

**ЭЛЕКТРОННЫЙ ПЕРЕХОД ПОЛУПРОВОДНИК -
МЕТАЛЛ И ОСОБЕННОСТИ ЭФФЕКТИВНОЙ
ПРОВОДИМОСТИ ГЕТЕРОФАЗНЫХ СИСТЕМ НА
ОСНОВЕ FeSi С МАЛЫМИ ОТКЛОНЕНИЯМИ ОТ
СТЕХИОМЕТРИИ**

Полупроводниковые и полуметаллические силициды 3d-переходных металлов группы железа являются перспективными материалами для электронной техники [1,2]. Анализ экспериментальных данных об их электронных свойствах показывает, что основной причиной формирования резистивного состояния силицидов 3d-переходных металлов являются возникающие в них температурные и концентрационные превращения типа полупроводник - металл [3-5]. Подобные превращения сопровождаются “захлопыванием” щели между валентной зоной и зоной проводимости, приводящим к изменению знака температурного коэффициента электросопротивления (ТКС) [3,5,6]. Однако до сих пор остается теоретически и экспериментально не изученным влияние формирующейся в них даже при малых отклонениях от стехиометрии гетерофазности на характер электронных переходов и эффективной проводимости.

Пример подобной ситуации дают поликристаллические системы на основе FeSi, которые при низких температурах ($T < 100$ K) являются полуметаллами, а с повышением температуры претерпевают превращение в металлическое состояние за счет расщепления валентной зоны и зоны проводимости во флуктуирующих обменных полях [5]. При этом слабые отклонения от стехиометрического состава в сторону избытка кремния дают значения электросопротивления, отличающиеся друг от друга в несколько раз [7]. Вместе с тем известно, что кристаллизация сплава FeSi в условиях избытка кремния сопровождается формированием двухфазной системы FeSi-FeSi₂ [7], причем FeSi₂ является полупроводником с шириной запрещенной зоны $E_g = 0,2$ эВ (неизмен-

ной в достаточно широком интервале температур $T < 1000$ K). Вариации условий синтеза (из расплава, при конденсации паров на подложках, в виде поли- и монокристалла) должны приводить к до сих пор не изученным изменениям топологии второй фазы (FeSi_2). При этом частицы FeSi_2 могут либо располагаться равномерно по матрице FeSi , либо оттесняться к границам зерен и блоков, образуя оторочки.

В настоящей работе путем компьютерного эксперимента исследуется протекание тока через двумерную систему (рис.1), образованную квадратными зёрнами FeSi , по границам которых сосредоточены выделения FeSi_2 (заштрихованная область на рис.1).

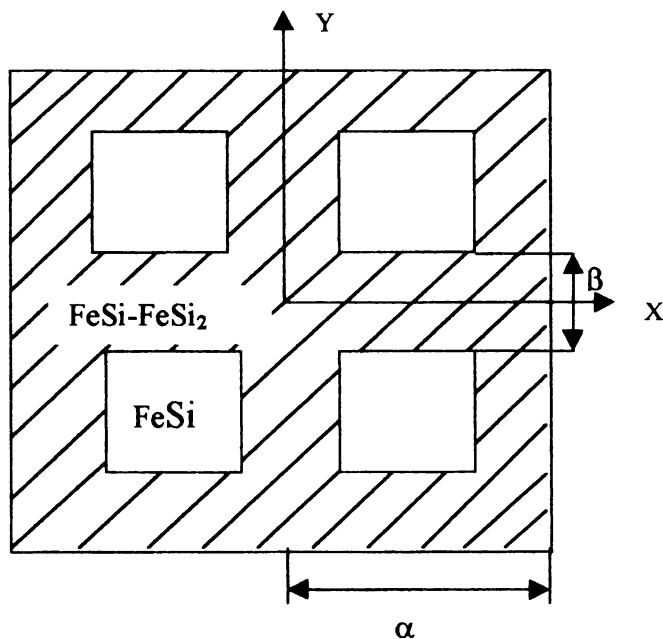


Рис.1. Двухмерная система, образованная квадратными зёрнами FeSi , по границам которых сосредоточены выделения FeSi_2

Размер зерна равен α , толщина двухфазной граничной области - β . Также учитывается, что граничная область характеризуется своей гетерофазной структурой [8]. Схемы этих гетерофазных смесей представлены на рис.2. В системе "а" на рис.2 полупроводниковая компонента FeSi_2 образует тонкие непрерывные слои, разделяющие частицы FeSi . Структура "b", дуальная "а", образована слоями моносилицида железа, облегающими дисилицид. Система "с" содержит квадратные включения FeSi_2 , располагающиеся в матрице FeSi в шахматном порядке. В проводящей среде "d" полупроводниковая фаза сформирована в виде круглых частиц.

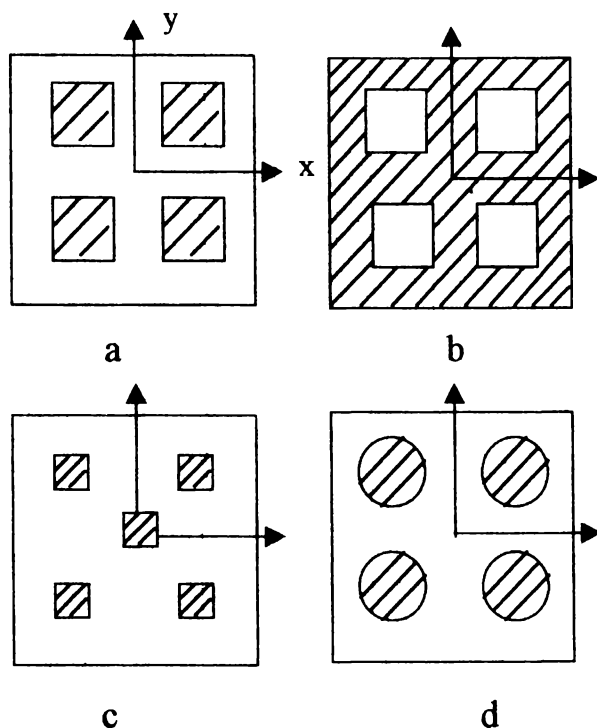


Рис.2. Схемы строения эвтектических двухфазных областей (заштрихованные области заняты фазой FeSi_2)

Рассмотренные проводящие системы соответствуют поликристаллическим трехмерным структурам, в которых картина тока является двумерной (плоской), а также тонким пленкам того же химического состава. При этом концентрацию полупроводниковой фазы C_b в области двухфазной границы зерна нетрудно установить с помощью выражения

$$C_b = \frac{C_0}{\delta(1-\delta/4)}, \quad (1)$$

где C_0 - средняя по образцу концентрация дисилицида; $\delta = \beta/\alpha$ - относительная толщина граничной области.

Расчет эффективной проводимости σ_e поликристаллической гетерофазной системы, изображенной на рис.1, будем проводить в два этапа:

1) вычисление эффективных коэффициентов переноса σ_{eb} в области границ зерен (на рис.1 заштрихованная область), характеризующих гетерогенными структурами "а" - "d";

2) установление проводимости элементарной ячейки, выделенной на рис.1 штриховой линией, при распространении потока вдоль оси У.

Рассматриваемая поликристаллическая структура, характеризуемая схемой, изображенной на рис.1, является регулярной и макроскопически изотропной, поэтому ее эффективная удельная проводимость равна проводимости ячейки.

При расчете эффективных проводимостей σ_{eb} систем "с" и "d", а также σ_e используем подход, основанный на применении закона Ома в дифференциальной форме

$$\vec{j} = \sigma \nabla \varphi, \quad (2)$$

где \vec{j} и σ - локальные значения плотности тока и проводимости гетерогенной среды; φ - электрический потенциал. Гетерогенную среду разбиваем на квадратные области, каждая из которых является аналогом окрестности точки. Внутри квадратной области потенциал аппроксимируем полиномом.

В данной работе использовался полином третьей степени. С учетом равенства нулю результирующего потока через область полином приобретает вид

$$\varphi_i(x, y) = a_{0i}(x^3 + 3xy^2) + a_{1i}(y^3 + 3x^2y) + a_{2i}(x^2 + y^2) + a_{3i}xy + a_{4i}x + a_{5i}y + a_{6i}, \quad (3)$$

где a_{ji} - коэффициенты, определяющие потенциал в i -области. Так как области разбиения ячейки являются аналогом бесконечно малых окрестностей точек, то они должны характеризоваться интегральными выражениями: потоки и потенциалы на границе областей в среднем равны. На левой границе ячейки задается потенциал и плотность потока. Нижняя и верхняя границы ячейки в данной работе - адиабатические. Этих условий достаточно, чтобы однозначно определить потенциал по всей гетерогенной ячейке.

Эффективная проводимость ячейки определяется по следующей формуле:

$$\sigma_e = \frac{\Phi}{\Delta\varphi}, \quad (4)$$

где Φ - полный поток через ячейку; $\Delta\varphi$ - разность средних по левой и правой границам ячейки потенциалов. Аналогично по формулам (2) и (4) вычисляется σ_{eb} . Картина распределения потенциала для структуры "а" представлена на рис.3.

Расчет парциальной проводимости FeSi можно осуществлять по методу, описанному в [5]. Политерму проводимости FeSi₂ аппроксимируем обычной экспоненциальной зависимостью:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right), \quad (5)$$

где k - постоянная Больцмана; $E_g = 0,2$ эВ; $\sigma_0 = 10^3$ (Ом·м)⁻¹ [1].

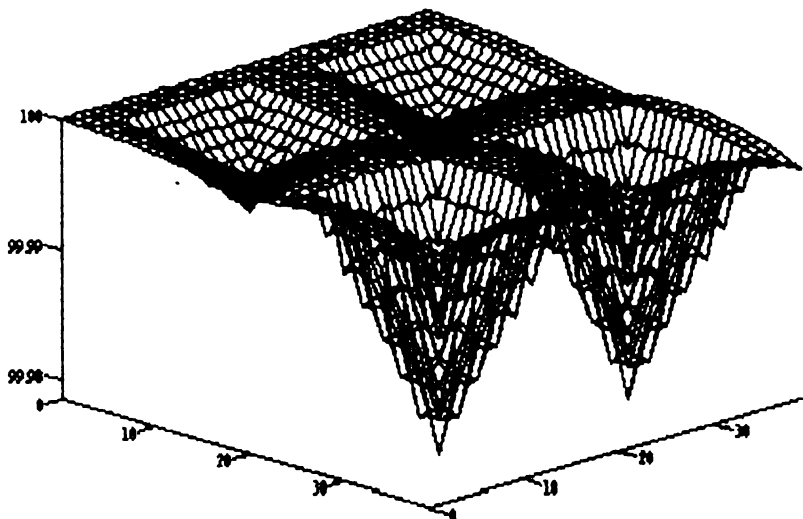


Рис.3. Распределение потенциала для структуры “а”

На рис.4 изображены зависимости эффективной относительной проводимости рассматриваемых гетерогенных систем от концентрации дисилицида железа, рассчитанные при относительной толщине граничной области $\delta = 0,01$ (σ_{m_0} - проводимость моносилицида при температуре 300 К).

Символом “М” обозначены зависимости эффективной проводимости, имеющие место при равномерном распределении частиц второй фазы в зерне, рассчитанные по формуле Максвелла [9]. Из рис.4 видно, что сосредоточение выделений второй фазы по границам зерен приводит к резкому изменению величины проводимости по сравнению с гомогенной системой. Характер концентрационной зависимости σ_e существенно зависит от геометрии включений. При критических концентрациях C_c , когда частицы дисилицида в граничной области смыкаются, имеет место резкое падение проводимости и реализуется переход металл - полупроводник.

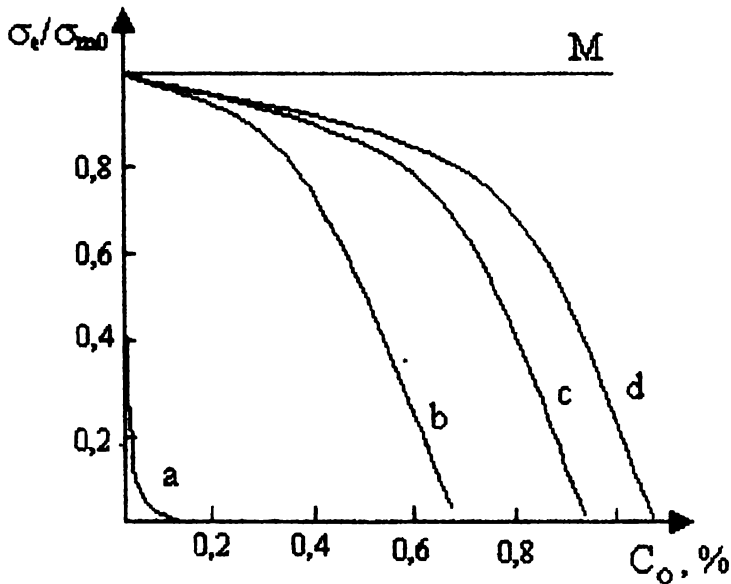


Рис. 4. Зависимость эффективной относительной проводимости гетерогенных систем от концентрации FeSi_2

В окрестности критической концентрации также существенно меняется и характер температурной зависимости $\sigma_e(T)$ обсуждаемых двухфазных систем. На рис.5 изображены характерные политермы относительного удельного сопротивления гетерогенных структур FeSi-FeSi_2 со структурой "а" и относительной шириной границы зерен $\delta = 0,01$, установленные при варьируемых концентрациях дисилицида. Из рис.5 видно, что изменение содержания второй фазы приводит к переходу от зависимости $\rho(T)$, характерной для FeSi (кривая 1), к политерме полупроводникового типа (кривая 3). Следует также отметить, что подбор значений концентрации второй фазы C_0 , толщины границы δ и топологии включений позволяет получить состояние с близким к нулю температурным коэффициентом электросопротивления в

сравнительно широком интервале температур (кривая 2 на рис.5).

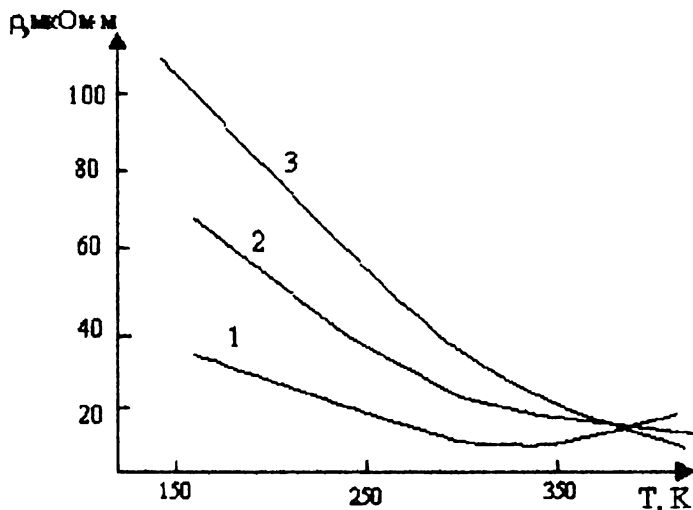


Рис.5. Политермы удельного сопротивления гетерогенных структур FeSi-FeSi₂

Итак, анализ системы FeSi-FeSi₂ позволяет сделать вывод о том, что электронные переходы и наблюдаемый в эксперименте разброс значений ρ даже при малых отклонениях от стехиометрического состава полуметаллических силицидов 3d-металлов в значительной степени могут быть связаны с неконтролируемой геометрией образцов. Последнее обстоятельство представляется особенно важным для систем, в которых величины удельных проводимостей первой и второй фаз заметно отличаются друг от друга.

Литература

1. Мьорарка Ш. Силициды для СБИС. М.: Мир, 1986.
2. Винокурова П.И., Власов А.В., Кулатов Э.Т. Электронное строение силицидов переходных металлов // Тр. ИОФ АН. 1991. Т.32. С.26.
3. Гельд П.В., Повзнер А.А., Волков А.Г. К теории магнитных и теплофизических свойств моносилицида железа // ДАН СССР. 1985. Т.283, №2. С.358.
4. Гельд П.В., Повзнер А.А., Кортков С.В., Ромашева Л.Ф. Температурно-индуцированные локальные магнитные моменты в моносилицидах 3d-переходных металлов //Изв. вузов. Сер. Физика. 1988. №4. С.18.
5. Гельд В.П., Повзнер А.А., Абельский Ш.Ш. Температурно-индуцированные локальные магнитные моменты и особенности электропроводности сплавов $Fe_{1-x}Co_xSi$ // ДАН СССР. 1990. Т.313, №5. С.1107.
6. Schlesinger Z., Fisk Z., Zhang H.-T. Unconventional charge gap formation in FeSi //Phys. Rev. Lett. 1993.Vol.71,№11. P.1748.
7. Гельд П.В., Сидоренко Ф.А. Силициды переходных металлов четвертого периода. М.: Metallurgy, 1971.
8. Дульнев Г.Н., Новиков В.В. Процессы переноса в неоднородных средах. Л.: Энергоатомиздат, 1990.
9. Митюшов Е.А., Гельд П.В., Адамеску Р.А. Обобщенная проводимость и упругость макрооднородных гетерогенных материалов. М.: Metallurgy, 1992.