



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“OBTENCIÓN DE IMÁGENES TÉRMICAS Y
TERMOELECTRÓNICA DE MATERIALES
SEMICONDUCTORES POR MEDIO DE
RADIOMETRÍA FOTOTÉRMICA INFRARROJA Y
DE RADIOMETRÍA DE FOTOPORTADORES”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERIA DE MATERIALES

PRESENTA

ING. RUBÉN VELÁZQUEZ HERNÁNDEZ

Tutor: Dr. Mario Enrique Rodríguez García





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

Este proyecto fue apoyado por:

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación tecnológica (PAPIIT)

Proyecto:

“Aplicaciones de Radiometría Fototérmica Infrarroja en la caracterización de materiales semiconductores y metálicos”

Número de Proyecto: 1N113606-3

Además de agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada durante la realización de esta tesis

ÍNDICE GENERAL

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Antecedentes	1
1.2	Justificación	4
1.3	Objetivos	4
2	MARCO TEÓRICO	6
2.1	Fenómeno Fototérmico	6
2.2	Onda Térmica	7
2.3	Transferencia de Calor	8
2.3.1	Transferencia de calor por conducción	9
2.3.2	Transferencia de calor por convección	10
2.3.3	Transferencia de calor por radiación	10
2.4	Generación y Propagación de una onda térmica	12
2.5	Fenómenos de Transporte de Portadores	17
2.5.1	Arrastre de Portadores: Movilidad	17
2.5.2	Difusión de Portadores	20

2.5.3	Procesos de Generación y Recombinación	23
3	ANTIMONIURO DE GALIO (GaSb)	27
3.1	Estrucura Zinc-Blenda	29
3.2	Técnicas de Crecimiento	30
3.2.1	Método de Czochralski	30
3.2.2	Método de Bridgman	32
4	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	34
4.1	Radiometría Fototérmica Infrarroja	34
4.2	Radiometría de Fotoportadores	36
4.3	Espectroscopía Raman	37
5	MATERIALES Y MÉTODOS	38
5.1	Montaje Experimental	38
5.2	Procedimiento de medición de muestras	50
6	RESULTADOS	52
6.1	Estudio de GaSb	52

6.2 Estudio de la oblea de GaSb-Te	55
CONCLUSIONES	64
ANEXO	67

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1	<i>Mecanismos de transferencia de calor en materiales sólidos</i>	8
2.2	<i>Representación esquemática de la difusión periódica de la onda térmica</i>	13
2.3	<i>Trayectoria esquemática de un electrón en un semiconductor</i>	18
2.4	<i>Concentración de electrones vs. distancia; l es la trayectoria media libre. La dirección de los electrones y la corriente de flujo es indicada por las flechas</i>	20
2.5	<i>Generación y Recombinación Directas de pares electrón-hueco</i>	24
3.1	<i>Estructura Zinc-blenda de GaSb dirección 200</i>	29
3.2	<i>Estructura Zinc-blenda de GaSb dirección 311</i>	30
3.3	<i>Diagrama esquemático de los componentes del “Puller”</i>	31
3.4	<i>Procedimiento de crecimiento cristalino por el método de Czochralski</i>	31
3.5	<i>Diagrama esquemático de la técnica de Bridgman para el crecimiento de monocristales</i>	33
4.1	<i>Diagrama esquemático de principio de RFP</i>	36
5.1	<i>Montaje experimental de equipo de Radiometría Fototérmica Infrarroja y de Fotoportadores</i>	38

5.2	<i>Estabilidad de la potencia del láser medida con detector de Si</i>	39
5.3	<i>Respuesta del modulador</i>	40
5.4	<i>Proceso Gadium</i>	42
5.5	<i>Diagrama esquemático de espejos parabólicos</i>	42
5.6	<i>Diagrama esquemático de soporte cilíndrico espejos parabólicos</i>	43
5.7	<i>Respuesta espectral de detector CdTeHg</i>	44
5.8	<i>Respuesta Espectral de detector de InGaAs</i>	45
5.9	<i>Señal de referencia y señal de Lock-In</i>	47
5.10	<i>Pantalla de Programa de Adquisición de Datos en LabVIEW</i>	49
5.11	<i>Fotografía del equipo utilizado para la obtención de las imágenes termoelectrónicas</i>	49
6.1	<i>Barrido en Frecuencia de cinco puntos sobre la oblea de GaSb</i>	53
6.2	<i>Imágenes de RFI en Amplitud y Fase de la oblea de GaSb sin dopar</i>	54
6.3	<i>Barrido en frecuencia de la señal de RFI de cinco puntos de la oblea de GaSb-Te</i>	57
6.4	<i>Imágenes de RFI en Amplitud y Fase de la oblea de GaSb dopada con Te</i>	59

6.5	<i>Pico de característico de Raman de GaSb para seis posiciones a lo largo de la oblea y mapa 3D del FWHM del pico Raman de la oblea .</i>	60
6.6	<i>Señal de Amplitud de RFP para un barrido en posición de puntos localizados a lo largo de la dirección radial de la oblea de GaSb-Te . .</i>	62
6.7	<i>Imagen de señal amplitud de RFP y mapa de contorno de oblea de GaSb-Te tomada a 10 kHz</i>	63

INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

Las técnicas fototérmicas como la Radiometría Fototérmica Infrarroja (RFI) y la Radiometría de Fotoportadores (RFP), en los últimos años han crecido en importancia debido a sus posibilidades de aplicación “*in situ*” [1], [2], [3].

Estas técnicas están siendo usadas para la determinación de propiedades de transporte térmico y electrónico en materiales semiconductores y propiedades estructurales y térmicas de metales. El carácter remoto y no destructivo de estas técnicas las hacen muy útiles para monitorear el tiempo de vida de portadores minoritarios (τ), velocidad de recombinación frontal y trasera (S_1, S_2), así como el coeficiente de difusión de portadores (electrones-huecos) (D_n, D_p), además de monitorear propiedades térmicas como la difusividad (α) y conductividad térmica (κ).

En el caso de materiales semiconductores la evaluación de estos parámetros es esencial para la caracterización de obleas industriales utilizadas para la construcción de circuitos y dispositivos electrónicos [4] o como sustrato en el crecimiento de heteroestructuras [], como es el caso de las obleas utilizadas en el presente trabajo. Las técnicas fototérmicas han sido desarrolladas para monitorear propiedades cinéticas y de transporte de portadores foto excitados en semiconductores [5]. La deflexión fototérmica de haz y la termoreflectancia fotomodulada son las técnicas

más usadas para el monitoreo de las propiedades citadas en la industria del silicio por ser no contacto [10], la principal limitante de estas técnicas estriba en que las mediciones deben de llevarse a cabo, generalmente, a bajas temperaturas, limitando el número de obleas capaces a ser examinadas.

Los estudios de materiales semiconductores y metálicos, utilizando técnicas fototérmicas, están basados en el hecho de que la absorción de una radiación modulada o un pulso de radiación por un semiconductor origina una variación de temperatura y un perfil de densidad de plasma (portadores fotoexcitados) en la superficie de la muestra, la cual puede difundirse al volumen. La respuesta a este pulso es determinada por las características térmicas y electrónicas del material. En el caso de los materiales metálicos, la única contribución a la señal, proviene de la red.

La técnica de radiometría fototérmica infrarroja (RFI) ha estado en los últimos años en creciente desarrollo para la caracterización de materiales semiconductores y está básicamente enfocada a la determinación de parámetros tanto térmicos como electrónicos. La señal RFI proviene de la radiación de cuerpo negro ópticamente inducida en la superficie del material. Se ha demostrado [1, 2, 3, 4, 5] que en el dominio de la frecuencia la señal de *RFI* es extremadamente sensible a la densidad de portadores foto excitados y es mucho más sensible que la termorreflectancia fotomodulada [11]. Este hecho hace mucho más atractiva la radiometría fototérmica infrarroja y de fotoportadores para la evaluación de implantación de iones (fósforo, boro) y para monitorear la fabricación de dispositivos mediante el análisis de las ondas de plasma de los portadores fotoexcitados[1]. El análisis cuantitativo que se puede realizar tanto en obleas implantadas silicio como en obleas a las cuales se les ha realizado el

proceso de pasivación superficial, ya sea en una o en ambas superficies utilizando técnicas fototérmicas, ha mostrado hasta el momento tener la mayor sensibilidad. En el caso de muestras implantadas se puede cuantificar el daño en la superficie mediante el análisis del comportamiento de la velocidad de recombinación frontal y el tiempo de vida de portadores minoritarios.

Se ha demostrado que con la radiometría fototérmica infrarroja, utilizando un esquema tridimensional, es decir un tamaño de haz de aproximadamente 40 micras, se puede caracterizar el efecto de procesos de pasivación así como procesos de implantación y de determinar la influencia sobre cada una de las propiedades que caracterizan la calidad del material, tales como: tiempo de vida, coeficiente de difusión de portadores, velocidad de recombinación superficial y difusividad térmica. Pero es de fundamental importancia reducir el haz a 4 micras para poder monitorear regiones de microcircuitos integrados. Con la fabricación de un microscopio termoelectrónico, se podrán reemplazar los espejos por reflectores colectores optimizados en el infrarrojo y disminuir el area de monitoreo.

El mapeo de la superficie completa, en el caso de la zona afectada por el calor, podría dar información sobre cambios estructurales y se podrían realizar mapeos de difusividad térmica que como se ha demostrado (4) esta relacionada con cambios en las propiedades estructurales.

Finalmente la dimensión del haz con que se barre la muestra, puede hacer posible la colección de un conjunto de puntos en el plano x.y, pudiéndose obtener no solo imágenes térmicas , que provienen básicamente de la red, si no también de a altas frecuencias la obtención de imágenes termoelectrónicas.

1.2 Justificación

Es importante notar que esta metodología y metrología pueden ser extendidas a otros materiales, por lo que se trabajará de manera activa en colaboración con el Laboratorio de Metalurgia del CFATA en la caracterización térmica de aleaciones.

En el caso de GaSb y GaSb- Te son sustratos utilizados en otros laboratorios de México en el crecimiento de materiales ternarios y cuaternarios sin embargo no existen metodologías y metrologías a temperatura ambiente para estudiar la distribución de portadores y tener una idea de las áreas a ser utilizadas en el crecimiento de dispositivos.

1.3 Objetivos

Los objetivos de su trabajo de tesis estarán enfocados a:

- Establecer una metodología y una metrología en el estudio de la distribución de portadores
- Estudiar la distribución de Te en la oblea de GaSb por Radiometría Fototérmica Infrarroja y de Fotoportadores
- Realizar mapeos de la calidad cristalina por medio de la medición del ancho de pico medio por medio de espectroscopia Raman

El objetivo principal del trabajo es obtener funciones de mapeo de la distribución de portadores, en función de la posición en la oblea, es decir, no se puede asumir que la distribución sea uniforme.

MARCO TEÓRICO

2.1 Fenómeno Fototérmico

Las técnicas fototérmicas abarcan una amplia variedad de aplicaciones y fenómenos basados en la conversión de la energía óptica en calor. La conversión de energía óptica en energía térmica, depende del coeficiente de absorción óptica del material para cada determinada longitud de onda. Aunque el proceso de absorción en muchos materiales es selectivo, es común para los estados electrónicos excitados en átomos o moléculas que pierden su energía de excitación por una serie de transiciones no radiativas que resultan de un calentamiento general del material. Estos procesos son el origen de los efectos fototérmicos y las técnicas de análisis.

A mediados de 1970 una variante de la absorción espectroscópica fue desarrollada la cual explotó el efecto fototérmico. Esta fue nombrada espectroscopía fotoacústica ya que el efecto del calentamiento fototérmico fue detectado por un método fotoacústico indirecto. En la ciencia fototérmica moderna, la mayoría de las aplicaciones no utilizan celdas espectroscópicas y fotoacústicas como detección. El efecto fototérmico es utilizado primeramente para generar un calentamiento modulado. La modulación de la temperatura resultante esta determinada por los detalles específicos de la propagación térmica dentro del material en cuestión, en adición a sus características de absorción óptica. El uso de un tratamiento de onda térmica fue en algunos aspectos otro redescubrimiento.

Una de las técnicas desarrolladas a partir de los efectos fototérmicos es la Radiometría Fototérmica Infrarroja (RFI), la cual fue aplicada en el desarrollo de este proyecto. La Radiometría Fototérmica Infrarroja (RFI), es una técnica de detección remota y también in-situ, con la cual se pueden estudiar las propiedades opto electrónicas, mediante la excitación de la superficie de la muestra con un rayo láser, que permite obtener imágenes térmicas y termoelectricas de la superficie de materiales semiconductores, aislantes y materiales metálicos.

2.2 Onda Térmica

Una onda térmica es la respuesta del medio a una fuente de calor periódica. Cuando una fuente de energía es enfocada sobre la superficie de un material sólido opaco, el material absorberá localmente parte de la energía incidente la cual producirá un flujo de calor en el material; si la energía incidente es modulada, entonces el flujo de calor producido es periódico.

Al hacer incidir un láser modulado sobre la superficie de una muestra producirá un flujo periódico de calor proveniente de las desexcitaciones no radiativas tanto de la red como de los portadores minoritarios.

Es importante entender desde el punto de vista físico y matemático que es una onda térmica, ya que en base a este concepto se pueden determinar las propiedades termoelectronicas de un material y es la base de la radiometría fototérmica infrarroja.

Las propiedades de la onda térmica son dependientes de la fuente modulada de

calor así como de las propiedades térmicas y electrónicas del material analizado, por eso es importante conocer los mecanismos de transferencia de calor y como se llevan a cabo.

2.3 Transferencia de Calor

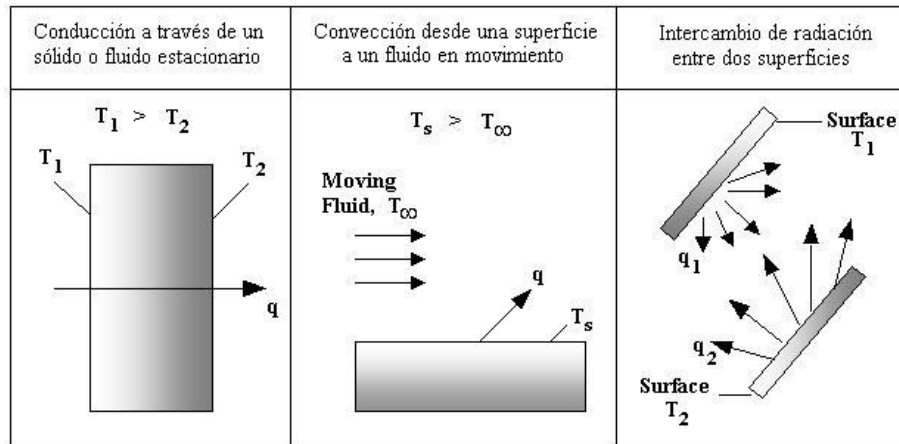


Figura 2.1: Mecanismos de transferencia de calor en materiales sólidos

Donde quiera que exista una diferencia de temperatura en un medio o entre cuerpos, ocurrirá una transferencia de calor. La transferencia de calor desde o hacia un material puede ocurrir por una combinación de procesos, conducción, convección y radiación. La figura 2.1 muestra esquemáticamente estas tres formas de transferencia de calor. En sólidos, la energía térmica es transferida por las vibraciones de la red (Fonones), y en el caso de los metales, por conducción de electrones. También están involucrados dos mecanismos en la transferencia de calor por convección. En adición a la transferencia de calor debido al movimiento molecular al azar (difusión),

hay también la posibilidad de transferencia de energía térmica por el bulto (cuerpo), o macroscópico, por el movimiento de un fluido en contacto con la superficie calentada.

Estos procesos de transferencia de calor en materiales sólidos se pueden comprender (cuantificarse) por medio de la aplicación de una ecuación apropiada que pueda utilizarse para calcular la cantidad de energía que es transferida por unidad de tiempo.

Es importante conocer los mecanismos de transferencia de calor por conducción y convección para tener conocimiento mas amplio de los principios en que se basan estos mecanismos, aunque el enfoque principal de esta tesis esta enfocada a hacia la transferencia de calor por radiación.

2.3.1 Transferencia de calor por conducción

En la transferencia de calor por conducción, figura 2.1a, se emplea la ecuación conocida como la ley de Fourier. La difusión de calor depende de la geometría de la foto generación (Perfil de la onda térmica). Para un flujo de calor unidimensional en un sólido, la ecuación aplicada es:

$$q_{cd} = -k \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.1)$$

El flujo de calor $q_{cd}(W m^{-2})$, es la velocidad de transferencia de calor por unidad de área en la dirección x la cual es proporcional al gradiente de temperatura en esta dirección $\partial T / \partial x$. La constante de proporcionalidad k es la propiedad de transpor-

te conocida como conductividad térmica ($Wm^{-1}K^{-1}$). El signo menos es consecuencia del hecho que el calor es transferido en la dirección del decremento de la temperatura. Cabe hacer notar que el flujo de calor es una cantidad vectorial.

2.3.2 Transferencia de calor por convección

Para el flujo de calor por convección, figura 2.1b, la ecuación es de la forma:

$$q_{cv} = h(T_s - T_\infty) \quad (2.2)$$

donde q_{cv} , flujo de calor por convección (Wm^{-2}), es proporcional a la diferencia de temperatura entre la superficie del material y del fluido, T_s y T_∞ respectivamente. Esta ecuación es conocida como la ley de Newton de enfriamiento, en la cual la constante de proporcionalidad $h(Wm^{-2}K^{-1})$ es el coeficiente de transferencia de calor por convección.

2.3.3 Transferencia de calor por radiación

La transferencia de calor por radiación es característica de toda la materia a una temperatura diferente de cero absoluto y ocurre por la emisión de energía electromagnética, en contraste a los mecanismos de conducción y convección de transferencia de calor como se muestran en la figura 2.1c.

La radiometría fototérmica infrarroja se basa en la transferencia de calor por radiación, y conducción para el caso de muestras solidas, donde el flujo máximo de calor

emitido por un cuerpo esta dado por la ley de Stefan - Boltzmann:

$$q_{rd} = \varepsilon \sigma_{sb} T_s^4 \quad (2.3)$$

donde T_s es la temperatura absoluta (K) de la superficie y σ_{sb} es la constante de Stefan - Boltzmann ($5.67 \times 10^{-8} W m^{-2} K^{-4}$), ε es la emisividad de una superficie real y es un parámetro que caracteriza las propiedades radiativas de la superficie del material.

Solo un radiador perfecto, frecuentemente llamado cuerpo negro, podría emitir tanta energía como ésta, para el caso de un cuerpo negro en radiometría la conversión de energía electromagnética en calor es 100%. Para un cuerpo negro $\varepsilon = 1$. Esta propiedad indica que tan eficiente es la conversion de la radiacion electromagnética en calor, para el caso de una superficie real $\varepsilon < 1$. En el caso de silicio es $\varepsilon = 0.6$, esto significa que tiene una eficiencia de radiación de un 60%, comparada con un radiador ideal (cuerpo negro).

La determinación de la velocidad neta a la cual la radiación es intercambiada entre las superficies es generalmente una materia compleja. Sin embargo, un caso especial ocurre frecuentemente en la práctica e implica el intercambio neto entre una pequeña superficie y una superficie mucho mas grande que rodea totalmente a la primera. La transferencia de calor por radiación para este caso está dada por:

$$q = \varepsilon \sigma_{sb} A (T_s^4 - T_b^4) \quad (2.4)$$

En la ecuación 2.4 A es el área de la superficie más pequeña y T_b es la temperatura de los alrededores.

En la radiometría fototérmica infrarroja los cambios en la temperatura inducida son pequeños, y solamente es necesario considerar el efecto de la conducción térmica. El flujo periódico del calor resultante del material es un proceso difusivo que produce una distribución de temperatura periódica la cual es llamada onda térmica. Esta onda es espacialmente pesada, y tiene la frecuencia de modulación de la fuente electromagnética (láser), (f) , la profundidad de penetración (longitud de difusión) depende de la frecuencia de modulación de la fuente y posiblemente de transformaciones de fase, está dada por:

$$\mu(f) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}} \quad (2.5)$$

Donde α es la difusividad térmica, f es la frecuencia.

2.4 Generación y Propagación de una onda térmica

Cuando una fuente de energía es enfocada sobre la superficie de un material opaco, el material absorberá parte de la radiación electromagnética incidente. Esta producirá un flujo periódico de calor en un área del material seguido por un proceso de desexcitación no radiativo y por consiguiente se tendrá un proceso difusivo con una distribución periódica de temperatura.

En la Radiometría Fototérmica Infrarroja, una onda térmica es generada en una muestra por una fuente de rayo láser periódicamente modulado incidente sobre la superficie de la muestra y medida por medio de la emisión radiométrica modulada (infrarrojo), figura 2.2. Esta onda es espacialmente amortiguada, y tiene una modu-

lación de frecuencia (f) dependiente de la profundidad de penetración (longitud de difusión).

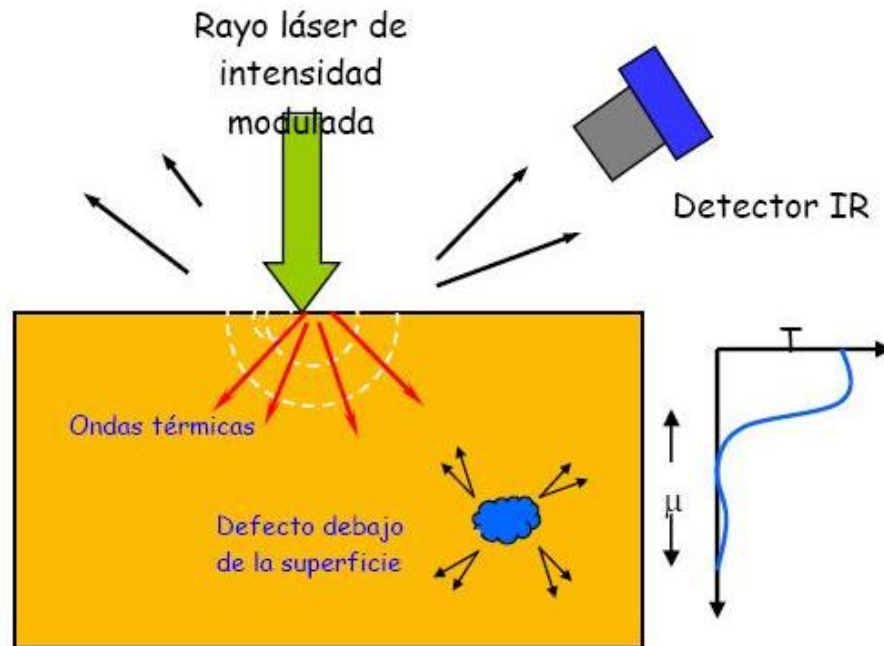


Figura 2.2: Representación esquemática de la difusión periódica de la onda térmica

Las características de una onda térmica y su comportamiento pueden entenderse considerando la geometría más simple, para el caso de una onda plana. El flujo de calor dependiente del tiempo está gobernado por la ecuación de difusión, como se indica a continuación:

$$k = \frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.6)$$

Donde T es la distribución de la temperatura a partir del equilibrio, ρ es la densidad de masa, c es el calor específico, k es la conductividad del medio.

La distribución de temperatura T es generada por una fuente periódica de calor

representada por $e^{-j\omega t}$, donde ω es la frecuencia angular de la fuente de calor. La ecuación diferencial de difusión de calor 2.6 puede escribirse en la forma de una onda térmica de la ecuación de Helmholtz, utilizando una transformada de Fourier como sigue:

$$k = \frac{d^2 T(x, t)}{dx^2} - q^2 T(x, \omega) = 0 \quad (2.7)$$

donde q es el número de onda complejo

$$q = \frac{1 + i}{\mu} \quad (2.8)$$

donde μ es la longitud de difusión térmica (referida también como la constante de amortiguamiento), y es igual a la longitud de onda, λ_{th} , dividida entre 2π

$$\mu = \frac{\lambda_{th}}{2\pi} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}} \quad (2.9)$$

Con

$$\alpha = \frac{k}{\rho c} \quad (2.10)$$

Donde α es la difusividad térmica (medición de la propagación del calor en un material), f es la modulación de la frecuencia y k es la conductividad térmica del material.

La ecuación 2.21 puede resolverse para obtener la ecuación de la onda térmica unidimensional en un material isotrópico, de la propagación en la dirección- x , de

acuerdo a la siguiente ecuación:

$$T(x, t) = T_0 e^{i(qx - \omega t)} \quad (2.11)$$

Donde T_0 es la temperatura en la superficie producida por la fuente.

Las ondas térmicas son fuertemente amortiguadas, como puede verse en la ecuación 2.11 la cual muestra un decaimiento en la amplitud de una onda térmica con la distancia a partir de la superficie. La ecuación 2.11 muestra también la profundidad de penetración que cambia con la frecuencia de modulación. Para bajas frecuencias, se observa una penetración profunda, y para altas frecuencias, se observa una penetración superficial.

Otra interesante propiedad de las ondas térmicas es la consideración de reflexión entre medios de diferentes características térmicas. El coeficiente de reflexión de la onda térmica R , para la interfase entre el medio 1 (masa) y el medio 2 (aire) está dado por:

$$R_{21} = \frac{1 - b_{21}}{1 + b_{21}} \quad (2.12)$$

Donde

$$b_{21} = \sqrt{\frac{(\rho ck)_2}{(\rho ck)_1}} = \sqrt{\frac{e_2}{e_1}} \quad (2.13)$$

e_2 y e_1 son las efusividades térmicas de los medios 2 y 1, respectivamente. La efusividad térmica es la propiedad preferida cuando nos referimos a fronteras térmicas.

Es importante notar que en realidad las ondas térmicas no se reflejan como lo hacen los rayos en campos ópticos. Sin embargo, el hecho de que la interfase de la onda térmica puede ser matemáticamente modelada utilizando un coeficiente de refle-

xión ha llevado a la falsa idea en la comunidad fototérmica que las ondas térmicas realmente se reflejan. Tal modelo se ha introducido meramente por conveniencia matemática y ha sido reforzado por una fuerte concordancia entre la teoría y la experimentación. La existencia del fenómeno de reflexión en las ondas térmicas fue explicada primero por Shen y Mandelis. Mandelis argumentó, que de acuerdo a la ley de Fourier de la conducción de calor es:

$$F(x, t) = -k\nabla T(x, t) \quad (2.14)$$

Donde F es el flujo térmico, T es la temperatura, y k es la conductividad térmica del material, la conducción de la transferencia de calor es unidireccional y solo activada por la existencia de gradientes de temperatura que generan flujos netos de calor en direcciones apropiadas de un material. Por lo tanto, a diferencia de la propagación convencional de los campos de onda, las ondas térmicas no pueden sostener reflexiones en las fronteras donde las propiedades termofísicas cambian abruptamente. En lugar de esto, la velocidad de propagación en la frontera aumenta ($e_2 > e_1$) o decrece ($e_2 < e_1$) de acuerdo a las propiedades térmicas de la frontera.

Mandelis además explicó que la ecuación de difusión es una ecuación diferencial parabólica (de primer orden en tiempo) más que hiperbólica (de segundo orden en tiempo). La propagación de las ondas tal como las del sonido se representa por una ecuación diferencial hiperbólica. En la ecuación diferencial hiperbólica, la cual tiene dos curvas características (ley cuadrática) que son soportadas por la propagación hacia adelante y hacia atrás. Esto es significativo, ya que una ecuación diferencial parabólica solo tiene una curva característica (ley lineal), y así no puede soportar la propagación hacia atrás. Estrictamente hablando, la terminología de “reflexión” y

“refracción” en las interfaces es inexacta en el contexto de ondas térmicas. Mandelis definió correctamente dos nuevos términos, acumulación de energía térmica (el flujo hacia delante decrece), y disminución de energía térmica (el flujo hacia delante se incrementa). En resumen, las reflexiones de la onda térmica en las interfaces no son físicamente posibles debido a la unidireccionalidad (conducción del gradiente térmico) y la naturaleza no cuadrática de la difusión térmica de las ondas.

2.5 Fenómenos de Transporte de Portadores

2.5.1 Arrastre de Portadores: Movilidad

Considerando una muestra de semiconductor tipo-n con concentración de donadores uniforme y en equilibrio térmico. Los electrones en la banda de conducción de los semiconductores son esencialmente partículas libres, debido a que no están asociadas con ninguna red en particular ni con un sitio del donador. La influencia de la red cristalina es incorporada en la masa efectiva de los electrones de conducción los cuales se diferencian algo de la masa de los electrones libres. Bajo equilibrio térmico, la energía térmica promedio de un electrón de conducción puede ser obtenida desde el teorema de equipartición de energía: $\frac{1}{2}kT$ unidades por grado de libertad, donde k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. Los electrones en los semiconductores tienen tres grados de libertad, pueden moverse en un espacio tridimensional. Por tanto, la energía cinética de los electrones se obtiene de

$$\frac{1}{2}m_n v_{th}^2 = \frac{3}{2}kT \quad (2.15)$$

donde m_n es la masa efectiva de los electrones y v_{th} es el promedio de velocidad térmica. A temperatura ambiente ($300K$) la velocidad térmica en la ecuación 2.15 es del orden de $10^7 cm/s$ para el silicio.

Los electrones en los semiconductores, por lo tanto están moviéndose rápidamente en todas direcciones. El movimiento térmico de un electrón puede ser visualizado como una dispersión al azar de colisiones con átomos de la red, átomos de impurezas y otros centros de dispersión. El promedio de distancias entre colisiones es llamado *trayectoria libre media* y el tiempo promedio entre colisiones es llamado *tiempo libre medio*. Con un valor típico de $10^{-5}cm$ para la trayectoria libre media y cerca de $1ps$ para el tiempo libre medio.

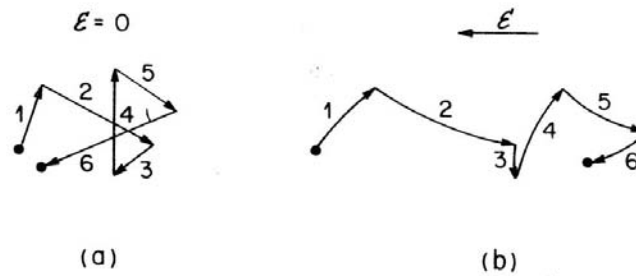


Figura 2.3: Trayectoria esquemática de un electrón en un semiconductor

Cuando se aplica un pequeño campo eléctrico \mathcal{E} a la muestra de semiconductor cada electrón experimentará una fuerza $-q\mathcal{E}$ desde el campo y será acelerado a lo largo del campo durante el tiempo entre colisiones. Por tanto, una componente de velocidad adicional será superpuesta sobre el movimiento térmico de los elec-

trones. Este componente adicional es llamado *velocidad de arrastre*. El desplazamiento combinado de un electrón debido al movimiento térmico y la componente de arrastre es ilustrada en la figura 2.3. Notar que hay un desplazamiento de red de los electrones en dirección opuesta al campo aplicado.

Podemos obtener la velocidad de arrastre v_n igualando el momentum aplicado a un electrón durante el vuelo libre de colisiones al momentum ganado por el electrón en el mismo periodo; esto es,

$$-q\mathcal{E}\tau_c = m_n v_n \quad (2.16)$$

o

$$v_n = -\left(\frac{q\tau_c}{m_n}\right)\mathcal{E} \quad (2.17)$$

La ecuación 2.17 establece que la velocidad de arrastre del electrón es proporcional al campo eléctrico aplicado. El factor de proporcionalidad depende del tiempo libre medio y de la masa efectiva. El factor de proporcionalidad es llamado *movilidad del electrón* μ_n en unidades de $cm^2/V \cdot s$ o

$$\mu_n \equiv \frac{q\tau_c}{m_n} \quad (2.18)$$

Así

$$v_n = -\mu_n \mathcal{E} \quad (2.19)$$

La movilidad es un parámetro muy importante para las propiedades de transporte porque describe como el movimiento de un electrón esta fuertemente influenciado por un campo eléctrico aplicado. Una expresión similar puede ser escrita para los huecos en la banda de valencia:

$$v_p = \mu_p \mathcal{E} \quad (2.20)$$

donde v_p es la velocidad de arrastre del hueco y μ_p es la movilidad del hueco. No tiene signo negativo porque el arrastre de los huecos es en la misma dirección del campo eléctrico.

2.5.2 Difusión de Portadores

Una corriente importante en el componente puede existir si hay una variación espacial de concentración de portadores; esto es, los portadores tienden a moverse de una región de alta concentración a una región de baja concentración. Esta componente de corriente es llamada corriente de difusión.

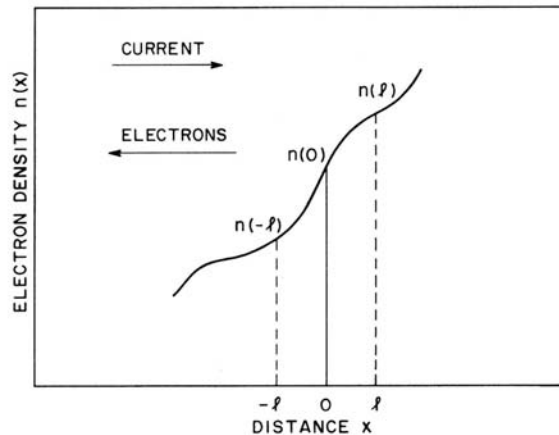


Figura 2.4: Concentración de electrones vs. distancia; l es la trayectoria media libre. La dirección de los electrones y la corriente de flujo es indicada por las flechas

Para entender el proceso de difusión asumimos una densidad electrónica que varía en la dirección- x , como se muestra en la figura 2.4. El semiconductor está a una temperatura uniforme, así que la energía promedio de electrones varía con x , solo

varía la densidad $n(x)$. Consideremos el número de electrones cruzando el plano a $x = 0$ por unidad de tiempo y por unidad de área. Porque a temperatura finita los electrones tienen un movimiento aleatorio con velocidad térmica v_{th} y una trayectoria libre media l . Se hace notar que $l = v_{th}\tau_c$, donde τ_c es el tiempo libre medio. Los electrones en $x = -l$, una trayectoria media libre en el lado izquierdo, tiene igual oportunidad de moverse de izquierda a derecha, en un tiempo libre medio τ_c , un medio de ellos se moverán cruzando el plano $x = 0$. El rango promedio de flujo de electrones por unidad de área F_1 cruzando el plano $x = 0$ desde la izquierda es entonces

$$F_1 = \frac{1/2n(-l) \cdot l}{\tau_c} = \frac{1}{2}n(-l) \cdot v_{th} \quad (2.21)$$

Similarmente el rango promedio de flujo de electrones por unidad de área F_2 en $x = l$ cruzando el plano $x = 0$ desde la derecha es

$$F_2 = \frac{1}{2}n(l) \cdot v_{th} \quad (2.22)$$

El flujo neto de portadores de izquierda a derecha es

$$F = F_1 - F_2 = \frac{1}{2}v_{th}[n(-l) - n(l)] \quad (2.23)$$

Aproximando las densidades en $x = \pm l$ por los primeros dos términos de una serie de expansión de Taylor, obtenemos

$$F = \frac{1}{2}v_{th} \left[\left(n(0) - l \frac{dn}{dx} \right) - \left(n(0) + l \frac{dn}{dx} \right) \right] = -v_{th}l \frac{dn}{dx} \equiv -D_n \frac{dn}{dx} \quad (2.24)$$

donde $D_n \equiv v_{th}l$ es llamada difusividad. Ya que cada electrón posee una carga $-q$, el flujo de portadores obtenido alcanza una corriente

$$J_n = -qF = qD_n \frac{dn}{dx} \quad (2.25)$$

La corriente de difusión es proporcional a la derivada espacial de la densidad de electrones. La corriente de difusión resulta de un movimiento térmico aleatorio de portadores en un gradiente de concentración. Para una densidad de electrones que incrementa con x , el gradiente es positivo, y los electrones se difundirán hacia la dirección negativa $x-$. La corriente es positiva y fluye en la dirección opuesta a la de los electrones como se muestra en la figura 2.4.

La ecuación 2.25 puede ser escrita de una manera más útil usando el teorema de equipartición de energía para un caso unidimensional. Podemos escribir

$$\frac{1}{2}m_n v_{th}^2 = \frac{1}{2}kT \quad (2.26)$$

Sustituyendo las ecuaciones 2.18 y 2.26 dentro de la ecuación 2.25 y usando la relación $l = v_{th}\tau_c$ obtenemos

$$J_n = qD_n \frac{dn}{dx} = q \left(\frac{kT}{q} \mu_n \right) \frac{dn}{dx} \quad (2.27)$$

Por tanto

$$D_n = \left(\frac{kT}{q} \right) \mu_n \quad (2.28)$$

La ecuación 2.28 es conocida como *relación de Einstein*. Esta relaciona las dos constantes importantes (movilidad y difusividad) que caracterizan el transporte de portadores en un semiconductor por difusión y por arrastre. La relación de Einstein también puede ser aplicada entre D_p y μ_p .

2.5.3 Procesos de Generación y Recombinación

Cuando las condiciones de equilibrio térmico son alteradas existe un proceso para restablecer el equilibrio en el sistema. En el caso de una inyección excesiva de portadores, el mecanismo que restablece el equilibrio es la recombinación de los portadores minoritarios inyectados con los portadores mayoritarios. Dependiendo de la naturaleza del proceso de recombinación, la energía resultante de este proceso puede ser emitida como un fotón o disipada como calor sobre la red. Cuando un fotón es emitido, el proceso es llamado recombinación radiativa; en otro caso, es llamada recombinación no-radiativa.

El fenómeno de recombinación puede ser clasificado en proceso directo e indirecto. La recombinación directa también llamada recombinación banda-a-banda domina generalmente a los semiconductores de bandgap-directo, como el arseniuro y el antimoniuro de galio. Mientras que la recombinación indirecta domina a los semiconductores de bandgap indirecto, como el silicio.

Recombinación Directa

Considerando un semiconductor con bandgap-directo en equilibrio térmico. Las vibraciones térmicas continuas de los átomos de la red causan que algunos enlaces entre átomos vecinos se rompan. Cuando se rompe un enlace se genera un par electrón-hueco. En términos de los diagramas de bandas, la energía térmica permite a un electrón de valencia hacer una transición hacia arriba a la banda de conducción dejando un hueco en la banda de valencia. Este proceso es llamado ge-

neración de portadores y es representado por la tasa de generación G_{th} (número de pares electrón-hueco generado por cm^3 por segundo). Cuando un electrón hace una transición hacia abajo desde la banda de conducción a la banda de valencia, un par electrón hueco es aniquilado. Este proceso inverso es llamado recombinación; este es representado por la tasa de recombinación R_{th} . Bajo condiciones de equilibrio térmico, la tasa de generación G_{th} debe de ser igual a ala tasa de recombinación R_{th} , así la concentración de portadores permanecerá constante.

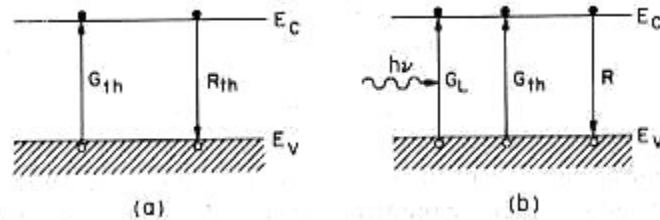


Figura 2.5: Generación y Recombinación Directas de pares electrón-hueco

Cuando se introduce un exceso de portadores a un material semiconductor de band-gap - directo, la probabilidad de que los electrones y huecos se recombinen directamente es alta, esto debido a que la parte baja de la banda de conducción y la parte alta de la banda de valencia se alinean y no se requiere un momentum de cristal adicional para la transición a través del bandgap. La tasa de recombinación directa R se espera que sea proporcional al número de electrones disponibles en la banda de conducción y a los huecos disponibles en la banda de valencia, esto es

$$R = \beta n_{n0} p_{n0} \quad (2.29)$$

donde β es la constante de proporcionalidad. En equilibrio térmico la tasa de re-

combinación debe ser balanceada por la tasa de generación. Por tanto, para un semiconductor tipo-n, tenemos

$$G_{th} = R_{th} = \beta n_{no} p_{no} \quad (2.30)$$

donde n_{no} y p_{no} representan las densidades de electrones y huecos en un semiconductor tipo-n en equilibrio térmico. Cuando incidimos una luz sobre el semiconductor se producen pares electrón-hueco a una tasa G_L , la concentración de portadores está arriba de los valores en equilibrio. La tasa de recombinación y generación es

$$R = \beta n_n p_n = \beta (n_{no} + \Delta n)(p_{no} + \Delta p) \quad (2.31)$$

$$G = G_L + G_{th} \quad (2.32)$$

donde Δn y Δp son la concentración excesiva de portadores, obtenidos por

$$\Delta n = n_n - n_{n0} \quad (2.33)$$

$$\Delta p = p_n - p_{n0} \quad (2.34)$$

y $\Delta n = \Delta p$ para mantener la neutralidad de carga.

La razón de cambio de concentración de huecos es obtenida por

$$\frac{dp_n}{dt} = G - R = G_L + G_{th} - R \quad (2.35)$$

En estado estacionario, $dp_n/dt = 0$. De la ecuación 2.35 tenemos

$$G_L = R - G_{th} \equiv U \quad (2.36)$$

donde U es la razón de recombinación de red. Sustituyendo la ecuación 2.30 y 2.31 en 2.36

$$U = \beta(n_{n0} + p_{n0} + \Delta p)\Delta p \quad (2.37)$$

Para bajos niveles de inyección Δp , $p_{n0} \ll n_{n0}$, la ecuación 2.37 es simplificada a

$$U \cong \beta n_{n0} \Delta p = \frac{p_n - p_{n0}}{\frac{1}{\beta n_{n0}}} \quad (2.38)$$

La razón de recombinación de red es proporcional al exceso de concentración de portadores minoritarios. Obviamente $U = 0$ en equilibrio térmico. La constante de proporcionalidad $1/\beta n_{n0}$ es llamada el tiempo de vida τ_p del exceso de portadores minoritarios, o

$$U = \frac{p_n - p_{n0}}{\tau_p} \quad (2.39)$$

donde

$$\tau_p \equiv \frac{1}{\beta n_{n0}} \quad (2.40)$$

El significado físico del tiempo de vida puede ser mejor ilustrado por la respuesta transitoria de un dispositivo después de remover una fuente de luz repentinamente. Consideramos una muestra tipo-n

ANTIMONIURO DE GALIO (GaSb)

El antimoniuro de galio es semiconductor compuesto del grupo III-V con una alta movilidad de electrones. Su relativamente bajo bandgap del GaSb, 0.725eV a 300K le da un buen rango a los detectores y fuentes de infrarrojo [18]. Obleas de GaSb pueden ser crecidas usando la técnica de Czochralski, para producir obleas de 3".

En años recientes el Antimoniuro de Galio (GaSb) ha alcanzado una interesante posición entre los compuestos semiconductores del grupo III - V porque de sus parámetros de red han alcanzado tecnológicamente importantes soluciones de semiconducción de sólidos cuyos bandgaps están en el rango entre 0.3 y 1.58 eV [19] correspondientes a longitudes de onda de 0.8 a $4.3\mu\text{m}$. Esta es una característica importante porque la posición de la ventana de pérdida mínima de las actuales fibras ópticas de sílice usadas en sistemas de comunicación esta localizada en $1.55\mu\text{m}$. En este sentido, las estructuras basadas en sustratos de GaSb presentan potenciales aplicaciones en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos como fotodetectores , celdas termofotovoltaicas, los cuales han mostrado alta eficiencia cuántica, dispositivos de altas frecuencias y diodos láser con muy bajo voltaje de umbral. Para habilitar el desarrollo de estos prometedores dispositivos de nueva generación son requeridos sustratos de GaSb de buena calidad. GaSb sin dopar son materiales con comportamiento tipo-p teniendo una concentración de huecos del orden de $10^{16} - 10^{17}\text{cm}^{-3}$

3. ANTIMONIURO DE GALIO (GaSb)

Propiedades Básicas de GaSb	
Estructura Cristalina	Zinc-Blenda
Número de átomos en 1cm^3	3.53×10^{22}
Densidad	5.61gcm^{-3}
Constante dieléctrica	15.7
Masa efectiva del electrón	$0.041m_0$
Masa efectiva del hueco m_h	$0.4m_0$
Afinidad electrónica	4.06eV
Constante de Red	6.09593 \AA
Energía óptica del fonón	0.0297eV

Tabula 3.1: Propiedades Básicas del GaSb a 300 K

Propiedades Eléctricas de GaSb	
Movilidad de electrones	$3000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
Movilidad de huecos	$1000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
Coefficiente de difusión de electrones	$75\text{cm}^2/\text{s}$
Coefficiente de difusión de huecos	$25\text{cm}^2/\text{s}$
Velocidad térmica de electrones	$5.8 \times 10^5\text{m}/\text{s}$
Velocidad térmica de huecos	$2.1 \times 10^5\text{m}/\text{s}$

Tabula 3.2: Propiedades Eléctricas del GaSb

3.1 Estructura Zinc-Blenda

La estructura del diamante puede considerarse como dos estructuras fcc desplazadas entre sí por un cuarto de la diagonal del cuerpo. La estructura Zinc-blenda se obtiene como resultado de situar átomos de Zn en una red fcc y átomos de S sobre otra red fcc. La celda convencional es un cubo. Las coordenadas de los átomos de Zn son 000 ; $0\ 1/2\ 1/2$; $1/2\ 0\ 1/2$; $1/2\ 1/2\ 0$; las coordenadas de los átomos S son $1/4\ 1/4$; $1/4\ 3/4\ 3/4$; $3/4\ 1/4\ 3/4$; $3/4\ 3/4\ 1/4$. La red es fcc. Existen cuatro moléculas de ZnS por celda convencional. Alrededor de cada átomo existen cuatro átomos igualmente espaciados del tipo opuesto, distribuidos en los vértices de un tetraedro regular.

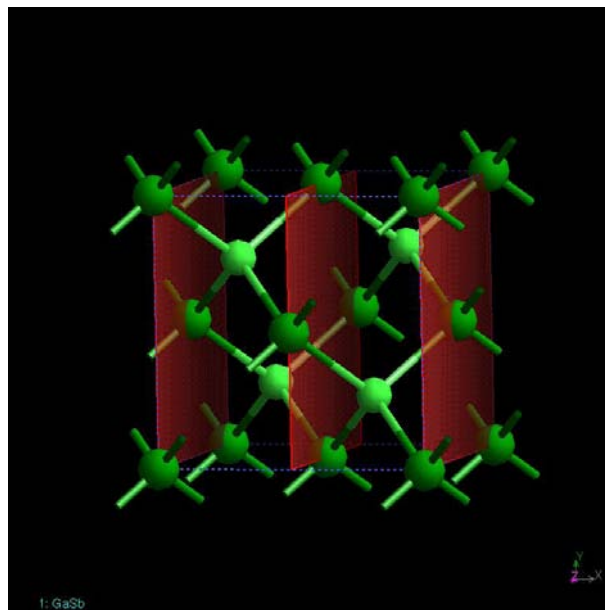


Figura 3.1: Estructura Zinc-blenda de GaSb dirección 200

La estructura del diamante permite una operación de simetría de inversión alrededor

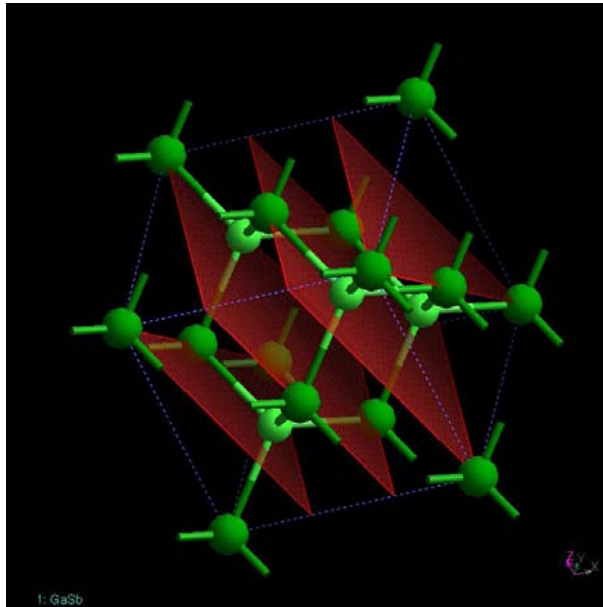


Figura 3.2: Estructura Zinc-blenda de GaSb dirección 311

de un centro. En las figuras 3.1 y 3.2 se muestra esquemáticamente la estructura cristalina del Antimoniuro de Galio en las direcciones 200 y 311 respectivamente.

3.2 Técnicas de Crecimiento

3.2.1 Método de Czochralski

La técnica de Czochralski para el crecimiento de cristales usa un aparato llamado *puller*. En la figura 3.3 se presenta un esquema de los componentes de este aparato. Durante el proceso para el crecimiento cristalino por medio de esta técnica el silicio policristalino es colocado en el crisol y la temperatura del horno es elevada arriba

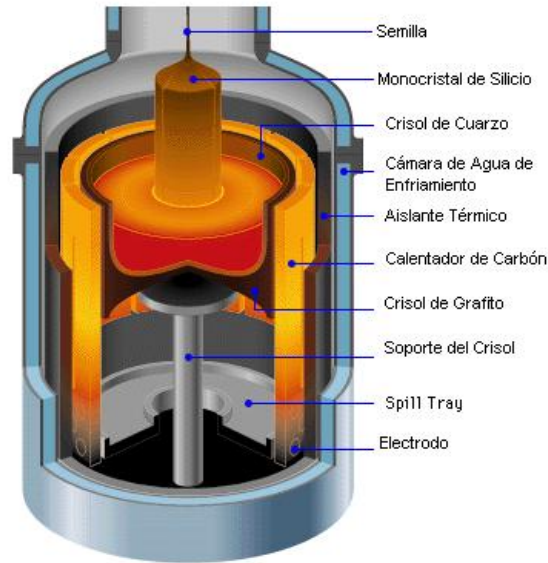


Figura 3.3: Diagrama esquemático de los componentes del “Puller”

del punto de fusión del silicio. Una muestra del cristal a crecer, llamada semilla, se introduce en el silicio fundido y se hace girar levantándola lentamente, el soporte con la semilla en un sentido y el crisol en sentido contrario. El progresivo enfriamiento en la interfase sólido-líquido proporciona un Si monocristalino con la misma orientación cristalina que la semilla pero de mayor diámetro, figura 3.4.

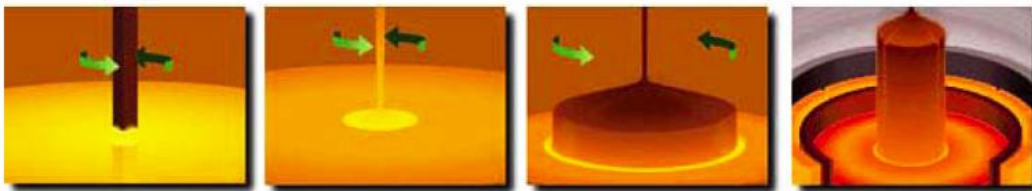


Figura 3.4: Procedimiento de crecimiento cristalino por el método de Czochralski

El diámetro dependerá de la temperatura, la velocidad de elevación y rotación de la semilla y de las velocidades de rotación del crisol.

Incorporando pequeñas cantidades de elementos de impurezas a la zona fundida, pueden elaborarse cristales tipo n o p , con cualquier contenido de impurezas deseado. Se debe permitir un margen apropiado para la segregación de impurezas en la interfaz de crecimiento cuando se calcula la cantidad de impurezas requerida. Los principales efectos de segregación en el silicio son:

- La concentración de dopante del Si solidificado es inferior a la del Si fundido.
- La concentración del dopante aumenta a medida que la barra de cristal crece.
- La concentración de impurezas es menor en lado de la semilla que en el otro extremo.

La técnica de Czochralski también se puede usar para hacer crecer monocristales de los compuestos intermetálicos III-V; pero para estas sustancias se requiere casi siempre un sistema cerrado para minimizar las pérdidas de los compuestos volátiles.

3.2.2 Método de Bridgman

La figura 3.5 muestra un sistema Bridgman el cual es un horno de dos zonas usado para el crecimiento de monocristales de compuestos III-V, principalmente arseniuro de galio. La zona a mano izquierda está establecida a una temperatura de ($\sim 610^{\circ}\text{C}$) para mantener una sobrepresión en el arsénico, mientras la zona a mano

derecha es mantenida a una temperatura arriba del punto de fusión del arseniuro de galio ($\sim 1240^{\circ}\text{C}$). El tubo sellado esta hecho de cuarzo y el contenedor, en forma de canoa, esta hecho de grafito. En operación el contenedor tiene una carga de arseniuro de galio policristalino, con el arsénico puesto al final del tubo.

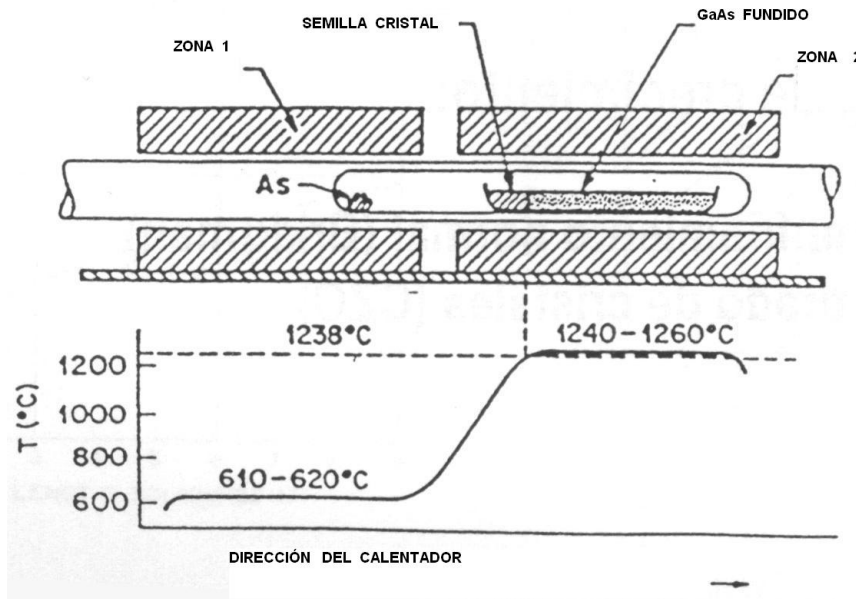


Figura 3.5: Diagrama esquemático de la técnica de Bridgman para el crecimiento de monocristales

Mientras el horno se mueve hacia la derecha, el material fundido se va enfriando en uno de los extremos. Usualmente hay una semilla colocada a la izquierda en un extremo del contenedor para establecer una orientación específica del cristal. El enfriamiento gradual (solidificación) desde la fase fundida permite que un monocristal se propague a la interfaz sólido-líquido.

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

4.1 Radiometría Fototérmica Infrarroja

La Radiometría Fototérmica Infrarroja (RFI) como una técnica de caracterización fue propuesta originalmente en 1978 por Nordal y Kanstad [11] para obtener, sin contacto, espectros de absorción de materiales no electrónicos. Cuando un material es irradiado con una fuente luminosa de intensidad modulada, esta eleva la temperatura en la superficie de la muestra, como resultado de la absorción de la radiación y de la conversión de la energía de los procesos no-radiativos, los cuales pueden ser monitoreados a través de las oscilaciones de la emisión infrarroja de cuerpo negro (ley de Planck). Midiendo tales variaciones en la emitancia IR es posible obtener información de las muestras y/o propiedades termofísicas.

Los principios físicos para la detección de señal RFI es la ley de radiación de cuerpo negro, la cual describe que la potencia radiada total emitida P , sobre un ancho de banda de detección infinito, de un cuerpo a temperatura de equilibrio T esta dada por

$$P = \varepsilon\sigma T^4 \tag{4.1}$$

donde σ es la constante de Planck y ε es la emisividad del cuerpo.

Si el cambio de temperatura en la superficie de la muestra δT , inducido fototérmicamente, es pequeño comparado con la temperatura de equilibrio, el cambio en la emitancia radiada es

$$\delta P \approx 4\varepsilon\sigma T^3\delta T \quad (4.2)$$

Para materiales semiconductores existen dos fuentes para la emisión infrarroja, junto con las emisiones infrarrojas que existen a temperatura ambiente, como lo predice la ley de cuerpo negro de Planck, habrá una emisión IR debido a las fluctuaciones de temperatura resultantes de la relajación no-radiativa de portadores.

Cuando un semiconductor es ópticamente excitado con fotones monocromáticos de energía $\hbar\omega_0$ más grande o del orden de su energía fundamental de gap E_g , ocurren varios procesos los cuales resultan en la generación de fuentes de energía térmica en el semiconductor.

La absorción óptica del haz laser sobre el semiconductor resulta en excitación electrónica, primero transferencias de energía ultrarrápida y procesos de termalización intrabanda en estado excitado (colisiones portador-portador, portador-red, portador-defecto/impureza); seguido de cinéticas de recombinación interbanda, mucho más lentas, del orden de μs , (banda a banda, banda a defecto).

Después de que se produce la absorción óptica y la excitación de portadores, el flujo de fotones de radiación IR de cuerpo negro desde la superficie y del volumen de un semiconductor es el resultado de la absorción de la red y de la termalización debida a la desexcitación de portadores elementales.

4.2 Radiometría de Fotoportadores

En un semiconductor foto excitado, con un gap E_g , un haz incidente proveniente de una fuente externa de excitación óptica que contenga una energía super-band-gap tal que $h\nu > E_g$, es absorbida y puede generar portadores libres los cuales pueden, consecuentemente, seguir muchas trayectorias de des-excitación, como lo muestra la figura 4.1, para un material tipo n.

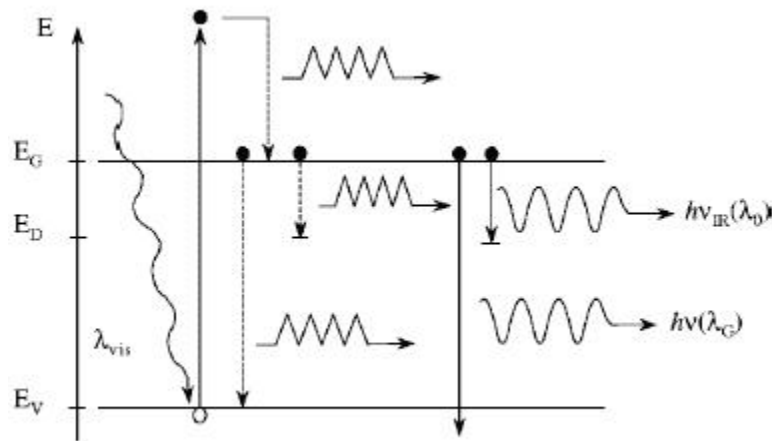


Figura 4.1: Diagrama esquemático de principio de RFP

Decaimientos ultrarrápidos de la banda de conducción hacia la banda de valencia, a través de transiciones no-radiativas y emisión de fotones, aumentan la temperatura del semiconductor de una manera local. Los portadores libres pueden difundirse dentro del material en un tiempo conocido como tiempo de vida, τ , y pueden recombinarse con portadores de carga opuesta a través del *bandgap* del material o dentro de los impurezas y/o estados intermedios de energía, generados por los defectos

dentro del band gap del material. Los mecanismos de recombinación entre electrón-hueco, con o sin la presencia de fotones, conducen a una conversión no radiativa de energía, emitiendo fonones (por ejemplo, en los semiconductores de gap indirecto, como el silicio) los cuales elevan aun mas la temperatura, o decaimientos radiativos los cuales producen fotones de poca energía cercana o sub-band-gap. Con la presencia de estados de impurezas o defectos dentro del band gap, los portadores libre caen a uno o muchos de esos estados pudiendo también ocurrir transiciones radiativas o no-radiativas. Nuevamente, estas transiciones no radiativas pueden aumentar la temperatura del cristal semiconductor a través de la generación de fonones acoplados a la red, mientras que las transiciones radiativas producen fotones de energía. En los materiales semiconductores actuales, puede existir una distribución de estado impurezas y defectos dentro de los cuales una des-excitación puede ocurrir. Por lo tanto, es mas relevante considerar el rango espectral completo de las emisiones infrarrojas de un cristal semiconductor foto-excitado: . Si la radiación super-band-gap de excitación es modulada en intensidad a una frecuencia , entonces la densidad de portadores libres foto-excitados constituye una onda de densidad de portadores amortiguada espacialmente(CW) u onda de difusión de portadores la cual oscila de manera difusiva desde la fuente de generación, bajo su gradiente de concentración, y recombina con un retraso en fase dependiente de un tiempo de retardo igual a su tiempo de vida estadístico, una propiedad estructural y sensible al proceso.

4.3 Espectroscopía Raman

MATERIALES Y MÉTODOS

5.1 Montaje Experimental

El sistema experimental utilizado se muestra en las figuras 5.1 y 5.11, el cual esta constituido por los siguientes componentes:

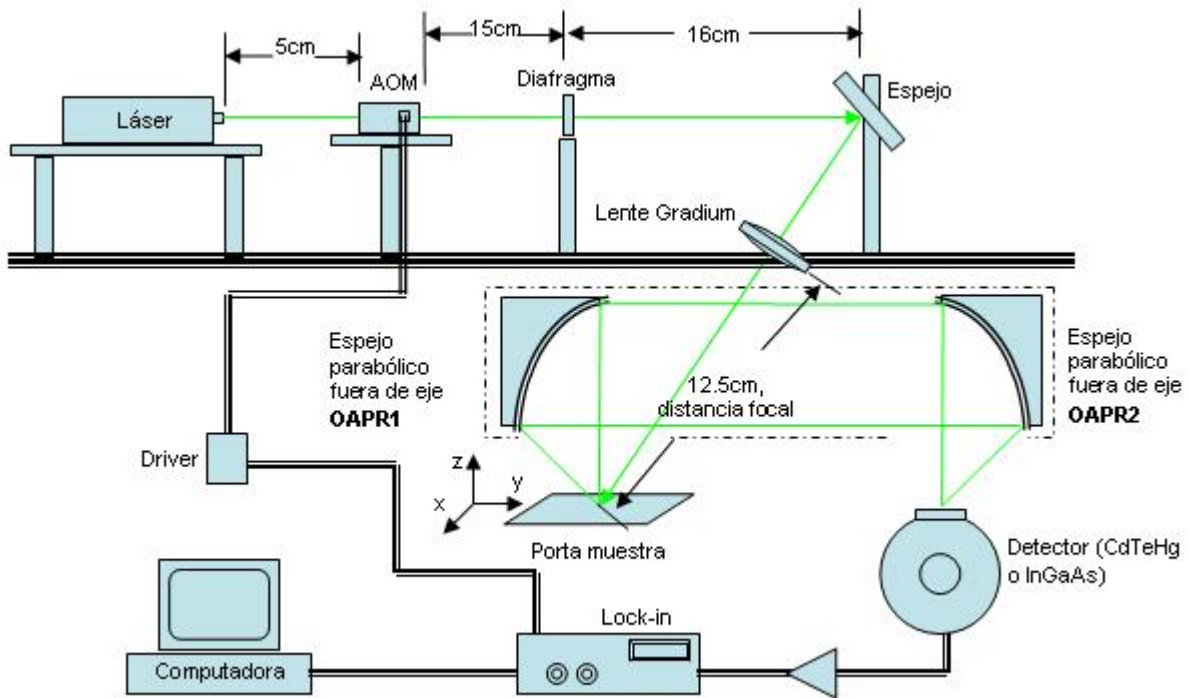


Figura 5.1: Montaje experimental de equipo de Radiometría Fototérmica Infrarroja y de Fotoportadores

1. Fuente de excitación. Láser semiconductor COHERENT™ modelo COM-

PASS 415 de $532nm$, $300mW$. Con un haz de perfil Gaussiano, e^{-2r^2/d^2} . Para que este láser alcance su estabilidad son necesarios 10 minutos (figura 5.2). Esta fuente es empleada para el calentamiento modulado de la muestra.

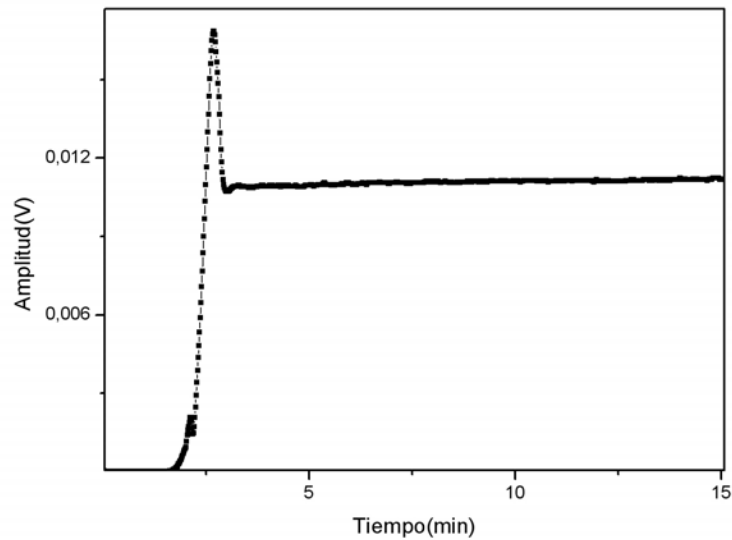


Figura 5.2: Estabilidad de la potencia del láser medida con detector de Si

2. **Modulador Acusto-óptico.** ISOMET modelo 1205C-2, de $PbMoO_4$ con un rango espectral de $0.442 - 1.5\mu m$, con un ancho de banda de información de $15MHz$ y una frecuencia central de $80MHz$.

La gráfica 5.3 muestra la curva del MTF típica correspondiente al modelo 1205C-2 considerando un diámetro del haz de $0.14mm$.

El principio de funcionamiento de este dispositivo se basa en la celda de Bragg, esto es, se trata de un cristal que cambia su índice de refracción con la aplicación de una frente de onda acústica producida por un driver, el driver emplea-

do para este modulador acusto-óptico es el del modelo 232A-1 de modulación analógica; con las siguientes especificaciones: impedancia nominal de entrada de 50 Ω , voltaje de entrada de video de 1Vp-p en DC, precisión de frecuencia de 0.005%, estabilidad de frecuencia 0.003%. Para la fuente de alimentación del driver: +28VDC regulado a +0.25%, 500mA. Con un rango de temperatura de ambiente de trabajo de 0°C a 60°C, sin exceder los 70°C.

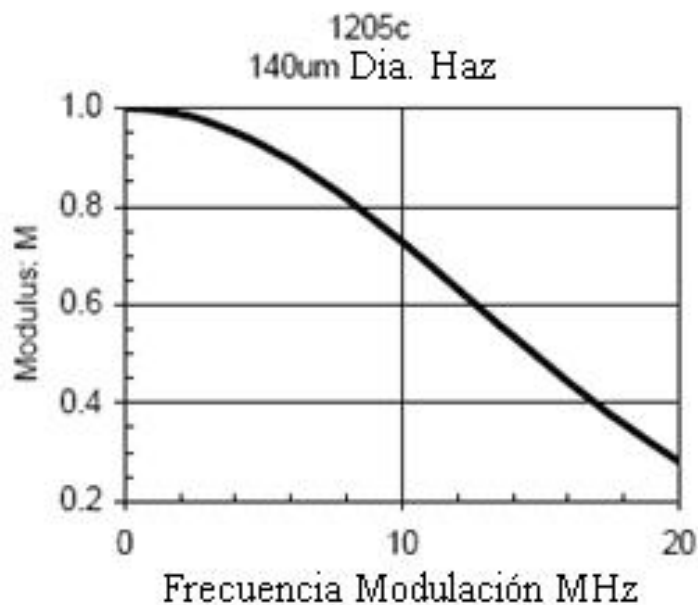


Figura 5.3: Respuesta del modulador

- Filtros Neutrales.** Su función es minimizar la potencia proveniente de la fuente láser. Comúnmente utilizados cuando se manipulan los elementos del sistema para evitar accidentes en los usuarios debido a la radiación láser, o cuando se trabaja con muestras que requieren menor potencia de incidencia del haz, para que no sufran cambios considerables, como por ejemplo, materiales orgánicos.

4. **Diafragma.** El haz láser al pasar por el modulador acusto-óptico se divide en cuatro haces del cual sólo uno es el que está modulado a la frecuencia requerida, la separación de este haz más modulado de los otros se realiza por medio de un diafragma de una apertura de $0.8mm$.
5. **Espejos de direccionamiento.** Fabricados de Crown glass y un recubrimiento de aluminio. El haz expandido es reflejado con un ángulo de 90° por un espejo plano de alto grado de reflectividad hacia un segundo espejo con las mismas características con tres grados de libertad para direccionar el haz.
6. **Lente Gradium.** Este tipo de lente tiene la característica de que su índice de refracción va cambiando gradualmente, conforme el rayo de luz la atraviesa (figura 5.4). De tal manera que no es tan abrupto el cambio de dirección del haz, lo que evita que se generen aberraciones. La lente que se esta utilizando tiene una distancia focal de $12.5cm$, por lo que a esta distancia es necesario colocar la muestra sobre la que se desea que el tamaño del punto de láser sea el mas fino, con la finalidad de garantizar que toda la intensidad está concentrada ahí, y que se cumplan las consideraciones en el análisis teórico de la fuente para el proceso foto-generación de energía térmica inducida de forma óptica.
7. **Espejos parabólicos.** El material de montaje y de fabricación es con Aluminio negro anodizado y el material del sustrato es de níquel electro-formado. Tienen una desviación de la trayectoria ideal del rayo reflejado de 6 arcminutos. Con una reflectancia nominal $\geq 90\%(1 - 18m)$. A demás con tolerancias en los parámetros ópticos de:

- $f : \pm 0.13mm$

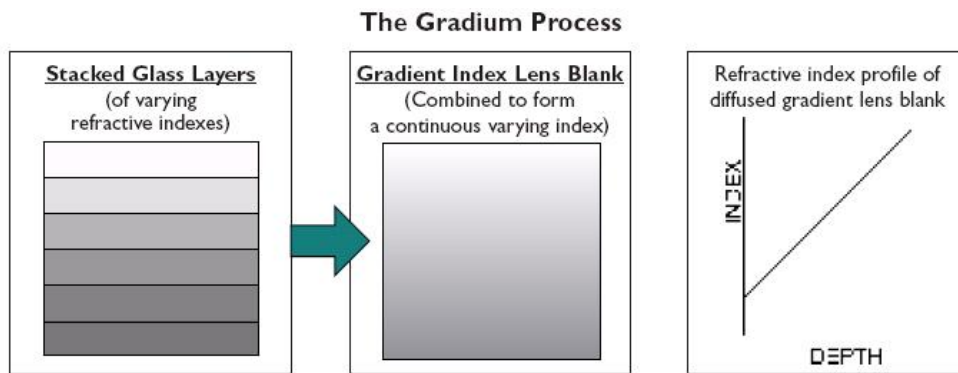


Figura 5.4: Proceso Gadium

- $\phi : \pm 0.4mm$
- $d, B, L : \pm 0.8mm$
- $\phi A : 0.25mm$
- θ : como referencia únicamente

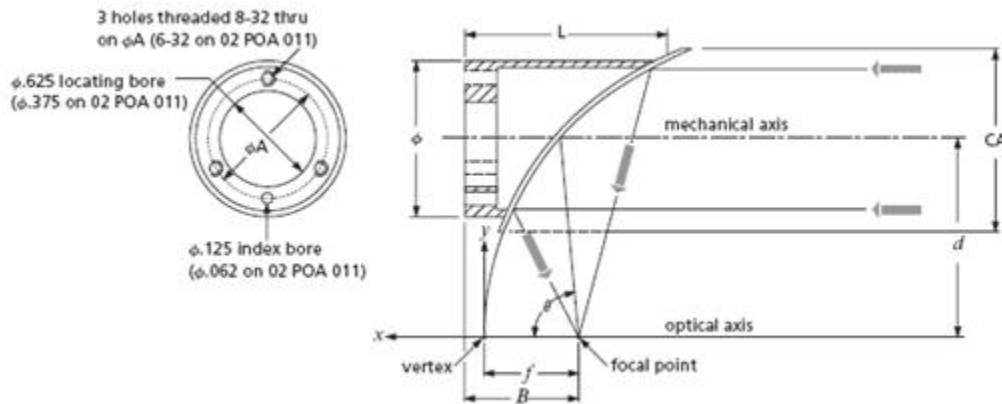


Figura 5.5: Diagrama esquemático de espejos parabólicos

Con temperatura máxima de servicio de 204°C (determinada por las limitaciones del material de montaje).

Dentro del sistema tienen la función de coleccionar la radiación proveniente de la muestra, acción realizada por el primer espejo (OAPR1); coliman esta radiación y la enfocan hacia el detector de infrarrojo, esta última acción realizada por el segundo espejo (OAPR2). Se encuentran montados dentro de un cilindro metálico (aluminio), y se pueden realizar ajustes de su posición mediante kinetics stage.

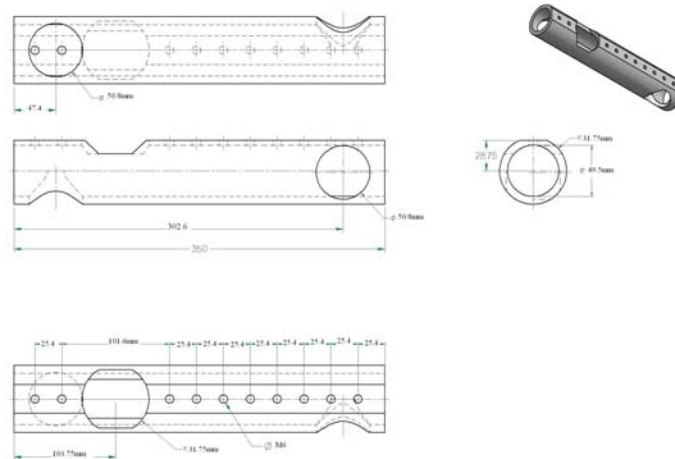


Figura 5.6: Diagrama esquemático de soporte cilíndrico espejos parabólicos

8. Detector de radiación Infrarroja (RFI y RFP). Se cuenta con dos tipos de detectores, uno para Radiometría Fototérmica Infrarroja ($2 - 12\mu m$) y otro para Radiometría de Fotoportadores ($0.8 - 1.75\mu m$).

El primero está fabricado con material semiconductor CdTeHg. Tamaño de la región activa de $1mm^2$; con una constante de tiempo de $0.5\mu s$. Tiene su pico de detección a $11\mu m$, con longitud de onda de corte arriba de $12\mu m$. Como se

aprecia en la figura 5.7. Tiene un óptimo funcionamiento en el rango de 2 a 12 μm , con alta respuesta; su montaje cuenta con una ventana de Ge para filtrar el infrarrojo, evitando la luz visible.

Este detector infrarrojo es un elemento fotoconductor el cual sufre un cambio proporcional de resistencia con la intensidad de radiación infrarroja incidente. Tiene un área de $1000\mu\text{m} \times 1000\mu\text{m}$ y un ancho de banda de $2 - 12\mu\text{m}$.

Dado que la eficiencia del detector aumenta con la disminución de la temperatura, éste es operado a una temperatura criogénica (enfriado con nitrógeno líquido) a 77K .

Example of Detectivity for J15D Series HgCdTe

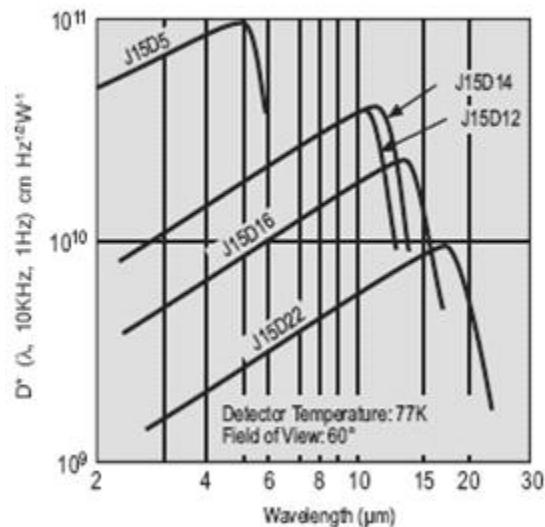


Figura 5.7: Respuesta espectral de detector CdTeHg

El segundo detector (PDA400) está fabricado por Thorlabs™ a base de In-GaAs, con diámetro activo de 1mm , con ancho de banda en DC de 10MHz . Tiene un voltaje de salida de 0 a $5\text{V}/50\Omega$; con un rango de temperatura de ope-

ración que va desde -40 a 85°C , con un margen de ruido (RMS) de 0.33mV (0dB). La respuesta espectral de este tipo de detector es la que se muestra en la figura 5.8

5.8.

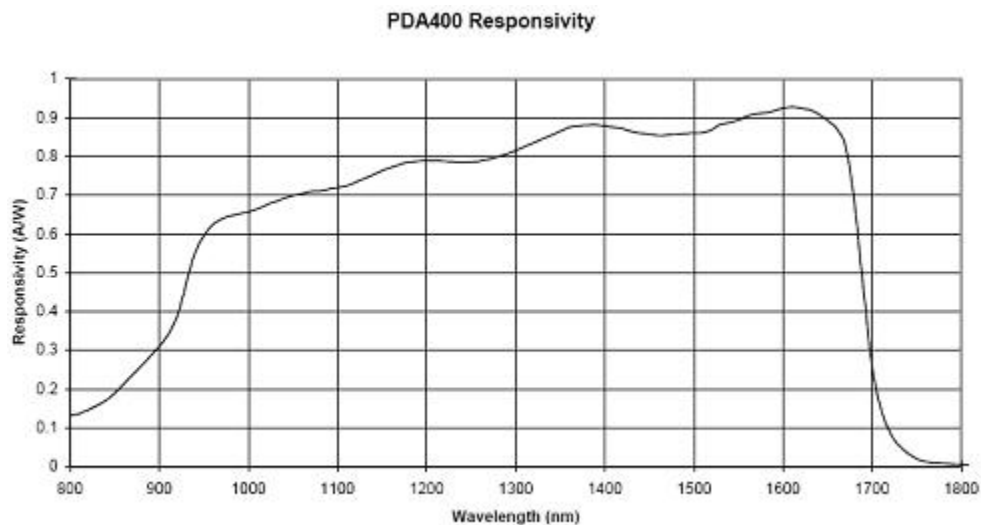


Figura 5.8: Respuesta Espectral de detector de InGaAs

9. **Preamplificador.** Modelo PA101 de Judson Technologies. Con un ancho de banda de 10Hz a 1MHz en la primera etapa, de 10Hz a 200KHz en la segunda; con ganancia de 100X en la primera etapa y de 10X en la segunda. Con impedancia de entrada de 10K (a través de un capacitor de 100F) con un nivel máximo de salida de 10V_{p-p} . Con una temperatura de operación de $0-70^{\circ}\text{C}$, los requerimientos de potencia de $\pm 15\text{VDC}$, 200mA .

Precauciones:

- NO debe de encenderse la fuente de alimentación del preamplificador, sin que el detector este conectado a éste último.
- NO deben de excederse los $+15V$ en el pin de la fuente $+V$
- NO se exceder el voltaje máximo de polarización para el detector

Recomendación: Debido a que la fuente de alimentación de este detector provee la polarización del detector, es recomendable que esta fuente cuente con un margen de ruido muy bajo, aproximadamente de 0.25%. Algunas fluctuaciones en la polarización pueden aparecer como ruido en el detector. Se recomienda utilizar baterías como fuente de alimentación o una fuente con buena filtración para evitar los armónicos de la línea.

10. Amplificador *Lock-In*

La señal acondicionada por el preamplificador pasa a la entrada de un amplificador *Lock-In* (Stanford Research System Modelo SR830).

Los amplificadores *Lock-In* son usados para detectar y medir señales de AC muy pequeñas. Se pueden hacer mediciones muy precisas aún cuando estén oscurecidas por fuentes de ruido muchas miles de veces más grandes.

Los amplificadores *Lock-In* utilizan la técnica conocida como detección por sensibilidad de fase para distinguir el componente de la señal a una frecuencia y fase específicas de referencia. Las señales de ruido a otras frecuencias que no sean las de referencia serán rechazadas y no afectarán las mediciones.

El amplificador *Lock-In* requiere de una frecuencia de referencia. Típicamente un experimento es excitado con una frecuencia fija (de un oscilador o un generador) y el amplificador *Lock-In* detecta la respuesta desde el experimento a

la frecuencia de referencia. En la figura 5.9 se muestra la señal de referencia como una onda cuadrada a una frecuencia ω_r . Este debe ser sincronizado a la salida de un generador de funciones. Si la salida senoidal del generador de funciones es usada para excitar al experimento, la respuesta debe ser la señal con forma de onda como la mostrada en la figura 5.9. La señal es $V_{sig} \sin(\omega_r t + \theta_{sig})$ donde V_{sig} es la amplitud de la señal.

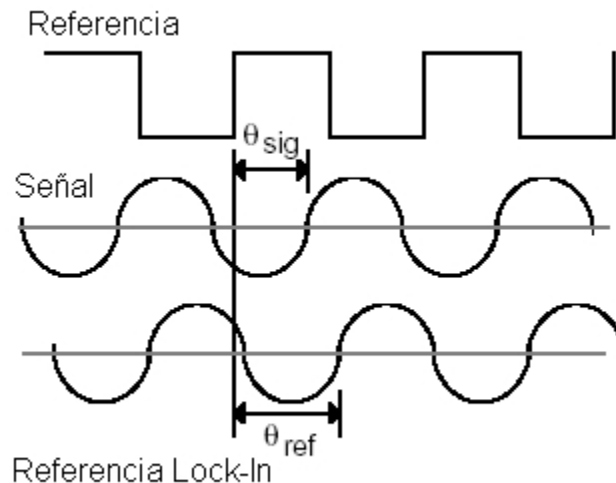


Figura 5.9: Señal de referencia y señal de Lock-In

El SR830 genera su propia onda senoidal, mostrada como “Lock-In Reference”. La señal de referencia del Lock-In es $V_L \sin(\omega_L t + \theta_{ref})$.

El SR830 amplifica la señal y la multiplica por la señal de referencia usando un detector sensible a la fase(DSF) como multiplicador. La salida del DSF es simplemente el producto de las dos ondas senoidales.

$$\begin{aligned}
 V_{dsf} &= V_{sig} V_L \sin(\omega_r t + \theta_{sig}) \sin(\omega_L t + \theta_{ref}) \\
 &= 1/2 V_{sig} V_L \cos([\omega_r - \omega_L]t + \theta_{sig} - \theta_{ref}) - \\
 &\quad 1/2 V_{sig} V_L \cos([\omega_r + \omega_L]t + \theta_{sig} + \theta_{ref})
 \end{aligned}$$

La salida del DSF son dos señales AC, una a la diferencia de frecuencias $(\omega_r - \omega_L)$ y la otra a la suma de las frecuencias $(\omega_r + \omega_L)$

Si la salida del DSF es pasada por un filtro paso bajas, las señales de AC serían removidas. En un caso general lo que se esperaría obtener no sería nada. Sin embargo, si ω_r es igual a ω_L , la diferencia entre las componentes de frecuencia sería una señal de DC.

En este caso, la salida filtrada será

$$V_{dsf} = \frac{1}{2} V_{sig} V_L \cos(\theta_{sig} - \theta_{ref})$$

La frecuencia de referencia establecida por el Lock-In es utilizada en el driver del modulador acusto-óptico.

11. Procesamiento de Datos

El amplificador Lock-In está interfaceado por medio del puerto GPIB con una computadora para la captura de los datos y su posterior procesamiento. Se muestra en la figura 5.10 una pantalla del programa en LabVIEW.

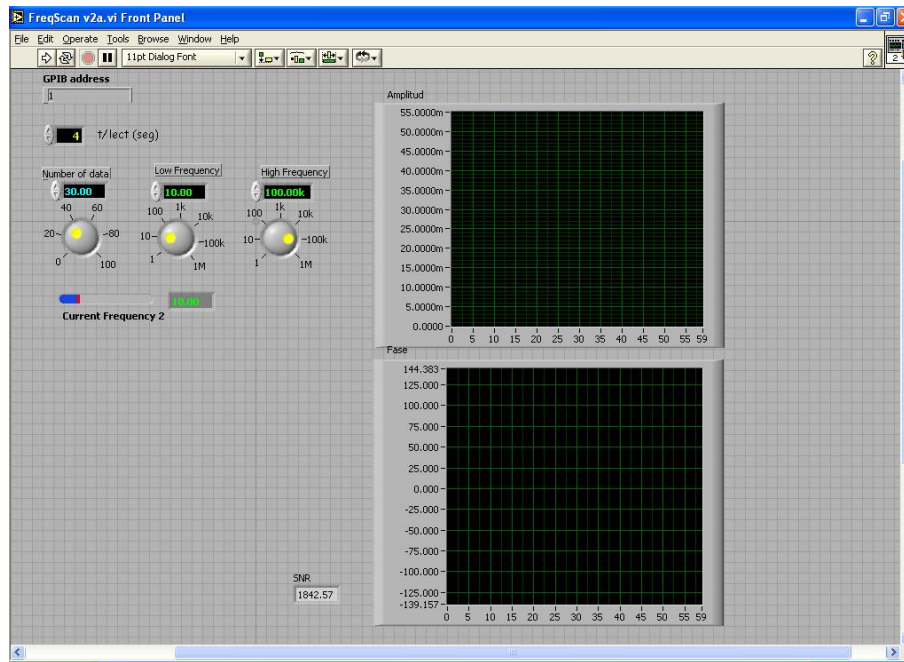


Figura 5.10: Pantalla de Programa de Adquisición de Datos en LabVIEW

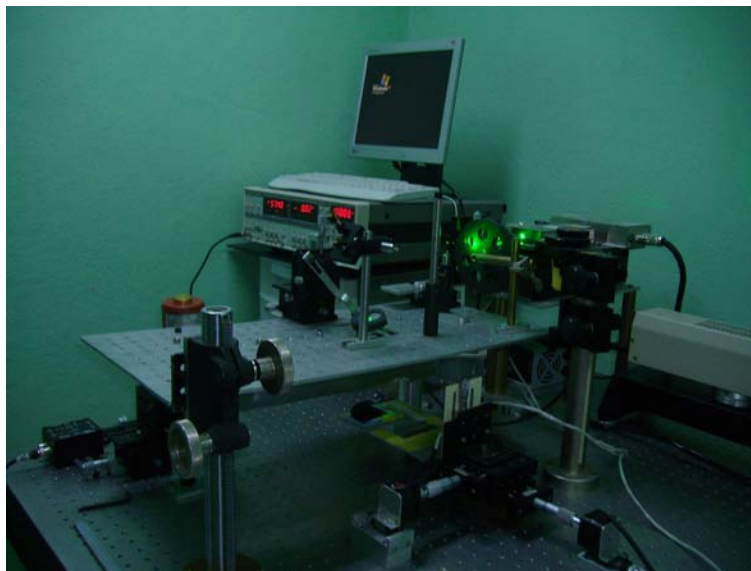


Figura 5.11: Fotografía del equipo utilizado para la obtención de las imágenes termoelectrónicas

5.2 Procedimiento de medición de muestras

Antes de iniciar con la medición de alguna muestra, es necesario cerciorarse que el sistema este alineado correctamente y que cada uno de los componentes este en funcionamiento adecuadamente. El detector, para el caso del CdTeHg, debe estar enfriado con Nitrógeno líquido, debe encontrarse en la posición correcta al igual que en el caso de RFP par el detector de InGaAs. Posterior a la alineación del sistema se coloca la muestra Mitel25 que es la referencia que tiene hasta el momento, dentro de todas las muestras estudiadas de silicio, el mayor tiempo de vida y la mayor estabilidad termoelectrónica y tiene la mayor amplitud estimada, en condiciones optimas de alineamiento y estabilidad del láser, de 104 mV a una potencia de incidencia del láser de 34 mW.

El siguiente paso para el análisis de una muestra, es determinar su estabilidad termoelectrónica, esto se realiza mediante un barrido en tiempo, a tres frecuencias diferentes en un rango de 10Hz a 100kHz, con la finalidad de determinar la presencia de un trasciente óptico en la muestra.

Posteriormente, se realiza un barrido en frecuencias, en diferentes puntos de la muestra, generalmente se opta por hacerlo a lo largo de dos líneas perpendiculares, una sobre el eje horizontal a lo largo del diámetro de la oblea y la otra en sentido vertical; con la finalidad de determinar los cambios en amplitud y fase la señal en diferentes regiones diferentes. A continuación se selecciona, de entre los valores de frecuencia.

Se realiza, posteriormente un barrido en frecuencia sobre un punto de la oblea Mitel25, en el centro de la misma, pues es donde se supone que la calidad electrónica es la mejor. Se grafican los datos y se verifica que la gráfica resultante tenga el mínimo de ruido y tenga la forma esperada para este tipo de análisis.

Después de verificar lo anterior, se procede a colocar la muestra que se va a analizar, ubicando el punto que se va analizar, o en su caso el área de análisis para obtener la imagen radiométrica.

RESULTADOS

En este capítulo, se muestran los resultados del análisis de radiometría fototérmica infrarroja y de portadores, así como el análisis de micro RAMAN de la muestra de GaSb sin dopar y dopada.

Usando radiometría fototérmica infrarroja (RFI), radiometría de fotoportadores(RFP) y espectroscopía Raman es posible establecer la distribución del Teluro a través de la oblea examinada. Los cambios en amplitud y fase de la señal RFI, RFP y en el FWHM del pico de Raman relacionado con los enlaces Ga-Sb, reflejan los cambios en la calidad cristalina de la red debido principalmente a la distribución del Te alrededor de la oblea.

6.1 Estudio de GaSb

La figura 6.1 muestra los barridos en frecuencia en amplitud a) y fase b) de cinco puntos localizados a lo largo de las direcciones de la oblea no dopada (ver figura insertada). La señal de RFP es proporcional a la densidad de portadores en la muestra y esta es sensible a los daños de la red. Esto significa que los cambios en la señal reflejan los cambios en la calidad cristalina y/o los cambios en la distribución local de los portadores. De acuerdo a esta figura existe una buena uniformidad electrónica a lo largo de la oblea lo cual refleja una buena calidad cristalina.

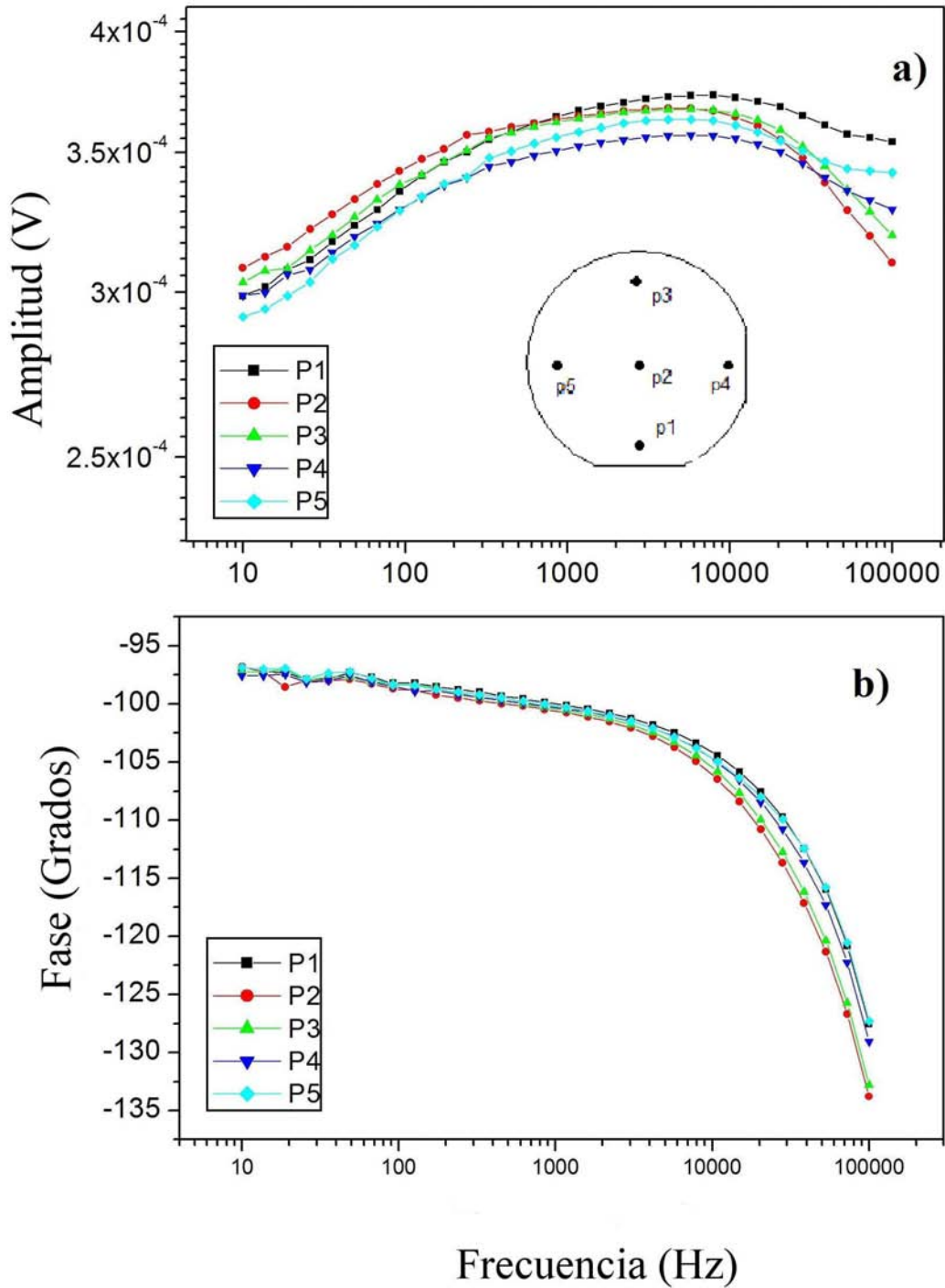


Figura 6.1: Barrido en Frecuencia de cinco puntos sobre la oblea de GaSb

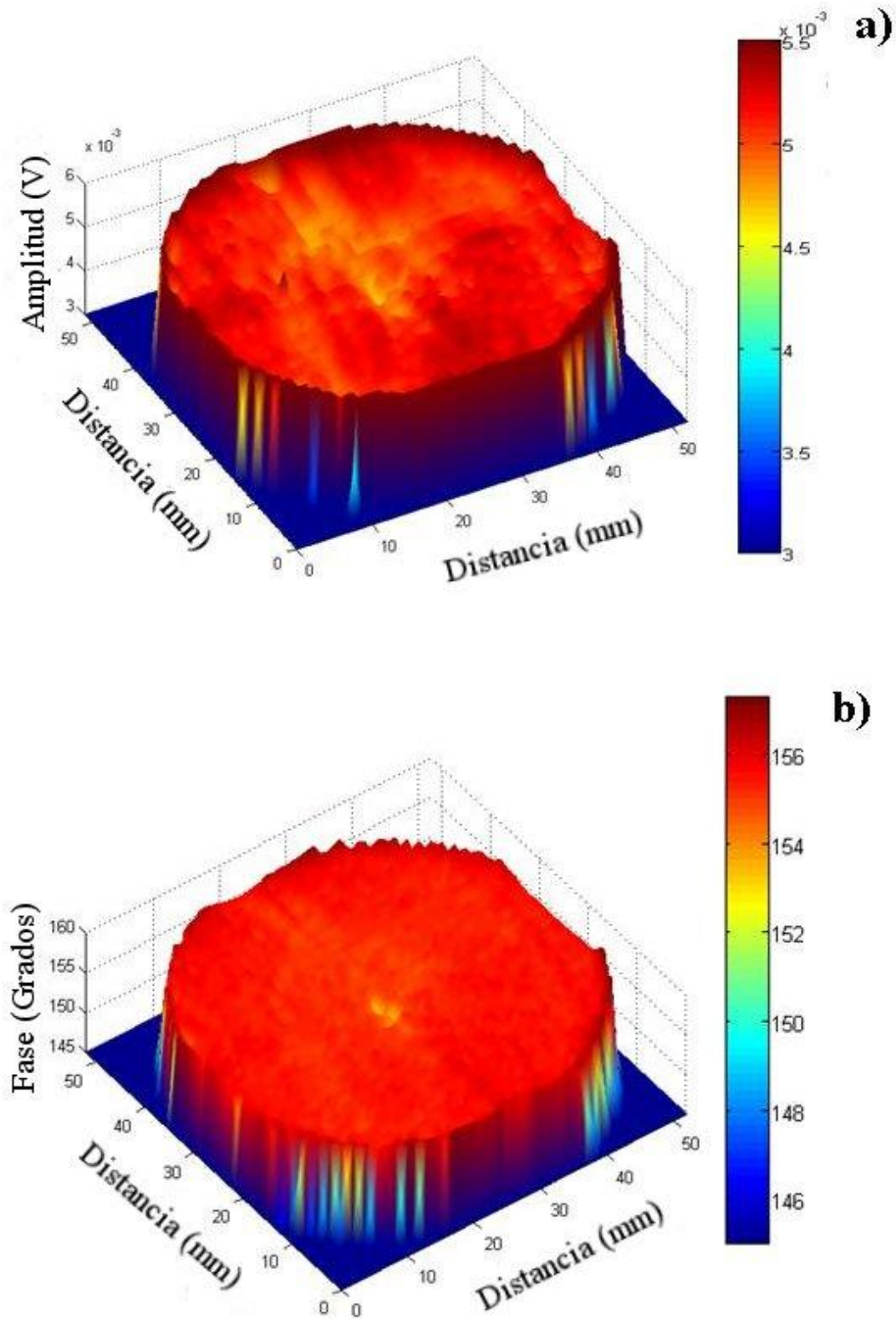


Figura 6.2: Imágenes de RFI en Amplitud y Fase de la oblea de GaSb sin dopar

Las muestras no dopadas fueron también examinadas con RFP y produjeron resultados similares con cambios en las señales de fase mas pequeñas que 0.5° los cuales también confirman la uniformidad electrónica de la oblea. El análisis de micro-Raman del pico correspondiente al FWHM de Ga-Sb tomado en 20 puntos a lo largo de la dirección radial de la oblea muestra los valores promedio de $3.802 \pm 0.102 \text{cm}^{-1}$. Este valor es un excelente indicativo de la buena calidad cristalina de la oblea.

La figura 6.2 muestra la amplitud a) y la fase b) de la señal de la imagen RFI tomada a 10 kHz. De acuerdo esta figura las señales de amplitud y fase no exhiben diferencias significativas a lo largo de la muestra. La desviación estándar en las señales de amplitud y fase a través de la muestra son de alrededor de 1.5% y 0.64%, respectivamente, indicando buena homogeneidad termoelectrónica. Los pequeños cambios en la amplitud pueden ser originados por los cambios de reflectividad de la oblea. Los cambios de la reflectividad superficial no afectan la señal de fase la cual provee información relacionada a los procesos sub-superficiales solamente. Estos resultados indican que las contribuciones termicas y electronicas a través de la muestra son uniformes las cuales corresponden a la uniformidad en la calidad cristalina de la muestra. Es conocido que el origen de los portadores en GaSb no dopado es debido a las vacancias de Sb producidas durante el proceso de crecimiento.

6.2 Estudio de la oblea de GaSb-Te

La figura 6.3 muestra la señal de RFI en amplitud y fase como función de la frecuencia para cinco puntos localizados a lo largo de la dirección radial de la oblea

de GaSb-Te desde el centro punto 1 a las orillas punto 5. Estos resultados indican que hay un cambio significativo en la señal de RFI como función de la posición. La diferencia en las señales son mas realzadas a altas frecuencias, lo cual se observa en los codos caen cerca de 20 kHz. Rodríguez, et al. (1999) estudiaron la influencia de los parámetros termoelectrónicos - tiempo de vida, coeficiente de difusión de portadores, velocidades de recombinación frontal y trasera y la difusividad térmica - de obleas de silicio como función de la frecuencia. Estos resultados muestran que, en el caso de las obleas de silicio, los parámetros electrónicos son dependientes de la frecuencia. En otras palabras, las señales de amplitud y fase de RFI son gobernadas por las propiedades termoelectrónicas de los materiales. La principal conclusión de este trabajo fue que el valor de los tiempos de vida y de recombinación determina la salida de ambos niveles de señal, amplitud y fase desde la mas baja señal de frecuencia de saturación y asi determina la posición de los “codos” . La posición de la frecuencia f_c sobre el codo es también sujeta a la simple relación matemática $2\pi f_c \tau \approx 1$, relacionando los tiempos de vida característicos esto es cerca de $10^{-9}s$ lo cual significa que no es posible tener alguna información relacionada a este parámetro. Entonces los cambios en las señales RFI, en amplitud y fase en los barridos en frecuencia pueden estar relacionados principalmente con los cambios en el coeficiente de difusión de portadores.

Las mediciones del coeficiente de difusión de portadores minoritarios a través de la muestra, lejos de una fotogeneración puntual bajo la iluminación del haz láser. D_n y D_p representan un importante factor de calidad para la fabricación de dispositivos como un medio para determinar la longitud de difusión electrónica. Los cambios en la señal a bajas frecuencias en estas figuras son relacionadas a los cambios en las

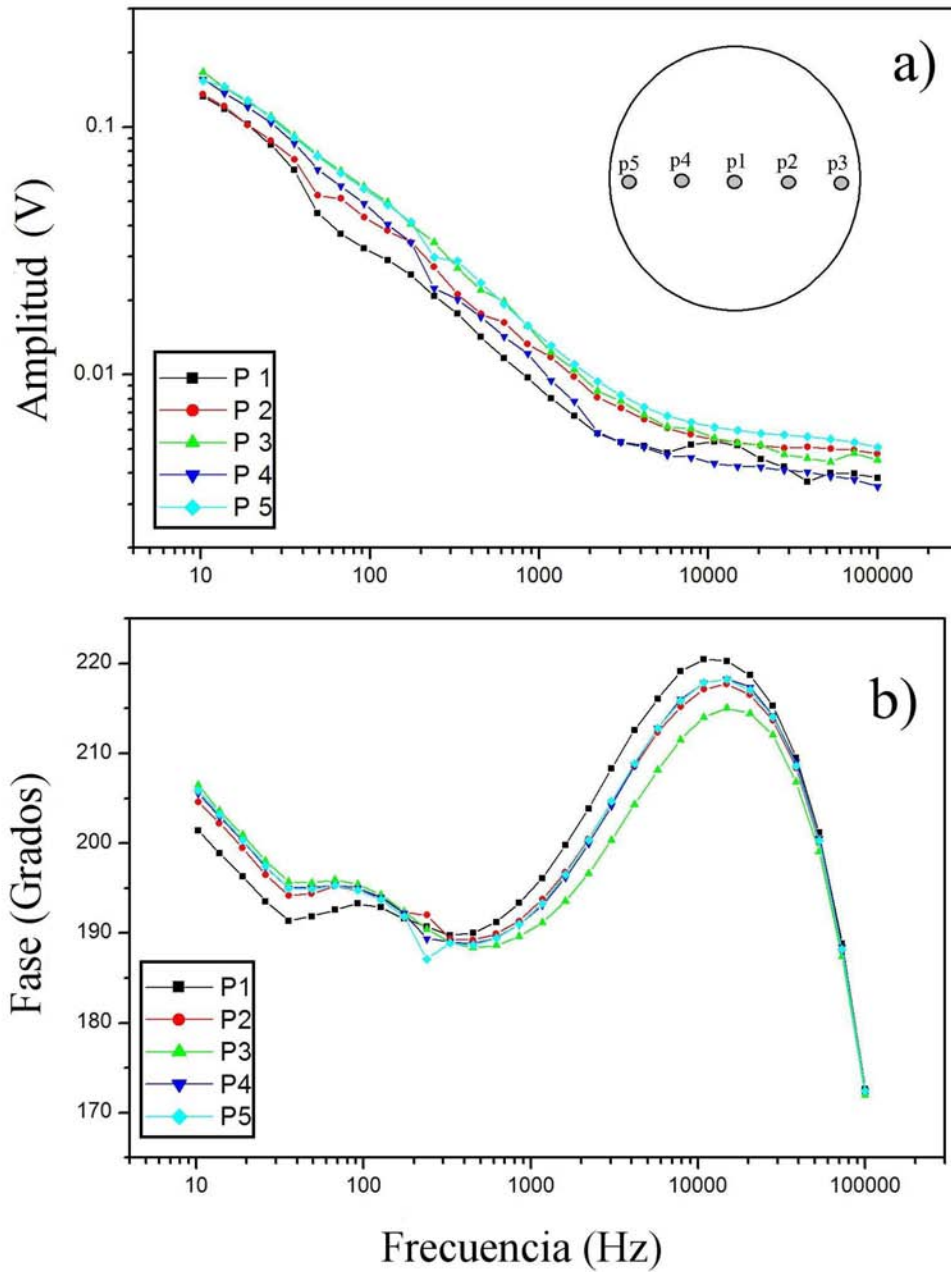


Figura 6.3: Barrido en frecuencia de la señal de RFI de cinco puntos de la oblea de GaSb-Te

propiedades térmicas del material debido a las inclusiones de Te dentro de la red. Los barridos en frecuencia fueron hechos con RFP, las señales de amplitud y fase muestran una tendencia similar.

La figura 6.4 muestra las imágenes en amplitud (a) y fase (b) de la oblea de GaSb-Te tomadas a 10 kHz. Estos resultados muestran que en la parte central de la oblea la señal RFI decrementa. La señal tridimensional de RFI es una superposición de las contribuciones térmica (red) y de plasma (electrónica), ver Eq. 1. Dado que la señal RFI tiene contribuciones térmicas y de plasma, pueden suponerse dos posibles conclusiones. Si la contribución térmica de la señal RFI es dominante, la señal RFI es más alta cuando el daño debido a las inclusiones de Te es más grande. Esta posibilidad sugiere que la distribución del Te está concentrado alrededor de las orillas de la muestra. La segunda posibilidad es que la señal del plasma sea dominante en la señal RFI la cual puede sugerir la conclusión opuesta. Duffar et al. [20] encontraron una segregación radial del Te en GaSb después del crecimiento en condiciones de microgravedad del centro hacia las orillas. En orden para determinar más claramente cual es la distribución del Te sobre la oblea de GaSb se usaron las técnicas de RFP y espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman puede ser un excelente herramienta para esclarecer la distribución del Te en la oblea, pero la sensibilidad de esta técnica es limitada por la dosis del Te. En todo el espectro de micro-Raman los modos longitudinales de Te a 128cm^{-1} no fueron encontrados, lo cual indica que tampoco hay enlaces Te-Te o que la sensibilidad del sistema no es suficiente para la cantidad de Te. A fin de obtener información relacionada a este parámetro, fueron realizados 130 espectros

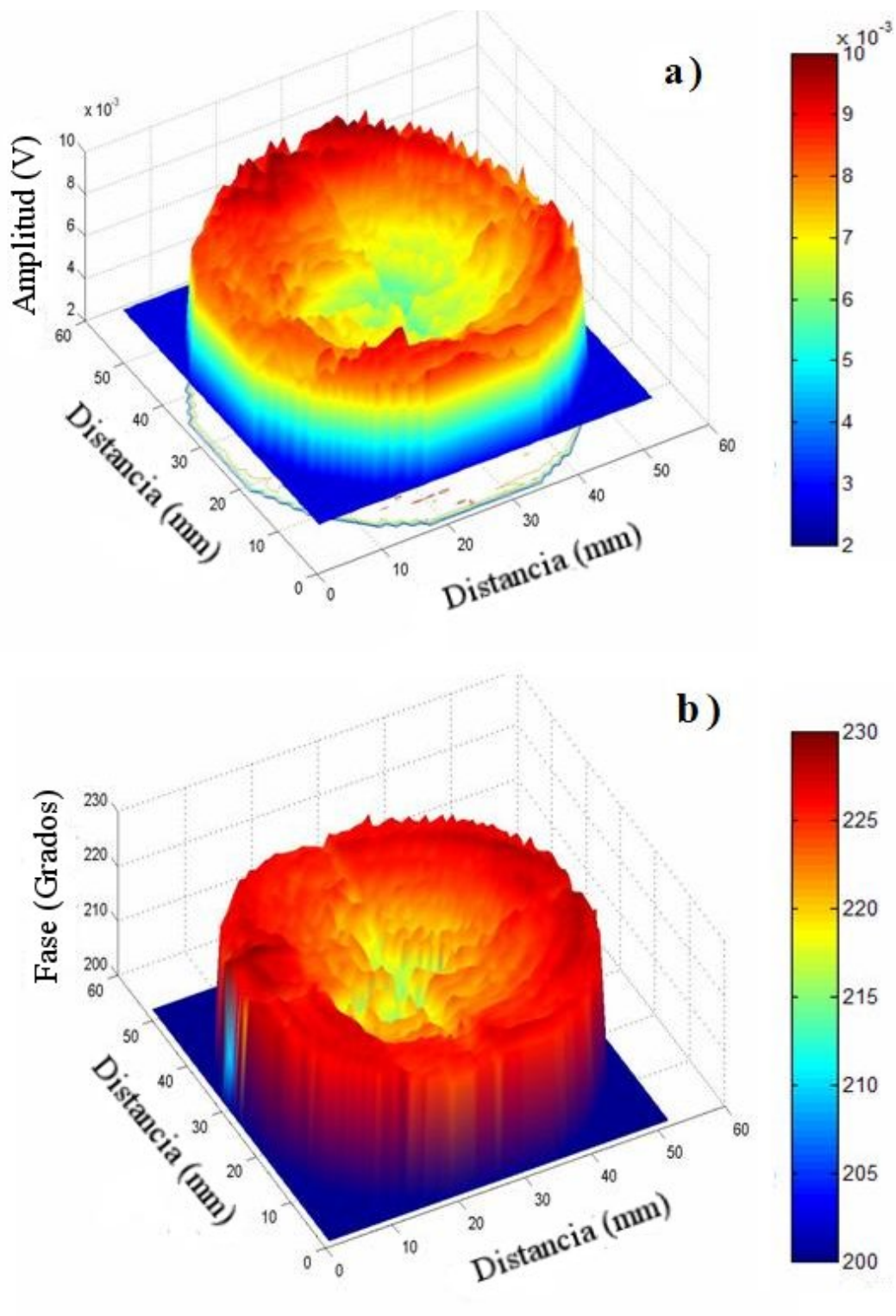


Figura 6.4: Imágenes de RFI en Amplitud y Fase de la oblea de GaSb dopada con Te

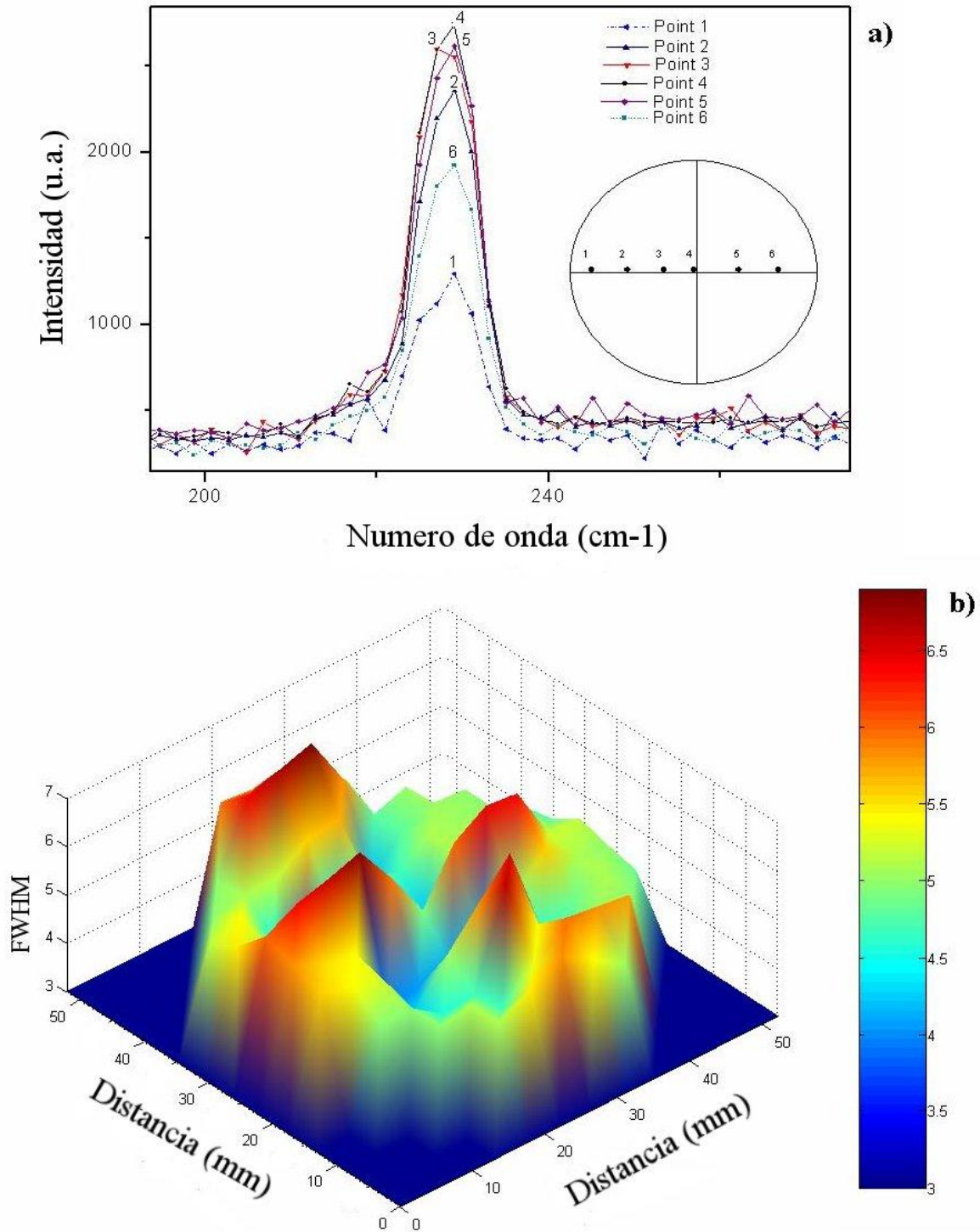


Figura 6.5: Pico de característica de Raman de GaSb para seis posiciones a lo largo de la oblea y mapa 3D del FWHM del pico Raman de la oblea

en toda la superficie de la oblea. La figura 6.5 (a) muestra el pico característico del enlace Ga-Sb para seis puntos localizados a lo largo de la dirección radial. Estos resultados muestran que no existe corrimiento del pico Raman, sin embargo, se observaron cambios en el FWHM. Dichos cambios pueden ser relacionados con los cambios en la calidad cristalina en la muestra como función de la posición; valores más grandes de FWHM significan más baja calidad cristalina.

Para puntos localizados en la parte central de la oblea estos parámetros exhiben valores más bajos e incrementan su valor del centro a las orillas. Este hecho puede reflejar la segregación de Te en la dirección radial. La figura 6.5 (b) muestra la imagen FWHM Raman de la oblea de GaSb-Te. Los valores altos en esta figura representan valores altos de FWHM. La figura tridimensional también muestra que la distribución de Te no es uniforme sugiriendo que la concentración más alta cerca de las orillas de la oblea.

Finalmente la oblea fue examinada con radiometría de fotoportadores. La señal RFP está relacionada a la calidad cristalina del material examinado. La señal más alta de RFP significa alta calidad (menos daños o defectos) o cristalinidad de la oblea. La figura 6.6 muestra un barrido radial de la oblea usando RFP a 10 kHz, como podemos ver los cambios en la amplitud de RFP en intensidad como función de la posición y en la parte central de la oblea exhibe los valores más altos.

La figura 6.7(a) muestra una imagen en amplitud 3D de la oblea, y la figura 6.7(b) muestra el correspondiente mapa de contornos de la misma imagen. El signo “+” corresponde a valores arriba del promedio de la amplitud de RFP y el signo “-” corresponde a los valores por debajo del promedio. Las líneas de contorno corresponden

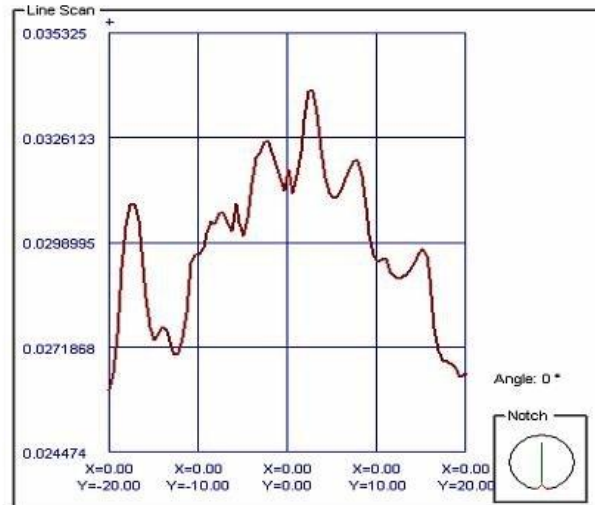


Figura 6.6: Señal de Amplitud de RFP para un barrido en posición de puntos localizados a lo largo de la dirección radial de la oblea de GaSb-Te

a intervalos del 1% . Estos resultados indican que la calidad y cristalinidad de la oblea es alta en el centro lo que significa la concentración de Te es más baja en el centro que en las orillas de la oblea. Estos resultados están de acuerdo con los análisis de micro-Raman.

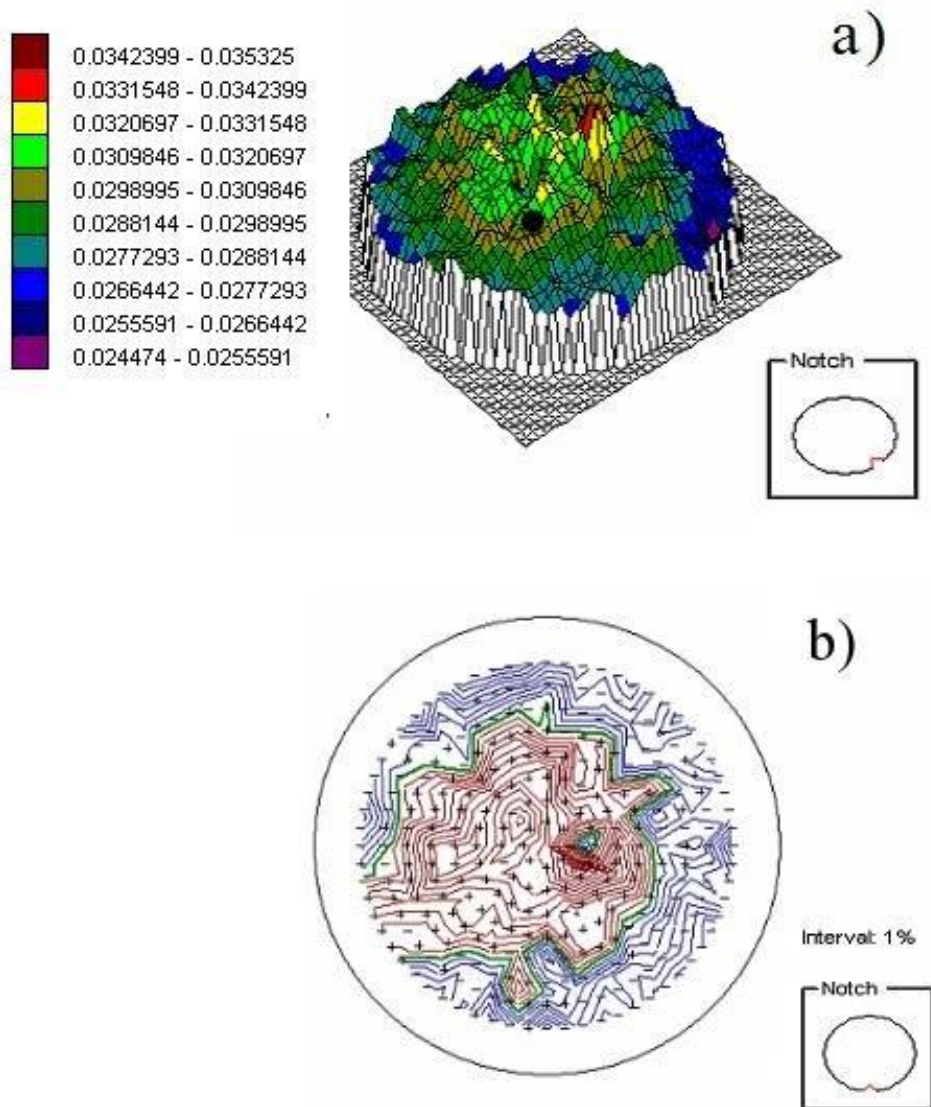


Figura 6.7: Imagen de señal amplitud de RFP y mapa de contorno de oblea de GaSb-Te tomada a 10 kHz

CONCLUSIONES

Los resultados de las tres técnicas usadas en este trabajo RFI, RFP y espectroscopia micro-Raman, son consistentes e indican que la concentración en la oblea de GaSb es segregada en la dirección radial hacia las orillas. Los resultados en estas mismas técnicas para la oblea no dopada indican la uniformidad de la cristalinidad de la muestra y la distribución de portadores. Los resultados en RFI para la oblea dopada con Te indican señal en amplitud más alta hacia las orillas (comparada con el centro) indicando mayor daño en la red debido al dopado con Te. Además las señales en amplitud de RFP fue mas baja (mayor daño, menor señal RFP) a las orillas de la oblea dopada con Te indicando una baja cristalinidad de la muestra debido a los daños producidos por el Te. Estos resultados fueron corroborados por los resultados en micro-Raman los cuales indican que los valores de FWHM eran mayores (baja calidad cristalina) en las orillas de la oblea.

Las técnicas de RFI y RFP han mostrado su potencial para la aplicación en la inspección de la distribución de Te en obleas de GaSb de manera no destructiva y de no contacto además de la posibilidad de detección de bajas concentraciones de dopante.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Mandelis: *Solid-State Electrom*, 42,1 (1998)
- [2] T.M. Hiller, M.G. Somekh, J. Sheard and D. R. Newcombe, *Mater. Sci. Eng. B* 5, 107 (1990)
- [3] A. Mandelis, In topic in *Current Physics*, edited by P. Hess, Springer Heidelberg, (1990) 47, chap. 8
- [4] T. Ikary, A. Salnick, A. Mandelis, *J. Appl. Phys.* 85, 7392 (1999)
- [5] M.E. Rodríguez, A. Mandelis, C. Yean, Y. Riopel , *App. Phys. Letters*, 74 (17) 2429 (1999)
- [6] M.E. Rodríguez, A. Mandelis, L. Nicolaidis, J. García, Guang Pan, Y. Riopel, *J. Electrochem. Soc.* (1999)
- [7] H.D. Geiler, H. Karge, M. Wagner, D. Helmreich. *J. Appl. Phys*, 81, 7548 (1997)
- [8] A. Mandelis, A. Otonos, C. Cristofides, *J. Appl. Phys.* 80, 5332 (1996)
- [9] A. Mandelis, North-Holland, Amsterdam, (1997)
- [10] M.E. Rodríguez, A. Mandelis, Guan Pan, J. García, Ylia Roitman, *J. of Appl. Phys*, 87 (11) 8113, (2000)
- [11] P. E. Nortal and S. O. Kanstad, *Physica Scripta*, 20, 659 (1979)
- [12] A. Salnik, A. Mandelis, H. Ruda, C. Jean, *J. Appl. Phys.* 82, 1853 (1997)

-
- [13] M.E. Rodríguez, A. Mandelis, Guan Pan, J. Garcia, Y. Riopel, J. Electrochem. Soc. 147 (2) 687, (2000)
- [14] M.E. Rodriguez, A. Mandelis, G. Pan, José García and Y. Riopel, Solid Stat. Electron, 44, 703-711 (2000)
- [15] P.J. Mendoza, M.E. Rodríguez, A. Mandelis, Beam Interaction with materials and atoms 184 (3), 421-429 (2001)
- [16] A. Mandelis, M.E. Rodriguez, 471-478, vol 185, Physica status.
- [17] S.M. Sze: *Semiconductor Devices Physics and Technology*, John Wiley & Sons Inc., (1985)
- [18] P.S. Dutta, H.L. Bhat, V.K. Kumar, *J. Appl. Phys.*, 81, (1997)
- [19] A.G. Milnes and A.Y. Polyakov, *Solid State Electron.*, 36, 803, (1993)
- [20] T. Duffar, M. D. Serrano, L. Lerin, and J. L. Snatiller, *Cryst. Res. Technol.* 34, 4, 457 (1999)

ANEXO

Photothermal, Photocarrier and Raman Characterization of Te-doped GaSb

R. Velázquez-Hernández, J. García-Rivera, and M. E. Rodríguez García^{a)}

Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Juriquilla, Apartado Postal 1-1010, C.P. 76230, Querétaro, Qro, México and Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, México, D. F., México

S. Jimenez Sandoval

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro, Apartado Postal 14-740, Mexico, Distrito Federal 07000, Mexico

J. G. Mendoza-Alvarez

Departamento de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Apartado Postal 14-740, Mexico, Distrito Federal 07000, Mexico

J. A. Garcia

Photothermal Diagnostics Inc, 101 College Street, Suite 200, Toronto, Ontario M5G 1L7, Canada

(Received 29 May 2006; accepted 10 November 2006; published online 17 January 2007)

Noncontact, nonintrusive photocarrier (PCR) and photothermal radiometry (PTR) as well as Raman spectroscopy were used to characterize GaSb and Te-doped GaSb wafers used to grow GaSb-based heterostructures for infrared applications. The results indicated excellent sensitivity of PTR and PCR to the Te distribution on the wafer surface. The results from the three methodologies were consistent and indicated that the Te was segregated toward the edge of the GaSb wafer. The PTR and PCR laser-based techniques show great potential advantages to characterize the homogeneity of the Te doping in the GaSb wafers and for other steps in the fabrication of semiconductor heterostructures. © 2007 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2409765]

I. INTRODUCTION

Gallium antimonide (GaSb) single crystal wafers have become the preferred substrates to grow GaSb-based ternary and quaternary epitaxial layers for applications in infrared devices in the range of 0.3–1.58 eV.^{1,2} Some of these applications include InGaAsSb/AlGaAsSb semiconductor lasers,³ InGaAsSb photodetectors,⁴ and InGaAsSb/GaSb thermophotovoltaic devices.⁵ For many of these applications, *n*-type Te-doped GaSb wafers have been used to grow the required heterostructures. The Te concentration will play a fundamental role in the series resistivity of the optoelectronic device. For this reason, it becomes very important to have GaSb wafers with good Te homogeneity distribution across the wafer in order to optimize the number of devices with good performance parameters in a grown heterostructure.

In recent years, the evaluation of semiconductors by photothermal methods has attracted particular attention due to the nondestructive (NDT) and noncontact characters of these techniques. Auger lifetimes in InGaAsSb/GaSb heterostructures have been measured by photoacoustic techniques.⁶ Among the photothermal methods, laser photothermal radiometry⁷ (PTR) occupies an increasingly important position. In comparison with other photothermal techniques, PTR has been shown to possess distinct advantages, such as noncontact *in situ* evaluation and optimal sensitivity to the electronic transport properties of the laser photoexcited material. However, the ever-present thermal-wave contributions due to

direct lattice absorption, followed by nonradiative energy conversion and blackbody (thermal infrared) emissions, have resulted in PTR signal interpretational and computational difficulties due to the large number of variables involved.⁸ More recently photocarrier radiometry (PCR) has been introduced⁹ as an emerging semiconductor NDT technology. PCR completely obliterates the thermal infrared emission band (2–12 μm) by using spectrally matched optics and detectors. In both techniques, by using two information channels, the amplitude and phase signals obtained with a highly focused laser beam and recently developed theoretical and computational techniques,¹⁰ one can obtain electronic transport parameters of the examined semiconductor material. These parameters include the carrier recombination lifetime, the minority carrier diffusion coefficient, as well as the front and back surface recombination velocities.¹¹

In this work we have used PCR and PTR photothermal techniques as well as micro-Raman spectroscopy to study the distribution of Te in the GaSb wafer, which is used to change the substrate resistivity across the examined sample wafers.

II. EXPERIMENTAL METHODOLOGIES

A. Photothermal radiometry (PTR)

PTR (Refs. 12 and 14) has shown advantages, such as remote *in situ* evaluation and optimal sensitivity to the electronic transport properties of the laser photoexcited material. The electronic transport properties are the carrier recombination lifetime τ , the minority carrier diffusion coefficient D_n or D_p , the carrier diffusion length L_D , and the front surface velocity S_1 , as well as the thermal diffusivity α .¹⁰ The PTR

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed; marioga@fata.unam.mx

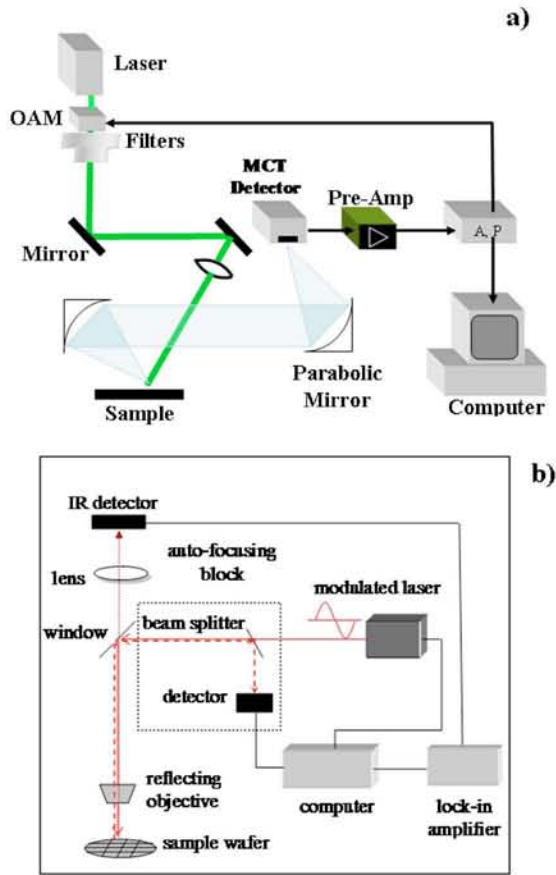


FIG. 1. (Color online) Photothermal (PTR) (a) and photocARRIER (PCR) (b) experimental setups to study thermal and thermoelectronic images of Te-doped GaSb wafers.

technique works as follows. Upon impinging on a semiconductor surface, an intensity-modulated laser beam simultaneously produces direct lattice heating due to absorption, as well as a modulation in the free photoexcited carrier density, provided the photon energy is greater than the semiconductor band gap energy. The modulated photoexcited free carrier density depends on the fluence and on the electronic properties of the material in the vicinity of the laser beam. If a wide-bandwidth infrared (IR) detector, such as mercury-cadmium-telluride (HgCdTe, MCT), is focused on a laser photoexcited spot of the sample, a superposition of IR radiative emissions from the excited region could be measured. The collected signal is the vector sum of this depth-integrated radiation, diffusively emitted by the photogenerated free carrier plasma-wave density, plus the conventional modulated IR radiation (thermal wave). This thermal wave is generated by direct heating due to lattice absorption of the incident laser radiation and by delayed recombination lifetime-controlled heating due to nonradiative deexcitations of carriers.¹⁰ The PTR signal includes a weighted superposition of the plasma (electronic) and thermal (lattice) contributions,

$$S_{\text{PTR}}(\omega) = C_p(\text{plasma})(\omega) + C_t(\text{thermal})(\omega), \quad (1)$$

where the C_p and C_t parameters represent the weight of each component (plasma and thermal) contributing to the PTR signal, and S_{PTR} represent a vector in the sense of a function with a complex argument.

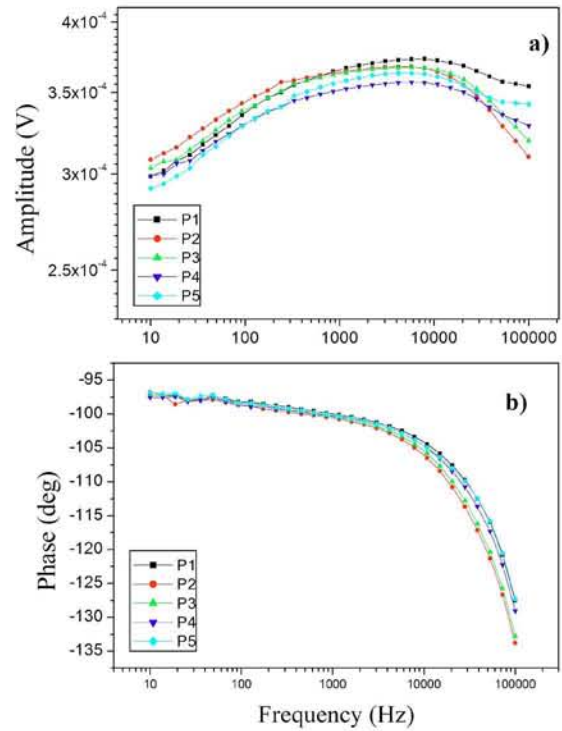


FIG. 2. (Color online) PCR amplitude (a) and phase (b) frequency scans of five points located along the radial directions of the undoped GaSb wafer.

B. PhotocARRIER radiometry (PCR)

If the IR emissions from the excited region of the sample are filtered and focused onto a narrow-bandwidth IR detector, such as InGaAs which has a spectral bandwidth of 0.8–1.8 μm , the PCR signal free of any thermal contribution can be obtained. This collected IR radiation is mainly due to the optical deexcitation of photoexcited carriers and the signal can be expressed in the form⁷

$$S(\omega) \approx F(\lambda_1, \lambda_2) \int_0^L \Delta N(z, \omega) dz, \quad (2)$$

where $F(\lambda_1, \lambda_2)$ is a coefficient related to the detector bandwidth $[\lambda_1, \lambda_2]$, $\Delta N(z, \omega)$ is the carrier-wave depth profile, z is the depth starting from the sample wafer front surface, and ω is the angular frequency of the modulated excitation beam. The PCR signal is directly proportional to the depth integral of the carrier density in the sample, thus sensitive to lattice damage induced by processes such as ion implantation, impurities, and others alike.

C. Micro-Raman

The micro-Raman technique is another nondestructive technique used to analyze the crystalline quality of materials at the microscope level, since the Raman signal is generated from the interaction of the host atoms with their neighbors. Thus, changes in the host lattice due to alloying, implantation, or doping will affect the vibrational spectra of the lattice and will be reflected in the Raman spectra. In the Raman spectra, the full width at half maximum (FWHM) of the phonon peaks is used as an indicator of changes in crystalline quality of the material.¹³

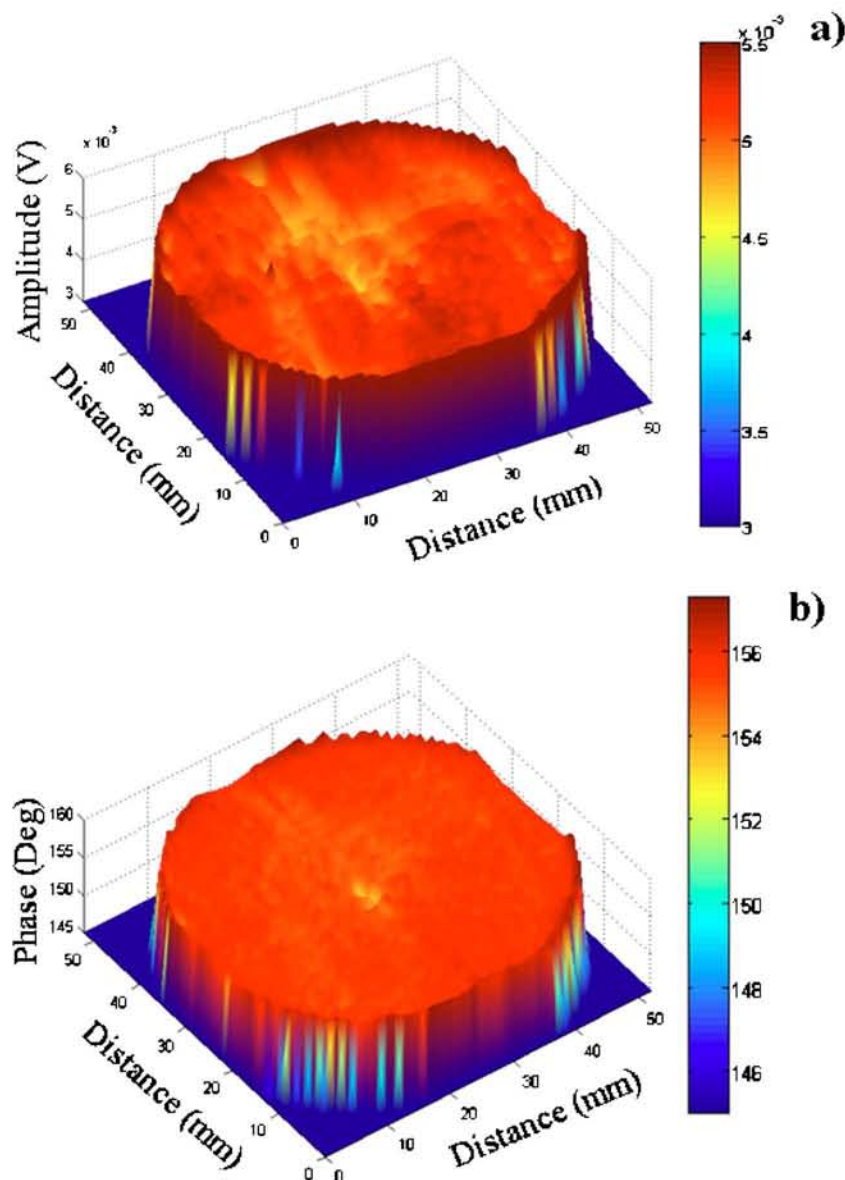


FIG. 3. (Color online) PTR amplitude (a) and phase (b) images of the undoped GaSb taken at 10 kHz.

III. EXPERIMENTAL SETUP

A. Sample description

Two samples were examined for this study, one undoped GaSb wafer and one Te-doped GaSb wafer. The undoped GaSb wafer, from Firebird Semiconductors Ltd., BC, Canada, had the following parameters: mobility (300 K): $560 \text{ cm}^2/\text{V S}$, carrier density: $1.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, EPD (etch pit density) $< 500 \text{ cm}^{-2}$, diameter: 50.8 mm, 600 μm thick, with one side (side A) chemical-mechanical polish and the opposite side (side B). The second one was a Te-doped (100) GaSb wafer from Atramet, Inc., Farmingdale, NY, with a diameter of 50.8 mm, 600 μm thick, Te concentration of $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, and an EPD lower than 5000 cm^{-2} .

B. PTR Experimental setup

The PTR experimental setup used for frequency scans and imaging of the wafers is shown in Fig. 1(a) and has been described in more detail elsewhere.^{10,12} The spot size of the

laser beam was 40 μm . The beam size was estimated by optical scan measurements through a 5 μm pinhole. The laser power shining on the samples was 25 mW. Frequency scans were carried out from 10 Hz to 100 KHz via an acousto-optic modulator. Six and five positions along the radial direction were measured perpendicular to the flat [see insert Fig. 2(b)] of the undoped and Te-doped wafers, respectively. The IR emission was collected by two collimating off-axis paraboloidal mirrors and was focused onto a liquid-nitrogen cooled HgCdTe (MCT) IR detector with spectral response between 2 and 12 μm . The PTR amplitude and phase signals were fed into a lock-in amplifier and processed by a personal computer. The PTR and PCR images were generated by moving two microstages in the x - y direction. The step used to build the x - y images was 1 mm. These images were taken at a modulation frequency of 10 KHz which showed good signal contrast.

C. PCR setup

The schematic diagram of the PCR-100 from Photo-Thermal Diagnostics Inc. used to perform the measurements

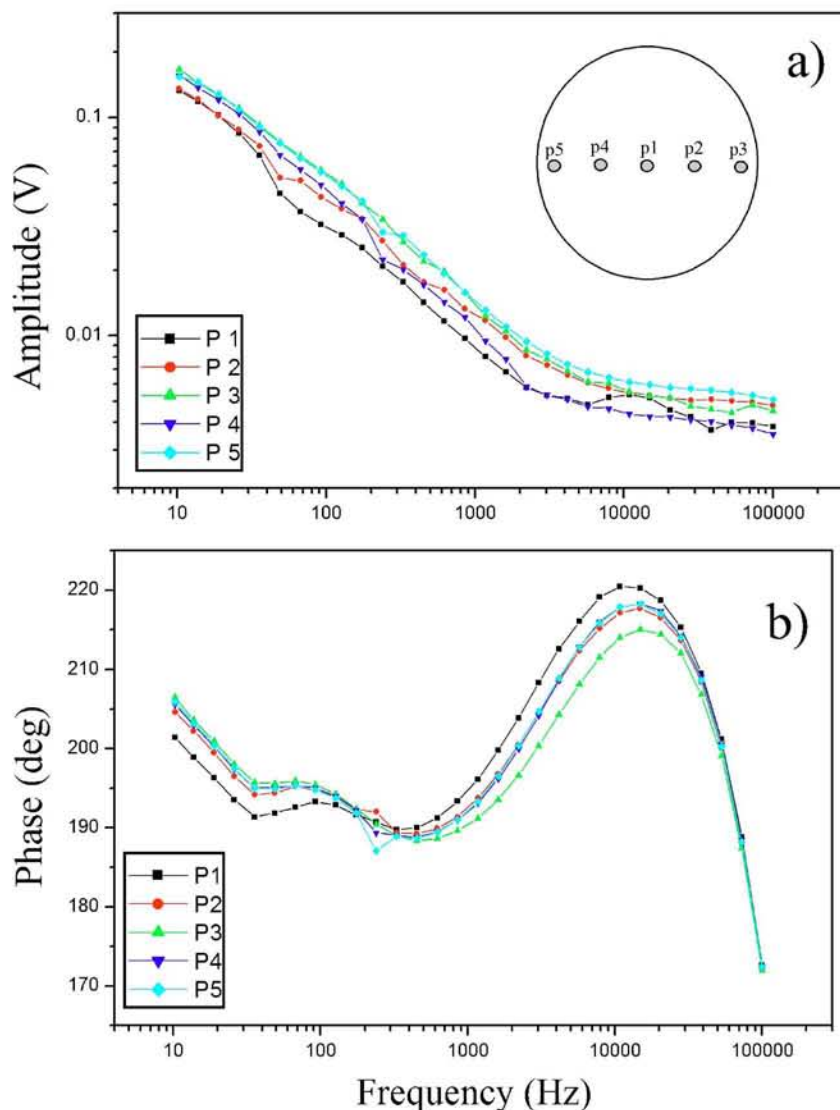


FIG. 4. (Color online) Photothermal radiometry (PTR) amplitude and phase frequency scans of five points located along the radial direction on the Te-doped GaSb wafer.

on the sample wafers is shown in Fig. 1(b).⁹ An intensity-modulated diode laser (830 nm) was used as the excitation source. The beam was directed into the reflecting objective by means of a dichroic window and focused onto the sample wafer. The induced free carrier wave (IR, dotted line) due to absorption of the excitation laser beam was collected by the same reflecting objective, transmitted through the dichroic window and focused, through a CaF lens, onto an IR detector with spectral response between 0.7 and 1.7 μm . A small portion of the retro beam (dashed line) was directed into another IR detector for the purpose of system autofocus. The GaSb–Te wafer was mounted on an x - y automated stage for mapping purposes. The PCR signal from the detector was fed into a lock-in amplifier and the data were sent to a computer for processing.

D. Micro-Raman

The micro-Raman system has been previously reported in the literature.¹³ The micro-Raman experiments were performed at room temperature in a Dillor Labram micro-Raman spectrometer. The samples were excited with a 488 nm line laser. The laser spot diameter on the sample was

2 μm and appropriate neutral density filters were used to avoid sample damage due to laser heating effects. The scattered light was detected with a cooled charged coupled device (CCD). To study the FWHM in different positions as well as to create a three dimensional Raman image (1/FWHM), 132 points across the Te–GaSb sample were measured.

IV. RESULTS

By using photocarrier and photothermal radiometries and Raman spectroscopy it is possible to establish the Te distribution across the examined wafer. Changes in the PTR and PCR amplitude and phase signals and in the FWHM of the Raman peak relate to the Ga–Sb bonds, reflecting the changes in the crystalline quality of the lattice due mainly to the Te distributions across the wafer.

Figure 2 shows the PCR amplitude (a) and phase (b) frequency scans of five points located along the radial directions of the undoped GaSb wafer (see insert). The PCR signal is proportional to the carrier density in the sample and it is sensitive to lattice damage. This means that the changes in this signal reflects the changes in the crystalline quality

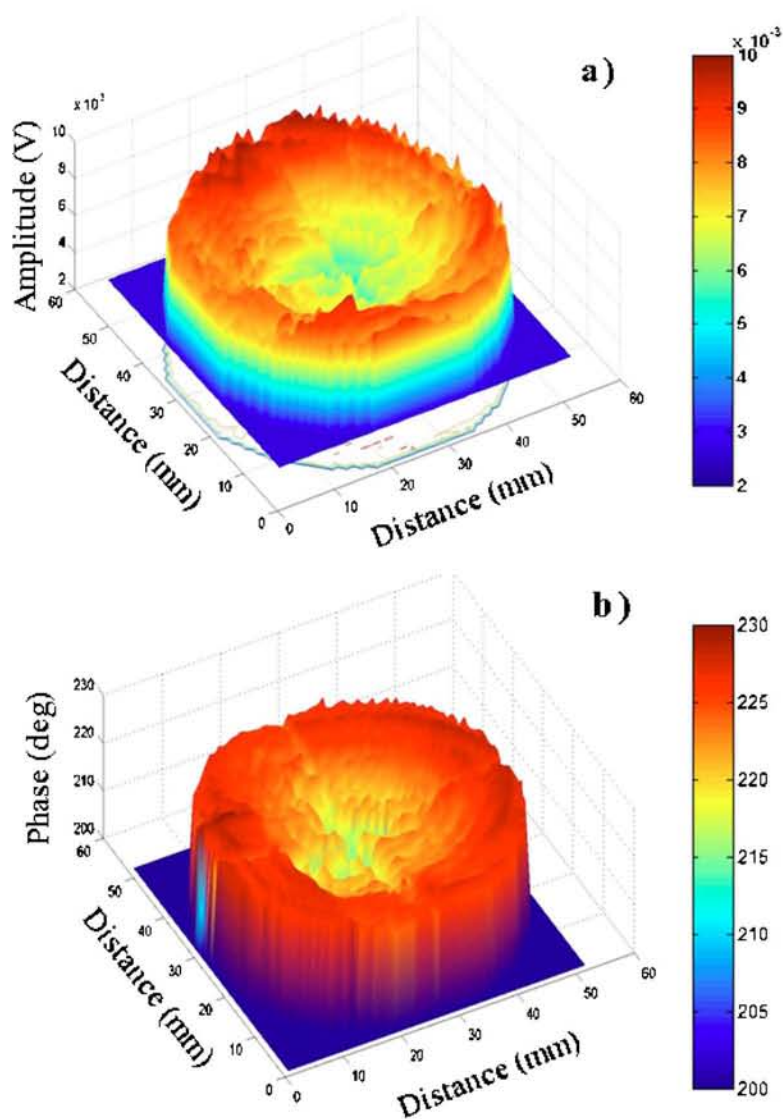


FIG. 5. (Color online) Photothermal amplitude (a) and phase (b) images of the Te-doped GaSb wafer taken at 10 kHz.

and/or changes in the local carrier distribution. According to this figure there exists good electronic uniformity along the wafer that reflects good crystalline quality.

Figure 3 shows the PTR amplitude (a) and phase (b) images of the undoped GaSb taken at 10 kHz. According to this figure the amplitude and phase signals do not exhibit significant differences along the wafer. The standard deviations in the amplitude and phase signals across the wafer are 1.5% and 0.64%, respectively, indicating good thermoelectronic homogeneity. The small changes in the amplitude could be originated by the reflectivity changes of the wafer. These surface reflectivity changes do not affect the phase signal which provides information related to the subsurface process⁹ only. These results indicate that the thermal and electronic contributions across the sample are uniform [see Eq. (1) and Fig. 2(b)] which correspond to a uniform sample crystalline quality. It is well known that the origin of the carriers in undoped GaSb is due to the Sb vacancies produced during the growth process.¹⁵ The undoped sample was also examined with PCR and produced similar results with changes in the phase signal smaller than 0.5° which also confirmed the electronic uniformity of the wafer. Micro-Raman analysis of the FWHM corresponding to the Ga–Sb

peak taken in 20 points along the radial directions of the wafer shows the average value of $3.802 \pm 0.102 \text{ cm}^{-1}$. This value is an excellent indicative of the good crystalline quality of the wafer.

Figure 4 shows the PTR amplitude and phase as a function of the frequency for five points located along the radial direction on the GaSb–Te wafer from the center (a) to the edge (e). These results indicate that there are significant changes in the PTR signal as a function of the position. The signal differences are more enhanced at high frequencies, see the downward knee at about 20 kHz. Rodriguez *et al.*¹⁰ studied the influence of the thermoelectronic parameters (lifetime, carrier diffusion coefficient, front and back surface recombinations, and thermal diffusivity) of silicon wafers as a function of the frequency. These results showed that, in the case of silicon wafers, the electronic parameters are frequency dependent. In others words, the PTR amplitude and phase signals are governed by the thermoelectronic properties of the materials. The main conclusion of this work was that the value of the recombination lifetime determines the departure of both amplitude and phase levels from their low frequency saturation, and thus determines the position of the

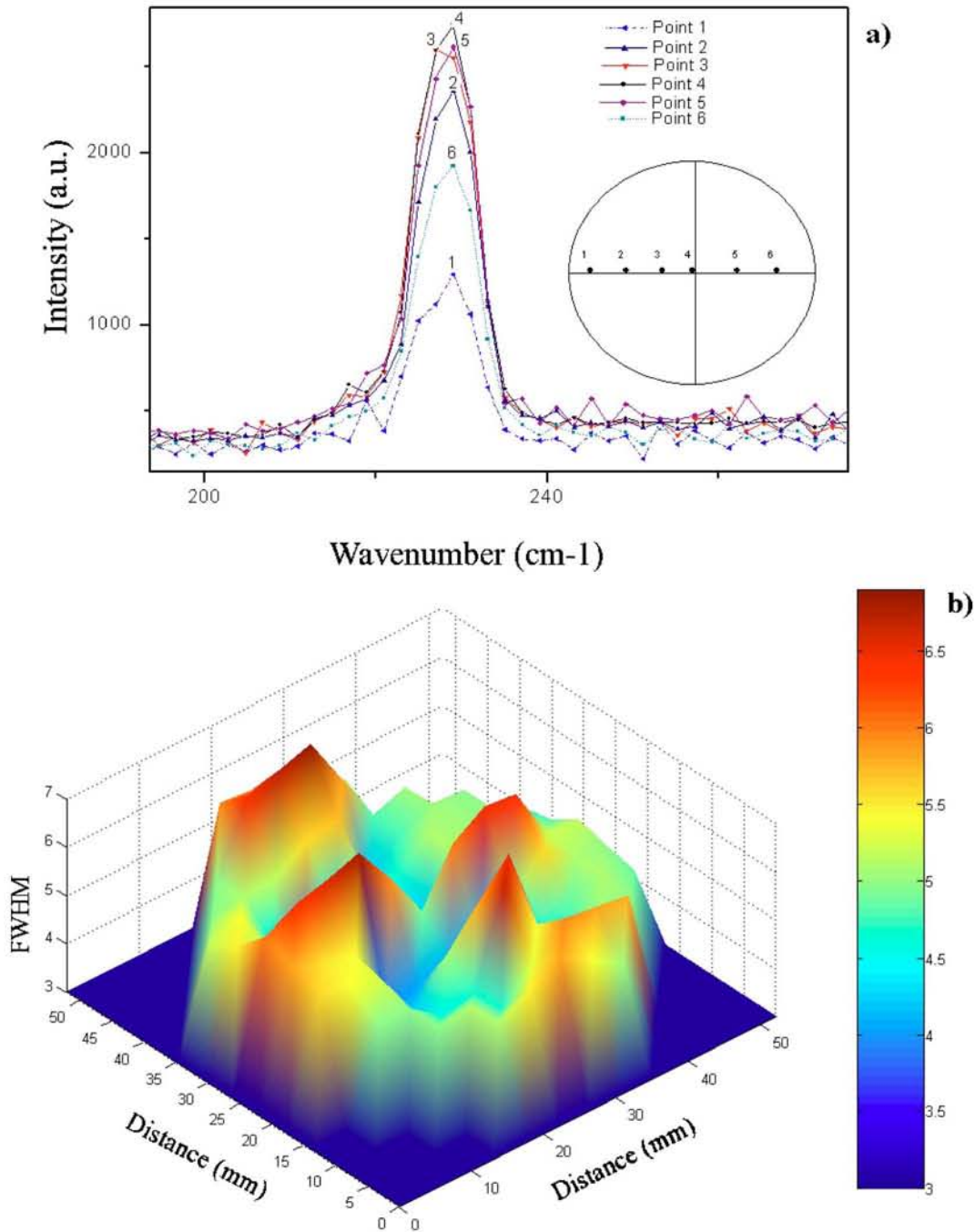


FIG. 6. (Color online) (a) Characteristic Raman peak of GaSb for six positions along the radio (a) and 3D map of the FWHM Raman peak for the whole wafer (b).

downward “knees.” The frequency position f_c of the knee is also subject to the simple mathematical relationship $2\pi f_c \tau \sim 1$, related to the characteristic lifetime (τ).

In the case of GaSb, the characteristic effective lifetime (τ) is about 10^{-9} s which means that it is not possible to have any information related to this parameter from Fig. 4. Then, the changes in the PTR amplitude and phase in the PTR frequency scans could be related mainly with changes in the carrier diffusion coefficient. The diffusion coefficient measures the electronic diffusion of minority carrier throughout the sample, away from a photogeneration point under the laser illuminated spot. D_n and D_p represent an important quality factor for device fabrication on a given wafer as a

means to determine the device relevant electronic diffusion length. The signal changes at low frequency in these figures are related to the changes in the thermal properties of the material due to the inclusion of Te into the lattice. Frequency scans were also done with PCR and the amplitude and phase signals showed a similar trend.

Figure 5 shows the PTR amplitude (a) and phase (b) images of the Te-doped GaSb wafer at 10 kHz. These results show that in the central part of the wafer the PTR signal decreases. The three dimensional PTR signal is a weighted superposition of the plasma (electronic) and thermal contributions (lattice), see Eq. (1). Since the PTR signal has the plasma and thermal contributions, two possible conclusions

can be drawn. If the thermal contribution to the PTR signal is dominant, the higher PTR signal is larger when the damage due to the Te inclusion is larger. This possibility suggests that the Te is concentrated toward the edge of the wafer. The second possibility is that the plasma contribution is dominant in the PTR signal which would suggest the opposite conclusion. Duffar *et al.*¹⁵ found a radial segregation of Te in GaSb after growth in microgravity conditions from the center to the edge. In order to determine more clearly what the Te distribution on the GaSb wafer is, the PCR technique and Raman spectroscopy are also used.

Micro-Raman spectroscopy could be an excellent tool to elucidate the Te distribution across the wafer, but the sensitivity of this technique is limited by the Te dose. In all the micro-Raman spectra the longitudinal mode of Te at 128 cm^{-1} could not be found, indicating that either there is no Te-Te bonds or that the sensitivity of the system is not enough for that Te doping level. In order to obtain information related to this parameter, 130 micro-Raman spectra were carried out across the whole wafer. Figure 6(a) shows the characteristic peak for Ga-Sb bonds for six points located along the radial direction. These results show that there is no shift of the Raman peak; however, changes in the FWHM were observed. The change in the FWHM can be correlated to changes in the crystalline quality of the wafer as a function of location; larger FWHM values mean lower crystalline quality.

For points located at the central part of the wafer this parameter exhibits the lowest value and increases its value from the center to the edge. This fact could reflect the segregation of Te in the radial direction. Figure 6(b) shows the FWHM Raman image of the GaSb-Te wafer. The high values in this figure represent higher FWHM values. The three dimensional (3D) figure also shows that the distribution of Te is not uniform suggesting the higher concentration of Te toward the edges of the wafer.

Finally, the wafer was examined with photocarrier radiometry. The PCR signal is related to the crystalline quality of the examined material. Higher PCR signal means higher quality (less damage or defects) or crystallinity of the wafer. Figure 7 shows a radial scan of the wafer using PCR at 10 kHz, as we can see the PCR amplitude changes in intensity as a function of the position and in the central part of the wafer exhibit the highest value.

Figure 8(a) shows a 3D PCR amplitude image of the wafer, and Fig. 8(b) shows the corresponding contour map for the same image. The “+” signs correspond to values above the mean PCR amplitude value and the “-” sign to values below the mean. The contour lines correspond to 1% intervals. These results indicate that the quality and crystallinity of the wafer is higher at the center which means that the Te concentration is lower at the center than at the edges. This result is in agreement with the micro-Raman analysis.

The results from the three techniques used in this work, PCR, PTR, and micro-Raman spectroscopy, are consistent and indicate that the Te concentration in the GaSb wafer is segregated in the radial direction toward the edge. The PTR, PCR, and Raman results for the undoped wafer indicated the uniformity of the sample crystallinity and carrier distribu-

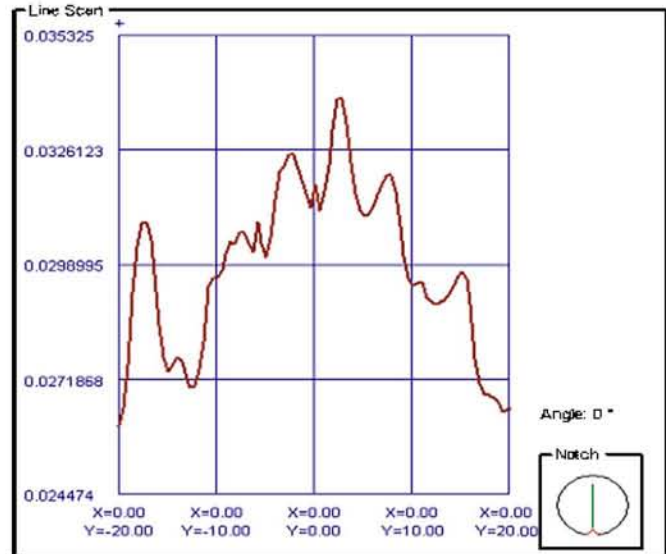


FIG. 7. (Color online) Photocarrier radiometry (PCR) amplitude line scans of points located along the radial direction on the Te-doped GaSb wafer.

tion. The PTR results for the Te-doped wafer indicated higher amplitude signal at the edge (compared to the center) indicating higher lattice damage due to the Te doping. Moreover the PCR amplitude signal was lower (higher damage, lower PCR signal) at the edge of the Te-doped wafer indicating a lower sample crystallinity due to the higher damage caused by the Te doping. These results were corroborated by the micro-Raman results which indicated that the FWHM values were larger (lower crystalline quality) at the edge of the wafer.

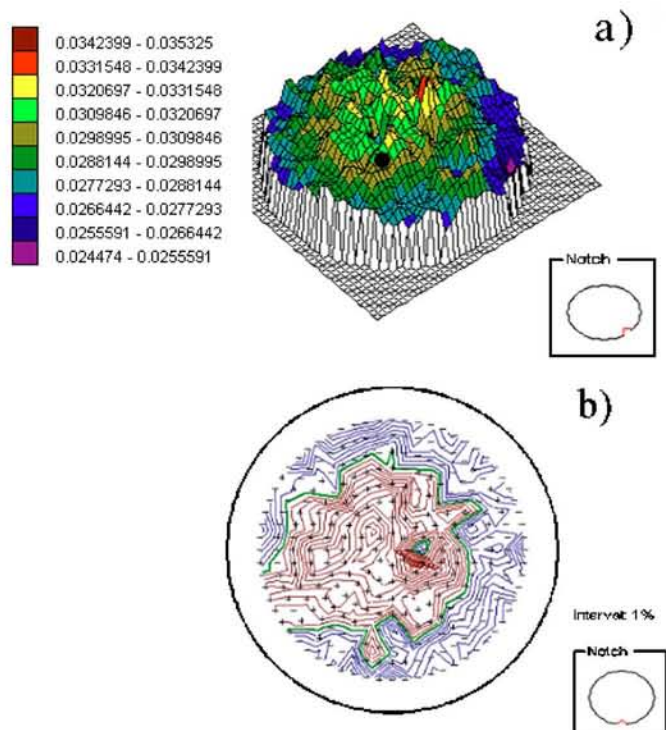


FIG. 8. (Color online) PCR amplitude (a) and contour map (b) images of the Te-doped GaSb wafer taken at 10 kHz.

V. CONCLUSIONS

PTR showed nonuniform profiles of the amplitude and phase signals along the radial direction, with higher PTR signal intensity at the edges than at the center of the Te–GaSb wafer. Raman spectra also showed a nonuniform distribution of the signal, with lower FWHM values at the center than at the edges indicating higher crystallinity at the center of the wafer. PCR measurements showed higher amplitude signals at the center of the wafer indicating higher quality or crystallinity. The results from the three methodologies were consistent and indicated that the Te distribution in the wafer was not uniform and that it increases in the radial direction toward the edge. The PTR and PCR techniques have thus shown their potentiality for application in the inspection of the Te doping homogeneity of GaSb wafers in a noncontact, nondestructive manner and low doping concentrations.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by Project No. PAPIIT IN113606-3 2006/09, Universidad Nacional Autonoma de Mexico, and by Conacyt-Mexico Project No. 45721. One of

the authors (R.V.-H.) wants to thank Conacyt for the financial support of his thesis.

- ¹A. G. Milnes and A. Y. Polyakov, *Solid-State Electron.* **36**, 803 (1993).
- ²P. S. Dutta, B. Mendez, J. Piqueras, E. Dieguez, and H. L. Bhat, *J. Appl. Phys.* **80**, 1112 (1996).
- ³D. Z. Garbuzov, R. U. Martinelli, R. J. Menna, P. K. York, H. Lee, S. Y. Narayan, and J. C. Connolly, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1346 (1995).
- ⁴O. V. Sulima, M. G. Mauk, Z. A. Shellenbarger, J. A. Cox, J. V. Li, P. E. Sims, S. Datta, and S. B. Rafol, *IEE Proc.-J: Optoelectron.* **151**, 1 (2004).
- ⁵S. Anikeev, D. Donetsky, G. Belenky, S. Luryi, C. A. Wang, J. M. Borrego, and G. Nichols, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3317 (2003).
- ⁶I. Riech, M. L. Gomez-Herrera, P. Diaz, J. G. Mendoza-Alvarez, J. L. Herrera-Perez, and E. Marin, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 964 (2001).
- ⁷A. Mandelis, *Solid-State Electron.* **42**, 1 (1998).
- ⁸M. E. Rodriguez, A. Mandelis, G. Pan, J. Garcia, V. Gorodokin, and Y. Raskin, *J. Appl. Phys.* **87**, 8113 (2000).
- ⁹A. Mandelis, J. Batista, and D. Shaughnessy, *Phys. Rev. B* **67**, 205208 (2003).
- ¹⁰M. E. Rodriguez, A. Mandelis, G. Pan, L. Nicolaidis, J. A. Garcia, and Y. Riopel, *J. Electrochem. Soc.* **147**, 687 (2000).
- ¹¹B. Li, D. Shaughnessy, A. Mandelis, J. Batista, and J. Garcia, *J. Appl. Phys.* **95**, 7832 (2004).
- ¹²A. Mandelis and Y. Riopel, *J. Vac. Sci. Technol. A* **18**, 9705 (2000).
- ¹³M. E. Rodríguez, O. Zelaya-Angel, J. J. Pérez Bueno, S. Jiménez-Sandoval, and L. Tirado, *J. Cryst. Growth* **213**, 259 (2000).
- ¹⁴M. E. Rodriguez, A. Mandelis, G. Pan, J. A. Garcia, and Y. Riopel, *Solid-State Electron.* **44**, 703 (2000).
- ¹⁵T. Duffar, M. D. Serrano, L. Lerin, and J. L. Snatiller, *Cryst. Res. Technol.* **34**, 4, 457 (1999).