

Efecto de los contactos en películas delgadas de GeSbTe

E. Morales-Sánchez^{1a}, E.F. Prokhorov, J. González-Hernández, A. Mendoza-Galván
CINVESTAV del IPN, Unidad Querétaro

Libramiento Norponiente No. 2000, Juriquilla. 76230. Querétaro, México.

¹División de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería, UAQ,

Centro Universitario Cerro de las Campanas. 76115. Querétaro, México

Al comparar los parámetros eléctricos de películas delgadas de GeSbTe obtenidos por 3 métodos diferentes (impedancia, DC, resistividad 4 puntas) se encontró que las mediciones de impedancia son las más apropiadas porque permite separar la contribución del bulto y del contacto. Se determinó la dependencia de la conductividad con respecto a la temperatura por medio de mediciones de impedancia y por mediciones DC. La resistividad fue obtenida para diferentes composiciones mostrando una dependencia con respecto a la rugosidad.

Palabras clave: Impedancia; Conductividad; Energía de Activación

The comparison of the electrical parameters in amorphous GeSbTe thin films obtained using three different methods (electrical impedance, DC and four point probe resistivity measurements), has shown that impedance measurements is the most appropriate because it is able to separate the contribution of the bulk and contacts. We determined the dependence of the conductivity with temperature from impedance and DC measurements. Resistivity was obtained at different composition and thickness showing dependence in roughness.

Keywords: Impedance; Conductivity; Dielectric Constant

1. Introducción

El estudio de las propiedades eléctricas en materiales calcogenuros amorfos ha despertado gran interés porque estos compuestos son el material base para memorias ópticas de cambio de fase y memorias eléctricas. Los parámetros más comunes para medir las propiedades eléctricas de los materiales son la energía de activación y el factor pre-exponencial obtenidos de las mediciones de conductividad en DC [1][2]. Se han reportado diferentes resultados empleando diferentes tipos de contactos: Pintura de plata [1][3], pintura de grafito [4], oro evaporado [5], hierro [6] [7] y aluminio [8][9][2]. La geometría utilizada también ha sido muy variada: Sándwich [1] (contactos en ambas caras paralelas de una muestra), planar [6] (contactos depositados sobre el material amorfo) y coplanar [5] (contactos coplanares previamente depositados sobre el sustrato).

En los trabajos citados anteriormente se asumió *a priori* que los contactos eran ohmicos y que no afectaban los resultados de las mediciones. Sin embargo es bien conocido que los contactos en semiconductores amorfos tienen regiones espaciales de carga, cuyos parámetros están determinados por la densidad de estados en la interfase; tipo de portadores de corriente dominantes; presencia de capas de óxido, etc. [10][11]. El estudio de la naturaleza de los contactos para estos materiales es generalmente difícil, porque la resistividad de la región del contacto es alta y comparable con la del bulto [12]. La capacitancia en estos sistemas puede ser medida solo a muy baja frecuencia [13], debido principalmente a que, en presencia de campos eléctricos, ciertas cargas se mueven hacia la interfase

originando efectos de doble capa, almacenamiento o saturación de cargas, efectos de barreras de potencial, etc. Se propone utilizar las mediciones de impedancia porque la impedancia permite separar la contribución en la conductividad del material y del contacto. El objetivo de este artículo es estudiar la influencia de los contactos en la determinación de la energía de activación (E_a) de la conductividad.

2. Procedimiento experimental

Películas con composiciones cercanas a las estequiométricas de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ y GeTe con espesores de 50nm a 4.6 μm fueron depositadas por RF Sputtering sobre sustrato de vidrio corning. Para medir la conductividad eléctrica se utilizaron las configuraciones geométricas siguientes: Sándwich, planar y coplanar. Para la configuración planar contactos de Au y Al fueron evaporados sobre la superficie del material calcogenuro amorfo y también se utilizó pintura de plata y pintura de grafito. Para la configuración coplanar se depositaron contactos coplanares de Cr en el sustrato de vidrio y posteriormente se depositó por RF sputtering la aleación calcogenura. La distancia entre contactos fue de 0.5mm a 5 mm y el ancho de los contactos fue de 3 a 10 mm. En la configuración capacitor, se evaporó Al en el sustrato de vidrio, posteriormente se depositó por RF sputtering el material calcogenuro y por último se evaporó encima otro contacto de Al. Se midió la composición de las películas delgadas por EDS empleando un ESEM Phillips XL30, se comparó con la composición del blanco teniendo como máximo una desviación del 1%.

^{a)}electronic mail: m6007@ciateq.net.mx

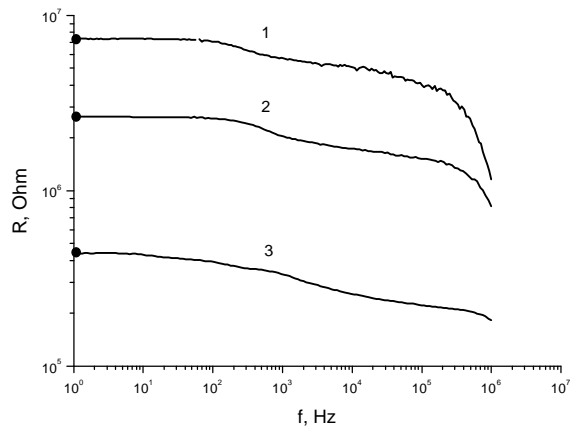


Figura 1. Resistencia en función de la frecuencia para muestras medidas a diferentes temperaturas: 1-300°K, 2-323°K, 3- 373°K. Los círculos negros corresponden a la resistencia medida en DC.

Las muestras fueron calentadas con una resistencia plana de 300W de potencia. La temperatura fue controlada por medio de un controlador marca Watlow modelo 982. La medición de impedancia se realizó con un Analizador de impedancia marca Solartron Modelo 1260. La amplitud de la señal AC para medir impedancia fue de 20 mv para configuración planar y 10 mv para configuración capacitor. El rango de frecuencia fue de 1Hz a 1Mhz. La variación de la conductividad eléctrica contra temperatura fue medida con el analizador de impedancia en el rango de frecuencia de 20 a 200 Hz.

Se utilizó un dispositivo diseñado especialmente para medir la resistividad utilizando la técnica de 4 puntas colineales.

3. Resultados y discusión

La Figura 1 muestra el valor de la resistencia de una muestra utilizando la configuración planar medida a 3 diferentes temperaturas (300°K, 323°K y 370 °K). Similares resultados fueron obtenidos en la configuración coplanar. Los puntos negros corresponden a la medición de la resistencia en DC. Como se puede observar el valor de la resistencia a 200 Hz es prácticamente la misma que la resistencia en DC.

La Figura 2 muestra el espectro de impedancia medido a películas con la configuración planar y coplanar. Los contactos fueron hechos de oro y plata. Para materiales medidos con contactos de plata, el espectro de impedancia muestra 2 semicírculos definidos. Para contactos de oro el espectro de impedancia muestra un semicírculo aparente pero que al hacer el ajuste de circuito equivalente realmente son dos semicírculos.

El análisis realizado con el programa Z-view para ajustar los espectros de impedancia a un circuito equivalente, mostró que a temperaturas de 300 a 350 K° todos los datos experimentales se ajustaban al circuito equivalente que se muestra en el recuadro de la figura 2. Los datos simulados se presentan con puntos oscuros.

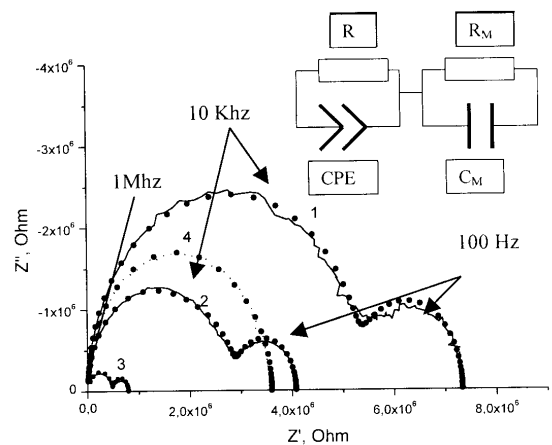


Figura 2. Espectro de impedancia de Ge₂Sb₂Te₅ con contactos de plata medidos a: 1- 300°K, 2- 313°K, 3- 373°K. Espectro 4 corresponde a la misma muestra pero con contactos de oro medida a la temperatura de 313°K.

En el circuito equivalente de la Figura 2, las propiedades de los contactos están representadas por un elemento de fase constante (CPE) en paralelo con una resistencia. El elemento CPE produce en el plano complejo un arco desplazado. La impedancia Z de un CPE en paralelo con una R es [14] :

$$z = \frac{R}{(1 + R * Y (j * w)^\alpha)}$$

donde w es la frecuencia angular; Y es una constante; α es un exponente en el rango de 0<α<1. En todos los materiales investigados el valor de α estuvo entre 0.8 a 1, por lo tanto por simplicidad el CPE se puede aproximar a un circuito RC quedando el circuito equivalente en 2 RC. Cada semicírculo esta asociado con una constante de tiempo. Si dichas constantes de tiempo son diferentes al menos por 2 ordenes de magnitud entonces el espectro de impedancia muestra 2 semicírculos definidos y separados, en caso contrario el espectro mostrara 2 semicírculos montados dando la impresión de ser un solo semicírculo.

Para investigar los efectos que pueden tener los contactos en el espectro de impedancia, se midieron muestras que tenían una configuración planar con la misma distancia entre electrodos pero con diferente área de contacto (Figura 3). Los contactos se hicieron de pintura de plata y después de cada medición se incremento el área de los contactos. Como se puede observar el semicírculo de alta frecuencia permanece sin cambios mientras que el semicírculo de baja frecuencia varia de acuerdo al área del contacto. Este experimento nos permite concluir que el semicírculo de baja frecuencia describe las propiedades eléctricas de los contactos. Un semicírculo en baja frecuencia corresponde a una alta capacitancia (efecto doble capa) y a una alta resistividad (barrera de potencial).

El espectro de impedancia para una configuración capacitor también muestra 2 semicírculos. En una configuración capacitor es fácil determinar la constante dieléctrica y al resistividad para cada semicírculo (RC) del espectro. La

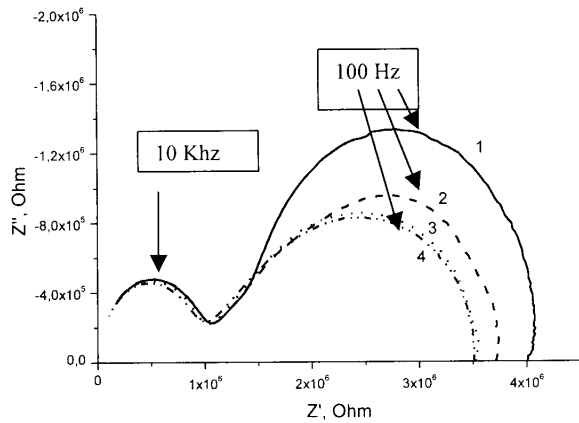


Figura 3. Espectro de impedancia medidas en muestras con configuración planar. La distancia entre contactos fue la misma, se vario únicamente el área de los contactos: 1-8 mm², 2-19.2 mm², 3- 28 mm², 4-44 mm².

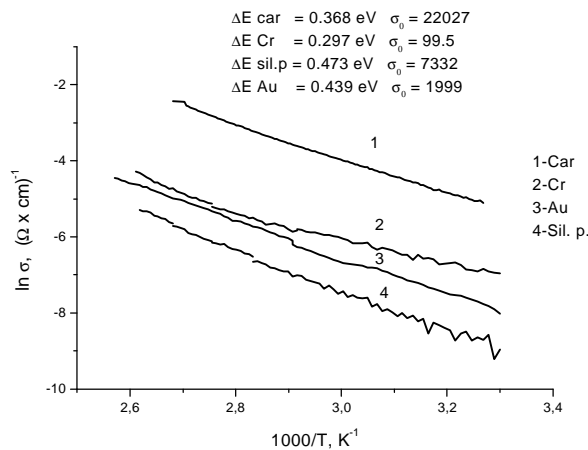


Figura 4 (a). Conductividad DC contra Temperatura para Ge₂Sb₂Te₅ con diferentes tipos de contactos: 1- Grafito coloidal, 2- Cr evaporado, 3- Au evaporado, 4- pintura de plata. (b) Conductividad contra 1000/T obtenidas por impedancia. Tipos de contactos: 1- pintura de plata, 2- Au evaporado, 3- σ contra 1/T obtenida por medición de 4 puntas colineales.

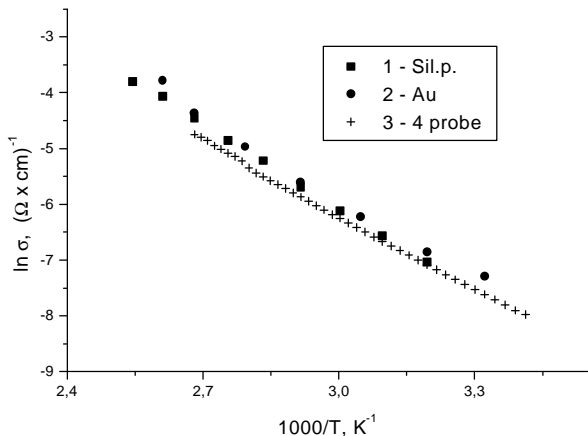


Figura 5. Espectro de impedancia de Ge₂Sb₂Te₅ con contactos de pintura de plata a las temperaturas de: 1- 373°K, 2- 393°K.

constante dieléctrica calculada del semicírculo de alta frecuencia para muestras con diferentes composiciones estuvieron en el rango de 12.8 a 15.6; Este valor esta de acuerdo con el valor de 17.7 para la constante dieléctrica reportada en la literatura para materiales calcogenuros[15]. Y también con el reportado de 15.3 obtenido por absorción de IR [16].

De los resultados anteriores concluimos que el semicírculo de alta frecuencia corresponde a las propiedades eléctricas de los materiales calcogenuros; y que el semicírculo de baja frecuencia corresponde a los contactos.

4. Energía de activación de la conductividad

Para investigar los mecanismos de conducción eléctrica, se analizo la dependencia en la temperatura de la conductividad DC. En un material calcogenuro, la conductividad DC en el rango de alta temperatura, donde el mecanismo de conducción dominante es la banda de conducción a través de los estados extendidos, esta descrita por $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT)$ donde la constante σ_0 depende de la composición del material semiconductor calcogenuro [17], ΔE es la energía de activación, k es la constante de Boltzman y T es la temperatura absoluta.

La Figura 4 muestra las graficas de $\ln(\sigma)$ vs $1000/T$ medidas para una misma película con composición Ge₂Sb₂Te₅ pero con diferente tipo de material para contacto.

Para calcular la conductividad, se tomo el valor de la resistencia en DC. Se puede observar que existen diferencias en el calculo de la energía de activación y en el factor pre-exponencial σ_0 . Tal dispersión es debida a la influencia de la resistencia de los contactos, la cual esta en serie con la resistencia del material.

Por otro lado cuando se grafica $\ln(\sigma)$ vs $1000/T$ a partir del semicírculo de alta frecuencia (Figura 5), se observa que se tiene la misma Ea independientemente del tipo de contacto. El valor de la energía de activación de la conductividad fue de 0.39 eV.

5. Resistividad

Habiendo determinado el efecto de los contactos en medidas de impedancia se procedió a medir la resistividad a película delgadas con diferentes grosores y composiciones. (Tabla 1). Se encontró que la conductividad calculada por impedancia y la medida por 4 puntas colineales son prácticamente las mismas. Sin embargo en algunas películas la diferencia entre las conductividades son un factor 2.

Se realizaron estudios por Microscopia de Fuerza Atómica AFM y se encontró que las muestras que tienen superficies muy rugosas son las muestras que presentan diferentes conductividades. Esta diferencia en conductividades puede ser explicada porque en las mediciones con 4 puntas colineales la resistencia que se

Tabla 1. Parámetros eléctricos obtenidos por impedancia y 4 puntas colineales en DC de películas delgadas de GeSbTe con diferentes composiciones.

Material	Grosor (nm)	Resistividad Impedancia ($\Omega \text{ cm } 10^3$)	Resistividad 4 puntas ($\Omega \text{ cm } 10^3$)
Ge ₂₁ Sb ₂₆ Te ₅₃	50	19	0.19
Ge ₃₄ Sb ₃₃ Te ₃₃	120	2.95	0.73
GeTe	100	5.38	0.736
GeTe	300	57.4	2.87
Ge ₂₄ Sb ₂₁ Te ₅₅	60	6.22	1.78
Ge ₁₄ Sb ₂₉ Te ₅₇	300	1.57	1.95
Ge ₂₂ Sb ₂₂ Te ₅₆	150	1.53	0.992
Ge ₁₈ Sb ₃₂ Te ₄₈	2000	0.553	1.174
Ge ₂₂ Sb ₂₂ Te ₅₆	90	1.97	1.24
Ge ₂₂ Sb ₂₂ Te ₅₆	300	2.15	2.3
Ge ₂₂ Sb ₂₂ Te ₅₆	4600	2.34	2.44
Ge ₂₂ Sb ₂₂ Te ₅₆	120	4.63	4.16
Ge ₁₅ Sb ₁₉ Te ₆₆	100	0.689	0.753

obtiene es la superficial y después se supone un material homogéneo y se multiplica por el grosor [18]. En muestras con una alta rugosidad la resistencia superficial no corresponde a la resistividad del volumen. Esta es la razón por la que las conductividades no corresponden.

6. Conclusiones

Los espectros de impedancia realizadas a películas delgadas de GeSbTe permiten separar la contribución del material y del contacto.

La E_a de la conductividad de películas delgadas de GeSbTe obtenida por DC varía su valor dependiendo del tipo de contacto que se utilice.

La E_a de la conductividad de películas delgadas de GeSbTe obtenida por impedancia es independiente del tipo de contacto utilizado.

Se obtuvo el valor de la resistividad por impedancia y por 4 puntas colineales de películas delgadas de GeSbTe para diferentes composiciones y grosores.

La técnica de 4 puntas y la impedancia dan el mismo valor de la resistividad a rugosidades menores a 3 nm.

Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente financiado por CONACYT, México

Referencias

- [1] Mehra R., Ganjoo A., Mathur P. J. Appl. Phys. **75**, 7334 (1994).
- [2] Fukui K., Saito T., Kondo S., Fujii Y., Sakisaka Y., Watanabe M. J. Phys. Soc. Jap. **59**, 4161(1990).
- [3] González-Hernández J., Prokhorov E., Vorobiev Yu. J. Vac. Sci. Technol. A. **18**, 1694(2000).
- [4] Rojas J., Dominguez M., P. Villares, R. Jimenez-Garay. Mat. Chem. and Physics **45**, 75(1996).
- [5] Fayek S., El Fouly M., Amer H. Solid State Comm. **93**, 213(1995).
- [6] Das V., Lakshmi P. J. Mater. Sci. **23**, 3869(1988).
- [7] Das V., Lakshmi P. J. Appl. Phys. **62**, 2376(1987).
- [8] Bhatargava A., Jain I. J. Phys. D: Appl. Phys. **27**, 830(1994).
- [9] El-Shair H., El-Nahass M., Fouad S. Vacuum; **42**, 201(1991).
- [10] Fitzche H. Amorphous and liquid semiconductors. Ed. J. Tauc. (Plenum, Press, London, New York, 1974).
- [11] Horng-Yhi Wey. Phys. Rev. B **13**, 3495(1976).
- [12] Tsiulyanu D. Sov. Phys. Semicond. **22**, 749(1988).
- [13] Simashkevich A., Shutov S. Semiconductors. **28**, 80(1994).
- [14] Macdonald J.R. Impedance spectroscopy. (Wiley, New York, 1987).
- [15] Yokota R. Jap. J. Appl. Phys. **28**, 1407(1989).
- [16] Mendoza-Galvan A., González-Hernández J. J. Appl. Phys.; **87**, 760(2000).
- [17] Mott N.F., Davis E.A., Electronic processes in Non-Crystalline Materials. (Clarendon Press, Oxford, 1978).
- [18] Wieder H.H. Laboratory notes on electrical and galvanomagnetic measurements. (Elsevier Press, New York, 1979).