

ДИФФУЗИЯ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТОЛСТОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТИВНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Г.А.Абдурахманов, Г.С.Вахидова

Научно-производственное объединение "Академприбор" АН Узбекистана,
700143, Ташкент, Узбекистан
(Поступило в Редакцию 1 ноября 1994 г.)

Введение

Исследование механизма проводимости толсто пленочных резистивных композиций (ТРК) обычно проводится в рамках перколяционной теории [1]. Однако мало внимания уделяется механизму формирования уровней протекания в процессе вжигания этих ТРК. В [2] указывается, что при содержании проводящей фазы (ПФ) порядка нескольких объемных процентов формируются реактивные слои из стекла и ПФ (RuO_2), которые определяют проводимость ТРК. Однако параметры реактивного слоя не рассматриваются. Поэтому в настоящей работе проведены оценки коэффициента диффузии и диффузионной длины ПФ в размягченное стекло из результатов измерений электрических параметров ТРК.

Образцы

Исследовались ТРК на основе RuO_2 и свинцово-силикатного стекла 1 и 2 с различными добавками. Резистивная пленка наносилась трафаретной печатью на подложки из Al_2O_3 и вжигалась при температуре 700–900°C в течение 10 мин. Состав ТРК приведен в табл. 1.

Таблица 1.

Номер композиций	Состав стекла, мас.%				Состав ТРК, мас.%	
	SiO_2	PbO	BaO	MnO_2	стекло	ПФ
1	31	67	–	2	80 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$	–20
2	31	67	–	2	90 RuO_2	–10
3	29	67	4	–	90 RuO_2	–10
4	29	67	4	–	80 RuO_2	–20

Исследование структуры ТРК

Снимались рентгеновские дифрактограммы исходного RuO_2 и ТРК 2,3 и 4 при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с Ni монохроматором. Рентгенограммы RuO_2 представлены фазой RuO_2 в соответствии с данными картотеки ASTM. Основные пики RuO_2 при $d = 3.209, 2.564, 2.233$ и 1.692 \AA .

Рентгенограммы ТРК имеют гало от исходного стекла, основные рефлексы от RuO_2 сохраняются с небольшими изменениями по интенсивности. Это означает, что большая часть RuO_2 в резистивной композиции сохраняется в исходном кристаллическом состоянии (не менее 90 %). Таким образом, в ТРК уровень диффузионного легирования стекла невелик, а диффузия компонентов стекла в ПФ пренебрежимо мала.

Распределение проводимости по объему образца

На рис. 1 представлен опытный резистор. Исследования показывают, что величина сопротивления связана с геометрическими размерами образца обычной формулой $R = \rho l/S$ (l — длина, S — площадь поперечного сечения слоя резистора). При удалении части резистивного слоя вдоль линий тока от контакта к контакту с помощью лазерного испарения наблюдается линейный рост сопротивления с увеличением количества вырезаемых полос. Из этого следует, что во всем объеме образца ТРК уровни протекания распределены равномерно.

Определение параметров процесса диффузии

Предположим, что уровни протекания в ТРК формируются в результате диффузии проводящей фазы (в нашем случае RuO_2 или $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$) в размягченное стекло при температуре вжигания $T_{\text{вж}}$ (в реальных условиях $T_{\text{вж}} = 700-900^\circ\text{C}$, типичное время выдержки $\tau \approx 10$ мин). Частицы ПФ обычно имеют форму, близкую к сферической, с диаметром 0.05–0.5 мкм и при содержании ПФ в ТРК 20 мас.%, среднее расстояние между ними составляет 1.5 мкм.

Диффузионная длина для ПФ

$$l_g = \sqrt{D\tau} = \sqrt{D_0\tau} \exp \frac{-\varepsilon}{2kT_{\text{вж}}} = l_{g0} \exp \frac{-\varepsilon}{2kT_{\text{вж}}}, \quad (1)$$

где ε — энергия активации процесса диффузии, k — постоянная Больцмана, $D_0 = D(T_{\text{вж}} \rightarrow \infty)$.

Отсюда для объема сферы, занятой диффузантом, имеем

$$V = \frac{4\pi}{3} l_g^3 = \frac{4\pi}{3} l_{g0}^3 \exp \frac{-3\varepsilon}{2kT_{\text{вж}}}. \quad (2)$$

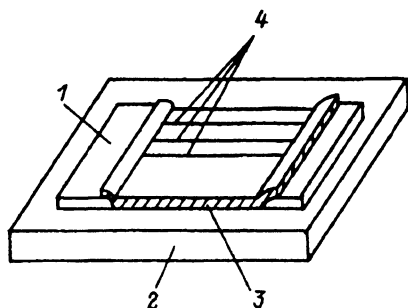


Рис. 1. Образец резистора.

1 — контакт, Ag; 2 — подложка, Al_2O_3 ; 3 — резистивный слой; 4 — лазерный рез.

По аналогии с [3] можно записать

$$R = R_0(V - V_c)^{-1/t}, \quad V \geq V_c, \quad (3)$$

где t — критический индекс электропроводности, равный 1.7 для трехмерного случая [3], V_c — критическая доля объема ПФ в ТРК, меняющаяся от 0.143 до 0.163 для разных решеток [4]; $R_0 = R(V = 1)$ — предельное значение величины сопротивления ТРК при заполнении ПФ всего объема.

Подставляя (2) в (3) и преобразуя, имеем

$$\ln[(R/R_0)^{1/t} + V_c] = -\frac{3\varepsilon}{2kT_{\text{вж}}} + 3\ln(0.62/l_{g0}), \quad (4)$$

где коэффициент 0.62 — радиус нормировочной сферы единичного объема (в см).

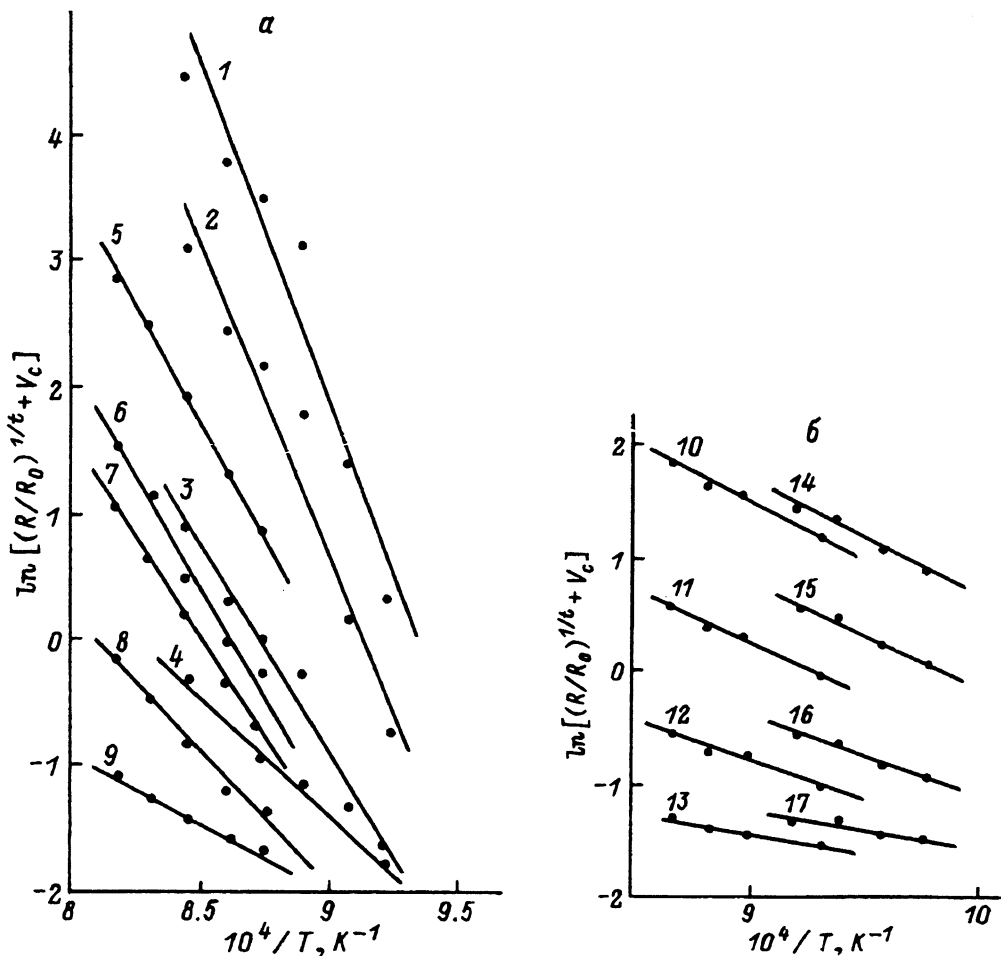


Рис. 2. Зависимость сопротивления ТРК от температуры вжигания. R_0 , МОм: 500 (1), 50 (2), 1 (3), 0.1 (4) для ТРК 1; 50 (5), 5 (6), 2 (7), 0.2 (8), 0.02 (9) для ТРК 2; 5000 (10), 500 (11), 50 (12), 5 (13) для ТРК 3; 500 (14), 100 (15), 10 (16), 1 (17) для ТРК 4.

Обозначая $X = 10^4/T_{\text{вж}}$, $Y = \ln[(R/R_0)^{1/t} + V_c]$, приводим (4) к линейному виду $Y = ax + b$, удобному для обработки экспериментальных результатов методом наименьших квадратов. Результаты такой обработки при $V_c = 0.16$ для стекол двух составов приведены на рис. 2, а, б. Видно, что экспериментальные результаты хорошо описываются выражением (4), причем коэффициент парной корреляции [5] имеет значения от 0.963 до 0.698 для разных значений R_0 . В табл. 2 приведены значения энергии активации диффузии ϵ , предэкспоненциального множителя коэффициента диффузии D_0 и диффузионной длины l_g при температуре вжигания $T_{\text{вж}} = 850^\circ\text{C}$, полученные из экспериментальных данных (рис. 2).

Таблица 2.

Номер ТРК	Номер экспериментальных линий	ϵ , эВ	D_0 , см ² /с	l_g , см при 850°С
1	4	1.08	$5.65 \cdot 10^{-8}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$
2	9	0.624	$9.48 \cdot 10^{-6}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$
3	13	0.194	$5.74 \cdot 10^{-4}$	0.125
4	17	0.212	$4.1 \cdot 10^{-4}$	0.166

При среднем диаметре частиц ПФ около 0.1 мкм среднее расстояние между ними в спеченной композиции составляет $1.6 \cdot 10^{-5}$ см. Сопоставляя эту величину с диффузионной длиной (табл. 2), заключаем, что даже за 10 минут при $T_{\text{вж}} = 850^\circ\text{C}$ диффузионная область охватывает по крайней мере соседние частицы ПФ, то есть в ТРК весь объем стекла подвергается относительно равномерному диффузионному легированию, уровень которого и соответствующий уровень электропроводности зависят как от свойств стекла, так и от режима вжигания.

Выводы

Показано, что зависимость сопротивления от температуры вжигания хорошо описывается с помощью выражений, получаемых в предположении о формировании уровней протекания в результате диффузии ПФ в размягченное стекло в процессе вжигания. Обратная диффузия компонентов стекла в частицы ПФ пренебрежимо мала.

Список литературы

- [1] Licznarski B.W. // Int. J. Electron. 1990. N 1. P. 79-86.
- [2] Abe O., Taketa Y. // J.Phys. D. 1991. P. 1163-1171.
- [3] Шкловский Б.И., Эфрос А.А. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. С. 166-172.
- [4] Займан Дж. Модели беспорядка. / Пер. с англ. М.: Мир, 1982. 446 с.
- [5] Тейлор Дж. Введение в теорию ошибок. / Пер. с англ. М.: Мир, 1985. С. 186-187.