



Efecto del Voltaje Bias D.C. en las Propiedades Electroquímicas de Películas Delgadas de AlN Obtenidas por Medio de la Técnica Magnetron Sputtering R.F

L. Yate¹, W. Aperador¹, J. C. Caicedo¹, F. J. Espinoza Beltran², G. Zambrano¹, J. Muñoz-Saldaña²

1 Grupo de Películas Delgadas, Departamento de Física, Universidad del Valle, Cali-Colombia.

2 Centro de Investigación y Estudios Avanzados del CINVESTAV-IPN, Querétaro-México.

Recibido 22 de Oct. 2007; Aceptado 15 de Oct. 2008; Publicado en línea 5 de Ene. 2009

Resumen

Se depositaron películas delgadas de nitruro de aluminio, AlN, por el método de magnetron sputtering r.f. reactivo usando un blanco de aluminio (99.9 %), sobre sustratos de silicio [100] y acero Rus-3, para investigar la influencia del voltaje de polarización bias d.c. sobre las películas obtenidas. Los análisis de EDS mostraron que las diferentes películas presentaron composiciones de Al y N entre 89% y 85% y 10% y 14%, respectivamente. Por medio de análisis de FTIR, se encontró la presencia de modos activos alrededor de 680 cm^{-1} asociados a la fase *wurtzita* del AlN, y alrededor de $600, 950$ y 980 cm^{-1} asociados a estructuras amorfas de Al-N y óxidos en las películas. Las propiedades electroquímicas de los recubrimientos crecidos a diferentes voltajes bias fueron comparadas con el sustrato de acero RUS-3, mediante la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y con curvas de polarización Tafel. La velocidad de corrosión de las muestras depositadas a 0V y -80V (9.5 y 27.9 mpy, respectivamente) fueron menores que la del acero sin recubrir (33.1 mpy), mostrando el efecto protector de la capa de AlN depositada.

Palabras claves: nitruro de aluminio, magnetron sputtering, propiedades electroquímicas.

Abstract

Aluminum nitride thin films were deposited onto Si [100] and Rus-3 steel substrates by reactive magnetron sputtering technique from an Al (99.9%) target, in order to study the influence of the d.c. bias polarisation voltage on the obtained films. EDS analysis showed that films presented compositions of Al and N between 89% and 85% and 10% and 14%, respectively. By means of FTIR analysis, was found the presence of active modes around 680 cm^{-1} associated to the AlN *wurtzita* phase, and around $600, 950$ and 980 cm^{-1} associated to Al-N amorphous structures and oxides in the films. The electrochemical properties of the coatings growth at different bias voltages were compared with the RUS-3 substrate, by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and with Tafel polarization curves. The corrosion speed of the coatings growth at 0 and -80V (27.9 and 9.5 mpy, respectively) were lower than that from the steel without coating (33.1 mpy), showing the protective effect of the AlN deposited films.

Keywords: aluminum nitride, magnetron sputtering, electrochemical properties.

© 2009 Revista Colombiana de Física. Todos los derechos reservados.

1. Introducción

Películas delgadas de nitruro de aluminio han presentado un considerable interés debido a las propiedades que presenta, tales como estabilidad química, alta conductividad térmica ($260\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), una gran brecha energética ($E_g=5.9-6.2\text{ eV}$), una alta dureza (19-25 GPa) y una alta temperatura de fu-

sión ($\sim 2400^\circ\text{C}$). Por esto, las películas de AlN son usadas para pasivación de películas delgadas, capas aislantes, sensores ópticos en el ultravioleta, y recubrimientos duros protectores y anticorrosivos [1, 2, 3, 4, 5].

Estas diversas aplicaciones implican que la deposición de las películas de AlN se haga bajo condiciones controladas.

En vista de esto, varias investigaciones se han llevado a cabo para estudiar la influencia de las distintas condiciones de deposición (potencia, presión y concentración de gases, voltaje acelerador, etc) sobre las propiedades de las películas obtenidas [6].

En este trabajo se estudió el efecto del voltaje de polarización (bias) d.c. sobre las propiedades electroquímicas de las películas de AlN, depositadas por la técnica de magnetron sputtering r.f. reactivo. La composición química fue determinada por espectroscopia dispersiva de energía de rayos-X (EDS), los enlaces presentes en las películas fueron examinados por medio de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), y las propiedades electroquímicas con espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización Tafel.

2. Detalles Experimentales

Películas delgadas de Al-N fueron depositadas sobre sustratos de silicio [100] y acero Rus-3 mediante un sistema r.f. (13.56 MHz) magnetron sputtering con Ar (99.9% de pureza) como gas de trabajo. El blanco de una pulgada de diámetro, está compuesto de Al (99.9%). En el proceso de deposición se varió el voltaje de polarización (bias) (0, -80 y -150 V d.c.), dejando fijos los demás parámetros de deposición. La cámara se evacuó hasta una presión base de 10^{-4} mbar antes de la deposición por medio de una bomba turbomolecular. La presión durante el proceso de trabajo fue de 6×10^{-3} mbar aplicando una potencia de r.f. de 100 W sobre el blanco. El tiempo de deposición de las películas de Al-N fue de 90 minutos a una temperatura de 400°C.

Para determinar la composición química de las capas obtenidas se realizó espectroscopia dispersiva de energía de rayos-X (EDS) utilizando un microscopio HITACHI-2500 equipado con una ventana para la detección de elementos livianos. Los análisis de las películas por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) se llevaron a cabo con un espectrómetro Shimadzu 8000 ($350 - 4600 \text{ cm}^{-1}$), el cual utiliza una fuente cerámica tipo Nerst. La caracterización electroquímica se realizó en un equipo de espectroscopia de impedancias electroquímica Gamry modelo PC-14 mediante las técnicas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y medidas de polarización (Tafel), a temperatura ambiente, empleando una celda compuesta por el electrodo de trabajo con un área expuesta de 1 cm^2 , un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un alambre de platino como contra electrodo en una solución de NaCl al 3.5% preparada con agua destilada. Los diagramas de Nyquist se obtuvieron realizando barridos de frecuencia en el rango de 100 KHz hasta 0.001 Hz, empleando una amplitud de la señal sinusoidal de 10 mV. Los diagramas de curvas de polarización Tafel se obtuvieron a una velocidad de barrido de 0.5 mV/s en un rango de voltajes de -0.25V a 0.25V.

3. Resultados y Discusión

Para realizar el estudio de la influencia del voltaje bias de polarización en las películas de Al-N, este se varió en 0, -80 y -150 V d.c. dejando fijos todos los demás parámetros de deposición.

3.1. Análisis de EDS

Los resultados de los análisis por EDS para composición química de las muestras obtenidas, muestran contenidos de nitrógeno en las películas de 10, 11 y 14% para voltajes de polarización de 0, -80 y -150 V, respectivamente. A medida que se incrementaba el voltaje de polarización existe una leve tendencia a incrementar también el contenido de nitrógeno, y por ende a disminuir el contenido de aluminio en las películas depositadas (89, 88 y 85%), con un pequeño contenido de impurezas de oxígeno. El aumento del voltaje de polarización desfavorece entonces la deposición de átomos de aluminio desde el blanco hasta el sustrato, debido posiblemente a procesos de re-sputtering asociados al bombardeo iónico.

3.2. Análisis de FTIR

Para realizar los análisis de FTIR, las muestras fueron depositadas sobre sustratos de Si [100] para poder llevar a cabo los análisis de espectroscopia infrarrojo en el modo de transmisión del espectrómetro.

En los espectros, no mostrados aquí, se identifica principalmente un pico alrededor de 680 cm^{-1} asociado a la fase *wurtzita* del AlN, *w*-AlN, y otro alrededor de 850 cm^{-1} asociado a posibles óxidos presentes [7], y 600, 950 y 980 cm^{-1} asociados a otras fases del Al-N [8]. Se observa que el voltaje acelerador crea un desplazamiento del modo asociado a la fase *wurtzita*, y en la muestra crecida a -150 V no se encuentra presente ningún pico asociado a esta fase. En general se encuentra en la literatura, que el voltaje bias tiene una fuerte influencia sobre los modos activos de vibración asociados a los enlaces presentes en las películas, debido a los cambios producidos por el bombardeo iónico.

3.3. Análisis de EIS y Curvas de Polarización Tafel

En la figura 1 se observa el diagrama de Nyquist correspondiente al sustrato y los recubrimientos de AlN. Para simular lo que está pasando en la interfase de todos los recubrimientos obtenidos se utilizó el circuito que corresponde a la celda de Randles [9], el cual nos dice que la capacitancia de la doble capa esta en paralelo con la impedancia debido a la reacción de traslado de iones [12]. Los valores de resistencia a la polarización van disminuyendo a medida que se aumenta el voltaje bias. Estos valores al igual que los valores de la velocidad de corrosión, se observan en la tabla 1. Los valores de resistencia a la polarización encontrados con

los diagramas de espectroscopia de impedancias se usaron para calcular las velocidades de corrosión a partir de las curvas de polarización.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos del sustrato y el AlN.

	Acero Rus 3	AlN-1 (0 V)	AlN-2 (-80V)	AlN-3 (-150V)
Velocidad de Corrosión (mpy)	33.14	9.5	27.9	120.2
Resistencia a la Polarización (KΩ)	7.001	41.24	11.557	4.828

En la figura 2 se muestran las curvas de polarización Tafel. Estas curvas nos permiten encontrar los valores de las pendientes anódica y catódica en cada caso, las cuales son necesarias para calcular un valor acertado de la velocidad de corrosión para cada uno de los casos estudiados. De la curva de polarización podemos observar que tanto el AlN depositado a un bias 0 y -80 V, tienen un desplazamiento hacia la derecha que indica que se ha generado un potencial de corrosión más protector para el sustrato [11, 12]. De otro lado podemos observar, que el acero con la capa de AlN depositada a un bias de -150V presenta un amplio desplazamiento hacia la izquierda indicando una mayor susceptibilidad a la corrosión en la solución analizada, aun mayor que la del sustrato de acero RUS-3 sin recubrir que se pasivo generando por lo tanto una capa protectora que hace que se comporte mejor frente a fenómenos corrosivos que el acero recubierto con la capa de AlN depositada a un bias de -150V. Lo anterior es debido a las porosidades producidas en el sistema recubrimiento – acero, por el bombardeo iónico a voltajes altos de polarización.

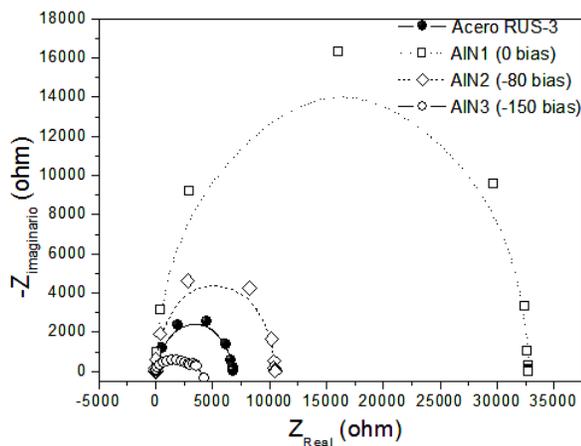


Fig 1. Curvas de EIS para acero sin recubrimiento y con Al con diferentes voltajes bias.

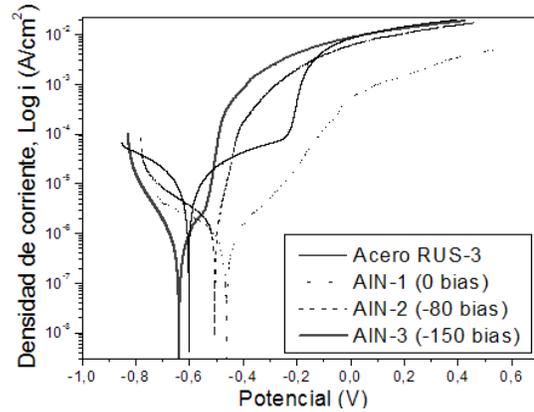


Fig 2. Curvas de polarización Tafel para acero sin recubrimiento y con AlN con diferentes voltajes bias.

3.3. Conclusiones

Recubrimientos de AlN fueron depositados sobre sustratos de acero Rus-3 para estudiar la influencia del recubrimiento sobre el comportamiento a la corrosión. De los análisis de EIS y curvas de polarización, se determinó que los recubrimientos de AlN depositados a 0V y -80V de voltajes de polarización, incrementaron en 5.6 y 1.7 veces, respectivamente la resistencia a la polarización de los sustratos de acero Rus-3 comparados con los aceros sin recubrimiento, disminuyendo por lo tanto la velocidad de corrosión en 71 y 16% y mostrando el efecto protector de las películas de AlN.

Agradecimientos

El presente trabajo está enmarcado dentro de la propuesta de Jóvenes Investigadores e Innovadores 2006 avalado por Colciencias mediante el proyecto p-2006-0005 y apoyado por el Centro de Excelencia en Nuevos Materiales, CENM, bajo el contrato con Colciencias RC-043-2005.

Referencias

- [1] J. Hwang, et. al. Solid-State Electron., **36**, 348 (2004)
- [2] C. Men, et. al. Phys. B Condens. Matter., **229**, 324 (2002).
- [3] W. Smetana, et. al. Sens. Actuators, A, Phys., **213**, 58 (1997)
- [4] V. Mortet, et. al. Surf. Coat. Technol., **88**, 176 (2003)
- [5] T. A. Rawdanowics, et al. Composites: Part B, **657**, 30 (1999)
- [6] R. S. Pessoa, et. al. Diamond & Related Materials, **16**, 1433, (2007)
- [7] J. Ning, et al. Thin Solid Films, **55**, 385 (2001)
- [8] A. Raveh, et al. Surface and Coatings Technology, **269**, 114 (1999)
- [9] J.E.B. Randles, Discuss. Faraday Soc., **11**, 1 (1947)
- [10] F. M. Al-Kharafi, et. al. Electrochimica Acta, **579**, 42-4 (1997)
- [11] H. Altun, et. al. Surface & Coatings Technology, **193**, 197 (2005)
- [12] H. Schäfer, et. al. Corrosion Science, **953**, 47 (2005)