

Piezorresistividad en Películas Delgadas de AlSb

F. D. SACCONE, P.J. ALONSO Y R. ARAGÓN *

LABORATORIO DE PELÍCULAS DELGADAS, DEPARTAMENTO DE FÍSICA
FACULTAD DE INGENIERÍA, UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
PASEO COLÓN 850 - (1063) BUENOS AIRES - ARGENTINA
* Y PRINSO-CITEFA, ZUFRIATEGUI 4380 - VILLA MARTELLI (1603)
e-mail: raragon@aleph.fi.uba.ar

Se prepararon películas delgadas de AlSb, de 20 a 100 nm de espesor, por "cosputtering" secuencial de ambos metales, con cátodos tipo magnetron en corriente continua, sobre sustratos rotatorios. Los depósitos, caracterizados por difracción de electrones y de rayos X de ángulo rasante, son amorfos en ausencia de calentamiento activo y cristalinos para temperaturas de depósito mayores a 200°C. El control independiente de la corriente catódica permite el ajuste de la estequiometría.

Se observaron resistividades mayores a $10^4 \Omega\text{-cm}$, consistentes con comportamiento semiconductor intrínseco a temperatura ambiente, para muestras estequiométricas. El exceso de aluminio promueve autodopado "p" con resistividades de $0,496 \Omega\text{-cm}$ y de $5,35 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ en depósitos amorfo y cristalino respectivamente, medidas en geometría de van der Pauw, para $N_{Al}/N_{Sb} = 1,5$ y espesores de 100 nm.

Las películas muestran piezorresistividad concordante con el carácter "gap X" indirecto del AlSb, previsto por la teoría de valles múltiples. El factor de "gauge" longitudinal, medido por el método del cantilever, es $\gamma_L = 6.2$ y $\gamma_L = 28.5$ para películas amorfas y cristalinas respectivamente.

AlSb thin films, 20 to 100 nm thick, were deposited by sequential "cosputtering" of pure metal targets, with d.c. magnetron cathodes, on rotating substrates. HEED and grazing-angle X-ray diffraction proved the deposits amorphous, in absence of active heating during deposition, and polycrystalline, for deposition temperatures above 200°C. Independent control of cathode currents makes stoichiometry adjustment possible.

Resistivities in excess of $10^4 \Omega\text{-cm}$, observed for stoichiometric samples are consistent with

intrinsic semiconductor behaviour at room temperature. Excess aluminium promotes 'p' self-doping with resistivities of $0.496 \Omega\text{-cm}$ and $5.35 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$, in amorphous and crystalline deposits respectively, measured in van der Pauw geometry, for $N_{Al}/N_{Sb} = 1.5$ and 100 nm thickness.

Piezorresistivity, consistent with the indirect X gap of AlSb, is observed, as foreseen by 'many valley theory'. Longitudinal gauge factors, measured by the cantilever method, are $\gamma_L = 6.2$ and $\gamma_L = 28.5$ for amorphous and crystalline films respectively.

1. Introducción

El descubrimiento¹ de piezorresistividad en semiconductores de Si y Ge hizo posible mejoras de hasta dos órdenes de magnitud sobre el factor extensométrico puramente geométrico de los metales, en aplicaciones de "strain gauge" de películas delgadas. Entre los compuestos binarios intermetálicos semiconductores III-V, el AlSb presenta una dependencia de los parámetros de banda con la presión hidrostática² comparable a la del Si, que motiva este estudio de sus propiedades piezorresistivas.

La velocidad de depósito por "sputtering" de semiconductores o aislantes por r.f. es, al menos, un orden de magnitud menor que la obtenible en c.c. sobre blancos metálicos³, promoviendo el desarrollo de esta última, a fines de aplicación tecnológica.

En este trabajo se explora la posibilidad de síntesis del compuesto AlSb en películas delgadas depositadas, mediante la técnica de "d.c. magnetron sputtering" secuencial con plasmas desacoplados, a partir de blancos de los elementos puros.

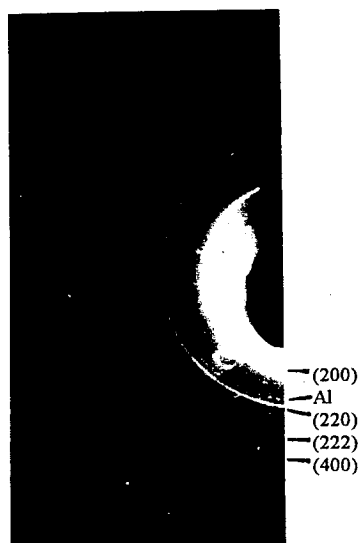


Figura 2: Difracción de electrones de Al_xSb_{1-x} de una película delgada de 50 nm de espesor, depositada a $T > 200^\circ C$.

Las resistividades (Tabla 1) son mayores a $10^4 \Omega\text{-cm}$ en películas estequiométricas, consistentemente con comportamiento semiconductor intrínseco. El exceso de aluminio

TABLA 1: Resistividades específicas para distintos rangos de composición y tipos de estructura

$N(Al/Sb)$	$\rho (\Omega \text{ cm})$
3,35 (77-23)	Amorfo 1: $2,59 \cdot 10^{-2}$ Amorfo 2: $2,17 \cdot 10^{-2}$
1,85 (63-37)	Amorfo 1: $2,45 \cdot 10^{-1}$ Amorfo 2: $1,37 \cdot 10^{-1}$
1,5 (60-40)	Amorfo: $4,96 \cdot 10^{-1}$ Policrist.: $5,35 \cdot 10^{-3}$

promueve autodopado "p" con resistividades de $0,496 \Omega\text{-cm}$ y de $5,35 \cdot 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ en depósitos amorfo y cristalino respectivamente, para $N_{Al}/N_{Sb}=1,5$ y espesores de 100 nm. ρ disminuye con aumentos en el exceso de Al, alcanzando niveles metálicos para una composición $N_{Al}/N_{Sb}=3,35 (Al_{0,77}Sb_{0,23})$.

El factor extensométrico longitudinal es cinco veces mayor para películas cristalinas que para amorfas de igual composición (Fig. 3).

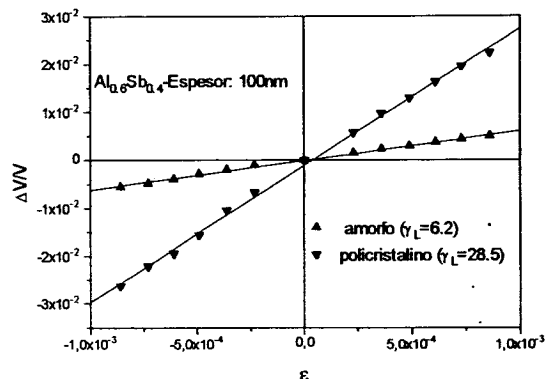


Figura 3: Factor extensométrico de películas amorfa (sustrato de mylar) y cristalina (sustrato de kapton) con $N_{Al}/N_{Sb}=1,5$.

En ambos casos γ_L disminuye con aumento del contenido de Al. Para $N_{Al}/N_{Sb}=1,85 (Al_{0,63}Sb_{0,37})$, $\gamma_L=4,1$ (Figura 4) y alcanzando 3,35 ($Al_{0,77}Sb_{0,23}$), el factor extensométrico es casi metálico ($\gamma_L=3,7$).

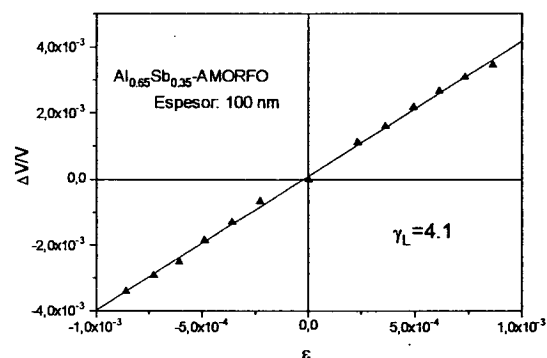


Figura 4: Factor extensométrico de una película amorfa con $N_{Al}/N_{Sb}=1,85$ (Sustrato de mylar).

4. Conclusiones

Es notoria la deficiencia de Sb, promovida por su alta presión de vapor, en la síntesis de $AlSb^{8,9}$, que resulta en fases ricas en vacancias que inducen niveles aceptores y comportamiento extrínseco p en el semiconductor. Se ha demostrado en cambio, que es posible el depósito de películas delgadas de cualquier estequiometría en el binario Al-Sb, mediante "sputtering" en blancos de los elementos puros.

La geometría secuencial con plasmas desacoplados (SPMS) es preferible a la confocal,

Las propiedades eléctricas de las películas se investigan con particular atención a su posible aplicación a dispositivos "strain gauge".

2. Método Experimental

El blanco de Sb utilizado, de 50 mm de diámetro, se preparó por fusión, a 630°C, en un crisol de sacrificio de grafito, que regula la presión parcial de oxígeno a la correspondiente al buffer: C-CO-CO₂, inhibiendo la oxidación del antimonio.

Las películas de Al_xSb_{1-x} (x= 0,5; 0,58; 0,6; 0,63; 0,77) se depositaron sobre sustratos fijos a un radio de 190 mm, sobre una plataforma rotativa a 5 r.p.m. La composición de las películas depende, en primera aproximación, de la frecuencia de rotación, de las velocidades estacionarias de depósito de cada blanco, de las densidades y los pesos atómicos de los elementos^{4,5}. El calentamiento activo durante la deposición se obtuvo mediante una lámpara halógena de 130V/500W.

Se usaron como sustratos mylar y kapton, para las mediciones del factor extensométrico longitudinal (γ_L), portaobjetos de vidrio común para la identificación de fases presentes por difracción de rayos X de ángulo rasante, vidrios Corning para medidas de espesor por interferometría de rayos X, monocristales de NaCl para la observación por difracción electrónica y de AlSiMag para las medidas de resistividad. Los contactos eléctricos se obtuvieron por evaporación térmica de Cu y Au sobre máscaras mecánicas.

Las resistividades específicas se midieron a temperatura ambiente, por el método de van der Pauw⁶ a corriente constante. La excitación se obtuvo de una fuente de c.c., con salida flotante para permitir referencia a tierra del voltímetro, de 100 nA a 100 mA por décadas, con multiplicador continuo.

Las tensiones se midieron a cuatro dígitos significativos, con un amplificador de instrumentación de doble etapa diferencial e impedancia de entrada mayor a 10¹⁰ Ω, con ganancia de 1 a 10.000 en la primera instancia y de 1 a 100 en la segunda, que permite asimismo la sustracción análoga de una tensión de referencia.

Las corrientes de excitación fueron seleccionadas para una lectura estable de al menos tres cifras significativas, reduciendo la corriente de excitación para minimizar el efecto de autocalentamiento. El factor extensométrico se midió por el método del cantilever⁷. Los sensores se adhirieron a la viga con cianoacrilato y se soldaron (Sn-Pb, 60:40) contactos a los electrodos.

3. Resultados y Discusión

Películas delgadas metálicas de los blancos utilizados se demostraron monofásicas por difracción de rayos X de ángulo rasante. El Sb presenta orientación preferida en plano basal trigonal.

Las películas de Al_xSb_{1-x} depositadas sin calentamiento activo de los sustratos tienen estructura amorfa con segregación de fase cristalina de aluminio (Fig. 1).

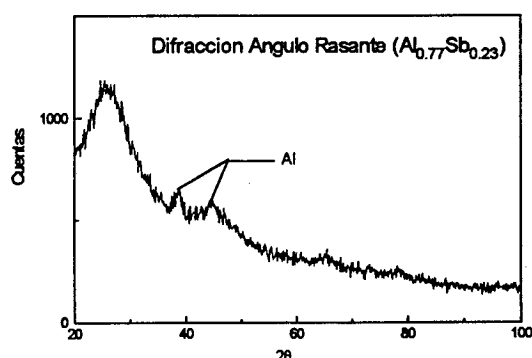


Figura 1: Difracción de rayos X por ángulo rasante de una película delgada de Al_{0,77}Sb_{0,23} de 100 nm de espesor nominal, depositada sin calentamiento activo.

A temperaturas de sustrato mayores a 200°C, se depositan fases cristalinas (Fig. 2) pero este tratamiento térmico es insuficiente para recrystalizar películas amorfas una vez constituidas.

Los espesores medidos por interferometría de rayos X, mostraron buen acuerdo con la evaluación piezogravimétrica in situ (INFICON XTC), para películas depositadas en configuración estacionaria. Para depósitos rotatorios, se observaron diferencias superiores al 40%, aún corrigiendo por el volumen de formación del AlSb.

porque reduce la contaminación cruzada dominante en esta última disposición. El control de la composición del depósito está limitado fundamentalmente por la resolución en la regulación de la corriente del plasma.

La formación del compuesto por "sputtering" secuencial depende absolutamente de reacciones e interacciones plasma-depósito en superficie, que responden a un condicionamiento cinético. Dado que el cambio en composición es discontinuo, la nueva fase se forma por nucleación y la energía de activación¹⁰ correspondiente es:

$$\Delta H_N = \frac{4b^3 \gamma_{AC}^3}{27 \Delta H_{AC}^2}$$

donde γ_{AC} es la energía superficial (por átomo) entre las fases amorfa y cristalina, ΔH_{AC} es el calor de transformación (por átomo) entre ambas fases y b es un factor geométrico que depende de la forma de los núcleos. ΔH_N reducidos corresponden a bajas energías entre fases y/o altas entalpías de transformación de los núcleos. Debido a que ambas clases de núcleos A o B en la reacción tienen interfases A-A, A-B o B-B, debe ser mínima la suma de las energías de superficie, favoreciendo la formación de estructuras cristalinas simples en los núcleos, con epitaxia entre las fases reactivas particularmente en contornos de alta energía tales como triples interfases comunes. Cuando las entalpías de formación de una aleación amorfa y un compuesto cristalino son comparables, la aleación amorfa será la primera observada si tiene barrera de nucleación o energía superficial pequeñas.

Sin duda la formación del compuesto está favorecida por la alta energía de los reactivos durante el depósito por "sputtering". Asimismo es significativo que la temperatura de depósito requerida para una fase cristalina (>200 °C) es insuficiente para recrystalizar una película amorfa, una vez constituida.

El buen acuerdo evidenciado por la medida interferométrica del espesor de depósitos estacionarios con el control piezogravimétrico durante la deposición, convalida el uso reproducible de las curvas de calibración para el

control de composición. Sin embargo, la medida interferométrica no es redundante para películas constituidas sobre sustratos rotatorios. El desplazamiento del sustrato a través del plasma asegura homogeneidad del depósito pero incluye la zona axial de máxima velocidad de depósito, que no es directamente accesible al sensor piezogravimétrico.

La teoría de valles múltiples¹¹ predice piezorresistividad para cualquier semiconductor indirecto donde la promoción de portadores a la banda de conducción está mediada por fonones y justifica la fuerte dependencia con la cristalinidad del material. El efecto en AlSb y Si es de magnitud comparable, consistentemente con la similar dependencia de los parámetros de banda con la presión hidrostática. Sin embargo la elevada piezorresistividad previsible en estos casos no es enteramente aprovechable en aplicaciones prácticas.

En dispositivos "strain gauge" policristalinos, el factor extensométrico representa un promedio de las componentes tensoriales por la orientación al azar de los granos constituyentes. Aún en monocristales de Si, es necesario asegurar un nivel de dopado suficiente para reducir la resistividad (ρ) y el coeficiente térmico de resistencia (TCR) a valores compatibles con su aplicación, a costa de sensibilidad en γ_L . En este estudio, el límite práctico de composición $Al_{0.6}Sb_{0.4}$, impuesto por la resolución en corriente de plasma, alcanza resistencias que, a 100 k Ω corresponden a las máximas aplicables. Los factores de gauge son comparables a los de Si policristalino ($20 < \gamma_L < 50$), aunque la alta sensibilidad a la humedad del AlSb no favorece su aplicación.

Referencias

- 1 - C. S. Smith, Phys. Rev., **94**, 42-9 (1954).
- 2 - L. D. Laude, M. Cardona y F. H. Pollak, Phys. Rev. B, **1**, 1436-42 (1970).
- 3 - P. Frash, U. Heisig, Chr. Gottfried y H. Welde, Surf. and Coat. Tech., **59**, 177-182 (1993).
- 4 - C. E. Wickersham y J. E. Greene, J. Appl. Phys., **47**, 4734-9 (1976).
- 5 - C. Corsi, J. Appl. Phys., **45**, 3467-71 (1974).
- 6 - L. J. Van der Pauw, Philips Res. Repts., **13**, 1 (1958).
- 7 - K. Rajana and S. Mohan, Phys. Stat. Sol. (a), **105**, K181 (1988)

8 - R. F. Blunt, H. P. R. Frederikse, J. H. Bcker y W. R. Hosler, *Phys. Rev.* **96**, 578-80 (1954).

9 - A. Joullie, B. Girault, A. M. Joullie y A. Zien-Eddine, *Phys. Rev B* **25**, 7830-33 (1982).

10 - King-Ning Tu, J. W. Mayer y L. C. Feldman, *Electronic Thin Film Science*, Macmillan Publishing Company, N. York (1992).

11 - B. Kloeck y N. F. De Rooij, "Mechanical Sensors", en *Semiconductor Sensors*, S. M. Sze (Ed.), John Wiley & Sons, Inc. (1994).