

Б.П. Яцишин¹, Н.І. Доманцевич¹, С.П. Яцишин²
**Підвищення надійності роботи сенсорних пристроїв при
використанні чутливих елементів на основі інтерметалічних
сполук**

¹ Львівська комерційна академія, 79008, Україна, Львів,
вул. Туган-Барановського, 10, e-mail: bogdan.vatsyshyn7@gmail.com
² Національний університет “Львівська політехніка”, 79013, Україна, Львів,
вул. С. Бандери, 12, e-mail: slav.yat@gmail.com

Досліджено особливості температурної залежності питомого електроопору кристалічних плівок NiGe з додатками Hf. Проаналізовано фізичні причини, які викликають деградацію і поступові зміни градувальних характеристик сенсорів.

Стаття поступила до редакції 23.09.2011; прийнята до друку 15.03.2012.

Вступ

Створення сенсорних пристроїв для контролю параметрів теплових процесів вимагає підбору матеріалів, що забезпечує простоту виготовлення, взаємозаміну та високу чутливість датчиків до зміни температури, тривалість і відтворюваність експлуатаційних характеристик. Для забезпечення цих завдань застосовуються матеріали систем {Co, Fe, Ni}-Ge, кристалічні плівки яких характеризуються напівпровідниковим ходом температурної залежності електроопору з температурним коефіцієнтом опору (ТКО), достатнім для проведення точних вимірювань [1, 2].

Вірогідність вимірювань базується на відтворюваності характеристик, що, безумовно, пов'язано зі структурними характеристиками конденсату. Стабільність структури призводить до покращення характеристик термоперетворювачів опору і більшої точності вимірювань.

Електрофізичні властивості ряду інтерметалічних сполук із гафнієм характеризуються лінійними залежностями параметрів процесу переносу носіїв у широких температурних діапазонах, що висуває їх у перспективні матеріали для тонкоплівкових термометрів опору [3, 4]. Зміна характеристик та метрологічних параметрів вимірювальних сенсорів на основі плівок із інтерметалічних сполук пов'язується, в основному із дифузійними явищами типу “матеріал-контакт” та контактними явищами з-за дії зовнішніх метеорологічних факторів. Це, як правило, виявляється у поступовому відході градувальних характеристик, що мають

релаксацийний характер. Найбільш небезпечним є одночасне протікання кількох деградаційних процесів. Небезпека сумісної дії деградаційних процесів зростає при експлуатації в умовах високих температур – виникають відмови пов'язані із незначною дифузією матеріалу в контактну металеву площадку (підшар хрому+нікель) та ефектом Кіркендала, який спостерігається при активній взаємодифузії металів і супроводжується утворенням каверн, пор, пустот.

Метою цієї роботи було вивчення електрофізичних властивостей кристалічних конденсатів перехідний метал (Ni)-напівпровідник (Ge) та невеликими додатками 5-d металу (Hf) та визначення змін їх характеристик під час тривалого термоциклювання в діапазоні 300 – 420 К.

Проблема пошуку ефективних катодних матеріалів для літєвих джерел струму (ЛДС) в основному вирішується як шляхом синтезу нових, так і відповідно, модифікацією уже досліджених речовин. Серед добре відомих матеріалів катоду ЛДС особливе місце займає TiO₂, який із-за наявності каналів у структурі дозволяє розмістити в ньому шляхом інтеркаляції значну кількість невеликих за розміром іонів Li⁺ [1].

Експериментально показано, що анатаз має вищу здатність до інтеркаляції літію порівняно з рутилом, а на підставі розрахованої енергії адсорбції встановлено, що одноелектронні привнесені літієм енергетичні рівні розташовуються у щілині між валентною і зоною провідності (стані Ti₃⁺) [2].

Однак, через невисокий потенціал TiO₂ відносно електроду порівняння та високий питомий опір, його

піддають різноманітним впливам (термічний, лазерний, легування різними елементами) [3,4] для усунення вказаних перешкод. Крім того, TiO_2 зручний як модельний матеріал для досліджень властивостей електродів оксидів перехідних матеріалів, оскільки він дозволяє зрозуміти механізми, які відбуваються при інтеркаляції Li^+ , в результаті чого спостерігається ефективно використання сполук цього класу.

Однією із основних проблем при інтеркаляції Li^+ в TiO_2 є наявність у структурі наночастинок рутилу та анатазу сорбованої води. Існує багато різноманітних моделей розміщення молекул H_2O на поверхні TiO_2 отриманих за допомогою комп'ютерних програм [5,6], а також зображень тунельного скануючого мікроскопа [7], які підтверджують присутність води на поверхні кристалічної структури у вигляді мономерів, димерів або у дисоціативній формі. Проблема сорбованої води є важливим фактором для ЛДС через те, що сорбована вода погіршує інтеркаляцію іонів Літію в канали TiO_2 . Крім того, органічні електроліти, які використовують у ЛДС надзвичайно чутливі до наявності в них води (допустима кількість води в електроліті не повинна перевищувати 0,003 мас %). У водних розчинах домінуючим фактором являються напівпровідникові властивості TiO_2 , але у розчинах для літєвих батарей основний електродний процес проявляється впровадженням і подальшою дифузією літію в структуру, а властивості TiO_2 як напівпровідника практично не проявляються [8]. Таким чином, вода впливає на ширину забороненої зони TiO_2 , який як відомо, є широкозонним напівпровідником, і на властивості цього наноматеріалу як катоду.

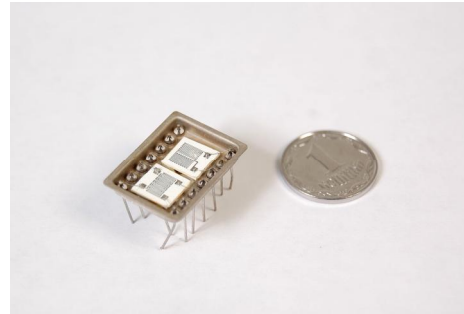
Наявність вільних зв'язків атомів на поверхні TiO_2 , сприяє адсорбції молекул H_2O . Поверхня релаксує, відбувається насичення поверхневих зв'язків, що призводить до збільшення опору системи ЛДС, тобто утворюється так званий поверхневий бар'єр, який перешкоджає інтеркаляції літію в структуру матеріалу.

Метою даної роботи є дослідження сорбційної здатності рутилу та анатазу відносно води і встановлення можливих причин, які перешкоджають інтеркаляції Li^+ в поліморфи TiO_2 із-за наявності сорбованої води.

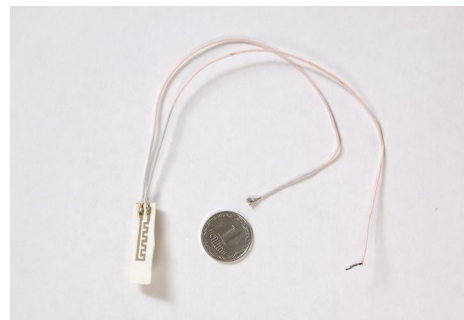
I. Експериментальні дані

Дослідженням підлягали чутливі елементи сенсорних пристроїв, в якості яких використовувались тонкі кристалічні плівки, отримані методом узгодженого випаровування у вакуумі $2 \cdot 10^{-3}$ Па та швидкості конденсації від 4 до 15 нм/с на ситалових підкладках при температурах 570 – 590 К [5]. Вихідними матеріалами для отримання конденсатів слугували германій напівпровідникової чистоти, електролітично очищений нікель та гафній марки ОСЧ. Товщина отриманих плівок контролювалась під час конденсації по номіналу

опору і складала $h = 50 - 150$ нм. Контрольні вимірювання товщини проводили на мікроскопі МІІІ-4 після евакуації підкладки з вакуумної камери. Первинні перетворювачі виготовляли у вигляді незахищеного чутливого елемента із зварним під'єднанням провідників до контактних площадок



а



б

Рис. 1. Досліджувані чутливі елементи сенсорних перетворювачів: а – з поміщенням первинного перетворювача у металевий корпус; б – безкорпусний елемент.

та з поміщенням елементів у металевий корпус (рис. 1). Контактні площадки на ситалі задовольняли вимогам омичності, не мали випрямляючих властивостей, характеризувалися хорошою адгезією, а їх електроопір був невеликий в порівнянні з опором досліджуваних плівкових зразків – 5 Ом/.

Дослідження градувальних характеристик перетворювачів проводилось кожні 20 температурних циклів (у діапазоні $T = 290 - 400$ К), які проводили раз в місяць.

Електронномікроскопічні дослідження проводили на мікроскопі УЭМВ-100 К. Для постійного контролю поверхонь плівкових чутливих елементів та контактних площадок використовували металографічний мікроскоп МІМ-7.

II. Результати

Питомий електроопір кристалічних плівкових матеріалів невеликий, порівняно з опором аморфних конденсатів, і зменшується при підвищенні температури (рис. 2) [6].

Кристалічні конденсати мають більш чітко виражену і стабільну температурну залежність електроопору, тому більш придатні для елементів термодатчиків. Плівкам на основі германідів нікелю

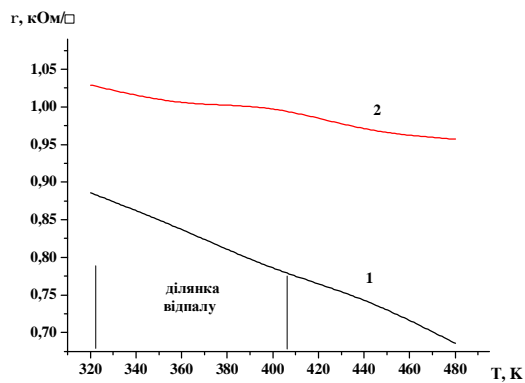


Рис. 2. Зміна електроопору кристалічних плівок NiGe + 1 ваг. % Hf, отриманих при температурі підкладки $T_{\text{п}} = 573 \text{ K}$ (1 – $h = 100 \text{ нм}$; 2 – $h = 150 \text{ нм}$).

($h \geq 100 - 150 \text{ нм}$), які отримували на ситалових підкладках, властиві стабільні часові і температурні залежності опору. Зменшення товщини конденсату приводило до значного зростання питомого електроопору. Термоцикування в інтервалі 300-420 K (для плівок, поміщених у металевий корпус) та 300 – 600 K (для безкорпусних чутливих елементів) не вносило змін в характер провідності (рис. 2). Значення ТКО для плівок германідів нікелю із додатками гафнію зменшується із зростанням товщини конденсатів (табл. 1).

Підвищення електроопору для плівок NiGe + 1 ваг. % Hf ($\rho \approx 0,9 - 1,3 \text{ Ом/□}$) порівняно з таким же при додаванні 0,1 ваг. % Hf ($\rho \approx 8,4 \text{ Ом/□}$ при 300 K), очевидно, пов'язане з концентрацією домішок на міжзеренних границях у сформованій структурі М-Ge, що спричинює появу додаткового р-п бар'єрного переходу і потребує додаткової енергії при переносі носіїв [7]. В такому випадку можна припустити, що в системах М-Ge легуюча домішка Hf відіграє роль амортизатора і тим самим підвищує температурну і часову стабільність конденсату.

Часова стабільність зразків визначалась помісячно по відхиленню початкових значень питомого електроопору. Встановлено, що найбільші

відхилення ($\frac{r_{120} - r_0}{r_0}$) притаманні зразкам у перші

півроку (120 циклів): до 0,0124 для без корпусних та до 0,0133 для поміщених у металевий корпус чутливих елементів (рис. 3, 4).

В подальшому (від 120 по 600 цикл) покази стабілізуються ($\frac{r_{600} - r_{120}}{r_{120}} = 0,006 - 0,014$ для без

корпусних і $\frac{r_{600} - r_{120}}{r_{120}} = 0,0163 - 0,0183$ для корпусних чутливих елементів).

III. Обговорення результатів досліджень

Умови отримання плівкових матеріалів визначають початкові характеристики чутливих елементів. Зміна умов осадження і товщина конденсатів впливають на величину ТКО. Границі зерен кристалічних конденсатів, отриманих при малих швидкостях осадження, можуть містити "вморожені" гази, окисли матеріалів, що конденсуються, та інші включення, а на границі між кристалітами таких матеріалів існує потенційний бар'єр, який може змінювати ефективну масу електронів і величину електроопору [8, 9].

Крім цього, попередньо було встановлено, що структура конденсатів NiGe + Hf є дуже дрібнодисперсною. Введення 5d-металу до основного складу Me-Ge плівки призводить до утворення міжкристалічних прошарків з окислів, які роздрібнюють основні кристаліти. Підвищення температури підкладки при напиленні плівок NiGe + Hf до 670 K не давало змоги отримувати великих за розмірами кристалітів, як це спостерігалось у подвійних сполуках [7].

Перша серія термоцикування (60-140 циклів) стабілізує ТКО кристалічних плівок, а зміни електроопору при цьому незначні.

Використання плівок товщиною менше 100 нм значно збільшував ризик відходу метрологічних характеристик з-за змін електронної структури конденсату, викликаній підвищеною дефектністю, що було пов'язано з різними значеннями

Таблиця 1

Залежність температурного коефіцієнту опору (ТКО) від товщини і складу конденсатів у діапазоні температур 300 – 650 K

Склад плівки	Товщина плівки, h, нм	ТКО, K ⁻¹
NiGe + 0,1 ваг. % Hf	20	$-1,67 \cdot 10^{-3}$
NiGe + 0,1 ваг. % Hf	200	$-0,97 \cdot 10^{-3}$
NiGe + 0,5 ваг. % Hf	200	$-0,60 \cdot 10^{-3}$
NiGe + 1,0 ваг. % Hf	100	$-2 \cdot 10^{-3}$
NiGe + 1,0 ваг. % Hf	150	$-1,6 \cdot 10^{-3}$
NiGe + 2,0 ваг. % Hf	120	$-2,50 \cdot 10^{-4}$
NiGe + 2,0 ваг. % Hf	200	$-1,56 \cdot 10^{-4}$

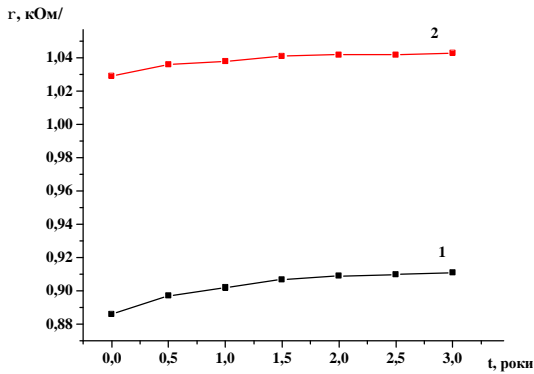


Рис. 3. Часові зміни питомого електроопору чутливих тонкоплівкових кристалічних елементів NiGe + 1 ваг. % Hf (1 – $h=150$ нм; 2 – $h=100$ нм), поміщених у металевий корпус.

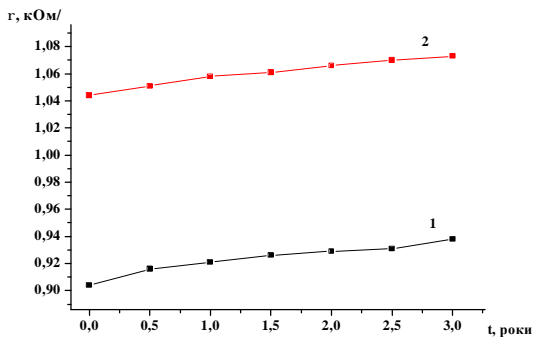


Рис. 4. Часові зміни питомого електроопору захищених чутливих тонкоплівкових кристалічних елементів NiGe + 1 ваг. % Hf (1 – $h=150$ нм; 2 – $h=100$ нм), поміщених у металевий корпус.

температурних коефіцієнтів розширення (ТКР) плівки та підкладки (ТКР ситалу СТ 50-1 – $5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, ТКР германідів нікелю – $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 300 К) (рис. 5).

Зниження товщини плівки первинного перетворювача (до $h=50$ нм) приводить до зростання електроопору, ТКО та інтенсивності змін часових залежностей електроопору протягом 3 років [7].

Зміна характеристик та метрологічних параметрів вимірювальних сенсорів на основі плівок германідів нікелю і заліза товщиною більше 100 нм під час багаторазового тривалого термоцикування пов'язується, в основному із дифузійними явищами типу “матеріал-контакт” та контактними явищами з-за дії зовнішніх метеорологічних факторів. Це, як правило, виявляється у поступовому відході градувальник характеристик, що має релаксаційний характер. Найбільш небезпечним є одночасне протікання кількох деградаційних процесів. Небезпека сумісної дії деградаційних процесів зростає при експлуатації в умовах підвищених температур – виникають відмови пов'язані із незначною дифузією матеріалу в контактну металеву площадку (підшар хрому+нікель) та ефектом Кіркендала, який спостерігається при активній

взаємодифузії металів і супроводжується утворенням каверн, пор, пустот (рис. 6). Обидва явища викликають підвищення електроопору чутливого



Рис. 5. Мікрофотографія плівки германіда заліза, конденсованої при малих термодинамічних пересиченнях на скол NaCl при $T_p=680$ К ($h=80$ нм) ($\times 10000$).

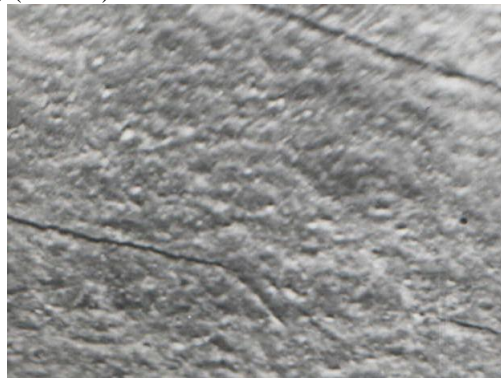


Рис. 6. Мікрофотографія поверхні плівки NiGe + 1 ваг. % Hf (1 – $h=150$ нм) в районі накладання на контактну площадку (Cr + Ni) після 2,5 років досліджень і термоцикування ($\times 485$).

елемента первинного перетворювача. Причому явище утворення пор і пустот є домінуючим в процесі зміни електроопору зразків при експлуатації перетворювачів більше 2,5 років.

Висновки

Використання додатку 5d-перехідного металу дає можливість одержувати стабільні по електричних характеристиках, хоча і не досконалі з точки зору кристалографії нанорозмірні структури. Застосування таких матеріалів як сенсорів – термометрів опору у метрологічних вимірюваннях перспективне з точки зору надійності обладнання та експлуатаційних витрат.

Яцишин Б.П. – д.т.н., професор кафедри хімії і фізики;

Доманцевич Н.І. – д.т.н., професор, завідувач кафедри “Товарознавство непродовольчих товарів”;

Яцишин С.П. – д.т.н., професор кафедри “Інформаційно-вимірювальна техніка”.

- [1] Structural properties of polycrystalline Ge-metal films / [V.Dutta, P.Nath, V.D.Vankar et al.] // *Phys. stat.sol.(a)*. **49**(1), pp. 379-385 (1978).
- [2] V. Dutta. Electrical properties of polycrystalline Ge-metal films / V. Dutta, P. Nath, K.L. Chopra // *Thin Solid Films.*, **59**(3), pp. 263-277 (1979).
- [3] O.G. Mykolaychuk, A.S. Bajtzar, B.P. Yatsyshyn. Temperature distribution measurement in the unit of the internal combustion engine // *Problemy jakościowe, energetyczne i eksploatacyjne w maszynach cieplnych : materialy konferencyjne*, (Bydgoszcz-Duszniki Zdrój, 30.08.-02.09.2006). Bydgoszcz , – S.23-24 (2006).
- [4] Б.П. Яцишин Використання аморфних та закристалізованих конденсатів Sc-Me-Ge (Me: Fe,Co) як низькотемпературних термометрів опору // *Вісник Львівської комерційної академії. Сер. Товарознавча*. (4), сс. 188-192 (2001).
- [5] Г. Байцар, О. Миколайчик, Б. Яцишин. Вплив термодинамічних умов напilenня на властивості та кінетику кристалізації аморфних конденсатів Hf-(Fe, Co, Ni) – Ge // *Фізика і хімія твердого тіла*. **6**(1), сс. 74 – 77 (2005).
- [6] А.Г. Миколайчук, А.С. Байцар, Б.П. Яцишин, Н.В. Герман Кинетика кристаллизации тонких пленок эвтектик германидов никеля и железа // *Металлофизика*. **5** (6), сс. 85-89 (1983).
- [7] О.Г. Миколайчук, Г. С.Байцар, Б. П. Яцишин. Вплив відпалу на структуру і електропровідність плівок Me-Ge-РЗМ // *ФХТТ*, **1** (2), сс. 229-233 (2000).
- [8] В.М. Иевлев, Л.И. Трусов, В.А. Холмянский. *Структурные превращения в тонких пленках*. Металлургия, М. 247 с. (1982).
- [9] В.П. Северденко, Э.И. Точицкий. *Структура тонких металлических пленок*. Наука и техника, Минск. 209 с. (1968).

В.Р. Yatsyshyn¹, N.I. Domantsevich¹, S.P. Yatsyshyn²

Increase of Reliability of Devices Operation at Use of Sensitive Elements on the Basis of Intermetallic Compounds

¹ Lviv Academy of Commerce 10, Tugan Baranovsky, Str. Lviv, 79008, Ukraine bogdan.yatsyshyn7@gmail.com

² National University "Lvivska Politechnika", Bandera Str. 12, 79013 Lviv, Ukraine,

It is investigated features of temperature dependence of resistivity of crystalline thin films NiGe with hafnium additives. It is analysed the physical parents which cause degradation and changes of sensors gradual characteristics.