



Control de la nitruración en la superficie de películas de GaN para su aplicación en transistores de efecto de campo

Una Tesis presentada para obtener el título de:
Ingeniero en Electrónica

Universidad de Sonora

Presenta:

Miguel Ángel del Castillo León

Diciembre 2016.

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

Dedicatoria

De manera muy especial a mis padres, quienes tuvieron la dedicación y la fortaleza para poder brindarme junto a mis hermanos, la oportunidad de recibir una educación de calidad.

Gracias por brindarme la confianza, consejos, oportunidad y sobre todo el apoyo en las decisiones que me ha tocado tomar.

A mi esposa e hijos, quienes han cedido de su tiempo para que este logro se haya podido dar. Todo mi amor y esfuerzo para ustedes.

Agradecimientos

A mis co-directores de tesis, el Dr. Antonio Ramos Carrasco y el Dr. Dainet Berman Mendoza, por su paciencia y dedicación, que gracias a ellos es esto posible.

A los miembros del comité de tesis, por sus comentarios y observaciones al escrito, Dra. Milka del Carmen Acosta Enríquez y Dr. Roberto Gómez Fuentes.

A la Universidad de Sonora, al personal administrativo de la ingeniería en tecnología en electrónica (ITE), por su amable atención.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) quien apoyo al proyecto de ciencia básica “Estudio de las propiedades cristalográficas de columnas de InGaN fabricadas por MOCVD para controlar sus características eléctricas y aplicarlas en el desarrollo de micro uniones N-P” (No. de proyecto: 1501012) en la cual esta tesis se fundamentó.

Resumen

Los nitruros del grupo III (GaN-InN-AlN) son materiales que han demostrado una amplia versatilidad en el área de la optoelectrónica. Estos semiconductores han sido intensamente estudiados en los años recientes debido a su gran potencial para emisores de luz de estado sólido, sistemas fotovoltaicos y electrónica de alta potencia. En el presente trabajo de tesis se presentan los resultados de la caracterización de la superficie, propiedades estructurales y ópticas de depósitos de nitruros de galio para su aplicación en transistores de efecto de campo. Se presenta a detalle el método de síntesis de GaN sobre substratos de silicio usando la técnica de depósito por vapor químico (CVD, por sus siglas en inglés). Se analiza el impacto de la dosificación del precursor NH_4Cl en la formación de la superficie del nitruro y sus principales propiedades. Se presenta el estudio de evolución de varios depósitos y se selecciona el mejor GaN según los resultados de caracterización. Se revisan los principios de los métodos de caracterización utilizados para este material y se analizan los principales resultados.

Índice

Dedicatoria	2
Agradecimientos	3
Resumen.....	4
Índice.....	5
Lista de tablas	7
Lista de figuras.....	8
Capítulo 1 Introducción	13
1.1. Materiales en electrónica.....	13
1.2. Antecedentes	14
1.3. Objetivo.....	15
1.4. Contenido de la tesis	15
Capítulo 2 Fundamentos	16
2.1. Nitruros del grupo III.....	16
2.2. Propiedades físicas.....	16
2.3. Substratos y técnicas de crecimiento para los nitruros del grupo III	19
2.4. GaN	23
2.5. Estructura cristalina y propiedades ópticas de GaN	26
2.6. Técnicas de caracterización	30
2.7. Transistores de efecto de campo	31
Capítulo 3 Desarrollo experimental.	35
3.1. Depósito del semiconductor.....	35
3.2. Microscopio electrónico de barrido	39
3.3. Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía.....	40
3.4. Difracción de rayos X	42
3.5. Microscopio electrónico de transmisión	44
3.6. Catodoluminiscencia.....	45
3.7. Fabricación del transistor FET basado en el GaN	46

3.8. Caracterización eléctrica de los transistores FET de GaN.....	47
Capítulo 4 Análisis de resultados.....	48
4.1. Serie de depósitos de GaN	48
4.2. Superficie de los depósitos de GaN	49
4.3. Composición química de la superficie	54
4.4. Identificación de la estructura cristalina	58
4.5. Microscopía electrónica de transmisión.....	61
4.6. Luminiscencia estimulada en los depósitos de GaN.....	66
4.7. Fabricación de los contactos en la estructura pseudo-MOS	67
4.8. Caracterización de los transistores de GaN usando la estructura pseudo-MOS	68
Referencias.....	71
Apéndice	73

Lista de tablas

Tabla	Nombre	Página
1	Propiedades estructurales de los nitruros del grupo III y los potenciales materiales usados como substratos.....	8
2	Ventajas y desventajas de las técnicas más usadas para el crecimiento de nitruros del grupo III.....	10
3	Principales líneas de emisión en el GaN según su origen y tipo de contaminante.....	16
4	Descripción de algunas de las técnicas de caracterización usadas en los semiconductores.....	18
5	Reacciones obtenidas en el sistema CVD según las condiciones propuestas por el diseño experimentos.....	25
6	Serie de muestras de GaN depositadas sobre silicio usando el método de CVD.....	36

Lista de figuras

Figura	Nombre	Página
1	Gráfica de la energía de la banda prohibida versus la constante de red de la estructura hexagonal para los nitruros del grupo III y materiales usados como substratos.....	5
2	Gráfica de la resistividad de películas de GaN contaminadas con Mg como función del tratamiento térmico bajo un ambiente de gas de nitrógeno.....	13
3	Diagrama esquemático de las estructuras cristalinas obtenidas en el GaN: (a) wurtzita y (b) zincblenda.....	14
4	Diagrama esquemático de la estructura de un JFET de canal tipo n.....	19
5	Diagrama esquemático de un transistor JFET de canal n fabricado usando la tecnología planar.....	20
6	Diagrama esquemático de un transistor MESFET. Se presenta el contacto de la compuerta, el cual está formado por una unión metal-semiconductor tipo Schottky.....	21
7	Diagrama esquemático de la estructura típica de un MOSFET de canal tipo-n.....	22
8	Diagrama esquemático del sistema de depósito por vapor químico usado para la síntesis de GaN.....	23
9	Diagrama esquemático del sistema CVD y el arreglo experimental usado para la síntesis del nitruro de galio.....	24
10	Diagrama esquemático de las estructuras de capas usadas para la síntesis de GaN por el método de CVD.....	26
11	Diagrama esquemático del sistema en un microscopio electrónico de barrido y sus principales elementos.....	28

Continuación (Lista de tablas)

Figura	Nombre	Página
12	Diagrama esquemático de las posibles interacciones del haz de electrones de alta energía con la materia.....	29
13	Diagrama esquemático de los patrones de difracción formados al interactuar con arreglos en una o dos dimensiones.....	30
14	Diagrama esquemático del arreglo Bragg-Brentano utilizado en el difractómetro Philips X`pert.....	31
15	Diagrama esquemático del sistema en un microscopio electrónico de transmisión y sus principales elementos.....	32
16	Diagrama esquemático del arreglo insertado dentro del microscopio electrónico de barrido para obtener la catodoluminiscencia.....	33
17	Diagrama esquemático de la estructura del pseudo-MOS usado para comprobar la acción FET en el dispositivo a base de GaN.....	34
18	Gráfica de la familia de curvas características de un transistor MOSFET tipo enriquecimiento de canal p (Nashelsky, 2009).....	36
19	Imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de la superficie de (A)-GaN usada como referencia (sin desplazamientos en el contenedor de NH ₄ Cl).....	37
20	Imágenes SEM de la superficie con cristales de GaN con ampliificaciones de 20,000X y 35,000X.....	38
21	Imagen SEM del depósito de GaN sintetizado por CVD. Muestra obtenida con un cambio de la posición del contenedor del precursor NH ₄ Cl según el intervalo de tiempo propuesto en 5 minutos.....	39
22	Imágenes SEM del depósito de GaN mostrando cristales hexagonales en la escala micrométrica.....	39

Continuación (Lista de tablas)

Figura	Nombre	Página
23	Imagen SEM del depósito de GaN sintetizado por CVD. Muestra obtenida con dos cambios de la posición del contenedor del precursor NH ₄ Cl según el intervalo de tiempo propuesto en 10 minutos.....	40
24	Imágenes SEM del tercer depósito de GaN mostrando una superficie en coalescencia.....	40
25	Imagen SEM del depósito de GaN sintetizado por CVD. Muestra obtenida con tres cambios de la posición del contenedor del precursor NH ₄ Cl según el intervalo de tiempo propuesto en 15 minutos.....	41
26	Imágenes SEM del cuarto depósito de GaN mostrando una superficie en coalescencia avanzada.....	41
27	Espectro EDS de la muestra de GaN usada como referencia en el parámetro de dosificación de NH ₄ Cl.....	42
28	Espectro EDS de la muestra de GaN sintetizada con la primera variación en el parámetro de dosificación de NH ₄ Cl.....	43
29	Espectro EDS de la muestra de GaN sintetizada con dos variaciones en el parámetro de dosificación de NH ₄ Cl.....	44
30	Espectro EDS de la muestra de GaN sintetizada con tres variaciones en el parámetro de dosificación de NH ₄ Cl.....	45
31	Patrón de difracción de rayos X obtenido sobre la superficie del depósito de GaN usado como referencia.....	46
32	Patrón de difracción de rayos X obtenido sobre la superficie del depósito de GaN con la primera modificación en la dosificación del precursor NH ₄ Cl.....	47

Continuación (Lista de tablas)

Figura	Nombre	Página
33	Patrón de difracción de rayos X obtenido sobre la superficie del depósito de GaN con dos modificaciones en la dosificación del precursor NH ₄ Cl.....	48
34	Patrón de difracción de rayos X obtenido sobre la superficie del depósito de GaN con tres modificaciones en la dosificación del precursor NH ₄ Cl.....	48
35	Diagrama esquemático de la preparación de la muestra para la caracterización TEM del nitruro de galio.....	49
36	Imagen de alta resolución de TEM para la muestra de (a) GaN usada como referencia en la dosificación del cloruro de amonio. (b) transformada de Fourier de parte de la imagen TEM y la transformada inversa de Fourier del plano identificado como (10 $\bar{1}$ 0).....	50
37	Imagen de alta resolución de TEM para la muestra de (a) GaN obtenida con un cambio en la dosificación del cloruro de amonio. (b) transformada de Fourier de parte de la imagen TEM y la transformada inversa de Fourier del plano identificado como (0002).....	51
38	Imagen de alta resolución de TEM para la muestra de (a) GaN obtenida con dos cambios en la dosificación del cloruro de amonio. (b y d) transformada de Fourier de parte de las imágenes TEM y las transformadas inversas (c y e) de Fourier de los planos.....	52
39	Imagen de alta resolución de TEM para la muestra de (a) GaN obtenida con tres cambios en la dosificación del cloruro de amonio. (b) transformada de Fourier de parte de la imagen TEM y la transformada inversa de Fourier de los planos identificados.....	53

Continuación (Lista de tablas)

Figura	Nombre	Página
40	Espectros de catodoluminiscencia de los depósitos de GaN sintetizados por CVD variando la dosificación de cloruro de amonio.....	54
41	Resultados y equipo del sistema de evaporación de metales para la colocación de los contactos en el pseudo-MOS. (a) Patrón de contactos formado en el GaN y (b) evaporadora de aluminio.....	55
42	Familia de curvas I-V del transistor de GaN usando una estructura FET.....	68

Capítulo 1

Introducción

1.1. Materiales en electrónica

La tecnología en electrónica se basa en la aplicación de materiales semiconductores y el uso de las diferentes arquitecturas de diseño para emisores de luz, transistores, celdas solares, por mencionar algunos. El inicio del desarrollo de la electrónica apareció en 1883 cuando T. A. Edison descubrió la emisión termoiónica, el cual es conocido como el efecto de Edison. En términos tecnológicos, la gestación de esta rama de la física aplicada se produjo cuando Sir J. A. Fleming propuso el dispositivo conocido como diodo, nombrada también como la válvula de Fleming. Para finalmente alcanzar el umbral años más tarde al descubrirse el triodo o audion, el cual fue propuesto por L. De Forest (Floriani, 2006).

La mayoría de los descubrimientos en electrónica se hicieron usando el semiconductor silicio. Entre los semiconductores con eficiencias aceptables, el silicio ha demostrado ser el más práctico y también el más abundante. El silicio ha logrado establecerse en la industria desde el proceso de síntesis hasta la manufactura de los dispositivos. Sin embargo, este material ha llegado a alcanzar límites de aplicación en ciertos dispositivos y nuevos candidatos se encuentran en investigación para su reemplazo.

Entre estos materiales, los nitruros del grupo III: nitruro de aluminio (AlN), nitruro de galio (GaN) y nitruro de indio (InN) y sus derivaciones ternarias han captado el interés de los investigadores debido a sus importantes propiedades físicas y su capacidad de sintonizar la energía de la banda prohibida. En este trabajo de tesis se presenta el estudio de la superficie del nitruro de galio para su aplicación en transistores de efecto de campo (FET, por sus siglas en inglés). Asimismo, se presenta los resultados de la caracterización

estructural y óptica de los depósitos de GaN usando el método de depósito por vapor químico (CVD, por sus siglas en inglés).

1.2. Antecedentes

Los considerables esfuerzos para fabricar dispositivos basados en nitruros iniciaron hace más de cuatro décadas. En 1971, el grupo de trabajo de Pankove reportaron el primer diodo emisor de luz (Pankove, Miller, & Berkeyheiser, 1971). Sin embargo, la mayoría de los programas de investigación abandonaron el tema debido a que mostraron problemas con el material. Lo anterior debido a que no existía una tecnología adecuada para la producción de materiales en volumen para los substratos de GaN. La ausencia de un substrato cristalino retraso dramáticamente la aplicación del crecimiento epitaxial de este nitruro. Los intentos de síntesis obtuvieron una alta densidad de defectos y una calidad de la morfología de la superficie bastante pobre.

A mitad de la década de los años 1980, los problemas con los nitruros empezaron a superarse debido al trabajo realizado por Akasaki y Nakamura (Amano, Sawaki, & Akasaki, 1986). El uso de capas de nucleación de AlN o GaN facilitaron el crecimiento de películas con una alta calidad, los cuales usaron substratos de zafiro y el método de depósito por vapor químico organometalico (Nakamura, 1991). El primer transistor de nitruros uso una estructura de GaN tipo-n depositada sobre una de AlGaIn, el cual fue reportado por Khan et al en el año de 1993 (Khan, 1993).

Posteriormente, un mayor logro se consiguió con la fabricación de GaN tipo-p por medio del método de irradiación usando un haz de electrones de baja energía (LEEBI, por sus siglas en inglés) (Amano, Kito, Hiramatsu, & Akasaki, 1989). En 1992, Nakamura demostró que el semiconductor de GaN dopado con Mg puede también ser obtenido usando un tratamiento térmico en un ambiente con gas de nitrógeno (Nakamura, Mukai, Senoh, & Iwasa, 1992). El desarrollo de películas de InGaIn de alta calidad trajo consigo el tercer gran evento con la fabricación de diodos emisores de luz (LED, por sus siglas en

inglés) de una alta intensidad, los cuales usaron la estructura de InGaN/GaN y fueron reportados en el año de 1994 (Nakamura, Mukai, & Senoh, 1994). Finalmente, Nakamura et al lograron la manufactura del primer diodo láser (LD) basado en nitruros con una onda continua, temperatura ambiente y con una longitud de onda de 417 nanómetros (Nakamura, y otros, 1996). Posteriormente, la empresa Nichia ofreció los primeros productos para LED y LD basado en GaN (Nakamura, Pearton, & Fasol, The blue laser diode, 2000).

1.3. Objetivo

El objetivo principal de este trabajo es estudiar el efecto de la superficie de los semiconductores de nitruro de galio sintetizados por el método de depósito por vapor químico para su aplicación en transistores de efecto de campo.

Para completar el objetivo, se cuenta con los siguientes objetivos específicos:

- Realizar el diseño de experimentos para la síntesis de GaN usando el método de depósito por vapor químico (CVD)
- Armar y poner en marcha el sistema CVD para realizar la síntesis.
- Caracterizar la superficie de los depósitos usando el método de microscopia electrónica de barrido.
- Identificar la estructura cristalina del material usando la técnica de difracción de rayos X.
- Estudiar las propiedades de luminiscencia de la superficie usando un método de simulación.
- Obtener las curvas I-V del transistor basado en GaN a temperatura ambiente.

1.4. Contenido de la tesis

Capítulo 2

Fundamentos

2.1. Nitruros del grupo III

Los materiales de nitruro de aluminio (AlN), nitruro de indio (InN) y nitruro de galio (GaN) son conocidos como los nitruros del grupo III. Estos materiales muestran excepcionales propiedades físicas y una capacidad de ajustar la energía de la banda prohibida, lo cual los hace adecuados para aplicaciones en óptica y electrónica en general. Estos materiales han existido por muchos años: el AlN fue sintetizado en el año de 1907 (Fichter & Anorg, 1971), el InN en el año de 1910 (Fischer & Schroter, 1910) y el GaN en el año de 1932 (Johnson, Parsons, & Crew, 1932).

Debido a que los materiales eran policristalinos, en un principio no eran semiconductores útiles para dispositivos electrónicos. Desafortunadamente, la investigación en la década de los ochentas y noventas fue limitada para estos materiales hasta que dos grandes logros fueron reportados. Primero, el uso de una pre-capas (buffer) para obtener películas con una baja rugosidad y sin un comportamiento policristalino y segundo, la demostración del contaminante tipo-p en estos materiales (Kung & Razegui, III nitride wide bandgap semiconductors: a survey of the current status and future trends of the material and device technology, 2000). Estos eventos abrieron las oportunidades al control de la estructura, características eléctricas y ópticas del material. En la actualidad, la investigación en los nitruros del grupo III se ha activado y se han clasificado como semiconductores de una energía de banda prohibida amplia.

2.2. Propiedades físicas

A diferencia de otros semiconductores como el silicio (Si), germanio (Ge) o arseniuro de galio (GaAs), los cuales tienen una estructura cristalina tipo diamante o zincblenda (simetría cubica); los nitruros del grupo III presentan una estructura tipo wurtzita en su

forma estable y está relacionada con la simetría hexagonal. Estos materiales son por lo tanto cristales polares debido a que no tienen un centro de simetría (Daudin, Rouviere, & Arley, 1996). Debido a lo anterior, estos semiconductores poseen otras propiedades útiles como la piezoelectricidad, piroelectricidad y generación del segundo armónico. La gran diferencia de electronegatividad entre los elementos del grupo III y los del grupo V ($Al = 1.18$, $Ga = 1.13$, $In = 0.99$, $N = 3.0$) resulta en unos enlaces químicos muy fuertes para el sistema de los nitruros del grupo III (Miragliotta, Wickenden, Kistenmacher, & Bryden, 1993).

Un resultado directo del tipo de enlace químico es su amplia banda prohibida. Estos nitruros muestran un rango de energía prohibida (E_g) desde 6.2 eV hasta 0.7 eV, correspondiente a las energías del AlN y de InN, respectivamente. Este rango de energías cubre la región del ultravioleta, visible y el infrarrojo. La figura 1 presenta una gráfica de los parámetros de red y la energía prohibida de estos materiales y su comparación con las energías del silicio, carburo de silicio (SiC) y zafiro (Al_2O_3).

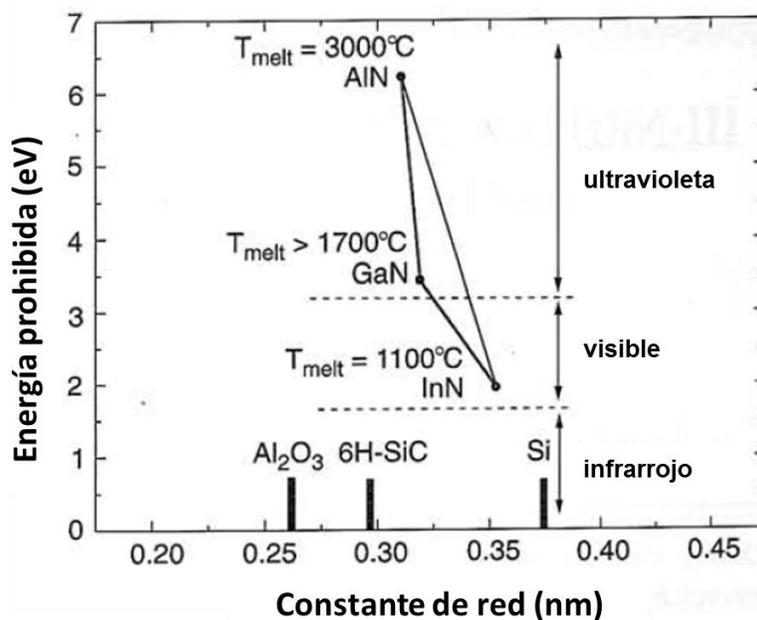


Figura 1. Gráfica de la energía de la banda prohibida versus la constante de red de la estructura hexagonal para los nitruros del grupo III y materiales usados como substratos.

Otra consecuencia del enlace químico es el alto punto de fusión, alta capacidad para el esfuerzo mecánico y la estabilidad química de los nitruros del grupo III. La gráfica anterior presenta las temperaturas de fusión (T_{melt}) de los nitruros del grupo III: 3000°C para el AlN, 1700 °C para el GaN y 1100 °C para el InN. Otro factor importante de estos materiales es la banda prohibida directa, la cual los establece como candidatos para dispositivos ópticos. Debido a que la concentración intrínseca de portadores es una función exponencial de la E_g y la temperatura, un semiconductor de una muy amplia banda prohibida tiene una más baja concentración de portadores intrínsecos sobre un gran rango de temperatura. Lo anterior resulta en bajas corrientes de oscuridad y de fuga para los dispositivos, las cuales son muy importantes en fotodetectores y electrónica de alta potencia (Kung & Razegui, III nitride wide bandgap semiconductors: a survey of the current status and future trends of the material and device technology, 2000).

Adicionalmente, las masas efectivas de estos materiales son más altas que los semiconductores convencionales, por lo que se obtiene una movilidad de los portadores más baja. Sin embargo, este efecto se compensa por la alta velocidades de los electrones predichas para este sistema de materiales. Por otro lado, los índices de refracción de los nitruros del grupo III son menores comparados con los semiconductores con una E_g angosta, lo cual resulta en una más baja reflectividad en la interface. Esto es una ventaja para la eficiencia de los fotodetectores pero es una desventaja para los dispositivos láser. Todas estas propiedades conducen a los nitruros del grupo III a un alto potencial para la operación en la región del espectro ultravioleta y visible, así como en ambientes hostiles de radiación o temperatura y que pueden aplicarse en el espacio exterior, electrónica de alta frecuencia y alta temperatura. El crecimiento de los nitruros ha sido rápidamente comprobado y aunque ha alcanzado un nivel de comercialización, aún existen algunas barreras que deben ser superadas antes de que el potencial total de estos semiconductores pueda ser realizado como dispositivos confiables. Primero, el alto punto de fusión y las presiones parciales extremadamente altas establecen que el crecimiento en volumen sea muy complicado. Por lo tanto, los substratos de alta calidad para los nitruros del grupo III no existen. Por lo tanto, la síntesis de los nitruros tiene que ser llevado a cabo en la forma

de películas delgadas sobre un sustrato no nativo (diferente al nitruro). La diferencia entre éste material y el nitruro generalmente conduce a una pobre calidad estructural como resultado del desajuste de los parámetros de red de sus estructuras cristalinas.

2.3. Substratos y técnicas de crecimiento para los nitruros del grupo III

Un sustrato debe satisfacer algunas propiedades con el propósito de ser adecuado para el crecimiento epitaxial. Primero, el material debe ser compatible con los nitruros del grupo III, es decir, cuenta con una estructura cristalina (el arreglo de átomos en la superficie y en el volumen) que permite la nucleación inicial de cristales de nitruros con una cierta orientación durante el crecimiento. La tensión obtenida entre el material de sustrato y la capa depositada es producto de la diferencia entre los parámetros de red, el cual es una medida de la compatibilidad entre los materiales.

El coeficiente de expansión térmica del sustrato es también un parámetro importante debido a que una diferencia drástica entre los coeficientes del sustrato y el semiconductor a depositar resultará con una tensión mecánica que puede provocar grietas en la superficie posterior a la etapa de enfriamiento. El material del sustrato también debe de ser estable bajo las condiciones de crecimiento de los nitruros (Kung, y otros, 1996). Existen otras propiedades de los sustratos tales como la conductividad térmica, la energía de la banda prohibida y la transparencia óptica en el espectro del visible. Todas estas propiedades afectan la selección del material para los nitruros del grupo III dependiendo de la aplicación que se requiera.

En la actualidad, los tres sustratos que se ubican como los más prometedores en el crecimiento de los nitruros son: silicio (Si), carburo de silicio (SiC) y zafiro (Al_2O_3). El silicio es el sustrato con la mayor disponibilidad en la industria de semiconductores y puede obtenerse en tamaños por arriba de las diez pulgadas de diámetro. Las obleas de Si son las más económicas y presentan la mayor calidad. Sin embargo, este material

presenta una pobre compatibilidad con los cristales de los nitruros. En la tabla 1 se presenta un resumen de los parámetros de red de los nitruros y de los sustratos utilizados para su crecimiento.

Tabla 1. Propiedades estructurales de los nitruros del grupo III y los potenciales materiales usados como sustratos.

Formula	Nombre	Simetría	Parámetro de red (Å)	mayor cercanía a (0001) GaN	$\Delta a/a$ con el GaN
GaN	Nitruro de galio	Hexagonal	a = 3.1819 c = 5.1855	(0001)	0 %
AlN	Nitruro de aluminio	Hexagonal	a = 3.112 c = 4.982	(0001)	2.47 %
InN	Nitruro de indio	Hexagonal	a = 3.5446 c = 5.7034	(0001)	-10.03 %
4H-SiC	4H carburo de silicio	Hexagonal	a = 3.073 c = 10.053	(0001)	3.77 %
6H-SiC	6H carburo de silicio	Hexagonal	a = 3.081 c = 15.117	(0001)	3.51 %
Al ₂ O ₃	Zafiro	Trigonal	a = 4.758 c = 12.991	(0001) rotado 30 grados	16.09 %
LiGaO ₂	Galato de litio	Ortorrómico	a = 5.405 b = 6.372 c = 5.007	(001)	2.25 %
ZnO	Óxido de zinc	Hexagonal	a = 3.253 c = 5.213	(0001)	-1.97 %
MgO	Óxido de magnesio	Cubico	a = 4.216	(111)	4.93 %
Si	Silicio	Cubico	a = 5.4310	(111)	-16.96 %
GaAs	Arseniuro de galio	Cubico	a = 5.6532	(111)	-20.22 %

La tabla 2 presenta las ventajas y desventajas de las técnicas de crecimiento usadas actualmente para el crecimiento de los nitruros del grupo III, las cuales incluyen al depósito por vapor químico organometálico (MOCVD, por sus siglas en inglés), epitaxia por haces moleculares (MBE, por sus siglas en inglés), epitaxia en fase gaseosa (VPE, por sus siglas en inglés), crecimiento a alta presión y método de sublimación (SSM, por sus siglas en inglés).

En la actualidad, las técnicas de MOCVD y MBE son las más usadas. En particular, el MOCVD es la mejor elección por excelencia en la producción en masa de nitruros del grupo III y asimismo en la industria electrónica. Sin embargo, recientemente el método VPE ha ganado la atención de los grupos de investigación debido a la capacidad de producir películas gruesas de GaN, los cuales son usados como sustratos posteriormente (Romano, Krusor, & Molnar, 1997).

En el caso de la técnica de crecimiento a alta presión, el reporte de crecimiento de nitruros permanece limitado y solo algunos grupos de investigación lo utilizan. En los últimos años, el método de sublimación ha ganado el interés de los investigadores en ciencia de materiales y ha sido aplicado en la síntesis de nitruro de aluminio. En conclusión, todas las tecnologías de síntesis de estos semiconductores hacen uso de precursores que incluyen a los elementos de Al, Ga, In y N. Estos materiales pueden venir en forma sólida, líquida o gaseosa dependiendo de la técnica a usarse.

Algunos materiales que se usan como precursores químicos para el crecimiento y contaminantes de los nitruros del grupo III tales como: materiales metalorgánicos (trimetilgalio, trimetilindio, trimetilaluminio), amoníaco (NH_3), hidracina (N_2H_4), magnesio metálico (Mg), Zinc metálico (Zn), dietilzinc (DEZn), dimetilzinc (DMZn), silano (SiH_4), disilano (Si_2H_6), silicio (Si), hidruro de germanio (GeH_4), sulfuro de hidrogeno (H_2S) e hidrogeno de selenio (H_2Se) (Kung & Razegui, III nitride wide bandgap semiconductors: a survey of the current status and future trends of the material and device technology, 2000).

Tabla 2. Ventajas y desventajas de las técnicas más usadas para el crecimiento de nitruros del grupo III

Tecnología de crecimiento	Ventaja	Desventaja	Expectativas a futuro
Deposito por vapor metalorganico (MOCVD)	<ul style="list-style-type: none"> • Desarrollo de tecnología • Interfaces a nivel atómico • Control in-situ del espesor • Fácilmente escalable para producción en masa • Ciclos cortos de operación • Posibilidad de usar asistencia por plasma o láser 	<ul style="list-style-type: none"> • Falta de caracterización in-situ • Grandes cantidades de NH_3 son necesarios 	Producción en masas de alta calidad de nitruros del grupo III en películas delgadas
Epitaxia por haces moleculares (MBE)	<ul style="list-style-type: none"> • Desarrollo de tecnología • Interfaces a nivel atómico • Caracterización precisa in-situ • Crecimiento en un ambiente de alta pureza 	<ul style="list-style-type: none"> • Necesita un ultra-alto vacío • Ciclos largos de operación • Temperatura de crecimiento limitada • Eficiencia limitada del precursor de nitrógeno • Tasas de crecimiento bajas 	Crecimiento en un ambiente libre de hidrogeno
Epitaxia en fase gaseosa	<ul style="list-style-type: none"> • Técnica simple • Tasas altas de crecimiento 	<ul style="list-style-type: none"> • No hay interfaces • Largos ciclos de operación • Área de depósito pequeña 	Películas gruesas de GaN para usarse como substratos
Crecimiento a alta presión	<ul style="list-style-type: none"> • Monocristales de GaN 	<ul style="list-style-type: none"> • Únicamente GaN • Largos ciclos de operación 	Monocristales de GaN para usarse como substrato
Método de sublimación	<ul style="list-style-type: none"> • Método de crecimiento muy simple • Tasa de crecimiento extremadamente alta 	<ul style="list-style-type: none"> • Pobre calidad de las películas • Necesitan un precursor en polvo • Pequeña área de crecimiento 	Monocristales de AlN para usarse como substrato

2.4. GaN

El nitruro de galio (GaN) es uno de los materiales más populares en los nitruros del grupo III pero que comparado con los materiales de silicio y arseniuro de galio, relativamente poco es conocido. Este nitruro es un semiconductor que muestra una alta concentración de portadores tipo-n y que se obtiene de manera no intencional en el crecimiento. El GaN ha demostrado tener potencial como emisor de luz en el color azul y ha sido aplicado en su mayoría en el área de la optoelectrónica. La primera demostración del depósito de GaN fue obtenido por Maruska y Tietjen en los laboratorios RCA usando el método de epitaxia en fase gaseosa sobre un substrato de zafiro en 1969 (Maruska & Tietjen, The preparation and properties of vapor-deposited single-crystal GaN, 1969).

A partir del primer crecimiento de GaN policristalino, las diferentes técnicas aplicadas han alcanzado mejoras al GaN y su derivación ternaria InGaN con una estructura hexagonal, el control de la conductividad tipo-p y la posterior formación de una arquitectura de semiconductores para diodos emisores de luz y diodos laser. Estos fueron los primeros LED's de alto brillo que se depositaron sobre el plano cristalino "c" y sobre substratos con una estructura distinta de los nitruros (zafiro y carburo de silicio). Las aplicaciones de estos dispositivos llegan desde la industria automotriz, señalamiento de tráfico, televisiones e iluminación en general.

Esta primera generación de LED's operan típicamente a bajas densidades de corriente (menor que 40 A/cm^2). Adicionalmente, estos dispositivos están formados sobre el plano basal de la estructura hexagonal y están sujetos a grandes campos eléctricos producidos por los efectos espontáneos de piezoelectricidad y polarización. Recientemente, los emisores de luz basados en nitruros han sido desarrollados en volumen e incluyen otros planos cristalográficos (plano a y plano m).

Por otro lado, al principio de la investigación del GaN y en la búsqueda de poder obtener el control de las impurezas en el material, algunos dispositivos emisores de luz tipo MIS (Metal-Insulator-Semiconductor, por sus siglas en inglés) fueron fabricados. Este LED

demonstró tener una emisión en el color violeta bajo condiciones de un campo eléctrico aplicado (Maruska, Stevenson, & Pankove, Violet luminescence of Mg-doped GaN, 1973). Posteriormente, estos dispositivos fueron comercializados por Toyoda Gosei Co. Ltd. en el año de 1993 (Shinbun, 1993).

Posteriormente, Yoshida et al. crecieron películas de GaN usando una pre-capa de AlN sobre un sustrato de zafiro por medio de MBE en el año de 1983 (Yoshida, Misawa, & Gonda, 1983). En el trabajo de Amano et al. se reportó el crecimiento de películas de GaN usando una capa de AlN (depositada a baja temperatura) y la técnica de MOCVD en 1986. En esta ocasión una superficie tipo espejo y una concentración de portadores del orden de 10^{17} cm^{-3} para el GaN sin contaminantes fue obtenida (Amano, Sawaki, Akasaki, & Toyoda, Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using AlN buffer layer, 1986).

Nakamura empleo un método en el cual una capa de GaN depositada a baja temperatura (en sustitución del AlN) para el crecimiento de una película de GaN de alta calidad sobre zafiro en 1991 (Nakamura, GaN growth using GaN buffer layers, 1991). Un año después, Nakamura et al. alcanzaron una movilidad de electrones de $900 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ a temperatura ambiente usando la propuesta de la pre-capa de nitruro de galio (Nakamura, Mukai, & Senoh, In situ monitoring and hall measurements of GaN with GaN buffer layers, 1992).

Amano et al. lograron por primera vez la impurificación tipo-p del GaN por medio de un tratamiento de irradiación con un haz de electrones de baja energía posterior al crecimiento (LEEBI, por sus siglas en inglés) en 1989 (Amano, Kito, Hiramatsu, & Akasaki, p-type conduction in Mg-doped GaN treated with low energy electron beam irradiation (LEEBI), 1989). Como resultado, la concentración de huecos y la movilidad reportada fue de $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ y $8 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, respectivamente. Sin embargo, sus reportes nunca incluyeron la explicación de la formación del contaminante tipo-p usando LEEBI.

En 1992, el equipo de investigación de Nakamura presentaron películas de GaN tipo-p usando un tratamiento térmico bajo un ambiente libre de amoníaco, tal como se muestra en la figura 2. En este caso, la concentración de huecos y la movilidad resulto con unos valores de $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ y $10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, respectivamente. El grupo de Nakamura aclaro que estos resultados eran producto de la pasivación de la superficie por medio de átomos de hidrogeno, lo cual introduce aceptores complejos en el GaN. El hidrogeno atómico era producido por medio la disociación del amoníaco en la etapa de crecimiento.

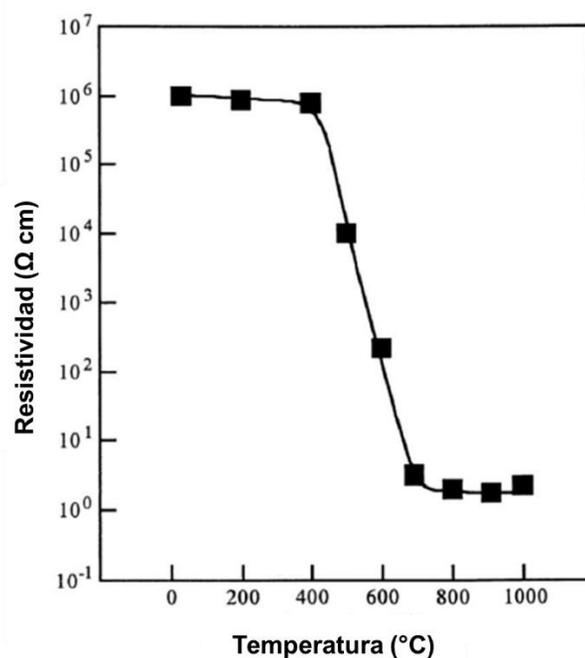


Figura 2. Gráfica de la resistividad de películas de GaN contaminadas con Mg como función del tratamiento térmico bajo un ambiente de gas de nitrógeno.

Entre los nitruros del grupo III, el GaN es el material más prometedor debido a que su energía de la banda prohibida de 3.4 eV y su estabilidad química a elevadas temperaturas. La obtención de un nitruro de galio tipo-p permitió establecer la tecnología LED y que incluso agregando otros nitruros como el InN y el AlN, se hallan conseguido obtener otras emisiones en la región del visible.

2.5. Estructura cristalina y propiedades ópticas de GaN

El enlace químico de los elementos del grupo III con el nitrógeno es predominantemente tipo covalente, lo que resulta con cuatro enlaces de tetraedros para cada átomo. Debido a la gran diferencia de electronegatividad de los dos átomos constituyentes, existe una contribución iónica significativa al enlace, el cual determina la estabilidad de la respectiva fase. El GaN es conocido en dos fases cristalinas diferentes: wurtzita y zincblenda, tal y como se presenta en la figura 3 (Piprek, 2007). Este comportamiento es común en los materiales de una amplia banda prohibida. La estructura de equilibrio ha resultado ser la wurtzita, la cual presenta una simetría hexagonal y ha sido la más reportada experimentalmente.

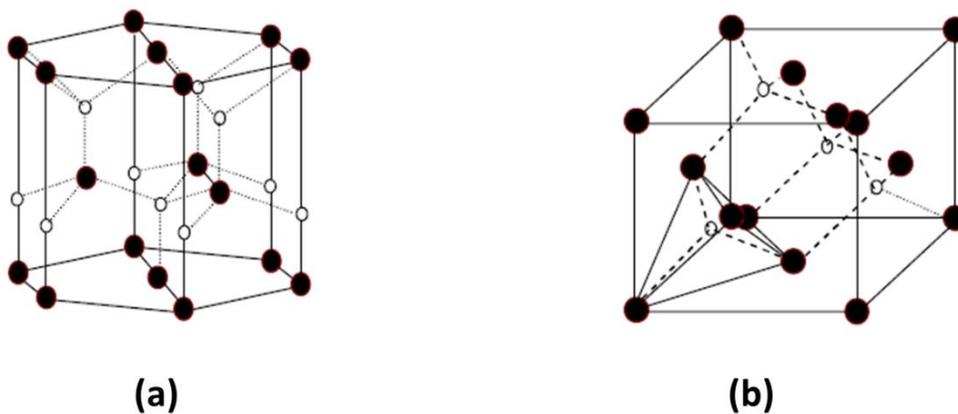


Figura 3. Diagrama esquemático de las estructuras cristalinas obtenidas en el GaN: (a) wurtzita y (b) zincblenda

Los nitruros del grupo III principalmente cristalizan en forma de wurtzita, la cual es la estructura termodinámicamente estable en condiciones ambientales. Esta estructura tiene una celda unitaria hexagonal y, por lo tanto, tiene dos parámetros de red, conocidos como a y c . La wurtzita contiene seis átomos de cada tipo y pertenece al grupo espacial $P6_3mc$. Adicionalmente, este tipo de cristales consiste de dos redes hexagonales que forman un paquete interpenetrado (HCP), las cuales están formadas cada una por un tipo de átomo.

La estructura zincblenda tiene una celda unitaria cubica, la cual contiene 4 átomos del grupo III y cuatro átomos del nitrógeno. El grupo espacial para esta estructura es T^2_d (F43M). Es importante mencionar que la posición de los átomos dentro de la celda unitaria es idéntica a una estructura tipo diamante.

Por otro lado, el GaN ha demostrado contar con una luminiscencia versátil que experimentalmente se ha relacionado con la formación de defectos en la estructura cristalina. La luminiscencia es una herramienta muy poderosa para la detección e identificación de defectos puntuales en semiconductores, especialmente para aquellos con una amplia E_g . A pesar del progreso considerable en optoelectrónica basada en GaN, el estudio de los defectos puntuales permanece en discusión. En los trabajos de investigación reportados, el análisis de luminiscencia está limitado a la emisión excitónica, un campo que es bien conocido, dejando un extenso campo de estudio en los defectos puntuales en el GaN (Reshchikov & Morkoc, 2005).

Los defectos puntuales se expresan como los nativos defectos, impurezas y complejos con un tamaño comparable a la más cercana distancia atómica en la red. Adicional a los puntuales defectos, la red cristalina puede contener defectos extendidos, tales como dislocaciones, aglomeraciones, dominios, huecos, entre los más importantes. El último comúnmente no contribuye a la luminiscencia, lo cual resulta a causa del atrapamiento de portadores.

Con el propósito de ilustrar los diferentes de espectros de luminiscencia del GaN, la tabla 3 presenta un resumen de las líneas de emisión detectadas y reportadas experimentalmente en este nitruro. Esta tabla exhibe las diferentes nomenclaturas que han sido asignadas a estas líneas de emisión y el origen del contaminante responsable. Además, se muestran las energías correspondientes a cada transición y una descripción breve de la emisión óptica.

Tabla 3. Principales líneas de emisión en el GaN según su origen y tipo de contaminante

Energía	Nomenclatura	Impureza	Descripción
3.478	FE, X _A	No dopado	No especificada en la literatura
3.471	DBE, D ⁰ X _A	No dopado, Si	Líneas emisión estrechas
3.466	ABE, A ⁰ X _A	No dopado, Mg	FWHM < 0.1 meV
3.44-3.46	TES	No dopado	Superposición de líneas
3.455	ABE	Zn	Disminución de la intensidad en 3.39 eV
3.45-3.46	Y ₁	No dopado	Correlacionado con inversión de dominios
3.41-3.42	Y ₂	No dopado	No especificada en la literatura
3.397		Be	Transición e-A
3.387	FE-LO	No dopado	No especificada en la literatura
3.38	DBE-LO	No dopado	No especificada en la literatura
3.38		Be	Transición DAP
3.37-3.38	Y ₃		En GaN sin contaminantes
3.375	ABE-LO	No dopado	No especificada en la literatura
3.364	ABE-LO	Zn	No especificada en la literatura
3.35-3.36	Y ₄	No dopado	No especificada en la literatura
3.34	Y ₅	No dopado	No especificada en la literatura
3.30-3.32	Y ₆	No dopado	No especificada en la literatura
3.295	FE-2LO	No dopado	No especificada en la literatura
3.288	DBE-2LO	No dopado	No especificada en la literatura
3.283	ABE-2LO	No dopado	No especificada en la literatura
3.28	UVL	No dopado	Transición e-A
3.272	ABE-2LO	Zn	No especificada en la literatura
3.27	DBE		DBE en GaN cubico
3.26	UVL	No dopado, Si	Transición DAP
3.1-3.26	UVL	Mg	Transiciones e-A y DAP
3.21-3.23	Y ₇	No dopado	No especificada en la literatura
3.16			DAP en GaN cubico
3.08	Y ₈	No dopado	No especificada en la literatura
3.08		C	En GaN cubico
3.0-3.05	BL	C	Emisión amplia
2.9-3.0	BL	No dopado, Fe	Emisión amplia con intensidad inestable

(continuación)

Energía	Nomenclatura	Impureza	Descripción
2.9	BL	P	Emisión amplia dependiente de la estructura
2.88	BL	No dopado	Emisión amplia dependiente de la estructura
2.88	BL	Zn	Emisión amplia dependiente de la estructura
2.86	Y ₉	No dopado	No especificada en la literatura
2.8	Y ₁₀	No dopado	No especificada en la literatura
2.8	BL	Cd	Emisión amplia dependiente de la estructura
2.7-2.8	BL	Mg	Emisión amplia con corrimiento
2.6-2.8	BL	No dopado	Emisión amplia relacionada con la superficie
2.68	Y ₁₁	No dopado	No especificada en la literatura
2.6	GL	As	Emisión amplia en sustrato pulido
2.6	GL	Zn	Emisión amplia
2.56	AL	No dopado	Emisión amplia
2.51	GL ₃	No dopado	Emisión amplia
2.5		Ca	Emisión amplia
2.4-2.5		Mg-O	Emisión amplia
2.48	GL	No dopado	Emisión amplia
2.43		Hg	Emisión amplia
2.36	GL ₂	No dopado	Emisión amplia
2.2-2.3	YL	No dopado, C	Emisión amplia
1.9-2.1		C	Emisión amplia en GaN cubico
1.8-2.0	RL	No dopado	Emisión amplia
1.85	RL ₂	No dopado	Emisión amplia
1.8		Zn	Emisión amplia
1.7-1.8		Mg	Emisión amplia
1.66		No dopado	Emisión amplia
1.64		C	Emisión amplia
1.3		Fe	Emisión angosta
1.27		Mn	Emisión amplia
1.193		Ti, Cr	Emisión angosta
0.95		No dopado	Emisión angosta, inducida por irradiación
0.85-0.88		No dopado	Emisión angosta, inducida por irradiación

2.6. Técnicas de caracterización

La investigación en la ciencia de materiales no sería posible sin la etapa de caracterización. En los materiales semiconductores, existen varias técnicas para la identificación de materiales, tales como la microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés), difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés), espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés), entre las más importantes. En la tabla 4 se presenta un resumen del nombre de las técnicas de caracterización, descripción y acrónimos usados en la ciencia de materiales (Vargas, y otros, 2013).

Tabla 4. Descripción de algunas de las técnicas de caracterización usadas en los semiconductores

Técnica	Acrónimo	Descripción
Difracción de rayos X	XRD	Identificación de fases presentes, estructura cristalina y tamaño de partícula
Espectroscopia Raman	RAMAN	Determinación de estructuras moleculares y composición de materiales
Microscopía electrónica de barrido	SEM	Morfología de la superficie, simulación 3D, cristalografía superficial y composición de elementos
Microscopía electrónica de transmisión	TEM	Morfología, tamaño y distribución de nanopartículas. Cristalinidad por difracción de electrones. Resolución atómica y tomografía.
Catodoluminiscencia	CL	Luminiscencia de los materiales y correlación del espectro de emisión con impurezas usando un haz de electrones de alta energía
Fotoluminiscencia	PL	Luminiscencia de los materiales y correlación del espectro de emisión con impurezas usando un haz de fotones.
Espectroscopia de rayos X por energía dispersiva	EDS	Composición química de la superficie del semiconductor.

2.7. Transistores de efecto de campo

Los transistores de efecto de campo (FET, por sus siglas en inglés) son denominados así debido al principio de funcionamiento, el cual está basado en un campo eléctrico que controla el paso de la corriente a través del dispositivo. Estos dispositivos también son conocidos como transistores unipolares, lo cual destaca la aplicación de un tipo de portador (electrón o hueco).

Los transistores de efecto de campo de unión (JFET, por sus siglas en inglés), fueron propuestos por Shockley en el año de 1952. La figura 4 presenta la estructura básica de un JFET de canal tipo n y la descripción de las terminales: fuente (S), drenador (D) y compuerta (G). De la figura anterior se puede observar que la compuerta está constituida por dos regiones de un material tipo-p, las cuales están difundidas en ambos lados de la estructura del semiconductor. Por lo que se forman dos uniones p-n, las cuales están conectadas entre sí y se encuentran polarizadas en inversa.

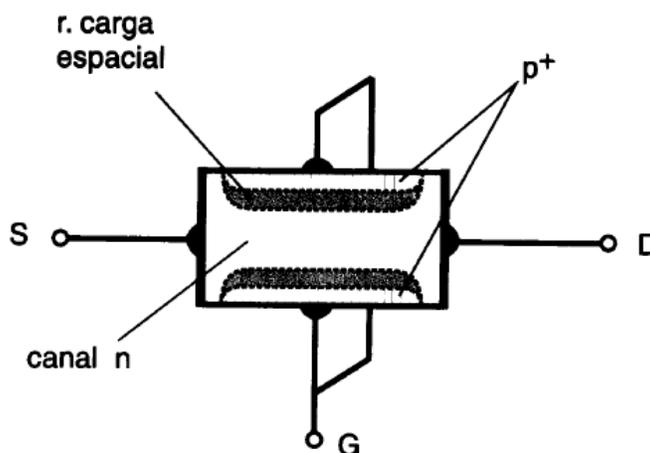


Figura 4. Diagrama esquemático de la estructura de un JFET de canal tipo n.

Los JFET han sido utilizados en circuitos integrados y se fabrican siguiendo la tecnología planar. En este caso, el semiconductor está formado por una capa tipo-n (capa epitaxial) depositada sobre un substrato de silicio u otro semiconductor tipo-p. Un área pequeña de la superficie epitaxial está difundida con contaminantes tipo-p y junto con el substrato

forman el contacto de la compuerta. Los electrodos metálicos de S y D se depositan directamente en ambos lados del contacto superior de G. La figura 5 se presenta un diagrama esquemático de la geometría de las diferentes zonas y contactos de un JFET usado en circuitos integrados, en la cual se muestra la zona activa (región donde tiene lugar la acción del transistor).

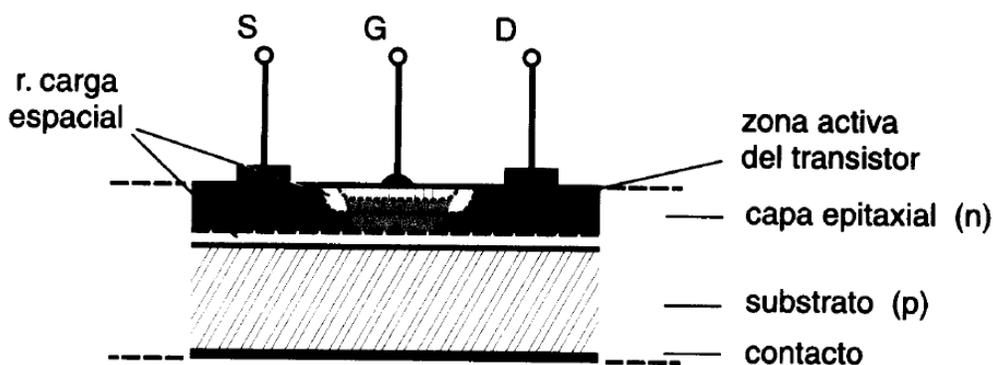


Figura 5. Diagrama esquemático de un transistor JFET de canal n fabricado usando la tecnología planar.

Posteriormente, los transistores de efecto de campo de unión metal-semiconductor (MESFET) fueron propuestos en 1966. Estos transistores tenían un funcionamiento similar al JFET con la diferencia del flujo de corriente a través de una unión metal-semiconductor tipo Schottky. El MESFET fue propuesta por Mead en 1966, proporciona una forma de trabajo similar al JFET y puede trabajar a altas frecuencias, en la región de microondas.

A diferencia del JFET, el electrodo de la compuerta está formado por una unión metal-semiconductor la cual reemplaza a la unión p-n tal y como se puede apreciar en la figura 6. La estructura finaliza con dos electrodos metálicos depositados sobre la superficie de la capa del semiconductor en sus extremos, formando un contacto conocido como contacto óhmico. Cabe mencionar, que estos electrodos funcionan como la fuente y el drenaje del transistor.

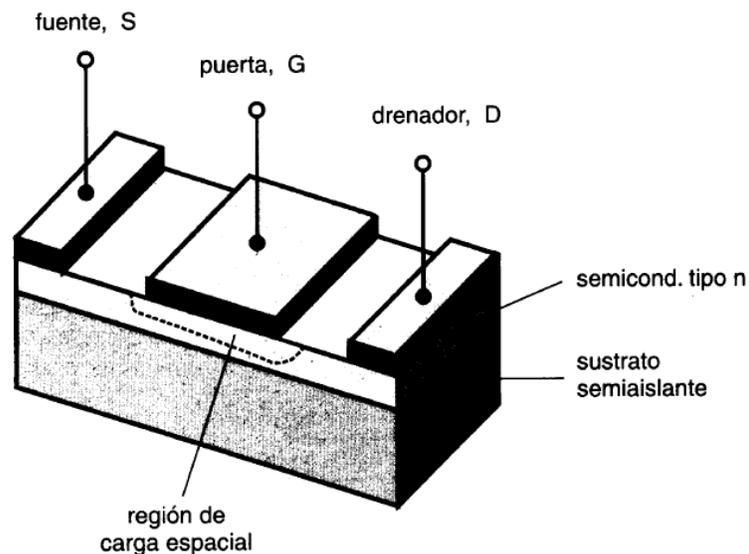


Figura 6. Diagrama esquemático de un transistor MEFET. Se presenta el contacto de la compuerta, el cual está formado por una unión metal-semiconductor tipo Schottky.

Los MEFET son contruidos a partir de una capa de arseniuro de galio (GaAs) en reemplazo de silicio. Las ventajas del material de GaAs son las siguientes: i) en el rango de operación útil, los electrones de este semiconductor presentan una movilidad de $0.8 \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, lo cual es cinco veces superior a la correspondiente al silicio, ii) la máxima velocidad de derrape de los electrones por un campo eléctrico está en el GaAs, iii) los MEFET se fabrican depositando una capa epitaxial de arseniuro de galio contaminada intencionalmente sobre un sustrato del mismo material con propiedades semi-aislantes y iv) en los dispositivos que usan compuertas muy cortas, existe la posibilidad de que los electrones alcancen las velocidades muy altas, lo cual produce un tiempo de transito muy corto. Estas características hacen posible la fabricación de amplificadores que operan hasta 60 GHz, así como circuitos digitales de rápida respuesta. Es importante mencionar, que el uso del material de GaAs y el reemplazo del material de silicio en los dispositivos electrónicos, es un tema de suma importancia para la ciencia de materiales.

Posteriormente, el transistor de efecto de campo que usa una estructura metal-oxido-semiconductor (MOSFET) fue desarrollado para implementarse en el control de la

corriente a través del semiconductor y mediante un contacto separado de éste por medio de una capa aislante (óxido de silicio). La figura 7 (a) muestra la estructura básica de un transistor MOS de silicio de canal tipo-n, el cual usa la tecnología planar. Por otro lado, la figura 7 (b) presenta el símbolo del transistor MOS, en el cual se especifica el sentido convencional de la corriente (drenaje a fuente) en el modo normal de operación.

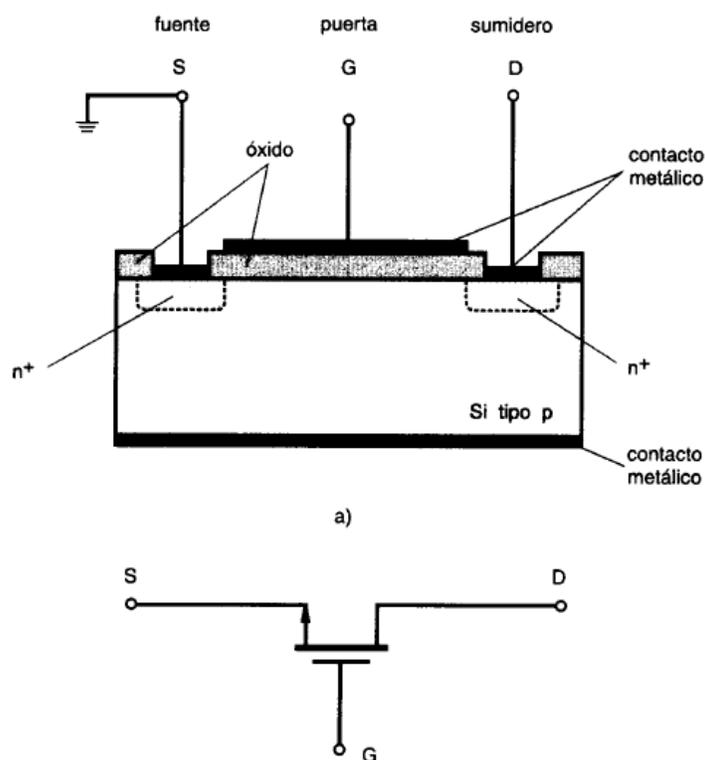


Figura 7. Diagrama esquemático de la estructura típica de un MOSFET de canal tipo-n.

Es importante mencionar que los transistores MOSFET pueden ser de enriquecimiento y de empobrecimiento o agotamiento. Por lo tanto, se puede conseguir que el transistor funcione con el canal normalmente abierto, si la región del canal se contamina con impurezas de un tipo opuesto al resto del semiconductor, se forma una capa conductora entre las islas que forman las regiones de S y D (acción de agotamiento).

Capítulo 3

Desarrollo experimental.

3.1. Depósito del semiconductor

La síntesis del semiconductor de GaN se llevó a cabo por medio del depósito por vapor químico. La figura 8 exhibe un diagrama esquemático del sistema CVD empleado para la producción del nitruro. Estos equipos de depósito deben contar con una cámara que reciba la temperatura de algún otro cuerpo calefactor. La cámara debe ser diseñada para soportar la temperatura y presión adecuada para la reacción. Adicionalmente, la cámara debe contar con las conexiones para el flujo de gases, control de presión y purga para realizar el vacío. Las condiciones dentro del reactor deben ser propicias para la descomposición de los gases que se introducen, así como aquellas necesarias para formar el semiconductor.

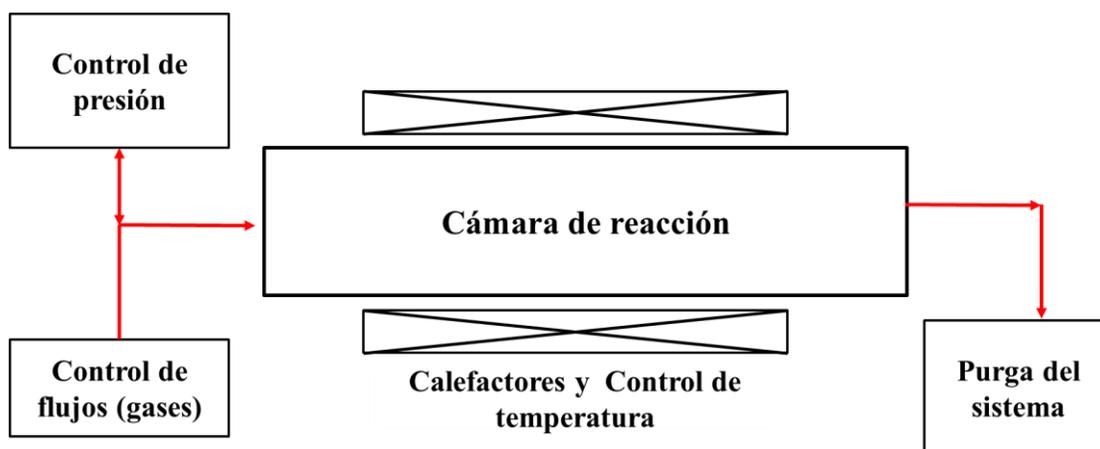


Figura 8. Diagrama esquemático del sistema de depósito por vapor químico usado para la síntesis de GaN.

Comúnmente, los pasos que ocurren durante el depósito por vapor químico incluyen: (1) transporte de los precursores desde la entrada de la cámara hasta las proximidades del

substrato, (2) reacción de los gases para formar nuevas moléculas, (3) transporte de los reactantes hacia la superficie del substrato, (4) las reacciones de la superficie, (5) desorción de otros productos gaseosos, (6) transporte de otros productos a partir del substrato hacia la purga del CVD (Campbell, 2001).

La figura 9 presenta el sistema CVD usado, el cual consiste de una cámara tubular de cuarzo con un diámetro de 2 ½ pulgadas. El reactor cuenta con unas tapas de acero inoxidable que permiten el sellado del tubo de cuarzo y las conexiones con las entradas y salidas de gases. Adicionalmente, dos tubos con un diámetro menor a 0.75 pulgadas son adaptados en las tapas para poder hacer uso de contenedores con precursores en estado sólido. Estos tubos de cuarzo son usados para introducir el gas amoníaco dentro de la cámara y para colocar los químicos de cloruro de amonio (NH_4Cl) y el galio metálico (Ga), respectivamente.

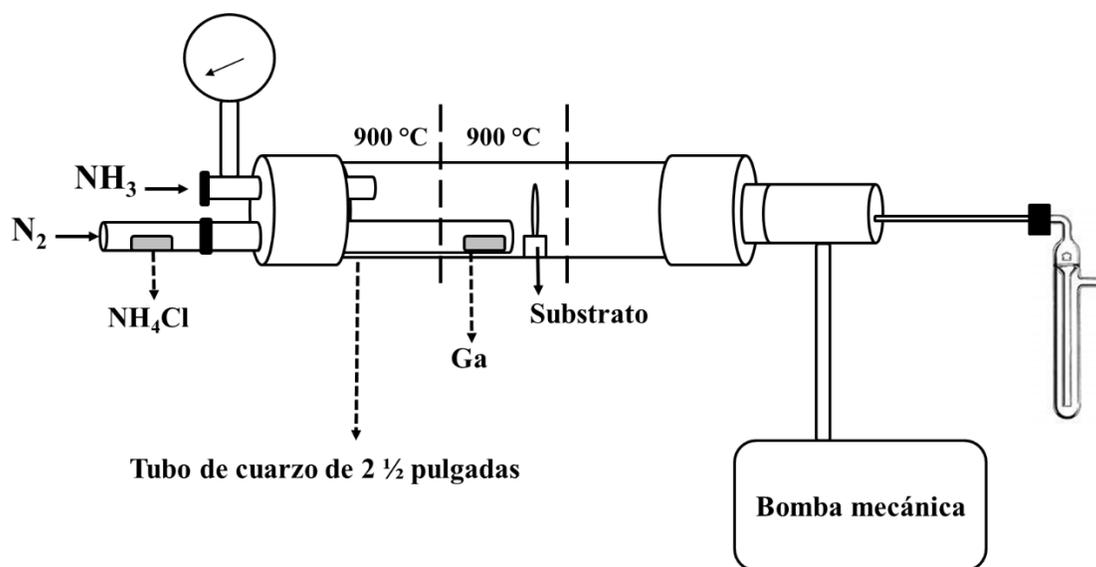


Figura 9. Diagrama esquemático del sistema CVD y el arreglo experimental usado para la síntesis del nitruro de galio.

Todos los elementos de cuarzo están dentro de un horno horizontal que puede variar su temperatura en tres zonas diferentes. En la entrada de la zona 1, se coloca un bote de

alúmina con 2 gramos de NH_4Cl dentro de uno de los tubos concéntricos de cuarzo. En este mismo tubo, un bote de galio metálico es ubicado dentro del cilindro de cuarzo y colocado en la zona 2. Los gases de amoníaco (NH_3) y el nitrógeno (N_2) se usan como gas precursor y gas de transportación.

Según las condiciones propicias en el sistema CVD, las siguientes reacciones se llevan a cabo:

Tabla 5. Reacciones obtenidas en el sistema CVD según las condiciones propuestas por el diseño experimentos.

Zona del sistema CVD	Reacción
Entrada de la zona 1	$\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$
Zona 1	Activación del gas de NH_3
Zona 2	$\text{HCl} + \text{Ga} \rightarrow (\text{Ga})\text{Cl} + \text{H}_2$
Zona 2	$(\text{Ga})\text{Cl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{GaN} + \text{HCl}$
Zona 3	$\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$

Las reacciones que se muestran en la tabla 5 están basadas en el siguiente mecanismo para el experimento:

- Colocación de un bote de cuarzo que contiene el sustrato (oblea de silicio), bote con el precursor metálico (5 gramos de Ga) y bote con el precursor de cloruro de amonio (2 gramos).
- Purga de la cámara realizando una rutina de introducción de N_2 y bombeo hasta 1 Pascal, con el propósito de eliminar impurezas.
- Incremento de la temperatura en la zona 2 hasta alcanzar los $900\text{ }^\circ\text{C}$ en un ambiente de vacío para proporcionar un tratamiento térmico al sustrato.
- Incremento de la temperatura en la zona 1 para la activación del NH_3 .

- Liberación del gas amoníaco con un flujo de 350 sccm para la creación de una atmosfera propicia.
- La temperatura en la entrada de la zona 1, proporciona una temperatura de disociación adecuada para que el precursor NH_4Cl inicie con un proceso de evaporación.
- Un flujo de N_2 de 200 sccm se introduce para transportar los subproductos del cloruro de amonio.
- Los cloruros de galio más el amoníaco reaccionan sobre la superficie del sustrato y crean el GaN.
- La síntesis finaliza cuando el cloruro de amonio se halla consumido. Tiempo propuesto de crecimiento: 15 minutos en total.

La figura 10 exhibe la estructura de las capas usadas como sustratos para el depósito de GaN usando la técnica de CVD. El sustrato seleccionado para el crecimiento del nitruro de galio fue una oblea de silicio con una orientación (111). Previo a cada síntesis, el sustrato es mantenido bajo un tratamiento térmico en aire para producir una capa de dióxido de silicio, el cual servirá como capa aislante para el transistor. El sustrato de silicio ha sido utilizado para mejorar la incorporación del dispositivo con los materiales comerciales. En las siguientes secciones se presentarán a detalle las técnicas de caracterización utilizadas para la selección del mejor material para el desarrollo de los transistores de efecto de campo.

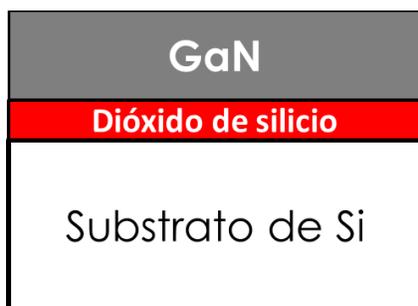


Figura 10. Diagrama esquemático de las estructuras de capas usadas para la síntesis de GaN por el método de CVD.

3.2. Microscopio electrónico de barrido

La microscopia ha sido una herramienta muy usada para el estudio y el análisis de microestructuras y nanoestructuras en la ciencia de materiales. Esta técnica nos permite observar los materiales debido al fenómeno de interacción entre el haz de electrones de alta energía y el espécimen. Esta interacción puede proporcionar información acerca de la composición, topografía, cristalografía en forma general y espesores o relieves de la superficie.

La interacción del haz de electrones puede ser dividida en dos: (1) de dispersión elástica, las cuales afectan las trayectorias del haz de electrones dentro del espécimen sin alterar la cinética de éstos y (2) de dispersión inelástica, las cuales dan como origen a diferentes señales tales como la pérdida de energía o su transferencia hacia los átomos de la muestra. Esta transferencia produce electrones secundarios, electrones Auger, rayos X, entre los más importantes.

Los microscopios SEM están basados en la teoría del comportamiento ondulatorio de la materia, establecida por De Broglie y establece que:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad (1)$$

donde h es la constante de Planck, E es la energía cinética de la partícula y m es la masa correspondiente. La figura 11 presenta un diagrama esquemático de las partes principales del sistema usado en un microscopio electrónico de barrido. Se presenta el arreglo óptico-electrónico que el SEM utiliza para producir, acelerar y enfocar los electrones sobre la muestra. El termino de barrido se denomina así debido al uso de las bobinas deflectoras, las cuales pasan de forma lineal y sucesivamente por el espécimen. Para formar las imágenes en un SEM es necesario capturar los electrones secundarios y un sensor adecuado para su colección.

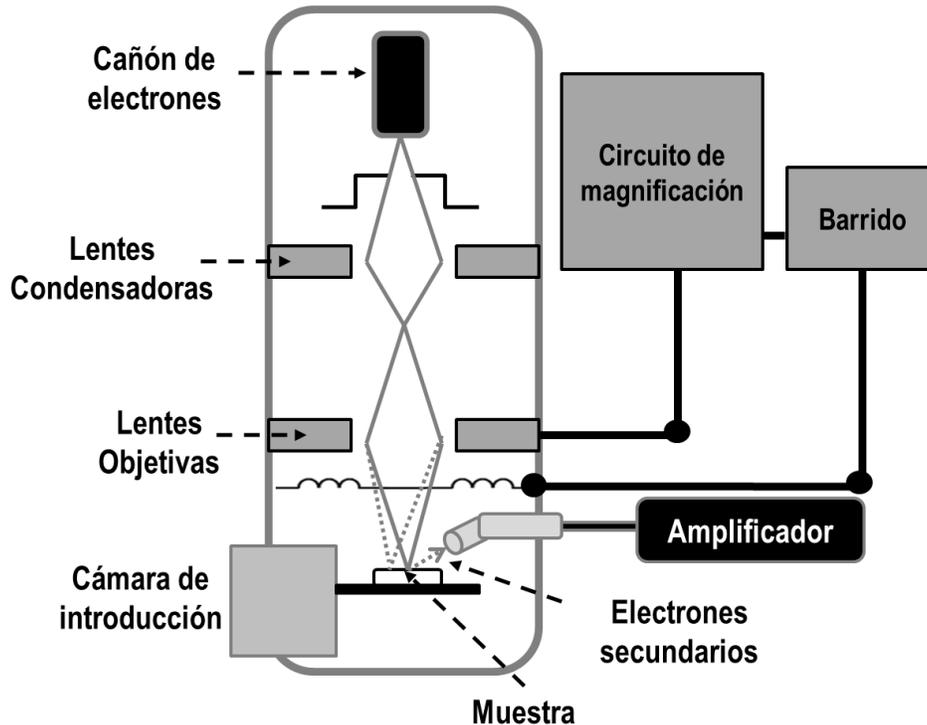


Figura 11. Diagrama esquemático del sistema en un microscopio electrónico de barrido y sus principales elementos.

En este trabajo, las imágenes de electrones secundarios fueron obtenidas en un microscopio SEM JEOL 5300 usando un diferencial de potencial de 15 kV, magnificación entre 750X hasta 40000X y escalas micrométricas desde 100 hasta 1 micrómetro. Todas las mediciones fueron hechas a una temperatura ambiente.

3.3. Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía

La espectroscopia de rayos X por dispersión de energía, también conocida como EDS por sus siglas en inglés es una técnica que proporciona composición química de los materiales. Este método de caracterización de materiales por lo general está incorporado a un microscopio electrónico de barrido y funciona como un aditamento del sistema. El análisis EDS es un proceso estándar áreas de composición en microestructuras,

nanoestructuras y películas de semiconductores. Esto es resultado de las diferentes interacciones de los electrones con la materia se pueden llegar a obtener, tales como se presentan en la figura 12.

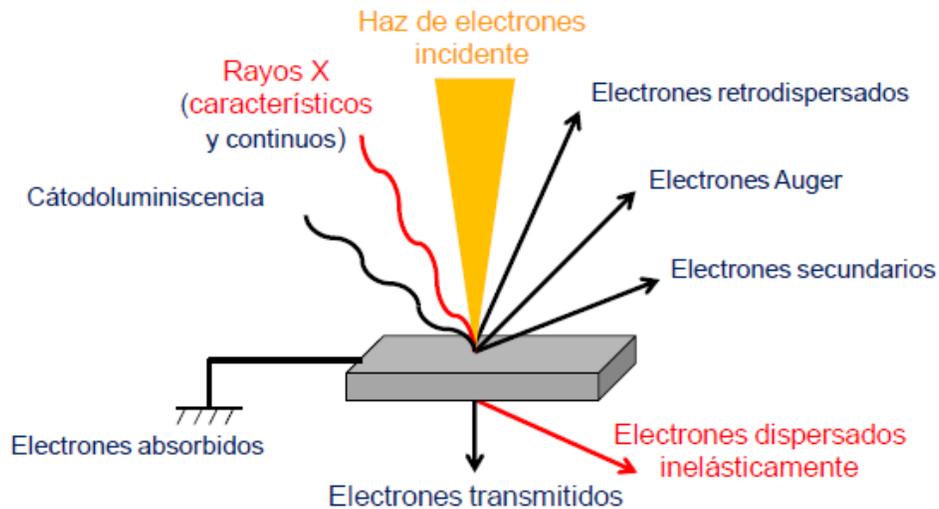


Figura 12. Diagrama esquemático de las posibles interacciones del haz de electrones de alta energía con la materia.

Debido a que los átomos son una radiación ionizante, estos tienen la capacidad de arrancar electrones de las capas más internas de los átomos con los que llegan a interactuar. Este fenómeno produce que el átomo quede ionizado y en algún momento un electrón de una capa más externa pase a ocupar el hueco recién creado. El átomo emite energía para volver a su estado fundamental o base, la cual se lleva a cabo en forma de rayos X. Por lo tanto, al ser bombardeado un semiconductor con un haz de electrones, se producen radiación, los cuales son medidos con un espectrómetro. El sensor es capaz de discernir el tipo de rayo X según el elemento que lo emite. Por lo cual, cada elemento tiene una longitud de onda característica y puede ser identificado con exactitud. Finalmente, el espectro EDS se muestra en un análisis de cuentas versus energía con los picos característicos de cada elemento.

3.4. Difracción de rayos X

Cuando los átomos están estructurados forman una red periódica tridimensional, las cuales pueden llegar a formar variedad de geometrías. Cuando un haz de rayos X incide sobre estos arreglos de átomos, se producen composiciones cooperativas entre las ondas difractadas y el material actúa como una red de difracción de tres dimensiones. Los efectos de interferencia son los responsables de la obtención de picos máximos en intensidad. La figura 13 muestra los diagramas esquemáticos de distintas distribuciones en una y dos dimensiones. Los parámetros que se muestran repitiéndose en el patrón de difracción pertenecen al espacio recíproco (se etiquetan con asterisco) y k es un factor de escala, el cual depende del experimento.

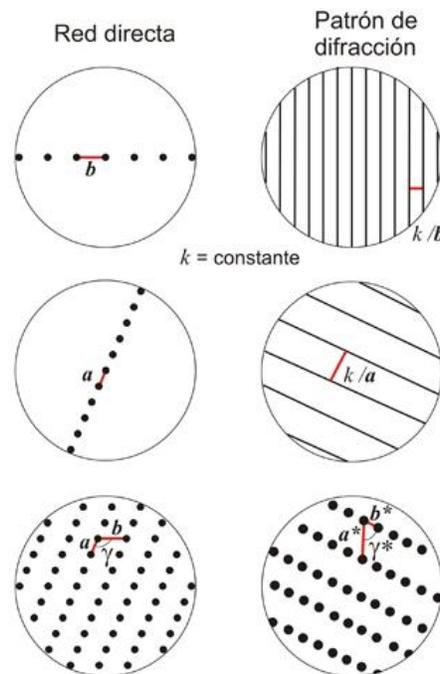


Figura 13. Diagrama esquemático de los patrones de difracción formados al interactuar con arreglos en una o dos dimensiones.

El sistema de difracción de rayos X para caracterizar las muestras de GaN es un difractómetro Philips X'pert que cuenta con un tubo de rayos X y un blanco de cobre para

producir una longitud de onda de 1.5406 \AA . La radiación que es producida es filtrada usando una ventana de berilio. La resolución del equipo se estableció a 0.02 grados y la velocidad de medición a 500 milisegundos. Las mediciones se obtuvieron en un rango de 2θ de 30 a 90 grados, a un voltaje aplicado en el blanco de Cu de 45 kV y una corriente de 40 mA . Este sistema usa la configuración Bragg-Brentano, en el cual el haz de rayos X permanece fijo mientras que la muestra y el detector se mueven durante toda la medición considerando la relación θ - 2θ .

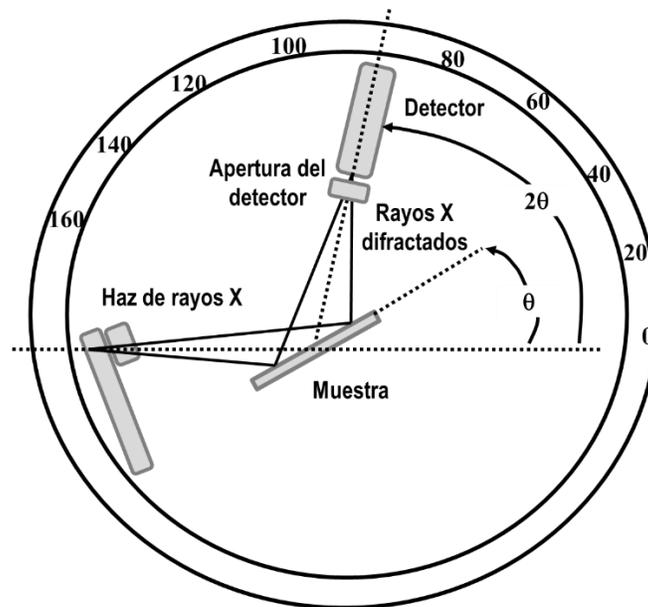


Figura 14. Diagrama esquemático del arreglo Bragg-Brentano utilizado en el difractómetro Philips X'pert.

La figura 14 presenta el diagrama esquemático del difractómetro X'pert, el cual exhibe la fuente de rayos X, el porta-muestras y el detector de intensidad. Para identificar la estructura cristalina del GaN, se utilizó la carta cristalográfica 00-050-0792 (ver apéndice A). En esta carta se presenta a detalle la longitud de onda usada para la medición, condiciones de presión y temperatura, así como los principales planos cristalográficos del nitruro: $(10\bar{1}0)$, (0002) y $(10\bar{1}1)$. Siendo el (0002) el plano conocido como plano basal de la estructura hexagonal.

3.5. Microscopio electrónico de transmisión

El microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es un instrumento en donde un espécimen muy delgado es irradiado con un haz de electrones con una densidad de corriente uniforme. El voltaje de aceleración de rutina del instrumento puede variar entre 80 a 120 kV. Existen dispositivos que trabajan con voltajes de operación más altos entre 200 y 500 kV, para proveer una mejor transmisión de los electrones y resolución. Cabe mencionar que existen otros equipos TEM que pueden llegar a alcanzar voltajes de aceleración desde 500 kV hasta 3 MV, los cuales son conocidos como HVEM. La figura 15 exhibe un diagrama esquemático del microscopio TEM y sus principales partes.

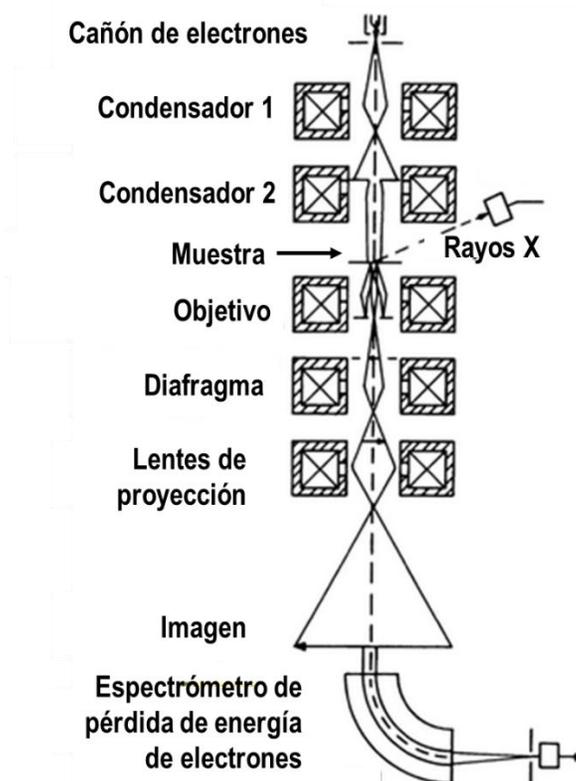


Figura 15. Diagrama esquemático del sistema en un microscopio electrónico de transmisión y sus principales elementos.

3.6. Catodoluminiscencia

La catodoluminiscencia (CL, por sus siglas en inglés) es la emisión de luz producida por el bombardeo de electrones de alta energía. Esta luminiscencia se produce cuando se excitan los electrones y adquieren otro estado energético posterior a la absorción de energía. Asimismo, la liberación de energía desde este electrón se emite en forma de luz. Para detectar las señales de CL se usa un sensor en un microscopio SEM, el cual está formado por una guía de luz y un bulbo fotomultiplicador. Este último genera una señal eléctrica que se puede amplificar, medir y usar para modular la luminosidad del monitor.

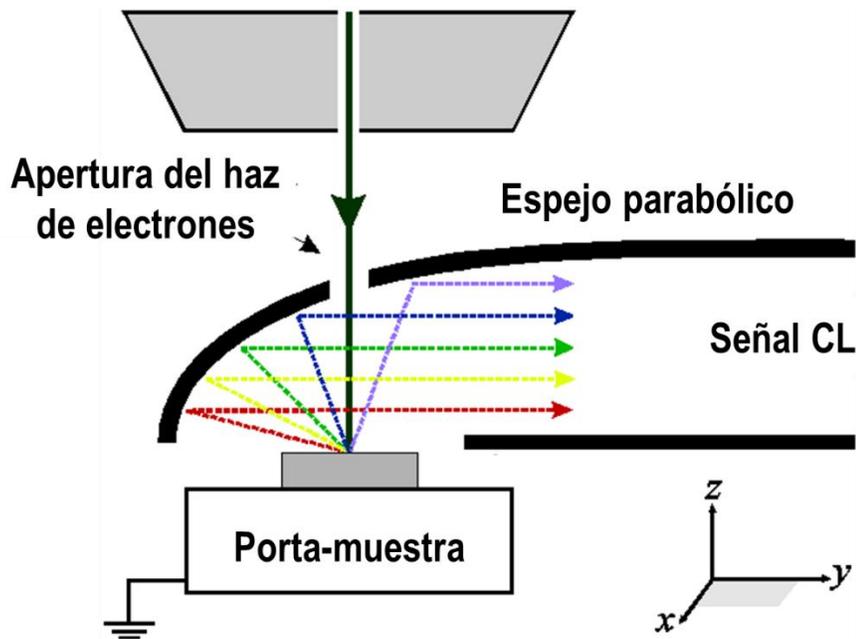


Figura 16. Diagrama esquemático del arreglo insertado dentro del microscopio electrónico de barrido para obtener la catodoluminiscencia.

Las señales de CL fueron obtenidas a temperatura ambiente y usando un voltaje de aceleración de 10 kV en el microscopio SEM. Los espectros de CL se analizaron para los depósitos de GaN y el mapeo de luminiscencia es presentado.

3.7. Fabricación del transistor FET basado en el GaN

Los transistores de GaN se fabricaron siguiendo una estructura pseudo-MOS, la cual es mostrada en la figura 17. Esta propuesta de MOS es conocido como de contacto puntual o también ψ -MOSFET, el cual no requiere de un proceso de litografía. Este transistor está basado en la estructura de un MOS invertido. En esta propuesta, el substrato de silicio funciona como la terminal de compuerta (G) y ésta puede ser polarizada para inducir un canal de conducción en la interface superior del óxido.

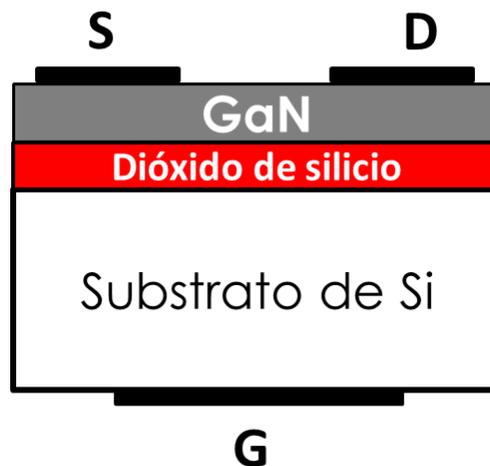


Figura 17. Diagrama esquemático de la estructura del pseudo-MOS usado para comprobar la acción FET en el dispositivo a base de GaN.

El dióxido de silicio funciona como una compuerta y el nitruro de galio representa la capa activa del transistor. Para que este dispositivo funcione apropiadamente, es necesario agregar los contactos de la fuente (S) y el drenaje (D) en la superficie del GaN. Así como la tecnología basada en obleas de silicio sobre aislante (SOI, por sus siglas en inglés), nuestro dispositivo opera a través de la conductividad en la capa superior. Por lo tanto, la corriente que se forme dentro del depósito de GaN en función del voltaje de compuerta será un parámetro eléctrico a caracterizar.

3.8. Caracterización eléctrica de los transistores FET de GaN

La etapa de caracterización eléctrica de los transistores se lleva a cabo comúnmente por medio de una gráfica de voltaje versus una corriente. Esta forma de caracterizar el dispositivo demuestra cualitativamente si existe un efecto de campo creado en el material. De forma típica, los transistores FET son polarizados para obtener la familia de curvas características, tales como las que aparecen en la figura 18.

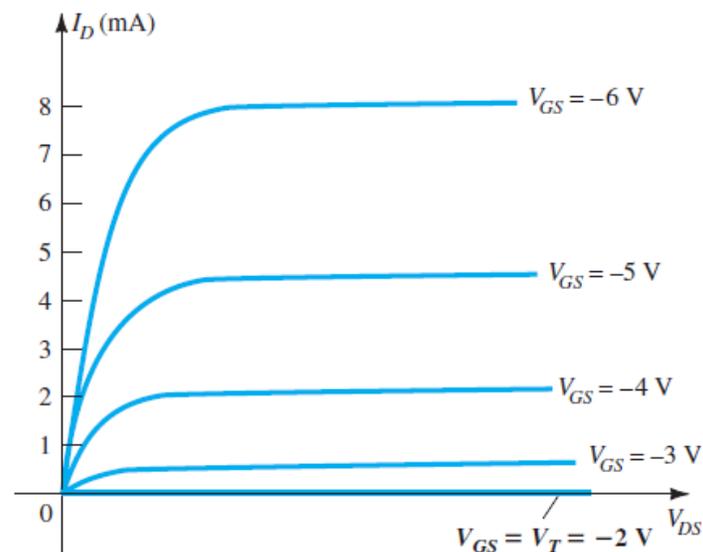


Figura 18. Gráfica de la familia de curvas características de un transistor MOSFET tipo enriquecimiento de canal p (Nashelsky, 2009).

Como puede observarse en la figura anterior, el resultado de esta caracterización eléctrica se produce a través de la polarización entre compuerta y fuente. La lectura de la corriente se realiza a través de la terminal de drenaje. En general, estas graficas pueden proporcionar un análisis de la región óhmica y saturación del transistor.

Capítulo 4

Análisis de resultados

4.1. Serie de depósitos de GaN

Con el propósito de estudiar la superficie de los depósitos de GaN sobre el sustrato de silicio, se realizaron varias corridas usando el sistema CVD. El parámetro de comparación de las muestras se basa en el proceso de dosificación del cloruro de amoníaco y su efecto en la formación del semiconductor. El contenedor con la sal del cloruro se desplaza 2.5 cm dentro del tubo de cuarzo en un intervalo de tiempo de 5 minutos. La tabla 6 presenta un resumen de las muestras sintetizadas para la selección del material activo para el transistor FET.

Tabla 6. Serie de muestras de GaN depositadas sobre silicio usando el método de CVD

Nombre	Tiempo del recorrido del bote con NH ₄ Cl
(A) GaN	Sin desplazamiento (Referencia)
(B) GaN	5 minutos
(C) GaN	10 minutos
(D) GaN	15 minutos

El cambio de la posición del contenedor provee un cambio de la temperatura en el contenedor y un incremento en la dosificación del precursor a base de NH₄Cl. Esta modificación en las condiciones del experimento se ve reflejado directamente sobre la nitruración de la superficie en el GaN. Es importante mencionar que formación del semiconductor depende del cambio de la concentración de los precursores en contacto con el sustrato. Este efecto será caracterizado de acuerdo a las técnicas en la ciencia de materiales en los diferentes depósitos y será el objetivo principal para la selección del mejor nitruro a usarse como capa activa en el transistor de efecto de campo.

4.2. Superficie de los depósitos de GaN

La caracterización de la superficie de los depósitos de GaN sintetizados sobre sustratos de silicio se obtuvo por medio de la microscopía electrónica de barrido. La evolución del recubrimiento del sustrato en función del parámetro de dosificación de NH_4Cl es aquí analizado. La figura 19 presenta la imagen del depósito de GaN, la cual fue usada como referencia para el resto de los crecimientos.

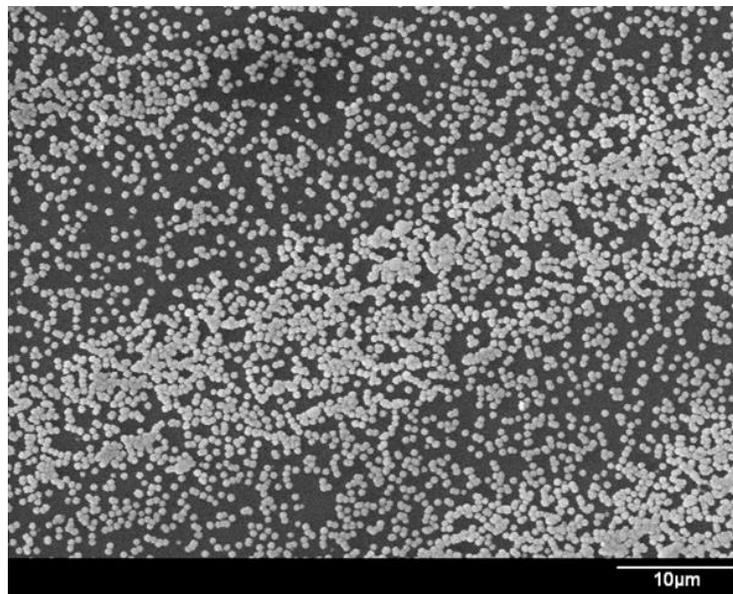


Figura 19. Imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de la superficie de (A)- GaN usada como referencia (sin desplazamientos en el contenedor de NH_4Cl).

La imagen SEM exhibe una superficie con múltiples cristales del semiconductor, los cuales se encuentran en la escala micrométrica. Esta imagen muestra la formación de pequeños cristales con una distribución no uniforme y aleatoria. La figura 20 presenta dos imágenes SEM de la misma superficie con ampliificaciones de 20,000X y 35,000X para las escalas de 1 micrómetro y 800 nanómetros, respectivamente. En comparación, este resultado muestra una descripción más exacta de los cristales de GaN en la superficie de silicio. Como se mencionó anteriormente, los pequeños cristales formados están en la

escala nanométrica, en particular, con un diámetro estimado de 400 nm aproximadamente.

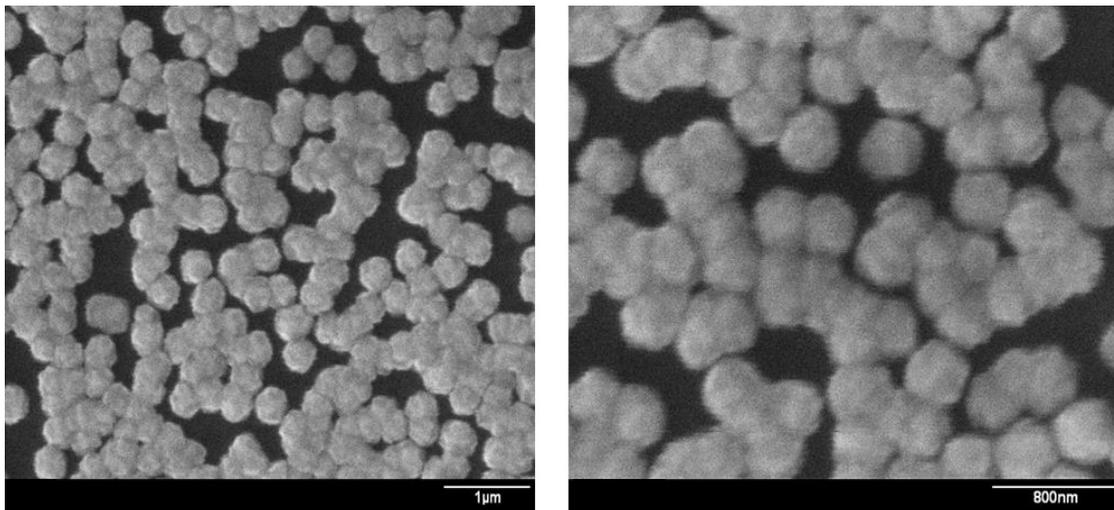


Figura 20. Imágenes SEM de la superficie con cristales de GaN con ampliificaciones de 20,000X y 35,000X.

La figura 21 presenta las imágenes SEM del segundo (1 desplazamiento en 5 minutos) depósito de nitruro de galio realizado con un cambio en la posición del contenedor de NH_4Cl en un intervalo de 5 minutos. En este caso, el depósito de GaN presenta una mayor cobertura de la superficie del sustrato de silicio. Adicionalmente, se observa una aglomeración de cristales en distintas zonas del nitruro. Algunos de estos aglomerados resultaron ser partículas de galio metálico que no alcanzaron a reaccionar en la atmósfera de amoníaco. Aproximadamente un 90 por ciento de la superficie del sustrato se ve cubierta por el semiconductor lo cual es congruente con el incremento de la temperatura en el contenedor del cloruro de amoníaco.

La figura 22 presenta imágenes SEM del segundo depósito de GaN con una mayor ampliación. Este resultado de caracterización muestra un incremento del tamaño del cristal sintetizado hacia la escala micrométrica. El cambio de la posición del contenedor

del precursor y el aumento de la temperatura resultó en un aumento de las dimensiones de los cristales en la superficie, así como la aglomeración del semiconductor.

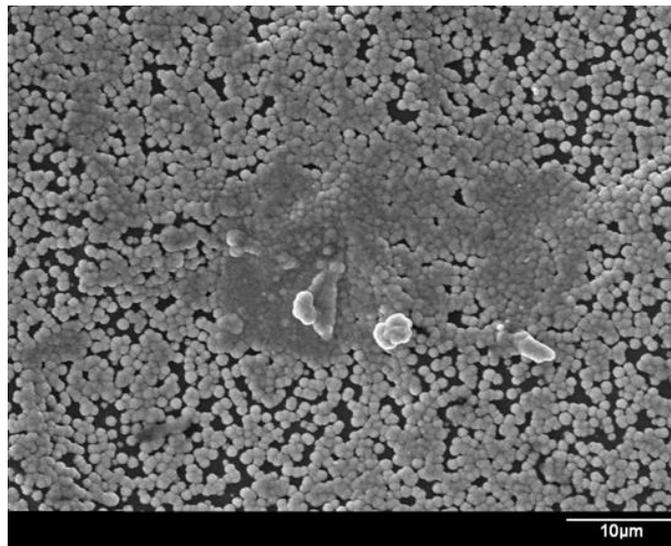


Figura 21. Imagen SEM del depósito de GaN sintetizado por CVD. Muestra obtenida con un cambio de la posición del contenedor del precursor NH_4Cl según el intervalo de tiempo propuesto en 5 minutos.

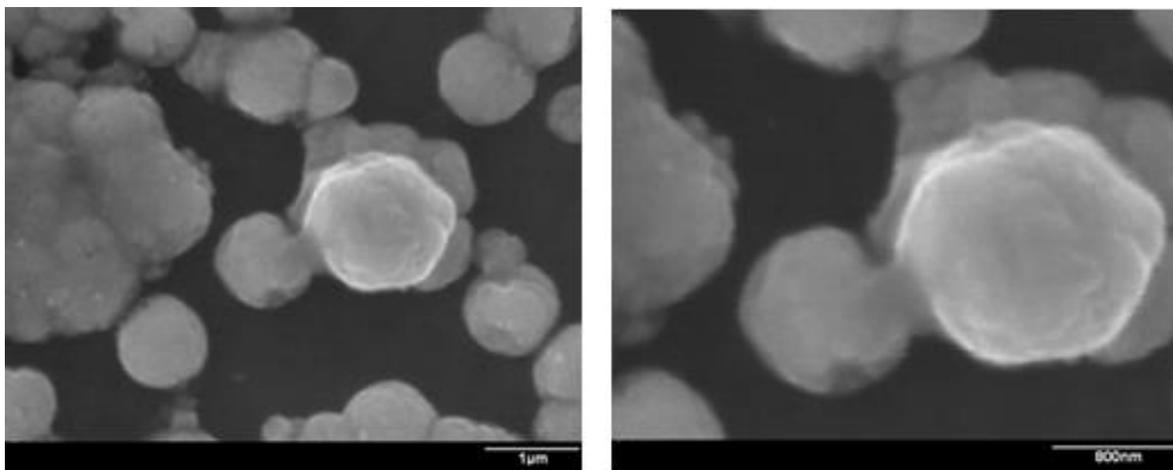


Figura 22. Imágenes SEM del depósito de GaN mostrando cristales hexagonales en la escala micrométrica.

La figura 23 muestra una imagen SEM del tercer depósito de GaN (2 desplazamientos en 10 minutos) en función del parámetro dosificación del cloruro de amoníaco. A diferencia de los experimentos anteriores, la superficie de este nitruro resulta en una uniforme capa formada de cristales individuales. Esta fase es conocida como coalescencia y es típica del proceso de crecimiento en una etapa avanzada. En la figura 24 se describen imágenes con una mayor amplificación del tercer depósito de GaN.

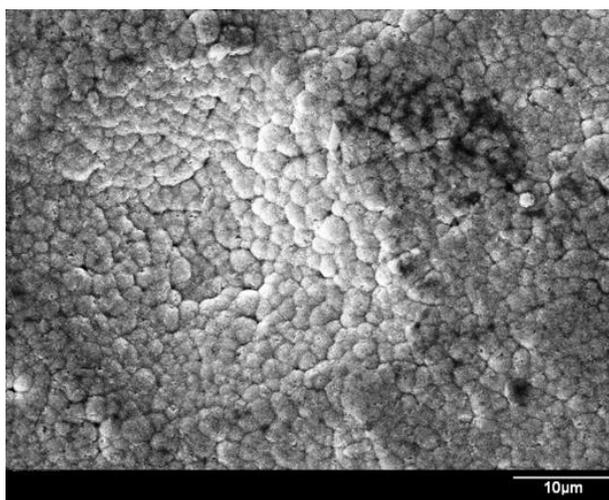


Figura 23. Imagen SEM del depósito de GaN sintetizado por CVD. Muestra obtenida con dos cambios de la posición del contenedor del precursor NH_4Cl según el intervalo de tiempo propuesto en 10 minutos.

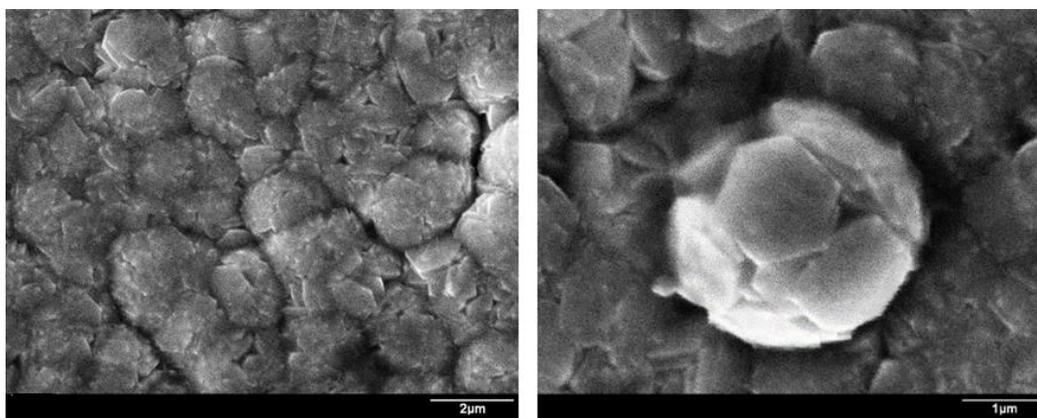


Figura 24. Imágenes SEM del tercer depósito de GaN mostrando una superficie en coalescencia.

Finalmente, la figura 25 presenta la imagen SEM de la superficie del último depósito de GaN variando el parámetro de dosificación del cloruro de amonio, el cual se obtuvo con tres cambios de posición con intervalos de tiempo de 5 minutos. La figura 26 exhibe imágenes SEM con una mayor amplificación y una superficie en una coalescencia avanzada.

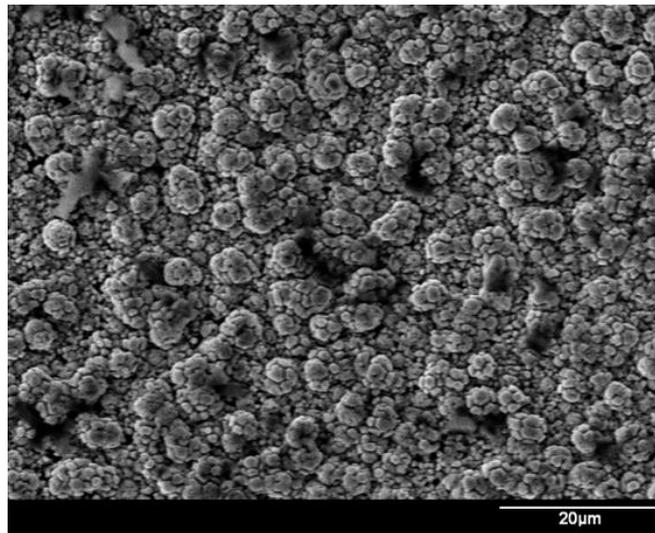


Figura 25. Imagen SEM del depósito de GaN sintetizado por CVD. Muestra obtenida con tres cambios de la posición del contenedor del precursor NH_4Cl según el intervalo de tiempo propuesto en 15 minutos.

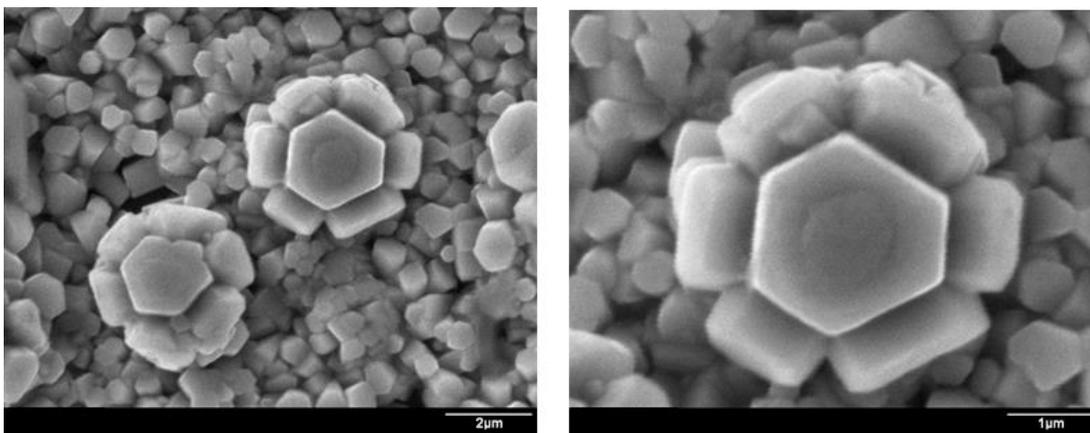


Figura 26. Imágenes SEM del cuarto depósito de GaN mostrando una superficie en coalescencia avanzada.

El último depósito de GaN exhibe una superficie en una etapa de coalescencia avanzada. La imagen anterior describe una formación basada en una serie de cristales hexagonales, lo cual es consistente con la estructura cristalina del GaN. Se observa que algunos cristales nuclearon en el mismo lugar formando morfologías similares a una flor o estrella. Para poder identificar confiablemente las características cristalográficas del material, en la siguiente sección se presentarán los resultados de difracción de rayos X.

4.3. Composición química de la superficie

La figura 27 muestra el espectro EDS de la primera muestra utilizada como referencia en este trabajo de tesis. Como se observa en la figura, las transiciones asociadas con el galio y el silicio fueron obtenidas, las cuales exhiben significativamente un dominio de la señal del sustrato.

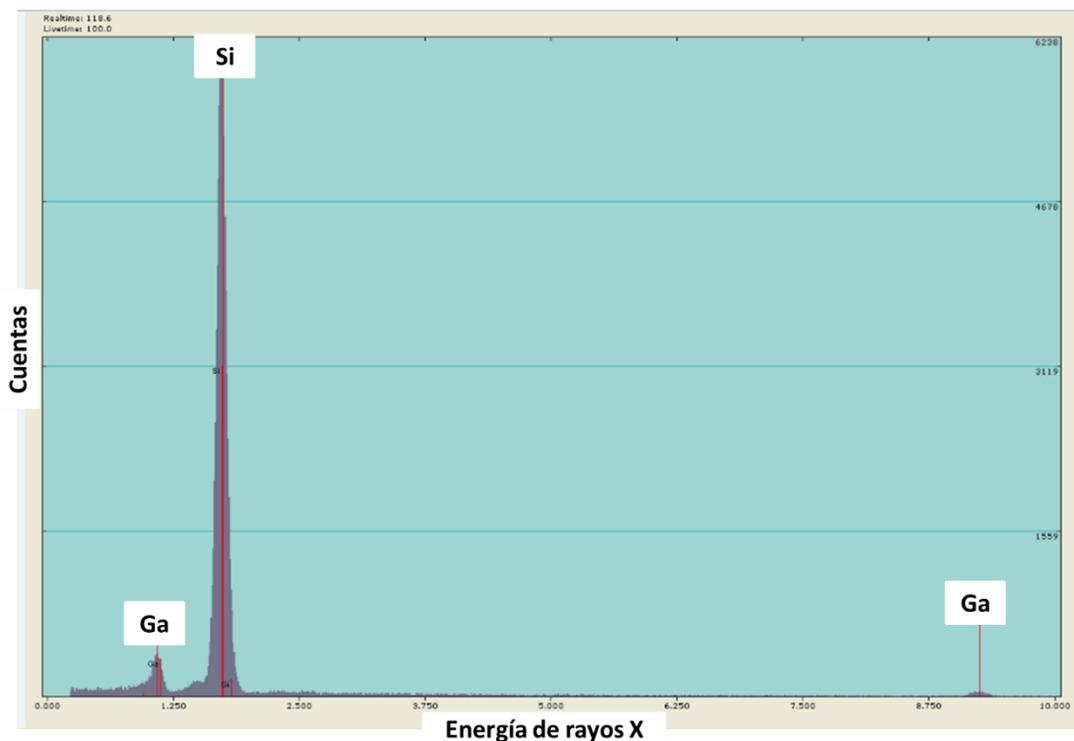


Figura 27. Espectro EDS de la muestra de GaN usada como referencia en el parámetro de dosificación de NH_4Cl .

Por otro lado, la muestra de GaN con un primer cambio en las condiciones de la dosificación del cloruro de amonio, presenta un comportamiento un poco distinto, tal y como se observa en la figura 28. Es posible percibir un aumento de la señal correspondiente al Ga en la transición menos energética. Esto resulta consistente con el aumento de la densidad de cristales sobre la superficie según lo visto en las imágenes de SEM.

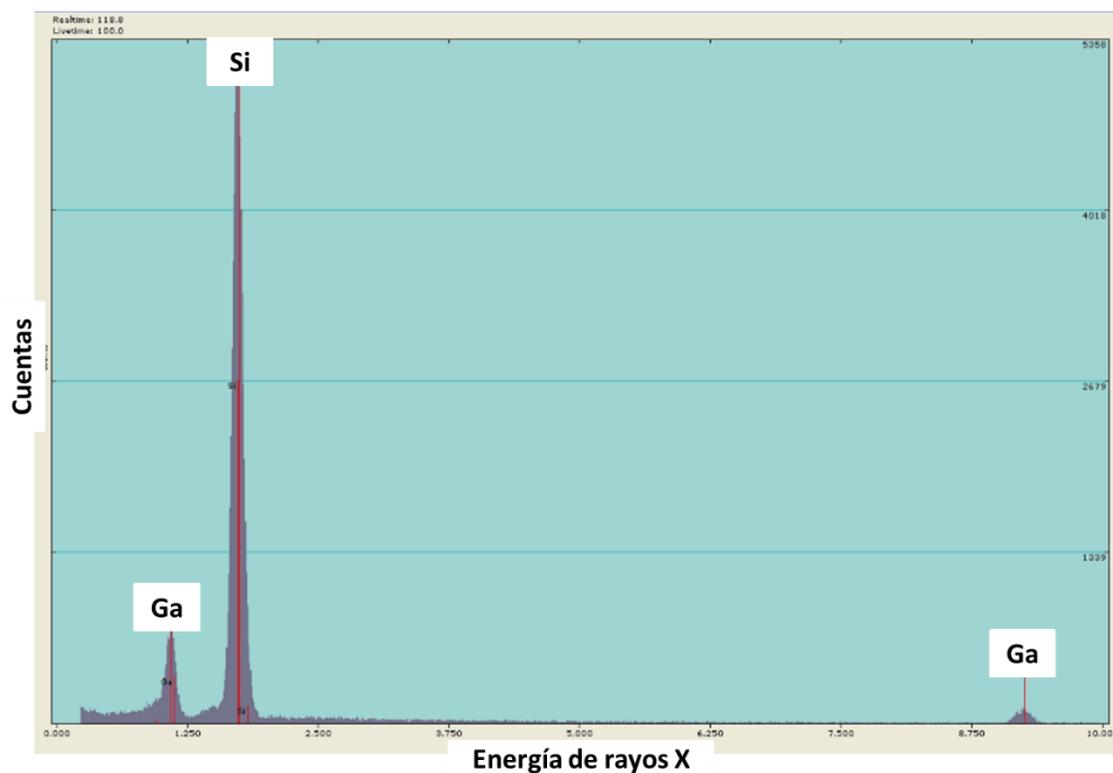


Figura 28. Espectro EDS de la muestra de GaN sintetizada con la primera variación en el parámetro de dosificación de NH_4Cl .

Algo importante es que en estos espectros EDS no se observan impurezas que pudieran haberse incorporado al material, lo cual es común por el método de CVD. De manera típica, la presencia de oxígeno, cloro, carbono u otros elementos pueden ser detectados. En la figura 29 se exhibe el siguiente espectro EDS para la muestra de GaN con dos cambios en el parámetro de dosificación del cloruro de amonio.

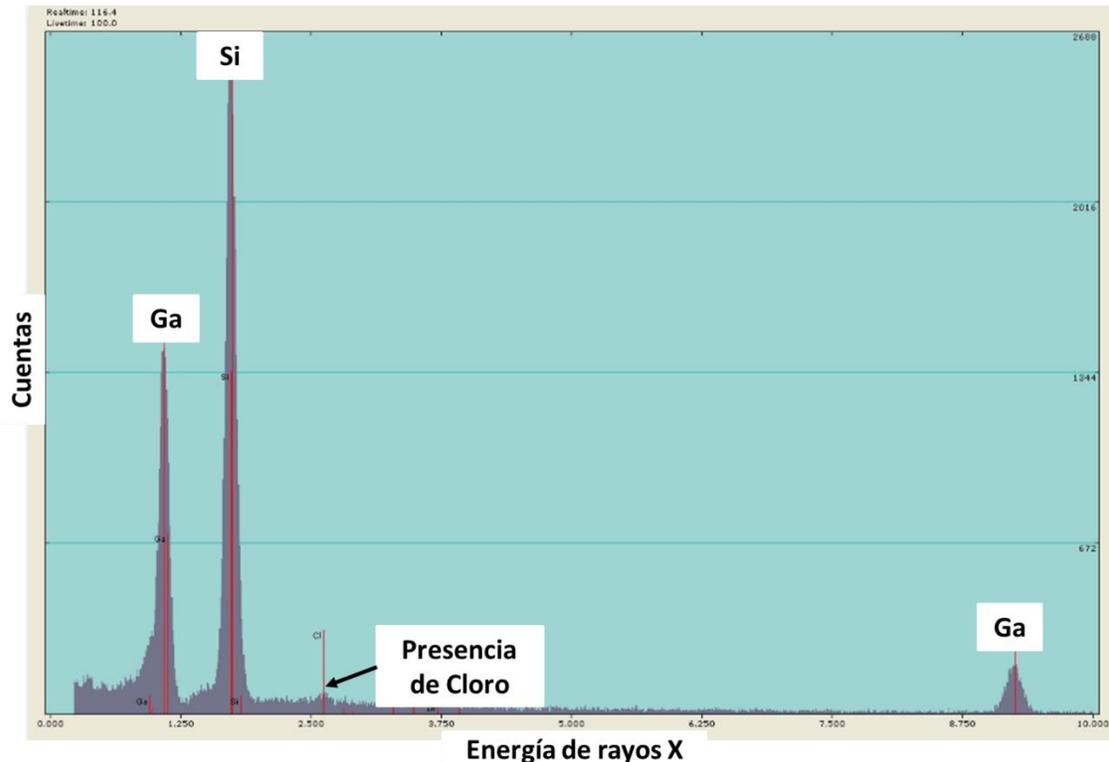


Figura 29. Espectro EDS de la muestra de GaN sintetizada con dos variaciones en el parámetro de dosificación de NH_4Cl .

En comparación con los espectros EDS anteriores, este resultado muestra un comportamiento diferente. Adicional al incremento de la señal para el galio se detectó una pequeña señal correspondiente a la transición del elemento cloro. Esto es común, ya que el proceso de crecimiento está basado en el uso de una sal de cloruro de amonio. Sin embargo, es importante mencionar el pico EDS del cloro es despreciable en comparación con los del galio.

En la figura 30 se presenta el último espectro EDS para las muestras de GaN depositadas por el método de CVD. Como consecuencia de la alta densidad de cristales en la superficie, se puede observar un incremento de la señal de Ga para su transición de menor energía.

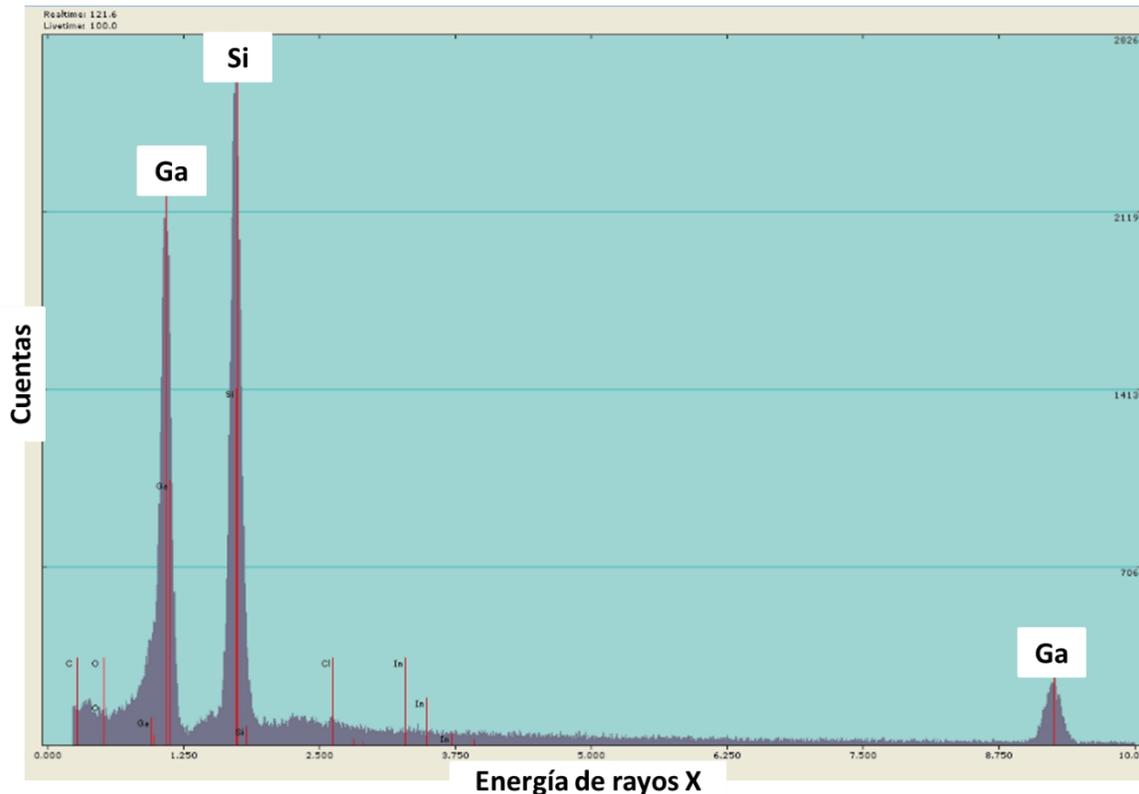


Figura 30. Espectro EDS de la muestra de GaN sintetizada con tres variaciones en el parámetro de dosificación de NH_4Cl .

Este último espectro de EDS establece que solo el crecimiento de GaN con una mayor dosificación de NH_4Cl , presenta algunas impurezas tales como oxígeno y carbono, lo cual es común en los sistemas de CVD. Sin embargo, sus señales de EDS presentan bajos conteos y pueden ser despreciables.

Cabe mencionar que en todos estos resultados de EDS a pesar de que se observa una tendencia en las transiciones de los picos del Ga, estos no especifican una concentración del metal en particular para el compuesto de GaN. La presencia de nitrógeno no es visible comúnmente en los EDS ya que su transición energética es muy débil (392 eV) y difícilmente se alcanza a discernir en el espectro. Por lo tanto, es necesario usar el método de XRD para determinar si la formación de GaN fue exitosa o lo contrario.

4.4. Identificación de la estructura cristalina

La figura 31 presenta el patrón de difracción de la muestra de GaN usada como referencia en este trabajo de investigación. El difractograma muestra únicamente el pico de difracción correspondiente al substrato de silicio. Este resultado es congruente con el recubrimiento según la imagen de la superficie presentada en la sección de microscopia electrónica de barrido.

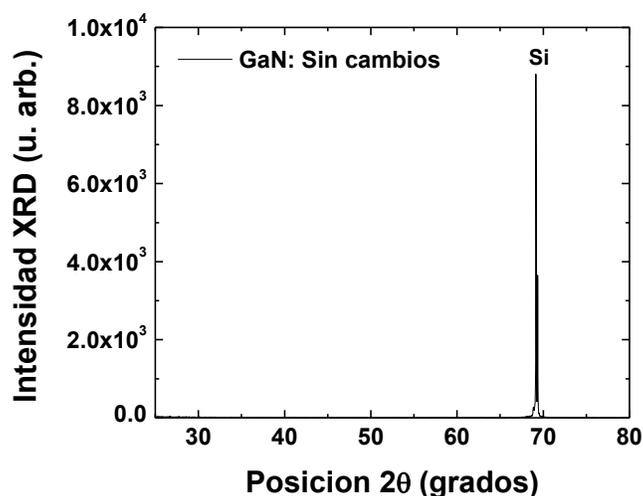


Figura 31. Patrón de difracción de rayos X obtenido sobre la superficie del depósito de GaN usado como referencia.

La figura 32 exhibe el patrón difracción del depósito de GaN obtenido con la primera variación de la posición del precursor de NH₄Cl. En comparación al patrón XRD de referencia, este difractograma muestra un pico característico del GaN para el plano cristalográfico (0002). El pico se ubica en una posición 2θ de 34 grados y es congruente con lo establecido según la carta cristalográfica para este material. La aparición de un pico XRD para el GaN es consistente con la evolución de la superficie para esta muestra. El incremento de cristales en la superficie se ve reflejado en la interacción de los rayos X con la estructura cristalina y su posible detección por medio de esta técnica. Es importante mencionar que en la región de 25 a 35 grados de la posición 2θ se visualiza la

presencia de una señal XRD, lo cual es congruente con la región de los picos para el nitruro de galio.

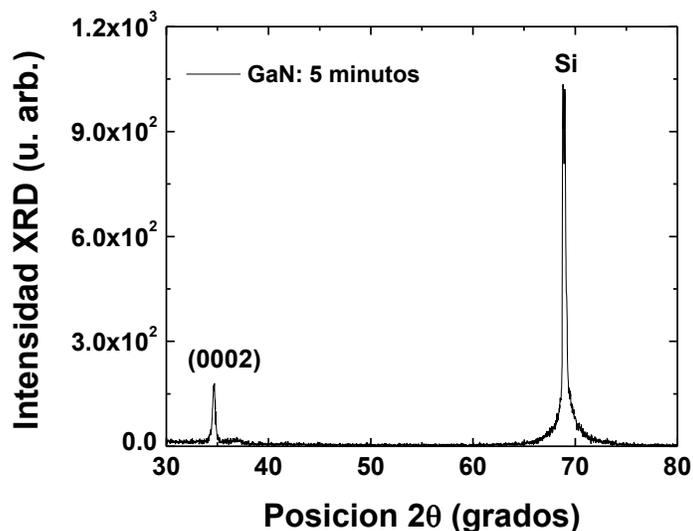


Figura 32. Patrón de difracción de rayos X obtenido sobre la superficie del depósito de GaN con la primera modificación en la dosificación del precursor NH_4Cl .

La identificación de la fase cristalina wurtzita del GaN con el plano (0002) también se le conoce como plano basal de la estructura cristalina hexagonal. Este resultado sugiere que el crecimiento del semiconductor se vio beneficiado en tal dirección cristalográfica. Sin embargo, la intensidad relativa de este pico XRD presenta un bajo conteo lo cual es consistente con la formación de la superficie en este depósito.

En la figura 33 se exhibe el patrón de difracción de la muestra de GaN sintetizada usando dos cambios en la posición del contenedor de NH_4Cl . Estos cambios en las condiciones del depósito aumentan la dosificación del precursor en fase gaseosa, el cual se transporta por medio del gas de N_2 hasta la superficie de la oblea. En este caso, el resultado de XRD presenta un incremento de los picos característicos correspondientes al GaN. Este comportamiento del crecimiento describe una superficie altamente poli-cristalina.

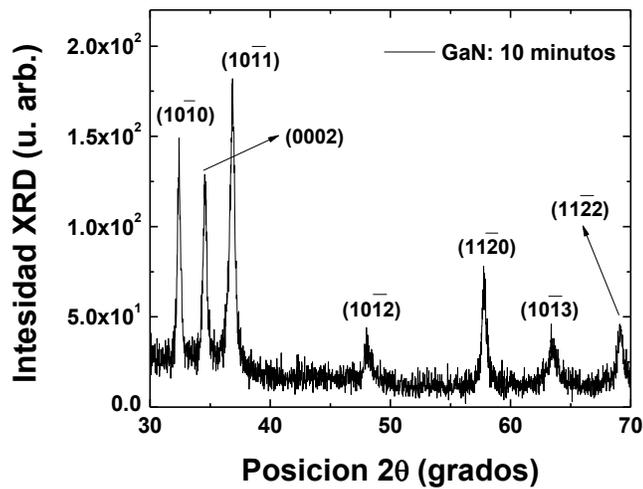


Figura 33. Patrón de difracción de rayos X obtenido sobre la superficie del depósito de GaN con dos modificaciones en la dosificación del precursor NH_4Cl .

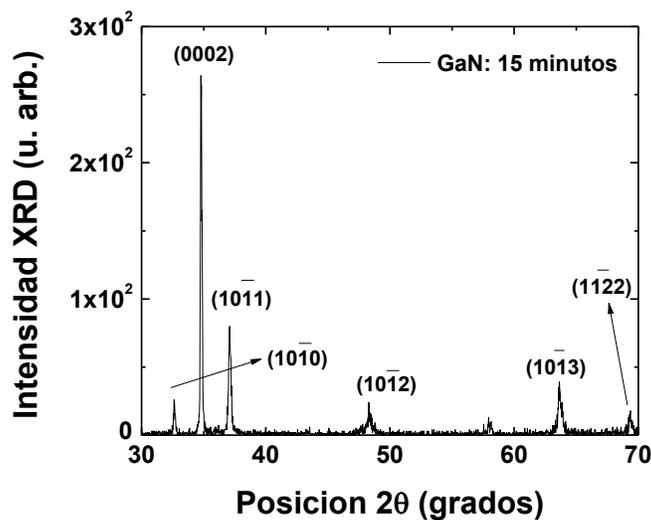


Figura 34. Patrón de difracción de rayos X obtenido sobre la superficie del depósito de GaN con tres modificaciones en la dosificación del precursor NH_4Cl .

En la figura 34 se muestra el patrón de difracción de la última muestra obtenida de GaN, usando tres cambios de posición en el contenedor de NH_4Cl . En congruencia con los resultados de SEM, el incremento de la superficie sobre el sustrato de silicio beneficia la caracterización XRD. La evolución del depósito se refleja en la calidad cristalina del

material el cual está relacionado con la anchura a media altura (FWHM) de los picos principales $(10\bar{1}0)$, (0002) y $(10\bar{1}1)$. Adicionalmente, el incremento del pico XRD del plano basal es observado en esta última muestra.

4.5. Microscopía electrónica de transmisión

Las imágenes de alta resolución fueron obtenidas en un microscopio electrónico de transmisión modelo Tecnai Philips F20 e implementando la siguiente preparación de la muestra. Debido a que los especímenes a caracterizarse deben reducir sus dimensiones al porta-muestras de 3 milímetros de diámetro, se debe aislar parte del material para su estudio. Debido a que la rejilla está mallada, es posible colocar parte del semiconductor en la superficie de la malla.

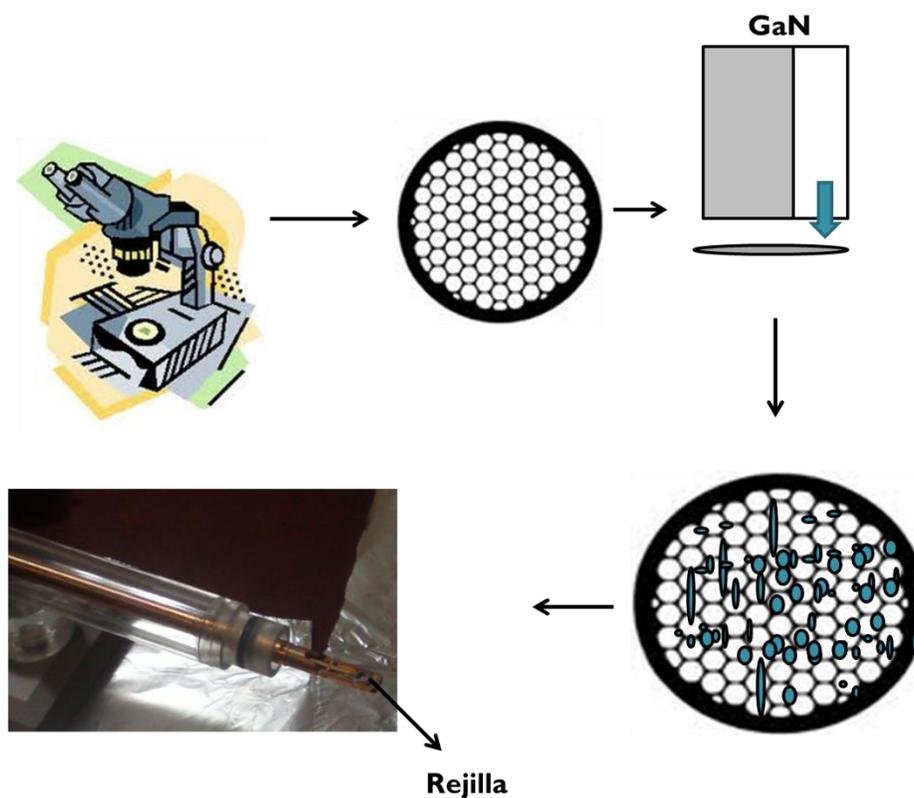


Figura 35. Diagrama esquemático de la preparación de la muestra para la caracterización TEM del nitruro de galio.

Por medio de un microscopio óptico, se posiciona la rejilla de TEM y posteriormente la superficie de GaN se raspa para lograr el atrapamiento de las partículas que se desprenden del material semiconductor. La resolución del microscopio es suficiente para verificar que la rejilla realmente adquiriera el GaN retirado. Para lograr una mejor adherencia se suspende la rejilla con las partículas de nitruro en etanol. Una vez que la rejilla está libre de humedad se pasa al microscopio TEM. La figura 36 exhibe los resultados de microscopia TEM del nitruro de galio sintetizado para usarse como referencia. En la figura 36-(a) se observa una micrografía de la sección de un cristal de GaN. Esta imagen de alta resolución exhibe la organización de varios planos en el material. Sin embargo, de acuerdo a la transformada de Fourier (FFT) de la imagen, un plano domina las propiedades cristalográficas, el cual resulta ser el plano $(10\bar{1}0)$ característico de la estructura hexagonal del GaN, tal y como se describe en la figura 36-(b). Finalmente, la transformada inversa de Fourier revela el plano en la figura 36-(c), lo cual es consistente con la sección que se está estudiando en la imagen original.

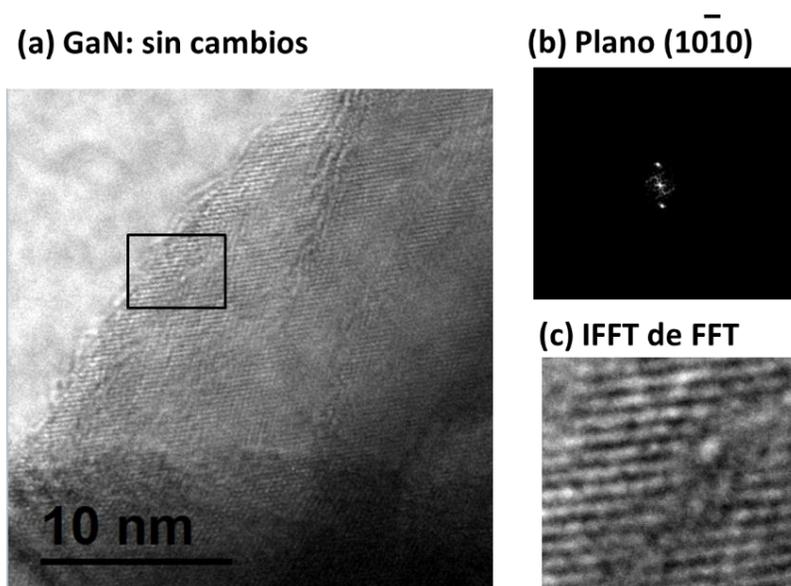


Figura 36. Imagen de alta resolución de TEM para la muestra de (a) GaN usada como referencia en la dosificación del cloruro de amonio. (b) transformada de Fourier de parte de la imagen TEM y la transformada inversa de Fourier del plano identificado como $(10\bar{1}0)$.

En la figura 37 se presenta la imagen de alta resolución de la muestra de GaN depositada con la primera variación en la dosificación de la sal NH_4Cl . La figura 37-(a) exhibe una micrografía de un cristal con una orientación bien definida y así como una sección en donde se puede discernir la frontera con el material amorfo de SiO_2 . Es importante recordar que el nitruro fue depositado sobre una capa de óxido, el cual se usará para la activación de la compuerta a través de la oblea de silicio. En la figura 37-(b) se despliega la transformada de Fourier de la imagen original, en la cual se describe como plano cristalográfico preferencial el plano basal (0002) de la estructura wurtzita. Por medio del software digital micrograph, todos los tratamientos de las FFT e IFFT fueron realizados para las imágenes de alta resolución. Asimismo, la manipulación de y filtraje para la transformada de Fourier fue usado. Finalmente, la figura 37-(c) exhibe la transformada inversa de Fourier y la recuperación de parte de la imagen original, la cual exhibe de una forma más clara el plano característico.

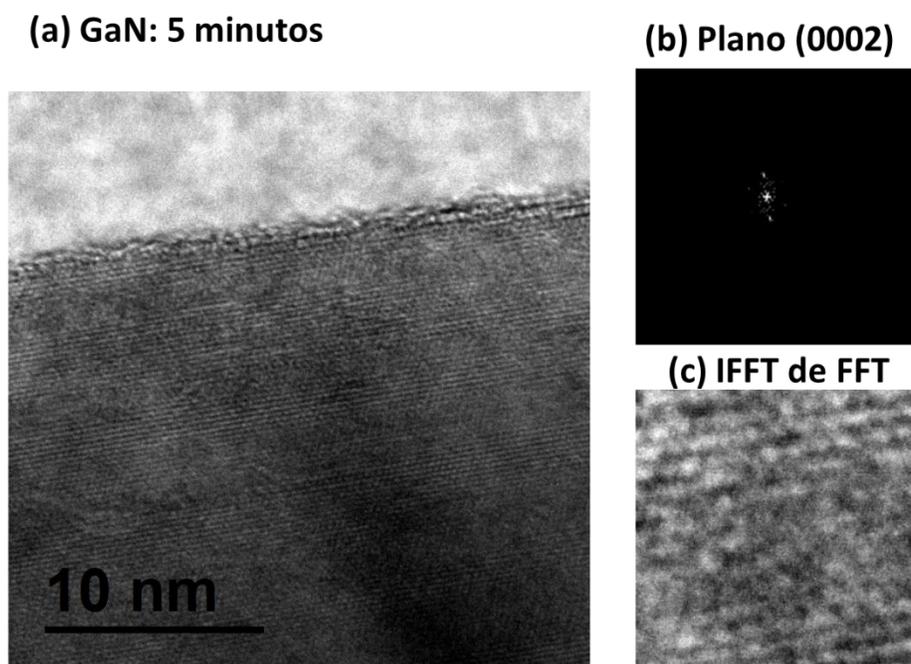


Figura 37. Imagen de alta resolución de TEM para la muestra de (a) GaN obtenida con un cambio en la dosificación del cloruro de amonio. (b) transformada de Fourier de parte de la imagen TEM y la transformada inversa de Fourier del plano identificado como (0002).

Por otro lado, el depósito de GaN sintetizado con dos cambios en el parámetro de la dosificación de NH_4Cl dos imágenes de alta resolución fueron obtenidas en la caracterización TEM, tal y como se exhibe en la figura 38. En este caso, al menos dos cristales pudieron visualizarse a una escala de 10 nanómetros, tal y como se exhibe en la figura 38-(a). En este depósito de GaN, al menos dos planos cristalográficos pudieron identificarse, los cuales corresponden a las distancias interplanares 2.5 \AA y 2.7 \AA y a los planos (0002) y $(10\bar{1}0)$, como se exhibe en la figura 38 (b) y (d). Las imágenes de los planos recuperados por medio de la IFFT se presentan en la figura 38 (c) y (e), respectivamente.

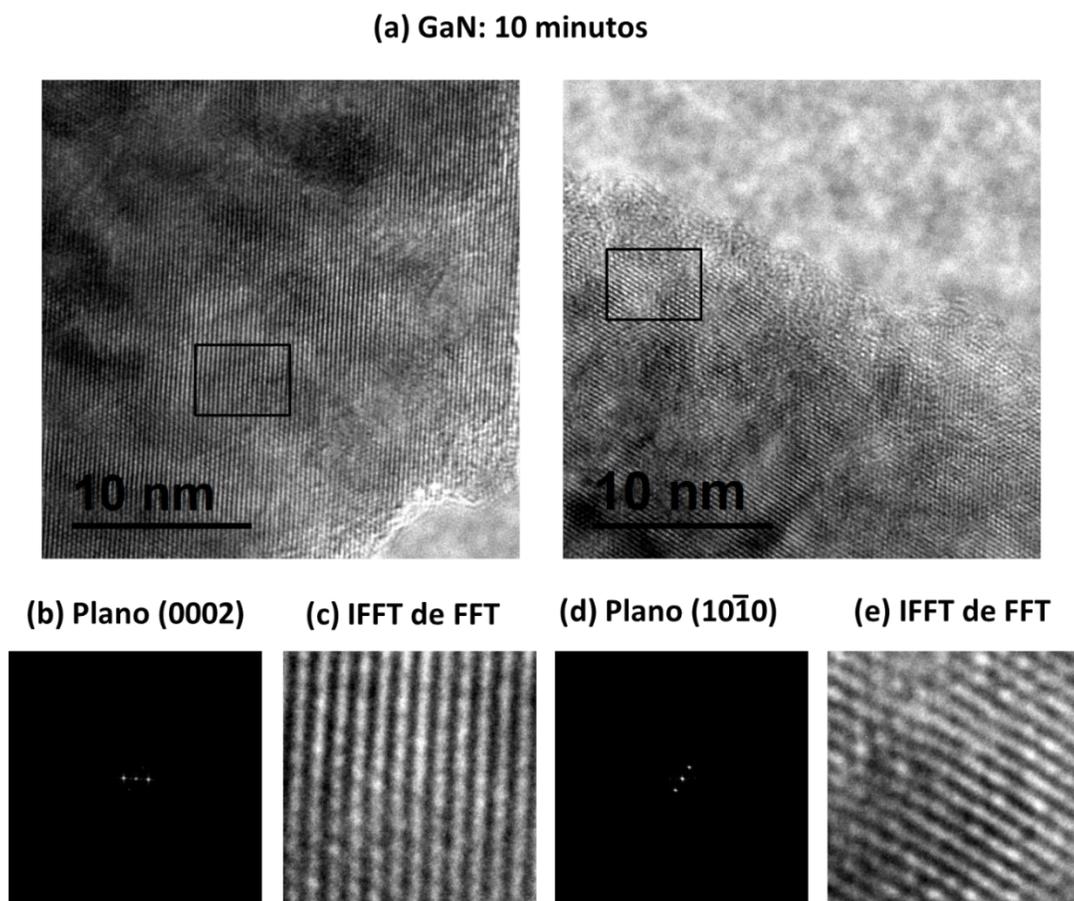
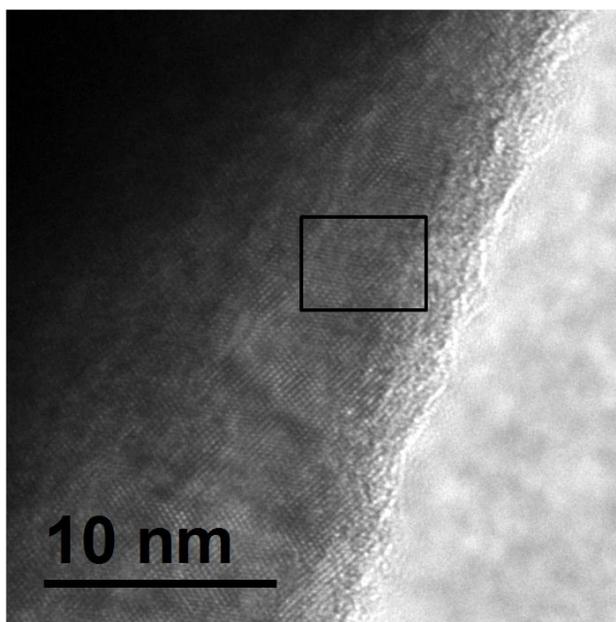


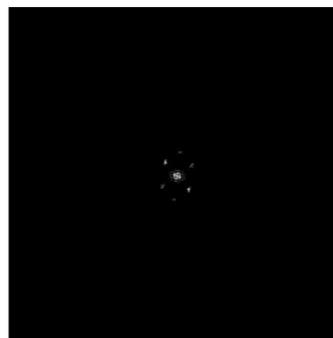
Figura 38. Imagen de alta resolución de TEM para la muestra de (a) GaN obtenida con dos cambios en la dosificación del cloruro de amonio. (b y d) transformada de Fourier de parte de las imágenes TEM y las transformadas inversas (c y e) de Fourier de los planos.

Finalmente, la figura 39-(a) presenta la imagen de alta resolución del último depósito de GaN usando CVD. En comparación a las otras muestras, ésta exhibe un mayor nivel policristalino debido a la presencia de los planos cristalográficos (0002), $(10\bar{1}1)$ y $(10\bar{1}0)$. Esto es consistente con el resultado de la difracción de rayos X e incluso con la evolución de los cristales en coalescencia. La transformada de Fourier y la identificación de los planos cristalinos se presenta en la figura 38-(b). La imagen real es obtenida a través de la IFFT, en la cual se observan la combinación de todos los planos superpuestos en una sola captura.

(a) GaN: 15 minutos



(b) Plano (0002), $(10\bar{1}1)$ y $(10\bar{1}0)$



(c) IFFT de FFT

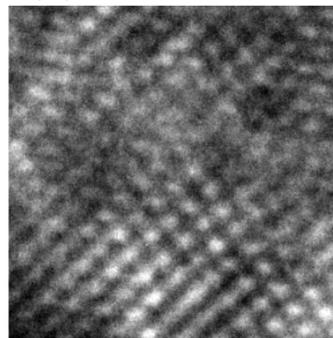


Figura 39. Imagen de alta resolución de TEM para la muestra de (a) GaN obtenida con tres cambios en la dosificación del cloruro de amonio. (b) transformada de Fourier de parte de la imagen TEM y la transformada inversa de Fourier de los planos identificados.

4.6. Luminiscencia estimulada en los depósitos de GaN

Los espectros de luminiscencia estimulados por un haz de electrones de los depósitos de GaN se presentan en la figura 40. Es importante mencionar que esta caracterización de luminiscencia únicamente se llevó a cabo para las muestras con un cambio en el parámetro de dosificación. El depósito de GaN usado como referencia no presento una luminiscencia medible al sistema, esto puede justificarse por la baja densidad de cristales en la superficie y baja contribución en la emisión óptica. El nitruro con un cambio (5 minutos) en la dosificación de NH_4Cl exhibe un pico CL en 373 nm (3.32 eV), la cual está relacionada con la emisión por defectos Y_6 en el GaN sin contaminantes. En el caso de la muestra con dos cambios sobre la dosis del cloruro (10 minutos), su luminiscencia CL presenta un incremento de la intensidad relativa, así como de la energía en una emisión de 372 nm (3.33 eV). Esta emisión puede considerarse tener un origen en el mismo tipo de defecto de la línea Y_6 . Finalmente, el último depósito de GaN (15 minutos) presenta una transición CL con un comportamiento más monocromático y de una mayor energía. La emisión CL se centra en 362 nm (3.4 eV) y está relacionada con la emisión banda-banda del material semiconductor.

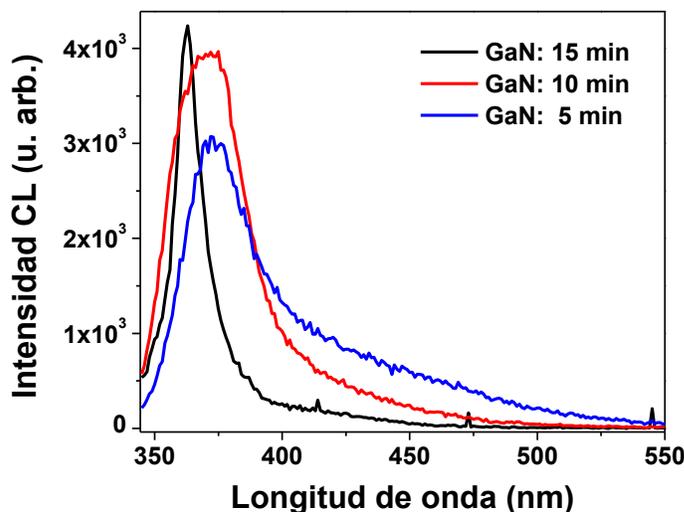


Figura 40. Espectros de catodoluminiscencia de los depósitos de GaN sintetizados por CVD variando la dosificación de cloruro de amonio.

4.7. Fabricación de los contactos en la estructura pseudo-MOS

Para poder formar la estructura pseudo-MOS en el GaN, es necesario realizar los contactos sobre la superficie del semiconductor. La colocación de los contactos se lleva a cabo por medio de una máscara con diferentes patrones rectangulares y circulares, los cuales están en la escala micrométrica. La figura 41-(a) exhibe un diagrama esquemático del patrón usado para las mediciones eléctricas con una separación de 40 micrómetros. Para poder realizar el procedimiento de metalización se debe apoyarse en un sistema de evaporación de metales, en el cual se utilizó balines de aluminio y un filamento de tungsteno para recubrir la zona expuesta en la máscara. La figura 41-(b) muestra una imagen de la evaporadora utilizada en los recubrimientos. Este sistema posee una campana de cuarzo para producir un ambiente libre de impurezas a través del vacío de una bomba mecánica y de una difusión. En este sistema se introduce una corriente a través del filamento de tungsteno, la cual produce un cambio de la temperatura en éste y, por lo tanto, un aumento en la temperatura en el aluminio. El aluminio se evapora a 1200-1300 °C en las condiciones de aleación con el tungsteno.

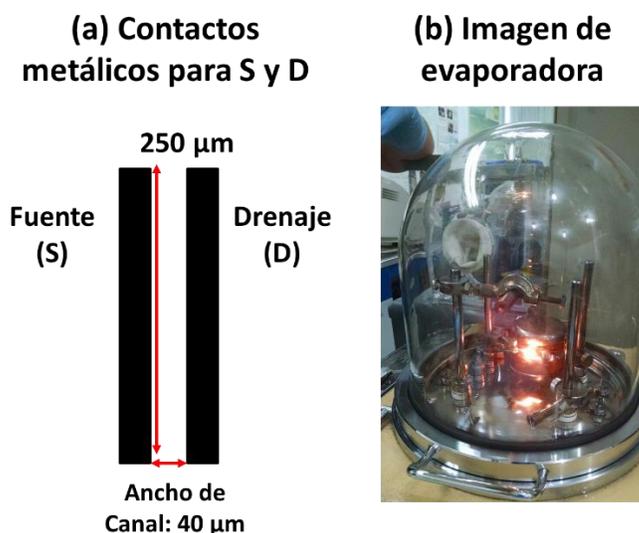


Figura 41. Resultados y equipo del sistema de evaporación de metales para la colocación de los contactos en el pseudo-MOS. (a) Patrón de contactos formado en el GaN y (b) evaporadora de aluminio.

4.8. Caracterización de los transistores de GaN usando la estructura pseudo-MOS

Con base a los resultados de la caracterización estructural, de superficie y propiedades ópticas, se seleccionó la muestra de GaN sintetizada con dos cambios en el parámetro de dosificación de NH_4Cl . Este espécimen presenta la mejor superficie micro-estructurada sin altos niveles de rugosidad. Adicionalmente, este depósito mostró una calidad cristalina relevante, ya que presentó todos los picos XRD característicos de la wurtzita para el GaN. Asimismo, se comprobó estas propiedades por medio de microscopía electrónica de transmisión, por la cual se demostró tener al menos dos planos cristalográficos. Finalmente, las propiedades ópticas revelaron que este material tiene una emisión en el UV, lo cual es consistente con la energía de la banda prohibida (3.4 eV) del GaN. Por lo tanto, este nitruro se seleccionó para su metalización y posterior caracterización eléctrica como transistor MOS.

La caracterización eléctrica se llevó a cabo por medio de un barrido de voltajes negativos de la terminal compuerta con saltos de 2.5 Voltios. Es importante recordar que la sección de G tiene su contacto eléctrico en la espalda del sustrato de silicio.

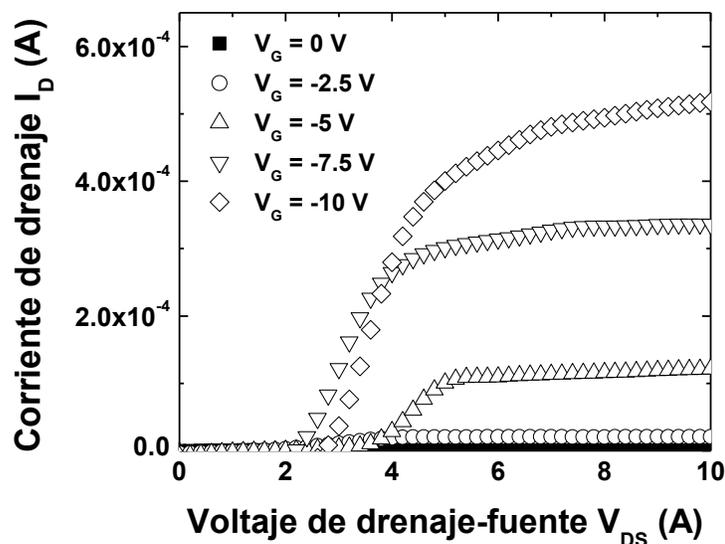


Figura 42. Familia de curvas I-V del transistor de GaN usando una estructura FET.

En la figura 42 se puede observar las curvas características de corriente contra voltaje de drenaje-fuente (V_{DS}) con diferentes voltajes de compuerta (V_G). La caracterización eléctrica se llevó a cabo por medio de un barrido de voltajes de la terminal de compuerta con saltos de 2.5 V y una polaridad negativa. Se observa que conforme se incrementa el voltaje en la terminal de G la corriente se incrementa desde prácticamente 0 hasta aproximadamente 500 μ A. El comportamiento obtenido es el de un transistor canal n en modo de enriquecimiento.

El diseño del pseudo-transistor de GaN demuestra experimentalmente el efecto de campo a un nivel de investigación. Esta caracterización idealiza algunos parámetros tales como corrientes de fuga en la capa aislante. Sin embargo, este diseño funciona sin hacer uso de técnicas de fotolitografía u otros métodos más sofisticados. Adicionalmente, exhibe de manera objetiva el comportamiento del dispositivo basado en el nitruro y motiva a continuar con el trabajo a futuros diseños.

CONCLUSIONES

El crecimiento del semiconductor de nitruro de galio (GaN) usando un sistema CVD hecho en laboratorio ha sido demostrado en esta tesis. Como parámetro de estudio, se propuso el efecto de la dosificación del precursor NH_4Cl sobre las propiedades de superficie, estructurales y ópticas del semiconductor. Con base a las diferentes técnicas de caracterización, se demostró que el método es eficaz en la síntesis de un nitruro con alta calidad cristalina y que puede presentar diferentes etapas superficiales. Los resultados de microscopía electrónica evidenciaron el cambio de la superficie como función del precursor. La estructura cristalina tipo wurtzita del GaN se reporta en estos depósitos, lo cual se relaciona con la estabilidad de la síntesis. De los resultados de XRD y TEM se describen muestras con una policristalinidad debido a la presencia de varios planos cristalográficos. Asimismo, la respuesta óptica del material exhibe una respuesta característica del GaN en la región del ultravioleta.

Es importante mencionar que el objetivo de esta tesis es el de demostrar el efecto de campo en los transistores utilizando una estructura pseudo-MOSFET y GaN como semiconductor activo, pero la caracterización de transistores más elaborados se deja para un trabajo futuro. Además, será necesario realizar un estudio de los voltajes de umbral, tiempos de respuesta y voltajes de encendido para obtener los parámetros ideales del material que permitan la optimización de los dispositivos. En el estudio del estado del arte se ha encontrado que los transistores a base de GaN se aplican en electrónica de potencia, por lo que también se propone realizar un estudio más detallado de los espesores de las películas que permitirán el manejo de corrientes más elevadas.

Referencias

- Amano, H., Kito, M., Hiramatsu, K., & Akasaki, I. (1989). *Japan J. Appl. Phys Part I*, 28:L139.
- Amano, H., Kito, M., Hiramatsu, K., & Akasaki, I. (1989). p-type conduction in Mg-doped GaN treated with low energy electron beam irradiation (LEEBI). *Jpn. J. Appl. Phys.*, L2112-L2114.
- Amano, H., Sawaki, N., & Akasaki, I. (1986). *Appl. Phys. Lett.*, 48:353.
- Amano, H., Sawaki, N., Akasaki, I., & Toyoda, Y. (1986). Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using AlN buffer layer. *Appl. Phys. Lett.*, 353-355.
- Daudin, B., Rouviere, J. L., & Arley, M. (1996). Polarity determination of GaN films by ion channeling and convergent beam electron diffraction. *Appl. Phys. Lett.* , 2480.
- Fichter, F., & Anorg, Z. (1971). *Chem.* , 332.
- Fischer, F., & Schroter, F. (1910). *Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1465.
- Floriani, J. A. (2006). Sobre la historia de la electrónica en el primer centenario de su nacimiento: la era termoiónica. *IEEE Latin America Transactions* , 242-248.
- Johnson, W. C., Parsons, J. B., & Crew, M. C. (1932). Nitrogen compounds of gallium III, Gallic nitride. *J. Phys. Chem.*, 2561.
- Khan, M. (1993). *Appl. Phys. Lett.*, 63:1214.
- Kung, P., & Razegui, M. (2000). III nitride wide bandgap semiconductors: a survey of the current status and future trends of the material and device technology. *Opto-electronics review*, 201-239.
- Kung, P., Saxler, A., Zhang, X., Walker, D., Lavado, R., & Razegui, M. (1996). Metalorganic chemical vapor deposition of monocrystalline GaN thin films on B-LiGaO₂ substrates. *Appl. Phys. Lett.*, 2116.
- Maruska, H. P., & Tietjen, J. J. (1969). The preparation and properties of vapor-deposited single-crystal GaN. *Appl. Phys. Lett.*, 327-329.
- Maruska, H. P., Stevenson, D. A., & Pankove, J. I. (1973). Violet luminescence of Mg-doped GaN. *Appl. Phys. Lett.*, 303-305.
- Miragliotta, J., Wickenden, D. K., Kistenmacher, T. J., & Bryden, W. A. (1993). Linear and nonlinear optical properties of GaN thin films. *J. Opt. Soc. Am. B10*, 1447.
- Nakamura, S. (1991). *J. Appl. Phys. Part 2*, 30:L1705.
- Nakamura, S. (1991). GaN growth using GaN buffer layers. *Jpn. Appl. Phys.*, L1705-L1707.
- Nakamura, S., Mukai, T., & Senoh, M. (1992). In situ monitoring and hall measurements of GaN with GaN buffer layers. *J. Appl. Phys.* , 5543-5549.
- Nakamura, S., Mukai, T., & Senoh, M. (1994). *Appl. Phys. Lett.* , 64:1687.
- Nakamura, S., Mukai, T., Senoh, M., & Iwasa, N. (1992). *Japan J. Appl. Phys. Part I*, 31:L139.
- Nakamura, S., Pearton, S., & Fasol, G. (2000). *The blue laser diode*. Berlin: Springer-Verlag.
- Nakamura, S., Senoh, M., Nagahama, S., Iwasa, N., Yamada, T., & Matsushita, T. (1996). *Japan J. Appl. Phys. Part I*, 35:L74.

- Pankove, J. I., Miller, E. A., & Berkeyheiser, J. E. (1971). *RCA Rev.*, 32-383.
- Piprek, J. (2007). *Nitride semiconductor devices: principles and simulation*. Weinheim: WILEY-VCH.
- Reshchikov, M. A., & Morkoc, H. (2005). Luminescence properties of defects in GaN. *Appl. Phys. Rev.*, 061301.
- Romano, L. T., Krusor, B. S., & Molnar, R. J. (1997). Structure of GaN films grown by hydride vapour phase epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, 2283.
- Shinbun, N. K. (20 de Oct de 1993). MIS type blue LEDs with a brightness of 200 mcd were developed by toyoda Gosei. *Japanese newspaper press*.
- Vargas, Y., Obaya, A. E., Vargas, G. I., Gomez-Vidales, V., Chavez, J. A., & Garcia, A. (2013). Introducción a la caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores. *Revista digital universitaria UNAM*.
- Yoshida, S., Misawa, S., & Gonda, S. (1983). Improvements on the electrical and luminescent properties of reactive molecular beam epitaxially grown GaN films by using AlN-coated sapphire substrates. *Appl. Phys. Lett.*, 427-429.

Apéndice A

00-050-0792

Sep 3, 2009

Status Primary QM: Star (S) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Ga N Weight %: Ga83.27 N16.73 Atomic %: Ga50.00 N50.00
Compound Name: Gallium Nitride

Radiation: CuK α 1 λ : 1.5406 Filter: Graph Mono d-Spacing: Diff. Cutoff: 3 Intensity: Diffractometer
Reference: Balkas, C., Basceri, C., Davis, R. Powder Diffraction 10, 266 (1995).

SYS: Hexagonal SPGR: P63mc (186) AuthCellVol: 45.67 Z: 2.000
Author's Cell [AuthCell-a: 3.189(8) AuthCell-c: 5.186(2) AuthCellVol: 45.67] Dcal: 6.088 SS/FOM: F 23.0 = 102(0.009; 24.0)
Reference: Ibid.

Space Group: P63mc (186) Z: 2 Molecular Weight: 83.73
Crystal Cell [XtlCell-a: 3.189 XtlCell-b: 3.189 XtlCell-c: 5.186 XtlCell.a: 90 XtlCell.b: 90 XtlCell.y: 120 XtlCellVol: 45.67]
Crystal Data Axial Ratio [c/a: 1.626]
Reduced Cell [RedCell-a: 3.189 RedCell-b: 3.189 RedCell-c: 5.186 RedCell.a: 90 RedCell.b: 90 RedCell.y: 120 RedCellVol: 45.67]

Pearson: hP4.00 Prototype Structure: Zn S Subfile(s): Ceramic (Semiconductor), Inorganic, Metals & Alloys, Primary Pattern, Superconducting Material
Entry Date: 02/03/1997 Last Modification Date: 01/24/2006 Cross-Ref PDF #'s: 00-002-1078 (Deleted), 04-004-2216, 04-007-4648

Database Comments: General Comments: Tc=4.2 K. Additional Patterns: To replace 00-002-1078. Color: Off-white. Sample Preparation: Prepared from molten "Ga" at 975 C reacted with flowing "N H3" (400 sccm) and rapidly cooled. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

00-050-0792 (Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1 1.54056Å

2 θ	d(Å)	I	h	k	l	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	2 θ	d(Å)	I	h	k	l						
32.3873	2.762	56	1	0	0	63.4475	1.4649	27	1	0	3	78.4108	1.2186	3	2	0	2	99.9497	1.0059	5	1	1	4	119.083	0.8936	8	2	1	3
34.5624	2.593	45	0	0	2	67.809	1.3809	4	2	0	0	82.0341	1.1737	2	1	0	4	105.0026	0.9709	6	1	0	5	125.2033	0.8676	4	3	0	2
36.8517	2.437	100	1	0	1	69.1011	1.3582	22	1	1	2	91.1035	1.079	7	2	0	3	105.4045	0.9683	5	2	1	2	126.0274	0.8644	2	0	0	6
48.0757	1.891	19	1	0	2	70.5084	1.3345	12	2	0	1	95.1154	1.0438	3	2	1	0	109.1626	0.9452	1	2	0	4						
57.7742	1.5945	31	1	1	0	72.9068	1.2964	3	0	0	4	97.644	1.0234	8	2	1	1	113.5707	0.9207	4	3	0	0						