

CONDUCCION POR PERCOLACION EN PELICULAS DE CARBONO AMORFO HIDROGENADO

A. REYES-MENA*, J. GONZALEZ-HERNANDEZ* Y R. ASOMOZA†

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del
IPN. *Depto. de Física, †Depto. de Ing. Eléctrica
Apdo. Postal 14-740, 07000 México, D.F.

RESUMEN

Se ha estudiado la conductividad eléctrica de películas de carbono amorfo hidrogenado preparadas con gas metano por el método de descarga incandescente con diferentes densidades de radio frecuencia. El comportamiento observado en la conductividad como función de tratamientos térmicos se puede entender en términos de los cambios estructurales inducidos por los tratamientos térmicos. De acuerdo a las mediciones Raman y fotoluminiscencia no se observan cambios estructurales significativos para tratamientos térmicos de hasta 400°C, lo cual está en concordancia con una conductividad aproximadamente constante en este rango de temperaturas. El incremento abrupto en la conductividad por más de diez órdenes de magnitud se puede entender en términos de la deshidrogenación seguida por la percolación de las partículas grafiticas conductoras.

I. INTRODUCCION

Muchas películas semiconductoras con importancia tecnológica contienen heterogeneidades en una escala de 10-10000Å, las cuales afectan de manera significativa sus propiedades eléctricas y ópticas. Algunos ejemplos son las celdas solares, los recubrimientos térmicos solares y fotodetectores para varios rangos espectrales. Tales películas pueden ser policristalinas, amorfas o una mezcla de las dos. Recientemente, se ha reportado que la descomposición de algunos hidrocarburos por el método de descarga incandescente puede producir películas de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) con una estructura compuesta de una mezcla de dos fases: en una los átomos de carbono poseen coordinación tres, i.e., ligaduras tipo grafito, y en la otra la coordinación cuatro como en diamante (1,2,3). De acuerdo a las mediciones de absorción en el infrarrojo la concentración atómica de hidrógeno se encuentra entre el 20 y 50%, dependiendo de la densidad de potencia de radio frecuencia (RF) usada en el crecimiento y está ligado preferencialmente a átomos de carbono que pertenecen a la fase sp^3 (4).

También se ha encontrado que, siendo la fase sp^2 más estable, su fracción volumétrica puede ser aumentada ya sea con el aumento en la densidad de potencia de RF de crecimiento o en la temperatura de recocido (3).

En este trabajo reportamos un estudio de la estructura de películas de a-C:H tratadas térmicamente y su correlación con la conductividad eléctrica. Se observa que las muestras sin tratamientos térmicos tienen una conductividad menor que $10^{-10} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, independiente de las condiciones de preparación, per-

neciendo aproximadamente constante después de tratamientos térmicos consecutivos a temperaturas de hasta 400°C. La baja conductividad resulta de la pasivación de enlaces no saturados (dangling bonds) por el hidrógeno incorporado durante el crecimiento, tal como ocurre en silicio amorfo hidrogenado. También se observa un aumento abrupto en la conductividad con tratamientos térmicos a temperaturas mayores. Esto se interpreta en términos de la percolación de pequeños cristales de grafito producidos durante los recocidos.

II. EXPERIMENTAL

Las películas de a-C:H fueron crecidas en sustratos de cuarzo con gas metano por el método de descarga incandescente. La densidad de potencia de RF de crecimiento fue variada entre 0.4 y 4.8 Watts cm^{-2} . En todas las muestras se realizaron tratamientos térmicos (TT) consecutivos por una hora en el rango de 200 a 1000°C.

Las mediciones de fotoluminiscencia (FL) y dispersión Raman (DR) a temperatura ambiente fueron realizadas con un espectrómetro doble Jobin Ivon y como fuente de excitación se usó un laser de iones de argón ($\lambda=4880\text{Å}$). La dependencia de la conductividad eléctrica, σ , con la temperatura fue medida en el plano de las películas por medio del método de dos puntas, en el rango de 120 a 523°K. Como contactos eléctricos se usaron puntos de pintura de plata con aproximadamente 1 mm de diámetro y separados por aproximadamente 0.5 mm. Las corrientes eléctricas medidas estuvieron en el rango de 10^{-12} - 10^{-3} amps. La detección de corriente se hizo por medio de electrómetro Keithley 614.

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

La Fig. 1 muestra la conductividad eléctrica a temperatura ambiente versus las temperaturas de tratamiento térmico (TTT) para las películas preparadas con densidades de potencia de RF de 0.4, 1.6 y 3.2 Watts cm^{-2} . Todas las muestras sin tratamientos térmicos tienen una conductividad en el rango de 10^{-12} a 10^{-10} ($\Omega \text{ cm}$) $^{-1}$, siendo menor en aquellas preparadas con bajas densidades de potencia de RF. Los valores de la conductividad, como se muestra en la figura, no cambian significativamente para temperaturas de tratamiento térmico (TTT) de hasta 400°C. Para TTT mayores hay un incremento abrupto en la conductividad de al menos 10 órdenes de magnitud. A temperaturas de recocido de 800°C o mayores, nuestras películas empiezan a levantarse de los substratos, haciendo las mediciones de conductividad poco confiables.

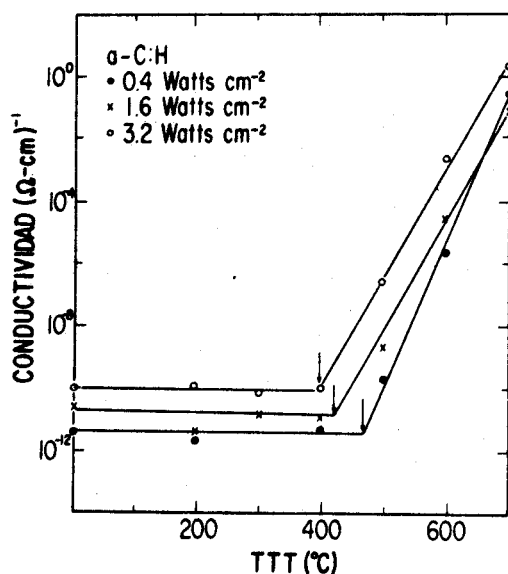


FIG.1. Conductividad eléctrica a temperatura ambiente versus las TTT para muestras preparadas con densidades de potencia de RF de 0.4, 1.6 y 3.2 Watts cm^{-2} .

La Fig. 2 muestra los espectros de FL y DR para las películas preparadas con varias densidades de RF sin tratamientos térmicos. Para obtener estos datos se empleó la línea de excitación 4880Å proveniente de un laser de iones de argón. Las muestras obtenidas con 0.4 y 0.8 Watts cm^{-2} solamente presentan una banda de emisión de FL característica de una estructura amorfa en la cual los átomos de carbono tienen principalmente la coordinación sp^3 (3, 4, 5). La concentración atómica de hidrógeno en esta fase es mayor del 30% (4). Las muestras preparadas con potencias de RF mayores presentan, además de la banda ancha de FL, una banda más pronunciada que corresponde a la señal de dispersión Raman de la fase tipo grafito (6). Nótese que la intensidad de la banda de FL disminuye rápidamente

conforme la densidad de potencia de RF aumenta.

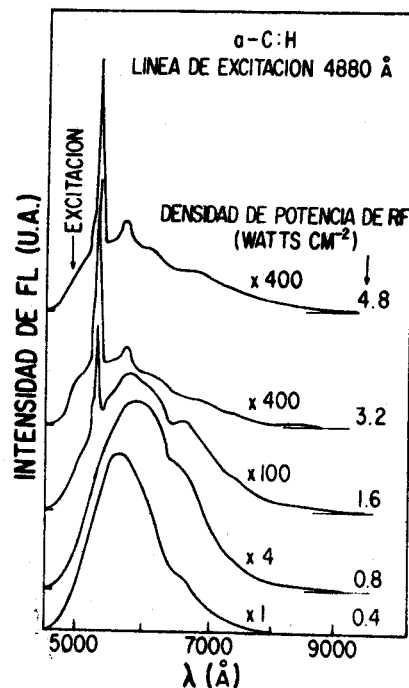


FIG. 2. Espectros de FL y DR para muestras preparadas con varias densidades de potencia de RF.

Las Figs. 3 y 4 ilustran la evolución de los espectros Raman de las muestras preparadas con 0.4 y 1.6 Watts cm^{-2} función de las TTT, respectivamente. La primera no muestra señal Raman para temperaturas de hasta 400°C. A TTT de 500°C la señal Raman aparece y consiste de dos líneas en aproximadamente 1365 y 1605 cm^{-1} . La línea de baja frecuencia ha sido previamente denotada por D y su origen ha sido relacionado con desorden estructural (7,8) en la fase tipo grafito, mientras la línea de alta frecuencia, la línea G (7,8), corresponde a la dispersión de fonones en $q = 0$ en grafito cristalino. La línea vertical indica la posición de la línea G en un monocristal de grafito.

En la Fig. 4 los espectros Raman de muestras con y sin tratamientos térmicos hasta 400°C presentan una línea D difusa y una línea G ancha cuyas posiciones se corren hacia mayores frecuencias conforme la temperatura de recocido se incrementa. Para TTT de 500°C, los espectros Raman de ambas muestras presentan cambios significativos: i) la línea G se hace más pronunciada y su posición se desplaza hacia frecuencias por arriba de la que corresponde a un monocristal de grafito y ii) una línea G bien definida. Para TTT mayores, la línea G se corre gradualmente hacia la posición de la línea del grafito monocristalino y su ancho de línea disminuye. Más evidente

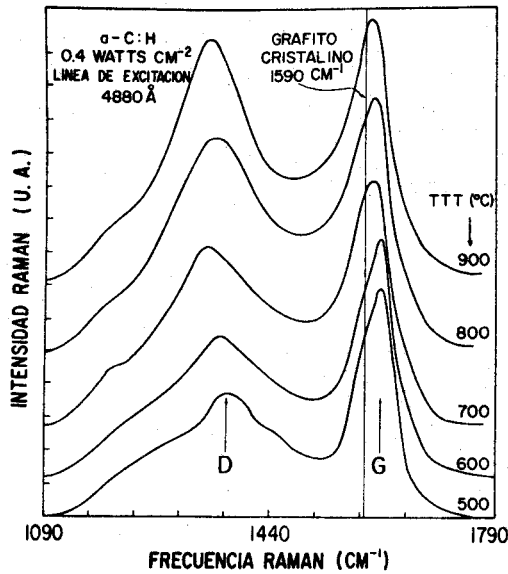


FIG. 3. Evolución de los espectros Raman de muestras preparadas con 0.4 Watts cm^{-2} .

es el aumento observado en la intensidad relativa de la línea D en este rango de temperatura. Los efectos de los recocidos en los espectros Raman de las otras muestras en la Fig.2 no se presentan debido a que son similares a los que ya se han descrito.

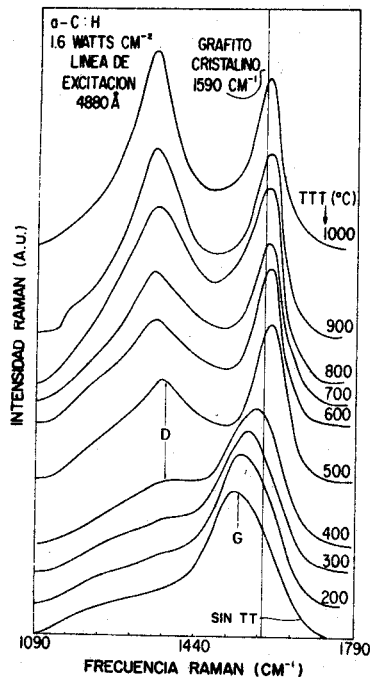


FIG. 4. Evolución de los espectros Raman de muestras preparadas con 1.6 Watts cm^{-2} .

La Fig. 5 muestra el corrimiento Raman de la línea G en función de la TTT para todas las películas. La línea continua horizontal indica la posición de la línea G en un monocristal de grafito.

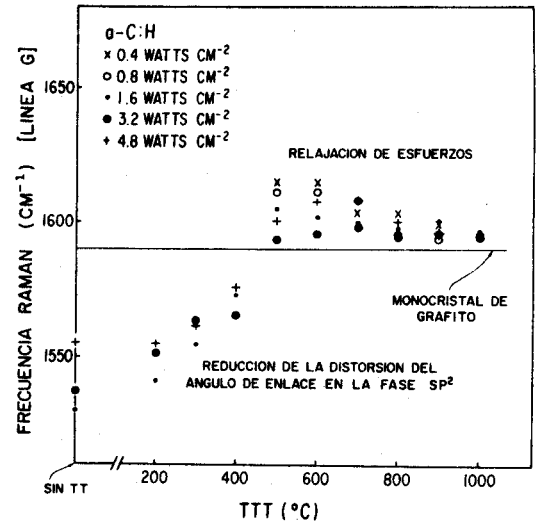


FIG.5. Corrimiento Raman de la línea G en función de las TTT para muestras preparadas con varias densidades de potencia de RF.

Las mediciones de la resistividad en función de la temperatura de la muestra, T , presenta un comportamiento similar para todas las muestras. Como un ejemplo, la Fig. 6 presenta el logaritmo de la resistividad eléctrica en función de $1/KT$ para una película preparada con 1.6 Watt cm^{-2} , antes y después de ser tratada a varias temperaturas. La temperatura de la muestra, T , fue variada en el rango de 120 a 523°K. Los TTT de hasta 400°K resultan en solamente un cambio pequeño en la resistividad, mientras que para TTT de 500°K o mayores, el incremento en la resistividad es más pronunciado (Fig. 1). También se puede ver que la energía de activación para el mecanismo de conducción, obtenida de la pendiente de la línea recta ajustada a los puntos experimentales en el rango de alta temperatura, depende de las TTT. Esta permanece prácticamente constante con un valor de 0.6 eV para $TTT \leq 400^\circ\text{C}$ y entonces decrece gradualmente para mayores TTT, siendo aproximadamente 0.02 eV a 700°K. Las flechas indican las temperaturas a las cuales la resistividad se desvía del comportamiento lineal. También se ha observado que si estas rectas se extrapolan en la dirección de altas temperaturas, todas ellas se intersecan en aproximadamente el mismo punto el cual tiene un valor de alrededor de 10^{-1} (Ωcm).

IV. DISCUSSION

Varios autores han reportado una transición nometal-metal en carbones tratados térmicamente.

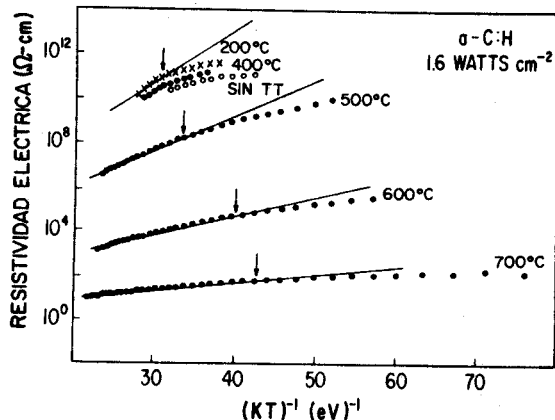


FIG. 6. Logaritmo de la resistividad eléctrica en función de $1/KT$ para una muestra preparada con $1.6 \text{ Watts cm}^{-2}$, antes y después de tratamientos a varias temperaturas.

camente, la cual ha sido interpretada en términos de un proceso de percolación (9,10,11). En estos reportes, el incremento en la conductividad se relaciona con la conectividad de microcristales de grafito conductores producidos durante los tratamientos térmicos. Un incremento similar en la conductividad, como se muestra en la Fig. 1, de varios órdenes de magnitud es también observado en películas de a-C:H preparadas por descarga incandescente. Este comportamiento se observa en todas las películas de a-C:H independientemente de la densidad de potencia usada durante el crecimiento y a pesar del hecho de que la estructura original de las películas depende fuertemente de la densidad de potencia de RF. La baja conductividad en todas las muestras, sin tratamientos térmicos, se entiende teniendo como base el siguiente esquema: Las mediciones de FL (Fig. 2) y ópticas (3) de la muestra preparada con $0.4 \text{ Watts cm}^{-2}$ indican que su estructura consiste de una red desordenada de carbono-hidrógeno en la cual los átomos de carbono se encuentran en sitios sp^2 y sp^3 distribuidos aleatoriamente. Por analogía con el silicio amorfo hidrogenado, la baja conductividad de las películas de a-C:H está relacionada con la pasivación de enlaces no saturados (dangling bonds) por el hidrógeno, lo cual a su vez permite una conductividad térmicamente activada (12). Para la película preparada con $0.4 \text{ Watts cm}^{-2}$, sin tratamientos térmicos, se obtiene una energía de activación de 0.6 eV en el rango de temperaturas de medida altas. Beeman et. (13) ha discutido ya un modelo estructural para películas de a-C:H con diferentes porcentajes de átomos con coordinación tres y cuatro. Por otro lado, el hecho de que no se observa una señal Raman de los sitios sp^2 indica que su concentración relativa y pequeña y su señal Raman es probablemente enmas-

carada por la FL intensa. El análisis de los resultados obtenidos con las mismas técnicas, en particular con DR, en las películas preparadas con densidades de potencia de RF muestra, además de la fase de carbono amorfo hidrogenado, la formación de regiones amorfas en la cual los átomos de carbono poseen coordinación tres. La existencia de la mezcla de fases no solamente es apoyada por los datos de transmisión óptica (3) y una banda de FL similar a las observadas en muestras preparadas con bajas densidades de potencia de RF, sino también por las mediciones de infrarrojo en las cuales todas las bandas de absorción están asociadas a enlaces C-H en donde los átomos de carbono pertenecen a los grupos metilo y metileno. En estas muestras se obtienen una conductividad mayor y una energía de activación menor de 0.4 eV ; más aún, el hecho de que el ancho de la banda prohibida óptica (3) es aproximadamente dos veces la energía de activación para conducción, nos lleva a la conclusión de que la conducción de portadores es a través de la fase grafitica amorfa.

Los tratamientos térmicos hasta de 400°C prácticamente no cambian el valor de la conductividad eléctrica a temperatura ambiente ni la energía de activación, en el rango de temperaturas de medida altas, lo que indica que la estructura no ha cambiado drásticamente. Sin embargo, el incremento pequeño en la eficiencia de FL reportado antes en muestras similares preparadas con $0.4 \text{ Watts cm}^{-2}$ (14) y el corrimiento hacia altas frecuencias en el pico G en el espectro Raman en muestras preparadas con densidades de potencia RF mayores y recocidas, sugieren (Fig. 4) que una relajación gradual de la red amorfa hacia una estructura menos desordenada ocurre durante los recocidos. Específicamente, el corrimiento Raman ha sido previamente interpretado como una reducción de las distorsiones angulares en la fase desordenada sp^2 (12).

Para TTT de 500°C o mayores la conductividad eléctrica a temperatura ambiente se incrementa exponencialmente y la energía de activación disminuye monótonicamente. Estos cambios no se relacionan solamente a la salida de hidrógeno, ya que mediciones de infrarrojo en películas similares (15) muestran que en películas preparadas con $0.4 \text{ Watts cm}^{-2}$, TTT de 500°C son suficientes para remover la mayoría del hidrógeno, mientras que en aquellas preparadas con densidades de potencia de RF mayores TTT de 600°C o mayores son necesarios para lograr un efecto similar. Nótese que la conductividad continúa incrementándose para TTT por arriba de 600°C , aún cuando a estas TTT la mayoría del hidrógeno ha sido ya removido. A TTT de 500°C ocurren cambios estructurales abruptos en todas las muestras. En aquellas preparadas con $0.4 \text{ Watts cm}^{-2}$, TT a esta temperatura acaban con la FL y la señal Raman aparece en el rango de números de onda de 1300 a 1700 cm^{-1} . En las películas prepara-

das a densidades de potencia de RF mayores la señal Raman se observa antes de los tratamientos térmicos; sin embargo, ocurren cambios notables en los espectros después del TT a 500°C. Estos cambios se han descrito en la Sección III, y están asociados a la grafitización gradual del material. Esto último es también apoyado por la dependencia resistividad con la temperatura, donde se observa una disminución gradual de la energía de activación, la cual, de acuerdo a publicaciones previas, indica un aumento en tamaño promedio de las partículas grafiticas. Del análisis anterior, el incremento abrupto en la conductividad a TTT = 500°C se puede entender en términos de la cristalización de la red amorfa sp^2 en partículas grafiticas con una estructura altamente tensionada. Mayores TTT incrementan el tamaño promedio de las partículas grafiticas, lo cual a su vez resulta en un incremento en la conductividad eléctrica a temperatura ambiente y en una disminución gradual en la energía de activación. De acuerdo a Tuinstra y Koenig (6) un aumento en el tamaño de partícula significa una disminución de la razón $I(D)/I(G)$; sin embargo, nuestros datos muestran un incremento en la razón $I(D)/I(G)$, lo cual concuerda con un reporte previo de Dillon et al. (7). Esto pudiera ser interpretado como una conservación parcial de la regla de selección $q = 0$. La conservación de momento sólo se observa en cristales grandes, de esta manera, a temperaturas de recocido suficientemente altas uno deberá empezar a ver una disminución en la razón $I(D)/I(G)$. Sin embargo, tratamientos térmicos a mayores temperaturas no fueron posibles en nuestras muestras depositadas sobre sustratos de cuarzo. La Fig. 5 proporciona un resumen de los cambios estructurales, medidos por espectroscopía Raman, que ocurren durante el proceso de recocido. El corrimiento del pico G hacia la línea del grafito cristalino a mayores frecuencias indica una reducción en las distorsiones angulares de los enlaces. A TTT de 500°C la posición de la línea G se ha corrido a un valor por arriba del que corresponde al grafito cristalino, indicando que un proceso de nucleación y crecimiento a esta temperatura ha empezado a tomar lugar. El corrimiento Raman hacia la línea del grafito cristalino, conforme las TTT se incrementan, es indicativo de la liberación de las tensiones intrínsecas de compresión. En películas de silicio microcristalino se han observado frecuencias Raman con una posición por arriba de la correspondiente al monocristal e interpretadas en términos de tensiones intrínsecas de compresión (17). En el presente estudio, las tensiones térmicas que resultan de la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre la película y el sustrato y el corrimiento Raman debido a los efectos de tamaño de partículas pequeñas no explican las frecuencias Raman observadas para TTT $\geq 500^\circ\text{C}$. Así, se puede concluir que la estructura de las muestras (Fig. 5) recocidas a

500°C contiene pequeñas partículas grafiticas sujetas a altas tensiones intrínsecas de compresión.

V. CONCLUSIONES

Se han estudiado la estructura de películas de a-C:H, con y sin tratamientos térmicos, y su correlación con sus propiedades eléctricas. La baja conductividad eléctrica en las muestras sin tratamientos térmicos se entiende en términos de la pasivación de enlaces no saturados (dangling bonds) por el hidrógeno. La baja conductividad permanece aproximadamente constante hasta TTT de 400°C; para temperaturas de tratamiento mayores el hidrógeno empieza a salir y la conductividad a incrementarse. No obstante, subsecuentes aumentos en la temperatura de tratamiento continúan incrementando la conductividad. De acuerdo a las mediciones Raman este último incremento está relacionado con la nucleación y crecimiento de partículas grafiticas, las cuales percolan a TTT en este rango.

AGRADECIMIENTOS

A. R.-M. agradece al CONACyT su apoyo. J. G.-H. agradece apoyo parcial brindado por el CONACyT (proyecto # 880400).

REFERENCIAS

1. J. Robertson, *Adv.* 35, 317 (1986).
2. H. Tsai y D.B. Bogy, *J. Vac. Sci. Technol.* A5, 3287 (1987).
3. A. Reyes-Mena, J. González-Hernández y R. Asomoza, *Proc. of the Mat. Res. Soc., Strasbourg, Francia*, 229 (1987).
4. J. González-Hernández, R. Asomoza y A. Reyes-Mena, *Rev. Mex. Fís.* 34, 178 (1988).
5. J. Wagner y P. Lautenschlager, *J. Appl. Phys.* 59, 2045 (1986).
6. F. Tuinstra y J.L. Koenig, *J. Chem. Phys.* 53, 1126 (1970).
7. R.O. Dillon, J. A. Woolan y V. Kathanant, *Phys. Rev.* B29, 3482 (1984).
8. M. Ramsteiner y J. Wagner *Appl. Phys. Lett.* 51, 1355 (1987).
9. J. González-Hernández, I. Hernández-Calderón, Carlos A. Luengo y Raphael Tsu, *Carbon* 20, 201 (1982).
10. F. Carmona y P. Delhaes, *J. Appl. Phys.* 49, 618 (1978).

11. D.S. Kupperman, C.K. Chau y H. Weinstock, Carbon 11, 171 (1973).
12. S. Orzeszko, W. Bala, K. Fabisiak y F. Rozploch, Phys. Stat. Sol. 81, 579 (1984).
13. D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds y M.R. Anderson, Phys. Rev. B30, 870 (1984).
14. J. González-Hernández, R. Asomoza y A. Reyes-Mena, Solid State Commun. 67, 1085 (1988).
15. J. González-Hernández, B.S. Chao y D.A. Pawlik, J. Vac. Sci. Technol. A7, 2332 (1989).
16. S. Mrozowski, Phys. Rev. 77, 838 (1950).
17. J. González-Hernández, Denis Martin y Raphael Tsu, Proc. of SPIE 452, 44 (1983).