

УДК 539.234

*А. М. Сасов*

## **Разработка пленочных материалов на основе тугоплавких соединений для изделий, функционирующих в экстремальных условиях**

*Рассмотрены причины низкой стабильности свойств тонкопленочных резисторов, полученных методом испарения гетерогенных материалов. Одним из критериев стабильности тонких резистивных пленок можно считать гомогенность исходного материала. Выявлены закономерности изменения электрофизических свойств пленок в зависимости от эффективной концентрации носителей для твердых растворов типа  $Cr_{1-x}Ta_xSi_2$ . Термодинамический анализ и результаты расчетов межатомного взаимодействия методом парных потенциалов позволяют прогнозировать особенности технологических способов получения тонких пленок на основе системы  $CrSi_2 - TaSi_2$ .*

*Ключевые слова:* резистивные пленки, силициды металлов, твердые растворы.

### **Об авторах**

**Сасов Анатолий Михайлович** – кандидат технических наук, доцент кафедры «Автоматизация технологических процессов и производств» филиала «Протвино» государственного университета «Дубна», E-mail: amsasov@mail.ru. Московская обл., г. Протвино, ул. Ленина, д. 24, корп. Б, кв. 17.

Интенсивное развитие космической техники и экспериментальной физики высоких энергий неразрывно связано с созданием принципиально новых датчиков физических параметров среды, научной аппаратуры и, как следствие, с разработкой новых материалов и технологий для их изготовления. Одновременно с этим возрос выпуск гражданской аппаратуры, работающей в диапазонах высоких и сверхвысоких частот – мобильных телефонов, спутниковых навигаторов, современной компьютерной техники и т.п. Для такой аппаратуры потребовались электронные СВЧ-компоненты нового поколения с более жесткими требованиями к эксплуатационным параметрам. В частности, изменились требования и к резистивным компонентам – к мощным СВЧ-резисторам, термопечатающим головкам, сенсорным устройствам и др. Главное требование – повышение удельной рассеиваемой мощности при сохранении временной стабильности электрофизических параметров [3].

### **Критерии выбора материалов для тонкопленочных резисторов**

Традиционно используемые в микроэлектронике тонкопленочные резистивные материалы, как правило, представляют собой гетерогенные системы. В процессе изготовления пленки исходный резистивный материал пре-

терпевает ряд агрегатных превращений. В начале его из массивного образца переводят в газовую фазу, затем осуществляется массоперенос частиц вещества к подложке, на поверхности которой происходит их конденсация, а далее формируется микроструктура пленки. Поэтому процесс формирования пленки сопровождается рядом неуправляемых и не контролируемых фазовых превращений материала резистивной пленки. Соотношение фаз в пленках непостоянно и самопроизвольно меняется в каждом цикле напыления. Следствием этого является низкое воспроизводство температурного коэффициента сопротивления (ТКС) и удельного сопротивления пленок.

Другим существенным недостатком гетерогенных систем является нестабильность их электрофизических свойств, обусловленная рядом объективных причин, скрытых в самой природе материалов. Прежде всего, необходимо отметить диффузию свободных атомов кремния и металлов, движущей силой которой являются локальные разности термодинамических потенциалов. Путем перераспределения вещества система стремится к выравниванию этих разностей и, следовательно, приближению к равновесию. На первый взгляд кажется, что термообработка пленки может ускорить эти процессы и таким образом зафиксировать ее структуру, следовательно, и стабильность параметров.

Однако исследование аморфных и поликристаллических пленок одного и того же хи-

мического состава показало, что добиться этого практически невозможно. Резистивные слои, подвергавшиеся кратковременному нагреву, состояли из микрокристаллов, находящихся в аморфной среде. Такую структуру считают метастабильной. После длительной термообработки они становились поликристаллическими, при этом стабильность электрофизических свойств резко ухудшалась [5].

Сохранность эксплуатационных характеристик резистивных пленок в определенной степени зависит от внутренних напряжений, одной из причин релаксации которых является большая разница между коэффициентами температурного расширения (ТКР) материалов подложки и пленки. При заданном значении термодинамических параметров в гетерогенной пленке могут находиться стабильные и нестабильные фазы. В результате нагрева ранее нестабильная фаза может перейти в устойчивое состояние, при котором ее энергия окажется минимальной, и наоборот. Структурные превращения естественным образом влияют на ТКР. Поэтому одним из путей повышения стабильности свойств резистивных слоев следует считать выбор материалов подложки и пленки с близкими значениями ТКР.

Например, у конденсаторов серийно выпускаемых нашей промышленностью резистивных сплавов марок [3] РС-3710, РС-4400 и РС-4800 и поликорковых подложек эти коэффициенты близки и составляют (7–11)  $10^{-6}$  °С. Но конденсированные пленки этих материалов состоят из смеси силицидов  $\text{SrSi}_2$ ,  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  и свободного кремния. Путем оптимизации режимов напыления и термообработки гетерогенную пленку можно привести в метастабильное состояние, которое дополнительно будет способствовать улучшению стабильности параметров резисторов. Но оказалось, что резисторы, изготовленные на их основе, при работе под постоянной электрической нагрузкой способны длительно сохранять свои параметры, но в импульсном режиме изменяют свои характеристики. Например, если на резистор сопротивлением 3000 Ом подать серию импульсов напряжением 80 В, длительностью 30 мкс, то его величина может изменяться на 10–15 процентов.

Перестройка структуры пленки, по-видимому, происходит под действием джоулева тепла и электромагнитных полей. Чтобы однозначно выделить действующий механизм, рассчитаем температуру пленки указанного

выше резистора при его длине 5 мм и ширине 0,1 мм. Рассматриваемая система характеризуется нестационарной теплопроводностью. Руководствуясь математической моделью теплового режима импульсного источника энергии [4], получим формулу, удобную для вычисления температуры пленки:

$$T_{\text{пл}} = T_{\text{н}} + \frac{2U^2\tau}{SR\sqrt{\lambda\pi cd}} \operatorname{ierfc} \frac{x\sqrt{cd}}{2\sqrt{\lambda\tau}},$$

где  $R$  – электрическое сопротивление резистора;  $S$  – площадь резистора;  $U$  – амплитуда импульса напряжения на резисторе;  $\tau$  – длительность импульса напряжения;  $T_{\text{н}}$  – начальная температура подложки (20 °С);  $\lambda$  – теплопроводность;  $c$  – удельная теплоемкость;  $d$  – плотность материала подложки;  $x$  – глубина подложки, на которой повышается температура к концу действия импульса напряжения.

Функция  $\operatorname{ierfc}(x)$  табулирована и при  $x = 0$ , т.е. в данном случае для пленки  $\operatorname{ierfc}(0) = 0,5642$  [4]. При указанных параметрах анализируемой системы  $T_{\text{пл}} = 27,9$  °С. Видно, что повышение  $T_{\text{пл}}$  явно недостаточно для перестройки структуры пленки. Следовательно, за изменения сопротивления резистора ответственны электромагнитные поля.

Чтобы понять физику их воздействия на состояние пленки, рассмотрим температурный режим материала при его распылении и конденсации. В момент испарения материал нагрет до 2000 °С. Температура же подложки при напылении не превышает 350–400 °С. Ничтожно малая масса пленки по сравнению с массой подложки и большая разница между указанными температурами провоцируют в процессе конденсации быструю закалку материала пленки. В результате микрокристаллы пленки перенасыщаются вакансиями и межузельными атомами. Точечные дефекты повышают энергию кристалла, т.к. на их образование затрачивается определенная энергия, поэтому в пленке возникают большие внутренние напряжения.

С понижением температуры равновесная концентрация вакансий уменьшается по экспоненциальному закону. Поэтому для пленок из гомогенного материала можно подобрать такой режим термообработки, который позволит при медленном охлаждении конденсата получить минимальное число вакансий, соответствующее данной температуре. Причем в мелкокристаллической пленке под воздействием тепла вакансии вследствие миграции быстро дости-

гают границы зерна или поверхности пленки и исчезают на стоке. В результате происходит упорядочение структуры пленки и уменьшение внутренних напряжений, а это в конечном итоге обеспечивает стабильность ее свойств. Таким образом, уменьшается разупорядоченность в кристаллах, которая является предпосылкой для протекания реакций в любом твердом теле. Учитывая тот факт, что для образования вакансии необходимо затратить энергии в 3–4 раза меньше, чем для межузельного атома, основное действие электромагнитных полей сказывается на вакансиях. В зависимости от числа электронов, занимающих свободные связи в точке нахождения вакансии, ее зарядовое состояние может быть нейтральным, положительно или отрицательно заряженным. Носители заряда в момент прохождения импульса тока через пленку оказывают на зарядовое состояние вакансии определенное воздействие. В частности, могут вызвать формирование новых связей, что влечет за собой перемещение атомов и соответственно миграцию вакансии. Все это вместе взятое вызывает необратимое уменьшение сопротивления пленки и улучшает ее стабильность.

Большое влияние на стабильность структуры и свойств пленок оказывает содержание того или иного элемента в материале. Так, при изучении конденсатов системы Si – Ta установлено, что при стехиометрическом соотношении компонентов внутренние напряжения минимальны. Отклонение состава материала от стехиометрии TaSi<sub>2</sub> вызывает резкое увеличение напряжений, и у гетерогенной пленки при соотношении Si / Ta = 0,6 их величина в 4 раза больше, чем у конденсата дисилицида TaSi<sub>2</sub> [8]. Отжиг этих пленок заметного влияния на уровень внутренних напряжений не оказывал. Это можно объяснить тем, что в нестехиометрически построенных кристаллах избыток тех или иных атомов, которые будут относиться к примесным, препятствует стоку вакансий и способствует насыщению кристаллов межузельными дефектами.

В стехиометрических составах, согласно классификации Хауффе, при нарушениях порядка типа межузлия – вакансии доля частиц, находящихся в межузлиях, равна отношению числа вакансий в подрешетке к общему числу узлов решетки. При движении, вызванном термообработкой пленки, часть вакансий стекает, а часть при встрече с межузлиями аннигилирует. Происходящее упорядочение струк-

туры влечет за собой снижение внутренних напряжений.

Представление о точечном дефекте подразумевает, что возмущение решетки остается локализованным, т.е. включает в себя один узел или несколько соседних. Но связанное с ним возмущение электронной системы может распространяться на большие расстояния и как максимум может быть делокализовано в пределах всего кристалла. Поэтому изменения положения дефектов и их количества сильно влияют на электропроводность материалов. Отжиг пленок гомогенных материалов приводит к тому, что, во-первых, резко сокращается число дефектов, а во-вторых, структура конденсированных слоев приходит в устойчивое состояние.

Таким образом, для обеспечения высокой стабильности эксплуатационных параметров резисторов необходимо, чтобы расплаемый материал был гомогенным, а технологический процесс получения пленок обеспечивал бы воспроизводство структуры исходного материала.

#### **Оптимизация состава резистивных материалов на основе твердых растворов Cr<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>**

Теоретически обоснованный принцип выбора компонентов для получения тонкопленочных резисторов указал на перспективность использования системы CrSi<sub>2</sub> – TaSi<sub>2</sub> как гомогенного материала [6]. Электрофизические характеристики силицидов переходных металлов могут меняться в широком диапазоне, от чисто металлических до полупроводниковых. Это явление связано с наложением низкоплотных зон проводимости структуры на высокоплотные *d*-зоны и смещением уровня Ферми, вызванное изменением соотношения кремний / металл. Нами выполнены расчеты эффективной концентрации носителей в зависимости от состава твердых растворов типа Cr<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>.

Исходя из того, что атомная плотность дисилицида хрома составляет  $d_{\text{CrSi}_2} = 7,38 \cdot 10^{22} \text{ см}^3$ , а эффективная концентрация носителей (дырок) в этом соединении составляет  $p_{\text{CrSi}_2} = 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^3$ , эффективная концентрация носителей в расчете на один фрагмент будет:

$$P = \frac{p_{\text{CrSi}_2}}{d_{\text{CrSi}_2}}. \quad (1)$$

Соответственно, эффективная концентрация носителей (электронов) на один фрагмент TaSi<sub>2</sub> равна:

$$n = \frac{n_{\text{TaSi}_2}}{d_{\text{TaSi}_2}} \quad (2)$$

Для дисилицида тантала  $n_{\text{TaSi}_2} = 1,3 \cdot 10^{22}$  см<sup>3</sup>,  $d_{\text{TaSi}_2} = 6,73 \cdot 10^{22}$  см<sup>3</sup>.

В случае твердого раствора состава Cr<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> мольная доля TaSi<sub>2</sub> в этом соединении составляет  $x$ , а мольная доля CrSi<sub>2</sub>  $(1-x)$ . Атомная масса твердого раствора указанного состава будет

$$A = A_{\text{Cr}} \left( \frac{1-x}{3} \right) + A_{\text{Ta}} \left( \frac{x}{3} \right) + A_{\text{Si}} \left( \frac{2}{3} \right), \quad (3)$$

где  $A_{\text{Cr}}$ ,  $A_{\text{Ta}}$  и  $A_{\text{Si}}$  – атомные массы тантала, хрома и кремния соответственно. С учетом (3) атомная плотность твердого раствора вышеуказанного состава будет:

$$d_{\text{Cr}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Si}_2} = \frac{d_{\text{эксп}} N_0}{A},$$

где  $N_0$  – число Авогадро;  $d_{\text{эксп}}$  – плотность твердых растворов типа Cr<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>, определена экспериментально. Ее величина для образцов следующих составов равна:

- Cr<sub>0,98</sub>Ta<sub>0,02</sub>Si<sub>2</sub> – 4,7 кг/м<sup>3</sup>;
- Cr<sub>0,96</sub>Ta<sub>0,04</sub>Si<sub>2</sub> – 4,97 кг/м<sup>3</sup>;
- Cr<sub>0,94</sub>Ta<sub>0,06</sub>Si<sub>2</sub> – 5,22 кг/м<sup>3</sup>;
- Cr<sub>0,92</sub>Ta<sub>0,08</sub>Si<sub>2</sub> – 5,56 кг/м<sup>3</sup>;
- Cr<sub>0,9</sub>Ta<sub>0,1</sub>Si<sub>2</sub> – 5,84 кг/м<sup>3</sup>.

С учетом эффективной концентрации носителей на один фрагмент CrSi<sub>2</sub> (1) и атомной плотности твердого раствора, принимая во внимание, что мольная доля фрагмента CrSi<sub>2</sub> в твердом растворе Cr<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> составляет  $(1-x)$ , эффективная концентрация дырок ( $p_{\text{ЭКД}}$ ) в твердом растворе будет равна:

$$p_{\text{ЭКД}} = p(1-x) d_{\text{Cr}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Si}_2} = \frac{p_{\text{CrSi}_2} (1-x)}{d_{\text{CrSi}_2} A} d_{\text{ЭКСП}} N_0.$$

Аналогично, эффективная концентрация электронов ( $n_{\text{ЭКЭ}}$ ) в твердом растворе составит:

$$n_{\text{ЭКЭ}} = \frac{n_{\text{TaSi}_2} x d_{\text{ЭКСП}} N_0}{d_{\text{TaSi}_2} A}.$$

Суммарная эффективная концентрация носителей ( $N_{\text{СЭКН}}$ ) в твердом растворе с учетом

эффекта компенсации дырок в CrSi<sub>2</sub> электронами TaSi<sub>2</sub> будет:

$$N_{\text{СЭКН}} = |p_{\text{ЭКД}} - n_{\text{ЭКЭ}}| = \frac{d_{\text{ЭКСП}} N_0}{A} \left( \frac{p_{\text{CrSi}_2} (1-x)}{d_{\text{CrSi}_2}} - \frac{n_{\text{TaSi}_2} x}{d_{\text{TaSi}_2}} \right).$$

Результаты расчетов эффективной концентрации носителей заряда в твердых растворах Cr<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>, в рамках предложенных нами представлений об образовании в них компенсированных полупроводниковых структур, показали наличие максимума удельного сопротивления (рисунок *a*).

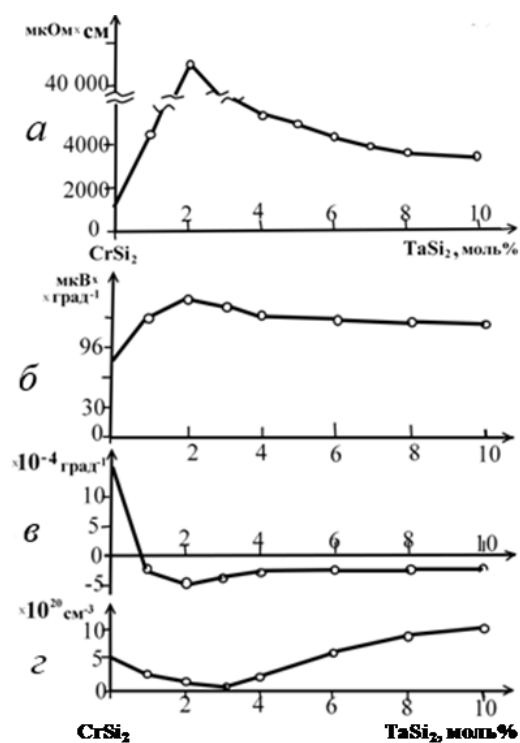


Рис. Диаграммы «физический параметр – состав»:

- a* – удельное сопротивление; *б* – термо-ЭДС;
- в* – температурный коэффициент сопротивления;
- г* – расчетная эффективная концентрация носителей заряда

Для экспериментальной проверки расчетов методом литья были изготовлены образцы сплавов, представляющие собой по составу твердые растворы типа Cr<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>, на которых были выполнены исследования их электрофизических свойств (рисунок).

Из рис. *г* видно, что при замещении атомов Cr на атомы Ta с ростом концентрации тантала эффективная концентрация носителей падает, достигает нуля при 3 моль. % TaSi<sub>2</sub>,

а затем возрастает. При этом в твердых растворах с содержанием  $\text{TaSi}_2$  менее 3 моль. % основными носителями являются дырки, а при концентрации  $\text{TaSi}_2$  более 3 моль. % – электроны.

Закономерности изменения электрофизических свойств параметров в зависимости от состава твердых растворов могут быть объяснены в рамках представлений об образовании компенсированных полупроводниковых структур. Исходными данными при этом являются электронное строение внешних оболочек тантала  $5d^36s^2$  и принадлежность  $\text{CrSi}_2$  к классу вырожденных полупроводников  $p$ -типа. Учитывая, что в силицидах участвуют в связях четное число электронов, можно полагать, что в системе  $\text{CrSi}_2 - \text{TaSi}_2$  для образования связей металл – кремний у тантала будут участвовать четыре электрона.

Пятый электрон может быть носителем заряда или компенсировать дырочную проводимость  $\text{CrSi}_2$ .

Как уже отмечалось, дисилицид хрома является вырожденным полупроводником  $p$ -типа. Поэтому при увеличении концентрации  $\text{TaSi}_2$  от 0 до 2 моль. % имеет место частичная компенсация дырочной проводимости  $\text{CrSi}_2$  и, соответственно, сокращение числа носителей, вследствие чего удельное сопротивление растет. Максимальная компенсация и, соответственно, максимальное удельное сопротивление наблюдается в области 2 моль. %  $\text{TaSi}_2$ . При больших концентрациях тантала основными носителями являются уже электроны, и поэтому с увеличением концентрации  $\text{TaSi}_2$  удельное сопротивление падает.

ТКС образцов при введении атомов Ta в решетку  $\text{CrSi}_2$  резко уменьшался, достигая отрицательных значений (рисунок 6), и затем незначительно изменялся по мере увеличения содержания  $\text{TaSi}_2$ .

Наблюдаемые изменения электрофизических свойств образцов явно не укладываются в традиционные представления об изменении свойств системы при образовании химических соединений или твердых растворов.

Специфические закономерности изменения электрофизических параметров в зависимости от составов твердых растворов могут быть объяснены в рамках представлений об образовании компенсированных полупроводниковых структур. Исходными данными при этом являются электронное строение внешних оболочек тантала  $5d^36s^2$  и принадлежность  $\text{CrSi}_2$  к классу вырожденных полупроводников  $p$ -типа.

Учитывая, что в силицидах участвует в связях четное число электронов, можно полагать, что в системе  $\text{CrSi}_2 - \text{TaSi}_2$  для образования связей металл – кремний у тантала будут участвовать четыре электрона. Пятый электрон может быть носителем заряда или компенсировать дырочную проводимость  $\text{CrSi}_2$ .

В соответствии с вышеизложенным при увеличении концентрации  $\text{TaSi}_2$  от 0 до 2 моль. % имеет место частичная компенсация дырочной проводимости  $\text{CrSi}_2$  и, соответственно, сокращение числа носителей, вследствие чего удельное сопротивление растет.

Максимальная компенсация и, соответственно, максимальное удельное сопротивление наблюдается в области 2 моль. %  $\text{TaSi}_2$ . При больших концентрациях тантала основными носителями являются уже электроны, и поэтому с увеличением концентрации  $\text{TaSi}_2$  удельное сопротивление падает.

Расчеты эффективной концентрации носителей заряда, проведенные для ряда составов твердых растворов, показывают примерное соответствие их минимума с максимумами удельного сопротивления и термо-ЭДС, а также скачкообразным изменением ТКС. При замещении атомов Cr на атомы Ta с ростом концентрации тантала эффективная концентрация носителей падает, достигает нуля при  $\sim 3$  моль. %  $\text{TaSi}_2$  и затем возрастает. При этом в твердых растворах с содержанием  $\text{TaSi}_2$  менее 3 моль. % основными носителями являются дырки, а при концентрации  $\text{TaSi}_2$  более 3 моль. % – электроны.

Минимум эффективной концентрации носителей, наблюдающийся примерно при 3 моль. %  $\text{TaSi}_2$ , достаточно хорошо совпадает с максимумами кривых удельного сопротивления и термо-ЭДС (2 моль. %). **Это совпадение увеличится, если принять во внимание, что при переходе от эффективной концентрации к удельному сопротивлению ее значения должны умножаться на подвижность носителей, а электронов выше подвижности дырок.**

Для подтверждения правильности наших представлений об образовании компенсированных полупроводниковых структур на основе системы  $\text{CrSi}_2 - \text{TaSi}_2$  были проведены измерения коэффициента Холла  $R$  на пленке состава  $\text{Cr}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Si}_2$ , полученной методом вакуумного напыления.

Если постоянная Холла для исходного дисилицида хрома положительна и составляет  $120 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{Кл}$ , как и следует для дырочного вырожденного полупроводника, то у исследу-

емого твердого раствора она отрицательна и равна минус  $0,16 \cdot 10^{-4}$  см<sup>3</sup>/Кл. Косвенным подтверждением механизма компенсации является также высокое значение термо-ЭДС, присущее для полупроводников.

Таким образом, оптимальным составом резистивных материалов на основе твердых растворов  $\text{Cr}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Si}_2$  следует считать сплавы, содержащие от одного до трех мольных процентов дисилицида тантала,  $\text{TaSi}_2$ .

### **Особенности формирования структуры конденсатов на основе твердых растворов $\text{Cr}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Si}_2$**

Компоненты системы Cr – Ta – Si существенно отличаются между собой по давлению насыщенных паров: при 2273 К у тантала –  $1,33 \cdot 10^{-7}$  Па, кремния – 6,6 Па, хрома – 66,5 Па. Исследования молекулярных потоков пара силицидов хрома и тантала показали, что в вакууме при длительном нагреве до 1873–2373 К наблюдаются изменения в соотношении металл – кремний.

У силицидов хрома скорость испарения металла больше, чем кремния, а у силицидов тантала быстрее испаряется кремний. Вследствие этого фазовый состав пленок может не соответствовать составу исходного материала. Структура конденсата и его свойства будут зависеть от температуры материала в момент испарения и его термодинамических характеристик. Поэтому были рассчитаны потенциалы Гиббса для случаев диссоциации  $G_d$  и атомизации  $G_a$  дисилицидов хрома и тантала.

Для определения границ процессов диссоциации  $T_d$  и атомизации  $T_a$  рассчитали температуры, при которых  $\Delta G_d = 0$  и  $\Delta G_a = 0$ . Получили для  $\text{CrSi}_2$ :  $T_d = 2700$  К и  $T_a = 3600$  К, для  $\text{TaSi}_2$   $T_d = 4800$  К и  $T_a = 5800$  К. По результатам термодинамических расчетов можно сделать вывод, что при температуре до 2300 К протекание реакции прямой диссоциации материалов на основе системы  $\text{CrSi}_2 - \text{TaSi}_2$  маловероятно, возможна только ступенчатая. Поэтому испаряться могут как отдельные атомы, так и кластеры типа  $(\text{металл}_x \text{кремний}_y)_n$ . Образование пленки, по-видимому, будет протекать по схеме пар – кристалл. В этом случае осажденный слой может состоять из отдельных элементов материала и их соединений. Расчеты показали, что при температуре 10 000 К возникают условия для полной диссоциации соединений. Перегретый поток частиц будет в этом случае обуславливать фор-

мирование пленки по схеме пар – жидкость – кристалл.

В работе [9, с. 452] показано изготовление пленок, состоящих из хрома и тантала, последовательно конденсированных на кремниевую подложку. Приведены результаты исследования твердофазного взаимодействия этих металлов с материалом подложки в процессе длительного отжига. Установлен факт образования силицидов  $\text{CrSi}_2$  и  $\text{TaSi}_2$ . Более сложных соединений и твердых растворов, на основе указанных дисилицидов не обнаружено. Таким образом, в системе  $\text{CrSi}_2 - \text{TaSi}_2$  при равном соотношении силицидов возможно существование только двухфазной структуры.

Для получения пленок с большим удельным электрическим сопротивлением нами выбрана гомогенная область системы  $\text{CrSi}_2 - \text{TaSi}_2$  [1, с. 105]. Согласно результатам расчетов, пленки на основе этой системы, осажденные на диэлектрические подложки при термическом испарении путем непрерывной подачи испаряемого порошка на испаритель, должны представлять собой смесь атомов Si, Cr, Ta и их ассоциаций.

При ионно-плазменном распылении кристаллизация пленок идет через жидкое состояние конденсата. Более полное представление об этих процессах может дать информация о межионных потенциалах, вычисленных методом парных потенциалов [8, с. 105]. Определение форм-фактора проводили по методу Анималу [7, с. 3542], экранирование для металлов – согласно Шоу [10, с. 1140].

Глубина потенциальных «ям» дает качественную информацию о силе межатомного взаимодействия. Наиболее сильная связь в сплаве системы Si – Cr – Ta устанавливается между атомами Si – Si и металл – кремний. Взаимодействие металл – металл значительно слабее. Наименьший диаметр имеют ионы кремния. Учитывая большую глубину их потенциальной «ямы», можно объяснить высокую подвижность и диффузионную способность атомов кремния, обуславливающих твердофазные реакции образования силицидов.

В процессе конденсации из паровой фазы и последующей кристаллизации сплав имеет различную температуру, следовательно, и плотность. При ионно-плазменном распылении конденсат на начальном этапе осаждения пленки представляет собой жидкую фазу. Межионное взаимодействие элементов в этих условиях характеризуется интенсивным при-

тажением. При этом длина и энергия связи металл – металл значительно больше, чем металл – кремний. Поэтому в жидком состоянии энергетически выгоднее образовывать комплексы  $\text{Cr}_x\text{-Si}_y$  и  $\text{Ta}_x\text{Si}_y$ . По мере охлаждения расплава возникают условия, когда глубина потенциальных «ям»  $\text{Cr-Si}$  и  $\text{Ta-Si}$  становится одинаковой, т.е. наступает энергетическое равновесие, при котором атомы тантала и хрома имеют одинаковую силу взаимодействия с кремнием.

При дальнейшем повышении плотности атомы тантала имеют энергетическое преимущество перед атомами хрома, что и обуславливает замещение в комплексах  $\text{Cr}_x\text{Si}_y$  атома Cr атомами Ta. В результате образуется твердый раствор замещения типа  $(\text{Cr, Ta})\text{Si}$ . По такому принципу должна формироваться структура ближнего порядка в свежесозданной пленке. В твердом состоянии эта структура является энергетически выгодной, следовательно, стабильной. Поэтому после отжига аморфной пленки на основе этого сплава ее микроструктура в виде твердого раствора замещения должна сохраняться.

При термическом напылении на подложку осаждаются как отдельные атомы, так и их ассоциации. В связи с тем, что температура подложки не превышает 670 К, а конденсата – 2300 К, происходит быстрое его охлаждение, т.е. закалка получившейся структуры. При этом межатомные расстояния фиксируются с такими потенциалами, которые были в момент конденсации. В результате межатомные расстояния  $R$  не соответствуют положению минимумов межионных потенциалов для данной температуры. Поэтому пленка должна получаться аморфной.

При отжиге, вследствие приращения кинетической энергии атомов, последние под воздействием потенциалов могут перемещаться в положение, соответствующее минимуму энергии. Дальнейшие превращения структуры протекают так же, как и на последней стадии формирования пленок, полученных ионно-плазменным распылением. В процессе термообработки пленки ее структура будет переходить из метастабильного состояния в устойчивое состояние, поликристаллическое, образуя твердый раствор замещения.

Термодинамический анализ и результаты расчетов межатомного взаимодействия методом парных потенциалов позволяют прогнозировать особенности технологических способов

получения тонких пленок на основе системы  $\text{CrSi}_2 - \text{TaSi}_2$  в виде твердых растворов замещения и обосновать структурные превращения в пленках на различных стадиях конденсации: пар – жидкость – кристалл, пар – кристалл и при последующих термообработках полученных пленок.

### Заключение

Рассмотрены причины низкой стабильности свойств тонкопленочных резисторов, полученных методом испарения гетерогенных материалов на основе силицидов хрома. Результаты анализа электрофизических свойств пленок, полученных различными процессами испарения исходных материалов этих силицидов, показали, что критерием стабильности тонких резистивных пленок можно считать гомогенность исходного материала. Выявленные закономерности изменения электрофизических свойств пленок в зависимости от эффективной концентрации носителей для твердых растворов типа  $\text{Cr}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Si}_2$  позволяют прогнозировать их эксплуатационные параметры. Термодинамический анализ и результаты расчетов межатомного взаимодействия методом парных потенциалов позволяют оптимизировать технологические режимы получения тонких пленок на основе системы  $\text{CrSi}_2 - \text{TaSi}_2$ .

### Библиографический список

1. Гельчинский, Б. Р. Методика расчетов потенциалов межионного взаимодействия в шестикомпонентных сплавах / Б.Р. Гельчинский, А.М. Сасов // Конструирование и технология изготовления космических приборов. – М. : Наука, 1988. – С. 105–109.
2. ГОСТ 22025-76 Сплавы кремниевые резистивные. Технические условия (с изменениями № 1, 2). – М. : Изд-во стандартов, 1983. – С. 42.
3. Еремеев, Ю. В. Мощные СВЧ-резисторы: оценка предельных частотно-мощностных характеристик / Ю.В. Еремеев, И.Н. Мальшев, С.В. Симанков // Электроника: наука, технология, бизнес. – 2010. – № 5. – С. 90–94.
4. Лыков, А. В. Теория теплопроводности / А.В. Лыков. – М. : Высш. шк., 1967. – 600 с.
5. Осадченко, Б. А. Кинетика образования, структура и электрические свойства резистивных пленок РС-1004 / Б.А. Осадченко, В.И. Трофимов, Л.А. Селиверстов // Микроэлектроника. – 1980. – Т. 9, вып. I. – С. 61–65.
6. Сасов, А. М. Методика выбора компонентов для создания резистивных материалов / А.М. Сасов, Б.Р. Гельчинский, Л.А. Дворина // Конструи-

рование научных космических приборов. – М. : Наука, 1985. – С. 122–127.

7. Animalu, A. Electronic structure of transition metals. I Quantum defects and model potential / A. Animalu // Phys. Rev. – 1973. – № 8. – P. 3542–3562.

8. Bfurarka, S. Silicide formation in thin co-sputtered (tantalum + silicon) films on polycrystalline silicon and SiO<sub>2</sub> / S. Bfurarka, D. Praver // J. Appl. Phys. – 1980. – 51 (3). – P. 1593–1598.

9. Palmstrem, C. Phase separation in interactions of tantalum – chromium alloy on Si / C. Palmstrem, J. Gyulai, J. Mayer // J. Vac. Technol. – 1983. – AI, № 2. – P. 452–454.

10. Shaw, R. Exchange and correlation in the theory of simple metals / R. Shaw // J. Phys. C.: Solid State Phys. – 1970. – V. 3, № 5. – P. 1140–1158.

---

*Поступила в редакцию  
14.12.2018*