

Investigación

Efecto de la Variación del Flujo de Nitrógeno Sobre Las Propiedades Físicas de Películas Delgadas de Nitruro de VanadioA. Urrutia^{1,2}, C. Rincon^{1,2}, G. Bolaños^{1,2} y W. De La Cruz³¹ Grupo de Física de Bajas Temperaturas, Universidad del Cauca, Popayan, Colombia² Centro de Excelencia en Nuevos Materiales, Colciencias, Santiago de Cali, Colombia³ Centro de Ciencias de la Materia Condensada, UNAM, Baja California, Mexico

Recibido: 11 de Noviembre de 2007; Revisado: 23 de Enero de 2008; Aceptado: 01 de Junio de 2008

Resumen— Se crecieron películas delgadas de nitruro de vanadio usando un sistema de pulverización catódica reactiva R.F. asistida con campo magnético, las películas fueron depositadas sobre sustratos de silicio (100) y de vidrio. El blanco utilizado fue un disco de vanadio de 2 pulgadas de diámetro con una pureza de 99.99%. La temperatura del sustrato fue de 723 K durante el proceso de depósito. La potencia del plasma fue de 55 Watts para todos los depósitos y el flujo de nitrógeno fue variado en el intervalo de 0 a 5 sccm. Las concentraciones atómicas de las muestras fueron obtenidas por espectroscopia de electrones Auger (AES). Los resultados de AES mostraron que las muestras están constituidas por vanadio, nitrógeno e impurezas de oxígeno. Además, que un incremento en la presión parcial de nitrógeno en el sistema produce un incremento en la concentración de nitrógeno de las películas. La espectroscopia de electrones fotoemitidos (XPS) revela que el vanadio se encuentra en dos ambientes químicos diferentes (óxido de vanadio y nitruro de vanadio). Medidas de resistencia en función de la temperatura indican que las películas presentan un comportamiento metálico. Medidas de transmitancia de las películas en el rango ultravioleta, visible e infrarrojo fueron correlacionadas con la concentración de nitrógeno en la película.

Palabras Clave: nitruro de vanadio, pulverización reactiva, transmitancia, Auger, XPS.

Abstract— Vanadium nitride thin films were deposited by reactive magnetron sputtering R.F on silicon (100) and glass substrates. The sputtering target used in this study was a 2-inch diameter vanadium disk with a purity of 99.99%. The substrate temperature was 723 K during the deposition process. The sputtering plasma power was 55W for all deposits and the nitrogen flux was varied in the 0 to 5 sccm range. Atomic concentrations of the samples were obtained by Auger spectroscopy (AES). AES results showed that the samples are formed by vanadium, nitrogen and oxygen impurities. In addition, an increase in the partial pressure of nitrogen in the system produces an augment of the nitrogen concentration in the films. X-photoelectron spectroscopy (XPS) reveals that the vanadium was in two different chemical environments (vanadium oxide and vanadium nitride). Resistance measurement as a function of temperature showed that all films have metallic behavior. Transmittance measurements in the ultraviolet, visible and infrared range were correlated whit the nitrogen concentration in the films.

Keywords: vanadium nitride, magnetron sputtering, transmittance, Auger, XPS.

I. INTRODUCCIÓN

Los nitruros de metales de transición presentan gran interés científico debido a su excepcional combinación de propiedades, tales como: alta dureza, resistencia al desgaste y a la corrosión, estabilidad química y térmica, alto punto de fusión y conductividad metálica [1]. Una mezcla de enlaces covalentes, iónicos y metálicos produce una combinación única de propiedades físicas para aplicaciones tanto en mecánica como en microelectrónica. Como ejemplo de esto, el nitruro de vanadio VN se está creciendo actualmente con técnicas como: ablación láser, deposición química en fase de vapor y pulverización catódica reactiva DC y RF [2]. Algunas propiedades estudiadas son: recubrimientos duros anti-desgaste resistentes a la corrosión, barreras de difusión y contactos ohmicos estables para dispositivos semiconductores, ventanas térmicas anti-reflectivas en el rango ultravioleta, visible e infrarrojo [3, 4]. Actualmente el VN genera un gran interés ya que posee propiedades físicas similares a las del TiN. El VN es un compuesto refractario y superconductor con una temperatura de transición de 2 a 9K según el contenido de Nitrógeno y además presenta unas interesantes propiedades ópticas en el rango de los 200 a los 1100nm [5].

II. TEORÍA

A. Metodología Experimental

Las películas delgadas de VN fueron crecidas en un sistema Balzers BAE 250 por el método de pulverización catódica reactiva R.F. (frecuencia 13.56 MHz) a partir de un blanco de vanadio metálico de 2 pulgadas de diámetro (pureza 99.99%). El crecimiento se realizó en una atmósfera compuesta por una mezcla de argón y nitrógeno. El flujo de nitrógeno se vario de 0 a 5 sccm. La presión total fue de 9×10^{-3} mbar, en todos los caso la temperatura del sustrato se mantuvo constante a 723K durante una hora, tiempo en el cual se mantuvo encendido el plasma con una potencia de 55 Watts.

La caracterización eléctrica se realizó usando el método de las cuatro puntas, utilizando indio como electrodo de contacto. Se utilizó un horno y un crióstato en circuito cerrado de helio para variar la temperatura de las muestras desde 50 K hasta 275 K. La adquisición de los datos es realizada a través de un

computador. La caracterización óptica se realizó con un espectrofotómetro Spectronic Génesis 500, este sistema permitió hacer un barrido de longitudes de onda de 200 a 1100 nm. Para la caracterización fisicoquímica de las muestras se utilizó un sistema PHI modelo 548 que cuenta con las técnicas de XPS y AES.

III. RESULTADOS

La Fig. 1 muestra los AES de las películas depositadas a flujos de 1, 3 y 5 sccm. Los espectros muestran los picos asociados al nitrógeno, vanadio y oxígeno. La relación N/V crece de 0.69 a 1.08 con el aumento del flujo de nitrógeno en la cámara.

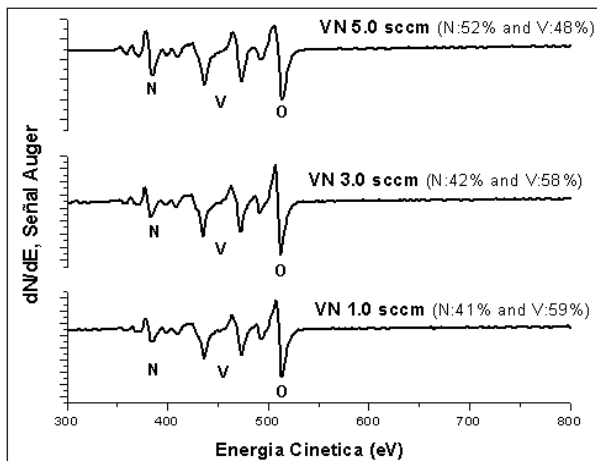


Fig.1 Espectro Auger de películas delgadas de VN depositadas a flujos de 1, 3 y 5 sccm.

La Fig. 2 muestra un espectro XPS para la señal de V2p de la muestra crecida a un flujo de nitrógeno de 3.0 sccm. En el espectro se pueden observar dos picos a 513.2 y 520.2 eV, los cuales corresponden a las señales de $V 2p_{3/2}$ y $V 2p_{1/2}$ del enlace V-N, respectivamente. La presencia de nitrógeno en estas muestras también fue monitoreado por XPS (los espectros no son mostrados en este trabajo), corroborando la presencia del enlace V-N en las muestras. La deconvolución con Gaussianas de este doblete, muestra adicionalmente una contribución del enlace V-O. Las correspondientes áreas indican que el vanadio está predominantemente como nitruro y en alguna menor cantidad como óxido. Resultados similares fueron obtenidos para las otras muestras.

La Fig. 3 presenta la variación de la resistencia de las películas en función de la temperatura, para las muestras que han sido preparadas con un flujo de 1, 3 y 5 sccm. El aumento en la resistencia en las diferentes muestras, está asociado a una mayor incorporación de átomos de nitrógeno en la matriz del vanadio (ver Fig. 1). El cambio en la resistencia de las películas no es muy abrupto, por lo que las películas son

metálicas dentro del rango de temperatura estimado en la caracterización.

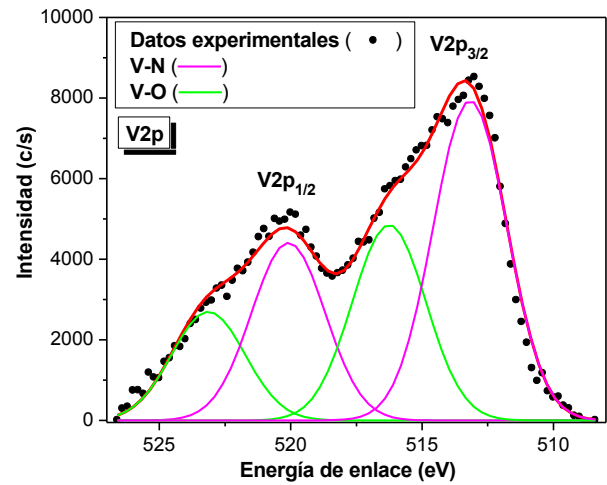


Fig.2 XPS de la señal de V2p para una película de VN después de una limpieza con iones de Ar.

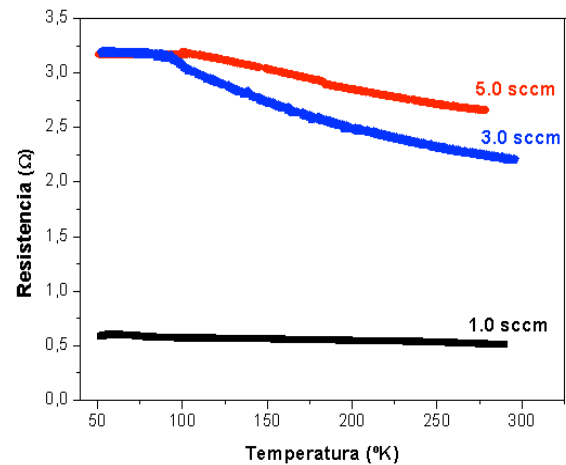
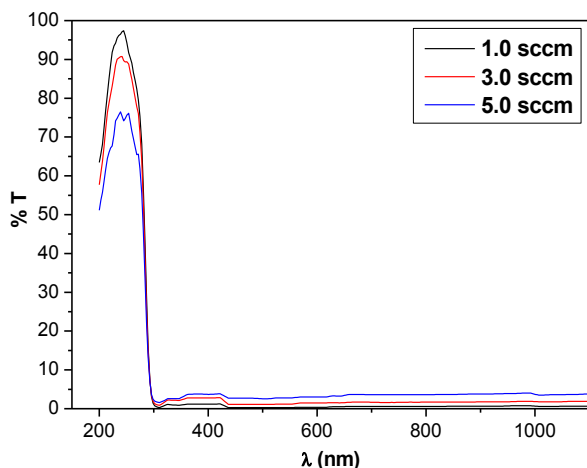


Fig.3 Resistencia en función de la temperatura para las películas delgadas de VN preparadas a 1, 3 y 5 sccm.

El espectro de transmitancia para las películas de VN se muestra en la Fig. 4. En dicha figura se puede observar altos valores de transmitancia en la región del ultravioleta y valores bastante bajos en la región del visible e infrarrojo. El incremento de nitrógeno en la película produce una disminución en la transmitancia en la región del Ultravioleta y un pequeño aumento en la región del visible e infrarrojo. Este comportamiento ya ha sido reportado en la literatura [6], donde argumentan que dicho comportamiento se debe a la presencia de subnitruro $\beta-V_2N_{1-x}$ en las películas.



IV. CONCLUSIONES

Se fabricaron películas delgadas de VN por la técnica de magnetrón sputtering R.F variando el flujo de nitrógeno de 0 a 5 sccm sobre sustratos de Si (100) y vidrio a 723 K. Resultados de AES muestran que la composición de las películas depende del flujo de nitrógeno, revelando también algunas impurezas de oxígeno. El espectro de XPS muestra dos picos a 513.2 y 520.2 eV los cuales se asocian a V $2p_{3/2}$ y V $2p_{1/2}$ del enlace V-N, respectivamente. Las películas obtenidas fueron metálicas dentro del rango de los 50 a 275K, con una leve variación de la resistencia con el aumento del

flujo de nitrógeno, esto debido a la incursión de átomos de nitrógeno a la estructura el vanadio. La transmitancia de las películas está influenciada por la concentración de nitrógeno en las películas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al profesor Nelson Rojas director del grupo de biología molecular y celular de la Universidad del Cauca por los ensayos de transmitancia. Los autores también agradecen a V. García, P. Casillas y J.A. Díaz del CCMC-UNAM por su apoyo técnico durante las mediciones de AES y XPS. Este trabajo fue parcialmente financiado por COLCIENCIAS, bajo el proyecto: "Fabricación y caracterización de películas delgadas de VO_2 ", contrato 1103-05-13646 y el centro de excelencia en nuevos materiales CENM, contrato No 043-2005

REFERENCIAS

- [1] J.E. Sundgreen, *Thin Solid Films*. Pag. 128 (1985).
- [2] I. Petrov, P. Losbichler, D. Bergstrom, *Thin Solid Films* 302. Pag 179 (1997).
- [3] X. Chu, S. A. Barnett, *J. Appl. Phys.* Pag. 77 (1995).
- [4] Ivan P. Parkin and et. al. *Journal of Mater. Chem.*V.11. Pag. 3120-3124 (2001).
- [5] T.B. Massalski. *Binary Alloy Phase Diagram*, ASM, Metals Park (1991).
- [6] H.Gueddaoui, G. Schmerber, *Catalysis Today*. Pag. 270-274 (2006).