

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS FISICO MATEMATICAS

DOCTORADO EN INGENIERIA FISICA INDUSTRIAL

TESIS:

CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE NITRURO DE ALUMINIO (AlN) Y NITRURO DE ALUMINIO OXIDADO ($AlNO$) DEPOSITADAS POR LA TÉCNICA DE EROSIÓN IÓNICA

QUE COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERIA FISICA INDUSTRIAL

PRESENTA:

SANTOS MORALES RODRIGUEZ

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N. L., DICIEMBRE DEL 2008.

CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE NITRURO DE ALUMINIO (AlN) Y NITRURO DE ALUMINIO OXIDADO (AlNO) DEPOSITADAS POR LA TÉCNICA DE EROSIÓN IÓNICA

CONTENIDO

	<u>Página</u>
1. INTRODUCCIÓN	7
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE ANÁLISIS	14
2.1. Técnica de depósito por erosión iónica reactiva	14
2.1.1. Depósito de películas de AlN y AlNO	24
2.2. Técnicas de análisis y caracterización	29
2.2.1. Difracción de rayos X	29
2.2.2. Elipsometría	32
2.2.3. Espectroscopia UV-Visible	36
2.2.4. Microscopia electrónica de barrido	38
2.2.5. Cálculos teóricos	40
3. RESULTADOS	41
4. DISCUSIÓN	52
4.1. Difracción de rayos X	52
4.2. Elipsometría y Espectroscopia UV-Visible	56
4.3. SEM	57
4.4. Cálculos teóricos	58
5. CONCLUSIONES	61
6. BIBLIOGRAFÍA	63

LISTA DE FIGURAS

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
1	Estructura tetraedral del AlN . El átomo de aluminio (Al^+) está rodeado por cuatro átomos de nitrógeno (N). El átomo de Al está localizado en $(2/3a, 1/3a, 1/2c)$, donde “ a ” y “ c ” son los parámetros de red. El enlace $Al-N_0$ está alineado en el eje “ c ”, a lo largo de la dirección $[0001]$. Durante el proceso de oxidación del AlN , el átomo de oxígeno (O) puede sustituir a un átomo de N en el enlace mas débil ($Al-N_0$), donde el N desplazado pasa a ocupar un sitio intersticial en la red	9
2	Diagrama esquemático de un sistema de depósito de películas por erosión iónica. El blanco (electrodo) es el cátodo conectado a potencial negativo. El sustrato es el ánodo que puede estar polarizado negativa ó positivamente, pero debidamente aterrizado. El plasma se confina en el magnetrón. Los iones generados expulsan material del blanco y se depositan en un sustrato y de esta manera formar una película	15
3	Diagrama esquemático del proceso de depósito de material sobre un sustrato. En el esquema, A_b : área total del blanco (cm^2); A_s : área total del sustrato; Q_r : flujo total del gas (scm); θ_b : fracción de cubrimiento del blanco en el área A_b ; θ_s : fracción de cubrimiento de material en el sustrato (monocapas); J : densidad de iones (Amperes/ cm^2)	17
4	Ilustración esquemática de las regiones de carga en un proceso de erosión iónica reactiva por DC	22
5	Curva experimental de un proceso de erosión iónica reactiva, donde se observa el comportamiento de histéresis [31]	23
6	Equipo experimental utilizado en el depósito de películas delgadas. El blanco se coloca en el magnetrón y el material expulsado se deposita en el sustrato, colocado a 5 cm enfrente del blanco	25
7	Diagrama esquemático de un proceso de difracción. Se representan las reflexiones de Bragg producidas por una familia de planos con índices (hkl). El ángulo de Bragg (θ) es la mitad del ángulo entre el haz incidente y el haz difractado. La difracción puede ocurrir en un número indeterminado de familias de planos. Para fines ilustrativos del proceso, en la figura se muestra una familia de planos solamente	30
8	Comportamiento del $FWHM$ para una muestra de cristalinidad finita (izquierda) y de cristalinidad infinita (derecha). En este último caso, teóricamente $FWHM=0$. Experimentalmente, una baja cristalinidad deriva en un $FWHM$ muy ancho y una intensidad baja	31
<u>Figura</u>		<u>Página</u>
9	Diagrama esquemático de un experimento de caracterización elipsométrica	33

10	Gráfica de una medición elipsométrica de los parámetros delta (Δ) y psi (Ψ) para una muestra en específico. la línea punteada representa la medición experimental y la línea sólida el ajuste numérico. También se incluye el diagrama esquemático del modelo de capas utilizado para calcular el índice de refracción	35
11	Curva de transmitancia obtenida por espectroscopia UV-Visible para una de las muestras. A partir de la curva se puede obtener el espesor de la película depositada. Se pueden observar las oscilaciones de la transmitancia, donde λ_2 y λ_1 son valores situados entre dos mínimos	37
12	Diagrama esquemático de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido	39
13	Primera zona de Brillouin correspondiente a una celda hexagonal. Para toda celda en el espacio recíproco, el punto "I" es el origen. A partir de "I" se efectúan los cálculos en las diferentes direcciones de la celda	40
14	Patrones de difracción de rayos X correspondientes al primer conjunto de muestras (con su respectiva indexación de planos), depositadas sobre sustratos de vidrio. En las gráficas se restó la contribución de señal del sustrato. Las condiciones de depósito se incluyen en la tabla I	43
15	Patrones de difracción de rayos X correspondientes al segundo conjunto de muestras, depositadas sobre sustratos de vidrio. Las condiciones de depósito se incluyen en la tabla IIa. El valor estimado del diámetro de tamaño de grano (L) se incluye en la tabla IVa.	44
16	Patrones de difracción de rayos X correspondientes al segundo conjunto de muestras, depositadas sobre sustratos de sílica. Las condiciones de depósito se incluyen en la tabla IIb. El valor estimado del diámetro de tamaño de grano (L) se incluye en la tabla IVb	45
17	Curvas de Transmitancia vs λ obtenidas por espectroscopia UV-visible. Las gráficas corresponden al segundo conjunto de muestras depositadas sobre sustratos de vidrio. El valor estimado del espesor de las películas se incluye en la tabla IVa	46
18	Curvas de Transmitancia vs λ obtenidas por espectroscopia UV-Visible. Las gráficas corresponden al segundo conjunto de muestras depositadas sobre sustratos de sílica. El valor estimado del espesor de las películas se incluye en la tabla IVb.	47

Figura

Página

19	Imágenes de SEM pertenecientes al segundo conjunto de muestras depositadas en sustratos de vidrio. Para todos los casos, el voltaje de aceleración utilizado fue de 15.0 KV, con una magnificación de 1000 aumentos. La barra ubicada en la esquina inferior derecha de cada imagen equivale a una escala de 20 micras	48
----	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

20	Imágenes de SEM pertenecientes al segundo conjunto de muestras depositadas en sustratos de sílica. Para todos los casos, el voltaje de aceleración utilizado fue de 15.0 KV, con una magnificación de 1000 aumentos. La barra ubicada en la esquina inferior derecha de cada imagen equivale a una escala de 20 micras	49
21	Estructura de bandas para una celda 2H-AlN hexagonal. Los cálculos se realizaron en la primera zona de Brillouin. Se puede observar un ancho directo de ≈ 7.2 eV en el punto M (marcado en rojo)	50
22	Cálculos de densidad de estados total y proyectada para AlN hexagonal para orbitales p del aluminio (p -Al) y del nitrógeno (p -N). En la gráfica, la contribución de los orbitales del Al y del N se indican con una línea rasgada y punteada, respectivamente. La contribución total se indica con una línea sólida	51
23	Estructura de bandas para una celda 2H-AlN hexagonal con un átomo de oxígeno en la superficie. Los cálculos se realizaron dentro de la primera zona de Brillouin (ver <i>Figura 13</i>)	60
24	Cálculo de densidad de estados (DOS) para Al- p , N- p and O- p , para una celda de AlN hexagonal con un átomo de oxígeno enlazado en la superficie	60

LISTA DE TABLAS

<u>Tabla</u>		<u>Página</u>
I(a)	Condiciones experimentales utilizadas en el depósito de las películas delgadas, correspondientes al primer conjunto de muestras. Estas películas se depositaron sobre sustratos de vidrio	27
I(b)	Continuación de la tabla I(a) correspondiente al primer conjunto de muestras	27
II(a)	Condiciones experimentales utilizadas en el depósito de las películas delgadas, correspondientes al segundo conjunto de muestras. Estas películas se depositaron sobre sustratos de vidrio (<i>M1b-M4b</i>) y de sílica (<i>M5b-M11b</i>)	28
II(b)	Continuación de la tabla II(a), correspondiente al segundo conjunto de muestras. Estas películas se depositaron sobre sustratos de vidrio (<i>M1b-M4b</i>) y de sílica (<i>M5b-M11b</i>)	28
III	Resultados obtenidos del análisis por elipsometría del primer conjunto de muestras. Sus respectivos difractogramas se incluyen en la <i>figura 14</i>	41
IV(a)	Resultados obtenidos del análisis por elipsometría, espectroscopia UV-Visible y difracción de rayos X del segundo conjunto de muestras. Sus respectivos difractogramas se incluyen en la <i>figura 15</i> y los espectros de transmitancia en la <i>figura 17</i>	42
IV(b)	Continuación de la tabla IV, correspondiente al segundo conjunto de muestras. Sus respectivos difractogramas se incluyen en la <i>figura 16</i> y los espectros de transmitancia en la <i>figura 18</i>	42
V	Cálculos teóricos del ancho prohibido (directo e indirecto). En los cálculos también se incluye la localización del nivel de Fermi (E_F)	50

I. INTRODUCCIÓN

Hoy en día es un hecho conocido, tanto por especialistas como por el público en general, que la investigación científica y el desarrollo tecnológico están avanzando a un ritmo vertiginoso, que no ha tenido precedentes en toda la historia de la humanidad.

Los avances tecnológicos en la nanoelectrónica y optoelectrónica, los recubrimientos resistentes a condiciones hostiles, las celdas solares como una alternativa para obtener energía limpia, barata y prácticamente inagotable, etc, dependen directamente del desarrollo e investigación en el área de películas delgadas. Esta especialidad de la fisico-química de los materiales, donde la interacción entre Ciencia Básica y Desarrollo Tecnológico encuentra su máxima expresión, se sustenta con investigación a nivel fundamental basada en dos vertientes: (a) La innovación en los procedimientos y las técnicas de crecimiento de este tipo de sistemas; (b) El estudio de materiales ya conocidos para mejorar sus propiedades, o de materiales nuevos que puedan ser incorporados en película delgada.

En este proyecto de tesis se presentan los resultados derivados de la investigación realizada para un material crecido en película delgada: nitruro de aluminio (*AlN*) y nitruro de aluminio oxidado (*AlNO*).

El nitruro de aluminio (*AlN*) es un material muy versátil que puede ser utilizado en una gran variedad de aplicaciones en el área de óptica y optoelectrónica.

En su descripción básica, la celda base del *AlN* tiene una estructura hexagonal, aunque también se puede encontrar en fase cúbica. De estas dos, la estructura hexagonal es la de mas interés, en lo que concierne a sus aplicaciones tecnológicas.

El *AlN* hexagonal tiene una conductividad térmica alta (de $260 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, esto es, comparable a la del aluminio, de $237 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [1]), un ancho prohibido directo ($E_g=5.9$ -

6.2 eV) que le confiere propiedades luminiscentes, una dureza alta (2×10^3 kgf mm⁻²), una temperatura de fusión alta (2400⁰C), así como una velocidad acústica alta [2-7]. Su dureza mecánica, bajo coeficiente de expansión térmica y alta resistencia a la corrosión, lo vuelve un material muy atractivo para futuras aplicaciones de micro y nano sistemas en tecnología de sensores electrónicos.

En su estructura hexagonal, el *AlN* pertenece al grupo espacial *6mm* (tipo wüurzita) con parámetros de red $a=3.11$ Å y $c=4.97$ Å [8] (ver figura 1). El *AlN* se puede visualizar como una matriz de tetraedros distorsionados. En los tetraedros, cada aluminio (*Al*) está rodeado por cuatro átomos de nitrógeno (*N*). Los enlaces se pueden clasificar en dos tipos. El primero está formado por tres enlaces equivalentes *Al-N_x* ($x=1,2,3$), donde los átomos de *N* están localizados en el mismo plano, normal a la dirección [0001]. El segundo tipo es el enlace *Al-N₀*, donde los átomos de *Al* y *N₀* están alineados en dirección paralela a [0001]. Este último enlace es el mas iónico y con menor energía de amarre que los otros tres [2,5,9].

Para optimizar las propiedades del *AlN* como material que forme parte de componentes electrónicos, es necesario producirlo como monocristal o como película delgada con crecimiento columnar de alta homogeneidad, con una orientación cristalina preferencial.

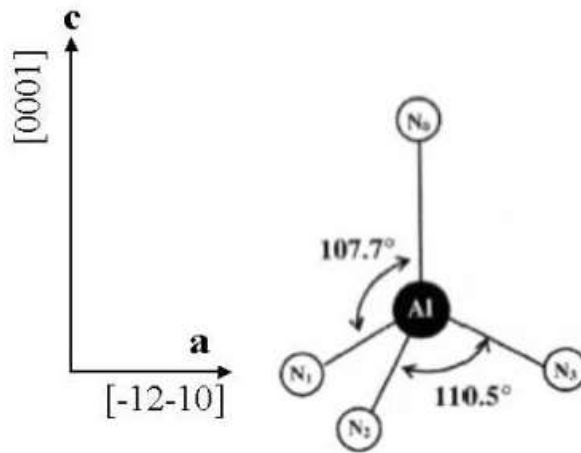


Figura 1. Estructura tetraedral del AlN . El átomo de aluminio (Al^{+}) está rodeado por cuatro átomos de nitrógeno (N). El átomo de Al está localizado en $(2/3a, 1/3a, 1/2c)$, donde “ a ” y “ c ” son los parámetros de red. El enlace $Al-N_0$ está alineado en el eje “ c ”, a lo largo de la dirección $[0001]$. Durante el proceso de oxidación del AlN , el átomo de oxígeno (O) puede sustituir a un átomo de N en el enlace mas débil ($Al-N_0$), donde el N desplazado pasa a ocupar un sitio intersticial en la red.

El AlN fabricado como película policristalina orientada en el eje “ c ”, paralelo al sustrato, se puede implementar como componente en circuitos de alta integración (por sus siglas en ingles, ULSI: ultra large scale integrated devices), sensores ópticos en el rango de ultra violeta (UV), así como en dispositivos optico-acústicos [2-7,10]. El desempeño óptimo de estos dispositivos depende directamente de las propiedades cristalográficas y electrónicas de la película delgada de AlN [4,5,9,11,12].

Por otra parte, el nitruro de aluminio oxidado ($AlNO$) es un material química y térmicamente muy estable con propiedades dieléctricas [1-5]. El AlN en película delgada tiene una gran afinidad con el oxígeno [13]. Las propiedades electrónicas y cristalográficas del AlN se pueden modificar significativamente al someterse a oxidación [14,15]. Se ha reportado que durante el proceso de oxidación del AlN , el átomo de oxígeno (O) sustituye a un átomo de N en el enlace mas débil ($Al-N_0$), donde el N desplazado puede ocupar un sitio intersticial en la red (Ver figura 1) [1].

Entre otras de sus propiedades, la sensibilidad espectral del *AlN* dopado con oxígeno es muy similar a la de la piel humana, por lo que es posible aplicar este material como dosímetro en el rango *UV* [16]. Asimismo, el *AlN* oxidado (*AlNO*) es un material muy estable químicamente que se puede utilizar como recubrimiento protector o como película aislante en circuitos electrónicos. Una película delgada de *AlNO* puede reemplazar a las películas convencionales de Si_3N_4 o de SiO_2 en celdas solares tipo-p [2-6].

Cuando la red del *AlN* se dopa con oxígeno, se puede inducir un cambio en las propiedades luminiscentes del material, esto es, cambios en el espectro de absorción o emisión. La luminiscencia del *AlN* se caracteriza por un espectro de emisión con una banda dominante centrada en 400 nm aproximadamente. El cambio en las propiedades luminiscentes se atribuye a una recombinación de procesos relacionados con los dominios de oxígeno en la red de *AlN* [16]. Por otra parte, el espectro de absorción o emisión también se puede ver modificado por el tamaño de grano de la película delgada.

Para fabricar películas delgadas existen diversas técnicas: depósito por vapor químico (*CVD*: chemical vapor deposition) [17-19], epitaxia de haces moleculares (*MBE*: molecular beam epitaxy) [20,21], depósito asistido por haz de iones (ion beam assisted deposition) [22,23], o erosión iónica reactiva (reactive magnetron sputtering) ya sea por corriente directa (*DC*) o radio frecuencia (*RF*).

Entre todos estos procedimientos, la técnica de erosión iónica reactiva *DC* permite crecer películas policristalinas de *AlN* a baja temperatura (200⁰C o incluso temperatura ambiente) orientadas en el eje “*c*”, en una región amplia de sustrato (en el orden de cm² e incluso m² para aplicaciones industriales). La técnica de erosión iónica reactiva es barata (a diferencia de *MBE*) y no se requiere utilizar reactivos tóxicos o explosivos (a diferencia de *CVD*). Dada la simplicidad de sus componentes, es factible

su implementación a escala industrial y las propiedades de las películas son similares a las que se obtienen por CVD y MBE [24-27]. Sin embargo, para garantizar reproducibilidad de resultados utilizando erosión iónica DC, se requiere controlar diversos parámetros experimentales. En esta técnica, las propiedades de la película dependen de las condiciones experimentales de depósito, las cuales son: la temperatura del sustrato, la presión de trabajo, la proporción de gases reactivos, el flujo de gases y el ángulo de incidencia de las partículas que llegan al sustrato.

En un proceso de erosión iónica reactiva, las moléculas de un gas reactivo (argón, oxígeno, nitrógeno, en diversas proporciones) se combinan con los átomos erosionados provenientes de un blanco metálico (para *DC*) o cerámico (para *RF*) para formar un compuesto en la superficie de un sustrato. Las propiedades estructurales, ópticas y electrónicas se pueden modificar dependiendo de las condiciones experimentales de depósito.

Utilizando la técnica de erosión iónica reactiva, se ha encontrado que a una presión apropiada de nitrógeno se favorece el crecimiento de la película de *AlN* en el plano basal (dirección “*c*”), independientemente del sustrato utilizado. El sustrato puede ser de cuarzo, silicio, grafito, vidrio ó materiales refractarios, entre otros y no necesita tener una orientación específica [27], mientras que en las otras técnicas, se requiere que el sustrato posea una dirección específica y una temperatura alta de depósito (1000⁰C), para efectos de obtener una buena cristalinidad y textura en la película depositada [11].

Considerando que las propiedades piezoeléctricas de las películas delgadas de *AlN*, con crecimiento en la dirección “*c*”, son similares a las que se presentan en monocristales, se asume que en términos de costo es redituable producir películas delgadas de crecimiento preferencial y alta cristalinidad utilizando erosión iónica

reactiva. Y tal como se ha mencionado, esta técnica es escalable desde nivel laboratorio hasta nivel industrial.

De la información consultada en la literatura, hemos encontrado que aun es necesario llevar a cabo investigación sistemática, tanto en el lado experimental como en el teórico, que permita entender el proceso de oxidación que tiene lugar durante el depósito de películas delgadas de *AlN*, lo que supondría un avance notable en el campo.

Las propiedades de las películas delgadas de *AlN* (en estado puro u oxidado) y las potenciales aplicaciones que éstas conllevan, aunado a la posibilidad que ofrece la técnica de erosión iónica reactiva de realizar depósitos de manera reproducible, fueron la motivación principal para la realización de este proyecto de tesis.

En el presente trabajo se utilizó un sistema experimental de erosión iónica reactiva para crecer películas delgadas de *AlN* y de *AlN* oxidado (*AlNO*). Las muestras resultantes se analizaron con diferentes métodos. La caracterización estructural se llevó a cabo con difracción de rayos X (XRD); las propiedades ópticas se analizaron con espectroscopia elipsométrica; la técnica de espectroscopia UV-Visible se utilizó para calcular un estimado del espesor de las películas; con microscopia electrónica de barrido se obtuvo información cualitativa de la homogeneidad superficial. Para complementar la información que proveen las técnicas experimentales acerca del proceso de oxidación, se realizaron de manera adicional cálculos teóricos de densidad de estados.

La tesis está organizada de la siguiente manera: en el *Capítulo 2* se incluyen las técnicas de depósito (en este caso erosión iónica reactiva) y de caracterización (difracción de rayos X, elipsometría, espectroscopia UV-Visible, microscopia electrónica de barrido y cálculos teóricos). La *sección 2.1* corresponde a la técnica de depósito. Se incluye primero una explicación general de la técnica y posteriormente se

hace mención de los parámetros experimentales utilizados en el depósito de muestras. La *sección 2.2* corresponde a las técnicas de análisis. Para cada técnica, se hace una explicación general acerca de sus principios básicos de funcionamiento, para después incluir los datos del equipo utilizado y las condiciones específicas de análisis.

En el *Capítulo 3* se presentan los resultados obtenidos de las técnicas experimentales y los cálculos teóricos, cada técnica separada por sección. En el *Capítulo 4* se discuten los resultados y la correlación que existe entre los datos obtenidos por las diferentes técnicas. Finalmente, en el *Capítulo 5* se presentan las conclusiones derivadas de la discusión de datos.

El objetivo general de este trabajo es el siguiente: analizar el efecto que tienen el oxígeno y/o la temperatura sobre las propiedades ópticas y estructurales de las películas delgadas de *AlN* y *AlN* oxidado.

Los objetivos específicos en el desarrollo del proyecto son los siguientes:

- i. Utilizar la técnica de erosión iónica DC para depositar películas delgadas de *AlN* y *AlNO* en sustratos de sílica y vidrio, con control y reproducibilidad en las propiedades de homogeneidad y estructura con un crecimiento preferencial en la dirección basal [0001].
- ii. Obtener condiciones de estabilidad del depósito con un control de los parámetros experimentales del equipo.
- iii. Determinar la correlación entre los parámetros experimentales de depósito con las propiedades cristalinas y ópticas de la películas resultantes.
- iv. Proporcionar resultados y conclusiones que nos permitan aportar mayor conocimiento fundamental a lo ya reportado por otros autores, tanto para la técnica de erosión iónica, como para películas delgadas de *AlN*.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE ANÁLISIS

Esta sección se divide en dos partes principales: En el *apartado 2.1* se describe la técnica de erosión iónica reactiva. En la *subsección 2.1.1* se presentan los datos de las condiciones experimentales del depósito de muestras. En el *apartado 2.2* se describen las técnicas de análisis.

La información contenida en esta sección será la base teórica y técnica para el desarrollo de la discusión de datos de la sección 3.

2.1. Técnica de depósito por erosión iónica reactiva

El proceso de evaporación térmica y de erosión iónica son dos métodos ampliamente utilizados para depositar películas delgadas. El propósito de estos métodos es controlar la transferencia de átomos partiendo de una fuente (del material a depositar) hacia un sustrato, para formar una película delgada. Los progresos realizados en el área de tecnología de vacío impulsaron un gran desarrollo en las técnicas de evaporación, sobretodo en áreas tecnológicas e industriales (microelectrónica, recubrimientos), donde la calidad del depósito es un requerimiento obligado [28].

Un proceso de erosión iónica consiste en la extracción de átomos de la superficie de un electrodo. Los átomos se extraen por intercambio de momento de iones que inciden en la superficie del electrodo. Los átomos de la superficie bombardeada constituyen el material que se va a depositar y crecer en película delgada.

Microscópicamente, los iones generados en la descarga de gas golpean el cátodo (blanco) y expulsan átomos neutros. Estos átomos pasan a través de la región del plasma y eventualmente se depositan en el sustrato. Adicionalmente, se pueden expulsar otras partículas del blanco como son electrones secundarios, gases desorbidos, rayos X y fotones.

Un equipo de erosión iónica está conformado de manera general por una cámara conectada a un sistema para realizar alto vacío. En la cámara se tiene la presencia de un gas, generalmente un gas noble, siendo el Argón el de uso más frecuente. Al aplicar un voltaje se genera un plasma. El voltaje se aplica por medio de una fuente de corriente directa (DC) colocando al blanco en un potencial negativo. El potencial aplicado puede ser de cientos de voltios. El plasma generado es la fuente de iones que incide sobre el electrodo ó blanco. El material se desprenderá del blanco y se depositará en un sustrato. La probabilidad de ionización del gas se incrementa con la presión y por lo tanto el número de iones y la conductividad del plasma también se incrementa. Para una tasa de ionización alta, se puede generar un plasma estable. Cuando los iones se aceleran hacia el blanco, se generan a su vez electrones secundarios que incrementan aun más la tasa de ionización del gas [28,29]. En la *figura 2* se muestra un diagrama esquemático de un sistema de erosión iónica.

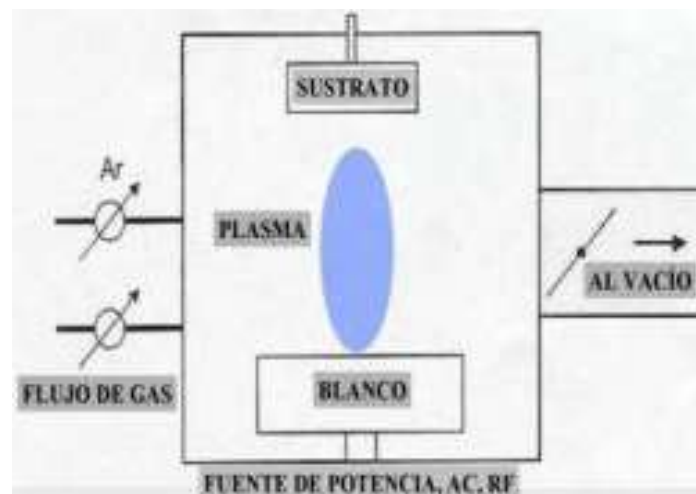
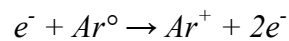


Figura 2. Diagrama esquemático de un sistema de depósito de películas por erosión iónica. El blanco (electrodo) es el cátodo conectado a potencial negativo. El sustrato es el ánodo que puede estar polarizado negativa ó positivamente, pero debidamente aterrizado. El plasma se confina en el magnetrón. Los iones generados expulsan material del blanco y se depositan en un sustrato y de esta manera formar una película.

Para incrementar en mayor medida la tasa de ionización de los electrones secundarios, se coloca un imán circular abajo del blanco. De esta manera, los electrones dentro del campo magnético B se confinan en cicloides, circulando entre la superficie del blanco. La densidad de electrones y por ende el número de iones generados, es mayor en la región donde B es paralelo a la superficie del sustrato. La máxima producción de iones (sputtering yield) se forma en el blanco en esta región y la huella que deja sobre él es visible [28].

Hay una gran variedad de eventos que ocurren durante la generación de plasma. El más importante de ellos, para términos de conservar la generación del plasma, es la ionización por impacto electrónico:



De esta manera, dos electrones extra ionizan otro átomo de Ar° y así sucesivamente. El proceso inverso, esto es, cuando el electrón se combina con un ión de Ar^{+} , formando un neutro, se denomina recombinación.

Al incrementar la tasa de ionización, la descarga puede ser sostenida a presiones mas bajas. Ante una presión de descarga menor, se incrementa el camino libre medio (λ), por lo que las partículas erosionadas desde el blanco conservan algo de su energía cinética, de tal manera que se pueden adherir mas eficientemente a la superficie del sustrato, aumentando la densidad de la película y el crecimiento cristalino [30].

Cuando se utiliza un blanco no conductor, la superficie se cargará, creándose un campo eléctrico que apantallará al voltaje aplicado y por lo tanto, la corriente de ionización se desvanecerá. De esta manera, la erosión iónica utilizando una fuente de DC funcionará solamente con blancos conductores (esto es, metálicos o semiconductores dopados).

Para depositar películas que no sean metálicas por la técnica de erosión iónica *DC*, se pueden introducir gases adicionales al argón, tales como oxígeno y nitrógeno, para producir películas de nitruros y/u óxidos.

La técnica de erosión iónica, conformada por un magnetrón y gases reactivos, se le denomina erosión iónica reactiva por magnetrón (reactive-magnetron sputtering) [28,29,31]. Adicionalmente, se menciona el tipo de fuente: *DC* ó *RF* (*DC* reactive-magnetron sputtering). En la *figura 3* se muestra un diagrama esquemático detallando el proceso de depósito del sistema blanco-sustrato.

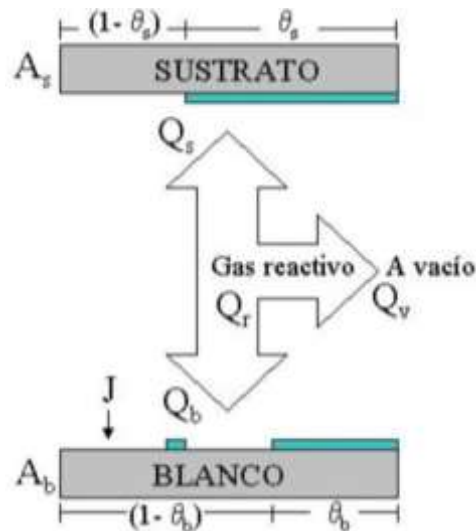


Figura 3. Diagrama esquemático del proceso de depósito de material sobre un sustrato. En el esquema, A_b : área total del blanco (cm^2); A_s : área total del sustrato; Q_r : flujo total del gas (sccm); θ_b : fracción de cubrimiento del blanco en el área A_b ; θ_s : fracción de cubrimiento de material en el sustrato (monocapas); J : densidad de iones (Amperes/ cm^2).

Una de las características que favorecen la utilización del proceso de erosión iónica, es la posibilidad que ofrece de obtener películas muy homogéneas en una

porción de área grande. La complicación en el uso de esta técnica es que existen varios parámetros involucrados en el depósito de películas delgadas y cada uno de ellos tiene influencia en las propiedades que se obtengan de las muestras resultantes.

Brevemente se enunciarán algunos parámetros que tienen que ver con las propiedades en estructura y homogeneidad que presentarán las películas:

El voltaje aplicado determina la energía máxima con la cual las partículas escapan del blanco. La energía de las partículas expulsadas tiene una distribución amplia en energía, de entre 1 y 10 eV. El voltaje aplicado también determina la producción de erosión (del inglés, *sputtering yield*) esto es, el número de partículas erosionadas por ión incidente.

Durante el proceso de erosión iónica reactiva, se puede formar una capa aislante en el blanco y el área que rodea al magnetrón (esto se denomina “envenenamiento del blanco”). Debido al efecto del bombardeo de los iones positivos, la capa aislante puede almacenar carga electrostática en la superficie del blanco y llegar a producir una descarga de arco. La descarga de arco desestabiliza el proceso de depósito e incluso puede dañar físicamente a la fuente de DC. Comúnmente, las fuentes de voltaje cuentan con una protección al arqueado, inhabilitándose en su funcionamiento, pero de esta manera el proceso de depósito se interrumpe en su totalidad.

La presión “P” dentro de la cámara durante el proceso de erosión determina el camino libre medio “ λ ” del material erosionado, el cual es proporcional a $1/P$.

La distancia sustrato-blanco determina junto con “ λ ” (y por ende con “P”), el número de colisiones que las partículas experimentarán en su camino del blanco hacia el sustrato. Estos factores tendrán influencia en la porosidad (homogeneidad) de la película, la textura y crecimiento cristalino [31].

La temperatura del sustrato influye en el modo de crecimiento con respecto a la cristalinidad y densidad de la película.

La mezcla de gases permite controlar la estequiometría de la película durante el proceso de crecimiento [28].

Camino libre medio

De acuerdo a la teoría cinética, el flujo F (moléculas/área-tiempo) de moléculas (dentro del modelo del gas ideal) que inciden sobre una superficie, a una presión constante P , está dado como [30,32]:

$$F = \frac{P}{\sqrt{2\pi mKT}} \quad (1),$$

donde K es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y m es la masa de la molécula de gas.

La relación de la densidad de partículas “ n ” (a una temperatura “ T ”) con la presión “ P ” se expresa de la siguiente manera:

$$P = nKT \quad (2).$$

Conforme las moléculas individuales se mueven, experimentarán choques elásticos. Los choques elásticos conservan energía y lo que variará será la velocidad de la molécula. Todas las velocidades son posibles, pero con diferente probabilidad. La probabilidad de que una molécula tenga una velocidad entre v y $v + \Delta v$ está dada por la distribución de Maxwell-Boltzmann [28,32],

$$\frac{dn}{dv} = \frac{2N}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2KT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\left(\frac{mv^2}{2KT} \right)} \quad (3),$$

donde m es la masa de la molécula, K es la constante de Boltzmann y T es la temperatura.

De esta distribución se definen tres velocidades, todas ellas similares en orden y magnitud: velocidad promedio (\bar{v}), velocidad cuadrática media $v_{rms} = (\overline{v^2})^{\frac{1}{2}}$ y velocidad mas probable (v_{prob}). De éstas, las últimas dos (\bar{v} y v_{rms}) difieren una de otra por $\sim 8\%$ [32].

En general, la velocidad promedio es la que se utiliza para efectos de cuantificar la velocidad promedio en la cual las moléculas se mueven. Cuando se describe un flujo de partículas, la velocidad que se utiliza es la v_{rms} , que está relacionada con la energía cinética promedio del conjunto de moléculas,

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{8KT}{\pi m}} \quad (4),$$

esto es, la velocidad de las moléculas es proporcional a $\sim \sqrt{\frac{T}{m}}$: un incremento en la temperatura o decremento en la masa provocará un incremento en la velocidad de las moléculas y la frecuencia con las que éstas colisionan entre ellas o con la cual inciden sobre una superficie.

Expresando el flujo en función de la densidad de partículas se tiene:

$$F = \frac{nv}{4} \quad (5).$$

Introduciendo la v_{rms} se tiene en la ecuación de flujo:

$$F = n \left(\frac{KT}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6).$$

El flujo de partículas entonces es directamente proporcional a la densidad de moléculas para una presión y temperatura dada.

En promedio, una molécula M viajará una distancia λ antes de colisionar con otra molécula. Si consideramos que M se mueve muy rápido con respecto a las otras moléculas, entonces no habrá otras moléculas que se encuentren en un cilindro de

longitud λ y diámetro $2d_0$. Esto es, no habrá otra molécula contenida en un volumen $V=\pi(d_0)^2$. Entonces λ está dado como [30,32]:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_0^2 n} \quad (7),$$

donde d_0 es el diámetro molecular (metros) y n es la densidad del gas (moléculas/cm³) y λ es el camino libre medio. λ depende de la densidad del gas. La cantidad $\sigma = \pi d_0^2$ se denomina sección eficaz de colisión. Entonces, el camino libre medio es inversamente proporcional a la densidad de moléculas y por lo tanto a la presión. A temperatura constante para cualquier gas, el factor $P\lambda$ es constante [28,32].

Proceso de formación del plasma y densidad de corriente

El proceso que tiene lugar entre la aplicación del voltaje de la fuente DC y la generación del plasma consiste en lo siguiente:

Se forma una pequeña corriente debido al bajo número de portadores de carga. Al incrementar el voltaje, se genera mas energía creándose mas portadores. El proceso se lleva a cabo a través de las colisiones de los iones con el cátodo que generan electrones secundarios, que a su vez ionizan a los átomos del gas inicialmente neutro. Con la multiplicación de carga, la corriente se incrementa pero el voltaje permanece constante. Este régimen es llamado “descarga de Townsend”, referido a la generación en avalancha de electrones y iones. En este punto, cuando los electrones generados producen la suficiente cantidad de iones para regenerar el número inicial de electrones, el proceso de descarga se vuelve autosustentable: entonces se genera el plasma, el voltaje baja y la corriente se incrementa.

Adyacente al cátodo hay una región luminosa (cathode glow). Justo abajo de esta región, los electrones secundarios comienzan a acelerarse y colisionar mas adelante con los átomos neutros del gas. Esta región se le llama “la zona oscura de Crookes”. Es

en esta región donde la mayor parte del voltaje aplicado decrece y la densidad de corriente en el blanco es casi uniforme. En la *figura 4* se muestra un dibujo esquemático de la descarga de brillo y la zona oscura.



Figura 4. Ilustración esquemática de las regiones de carga en un proceso de erosión iónica reactiva por *DC*.

La densidad de corriente generada por partícula cargada, está dada por el producto del flujo de partículas y la carga transportada [28,30]:

$$J_i = \frac{1}{4} n_i q_i \bar{v}_i \quad (8),$$

donde n_i es la concentración de especies y \bar{v}_i es la velocidad media.

Utilizando esta relación, se puede obtener que la densidad de corriente de los electrones es tres órdenes de magnitud mayor que la corriente de los iones (aun cuando la concentración de cargas positivas y negativas son casi iguales), esto es debido a que los iones son mas masivos y se mueven a menor velocidad que los electrones.

Efecto de histéresis en el proceso de erosión iónica

Los mecanismos de reacción entre el material erosionado y el gas reactivo pueden causar un problema de estabilidad durante el proceso de depósito. La causa principal de esta complicación es que la formación de un compuesto no sucede en el sustrato solamente, sino también en el blanco (definido previamente como “envenenamiento del blanco”). El envenenamiento del blanco produce una disminución en la tasa de depósito y de esta manera se tiene que incrementar la entrada adicional de gas a la cámara [29,33]. De esta manera, la relación entre la composición de la película y la alimentación del gas reactivo es un proceso no lineal: El proceso exhibe un efecto de histéresis, tal como se muestra en la *figura 5*. El efecto de histéresis no es deseable, ya que puede interferir en la formación de un compuesto con la estequiometría deseada.

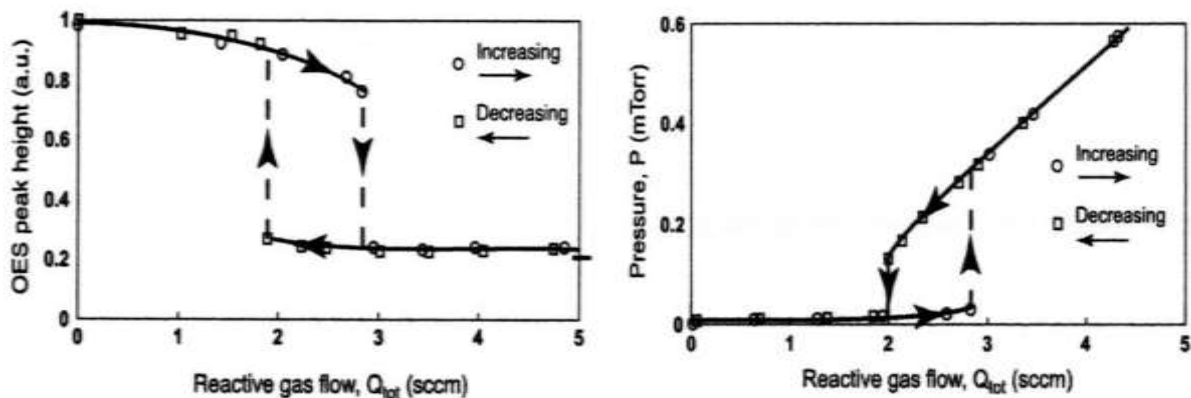


Figura 5. Curva experimental de un proceso de erosión iónica reactiva, donde se observa el comportamiento de histéresis [31].

En la *figura 5(a)* se grafica tasa de erosión (medida con espectroscopía de emisión óptica) vs flujo de gas reactivo (en sccm: cm³/min), a una corriente constante sobre el blanco. Se puede observar que la tasa de depósito no se incrementa o disminuye al mismo valor con la alimentación de gas.

En la *figura 5(b)* se observa el efecto de histéresis entre la presión parcial y la tasa de alimentación del gas reactivo. Cuando aumenta la alimentación del gas, la presión parcial permanece muy baja, hasta que alcanza un límite alto en la histéresis. Al disminuir la alimentación del gas reactivo, la presión parcial permanece más alta en la región de histéresis que durante el incremento del gas. Esto indica que durante la formación del producto, el consumo de gas es mayor en la secuencia de incremento. Al disminuir la alimentación de gas reactivo, la tasa de depósito aumenta. Lo que indican ambas curvas de histéresis es que para aumentar la tasa de depósito, se necesita disminuir la presión parcial regulando el flujo de gas reactivo [29,31,33].

Se puede observar entonces, que todos los parámetros involucrados en el proceso de erosión iónica reactiva influyen mutuamente en el proceso de depósito y sobre las propiedades que tendrá la película.

2.1.1. Depósito de las películas de *AlN* y *AlNO*

Para el crecimiento de las películas delgadas se utilizó un sistema cuyos componentes principales son los siguientes:

(a) Cámara de vidrio pirex, (b) Sistema de vacío consistente en Bomba turbo molecular (capacidad de 100 litros/seg) y bomba mecánica, (c) Medidor tipo Pirani (para medir desde presión atmosférica hasta 6.6×10^{-3} mbar) y medidor tipo cátodo frío (para medir presión desde 6.6×10^{-3} hasta 1.33×10^{-6} mbar), (d) Fuente de alto voltaje de corriente directa (hasta 10 KVolts) equipada con un controlador electrónico, lo que permite medir el voltaje, corriente y potencia en el magnetrón.

La cámara de Pirex (que está montada sobre una platina de acero inoxidable) tiene conexión al sistema de vacío. Dentro de la cámara se sitúa el magnetrón donde se coloca el blanco a erosionar. El magnetrón está conectado a un sistema de enfriamiento. Frente al magnetrón está colocado el porta sustratos donde se deposita el material

evaporado del magnetrón. El porta sustratos está equipado con un calefactor y termostato para aplicar y medir temperatura, respectivamente. Entre el magnetrón y el porta sustrato está colocado un obturador que impide el depósito del material hacia el sustrato (para efectuar limpieza en el blanco previo al depósito, principalmente).

Por medio de una válvula se inyectan en la cámara gases de alta pureza: argón, oxígeno y nitrógeno (grado 99.999% de pureza), con los cuales se lleva a cabo la reacción dentro de la cámara para la posterior formación del plasma. El flujo de cada gas al inyectarse en la cámara se controla con rotámetros individuales. En la *figura 6* se muestra el sistema experimental de erosión iónica.



Figura 6. Equipo experimental utilizado en el depósito de películas delgadas. El blanco se coloca en el magnetrón y el material expulsado se deposita en el sustrato, colocado a 5 cm enfrente del blanco.

Con el equipo arriba descrito, se preparó un conjunto de películas delgadas de nitruro de aluminio (AlN) y nitruro de aluminio oxidado ($AlNO$). Como material blanco se utilizó un disco de aluminio (Una pulgada de diámetro, 1/8 de pulgada de espesor, 99.99% de pureza). Se utilizaron sustratos de vidrio (portaobjetos) y de sílica (cuarzo de grado espectroscópico). El depósito de muestras se realizó bajo el siguiente procedimiento:

(a) Se genera vacío en la cámara en el orden de 1.3×10^{-6} Torr (esto es, la presión base antes de iniciar el depósito de material), (b) con el obturador colocado entre el blanco y el sustrato se introduce argón y se genera el plasma, con el objetivo de limpiar el blanco de impurezas superficiales, (c) posterior a la limpieza del blanco, se suspende el voltaje (para interrumpir la generación de plasma) y se inyecta la mezcla de gases en diferentes proporciones: $Ar+N_2$ para obtener AlN y $Ar+N_2+O_2$ para obtener $AlNO$. La mayor parte de la mezcla de gases lo constituye el Argón, mismo que se utilizó también como gas de amortiguamiento, (d) se aplica el alto voltaje para generar el plasma de la mezcla de gases, (e) generado el plasma se retira el obturador y de esta manera se inicia el proceso de depósito.

Las películas se depositaron con diferentes parámetros experimentales de presión parcial y flujo por gas reactivo, voltaje suministrado de la fuente al magnetrón, temperatura y tipo de sustrato.

Las muestras se clasificaron en dos conjuntos, basándose en el orden cronológico en el cual se depositaron. El primer conjunto consta de cuatro muestras: $M1a$, $M2a$, $M3a$ y $M4a$. El segundo conjunto consta de once muestras: $M1b$, $M2b$, $M3b$, $M4b$ (películas en sustrato de vidrio); $M5b$, $M6b$, $M7b$, $M8b$, $M9b$, $M10b$, $M11b$ (películas en sustrato de sílica).

Los parámetros de depósito utilizados en la preparación de las películas se incluyen en las tablas *I* (a,b) y *II* (a,b), correspondientes al primer y segundo conjunto de muestras, respectivamente.

Tabla Ia. Condiciones experimentales utilizadas en el depósito de las películas delgadas, correspondientes al primer conjunto de muestras. Estas películas se depositaron sobre sustratos de vidrio.

Muestra	t (min)	V (Volts)	I (Amps)	P (Watts)
<i>M1a</i>	10	300	0.5	150
<i>M2a</i>	15	300	0.4	120
<i>M3a</i>	15	300	0.2	60
<i>M4a</i>	10	370	0.5	200

Tabla Ib. Continuación de la tabla I, correspondiente al primer conjunto de muestras.

Muestra	P_{Ar} (mTorr)	P_{Ar+N2} (mTorr)	$P_{Ar+N2+O2}$ (mTorr)
<i>M1a</i>	7.0	9.4	*
<i>M2a</i>	7.2	9.2	*
<i>M3a</i>	7.1	7.8	9.0
<i>M4a</i>	20.0	21.8	*

Tabla IIa. Condiciones experimentales utilizadas en el depósito de las películas delgadas, correspondientes al segundo conjunto de muestras. Estas películas se depositaron sobre sustratos de vidrio (*M1b-M4b*) y de sílica (*M5b-M11b*).

Muestra	t (min)	T (°C)	V (Volts)	I (Amps)	P (Watts)
M1b	15	TA	360	0.36	120
<i>M2b</i>	15	100	360	0.40	130
<i>M3b</i>	10	TA	360	0.54	190
<i>M4b</i>	10	120	360	0.55	185
<i>M5b</i>	10	TA	340	0.32	100
<i>M6b</i>	8	100	330	0.38	110
<i>M7b</i>	10	200	340	0.38	120
<i>M8b</i>	10	300	340	0.38	120
<i>M9b</i>	10	TA	380	0.4	140
<i>M10b</i>	6	200	340	0.48	160
<i>M11b</i>	6	300	330	0.48	150

Tabla IIb. Continuación de la tabla II, correspondiente al segundo conjunto de muestras. Estas películas se depositaron sobre sustratos de vidrio (*M1b-M4b*) y de sílica (*M5b-M11b*).

Muestra	Q _{Ar} (sccm)	Q _{N2} (sccm)	Q _{O2} (sccm)	P _{Ar} (mTorr)	P _{Ar+N2} (mTorr)	P _{Ar+N2+O2} (mTorr)
M1b	20	1	*	10	11	*
<i>M2b</i>	20	1	*	10	11.5	*
<i>M3b</i>	20	1	1	10	11.5	11.8
<i>M4b</i>	20	1	1	10	11.5	11.8
<i>M5b</i>	20	1	*	10	11.2	*
<i>M6b</i>	20	1	*	10	11.4	*
<i>M7b</i>	20	1	*	10	11.2	*
<i>M8b</i>	20	1	*	10	11.6	*
<i>M9b</i>	20	1	1	10	11	11.3
<i>M10b</i>	20	1	1	10	11.3	11.8
<i>M11b</i>	20	1	1	10	11.4	11.5

2.2. Técnicas de análisis y caracterización

2.2.1. Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X es un método que se utiliza para obtener información de la estructura cristalina, parámetros de red, crecimiento preferencial y tamaño de grano de un material sólido. La muestra de material sólido puede estar en forma de polvo, de cristal (ya sea mono o poli cristal) o en película delgada. La técnica funciona bajo los siguientes principios:

Un haz monocromático de rayos X se dirige hacia el material de muestra. El haz incidente se refleja parcialmente en cada uno de los planos cristalinos del material, que hacen las veces de espejos. Los rayos reflejados interfieren entre si y se dirigen a un detector. Los haces reflejados serán detectados, si la diferencia de camino óptico en las trayectorias de dos rayos consecutivos es un múltiplo entero de la longitud de onda de los rayos X.

De esta manera, la relación de la longitud de onda de los rayos X, el ángulo de difracción y la distancia entre planos atómicos del material (que producen la difracción del haz), está dada por la relación de Bragg [34]:

$$2d_{hkl}\text{Sen}\theta=n\lambda \quad (9),$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X, θ es el ángulo en el cual se difractan los rayos, n es el orden de la difracción y d es la distancia entre cada grupo de planos atómicos de la red del cristal, donde (hkl) son los índices de Miller que especifican el plano de la difracción. En la *figura 7* se incluye una representación esquemática de un experimento de difracción.

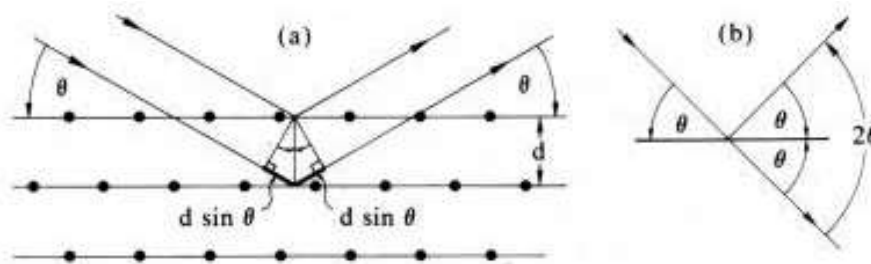


Figura 7. Diagrama esquemático de un proceso de difracción. Se representan las reflexiones de Bragg producidas por una familia de planos con índices (hkl) . El ángulo de Bragg (θ) es la mitad del ángulo entre el haz incidente y el haz difractado. La difracción puede ocurrir en un número indeterminado de familias de planos. Para fines ilustrativos del proceso, en la figura se muestra una familia de planos solamente.

Cada conjunto de planos (hkl) debe tener un ángulo específico para satisfacer la relación de Bragg. En una muestra, los planos (hkl) estarán presentes en varias orientaciones alrededor del eje del haz incidente. Cada uno de ellos formará un cono (ver figura). El ángulo entre haz difractado y reflejado es 2θ . De cada cono de difracción se obtiene un valor de d_{hkl} que se calcula con la relación de Bragg. El conjunto de valores de d_{hkl} es característico de un conjunto específico de planos de la estructura de la red, los cuales son base para la identificación de un material [34,35]. Para la identificación de materiales se recurre a una base de datos que contiene información de la Intensidad, distancia entre planos, constante de red y grupo espacial para una gran variedad de materiales. Esta base de datos se actualiza cada año con contribuciones de grupos de trabajo de todo el mundo. Las fichas cristalográficas están agrupadas en el programa *PCPDFWIN*, que contiene la información sobre diagramas de difracción para polvos de muestras policristalinas para la mayor parte de los compuestos conocidos. Hasta el 2008 contaba con 594,380 archivos ([8], www.icdd.com).

Para calcular el tamaño de cristal a partir de un difractograma, se utiliza la fórmula de *Debye-Scherrer* [36]. Esta fórmula es una medición estándar para calcular el tamaño de cristal, asumiendo homogeneidad de la muestra y que los cristales que la forman estén libres de tensión y de defectos. Aunque esta fórmula es generalmente válida para cristales cúbicos, frecuentemente se aplica para materiales no cúbicos y el resultado es una aproximación muy cercana a valores reales. La fórmula es la siguiente:

$$L = \frac{K\lambda}{B \cos \theta_b} \quad (10),$$

donde L es el tamaño del cristal (el lado de un cubo o el diámetro equivalente), K es una constante adimensional que varía de 0.89 a 1.39 y depende de la geometría del objeto dispersor ($K=0.94$ para un cristal cúbico tridimensional, $K=1.33$ para un objeto perfectamente esférico) [36]. B es en ancho a la mitad de la altura (*FWHM*) de la reflexión mas intensa (en radianes) y θ_b es el ángulo a esa reflexión máxima; ver *figura 8*.

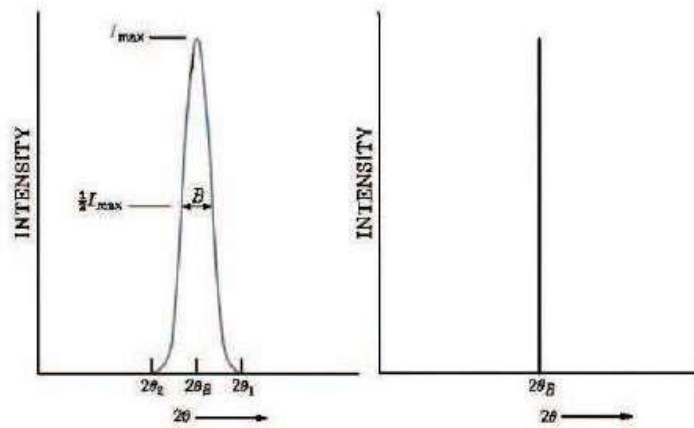


Figura 8. Comportamiento del *FWHM* para una muestra de cristalinidad finita (izquierda) y de cristalinidad infinita (derecha). En este último caso, teóricamente $FWHM=0$. Experimentalmente, una baja cristalinidad deriva en un *FWHM* muy ancho y una intensidad baja.

Teóricamente, el *FWHM* de una película cristalina debe ser cero. De manera equivalente, a menor cristalinidad, mayor ensanchamiento del *FWHM* [35]. En la *figura 8* se muestra el comportamiento en valores extremos del *FWHM*.

Para la caracterización estructural de las muestras se utilizó un equipo Phillips X'Pert (ánodo de cobre, radiación $K\alpha$, $\lambda=1.54 \text{ \AA}$). Los difractogramas se obtuvieron con mediciones $\theta/2\theta$ (geometría de *Bragg-Brentano*), barriendo un ángulo $2\theta= 20-80^\circ$, un tamaño de paso de 0.020° y un tiempo de $\frac{1}{2}$ segundo entre paso y paso.

Los difractogramas se indexaron y compararon con los estándares de la base de datos de la *JCPDS* contenidos en el programa *PCPDFWIN* [8]. Posterior a la indexación, se determinó la orientación preferencial de las películas utilizando el programa *PowderCell*. El ajuste de los parámetros de red se calculó utilizando un análisis de correlación múltiple y optimización de mínimos cuadrados, donde el ángulo y distancia entre planos son las variables por ajustar.

Se utilizó la fórmula de *Debye-Scherrer* para obtener un estimado de tamaño de grano (L). El *FWHM* de cada difractograma se mide por medio de la segunda derivada de la transición más intensa, con $K=0.94$ y $\lambda=1.54 \text{ \AA}$.

2.2.2. Elipsometría

La elipsometría es una técnica que se utiliza para caracterizar propiedades ópticas. Es una técnica particularmente útil para el análisis de películas delgadas, ya sea una sola capa o sistemas multicapas. Con la elipsometría se puede determinar el espesor de la película y sus constantes ópticas: función dieléctrica (ϵ), índice de refracción real (n), coeficiente de absorción (k) y brecha óptica (E_g) [37].

La elipsometría mide el cambio en el estado de polarización de la luz cuando ésta se refleja de la muestra. La técnica se basa en el siguiente principio: cuando un haz de luz linealmente polarizada de orientación conocida se refleja a incidencia oblicua de

la superficie de la muestra, la luz reflejada experimenta polarización elíptica. La forma y orientación de la elipse depende del ángulo de incidencia, la dirección de polarización de la luz incidente y las propiedades ópticas de la muestra. De las distintas orientaciones y dirección de polarización de la luz incidente, se puede calcular el cambio relativo de la fase (Δ) y la amplitud (Ψ) inducida por la reflexión.

Los valores (Δ, Ψ) están relacionados con el cociente de los coeficientes de reflexión de Fresnel, r_s y r_p . La reflexión de las componentes “s” y “p” experimentan diferente atenuación y corrimiento de fase de acuerdo a las ecuaciones de Fresnel (que se derivan de las ecuaciones de Maxwell). La función dieléctrica (ϵ) se puede obtener de la excentricidad de la elipse reflejada.

La relación entre los parámetros está dada por el parámetro elipsométrico complejo ρ [37,38]:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi)e^{i\Delta}$$

Una ilustración esquemática de un experimento de elipsometría y los parámetros involucrados se incluye en la *figura 9*.

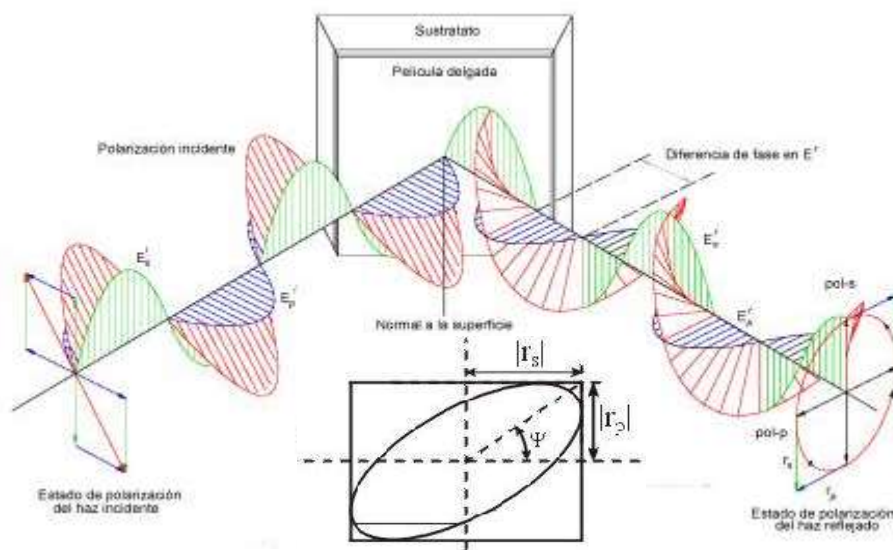


Figura 9. Diagrama esquemático de un experimento de caracterización elipsométrica.

De la *figura 9*, la luz incidente está polarizada linealmente con las componentes del campo E_p y E_s en la dirección paralela y perpendicular al plano de incidencia de la luz, respectivamente. Al reflejarse de la muestra, la atenuación relativa de las componentes s y p determinan la inclinación de la elipse (Ψ). El desfaseamiento relativo de fase (Δ) de las componentes s y p están relacionados con la excentricidad de la elipse.

Como cualquier técnica óptica, la elipsometría no mide directamente los parámetros de interés, como es el espesor y las constantes ópticas. En un experimento de elipsometría, los parámetros (Δ, Ψ) se miden directamente de la muestra. Entonces, partiendo de (Δ, Ψ) se debe construir un modelo, empleando un método de ajuste, para obtener los parámetros físicos (espesor, n , k , ε , E_g).

Para la caracterización de las muestras presentadas en este trabajo, se utilizó un espectro-elipsómetro Woolam. De la medición directa se obtuvieron los parámetros (Δ, Ψ) en función de la longitud de onda (convertida a energía en eV). Por medio de un modelo parametrizado, con un ajuste a partir de los datos experimentales, se calculó para cada muestra el espesor (nm) y la brecha óptica (eV).

En la *figura 10* se presenta un ejemplo de las mediciones elipsométricas para una muestra en específico. En la figura, la línea punteada representa la medición experimental y la línea sólida el ajuste numérico (o curva modelada). La curva experimental y la modelada se compararon utilizando un proceso de ajuste por mínimos cuadrados minimizando

$$\chi^2 = \sum [(\psi_m - \psi_e)^2 + (\Delta_m - \Delta_e)^2] \quad (12),$$

donde los índices “ m ” y “ e ” representan la curva modelada y experimental, respectivamente. En la *figura 9* también se incluye el diagrama esquemático del modelo de capas utilizado para calcular el índice de refracción.

El índice de refracción equivalente para una capa compuesta se calculó utilizando la teoría de aproximación del medio efectivo [39]. Para efectuar los cálculos

se utilizó el programa de software WVASE proveído por la compañía fabricante del equipo. La capa compuesta se conformó de la siguiente manera:

Tomando en cuenta las condiciones experimentales de depósito (presión y temperatura), las películas de encuentran en la zona baja de la región de Movchan-Demchishin [40,41]. Esto es, el crecimiento esperado es columnar y con presencia de huecos. De esta manera, se ajustaron los parámetros utilizando un modelo de película conformada por una capa de $AlN+huecos$ (primera capa). Para refinar aun mas el ajuste, sobre la primera capa se le añadió una capa delgada de $AlN+Al_2O_3+huecos$ (segunda capa), dada la afinidad de la superficie del AlN a oxidarse. Los datos ópticos del Al_2O_3 se obtuvieron de la referencia [42]. Se caracterizaron sustratos sin depósito (de vidrio o cuarzo) para descartar sus efectos de señal en las mediciones.

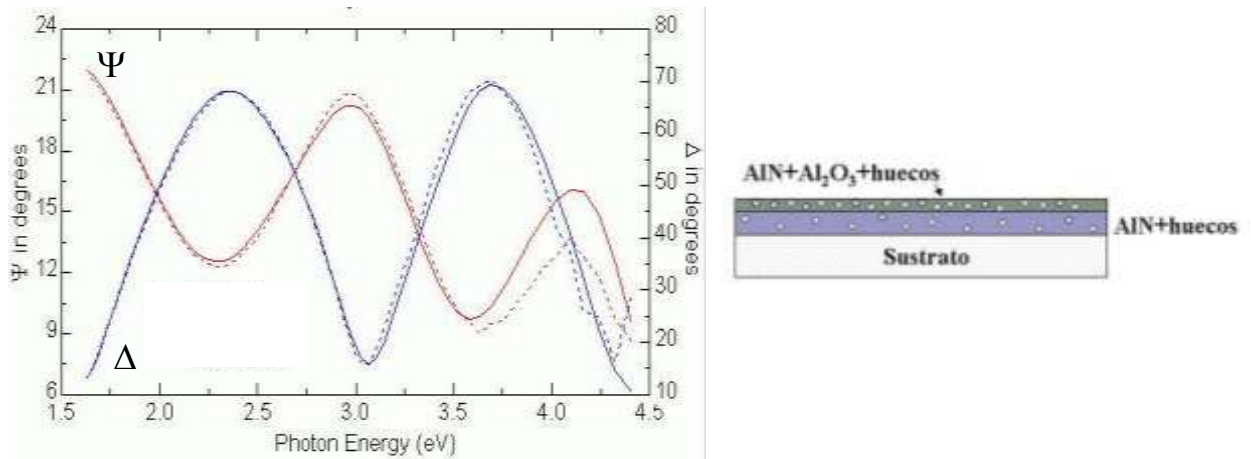


Figura 10. Gráfica de una medición elipsométrica de los parámetros delta (Δ) y psi (Ψ) para una muestra en específico. la línea punteada representa la medición experimental y la línea sólida el ajuste numérico. También se incluye el diagrama esquemático del modelo de capas utilizado para calcular el índice de refracción.

El índice de refracción se obtiene de la ecuación de dispersión de Lorentz:

$$\varepsilon(E) = \varepsilon_{\infty} + \frac{A}{(E_0^2 - E^2) - iBE} \quad (13),$$

donde $\varepsilon(E)$ es la función dieléctrica del material, el parámetro “ A ” es la amplitud del oscilador, “ B ” es el ensanchamiento, “ E_0 ” es el valor en energía de la frecuencia de resonancia del material y *epsilon-infinitum* es el valor de la función para altas frecuencias [39].

El método del oscilador de Lorentz describe la interacción entre el campo electromagnético y un átomo. Este modelo es comúnmente utilizado para simular la respuesta óptica del material. La energía de resonancia “ E_0 ” se utiliza como valor aproximado al ancho prohibido (E_g) del material, debido a que en el valor de la frecuencia de resonancia, el material absorbe la energía de la luz con mas eficiencia [38,39].

2.2.3. Espectroscopia UV-Visible

En un experimento de espectroscopia UV-Visible, un haz de luz se hace incidir de manera normal hacia una muestra. En este caso, una película delgada. El haz de luz se barre en una longitud de onda (λ) en el espectro electromagnético, que abarca desde la región Ultravioleta ($\lambda=190-400$ nm), pasando por la región visible ($\lambda=400-750$ nm) y hasta la región del infrarrojo ($\lambda=750-2500$ nm) [43]. La luz que se transmite a través de la muestra se registra en un detector y se puede desplegar en *porcentaje de transmitancia* (%) ó *absorbancia vs longitud de onda* (λ). La instrumentación utilizada para medir la región de 180-2500 nm utiliza una combinación de lámparas de halógeno de tungsteno para la región visible e infrarroja (350-2500 nm aproximadamente) y de deuterio para la región ultravioleta (190-350 nm) [43,44]. Esta técnica tiene una amplia variedad de aplicaciones en el análisis cuantitativo de materiales líquidos, disoluciones, polvos y películas. Una explicación mas detallada acerca de las aplicaciones de la espectroscopia UV-Visible se puede consultar en la referencia [44].

En el presente trabajo se utilizó la técnica de espectroscopia UV-Visible para obtener las curvas de *Transmitancia vs λ* . Se utilizó un espectrofotómetro Perkin-Elmer 350 equipado con una lámpara de deuterio ($\lambda= 185\text{-}375\text{ nm}$) y una lámpara de tungsteno ($\lambda= 375\text{-}2700\text{ nm}$). La transmitancia se mide directamente, barriendo desde $\lambda=250\text{ nm}$ a $\lambda=850\text{ nm}$. Los sustratos utilizados son transparentes (es decir, casi 100% de transmitancia) en el intervalo de barrido, por lo que no inducen señal sobre la medición. A partir de las Curvas de Transmitancia, se calculó el espesor de la película depositada. Una curva típica de transmitancia obtenida con el equipo aquí descrito, se incluye en la *figura 11*.

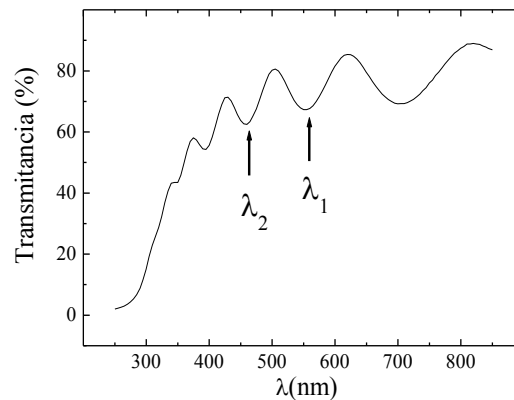


Figura 11. Curva de transmitancia obtenida por espectroscopia UV-Visible para una de las muestras. A partir de la curva se puede obtener el espesor de la película depositada. Se pueden observar las oscilaciones de la transmitancia, donde λ_2 y λ_1 son valores situados entre dos mínimos.

De la figura, se puede observar que la curva presenta oscilaciones. Estas oscilaciones surgen por un efecto de interferencia (reflexiones múltiples) entre la superficie externa y la que hay entre la capa y el sustrato. El número de oscilaciones depende de la diferencia del camino óptico y el espesor. La envolvente de las oscilaciones está relacionada con el índice de refracción [45]. El hecho de que la

transmitancia no llegue al 100% indica que hay una absorción por parte del sustrato. A medida que la absorción aumenta (yendo hacia longitudes de onda mas pequeñas), la transmitancia se reduce drásticamente a cero. Si el espesor de la película no es uniforme, los efectos de interferencia no se manifiestan y la curva sería continua.

De esta manera, las oscilaciones que aparecen por el efecto de interferencia son útiles para calcular el espesor de la película. El espesor se puede obtener a partir de la fórmula [45,46]:

$$d = \frac{1}{2n \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right)} \quad (14),$$

donde λ_2 y λ_1 son los valores en longitud de onda entre dos mínimos (o máximos) adyacentes en el espectro de Transmitancia y n es el índice de refracción. En el modelo utilizado para obtener esta fórmula, se asume que el sustrato es muy grueso y que la transmitancia es total (sustrato completamente transparente). Detalles de la obtención de la fórmula y su utilización se encuentran en las referencias [45,46] .

Para el cálculo del espesor, se utilizó el máximo número posible de valores adyacentes λ_2 y λ_1 , y de esta manera obtener un valor promedio. Los espesores se pueden comparar con los obtenidos por elipsometría.

2.2.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de análisis experimental que se utiliza para estudiar las características topográficas de la superficie de una muestra sólida.

El SEM funciona de manera análoga a un microscopio óptico, el cual utiliza luz reflejada de la muestra para obtener la imagen. En el caso del SEM, se utilizan los electrones secundarios “reflejados” de la muestra para la detección y formación de imágenes

En un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) se producen electrones de un filamento por medio de emisión termiónica y se aceleran a una energía de entre 2 y 40 keV. Los electrones se coliman con lentes condensadores hasta un diámetro de 2 a 10 nm al momento de incidir sobre la muestra. Cuando los electrones del haz primario inciden sobre la muestra, se emiten electrones secundarios. Estos electrones secundarios, los cuales poseen una energía de 0-20 eV, se atraen a un detector positivamente cargado que cuenta el número de electrones secundarios de baja energía que se emite en cada punto de la muestra. Los electrones provenientes de la muestra se envían a un centellador de pantalla de fósforo. La luz se transmite a un fotomultiplicador que convierte a los fotones en pulsos de electrones. Los electrones inciden sobre la pantalla de un tubo de rayos catódicos (CRT, por sus siglas en inglés) que absorbe la energía cinética de los electrones, reemitiendo energía a una frecuencia del espectro visible [47]. El punto luminoso del CRT barre de un modo similar a un receptor de televisión. Ver *figura 12*.

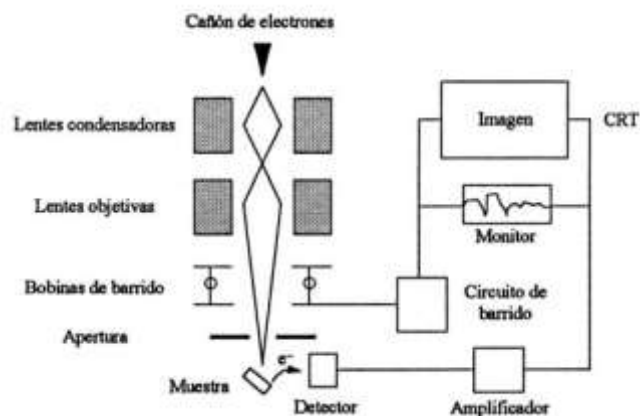


Figura 12. Diagrama esquemático de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido.

La imágenes se obtuvieron utilizando un microscopio electrónico JEOL JSM-300. Se tomaron micrografías en varias regiones para comprobar la homogeneidad

estructural de las películas a nivel superficie. En todos los casos, el voltaje de aceleración utilizado fue de 15.0 KV, con una magnificación de 1000 X.

2.2.5. Cálculos teóricos

Para los cálculos teóricos se utilizó el método de Hückel extendido [48], utilizando el programa de cómputo YAeHMOP [49]. Hückel extendido es un método de aproximación semiempírico que resuelve la ecuación de Schrödinger para un sistema de electrones, basado en el teorema variacional [50]. En los cálculos se utilizó un total de 16 electrones de valencia, que corresponden a cuatro átomos dentro de la celda unitaria del *AlN*. Para obtener una aproximación más cercana entre los resultados teóricos y la información experimental disponible, se utilizaron los parámetros de red reportados en el JCPDS, en lugar de optimizarlos vía cálculo de estructuras. En los cálculos de estructura de bandas se utilizaron 51 puntos en el espacio “*k*” dentro de la primera zona de Brillouin. En la *figura 13* se muestra la primera zona de Brillouin para una celda hexagonal en el espacio recíproco “*k*”.

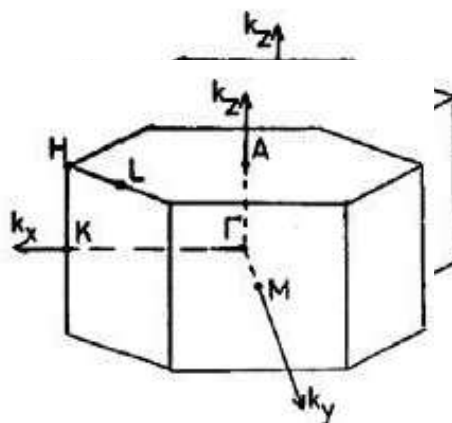


Figura 13. Primera zona de Brillouin correspondiente a una celda hexagonal. Para toda celda en el espacio recíproco, el punto “ Γ ” es el origen. A partir de “ Γ ” se efectúan los cálculos en las diferentes direcciones de la celda.

3. RESULTADOS

Las películas se analizaron con diversas técnicas experimentales. La relación de cada conjunto de muestras con los análisis realizados se incluyen en las tablas III y IV (conjunto de muestras # 1 y 2, respectivamente).

El conjunto de muestras de la tabla III se analizó por elipsometría (para obtener un estimado del espesor y ancho óptico) y por difracción de rayos X (para obtener su respectivo difractograma).

Tabla III. Resultados obtenidos del análisis por elipsometría del primer conjunto de muestras. Sus respectivos difractogramas se incluyen en la *figura 14*.

Muestra	<i>Elipsometría</i>	
	Espesor (nm)	E_g (eV)
<i>M1a</i>	154.0	9.9
<i>M2a</i>	288.2	6.6
<i>M3a</i>	206.1	7.9
<i>M4a</i>	*	*

El conjunto de muestras de la tabla IV se analizó por elipsometría (para obtener un estimado del espesor y ancho óptico), difracción de rayos X (para obtener su respectivo difractograma y un estimado de ancho promedio de cristal utilizando la fórmula de Debye-Shrerer), espectroscopia UV-Visible (para obtener una medición adicional del espesor de cada muestra) y análisis de XPS (para obtener concentración atómica) y SEM (para comparar morfología superficial entre las muestras).

Tabla IVa. Resultados obtenidos del análisis por elipsometría, espectroscopia UV-Visible y difracción de rayos X del segundo conjunto de muestras. Sus respectivos difractogramas se incluyen en la *figura 15* y los espectros de transmitancia en la *figura 17*.

Muestra	Elipsometría		UV-Visible	Rayos X
	Espesor (nm)	E_g (eV)	Espesor (nm)	Tamaño de grano (nm)
M1b	895.4	7.0	983	20.5
M2b	903.8	7.2	979	22.7
M3b	*	*	825	20.5
M4b	909.7	7.4	943	19.6

Tabla IVb. Continuación de la tabla IV, correspondiente al segundo conjunto de muestras. Sus respectivos difractogramas se incluyen en la *figura 16* y los espectros de transmitancia en la *figura 18*.

Muestra	Elipsometría		UV-Visible	Rayos X
	Espesor (nm)	E_g (eV)	Espesor (nm)	Tamaño de grano (nm)
M5b	543.9	6.9	631	23.9
M6b	559.0	7.3	637	19.6
M7b	711.9	7.6	735	17.2
M8b	921.9	7.2	1072	18.7
M9b	406.0	9.2	493	16.5
M10b	*	*	524	15.9
M11b	419.2	7.1	445	14.3

Los patrones de difracción de rayos X del primer conjunto de muestras se incluyen en la *figura 14*. Los correspondientes al segundo conjunto se incluyen en la *figura 15* (depositadas sobre sustratos de vidrio) y *figura 16* (depositadas sobre sustratos de sílica).

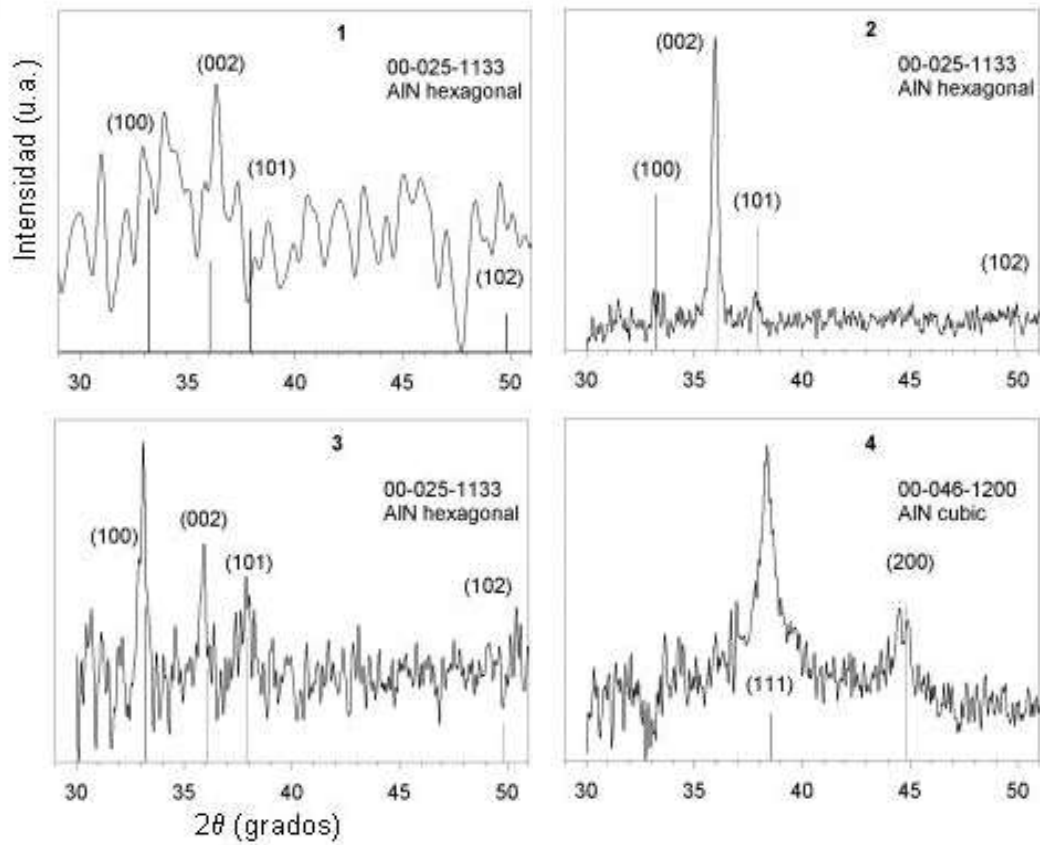


Figura 14. Patrones de difracción de rayos X correspondientes al primer conjunto de muestras (con su respectiva indexación de planos), depositadas sobre sustratos de vidrio. En las gráficas se restó la contribución de señal del sustrato. Las condiciones de depósito se incluyen en la tabla I.

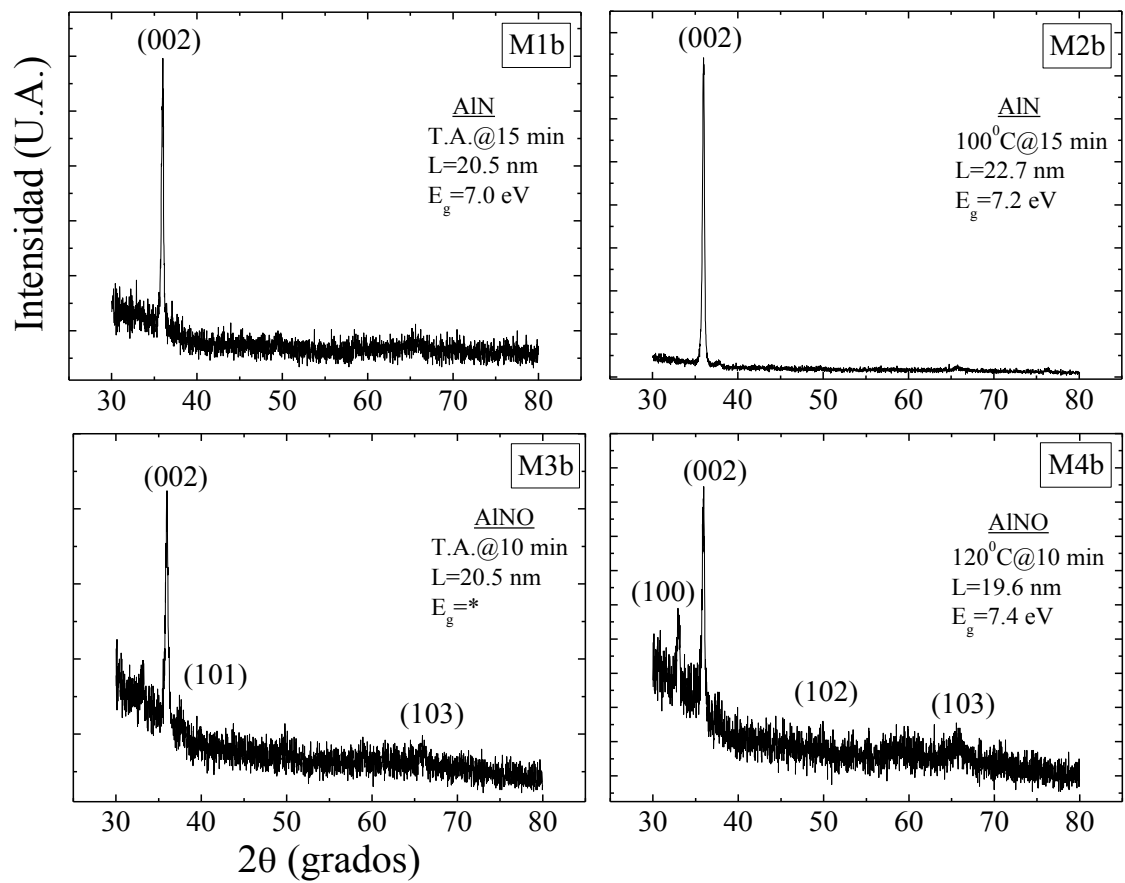


Figura 15. Patrones de difracción de rayos X correspondientes al segundo conjunto de muestras, depositadas sobre sustratos de vidrio. Las condiciones de depósito se incluyen en la tabla IIa. El valor estimado del diámetro de tamaño de grano (L) se incluye en la tabla IVa.

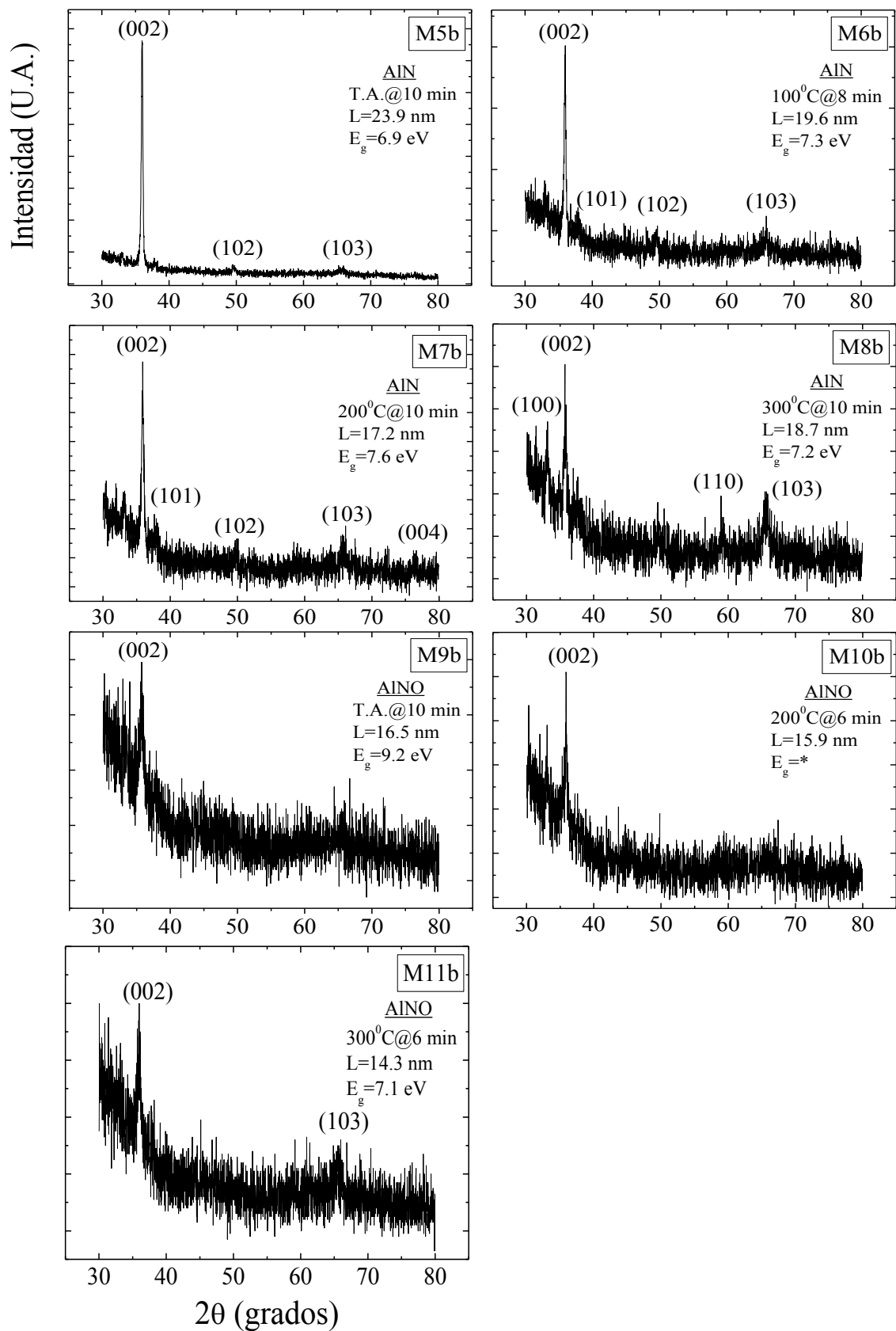


Figura 16. Patrones de difracción de rayos X correspondientes al segundo conjunto de muestras, depositadas sobre sustratos de sílica.

Las curvas de *Transmitancia vs λ* del segundo conjunto de muestras se incluyen en la *figura 17* (para las películas depositadas sobre sustratos de vidrio) y en la *figura 18* (para las películas depositadas sobre sustratos de sílica).

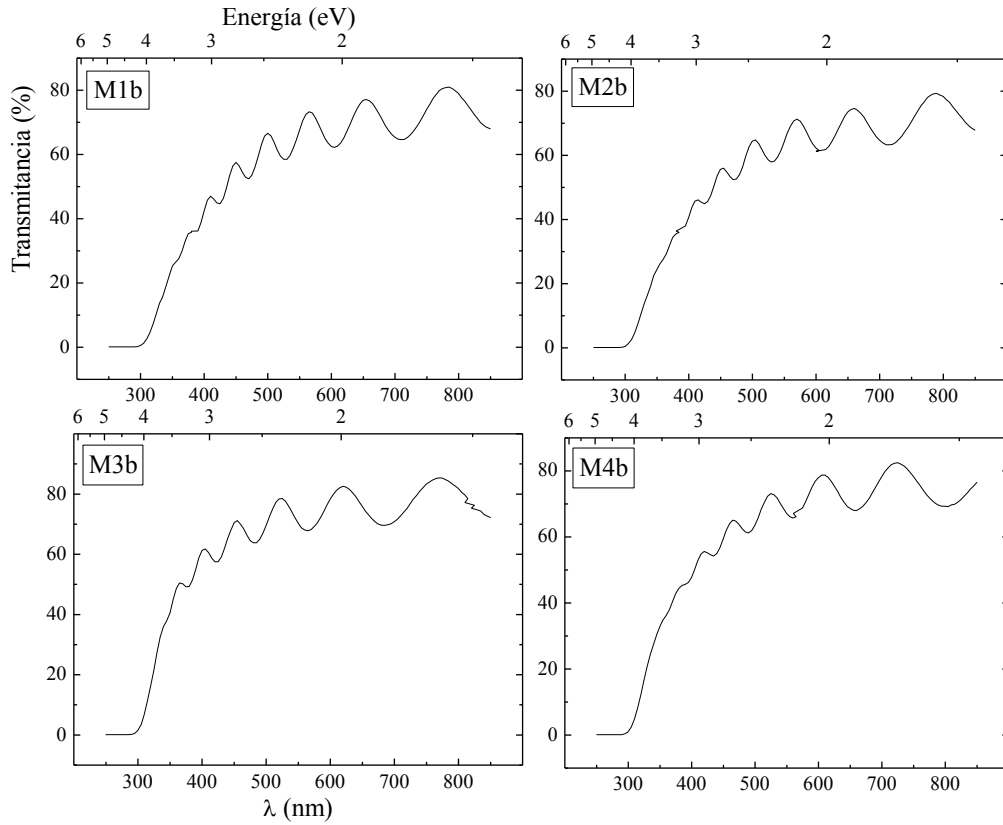


Figura 17. Curvas de Transmitancia vs λ obtenidas por espectroscopia UV-visible. Las gráficas corresponden al segundo conjunto de muestras depositadas sobre sustratos de vidrio. El valor estimado del espesor de las películas se incluye en la tabla IVa.

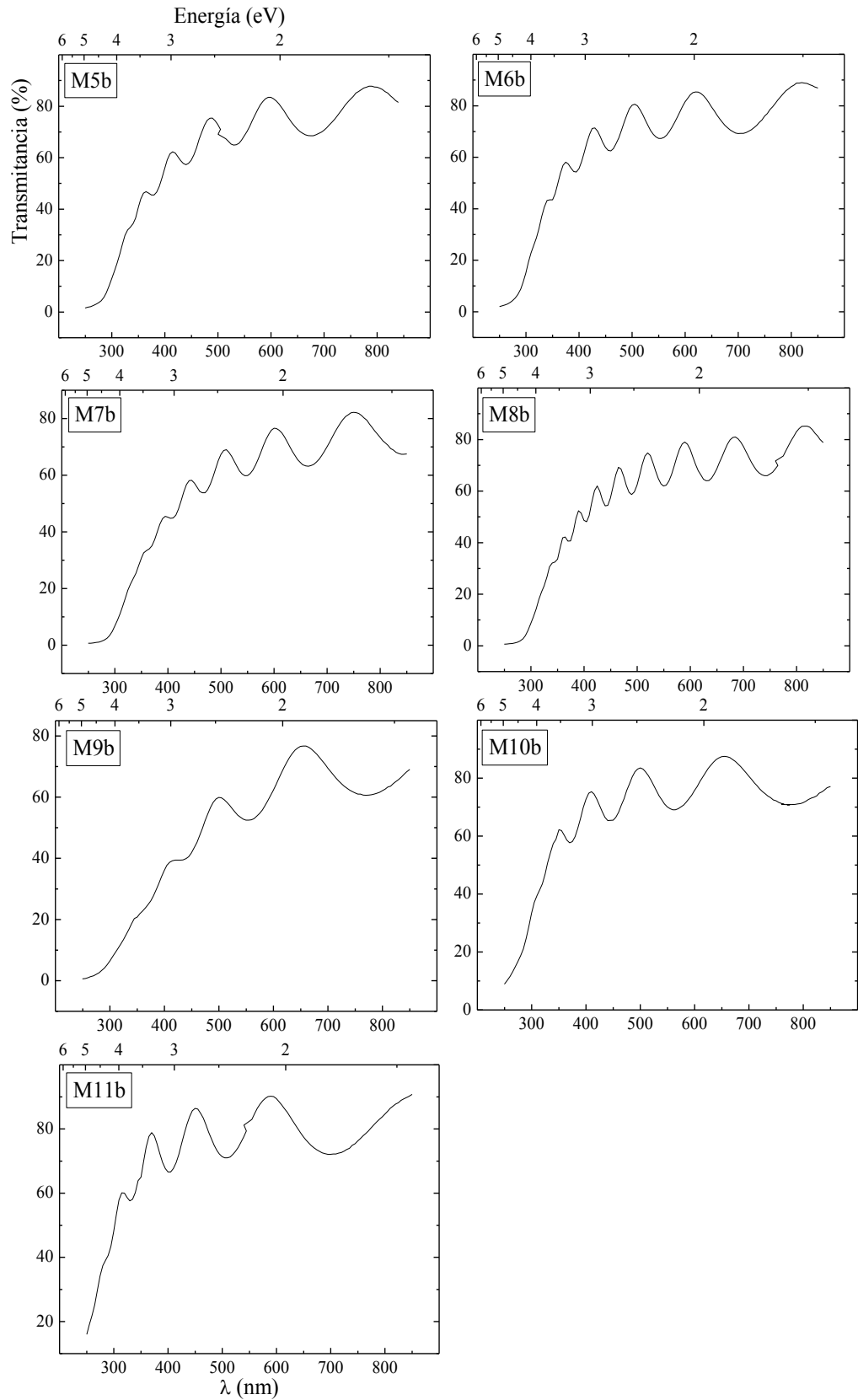


Figura 18. Curvas de Transmitancia vs λ obtenidas por espectroscopia UV-Visible. Las gráficas corresponden al segundo conjunto de muestras depositadas sobre sustratos de sílica. El valor estimado del espesor de las películas se incluye en la tabla IVb. En las figuras 19 y 20 se incluyen las micrografías de SEM, del segundo conjunto de muestras, para los depósitos en sustrato de vidrio y sílica, respectivamente.

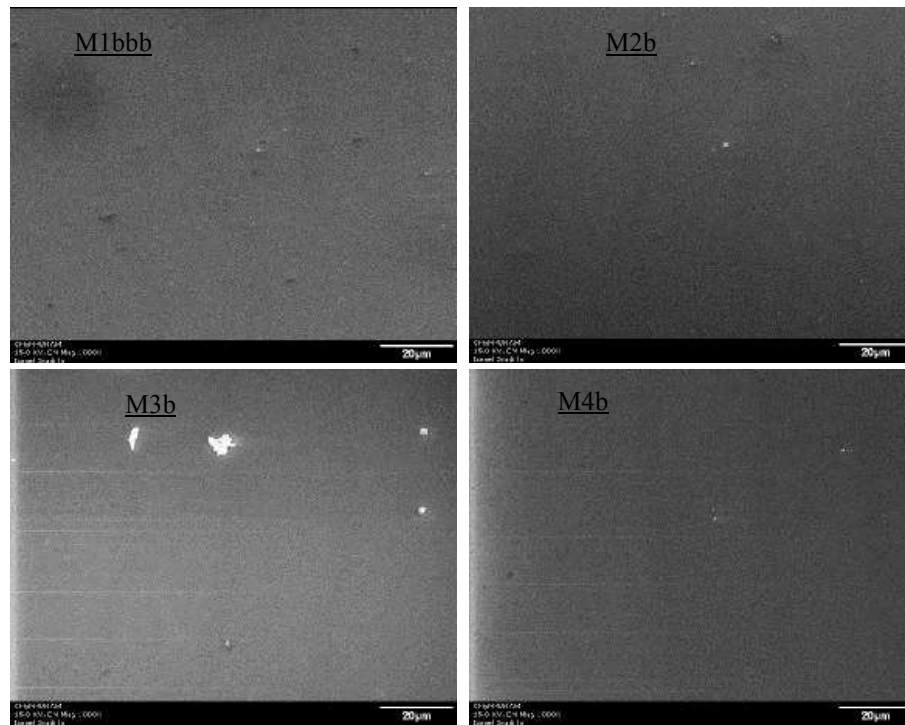


Figura 19. Imágenes de SEM pertenecientes al segundo conjunto de muestras depositadas en sustratos de vidrio. Para todos los casos, el voltaje de aceleración utilizado fue de 15.0 KV, con una magnificación de 1000 aumentos. La barra ubicada en la esquina inferior derecha de cada imagen equivale a una escala de 20 micras.

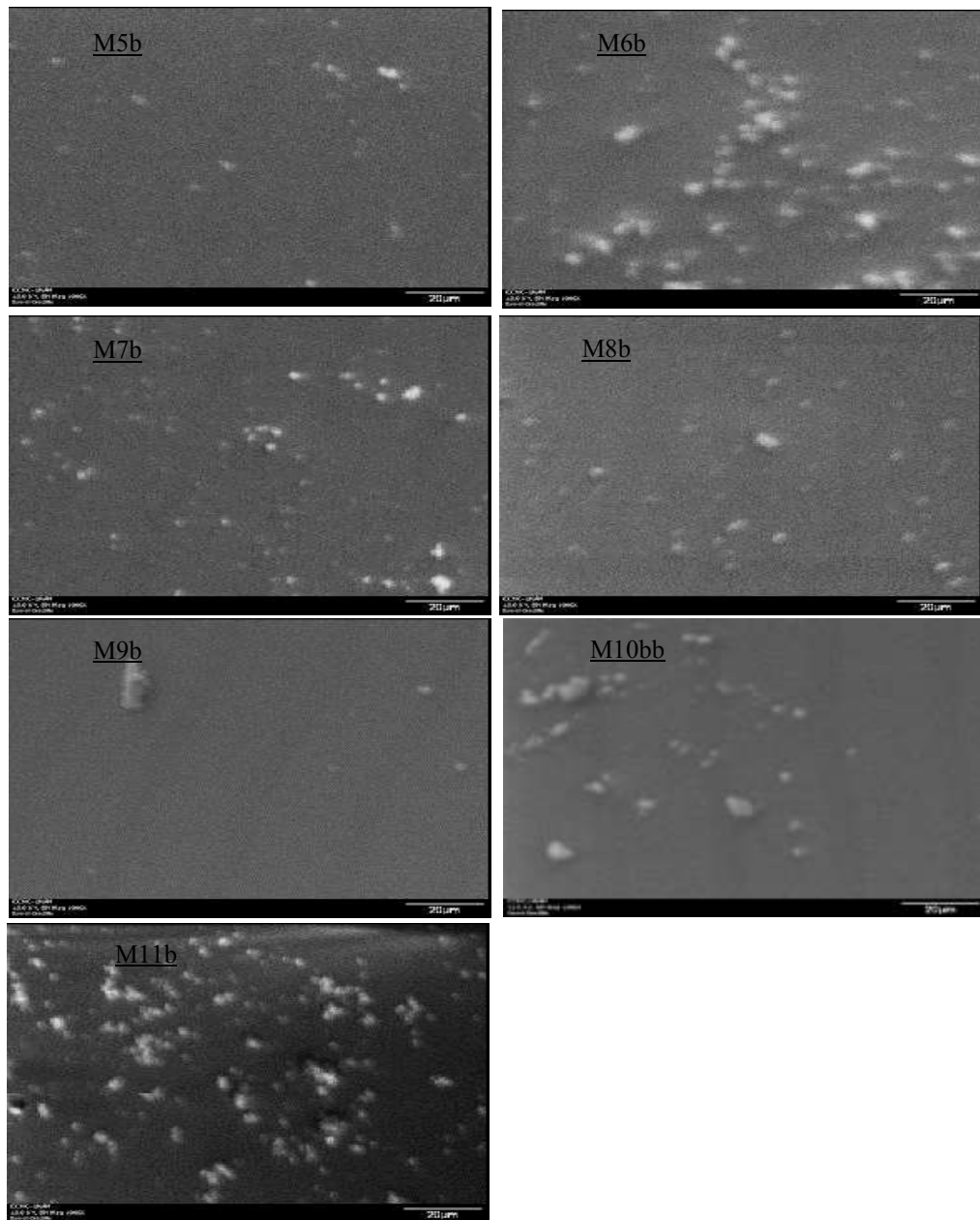


Figura 20. Imágenes de SEM pertenecientes al segundo conjunto de muestras depositadas en sustratos de sílica. Para todos los casos, el voltaje de aceleración utilizado fue de 15.0 KV, con una magnificación de 1000 aumentos. La barra ubicada en la esquina inferior derecha de cada imagen equivale a una escala de 20 micras.

Los cálculos teóricos del ancho prohibido, E_g (valores en electrón volts, eV) se incluyen en la tabla V, considerando tres casos: (1) AlN hexagonal, (2) $AlN_{(1-x)}O_{(x)}$ con sustitución de *Nitrógeno* por *Oxígeno* y (3) $AlN_{(1-x)}O_{(x)}$ con el *Oxígeno* colocado dentro de un sitio intersticial.

Tabla V. Cálculos teóricos del ancho prohibido (directo e indirecto). En los cálculos también se incluye la localización del nivel de Fermi (E_F).

	(1) AlN hexagonal		(2) Sustitución de N por O		(3) O Intersticial		
Energy Gap (eV)	AlN		Al $N_{(1-x)}$ $O_{(x)}$		Al $N_{(1-x)}$ $O_{(x)}$		
	Directo M M	Indirecto $\Gamma \rightarrow$	Directo H K	Indirecto $\Gamma \rightarrow$	Directo M K \rightarrow L		
$E_{g\text{-directo}}$	7.2		0.82		1.3	0.40	0.67
$E_{g\text{-indirecto}}$		8.2		1.19			
E_f	-13.32		-7.18		-9.51		

Los cálculos de estructura de bandas para una celda 2H- AlN hexagonal, en la primera zona de Brillouin, se muestran en la *figura 21*. El nivel de Fermi se indica con una línea punteada. De la figura, se puede observar un ancho indirecto de ≈ 8.2 eV en la dirección $M-\Gamma$ y un ancho directo de ≈ 7.2 eV en el punto M .

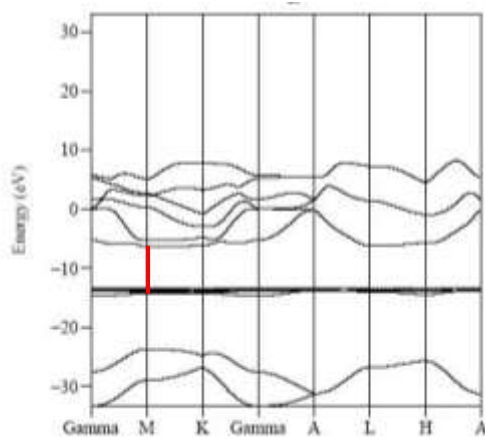


Figura 21. Estructura de bandas para una celda 2H- AlN hexagonal. Los cálculos se realizaron en la primera zona de Brillouin. Se puede observar un ancho directo de ≈ 7.2 eV en el punto M (marcado en rojo).

En la *figura 22* se muestran los cálculos de densidad de estados total y proyectada (PDOS: Partial Density of States) para *AlN* hexagonal.. La gráfica se despliega en eV (eje vertical) vs contribución en porcentaje del orbital (eje horizontal). El número 1 en este último eje corresponde a un 100% de contribución. También, de la figura, la línea sólida representa el total de la densidad de estados (DOS: Density of States). La línea rasgada representa a los orbitales *p* del Aluminio (*p-Al*) y la línea punteada a los orbitales *p* del nitrógeno (*p-N*). El nivel del Fermi está localizado a -13.32 eV. De los cálculos se determina que los orbitales del *Al* contribuyen con el 1% y los orbitales del N con el 98% al total de la DOS.

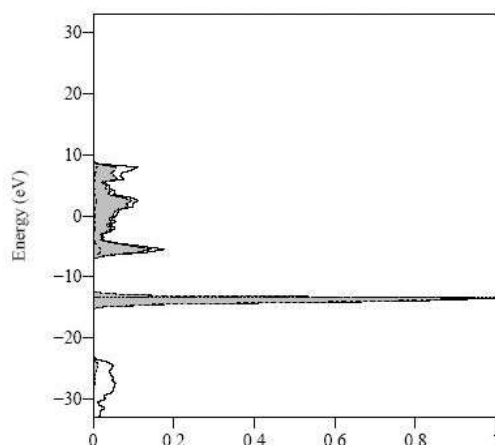


Figura 22. Cálculos de densidad de estados total y proyectada para *AlN* hexagonal para orbitales *p* del aluminio (*p-Al*) y del nitrógeno (*p-N*). En la gráfica, la contribución de los orbitales del *Al* y del *N* se indican con una línea rasgada y punteada, respectivamente. La contribución total se indica con una línea sólida.

Para efectos de obtener información mas concluyente y reforzar lo observado en los resultados experimentales, se llevaron a cabo cálculos teóricos adicionales. Estos cálculos se incluyen en la parte de discusión (sección 4).

4. DISCUSIÓN

4.1. Difracción de rayos X

En los difractogramas de rayos X de la *figura 14*, se observa que la *M1a* no presenta características cristalinas muy bien definidas. Se pueden observar algunas reflexiones que sugieren un crecimiento de estructura tipo hexagonal. En este caso, es posible que la película no tenga el espesor necesario que posibilite detectar una señal apreciable de sus reflexiones.

Para la *M2a*, las reflexiones en $2\theta = 33.1^\circ$, 35.9° , 37.8° y 49.8° corresponden a los planos (100), (002), (101) y (102), respectivamente. El difractograma pertenece a una estructura hexagonal tipo wurzita (*grupo 186, número 00-025-1133*) [8], con parámetros de red $a=3.11 \text{ \AA}$ y $c=4.97 \text{ \AA}$. La reflexión de máxima intensidad en $2\theta = 35.9^\circ$ indica que la película está formada principalmente por cristales orientados de manera preferencial en la dirección “c”, [0001]. Para la *M3a*, las reflexiones en $2\theta = 33.1^\circ$, 35.9° y 37.8° corresponden a los planos (100), (002) y (101), respectivamente. El difractograma de esta muestra también pertenece a una estructura hexagonal tipo wurzita (*grupo 186, número 00-025-1133, simetría $P6_3m3$*) [8]. La reflexión de máxima intensidad en $2\theta = 33.1^\circ$ indica que la película está formada principalmente por cristales orientados de manera preferencial en la dirección “a”, [-12-10]. Para la *M4a*, las reflexiones en $2\theta = 38.5^\circ$ y 44.7° corresponden a los planos (111) y (200), respectivamente. El difractograma pertenece a una estructura cúbica tipo zinc-blenda (*grupo 225, número 00-46-1200, simetría $Fm3m$*) [8], con parámetro de red $a=4.04 \text{ \AA}$. La reflexión de máxima intensidad en $2\theta = 38.5^\circ$ indica que la película está formada principalmente por cristales orientados de manera preferencial en la dirección [111].

Las muestras presentan entre ellas diferentes características en cuanto a estructura y orientación cristalográfica. Estas diferencias se originan precisamente de las

condiciones experimentales de depósito (ver *tabla Ia y Ib*, pag 22): a un cierto valor de presión, las especies erosionadas del blanco (el aluminio) tendrán suficiente energía cinética para llegar al sustrato, reaccionar con el gas (el nitrógeno) y formar una película delgada de *AlN* con orientación preferencial en la dirección [0001], siendo este el caso para la *M2a*. Para la *M3a* se utilizó una presión de trabajo muy similar a la *M2a*, pero se tiene al oxígeno como gas adicional. En este caso, hay una competencia (en términos energéticos) entre el N_2 y el O_2 para reaccionar con el *Al*. De esta manera, la película depositada estará conformada por una capa *AlN* con dominios de *AlO_x*. Los dominios de óxido inducen en la película defectos de apilamiento, produciéndole un crecimiento de tipo amorfo y una orientación preferencial diferente al de la dirección óptima “*c*”, aunque aún conservando el arreglo hexagonal. Otro factor a tomar en cuenta es la oxidación-nitruración en el blanco, que tiende a formar una capa aislante. Esta capa puede reducir la tasa de depósito y la energía cinética de las especies en su camino hacia el sustrato, afectando de esta manera el tipo de crecimiento (ver *sección 2.1*, pág. 8). La reducción en la potencia entregada por el sistema (ver *tabla Ia*, pag 22), comparando *M2a* y *M3a*, se puede atribuir a la formación de una capa electrostática sobre el blanco de aluminio.

En la *M4a*, la presión de trabajo durante el depósito fue casi el triple de la utilizada para el depósito de la *M2a* y *M3a*. En este caso, el incremento de las partículas de gas dentro de la cámara produjeron una disminución en el camino libre medio. De esta manera, las especies erosionadas no adquirieron suficiente energía cinética para nuclear en el sustrato, para conformar una película de estructura hexagonal y crecimiento preferencial en la dirección “*c*”.

La indexación realizada en este primer conjunto de muestras se utilizó para identificar la estructura cristalina del segundo conjunto de muestras. Para el segundo

conjunto de muestras, la calidad del crecimiento cristalino de la película depositada se evaluará con el valor estimado del tamaño de grano (fórmula de *Debye-Scherrer*, ecuación 10, pag. 25) y la intensidad del plano (002).

En la *figura 15*, los difractogramas de la *M1b* y *M2b* presentan características cristalinas similares en crecimiento preferencial. Se puede observar que la intensidad del plano (002) y el tamaño de grano es mayor en la *M2b*. En este último caso, la temperatura contribuye a proporcionar una mayor energía cinética a los átomos que reaccionan en la superficie del sustrato. De esta manera, la temperatura promueve la formación de una película con mejores propiedades cristalinas. Por otra parte, la *M3b* y *M4b* presentan características muy similares y se puede observar que la temperatura aplicada a la *M4b* no contribuyó a aumentar el tamaño de grano, caso contrario al de la *M2b*. Estas dos últimas muestras se depositaron con oxígeno, el cual induce en las películas un deterioro de la cristalinidad.

En la *figura 16*, de la *M5b* a la *M8b*, se muestra una secuencia de películas de *AlN* depositadas desde T.A. hasta 300⁰C, en donde el tamaño de grano disminuye al aumentar la temperatura. Por ejemplo, comparando la *M2b* con la *M6b*, ambas depositadas a 100⁰C, la temperatura parece tener un efecto distinto en la cristalinidad de cada una. La diferencia en la calidad cristalina entre la *M2b* y la *M6b*, se puede atribuir a alguna impureza de oxígeno atrapada en el magnetrón y en alguna medida a la adherencia de la película en el sustrato.

En la *M8b*, el modo de crecimiento tiende a favorecer la presencia de granos en la dirección (100) y (002), muy similar a lo observado para la *M3a*. Otro factor que tiene efecto en la cristalinidad, que es el caso extremo en las muestras *M7b* y *M8b*, es la temperatura, lo cual produce una reerosión de material del sustrato.

Las muestras *M9b*, *M10b* y *M11b* se depositaron con oxígeno a condiciones de presión muy similares a la muestras *M5b-M8b* (ver tablas IIa y IIb, pag. 22). En la *M9b*, incluso cuando no se aplica temperatura, la calidad cristalina de la película es muy baja: un tamaño de grano de 16.5 nm, mas pequeño que el calculado para la *M5b* de ≈ 24 nm (ambas muestras depositadas a *T.A.*).

Todas las muestras de la *figura 16* presentan en sus difractogramas un pico de difracción dominante en $2\theta = 35.9^\circ$ que corresponde a la fase hexagonal wüurzita. En todas ellas se observa que a medida que aumenta la temperatura, la intensidad de la transición mas intensa (*002*) tiende a disminuir, en la misma medida que se incrementa el *FHWM* y el tamaño de grano, lo cual indica un deterioro en la calidad cristalina de la película.

Los resultados obtenidos por rayos X, donde se corrobora la fase hexagonal en la dirección preferencial “*c*” perpendicular al sustrato, concuerdan con lo reportado por otros autores. En este caso, las propiedades morfológicas de las películas de *AlN* dependen de la energía cinética de las especies erosionadas y de su movilidad superficial al arribar al sustrato: a una presión de trabajo adecuada, se forma *AlN* hexagonal [4,5]. A manera de comparación, los autores de la ref. [4] realizaron depósitos de películas de *AlN* por erosión iónica *RF*. En sus resultados, encontraron diferencias en el modo de crecimiento y orientación de las películas, de (*002*) á (*100*), atribuibles a cambios en la presión de depósito (del orden de 10^{-3} mbar). Para el caso del oxígeno incorporado como gas reactivo, en la literatura se reporta que tiende a inducir defectos de apilamiento durante el crecimiento de la película de *AlN* [2,5,27,51] que produce finalmente una menor calidad cristalina. Energéticamente, hay una competencia entre el Oxígeno y el Nitrógeno para enlazarse al Aluminio.

En el proceso de crecimiento de películas de *AlN* se ha reportado la existencia de óxido de aluminio AlO_x , a nivel de bulto. Basado en observaciones microestructurales de sección transversal por microscopía electrónica de transmisión (*TEM*), los autores de la ref. [27] proponen un mecanismo de crecimiento para películas de *AlN*. En este modelo, el oxígeno reacciona favorablemente con el *Al* formando una capa amorfa de Al_2O_3 . Sobre esta capa amorfa puede crecer otra capa de *AlN*. A su vez, la capa de óxido induce defectos de apilamiento en toda la película. Termodinámicamente, es más probable formar Al_2O_3 en una reacción en fase gaseosa partiendo de $Al+(3/2)O_2$, que de *AlN* partiendo de $Al+(1/2)N$, porque en este caso $\Delta G (Al_2O_3) = -1480 \text{ KJ/mol}$, mientras que $\Delta G (AlN) = -253 \text{ KJ/mol}$ [51].

4.2. Elipsometría y Espectroscopia UV-Visible

El valor del ancho prohibido (E_g), incluido en las tablas III y IV para el primer y segundo conjunto de muestras, respectivamente, registra valores que van desde 6.6 eV (el más bajo, correspondiente a la *M2a*), hasta 9.9 eV (el más alto, correspondiente a la *M1a*). Salvo el valor más bajo de 6.6 eV y otro registrado de 9.2 eV (correspondiente a la *M9b*), se puede considerar que un promedio del ancho prohibido para el resto de las muestras sería aproximadamente $\sim 7.2 \text{ eV}$. Este valor no concuerda con el reportado en la literatura de $\sim 6.2 \text{ eV}$ [XX]. También se puede observar que no hay diferencias significativas en el valor promedio de 7.2 eV , independientemente si la muestra es de *AlN* ó de *AlNO* (compárese el valor de E_g entre la *M2b* y la *M8b*, por ejemplo). Esta discrepancia entre los valores registrados y reportados en la literatura los atribuimos principalmente a que el modelo utilizado en los cálculos elipsométricos (oscilador de Lorentz) es solamente aproximado, al considerar que la muestra es perfectamente homogénea, el cual no es el caso experimental, sobretodo cuando se induce temperatura durante el depósito. Tampoco se observa que exista una relación entre el tamaño de

grano y el E_g . En este caso, el tamaño de grano es un valor promedio, que abarca el área del tamaño del haz de rayos X y sucede lo mismo con el valor calculado E_g .

En las Figuras 17 y 18 se puede observar de manera cualitativa, que dadas las características de los espectros de transmitancia (las oscilaciones que surgen por el efecto de interferencia), las muestras tienen un espesor uniforme en el área que fueron analizadas. Se observa también que hay una relación entre el número de oscilaciones y el espesor calculado con la fórmula (14). La muestra *M9b* (figura 18) está en el límite de aplicación de dicha fórmula. De las tablas IV(a) y IV(b), se pueden comparar los valores del espesor obtenido por ambas técnicas (elipsometría y UV-visible). En términos de porcentaje, la menor discrepancia, comparando ambos valores para cada muestra, es del 3.1% (*M7b*) y la mayor del 17% (*M9b*).

4.3. SEM

En las imágenes mostradas en la *Figura 19*, no se observan diferencias significativas entre ellas. A la misma escala de magnificación lucen homogéneas, y la temperatura no parece inducir un cambio apreciable en la estructura (“rugosidad”) superficial. La imagen de SEM de cada muestra se puede comparar con su respectivo difractograma en la *Figura 15*.

En la *Figura 20*, se muestran las imágenes de SEM de la *M5b*, *M6b*, *M7b* y *M8b*, que corresponden a la secuencia de las películas de *AlN* al aplicar temperatura. La superficie de las muestras contiene imperfecciones o defectos, por lo que no lucen homogéneas. Al aumentar la temperatura, se induce en el sistema una reerosión de partículas esto es, al aplicar temperatura durante el depósito, las partículas que llegan al sustrato tienen demasiada energía cinética y algunas no se adhieren al sustrato. La temperatura también induce esfuerzos, lo que afecta las propiedades cristalinas de la película, que se refleja en la disminución del tamaño de grano. La imagen de SEM de

cada muestra se puede comparar con su respectivo difractograma en la *Figura 16*, donde se puede corroborar el efecto que tiene la temperatura sobre la cristalinidad y la homogeneidad de la película (presencia de defectos).

En la misma *Figura 20*, se muestran las imágenes de SEM de la *M9b*, *M10b* y *M11b*, que corresponden a la secuencia de las películas de *AlNO* al aplicar temperatura. Se puede observar la misma tendencia de la presencia de defectos, siendo el caso extremo el de la *M11b*, a la cual se aplicó la mayor temperatura (300°C). Comparando la imagen de SEM de cada muestra con los difractogramas se puede observar que la *M9b*, aun cuando luce homogénea y se depositó a TA, su difractograma revela un alto grado de amorficidad. Sin embargo, para la *M10b* y *M11b* se puede corroborar el efecto que tiene la temperatura sobre la cristalinidad y la homogeneidad de la película (presencia de defectos).

4.4. Cálculos teóricos

Los cálculos teóricos (*Tabla V*, pag 44) predicen un cambio en el E_g cuando el oxígeno se incorpora a la red (1.3 eV por intercalación y 0.8 eV por sustitución). En términos de estructura electrónica, significa que el sistema se vuelve mas semiconductor (1.3 eV) y de ahí se transforma en un semimetal (0.8 eV). El cambio en las propiedades electrónicas se explica en función de la diferencia en valor del radio iónico del nitrógeno ($r_N = 0.01\text{-}0.02\text{ nm}$) y del oxígeno ($r_O = 0.14\text{ nm}$) [52]. En este caso, r_O es casi diez veces mayor que r_N , lo que implica que cuando el átomo de oxígeno sustituye al átomo de nitrógeno (sustitución o intercalación), la red cristalina se expande debido al tamaño del oxígeno. Cualquier cambio en la distancia entre átomos, aunado al electrón extra de valencia del oxígeno, modificará en consecuencia el valor del ancho prohibido E_g (7.2 eV para *AlN* hexagonal).

Sin embargo, estos resultados teóricos se contraponen con los resultados obtenidos con elipsometría: las mediciones elipsométricas no indican un cambio importante en el valor de E_g cuando se incorpora oxígeno al sistema.

Para explicar la discrepancia entre teoría vs experimento, se realizó un cálculo adicional. Esta vez, los átomos de Al y N permanecen en su posición original, formando la estructura AlN hexagonal. Entonces, un átomo de oxígeno se coloca en la superficie de la red. El cálculo de estructura de bandas de este nuevo sistema se despliega en la *Figura 23*. De los cálculos, se obtiene un ancho de banda indirecto de $E_g = 6.31 \text{ eV}$ en Γ - M . Hubo un cambio en el ancho prohibido, pero es más cercano al valor calculado para la estructura AlN sin oxígeno. La diferencia es de $\sim 1 \text{ eV}$ es menor, comparado con $\sim 5.9 \text{ eV}$ y $\sim 7.0 \text{ eV}$ de diferencia para el caso de intercalación y sustitución, respectivamente.

El cálculo teórico del “oxígeno en la superficie” equivale en términos experimentales a la formación de fases separadas de AlN y de Al_xO_y , donde el N_2 y el O_2 compiten energéticamente para enlazarse al aluminio y formar sus respectivos compuestos.

La hibridación de orbitales y la contribución en porcentaje de cada elemento en el enlace total se incluye en la *Figura 24*. El nivel de Fermi presenta un corrimiento hacia arriba en energía debido al átomo extra de oxígeno en la superficie. La contribución de cada átomo a la DOS es la siguiente: los estados “ p ” del Al contribuyen con el $\sim 1\%$, los estados “ p ” del N con el $\sim 60\%$ y los estados “ p ” del O con el $\sim 60\%$.

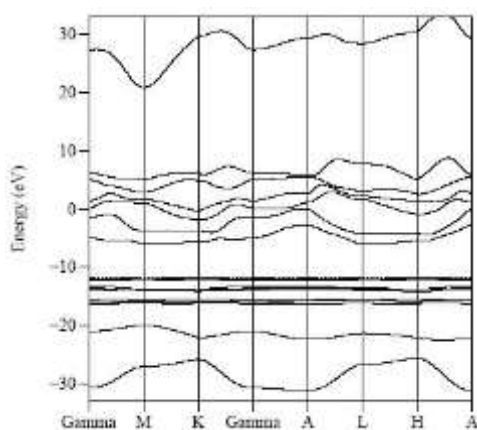


Figura 23. Estructura de bandas para una celda $2H-AlN$ hexagonal con un átomo de oxígeno en la superficie. Los cálculos se realizaron dentro de la primera zona de Brillouin (ver *Figura 13*).

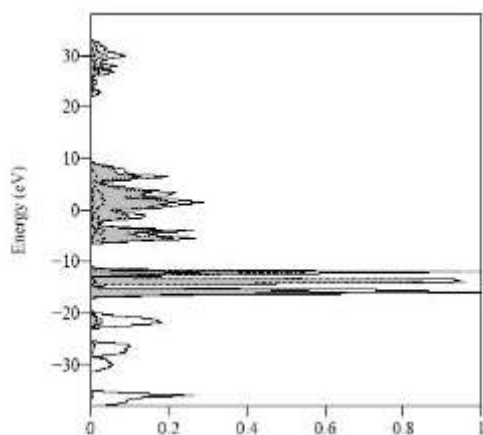


Figura 24. Cálculo de densidad de estados (DOS) para $Al-p$, $N-p$ and $O-p$, para una celda de AlN hexagonal con un átomo de oxígeno enlazado en la superficie.

El porcentaje similar en contribución al enlace del N y del O indica que la afinidad electrónica de ambos elementos es casi la misma al enlazarse al Al . Electrónicamente, el Al “cede” el electrón y el N y O lo “aceptan” al momento de hibridizar.

5. CONCLUSIONES

Se utilizó la técnica de erosión iónica reactiva para crecer películas delgadas. Las películas se analizaron con las técnicas de difracción de rayos X, elipsometría, espectroscopia UV-Visible y cálculos teóricos. Se realizó un análisis sistemático utilizando resultados experimentales y teóricos para obtener información acerca del proceso de crecimiento cristalino y oxidación de películas delgadas de *AlN*. Se concluye lo siguiente:

Se lograron obtener condiciones de depósito apropiadas para crecer películas delgadas de *AlN* en la dirección basal (002). Las muestras presentan un buen grado de reproducibilidad y consistencia con los parámetros experimentales utilizados. La técnica de rayos X permitió monitorear la disminución en el tamaño de grano (L) cuando se aplicaba temperatura, sobre todo arriba de 100°C . La disminución en L también estaba acompañada de una disminución en la cristalinidad de la película, al disminuir la intensidad de la reflexión del plano basal (002). El oxígeno es otro factor experimental que induce un crecimiento amorfo de las películas durante el depósito.

Por otra parte, la técnica UV-Visible permitió determinar que el espesor de las películas es homogéneo en el área de análisis. La homogeneidad en el espesor de las muestras es independiente de la calidad cristalina del depósito y de la temperatura aplicada durante el depósito, sean películas de *AlN* o de *AlNO*.

El valor del ancho prohibido (E_g) calculado con la técnica de elipsometría fue muy similar en todas las muestras, independientemente de su cristalinidad, temperatura o tipo de película (*AlN*, *AlNO*). Asimismo, el espesor de las películas calculado con elipsometría y UV-Visible fueron muy similares entre sí.

De los resultados obtenidos por rayos X, elipsometría y los cálculos teóricos, se puede construir una descripción del proceso de adición de oxígeno que tuvo lugar en el depósito de las películas delgadas:

El oxígeno induce un grado de amorficidad en las películas durante el depósito, independientemente de la temperatura aplicada. El oxígeno compite con el nitrógeno para enlazarse al aluminio y la película final está conformada por AlN con dominios de Al_xO_y . No se generaron las condiciones energéticas para que el oxígeno se integrara a la red del AlN por sustitución o intercalación. La temperatura aplicada durante el depósito no promovió un aumento en el tamaño de grano de la película.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. J. Emsley. "The elements". Clarendon Press. Tercera edición. 1988. Oxford, UK.
- [2]. J. Chaudhuri, L. Nyakiti, R.G. Lee, Z. Gu, J.H. Edgar, J.G. Wen, *Mater Charac* 58 (2006) 8-9: 672-679p.
- [3]. J. Olivares, S. González-Castilla, M. Clement, A. Sanz-Hervás, L. Vergara, J. Sangrador, E. Iborra, *Diam Relat Mater* 16 (2007) 4-7: 1421-1424 p.
- [4]. J.P. Kar, G. Bose, S. Tuli, *Vacuum* 81 (2006): 494-498 p.
- [5]. K.H. Chiu, J.H. Chen, H.R. Chen, R.S. Huang, *Thin Solid Films* 515 (2007) 11: 4819-4825 p.
- [6]. K. Jang, K. Lee, J. Kim, S. Hwang, J. Lee, S.K. Dhungel, S. Jung, J. Yi, *Mat Sci Semicon Proc* 9 (2006): 1137-1141 p.
- [7]. G.M. Prinz, A. Ladenburger, M. Feneberg, M. Schirra, S.B. Thapa, M. Bickermann, B.M. Epelbaum, F. Scholz, K. Thonke, R. Sauer, *Superlattices Microst* 40 (2006): 513-518 p.
- [8]. Powder Diffraction File, JCPDS International Centre for Diffraction Data, ICDD, Newtown Square, PA, 1998. (www.icdd.com)
- [9]. J.X. Zhang, H. Cheng, Y.Z. Chen, A. Uddin, S. Yuan, S.J. Geng, S. Zhang, *Surf Coat Tech* 198 (2005): 68-73 p.
- [10]. T.P. Drüsedau, T. Neubert, A.N. Panckow, *Surf Coat Tech*, 163-164(2003): 164-168 p.
- [11]. V.M. Pantojas, W. Otaño-Rivera, J.N. Caraballo, *Thin Solid Films* 492 (2005): 118-123 p.
- [12]. A.S. Gudovskikh, J. Alvarez, J.P. Kleider, V.P. Afanasjev, V.V. Luchinin, A.P. Sazanov, E.I. Terukov, *Sensors Actuators A-Phys* 113 (2004): 355-359 p.
- [13]. V.A. Lavrenko, J. Desmaison, A.D. Panasyuk, M. Deismaison-Brut, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 357
- [14]. G.A. Slack, L.J. Schowalter, D. Moreli, J.A. Freitas Jr., *J Crys Growth* 246 (2002) 287.
- [15]. F. Ansart, H. Ganda, R. Saporte, J.P. Traverse, *Thin Solid Films* 260 (1995) 38.
- [16]. L. Trinkler, B. Berzina, A. Auzina, M. Benabdesselam, P. Iaconi, *Nucl Instrum B*, 580 (2007): 354-357 p.
- [17]. Ayumu Sato, Kyoko Azumada, Toshiyuki Atsumori and Kazuhiko Hara, *J Crys Growth*, 298 (2007): 379-382 p.
- [18]. Hitoshi Uchida, Masato Yamashita, Satoshi Hanaki and Takashi Fujimoto, *Vacuum*, 80(2006) 11-12: 1356-1361 p.
- [19]. Naoyuki Takahashi, Yoriko Matsumoto and Takato Nakamura, *J Phys Chem Solids*, 67 (2006) 4: 665-668 p.
- [20]. Shiro Iwata, Yoshiyuki Nanjo, Toshihiro Okuno, Satoshi Kurai and Tsunemasa Taguchi, *J Crys Growth*, 301-302(2007): 461-464 p.
- [21]. P. D. Brown, M. Fay, N. Bock, S. Marlafeka, T. S. Cheng, S. V. Novikov, C. S. Davis, R. P. Champion and C. T. Foxon, *J Crys Growth*, 234(2002) 2-3: 384-390 p.
- [22]. T. Matsumoto and M. Kiuchi, *Nucl Instrum B*, 242(2006) 1-2: 424-426 p.

- [23]. K. Lal, A. K. Meikap, S. K. Chattopadhyay, S. K. Chatterjee, P. Ghosh, M. Ghosh, K. Baba and R. Hatada, *Thin Solid Films*, 434 (2003) 1-2: 264-270 p.
- [24]. Y.Z. You, D. Kim, *Thin Solid Films* 515 (2007): 2860-2863 p.
- [25]. J. R. Creighton, G.T. Wang, M.E. Coltrin, *J Crystal Growth* 298 (2007): 2-7 p.
- [26]. Q.X. Guo, T. Tanaka, M. Nishio, H. Ogawa, *Vacuum* 80 (2006): 716-718 p.
- [27]. B.H. Hwang, Ch.S. Chen, H.Y. Lu, T.Ch. Hsu, *Mat Sci and Eng A* 325 (2002): 380-388 p.
- [28]. M. Ohring, *“The materials science of thin films”*, Academic Press Inc. 1992. San Diego. ISBN 0-12-524990-X.
- [29]. J. Musil, P. Baroch, J. Vlcek, K.H. Nam, J.G. Han, *“Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends”*, *Thin Solid Films* 475 (2005): 208-218.
- [30]. J. F. O’ Hanlon, *“A users guide to vacuum technology”*, Wiley & Sons Inc. 3era edición. 2003. New Yersey. ISBN 0-471-27052-0.
- [31]. S. Berg, T. Nyberg, *“Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes”*, *Thin Solid Films* 476 (2005): 215-230.
- [32]. M. de Podesta, *“Understanding the properties of matter”*, Taylor & Francis. 1996. Washington. ISBN 1-56032-614-X.
- [33]. S. Kadlec, J. Musil, H. Vyskocil, *“Hysteresis effect in reactive sputtering: a problem of system stability”*, *Journal of Physics: Applied Physics* 19 (1986): 187-190.
- [34]. G. Burns, *“Solid State Physics”*, Academic Press Inc. 1985. Orlando. ISBN 0-12-146071-1.
- [35]. A. Putnis, *“Introduction to Mineral Sciences”*. Cambridge University Press. 1992. Cambridge. ISBN 0-521-42947-1.
- [36]. A. L. Patterson, *“The Scherrer Formula for X-ray Particle Size Determination”*, *Physical Review B* 56 (1939): 978-982.
- [37]. J.A. Woollam Co, *Ellipsometry Handbook and WVASE32™ program*. 2000. (www.jawoollam.com).

- [38]. F. Wooten, “**Optical Properties of Solids**”, Academic Press Inc. 1972. ISBN 0127634509.
- [39]. D.E. Aspnes, “*Local effects and effective-medium theory: a microscopic perspective*”, *American Journal of Physics* 50-8 (1982): 704-709.
- [40]. R.F. Bunsha, “*Deposition technologies for films and coatings*”, Noyes Ed., Norwich, USA, 1982.
- [41]. J. A. Thornton, *JVST.*, 11 (1974) 4:666 p.
- [42]. S. Loughin, R.H. French, in (Ed.), “*Handbook of Optical Constants of Solids III*”, Academic Press, 1998, p. 373.
- [43]. J. Workman Jr, “*Ultraviolet, visible and near infrared spectrometry*” en: J. Workman Jr y A.W. Springsteen (editores), “*Applied Spectroscopy: a Compact Reference for Practitioners*”, Academic Press. 1998. ISBN 0127640703.
- [44]. R.G. Bray, J.P. Sibilia, “*Molecular Spectroscopy*” en: J.P. Sibilia (editor), “*Materials Characterization and Chemical Analysis*”, VCH Publishers. 1996. Livingston. ISBN 1-56081-922-7.
- [45]. R. Swanepoel, “*Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon*”, *Journal of Physics E: Scientific Instruments* 16 (1983):1214-1222.
- [46]. F. Zong, H. Ma, W. Du, J. Ma, X. Zhang, H. Xiao, F. Ji, Ch. Xue, “*Optical band gap of zinc nitride films prepared on quartz substrates from a ZnN target by reactive rf magnetron sputtering*”, *Applied Surface Science* 252 (2006): 7983-7986.
- [47]. P.J. Goodhew, F.J. Humphreys, “*Electron Microscopy and Analisis*”. Taylor & Francis. 1988. 2a edición. Londres.
- [48]. R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39, 1397 (1963).
- [49]. G. A. Landrum. The YAeHMOP package is freely available on the WWW at <http://overlap.chem.Cornell.edu:8080/yaehmop.html>
- [50]. D. H. Galván, *J. Mater. Sci. Lett.* 17, 805 (1998).
- [51]. V. Brien, P. Pigeat, *J. Cryst. Growth*, 299 (2007): 189-194 p.

[52]. William D. Callister, Jr, "*Materials Science and Engineering: an Introduction*". 6th edition, Wiley & Sons, 2006. ISBN: 0471736961.