

Películas delgadas de carburo de germanio preparadas mediante ablación por láser pulsado

A. Mahmood, F.F. Castellón, L. Cota-Araiza, W. de la Cruz, M.P. Hernández y M.H. Farías
 Centro de Ciencias de la Materia Condensada de la UNAM, Ap. Postal 2681, Ensenada, BC 22800, México

Se preparó una serie de películas amorfas de $Ge_{1-x}C_x:H$ mediante ablación por láser pulsado reactivo bajo diferentes presiones de metano. Se midieron las muestras usando la espectroscopía de fotoemisión de rayos X. Los resultados muestran que los átomos de carbono se incorporan a la red del germanio, formando una aleación de $Ge_{1-x}C_x:H$, para concentraciones menores que aproximadamente 10 at.%, donde los átomos de Ge están distribuidos de una manera uniforme. Se observa la formación de aglomerados tipo grafito en concentraciones de carbono mayores.

Palabras clave: Carburo de germanio; Ablación láser pulsada; Recubrimientos duros; Películas delgadas semiconductoras

A series of amorphous $Ge_{1-x}C_x:H$ thin films were prepared by means of reactive pulsed laser deposition with several methane pressures. Samples were measured using X-ray photoelectron spectroscopy. Results indicate the carbon atoms to be incorporated in the germanium lattice, forming a $Ge_{1-x}C_x:H$ alloy, for concentrations below about 10 at.%, where the Ge atoms are uniformly distributed. There is formation of graphitic agglomerates for larger carbon concentrations.

Keywords: Germanium carbide; Pulsed laser ablation; Hard coatings; Semiconducting thin films

1. Introducción

Las aleaciones de $Ge_{1-x}C_x:H$ son de interés, entre otras cosas, porque el *c-Ge* tiene una transición de banda directa acerlo más comparable con el *c-Si* [1]. Sin embargo, los híbridos de diamante y Ge son difíciles de preparar debido a la muy baja miscibilidad del carbono, la cual es necesaria para introducirse en la red atómica [1-3] y sólo se pueden adicionar concentraciones muy limitadas de carbono [4-7]. Se ha podido incorporar concentraciones mayores de carbono en germanio mediante plasma por resonancia ciclotrónica de electrones en películas nanocristalinas [1] o películas amorfas por co-pulverización iónica por radio frecuencia (*rf-co-sputtering*) [3] y con la adición de hidrógeno por pulverización iónica por magnetrón no balanceado de CD [8] y pulverización iónica por magnetrón de *rf* [9].

En este trabajo preparamos películas amorfas de $Ge_{1-x}C_x:H$ por el método de ablación láser pulsado (PLD) reactivo bajo diferentes presiones de CH_4 durante el crecimiento. Esta técnica tiene la ventaja principal de producir partículas con energías más altas que otras técnicas de erosión iónica, la cual puede favorecer la incorporación de carbono. Se caracterizaron las películas por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).

2. Experimental

2.1. Preparación de las películas

Todas las películas se depositaron a temperatura ambiente en un sistema modificado de ablación láser, Riber

que es energéticamente muy cercana a la brecha indirecta primaria [1]. También, la inclusión de C puede incrementar la brecha de *c-Ge* para hacerlo más cercano a la de *c-Si* y reducir el parámetro de red para el LDM-32, que cuenta con la espectroscopía de electrones Auger (AES) y con XPS. Se llevó a cabo el depósito mediante la ablación de un blanco de germanio de alta pureza (99.999 at.%) en una atmósfera de metano molecular de alta pureza. Las presiones de metano, P_{CH_4} , estuvieron en el rango de $1 \leq P_{CH_4} \leq 75$ mTorr. Se depositaron las capas en obleas de silicio (111) sin ningún procedimiento especial de limpieza. La presión base en la cámara de crecimiento se mantuvo en el rango de 10^{-9} Torr. Se llevó a cabo la ablación del blanco por medio de un láser de excímero de KrF ($\lambda = 248$ nm) enfocado en el blanco a 50° de la normal a la superficie. Los parámetros de la energía del láser, el tiempo de depósito y la velocidad de repetición de pulsos se mantuvieron fijos en 200 mJ, 20 minutos y 5 Hz, respectivamente, para un total de 6,000 pulsos de láser para cada película. El tamaño del punto de enfoque del haz del láser es de aproximadamente 1mm x 5mm.

2.2. Caracterización de las películas

Se llevaron a cabo los análisis espectroscópicos mediante un analizador de energía de electrones Mac-3 de Cameca. Los datos de XPS se colectaron después de excitar la muestra por medio de la línea K_α (1,486.6 eV) de Al monocromática. Se calibró la escala de energía con las

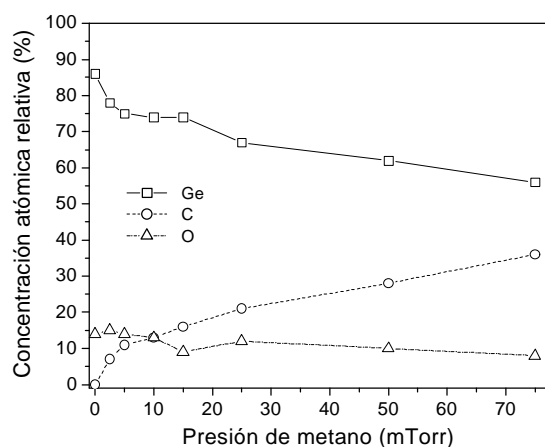


Figura 1. Concentración atómica relativa de *Ge*, *C* y *O* medido por XPS como función de la presión de metano durante el crecimiento de las películas de $Ge_{1-x}C_xH$ mediante PLD.

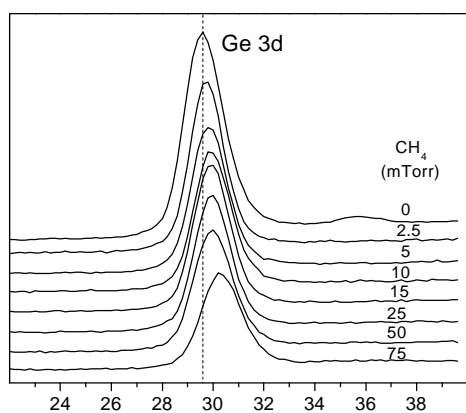


Figura 2. Ventana de energía de *Ge 3d* en las películas de $Ge_{1-x}C_xH$ como función de la presión de metano, medidas por XPS.

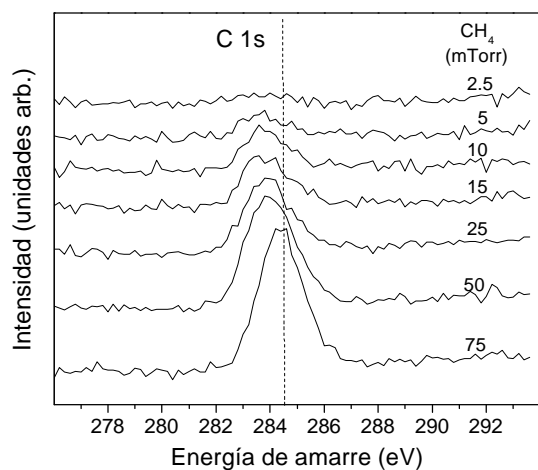


Figura 3. Ventana de energía de *C 1s* en las películas de $Ge_{1-x}C_xH$ como función de la presión de metano, medidas por XPS.

932.67 eV y 368.26 eV, respectivamente.

La cuantificación elemental por XPS está basada en un esquema propuesto recientemente [10] y descrito en detalle en otro trabajo [11]. Con este esquema, se puede hacer una evaluación adecuada de la estequiometría de las películas por XPS.

3. Resultados

La Figura 1 muestra las concentraciones atómicas relativas (CAR) de *Ge*, *C* y *O* medidas por XPS como función de la presión de metano durante el crecimiento del conjunto de ocho películas de $Ge_{1-x}C_xH$, preparadas por PLD reactivo. Hay un notable incremento en la CAR de carbono de cerca del 40 at.% para una presión de metano de 75 mTorr y un decremento relacionado en la CAR de

germanio. La CAR observada para el oxígeno permanece por debajo del 15 at.% y parece estar directamente relacionado a la CAR de *Ge*, indicando que probablemente proviene de contaminación superficial de los gases residuales en la cámara durante el crecimiento o como contaminante del blanco.

La Figura 2 presenta la transición *Ge 3d* del conjunto de las ocho películas de $Ge_{1-x}C_xH$ preparadas por PLD reactivo como función de la presión de metano. La energía de amarre aumenta de 29.6 eV para *Ge* puro hasta 30.2 eV para la muestra crecida con una presión de metano de 75 mTorr.

En la Figura 3 se observa la transición *C 1s* de todas las muestras preparadas de $Ge_{1-x}C_xH$. Se puede notar el aumento en la intensidad como función de la presión de depósito de metano, P_{CH_4} , así como un corrimiento en la energía de enlace del *C 1s* de 283.8 eV para la muestra preparada con una presión baja de metano de 2.5 mTorr hasta 284.4 eV, para aquella preparada con 75 mTorr.

4. Discusión

El aumento gradual observado en la energía de amarre en la transición *Ge 3d* como función de la presión de metano durante el crecimiento, de aproximadamente 0.6 eV, está de acuerdo con mediciones similares de películas de $a-Ge_{1-x}C_xH$ preparadas por co-pulverización iónica de rf por Vilcarromero et al. [3], donde ellos notan un cambio correspondiente de 29.4 eV a 30 eV para valores de x de 0 a 0.71. Similarmente a sus resultados, la mitad del ancho de línea, ΔE , de la señal de *Ge 3d* es casi constante para el rango analizado de contenidos de carbono. Sus muestras contienen hidrógeno debido a que ellos usaron una atmósfera de hidrógeno más argón durante el crecimiento, lo cual no parece afectar mucho las características de enlace del germanio, según se detecta por XPS, cuando se comparan con nuestros resultados. El aumento en la energía de amarre de *Ge* como función del contenido de carbono puede atribuirse a la mayor electronegatividad del carbono en comparación con la del germanio. El aumento gradual en la energía de amarre de la transición *Ge 3d* con

la concentración atómica relativa de carbono, conservando aproximadamente constante el ancho de línea, indica que los átomos de germanio están dispersados homogéneamente en la película [3]. También, para el caso de la transición $C 1s$ como función del contenido de carbono, parece que para nuestras muestras, el pico de $C 1s$ en 283.8 eV aumenta hasta un punto donde otro pico de $C 1s$ en 284.4 eV comienza a aparecer y domina para altos contenidos de carbono. Vilcarromero *et al.* observan tendencias similares en aproximadamente 283.2 eV y 284.4 eV, respectivamente. La pequeña diferencia entre la energía de amarre del pico inicial $C 1s$ se puede explicar en términos de la gran incertidumbre de nuestras mediciones inducidas por la baja señal para bajos contenidos de carbono. El hecho de que aparezcan dos picos $C 1s$ indica que uno de ellos corresponde a átomos de carbono ligados a germanio, los de energía de amarre menor y los otros, a átomos de carbono que pudieran estar ligados a otros átomos de carbono ya que la energía de amarre de estos últimos se acerca a la del carbono tipo grafito. En otras palabras, para bajos contenidos de carbono, la mayoría de los átomos de carbono están incorporados en la red del Ge y para presiones de metano mayores, la baja miscibilidad entre Ge y C induce la formación de aglomerados de carbono en especies tipo grafito. Considerando el ambiente de metano en que fueron preparadas, es de esperarse la presencia de hidrógeno en las películas de $Ge_{1-x}C_x:H$, como fue detectado por Vilcarromero *et al.* por mediciones de coeficiente de absorción en el infrarrojo. Ellos observan enlaces $Ge-H$ y $C-H$ que, para bajas concentraciones de C , menores al 20 at.%, les permite explicar un incremento en la brecha óptica. Se realizarán estudios posteriores de coeficiente de absorción en el infrarrojo para verificar la presencia de hidrógeno en estas muestras.

5. Conclusiones

Concluimos que en el conjunto de películas de $Ge_{1-x}C_x:H$ amorfas producidas por PLD reactivo bajo diferentes presiones de metano y medidas por medio de XPS, los átomos de carbono se incorporan en la red del germanio, formando una aleación de $Ge_{1-x}C_x:H$, para concentraciones menores que aproximadamente el 10 at.%, donde los átomos de Ge se encuentran distribuidos uniformemente. Se observa la formación de aglomerados tipo grafito a concentraciones de carbono altas.

Agradecimientos

Los autores agradecen la valiosa ayuda técnica del Dr. Jesús Antonio Díaz durante la adquisición de datos XPS y preparación de muestras, así como al Ing. Juan Peralta y al M. en C. Carlos González por su apoyo técnico.

Referencias

- [1] J.T. Herrold and V.L. Dalal, *J. Non-Cryst. Sol.* **270**, 255 (2000).
- [2] A.R. Powell, F. LeGoues and S. Iyer, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 324 (1994).
- [3] J. Vilcarromero, F.C. Marques and J. Andreu, *J. Non-Cryst. Sol.* **227**, 427 (1998).
- [4] J. Kolodzey et al., *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1865 (1995).
- [5] M. Todd, J. Kouvetakis and D.J. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2407 (1996).
- [6] W.H. Weber, B.-K. Yang and M. Krishnamurthy, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 626 (1998).
- [7] F. Chen et al., *Appl. Surf. Sci.* **104/105**, 615 (1996).
- [8] H. Biederman et al., *Thin Solid Films* **351**, 151 (1999).
- [9] N. Saito et al., *Thin Solid Films* **269**, 69 (1995).
- [10] M. Repoux, *Surf. Interface Anal.* **18**, 567 (1992).
- [11] G. Soto, W. de la Cruz, F. F. Castellón, J. A. Díaz, R. Machorro and M.H. Farías, "Tungsten Nitride Films Grown via Pulsed Laser Deposition studied in-situ by Electron Spectroscopies". Sent to *Appl. Surf. Sci.*