

К. ф.-м. н. В. А. БАЛИЦКАЯ, к. т. н. Н. М. ВАКИВ,
д. ф.-м. н. О. И. ШПОТЮК

Украина, г. Львов, Научно-производственное предприятие “Карат”
E-mail: shpotyuk@novas.lviv.ua

Дата поступления в редакцию
24.05 2002 г.

Оппонент к. ф.-м. н. В. В. КОВАЛЬЧУК
(Южно-украинский пед. ун-т
им. К. Д. Ушинского, г. Одесса)

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕГРАДАЦИИ КЕРАМИЧЕСКИХ ТЕРМОРЕЗИСТОРОВ С ОТРИЦАТЕЛЬНЫМ ТКС

Процессы термостарения исследованных терморезисторов адекватно описываются расширенной экспоненциальной релаксационной функцией ДеБаста—Джилларда или Уильямса—Уоттса.

Как известно, одной из важнейших проблем современного электронного приборостроения является обеспечение высокого уровня стабильности используемых функциональных материалов, к которым относятся, в частности, и широко применяемые керамические терморезисторные элементы (ТР) с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС). В этой связи особенно актуальной представляется проблема количественного описания кинетики термодegradации основных электрических характеристик ТР. Многочисленные исследования ТР, проведенные ранее, показали, что изменения их электрического сопротивления R и термической константы B в процессе низкотемпературного деградационного теста ($T=100—150^\circ\text{C}$) сопровождаются монотонным увеличением вышеуказанных параметров до насыщения.

Достаточно детально особенности кинетики старения керамических ТР на основе манганитов переходных металлов были описаны Дж. Беккером еще в 1946 г. [1]. Им показано, что электрическое сопротивление R всегда возрастает со временем t термоэкспозиции, причем наиболее существенные изменения наблюдаются на протяжении первых 50—200 часов изотермической выдержки образцов, а максимальное абсолютное значение R_{\max} определяется химическим составом керамического материала, технологическими параметрами его приготовления, физическими свойствами используемых контактов и т. п. Аналогичные закономерности наблюдались впоследствии и другими авторами.

Тем не менее, несмотря на достаточно большое количество экспериментальных работ, посвященных деградации керамических материалов, точное функциональное выражение, соответствующее ее кинетике, до сих пор не было установлено. Первые визуальные наблюдения показали, что процессы релаксации в ТР-керамике описываются зависимостью, близ-

кой к экспоненциальной. Совсем недавно А. Фельцем [2] было установлено, что для керамических ТР на основе NiMn_2O_4 монотонно нарастающая экспоненциальная функция является наиболее приемлемой для описания низкотемпературного изотермического старения константы B . Однако возможности использования с этой целью других аналитических соотношений не рассматривались.

Это обстоятельство крайне отрицательно воспринимается на фоне целого ряда известных работ, посвященных количественному описанию деградационных процессов в различных топологически-разупорядоченных материалах. Так, установлено, что существует не менее пяти математических функций для количественного описания деградации радиационно-индуцированных эффектов в халькогенидных стеклообразных полупроводниках [3—5]. Эти т. н. релаксационные функции (РФ) $M_\eta(t)$ в общем виде задаются соотношением [6]

$$M_\eta(t) = \frac{\eta_t - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty}, \quad (1)$$

в котором контролируемый релаксационный параметр $\eta(t)$ принимает граничные значения до и после деградационного теста ($t=0$ и $t=\infty$) соответственно $\eta_0 = \text{const}$ и $\eta_\infty = 0$.

Вполне понятно, что монотонно нарастающую релаксационную кинетику деградации, выражающуюся увеличением контролируемого параметра $\eta(t)$ со временем t , можно определить как

$$N_\eta(t) = 1 - M_\eta(t) = 1 - \frac{\eta_t - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{\eta_t - \eta_0}{\eta_\infty - \eta_0}. \quad (2)$$

Именно эта РФ $N_\eta(t)$ описывает кинетику термостимулированного увеличения электрического сопротивления керамических ТР с отрицательным ТКС.

В свою очередь, контролируемый релаксационный параметр $\eta(t)$ определяется основным деградационным уравнением, которое в самом общем виде может быть записано как [3]

$$\frac{d\eta}{dt} = -\lambda\eta^\alpha t^\beta, \quad (3)$$

где λ , α и β — некоторые постоянные, зависящие, прежде всего, от типа исследуемого материала.

Необходимо отметить, что термостимулированные релаксационные процессы в некоторых оксидных

Работа была поддержана НТЦ Украины (проект 2080). Часть математических вычислений проводилась в сотрудничестве с Институтом электронных систем Варшавского технологического университета (Польша).

стеклах описываются несколько упрощенным дифференциальным уравнением, полученным из (3) при условии $\beta=0$ [7].

Возможные РФ $N_\eta(t)$, полученные для различных частных решений уравнения (3) в зависимости от значений параметров α и β , представлены в **табл. 1**. В случае $\alpha=1$ и $\beta=0$ получаем хорошо известную мономолекулярную РФ, выраженную простой экспоненциальной зависимостью от времени (РФ 1 в табл. 1). Если деградация вызвана комбинацией специфических пар, таких как электроны и дырки, вакансии и включения и т. п., то кинетика деградации определяется бимолекулярной РФ (РФ 2 в табл. 1), полученной при $\alpha=2$ и $\beta=0$. Точным решением дифференциального уравнения (3) при $\beta=0$ есть РФ 3, которая часто используется для описания пострадиационных термических эффектов в некоторых оксидных стеклах [7]. В случае $\beta \neq 0$ и $\alpha=1$ релаксационный процесс описывается РФ 4, которая является наиболее подходящей для количественного описания структур-

ной, механической и электрической деградации в стеклах и других материалах с т. н. дисперсной природой релаксации [6]. Данная РФ 4 была введена ДеБастом и Джиллардом [8], а также, независимо, Уильямсом и Уоттсом [9]. Точным решением дифференциального уравнения (3) с произвольными значениями констант α и β в пределах от 0 до 1 является РФ 5.

Цель настоящей работы — установить адекватное математическое выражение для описания кинетики деградации электрических параметров керамических ТР с отрицательным ТКС на основе манганитов переходных металлов, принимая во внимание вышеприведенные возможные варианты аналитического описания аналогичных процессов в других топологически-разупорядоченных материалах.

Для исследований выбирались ТР различных химических составов, полученные при широком изменении основных технологических параметров их приготовления. Предварительно протестированные карбонатные соли высокой чистоты взвешивались и тщательно перемешивались, после чего просушивались на воздухе при $T=700 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. Полученный таким образом порошок молотил, перемешивали с органической связкой и прессовали в таблетки диаметром 11 мм. Приготовленные таблетки спекали на воздухе при определенных температурах T_s . Затем на поверхность подготовленного керамического диска наносили серебросодержащую пасту при $T=850 \pm 5^\circ\text{C}$. (Более детальную информацию о технологическом процессе изготовления керамических ТР с отрицательным ТКС можно найти в [10—13]).

Измерения электрического сопротивления проводились при температуре 25°C после определенной низкотемпературной выдержки на протяжении 24, 72, 144, 288, 500, 740 и 1000 ч. В качестве релаксационного параметра η использовалась величина относительного изменения электрического сопротивления $\Delta R/R_0$, доверительный интервал измерения которой составлял $\sim 0,2\%$. Это значение погрешности обусловлено точностью используемого измерительного оборудования. Более существенные значения погрешности, наблюдаемые в некоторых экспериментальных точках, вызваны неточностью репродукции деградационных циклов (в частности, режимами охлаждения от температуры старения до температуры измерения электрического сопротивления, т. е. до $T=25^\circ\text{C}$, влиянием температуры окружающей среды, влажности и т. п.). Полный статистический анализ, проведенный для большого ряда исследуемых партий ТР (по 20—30 образцов в каждой) показал, что вышеназванный фактор приводит к увеличению значения погрешности релаксационного параметра η примерно до $\pm 0,5\%$.

Для определения композиционной зависимости кинетики деградации ТР исследовались следующие партии образцов: Ni-обогащенные $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$, $T_s=1170 \pm 5^\circ\text{C}$, Cu-обогащенные $(\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$, $T_s=940 \pm 5^\circ\text{C}$) и Co-обогащенные $(\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$, $T_s=1200 \pm 5^\circ\text{C}$). Температура старения всех образцов составляла 125°C .

Температурная зависимость кинетики деградации ТР исследовалась на примере трех партий Ni-обогащенных ТР, выдержанных при температурах 125, 155 и 170°C .

Таблица 1
Релаксационные функции $N_\eta(t)$, описывающие кинетику деградации параметра η в исследуемых ТР

Мономолекулярная РФ 1 ($\alpha=1, \beta=0$)	$N_\eta(t) = 1 - \eta_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right);$ $\eta_0 = \exp(c), \tau = \frac{1}{\lambda}, c = \text{const}, \lambda \neq 0$
Бимолекулярная РФ 2 ($\alpha=2, \beta=0$)	$N_\eta(t) = 1 - \frac{\eta_0}{1 + \frac{t}{\tau}};$ $\eta_0 = \exp(c), \tau = \frac{1}{\lambda}, c = \text{const}, \lambda \neq 0$
РФ 3 ($\alpha \neq 0, \beta = 0$)	$N_\eta(t) = 1 - \frac{\eta_0}{\left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^\kappa};$ $\eta_0 = c^{\frac{1}{\alpha-1}}, \tau = \frac{c}{\lambda(\alpha-1)}, \kappa = \frac{1}{\alpha-1},$ $c = \text{const}, \alpha \neq 1, \lambda \neq 0$
РФ 4 ($\alpha=1, \beta \neq 0$) — функция ДеБаста—Джилларда или Уильямса—Уоттса	$N_\eta(t) = 1 - \eta_0 \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\kappa\right];$ $\kappa = 1 + \beta, \eta_0 = \exp(c),$ $c = \text{const}, \beta \neq -1, \lambda \neq 0$
РФ 5 ($\alpha \neq 0, \beta \neq 0$)	$N_\eta(t) = 1 - \frac{\eta_0}{\left(1 + \left(\frac{t}{\tau}\right)^\kappa\right)^r};$ $\kappa = 1 + \beta, \tau = \left(\frac{c}{\lambda} \cdot \frac{1 + \beta}{\alpha - 1}\right)^{\frac{1}{1 + \beta}}, \eta_0 = c^{\frac{1}{1 - \alpha}},$ $c = \text{const}, \alpha \neq 1, \beta \neq -1, \lambda \neq 0$

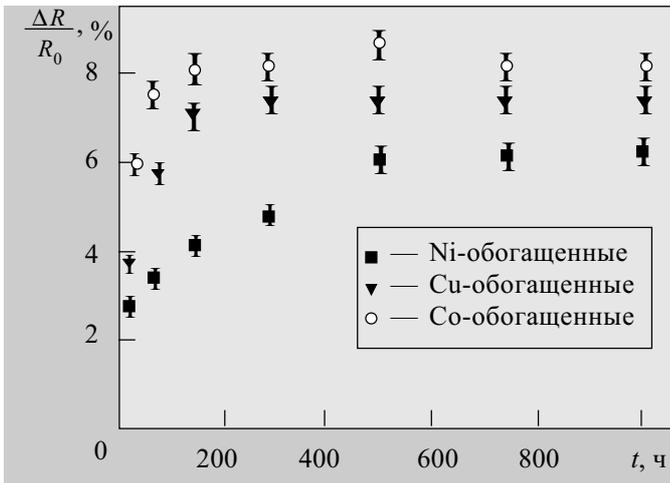


Рис. 1. Временная зависимость относительного изменения электрического сопротивления η в Ni-, Cu- и Co-обогащенных ТР, выдержанных при 125°C

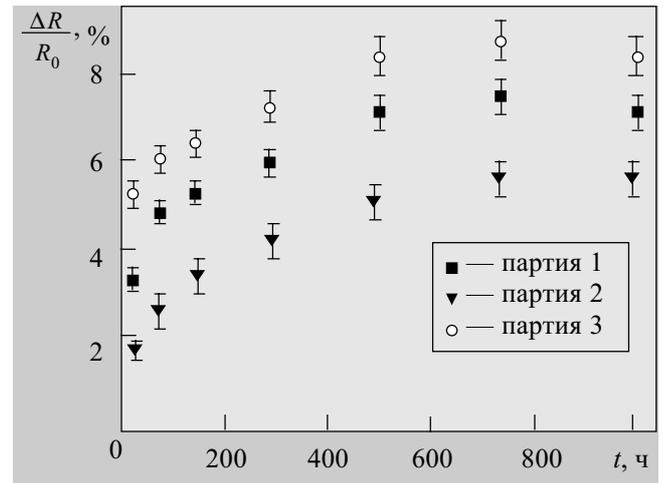


Рис. 2. Временная зависимость η в Ni-обогащенных ТР при температуре 125 (партия 1), 155 (партия 2) и 170°C (партия 3)

Экспериментально полученные композиционные и температурные зависимости деградации параметра η представлены на рис. 1 и 2. Здесь длина вертикальных отрезков для каждой точки экспериментального значения η равна погрешности его определения, т. е. $\pm 0,5\%$.

Как видно из рисунков, кинетика термической деградации ТР описывается монотонно нарастающими кривыми, т. е. РФ типа $N_{\eta}(t)$, заданными уравнением (2). Форма полученных зависимостей соответствует интенсивному нарастанию η в первые часы низкотемпературной экспозиции с последующим более протяженным насыщением, величина которого зависит от химического состава исследуемых образцов. Например, в Co-обогащенных ТР эффект насыщения достигается достаточно быстро (сразу после первых 100 ч изотермической экспозиции) и составляет приблизительно 8% (рис. 1), в то время как в Ni-обогащенных ТР наблюдается более слабая тенденция к насыщению после 500—600-часовой изотермической выдержки до уровня 6%.

Увеличение температуры старения, как и следовало ожидать, приводит к более быстрому насыщению значения η (рис. 2). Действительно, в Ni-обогащенных ТР, экспонированных при $T=170^{\circ}\text{C}$, наблюдается увеличение значения параметра η до 8% со слабым отклонением внутри одной технологической партии (верхние точки на рис. 2), в то время как в образцах, выдержанных при $T=125^{\circ}\text{C}$, значение η составляет только 5,5% (нижние точки на рис. 2).

С целью адекватного математического описания наблюдаемых релаксационных процессов численные значения подгоночных параметров η_0 , τ , k и ρ в РФ $N_{\eta}(t)$ были подобраны таким образом, чтобы минимизировать величину среднего квадратичного отклонения err экспериментально полученных точек от выбранной РФ. Было установлено, что кинетика старения исследуемых ТР наиболее точно описывается РФ 4 (расширенной экспоненциальной функцией ДеБаста—Джиларда или Уильямса—Уоттса). Действительно, в этом случае довольно низкое значение величины err на уровне 0,2 для Ni-обогащенных, 1,4 для Cu-обогащенных и 0,6 для Co-обогащенных ТР (табл. 2) достигается при относительно

небольшом числе подгоночных параметров (η_0 , τ , k). Более того, аналогичный результат, т. е. низкое значение величины err , наблюдается также для трех партий Ni-обогащенных ТР, стареющих при различных температурах (табл. 3). Отметим, что РФ 5 (точное решение основного деградационного уравнения) дает также низкое значение err , но содержит четыре под-

Таблица 2
Значения величины err для РФ, соответствующих релаксации параметра η в исследуемых ТР (минимальные значения выделены жирным шрифтом)

Химический состав образца (температура изотермической выдержки 170°C)	err				
	РФ 1	РФ 2	РФ 3	РФ 4	РФ 5
$\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$	0,66	0,23	0,23	0,21	0,17
$\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$	4,16	3,24	2,46	1,36	1,36
$\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$	0,60	0,95	0,60	0,58	0,58

Таблица 3
Значения величины err для РФ, соответствующих релаксации параметра η в исследуемых Ni-обогащенных ТР (минимальные значения выделены жирным шрифтом)

Номер образца ТР (температура старения, °C)	err					
	РФ 1	РФ 2	РФ 3	РФ 4	РФ 5	
Образцы партии 1	1 (125)	2,92	1,77	1,14	0,88	71,9
	2 (125)	2,36	1,43	1,32	0,95	1,03
	3 (125)	3,15	1,95	1,57	1,13	1,21
	4 (125)	2,82	1,60	0,99	0,88	0,91
	5 (125)	2,17	1,66	1,31	1,13	18,1
Образцы партии 2	6 (155)	5,22	2,40	0,88	0,72	54,1
	7 (155)	5,15	2,26	0,92	0,89	0,90
	8 (155)	3,79	1,57	0,66	0,62	0,64
	9 (155)	4,56	1,91	0,58	0,54	0,55
Образцы партии 3	10 (155)	4,64	2,11	0,97	0,96	0,96
	11 (170)	3,34	2,05	1,01	0,94	67,1
	12 (170)	5,24	2,61	0,81	0,69	95,2
	13 (170)	3,48	2,49	1,54	1,47	1,48
	14 (170)	6,43	3,34	1,75	1,72	1,73
	15 (170)	4,72	2,65	0,89	0,67	1,22

гоночных параметра (η_0 , τ , κ и γ) и, соответственно, не может быть использована для описания кинетики деградации — прежде всего в силу своей громоздкости. Мономолекулярная РФ 1, выраженная наиболее простой экспоненциальной зависимостью, и бимолекулярная РФ 2 непригодны для описания кинетики деградации параметра η , поскольку характеризуются высоким значением *err*.

Хорошо известно, что параметр η_0 в РФ 4 определяет амплитуду деградационного процесса, т. е. разницу между исходным значением релаксационного параметра и его значением в насыщении, а значение параметра κ — время релаксационного процесса [6]. Чем больше κ , тем меньше продолжительность исследуемого релаксационного процесса и тем резче нарастающая часть временной зависимости параметра η .

Таблица 4

Значения подгоночных параметров РФ 4, соответствующей деградации параметра η в Ni-обогащенных ТР

Номер партии образцов (температура старения, °С)	Подгоночный параметр		
	η_0	τ	κ
Партия 1 (125)	6,49	136,48	0,58
Партия 2 (155)	8,31	172,39	0,36
Партия 3 (170)	12,03	219,85	0,23

Значения подгоночных параметров РФ 4 для трех партий исследуемых Ni-обогащенных ТР приведены в табл. 4 (см. также рис. 2). Числовые значения этих параметров отвечают вышеуказанным особенностям деградационного теста. Действительно, параметры η_0 и τ увеличиваются по мере увеличения температуры старения, в то время как κ уменьшается. Нужно отметить, что временная константа τ , отвечающая *e*-кратному уменьшению контролируемого релаксационного параметра η , равна приблизительно 150—200 часам, что хорошо соответствует экспериментально полученной температурной зависимости, показанной на рис. 2. Довольно резкое нарастание релаксационного процесса, наблюдаемое в Со-обогащенных ТР, экспонированных при 125°С (верхняя кривая на рис. 1), также не противоречит значениям подгоночных параметров РФ 4. Установлено, что параметр κ достигает значения 2,76 или, другими словами, приблизительно в 5 раз больше по сравнению с его значением в Ni-обогащенных образцах, выдержанных при той же температуре (табл. 4), а временная константа τ в Со-обогащенных ТР уменьшается до значения 21,7 ч.

Таким образом, установлено, что, несмотря на некоторые расхождения в значениях подгоночных параметров, РФ 4 является наиболее приемлемым аналитическим выражением для описания низкотемпературной деградации исследованных керамических терморезисторных элементов. Недавно было установ-

лено, что эта же функция характерна для низкотемпературной релаксации физико-химических параметров и целого ряда других дисперсионно-разупорядоченных твердотельных сред [14]. Следовательно, для повышения их функциональной надежности необходимо принимать во внимание расширенно-экспоненциальный характер кинетики изменения контролируемых параметров.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Bekker J. A., Green C. B., Pearson G. L. Properties and uses of thermistors — thermally sensitive resistors // Trans. AIEE. — 1946. — Vol. 65. — P. 711—725.
2. Feltz A., Topfer J., Schirmer F. Conductivity data and preparation routes for NiMn₂O₄ thermistor ceramics // J. of the European Ceramic Society. — 1992. — Vol. 9. — P. 187—191.
3. Балицька В. О., Буткевич Б., Вакив М. М., Шпотюк О. Й. Релаксація радіаційно-індукованого поглинання в склоподібних напівпровідниках на основі сульфідів мишяку та германію // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. — 2000. — № 393. — С. 144—152.
4. Balitska V. O., Shpotyuk O. I., Vakiv M. M. Degradation of electron-induced dichroism in glassy As₂S₃—Sb₂S₃ // Ukrainian J. of Physical Optics. — 2000. — N 1. — P. 107—110.
5. Вакив Н. М. Моделирование деградации радиационно-оптических свойств халькогенидных стеклообразных полупроводников // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 2000. — № 5—6. — С. 52—57.
6. Mazurin O. V. Relaxation phenomena in glass // J. Non-Cryst. Solids. — 1977. — Vol. 25, N 1—3. — P. 130—169.
7. Griscom D. L., Gingerich M. E., Friebele E. J. Radiation-induced defects in glasses: origin of power-law dependences of concentration on dose // Physical Review Letters. — 1993. — Vol. 71, N 7. — P. 1019—1022.
8. 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, N 4. — P. 117—128.
9. 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.
10. Hadzaman I. V., Kovalsky A. P., Mrooz O. Ya., Shpotyuk O. I. Thermal modification of ceramic composites based on manganese-containing cube spinels // Materials Letters. — 1996. — Vol. 29. — P. 195—198.
11. Gadzaman I. V., Kovalsky P. M., Mrooz O. Ya., Shpotyuk O. I. Features of the electrical conductance setting of thermoresistor ceramics on the basis of cubic-manganese spinels // Functional Mater. — 1996. — Vol. 3. — P. 104—107.
12. Shpotyuk O., Kovalskiy A., Mrooz O. et al. Technological modification of spinel-based Cu_xNi_{1-x-y}Co_{2y}Mn_{2-y}O₄ ceramics // J. European Ceramic Society. — 2001. — Vol. 21. — P. 2067—2070.
13. Plewa J., Brunner M., Altenburg H. et al. Chemical-technological approach to the selection of ceramic materials with predetermined thermistor properties // Key Engineering Materials. — 2002. — Vol. 206—213. — P. 1497—1500.
14. Emelianova E. V., Hertogen P., Arkhipov V. I., Adriaenssens G. I. A model of photoinduced anisotropy in chalcogenide glasses // J. Non-Cryst. Solids. — 2000. — Vol. 266—269. — P. 954—958.