

3

**NITRURO DE GALIO
EN PELÍCULA
DELGADA
SINTETIZADO POR
MP-ALD PARA
APLICACIONES EN
LED'S DE LUZ DE DÍA**

Nitruro de galio en película delgada sintetizado por MP-ALD para aplicaciones en LED's de luz de día

F. Romo-García¹, O. E. Contreras-López, R². García-Gutiérrez³.

¹Departamento de Física de la Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, 83000 México.

²Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Apdo. Postal 2681, C. P. 22800, Ensenada, Baja California, México.

³Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, 83000 México.

Resumen

En este trabajo se presenta un depósito de película delgada de nitruro de galio (GaN) con luminiscencia blanca llamada "luz de día" que fue crecida en un sistema de Deposición por Capas Atómicas Asistido por Plasma de Microondas (MP-ALD) hecho en laboratorio. La película delgada de GaN fue sintetizada usando dosis secuenciales del metal orgánico trimetil galio (TMG), nitrógeno molecular (N_2) y argón como gas de purga. La película de GaN fue crecida sobre una oblea de silicio (111) a una temperatura controlada de 230 °C en las paredes de la cámara de crecimiento. La composición química de la película delgada fue analizada por

Espectroscopia Foto electrónica de Rayos X (XPS), deconvolucionando los picos principales de los elementos presentes en la película se identificaron las señales de las impurezas contenidas en el GaN. La respuesta de luminiscencia fue estudiada por Catodoluminiscencia (CL) a temperatura ambiente que presentó un pico amplio que exhibe una emisión que empieza en los 390 nm hasta los 760 nm. El diagrama de Cromaticidad CIE fue usado para determinar la Temperatura Correlacionada de Color (CCT) de la película delgada de GaN, la emisión resultó en 5061 K y una pureza de color de 41% para la longitud de onda dominante de 564 nm. Un estudio de las señales internas de la emisión

principal fue realizado para determinar los defectos e impurezas que causan esta emisión en el blanco.

1. Introducción.

El GaN es uno de los nitruros binarios del grupo III, el cual ha surgido como un importante semiconductor debido a su banda prohibida grande (3.4 eV), estabilidad térmica, posee propiedades eléctricas y ópticas importantes [1]. El GaN ha tenido mucha relevancia en aplicaciones de energía y potencia como LED's, láseres, celdas solares y transistores de potencia [2]. Películas delgadas de GaN han sido sintetizadas por diversas técnicas, como son, MOCVD, MBE, ALD [3] entre otras. Los sistemas ALD asistidos por plasma tienen algunas ventajas sobre los sistemas ALD térmicos y otras técnicas de fase de vapores químicos. El proceso de plasma genera especies altamente reactivas que pueden interactuar con la superficie del sustrato durante el depósito, esto permite más libertad en las condiciones de fabricación de materiales [4]. El GaN es uno de los más materiales ampliamente comercializados para sintonizadores de color y generación de luz blanca [5]. Los LED's de "luz de día" son muy utilizados en las exposiciones de arte antiguo ya que simulan la iluminación natural de un

día soleado sin exponer la radiación que podría afectar a las obras de arte.

Por otro lado, en países como España, ya se han implementado normas (UNE-EN 12.207:2000 y CTE-2013, por ejemplo) que indican que las ventanas de sus edificaciones deben ser fabricadas con "vidrios especiales" que permitan controlar el flujo de calor.

La principal fuente de radiación disponible en el ambiente es la luz del sol (Figura 1), por lo que, la selección de las

2. Detalles experimentales.

Para sintetizar la película delgada de GaN, fue utilizado trimetilgalio (TMG) ($\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, al 99%), plasma de nitrógeno molecular (N_2 , al 99.9995%) con un flujo de 100 sccm y argón (Ar) con un flujo de 30 sccm fue usado como gas de purga. Se realizaron 1100 ciclos TMG/ N_2 para la obtención de la película de GaN en la que los tiempos de disparo de los precursores fueron los siguientes: 50 ms para el TMG seguido de una purga de Ar de 15 s y 30 s de plasma de N_2 seguido de una purga de Ar de 15 s. La potencia de la fuente de microondas se mantuvo a 300 W durante todo el depósito. El sistema MP-ALD utilizado en

este trabajo cuenta con tres zonas independientes de control de temperatura: cilindros de precursores (zona 1), líneas de gases (zona 2) y cámara de crecimiento (zona 3). El crecimiento de la película de GaN fue sobre un sustrato de silicio tipo p (111) y las temperaturas de crecimiento se mantuvieron fijas de la siguiente forma: -15°C en la zona 1, 120°C en la zona 2 y 230°C en la zona 3 a una presión de trabajo de 500 mTorr asistido por una bomba rotativa.

3. Técnicas de Caracterización.

La composición química de la película delgada fue determinada por XPS usando un analizador de energía de electrones PHOIBOS WAL equipado con una fuente de rayos X no monocromática de Al K α (1487.6 eV) fabricado por SPECS. Los espectros fueron calibrados con respecto al pico principal de C 1s localizado a 284.8 eV. La respuesta óptica de la película delgada de GaN fue estudiada utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) modelo JEOL JIB 4500 con un detector de Catodoluminiscencia MonoCL4. El espectro de CL se realizó utilizando un voltaje de aceleración de 1kV y un spot size de 50 μ m.

4. Resultados y Discusiones.

4.1 Espectroscopia Foto electrónica de rayos X

En la figura 1 se muestra la señal del espectro XPS general (survey) en un rango de 0-600 eV de la película delgada de GaN, donde podemos observar todas las señales principales que corresponden a los elementos presentes en la película, Se muestran las señales de C 1s, N 1s, O 1s y las correspondiente del Ga 3d, 3p, 3s y sus señales auger.

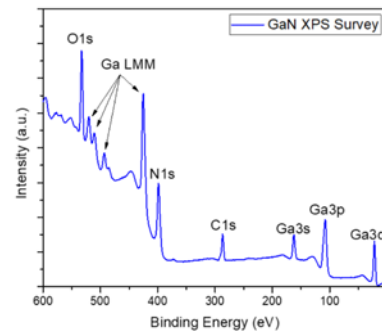


Figura 1. Espectro general de XPS de la película delgada de GaN depositada por MP-ALD, se muestran las señales de todos los elementos que están presentes en la película.

Las ventanas de alta resolución de cada elemento se muestran en la figura 2. Las intensidades de las líneas de fotoemisión fueron determinadas haciendo uso de un modelado para el ajuste en los picos.

El modelado fue realizado empleando una línea base activa considerando una combinación de tipo Shirley y tipo Tougaard.

Se realizó un estudio de las señales internas las cuales contribuyen en la forma del pico y sus posibles interacciones con otros elementos.

En la señal del C 1s podemos observar una señal en los 288 eV, el cual se puede asignar a la energía de enlace entre el carbón y el nitrógeno.

En la señal de Ga 3d se puede observar un pico bien definido centrado a una energía de enlace menor al 20 eV correspondiente a la señal del GaN y se observa una señal mucho más pequeña a mayor energía de enlace correspondiente al Ga_2O_3 .

En el pico N 1s se muestran dos señales internas una correspondiente al nitrógeno enlazado al galio y una señal más débil hacia menor energía de enlace correspondiente a un hidroxinitruro.

La señal del O 1s es importante analizarla porque existe una parte en la película delgada que corresponde al Ga_2O_3 el cual también muestra señales internas correspondiente a enlaces con matrices orgánicas.

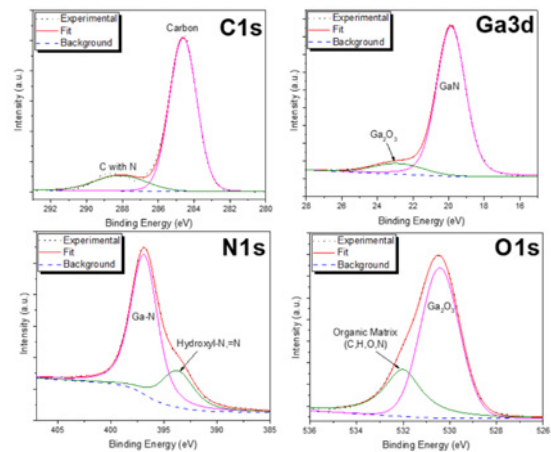


Figura 2. Ventanas de alta resolución de XPS correspondientes a las señales de C 1s, Ga 3d, N 1s y O 1s, con un análisis de las señales internas que colaboran en la forma del pico de cada uno de los elementos.

4.2 Espectroscopia Foto electrónica de rayos X

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

del pico principal y el área de cada pico interno con el objetivo de cuantificar la contribución de cada señal interna. En la figura 3 se muestra el pico principal de la emisión de la película de GaN que comprende todo el espectro visible y el análisis de la contribución de cada una de las señales internas del pico. La contribución principal es la luminiscencia amarilla (YL, 545-585 nm) con un 42.3% de contribución, siguiendo por la luminiscencia verde (GL, 485-520 nm) con un 35.6%, la luminiscencia roja (RL, 615-660 nm) con una contribución de 19.8% y por último la contribución menor es la luminiscencia azul (BL, 400-425 nm) con una contribución de 2.2%.

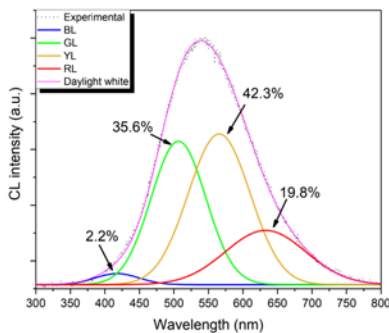


Figura 3. Señal de CL de la película delgada de GaN con el análisis de la cuantificación de las señales internas (BL, GL, YL y RL) que comprenden a la emisión blanca de luz de día del GaN.

El espectro de CL de la película delgada de GaN fue caracterizada por las coordenadas de cromaticidad CIE 1931 y la Temperatura de Color Correlacionado

(CCT) usando la ecuación de aproximación de McCamy (1) como se muestra en la figura 4.

$$CCT = -449n^3 + 3525n^2 + 6823.8n + 5520.33 \quad (1)$$

Donde $n = (x - x_e)/(y - y_e)$ es la pendiente recíproca y $(x_e = 0.332, y_e = 0.186)$ son las coordenadas del epicentro convergentes. La película de GaN muestra una emisión de blanco “luz de día” con un CCT de 5061 K. La pureza de color (CP) fue calculada usando las coordenadas de la longitud de onda dominante, que puede ser obtenido trazando una línea recta en el CIE1931 Standard Source C a través de las coordenadas de la muestra, hasta la intersección con el locus en el borde del diagrama de cromaticidad. La pureza de color es el valor promedio de las coordenadas relativas de (x, y) y hasta las Coordenadas de Standard Source C y la coordenada la longitud de onda dominante. La siguiente expresión es usada para calcularla:

$$CP = \sqrt{\frac{(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2}{(x_d - x_i)^2 + (y_d - y_i)^2}}$$

Donde (x, y) y (x_i, y_i) son las coordenadas de la emisión y CIE 1931 Standard Source C $(0.3101, 0.3162)$, respectivamente, y

(x_d, y_d) es la coordenada del color de la longitud de onda dominante.

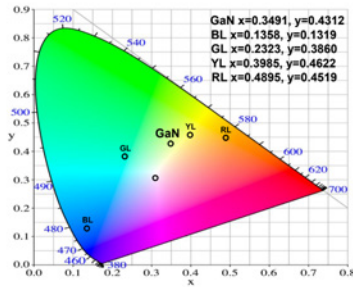


Figura 4. Coordenadas de Cromaticidad CIE 1931 de la emisión de GaN y las emisiones que colaboran en la emisión blanca de luz de día.

Cada una de las señales que colaboran para la emisión blanco de “luz de día” correspondiente a una temperatura de color de 5000 K, pueden deberse a distintos defectos en la estructura del GaN e impurezas agregadas en el depósito. Las posibles impurezas y defectos de la emisión en el blanco del GaN se muestran en la Tabla 1 según el trabajo de Reshchikov y Morkoç,[6] la emisión BL del GaN se asigna a un pico ancho centrando entre los 400-425nm para GaN sin dopaje o dopado con carbono, la emisión GL se le asigna a un pico ancho centrando entre los 485-520 nm para GaN sin dopar o dopado con oxígeno, la emisión YL se le asigna a un pico ancho centrando entre los 545-585 nm para GaN con una estructura cubica sin dopar o dopado con carbono

y la emisión RL centrada entre los 615-660 nm se le asigna a GaN sin dopar o dopado con carbono.

5. Conclusiones.

La película delgada de GaN crecida por un sistema hecho en laboratorio MP-ALD tiene una respuesta luminiscente que comprende todo el espectro visible dando una emisión en el blanco con una temperatura de color de 5061 K que corresponde a la temperatura de color llamada “luz de día” (daylight). Aunque la emisión en el blanco del nitruro de galio sin dopar no es común, según los resultados de análisis químico por XPS podemos determinar que la película de GaN de la que se habla en este trabajo tiene contaminación de carbono, ya que las ventanas de alta resolución de N 1s y O 1s muestran señales de que estos elementos se encuentran enlazados con carbono e hidrogeno en una matriz orgánica, la ventana de alta resolución del C 1s también muestra claramente una señal de energía de enlace que corresponde al enlace N y C. La contaminación con oxígeno y carbono de la película de GaN corresponde con las emisiones internas (BL, GL, YL y RL) que se encuentran en la emisión del blanco del GaN no dopado en trabajos publicados anteriormente.

Agradecimientos

A la Red Temática de Energía Solar del CONACyT, por su financiamiento para la realización de la estancia de investigación en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM.

Al Dr. Javier López Medina y al M.C. David Domíngo por su apoyo en la caracterización de películas delgadas.

REFERENCIAS

- [1] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan, and R. Van Overstraeten, *J. Appl. Phys.* 87, 965 (2000).
- [2] S.P. DenBaars et al., *Acta Materialia* 61 (2013) 945–951.
- [3] M. Souissietal, *Journal of Crystal Growth* 340 (2012) 47–50.
- [4] Profijt et al., *Plasma-assisted ALD J. Vac. Sci. Technol. A* 29(5), (2011).
- [5] Kuykendall et al. *Adv. Mater.* (2015), 27, 5805–5812.
- [6] M. A. Reshchikov and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* 97, 061301 (2005).