

非晶态Ni-Si-B合金薄膜的电阻 温度系数和稳定性

北京航空学院 程先安 王绪威 顾其华 唐泽芬

一、前 言

利用非晶态薄膜制做敏感元件用于传感器或制做精密电阻器用于微电子线路,具有电阻率大、电阻温度系数低、抗腐蚀、耐磨、体积小和一体化等优点。非晶态材料的稳定性是此材料技术应用上所需解决的问题之一。从对Ni-Si-B非晶薄膜的研制和测试中发现,薄膜的物理性质及稳定性除与溅射条件,退火处理有关外,还与薄膜的厚度有关。一定厚度范围的薄膜有最小的电阻温度系数(TCR)和最好的稳定性。从薄膜结构弛豫激活能的测定中也得到一定厚度范围的薄膜对应较大的激活能(E_a)。

二、薄膜制备和实验结果

非晶态Ni-Si-B薄膜是用溅射仪溅射在玻璃衬底上,经X光衍射检验证明为非晶状态。测量样品的高温电阻时样品焊在石英管中的测量杆上,石英管放在炉子的恒温区;低温测试时将样品放在半导体冷阱中(由 -50°C 至 $+50^{\circ}\text{C}$);需要真空测试时,将石英管抽真

空,再加氩气保护。(限于条件,不能用同一仪器从 -50°C 连续测试至 360°C)。

1. 电阻温度系数与温度的关系

通过实验得到电阻 R 随温度 T 的变化曲线(图1),测定的温度范围分别为 -50°C 至 $+50^{\circ}\text{C}$;室温至 360°C 后降至 220°C ,可以看出(a)的曲线和(b)中由室温升至 210°C 部分曲线的斜率几乎都为零,说明在这一温度范围内电阻温度系数非常小。至 210°C 开始急速下降,说明样品开始晶化。此后温度上升而 R 下降逐渐变慢至 360°C 完全晶化,自 360°C 降温后,因样品晶化, R 沿(b)中下面的降温曲线变化,TCR为正。

2. 薄膜厚度与电阻率的关系

设样品薄膜每一平方米的电阻为 R_s ,厚度为 d ,则其电阻率

$$\rho = R_s d$$

在相同溅射条件下, d 应与溅射时间 t 成正比,因此电阻率

$$\rho = R_s d \propto R_s t$$

对于仅溅射时间不同,而其他溅射条件相同的1、2两个样品,如果其电阻率相同,则其 R_s 与 t 的关系应呈双曲线关系,如图2中虚线所示。如果其电阻率不同,则有

1986年7月15日收到

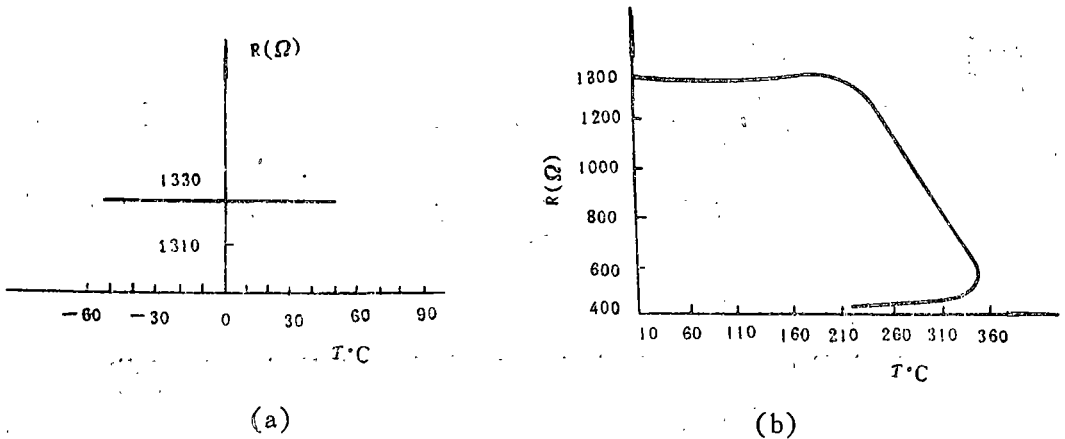


图1 电阻随温度变化,(a)-50至+50°C;(b)+10至+360°C

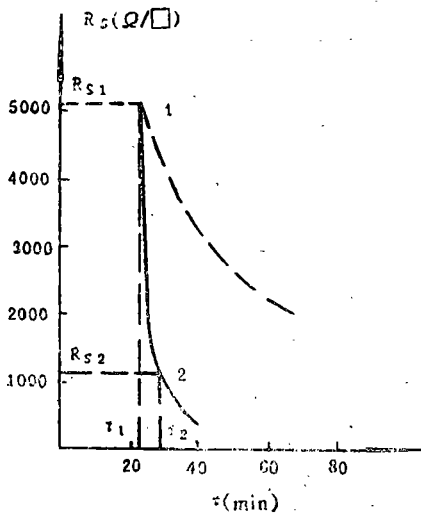


图2 R_s 与溅射时间 t 的关系曲线

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{R_{s1}d_1}{R_{s2}d_2} = \frac{R_{s1}t_1}{R_{s2}t_2}$$

图2中的实线是 R_s 与 t 的实验测量结果,从实线上1,2两点示出, $R_{s1}t_1 > R_{s2}t_2$,由上式得 $\rho_1 > \rho_2$ 。同时由图2中还可看出 d_2 (或 t_2)大而 R_{s2} 值小, d_1 (或 t_1)小而 R_{s1} 值大,得出 d (或 t)大者 ρ 比较小, d (或 t)小者 ρ 比较大。电阻率 ρ 的不相等直接关系到

非晶态结构上的差别。由此可以推想,在薄膜形成的过程中,薄膜中不同层次的非晶结构是稍有不同的。在溅射过程中,薄膜是先呈不连续的岛,而后逐渐连成连续的薄膜。由不连续到连续的薄膜, R_s 变化很快, ρ 亦改变。

3. 电阻温度系数与 R_s 的关系

测量了一系列样品的 R_s 和TCR,发现TCR的数值和 R_s 之间有一定的关系。由图3可以看出, R_s 在80~550 Ω/\square 之间TCR最小,为 $\pm(10^{-8} \sim 10^{-5}) K^{-1}$ 。图3中用(·)标志的样品TCR最小,热稳定性最好,略微增加B的成分(图3中以 Δ 标志)TCR值较大。 $R_s < 80 \Omega/\square$ 的样品的TCR均为正,阻值较小,热稳定性较好;1000 $\Omega/\square > R_s > 500 \Omega/\square$ 样品的TCR均为负,热稳定性较好; $R_s > 1000 \Omega/\square$ 样品的TCR均为负,热稳定性差。一般, R_s 值越大,其TCR的绝对值也越大。又由图2得知 R_s 大者(d 小) ρ 大,其TCR均为负; R_s 小者(d 大) ρ 小,其TCR均为正。 ρ 与TCR的这种关系与Wooij^[2]的结果符合。

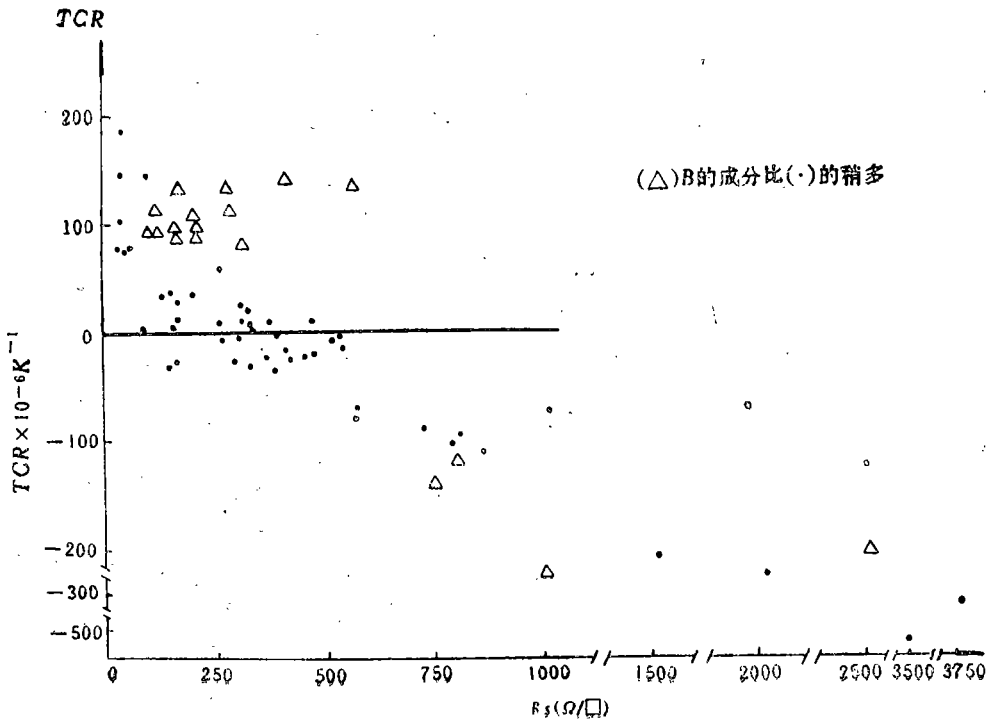


图3 TCR相对R_s的关系

三、TCR和结构弛豫激活能的计算

一些工作者^[3]指出,比较稳定的结构对应着较小的TCR及较大的激活能 E_a 。Machizaud^[4]等人曾利用不同温度的等温退火曲线的斜率比来计算不同温度下材料的 E_a 值。图4中所示为淬态 $R_s = 960\Omega/\square$ 的非晶Ni-Si-B合金薄膜在空气中测得的等温退火曲线,退火温度分别为 100°C , 130°C , 160°C , 180°C 和 200°C ,温度不大于 160°C 时,在某一固定温度下,样品的 R_s 随时间沿一等温曲线增加。当温度从一温度急剧上升至另一温度时 R_s 沿此温度下的曲线上升。从微观上看,电阻随时间增加是由于原子的局域重排

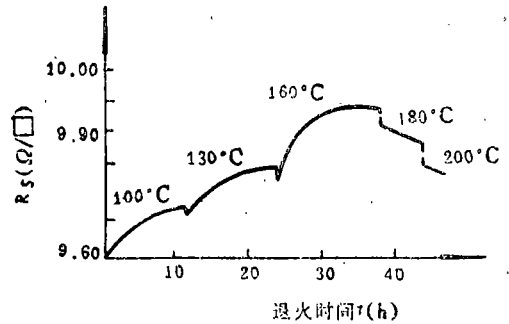


图4 R_s随退火时间的变化

所引起。当温度大于 160°C 时,开始接近晶化温度,逐渐晶化后,电阻沿曲线下降,是由原子协同重排所致。

一般非晶态材料在等温下退火,其物理性质如应力、电阻、磁性等随时间 t 的变化率遵守Arrhenius方程^[1]。

$$dp/dt = f(p, q_1, q_2 \dots q_i) \exp(-E_A/kT) \quad (1)$$

式中 q_i 表示一些与绝对温度 T 和 t 无关,而与材料处理过程有关的常数; k 表示玻耳兹曼常数; E_A 表示每个原子的平均结构弛豫激活能。此方程仅适用于线性弛豫过程,对非线性弛豫过程, Machizaud等人提出如下方程

$$dp/dt = C_0 A^{1-\gamma} p^\gamma \exp(-E_A/kT) \quad (2)$$

式中 C_0 表示核化频率(nucleation frequency), γ 为表观转变的幂次, A 是与材料处理过程有关的常数。由实验定出 C_0 , γ 和 E_A 。他们将此式用于如图4的弛豫曲线。令 $\lambda = dp/dt$ 为等温曲线的斜率。取 T_1 和 T_2 两个等温曲线的共同点的斜率 λ_1 和 λ_2 之比,可定出 T_1 时的弛豫激活能 E_A 。从(2)式取对数可得

$$E_A = 1/n \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \cdot k \cdot \frac{T_2 T_1}{T_1 - T_2} \quad (3)$$

式中 $\lambda_1 = (dp/dt)_{T_1}$
 $\lambda_2 = (dp/dt)_{T_2}$

以此得出的 E_A ,显然是与样品的处理过程以及 T_1 和 T_2 的差值有关的某种平均值。应用(3)式和图4的退火曲线,对不同 R_s 值的薄膜定出100℃时的激活能 E_A ,得到表1所列结果。从表中可看出, $TCR \leq (2.0 \sim -2.6) 10^{-5} K^{-1}$ 的样品, E_A 有较大的值,

表1 不同 R_s 的薄膜在100℃时的激活能 E_A

$R_s(\Omega/\square)$	82	462	863	960	2146	3576	3711
$TCR(10^{-5}K^{-1})$	+2.0	-2.6	-13	-11	-16	-55	-31
$E_A(\text{ev/at})$	0.95	0.95	0.40	0.37	0.40	0.12	0.16

在100℃时 E_A 大于0.95ev/at。由此可见,对非晶态Ni-Si-B合金薄膜来说, R_s 处于80~500 Ω/\square 间的样品最稳定,比Machizaud^[1]等人的非晶Ni₆₆B₃₄合金(100℃时 $E_A \approx 0.36\text{ev/at}$)要稳定得多。另外还可看出, $R_s > 2000\Omega/\square$ 的样品的稳定性很差。

四、结 论

1. 只有 R_s 处在80~500 Ω/\square 所对应的厚度范围内的薄膜制品 E_A 大,最稳定,而且TCR小,为 $\pm(10^{-6} \sim 10^{-5}) K^{-1}$ 。

2. R_s 在80~500 Ω/\square 的薄膜制品,在升温过程中TCR由负值变为正值。现在利用Ni-Si-B薄膜研制出压力敏感元件,它具有电阻随压力变化线性好,TCR小,热稳定性高、适用温度范围宽等优点。

宋汝安、姚慈顺、王怀珍等同志都参加了测试工作,特此致谢!

参 考 文 献

- [1]Khunast,F.A.,Machizaud,F.,Flechon,J.,Pichard,C.R.and Tossier,A.J.,Electrical Conductivity of Amorphous Ni₆₆B₃₄Films, Thin Solid Film,81(1981),P.81.
- [2]Mooij,J.H.,Electrical Conduction in Concentrated Disordered Transition Metal Alloy,Phys. stat.Sol.(a)17,(1973),P.521.
- [3]Banerjee,N.,Roy,R.,Majumdar,A.K. and Hasegawa,R.,Electrical Resistivity in the Fe_{100-x}B_x Serie. Physical Review B, vol. 24, No. 12, (1981),P.6801.
- [4]Machizaud,F.,Kuhnast,F.A.,Flechon,J.,Auguin,B.and Defresne,A.,Electron transport and Kinetics of Transformation in the Amorphous Alloy Ni₆₆B₃₄,J.physiq,42(1981),P.97.

TEMPERATURE COEFFICIENT OF ELECTRICAL RESISTANCE AND STABILITY OF AMORPHOUS Ni-Si-B ALLOY FILMS

Cheng Xianan, Wang Xuwei, Gu Qihua and Tang Zesun
(Beijing Institute of Aeronautics and Astronautics)

Abstract

This paper presents the studies of electrical sheet resistance (R_s , Resistance per square area of the film) and its temperature coefficient (TCR) and also the relation between R_s and TCR of the amorphous Ni-Si-B in the temperature range from 50 to 360°C. The relaxation activation energy (E_a) is calculated utilizing the slope ratio method. The experimental results show that TCRs have the smallest value $\pm (10^{-6} \sim 10^{-5})K^{-1}$, when R_s are between 80 to 550 ohm/square-area (Ω/\square). Films in this range of R_s have better stability and high E_a . TCRs of the films with $R_s < 80 \Omega/\square$ are all positive, TCRs of those with $R_s > 550 \Omega/\square$ are all negative the larger the R_s , the greater the absolute value of its TCR, and the smaller the E_a .



第五届全国复合材料学术会议征文

中国航空学会, 中国宇航学会和中国力学学会联合举办的第五届全国复合材料学术会议定于1988年11月下旬在西安召开。

一、征文范围 复合材料有关各方面内容, 如纤维、基体、混杂、性能与试验、检测与质量控制、环境影响、损伤、寿命、设计、强度与应用等。

二、征文要求

1. 论文应以最近的研究成果为主, 并未曾在全国性学术会议上交流或国内一级刊物发表过。

2. 文字通顺、简练、观点明确, 数据可靠, 有一定的学术水平; 可用实物(包括模型)及录像等示范。

3. 征文需附有本单位审查意见, 涉及保密的内容由作者自己负责。

4. 论文不得超过6000字(包括图表), 用普通稿纸誊写, 论文要一式两份于1988年5月10日前(以邮戳为准)寄会议筹备组, 地址为西安市西北工业大学120信箱复合材料研究中心马祖康收。邮件封面请注明“第五届复材会议论文”字样。

5. 欢迎投寄ICCM-VII的中文稿同时投寄本会议。

6. 经会议组织统一审稿录用的论文将于1988年6月中旬发函通知作者并提出论文打印要求。寄来的论文原稿不退还, 望自留底稿(会议将胶印编印论文集)。

三、本届会议召开的具体时间及其它事项将随论文录用通知另行通告。

(李铁柏)