

ESTUDIO COMPARATIVO DE PELÍCULAS DE AIN CRECIDAS POR EROSIÓN IÓNICA DC PULSADA

Por

Álvaro A. Instan Ballesteros

Tesis sometida en cumplimiento parcial de los requerimientos para el grado de

MAESTRÍA EN CIENCIAS

en

FÍSICA

UNIVERSIDAD DE PUERTO RICO
RECINTO UNIVERSITARIO DE MAYAGUEZ

2010

Aprobada por:

Dr. Pablo Marrero, Ph.D
Miembro, Comité Graduado

Fecha

Dr. Rafael Ramos, Ph.D
Miembro, Comité Graduado

Fecha

Dr. Félix E. Fernández, Ph.D
Presidente, Comité Graduado

Fecha

Dr. Anand D. Sharma, Ph.D
Representante de Estudios Graduados

Fecha

Dr. Héctor Jiménez, Ph.D
Director de Departamento

Fecha

Abstract of Dissertation Presented to the Graduate School of the University of Puerto Rico in
Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science

COMPARATIVE STUDY OF AlN THIN FILMS GROWN BY PULSED DC SPUTTERING

By

Álvaro A. Instan Ballesteros

2010

Chair: Félix E. Fernández

Major Department: Physics

The purpose of this work focused on evaluating the structure and composition of AlN thin films deposited on Si (100), Si (111), sapphire and glass substrates. For this purpose, AlN thin films were deposited by the technique of pulsed dc sputtering, with powers in the range of 60-100 W, with 1 microsecond, 2 and 3 microseconds reverse time and times of deposition in the range of 35 to 180 minutes. Characterization and comparison of the materials obtained was carried out through various techniques. Their structure was analyzed by x-ray diffraction (XRD) using CuK radiation, and it was found that films grown on glass at 90 W power and with 20 hours under vacuum previous to deposition showed better crystallization and preferential orientation than film grown at other conditions. Surface characterization by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) showed that the samples are easily contaminated with oxygen and other components that are harmful for crystallization of the desired material and for preferential orientation. Oxygen concentrations were found between 25 and 40 atomic % for some samples, which hinders adequate growth. With energy dispersive spectroscopy (EDS) measurements reduction was found in the amount of oxygen present for samples grown at 80, 90 and 100 W with prior vacuum time of 20 hours. Thickness measurements were made for the series of samples grown, and values between 70 and 1150 nm were obtained. The samples showed a nonlinear increase in thickness with sputtering power during growth.

Resumen de Disertación Presentado a Escuela Graduada de la Universidad de Puerto Rico Como
Requisito Parcial de los Requerimientos Para el Grado de Maestría en Ciencias

ESTUDIO COMPARATIVO DE PELÍCULAS DE AlN CRECIDAS POR EROSIÓN IÓNICA DC PULSADA

Por

Álvaro A. Instan Ballesteros

2010

Consejero: Félix E. Fernández

Departamento: Física

El propósito de este trabajo se centró en evaluar la estructura y composición de películas delgadas de AlN depositadas sobre sustratos de Si(100), Si(111), zafiro y vidrio. Para ello fueron elaboradas películas delgadas de AlN por la técnica de erosión iónica (“sputtering”) de pulsada, con potencias en el rango de 60 a 100 W, con 1 μ seg, 2 μ seg y 3 μ seg de tiempo reverso y con tiempos de deposición en el rango de 35 a 180 minutos. La caracterización y comparación de los materiales obtenidos se llevó a cabo mediante varias técnicas. Su estructura fue analizada por difracción de rayos X (XRD) usando radiación CuK, encontrándose que las películas crecidas sobre vidrio con 90 W de potencia y con un vacío previo de 20 horas mostraron mejor cristalización y orientación preferencial que películas crecidas a condiciones distintas. En medidas de caracterización superficial por espectroscopía de fotoelectrones (XPS) se encontró que las muestras son contaminadas fácilmente con oxígeno y otros componentes que son perjudiciales para lograr cristalización del material deseado y una orientación cristalina preferencial. Se encontraron concentraciones atómicas de oxígeno entre 25 y 40 % para algunas muestras, con lo cual se dificulta el crecimiento del material. Con medidas de espectroscopía de dispersión de energía (EDS) se encontró una disminución en la cantidad de oxígeno presente en muestras crecidas a 80, 90 y 100 W con tiempos de vacío previo de 20 horas. Se hicieron medidas de espesor para la serie de muestras crecidas, obteniéndose valores entre 70 y 1150 nm. Las muestras presentaron un aumento no lineal en el espesor al aumentarse la potencia de la erosión iónica durante la deposición.

DEDICATORIA

A mi madre, Graciela Ballesteros, por su apoyo incondicional en este camino que he tenido que recorrer.

A mi familia, y en especial a mi hermano Carlos Alfonso (q.e.p.d) quien esperaba este triunfo con mucho deseo

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad de Puerto Rico Recinto de Mayaguez por darme la oportunidad de avanzar en una etapa más de mi vida.

Al Dr. Félix Fernández, por sus orientaciones, siempre buscando el perfeccionamiento de nuestras ideas.

Al profesor Esteban Fachini del Recinto de Río Piedras por la colaboración en los espectros de XPS y EDS.

Al Ing. Alfredo Moreau por estar presto para cualquier inconveniente que pudiera surgir en el proceso de fabricación.

A todos aquellos compañeros y amigos, con los que a lo largo de la maestría compartimos nuestros conocimientos y nuestras vivencias, y que de alguna manera han ayudado a mi formación, tanto profesional como humana.

TABLA DE CONTENIDO

ABSTRACT ENGLISH	i
RESUMEN EN ESPAÑOL	ii
DEDICATORIA	iii
AGRADECIMIENTOS	iv
LISTA DE TABLAS	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
INTRODUCCIÓN	1
1.1 Estructura Cristalina del Nitruro de Aluminio	2
1.2 Propiedades Eléctricas del Nitruro de Aluminio	4
1.3 Propiedades Ópticas del Nitruro de Aluminio	4
1.4 Fotoluminiscencia del Nitruro de Aluminio	5
2 TRABAJOS PREVIOS	7
3 DEPOSICIÓN DE MATERIALES POR EROSIÓN IÓNICA	12
3.1 Eficiencia	15
3.2 Erosión Iónica Reactiva	16
3.3 Erosión Iónica dc Pulsada	18
4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN UTILIZADAS	21
4.1 Difracción de Rayos x (XRD)	21
4.2 Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos x (XPS)	24
4.3 Espectroscopía de Rayos x por Dispersión de Energía (EDS)	27
4.4 Espesor de las Películas	29
5 PREPARACIÓN DE MUESTRAS	31

5.1 El Sistema de Deposición	31
5.2 Crecimiento de las Películas	33
6 RESULTADOS Y ANÁLISIS	36
6.1 Calidad Cristalina	36
6.2 Medidas de XPS	40
6.3 Medidas de EDS	46
6.4 Dependencia del Espesor con el tiempo de Deposición	51
6.5 Dependencia del Espesor con la potencia de Deposición	52

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Condiciones de crecimiento para las principales películas de nitruro de aluminio	35
Tabla 2: Concentración atómica medida por XPS para AlN 012	42
Tabla 3: Concentración atómica medida por XPS para AlN 013	44
Tabla 4: Concentración atómica medida por XPS para AlN 014	46
Tabla 5: Espesor de las películas con el tiempo de deposición	51
Tabla 6: Espesor de las películas con la potencia de deposición	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estructura tipo wurzita del nitruro de aluminio	3
Figura 2: Esquema sobre el mecanismo de la cámara de erosión iónica	13
Figura 3: Proceso de erosión iónica	14
Figura 4: Dependencia del voltaje en función del tiempo en una fuente dc pulsada	19
Figura 5: Difracción de rayos x por un cristal	22
Figura 6: Esquema de XPS	25
Figura 7: Esquema del sistema EDS	28
Figura 8: Sistema de erosión iónica dc pulsada	31
Figura 9: Cámara usada para depositar las películas de AlN	32
Figura 10: Espectro XRD para muestras de AlN crecidas a diferentes potencias y diferentes tiempo de deposición	37
Figura 11: Espectro XRD para muestras de AlN crecidas con diferentes reverse time	38
Figura 12: Espectro XRD para muestras de AlN crecidas a diferentes potencias pero igual tiempo de deposición	39
Figura 13: Espectro XPS para AlN 012 sin sputtering	41
Figura 14: Espectro XPS para AlN 012 con sputtering	42
Figura 15: Espectro XPS para AlN 013 sin sputtering	43
Figura 16: Espectro XPS para AlN 013 con sputtering	43
Figura 17: Espectro XPS para AlN 014 sin sputtering	45

Figura 18: Espectro XPS para AlN 014 con sputtering	45
Figura 19: Espectro de EDS para muestras crecidas a 60 W de potencia con diferentes tiempos de deposición	47
Figura 20: Espectro de EDS para AlN 017, AlN 018	48
Figura 21: Espectro de EDS para AlN 019, AlN 021	49
Figura 22: Espectro de EDS para AlN 022	50

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

El nitruro de aluminio ha surgido como una alternativa para muchas aplicaciones en la industria, particularmente en dispositivos electrónicos avanzados [1], y es por eso que en ese sentido este trabajo se enfoca en su estudio, desde su fabricación hasta su caracterización.

El nitruro de aluminio (AlN) es un semiconductor del grupo III-V que resulta ser un candidato potencial para aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas, ya que tiene banda prohibida ancha (6.2 eV a temperatura ambiente), transición directa, alta resistividad (10^{13} Ω .cm), alta conductividad térmica (285 W /m.K) y gran estabilidad química [1], [2], [3]. Entre los nitruros III-V, el AlN tiene los mayores valores de banda prohibida, velocidad acústica superficial, conductividad térmica, constante dieléctrica, además de dureza y alta estabilidad térmica. El AlN es un candidato potencial para utilizarlo en la fabricación de diodos emisores de luz (LED), láseres, y detectores de luz en el rango del ultravioleta. Además, los dispositivos de onda acústica basados en materiales piezoeléctricos, que se han venido estudiando por más de 60 años con gran cantidad de aplicaciones (osciladores, resonadores, sensores, etc.), tienen como sus mejores representantes a los monocristales de cuarzo (SiO_2) [1], tantalato de litio (LiTaO_3) [2], o el titanato-zirconato de plomo (PZT), sin embargo estos presentan desventajas ya que sus propiedades piezoeléctricas sólo se mantienen hasta temperaturas del orden de pocos cientos de grados. El AlN, en cambio, es un material piezoeléctrico que mantiene sus características a temperaturas mucho más altas

que los piezoeléctricos normales, además de tener alta velocidad de sonido, lo que lo hace atractivo para sensores basados en ondas acústicas de superficie.

En este orden de ideas se han venido desarrollando técnicas que permitan fabricar películas de AlN de alta calidad para este tipo de aplicaciones. Nuestra investigación irá enfocada a encontrar condiciones óptimas de crecimiento para películas de AlN con buena respuesta en el estudio de estas propiedades, a partir de comparaciones en diferentes medidas cristalográficas, ópticas y químicas (composición).

1.1 ESTRUCTURA CRISTALINA DEL NITRURO DE ALUMINIO

El AlN es el material de banda más ancha que es considerado un semiconductor del grupo de nitruros III-V [4]. La estructura más común en este grupo es la hexagonal (wurzita). En condiciones normales de temperatura y presión esta estructura es termodinámicamente la más estable [4].

La estructura tipo wurzita está caracterizada por sus constantes de red **a** y **c**. Estos parámetros **a** y **c** tienen una longitud de 0.311 nm y 0.4978 nm respectivamente en el AlN. Los átomos de nitrógeno y aluminio presentan una diferencia de electronegatividad que permite que la celda unidad presente un momento dipolar no nulo y que se deforme el aplicarle un campo eléctrico siendo ésta una condición necesaria para que el material sea piezoeléctrico.

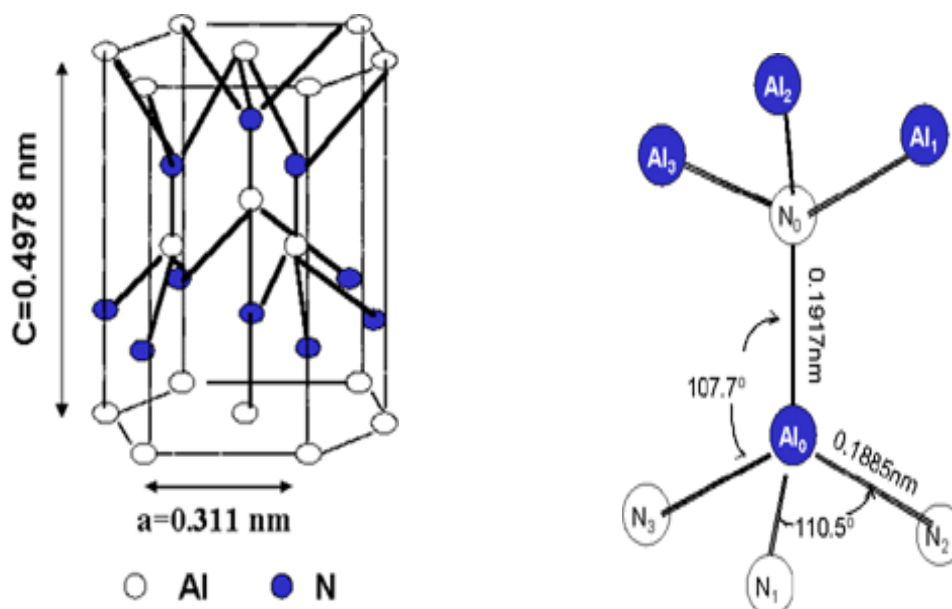


Figura 1: Estructura tipo wurzita del nitruro de aluminio [5]

En la estructura cristalina de AlN cada átomo de aluminio está ligado a cuatro átomos de nitrógeno y viceversa, formando un tetraedro distorsionado con tres enlaces $\text{Al-N}_{(i)}$ ($i=1, 2, 3$) situados en un plano perpendicular al enlace $\text{Al-N}_{(0)}$ en la dirección del eje c [6]. El enlace $\text{N}_0\text{-Al}_0\text{-N}_1$ forma un ángulo de 107.7° y el enlace $\text{N}_1\text{-Al}_0\text{-N}_2$ forman un ángulo de 110.5° [6].

Los átomos de aluminio tienen tres orbitales semillenos y un orbital vacío, los átomos de nitrógeno tienen tres orbitales semillenos y un orbital lleno. En el enlace $\text{Al}_0\text{-N}_0$ el acoplamiento se da entre el orbital vacío del aluminio y el orbital lleno del nitrógeno, haciendo que este enlace sea de carácter iónico y consecuentemente más débil que el enlace equivalente $\text{Al-N}_{(i)}$ ($i=1, 2, 3$). Esto hace que en el proceso de erosión iónica sea más fácil crecer películas de manera epitaxial ya que los enlaces son más fáciles de formar [6].

1.2 PROPIEDADES ELÉCTRICAS DEL NITRURO DE ALUMINIO

Las propiedades eléctricas del AlN puro no son bien conocidas hasta el momento por la dificultad introducida por su alta resistividad y además por la prevalencia de dopajes no intencionales. Las resistividades que han sido reportadas están en el rango de 10^7 - 10^{13} Ω cm para monocristales dopados de manera no intencional [7]. Las conductividades exhibieron un comportamiento de Arrhenius para todos los cristales y la energía de activación fue reportada como 1.4 eV para temperaturas entre 330 y 400 K. Algunos cristales mostraron energías de activación de 0.5 eV para temperaturas entre 300 y 330 K [7]. El AlN epitaxial ha sido dopado intencionalmente con Se y Hg, arrojando conductividades tipo *n* y tipo *p* respectivamente. Gorbatov y Kamyshev [8] obtuvieron conductividad tipo *n* para AlN policristalino con incorporación de Si. Sin embargo, la adición de dopantes en estos estudios no cambió las resistividades del material.

1.3 PROPIEDADES ÓPTICAS DEL AlN

Muchas investigaciones han estudiado la respuesta óptica del AlN sobre el “bandgap” empleando reflectancia en el ultravioleta o espectroscopía electrónica de pérdidas de energía (EELS, por sus siglas en inglés).

El AlN tiene una alta afinidad con el oxígeno, y todo material preparado para aplicaciones comerciales contiene algo de oxígeno. Algunos investigadores han relacionado

las impurezas de oxígeno a cambios en el pico de intensidad de luminiscencia, sugiriendo que los defectos del oxígeno afectan la estructura electrónica [9]. La investigación del AlN es complicada por la dificultad en crecerlo con alta pureza y obtener superficies libres de oxígeno.

Las constantes ópticas han sido reportadas por muchos investigadores, normalmente para películas preparadas por erosión iónica (“sputtering”) o deposición por vapor químico (CVD, por sus siglas en inglés). Para longitudes de onda del visible, es aceptado generalmente un índice de refracción de 2.1 a 2.2, sin embargo las películas normalmente muestran valores más bajos que estos.

Slack y McNelly [10] investigaron la absorción óptica de cristales de AlN crecidos por sublimación-recondensación sobre el rango de $0.12 \leq h\nu < 6.2$ eV. Mientras el AlN puro debería transmitir luz para $h\nu < 5.33$ eV, sus cristales crecidos por sublimación -recondensación tiene una absorción grande en esta región, la cual es atribuida a vacancias del nitrógeno, y una absorción característica a 2.86 eV, la cual es atribuida al oxígeno.

1.4 FOTOLUMINISCENCIA DEL AlN

Cuando se irradian con luz ultravioleta, las muestras de AlN dopadas con oxígeno emiten una serie de bandas luminiscentes anchas en el ultravioleta cercano. Esto es visto en monocristales de AlN, muestras cerámicas sinterizadas y polvos preparados por diferentes métodos. Como la red de AlN tiene gran afinidad con el oxígeno la contaminación generada

por éste es imposible de eliminar completamente y consecuentemente las propiedades ópticas de todas las muestras estudiadas son influenciadas por los defectos relacionados con el oxígeno.

En 1976, Oranovski *et al.* [11] midieron el espectro de excitación para fotoluminiscencia de varios polvos de AlN con impurezas atómicas de oxígeno entre 1.84 y 11.1 % . Estas medidas, las cuales fueron hechas a 300 K, mostraron luminiscencia dentro del rango entre 2.3 eV y 3.5 eV. En estos estudios se observó un pico intenso en el espectro de excitación entre 8 y 10 eV el cual incrementó significativamente con el contenido de oxígeno en los polvos: el pico de emisión para AlN con 11.1 % atómico de O mostró el doble de altura que el de muestras con 1.84 %).

CAPÍTULO II

2. TRABAJOS PREVIOS

El nitruro de aluminio ha sido ampliamente estudiado. Ha sido depositado en películas delgadas por técnicas como: deposición por vapor químico metalorgánico (MOCVD) [12], crecimiento epitaxial con haces moleculares asistido por plasma (MBE) [13], erosión iónica reactiva con magnetrón (RMS, por sus siglas en inglés) [14,15] y deposición por láser pulsado (PLD, por sus siglas en inglés) [16]. Esta última tiene particularidades que la hacen más conveniente para el crecimiento de compuestos, especialmente óxidos, debido a la posibilidad de reproducción estequiométrica de la composición del blanco en las películas, alta energía de las especies evaporadas (5-10 eV) y presiones parciales altas de los gases reactivos (mayores que 10 mTorr), para mantener la composición deseada [17]. El crecimiento por PLD, si bien es una técnica bastante utilizada en el crecimiento de películas delgadas para la experimentación, tiene algunas limitaciones debido a la presencia de partículas componentes del blanco, lo que puede afectar negativamente la calidad de las películas. Además con esta técnica es difícil obtener películas homogéneas y con espesor uniforme [17]. Un problema adicional, en el caso particular de AlN, es que es difícil utilizar un blanco de aluminio metálico, mientras que los blancos de AlN existentes tienen pureza relativamente baja.

Algunos investigadores han informado resultados para películas de nitruro de aluminio crecidas por el método de RMS [17, 18, 19]. En estos trabajos se han estudiado

diferentes propiedades electrónicas, mecánicas y ópticas tales como tensión residual, velocidad del sonido, índice piezoeléctrico, resistencia eléctrica, y pérdidas dieléctricas. Esta técnica ofrece muchas ventajas en el crecimiento de las películas delgadas de AlN como es mostrado por Jagannadham et al. [17]. Las tasas de deposición de los sistemas de erosión iónica reactiva dc pulsada también son altas en comparación con las deposiciones que usan voltajes de radio frecuencia (RF). Por ejemplo, a una frecuencia sobre 30 MHz se encontró que la deposición en RMS dc pulsada es 80% más alta que en RF a 13.56 MHz [17].

La técnica RMS DC (corriente continua por sus siglas en inglés) pulsada para deposiciones reactivas es adecuada para el crecimiento de películas delgadas aislantes, ya que, los arcos eléctricos, que son frecuentes en este tipo de deposiciones reactivas, se pueden eliminar o reducir mediante inversión periódica en la polaridad del cátodo. Una ventaja que ofrece la técnica RMS frente a la técnica de PLD es que pueden lograrse películas más uniformes en su espesor. En la técnica de PLD normalmente se producen películas que pueden presentar una variación grande de espesor, ya que crecen más gruesas en el centro que en los bordes. En la técnica de pulverización catódica por el contrario se pueden depositar películas sobre grandes áreas con un espesor constante.

M. A. Dubois y P. Muralt [19], quienes emplearon la técnica de erosión iónica dc pulsada, obtuvieron películas de excelente calidad. Además, este trabajo nos indica que las tensiones internas en las películas de AlN son muy sensitivas a la variación de las condiciones del proceso de erosión iónica. Se observó una transición abrupta desde un estado de tensión a un estado de compresión variando los parámetros de erosión iónica, lo

que indica que la energía de los iones que bombardean el blanco, la cual cambia con dichas condiciones, es responsable de este comportamiento, según los autores. También se encontró que las condiciones del proceso tienen mucha influencia sobre el coeficiente piezoeléctrico de la película y que éste depende de la energía con que las partículas llegan a la película durante la deposición. Otro trabajo de estos autores nos muestra la dependencia de algunas propiedades con el espesor de las películas de AlN [19]. En éste las películas de AlN en el rango de espesores de 35 nm a 2 μm mostraron una alta textura, con el eje c de los planos cristalinos de la película en dirección normal al sustrato. Se encontró que el coeficiente piezoeléctrico alcanzó el máximo valor (5.15 pm/V) para las películas de 2 μm , siendo éste un poco más bajo que el valor de 6.83 pm/V para un monocristal perfecto de AlN [19, 20]. Las pérdidas dieléctricas disminuyeron bastante con el espesor, hasta alcanzar sólo 0.1% para películas de 2 μm . Se vio también que la rugosidad disminuye con el espesor, mientras que la orientación de los granos mejora.

La orientación del cristal también depende de la presión al momento de efectuar la deposición. J. W. Cho [5] también utilizó erosión iónica con alimentación dc pulsada a una frecuencia de 100 KHz para crecer películas de AlN a presiones entre 5 y 28 mTorr, mostrando una fuerte orientación con el eje c normal al sustrato para las películas que se crecieron a 10 mTorr. Además observó que a medida que esta presión iba en aumento aparecía el pico (101) y se reducía la intensidad del pico (002). En cambio, cuando la presión estaba por debajo de 10 mTorr aparecían los picos (102) y (103), mostrando de esta manera poca orientación preferencial en la película. En este estudio, por tanto, la presión de 10 mTorr resultó ser la más adecuada para favorecer la formación de cristales bien

orientados, con el eje c perpendicular a la superficie de la muestra. En el mismo trabajo se encontró que hay una mayor orientación con el eje c cuando las películas son crecidas a temperaturas de 500°C a 700°C , mientras que las películas que son crecidas por debajo de estas temperaturas muestran una orientación (101) que no corresponde al eje axial.

Otros estudios [21, 22, 23] han reportado los efectos de la presión durante la erosión iónica sobre la orientación cristalina de las películas de AlN preparadas por la técnica de RMS dc pulsado. Estos mostraron que para presiones de crecimiento bajas (10 mTorr o menos) fue obtenida la orientación (001). Cuando se incrementó la presión la orientación pasó a ser (100). A medida que se seguía incrementando la presión, la orientación pasó a ser (101) y (102). Esta dependencia de la orientación cristalina sobre la presión de la erosión iónica se puede explicar por la energía cinética de los átomos extraídos. Idealmente la presión debería ser relativamente baja para permitir que el material viaje fácilmente desde el blanco hasta el substrato, sin embargo tiene que haber una presión suficientemente alta para mantener el plasma en el cañón de erosión catódica.

M. García y sus colaboradores [24] fabricaron películas de AlN por sputtering dc pulsado y con concentraciones altas de oxígeno, comprobando que el oxígeno induce defectos de apilamiento en la película y produce un crecimiento amorfo. Otro factor a tener en cuenta es que tanto el oxígeno como el nitrógeno pueden reaccionar con el blanco, formando una capa de material dieléctrico la cual pudo contribuir a bajar la energía cinética de las partículas erosionadas ya que se les dificulta salir del blanco debido a este apantallamiento, lo que puede afectar adversamente el crecimiento de la película.

CAPÍTULO III

3. DEPOSICIÓN DE MATERIALES POR EROSIÓN IÓNICA

En este capítulo se presentan los principios de la deposición de películas delgadas mediante el método de erosión iónica de pulsada. Se hace un breve resumen de cómo son las diferentes formas en que puede crecer una película delgada y se comenta brevemente sobre la eficiencia de este proceso de crecimiento.

El crecimiento por la técnica de erosión iónica es uno de los métodos más comúnmente usados en la actualidad para la fabricación de películas delgadas. La erosión iónica es un mecanismo físico que consiste en la extracción de material de un blanco a partir de bombardeo con partículas, generalmente iones de un gas inerte, que chocan contra éste con energías bastante altas (100 eV- 1000 eV).

Este método se puede describir en cuatro pasos:

- Se generan iones que se aceleran hacia un blanco.
- Estos iones extraen átomos del blanco.
- Los átomos extraídos se dirigen hacia el sustrato.
- Cuando los átomos se depositan en el blanco forman la película delgada.

La siguiente figura muestra un esquema a grandes rasgos de lo que es la técnica de erosión iónica y muestra algunas de las partes del sistema para el crecimiento de las películas por medio de este método de fabricación.

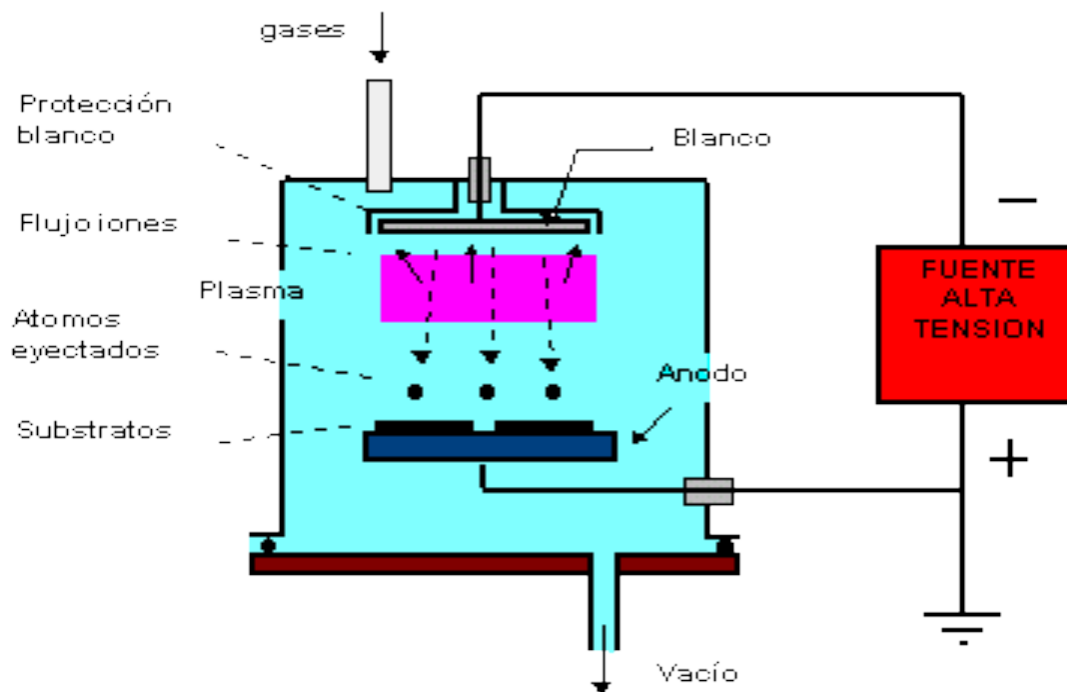


Figura 2: Esquema sobre el mecanismo de la cámara de erosión iónica. (Tomado de [25])

En esta técnica de deposición los iones positivos en un plasma son acelerados mediante un campo eléctrico hacia el blanco del material que se desea depositar. El plasma está formado por gases de proceso, usualmente argón, ionizados por el fuerte campo eléctrico. Un alto voltaje entre el cátodo (que es el blanco) y el ánodo permite que los iones del gas de proceso golpeen el blanco con energía suficientemente grande para arrancar átomos de su superficie mediante un proceso de transferencia de momento. Cuando el ión golpea la superficie del material, transfiere parte de su energía a los átomos que lo forman, y se produce entonces una colisión en cascada. Las múltiples colisiones hacen posible que

algunos átomos del material adquieran la suficiente energía para abandonar la superficie, alcanzar el sustrato y adherirse a él. La mayor parte de la energía proporcionada por los iones incidentes se transforma en calor, siendo este disipado mediante un sistema de refrigeración que evita el sobrecalentamiento del cátodo. El proceso es mostrado gráficamente en la figura siguiente:

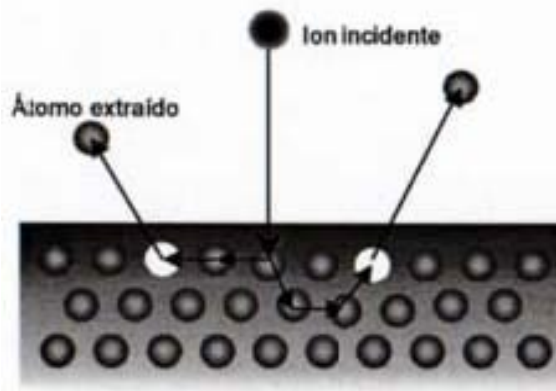


Figura 3: Proceso de erosión iónica. (Tomado de [26])

Diferentes eventos pueden ocurrir cuando el blanco es bombardeado por partículas, ya sean átomos, iones o moléculas. Si la energía con la que llegan las partículas al blanco es muy alta entonces éstas se implantarán en él; si es muy baja, las partículas no llegarán a penetrar en el blanco y serán reflejadas por éste. En el caso intermedio, parte de la energía de las partículas se transfiere al blanco en forma de calor y la energía restante es utilizada para extraer átomos de la superficie del blanco, por el mecanismo descrito anteriormente, los que son emitidos hacia el sustrato. En general, los átomos desprendidos son producto de la serie de colisiones en cascada dentro del material [27]. En esta serie de colisiones algún átomo del blanco puede llegar a la superficie con una energía suficiente como para escapar de éste.

3.1 EFICIENCIA

La eficiencia en la extracción, definida como el número de átomos extraídos por cada ión incidente, en gran medida determinará la rapidez de deposición del material. Esta eficiencia principalmente depende del material del blanco, de la masa y la energía de los iones que lo bombardean y de la dirección de incidencia de estos iones en el blanco.

Las propiedades finales de una película son influenciadas por la forma en la que crece ésta. Los átomos llegan a la superficie del sustrato con diferentes energías cinéticas y se acomodan en diferentes posiciones. Dependiendo de la energía cinética de los átomos y sus posiciones, estos pueden ser adsorbidos o evaporados nuevamente por el sustrato. Cuando el material comienza a crecer puede exhibir diferentes arreglos espaciales. Uno de estos arreglos es el crecimiento capa sobre capa, donde primero crece una capa continua de material y encima de ésta se van adhiriendo nuevas capas hasta formar la película; el crecimiento tipo islas tridimensionales, donde cuanto mayor sea la movilidad en la superficie más grandes serán estas islas, y por lo tanto hará falta adicionar más material para que la película llegue a ser continua [28], y el crecimiento capa más isla que es una combinación de los dos arreglos anteriores.

Otro parámetro a tener en cuenta es la presión en la cámara al momento de depositar. Si la presión es lo suficientemente baja como para que los átomos arrancados del blanco lleguen al sustrato sin sufrir muchos choques, entonces estos átomos podrán tener mayor

movilidad y formar películas más fuertemente orientadas. Otro factor que afecta la microestructura de la película es la temperatura del sustrato, que también determina la movilidad de los átomos adheridos a la superficie.

Sólo un 1% aproximadamente de la energía de los iones incidentes en el blanco está presente en los átomos arrancados, ya que la energía restante se disipa en forma de calor [29]. Debido a esto, la erosión iónica es un proceso poco eficiente en términos de utilización de energía.

3.2 EROSIÓN IÓNICA REACTIVA

Se denomina erosión iónica reactiva a aquella en la cual el gas de proceso reacciona químicamente con el material arrancado del blanco, de modo que el material resultante tiene una composición distinta a la del blanco (o blancos). En nuestro caso utilizamos dos gases para el proceso. Como gas inerte se utilizó el argón ya que consigue rendimientos altos y es una opción económica comparada con el xenón que conseguiría mayor eficiencia para extraer material del blanco por su mayor masa y por lo tanto mayor transferencia de momento, pero es mucho más costoso. El gas reactivo usado fue nitrógeno que reacciona con el aluminio para formar la película de AlN. La deposición de AlN puede crear una capa dieléctrica sobre el blanco, modificando las características de la descarga y de la deposición. La proporción de gas reactivo a gas inerte es un parámetro muy importante en relación a la composición de la capa depositada y por lo tanto las propiedades ópticas y eléctricas del compuesto resultante. La eficiencia del proceso de erosión iónica también se afecta en función de la proporción de

los dos gases usados. Cuando la cantidad de gas reactivo es pequeña, el ritmo de deposición es similar al del metal. Sin embargo sobre el substrato se deposita un compuesto en el que la cantidad de gas reactivo es baja con respecto a la del metal. Este modo recibe el nombre de modo metálico [26]. Pero si aumentamos la concentración del gas reactivo llegaremos al punto en el que el ritmo de deposición cae bruscamente [26]. Este punto es el inicio del modo reactivo. En este modo idealmente debería formarse un compuesto estequiométrico sobre el substrato (en nuestro caso el compuesto es AlN), pero la velocidad de deposición cae bruscamente debido a la formación de este compuesto dieléctrico sobre el cátodo. Aunque las tasas de erosión iónica siempre van cayendo para cualquier concentración de gas reactivo por la contaminación que se produce en el blanco, es probable que si aumentamos los niveles de gas reactivo se producirá una mayor formación de dieléctrico sobre el cátodo, disminuyendo de esta manera aún más el ritmo de deposición [26].

Durante la deposición reactiva es muy importante evitar la producción de arcos eléctricos. El origen de los arcos eléctricos en la deposición reactiva de compuestos dieléctricos es consecuencia de la formación del compuesto sobre las zonas del cátodo menos expuestas al bombardeo iónico. En estas zonas se acumula carga positiva, modificándose la distribución del potencial eléctrico y provocando la aparición del arco. Estos arcos son indeseables porque pueden causar la interrupción del proceso, afectar la película debido a los cambios de condiciones del proceso e incorporación de partículas, e incluso dañar el cátodo. Para superar este problema debemos utilizar fuentes de alimentación capaces de detectar y extinguir este tipo de arco con suficiente rapidez, de manera que no se produzcan daños. En

nuestro caso trabajamos con una fuente DC pulsada, cuyo mecanismo de funcionamiento se explicará en el siguiente apartado.

3.3 EROSIÓN IÓNICA DC PULSADA

Para este trabajo se utilizó una fuente DC pulsada ya que es apropiada en procesos de erosión iónica reactiva [17]. Esta técnica combina las ventajas de erosión iónica DC y RF. El proceso de erosión iónica RF puede producir películas aislantes con mejor calidad que las que se producen por DC pero las tasas de deposición son muy bajas [17], mientras que la principal desventaja en el proceso de erosión iónica DC reactiva de materiales aislantes (a partir de un blanco metálico y usando una mezcla de argón y gas reactivo) es la formación de una capa aislante sobre la superficie del blanco. En estas zonas se acumula carga positiva modificando el potencial eléctrico y como consecuencia no habrá una diferencia de potencial para acelerar los iones y electrones en el plasma y por lo tanto el proceso de erosión se detendrá. Esto puede ser contrarrestado aplicando pulsos positivos cortos, durante los cuales se atraerán electrones hacia el blanco que descargarán total o parcialmente la capa de material aislante depositada. De esta manera los arcos pueden ser evitados. Las características de estos pulsos positivos son de vital importancia para lograr un máximo de eficiencia en la erosión iónica. La duración del pulso inverso será escogida de acuerdo a la facilidad con que se esté cargando el blanco y puede ser tan corto como un microsegundo o tan largo como decenas de microsegundos [30].

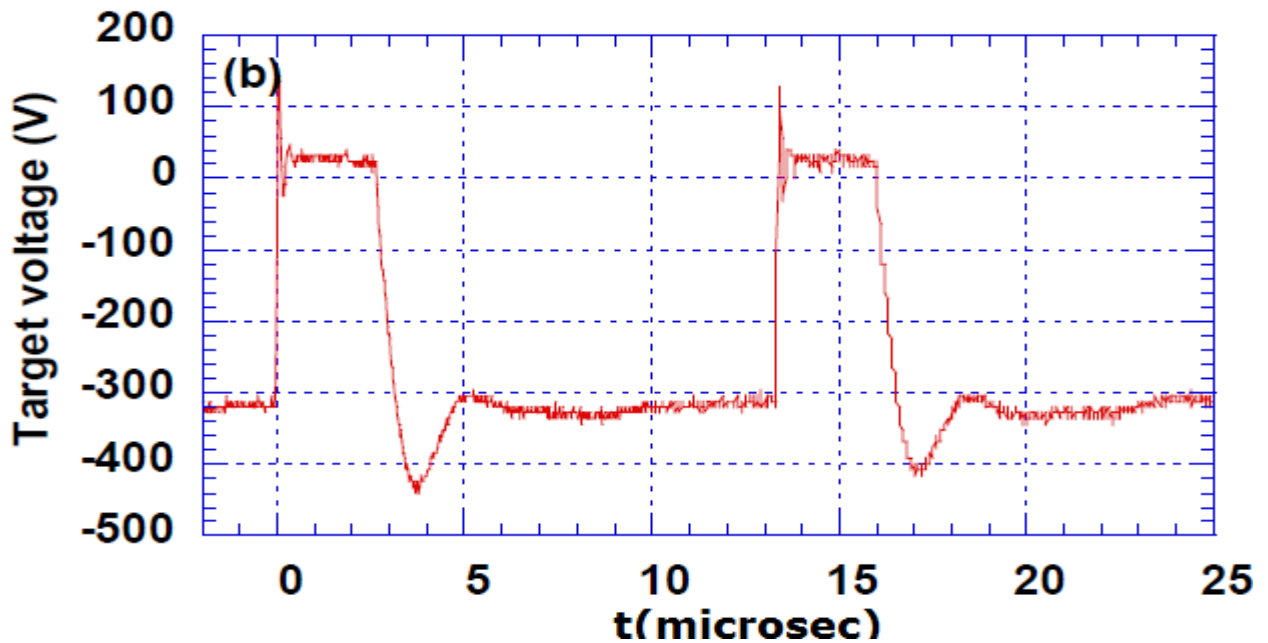


Figura 4: Dependencia del voltaje en función del tiempo en una fuente DC pulsada (Tomado de [21]).

El ciclo de trabajo (“Duty cycle”) η está definido como la relación del pulso negativo

τ_{on} al tiempo total, es decir:

$$\eta = \frac{\tau_{on}}{\tau_{on} + \tau_{rev}}$$

donde τ_{rev} es la duración del pulso positivo (“reverse time”).

La figura 4 muestra la variación en el tiempo del voltaje de salida que típicamente proporciona una fuente de alimentación DC pulsada. En esta gráfica se pueden ver los pulsos

de $\tau_{rev} \sim 3$ microsegundos durante los que se invierte la polaridad, de forma tal que durante este tiempo el cátodo está sometido a un bajo potencial positivo. Esta inversión puede eliminar la carga eléctrica positiva concentrada en las zonas del cátodo en las que existe deposición de compuesto aislante. Durante el resto del tiempo en este ciclo, el cátodo está sometido a un alto potencial negativo, de modo que en esta etapa ocurre el bombardeo por los iones positivos del plasma. La fuente dc pulsada debería idealmente generar un pulso en forma rectangular. Sin embargo hay rebasamientos en el pulso negativo y en el pulso positivo cuando la polaridad del voltaje cambia. El efecto de estos rebasamientos es todavía materia de investigación [21].

CAPÍTULO IV

4. TECNICAS DE CARACTERIZACION UTILIZADAS

4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva, bastante poderosa para identificar las fases cristalinas presentes en los materiales, medir las propiedades estructurales, identificar materiales desconocidos y determinar la orientación preferencial de los cristales en un material [31]. La identificación de una fase cristalina por este método se basa en el hecho de que cada sustancia en estado cristalino tiene un diagrama de rayos X que le es característico. El registro gráfico o difractograma son picos distribuidos en función de los valores angulares, que corresponden a las reflexiones por familias de planos cristalinos. Las alturas de estos picos, y en especial sus áreas, las cuales pueden ser medidas con gran exactitud y reproducibilidad, son magnitudes representativas de las intensidades de las diferentes reflexiones.

Cuando un haz de rayos X monocromático incide sobre una muestra es dispersado en todas las direcciones. La mayor parte de la radiación dispersada por un átomo es anulada por la que dispersan los demás átomos. Sin embargo, hay algunos planos cristalográficos que dispersan los rayos de manera constructiva debido al ángulo de incidencia que tienen los

rayos sobre estos planos. Entonces ocurre el fenómeno de difracción dado para aquellos ángulos que cumplen con la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (1)$$

donde θ es el ángulo de incidencia del rayo que llega al cristal, λ es la longitud de onda de los rayos X, y d_{hkl} es la distancia entre los planos atómicos que causan el refuerzo constructivo del haz.

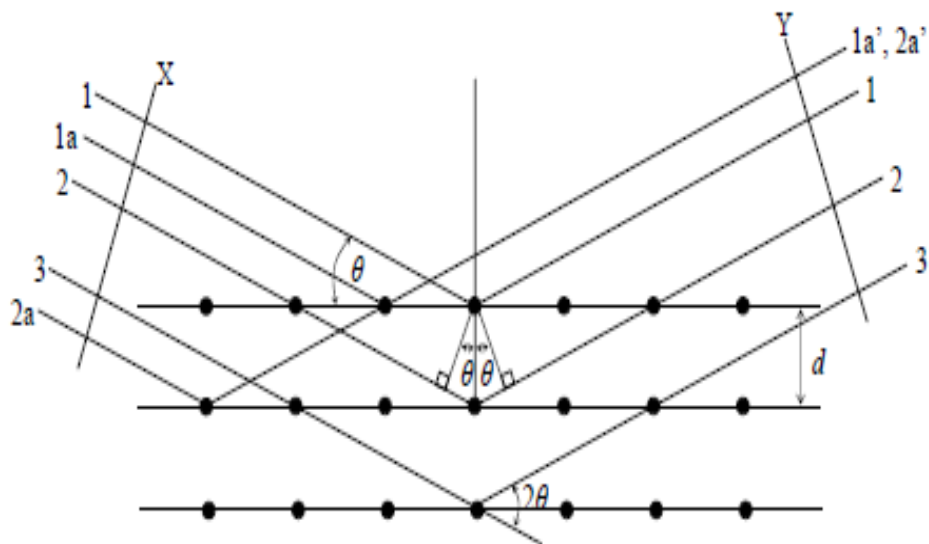


Figura 5: Difracción de Rayos X por un Cristal. (Tomado de [28])

En la figura 5, se puede observar que entre los rayos 1 y 2 existe una diferencia de paso óptico que es igual $2d \text{sen}\theta$, siendo d la distancia entre los planos de átomos. Para que los rayos difractados estén completamente en fase, esta diferencia de paso debe ser igual a un

número entero de longitudes de onda λ . Esta consideración lleva directamente a la relación (1).

En el caso especial de AlN, cuya estructura es hexagonal, las distancias interplanares están dadas por [32]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

De las ecuaciones (1) y (2) se tiene:

$$\frac{4 \operatorname{sen}^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

de donde se puede calcular el valor de los parámetros **a** y **c**. Los espectros de difracción de un material cristalino también nos permiten estimar el tamaño de grano (L) a partir de la fórmula de Scherrer [33]:

$$L = \frac{0.9\lambda}{b \cos \theta} \quad (4)$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados, b es el ancho del pico a la mitad de la intensidad máxima (en radianes) y θ es el ángulo de Bragg.

La estructura cristalina de las diferentes películas de nitruro de aluminio (AlN) crecidas en este trabajo se determinó por difracción de rayos X, utilizando un difractómetro Bruker AXS, modelo D8 Discover.

4.2 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones (XPS, por sus siglas en inglés) es el método más ampliamente utilizado actualmente para caracterizar composición de superficies por la gran cantidad de información que suministra acerca de las muestras. La utilidad de este método para caracterización de materiales radica en las siguientes capacidades: identificación de todos los elementos presentes (excepto H y He) en concentraciones mayores al 0.1%, determinación de la composición elemental de la superficie de una manera semicuantitativa (error: <10%), información acerca del entorno molecular (estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.), perfiles de composición hasta profundidad de 10 nm (no destructivo), y hasta profundidades de unos cientos de nm (destructivos) [31].

El espectro de XPS es obtenido irradiando un material con un haz de rayos X mientras simultáneamente se va midiendo la energía cinética y el número de electrones que son expulsados de una capa superficial del material que está siendo analizado. Esta técnica requiere condiciones de ultra alto vacío para evitar la contaminación. La técnica de XPS es ideal para identificar elementos contaminantes de la superficie y la densidad de estados electrónicos.

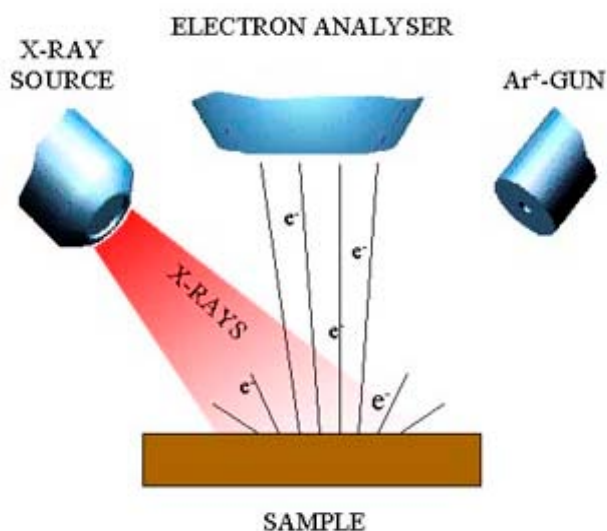


Figura 6: Esquema de XPS. (Tomado de [34])

En la figura 6 se muestra un esquema de un instrumento XPS. En general, sus componentes primarios son: el sistema de vacío, la fuente de rayos X, un analizador de energía para electrones y un sistema de adquisición de datos. La muestra es irradiada con una fuente de fotones de rayos X que provoca la emisión de electrones, y por medio del sistema analizador, constituido por lentes eficaces de captación de radiación, y un analizador de energía se recoge la información. Esta información es procesada por el sistema de datos que finalmente da los espectros correspondientes.

Un fotón de longitud de onda suficientemente corta, puede ionizar un átomo. La energía cinética (KE) del fotoelectrón emitido depende de la energía del fotón $h\nu$ y de la energía de enlace (BE) del electrón particular del átomo, según se expresa en la relación de Einstein para el efecto fotoeléctrico:

$$KE = h\nu - BE$$

Si tomamos un conjunto de átomos, por ejemplo de carbono, y lo bombardeamos con rayos X de 1486.6 eV (fuente de rayos X usual en equipos XPS) correspondiente a la línea $K_{\alpha 1,2}$ del Al, tres grupos de fotoelectrones con energías cinéticas diferentes serán producidos. Las intensidades de estos picos no serán iguales, ya que la probabilidad para fotoemisión (sección transversal de fotoionización σ) de cada orbital es diferente. La probabilidad también varía para un orbital dado en diferentes átomos. La sección transversal σ para el orbital 1s del carbono es más grande que la sección transversal para 2s y para 2p, por lo tanto el pico correspondiente más intenso. De esta manera, el número de picos en el espectro corresponde al número de niveles de energía ocupados en el átomo cuyas energías de enlace son más bajas que las energías $h\nu$ de los rayos X utilizados [35]. Sabiendo la posición de los picos en la escala de energía cinética entonces se puede medir la energía de enlace del electrón en el orbital, lo que identifica el átomo. Las intensidades de los picos dependen del número de átomos presentes y de los valores σ para el orbital concerniente. Los electrones de capas interiores de un átomo tienen energías que son cercanamente independientes de la especie química en la cual el átomo se encuentra enlazado ya que dichos electrones no están envueltos en los procesos de enlace. Todos los elementos pueden ser identificados de esta manera menos el H y He ya que no tienen niveles protegidos y por lo tanto las energías de sus niveles son enteramente dependientes de su entorno. El análisis cuantitativo de la medición de las intensidades relativas de los picos, combinadas con un conocimiento de σ , permite encontrar las concentraciones atómicas relativas en la superficie de la muestra [35].

4.3 ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X POR DISPERSION DE ENERGIA (EDS)

El principal objetivo de utilizar sistemas analíticos de espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés) es medir las concentraciones atómicas de todos los elementos en una muestra. Para este fin son hechas una serie de medidas en las cuales el pico de intensidad de cada elemento contenido en la muestra es comparado al pico de intensidad obtenido de una referencia estándar usando las mismas condiciones de operación.

La técnica consiste en enfocar un haz de electrones en un área muy pequeña de la muestra y detectar la radiación X que emite ésta. Estos electrones, con energía del orden de las decenas de KeV, producen transiciones energéticas en los átomos comprendidos en un volumen de aproximadamente $1 \mu\text{m}^3$ [35]. Las transiciones, que involucran los niveles atómicos más internos, producen fotones en el espectro de los rayos X que son característicos de cada tipo de átomo y, en la mayoría de los casos permiten identificarlos inequívocamente. En la figura 7 se esquematizan los detalles del proceso y los podemos enumerar como sigue:

1. Un electrón es disparado a un átomo.
2. El electrón incidente colisiona con el átomo y un electrón interno es despedido.

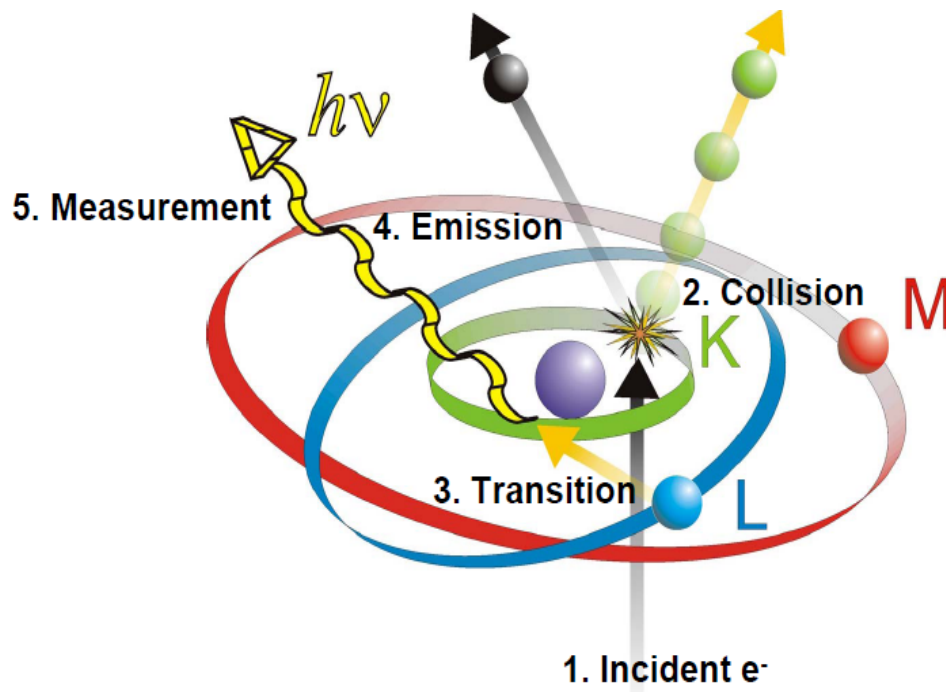


Figura 7: Esquema del sistema EDS. (Tomado de [36])

3. El átomo quiere retornar a su estado de equilibrio y un electrón de un nivel orbital más alto cae al nivel orbital vacante.
4. Esto envuelve un cambio en energía $\Delta E = E_{\text{final orbital}} - E_{\text{inicial orbital}}$ la cual es despedida en forma de un fotón ($h\nu = \Delta E$), ΔE incrementa con Z ($0.1 \text{ keV} < \Delta E < 10 \text{ keV}$).
5. La energía del rayo X emitido es medido por un espectrómetro de dispersión de energía.

Con detectores electrónicos modernos, la técnica EDS puede detectar los rayos X de todos los elementos de la tabla periódica por encima del berilio ($Z=4$). El mínimo de detección para los elementos con número atómico superior a $Z=11$ es tan baja como 0.02 %

en peso si los picos están aislados y el espectro tiene un total de al menos 2.5×10^5 cuentas. Bajo condiciones en las cuales los picos están bastante sobrepuestos el límite de detección mínima puede ser 1 ó 2 % en peso. Para elementos con $Z < 10$, el límite de detección es usualmente 1 ó 2 % en peso bajo las mejores condiciones, especialmente en instrumentos de haz de electrones [35].

Las ventajas de la técnica de EDS son su velocidad de recolección de datos debido a la eficiencia de los detectores, facilidad de manejo del equipo y posibilidad de utilizarlo en interfaz con otros equipos como el microscopio electrónico de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) y microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés). Uno de los mayores problemas de la técnica es el solapamiento de algunos picos debido a la pobre resolución del detector, lo que hace que se vean como un solo pico gaussiano. Este problema no solo dificulta la identificación de los picos sino la determinación de las amplitudes de los picos para la cuantificación. Afortunadamente esto no ocurre para los elementos presentes en nuestras muestras por lo que es una técnica apropiada.

4.2 ESPESOR DE LAS PELÍCULAS

El espesor de las películas de AlN fue determinado utilizando un perfilómetro de Tencor Instruments modelo AS-100. Para estos propósitos, en la fase de preparación de las películas hay que pegar un pequeño pedazo de material sobre la esquina del sustrato de tal manera que en esa parte no caiga material de la película y establecer un escalón entre ésta y el sustrato. La punta del perfilómetro hace un barrido desde el sustrato hasta la película, o

viceversa, pasando por el escalón. El equipo nos da una gráfica de la cual podemos calcular el espesor determinando la altura del escalón de la película.

CAPÍTULO V

5. PREPARACIÓN DE MUESTRAS

5.1 EL SISTEMA DE DEPOSICIÓN

El sistema de deposición consiste en una cámara de alto vacío que alcanza presiones de hasta 1×10^{-8} Torr, las cuales son logradas mediante dos bombas de vacío: una bomba criogénica marca APD, modelo 8SC, que es la bomba principal, y una bomba de rotación mecánica marca Varian modelo SD-201 que es la bomba auxiliar (Fig. 8). El sistema cuenta con un cañón de sputtering que soporta voltajes DC pulsados, además de un calentador que permite la deposición de películas finas en atmósferas no oxidantes desde temperatura ambiente hasta los 1200°C .

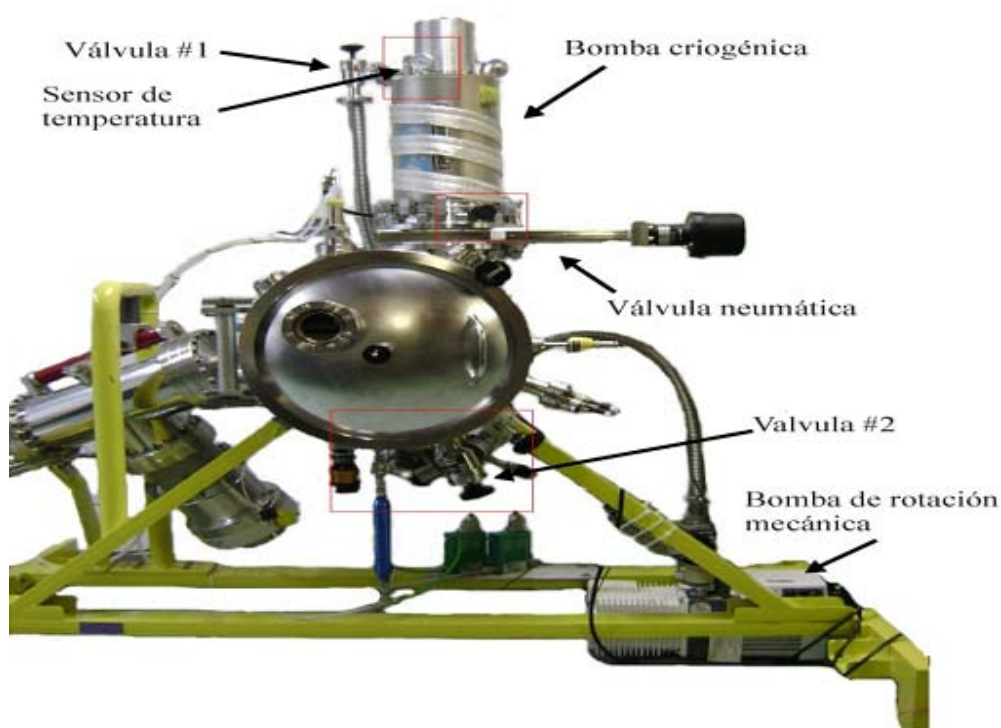


Figura 8: Sistema de erosión iónica DC Pulsada

Las válvulas #1 y #2 sirven para controlar el vacío inicial que se hace en la bomba criogénica y la cámara de deposición con la bomba de rotación mecánica. La válvula neumática abre paso para que la bomba criogénica continúe bajando la presión en la cámara de deposición. La figura 9 muestra la cámara de deposición de las películas en la cual están los componentes que serán discutidos.

En el inicio del proceso de erosión iónica para la fabricación de la muestra son necesarios los gases nitrógeno (reactivo) y argón (no reactivo) los cuales son controlados por dos controladores de flujo de masa. La válvula de ajuste se utiliza para regular la presión base a la cual se fabrican las películas.

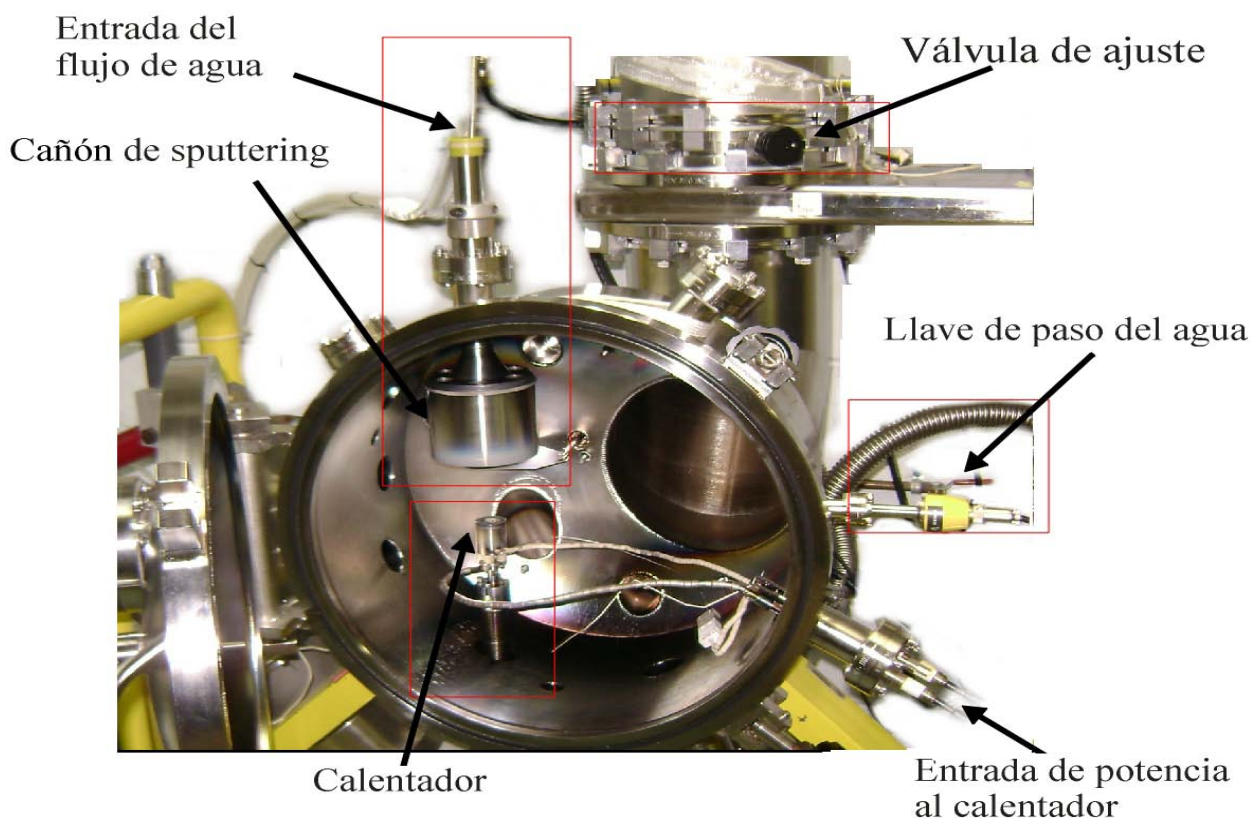


Figura 9: Cámara usada para depositar las películas de AlN

El sustrato es puesto en un calentador tipo botón UHV (modelo x-369, Heat wave Inc) para la deposición de la película de AlN. Este calentador debe ser operado en atmósferas no oxidantes y puede llegar hasta temperaturas de 1200⁰ C.

El cañón de sputtering con el que cuenta el sistema es un modelo Onyx-2 DC Std de Angstrom Sciences, Inc y puede operar a una potencia máxima de 1000 W en DC ó 600 W en RF. Este cañón tiene una temperatura de operación que es alrededor de los 50⁰C, por encima de la cual los imanes con los que cuenta podrían llegar a su temperatura de Debye y desmagnetizarse, lo que inutilizaría el magnetrón. Por esta razón hay un sistema de refrigeración que proporciona un flujo de agua de 5 litros/min que garantizan la temperatura adecuada para la operación. Para evitar algún error en esta fase, existe un sistema que impide operar la fuente sin que haya flujo de agua.

5.2 CRECIMIENTO DE LAS PELÍCULAS

La técnica de crecimiento utilizada para la fabricación de las películas de AlN fue erosión iónica dc pulsada, la cual fue descrita anteriormente junto como el sistema donde se crecen las películas. El procedimiento y las diferentes condiciones de crecimiento se darán a continuación.

Se utilizó un blanco de aluminio de alta pureza (99.995 %) el cual tiene un diámetro de dos pulgadas y un espesor de 0.25 pulgadas. Las películas fueron crecidas sobre diferentes sustratos para observar el comportamiento en cada uno de ellos. Estos sustratos fueron:

vidrio de cuarzo fundido (SiO_2), zafiro (Al_2O_3) en corte c y Si (111). Estos substratos pasaron por un proceso de limpieza para eliminar impurezas, que de otro modo podrían ser incorporadas a la película. Los siguientes pasos fueron llevados a cabo para esta limpieza:

- Baño de ultrasonido con tricloroetileno (TCE) por 10 minutos
- Baño de ultrasonido con acetona por 10 minutos
- Baño de ultrasonido con metanol por 10 minutos
- Secado con nitrógeno seco

Después de pasar por este proceso, los substratos son adheridos al calentador con pintura de plata para aumentar la conductividad térmica entre calentador y substrato.

Se fabricaron películas delgadas de AlN variando el pulso positivo de la deposición (“reverse time”) de 1 μseg , 2 μseg y 3 μseg , a distancias blanco-substrato de 6.5 cm y 7.5 cm, diferentes potencias, en el rango de 60 a 100 W y con diferentes tiempos de deposición, entre 35 y 180 minutos. Estas variantes se efectuaron debido a que no se conocían las condiciones óptimas para crecer películas de AlN por este método en el sistema de deposición usado. A pesar de que ya se han publicado estudios para deposición de AlN por erosión iónica con alimentación de pulsada, según se describió en el capítulo capítulo II, las condiciones pueden depender de factores asociados al sistema en particular, que por lo general no son descritas por los autores. Esto condujo a la fabricación de muchas muestras para establecer condiciones adecuadas para el crecimiento del AlN.

Se fabricaron películas con una presión de crecimiento de 10 mTorr, con una temperatura del sustrato 500⁰ C, frecuencia de 100 KHz, un flujo de Ar y N de 7 sccm y 10 sccm respectivamente.

La siguiente tabla muestra las condiciones con las que fueron crecidas las principales películas con las que se realizó el estudio.

Película	Substrato	Potencia (W)	Tiempo de inversión (μseg)	Tiempo de deposición (min)
AlN 002	Si (111)	78	2	50
AlN 005	Al ₂ O ₃	72	2	60
AlN 006	Al ₂ O ₃	80	2	120
AlN 012	Vidrio	60	2	60
AlN 013	Vidrio	60	1	45
AlN 014	Vidrio	60	2	35
AlN 015	Vidrio	60	2	35
AlN 017	Vidrio	60	2	40
AlN 018	Si (111)	60	2	180
AlN 019	Vidrio	80	2	180
AlN 021	Vidrio	90	2	180
AlN 022	Vidrio	100	2	180

Tabla 1: Condiciones de crecimiento para las principales películas de AlN.

CAPÍTULO VI

6. RESULTADOS Y ANALISIS

6.1 CALIDAD CRISTALINA

Los estudios de XRD mostrados en la Figura 10 señalan que las películas crecidas sobre zafiro (Al_2O_3) con 80 W de potencia (2 horas de deposición), Si (111) con 78 W (50 minutos de deposición) y zafiro con 72 W (60 minutos de deposición) mostraron una leve orientación en la dirección (001), mostrada por la presencia del pico (002). En todos los casos los picos de la película son muy débiles, a pesar de que las muestras no eran muy delgadas. El espesor para la película crecida por 50 minutos fue de 180 nm, la que se creció por 60 minutos tenía un espesor de 70 nm y el espesor para la película que fue crecida por 120 minutos fue de 200 nm. La observación anterior nos sugirió que las muestras posiblemente tenían concentraciones altas de oxígeno, lo que produce la formación de material amorfo, que por tanto no tiene picos notables en el patrón de rayos X. Éste es uno de los principales problemas al momento de crecer películas de AlN, por los enlaces que el oxígeno puede formar con aluminio. La presencia de oxígeno o de agua podría ser causada por alguna fuga pequeña en la cámara. La variación de dos parámetros a la vez para las deposiciones anteriores, potencia y tiempo de deposición, obedeció a que en principio el cañón no soportaba 80 W de potencia pero queríamos películas un poco más gruesas (~300 nm) para poder obtener mayor intensidad en el espectro de rayos x. Por esto entonces se hicieron deposiciones más largas.

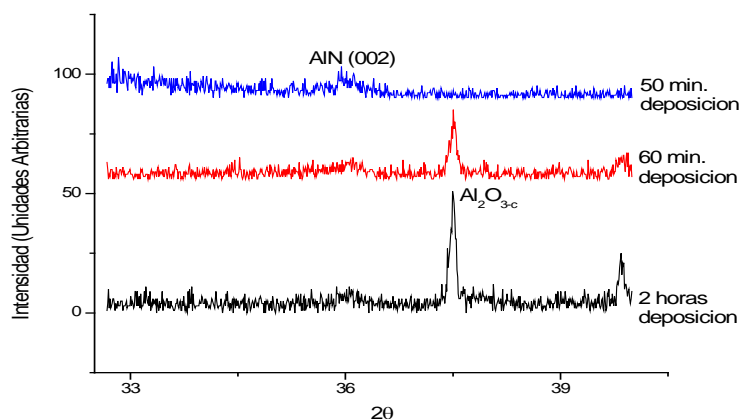


Figura 10: Espectro XRD para muestras de AlN crecidas a diferentes potencias y diferentes tiempos de deposición.

Aparte de la posibilidad de alguna fuga en la cámara, la presencia de oxígeno o agua durante la deposición, podría haber sido causada por un tiempo de evacuación insuficiente previo a la deposición. El tiempo que duró la cámara en alto vacío para la muestra que se creció en sólo 50 minutos fue de 2 horas, mientras que para las otras dos muestras fue de 4 horas. Se necesita suficiente tiempo para que la cámara elimine la contaminación incorporada a las paredes cuando ésta es abierta al ambiente. Esta contaminación se debe principalmente a la adhesión de agua atmosférica a las superficies expuestas. Estas moléculas de agua adheridas se van despegando gradualmente una vez se hace el vacío, pero el proceso puede ser bastante lento y constituye una limitación principal en muchos sistemas de vacío. En el caso de las deposiciones de AlN la presencia de agua en la atmósfera residual es altamente indeseable.

Estas películas fueron crecidas a una distancia entre el sustrato y el blanco de 7.5 cm (máxima distancia que se puede alcanzar entre blanco y sustrato en esta cámara) y un

tiempo de inversión (“reverse time”) de 2 μseg . Debido a que no se consiguió buena cristalización y orientación inicialmente, se cambiaron algunas condiciones que se creía que podían estar influyendo fuertemente. Es por esto que se crecieron películas con un tiempo de inversión de 1 μseg y 3 μseg . Sin embargo los resultados no fueron mejores, como se puede ver en la figura 11, donde sólo se ve un pico que corresponde al sustrato (Al_2O_3). También se crecieron películas en diferentes sustratos (Si (111), vidrio) con diferentes tiempos de deposición sin tener buenos resultados, esto es, no se presentó ningún indicio de una buena cristalización en la película.

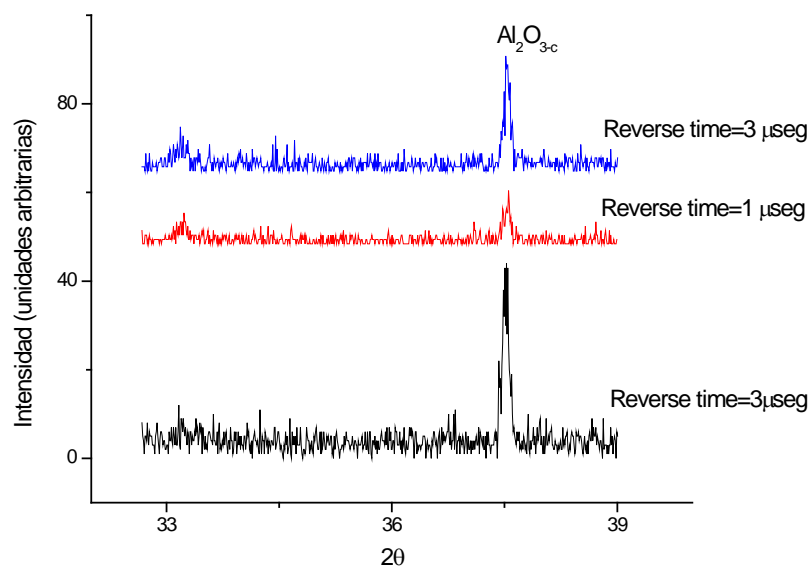


Figura 11: Espectro XRD para muestras de AlN crecidas con diferentes tiempos de inversión.

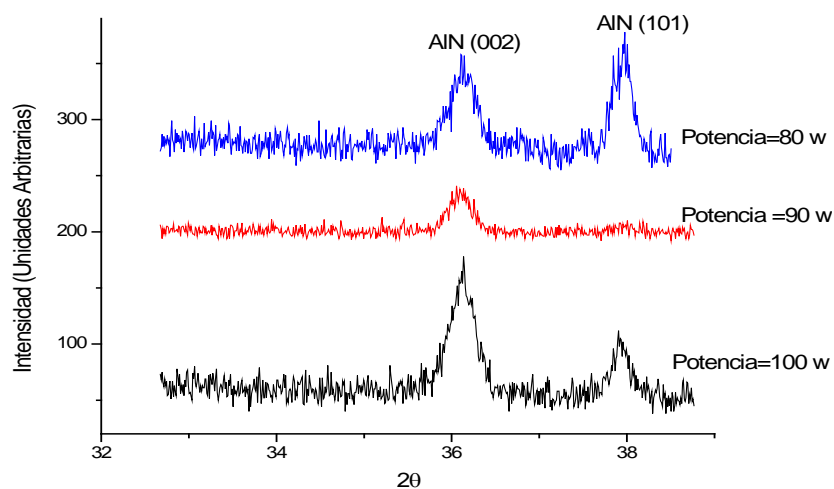


Figura 12: Espectro de XRD para muestras de AlN crecidas a diferentes potencias pero igual tiempo de deposición.

Se ensayaron entonces varias alternativas para lograr deposición de AlN cristalino durante la deposición. Como primera opción se redujo la distancia substrato-blanco de 7.5 cm a 6.5 cm para lograr deposiciones más rápidas, pero esto no produjo mejoría. Después de esto se procedió a dejar la cámara en alto vacío por un período de tiempo de 20 horas, antes de la deposición para reducir la concentración de H₂O en la atmósfera, y además se hizo un “presputtering” de 1 hora para reducir la posible contaminación del blanco. Éste puede estar contaminado debido a que se expone al ambiente cada vez que se abre la cámara. Con estas medidas se logró realizar deposiciones a 100 W de potencia. La Figura 12 nos muestra picos de AlN correspondientes a reflexiones (101) y (002) para las películas crecidas a 80 y 100 W. La muestra crecida a 90 W de potencia muestra únicamente la reflexión (002). Estos resultados indican que hay mejor cristalización y orientación preferente parcial para la

dirección (001), que corresponde al eje c perpendicular al plano del sustrato. Estos resultados son mucho mejores que los anteriores, lo que indica que los cambios en las condiciones son los indicados. La implicación es que, a pesar de que los niveles de vacío previos a la deposición son iguales o incluso superiores a los informados por investigadores que han depositado AlN usando la misma técnica, es posible que esto no sea suficiente para evitar la incorporación de cantidades significativas de oxígeno durante la fabricación de la película. Se decidió entonces que resultaba indispensable analizar la composición química de las películas.

6.2 MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X (XPS)

Estas medidas fueron realizadas con un equipo para XPS marca Physical Electronics, modelo PHI 5600. El instrumento está ubicado en el Recinto de Río Piedras de la Universidad de Puerto Rico.

En las Figuras 13 y 14 se muestran espectros de XPS para una muestra crecida 60 W, con una hora como tiempo de deposición. Cada pico que observamos en cada uno de los espectros de XPS corresponde a una transición que se compone de varias contribuciones que corresponden a Al, N, C y O en diferentes estados químicos. La transición Al $2p$ es la suma de tres componentes individuales: Al-N, Al-O y el complejo Al-C-O. La transición N $1s$ contiene una sola componente N-Al. La transición O $1s$ es la suma de componentes: O-Al y O-C [24]. En este caso, tanto el carbono como el oxígeno son impurezas que se generan debido a un vacío inadecuado y contaminación dentro de la cámara o luego de la fabricación,

cuando la muestra se expone al ambiente. La figura 13 muestra el espectro de XPS de la superficie y la figura 14 es el espectro después de realizar erosión iónica de la superficie por 3 minutos. Puesto que el pico del carbono es todavía muy alto en el segundo espectro, puede determinarse que el tiempo de erosión resultó insuficiente para obtener información del interior de la película. Se entiende que el carbono presente es adventicio, es decir: resulta de la contaminación superficial de la película posteriormente a la deposición, cuando la muestra se ha retirado de la cámara. Parte del oxígeno detectado deberá estar ligado al carbono. En todo caso, sin embargo, las concentraciones de Al y N están en relación de 2 a 1, lo que indica que gran parte del aluminio seguramente está unido al oxígeno y no a nitrógeno. Pueden existir en la muestra una variedad de fases de compuestos como Al_2O_3 , y AlON . Estos no son necesariamente detectables por XRD debido a que más bien pueden formar fases amorfas a la temperatura de crecimiento empleada.

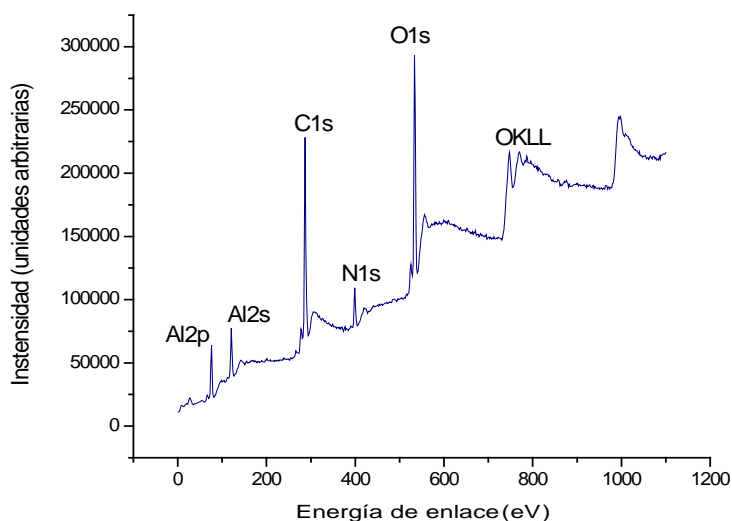


Figura 13: Espectro XPS para películas de AlN 012 (60 W, 60 min.) sin sputtering

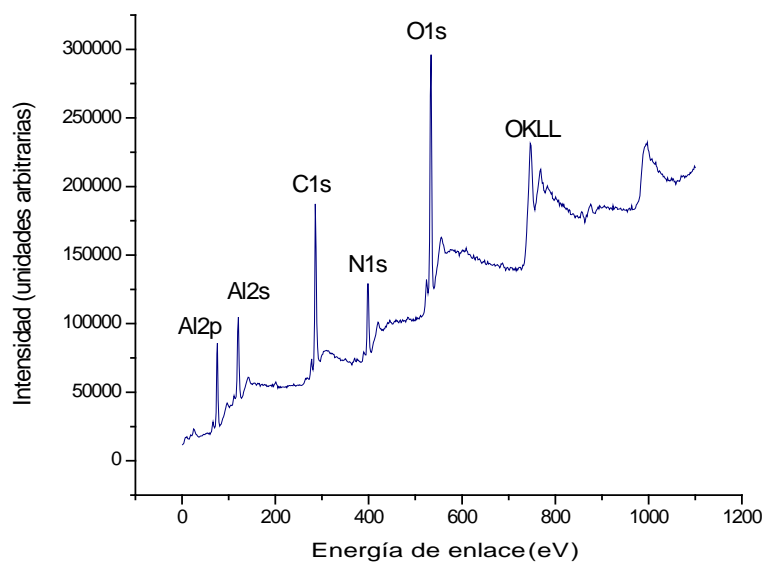


Figura 14: Espectro XPS para AlN 012 (60 W, 60 min.) con sputtering

	Concentración atómica para AlN 012			
	C1s	N1s	O1s	Al2p
Sin sputtering	51.86	7.19	24.45	16.50
Con sputtering	37.94	11.82	25.51	24.73

Tabla 2: Concentración atómica medida por XPS para AlN 012 (60 W, 60 min.)

De las figuras 15 y 16 se pueden obtener las concentraciones de los componentes elementales de una muestra de AlN crecida a 60 W de potencia, tiempo invertido de 1 μ seg, y 45 minutos de deposición. Esta muestra también presenta niveles altos de contaminación.

La Tabla 3 muestra numéricamente las concentraciones de los diferentes componentes de la película en esta muestra.

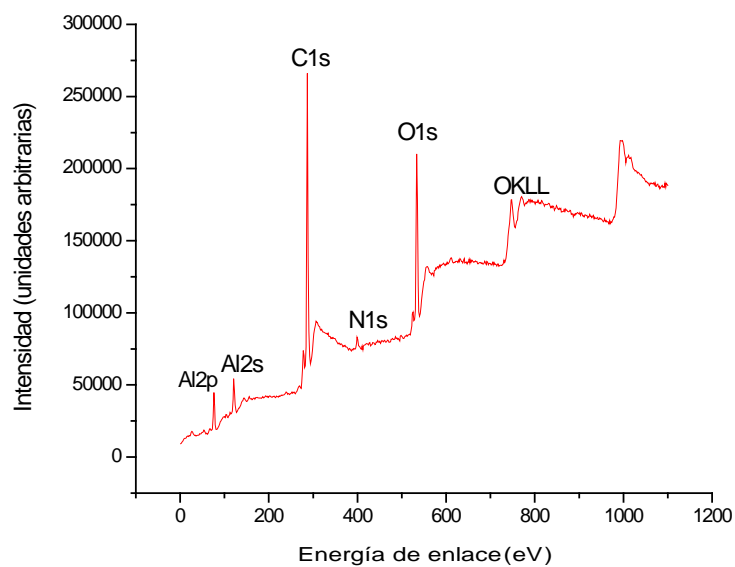


Figura 15: Espectro XPS para AlN 013 (60 W, 45 min.) sin sputtering

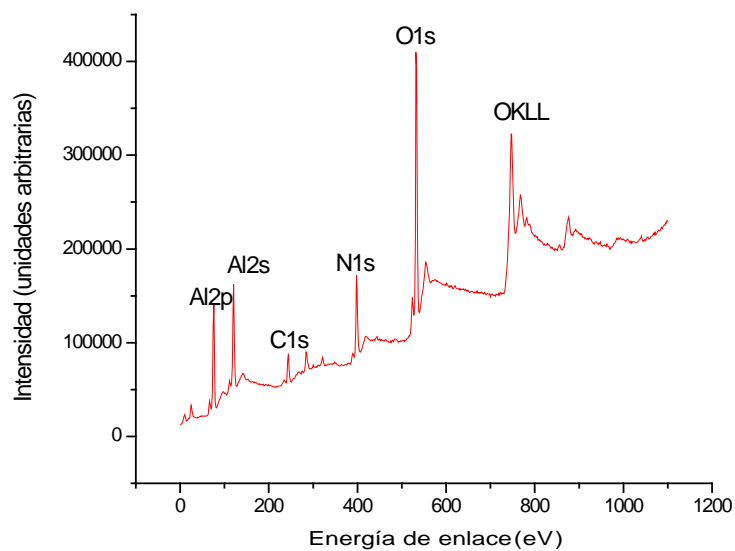


Figura 16: Espectro XPS para AlN 013 (60 W, 45 min.) con sputtering

	Concentración atómica para AlN 013			
	C1s	N1s	O1s	Al2p
Sin sputtering	68.68	2.70	17.34	11.28
Con sputtering	7.41	15.43	37.92	39.94

Tabla 3: Concentración atómica medida por XPS para AlN 013 (60 W, 45 min.)

Las gráficas 17 y 18 muestran el espectro de XPS de la muestra AlN 014, la cual se fabricó a 60 W de potencia y 35 minutos de deposición. Se tomaron mayores precauciones para preparar esta muestra, particularmente un mayor tiempo a alto vacío previo a la deposición para lograr mayor pureza en el ambiente de la cámara. al momento de depositar, como es el tiempo de alto vacío para una mayor limpieza en el ambiente de la cámara. La Tabla 4 muestra las concentraciones numéricas correspondientes a las gráficas 15 y 16 donde se ve, al igual que en los dos casos anteriores, que la contaminación con oxígeno todavía existe en alto grado. Después de desgastar la superficie ligeramente por erosión iónica, lo que es suficiente para reducir la concentración de carbono a menos de 7% atómico la concentración de oxígeno es todavía de 28% atómico.

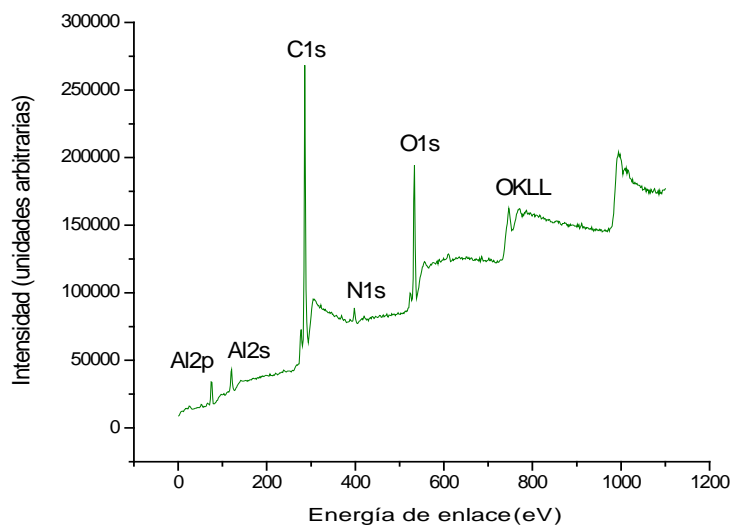


Figura 17: Espectro XPS para AlN 014 (60 W, 35 min.) sin sputtering

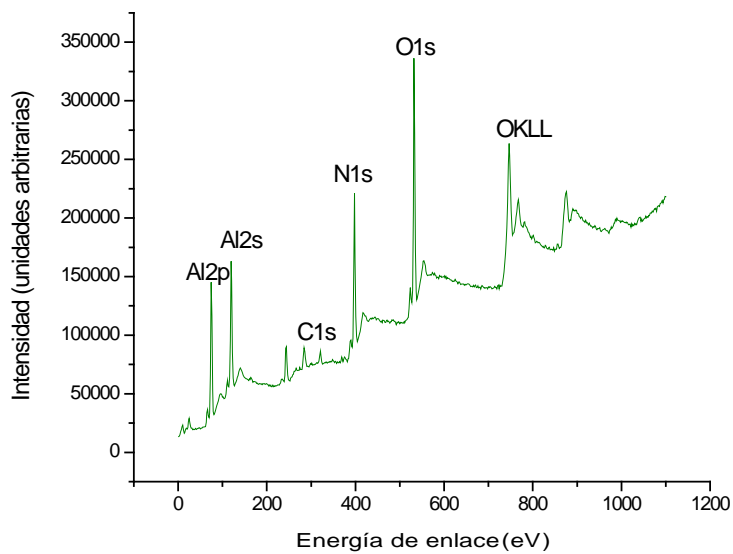


Figura 18: Espectro XPS para AlN 014 (60 W, 35 min.) con sputtering

	Concentración atómica para AlN 014			
	C1s	N1s	O1s	Al2p
Sin sputtering	72.41	2.37	15.88	9.34
Con sputtering	6.55	22.56	28.07	42.82

Tabla 4: Concentración atómica medida por XPS para AlN 014 (60 W, 35 min.)

6.3 MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS)

Las medidas de EDS fueron tomadas en un aparato modelo Genesis 2000 ubicado en la Universidad de Puerto Rico Recinto de Río Piedras.

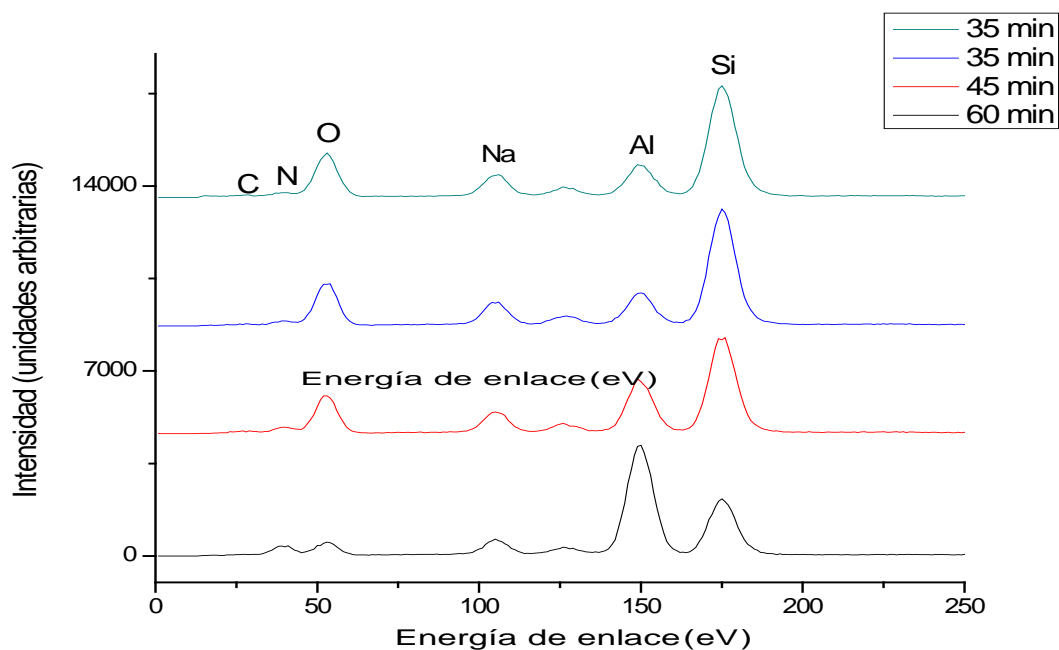


Figura 19: Espectro de EDS para muestras crecidas a 60 W de potencia con diferentes tiempos de deposición.

Los espectros presentados en la Figura 19 son para muestras depositadas con una potencia de 60 W y la única variación se hizo en el tiempo de deposición. Se puede ver que cuando va aumentando el tiempo de deposición de la película aumenta la concentración relativa de aluminio, como puede esperarse por el mayor grosor de la película. En esta gráfica se nota además, sin embargo, que la concentración relativa de oxígeno disminuye considerablemente con el espesor, mientras que la concentración de nitrógeno aumenta. Esto es un indicio de que a medida que progresa la deposición las condiciones mejoran, lo que es consistente con contaminación residual en la atmósfera de la cámara. Sin embargo, no ocurrió así con todas las muestras: la Figura 20 muestra el espectro EDS para la muestra AlN

017, crecida con 60 W de potencia y 40 minutos de deposición, y la muestra AlN 018, crecida a la misma potencia, pero con 180 minutos de deposición. En este caso no hay una reducción substancial en el pico de oxígeno a pesar de que la deposición en la segunda muestra es mucho más gruesa.

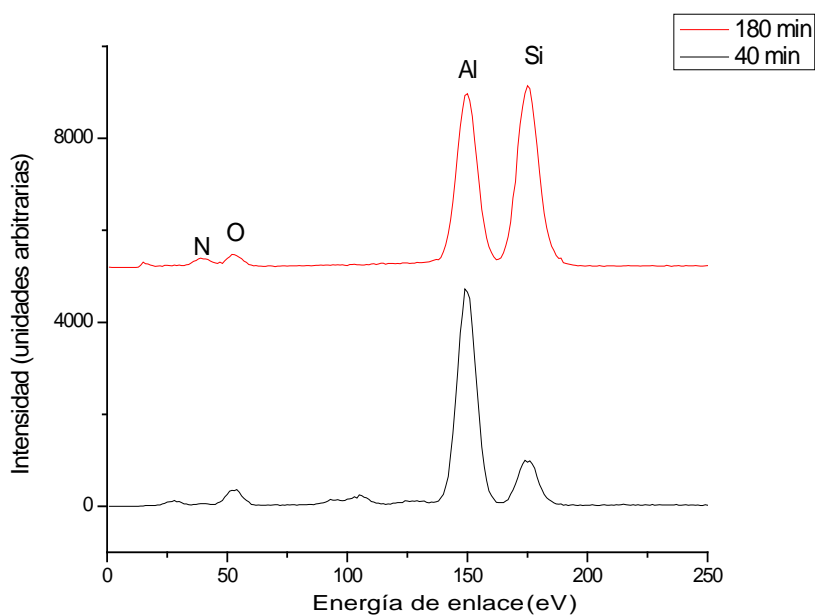


Figura 20: Espectro de EDS para AlN 017 (60 W, 40 min.), AlN 018 (60 W, 180 min.)

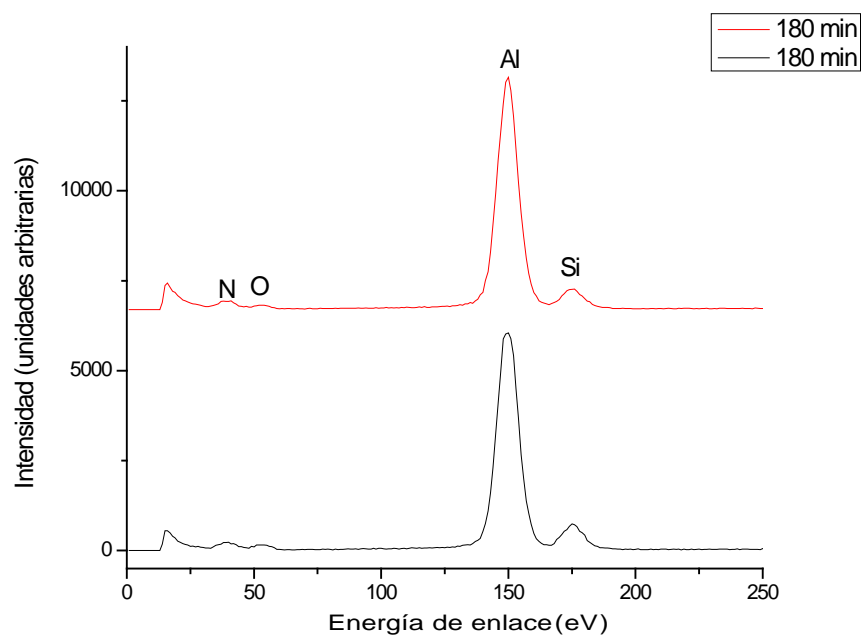


Figura 21: Espectro de EDS para AlN 019 (80 W, 180 min.), AlN 021 (90 W, 180 min.)

La Figura 21 nos muestra los espectros de EDS para las muestras AlN 019 y AlN 021 que fueron crecidas con 3 horas de deposición pero a diferentes potencias, de 80 W y 90 W, respectivamente. Como podría esperarse, los espectros son casi idénticos, lo que al menos demuestra la consistencia en la técnica. El pico de oxígeno es menor que en las muestras anteriores, en relación al pico de aluminio. Los resultados de XRD para estas muestras también mostraron picos de AlN y una orientación parcialmente preferente, lo que indica que las condiciones de fabricación fueron más adecuadas que para las muestras anteriores.

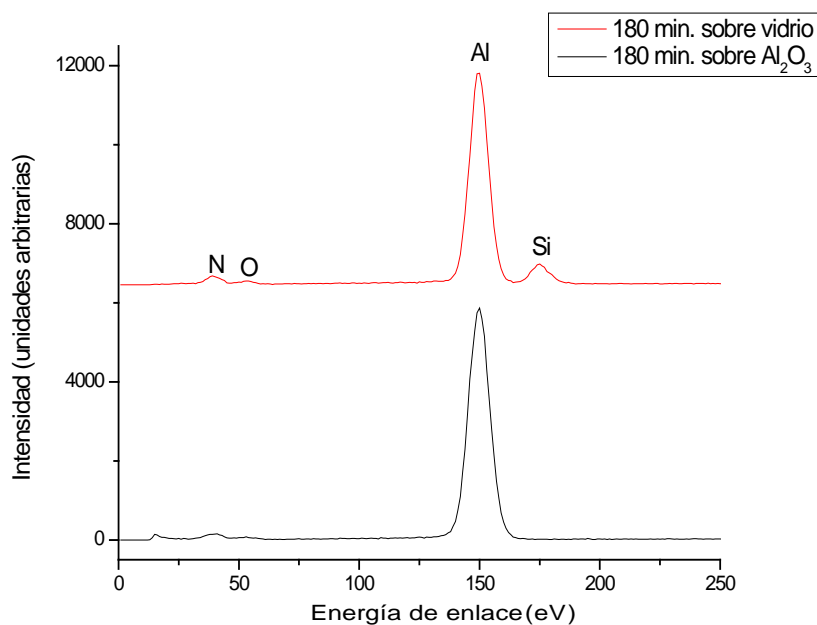


Figura 22: Espectro de EDS para AlN 022 (100 W, 180 min.)

La Figura 22 es el espectro de EDS correspondiente a las muestras ALN 022, las cuales se crecieron tanto en zafiro como en vidrio en una sola corrida. Esta deposición se efectuó a 100 W de potencia y por un tiempo de 3 horas de deposición. Además, el tiempo de pre-sputtering del blanco fue de alrededor de una hora. Se puede notar que la concentración de oxígeno es aún más baja que para el caso anterior, mientras que la concentración relativa de nitrógeno es mayor. Esto nos deja ver que las condiciones empleadas son más adecuadas. En particular, la importancia de un tiempo de pre-sputtering largo implica que la oxidación del blanco al abrir la cámara puede estar afectando los resultados negativamente.

6.4 Dependencia del espesor con el tiempo de deposición

El espesor de las películas fue medido en 3 partes diferentes en cada muestra y después se promediaron estos valores. Se obtuvieron los resultados presentados en la Tabla 5 para muestras crecidas bajo las mismas condiciones pero con tiempos distintos de deposición. Estas películas fueron crecidas a 80 W de potencia.

Tiempo de inversión (μ seg)	Tiempo de deposición	Espesor (nm)
2	50 minutos	120
2	60 minutos	180
2	2 horas	440
2	3 horas	800

Tabla 5: Espesor de las películas con el tiempo de deposición

Es notable que el espesor de las películas aumenta de una manera no lineal con el aumento del tiempo. La tasa de crecimiento aparentemente menor al principio puede estar asociada a la mayor oxigenación del blanco en porciones del cátodo (y por tanto de la película resultante) al comienzo del proceso. Luego de tiempos mayores de erosión es factible que la eficiencia del proceso aumente, según la capa de óxido en las porciones afectadas del blanco de aluminio resulte desgastada. En particular, la región del cátodo cercana al “espacio oscuro”, en el cual la erosión es menos efectiva, podría estar asociada a este efecto.

6.5 Dependencia del espesor con la potencia de deposición

Muestra	Reverse time (μ seg)	Potencia (W)	Tiempo de deposición (seg)	Espesor (nm)
PSA 030	2	60	180	550
PSA 031	2	80	180	850
PSA 033	2	90	180	1050
PSA 034	2	100	180	1150

Tabla 6: Espesor de las películas en función de la potencia en la deposición

El espesor de las muestras también aumenta a medida que aumentamos la potencia en la deposición (Tabla 6), como cabe de esperar, ya que el flujo de átomos que llegan al sustrato crece con la potencia. Este espesor no varía de una manera lineal con la potencia como ya han reseñado algunos autores [5].

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

Se lograron crecer películas de nitruro de aluminio sobre substratos de Si (100), Si (111), zafiro y vidrio, usando el método de erosión iónica dc pulsada con potencias en el rango de 60 a 100 W, con 1 μ seg, 2 μ seg y 3 μ seg de tiempo invertido y con tiempos de deposición en el rango de 35 a 180 minutos.

El método de erosión iónica dc pulsada es eficiente para crecer películas de materiales dieléctricos, pero en el caso de nitruros las condiciones para un óptimo crecimiento son más críticas que en el caso de óxidos.

La composición de las películas se estudió con las técnicas de XPS y EDS, encontrándose una alta concentración de oxígeno en las muestras crecidas.

El nivel de vacío y el tiempo que se deje la cámara de deposición en alto vacío antes de la deposición ayuda a descontaminar la cámara y por lo tanto las películas logran crecer con más bajos niveles de oxígeno y otros contaminantes.

El tiempo de “presputtering” fue fundamental para crecer películas con bajas concentraciones de oxígeno ya que ayuda a eliminar la capa oxidada que se forma en el blanco.

La potencia mostró ser un factor importante para crecer películas de AlN ya que para nuestras muestras, los mejores resultados se obtuvieron para las potencias más altas. La

mayor potencia causa una mayor rapidez de deposición, lo que reduce el tiempo durante el cual el aluminio depositado puede reaccionar con el oxígeno en la cámara.

La técnica de XPS es una herramienta muy útil al momento de caracterizar superficies ya que informa sobre el contenido de las muestras en las capas superficiales para evitar posibles errores en posteriores crecimiento de películas. Para que los resultados de XPS sean más útiles, sin embargo, sería necesario hacer estudios del perfil de composición en función de la profundidad.

Nuevos trabajos para seguir creciendo películas de AlN por la técnica utilizada deben enfocarse en minimizar la contaminación con oxígeno en las películas. Debe revisarse en particular el efecto de la oxidación del blanco en áreas bajo el “espacio oscuro” del cátodo. Después de que este problema sea resuelto se pueden realizar trabajos donde se crezcan películas de AlN variando parámetros como presión, temperatura del sustrato, potencia, “tiempo inverso”, para lograr crecimiento de AlN bien orientado. Una vez se puedan crecer películas en las condiciones adecuadas y con los mejores parámetros pueden estudiarse medidas eléctricas y mecánicas para tener un cuadro más completo de las características del AlN.

REFERENCIAS

1. H. Yamashita, K. Fukui, S. Misawa and S. Yoshida, Optical properties of AlN epitaxial thin films in the vacuum ultraviolet region, *J. Appl. Phys.* **50**, 896 (1979).
2. G.A. Slack, R.A. Tanzilli, R.O. Pohl and J.W. Vandersande, The intrinsic thermal conductivity of AlN, *J. Phys. Chem. Solids* **48**, 641 (1987).
3. J. Ohta, H. Fujioka, S. Ito and M. Oshima, Growth temperature dependence of structural properties for AlN films grown on (Mn, Zn)Fe₂O₄ substrates, *Appl. Phys. Lett.* **435**, p. 218 (2003).
4. T. Ikeda, Fundamentals of piezoelectricity, Oxford University Press, Nueva York, (1996).
5. Jung Won Ho, Pulsed dc Reactive Magnetron Sputtering of Aluminum Nitride Thin Film, Tesis, North Carolina State University, (2002).
6. I. Vurghaftman, J.R. Meyer and L.R. Ram-Mohan, Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys, *J. Appl. Physics* **89**, p. 5815 (2001).
7. A. G. Gorbatov, V. M. Kamyshev, Electrical conductivity of materials from mixed aluminum and silicon nitrides, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram. (USA)* **9**, p. 917 (1970).
8. J. Edwards, K. Kawabe, G. Stevens, R.H. Tredgold, Space charge conduction and electrical behavior of aluminum nitride single crystals, *Solid State Commun (USA)* **3**, p. 99 (1965).

9. J. H. Harris, R. A. Youngman, R. G. Teller, On the nature of the oxygen-related defect in aluminum nitride, *J. Mater. Res. (USA)* **5**, p. 1763 (1990).
10. G. A. Slack, T. F. McNelly, Growth of high purity AlN crystals, *J. Cryst. Growth (Netherlands)* **34**, p. 263 (1976).
11. V. E. Oranovskii, J. Pastnak, S. Pacesova, M. V. Fok, *Sov. Phys. Solid State (USA)* vol. **18**, p. 444 (1976).
12. P. Kung, A. Saxler, X. Zhang, D. Walker, T. C. Wang, I. Furguson, and M. Razeghi, High quality AlN and GaN epilayers grown on (001) sapphire, (100), and (111) silicon substrates, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2958 (1995).
13. K. S. Stevens, A. Ohtani, M. Kinniburgh, and R. Beresford, Microstructure of AlN on Si (111) grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 321 (1994).
14. M. G. Norton, P. G. Kotula, and C. B. Carter, Oriented aluminum nitride thin films deposited by pulsed-laser ablation, *J. Appl. Phys.* **70**, 2871 (1991).
15. R. D. Vispute, J. Narayan, and J. D. Budai, Growth of AlN and TiN structures by plasma-enhanced pulsed laser deposition, *Thin Solid Film* **299**, 94 (1997).
16. G. K. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Film*, edited by D. B. Chrisey and G. K. Hubler, Wiley, New York, Chap. **13**, p. 327 (1994).
17. K. Jagannadham, A. K. Sharma, Q. Wei, R. Kalyanraman, and J. Narayan, Structural characteristics of AlN films deposited by pulsed laser deposition and reactive magnetron sputtering: A comparative study. *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, (1998).

18. F. Martin, P. Muralt, M. Dubois, A. Pezous, Thickness dependence of the properties of highly c-axis textured AlN thin films. *J. Vac. Sci. Technol. A* **22** (2004).
19. M. A. Dubois, P. Muralt, Stress and piezoelectric properties of aluminum nitride thin films deposited onto metal electrodes by pulsed direct current reactive sputtering. *J. of Appl. Phys.* Vol. **89**, Num. 11 (2001).
20. I. L. Guy, E. M. Goldy and S. Muensit, Measurements of piezoelectric coefficients of nitride semiconductor films. Macquarie University, NSW 2109, Australia. *IEEE* (2000).
21. C. R. Aita and C. J. Gawlak, The dependence of aluminum nitride film crystallography on sputtering plasma composition, *J. Vac. Sci. Technol.* **A1 403** (1983).
22. H. C. Lee, G. H. Kim, S. K. Hong, K. Y. Lee, Y. J. Yong, C. H. Chun And J. Y. Lee, Influence of sputtering pressure on the microstructure evolution of AlN thin films prepared by reactive sputtering, *Thin Solid Films*, **261**, 148 (1995).
23. X-H. Xu, H.-S. Wu, C-J. Zhang and Z-H. Jin, Morphological properties of AlN piezoelectric thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering, *Thin Solid Film*, **388**, 62 (2001).
24. M. García, S. Morales, W. Hernández, L. Ramírez, Caracterización de películas delgadas de nitruro de aluminio (AlN) fabricadas por la técnica de erosión iónica, *Ciencia UANL*, Vol. **XI**, No. 3, (2008).
25. Técnicas de producción de placas delgadas,
<http://www.google.com.pr/search?client=firefox-a&rls=org.mozilla%3Aen->

US%3Aofficial&channel=s&hl=es&source=hp&q=tecnicas+de+deposito+ppt&meta=&btnG=Buscar+con+Google, consultado 2 de diciembre de 2009.

26. J.M. Sánchez Barricarte, Deposición de capas constituyentes de estructuras multicapa con funciones controlables eléctricamente, Universidad de Zaragoza, Departamento de Física Aplicada (2005).
27. S. Wolfand R. N. Tauber, Silicon Processing for the VLSI Era: Volume I-Process Technology, Lattice Press, California (1986).
28. L. Vergara Herrera, Películas delgadas de nitruro de aluminio depositadas por pulverización y su aplicación a dispositivos de onda acústica, Universidad Politécnica de Madrid (2005).
29. B. Chapman, Glow discharge processes, John Wiley and Sons, Nueva York, 1980.
30. L. B. Jonsson, T. Nyberg, I. Katardjiev and S. Berg, Frequency response in pulsed DC reactive sputtering processes, *Thin Solid Film*, **365**, 43 (2000).
31. M. Orhing. The materials science of thin films. Academic Press, San Diego, California, (1992).
32. R. J. Tilley. Understanding solids. The science of materials. John Willey and Sons, Southerngate, England (2004).
33. A. L Patterson. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Physical Review*, **56**, 978 (1939).
34. <http://www.uco.es/~iq2sagrl/TranspTema8.pdf>, Consultado 9 Julio de 2010.
35. C. R. Brundle, C. A. Evan Jr, S. Wilson, Encyclopedia of material characterization, Butterworth Heinemann, USA (1992).

36. http://myweb.dal.ca/chevrier/Images_Css/EDS_presentation.pdf, Consultado 9 de Julio de 2010.