



PUCP

Síntesis y caracterización de películas delgadas de nitruro de aluminio hidrogenado (AlN:H)

Tesis para obtener el grado de Magister en Ingeniería y Ciencias de los Materiales

Autor:

Sandro Renato Espinoza Monsalve

Asesor:

Dr. Amaru Töfflinger

Jurados:

Dr. Amaru Töfflinger

Dr. Rolf Grieseler

Dr. Andres Guerra

Lima, Perú

Noviembre 2017

Contenido

Listado de Tablas	4
Listado de Figuras	5
Resumen	9
Abstract	11
Agradecimientos	13
1 Introducción	15
2 Fundamento Teórico	18
2.1 Nitruro de Aluminio (AlN).....	18
2.2 Pulverización catódica con magnetrón.....	19
2.3 Pulverización catódica reactiva.....	23
2.4 Crecimiento de las películas delgadas	27
3 Técnicas analíticas	29
3.1 Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDX).....	29
3.2 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)	31
3.3 Difracción de rayos X (XRD).....	33
3.4 Reflectometría de rayos X (XRR).....	36
3.5 Espectro de emisión óptica de descarga luminiscente (GDOES).....	41
4 Metodología experimental	43
4.1 Obtención de las películas delgadas.....	43
4.1.1 Pre- pulverización catódica.....	45
4.1.2 Pulverización catódica de películas delgadas de nitruro de aluminio hidrogenado.....	45
4.2 Técnicas analíticas.....	47

4.2.1	Técnica EDX	47
4.2.2	Técnica FTIR.....	48
4.2.3	Técnica GDOES.....	48
4.2.4	Técnica XRD	49
4.2.5	Técnica XRR	50
5	Resultados y discusión.....	51
5.1	Análisis composicional de las películas delgadas.....	51
5.1.1	Resultados EDX	51
5.1.2	Resultados GDOES.....	54
5.1.3	Resultados FTIR	57
5.2	Análisis estructural de las películas delgadas.....	62
5.2.1	Resultados XRD.....	62
5.3	Análisis morfológico de las películas delgadas.....	66
5.3.1	Resultados XRR.....	66
6	Conclusiones	69
7	Trabajos Futuros.....	71
8	Referencias bibliográficas	72
9	Listado de símbolos y abreviaciones.....	86
Anexos		88
	Anexo A: Presiones básicas usadas durante la pulverización catódica reactiva.	88
	Anexo B: Curvas de ajuste en las mediciones de XRR para las películas delgadas obtenidas.....	89

Listado de Tablas

Tabla 1. Propiedades de la oblea de silicio usada para las películas delgadas depositadas.	44
Tabla 2. Parámetros de deposición para las películas delgadas depositadas.	46
Tabla 3. Técnicas analíticas realizadas a las películas delgadas obtenidas.	47
Tabla 4. Resultados de las mediciones EDX de películas delgadas depositadas bajo las condiciones del Lote 1 (Flujo N ₂ : 5 sccm, Flujo Ar: 80 sccm, 200 W).	51
Tabla 5. Resultados de las mediciones EDX de películas delgadas depositadas bajo las condiciones del Lote 2 (Flujo N ₂ : 10 sccm, Flujo Ar: 80 sccm, 200 W).	51
Tabla 6. Modos vibracionales reportados en el infrarrojo.	58
Tabla 7. Modos vibracionales predominantes y de densidad de enlace (N _H) para las películas delgadas obtenidas.	59
Tabla 8. Tabla de orientaciones preferenciales para las películas delgadas obtenidas por pulverización catódica reactiva.	65
Tabla 9. Tabla resumen de parámetros obtenidos mediante la técnica analítica XRR.	66

Listado de Figuras

Figura 1. Estructura cristalina y tipos de enlaces del nitruro de aluminio (AlN) hexagonal [28], [29].....	18
Figura 2. Diagrama esquemático de un proceso de pulverización catódica con el uso de un magnetrón en un plasma de iones Ar ⁺ [30].....	19
Figura 3. Desgaste de zonas en el objetivo. En las trampas de electrones, el gas se ioniza y pulveriza el material objetivo. Debajo de este plasma intenso, la erosión objetivo será prominente [32].	20
Figura 4. Patrones XRD de capas de AlN depositadas en c-zafiro a una presión de pulverización de 0,8 Pa, temperatura del sustrato de 200 °C y fracción de nitrógeno del 20% en función de la potencia de RF [4].....	21
Figura 5. Dependencia de la tasa de crecimiento de las capas de AlN en función a la potencia RF [4].....	21
Figura 6. Representación del proceso de pulverización reactiva. En este caso, el aluminio reacciona con el nitrógeno para formar nitruro de aluminio [34].	23
Figura 7. Curva de procesamiento típica obtenida en pulverización reactiva. La transición del modo de metal al modo compuesto [34].	24
Figura 8. Velocidad de pulverización catódica en función de la composición del gas a 300 W y P = 4x10 ⁻³ mbar. La línea insertada sirve como una guía para el ojo [36].	25
Figura 9. Patrones de difracción de rayos X de películas de AlN depositadas a diferentes contenidos de N ₂ en el gas [37].	25
Figura 10. Influencia de la composición del gas de pulverización sobre la estequiometría de la película depositada [38].	26
Figura 11. Modos de crecimiento de las películas delgadas [40]	27
Figura 12. Modelo estructural de Thornton para películas delgadas depositada por pulverización catódica [41].	28

Figura 13. Transiciones electrónicas en un átomo (esquema), procesos de emisión indicados por flechas [44].	30
Figura 14. Comparación de sustratos infrarrojos (rango de longitud de onda para N-BK7 es representativo para la mayoría de los sustratos utilizados para longitudes de onda visibles como B270, N-SF11, BOROFLOAT®, etc.) [51].	31
Figura 15. Modos vibracionales característicos en moléculas diatómicas [52].	32
Figura 16. Difracción de Bragg en una disposición ordenada de átomos [63].	33
Figura 17. Geometrías de difracción de rayos X en los modos incidentes (a) Bragg Brentano (BB) y (b) Incidencia rasante (GI) [68].	35
Figura 18. Perfil característico de una medición de XRR [76].	37
Figura 19. Vista de la reflexión de rayos X para los casos cuando el ángulo de incidencia θ es menor y mayor que el ángulo crítico θ_c [71].	38
Figura 20. Perfil de curvas XRR medida (línea negra) y ajustada (línea azul) para una película delgada de 75 nm AlN/Si (100) depositada con un objetivo de aluminio a una potencia de 200 W [78].	38
Figura 21. Interpretación de la curvas XRR medida y ajustada [79].	39
Figura 22. Principio de funcionamiento del equipo GDOES [94].	42
Figura 23. Equipo de pulverización catódica LA440S usado para la obtención de las películas delgadas ubicado en el Instituto de Micro y Nanotecnología (IMN) de la Universidad Tecnológica de Ilmenau (TU Ilmenau) en Thuringen, Alemania.	43
Figura 24. Estructura interna del equipo de pulverización catódica LA440S [88].	44
Figura 25. Equipo de FTIR (Bruker Tensor 27) usado para la caracterización de las películas delgadas depositadas en la PUCP.	48
Figura 26. Equipo GDOES usado para la identificación de elementos químicos de las películas delgadas depositadas.	49
Figura 27. Equipo de XRD (Bruker D500) usado para la caracterización estructural de las películas depositadas en el IMN de la TU Ilmenau.	50

Figura 28. Evolución de los ratios Al/N, Al/O, Al/(N+O) en función al incremento del flujo de hidrógeno a temperatura de sustrato (T° amb y 600 °C) y flujos de nitrógeno a) 5 sccm, b) 10 sccm. Los valores sombreados (★) presentan presiones base mayor a 15×10^{-7} mbar durante el proceso de pulverización catódica.	52
Figura 29. Perfil cualitativo GDOES de profundidad para películas delgadas depositadas por pulverización catódica a 200 W, con flujo de N ₂ : 5 sccm, flujo de H ₂ : 3 sccm, a diversas temperaturas de sustrato a) T° amb y b) 600 °C.....	54
Figura 30. Perfil cualitativo GDOES de profundidad para películas delgadas depositadas por pulverización catódica a 200 W, con flujo de N ₂ : 5 sccm, temperatura de sustrato: 600 °C y flujos de hidrógeno a) 1 sccm, b) 3 sccm y c) 5 sccm.....	55
Figura 31. Espectro FTIR para temperatura de sustrato (T° amb y 600°C) usando flujos de nitrógeno a) 5 sccm y b) 10 sccm.	57
Figura 32. Proporcional de Densidad de enlaces (N _H) para temperatura de sustrato (T° amb y 600°C) usando flujos de nitrógeno a) 5 sccm y b) 10 sccm. Los valores sombreados (★) presentan presiones base mayor a 15×10^{-7} mbar durante el proceso de pulverización catódica.	58
Figura 33. (a) Patrones XRD y (b) coeficiente relativo de textura (RTC) de las películas depositadas para flujos de nitrógeno de 5 sccm, potencia: 200 W y temperatura de sustrato (T° amb. y 600 °C).	63
Figura 34. (a) Patrones XRD y (b) coeficiente relativo de textura (RTC) de las películas depositadas para flujos de nitrógeno de 10 sccm, potencia: 200 W y temperatura de sustrato (T° amb y 600 °C).	64
Figura 35. Comportamiento de los parámetros de las películas delgadas obtenidas en función al incremento de flujo de hidrógeno a) tasa de deposición, b) densidad másica, c) Rugosidad superficial, d) Rugosidad interfacial.	67

Figura 36. Efecto de la presión básica en el ratio Al/N durante el proceso de pulverización catódica reactiva a una potencia de 200 W, flujo de nitrógeno: 10 sccm y temperatura del sustrato: 600 °C..... 88

Figura 37. Curvas de ajuste y medido para películas delgadas producidas a flujo N₂: 5 sccm, temperatura sustrato: T° amb, y flujo de H₂ a) 1 sccm y b) 5 sccm. 89

Figura 38. Curvas de ajuste y medido para películas delgadas producidas a flujo N₂: 10 sccm, temperatura sustrato: T° amb, y flujo de H₂ a) 1 sccm y b) 3 sccm. 89

Figura 39. Curvas de ajuste y medido para películas delgadas producidas a flujo N₂: 10 sccm, temperatura sustrato: 600°C, y flujo de H₂ a) 1 sccm, b) 3 sccm y c) 5 sccm. ... 90



Resumen

El AlN:H es un material prometedor para la pasivación de superficie en celdas solares de silicio con el fin de mejorar su eficiencia de conversión de potencia. La pasivación superficial es la reducción de la tasa de recombinación de superficie de los portadores de carga foto-generados (electrones y agujeros). Con el fin de obtener una mejor comprensión de AlN:H como una capa de pasivación, es importante investigar previamente las propiedades estructurales y morfológicas de diferentes películas delgadas AlN:H.

Esta tesis investiga la influencia del hidrógeno en las propiedades estructurales y morfológicas de las películas delgadas de nitruro de aluminio hidrogenado (AlN:H) de ~ 100 nm de espesor. Para lograr este objetivo, las muestras se produjeron por pulverización reactiva en c-Si de tipo p (CZ, 100, dopado con boro, 10 – 20 Ωcm) bajo tres condiciones diferentes de flujo de hidrógeno y dos temperaturas del sustrato diferentes durante el proceso de deposición.

La caracterización y análisis de las películas delgadas depositadas se realizó mediante espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX), espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de emisión óptica de descarga luminiscente (GDOES) para análisis de composición y por medio de mediciones de difracción de rayos X (XRD) y reflectometría de rayos X (XRR) para análisis estructurales y morfológicos.

Este trabajo indica que el contenido de hidrógeno en la película delgada depositada produce algunos cambios morfológicos y estructurales en las películas delgadas AlN. Todas las películas delgadas depositadas tienen la estructura cristalina de wurtzita hexagonal. Sin embargo, las mediciones de XRD muestran una disminución en la orientación (002) y un aumento de la orientación de la mezcla entre (100) y (110), con el aumento del flujo de H₂. Esta variación implica que el eje c de la película cambia de

perpendicular (002) a paralelo (100, 110) con respecto a la superficie del sustrato. El análisis XRR revela que un aumento del flujo de H_2 reduce la rugosidad de la película. Adicionalmente, a través de GDOES se confirma la presencia de hidrógeno en todo el volumen de la película delgada con una tendencia a difundirse hacia las superficies.



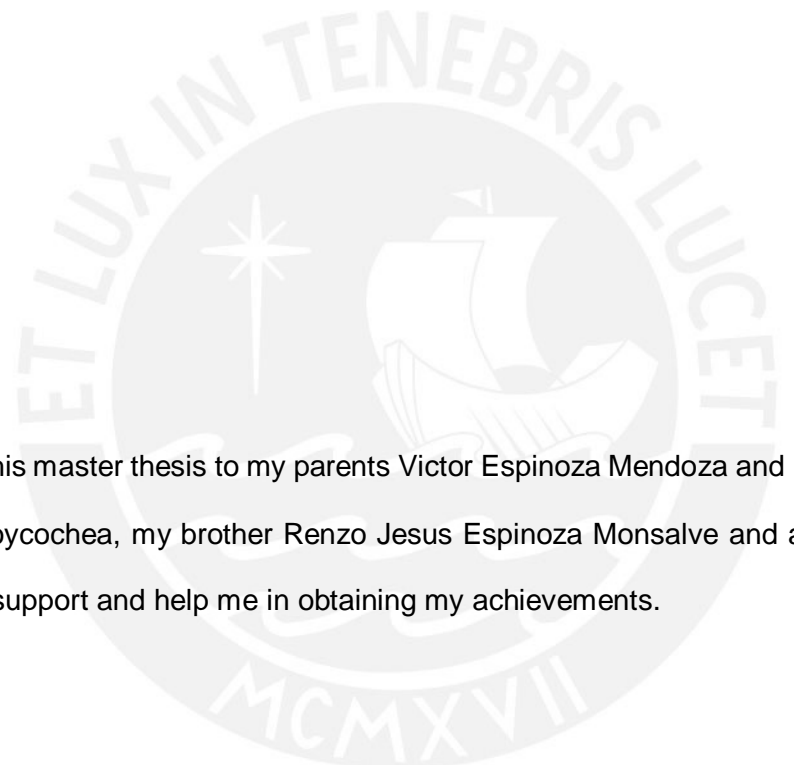
Abstract

The AlN:H is a promising material for surface passivation in silicon solar cells in order to enhance their power conversion efficiency. Surface passivation is the reduction of the surface recombination rate of photo-generated charge carriers (electrons and holes). In order to obtain a better understanding of the AlN:H as a passivation layer, it is crucial to previously investigate the structural and morphological properties of different AlN:H thin films.

This thesis investigates the influence of hydrogen on the structural and morphological properties of hydrogenated aluminum nitride (AlN:H) thin films of ~100 nm thickness. In order to achieve this goal, samples were produced by reactive sputtering on p-type c-Si (CZ, 100, Boron-doped, 10 – 20 Ω cm) under three different conditions of hydrogen flow and two different substrate temperatures during deposition process.

The characterization and analysis of the deposited thin films were performed by means of Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES) measurements for compositional analysis and by means of X-ray Diffraction (XRD) and X-ray reflectometry (XRR) measurements for structural and morphological analysis.

This work indicates that the hydrogen content in the deposited thin film produces some morphological and structural changes in the AlN thin films. All deposited thin films have the hexagonal wurtzite crystal structure. However, the XRD measurements show a decrease in the (002) peak and a raise of mix orientation between (100) and (110) peaks, with the H₂ flow is increasing. This variation implies that c-axis of the film changes from perpendicular (002) to parallel (100, 110) in respect to the substrate surface. The XRR analysis reveals that an increase of H₂ flow reduces the surfaces roughness of the film. Additionally, GDOES confirms the presence of hydrogen in the entire thin film volume with a tendency to diffuse towards the surfaces.



I dedicated this master thesis to my parents Víctor Espinoza Mendoza and Flor de María Monsalve Goycochea, my brother Renzo Jesús Espinoza Monsalve and all the people who always support and help me in obtaining my achievements.

Dedico esta tesis de maestría a mis padres Víctor Espinoza Mendoza y Flor de María Monsalve Goycochea, a mi hermano Renzo Jesús Espinoza Monsalve y a todas aquellas personas que siempre me apoyan a la consecución de mis logros.

Agradecimientos

La presente tesis ha sido financiada por Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (CONCYTEC, PUCP - FONDECYT 029-2015) y realizada en las instalaciones del Instituto para Micro y Nanotecnología (IMN) de la Universidad Tecnológica de Ilmenau (TUIm) en Alemania, en cooperación con la sección de Ciencias de los Materiales del Departamento de Física de la Pontificia Universidad Católica del Perú.

Me gustaría expresar mi profundo agradecimiento a todas las personas que me apoyaron durante mi programa de maestría en Lima, Perú y en Ilmenau, Alemania.

Agradezco al Dr. Julio Acosta por permitirme ingresar al programa, al Dr. Bernd Halbedel y Dr. Thomas Kups por apoyarme y atender mis consultas durante mi estancia en la TUIm. Al Dr. Roland Weingärtner, por aceptarme en el grupo de Ciencias de los Materiales de la PUCP para realizar mi tesis.

A mi asesor, Dr. Amaru Töfflinger, por guiarme en el trabajo realizado. Especial agradecimiento al Dr. Rolf Grieseler por apoyarme, enseñarme el uso y manejo de los equipos de pulverización catódica y difracción de rayos X (XRD) en el IMN, y apoyo con la realización de las mediciones de reflectometría de rayos X (XRR) en la PUCP. Al Dr. Andrés Guerra y M.Sc. Jorge Dulanto por sus sugerencias y apoyo a lo largo de la maestría.

A la Sra. Anke Kais quien me enseñó y me ayudó con las mediciones de espectro de emisión óptica de descarga luminiscente (GDOES). A Vanessa Estrada por el apoyo con las mediciones de espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDX) y espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) y por su amistad y apoyo durante el programa de maestría.

A Loreleyn Flores, Álvaro Tejada, Osmar Curi, Luis Conde, Luis Pretell, José Angulo, Christian Quintero, Efrén Sánchez, Tobias Baldauf, Félix Ernst, Rossana Julián, Sabrina

Nürnberg, José Sosa, Becker Naveros, Rubén Benavides y Miguel Sevillano por sus sugerencias y su gran apoyo. Y a todos los miembros del grupo de Ciencias de los Materiales del Departamento de Física de la PUCP.



1 Introducción

El nitruro de aluminio (AlN) es un material cerámico y semiconductor con un amplio ancho de banda (típicamente, 5.9 – 6.2 eV), entre sus principales características presenta una buena conductividad térmica $\sim 260 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, dureza alrededor de 22.5 GPa, buena estabilidad química y térmica, así como también alta resistividad eléctrica ($10^9 - 10^{11} \Omega\text{m}$) [1]–[4].

Las aplicaciones de las películas delgadas de AlN dependen de su estructura y superficie morfológica [5]. Entre sus principales aplicaciones se tiene: material piezoeléctrico, usado en los dispositivos de onda acústica superficial (SAW) [6], estudios recientes emplean las películas delgadas de nitruro de aluminio hidrogenado (AlN:H) como capas pasivadoras y antireflejantes en celdas solares de silicio cristalino (c-Si) [7]–[9].

Los principales métodos de deposición para la obtención de películas delgadas de nitruro de aluminio (AlN) se tienen: deposición por láser pulsado [10], [11], epitaxia de haz molecular [12], deposición química de vapor [13], mejoramiento de plasma por deposición química de vapor [14]–[16], deposición mejorada de haz de iones [17], pulverización catódica reactiva alimentada por generadores de CC (corriente continua) o de RF (radiofrecuencia) [18]–[20], descargas de arco de vacío [21].

Uno de los mecanismos que reduce la eficiencia de conversión de celdas solares de silicio es la recombinación superficial en las superficies del silicio. Mediante la pasivación superficial, estas recombinaciones son reducidas [22], [23]. En las últimas décadas, la superficie de silicio cristalino (c-Si) ha sido pasivada con la adición de capas de nitruro de silicio hidrogenado amorfo (a - SiN:H) sobre superficies de silicio tipo n [24], y capas de óxido de aluminio (Al_2O_3) sobre superficies de silicio tipo p [23], las cuales pueden ser usadas en celdas solares de emisor trasero pasivado (inglés: Passivated Emitter Rear Cell, PERC).

Investigaciones previas han demostrado que las películas delgadas de nitruro de aluminio (AlN) son un potencial candidato para capa antirreflejante en celdas solares debido a su adecuado índice de refracción ($n \sim 2$) [8], [25] y como capa pasivadora en celdas solares de emisor trasero pasivado (PERC) [7] debido a su baja densidad de defectos en la interface (D_{it}) y alta densidad de cargas fijas (Q_f). Además, el hidrógeno es un excelente agente pasivante químico que ayuda a reducir los defectos en la interface entre AlN:H y el silicio cristalino (c-Si). Como resultado de ello, la eficiencia de la celda solar fotovoltaica es incrementada. Montañez et al. [26] evidencio que los valores de D_{it} en películas delgadas cristalinas de nitruro de aluminio hidrogenado (c - AlN:H) son menores que en películas delgadas amorfas de nitruro de aluminio (a - AlN) probando que la estructura cristalina y el contenido de hidrógeno son importantes en el performance de la pasivación de la superficie de silicio. Sin embargo, el efecto del hidrógeno en la estructura cristalina y propiedades morfológicas de películas delgadas de nitruro de aluminio (AlN) no han sido aún investigadas con mayor detalle.

El principal objetivo de esta tesis es investigar la influencia del hidrógeno en las propiedades estructurales y morfológicas de películas delgadas de nitruro de aluminio hidrogenado (AlN:H). Para lograr este objetivo, películas delgadas de nitruro de aluminio hidrogenadas son producidas mediante pulverización catódica reactiva sobre obleas de silicio cristalino tipo p (CZ, 100, dopadas con Boro, 10 - 20 Ω .cm) a tres niveles de flujo de hidrógeno durante la deposición.

Esta tesis está dividida en seis capítulos: introducción, fundamento teórico, técnicas analíticas, metodología experimental, resultados y discusión, y finalmente conclusiones.

El capítulo de fundamento teórico brinda una breve explicación acerca de los conceptos: películas de nitruro de aluminio, pulverización catódica con magnetrón, pulverización catódica reactiva, crecimiento de las películas delgadas. En el capítulo tres se describen las técnicas analíticas utilizadas para caracterizar las películas delgadas depositadas.

Estas técnicas analíticas son: espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (inglés: Energy dispersive X ray spectroscopy, EDX), espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (inglés: Fourier transform infrared spectrometer, FTIR), difracción de rayos X (inglés: X ray powder difracction, XRD), reflectometría de rayos X (inglés: X ray reflectometry, XRR), espectroscopia de emisión óptica de descarga luminiscente (inglés: Glow discharge emission spectrometry, GDOES).

El capítulo cuatro presenta la metodología y detalles experimentales usados en esta investigación. El capítulo cinco discute los resultados obtenidos. Finalmente, el capítulo seis presenta las conclusiones finales de este trabajo.



2 Fundamento Teórico

2.1 Nitruro de Aluminio (AlN)

El nitruro de aluminio es un cerámico y semiconductor de banda ancha que presenta dos sistemas: el sistema cúbico (meta-estable) o también llamado estructura blenda de zinc (fase β , $a_0 = 0.436$ nm at 300 K) y el sistema hexagonal o también llamado estructura wurtzita (fase α , $a_0 = 0.498$ nm at 300 K) la cual es la estructura cristalina más estable para este material [1]–[4], [27].

La estructura wurtzita presenta dos tipos de enlaces Al-N llamados B_1 (0.1885 nm) y B_2 (0.1917nm) [28] (ver Figura 1). La energía de formación del enlace B_2 es mayor que la energía del enlace B_1 , es decir cuando los átomos de la superficie de la película formada adquieren mayor energía tienden a formar el plano (002) [28], [29]. A consecuencia de ello, la formación del plano (100), éste plano sólo presenta enlaces B_1 , tiende a preponderar a baja energía de los ad-átomos y/o altas tasas de deposición [28], [29]. Además es importante mencionar que los planos (002) y (101) presentan los enlaces B_1 y B_2 juntos.

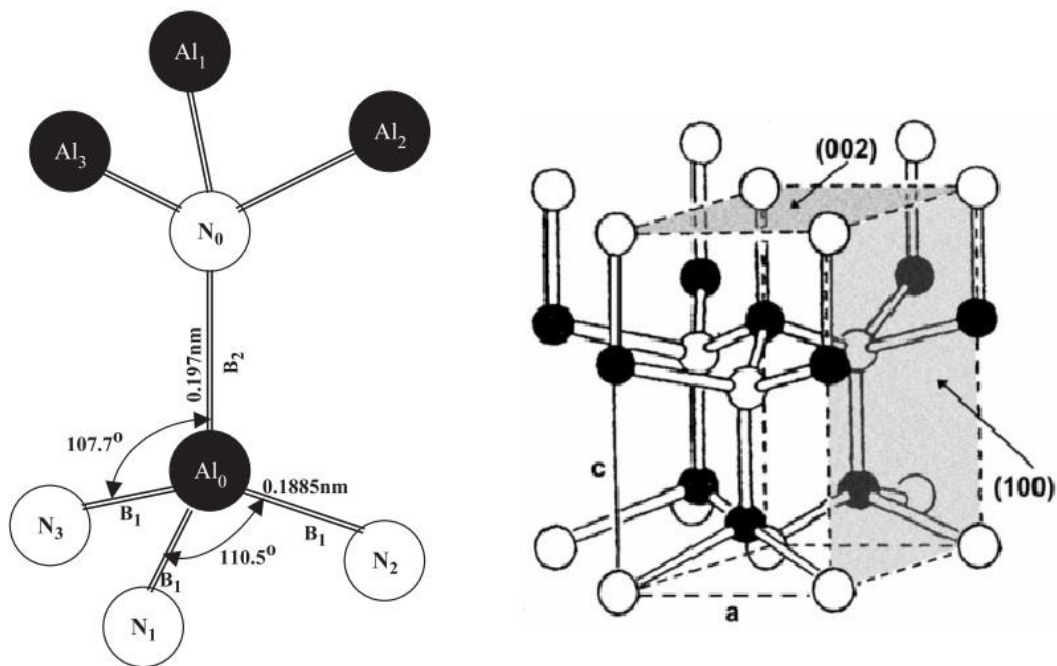


Figura 1. Estructura cristalina y tipos de enlaces del nitruro de aluminio (AlN) hexagonal [28], [29].

2.2 Pulverización catódica con magnetrón

La técnica de deposición de pulverización catódica con magnetrón se utiliza para la producción de películas funcionales de alta calidad que se requieren en ciencia y tecnología. De acuerdo con esta técnica, los iones en el plasma (estado ionizado de la materia) se aceleran mediante el uso de un campo eléctrico hacia el material a depositar (objetivo) que se encuentra en el cátodo.

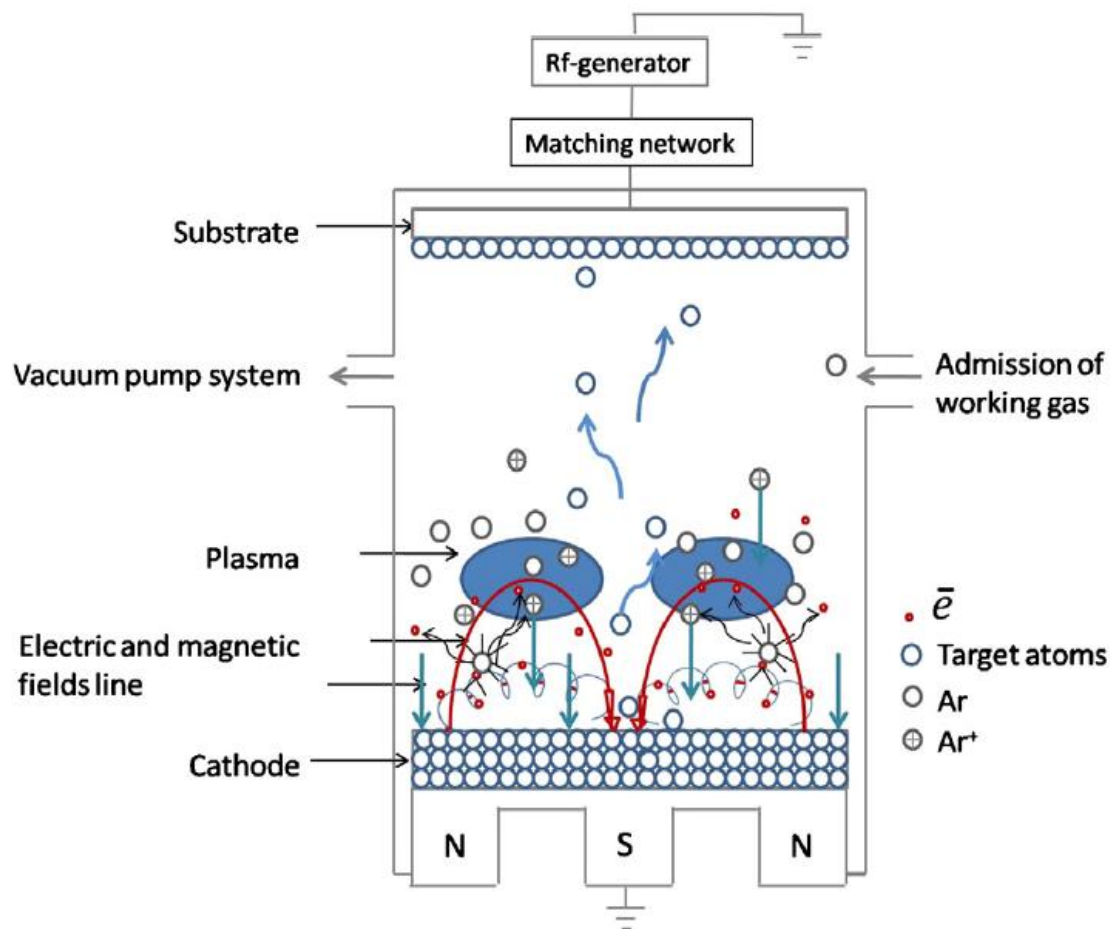


Figura 2. Diagrama esquemático de un proceso de pulverización catódica con el uso de un magnetrón en un plasma de iones Ar^+ [30].

En el proceso de pulverización catódica con magnetrón RF (radiofrecuencia), el plasma se genera aplicando un voltaje oscilante a la frecuencia de radio (RF, típicamente alrededor de 13.56 MHz) al cátodo [31]. Este plasma produce iones que golpean la superficie del objetivo con suficiente energía para expulsar átomos. Múltiples colisiones producidas por las partículas energéticas del plasma excitan algunos átomos en el material. Los átomos excitados que salen de la superficie del objetivo alcanzan la

superficie y se adhieren a ella. La energía de los iones incidentes se transforma en calor que se puede reducir mediante el uso de un sistema de refrigeración, evitando el sobrecalentamiento del cátodo [30]. La Figura 2 muestra los componentes básicos de un proceso de pulverización catódica con magnetrón y uso de RF.

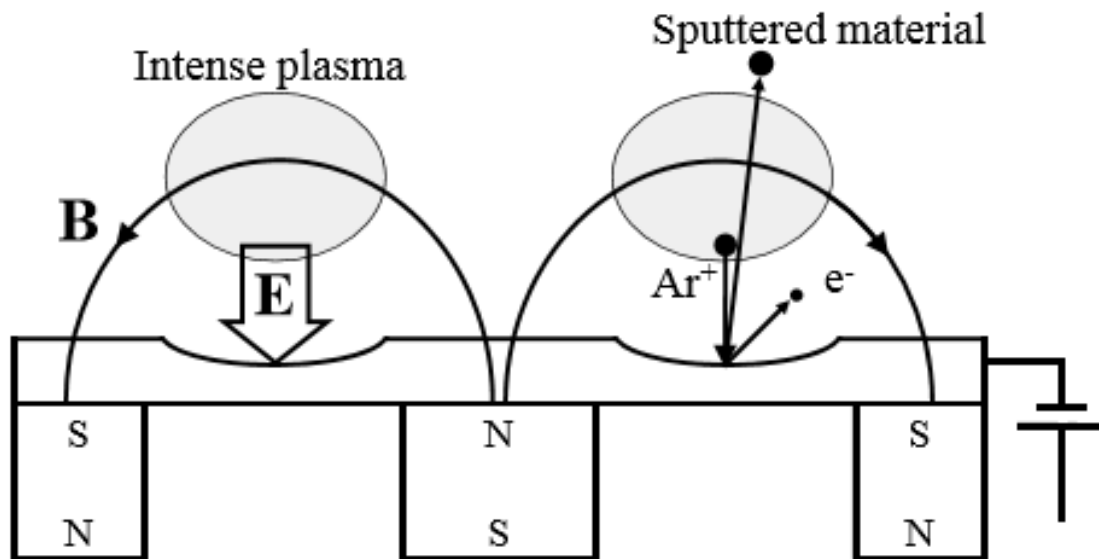


Figura 3. Desgaste de zonas en el objetivo. En las trampas de electrones, el gas se ioniza y pulveriza el material objetivo. Debajo de este plasma intenso, la erosión objetivo será prominente [32].

Para mejorar la tasa de deposición se requiere un incremento en la ionización del gas. Para lograr esta mejora en la tasa de ionización, se necesita un campo magnético perpendicular al campo eléctrico. Este campo se puede obtener con el uso de un magnetrón. De esta forma, durante el bombardeo, los electrones secundarios se colocan cerca de la superficie del cátodo y como resultado, la presión y el voltaje de pulverización se reducen considerablemente [30]. Además, las películas delgadas depositadas mantienen la estequiometría y la uniformidad del espesor [32], que está fuertemente relacionada con la potencia de descarga y el tiempo de deposición.

La Figura 3 muestra los perfiles de erosión del objetivo que tiene una forma de V particular. Es causado por un campo magnético no uniforme que erosiona el objetivo. En consecuencia, algunos materiales se desperdician si las líneas del campo magnético son paralelas a la superficie del cátodo [32], [33].

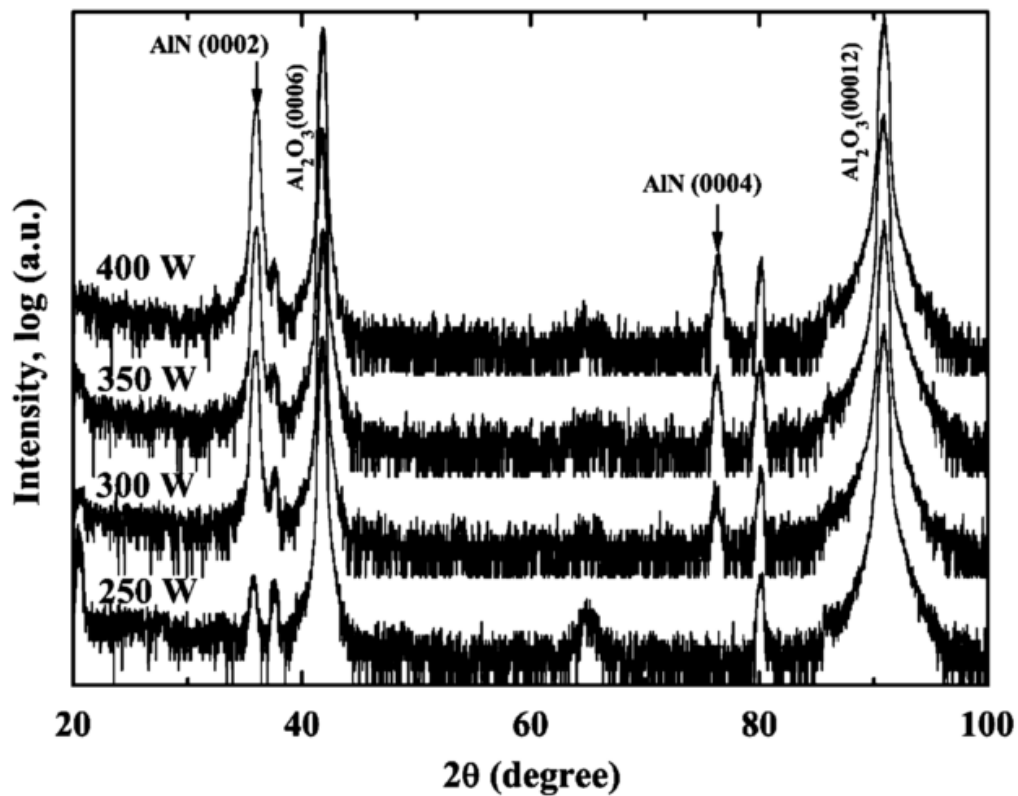


Figura 4. Patrones XRD de capas de AlN depositadas en c-zafiro a una presión de pulverización de 0,8 Pa, temperatura del sustrato de 200 °C y fracción de nitrógeno del 20% en función de la potencia de RF [4].

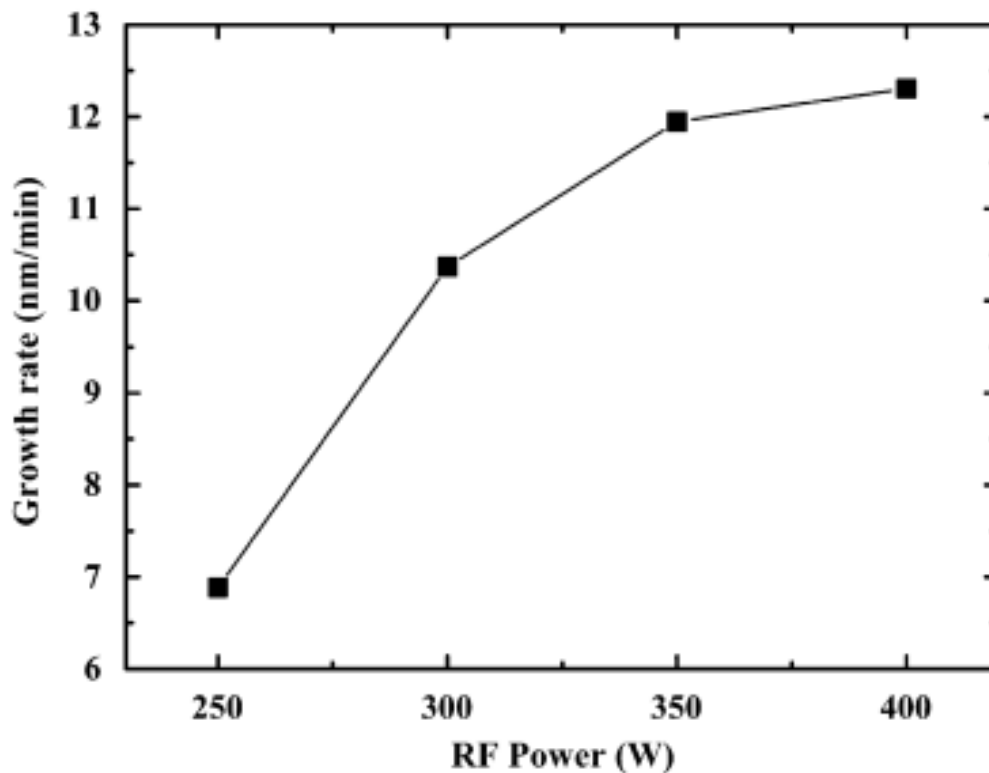


Figura 5. Dependencia de la tasa de crecimiento de las capas de AlN en función a la potencia RF [4].

La Figura 4 muestra la influencia de la potencia de RF sobre la cristalinidad. Al aumentar la potencia de RF, la calidad de cristalinidad en el pico de la película delgada de AlN (0002) mejora. Este comportamiento podría atribuirse a la alta potencia de RF que produce una mayor energía cinética de los átomos dentro de la cámara de pulverización cuando alcanzan la superficie del sustrato con suficiente energía para formar el plano (0002) como una orientación preferida en las películas delgadas AlN, siendo este el plano de mayor densidad [4].

Finalmente, la Figura 5 muestra que un aumento en la potencia de RF produce valores más altos de la tasa de crecimiento. Los valores más altos de potencia de RF producen un mayor número de especies expulsadas del objetivo, incrementando la tasa de deposición [4].



2.3 Pulverización catódica reactiva

La Figura 6 muestra el proceso de una pulverización reactiva en donde se pulveriza un metal (Al), también denominado “objetivo”, en una atmósfera reactiva utilizando (Ar) y nitrógeno (N₂). Las especies expulsadas se depositan sobre la superficie del sustrato después de la combinación con moléculas de gas para formar el compuesto deseado [34].

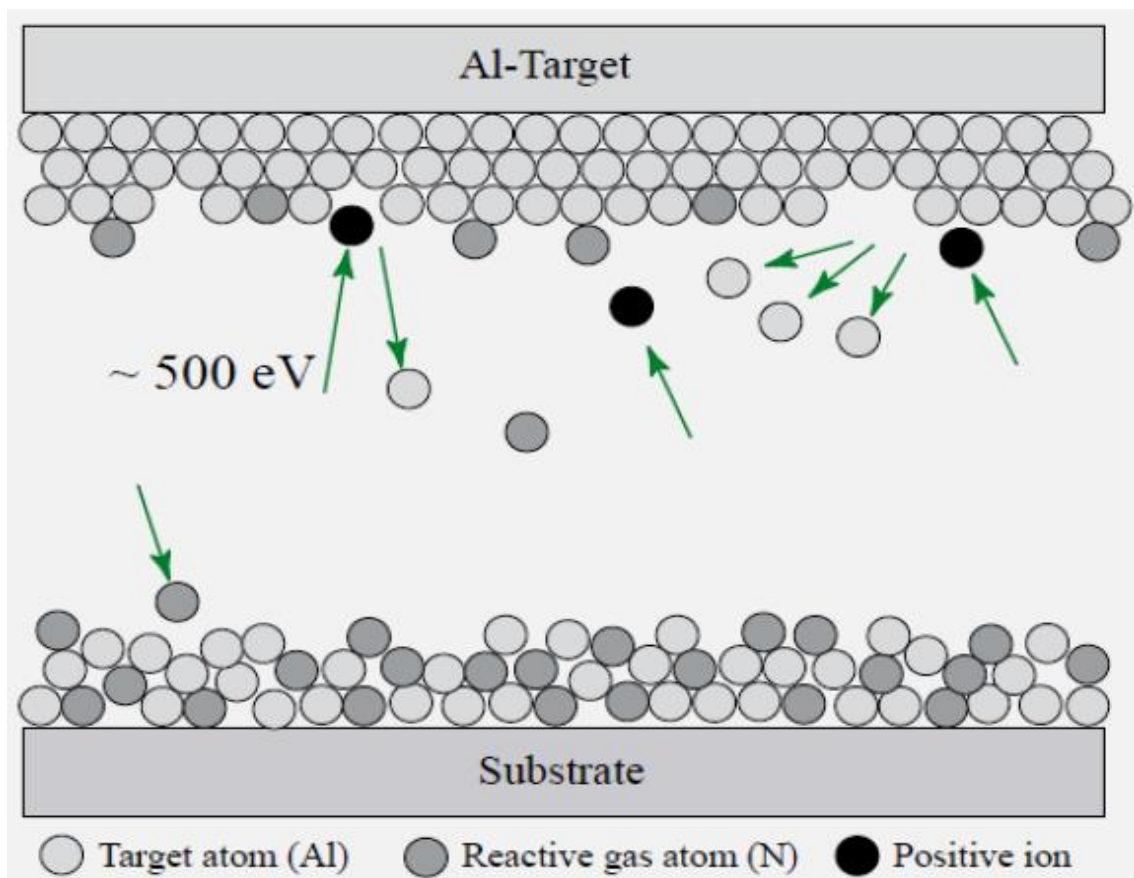


Figura 6. Representación del proceso de pulverización reactiva. En este caso, el aluminio reacciona con el nitrógeno para formar nitruro de aluminio [34].

Algunas de las ventajas de la pulverización catódica reactiva frente a la pulverización catódica no reactiva utilizando objetivos compuestos son [34]:

- Los objetivos de metal son de bajo costo y fáciles de mecanizar.
- Los objetivos metálicos presentan una alta conductividad térmica, que es óptima para transferir energía a los átomos eyectados.
- Un objetivo puede usarse para la deposición de diferentes compuestos.

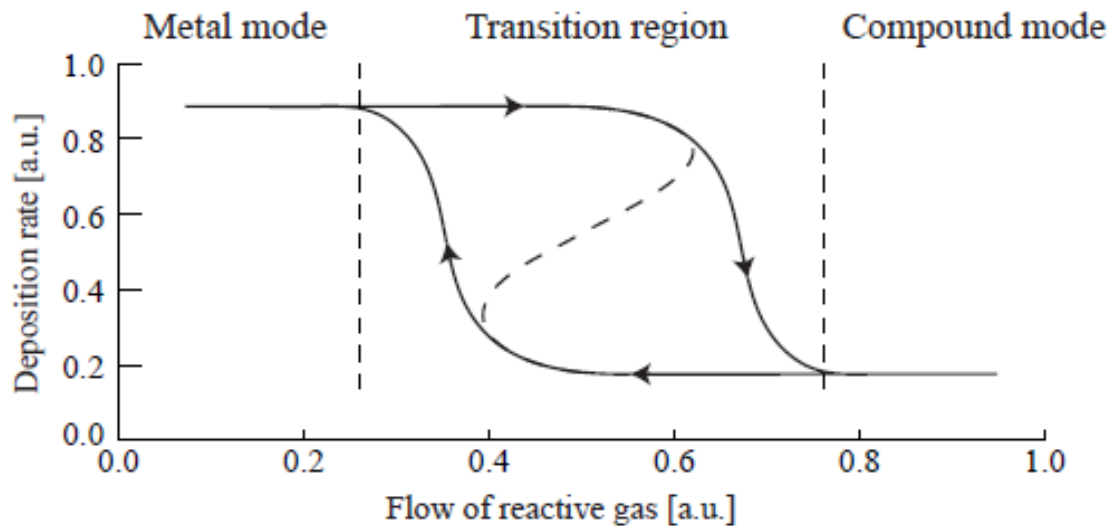


Figura 7. Curva de procesamiento típica obtenida en pulverización reactiva. La transición del modo de metal al modo compuesto [34].

De acuerdo con la Figura 7, una pulverización reactiva presenta tres modos diferentes: modo de metal, región de transición y modo compuesto.

A medida que aumenta el flujo de gas reactivo, la superficie del objetivo queda cubierta por el compuesto deseado. En esta condición, el rendimiento de la pulverización y la tasa de deposición disminuyen. Sin embargo, en la región donde el flujo de gas reactivo es bajo, el comportamiento del proceso es similar a una pulverización de un objetivo de metal con alta tasa de deposición [35]. Una disminución en la potencia de descarga podría producir problemas de arco. Como resultado, las partículas se expulsan del objetivo y se incorporan en películas delgadas depositadas, reduciendo la uniformidad de las películas. Una solución para este inconveniente es usar una fuente de RF para evitar problemas de arco [35].

La composición del gas (gas noble Ar^+ y gas reactivo N_2) dentro de la cámara de deposición influye en la velocidad de la pulverización catódica [36], la textura de las películas depositadas [37] y la estequiometría de la película [38].

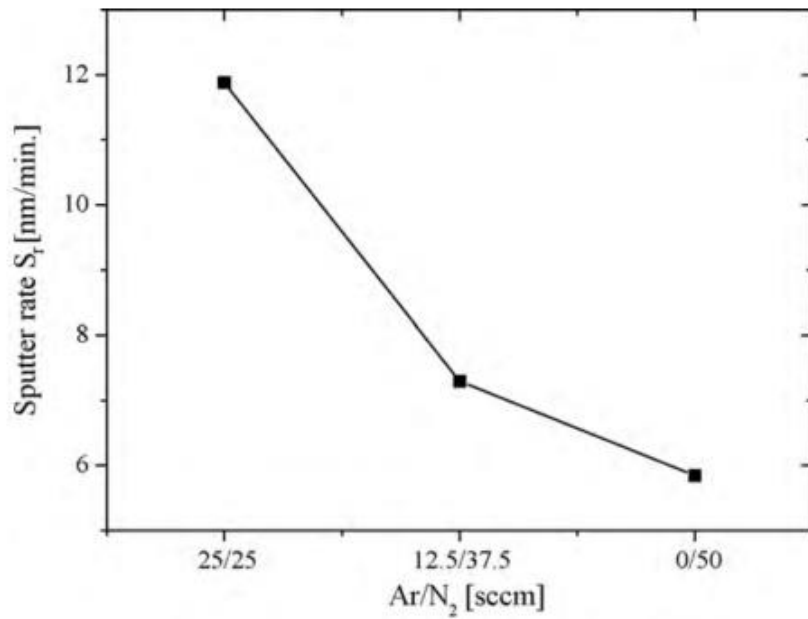


Figura 8. Velocidad de pulverización catódica en función de la composición del gas a 300 W y $P = 4 \times 10^{-3}$ mbar. La línea insertada sirve como una guía para el ojo [36].

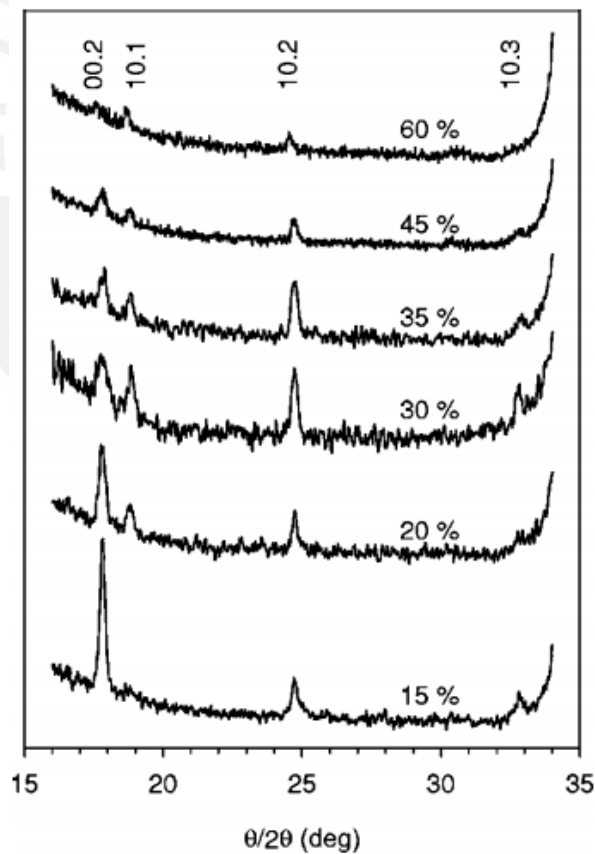


Figura 9. Patrones de difracción de rayos X de películas de AlN depositadas a diferentes contenidos de N₂ en el gas [37].

De acuerdo con la Figura 8, la velocidad de la pulverización catódica disminuye al aumentar la concentración de N_2 [39]. Esta disminución podría explicarse por dos factores [36]: i) la nitración de la superficie objetivo a base de aluminio o ii) la reducción del número de iones Ar^+ sobre el número de iones N_2^+ que reduce la transferencia de energía a través de las colisiones dentro de la cámara.

En el caso de la Figura 9, la textura de las películas delgadas depositadas cambia cuando se aumenta la concentración de N_2 en el gas reactivo.

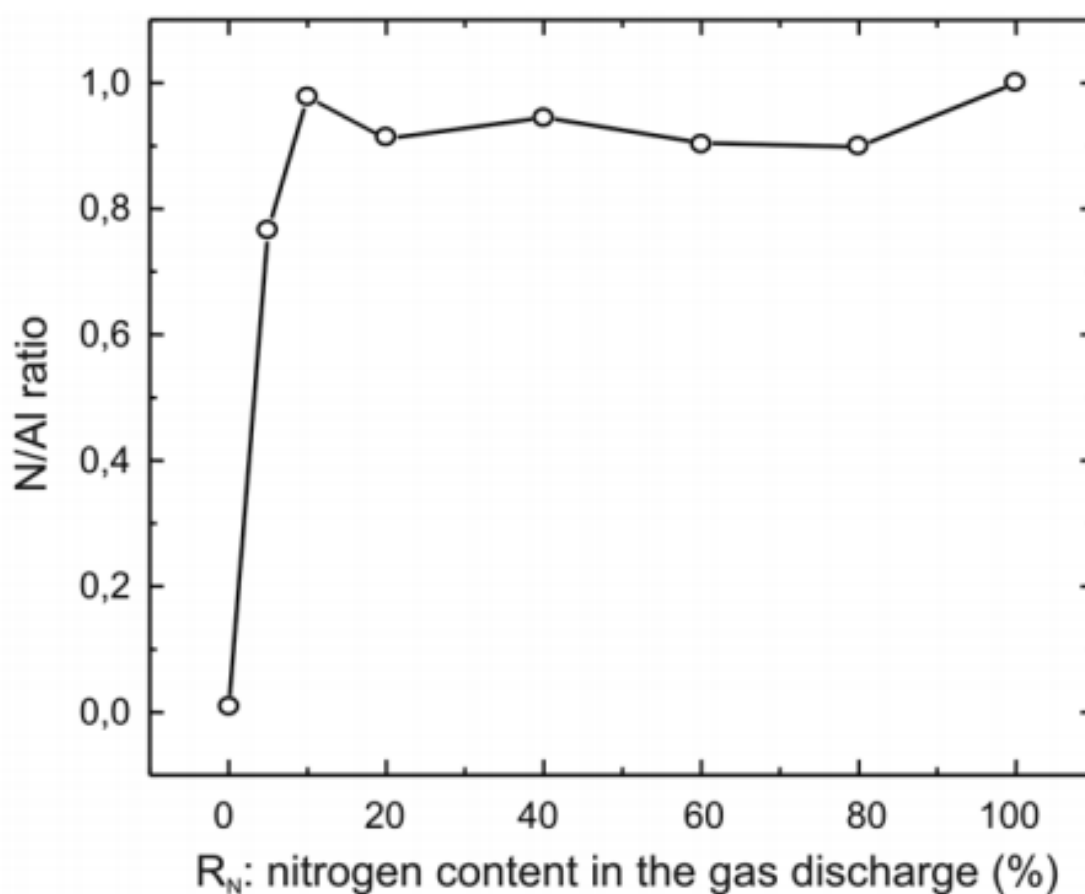


Figura 10. Influencia de la composición del gas de pulverización sobre la estequiometría de la película depositada [38].

Las películas estequiométricas se tienden a obtener a un contenido de nitrógeno superior al 10%. A este contenido de nitrógeno (10%) comienza la nitración en la superficie objetivo [38]. La Figura 10 muestra que las películas delgadas depositadas tienden a ser sub-estequiométricas a un 5% de contenido de nitrógeno.

2.4 Crecimiento de las películas delgadas

Las películas delgadas comienzan a crecer cuando los átomos llegan y se condensan en la superficie del sustrato. Se obtiene una película delgada homogénea cuando los átomos unidos (“clústeres”) crecen y luego se fusionan. La estructura de la película en crecimiento depende de la energía de nucleación inicial y su evolución microestructural [32]. En el caso de especies neutras, la energía depende del número de colisiones antes de que las especies alcancen la superficie del sustrato (“termalización”). La termalización es una función de la presión del proceso y la distancia del objetivo al sustrato [32]. Es posible aumentar la energía aumentando la temperatura del sustrato o aumentando la cantidad de partículas energéticas. Hay tres modos de crecimiento de las películas delgadas (ver Figura 11) que son a) tipo Volmer-Weber (VW), b) Frank van der Merwe (FM), c) Stranski Krastanov (SK). Estos modos dependen de los parámetros termodinámicos de la deposición y la superficie del sustrato, la nucleación inicial y las etapas de crecimiento [40].

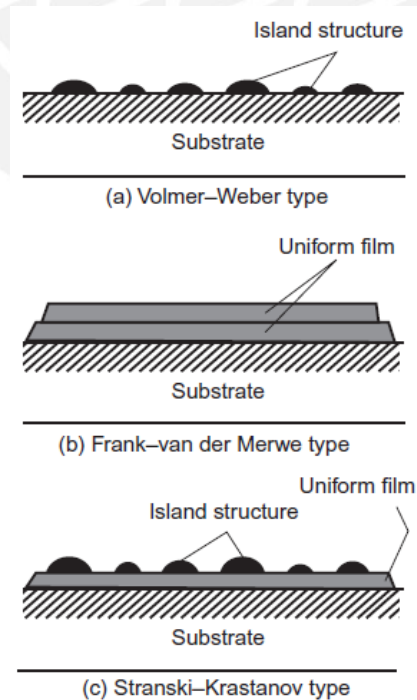


Figura 11. Modos de crecimiento de las películas delgadas [40]

Para predecir diferentes estructuras de grano, el modelo de Thornton (ver Figura 12) se usa considerando la presión de trabajo del gas noble usado en el proceso de pulverización catódica y la temperatura relativa del sustrato.

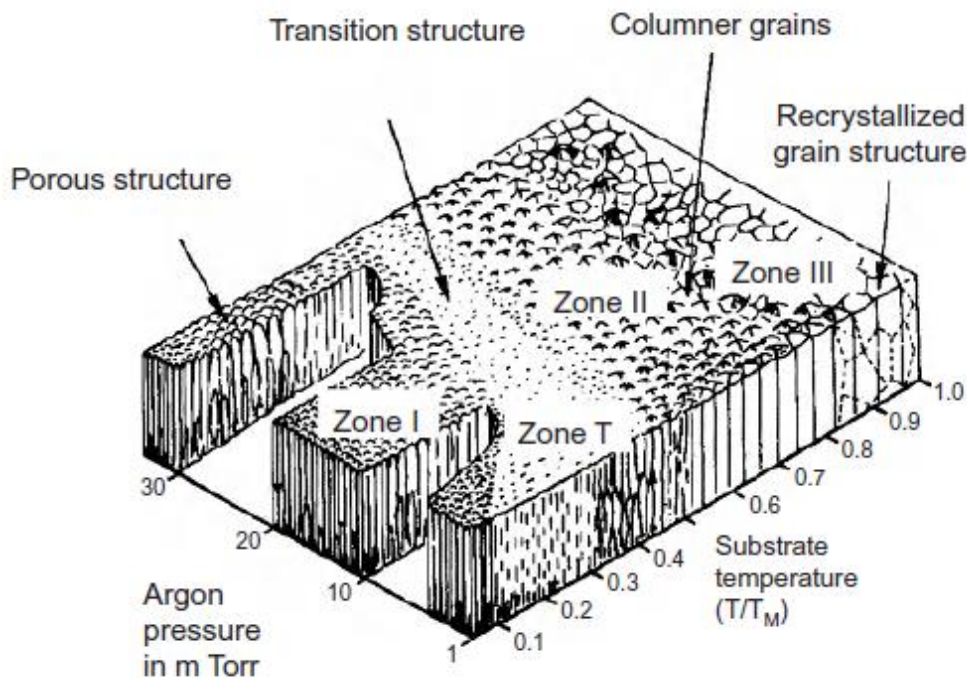


Figura 12. Modelo estructural de Thornton para películas delgadas depositada por pulverización catódica [41].

Según la Figura 12, las diferentes estructuras de grano podrían predecirse utilizando la temperatura relativa del sustrato (T/T_M), donde T : temperatura del sustrato, T_M : temperatura de fusión y la presión de pulverización en mTorr [41]. A baja T/T_M y alta presión de pulverización catódica, se predice una película porosa. Por otra parte, el tamaño de grano columnar se predice a alta T/T_M y en un amplio rango de presión de pulverización catódica. Además, se forma una microestructura densa sin granos columnares a baja presión de pulverización (12 mTorr). Además de las otras películas predichas, los granos columnares con superficie superior en forma de domo podrían aparecer a una presión de pulverización intermedia (26 mTorr). Además, se podrían formar granos dendríticos a alta presión de pulverización (60 m Torr). Finalmente, los huecos y/o vacíos podrían predecirse en los límites del grano columnares [41].

3 Técnicas analíticas

En este capítulo, se detallan los principios básicos de las técnicas analíticas usadas en el presente trabajo. La composición química de las películas delgadas se determinó mediante el uso de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX) y espectrometría de emisión óptica de descarga luminiscente (GDOES). Los modos de vibración se identificaron mediante espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR). La caracterización estructural se realizó mediante el uso de difracción de rayos X (XRD). Finalmente, se estudió la morfología mediante el uso de reflectometría de rayos X (XRR).

3.1 Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDX)

La espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDX, EDS ó EDXS) es una técnica analítica de rayos X que se utiliza para determinar la composición química e identificar los elementos químicos de las muestras.

EDX es una de las diferentes formas de técnicas de análisis de rayos X donde un haz de electrones incidente con alta energía se enfoca en un punto dado de la muestra durante un período de tiempo dado [42]. Durante la interacción, un haz de electrones golpea la superficie de la muestra, los electrones en la capa interna de un átomo pueden ser excitados a un estado de energía superior. En consecuencia, podría producirse una vacante. Esta vacante es ocupada por un electrón de una capa exterior superior. Como consecuencia, se emiten rayos X cuya energía corresponde a la diferencia entre el capa de nivel externo y el interno [42]–[45]. Un ejemplo de este proceso se muestra en la Figura 13: un electrón de capa K es expulsado y luego su lugar ocupado por un electrón de capa L superior, como resultado, un fotón con una energía K_{α} se emite en el proceso. K_{β} se emite energía desde dos niveles que no son consecutivos.

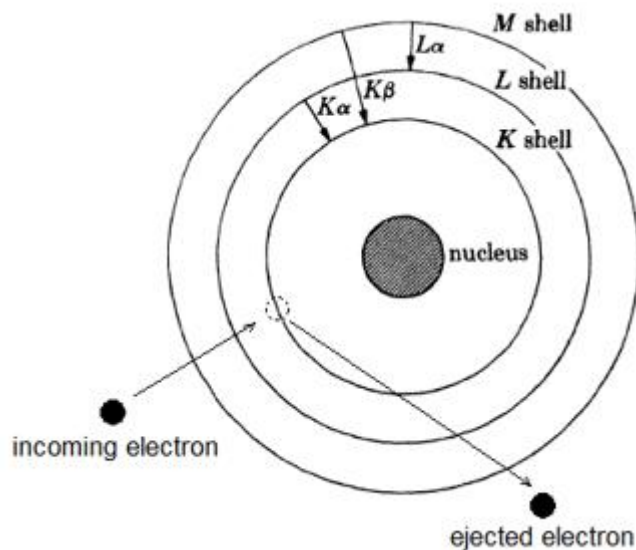


Figura 13. Transiciones electrónicas en un átomo (esquema), procesos de emisión indicados por flechas [44].

En la mayoría de los casos, EDX está incluido en un equipo de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). El detector EDX es un detector de estado sólido que tiene un comportamiento de un silicio intrínseco con una capa delgada de material de tipo p donde se recogen fotones, produciendo electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia [45], [46]. El detector se usa para transformar la energía de rayos X en señales de voltaje, luego esta señal se mide y se analiza. El material más común como detector es el detector de silicio dopado con litio (Si (Li)).

3.2 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia FTIR es una técnica no destructiva que revela e identifica los modos vibracionales en el material. Estos modos de vibración proporcionan información sobre los enlaces químicos presentes en la película delgada. Para descubrir los espectros de FTIR de película delgada, las muestras deben depositarse en sustratos que son transparentes en la región infrarroja de onda media (MWIR, 3 - 30 μm) durante la medida de la señal de incidencia normal respecto a la superficie de la muestra [47]. Bajo esta configuración, es posible observar los modos vibratorios ópticos transversales (TO) y los modos vibratorios longitudinales ópticos (LO); en consecuencia, se obtiene la organización molecular de la película [48]–[50]. La Figura 14 muestra los diferentes materiales que podrían usarse como sustrato para las mediciones de FTIR. El silicio, el germanio, el seleniuro de zinc, el sulfuro de zinc y el cloruro de sodio se usan comúnmente. La Figura 15 muestra las vibraciones características en moléculas diatómicas.

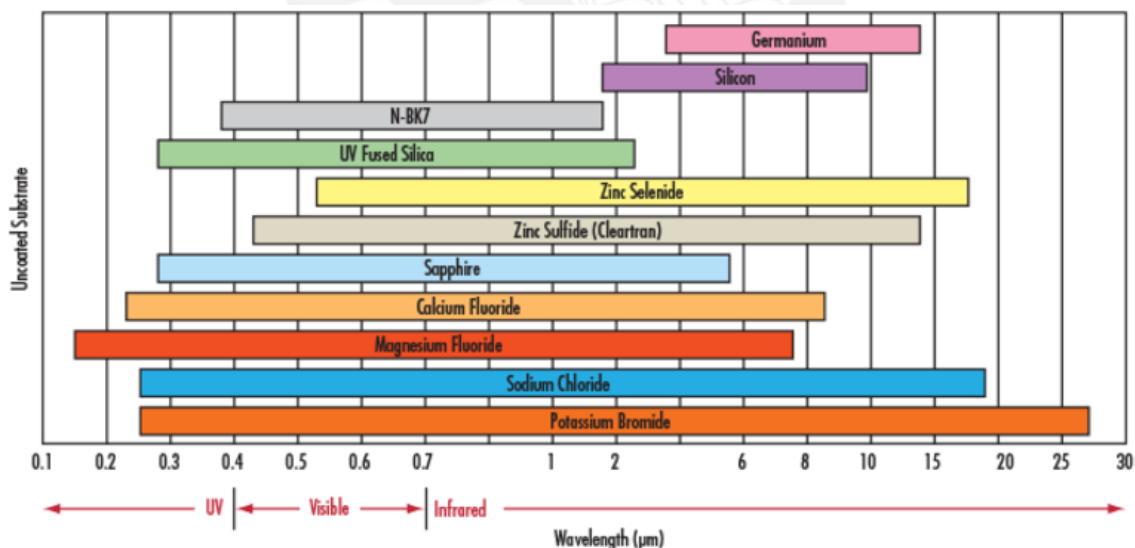


Figura 14. Comparación de sustratos infrarrojos (rango de longitud de onda para N-BK7 es representativo para la mayoría de los sustratos utilizados para longitudes de onda visibles como B270, N-SF11, BOROFLOAT®, etc.) [51].

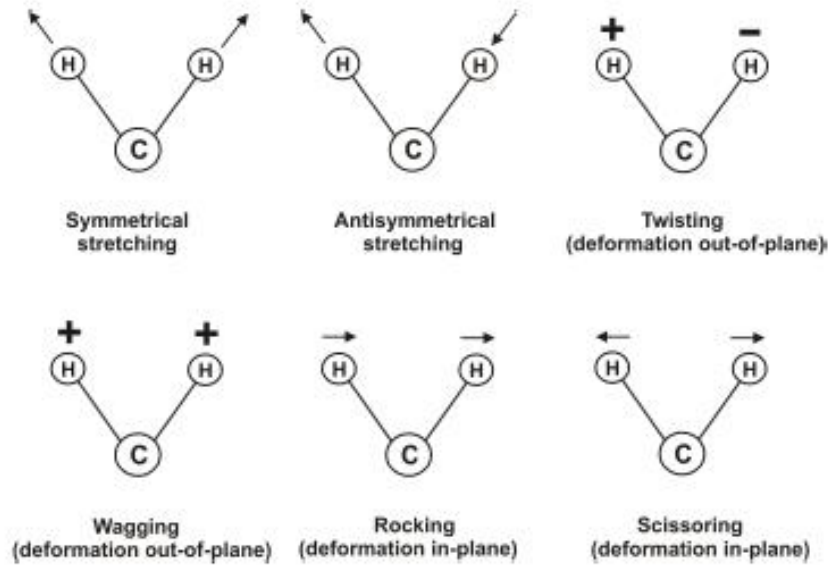


Figura 15. Modos vibracionales característicos en moléculas diatómicas [52].

Otra herramienta común para descubrir los espectros FTIR de películas delgadas es el modo de adquisición espectral de Reflectancia Total Atenuada (ATR). En el FTIR-ATR, un rayo incidente se refleja en la interfaz entre dos materiales con diferentes índices de refracción [47] donde la capa de nuestro interés ocupa un lugar contra un cristal de ATR. Este cristal está hecho de un material con un alto índice de refracción como Ge, Si, ZnSe, diamante, etc. En la actualidad, FTIR-ATR se usa con más frecuencia para investigar películas delgadas [53]–[57].

Durante la hidrogenación de películas delgadas, uno de los cálculos recurrente en los espectros de FTIR, es la estimación del número de enlaces debidos y/o atribuidos al proceso de hidrogenación mediante la siguiente ecuación [58]–[60]:

$$N_H = A_s \int \frac{\alpha(\nu)}{\nu} d\nu \quad \text{Ec. 1}$$

Donde: N_H es el número total de enlaces H por cm^3 , A_s es la sección transversal de absorción inversa y $\alpha(\nu)$ es el coeficiente de absorción en función del número de onda ν [60].

Para este trabajo, las películas se depositaron en sustrato de silicio que es transparente en la región IR, y las mediciones FTIR-ATR se realizaron de forma adecuada.

3.3 Difracción de rayos X (XRD)

La mayoría de las propiedades de los sólidos cristalinos dependen de la estructura cristalina que se relaciona con el parámetro de red, la distancia entre los planos cristalográficos y/o la textura. La difracción de rayos X (XRD) es una técnica analítica no destructiva que proporciona información sobre los parámetros de red, las fases cristalinas, la evaluación del tamaño de grano, textura, entre otros [44], [61]–[63].

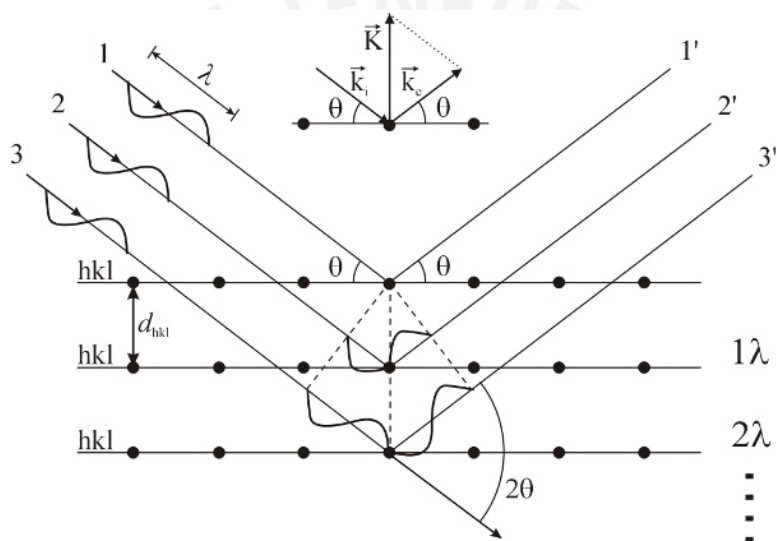


Figura 16. Difracción de Bragg en una disposición ordenada de átomos [63].

La interacción de los rayos X sobre la superficie de un sólido cristalino es dispersada entre los planos de átomos de la red cristalina formando interferencias constructivas (ver Figura 16) evidenciándose como un pico en el difractograma. Este comportamiento es descrito por la ecuación de Bragg (ver ecuación 2).

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \quad \text{Ec. 2}$$

Dónde: hkl son los índices de Miller de los planos de red asociados a la difracción, d_{hkl} es el espaciado interplanar, θ es el ángulo incidente del haz, λ es la longitud de onda y n representa el orden de difracción que toma valor de un entero positivo, generalmente 1.

El tamaño de grano es otro parámetro importante para la caracterización de los materiales cristalinos, el cual puede ser estimado mediante la ecuación de Scherrer dada en la ecuación 3.

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl}\cos(\theta)} \quad \text{Ec. 3}$$

Dónde: D_{hkl} es el tamaño promedio de grano, k es una constante y generalmente toma el valor de 0.9. El valor de esta constante (k) depende de tres factores: el ancho del pico de difracción, la forma del cristal y la distribución del tamaño de cristal. λ es la longitud de onda de los rayos X usados en la medición, β_{hkl} es el ancho a la altura media del pico de difracción (hkl) y θ es el ángulo de Bragg [64]. Esta ecuación puede usar principalmente en el rango de 0 a 500 Å [64].

Las mediciones de XRD son cuantificadas mediante el uso del coeficiente de textura $RTC_{(hkl)}$. El RTC es calculado para determinar las orientaciones preferenciales de las películas delgadas depositadas. La textura brinda información acerca de la evolución del crecimiento de cristales y del procesamiento del material [65]. Las orientaciones preferenciales de un sólido cristalino son calculadas en función a la comparación de las intensidades medidas respecto a una muestra de referencia (usualmente la base de datos de la difracción de los materiales en polvo, PDF – Powder Diffraction File). El RTC puede ser estimado mediante el uso de la ecuación 4 [66], [67].

$$RTC_{(hkl)} = \frac{I_{hkl}/I_{O_{hkl}}}{\sum_1^N I_{hkl}/I_{O_{hkl}}} \times 100\% \quad \text{Ec. 4}$$

Donde: I_{hkl} es la intensidad medida, $I_{O_{hkl}}$ es la intensidad de la muestra de referencia en polvo con orientación aleatoria, y N es el número de picos de difracción analizados.

Cuando la orientación de un determinado plano atómico presenta un valor mayor a $100\%/N$, este plano puede ser considerado como plano atómico de orientación preferida.

En un difractómetro existen dos configuraciones habituales: Bragg Brentano (BB) e Incidencia rasante (GI - Grazing incidence) [44], [61], [68]. La Figura 17 muestra las geometrías de los de difracción BB y GI.

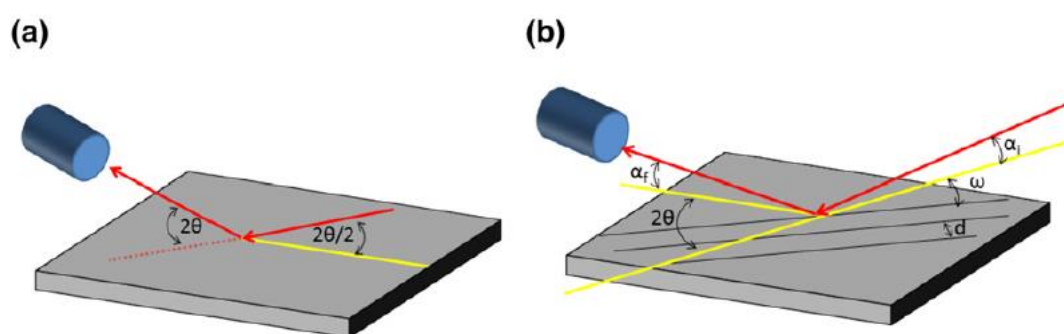


Figura 17. Geometrías de difracción de rayos X en los modos incidentes (a) Bragg Brentano (BB) y (b) Incidencia rasante (GI) [68].

En la configuración Bragg Brentano (BB), el ángulo incidente es la mitad del ángulo de dispersión (2θ) lo cual permite penetrar toda la muestra y detectar las capas atómicas que son paralelas a la superficie del sustrato (ver Figura 17a). En el caso de una configuración de incidencia rasante (GI), el haz de rayos X impacta sobre la superficie de la película delgada en un ángulo incidente (α_i) y el detector se encuentra en un plano horizontal paralelo a la superficie de la película delgada, de esta manera se determina la difracción desde los planos atómicos que son perpendiculares a la superficie [68]. En la Figura 17b, se aprecia el modo de configuración de incidencia rasante (GI) en el cual el haz incidente es pequeño y ello garantiza que el recorrido de los rayos X aumenten representativamente obteniendo información de la estructura de la película delgada y disminuyendo la interferencia por parte del sustrato [69], [70].

3.4 Reflectometría de rayos X (XRR)

Existen muchos parámetros para caracterizar a las películas delgadas. Uno de los parámetros más importantes para las aplicaciones tecnológicas es el espesor de la película, ya que la mayoría de las propiedades de las películas delgadas dependen del espesor. La reflectometría de rayos X (XRR) es una técnica sin contacto y no destructiva para la determinación del espesor entre 2-250 nm con una precisión de aproximadamente 1-3 Å [71], [72]. Esta técnica permite obtener información de la interface entre la película delgada y el sustrato, la superficie, la densidad y el espesor con alta precisión [70].

Principio

La técnica XRR es una técnica analítica que se establece sobre la dispersión coplanaria de la radiación de rayos X cerca de un punto recíproco (000) [71] y la reflexión externa de los rayos X desde la interfaz hacia las superficies y las interfaces. Esta técnica puede usarse con muestras amorfas, cristalinas y líquidas [73]–[75]. El equipo es operado en la configuración simétrica $\theta/2\theta$ con ángulos θ más pequeños (del orden de décimas de grado a 10°) que en la difracción $\theta/2\theta$ (véase la Figura 17b).

La curva del perfil del XRR presenta tres regiones características (ver): región I de incremento de intensidad, región II de intensidad plana y/o constante donde el ángulo (θ) es menor que el ángulo crítico (θ_c) y la región III de decrecimiento de la intensidad [76].

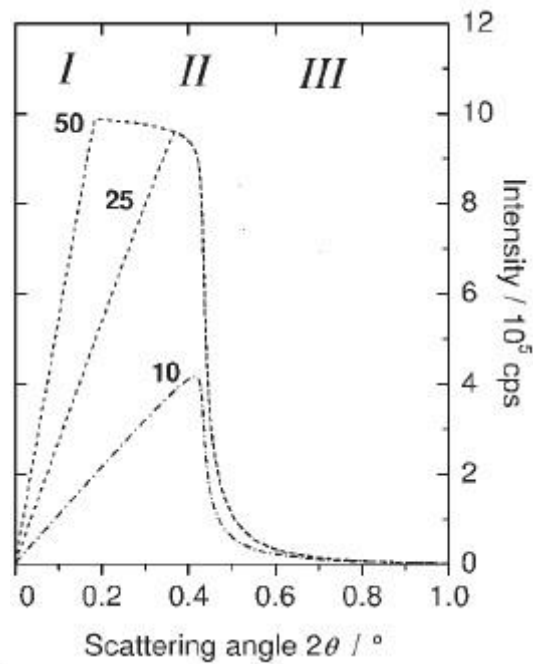


Figura 18. Perfil característico de una medición de XRR [76].

El ángulo de incidencia máximo en el cual ocurre la reflexión total es llamado ángulo crítico (θ_c) y aparece en la región II [76]. El ángulo crítico usualmente toma valores de decimas de grado. Cuando el ángulo incidente θ es mayor que el ángulo crítico θ_c , la reflexión de las diferentes interfaces interfiere y muestra aumento de franjas de interferencia (Figura 19) [71].

El periodo de franjas de interferencias (región III) y la pendiente de la intensidad son relativas al espesor y la rugosidad de las capas respectivamente. La reflexión puede ser analizada por las ecuaciones de Fresnel [71], [77]. La Figura 20 muestra la curva XRR medida y ajustada para una película de 75 nm AlN/Si (100). El ajuste de la curva XRR medida se puede realizar mediante el uso del software Leptos suministrado por Bruker.

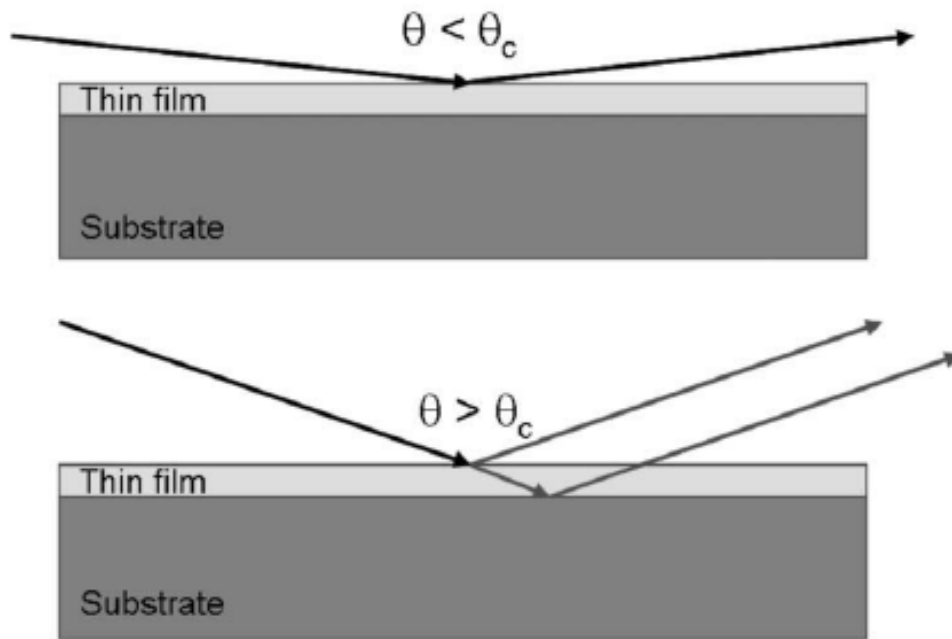


Figura 19. Vista de la reflexión de rayos X para los casos cuando el ángulo de incidencia θ es menor y mayor que el ángulo crítico θ_c [71].

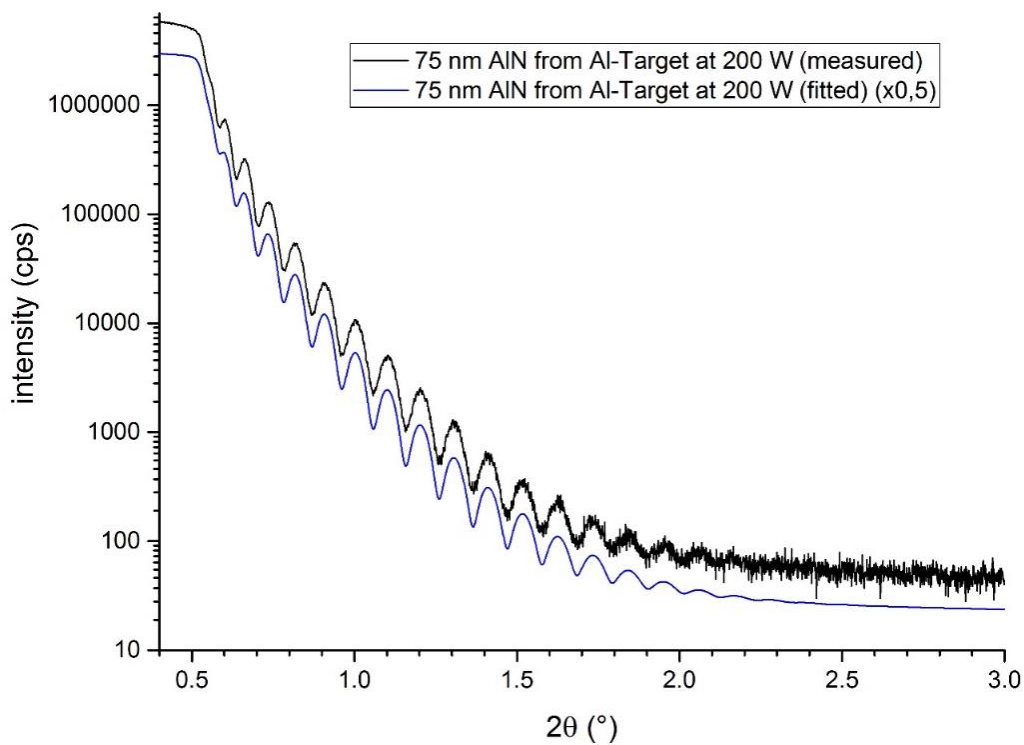


Figura 20. Perfil de curvas XRR medida (línea negra) y ajustada (línea azul) para una película delgada de 75 nm AlN/Si (100) depositada con un objetivo de aluminio a una potencia de 200 W [78].

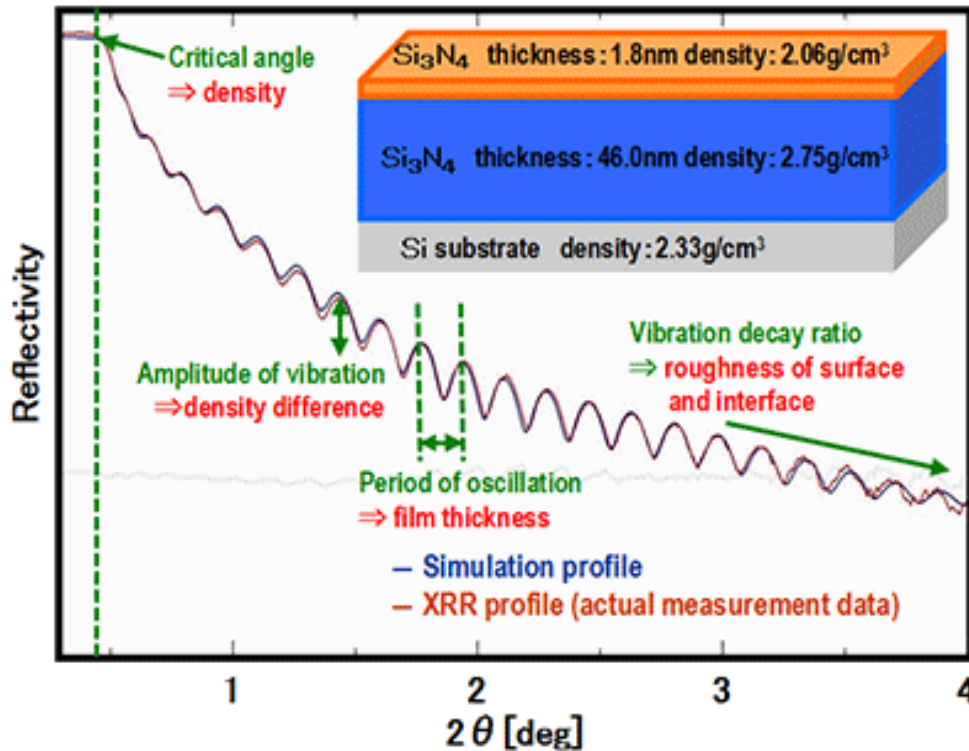


Figura 21. Interpretación de la curvas XRR medida y ajustada [79].

En la Figura 21 se muestra la interpretación de la curva XRR medida, donde el ángulo crítico es determinado en el primer decrecimiento de la intensidad a medida que el ángulo incidente se incrementa. El periodo de oscilación es relativo al espesor de la película y la pendiente de la curva medida es usada para estimar la rugosidad interfacial y superficial.

Parámetros de caracterización de las películas delgadas usando mediciones de XRR

Mediante esta técnica se pueden estimar los siguientes parámetros de películas delgadas: densidad electrónica (ρ_e), densidad másica (ρ), espesor (t), rugosidad (R) sin considerar algún nivel de cristalinidad. Estos parámetros pueden ser estimados usando las siguientes ecuaciones [71]–[77], [80]–[83]:

- ✓ Densidad electrónica (ρ_e)

$$\rho_e = \frac{\pi \theta_c^2}{r_e \lambda^2} \quad \text{Ec. 5}$$

Dónde: ρ_e es la densidad electrónica, r_e es el radio del electrón (2.82×10^{-15} m), λ es la longitud de onda de los rayos X, y θ_c es el ángulo crítico.

✓ Densidad másica (ρ_m)

$$\rho_m = \frac{\rho_e A}{N_A Z} \quad \text{Ec. 6}$$

Dónde: ρ_m es la densidad másica, ρ_e densidad electrónica, Z es el número atómico, A es la unidad de masa atómica y N_A es la constante de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

✓ Espesor (t)

$$t = \frac{m\lambda}{2(\theta_m^2 - \theta_c^2)^{1/2}} \quad \text{Ec. 7}$$

Dónde: m es el orden de difracción, t es el espesor de la película delgada, θ_c es el ángulo crítico y θ_m es el ángulo de incidencia en el cual ocurre la interferencia máxima de orden m y λ es la longitud de onda de los rayos X. Con estos valores es posible estimar la tasa de deposición (DR), Tasa de deposición (DR) = espesor (t) / tiempo de pulverización catódica.

✓ Rugosidad (R)

$$R = R_F \left| \frac{1}{\rho_s} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\rho(z)}{dz} \exp(-iq_z z) dz \right|^2 \quad \text{Ec. 8}$$

Donde: $R_F = (4\pi r_e \rho_s)^2 / q_z^4$ es la reflectividad de Fresnel del sustrato, ρ_s es la densidad electrónica del sustrato, r_e radio del electrón; q_z es el momento de transferencia $(4\pi/\lambda) \sin \theta$, z es la componente del vector de dispersión en el medio.

3.5 Espectro de emisión óptica de descarga luminiscente (GDOES)

GDOES es una técnica analítica basada en una fuente tipo Grimm y un espectrómetro de Rowland desde que W. Grimm usó un espectrómetro de descarga luminiscente para análisis de sólidos [84], [85]. Existen muchas técnicas para el análisis de perfiles de profundidad como espectrometría de masas de iones secundarios (inglés: Secondary ion mass spectrometry - SIMS), espectroscopia electrónica de Auger (inglés: Auger electron spectroscopy - AES) y espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS - X-ray photoelectron spectroscopy), pero tienen un factor limitado para la resolución lateral. Otra de las ventajas de la técnica GDOES es que presenta una excelente sensibilidad, capacidad de múltiples elementos, bajos efectos de matriz, alto rendimiento de muestra, rentabilidad, buena identificación y cuantificación, incluso elementos ligeros como N, O y H [84].

En la actualidad, GDOES es una técnica para realizar un perfil de profundidad rápido para la caracterización de películas delgadas y ultra-delgadas con espesores inclusive por debajo de 10 nm [85]–[89]. RF-GDOES se puede utilizar evaluando diversos materiales como metal, material aislante y películas orgánicas.

La Figura 22 muestra el principio de funcionamiento dentro de un equipo de GDOES. En este equipo, existen dos procesos que son pulverización catódica y la excitación.

En el primer proceso, la muestra se coloca perpendicular al tubo anódico, se introduce un gas noble (generalmente Ar) y el plasma se inicia aplicando un alto potencial entre el ánodo y la muestra. Debido a este plasma, se forman iones de argón positivos. Luego, los iones de argón se aceleran hacia la superficie de la muestra del cátodo. Como consecuencia, los iones golpean la superficie con suficiente energía, generando desprendimiento del material de la superficie ocupando un lugar en el plasma. Este proceso se llama pulverización catódica y es esencial para el perfil de profundidad.

Después de la pulverización catódica, los fotones emitidos de estados excitados se detectan mediante el uso de fotomultiplicadores o monocromadores o policromadores [90]–[93].

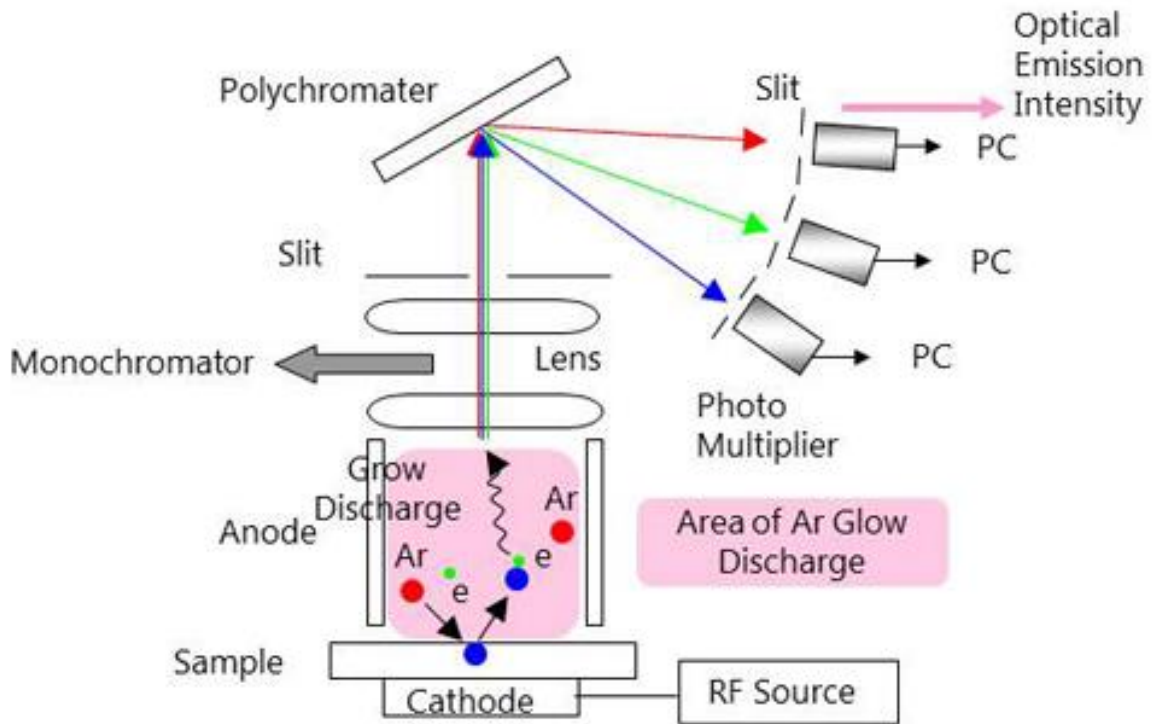


Figura 22. Principio de funcionamiento del equipo GDOES [94].

En este trabajo, esta técnica se utilizó para identificar la presencia de hidrógeno en las películas depositadas de AlN:H.

4 Metodología experimental

En este capítulo se describen los detalles de los métodos experimentales: el proceso de obtención de las películas delgadas de nitruro de aluminio hidrogenado, y las condiciones y/o parámetros utilizados para la caracterización de las películas obtenidas.

4.1 Obtención de las películas delgadas

Las películas delgadas de nitruro de aluminio hidrogenado (AlN:H) han sido depositadas sobre sustratos de obleas de silicio (ver propiedades en la Tabla 1) mediante el proceso de pulverización catódica en el equipo LA440S (Von Ardenne Anlagentechnik Dresden GmbH, ver Figura 23). Todas las películas delgadas fueron depositadas bajo una frecuencia de 13.56 MHz, usando un objetivo de Al (99, 999%) de 90 mm de diámetro bajo una potencia de 200 W.



Figura 23. Equipo de pulverización catódica LA440S usado para la obtención de las películas delgadas ubicado en el Instituto de Micro y Nanotecnología (IMN) de la Universidad Tecnológica de Ilmenau (TU Ilmenau) en Thuringen, Alemania.

El equipo LA440S posee un sujetador rotatorio de sustratos cara hacia abajo de 4 posiciones situado en la parte superior de la cámara. La Figura 24 muestra la distribución interna del equipo LA440S donde: (1) cámara de vacío, (2) brida de la bomba, (3) entrada de gas (argón, nitrógeno, hidrógeno y/o otro gas), (4) válvula de ventilación, (5) ventana de visualización, (6) agua de refrigeración y fuente de alimentación, (7) calentador, (8) placa de muestra giratoria (posiciones A, B, C o D), (9)

4.1.1 Pre- pulverización catódica

Antes de iniciar la deposición, el objetivo de aluminio fue limpiado para reducir la contaminación de oxígeno, el cual aparece como una capa de óxido que cubre al objetivo cuando éste es expuesto al aire [83], [95], [96].

La pre-pulverización se realizó de la siguiente manera:

El cobertor de sustrato (“shutter”) es accionado, seguidamente el objetivo de aluminio es pulverizado a una potencia de 200 W por un tiempo de aproximadamente 60 segundos [78]. Después de ello, el gas de argón es reemplazado por la mezcla de gases correspondiente según el plan de muestras (ver Tabla 2) y el objetivo es nuevamente pulverizado por un tiempo adicional de 60 segundos.

4.1.2 Pulverización catódica de películas delgadas de nitruro de aluminio hidrogenado

Las deposiciones de las películas delgadas de nitruro de aluminio hidrogenado se realizaron bajo las condiciones mencionadas en la Tabla 2 usando un objetivo de aluminio (Al) y una potencia de 200 W. Los flujos de ingreso de hidrógeno (1, 3, 5 sccm) y la temperatura del sustrato (T° amb y 600° C) son cambiados para cada condición. Siendo T° amb, la temperatura de la cámara sin calentamiento en el sustrato tomando un valor de $\sim 45^{\circ}$ C. Las películas obtenidas son divididas en dos lotes, según el flujo de nitrógeno usado durante el proceso de pulverización catódica. Las muestras obtenidas con flujo de nitrógeno de 5 sccm son llamadas “Lote 1” y las muestras obtenidas con flujo de nitrógeno de 10 sccm son llamadas “Lote 2”. Cada lote se analizará la influencia del flujo de hidrógeno y de la temperatura del sustrato durante la deposición manteniendo los otros parámetros constantes. La Tabla 2 presenta los parámetros de deposición de las películas delgadas de nitruro de aluminio hidrogenado para la presente tesis. Durante el proceso de deposición se produjeron muestras a una presión base mayor a 15×10^{-7} mbar.

Tabla 2. Parámetros de deposición para las películas delgadas depositadas.

N	Lote	Código	Código largo	Producción	Posición	Ar (sccm)	N ₂ (sccm)	H ₂ (sccm)	Temperatura sustrato (°C)	Tiempo (s)	Presión base (10 ⁻⁷ mbar)	Presión trabajo (10 ⁻³ mbar)
1	1	M09	Al-80-5-1-RT	24/05/2017	A	80	5	1	RT	301	5.70	7.70
2	1	M10	Al-80-5-3-RT	24/05/2017	B	80	5	3	RT	305	5.70	8.00
3	1	M28	Al-80-5-5-RT	15/06/2017	A	80	5	5	RT	305	5.10	8.00
4	1	M13	Al-80-5-1-600	24/05/2017	A	80	5	1	600	301	11.0	7.60
5	1	M14	Al-80-5-3-600	24/05/2017	B	80	5	3	600	305	11.0	7.90
6	1	M25	Al-80-5-5-600	29/05/2017	C	80	5	5	600	305	38.0*	8.00
7	2	M12	Al-80-10-1-RT	24/05/2017	D	80	10	1	RT	372	5.60	8.50
8	2	M11	Al-80-10-3-RT	24/05/2017	C	80	10	3	RT	375	5.70	8.70
9	2	M29	Al-80-10-5-RT	15/06/2017	B	80	10	5	RT	375	5.10	8.70
10	2	M16	Al-80-10-1-600	24/05/2017	D	80	10	1	600	372	11.0	8.30
11	2	M15	Al-80-10-3-600	29/05/2017	B	80	10	3	600	375	38.0*	8.30
12	2	M26	Al-80-10-5-600	29/05/2017	D	80	10	5	600	375	39.0*	8.60

Nota: * Presión base mayor a 15 x 10⁻⁷ mbar durante el proceso de pulverización catódica.

4.2 Técnicas analíticas

En la Tabla 3 se detalla las técnicas analíticas ensayadas a las películas delgadas obtenidas en el proceso de pulverización catódica.

Tabla 3. Técnicas analíticas realizadas a las películas delgadas obtenidas.

N	Lote	Código	Ar (sccm)	N ₂ (sccm)	H ₂ (sccm)	EDX	FTIR	GDOES	XRD	XRR
1	1	M09	80	5	1	✓	✓	-	✓	✓
2	1	M10	80	5	3	✓	✓	✓	✓	-
3	1	M28	80	5	5	-	-	-	✓	✓
4	1	M13	80	5	1	✓	✓	✓	✓	-
5	1	M14	80	5	3	✓	✓	✓	✓	-
6	1	M25	80	5	5	✓	✓	✓	✓	-
7	2	M12	80	10	1	✓	✓	-	✓	✓
8	2	M11	80	10	3	✓	✓	-	✓	✓
9	2	M29	80	10	5	-	-	-	✓	-
10	2	M16	80	10	1	✓	✓	-	✓	✓
11	2	M15	80	10	3	✓	✓	-	✓	✓
12	2	M26	80	10	5	✓	✓	-	✓	✓

Nota: ✓ : realizado, - : no realizado.

A continuación, se detallan los parámetros utilizados para cada una de las técnicas analíticas mencionadas en la Tabla 3.

4.2.1 Técnica EDX

Los espectros de EDX fueron obtenidos usando el equipo SEM Quanta 250 equipado con el sistema EDAX. Todos los espectros fueron medidos bajo las siguientes condiciones: tiempo: 50 segundos, voltaje de aceleración: 5 kV, corriente: 1.92 μ A.

Es importante usar bajo voltaje de aceleración para reducir la señal del sustrato de silicio [43] e identificar sustancias complejas.

4.2.2 Técnica FTIR

Las mediciones de IR fueron realizadas usando el espectroscopio Bruker Tensor 27. Durante las mediciones fueron realizadas en el rango de número de onda desde 500 cm^{-1} hasta 3000 cm^{-1} con una resolución de 2 cm^{-1} a 32 scans.



Figura 25. Equipo de FTIR (Bruker Tensor 27) usado para la caracterización de las películas delgadas depositadas en la PUCP.

4.2.3 Técnica GDOES

Los resultados de GDOES fueron obtenidos usando un espectrofotómetro GDA 750 (Spectrums Hof/Saale, Alemania) equipado con una fuente de descarga tipo Grimm de diámetro 2.5 mm y un policromador tipo Paschen-Runge [84], [97] para identificar los elementos. Los perfiles de profundidad fueron realizados en modo RF (voltaje y presión constante) con valores de 650 V y 300 Pa. Las líneas de emisión de interés son: Al (167,079 nm), N (149,262 nm), H (121,567nm), Si (288.157 nm) y O (130.217 nm).

El análisis de la data medida fue procesado mediante el software WINGDOES.

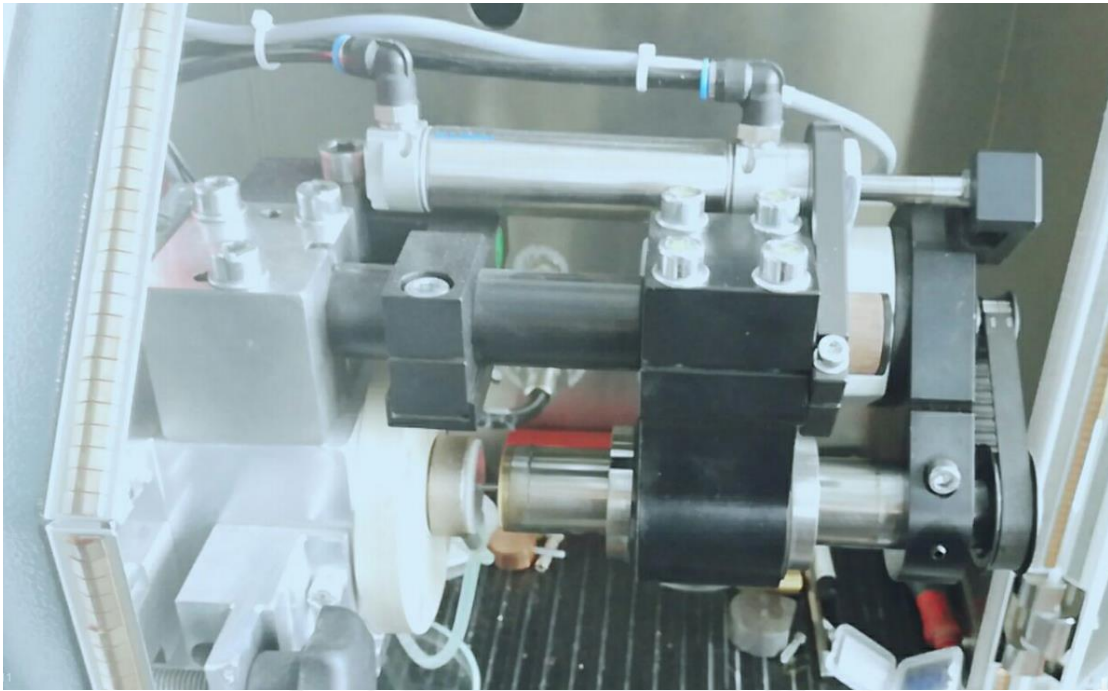


Figura 26. Equipo GDOES usado para la identificación de elementos químicos de las películas delgadas depositadas.

4.2.4 Técnica XRD

Los experimentos de difracción de rayos X fueron realizados usando el equipo BRUKER D500 Theta-Theta con 40 kV y 40 mA. Este equipo está equipado con un ánodo de cobre Cu $K\alpha$ ($\lambda = 0.15418$ nm) y un espejo de Goebel. Las mediciones son realizadas en modo rasante con un ángulo incidente de difracción de 3° con un tiempo por paso: 4 segundos, tamaño de paso: $0.04^\circ/\text{paso}$ y un ángulo de difracción que recorre desde 30° hasta 80° . El análisis de la data fue realizado usando el software EVA.

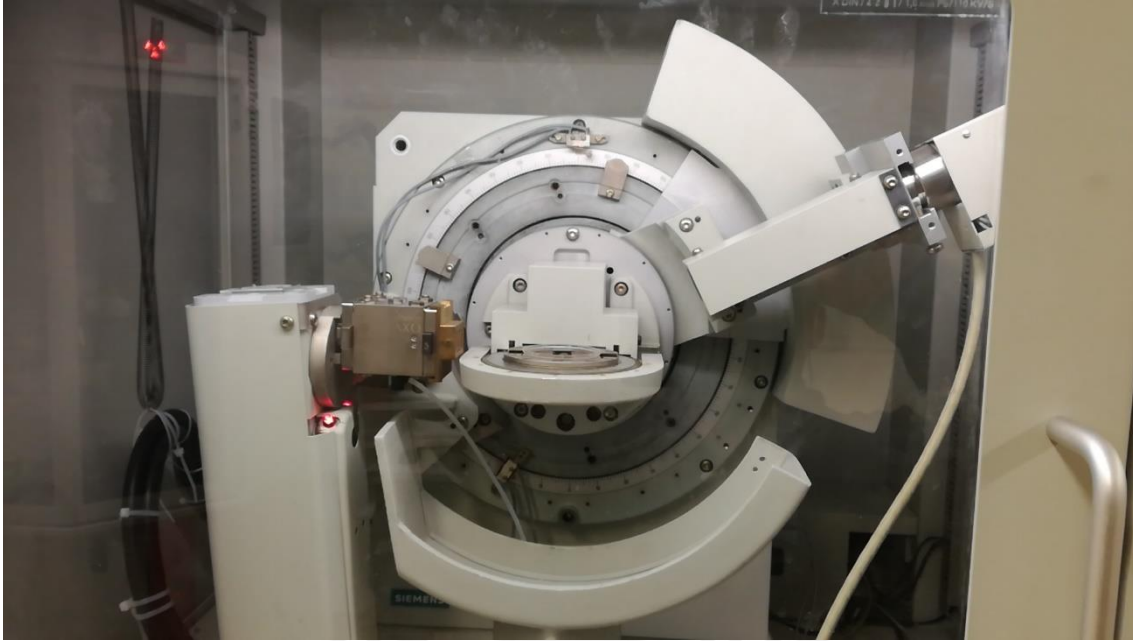


Figura 27. Equipo de XRD (Bruker D500) usado para la caracterización estructural de las películas depositadas en el IMN de la TU Ilmenau.

4.2.5 Técnica XRR

Las curvas de reflectometría de rayos X fueron medidas usando el difractómetro de rayos X Bruker D8 Discover. El haz de rayos X es producido por un tubo de rayos X a una potencia de 40 kV e intensidad de 40 mA mediante un ánodo de cobre ($K\alpha$ line), empleando un tiempo de paso de 2 s, pasos: 561 y un ángulo incidente θ_i que recorre desde 0.3° hasta 3° . La intensidad del haz reflejado es medida usando la configuración $\theta - 2\theta$. El software LEPTOS suministrado por Bruker fue usado para estimar el ajuste y los valores de los parámetros: densidad másica, espesor, rugosidad superficial y rugosidad interfacial [77].

5 Resultados y discusión

Este capítulo está dividido en tres secciones principalmente: el análisis composicional de las películas delgadas obtenidas a través de las técnicas analíticas EDX, GDOES, FTIR, la segunda parte basada en el análisis estructural mediante la técnica XRD y finalmente la tercera parte basada en el análisis morfológico de las películas depositadas mediante la técnica XRR.

5.1 Análisis composicional de las películas delgadas

5.1.1 Resultados EDX

La composición elemental de las películas delgadas se ha determinado mediante mediciones de EDX. Los resultados detallados son presentados en Tabla 4 y Tabla 5. Los ratios Al/N, Al/O y Al/(N+O) son calculados para evaluar la composición química debido al incremento de flujo de hidrógeno, como se puede visualizar en la Figura 28.

Tabla 4. Resultados de las mediciones EDX de películas delgadas depositadas bajo las condiciones del Lote 1 (Flujo N₂: 5 sccm, Flujo Ar: 80 sccm, 200 W).

N	Muestras	Código Largo	Concentración en % at.			Al/N		Al/O		Al/(N+O)	
			%O	%Al	%N	μ	Δμ	μ	Δμ	μ	Δμ
1	M9	Al-80-5-1-RT	7.43	43.29	49.27	0.88	0.03	5.83	0.04	0.76	0.09
2	M10	Al-80-5-3-RT	9.49	43.02	47.48	0.91	0.03	4.53	0.03	0.76	0.09
3	M13	Al-80-5-1-600	7.42	43.47	49.12	0.89	0.03	5.86	0.04	0.77	0.11
4	M14	Al-80-5-3-600	7.53	43.12	46.97	0.92	0.03	5.73	0.04	0.79	0.10
5	M25	Al-80-5-5-600	11.38	38.86	49.76	0.78	0.04	3.41	0.04	0.64	0.11

Tabla 5. Resultados de las mediciones EDX de películas delgadas depositadas bajo las condiciones del Lote 2 (Flujo N₂: 10 sccm, Flujo Ar: 80 sccm, 200 W).

N	Muestras	Código Largo	Concentración en % at.			Al/N		Al/O		Al/(N+O)	
			%O	%Al	%N	μ	Δμ	μ	Δμ	μ	Δμ
1	M12	Al-80-10-1-RT	7.74	44.64	47.62	0.94	0.04	5.77	0.05	0.81	0.12
2	M11	Al-80-10-3-RT	7.51	43.56	48.93	0.89	0.03	5.80	0.03	0.77	0.09
3	M16	Al-80-10-1-600	4.53	44.96	50.51	0.89	0.04	9.92	0.05	0.82	0.11
4	M15	Al-80-10-3-600	11.48	39.07	49.45	0.79	0.04	3.40	0.05	0.64	0.12
5	M26	Al-80-10-5-600	10.67	38.28	51.05	0.75	0.04	3.59	0.05	0.62	0.11

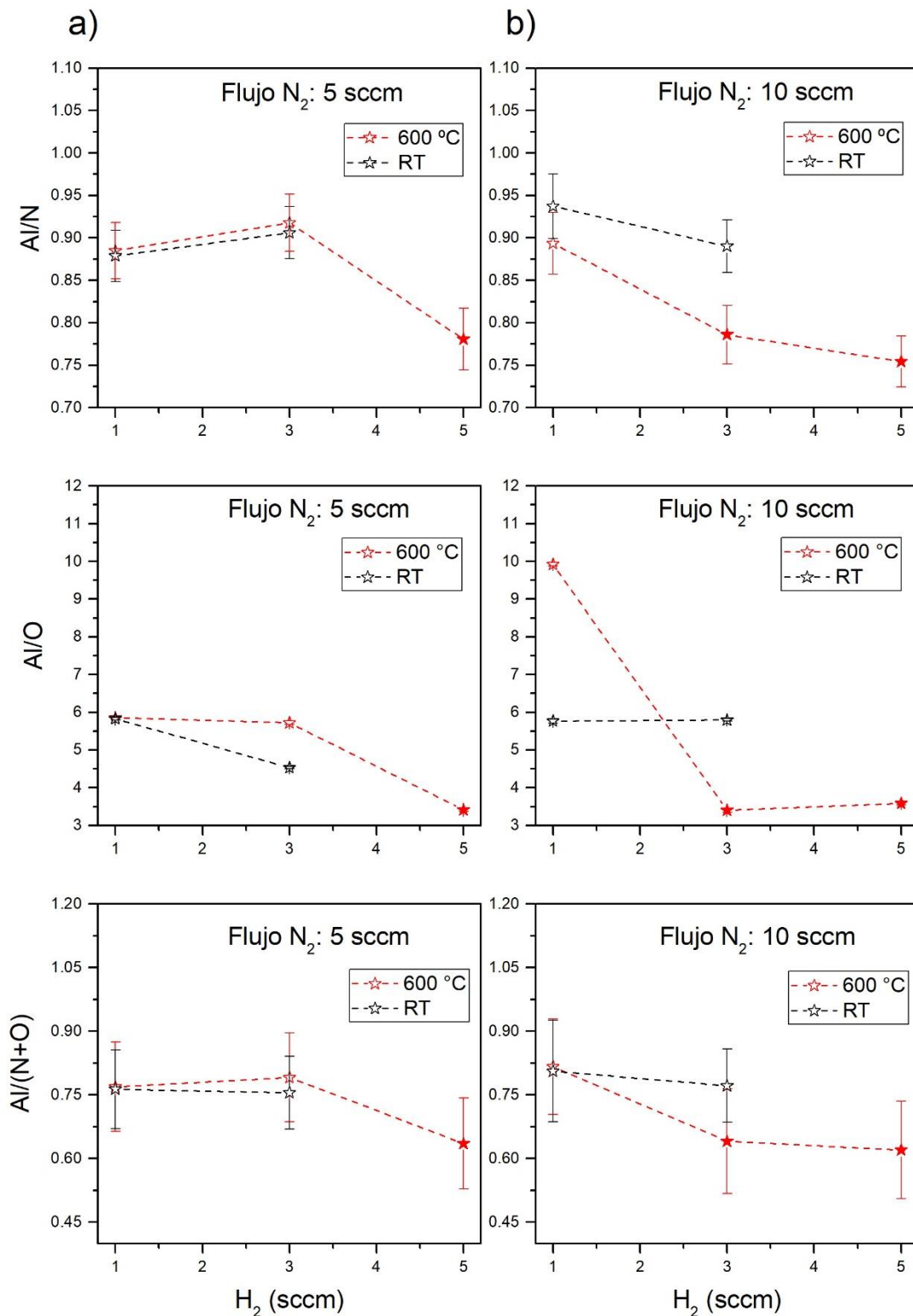


Figura 28. Evolución de los ratios Al/N, Al/O, Al/(N+O) en función al incremento del flujo de hidrógeno a temperatura de sustrato (T° amb y 600 °C) y flujos de nitrógeno a) 5 sccm, b) 10 sccm. Los valores sombreados (★) presentan presiones base mayor a 15×10^{-7} mbar durante el proceso de pulverización catódica.

En base a la Tabla 4 y Tabla 5, se evidencia la presencia de los elementos Aluminio (Al), Nitrógeno (N), y Oxígeno (O) en las películas depositadas, así como también se evidencia la variación de los valores promedios de los ratios Al/N, Al/O, Al/(N+O) varían entre 0.75 - 0.94, 3.40 - 9.92, 0.62 - 0.82 respectivamente.

En la Figura 28, los valores sombreados (★) presentan una cantidad de oxígeno mayor al 10%, la cual muy probablemente proviene del oxígeno residual dentro de la cámara y/o atribuidas a una presión base superior a 15×10^{-7} mbar [36], [98], [99]. En estas muestras (★), la presión base utilizada es superior a 15×10^{-7} mbar como se puede visualizar en el Anexo A. Estas presiones base podrían ser la causa del decrecimiento de los ratios Al/N, Al/O, Al/(N+O) a flujos de H₂ superiores a 3 sccm como se visualiza en la Figura 28.

La presencia de oxígeno y nitrógeno en estas muestras (★) sugiere una competición entre estos elementos para reaccionar con el aluminio durante el proceso de deposición de pulverización catódica reactiva.

5.1.2 Resultados GDOES

La presencia de hidrógeno en las películas delgadas depositadas se detecta mediante GDOES. Esta es una de las pocas técnicas disponibles para el análisis de la presencia del hidrógeno. Durante las mediciones de GDOES, no se contó con muestras de referencia (materiales de composición conocida) por lo cual no se pudo realizar la cuantificación del contenido de hidrógeno dentro de la película delgada [84]. En un perfil cuantitativo de profundidad se puede realizar la comparación de las líneas de emisión de los diferentes elementos analizados en la muestra; sin embargo, en un perfil cualitativo solo se puede comparar la intensidad de las líneas de emisión para un mismo elemento en dos muestras diferentes, debido a que las líneas de emisión presentan desproporción con respecto a la realidad [92].

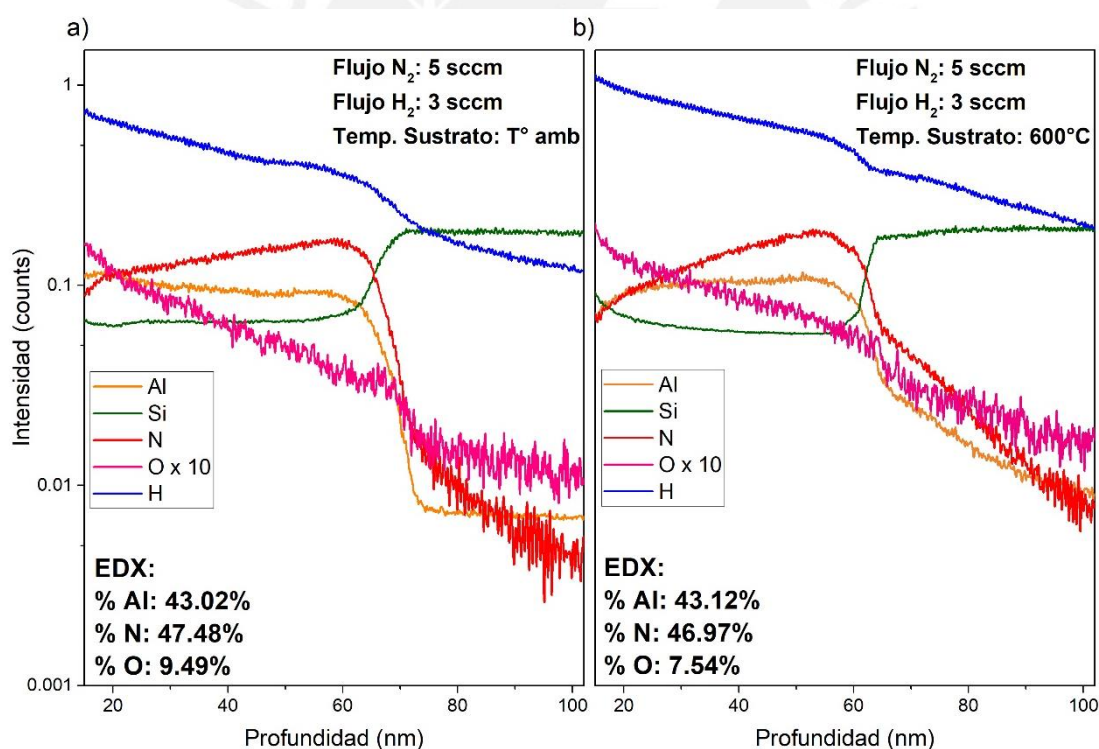


Figura 29. Perfil cualitativo GDOES de profundidad para películas delgadas depositadas por pulverización catódica a 200 W, con flujo de N₂: 5 sccm, flujo de H₂: 3 sccm, a diversas temperaturas de sustrato a) T° amb y b) 600 °C.

La Figura 29 muestra el perfil cualitativo de profundidad GDOES debido a la influencia del calentamiento del sustrato al variar la temperatura. Se evidencia una mayor intensidad de la línea de hidrógeno (línea azul) en la interface entre la película formada

y el aire que en la interface. Para la temperatura de sustrato de 600 °C , se evidencia una mayor intensidad del hidrógeno sobre la oblea de silicio, está mayor difusión se puede atribuir a una mayor difusión del hidrógeno por efecto de la temperatura [100], [101]. La mayor presencia de hidrógeno en la superficie influye en la competición entre nitrógeno e hidrógeno para reaccionar con el aluminio dentro de la cámara de pulverización catódica, lo cual se evidencia en el incremento de la línea de emisión de nitrógeno cerca a la interface. Esta variación de hidrógeno podría variar la rugosidad superficie de la película, así como la textura de las mismas.

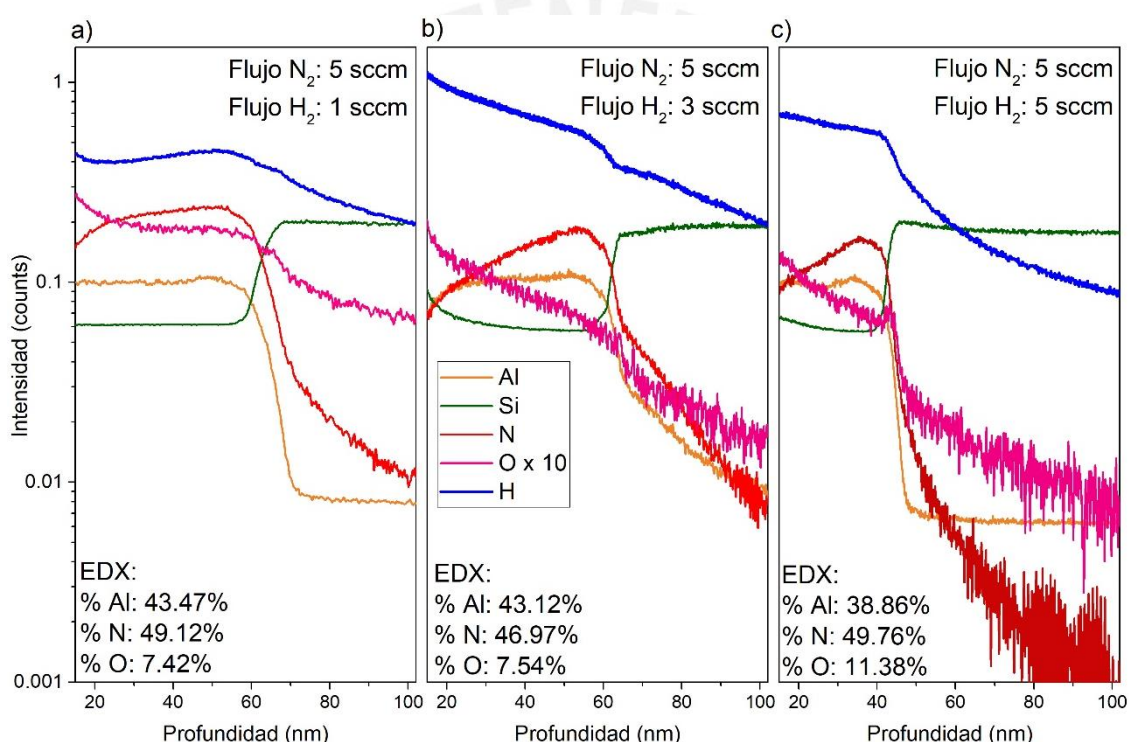
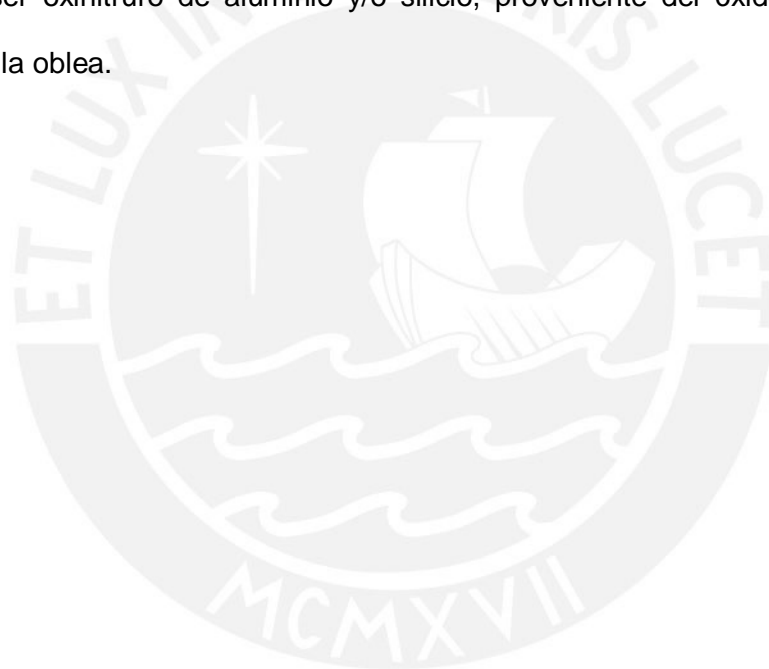


Figura 30. Perfil cualitativo GDOES de profundidad para películas delgadas depositadas por pulverización catódica a 200 W, con flujo de N₂: 5 sccm, temperatura de sustrato: 600 °C y flujos de hidrógeno a) 1 sccm, b) 3 sccm y c) 5 sccm.

La Figura 30 muestra la variación del perfil cualitativo GDOES de profundidad por efecto del aumento del flujo de hidrógeno. Se evidencia que la línea de intensidad del hidrógeno es mayor en la superficie que en la interface, para un flujo de 3 sccm se evidencia una mayor intensidad de hidrógeno en la interface y difundido en el silicio (línea de emisión de color verde). La mayor intensidad de la línea de emisión de hidrógeno en la superficie, induce a una competencia entre el hidrógeno y el nitrógeno

para reaccionar con el aluminio. La línea de emisión del nitrógeno presenta valores mínimos en la superficie e intensificándose en la interface, este comportamiento podría inducir que el hidrógeno se puede ubicar de manera intersticial [102] sobre la superficie y hacia el interior de la película podría estar unido a la capa formada [9], si éste presentase enlace Al-H en el espectro de FTIR. En referencia a la línea de emisión del aluminio no se evidencia cambio a lo largo de la película formada por efecto del incremento del flujo de hidrógeno. Respecto a la línea de emisión de oxígeno, se evidencia mayores valores en la superficie que hacia la interface. Para flujo de 5 sccm de hidrógeno, se evidencia la formación de un pequeño domo (ancho menor a 4 nm), que podría ser oxinitruro de aluminio y/o silicio, proveniente del óxido nativo de la superficie de la oblea.



5.1.3 Resultados FTIR

Mediante esta técnica no destructiva, se puede determinar la presencia de diferentes enlaces a través de los modos vibracionales, activos en el IR. Para ello se asigna a los picos de absorción mostrados en los espectros (Tabla 6 y Figura 31) su respectivo modo vibracional y de esta manera poder extraer información acerca de la composición y comportamiento con la temperatura de calentamiento del sustrato o el efecto de la composición de la atmosfera durante el proceso de deposición.

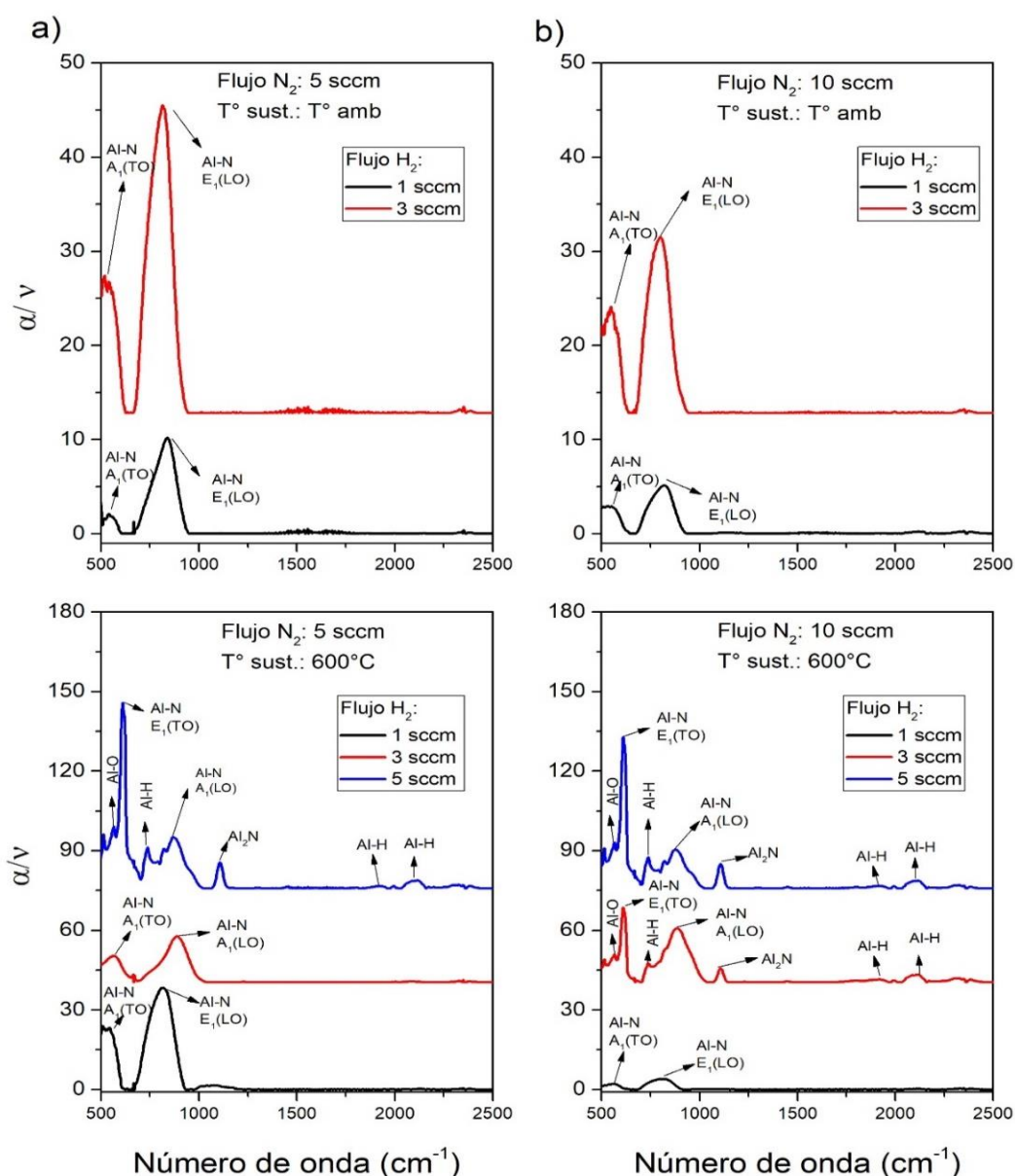


Figura 31. Espectro FTIR para temperatura de sustrato ($T^\circ \text{ amb}$ y 600°C) usando flujos de nitrógeno a) 5 sccm y b) 10 sccm.

Tabla 6. Modos vibracionales reportados en el infrarrojo.

Modos Vibracionales	Frecuencia (cm ⁻¹)	Referencia
Al-N	516	[98]
A₁(TO)	650 – 659	[98], [103]
	667	[103]
	692	[98]
Al-N	608 – 614	[98], [103]
E₁(TO)	667 – 673	[98], [103]
Al-N	663	[103]
A₁(LO)	888 – 910	[103]
Al-N	821	[103]
E₁(LO)	895 – 912	[103]
Al₂N	520 – 525	[104] [105]
	1047 – 1053	[104] [105]
	1095	[104]
	1124	[104]
Al-H	727	[106]
	1591	[107]
	1815 – 1830	[106] [108]
	1888 – 1891	[107]
	2120	[9], [109]
	2200	[108], [109]
Al-O	540	[110], [111]
	750 – 850	[112]

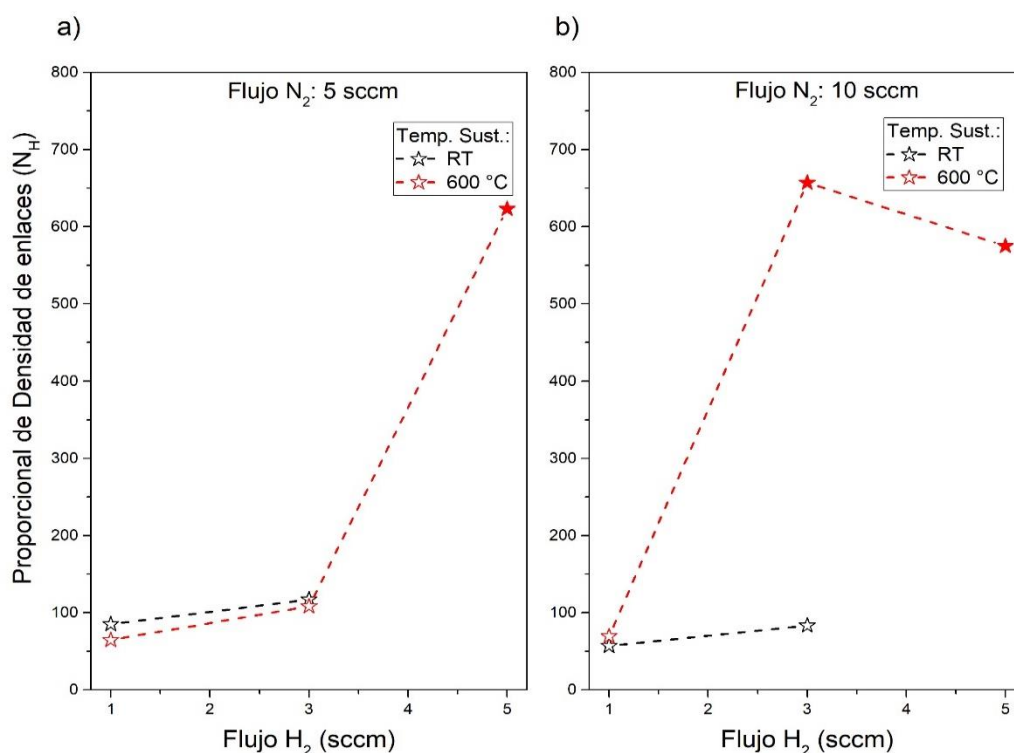


Figura 32. Proporcional de Densidad de enlaces (N_H) para temperatura de sustrato (T° amb y 600°C) usando flujos de nitrógeno a) 5 sccm y b) 10 sccm. Los valores sombreados (★) presentan presiones base mayor a 15×10^{-7} mbar durante el proceso de pulverización catódica.

La Figura 31 muestra los espectros de FTIR para dos diferentes temperaturas de sustrato (T° amb y 600°C) usando dos flujos de nitrógeno (5 y 10 sccm). La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra los modos vibracionales reportados en investigaciones previas en el infrarrojo, estos son señalados en la figura anterior. La Figura 32 muestra el cambio de la proporcional de densidad de enlaces (N_H) en función al cambio del flujo de hidrógeno y temperatura de sustrato. N_H representa los modos vibracionales asociados al incremento del flujo de hidrógeno y se ha calculado usando la ecuación.

Tabla 7. Modos vibracionales predominantes y de densidad de enlace (N_H) para las películas delgadas obtenidas.

N	Lote	Código	Ar (sccm)	N ₂ (sccm)	H ₂ (sccm)	Modo vibracional predominante	N _H (enlaces/cm)
1	1	M09	80	5	1	Al-N E ₁ (LO)	85.25
2	1	M10	80	5	3	Al-N E ₁ (LO)	117.06
3	1	M13	80	5	1	Al-N E ₁ (LO)	64.64
4	1	M14	80	5	3	Al-N A ₁ (LO)	108.45
5	1	M25	80	5	5	Al-N A ₁ (LO)	623.11
6	2	M12	80	10	1	Al-N E ₁ (LO)	56.78
7	2	M11	80	10	3	Al-N E ₁ (LO)	83.34
8	2	M16	80	10	1	Al-N E ₁ (LO)	69.31
9	2	M15	80	10	3	Al-N A ₁ (LO)	656.96
10	2	M26	80	10	5	Al-N A ₁ (LO)	574.96

Para todas las muestras analizadas el modo vibracional predominante es el Al-N E₁(LO) o Al-N A₁(LO) (ver Tabla 7). La predominancia del modo de oscilación óptica longitudinal (LO) sobre el modo de oscilación óptica transversal (TO), se debe a que la técnica empleada para la obtención de estos espectros fue el FTIR-ATR (análisis en un ángulo oblicuo de 45°), la cual favorece la aparición de estos modos vibracionales [113]. Ambos modos ópticos se evidencian en la fase wurtzita del nitruro de aluminio. El modo

vibracional E_1 es perpendicular al eje “c” de crecimiento de la película, mientras el modo vibracional A_1 es paralelo al eje “c” de crecimiento de la película [47], [113]. Es decir, cuando el modo vibracional E_1 es el modo vibracional predominante, evidencia de la película depositada presenta cristales (002) o que los cristales están orientados hacia el eje “c” de crecimiento de la película. No obstante la presencia de pequeños picos de A_1 indica la presencia de otras fases coexistiendo y que los cristales (002) están ligeramente inclinados desde la superficie normal [110].

En la Figura 31 y Tabla 7 se observa que, para un proceso sin calentamiento de sustrato durante la deposición, el modo vibracional predominante no cambia. Cuando el sustrato es calentado (600°C), el modo vibracional predominante cambia, evidenciando un cambio en la orientación de los cristales y también en la textura de la película formada. Es decir, las películas delgadas de nitruro de aluminio hidrogenado (AlN:H) no solo presentan enlaces puros y/o típicos de Al-N asociados a la fase hexagonal sino también se observan otros enlaces, como se visualiza en la Figura 31.

El hidrógeno en el nitruro de aluminio es predominantemente intersticial y está ligado a iones de nitrógeno [102]. Según Mazur [106] y Wang [114], durante la adición y/o aumento del contenido de hidrógeno se forman complejos NH_x , Al-N_2 y $\text{Al}_2\text{-N}$. Estos complejos son resultados de las reacciones de los átomos de aluminio con iones N_2H^+ o NH^+ en el plasma durante la pulverización catódica reactiva dentro de la cámara [106]. Para flujos de hidrógeno de 5 sccm en la Figura 31, se evidencia la formación de complejos Al_2N , y presencia de enlaces Al-H . La formación de fases complejas como Al_2N también está ligada a la formación de películas sub-estequiométricas [5]. Los enlaces Al-H representan a los átomos de hidrógeno unidos con la película formada [9], y han sido cuantificados mediante N_H usando la ecuación 1. La Figura 32 muestra la variación de N_H a medida que se incrementa el flujo de hidrógeno durante el proceso de deposición. Se observa que a medida que aumenta el flujo de hidrógeno, también aumenta el valor de N_H . Sin embargo para flujo de hidrógeno de 5 sccm, flujo de

nitrógeno de 10 sccm y temperatura de sustrato 600 °C, el valor de N_H decrece ligeramente esto podría atribuirse a que el hidrógeno se ha difundido hacia la interfaz o que también haya salido de la película mediante difusión inducida[34], [108].



5.2 Análisis estructural de las películas delgadas

5.2.1 Resultados XRD

Las fases cristalinas presentes en las películas delgadas depositadas han sido estudiadas mediante la técnica de difracción de rayos X. Los picos de difracción encontrados pertenecen a la estructura de fase wurtzita ($a_0 = b_0 = 3.1114 \text{ \AA}$, $c_0 = 4.9792 \text{ \AA}$, Power Diffraction File (PDF): 25-1133) del nitruro de aluminio [115].

Las Figura 33 y Figura 34 muestran los patrones XRD y el cambio del RTC mientras aumenta el flujo de hidrógeno en el proceso de deposición. La Tabla 8 muestra las orientaciones preferenciales para las películas delgadas obtenidas.

Efectos del flujo de hidrógeno al RTC:

El aumento del flujo de hidrógeno durante el proceso de pulverización catódica reactiva se ha reportado como el cambio de una película de estructura cristalina a una estructura amorfa [114].

Otros trabajos reportaron que sólo se observa una capa intermedia amorfa en la interface sobre la cual se desarrolla la película formada [102], [116].

En las Figura 33, Figura 34 y Tabla 8, se evidencia una disminución de los cristales (002) y cambio de la orientación preferida de los cristales (002) hacia la formación de una mixtura de cristales (100) y (110), lo anterior concuerda con investigaciones previas [117], [118]. El cambio de textura en las películas delgadas de orientación preferencial de los cristales (002) hacia una mixtura de cristales (100) y (110), se debe según Lee [118] a la ocupación parcial de la superficie del sustrato con hidrógeno. Según Yong [119], la orientación preferencial (002) se puede obtener hasta un contenido del 10% al interior de la cámara de pulverización catódica.

Según la Figura 33, a flujos menores de 3 sccm de hidrógeno se observa la presencia del pico (002) como pico preferencial. Para flujo de hidrógeno de 5 sccm se evidencia el cambio de textura de las películas hacia los picos (100) y (110). Lo anterior tiene relación

con lo encontrado en los resultados de FTIR (Figura 31), pues el modo vibracional cambia de E_1 a A_1 . Asimismo, la presencia del enlace Al-H, evidencia una mayor cantidad de hidrógeno ligado a la capa formada (Figura 31).

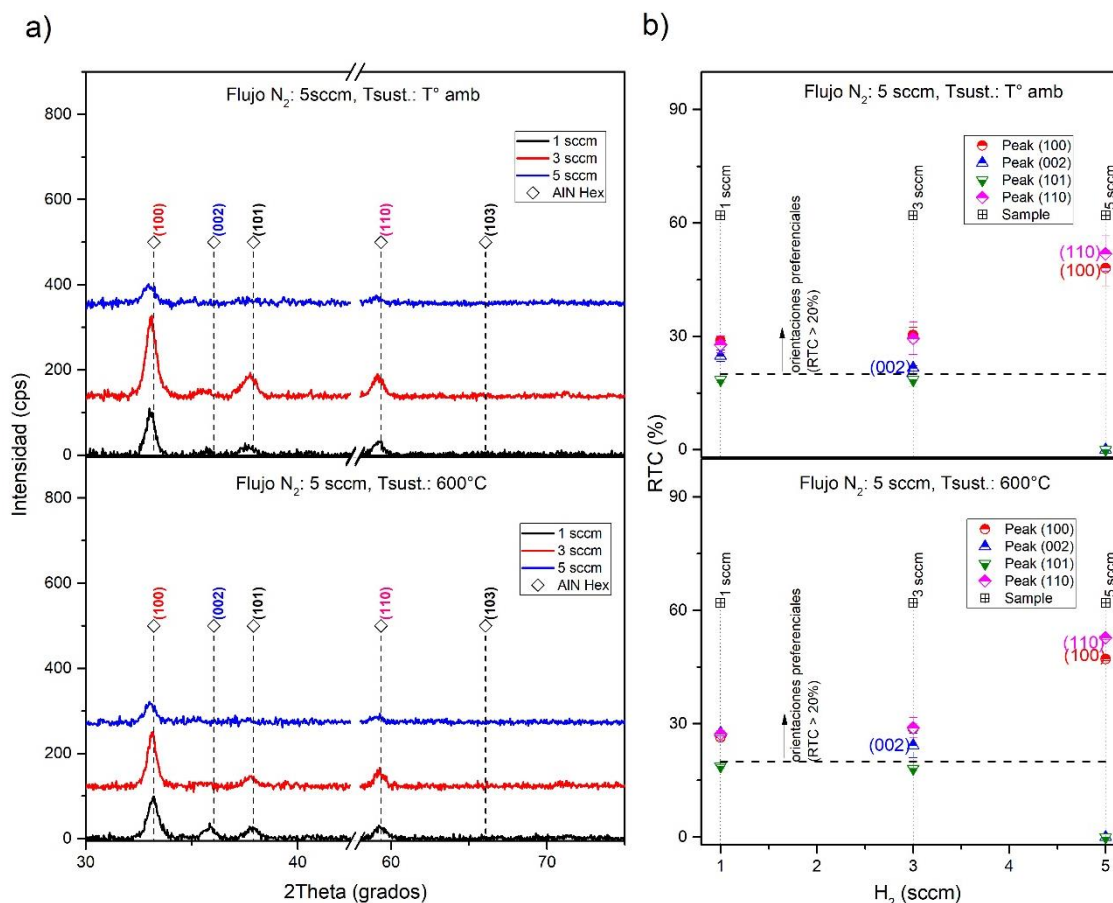


Figura 33. (a) Patrones XRD y (b) coeficiente relativo de textura (RTC) de las películas depositadas para flujos de nitrógeno de 5 sccm, potencia: 200 W y temperatura de sustrato (T° amb. y 600°C).

Efectos del flujo de nitrógeno al RTC:

Al introducir hidrógeno (H_2) y nitrógeno (N_2) en la cámara existe una competencia entre estos dos elementos para reaccionar con el Aluminio del objetivo (target), esta competición genera dos efectos principales: a) disminución de la tasa de deposición [39], [100], [101], [118] y b) el cambio de textura de los cristales presentes en las películas depositadas [117], [118].

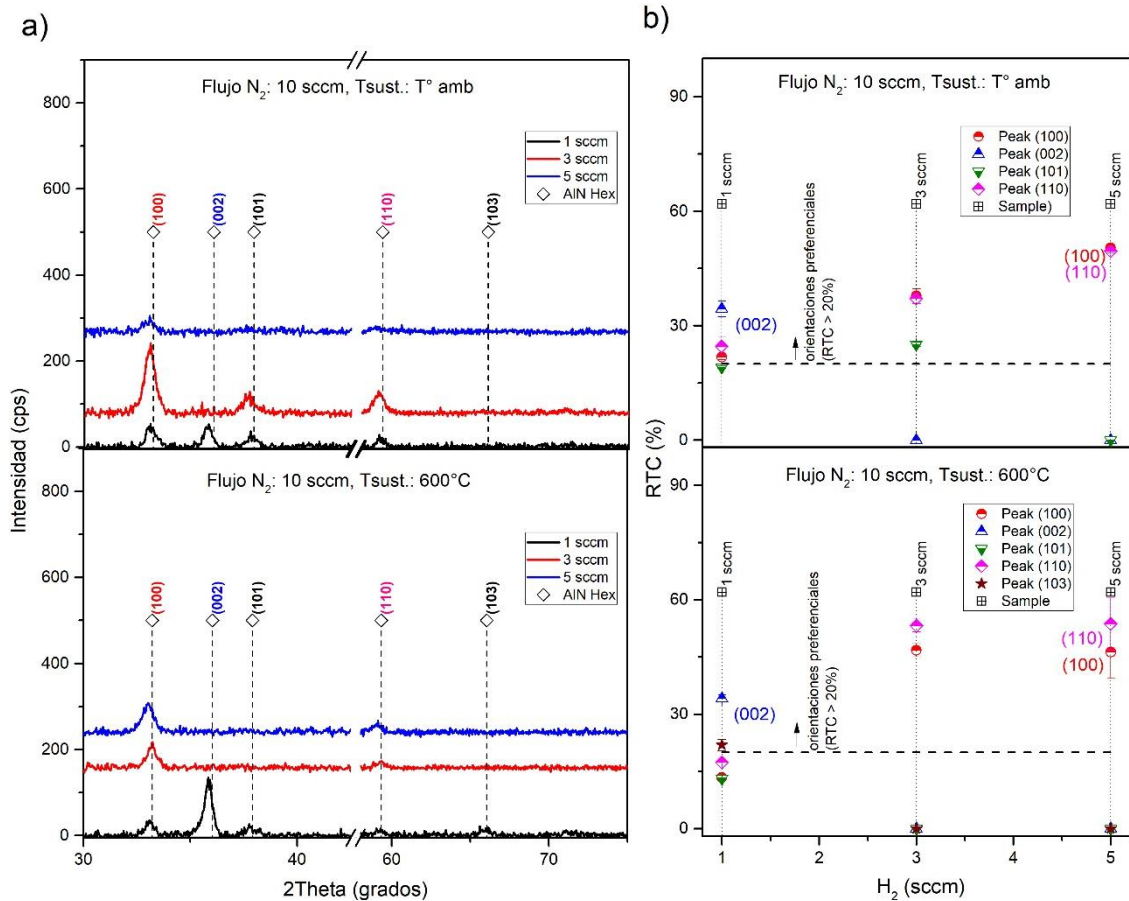


Figura 34. (a) Patrones XRD y (b) coeficiente relativo de textura (RTC) de las películas depositadas para flujos de nitrógeno de 10 sccm, potencia: 200 W y temperatura de sustrato (T° amb y 600 °C).

Según la Figura 33 y la Figura 34 a un flujo mayor de nitrógeno (10 sccm) y flujo menor de hidrógeno (1 sccm), favorece la formación de los cristales (002), pero al aumentar el flujo de hidrógeno cambia la textura de los cristalitas de manera similar a investigaciones previas [117], [118]. Es decir, la disminución de la tasa de deposición favorece la formación de cristales (002), pero al incrementar el flujo de hidrógeno cambia la textura generando la mixtura de los cristalitas (100) y (110). Respecto al RTC, no se evidencia cambio significativo por efecto del calentamiento del sustrato (véase Figura 33).

Tabla 8. Tabla de orientaciones preferenciales para las películas delgadas obtenidas por pulverización catódica reactiva.

N	Lote	Código	Ar (sccm)	N₂ (sccm)	H₂ (sccm)	Orientación preferencial RTC > 20%
1	1	M09	80	5	1	(002), (100), (110)
2	1	M10	80	5	3	(002), (100), (110)
3	1	M28	80	5	5	(100), (110)
4	1	M13	80	5	1	(002), (100), (110)
5	1	M14	80	5	3	(002), (100), (110)
6	1	M25	80	5	5	(100), (110)
7	2	M12	80	10	1	(002), (100), (110)
8	2	M11	80	10	3	(002), (100), (110), (101)
9	2	M29	80	10	5	(100), (110)
10	2	M16	80	10	1	(002), (100), (110)
11	2	M15	80	10	3	(100), (110)
12	2	M26	80	10	5	(100), (110)

5.3 Análisis morfológico de las películas delgadas

5.3.1 Resultados XRR

Los siguientes parámetros de película delgada: espesor (t), la densidad másica (ρ_m), la rugosidad interfacial (R_i) y la rugosidad superficial (R_s) se determinaron usando el análisis XRR (Figura 35). El ajuste de los valores medidos se realiza con el uso del software Leptos, las curvas de ajuste y medidas se pueden visualizar en el Anexo B. Los resultados detallados se presentan en la Tabla 9. La siguiente discusión se basa en la influencia del flujo de hidrógeno y la temperatura del sustrato de las películas delgadas de nitruro de aluminio hidrogenado en los parámetros obtenidos mediante mediciones de XRR.

Tabla 9. Tabla resumen de parámetros obtenidos mediante la técnica analítica XRR.

Código	T sust. (°C)	N ₂ (sccm)	H ₂ (sccm)	Espesor t (nm)		Densidad másica ρ_m (g/cm ³)		Rugosidad superficial R_s (nm)		Rugosidad interfacial R_i (nm)		Chi ²
				μ	$\Delta\mu$	μ	$\Delta\mu$	μ	$\Delta\mu$	μ	$\Delta\mu$	
M09	T° amb	5	1	105.1	1.60	2.79	0.075	2.59	0.070	1.54	0.256	0.081
M28	T° amb	5	5	58.54	1.06	2.85	0.112	3.23	0.106	1.21	0.452	0.205
M12	T° amb	5	1	93.81	2.17	2.67	0.016	3.83	0.159	1.13	0.806	0.085
M11	T° amb	5	3	88.56	0.81	3.72	0.089	3.35	0.129	2.44	0.355	0.069
M16	600	5	5	79.59	1.04	2.63	0.057	3.29	0.093	0.97	0.589	0.130
M15	600	10	1	60.97	1.46	2.68	0.111	1.38	0.086	2.40	0.806	0.063
M26	600	10	3	60.76	1.08	3.08	0.034	2.78	0.086	2.57	0.898	0.051

Respecto a la tasa de deposición (Figura 35a), se evidencia que al aumentar el flujo de hidrógeno en el proceso de pulverización catódica este parámetro disminuye. Esta disminución puede atribuirse a dos factores: a) la formación de especies complejas en el plasma al aumentar el flujo de hidrógeno [106], [114], b) disminución de la densidad de iones Ar⁺ en el plasma [39], [100], [101], [118]. En base a los resultados de FTIR, se observa que incrementando el flujo de hidrógeno se evidencia la formación de fases

complejas (Al_2N) y enlaces asociados a la presencia de hidrógeno unido a la capa (Al - H) como se puede visualizar en la Figura 31.

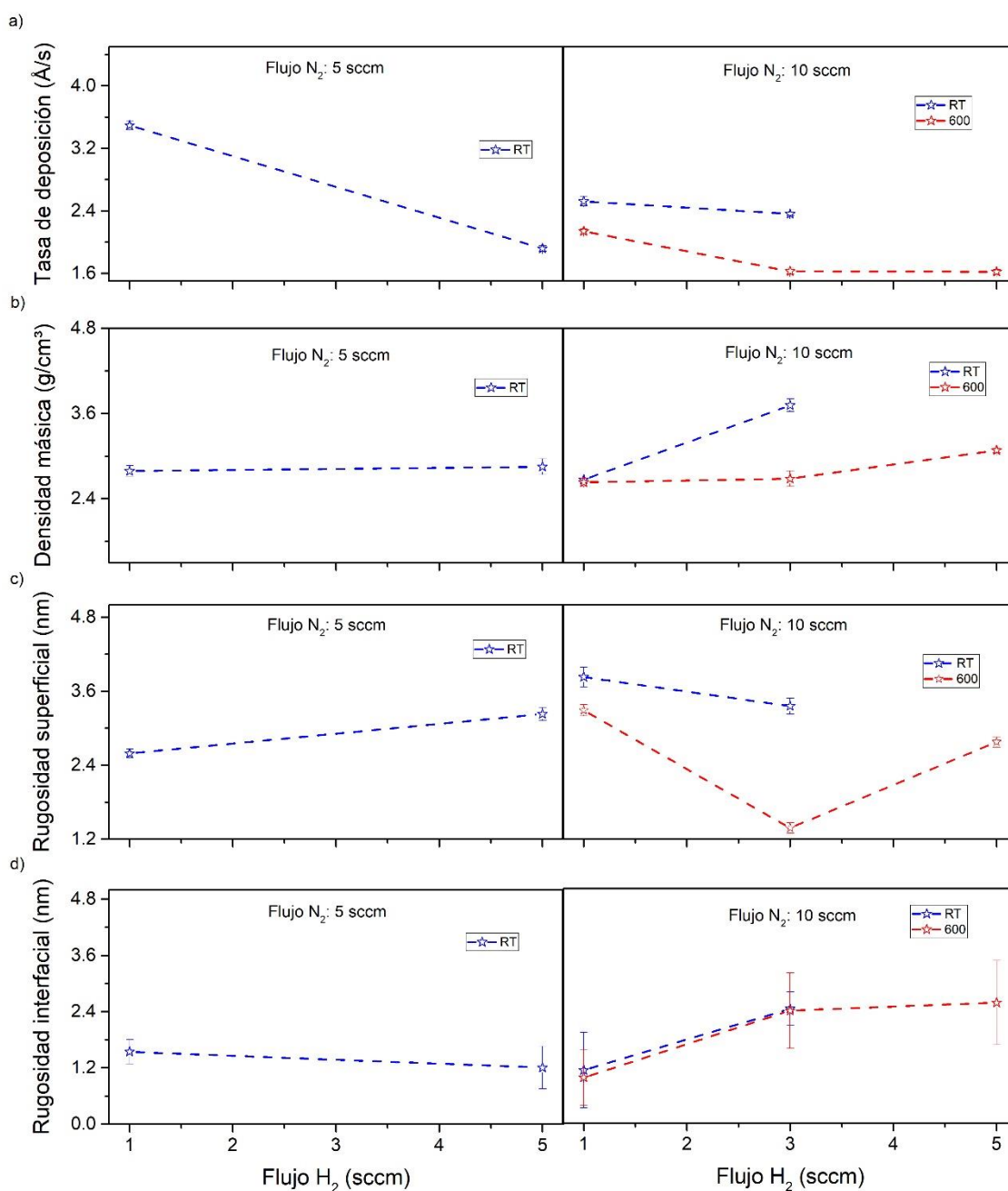


Figura 35. Comportamiento de los parámetros de las películas delgadas obtenidas en función al incremento de flujo de hidrógeno a) tasa de deposición, b) densidad másica, c) Rugosidad superficial, d) Rugosidad interfacial.

En referencia a la densidad másica (Figura 35b), al incrementar el flujo de hidrógeno se evidencia un incremento en este parámetro. Este aumento se puede deber al incremento

del hidrógeno en el volumen de la película tanto de manera intersticial como unido a la capa formada (como se visualiza en los resultados de FTIR).

En referencia a la rugosidad superficial, se evidencia que a flujos de hidrógeno de 3 sccm (Figura 35c), la rugosidad superficial disminuye. Resultado similar presentado por Yong et al [119]. Esta disminución está relacionada con una disminución de la densidad de iones Ar^+ por efecto del aumento del flujo de hidrógeno. Para flujos de hidrógeno de 5 sccm, la rugosidad superficial aumenta. Esto se puede atribuir a la formación de blíster producto de la difusión externa alterando la morfología superficial de la capa formada [9].

Respecto a la rugosidad interfacial (Figura 35d), se evidencia que a medida que el flujo de hidrógeno se incrementa, este parámetro aumenta. Este aumento de la rugosidad interfacial puede atribuirse al cambio de textura por efecto del hidrógeno como se visualiza en los resultados de XRD. Es decir, cuando la película presenta cristales (002) presenta menor rugosidad interfacial, no obstante al aumentar la presencia de cristales (100) y (110) este parámetro aumenta. Esto podría atribuirse a que una mayor cantidad de flujo de hidrógeno estimula la formación de fases complejas como se visualiza en el FTIR (Figura 31), generando una mayor presencia de nitrógeno e hidrógeno en la interface, pudiendo ocasionar nano-huecos en la interface generando una mayor rugosidad entre la película y la oblea de silicio.

6 Conclusiones

En la presente tesis, se depositaron películas delgadas de nitruro de aluminio hidrogenado (AlN:H) bajo diferentes condiciones de deposición. Como técnica de deposición se empleó la pulverización catódica con magnetrón RF reactivo. Las películas delgadas de AlN:H exhibieron diferentes propiedades morfológicas y estructurales. A continuación se presentan las siguientes conclusiones:

Las mediciones EDX revelan que los elementos presentes en las películas delgadas depositadas son aluminio (Al), nitrógeno (N) y oxígeno (O). Las películas delgadas depositadas que presentan relaciones Al / N superiores a 0,85 tienden a ser estequiométricas, pues no presentan fases complejas en el espectro FTIR (Figura 31) como Al₂N.

Mediante FTIR, se reportaron los modos vibracionales Al-N A₁ y Al-N E₁ para las muestras depositadas, demostrando la fase wurtzita presente en las muestras. A medida que aumenta el flujo de hidrógeno, aparece una mayor intensidad de enlace Al-H que indica que una fracción de hidrógeno está unida en la capa AlN:H. La densidad volumétrica de este enlace se acrecentó por efecto de la temperatura del sustrato durante el proceso de deposición.

Mediante mediciones de GDOES, se obtiene el perfil cualitativo de la intensidad del hidrógeno presente al penetrar la muestra desde la superficie hacia el interior, evidenciándose la acumulación de éste en las interfaces. De acuerdo con las mediciones realizadas, se muestra una mayor intensidad de hidrógeno en la superficie que en la interface, lo que induce entre una competencia entre el hidrógeno y el nitrógeno por reaccionar con el aluminio, alterando las propiedades morfológicas y estructurales de las películas depositadas. Por lo tanto, las películas delgadas depositadas se pueden considerar como películas delgadas de nitruro de aluminio hidrogenado (AlN:H).

Los patrones de XRD de la película AlN:H confirman la estructura hexagonal tipo wurtzita en las películas delgadas depositadas. A un flujo de hidrógeno más bajo, las orientaciones preferidas son (002), (100) y (110). Al aumentar el flujo de hidrógeno, las mediciones de XRD muestran un cambio de textura expresado en la disminución de los cristales (002) y un aumento de la orientación de la mezcla de picos (100) y (110). Esta variación implica que el eje c de la película cambia de perpendicular (002) a paralelo (100, 110) con respecto al eje de crecimiento de la película.

En base a los resultados de XRR, se muestra que un incremento de flujo de hidrógeno reduce la rugosidad superficial y aumenta la densidad de masa de la película delgada AlN:H. Creemos que la reducción de la rugosidad superficial es causada por la diferencia en la tasa de crecimiento atribuida a la reducción de iones Ar^+ dentro del plasma. La densidad de masa aumenta debido a un mayor contenido de hidrógeno en el volumen del sólido.

Para obtener una película de baja rugosidad superficial, densidad másica media y buena difusión de hidrógeno hacia la interface, las películas delgadas deben ser depositadas bajo las siguientes condiciones: flujo $\text{N}_2 = 10$ sccm, flujo $\text{H}_2 = 3$ sccm, flujo $\text{Ar} = 80$ sccm, potencia = 200 W y temperatura del sustrato: 600 °C.

Después de futuras caracterizaciones electrónicas complementarias como voltaje de capacitancia de alta frecuencia (HF-CV) y/o foto-conductancia de estado cuasiestable (QSSPC) será posible correlacionar de una manera más profunda las propiedades estructurales y morfológicas de AlN:H capa con las propiedades de pasivación que rigen el rendimiento de las células fotovoltaicas de silicio.

7 Trabajos Futuros

Este trabajo podría mejorarse mediante mediciones adicionales, ampliando el rango de flujos de hidrógeno, volviendo a depositar las 3 muestras con una presión base mayor a 15×10^{-7} mbar y temperaturas para seguir con mayor precisión el comportamiento de las películas delgadas AlN:H bajo estos cambios de proceso realizados. Mediante mediciones complementarias de caracterización electrónica se podría analizar las muestras producidas en este trabajo, y establecer una posible correlación entre las propiedades estructurales, morfológicas y electrónicas de las capas delgadas de AlN:H debido a los cambios en el contenido de hidrógeno y los tratamientos de temperatura durante el proceso de deposición. Como resultado, se podría comprender mejor la influencia del hidrógeno sobre la interfaz AlN:H / c-Si y así un mejor entendimiento del proceso de pasivación AlN:H sobre obleas de silicio.

Estas técnicas de caracterización complementarias de las propiedades electrónicas podrían ser: el método de capacitancia - voltaje de alta frecuencia (HF-CV) que determina la densidad de las trampas de la interface (D_{it}) y la densidad de cargas fijas efectiva (Q_{eff}) [120], la técnica de fotoconductancia de estado casi estable (inglés: Quasi – steady – state photo – conductance technique, QSSPC) que mide la vida útil de los portadores de carga minoritaria en un sustrato semiconductor [7], [8]. Finalmente, la técnica de fotoconductancia que mide la eficiencia cuántica externa (inglés: External quantum efficiency, EQE) que relaciona el número de electrones generados por cantidad de fotones incidentes. Estas variables medidas están directamente relacionadas con la eficiencia de la celda fotovoltaica.

El objetivo de futuras investigaciones será sintetizar películas delgadas con propiedades estructurales y morfológicas AlN:H adecuadas para optimizar la pasivación de la superficie del sustrato del silicio y por ende aumentar el rendimiento de la celda fotovoltaica.

8 Referencias bibliográficas

- [1] V. Dimitrova, D. Manova, T. Paskova, T. Uzunov, N. Ivanov, and D. Dechev, "Aluminium nitride thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering," *Vacuum*, vol. 51, no. 2, pp. 161–164, 1998.
- [2] M. Ishihara, S. . Li, H. Yumoto, K. Akashi, and Y. Ide, "Control of preferential orientation of AlN films prepared by the reactive sputtering method," *Thin Solid Films*, vol. 316, no. 1, pp. 152–157, 1998.
- [3] J. Hyoung-Choi, J. Yong, and J. Hyeok, "Phase evolution in aluminum nitride thin films on Si (100) prepared by radio frequency magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 384, pp. 166–172, 2001.
- [4] Z. Vashaei *et al.*, "Influence of sputtering parameters on the crystallinity and crystal orientation of AlN layers deposited by RF sputtering using the AlN target," *J. Cryst. Growth*, vol. 311, no. 3, pp. 459–462, 2009.
- [5] B. Abdallah, S. Al-khawaja, A. Alkhawwam, and I. M. Ismail, "Deposition and current conduction of mixed hexagonal and cubic phases of AlN / p-Si films prepared by vacuum arc discharge : Effect of deposition temperature," *Thin Solid Films*, 2014.
- [6] V. Pashchenko, R. Matloub, P. Murali, and K. Haffner, "Hybrid BAW / SAW AlN and AlScN Thin Film Resonator First Experimental data," pp. 1–4, 2016.
- [7] G. Krugel, A. Sharma, A. Moldovan, W. Wolke, J. Rentsch, and R. Preu, "Passivation of solar cell emitters using aluminum nitride," *Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, pp. 1249–1253, 2013.
- [8] G. Krugel, A. Sharma, W. Wolke, J. Rentsch, and R. Preu, "Study of hydrogenated AlN as an anti-reflective coating and for the effective surface passivation of silicon," *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 7, no. 7, pp. 457–460, 2013.

- [9] G. Krugel, F. Jenkner, A. Moldovan, W. Wolke, J. Rentsch, and R. Preu, "Investigations on the passivation mechanism of AlN:H and AlN:H-SiN:H stacks," *Energy Procedia*, vol. 55, pp. 797–804, 2014.
- [10] L. Wang, "Cubic aluminum nitride and gallium nitride thin films prepared by pulsed laser deposition," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 154–155, no. 1–4, pp. 439–443, 2000.
- [11] A. Szekeres *et al.*, "Structural characterization of AlN films synthesized by pulsed laser deposition," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 12, pp. 5370–5374, 2011.
- [12] T. Lei, M. Fanciulli, R. J. Molnar, T. D. Moustakas, R. J. Graham, and J. Scanlon, "Epitaxial growth of zinc blende and wurtzitic gallium nitride thin films on (001) silicon," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, no. 8, pp. 944–946, 1991.
- [13] S. Cwik *et al.*, "Integrating AlN with GdN Thin Films in an in Situ CVD Process: Influence on the Oxidation and Crystallinity of GdN," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 32, pp. 27036–27044, 2017.
- [14] C. M. Zetterling, M. Ostling, C. I. Harris, N. Nordell, K. Wongchotigul, and M. G. Spencer, "Comparison of SiO₂ and AlN as gate dielectric for SiC MOS structures," *Silicon Carbide, Iii-Nitrides Relat. Mater. Pts 1 2*, vol. 264–2, no. 1–2, pp. 877–880, 1998.
- [15] G. Sanchez *et al.*, "Microstructure and mechanical properties of AlN films obtained by plasma enhanced chemical vapor deposition," *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 22, pp. 6125–6134, 2009.
- [16] B. Abdallah, S. Al-Khawaja, and A. Alkhawwam, "Electrical characteristics of insulating aluminum nitride MIS nanostructures," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 1, pp. 419–424, 2011.
- [17] Z. R. Song *et al.*, "Dielectric properties of AlN thin films formed by ion beam enhanced deposition," *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 30, pp. 4643–4647, 2003.

- [18] M. Placidi *et al.*, "Interfacial properties of AlN and oxidized AlN on Si," *Surf. Sci.*, vol. 604, no. 1, pp. 63–67, 2010.
- [19] J. Robertson, "High density plasma enhanced chemical vapor deposition of optical thin films," *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 28, pp. 265–291, 2004.
- [20] C. Han, D. Chen, Y. Zhang, and D. Xu, "Films Deposited by RF Reactive Magnetron Sputtering," vol. 4, no. 1, pp. 40–44, 2012.
- [21] Z. Li, Z. Shen, F. Wang, and L. He, "Arc-Discharge Synthesis and Microstructure Characterization of AlN Nanowires," pp. 5–8, 2006.
- [22] A. G. Aberle, "Surface passivation of crystalline silicon solar cells: a review," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 8, no. 5, pp. 473–487, 2000.
- [23] G. Dingemans and W. M. M. Kessels, "Status and prospects of Al₂O₃-based surface passivation schemes for silicon solar cells," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 30, no. 4, p. 40802, 2012.
- [24] J. Hong, W. M. M. Kessels, W. J. Soppe, a. W. Weeber, W. M. Arnoldbik, and M. C. M. van de Sanden, "Influence of the high-temperature 'firing' step on high-rate plasma deposited silicon nitride films used as bulk passivating antireflection coatings on silicon solar cells," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 21, no. 5, p. 2123, 2003.
- [25] P. M. Kaminski, K. Bass, and G. Claudio, "High bandgap dielectrics for antireflective coating in silicon solar cells by reactive ion sputtering," *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.*, vol. 8, no. 4, pp. 1311–1314, 2011.
- [26] L. Montañez, J. Töfflinger, J. Guerra, A. Ben, F. De Zela, and R. Weingärtner, "Optical and passivation characterization of amorphous and crystalline AlN layers," *31st Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib.*, pp. 969–971, 2015.
- [27] J. Hyoung, J. Yong, and J. Hyeok, "Phase evolution in aluminum nitride thin films

- on Si (100) prepared by radio frequency magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 384, pp. 166–172, 2001.
- [28] X.-H. Xu, H.-S. Wu, C.-J. Zhang, and Z.-H. Jin, "Morphological properties of AlN piezoelectric thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 388, no. 1–2, pp. 62–67, 2001.
- [29] J. X. Zhang *et al.*, "Growth of AlN films on Si (100) and Si (111) substrates by reactive magnetron sputtering," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 198, no. 1–3 SPEC. ISS., pp. 68–73, 2005.
- [30] R. A. Surmenev, "A review of plasma-assisted methods for calcium phosphate-based coatings fabrication," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 8–9, pp. 2035–2056, 2012.
- [31] S. Swann, "Magnetron Sputtering," vol. 67, pp. 1–27, 1988.
- [32] M. Samuelsson, *High power impulse magnetron sputtering under industrial conditions*, no. 1477. 2011.
- [33] K. Ellmer, F. Kudella, R. Mientus, R. Schieck, and S. Fiechter, "Influence of discharge parameters on the layer properties of reactive magnetron sputtered ZnO:Al films," *Thin Solid Films*, vol. 247, no. 1, pp. 15–23, 1994.
- [34] F. Engelmark, *AlN and High-N Thin Films for IC and Electroacoustic Applications*, no. 44. 2000.
- [35] H. Masood, "Aluminum nitride piezoelectric thin films reactively deposited in closed field unbalanced magnetron sputtering for elevated temperature 'SMART' tribological applications," p. 180, 2013.
- [36] A. Ababneh, U. Schmid, J. Hernando, J. L. Sánchez-Rojas, and H. Seidel, "The influence of sputter deposition parameters on piezoelectric and mechanical properties of AlN thin films," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*,

- vol. 172, no. 3, pp. 253–258, 2010.
- [37] M. Clement, E. Iborra, J. Sangrador, A. Sanz-Hervás, L. Vergara, and M. Aguilar, “Influence of sputtering mechanisms on the preferred orientation of aluminum nitride thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 3, pp. 1495–1500, 2003.
- [38] P. Jouan, A. Tricoteaux, and N. Horny, “Elaboration of nitride thin films by reactive sputtering,” *Rem Rev. Esc. Minas*, vol. 59, no. 2, pp. 225–232, 2006.
- [39] H. Cheng, Y. Sun, J. X. Zhang, Y. B. Zhang, S. Yuan, and P. Hing, “AlN films deposited under various nitrogen concentrations by RF reactive sputtering,” *J. Cryst. Growth*, vol. 254, no. 1–2, pp. 46–54, 2003.
- [40] H. Adachi, T. Hata, T. Matsushima, T. Motohiro, and K. Tominaga, *Handbook of sputter deposition technology*. 1992.
- [41] J. Sarkar, *Sputtering Materials for VLSI and Thin Film Devices*. 2014.
- [42] E. Patrick, *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. 2009.
- [43] L. M. Montañez Huamán, “Synthesis and characterization of wide bandgap semiconductors doped with terbium for electroluminescent devices,” Technische Universität Ilmenau, 2016.
- [44] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, 1st editio., vol. 53. 1956.
- [45] J. Newbury, P. Echlin, E. Fiori, and I. Goldstein, *Advanced Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. 1986.
- [46] D. Abou-Ras, T. Kirchhartz, and U. Rau, *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*. 2011.
- [47] G. Laroche, J. Fitremann, and N. Gherardi, “FTIR-ATR spectroscopy in thin film studies: The importance of sampling depth and deposition substrate,” *Appl. Surf.*

Sci., vol. 273, pp. 632–637, 2013.

- [48] G. Dupont, H. Caquineau, and B. Despax, “Structural properties of N-rich a-Si-N:H films with a low electron-trapping rate,” *J. Phys. D*, vol. 1064, 1997.
- [49] F. L. Galeener, A. J. Leadbetter, and M. W. Stringfellow, “Comparison of the neutron, Raman, and infrared vibrational spectra of vitreous SiO₂, GeO₂, and BeF₂,” *Phys. Rev. B*, vol. 27, no. 2, pp. 1052–1078, 1983.
- [50] K. C., “Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica,” *Phys. Rev.*, vol. 38, no. 2, pp. 133–142, 1988.
- [51] E. of Optics, “The Correct Material for Infrared (IR) Applications.” [Online]. Available: <https://www.edmundoptics.com/resources/application-notes/optics/the-correct-material-for-infrared-applications/>. [Accessed: 19-Sep-2017].
- [52] A. Nawrocka and J. Lamorsk, “Determination of Food Quality by Using Spectroscopic Methods,” *Adv. Agrophysical Res.*, pp. 347–368, 2013.
- [53] J. B. Chung, R. E. Hannemann, and E. I. Franses, “Surface Analysis of Lipid Layers at Air/Water Interfaces,” *Langmuir*, vol. 6, no. 11, pp. 1647–1655, 1990.
- [54] P. Sutandar, D. J. Ahn, and E. I. Franses, “FTIR ATR Analysis for Microstructure and Water Uptake in Poly(methyl methacrylate) Spin Cast and Langmuir-Blodgett Thin Films,” *Macromolecules*, vol. 27, no. 25, pp. 7316–7328, 1994.
- [55] S. C. Deshmukh and E. S. Aydil, “Investigation of SiO₂ plasma enhanced chemical vapor deposition through tetraethoxysilane using attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 13, no. 5, pp. 2355–2367, 1995.
- [56] S. A. Starostin, P. A. Premkumar, M. Creatore, H. De Vries, R. M. J. Paffen, and M. C. M. Van De Sanden, “High current diffuse dielectric barrier discharge in

- atmospheric pressure air for the deposition of thin silica-like films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 6, pp. 21–24, 2010.
- [57] N. Nagai and H. Hashimoto, “FT-IR-ATR study of depth profile of SiO₂ ultra-thin films,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 172, no. 3–4, pp. 307–311, 2001.
- [58] M. A. El Khakani *et al.*, “Effect of rapid thermal annealing on both the stress and the bonding states of a-SiC:H films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 74, no. 4, pp. 2834–2840, 1993.
- [59] J. A. Guerra *et al.*, “The Urbach focus and optical properties of amorphous hydrogenated SiC thin films,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 19, p. 195102, 2016.
- [60] D.-S. Wu, R.-H. Horng, C.-C. Chan, and Y.-S. Lee, “Plasma-deposited amorphous silicon carbide films for micromachined fluidic channels,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 144–145, pp. 708–712, 1999.
- [61] B. He and U. Preckwinkel, “X-ray optics for two-dimensional diffraction. Advanced in X-ray analysis,” vol. 16, no. 1, pp. 1–7, 2002.
- [62] J. A. Seibert, “X-Ray Imaging Physics for Nuclear Medicine Technologists. Part 1: Basic Principles of X-Ray Production,” *J. Nucl. Med. Technol.*, vol. 32, pp. 139–147, 2004.
- [63] C. Suryanarayana and M. G. Norton, *X-ray Diffraction: A Practical Approach*. New York and London: Plenum Press, 1998.
- [64] L. Alexander and H. P. Klug, “Determination of Crystallite Size with the X Ray Spectrometer,” *J. Appl. Phys.*, vol. 21, no. 2, pp. 137–142, 1950.
- [65] E. Zolotoyabko, *Basic Concepts of X-ray Diffraction*. 2011.
- [66] L. P. Bérubé and G. L’Espérance, “A Quantitative Method of Determining the Degree of Texture of Zinc Electrodeposits,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 136, no. 8,

p. 2314, 1989.

- [67] M. K. Camargo, U. Schmidt, R. Grieseler, M. Wilke, and A. Bund, "Electrodeposition of Zn-TiO₂ Dispersion Coatings: Study of Particle Incorporation in Chloride and Sulfate Baths," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 4, pp. D168–D175, 2014.
- [68] T. G. Mendes-de-Sa, a M. B. Goncalves, M. J. S. Matos, P. M. Coelho, R. Magalhaes-Paniago, and R. G. Lacerda, "Correlation between (in)commensurate domains of multilayer epitaxial graphene grown on SiC(0001) and single layer electronic behavior," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 1, p. 475602, 2012.
- [69] G. Lim, W. Parrish, C. Ortiz, M. Bellotto, and M. Hart, "Grazing incidence synchrotron x-ray diffraction method for analyzing thin films," *J. Mater. Res.*, vol. 2, no. 4, pp. 471–477, 1987.
- [70] J. O. Tolosa and C. A. Ortiz, "Caracterization of thin films by X ' Pert-PRO PANalytical diffractometer," *Rev. Física*, vol. 48, no. 48, pp. 38–51, 2014.
- [71] P. Colombi *et al.*, "Reproducibility in X-ray reflectometry: Results from the first world-wide round-robin experiment," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 41, no. 1, pp. 143–152, 2008.
- [72] M. Zimmerman and P. Lapuma, "X-ray Reflectometry," *Good Diffr. Pr. Webinar Ser.*, 2010.
- [73] R. J. Matyi *et al.*, "The international VAMAS project on X-ray reflectivity measurements for evaluation of thin films and multilayers - Preliminary results from the second round-robin," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 22, pp. 7962–7966, 2008.
- [74] J. Daillant and A. Gibaud, *X-ray and Neutron Reflectivity*. 2009.
- [75] L. Grave de Peralta, "Thin film characterization by x-ray reflectivity," no. March, p.

77, 2000.

- [76] M. Birkholz, *Thin film analysis by X-ray*. 2010.
- [77] A. Ulyanenko, "LEPTOS: A universal software for X-ray reflectivity and diffraction," *Spie*, vol. 5536, no. 721, pp. 1–15, 2004.
- [78] S. Espinoza, A. Ugarte, and Y. Sauñi, "Investigation of Aluminum Nitride thin films deposited by Magnetron Sputtering using different Sputtering Conditions," Technische Universität Ilmenau, 2017.
- [79] MITSUI CHEMICAL ANALYSIS, "Evaluation of the Thickness, Density and Roughness of Nano Thin Film - X-ray Reflectivity (XRR) - | Nano-size Analysis of Surface and Interface | by Analysis Package | Classification of Analytical Examples | Mitsui Chemical Analysis & Consulting Service, Inc." [Online]. Available: <https://www.mcanac.co.jp/en/service/detail/1044.html?c1n=by+Analysis+Package&c1s=package&c2n=Nano-size+Analysis+of+Surface+and+Interface&c2s=07>. [Accessed: 15-Sep-2017].
- [80] L. G. Parratt, "Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays," *Phys. Rev.*, vol. 95, no. 2, pp. 359–369, 1954.
- [81] E. Zschech, C. Whelan, T. Mikolajick, and P. Zaumseil, "X-ray Reflectivity Characterisation of Thin-Film and Multilayer Structures," *Mater. Inf. Technol. Devices, Interconnects Packag.*, pp. 497–505, 2005.
- [82] M. K. Sanyal, "X-ray scattering studies of surfaces and interfaces," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 51, no. 4–6, pp. 487–495, 1998.
- [83] I. C. Oliveira, K. G. Grigorov, H. S. Maciel, M. Massi, and C. Otani, "High textured AlN thin films grown by RF magnetron sputtering; Composition, structure, morphology and hardness," *Vacuum*, vol. 75, no. 4, pp. 331–338, 2004.

- [84] M. Wilke *et al.*, "Glow discharge optical emission spectroscopy for accurate and well resolved analysis of coatings and thin films," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 5, pp. 1660–1667, 2011.
- [85] J. Pisonero, B. Fernández, R. Pereiro, N. Bordel, and A. Sanz-Medel, "Glow-discharge spectrometry for direct analysis of thin and ultra-thin solid films," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 25, no. 1, pp. 11–18, 2006.
- [86] R. Escobar Galindo, R. Gago, J. M. Albella, R. Escobar Galindo, R. Gago, and A. Lousa, "Comparative depth-profiling analysis of nanometer-metal multilayers by ion-probing techniques," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 28, no. 4, pp. 494–505, 2009.
- [87] R. Escobar Galindo, E. Forniés, and J. M. Albella, "Compositional depth profiling analysis of thin and ultrathin multilayer coatings by radio-frequency glow discharge optical emission spectroscopy," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 22–23 SPEC. ISS., pp. 6185–6189, 2006.
- [88] P. Schaaf *et al.*, "Schichten über Schichten: Innovative beschichtungen für komplexe Anwendungen," *Vak. Forsch. und Prax.*, vol. 23, no. 3, pp. 24–32, 2011.
- [89] R. Grieseler *et al.*, "Nanostructured plasma etched, magnetron sputtered nanolaminar Cr 2AlC MAX phase thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 292, pp. 997–1001, 2014.
- [90] A. B. Martín-Rojo, M. González, and F. L. Tabarés, "Glow Discharge Emission Spectrometry (GDOES): Introducción Teórica, Aspectos Generales y Aplicabilidad en el Marco del Programa Technofusion," p. 42, 2013.
- [91] A. Bogaerts, "Plasma diagnostics and numerical simulations: insight into the heart of analytical glow discharges," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 22, no. 1, pp. 13–40, 2007.

- [92] R. Kenneth and J. Broekaert, *Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy*. 2003.
- [93] T. Nelis and R. Payling, *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: A practical guide*. 2003.
- [94] T. N. Corporation, "rf-Glow Discharge-Optical Emission Spectroscopy | Services | TOSHIBA NANOANALYSIS CORPORATION." [Online]. Available: http://www.nanoanalysis.co.jp/en/business/case_example_93.html. [Accessed: 18-Sep-2017].
- [95] I. C. Oliveira, M. Massi, S. G. Santos, C. Otani, and H. S. Maciel, "Dielectric characteristics of AlN films grown by d . c . -magnetron sputtering discharge," pp. 1317–1321, 2001.
- [96] C. R. Aita, "Basal orientation aluminum nitride grown at low temperature by rf diode sputtering," *J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 3, pp. 1807–1808, 1982.
- [97] M. Hopfeld, R. Grieseler, T. Kups, M. Wilke, and P. Schaaf, "Thin film synthesis of Ti₃SiC₂ by rapid thermal processing of magnetron-sputtered Ti-C-Si multilayer systems," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 15, no. 4, pp. 269–275, 2013.
- [98] J. Andrés, P. Taborda, J. C. Caicedo, M. Grisales, W. Saldarriaga, and H. Riascos, "Optics & Laser Technology Deposition pressure effect on chemical , morphological and optical properties of binary Al-nitrides," *Opt. Laser Technol.*, vol. 69, pp. 92–103, 2015.
- [99] K. Tucto Salinas, "Structural, luminescence and Judd-Ofelt analysis to study the influence of post-annealing treatment on the AlN:Tb thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering," no. February, p. 69, 2016.
- [100] A. Bogaerts, "Hydrogen addition to an argon glow discharge: a numerical simulation," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 17, no. 8, pp. 768–779, 2002.

- [101] D. Gaspar, L. Pereira, K. Gehrke, B. Galler, E. Fortunato, and R. Martins, "High mobility hydrogenated zinc oxide thin films," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 163, no. February, pp. 255–262, 2017.
- [102] Y.-J. Yong, J.-Y. Lee, H. S. Kim, and J. Y. Lee, "High resolution transmission electron microscopy study on the microstructures of aluminum nitride and hydrogenated aluminum nitride films prepared by radio frequency reactive sputtering," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 11, pp. 1489–1491, 1997.
- [103] L. E. McNeil, C. Hill, N. Carolina, and R. H. French, "Vibrational Spectroscopy of Aluminum Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, no. 5, pp. 1132–1136, 1992.
- [104] L. Li, X. Hao, N. Yu, D. Cui, X. Xu, and M. Jiang, "Low-temperature solvent thermal synthesis of cubic AlN," vol. 258, pp. 268–271, 2003.
- [105] R. Bernal-Correa, "Annealing effect on vibration modes of Aluminum Nitride thin films," *Rev. Física Momento*, no. 48, pp. 64–77, 2014.
- [106] U. Mazur and A. C. Cleary, "Infrared and Tunneling Spectroscopy Study of AlN Films Prepared by Ion-Beam Deposition," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 94, no. 17, pp. 189–194, 1990.
- [107] D. Lanzisera and L. Andrews, "Reactions of Laser-Ablated Aluminum Atoms with Ammonia. Infrared Spectra of HAlNH₂, AlNH₂, and HAlNH in Solid Argon," *J. Chem. Phys.*, vol. 101, no. 9, pp. 5082–5089, 1997.
- [108] D. G. Krugel, "Entwicklung und charakterisierung von gesputterten schichten zur passivierung hocheffizienter siliciumsolarzellen," 2013.
- [109] H. Harris, N. Biswas, H. Temkin, S. Gangopadhyay, and M. Strathman, "Plasma enhanced metalorganic chemical vapor deposition of amorphous aluminum nitride," *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 11, pp. 5825–5831, 2001.
- [110] D. V. Kysil *et al.*, "Formation and Luminescent Properties of Al₂O₃:SiOC

Nanocomposites on the Base of Alumina Nanoparticles Modified by Phenyltrimethoxysilane," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 12, no. 1, 2017.

- [111] S. Benykhlef, A. Bekhoukh, R. Berenguer, A. Benyoucef, and E. Morallon, "PANI-derived polymer/Al₂O₃ nanocomposites: synthesis, characterization, and electrochemical studies," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 294, no. 12, pp. 1877–1885, 2016.
- [112] T.-T. A. Li *et al.*, "Influence of oxygen on the sputtering of aluminum oxide for the surface passivation of crystalline silicon," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 1, pp. 69–72, 2011.
- [113] S. Khan, M. Shahid, A. Mahmood, A. Shah, I. Ahmed, and M. Mehmood, "Texture of the nano-crystalline AlN thin films and the growth conditions in DC magnetron sputtering," *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, pp. 1–9, 2015.
- [114] X. D. Wang, K. W. Hipps, and U. Mazur, "Infrared and morphological studies of hydrogenated aluminum nitride thin films," *Langmuir*, vol. 8, no. 5, pp. 1347–1353, 1992.
- [115] C. Ozgit, I. Donmez, M. Alevli, and N. Biyikli, "Self-limiting low-temperature growth of crystalline AlN thin films by plasma-enhanced atomic layer deposition," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 7, pp. 2750–2755, 2012.
- [116] J. C. Loretz, B. Despax, P. Marti, and A. Maze, "Hydrogenated aluminum nitride thin films prepared by r. f. reactive sputtering. Infrared and structural properties," vol. 265, pp. 15–21, 1995.
- [117] C. Jiang, L. Zhou, K. Peng, J. Zhu, and D. Li, "Effect of H₂ on Microstructures and Properties of AlN Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering," vol. 752, pp. 1883–1886, 2013.
- [118] H. Lee, K. Lee, Y. Yong, J. Lee, and G. Kim, "Effect of hydrogen addition on the

preferred orientation of AlN films prepared by reactive sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 271, pp. 50–55, 1995.

[119] Y. Yong and J. Lee, “Characteristics of hydrogenated aluminum nitride films prepared by radio frequency reactive sputtering and their application to surface acoustic wave devices,” vol. 15, no. 2, pp. 390–393, 1997.

[120] J. A. Töfflinger, “Interface investigations of passivating oxides and functional materials on crystalline silicon,” Technischen Universität Berlin, 2014.



9 Listado de símbolos y abreviaciones

AlN: Nitruro de aluminio

AlN:H: Nitruro de aluminio hidrogenado

EDX: Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X

GDOES: Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy

FTIR: Fourier transform infrared spectroscopy

SEM: Scanning Electron Microscopy

ATR: Attenuated Total Reflectante

XRD: X-ray difracction

XRR: X-ray reflectometry

IMN: Instituto para Micro y Nanotecnología de la Universidad Tecnológica de Ilmenau

H₂: Hidrógeno

N₂: Nitrógeno

O₂: Oxígeno

Si: Silicio

Li: Litio

sccm (unidad de flujo volumetrico): centímetros cubicos estandares

CC: Corriente continúa

RF: Radio frecuencia

a-SiN:H: Nitruro de silicio hidrogenado amorfo

PERC: Passivated Emitter Rear Cell

SAW: Surface acoustic wave

Ar⁺ : Iones de argón

Si(Li): Silicio dopado con litio

T° amb. : Temperatura ambiente, sin calentamiento del sustrato durante la pulverización catódica.

T° sust. : Temperatura del sustrato

