

Температурный коэффициент сопротивления структур $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{CuN}/\text{SiO}_2$, осажденных методом магнетронного распыления

Е. Ю. Нестерова¹⁾, В. А. Зайков¹⁾, Ф. Ф. Комаров²⁾, С. В. Константинов²⁾,
В. А. Дьяченко¹⁾

¹⁾ Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,
e-mail: nestserava.lizaveta@gmail.com

²⁾ Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко Белорусского
государственного университета, Минск, Беларусь,
e-mail: svkonstantinov@bsu.by

Представлены результаты исследования температурных зависимостей сопротивления структур $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{CuN} / \text{SiO}_2$, осажденных методом реактивного магнетронного распыления из композитной мишени TiAlCu на кремниевые подложки с термически выращенным слоем SiO_2 . Электрофизические измерения проводили по двухзондовой схеме с помощью измерителя параметров полупроводниковых приборов ИППП-6. Структура и компонентный состав пленок исследовались методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Обнаружено, что структуры $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{CuN} / \text{SiO}_2$ с соотношением компонент $x = \text{Al} / (\text{Al} + \text{Ti}) \approx (0,55 - 0,63)$ имеют отрицательный температурный коэффициент сопротивления (ТКС) и являются перспективными для разработки высокотемпературных термисторов.

Ключевые слова: реактивное магнетронное распыление, температурный коэффициент сопротивления, сканирующая электронная микроскопия.

Temperature coefficient of resistance of $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{CuN}/\text{SiO}_2$ structures deposited by magnetron sputtering

Е. Y. Nesterova¹⁾, V. A. Zaikov¹⁾, F. F. Komarov²⁾, S. V. Konstantinov²⁾,
V. A. Dyachenko¹⁾

¹⁾ Belarusian State University, Minsk, Belarus,
e-mail: nestserava.lizaveta@gmail.com

²⁾ A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarusian State University, Minsk, Belarus, e-mail: svkonstantinov@bsu.by

The temperature dependence analysis of the resistance of $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{CuN} / \text{SiO}_2$ structures deposited by reactive magnetron sputtering from a TiAlCu composite target onto silicon substrates with a SiO_2 layer is presented in the paper. Electrical measurements were performed using a two-probe scheme using an IPPP-6 semiconductor device parameter meter. The structure and component composition of the films were studied using scanning electron microscopy (SEM). It was found that $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{CuN} / \text{SiO}_2$ structures with a component ratio of $x = \text{Al} / (\text{Al} + \text{Ti}) \approx (0,55 - 0,63)$ have a negative temperature coefficient of resistance (TCR) and are promising for the development of high-temperature thermistor.

Keywords: reactive magnetron sputtering; temperature coefficient of resistance; scanning electron microscopy.

Введение

Тонкопленочные покрытия нитридов переходных металлов, в частности, $Ti_{1-x}Al_xN$, $Ti_{1-x}Al_xSiN$ и $Ti_{1-x}Al_xCuN$, полученные методом реактивного магнетронного распыления, широко используются в машиностроении и авиационной технике [1]. Этому способствуют высокие значения твердости, адгезионная прочность и устойчивость покрытий к окислению. Добавление меди в состав покрытия $Ti_{1-x}Al_xCuN$ уменьшает размер кристаллитов (размер зерен менее 100 нм) и препятствует миграции границ зерен [1].

В статье Бруно Мартинса и др. [2], показано, что нитрид титана-алюминия ($Ti_{1-x}Al_xN$), обладая превосходными механическими свойствами, является перспективным материалом для создания высокоэффективных термисторов с отрицательным значением ТКС. Целью настоящей работы является исследование электрофизических свойств наноструктурных покрытий $Ti_{1-x}Al_xCuN$, осажденных на SiO_2 , и изучение возможности их использования в приборных структурах термисторов, работающих при повышенных температурах.

1. Формирования покрытий $Ti_{1-x}Al_xCuN$

Формирование покрытий $Ti_{1-x}Al_xCuN$ проводилось методом реактивного магнетронного распыления на установке УВН-2М, оснащенной магнетроном, ионным источником «Радикал», системами нагрева подложек, подачи смещения на подложку и модульным комплексом управления расходом газов (МКУРГ) [3]. Осаждение покрытий проводилось из композитной мишени $TiAlCu$ с соотношением атомных долей $Ti / Al = 1:1$ и содержанием меди 8,0 % (ат.) [4]. В процессе осаждения контролировались следующие параметры: ток и напряжение разряда, давление смеси газов, температура подложки, напряжение и ток смещения на подложке. В качестве подложек использовались образцы размером 20 мм × 15 мм, вырезанные из пластин кремния марки КЭФ-4 с термически окисленным слоем SiO_2 . Управление составом газовой среды с помощью прибора МКУРГ позволяло стационарно поддерживать неравновесное состояние разряда в переходных режимах осаждения с неустойчивым химическим состоянием поверхности мишени. Параметром контроля процесса распыления является степень реактивности α , определяемая через интенсивности спектральных линий материала мишени по формуле [3]:

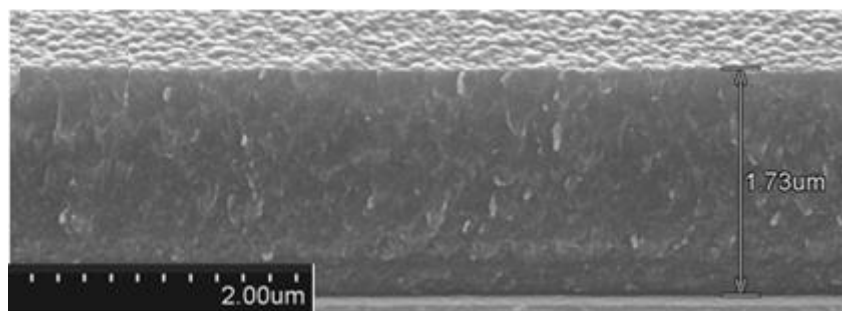
$$\alpha = \frac{(I_0 - I)}{(I_0 - I^*)}, \quad (1)$$

где α - степень реактивности; I_0 – интенсивность линии титана TiI 506,5 нм в плазме разряда в чистом аргоне; I – текущая величина интенсивности линии титана в смеси аргон - азот; I^* - интенсивность линии титана при полностью азотированной поверхности мишени. Процессы осаждения покрытий проводили при пяти значениях степени реактивности α : 0,60; 0,58; 0,55; 0,51; 0,47.

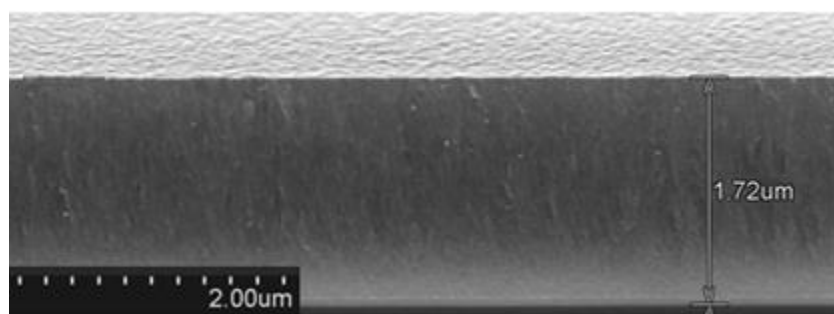
2. Результаты и обсуждение

Структура и компонентный состав пленок исследовались методами СЭМ. На рис. 1 представлены микрофотографии сколов и поверхности образцов. Анализ микрофотографий структур поперечных сечений покрытий, показал, что осажден-

ные покрытия $Ti_{1-x}Al_xCuN$ являются однородными, плотными и не содержат видимых дефектов по всей площади сечения и на поверхности. Полученные из анализа микрофотографий толщины слоев $Ti_{1-x}Al_xCuN$, а также значения времени нанесения использовались для определения скорости осаждения v .



a



б

Рис. 1. СЭМ - микрофотография скола и поверхности образцов:
a – степень реактивности $\alpha = 0,60$; *б* – степень реактивности $\alpha = 0,47$.

Режимы осаждения: ток разряда $I = 1$ А; давление $p = 7,0 \cdot 10^{-1}$ Па; напряжение смещения $U_{см} = -200$ В; температура подложки $T = 370$ °С

В таблице приведены: значения степени реактивности; соотношения атомных долей $(Ti+Al) / (N)$; скорости осаждения; удельное сопротивление структур $Ti_{1-x}Al_xCuN/SiO_2$. Слоевое сопротивление структур $Ti_{1-x}Al_xCuN/SiO_2$, измеряли четырехзондовым методом с помощью прибора ИУС-3, а удельное сопротивление ρ покрытий $TiAlCuN$, рассчитывали по формуле:

$$\rho = R_{\square} \times h, \quad (2)$$

где $R_{\square}$ – слоевое сопротивление; h – толщины покрытий, полученные из СЭМ – микрофотографий.

Степень реактивности – α ; соотношение атомных долей $(Ti+Al)/(N)$ в покрытии; удельное сопротивление слоя $Ti_{1-x}Al_xCuN$ на SiO_2

α	0,47	0,51	0,55	0,58	0,60
$(Ti+Al) / (N)$	1,310	1,250	1,175	1,075	0,990
v , нм/с	0,535	0,510	0,460	0,415	0,360
ρ , мкОм*см	695	1005	2290	4005	6380

Из результатов, представленных в таблице, следует, что покрытия стехиометрического состава $(\text{Ti}+\text{Al}) / (\text{N}) \approx 1$ осаждаются при значении параметра $\alpha = 0,60$. Уменьшение значения параметра α от величины 0,60 до значения 0,47 приводит к увеличению атомной доли металлической компоненты $(\text{Ti}+\text{Al}) / \text{N} > 1$ в покрытии на 30 % и скорости осаждения слоев ν на 48 %; при этом их удельное сопротивление уменьшается в 9 раз. Такие зависимости, в первую очередь, связаны с повышением доли металла в покрытии. Установлено, что соотношение компонент $x = \text{Al} / (\text{Al}+\text{Ti})$ всех покрытий находится в пределах от 0,55 до 0,63.

Регистрация зависимостей температуры и сопротивления структур $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{CuN} / \text{SiO}_2$ от времени проводилась двухзондовым методом с помощью прибора ИППП-6, в процессе охлаждения предварительно нагретого образца, что снижало влияние конвекционных эффектов и обеспечивало более стабильные и воспроизводимые условия измерения. На рис. 2 представлены зависимости температуры и сопротивления образца, полученные при постепенном его охлаждении от 270 °C до 50 °C. На образец подавалось стабилизированное постоянное напряжение величиной $(3,000 \pm 0,002) \text{ В}$, а ток, протекающий через структуру, регистрировался в реальном масштабе времени.

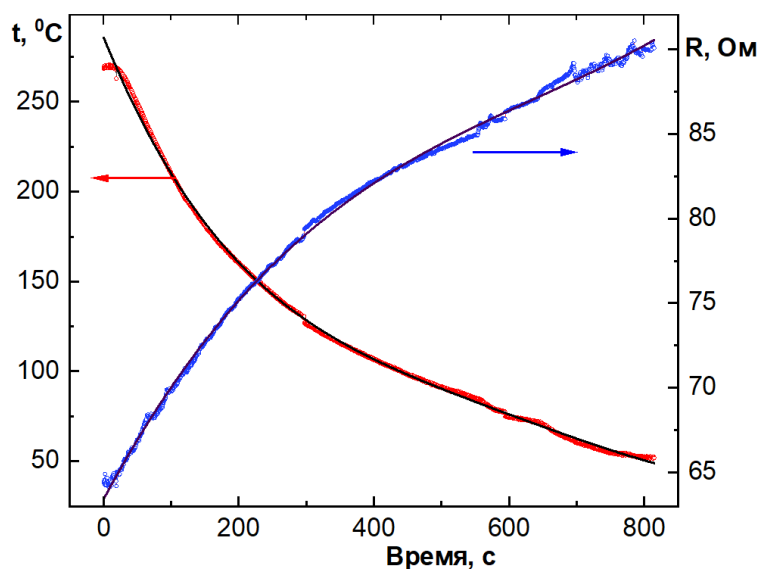


Рис. 2. Измерение температуры и сопротивления образца $\alpha = 0,60$ при его охлаждении от 270 °C до 50 °C

Для расчёта температуры по сопротивлению термистора часто используется уравнение Стейнхарта-Харта [5]. Данная аппроксимация экспериментальных данных, позволяющая описывать сложные зависимости сопротивления от температуры и учитывающая нелинейные термически активированные процессы, представлена на рис. 3. Как видно из рис. 3, результаты аппроксимации показывают высокую степень соответствия с экспериментом, что подтверждает применимость данной модели к структурам $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{CuN} / \text{SiO}_2$.

Аппроксимация Стейнхарта-Харта для рассматриваемого образца ($\alpha = 0,60$; $(\text{Ti}+\text{Al}) / (\text{N}) = 0,990$) представлена формулой:

$$(1/T) = -1143 + 801 * \ln(R) - 187 * [\ln(R)]^2 + 15 * [\ln(R)]^3, \quad (3)$$

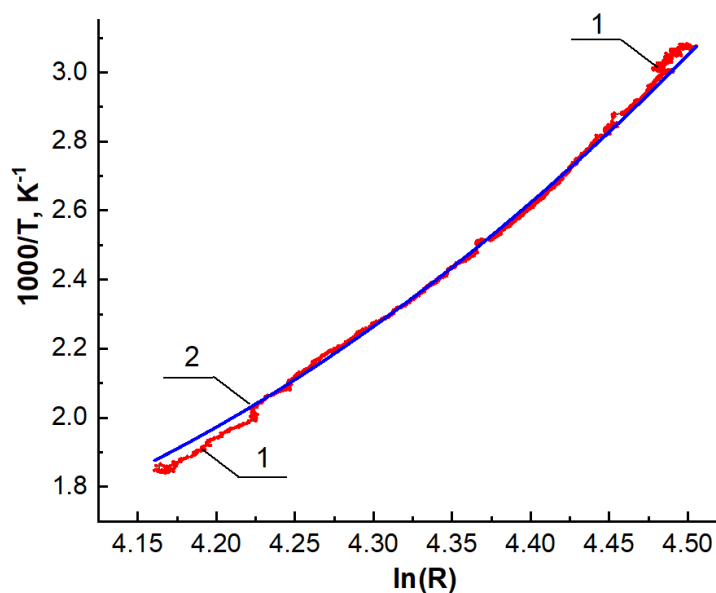


Рис. 3. Аппроксимация экспериментальных данных уравнением Стейнхарта-Харта для зависимости температуры от сопротивления структуры $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{CuN} / \text{SiO}_2$ ($\alpha = 0,60$; $(\text{Ti}+\text{Al}) / (\text{N}) = 0,990$)

Следует подчеркнуть, что, несмотря на наличие отрицательного ТКС, структуры $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{CuN} / \text{SiO}_2$ не демонстрируют поведения классических полупроводников, что подтверждается нелинейностью температурных кривых, не поддающихся описанию по модели Аррениуса ($\ln R \sim 1/T$).

Можно предположить, что перенос носителей происходит по барьерному механизму, обусловленному потенциальными барьерами на границах зёрен. В этом случае с ростом температуры, термически активированные электроны получают достаточную энергию для преодоления энергетических барьеров, образованных на межзёрненных границах или внутри неоднородных фаз. В литературе данный тип поведения относят к прыжковым механизмам переноса.

Библиографические ссылки

1. Влияние режимов нанесения наноструктурированных нитридных и карбонитридных покрытий на их структуру, оптические и электрофизические свойства / Константинов С. В [и др.] // Журнал БГУ. Физика. 2024. № 2. С. 69–83.
2. Expanding the applications of the wear-resistant titanium aluminum nitride thin-film to include temperature sensing / Bruno Martins [et al.] // J. Sci. Adv. Mater. Devices. 2024. V. 9: 100716.
3. Система контроля расхода газов для применения в технологии реактивного магнетронного распыления / И. М. Климович [и др.] // Приборы и методы измерений. 2015. Т. 6, № 2. С. 139–147.
4. Особенности формирования структуры порошковых мишеней из резистивных сплавов при импульсном прессовании / А. Р. Лученок [и др.] // Материалы докладов Международного симпозиума «Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка» (23–25 марта 2011 г., Минск, в 2 частях). Часть 1. С. 333–337.
5. Уравнение Стейнхарта – Харта. [Электронный ресурс] URL: <https://ru.wikipedia.org> (дата обращения: 29.09.2025).