



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"



**UNIVERSIDAD DE SONORA**

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

**POSGRADO EN NANOTECNOLOGÍA**

**TESIS DE MAESTRÍA:**

**“ESTUDIO DE PELÍCULAS DELGADAS DE NITRURO DE  
ALUMINIO DEPOSITADAS POR ALD”**

**PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**MAESTRA EN NANOTECNOLOGÍA**

**PRESENTA:**

**ING. ANA LUCÍA LÓPEZ GASTÉLUM**

**DIRECTOR:**

**DR. FRANK ROMO GARCÍA**

**CO-DIRECTOR:**

**DR. RAFAEL GARCÍA GUTIÉRREZ**

HERMOSILLO, SONORA

OCTUBRE 2021

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

# AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo brindado durante la realización de mi posgrado con el otorgamiento de la Beca Nacional.

A la Universidad de Sonora por permitirme realizar mis estudios de posgrado en su institución. Por brindarme todas las facilidades para llevar a cabo cada una de las etapas de esta investigación.

A los miembros de mi Comité de Tesis, Dra. Josefina Alvarado Rivera y Dr. Rosendo López Delgado. A todos les agradezco el apoyo, dedicación y tiempo brindado durante la realización de este proyecto.

A mi Director de tesis Dr. Frank Romo García y Co-Director de tesis, Dr. Rafael García Gutiérrez. Les agradezco la oportunidad de permitirme formar parte de su equipo de trabajo y participar en sus proyectos de investigación.

A Roberto Mora Monroy, por su apoyo técnico en el laboratorio de XPS del Difus, UNISON.

A mi madre, hermana, familiares y amigos cercanos por su tiempo, comprensión y apoyo incondicional en todo momento.

## VOTOS APROBATORIOS

**DR. MARIO ENRIQUE ÁLVAREZ RAMOS**  
Coordinador de Posgrado en Nanotecnología

Por medio de la presente, nos permitimos informarle que los miembros del Jurado designado para revisar la Tesis de Maestría intitulada: “**Estudio de películas delgadas de nitruro de aluminio depositadas por ALD**”, presentada por:

**ANA LUCÍA LÓPEZ GASTÉLUM**

La han revisado y cada uno de los integrantes da su **VOTO APROBATORIO** ya que cumple con los requisitos para la obtención del Título de Grado de Maestría en Nanotecnología:



---

DR. FRANK ROMO GARCÍA



---

DR. RAFAEL GARCÍA GUTIÉRREZ




---

DR. ROSENDO LÓPEZ DELGADO



---

DR. ANTONIO RAMOS CARRASCO



---

DRA. JOSEFINA ALVARADO RIVERA  
(EXTERNO)

# ÍNDICE

I.	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1	Planteamiento del problema.....	2
1.2	Justificación del proyecto .....	3
1.3	Objetivo general.....	4
1.3.1	Objetivos específicos .....	4
1.4	Estado del arte.....	4
1.4.1	Estudios previos en recubrimientos para espejos en sistemas CST.....	4
II.	MARCO TEÓRICO .....	10
2.1	Depósito de capa atómica (ALD) .....	10
2.1.1	Principio básico de ALD .....	10
2.1.2	Mecanismo ALD .....	11
2.1.3	Comportamiento no ideal y características del proceso ALD .....	13
2.1.4	Ventana ALD.....	15
2.1.5	Linealidad del crecimiento por ALD.....	17
2.2	Breve introducción al plasma .....	17
2.3	ALD asistida por plasma (PEALD).....	19
2.3.1	Configuraciones de PEALD .....	20
2.4	Propiedades y aplicaciones del AlN .....	22
2.4.1	Películas delgadas de AlN .....	23
2.4.2	Consideraciones para el crecimiento de películas delgadas de AlN por ALD ..	24
III.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	26
3.1	Técnicas de caracterización .....	26
3.1.1	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	26
3.1.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	31
3.1.3	Espectroscopía de reflectancia UV-Vis .....	34
3.2	Descripción general del equipo ALD utilizado .....	37
3.2.1	Múltiple de válvulas .....	40
3.2.2	Equipo de cómputo .....	40
3.3	Descripción de los principales componentes de MPALD .....	41
3.3.1	Fuente de microondas .....	41

3.3.2 Fuente de alimentación de microondas.....	42
3.4 Precursores utilizados .....	42
3.5 Depósito de películas delgadas de AlN .....	44
IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	49
4.1 Análisis XPS .....	50
4.1.1 Sustrato de referencia .....	50
4.1.2 Depósitos ALD realizados.....	53
4.2 Morfología del sustrato de aluminio.....	61
4.3 Análisis por espectrofotometría UV-Vis de la serie 2 .....	62
V. CONCLUSIONES.....	65
BIBLIOGRAFÍA .....	66
ANEXO 1- ARTÍCULO PUBLICADO.....	74

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Mapa de irradiación normalizada directa solar anual (luz directa).....	2
Figura 2.	Tecnologías CST más comunes .....	5
Figura 3.	Esquema que muestra las capas de revestimiento para proteger los espejos plateados de la corrosión . .....	7
Figura 4.	Esquema que muestra los recubrimientos para proteger el aluminio de la corrosión y mejorar la reflexión . .....	7
Figura 5.	Concentrador PV de disco parabólico con celdas triple unión y óptica Kohler ..	9
Figura 6.	Definiciones semánticas de características en el crecimiento de películas delgadas en un sustrato plano para una estructura 3D .....	11
Figura 7.	Representación esquemática de ALD usando química de superficie autolimitante y una secuencia de reacción binaria AB .....	13
Figura 8.	Ilustración esquemática de los mecanismos de adsorción química irreversibles que causan una saturación superficial no deseada: a) impedimento estérico, b) sitios superficiales no reactivos.....	15
Figura 9.	Curva característica de ALD donde el crecimiento por ciclo se satura en función de la longitud del pulso del precursor .....	15
Figura 10.	Representación esquemática de las limitaciones de la ventana de temperatura ALD .....	14
Figura 11.	Espesor de la película frente al número de ciclos de depósito para películas de AlN depositadas a 185 °C .....	17
Figura 12.	Tres espectros OES de diferentes tipos de gases ionizados (a) oxígeno, (b) hidrogeno y (c) nitrógeno.....	18
Figura 13.	Varias configuraciones de reactores para plasma asistido; (a) ALD asistido por plasma directo, (b) ALD por plasma remoto y (d) ALD mejorado por radicales . .....	20
Figura 14.	Imagen SEM de sección transversal de una película de ALD AlN de 60 nm de espesor y conformada sobre una estructura de Si / NiCr con socavación grabada . .....	25
Figura 15.	Diagrama esquemático del proceso XPS.....	28
Figura 16.	Constitución esquemática y básica de un sistema XPS .....	29
Figura 17.	Esquema de los componentes básicos de un microscopio SEM . .....	33
Figura 18.	Modos de reflexión total .....	36
Figura 19.	Equipo ALD en funcionamiento, ubicado en Nanofab, UNISON. ....	37
Figura 20.	Esquema de un sistema ALD asistido por plasma .....	38
Figura 21.	Cámara de reacción cerrada operando con plasma.....	39

Figura 22.	Porta-muestras con un sustrato de aluminio con superficie reflectante antes de realizar depósito ALD. ....	39
Figura 23.	Múltiple de electroválvulas ALD. ....	40
Figura 24.	Sistema “Downstream plasma” utilizado para la fabricación del ALD asistido por plasma. ....	42
Figura 25.	Ilustración esquemática del TMA. Consiste en un átomo central de Al unido a tres ligandos de metilo .....	43
Figura 26.	Cilindros contenedores de compuestos organometálicos. ....	44
Figura 27.	Imagen del sustrato de aluminio. ....	44
Figura 28.	Depósito ALD de la muestra A. ....	46
Figura 29.	Representación esquemática de proceso ALD realizado. ....	47
Figura 30.	Diagrama de la metodología experimental. ....	48
Figura 31.	Espectros XPS de los sustratos de aluminio sin depósito ALD .....	51
Figura 32.	Figura 32.Comparación de los espectros de alta resolución del Al 2p, C 1s, y O 1s de la muestra R. ....	52
Figura 33.	.Espectros XPS de los sustratos de aluminio de la serie 1 incluyendo la muestra A de 500 ciclos y el sustrato de referencia R. ....	53
Figura 34.	Comparación de los espectros de alta resolución del Al 2p, C 1s, y O 1s de las muestras de la serie 1 y muestra A. ....	54
Figura 35.	Espectros XPS de los sustratos de aluminio de la serie 2. ....	55
Figura 36.	Comparación de los espectros de alta resolución del Al 2p, C 1s, y O 1s de las muestras de la serie 2. ....	56
Figura 37.	Espectros XPS de la muestra B con y sin erosión de Ar+. ....	57
Figura 38.	Espectros de alta resolución de la muestra B para los elementos; a) Al 2p, b) C 1s y c) O 1s. ....	58
Figura 39.	Espectro general XPS de la película de AlN de la muestra C .....	60
Figura 40.	Espectros de alta resolución de la película de AlN para los elementos; a) Al 2p, b) C 1s, c) N 1s y d) O 1s .....	61
Figura 41.	Micrografía SEM de sección transversal del sustrato de aluminio donde se aprecia la rugosidad en la superficie (parte superior del sustrato). ....	62
Figura 42.	Espectros de reflectancia Uv-Vis de las muestras de la serie 2 y la película de AlN de la muestra C. ....	63
Figura 43.	Espectros de reflectancia UV-Vis de películas delgadas de AlN en función de la presión del nitrógeno mediante la técnica de ablación con láser pulsado .....	64



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Parámetros utilizados en los depósitos ALD.....	45
Tabla 2.	Depósitos ALD realizados en el trabajo experimental.....	46
Tabla 3.	Condiciones de depósito ALD de las muestras seleccionadas para caracterizaciones.....	49
Tabla 4.	Picos XPS identificados en las muestras analizadas.....	50
Tabla 5.	Enlaces químicos dentro del pico Al 2p para películas delgadas de AlN.....	60

# RESUMEN

En este trabajo se presenta la aplicación de un recubrimiento basado en películas delgadas y ultra delgadas de AlN sobre sustratos de aluminio pulido para aplicaciones en espejos de sistemas de concentración solar que también se conoce como tecnologías termosolares de concentración (CST por sus siglas en inglés). Esto debido a la necesidad creciente de implementar materiales avanzados basados en tecnología de superficies para el aprovechamiento de la energía solar. El recubrimiento se realizó mediante la técnica de MPALD utilizando TMA como precursor y radicales de nitrógeno generados en un plasma de alta densidad como reactante. Se realizaron depósitos de 1000, 500 y 100 ciclos ALD de TMA y radicales de N alternados por una purga de Ar. Se caracterizó la morfología y topografía de los sustratos de aluminio mediante imágenes de sección transversal obtenidas por SEM en las cuales se observó una morfología con rugosidades e imperfecciones. Esta característica influyó en la respuesta óptica de las películas depositadas por MPALD. Se analizó la composición química de los sustratos sin recubrir y con recubrimiento de AlN por XPS donde se observan los picos de los elementos principales presentes N 1s, Al 2s y Al 2p. Además, se observa la presencia de O 1s, la cual, es producto de la interacción de precursor metal-orgánico TMA con el óxido nativo de los sustratos de Al metálico y el oxígeno residual en la cámara de crecimiento debido a un vacío parcial. Se estudió la respuesta óptica en el rango UV-Vis de reflectancia difusa de los sustratos recubiertos donde se observa una reducción considerable en el porcentaje de reflectancia en la región UV (250-400 nm) pasando de una reflectancia >70% para los sustratos sin recubrir a una reflectancia <60% en los sustratos recubiertos con las películas delgadas de AlN. La reducción de la reflectancia en la región UV que presentan los recubrimientos de AlN demuestran que es una propiedad beneficiosa para aplicaciones donde sólo sea necesario reflejar luz en el rango del visible, como en el caso de los sistemas de concentración fotovoltaica CPV, donde la superficie absorbidora consiste en una celda fotovoltaica y la radiación UV afecta la eficiencia del dispositivo.

# I. INTRODUCCIÓN

Uno de los principales retos que enfrenta el mundo en la actualidad es la problemática de los recursos energéticos cuya demanda va en aumento, ya que alrededor del 80% provienen de combustibles fósiles, que, además de ser recursos no renovables, su conversión a otros tipos de energías produce una alta contaminación ambiental debido a las emisiones de gases que se generan. Para hacer frente a estos problemas, en los últimos años se le ha dado gran importancia a la toma de medidas encaminadas a promover el uso de fuentes energéticas de origen renovable, entre ellas se encuentran; la energía solar, la energía eólica, la biomasa, la energía geotérmica, la energía nuclear, las pequeñas centrales hidráulicas y la oceánica [1]. Referente a la energía solar, se sabe que es el recurso renovable más abundante en el mundo y se considera que cerca de  $1.7 \times 10^{22}$  J llegan a la tierra en 1.5 días, lo que equivale a  $4.72 \times 10^{18}$  Wh<sup>-1</sup> [2]. Por lo tanto, esta energía es capaz de satisfacer todas las necesidades de la humanidad.

La localización geográfica y el clima del desierto de Sonora tienen las condiciones óptimas para el desarrollo de sistemas de generación de energía solar, particularmente para las tecnologías termosolares de concentración (CST por sus siglas en inglés). La figura 1 muestra un mapa de Irradiación solar Normal Directa (DNI, por sus siglas en inglés) promediada durante un año [3]. El fundamento básico de los sistemas CST consiste en el uso de espejos que concentran directamente la luz solar en un área reducida aumentando la intensidad energética. Claramente, este recurso natural limpio es una fortaleza y una oportunidad que permitiría a esta región liderar el mundo en la generación de energía limpia y con ello luchar contra la contaminación ambiental y el cambio climático aprovechando la energía limpia.

Sin embargo, un inconveniente de los sistemas CST es la fragilidad de los espejos de vidrio. El espejo puede quebrarse debido a efectos de los cambios climáticos, vandalismo o errores de operación, lo cual puede tener un impacto negativo en el aspecto económico para quienes los producen a gran escala y para quienes los adquieren. Si estos espejos fueran de aluminio, las instalaciones de energía solar tendrían una vida útil mucho mayor debido a que serían livianos y tendrían mejores propiedades mecánicas que los espejos de vidrio, lo que implica un manejo más simple y seguro, reduciéndose los costos de producción.

En el presente proyecto se plantean innovaciones tecnológicas aplicadas al aluminio y el depósito de capas atómicas de recubrimientos protectores para producir espejos de concentración solar mediante un proceso de depósito de capa atómica (ALD, por sus siglas en inglés) de donde se deriva la técnica asistida por plasma (PEALD). Esta técnica puede depositar materiales de óxidos y nitruros en escala nanométrica sobre un sustrato en un ambiente de baja temperatura y vacío. Esto con el propósito de proteger superficies concentradoras solares que se exponen al daño climático y preservarlas para su uso en exteriores con lo cual se puede aprovechar de una mejor manera la energía solar y resistir el clima del desierto de Sonora.

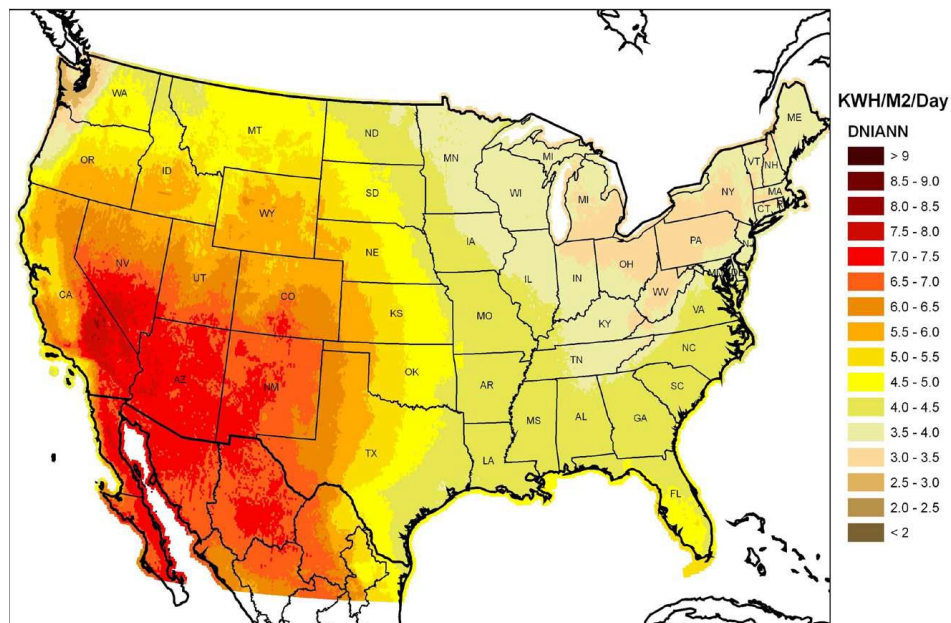


Figura 1. Mapa de irradiación normalizada directa solar anual (luz directa) cortesía de NREL [3].

## 1.1 Planteamiento del problema

Los espejos de vidrio usados en los sistemas CST están diseñados para durar en promedio 30 años y han sido probados en el campo. Sin embargo, este promedio incluye casos en los que duraron períodos mucho más cortos. Esta tasa de fracaso puede ser económicamente desfavorable para plantas a gran escala. Por otra parte, en el caso de pequeñas comunidades,

si los espejos de sus sistemas CST adquiridos se rompen en poco tiempo, se podría poner en peligro la inversión de dichas personas e incluso su sustento. Esto es especialmente probable en el desierto de Sonora, donde las tormentas monzónicas estacionales pueden producir un viento intenso.

Para dar solución a este problema se buscan alternativas de materiales que tengan propiedades ópticas y mecánicas necesarias para sustituir a los espejos convencionales utilizados en sistemas ópticos de concentración solar. Con ello se propone el uso de sustratos reflectantes de aluminio cuya superficie puede ser mejorada con recubrimientos de películas delgadas de AlN, las cuales se caracterizan, según la literatura, por brindar una alta protección contra la oxidación del aluminio en condiciones ambientales severas debido a su alta estabilidad química y física, además de ser ópticamente transparente a la radiación solar.

## **1.2 Justificación del proyecto**

Como se había mencionado, la localización geográfica y el clima del desierto de Sonora permiten ampliamente el desarrollo de tecnologías de aprovechamiento eficiente de la energía solar. Por lo tanto, este proyecto está centrado en la investigación e innovación en materiales para el desarrollo de sistemas CST, donde se requiere de un arduo trabajo multidisciplinario. De esta manera el área de nanotecnología juega un papel clave en el estudio y desarrollo de recubrimientos que puedan sustituir a costosos materiales en bulto, con el propósito de reducir costos de fabricación, lograr un alto desempeño y larga vida útil al ser expuestos a condiciones climáticas severas.

Tomando en cuenta lo mencionado anteriormente, la propuesta de un material versátil y ligero que pueda sustituir a los espejos reflectores convencionales utilizados en los sistemas CST, implica el desarrollo de recubrimientos avanzados que sirvan de protección contra el medio ambiente y a su vez mejoren las propiedades ópticas del material reflector. Para que esto sea posible, la Universidad de Sonora cuenta con una herramienta de alta tecnología que consiste en un sistema ALD que incluye un modo asistido por plasma de microondas (MPALD, por sus siglas en inglés), en el cual se realizaron depósitos de películas delgadas

con espesores menores a 50 nm, sobre sustratos de aluminio con superficie reflectante (conocidos como espejos de aluminio).

### **1.3 Objetivo general**

Depositar recubrimientos nanométricos de películas de nitruro de aluminio (AlN) sobre sustratos de aluminio mediante la técnica ALD asistida por plasma de microondas (MPALD) para posibles aplicaciones en sistemas CST.

#### **1.3.1 Objetivos específicos**

- Sintetizar AlN usando la técnica MPALD, usando sustratos de aluminio con superficie reflectante.
- Caracterizar la composición química de las películas depositadas por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).
- Realizar caracterización óptica de las películas depositadas por la técnica de UV-Vis de reflectancia difusa.
- Realizar caracterización morfológica de la superficie de los sustratos de aluminio por microscopía electrónica de barrido (SEM).

### **1.4 Estado del arte**

#### **1.4.1 Estudios previos en recubrimientos para espejos en sistemas CST**

En los últimos años ha crecido exponencialmente la demanda de energía a nivel global lo que ha provocado una crisis energética, por esta razón han aumentado los esfuerzos para aprovechar eficientemente la energía solar ya que es una fuente de energía inagotable y limpia [4]. Para que ello sea posible existen dos tipos de tecnologías; las de conversión fotovoltaica y las de conversión fototérmica; estas últimas son más conocidas como tecnologías termosolares de concentración CST [5].

La función de los sistemas CST es concentrar y utilizar los rayos del sol para alimentar procesos como la generación de electricidad, purificación de agua, cocción y calefacción que podrían ser una de las formas más eficaces de proporcionar energía sostenible y segura [6]. Los sistemas CST utilizan reflectores o espejos (sistemas ópticos) para concentrar una gran cantidad de luz solar sobre una superficie pequeña (absorbedor). Así, el calor pasa a un fluido térmico (agua, aire, aceite o sales fundidas) y pueden operar en un rango de temperaturas entre 50 y 2000 °C [7], llegando a obtener flujos radiativos del orden de MW/m<sup>2</sup> [7]. Las configuraciones más comunes de concentradores solares son: reflector lineal de Fresnel, receptor de torre central, plato parabólico y cilindro parabólico (figura 2) [8].

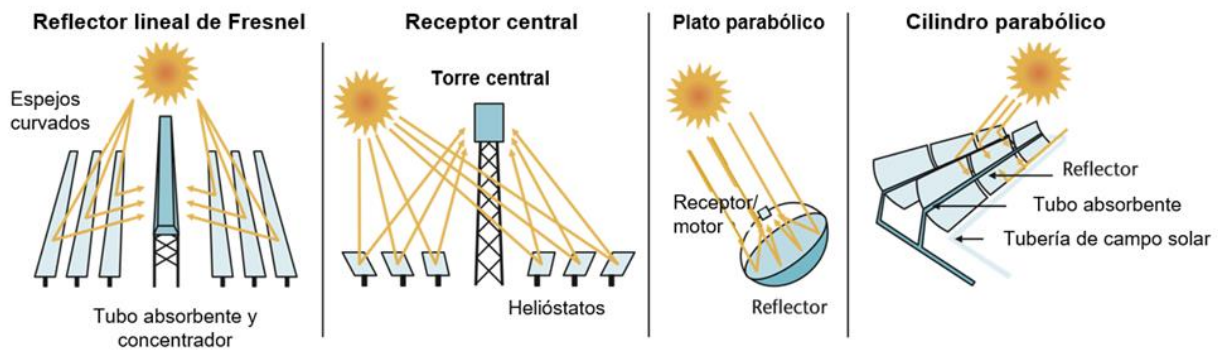


Figura 2. Tecnologías CST más comunes [8].

Dentro del campo de las tecnologías CST se busca constantemente mejorar el rendimiento tanto de reflectores como de absorbentes en términos de costos, eficiencia, mantenimiento y vida útil, lo que ha llevado a investigadores de todo el mundo a realizar un gran esfuerzo para desarrollar y preparar recubrimientos novedosos para diferentes aplicaciones y condiciones de operación, usando diferentes combinaciones de materiales, destacando el uso inteligente de películas delgadas en lugar de costosos materiales a granel [6]. Considerando la diversidad de componentes que constituyen a un sistema CST, este capítulo se centra específicamente en el estado del arte de los espejos solares o reflectores que colectan y reflejan la luz solar.

Al igual que el resto de los componentes de los sistemas CST, los espejos solares dependen de varios fenómenos como la absorción, reflexión, re-emisión y transmisión de la luz que pueden verse afectados por factores como [6]:

- Propiedades físicas y químicas de los materiales.
- Longitud de onda de la luz, su intensidad y su ángulo de incidencia.
- Propiedades de la superficie con o sin recubrimientos.
- Factores ambientales.

Los tratamientos superficiales o películas delgadas de recubrimientos en espejos solares se utilizan ampliamente para mejorar su rendimiento, pero en la actualidad se utilizan principalmente para proteger a los reflectores metálicos de la corrosión [6]. Además, se ha informado en numerosas investigaciones que los recubrimientos de película delgada pueden mejorar el rendimiento, al proteger las superficies de abrasión, corrosión y suciedad [6].

Comúnmente se utilizan revestimientos delgados de plata o aluminio como materiales reflectores en los sistemas CST [6][9]. Se busca conservar su reflectividad que depende principalmente de la estructura de su superficie que a su vez depende del proceso de depósito, crecimiento y acabado superficial. En general, el aluminio y la plata tienen una reflectividad en el visible del 88% y 98% respectivamente [6].

Debido a que ambos metales tienden a oxidarse rápidamente se les protege con diferentes recubrimientos, por ejemplo, a los reflectores de plata se le aplica una capa altamente transparente a base de sílice, y en el caso del aluminio se somete a una oxidación controlada para formar una capa delgada de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). En la figura 4 y 5 se muestran las arquitecturas típicas para espejos de aluminio y plata respectivamente [6].



Vidrio bajo en hierro de 4-5 mm para maximizar la transmisión
Capa reflectante plateada
Capa protectora trasera para evitar la oxidación de la plata (por ejemplo cobre)
Capa de pintura para evitar la corrosión de los metales
Capa de pintura adicional para evitar la corrosión
Capa estable a los rayos UV para aumentar la resistencia y ayudar a prevenir la abrasión (por ejemplo, acrílico)

Figura 3. Esquema que muestra las capas de revestimiento para proteger los espejos plateados de la corrosión [6].

Recubrimiento protector
Capa protectora de óxido
Capa reflectante de aluminio mejorada
Sustrato de aluminio pulido

Figura 4. Esquema que muestra los recubrimientos para proteger el aluminio de la corrosión y mejorar la reflexión [6].

Adicionalmente, un estudio reciente propone el reemplazo de plata por aluminio en espejos solares, además de realizar una mejora significativa en reflectancia añadiendo recubrimientos optimizados basados en capas dieléctricas alternadas de  $MgF_2/TiO_2$  con lo cual se obtendría una reflectancia de hasta 98%. A pesar de ser un estudio teórico, toma como punto de partida que las reservas mundiales de plata son bajas (se estiman menos de 20 años), lo que puede volver insostenible en un futuro cercano el despliegue de las tecnologías CSP [10].

Las técnicas más comunes para fabricar espejos solares conformados por varias capas de distintos materiales y sus respectivos recubrimientos se encuentran dentro de las tecnologías para preparar películas delgadas y recubrimientos nanoestructurados, cuyos espesores suelen oscilar entre 10 nm y 10  $\mu\text{m}$ . Los materiales utilizados pueden ser metálicos, semiconductores o dieléctricos que a su vez se encuentran respaldados por sustratos rígidos de metal, plástico o vidrio o por láminas flexibles de metal o plástico. Las principales técnicas de fabricación de recubrimientos son las siguientes [6][11]:

- Depósito físico de vapor (PVD).
- Depósito de vapor químico (CVD).
- Procesamiento químico húmedo.

Alternativamente a las tecnologías CST convencionales, se encuentra en creciente desarrollo la energía de concentración fotovoltaica (CPV por sus siglas en inglés) que consiste en un sistema óptico que colecta la luz solar y la dirige hacia una celda fotovoltaica de alta eficiencia que puede ser de silicio o celdas multiunión del tipo III-V [12]. De esta manera, las tecnologías CPV presentan una serie de ventajas como, una mayor eficiencia y reducción de costos en los materiales semiconductores. En la figura 3 se muestra un sistema CPV de alta concentración con discos parabólicos, desarrollado en colaboración con la Universidad de Arizona, que a su vez se encuentra dentro de un proyecto donde colabora la Universidad de Sonora, la Universidad Nacional Autónoma de México y el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología [13].



Figura 5. Concentrador PV de disco parabólico con celdas triple unión y óptica Kohler [14].

## II. MARCO TEÓRICO

### 2.1 Depósito de capa atómica (ALD)

La técnica ALD fue desarrollada inicialmente en la década de 1960 por V.B. Aleskovskii y colaboradores y posteriormente en Finlandia en la década de 1970 por el Dr. Tuomo Suntola y sus colaboradores [15],[16]. Inicialmente desarrollaron una tecnología industrial de depósito de película delgada denominada como “Epitaxia por Capa Atómica” (ALE) para producir pantallas planas electroluminiscentes de película delgada (TFEL) basadas en ZnS: Mn, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> TiO<sub>2</sub> [15] . Hoy en día ALD tiene un gran campo de aplicación en tecnologías modernas por su capacidad de producir películas ultra delgadas con una buena conformidad y uniformidad en sustratos con topologías exigentes, además de ser una de las técnicas de depósito más precisas para el proceso moderno de fabricación de semiconductores.

#### 2.1.1 Principio básico de ALD

ALD es un proceso de depósito de película delgada en fase de vapor que pertenece al grupo de depósito física de vapor (CVD). Las principales diferencias consisten en el modo en que se llevan a cabo las reacciones químicas y su operación a temperaturas relativamente bajas (generalmente de 150 a 350 °C) [16]. El ALD se basa en reacciones superficiales secuenciales auto-limitadas e independientes de moléculas reactivas gaseosas que forman una sub-monocapa de película sobre un sustrato [17]. De esta manera se pueden lograr el depósito de recubrimientos de películas ultra finas con un control de espesor sub-nanométrico extremadamente preciso. Las películas que son depositadas por ALD muestran una alta calidad del material, alta uniformidad, control de crecimiento preciso y buena conformalidad (figura 6). Dentro de los materiales que pueden sintetizarse con ALD se encuentran óxidos, nitruros, sulfuros y metales[18] .

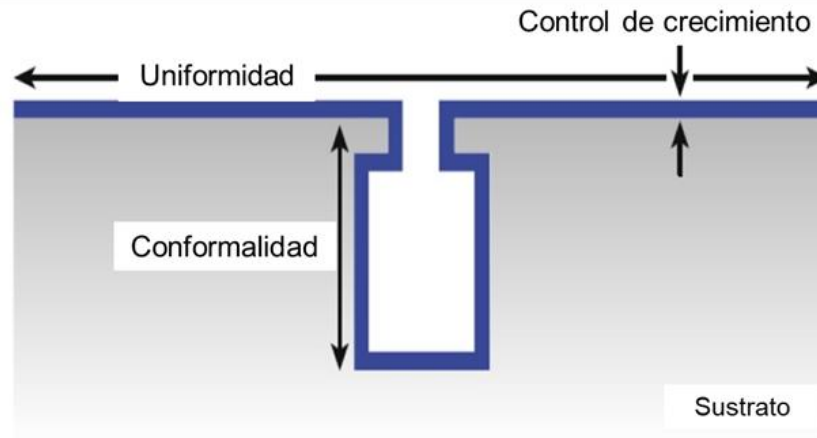


Figura 6. Definiciones semánticas de características en el crecimiento de películas delgadas en un sustrato plano para una estructura 3D [19].

Un proceso típico de depósito de película delgada por la técnica ALD consiste en pulsos alternos secuenciales de precursores químicos en estado gaseoso que reaccionan con el sustrato. Estas reacciones individuales y superficiales se conocen como semi-reacciones y forma solo una parte de la síntesis del material a depositar. El crecimiento de la película ocurre comúnmente dentro de una cámara de vacío ( $< 1$  Torr), también conocida como cámara de reacción, donde se introducen pulsos de manera secuencial de vapor precursor y gas de purga [20]. Durante la introducción de cada precursor, las reacciones químicas tienen lugar en los sitios reactivos disponibles en la superficie del sustrato, con lo cual sólo se puede depositar un número finito de moléculas, autolimitando el crecimiento de la película a un cierto espesor de monocapa dentro de un sólo ciclo ALD. En la mayoría de los casos, estas reacciones químicas se pueden activar suministrando energía térmica al sustrato.

### 2.1.2 Mecanismo ALD

Un ciclo ALD ideal unitario de un material binario formado por un precursor A y un precursor B está compuesto por cuatro pasos separados que se ilustran en la figura 7 y se explican a continuación [17]–[19]:

1. Primera exposición al precursor A en fase gaseosa. En este paso el precursor se adsorbe químicamente en sitios reactivos de la superficie del sustrato de manera auto-terminada y se forman productos de reacción.
2. Eliminación del precursor en exceso sin reaccionar y de los subproductos de la reacción purgando el reactor con un gas inerte, que también se conoce como gas de barrido (por ejemplo, N<sub>2</sub> o Ar). En este paso se ha concluido el primer semi-ciclo.
3. Exposición al segundo precursor (precursor B) en fase gaseosa. En este paso el precursor se adsorbe químicamente en sitios reactivos de la superficie del sustrato de manera auto-terminada y se forman productos de reacción.
4. Segunda purga o eliminación del segundo precursor en exceso sin reaccionar.

En esta reacción binaria, el precursor A reacciona con los sitios disponibles de la superficie hasta que se han consumido, dando como resultado una sub-monocapa con diferentes sitios reactivos que son incompatibles para la reacción posterior con el precursor A, mientras que el precursor B se elige en función de que sea compatible para la reacción con los sitios de la superficie que deja el precursor A. Estas secuencias de reacción “AB” pueden repetirse hasta que se logre el espesor deseado (figura7) [21].

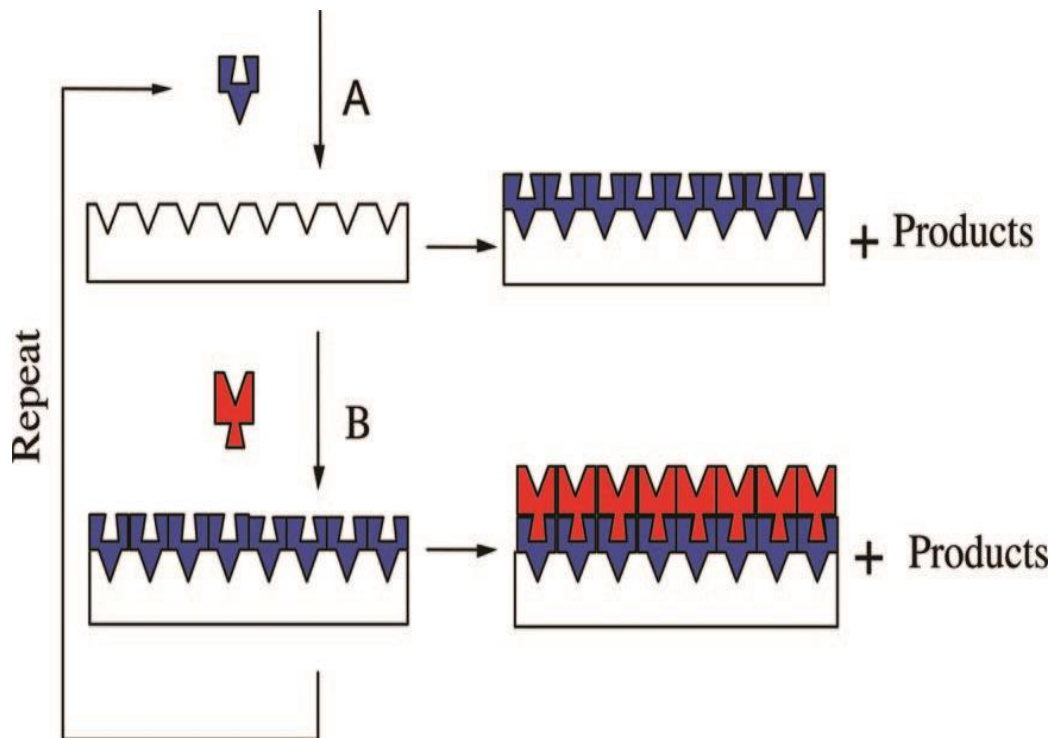


Figura 7. Representación esquemática de ALD usando química de superficie autolimitante y una secuencia de reacción binaria AB [22].

### 2.1.3 Comportamiento no ideal y características del proceso ALD

La principal característica de un proceso ALD es su crecimiento saturado, es decir, la reacción entre la molécula de reactivo y el sustrato debe ser autolimitante, por lo tanto, se puede suministrar un exceso de precursor sin afectar los mecanismos de reacción. En teoría, con la dosis de un precursor sobre la superficie reactiva de un sustrato, se permite una cobertura superficial del 100%. Sin embargo, en la práctica la cantidad de material que crece por ciclo o por semirreacción es menor que una monocapa debido a un efecto conocido como impedimento estérico, que ocurre cuando los reactivos ocupan un número limitado de sitios reactivos y los ligandos voluminosos de las moléculas precursoras cubren una parte de la superficie, lo cual hace que algunos sitios reactivos de la superficie sean inaccesibles para las moléculas reactivas (figura 8). El crecimiento limitado de una monocapa también puede deberse a un número limitado de sitios reactivos en la superficie, donde el número de sitios de unión es menor que el requerido para lograr una cobertura completa [23]–[25].

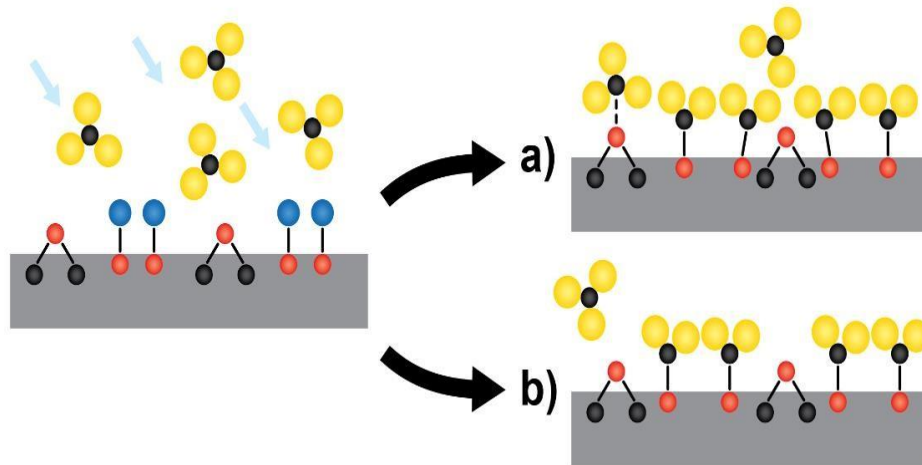


Figura 8. Ilustración esquemática de los mecanismos de adsorción química irreversible que causan una saturación superficial no deseada: a) impedimento estérico, b) sitios superficiales no reactivos [23].

Cada ciclo ALD adquiere un espesor que se conoce como crecimiento por ciclo (GPC, por sus siglas en inglés). En la mayoría de los procesos el GPC no depende del número de ciclos ALD, por lo que el espesor total de la película se puede calcular fácilmente multiplicando el GPC por cuantas veces se repite el ciclo [26].

La tasa de crecimiento del proceso ALD debe ser estable independientemente de la dosis de gas inyectada dentro del reactor. Para conocer el crecimiento óptimo se puede construir una curva de saturación, donde, inicialmente la tasa de crecimiento será baja debido a una condición de subdosificación, llegando a una estabilización al aumentar las dosis de precursor hasta llegar a un "exceso razonable" [21]. La figura 9 se presenta comúnmente como prueba del crecimiento ALD donde la tasa de crecimiento se satura en función de la longitud (calculada en tiempo) del pulso precursor.



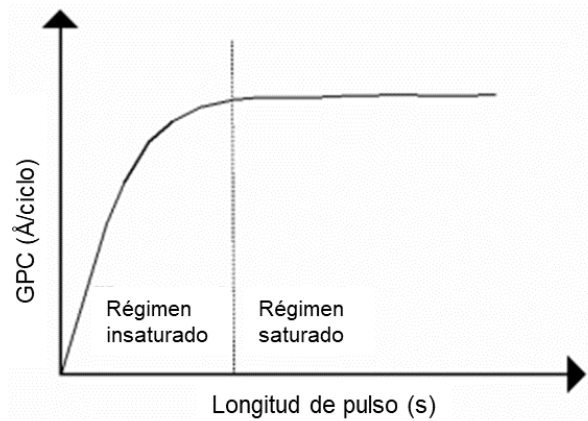


Figura 9. Curva característica de ALD donde el crecimiento por ciclo se satura en función de la longitud del pulso del precursor [27].

### 2.1.4 Ventana ALD

La ventana ALD es un rango de temperatura en el cual ocurre un crecimiento auto-limitado que se vuelve invariable, es decir, la tasa de crecimiento resulta bastante estable dentro del error experimental respecto a la temperatura [21],[27]. Generalmente, para la mayoría de los procesos de ALD que utilizan precursores metalorgánicos, la ventana de temperatura cae en el rango de 100 a 350 °C [17]. La figura 10 muestra una ventana de temperatura para un proceso ALD binario.

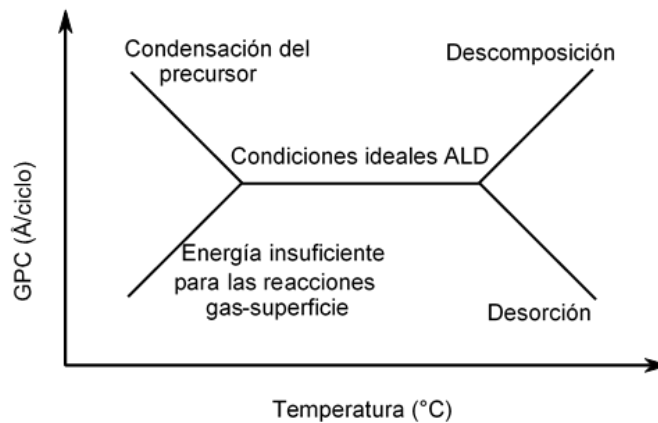


Figura 10. Representación esquemática de las limitaciones de la ventana de temperatura ALD.

En cualquier proceso químico, la velocidad de reacción va a depender de varios factores como la concentración de los reactivos, la energía de activación, la temperatura, etc. Además de estos factores, la velocidad de crecimiento de una película por ALD también depende de los flujos de los reactivos y su probabilidad de adherencia que es probabilidad de que un reactivo se adsorba o se adhiera a la superficie del sustrato. En la ecuación 1 se presenta la relación entre la probabilidad de adherencia y el flujo incidente:

$$R_{\text{ads}} = S * F \quad (1)$$

donde  $R_{\text{ads}}$  es la tasa de adsorción,  $S$  es la probabilidad de adherencia y  $F$  es el flujo incidente sobre el sustrato [28],[29]. Es importante mencionar que el flujo incidente permanece constante durante todo el proceso, mientras que la probabilidad de adherencia se reduce a medida que disminuye el número de sitios disponibles en el sustrato al avanzar la reacción. A temperaturas y tasas de crecimiento fuera de la ventana de temperatura ALD, ocurren varios fenómenos. A continuación, se analiza una breve descripción de éstos [29],[19]:

#### **2.1.4.1 Condensación**

A bajas temperaturas, algunos reactivos o sus fragmentos pueden condensarse sobre el sustrato, dando lugar a una reacción tipo CVD cuyo GPC será más alto que las reacciones ALD.

#### **2.1.4.2 Descomposición**

A altas temperaturas, es posible que un precursor se descomponga. Esto puede conducir de nuevo a reacciones de tipo CVD y a un aumento del GPC.

#### **2.1.4.3 Baja reactividad**

Las reacciones de ALD se activan térmicamente, por lo tanto, a bajas temperaturas, la reactividad de los precursores puede ser críticamente baja, lo cual puede conducir a un GPC muy bajo.

#### 2.1.4.4 Desorción de especies

A altas temperaturas, las especies adsorbidas en los sitios de la superficie pueden desorberse si la energía térmica proporcionada excede la energía requerida para mantener las especies adsorbidas al sustrato. Esto conduce a una disminución del GPC global de la reacción.

#### 2.1.5 Linealidad del crecimiento por ALD

Una característica del comportamiento autolimitante de las reacciones ALD es la linealidad (ver figura 11), lo que indica que el espesor de la película aumenta en una cantidad fija con cada ciclo ALD y la tasa de crecimiento se vuelve lineal [26] [17][11]. Este comportamiento es el que se busca lograr en todos los procesos ALD.

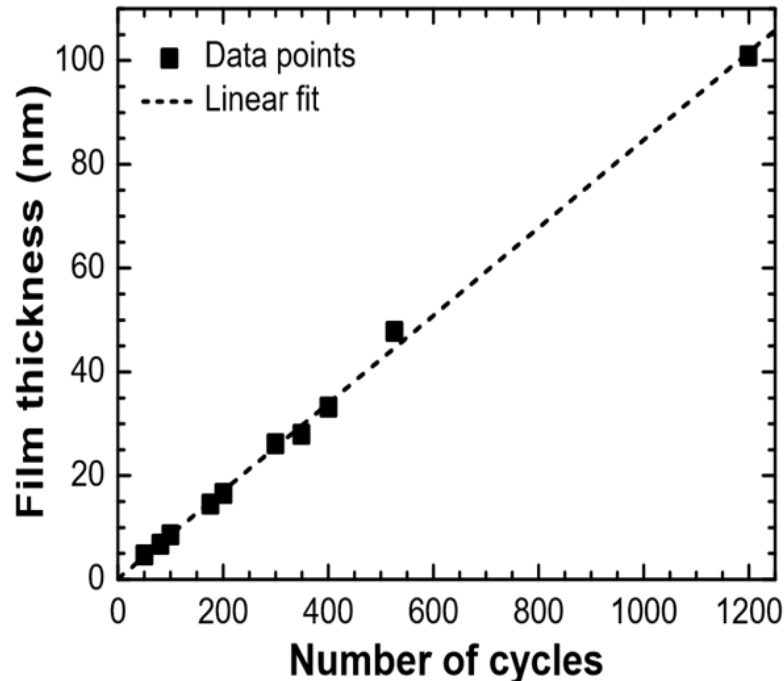


Figura 11. Espesor de la película frente al número de ciclos de depósito para películas de AlN depositadas a 185 °C [30].

## 2.2 Breve introducción al plasma

Un plasma es una colección de partículas cargadas, electrones, iones, átomos neutros, radicales y fotones, que, en promedio, se encuentra en promedio eléctricamente neutro debido

al equilibrio de carga entre las diferentes especies reactivas [31]. El plasma se puede crear por campos eléctricos que producen aceleración y calentamiento de los electrones, los cuales son capaces de ionizar especies en fase gaseosa por medio de colisiones inducidas por electrones. Con ello se puede compensar las colisiones de pérdidas de electrones y de esa manera se puede sostener el plasma [29][32][33].

La temperatura media de los electrones (que se obtiene de la energía cinética del electrón),  $T_e$ , es  $\sim 3.5 \times 10^4$  K (aproximadamente 3 eV) mientras que la temperatura del gas,  $T_{gas}$  permanece relativamente baja (300-500 K) [29][32][31]. Por otra parte, debido a las bajas presiones que se emplean en los procesos de plasma, se obtienen condiciones de desequilibrio se le denomina "plasma frío". Además, los electrones que tienen alta energía no solo pueden ionizar especies, también pueden disociar y excitar el gas reactivo a través de colisiones de impacto electrónico. Esto da lugar a la formación de neutrales atómicos y moleculares reactivos (conocidos como "radicales de plasma"), iones y fotones [29] [32].

Cuando los estados excitados electrónicamente regresan a su estado fundamental, emiten su energía en forma de radiación electromagnética, que se puede medir mediante espectroscopia de emisión óptica (OES), es decir, se mide la emisión visible del plasma y al conocer su huella dactilar espectral se puede extraer información sobre las especies presentes en el plasma, además de conocer procesos químicos y físicos que ocurren en la región de plasma. En la figura 12 se muestran los espectros OES de  $O_2$ ,  $H_2$  y  $N_2$ , donde se aprecian sus colores característicos[32] [34].

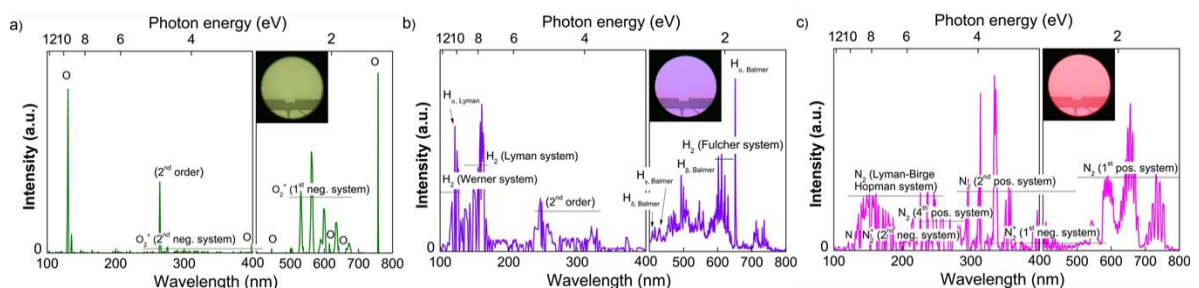


Figura 12. Tres espectros OES de diferentes tipos de gases ionizados (a) oxígeno, (b) hidrogeno y (c) nitrógeno[32].

## 2.3 ALD asistida por plasma (PEALD)

La técnica ALD asistida por plasma (PEALD) es una variante de ALD térmica donde las reacciones son activadas por plasma en lugar de procesos completamente activados térmicamente [35][36]. Por lo general en PEALD, el co-reactante no metálico (por ejemplo,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  o  $\text{H}_2$ ) se activa con plasma para aumentar y mejorar su reactividad, con lo cual se requiere menos energía térmica en la superficie de depósito, de esta manera la naturaleza ionizada del plasma puede crear una atmósfera reactiva incluso a bajas temperaturas, agregando diversidad funcional al proceso ALD [37]. Además, se pueden utilizar reactivos que serían energéticamente inaccesibles para procesos de ALD térmico [37][23].

En el plasma se encuentran contenidas todas aquellas especies químicamente activas y energéticas creadas dentro de la región de descarga e incluyen iones, radicales, electrones y fotones (predominantemente en la región UV). Los iones juegan un papel muy importante en el mantenimiento del plasma. El "grado de ionización" del plasma, generalmente es muy bajo ( $10^{-6}$ ,  $10^{-3}$ ) comparado con el flujo de los radicales plasmáticos que interactúan con la superficie; esto se debe a que los iones se recombinan rápidamente con los electrones [33]. Por otra parte, los radicales no se recombinan fácilmente y pueden existir fuera de la región de descarga [37][36][23]. Esto significa que las reacciones químicas superficiales se rigen por la interacción de los radicales del plasma además de que actúan como agentes altamente reactivos para el crecimiento de la película [36][38].

En la actualidad, la técnica PEALD ha sido ampliamente investigada por la comunidad de investigación de materiales, ya que se ha demostrado producir exitosamente películas delgadas de óxidos, nitruros y metales. A continuación, se muestran algunas de las ventajas y beneficios potenciales de la técnica PEALD [21][38]:

- Propiedades mejoradas de la película y reacciones versátiles debido a una temperatura de proceso reducida.
- Capacidad de modificar la superficie mediante la exposición al plasma.
- Aumento potencial de la tasa de crecimiento de algunos procesos junto con la posibilidad de reducir la duración total del ciclo.

- La posibilidad de ampliar la elección de materiales que pueden depositarse mediante procesos ALD e introducir elementos dopantes alternativos durante la etapa de plasma.

### 2.3.1 Configuraciones de PEALD

Hoy en día se utiliza un número creciente de configuraciones de reactores de plasma para ALD que se han producido para fines de investigación, hasta los que se encuentran disponibles comercialmente. En la técnica PEALD, las especies de plasma se pueden generar con varios tipos de generadores de plasma que se basan en campos eléctricos y electromagnéticos. En todos los casos, el principio de funcionamiento es el mismo y se basa en la aceleración de electrones en un campo eléctrico y sus colisiones inelásticas con el gas que se encuentre presente. Durante la generación de plasma se lleva a cabo un impulso y transferencia de energía que es capaz de excitar, ionizar o disociar (es decir, generar reactivos atómicos o moleculares neutrales) los gases de proceso (por ejemplo: Ar, He, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> y CO<sub>2</sub>) [33][23]. Dependiendo del diseño del reactor y de las interacciones entre las especies de plasma y el sustrato se pueden distinguir tres clases principales de configuraciones de PEALD, etiquetadas como plasma directo, plasma remoto y mejorado con radicales, las cuales se describen a continuación (ver figura 13) [39][40].

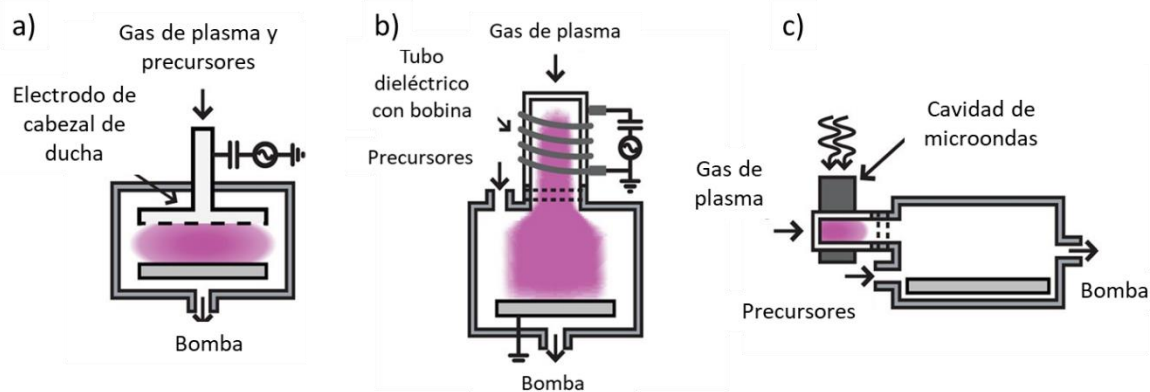


Figura 13. Varias configuraciones de reactores para plasma asistido; (a) ALD asistido por plasma directo, (b) ALD por plasma remoto y (d) ALD mejorado por radicales [36].

### **2.3.1.1 ALD de plasma directo**

El plasma directo es un modo de procesamiento donde el sustrato queda dentro de la zona principal de plasma y queda expuesto a iones de alta energía, electrones y radicales que contribuyen a la formación de la película [37][39][37]. Sin embargo, el bombardeo de especies de alta energía hacia la superficie de depósito puede provocar daños significativos en las muestras. Por otra parte, se ha demostrado que el funcionamiento en el modo de plasma directo permite modificar una serie de propiedades de la película controlando la cantidad de bombardeo iónico, gracias a la energía adicional suministrada a las especies superficiales adsorbidas [36].

La configuración más común de plasma directo proviene directamente del campo de las técnicas de depósito de vapor químico mejorada con plasma (PECVD) que consiste en dos electrodos paralelos, uno está cargado mientras que en el otro se coloca el sustrato y está conectado a tierra. El plasma que se genera es acoplado capacitivamente (CCP) a radiofrecuencia RF (normalmente con una señal de RF de 13.56 MHz) que se genera en el electrodo superior (figura 13 (a)). Las presiones típicas de operación utilizadas durante el paso de plasma en ALD de plasma directo son del orden de 1 Torr y en algunos casos <100 mTorr para un reactor de placas paralelas de RF [32][37][29].

### **2.3.1.2 ALD de plasma remoto**

En una configuración de plasma remoto, el sustrato sobre el que se realiza el depósito se coloca fuera de la zona principal de generación de plasma. Esta configuración se puede distinguir de la técnica ALD mejorada por radicales debido a que se encuentra presente plasma activo sobre el sustrato donde las densidades de iones y electrones no ha disminuido a cero [36][41]. En contraste, el flujo de radicales hacia el sustrato puede ser mayor comparado con ALD mejorada por radicales. Con ALD de plasma remoto se permite más control en la composición y propiedades del plasma de lo que es posible con ALD de plasma directo [41][36][41].

Los reactores de plasma más comunes para ALD de plasma remoto son el plasma acoplado inductivamente (ICP) que funciona a presiones bajas (por ejemplo, 10-200 mTorr) y el plasma basado en microondas, el cual tiene una ventaja de mayor densidad de plasma en

comparación con ICP [40]. Cabe señalar que el plasma de microondas es difícil de sostener durante la pulsación de precursores alternativos, además de que no existe un sistema ALD industrial que utilice el plasma de microondas, pero hay pocos informes de literatura sobre sistemas de ALD asistidos por plasma de microondas a nivel de investigación [37][42][43].

### **2.3.1.3 ALD mejorado por radicales**

El término "mejorado por radicales" se usa generalmente para describir configuraciones donde el plasma se genera a una gran distancia de la muestra, de modo que casi ninguna partícula cargada o fotón alcanza el sustrato excepción de los radicales generados en el plasma los cuales tienen suficiente vida útil para llegar a la superficie. La ventaja de ALD mejorado por radicales es que el sustrato o la película depositada no son dañadas por especies de plasma altamente energético, lo que permite el crecimiento de películas sobre sustratos sensibles al calor. Además, la pureza de la película suele ser más alta que la de las películas crecidas por ALD térmico donde a veces se pueden encontrar trazas del precursor [32], [39], [44].

En el presente trabajo se utilizó una variante de estas configuraciones que es una combinación de plasma remoto y mejorado por radicales con plasma generado por microondas MPALD (Microwave Plasma-assisted Atomic Layer Deposition, por sus siglas en inglés) [45].

## **2.4 Propiedades y aplicaciones del AlN**

Los compuestos binarios III-N, así como sus aleaciones ternarias y cuaternarias, pueden cubrir un rango espectral que va desde el rojo hasta el UV (1.9-6.2 eV), lo cual hace que sean materiales con una gran importancia tecnológica [46]. El nitruro de aluminio (AlN) cristaliza en el sistema hexagonal, con una estructura de tipo wurtzita que es la estructura termodinámicamente más estable para este compuesto [47]. Además, AlN es el material de brecha prohibida directa más ancha a temperatura ambiente ( $E_g = 6.2$  eV) que, junto con un índice de refracción alto ( $\sim 2.0$ ) y un coeficiente de absorción bajo ( $< 10^{-3}$ ) se vuelve un material muy atractivo para aplicaciones ópticas y optoelectrónicas [48]. Por ejemplo, el uso potencial de AlN en guías de ondas fotónicas, ya que limitaría los pulsos de luz a dimensiones



más pequeñas que en el espacio libre o guías de ondas de sílice debido a la relación de longitud de onda [47].

AlN es un semiconductor del grupo III-V, lo que le confiere propiedades luminiscentes, por lo tanto, es un buen material candidato para construir LED y láseres que emiten en el régimen ultravioleta [49]–[53]. La longitud de onda de emisión para la recombinación directa de electrones y huecos en AlN es de 210 nm, el valor más corto entre los semiconductores conocidos, por lo que es un candidato potencial para aplicaciones de detectores de UV profundo [47].

En un contexto distinto de aplicaciones, el AlN es un material cerámico extremadamente duro (valores que oscilan entre 10 y 14GPa. en la escala de Knoop), además posee un alto punto de fusión ( $\sim 2400$  °C), tiene una alta conductividad térmica ( $\sim 320$  W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> a 300 K, pero puede variar de 80 a 260 Wm<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> debido a la presencia de impurezas como oxígeno), esta propiedad es mejor que la de cualquier otro semiconductor a excepción del nitruro de boro, carburo de silicio y diamante [48], [51], [54]–[56]. Esta característica garantiza su uso en aplicaciones electrónicas de alta potencia como esparcidor de calor o sustrato donde la disipación de calor es un problema. Otras propiedades del AlN de gran interés es la resistencia a altas temperaturas y a la corrosión, por lo tanto, este material puede operar a temperaturas elevadas y en medios corrosivos, por ejemplo, en la fusión de metales y sus sales [51], [56]. También AlN es extremadamente resistente a la radiación por lo tanto se puede utilizar en dispositivos detectores de radiación [57].

#### **2.4.1 Películas delgadas de AlN**

La amplia aplicación de las películas delgadas de nitruro de aluminio ha despertado un creciente interés en el área de investigación debido a las propiedades ya mencionadas. Las películas delgadas de AlN de alta calidad tienen un alto índice de refracción ( $n = 1.8$ - $2.2$ ) y un bajo coeficiente de absorción ( $k < 10^{-3}$ ) y son transparentes en las regiones visible, infrarroja y ultravioleta con una alta transmisión óptica entre 0.2-12.5  $\mu\text{m}$  [48], [58]–[60]. Además, AlN es un material prometedor que ha sido aplicado en varios dispositivos y sensores, incluidos los dispositivos ópticos y optoelectrónicos, que incluso pueden operar en ambientes corrosivos y de alta temperatura [48], [59]

Las propiedades de las películas de AlN dependen de características como su cristalinidad, microestructura y composición química. Éstas a su vez dependen de la técnica de depósito que se utilice, fuentes de energía, elección de precursores y el control parámetros como la presión y temperatura, solo por mencionar algunos ejemplos.

En general, las películas delgadas de AlN se pueden sintetizar mediante técnicas de depósito Química por Vapor (CVD) y depósito Físico por Vapor (PVD). Algunos ejemplos de las técnicas más utilizadas son el depósito Químico por Vapores Órgano-Metálicos (MOCVD), Epitaxia por Haces Moleculares (MBE), Deposito por Capa Atómica (ALD), depósito por arco de vacío o arco catódico, pulverización catódica reactiva de CD/RF y pulverización catódica con haz de iones [48], [59], [61]–[64].

#### **2.4.2 Consideraciones para el crecimiento de películas delgadas de AlN por ALD**

El nitruro de aluminio es un material difícil de estudiar debido a la alta reactividad del aluminio, por lo tanto, se requiere de una alta pureza en los precursores y un entorno libre de oxígeno [51]. Por otra parte, en la mayoría de las técnicas anteriormente mencionadas se requiere de temperaturas relativamente altas, lo que limita el rango de materiales que puedan servir como sustrato y los diferentes parámetros de síntesis.

Como se había mencionado anteriormente, las técnicas ALD tienen la ventaja de realizar procesos de depósito a bajas temperaturas, en especial cuando el gas reactivo se energiza con plasma como en el caso de ALD asistido por plasma (PEALD). Esto da como resultado películas amorfas sin poros, con buena conformalidad incluso en topografía compleja cuyas propiedades mecánicas se ven mejoradas debido al su bajo estrés [65], [66]. En la figura 14 se muestra una micrografía SEM de una película de nitruro de aluminio depositada por PEALD [65].

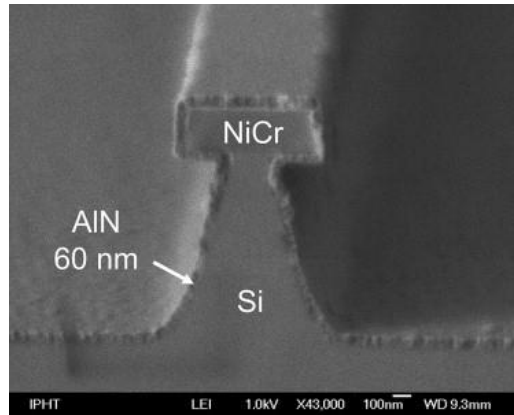


Figura 14. Imagen SEM de sección transversal de una película de ALD AlN de 60 nm de espesor y conformada sobre una estructura de Si / NiCr con socavación grabada [65].

En el depósito de películas delgadas de nitruro de aluminio por ALD es común utilizar como precursor el compuesto organometálico trimetilaluminio (TMA) en combinación con amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) [67]–[69]. Además, algunos autores han demostrado un método alternativo que utiliza TMA y un plasma de hidrógeno  $\text{H}_2/\text{N}_2$  en lugar de  $\text{NH}_3$  para hacer crecer AlN en diferentes sustratos [69]–[71].

Este último método se basa en que la composición del plasma juega un papel muy importante en el depósito de películas delgadas de nitruros, ya que se ha reportado que la ausencia del gas  $\text{H}_2$  en el proceso ALD ha dado lugar a películas con impurezas de carbono, con lo cual se especula la presencia de reacciones intermedias desfavorables entre el nitrógeno atómico y los grupos metilo ( $\text{CH}_3$ ) del precursor organometálico. Por lo tanto se ha encontrado que el  $\text{H}_2$  en el plasma de N ajustado de una manera correcta puede funcionar como agente reductor en el crecimiento del AlN ayudando a eliminar los radicales de  $\text{CH}_3$  [65], [70], [72], [73]

# III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

## 3.1 Técnicas de caracterización

### 3.1.1 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS por sus siglas en inglés), también conocida como espectroscopía electrónica para análisis químico (ESCA), es una técnica espectroscópica que es capaz de proporcionar información atómica y molecular sobre la superficie del material de manera cuantitativa y cualitativa [74], [75]. En XPS la superficie de la muestra se irradia con rayos X y los átomos de la superficie emiten fotoelectrones a causa de una transferencia directa de energía, que es característica del átomo emisor (a excepción de H y He). En este proceso, la diferencia entre las energías totales del átomo del estado inicial y final determinan la energía de enlace que es una aproximación a la energía del orbital electrónico [17], [19], [21], [74]. Con el análisis XPS se pueden obtener, entre otros datos, la siguiente información [21], [74], [75].

- Identificación de los elementos que existen en la superficie del material (composición elemental).
- Enlaces químicos que existen entre átomos y en la interfaz con el sustrato.
- Estado electrónico de los átomos.
- Estados de oxidación atómica.
- Pequeños cambios en la energía de enlace (desplazamiento químico).

#### 3.1.1.1 Fundamentos de XPS

XPS se basa en efecto fotoeléctrico que da lugar a una fotoemisión electrónica desde la superficie del material a analizar, debido a la irradiación de rayos X monocromáticos de baja energía (generalmente en el rango de 20-2000 eV). De esta manera los fotones interactúan con los niveles de valencia de las moléculas que componen al material y ocurre un proceso de ionización [17], [75], [76]. Consecuentemente, se emiten electrones desde las capas profundas o centrales de los átomos de la muestra que son detectados por su energía, donde la diferencia de energía de un fotón de rayos X y un fotoelectrón emitido equivale a la energía

de enlace asociada para cada orbital atómico central y es característica de cada elemento y su estado químico [76], [77] Esto conduce a la presencia de picos a energías particulares cuya intensidad se relaciona con la concentración del elemento detectado. Cuando la precisión de medición es de 0.1 eV puede asociarse a pequeños cambios en la energía de enlace (desplazamiento químico) que da información acerca del entorno químico en dicho elemento [75], [76].

Los rayos X pueden penetrar un sustrato varios micrómetros (longitud de trayectoria de los fotones), sin embargo, en los fotoelectrones ocurre una dispersión inelástica que da lugar a una pérdida de energía, lo que limita la profundidad desde la cual pueden escapar de la muestra [17], [75], [76]. Es decir, sólo los fotoelectrones que se originan dentro de una capa de decenas de Angstroms pueden salir de la superficie sin pérdida de energía; esto hace que el análisis XPS sea efectivo solo cerca de la región de la superficie de la muestra, por lo que se considera una técnica sensible a espesores nanométricos (~10 nm) [21], [37], [78]–[80].

En XPS los fotones de rayos X provienen de la transición  $K\alpha$  que son generados por una fuente que puede ser de Mg  $K\alpha$  (energía del fotón de 1253.6 eV) o fuente de Al  $K\alpha$  (energía del fotón de 1486.6 eV) [76], [81]. Estos fotones tienen una energía  $h\nu$  y al interactuar en la región de la superficie del material provocan la emisión de fotoelectrones con una energía cinética  $E_K$ , que es una cantidad medida por el espectrómetro y dependerá de la energía fotónica de los rayos X, por lo tanto, no es una propiedad intrínseca del material que se analiza. Por otra parte,  $E_B$  es la energía de enlace del electrón en términos del elemento al que pertenece y del nivel de energía atómica (que representa la fuerza de interacción entre el electrón  $n, l, m, s$  y la carga nuclear) [37], [77]. La relación de los parámetros que corresponden al fundamento básico de XPS está dada por la ecuación 2:

$$E_B = h\nu - E_K - \phi \quad (2)$$

Donde  $h$  es la constante de Planck ( $6.62 \times 10^{-34}$  J·s),  $\nu$  es la frecuencia (Hz) de la radiación incidente (por lo tanto el producto  $h\nu$  es la energía del fotón) y  $E_K$  es la energía cinética. Debido a que las energías de enlace  $E_B$  de los niveles de energía en los sólidos se miden respecto al su nivel de Fermi en lugar del nivel de vacío se aplica una corrección a la ecuación

anterior que consiste en la función de trabajo del sólido, denotada con el término  $\phi$  [19], [75]–[77], [81]. En la figura 15 se muestra un esquema donde se emite un fotoelectrón de la capa K de un átomo (en un electrón 1s), dejando así un agujero central en el átomo irradiado después de la interacción con el haz de fotones que incide [19], [75], [76], [82].

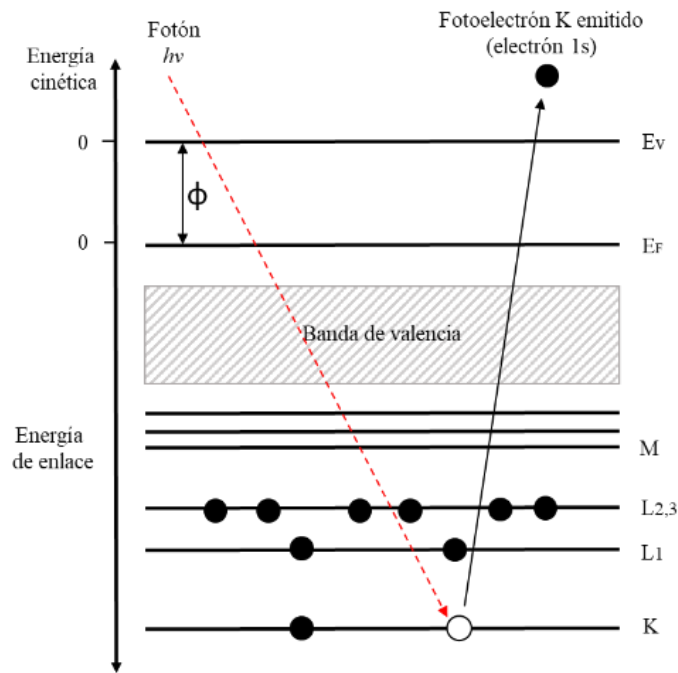


Figura 15. Diagrama esquemático del proceso XPS, que muestra el proceso de fotoemisión donde un fotón incide en un nivel del núcleo del átomo y seguidamente se emite un fotoelectrón, dejando el átomo ionizado. Los términos  $E_v$  y  $E_F$  y  $\phi$  se refieren al nivel de vacío, el nivel de Fermi y la función de trabajo respectivamente, mientras que los términos K, L<sub>1</sub>, L<sub>2,3</sub> y M son los números cuánticos principales (notación de espectroscopía).

El proceso de fotoemisión se concibe a menudo como un proceso de tres pasos que contribuyen el espectro XPS [77]:

- (a) Absorción e ionización (efectos del estado inicial).
- (b) Respuesta del átomo y creación de fotoelectrón (efectos de estado final).
- (c) Transporte de electrones a la superficie y escape (pérdidas extrínsecas).

### 3.1.1.2 Instrumentación

Los principales componentes de un instrumento XPS se muestran en la figura 16 y consisten en una fuente de radiación de energía fija, un monocromador, un porta-muestras y un analizador hemisférico. Estos componentes se encuentran dentro de una cámara de ultra alto vacío (UHV) debido a la baja energía de los fotoelectrones que se absorben fácilmente en el aire / vacío deficiente, además de que permite minimizar las contribuciones de las moléculas en la atmósfera. Al generarse los rayos x, el monocromador selecciona solo una banda estrecha y la guía a la muestra. Posteriormente, la energía cinética de los fotoelectrones que se emiten se mide con el analizador [19], [74], [78], [79].

Por lo general, el espectro XPS se construye a partir de la intensidad (conteo de fotoelectrones en unidades arbitrarias u.a.) versus energía de enlace (en eV) de los fotoelectrones detectados. El espectro que se obtiene es un gráfico donde se muestra el número de electrones detectados por intervalo de energía frente a su energía cinética  $E_K$ . Cada elemento tiene un espectro único. El espectro de una mezcla de elementos es aproximadamente la suma de los picos de los componentes individuales [19], [78].

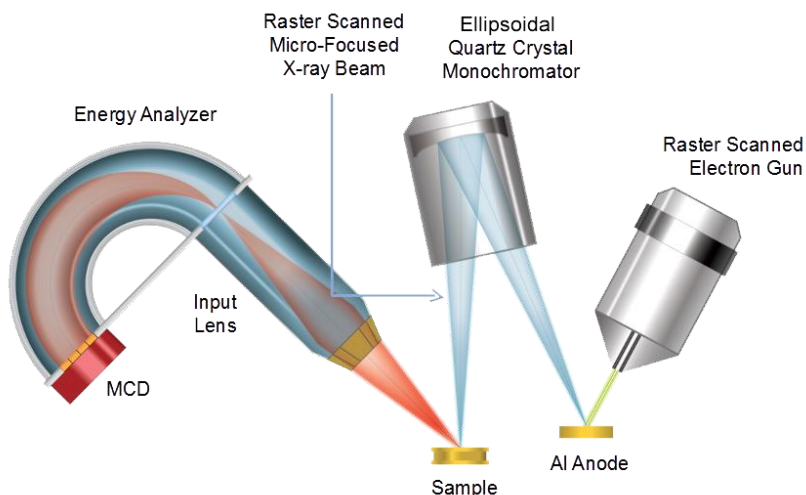


Figura 16. Constitución esquemática y básica de un sistema XPS [78].

### 3.1.1.3 Características de los espectros XPS

Como se había mencionado anteriormente, los fotoelectrones que escapan de la muestra sin pérdida de energía, son los que contribuyen a los picos característicos del espectro XPS. Por otra parte, los electrones que sufren una dispersión inelástica y pierden energía contribuyen al fondo del espectro. Algunas de las características espectrales que forman parte de un espectro XPS y que corresponden a diferentes procesos, se clasifican a continuación [75]–[77], [83]:

#### 3.1.1.3.1 Líneas de fotoelectrones

Indican la energía de enlace del electrón, a grandes rasgos, se caracterizan por ser líneas estrechas de alta intensidad. Los fotoelectrones observados se describen mediante sus números cuánticos con una notación espectroscópica  $nl_j$ , donde  $n$  es el número cuántico principal,  $l$  describe el momento angular orbital y  $j$  es una cantidad que se deriva del momento angular de espín. Algunos ejemplos de notación espectroscópica para identificar las líneas de fotoelectrones son 1s, 2p,  $2p_{3/2}$ , 3s,  $3p_{3/2}$ , etc.

#### 3.1.1.3.2 Líneas Auger

En la emisión de electrones Auger, un electrón con energía orbital más alta puede caer en un agujero creado por la emisión del fotoelectrón y transmitir la energía a un tercer electrón que puede emitirse desde la película delgada hacia el vacío con una energía específica, de la cual sólo se necesita una fracción para superar su energía de enlace; el resto es retenido como energía cinética. La energía de los electrones Auger se considera una huella digital de los niveles de energía del átomo y es independiente de la energía de los rayos X.

El análisis de grupos de líneas Auger es complejo de analizar ya que involucra: (1) la capa donde se crea la vacante principal, (2) la capa donde ocurre la transición de Auger y (3) la capa a partir de la cual sale expulsado el electrón de Auger. Estos conjuntos de líneas se clasifican en cuatro series principales KLL, LMM, MNN y NOO (K, L, M etc., son los principales números cuánticos en notación de rayos X) que indican vacantes iniciales y finales en la transición de Auger. Por ejemplo, la serie KLL incluye aquellos procesos con una vacante inicial en la capa K y una vacante doble final en la capa L.



#### *3.1.1.3.3 Satélites de rayos X*

La aceleración de electrones en un material de ánodo produce una gama de energías de rayos X características de ese material. Si la fuente no es monocromática se emitirán también algunos componentes menores de rayos X a energías de fotones más altas. Esto produce familias de picos menores a energías de enlace más bajas.

#### *3.1.1.3.4 Líneas de agotamiento*

Sucede cuando un ion queda en estado excitado con una energía ligeramente mayor que su estado fundamental después de un proceso de fotoionización o de un electrón Auger, de modo que la energía cinética del fotoelectrón emitido se reduce. Esto conduce a la formación de un pico satélite con una mayor energía de enlace que el pico principal.

#### *3.1.1.3.5 Líneas de pérdida de energía*

Cuando el fotoelectrón interactúa con los electrones en la región de la superficie de tal manera que excita oscilaciones colectivas en los electrones de la banda de conducción, por lo tanto, se pierde cierta cantidad de energía que da como resultado picos de pérdida de plasmón que puede ir de 15 a 25 eV por encima de la energía de enlace del pico fotoelectrónico.

#### *3.1.1.3.6 Líneas de banda de valencia*

Estas líneas son de baja intensidad y se generan desde el nivel de Fermi hasta una energía de enlace baja (10 a 20 eV) debido a la emisión de fotoelectrones de orbitales moleculares y de bandas de energía de estado sólido. Las señales de esta región del espectro XPS son muy débiles.

### **3.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una herramienta ampliamente utilizada para la caracterización de materiales, ya que se pueden estudiar propiedades como la morfología, la estructura cristalina, la composición química, la orientación de los cristales, etc., de una muestra sólida. La función principal del microscopio

electrónico de barrido SEM es formar imágenes ampliadas utilizando un haz de electrones en vez de luz, de tal manera que se obtiene una resolución y profundidad de enfoque, que sería imposible observar incluso con el microscopio óptico [17], [29], [84], [85].

### 3.1.2.1 Fundamentos de SEM

Como se había mencionado, el poder de resolución de un microscopio SEM es significativamente mejor que el de un microscopio óptico, ya que, desde un enfoque de ondas, la longitud de onda de los electrones que se basa en la relación de De Broglie (ecuación 3) [81] es mucho más pequeña que la longitud de onda de la luz.

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_k}} \quad (3)$$

En esta relación  $\lambda$  es la longitud de onda,  $h$  es la constante de Planck,  $m_e$  es la masa del electrón y  $E_k$  es la energía cinética del electrón. En un microscopio electrónico de barrido la energía cinética de los electrones se obtiene mediante un potencial eléctrico en un rango de 1 a 400 keV donde se obtienen longitudes de onda de 0.4 a 0.02 Å [81]. Las imágenes se obtienen escaneando un haz de electrones de alta energía en un área pequeña de la superficie de la muestra, con lo cual un objeto se puede ampliar de 10 a 300,000 veces [81].

En un microscopio electrónico de barrido el haz de electrones primario de alta energía se emite desde un filamento calentado o por emisión de campo que es colectado por lentes condensadores. Posteriormente es enfocado por un lente objetivo que consiste en lentes electromagnéticas ubicadas dentro de una columna, logrando un área de enfoque con un diámetro de unos pocos nanómetros. Seguidamente, el haz de electrones pasa a través de bobinas de escaneo para escanear la superficie de la muestra siguiendo un patrón regular. Estos electrones transfieren parte de su energía a los electrones del espécimen que al emitirse se proyectan sobre una pantalla de fósforo o una placa de imágenes para crear la imagen [81]. Cabe mencionar todo el proceso de caracterización se realiza usando alto vacío ( $\approx 10^{-7}$  mbar) con el propósito que las moléculas de gas no dispersen los electrones antes de llegar a la muestra. En la figura 17 se muestra un esquema básico de la configuración de un SEM [81].

Referente a la preparación de la muestra, se requiere que la muestra esté seca y la superficie sea conductora. En el caso de materiales aislantes como polímeros o cerámicos deben recubrirse con algún metal conductor, por ejemplo, oro, debido a que tienden a cargarse cuando se iluminan con un haz de electrones. Sin embargo, algunas muestras metálicas o de aleaciones también se recubren para tener buenos resultados de imagen. Si lo que se va a examinar son polvos, se colocan sobre cintas adhesivas que pueden ser de carbono, cobre o aluminio [81], [85].

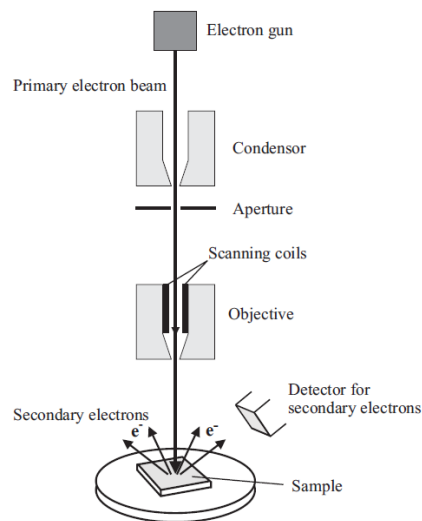


Figura 17. Esquema de los componentes básicos de un microscopio SEM [81].

### 3.1.2.2 Interacción electrón-muestra

Cuando los electrones del haz primario golpean la muestra, interactúan con los átomos de la región de la superficie obteniendo dos clases de resultados [81], [85], [86]:

#### 3.1.2.2.1 *Dispersión elástica*

Ocurre cuando algunos electrones del haz primario al interactuar con los núcleos atómicos dentro de la muestra rebotan fuera de ella y su trayectoria cambia, pero su energía cinética y su velocidad permanecen constantes. Esto conduce a la generación de electrones retrodispersados (BSE) de alta energía ( $>50$  eV) y proporcionan información de la composición y el contraste topográfico de la muestra (incluyendo materiales multifase). La

probabilidad de retrodispersión va a depender del número atómico del material. Sin embargo, este modo de formación de imagen es menos sensible a la superficie debido a que la profundidad de penetración se encuentra alrededor de 100 nm.

#### *3.1.2.2.2 Dispersión inelástica*

Además de la dispersión elástica, los electrones del haz primario interactúan con la muestra de tal manera que sólo se perturban ligeramente y transfieren su energía cinética a los núcleos atómicos. A esta interacción se le conoce como dispersión inelástica y da lugar a la generación de electrones secundarios que generalmente tienen bajas energías ( $\approx 20$  eV) y logran escapar de la superficie del espécimen desde una pequeña profundidad ( $\approx 1$  nm). Por lo tanto, los electrones secundarios muestran el contraste topográfico de la superficie de la muestra.

Otro proceso de gran importancia que ocurre en la dispersión inelástica es la generación de rayos X que se utiliza para el análisis cuantitativo de la composición de la muestra, ya que cada elemento tiene su longitud de onda característica. Esto se conoce como espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX). El resto de los eventos que se producen como producto de la dispersión inelástica son los siguientes: dispersión en forma de calor, catodoluminiscencia, radiación continua y emisión de electrones Auger.

### **3.1.3 Espectroscopía de reflectancia UV-Vis**

La espectroscopia UV-Vis es una técnica que se utiliza para analizar las interacciones entre la radiación electromagnética en el rango ultravioleta-visible y la materia. Esto da como resultado la excitación de los electrones más externos de los átomos y moléculas [87].

Uno de los propósitos es encontrar la correlación entre la absorción de luz y la estructura de la materia. La región UV - Vis se encuentra en la región espectral de 380 a 750 nm y se considera de suma importancia debido a que las diferencias de energía se pueden asignar a la de los estados electrónicos de átomos y moléculas. Por ejemplo, la radiación electromagnética de la región espectral visible que interactúa con la materia se exhibe como color [88]–[91].

Cuando una determinada frecuencia de radiación incidente coincide con la diferencia de energía de una transición entre dos niveles de energía del átomo o molécula ocurre una absorción en el material debido a una excitación de resonancia que da lugar a una variación en la distribución de densidad electrónica en los orbitales atómicos o moleculares más externos. A esto se le conoce como espectroscopia electrónica y se representa mediante el modelo de Bohr (ecuación 4):

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (4)$$

Donde

$$\nu = c/\lambda = c\bar{\nu}$$

En esta relación de frecuencia  $E_2$  y  $E_1$  son las energías final e inicial respectivamente,  $h$  es la constante de proporcionalidad de Planck ( $6.626 \times 10^{-34}$  J·s o  $6.626 \times 10^{-27}$  erg·s),  $\nu$  es la frecuencia,  $c$  es la velocidad de la luz y  $\lambda$  es la longitud de onda. En el caso de la espectroscopia, es conveniente utilizar el número de onda  $\bar{\nu}$  en lugar de la frecuencia  $\nu$  [87], [89], [91].

La espectroscopía de reflectancia se encarga de investigar la composición espectral de la radiación electromagnética que se refleja en la superficie de un material respecto a su intensidad, que a su vez depende del ángulo de incidencia y su composición [89]. Cuando incide radiación ultravioleta y visible sobre una superficie "ideal" puede ocurrir, entre otros fenómenos, que se refleje de forma especular o que se refleje de manera difusa. Para la reflectancia de superficies mates se asume que la distribución angular de la radiación reflejada es isótropa, es decir, direccionalmente independiente. Dentro de este concepto existen dos consideraciones importantes; la primera trata de diámetros de partículas mayores a la longitud de onda donde una fracción de la radiación se refleja y la otra fracción penetra en el interior de la muestra para luego experimentar múltiples reflexiones, refracciones y difracciones en las partículas distribuidas irregularmente [90]. La segunda consideración trata de partículas cuyo diámetro se encuentra en el orden de la longitud de onda, dando lugar al fenómeno de dispersión no isotrópica [90].

Es importante señalar que aún no existe una teoría rigurosa que permita descubrir la transferencia de radiación en un medio de dispersión y absorción simultánea. Por lo tanto,

se estudia el cambio de intensidad de la radiación en direcciones opuestas, usando coeficientes de absorción y de dispersión que a su vez son propiedades de cada capa con determinado espesor y pueden determinarse por medio de la reflectancia y transmitancia medidas [90].

Los diferentes tipos de reflectancia en una superficie genérica opaca, se ilustran en la figura 18, donde  $R_S$  = reflectancia especular,  $R_{DS}$  = reflectancia superficial difusa,  $R_{RD}$  = reflectancia superficial retrodifusa,  $R_V$  = reflectancia difusa de volumen y  $R_T$  = reflectancia total, que corresponde a la suma de las anteriores. La reflectancia del volumen  $R_V$  depende de parámetros como la longitud de onda, el tamaño de las partículas, el índice de refracción  $n$ , el coeficiente de absorción  $k$ , el coeficiente de dispersión  $s$  y la geometría óptica.  $R_V$  contiene la información espectral necesaria para identificar los materiales [87].

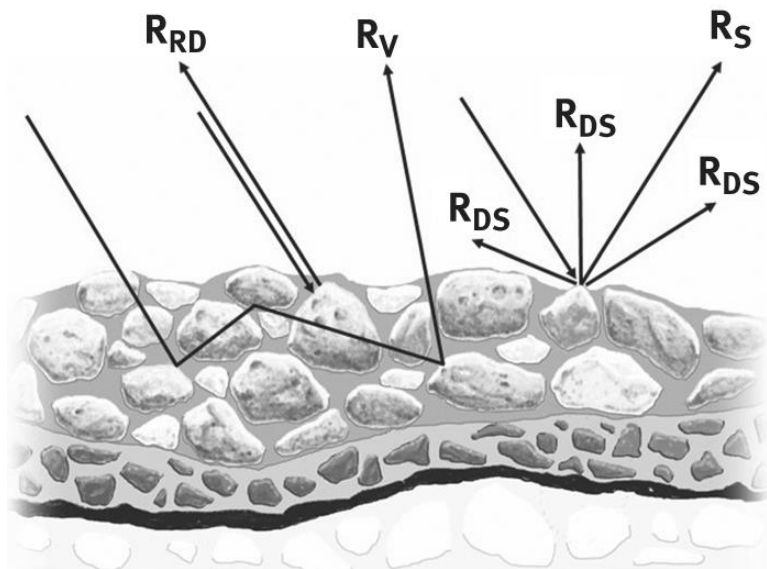


Figura 18. Modos de reflexión total [87].

### 3.2 Descripción general del equipo ALD utilizado

Para realizar el trabajo experimental se utilizó un equipo ALD de tipo “*home made*” construido en la Universidad de Sonora, ubicado en Nanofab (figura 19), con el cual se puede trabajar en modo térmico y asistido por plasma. Esta última configuración se trata de un MPALD [45], que se caracteriza por utilizar un plasma de alta densidad y la ventaja de emplear una mayor variedad de precursores y reactantes.

El reactor ALD construido en la Universidad de Sonora cuenta con una serie de componentes que incluyen un flujómetro másico de 100 sccm, válvulas fuelle, válvulas ALD, cilindros para almacenar precursores, cámara de reacción y bomba mecánica de vacío. Los componentes necesarios para la técnica de ALD asistido por plasma consisten en fuente de microondas, fuente de alimentación de microondas, controlador de flujo de argón y fuente de enfriamiento para el microondas. Un ejemplo del esquema correspondiente a esta configuración se muestra en la imagen 20, donde es importante señalar que se realizó una modificación sustituyendo el sistema de calentamiento en las paredes por un porta muestras de plato caliente.

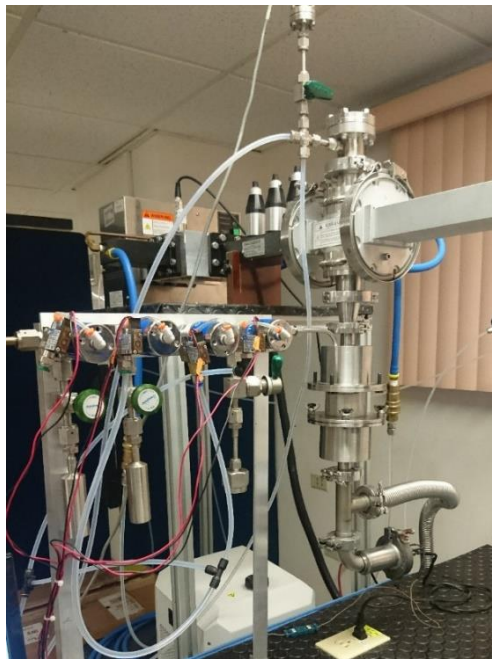


Figura 19. Equipo ALD en funcionamiento, ubicado en Nanofab, UNISON.

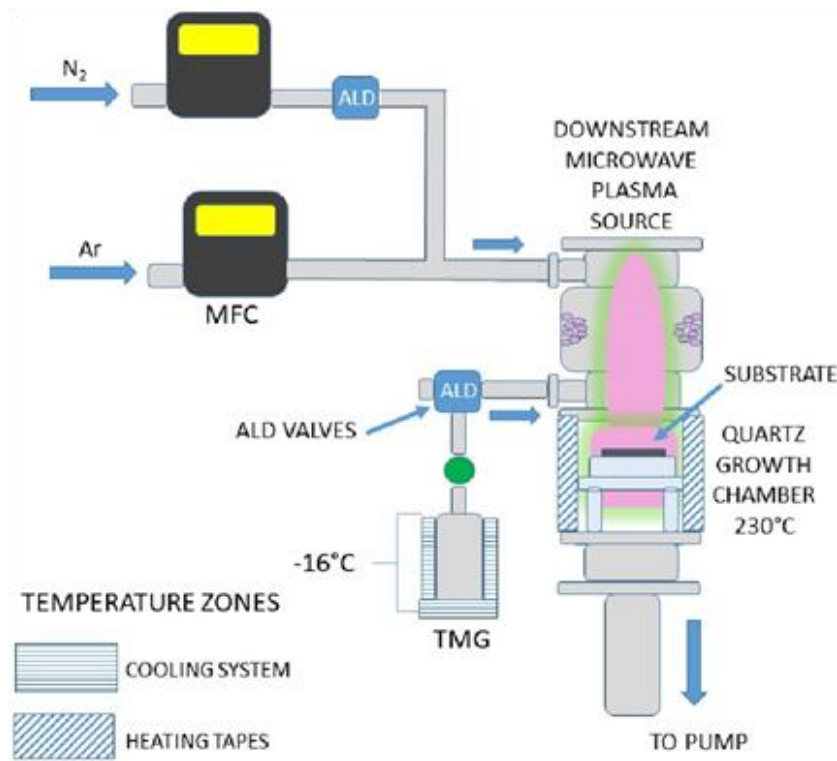


Figura 20. Esquema de un sistema ALD asistido por plasma [45] .

La cámara de crecimiento o de reacción consiste en un reactor cilíndrico vertical que está construida en acero inoxidable, tubo de cuarzo y porta muestras que tiene un diseño cilíndrico (figura 21). Las zonas de temperatura se dividen en tres y son controladas independientemente de las demás: cilindros de precursores, líneas de gases y cámara de crecimiento.

En la figura 21 se muestra la cámara de reacción abierta y el porta muestras que tiene por dentro una resistencia de calentamiento de aproximadamente  $1 \Omega$ . En la figura 9 se muestra la cámara de reacción cerrada que se compone de un tubo de cuarzo que es sellada con las partes metálicas y tornillos. En la parte superior se encuentra la línea de los gases reactantes y de barrido.





Figura 21. Cámara de reacción cerrada operando con plasma.



Figura 22. Porta-muestras con un sustrato de aluminio con superficie reflectante antes de realizar depósito ALD.

### 3.2.1 Múltiple de válvulas

El múltiple de válvulas (figura 23) cuenta con una serie de ensambles que incluyen los cilindros donde están almacenados precursores, las electroválvulas ALD Swagelok® dosificadoras de 2 y 3 vías, el flujómetro másico de 100 sccm y la entrada del gas de purga, la cámara de reacción y la bomba de vacío.

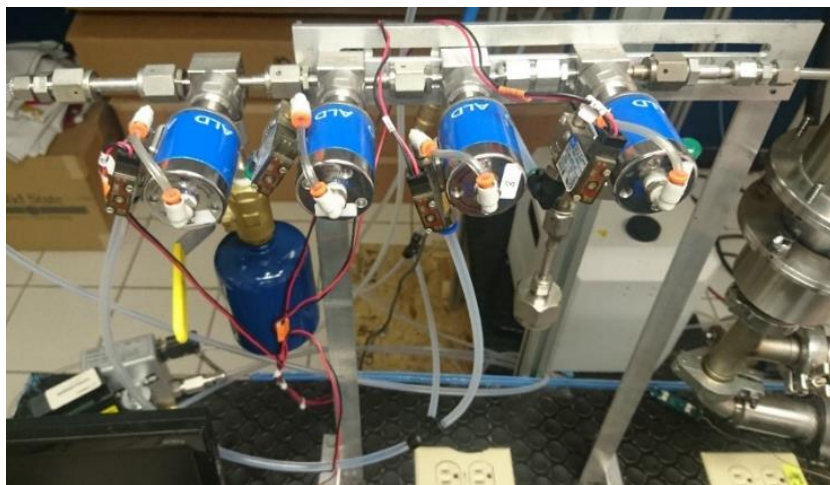


Figura 23. Múltiple de electroválvulas ALD.

### 3.2.2 Equipo de cómputo

Para llevar a cabo la técnica ALD se utilizó el Software de programación LabVIEW 2014 que trabaja en conjunto con un microcontrolador Arduino que sirve como interfaz para accionar secuencialmente las válvulas ALD bajo tiempos de dosis establecidos, con un banco de relevadores conectados a una fuente de voltaje CD a todos los componentes.

La programación LabVIEW se realizó bajo la disposición de usuarios y se divide en dos partes: a) panel de control y b) diagrama de bloques. El diagrama de bloque se desarrolla el código de programación para la manipulación y ejecución del funcionamiento de las válvulas (número de ciclos, tiempo de exposición del precursor, reactivos, gas purga, vacío y un botón

de emergencia). Al diagrama de flujo se integra un Arduino como tarjeta de adquisición de datos.

El software cuenta con los comandos de programación de:

1. Tiempo de purga
2. Número de bicapas
3. Número de ciclos
4. Tiempo de disparos de precursores
5. Tiempo de purga
6. Tiempos de trabajo
7. Botón de apagado

### **3.3 Descripción de los principales componentes de MPALD**

#### **3.3.1 Fuente de microondas**

En términos de la dirección en que se dirige el plasma hacia el sustrato, el diseño del sistema corresponde a un “Downstream plasma”, que fue fabricado por la empresa GAE & Mugge, tiene una potencia de 1200W que se generan por un magnetrón a 2.45 GHz. Este sistema incluye un direccionador de onda, aislador de microondas mediante flujo de agua, modulador de onda, aplicador de plasma y pared de corto circuito. Los componentes se muestran en la figura 24.



Figura 24. Sistema “Downstream plasma” utilizado para la fabricación del ALD asistido por plasma.

### 3.3.2 Fuente de alimentación de microondas

La fuente de alimentación utilizada es de la marca Alter® SM 445 que alimenta y controla los magnetrones disponibles en el mercado, con un rango de potencia nominal de 1.25 kW a 2.45 GHz. La potencia de salida puede ajustarse de forma continua, del 10% al 100%, utilizando una señal analógica externa de 1-10 VCD, con una PC a través del puerto USB o mediante comandos del panel frontal.

## 3.4 Precursores utilizados

Se utilizó como reactante metálico el TMA (trimetil-aluminio), que es uno de los compuestos organometálicos del aluminio más simples (ver figura 25). Consiste en un átomo central de aluminio unido a tres ligandos de metilo y se puede encontrar como dímero en fase gaseosa [92]. El TMA tiene una presión de vapor de  $\sim 0.012$  atm a  $20$  °C [93] y se ha reportado que su temperatura de descomposición empieza a los  $332$ °C en una atmósfera de gas de Ar [94], esta propiedad permite trabajar con este compuesto a temperatura ambiente y a presiones bajas. Además, con la energía adicional proporcionada por el plasma de Ar en la técnica ALD

es posible descomponer el TMA a una temperatura de 150 °C, de tal manera que pueda dar lugar a reacciones químicas con la superficie del sustrato.

Es importante mencionar que el TMA es pirofóbico, por lo tanto, reacciona violentamente con el agua, debido a la baja energía de los enlaces Al-C [92]. Por último, el TMA es muy reactivo con las superficies hidroxiladas ya que reaccionan con casi todos los grupos OH [24].

Referente al co-reactante, se eligió gas de N<sub>2</sub> (UHP 9.9999%) que se activó con plasma de Ar, mismo que se usó como gas de barrido.

Los compuestos organometálicos que se emplean como precursores se almacenan en cilindros con válvulas manuales Swagelok® y éstos a su vez se encuentran conectados a las válvulas electroneumáticas ALD (figura 26).

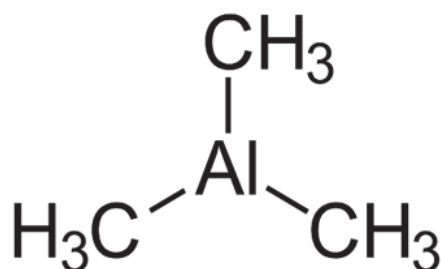


Figura 25. Ilustración esquemática del TMA. Consiste en un átomo central de Al unido a tres ligandos de metilo [19].



Figura 26. Cilindros contenedores de compuestos organometálicos.

### 3.5 Depósito de películas delgadas de AlN

Para llevar a cabo el depósito de películas delgadas de AlN se utilizaron sustratos de aluminio 6061 T6 con superficie reflectante (figura 27), se prepararon dos series de muestras donde se fijaron parámetros (temperatura, presión de operación, tiempos de dosis del reactante, tiempo de purga y número de ciclos) y se varió el tiempo de dosis del TMA. Lo anterior con el fin de obtener el tiempo óptimo a partir del cual el crecimiento de la película delgada de AlN se vuelve constante y que sea posible construir una curva de saturación, según la tasa de crecimiento de las películas depositadas.

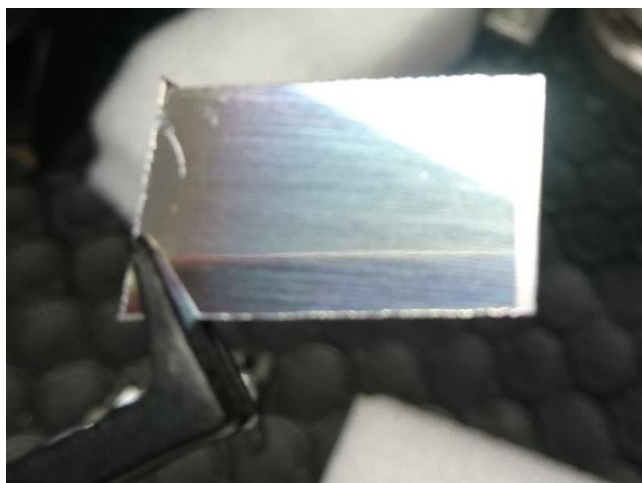


Figura 27. Imagen del sustrato de aluminio.

En ambas series se realizó un tratamiento inicial con plasma de N<sub>2</sub> con exposición de 5 y 30 minutos para la serie 1 y 2 respectivamente, esto con el fin de lograr una afinidad entre la superficie del sustrato y el material a depositar.

Adicionalmente se realizaron tres experimentos. El primero consistió en un depósito ALD, donde se aumentó el número de ciclos a 500 de tal manera que se pudiera visualizar la película depositada y se utilizaron los mismos parámetros de presión, temperatura y flujos de gases (figura 28). Esta muestra fue etiquetada como muestra A y se analizaron sus espectros XPS en conjunto con los de la serie 1. En el segundo experimento se modificó un sustrato de aluminio exfoliando su superficie, se le realizó un depósito ALD de 100 ciclos bajo los mismos parámetros mencionados y se etiquetó como muestra B. En el tercer experimento (muestra C) el tiempo del pre-tratamiento con radicales de N se aumentó a 3 horas y se llevaron a cabo 1000 ciclos ALD.

A continuación, en la tabla 1 se da detalle de los parámetros que se mantuvieron constantes en el proceso de depósito de películas delgadas por ALD asistido por plasma. En la tabla 2 se presenta el tiempo de pre-tratamiento con radicales de N y la dosis de TMA para cada muestra.

Tabla 1. Parámetros utilizados en los depósitos ALD.

<b>Parámetros</b>	<b>Valores</b>
Presión de operación	≈ 2 Torr
Temperatura del precursor TMA	RT~25°C
Temperatura del reactante N <sub>2</sub>	RT~25°C
Temperatura de la cámara de sustrato	150°C
Tiempo de dosis del reactante N <sub>2</sub>	10 s
Tiempo de purga del reactante N <sub>2</sub>	15 s
Flujo del gas de barrido (Ar)	100 SCCM
Potencia la fuente de microondas	300W

Tabla 2. Depósitos ALD realizados en el trabajo experimental.

Muestra	No. de ciclos	Pre-tratamiento con radicales de N (min)	Dosis TMA/purga	
Serie 1	1*	100	5	30 ms / 15 s
	2*	100	5	50 ms / 15 s
	3*	100	5	70 ms / 15 s
	4*	100	5	90 ms / 15 s
	5*	100	5	100 ms / 15 s
	6*	100	5	120 ms / 15 s
Serie 2	1	100	30	30 ms / 15 s
	2	100	30	50 ms / 15 s
	3	100	30	70 ms / 15 s
	4	100	30	90 ms / 15 s
	5	100	30	100 ms / 15 s
	6	100	30	120 ms / 15 s
Experimentos adicionales	A	500	5	100 ms / 15 s
	B	100	30	100 ms / 15 s
	C	1000	180	100 ms / 15 s



Figura 28. Depósito ALD de la muestra A.



Para llevar a cabo cada depósito ALD se siguieron los siguientes pasos. Primeramente, se limpió el sustrato con etanol y se introdujo a la cámara de reacción y posteriormente se realizó un vacío parcial dentro del sistema ALD bajo los parámetros de presión y temperatura mencionados anteriormente. Después de estabilizarse la presión del sistema y temperatura del sustrato se generó plasma con gas de Ar que a su vez funcionó como gas de barrido y se dosificó gas  $N_2$  para convertirlo a plasma durante el pre-tratamiento del sustrato. A continuación, se programaron y se pusieron en marcha los ciclos ALD (figura 29). Una vez terminados los ciclos se procedió a disminuir la temperatura y a extraer cuidadosamente el sustrato de la cámara de reacción. En la figura 30 se muestra el diagrama de flujo de la metodología experimental para producir una muestra de un depósito de AlN sobre un sustrato de aluminio.

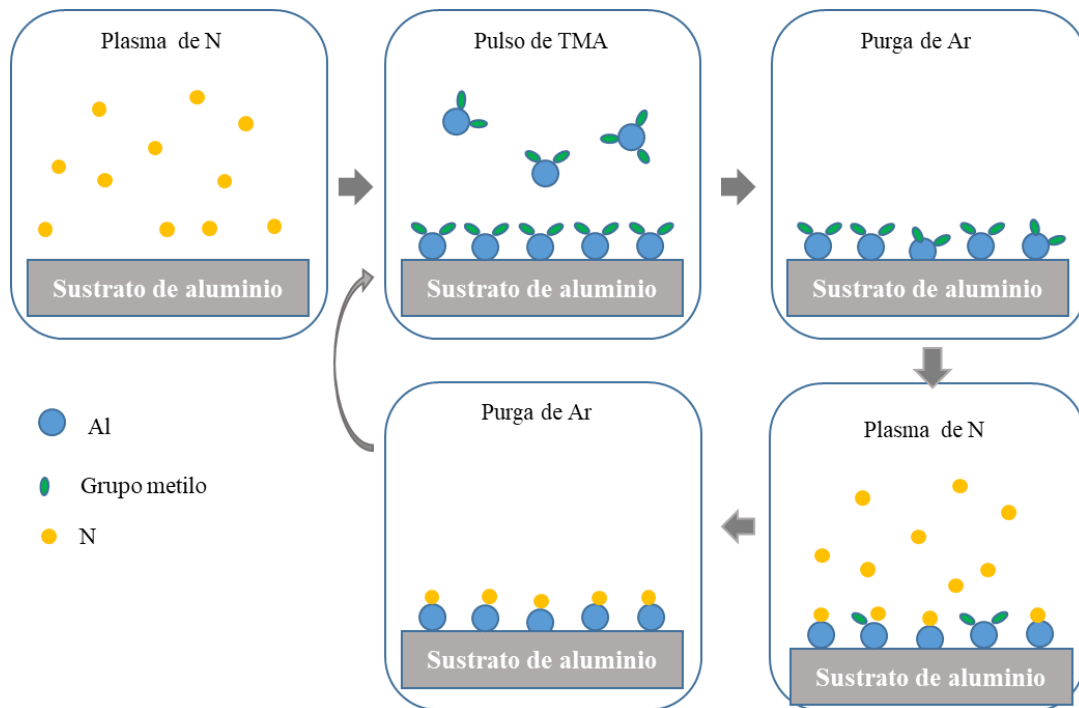


Figura 29. Representación esquemática de proceso ALD realizado.

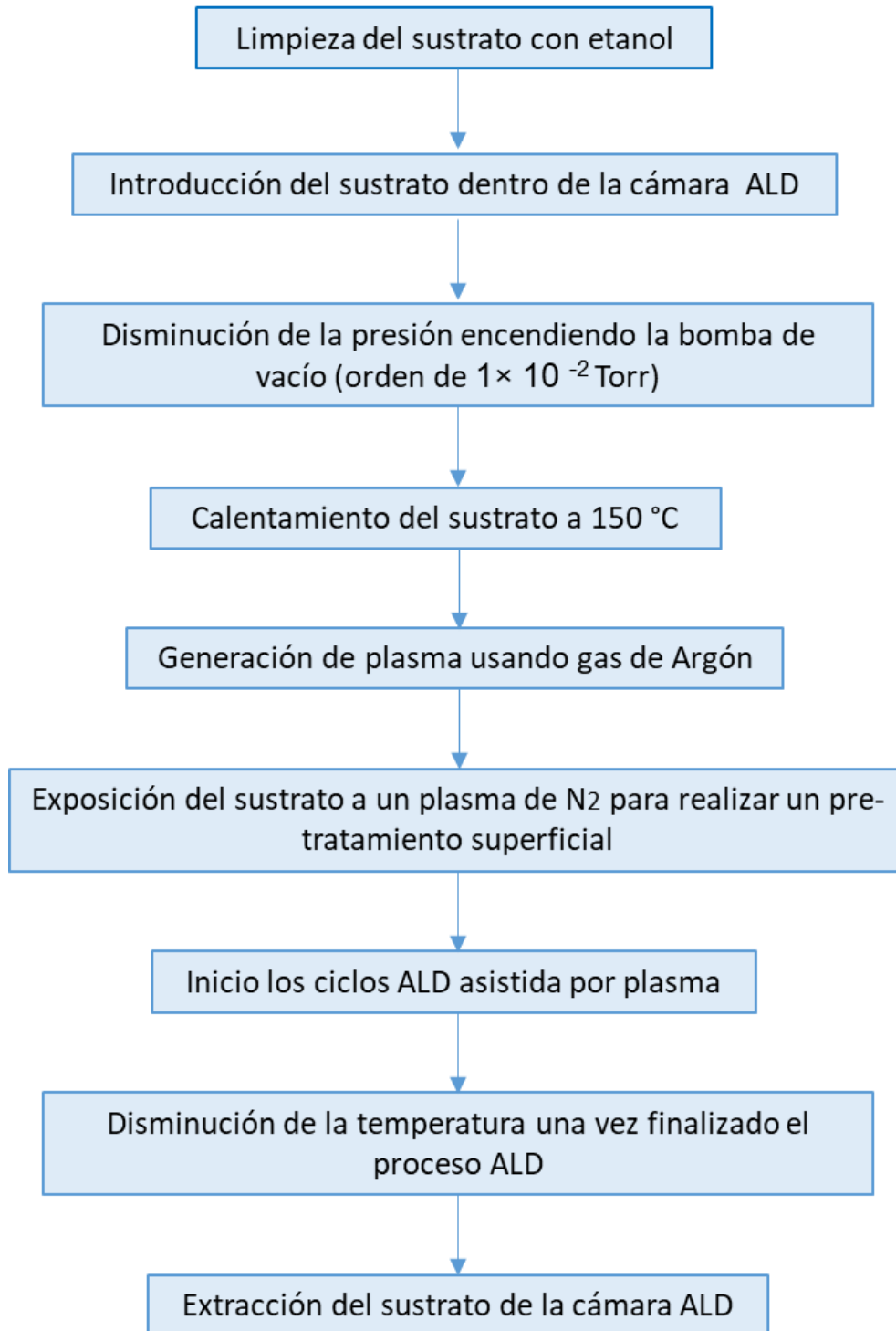


Figura 30. Diagrama de la metodología experimental.

## IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Para estudiar el efecto del pre-tratamiento de radicales de N en el sustrato antes del depósito y el tiempo de dosis del TMA, se obtuvieron dos series de muestras, de las cuales se analizaron 6 de ellas cuyas condiciones de depósito ALD se presentan en la tabla 4, incluyendo los experimentos adicionales. Las muestras de la serie 1 aparecen con (\*) para diferenciarlas de las correspondientes a la serie 2 en posteriores análisis.

Los espectros XPS realizados al sustrato de referencia etiquetado como R se presentan en la figura x. En este caso la muestra se dividió en dos partes para realizar dos mediciones; una con erosión de iones de  $\text{Ar}^+$  y la otra sin este tratamiento, con el propósito de estudiar que efecto tiene en la muestra. Cabe mencionar que la medición sin erosión de iones de  $\text{Ar}^+$  se utilizó como referencia para estudiar los espectros XPS del resto de las muestras.

Tabla 3. Condiciones de depósito ALD de muestras seleccionadas para caracterizaciones.

	<b>Muestra</b>	<b>No. De ciclos</b>	<b>Pre-tratamiento con radicales de <math>\text{N}_2</math> (min)</b>	<b>Dosis TMA/purga</b>
Serie 1	2*	100	5	50 ms / 15 s
	5*	100	5	100 ms / 15 s
	6*	100	5	120 ms / 15 s
Serie 2	2	100	30	50 ms / 15 s
	5	100	30	100 ms / 15 s
	6	100	30	120 ms / 15 s
Experimentos adicionales	A	500	5	100 ms / 15 s
	B	100	30	100 ms / 15 s
	C	1000	180	100 ms / 15 s

## 4.1 Análisis XPS

Las mediciones fueron realizadas con un equipo XPS modelo Perkin Elmer PHI 5100 con un ánodo de Mg ( $K\alpha$ ). Se obtuvieron espectros generales y de alta resolución que se ajustaron respecto al carbono adventicio en 284.5 eV para las muestras que se mencionaron en la tabla 3. En la tabla 4 se presentan los picos fotoelectrónicos de los elementos de interés para este trabajo, que fueron; O1s, N1s, Al 2s y Al 2p. Para este último se encontraron variaciones en energía de enlace para las muestras 5\* y 6 \*que están relacionadas con la presencia de  $Al_2O_3$  y de Al metálico que se nombraron como Al 2p (1) y Al 2p (2) respectivamente [83], [95]. Los resultados que se mencionan en la tabla 4 se discuten a lo largo de la sección de análisis de XPS.

Tabla 4. Picos XPS identificados en las muestras analizadas.

Muestra	Posición (eV)			
	Al 2p (1)	Al 2p (2)	O 1s	N 1s
R (referencia)	74	71.3	531	--
2*	74	--	530.8	--
5*	74	71	530.8	--
6*	74	71	530.7	--
2	74.2	--	530.4	--
5	74.2	--	530.4	--
6	74.4	--	530.9	--
A	74.2	--	530.7	--
B	74.3	--	530.6	--
C	75.1	--	532	398

### 4.1.1 Sustrato de referencia

El espectro XPS de la figura 31 corresponde al sustrato de referencia R o blanco que se dividió en dos partes: con y sin erosión con iones de  $Ar^+$ . La muestra erosionada presenta un cambio notable en la intensidad del pico del O 1s y del C 1s esto puede relacionarse con la

presencia de carbón adventicio. Los espectros de alta resolución con ajuste del de C adventicio en 284.5 eV, se presentan en la figura 32, donde se encontró que el espectro de alta resolución del Al 2p en la muestra sin erosión existen dos picos en 74 y 71.3 eV que corresponden a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presente como óxido nativo del sustrato y Al metálico de su composición, respectivamente [83], [95]. La medición de la muestra erosionada presenta un desplazamiento a mayor energía de enlace que puede deberse al tratamiento con iones de  $\text{Ar}^+$ , ya que se ha reportado en la bibliografía que este tratamiento sobre muestras metálicas da como resultado un diferencial de cargas de tal manera que se ve afectada la energía cinética de los fotoelectrones emitidos y da como resultado cambios en los picos fotoelectrónicos a mayores energías de enlace [96].

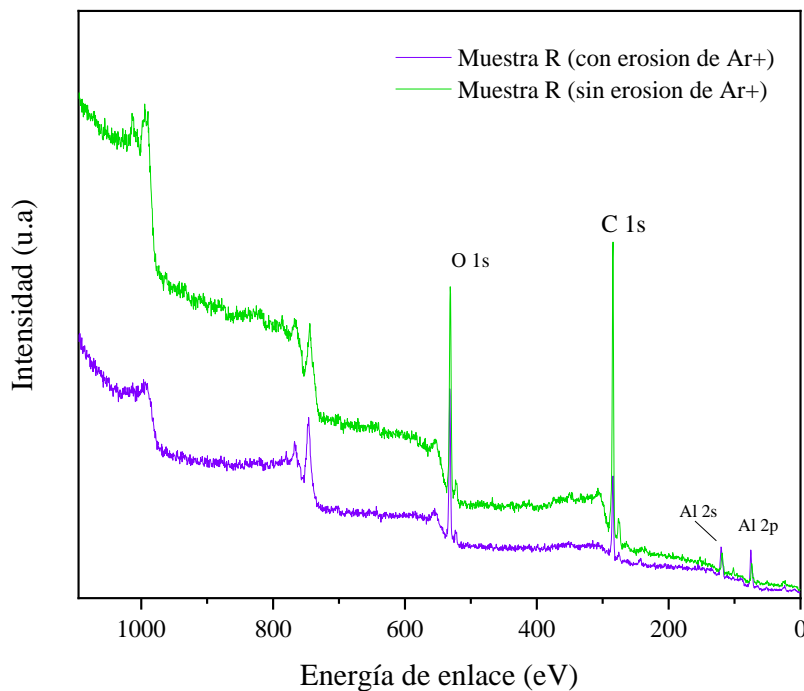


Figura 31. Espectros XPS de los sustratos de aluminio sin depósito ALD.

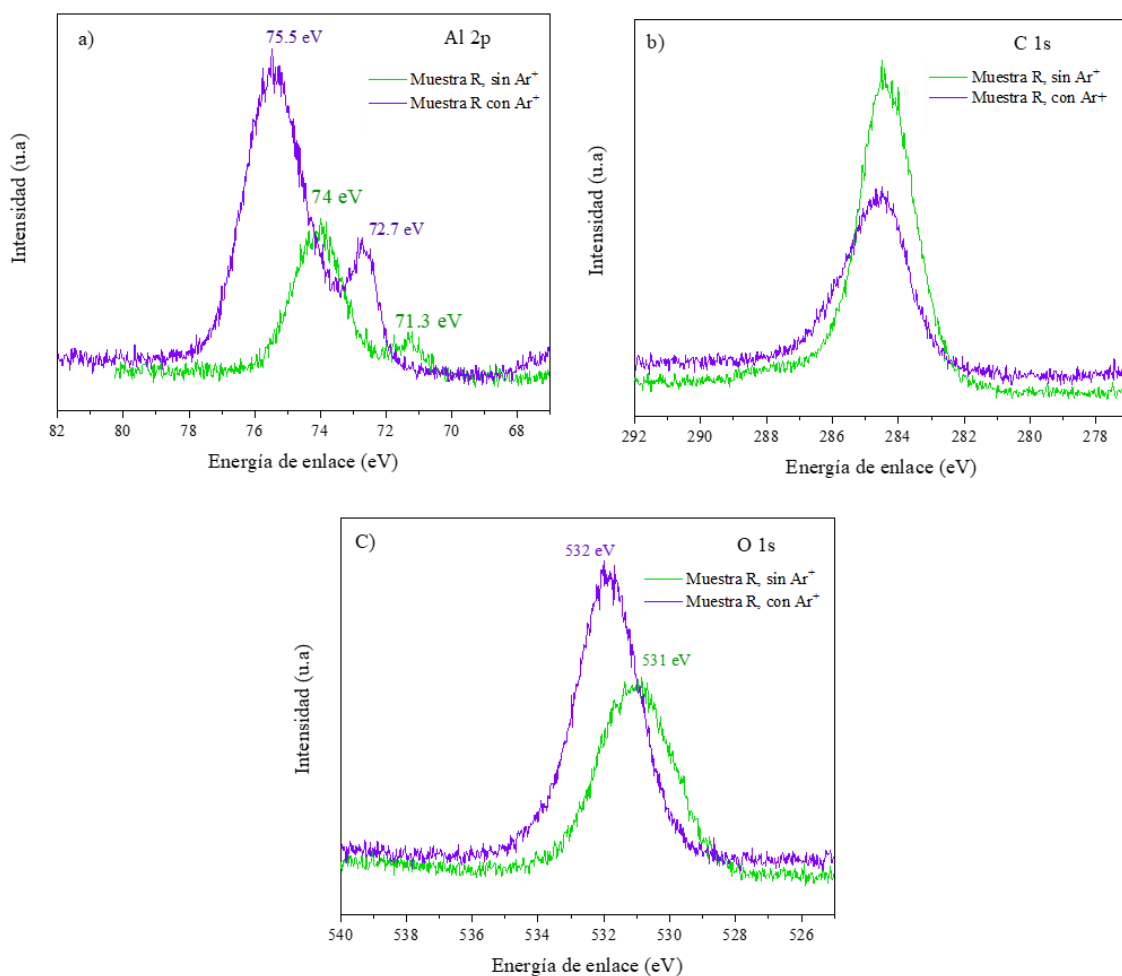


Figura 32. Comparación de los espectros de alta resolución del Al 2p, C 1s, y O 1s de la muestra R.

## 4.1.2 Depósitos ALD realizados

### 4.1.2.1 Depósitos ALD de la serie 1

En la figura 33 se muestran los espectros XPS generales para la serie 1, donde se incluye la muestra A de 500 ciclos ALD (mencionada en la metodología experimental) y el blanco R. Las mediciones se llevaron a cabo sin realizar erosión con iones de  $\text{Ar}^+$  y se identificaron los picos fotoelectrónicos del O 1s, C 1s, y Al 2p sin encontrar cambios significativos a excepción de la intensidad del pico de O 1s de la muestra 6\*, esto puede relacionarse a una interacción del oxígeno con el TMA debido a un mayor tiempo de dosis.

En la figura 34 se presentan los espectros de alta resolución del O 1s, C 1s, y Al 2p de las muestras 2\*, 5\*, 6\* y A. Se realizó ajuste respecto al C adventicio en 284.5 eV, las energías de enlace para el O 1s y Al 2p se mencionan en la tabla 4. Además se encontró que en la ventana del Al 2p, las muestras 5\* y 6\* presentan un pico en 71 eV que se atribuye a Al metálico [97]. Esto puede estar relacionado con una formación incompleta de óxido de Al en la superficie del sustrato debido a la exposición con radicales de N o a la composición química no homogénea en el área de la muestra que fue examinada por XPS, esto puede deberse a un error en la automatización de dosificación de los precursores en el equipo ALD.

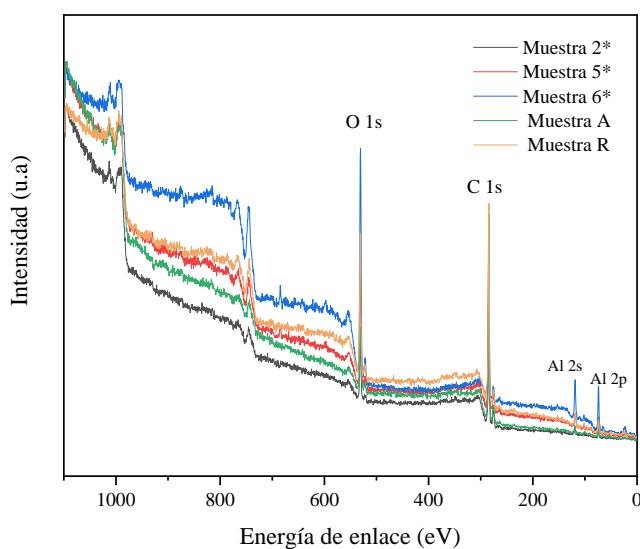


Figura 33. Espectros XPS de los sustratos de aluminio de la serie 1 incluyendo la muestra A de 500 ciclos y el sustrato de referencia R.

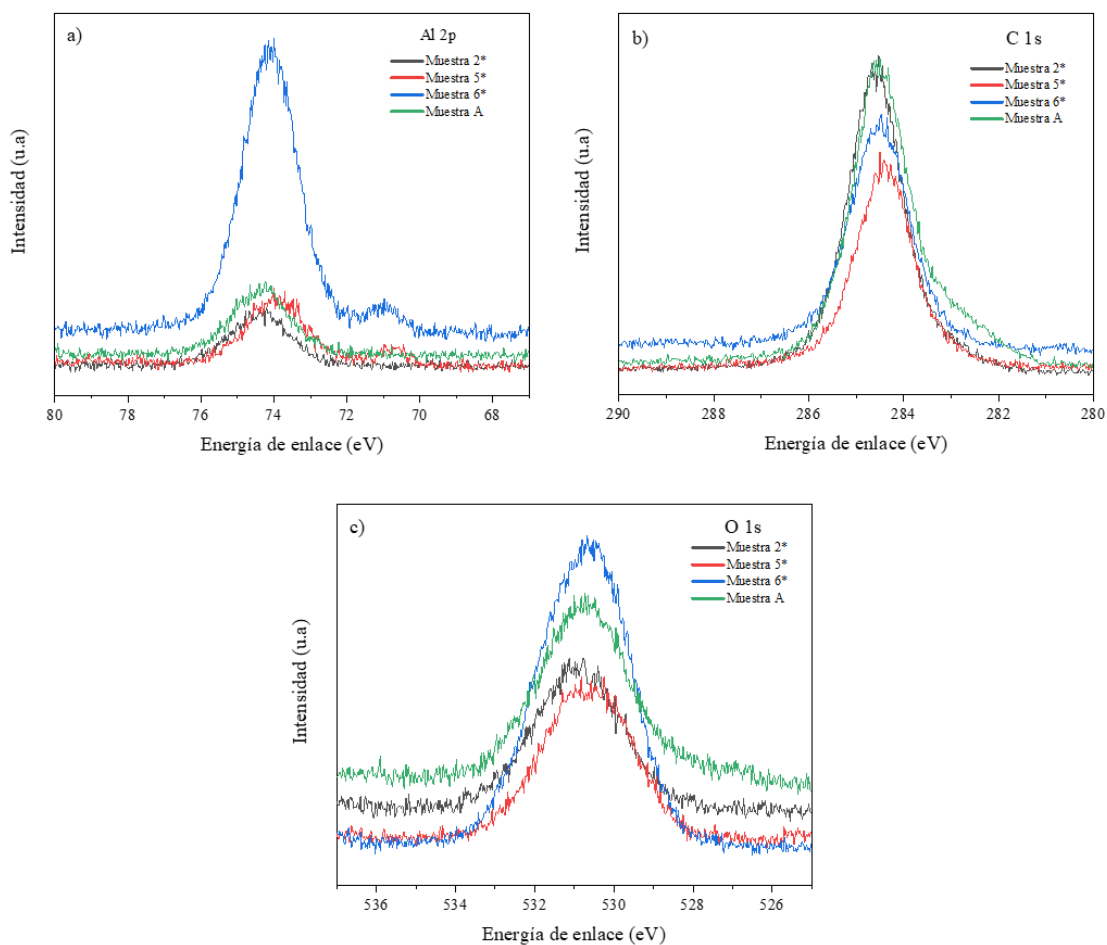


Figura 34. Comparación de los espectros de alta resolución del Al 2p, C 1s, y O 1s de las muestras de la serie 1 y muestra A.

#### 4.1.2.2 Depósitos ALD de la serie 2

En la figura 35 se presentan los espectros XPS generales para la serie de muestras No. 2, donde se incluye el sustrato de referencia R. Las mediciones se llevaron a cabo sin realizar erosión con iones de Ar<sup>+</sup> y se identificaron los picos fotoelectrónicos de O 1s, C 1s, Al 2s y Al 2p. Los espectros de alta resolución con ajuste respecto al C adventicio en 284.5 eV se muestran en la figura 36 y la posición de los picos se mencionan en la tabla 4. Respecto al Al 2p se presentó un desplazamiento a mayor energía de enlace conforme aumentó la dosis de TMA (muestras 5 y 6) que dio lugar a una mayor probabilidad de interacción con las moléculas de oxígeno dentro de la cámara ALD para la formación de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cabe mencionar



que esto, es un efecto no esperado dentro del proceso ALD. Respecto al O 1s no se encontró una tendencia clara en los desplazamientos de los picos a excepción de la muestra 6 donde se presentó una mayor energía de enlace que se encuentra relacionada con la presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [83], [97].

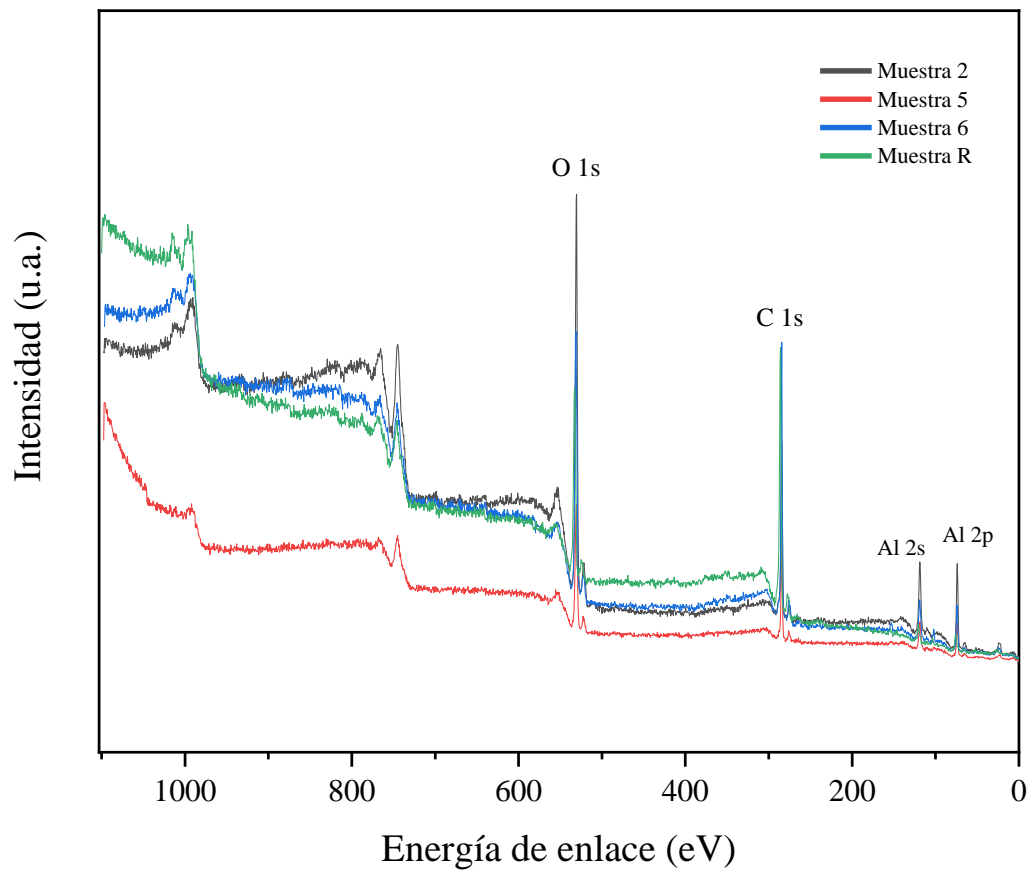


Figura 35. Espectros XPS de los sustratos de aluminio de la serie 2.

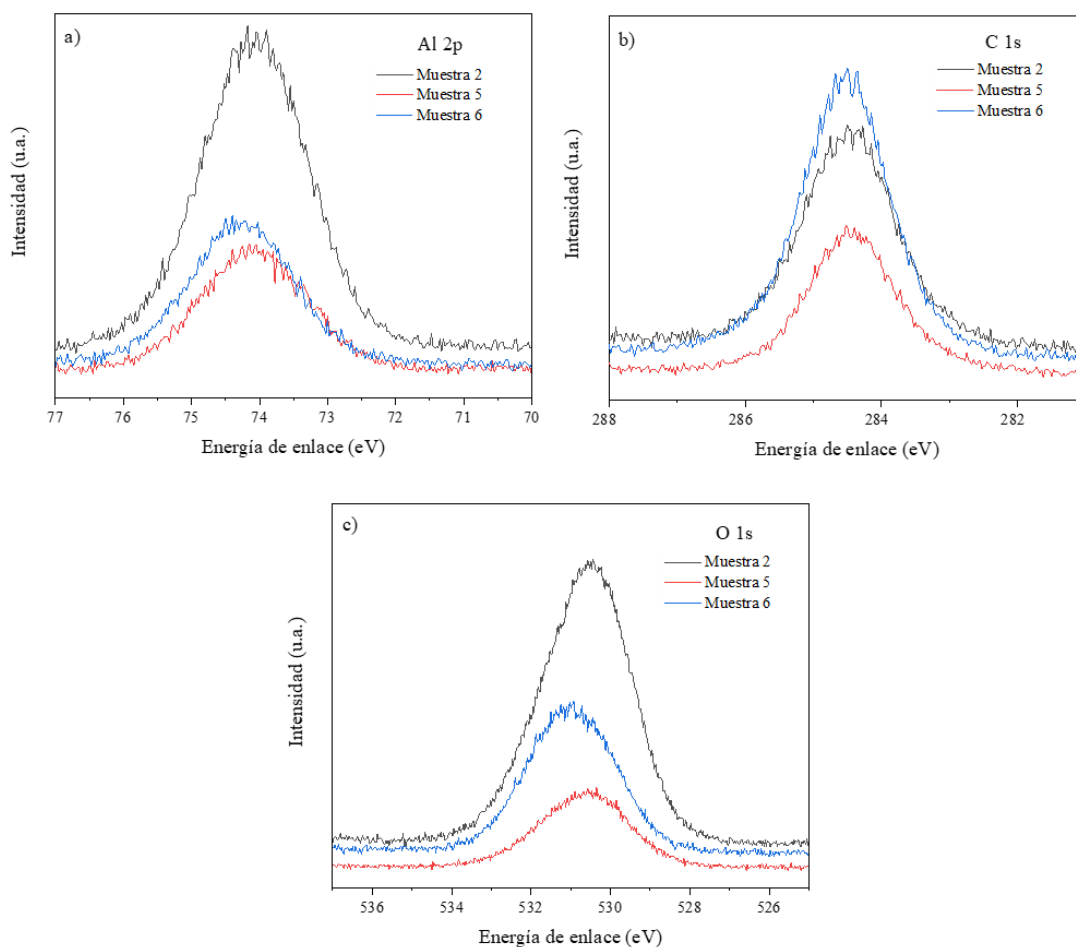


Figura 36. Comparación de los espectros de alta resolución del Al 2p, C 1s, y O 1s de las muestras de la serie 2.

#### 4.1.2.3 Depósito ALD de la muestra B

El propósito de la preparación de la muestra B fue reducir el espesor de la capa de óxido nativo de alúmina y aumentar la probabilidad de dejar expuesta en la superficie especies de  $\text{AlO}_x$  y Al para favorecer la reactividad del sustrato con la exposición de radicales de N durante el depósito ALD. Sin embargo, en los resultados de los análisis XPS no se presentan cambios significativos respecto a los observados en las mediciones de las muestras anteriores. En la figura 37 se observan los espectros XPS de la muestra B con y sin erosión de  $\text{Ar}^+$ . En la primera se aprecia una mayor concentración de oxígeno respecto al espectro sin erosión,

puede deberse a una mayor formación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la superficie del sustrato al momento de exfoliarlo. En la figura 38 se muestran los espectros de alta resolución para O 1s, C1s y Al 2p, que indican la presencia  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [83].

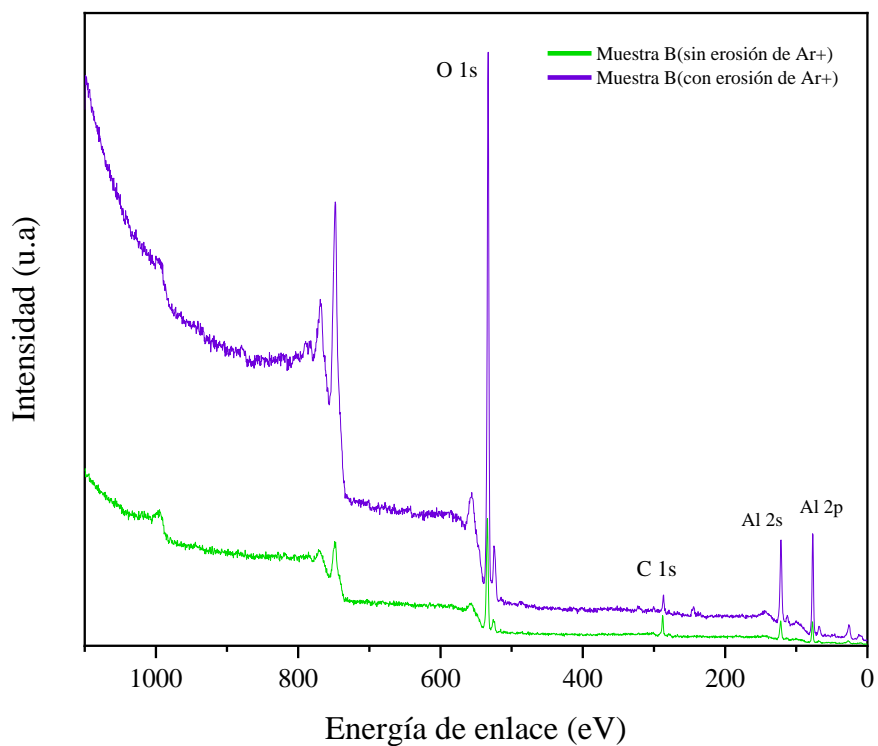


Figura 37. Espectros XPS de la muestra B con y sin erosión de  $\text{Ar}^+$ .

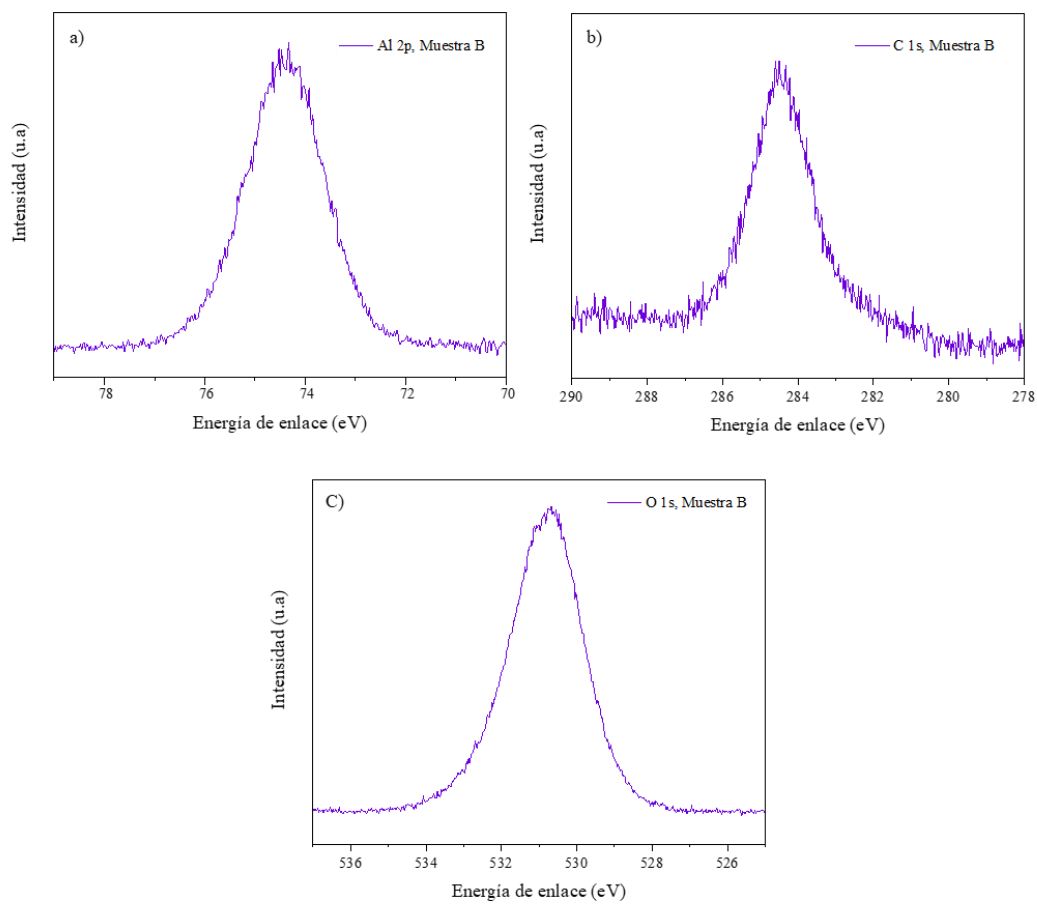


Figura 38. Espectros de alta resolución de la muestra B para los elementos; a) Al 2p, b) C 1s y c) O 1s.

#### 4.1.2.4 Película de AlN de la muestra C

El espectro XPS general de la figura 39 corresponde a la muestra C donde se demuestra que se ha depositado una película de AlN. Se identificaron de manera cualitativa los picos fotoelectrónicos de O 1s, N 1s, C 1s, Al 2s y Al 2p. Por otra parte, en los espectros de alta resolución (figura 40) se presentan energías de enlace de O 1s, N 1s, C 1s, y Al 2p. Se realizó el ajuste tomando como referencia el carbón adventicio en 284.5 eV. Como se aprecia en la tabla 4 las energías de enlace para el O 1s, N 1s y Al 2p fueron 532.7, 398 y 75.1 eV respectivamente. A diferencia de las demás muestras incluyendo al sustrato de referencia, el pico del Al 2p de la muestra C presenta un desplazamiento a una energía mayor (~1 eV) que corresponde al crecimiento de una película delgada AlN [98] cuya diferencia en energía de enlace es notable respecto a estudios de películas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [95]. En el pico del N 1s (398 eV) se identificó que la energía de enlace que corresponde a películas delgadas de AlN [99].

Para identificar las energías de los enlaces Al-Al, Al-N y Al-O que pueden encontrarse dentro del pico del Al 2p se realizó un estudio comparativo que se muestra en la tabla 5. Las primeras tres referencias corresponden a películas de AlN depositadas por ALD asistido por plasma, mientras que en la última referencia se utilizó la técnica CVD. Al apreciarse la misma tendencia en energías de enlace reportada para cada película de AlN además de encontrar pequeñas fluctuaciones en los valores mencionados, es posible estimar la ubicación de los diferentes enlaces químicos en el espectro de alta resolución del Al 2p de la muestra C.

En el espectro de alta resolución del C 1s se identificó un pico en 288 eV relacionado con los enlaces O-C=O, el cual puede ser atribuido a subproductos generados por el precursor metal-orgánico y la interacción con las moléculas de oxígeno en el vacío parcial de la cámara de crecimiento [100], [101].

Referente al espesor de esta película, se estima un valor alrededor de 90 nm. Esto es basado en distintos estudios donde se depositaron películas delgadas de AlN mediante la técnica ALD asistida por plasma que presentan un crecimiento controlado a temperaturas que van desde los 100°C hasta los 350°C usando como precursores TMA, NH<sub>3</sub> y/o N<sub>2</sub>: H<sub>2</sub>. En estos estudios se reporta una tasa de crecimiento de 0.8 y 0.9 Å por ciclo [69], [102]–[104].

Tabla 5. Enlaces químicos dentro del pico de Al 2p para películas delgadas de AlN.

Técnica de síntesis	Enlace químico	Energía de enlace (eV) reportada en literatura	Referencia
PEALD	Al-Al	72.8	[99]
	Al-N	74.6	
	Al-O	75.6	
PEALD	Al-Al	72.3	[103]
	Al-N	73.5	
	Al-O	74.5	
PEALD	Al-Al	73	[105]
	Al-N	74.7	
	Al-O	75.6	
CVD	Al-Al	72.2	[106]
	Al-N	73.6	
	Al-O	74.8	

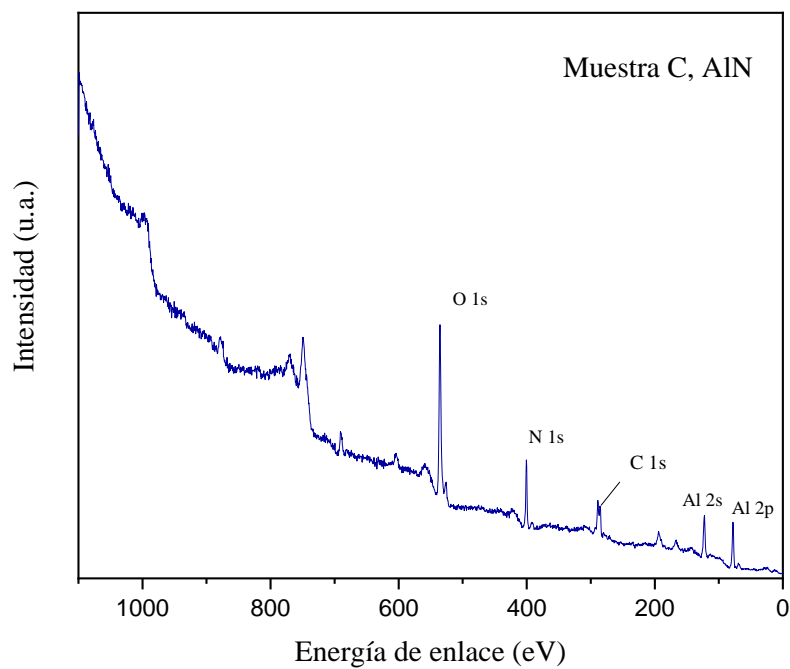


Figura 39. Espectro general XPS de la película de AlN de la muestra C.

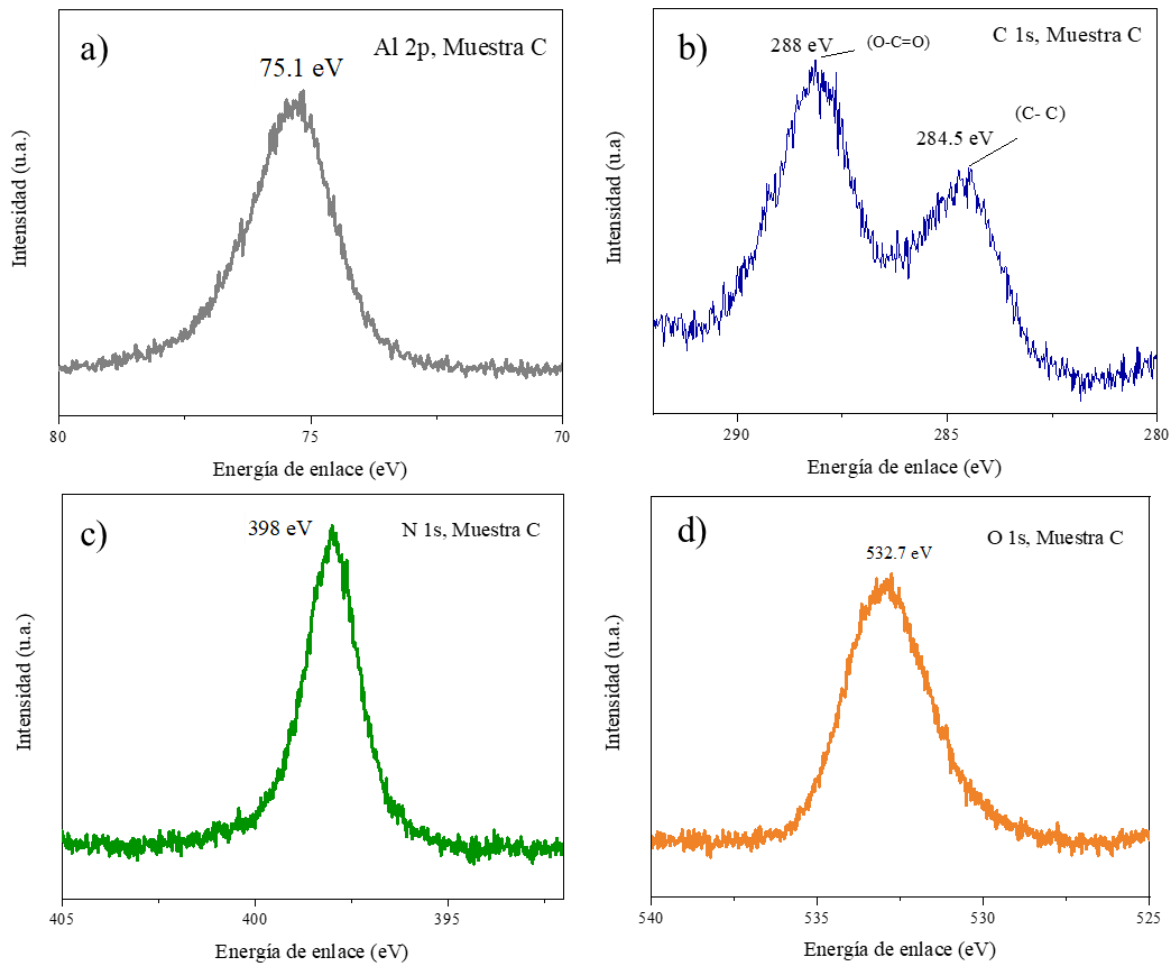


Figura 40. Espectros de alta resolución de la película de AlN para los elementos; a) Al 2p, b) C 1s, c) N 1s y d) O 1s .

## 4.2 Morfología del sustrato de aluminio

El análisis de la morfología de los sustratos se realizó utilizando un microscopio de emisión de campo (FE-SEM) marca JEOL modelo JSM-7800F, la micrografía se obtuvo trabajando el SEM en modo de electrones secundarios a 100,000 aumentos y a 5 KV de aceleración. En la figura 41 se presenta la micrografía SEM de la sección transversal del sustrato de aluminio, donde se puede apreciar que la parte superior del sustrato no es completamente lisa presenta

diferencias de relieve en la topografía de la muestra, esta característica repercute en los centros de dispersión debajo de la superficie que da lugar a una reflectancia difusa [107].

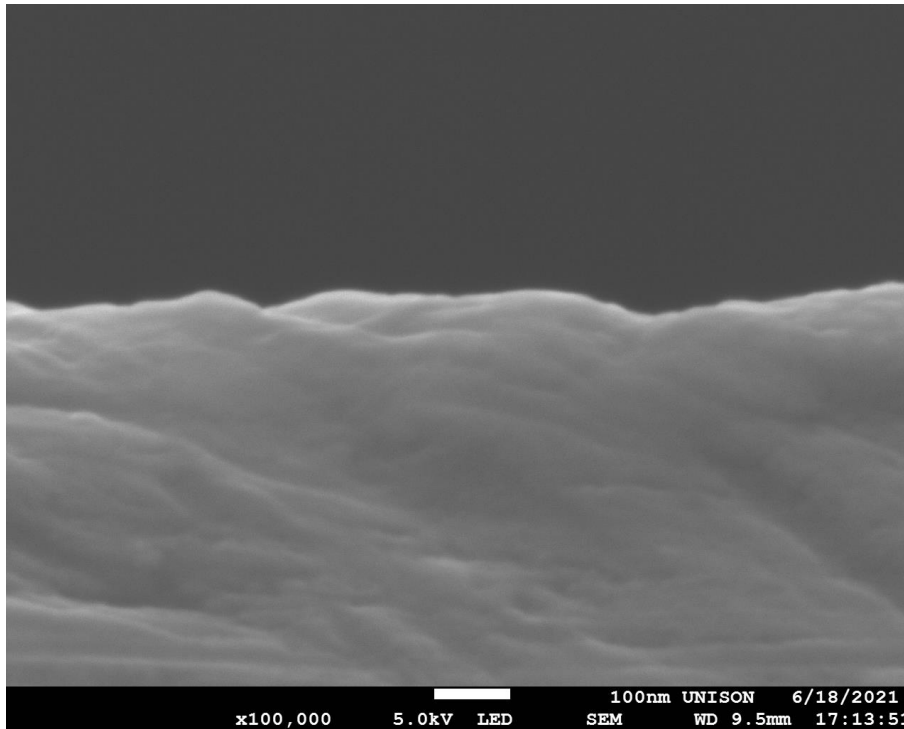


Figura 41. Micrografía SEM de sección transversal del sustrato de aluminio donde se aprecia la rugosidad en la superficie (parte superior del sustrato).

### 4.3 Análisis por espectrofotometría UV-Vis de la serie 2

Las mediciones realizadas por espectrofotometría de reflectancia difusa UV-Vis se hicieron utilizando un espectrofotómetro Thermo Scientific modelo Evolution 220, acoplado con una esfera integradora a un ángulo de  $8^\circ$  para incorporar la reflectancia especular y difusa de las muestras. En la figura 42 se observa que las muestras 2, 5 y 6 presentan una disminución considerable (menor a 60%) en el porcentaje de reflectancia en la región UV a diferencia del blanco sin recubrimiento que refleja por encima del 70% en el rango UV de los 250 a los 400 nm de longitud de onda. Además, la reflectancia en la región del espectro visible disminuyó relativamente poco ( $\sim 7\%$ ) respecto al sustrato sin depósito (blanco). La menor reflectancia para las muestras 2, 5 y 6 se encuentra alrededor de 325 nm de longitud de onda, lo cual coincide con la mínima reflectancia de la muestra C. Estos resultados están relacionados con



el crecimiento de una película de AlN. Para la muestra C, su espectro de reflectancia tiene cierta similitud con la respuesta óptica de una película de AlN con espesor mayor a 400 nm, según lo reportado en la literatura (figura 43) [108]. Es importante mencionar, que el depósito de 1000 ciclos de la muestra C se realizó bajo condiciones experimentales distintas al resto de las muestras.

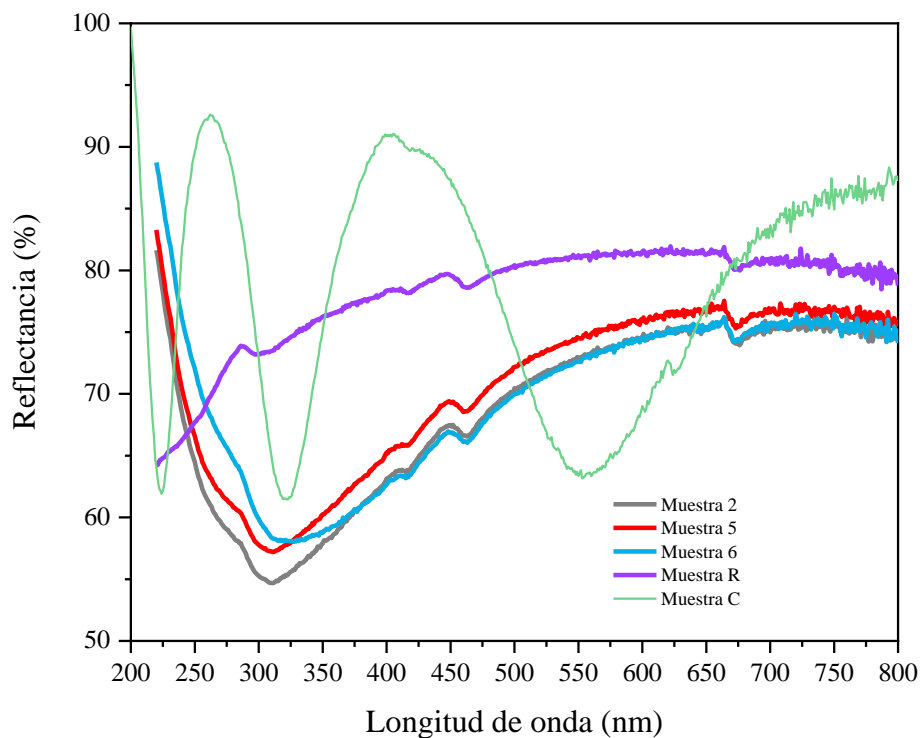


Figura 42. Espectros de reflectancia Uv-Vis de las muestras de la serie 2 y la película de AlN de la muestra C.

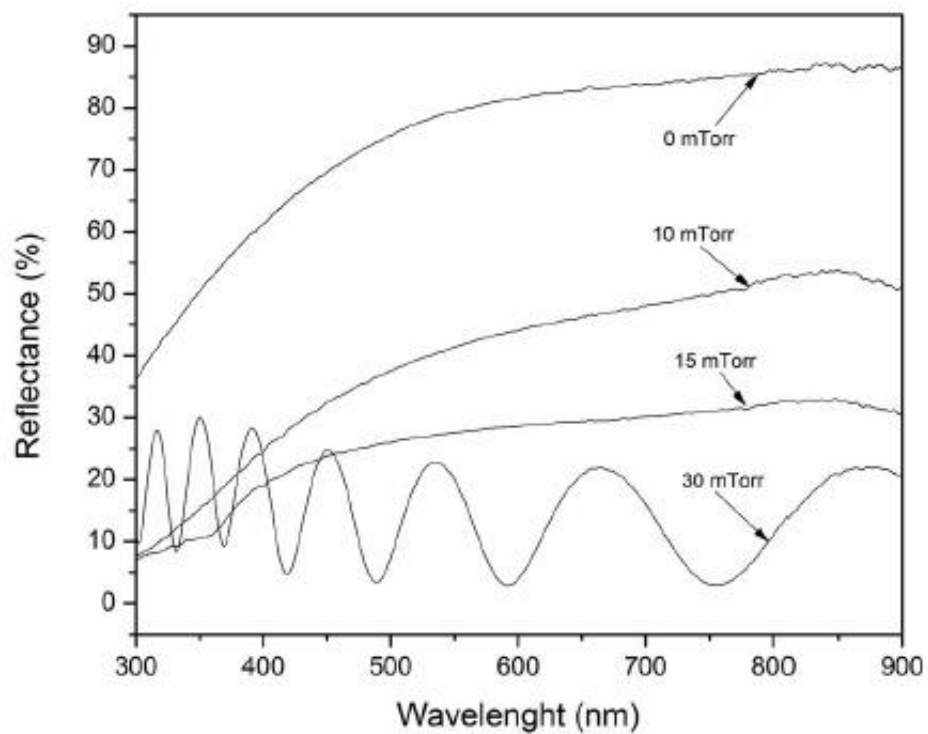


Figura 43. Espectros de reflectancia UV-Vis de películas delgadas de AlN en función de la presión del nitrógeno mediante la técnica de ablación con láser pulsado [108].

## V. CONCLUSIONES

La composición química de los sustratos de aluminio sin recubrir y con recubrimiento de AlN se analizaron mediante XPS. En los espectros obtenidos se observan los picos principales de los elementos presentes N 1s, Al 2s y Al 2p. Además, se observa la presencia de O 1s, la cual, es producto de la interacción de precursor metal-orgánico TMA con el óxido nativo de los sustratos de Al metálico y el oxígeno residual en la cámara de crecimiento debido a un vacío parcial.

La respuesta óptica en el rango UV-Vis de reflectancia difusa de los sustratos recubiertos presentan una reducción considerable en el porcentaje de reflectancia en la región UV (250-400 nm) pasando de una reflectancia >70% para los sustratos sin recubrir a una reflectancia <60% en los sustratos recubiertos con las películas delgadas de AlN.

Las imágenes SEM del sustrato sin depósito mostraron una morfología de una superficie que no es completamente lisa, ya que se apreciaron rugosidades e imperfecciones, esta característica influye en los centros de dispersión debajo de la superficie que da lugar a una reflectancia difusa.

En general, se puede concluir que fue posible depositar nitruro de aluminio mediante la técnica MPALD con los precursores y parámetros utilizados. Además, se estimó un espesor de película cercano a 90 nm para la película de 1000 ciclos ALD de la muestra C con base en la bibliografía consultada [69], [102]–[104]. Como se ha demostrado en los espectros de reflectancia de UV-Vis obtenidos, estos recubrimientos son capaces de absorber radiación en la región UV. Esta propiedad es beneficiosa para aplicaciones donde sólo sea necesario reflejar luz en el rango del visible, como en el caso de los sistemas de concentración fotovoltaica CPV, donde la superficie absorbedora consiste en una celda fotovoltaica y la radiación UV afecta la eficiencia del dispositivo.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Claudio A. Estrada Gasca y Jorge Islas Samperio, “Energías Alternas : Propuesta de Investigación y Desarrollo,” *Acad. Mex. Ciencias*, p. 140, 2010.
- [2] M. B. Hayat, D. Ali, K. C. Monyake, L. Alagha, and N. Ahmed, “Solar energy—A look into power generation, challenges, and a solar-powered future,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 43, no. 3, pp. 1049–1067, 2019, doi: 10.1002/er.4252.
- [3] C. Ray George, S. Wilcox, and M. Anderberg, “National Solar Radiation Database (NSRDB) -10 km Gridded Hourly Solar Database: Solar Resource Assessment Workshop, NREL (National Renewable Energy Laboratory) (Presentation),” 2008, [Online]. Available: [www.nrel.gov/gis/cfm/input.cfm](http://www.nrel.gov/gis/cfm/input.cfm).
- [4] K. Zhang, L. Hao, M. Du, J. Mi, J. N. Wang, and J. ping Meng, “A review on thermal stability and high temperature induced ageing mechanisms of solar absorber coatings,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 67, pp. 1282–1299, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.RSER.2016.09.083.
- [5] M. J. Blanco and S. Miller, “Introduction to concentrating solar thermal (CST) technologies,” *Adv. Conc. Sol. Therm. Res. Technol.*, pp. 3–25, Jan. 2017, doi: 10.1016/B978-0-08-100516-3.00001-0.
- [6] C. Atkinson, C. L. Sansom, H. J. Almond, and C. P. Shaw, “Coatings for concentrating solar systems – A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 45, pp. 113–122, May 2015, doi: 10.1016/J.RSER.2015.01.015.
- [7] L. Blanco, Manuel Santiagosa, *Advances in Concentrating Solar Thermal Research and Technology*. Woodhead Publishing, 2016.
- [8] D. R. Mills, “Solar thermal electricity,” *Sol. Energy State Art*, pp. 577–652, 2013, doi: 10.1007/978-1-4020-5549-2\_3.
- [9] F. A. Alder *et al.*, “Fabrication of robust solar mirrors on polymeric substrates by physical vapor deposition technique,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 209, p. 110476, Jun. 2020, doi: 10.1016/J.SOLMAT.2020.110476.
- [10] A. Grosjean, A. Soum-Glaude, and L. Thomas, “Replacing silver by aluminum in solar mirrors by improving solar reflectance with dielectric top layers,” *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 29, p. e00307, Sep. 2021, doi: 10.1016/J.SUSMAT.2021.E00307.
- [11] C. G. Granqvist, “Preparation of thin films and nanostructured coatings for clean tech applications: A primer,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 99, pp. 166–175, Apr. 2012, doi: 10.1016/J.SOLMAT.2011.11.048.
- [12] C. Agustín Sáenz, “Recubrimientos antirreflectantes (AR) obtenidos vía sol-gel para aplicación en módulos de concentración fotovoltaica (CPV),” 2015.
- [13] N. A. Cisneros Cárdenas, “Estudio experimental del desempeño térmico y eléctrico de CPV de disco parabólico con celdas de triple unión,” Universidad de Sonora, 2018.

- [14] N. A. Cisneros Cárdenas, “EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE UN CPV DE DISCO PARABÓLICO CON CELDAS DE MULTI-UNIÓN,” *XVIII Congr. Ibérico y XIV Congr. Iberoam. Energía Sol.*, pp. 1–11, 2018, [Online]. Available: <http://www.cies-congreso.org>.
- [15] R. L. Puurunen, “A Short History of Atomic Layer Deposition: Tuomo Suntola’s Atomic Layer Epitaxy\*\*,” 2014, doi: 10.1002/cvde.201402012.
- [16] P. O. Oviroh, R. Akbarzadeh, D. Pan, R. Alfred, M. Coetzee, and T.-C. Jen, “New development of atomic layer deposition: processes, methods and applications,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 20, 2019, doi: 10.1080/14686996.2019.1599694.
- [17] R. K. Ramachandran, “Atomic Layer Deposition of Metals and Metal Oxides - Towards the Synthesis of Bimetallic Materials,” pp. 2016–2017, 2017.
- [18] E. C. S. Transactions and T. E. Society, “Industrial applications of atomic layer deposition,” *ECS Trans.*, vol. 25, no. 8, pp. 641–652, 2009.
- [19] D. This, “Area-selective atomic layer deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Department of Applied Physics Plasma & Materials Processing group Area-selective atomic layer deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Master thesis Athanasios Angelidis Supervisors : Ir . Marc Merckx ( TU / e , daily supervis,” 2019.
- [20] R. W. Johnson, A. Hultqvist, and S. F. Bent, “A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications,” *Mater. Today*, vol. 17, no. 5, pp. 236–246, Jun. 2014, doi: 10.1016/J.MATTOD.2014.04.026.
- [21] L. Lamagna, “Atomic layer deposition and characterization of rare earth oxides for innovation in microelectronics,” Univ. Degli Studi di Milano-Bicocca, 2009.
- [22] S. M. George, “Atomic Layer Deposition: An Overview,” 1996, doi: 10.1021/cr900056b.
- [23] P. Sippola, “Study of Thermal and Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition of AlN and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Films for Diverse Applications,” p. 78 + app. 64, 2019, [Online]. Available: <https://aaltodoc2.org.aalto.fi/handle/123456789/35849>.
- [24] R. L. Puurunen, “Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process,” *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 12, 2005, doi: 10.1063/1.1940727.
- [25] H. Van Bui, F. Grillo, and J. R. Van Ommen, “Atomic and molecular layer deposition: off the beaten track,” *Chem. Commun*, vol. 53, p. 45, 2017, doi: 10.1039/c6cc05568k.
- [26] S. Bolat, “ELECTRICAL PROPERTIES AND DEVICE APPLICATIONS OF ATOMIC LAYER DEPOSITED ZnO AND GaN THIN FILMS,” Bilkent University, 2014.
- [27] K. E. Elers, T. Blomberg, M. Peussa, B. Aitchison, S. Haukka, and S. Marcus, “Film uniformity in atomic layer deposition,” *Chem. Vap. Depos.*, vol. 12, no. 1, pp. 13–24, 2006, doi: 10.1002/cvde.200500024.
- [28] K. Oura, M. Katayama, A. V. Zotov, V. G. Lifshits, and A. A. Saranin, “Elementary

- Processes at Surfaces I. Adsorption and Desorption,” pp. 295–323, 2003, doi: 10.1007/978-3-662-05179-5\_12.
- [29] A. Varanasi, “Deposition of Hydrogen-Doped Indium Atmospheric-Pressure Plasma-Enhanced Oxide Thin Films Using Spatial Atomic layer Deposition,” Delft University of Technology, 2017.
- [30] Ç. Özgüt-Akgün, “Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of III-Nitride Thin Films,” *ECS Meet. Abstr.*, 2013, doi: 10.1149/ma2013-02/24/1887.
- [31] M. Perucca, “Introduction to Plasma and Plasma Technology,” *Plasma Technol. Hyperfunct. Surfaces Food, Biomed. Text. Appl.*, pp. 1–32, May 2010, doi: 10.1002/9783527630455.CH1.
- [32] H. B. Profijt, S. E. Potts, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, “Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition: Basics, Opportunities, and Challenges,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 29, no. 5, p. 050801, 2011, doi: 10.1116/1.3609974.
- [33] A. J. Lieberman, M. A., & Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*, vol. 148. 2005.
- [34] A. J. M. Mackus, S. B. S. Heil, E. Langereis, H. C. M. Knoop, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, “Optical emission spectroscopy as a tool for studying, optimizing, and monitoring plasma-assisted atomic layer deposition processes,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 28, no. 1, pp. 77–87, 2010, doi: 10.1116/1.3256227.
- [35] S. E. Potts and W. M. M. Kessels, “Energy-enhanced atomic layer deposition for more process and precursor versatility,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 257, no. 23–24, pp. 3254–3270, 2013, doi: 10.1016/j.ccr.2013.06.015.
- [36] H. B. Profijt, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, “Substrate Biasing during Plasma-Assisted ALD for Crystalline Phase-Control of TiO<sub>2</sub> Thin Films,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 15, no. 2, pp. G1–G3, Jan. 2011, doi: 10.1149/2.024202esl.
- [37] S. Thomas, “Microwave Plasma Assisted ALD Development for the Deposition of Gate Oxides & ALD of High-k Dielectrics,” Cochin University of Science and Technology, 2015.
- [38] H. Kim and I. K. Oh, “Review of plasma-enhanced atomic layer deposition: Technical enabler of nanoscale device fabrication,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 3 SPEC. ISSUE 2, 2014, doi: 10.7567/JJAP.53.03DA01.
- [39] E. Ostrovskaya, “X-ray reflectance and infrared spectroscopy study of plasma enhanced atomic layer deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>,” 2017.
- [40] H. C. M. Knoop, T. Faraz, K. Arts, and W. M. M. (Erwin) Kessels, “Status and prospects of plasma-assisted atomic layer deposition,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 37, no. 3, p. 030902, 2019, doi: 10.1116/1.5088582.

- [41] P. O. Oviroh, R. Akbarzadeh, D. Pan, R. A. M. Coetzee, and T.-C. Jen, “New development of atomic layer deposition: processes, methods and applications,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 20, no. 1, pp. 465–496, 2019, doi: 10.1080/14686996.2019.1599694.
- [42] A. Niskanen, U. Kreissig, M. Leskelä, and M. Ritala, “Radical Enhanced Atomic Layer Deposition of Tantalum Oxide,” 2007, doi: 10.1021/cm0626482.
- [43] M. Niskanen, A., Kreissig, U., Leskelä, M., & Ritala, “Radical enhanced atomic layer deposition of tantalum oxide,” *Chem. Mater.* 19(9), 2316-2320., 2007, [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ma011112t>.
- [44] U. Gent, F. Wetenschappen, and V. Vaste-stofwetenschappen, “Jan Musschoot,” *Kernenergie*, 2011.
- [45] F. Romo-García *et al.*, “Gallium nitride thin films by microwave plasma-assisted ALD,” *Opt. Mater. Express*, vol. 9, no. 11, p. 4187, 2019, doi: 10.1364/ome.9.004187.
- [46] N. Pinna and M. Knez, *Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials*. John Wiley & Sons., 2012.
- [47] C. Chairman and P. B. Kosel, “Aluminum Nitride ( AlN ) Waveguides for Potential Soliton Propagation,” University of Cincinnati, 2015.
- [48] 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, doi: 10.1016/s0042-207x(98)00150-x.
- [49] R. Quay, *Gallium nitride electronics*. Springer Science & Business Media., 2008.
- [50] S. Adachi, *Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors*. 1999.
- [51] D. Ponce Parra, “Estudio estructural de películas delgadas de nitruro de aluminio (AlN) policristalino,” Tecnológico de Monterrey, 2006.
- [52] R. Garcia, S. Srinivasan, O. E. Contreras, A. C. Thomas, and F. A. Ponce, “Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (0 ≤ x ≤ 1) nanocrystalline powder by pyrolysis route,” *J. Cryst. Growth*, vol. 308, no. 1, pp. 198–203, Oct. 2007, doi: 10.1016/J.JCRYSGRO.2007.07.048.
- [53] O. Ambacher, “Growth and applications of group III-nitrides,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 31, no. 20, pp. 2653–2710, 1998, doi: 10.1088/0022-3727/31/20/001.
- [54] G. Selvaduray and L. Sheet, “Aluminium nitride: Review of synthesis methods,” *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)*, vol. 9, no. 6, pp. 463–473, 1993, doi: 10.1179/mst.1993.9.6.463.
- [55] M. García Méndez, S. Morales Rodríguez, W. Cruz Hernández, and L. Ramírez Vidaurri, “Caracterización de películas delgadas de nitruro de aluminio (AlN) fabricadas por la técnica de erosión iónica,” *Ciencia-Uanl*, vol. 11, no. 3, p. 8, 2008.
- [56] A. A. Elagin, A. R. Beketov, M. V. Baranov, and R. A. Shishkin, “Aluminum nitride. Preparation methods,” *Refract. Ind. Ceram.*, vol. 54, no. 1, pp. 44–50, 2013, doi: 10.1007/s11148-013-9546-2.

- [57] B. Gil, *III-Nitride Semiconductors and their Modern Devices*. OUP Oxford., 2013.
- [58] K. H. Monz, N. Q. Danh, M. Huter, E. P. Rille, and H. K. Pulker, "Properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and AlN Films Produced by Reactive Ion Plating and Gas Discharge Sputtering," *Vak. Forsch. und Prax.*, vol. 7, no. 3, pp. 221–224, 1995, doi: 10.1002/vipr.19950070311.
- [59] R. K. Choudhary, P. Mishra, A. Biswas, and A. C. Bidaye, "Structural and Optical Properties of Aluminum Nitride Thin Films Deposited by Pulsed DC Magnetron Sputtering," *ISRN Mater. Sci.*, vol. 2013, pp. 1–5, 2013, doi: 10.1155/2013/759462.
- [60] V. Dimitrova, D. Manova, and E. Valcheva, "Optical and dielectric properties of dc magnetron sputtered AlN thin films correlated with deposition conditions," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 68, no. 1, pp. 1–4, Dec. 1999, doi: 10.1016/S0921-5107(99)00221-4.
- [61] Y. Nakamura, Y. Watanabe, S. Hirayama, and Y. Naota, "Synthesis of aluminium nitride thin films by ion-vapour deposition method," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 68–69, no. C, pp. 203–207, Dec. 1994, doi: 10.1016/0257-8972(94)90161-9.
- [62] C. Duquenne, M.-P. Besland, P. Y. Tessier, E. Gautron, Y. Scudeller, and D. Averty, "Thermal conductivity of aluminium nitride thin films prepared by reactive magnetron sputtering," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 1, p. 015301, Jan. 2012, doi: 10.1088/0022-3727/45/1/015301.
- [63] N. Azema, J. Durand, R. Berjoan, C. Dupuy, and L. Cot, "Oxidation stages of aluminium nitride thin films obtained by plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD)," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 8, no. 5, pp. 291–298, Jan. 1991, doi: 10.1016/0955-2219(91)90123-H.
- [64] M. Broas *et al.*, "Structural and chemical analysis of annealed plasma-enhanced atomic layer deposition aluminum nitride films," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 34, no. 4, p. 041506, 2016, doi: 10.1116/1.4953029.
- [65] S. Goerke *et al.*, "Atomic layer deposition of AlN for thin membranes using trimethylaluminum and H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> plasma," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 338, pp. 35–41, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.02.119.
- [66] D. M. Fryauf, A. C. Phillips, and N. P. Kobayashi, "Corrosion barriers for silver-based telescope mirrors: comparative study of plasma-enhanced atomic layer deposition and reactive evaporation of aluminum oxide," *J. Astron. Telesc. Instruments, Syst.*, vol. 1, no. 4, p. 044002, 2015, doi: 10.1117/1.jatis.1.4.044002.
- [67] D. Riihelä, M. Ritala, R. Matero, M. Leskelä, J. Jokinen, and P. Haussalo, "Low Temperature Deposition of AlN Films by an Alternate Supply of Trimethyl Aluminum and Ammonia," *Chem. Vap. Depos.*, vol. 2, no. 6, pp. 277–283, 1996, doi: 10.1002/cvde.19960020612.
- [68] M. Bosund *et al.*, "GaAs surface passivation by plasma-enhanced atomic-layer-deposited aluminum nitride," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 24, pp. 7434–7437, Oct. 2010, doi: 10.1016/J.APSUSC.2010.05.085.
- [69] S. Goerke *et al.*, "Atomic layer deposition of AlN for thin membranes using trimethylaluminum and H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> plasma," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 338, pp. 35–41, May



2015, doi: 10.1016/J.APSUSC.2015.02.119.

- [70] M. Alevli and N. Gungor, “Effect of N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> plasma on the growth of InN thin films on sapphire by hollow-cathode plasma-assisted atomic layer deposition,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 38, no. 6, p. 062407, 2020, doi: 10.1116/6.0000494.
- [71] A. P. Perros, H. Hakola, T. Sajavaara, T. Huhtio, and H. Lipsanen, “Influence of plasma chemistry on impurity incorporation in AlN prepared by plasma enhanced atomic layer deposition,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 50, 2013, doi: 10.1088/0022-3727/46/50/505502.
- [72] H. Nomura, S. Meikle, Y. Nakanishi, and Y. Hatanaka, “Remote plasma deposition of aluminum nitride,” *J. Appl. Phys.*, vol. 69, no. 2, pp. 990–993, 1991, doi: 10.1063/1.348918.
- [73] V. A. Tarala, A. S. Altakhov, M. Y. Shevchenko, D. P. Valyukhov, S. V. Lisitsyn, and V. Y. Martens, “Growth of aluminum nitride films by plasma-enhanced atomic layer deposition,” *Inorg. Mater.*, vol. 51, no. 7, pp. 728–735, 2015, doi: 10.1134/S0020168515070158.
- [74] M. Hao, “Characterization of Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposited Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using Ga(acac)<sub>3</sub> on GaN,” *Dissertation*, no. May, 2018.
- [75] D. Briggs, “X-ray photoelectron spectroscopy (XPS),” *Handb. Adhes. Second Ed.*, pp. 621–622, 2005, doi: 10.1002/0470014229.ch22.
- [76] Watts F. John, *An introduction to surface analysis by XPS and AES*, vol. 148. .
- [77] H. R. Verma, *Atomic and Nuclear Analytical Methods*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg., 2006.
- [78] “Physical Electronics a division of ULVAC-PHI.” <https://www.phis.com/surface-analysis-techniques/xps-esca.html>.
- [79] W. A. Goddard, *Surface science*, vol. 284. 2021.
- [80] C. J. Powell and M. P. Seah, “Precision, accuracy, and uncertainty in quantitative surface analyses by Auger-electron spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 8, no. 2, pp. 735–763, 1990, doi: 10.1116/1.576956.
- [81] S. B. Sant, *Physics and Chemistry of Interfaces*, vol. 28, no. 12. 2013.
- [82] F. Mattelaer, “Atomic Layer deposition for Lithium-Ion Batteries,” Ghent University, 2017.
- [83] “NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Database Main Search Menu.” [https://srdata.nist.gov/xps/main\\_search\\_menu.aspx](https://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx).
- [84] D. Cassano and S. Luin, “Functionalized metal nanoparticles for diagnostics: synthesis and SERS spectroscopy,” no. May, 2013.
- [85] A. Ul-Hamid, *A Beginners’ Guide to Scanning Electron Microscopy*. 2018.

- [86] “MyScope, microscopy training,” [Online]. Available: <https://myscope.training/>.
- [87] M. Picollo, M. Aceto, and T. Vitorino, “UV-Vis spectroscopy,” *Phys. Sci. Rev.*, vol. 4, no. 4, pp. 1–14, 2019, doi: 10.1515/psr-2018-0008.
- [88] W. Mäntele and E. Deniz, “UV–VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 173, pp. 965–968, 2017, doi: 10.1016/j.saa.2016.09.037.
- [89] E. Pretsch, P. Bühlmann, and M. Badertscher, *UV/Vis Spectroscopy*. 2020.
- [90] H.-G. Kuball, *Reflexionsspektroskopie, Grundlagen, Methodik, Anwendungen*, vol. 72, no. 4\_6. 1970.
- [91] J. G. Solé, L. E. Bausá, and D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. 2005.
- [92] S. E. Potts, G. Dingemans, C. Lachaud, and W. M. M. Kessels, “Plasma-enhanced and thermal atomic layer deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using dimethylaluminum isopropoxide, [Al(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-O i Pr)]<sub>2</sub>, as an alternative aluminum precursor,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 30, no. 2, p. 021505, 2012, doi: 10.1116/1.3683057.
- [93] M. Fulem *et al.*, “Vapor pressure of metal organic precursors,” *J. Cryst. Growth*, vol. 248, no. SUPPL., pp. 99–107, Feb. 2003, doi: 10.1016/S0022-0248(02)01840-7.
- [94] S. Yamashita *et al.*, “Dependence of the Decomposition of Trimethylaluminum on Oxygen Concentration,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 2, p. H93, Dec. 2011, doi: 10.1149/1.3517080/XML.
- [95] J. Haeberle *et al.*, “Ellipsometry and XPS comparative studies of thermal and plasma enhanced atomic layer deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-films,” *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 4, pp. 732–742, 2013, doi: 10.3762/bjnano.4.83.
- [96] G. Greczynski and L. Hultman, “Towards reliable X-ray photoelectron spectroscopy: Sputter-damage effects in transition metal borides, carbides, nitrides, and oxides,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 542, p. 148599, Mar. 2021, doi: 10.1016/J.APSUSC.2020.148599.
- [97] E. Hoque, J. A. DeRose, P. Hoffmann, H. J. Mathieu, B. Bhushan, and M. Cichomski, “Phosphonate self-assembled monolayers on aluminum surfaces,” *J. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 17, p. 174710, May 2006, doi: 10.1063/1.2186311.
- [98] “X-ray Photoelectron Spectroscopy Depth Profiling of Aluminium Nitride Thin Films - Butcher - 1997 - Surface and Interface Analysis - Wiley Online Library.” [https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199702\)25:2%3C99::AID-SIA212%3E3.0.CO;2-U?casa\\_token=-dJBgFqoi88AAAAA:at8cx4PTQiMBFgAHZD5wgTpuQkARyTdmjApXqBt6BZsLtgS0uAnjia4pBtwULMDS2HESK\\_p\\_ekDIJ4](https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/(SICI)1096-9918(199702)25:2%3C99::AID-SIA212%3E3.0.CO;2-U?casa_token=-dJBgFqoi88AAAAA:at8cx4PTQiMBFgAHZD5wgTpuQkARyTdmjApXqBt6BZsLtgS0uAnjia4pBtwULMDS2HESK_p_ekDIJ4) (accessed Dec. 02, 2021).
- [99] S. Gredelj, A. R. Gerson, S. Kumar, and G. P. Cavallaro, “Characterization of aluminium surfaces with and without plasma nitriding by X-ray photoelectron

- spectroscopy,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 174, no. 3–4, pp. 240–250, Apr. 2001, doi: 10.1016/S0169-4332(01)00169-6.
- [100] A. V Shchukarev and D. V Korolkov, “XPS study of group IA carbonates,” *Cent. Eur. J. Chem.*, vol. 2, no. 2, pp. 347–362, 2004, doi: 10.2478/BF02475578.
- [101] Thermo Scientific, “XPS Interpretation of Carbon,” 2016. <https://www.jp.xpssimplified.com/elements/carbon.php> (accessed Oct. 01, 2021).
- [102] W. C. Kao, W. H. Lee, S. H. Yi, T. H. Shen, H. C. Lin, and M. J. Chen, “AlN epitaxy on SiC by low-temperature atomic layer deposition via layer-by-layer, in situ atomic layer annealing,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 22, pp. 12226–12231, Apr. 2019, doi: 10.1039/C9RA00008A.
- [103] M. Alevli, C. Ozgit, I. Donmez, and N. Biyikli, “Structural properties of AlN films deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition at different growth temperatures,” *Phys. status solidi*, vol. 209, no. 2, pp. 266–271, Feb. 2012, doi: 10.1002/PSSA.201127430.
- [104] L. Tian *et al.*, “Aluminum nitride thin films deposited by hydrogen plasma enhanced and thermal atomic layer deposition,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 347, pp. 181–190, Aug. 2018, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2018.04.031.
- [105] P. Motamedi and K. Cadien, “XPS analysis of AlN thin films deposited by plasma enhanced atomic layer deposition,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 315, no. 1, pp. 104–109, Oct. 2014, doi: 10.1016/J.APSUSC.2014.07.105.
- [106] I. Bertóti, “Characterization of nitride coatings by XPS,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 151–152, pp. 194–203, Mar. 2002, doi: 10.1016/S0257-8972(01)01619-X.
- [107] H. G. Hecht, “The Interpretation of Diffuse Reflectance Spectra,” *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A, Phys. Chem.*, vol. 80A, no. 4, p. 567, 1976, doi: 10.6028/JRES.080A.056.
- [108] F. Chale-Lara *et al.*, “Deposit of AlN thin films by nitrogen reactive pulsed laser ablation using an Al target,” *Rev. Mex. física*, vol. 65, no. 4, pp. 345–350, 2019, doi: 10.31349/REVMEXFIS.65.345.

# ANEXO 1- ARTÍCULO PUBLICADO



## ESTUDIO DE PELICULAS DELGADAS DE NITRURO DE ALUMINIO DEPOSITADAS POR ALD

**Ana Lucía López-Gastélum, Frank Romo-García, Rafael García-Gutiérrez,**  
Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales S/N, Hermosillo, 83000, Sonora, México.  
[analulopezgv@gmail.com](mailto:analulopezgv@gmail.com)

### RESUMEN

En la fabricación de componentes para sistemas de energía termosolar de concentración CST (por sus siglas en inglés) se utilizan recubrimientos para mejorar el desempeño de espejos reflectores y materiales receptores de radiación solar, destacando el uso inteligente de películas delgadas con el fin de lograr superficies que sean resistentes a la acumulación de suciedad, abrasión, oxidación y difusión de gases reactivos como el oxígeno. Además de obtener superficies anti reflejantes que sean transparentes a la radiación solar.

En el presente trabajo se ha planteado en una primera etapa el estudio y desarrollo experimental de materiales que pueden servir como alternativa a los espejos colectores convencionales usados en sistemas CST buscando mejorar su rendimiento, prolongar su tiempo de vida y reducir costos de fabricación. Para ello se han realizado experimentos con sustratos de aluminio de acabado espejo que se han sometido a un proceso de deposición de película delgada por la técnica ALD (atomic layer deposition) asistida por plasma (proceso conocido como PALD), con lo cual se espera obtener películas delgadas (menores a 50 nm) de Nitruro de Aluminio (AlN) como recubrimientos protectores y transparentes debido a que este material cuenta con una alta estabilidad química y física a altas temperaturas, alta resistencia al desgaste y corrosión, entre otras propiedades favorables para esta aplicación. La siguiente etapa de este trabajo consiste en la caracterización óptica y química de las películas obtenidas donde se han realizado análisis por las técnicas UV-vis y XPS respectivamente.

### ABSTRACT

In the manufacture of components for CST concentrated solar power systems, coatings are used to improve the performance of reflective mirrors and solar radiation receptor materials, highlighting the intelligent use of thin films in order to achieve surfaces that are resistant to the accumulation of dirt, abrasion, oxidation and diffusion of reactive gases such as oxygen. In addition to obtaining anti-reflective surfaces that are transparent to solar radiation.

In the present work, the study and experimental development of materials that can serve as an alternative to conventional collecting mirrors used in CST systems have been proposed in a first stage, seeking to improve their performance, prolong their life time and reduce manufacturing costs. For this, experiments have been carried out with aluminum substrates with a mirror finish that have been subjected to a thin film deposition process by the plasma-assisted ALD (atomic layer deposition) technique (process known as PALD), with which it is expected to obtain thin films (less than 50 nm) of Aluminum Nitride (AlN) as protective and transparent coatings due to the fact that this material has high chemical and physical stability at high temperatures, high resistance to wear and corrosion, among other favorable properties for this app. The next stage of this work consists of the optical and chemical characterization of the films obtained where analysis by UV-vis and XPS techniques respectively has been carried out.

Palabras claves: recubrimientos, espejos, concentración-solar, AlN, PALD.