

Краткие сообщения

01;06

Формирование резистивных свойств двухфазных систем полупроводник–металл на основе FeSi_{1+x} при малых отклонениях от стехиометрии

© А.А. Повзнер, А.Г. Андреева, И.Н. Сачков, В.В. Крюк

Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия

(Поступило в Редакцию 1 июня 2000 г.)

С помощью метода конечных элементов обнаружено, что в двухфазной системе протекает концентрационный переход полупроводник–металл. В окрестности критических концентраций исследуются особенности концентрационных и температурных зависимостей эффективной электропроводности систем FeSi-FeSi_2 .

Ряд резистивных материалов представляет собой многофазные композиции, в которых политермы удельного сопротивления $\rho(T)$ системы имеют U -образный характер [1–3]. Для них характерно наличие некоторой температуры T_c , при которой величина ρ приобретает минимальное значение, а температурный коэффициент сопротивления (ТКС) меняет свой знак с отрицательного на положительный. При этом в окрестности температуры T_c реализуются состояния с малыми абсолютными значениями ТКС. К основным проблемам резисторного материаловедения можно отнести изыскание систем, в которых оказывается возможным осуществление подобного явления. Весьма привлекательны в качестве перспективной основы резистивных материалов металлические системы металл–полупроводник, реализуемые на основе двухфазных сплавов силицидов переходных металлов, которые имеют хорошие эксплуатационные характеристики [4,5].

В работе [6] на основе анализа статистических систем была установлена возможность формирования U -образной политермы электросопротивления только при условии, что значения проводимостей металлической и полупроводниковой фаз различаются примерно на порядок. Отыскание компонент для таких систем весьма затруднительно. В настоящей работе рассматриваются системы с матричной структурой, где частицы второй фазы распределены существенно неравномерно: в частности, они сосредоточены по границам зерен в форме компоненты эвтектики. Конкретный анализ проводился для системы FeSi-FeSi_2 .

Диаграмма устойчивых фазовых состояний сплавов FeSi_{1+x} хорошо известна [4,7]. При температурах ниже 1400°C и при $0 < x < 0.016$ термодинамически устойчива ϵ -фаза FeSi . При кристаллизации же сплава, обогащенного кремнием $0.016 < x < 1$, формируется двухфазная система, содержащая помимо моносилцида выделения дисилцида железа. В отличие от цитирувавшейся выше работы [6] учтем, что частицы FeSi_2 могут

располагаться существенно неравномерно, оттесняясь к границам зерен и блоков, образуя их оторочки, и формироваться в виде эвтектики.

Для изучения эффектов, связанных с неравномерностью распределения выделений FeSi_2 , рассмотрим протекание электрического тока через идеализированную систему, образованную кубическими зёрнами FeSi , по границам которых сосредоточена эвтектика FeSi-FeSi_2 (рис. 1). Размер зерна равен $2h$, толщина двухфазной граничной области $2D$. Будем учитывать, что значения проводимостей FeSi и FeSi_2 , фиксируемые при 300 K , равны 0.321 и $10 \cdot 5 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ соответственно, т.е. различаются на четыре порядка величины.

Концентрацию полупроводниковой фазы в области двухфазной границы нетрудно устоявить с помощью выражений

$$C_b = C_0 \mu, \quad \mu = \frac{h^3}{h^3 - (h - D)^3}, \quad (1), (2)$$

где C_0 — концентрация дисилцида, средняя по образцу; C_b — его концентрация в эвтектике; μ — геометрический параметр, характеризующий "рыхлость" границы.

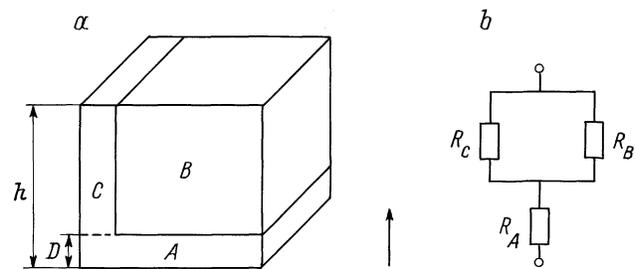


Рис. 1. *a* — схема элементарной ячейки поликристаллической двухфазной системы FeSi-FeSi_2 : области A и C заняты эвтектикой, B — однофазный моносилцид, h — размер половины зерна, D — толщина двухфазной границы зерна; *b* — эквивалентная электрическая схема элементарной ячейки зерна.

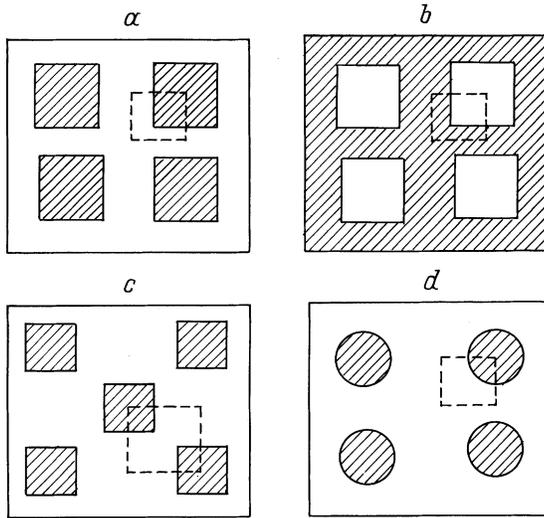


Рис. 2. Схемы строения сечений эвтектических областей. Заштрихованные области заняты FeSi_2 . Штриховые линии — границы элементарных ячеек, используемых при расчете σ_{be} .

Будем учитывать, что эвтектическая среда в свою очередь характеризуется различными матричными структурами, схемы сечений которых представлены на рис. 2. В системе *a* полупроводниковая компонента FeSi_2 образует тонкие непрерывные слои, разделяющие частицы FeSi . Структура *b*, дуальная *a*, образована слоями моносилицида, облегающими дисилицид. Система *c* содержит квадратные включения FeSi_2 , располагающиеся в матрице FeSi в шахматном порядке. В проводящей среде *d* полупроводниковая фаза сформирована в виде круглых частиц.

Установим теперь характер концентрационных и температурных зависимостей удельного сопротивления обсуждаемых систем. При распространении тока в направлении, указанном на рис. 1 стрелкой, элементарную ячейку можно разбить эквипотенциальными и адиабатическими плоскостями на области *A*, *B* и *C*. Для подобной регулярной и макроскопически изотропной системы ее эффективная удельная проводимость σ_e равна проводимости элементарной ячейки. Нахождение ее величины целесообразно проводить в два этапа. На первом из них рассчитаем проводимость σ_{be} эвтектических систем *a–d*. При этом используем подход, основанный на методе конечных элементов [8,9]. Пространственное распределение плотности тока определяется из условия экстремальности функционала

$$\chi = \int_{V_0} J^2 \sigma dV, \quad (3)$$

где J и σ — локальные значения плотности тока и проводимости гетерогенной среды; V_0 — объем элементарных ячеек, выделенных на рис. 2. штриховыми линиями.

Далее, используя установленное поле значений плотности тока J , рассчитываем эффективную проводимость

эвтектики

$$\sigma_{be} = \langle J \rangle / \langle J / \sigma \rangle, \quad (4)$$

$\langle \rangle$ означает усреднение по объему образца V_0 .

Эффективную проводимость элементарной ячейки и соответственно всей макроскопически изотропной гетерогенной системы σ_e рассчитаем теперь с помощью метода Дульнева [10]. Для этого используем эквивалентную электрическую схему ячейки, представленную на рис. 1, *b*. При этом необходимо учитывать, что область *B* является однофазной, а области *A* и *C*, относящиеся к границам зерна, микроскопически гетерофазны. Таким образом,

$$R_A = \frac{D}{h^2 \sigma_{be}}, \quad (5)$$

$$R_B = \frac{1}{(1-D)\sigma_1}, \quad (6)$$

$$R_C = \frac{D}{(L-D)^2 \sigma_{be}}, \quad (7)$$

где σ_1 и σ_{be} — проводимости моносилицида и эвтектики FeSi-FeSi_2 соответственно.

При расчетах температурных зависимостей $\sigma_e(T)$ используем значения парциальной проводимости FeSi , установленные с помощью метода, описанного в [1]. Полтерму проводимости FeSi_2 аппроксимируем обычной экспоненциальной зависимостью для полупроводника с шириной запрещенной зоны $E_g = 0.2 \text{ eV}$ [4].

На рис. 3 приведены установленные зависимости эффективной относительной проводимости обсуждаемых гетерогенных систем от объемной концентрации дисилицида железа, рассчитанные при относительной толщине граничной области $\delta = D/L = 0.01$, σ_0 — проводимость моносилицида при температуре 300 К. Обращает внимание чрезвычайно резкая зависимость проводимости рассматриваемых систем от концентрации второй фазы.

В работе [8] были установлены зависимости $\sigma_e(C_0)$ для ситуации с гомогенным, регулярным расположением включений различной формы. Было показано, что если $C_0 < 0.3$, то эффективная проводимость матричных

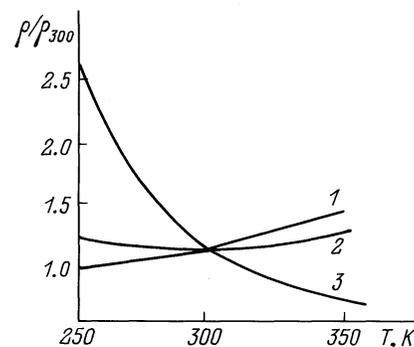


Рис. 3. Полтермы относительных значений сопротивления различных систем: 1 — однофазный моносилицид, 2 — дисилицид железа, 3 — система FeSi-FeSi_2 со структурой эвтектики *c* при $C_0 = 0.0015$ и $\delta = 0.01$.

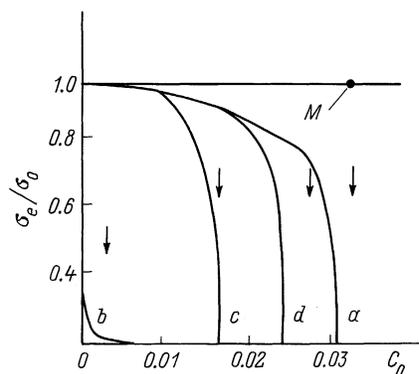


Рис. 4. Концентрационные зависимости эффективных проводимостей двухфазных систем, характеризуемых различной геометрией эвтектических подсистем, установленные при относительной толщине границы $\delta = 0.01$. Стрелки указывают критические значения концентраций дисилицида.

систем с квадратными и круглыми частицами слабо зависит от концентрации, практически не зависит от их формы и с точностью не хуже 1% может быть установлена с помощью известной формулы Максвелла [12]. Максвелловская зависимость представлена на рис. 3 кривой *M*. Нетрудно видеть, что в рассматриваемых в настоящей работе условиях проводимость обсуждаемых систем заметно зависит от формы частиц дисилицида при концентрациях $C_0 < 0.03$, т.е. на порядок величины меньшей, чем в случае гомогенного распределения. Наиболее резко обсуждаемая зависимость проявляется для системы *b*, наименее сильно — для *a*. При концентрациях C_c , указанных на рис. 4 стрелками, соответствующих смыканию частиц дисилицида в эвтектике, происходит резкое падение проводимости и реализуется переход металл–полупроводник. Видно, что значения C_c существенно зависят от геометрии частиц эвтектики.

В окрестностях концентраций C_c существенно меняется и характер температурных зависимостей $\sigma_e(T)$ обсуждаемых двухфазных систем. На рис. 3 показаны характерные политермы относительно удельного сопротивления двухфазной пленки FeSi–FeSi₂ со структурой *d* при относительной ширине эвтектической области $d = 0.01$, установленные при варьируемых концентрациях дисилицида. Видно, что изменение содержания второй фазы приводит к переходу от зависимости $\rho(T)$, характерной для FeSi (кривая 1), к политерму полупроводникового типа (кривая 3). В окрестности концентрации C_c реализуется промежуточная политерма, имеющая *U*-образный вид (кривая 2). Для последней характерно наличие протяженного участка с малым значением ТКС.

Систематизация результатов расчетов политерм сопротивления позволяет прийти к следующим выводам. Характер зависимостей $\rho(T)$ существенно зависит от трех параметров: исходных значений концентрации полупроводниковой фазы C_0 , параметра рыхлости границы μ и формы включений, образующих ее. Следует

отметить, что вариации этих трех параметров могут быть реализованы путем изменений технологий синтеза пленок и позволяют в принципе оптимизировать их резистивные свойства. При этом необходимо учитывать, что морфология и геометрические характеристики частиц второй фазы обсуждаемых систем существенно зависят от условий синтеза. В частности, варьируя скорость кристаллизации пленок и режимы их последующих термообработок, можно управлять и резистивными параметрами подобных материалов.

Эффекты неоднородного распределения выделений второй фазы могут приводить к заметным изменениям величин критических концентраций и должны учитываться при интерпретации результатов экспериментальных исследований переходов полупроводник–металл, реализующихся в двухфазных системах.

Проведенные исследования позволяют также объяснить фиксировавшийся в ряде работ [13–15] значительный (в несколько раз) разброс значений удельного сопротивления моносилицида железа. По-видимому, он был обусловлен малыми неконтролируемыми отклонениями состава от стехиометрии и возникновением гетерофазности образцов. Влияния неомогенности распределения второй фазы представляется важным при изучении особенностей процессов электропереноса и ряда других материалов, в которых величины удельных проводимостей первой и второй фаз заметно отличаются друг от друга.

Список литературы

- [1] Мартюшов К.И. // Обзоры по электронной технике. Сер. 5. Радиодетали и компоненты. М.: ЦНИИ Электроника, 1985. Вып. (1108). 68 с.
- [2] Лазарев В.Б., Красов В.Г., Шаплыгин И.С. Электропроводность окисных систем. М.: Наука, 1979. 168 с.
- [3] Сайфуллин Р.С. Неорганические композиционные материалы. М.: Химия, 1983. 304 с.
- [4] Гельд П.В., Сидоренко Ф.А. Силициды переходных металлов четвертого периода. М.: Металлургия, 1971. 582 с.
- [5] Мьюрарка Ш. Силициды для СБИС. М.: Мир, 1986. 176 с.
- [6] Василенко О.Л., Майер А.Л., Чащин В.А. и др. // ИФЖ. 1985. Т. 49. № 3. С. 477–481.
- [7] Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 2. М.: Наука, 1972. 977 с.
- [8] Сачков И.Н. // ЖТФ. 1996. Т. 66. Вып. 12. С. 48–58.
- [9] Сачков И.Н., Митюшов Е.А. // Письма в ЖТФ. 1996. Вып. 1. С. 22–25.
- [10] Дульнев Г.Н., Новиков В.В. Процессы переноса в неоднородных средах. Л.: Энергоатомиздат, 1990. 252 с.
- [11] Гельд В.П., Повзнер А.А., Абельский Ш.Ш., Ромашева Л.Ф. // ДАН СССР. 1990. Т. 313. № 5. С. 1107–1109.
- [12] Митюшов Е.А., Гельд П.В., Адамеску Р.А. Обобщенная проводимость и упругость макрооднородных гетерогенных материалов. М.: Металлургия, 1992. 145 с.
- [13] Игишев В.Н., Гельд П.В. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1960. № 2. С. 90–94.
- [14] Нейпор В.С., Самсонов Г.В. // ФТТ. 1960. Т. 2. Вып. 9. С. 2202–2209.
- [15] Андреева Л.П., Гельд П.В. // ФММ. 1965. Т. 19. № 1. С. 70–77.