели // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 2005. — № 5. — С. 62—64.
12. Ваків Н. М., Гадзаман І. В., Мруз О. Я., Немеш В. Г. Применение безсвинцового стекла в толстополеночных терморезистивных материалах // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 2007. — № 2. — С. 52—55.
13. Goede A. P. H., Burrows J. P. Energy and Environment. «The intimate link» // EuroPhysics News. — 2009. Vol. 40, N 4. — P. 4—6.
14. Holc J. Temperature characteristics of electrical properties of $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ thick-film, humidity sensors // Sensors and Actuators. — 1995. — Vol. B 26/27. — P. 99—102.
15. Huang J. Preparation and characteristic of the thermistor materials in the thick-film integrated temperature-humidity sensor // Mat. Sci. Eng. — 2003. — Vol. B 99. — P. 523—526.
16. Бодак О. І., Аксельруд Л. Г., Котур Б. Я. та ін. Кристалічна структура та електричні властивості кераміки $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$ // Укр. хімічний журнал. — 2003. — Т. 67, № 4. — С. 89—91.
17. Mrooz O., Hadzaman I., Shpotyuk O. et al. Technological modification of $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$ spinel-based ceramics // Вісник Львів. ун-ту. Сер. Хім. — 2002. — Vol. B. 41. — С. 107—114.
18. Vynnyk I., Hadzaman I., Klym H. et al. Obtaining of magnesium aluminate ceramics with the improved humidity sensitivity characteristics // Technology and Design in Electronics. — 2006. — N 2. — P. 60—62.
19. Shpotyuk O., Ingram A., Klym H. et al. PAL spectroscopy in application to humidity-sensitive MgAl_2O_4 ceramics // J. Europ. Ceram. Soc. — 2005. — Vol. 25. — P. 2981—2984.
20. Klym H., Hadzaman I., Shpotyuk O. et al. Multifunctional spinel-type ceramics for environment sensors // Вісник Львів. ун-ту. Сер. Фіз. — 2009. — N 43. — P. 185—191.
21. Hadzaman I., Klym H., Shpotyuk O., Brunner M. Temperature sensitive spinel-type ceramics in thick-film multilayer performance for environment sensors // Acta Physica Polonica A. — 2010. — Vol. 117, N 1. — P. 233—236.
22. Klym H. I., Balitska V. O., Vakiv M. M. et al. Peculiarities of thermodegradational effects in thick film of mixed transition-metal oximanganites // Bull. Lviv Polytechnic National University, Solid-state electronics: theory, devices and application. — 2004. — N 510. — P. 98—102.