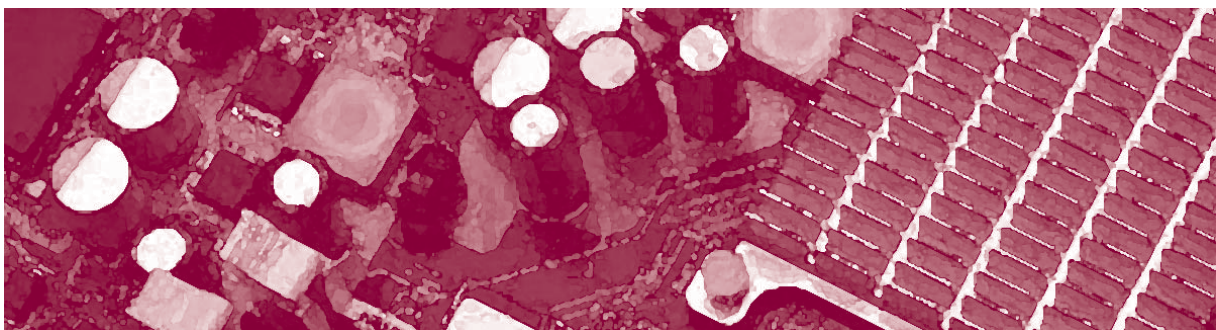


www.globedia.com.mx

# Crecimiento direccional de películas delgadas de AlN

de propiedades compatibles con  
heteroestructuras semiconductoras

MANUEL GARCÍA MÉNDEZ\*, SANTOS MORALES RODRÍGUEZ\*\*

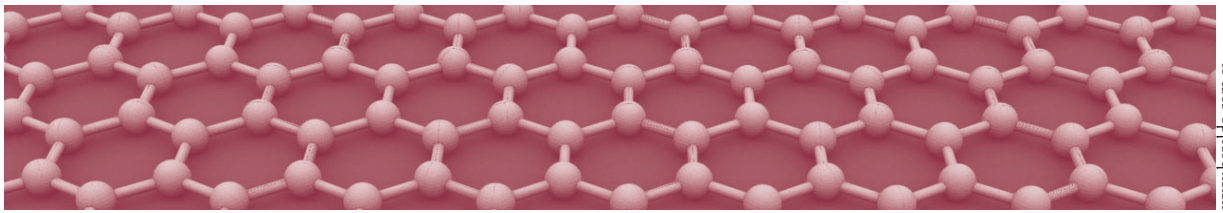


www.globedia.com.mx

\* Universidad Autónoma de Nuevo León, FCFM, CIIDIT.

Contacto: [mgarciamendez@fcfm.uanl.mx](mailto:mgarciamendez@fcfm.uanl.mx)

\*\* FIME de la UAC, Monclova, Coah, México



Hoy en día, la ciencia de superficies y películas delgadas ha alcanzado un alto grado de especialización. La combinación de las propiedades de diversos materiales crecidos en película delgada ha permitido el desarrollo de una gran variedad de dispositivos semiconductores. En este trabajo nos enfocaremos en el nitruro de aluminio ( $AlN$ ), material perteneciente al grupo de los nitruros, denominados *compuestos III-V*. Estos materiales tienen un gran potencial en aplicaciones tecnológicas, como dispositivos funcionales, en campos como la fotónica (dispositivos optoelectrónicos), tribología (recubrimientos resistentes al desgaste y a sustancias hostiles) y microelectrónica (heteroestructuras semiconductoras y electrodos transparentes).<sup>1,2</sup>

El  $AlN$  es un material que en su estructura cristalina más estable conforma una red hexagonal tipo wurtzita (figura 1). En su estructura hexagonal, el  $AlN$  posee una alta conductividad térmica ( $260 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), un ancho prohibido directo ( $E_g = 5.9\text{-}6.2 \text{ eV}$ ), una alta dureza ( $2 \times 10^3 \text{ kgf mm}^{-2}$ ) y una alta velocidad acústica. En película delgada, el  $AlN$  puede ser implementado como puente (*gate*) dieléctrico en dispositivos ULSI, o en dispositivos generadores de ondas acústicas superficiales en la banda de GHz, debido a su alta piezoelectricidad.<sup>3-8</sup> El desempeño óptimo de la película de  $AlN$ , en cualquiera que sea su aplicación específica, dependerá totalmente de sus propiedades cristalinas. En estos términos, las películas delgadas de  $AlN$  que presentan crecimiento en la dirección del *eje C*, perpendicular al sustrato (figura 1), son las más adecuadas para propósitos de aplicaciones, ya que sus propiedades son muy similares a las que presenta el  $AlN$  monocristalino.<sup>1,9</sup>

Por otra parte, durante el proceso de síntesis y crecimiento de  $AlN$  en película delgada, es posible incorporarle oxígeno. Al material que surge al combinar un metal con oxígeno y nitrógeno ( $MeN_xO_y$ ; Me: metal, en este caso  $Al$ ), se le denomina oxinitruro. Cuando se incorpora oxígeno durante el crecimiento de la película de  $AlN$ , se induce la producción de enlaces iónicos *metal-oxígeno* dentro de la matriz de enlaces covalentes *metal-nitrógeno*. De esta manera, la colocación de átomos de oxígeno en la estructura cristalina del  $AlN$  produce modificaciones significativas en sus propiedades eléctricas y ópticas, modificándose por consiguiente la conductividad térmica y las propiedades piezoeléctricas del material resultante.<sup>10,11</sup> La adición de oxígeno a la película de  $AlN$  abre una ventana de posibilidades, ya que permite modificar las propiedades de la película de  $AlN_xO_y$ , combinando las que presentarían por separado películas de óxido de aluminio y nitruro de aluminio ( $Al_2O_3$  y  $AlN$ , respectivamente).<sup>10-13</sup> Los oxinitruros de aluminio, al ser tan versátiles, se pueden aplicar como recubrimientos protectores, recubrimientos ópticos, electrónicos y bioelectrónicos, por su respuesta espectral en el UV (absorción), muy similar a la piel humana.<sup>12,14,15</sup> Asimismo, el  $AlN$  oxidado crecido en película delgada puede ser un material que reemplace a las películas convencionales de  $Si_3N_4$  o de  $SiO_2$  en celdas solares tipo-p.<sup>2-5</sup>

De esta manera, la posibilidad de modificar las propiedades del sistema Al-N-O abre una ventana muy amplia de posibles aplicaciones. Sin embargo, tal como se menciona en la bibliografía, el conocimiento básico de este sistema y sus aplicaciones es muy reducido aún.<sup>2</sup> Por lo tanto, es necesario reali-

zar un estudio detallado que involucre tanto la síntesis de este tipo de sistemas, como el análisis de sus propiedades con técnicas experimentales y cálculos teóricos. En este aspecto, la técnica de crecimiento es quizá la parte inicial más relevante en el desarrollo y posible aplicación tecnológica del material, acompañado esto de una caracterización sistemática.

Para la fabricación de las películas de AlN existen varias técnicas y procedimientos disponibles: el depósito por vapor químico (CVD: Chemical Vapor Deposition),<sup>16-18</sup> epitaxia de haces moleculares (MBE: Molecular Beam Epitaxy),<sup>19,20</sup> depósito asistido por haz de iones (ion beam assisted deposition)<sup>21,22</sup> y erosión iónica reactiva por magnetrón (ionic-reactive magnetron sputtering).

De las técnicas mencionadas, la erosión iónica reactiva se emplea para crecer películas delgadas de AlN, con un crecimiento controlado altamente direccional (a lo largo del eje *c*), cumpliendo con los requerimientos de área larga de depósito (del orden de cm<sup>2</sup>) y temperatura baja del sustrato (de temperatura ambiente a 200°C como máximo). Una temperatura baja es un requerimiento importante: una temperatura alta sería totalmente incompatible con el proceso de fabricación de dispositivos.<sup>1</sup>

De esta manera, las condiciones experimentales de depósito determinan completamente las propiedades del material. Por lo tanto, controlando el tipo de crecimiento estructural, con una adecuada caracterización de sus propiedades, conducirá finalmente al diseño de un *set* de películas delgadas que se adecúen a las características específicas de la aplicación tecnológica requerida.

La estructura cristalina es una de las propiedades más importantes de un material, ya que es el punto de partida para explicar todas las demás. Por tal motivo, en este trabajo se llevó a cabo un análisis de las propiedades estructurales de las muestras con

difracción de rayos X, para obtener información acerca de los parámetros de red y cristalinidad. Asimismo, se realizó la identificación de fases, enlaces químicos y cuantificación atómica elemental con espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS). También se realizaron cálculos teóricos de densidad de estados (DOS) para analizar los cambios en la estructura, ancho prohibido (*band gap*) y tipo de crecimiento que experimenta una estructura de AlN, cuando se le añade oxígeno en diferentes sitios de la red. Se comparan resultados experimentales con los cálculos teóricos y se propone una explicación acerca de la influencia del oxígeno en las propiedades y modo de crecimiento de las películas.

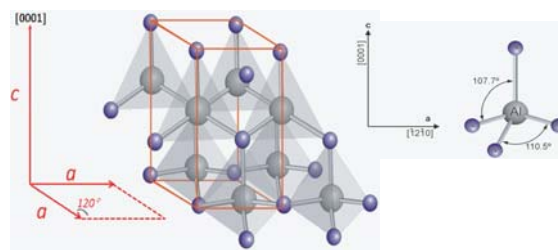


Fig. 1. Estructura hexagonal tipo würtzita del AlN (donde  $a=3.11 \text{ \AA}$  y  $c=4.97 \text{ \AA}$ ). En el AlN, los átomos de oxígeno (azules) ocupan la estructura compacta y los átomos de aluminio (grises) los sitios tetraedrales.

## EXPERIMENTAL

### Síntesis de las películas

El equipo experimental para el depósito y crecimiento de películas delgadas se ubica en las instalaciones del Laboratorio de Películas Delgadas del CICFIM de la FCFM-UANL, y está conformado por una cámara de pìrex conectada a un sistema de alto vacío. El alto vacío, que se produce con un sistema de bomba mecánica y turbomolecular, alcanza valores de  $\approx 1 \times 10^{-6}$  Torr.

Dentro de la cámara, la distancia entre el magnetrón (donde se coloca el blanco) y portasus-

tratos se mantiene fija en 5 cm. El portasustratos lleva integrado un calefactor conectado a un medidor de temperatura. Justo arriba del magnetrón, está posicionado un obturador manual, que puede impedir o permitir a voluntad del operador la llegada de partículas al sustrato. Por medio de una válvula se inyectan los gases dentro de la cámara (gases de alta pureza de Ar, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, 99.999%). El flujo de cada gas se controla con rotámetros individuales

Se fabricaron dos *sets* de películas: cuatro muestras sobre sustratos de vidrio (*set 1*) y cuatro muestras sobre sustratos de sílica (*set 2*). Del *set 1*, dos muestras corresponden a AlN (15 min de depósito, etiquetadas S1 y S2) y dos a AlNO (10 min de depósito, etiquetadas S3 y S4). Del *set 2*, tres muestras corresponden a AlN (10 min de depósito, etiquetadas S5, S6 y S7) y una a AlNO (10 min de depósito, etiquetada S8).

### Caracterización de las películas

#### *Mediciones experimentales*

Las propiedades estructurales de las películas se analizaron con un equipo de difracción de rayos X Philips X'Pert, de ánodo de cobre, radiación K $\alpha$ ,  $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ . Se tomaron mediciones de alta resolución  $2\theta/2\theta$  (geometría Bragg-Brentano), con un tamaño de paso de  $0.005^\circ$ . El ancho prohibido y espesor de las películas se obtuvieron de mediciones realizadas con la técnica de elipsometría, con un equipo Woollam.

Las mediciones de XPS se obtuvieron con un equipo Perkin-Elmer PHI 560/ESCA-SAM. El equipo cuenta con un analizador cilíndrico de doble paso, un cañón de iones de Ar<sup>+</sup> para la limpieza de las muestras y opera a una presión base de  $1 \times 10^{-9}$  Torr. Previo al análisis, las muestras se sometieron a 15 minutos de limpieza con iones de Ar<sup>+</sup> a 4 KeV, con una corriente de  $0.36 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  y una tasa de erosión

(*sputtering rate*) de  $H \approx 3 \text{ nm}/\text{minuto}$ . Los espectros se obtuvieron bajo las siguientes condiciones: i) un barrido general de 0-600 eV con tamaño de paso de 1 eV para la detección de todos los elementos, ii) un barrido para las ventanas de C1s, N1s, O1s y Al2p, con un tamaño de paso de 0.2 eV.

Previo al análisis, el espectrómetro se calibró utilizando las ventanas de Cu 2p<sub>3/2</sub> (932.4 eV) y Cu2p<sub>1/2</sub> (74.9) eV. Películas de aluminio metálico depositadas por erosión iónica sobre sustratos de vidrio y sílica se utilizaron como referencias adicionales para calibración. En ambos sustratos, la energía de enlace para la ventana del Al2p registró un valor de 72.4 eV.

De las ventanas de alta resolución (Al2p, O1s, N1s), con el área bajo la curva de cada transición, se calculó la concentración atómica relativa, utilizando sus respectivos factores de sensibilidad. Posteriormente, para la ventana de Al2p se realizó una deconvolución del espectro para cuantificar el porcentaje de aluminio enlazado con oxígeno (Al-O) y con nitrógeno (Al-N), esto para cada muestra. Para el ajuste de datos (cuantificación y deconvolución) se utilizaron curvas gaussianas.

#### *Cálculos teóricos*

Para el cálculo de la estructura de bandas, se tomó como punto de partida la red hexagonal, ya descrita en la figura 1. El AlN se puede visualizar como una matriz de tetraedros distorsionados. En cada tetraedro, el aluminio (Al) está rodeado por cuatro átomos de nitrógeno (N). Los enlaces en el tetraedro se clasifican en dos tipos: el primero está conformado por tres enlaces equivalentes Al-N<sub>x</sub> ( $x=1,2,3$ ), donde los átomos de N se localizan en el mismo plano, normal a la dirección [0001]. El segundo tipo es el enlace Al-N<sub>0</sub>, donde los átomos de Al y N<sub>0</sub> están alineados en dirección paralela a [0001]. Este último enlace es el más iónico y con menor energía de



enlace que los otros tres.<sup>3,4,23</sup> Cuando el *AlN* se oxida, el átomo de oxígeno sustituye a un átomo de nitrógeno en el enlace más débil (*Al-N<sub>o</sub>*), en que el nitrógeno desplazado puede ocupar un sitio intersticial en la red (recuadro derecho, figura 1).<sup>3</sup>

Establecida la estructura base, se realizaron los cálculos teóricos con el método de Hückel extendido,<sup>24,25</sup> con el programa de cómputo YAeHMOP.<sup>6</sup> Hückel extendido es un método de aproximación semiempírico que resuelve la ecuación de Schrödinger para un sistema de electrones, basado en el teorema variacional.<sup>27</sup> En un método semiempírico se utilizan datos experimentales, en este caso los parámetros de red reportados en el JCPDS.

En los cálculos, se utilizaron 16 electrones de valencia, que corresponden a cuatro átomos dentro de la celda unitaria del *AlN*. Se utilizaron 51 puntos en el espacio “*k*”, dentro de la primera zona de Brillouin (figura 2). De los cálculos, se obtuvo la estructura de bandas y, partir de éstas, el ancho prohibido ( $E_g$ ) de la estructura. Para los cálculos se consideraron cuatro posibles escenarios:

1. Una estructura tipo würtzita sin presencia de oxígeno (*AlN* hexagonal)
2. Una estructura tipo würtzita, colocando un átomo de oxígeno dentro de un sitio intersticial (*O* intersticial)
3. Un tetraedro básico de una estructura tipo würtzita, colocando un átomo de oxígeno en sustitución del nitrógeno, en su enlace más débil (sustitución de  $N_o$  por *O*).
4. Una estructura tipo würtzita, colocando un átomo de oxígeno encima de la celda (*O* en superficie).

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En las tablas I y II, se incluyen las condiciones experimentales de crecimiento con las cuales se obtuvie-

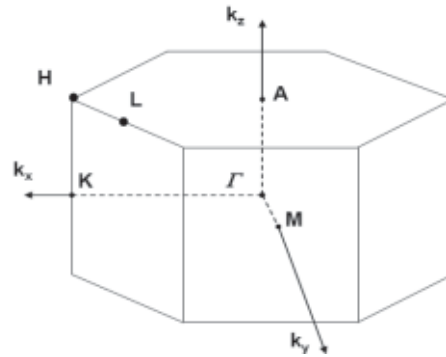


Fig. 2. Primera zona de Brillouin en el espacio *k*, correspondiente a una celda hexagonal. A partir de *G* se efectúa el cálculo de estructura de bandas (y del  $E_g$ ), evaluando diferentes direcciones de la celda.

ron las películas. La tabla I corresponde al *set 1* (películas crecidas en sustratos de vidrio), y la tabla II al *set 2* (películas crecidas en sustratos de sílica). En la columna de la extrema derecha de cada tabla, también se incluye el espesor óptico y el ancho óptico prohibido ( $E_g$  en electron volts), calculado de las mediciones de elipsometría. En la figura 3 (a) y (b), se muestran los difractogramas de rayos X, correspondientes a las películas depositadas sobre sustratos de vidrio (*set 1*) y de sílica (*set 2*).

Tabla I. Parámetros experimentales de depósito para las muestras crecidas en sustratos de vidrio (*set 1*).

	(Muestra)°C@tiempo	V Volts	P Watts	Espesor nm	$E_g$ (eV)
S1	(AlN)TA@15 min	360	120	980	7.0
S2	(AlN)100°C@15 min	360	130	970	7.2
S3	(AlNO)TA@10 min	360	190	820	7.4
S4	(AlNO)120°C@10 min	360	185	940	7.4

Tabla II. Parámetros experimentales de depósito para las muestras crecidas en sustratos de sílica (*set 2*).

	(Muestra) °C@tiempo	V Volts	P Watts	Espesor nm	$E_g$ (eV)
S5	(AlN) TA@10 min	340	100	630	6.9
S6	(AlN) 200°C @10 min	330	110	630	7.3
S7	(AlNO) TA @10 min	340	120	730	7.6
S8	(AlNO) TA @10 min	380	140	490	9.2

Al corroborar que las películas cristalizaron en una estructura tipo würcita, los difractogramas se procesaron con un programa de software para obtener los parámetros de red “a” y “c”, correspondientes a cada muestra, partiendo de la base de datos JCPDS (archivo pdf # 00-025-1133,  $c=4.97 \text{ \AA}$ ,  $a=3.11 \text{ \AA}$ ).<sup>28</sup>

Con la fórmula de Bragg:

$$2d_{hkl}\text{Sen}\theta=n\lambda \quad (1)$$

y la fórmula para la distancia entre planos (para una red hexagonal):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

Entonces, se introducen al programa los planos ( $h k l$ ), con su respectivo ángulo  $\theta$ , extraídos directamente de cada difractograma. Con estos datos se calculan los parámetros de red “a” y “c”, con un análisis de correlación múltiple de optimización por mínimos cuadrados. En el procedimiento, cada plano es un parámetro que se mantiene constante, y los parámetros de red se ajustan según el procedimiento mencionado.

En las películas del *set 1*, se observa que la reflexión (002) presenta mayor intensidad (o número de cuentas) en la *S2*. En este caso, la temperatura aplicada de  $100^\circ\text{C}$  incrementó el ordenamiento cristalino del sistema. En la *S3* y *S4*, la intensidad de la reflexión (002) y el tamaño de grano son similares en ambos casos, lo cual demuestra que la temperatura aplicada a *S4* no tuvo efecto para mejorar su cristalinidad.

En las películas del *set 2*, se observa que la reflexión (002) presenta mayor intensidad en la *S5*. Generalmente, aplicar temperatura proporciona a los átomos movilidad extra que les permite alcanzar los sitios termodinámicamente más favorables en la red. De esta manera, la calidad cristalina y el tamaño de

grano de la película mejoran en la misma proporción. En este *set*, sin embargo, la temperatura aplicada en la *S6* y *S7* no tiene un efecto en incrementar la calidad cristalina. Esto indica que una temperatura  $e \geq 100^\circ\text{C}$  puede desencadenar una reerosión de especies, cuando éstas llegan al sustrato, afectando de esta manera el crecimiento cristalino.

De todas las películas, la *S2* y *S5* presentaron las mejores propiedades cristalinas (evaluando intensidad y tamaño de grano), indicaron que un rango de temperaturas, desde temperatura ambiente a  $H \cdot 100^\circ\text{C}$ , se debe suministrar al sistema para lograr crecimiento cristalino altamente orientado.

En cuanto al oxígeno y sus productos de reacción, la presencia de compuestos de alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; JCPDS # 29-63) o espinel ( $\gamma\text{-AlON}$ ; JCPDS 10-425 y 18-52) no se detectó en los difractogramas, con especial énfasis en las muestras *S3*, *S4* y *S8*, mismas que fueron crecidas con flujo de oxígeno. Sin embargo, en términos termodinámicos, el aluminio elemental presenta una reacción energéticamente más favorable con el oxígeno que con el nitrógeno: es más favorable formar  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en una reacción de fase gaseosa de  $\text{Al} + (3/2)\text{O}_2$ , que  $\text{AlN}$  de  $\text{Al} + (1/2)\text{N}$ , ya que  $\Delta G(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1480 \text{ KJ/mol}$ , mientras que  $\Delta G(\text{AlN}) = -253 \text{ KJ/mol}$ .<sup>10,12,29</sup> Por lo tanto, la existencia de las fases de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{AlON}$  en las películas no se descarta. Sin embargo, la presencia de estas fases puede estar en proporciones muy pequeñas, tales que escapan a la capacidad de detección de la técnica de rayos X.

La muestras crecidas sin oxígeno (sin descartar trazas residuales) *S1*, *S2* y *S5* presentan una calidad cristalina mayor que *S3*, *S4* y *S8*. Para estas tres últimas muestras, el oxígeno introducido en la cámara puede inducir la oxidación del blanco (denominado “envenenamiento del blanco”), y formar una película superficial de óxido de aluminio amorfo  $\text{AlO}_x$ . Esta capa de óxido forma una barrera electrostática que

puede afectar la efectividad del proceso de erosión iónica, al disminuir la energía cinética de las partículas que inciden en el sustrato. Esta disminución en la energía cinética afectará la calidad cristalina de la película.

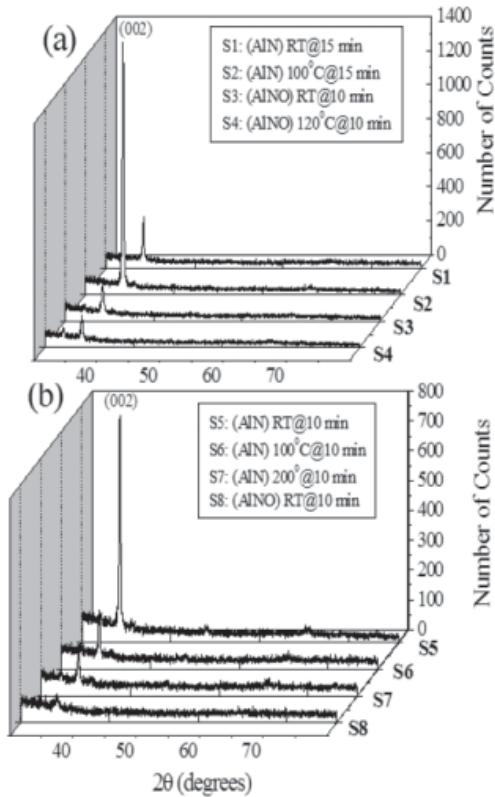


Fig. 3. Difractogramas obtenidos de las películas depositadas sobre sustratos de vidrio (a) y sílica (b).

El oxígeno también interactúa con la red de *AlN*, cuando, a través de un mecanismo de difusión, sustituye a un átomo de nitrógeno del enlace más débil Al-N<sub>0</sub>, paralelo a la dirección [0001].<sup>9,10,29</sup> El radio iónico del oxígeno (r<sub>0</sub>=0.140 nm) es casi diez veces mayor que el radio iónico del nitrógeno (r<sub>0</sub>=0.01-.02 nm),<sup>30</sup> por lo que al sustituir al nitrógeno, perturbará el ordenamiento cristalino de la red, induciendo defectos puntuales. De esta manera, los defectos puntuales afectarán el apilamiento del arre-

glo hexagonal en la dirección “c”. En este aspecto, se ha reportado que el oxígeno forma configuraciones octaédricas que tienden a posicionarse en el plano basal {001}, por ser el de menor energía.<sup>9,10</sup>

Esta tendencia del oxígeno de inducir defectos de apilamiento, se observa también en el set de muestras, siendo este efecto más notorio para las películas crecidas con flujo de oxígeno. Por ejemplo, para la S4 la temperatura aplicada (120°C) puede promover un ingreso por difusión más efectivo para el oxígeno; por eso, en este caso, la temperatura no contribuyó a mejorar la calidad cristalina de la película. En la S3 y S8, el oxígeno provocó en las películas una baja calidad cristalina, aún en ausencia de temperaturas altas.

En cuanto al ancho óptico E<sub>g</sub> de las muestras (tabla I y II, sexta columna), los valores varían de 6.9 eV a 9.2 eV, con un valor promedio de H≈7.0 eV. Este valor no corresponde exactamente al reportado de 6.2 eV para AlN. En este caso, tanto los defectos como el oxígeno inducen un cambio notable en este valor.

En la tabla III se incluyen los datos obtenidos de calcular los parámetros de red de cada muestra. Se incluye también el cálculo de tamaño de grano “L” por la fórmula de Debye-Scherrer.<sup>31</sup>

En la tabla III, se observa que los parámetros de red calculados presentan algunas diferencias con respecto al estándar de JCPDS (a=3.11 Å y c=4.97 Å),

Tabla III. Parámetros de red obtenidos de las mediciones de difracción de rayos X.

	a	c	c/a	L
S1	3.11	4.99	1.60	21
S2	3.11	4.98	1.60	23
S3	3.13	5.0	1.59	21
S4	3.14	5.0	1.59	20
S5	3.13	4.98	1.59	24
S6	3.13	4.99	1.59	20
S7	3.11	4.99	1.60	17
S8	3.11	5.0	1.60	17

sobre todo el valor de “ $c$ ”. En las muestras  $S3$ ,  $S4$  y  $S8$ , que fueron depositadas con flujo de oxígeno, el valor de “ $c$ ” tiende a alejarse más del valor reportado en el estándar, lo que concuerda también con la baja intensidad de la reflexión (002) detectada en estas muestras, y denota el defecto de apilamiento en la dirección [0001].

Con la evidencia de los análisis realizados hasta ahora, y al compararla con información de la bibliografía, se establece que durante el proceso de depósito, el oxígeno se enlaza con el aluminio disponible y forma fases de  $AlO_x$ . En las muestras depositadas con flujo de  $Ar+N_2$ , hay trazas de oxígeno residual que modificaron en alguna medida los parámetros de red, pero no afectaron la calidad cristalina de la película en la dirección  $c$ . El efecto del oxígeno es más notorio en las muestras depositadas con flujo de  $Ar+N_2+O_2$  ( $S3$ ,  $S4$ ,  $S8$ ), donde las fases de  $AlO_x$  inducen defectos de apilamiento en la dirección  $c$ . En estas muestras, los difractogramas mostraron una intensidad baja de la reflexión (002), aunado a un menor tamaño de grano  $L$  y una modificación más notoria de sus parámetros de red, con respecto a la red de  $AlN$  hexagonal. Estas fases de  $AlO_x$ , aunque presentes en las muestras, no fueron detectadas por rayos X, aunque de manera indirecta se infiere su presencia por los cálculos realizados de parámetros de red.

Para un análisis más cuantitativo de las fases, se realizaron mediciones con espectroscopia XPS.

En la figura 4 se presenta una imagen de FESEM en sección transversal, correspondiente a la  $S2$ . De la imagen, se corrobora la presencia de una interfaz película/sustrato muy bien definida, con la película de espesor homogéneo.

En la figura 5, se despliegan los espectros XPS de las películas. La concentración atómica elemental (porcentaje atómico %) obtenida a partir del área bajo la curva de las transiciones de  $O1s$ ,  $N1s$  y  $Al2p$ , se incluye también en la figura.

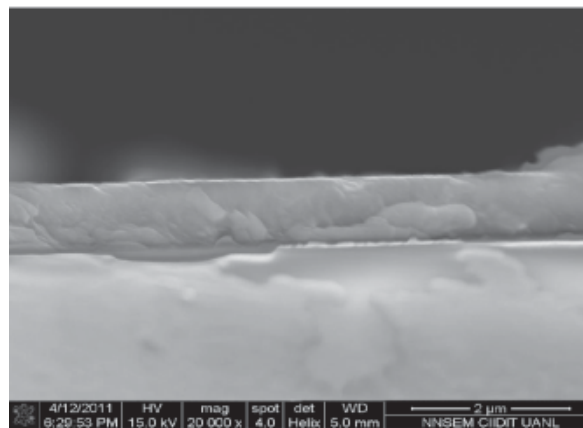
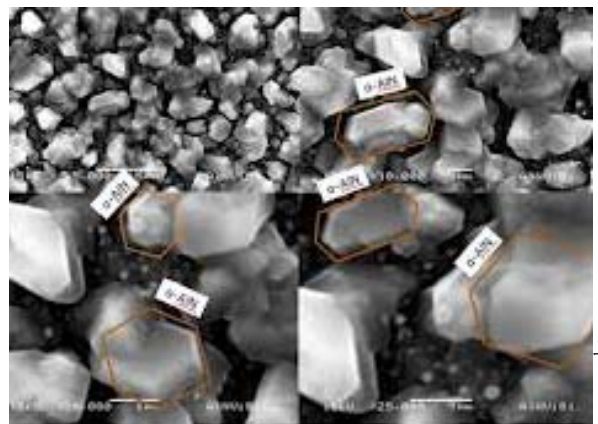


Fig. 4. Imagen de FESEM de una sección transversal correspondiente a la  $S2$ .

Para cada muestra de la transición  $Al2p$ , se efectuó la deconvolución de espectros (ajuste con curvas gaussianas), con el propósito de identificar, en energía de enlace, el estado químico del aluminio en su estado metálico ( $Al-Al$ ), óxido ( $Al-O$ ) y nitruro ( $Al-N$ ). Cada estado químico del aluminio es una componente individual y la suma de ellas es la envolvente total correspondiente a la transición  $Al2p$ . Luego de la identificación de los estados químicos, se cuantificó el porcentaje de aluminio enlazado al nitrógeno ( $Al-N$ ) y al oxígeno ( $Al-O$ ). En la figura 6 se incluye, a manera de ejemplo, la transición  $Al2p$  de la  $S1$ , con las componentes individuales del ajuste.





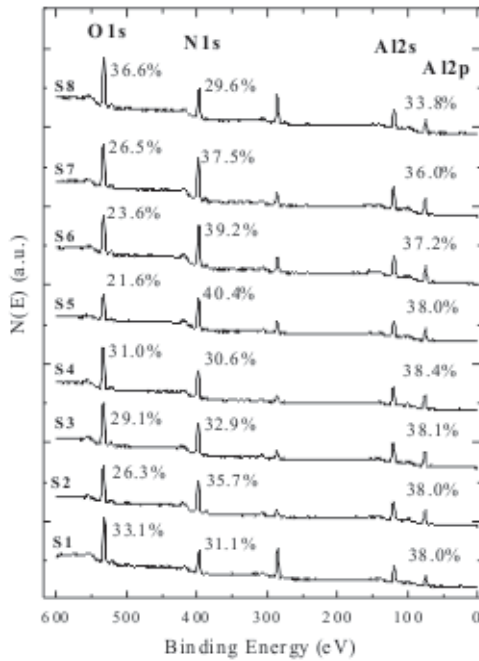


Fig. 5. Espectros XPS de las películas de AlN.

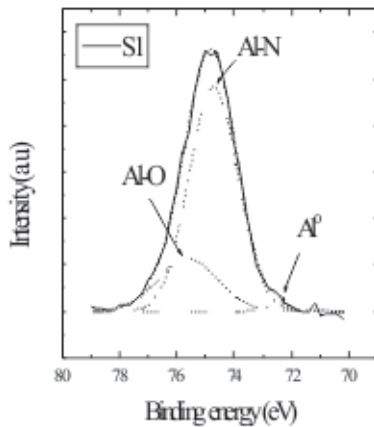


Fig. 6. Espectro XPS de la ventana de Al2p, correspondiente a la S1.

deconvolución de espectros, se presenta en la tabla IV. En la última columna se incluye la resta energética  $DE$ , entre en estado de  $(Al-N)$  y  $(Al-O)$ . Esta resta  $DE$  se utiliza en conjunto con la  $E_B$  como un criterio de evaluación para identificación de fases.

Para propósitos de validación y comparación, en la tabla V se incluyen valores de energía de enlace

Tabla IV. Valores de energía de enlace ( $E_B$ ) para el aluminio.

	$E_B$ (eV)			Contribución (%)		$\Delta E$ (eV)
	$Al^0$	Al-N	Al-O	Al-N	Al-O	
S1	72.4	74.7	75.6	77.3	21.6	0.9
S2	74.7	75.7	69.3	30.6	1.0	
S3	74.7	75.2	74.7	22.9	0.5	
S4	72.1	74.4	75.1	58.4	39.9	0.7
S5	74.7	75.5	64.4	35.1	0.8	
S6	72.6	74.7	75.5	60.2	37.3	0.8
S7	74.7	75.4	42.2	49.5	0.7	
S8	74.4	75.5	58.7	36.3	1.1	

Tabla V. Valores de  $E_B$  reportados en la bibliografía para el aluminio.

$Al^0$	$E_B$ (eV)		$\Delta E$ (eV)	Ref.
	Al-N	Al-O		
72.8	74.1	74.7	0.6	[36]
	74.3	75.2	0.9	
	74.6	75.4 (espinel)	0.8	[37]
72.8	74.1	74.7	0.7	[9]
	73.6	74.6	1.0	
72.8	74.4	75.2	0.8	[38]
72.7	74.5	75.5	1.0	[39]
72.8	74.6	75.6	1.0	
72.5				
	73.1	75.1	2.0	[40]
		74.2 (espinel)	1.1	

reportados en la bibliografía para el aluminio, en sus diferentes estados químicos.

En esta tabla se observa que el aluminio metálico se sitúa en un rango de 72.5-72.8 eV. El aluminio en nitruro se sitúa en un rango de 73.1-74.6 eV, y el aluminio en estado oxidado en un rango de 74.0-75.5 eV. De la tabla, también se reporta un enlace tipo espinel  $Al-N-O$ , muy similar en naturaleza (tipo iónico) al que presenta el óxido de aluminio. En cuanto al  $DE$ , se reportan valores desde 0.6 a 2.0 eV.

Para el set de muestras, en la S1 se detectó una concentración muy pequeña de aluminio metálico ( $H \approx 2\%$  ca) para  $E_B = 72.4$  eV. Trazas de aluminio en estado metálico también se detectaron en la S4 ( $H \approx 2\%$  ca) y S6 ( $H \approx 3\%$  ca) para  $E_B = 72.1$  eV y 72.6 eV, respectivamente. En todas las muestras, el aluminio

reaccionó casi totalmente para formar compuestos, ya fuera con el nitrógeno o con el oxígeno.

Para aluminio en nitruro, en las muestras S4 y S8 se detectó un valor de  $E_B=72.4 \text{ eV}$  en ambos casos, que contrasta con el valor de  $E_B=72.7 \text{ eV}$  detectado en el resto de las muestras. Esta diferencia en energía de enlace se atribuye a la presencia de fases subestequiométricas  $AlN_x$ ,<sup>36,41</sup> lo cual concuerda con las condiciones experimentales de S4 y S8, que se depositaron con flujo de oxígeno, e impidió una reacción termodinámicamente favorable para el nitrógeno. Asimismo, estas muestras presentaron una menor calidad cristalina, lo cual corrobora la tendencia del oxígeno a impedir la formación de fases ordenadas de  $AlN$ .

Para aluminio en óxido se detectaron valores de  $E_B=75.1 \text{ eV}$  y  $E_B=75.2 \text{ eV}$ , correspondientes a la S4y S3, más bajos con respecto a las demás muestras. Estos valores corresponden a fases subestequiométricas de  $Al_2O_3$ . Se ha reportado que estas fases, al poseer estados de oxidación  $Al^{+1}$  y  $Al^{+2}$ , poseen energías de enlace más bajas que la correspondiente al estado más estable  $Al^{+3}$ .<sup>36,42</sup> En estas fases subestequiométricas, su baja  $E_B$  viene acompañada de un ordenamiento cristalino amorfo.<sup>43</sup>

En otros trabajos sobre erosión iónica reactiva, algunos investigadores<sup>10</sup> encontraron que una contaminación de 5% a 30% de átomos de oxígeno no inhibe el crecimiento de una fase cristalina de  $AlN$  hexagonal a temperatura ambiente. En este caso, el oxígeno forma fases amorfas de  $AlO_x$ , que no son detectables por rayos X, en los que la fase dominante es el  $AlN$ , lo cual es consistente con nuestros resultados.

En otro reporte,<sup>9</sup> se menciona que incluso en ultraalto vacío, en un proceso de depósito por erosión iónica reactiva, es posible encontrar trazas de oxígeno a nivel ppm, que al reaccionar con el aluminio forman fases amorfas tipo alúmina indetectables

por rayos X, por lo que es necesario utilizar XPS para su detección y cuantificación.

En la tabla VI, se presentan los resultados derivados de calcular el ancho prohibido ( $E_g$  en eV) del  $AlN$ , para cada uno de los cuatro casos descritos antes.

Los cálculos teóricos (tabla VI) predicen un cambio en el  $E_g$ , cuando el oxígeno se incorpora a la red ( $1.3 \text{ eV}$  por intercalación y  $0.8 \text{ eV}$  por sustitución). En términos de estructura electrónica, significa que el sistema se vuelve más semiconductor ( $1.3 \text{ eV}$ ), y de ahí se transforma en un semimetal ( $0.8 \text{ eV}$ ). El cambio en las propiedades electrónicas se explica en función de la diferencia en valor del radio iónico del nitrógeno ( $r_N=0.01-0.02 \text{ nm}$ ) y del oxígeno ( $r_O=0.14 \text{ nm}$ ).<sup>30</sup> 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  $E_g$  ( $7.2 \text{ eV}$  para  $AlN$  hexagonal).

En el cálculo (4), los átomos del  $Al$  y  $N$  se mantienen en la posición atómica de la würcita, mientras que el átomo de oxígeno se coloca sobre la superficie del  $AlN$ . En este caso, el ancho prohibido calculado ( $E_g=6.31 \text{ eV}$ ), está más cercano en valor al de la red hexagonal  $AlN$  ( $E_g=7.2 \text{ eV}$ ), comparado con el valor calculado para el oxígeno intersticial ( $E_g=1.3 \text{ eV}$ ) y por sustitución ( $E_g=0.8 \text{ eV}$ ). En este caso, los cálculos teóricos predicen que cuando el oxígeno se

Tabla VI. Cálculos teóricos de  $E_g$ , para el  $AlN$  hexagonal y para  $AlN$  con oxígeno en diferentes posiciones de la red.

	$E_g$ (eV)
(1) $AlN$ hexagonal	7.2 - Directo M
(2) O Intersticial	1.3 - Directo M
(3) Sustitución de $N_0$ por O	0.82 - Directo H
(4) O en Superficie	6.2 - Indirecto F-M

encuentra fuera de la red de Bravais, el ancho prohibido estará más cercano en valor a la red hexagonal. Por el contrario, cuando el oxígeno interactúa más fuertemente con la red, el ancho prohibido tendrá modificaciones más fuertes, tal como se predice para el caso (2) y el caso (3).

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. En este caso, el cambio del ancho prohibido con respecto a la red hexagonal no sufre modificaciones importantes. Al comparar este resultado con los experimentos, se corrobora que las muestras están compuestas de una fase dominante de AlN con trazas de  $Al_xO_y$ . En caso de que se formara un compuesto terciario AlNO, el  $E_g$  cambiaría de manera tan significativa, que hubiera sido detectado en los análisis experimentales, tanto en estructura (rayos X), ancho prohibido (UV-Visible) y estado químico (XPS).

En los cálculos teóricos, el ancho prohibido para el AlN fue de 7.2 eV, ligeramente diferente al valor reportado experimental de  $H \gg 6.2$  eV. En este caso, importa tomar en cuenta que en nuestros cálculos no se consideró el efecto espín-órbita y, por lo tanto, surgen algunas diferencias entre el valor calculado y experimental. Con el efecto espín-órbita, se esperaría un corrimiento hacia arriba o hacia debajo de las bandas de energía. Sin embargo, es importante remarcar que el método aquí propuesto es simple, computacionalmente eficiente, se utilizan parámetros reales y los resultados permiten predecir tendencias del proceso experimental. De esta manera, los cálculos teóricos proporcionaron una guía de las tendencias esperadas del cambio en el  $E_g$ , por la interacción del oxígeno en la red de AlN. Más detalles de los cálculos teóricos se pueden revisar en la referencia 44, de autoría propia.

## CONCLUSIONES

Se fabricó un conjunto de películas delgadas de AlN y AlN oxidado con la técnica de erosión iónica reactiva DC.

Todas las películas presentaron un crecimiento preferencial en la dirección [0002], perpendicular al sustrato. Los análisis por rayos X mostraron que las películas están conformadas por una fase mayoritaria de AlN hexagonal. Las muestras con mayor calidad cristalina se depositaron sin flujo de oxígeno. En las muestras depositadas con flujo de oxígeno, las películas presentan una alteración de sus parámetros de red con respecto a la celda hexagonal. El oxígeno induce en estas películas un defecto de apilamiento en la dirección “c”. Independientemente del contenido de oxígeno, las películas poseen un espesor homogéneo.

Los análisis por XPS detectaron la presencia de fases de óxido de aluminio, sin detectar la presencia de algún compuesto terciario tipo  $AlN_xO_y$ .

El ancho prohibido experimental presentó en las películas valores situados en el rango de 6.8 a 7.0 eV, que difiere del valor reportado para el AlN hexagonal de 6.2 eV. En este caso, el oxígeno induce en las películas la variación del  $E_g$ .

Los cálculos teóricos mostraron que mientras el oxígeno no forme parte de la red, el ancho prohibido no presentará modificaciones importantes con respecto a la celda hexagonal, lo cual concuerda con los resultados experimentales, de que las muestras están conformadas de AlN y fases dispersas de  $AlO_x$ .

## RESUMEN

En este trabajo, se presentan los resultados de una investigación que consistió en el depósito y crecimiento de películas delgadas de nitruro de aluminio (AlN) al emplear la técnica de erosión iónica reactiva

por corriente directa (DC). Las películas presentan un crecimiento preferencial, por lo que poseen propiedades compatibles para ser empleadas en heterouniones de ultralarga integración (ULSI, por sus siglas en inglés: Ultra Large Scale Integration). Todas las películas están conformadas por una fase mayoritaria de  $AlN$  tipo wüurzita con la presencia de fases dispersas de  $AlO_x$ . Esta fase dispersa tiende a modificar las propiedades de estructura de la muestra como un todo. Se describe el análisis experimental de las propiedades estructurales, ópticas y electrónicas de las películas, y se sustenta este análisis con cálculos teóricos.

**Palabras clave:** Erosión iónica reactiva, Películas delgadas de  $AlN$ , XPS, Estructura de bandas.

## ABSTRACT

The results from a research dealing with the deposition and growth of aluminium nitride ( $AlN$ ) thin films using ionic reactive sputtering are presented in this work. Deposition of films, with properties compatible to those of Ultra Large Scale Integration Devices (ULSI), was achieved. All films are conformed of a majoritarian  $AlN$  wüurzite phase with traces of an  $AlO_x$  as a dispersed phase. An analysis of structural, optical, and electrical properties of films supported with theoretical calculations, are performed.

**Keywords:** Ionic reactive sputtering,  $AlN$  thin films, XPS, Band structure.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por Paicyt-UANL (proyecto clave CE001-09) y Conacyt (proyecto clave 168234)

## REFERENCIAS

1. Moreira, M.A.; Doi, I; Souza, J.F.; Diniz, J.A. (2011). Electrical characterization and morphological properties of  $AlN$  films prepared by dc reactive magnetron sputtering. *Microelectronic Engineering*, Vol. 88, No. 5, (May 2011), pp. 802-806, ISSN 0167-9317.
2. Borges J, F. Vaz, L. Marques. " $AlN_xO_y$  thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering". *Applied Surface Science* 257 (2010): 1478-1483.
3. Chaudhuri, J.; Nyakiti, L.; Lee, R.G.; Gu, Z.; Edgar, J.H.; Wen, J.G. (2007). Thermal oxidation of single crystalline aluminium nitride. *Materials Characterization*, Vol. 58, No. 8-9, (August 2007), pp. 672-679, ISSN 1044-5803.
4. Chiu, K.H.; Chen, J.H.; Chen, H.R.; Huang, R.S. (2007). Deposition and characterization of reactive magnetron sputtered aluminum nitride thin films for film bulk acoustic wave resonator. *Thin Solid Films*, Vol. 515, No. 11, (April 2007), pp. 4819-4825, ISSN 0040-6090.
5. Jang, K.; Lee, K.; Kim, J.; Hwang, S.; Lee, J.; Dhungel, S.K.; Jung, S.; Yi, J. (2006). Effect of rapid thermal annealing of sputtered aluminium nitride film in an oxygen ambient. *Mat Sci Semicon Proc*, Vol. 9, No. 6, (December 2006), pp. 1137-1141, ISSN 1369-8001.
6. Kar, J.P.; Bose, G.; Tuli, S. (2006). A study on the interface and bulk charge density of  $AlN$  films with sputtering pressure. *Vacuum*, Vol. 81, No. 4, (November 2006), pp. 494-498, ISSN 0042-207X.
7. Olivares, J.; González-Castilla, S.; Clement, M.; Sanz-Hervás, A.; Vergara, L.; Sangrador, J.; Iborra, E. (2007). Combined assessment of piezoelectric  $AlN$  films using X-ray diffraction, infrared absorption and atomic force microscopy. *Diamond & Related Materials*, Vol. 16, No. 4-7, (April 2007), pp. 1421-1424, ISSN 0925-9635.
8. Prinz, G.M.; Ladenburger, A; Feneberg, M.; Schirra, M.; Thapa, S.B.; Bickermann, M.; Epelbaum, B.M.; Scholz, F.; Thonke, K.; Sauer, R. (2006). Photoluminescence, cathodoluminescence, and reflectance study of  $AlN$  layers and  $AlN$  single crystals. *Superlattices & Microstructures*,



- Vol. 40, No. 4-6, (December 2006), pp. 513-518, ISSN 0749-6036.
9. Jose, F.; Ramaseshan, R.; Dash, S.; Tyagi, A.K.; Raj, B. (2010). Response of magnetron sputtered AlN films to controlled atmosphere annealing. *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 43, No. 7, (February 2010), pp. 075304-10, ISSN 0022-3727.
  10. Brien, V.; Pigeat, P. (2008). Correlation between the oxygen content and the morphology of AlN films grown by r.f. magnetron sputtering. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 310, No. 16, (August 2008), pp. 3890-3895, ISSN 0022-0248.
  11. Jang, K.; Jung, S.; Lee, J.; Lee, K.; Kim, J.; Son, H.; Yi, J. (2008). Optical and electrical properties of negatively charged aluminium oxynitride films. *Thin Solid Films*, Vol. 517, No. 1, (November 2008), pp. 444-446, ISSN 0040-6090.
  12. Borges, J.; Maz, F.; Marques, L. (2010). AlN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, Vol. 252, No. 257, No. 5, (December 2010), pp. 1478-1483, ISSN 0169-4332.
  13. Ianno, N.J.; Enshashy, H.; Dillon, R.O. (2002). Aluminum oxynitride coatings for oxidation resistance of epoxy films. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 155, No. 2-3, (June 2002), pp. 130-135, ISSN 0257-8972.
  14. Erlat, A.G.; Henry, B.M.; Ingram, J.J.; Mountain, D.B.; McGuigan, A.; Howson, R.P.; Grovenor, C.R.M.; Briggs, G.A.D.; Tsukahara, T. (2001). Characterisation of aluminium oxynitride gas barrier films. *Thin Solid Films*, Vol. 388, No. 1-2, (June 2001), pp. 78-86, ISSN 0040-6090.
  15. Xiao, W.; Jiang X. (2004). Optical and mechanical properties of nanocrystalline aluminum oxynitride films prepared by electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 263, No. 1-3, (March 2004), pp. 165-171, ISSN 0022-0248.
  16. Uchida, H.; Yamashita, M.; Hanaki, S.; Fujimoto, T. (2006). Structural and chemical characteristics of (Ti,Al)N films prepared by ion mixing and vapor deposition. *Vacuum*, Vol. 80, No. 11-12, (September 2006), pp. 1356-1361, ISSN 0042-207X.
  17. Sato, A.; Azumada, K.; Atsumori, T.; Hara, K. (2007). Characterization of AlN:Mn thin film phosphors prepared by metalorganic chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 298, (January 2007), pp. 379-382, ISSN 0022-0248.
  18. Takahashi, N.; Matsumoto, Y.; Nakamura, T. (2006). Investigations of structure and morphology of the AlN nano-pillar crystal films prepared by halide chemical vapor deposition under atmospheric pressure. *Journal of Physical and Chemistry of Solids*, Vol. 67, No. 4, (April 2006), pp. 665-668, ISSN 0022-3697.
  19. Brown, P.D.; Fay, M.; Bock, N.; Marlafeke, M.; Cheng, T.S.; Novikov, S.V.; Davis, C.S.; Campion, R.P.; Foxon, C.T. (2002). Structural characterisation of Al grown on group III-nitride layers and sapphire by molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 234, No. 2-3, (January 2002), pp. 384-390, ISSN 0022-0248.
  20. Iwata, S.; Nanjo, Y.; Okuno, T.; Kurai, S.; Taguchi, T. (2007). Growth and optical properties of AlN homoepitaxial layers grown by ammonia-source molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 301-302, (April 2007), pp. 461-464, ISSN 0022-0248.
  21. Lal, K.; Meikap, A.K.; Chattopadhyay, S.K.; Chatterjee, S.K.; Ghosh, P.; Ghosh, M.; Baba, K.; Hatada, R. (2003). Frequency dependent conductivity of aluminium nitride films prepared by ion beam-assisted deposition. *Thin Solid Films*, Vol. 434, No. 1-2, (June 2003), pp. 264-270, ISSN 0040-6090.
  22. Matsumoto, T.; Kiuchi, M. (2006). Zinc-blende aluminum nitride formation using low-energy ion beam assisted deposition. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, Vol. 242, No. 1-2, (January 2006), pp. 424-426, ISSN 0168-583X.
  23. Zhang, J.X.; Cheng, H.; Chen, Y.Z.; Uddin, A.; Yuan, S.; Geng, S.J.; Zhang, S. (2005). Growth of AlN films on Si (100) and Si (111) substrates by reactive magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 198,

- No. 1-3, (August 2005), pp. 68-73, ISSN 0257-8972.
24. Whangbo M.H.; Hoffmann, R. (1978). The band structure of the tetracyanoplatinate chain. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 100, No. 19, (September 1978), pp. 6093-6098, ISSN 0002-7863.
  25. Hoffmann, R. (1963). An Extended Hückel Theory I Hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, Vol. 39, No. 6, (September 1963), pp. 1397-1413, ISSN 0021-9606.
  26. Landrum, G. A. YAeHMOP package: <http://overlap.chem.Cornell.edu:8080/yaehmop.html>
  27. Galván, D.H. (1998). Extended Hückel Calculations on Cubic Boron Nitride and Diamond. *Journal of Materials Science Letters*, Vol 17, No. 10 (May 2008), pp. 805-810, ISSN 1573-4811.
  28. Powder Diffraction File, JCPDS International Centre for Diffraction Data, ICDD, Newtown Square, PA, 1998. ([www.icdd.com](http://www.icdd.com))
  29. Brien, V.; Pigeat, P. (2007). Microstructures diagram of magnetron sputtered AlN deposits: Amorphous and nanostructured films. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 299, No. 1, (February 2007), pp. 189-194, ISSN 0022-0248.
  30. Callister Jr, W.D. (2006). *Materials Science & Engineering: an introduction*. 6<sup>th</sup> edition (2006) Wiley & Sons. New York. ISBN 0471135763.
  31. A. L. Patterson, "The Scherrer Formula for X-ray Particle Size Determination", *Physical Review B* 56 (1939): 978-982.
  32. Guo, Q.X.; Tanaka, T.; Nishio, M.; Ogawa, H. (2006). Growth properties of AlN films on sapphire substrates by reactive sputtering. *Vacuum*, Vol. 80, No. 7, (May 2006), pp. 716-718. ISSN 0042-207X.
  33. Swanepoel, R. (1983). Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, Vol. 16, No. 12, (May 1983), pp. 1214-1222. ISSN 0022-3735.
  34. Zong, F.; Ma, H.; Du, W.; Ma, J.; Zhang, X.; Xiao, H.; Ji, F.; Xue, Ch. (2006). Optical band gap of zinc nitride films prepared on quartz substrates from a zinc nitride target by reactive rf magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, Vol. 252, No. 22, (September 2006), pp. 7983-7986. ISSN 0169-4332.
  35. Guerra, J.A.; Montañez, L.; Erlenbach, O.; Gálvez, G.; de Zela, F.; Winnacker, A.; Weingärtner, R. (2011). Determination of optical band gap of thin amorphous SiC and AlN films produced by RF magnetron sputtering. *Journal of Physics: Conference series*, Vol. 274, (September 2010), pp. 012113-012118, ISSN 1742-6588.
  36. Stanca, I. (2004). Chemical structure of films grown by AlN laser ablation: an X-ray photoelectron spectroscopy study. *Romanian Journal of Physics*, Vol. 49, No. 9-10, (May 2004), pp. 807-816, ISSN 1221-146X
  37. Sohal, R.; Torche, M.; Henkel, K.; Hoffmann, P.; Tallarida, M.; Schmeiber, D. (2006). Al-oxynitrides as a buffer layer for Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC interfaces. *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 9, No. 6, (December 2006), pp. 945-948, ISSN 1369-8001.
  38. Wang, P.W.; Sui, S.; Wang, W.; Durrer, W. (1997). Aluminum nitride and alumina composite film fabricated by DC plasma processes. *Thin Solid Films*, Vol. 295, No. 1-2, (February 1997), pp. 142-146, ISSN 0040-6090.
  39. Gredelj, S.; Gerson, A.R.; Kumar, S.; Cavallaro, G.P. (2001). Characterization of aluminium surfaces with and without plasma nitriding by X-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Surface Science*, Vol. 174, No. 3-4, (April 2001), pp. 240-250, ISSN 0169-4332.
  40. Richthofen, A. von; Domnick, R. (1996). Metastable single-phase polycrystalline aluminium oxynitride films grown by MSIP: constitution and structure. *Thin Solid Films*, Vol. 283, No. 1-2, (September 1996), pp. 37-44, ISSN 0040-6090.
  41. Robinson, K.S.; Sherwood, P.M.A. (1984). X-Ray photoelectron spectroscopic studies of the surface of sputter ion plated films. *Surface and Interface Analysis*, Vol. 6, No. 6, (December 1984), pp. 261-266, ISSN: 0142-2421
  42. Huttel, Y.; Bourdie, E.; Soukiassian, P.; Mangat, P.S.; Hurych, Z. (1993). Promoted oxidation of aluminum thin films using an alkali metal catalyst. *Journal of Vacuum Science and Technol A*, Vol. 11, No. 4, (July 1993), pp. 2186-2192, ISSN 0734-2101.

43. Gutiérrez, A.; López, M.F.; García-Alonso, C.; Escudero, M. In: I. Olefjord, L. Nyborg, D. Briggs, 7th European Conf. Applications on Surface & Interface Analysis, Göteborg (1997) 1035-1038, John Wiley & Sons, Canada. ISBN 0471978272.
44. Manuel García-Méndez; Morales-Rodríguez, S.; Galván, D.H.; Machorro, R. (2009). Characterization of AlN thin films fabricated by reactive DC sputtering: experimental measurements and Hückel calculations. *International Journal of Modern Physics B*, Vol. 33, No. 9, (April 2009), pp. 2233-2251, ISSN: 0217-9792.

*Recibido: 23 de agosto 2012*

*Aceptado: 25 de junio 2013*