

文章编号: 1000-5773(2001)04-0254-05

镀膜锰铜压阻计结晶问题研究

施尚春^{1,2}, 董 石^{1,2}, 黄 跃^{1,2}, 周鸿仁³

(1. 中物院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理实验室, 四川绵阳 621900;

2. 四川大学应用物理研究所, 四川成都 610065; 3. 成都电子科技大学, 四川成都 610034)

摘要: 用磁控溅射低温沉积镀膜技术制做锰铜薄膜, 能够保持薄膜中锰、铜、镍成份的相对稳定和锰铜合金正六面三元固溶体金相结构的特性。但是, 锰铜镀膜的结晶晶粒度与工业生产的锰铜合金还有较大差别, 宏观物理量表现为: 电阻率偏高, 冲击压阻系数偏小。真空加热到 673K 对锰铜镀膜进行热处理 1h, 可以使晶粒尺寸平均增加约 20%, 电阻率减小一半, 0~80GPa 冲击波加载动态标定实验显示: 压阻系数增加到 2.0~2.6(10^{-2} /GPa), 接近轧制薄箔锰铜计的水平。

关键词: 镀膜锰铜计; 晶粒度; 电阻率; 压阻系数

中图分类号: O521+.3 **文献标识码:** A

1 引 言

锰铜压阻计是爆轰物理和冲击波物理研究领域里广泛使用的一种应力波剖面传感器。在中、高压区域, 它具有灵敏度高、线性度好, 电阻温度系数小等优点。但是用传统工艺制做的锰铜计, 采用聚四氟乙烯薄膜作绝缘封装材料, 该材料的高压绝缘范围很难超过 50GPa^[1]。机械碾轧锰铜薄箔制做的传感器, 其箔厚通常都超过 10 μ m, 很难做出超薄型(如 1~2 μ m 厚)的传感器来。

采用镀膜工艺很容易制做出薄膜式锰铜压力传感器。法国学者 G. Bosca 等曾用蒸发镀膜方式在二氧化硅基底上制做过镀膜锰铜计^[2], 并取得原理性实验成效。但是, 由于锰铜在蒸发镀膜过程中, 锰、铜、镍三元成份相对变化较大, 在一定意义上所沉积的薄膜已失去了锰铜合金的应有状态。且计的压阻系数漂移性很大, 故未能成功地制做出具有实用价值的传感器。

我们曾在文献[3]中报道过有关磁控溅射镀膜技术在天然云母基片上制做过镀膜锰铜计的先期工作情况, 从中可以看出, 镀膜锰铜计的压阻系数较低, 几乎仅有碾轧薄箔锰铜计的 1/2 左右, 究其原因, 经我们后期的研究发现, 镀膜锰铜计的压阻系数大小与其薄膜的结晶情况有关, 因此, 本文所要讨论的便是镀膜锰铜计的再结晶问题。

2 锰铜低温溅射镀膜技术

我们知道真空蒸发镀膜是较为普遍采用的一种镀膜技术, 对于一般单质金属材料, 与其它方法(如: 离子镀膜、磁控溅射镀膜)制做出来的薄膜不会有本质性的差别。但是, 对于像锰铜这类含有多种元素成份的材料就不同了, 由于锰、铜、镍各元素的熔化温度各不相同, 因而在同一温度下的相对蒸发速率也不相同, 蒸发镀制成的薄膜, 其元素成份含量比例已发生了很大

收稿日期: 2000-12-29; 修回日期: 2001-05-17

作者简介: 施尚春(1957—), 男, 副研究员。

的改变^[2],且存在一定程度上的不同元素比例的分层现象,这与锰铜合金的基本物理特征要求不相符。磁控阴极等离子体溅射镀膜技术能够使材料以原子团的形式将其从材料基体中快速轰击出来,并经过较短的路径到达沉积工件上。由于溅射靶(锰铜)靶体处在水冷却中,除溅射表面外,整个环境均可控制在一个较低的温度范围,因此做成的锰铜薄膜其成份相对变化很小。通常,沉积工作台及薄膜附着基片(天然云母片)被预先加热到 573K,以此起到清洁基片表面的目的,随后让其自然降温至 473K 后开始镀膜,在以后的镀膜期间,沉积工作台面的温度维持在 473~423K 范围。表 1 列出了锰铜材料磁控溅射低温镀膜与其原材料成份的电子能谱衍射分析结果。

表 1 镀膜锰铜与冶金锰铜成份分析结果

Table 1 Result of component analysis for plating manganin and manganin alloy

Materials	Mass fraction(%)		
	Cu	Mn	Ni
Manganin alloy	86.030	11.395	2.570
Plating manganin	87.550	10.316	2.130
Differ	1.520	-1.079	-0.440

3 锰铜镀膜的再结晶工艺

用磁控溅射低温沉积镀膜技术制作的锰铜薄膜,其微观结构未发生变化,图 1 是冶金锰铜和镀膜锰铜的 X 射线衍射图谱,从中可以看出,锰铜镀膜仍然是合金态,呈正六面三元固溶体金相结构,没有出现游离状态的铜、锰、镍单质相。但是,锰铜材料在经历一个比较短暂且温度又不太高的沉积过程中,晶体的生长极不充分,一些宏观物理量与冶金锰铜之间存在着较大的差异,经电镜放大观察,可以清楚地看到锰铜镀膜的结构较轧制锰铜箔的疏松(见图 2(1)、(2)),熔溶体特性较差。一个较为突出的宏观物理量表现是电阻率偏大,工业冶金锰铜的电阻率为 $4.8 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$,而低温沉积的锰铜膜的电阻率大约为 $10.0 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$ 。针对这些问题,我们采用加热退火后处理工艺,比较有效地增大了锰铜膜中的晶粒度和结构密度(见图 2(3)、(4)),并降低了电阻率。真空中加热到 673K,恒温 1h,锰铜薄膜的电阻率大约降为 $5.0 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$,与工业冶金锰铜的非常接近。表 2 列出了各种锰铜的电阻率和密度的测试分析结果。对锰铜的 X 射线衍射图谱数据进行分析处理后,可以得到锰铜薄膜的晶粒尺寸大小,表 3 分别列出了锰铜镀膜 3 种温度处理态晶粒尺寸的分析结果。从图 2 电镜

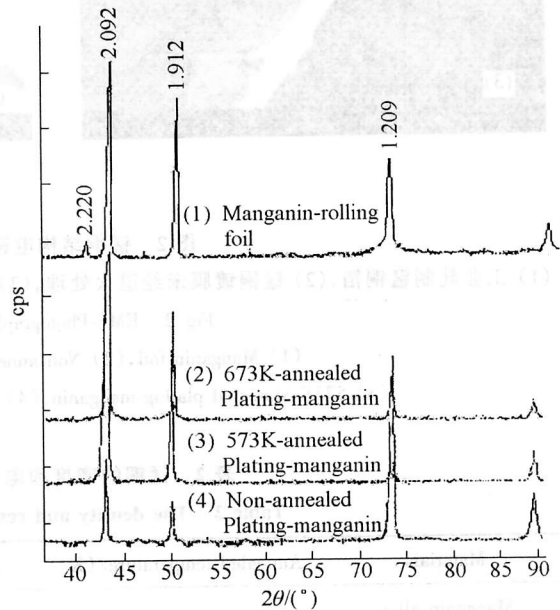


图 1 锰铜结晶情况 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffracting crystallogram of manganin

的晶粒度和结构密度(见图 2(3)、(4)),并降低了电阻率。真空中加热到 673K,恒温 1h,锰铜薄膜的电阻率大约降为 $5.0 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$,与工业冶金锰铜的非常接近。表 2 列出了各种锰铜的电阻率和密度的测试分析结果。对锰铜的 X 射线衍射图谱数据进行分析处理后,可以得到锰铜薄膜的晶粒尺寸大小,表 3 分别列出了锰铜镀膜 3 种温度处理态晶粒尺寸的分析结果。从图 2 电镜

放大照片(1)、(3)、(4)还可清楚地看出,加热退火处理后的锰铜薄膜与轧制锰铜箔的熔溶体结构特性更具相似性。

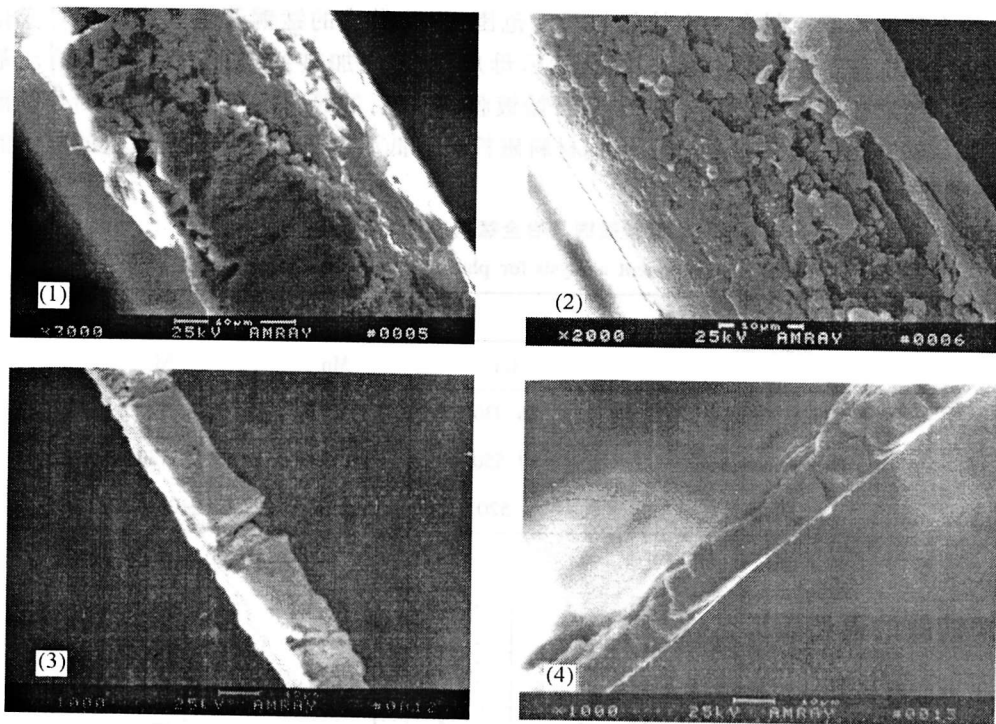


图 2 锰铜结构电镜分析照片

(1) 工业轧制锰铜箔, (2) 锰铜镀膜未经退火处理, (3) 573K 退火锰铜镀膜, (4) 673K 退火锰铜镀膜

Fig.2 EMS-Photograph of manganin

(1) Manganin foil, (2) Non-annealed plating-manganin,

(3) 573K-annealed plating-manganin, (4) 673K-annealed plating-manganin

表 2 锰铜的密度和电阻率测试结果

Table 2 The density and resistivity of manganin

Materials	Annealed temperature/(K)	Density/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Resistivity/($\Omega \cdot \text{m}$)
Manganin alloy		8.39	4.8×10^{-7}
Plating manganin	423	8.31	10.0×10^{-7}
	673	8.38	5.0×10^{-7}

表 3 锰铜镀膜晶粒尺寸测试结果

Table 3 Crystallize-size of plating-manganin (nm)

Annealed temperature/(K)	Crystal face			
	111	200	220	311
423	44.00	35.06	33.70	25.05
573	62.05	38.96	36.80	27.37
673	105.00	45.24	40.60	33.56

4 镀膜锰铜计晶粒度对压阻系数的影响

作为一种压力传感器,最关心的是它的压力响应灵敏度即压阻系数,轧制薄箔锰铜计的压阻系数为 $2.2 \sim 2.8(10^{-2}/\text{GPa})$,我们在文献[3]中报道过磁控溅射低温沉积未经退火处理的镀膜锰铜计的压力-电阻标定结果,压阻系数为 $1.0 \sim 1.2(10^{-2}/\text{GPa})$ 。对镀膜锰铜计分别加热到 573K、673K 恒温处理 1h,并进行相应的冲击压力标定,所得到的压阻系数分别提升到 $1.5 \sim 1.9(10^{-2}/\text{GPa})$ 和 $2.0 \sim 2.6(10^{-2}/\text{GPa})$ 。图 3 是几种锰铜压阻计冲击压力标定得到的压力(p)-压阻系数(α)关系曲线,从中我们可以看出镀膜锰铜计经加热退火处理后,随其晶粒度的增大,压阻灵敏度也显著提高,特别是在经 673K 处理后,其灵敏度指标已非常接近轧制薄箔计的水平。

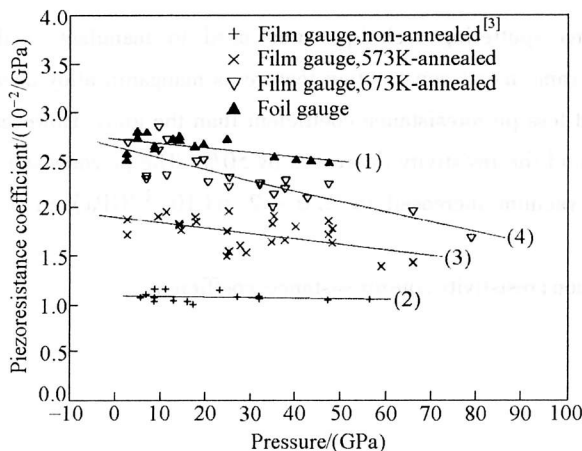


图 3 锰铜计压力 p -压阻系数 α 标定曲线

- (1) 轧制薄箔计 0 ~ 50GPa,
- (2) 未经退火镀膜锰铜计 0 ~ 60GPa,
- (3) 573K 退火镀膜锰铜计 0 ~ 70GPa,
- (4) 673K 退火镀膜锰铜计 0 ~ 80GPa

Fig.3 The piezoresistance coefficient fit-curve of manganin gauges

- (1) Manganin foil gauges,
- (2) Non-annealed manganin film gauges,
- (3) 573K-annealed manganin film gauges,
- (4) 673K-annealed manganin film gauges

5 结论与讨论

(1) 磁控阴极等离子体溅射技术用于镀膜锰铜计的制做,可以有效地保证成膜中锰、铜、镍三元素成份比例相对稳定。并保持其三元固溶体立方型结构特性。

(2) 经 673K 恒温加热处理 1h,能有效地增大锰铜镀膜的晶粒尺寸和密度,降低薄膜的初始电阻率,弥补低温溅射镀膜之不足。

(3) 镀膜锰铜计的灵敏度-压阻系数与其结晶度存在着正相关性,晶粒度越大,压阻系数越大,这与文献[4]关于锰铜计的压阻灵敏度理论分析的原则是一致的。

参考文献:

- [1] Harry Vantine, John Chan, Leroy Erickson, et al. Precision Stress Measurements in Severe Shock-Wave Environments with Low-Impedance Manganin Gauges [J]. Rev Sci Instrum, 1980, 51(1): 116-122.
- [2] Bosca G, David J, Allay L, et al. Piézorésistivité du Manganin et de l'ytterbium Déposés par Pulvérisation Cathodique [J]. Rev Phys Appl, 1981, 16: 387-395.
- [3] 施尚春, 张清福, 罗教明, 等. 镀膜锰铜计的压阻性能研究 [J]. 高压物理学报, 1992, 6(1): 68-74.
- [4] 章冠人. 锰铜压力计的灵敏度 [J]. 高压物理学报, 1988, 2(3): 193-201.

CRYSTALLIZATION OF PLATING-MANGANIN PIEZORESISTANCE GAUGES

SHI Shang-chun^{1,2}, DONG Shi^{1,2}, HUANG Yue^{1,2}, ZHOU Hong-ren³

(1. Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of
Fluid Physics, CAEP, Mianyang 621900, China;

2. Institute of Applied Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

3. Chengdu University of Electronic Science and Technology, Chengdu 610034, China)

Abstract: Magnetically controlled cathod plasma sputtering technique was used to manufacture the plating-manganin film. Although the film was the same metal-construction feature as manganin-alloy does, it has smaller crystalloid-size, twice resistivity and less piezoresistance coefficient than the alloy. However, the average crystal size increases by about 20%, and the resistivity decreases by 50%. The piezoresistance coefficient of the film annealed under 673K in vacuum increased to 2.0 ~ 2.6 ($10^{-2}/\text{GPa}$) in 0 ~ 80GPa.

Key words: plating-manganin gauge; crystallization; resistivity; piezoresistance coefficient