

# МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

## SENSOR MATERIALS

УДК 621.315.592

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.4.150507>

### СТРУКТУРНО-ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ І ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА БАЗІ СИСТЕМИ “ $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-BaO}$ ”

*Я. І. Лепіх, Т. І. Лавренова, Н. М. Садова, В. А. Борщак, А. П. Балабан, Н. П. Затовська*

Міжвідомчий науково-навчальний фізико-технічний центр МОН і НАН України при  
Одеському національному університеті імені І. І. Мечникова,  
e-mail: [ndl\\_lepikh@onu.edu.ua](mailto:ndl_lepikh@onu.edu.ua)

### СТРУКТУРНО-ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ І ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА БАЗІ СИСТЕМИ “ $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-BaO}$ ”

*Я. І. Лепіх, Т. І. Лавренова, Н. М. Садова, В. А. Борщак, А. П. Балабан, Н. П. Затовська*

**Анотація.** Досліджено процеси склоутворення, кристалізації, а також вивчені фізико - хімічні властивості системи “ $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-BaO}$ ” при різних співвідношеннях концентрацій вихідних компонентів і легуючих домішок, від їх гранулометричного складу з метою вибору оптимальних складів стекол для резистивних, провідникових і діелектричних шарів товстоплівкових елементів гібридних інтегральних схем, сонячних батарей, мікроелектронних сенсорів та ін. Розроблено легкоплавке скло для товстоплівкових наноконструктивів, яке не містить токсичних сполук свинцю. У якості основного склоутворюючого компоненту обрано оксид вісмуту, який надає можливість отримувати більш легкоплавкі стекла.

**Ключові слова:** наноконструктиви, легкоплавкі стекла, гібридні інтегральні схеми, сенсори

**STRUCTURAL-PHASE TRANSFORMATIONS AND ELECTROPHYSICAL  
PROPERTIES OF THE COMPOSITE MATERIALS BASED ON  
"SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-BaO" SYSTEM**

*Ya. I. Lepikh, T. I. Lavrenova, N. M. Sadova, V. A. Borschak, A. P. Balaban, N. P. Zatovskaya*

**Abstract:** The processes of the glass forming and crystallization and also physical and chemical properties of "SiO<sub>2</sub> - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZnO - BaO" system with the different concentration ratios of the initial components and doping impurities, on their granulometric composition in order to choose the optimal composition of the glasses for resistive, conductive and dielectric layers of thick-film elements of hybrid integrated circuits, solar cells, microelectronic sensors, and others has been investigated. The low-melting glass for thick-film nanocomposites, which does not contain toxic compounds of lead, is developed. As the main glass-forming component, bismuth oxide is chosen, which gives the possibility of obtaining more fusible glasses.

**Keywords:** nanocomposites, fusible glasses, hybrid integrated circuits, sensors

**СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА БАЗЕ СИСТЕМЫ  
"SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-BaO"**

*Я. И. Лепих, Т. И. Лавренова, Н. М. Садовая, В. А. Борщак, А. П. Балабан, Н. П. Затовская*

**Аннотация.** Исследованы процессы стеклообразования, кристаллизации, а также изучены физико - химические свойства системы "SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-BaO" при различных соотношениях концентраций исходных компонентов и легирующих примесей, от их granulometric состава с целью выбора оптимальных составов стекол для резистивных, проводящих и диэлектрических слоев толсто пленочных элементов гибридных интегральных схем, солнечных батарей, микроэлектронных сенсоров и др. Разработано легкоплавкое стекло для толсто пленочных нанокomпозитов, не содержащее токсичных соединений свинца. В качестве основного стеклообразующего компонента избран оксид висмута, который дает возможность получать более легкоплавкие стекла.

**Ключевые слова:** нанокomпозиты, легкоплавкие стекла, гибридные интегральные схемы, сенсоры

## 1. ВСТУП. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

Нанодисперсні композити на базі “скло – сполуки металів”, широко використовуються в мікроелектроніці, зокрема, у якості наноконпозиційних товстоплівкових елементів багаторівневих гібридних інтегральних схем (ГІС) та сенсорних елементів. Наноконпозиційні елементи формуються шляхом відпалу резистивних паст, які є конпозиційною сумішшю порошків функціонального матеріалу, стеклозв’язки, органічної зв’язки. В процесі відпалювання паст порошки скла оплавляються і спікаються в скляну матрицю, в якій фіксуються частки функціональної фази, утворюючи струмопровідні ланцюги. Тому комплекс електрофізичних властивостей наноконпозиційних елементів значною мірою зумовлений властивостями і складом скляного зв’язуючого.

Таким чином актуальною задачею є дослідження процесів склоутворення, кристалізації, а також вивчення фізико - хімічних властивостей системи “ $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-BaO}$ ” при різних співвідношеннях концентрацій вихідних компонентів і легуючих домішок з метою вибору оптимальних складів стекол для резистивних, провідникових і діелектричних шарів товстоплівкових елементів ГІС, сонячних батарей, мікроелектронних сенсорів і ін. [1-4].

## 2. МЕТОДИ І МАТЕРІАЛИ

На підставі вивчення процесів склоутворення, фізико-хімічних властивостей (ТКЛР, температура початку розм’якшення  $T_{пр}$ , питомий поверхневий опір  $\rho$ , хімічна стійкість) було вибрано оптимальні склади стекол для товстоплівкових елементів інтегральних мікросхем і сенсорів.

Фізико-хімічні властивості стекол наведено в табл. 1.

Таблиця 1.

### Фізико-хімічні властивості стекол

Температура варки, °С	$T_{пр}$ , °С	ТКЛР ( $L_{20-300} \times 10^{-7}$ град <sup>-1</sup> )	$\rho$ при 20°С, Ом×см <sup>2</sup>	Кристалізаційні властивості, (300 ... 900)°С
900...1000	400 ...450	60 ... 80	$10^{14}$ - $5 \times 10^{14}$	не кристалізуються

Отримані стекла мають високу водостійкість (II гідролітичний клас). Перевагами скла також є: зменшення температури початку розм’якшення (400–450° С); збільшення питомого поверхневого опору в десять разів ( $10^{14}$  -  $5 \times 10^{14}$  Ом×см<sup>2</sup>), відсутність токсичних сполук свинцю. Стекла можуть бути використані при отриманні наноконполитів для роботи у високовольтній апаратурі з напругою (10 - 25) кВ, а також у якості скляного зв’язуючого товстоплівкових наноконпозиційних елементів для діелектричних шарів багаторівневих ГІС і сенсорів.

Значну роль у забезпеченні відтворення і стабільності електрофізичних і механічних параметрів товстих плівок має дисперсність порошків функціонального матеріалу і склофрітти, застосовуваних при виготовленні паст. Хоча у існуючих на теперішній час вимогах дисперсність порошків для товстоплівкових паст не регламентована для паст придатні порошки з розмірами частинок менше 25 мкм. Тому було досліджено вплив на електрофізичні властивості паст розмірів, форм і дисперсності частинок порошків, застосовуваних при їх виготовленні.

Для досліджень використовувались: система аналізу зображень «QUANTIMET - 720» і растровий електронний мікроскоп (РЕМ), рентгенівський мікроскоп, що просвічує (ПЕМ).

## 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис.1 для порівняння наведено гістограми розподілу за розмірами частинок різних порошків скла. Аналіз гістограм до-

звояє зробити такі висновки: кращою дисперсністю характеризуються порошки скла марки 2006-8, площа проекції їх частинок складає переважно від долів до 8...11 мкм<sup>2</sup>. Порошки скла марки 279-2 характеризуються великим розкидом розмірів частинок, що негативно позначається на відтворенні електрофізичних параметрів товстоплівкових нанокомпозитів.

Спектрограми розподілу по поверхні спеченої пасти провідної фази рутенія, які зняті за допомогою рентгенівського мікроаналізатора у випромінюванні  $Ru_{La}$ , показують, що функціональний матеріал у нанокомпозитах, виготовлених з паст на базі скла марки 2006-8 -  $RuO_2$  розподілений більш рівномірно, ніж у плівках на основі паст на базі «скло марки 279-2 -  $RuO_2$ » (рис. 2.а, 2.б).

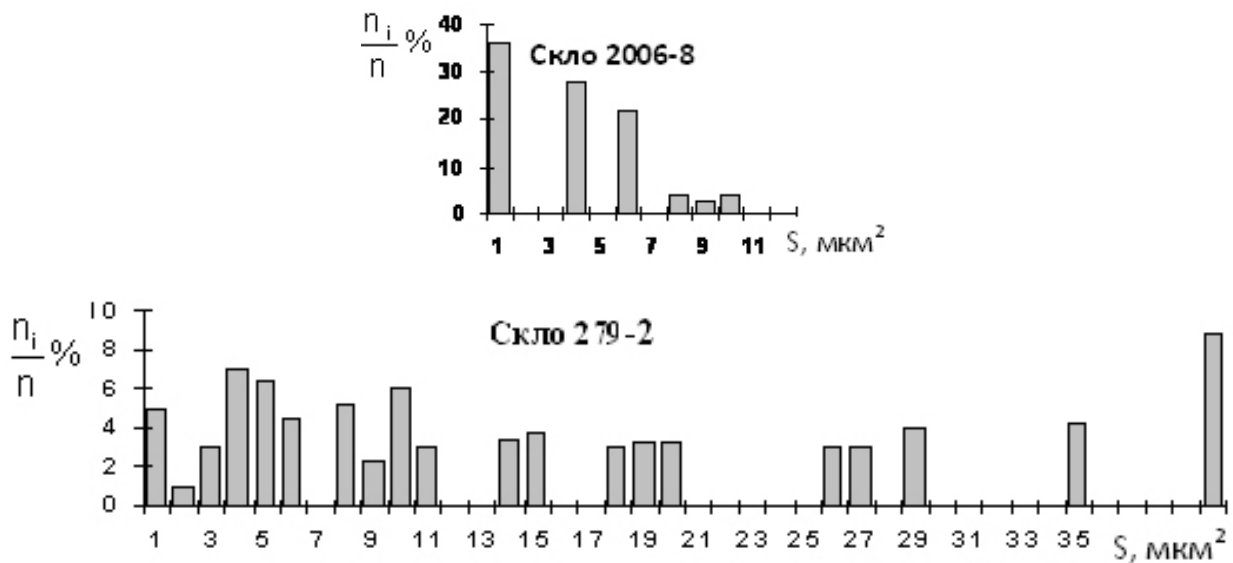
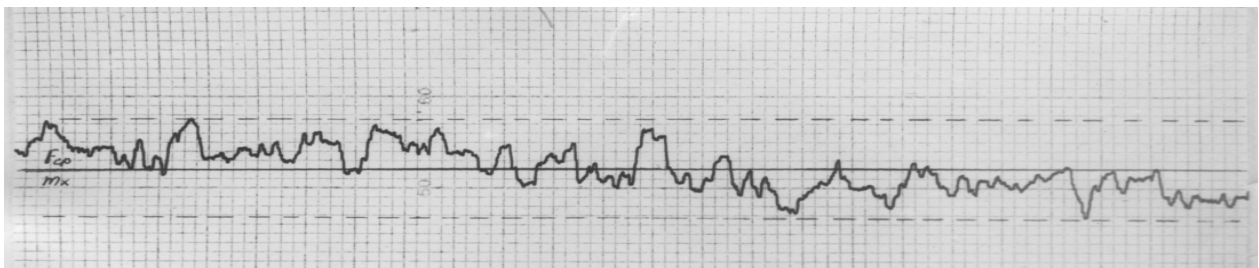
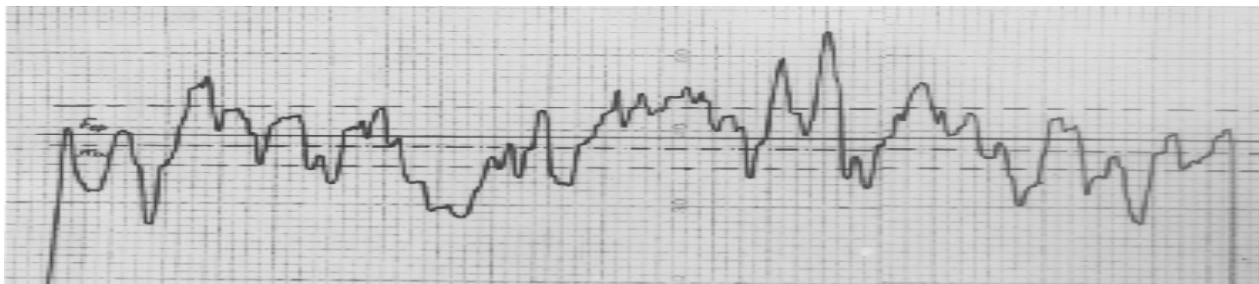


Рис. 1. Гістограми розподілу за розмірами частинок порошків стекол марок 2006-8 і 279-2.



а)

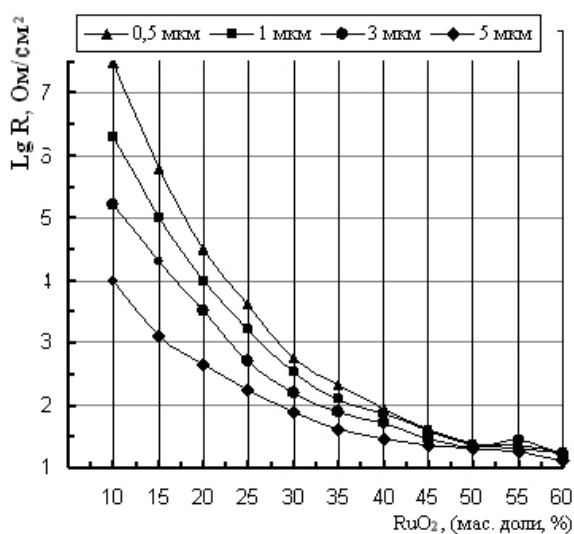


б)

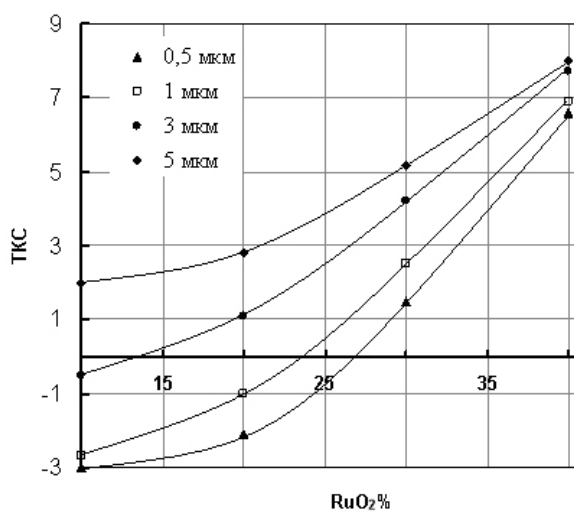
Рис. 2. Спектрограми розподілу по поверхні спеченої пасти провідної фази рутенію, зняті за допомогою рентгенівського мікроаналізатора у випромінюванні  $Ru_{La}$ .

Як показали дослідження, великий розкид розмірів частинок порошоків вихідних компонентів паст є одним з істотних чинників, що впливають на відтворення електрофізичних параметрів і надійність товстоплівкових нанокompозитів.

Тому в роботі досліджено спільний вплив геометричних розмірів частинок скла та співвідношення концентрацій вихідних компонентів на електрофізичні параметри системи на базі «скло -  $\text{RuO}_2$ » (рис. 3).



а)



б)

Рис. 3. Залежність  $\text{Lg}R$  ( $\text{Ом}/\text{см}^2$ ) - а) від геометричних розмірів частинок скла і співвідношення концентрацій «скло -  $\text{RuO}_2$ » при фіксованій температурі відпалювання  $870^\circ\text{C}$ . Розмір частинок  $\text{RuO}_2$  – 0,5 мкм. б) ТКС ( $10^{-4} \times \text{град}^{-1}$ );

Встановлено, що із збільшенням відношення струмопровідна фаза – постійне зв'язуюче в пастах поверхневий питомий опір плівок знижується, а температурний коефіцієнт опору переходить з області «-» в область «+» значень. Таким чином, досліджені шари описуються класичною залежністю властивостей від складу для товстоплівкових резистивних матеріалів. Вона обумовлена зменшенням товщини діелектричних прошарків між частинками струмопровідної фази і розгалуженням їх кластерних ланцюжків при зменшенні об'ємної частки скла.

Найбільший вплив розмірів частинок склофрити на питомий опір плівок має місце у зразків з низьким вмістом двоокису рутенію. Опір плівок росте із збільшенням вмісту скла, найбільш висока швидкість росту питомого опору має місце для склофрити з розміром частинок 0,5 мкм. При зростанні концентрації  $\text{RuO}_2$  питомий опір наближається до постійного значення і не залежить від розмірів частинок скла.

Залежність питомого опору від розмірів частинок для високоомних плівок можна пов'язати з процесами їх спікання і впливом дисперсності компонентів на геометричні розміри струмоведучих ланцюжків. Із зменшенням розмірів частинок скла збільшується довжина і зменшується площа поперечного перетину ланцюжків провідної фази. В системах « $\text{RuO}_2$  – скло» спостерігається змішаний характер провідності як комбінація процесів, які відбуваються в струмопровідній фазі і скляній матриці. В плівках з високим питомим опором основний внесок в провідність вносить склофрита, отже, стан цієї фази відіграє суттєву роль в процесі струмопереносу.

#### 4. ВИСНОВКИ

В результаті проведених досліджень розроблено легкоплавке скло для товстоплівкових нанокompозитів, яке не містить токсичних сполук свинцю. Зроблено висновок, що у якості основного склаутворюючого компоненту доцільно обрати оксид вісмуту, який



надає можливість отримувати більш легкоплавкі стекла. Легуючі домішки ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) підібрані таким чином, щоб забезпечити необхідні фізико-технічні характеристики. Перевагами скла є: зменшення температури початку розм'якшення (400 – 450° C); збільшення питомого поверхневого опору в десять разів ( $10^{14}$  -  $5 \times 10^{14}$  Ом $\times$ см) [4].

Отримані залежності електрофізичних властивостей товстоплівкових нанокompозитів від фазового і гранулометричного складу скляного зв'язуючого, при різних співвідношеннях концентрацій струмопровідних компонентів і легуючих домішок, від їх гранулометричного складу надає можливість використання товстоплівкових елементів у якості сенсорів температури і варіювання їх ЕФП параметрами.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

[1]. Lepikh Ya. I., Lavrenova T. I., Sadova N. N. Physical properties of nanocomposite

elements based on Ni // Materials of the XVI international conference on physics and technology of thin films and nanosystems (ICPTTFN-XVI) May 15-20, 2017, Ivano-Frankivsk, Ukraine, P. 232.

[2]. Лепіх Я. І., Лавренова Т. І. Комплексний склад для відновлення і захисту розплавку низькотемпературного припою від окислення і випаровування. Патент на корисну модель № UA 116128 U від 10. 05. 2017. Бюл. № 9/2017 від 10.05.2017.

[3]. Лепіх Я. І., Лавренова Т. І., Садова Н. М. Склоподібні матеріали для нанокompозитів на базі системи “скло-оксиди металів” // Сб. научных трудов IX Международной научн. конф. «Функциональная база нанoeлектроники». 18-23 сентября 2017, Харьков-Одесса. - С. 33-35.

[4]. Лепіх Я. І., Лавренова Т. І. Легкоплавке скло для нанокompозитів. Патент на винахід №113565 від 10. 02. 2017.

Стаття надійшла до редакції 23.10.2018 р.

UDC 621.315.592

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.4.150507>

### STRUCTURAL-PHASE TRANSFORMATIONS AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF THE COMPOSITE MATERIALS BASED ON “ $\text{SiO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$ - $\text{BaO}$ ” SYSTEM

*Ya. I. Lepikh, T. I. Lavrenova, N. M. Sadova, V. A. Borschak, A. P. Balaban, N. P. Zatovskaya*

Interdepartmental scientific-educational physics and technical centre of MES and NAS of Ukraine at Odessa I. I. Mechnikov National University, e-mail: [ndl\\_lepikh@onu.edu.ua](mailto:ndl_lepikh@onu.edu.ua)

#### Summary

The processes of the glass forming and crystallization and also physical and chemical properties of „ $\text{SiO}_2$  -  $\text{B}_2\text{O}_3$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZnO}$  -  $\text{BaO}$ ” system with the different concentration ratios of the initial components and doping impurities, on their granulometric composition in order to choose the optimal composition of the glasses for resistive, conductive and dielectric layers of thick-film elements of hybrid integrated circuits, solar cells, microelectronic sensors, and others has been investigated.

The low-melting glass for thick-film nanocomposites, which does not contain toxic compounds of lead, is developed. As the main glass-forming component, bismuth oxide is chosen, which gives the possibility of obtaining more fusible glasses.

Low-melting glass for thick-film nanocomposites, which does not contain toxic compounds of lead, has been developed. As the main glass-forming component, bismuth oxide is chosen, which gives the possibility of obtaining more fusible glasses. Doping impurities ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) are selected in such way as to provide the necessary physical and technical characteristics. The glass advantages are: decrease in the temperature of the softening beginning ( $400 - 450^\circ\text{C}$ ); increase of the specific surface resistance ten times ( $10^{14} - 5 \cdot 10^{14} \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ ) [4].

The dependences of electrophysical properties of thick-film nanocomposites on the glass binding agent composition phase and granulometric at different concentration ratios of conductive components and doping impurities on their granulometric composition has been obtained. They indicate the possibility of using thick-film elements as temperature sensors.

**Keywords:** nanocomposites, fusible glasses, hybrid integrated circuits, sensors

УДК 621.315.592

DOI <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2018.4.150507>

## СТРУКТУРНО-ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ І ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА БАЗІ СИСТЕМИ “ $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-BaO}$ ”

*Я. І. Леніх, Т. І. Лавренова, Н. М. Садова, В. А. Борщак, А. П. Балабан, Н. П. Затовська*

Міжвідомчий науково-навчальний фізико-технічний центр МОН і НАН України при  
Одеському національному університеті імені І. І. Мечникова,  
e-mail: [ndl\\_lepikh@onu.edu.ua](mailto:ndl_lepikh@onu.edu.ua)

### Реферат

Розроблено легкоплавке скло для товстоплівкових нанокompозитів, яке не містить токсичних сполук свинцю. У якості основного склоутворюючого компоненту обрано оксид вісмуту, який надає можливість отримувати більш легкоплавкі стекла. Легуючі домішки ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) підібрані таким чином, щоб забезпечити необхідні фізико-технічні характеристики. Перевагами скла є: зменшення температури початку розм'якшення ( $400 - 450^\circ\text{C}$ ); збільшення питомого поверхневого опору в десять разів ( $10^{14} - 5 \times 10^{14} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ) [4].

Отримані залежності електрофізичних властивостей товстоплівкових нанокompозитів від фазового і гранулометричного складу скляного зв'язуючого, при різних співвідношеннях концентрацій струмопровідних компонентів і легуючих домішок, від їх гранулометричного складу надає можливість використання товстоплівкових елементів у якості сенсорів температури і варіювання їх ЕФП параметрами.

Досліджено процеси склоутворення, кристалізації, а також вивчені фізико-хімічні властивості системи “ $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-BaO}$ ” при різних співвідношеннях концентрацій вихідних компонентів і легуючих домішок, від їх гранулометричного складу з метою вибору

оптимальних складів стекол для резистивних, провідникових і діелектричних шарів товстоплівкових елементів гібридних інтегральних схем, сонячних батарей, мікроелектронних сенсорів та ін. Розроблено легкоплавке скло для товстоплівкових нанокompозитів, яке не містить токсичних сполук свинцю. У якості основного склоутворюючого компоненту обрано оксид вісмуту, який надає можливість отримувати більш легкоплавкі стекла.

**Ключові слова:** нанокompозити, легкоплавкі стекла, гібридні інтегральні схеми, сенсори