

Nitrurs del grup III: els semiconductors del futur?

Joan J. Carvajal*

Introducció

El 1994, l'anunci del desenvolupament de díodes emissors de llum (LED) blava eficients basats en nitrurs semiconductors del grup III, va agafar el món dels semiconductors completament per sorpresa. Atesa la importància comercial dels emissors de llum (LED i làsers) blava, verda i violeta, totes les grans companyies multinacionals del sector electrònic, moltes universitats i molts laboratoris nacionals de recerca van dedicar esforços substancials en aquesta àrea des dels anys vuitanta. Però la majoria dels esforços s'havien centrat, fins llavors, en els sistemes basats en semiconductors de Se i S, com el MnSe, el ZnSe o el MnS; i de P i As, com el GaP i el AlGaAs, així com de SiC. Amb l'única excepció del SiC, els sistemes amb emissió en el blau desenvolupats fins al moment presentaven una degradació ràpida i, consegüentment, la seva comercialització era inviable. Des de 1994, però, els esforços s'han centrat principalment en els nitrurs del grup III.

L'emissió de llum d'un díode de semiconductor es dona per la relaxació d'un electró, prèviament excitat des de la banda de valència del material fins a la banda de conducció superant el que es coneix com a *energia de gap* (l'energia que separa les bandes de valència i de conducció del semiconductor). Aquest efecte produeix un fotó amb una energia, E , idèntica a l'energia del gap del semiconductor que es pot relacionar amb la freqüència, ν , i la longitud d'ona, λ , de la llum emesa a través de l'expressió:

$$E = h\nu \text{ o } E = h/\lambda,$$

on h és la constant de Planck. Depenent de quina sigui aquesta freqüència i aquesta longitud d'ona, l'emissió tindrà un color o un altre, segons en quina regió de l'espectre electromagnètic ens trobem.

El InN, el GaN i el AlN, els nitrurs semiconductors del grup III, tenen energies de gap que s'estenen des dels 1,9 fins als 6,2 eV (tot i que actualment hi ha alguns estudis que apunten que el gap del InN podria ser fins i tot inferior i el situen al voltant dels 0,8 eV) i pertanyen al que s'ha acordat de denominar *semiconductors de gap*

ample, que són aquells semiconductors que tenen energies de gap per sobre dels 1,5 eV, és a dir, energies que es troben en la zona visible de l'espectre electromagnètic. Aquests nitrurs formen una sèrie completa d'aliatges ternaris amb energies de gap que s'expandeixen, des de la regió del visible de l'espectre electromagnètic fins ben endins de la regió de l'ultraviolat. La longitud d'ona és una variable contínua que va des dels 650 nm (si es ratifiqués que el gap del InN es troba als 0,8 eV aquesta variable s'estendria fins als 1540 nm, ja en l'infraroig proper) fins als 200 nm. A més, el seu gap és directe, és a dir que el mecanisme d'excitació dels electrons per passar de la banda de valència a la banda de conducció del semiconductor no necessita cap altre element aliè a l'estructura del semiconductor, cosa que facilita el procés i el fa més eficient. Això els converteix en els candidats ideals per desenvolupar sistemes optoelectrònics (sistemes que uneixen l'òptica i l'electrònica en un mateix dispositiu) que operin en qualsevol part d'aquest rang de longituds d'ona, però molt especialment, per a emissors de llum en les regions del blau, el verd i l'ultraviolat de l'espectre electromagnètic. Un avantatge addicional és que aquests semiconductors no són tòxics per als humans, en contrast amb la resta de semiconductors dels grups III-V o II-VI.

Tot i que els nitrurs no són tan diferents de la resta de semiconductors, el funcionament dels dispositius basats en nitrurs ofereixen aspectes fonamentalment diferents d'aquells que posseeixen altres materials de gap ample. La qüestió que els científics ens plantegem sobre aquests materials no és com podem fer-los operar, sinó per què treballen tan bé.

El progrés tecnològic en aquests sistemes és tan ràpid que encara no se'n coneix del tot bé la física, fins i tot deu anys després del desenvolupament de la primera generació de LED blaus basats en aquests materials. Però els nitrurs no són semiconductors nous en cap sentit. Descoberts el 1907, van ser dels primers semiconductors que es van identificar. No obstant això, els primers estudis electroluminiscents sobre el GaN no es van desenvolupar fins a principi dels anys setanta. D'altra banda, els primers semiconductors de tipus p basats en aquests materials no es van obtenir fins al 1989, la qual cosa va retardar el desenvolupament de les aplicacions que impliquen una unió $p-n$, com els LED.

*Joan J. Carvajal (Lleida, 1973) és doctor en Química per la Universitat Rovira i Virgili i actualment és investigador postdoctoral al Long Island Crystal Growth Laboratory (LIXTALAB), Departament of Materials Science and Engineering, State University of New York at Stony Brook. (jcarvajal@notes.cc.sunysb.edu).

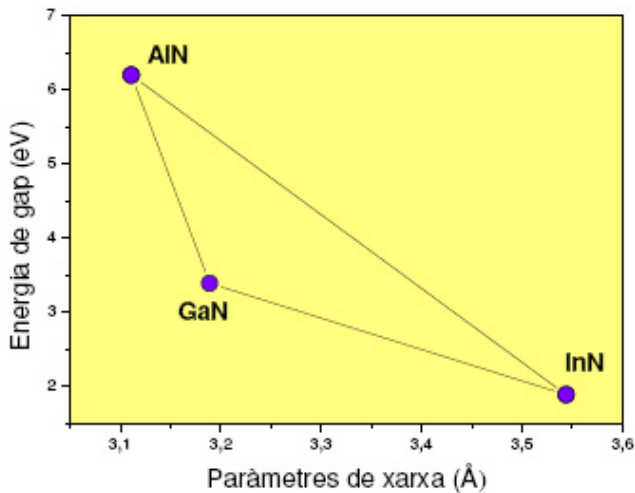


Figura 1: Representació gràfica de l'energia del gap de la família de semiconductors que constitueixen els nitrurs del grup III en funció del paràmetre de xarxa de l'estructura del material. Aquests materials formen una sèrie d'aliatges ternaris amb el In, el Ga i el Al amb energies de gap que s'estenen des del visible fins ben endins de la regió de l'ultraviolat

Una altra de les propietats que fa interessants aquests materials és la seva estabilitat a temperatures elevades. Els sistemes basats en silici perden eficiència per sobre dels 100 °C; per tant, cal trobar nous materials que permetin de desenvolupar sistemes per poder treballar a aquestes temperatures. En aquest context són preferibles materials amb un gap ample i amb una gran estabilitat a temperatures elevades. Els nitrurs del grup III s'obtenen a temperatures elevades (entre els 500 i els 2.000 °C, depenent del compost) i són resistents al processament a temperatura elevada, cosa que els converteix en els candidats ideals per a una gran varietat d'aplicacions en sistemes que operen a potència, temperatura i freqüència elevades.

Les peculiaritats que presenten els nitrurs respecte a la resta dels semiconductors III-V estan relacionades amb dues propietats bàsiques de l'àtom de nitrogen: la seva mida i la naturalesa de l'enllaç químic entre el nitrogen i els àtoms del grup III. El petit radi covalent del N causa una reducció significativa dels paràmetres de xarxa de l'estructura dels nitrurs i unes energies d'enllaç més grans amb els àtoms del grup III quan es comparen amb la resta de semiconductors III-V. La mida relativament petita del N comparada amb els àtoms del grup III té també un paper clau en l'adopció de l'estructura cristal·lina d'aquests materials. Aquesta estructura, de tipus wurtzita, es correspon amb la de molts semiconductors del grup II-VI, ja que la diferència de mida entre els àtoms del grup VI i els àtoms del grup II s'assembla més a la que trobem en el cas dels nitrurs del grup III, que no pas a la que es troba entre la resta d'elements del grup V respecte als elements del grup III que presenten

una estructura de tipus zinc-blenda. D'altra banda, el nitrogen és el més electronegatiu dels àtoms del grup V; per tant, el caràcter iònic en l'enllaç químic entre el nitrogen i els elements del grup III s'incrementa, la qual cosa fa que les energies dels fonons associats a aquests materials siguin més elevades i els efectes de polaró (l'acoblament d'un electró i el camp de deformacions que produeix a la xarxa cristal·lina d'un semiconductor a causa de la interacció amb els seus ions o àtoms) siguin més importants.

Els nitrurs del grup III es poden utilitzar per desenvolupar detectors de llum ultraviolada, bateries solars i sistemes electrònics com els transistors d'efecte de camp (FET), entre altres aplicacions. Com que, a més, presenten una afinitat electrònica negativa, són interessants per desenvolupar emissors d'electrons (pantalles, tubs fotomultiplicadors i fotodetectors). També presenten unes constants piroelèctriques elevades, cosa que els fa bons candidats per desenvolupar elements piezoelèctrics i sensors. El GaN presenta, a més, una de les respostes d'òptica no lineal més altes d'entre tots els semiconductors, per la qual cosa té un potencial tecnològic important en aplicacions en sistemes fotònics i optoelectrònics que impliquin fenòmens de conversió de freqüència. Amb aquest conjunt de propietats, els nitrurs del grup III són una de les famílies més fascinants de semiconductors i seran, possiblement, els materials que més s'explotin comercialment en aquest nou mil·lenni.

Els problemes de producció dels nitrurs del grup III

La producció, però, ha estat i continua sent el taló d'Aquil·les d'aquests materials. Tal com hem apuntat abans, una de les peculiaritats dels nitrurs del grup III és l'elevada energia d'enllaç entre el metall i el nitrogen. En el cas del GaN, aquesta energia d'enllaç arriba als 9,32 eV, cosa que fa que la temperatura de fusió sigui molt alta. D'altra banda, a causa de l'elevada entalpia de dissociació de la molècula de nitrogen, s'afavoreix abans la descomposició d'aquests nitrurs que no pas la seva fusió. Això ha fet que el punt de fusió del GaN no s'hagi determinat encara experimentalment i només s'hagi pogut estimar que es produeix a temperatures al voltant dels 2.800 K i pressions de fins a 45 kbar. Aquestes pressions i temperatures tan elevades no són accessibles per als sistemes de creixement cristal·lí actuals, per la qual cosa les tècniques convencionals de producció de semiconductors com el silici, a partir del material fos, no es poden utilitzar amb aquests materials.

De les tècniques de creixement utilitzades per obtenir aquests materials n'hem de distingir les tècniques destinades a produir cristalls en volum que després puguin ser utilitzats com a substrats, i les tècniques que pretenen de produir una capa prima del material a sobre d'un substrat. Entre les primeres destaquen els mètodes

des de sublimació i les tècniques basades en solució a temperatures i pressions elevades. Però, amb l'única excepció del AlN, en el qual actualment es poden obtenir cristalls de més de dues polzades de diàmetre i d'alguns centímetres de llargada, la producció de cristalls volumítics d'aquests materials no ha passat de làmines amb dimensions que no superen el centímetre de gruix.

La manca d'un mètode de producció de cristalls en volum per als nitrurs del grup III, que es pugui utilitzar de manera industrial, ha fet que la producció de capes primes d'aquests materials, necessàries per al desenvolupament de sistemes d'emissió de llum basats en semiconductors, s'hagi produït principalment en substrats forans, com ara el safir o el SiC. Això ha comportat que la qualitat cristal·lina dels materials obtinguts no hagi estat la idònia per desenvolupar segons quins dispositius a causa de la presència de defectes en la seva estructura. Per produir aquestes capes primes s'han utilitzat, bàsicament, tècniques de creixement cristal·lí en fase gasosa. La utilització de capes de nitrurs del grup III crescudes a menys temperatura, encara que tinguin una qualitat cristal·lina més pobre, i l'ús de màscares d'òxid de silici amb finestres que s'obren sobre aquestes capes menys cristal·lines, han permès de millorar molt la qualitat de les capes primes obtingudes i, evidentment, han produït un increment en els costos de producció d'aquests materials. A més a més, sempre hi ha parts de la pel·lícula crescuda que presenten més defectes que la resta del cristall (les que creixen directament a sobre de les finestres deixades per les màscares d'òxid de silici) i que no es poden utilitzar per a la fabricació de dispositius.

Una altra dificultat afegida a la producció d'aquests materials és que la majoria dels sistemes basats en semiconductors depenen de l'habilitat per crear heteroestructures de dos o més semiconductors, amb unions entre semiconductors rics en electrons (semiconductors de tipus n) i semiconductors deficitaris en electrons o rics en vacants (semiconductors de tipus p), les anomenades unions $p-n$; i els nitrurs del grup III no en són una excepció. La modulació de la conductivitat i, per tant, la possibilitat d'obtenir semiconductors de tipus p i de tipus n , s'aconsegueix, en general, introduint concentracions apropiades de dopants (impureses) en el semiconductor. Aquestes impureses poden ser donadors o acceptors. Els *donadors* són elements que presenten una càrrega de valència més elevada que la matriu que els hostatja i que, per tant, hi introdueixen electrons extra, o elements de càrrega negativa, i generen un material de tipus n . Els *acceptors* presenten una càrrega de valència inferior a la matriu que els hostatja, de la qual cosa resulta una pèrdua d'electrons o un increment de vacants (càrregues positives) que dona lloc a un material de tipus p . El desenvolupament de nitrurs del grup III de tipus p de manera industrial s'ha aconseguit relativament recentment, el 1992, dopant el material amb

Mg. Aquest procés, però, no és fàcil, ja que el Mg és passiva per la interacció amb el H_2 , present en algunes de les tècniques utilitzades per produir aquests materials, per la qual cosa cal utilitzar un tractament tèrmic postcreixement perquè el material es comporti com a semiconductor de tipus p . D'altra banda, tot i que aquests materials són, de manera natural, semiconductors de tipus n , per controlar-ne la conducció s'han dopat amb Si i Ge.

Una bona conductivitat electrònica en el semiconductor requereix, però, en general, que els dopants presentin nivells d'energia propers a les bandes respectives (en el cas dels donadors, prop de la banda de conducció i en el cas dels acceptors, prop de la banda de valència). D'aquesta manera, els dopants s'ionitzen fàcilment a les temperatures de treball del sistema i creen elements de càrrega lliure. A més a més cal tenir una concentració d'aquests dopants suficientment en excés, per sobre de qualsevol espècie compensant, per tal de donar la concentració desitjada d'elements de càrrega lliure. Desafortunadament, els semiconductors de gap ample —i els nitrurs del grup III no en són una excepció— mostren una forta tendència a l'autocompensació. En un material que conté només donadors, els electrons i els seus nivells de Fermi (la mitjana de la seva energia electrònica) es troben prop de la banda de conducció, és a dir, amb una energia propera a l'energia del gap. Si s'introdueixen espècies acceptores compensatòries, els electrons disposaran d'un estat d'energia més baixa al qual poden accedir, i tendiran a reduir la seva energia i a caure a l'estat electrònic de l'acceptor. Com a conseqüència, la concentració d'elements de càrrega lliure es reduirà i disminuirà la conductivitat del semiconductor. Un nombre igual de donadors i d'acceptors compensatoris dona lloc a un nivell de Fermi amb una energia d'aproximadament la meitat de l'energia del gap. El sistema, per tant, guanya una energia equivalent a la meitat de l'alçària del gap per electró, i aquest guany creix en magnitud en incrementar-se l'energia del gap. Per obtenir aquest guany el sistema es dota de defectes compensatoris, com ara la creació de defectes nadius o complexos del dopant amb aquests defectes, cosa que no permet de controlar de manera acurada la conductivitat del sistema.

Aquestes dificultats, afegides a les dificultats d'obtenció dels nitrurs, han retardat l'ús d'aquests materials en determinades aplicacions que encara s'estan desenvolupant avui en dia.

Principals aplicacions dels nitrurs del grup III

Tot i les dificultats en la producció d'aquests materials, s'utilitzen en una àmplia gamma d'aplicacions. Però n'hi ha una que ha marcat de manera notòria el desenvolupament de la tecnologia derivada del seu ús: el desen-

volupament d'emissors de llum, tant en forma de LED com en forma de làsers. Cal no oblidar, però, les aplicacions com a sensors o en transistors electrònics, amb l'avantatge que aquests sistemes poden operar a temperatures, freqüències i potències elevades, gràcies a les conductivitats tèrmiques elevades dels nitrurs del grup III, que permeten de dissipar eficientment la calor generada en aquests dispositius.

El díode emissor de llum o LED es pot considerar l'última font general de llum contínua, gràcies al fet de tenir una eficiència lumínica elevada i un temps ràpid de resposta, i de funcionar durant més d'un milió d'hores. Un LED és un sistema optoelectrònic, basat en un díode, que converteix corrent elèctric en llum quan els electrons i les vacants es recombinen a través del gap del semiconductor.

El primer LED, basat en GaAs i amb emissió de llum infraroja, es va desenvolupar el 1955, però no va ser fins a dues dècades més tard que l'ús de microprocessadors basats en Si en calculadores de butxaca, rellotges de polsera i jocs electrònics va popularitzar aquests LED. L'interès obvi de desenvolupar emissors de llum en forma de LED amb emissió en el visible va portar a estendre ràpidament aquest dispositiu a altres materials, com ara el GaAsP, amb emissions en el vermell i el groc; el Al-GaAs, amb emissió en el vermell, i el GaP, amb emissió en el verd. Aquest darrer, però, presenta una eficiència lumínica de només el 0,1 %, ja que el GaP és un semiconductor de gap indirecte. Aquesta baixa eficiència es veu parcialment compensada per la sensibilitat de l'ull humà en aquesta longitud d'ona.



Figura 2: Pantalles de LED a tot color a Times Square (Nova York). Àsia és el continent que més ha apostat per l'ús d'aquestes pantalles. Japó en va ser el pioner el 1996 amb la instal·lació d'aquest tipus de pantalles al centre de Tòquio

També es van desenvolupar, a principi de la dècada dels anys noranta, LED basats en materials de la família dels semiconductors II-VI, com ara el ZnSSe i el ZnCdSe, amb emissió en el verd i eficiències lumíniques de prop del 5,3 %. No obstant això, la vida operativa d'aquests dispositius era massa curta, a causa de la degradació del material que forma el LED, i no es van poder arribar a comercialitzar. El principal obstacle per produir LED



Figura 3: Semàfor per a vianants amb LED de llum blanca a Central Park (Nova York). La ciutat de Nova York ha substituït els semàfors per a vianants tradicionals amb la paraula walk pels semàfors de LED blancs, molt més lluminosos i visibles. Suècia continua encapçalant el rànquing de països que han apostat per aquesta tecnologia en els senyals de trànsit. L'ús d'aquests LED representa una reducció d'un 90 % del consum d'energia, amb una vida operativa d'1.000.000 h enfront de les 1.000 h de les bombetes convencionals. En condicions de visió reduïda, com per exemple sota una llum solar directa, els semàfors basats en LED amb emissió en el verd-blau i una elevada lluminositat són més fàcils de reconèixer pels conductors, ja que aquests LED emeten llum de color de forma directa, sense l'ús de filtres de colors ni de reflectors a l'interior del semàfor

amb els materials II-VI és la formació de defectes d'apilament que es creen en el moment en què les primeres capes d'àtoms del semiconductor es disposen sobre el substrat; això fa que alguns àtoms s'alineïn de manera incorrecta, cosa que afavoreix la formació de plans *extra* de material. Aquests defectes s'expandeixen amb el creixement progressiu del cristall i ofereixen als electrons i a les vacants nous llocs de recombinació no radiativa que afavoreixen l'escalfament del material i la fallida del dispositiu basat en aquests materials. Els LED amb emissió en el blau, basats en SiC, no van aparèixer fins a principi dels anys noranta i, tot i que només presentaven un 1 % de la lluminositat que poden mostrar els LED vermells, aquests LED es van comercialitzar durant força temps, ja que no tenien altres competidors en el mercat. Els nitrurs del grup III són, sense cap mena de dubte, els semiconductors idonis per desenvolupar LED amb emissió en les longituds d'ona del verd, el blau i l'ultraviolat (UV). La primera generació de LED blaus basats en In-GaN, l'aliatge de GaN i InN, i desenvolupats el 1994, presentaven una emissió centrada en 450 nm, amb una amplada de banda de 70 nm, una eficiència del 5,4 % i una intensitat lumínica de 2,5 candeles (cd). El In-GaN té un gap que varia entre 2,0 i 3,4 eV en funció del contingut en In del compost i, quan es dopa amb Si, presenta una intensitat d'emissió en el blau vint cops més gran que la intensitat aconseguida amb GaN. A més, respecte als sistemes basats en homounions simples de GaN dopat amb Si i de GaN dopat amb Mg, que eme-

ten simultàniament en el blau i l'UV, els LED basats en heteroestructures de AlGaIn-InGaIn-AlGaIn eliminen l'emissió simultània en l'UV, ja que creen un camí de recombinació simple per als elements de càrrega. L'ús d'estructures de InGaIn amb pous quàntics va permetre de desenvolupar LED amb emissió en el verd i el blau d'una lluminositat de 10 cd. Els LED basats en aquestes heteroestructures de pous quàntics mostren una potència i una eficiència quàntica externa almenys dos cops més grans que les obtingudes en LED blaus basats en materials del grup II-VI.

Actualment, també s'estan produint LED amb emissió en l'UV (380 i 365 nm) basats en aquests materials, amb una potència de 100 mW i unes vides operatives d'unes 50.000 h. Aquests LED són ideals per il·luminar amb llum ultraviolada materials sensibles a la calor, ja que no presenten radiació en l'infraroig. També permetran probablement de substituir les làmpades de mercuri i seran utilitzats com a noves fonts d'excitació per als tubs fluorescents. Altres aplicacions per a aquests LED amb emissió en l'UV són l'assecatment de tintes i recobriments diversos, així com certs usos mèdics, incloent-hi la teràpia làser, la fotobioestimulació o la diagnòsi per fluorescència. Per a aquestes darreres aplicacions s'han desenvolupat *arrays* de LED que s'utilitzen en les teràpies d'irradiació de la pell i en les cures per bioestimulació en el tractament del càncer de pell.

Una altra aplicació és la desinfecció d'aigües i aliments per exposició directa a la llum ultraviolada; això representa un avantatge respecte a les fonts de llum ultraviolada actuals, basades en mercuri, i que poden arribar a contaminar l'aigua o els aliments si estan en contacte directe amb aquest element. També s'utilitzen en la detecció d'agents biològics com ara l'àntrax; aquesta detecció es pot fer a dos nivells: d'una banda, per identificar un agent patògen potencial i aplicar el tractament adequat; d'una altra, per discriminar entre fenòmens de producció d'agents biològics de forma natural i l'acció d'armes biològiques i poder proporcionar la seguretat adequada en cas que això es produeixi. Com que cada agent biològic presenta una resposta diferent a diferents longituds d'ona, és necessari, doncs, desenvolupar LED amb un ventall d'emissions de longituds d'ona en l'UV per identificar de manera unívoca l'agent causant de la contaminació biològica.

Finalment, aquests LED també troben aplicació en el camp de les comunicacions òptiques (tot i que encara es discuteix la disjuntiva de si és més convenient l'ús de LED o de làsers en aquest tipus de sistemes, depenent de la potència lumínica que uns i altres poden generar). L'habilitat de produir sistemes de comunicació per tecnologia de radiofreqüència convencional (els populars *walkie-talkie* o transceptors portàtils) amb un consum d'energia petit és molt limitat en termes del radi d'acció que poden cobrir. Per a aquestes aplicacions,

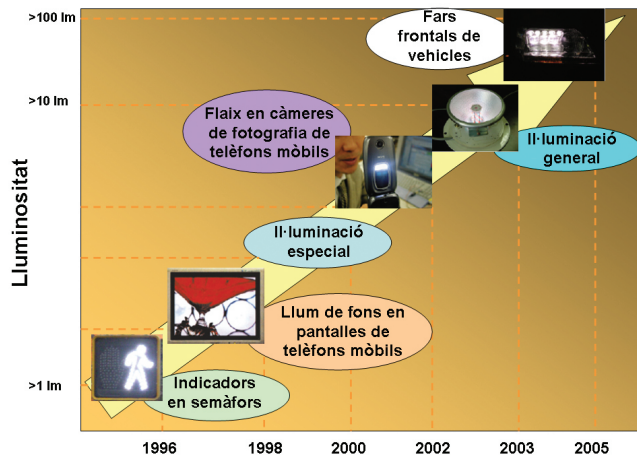


Figura 4: Evolució de les aplicacions dels LED de llum blanca en el temps. Els primers LED de llum blanca mostraven una intensitat lumínica típica al voltant de les 3 cd, amb una potència de 2 mW i una eficiència lumínica de 5 lm/W. Actualment els LED de llum blanca, basats en materials fosforescents excitats mitjançant un LED de llum ultraviolada, presenten una eficiència lumínica de 20 lm/W. Per tant, l'eficiència lumínica dels LED de llum blanca és superior a la de les bombetes convencionals (1 lm/W) i arriben a igualar l'eficiència lumínica dels tubs fluorescents. A més, aquests LED de llum blanca són millors que aquests dispositius lumínics en termes d'eficiència, fiabilitat i durada de vida operativa. D'altra banda, les dificultats de reciclatge de les bombetes i els tubs fluorescents i la ineficiència d'aquests sistemes, en què una gran part de l'energia subministrada es converteix en calor, es poden minimitzar en utilitzar els LED de llum blanca. L'estalvi energètic que representaria la substitució de totes les bombetes i tubs fluorescents que s'utilitzen ara al món per LED de llum blanca, és l'equivalent a l'energia que poden produir 38 centrals nuclears

els LED amb emissió en l'UV permeten de desenvolupar unitats de comunicació petites, sistemes de comunicació que funcionin en terrenys urbans i sensors que no requereixin atenció. Operant, a més, en la regió cega de la radiació solar de l'espectre electromagnètic (≤ 280 nm), es pot explotar el baix soroll de fons d'aquests sistemes per aconseguir fonts excel·lents de comunicació a curta escala. Aquests sistemes utilitzen la dispersió molecular i els aerosols com a transmissors òptics de longituds d'ona curtes que permeten comunicacions en un petit àmbit d'acció (inferior als 250 m) amb molt poca probabilitat de ser interceptades o detectades, i amb una baixa probabilitat d'interferència, gràcies a l'elevat coeficient d'extinció de la llum UV.

Però segurament, l'aplicació més destacada dels LED basats en nitrurs del grup III ha estat el desenvolupament del LED blanc. Els LED de llum blanca es poden fabricar de diferents maneres. La barreja de llum de LED amb emissió en els tres colors primaris —els LED blaus i verds basats en InGaIn i els LED vermells basats en AlGaAs— permet de generar aquests LED blancs.

En aquests dispositius, però, cal ajustar el corrent de manera independent per a cadascun dels diferents LED per tal de controlar-ne la intensitat d'emissió i la lluminositat i, així, ajustar la qualitat de la llum blanca. Per tant, el preu d'un LED de llum blanca d'aquestes característiques s'incrementa molt respecte al preu dels LED blaus, verds o vermells per separat.

Els LED blancs també es poden generar excitant materials fosforescents (com el granat d'alumini i l'itri) amb la llum emesa pels LED blaus de InGaN. El material fosforescent emet una fluorescència groga que, combinada amb la llum blava del LED de InGaN, té com a resultat una emissió blanca. En aquests LED de llum blanca, es pot modificar el color blanc de la llum canviant la composició química del material fosforescent utilitzat, l'emissió del qual pot variar en el groc entre els 510 i els 570 nm. Al mateix temps, l'estudi dels espectres d'excitació d'aquests materials fosforescents permet de dissenyar LED basats en InGaN, en els quals, variant la concentració de In, podem aconseguir una emissió específica per excitar cadascun d'aquests materials fosforescents. Aquests LED de llum blanca són molt més barats de produir que els que es basen en la combinació de LED amb emissió en els tres colors fonamentals. Aquesta llum blanca també es pot generar a través de l'excitació òptica d'un material fosforescent amb emissió en el groc a través d'un LED amb emissió en l'ultraviolat, de manera similar a com es fa en un tub fluorescent. En aquests LED de llum blanca, però, el que l'ull humà interpreta com a llum blanca no és més que la combinació de llum blava o ultraviolada i groga. Això es constata en la temperatura de color de la llum que emeten. Els 8.000 K de temperatura de color de llum (la temperatura a la qual s'hauria d'escalfar un cos negre perquè produís llum de les mateixes característiques) d'aquests LED representen una llum molt "freda". Baixes temperatures de color impliquen colors càlids (vermells i taronges, és a dir, llum de longituds d'ona grans) mentre que temperatures de color més elevades impliquen colors més freds (blaus i violetes, llum de longituds d'ona més curtes). D'altra banda, aquests LED pateixen la degradació del material fosforescent, per la qual cosa la llum va prenent amb el temps un to més blavós.

Altres mètodes menys utilitzats per produir LED de llum blanca són, per exemple, l'ús de LED basats en InGaN amb emissió en l'ultraviolat per estimular materials fosforescents tricolors i generar llum blanca. El problema, però, és que els materials fosforescents tricolors tendeixen a degradar-se molt ràpidament. L'excitació d'un LED blau de InGaN d'una pel·lícula de polímer amb enllaços conjugats també produeix llum blanca. Aquests LED són molt primers i flexibles. També trobem tècniques que es basen en l'ús d'estructures de pous quàntics de InGaN i GaN dopades amb Si i Zn, de manera que la llum blanca es crea per la combinació de l'emissió en el

groc, fruit de la transició a partir dels nivells del parell donador-acceptor, i l'emissió blava pròpia del InGaN.

La llarga vida operativa, la baixa potència de consum, la petita diferència de potencial necessària per generar la llum i l'operació en fred, fan dels LED blancs, a banda de ser bons candidats per substituir les fonts d'il·luminació tradicionals, uns candidats ideals per a les aplicacions en les naus tripulades i en les estacions espacials. Aquests LED blancs s'utilitzen ja actualment en fars frontals d'automòbils i, juntament amb els LED blaus i verds, en escàners de color per a faxes i ordinadors, fotocopiadores i en sistemes d'emmagatzematge de dades. Els LED blancs desenvolupats més recentment, amb un increment d'intensitat lumínica d'un 50 % per sobre dels sistemes anteriors i una lluminositat de 600 mcd, són ideals com a llum de fons en les pantalles d'agenda electrònica, càmeres de vídeo i de fotografia digital, i telèfons portàtils.

Les vendes de sistemes electrònics basats en semiconductors han passat dels set bilions de dòlars el 1999 als dotze bilions de dòlars el 2004; un creixement anual del 14 %, similar al que es va produir amb la introducció dels sistemes microelectrònics basats en Si en les dècades dels anys seixanta i setanta. Aquest creixement està generat, principalment, pel segment de mercat del LED, que ha crescut un 50 % en l'última dècada, i al qual ha contribuït de manera decisiva el desenvolupament de LED basats en nitrurs del grup III. Han afavorit aquest creixement l'increment en lluminositat, l'àmplia gamma de disponibilitat de colors, l'eficiència en la producció d'energia lumínica, la flexibilitat arquitectural dels sistemes desenvolupats a partir d'aquests dispositius i la reducció de les diferències de potencial requerides per a la producció de llum amb els nous LED. Això ha contribuït al creixement de sectors de mercat com el dels senyals de trànsit i semàfors (incloent-hi el trànsit ferroviari), llums de fre per a automòbils, llums per a taxis, pantalles de vídeo, panells d'informació i senyalització en aeroports, enllumenat especial, motius de decoració, il·luminació de pantalles de telèfons mòbils i de pantalles de cristall líquid (LCD), i flaixos en aparells de fotografia digital.

L'altra aplicació que podríem considerar "estrella" d'aquests nitrurs del grup III ha estat el desenvolupament del làser blau de díode. Un làser de díode, perquè es pugui comercialitzar a gran escala, ha de complir una sèrie d'especificacions: operació en continu a temperatura ambient durant 100.000 h i amb 10 mW de potència del feix de sortida en un sol mode longitudinal. Els únics làsers de díode que complien aquests estàndards van ser, fins a la irrupció dels nitrurs del grup III, els basats en GaAs, amb emissió en l'infraroig, que s'utilitzen principalment en els lectors de CD, i els basats en $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$, amb emissió en el vermell, que s'utilitzen en els sistemes de comunicació per fibra òptica.

Els làsers de díode basats en semiconductors II-VI, com ara el ZnSe, tot i que també han estat profusament estudiats, presenten una vida operativa massa curta perquè es puguin comercialitzar. Aquest inconvenient, associat a la dificultat per obtenir materials II-VI de tipus *p*, al fet que la formació de contactes elèctrics de baixa resistència sobre materials II-VI de tipus *p* no és trivial i a la inexistència d'un sistema espontani i apropiat de creació d'una estructura de pous quàntics, provoca l'escalfament del material i la fallida del sistema.

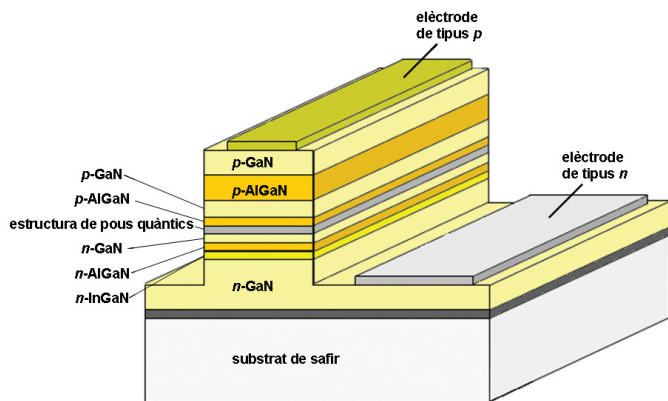


Figura 5: Estructura dels primers làsers de díode amb emissió en el blau fabricats amb nitrurs del grup III. El dispositiu estava format per una complexa estructura de semiconductors del grup III-V de tipus *n* i de tipus *p*: una pel·lícula de 300 Å de gruix de GaN, una pel·lícula de 3 mm de gruix de GaN dopat amb Si, una pel·lícula de 0,1 mm de gruix de $In_{0,1}Ga_{0,9}N$ dopat amb Si, una estructura de pous quàntics de 26 períodes de $In_{0,2}Ga_{0,8}N/In_{0,05}Ga_{0,95}N$ i un gruix de 25 Å, una barrera de càrrega de 50 Å de gruix, una pel·lícula de 200 Å de gruix de $Al_{0,2}Ga_{0,8}N$ de tipus *p*, una pel·lícula de 0,1 mm de gruix de GaN dopat amb Mg, una pel·lícula de 0,4 mm de gruix de $Al_{0,15}Ga_{0,85}N$ dopat amb Mg i una pel·lícula de 0,5 mm de GaN dopat amb Mg. Aquí, l'estructura de pous quàntics actua com a regió activa en l'emissió làser, les capes de GaN actuen com a guies d'ona i les capes de $Al_{0,15}Ga_{0,85}N$ actuen com a revestiments. El conjunt es feia créixer sobre un substrat de 3 mm de gruix de GaN que al seu torn s'havia fet créixer sobre un cristall de safir. Els contactes elèctrics es van fer amb aliatges d'alumini i titani i de níquel i or

El progrés en el desenvolupament de nous LED porta naturalment a desenvolupar nous làsers de díode. Els LED basats en nitrurs del grup III van estimular i van permetre el desenvolupament del primer làser de díode amb emissió en el blau, el 1996. Actualment, els nitrurs del grup III són considerats els materials més prometedors per al desenvolupament de làsers de díode blaus i UV. Aquests làsers troben aplicació en les pantalles làser i electroluminiscent a tot color, en les impressores làser, en els lectors i escriptors làser per emmagatzemar informació en alta densitat en medis òptics i magnètics,

en les fonts de llum per a comunicacions òptiques submarines, i en medicina. Basant-se en aquests materials, s'han generat també làsers polsats amb polsos ultracurts de fins a 50 ps amb emissió a 404,2 nm i una potència de 300 mW, amb aplicacions en la fotoespectroscòpia i l'espectroscòpia de fluorescència amb resolució temporal.

Tot i que el primer làser basat en GaN amb bombeig òptic es va estudiar el 1972, una de les grans fetes aconseguides amb aquests materials ha estat l'obtenció de làsers d'injecció de corrent, el 1995, utilitzant estructures de pous quàntics de InGaIn-GaN amb revestiments de AlGaIn. Aquests primers làsers d'injecció de corrent, amb una estructura molt complexa, presentaven una emissió polsada de llum coherent a 417 nm a temperatura ambient amb una amplada de banda de només 3 nm i una vida operativa no superior a les 35 h.

En aquests làsers, l'estructura de pous quàntics de InGaIn/GaN hi té un paper clau. Per aconseguir una densitat de càrrega suficientment gran en la regió activa del làser de díode per tal que es doni l'oscil·lació làser, el corrent per unitat d'àrea que passa a través de la unió *p-n* ha d'excedir un cert valor. Aquest llindar de densitat de corrent es pot reduir substancialment confinant els elements de càrrega en un volum més petit que el produït naturalment per la difusió dels elements de càrrega a través de la unió. El confinament es pot aconseguir posant en la unió *p-n* una pel·lícula prima de material que té un gap més petit que la resta de material al voltant de la unió. Això s'aconsegueix amb l'estructura de pous quàntics, que permet de generar una elevada eficiència quàntica gràcies a la gran localització dels excitons i al fet que els camins de recombinació no radiativa siguin obstruïts un cop els excitons són capturats i confinats en un petit volum. Aquesta localització es produeix en mínims de potencial en l'estructura del material generats per una fluctuació composicional periòdica de l'índex, produïda probablement per una separació de fases durant el creixement del InGaIn, cosa que dóna lloc a l'estructura de pous quàntics.

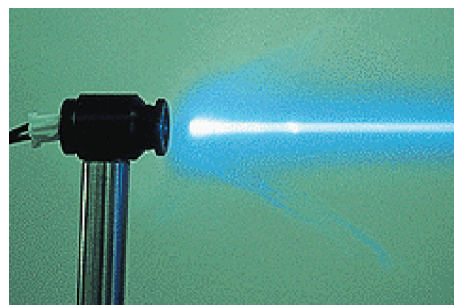


Figura 6: Imatge del primer làser de díode amb emissió en el blau en funcionament, fabricat per Nichia Corporation (Japó)

En el futur, i tenint en compte que aquestes estructu-

res de pous quàntics permeten de modificar de manera controlada l'amplada del gap i la posició dels nivells d'energia del material a través de l'aplicació controlada d'una força de tensió sobre el díode, es podran obtenir làsers sintonitzables a curta escala en termes de longitud d'ona. La introducció de tensió en l'estructura, d'altra banda, elimina la degeneració existent en les bandes de valència i, com a resultat, la inversió de població i, per tant, l'oscil·lació làser es pot obtenir a densitats de corrent inferiors.

Actualment, els làsers desenvolupats amb aquests materials poden operar en continu a temperatura ambient amb uns temps de vida operativa de fins a 10.000 h i uns llindars de voltatge (el voltatge més baix que es necessita aplicar perquè el sistema laseri) molt baixos, de l'ordre dels 5 V. En aquests làsers, les estructures de pous quàntics utilitzades ja no són tan complexes i requereixen només tres o quatre períodes de material actiu. L'increment tan espectacular de la vida operativa d'aquests làsers és degut a una millora en la qualitat cristal·lina dels diferents semiconductors que formen el díode i al fet que les pel·lícules de AlGa_N, utilitzades en les primeres estructures, s'han substituït per superestructures de Al_{0,14}Ga_{0,86}N/GaN, que permeten de millorar la conductivitat elèctrica del díode i, per tant, de reduir el llindar d'injecció de càrrega, a l'hora que disminueixen la tendència a la fractura del material.

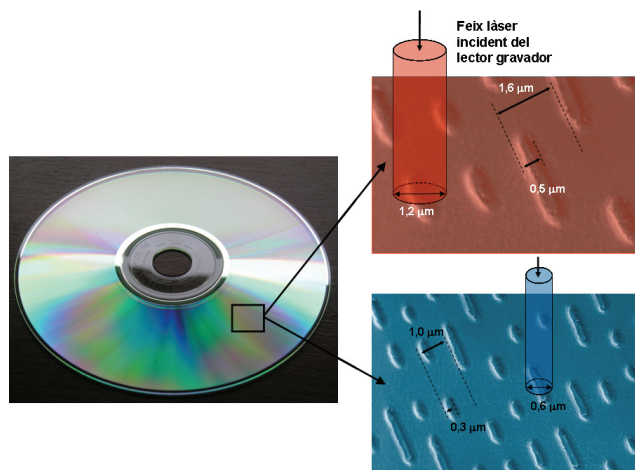


Figura 7: Els nous sistemes DVD. Comparació entre els sistemes lectors de CD i DVD tradicionals, amb làsers de GaAs d'emissió a 780 nm, i els nous sistemes de DVD que utilitzen làsers basats en nitrurs del grup III d'emissió a 405 nm i que permeten de multiplicar per cinc la capacitat dels sistemes de DVD actuals

Però segurament l'aplicació que esdevindrà més quotidiana d'aquests làsers de díode basats en nitrurs del grup III és l'ús en els nous lectors i gravadors de discos compactes i de DVD. Aquests nous làsers de díode constitueixen la base de la nova generació de sistemes

de DVD. Els nous DVD utilitzen làsers amb emissió en el violeta (405 nm) i una potència de 30 mW, amb la qual cosa permeten de multiplicar per cinc la capacitat d'emmagatzemar dades dels DVD actuals, basats en làsers infrarojos amb emissió a 780 nm. Així, utilitzant el mateix tipus de suport que es fa servir actualment es pot expandir la capacitat des dels 4,7 gigabytes actuals fins a més de 20 gigabytes, i emmagatzemar fins a 10 h de vídeo. Els làsers utilitzats tenen una potència de feix suficientment gran per permetre no només de llegir dades, sinó també d'escriure'n, amb la qual cosa aquests sistemes de DVD són al mateix temps lectors i gravadors.

No obstant això, el gran repte en el món dels làsers de díode encara és generar làsers amb emissió en el verd prou potents i estables i amb vides operatives suficientment llargues. Aquests làsers permetrien de desenvolupar pantalles làser d'altres prestacions a tot color. De moment, però, els sistemes desenvolupats tenen encara vides operatives d'unes 200 h. Els nitrurs del grup III seran els semiconductors que permetran de generar aquests làsers, tal com han permès de desenvolupar nous LED amb emissió en el verd?

No voldria acabar aquesta secció sense fer un repàs, encara que sigui de manera breu, de la resta d'aplicacions que han fet d'aquests semiconductors uns materials extraordinaris i que m'han dut a plantejar la qüestió amb què he encapçalat aquest article.

Els fotodetectors basats en nitrurs del grup III poden cobrir el rang espectral entre els 650 i els 200 nm (aquest rang es podria ampliar si es confirmessin les últimes dades sobre el gap del InN). Com que l'ozó de l'estratosfera limita les longituds d'ona de la radiació solar que arriben a la superfície de la Terra per sota dels 300 nm, amb aquests materials es poden desenvolupar sensors que operin per sota d'aquesta longitud d'ona, sense problemes de saturació per la radiació solar. En general, els fotodetectors basats en els nitrurs del grup III que operen a l'UV presenten un grau de resposta molt elevat i un temps de resposta ràpid, al voltant d'1 mil·lisegon. S'han observat, d'altra banda, efectes excitònics en els fotoconductors basats en GaN. Aquest fenomen resulta útil en la modulació electroòptica del sistema, ja que el coeficient d'absorció del semiconductor augmenta o disminueix en funció de si l'energia és més gran o més petita que l'energia de l'excitó. Basant-se en aquest principi s'han desenvolupat moduladors electroòptics que operen en l'UV.

Els detectors fotovoltaics, d'altra banda, presenten un camp elèctric intern degut a una asimetria en l'estructura que separa els electrons de les vacants fotoexcitades i això crea un fotocorrent intern. Com que els detectors fotovoltaics no requereixen cap injecció de càrrega, presenten temps de resposta molt curts, que en el cas dels detectors fotovoltaics basats en GaN arriba

als 10 ps, amb una resposta constant a longituds d'ona entre 200 i 365 nm.

Més recentment, també s'han desenvolupat sensors de pressió basats en la diferència entre la polarització induïda i la polarització espontània en les capes tensades de AlGa_N, en transistors de AlGa_N-Ga_N d'elevada mobilitat electrònica.

Un transistor bipolar està fet de dues unions $p-n$. En la primera, anomenada *unió emissor-base*, les càrregues minoritàries s'injecten a la base. L'altra, anomenada *unió base-col·lector*, permet que les càrregues minoritàries injectades en la base puguin difondre i siguin recollides en el col·lector. Comparats amb els transistors d'efecte de camp, el transistor bipolar empra un transport de càrrega vertical, cosa que permet d'obtenir una densitat de potència més gran. A més, ofereix una linealitat més gran per als nivells de potència elevada, una eficiència afegida a la potència més gran i un soroll més petit a baixes freqüències, tal com necessiten els amplificadors d'elevada potència. Els nitrurs del grup III són, juntament amb el diamant, els candidats ideals per desenvolupar aquest tipus de transistors perquè, a banda de presentar una energia de gap elevada, presenten també un camp de trencament gran, una generació tèrmica (deguda al pas de les càrregues per la unió $p-n$) petita i una probabilitat de recombinació radiativa més gran que en semiconductors amb un gap d'energia més petit. Tot això fa que presentin una velocitat de saturació elevada i una conductivitat tèrmica raonablement gran, comparable a la del Si, i molt millor que la d'altres compostos III-V. En altres paraules: amb els nitrurs del grup III es pot transportar una quantitat d'energia més gran en un temps més curt. L'elevada densitat de defectes que presenten aquests materials i la mobilitat reduïda dels electrons, comparada amb la d'altres compostos III-V, han esdevingut, però, els principals inconvenients per desenvolupar transistors bipolars basats en aquests materials.

Els transistors d'efecte de camp (FET) impliquen transport de només un tipus d'elements de càrrega, en concret els electrons, ja que la seva mobilitat és més gran que la de les vacants. Els electrons circulen per un canal paral·lel a la superfície del sistema entre dues fonts òhmiques i uns contactes de drenatge. Un tercer elèctrode (*gate*), localitzat entre les fonts òhmiques i els contactes de drenatge, modula l'amplada del canal i la densitat d'electrons que hi circulen per un efecte de camp. El Ga_N és interessant per generar aquests transistors d'efecte de camp. Les simulacions teòriques que s'han dut a terme indiquen que els resultats d'operativitat d'aquests transistors basats en nitrurs del grup III són millors que els obtinguts en SiC o els transistors de InAlAs/InGaAs. Els FET basats en nitrurs del grup III presenten, a més, una resposta elevada quan s'il·luminen amb llum UV. La il·luminació amb llum UV modula la

densitat bidimensional dels electrons i actua com un canal de dopatge addicional, amb el qual es poden crear commutadors dobles, elèctrics i òptics, que només operin quan s'apliqui un corrent elèctric i al mateix temps s'il·lumini amb llum UV.

En la recerca dels semiconductors, hi ha hagut pocs moments més estimulants que el que s'està experimentant des de mitjan anys noranta amb el ràpid increment en el nombre de publicacions i aplicacions sobre els nitrurs del grup III. No només s'han superat problemes extraordinaris que plantejaven aquests semiconductors en un temps remarcablement curt, sinó que, a més, les aplicacions comercials dels dispositius basats en aquests materials han estat immediates. Els nitrurs poden representar l'última família de semiconductors que es desenvolupi, almenys pel que fa als semiconductors inorgànics. La millora de la qualitat cristal·lina d'aquests materials pot permetre de desenvolupar nous dispositius de més altes prestacions que els desenvolupats fins ara, al mateix temps que sorgeixen nous dispositius basats en aquests materials.

Amb aquest conjunt de propietats extraordinàries, no tinc cap dubte que els nitrurs del grup III es convertiran amb tota seguretat en els semiconductors del segle XXI, en els semiconductors del futur.

Agraïments

Voldria agrair al professor Juan Carlos Rojo, de la State University of New York at Stony Brook, el seu ajut inestimable en la redacció d'aquest article i les productives sessions de discussió sobre tots els temes que hi apareixen tractats.

Bibliografia

- NAKAMURA, S., PEARTON, S. I FASOL, G., *The blue laser diode*, second updated and extended edition, Springer-Verlag (Berlin, 2000).
- PEARTON, S.J., ZOLPER, J.C., SHUL, R.J. I REN, F., GaN: Processing, defects and devices, *Journal of Applied Physics*, **86**, 1–78 (1999).
- GIL, B., *Group III nitride semiconductor compounds*, Oxford Science Publications (Oxford, 1998).
- ORTON, J.W. I FOXON, C.T., Group III nitride semiconductors for short wavelength light-emitting devices, *Reports on Progress in Physics*, **61**, 1–75 (1998).
- MORKOÇ, H., STRITE, S., GAO, G.B., LIN, M.E., SVERDLOV, B I BURNS, M., Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies, *Journal of Applied Physics*, **76**, 1363–1398 (1994).
- MILLS, A., High-brightness LEDs lighting up the future, *III-Vs Review*, **14**(1), 32–37(6) (2001).
- NEUMARK, G.F., PARK, R.M., I DE PUYDT, J.M., Blue-green diode laser, *Physics Today*, **47**(6), 26–32 (1994).