Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (3): 1065-1069

PELÍCULAS DELGADAS NANOESTRUCTURADAS DE NITRURO DE ALUMINIO DEPOSITADAS POR ABLACIÓN LÁSER

H. Riascos 1, J.A. Pérez1, R. Ospina2, L. Tirado-Mejía 3*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (3): 1065-1069

PELÍCULAS DELGADAS NANOESTRUCTURADAS DE NITRURO DE ALUMINIO DEPOSITADAS POR ABLACIÓN LÁSER

H. Riascos 1, J.A. Pérez1, R. Ospina2, L. Tirado-Mejía 3*

[1]Departamento de Física, Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia
[2]Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales, Colombia
[3]Laboratorio de Optoelectrónica, Universidad del Quindío, Armenia – Colombia

** E-mail: jaimeandres@ingenieros.com*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008
Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

En este trabajo se ha depositado películas nanoestructuradas de AlN mediante el método de Deposición por Láser Pulsado (DLP) con un láser Nd:YAG (λ=1064 nm), en diferentes gases de trabajo (Nitrógeno), usando como blanco Aluminio de alta pureza y como sustrato portamuestras de vidrio y Si_3N_4 (100). La presión del gas ambiente se varió entre 0.39Pa y 1.46 Pa. Mientras la fluencia del láser se mantuvo constante a 7 J/cm^2, la temperatura de los sustratos no se varió, en este caso se fijo en 25ºC. El espesor de las películas en promedio fue de 75 nm, medido con un perfilometro, el tiempo de deposición fue de 15 minutos. La nanoestructuras y la morfología de las películas se estudiaron usando difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (SEM) al igual Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier FT-IR para todas las películas.

Palabras Claves: *Nanoestructuras, ablación láser, nitruro de aluminio (AlN), películas delgadas, DRX, FT-IR.*

Abstract

AlN nanostructured thin films were deposited by Pulsed Laser Deposition (PLD) with a laser Nd: YAG (λ = 1064 nm), from Al target with high purity and different substrates (glass and Si_3N_4 (100)). Gas pressure was varied between 1.46 and 0.39Pa. Whereas, laser fluence remained constant at 7 J/cm^2, substrate temperature not changed, it was fixed at 25° C. With a profilometer the thickness of films was measured, it was 75 nm on average. The nanostructure and morphology of the films were studied using X-ray Diffraction (DRX), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) .

Keywords*: Nanostructure, laser ablation, aluminium nitride (ALN), thin films, DRX, FT-IR.*

1. INTRODUCCIÓN.

En los últimos años se ha realizado un esfuerzo importante en la búsqueda de nuevos materiales con estructuras cada vez más complejas, que presenten a la vez propiedades de conducción iónica y electrónica. Este tipo de materiales tienen aplicaciones en campos importantes de la tecnología como componentes de diversos dispositivos optoelectrónicos. De entre los nuevos materiales estudiados se destacan los óxidos metálicos, en este tipo de compuestos no existe todavía un conocimiento profundo de los mecanismos de transporte de carga, por lo que se hace necesario un estudio fundamental en muestras de gran calidad cristalina. Por sus propiedades físicas y químicas, el nitruro de aluminio (AlN), es un material muy versátil, posee una gran variedad de aplicaciones en el área de electrónica y optoelectrónica.

El nitruro de aluminio cristaliza en el sistema hexagonal, con una estructura de tipo wurtzita (caracterizada por sus constantes de red a y c). El nitruro de aluminio es el material de banda más ancha (Eg = 6.2 eV a temperatura ambiente) que es considerado un semiconductor del grupo III-V [4], lo que le confiere propiedades luminiscentes, una dureza alta ($2x10^3$ kgf mm^{-2}), una temperatura de fusión alta (2400ºC), así como una velocidad acústica alta (5760 m/s) [5-9]. Como película policristalina orientada en el eje c, el AlN se puede implementar como componente en sensores ópticos en el rango de ultra violeta (UV), así como en dispositivos óptico-acústicos [5-10].

2. DETALLES EXPERIMENTALES.

Se crecieron nueve conjuntos de películas de AlN por el método de Deposición por Láser Pulsado desde un blanco de Al en un ambiente de nitrógeno. La deposición se llevó a cabo sistema de vacío que consiste en una cámara de vacío, una bomba mecánica seca modelo ACP 28 con una velocidad de evacuación de 140 l/s y una bomba turbomolecular (280 l/s de velocidad de bombeo). Las películas se crecieron en una atmosfera de Nitrógeno (99.99% de pureza), cuya presión se varió entre 0.39Pa y 1.46 Pa. Como material del blanco se utilizó un disco de aluminio (1" de diámetro, 0.123" de espesor, 99.9% de pureza). El blanco se hizo girar a una frecuencia de 2.2 Hz para evitar la formación de grandes cráteres y alcanzar una buena uniformidad en la deposición. La distancia blanco-substrato fue de 5,4 cm. Se utilizó para la ablación un láser Nd:YAG modelo INDI-30 Spectra Physics (longitud de onda 1064 nm, energía 500 mJ y ancho de pulso 7 ns), el haz del láser impacta al blanco en un ángulo 45°. La figura 1 muestra un esquema del montaje experimental. La fluencia del láser se obtuvo enfocando y desenfocando el haz del láser en el blanco mediante una lente de vidrio (con distancia focal de 24.5cm), la cual se mantuvo constante a 7 J/cm^2, obteniendo una mayor fluencia con el láser enfocado en el área más pequeña posible del blanco.

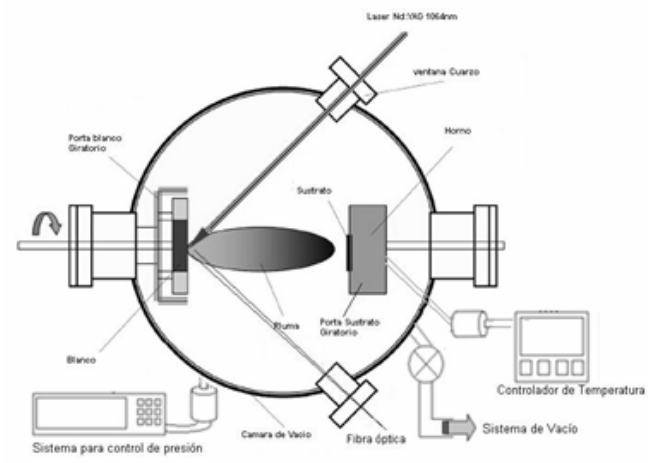


Figura 1. Disposición dentro de la cámara de vacío para el crecimiento por DLP.

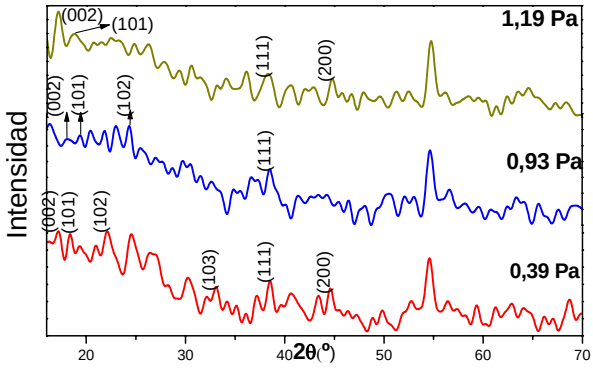


Figura 2. Difractogramas de rayos X de películas de AlN depositadas a diferentes presiones de depósito.

Como substrato se utilizaron obleas de Nitruro de Silicio (N_3Si_4) con orientación (100) y portaobjetos de vidrio. Para la limpieza de los substratos se sumergieron en baño de acetona y se limpiaron con ultrasonido antes de colocarse en la cámara. Dichos substratos se calentaron a 25ºC. Para el estudio de la nanoestructura y la morfología de las películas de nitruro de aluminio se utilizo difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (SEM). Además se utilizó Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier FT-IR en el infrarrojo, pues con esta medimos las vibraciones dominantes de grupos funcionales y enlaces muy polares.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis DRX:

Debido a la longitud de onda tan corta de los rayos X, la difracción ocurre a ángulos Bragg muy pequeños, de manera que para el sustrato utilizado (Si_3N_4) los picos de difracción reportados se encuentran entre $2º<2\theta<8º$. Para determinar la estructura cristalina se empleó un difractometro Siemens D-500, en el modo de haz rasante.

Los difractogramas de rayos X se muestran en la figura 2. En la figura se observa que para las películas crecidas a una presión de 0.39 Pa no presenta características cristalinas bien definidas. Sin embargo, hay algunas reflexiones que sugieren un crecimiento de estructura hexagonal. En este caso, es posible que la película no tenga el espesor necesario que posibilite detectar una señal apreciable de sus reflexiones.

Los picos de los planos (002), (101), (102), (103), (111) y (200) de AlN corresponden a reflexiones en los ángulos 17'22º, 18'38º, 22'08º, 33'15º, 38'5º y 44'64º respectivamente.

Las películas crecidas presiones del gas de nitrógeno de 0.39 Pa y 0.93 Pa presentan los picos (002), (101), (102), (103) con intensidades muy similares, lo que indica que no tienen una orientación preferente. Para el caso de las películas con una presión de N_2 de 1.19Pa, se observa una clara orientación preferente según el eje *c*, aunque presentan rastros de los picos correspondientes a las reflexiones (102) y (103). A medida que aumenta la presión empiezan a desaparecer las reflexiones debidas a los planos (103) y (102), inclinados 33'15º y 22'8º respectivamente respecto a los planos (002), mientras que simultáneamente crece el pico debido a la reflexión (002).

3.2 Análisis SEM:

La morfología, se llevo a cabo con un microscopio electrónico de barrido Philips XL 30 FEG y se midieron los espesores con un perfilómetro (Dektak 8000 de punta de idamente). La micrografía de la película crecida a 0.39 Pa se muestra en la Figura 3. Se observa una gran homogeneidad en la superficie de la película en donde no se detecta microgrietas probablemente debido a que se creció a temperatura ambiente y no se realizó ningún recocido en las películas y algunos "dropplets" que se presentan en la micrografía son debido a posibles macropartículas arrancada del blanco por la ablación, esto causado por los posibles defectos de la superficie del blanco.

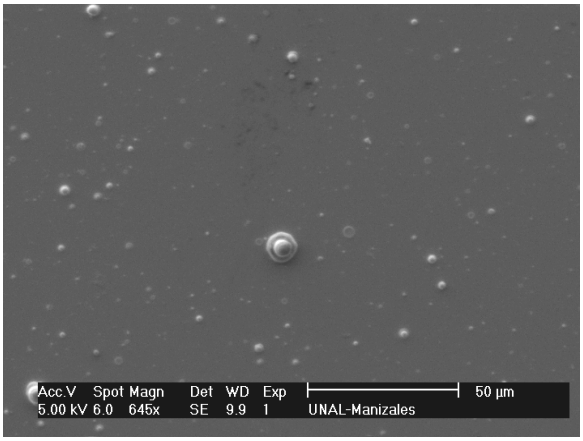


Figura3. Imagen SEM de la superficie de una muestra de nitruro de aluminio crecida en un ambiente de nitrógeno de 0.39 Pa con un aumento de 645x.

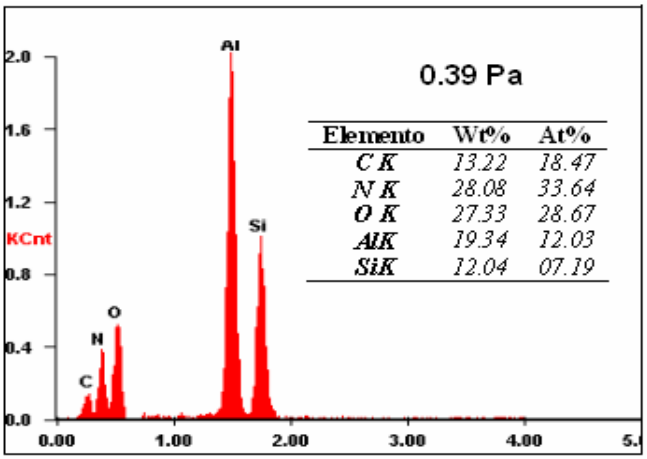


Figura4. Microanálisis por energía dispersiva de rayos x (EDX) para películas de AlN crecidas por deposición con láser pulsado.

Para estudiar la composición estequiométrica de la película se realizó un análisis de EDX, en la figura 4 se muestra la contribución en porcentaje atómico de los elementos incorporados en la película crecida bajo una presión de 0.39 Pa. La incorporación del Nitrógeno en las películas crecidas tiene un máximo de 28%, que corresponde a la película crecida a 0.39 Pa. Aunque en esta película hay una alta presencia de O_2 (27.33 at%) indicando que esta muestra tiene una alta contaminación posiblemente debido a la manipulación de la muestra después de ser extraída de la cámara de vacío para su análisis.

3.3 Análisis FTIR

El estudio de los modos vibracionales de las películas y el análisis de los enlaces, se hizo mediante espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) usando un espectrómetro Shimatzu IR prestige-21 (500–4000cm^{-1}) en modo de transmitancia, el cual utiliza una fuente cerámica tipo Nerst. Se realizaron medidas en el FTIR al juego de películas de Si_3N_4/AlN en el rango del infrarrojo medio por transmisión y utilizando la técnica de ATR (*attenuated total reflectance*). Los resultados fueron comparados con lo reportado en la literatura y se caracterizaron los picos presentes en el espectro tomado por transmisión. Por la técnica ATR se realizaron variaciones de 5° en el ángulo comenzando en 15° hasta 65°.

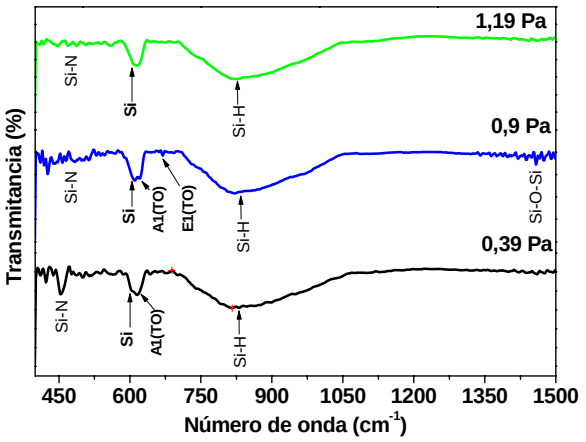


Figura 5. Espectros de FT-IR para películas de Si_3N_4/AlN. Es evidente la formación de enlaces Si-N y Si-H propios del sustrato y bandas vibracionales E1(TO) propias del AlN.

La figura 5 presenta la transmitancia FTIR obtenida para películas de AlN crecidas por (PLD) para sustratos de nitruro de aluminio (Si_3N_4) con orientación (100).

Para el AlN cristalino se reportan los picos ~619, ~670, ~890 y ~912 cm^{-1} como A1 (TO), E1(TO), A1 (LO) y E1 (LO) siendo los modos vibracionales más característicos. El pico ubicado en 610 cm^{-1} es atribuido a un proceso de absorción fonónica por parte del Si. Es necesario tomar en cuenta la transparencia del Si dentro del rango estudiado del infrarrojo, se presenta solo la contribución característica del enlace Si-Si en 611 cm^{-1}. Al emplearse sustratos de Si_3N_4 con orientación (100) tiene la ventaja de ser transparente al infrarrojo. El pico que parece alrededor de 611 cm^{-1} que es característico del modo vibracional para este tipo de enlaces. La banda tan ancha es típica de una estructura amorfa de nitruro de silicio. Se observa que al aumentar el ambiente de nitrógeno de 0.39 Pa a 0.9Pa en el crecimiento, la contribución que aparece alrededor de 1448 cm^{-1} representa el comienzo de la formación de enlaces Si-O-Si pero ahora la banda ancha se encuentra alrededor de 850 cm^{-1}. Este hecho hace pensar que el oxígeno presente en estas muestras proviene de la concentración de oxígeno en el vacío residual de la cámara.

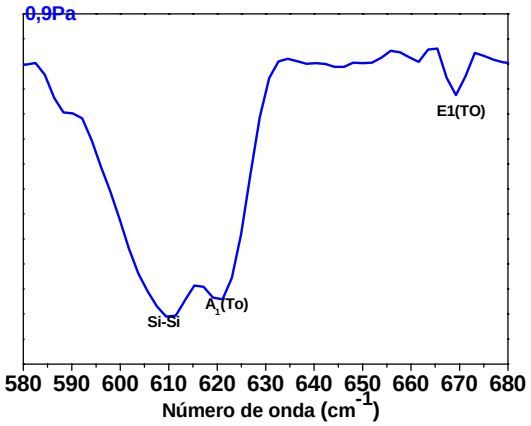


Figura 6. Desde el análisis de FTIR se considera que exista un pico de absorción a 670 cm^{-1}, que corresponde a E1(TO) formación de compuestos AlN debido a la incursión del nitrógeno en el aluminio, este se observó en la película crecida en un ambiente de nitrógeno a 0.9 Pa

Todos los espectros tienen una banda principal de absorción en 460 cm^{-1} correspondientes a los modos de vibración de extensión simétrica y antisimétrica del enlace Si-N. En el espectro de FT-IR pueden observarse dos picos situados aproximadamente en torno a 672 cm^{-1} y a 619 cm^{-1}. Dichos picos corresponden a los modos transversales ópticos E1(TO) y A1(TO) del nitruro de aluminio hexagonal, respectivamente, dichos enlaces comúnmente reportados [12-13], relacionados con los dos tipos de enlace entre el nitrógeno y el aluminio presentes en la molécula.

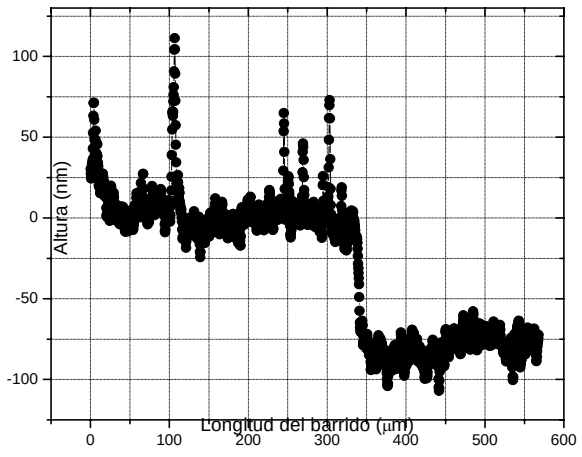


Figura 7. Medida obtenida en el perfilometro para una muestra de AlN en un sustrato de Si_3N_4 preparada con un escalón mediante una máscara de vidrio. En esta se observa una altura del escalón de 75nm, lo que indica que son películas delgadas

muy finas.

4. CONCLUSIONES:

Se fabricaron películas delgadas nanoestructuradas de nitruro de aluminio (AlN) por medio de la técnica de deposición por láser pulsado. Se encontró que el crecimiento sobre portamuestra de vidrio como sustrato no es bueno, debido a que no hay una buena adherencia.

Debido a las condiciones de depósito, las muestras presentan un crecimiento policristalino, pues presentan microestructura hexagonal o cúbica para las películas crecidas en Si_3N_4 (100), en el caso de las crecidas en portamuestra de vidrio no presentan una orientación lo cual se esperaba.

Para el juego de películas en el que no se presento una orientación preferente se atribuye a la presencia de oxígeno pues puede inducir un crecimiento amorfo de la película delgada al formarse capas de óxido de aluminio. Se pensaría en cambiar las condiciones de crecimiento variando la concentración de nitrógeno como ambiente de crecimiento y la temperatura del sustrato, pues el oxígeno compite con el nitrógeno en términos energéticos para enlazarse al aluminio durante el proceso de depósito. Igualmente se observa que el sustrato de Si_3N_4 tiende a formar oxinitruros cuando el ambiente de trabajo es rico en nitrógeno, pues tienen tendencia a formar pequeñas cantidades de óxido de silicio Si_3N_4 amorfo conteniendo una concentración de oxígeno dependiente de los parámetros de crecimiento.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] T. Ikeda, Fundamentals of Piezoelectricity, Oxford University Press, Nueva York, 1996.

[2] L. Vergara, Películas delgadas de nitruro de aluminio depositadas por pulverización y su aplicación a dispositivos de ondas acústicas.(2005) p 12.

[3] J. Emsley. The elements. Claredon Press. Tercera edición. 1988. Oxford, UK

[4] I. Vurghaftman, J. R. Meyer and L. R. Ram-Mohan, J. Appl. Physics 89 (2001), pp.5815-5875

[5] J. Chaudhuri, L. Nyakiti, R.G. Lee, Z. Gu, J.H. Edgar, J.G. Wen, Mater Charac 58 (2006) 8-9: 672-679p.

[6] 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 pp.

[7] J.P. Kar, G. Bose, S. Tuli, Vacuum 81 (2006): 494-498 p 5. p.

[8] K.H. Chiu, J.H. Chen, H.R. Chen, R.S. Huang, Thin Solid Films 515 (2007) 11: 4819-4825

[9] 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 pp.

[10] 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 pp.

[11] 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 pp

[12] V. Y. Davydov, Y. E. Kitaev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M. B. Smirnov, A. P. Mirgorodsky and R. A. Evarestov, Phys. Rev. B 58 (1998), pp. 12899-12907.

[13] T. Prokofyeva, M. Seon, J. Vanbuskirk, M. Holtz, S. A. Nikishin, N. N. Faleev, H. Temkin and S. Zollner, Phys. Rev. B 63 (2001), 125313.