

## CHARACTERIZATION OF THIN FILMS OF AlSiN GROWN ON SAPPHIRE SUBSTRATE

H. Peña-Pedraza<sup>a,c\*</sup>, S. A. López-Rivera<sup>b</sup>, F. Sequeda<sup>c</sup>, Ch. Power<sup>d</sup>, J. M. Martín<sup>b</sup>, A. R. Muñoz<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Grupo de Óptica, Departamento de Física, Universidad de Pamplona, Pamplona, Colombia.

<sup>b</sup>Laboratorio de Física Aplicada, Departamento de Física, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela .

<sup>c</sup>Centro de Investigación de Materiales de la Universidad del Valle, Cali, Colombia.

<sup>d</sup>Centro de Estudio en Semiconductores, Departamento de Física, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

<sup>e</sup>Centro de Estudios Avanzados en Óptica CEO, Departamento de Física, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

\*E-mail: heribertopp@gmail.com

Recibido: Diciembre 2010. Aprobado: Mayo 2011

Publicado: Mayo 2011.

### ABSTRACT

The silicon aluminum nitride thin film is promising for its physical properties as a good oxidation resistance, hard and thermally stability and new optical applications. In this paper, we study AlSiN coatings, which were deposited on sapphire substrates using a reactive magnetron sputtering system. Here, were studied the optical properties of AlSiN coatings at different temperatures. Scanning electron microscopy (SEM), Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Transmittance, Reflectance and micro-Raman spectroscopy techniques have been used to characterize the coatings. The phonons structure of the well adherent coatings was investigated by Raman spectroscopy, which revealed dominant Si peak about  $521\text{ cm}^{-1}$ .

**Keywords:** SEM, EDX, AlSiN coatings, Optical properties, Raman spectroscopy.

### CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE AlSiN CECIDAS SOBRE UN SUSTRATO DE ZAFIRO

#### RESUMEN

Las películas delgadas del nitruro de aluminio y silicio son prometedoras por sus propiedades físicas como la buena resistencia a la oxidación, buena adherencia, alta dureza, gran estabilidad térmica y sus posibles aplicaciones ópticas. En este trabajo, estudiamos los revestimientos de AlSiN, que fueron depositados sobre sustratos de zafiro con un sistema de pulverización reactiva de magnetron. En este caso, se estudiaron las propiedades ópticas de los recubrimientos de AlSiN a temperaturas entre 50 - 293 K. Con microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX), transmitancia, reflectancia y técnicas de espectroscopia micro-Raman se caracterizaron los recubrimientos. La estructura de fonones de los recubrimientos fue investigada por técnicas de espectroscopia Raman, que reveló el pico del Si cristalino cerca de  $521\text{ cm}^{-1}$ .

**Palabras claves:** SEM, EDX, Recubrimiento AlSiN, Propiedades ópticas, Micro-Raman.

#### INTRODUCCIÓN

Las propiedades ópticas de las películas delgadas de AlSiN han sido investigadas muy poco. Sin embargo, este es un material de potencial interés en aplicaciones industriales en calidad de recubrimientos, los cuales tienen importantes características entre las que se encuentran: su gran dureza, la alta resistencia a la corrosión y sus buenas propiedades magnetoópticas [1]. Son muy pocas las referencias encontradas sobre las propiedades morfológicas y ópticas de esta nueva clase de recubrimientos basados en el AlSiN.

El objetivo de nuestro trabajo es el estudio de las características morfológicas y propiedades ópticas de los recubrimientos de AlSiN crecidos por técnicas de pulverización reactiva sobre sustratos de zafiro.

#### MATERIALES Y MÉTODOS

La película de AlSiN fue crecida sobre sustratos de zafiro, utilizando un sistema de RF Magnetron Sputtering AJA INTERNACIONAL ATC 1500. Este sistema esta compuesto por tres fuentes de potencia ADVANCED ENERGY con valores máximos de 400W, tres magnetrones circulares de 2" de diámetro, sistema de

voltaje de polarización máximo de 1kV, flujómetros con un rango de 0.1 a 100 s.c.c.m. Para la producción de las películas, se utilizó un blanco de geometría circular de Aluminio de 99,99% de pureza y una oblea de Silicio de 5 cm de diámetro y 0.05  $\Omega$ cm, en una atmósfera mixta de Argón/Nitrógeno, a temperatura constante de 350° C y a una distancia interelectrónica de 10 cm.

Con el propósito de caracterizar la película, se realizaron estudios de la morfología superficial y composición química del recubrimiento con métodos de microanálisis con microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de dispersión de energía de rayos x (EDX), utilizando un microscopio electrónico Hitachi S-2500.

Las propiedades ópticas de las películas fueron investigadas con medidas espectrofotométricas, por espectroscopia de transmitancia y reflectancia. El espectro de transmitancia de la película del AlSiN se registró con un espectrómetro UV-VIS de 0.5m SPEX-CD2A utilizando una lámpara de tungsteno regulada a 30V con sensores de Si y de InGaAs en la región de longitudes de onda de 400 a 1700 nm variando la temperatura en el rango de 50 - 293 K.

Las medidas de reflectancia se realizaron con ayuda del espectrofotómetro de doble haz CARY 17D, añadiendo un módulo Perkin Elmer para adaptarlo como dispositivo especial para medir la reflectancia especular con incidencia normal, teniendo de referencia un espejo con recubrimiento de Aluminio.

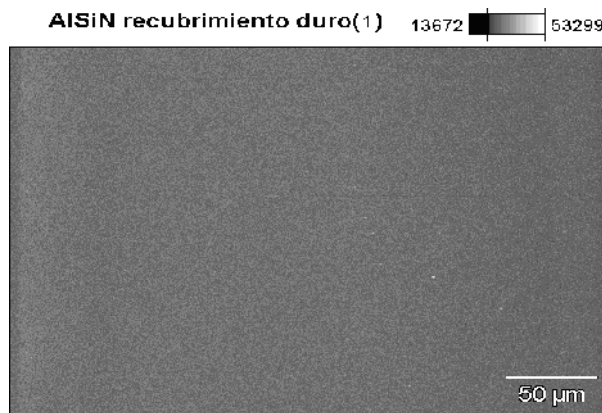
La caracterización de los modos vibracionales del recubrimiento de AlSiN se llevo a cabo en condiciones de presión y temperatura ambiente, con métodos de espectroscopia confocal micro Raman en una configuración de retrodispersión, utilizando un Espectrómetro Raman Modular XY800 Dylor Jobin Ybon Spex de triple monocromador, enfocando sobre la

muestra con un objetivo de microscopio de 100X un haz láser de argón con la línea de excitación de 514.5 nm a 4 mw, detector CCD enfriado con nitrógeno líquido, con una resolución de 1  $\text{cm}^{-1}$  y un tiempo de exposición de 600 s.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### Morfología y Análisis EDX de la Película de AlSiN.

Se realizó la caracterización morfológica del recubrimiento AlSiN con técnicas de microscopía electrónica de barrido SEM, en la configuración de electrones secundarios con un potencial de aceleración de 15 kV. En la fig. 1. se muestra la morfología de la superficie del sistema sustrato-película del AlSiN (magnificación: 1000). Allí, se aprecian claramente unos pequeños agujeros debidos a imperfecciones del sustrato, mientras que la morfología del recubrimiento de la película crecida sobre el sustrato de zafiro es bastante homogénea. El espesor medio de la película medido con métodos perfilométricos fue de 580 nm.



**Fig. 1.** Características morfológicas de la Película de AlSiN sobre el sustrato de Zafiro.

Con las medidas EDX se examinó la composición característica del recubrimiento AlSiN, se obtuvo información acerca de la composición química de la muestra estudiada, se realizó el respectivo análisis cualitativo y semicuantitativo mostrado en la figura 2 y en la tabla 1.

La fig. 2 muestra el análisis del espectro EDX de la película estudiada. En la tabla 1 se aprecian los datos obtenidos de los porcentajes de las concentraciones en peso y atómicas que tienen los átomos de Al, Si, y N en la película delgada estudiada y la magnitud del respectivo error instrumental.

Full scale counts: 4811

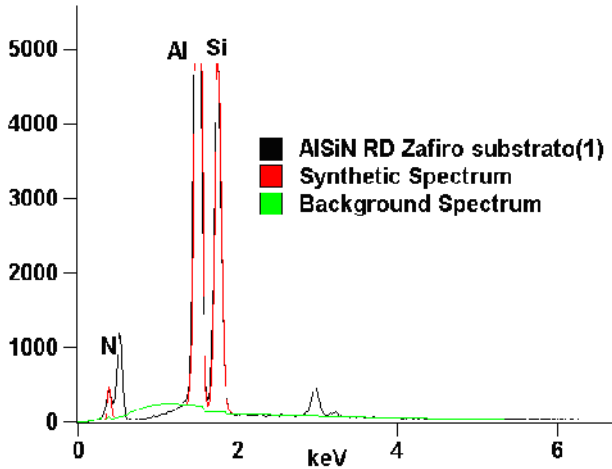


Fig. 2. Espectro EDX del recubrimiento AlSiN

Tabla 1. Composición elemental del AlSiN

Element	Weight Conc	Weight %Error	Atom con%	Atom %Error
N	13.42	+/-0.3	23.30	+/-0.6
Al	48.51	+/-0.2	43.73	+/-0.2
Si	38.07	+/-0.2	32.97	+/-0.2

### Medidas Ópticas de la Película de AlSiN sobre Zafiro

La película tiene una transmitancia apreciable (41–62 %) en las regiones visible y cercana infrarroja, presenta una disminución de la transmisión por debajo de los 783 nm.

En el espectro de transmitancia fig. 3, se observan los efectos de las bajas temperaturas sobre la muestra. Allí, claramente se aprecia el corrimiento en frecuencia hacia el extremo violeta del espectro alrededor del borde de ascenso de la transmitancia y un incremento en el porcentaje de la transmitancia al bajar la temperatura. El corrimiento hacia el violeta de la caída abrupta de la transmitancia se puede explicar por el aumento de la

brecha de energía  $E_g$  al bajar la temperatura. La magnitud de  $E_g$  gobierna el valor de la longitud de onda crítica  $\lambda_c$  de transición. En un semiconductor, al aumentar la anchura de la zona prohibida, aumenta su resistencia específica y para que un electrón realice una transición de la banda de valencia a la banda de conducción, el electrón debe recibir una energía del fotón luminoso que supere la brecha de energía, los fotones con energías menores ( $\lambda > \lambda_c$ ) no pueden generar transiciones entre los estados electrónicos del semiconductor, porque no hay mecanismos que exciten las transiciones electrónicas, por lo tanto, los semiconductores son esencialmente transparentes para los fotones, si en la región del borde fundamental de absorción estos cumplen con las siguientes condiciones:  $\omega\hbar < E_g$ ,  $\lambda E_g > hc$ .

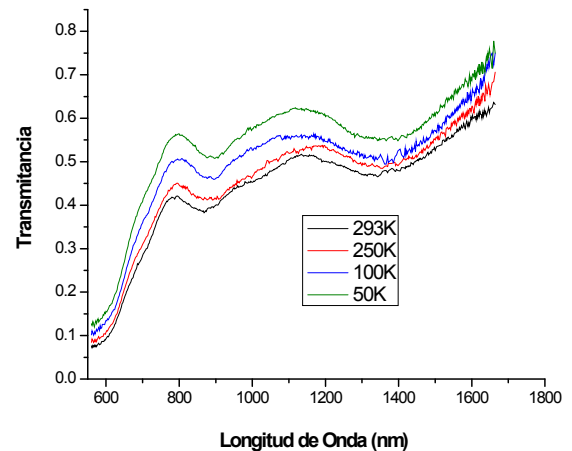
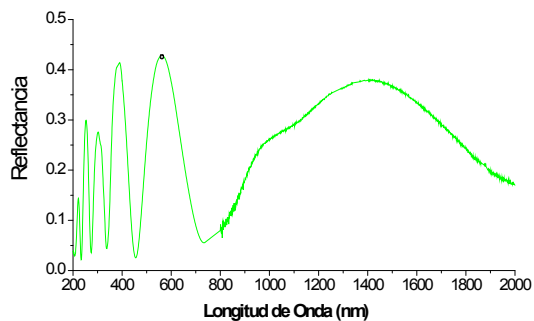


Fig. 3. Transmitancia a diferentes temperaturas.

Se puede observar que la transmitancia del recubrimiento del AlSiN crece al reducir la temperatura. El incremento porcentual de la transmitancia al reducir la temperatura mejora la transparencia del recubrimiento de AlSiN a la radiación incidente.

En el espectro de reflectancia del recubrimiento Fig. 4, se aprecia un valor máximo alrededor del 43% en 562 nm. La muestra en promedio refleja menos del 40% en la región estudiada. La reflectividad de la muestra en el infrarrojo cercano alcanza un valor alrededor de 35%.

La buena transparencia en la región visible y cercana IR de la película podría tener diversas aplicaciones como recubrimientos ópticos, desde filtros pasa altas frecuencias, a filtros selectivos por reflexión, según se aprecia en el espectro de reflectancia hay zonas que podrían permitir o reyectar la radiación electromagnética hasta en un 43 % como se puede observar en el espectro de reflectancia de la película de AlSiN a 562 nm, de ahí proviene el color verde bronce de la porción de luz visible que refleja la muestra a simple vista. Otras aplicaciones podrían encontrarse en la fabricación de dispositivos ópticos y optoelectrónicos [1] en materiales para ventanas de radiación IR, y en recubrimientos duros y resistentes a la corrosión.



**Fig. 4.** Espectro de Reflectancia de la Película de AlSiN sobre Zafiro.

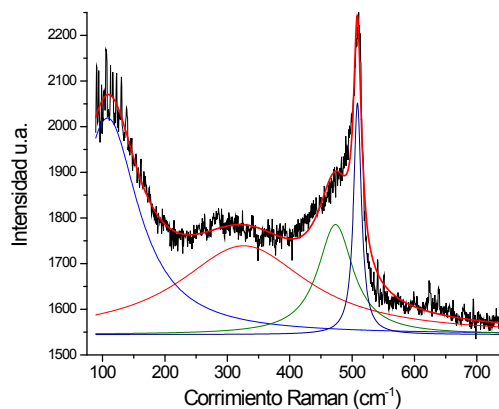
#### Espectro Raman de la Película de AlSiN sobre Zafiro

Usando técnicas de espectroscopia micro Raman se estudiaron los modos presentes en el recubrimiento del AlSiN crecido sobre sustrato de zafiro. La fig. 5 muestra el espectro Raman obtenido. Con el fin de identificar las frecuencias, se ajustaron las bandas utilizando funciones de deconvolución con perfiles de Lorentz [2,3].

El espectro consta de dos bandas anchas e intensas y de varias bandas débiles ensanchadas y distribuidas en un amplio rango de número de onda comprendido desde los 50 a 800  $\text{cm}^{-1}$ .

Se puede ver claramente que el pico más intenso y angosto alrededor de 521  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al fonón óptico del Si libre. Generalmente en los recubrimientos binarios de los nitruros de metales de transición, la

dispersión en el rango de frecuencias de los fonones acústicos se atribuyen a las vibraciones de los iones metálicos pesados como en este caso el aluminio, (normalmente 100-400  $\text{cm}^{-1}$ ) y en el rango óptico por las vibraciones de los iones ligeros N (400-650  $\text{cm}^{-1}$ ) [2,3,4,7]. Según esto las frecuencias 107, 323  $\text{cm}^{-1}$ , corresponden a las vibraciones acústicas para el Al, la frecuencia de 638  $\text{cm}^{-1}$  para el N, la frecuencia de 521  $\text{cm}^{-1}$  para el Si [6].



**Fig. 5.** Espectro Raman del recubrimiento AlSiN sobre zafiro.

#### CONCLUSIONES

Los estudios con SEM mostraron micrografías que revelan los detalles propios de la morfología superficial y la evolución del recubrimiento formado de AlSiN.

La identificación de las especies atómicas y las proporciones de su abundancia en el recubrimiento se investigaron con EDX, determinándose las razones en las que los elementos Al, Si, N entran en la composición del recubrimiento.

Se investigaron algunas propiedades ópticas por medio de espectroscopia de transmitancia y reflectancia. Con medidas de transmitancia se estudió el efecto de variación de la transmitancia del recubrimiento con la disminución de la temperatura, se observó el corrimiento en frecuencia del espectro de transmitancia y un aumento

en la transmitancia al disminuir la temperatura del recubrimiento.

Se hallaron las frecuencias centrales de las bandas generadas en el espectro Raman, los modos acústicos 107 y 323  $\text{cm}^{-1}$  se le atribuyen al ión de Aluminio, el modo óptico 521  $\text{cm}^{-1}$  se le asigna al Silicio cristalino, y el 638  $\text{cm}^{-1}$  al Nitrógeno.

El nuevo recubrimiento estudiado posee características únicas que se podrían explotar como recubrimientos protectores con propiedades ópticas en ambientes corrosivos y hostiles.

### AGRADECIMIENTOS

Al Laboratorio de Microscopia Electrónica LAQUEM de la ULA por la colaboración recibida en la caracterización de las muestras.

### REFERENCIAS

- [1] Miao, Chan, and Lee. (1997) “Optical properties and reactive sputtering conditions of ain and aisin thin films for magneto-optical applications”. *Journal of Electronic Materials*, 26(1):21-24
- [2] Z.H. Ding, Yao, L.X. Qiu, T.Q. Lv. (2006). “Raman scattering investigation of nanocrystalline  $\delta$ -TiNx synthesized by solid-state reaction”. *Journal of Alloys and Compounds* 42: 247–251
- [3] R. Kaindl, R. Franz, J. Soldan, A. Reiter, P. Polcik, C. Mitterer, B. Sartory, R. Tessadri, M. O'Sullivan. (2006) “Structural investigations of aluminum-chromium-nitride hard coatings by Raman microspectroscopy”. *Thin Solid Films* 515:2197–2202
- [4] Harish C. Barshilia, B. Deepthi, K.S. Rajam. (2008) “Growth and characterization of aluminum nitride coatings prepared by pulsed-direct current reactive unbalanced magnetron sputtering”. *Thin Solid Films* 516:4168–4174
- [5] K. Kazmanli. (2007). “Characterization of nano-composite TiN–Sb coating produced with hybrid

physical vapor deposition system”. *Thin Solid Films* 515:3675–3680

- [6] P. Vinod. (2005). “Surface and optical characterization of the porous silicon textured surface”. *Journal of materials science: materials in electronics* 16:1–6.
- [7] Harish C. Barshilia, N. Selvakumar, K.S. Rajam, A. Biswas. (2008). “Optical properties and thermal stability of TiAlN/AlON tandem absorber prepared by reactive DC/RF magnetron sputtering”. *Solar Energy Materials, Solar Cells* 92:1425–1433