

07.2

Исследование влияния термообработки и электронагрузки на основные характеристики тонкопленочных термисторов со слоевой структурой

© А.И. Белов, В.Н. Новожилов, К.В. Сидоренко

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: belov@nifti.unn.ru

Поступило в Редакцию 21 сентября 2023 г.

В окончательной редакции 6 декабря 2023 г.

Принято к публикации 6 декабря 2023 г.

Методом магнетронного напыления создан слоевой вариант термистора, в котором рабочий слой полупроводниковой пленки шпинельной фазы наносится на предварительно сформированную на подложке поликора металлическую пленку, образующую внутренний электрод. Исследовано влияние режимов термообработки и электронагрузки на основные характеристики полученных термисторов. Установлено, что переход к слоевой структуре позволяет получить чип-термисторы с сопротивлением менее 100Ω с сохранением высокой температурной нелинейности сопротивления. После температурной обработки при $400\text{--}500^\circ\text{C}$ термисторы приобретают на два-три порядка большее сопротивление и ярко выраженную полевую нелинейность, определяющую сильную зависимость сопротивления от приложенного напряжения. Образцы термисторов с внутренним электродом из Ni и особенно из NiCr после отжига при 500°C проявляют высокую устойчивость к экстремальным электрическим нагрузкам в единицы ватт.

Ключевые слова: термистор, магнетронное распыление, электрические свойства, нелинейные свойства, полупроводниковые оксиды.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.06.57301.19737

Термисторы с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС), образованные оксидами переходных металлов, играют важную роль при создании датчиков температуры, скорости жидкости, устройств измерения давления и др. [1]. Применение пассивных электронных устройств в виде термисторов базируется на нелинейных эффектах тепловой проводимости, которые проявляют материалы на основе оксидов переходных металлов. Материалы системы Mn–Co–Ni–O со структурой шпинели (AB_2O_4) являются одними из наиболее часто используемых для формирования термисторов с отрицательным ТКС. Структура, электрические характеристики и термическая стабильность материалов шпинельного типа Mn–Co–Ni–O широко исследованы [2–8].

Большинство термисторов создается по традиционной керамической технологии. Вместе с тем представляет большой практический интерес реализовать термисторы с двумерной конфигурацией методами планарной технологии. Пленочные термисторы привлекательны в связи с их уменьшенными габаритами и возможностью использования в матричном исполнении, гибридных интегральных схемах, микросборках. Особенно это характерно для термисторов в чип-исполнении.

Наиболее высокие значения ТКС имеют материалы с высоким удельным сопротивлением, при уменьшении которого нелинейные характеристики существенно падают. В связи с этим получение низких (менее 100Ω) номинальных сопротивлений у термисторов с сохранением

высокой температурной чувствительности представляет немалые трудности. Оценки номинального сопротивления термисторов однослойной конструкции с толщиной полупроводниковой пленки не более $2 \mu\text{m}$ дают значения от $\sim 10 \text{ k}\Omega$ до десятков $\text{M}\Omega$ при использовании оксидных материалов с удельным объемным сопротивлением от 2 до $2000 \Omega \cdot \text{cm}$. Эти оценки нашли подтверждение в ряде работ [4–6,9], ориентированных на тонкопленочную технологию формирования полупроводниковых оксидов.

Особенностью термисторов, изготовленных в настоящей работе, является использование внутреннего металлического слоя, который полностью покрывается пленкой полупроводникового материала с кристаллической структурой типа шпинели (рис. 1, а). Такой подход представляется перспективным для достижения низких номинальных значений сопротивления термистора (десятки Ω) при сохранении высоких нелинейных характеристик, что затруднительно для классических термисторных структур.

Целью работы является исследование электрофизических характеристик пленочных термисторов с внутренним металлическим электродом на основе NiCr, Ni или Al, полученных путем высокочастотного магнетронного напыления полупроводниковой пленки шпинельной фазы $(\text{Mn,Co,Cu})_3\text{O}_4$ на подложки из поликора. Состав и структура напыленной пленки, а также методика формирования термисторов подробно описаны в работе [10]. Термисторы были изготовлены в чип-конструктиве 1206 ($3.2 \times 1.6 \text{ mm}$).

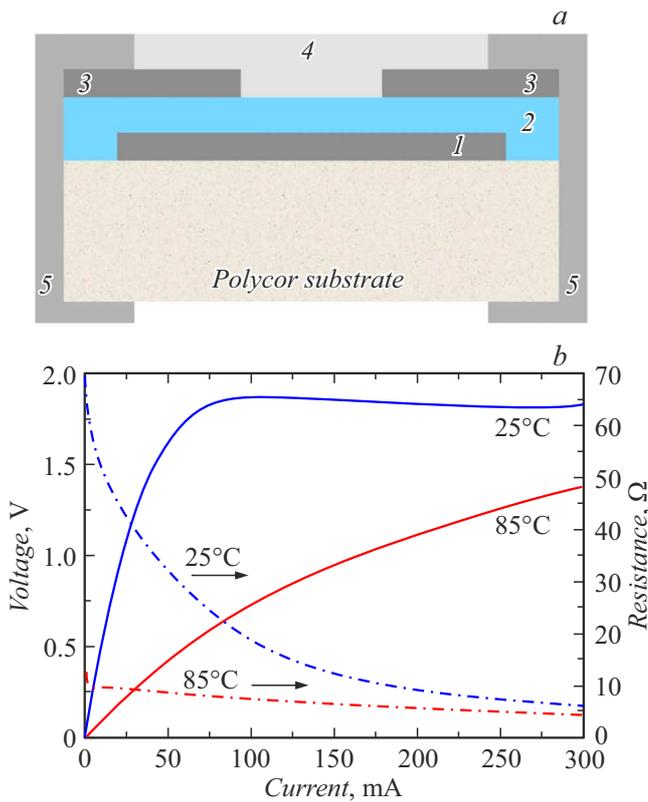


Рис. 1. *a* — схематическое изображение пленочного термистора с внутренним металлическим слоем. 1 — внутренний металлический слой, 2 — полупроводниковая пленка $(\text{Mn,Co,Cu})_3\text{O}_4$, 3 — контакты из Ni, 4 — защитный слой, 5 — охватывающие электроды. *b* — типичная ВАХ термистора слоевой структуры с $R_{25} = 65 \pm 3 \Omega$, $B_{25-85} = 3500 \pm 200 \text{ K}$ и зависимость сопротивления от пропускаемого тока.

Использование конструкции термистора, показанной на рис. 1, *a*, позволяет существенно сдвинуться в область более низких номинальных сопротивлений (по сравнению с аналогичными термисторами без внутреннего металлического электрода) с сохранением высокой температурной нелинейности по сопротивлению. На рис. 1, *b* приведены типичная вольт-амперная характеристика (ВАХ) термистора с внутренним металлическим слоем из Ni и рассчитанные из ВАХ зависимости сопротивления. Термистор при относительно низком сопротивлении $65 \pm 3 \Omega$ имеет высокий коэффициент температурной чувствительности [1] $B_{25-85} = 3500 \pm 200 \text{ K}$, рассчитанный из наклона линеаризованной зависимости сопротивления от обратной температуры ($\ln R$ от T^{-1}).

Главным фактором, определяющим сопротивление и другие характеристики термистора в предложенной конструкции, становится переходный слой на границе полупроводниковой пленки с металлическими электродами. В процессе температурной обработки полупроводниковой пленки при $400\text{--}500^\circ\text{C}$, необходимой для ее структурно-фазовой стабилизации, происходят значительные изменения в характеристиках переходного

слоя, связанные с формированием потенциального барьера, что влияет на параметры термистора в целом. Сопротивление термисторов увеличивается на два-три порядка, а неомические свойства начинают проявляться уже на начальном участке ВАХ и выражаются в сильной зависимости сопротивления от приложенного напряжения (рис. 2). Отсутствует линейный начальный участок ВАХ, присущий классическим термисторам, когда сопротивление постоянно, а тепловые процессы не оказывают влияния на проводимость термисторного слоя. При напряжениях более 0.01 V проявляется сильная зависимость электропроводности слоевой структуры от напряженности поля.

ВАХ термистора приобретает „варисторный“ вид с напряжением стабилизации $2\text{--}8 \text{ V}$ в зоне тепловой неустойчивости. Максимум напряжения (U_{max}) на ВАХ определяет границу, за которой развивается сильноточный процесс саморазогрева термистора, содержащий, как правило, слабо выраженный участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением. Наиболее выраженная полевая зависимость высоты потенциального барьера имеет место у термисторов с внутренним электродом из Al. Термисторы с сопротивлением $500\text{--}900 \text{ k}\Omega$ выходят на режим саморазогрева при напряжениях $7\text{--}8 \text{ V}$, а сопротивление структуры в диапазоне напряжений $0.1\text{--}3 \text{ V}$ изменяется от $636\text{--}1063$ до $2.5\text{--}5.8 \text{ k}\Omega$ (рис. 2, *b*). По относительному изменению проводимости может быть оценена высота потенциального барьера $\phi = \Delta \ln \sigma(T) kT \approx 0.22 \text{ eV}$.

Сильная зависимость сопротивления слоевой структуры от приложенного напряжения и изменение высоты барьера с температурой позволяют предположить действие эффекта Пула–Френкеля, когда проводимость подчиняется уравнению $\sigma = \sigma_0 \exp(\chi E^{1/2}/kT)$, где χ — постоянная Френкеля [9]. Начальному участку ВАХ соответствует линеаризованная в координатах $\ln R^{-1} - U^{1/2}$ зависимость сопротивления R от напряжения U (вставка на рис. 2, *a*).

Похожей трансформации электрофизических характеристик слоевого термистора можно достичь при нагружении рабочими токами, обеспечивающими разогрев термистора до значимых температур. Электронагрузка в $2\text{--}4 \text{ W}$ длительностью $30\text{--}60 \text{ s}$ плавно увеличивает номинальное сопротивление слоевого термистора (не подвергнутого температурной обработке $400\text{--}500^\circ\text{C}$). Повторяя процедуру нагружения многократно, получаем значение сопротивления от исходных десятков Ω до десятков $\text{k}\Omega$ и более. При токовом разогреве как при объемной термообработке появляется температурозависимая нелинейность по напряжению, которая увеличивает коэффициент температурной чувствительности B_{25-85} на начальном участке ВАХ с $3000\text{--}4000$ до $5000\text{--}6500 \text{ K}$.

Минимальная зависимость коэффициента B_{25-85} от напряжения характерна для двух предельных состояний термистора: с самым низким сопротивлением

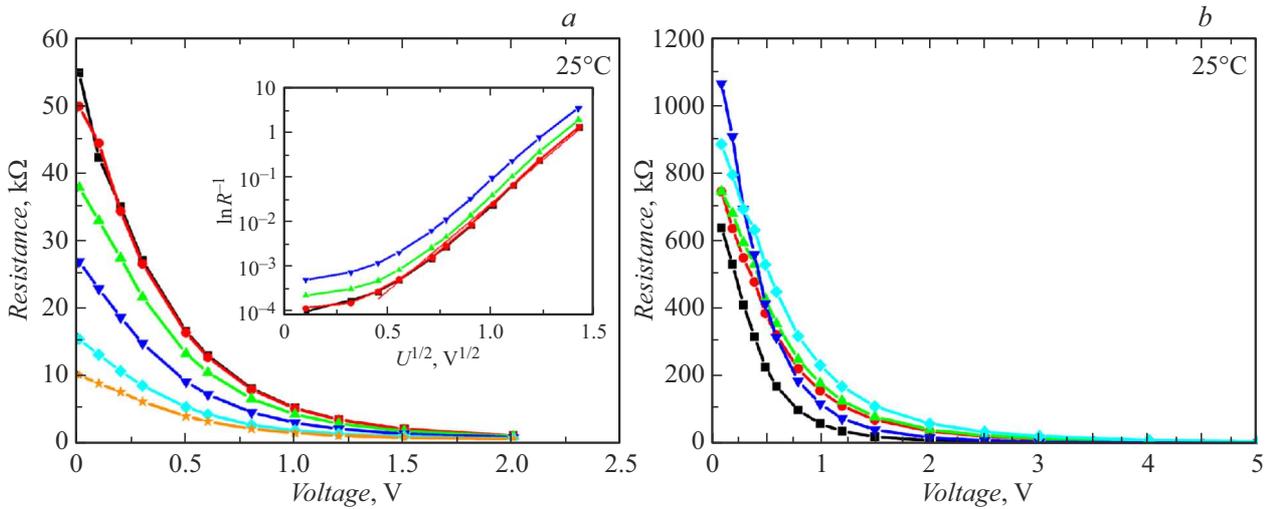


Рис. 2. Зависимость сопротивления от напряжения семейства термисторов с внутренним электродом: *a* — на основе никеля, температура отжига $T_{ann} = 400^\circ\text{C}$ (10–20 min); *b* — на основе алюминия, $T_{ann} = 380^\circ\text{C}$ (30–60 min). На вставке приведена ВАХ в координатах $\ln R^{-1} - U^{1/2}$.

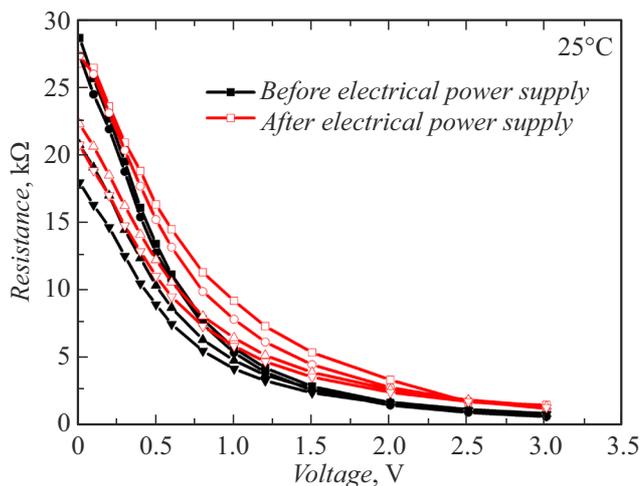


Рис. 3. Зависимость сопротивления семейства термисторов с внутренним слоем из NiCr, отожженных при 500°C , до (темные символы) и после (светлые символы) электронагрузки 3 W.

$R < 100 \Omega$ и, наоборот, с самым высоким сопротивлением $R > 100 \text{ k}\Omega$ для внутреннего электрода на основе никеля и $R > 1 \text{ M}\Omega$ для электрода на основе алюминия. В первом случае температурозависимый потенциальный барьер еще не сформировался, а во втором — в процессе термообработки он достигает состояния, когда происходит значимая изоляция внутреннего электрода от рабочего слоя полупроводника. Например, термистор с внутренним электродом из Ni при 0.1 V имеет сопротивление $56 \pm 1 \Omega$ и $B_{25-85} = 3440 \pm 70 \text{ K}$, а при напряжении 1 V — $44 \pm 1 \Omega$ и $B_{25-85} = 3270 \pm 60 \text{ K}$. Образцы с внутренним электродом из алюминия, достигшие в процессе термообработки сопротивления 3–8 MΩ,

имеют в диапазоне напряжений 0.01–10 V практически постоянный коэффициент B_{25-85} , равный 3437–3371 K.

Нагрузка мощностью в несколько ватт вызывает нагрев термистора чип-конструктива до температуры 400°C и более. Стабильность характеристик термисторов в сильноточном режиме становится важнейшим условием их применения в качестве элементов защиты электронных модулей, ограничения переходных процессов, стабилизации напряжения. Устойчивость слоистой структуры к нагрузкам высокой интенсивности существенно зависит от материала электродов. Опробованные нами металлы внутреннего слоя по способности держать тепловые и токовые перегрузки можно расположить в последовательности Al, Cu, Ni, NiCr. Термисторы с электродом из нихрома, отожженные при 500°C , сохранили рабочие параметры после экстремальных нагрузок 3–4 W в течение 30 min (рис. 3).

Процесс отжига слоистой структуры, приводящий к росту сопротивления термистора, сдвигает напряжение выхода на режим саморазогрева и тепловой неустойчивости в сторону больших величин. По мере продолжения высокотемпературного воздействия и дальнейшего роста сопротивления термистора наступает состояние изоляции внутреннего электрода от слоя полупроводникового оксида. Слоевая структура вырождается до классического планарного варианта. Пробои отсутствуют при подаче напряжений в 100 V и более, как в обычной планарной конструкции термистора.

Существенное влияние кислорода термисторного материала на формирование барьерного слоя подтверждается следующим экспериментом. Формирование полупроводникового оксида проводилось при последовательном нанесении на внутренний электрод первоначально слоя $\sim 0.1 \mu\text{m}$ в аргоновой плазме (без кислорода), а затем в аргон-кислородной смеси до получения необ-

ходимой толщины полупроводниковой пленки $\sim 1.5 \mu\text{m}$. В термисторах такой структуры происходит значительно меньший рост сопротивления (в диапазоне сотен Ω), тогда как в образцах без дополнительного слоя при сопоставимой тепловой обработке сопротивление увеличивается до десятков и сотен $\text{k}\Omega$.

Представленные данные позволяют надеяться, что слоистые структуры термисторов могут быть интересны как высокочувствительные малоинерционные тепловые датчики и приемники ИК-излучения. Способность слоистой структуры выдерживать нагрузки высокой интенсивности делает ее перспективной для реализации элементов стабилизации и ограничения напряжения, защиты модулей от негативных переходных процессов и помех.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-20122 (<https://rscf.ru/project/22-29-20122/>) и гранта правительства Нижегородской области.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Feteira, J. Am. Ceram. Soc., **92**, 967 (2009). DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.02990.x
- [2] L. He, Z.Y. Ling, Y.T. Huang, Y.S. Liu, Mater. Lett., **65**, 1632 (2011). DOI: 10.1063/1.3596454
- [3] L. Chen, Q.N. Zhang, J.C. Yao, J.H. Wang, W.W. Kong, C.P. Jiang, A.M. Chang, Small, **12**, 5027 (2016). DOI: 10.1002/sml.201600470
- [4] W. Di, F. Liu, T. Lin, H. Kong, C. Meng, W. Zhang, Y. Chen, Y. Hou, Appl. Surf. Sci., **447**, 287 (2018). DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.03.200
- [5] Q. Shi, W. Ren, W. Kong, B. Gao, L. Wang, C. Ma, A. Chang, L. Bian, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., **28**, 9876 (2017). DOI: 10.1007/s10854-017-6742-8
- [6] Y. Yin, J. Wu, W. Zhou, W. Ma, L. Jiang, Y. Gao, Z. Huang, J. Alloys Compd., **822**, 153705 (2020). DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.153705
- [7] И.Т. Шефтель, *Терморезисторы* (Наука, М, 1973).
- [8] Ф. Медведев, П. Никитин, Г. Текстер-Проскуракова, С. Тесленко, Электроника: наука, технология, бизнес, № 6 (42), 10 (2002).
- [9] Х.С. Валеев, В.Б. Квасков, *Нелинейные металлооксидные полупроводники* (Энергоиздат, М., 1983).
- [10] V. Novozhilov, A. Belov, Int. J. Mol. Sci., **24**, 742 (2023). DOI: 10.3390/ijms24010742