

CAPÍTULO 5

TÉCNICA DE DEPÓSITO POR CAPAS ATÓMICAS (ALD)

Fecha de aceptación: 02/05/2025

Frank Romo García

Universidad de Sonora. Departamento de Física, Matemáticas e Ingeniería. México

RESUMEN

Este capítulo se centra en la técnica de Depósito por Capas Atómicas (ALD, por sus siglas en inglés), una metodología avanzada en la ciencia de materiales utilizada para la fabricación de películas delgadas a nivel nanométrico. ALD se basa en la deposición de capas atomizadas a través de reacciones químicas secuenciales, que permiten el control preciso del grosor y la composición del material. La técnica es crucial en aplicaciones donde la uniformidad y el control a escala atómica son necesarios, tales como semiconductores, dispositivos ópticos y sensores.

El capítulo detalla dos modos principales de operación de ALD: el térmico y el de plasma. El ALD térmico utiliza calor para activar las reacciones químicas en la superficie del sustrato, lo que facilita la adsorción y desorción de precursores

químicos en ciclos repetidos. Este proceso asegura una capa delgada uniforme y densa. Por otro lado, el ALD asistido por plasma (PEALD) utiliza plasma para generar especies químicamente activas a bajas temperaturas, lo cual es ventajoso para depositar materiales que requieren una temperatura de procesamiento más baja.

El capítulo describe con detalle el proceso de funcionamiento de ALD, comenzando con la introducción de un precursor gaseoso en una cámara de reacción. Este precursor se adsorbe en la superficie del sustrato en forma de una monocapa, seguido de un purgado para eliminar cualquier exceso de precursor no reaccionado. Luego, se introduce un segundo gas reactivo que reacciona con la monocapa adsorbida, formando así una capa delgada del material deseado. Este ciclo se repite tantas veces como sea necesario para lograr el grosor deseado de la película.

También se discuten varios ejemplos de materiales que se pueden depositar

mediante ALD, como óxidos metálicos (Al_2O_3 , TiO_2 , HfO_2), nitruros (TiN , AlN) y materiales de alta k para aplicaciones de transistores y capacidores. Los casos de estudio presentados ilustran cómo el control preciso del proceso permite la deposición de películas delgadas con propiedades específicas, como alta uniformidad, adhesión y propiedades eléctricas y ópticas ajustadas.

Además, se destacan las ventajas de ALD sobre otras técnicas de deposición, como la capacidad de cubrir superficies complejas con alta conformidad, el control a nivel atómico del grosor de la película y la capacidad de depositar películas en sustratos sensibles al calor. Sin embargo, también se mencionan algunas desventajas, como la velocidad de deposición relativamente lenta y la complejidad del equipo.

El capítulo concluye con un análisis de las aplicaciones industriales de ALD, que van desde la microelectrónica, donde se utiliza para la deposición de dieléctricos y barreras de difusión, hasta la fabricación de células solares y dispositivos de almacenamiento de energía. La técnica también tiene aplicaciones emergentes en el campo biomédico, donde se utiliza para recubrimientos antibacterianos y dispositivos médicos.

INTRODUCCIÓN

La miniaturización de la industria de los semiconductores ha requerido un control a nivel atómico para el depósito de películas delgadas para diferentes aplicaciones. La demanda de la industria de los semiconductores con respecto a la miniaturización de los dispositivos electrónicos requiere un alto control en la formación de películas delgadas con un control a nivel atómico. Un claro ejemplo es el avance tecnológico en los teléfonos inteligentes (*Smartphones*), actualmente se ha alcanzado un tamaño en estos equipos con el cual nos sentimos cómodos, ya que, no queremos que sean exageradamente grandes. Por otra parte, se busca que sean más potentes, que capturen mejores fotos y videos con mayor resolución, que utilicen aplicaciones más demandantes, entre otras características. Para lograr que los smartphones sean más potentes es necesario instalar procesadores más potentes. Para fabricar procesadores más poderosos, es necesario aumentar el número de transistores dentro del procesador.

En la carrera sobre la miniaturización, en la feria tecnológica CES (*Consumer Technology Association*) (2019) “CES: Intel Displays a World of Innovation” la compañía Intel presentó su nuevo procesador “Ice Lake” de 10 nm. Demostrando su liderazgo en cuanto a la tecnología de procesadores. Por otra parte, la compañía AMD (2018) “AMD Reveals First 7nm ‘Zen 2’ Processor Details: Faster, Higher Core Density And Lower Power, Forbes” confirmó a sus inversores que las pruebas de la arquitectura ‘Zen 2’ de 7 nm han iniciado y su lanzamiento será en 2019.

Uno de los grandes problemas de la miniaturización es que produce una alta relación de aspecto, la cual, necesita ser recubierta conformalmente a una escala nanométrica y sub-nanométrica. Lograr un buen revestimiento conformal (siguiendo la forma o geometría) tiene un gran impacto en el diseño de dispositivos y afecta considerablemente su eficiencia.

Como todas las grandes tecnologías el Depósito por Capas Atómicas (ALD, por sus siglas en inglés) ha surgido por la necesidad de solucionar un problema. En el depósito de películas delgadas semiconductoras para el desarrollo de procesadores y memorias, con el ALD es posible tener ese control atómico y el depósito conformal usando reacciones secuenciales auto-saturables.

DESARROLLO

El ALD utiliza productos químicos llamados precursores y reacciones secuenciales en la superficie para crecer capas autolimitadas que forman una película. Se caracteriza por obtener depósitos con superficies uniformes, alta conformidad, alto control y precisión de crecimiento del espesor a nivel atómico y alta reproducibilidad (George, 2010).

El mecanismo de depósito del ALD cuenta con la característica de autolimitarse y autosaturación debido a la interacción independiente de cada precursor con la superficie del sustrato. Se puede explicar mediante el esquema de la figura 3, supongamos que tenemos precursor A (figura azul) y precursor B (figura rojo) con los cuales se obtiene el producto AB. Primeramente, se suministra una dosis del precursor A, que por lo general, está regulada por un determinado tiempo, el tiempo de exposición que tiene las moléculas del precursor A sirve para que interactúe con la superficie del sustrato, las moléculas del precursor A buscarán sitios disponibles en los que puedan formar enlaces, cuando todos los sitios disponibles son saturados, las moléculas que no lograron formar enlaces son arrastradas por un purga sucesiva, utilizando un gas inerte, causando la saturación de todos los sitios y limitando a que solo se puedan formar enlaces con las moléculas del precursor A. Cuando la dosis del precursor B es proporcionada, solo existe una reacción en la que pueden formar enlaces con las moléculas adsorbidas del precursor A, cuando todos los sitios disponibles son saturados, se retira el exceso de moléculas del precursor B, dando como resultado una capa autolimitada del producto AB.

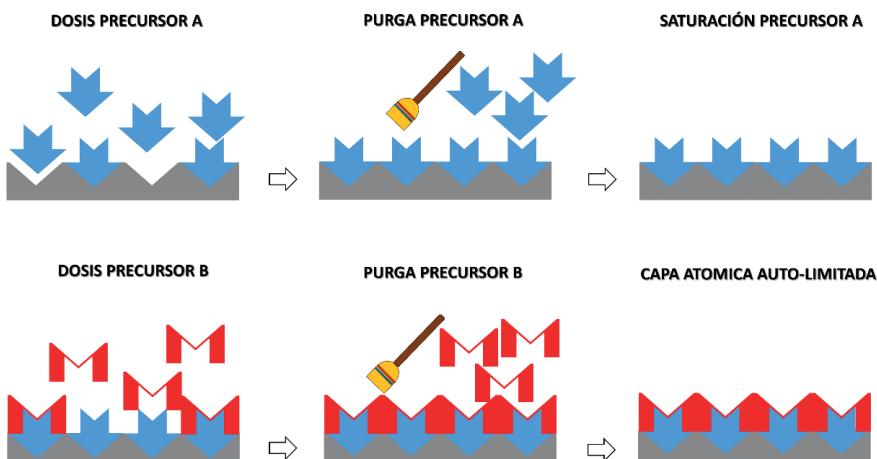


Figura 3. Mecanismo de crecimiento de un sistema ALD

La característica de autolimitación del ALD lo hace único y permite realizar depósitos siguiendo la morfología de la superficie del sustrato, logrando depósitos uniformes en estructuras complejas. La figura 4 muestra una estructura tipo trinchera en la cual se puede observar un depósito uniforme tanto en la cima de la trinchera como en el fondo. Esta uniformidad solo se puede lograr con la técnica de ALD, ninguna otra técnica puede alcanzar la calidad de depósito con morfologías complejas como esta.

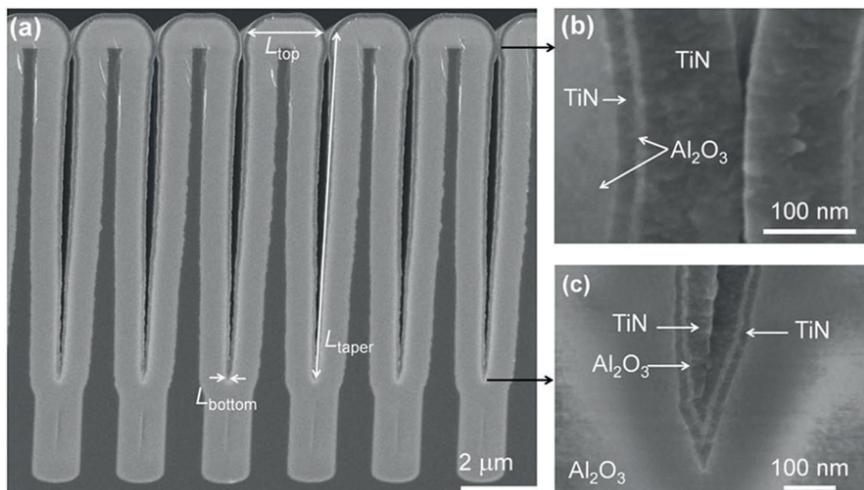


Figura 4. Depósito ALD en una estructura tipo trinchera (Burke, et.al., 2015)

ALD Térmico

En la actualidad, los productos sintetizados por ALD obedecen a reacciones binarias al igual que en el Depósito por Vapores Químicos (CVD, *Chemical Vapor Deposition*), con la diferencia que en el CVD los precursores A y B se encuentran presentes al mismo tiempo y forman el producto continuamente sobre el sustrato haciendo que el espesor de la película depositada dependa del tiempo de exposición de los precursores (Dillon, et.al., 1995). En la técnica ALD, los precursores A y B son expuestos individualmente en dosis secuenciales, haciendo que el espesor de la película dependa de la continuidad de esas dosis secuenciales. A la dosis secuencial de precursor A y B seguidos cada uno por una purga de un gas inerte, se le llama ciclo ALD.

Cuando se trabaja con ALD es necesario realizar dos estudios muy importantes que te permiten encontrar las mejores condiciones de depósito y demostrar la reproducibilidad de los depósitos: La dosis de saturación y el crecimiento lineal. La caracterización de la dosis de saturación se realiza mediante una serie de depósitos cortos (50 a 100 ciclos), variando el tiempo de dosis de uno de los precursores. El tiempo de dosis y el número de ciclos puede variar dependiendo de los precursores y del tipo de reactor ALD. La figura 5 muestra una gráfica de dosis de saturación para el depósito de Al_2O_3 y TiO_2 . Se realizaron

4 depósitos cortos de 50 ciclos, variando el tiempo de dosis de los precursores trimetilaluminio (TMA) y tetrakis-dimetilamino titanio (TDMAT) para Al_2O_3 y TiO_2 , respectivamente. Los tiempos de dosis fueron controlados mediante el tiempo de apertura de una válvula ALD de swagelok. Los tiempos de depósito para ambos precursores fueron 20, 50, 100 y 500 ms. Anteriormente se mencionó que los depósitos ALD se auto-limitan independientemente de la cantidad de moléculas que interactúen con la superficie del sustrato, si no se encuentran sitios disponibles no se adsorberán y serán retirados por la purga del gas acarreador. Se puede observar que el tiempo de dosis óptimo de saturación para el Al_2O_3 y el TiO_2 es 50 ms para ambos.

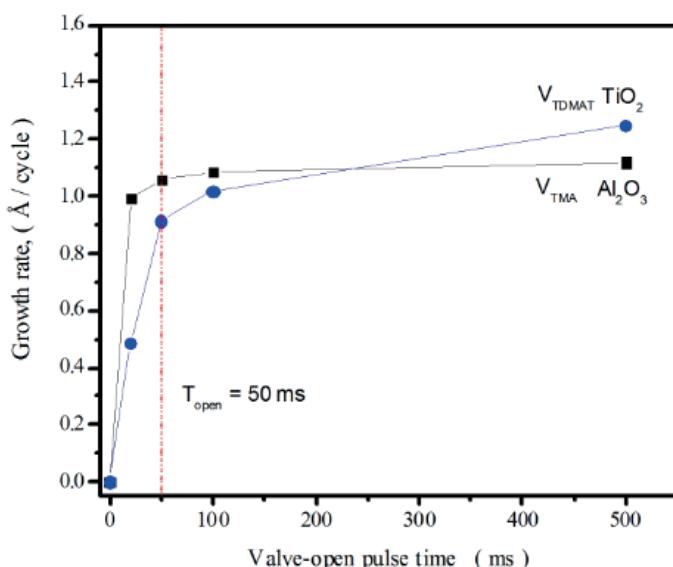


Figura 5. Grafica dosis de saturación de precursor mediante el tiempo de apertura de la válvula de los precursores TMA TDMAT contra rango de crecimiento por ciclo ($\text{\AA}/\text{ciclo}$) para el crecimiento de Al_2O_3 y TiO_2 , respectivamente (Tiznado, et.al., 2012).

La caracterización de crecimiento lineal sirve para asegurar que nuestros experimentos cumplen con la característica de alta reproducibilidad del ALD. Como su nombre lo dice, los depósitos ALD deben tener una tendencia lineal de crecimiento con respecto al número de ciclos de depósito. La figura 6 muestra el crecimiento lineal de una película de TiO_2 sobre una película de Al_2O_3 con diferente número de ciclos de depósito. La figura 6 muestra el crecimiento lineal de una película de TiO_2 sobre una película de Al_2O_3 con diferente número de ciclos de depósito. La figura 6 muestra el crecimiento lineal de una película de TiO_2 sobre una película de Al_2O_3 con diferente número de ciclos de depósito. Con esta caracterización podemos demostrar la reproducibilidad de nuestros experimentos y el buen control de crecimiento que se obtiene en una escala sub-nanométrica.

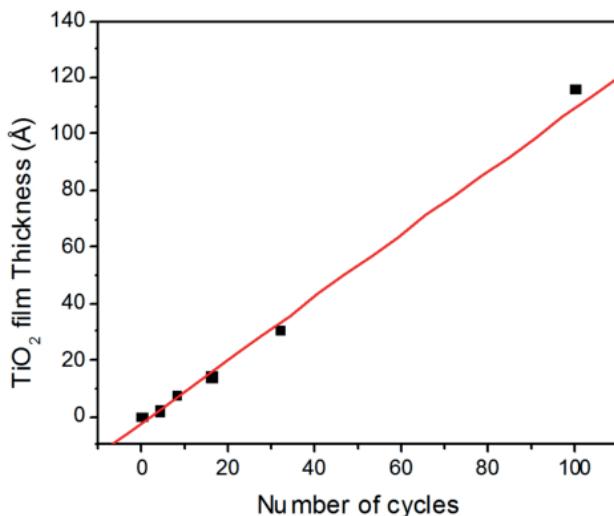


Figura 6. Grafica de crecimiento lineal del espesor de la película de TiO_2 contra el número de ciclos ejecutado. (Tiznado, et.al., 2012).

Ventana ALD

Para alcanzar una alta reproducibilidad en los depósitos, calidad de los materiales depositados, uniformidad del depósito y un buen control de crecimiento en una escala sub-nanométrica se tiene que cumplir condiciones de temperatura ideales. El rango de temperatura del proceso para ALD también es llamado “ventana ALD”, que es la región de la conducta casi ideal entre las regiones no ideales. A bajas temperaturas, los reactantes pueden condensar en la superficie o las reacciones de la superficie pueden no tener la suficiente energía térmica para completar el depósito. A alta temperatura, los materiales de la superficie pueden descomponerse y permitir adsorción adicional de los reactantes. Este comportamiento es similar al del CVD por descomposición uni-molecular. Los materiales de la superficie necesarios para el ALD pueden también ser desorvidos de la superficie a altas temperaturas y no estar disponibles para las reacciones adicionales de superficie. En la figura 7, se muestra un esquema de los posibles comportamientos en la ventana ALD versus el crecimiento por ciclo.

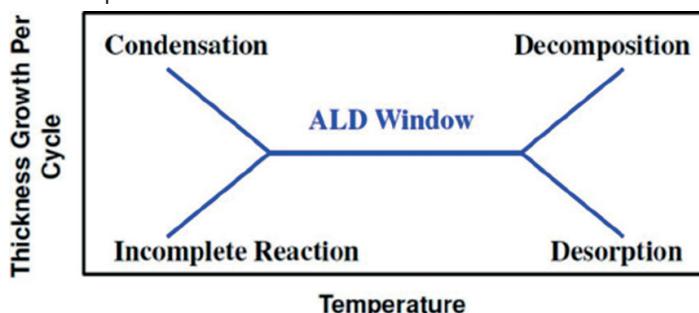


Figura 7. Esquema de la “ventana de temperatura ALD” contra el rango de crecimiento por ciclo (Suntola, 1994).

Nucleación en ALD

La nucleación en ALD al igual que muchas técnicas de depósito es sumamente importante para películas ultradelgadas continuas y libres de orificios. Si los precursores no reaccionan eficazmente con el sustrato, no puede decirse que la película esté nucleada o puede que este nucleando sólo en determinados sitios. Esta falta de nucleación uniforme puede producir un crecimiento de islas y puede ser descrito por un mecanismo de crecimiento Volmer-Weber (Seel, et.al., 2000). Después de varios ciclos, las islas pueden crecer juntas y formar una película continua. Sin embargo, en el régimen de películas ultradelgadas, las películas ALD son ásperas y no conforme al sustrato inicial.

Productos de ALD Térmico

Los productos más comunes del ALD Térmico son óxidos metálicos binarios como: Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , HfO_2 y Ta_2O_5 . Otros comunes son los nitruros metálicos binarios como: TiN, TaN y W_2N . También existen para los sulfuros tales como ZnS y CdS y fosfuros como GaP y InP.

Nanolaminados y aleaciones por ALD

Los nanolaminados y aleaciones por ALD son construidos por medio de capas encimadas una sobre la otra de los materiales que se desean crecer y con el espesor de cada material que se requiera. Los nanolaminados también pueden ser fabricados y mostrar nuevas propiedades físicas porque el espesor de la capa es menor o igual que la longitud de escala que define las propiedades físicas. Películas extremadamente duras pueden estar construidas donde el espesor de la capa es menor que la longitud de dislocación del plano de deslizamiento. Los revestimientos de la barrera térmica pueden ser fabricados cuando el grosor de la capa sea menor al recorrido medio del fonón libre en el material.

ALD asistido por plasma

Para comenzar a hablar de las características, los diferentes tipos de sistemas ALD asistidos por plasma que existen y los productos que se pueden obtener usando este modo de ALD, tendremos que definir algunos conceptos con respecto al fenómeno del plasma.

Gases ionizados

Además de iones y electrones los gases ionizados también contienen partículas sin carga, como átomos, moléculas y radicales (átomos o formación de átomos con electrones impares, por lo tanto, son químicamente reactivos).

Los iones y átomos neutros (moléculas) pueden estar en un estado excitado, es decir, pueden tener energía interna, esta energía es cero cuando están en su estado basal

(estado de menor energía). Las partículas excitadas pueden "des-excitarse" (perder su energía interna), ya sea espontáneamente por la emisión de un fotón o a través de colisiones con otras partículas o superficies. Las colisiones con la superficie pueden ocasionar a una ablación física o a reacciones químicas, como la oxidación, la cual es, la adsorción de un material formado por el átomo entrante (radical) y el átomo de la superficie. Los fotones emitidos por las especies emitidas también pueden inducir reacciones en la superficie.

El plasma hecho por el hombre es usualmente producido por sometiendo un gas a un campo eléctrico, ya sea de amplitud constante (corriente directa) o alterna (campos de alta frecuencia). El campo eléctrico acelera las partículas cargadas, esencialmente los electrones ya que los iones son mucho más pesados y la energía del campo eléctrico se comunica finalmente al plasma a través de colisiones de los electrones con partículas más pesadas (Smith y Hoffman, 1996).

Luminiscencia y flujo resplandeciente de un plasma

Como regla general en las descargas eléctricas, la mayor parte del volumen de gas es bastante luminoso, por lo que se habla de una descarga luminiscente (*glow discharge*). Cuando la descarga se produce en un gas que fluye, algunas de las especies producidas en la región del resplandor pueden ser llevadas por un gas (*carrier gas*) a un recipiente sin campo eléctrico, y se obtiene lo que se llama un resplandor que fluye (*flowing after-glow*). Comparado a la región donde se produce el resplandor (*glow region*), la región después del resplandor (*after-glow region*) contiene relativamente pocas partículas cargadas, esencialmente compuestas por átomos neutros, radicales y moléculas, algunos de los cuales están en estado excitado. Las especies de interés son entonces partículas de vida corta, por ejemplo, átomos como O y N, y moléculas excitadas tales como NO en una descarga de gas O₂-N₂. Partículas de vida corta, por lo tanto, deben llevarse a su punto de uso con la suficiente rapidez, por lo tanto, un valor mínimo para la velocidad de flujo del gas (Nahomy, et.al., 1996).

Plasmas

Un plasma es una colección de partículas libres cargadas moviéndose en direcciones aleatorias que es, la mayoría eléctricamente neutras. Como se muestra en la figura 8(a).

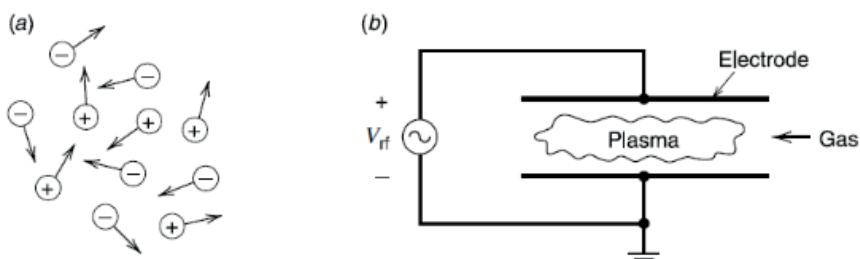


Figura 8. Vista esquemática de (a) un plasma y (b) un plasma por descarga (Lieberman y Lichtenberg, 1994).

Las descargas de plasma débilmente ionizadas figura 8(b) tienen las siguientes características:

(1) Son conducidos eléctricamente; (2) las colisiones de partículas cargadas con moléculas de gas neutro son importantes; (3) hay límites en los que las pérdidas superficiales son importantes; (4) la ionización de neutros sostiene el plasma en el estado estacionario; y (5) los electrones no están en equilibrio térmico con los iones.

Cuando una fuente de voltaje conduce una corriente a través de un gas a baja presión entre dos electrodos paralelos, el gas se descompone formando un plasma usualmente ionizado débilmente, esto quiere decir, que la densidad del plasma es solo una pequeña fracción de la densidad del gas.

Los plasmas a menudo son llamados el cuarto estado de la materia. A temperaturas suficientemente altas, las moléculas en un gas se descomponen para formar un gas de átomos que se mueven libremente en direcciones aleatorias, excepto por algunas colisiones que no son tan frecuentes entre átomos. Si la temperatura aumenta aún más, entonces los átomos se descomponen en partículas cargadas que se mueven libremente (iones positivos y electrones) y la sustancia entra en el estado de plasma. Este estado se caracteriza por tener una misma densidad de partículas cargadas $\eta_e \approx \eta_i \approx \eta$ partículas/m³ y equilibrio de temperatura $T_i = T_e = T$. La temperatura requerida para formar plasmas de sustancias puras en equilibrio térmico varía desde aproximadamente 4000 K para elementos fácil de ionizar como el cesio y hasta 20 000 K para elementos difícil de ionizar como el helio. La ionización fraccional de un plasma se puede explicar de una mejor manera mediante la ecuación (1):

$$x_{iz} = \frac{n_i}{n_g + n_i} \quad (1)$$

Donde n_g es la densidad de un gas neutral. x_{iz} es cercano a la unidad para plasmas totalmente ionizados y $x_{iz} \ll 1$ para plasma débilmente ionizados.

Mucha de la materia en el universo está en estado plasma. Las estrellas como casi toda la materia interestelar son plasmas. Aunque las estrellas son plasma en equilibrio térmico, la luz y las partículas pesadas cargadas en procesos de descargas a baja presión casi nunca están en equilibrio térmico entre ellas o con su ambiente. Porque estas descargas son eléctricamente conducidas y débilmente ionizadas, la potencia aplicada calienta preferencialmente los electrones móviles. Mientras que los iones pesados eficientemente intercambian energía por colisiones con las moléculas del gas. Por lo tanto, $T_e \gg T_i$ para estos plasmas. Existe un enorme rango de densidades y temperaturas para los plasmas de laboratorio y los del espacio. El proceso de formación de plasma por descarga es usado en la industria química de miniaturización para descomponer gases en iones positivos y químicamente reactivos, deposición de precursores, entre otros, donde el flujo del gas es

dirigido a la superficie del sustrato para ser química o físicamente adsorbido. Cuando la energía es transmitida al sustrato, por ejemplo, en forma de bombardeo de iones, esta energía sirve para promover las reacciones químicas en el sustrato, y no para calentarlo. Las presiones de los gases en este proceso son bajas: $p \approx 1\text{mTorr}$ hasta 1Torr (Lieberman y Lichtenberg, 1994).

El ALD asistido por plasma

También conocido como plasma mejorado por plasma, ALD plasma o ALD mejorado por radicales. En este tipo de ALD la superficie del sustrato está expuesta a especies generadas por el plasma durante cada paso del ciclo ALD. Los gases reactantes más utilizados en los sistemas ALD asistido por plasma son O_2 , N_2 , y H_2 ; en algunos casos se usa la combinación de estos, como aire, el llamado “*forming gas*” (5% H_2 en N_2), amoniaco (NH_3), o alguno de ellos combinado con argón ($\text{N}_2:\text{Ar}$, $\text{H}_2:\text{Ar}$, $\text{O}_2:\text{Ar}$) y hasta plasma de vapor de H_2O se ha reportado (Lieberman y Lichtenberg, 1994; Xie, et.al., 2008). Estos plasmas pueden remplazar a los reactantes utilizados en el ALD térmico como H_2O y el NH_3 en el caso de los óxidos y nitruros metálicos, también se puede obtener películas metálicas utilizando el plasma de H_2 como reductor. El ALD plasma tiene algunas ventajas con respecto al ALD térmico y otros deposito que utilizan vapores químicos. La alta reactividad de las especies generadas por el plasma permite mayor libertad en las condiciones de procesamiento y un amplio rango de las propiedades de los materiales.

La popularidad del ALD asistido por plasma ha incrementado en los últimos años y las publicaciones acerca del depósito de películas delgadas, síntesis de nanolaminados y fabricación de dispositivos electrónicos usando esta técnica han tomado mucho interés. Empresas fabricantes de sistemas de depósito que utilizan vapores químicos como Beneq, Cambirge NanoTech, Picosun entre otras ofrecen sistemas ALD con modos de operación asistidos por plasma.

El primer caso de plasma ALD fue reportado en 1991 por De Keijser y Van Odorp de los laboratorios de investigación de Philips en Holanda. El trabajo reportaba Arsenuro de Galio (GaAs) usando radicales de nitrógeno por la técnica de epitaxia de capas atómicas (ALE). Los radicales de H eran generados por un plasma de microondas en una cámara de cuarzo y transportados hacia el sustrato utilizado una bomba de vacío.

Existen cuatro puntos importantes al utilizar plasma en síntesis de materiales de películas delgadas por el ALD asistido por plasma son los siguientes (Profijt, et.al., 2011):

1. Las especies reactivas son creadas en fase gaseosa, lo que significa que una alta reactividad puede ser proveída en la superficie de depósito, independientemente de las condiciones del sustrato (temperatura del sustrato y material del sustrato). La reactividad puede ser “selectiva” ajustando sus propiedades y composición, eligiendo cuidadosamente las condiciones de operación del plasma como tipo de gases, flujo, potencia y presión de la cámara de crecimiento.

- A pesar de su alta reactividad, el plasma genera muy poco flujo de calor hacia la superficie. La razón es que solo los electrones se calientan significativamente y no las otras especies que están en fase gaseosa, de ahí el nombre de “plasma frío”.
- El bombardeo iónico puede proporcionar energía adicional a la superficie de deposición. Esta energía es localmente disipada por las especies de la superficie y puede mejorar los procesos de reacción como la difusión. El bombardeo iónico puede ser controlado a través de condiciones de operación, como elegir la opción de configuración del plasma adecuado, aplicar un voltaje de polarización al sustrato o aterrizarlo a tierra.

En conclusión, de estos cuatro puntos podemos agregar lo siguiente: el plasma puede entregar una alta reactividad a la superficie sin transmitir calor al sustrato, esta reactividad puede ser selectiva con el ajuste adecuado.

Diferencias entre ALD asistido por plasma y ALD Térmico

Colisiones por impacto de electrones, así como otras reacciones, llevan a la excitación de átomos y moléculas. Esta excitación puede ser electrónica para los átomos y vibracional, rotacional y electrónica para moléculas. Cuando los estados iniciales regresan a su estado fundamental, emiten su energía en radiación electromagnética. Esta emisión puede ser medida usando Espectroscopía de Emisión Óptica (OES). Este proceso de excitación comprende el rango del espectro electromagnético desde el UV hasta el visible. En la figura 9 se muestran los espectros de OES del plasma de O_2 , H_2 y N_2 . La emisión en la región visible proporciona al plasma su color característico (mostrado en los cuadros de las emisiones) y así mismo su “huella digital” que puede ser usado para extraer información acerca de las especies presentes en el plasma, así como también procesos físicos y químicos que ocurren tanto dentro del plasma como en la superficie.

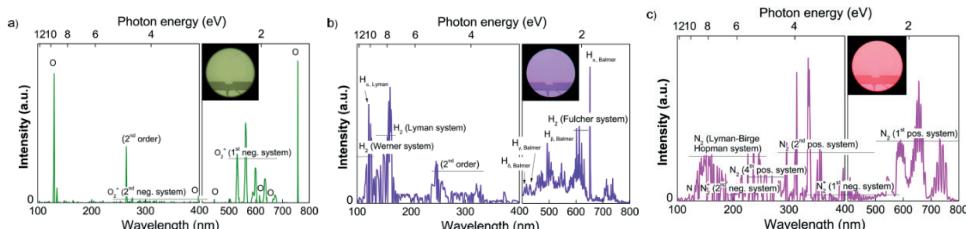


Figura 9. Tres espectros OES de diferentes tipos de gases ionizados (a) oxígeno, (b) hidrógeno y (c) nitrógeno (Profijt, et.al., 2011)

Los radicales que se forman en el proceso de ionización del gas pueden ocasionar reacciones adicionales en la superficie, incluso cuando se hayan saturado los sitios disponibles para formar enlaces. Por ejemplo, los radicales se pueden recombinar en las paredes del reactor y formar moléculas no reactivas que son desorbiadas de vuelta en el

plasma. A la probabilidad de que están moléculas reaccionen y sean recombinadas en la superficie se le llama probabilidad de recombinación de superficie (Kutasi, Pintassilgo, & Loureiro, 2009). Se le denomina con la letra r y su valor puede ser tan pequeño como 10^{-6} hasta 1, como se muestra en la tabla 1. El valor de r tiene un impacto directo en la densidad de los radicales en el plasma ya que define el término de perdida de superficie para los radicales. Una r relativamente alta puede reducir significadamente el flujo de radicales en estructuras complejas como lo son las trincheras.

Tabla 1. Probabilidad de recombinación (r) dependiendo del radical y el material con el que interactúa el radical.

Radical	Superficie	r
H	Cuarzo (SiO_2)	0.00004 ± 0.00003
	Al_2O_3	0.0018 ± 0.0003
	Acero inoxidable	0.032 ± 0.015
N	Cuarzo (SiO_2)	0.0003 ± 0.0002
	Al_2O_3	0.0018
	Acero inoxidable	0.0063
O	Cuarzo (SiO_2)	0.0002 ± 0.0001
	Al_2O_3	0.0021
	Acero inoxidable	0.07 ± 0.009

ALD mejorado por radicales

En esta configuración comúnmente la generación del plasma se ha a una distancia relativamente lejana de la zona de reacción. Consecuentemente, las especies del plasma tienen que atravesar la tubería del reactor de la fuente del plasma hasta la cámara de reacción. Esto permite que muchas colisiones con las paredes del reactor, donde se pierden iones y electrones antes de reaccionar con el sustrato debido a la recombinación. Las colisiones de las especies del plasma con la superficie reducen significativamente el flujo de radicales que se dirige hacia el sustrato. Esto es primordial cuando el material del cual estará construida la tubería y la cámara de crecimiento del reactor, con el objetivo de reducir la probabilidad de recombinación de superficie. En el caso de superficies metálicas, se necesita mayor tiempo de dosis para gas reactante para asegurar la saturación en el ciclo ALD.

ALD de plasma directo

Para presente configuración, el plasma es generado por radio frecuencia (comúnmente a 13.56 MHz), entre dos electrodos paralelos. En este caso, un electrodo es energizado mientras el otro es aterrizado a tierra y, generalmente, el sustrato es

posicionado en el electrodo aterrizado. Se le llama “plasma directo” por qué el sustrato se coloca en unos de los electrodos que contribuyen a la generación del plasma. Los gases son introducidos a la cámara de crecimiento por el electrodo energizado (en forma de regadera) o por un lado de los electrodos. Durante el plasma directo, los flujos de los iones y radicales hacia la superficie de depósito puede ser muy alta, ya que las especies del plasma son generadas muy cerca de la superficie del sustrato. Esta configuración permite depósitos uniformes sobre toda el área del sustrato con dosis pequeñas de gas reactante.

ALD de plasma Remoto

En este caso, como su nombre lo indica, la fuente de plasma se ubica a remota distancia de del sustrato, de manera que el sustrato no participa en la generación de las especies de plasma. Esta configuración puede distinguirse de la ALD mejorada por radicales por el hecho de que el plasma todavía está presente sobre la superficie de deposición, es decir, las densidades de los electrones y los iones no han disminuido a cero. El plasma que se utiliza en esta configuración se le llama “downstream plasma”, porque es dirigido hacia abajo. Este plasma puede ser del tipo “afterglow” (donde la temperatura del electrón local es demasiado baja para ser ionizante) o aún puede estar activo (ionizante). Por lo tanto, el flujo de los radicales hacia el sustrato puede ser mucho mayor que para la ALD asistido por radicales. Además, en estas circunstancias, las condiciones del plasma y del sustrato pueden ser relativamente independientemente la una de la otra, lo cual, no es el caso del ALD de plasma directo. Por ejemplo, el caso del ALD de plasma directo, un cambio en la temperatura del sustrato afecta la temperatura del gas y consecuentemente la densidad de la fase gaseosa y la generación de especies por el plasma. El ALD asistido por plasma remoto permite mayor control de la composición y propiedades del plasma, que el ALD de plasma directo. Las propiedades del plasma se pueden optimizar fácilmente ajustando las condiciones de operación de la fuente de plasma y la posición del sustrato. Se pueden utilizar diferentes fuentes de plasma la configuración de plasma remoto, incluyendo, plasma por microondas, Resonancia Ciclotrónica (ECR) y plasmas por radio frecuencia inductivamente acoplados, este último es el más utilizado en este tipo de sistemas. El hecho de que la fuente de plasma y el sustrato estén separados permite fácilmente utilizar técnicas de diagnóstico in situ como elipsometría espectroscópica.

VENTAJAS Y BENEFICIOS DEL ALD ASISTIDO POR PLASMA

Mejora las propiedades de los materiales

Está reportado que, para algunos materiales y aplicaciones, el ALD asistido por plasma ofrece mejores propiedades que el ALD térmico en términos de densidad de película, contenido de impurezas y propiedades electrónicas. En la mayoría de los casos,

estas propiedades de los materiales son resultados son debido a la alta reactividad que ofrece el plasma.

Reduce la temperatura de depósito del sustrato

Las especies del plasma brindan a la superficie de depósito una alta reactividad, por lo que, se necesita de menor energía térmica en el sustrato para llevar a cabo las reacciones químicas de depósito. Esto significa que es posible depositar películas con temperatura de depósito que en el ALD térmico.

Aumenta las opciones de precursores y materiales

El hecho de que los radicales reactivos del plasma interactúen con la superficie de depósito permite el uso de precursores con alta estabilidad térmica y química. Por ejemplo, en el crecimiento de óxidos metálicos por ALD térmico, es necesario el uso de precursores de alta reactividad con el H_2O . Es decir, que experimenten fácilmente reacciones de hidrólisis. Aunque, este problema se puede solucionar con el uso de O_3 , el proceso de ALD asistido por plasma puede entregar aún más reactividad. Este proceso brinda soluciones cuando se deposita materiales que no son óxidos metálicos como nitruros y metales.

Buen control de estequiométría y composición de la película

Debido a las condiciones de no equilibrio del plasma, se puede inducir reacciones no térmicas en la superficie, lo que permite un mejor control en la química de la superficie y las especies incorporadas dentro de la película. Así mismo, el uso del plasma brinda variables adicionales con las cuales se puede ajustar la estequiometría y la composición de la película. Estas variables incluyen, la presión de operación, la potencia del plasma, tiempo de exposición del plasma, la mezcla de gases adiciones dentro del plasma y el voltaje de polarización.

Incremento del rango de crecimiento

Existen casos en los que las especies del plasma crean una densidad más alta de sitios reactivos en la superficie debido a la alta reactividad del plasma. Consecuentemente, esto puede producir mayor crecimiento por ciclo. Además, el plasma puede encender y apagar muy rápidamente, lo cual permite generar rápidamente especies reactivas del plasma y reduce el tiempo de purga. Por ejemplo, en el caso del crecimiento de óxidos metálicos donde se utiliza H_2O como agente reactante, los tiempos de purga son muy largos, lo que hace que el ciclo ALD dure más tiempo. La alta reactividad del plasma también beneficia en casos donde la nucleación es retardada.

Ventajas adicionales

La disponibilidad de una fuente de plasma en un reactor ALD permite hacer tratamientos in situ, como pretratamiento en la superficie del sustrato, para limpieza, oxidación y nitruración de los sustratos. También puede usarse para realizar tratamiento en películas ya depositadas y limpieza de las paredes del reactor (Profijt, et.al., 2011).

Diseño y construcción del sistema ALD térmico

En la literatura se reportan muchos trabajos de diferentes materiales y dispositivos realizados en sistemas ALD construidos en laboratorio, comúnmente llamados sistemas “hecho en casa”. El diseño de nuestro sistema ALD construido en la Universidad de Sonora se basa principalmente en el reportado por Tizando et al. (2012), con el cual es posible depositar distintos óxidos metálicos en películas ultradelgadas, nanolaminados con un control preciso de las capas internas y hasta dispositivos electrónicos como capacitores.

En la figura 12 se puede observar un diagrama esquemático del diseño del sistema ALD habilitado para realizar depósitos de películas delgadas de Al_2O_3 y ZnO . Podemos dividir el sistema en tres partes principales: el múltiple de válvulas, la cámara de crecimiento y las zonas de temperatura. El múltiple de válvulas cuenta con los cilindros donde están almacenados precursores, las válvulas ALD dosificadoras y el flujómetro básico que controla el flujo y la entrada del gas de purga. La cámara de crecimiento es un reactor cilíndrico de paredes calientes que está construida en acero inoxidable y el portamuestra tiene un diseño cilíndrico con dos posiciones de depósito distintas una de flujo directo y otra de flujo indirecto. Las zonas de temperatura se dividen en tres y son controladas independientemente de las demás: (1) cilindros de precursores, (2) líneas de gases y (3) cámara de crecimiento.

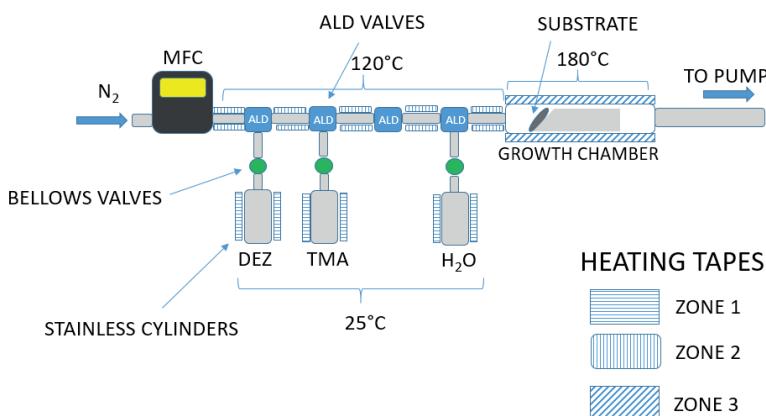


Figura 12. Esquema de sistema ALD térmico con reactor de paredes calientes utilizado para crecimiento de depósitos de óxidos metálicos (Romo-García, et.al., 2019).

Para garantizar que la cámara de crecimiento y el portamuestra funcionarían de una manera adecuada con respecto al flujo de los gases en los depósitos. Se procedió a realizar una simulación utilizando el software COMSOL. La figura 13 muestra la simulación de (A) magnitud de la velocidad y (B) magnitud del vórtice.

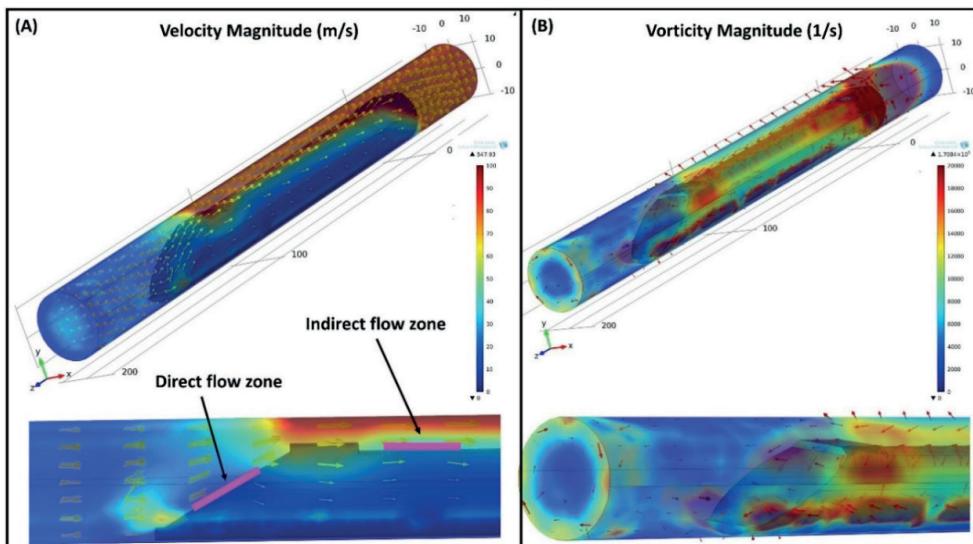


Figura 13. Simulación del flujo de los precursores dentro de la cámara de reacción del ALD Térmico durante un depósito. (A) Magnitud de la velocidad (B) Magnitud de la Vorticidad.

Para analizar el efecto del flujo sobre muestras posicionadas con un flujo de precursor directo e indirecto, se analizó la magnitud de la velocidad con un pulso de precursor, para las condiciones de simulación se usaron 100 sccm (correspondientes al pulso del precursor), presión total de 10 mTorr aplicando 180 °C en las paredes del reactor. Se encontró que la muestra colocada en un ángulo de 30 grados con respecto al soporte normal de la muestra está expuesta a un contacto directo con el flujo del precursor, el ángulo inclinado se diseñó con el propósito de mejorar el ciclo de y la adición del precursor en la muestra. Con respecto a la muestra colocada totalmente horizontal sobre el portamuestra, se encontró que está expuesta a un flujo de precursor indirecto, esto se diseñó con el fin de comparar los efectos de crecimiento entre directa e indirecta en la exposición al flujo. Por otra parte, se encontró y aumento del flujo de precursores en la zona de flujo indirecto, debido a una reducción del área y la conservación de la masa. La conservación de masa significa que la tasa de flujo másico en el tubo debe ser constante en cualquier posición a lo largo del tubo. Esto también se puede expresar por la siguiente ecuación (3):

$$\dot{m} = \rho \dot{V} = \text{constante} \quad (1)$$

Donde p es la densidad del fluido y V es la velocidad del flujo volumétrico. La Figura 13(B) muestra la magnitud de vorticidad del precursor que fluye a través de la cámara en la condición de dosis del precursor, donde se puede apreciar un aumento de la vorticidad alrededor del portamuestra debido a los cambios en la velocidad del flujo. Una vez realizado este estudio, se procedió a la construcción del sistema ALD térmico.

Construcción del sistema ALD en la Universidad de Sonora

En la figura 14 se muestra la elaboración de la construcción del sistema ALD y en la figura 15 se muestra el sistema ya terminado, listo para realizar depósitos.

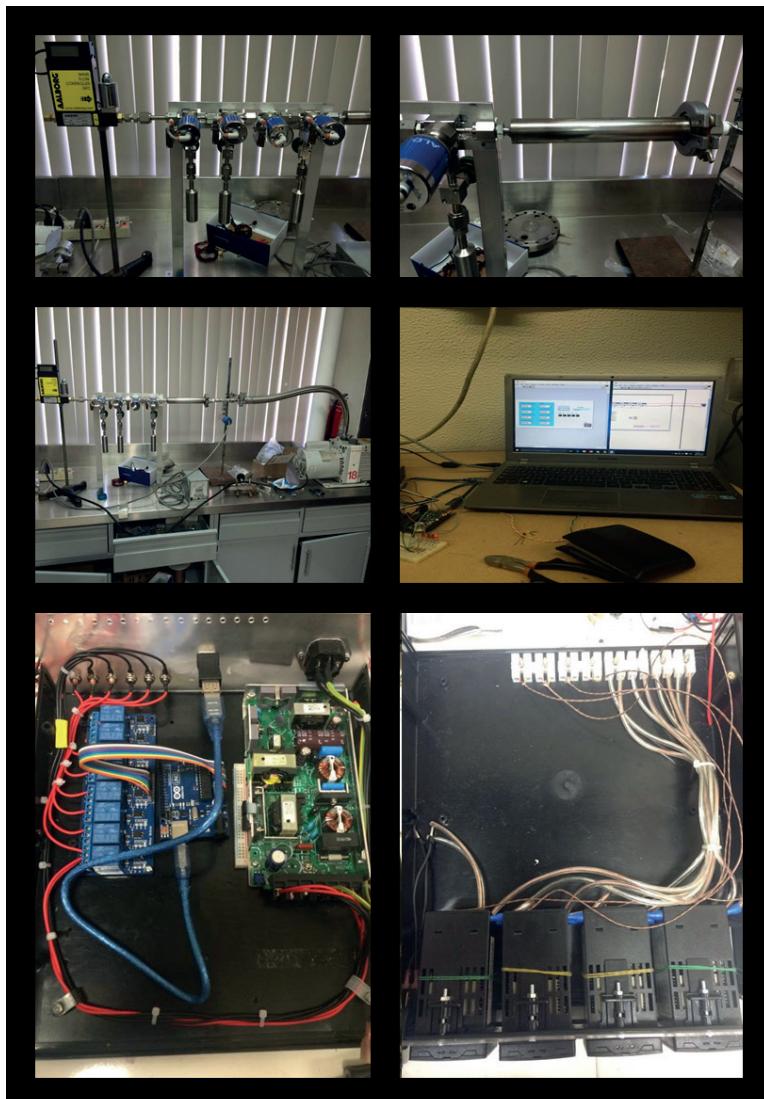


Figura 14. Construcción del sistema ALD Térmico.



Figura 15. Sistema ALD Térmico completo y funcional.

Caracterización del sistema ALD con depósitos de Al_2O_3

Los depósitos de las películas de alúmina se realizaron sobre obleas de silicio con la finalidad de demostrar las características de depósito de la técnica ALD. El ciclo de depósito para el crecimiento de Al_2O_3 se muestra en la figura 16.

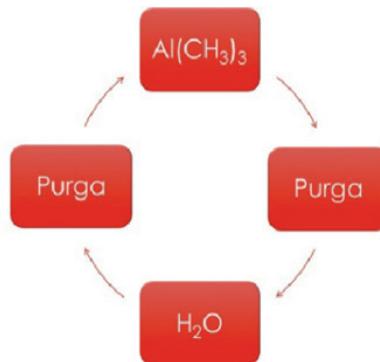


Figura 16. Ciclo ALD para el depósito de óxido de aluminio.

El crecimiento del material se realizó a 240 ciclos ALD, bajo condiciones constantes de temperatura: la cámara de reacción a 200 °C, los precursores a temperatura ambiente (25 °C) y las líneas de conducción a 120 °C. La presión en el sistema se mantuvo a 1mTorr. Se utilizó N_2 como gas de purga, trimetilaluminio (TMA) como precursor y agua desionizada como reactante. El mecanismo de reacción del depósito de Al_2O_3 se muestra en la figura 17.

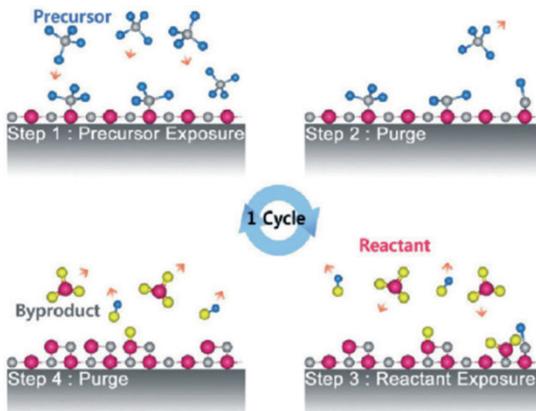


Figura 17. Mecanismo de reacción para realizar el depósito de óxido de aluminio utilizando la técnica de ALD térmico. (Secuencia de arriba abajo y de izquierda a derecha (Saleem, et.al., 2014).

Los sustratos se colocaron en diferentes puntos del porta muestras de manera que el sustrato A estuviera en contacto directo al flujo de gases y el sustrato B en contacto indirecto (como se muestra en la Fig. 18), con el objetivo de demostrar las características únicas de la técnica ALD.

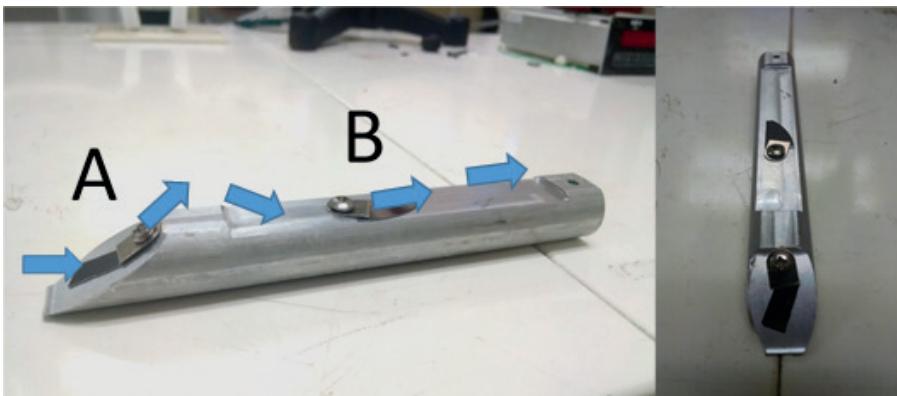


Figura 18. Porta muestra diseñado para obtener dos depósitos con flujos diferentes (A) flujo directo y (B) flujo indirecto.

Posteriormente los espesores de las películas fueron medidos utilizando un elipsómetro laser de Phillips modelo PZ2000 con láser de Helio-Neón con una longitud de onda de 632.8 nm. Utilizando el índice de refracción de la alúmina en película delgada de 1.67 y 3.87 para el silicio. Se realizaron las mediciones en 16 puntos diferentes de la muestra utilizando una matriz de 4x4 para analizar el espesor de la película en un área de 1 cm². Estas mediciones fueron graficadas usando Wolfram Mathematica 9.0 para observar la morfología de la película delgada, las cuales se observan en la figura 19. La media de las 16 mediciones para el espesor de la muestra A fue 29.4 nm y para la muestra B

fue 28.5 nm, con lo que se obtiene una diferencia de espesor entre las muestras de 0.9 nm. La uniformidad que presentan los depósitos y la pequeña diferencia de espesores entre las muestras A y B que se observó en las mediciones, confirman que el depósito de las películas delgadas de alúmina utilizando el sistema ALD fabricado en laboratorio presenta auto saturación y auto limitación con respecto a los disparos secuenciales de los precursores y no depende de la dirección del flujo o del tiempo de contacto con la superficie. Además, el rango de crecimiento de las películas delgadas de Al_2O_3 que fue de alrededor de 1 Å/ciclo corresponde a lo revisado en la literatura (Dillon, et.al, 1995).

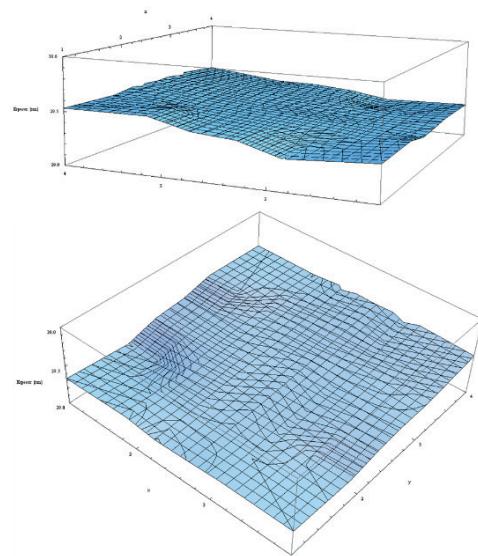


Figura 19. Simulación de la superficie del depósito de aluminio tomando como referencia 16 puntos diferentes en un área de un 1 cm^2 .

Recubrimiento de nanopartículas de silicio con Al_2O_3 por ALD

Nanopartículas de silicio en solución coloidal de aproximadamente 4 nm de diámetro fueron depositadas sobre un sustrato de silicio por el método de spin-coating a 400 RPM y temperatura ambiente, con el objetivo de obtener una película delgada en la que las nanopartículas de silicio estuvieran uniformemente distribuidas en toda el área del sustrato.

Las películas de nanopartículas silicio se sometieron a un depósito ALD de alúmina. El crecimiento del material para todas las películas se realizó a 40 ciclos bajo condiciones constantes de temperatura: la cámara de reacción a 180 °C, los precursores a temperatura ambiente (25 °C) y las líneas de conducción a 120 °C. La presión en el sistema se mantuvo a 1mTorr. Se utilizó N_2 como gas de purga, trimetilaluminio (TMA) como precursor y agua desionizada como reactante. A una de las películas de nanopartículas no se le realizó depósito ALD para que se utilizara como muestra de referencia. Dos películas de

n nanopartículas de silicio sometidas a 40 ciclos ALD de Al_2O_3 y la muestra de referencia fueron medidas con un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) JEOL JSPM-4210 para analizar la morfología de la superficie. Las mediciones del AFM se observan en la figura 20.

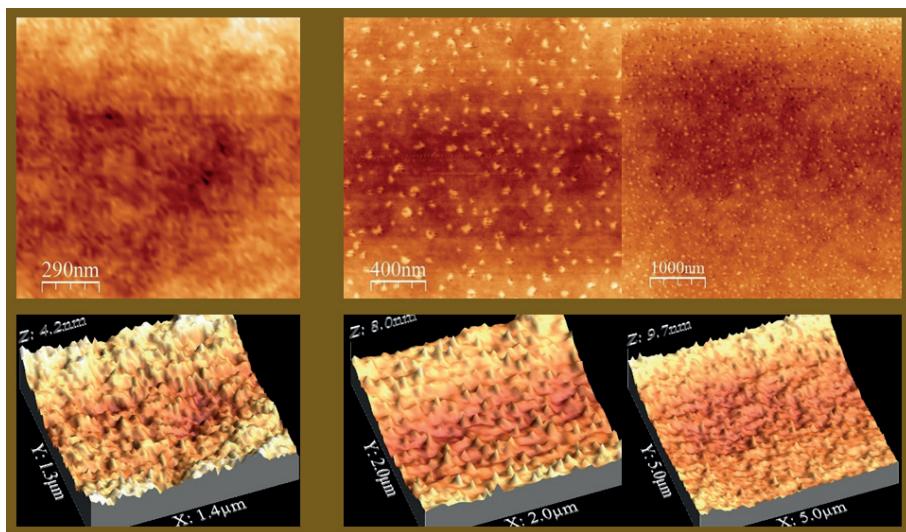


Figura 20. Nanopartículas de silicio recubiertas con 40 ciclos ALD de alúmina.

En la figura 20, se aprecia que las películas b y c, que fueron sometidas a un depósito ALD de óxido de aluminio, mantienen la morfología de las nanopartículas de silicio. Se observa como el depósito de Al_2O_3 es uniforme en toda el área de la película respetando el tamaño de la nanopartícula silicio y cubriendo con el mismo espesor toda la superficie.

Depósito de película delgada de ZnO

Para realizar los depósitos de óxido de zinc primeramente fue necesario realizar la caracterización de tiempo de dosis de saturación (véase en el capítulo de fundamentos). Se realizó una serie de siete depósitos cortos (50 ciclos) variando el tiempo de dosis del precursor Dietilzinc (DEZ) de la siguiente forma: 20, 50, 70, 80, 90, 100 y 120 ms. Los demás parámetros se mantuvieron fijos en todos los depósitos como se muestra a continuación: temperatura de precursores 25 °C, líneas de gases 120 °C y cámara de crecimiento 180 °C; la presión del sistema se mantuvo a 10^{-3} torr, el tiempo de dosis de H_2O a 100 ms y la purga para ambos precursores fue de 5 s. Con este estudio se obtuvo como resultado el tiempo óptimo de dosis para el DEZ a 100 ms y un rango de crecimiento de 1.55 Å/ciclo, como muestra la figura 21.

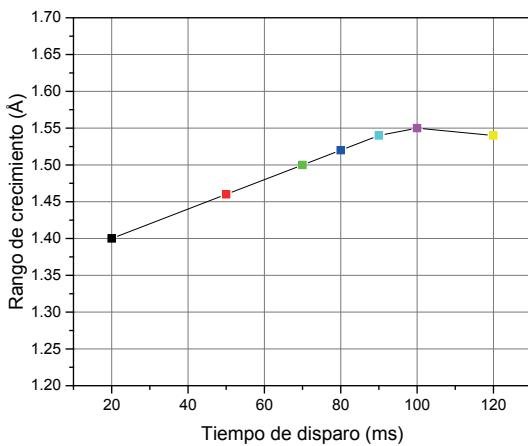


Figura 21. Grafica de tiempo de dosis ideal para el DEZ en un depósito de ZnO.

Se realizaron depósitos de 230 ciclos de DEZ/H₂O sobre obleas de silicio y sobre vidrio Corning. Se eligió uno de los depósitos sobre silicio para ser analizado mediante la técnica de SEM, usando un JEOL JSM-7800F. Se realizó captura de imágenes de sección transversal usando electrones secundarios y análisis EDS con el objetivo de conocer la composición de la película. En la figura 22 se observa la imagen de sección transversal de la película de ZnO, la cual muestra un espesor de 35.6 nm en sus extremos y en el centro 38.8 nm. El espesor de la película obtenido en SEM resulta muy cercano a lo esperado con el rango de crecimiento de 1.55 Å/ciclo, además se observa una película uniforme a lo largo del área analizada.

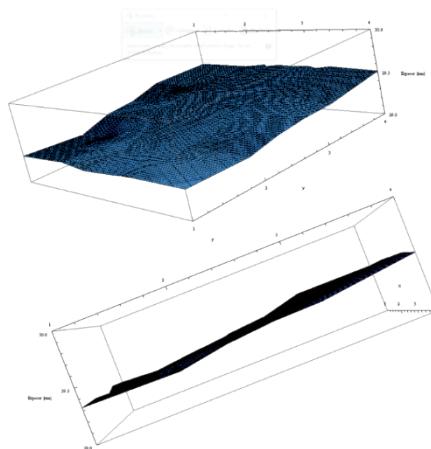


Figura 22. Imagen sección transversal de película delgada de ZnO

El análisis de EDS se realizó de dos maneras: mediante un barrido desde el sustrato hasta sobre pasar la película y un análisis puntual. En la figura 23 se muestra el análisis del barrido de una distancia de 1200 nm, empezando en una sección del sustrato, pasando por la película y terminando en el aire (de izquierdo a derecha). En la gráfica se observa como al inicio se obtiene una señal muy alta de silicio y una señal débil de oxígeno, debido al sustrato y al óxido nativo que se forma en él, cuando el barrido pasa por la película se muestra la señales que corresponden al ZnO, aparece la señal de zinc y la señal de oxígeno aumenta; la señal de silicio se pierde completamente cuando pasa por la película y las tres señales se pierden cuando sobre pasamos la muestra. En el análisis puntual EDS, se observan como las tres señales de Si, O y Zn se muestran con muy buena intensidad en la figura 23(b).

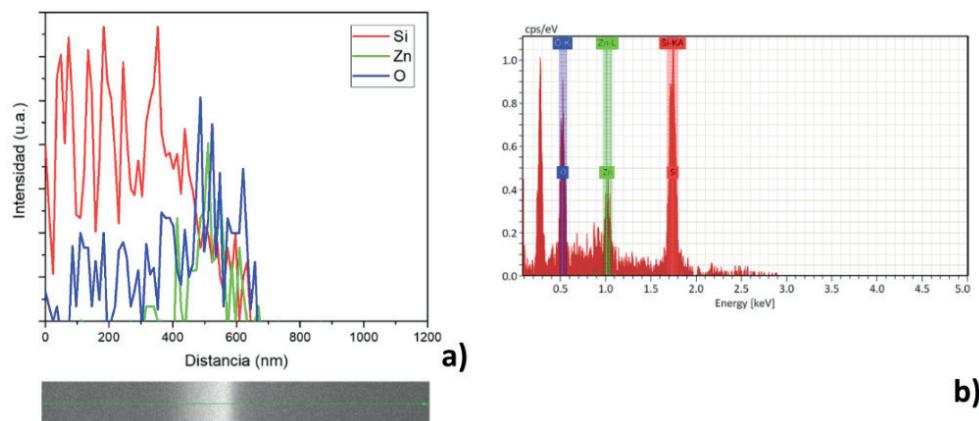


Figura 23. (a) Análisis EDS en un barrido de 1200 nm desde el sustrato, pasando por la película de ZnO hasta llegar al aire. (b) análisis puntual EDS de la película de óxido de zinc.

Los depósitos sobre vidrio Corning se realizaron con el objetivo de obtener un depósito de película de ZnO sobre un sustrato transparente para hacer el análisis de espectroscopia de absorción de UV-Vis. El análisis se realizó en un rango de los 300 a los 800 nm de longitud de onda en absorbancia y transmitancia, como se muestra en la figura 24. En la gráfica se observa como la película tiene una transmitancia por arriba del 80% para el rango visible y como absorbe el UV. Usando el método de Tauc (Viezbicke, et.al., 2015), se estimó el band gap óptico del ZnO obteniendo 3.3 eV que corresponde a lo reportado en la literatura.

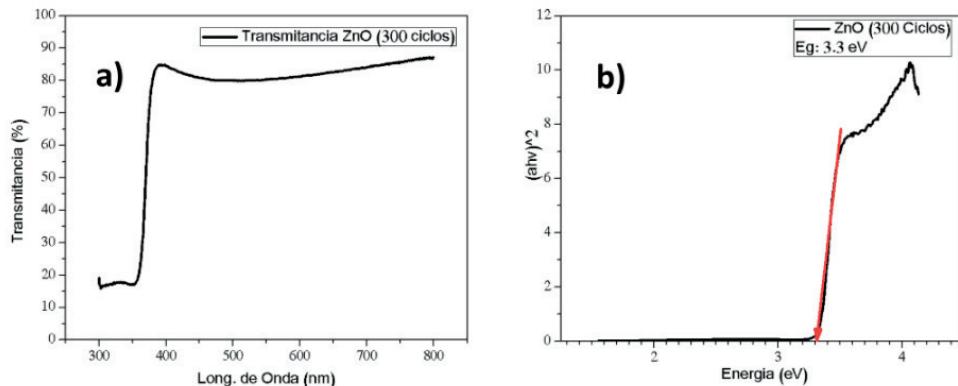


Figura 24. (a) porcentaje de transmitancia de radiación UV-Vis en la película de ZnO. (b) Estimación de energía banda prohibida óptica de la película del ZnO utilizando el método de Tauc

DEPOSITO DE NITRUROS DEL GRUPO III

Construcción sistema ALD Asistido por plasma

Con relación al diseño de la cámara de reacción del sistema ALD térmico, la temperatura máxima de las paredes del reactor que podía alcanzar sin dañar los sellos de neopreno usados en la compuerta es de 250 °C. Para realizar depósitos de películas de nitruros utilizando N₂ o NH₃ como reactantes necesitamos alcanzar la temperatura de disociación de estos gases. Para el NH₃ es de 750 °C y la del N₂ está por encima de los 2000 °C. Los sistemas ALD están diseñados para trabajar en temperaturas relativamente bajas (menores a 400 °C), para fabricar depósitos de películas delgadas con un sistema ALD térmico es necesario alcanzar temperaturas muy altas para lograr la disociación de los gases y que se lleve a cabo la reacción en la superficie del sustrato. Para superar esta limitante, por lo general se utiliza una fuente de plasma acoplado al sistema ALD térmico. Con la fuente de plasma, se obtiene la energía suficiente para alcanzar la disociación de los gases utilizados como reactivos. El plasma produce la generación de especies altamente reactivas que sirven para formar enlaces en los sitios disponibles en el sustrato.

Para el caso del presente trabajo, se utilizó una fuente de microondas para generar plasma de alta densidad y usar la configuración de una combinación entre ALD por plasma remoto y ALD mejorado por radicales. La fuente utilizada es un sistema “Downstream plasma” comercial fabricado por la empresa GAE & Mugge (<https://www.muegge-gerling.de>) de 1200W generados por un magnetrón a 2.45 GHz, el sistema cuenta con un direccionador de onda, aislador de microonda mediante flujo de agua, modulador de onda de tres mandos, aplicador de plasma y pared de corto circuito. En la figura 25 se puede observar un dibujo esquemático del sistema “Downstream plasma” con todos sus componentes conectados y etiquetados.

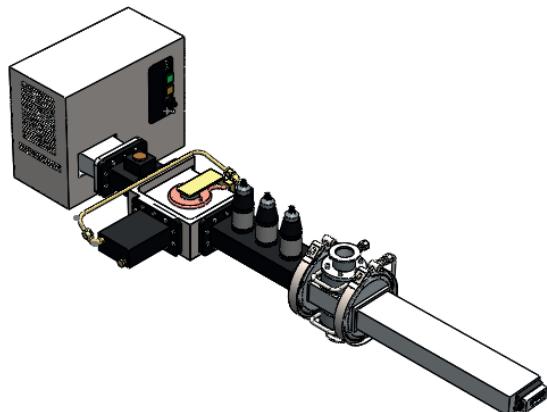


Figura 25. Sistema “Downstream plasma” utilizado para la fabricación del ALD asistido por plasma.

El sistema de generación de microondas se adaptó al conector múltiple de válvulas ALD con todos sus componentes, realizando algunas modificaciones en sus conectores. El múltiple de válvulas con sus modificaciones se muestra en la figura 26, donde se puede observar la pieza fabricada exclusivamente para la adaptación para que estos sistemas trabajaran en conjunto.

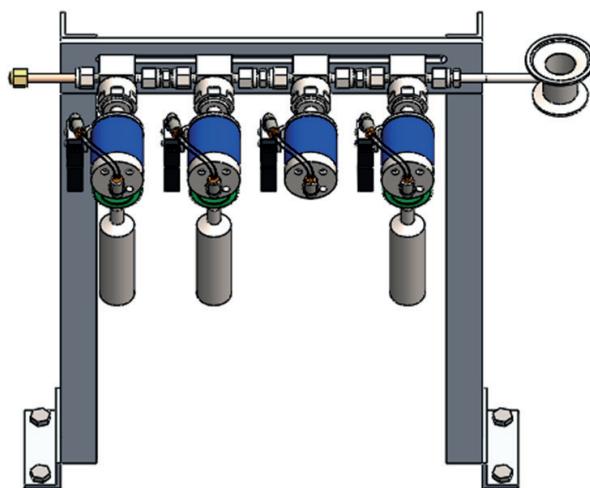


Figura 26. Múltiple de electroválvulas ALD

Para la modificación del sistema ALD se diseñó y construyó una nueva cámara de reacción para una ventana de trabajo en la formación de radicales. Siguiendo la tabla de probabilidad de recombinaciones de los radicales para los diferentes materiales mostrados en la sección de fundamentos. Se tomó la decisión de fabricar la cámara de reacción y el portamuestra en materiales de acero inoxidable y cuarzo, ya que estos dos materiales son los que presentaban la menor probabilidad de recombinación. La cámara se diseñó como un reactor vertical de paredes calientes usando cintas térmicas con tapas de acero inoxidable, en la figura 27 se observa el dibujo esquemático.

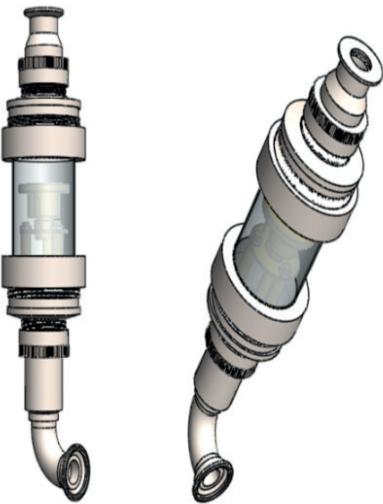


Figura 27. Cámara de reacción del sistema ALD asistido por plasma.

Una vez fabricada la cámara de crecimiento se procedió a armar el sistema completo y realizar las pruebas de vacío, flujos, control de temperatura, etc. En la figura 28 se puede observar el sistema completo.



Figura 28. Sistema ALD asistido por plasma completo y funcional.

Crecimiento de películas delgadas de nitruros del grupo III por ALD asistido por plasma de microondas

Después de realizar las pruebas necesarias de puesta en marcha para condiciones funcionales del sistema ALD asistido por MW. Se procedió a realizar depósitos de GaN e InN. Se eligieron tres muestras para realizar las caracterizaciones necesarias para

conocer las propiedades de composición química, morfología y respuesta luminiscente de los materiales. Se escogieron dos muestras de nitruro de galio (GaN-8 y GaN-9) y una de InN (InN-2), las tres películas fueron crecidas sobre sustratos de silicio usando 1100 ciclos ALD. Las condiciones de depósito para cada una de las películas se pueden observar en la siguiente tabla 2.

Tabla 2. Condiciones de depósito de los nitruros binarios del grupo III usando el ALD asistido por plasma de microondas.

Muestra	Precursos	Temperatura (°C)	Potencia MW	Dosis precursor/purga	Dosis reactante/purga
GaN-8	TMG/N ₂	Precursor: -15 Líneas gas: 120 Cámara: 230	25% (300W)	30 ms/15 s	30 s/15 s
GaN-9	TMG/forming gas	Precursor: -15 Líneas gas: 120 Cámara: 230	25% (300W)	30 ms/15 s	30 ms/15 s
InN-2	TMI/N ₂	Precursor: 50 Líneas gas: 70 Cámara: 230	25% (300W)	50 ms/15 s	30 ms/15 s

En la figura 29, se observa los depósitos obtenidos de los experimentos previamente mencionados en la tabla 2. Como se puede observar a simple vista, los depósitos presentan uniformidad de depósito a lo largo de toda el área del sustrato, además se muestra una película con un color característico de los depósitos.

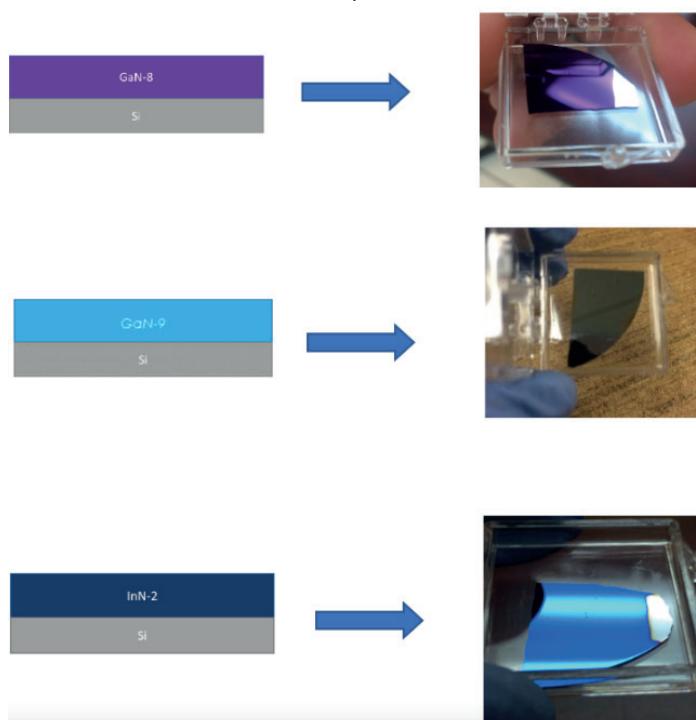


Figura 29. Depósito de película delgada de los nitruros del grupo III. (Arriba) nitruro de galio con plasma de N₂, (centro) de nitruro de galio con plasma de "forming gas". (Abajo) nitruro de indio con plasma de N₂.

Crecimiento de películas delgadas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

Una vez controladas las condiciones de depósito de los nitruros GaN e InN se procedió a realizar películas del ternario InGaN. Se escogieron las muestras InGaN-4 e InGaN-650. La muestra InGaN-4 se diseñó en base a dos bicapas de 600 ciclos (300 ciclos de GaN seguidos de 300 ciclos de InN) y la InGaN-650 está compuesta de 650 bicapas de InN y GaN en una relación de 1:1 ciclos (1 ciclo de GaN seguido de 1 ciclo de InN). Las condiciones de depósito de estas dos muestras del ternario se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Condiciones de depósito de los nitruros ternarios del grupo III usando el ALD asistido por plasma de microondas.

Muestra	Precursosores	Temperatura (°C)	Potencia MW	Dosis precursor/purga	Dosis reactante/purga
InGaN-4	TMG/N ₂ TMI/N ₂	Precursor TMG: -15 Precursor TMI: 50 Líneas gas: 60 Cámara: 230	25% (300W)	30 ms/15 s 30 ms/15 s	30 s/15 s 30 s/15 s
InGaN-650	TMG/N ₂ TMI/N ₂	Precursor TMG: -15 Precursor TMI: 50 Líneas gas: 70 Cámara: 230	25% (300W)	30 ms/15 s 30 ms/15 s	30 ms/15 s 30 s/15 s

En la figura 30, se observa los depósitos de los ternarios obtenidos de los experimentos previamente mencionados en la tabla 3. Al igual, que los depósitos de los materiales binarios, en estas dos muestras del ternario se observa que también presentan uniformidad de depósito a lo largo de toda el área del sustrato.

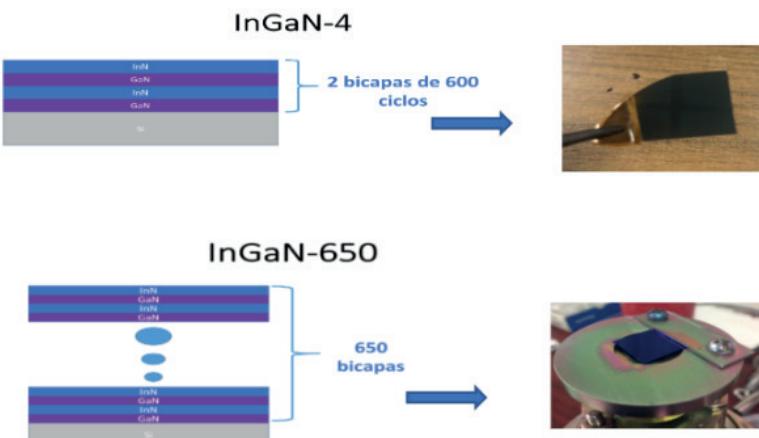


Figura 30. Depósito de películas InGaN-4 y InGaN-650.

Análisis de la morfología de las películas por Microscopía Electrónica de Barrido

En la figura 31 se muestra el análisis SEM de la primera película delgada de nitruro de galio etiquetada GaN-8. En la parte izquierda se observa la sección transversal de la película y en la parte derecha la superficie de la muestra. Podemos determinar que el espesor de la película está entre los 50 y 70 nm con los resultados de la imagen de la sección transversal y que el depósito de la película es uniforme y libre de islas de depósito. La superficie muestra un depósito muy uniforme, como es característico de un depósito ALD.

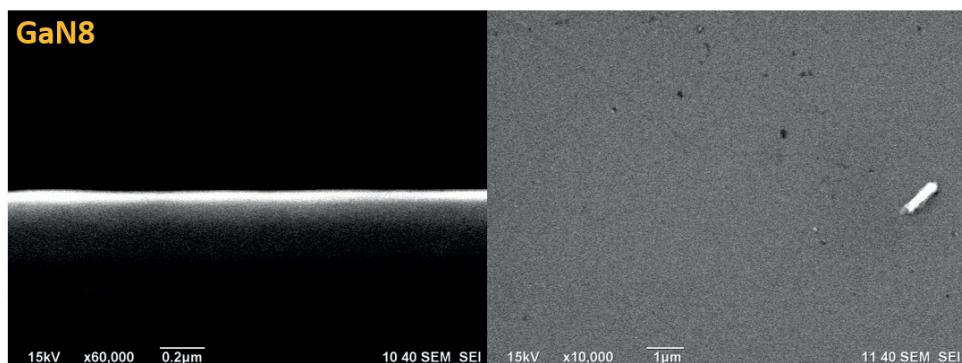


Figura 31. Vista de sección transversal y vista superior de la muestra GaN8.

En la figura 32 se observa la muestra InGaN-4, formada por dos bicapas de nitruro de galio y nitruro de indio de 300 ciclos ALD. Es importante resaltar que la medición de sección transversal de la muestra InGaN4 no fue tan buena como la GaN8, de manera que determinar el espesor de la película es mucho más complicado. Sin embargo, el depósito es muy homogéneo como se observa en la imagen de la derecha.

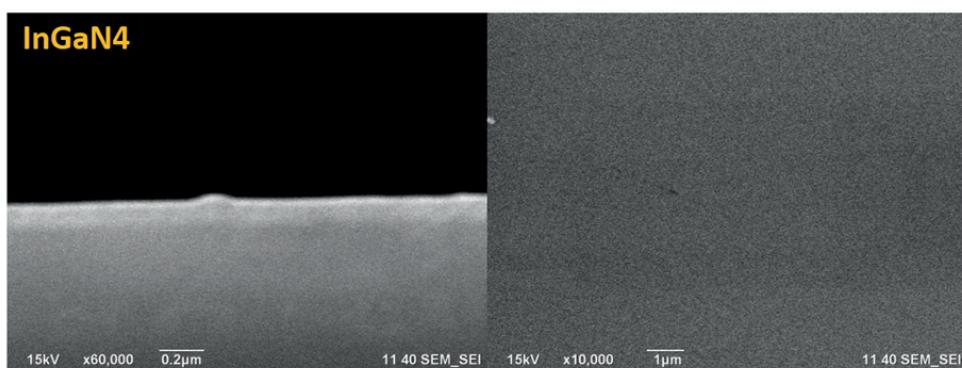


Figura 32. Vista de sección transversal y vista superior de la muestra InGaN4.

En la figura 33 se observa del depósito InGaN-650 formada por 650 bicapas de nitrógeno de galio y nitrógeno de indio de 1 ciclo ALD cada una. Se muestra su sección transversal y una imagen de la superficie al igual que el ternario de la imagen anterior. A diferencia de la muestra de InGaN-4, en este análisis podemos determinar con mayor claridad el espesor de la película que se encuentra en el rango de los 80 a 100 nm, al igual que el InGaN anterior la superficie se muestra muy uniforme y libre de imperfecciones.

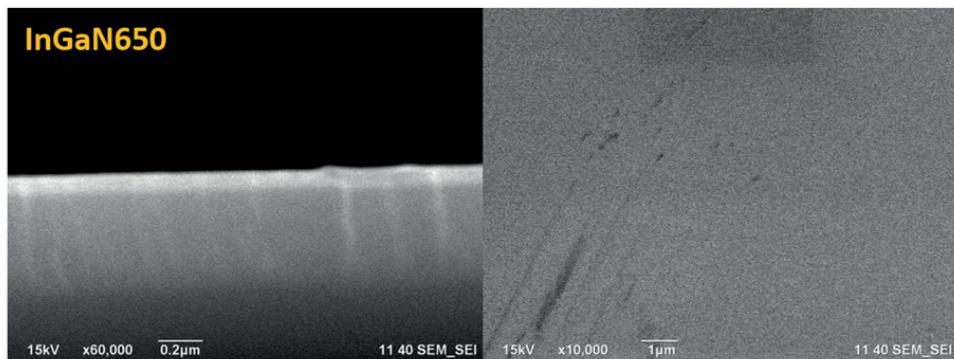


Figura 33. Vista de sección transversal y vista superior de la muestra InGaN650.

Análisis comparativo de las muestras de los compuestos binarios y los ternarios de los nitruros del grupo III

Se realizó un estudio cuantitativo y cualitativo mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS) para determinar la composición química y la estequiometría de las muestras de los nitruros binarios y el ternario. Primeramente, se realizó un análisis comparativo de las ventanas de alta resolución XPS de los principales elementos que componen a los nitruros binarios de las muestras InN-2, GaN-8 y GaN-9 y el ternario InGaN-650. Se realizó el ajuste de todos los espectros tomando como referencia el C 1s de todas las muestras y fijarlo en los 284.8 eV de energía de enlace, como se muestra en la figura 34. Esto, con el objetivo de analizar corrimientos de energía de enlace de las señales de los elementos de las diferentes muestras. A pesar de que existe una clara diferencia entre la intensidad de la señal de C 1s de todas las muestras, se observa como los espectros fueron ajustados con éxito y que la forma del pico de todas las señales mantiene una similitud en todas ellas.

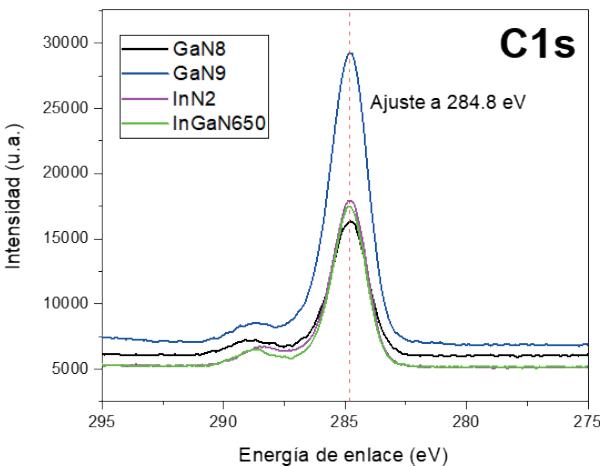


Figura 34. Ajuste de ventana de alta resolución del C 1s a 284.8 eV de energía de enlace de los nitruros binarios y el ternario InGaN.

En la figura 35 se observa una comparación de la señal de N 1s entre los nitruros GaN-8, GaN-9 e InGaN-650. Así mismo, la comparación de la muestra InN-2 y la del ternario InGaN650. En la figura 35(a), se puede apreciar que los nitruros binarios tienen un ligero corrimiento hacia mayor energía de enlace (alrededor de 1 eV) y mantienen una señal más intensa que el ternario. En el caso del GaN-8 se observa un pico mucho más intenso y ancho que los demás. Además, presenta una pequeña señal entre los 394-393 eV que en las otras dos películas no se logra apreciar tan definidamente. La ligera deformación del pico N 1s y su anchura en el caso de los nitruros que presentan composición de Ga es debido a una señal Auger de este elemento en los 393 eV (Kushvaha, et.al. 2014). En la figura 35 (b) se observa que la señal de N 1s de la película de InN es mucho menos intensa y angosta que la del ternario. Así mismo, se aprecia un amplio corrimiento entre las dos señales (> 3 eV), el InN está centrado en los 399.5 eV, mientras que el ternario se encuentra en los 396 eV.

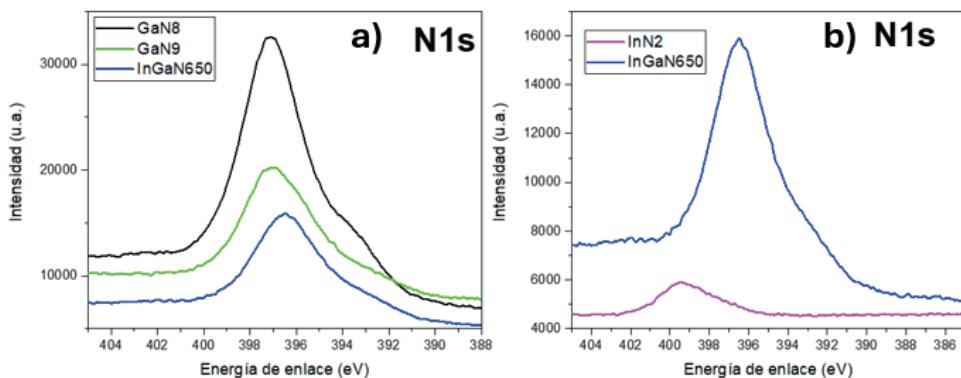


Figura 35. (a) Comparación de la señal de N 1s entre los nitruros GaN-8, GaN-9 e InGaN-650. (b) Comparación de la señal N 1s entre InN-2 y InGaN-650

La figura 36 muestra la comparación de la señal del doblete de Ga 2p y la de Ga 3d para las películas que contienen Ga y la señal del doblete In 3d de las películas que contienen In. En la figura 36(a) se observa que la señal de la muestra GaN-8 es mucho más intensa que las otras dos muestras y presenta una deformación que se eleva desde los 1130 hasta los 1140 eV que las demás películas no presentan. No se observa un corrimiento en la energía de enlace de los picos de Ga 2p que sea de consideración. La comparación de la señal Ga 3d se observa en la figura 36(b), esta comparación es muy importante cuando se analizan muestras de GaN, ya que debido a la posición del pico se puede diferenciar entre un nitruro de Ga y un óxido de Ga. A mayor energía de enlace del Ga 3d (mayor a los 21 eV) se puede determinar que esa señal corresponde al enlace Ga-O y a menor energía se puede considerar al enlace Ga-N (Kumar, et.al., 2017). En este caso, los picos Ga 3d de los nitruros binarios se encuentran centrados en la misma posición, pero el ternario está recorrido por lo menos 3 eV a energía de enlace menor y la señal del pico es mucho más ancha que las de las otras películas. Esto puede deberse a que la presencia del InN en el compuesto promueva o facilite la formación del enlace Ga-N en el ternario. En la figura 36(c) muestra la comparación señal del doblete In 3d de las películas InN-2 e InGaN-650 donde se observa un ligero corrimiento de la señal menor a los 0.5 eV entre el ternario y el binario, pero a pesar de esto, la distancia entre sus picos se mantiene muy similar.

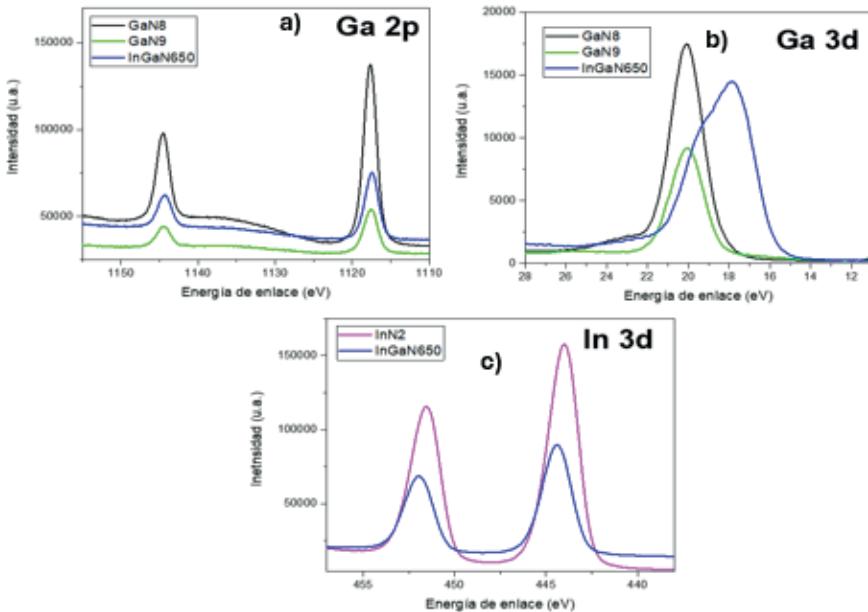


Figura 36. Comparación de las señales Ga 2p (a) y Ga 3d (b) de las muestras GaN-8, GaN-9 e InGaN-650. (c) Comparación de la señal In 3d entre la muestra InN-2 e InGaN-650.

Análisis de la composición química cualitativo y cuantitativo de las muestras de los nitruros binarios InN-2 y GaN-8

Se realizó un estudio profundo de la composición química de las muestras InN-2 y GaN-8, todas las intensidades de las líneas de fotoemisión fueron determinadas haciendo uso de un modelado para el ajuste de los picos. El modelado fue realizado empleando una línea base activa considerando una combinación de tipo Shirley y tipo Tougaard (Herrera-Gomez, et.al., 2014). Se realizó un estudio de las señales internas las cuales contribuyen en la forma del pico y sus posibles interacciones con otros elementos para ambos nitruros.

Primero discutiremos la película GaN-8. En la figura 37(a) se muestra el espectro XPS de alta resolución de la señal C 1s, donde se puede apreciar que además de la señal del carbono adventicio (284.8 eV) se presenta una pequeña señal a mayor energía de enlace alrededor de los 288 eV, esta señal puede ser asignada a la energía de enlace entre el carbón y el nitrógeno. En la figura 37(b) se muestra el pico N 1s, el cual, presenta dos señales internas una correspondiente al nitrógeno enlazado al galio y una señal más débil hacia menor energía de enlace correspondiente a una señal Auger Ga LMM. En las figuras 37(c) y 37(d) se muestran las señales correspondientes a las señales de Ga. En la señal de Ga 3d se puede observar un pico bien definido centrado a una energía de enlace menor al 20 eV correspondiente a la señal del GaN y se observa una señal mucho más pequeña a mayor energía de enlace correspondiente al Ga_2O_3 (Kumar, et.al., 2017).

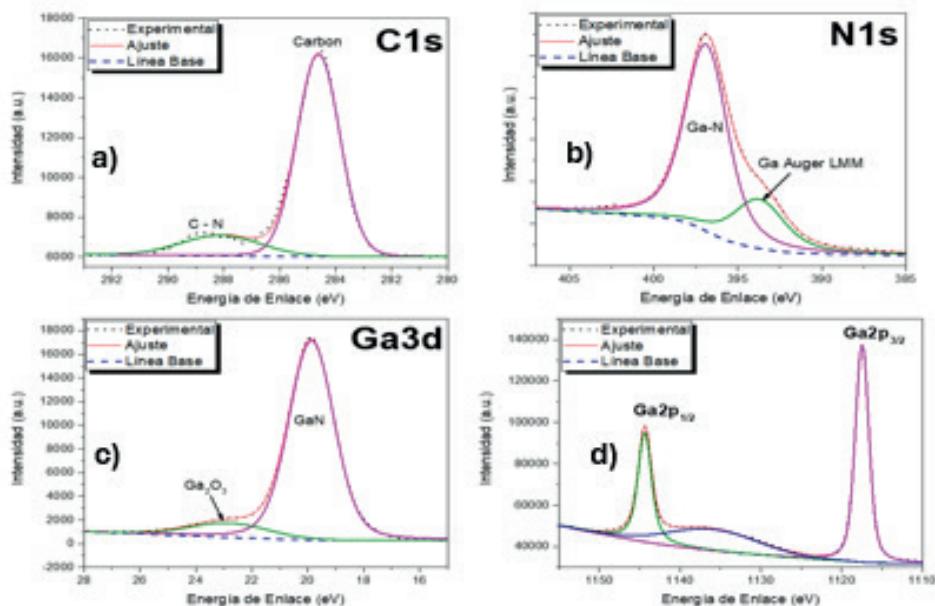


Figura 37. Deconvolución de los de las ventanas de alta resolución de los elementos la muestra GaN-8.

Los espectros de fotoemisión de alta resolución de los principales componentes de la película delgada de InN-2 se muestran en la figura 38. La ventana de alta resolución de la señal del C 1s se muestra en la figura 38(a), donde podemos observar que existen dos señales complementarias a una mayor energía de enlace, estas señales son correspondientes a enlaces de C con O en enlace covalente doble y sencillo. En la figura 38(b) se observa que la señal de N 1s muestra un pico bien definido correspondiente al enlace In-N, pero también presenta una pequeña señal a mayor energía de enlace que corresponde al enlace N con O. La señal que corresponde al indio se observa en la figura 38(c) que es la señal del doblete In 3d, en la que se puede observar dos señales internas distintas una mucho más intensa y definida que corresponde al InN y otra más pequeña correspondiente al In₂O₃. Al observar la constante presencia de la señal de oxígeno en los componentes principales de la película de InN, se procedió a analizar la ventana de alta resolución de la señal de O 1s, la cual se muestra en la figura 38(d), en la señal principal del O 1s claramente podemos observar que está compuesta por dos señales bien definidas, de las cuales una puede ser asignada al In₂O₃ y la otra a en pertenecer a un enlace oxigeno-carbono que puede ser asignado a un enlace del tipo sencillo o doble.

Haciendo un análisis de los nitruros binarios crecidos en por el sistema de ALD asistido por plasma de microondas podemos determinar que existe una contaminación de oxígeno en ambos nitruros. La presencia de estas impurezas se muestra ligera en el caso del GaN y considerable en el caso del InN.

Esta contaminación de los depósitos puede deberse a distintos factores, uno de ellos puede ser debido al vacío bajo que se alcanza con una bomba mecánica del tipo rotativa (10^{-3} Torr), motivo por el cual, existe un gran número de moléculas de oxígeno dentro de la cámara de crecimiento, las cuales pueden interactuar con los precursores y radicales. Otra razón, podría ser la limpieza del sustrato ya que está muy bien reportado que las obleas de silicio al contacto con la atmósfera desarrollan una pequeña capa de óxido nativo, que por lo general es de 2 a 3 nm. Situados en una escala de películas tan pequeñas formadas por otros elementos, esta contaminación juega un papel muy relevante en el crecimiento.

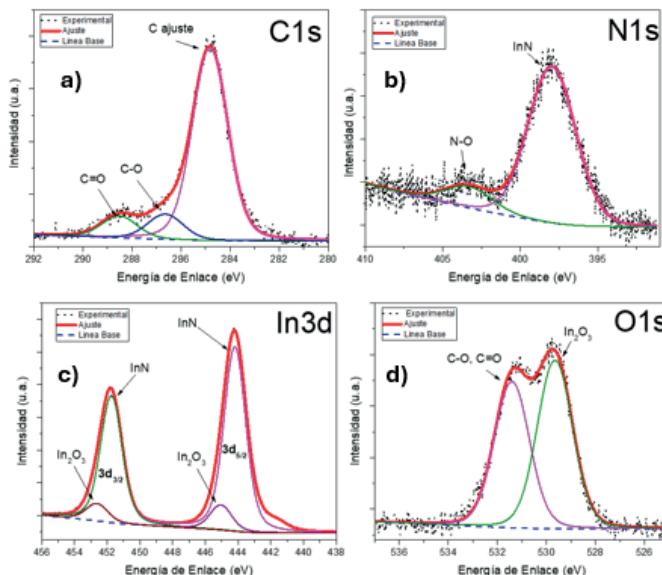


Figura 38. Deconvolución de los de las ventanas de alta resolución de los elementos la muestra InN-2.

Estudio cuantitativo de los nitruros binarios GaN-8, GaN-9, InN-2 y el ternario InGaN-650

El siguiente estudio se realizó para calcular la composición de porcentaje de los elementos principales en las películas de los nitruros del grupo III usando las ventanas de alta resolución XPS. Para desarrollar esta estimación de la composición se tienen que tomar en consideración algunos aspectos, como se describe a continuación: las intensidades de los picos no se considerarán como elementales estándar (que se realizaron bajo las mismas condiciones experimentales). En contraste, se usará una intensidad proporcional aplicando el Factor Relativo de Sensibilidad (RSF, *Relative Sensitivity Factor*). El cual, es independiente de la intensidad de excitación (flujo de fotones o corriente del haz). El RSF es muy utilizado en cuantificaciones por AES y XPS debido a su simplicidad. Se utilizará el área del pico principal del elemento a analizar I_i y se dividirá entre su RSF S_i para obtener su área proporcional $\frac{I_i}{S_i}$, con esto se obtendrá la fracción molar del elemento i , X_i . Si todos los

elementos n en la muestra son medidos por un pico específico cada uno, la suma de todas las áreas proporcionales o fracciones molares X_j con $j = 1 \dots n$ deben ser sumados hasta llegar a la unidad $\sum X_j = 1$ (Hofmann, 2012). Como se muestra en la siguiente ecuación (4):

$$X_i = \frac{\left(\frac{I_i}{S_i}\right)}{\sum_{j=1}^n \left(\frac{I_j}{S_j}\right)} \quad (2)$$

Esta expresión solo será válida si todos los elementos en la muestra son detectados, cada uno seleccionando un pico. En la tabla 4 se presentan los resultados de la cuantificación del porcentaje de composición relativa de los elementos principales en las muestras.

Tabla 4. Porcentaje de composición de las muestras GaN-8, GaN-9, InN-2 e InGaN-650.

Muestra	Elemento (señal)	Porcentaje de Composición
GaN-8	Ga (2p)	56%
	N (1s)	44%
GaN-9	Ga (2p)	46%
	N (1s)	54%
InN-2	In (3d)	63%
	N (1s)	37%
InGaN-650	Ga (2p)	24%
	In (3d)	32%
	N (1s)	44%

Como muestran los resultados de la tabla 4, para ambas muestras de GaN se observa una buena estequiométria entre Ga y N. Debe ser mencionado que en este análisis no se está considerando la contribución que agregan las impurezas en las muestras como el C y O. Como se demostró en la sección 4.6, en la muestra InN-2 se observa una contaminación considerable de oxígeno, la cual contribuye en todas las fotoemisiones, este puede ser el motivo del alto porcentaje de In en el InN en el cálculo. Con respecto al ternario $In_x Ga_{1-x} N$ podemos calcular el valor de x obteniendo un ternario con la siguiente composición $In_{0.57} Ga_{0.43} N$.

Preparación de muestra en SEM+FIB para obtener imágenes de Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) de la muestra GaN-8

Se preparó la muestra GaN-8 en el SEM+FIB para realizar la obtención de imágenes por TEM. Antes de realizar el nano maquilado en la muestra, es necesario depositar una capa metálica (en este caso usamos oro) protectora para asegurar que en el proceso

de desbaste no se dañe la muestra, dentro del SEM+FIB se agrega una capa protectora de carbono para mayor protección. En la figura 39, en la parte izquierda se observa los cortes realizados para conseguir un pequeño pedazo de la muestra que se desea analizar y a la derecha el resultado final del espécimen a analizar en el TEM.

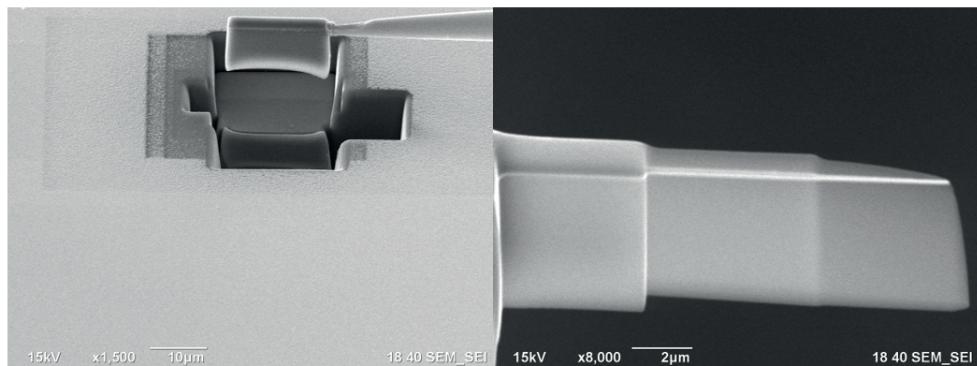


Figura 39. Preparación de la película de GaN de la muestra GaN-8, mediante Nano-maquinado utilizando el SEM+FIB.

En la figura 41 se muestra la imagen de TEM de la muestra GaN-8 previamente preparada en SEM+FIB, en la parte izquierda se observa la interface entre el sustrato de silicio, la capa de óxido nativo de dióxido de silicio y la capa de nitruro de galio y en la parte derecha se observa la imagen de alta resolución de TEM y se muestra el ordenamiento del patrón de crecimiento de la película de GaN.

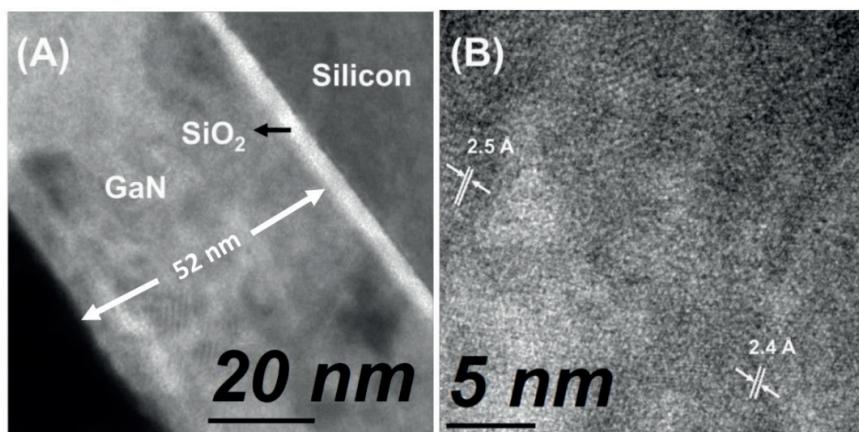


Figura 40. Imágenes d eHR-TEM de las interfaces de la muestra GaN-8

La figura 40(A) muestra la imagen de alta resolución de TEM de la interface entre el sustrato de silicio, una pequeña capa de dióxido de silicio (óxido nativo), la película delgada de GaN que presenta un espesor de 52 nm y la parte de la esquina izquierda corresponde a

la capa de Au que se depositó previamente al nano maquinado para proteger la película de GaN. En la figura 40 (B) se muestra el ordenamiento atómico de la película, se encontraron un ordenamiento con una distancia interplanar de 2.5 Å y 2.4 Å, que son correspondientes a los planos cristalinos (002) y (101) los cuales son característicos de la estructura hexagonal tipo wurtzita del GaN de acuerdo con su ICDD (00-050-0792). La formación de un patrón cristalino se encuentra embebida dentro de una matriz amorfa. Esto puede ser considerado como la formación de pequeños cristales de GaN en una matriz de Ga-O-N, de acuerdo con lo reportado por Ozgit et al.(2012).

Análisis de la respuesta óptica de la muestra GaN-8 mediante Catodoluminiscencia

El estudio de CL se realizó en un rango de 300-800 nm de longitud de onda. El espectro de CL de la película de GaN muestra una banda muy amplia que comprende todo el espectro visible sin mostrar la señal correspondiente a la señal del exitón del GaN en el rango de UV (alrededor de los 360 nm). Se realizó un estudio utilizando un modelado de perfiles gaussianos de las señales internas que complementan al pico amplio que corresponden a las longitudes de onda que resultan en la emisión blanca del GaN. Se calculó la contribución de cada pico interno con respecto al área total del pico principal y el área de cada pico interno con el objetivo de cuantificar la contribución de cada señal interna usando la siguiente ecuación (5):

$$\%C_{ie} = \frac{A_t}{A_{ie}} \cdot (100\%) \quad (3)$$

Donde $\%C_{ie}$ es el porcentaje de contribución de cada emisión individual, A_t es el área bajo la curva total de la emisión de la película y A_{ie} es el área bajo la curva de cada emisión interna. La figura 41 se observa el pico principal de la emisión de la película de GaN que comprende todo el espectro visible y el análisis de la contribución de cada una de las señales internas del pico. La contribución principal es la luminiscencia amarilla (YL, 545-585 nm) con un 42.3% de contribución, siguiendo por la luminiscencia verde (GL, 485-520 nm) con un 35.6%, la luminiscencia roja (RL, 615-660 nm) con una contribución de 19.8% y por último la contribución menor es la luminiscencia azul (BL, 400-425 nm) con una contribución de 2.2%. Reschchikov y Morokc (2005) reportaron un artículo en donde presentaban las propiedades luminiscentes de los defectos en el GaN, también, enlistaron los tipos de impurezas que causaban esas emisiones en el nitruro de galio, además de añadirles una nomenclatura dependiendo de la longitud de onda en la que emitían. En la tabla 5 se presentan la longitud de onda, la nomenclatura, el tipo de impureza o dopaje y la forma de la señal emitida que concuerdan con las señales encontradas en la deconvolución de la emisión de la muestra GaN-8.

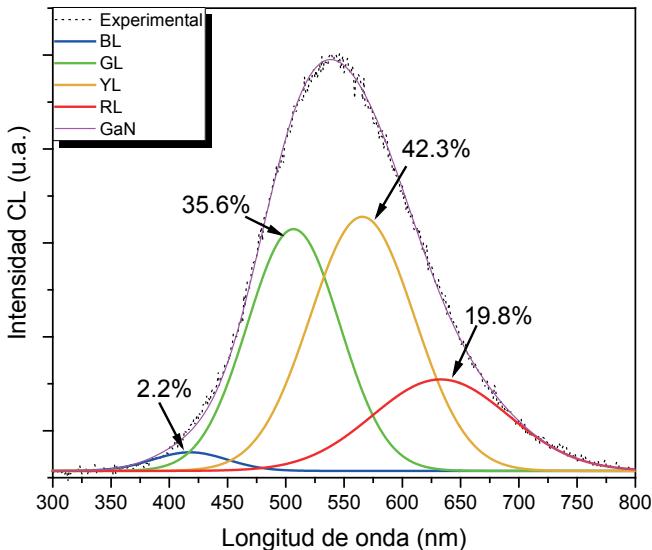


Figura 41. Deconvolución de la emisión de la muestra GaN-8, se muestran las cuatro emisiones que contribuyen a la luminiscencia. La mayor contribución se encuentra en el amarillo y el verde.

Tabla 5. Longitud de onda, nomenclatura, tipo de impureza o dopaje y la forma de la señal emitida que contribuyen a las emisiones del GaN (Reshchikov y Morkoç, 2005).

Longitud de Onda (nm)	Nomenclatura	Impureza o dopante	Forma de la señal
400 - 425	BL	Carbono	Amplia
485 - 520	GL	Oxígeno	Amplia
545 - 585	YL	Carbono	Amplia
615 - 660	RL	Carbono	Amplia

El espectro de CL de la película delgada de GaN fue caracterizada por sistema de coordenadas de cromaticidad de la Comission Internationale de l'Éclairage (CIE) 1931 de la emisión de la película delgada GaN-8 y sus emisiones internas que contribuyen. En la figura 43 se muestra se observa que la emisión del GaN situada en las coordenadas ($x = 0.3491$, $y = 0.4312$), la cual se encuentra en la frontera entre la secciones del blanco y amarillo-verde del espacio de color del CIE 1931[36]. La Temperatura de Color Correlacionado (CCT) usando la ecuación (6) de aproximación de McCamy (McCamy, 1992) como se muestra en la figura 4.

$$CCT = -449n^3 + 3525n^2 + 6823.8n + 5520.33 \quad (4)$$

Donde $n = (x - x_e) / (y - y_e)$ es la pendiente reciproca y $(x_e = 0.332, y_e = 0.186)$ son las coordenadas del epicentro convergentes. Como resultado, se obtuvo que la película de GaN muestra una emisión de cercana al blanco, también conocida como “luz de día” con un CCT de 5061 K. La pureza de color (CP) fue calculada usando las coordenadas de Standar Source C ($x = 0.3101$, $y + 0.3162$), las coordenadas de color del GaN-8 y las coordenadas de la longitud de onda dominante. Esta última, es obtenida trazando una línea recta en el CIE1931 Standard Source C a través de las coordenadas de la muestra, hasta la intersección con el locus en el borde del diagrama de cromaticidad. La pureza de color (CP) se obtuvo mediante la siguiente expresión (7):

$$CP = \sqrt{\frac{(x - x_p)^2 + (y - y_p)^2}{(xd - x_p)^2 + (yd - y_p)^2}} \quad (5)$$

Donde (x, y) son las coordenadas de la emisión cercanas al blanco del GaN-8, (x_p, y_p) son las coordenadas de Standard Source C y (x_d, y_d) es la coordenada del color de la longitud de onda dominante [38]. La CP calculada para la emisión del GaN-8 fue de 43% a una longitud de onda de 564 nm.

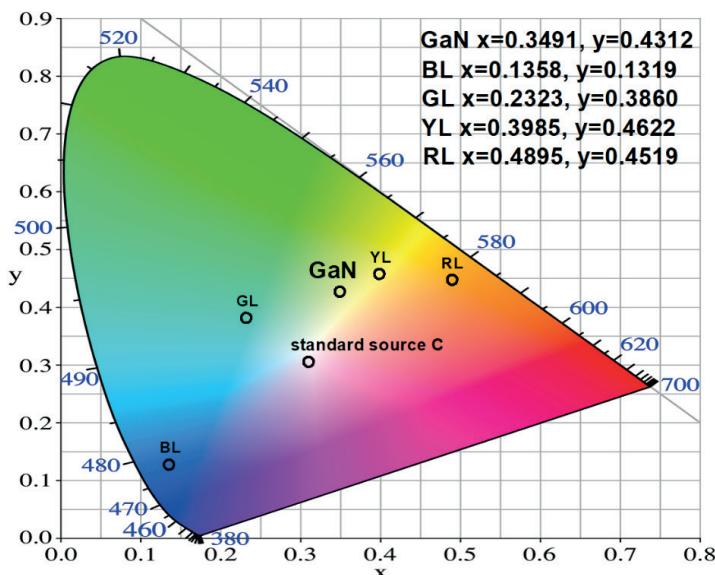


Figura 42. Coordenadas de Cromaticidad CIE 1931 de la emisión de GaN y las emisiones que colaboran en la emisión blanca de luz de día.

Cada una de las señales que colaboran para la emisión cercana al blanco del pueden deberse a distintos defectos en la estructura del GaN e impurezas agregadas en el depósito. Las posibles impurezas y defectos de la emisión en el blanco del GaN se muestran en la Tabla 4.

CONCLUSIONES

Se logró diseñar, construir y poner en marcha un sistema ALD Térmico, el cual, funciona satisfactoriamente en cuanto a control de temperatura, vacío, tiempo de disparo de válvulas electroneumáticas para la realización de depósitos de películas delgadas de óxidos metálicos.

Se realizó la caracterización del sistema ALD con depósitos de óxido de aluminio, con la finalidad de demostrar las características que identifican a la técnica ALD como: auto-saturación independiente de la dirección del flujo, uniformidad, reproducibilidad y alta conformabilidad de depósito.

Se realizó la síntesis de películas delgadas de óxido de zinc utilizando el sistema ALD térmico, las cuales fueron caracterizadas por las técnicas de Elipsometría, SEM, EDS y UV-Vis; con el objetivo de conocer las propiedades de tamaño, morfología, composición y respuesta óptica, respectivamente.

Se logró diseñar, construir y poner en marcha un sistema ALD asistido con plasma de microondas, el cual, funciona satisfactoriamente en cuanto al control de la potencia del plasma, control de temperatura, vacío, tiempo de disparo de válvulas electroneumáticas para la realización de depósitos de nitruros del grupo III.

Se realizó la síntesis de películas delgadas nitruros del grupo III, los cuales fueron GaN, InN y el ternario InGaN, utilizando dos gases de plasma diferentes como N₂ y forming gas, las cuales fueron caracterizadas por SEM, TEM, XPS y CL, con el objetivo de conocer las propiedades de morfología, tamaño, composición y respuesta óptica, respectivamente.

Se determinó que las películas delgadas de GaN presentan una buena estequiometría química utilizando dos reactantes diferentes. Las películas de InN tienen mayor contaminación de oxígeno, la cual repercute en la estequiometría del material. Los depósitos del ternario InGaN presentan una disposición mayor por el depósito de InN, demostrado en el estudio de la composición de la muestra InGaN-650 (1:1) con el que se obtuvo una configuración In_{0.57}Ga_{0.43}N.

Se encontró que la muestra GaN-8 mencionada en este trabajo presenta una luminiscencia cerca del blanco con respecto a sus coordenadas cromatografías en el diagrama de espacio de color CIE 1931, de la cual su CCT corresponde a la llamada “luz de día”. Sus contribuciones más grandes de la emisión es el amarillo (42.3%) y el verde (35.6%). Se determinó que esta emisión es producto de impurezas de carbono y oxígeno en la matriz del GaN, debido a la interacción del plasma con el metalorgánico y con el óxido nativo del sustrato, respectivamente. Estos depósitos de GaN podrían ser aplicados para fabricar luz de estado sólido blanca de color “luz de día”.

REFERENCIAS

- Anthony Leather, AMD Reveals First 7nm ‘Zen 2’ Processor Details: Faster, Higher Core Density And Lower Power, Forbes, Nov 6 (2018), <https://www.forbes.com/sites/antonyleather/2018/11/06/amd-reveals-first-7nm-zен-2-processor-details-faster-higher-core-density-and-lower-power/#79ad426e33f2>.
- Burke, M., Blake, A., Djara, V., O’Connell, D., Povey, I. M., Cherkaoui, K., Monahan, S., Murphy, R., Hurley, P.K., Pemble, M.E., & Quinn, A. J. (2015). High aspect ratio iridescent three-dimensional metal–insulator–metal capacitors using atomic layer deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 33(1).
- CES: Intel Displays a World of Innovation, (2019). <https://newsroom.intel.com/news/2019-ces-intel-news-livestream-replay/?spref=fast-trk-id=sf205840669>
- De Keijser, M., & Van Opdorp, C. (1991). Atomic layer epitaxy of gallium arsenide with the use of atomic hydrogen. *Applied physics letters*, 58(11), 1187-1189.
- Dillon, A. C., Ott, A. W., Way, J. D., & George, S. M. (1995). Surface chemistry of Al₂O₃ deposition using Al (CH₃)₃ and H₂O in a binary reaction sequence. *Surface Science*, 322(1-3), 230-242.
- GAE & Muegge, Modesto, CA. <https://www.muegge-gerling.de>
- George, S. M. (2010). Atomic layer deposition: an overview. *Chemical reviews*, 110(1), 111-131.
- Herrera-Gomez, A., Bravo-Sanchez, M., Ceballos-Sanchez, O., & Vazquez-Lepe, M. O. (2014). Practical methods for background subtraction in photoemission spectra. *Surface and Interface Analysis*, 46(10-11), 897-905.
- Hofmann, S. (2012). *Auger-and X-ray photoelectron spectroscopy in materials science: a user-oriented guide* (Vol. 49), Chapter 4, page 85. Springer Science & Business Media.
- Kumar, M., Kumar, S., Chauhan, N., Kumar, D. S., Kumar, V., & Singh, R. (2017). Study of GaN nanowires converted from β-Ga₂O₃ and photoconduction in a single nanowire. *Semiconductor Science and Technology*, 32(8), 085012.
- Kushvaha, S. S., Kumar, M. S., Maheshwari, M., Shukla, A. K., Pal, P., & Maurya, K. K. (2014). Structural and electronic properties of epitaxial GaN layer grown on sapphire (0001) using laser molecular beam epitaxy. *Materials Research Express*, 1(3), 035903.
- Kutasi, K., Pintassilgo, C. D., & Loureiro, J. (2009, April). An overview of modelling of low-pressure post-discharge systems used for plasma sterilization. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 162, No. 1, p. 012008). IOP Publishing.
- Lieberman, M. A., & Lichtenberg, A. J. (1994). Principles of plasma discharges and materials processing. *MRS Bulletin*, 30(12), 899-901.
- McCamy, C. S. (1992). Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates. *Color Research & Application*, 17(2), 142-144.
- Nahomy, J., Ferreira, C. M., Gordiets, B., Pagnon, D., Touzeau, M., & Vialle, M. (1995). Experimental and theoretical investigation of a N₂-O₂ DC flowing glow discharge. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 28(4), 738.

Ozgit, C., Donmez, I., Alevli, M., & Biyikli, N. (2012). Atomic layer deposition of GaN at low temperatures. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 30(1).

Profijt, H. B., Potts, S. E., Van de Sanden, M. C. M., & Kessels, W. M. M. (2011). Plasma-assisted atomic layer deposition: basics, opportunities, and challenges. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 29(5).

Reshchikov, M. A., & Morkoç, H. (2005). Luminescence properties of defects in GaN. *Journal of applied physics*, 97(6).

Romo-Garcia, F., Higuera-Valenzuela, H. J., Cabrera-German, D., Berman-Mendoza, D., Ramos-Carrazco, A., Tiznado, H., ... & Garcia-Gutierrez, R. (2019). Optoelectronic attenuation behavior of Al₂O₃/ZnO nanolaminates grown by Atomic Layer Deposition. *Thin Solid Films*, 669, 419-424..

Saleem, M. R., Ali, R., Khan, M. B., Honkanen, S., & Turunen, J. (2014). Impact of atomic layer deposition to nanophotonic structures and devices. *Frontiers in Materials*, 1, 18.

Seel, S. C., Thompson, C. V., Hearne, S. J., & Floro, J. A. (2000). Tensile stress evolution during deposition of Volmer–Weber thin films. *Journal of Applied Physics*, 88(12), 7079-7088..

Smith, D. L., & Hoffman, D. W. (1996). Thin-Film Deposition: Principles and Practice.

Suntola, T., Atomic Layer Epitaxy. In Handbook of Crystal Growth, Vol. 3, Part B: Growth Mechanisms and Dynamics, Elsevier: Amsterdam, 1994; Chapter 14.

Tiznado, H., Dominguez, D., Cruz, W. D. L., Machorro, R., Curiel, M., & Soto, G. (2012). TiO₂ and Al₂O₃ ultra thin nanolaminates growth by ALD; instrument automation and films characterization. *Revista mexicana de física*, 58(6), 459-465.

Viezbicke, B. D., Patel, S., Davis, B. E., & Birnie III, D. P. (2015). Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *physica status solidi (b)*, 252(8), 1700-1710.

Xie, Q., Musschoot, J., Deduytsche, D., Van Meirhaeghe, R. L., Detavernier, C., Van den Berghe, S., Jiang, Y.L., Ru, G.P., Li, B.Z., & Qu, X. P. (2008). Growth kinetics and crystallization behavior of TiO₂ films prepared by plasma enhanced atomic layer deposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(9), H688.