

**UNIVERZITET U KRAGUJEVCU
TEHNIČKI FAKULTET ČAČAK**

Magistarska teza

**Analiza osetljivosti debeloslojnih NTC termistora na
promene temperature i protoka vazduha**

Slavica M. Savić

Čačak, 2006.

Predgovor

Magistarska teza "Analiza osetljivosti debeloslojnih NTC termistora na promene temperature i protoka vazduha" rađena je u okviru projekata Ministarstva za nauku i zaštitu životne sredine, br. 0296 "Novi elektronski materijali za izradu optoelektronskih i planarnih NTC senzora" i br. 06150B "Razvoj novih poluprovodničkih materijala i izrada debeloslojnih senzora", koji se odnose na sintezu i karakterizaciju poluprovodnika, poluprovodničkih oksida i debelih slojeva senzorskih materijala.

Mentor magistarske teze bio je profesor Nebojša Mitrović, kojem se zahvaljujem na savesnom rukovođenju i veoma dragocenim savetima i primedbama.

Izuzetnu pomoć i podršku pri izradi teze pružio mi je akademik Pantelija M. Nikolić, kome izražavam duboku zahvalnost.

Zahvalnost dugujem profesoru Aleksi Maričiću koji mi je pružio značajnu podršku tokom magistarskih studija i izrade magistarske teze.

Profesoru Obradu Aleksiću izražavam veliku zahvalnost na nesebičnoj pomoći u svim fazama izrade teze, od definisanja teme do davanja predloga za direktnu primenu rezultata.

Profesoru K. M. Paraskevopoulosu i njegovim saradnicima, sa Aristotle Univerziteta iz Soluna, zahvaljujem na izvršenim merenjima optičke refleksije.

Takođe zahvaljujem na pomoći pri eksperimentalnim ispitivanjima:

-Prof. Milošu Bokorovu sa Biološkog fakulteta u Novom Sadu

-dr Katarini Radulović sa Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

-Koleginici Ljiljani Kandić, dipl. ing. geologije iz Instituta Vinča

Zahvaljujem se svojoj porodici i svima koji su mi pomogli svojom podrškom da istrajem pri realizaciji ovog rada.

Slavica Savić

SADRŽAJ

UVOD	1
1. TEORIJSKI DEO	3
<i>1.1. Osnovna svojstva NTC termistora</i>	3
1.1.1. Građa NTC termistora	4
1.1.2. Mehanizam provođenja	6
1.1.3. Fazni dijagrami	7
<i>1.2. Toplotna i električna svojstva NTC termistora</i>	9
1.2.1. Toplotna svojstva termistora	9
1.2.2. Električna svojstva termistora	12
1.2.3. Zavisnost otpornosti od temperature	18
1.2.4. Vreme odziva termistora	20
1.2.5. Starenje termistora	20
<i>1.3. Sinterovani NTC termistori</i>	21
1.3.1. Profil sinterovanja	25
1.3.2. Uticaj dopanata na otpornost	26
<i>1.4. Tehnika izrade debelih slojeva</i>	27
1.4.1. Paste i podloge u tehnici debelih slojeva	28
1.4.2. Štampanje i sušenje paste	29
1.4.3. Sinterovanje debelih slojeva	30
1.4.4. Mikrostruktura sinterovanih debelih slojeva	31

<i>1.5. Primena NTC termistora</i>	32
1.5.1. Merenje temperature	33
1.5.2. Merenje vlage	34
1.5.3. Merenje protoka	36
1.5.4. Kola za kašnjenje	36
1.5.5. Zaštita od velike struje pri uključenju	37
1.5.6. Termistorski bolometri (termistorski pirometar)	38
2. EKSPERIMENTALNI DEO	40
<i>2.1. Debeli slojevi NTC termistora</i>	40
2.1.1. Dobijanje NTC praha i debeloslojne paste	40
2.1.2. Karakterizacija sinterovanih uzoraka	40
2.1.3. Rezultati karakterizacije sinterovanih uzoraka	48
<i>2.2. Segmentirani debeloslojni NTC termistori</i>	61
2.2.1. Građa segmentiranog termistora	61
<i>2.3. Senzor protoka vazduha sa NTC segmentiranim NTC termistorom</i>	63
2.3.1. Metoda sa indirektnim zagrevanjem	64
2.3.2. Metoda sa sopstvenim zagrevanjem konstantnim strujama	70
2.3.3. Merenje vremenskog odziva sistema sa indirektnim zagrevanjem termistora	76
2.3.4. Merenje vremenskog odziva sistema sa sopstvenim zagrevanjem termistora	77
3. DISKUSIJA DOBIJENIH REZULTATA	79
<i>3.1. Skanirajuća elektronska mikroskopija</i>	79
<i>3.2. IC spektri refleksije</i>	80

<i>3.3 Fotoakustična merenja</i>	82
<i>3.4. Uporedna analiza metoda za merenje protoka</i>	83
<i>3.5. Uporedna analiza inercije sistema metoda za merenje protoka</i>	86
4. ZAKLJUČAK	88
LITERATURA	91

UVOD

NTC termistori na bazi Mn, Ni, Co i Fe oksida za potrebe debeloslojnih senzora pripadaju oblasti istraživačkog i primenjenog rada sa ciljem realizacije senzora prilagođenih po obliku, prenosu toplote i brzini odziva fizičkim veličinama koje treba da mere. Tako npr. brzi senzori temperature zahtevaju konstrukcije debeloslojnih termistora što manje debljine i podloge koje slabo provode toplotu: inercija tih senzora se može smanjiti smanjenjem dimenzija debelih slojeva kao i smanjenjem debljine podloge. Sa druge strane, potrebno je u primeni koristiti NTC paste sa različitom veličinom NTC parametra B , tj. temperaturne zavisnosti otpornosti termistora od temperature, od linearnih do brzorastućih eksponencijalnih. Da bi se ovakvi specifični zahtevi za materijalima i prilagođenim konstrukcijama realizovali, potrebno je dublje poznavanje $(\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu})_3\text{O}_4$ kompleksnog spinela i faznog dijagrama nastanka ovog materijala. Pored toga, neophodno je stalno merenje i kontrola parametara sinterovanja i njihovo povezivanje sa elektronskim svojstvima dobijenog materijala. Kod debelih slojeva koji imaju elektrode na bazi PdAg ili drugih metala koji se koriste kao elektrode potrebno je pratiti proces difuzije tog metala kroz površinu termistorskog debelog sloja na koju se elektroda nanosi. Na kraju, radi primene novodobijenih namenskih termistorskih debeloslojnih naprava, potrebno je izvršiti električna i klimomehanička merenja dobijenih senzora.

Izrada debeloslojnih senzora zahteva kompletan multidisciplinarni pristup, počev od fizičke hemije, fizičke elektronike materijala, posebno sinterovanja, do merenja termičkih i električnih svojstava i njihove primene u elektronici.

U ovoj tezi upravo je prikazan kompletan ciklus istraživanja, sinteza i karakterizacija praha, formiranje paste, optimizacija uslova sinterovanja (vreme i temperatura) koja je vršena u svrhu primene termistorskog materijala za merač protoka vazduha. Na bazi segmentiranog termistora koji osim glavnih ima interne elektrode i koji je u osnovi višćelijska konstrukcija, realizovan je poseban namenski tip senzora za merenje temperature i protoka vazduha. Analizirana je brzina odziva za dva tipa senzora sa indirektnim i sopstvenim zagrevanjem i date su krive baždarenja odnosno promene električnih svojstava, kao što su napon i struja kroz termistor u odnosu na kvazistatičke i brze promene protoka.

Teza je podeljena u pet osnovnih delova. Posle uvoda, dat je *teorijski deo*. U njemu su data osnovna toplotna i električna svojstva NTC termistora kao što su mehanizam provođenja, zavisnost otpornosti od temperature, vreme odziva termistora, toplotna svojstva, starenje termistora i dr. Odmah zatim, data je građa NTC termistora i fazni dijagrami nastanka $(\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu})_3\text{O}_4$ kompleksnog spinela. Sinterovanje NTC termistora obuhvatilo je profile sinterovanja, kao i uticaj dopanata na otpornosti. Tehnika izrade debelih slojeva prikazana je kroz sledeće postupke i procese: pravljenje paste i podloge u tehnici debelih slojeva, štampanje i sušenje paste, potom sinterovanje debelih slojeva i njihova mikrostruktura. Primena NTC termistora data je u merenju temperature, merenju protoka, vlage, zatim u kolima za kašnjenje, kao i u zaštiti u elektronici.

U *eksperimentalnom delu*, dat je prikaz sinteze NTC praha koja uključuje mešanje oksida, kalcinaciju, mlevenje i na kraju presovanje i sinterovanje. Karakterizacija termistorskog praha na dobijenim isprescima izvršena je raznim fizičko hemijskim metodama (skanirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), elektronskom disperzionom spektroskopijom (EDS), dalekom infracrvenom spektroskopijom (FTIR), fotoakustičnom metodom (PA) i rendgenostrukturnom analizom.

Posebno su opisani segmentirani debeloslojni NTC termistori, njihova građa, i UI karakteristika. Kao prikaz potpune aplikacije ovih senzora, realizovan je namenski napravljen senzor protoka vazduha sa segmentiranim NTC termistorom, u kome je data metoda sa indirektnim zagrevanjem, metoda sa sopstvenim zagrevanjem konstantnim strujama, merenje temperature ovim senzorom i merenje vremenskog odziva sistema.

U *diskusiji dobijenih rezultata* data su objašnjenja svih metoda koje su korišćene u karakterizaciji samog materijala, zatim je data analiza radnih tačaka i radnog režima segmentiranog NTC termistora i uporedna analiza metoda za merenje protoka kao i uporedna analiza inercije sistema obe gore navedene metode. Na kraju je dat *zaključak* i korišćena literatura.

1. TEORIJSKI DEO

1.1. Osnovna svojstva NTC termistora

Glavno svojstvo NTC termistora je pad otpornosti R sa porastom temperature T za oko 1 do 6 % po stepenu Kelvina (K). Skraćenica NTC upravo označava negativni temperaturni koeficijent. Sama reč termistor potiče od termički promenljiv (osetljiv) resistor (otpornik). Pojava opadanja otpornosti sa temperaturom, uočena je još 1833. godine od strane Majkla Faradeja kod poluprovodnika Ag_2S , koji je zabeležen kao prvi NTC termistor [1]. Zbog poteškoća u proizvodnji prvih termistora, kao i ograničenja njihovih tehnoloških primena, komercijalna proizvodnja i upotreba ovih termistora je počela tek 100 godina kasnije. Od 1930. do 1940. godine NTC pojava je primećena i kod Fe_3O_4 , U_2O , NiO , CoO i na kraju Mn_3O_4 i sistema $\text{NiO-Mn}_2\text{O}_3$. Tokom ranih 1940-tih, Bell Laboratorije su razvile tehniku sinterovanja da poboljšaju trajnost termistora i ponovljivost proizvodnog procesa. NTC termistori na bazi mešavine oksida Mn, Ni, Fe, Co, Cu razvijeni su neposredno posle Drugog svetskog rata u Laboratorijama Siemens-a i Filips-a, a primenjivani su prvo za merenje temperatura, temperaturnu kompenzaciju i zaštitu pri uključenju u telekomunikacijama. 1950-tih i 1960-tih, razvoj avio industrije, kosmičkog programa, kriogenike i elektronike, dovodi do zahteva za što tačnijim i stabilnijim napravama, složenijim sensorima na bazi termistora. Stabilnost i starenje su popravljani u narednoj dekadi, kada je i počela masovna industrijska proizvodnja ovih električnih komponenti. Od 1980. do 1990. godine su razvijeni NTC termistori za površinsku montažu (čip i flip-čip) i termistori velike osetljivosti i stabilnosti NTC koeficijenta [1]. Njihova primena se širi, pored automobilskog, preko tržišta proizvodnje hrane, na medicinu i pogotovo na telekomunikacijsko tržište. Prve paste na bazi NTC prahova su na tržištu još od 1972. godine [2], a planarne debeloslojne geometrije na različitim keramičkim i staklastim podlogama se ispituju još i danas.

U našoj zemlji prvi NTC termistori oblika diska su proizvedeni 1975. godine u EI Feritima [3], a NTC debeloslojne paste 1995. u EI Iritel-u [4]. U Tabeli 1 data su važnija svojstva NTC termistora na bazi mešavine oksida Mn, Ni, Fe, Co, Cu, koji se koriste za izradu senzorskih naprava.

Tabela 1. Tipična termofizička svojstva NTC materijala- (nikl manganita)

Senzorski materijal	Gustina (g/cm ³)	Spec. toplota, C _p (J/g)	Toplotna Provodnost, κ (J/scmK)	Temp. faktor promene otpornosti materijala TCRx10 ⁶ (K ⁻¹)	Maksimalna temperatura primene (°C)
NTC (spinel)	5,50	0,836	0,0627	10,0	400

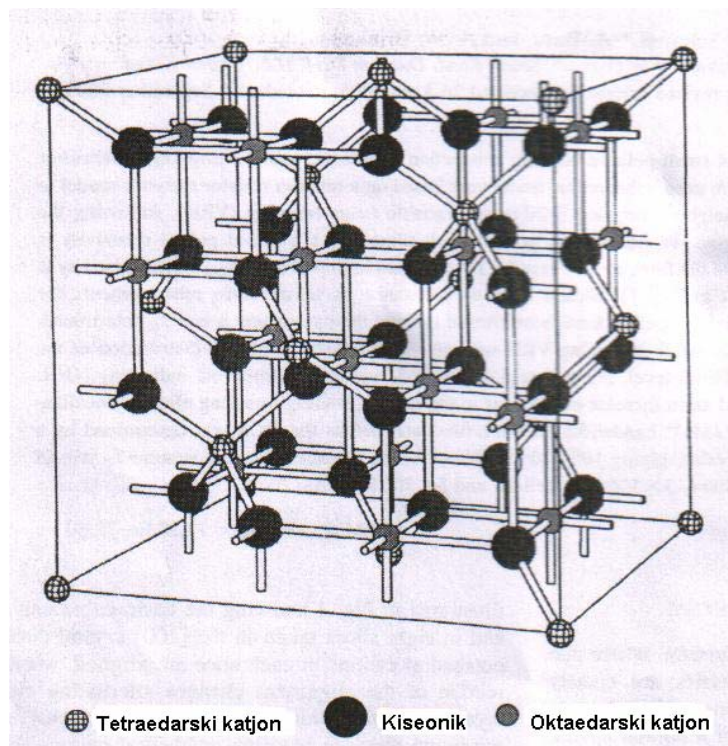
1. 1. 1. Građa NTC termistora

NTC termistorski materijali su čvrsti rastvori metalnih oksida Mn, Ni, Fe, Co koji se odgrevaju na temperaturama reda 900-1000 °C/1-2 časa pri čemu formiraju kristalnu rešetku tipa spinela A²⁺B₂³⁺O₄ (dobili ime po mineralu magnezijum aluminatu, spinelu, MgAl₂O₄). Kristalna rešetka spinela je prikazana na slici 1.1. Kasnije se ovako dobijeni materijal melje, presuje u pogodne oblike i sinteruje na temperaturama 1100-1200°C. Na mestu A mogu se nalaziti dvovalentni metali tj. njima odgovarajući oksidi AO (NiO, CoO, CuO, FeO), a na mestu B trovalentni metali tj. njihovi odgovarajući oksidi tipa B₂O₃ (Mn₂O₃, Fe₂O₃). Na taj način nastaju spineli FeO×Fe₂O₃ = Fe₃O₄ – magnetit, MnO×Mn₂O₃ = Mn₂O₄ – hausmanit, FeO×Mn₂O₃ = FeMn₂O₄ – gvožđe-manganit i MnO×Fe₂O₃ = MnFe₂O₄ – mangan-ferit, koji se nalaze i u prirodi.

Složeniji spineli su kombinacije dva spinela tj. njihovi čvrsti rastvori. Čvrsti rastvor Fe₃O₄ i MnFe₂O₄ ima sledeći raspored jona u spinelu Mn²⁺_x Fe²⁺_{1-x} Fe³⁺₂ O₄, gde se težinski udeo x može menjati od 0 do 1. Spineli tipa MgAl₂O₄ i ZnFe₂O₄ su spineli normalnog tipa koji imaju raspored atoma u rešetki Mg(Al₂)O₄ i Zn(Fe₂)O₄, dok spinel NiFe₂O₄ ima raspored Fe(NiFe)O₄ i predstavlja inverzni spinel, jer su dvovalentni atomi u zagradi na mestu B u spinelu, a trovalentni atom se nalazi spolja na mestu A [5]. Svi drugi oblici spinela leže između normalnih i inverznih i nazivaju se mešoviti spineli, kao na primer: MnFe₂O₄ i MgFe₂O₄ koji u stvari imaju raspored jona Mn²⁺_{0.8}Fe³⁺_{0.2}(Mn²⁺_{0.2}Fe³⁺_{1.8})O₄, odnosno kao Mg²⁺_{0.1}Fe³⁺_{0.9}(Mg²⁺_{0.9}Fe³⁺_{1.1})O₄. Ovo znači da u prvom spinelu postoji inverzija u sastavu od 40% a u drugom od 20%, što se odražava na poluprovodnički mehanizam kod NTC materijala (metali koji lako menjaju valencu u rešetki). Otpornost na sobnoj temperaturi (25°C) i TCR – temperaturni faktor promene otpornosti materijala direktno zavisi od oblika i sastava spinela. U praksi, čvrsti rastvori pomenutih oksida dobijaju se mešanjem prahova oksida Mn₂O₃,

Analiza osetljivosti debeloslojnih NTC termistora na promene temperature i protoka vazduha

Fe_2O_3 , karbonata nekih metala i drugih pogodnih jedinjenja. Smeša se granulira i odgreva na 900°C , gde se izvrši hemijska reakcija koja daje spinel traženog sastava i CO_2 koji se oslobađa. Polikristalne granule se melju u kugličnom mlinu do čestice reda $1\ \mu\text{m}$, a zatim se od ovog praha pravi suspenzija za presovanje malih diskova. Ispresci se suše i sinteruju na $1200^\circ\text{C}/1\text{h}$ pod određenim temperaturnim profilom peći (komorne ili konvejske). Posle sinterovanja dobijaju se homogeni polikristalni diskovi na koje se sa obe strane nanosi PdAg pasta, koja se sinteruje na $850^\circ\text{C}/10\ \text{min}$ u hibridnim konvejskim pećima. Posle toga se leme žični izvodi i pristupa električnim merenjima i sortiranju po standardima iz kataloga za ovu vrstu komponenti. Danas se sve više koriste oblici kvadra, kao kod malih komponenti za površinsku montažu. Debeloslojni termistori različite geometrije i namene štampaju se od NTC paste na Al_2O_3 podlogama. Pasta, osim praha NTC termistorskog materijala sadrži još i vezivno staklo tipa B_2O_3 i organsku smolu kao nosilac prahova, koja sagori u početnom delu procesa sinterovanja.



Slika 1.1. Kristalna rešetka spinela

1. 1. 2. Mehanizam provođenja

Glavni nosioci provodnosti kod NTC termistora su metali koji menjaju valencu (Mn, Fe). Smatra se da elektroni preskaču potencijalnu barijeru skokovito od jona do jona. Empirijski je utvrđeno da joni istog elementa menjaju valencu iako se nalaze u spinelu na mestima koja su potpuno kristalografski ekvivalentna. Pri tome valenca se menja samo za jedinicu, kao na primer $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ ili $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$. U Ni-manganitima, električna provodnost se objašnjava elektronskim skokovima između Mn^{3+} i Mn^{4+} katjona, prisutnim u oktaedarskim mestima spinela [6,7].

U NTC materijalu dolazi do provođenja ako su joni koji menjaju valencu postavljeni na bliskim – susednim B pozicijama dva spinela. Provođenja nema između A pozicija iako su susedne, jer je elektronska barijera za A-A prelaz visoka, dok je za B-B prelaz vrlo mala i termodinamički lako ostvarljiva sa malom energijom kretanja, čak i bez uticaja spoljašnjeg električnog polja radi povećanja te energije.

Ovaj zaključak se može izvesti analizom provodnosti Fe_3O_4 , koja je mnogo veća nego kod Mn_3O_4 i Co_3O_4 . Fe_3O_4 je inverzan spinel, on na A poziciji ima Fe^{3+} a na B poziciji $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$, te preostaje neutralni kiseonik O_4 . Pošto na B poziciji na dva kristalografski ista mesta postoje Fe^{2+} i Fe^{3+} joni, skok elektrona sa drugog na prvi jon je vrlo verovatan, jer za to je potrebna zanemarljivo mala energija aktivacije ΔE . Kada se ova pojava prenese kroz strukturni lanac u materijalu dolazi do kretanja elektrona pod uticajem spoljašnjeg napona, ali nema povećanja broja jona niti narušavanja elektroneutralnosti. Provodnost materijala zavisi od broja jona koji otpuštaju ili primaju elektron (donori i akceptori). Da bi se proces prelaska elektrona stalno odvijao elektroni moraju imati veću kinetičku energiju od one potrebne za jedan prelaz. Tu energiju elektroni dobijaju od spoljašnje temperature materijala (termička energija) pa se zato povećava broj prelaza elektrona sa porastom temperature, raste provodnost, a opada otpornost (negativni temperaturski koeficijent –NTC).

Provodnost σ je uvek proporcionalna kinetičkoj energiji kT (k - Bolcmanova konstanta, T - apsolutna temperatura). Ako je ΔE minimalna energija aktivacije potrebna za jedan prelaz (oko 0.3 eV), a σ_0 provodnost na beskonačno visokoj temperaturi, kad se svi elektroni koji mogu da prelaze pobude na prelaz onda se provodnost može dati sledećim izrazom:

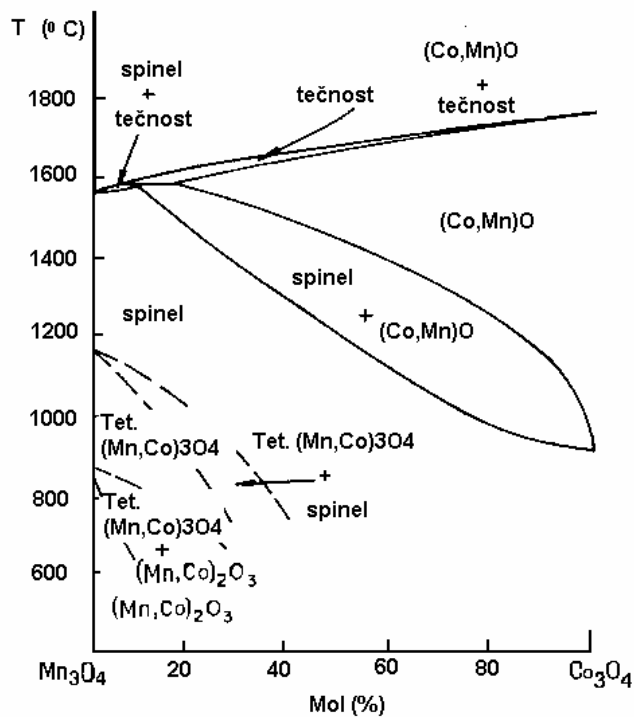
$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{2kT}} \quad (1.1.)$$

Ako se na B poziciji u spinelu umesto gvožđa Fe nalazi i neki drugi metal na primer Mn, onda se menja potencijalna barijera i broj elektrona za prelaz sa jona na jon. Spinel Mn_3O_4 ima raspored jona u spinelu $Mn^{2+}(Mn^{3+}Mn^{3+})O_4$, i neprovodan je potpuno, jer na B poziciji nema promene valence na Mn jonima. Da bi manganov spinel postao provodan treba zameniti malo mangana, Mn sa niklom Ni. Pri tome Ni ulazi na B poziciju kao Ni^{2+} . Da bi se očuvala elektroneutralnost deo Mn^{3+} mora preći u Mn^{4+} , pa B pozicija u spinelu dobija sledeći raspored jona: $(Ni_x^{2+} Mn_x^{4+} Mn_{1-2x}^{3+} Mn^{3+})$. Prelazi elektrona tada se odvijaju između Mn^{3+} i Mn^{4+} , a Ni^{2+} ne učestvuje u razmeni elektrona. Tako se sadržajem Ni_x [%] podešava provodnost, mada ne dospevaju svi Ni u B poziciju, jer neki zaostanu i na A poziciji. Zato $NiMn_2O_4$ dobija sledeći raspored jona u spinelu $Mn_xNi_{1-x}(Mn_{2-x}Ni_x)O_4$, a nivo inverzije zavisi od recepture koja se primenjuje. Obično se uzima $x = 0,74 - 0,93$, a dodaje se i izvesna količina bakra, da smanji energiju aktivacije.

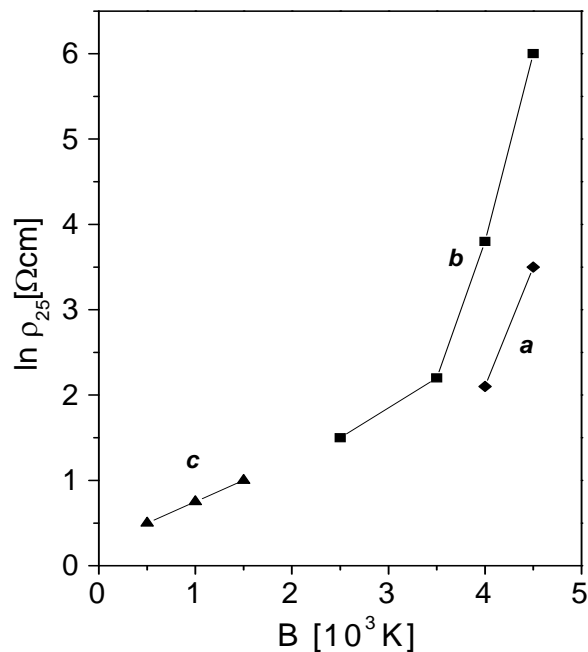
NTC materijal sa četiri metalna oksida je složen sistem koji ima komplikovan provodni mehanizam zbog nesavršenosti pri sintezi, neizreagovanog materijala pri kalcinaciji, nejednakog parcijalnog pritiska kiseonika O_2 tokom sinterovanja i nečistoća, što dovodi do odstupanja od idealne stehiometrije. Osim toga treba kontrolisati rast zrna i pratiti difuziju nečistoća i dopanata koji služe za smanjenje energije aktivacije.

1. 1. 3. Fazni dijagrami

Najkomercijalniji NTC termistori su sastavljeni od multivalentnih oksida prelaznih metala (Ti, Fe, Mn, Ni, Co, Cu..). Ispitivanje ravnoteža faza ovih sistema pokazuje da se kompleksni oksidaciono redukcionni fenomeni pojavljuju kroz proces sinterovanja uobičajeno korišćenog za proizvodnju NTC termistora. Sistem Mn-Co-O prikazan na slici 1.2. ilustruje ovo svojstvo. [8].



Slika 1.2. Fazni dijagram za Mn-Co-O sistem



Slika 1.3. Promena specifične otpornosti ρ_{25} pri promeni temperaturnog parametra B (videti jednačinu 1.11.) za različite NTC spinela: kriva **a**- Li-dopiran (Mn, Ni, Co) ; kriva **b**- grupa spinela $(\text{NiMn})_3\text{O}_4$, $(\text{NiMnCo})_3\text{O}_4$, $(\text{NiMnFeCo})_3\text{O}_4$; kriva **c**-hematit $(\text{Fe,Ti})_2\text{O}_3$.

Oblast monofaznog spinela postoji kroz širok opseg sastava za $Mn_xCo_3O_4$ sistem kada se sinteruje u vazduhu, na temperaturama tipičnim za sinterovanje i proizvodnju NTC naprava (1100-1300°C). Mn/Co oksidi teže oksidaciji na nižim temperaturama. (400-1100°C). Ukoliko oksidacija postane nekontrolisana, javljaju se promene faza i hemijske nehomogenosti. Takve promene mogu da uzrokuju značajne električne i mehaničke nepouzdanosti NTC naprava. Različiti sastavi različito oksidišu, pa se o tome mora voditi računa, u svrhu proizvodnje pogodnog NTC termistora, namenjenog za senzorske naprave. Veza između otpornosti i parametra B za veliki broj sastava komercijalnih termistora je data na slici 1.3. Sastavi za kriogenske senzore bazirane na hematitu (Fe_2O_3) dopiranih sa Ti^{4+} su uglavnom spinelne strukture i imaju najmanje vrednosti parametra B (kriva c). Termistori bazirani na monoksidima prelaznih metala dopiranih sa Li^+ su kubne strukture i sa druge strane ispoljavaju prelaz ka većim B vrednostima (kriva a). Slične vrednosti B su i za neoksidne NTC materijale (SiC, Si, dijamant). Kompleksni spineli tipa AB_2O_4 (kriva b) u koju spada naš ispitivani materijal, imaju vrednosti parametra B između $2,5$ i 5×10^3 K. Sa dijagrama na slici 1.3. proizilazi da je moguće dobiti NTC termistore od 1Ω do $10 M\Omega$, ali ne od istog materijala i sa istom vrednošću B , već u rasponu od $B = 500 - 5000$ K. Varijacije unutar opsega B i ρ_{25} koje neki materijal daje, postižu se dopiranjem sa Cu, Fe, Ti i drugim metalima.

1.2. Toplotna i električna svojstva NTC termistora

1.2.1. Toplotna svojstva termistora

Kada je NTC termistor povezan u električno kolo, snaga na njemu se disipira (troši), ali se toplota i temperatura termistora povećavaju iznad temperature okoline. Brzina kojom se energija dovodi, mora biti jednaka brzini kojom se energija odvodi plus, brzini kojom se energija apsorbuje.

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dH_L}{dt} + \frac{dH_A}{dt} \quad (1.2.)$$

Brzina pri kojoj je toplotna energija sakupljena u termistoru, jednaka je snazi koja se rasipa na njemu.

$$\frac{dH}{dt} = P = I^2 R = UI \quad (1.3.)$$

Brzina pri kojoj se toplotna energija odvodi sa termistora okolini, proporcionalna je povećanju temperature termistora:

$$\frac{dH_L}{dt} = \delta \Delta T = \delta(T - T_A) \quad (1.4.)$$

gde je δ konstanta toplotnih gubitaka, T temperatura termistora i T_A temperatura okoline, respektivno. Konstanta disipacije pokazuje potrebnu struju koja povećava temperaturu termistora samozagrevanjem za 1°C i zavisi kako od toplotne provodljivosti i relativnog pokretanja fluida (vazduh, voda, tečnosti) u koji je termistor postavljen, tako i od prenosa toplote kroz termistor ka okolini, slobodne konvekcije u fluidu, i od zračenja. Konstanta disipacije nije u stvari prava konstanta, jer varira sa povećanjem temperature.

Brzina pri kojoj je toplotna energija apsorbovana od strane termistora, i prouzrokuje povećanje temperature može se izraziti sledećom jednačinom:

$$\frac{dH_A}{dt} = sm \frac{dT}{dt} = C \frac{dT}{dt} \quad (1.5.)$$

gde je s specifična toplota, a m je masa termistora. Proizvod specifične toplote i mase je toplotni kapacitet C , termistora i zavistan je od materijala i izrade samog termistora.

Jednačina kojom se opisuje prenos toplote kroz NTC termistor, nakon što se uključi struja u kolo glasi:

$$\frac{dH}{dt} = P = I^2 R = UI = \delta(T - T_A) + C \frac{dT}{dt} \quad (1.6.)$$

Da bismo kompletirali analizu toplotnih svojstava termistora, mora se ispitati ponašanje termistora pod uslovima prelaznog i ravnotežnog stanja. Rešenje prethodne jednačine, gde je snaga P konstantna je:

$$\Delta T = (T - T_A) = \frac{P}{\delta} \left[1 - \exp\left\{ \frac{-\delta}{C} t \right\} \right] \quad (1.7.)$$

Jednačina (1.7.) pokazuje da, kada se značajna količina snage disipira na termistoru, njegova temperatura raste iznad temperature okoline u funkciji od vremena. Gore su dati uslovi prelaznog stanja, bazirani na karakteristikama zavisnosti struja-vreme.

Uslovi ravnoteže stanja, su postignuti kada je $dT/dt=0$ u jednačini (1.6) ili kada je $t \gg C/\delta$ u jednačini (1.7). U uslovima ravnoteže, brzina gubitka toplote je jednaka napajanju koju dobija termistor. Tako je:

$$\delta(T - T_A) = \delta \Delta T = P = U_T I_T \quad (1.8.)$$

gde je U_T napon, a I_T struja ravnotežnog stanja termistora. Ovom jednačinom je opisana karakteristika struja-napon. Kada se napajanje na termistoru smanji do veličine kada efekat samozagrevanja postaje zanemarljiv, tada prenos toplote može da se opiše sledećom jednačinom:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-\delta}{C} (T - T_A) \quad (1.9.)$$

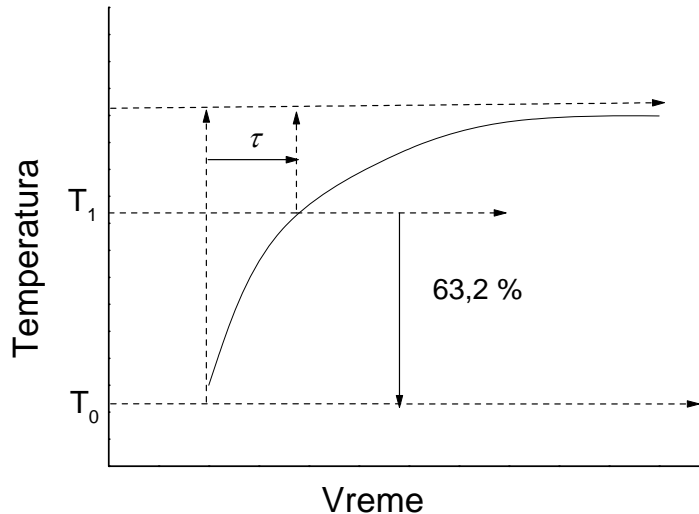
Jednačina (1.9) je u stvari matematičko predstavljanje Njutnovog (Newton) zakona hlađenja i ima sledeće rešenje:

$$T = T_A + (T_I - T_A) \exp\left\{ \frac{-t}{\tau} \right\}, \quad (1.10.)$$

gde je T_I početna temperatura, T_A je temperatura okoline, τ je toplotna vremenska konstanta, a

iznosi: $\tau = \frac{C}{\delta}$.

Toplotna vremenska konstanta (τ) je vreme potrebno termistoru da promeni temperaturu za 63,2% od njegove razlike sa temperaturom okoline (promena od T_0 ($^{\circ}\text{C}$) do T_1) kao na slici 1.4.



Slika 1.4. Vremenski odziv termistora pri uključenju na konstantni napon

Toplotna svojstva je teško predvideti matematičkim modelovanjem, tako da je testiranje završenog senzora neophodno da odredi podatke o vremenskom odzivu i konstanti toplotnih gubitaka.

1. 2. 2. Električna svojstva

Postoje tri osnovna električna svojstva karakteristična za svaki NTC termistor koji se može primeniti u razne svrhe, a to su:

- a) struja-vreme (kašnjenje),
- b) napon-struja, tzv. UI karakteristike ,
- c) otpornost-temperaturna svojstva.

Postoji takođe i nekoliko primena (dato kasnije u eksperimentalnom delu) gde se termistor indirektno greje otpornim napravama, npr. sijalicama, ili čak drugim termistorima, što predstavlja specijalni slučaj gore navedenih osnovnih električnih svojstava.

a) Struja-vreme (kašnjenje)

U prethodno opisanim toplotnim svojstvima NTC termistora, posmatran je slučaj samozagrevajućeg termistora, kome se povećava temperatura u funkciji vremena što je predstavljeno jednačinom (1.7.).

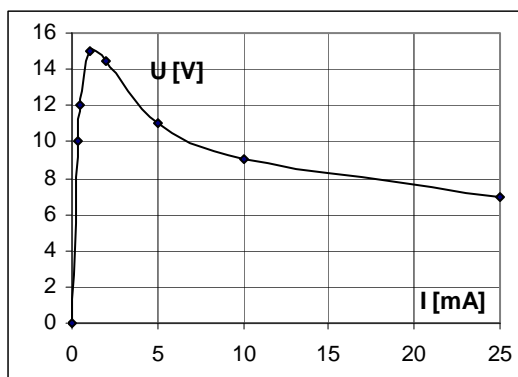
U termistorskom kolu, postoje uslovi prelaznog režima od vremena kada je struja priključena iz idealnog tj. Thevenenovog izvora (u trenutku $t=0$), do vremena kada se dostiže stanje ravnoteže ($t \gg \tau$). Tokom ovog vremena, struja raste od početne vrednosti do krajnje, i ova promena struje u funkciji od vremena se naziva „struja-vreme karakteristika“ ili „kašnjenje“.

Ovo svojstvo termistora, koristi se u primeni kod kola za kašnjenje, ograničavača struje u prelaznim režimima uključanja, kod zaštite vlakna sijalice, zaštite od preopterećenja.

b) UI karakteristike NTC termistora

Kada termistor jednom dostigne stanje ravnoteže, brzina gubitka toplote sa njegove površine, jednaka je snazi njegovog napajanja. Matematički, to je već predstavljeno jednačinom (1.8).

NTC termistori su nelinearni prema svojoj UI karakteristici, slika 1.5. UI kriva se dobija merenjem pada napona na termistoru pri povećanju struje od 0 do I_{max} kada napon prestane da opada, odnosno dostigne graničnu vrednost U_{min} .



Slika 1.5. Tipična UI karakteristika NTC termistora

Napon na termistoru u početnom delu krive prati porast struje do I_0 , jer je termistor u početku na sobnoj temperaturi i ima konstantnu otpornost R_{25} . Za veće struje počinje porast temperature na termistoru usled generisanja toplote, a time i pad otpornosti do R_{min} tj. pad napona na njemu do U_{min} (oblast zasićenja, kada su izvršeni svi prelazi elektrona na B pozicijama u spinelu). Dalje povećanje struje dovodi do daljeg povećanja temperature sve dok se ne pojave defekti, prskotine, uništavanje elektroda i slično, odnosno dok komponenta ne "izgori". Pri struji I_0 prestaje ravnoteža između nastale toplote na termistoru i odvedene toplote sa termistora.

U linearnoj oblasti ispod I_0 otpornost $R = U/I$ je konstantna i jednaka R_A (na sobnoj ili temperaturi ambijenta), dok u nelinearnom delu krive otpornost R eksponencijalno opada prema izrazu:

$$R = R_a \exp\left[B\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A}\right)\right] \quad (1.11.)$$

gde je T_A - temperatura okoline. Tada nastala snaga gubitaka P iznosi:

$$P = \frac{U^2}{R} = \delta(T - T_A) \quad (1.12.)$$

gde je δ – faktor toplotnih gubitaka. Neposredno se iz izraza 1.12. dobija maksimalni napon U_{max} kao:

$$U_{max} = \sqrt{R\delta(T_{max} - T_A)} \quad (1.13.)$$

gde je maksimalna temperatura T_{max} određena iz P_{max} tako što je u prelomnoj tački na slici 1.5. na mestu gde se seku linearna i log kriva izjednačena linearna i eksponencijalna vrednost otpornosti:

$$\frac{U^2}{\delta(T - T_A)} = R_A e^{B\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A}\right)} \quad (1.14.)$$

Diferenciranjem ove jednačine po T i izjednačavanjem sa nulom, posle sređivanja, dobija se:

$$T^3 T_A + B(T - T_A)^2 = 0 \quad (1.15.)$$

Ova jednačina ima rešenja koja u gruboj aproksimaciji odgovaraju rešenjima jednačine:

$$T^2 - BT + BT_A = 0, \quad (1.16.)$$

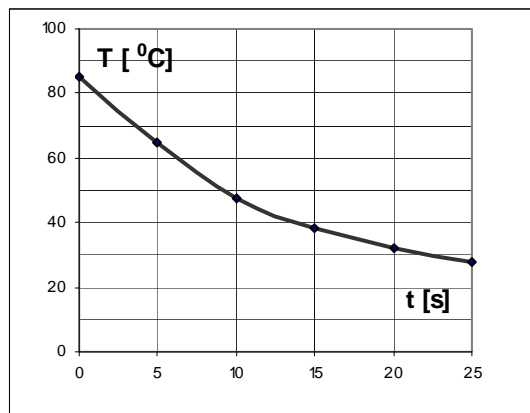
odakle je:

$$T_{max} = \frac{B}{2} - \frac{\sqrt{B^2 - 4BT_A}}{2} \quad (1.17.)$$

što uz aproksimaciju daje konačni izraz:

$$T_{max} \approx T_A \left(\frac{1 + T_A}{B} \right) \quad (1.18.)$$

UI – karakteristika pokazuje da povratak na prvi deo krive nije moguć dok se termistor ne ohladi blizu temperature okoline. Vreme za koje termistor promeni otpornost R_A do R_{min} , odnosno od T_{max} do T_A se očitava sa $T(t)$ krive (slika 1.6.), gde je t vreme u sekundama.



Slika 1.6. Tipična promena temperature T NTC termistora oblika diska sa vremenom t

Nagib krive prikazane na slici 1.6. zavisi od dimenzija i geometrijskog oblika termistora. Za brži odziv termistora pogodniji su termistori male mase i male debljine, čip-termistori, tankoslojni i debeloslojni.

Toplota dQ nastala u termistoru proporcionalna je (za nelinearni deo) snazi P i vremenu dt , odnosno

$$dQ = Pdt = \delta(T - T_A) = -\frac{\delta}{H} dt \quad (1.19.)$$

Odnosno:

$$\frac{1}{T - T_A} dt = -\frac{\delta}{H} dt \quad (1.20.)$$

Integraljenjem od $t = 0$ do t , tj. od T_0 do T dobija se sledeći izraz:

$$\ln\left(\frac{T - T_A}{T_0 - T_A}\right) = -\frac{\delta}{H} t \quad (1.21.)$$

iz kojeg se definiše termalna konstanta $\tau = H/\delta$ u sekundama, odnosno za $t = \tau$ antilogaritmovanjem dobija:

$$\frac{T - T_A}{T_0 - T_A} = e^{-1} = \frac{1}{e} = 0,368 \quad (1.22.)$$

što znači da se za vreme τ temperatura T_0 ohladi za 63,2% T_0 .

c) Karakteristika otpornost-temperatura

Postoje brojne primene koje su zasnovane na ovoj karakteristici, kao što su otporna termometrija, kontrola temperature ili temperaturna kompenzacija. Za većinu aplikacija zasnovanih na R - T karakteristici, efekat samozagrevanja je nepoželjan.

Postoje dva modela koja su trenutno u upotrebi i objašnjavaju mehanizam električnog provođenja za NTC termistore. Jedno objašnjenje je tzv. "hopping" mehanizam polarona, a drugi je baziran na klasičnom, zonalnom modelu. Oba modela imaju poteškoća sa objašnjenjem R - T karakteristika termistora metalnih oksida. Međutim, postoje jednačine koje mogu da objasne ove karakteristike.

R - T karakteristike se najčešće crtaju kao logaritama specifične otpornosti u funkciji recipročne vrednosti apsolutne temperature. Pokazuje se da iznad određenog temperaturnog opsega, za koji je nagib krive datog materijala konstantan (ravna linija $\ln R = f(T)$), otpornost termistora pri bilo kojoj temperaturi određenog opsega, može da se izrazi sledećom jednačinom:

$$R_T = R_{T_0} \exp\left[\frac{B(T_0 - T)}{TT_0}\right] \quad (1.23.)$$

gde je (R_T) otpornost na apsolutnoj temperaturi (T), izražena u kelvinima, B , je konstanta materijala, tj. nagib R - T krive, a R_{T_0} je otpornost na određenoj, referentnoj temperaturi T_0 , izražena takođe u kelvinima.

Proizvođači termistora obezbeđuju vrednost B , za svaki materijal, koji nude. Temperaturni opseg se proteže od 0 do 50°C, 25-85°C, 25-125°C.

Jednačina (1.23.) se može izraziti i na sledeći način, rešavanjem po B ,

$$B = \frac{TT_0}{T_0 - T} \ln\left[\frac{R_T}{R_{T_0}}\right] \quad (1.24.)$$

što predstavlja približan izraz za B , koji se najviše koristi upraksi.

$$t(^{\circ}\text{C}) = \left[\frac{1}{B} \ln\left[\frac{R_T}{R_{T_0}}\right] + \frac{1}{T_0} \right]^{-1} - 273,15 \quad (1.25.)$$

Temperaturni koeficijent otpornosti, ($S(T)$), osetljivost NTC termistora se definiše kao:

$$S(T) = \left[\frac{1}{R_T} \right] \frac{dR_T}{dT}, \text{ tj.} \quad (1.26.)$$

$$S(T) = -\frac{B}{T^2} \quad (1.27.)$$

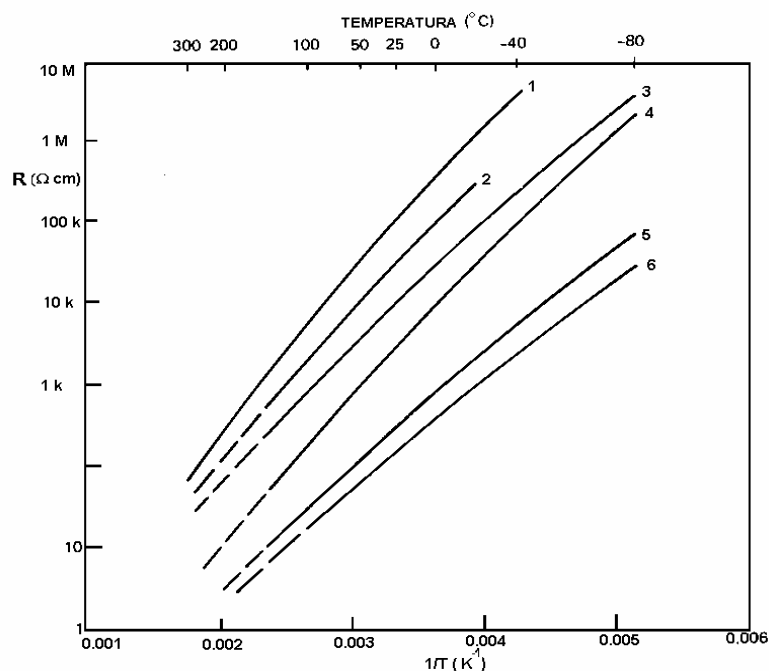
U praksi, jednačina (1.23.) važi samo za mali temperaturni opseg, za koji se nagib $\ln R_T$ u funkciji $1/T$ aproksimira pravom linijom. Za tačnija merenja temperature, kriva otpornost-temperatura, mora se opisati mnogo detaljnije. U tu svrhu, koristi se Steinhart-Hart-ova jednačina. (1.23.) u obliku polinoma trećeg reda koja važi u opsegu -2°C do $+30^{\circ}\text{C}$.

$$\frac{1}{T} = a + b[\ln R_T] + c[\ln R_T]^2 + d[\ln R_T]^3, \quad (1.28.)$$

Ovaj izraz je veoma složen, i zahteva metodu fitovanja za određivanje tačnih vrednosti parametara B , C , D .

$$\ln R_T = A_0 + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} + \frac{D}{T^3} \quad (1.29.)$$

U svakom slučaju, može se reći da približna vrednost B dobijena iz (1.24.) ne odstupa mnogo od vrednosti B izračunate iz (1.29.), pa ih zbog toga nije ni potrebno razdvajati.



Slika 1.7. Promena specifične otpornosti sa temperaturom $1/T$ za različite sastave materijala Ni manganita sa 1-6% Cu.[8].

1. 2. 3. Zavisnost otpornosti od temperature

Na slici 1.7. data je promena otpornosti termistora u funkciji od temperature za različite sastave termistora Ni manganita sa (1-6% Cu). Očigledno je odstupanje od jednačine

$R = A \exp\left(\frac{B}{T}\right)$, tako da je osnovna jednačina koja realno aproksimira otpornost NTC

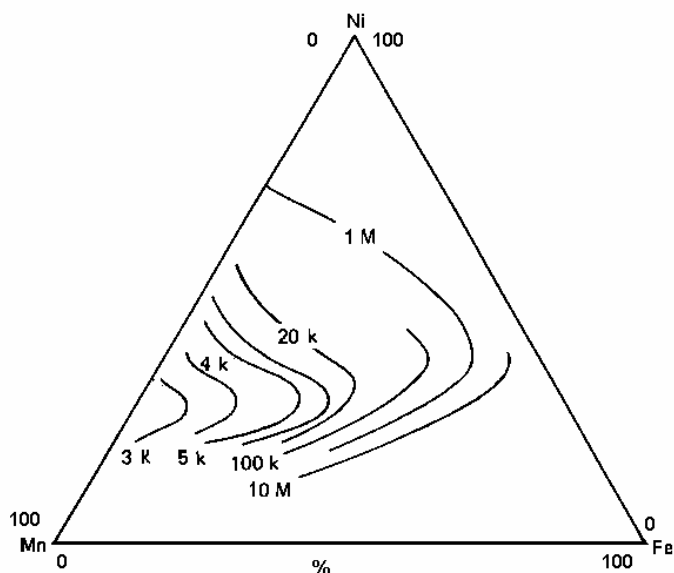
termistora data sa:

$$R_T = A\left(\frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} + \frac{D}{T^3} + \dots\right) \quad (1.30.)$$

Zavisnost otpornosti od temperature kod NTC termistora, umnogome zavisi od hemijskog sastava i kristalne strukture. Pokazano je da postoji jaka veza između sastava – obrade i električnih svojstava [9,10].

Postoje dva bitna parametra, B i otpornost, R , koji određuju uslove pod kojima dati termistor može da se koristi. Termistori sa velikom vrednosti B i termistori velike otpornosti se koriste pri visokim temperaturama, da osiguraju adekvatnu osetljivost. Termistori male vrednosti B i male otpornosti se koriste pri kompenzacijama temperature i merenjima na niskim temperaturama.

Otpornosti na sobnoj temperaturi trokomponentnog sastava Ni-Mn-Fe oksidnog sistema, su prikazani na slici 1.8. koja ilustruje uticaj malih promena u sastavu na električna svojstva termistora. Intenzivnija izučavanja [11,12] se vrše u pokušaju da se potpuno okarakterišu NTC materijali u komercijalne svrhe. Proizvođači i tehnolozi moraju voditi računa o svakom koraku proizvodnog ciklusa, počevši od pripreme materijala, raspodele čestica, homogenosti, itd.



Slika 1.8. Konture otpornosti NTC termistora na 25 °C za sastav Ni-Fe-Mn oksida

1. 2. 4. Vreme odziva termistora

Poboljšanje mehaničkih stabilnosti NTC termistora se postiže raznim tipovima prevlaka, staklenim i polimernim, koje se koriste da zaštite senzor od vlage i naprezanja. Ove prevlake utiču na toplotni odziv senzora.

Vreme odziva debeloslojnog i disk termistora zavisi od brzine prenosa toplote konvekcije, kondukcije i zračenjem. Ako se zanemari zračenje, onda brzina razmene toplote sa vazduhom zavisi od temperature vazduha, vlažnosti i brzine njegovog strujanja. Prenos toplote prema vazduhu zavisi od površine termistora, debljine termistorskog sloja i debljine podloge, kao i toplotne provodnosti termistorskog sloja i toplotne provodnosti podloge. Modelovanje ove pojave matematičko fizičkim modelom je izuzetno složeno, tako da se pribegava eksperimentalnom merenju promene otpornosti termistora u funkciji vremena (brzom akvizicionom karticom). Ukoliko senzor ima prevlake od stakla ili plastike, prenos toplote zavisi takođe i od debljine i toplotnih svojstava te prevlake.

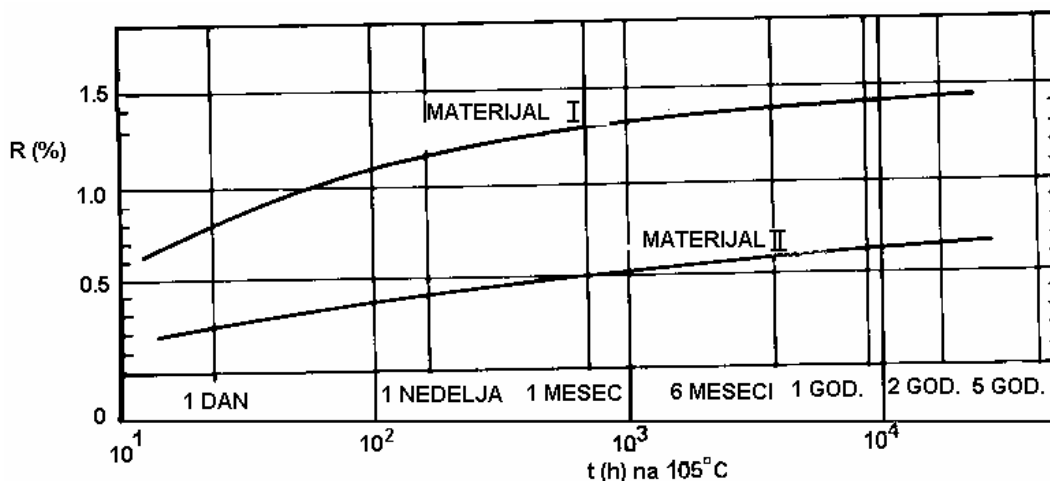
U poslednje vreme, teži se postizanju što tanjih prevlaka ili izolaciji senzora od naprezanja, sve u cilju brzog vremena odziva. NTC katalogi pokazuju da su metalna kućišta popularan pristup. Alternativan pristup je postaviti na površinu senzora visoko provodnu podlogu, što obezbeđuje dobro prenošenje toplote na okolnu sredinu (fluide). Visoko toplotno provodne prevlake mogu da obezbede električnu i hemijsku zaštitu, i ukoliko su dovoljno tanke, neće imati preveliki uticaj na vremensku konstantu ili tačnost merenja. Za zaštitu senzora od agresivne hemijske okoline koristi se mnoštvo polimernih, metalnih i neorganskih prevlaka ili kućišta.

1. 2. 5. Starenje termistora

Starenje termistora se definiše kao promena u otpornosti nakon nekog određenog vremena. Promene u otpornosti kod NTC termistora se mogu predstaviti sledećom jednačinom:

$$dR = R - R_0 = R_0 \ln(t - t_0) \quad (1.31.)$$

gde su R_0 i t_0 početne vrednosti otpornosti i vremena. Na slici 1.9. su dati najranije objavljeni podaci o stabilnosti za neke materijale [13]. Mnoga ispitivanja pokazuju da na starenje termistora utiču hemijski sastav, proces izrade, porast temperature. Krive otpornosti u funkciji vremena mogu biti veoma korisne u predviđanju očekivanja vremena života termistora, kao i pri tačnosti samog merenja.



Slika 1.9. Karakteristike starenja za dva termistorska materijala -R (t); Materijal I-Nikl manganit sa 1% Cu-manja stabilnost; Materijal II-Nikl manganit sa 0,5% Cu (veća stabilnost)

Starenje termistora jako zavisi od od tretmana [14]. Žarenje na 850 °C, koje je praćeno brzim hlađenjem, vodi ka smanjenju otpornosti od 20 % (sa 1635 Ωcm u poređenju sa 2044 Ωcm). Sam fenomen "starenja" je povezan sa migracijom katjona između podrešetki i/ili izmene oksidacionih stanja.

1. 3. Sinterovani NTC termistori

Sinterovanje je poslednja ali vrlo bitna faza u razvoju i realizaciji senzorskih svojstava NTC termistora. To je proces koji treba da obezbedi dodatno smanjenje debljine i povećanje gustine debelog sloja kao i njegovo čvrsto vezivanje za podlogu. U tehnologiji dobijanja oksidne keramike, prva etapa je presovanje, a posle toga dolazi sinterovanje. Godinama se u literaturi o keramici velika pažnja posvećuje objašnjenjima fenomena sinterovanja i jedan od

glavnih zadataka je konzistentno dobijanje teorijske gustine na najnižoj mogućoj temperaturi. Međutim, osnovnu poteškoću predstavlja činjenica da je pokretačka sila za sinterovanje relativno mala (reda veličine nekoliko J/mol-u) u poređenju sa hemijskim reakcijama (nekoliko KJ/mol-u) [15]. Prema tome, tokom procesa sinterovanja, teorijsku gustinu je teško dostići. Međutim, sinterovanjem pod različitim uslovima dobijamo širok spektar svojstava zavisno od stepena razvoja nanokristalne i mikrokristalne strukture što je korisno u primeni. Međusobno vezivanje zrna nastalih od praha u kompaktno, čvrsto telo se naziva sinterovanje. Pokretačka snaga sinterovanja je višak slobodne energije praškastog materijala, tj. njeno uklanjanje. Ovo se postiže povećanjem srednje veličine čestica, i/ili eliminacijom međupovršina. Prahovi koji se koriste u tehnologiji keramike se dobijaju u uslovima u kojima u kristalnoj rešetki nastaje veliki broj različitih defekata (linijski, tačkasti, dislokacije..). Pri presovanju raste stepen defektnosti kristalne rešetke, tako da se proces, sa termodinamičke tačke gledišta može posmatrati kao nastajanje metastabilnog stanja, povećanja entropije i prisustvu tačkastih defekata, defekata pakovanja, dislokacija, mikropukotina i mikropora. Tokom zagrevanja ispreska, uporedo sa odigravanjem procesa sinterovanja, dolazi i do tzv. "oporavljanja" kristalne rešetke. Kinetika procesa sinterovanja i kinetika procesa oporavljanja su tesno povezane i međusobno zavisne.

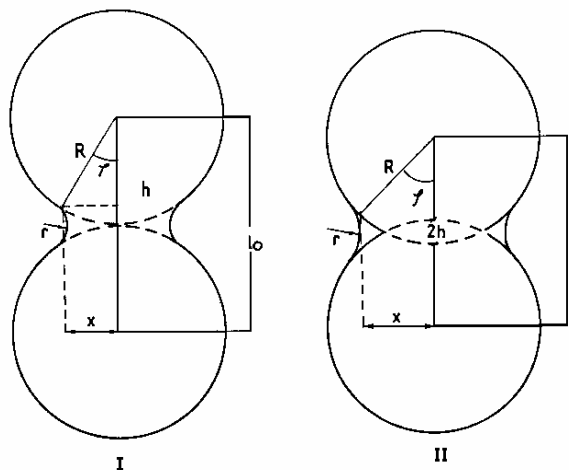
Praćenje procesa sinterovanja disperznih materijala u većini slučajeva vrši se proučavanjem skupljanja ili promene gustine u toku procesa. Proces skupljanja se deli na tri stadijuma [16], međutim oštre granice između njih ne postoje, pa se nikako ne može govoriti o granici između početnog i srednjeg stadijuma, odnosno srednjeg i završnog.

1. Početni stadijum u kome nema izrazitih linearnih promena uzorka. Još uvek nema pojave pora u pravom smislu reči, a kinetiku zgušnjavanja određuju procesi koji se odigravaju na mestu dodira čestica. Za ovaj deo procesa podjednako su važni struktura i geometrija praha.

2. Srednji stadijum se karakteriše prisustvom pora u materijalu i početkom rasta zrna u polikristalnom sistemu. Postoji tzv. dvofazni sistem, sačinjen od "faze materijala " i " faze praznina ".

3. Završni stadijum koji se odlikuje difuzionim međudejstvom pora, koje se može odigravati kao proces srašćivanja, ako se smanjenje površine pora dešava pri njihovoj konstantnoj zapremini (unutrašnje sinterovanje). Zarastanje pojedinih pora odigrava se preko njihovog difuzionog rastvaranja ili difuzijom po granicama zrna.

Obično se kao model za proučavanje procesa sinterovanja koriste dve kugle (slika 1.10.) pri čemu se posmatra njihovo prirastanje, tj. povećanje površine njihovog dodira (vrat), odnosno relativno smanjenje linearnih dimenzija modela.



Slika 1.10. Model prirastanja dve čestice (I-rastojanje između centara sfera se ne menja; II-rastojanje između centara sfera se smanjuje)

Tačno opisivanje kinetike skupljanja ispresaka prahova kristalnih materijala je komplikovano, obzirom na nemogućnost praćenja procesa oporavljanja kristalne rešetke. Da bi se odredila suština procesa sinterovanja, razvili su se različiti pristupi problemu i teorije koje ih prate. Vrlo dugo su sva razmatranja suštine procesa sinterovanja vođena na atomskom nivou, tj. na nivou transporta mase i energije. Poslednjih godina se dosta radi na razvoju teorija o sinterovanju na bazi elektronske građe materijala, kao što su model gustine stanja [17,18]. Smatra se da rešenje problema, pogotovo u inženjerskom smislu najbolje daje konfiguracioni model materijala, koji objašnjava "elektronsko ponašanje" materijala tokom sinterovanja i daje mogućnost da se kvalitativno, ali i delimično kvantitativno objasni suština mehanizama koji se dešavaju tokom sinterovanja. Suština modela Samsonova je u tome da se pri obrazovanju kondenzovanog stanja od izolovanih atoma, deo valentnih elektrona atoma lokalizuje u kristalnoj rešetki (atomska jezgra potpuno okruženo elektronskim ljuskama), dok drugi deo valentnih elektrona prelazi u kolektivizirano stanje, tako da praktično, postoje dva podsistema elektrona.

U toku presovanja, kao predfaze sinterovanja, dolazi do "slepljivanja" čestica disperznog praha, što je posledica čiste athezije ili lokalnog pregrevanja. Karakter "slepljivanja" određuje se nizom faktora, a posebno makro i mikro defektima, koji su posledica elektronske građe materijala. Slepljivanje čestica pri presovanju je uslovljeno razmenom elektrona između atoma tih čestica, i ova razmena je intenzivnija ukoliko je manja lokalizacija valentnih elektrona u rešetci atoma kiseonika i elementa koji obrazuje oksid, tj. ukoliko je veći udeo jonske veze u oksidu. Za vreme sinterovanja, procesi elektronske razmene se intenziviraju i izazivaju pojavu površinske i zapreminske difuzije, viskoznog i plastičnog toka, isparavanja i kondenzacije i procese rekristalizacije. Završni stadijum sinterovanja između ostalog karakteriše rast zrna i sekundarna rekristalizacija. Rekristalizacija je vezana sa energijom međuatomske interakcije i elektronske građe materijala, a energija aktivacije rekristalizacije se povećava sa povećanjem stepena lokalizacije i energetske stabilnosti lokalizovanih stanja. Pri posmatranju faza tokom sinterovanja, uočava se da sinterovani materijal predstavlja jedan konglomerat zrna ili čestica različitog oblika ili dimenzija, koje prilikom procesa sinterovanja srastaju, dok između čestica zaostaje prazan prostor različitog oblika i dimenzija, tzv. pore. Zrna i pore predstavljaju strukturne konstituente keramičkih materijala. Pojava rasta zrna u polikristalnim sinterovanim uzorcima je posebno karakteristična za srednje i završne stadijume sinterovanja. Rast zrna je posledica migracije granice zrna, čija je pokretačka sila razlika hemijskih potencijala, i u ovom slučaju se ogleda kao smanjenje površinske energije granice, koje se uopšteno može izraziti jednačinom:

$$F = \frac{4\gamma r^3}{\bar{D}} \quad (1.32.)$$

gde je γ površinska energija granice, r^3 - zapremina atoma, a \bar{D} -srednja veličina zrna.

Proučavanjem rasta zrna, pokazano je da pri zagrevanju, neka zrna nestaju, dok srednja veličina ostalih zrna raste. Pored zrna, pore su jako važno svojstvo svih sinterovanih materijala. Poroznost, odnosno stepen poroznosti je svojstvo koja se redovno meri, dok se oblik pora takođe eksperimentalno utvrđuje.

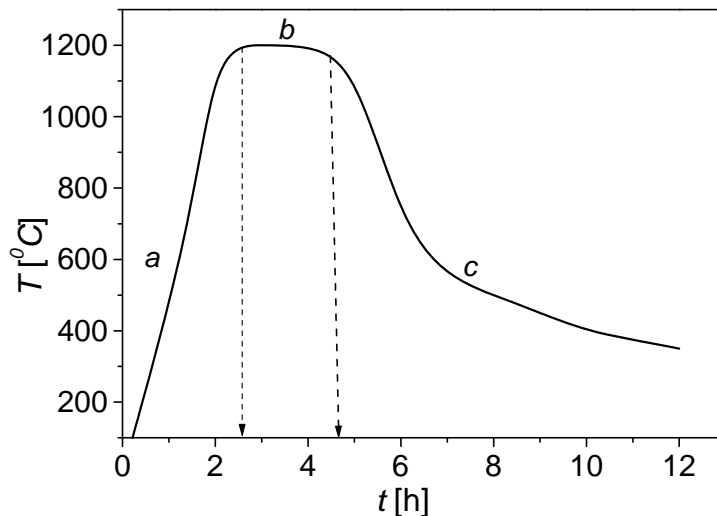
Merljiva svojstva vezana za poroznost su:

- 1) Ukupna poroznost
- 2) Odnos zatvorene i otvorene poroznosti
- 3) Raspodela veličina pora
- 4) Oblik pora

Iako u ovom radu, sam proces sinterovanja nije od osnovnog interesa, bitno je zaključiti koliko je postupak sam po sebi složen i koliko utiče na sva dalja merenja, jer jedino dobro vodjenim postupkom sinterovanja, može se dobiti reprezentativan materijal, pogodan za primenu takvog materijala, u našem slučaju – pravljenja senzorske keramike.

1. 3. 1. Profil sinterovanja

Za vreme procesa sinterovanja, odvija se nekoliko fizičkih fenomena koji utiču na razvoj mikrostrukture sinterovanog materijala. Profil sinterovanja je dijagram promene temperature sa vremenom i obično izgleda kao na slici 1.11. On se sastoji od linearnog uzlaznog dela, platoa i eksponencijalnog hlađenja. Uzlazni deo obično traje od jedan do tri časa, zavisno od snage grejača u pećima za sinterovanje, da za to vreme dostigne temperaturu platoa. Plato je ravan deo na profilu sinterovanja, gde se temperatura održava konstantnom obično tokom jedan do tri časova, a po potrebi može i više. Iza toga dolazi oblast slobodnog hlađenja (eksponencijalni pad temperature) koja zavisi od inercije peći, odnosno termoizolacionog materijala za peć. Najintenzivniji procesi razvoja mikrostrukture (zatvaranje pora, rast zrna) odvijaju se na temperaturi platoa, i zbog toga temperatura mora da se precizno održava unutar zadatih granica. Poznato je iz faznih dijagrama da često male promene temperature mogu dovesti do pojave neke druge faze koja nema isti sastav kao željena faza. Kod NTC termistora, atmosfera je vazдушna, a oksidi koji ulaze u njihov sastav su stabilni, inače bi u protivnom morao da se intenzivnije prati procenat kiseonika u peći. Iz faznih dijagrama je poznato da se na 1200°C formira spinel (Mn, Ni, Co, Fe)₃O₄ koji se na višim temperaturama raspada.



Slika 1.11. Tipična kriva sinterovanja NTC termistora, a-ulazni deo, b-plato, c-slobodno hlađenje

1. 3. 2. Uticaj dopanata na otpornost

Ugradjivanje SiO_2 vodi ka značajnijem povećanju otpornosti termistora. Postoje tri razloga za to. Prvi je to da se oblast granice zrna povećava sa povećanjem sadržaja SiO_2 , što rezultuje u smanjenju vremena između elektronskih rasejanja, čime se povećava otpornost. Drugi je da dodatak SiO_2 može da prouzrokuje smanjenje broja slobodnih nosioca, sposobnih bilo za donaciju ili primanje elektrona u elektronskim prelazima, i tako poveća otpornost. Dodatak SiO_2 može da dovede do smanjenja pokretljivosti polarona, prisustvom Si u rešetci, i tako da poveća otpornost. Takođe je bitno primetiti da se konstanta B termistora značajno povećava dodatkom SiO_2 . Sve ovo pokazuje da je dodatak SiO_2 poželjan pri razvoju visoko osetljivih termistora sa širokim opsegom električnih svojstava. [19].

Dodatak CuO u Mn-Ni-Co-Si kompleks smanjuje otpornost zbog učešća Cu^+ i Cu^{2+} katjona u oktaedarskim položajima u „hopping“-mehanizmu (skokovima elektrona) povećavajući broj “hopping” položaja i verovatnoću prelaza lokalizovanih nosioca u oktaedarskim položajima. [20] Provodljivost, prouzrokovana “hopping” mehanizmom, indukovana je vibracijama rešetke [21]. Transport naelektrisanja u manganitima (bez Ni) se obavlja na sledeći način:



Mehanizam provođenja je prouzrokovan skokovima elektrona između Mn^{3+} i Mn^{4+} jona u oktaedarskim položajima. Mn i Cu su katjoni u oktaedarskim položajima koji uzrokuju povećanje provodljivosti. Dodatak CuO nosi sa sobom štetne posledice u smanjenju konstante B , dok niska vrednost konstante B ograničava šire primene.

1. 4. Tehnika izrade debelih slojeva

Tehnologije debelih i tankih slojeva se jednim imenom nazivaju hibridnim tehnologijama, a električna kola njima realizovana hibridnim kolima. Tanak sloj na podlozi se naziva filmom. Slojevi debljine do 1 μm (uslovno) nazivaju se tankim slojem, a iznad 1 μm debelim slojem. Osim debljine, razlike postoje i u mikrostrukтури, kao posledica primenjene tehnike na nošenja na podlogu.

Tanki i debeli slojevi obezbeđuju niz prednosti u odnosu na klasičnu tehnologiju štampanih ploča, pre svega svojim električnim osobinama, (Tabela 1.1), ali i cenom. U Tabeli 1.2 su date prednosti tankih i debelih slojeva u odnosu na klasična električna kola na štampanim pločama, a u Tabeli 1.3 prednosti hibridnih kola (realizovanih uz pomoć tankih i debelih slojeva) po ekonomskim aspektima proizvodnje.

Tabela 1.1. Električne osobine debelih i tankih slojeva

OSOBI NE	DEBELI SLOJ	TANKI SLOJ
Otpornost otporničkih slojeva	1-100 $M\Omega / \square$	10-500 $M\Omega / \square$
Temperaturni koeficijent otpornosti	± 50 ppm/ $^{\circ}C$	± 5 ppm/ $^{\circ}C$
Šum	3 $\mu V/V$	0,05 $\mu V/V$
Stabilnost	1%	0,06%
Otpornost provodnih slojeva	3-30 $m\Omega / \square$	< 1 $m\Omega / \square$
Debljina sloja	6-15 μm	< 1,5 μm
Gustina pakovanja	srednja	visoka
Minimalna širina linije	> 0,1 mm	> 0,05
Stepen smanjenja u odnosu na klasična kola	4-6	10-20
Cena	niska	visoka

Tabela 1.2. Prednosti hibridnih kola u odnosu na električna kola na štampanim pločama

1.	Rad kola na visokim frekvencijama
2.	Velika gustina (4-20 puta) montaže komponenti
3.	Raznovrsnost u projektovanju
4.	Dugoročna stabilnost i pouzdanost kola
5.	Nizak koeficijent promene otpornosti sa temperaturom
6.	Male apsolutne i relativne tolerancije električnih parametara
7.	Mogućnost funkcionalnog i apsolutnog trimovanja komponenti
8.	Bolje termičke karakteristike kola (usled velike toplotne provodnosti podloge)

Tabela 1.3. Prednosti hibridnih kola po ekonomskim aspektima proizvodnje (u odnosu na klasična električna kola na štampanim pločama)

1.	Minijaturizacija-smanjenje veličine i težine
2.	Veća gustina pakovanja električnih komponenti
3.	Niža cena nanetih otpornika
4.	Veća pouzdanost i manji troškovi garancije ispravnog rada uređaja
5.	Lako servisiranje i popravka
6.	Jednostavna izrada i montaža
7.	Niska cena razvoja

Sve navedene prednosti dovele su do primene debeloslojnih i tankoslojnih kola u više oblasti: masovnoj primeni u industriji (profesionalna elektronika), tehnologiji mikrosistema (MST) i u vojne svrhe. Tankoslojna i debeloslojna tehnologija se razvijaju se i stalno se usavršavaju. Povećava se broj materijala i procesa, povećava se preciznost, postiže se veća minijaturizacija. U praksi se debeloslojna tehnologija koristi više od tankoslojne.

Osnovni procesi u tehnologiji debelog filma (hibridna mikroelektronika) su:

- izrada hibridne paste (materijali za debeli sloj)
- štampanje
- sušenje
- sinterovanje hibridnih pasti na podlozi.

1. 4. 1. Paste i podloge za debele slojeve

Sastav i struktura debeloslojnih pasti su od presudnog značaja za električna i mehanička svojstva debelog filma.

Pasta, koja se sito štampom nanosi na podlogu, sastoji se iz tri sastavna dela: organska smola i rastvarač, vezivna komponenta (staklo ili epoksid) i funkcionalni deo koji je nosilac električnih, dielektričnih i magnetnih svojstava paste. Na osnovu tih osobina, paste mogu biti: provodne, otporne, izolacione, dielektrične, magnetne, poluprovodne, superprovodne itd. Paste koje sadrže staklo kao vezivni materijal se sinteruju na 850°C, a one koje sadrže epoksid kao vezivni materijal polimerizuju na 150-250°C. Sastav pasti za primenu u hibridnoj mikroelektronici je dat u Tabeli 1.4.

Tabela 1.4. Sastav pasti za primenu u hibridnoj mikroelektronici

svojstva paste	provodna	otporna	izolaciona
1. Funkcionalni prahovi	Au, Pd/Au, Pt/Au Ag, Pd/Ag Ni,Cu,Mo, Pd/Ag/Pt	Bi ₂ Ru ₂ O ₇ RuO ₂ , TiO ₂ Pb ₂ Ru ₂ O ₆ CaNa(Nb,Ti) ₂ O ₆ (F,OH)	BaTiO ₃ Stakla Oksidi Al ₂ O ₃ /stakla
2. Vezivo (prahovi)		Borsilikati, aluminosilikati, oksidi, mešovita oksidna stakla	
3. Organska smola (nosilac prahova)		Etil celuloza ili akrilati Rastvarač: terpinol alkohol	

Za proces štampanja hibridne paste najznačajnija osobina je viskoznost, tj. trenje kada jedan sloj paste pod pritiskom klizi preko drugog. Paste u odnosu na tečnosti imaju vrlo veliku viskoznost. Viskoznost je temperaturno zavisna i može se menjati kod paste za red veličine pri udvostručenju sobne temperature. Izbor podloge na koju se nanosi pasta zavisi od tipa paste i uloge podloge u električnom kolu. Za podloge se najčešće koriste: Al₂O₃, BeO, AlN, s tim da se u najvećem broju slučajeva koristi Al₂O₃. U hibridnu pastu dodaju se i razna veziva i aditivi koji imaju za cilj da snize temperaturu sinterovanja debelih slojeva.

1. 4. 2. Štampanje i sušenje paste

Sito štampa koristi sito za selektivno nanošenje paste na podlogu (pozitiv). Sita mogu imati različiti broj otvora po jedinici dužine (ili površine), različitu debljinu i vrstu vlakna (nerđajući čelik, najlon itd.). Pasta se kroz sito istiskuje na podlogu pritiskom elastičnog noža (guma, poliuretan). Nakon prolaska noža, pasta se usled adhezije "zalepi" na podlogu, a sito se usled povratnih sila (elastičnosti) samo "istrgne" iz paste. Čitav princip štampanja zasnovan je

na promeni viskoznosti paste koja pod pritiskom noža naglo smanji viskoznost (postane tečna), a posle prestanka delovanja pritiska viskoznost naglo poraste (pasta očvrsne i zalepi se za podlogu). Ovu osobinu pasti daje organska smola (četinarska). Pasta je delimično elastična tj. posle delovanja pritiska ne vraća se se u isto početno stanje.

Osnovni parametri štampanja su: rastojanje sita od podloge, ugao noža u odnosu na podlogu, brzina štampanja, pritisak, viskoznost. Ostali parametri su: gustina sita, debljina fotoemulzije, tvrdoća noža, zategnutost sita, rasporedjenost paste pre štampanja, ograničenje kretanja noža, itd. Treća grupa parametara je: oštrina lika koji se štampa, ponovljivost pozicioniranja podloge, rezolucija itd. Sve ove parametre treba podesiti da bi se na štampaču dobio sloj željene debljine i oštrine lika.

Debeli sloj nanet sitoštamptom na podlogu (obično Al_2O_3) suši se na $150^{\circ}C$, 10-15 min. U periodu sušenja isparava rastvarač iz organskog dela paste, tako da pasta očvrsne i smanji debljinu u odnosu na svež otisak za oko 50 %. Sušenje se obično obavlja u sušnicama ili protočnim pećima sa infracrvenim grejačima.

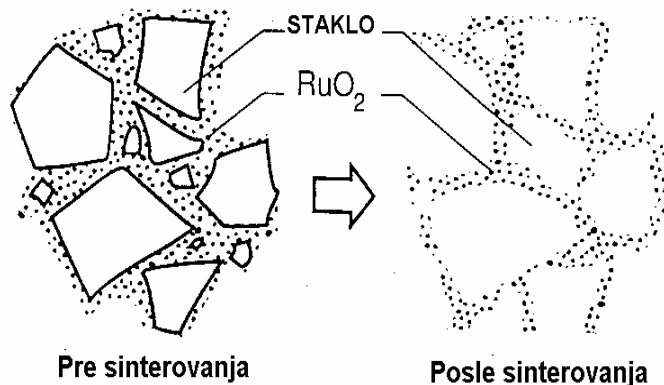
1. 4. 3. Sinterovanje debelih slojeva

Sinterovanje je proces koji treba da obezbedi dodatno smanjenje debljine i povećanje gustine debelog sloja kao i njegovo čvrsto vezivanje za podlogu. U toku procesa sinterovanja u debelim slojevima se odvijaju promene u nekoliko faza. Početnoj fazi, odgovara brzina odgrevanja $30-70^{\circ}C/min$ i u njoj isparavaju preostali delovi iz organske smole. Na temperaturama između 200 i $400^{\circ}C$ sagoreva organska komponenta u pasti. Da bi se organski deo paste potuno uklonio, vrši se ventilacija peći i dovođenje čistog vazduha (O_2 , bez prašine, vodene pare, itd.). Iznad $450^{\circ}C$, staklo korišćeno u pasti kao vezivo, počinje da se otapa po granicama zrna, zbog velike slobodne površine, tj. viška slobodne energije. Izlaganje debelog filma temperaturi od $850^{\circ}C$ u trajanju od 10 minuta, obezbeđuje se ponovljivo sinterovanje niza uzoraka. Zona hlađenja debelog filma nastupa posle sinterovanja i odvija se brzinom od $50^{\circ}C/min$.

1. 4. 4. Mikrostruktura sinterovanih debelih slojeva

U otpornim pastama provodna faza je prisutna u submikronskim česticama (obično u opsegu od nekoliko nm, do nekoliko stotina nm) sa mnogo većim česticama stakla (μm u prečniku). Ove faze su pomešane zajedno sa dodacima sa organskim vezivom [22]. Jednom odštampani u željenoj konfiguraciji, otporni slojevi se suše (obično pri temperaturama u opsegu od 120°C do 150°C) tako da najisparljivije komponente organskog veziva isparavaju i neorganska faza zaostaje prilepljena za supstrat, polimerne komponente organskog veziva. Ona se kasnije raspada na CO, CO₂, vodu i ostale molekule odvučene vazduhom koji struji u peći na temperature nižoj od 500°C (obično između 350°C i 450°C). Prinudno strujanje čistog vazduha u peći treba da obezbedi dovoljnu količinu kiseonika za kompletnu pirolizu organskih supstanci i kompletno i brzo uklanjanje njihovih proizvoda, u smislu da otporni sloj oslobodi od karbonatnih ostataka. Nus proizvodi pirolize mogu u ovoj fazi sinterovanja da uzrokuju redukcionu dekompoziciju provodne faze [23]. Pri višim temperaturama (od oko 500°C - 700°C) postignut je staklasti prelaz i tačke omekšavanja staklastih zrna, počinje da se formira kontinualni staklasti matriks (u kome provodne čestice ostaju zaglavljene), čak iako se ne kreću daleko od površine staklastih zrna. Slika 1.12. prikazuje mikrostrukturu slojeva, postignutu posmatranjem pod TEM (transmissionim elektronskim mikroskopom). Ovakva mikrostruktura ostaje osnovna nepromenljiva čak iako se otpornik sinteruje na veoma visokim temperaturama (1000°C); pri drugim uslovima niska viskoznost i velika pokretljivost stakla pri visokim temperaturama, ne dozvoljavaju jednaku raspodelu metalno-oksidnih čestica u staklastoj matrici. Mikrostruktura ovog tipa je nazvana "segregaciona struktura". Većina provodnih zrna je zajednički odvojena tankim staklenim slojem debelim nekoliko nm. Ovakvo posmatranje je od velikog značaja za objašnjenje električnih osobina, pošto pokazuje da elektroni moraju da prođu kroz ovaj intergranularni sloj. Informacija o lokalnom sastavu ovog intergranularnog materijala bila bi ključna za odgovarajuće razumevanje transportnih mehanizama, ali ju je teško odrediti i potrebne su jako sofisticirane metode, sa strogo određenim rezolucijama i granicama detekcije. Međutim, analiza glavnog sastava otpornih slojeva daje jasnu sliku da provodna zrna mogu interagovati sa okružujućim staklom. Ove interakcije su odgovorne za električne osobine nekih otpornika-zavisnih od debljine.

Konstituenti provodnih slojeva, delimično Bi i Ag difunduju sa elektrode i odgovorni su za promene u slojnim otporima kao i za vrednosti TCR-a i izlaznog šuma.



Slika 1.12. Šematski prikaz mikrostrukture debeloslojnih otpornika

1. 5. Primena NTC termistora

NTC termistori se uglavnom koriste u elektronici za kontrolu temperature i alarmiranje od požara, merenja temperature, kontrolu protoka, zaštitu pri uključenju, temperaturnu kompenzaciju otpornosti, itd. Glavne prednosti ovih naprava su niski troškovi proizvodnje, pogodnost pri normalnim uslovima primene (kada je temperatura keramike niža od kritične temperature degradacije keramike i kontaktnog materijala), kao i jednostavnost [24]. Ni-Mn oksidi su jako pogodni zbog njihove niske otpornosti na sobnoj temperaturi, te se stoga i široko koriste kao naprave koje rade na sobnim temperaturama. Za proizvodnju još pogodnijih termistora, zavisno od potrebne kombinacije otpornosti koju zahtevaju željeni senzori, NTC termistori su izgrađeni od multivalentnih oksida prelaznih metala, kao što su NiO, Mn₃O₄, Co₃O₄, Cu₂O₃ i Fe₂O₃ [25].

Linearna zavisnost između prirodnog logaritma otpornosti i recipročne vrednosti apsolutne temperature, prikazuje NTC termistorske karakteristike. Debeli slojevi Ni-Mn-Co-(Fe) oksida obezbeđuju mnogo više fleksibilnosti u dizajnu, opsegu električnih i termičkih svojstava, pored kontrolisanja i promene sastava i temperature sinterovanja. NTC termistori se koriste u mnogim električnim i elektronskim proizvodima. Za temperaturno najosetljivije primene koristi se Ni_{1-x}Mn_{2+x}O₄, (x predstavlja odstupanje od stehiometrijskog odnosa

NiO:Mn₂O₃). Prednost ove keramike iznad ostalih, je njena toplotna stabilnost i karakteristike starenja, kao što su promene u provodljivosti tokom dugog perioda i životni vek komponenata.

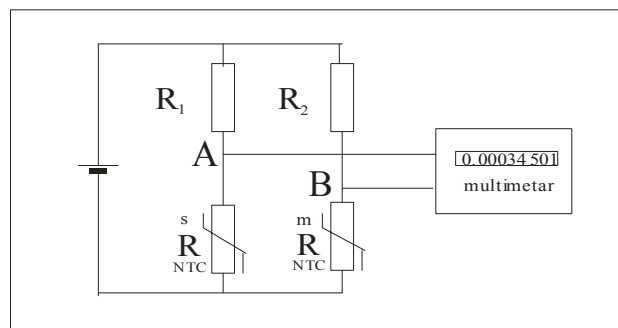
1. 5. 1. Merenje temperature

Za merenje temperature koristi se Witstonov most sa NTC termistorom u jednoj grani, slika 1.13. ili u dve naspramne grane, slika 1.14. Instrument za merenje struje (napona) se zamenjuje A/D konvertorom i obrađuje računom sa R/T algoritmom koji se u računar softverski unese (digitalizovana kriva baždarenja). Displej kalkulatora ili većeg računara pokazuje temperaturu ili daje dijagram promene temperature sa vremenom, preračunava protok fluida i slično. Otpornost NTC termistora se menja 4%/°C a treba voditi računa i o starenju termistora koje se posle dužeg vremena kreće i do 1% , pa je zato potrebno baždariti termistor u klima komori, meriti vlažnost vazduha itd., da bi se tačnost merenje očuvala. Kod diferencijalne šeme na slici 1.13. i multimetra sa više od 9 cifara moguće je meriti promene temperature od 0,001°C. Podrazumeva se da se radi o sporo promenljivim temperaturama koje se mere, inače bi inercija sistema unela velike greške u merenjima.

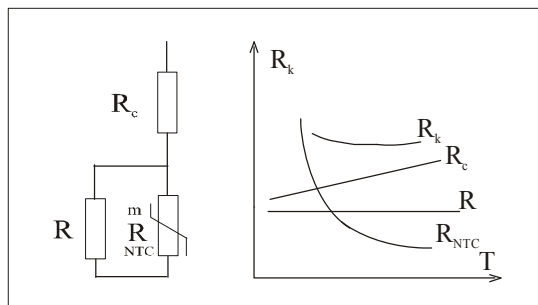
Jednačina diferencijalnog signala u dijagonali mosta sa slike 1.13. je data sledećim jednakostima:

$$U_A = \frac{U}{R_1 + R_s} R_s, \quad \text{a} \quad U_B = \frac{U}{R_2 + R_m} R_m \quad (1.34.)$$

$$U_{AB} = U_A - U_B = U \left(\frac{R_s}{R_s + R_1} - \frac{R_m}{R_2 + R_m} \right) \quad (1.35.)$$



Slika 1.13. Slep i aktivni NTC termistor u Witstonovom mostu za (diferencijalno) merenje temperature, protoka fluida ; s – slepi termistor, m – merni termistor.



Slika 1.14. Temperaturna kompenzacija R_c pomoću R u paraleli sa R_{NTC} , R_k – temperaturno kompenzovana ukupna otpornost.

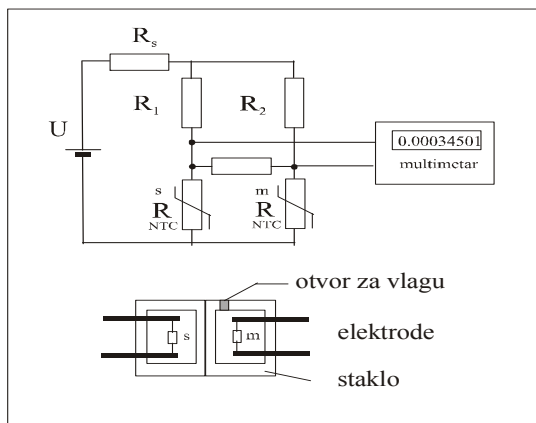
1. 5. 2. Merenje vlage

Merenje vlage diferencijalnom šemom vrši se tako što se oba termistora nalaze na istoj temperaturi, pri čemu je jedan od termistora na suvom a drugi na vlažnom vazduhu što daje apsolutnu vlažnost na zadatoj temperaturi. Vreme za jedno merenje vlažnosti je 1 minut, i srazmerno je inerciji sistema i vremenu za uspostavu dva stabilna gradijenta odvođenja toplote sa termistora (na suvom i na vlažnom vazduhu).

Merenje vlage vrši se često korišćenjem planarnih NTC termistora malih dimenzija (flip-čip) u Witstonovom mostu. Jedan od dva identična termistora ima kontakt sa vlagom (aktivni), a drugi nema (slepi). Međutim, oba termistora su prethodno zagrejana sopstvenom disipacijom (most priključen na konstantan stabilan napon U). Bez kontakta sa vlagom most je zagrejan i nalazi se u ravnoteži – izbalansiran je. Kontakt aktivnog termistora sa vlagom dovodi do njegovog malog hlađenja zbog boljeg prenosa toplote kroz vlagu, pa most više nije u ravnoteži, tj. pokazuje u diferencijalnim tačkama mosta napon u mV. Vлага se meri u odnosu na apsolutnu vlagu (zasićeni nivo) na traženoj spoljašnjoj temperaturi u [%, g/m^3] ili kg pare/ kg vazduha, a zavisi i od atmosferskog pritiska:

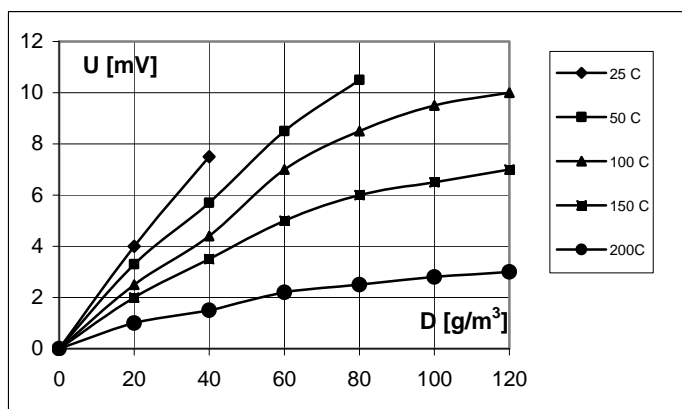
$$r = 0,622 \frac{p}{p_0 - p_s} \left[\frac{\text{kg}}{\text{kg}} \right] \quad (1.36.)$$

gde su: r – odnos para/vazduh [kg/kg], p – pritisak pare u vazduhu [Pa], p_s – pritisak zasićene pare [Pa], p_0 – atmosferski pritisak [Pa].



Slika 1.15. Merenje vlage Witstonovim mostom sa dva mala (tačkasta) NTC termistora.

Oba NTC senzora (m, s) na slici 1.15. nalaze se u istom staklenom kućištu, koje ima praktično spoljašnju temperaturu. Kako se pritisak (količina) zasićene vlage u vazduhu menja sa temperaturom i atmosferskim pritiskom (ali manje), treba koristiti i dijagram $p_s(t)$ u [Pa], da bi se pokazivanje na mostu izbaždari u jedinicama za vlagu. Baždarenjem se dobijaju dijagrami kao na slici 1.16.

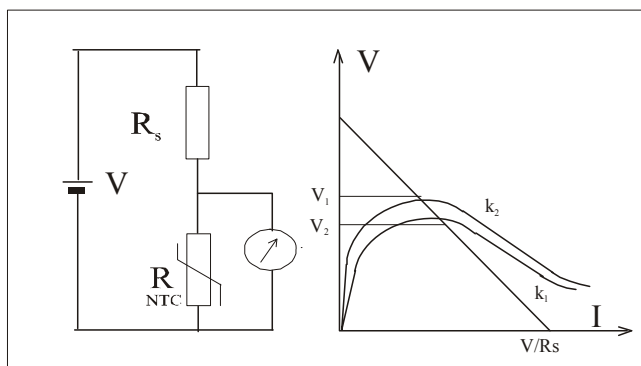


Slika 1.16. Baždarenje senzora vlage: napon na mernom mostu U u funkciji od apsolutne vlažnosti D pri različitim temperaturama ambijenta.

Dalja obrada merenih rezultata obavlja se A/D konverzijom i procesorom u koji se unese funkcija sa slike 1.16. a vlaga se prikazuje na displeju. Merenje vlage traje najmanje 30 sekundi, a to je vreme za koje se pri nekoj promeni vlage u vazduhu uspostavi stabilan gradijent toplote od mernog termistora prema okolini, tj. razlika temperatura u odnosu na kompenzacioni (slepi) termistor. Ovakvi merači vlage u opsegu od 10-60°C pokazuju apsolutnu vlagu sa greškom od $\pm 2 \text{ g/m}^3$ ili $\pm 3\% \text{ RH}$.

1. 5. 3. Merenje protoka

Merenje nivoa tečnosti ili detekcija protoka obavlja se rednom vezom fiksnog i NTC otpornika kroz koje teče dovoljno velika struja da se termistor zagreje iznad temperature ambijenta. Kontakt sa tečnostima čiji se nivo diže ili sa fluidom koji jače prostruji, hladi termistor i diže otpornost tj. napon na termistoru. Nagib krive između te dve radne tačke (V_1 max i V_2 min) može da se menja promenom otpornika R_s (slika 1.17).

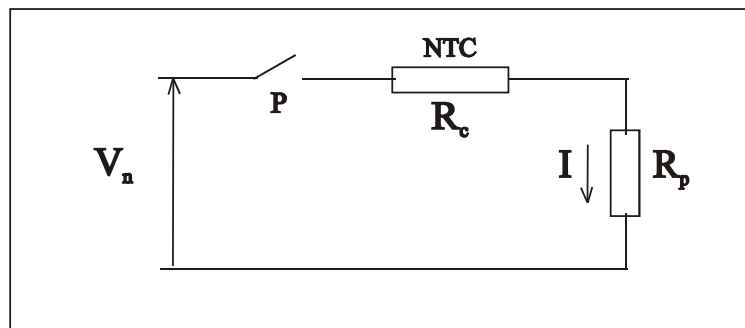


Slika 1.17. Termistorski nivometar za merenje nivoa tečnosti ili protoka fluida, V_1 i V_2 radni naponi na termistoru prilikom regulacije nivoa ili protoka, k_1 i k_2 – krive zavisnosti napona od struje termistora

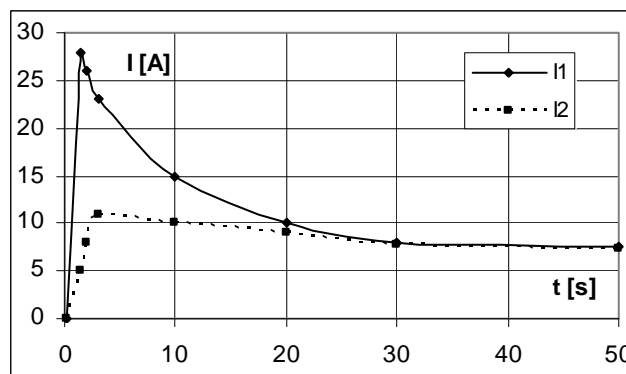
1. 5. 4. Kola za kašnjenje

Jedna od širih primena zasnovanih na struja-vreme karakteristici termistora, je primena u kolima za kašnjenje, nakon uključivanja struje u električno kolo. Termistori koji se prave za ovu namenu, imaju vreme odlaganja koje se kreće od delova sekunde do jednog minuta. Nedostatak ove metode je temperaturna zavisnost termistora i efekat velikih varijacija na vreme odlaganja pri primenjenim naponima. NTC termistori su pogodni za primenu u kolima za kašnjenje (slika 1.18.a) gde akcenat nije na tačno, vremenski određenom odlaganju, već na obezbeđivanju minimuma kašnjenja, koji mora biti primenjen za određene uslove. Ovi termistori mogu biti primenjeni i za jednosmernu i naizmeničnu struju. Najjednostavnije kolo za kašnjenje je za (relay cod) R_c , termistor se redno povezuje sa primenjenim naponom V_n .

NTC termistor se zagreva, njegova otpornost opada, struja kontinualno raste, sve dok, nakon određenog vremenskog perioda posle 50 s-ne dostigne nominalnu vrednost, slika 1.18.b.



Slika 1.18.a Šema kola za kašnjenje; R_c -redni termistor, R_p -potrošač, I -struja uključanja, P -prekidač



Slika 1.18.b. Potiskivanje impulsa i kašnjenje uključanja. Struja uključanja I_1 bez NTC termistora i struja uključanja I_2 sa NTC termistorom na red u kolu.

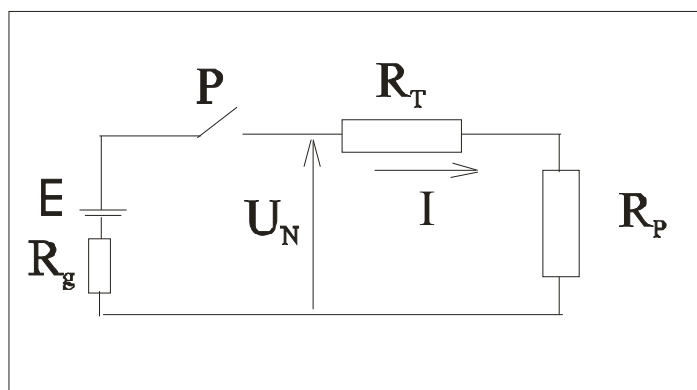
Struja nastavlja da raste, sve dok se ne postigne ravnoteža između toplote generisane na termistoru i toplote predate okolini. Nakon prve operacije, termistori primenjeni u kolima za kašnjenje, treba da se "ohlade" do njihove početne vrednosti za otpornost, pre druge operacije. Ukoliko se ovo ne uradi, drugi vremenski interval biće kraći od prvog.

1. 5. 5. Zaštita od velike struje pri uključanju

Upotreba NTC termistora u ove svrhe je efektivan način za limitiranje "strujnog impulsa "-velike struje koja može da ošteti komponente pri uključanju. Relativno visoka početna otpornost termistora deluje da ograniči strujni impuls i tako se termistor zagreva. Pri

takvoj visokoj temperaturi, otpornost termistora opada i on kontinualno provodi struju do nekoliko ampera A, zavisno od tipa. Ovaj protok struje i sopstveno zagrevanje termistora smanjuju otpornost termistora na oko 10% od njegove početne vrednosti na sobnoj temperaturi, i može se reći da se nalazi na nisko-otpornom režimu toplotne ravnoteže. Nakon što se snabdevanje strujom prekine, termistor se hladi do temperature okoline, i njegova otpornost ponovo počinje da raste. Potreban je određeni period hlađenja, pre nego dostigne punu zaštitnu funkciju, koji može biti do 2 minuta, zavisno od veličine termistora i uslova okoline.

Na slici 1.19. data je električna šema zaštite potrošača od velike struje pri uključenju. (upotrebljava se kod starta malih dc motora).



Slika 1.19. Električna šema zaštite potrošača R_P od velike struje uključenja I , rednim termistorom R_T . P -prekidač, E -Ems, R_g -unutrašnji otpor izvora, U_N -promenljivi napon

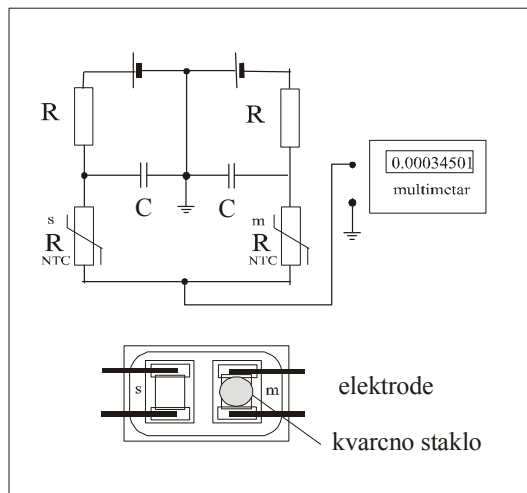
1. 5. 6. Termistorski bolometri (termistorski pirometar)

Princip rada bolometara je apsorpcija IC toplotnih zraka i promena otpornosti na osnovu toga.

Takodje se koristi Witstonov most i slepi i aktivni planarni termistor. Na taj način mere se posredno temperature u peći bezkontaktno na 1m daljine, kao kod svih pirometara.

Termistorski bolometri mere vrlo visoke temperature putem apsorpcije toplotnog zračenja koje zrače usijana tela. Kod NTC bolometra se meri toplotno zračenje koje se kasnije izbaždari u temperaturu koristeći Winov zakon i Štefan–Bolcmanov zakon. Zračenje se ne

meri kontinualno već korišćenjem mehaničkog prekidača, blende, čopera ili elektronskog čopera. Za razliku od konstrukcije za merenje vlage, NTC bolometri imaju znatno veće površine za apsorpciju zračenja i kvarcni prozor iznad mernog (aktivnog) senzora. Meri se uvek sa istog odstojanja od izvora zračenja, radi baždarenja napona na mostu u mV u absorbovanu toplotu, tj. temperaturu zagrejanog tela. Za razliku od merača vlage koji ima plastično ili stakleno kućište, kod bolometra je kućište metalno zbog temperature ambijenta. Potreban uslov merenja je da ambijentalna temperatura senzora ne bude veća 50-100°C, jer je termistor iznad 150°C neosetljiv na promene temperature (kraj opsega). To je glavni razlog da se meri pomoću čopera, tj. pobuda je impulsno zračenje. Na slici 1.20. prikazana je tipična merna šema NTC bolometra.



Slika 1.20. Tipična merna šema NTC bolometra za posredno merenje visokih temperatura

Frekvencija čopovanja je obično 30 Hz, odziv 2 sekunde, a specifična osetljivost senzora reda $4 \times 10^7 \text{ cmHz}^{-1/2}\text{W}^{-1}$ ili oko tri puta više nego termopar i Golej detektor [26]. Osim navedene konstrukcije postoje i druge, a od termistorskog bolometra osetljiviji je superprovodni bolometar (na vrlo niskim temperaturama).

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1. Debeli slojevi NTC termistora

Debeloslojni NTC termistori se razlikuju od klasičnih (presovanih pa sinterovanih) po oblicima i konstrukcijama, zatim dimenzijama, tehnologiji izrade, snazi i brzini odziva pri temperaturnim promenama. Sličan im je samo sastav i kriva $R(T)$. Debeli slojevi se dobijaju štampanjem paste u koju se uz NTC prah u noseću smolu dodaje vezivno staklo B_2O_3 da se debeli sloj zalepi za podlogu od alumine (Al_2O_3). Osim toga, debeli slojevi su porozniji od presovanih i sinteruju se na nižoj temperaturi, pa delimično istopljeno staklo (prah stakla) služi i kao vezivo za NTC zrna [27-30].

2. 1. 1. Dobijanje NTC praha i debeloslojne paste

U pasti 3K3 95/2 razvijenoj i dobijenoj u EI Iritelu nalazi se 4% B_2O_3 . NTC prah dobijen je u EI Feritima po recepturi NTC2 3K3 [28-29]. Sastav NTC mešavine prahova određen je EDS analizom i iznosi: 51.12 Mn, 19.01 Ni, 0.85 Fe, 0.58 Co i 28.43 O wt%. Smeša oksida je kalcinisana na $900^\circ C/1$ čas, zatim su granule mlevene u vibracionom, kugličnom i ultra-brzom mlinu do prosečne veličine čestica od $0,9 \mu m$ (mereno Fisher-ovom metodom). Potom su presovanjem pod pritiskom od $2,5 \times 10^2$ MPa napravljene pilule oblika diska. Pilule su sinterovane u opsegu od $900^\circ C$ do $1400^\circ C$ a vreme sinterovanja smo varirali od 30-240 min.

NTC pasta je formirana dodavanjem vezivnog stakla i organske smole (četinarska smola). Debeli slojevi NTC paste naneti su na aluminu i sinterovani na $850^\circ C/10$ min, a zatim optički analizirani pomoću mikroskopa.

2. 1. 2. Karakterizacija sinterovanih uzoraka

Prethodnih godina, u velikom broju naučnih radova su ispitivane i optimizirane karakteristike termistorske NTC paste 3K3,95/2, dok je u ovoj tezi vršena optimizacija

svojstava novog NTC termistorskog praha. Novi NTC termistorski prah se sastoji od nanometarskih čestica veličine od 25-50 nm. Za tu analizu poslužila nam je skanirajuća elektronska mikroskopija (SEM) koja nam je to i potvrdila. U sklopu SEM-a urađena je i elektronska disperziona analiza (EDS) zarad utvrđivanja kvalitativnog i kvantitativnog sastava materijala. Pored SEM-a, u svrhu kompletne analize termistorskog praha (posmatranje promene njegovih svojstava sa promenom temperature i vremena sinterovanja) izvršena su merenja geometrijskih parametara, mikroskopija u dalekoj crvenoj oblasti, fotoakustička merenja i rendgenostrukturalna analiza sinterovanih uzoraka.

Elektronska disperziona spektroskopija (EDS)

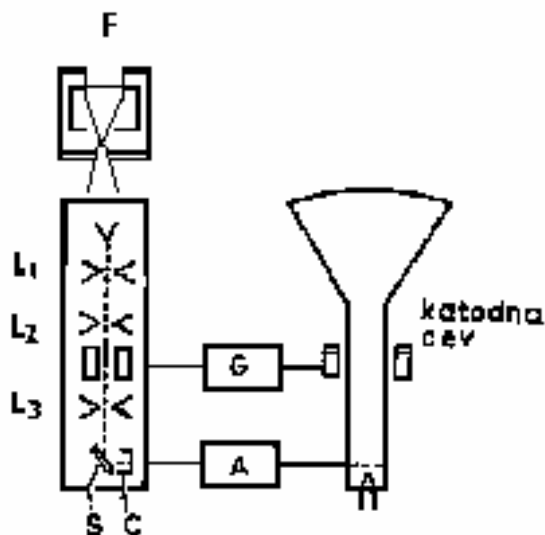
EDS je efikasna metoda za određivanje sastava materijala tj. identifikaciju elemenata u uzorcima, a radi u sklopu skanirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Ova tehnika koristi X-zrake emitovane iz uzorka za vreme bombardovanja elektronskim snopom. Tokom bombardovanja uzorka elektronskim snopom iz SEM-a pojedini elektroni površinskih atoma bivaju izbačeni. Nastalu vakanciju popunjava elektron sa višeg nivoa pri čemu se emituje X-zrak kao posledica zakona održanja energije za ova dva elektrona različite energije veze. EDS detektor meri broj emitovanih X-zraka u zavisnosti od energije. Obzirom da je energija X-zraka karakteristika elementa iz koga je X-zrak emitovan, dobijeni spektar energije u zavisnosti od relativnog broja detektovanih X-zraka je korišćen za kvalitativnu i kvantitativnu analizu elemenata prisutnih u ispitivanom uzorku.

Ispitivanja naših uzoraka ovom metodom su izvršena u Novom Sadu, na Fakultetu tehničkih nauka, na uređaju JEOL JSM-6460LV.

Skanirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Elektronska mikroskopija je metoda ispitivanja topografije površina čvrstih neisparljivih materijala, direktnim posmatranjem ili proučavanjem fotografskih snimaka

objekata. Elektronski mikroskop služi za formiranje uvećane slike objekta difrakcijom visokoenergetskih elektrona a sa dodacima za spektroskopiju rasutog rendgenskog zračenja ili sekundarnih elektrona služi za istovremenu hemijsku analizu posmatranih delova površine objekta. Skanirajući (sa programiranim šetanjem elektronskog snopa) elektronski mikroskop koji formira lik na bazi reflektovanog snopa elektrona označava se sa SEM. Princip formiranja lika u ovom tipu mikroskopa je prikazan na slici 2.1.



Slika 2.1. Shematski izgled skanirajućeg elektronskog mikroskopa, *F*-elektronski top, *L*₁-*L*₃-sistem magnetskih sociva, *S*-površina čvrstog uzorka, *G*-generator naponskih impulsa, *A*-pojačavač elektronskog multiplikatora

Elektronski snop se formira pomoću elektronskog topa *F*. Izvor elektrona je usijana volframska nit. Snop se ubrzava do konstantne energije u intervalu 5-50 keV. Pomoću sistema magnetskih sočiva *L*₁-*L*₃ snop elektrona se fokusira na površini čvrstog uzorka *S*. Generator pravougaonih naponskih impulsa *G* služi da vrši otklon elektronskog mlaza tako da on "osmotri" svaku tačku određenog pravougaonog dela površine uzorka. Istovremeno se naponom generatora *G* vrši otklon elektronskog mlaza katodne cevi, pa se svakoj posmatranoj tački uzorka dodeljuje jedna tačka ekrana katodne cevi. Reflektovani elektroni sa površine uzorka se hvataju elektronskim multiplikatorom, a dobijeni naponski impuls se vodi na rešetku katodne cevi. Ako tačka površine koju pogađa elektronski snop dobro reflektuje elektrone, to preko pojačavača elektronskog multiplikatora *A* izaziva dobru propustljivost rešetke katodne cevi, pa se na odgovarajućoj tački ekrana dobija jače osvetljenje. Brzim šetanjem elektronskog

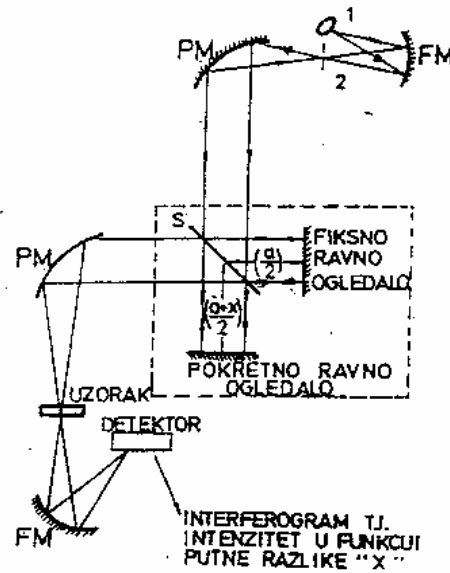
mlaza na ekranu katodne cevi se dobija trajna slika površine. Za homogen uzorak na ekranu se vidi verna slika topografije površine. Za uzorke nehomogenog sastava, mesta sa većom koncentracijom težih elemenata izgledaju svetlija, jer bolje reflektuju elektronski mlaz. Snimanja su vršena radi ispitivanja topografije površina, ali i kvalitativnog i kvantitativnog određivanja sastava uzoraka.

SEM ispitivanja naših uzoraka su izvršena na Fakultetu tehničkih nauka u Novom Sadu na uređaju JEOL JSM-6460LV.

Spektroskopija u dalekoj infracrvenoj oblasti (FIR)

Zbog određivanja uticaja parametara tj. uslova sinterovanja na uzorke izvršena su merenja refleksivnosti u dalekoj infracrvenoj oblasti. Spektri refleksije mereni su na sobnoj temperaturi na Bruker 113V FTIR spektrometru na Aristotel Univerzitetu u Solunu u Grupi za fiziku čvrstog stanja.

Bruker 113V FTIR je Fourier-ov spektrometar koji radi u srednjoj i dalekoj IC oblasti spektra sa visokom rezolucijom. Uz pomoć delitelja snopa, merenja se mogu vršiti u nekoliko talasnih opsega, (u našem slučaju od 50 cm^{-1} do 600 cm^{-1} i od 60 cm^{-1} do 1200 cm^{-1}). Svi uzorci su, pre merenja, prethodno visoko polirani uz pomoć SiC papira (P1000 i P1500) i na kraju, sa $3\text{ }\mu\text{m}$ dijamantskom pastom. Na slici 2.2. je data optička shema spektrofotometra sa Majkelsonovim interferometrom kao disperzionim elementom. Svi FT-IC spektrofotometri koriste Majkelson-ov interferometar sa dvostrukim snopom, što podrazumeva postojanje svetlosnog izvora, fiksnog i pokretnog ogledala, delitelja snopa, (engl. beam splitter), detektora, elektronike: pojačavača, digitajzera, elektronskih filtara, kojima se signal sa detektora pojačava, demoduliše, digitalizuje i šalje u računar koji vrši Fourier-ovu transformaciju interferograma u refleksioni spektar.



Slika 2.2. Shema FT-IC spektrofotometra: 1) izvor, 2) kružni otvor, (PM) parabolična ogledala, (FM) fokusirajuća ogledala, (S) delitelj snopa

Fotoakustična metoda

U cilju ispitivanja toplotnih i nekih elektronskih transportnih svojstava (koeficijent difuzije i pokretljivost manjinskih slobodnih nosilaca, vreme života većinskih slobodnih nosioca) snimali smo fotoakustične spektre NTC uzoraka.

Fotoakustični efekat je pojava nastajanja akustičnih talasa u materijalu usled apsorpcije modulisanog elektromagnetnog zračenja. Fotoakustični signal (FA signal) koji merimo, je posledica različitih toplotnih, elastičnih i elektronskih transportnih procesa u materijalu. On se može predstaviti izrazom:

$$S(\omega) = A(\omega)e^{-j\varphi(\omega)} \quad (2.1.)$$

gde je $A(\omega)$ amplituda FA signala a $\varphi(\omega)$ je faza FA signala (j je kompleksna jedinica), a ω -učestanost modulacije pobudnog zraka.

Fotoakustična svojstva polikristalnih sinterovanih NTC uzoraka su merena primenom poluprovodničkog lasera kao svetlosnog izvora snage 10 mW i energije $E=1,96$ eV. Uzorci su mehanički polirani SiC papirom različite krupnoće zrna (500, 1000, 1500). Laserski snop se

moduliše mehaničkim čoperom i usmerava na prozor FA ćelije u koju se smeštaju uzorci koji se pojedinačno postavljaju u kućište FA ćelije, gde su preko vrlo tanke gumice sa malim otvorom na sredini u kontaktu sa detektorom-elektretskim mikrofonom. Efektivna zapremina (zapremina između uzorka i membrane elektret mikrofona) je ispunjena vazduhom i u njoj se formira akustični talas. Proizvedeni FA signal registruje mikrofoni.

FA efekat u poluprovodnicima karakterišu procesi generacije, difuzije i rekombinacije slobodnih nosilaca. U poluprovodniku se generišu nosioci, koji mogu na više načina da izazovu pojavu toplotnih talasa, tj. postoji više različitih toplotnih izvora u zapremini i na površini poluprovodnika. Pošto se nosioci periodično generišu usled periodične laserske pobude transport nosilaca se može opisivati plazma talasima. Ukoliko je pobudna energija laserskog zraka E veća od širine zabranjene zone E_g , apsorbovani fotoni generišu elektrone. Razlika energija $\Delta E = E - E_g$ se brzim neradijativnim procesima transformiše u toplotu (proces termalizacije nosilaca). Termalizovani parovi elektron-šupljine se haotično kreću kroz kristal u toku vremena njihovog života τ , posle čega se rekombinuju. Difuzioni procesi se karakterišu koeficijentom ambipolarne difuzije D . U toku ovih difuzionih procesa, neki nosioci mogu da dospeju na površinu uzorka, sa mogućnošću da se tamo rekombinuju. Površinska rekombinacija se karakteriše brzinama na prednjoj (pobuđenoj strani), s_g i s_b na zadnjoj strani uzorka.

Generisani nosioci u poluprovodniku mogu na više načina da izazovu pojavu toplotnih talasa, tj. postoji više različitih toplotnih izvora u zapremini i na površini poluprovodnika. Fotogenerisani nosioci predaju kristalnoj rešetki poluprovodnika višak svoje energije ΔE . Proces termalizacije traje veoma kratko ($\sim 10^{-11}$ s), može se modelovati kao brz toplotni izvor i predstavlja se relacijom:

$$H^T(z) = \gamma_G \frac{\alpha I_0 (1-R) \Delta E}{K E} e^{\alpha z} \quad (2.2.)$$

gde je γ_G –kvantna efikasnost generisanja uzoraka, ($\gamma_G \approx 1$), I_0 -intenzitet upadnog laserskog zraka, R-optička reflektivnost površine uzorka, K- toplotna provodnost uzorka, α -koeficijent optičke apsorpcije. Fotogenerisani nosioci doprinose FA signalu i putem procesa rekombinacije u zapremini i na površini uzorka. Izraz za zapreminski toplotni izvor:

$$H^{BR}(z) = \gamma_R \frac{E_g}{K\tau} \Delta n(z) \quad \gamma_R\text{-koeficijent zapreminske rekombinacije} (\gamma_R \approx 1). \quad (2.3.)$$

A površinski toplotni izvori:

$$\begin{aligned} H_g^{SR} &= s_g E_g \Delta n(0) \\ H_b^{SR} &= s_b E_g \Delta n(-l) \end{aligned} \quad (2.4.)$$

Ovi procesi se svrstavaju u spore, jer je vreme trajanja ovih rekombinacionih procesa između 10^{-6} i 10^{-3} s.

Da bi se odredila amplituda i faza FA signala potrebno je znati periodičnu komponentu temperaturske raspodele u FA ćeliji $\Phi(z)$. Ona je data kao suma tri komponente, termalizacione $\Phi^T(z)$, zapreminske i površinske komponente, $\Phi^{BR}(z)$ i $\Phi^{SR}(z)$, respektivno tj. važi jednačina :

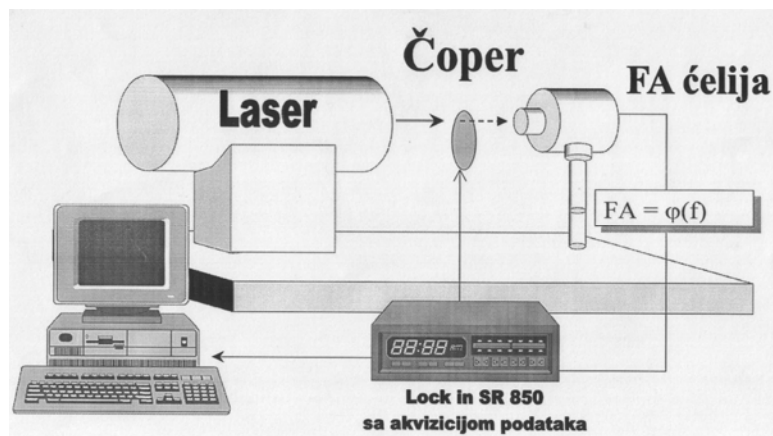
$$\Phi(z) = \Phi^T(z) + \Phi^{BR}(z) + \Phi^{SR}(z) \quad (2.5.)$$

U oblastima niskih učestanosti, kada je debljina uzorka l , manja od toplotne difuzione dužine μ (toplotno tanak uzorak) dominantan doprinos temperaturnoj raspodeli daju termalizaciona i zapreminska-rekombinaciona komponenta, dok se na učestanostima pri kojima je debljina uzorka veća od njegove toplotne difuzione dužine, ($l > \mu$) uzorak ponaša kao toplotno debeo. Pri visokim učestanostima modulacije zapreminska i površinska rekombinaciona komponenta ("elektronske" komponente) određuju promene temperature na zadnjoj površini uzorka.

Teorijski model, nedavno razvijen [31] pored termodifuzionog efekta uključuje termoelastične i elektronske deformacione efekte.

Konačno, ukupan FA signal S može da se prikaže kao suma ova tri efekta:

$$S = S^{TD} + S^{TE} + S^{ED}. \quad (2.6.)$$



Slika 2.3. Šema uređaja za fotoakustična merenja

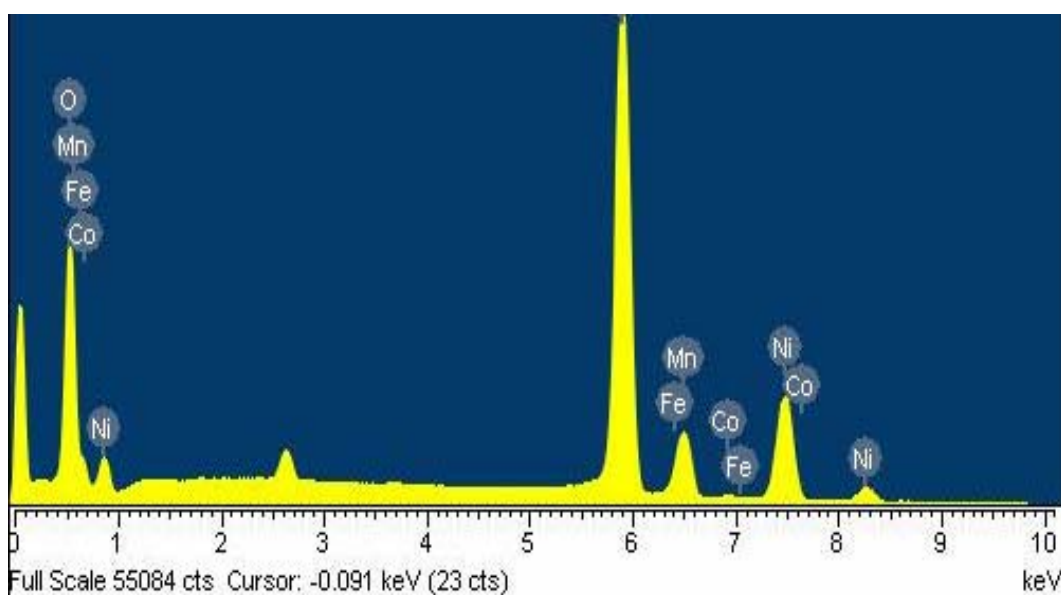
Rendgenska difrakciona analiza

Ispitivanje uzorka je obavljeno na rendgenskom difraktometru za prah marke PHILIPS, tip 1050. Upotrebljeno je zračenje sa antikatode bakra talasne dužine $\lambda_{\text{CuK}\alpha}=0.154056$ nm. Anodno opterećenje je iznosilo: $U=38$ V i $I=20$ mA. Uzorci su snimljeni u opsegu 2θ od 20 do 80° , sa korakom od $0,05^\circ$ i vremenom zadržavanja 2s po koraku.

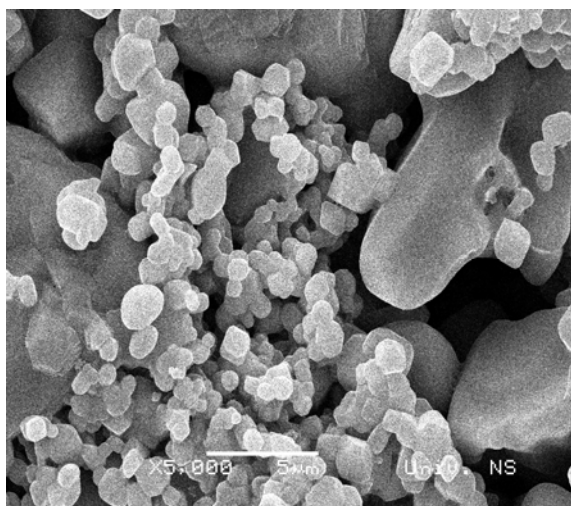
Obavljeno je merenje Bragg-ovih uglova 2θ i na osnovu tih vrednosti izračunata su međuravanska rastojanja " d ".

2.1.3. Rezultati karakterizacije sinterovanih uzoraka

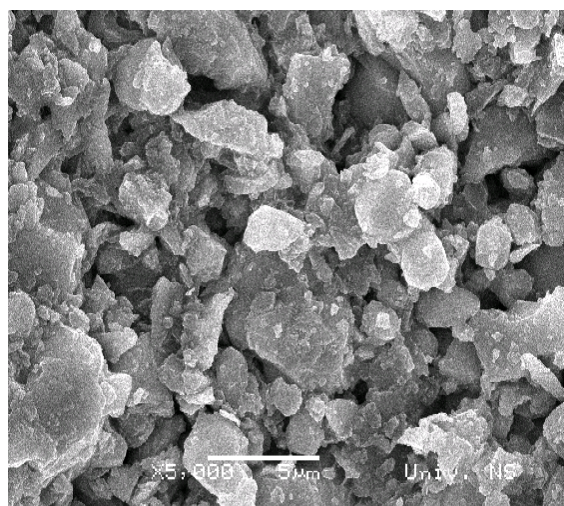
Na slici 2.4. dat je prikaz EDS analize, koja je pokazala da je sadržaj konstituenata: 51.12 Mn, 19.01 Ni, 0.85 Fe, 0.58 Co i 28.43 O wt%. SEM analiza naših uzoraka, sinterovanih pod različitim uslovima, data je na slikama 2.5. i 2.6.



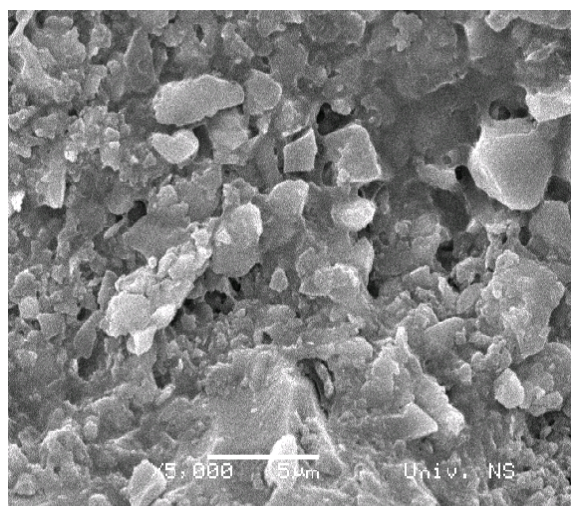
Slika 2.4. EDS dijagram NTC termistora baziranog na Mn, Ni, Fe, Co oksidima



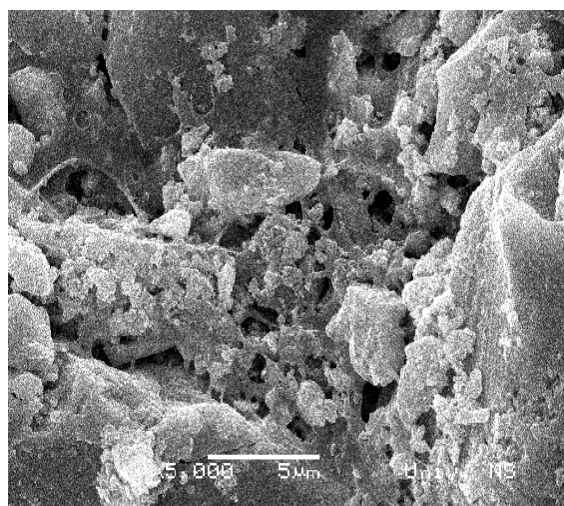
a)



b)

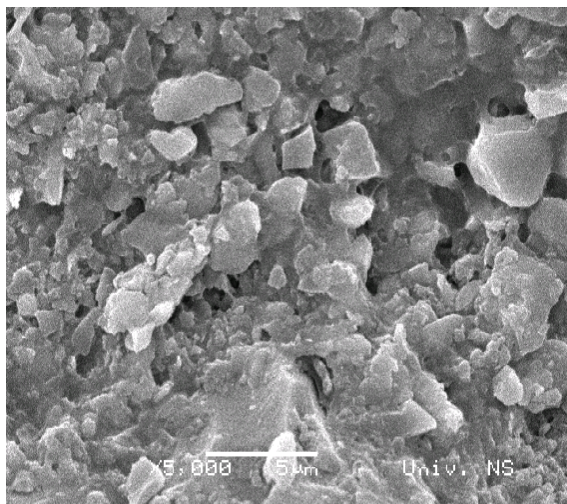


c)

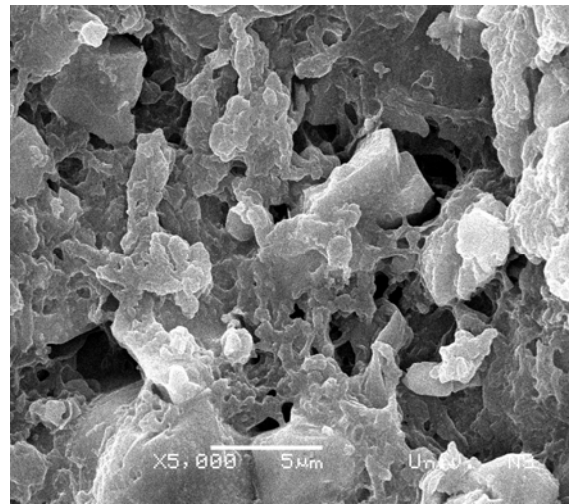


d)

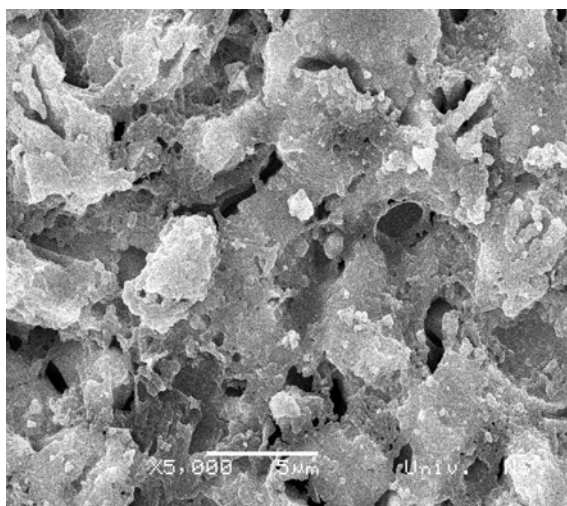
Slika 2.5. SEM fotografije NTC uzoraka sinterovanih 30 minuta na 900 °C (a), 1050 °C (b), 1200 °C (c) i 1300 °C (d)



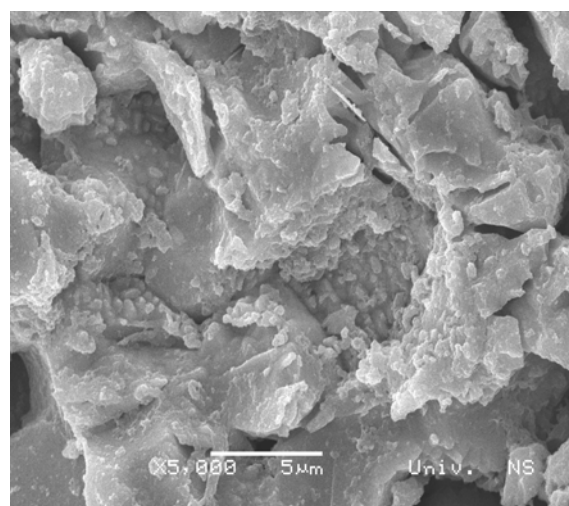
(a)



(b)



(c)

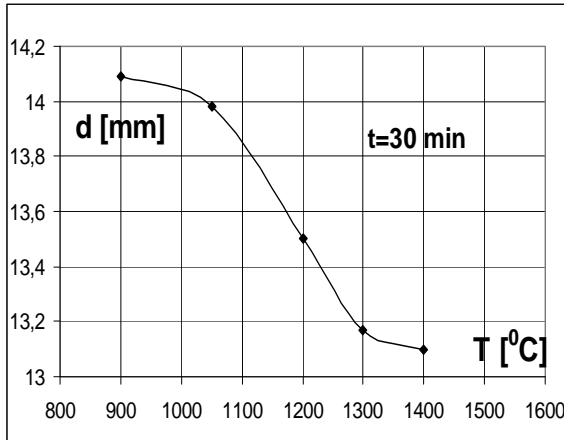


(d)

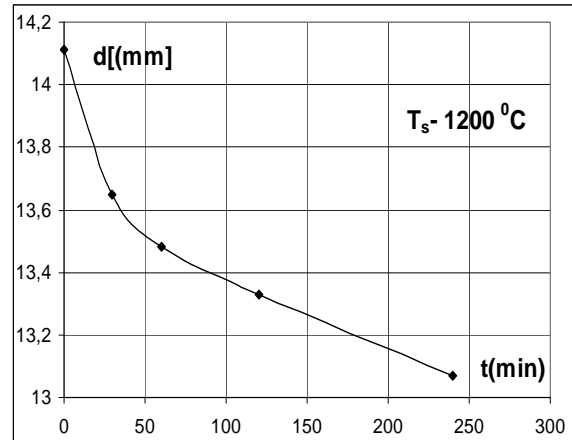
Slika 2.6. SEM fotografije NTC uzoraka sinterovanih na 1200 °C, 30 minuta (a), 60 minuta (b), 120 minuta (c) i 240 minuta (d)

Rezultati merenja geometrijskih parametara

Na slikama 2.7. i 2.8. su prikazane izmerene promene prečnika i relativne promene zapremine ispresovanih pilula sa promenom temperature (T) i vremena sinterovanja (t).

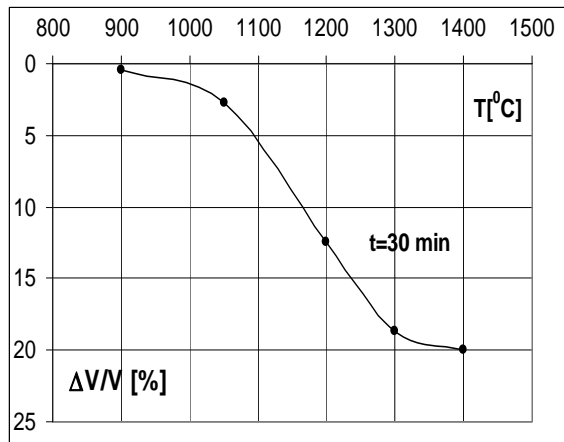


a)

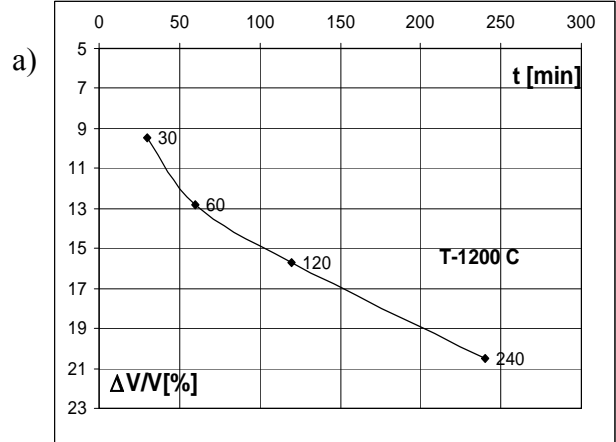


b)

Slika 2.7. Promena prečnika pilula sa promenom temperature (a) i vremena (b) sinterovanja



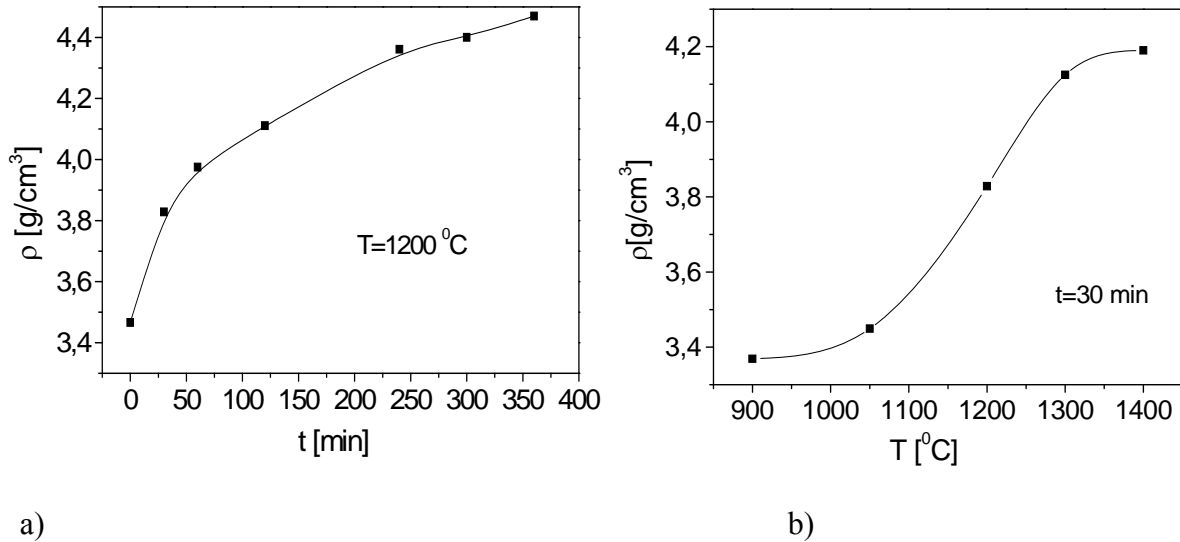
a)



b)

Slika 2.8. Relativna promena zapremine u funkciji temperature (a) i vremena sinterovanja (b)

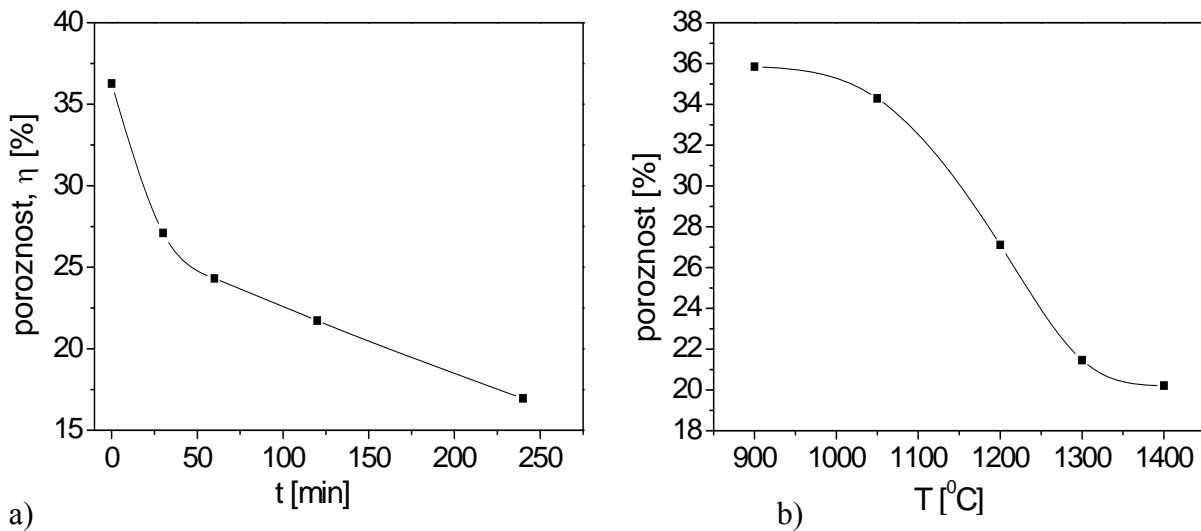
Na slikama 2.9. i 2.10. date su promene gustine i poroznosti NTC uzoraka sinterovanih pod različitim uslovima .



a)

b)

Slika 2.9. Promena gustine NTC uzoraka sa promenom vremena sinterovanja (a) i promenom temperature sinterovanja (b)



a)

b)

Slika 2.10. Promena poroznosti NTC uzoraka sa promenom vremena sinterovanja (a) i promenom temperature sinterovanja (b)

Poroznosti uzoraka je određivana iz prethodno određenih gustina po jednačini:

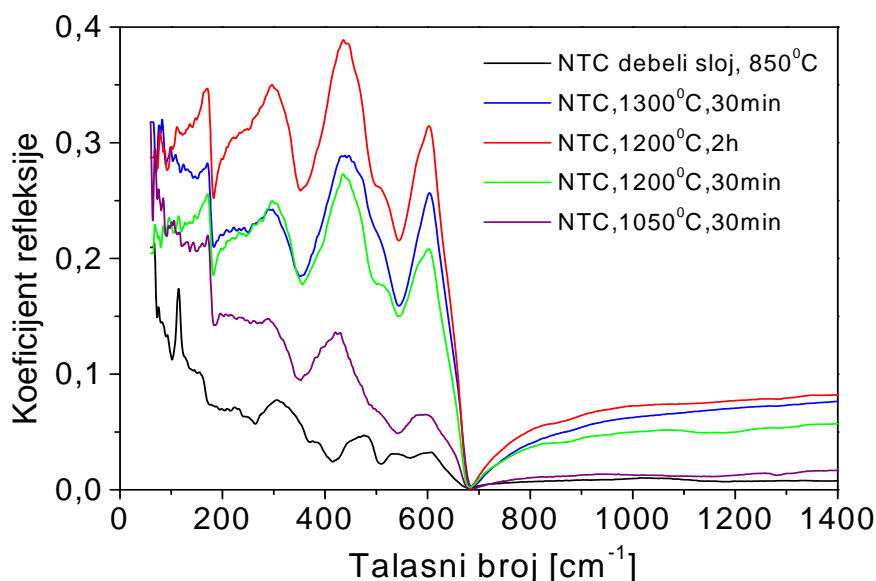
$$\eta = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} [\%], \quad (2.7.)$$

gde je ρ_0 gustina monokristala NiMn_2O_4 od 5,252 g/cm³.

Evidentno je da sa povećanjem temperature sinterovanja iznad 1000°C dolazi do gotovo linearnog smanjenja prečnika, odnosno kubnog smanjenja zapremine, što rezultuje promenom u poroznosti. Primećeno je da gustina uzoraka raste sa povećanjem temperature sinterovanja (od 64.2% (900 °C,30 min) do 85.96% (1200°C,360 min) od teorijske vrednosti [32].

Rezultati merenja u dalekoj infracrvenoj oblasti spektra

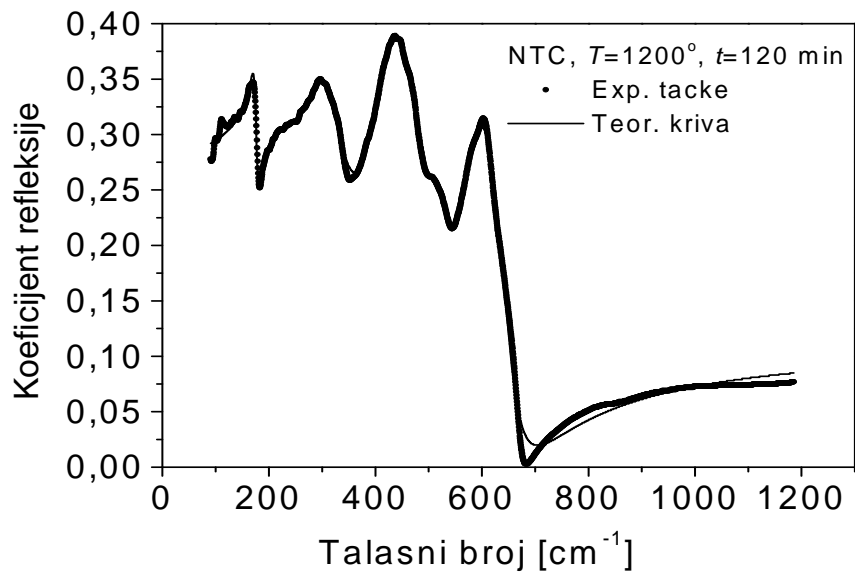
Koeficijent refleksije analiziranih NTC uzoraka u fuknciji talasnog broja u opsegu između 50 cm⁻¹ i 1200 cm⁻¹ dat je na slici 2.11. Analizom spektara, utvrđeno je prisustvo istih oscilatora, i to da njihovi intenziteti rastu sa porastom temperature i vremena sinterovanja, što je u skladu sa povećanjem gustine i odgovarajućim promenama u mikrostrukturi tokom sinterovanja. Takođe je primećeno da su pikovi na nižim temperaturama sinterovanja širi.



Slika 2.11. FIR spektar NTC uzoraka sinterovanih na različitim temperaturama i vremenima sinterovanja, kao i jednog debeloslojnog uzorka.

Analiza IC spektara je vršena postupkom numeričkog podešavanja optičkih parametara (učestanosti oscilatora i njihovih prigušenja) u cilju što boljeg usaglašavanja teorijski dobijene

krive sa eksperimentalnim tačkama refleksionog spektra. Ovaj postupak se vrši uz pomoć računskog programa za teorijski model koji je dat jednačinom 3.1. On daje opciju i manuelnog i automatskog fitovanja po jednom od četiri izborna kriterijuma za računanje greške (stepena neusaglašenosti teorijske i eksperimentalne krive). Na ovaj način se određuju optički parametri (učestanosti i prigušenja oscilatora) i visokofrekventna dielektrična propustljivost, u zavisnosti od temperature (u našem slučaju sinterovanja) i dati su u Tabeli 2.1. Na slici 2.12. dat je spektar refleksije uzorka sinterovanog 120 minuta na 1200°C.



Slika 2.12. Refleksioni dijagram NTC uzorka sinterovanog 120 minuta na temperaturi 1200°C.

Tabela 2.1. Optički parametri dobijeni najboljim usaglašavanjem eksperimentalne i teorijske krive za NTC uzorke sinterovane pod različitim uslovima

Oscilatori	Modovi	NTC No2 1200°C 120min	NTCNo1 1300°C 30 min	NTCNo3 1200°C 30 min	NTC No4 1050°C 30min
<i>I</i>	ω_{TO1} [cm ⁻¹]	174.3	177.5	177.1	177.1
	γ_{TO1} [cm ⁻¹]	12.9	17.8	16.9	15.2
	ω_{LO1} [cm ⁻¹]	177.4	179.5	179.3	178.8
	γ_{LO1} [cm ⁻¹]	11.0	13.9	14.0	11.2
<i>II</i>	ω_{TO2} [cm ⁻¹]	247.2	243.0	240.7	240.4
	γ_{TO2} [cm ⁻¹]	143.6	291.8	219.3	402.9
	ω_{LO2} [cm ⁻¹]	260.3	293.4	284.1	310.9
	γ_{LO2} [cm ⁻¹]	108.1	209.3	227.3	192.6
<i>III</i>	ω_{TO3} [cm ⁻¹]	295.9	308.7	312.3	312.3
	γ_{TO3} [cm ⁻¹]	84.3	64.9	70.4	73.6
	ω_{LO3} [cm ⁻¹]	347.3	326.6	332.7	332.2
	γ_{LO3} [cm ⁻¹]	111.3	78.3	82.7	69.7

<i>IV</i>	ω_{TO4} [cm ⁻¹]	424.7	435.5	433.4	393.3
	γ_{TO4} [cm ⁻¹]	70.4	93.3	81.6	110.3
	ω_{LO4} [cm ⁻¹]	490.4	505.0	485.2	485.9
	γ_{LO4} [cm ⁻¹]	118.3	132.9	120.6	144.1
<i>V</i>	ω_{TO5} [cm ⁻¹]	522.8	523.5	522.0	504.3
	γ_{TO5} [cm ⁻¹]	46.2	30.3	32.5	110.9
	ω_{LO5} [cm ⁻¹]	528.6	526.4	524.7	524.2
	γ_{LO5} [cm ⁻¹]	45.0	28.9	33.9	142.6
<i>VI</i>	ω_{TO6} [cm ⁻¹]	583.6	592.1	593.0	588.3
	γ_{TO6} [cm ⁻¹]	80.9	77.5	88.2	91.2
	ω_{LO6} [cm ⁻¹]	653.1	654.6	647.0	627.6
	γ_{LO6} [cm ⁻¹]	66.4	68.3	71.6	122.4
	ϵ_{∞}	3.92	3.64	3.01	2.12

Rezultati merenja fotoakustičnom metodom

Ovom metodom, izmerili smo fazu i amplitudu FA signala u funkciji modulacije laserskog snopa za uzorke sinterovane pod različitim uslovima.

Numeričkom analizom izmerenih FA spektara određivali smo neke toplotne i elektronske transportne parametre NTC materijala kroz postupak usaglašavanja teorijskih FA signala sa eksperimentalnim. Teorijski FA signali se izračunavaju na osnovu višeparametarskog modela, opisanog u teoretskom delu po kome je napravljen program za fitovanje. Ovaj program omogućava korisniku da bira parametre koje će fitovati, bilo jedan, više njih, ili sve istovremeno. Greške u postupku fitovanja se procenjuju po jednom od četiri moguća kriterijuma:

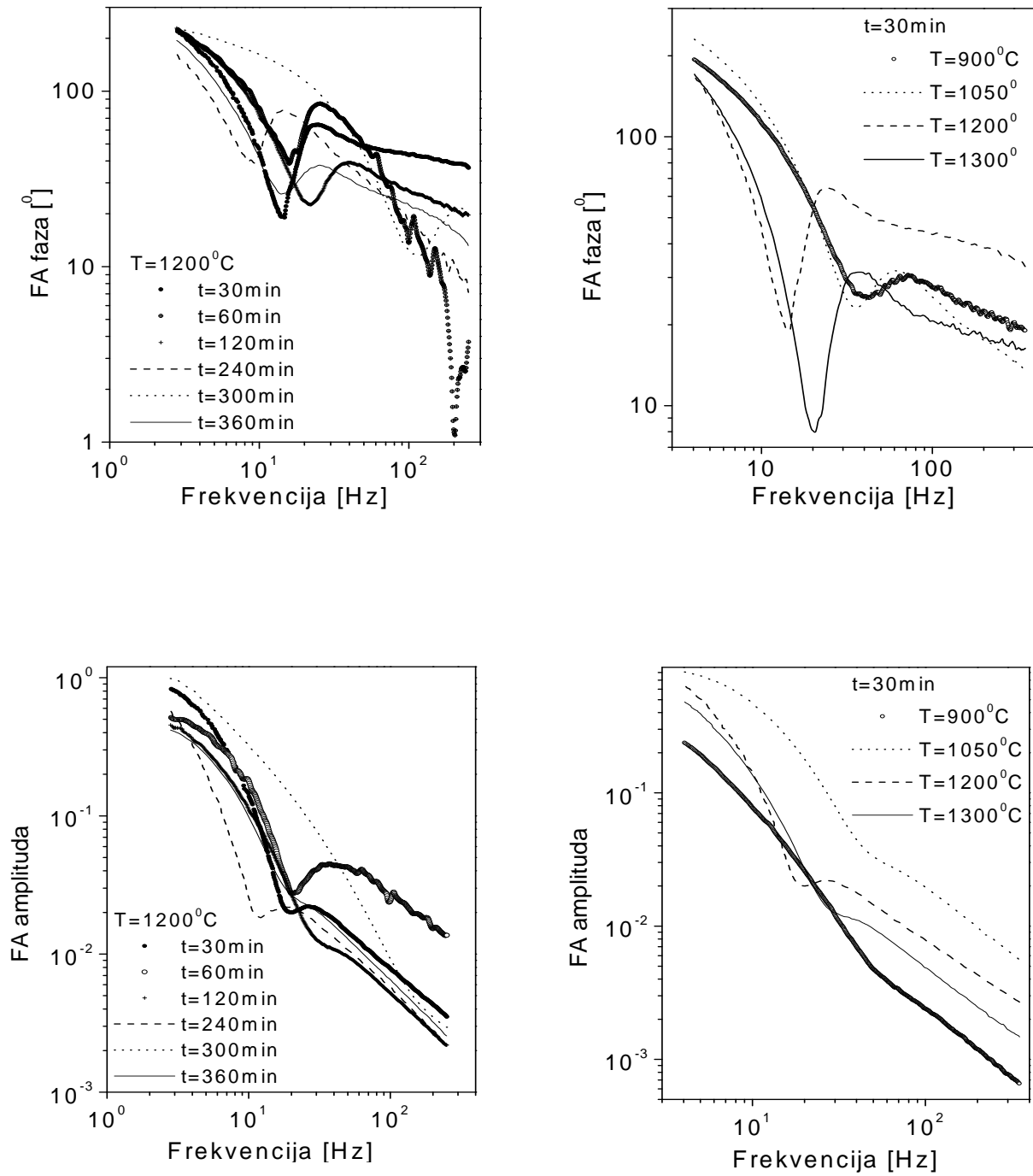
- 1) suma apsolutnih razlika između eksperimentalnih i računatih vrednosti
- 2) suma kvadrata razlike između eksperimentalnih i računatih vrednosti
- 3) suma relativnih grešaka
- 4) suma kvadrata relativnih grešaka

Rezultati usaglašavanja eksperimentalnih i teorijskih spektara u vidu najpovoljnijih parametara sinterovanih NTC uzoraka, su dati u Tabeli 2.2., gde je D_T toplotna difuzivnost materijala, τ -vreme relaksacije generisanih nosilaca, D -koeficijent difuzije slobodnih nosilaca, α -koeficijent optičke apsorpcije. Vrednost pokretljivosti manjinskih nosilaca se izračunava iz sledeće relacije:

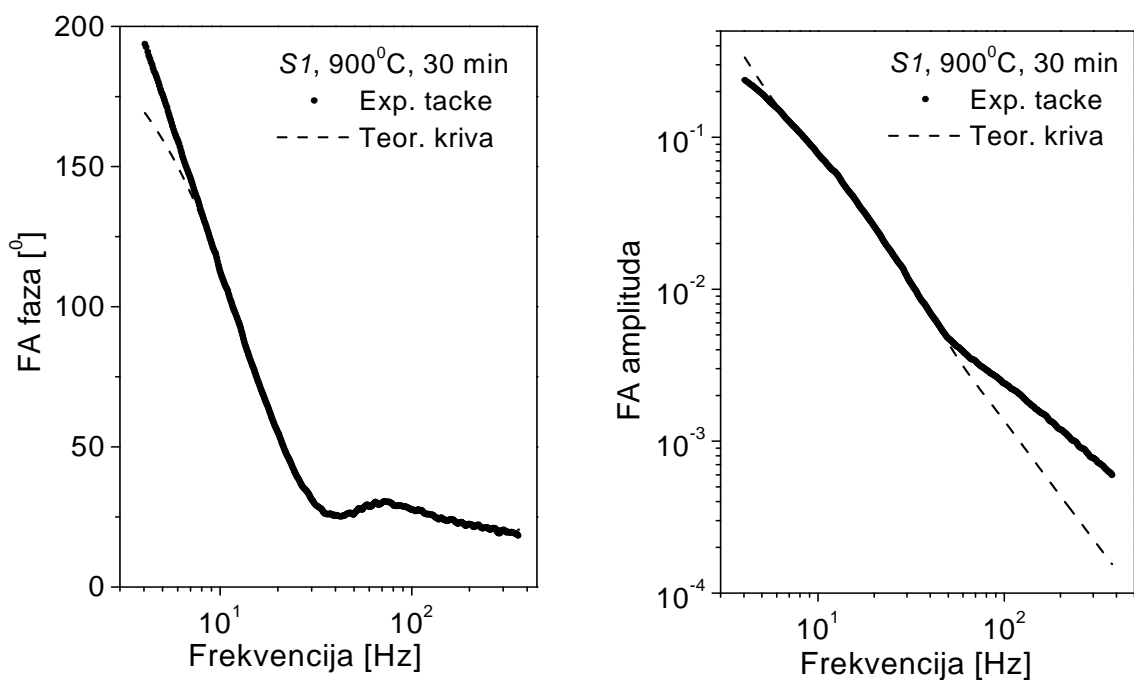
$$\mu = \frac{De}{kT}, \quad (2.8.)$$

gde je D vrednost koeficijenta difuzije slobodnih nosilaca izračunat postupkom fitovanja.

Na slici 2.13. dati su fotoakustični fazni i amplitudski dijagrami za NTC uzorke sinterovane na različitim temperaturama i pri različitim vremenima sinterovanja. Ufitovan dijagram uzorka sinterovanog 30 minuta na 900°C je prikazan na slici 2.14.



Slika 2.13. Fotoakustični fazni i amplitudski dijagrami za uzorke sinterovane pod različitim uslovima

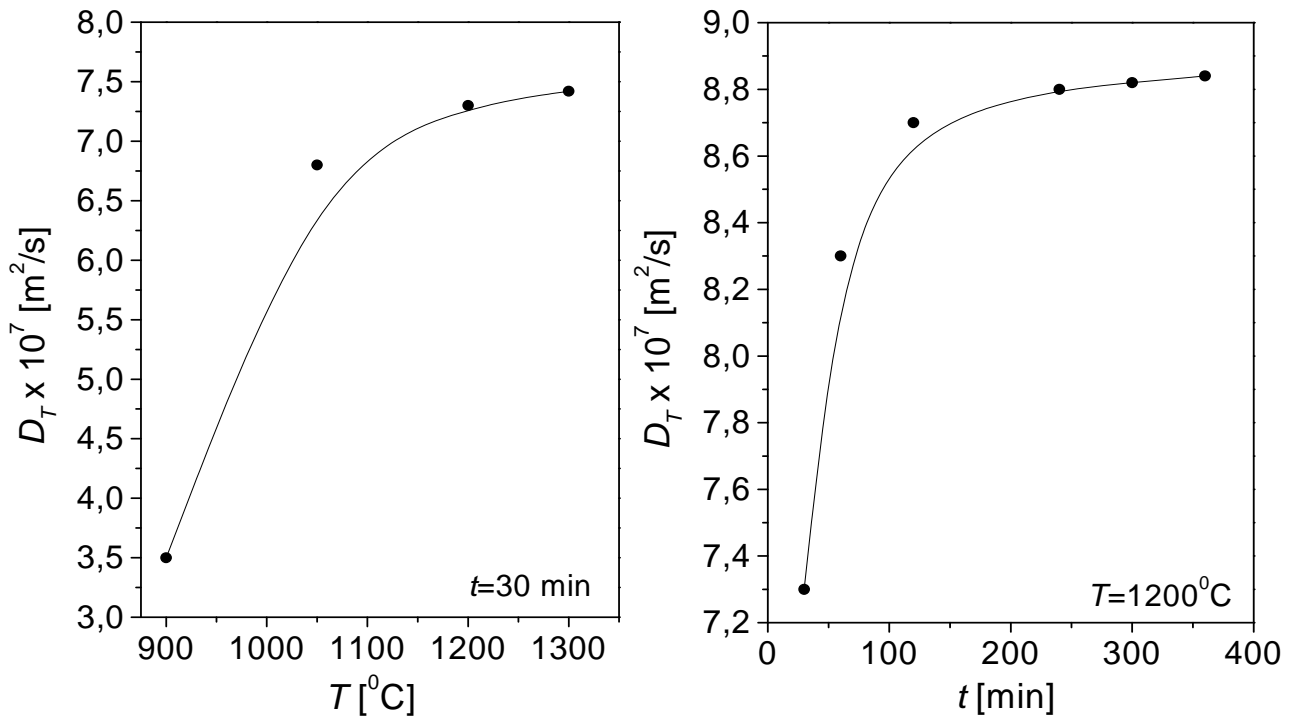


Slika 2.14. Fazni (levo) i amplitudski (desno) dijagram NTC uzorka sinterovanog 30 minuta na 900 °C . Isprekidana linija -teorijski (ufitovan) dijagram, a tačkice-eksperimentalni rezultati

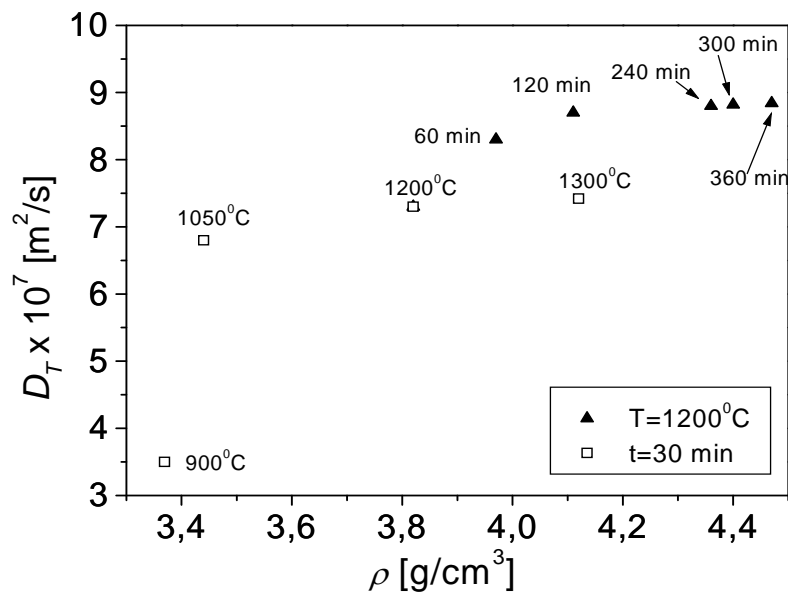
Tabela 2.2. Vrednosti izračunatih parametara sinterovanih NTC uzoraka

Uzorak	T [°C]/ t [min]	d [μm]	D _T [m ² /s]	τ [s]	D [m ² /s]	μ [cm ² /Vs]	α [m ⁻¹]
1	900/30	380	0.35×10 ⁻⁶	0.85×10 ⁻²	0.47×10 ⁻⁷	1.8×10 ⁻²	1.8×10 ⁴
2	1050/30	700	0.68 ×10 ⁻⁶	0.78×10 ⁻²	0.27×10 ⁻⁸	2.7×10 ⁻³	1.2×10 ⁴
3	1200/30	590	0.73 ×10 ⁻⁶	0.20×10 ⁻¹	0.34×10 ⁻⁷	1.3×10 ⁻²	8.0×10 ³
4	1300/30	530	0,742×10 ⁻⁶	0.11×10 ⁻¹	0.23×10 ⁻⁶	9.0×10 ⁻²	9.9×10 ³
5	1200/60	610	0.83 ×10 ⁻⁶	0.10×10 ⁻¹	0.82×10 ⁻⁸	3.2×10 ⁻³	8.7×10 ³
6	1200/120	490	0.87 ×10 ⁻⁶	0.14×10 ⁻¹	0.32×10 ⁻⁸	1.2×10 ⁻³	8.3×10 ³
7	1200/240	780	0.88 ×10 ⁻⁶	0.12×10 ⁻¹	0.30×10 ⁻⁸	1.1×10 ⁻³	5.8×10 ³
8	1200/300	195	0.882×10 ⁻⁶	0.60×10 ⁻²	0.27×10 ⁻⁸	0,76×10 ⁻³	15.5×10 ³
9	1200/360	630	0.884×10 ⁻⁶	0.17×10 ⁻¹	0.26×10 ⁻⁸	0,73×10 ⁻³	6×10 ³

Na slici 2.15. data je zavisnost toplotne difuzivnosti u funkciji vremena i temperature sinterovanja, dok je na slici 2.16. prikazana zavisnost toplotne difuzivnosti (uzorka sinterovanih pod različitim uslovima) od gustine.



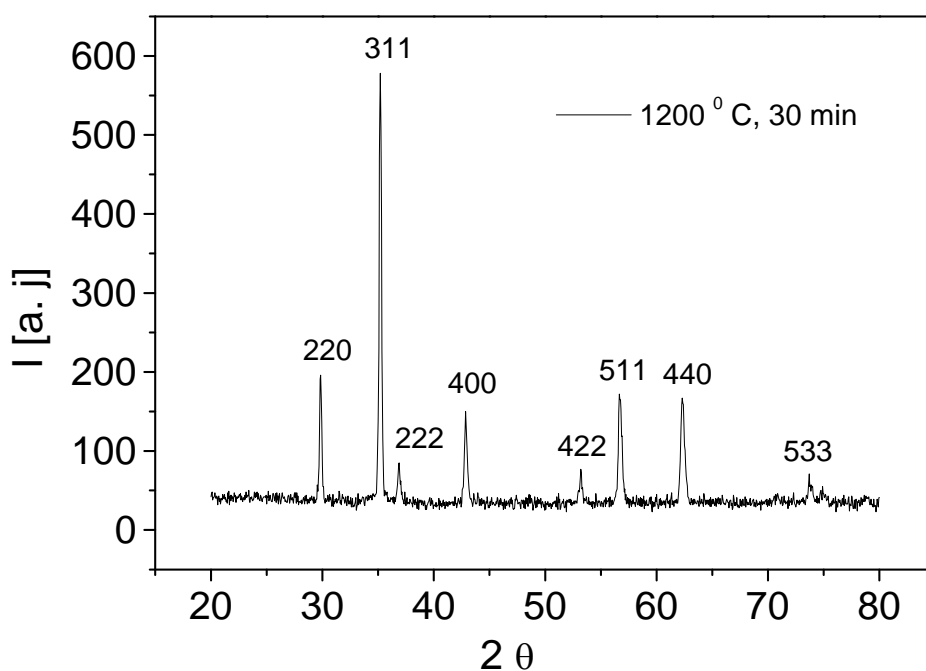
a) b)
Slika 2.15. Toplotna difuzivnost u funkciji T (a) i vremena sinterovanja (b) za NTC uzorke sinterovane pod različitim uslovima



Slika 2.16. Toplotna difuzivnost u funkciji gustine za NTC uzorke sinterovane pod različitim uslovima

Rezultati merenja rendgenskom difrakcionom analizom

Na slici 2.17. dat je difraktogram NTC uzorka, sa jasnim pikovima i naznačenom pripadnošću određenim kristalnim ravnima. Na ovaj način je potvrđeno da je došlo do formiranja spinela monofaznog NiMn_2O_4 . Sadržaj Co i Fe je manji od 1wt%, njihovi pikovi nisu izraženi na rendgenogramu, jer je neosetljivost uređaja istog reda veličine.



Slika 2.17. Rendgenski difraktogram NTC uzorka sinterovanog na 1200 °C, 30 minuta. Pikovi odgovaraju monofaznom spinelu NiMn_2O_4 .

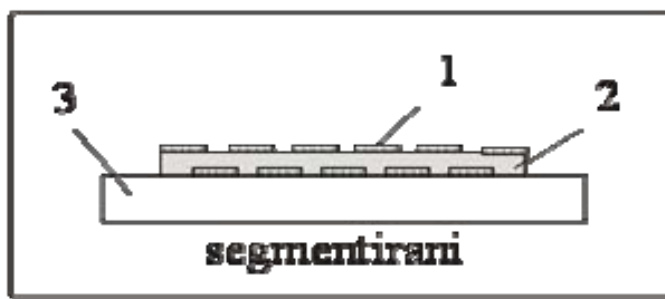
2. 2. Segmentirani debeloslojni NTC termistori

2. 2. 1. Građa segmentiranog termistora

Segmentirani NTC termistori su nastali planarizacijom višeslojnog NTC termistora, čime je višestruko povećana površina, a isto toliko puta smanjena debljina termistora. Ovim je

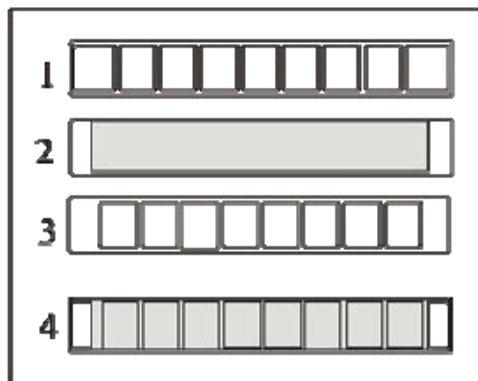
ubrzano grejanje/hladjenje termistora, da brže menja otpornost, podnosi veći napon i disipira veću snagu. NTC sloj je štampan u jednom sloju, potpuno je homogen i dobro prijanja za podlogu od alumine. Elektrode su podeljene u dva nivoa; ispod i iznad NTC sloja, pa se otpornost dobija rednim sabiranjem segmenata, dok glavna struja kroz NTC sloj ide u cik-cak smeru. Osim nje postoje i dve parazitne površinske struje koje idu gornjom i donjom stranom između susednih elektroda, ali su vrlo male jer idu preko vrlo visokih $M\Omega$ otpornosti.

Poprečni presek NTC segmentiranog debeloslojnog termistora i uzastopno štampanje njegovih slojeva dat je šematski na slici 2.18. Senzori su štampani sa 3K3 95/2 NTC pastom i sinterovani u konvejskoj peći na $850\text{ }^{\circ}\text{C} / 10\text{ min}$.



Slika 2.18. Poprečni presek debeloslojnog segmentiranog NTC senzora : 1-PdAg elektrode, 2. NTC sloj, 3. alumina. Segmenti su vezani redno u cik-cak poretku. Otpornost termistora je proporcionalna broju segmenata.

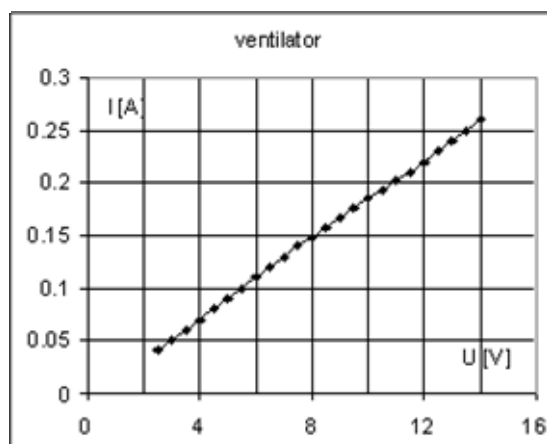
Na slici 2.19. prikazane su maske tj. likovi - slojevi koji se nanose štampanjem jedan preko drugog. Slojevi se uzastopno sinteruju posle svakog štampanja. Segmentirani termistor na slici je projektovan za protoke struja i iznad 100 mA, pa su površine elektroda veće da bi se smanjila otpornost po segmentu na $200\ \Omega$. Broj segmenata je ograničen na 8 da bi se na kraju dobila projektovana vrednost termistora na sobnoj temperaturi reda $1.5\text{ k}\Omega$, potrebna za izradu senzora protoka u dve varijante zagrevanja termistora: sa indirektnim zagrevanjem i samozagrevanjem. Ukupna dužina segmentiranog NTC termistora od 75 mm i širina 12.5 mm trebalo je da omoguće efekte usrednjavanja protoka vazduha i lako i brzo odvođenje / dovodjenje toplote iz vazduha.



Slika 2.19. Debeloslojni segmentirani NTC senzor (pogled odozgo) : maske – štampani slojevi. 1. Donja elektroda, 2. NTC sloj tri puta štampan, 3. gornja elektroda, 4. slaganje slojeva - konstrukcija termistora. Dužina 75 mm, širina 12.5 mm, debljina sinterovanog NTC sloja 36 μm .

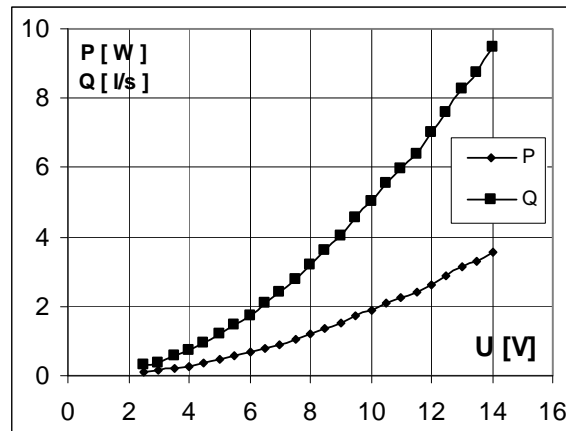
2. 3. Senzor protoka vazduha sa segmentiranim NTC termistorom

Kao vazdušni vod poslužila je kartonska rolna (cev) dužine 108 cm, prečnika 10 cm i debljine zida 0.5 cm. Protok vazduha kroz cev je menjan ventilatorom dimenzija 8x8 cm tipa FRD F 80 25 SH 12 (kao za hlađenje kućišta računara). Ventilator ima 2000 obrtaja u minutu pri 12 V DC i protok 26 m³/čas ili 7.22 dm³/s. Smatrajući da senzori i grejač na sredini cevi ne umanjuju bitno protok vazduha kroz cev i da ventilator pokriva 95 % cevi, uzeto je kao reper da protok kroz cev iznosi oko 7 dm³/s, što treba podeliti sa 0.78 dm² (poprečni presek cevi) da bi se dobio specifični protok. IU karakteristika ventilatora data je na slici 2.20.



Slika 2.20. IU karakteristika FRD F8025 SH 12 ventilatora

Protok vazduha kroz ventilator Q [l/s] zavisi od priključenog jednosmernog napona U_{dc} [V] ili snage ventilatora P [W]. Kalibraciona kriva koja pokazuje protok kroz cev pri određenom naponu (slika 2.21.) korišćena je u svim ostalim merenjima. Namerno je izabran ventilator koji ima linearnu karakteristiku da se i struja i napon mogu koristiti za baždarenje i regulaciju protoka kroz cev, tj. kroz vazdušni vod. Kriva baždarenja na slici 2.20. zbog toga ima više linearni nego eksponencijalni karakter. Ovakvom regulacijom protoka vazduha osigurana je velika ponovljivost protoka vazduha pri različitim merenjima otpornosti termistora.



Slika 2.21. Kriva regulacije protoka vazduha U - dc napon, Q - protok vazduha kroz ventilator, P - snaga ventilatora. Ventilator pri 12 V dc napona pokazuje protok vazduha 7 l/s pri sobnim uslovima.

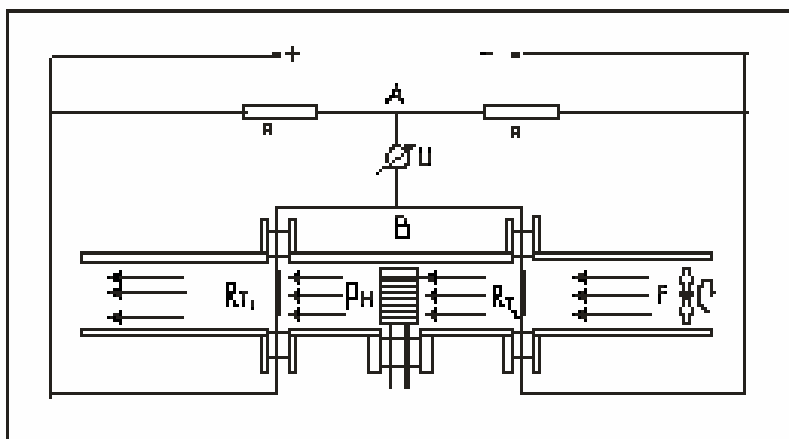
2. 3. 1. Merenje protoka vazduha pomoću NTC segmentiranih termistora sa indirektnim zagrevanjem

Izabrani vazdušni vod, prethodno pomenut, bio je presečen na sredini dužine radi montaže grejača, dok su senzori (segmentirani NTC termistori) montirani sa obe strane grejača poprečno na osu cevi na rastojanjima 5, a zatim 7 cm od pomenutog preseka. Šema rasporeda NTC segmentiranih termistora kao senzora za merenje protoka vazduha, ventilatora i grejača data je na slici 2.22.

Grejači za indirektno grejanje termistora su bili oblika male sijalice Philips classictone E14 230 V, snage 25 W, 40 W i 60 W (215, 410, 600 lumena). Zamišljeno je da se termistori jednako greju pomoću sijalice prirodnom konvekcijom toplog vazduha i apsorpcijom infracrvenog zračenja kad nema protoka vazduha, a da se pri prinudnom toku vazduha kroz

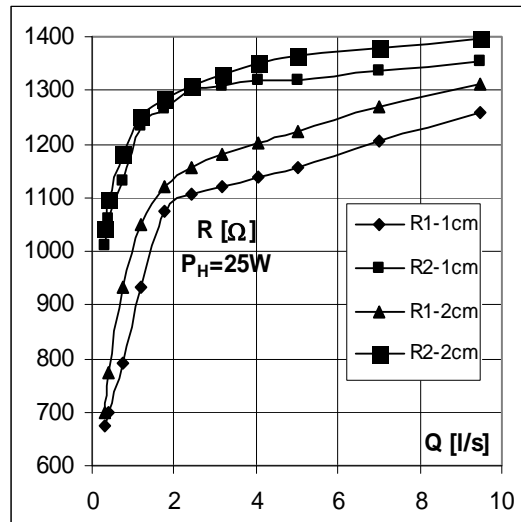
Analiza osetljivosti debeloslojnih NTC termistora na promene temperature i protoka vazduha

cev nejednako hlade. Razliku u otpornosti trebalo je dovesti u relaciju sa protokom vazduha i formirati Vitstonov most. Razliku napona na mostu takodje je trebalo dovesti u vezu sa protokom vazduha. Korišćenjem šeme na slici 2.22. vršeno je najpre ispitivanje radne tačke novoformiranog senzora za merenje protoka vazduha. Izbor radne tačke podrazumevao je merenje promene otpornosti NTC segmentiranih termistora poprečno i podužno postavljenih u odnosu na tok vazduha na rastojanjima 1 i 2 cm od grejača (sijalice) u funkciji od protoka vazduha.

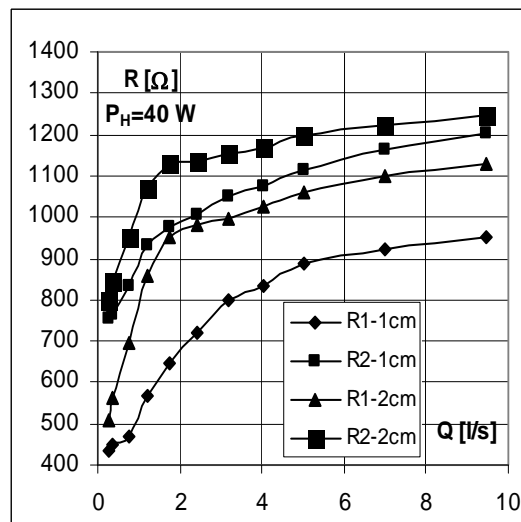


Slika 2.22. Merenje protoka vazduha u vazdušnom vodu : R_{T1} i R_{T2} –segmentirani NTC senzori, P_H –grejač u staklu (mala sijalica), F –ventilator, R – otpornici za linearizaciju Vitstonovog (Wheatstone) mosta. U – napon u funkciji od protoka vazduha.

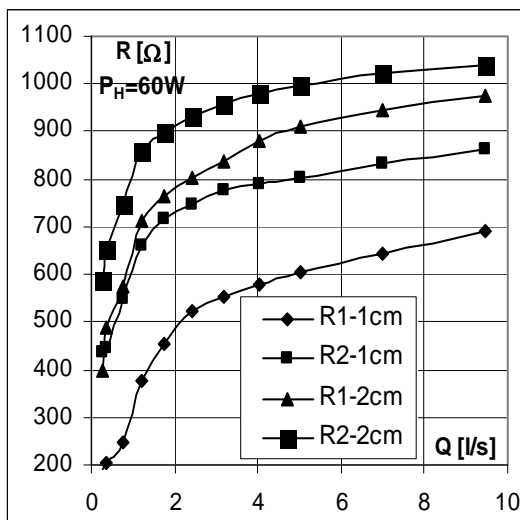
Snaga grejača je menjana kao parametar: 25, 40, 60 W redom, a merena je promena otpornosti oba senzora pri protoku vazduha temperature 18°C i uobičajene sobne vlažnosti. Rezultati ovih merenja dati su na slikama 2.23 – 2.25. Sva merenja su vršena u cilju nalaženja optimalne radne tačke NTC segmentiranih termistora radi što lakše linearizacije mernog mosta.



Slika 2.23. Otpornost R_1 i R_2 segmentiranih NTC termistora R_{T1} i R_{T2} pri laminarnom protoku vazduha Q . Termistori su poprečno postavljeni u odnosu na cev na rastojanjima 1 i 2 cm od grejača . Snaga grejača 25W.

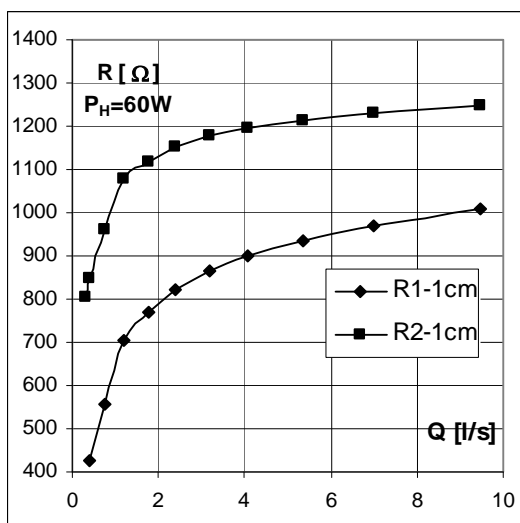


Slika 2.24. Otpornost R_1 i R_2 segmentiranih NTC termistora R_{T1} i R_{T2} pri laminarnom protoku vazduha Q . Termistori su poprečno postavljeni u odnosu na cev na rastojanjima 1 i 2 cm od grejača . Snaga grejača 40 W.



Slika 2.25. Otpornost R_1 i R_2 segmentiranih NTC termistora R_{T1} i R_{T2} pri laminarnom protoku vazduha Q . Termistori su poprečno postavljeni u odnosu na cev na rastojanjima 1 i 2 cm od grejača. Snaga grejača 60 W

Postavljanem NTC termistora duž ose cevi, tj. paralelno u odnosu na tok vazduha na rastojanju 1 cm od grejača dobijaju za termistore R_{T1} i R_{T2} vrlo slične krive, nešto blažeg nagiba (slika 2.26).



Slika 2.26. Otpornost R_1 i R_2 segmentiranih NTC termistora R_{T1} i R_{T2} u funkciji od protoka vazduha Q . Snaga grejača 60 W, rastojanje od grejača 1 cm, termistori postavljeni podužno u odnosu na glavnu osu vazdušnog voda.

Ovako karakterisani NTC segmentirani senzori su vezani u Vitstonov (Wheatstone) most kao na slici 2.22. (karakteristike termistora date su kasnije na slici 2.32.). Vrednost otpornosti R za linearizaciju mosta određena je na 1200Ω . Korišćenjem snimljene zavisnosti otpornosti segmentiranih NTC termistora od temperature određena je vrednost otpornosti R_{20} na sobnoj temperaturi i uobičajenoj sobnoj vlažnosti, a termički koeficijent $B=4200 \text{ K}$ određen je prema izrazu :

$$B = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{R_1}{R_2} \quad (2.9.)$$

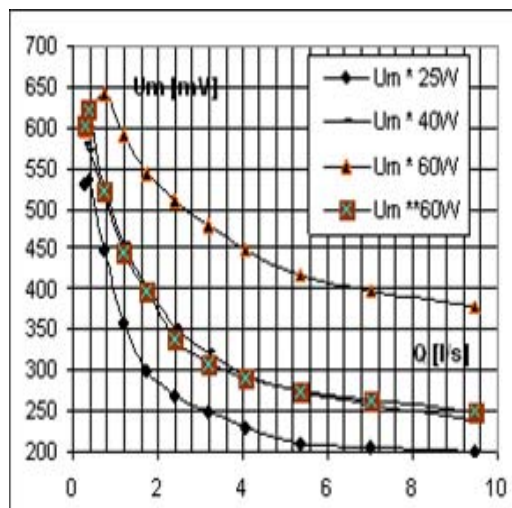
gde su R_1 i R_2 vrednosti otpornosti na temperaturama T_1 i T_2 , gde je $T_1=0^\circ\text{C}$, a $T_2=40^\circ\text{C}$. Koeficijent B je takođe određen u ovom opsegu (za ovaj opseg temperatura), ne samo zato što je tu osetljivost termistora najveća, već i zato što je u toj oblasti temperatura predviđena primena senzora protoka vazduha. Parametri B i $S(T)$ mogu se odrediti i za ceo opseg temperatura do Kirijeve temperature ($T_c=125^\circ\text{C}$, za naš termistor) fitovanjem dijagrama i mnk postupkom (metoda najmanjih kvadrata).

Dobijena vrednost B je korišćena za određivanje otpornika za linearizaciju R u Vitstonovom (Wheatstone) mostu datom na slici 2.22. prema formuli :

$$R = R_0 \cdot \frac{B - T_0}{B + 2T_0} \quad (2.10.)$$

gde je $R_0=1500 \Omega$, $B=4200 \text{ K}$, $T_0=320 \text{ K}$, (40W grejač, 1cm rastojanje, koleno na $0.8 \text{ k}\Omega$, što odgovara T_0). Na osnovu toga dobijeno je $R=1.2 \text{ k}\Omega$ potrebno za linearizaciju mosta.

Na osnovu merenja izlaznog napona na mostu U_m u funkciji od protoka vazduha Q pri sobnim uslovima dobijene su krive baždarenja senzora kao na slici 2.27. Očitavanje protoka Q (specifični protok) u funkciji od merenog napona na mostu je jednostavno jer kriva pokazuje relativno blagu eksponencijalnu zavisnost.



Slika 2.27. Kriva baždarenja protoka vazduha Q od napona U_m na Vitstonovom (Wheatstone) mostu sa NTC segmentiranim termistorima R_{T1} i R_{T2} (vidi sliku 2.20.), * poprečno postavljene senzori, ** podužno postavljene senzori u odnosu na protok vazduha.

Pri promeni protoka vazduha od 0.3 - 10 l/s promena napona U_m na mostu je 250-300 mV, pa je potreban linearni pojačavač da se pokazivanje mosta pojača bar 10 puta. Promena otpornosti segmentiranih NTC termistora kao senzora protoka vazduha zavisi od gore dobijenih zavisnosti, ali i od vlažnosti i spoljašnje temperature vazduha. To je delom kompenzovano pomoću dva senzora ispred i iza grejača, a merenja su ponovljiva u sobnim uslovima sa neodređenošću protoka vazduha od 1%.

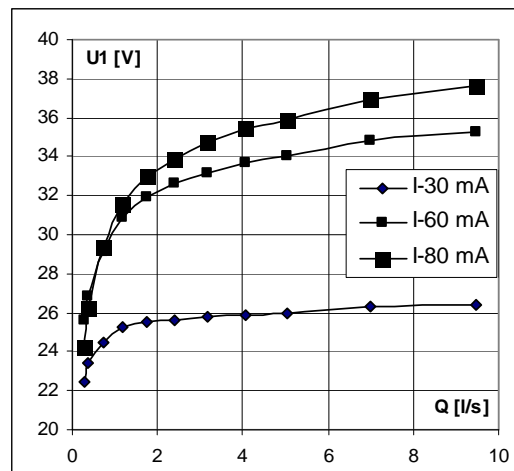
NTC senzor protoka vazduha sa indirektnim grejanjem segmentiranih termistora je pogodan za ugradnju i u cevi preseka od 1- 25 dm², jer su mu maksimalne dimenzije manje od 1 dm³. Na realizovanom modelu je dobijen specifični protok od 0.3 -10 l/s (kroz poprečni presek od 0.8 dm²). Sa jačim ventilatorom taj specifični protok po jedinici površine može biti i dva puta veći. Pri većim protocima treba NTC senzore postaviti podužno, a pri manjim poprečno u odnosu na pravac protoka.

Iako jednostavan i efikasan prikazani senzor protoka ima bitne nedostatke. Glavni nedostatak ovog senzora protoka vazduha sa NTC segmentiranim termistorima je grejač vazduha i po dimenzijama i po utrošku snage, pa je paralelno sa razvojem ovog senzora razvijan i senzor sa samozagrevanjem NTC termistora pomoću konstantnih jednosmernih (dc) struja.

2. 3. 2. Merenje protoka vazduha pomoću samozagrevanih NTC termistora konstantnim strujama

Dobijeni NTC debeloslojni segmentirani termistori mogu koristiti za realizaciju senzora protoka vazduha bez spoljašnjeg grejača. Ideja je bila da se NTC termistori samozagrevaju proticanjem konstantnih struja, a da se hlade po celoj površini konvekcijom vazduha i da se samo jedan od dva hladi i prinudnim tokom vazduha kad se uključi ventilator na ispitnoj cevi – vazдушnom vodu. Razliku u naponima na njima pri konstantnim strujama trebalo je dovesti u vezu sa protokom vazduha Q . Cilj je meriti napon i otpor radi baždarenja protoka.

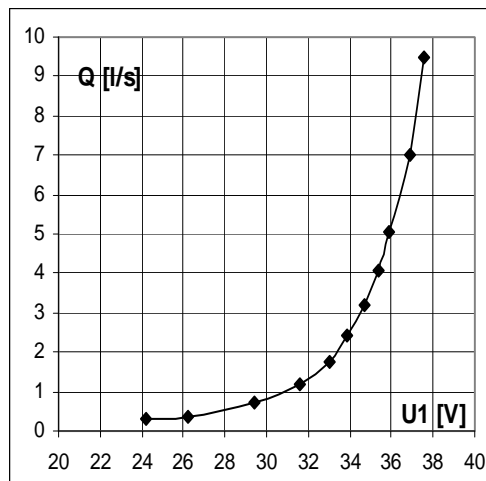
Da bi se ovakav senzor protoka realizovao (dve podvarijante) najpre je ispitivana promena napona U_I na NTC termistorima pri konstantnim strujama kroz njih od 30, 60, 80 mA u funkciji od protoka vazduha (slika 2.28.). Korišćena je ista ispitna cev opisana prethodno, sa istim ventilatorom za promenu protoka, ista kriva baždarenja protoka vazduha, i isti par termistora.



Slika 2.28. Napon U_I na debeloslojnom NTC segmentiranom termistoru R_{TI} u funkciji od protoka Q pri poprečnom postavljanju u odnosu na protok i konstantnim strujama $I = 30, 60$ i 80 mA.

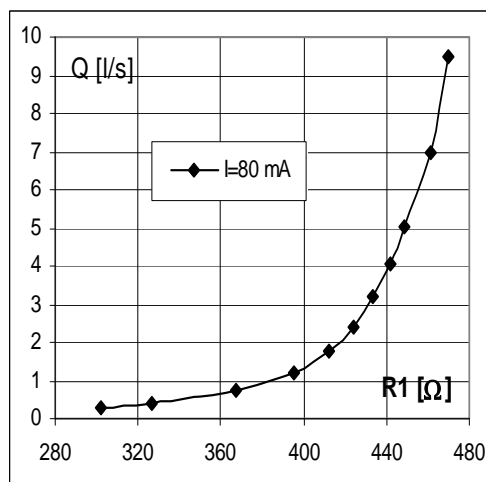
Deljenjem merenog napona U_I na NTC segmentiranom termistoru sa konstantnom strujom može se dobiti otpornost R , a time i temperatura T na termistoru, a množenjem struje i napona- snaga, P disipacije na termistoru (slike 2.29-2.31).

Za nominalne vrednosti otpornosti segmentiranih NTC termistora na sobnoj temperaturi od 1.5 k Ω potrebno je primeniti izvore konstantne struje čiji se napon može popeti najmanje do 40 V.



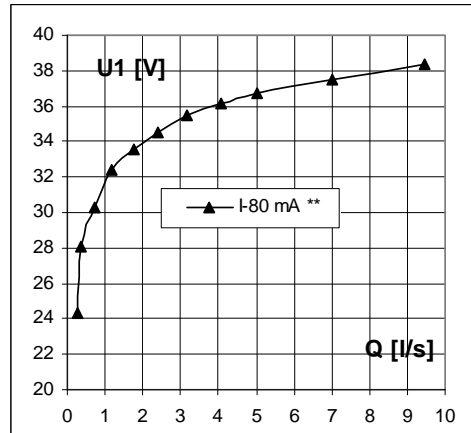
Slika 2.29. Promena napona U_1 na debeloslojnom NTC segmentiranom termistoru R_{T1} pri konstantnoj struji $I=80$ mA kao mera protoka vazduha Q . Termistor poprečno postavljen u vazdušni vod u odnosu na protok vazduha.

Pri ovim uslovima kao na slici 2.29. promena otpornosti ima sličan nagib kao funkcija od protoka (slika 2.30.), a iz vrednosti otpornosti R i dijagrama na slici 2.32a. lako se nalazi i temperatura T na termistoru. Na slici 2.32.b prikazana je izračunata zavisnost temperaturnog koeficijenta, $S(T)$ tzv. osetljivosti naših termistora od temperature.



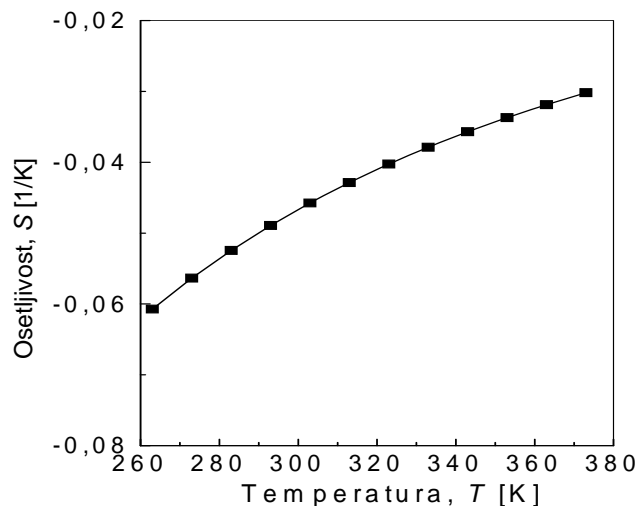
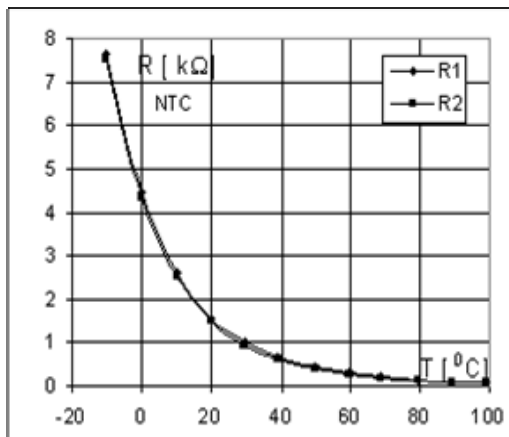
Slika 2.30. Promena otpornosti R kao mera protoka Q , pri konstantnoj struji $I=80$ mA kroz debeloslojni segmentirani NTC termistor poprečno postavljen u vazdušnom vodu.

Ukoliko se NTC segmentirani termistor postavlja podužno u odnosu na protok vazduha kriva promene napona na termistoru u funkciji od protoka se neznatno menja (slika 2.31.)



Slika 2.31. Promena napona U_1 na debeloslojnom NTC segmentiranom termistoru pri konstantnoj struji $I=80$ mA kao mera protoka vazduha Q . Termistor podužno postavljen u vazdušni vod u odnosu na protok vazduha.

Koristeći napred prikazane krive na slikama 2.29. i 2.30. ispitane su dve varijante senzora protoka vazduha sa NTC segmentiranim termistorima. U prvoj varijanti formirana je ćelija od dva NTC termistora (slika 2.33.) koja se smešta na sredini cevi. Ćelija ima dve komore u koje su podužno smeštaju dva NTC termistora – tj. par termistora.



a)

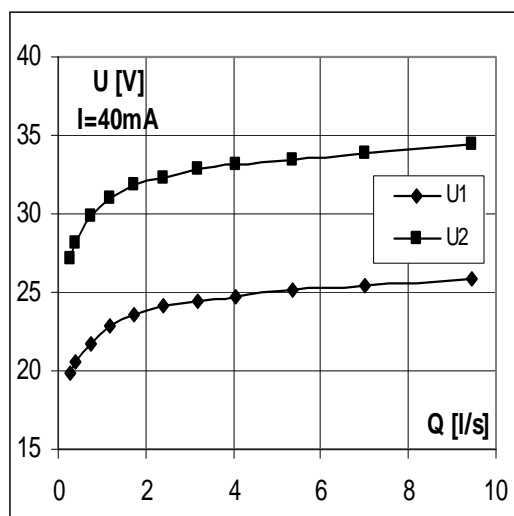
b)

Slika 2.32. Promena otpornosti $R(a)$ i temp. koeficijenta $S(T)(b)$ NTC segmentiranih termistora u funkciji od temperature T (konstrukcija data na slikama 3.16. i 3.17.) Protok vazduha $Q=0$, vlaga sobna (oko 50 %).



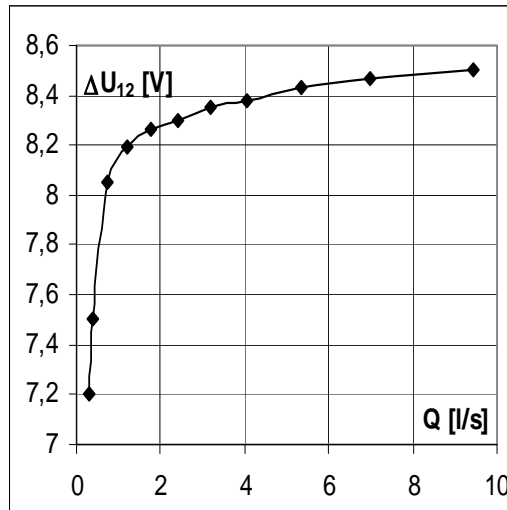
Slika 2.33. Senzor protoka vazduha: ćelija sa dve komore i dva segmentirana NTC termistora postavljena podužno u odnosu na tok vazduha. Gornja komora otvorena za protok, donja poluotvorena (zatvorena sa jedne strane).

Jedna ćelija je bila otvorena na obe strane u pravcu protoka vazduha, dok je druga bila poluotvorena, tj. zatvorena samo sa jedne strane iz pravca kojim je nailazio vazduh od ventilatora koji reguliše prinudni tok u cevi-vazдушnom vodu. Kada nema protoka vazduha oba termistora se hlade konvekcijom, a kad postoji prinudni protok onda se jedna ćelija dodatno hladi i usled protoka. Ovako zamišljeni senzor je dao napone U_1 i U_2 na NTC segmentiranim termistorima u funkciji od protoka Q kao na slici 2.34.



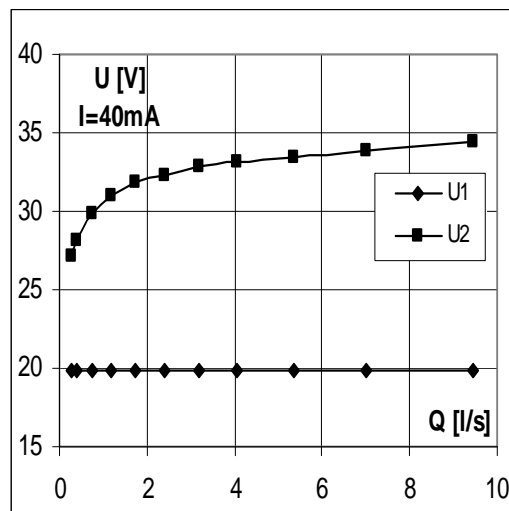
Slika 2.34. Naponi na termistorima u ćeliji smeštenoj u vazdušni vod sa prinudnim tokom vazduha Q : U_1 - napon u poluotvorenoj i U_2 -napon u otvorenoj komori prikazanoj na prethodnoj slici

Razlika napona U_1 i U_2 kao mera protoka Q tj. $\Delta U_{12} = U_1 - U_2 = f(Q)$ data je na slici 2.35.



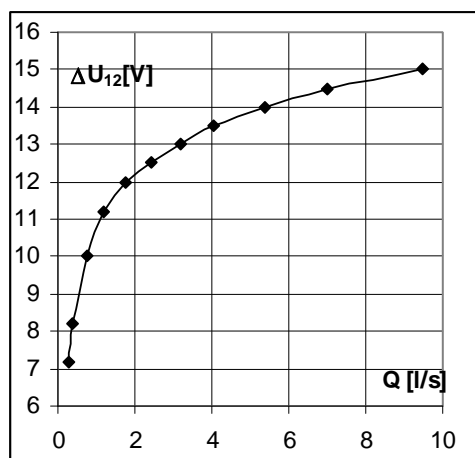
Slika 2.35. Razlika napona ΔU_{12} na paru segmentiranih NTC termistora postavljenih u čeliju na sredinu vazdušnog voda u funkciji od protoka Q .

Ovakva kriva $\Delta U_{12} = f(Q)$ je posledica dve paralelne pojave: uticaj temperature ambijenta i protoka vazduha koji ipak hladi i poluotvorenu komoru, a time i termistor u njemu. Da bi se to izbeglo ispitana je druga varijanta senzora sa samozagrevanjem istih NTC termistora pomoću konstantnih struja u kojoj je jedan termistor ostavljen u cevi, a drugi izbačen van cevi da se hladi konvekcijom okolnog vazduha. Tako je napon U_1 na termistoru R_{T1} izvan cevi postao konstantan na sobnoj temperaturi $U_1=19.8$ V pri $I=40$ mA posle dovoljno dugo vremena (slika 2.36.) a U_2 na termistoru R_{T2} koji je ostao u cevi se menjao kao u prethodnoj varijanti.



Slika 2.36. Promena napona U_1 (na termistoru R_{T1}) i U_2 (na termistoru R_{T2}) u funkciji od protoka vazduha Q pri konstantnoj struji od $I=40$ mA. Termistor R_{T2} u cevi

Razlika napona ΔU_{12} u ovoj varijanti senzora protoka vazduha sa debeloslojnim segmentiranim NTC termistorima koji se samozagrevaju (slika 2.37.) je toliko velika da nije potreban nikakav linearni pojačavač da je pojača, kao u prethodnom slučaju. Temperaturna kompenzacija nije potpuna jer se jedan termistor nalazi u otvorenom prostoru, a drugi u cevi, međutim u koliko je poprečni presek cevi dovoljno veliki onda je hladjenje konvekcijom vrlo slično. Snaga koja se na termistorima disipira je u opsegu od 0.8 -1.6 W maksimalno pri struji od 40 mA, a za veće protoke 2-4 W max pri struji od 100 mA kroz termistore. Ovo je druga prednost ove varijante senzora protoka vazduha. Treća prednost je smanjenje dimenzije dela senzora koji je u cevi sa vazduhom, što olakšava ugradnju. Umesto laboratorijskih izvora konstantne struje predviđena su dva FET tranzistora u paru sa $V_{gs}=0$ V i $I_{dss} = 40 -100$ mA koja mogu imati V_{ds} do 100 V, a koji bi služili za zagrevanje termistora.



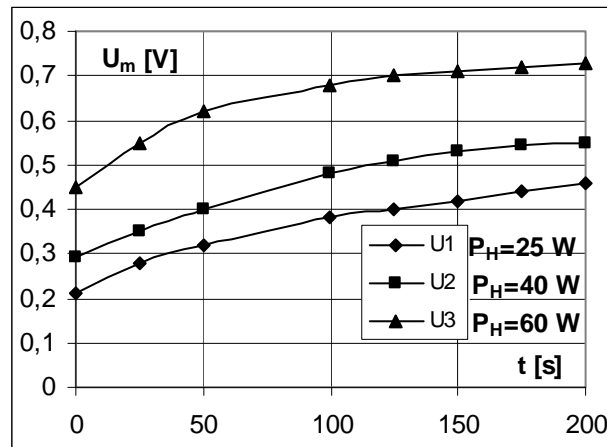
Slika 2.37. Razlika napona ΔU_{12} na termistorima R_{T1} i R_{T2} u funkciji od protoka Q . R_{T2} postavljen podužno u cevi sa vazduhom koji prinudno struji, R_{T1} van cevi i slobodno se hladi. Struja kroz oba termistora $I=40$ mA.

Sva merenja protoka vazduha sa napred opisanim metodama su izvršena na sobnoj temperaturi i sobnoj vlažnosti kako je i naglašeno u uvodu rada, a ostaje kao problem za analizu i rešavanje da se putem elektronike izmeri uticaj spoljašnje temperature i vlažnosti da bi ovakav tip senzora protoka mogao da se primenjuje na različitim temperaturama a ne samo na sobnim. Rešenje ovog problema se vidi u modelovanju segmentiranog termistora i njegove karakteristike koja je u toku i izlazi izvan okvira ove teze. Eksperimentalno bi se izmerile krive aktivnog termistora za različite temperature, npr. od -20 do $+50^{\circ}\text{C}$ skokovito po 10°C u

većoj klima komori. Ovom snopu krivih treba pridodati preračunate krive po teorijskom modelu (jednačina 1.29.) između susednih merenih krivih za ostale ulazne temperature vazduha. Ovo je potrebno uraditi zbog toga što se parametar osetljivosti $S(T)$ termistora menja sa temperaturom okoline (sa porastom temperature se smanjuje npr. 6,5 % na 0°C, a 2,5 % na 100°C). Za ova preračunavanja potrebno je koristiti računar.

2. 3. 3. Merenje vremenskog odziva sistema sa indirektnim zagrevanjem termistora

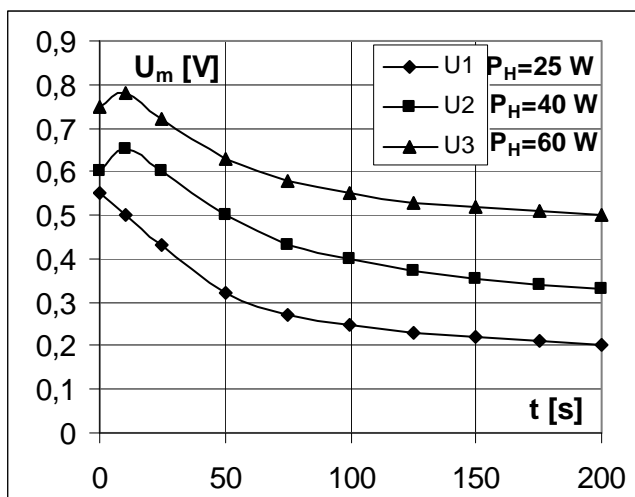
Sva merenja inercije sistema (kompletni odziv Vistonovog mosta) data su kao napon U u funkciji od protoka Q , pri brznoj promeni protoka od minimuma ka maksimumu i obrnuto, i prikazan je na slikama 2.38 i 2.39. Kao parametar, menjala se snaga grejača P_H . Promena napona U na mostu merena je svakih 100ms pomoću akvizicione kartice za računar, tipa Electronic Design-ED 248.



Slika 2.38. Inercija senzora protoka vazduha sa segmentiranim NTC termistorima, U_m -napon na mostu u funkciji vremena t , pri brzom isključenju maksimalnog protoka Q (max protoka nastaje pri 12 V dc napajanja ventilatora). Snaga grejača $P_H=25\text{ W}, 40\text{ W}, 60\text{ W}$

Vreme uzimanja odmeraka za karticu ED 248 je 100 ms. Nakon snimanja dijagrama od 800 tačaka, filtrirani su šumovi čime su krive dobile izgled kao na slikama 2.38. i 2.39. Na novim, usrednjenim dijagramima su pored cele krive posebno izdvojene i markirane tačke na

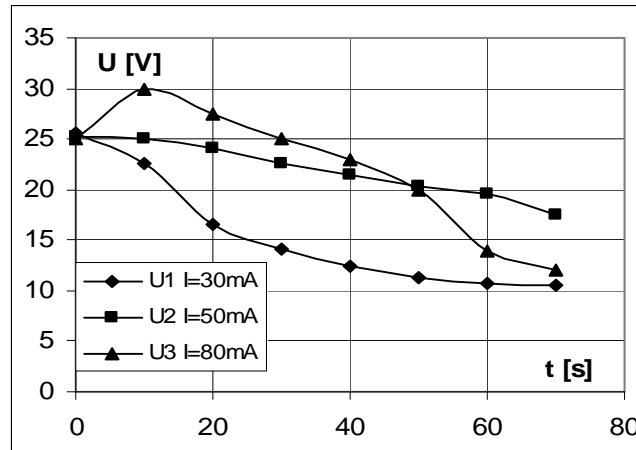
svakih 25s da bi se lakše uočavao nagib po vremenskoj osi i očitavalo vreme odziva segmentiranog termistora u vazduhu za sobnu temperaturu i vlažnost.



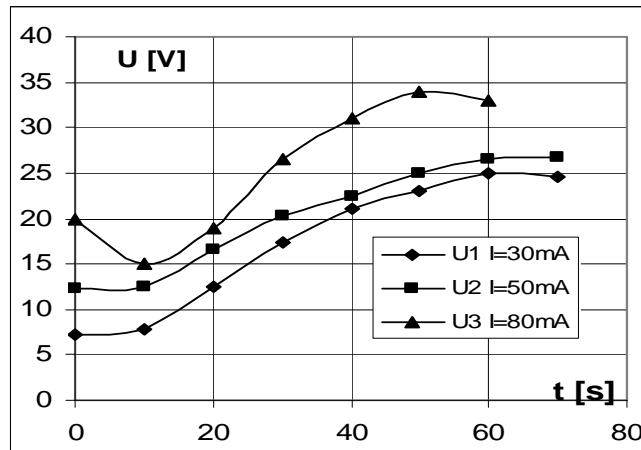
Slika 2.39. Inercija senzora protoka vazduha sa segmentiranim NTC termistorima, U_m -napon na mostu u funkciji vremena t , pri brzom uključenju maksimalnog protoka Q pri napajanju ventilatora od 12 V dc). Snaga grejača $P_H=25 W, 40W, 60W$

2. 3. 4. Merenje vremenskog odziva sistema sa sopstvenim zagrevanjem termistora

Merenje odziva senzora protoka vazduha sa sopstvenim zagrevanjem termistora vršeno je tako što je senzor u vazдушnom vodu napajan jednosmernom konstantnom strujom od 30 mA, 50 mA i 80 mA, a merena je promena napona U na termistoru u funkciji vremena kad se protok vazduha naglo poveća sa 0.3 dm³/s na 10 dm³/s ili obrnuto, kad se smanji sa 10 na 0.3 dm³/s. Merenje napona U je vršeno svakih 100 ms, kao i u prethodnom slučaju akvizicionom karticom Electronic Design ED 248. Krive na slici 2.40. su nastale usrednjavanjem merenih vrednosti a prikazane su i tačke na svakih 10 s vremenske skale. Merenja su vršena do 300s ali je evidentno da se pojava odvija u prvih 70s kako je i prikazano na slici 2.40. i 2.41. (videti diskusiju).



2.40. Inercija senzora protoka vazduha sa segmentiranim NTC termistorima, U -napon na termistoru u funkciji vremena t , pri brzom isključenju maksimalnog protoka Q . Sopstveno zagrevanje konstantnim strujama $I=30$ mA, 50 mA, 80 mA



Slika 2.41. Inercija senzora protoka vazduha sa segmentiranim NTC termistorima, U -napon na termistoru u funkciji vremena t , pri brzom uključenju maksimalnog protoka Q . Sopstveno zagrevanje konstantnim strujama $I=30$ mA, 50 mA, 80 mA

3. DISKUSIJA DOBIJENIH REZULTATA

Analiza eksperimentalnih rezultata dobijenih različitim mernim metodama već je data uz eksperimentalne dijagrame. Rezultati fitovanja za određivanje geometrijskih, optičkih, nekih elektronskih i termalnih parametara dati su u dijagramima i tabelama odmah posle eksperimentalnih rezultata. U diskusiji se daju poređenja tih rezultata sa literaturnim i analiziraju prednosti i nedostaci metoda i uslovi za optimalne rezultate pri sinterovanju NTC termistora, zatim pri izradi NTC debeloslojnih termistora i njihovoj primeni za debeloslojni senzor protoka.

Primenjena multidisciplinarnost u pristupu kod eksperimentalnog rada, zahtevala je i isti takav pristup u diskusiji. Zbog toga je ona odvojena u manje celine prema primenjenim eksperimentalnim metodama, ali je na kraju kod primene analizirana složenija zavisnost od više parametara električne i termičke prirode zajedno. Diskusija i počinje analizom mikrostrukture čiji razvoj utiče na sva ostala svojstva, električne, optičke i termalne prirode.

3. 1. Skanirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Evolucija mikrostrukture NTC termistorskog praha je posmatrana na SEM fotografijama i to u dva pravca, sa promenom temperature sinterovanja i sa promenom vremena sinterovanja [33]. Na sl. 2.5 vidimo evoluciju mikrostrukture gde primećujemo da sa povećanjem temperature sinterovanja dolazi do povećanja međučestičnog kontakta zrna, postepenog nestajanja prvo otvorene, a potom i zatvorene poroznosti [34].

Na slici 2.5. (a) jasno su diferencirana zrna, uočava se proces slepljivanja i formiranja kontakata, ali i prisustvo otvorene poroznosti. Na 1050°C (b) otvorena poroznost skoro nestaje a uočava se veći broj zatvorenih pora, a uz napredak procesa slepljivanja zrna. Na 1200°C (c) proces slepljivanja još nije završen, jer postoji prisustvo krupnijih zatvorenih pora. Na 1300°C (d) imamo postizanje skoro kompaktne strukture uz prisustvo manjeg broja sitnijih pora. Na slici 2.6. je prikazana promena mikrostrukture sa promenom vremena

sinterovanja. Najveća razlika se primećuje između 60 i 120 min, gde je primetno "isterivanje" zatvorene poroznosti, i postizanje veće gustine. Primetno je da promena temperature T sinteroavanja (od 100°C) ima veći uticaj na mikrostrukturu nego udvostručavanje vremena sinteroavanja t , pri istoj temperaturi. Na osnovu detaljne analize fotografija sa SEM, evidentno je da su najoptimalniji uslovi sinteroavanja ($t=120$ min, $T=1200^\circ\text{C}$).

3. 2. IC spektri refleksije

Da bi se pristupilo numeričkoj analizi, spektri se prvo analiziraju pomoću Kramers-Kröning-ove analize, koja omogućava određivanje transverzalnih (TO) i longitudinalnih (LO) modova za svaki oscilator. Kramers-Kröning-ova (KK) analiza, koristi se za dobijanje početnih vrednosti parametara (realnog (ε_1) i imaginarnog (ε_2) dela kompleksne dielektrične propustljivosti, realnog (n) i imaginarnog (k) dela kompleksnog indeksa prelamanja u funkciji talasnog broja upadnog zračenja na osnovu izmerenog spektra refleksije $R(\omega)$. KK analizom se mogu odrediti približne vrednosti transverzalnih i longitudinalnih optičkih modova na osnovu položaja maksimuma imaginarnog dela kompleksne dielektrične permitivnosti, $\varepsilon_2(\omega)$, i imaginarnog dela recipročne vrednosti kompleksne dielektrične permitivnosti, $\text{Im}(-1/\varepsilon(\omega))$, respektivno. Potom se te vrednosti dalje variraju kako bi se postiglo najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima.

Faktorizovana forma dielektrične funkcije je data jednačinom:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \varepsilon_\infty \prod_J \frac{\omega_{jLO}^2 - \omega^2 + i\gamma_{jLO}\omega}{\omega_{jTO}^2 - \omega^2 + i\gamma_{jTO}\omega} \quad (3.1.)$$

gde su ω_{jLO} i ω_{jTO} frekvencije longitudinalnih (LO) i transverzalnih (TO) modova, respektivno, a γ_{jLO} i γ_{jTO} njihovi faktori prigušenja.

Za NTC sinterovani materijal datog sastava, broj oscilatora varira od četiri do šest i za sve temperature određeno je najbolje slaganje eksperimentalnih sa teorijskim vrednostima.

Za proučavane uzorke, koristeći teoriju grupa, moguće je izračunati broj infracrvenih i Raman aktivnih modova. Kristal NiMn_2O_4 ima prostornu grupu $\text{Fd}3\text{m}(O_h^7)$. Jedinična ćelija NiMn_2O_4 spinela sadrži 32 kiseonična anjona, 16 Mn i 8 Ni katjona. Broj aktivnih IR modova može da se izračuna upotrebom Adams-ovih tablica [35].

$$\Gamma = A_{1g}(\text{R}) + E_g(\text{R}) + 3F_{2g}(\text{R}) + 4F_{1u}(\text{IR}) + F_{1g} + 2A_{2u} + 2E_u + 2F_{2u} \quad (3.2.)$$

gde R predstavljaju Ramanove, a IR- aktivne infracrvene modove, dok su preostali modovi prigušeni. Za normalnu spinelnu strukturu, ramanski aktivno treba da bude pet, a infracrvenih treba da budu četiri moda.

Spinelna struktura NiMn_2O_4 kao delimično inverzna, zavisi od katjenskog inverzionog parametra (ν) po ICSD#27813 (baza podataka za kristalne strukture neorganskih materijala) [36]. Wyckoff-ovi položaji za NiMn_2O_4 su 8a i 16d za Mn, 16d za Ni i 32e za O. Koristeći Adamsove tablice, ukupan broj aktivnih IR modova bi trebao da bude šest, koji inače odgovara inverznoj spinelnoj strukturi.

Analiza refleksionih dijagrama datih na slici 2.11. i promena dielektrične permitivnosti i dielektričnih gubitaka, pokazuje četiri jača oscilatora (180 cm^{-1} , 310 cm^{-1} , 450 cm^{-1} i 610 cm^{-1}). To bi bilo u skladu sa predviđanjima za normalni spinel, po teoriji grupa. Dva tzv. "kolena" prisutna na 240 cm^{-1} i 500 cm^{-1} su prisutna kod svih ispitivanih uzoraka. Optička svojstva su računata za šest zapaženih jonskih oscilatora koji pripadaju intermedijernoj spinelnoj strukturi NiMn_2O_4 . Na nižim temperaturama sinterovanja, pikovi imaju manji intenzitet, a na tim temperaturama gustina uzoraka je niža. Sve to je praćeno odgovarajućim promenama u mikrostrukturi, a takođe i vrednošću dielektrične permitivnosti koja se povećava sa povećanjem temperature sinterovanja. Modove "viška" kod određenih materijala, određeni autori pripisuju njihovoj "defektnoj" prirodni rešetke spinela [37]. Naši NTC uzorci takođe sadrže manje količine Co i Fe, tako da katjensko izmeštanje takođe smanjuje simetriju rešetke i može da poveća broj vibracionih modova.

Visina glavnih pikova odražava rast zrna kristalita, a relativna visina "sub"pikova, tzv. kolena odražava relativnu težinu intergranularnog materijala, dok prisustvo pora smanjuje

reflektivnost. Prisustvo zatvorenih pora je primećeno u svim našim uzorcima, čime se objašnjava razlog niskog intenziteta pikova [38].

Razmatrani refleksioni spektri pokazuju prisustvo istih jonskih oscilatora, ali njihov intenzitet se povećava sa povećanjem T sinterovanja i za duža vremena sinterovanja, odražavajući tako promene u strukturi uzoraka. Sledi da IC refleksiona spektroskopija može da se koristi kao veoma moćna nedestruktivna metoda u karakterizaciji ovih materijala.

3. 3. Fotoakustična merenja

Ovom metodom, prethodno detaljno opisanom, izmerili smo fazu i amplitudu FA signala u funkciji učestanosti modulacije laserskog snopa (fazni i amplitudski spektar) za uzorke NTC sinterovane različito vreme i na različitim temperaturama. Poslednjih godina, ovom metodom smo dosta proučavali NTC materijale, pripremljene pod različitim uslovima [39-41].

Svrha toplotnih istraživanja je bila da se, uz pomoć fotoakustične spektroskopije, definiše veza između temperature i vremena sinterovanja i nekih elektronskih transportnih (koeficijent difuzije slobodnih nosilaca, D) i toplotnih svojstava (toplotna difuzivnost, D_T) NTC termistora. Ponašanje sinterovanih NTC termistora i promene u njihovoj mikrostrukturi nakon sinterovanja su povezani sa toplotnom provodljivošću i elektronskim transportnim svojstvima, koja su veoma bitna za proizvodnju toplotno osetljivih termistora. Toplotna svojstva su zavisna od geometrijskih svojstava, kao što su veličina površine, debljina i toplotni koeficijenti materijala. Vremenski odgovor na električni signal (struja ili napon) zavisi od toplotnih svojstava, jer snaga, koja se rasipa na termistoru, mora da se provodi direktno kroz vazduh ili kroz aluminu.

Pokazano je, da toplotna difuzivnost, D_T , raste sa povećanjem temperature sinterovanja. Takođe, D_T , raste sa vremenom sinterovanja (30-360 minuta) na fiksnoj temperaturi od 1200°C (slika 2.15.). Izračunate vrednosti koeficijenta difuzije manjinskih slobodnih nosilaca su dosta male (reda veličine) 10^{-7} , 10^{-8} m²/s. Pokretljivost manjinskih slobodnih nosilaca je određena korišćenjem Ajnštajnovе jednačine:

$$\mu = \frac{De}{kT} \quad (3.3.)$$

Ove vrednosti su takođe veoma male, i mogu se pripisati polaronskoj teoriji, i tzv. “hoping” mehanizmom [5,6]. Ovi rezultati su takođe u skladu sa mikroskopskom analizom (SEM) na kojima se vidi da sa povećanjem temperature i vremena sinterovanja dolazi do povećanja međučestičnog kontakta, srednje veličine zrna i gustine materijala, a istovremenog smanjenja poroznosti, usled čega dolazi do povećanja brzine toplotnog transporta kroz uzorak, a samim tim do povećanja toplotne difuzivnosti [42].

Optimizacija parametara sinterovanja vršena je na osnovu detaljne analize promena gustine i razvoja mikrostrukture (veličina zrna, poroznost) na uzorcima presovanog i sinterovanog kompleksa (Mn,Ni,Fe,Co)₃O₄. Takođe su praćene i promene odgovarajućih merenih veličina (D_T-toplotne difuzivnosti, koeficijenta refleksije) sa promenom temperature i vremena sinterovanja koje su u dobroj saglasnosti sa promenama koje se uočavaju kod evolucije mikrostrukture. Temperature iznad 1200°C, dovode do neke vrste saturacije merenih veličina. Takođe, treba imati u vidu da kod debelih slojeva, zbog sastava vezivnog stakla u kome ima najviše SiO₂ i B₂O₃, temperatura od 1300°C već izaziva topljenje kvarca, te se može zaključiti da je 1200°C najviša temperatura za debeli sloj, da ne bi došlo do kristalizacije ili isplivavanja stakla na površinu NTC sloja.

Na osnovu napred iznetih rezultata koji uključuju ispitivanje sinterovanih NTC uzoraka metodama (SEM, FIR i FA) može se zaključiti da su optimalni uslovi sinterovanja 120 minuta na temperaturi od 1200°C.

3. 4. Uporedna analiza metoda za merenje protoka

Segmentirani debeloslojni NTC termistori realizovani za potrebe senzora protoka vazduha (slike 2.18. i 2.19.) spadaju u grupu termistora sa planarnom konstrukcijom. Brojem ćelija, površinom elektroda, debljinom NTC sloja i sastavom NTC paste dobijen je projektovani termistor. Par termistora iz serije od nekoliko koji su zajedno štampani 3K3 NTC pastom i zajedno sinterovani pokazivao je male razlike otpornosti na sobnoj temperaturi

reda 5-10 Ω pri projektovanoj vrednosti otpornosti termistora od 1.5 k Ω što se može smanjiti dodatnim trimovanjem na 1-2 Ω , tj. do nivoa koliko iznosi otpornost kablova i kontakata. Izbor dimenzija termistora odredio je mali štampač, koji ne prima veće podloge od alumine. Mogu se vezivati po dva termistora na red, pa dobiti termistor koji prati dijametar cevi. Zbog homogenosti termistora po debljini i po segmentima, segmentirani debeloslojni NTC termistor zaista integralno meri promene temperature, a zbog male debljine za to mu je potrebno kratko vreme reda 10s do bilo koje nove radne tačke, što je brže nekoliko puta nego kod presovanih pa sinterovanih termistora (30-60 s). Stoga, zamišljeni tip senzora je već u startu imao prednosti koje ga čine novim i jedinstvenim u literaturi, koliko je nama poznato. On već kao takav, može da se koristi za merenje temperature, gradijenta temperature, protoka fluida, apsorpciju IC zračenja. Istraživanja merenja protoka pomoću ove dve metode su publikovana na više konferencija, dve međunarodne i jednoj domaćoj, koji su objavljeni u Zbornicima [43-45], dok će jedan rad biti objavljen u međunarodnom časopisu [46].

Baždarenje protoka vazduha kroz izabrani vazdušni vod i određivanje specifičnog protoka po dm^2 izvedeno je pomoću karakteristika kvalitetnog, linearnog i stabilnog ventilatora (slike 2.20. i 2.21.). Pri uslovima minimalnog preseka cevi određen je ventilator koji ga u celini pokriva, a obzirom da je cev kratka, i slobodna na drugom kraju, da promena pritiska pri potiskivanju nije veća od 0,1 bara, nastala neodređenost baždarenja protoka pri promeni napona napajanja nije veća od 2-3 %. Međutim, ponovljivost protoka je velika (neodređenost ispod 1%), što je bio primarni cilj u ovoj fazi istraživanja.

Za prvu varijantu senzora protoka vazduha sa *indirektnim zagrevanjem*, ispitivane su različite radne tačke na ispitnom modelu prikazanom na slici 2.22. pri indirektnom zagrevanju. Krive promene otpornosti R na segmentiranim NTC termistorima u funkciji protoka vazduha Q (slike 2.23-2.25.) imaju sličan nagib i liče dosta kao da su jedne u odnosu na druge pomerene za oko 200 odnosno 400 Ω zavisno od snage grejača H . Postoji razlika između poprečno i podužno postavljenih termistora u odnosu na tok vazduha, ali je oblik krive (slika 2.26.) sličan kao na prethodnim slikama (2.23.-2.25.). Na kraju, izvršena je eliminacija radnih tačaka nastalih pri 2 cm rastojanja od grejača, a termistori su vezani u Vitstonov (Whetstone) most prema proračunatim vrednostima otpornika za linearizaciju

$R=1.2 \text{ k}\Omega$. Dobijeni odzivi na Vitstonovom mostu sa NTC termistorima u naspramnim granama mogu da posluže za merenje protoka Q i međusobno upoređivanje krivih (slika 2.27.). Osetljivost ovog senzora u mostu ne prelazi $15 \text{ mV}/(\text{dm}^3/\text{s})$ vazduha na strmijem delu krivih, dok na ravnijem delu dostiže polovinu te vrednosti. Osim toga promena napona napajanja grejača od 1% (mreža 220 V) takodje utiče na neodređenost merenja. Ipak, za najveći nedostatak ove metode, pored niskog odziva u mV kojeg treba linearno pojačati operacionim pojačavačem bar 10 puta, ocenjenja je velika potrošnja grejača (sijalice 25-60 W) i njeno zagrevanje kad nema strujanja u cevi sa vazduhom. Posebno je to problem kod cevi malog poprečnog preseka, koje onemogućavaju slabiju prirodnu konvekciju.

Male razlike u temperaturi spoljašnjeg vazduha od 2-3 K ne utiču na par termistora u cevi jer se oni indirektno greju do temperatura od $50\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$. Sabirajući neodređenosti za merenje napona na mostu, grejaču, ventilatoru proizilazi da ukupna neodređenost u merenjima dostiže 3% bez neodređenosti baždarenja, a sa njom bar još toliko. Pri tome sva merenja su vršena u sobnim uslovima. Ako bi se zahtevala merenja protoka vazduha pomoću NTC senzora i na drugim temperaturama vazduha oko sobne, npr. $0\text{-}50 \text{ }^\circ\text{C}$, onda bi neodređenost bila još veća, pa bi morala da se meri spoljašnja temperatura i vrše nove korekcije.

U drugoj metodi merenja protoka vazduha sa *samozagrevanjem* NTC segmentiranih termistora sopstvenim dc strujama ima nekoliko prednosti i nedostataka, u odnosu na prvi metod, koje treba analizirati. Izborom konstantne struje koja služi za samozagrevanje od 30, 60, 80 mA nagib krive napona U_I na segmentiranom NTC termistoru u funkciji od protoka vazduha Q raste (slika 2.28.). Pri $I=80 \text{ mA}$ može se meriti napon U_I ili otpornost R (slika 2.29. i 2.30.) i time odredjivati protok Q . Koristeći dijagram na slici 2.32. i R sa slike 2.30. može se uvek odrediti temperatura T u funkciji od protoka vazduha Q na termistoru. Podužno postavljanje termistora pri istim uslovima i struji od 80 mA ne menja bitno nagib krive (slika 2.31.).

Senzor protoka vazduha sa samozagrevanjem para segmentiranih NTC termistora (slika 2.33.) dimenzija 30 x 60 x 80 mm trebalo je da omogući za jedan termistor prirodnu konvekciju, a za drugi i prirodnu i prinudnu. Kriva napona U_I i U_2 na termistorima u funkciji od protoka pri struji samozagrevanja $I=40 \text{ mA}$ (slika 2.34.) pokazuje da napon U_I nije konstantan tj. da je prirodna konvekcija za poluotvorenu komoru narušena okolnim protokom

vazduha. Razlika napona na termistorima ΔU_{I2} između Q_{max} i Q_{min} (slika 2.35.) iznosi oko 1.3 V maksimalno, što je oko 3 puta veće nego kod metode sa indirektnim grejačem. Da bi se ta razlika znatnije povećala pristupilo se podvarijanti ove metode merenja gde je jedan termistor postavljen van cevi (vazdušnog voda) da se prirodno hladi, a drugi je ostavljen u cevi da se hladi i prirodnom konvekcijom i prinudnim tokom vazduha. Napon U_I postao je konstantan (slika 2.36.) a razlika U_{I2} dostigla je pri 40 mA vrednosti od 7-15 V pri protoku od 0.3-10 dm³/s (slika 2.37.), što je 10 puta veća vrednost u odnosu na varijantu sa ćelijom i dve komore. Procenjena neodređenost merenja protoka vazduha Q sada je manja nego pri merenju manjih napona i iznosi oko 2%: od toga 0.1% za merenje napona i 0.5 % konstantne struje i 1 % za merenje napona ventilatora. (merenja vršena digitalnim instrumentima). Sa porastom struje I na 80 mA, razlika napona bi bila oko dva puta veća 18-38 V za promenu protoka od 0.3-10 dm³/s. Nagib ove krive je još pogodniji za merenje napona, mada su to dosta veliki naponi i disipacije na termistorima od 3-4 W tj. radne temperature kad nema protoka od 80 °C, što nije uvek pogodno. To je bio razlog zašto je prednost data nižoj radnoj tački na 40 mA (niža temperatura na termistoru, sporije starenje, itd.).

3. 5. Uporedna analiza inercije sistema metoda za merenje protoka

Inercija debeloslojnih NTC termistora segmentiranog tipa koji su prikazani na slici 2.18. zavisi od toplotne provodnosti NTC sloja i alumine kao podloge. Iz literature [5] je poznato da termistori menjaju otpornost u vrlo kratkom vremenu (ns). Otpornost segmentiranog termistora na slici 2.32. je glatka kriva, jer je merenje stacionarno. Par otpornika iz iste serije se razlikuje u sredini opsega oko 1%, a to se može eliminisati abrazivnim podužnim trimovanjem. Medjutim, ovde su vršena dinamička merenja pomoću akvizicione kartice ED 248 sa vremenom od 100 ms uzastopno.

Kod prve varijante senzora protoka vazduha sa indirektnim zagrevanjem termistora data je uzlazna kriva isključenja (slika 2.38.) i silazna kriva prinudnog uključenja protoka vazduha (slika 2.39.).

Očigledno je sa slika da je metod sa sopstvenim zagrevanjem (slike 2.40. i 2.41.) mnogo povoljniji. On daje nekoliko puta manje vreme odziva (oko 50 s, u poređenju sa 2 minuta kod indirektno zagrevanih termistora. Metod samozagrevanih termistora ima "hladan"

senzor za merenje temperature i troši deset puta manje energije nego metod indirektno zagrevanih termistora. [47,48].

Pošto je inercija posledica sabiranja uticaja grejača koji nema stabilnu snagu, iako mu je napon napajanja stabilan (mala sijalica tipa classicitone Philips), dug period inercije od 2 minuta kod indirektno zagrevanih termistora je posledica PTC efekta grejnog vlakna sijalice sa volframovim vlaknom. Primenjeni grejač emituje energiju kroz vakuum do stakla, ali toplotna provodljivost stakla je niska i prenos toplote je slab. Na taj način PTC efekt deluje da produži ukupnu inerciju (vremenski odziv) NTC senzora.

Za veće protoke, povoljnije je postaviti senzore paralelno vazдушnom protoku da bi se smanjio pritisak na podlogu alumine senzora. Koristeći reduktore protoka vazduha ili ventilator sa velikim brojem obrtaja u minuti, protok vazduha do $120 \text{ dm}^3/\text{s}$ može biti meren uz pomoć metoda sa samozagrevajućim termistorom.

Tačnost korišćenih metoda je visoka kao i za disk tipove termistora (3%). Ona može biti poboljšana primenom računarskog programa, koji bi izračunavao protok vazduha, uključujući temperaturu i vlažnost, pogotovo za temperature koje se mnogo razlikuju od sobne.

4. ZAKLJUČAK

Rad na ovoj magistarskoj tezi pokazao je kako se od sinteze praha, izrade paste i sinterovanog materijala i planarne konstrukcije termistora, može doći do debeloslojnog senzora za merenja protoka vazduha.

Slojevitost problema i multidisciplinarnost zadatka zahtevali su da istraživanja budu vršena sukcesivno u dužem periodu kako bi se ispitala optimalna svojstva datog NTC materijala i izvršila optimizacija debeloslojnog NTC termistora u primeni. Pri tome, pored postignutih eksperimentalnih rezultata na karakterizaciji materijala i primeni debeloslojnog NTC senzora, otvoren je čitav niz novih problema koji bi trebali da budu rešeni u narednom periodu:

- a) problem optimizacije visokotemperaturskih NTC pasta,
- b) nove namenske planarne konstrukcije,
- c) modelovanje otpornosti debeloslojnih senzora u funkciji od geometrije, temperature i vremena odziva [49],
- d) uračunavanje efekta difuzije elektroda u NTC sloj [50],
- e) modelovanje debeloslojnih senzora i prenosa toplote kroz termistor i termistorsku podlogu,
- f) dobijanje tankoslojnih NTC slojeva u cilju povećanja brzine odziva (ultrabrzi termistori).

Postignuti eksperimentalni rezultati pri izradi ove magistarske teze, takođe se mogu svrstati u nekoliko grupa sa različitim doprinosima u istraživanju:

- 1) Kod karakterizacije praha potvrđena je nanometarska struktura skupa čestica i utvrđena je zavisnost gustine, poroznosti i relativne promene zapremine od vremena i temperature sinterovanja. Određeni su optimalni uslovi sinterovanja (120 minuta na 1200°C).
- 2) Određena su električna, toplotna, neka elektronska kao i optička svojstva upotrebom UI metode, FA i FIR metode. Pri tome, određene su vrednosti toplotne difuzivnosti (D_T), pokretljivosti slobodnih manjinskih nosilaca (μ), koeficijent difuzije slobodnih

manjinskih nosilaca (D), optički parametri (učestanosti i prigušenja oscilatora) i visokofrekventna dielektrična propustljivost, ϵ_{∞} , u zavisnosti od temperature (u našem slučaju sinterovanja).

- 3) Kod izrade senzora protoka formirane su dve metode merenja sa dva različita moda rada (sa indukovanim i sopstvenim zagrevanjem). Izvršena je optimizacija radnih tačaka oba sistema kao i uporedna analiza rezultata i stabilnosti sistema i uočene prednosti i nedostaci.

Iz oblasti magistarske teze do sada je objavljeno nekoliko radova u međunarodnim časopisima i na simpozijumima :

- 1) S.M.Savic, O.S. Aleksic, M.V. Nikolic, D. T. Lukovic, V. Z. Pejovic, P. M. Nikolic, "Thermal diffusivity and electron transport properties of NTC samples obtained by the photoacoustic method", (*Materials Science and Engineering B* 131, 216-221, 2006.).
- 2) S.M. Savić, O.S. Aleksić, P.M. Nikolić, D. T. Luković, "Geometrical and electrical properties of NTC polycrystalline thermistors vs. changes of sintering parameters" (prihvaćen za štampu i biće objavljen 2006. u *Science of Sintering*).
- 3) O. S. Aleksic, S. M. Savic, M. D. Lukovic, K. T. Radulovic, V. Ž. Pejovic, "Segmented Thermistors Printed by NTC Nanometric Paste and Applied in Volume Air-Flow Sensors", *Mat. Sci. Forum*, 518, 247-252, 2006.
- 4) O. S. Aleksic, P. M. Nikolic, D. Lukovic, S. Savic, D. Vasiljevic-Radovic, K. Radulovic, L. Lukic, A. Bojičić and D. Urošević, "Investigation of the thermal diffusivity of thick film NTC layers obtained with the photoacoustic method", *J. Phys. IV France* 125 431-433, 2005.
- 5) O.S. Aleksić, K. M. Paraskevopoulos, P. M. Nikolić, S. Savić, M. Luković, "Analiza brzine odziva senzora protoka vazduha sa segmentiranim debeloslojnim NTC termistorima", Zbornik radova 49. Konferencije za ETRAN, Budva, Vol. IV, 197-200, 5-10. juna 2005.
- 6) O. S. Aleksić, S. Savić, P. M. Nikolić, M. D. Luković, K. T. Radulović, L. Lukić, "Analiza osetljivosti sinterovanih debeloslojnih NTC termistora", Zbornik radova sa naučnog skupa Fizika i tehnologija materijala-FITEM 2004, 29-36

Čačak, 2005.

- 7) O. S. Aleksić, P. M. Nikolić, D. Luković, S. Savić, B. M. Radojičić, "Novi debeloslojni senzor protoka vazduha", Zbornik radova 48. Konferencije za ETRAN, Čačak, Vol. 4, 179-182, 6-10. jun 2004.
- 8) O. S. Aleksić, P. M. Nikolić, D. Luković, K. Radulović, D. Vasiljević-Radović, S. Savić, "Thermal diffusivity of NTC layers obtained with photoacoustic technique", *Microelectronics International* 21 (1) 10-14, 2004.
- 9) O. S. Aleksić, P. M. Nikolić, D. Luković, S. Savić, V. Ž. Pejović, B. M. Radojičić, "Thick Film NTC Thermistor Air Flow Sensor", Proc. 24 th International Conference on Microelectronics MIEL 2004, Vol 1, 185-188, May 16-19, 2004. Nis.
- 10) O. Aleksić, P. M. Nikolić, M. Luković, D. Luković, S. Savić, S. Đurić, "Toplotna svojstva NTC slojeva određena fotoakustičnom metodom", Zbornik radova 47. Konferencije za ETRAN, 211-214, Herceg Novi, 8-13. jun, 2003.

U ovoj tezi su detaljno analizirana i poređena dva tipa segmentiranih NTC termistora, indirektno zagrevani i termistori sa sopstvenim zagrevanjem konstantnim strujama. Oba tipa imaju svoje prednosti i nedostatke. Iako su namenjeni za merenje na sobnoj temperaturi u klimatizacionim sistemima, takođe mogu poslužiti za merenje vazdušnog protoka i na drugim temperaturama, ali sa dodatnim senzorima temperature i vlage i novim setom kalibracionih krivih. Iako su mnogi različiti merači vazdušnog protoka na bazi gubitka toplote na termistoru patentirani u protekloj deceniji (minijaturni tankoslojni tipovi senzora), debeloslojni termistori mogu da daju nove ideje i jednostavnija rešenja. Dovoljno su brzi, tačni i jevtini u masovnoj proizvodnji i primeni. Svim prikazanim ispitivanjima, ispunjen je i primarni zadatak magistarske teze-realizacija senzora protoka vazduha u svrhe primene u klimatizaciji u procesnoj industriji. NTC segmentirani termistori se još uvek istražuju, pogotovo u AC režimu. Takođe, pored navedenog, mogu biti primenjeni i za merenje brzine brodova.

Pojačavačka elektronika, zajedno sa stabilnošću, pouzdanošću i tačnošću će određivati put u budućim istraživanjima debeloslojnih, segmentiranih NTC termistora, kao merača vazdušnog protoka.

LITERATURA

- [1] Siemens & Matsushita; Passive Components (Product Survey) – Chip Termistors, 16-17, 1993.
- [2] ESL (Elect. Sci. Labs., NJ, USA); *Thick Film and Optoelectronic Materials*; Catalog S-73-74, 1-4, 1975.
- [3] EI Ferrites; Thermistors 75; Catalogue, Belgrade, 2-4, 1975.
- [4] O.S. Aleksić, V.D. Jokić, S. Đurić, J. Pavlović, V.Ž. Pejović; Zbornik radova 40. Konferencije za ETRAN , 517-520, Budva, 4-8 juni, 1996.
- [5] E.D. Maclean; Thermistors; Electrochem. Pub., Glasgow, 5-11, 1979.
- [6] R. Schmidt, A. Basu, A. W. Brinkman, *Physical Review B*, Vol 72, 115101(1-9),2005.
- [7] V. A. M. Brabers, J. C. J. M. Terhell, *Physica Status solidi (A)*, Vol 69, 1, 325-332, 1982.
- [8] R. C. Buchanan, *Ceramic Materials for Electronics*, Dekker, New York and Basel, 1986.
- [9] R. D. Shanon, P. E. Bierstedt, *J. Am. Cer. Soc.* 53 , 635, 1970.
- [10] D. Adler, H. Brooks, *Phys. Rev.* 155 , 826, 1967.
- [11] N. F. Mott, *Rev. Mod. Phys.* 12 , 328, 1967.
- [12] W. H. Stehlow, E. L. Cook, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 2, 163-200, 1973.
- [13] T. Stratton, Doctoral Thesis, Department of Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Sept. 1983.
- [14] S.Fritsch, J.Sarrias, M. Brieu, J.J. Couderc, J. L. Baudour, E. Snoeck, A. Rousset, *Solid State Ionics* ,Vol 109 , 229-237, 1998.
- [15] Michel W. Barsoum, *Fundamentals of ceramics*, Drexel University, USA, Institute of Physics, Publishing Bristol and Philadelphia, IOP Publishing Ltd 2003.
- [16] M.M. Ristić, *Principi nauke o materijalima*, Monografija SANU, Beograd, 1993.
- [17] V. E. Panin, V. I. Itin i dr. *Physics of Sintering*, Spec. Issue, No1, Beograd, Yugoslavia, September, 13, 1971.
- [18] G. V. Samsonov, *Planseeberichte*,15, 1967.
- [19] K. Park, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 [4] 862-866 2005.
- [20] M. Suzuki, *J. Phys. Chem Solids*, 41, 1253-60, 1980.
- [21] G. T. Bhandage, H. V. Keer, *J. Phys. C*, 9, 1325-30, 1976.
- [22] Lewis Hoffman, Method for the production of finely devided metals US Patent No 3

- 390 981,1968.
- [23] Yuko Takaraichido, Method of producing Ag-Pd alloy powder for a thick film paste, Japanese Patent No 126805,1991.
- [24] K Park , D. Y .Bang, *Materials in electronics*, 14, 81-87, 2003.
- [25] R. Schmidt, A. W. Brinkman, *International Journal of Inorganic Materials* 3 1215-1217, 2001.
- [26] P.W. Cruse, R.C. McQuistan; *Elements of IR Technology, Generation, Transmission and Detection*; Wiley, 155-197, 1962.
- [27] S.L. Fu and Chiou; Studies of Thick Film Thermistors; *Hybrid Circuits*, Vol. 4, pp. 15-18, 1982.
- [28] H. Arima; *Thick Film Thermistors and RTD, in Thick Film Sensors*; Elsevier, pp. 127-150, 1995.
- [29] H. Ikegami, *IEEE Trans CHMT*, Vol. 3, pp. 541-550, 1980.
- [30] H. Golonka, *Hybrid Circuits*, Vol. 28, pp. 9-12, 1992.
- [31] D. M. Todorović, P. M. Nikolić, A. I. Bojičić, K. T. Radulović, *Physical Review B* 55,(23), 15631-15642, 1997.
- [32] S. Asbrink., A Waskowska, M. Drozd., E.Talik, *J. Phys. Chem. Solids*, 58, 725-729, 1997.
- [33] S.M. Savić, O.S. Aleksić, P.M. Nikolić, D. T. Luković, *Sci. Sintering*, (prihvaćen za štampu i biće objavljen 2006.)
- [34] G. D. C. Csete de Györgyfalva, A. N. Nolte, I. M. Reaney, *Jour. of the Eur. Cer. Soc.* Vol 19, 857-860, 1999
- [35] Adams, D. M. & Newton, C. D., *Tables for Factor Group and Point Group Analysis*, Beckman MIIC, Croydon, UK, 1970.
- [36] Boucher, *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences (1884-1965)*, 249, 514-516, 1959.
- [37] P. Thibaudeau, F. Gervais, *J. Phys.: Condens. Matter*, 14 ,3543-3552, 2002.
- [38] M. V. Nikolic, K. M. Paraskevopoulos, O. S. Aleksic, T. T. Zorba, S. M. Savic, V. D. Blagojevic, D. T. Lukovic, P. M. Nikolic, (biće objavljen u *Mat. Res. Bull.*)
- [39] O. Aleksić, P.M. Nikolić, M. Luković, D. Luković, S. Savić, S. Đurić, *Zbornik radova XLVII Konf. Za ETRAN, Herceg Novi, Vol 4, 211-214, 2003.*

- [40] O. Aleksić, P.M. Nikolić, D. Luković, K. Radulović, D. Vasiljević Radović, S. Savić, *Microelectronics International* 21(1) 10-14, 2004.
- [41] O.A. Aleksic, P.M. Nikolic, D. Luković, S. Savic, D. Vasiljevic- Radovic, K. Radulovic, L. Lukic, A. Bojičić and D. Urošević, *J. Phys. IV France* 125, 431-433, 2005.
- [42] S. M Savic, O. S. Aleksic, M. V. Nikolic, D. T. Lukovic, V. Ž. Pejovic, P. M. Nikolic, *Materials Science and Engineering B* 131, 216-221, 2006.
- [43] O. S. Aleksić, P. M. Nikolić, D. Luković, S. Savić, B. M. Radojičić, Zbornik radova 48. Konferencije za ETRAN, Čačak, Vol. 4, 179-182, 6-10. jun 2004.
- [44] O. S. Aleksić, P. M. Nikolić, D. Luković, S. Savić, V. Ž. Pejović, B. M. Radojičić, Proc. 24 th International Conference on Microelectronics MIEL 2004, Vol 1, 185-188, Nis, May 16-19, 2004.
- [45] O. S. Aleksic, S. M. Savic, M. D. Lukovic, K. T. Radulovic, V. Ž. Pejovic, *Mat. Sci. Forum*, 518, 247-252 , 2006.
- [46] O. S. Aleksić, P. M. Nikolić, K. M. Paraskevopoulos, (prihvaćeno za štampu i biće objavljeno 2006. u *Microelectronics International*)
- [47] O. S. Aleksić, S. Savić, P. M. Nikolić, M. D. Luković, K. T. Radulović, L. Lukić, Zbornik radova sa naučnog skupa Fizika i tehnologija materijala-FITEM 2004, 29-36 Čačak, 2005.
- [48] O.S. Aleksić, K. M. Paraskevopoulos, P. M. Nikolić, S. Savić, M. Luković, Zbornik radova 49. Konferencije za ETRAN, Budva, tom IV, 197-200, 5-10. juna 2005.
- [49] V. Marić, O. Aleksić, Lj. Živanov, Proc. 25th International Conference on Microelectronics (MIEL 2006), Vol 2, 479-482, Belgrade, Serbia and Monenegro, 14-17 May, 2006.
- [50] O. Aleksić, B. Radojčić, R. Ramović, Proc. 25th International Conference on Microelectronics (MIEL 2006), Vol 2, 619-622, Belgrade, Serbia and Monenegro, 14-17 May, 2006.